



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136369

(51) Int. Cl.² C 11 D 3/30 // C 11 D 3/39

(21) Patensøknad nr. 4503/70

(22) Inngitt 24.11.70

(23) Løpedag 24.11.70

(41) Alment tilgjengelig fra 28.05.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.05.77

(30) Prioritet begjært 27.11.69, Storbritannia, nr. 58043/69

(54) Oppfinnelsens benevnelse Vaskemiddelblanding med redusert korrosjonsvirkning overfor kobber og kobberholdige legeringer.

(71)(73) Søker/Patenthaver UNILEVER N.V.,
Museumpark 1,
Rotterdam,
Nederland.

(72) Oppfinner JOHN RAWLINSON,
Lusaka,
Zambia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 130687
US patent nr. 2733215

Denne oppfinnelse angår en vaskemiddelblanding med redusert korrosjonsvirkning overfor kobber og kobberholdige legeringer, omfattende en anionisk og/eller en ikke-ionisk overflateaktiv vaskeaktiv forbindelse, et byggersalt, en peroksyforbindelse og en korrosjonsinhibitor.

Det har hittil vært vanlig å bruke forskjellige alkali-metallfosfater, særlig natriumtripolyfosfat, som vaskeevnebyggere i vaskemidler. Da det imidlertid nylig har vært antydning at bruken av slike fosfater i vaskemidler kan være en faktor som bidrar til det fenomen som kalles eutrofiering, har man sett nærmere på muligheten for å bruke ikke-fosfatholdige metall-chelateringsmidler som vaskeevnebyggere. Det er kjent at andre metall-chelatiserende forbindelser, særlig alkalimetallsaltene av nitriltrieddiksyre, kan bygge opp vaskeevnen i en grad som nærmer seg verdien for de konvensjonelle fosfater. Imidlertid har man iaktatt at når disse ikke-fosfatholdige metall-chelatiserende forbindelser anvendes i vaskemidler som også omfatter peroksyforbindelser, resulterer dette i alvorlig korrosjon av kobber og kobberholdige legeringer som kommer i kontakt med vandige løsninger av disse produkter. Dette utgjør en alvorlig ulempe med hensyn til bruken av disse produkter, spesielt for tøyvask, da det i mange av de for tiden tilgjengelige husholdningsvaskemaskiner inngår kobber og legeringer derav, og visse komponenter i disse maskiner utsettes derved for alvorlig angrep under vaskeprosessen.

Mange konvensjonelle anti-flekksettende og anti-korrosjonsmidler har vært foreslått som midler til å hindre kobberkorrosjon, men generelt har deres ytelse i denne henseende vist seg å være inadekvat på grunn av det kraftige angrep som kobber utsettes for i nærvær av disse spesielle produkter. De mest vellykkede av disse foreslåtte inhibitorer er triazoler, f.eks.

benzotriazol og bis-metylenbenzotriazol, etoksylerede fosfatestere og oksimer, f.eks. benzoin- α -oksim, men selv disse materialer har av forskjellige grunner vist seg å være ufordelaktige i visse henseender. Visse av disse foreslåtte inhibitorer medfører uønsket misfarging av vandige løsninger av vaskemidlene, eller de er ustabile og må derfor beskyttes, f.eks. ved innkapsling eller innblanding i såpenudler, for å hindre at de spaltes under lagring. De inhibitorer som har tendens til å bli ustabile, kan derfor ikke utsettes for varme, hvilket ville inntreffe f.eks. under forstøvningstørkning, og derfor må de innarbeides i vaskemidler ved separat dosering. Videre er fremstillingsomkostningene for noen av disse inhibitorer så høye at man helst vil unngå å innarbeide dem i et vaskemiddel i en mengde som er tilstrekkelig til å gi adekvat korrosjonsforhindring.

Det ble nå funnet at kobberkorrosjon ved vandige løsninger av vaskemidler som også innbefatter et eller flere alkalimetallsalter av nitriltrieddiksyre og en eller flere peroksyforbindelser, kan reduseres betraktelig ved innarbeidelse av et eller flere alkalimetallsalter av visse hydroksamsyrer i disse vaskemidler.

Fra US-patent nr. 2 733 215 er det kjent vaskemiddelblandinger inneholdende hydroksamsyrer til å forebygge mattering eller anløpning (tarnishing). Foruten at disse blandinger ikke inneholder nitriltrieddiksyre, men polyfosfat, og heller ikke inneholder perborat eller noen annen peroksyd-forløper, skal det påpekes at mattering og korrosjon er forskjellige fenomener, hvilket vil fremgå av det følgende eksperiment:

Tre løsninger ble fremstilt som følger:

- (1) En løsning av 60 g ammoniumnitrat, 20 g konsentrert ammoniumhydroksyd i 20 g vann.
- (2) En lignende løsning inneholdende 0,20 g, 2 merkaptotiazolin, et stoff som er kjent å inhibere mattering av "tysk sølv" (en kobberlegering) i vaskemiddelløsninger inneholdende polyfosfater.
- (3) En lignende løsning som (1) inneholdende 0,20 g tio-urea, som er en kjent korrosjonsinhibitor for jern, dog ikke for "tysk sølv".

Seks prøver av "tysk sølv" ble avfettet, vasket, tørret og veiet, og en prøve ble opphengt i hver av ovennevnte løsninger ved hjelp av en tråd. Et sett på tre prøver ble opphengt i åpne begerglass, og et annet sett ble opphengt i lukkede beholdere.

Resultatene var som følger:

	<u>%vektendring etter 1 ukes lagring i begerglass</u>	<u>% vektendring etter 1 ukes lagring i lukkede beholdere</u>
Løsning 1	0,074 (tap)	1,450 (tap)
Løsning 2	0,003 (økning)	0,022 (økning)
Løsning 3	0,048 (tap)	0,775 (tap)

Disse resultater viser flere ting. For det første viser de at det er en forskjell mellom korrosjon og mattering/anløpning. Løsningene 1 og 3 bevirket alltid et vekttap. Dette viser at metall har gått i oppløsning, en prosess som normalt kalles "korrosjon". Løsning 2 derimot ga en vektøkning, som i dette tilfellet viser at et salt (ordet brukes her i sin videste betydning) er blitt dannet på overflaten, en prosess som normalt kalles "anløpning" eller "mattering" ("tarnishing").

For det annet viser forsøkene spesifisiteten ved forskjellige anti-matteringsmidler. Det metall som ble opphengt i løsning 2, matteres til tross for at et anti-matteringsmiddel er til stede. Grunnen til dette er at anti-matteringsmidlet er spesifikt for polyfosfat, og det har ikke den samme virkning overfor ammoniakalske nitratløsninger.

For det tredje viser forsøket spesifisiteten ved anti-korrosjonsmidler overfor spesielle metaller. Løsning 3 korroderer metallet til tross for at en korrosjonsinhibitor er til stede, og grunnen er den at inhibatoren er spesifikk for jern (og kanskje endog overfor spesielle løsninger også).

Ovenstående eksperiment viser også - som i og for seg kjent for fagfolk på området - at man vanskelig kan generalisere og trekke slutninger fra et felt til et annet når det gjelder korrosjons- og matterings-fenomener.

Oppfinnelsen er nærmere forklart nedenfor og presisert i patentkravene.

Eksempler på vaskeaktive stoffer som anvendes i blandingen i følge oppfinnelsen:

a) anioniske vaskeaktive stoffer: såper, dvs. alkali-metall-, fortrinnsvis natrium- og kalium-, salter av langkjedede fettsyrer med fra 8 til 22 karbonatomer, f.eks. laurin-, olein-, palmitin-, kaprin-, kapryl- og stearinsyrer, enten hver for seg eller i komplekse blandinger med varierende kjedelengde, erholdt enten ved forsåpning av naturlige fett og oljer, f.eks. talg, kokosnøttolje, palmeolje, palmekjerneolje, jordnøttolje, tallolje og babassuolje, eller ad syntetisk vei; alkalimetallsalter av organiske svovelreaksjonsprodukter som i sin molekylstruktur har en alkylrest med fra ca. 8 til ca. 22 karbonatomer og en rest som er valgt fra gruppen sulfonsyre- og svovelsyre-esterrester (innbefattet i uttrykket alkyl er alkyl delen i høyere acylradikaler), f.eks. natrium- eller kaliumalkylsulfater, fortrinnsvis slike som oppnås ved sulfatering av de høyere alkoholer (8-18 karbonatomer) fremstilt ved å redusere glyceridene av talg eller kokosnøttolje; natrium- eller kaliumalkylbenzensulfonater hvor alkylgruppen inneholder fra ca. 9 til ca. 20 karbonatomer og hvor alkylgruppen er bundet til den sulfonerte benzenring i enten 1-stilling eller i de sekundære stillinger, såsom i natrium-alkyl-sek-benzen-sulfonat, 2-fenyldodekansulfonat, 2-fenyloktadekansulfonat og 3-fenyldodekansulfonat; alkalimetall, fortrinnsvis natrium, olefinsulfonater, dvs. blandingen av vaskeaktive stoffer som oppnås når sulfoneringsproduktene av C_8 - C_{22} -olefiner, fortrinnsvis i alt vesentlig rettkjdede- α -olefiner, nøytraliseres og hydrolyseres fullstendig eller nesten fullstendig; natriumalkylglyceryletersulfonater, spesielt slike etere av de høyere alkoholer som stammer fra talg, kokosnøttolje og syntetiske alkoholer som stammer fra petroleum; natrium-kokosnøttoljefettsyre-monoglyceridsulfater og -sulfonater; natrium- eller kaliumsalter av svovelsyreestere av reaksjonsproduktet av 1 mol av en høyere fettalkohol (f.eks. talg eller kokosnøttoljealkoholer) og ca. 1 til 6 mol etylenoksyd pr. molekyl, og hvor alkylradikalene inneholder ca. 9 til ca. 18 karbonatomer; reaksjonsproduktet av fettsyrer som er forestret med isetionsyre og nøytralisert med natriumhydroksyd, hvor f.eks. fettsyrene stammer fra kokosnøttolje; og natrium- eller kaliumsalter av fettsyreamider av metyltaurin, hvor fettsyrene, f.eks., stammer fra kokosnøttolje.

b) Ikke-ioniske syntetiske vaskeaktive stoffer: forbindelser som er dannet ved kondensering av etylenoksyd med en hydrofob base som er dannet ved kondensasjon av propylenoksyd med propylenglykol; polyetylenoksydkondensatene av alkylfenoler, f.eks. kondensasjonsproduktene av alkylfenoler med en alkylgruppe som inneholder fra ca. 6 til 12 karbonatomer, enten i rettkjedet eller forgrenet konfigurasjon, med etylenoksyd, idet etylenoksyd er til stede i mengder som er lik 5 til 25 mol etylenoksyd pr. mol alkylfenoler (alkylsubstituenten i slike forbindelser kan være avledet fra polymerisert propylen, di-isobutylen, okten, dodecen eller nonen, f.eks.); slike som stammer fra kondensasjonen av etylenoksyd med produktet som resulterer fra reaksjonen mellom propylenoksyd og etylendiamin, f.eks. slike forbindelser som inneholder fra ca. 40 til ca. 80% polyoksyetylen, i vekt, og med molekylvekt fra ca. 5000 til ca. 11.000, resulterende fra fraksjonen av etylenoksydgrupper med en hydrofob base som utgjøres av reaksjonsproduktet mellom etylendiamin og overskudd av propylenoksyd, idet den hydrofobe base har en molekylvekt i størrelsesorden 2500 til 3000; kondensasjonsproduktet av alifatiske alkoholer med fra 8 til 18 karbonatomer, rettkjedet forgrenet i konfigurasjonen, med etylenoksyd, f.eks. et kokosnøttalkohol/etylenoksydkondensat med fra 6 til 30 mol etylenoksyd pr. mol kokosnøttalkohol, idet kokosnøttalkoholreaksjonen har fra 10 til 14 karbonatomer; langkjedede tertiære aminoksyder som tilsvarende følgende generelle formel, $R_1R_2R_3N \rightarrow O$, hvor R_1 er en alkylrest med fra ca. 8 til 18 karbonatomer, og R_2 og R_3 hver er metyl-, etyl- eller hydroksyetylradikaler, f.eks. dimetyldodecylaminoksyd, dimetyloktylaminoksyd, dimetyldecylaminoksyd, dimetyltetradecylaminoksyd og dimetylheksadecylaminoksyd, N-bis-(hydroksyetyl)-dodecylaminoksyd; langkjedede tertiære fosfinoksyder som tilsvarende formelen $RR'R''P \rightarrow O$, hvor R er et alkyl-, alkenyl- eller monohydroksyalkylradikal som varierer fra 10 til 18 karbonatomer i kjedelengden, og R' og R'' hver er alkyl- eller monohydroksyalkylgrupper med fra 1 til 3 karbonatomer, f.eks. dimetyldodecylfosfinoksyd, dimetyltetradecylfosfinoksyd, etylmetyltetradecylfosfinoksyd, cetyldimetylfosfinoksyd, dimetylstearylfosfinoksyd, cetyletylpropylfosfinoksyd, dietyldodecylfosfinoksyd, dietyltetradecylfosfinoksyd, bis-(hydroksymetyl)-dodecylfosfinoksyd, bis-(2-hydroksyetyl)-dodecylfosfinoksyd, 2-hydroksypropylmetyltetradecylfosfinoksyd, dimetyloleylfosfinoksyd og dimetyl-2-hydroksydodecylfosfinoksyd; og dialkylsulfoksyder som tilsvarende formelen $RR'S \rightarrow O$, hvor R er et alkyl-,

alkenyl-, β - eller γ -monohydroksyalkylradikal eller et alkyl- eller β - eller γ -monohydroksyalkylradikal med 1 eller 2 andre oksygenatomer i kjeden, R-gruppene varierer fra 10 til 18 karbonatomer i kjedelengden, og hvor R' er metyl, etyl eller alkylol; slike som dodecylmetylsulfoksyd, tetradecylmetylsulfoksyd, 3-hydroksytridecylmetylsulfoksyd, 2-hydroksydodecylmetylsulfoksyd, 3-hydroksy-4-decyloksybutylmetylsulfoksyd, 3-hydroksy-4-dodecyloksybutylmetylsulfoksyd, 2-hydroksy-3-decyloksypropylmetylsulfoksyd, 2-hydroksy-3-dodecyloksypropylmetylsulfoksyd, dodecyletylsulfoksyd, 2-hydroksy-dodecyletylsulfoksyd, dedecyl-2-hydroksyetylsulfoksyd.

Alkalimetallsaltet av nitriltriaddiksyre er fortrinnsvis natriumsaltet, selv om kaliumsaltet kan brukes om så ønskes. Alkalimetallsaltet av nitriltriaddiksyren vil generelt utgjøre fra ca. 5 til ca. 50%, fortrinnsvis fra ca. 10 til ca. 40%, i vekt av vaske-middelblandingen. Alkalimetallsaltet av nitriltriaddiksyren kan utgjøre hele vaskeevnebyggerinnholdet i vaskemiddelet, eller det kan alternativt være en av flere vaskeevnebyggere som er til stede i blandingen. Alkalimetallsalter av nitriltriaddiksyre er forenelige med alle konvensjonelle vaskeevnebyggere, og eksempler på disse er:

a) Uorganiske vaskeevnebyggere, f.eks. natriumsilikat, natriummetasilikat, natriumkarbonat, natriumbikarbonat, natriumtripolyfosfat, trinatriumortofosfat, natriumpyrofosfat og natriumheksametafosfat.

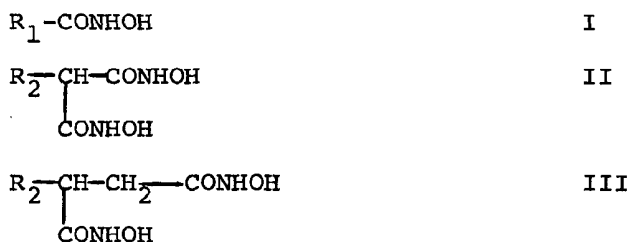
b) Organiske vaskeevnebyggere, f.eks. natrium- og kalium-etylen-diamintetraacetat, og polyelektrolyter, dvs. polykarboksylsyrer som stammer fra polymerisasjonen av umettede karboksylsyrer og umettede karboksylsyreanhydrider, f.eks. maleinsyre, akrylsyre, itakon-syre, metakrylsyre, krontonsyre og aconitsyre, og anhydridene av disse syrer, og også fra kopolymerisasjonen av de ovennevnte syrer og anhydrider med mindre mengder av andre monomerer, f.eks. vinylklorid, vinylacetat, metylmetakrylat, metylakrylat og styren. Hver av de ovennevnte syrer og anhydrider kan også fås til å kopolymerisere med en liten mengde av en av de andre syrer og anhydrider som er nevnt ovenfor. Disse polyelektrolyt-vaskeevnebyggere innarbeides generelt i vaskemidler i form av sine alkalimetallsalter. Deres

natriumsalter foretrekkes, selv om deres kaliumsalter også kan brukes.

Et alkalimetallsalt av nitriltriessediksyre kan blandes med en eller flere av de ovennevnte vaskeevnebyggere i ethvert forhold. Generelt vil det totale vaskeevnebyggerinnhold av en vaskemiddelblanding i henhold til oppfinnelsen være fra ca. 10 til ca. 50 vekt%.

Et vaskemiddel i henhold til oppfinnelsen vil inneholde en eller flere peroksyforbindelser, generelt i en mengde av fra ca. 5 til ca. 40 vekt% av blandingen. Eksempler på egnede foretrukne peroksyforbindelser er natriumperborat, kaliumperborat og natriumperkarbonat. Andre peroksyforbindelser som kan brukes i vaskemidlene, er sinkperoksyd, bariumperoksyd, kalsiumperoksyd, magnesiumperoksyd, natrium-, kalium-, litium- og ammoniumsaltene av peroksyfosfatene av ortofosfor-, pyrofosfor- og tripolyfosforsyre, peroksyhydratene av natriumsulfat og kaliumsulfat, natrium-, kalium-, litium-, kalsium-, magnesium- og ammoniumsalter av peroksyhydrater av α -aminofosforsyre, og hydrogenperoksyd-addisjonsprodukter av urinstoff, biuret og amider.

En vaskemiddelblanding i henhold til oppfinnelsen vil inneholde et eller flere alkalimetallsalter av en eller flere hydroksamsyrer, som kan være monohydroksamsyrer av formel I nedenunder, 1,1-dihydroksamtyrer av formel II nedenunder eller 1,2-dihydroksamsyrer av formel III nedenunder:



hvor R_1 er en $C_{11}-C_{19}$ -, fortrinnsvis $C_{13}-C_{17}$ -, hydrokarbylgruppe, og R_2 er en $C_{10}-C_{18}$ -, fortrinnsvis $C_{12}-C_{16}$ -, hydrokarbylgruppe. Det foretrukne alkalimetall er natrium, og mindre foretrukket kalium.

Disse hydroksamsyrer kan lett beskrives under henvisning til karboksylsyrene som de stammer fra. (De kan fremstilles ved å omsette hydroksylamin med den ønskede karboksylsyre i metanol, idet alkalimetallsaltet dannes ved tilsetning av alkali-metallmetoksydet).

Hydrokarbylgruppene R_1 og R_2 kan være alkyl, alkenyl, alkaryl eller aralkyl. Det foretrekkes at R_1 og R_2 er i alt vesentlig

rettkjededede alkyl- eller alkenylgrupper, og det har vist seg at alkalimetallsalter av hydroksamsyrer som stammer fra blekede fettsyrer av talgklasse er spesielt egnet for bruk i vaskemidler i henhold til oppfinnelsen. Eksempler på egnede monohydroksamsyrer er slike som er avledet fra laurin(dodekan) (R_1 er C_{11}), tridekan, myristin (tetradekan), pentadekan, palmitin (heksadekan), margarin (heptadekan), stearin (oktadekan), nonadekan og arakidin (eikosan), og fra laurolein (cis-9-dodecen), fyseterin (5-tetradecen), myristolein (cis-9-tetradecen), palmitolein (cis-9-heksadecen), petroselinin (cis-6-oktadecen), petroselaidin (trans-6-oktadecen), olein (cis-9-oktadecen), alaidin (trans-9-oktadecen), vaksenin (trans-11-oktadecen) og gadolein (cis-9-eikosen). Monohydroksamater av andre syrer som kan brukes, er f.eks. linolein, linolelaidin, hiraonin, α -eleostearin, β -eleostearin, pumicin, linolen, elaidolinen, pseudoeleostearin, moroktin, α -parinarin, β -paranarin, arakidon, dehydroundecylen, taririn, stearolein, ricinolein og likan. Spesielt egnet er monohydroksamsyrer som stammer fra de komplekse blandinger av mettede og umettede fettsyrer fra naturlig fett, f.eks. talg, kokosnøttolje, palmeolje, palmekjerneolje, babasuolje og jordnøttolje.

Eksempler på 1,1-dihydroksamsyrer som er egnet for bruk i forbindelse med oppfinnelsen, omfatter slike som stammer fra dikarboksylysyre, f.eks. undekan-1,1-dikarboksyl (R_2 er C_{10}), dodekan-1,1-dikarboksyl, tridekan-1,1-dikarboksyl, tetradekan-1,1-dikarboksyl, pentadekan-1,1-dikarboksyl, heksadekan-1,1-dikarboksyl, heptadekan-1,1-dikarboksyl, oktadekan-1,1-dikarboksyl og nonadekan-1,1-dikarboksyl. Analoge umettede syrer kan også brukes. Eksempler på 1,2-dihydroksamsyrer som er egnet for bruk i forbindelse med oppfinnelsen, omfatter slike som stammer fra dikarboksylysyre, f.eks. dodekan-1,2-dikarboksyl (R_2 er C_{10}), tridekan-1,2-dikarboksyl, tetradekan-1,2-dikarboksyl, pentadekan-1,2-dikarboksyl, heksadekan-1,2-dikarboksyl, heptadekan-1,2-dikarboksyl, oktadekan-1,2-dikarboksyl, nonodekan-1,2-dikarboksyl og eikosan-1,2-dikarboksyl. Analoge umettede syrer kan også brukes.

Disse alkalimetallhydroksamsyresalter er stort sett fri for uønskede egenskaper som de hittil foreslåtte korrosjonsinhibitorer er i besittelse av, og de er effektive over et stort område av pulverkonsentrasjoner og i vann av alle vanlig påtrufne grader av hardhet. De gir ikke uønskede misfärvninger til produktene som de innblandes i, og deres stabiliteter er slik at de ikke må beskyttes

eller belegges i produktene, og de kan innarbeides i produktene ved f.eks. å tilsettes til vandige oppslemminger av produktene før forstøvningstørkning.

Mengden av alkalimetallhydroksamsyresaltet eller -saltene som er nødvendige i et vaskemiddel i henhold til oppfinnelsen, vil bero på mengden av alkalimetallnitriltriacetatet og peroksyforbindelsen som er til stede, da en vandig løsning av et vaskemiddel som inneholder høy konsentrasjon av disse to siste ingredienser, vil være spesielt korrosivt overfor kobber. Et vaskemiddel i henhold til oppfinnelsen bør inneholde fra ca. 0,1 til ca. 20%, fortrinnsvis fra ca. 0,25 til ca. 5%, i vekt av mengden av peroksydforbindelse som er til stede, av alkalimetallhydroksamat.

I tillegg til de essensielle vaskeaktive stoffer, peroksyforbindelser, vaskeevnebyggere og hydroksamater som er beskrevet ovenfor, kan et vaskemiddel i henhold til oppfinnelsen omfatte hvilke som helst konvensjonelle vaskemiddelingredienser, f.eks. skumforsterkere, f.eks. alkanolamider så som kokosnøtt-etanolamid og palmekjerne-etanolamid, videre fyllstoffer, f.eks. natriumsulfat, antiredeponeringsmidler, f.eks. natriumkarboksymetylcellulose, fluoriserende midler, pigmenter, bakteriedrepende midler, parfyme, kjemiluminiserende midler og enzymer.

Et vaskemiddel i henhold til oppfinnelsen kan fremstilles ved alle de konvensjonelle fremstillingsteknikker som brukes ved fremstilling av vaskemidler, f.eks. slike som går ut på å lage en slurry og å forstøvningstørke, og et vaskemiddel i henhold til oppfinnelsen kan fremstilles i enhver av de vanlige fysiske former som forbindes med vaskemidler, f.eks. pulver, flak, granulat, nudler, kaker, stenger og væsker.

Oppfinnelsen skal i det følgende illustreres ved hjelp av eksempler.

EKSEMPLER 1-5.

5natriumhydroksamater ble sammenlignet med 3 konvensjonelle korrosjonsinhibitorer ved å innarbeide inhibitorene i en konsentrasjon av 1 vekt% i 8 prøver av et vaskepulver med følgende sammensetning:

136369

10

<u>Komponenter</u>	<u>Vektdeler</u>
Vaskeaktiv forbindelse ¹	9
Vaskeaktiv forbindelse ²	2
Kokosnøtt-monoetanolamid	0,5
Natriumnitriltriacetat	15
Natriumtripolyfosfat	10
Vannfritt alkalisk natriumsilikat	8
Natriumsulfat	26
Fluorescerende midler	0,4
Natriumetylendiamintetraacetat	0,1
Natriumperborat	20
Korrosjonsinhibitor ³	1
Vann opp til	100

¹Et natriumalkylbenzensulfonat (sulfonert "DOB PT" fra Marchon Chemical Company).

²Et nonylfenol-6EO-ikke-ionisk aktivt stoff solgt under handelsbetegnelsen "Triton CF21" av Rohm and Haas.

³Eksempel 1 - natriumtalghydroksamat.

Eksempel 2 - natriumpentadekankarboksylysyrehydroksamat.

Eksempel 2 - dinatriumheptadekan-1,2-dikarboksylysyre-dihydroksamat.

Eksempel 4 - dinatriumheksadekan-1,2-dikarboksylysyre-dihydroksamat.

Eksempel 5 - dinatriumoktadekan-1,2-dikarboksylysyre-dihydroksamat.

Sammenligningseksempel A - benzoin- α -oksim

" " B - "Berol L.513"^x

" " C - benzotriazol.

" " D - intet.

^xHandelsbetegnelse på et produkt fra Berol Aktiebolag, inneholdende en etoksylert fosfatester.

Korrosjonshastighetene for eksemplene 1 og A-D ble bestemt ved følgende metode.

En kobberskive med 5 cm i diameter ble polert med smergelpapir nr. 600, avfettet, skyllet, tørket og veid. Skiven ble så montert på en PTFE-aksel og rotert ved 60 opm i 700 ml av en vandig løsning av pulveret, idet vannet som ble brukt i hver test hadde 4^oH. Løsningen ble oppvarmet fra romtemperatur (20^oC) til 100^oC i løpet av 30 minutter og så holdt ved 100^oC i 45 minutter. Vektforandringen til skiven ble notert, og korrosjonshastigheten ble bestemt i

$\text{g.m}^{-2}.\text{t}^{-1}$. I alle de følgende tabulerte resultater er en korrosjonshastighet på mindre enn $0,10\text{g.m}^{-2}.\text{t}^{-1}$ bare oppført med en strek. Pulverprøvene ble alle brukt i konsentrasjoner av 0,2 og 0,8 vekt% i de vandige løsninger, og følgende korrosjonshastigheter ble oppnådd.

Tabell I.

Eksempel	1	A	B	C	D
Pulverkonsentrasjon 0,2%	-	-	0,19	4,13	4,6
Pulverkonsentrasjon 0,8%	-	0,19	7,24	6,07	6,0

Som det kan sees fra tabell I viste pulveret fra eksempel 1, som omfattet et hydroksamat, den minste tendens til å angripe kobber. Den eneste inhibitor hvor effektiviteten nærmer seg verdien for hydroksamaten, var benzoin- α -oksym (eksempel A), men denne inhibitor er kjent for å være ustabil og ødelegges under lagring, hvilket gjør det nødvendig at den beskyttes på en eller annen måte.

Flere forskjellige hydroksamaters ytelse som korrosjonsinhibitorer ble sammenlignet ved å utsette pulverne fra eksemplene 1-5 for den test som er beskrevet ovenfor. Det ble brukt vann av 0°H og 4°H , og de oppnådde resultater er gjengitt i tabellene II og III nedenunder.

Tabell II.

Korrosjonshastighet i 0°H vann.

Eksempel	1	2	3	4	5	D
Pulverkonsentrasjon 0,2%	0,10	0,20	-	0,15	-	4,9
Pulverkonsentrasjon 0,4%	-	0,20	-	0,15	0,25	6,0
Pulverkonsentrasjon 0,6%	0,10	0,15	0,10	0,15	-	6,2
Pulverkonsentrasjon 0,8%	0,20	0,90	2,90	0,25	0,10	5,7

Tabell III.

Korrosjonshastighet i 4°H vann.

Eksempel	1	2	3	4	5	D
Pulverkonsentrasjon 0,2%	-	0,10	0,10	-	-	4,6
Pulverkonsentrasjon 0,4%	-	-	-	-	-	6,0
Pulverkonsentrasjon 0,6%	-	0,10	0,20	0,10	-	6,3
Pulverkonsentrasjon 0,8%	-	0,70	4,0	-	0,15	6,0

Resultatene i tabellene II og III indikerer at alle hydroksamater som er testet, er i besittelse av gode korrosjonsinhiberende egenskaper over et stort område av pulverkonsentrasjoner slik man treffer på dem ved tekstilvaskemetoder i husholdningen. Den anbefalte

136369

12

pulverkonsentrasjon for produktet som er på tale, er 0,5%.

EKSEMPLER 6 og 7.

De korrosjonsmotstandsdyktige egenskaper til natriumtalghydroksamat over et vidt område med hensyn til vannets hardhet og pulverets konsentrasjon ble vist ved bruk av hydroksamatet innarbeidet i to forskjellige prosentnivåer i to blåste vaskepulvere med følgende sluttsammensetninger. Hydroksamatet ble tilsatt til de vandige basispulver-slurris før blåsning.

<u>Komponenter</u>	<u>Vektdeler</u>	
	<u>Eksempel 6</u>	<u>Eksempel 7</u>
Natriumdedecylbensensulfonat ⁴	17	17
Kokosnøttmonoetanolamid	3	3
Natriumtalgsulfat	1	1
Vannfritt alkalinsk natrium-silikat	9	9
Natriumnitrilacetat	22	22
Natriumkarboksymetylcellulose	0,5	0,5
Fluoriserende midler	0,4	0,4
Natriumetylendiamintetraacetat	0,1	0,1
Farvemidler	0,2	0,2
Natriumsulfat	19	18
Natriumtalghydroksamat	1	2
Natriumperborat	20	20
Vann opp til	100	100

⁴ (Sulfonert "DOB 055" fra Shell).

Basispulver-slurrien omfattet alle ingrediensene fra sluttproduktet med unntagelse av natriumperboratet.

Den eksperimentelle metode som er brukt i de tidligere eksempler, ble anvendt igjen, og følgende korrosjonshastigheter i vann av 0°H, 4°H og 24°H ble observert.

Tabell IV.

	<u>Korrosjonshastighet i 0°H vann.</u>			
	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%
Pulverkonsentrasjon	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%
Eksempel 6	0,15	0,15	0,65	1,40
Eksempel 7	0,10	0,10	0,20	0,25

Tabell V.Korrosjonshastighet i 4⁰H vann

Pulverkonsentrasjon	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%
Eksempel 6	0,10	0,20	0,25	0,90
Eksempel 7	0,10	0,15	0,15	0,35

Tabell VI.Korrosjonshastighet i 24⁰H vann.

Pulverkonsentrasjon	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%
Eksempel 6	0,10	0,10	0,10	0,10
Eksempel 7	0,20	0,20	0,35	0,55

Som det sees av ovenstående tabeller, viste sammensetningene i eksemplene 6 og 7 over et meget vidt område av pulverkonsentrasjon og vannets hardhet liten tendens til å korrodere kobber.

EKSEMPLER 8-11.

4 vaskepulvere med samme sammensetning som vaskepulverne som er brukt i eksemplene 1-5, og med innarbeidelse av en korrosjonsinhibitor i henhold til oppfinnelsen i en konsentrasjon av 1 vekt%, ble fremstilt ved konvensjonell slurry-fremstilling og forstøvningstørketeknikker.

Eksempel Korrosjonsinhibitor.

8	Natriumundekankarboksylysyrehydroksamat
9	Dinatriumundekan-1,1-dikarboksylysyrehydroksamat
10	Dinatriumdodekan-1,2-dikarboksylysyrehydroksamat
11	Dinatriumpentadekan-1,1-dikarboksylysyrehydroksamat.

Korrosjonshastighetene til hvert vaskepulver er 0⁰, 4⁰ og 24⁰H vann ved 4 konsentrasjoner. Disse ble bestemt ved bruk av samme forsøksmetode som brukt i de foregående eksempler. Resultatene er vist nedenunder:

Tabell VIIKorrosjonshastigheter for pulveret fra eksempel 8.

	<u>Pulverkonsentrasjon.</u>			
<u>Vannets hardhet.</u>	<u>0,2%</u>	<u>0,4%</u>	<u>0,6%</u>	<u>0,8%</u>
0 ⁰ H	-	-	0,36	2,72
4 ⁰ H	-	-	1,72	3,92
24 ⁰ H	-	-	-	0,10

Tabell VIII.Korrosjonshastigheter for pulveret fra eksempel 9.

<u>Vannets</u> hårdhet	<u>Pulverkonsentrasjon</u>			
	<u>0,2%</u>	<u>0,4%</u>	<u>0,6%</u>	<u>0,8%</u>
0°H	-	-	-	0,41
4°H	-	-	-	0,22
24°H	-	-	-	0,22

Tabell IX.Korrosjonshastigheter for pulveret fra eksempel 10.

<u>Vannets</u> hårdhet	<u>Pulverkonsentrasjon</u>			
	<u>0,2%</u>	<u>0,4%</u>	<u>0,6%</u>	<u>0,8%</u>
0°H	-	0,14	4,81	6,02
4°H	-	0,14	6,17	7,00
24°H	-	-	2,46	5,54

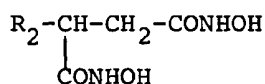
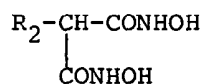
Tabell X.Korrosjonshastigheter for pulveret fra eksempel 11.

<u>Vannets</u> hårdhet	<u>Pulverkonsentrasjon</u>			
	<u>0,2%</u>	<u>0,4%</u>	<u>0,6%</u>	<u>0,8%</u>
0°H	-	-	0,12	0,17
4°H	-	-	-	0,10
24°H	-	0,26	-	-

Vaskepulverne i henhold til eksemplene 8,9 og 11 viste liten tendens til å korrodere kobber over et stort område av pulverkonsentrasjon og vannhårdhet, og vaskepulveret fra eksempel 10 viste tilfredsstillende korrosjonshindrende egenskaper ved de laveste pulverkonsentrasjoner som ble undersøkt, idet disse konsentrasjoner var slike som vaskepulverne oftest anvendes i.

136369PATENTKRAV

1. Vaskemiddelblanding med redusert korrosjonsvirkning overfor kobber og kobberholdige legeringer som omfatter en anionisk og/eller en non-ionisk overflateaktiv vaskeaktiv forbindelse, et byggersalt, en peroksyforbindelse og en korrosjonsinhibitor, k a r a k t e r i s e r t ved at blandingen som inhibitor inneholder et alkalimetallsalt av en hydroksamsyre med en av de følgende strukturformler:



hvor R_1 er en C_{11} - C_{19} -hydrokarbylgruppe, og R_2 er en C_{10} - C_{18} hydrokarbylgruppe, i en mengde på 0,5-5 vekt-% av vaskemiddelblanding.

2. Vaskemiddel i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at byggersaltet er alkalimetallsaltet av nitriltrieddiksyre.