

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146568 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 0194/74

(51) Int.Cl.³: C 11 D 3/60

(22) Indleveringsdag: 15 jan 1974

(41) Alm. tilgængelig: 16 jul 1974

(44) Fremlagt: 07 nov 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 jan 1973 US 323870

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

(72) Opfinder: Bao-Ding *Cheng; US.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Phosphatfrit vaskemiddel

DK 146568 B

Den foreliggende opfindelse angår et fosfatfrit vaskemiddel.

Konventionelle højtydende vaskemidler til husholdningsbrug (f.eks. til automatiske vaskemaskiner) indeholdt indtil for nyligt relativt store fosfatmængder. Et typisk vaskemiddel med højt fosfatindhold indeholder ca. 35% fosfat til-
5 ligemed et tensidsystem. Selv om disse phosphater var udmærkede buildere, snavssuspenderende stoffer, etc., har deres anvendelse i koncentreret form være kritiseret, eftersom det
10 i vidt omfang antages, at anvendelsen af phosphater kan være økologisk uønsket. Af denne grund er et stort antal vaskemidler uden fosfatindhold blevet introduceret. Disse vaskemidler har imidlertid ikke fået almindelig udbredt forbruger-
15 accept, eftersom de ikke har de ovennævnte fosfatmateriale-
lers høje renseevne og ofte frembyder andre problemer, såsom sundhedsfare, beskadigelse af automatiske vaskemaskiner og et uønsket greb hos de vaskede tekstiler. For at afhjælpe
20 dette problem er der blevet udviklet mange forskellige vaskemidler uden eller med et lavt fosfatindhold indbefattet nogle produkter med et højt silikatindhold, således som beskrevet i artiklerne af Merrill og Getty "Alkyl Aryl Sul-
fonate-Builder Mixtures", Ind. and Eng. Chem. Vol. 42,
p 856 ff (maj 1950) og Schleyer "Silicates in Detergents",
25 Soap and Chemical Specialities, november og december, 1959,
og i U.S.A. patentskrift nr. 3.272.753.

Disse silikatholdige vaskemidler frembyder også problemer, eftersom de skal benyttes ved relativt høje pH-værdier og temperaturer, for at uopløselige jordalkalimetalsilikater ikke skal blive udfældet som skum, eller alternativt må de
30 benyttes i blødt vand.

Endvidere fungerer de anioniske tensider, som mest typisk benyttes i sædvanlige husholdningsvaskemidler, ikke ordentligt i hårdt vand, og netop af denne grund benytter de fleste vaskemidler indeholdende anioniske tensider også

store mængder fosfatbuildere, som har til funktion at "blødgøre" vandet, efterhånden som det benyttes, og derved forbedrer de den rensende virkning. Det har endvidere vist sig, at generelt viser ikke-ioniske overfladeaktive stoffer sig at tilvejebringe tensidegenskaber, som er overlegne i forhold til anioniske overfladeaktive stoffer, når de benyttes i det samme vaskemiddel med reduceret fosfatindhold, eftersom renseeffektiviteten af ikke-ioniske overfladeaktive stoffer påvirkes mindre af hårdt vand end renseeffektiviteten af de almindeligt anvendte anioniske overfladeaktive stoffer. Af denne grund anvender vaskemidler, som er totalt fri for indhold af fosfatbuildere, sædvanligvis relativt større mængder ikke-ioniske overfladeaktive stoffer end anioniske overfladeaktive stoffer.

Kombinationen af sæbe og anioniske eller ikke-ioniske overfladeaktive stoffer eller blandinger i et vaskemiddel er særlig fordelagtig, eftersom den frembringer en reduktion i eller en eliminering af den høje skumning, som er karakteristisk for anioniske overfladeaktive stoffer i vaskemidler.

Der er følgelig et udstrakt behov for et højtydende, i det væsentlige fosfatfrit vaskemiddel, som har en renseevne, der er lig med eller større end tilfældet er for det højtydende vaskemiddel med højt fosfatindhold, og som er virkelig effektivt mod mange forskellige former for snavs indbefattet snavs på basis af ler og carbon, hudsnavs, naturlige og kunstige talg-snavs, partikelformet snavs, etc., samt effektivt ved gullighedsprøver med et stort antal forskellige tekstiler indbefattende bomuld, nylon, polyester (f.eks. polyethylenterephthalat) etc. og ville frembyde en virkelig erstatning for de højtydende vaskemidler med højt fosfatindhold på forbrugerniveauet.

Fra fransk patentskrift nr. 1.590.487 kendes et vaskemiddel indeholdende et silikat i kombination med et nitrilotrieddikesyresalt, hvor forholdet mellem NTA-saltmængden og

silikatmængden er ca. 3:1, og hvor der foreligger et overskud af anionisk tensid i forhold til ikke-ionisk tensid på mindst ca. 20:1. Disse mængdeforhold er modsatte i forhold til de mængdeforhold, som foreskrives for vaskemidlet ifølge opfindelsen, og som resulterer i det omhandlede vaskemiddels gunstige egenskaber.

Fremdeles kendes fra U.S.A. patentskrift nr. 3.741.911 et vaskemiddel, hvori der foreligger et overskud af ikke-ionisk detergent i forhold til anionisk detergent, og hvori 6-12% silikat er indeholdt, medens der i vaskemidlet ifølge opfindelsen skal være indeholdt mindst 15% natriumsilikat, således som det vil fremgå af det følgende. Når NTA-trinatrium-saltmængden indgår i en mængde på 20,0%, som anført i eksempel 7 i tabel 1 i nævnte U.S.A. patentskrift, dvs. i midten af det ifølge den foreliggende opfindelse krævede interval fra 15 til 25%, foreligger NTA-saltet i en mængde, der er 2,5 gange så stor som silikatmængden, således at vaskemidlet ifølge nævnte U.S.A. patentskrift også på dette punkt foreskriver modsatte mængdeforhold i forhold til, hvad der foreskrives for vaskemidlet ifølge den foreliggende opfindelse. Hertil kommer, at sæbe, der er en obligatorisk og vigtig komponent i tensidsystemet i vaskemidlet ifølge den foreliggende opfindelse, ikke indgår i det i nævnte U.S.A. patentskrift omhandlede vaskemiddel.

Vaskemidlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at det i det væsentlige består af fra 6 til 25 vægt% af en blanding af et anionisk tensid, et ikke-ionisk tensid samt en vandopløselig sæbe i et relativt vægtforhold på 7-3:1:0,66-1,5, 20 til 30 vægt% af et natriumsilikat med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold fra 1,6:1 til 1:2,5, 35 til 50 vægt% af en fyldstof-forbindelse, samt 15 til 25 vægt% trinatriumsalt af nitrilotrieddikesyre, hvorhos forholdet mellem silikat og nitrilotrieddikesyreforbindelse er af en sådan størrelse, at midlet har en pH-værdi i vand, der er højere end 9.

Herved opnås et forbedret højtydende vaskemiddel uden phosphatindhold.

5 Yderligere fordele ved vaskemidlet ifølge opfindelsen vil fremgå nærmere af den følgende mere detaljerede beskrivelse deraf.

En hensigtsmæssig udførelsesform for vaskemidlet ifølge opfindelsen er karakteristisk ved, at det anioniske tensid er et lineært alkylbenzensulfonat, hvori alkylkæden har fra 10 til 16 carbonatomer, at det ikke-ioniske tensid er en alkyl-
10 monoether af en polyethylenglycol med 5 til 25 oxyethylenheder, hvor alkylgruppen har fra 10 til 22 carbonatomer, og at den vandopløselig sæbe er en blanding af højere fedtsyrer opnået fra naturlige, animalske fedtstoffer, vegetabiliske fedtstoffer, animalske olier og vegetabiliske olier, hvor
15 størstedelen af mættede fedtsyresæber har kædelængder på 10 til 18 carbonatomer.

De foretrukne vandopløselige anioniske tensidforbindelser er ammoniumforbindelser og substituerede ammoniumforbindelser (såsom mono-, di- eller triethanolamin), alkalimetalforbindelser (såsom natrium- og kaliumforbindelser) og
20 salte af de højere lineære alkylbenzensulfonater, navnlig alkalimetalsaltene af de højere lineære alkylbenzensulfonater. Det pågældende salt vil hensigtsmæssigt blive valgt afhængigt af den pågældende vaskemiddelsammensætning og af
25 mængdeforholdene deri.

Det mest foretrukne natriumalkylbenzensulfonattensid (LAS) til anvendelse i det omhandlede vaskemiddel ifølge opfindelsen har en ligekædet alkylgruppe med gennemsnitlig længde på ca. 11 til 13 carbonatomer. Alkylbenzensulfonater
30 har fortrinsvis et højt indhold af 3-(eller højere) phenylisomere og et tilsvarende lavt indhold (noget under 50%) af 2-(eller lavere)phenylisomere. Sagt på anden måde er benzenringen fortrinsvis for en stor dels vedkommende for-

tilknyttet i 3-stillingen eller en højere stilling (f.eks. 4, 5, 6 eller 7) i alkylgruppen, og indholdet af isomere, i hvilke benzenringen er tilknyttet i 2- eller 1-stillingen, er tilsvarende lavt. En sådan passende tensid-
5 type er beskrevet i U.S.A. patentskrift nr. 3.320.174.

Egnede ikke-ioniske tensider til anvendelse som den anden komponent i tensidsystemet i det omhandlede vaskemiddel omfatter polyoxyalkylenglycoler, hvori alkylgrupperne enten er ethyl- eller propylgrupper eller blandinger deraf, hvori
10 der er fra 5 til 25 oxyalkylengrupper, og monoethere af disse glycoler med langkædede alkanoler, hvori alkanolen har 10 til 22 carbonatomer. Monoetherne af polyethylenglycol fremstilles generelt ved omsætning af alkanolen med alkylen=oxid. Fortrinsvis ligger alkylenoxidmængden i området
15 fra ca. 60 til 65%. Et særligt egnet produkt fremstilles ved omsætning af 11 mol ethylenoxid og 1 mol af en blanding af ligekædede, normale primære alkanoler med 14 og 15 carbonatomer, såsom en blanding med et gennemsnit på 14 til 15 (f.eks. ca. 14,5) carbonatomer, hvilket produkt sælges under
20 betegnelsen "Neodol 45-11". Et andet ikke-ionisk tensid er en ether af polyethylenglycol og en blanding af alkoholer med 16 til 18 carbonatomer, der indeholder ca. 60% ethylen=oxid ("Alfonic[®] 16-18). Endnu et ikke-ionisk tensid er et kondensationsprodukt af en langkædet alkanol, propylenoxid
25 og ethylenoxid, der er kendt som "Plurafac[®] B26". I vaskemidlet ifølge opfindelsen er det ikke-ioniske tensid ønskeligt med henblik på frembringelse af en høj, generel tensidvirkning, som svarer til og er højere end den højtydende vaskemidler med højt phosphatindhold udviser.

30 Sæberne, der benyttes som den tredje komponent i tensidsystemet i vaskemidlet ifølge opfindelsen, er de vandopløselige salte af højere fedtsyrer eller harpikssyrer, såsom de, der kan afledes af fedtstoffer, olier og voksarter af animalsk, vegetabilsk eller marin oprindelse. De anvendte
35 højere fedtsyresæber er sædvanligvis alkalimetalsalte,

f.eks. natrium- og kaliumsalte, ammoniumforbindelser, tri-
ethanolamin, trimethylamin og andre lavere aminer og alkanol-
aminsalte af blandede højere fedtsyrer, såsom blandingerne
af syrer opnået fra naturlige animalske og vegetabiliske fedt-
5 stoffer og olier. Sådanne sæber vil generelt omfatte en
stor mængde fedtsyrer med en gennemsnitlig kædelængde på
fra 10 til 20 carbonatomer og fortrinsvis fra 12 til 18
carbonatomer. De mest foretrukne blandinger opnås ved blan-
ding af talg- og kokosnødliefedtsyrer eller ved fremstilling
10 af sæbe ud fra blandede talg- og kokosnødoliemængder. Til
opfindelsens formål vil sådanne sæber sædvanligvis hidrøre
fra mere end 50% talg og fortrinsvis fra 80 til 100% talg,
hvor resten sædvanligvis er kokosnødolie eller erstatnings-
olie derfor.

15 Natriumsilikatet udgør 20 til 30 vægt% af vaskemidlet ifølge opfindelsen
og har et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -vægtforhold fra 1,6:1 til 1:2,5. Natriumsili-
katet tilsættes i en sådan mængde, at det resulterende va-
skemiddels pH efter fortynding med vand er højere end 9.
Silikatet kan tilføres i pulverform eller i granulær form
20 eller som en flydende vandig opløsning, og det kan sættes
til den blanding, som benyttes ved forstøvningstørring af
produktet, eller eftertilsættes til de forstøvningstørrede
vaskemiddelkorn eller delvis sættes til blandingen og del-
vis eftertilsættes.

25 Vaskemidlet ifølge opfindelsen indeholder også fra 15 til
25 vægt% trinatriumsalt af nitrilotrieddikesyre. Nitrilo-
trieddikesyren udøver en værdifuld funktion i vaskemidlet
ifølge opfindelsen, eftersom den opfanger calciumioner,
der kan være til stede som følge af hårdt vand. Imidlertid
er sekvestreringen af calciumioner i høj grad pH-afhængig,
30 og derfor må pH holdes over 9. Udover natriumsilikatets
builderfunktion tilfører silikatet også alkaliteten til
tensidsystemet, således at nitrilotrieddikesyresaltet se-
kvestrerer calciumionerne på korrekt måde, og det har yder-

ligere tendens til at puffre pH-værdien på det ønskede niveau.

Vaskemidlet ifølge opfindelsen indeholder også fra 35 til 50%, fortrinsvis fra 35 til 40% af en fyldstofforbindelse, såsom alkalimetalsulfater, hvoraf natriumsulfat foretrækkes. Forbindelserne påvirker ikke vaskemidlets renseevne i væsentlig grad, men tilfører fylde og giver flydende bestanddele adsorptionsevne.

Der kan anvendes yderligere konventionelle hjælpestoffer i vaskemidlet, såsom baktericider, fungicider, farvestoffer, pigmenter, konserveringsmidler, optiske klaringsmidler, tekstilblødgørere og parfumer. Sådanne materialer vil selvsagt blive valgt med henblik på de egenskaber, som ønskes hos det færdige produkt, og de skal være forligelige med de andre vaskemiddelbestanddele. Sådanne andre hjælpestoffer vil, når de benyttes, blive benyttet i relativt små procentiske mængder, og vil i hvert fald blive benyttet i en mængde på mindre end ca. 10 vægt% af det totale vaskemiddelsystem og fortrinsvis i en mængde på mindre end ca. 5 vægt% af det totale system.

Vaskemidlet ifølge opfindelsen vil nu blive nærmere beskrevet ved hjælp af de følgende eksempler. I de følgende eksempler er alle dele vægtdele, og alle temperaturer er angivet i grader Celcius.

25 Eksempel 1 og sammenligningseksempler 1-8.

Et system af overfladeaktive stoffer omfattende 10 dele af et lineært alkybenzensulfonat med 11-13 carbonatomer, 2 dele af en natriumsæbe (80% talg og 20% kokos) samt 2 dele af en alkanol med 14-15 carbonatomer plus 11EO ikke-ionisk materiale og indeholdende 40 dele natriumsulfatfyldstof,

benyttes til afprøvning af effektiviteten af nitrilotriace= tat-silikatbuilderen i sammenligning med et natriumtripoly= phosphat-"built"-tensidsystem. Forsøgene udføres i en "Tergo- tometer"-vaskemaskine med "Piscataway"-snavs på et 50/50
 5 polyester/bomuld-tøjstykke ved 50°C og ved 0,15% koncentra- tion af vaskemidlet. Vand med en hårdhed på 150 ppm hårdt vand ($\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++} = 3/2$, beregnet som CaCO_3) benyttes ved for- søgene.

Resultaterne af forsøgene med partikelformet snavs er opført
 10 i tabel 1, der viser Rd-værdier for Gardner Color reflek- tionskoefficient samt vaskemidlets pH.

Eksempel nr.	Na_3NTA	Na-silikat $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2$	STP ¹	Rd	pH
1	15	25	---	83	9,4
15	Sammenlig- ningseks. nr.				
	Na_3NTA	Na-silikat $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2$	STP ¹	Rd	pH
1	---	---	---	75	8,8
2	---	---	35	84	9,1
20	35	---	---	84,5	9,2
4	15	---	---	81	9,0
5	15	10	---	81	9,1
6	15	35	---	83	9,7
7	10	25	---	80	9,3
25	15	25*	---	79	9,7

¹ natriumtripolyphosphat

* det benyttede natriumsilikat har $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3,2$.

Af de ovennævnte tensidsystemer frembringer det konventio- nelle phosphatsystem og systemet med højt NTA-indhold de
 30 bedste resultater. Vaskemidlet ifølge opfindelsen frembrin- ger imidlertid lignende resultater med en lavere mængde

natriumnitrilotrieddikesyre og ingen phosphater.

Eksempel 2

Et vaskemiddel sammensættes med et indhold af 15% af et
alkylbenzensulfonat med gennemsnitlig 11,5 carbonatomer,
5 2,2% alkanol 11EO ikke-ionisk tensid med 14-15 carbonato-
mer, "Neodol 45-11", 2,8% sæbe (en natriumsæbe af 80% talg-
fedtsyrer og 20% kokosnødliefedtsyrer), 40% Na_2SO_4 , 25%
natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2$) og 15% NTA-trinatriumsalt.

Ved forstøvningstørring af denne sammensætning omrøres alle
10 bestanddelene sammen i en konventionel blandebeholder, idet
LAS tilsættes i form af en vandig dispersion indeholdende
ca. 54% faste stoffer (af hvilke ca. 88% er aktiv bestand-
del, hvor resten er natriumsulfat og små mængder konven-
tionelle urenheder opnået ved sulfonering), og idet natrium-
15 silikatet tilsættes i form af en vandig væske indeholdende
56,5% vand. Ved grundig omrøring i blandebeholderen hindres
separering af komponenterne (med LAS stigende til overfla-
den). Blandingen føres fra blandebeholderen til forstøv-
ningsdyser placeret på toppen af et forstøvningstårn, som
20 tilføres varm luft til tørring, og de resulterende hule korn
opsamles ved bunden af tårnet. Dette forstøvningstørrede
produkt står sig gunstigt i sammenligning med konventionelle
forstøvningstørrede vaskemidler med højt phosphatindhold.

Vaskemidlet ifølge opfindelsen kan benyttes i varmt (f.eks.
25 50°C , 60°C eller højere) eller koldt (f.eks. 40°C , 30°C ,
 25°C eller lavere) vaskevand, og det kan benyttes i blødt
eller hårdt vand (f.eks. med en hårdhed på 50, 100, 150
eller højere udtrykt som calciumcarbonat). Mængden af det
til vaskevandet satte vaskemiddel er generelt således, at
30 der opnås en LAS-koncentration i området ca. 0,025% til
0,09% i vandet. De i eksemplerne angivne vaskemidler er
især sammensat med henblik på anvendelse ved en koncentra-
tion i området ca. 0,1 til 0,2%, specielt ca. 0,15% af alt

vaskemiddel i vaskevandet, og til anvendelse ved den sædvanlige vaskecyklus, f.eks. 5 til 20 minutters (mest hyppigt ca. 10 minutters) vaskning under omrøring, efterfulgt af passende fjernelse af vandet fra tekstilet (såsom ved tøjcentrifugering og skylning. Vaskemidlet ifølge opfindelsen giver fortrinlige resultater med alle bomuldstekstiler. Resultaterne (sammenlignet med de konventionelle vaskemidler med højt phosphatindhold) er endog bedre i tilfælde af tekstiler indeholdende syntetiske fibre, såsom fibre med lav fugtabsorption, f.eks. nylon eller polyethylenterephthalat, alene eller i blanding med cellulosefibre, såsom bomuld eller rayon. De vaskede tøjstykker har ikke et uønsket greb, og vaskemidlet har en høj sikkerhedsgrad og forlidelighed med automatiske vaskemaskiner.

Vaskemidlet ifølge opfindelsen kan også benyttes til vask med eller uden blegemidler. F.eks. er fortrinlige resultater blevet opnået, når vaskevandet også indeholder tilsat NaOCl (f.eks. 200 ppm frit chlor, som tilføres ved tilsætning af 4 ml 5,2% vandig NaOCl-opløsning pr. liter vand). I denne forbindelse skal det bemærkes, at vaskemidlet ifølge opfindelsen generelt har et pH, som er noget højere end i et konventionelt højtydende phosphatholdigt vaskemiddel (se f.eks. eksemplerne 1-5), og et højere pH kan formindske blegeomfanget, men forlænge indvirkningstiden af hypochlorittet samt endvidere også formindske dettes angreb på klaringsmidler i vaskemidlet.

P a t e n t k r a v

1. Phosphatfrit vaskemiddel, k e n d e t e g n e t ved, at det i det væsentlige består af 6 til 25 vægt% af en blanding af et anionisk tensid, et ikke-ionisk tensid samt en vandopløselig sæbe i et relativt vægtforhold på 7-3:1:0,66-1,5, 20 til 30 vægt% af et natriumsilikat med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold fra 1,6:1 til 1:2,5, 35 til 50 vægt% af en fyldstof-

forbindelse, samt 15 til 25 vægt% trinatriumsalt af nitrilotrieddikesyre, hvorhos forholdet mellem silikat og nitrilotrieddikesyreforbindelse er af en sådan størrelse, at midlet har en pH-værdi i vand, der er højere end 9.

- 5 2. Vaskemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det anioniske tensid er et lineært alkylbenzensulfonat, hvori alkylkæden har fra 10 til 16 carbonatomer, at det ikke-ioniske tensid er en alkylmonoether af en polyethylenglycol med
- 10 5 til 25 oxyethylenheder, hvor alkylgruppen har fra 10 til 22 carbonatomer, og at den vandopløselige sæbe er en blanding af højere fedtsyrer opnået fra naturlige, animalske fedtstoffer, vegetabiliske fedtstoffer, animalske olier og vegetabiliske olier, hvor størstedelen af mattede fedtsyresæber har kædelængder på 10 til 18 carbonatomer.
- 15 3. Vaskemiddel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem anionisk tensid, ikke-ionisk tensid og sæbe er 6-4:1;0,66-1,5.
4. Vaskemiddel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen af anionisk tensid, ikke-ionisk tensid og sæbe
- 20 udgør fra 10 til 20 vægt%, at alkalisilikat udgør fra 20 til 30 vægt%, at fyldstoffet udgør fra 35 til 40 vægt%, og at nitrilotrieddikesyren udgør fra 15 til 20 vægt%.
5. Vaskemiddel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at fyldstofforbindelsen er et alkalimetalsulfat.

Fremdragne publikationer:

FR patent nr. 1590487

US patent nr. 3741911

Journal of the American Oil Chemists' Society, bind 49,
januar 1972, R.D.Kastra og P.Sosis: Controlled Foam
Laundry Formulations, side 38-43.