



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2507/86

(51) Int.Cl.5

C 11 D 17/08

(22) Indleveringsdag: 28 maj 1986

C 11 D 1/75

(41) Alm. tilgængelig: 29 nov 1986

C 11 D 3/395

(44) Fremlagt: 16 nov 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 maj 1985 GB 8513293

(71) Ansøger: THE *PROCTER & GAMBLE COMPANY; One Procter & Gamble Plaza; Cincinnati; Ohio 45202, US

(72) Opfinder: Barry *Stoddart; GB

(74) Fuldmægtig: Lehmann & Ree A/S

(54) Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 1617067

FR pat. nr. 2409303

GB pat. nr. 948396

US pat. nr. 3898186

(57) Sammendrag:

2507-86

Vandige rensemiddelkompositioner, som udviser forskydningsfortyndende adfærd, omfatter fra 0,1 til 5 vægtprocent C_{12} - C_{15} alkylaminoksidet sammen med fra 0,05 til 0,5 vægtprocent af en alkyleret benzen- eller naphthalensulfonat i et vægtforhold mellem aminoksid og alkyleret benzensulfonat på fra 2,5:1 til 10:1. I de kompositioner, som indeholder alkalimetahypochloritblegemiddel er det foretrukne alkylerede benzensulfonat en natriumcumolsulfonat.

Den foreliggende opfindelsen angår fortyknede, vandige rensningsmiddel-sammensætninger, der omfatter hypochloritblegemidler og lavt indhold af aminoxid-overfladeaktive midler, og som udviser udtalt forskydningsfortyndende adfærd, dvs. udviser høje viskositeter ved lave forskydningshastigheder og meget lavere viskositeter ved høje forskydningshastigheder. Denne adfærdstype er især fordelagtig i rensningsmiddel-sammensætninger, der skal anvendes, som de er, på ikke-horisontale bygningsoverflader, såsom vægge og vinduer, samt sanitære installationer, såsom vaske, badekar, brusere, vaske- og wc-kummer.

Det er velkendt, at jo højere en flydende sammensætnings viskositet er, jo større vil dens opholdstid være, når den påføres på en ikke-horisontal overflade, såsom en væg. Viskositeten kan forøges på mange måder, f.eks. ved hjælp af et polymert organisk fortykningsmiddel som en bestanddel af sammensætningen, ved at forøge koncentrationen af opløste bestanddele, ved at tilsætte faste bestanddele, som suspenderes i opløsningen, eller ved at modificere egenskaberne af de opløste bestanddele til frembringelse af gelfaser.

Hver af disse fremgangsmåder har sine begrænsninger. Et polymert fortykningsmiddel er, selvom det er af værdi i sammensætninger, som ikke udsættes for aggressive vandige omgivelser, ikke anvendeligt, når sammensætningen indeholder et hypochloritblegemiddel, på grund af hypochlorits tendens til at angribe polymeren, hvilket fører til ødelæggelse af dennes fortykningsevne. Udelukkende forøgelse af bestanddelenes koncentration i opløsningen har en begrænsende virkning på opløsningens viskositet og er således ikke særlig effektiv i forhold til omkostningerne. Tilsætning af et fast stof, f.eks. ikke-opløselige bestanddele, medfører yderligere vanskeligheder, idet udfældning eller sedimentation ved lagring skal undgås, og produktets fysiske form begrænses almindeligvis til en uigennemsigtig suspension, som ikke er ideel for en vandig rensningsmiddel-sammensætning. Modifikationer af de opløste bestanddeles fysiske egenskaber ved gensidig påvirkning til dannelse af viskøse faser kan også medføre begrænsninger af de anvendelige bestanddeles type og koncentration.

Til løsning af problemet med fortykningsmiddelstabilitet (og

- blegemiddelstabilitet) i fortyknede, vandige hypochloritholdige sammensætninger er der blevet foreslået en lang række formulationer. De fleste af disse involverer sammensætninger af overfladeaktive midler, som er stabile over for hypochloritopløsning. Eksempler på sådanne sammensætninger er beskrevet i beskrivelserne til GB patent nr. 1.418.671, EP offentliggørelsesskrift nr. 21581 og nr. 30401 samt FR patent nr. 2.355.909. Inden for området er der blevet beskrevet hypochloritblegemiddelsammensætninger indeholdende kombinationer af overfladeaktive midler med produktviskositetsværdier på op til 150 mPa·s, men opnåelse af højere viskositeter end dette er ikke blevet beskrevet, og det menes, at dertil kræves indhold af overfladeaktive midler, som må anses for at være økonomisk ufordelagtige.
- 15 Det har vist sig, at en "fortyndingsvirkning" fremkaldt ved forskydning er en ønsket egenskab ved fortyknede, vandige hypochloritholdige sammensætninger beregnet til anvendelse på ikke-horisontale keramiske overflader. "Forskydningsfortynding" tillader udvikling af meget høje viskositeter ved lave forskydningshastigheder, der fremkommer som et resultat af en væskes bevægelse nedad en vertikal overflade under dens egen vægt, medens det giver anledning til lave viskositeter, når opløsningen dispenseres under tryk gennem en afgrænset åbning, såsom halsen på en flaske med fleksible sider. I beskrivelsen til offentliggjort EP patentansøgning nr. 144.166
- 20 beskrives sammensætninger, som udviser denne egenskab, og som omfatter vandige opløsninger af langkædede aminosider i kombination med visse aromatiske forbindelser med carboxyl- eller hydroxyl-funktionalitet og udvisende en begrænset amfifil karakter.
- 30 Fra DE offentliggørelsesskrift nr. 1.617.067 kendes endvidere flydende blege- og rensningsmidler med indhold af natrium- eller lithiumhypochlorit, overfladeaktivt aminosid, natriumhydroxid og hydrotropt middel i form af et alkali- eller jordalkalimetalsalt af en mono- eller polyalkylbenzensulfonsyre eller en mono- eller polyalkylnaphthalinsulfonsyre, i hvilke alkylgrupperne har 1-4 carbonatomer. Vægtforholdet mellem overfladeaktivt aminosid og hydrotropt middel angives at ligge på fra 1:2 til 2:1 med et foretrukket forhold på fra 1:1.
- 35

Det har imidlertid vist sig, at fortyknede, flydende sammensætninger med lave indhold af et eller flere af disse hydrotrope tilsætningsmidler til frembringelse af forskydningsfortynding også udviser en tendens til fremkaldelse af viskoelastisk opførsel, i særdeleshed
5 ved temperaturer i området på fra 5-20°C, som almindeligvis forekommer i f.eks. toilet-kummer. Dette er en mindre ønsket egenskab, idet det resulterer i ulige fordeling af væsken over den behandlede overflade. Det virker også mindre æstetisk tiltalende på brugeren.

10 Fra FR patentskrift nr. 2.409.303 kendes endvidere hypochloritblegemiddelsammensætninger med indhold af aminoxid, et hjælpeoverfladeaktivt middel, såsom en fedtsyresæbe, blåt pigment i form af partikler af ultramarinblåt, og et hydrotropt middel i form af natriumtoluensulfonat i et omfang på fra 0,1 til 3 vægtprocent. Det anføres
15 hypotetisk, at også alkalimetabenzen- og -xylensulfonat kan anvendes som hydrotropt middel, men dette er ikke eksemplificeret i patentskriftet. Det problem, der søges løst med blegemiddelsammensætningerne ifølge det franske patentskrift, er at inkorporere pigmentpartiklerne i en stabil suspension, hvilket opnås ved hjælp
20 af udfældede stoffer, navnlig jordalkalimetalsæber, såsom calciumsæber. Formålet med inkorporeringen af benzen-, toluen- eller xylensulfonaterne er at nedsætte sammensætningernes viskositet og at hæve koncentrationsgrænsen for uklarhedspunktet, navnlig i sammensætninger, der indeholder calciumsæber, således at der opnås mulighed for fremstilling af koncentrerede sammensætninger med calciumsæbeindhold, uden at disse sammensætninger undergår faseseparation, eller at deres viskositet bliver alt for høj. Der foreligger i
25 patentskriftet ikke nogen erkendelse af de viskoelastiske egenskaber, som visse fortyknede, vandige hypochloritopløsninger udviser, og der forekommer således heller intet forslag eller nogen anvisning om, hvorledes disse uønskede egenskaber undgås eller minimeres.

35 Følgelig er der fortsat et behov for en fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning, som udviser fortyndingseffekt ved forskydning samtidig med, at den udviser begrænset, eller mere fortrinsvis i det væsentlige ingen viskoelastisk adfærd.

Dette opnås med den fortyknede, vandige rensemiddelsammensætning

ifølge den foreliggende opfindelse, hvilken sammensætning omfatter:

fra 1 til 10 vægtprocent alkalimetalhypochlorit,

5 fra 1 til 10 vægtprocent alkalimetalchlorid,

fra 0,5 til 1,5 vægtprocent alkalimetalhydroxid,

10 fra 0,5 til 5 vægtprocent tertiært aminoxid med formlen $R_1R_2R_3N \rightarrow O$,
hvor R_1 betegner en lineær eller forgrenet $C_{12}-C_{15}$ alkylgruppe, og
 R_2 og R_3 uafhængigt af hinanden er udvalgt blandt C_1-C_4 alkylgrupper
og C_2-C_4 hydroxyalkylgrupper, og

15 et mono- eller polyalkyleret alkalimetalbenzenfulfonat, hvori
alkylgrupperne indeholder fra 1 til 4 carbonatomer, hvilken sammen-
sætning er ejendommelig ved,

20 at sammensætningen er en enkeltfasevæske, i hvilken det mono- eller
polyalkylerede benzensulfonat er natriumxylene- eller -cumensulfonat,
som forekommer i et omfang på fra 0,05 til 0,5 vægtprocent af
sammensætningen, at vægtforholdet mellem aminoxid og xylene- eller
cumensulfonat ligger i området fra 2,5:1 til 10:1, og at sammensæt-
ningen har en viskositet ved nulforskydning på mindst 500 mPa·sek
ved 10°C, en Brookfield-viskositet på mindre end 500 mPa·sek under
25 anvendelse af en nr. 3 spindel ved 100 omdr./min ved 20°C og en
modulusrelaksationstid på 0,5 sek maximum ved 10°C.

30 I forbindelse med den foreliggende opfindelse bestemmes de reolo-
giske egenskaber af de fortyknede, vandige rensemiddelsammen-
sætninger under anvendelse af:

35 a) Et Brookfield Synchroelectric Viscometer model RVT fremstillet
af Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton,
Massachusetts, U.S.A. Viskometeret anvender en nr. 3 spindel
ved 100 omdrejninger pr. minut og aflæsninger foretages ved
20°C.

b) Et Carrimed Controlled Stress Reometer fremstillet af Carrimed
Ltd., Interpret House, Curtis Road Industrial Estate, Dorking,

Surry RH4 1DP, England. I reometeret benyttes Carrimed oscillationsforskydnings-computersoftware, og reometeret har konus og pladeforskydningsgeometri (konusdiameter: 4 cm, konusvinkel: 2°), som normalt er indstillet til at tilvejebringe en forskydningsspænding på 0,894 Pa (8,94 dyn/cm²) over et oscillatorisk frekvensområde på 0,063-6,3 radianer/s. Målinger på dette instrument udføres ved temperaturer på 6°, 10°, 14° og 18°C.

Reometeret måler 2 parameter på de fortyknede, vandige sammensætninger i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse som en funktion af oscillationsfrekvensen, nemlig medfasekomponenten af kompleks viskositet (mPa·s) og stivhedsmodulus (Pa), hvor hver af parametrene har den betydning, som er anført i "Viscoelastic properties of polymers" af J.D. Ferry (3. udgave) og trykt af Wiley & Sons i 1980. Det har vist sig, at variation af en afledt funktion af mindst en af disse parametre, nemlig medfasekomponenten af kompleks viskositet, korrelerer med forbrugerens opfattelse af viskoelasticiteten af fortyknede, vandige sammensætninger ved temperaturer i området på fra 5° til 20°C.

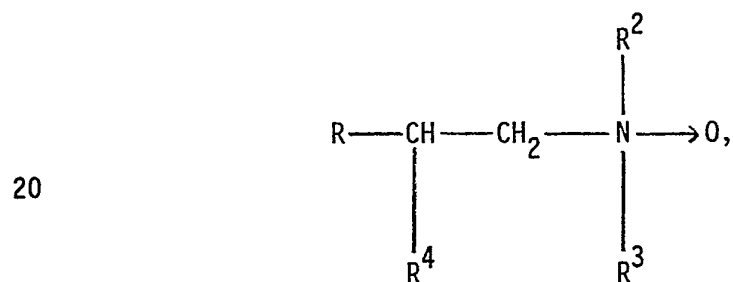
Nulforskydningsviskositeten bestemmes som lavfrekvensasymptoten af medfasekomponenten af kompleks viskositet, og denne værdi er et mål for den vandige sammensætnings forskydningsfortyndende beskaffenhed. Et mål for den viskoelastiske adfærd opnås ved matematisk at transformere medfasekomponenten af kompleks viskositeten. Dette involverer multiplikation af medfasekompleksviskositetskomponenten med frekvensen, hvorved der opnås en tabsværdi for modulus. En afbildning af dette modulustab mod den inverse frekvens vil frembringe en maksimumværdi for modulustabet, og den inverse frekvens ved denne værdi tages som væskesammensætnings modulusrelaksationstid. Selvom medfasekompleksviskositetskomponenten og modulusrelaksationstiden ikke er fuldstændigt uafhængige af hinanden, er deres forhold indirekte og ikke helt definerede.

De aminoxider, som er anvendelige i rensemiddelsammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse, har formlen $R_1R_2R_3N \rightarrow O$, hvor R_1 betegner en C₁₂-C₁₅ alkylgruppe, og R_2 og R_3 betegner C₁-C₄ alkylgrupper. Aminoxidet er til stede i et omfang på fra 0,5 til 5%, mere

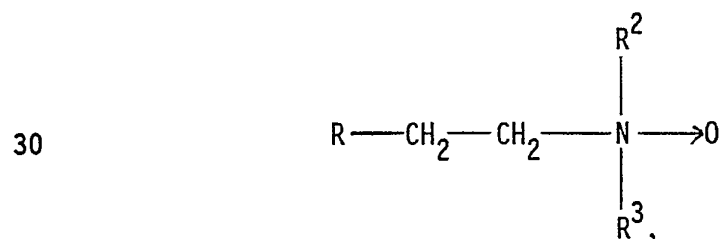
fortrinsvis fra 0,5 til 2,5%, og i foretrukne udførelsesformer, i hvilke den gennemsnitlige kædelængde af R_1 er ≥ 14 carbonatomer, fra 1 til 1,5 vægtprocent af sammensætningen. R_1 -Gruppen kan være lineær eller forgrenet og kan hidrøre fra naturlige eller syntetiske carbonhydridkilder. Til opnåelse af formålene ifølge den foreliggende opfindelse defineres lineære grupper som indbefattende enheder inkorporerende op til 25% methylforgrening, hovedsagelig i 2-positionen i forhold til nitrogenatomet i aminoxidet.

Methylforgrening på alkylkæden er også fremherskende i de aminoxider, som er anvendelige ifølge den foreliggende opfindelse, i hvilke R_1 gruppen snarere er forgrenet end lineær af natur.

Kommercielt tilgængelige kilder til disse aminoxider er normalt en blanding af



hvor R_4 betegner methyl, og



hvor blandingen fremkommer som et resultat af den procesvej, der anvendes til dannelsen af forstadiealkoholen eller -aldehydet. Denne vej involverer carbonylering eller hydroformylering af en olefin, fortrinsvis en lineær α -olefin, og fører til en blanding af det ønskede forgrenede aldehyd eller alkohol med det samme carbonantal.

For olefiniske udgangsmaterialer med et område af carbonkædelængder indeholder den resulterende alkohol- eller aldehydblanding forbindelser med forskelligt carbonantal og isomerer indeholdende ligekædede og 2-alkylforgrenede alkylgrupper. Blandinger af lineært og forgrenet materiale er kommercielt opnåelige og omfatter fra 25 til 75 vægtprocent C_{13} - og fra 75 til 25 vægtprocent C_{15} -aminoxider med ca. 50 vægtprocent lige kæder og 50 vægtprocent 2-alkylforgrenede kæder, hvor 2-alkylgruppen hovedsagelig er methyl. I fortyknede rensemiddelsammensætninger ifølge den foreliggende opfindelse varierer omfanget af anvendelsen af forgrenede aminoxider og blandinger heraf med lineære aminoxider i afhængighed af den gennemsnitlige kædelængde af detergentalkylgruppen. Når det olefiniske udgangsmateriale omfatter 65-75% C_{13} - og 25-35% C_{15} -carbonhydridgrupper, anvendes de resulterende aminoxider i indhold i den øvre del af området, nemlig ≥ 2 vægtprocent af sammensætningen og typisk fra 2,0 til 2,5 vægtprocent.

Når blandingen i udgangsmaterialet er tættere på den modsatte af ovennævnte sammensætning, nemlig 65-75% C_{15} og 25-35% C_{13} , kan omfanget af anvendelsen af de resulterende aminoxider reduceres til en værdi i området fra 1 til 2 vægtprocent af sammensætningen. Ydermere er de aminoxider, i hvilke den langkædede alkylgruppe R_1 er lineær, mere følsomme end dem, hvori R^1 er ikke-lineær, over for virkningen af viskositetsmodificerende midler, som er anvendelige ifølge den foreliggende opfindelse. Således kræver en blegemiddelsammensætning, der indeholder 8-10% hypochlorit og et aminoxid, i hvilket den langkædede alkylgruppe er forgrenet og har et carbonantal på 13,3, en ionstyrke på mindst 4,7 g/mol/l til opnåelse af en produktviskositet på mere end 200 mPa·s. Dette ionstyrkeniveau menes at gøre lagerstabiliteten af hypochloritblegemidlet mindre end den, der betragtes som værende ønskelig ved den forventede opbevaringstid af produktet. Den foretrukne aminoxidstruktur for "fortyknede" produkter med en viskositet på >200 mPa·s ved 20°C er en, i hvilken R_1 har en gennemsnitlig kædelængde i området C_{14} - C_{15} . Sammensætninger indeholdende disse foretrukne aminoxider kræver et lavere aminoxidindhold, nemlig $<2,0\%$, mere typisk 1,0-1,5%, og også en lavere ionstyrke, nemlig minimalt 3,0 g/mol/l, for at opnå viskositetsmålet. Begge disse reduktioner i ingrediensindhold fører til forbedret lagerstabilitet og nedsætter også omkostningerne for

produktet.

Den anden væsentlige bestanddel i sammensætningen ifølge den foreliggende opfindelse er et natriumxylensulfonat eller natriumcumen-

5 sulfonat. Inkorporeringsmængderne er sådanne, at der tilvejebringes et vægtforhold mellem aminoxid og xylen- eller cumensulfonat på fra 2,5:1 til 10:1, mere fortrinsvis fra 4:1 til 10:1. I praksis varierer inkorporeringsindholdet fra 0,05 til 0,5 vægtprocent af sammensætningen, mere fortrinsvis fra 0,1 til 0,25 vægtprocent.

10

Virkningsmekanismen for disse materialer i sammensætningen ifølge opfindelsen forstås ikke, men det antages, at de er ansvarlige for en slags association mellem aminoxidmiceller. Denne association fører til frembringelse af en løst bundet struktur i en opløsning,

15 som udviser høj viskositet ved lave forskydningshastigheder uden at udvise viskoelastiske egenskaber.

Sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse skal have en nulforskydningsviskositet på mindst 500 mPa.s ved 10°C, og fortrinsvis er nulforskydningsviskositeten større end 1000 mPa.s, mere

20 fortrinsvis større end 2000 mPa.s ved denne temperatur.

Modulusrelaksationstiden af sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er ikke mere end 0,5 sekund ved 10°C og er fortrinsvis mindre end 0,4 sekund. Ideelt bør modulusrelaksationstiden

25 nærme sig nul.

Brookfield-viskositeten ved 20°C må under anvendelse af en nr. 3 spindel ved 100 omdrejninger pr. minut ikke overstige 500 mPa.s og er fortrinsvis mindre end 400 mPa.s, normalt i området på fra 200

30 til 350 mPa.s, og den reflekterer den lethed, hvormed sammensætningen afgives fra en opbevaringsholder. Medens en vis tykkelse menes at være æstetisk ønskelig, har høje Brookfield-viskositeter (dvs. >500 mPa.s) vist sig at være mindre acceptable for forbrugerne.

35

Målingerne udføres normalt på et produkt efter en tid på fra 48 til 96 timer, almindeligvis ca. 72 timer efter dets fremstilling. Viskositetsværdierne ændrer sig normalt ikke signifikant, efter at sammensætningen er kommet i ligevægt, men indholdet af

hypochloritblegemiddel bevirker en nedbrydning af sammensætningens egenskaber og fører til en langsom reduktion i viskositet og modulusrelaksationstider. Disse reduktioner bliver mærkbare efter ca. 6 uger til 2 måneder afhængigt af sammensætningernes lagrings-temperatur.

Ud over ovennævnte specifikt omtalte bestanddele er vand en essentiel bestanddel, som udgør den justerende del af sammensætningen. Herudover vil sammensætninger ifølge den foreliggende opfindelse til praktiske formål indeholde andre bestanddele, herunder ioniserbare forbindelser, som vil være af uorganisk og eventuelt også organisk art. Disse ioniserbare forbindelser tilvejebringer ionstyrke (I), som også tjener til at forøge sammensætningernes viskositet. Der kan anvendes indhold af ioniserbare uorganiske forbindelser på op til 25 vægtprocent af sammensætningen svarende til ionstyrker på op til 6,5 g/mol/l afhængigt af de benyttede forbindelser.

I de flydende detergentsammensætninger ifølge den foreliggende opfindelse, der er egnet til rengøring af hårde overflader, såsom vægge og vinduer, kan den ioniserbare forbindelse inkludere ethvert af de vandopløselige uorganiske og organiske builder- og sekvestreringsalte, som normalt inkorporeres i sådanne produkter. De forbindelser, der er klassificerbare og velkendte inden for området som detergentbuildersalte, indbefatter nitrilotriacetater, polycarboxylater, citrater, ortho- og pyrophosphater, silicater og blandinger af enhver af disse. Metalionsekvestreringsmidler indbefatter alle de ovennævnte samt stoffer, såsom alkalimetal-ethylendiamintetraacetater, aminopolyphosphonater- og phosphater (DEQUEST). En lang række polyfunktionelle organiske syrer og salte er beskrevet i EP offentliggørelsesskrift nr. 40.882, der indeholder eksempler på anvendelsen af disse materialer i forskellige rensemiddelsammensætninger. Almindeligvis vil builder/sekvestreringsmidlet udgøre fra 1% til 25% af sammensætningen. Citronsyre (2-20% som natriumcitrat) er en foretrukken builder.

I sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse indbefatter de ioniserbare forbindelser et hypochloritblegemiddel samt det alkalimetalchlorid og de chloratsalte, som ledsager det i kommercielt tilgængelige materialer. Disse salte tilvejebringer

størstedelen og fortrinsvis al den ionstyrke, som er ønskelig til opnåelse af viskositeter på 200 mPa·s for disse sammensætninger. Et alkalimetalhypochloritindhold på 9-10% i sammensætningen vil almindeligvis resultere i en ionstyrke på mindst 3,0 g/mol/l. Ionstyrkeværdier på over 5,0 g/mol/l er ikke ønskelige på grund af deres uønskede virkning på hypochloritstabiliteten. Fortrinsvis er ionstyrken mindre end 4,0 g/mol/l, og værdier i området på fra 3,4-3,8 g/mol/l betragtes som værende optimale, når der ønskes et stabilt produkt med en viskositet >200 mPa·s ved 20°C.

10

Alkalimetalhypochloritten kan være lithium-, kalium- eller natriumhypochlorit, og hypochloritindholdet i sammensætningen ligger i området 1-10 vægtprocent. Almindelige hypochloritblegemiddelsammensætninger indeholder ca. 6 eller 9 vægtprocent hypochlorit. Imidlertid udtrykkes aktiviteten af chlorblegemiddelsammensætninger traditionelt ved vægtprocent tilgængeligt chlor i sammensætningen, og den aktuelle vægtprocent af blegemiddelforbindelser er beregnet på at tilvejebringe det ønskede indhold af "tilgængeligt chlor". Den foretrukne hypochloritforbindelse er natriumhypochlorit, som indeholder 95,3% tilgængeligt chlor.

15

20

Alkalimetalhypochloritter er kommercielt opnåelige som vandige opløsninger indeholdende 10-15 vægtprocent "tilgængeligt chlor", og råvareleverandørerne fremstiller almindeligvis materiale med tilgængelige chlorindhold i den øvre ende af dette område, nemlig 12-14 vægtprocent. Disse kommercielt tilgængelige hypochloritopløsninger indeholder andre salte som biprodukter eller kontaminanter, mere specielt fri alkalinitet i form af alkalimetalhydroxid og alkalimetalcarbonat samt alkalimetalchlorid. Lave indhold af andre forbindelser, såsom natriumchlorat, menes også at blive dannet under hypochloritfremstillingen, men deres kemiske stabilitet er tilstrækkelig lav, således at de hovedsageligt er nedbrudt på det tidspunkt, hvor hypochloriten benyttes i produktformulationerne. Indholdet af biproduktmaterialer afhænger af de fremstillingsforhold, som benyttes ved fremstillingen af hypochloriten, men de falder almindeligvis inden for følgende områder:

25

30

35

0,2 - 1,0% alkalimetalhydroxid

0,01 - 0,1% alkalimetalcarbonat

10,0 - 18,0% alkalimetallchlorid

udtrykt i vægtprocent af hypochloritopløsningen, som den leveres.

- 5 Som anført tidligere tilvejebringer de salte, der ledsager hypochloritblegemidlet, de fleste, om ikke alle, de ioniserbare forbindelser, som er nødvendige for ionstyrkebehovet.

- 10 I de foretrukne udførelsesformer ifølge den foreliggende opfindelse undgås uorganiske og organiske forbindelser, der inkorporerer oxiderbare grupper, på grund af deres tendens til at have en uheldig indvirkning på sammensætningernes fysiske og/eller kemiske stabilitet ved lagring. Visse organiske sekvestreringsmidler, såsom polyamino(alkylenphosphonat)salte, kan imidlertid inkorporeres i en
- 15 oxideret form, i hvilke de ikke er påvirkelige af hypochloritblegemidlet. Disse sekvestreringsmidler er almindeligvis til stede i mængder på fra 0,1 til 0,5 vægtprocent af sammensætningen.

Sammensætningens ionstyrke beregnes ved ligningen:

20

$$\text{Total ionstyrke } I = \frac{\sum C_i Z_i^2}{2}$$

- 25 hvor C_i betegner molkoncentrationen af ionforbindelserne i g/mol/l, og

Z_i betegner forbindelsernes valens.

- 30 Funktionen $C_i Z_i^2$ beregnes for hver af ionforbindelserne i opløsningen, disse funktionsværdier summeres og divideres med 2 til angivelse af sammensætningens ionstyrke.

- 35 En anvendelig eventuel bestanddel af sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er et aromatisk molekyle indeholdende ringsubstitution i mindst 2 positioner, hvor den ene substituent er en carboxylsyregruppe. Med undtagelse af en hydroxygruppesubstitution er den anden substituent i den aromatiske ring fortrinsvis ikke i o-position. Disse molekyler er meget virkningsfulde forskydningsfortyndende tilsætningsmidler, selvom de ved lave temperaturer giver

anledning til viskoelastiske egenskaber, og de anvendes derfor fortrinsvis i lave omfang, nemlig ikke mere end 25%, fortrinsvis ikke mere end 10% vægtprocent af den alkylerede benzen- eller naphthalensulfonatbestanddel. Eksempler på de aromatiske molekyler, 5 som er defineret ovenfor, er meta- og parachlorbenzoesyre, meta-nitrobenzoesyre, parabrombenzoesyre, salicylsyre, 5-sulfosalicylsyre, 3,5-dimethylsalicylsyre og paratoluensyre. Blandt de ovennævnte forbindelser foretrækkes chlorbenzoesyrer.

10 Det anvendte indhold af den aromatiske molekyforbindelse i sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er på fra 0,01 til 0,10 vægtprocent af sammensætningen.

En anden eventuel bestanddel af sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er et anionisk overfladeaktivt middel. Egnede anioniske overfladeaktive midler er sådanne, som omfatter en alifatisk carbonhydrid med en gennemsnitlig carbonkædelængde på mere end 12 og mindre end 18 atomer, hvilken del udgør mindst 40 vægtprocent af det anioniske overfladeaktive middel. De egnede 15 anioniske overfladeaktive midler, som tilfredsstiller denne begrænsning, indbefatter alkanoater, C_1-C_5 alkylestere af sulfonerede alkansyrer, olefiniske sulfonater, alkylbenzensulfonater, i hvilke alkylgruppen indeholder 11-13 carbonatomer, $s-C_{12}-C_{18}$ alkansulfonater, $C_{12}-C_{16}$ alkylsulfater, visse alkylpolyethoxysulfater, alkylphosphater og visse alkyletherphosphater. Der kan også benyttes 20 blandinger af et hvilket som helst af disse overfladeaktive midler, hvis det ønskes.

Foretrukne alkanoater er $C_{12}-C_{14}$ alkalimetal- eller jordalkalimetalsæber samt blandinger heraf, som er afledt fra f.eks. kokosnødde- eller palmekerneolier. De foretrukne sulfonerede alkansyreestere er alkalimetalsulfonatsalte af methyl-, ethyl-, propyl- og butylestere af $C_{12}-C_{14}$ alkansyrer. Foretrukne olefiniske sulfonater er $C_{12}-C_{14}$ α -olefiniske alkalimetalsulfonater, og alkylbenzensulfonaterne er 35 fortrinsvis dem med en lineær alkylkæde. Alkylsulfaterne kan være af primær eller sekundær type, alkylgruppen kan være afledt fra primære eller sekundære alkoholer. Disse alkoholer kan igen være afledt fra en hvilken som helst af de ovennævnte kilder, som er beskrevet i forbindelse med den langkædede aminoxidgruppe. Det gennemsnitlige

antal ethoxygrupper i alkylpolyethoxysulfaterne bør ikke overstige 3 pr. mol, når alkylkædelængden er fra 12 til 14 carbonatomer, og 4 pr. mol, når alkylkædelængden er fra 14 til 16 carbonatomer.

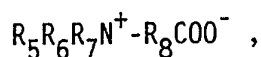
- 5 Kationen er almindeligvis et alkalimetal, såsom natrium, kalium, lithium eller ammonium, selv om der til visse overfladeaktive midler kan anvendes alkaliske jordartsmetaller, såsom magnesium.

- 10 Foretrukne anioniske overfladeaktive midler er primære C_{12} - C_{16} alkylsulfater med op til ca. 50% methylforgrening, s- C_{13} - C_{15} alkan-sulfater og C_{11} - C_{13} alkylbenzensulfonater. Sæber er også foretrukne anioniske overfladeaktive midler i blandinger, hvor vægtforholdet mellem aminoxid og anionisk overfladeaktivt middel er $>20:1$.

- 15 Når anioniske overfladeaktive midler inkorporeres som bestanddele af sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er deres anvendelsesomfang en sådan, at de udgør fra 0,1 til 20 vægtprocent af blandingen af anioniske overfladeaktive midler og aminoxider, og sidstnævnte udgør de resterende 80 til 99% af blandingen.

- 20 Et andet overfladeaktivt middel, som kan inkorporeres i sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse, og som også er stabilt over for hypochloritopløsninger, er en substitueret betain med formlen:

25

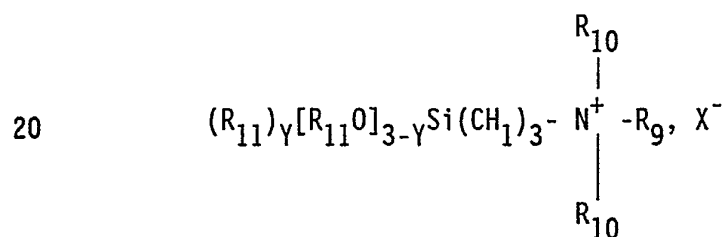


- 30 hvor R_5 betegner en C_8 - C_{18} alkylgruppe, fortrinsvis en C_{10} - C_{14} alkylgruppe, R_6 og R_7 betegner C_1 - C_4 alkylgrupper, mere fortrinsvis methylgrupper, og R_8 betegner en C_1 - C_4 alkylengruppe, mere fortrinsvis en C_2 - C_3 alkylengruppe. Specifikke eksempler indbefatter octyl-, decyl-, dodecyl-, tetradecyl- og hexadecylbetainer, i hvilke R_8 betegner en ethylen- eller propylengruppe, og R_6 og R_7 betegner methylgrupper. Dette overfladeaktive middel kan inkluderes i omfang
- 35 på op til 100% af aminoxidindholdet, men på grund af omkostningerne inkorporeres det normalt i lavere omfang, fortrinsvis i mindre end 50%, mere fortrinsvis i mindre end 25% af aminoxidindholdet.

En meget foretrukken eventuel bestanddel til brug i de

blegemiddelindeholdende sammensætninger ifølge den foreliggende opfindelse er en kvaterniseret alkoxysilan, som giver en langvarig antibakteriel virkning på overflader, i særdeleshed siliciumholdige overflader, som er vasket med sammensætningerne. De sammensætninger, der indeholder kvaternære organosiliciumforbindelser, er fortrinsvis fri for anioniske overfladeaktive midler for at undgå den gensidige påvirkning mellem de to bestanddele. Når anioniske overfladeaktive midler er til stede, bør de udgøre mindre end molmængden af den kvaternære organosiliciumforbindelse for at opretholde sidstnævntes kationiske karakter.

Kvaternære organosiliciumammoniumforbindelser med den ønskede kombination af bredspektret antibakteriel aktivitet og fysisk-kemisk stabilitet i rensemiddelsammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse har den generelle struktur:



hvor R_9 betegner C_{16} - C_{20} alkyl, R_{10} betegner C_1 - C_4 alkyl, R_{11} betegner C_1 - C_4 , Y er et helt tal på mellem 0 og 2, og X^- betegner en vandopløselig anion. En foretrukken kædelængde af R_9 er C_{18} på grund af antibakterielle virkninger, og på grund af omkostninger og fremstillingslethed er R_{10} og R_{11} almindeligvis methyl. I en vandig alkalisk opløsning vil $(R_{11}O)$ -gruppen hydrolysere under dannelse af et silanolderivat, således at henvisninger i den foreliggende beskrivelse til organiske kvaternære siliciumammoniumforbindelser indbefatter silanolderivater heraf. X^- betegner almindeligvis et halogenid, i særdeleshed chlorid, men kan også indbefatte methosulfat, acetat eller fosfat.

Omfanget af inkorporeret organosiliciumforbindelse er på fra 0,001 til 0,25% på basis af sammensætningens totale vægt, men ligger mere almindeligt i området på fra 0,005 til 0,05% og mest fortrinsvis på

fra 0,01 til 0,03 vægtprocent.

5 En ønskelig eventuel bestanddel i sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er en parfume, som er til stede i et indhold på fra 0,01 til 0,5 vægtprocent, fortrinsvis fra 0,05 til 0,25 vægtprocent af sammensætningen.

10 Monocykliske og bicykliske monoterpenalkoholer og deres estere med C_2 - C_3 alkansyrer er kendte og anvendes som bestanddele i duftmidler, herunder de, som benyttes i detergentsammensætninger. Som sådan varierer deres inkorporeringsniveau fra 10 til 500 ppm af sammensætningen afhængigt af parfumeformulationen og detergentsammensætningens natur.

15 Det har vist sig, at i vandige hypochloritblegemiddelopløsninger indeholdende fra 1,0 til 2,5% C_{14} - C_{16} aminoxid som det eneste overfladeaktive middel tilvejebringer inkorporering af mindst 400 ppm af mindst én monocyklisk eller bicyklisk monoterpenalkohol eller ester heraf med en C_2 - C_3 alkansyre en viskositetsforøgelse af blegemiddelopløsningen og letter frembringelsen af viskositeter på 200 mPa·s og derover ved 20°C. Fortrinsvis er monoterpenalkoholen eller esteren til stede i en mængde på mindst 600 ppm. Eksempler på stoffer, som udviser denne virkning, er isoborneol, isobornylacetat, dihydroterpinol og dihydroterpinylacetat.

25 Virkningen af disse forbindelser i dette system forstås ikke fuldstændigt, men der er opstillet den hypotese, at der under mangel på anioniske overfladeaktive stoffer forekommer hydrogenbinding mellem mod hinanden grænsende alkoholfunktioner af de relativt vandueløselige terpenalkoholer, som holdes i aminoxidmiceller. Dette fører til dannelse af en udvidet micellestruktur i opløsningen, som tilvejebringer en forøget viskositet.

35 Fortykkede, vandige hypochloritblegemiddelsammensætninger ifølge den foreliggende opfindelse og inkluderende de ovennævnte terpenalkoholderivater er navnlig foretrukne til inkorporering af kvaterniseret alkoxyasilan som antibakteriel bestanddel. I disse sammensætninger anvendes minimale mængder af aminoxidoverfladeaktivt middel og de ioniske salte, som er nødvendige for frembringelse af den ønskede

produktviskositet, og stabiliteten af de kvaterniserede alkoxy-silaner øges således.

5 Sammensætningerne kan fremstilles ved traditionelle blandingsmetoder, men på grund af den relativt lave vandige opløselighed af den aromatiske viskositetsforøgende forbindelse bør aminosidet være til stede i den opløsning, hvortil den viskositetsforøgende forbindelse sættes. Til de foretrukne sammensætninger er følgende fremstillingsfremgangsmåde meget foretrukken til sikring af, at der ikke
10 forekommer problemer med ufuldstændig opløsning og/eller udfældning ved lagring.

Ved den foretrukne fremgangsmåde fremstilles en præblanding af aminosid, parfume, tilsat kaustisk alkali og vand ved omgivelsestemperatur (dvs. 15-25°C), og xylene- eller cumensulfonatforbindelse
15 tilsættes derpå under kraftig omrøring. Når der inkluderes en organosiliciumforbindelse, vil denne også blive tilsat i dette trin. I de foretrukne fortyknede blegemiddelsammensætninger, som inkorporerer en monocyklisk eller bicyklisk monoterpenalkoholbestanddel, kan denne passende inkorporeres i parfumblandingen. Præblandingen sættes derpå til en opløsning af de resterende bestanddele, dvs. hypochlorit, andre overfladeaktive midler, ioniserbare uorganiske eller organiske forbindelser, chelaterende midler osv., til dannelse af det endelige produkt.

25 Den foreliggende opfindelse illustreres yderligere af de følgende eksempler, i hvilke procentdelene udtrykkes på basis af sammensætningens vægt, med mindre andet er angivet.

30 Eksempel 1.

20,525 g af en 28,26% opløsning af et lineært C₁₄ alkyldimethylaminosid blev sat til 166,965 g demineraliseret vand, og 0,625 g parfumemateriale indeholdende 0,32 g isobornylacetat blev dispergeret heri. Til denne opløsning blev der langsomt under kraftig
35 omrøring tilsat 1,25 g natriumcumensulfat som et krystallinsk pulver til dannelse af en 200 g præblandingsopløsning. 10,635 g af en 47% natriumhydroxidopløsning blev opløst i 300 g natriumhypochloritopløsning (15,0% tilgængelig Cl₂-opløsning; leveret af ICI Ltd.), og

præblandingen blev derpå ved omrøring under høj forskydning blandet i denne opløsning.

Den resulterende sammensætning havde følgende sammensætning:

5	NaOCl	8,57	(= 9,0% tilgængeligt Cl_2)	
	NaCl	8,54		
	NaOH	1,00		
	Aminoxid	1,16		
10	Na-Cumensulfonat	0,25		
	Parfume	0,125		
	Vand + diverse	80,355		

15 Den beregnede ionstyrke var 3,3 g mol/l, og sammensætningen udviste en Brookfield-viskositet på 312 mPa·s ved 20°C på et 72 timer gammelt produkt.

Ved undersøgelse under anvendelse af et Carrimed Rheometer udviste sammensætningen følgende egenskaber:

20	Temperatur, °C	6°	10°	14°	18°
	Nulforskydningsviskositet, mPa·s	4600	2850	1330	750
	Modulusrelaksationstid, sek	0,51	0,31	0,16	0,16

25 Der blev også fremstillet en sammenligningssammensætning under anvendelse af samme fremgangsmåde, men med inkorporering af et aminoxidindhold på 1,00%, 0,1 vægtprocent p-chlorbenzoesyre som forskydningsfortyndende tilsætningsmiddel og intet alkyleret benzen-sulfonat. Denne sammensætning udviste en Brookfield-viskositet på 231 mPa·s ved 20°C på et 72 timer gammelt produkt og udviste følgende nulforskydningsviskositetsværdier og modulusrelaksationstidsværdier:

35	Temperatur, °C	6°	10°	14°	18°
	Nulforskydningsviskositet, mPa·s	3800	2600	1700	1140
	Modulusrelaksationstid, sek	1,08	0,62	0,38	0,23

Sammenligningssammensætningen udviste høje viskositeter ved

nulforskydning, men disse var ledsaget af væsentligt højere modulusrelaksationstider end dem, der blev udvist af sammensætningen ifølge den foreliggende opfindelse.

5 Eksempel 2.

Under anvendelse af fremgangsmåden ifølge eksempel 1 blev der fremstillet en sammensætning med følgende sammensætning:

10	NaOCl	8,57
	NaCl	8,54
	NaOH	1,0
	Lineært C ₁₄ -alkyldi-	
	methylaminoxid	1,0
15	Natriumxylensulfonat	0,1
	Parfume**	0,125 (omfattende 0,064 g isobornylacetat)
	Vand + diverse	<u>80,665</u>
		100,000

20 ** Omfattende en blanding af monoterpenalkoholer og estere heraf i en mængde svarende til ca. 950 ppm på basis af sammensætningen.

Denne sammensætning besad en beregnet ionstyrke på 3,28 g/mol/l og gav en Brookfield-viskositet på 290 mPa·s ved 20°C på et 72 timer gammelt produkt. Nulforskydningsviskositeten ved 10°C viste sig at
25 være 950 mPa·s med en modulusrelaksationstid på 0,18 sekund ved 10°C.

Eksempel 3 (sammenligningseksempel).

30 Der blev fremstillet en sammensætning, som var identisk med den ifølge eksempel 2 med undtagelse af, at natriumxylensulfonat blev erstattet af natriumtoluensulfonat. Dette gav en Brookfield-viskositet på 270 mPa·s ved 20°C på et 72 timer gammelt produkt, og
35 når det blev afprøvet i et reometer, gav det en nulforskydningsviskositet ved 10°C på 650 mPa·s med en modulusrelaksationstid på 0,16 sekund ved 10°C.

Eksempel 4.

Til en sammensætning ifølge eksempel 1 blev der sat p-chlorbenzoesyre i en mængde på 0,025 vægtprocent af produktet, d.v.s. i et omfang på 10 vægtprocent af natriumcumensulfatet. Viskositeten var, som bestemt ved Brookfield-viskometer, 320 mPa·s ved 20°C på et 72 timer gammelt produkt. Ved afprøvning i et Carrimed Rheometer blev følgende målinger opnået:

10	Temperatur, °C	6°	10°	14°	18°
	Nulforskydningsviskositet, mPa·s	5800	3100	1710	810
	Modulusrelaksationstid, sek	0,68	0,33	0,24	0,16

Det fremgår, at tilsætning af lave p-chlorbenzensyreomfang hjælper med til at opretholde en høj viskositet (i forhold til sammensætningen ifølge eksempel 1) under nulforskydningsforhold, i særdeleshed i den øvre del af det afprøvede temperaturområde. Imidlertid udviser modulusrelaksationstiderne også en stigning i forhold til dem i eksempel 1 i den lave del af temperaturområdet, og derfor er det ikke at foretrække at anvende mere end små mængder af substituerede aromatiske syrer ifølge EP offentliggørelsesskrift nr. 144.166.

25

30

35

P a t e n t k r a v.

1. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning, der omfatter:

5 fra 1 til 10 vægtprocent alkalimetahypochlorit,

fra 1 til 10 vægtprocent alkalimetachlorid,

fra 0,5 til 1,5 vægtprocent alkalimetahydroxid,

10

fra 0,5 til 5 vægtprocent tertiært aminosid med formelen $R_1R_2R_3N \rightarrow O$, hvor R_1 betegner en lineær eller forgrenet C_{12} - C_{15} alkylgruppe, og R_2 og R_3 uafhængigt af hinanden er udvalgt blandt C_1 - C_4 alkylgrupper og C_2 - C_4 hydroxyalkylgrupper, og

15

et mono- eller polyalkyleret alkalimetabenzensulfonat, hvori alkylgrupperne indeholder fra 1 til 4 carbonatomer,

k e n d e t e g n e t ved,

20

at sammensætningen er en enkeltfasevæske, i hvilken det mono- eller polyalkylerede benzensulfonat er natriumxylen- eller -cumensulfonat, som forekommer i et omfang på fra 0,05 til 0,5 vægtprocent af sammensætningen, at vægtforholdet mellem aminosid og xylen- eller cumensulfonat ligger i området fra 2,5:1 til 10:1, og at sammensætningen har en viskositet ved nulforskydning på mindst 500 mPa·sek ved 10°C, en Brookfield-viskositet på mindre end 500 mPa·sek under anvendelse af en nr. 3 spindel ved 100 omdr./min ved 20°C og en modulusrelaksationstid på 0,5 sek maximum ved 10°C.

25

30

2. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at natriumxylen- eller -cumensulfonatbestanddelen er til stede i en mængde på fra 0,1 til 0,25 vægtprocent.

35

3. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere indbefatter fra 0,01 til 0,1 vægtprocent af en forbindelse, der udvælges blandt salicylsyre og dennes 5-sulfo- og 3,5-dimethylderivater, m- og

p-chlorbenzoesyre, p-brombenzoesyre, p-toluensyre og m-nitrobenzoesyre samt blandinger heraf, forudsat at forbindelsens vægt ikke overstiger 25 vægtprocent af det tilstedeværende natriumxylen- eller -cumensulfonat.

5

4. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen udvælges blandt m- og p-chlorbenzoesyre.

10

5. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere omfatter et overfladeaktivt hjælpemiddel i en mængde, som ikke overstiger mængden af det tilstedeværende aminoxid.

15

6. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive hjælpemiddel er et anionisk overfladeaktivt middel, som er udvalgt blandt alkali- og jordalkalimetal-(C₁₂-C₁₄)-alkanoater, -(C₁₁-C₁₃)-alkylbenzensulfonater, -(s-C₁₂-C₁₈)-alkansulfonater, -(C₁₂-C₁₆)-alkylsulfater og ethoxylerede derivater heraf, som ikke indeholder mere end i gennemsnit 3 ethoxygrupper pr. mol, når alkylkæden er på fra 12 til 14 carbonatomer, og ikke mere end i gennemsnit 4 ethoxygrupper pr. mol, når alkylkæden er på fra 14 til 16 carbonatomer, samt blandinger af en hvilken som helst af de foregående, idet det overfladeaktive hjælpemiddel er til stede i en mængde på fra 0,1 til 20 vægtprocent af blandingen af aminoxid og anioniske overfladeaktive midler.

20

25

30

7. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at aminoxidet er den eneste tilstedeværende overfladeaktive forbindelse.

35

8. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at R₁ betegner en lineær alkylgruppe med en gennemsnitlig carbonkædelængde i området C₁₄-C₁₅.

9. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning ifølge krav 7 eller 8, k e n d e t e g n e t ved, at sammensætningen har en ionstyrke på ikke mere end 5,0 g/mol/l.

10. Fortyknet, vandig rensemiddelsammensætning ifølge et hvilket som helst af kravene 7-9, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere omfatter mindst 400 ppm af mindst 1 monocyklisk eller bicyklisk monoterpenalkohol eller ester heraf med en C_2 - C_3 alkan-
5 syre.

10

15

20

25

30

35