

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 151230 B

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(21) Patentansøgning nr.: 5248/75

(51) Int.Cl.⁴

C 11 D 1/83

C 11 D 17/08

(22) Indleveringsdag: 21 nov 1975

(41) Alm. tilgængelig: 26 maj 1976

(44) Fremlagt: 16 nov 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 25 nov 1974 SE 7414792

(71) Ansøger: *BEROL KEMI AB; S - 444 01 Stenungsund 1, SE

(72) Opfinder: Karl Martin Edvin *Hellsten; SE, Birgit Tora Gunvor *Karlsson; SE

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) Flydende vaske- og rengøringsmiddel

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 4027/73 (patent 146766)

DK 151230 B

Den foreliggende opfindelse angår et flydende, vandholdigt vaske- og rengøringsmiddel, som er særligt egnet til automatisk dosering i vaskemaskiner.

Af alle kommercielle vaskemidler til tekstiler er mere end ca. 95% i form af pulver. Det er imidlertid et udtalt ønske at finde et egnet flydende vaskemiddel, eftersom dette ville medføre en helt støvfri håndtering samt betydeligt forenklet automatik ved dosering af vaskemidlet i en vaskemaskine.

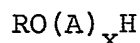
Et af de sværere problemer, som forekommer ved sammensætningen af flydende vaske- og rengøringsmidler, er i samme middel at skulle indføre såvel overfladeaktive komponenter med en delvis lipofil karakter som kompleksdannende komponenter med en i reglen udpræget hydrofil karakter. Man har i reglen løst problemet ved at anvende en blanding af vand og et organisk opløsningsmiddel, eller ved tilsætning af en såkaldt hydrotrop substans eller ved en kombination af begge foranstaltninger.

En god løsning på problemet må ydermere tage hensyn til, at midlet ikke fordyres gennem tilsætningen af bestanddele, som er inaktive eller negative ud fra et rengøringsmæssigt synspunkt, samt at det ikke tilføres unødige organiske komponenter, som øger det biologiske oxygenforbrug ved vandrensningen.

Det har nu i henhold til den foreliggende opfindelse vist sig muligt at fremstille et nyt flydende vaske- og rengøringsmiddel med mindst lige så god vaskeeffekt som nu forekommende kommercielle pulvermidler. Det flydende middel ifølge opfindelsen kan indeholde udelukkende vand som opløsningsmiddel og danner klare isotrope opløsninger inden for temperaturintervallet 10 - 42°C, hvilke opløsninger viser ubegrænset holdbarhed.

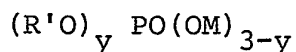
Det flydende, vandholdige vaske- og rengøringsmiddel ifølge opfindelsen indeholder en overfladeaktiv del, en kompleksdanner samt, hvis dette ønskes, andre i vaske- og rengøringsmidler sædvanligvis indgående tilsætningsstoffer såsom alkaliske salte, farvestoffer, korrosionsinhibitorer, parfume og optiske hvidhedsmidler, hvorhos den overfladeaktive del hovedsagelig består af

- a) 30 - 70 vægtprocent af et non-ionisk overfladeaktivt alkylenoxidaddukt med formelen:



hvor R betegner en carbonhydridgruppe med 8-24 carbonatomer, hvert A betegner, uafhængigt af hinanden, en oxyalkylengruppe afledt af et alkylenoxid med 2-4 carbonatomer, X betegner et helt tal fra 5-50, hvorhos antallet af fra ethylenoxid afledte oxyalkylengrupper udgør mindst 60% af det totale antal oxyalkylengrupper, og

- b) 30 - 70 vægtprocent af en overfladeaktiv phosphorsyreester med den almene formel:



hvor R' er en lige eller forgrenet alkylkæde med 9-11 carbonatomer, y er et helt tal 1 eller 2, og M betegner en monovalent kation.

Midlet ifølge opfindelsen udviser en overraskende god vaskeevne, som er signifikant højere end for tilsvarende vaskemidler uden den overfladeaktive phosphorsyreester. Tilstedeværelse af alkylphosphat

ifølge opfindelsen er endvidere årsag til lagringsstabilitet og klare opløsninger. Udskiftes alkylphosphat ifølge opfindelsen med andre alkylphosphater med et højere eller lavere antal carbonatomer i alkylkæden, opnås derimod efter en kort tids lagring en uklar opløsning, som skyldes faseseparation.

Foretrukne non-ioniske overfladeaktive alkyleneoxidaddukter ifølge opfindelsen er de, som opnås ved alkyleneoxidanlejring til en lige eller forgrenet, mættet eller umættet alifatisk eller cyklisk alkohol med 8 - 20 carbonatomer eller en alkylphenol eller dialkylphenol med totalt 14 - 24 carbonatomer. Specifikke eksempler på egnede non-ioniske overfladeaktive forbindelser er addukter mellem 5 - 20 mol ethylenoxid pr. mol decylalkohol, laurylalkohol, myristylalkohol, cetylalkohol, stearylalkohol, eikosylalkohol, oleylalkohol, cyklooktanol, cyklohexadekanol, oktylphenol, nonylphenol, dodecylphenol, hexadecylphenol, dibutylphenol, dioktylphenol og dinonylphenol.

Phosphorsyreesteren ifølge opfindelsen er et mono- eller dialkylphosphat eller en blanding af disse phosphater. Foretrukket er monoalkylphosphat eller blandinger af mono- og dialkylphosphat, hvor monoalkylphosphatet udgør mindst 50 vægtprocent. Den monovalente kation er fortrinsvis en alkaliion, såsom kalium- eller natriumioner, men selv ammonium- og aminioner kan komme på tale. Sædvanligvis udgør den overflade aktive del, dvs. summen af den non-ioniske overfladeaktive komponent og phosphorsyreesteren 0,5 - 35, fortrinsvis 2,0 - 20%, regnet på sammensætningens vægt. Inden for opfindelsens ramme kan man, om så ønskes, også tilsætte mindre mængder af andre overfladeaktive forbindelser, såsom kationiske, amfolytiske og andre anioniske og non-ioniske overfladeaktive forbindelser.

Som kompleksdannere er både de af uorganisk og organisk natur egnede. Mængden af kompleksdannere udgør sædvanligvis 5 - 35, fortrinsvis 10 - 25 vægtprocent af sammensætningen.

Alkalimetalpolyphosphater er særligt egnede til at anvendes som kompleksdannere ved fremstilling af såkaldte stovvaskemidler og til forbedring af vaskemidlets egenskaber i hårdt vand. Sådanne polyphosphater omfatter natriumdiphosphat, kaliumdiphosphat, pentanatriumtriphosphat, natriumtriphosphat, pentakaliumtriphosphat, tetranatrium- og tetrakaliumdiphosphat, natriumtetraphosphat, natriumhexametaphosphat og pentaammoniumtriphosphat. På grund af deres puffer-egenskaber anvendes alkalimetalsilikater, alkalimetalborater og alkalimetalcarbonater alene eller i blanding med polyphosphater. Eksempel herpå er natrium-

metasilikat, borax og natriumcarbonat.

Værdifulde organiske kompleksdannere er bl.a. alkalimetall-, ammonium- og organiske aminsalte af polyamin- og carboxylsyre, f.eks. mono-, di- og trinatriumsalte af nitriloeddikesyre, og natriumsalte af N-hydroxyethylethylendiamintrieddikesyre, N-hydroxyethylimino-dieddikesyre og diethylentriaminpentaeddikesyre; salte af oxycarboxylsyre, såsom citronsyre, oxydieddikesyre og glukonsyre; og salte af umættede polycarboxylsyre, såsom polymaleinsyre, polyitakonsyre, 1,2,3,4-tetracarboxycyklopentan og polyacrylsyre. I lighed med de organiske kompleksdannere kendetegnes disse forbindelser ved, at de har en evne til at danne kompleks med hårdhedsdannende metalioner i vandholdige opløsninger. De er derfor specielt værdifulde, når vaske- og rengøringsmidlet anvendes i vand med normal eller høj hårdhed.

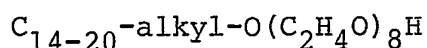
Om så ønskes, kan midlet ifølge opfindelsen foruden de angivne bestanddele også indeholde smudssuspenderende midler. Disse er særligt egnede ved sammensætning af storvaskemidler. Egnede smudssuspenderende midler er natriumcarboxymethylcellulose, natriumcellulosesulfat, lavalkyl- og hydroxyalkylcelluloseethere, som ethylhydroxyethylcellulose, ethylhydroxypropylcellulose, hydroxyethylcellulose samt polyvinylpyrrolidon. Smudssuspenderende midler anvendes sædvanligvis i mængder fra ca. 0,05 - 5, fortrinsvis 0,1 - 2%, regnet på sammensætningens vægt.

Andre egnede tilsætningsstoffer er neutrale hjælpesalte, såsom natrium- eller kaliumsulfat til opbygning eller drøjning af sammensætningen, korrosionsinhibitorer, såsom natriumaluminat, natriumzinkat og alkylpolyoxyalkylenphosphat. Andre almindelige komponenter er farvestoffer, optisk hvidhedsmiddel, pigmenter, parfumer, skumdæpende midler, stabiliseringsmidler, beskyttelseskolloider og biocide midler.

Formålet med de efterfølgende eksempler er yderligere at anskueliggøre opfindelsen.

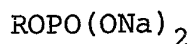
Eksempel 1

Ni kompositioner sammensættes ved at blande 5 vægtdele af en non-ionisk overfladeaktiv forbindelse med formlen:

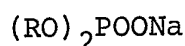


5 vægtdele af et natriumalkylphosphat, hvoraf 4 vægtdele udgjordes

af et phosphat med formlen:



og 1 vægtdele med formlen:



hvor R har den betydning, som fremgår af nedenstående tabel, 12 vægtdele natriumnitrilotriacetat og 78 vægtdele vand. De ni sammensætninger undersøgtes derefter med henblik på lagringsstabilitet ved 10°C. Opnåede resultater fremgår af nedenstående tabel.

Phosphatforbindelse R betegner	Opløsningens udseende efter 12 døgn ved 10°C
n-hexyl	grumset
2-ethylhexyl	grumset
n-oktyl	grumset
n-decyl	klar :
C ₉₋₁₁ -alkyl (75% ligekædede 25% 2-methyl- eller 2-ethylforgrenede alkylgrupper	klar
n-dodecyl	grumset
n-tetradecyl	grumset
n-hexadecyl	grumset
C ₁₅₋₁₈ alkyl (40% forgrenede alkyl- kæder 60% lige alkylkæder)	grumset

Af forsøgene fremgår, at kun alkylphosphatforbindelser med 9 - 11 carbonatomer i alkylgruppen i kombination med non-ioniske overfladeaktive forbindelser giver klare opløsninger efter 10 døgns lagring ved 10°C. Indeholder phosphatforbindelsernes alkylgrupper 8 carbonatomer eller lavere eller 12 carbonatomer eller højere, opnås derimod grumsede produkter, hvilket indikerer, at en fase-separation er sket.

Eksempel 2

Syv vaskemidler sammensattes ved at blande 5 vægtdele af den non-ioniske overfladeaktive forbindelse ifølge eksempel 1 med 12

vægtdele natriumnitriloacetat, 5 vægtdele alkylphosphatblanding ifølge eksempel 1, hvorhos betydningen af R fremgår af nedenstående tabel, og 78 vægtdele vand. Til sammenligning tilberedtes 2 sammensætninger uden den non-ioniske overfladeaktive forbindelse, resp. alkylphosphatblandingen.

De ni vaskemidlers vaskeeffekt testedes derefter, hvortil anvendtes med silikatpigment kunstigt tilsmudset bomuldsstof fra Wäschereiforschung Krefeld, med silikatpigment kunstigt tilsmudset polyester/bomuldsstof fra Testfabrics Inc., med silikatpigment kunstigt tilsmudset nylon fra Testfabrics Inc., samt polyester/bomuldsstof imprægneret med isotopmærket oliesyretriglycerid (fedt). Vaskeforsøgene udførtes i en vaskemaskine af mærket "Terg-O-Tometer" ved en temperatur på 60°C og i 15 minutter. Vandet havde en vandhårdhed på 0,9 mmol Ca²⁺ (5° dH), medens vaskemiddeldoseringen var 5 g/liter opløsning. Opnåede resultater fremgår af nedenstående tabel, hvori vaskeeffekten angives som procent fjernet pigmentsmuds regnet ud fra det oprindelige indhold, idet målingerne for bomuld, polyester/bomuldsstof og nylon udførtes med fotometer, medens målingerne for polyester/bomuldsstof imprægneret med oliesyretriglycerid udførtes ved hjælp af væskescintillationsspektrometer.

Phosphatforbindelse R betegner	% bortvasket sorthedsindhold			% bortvasket fedt
	bomuldsstof	polyester/ bomuldsstof	nylon- stof	polyester/ bomuldsstof
Ingen alkylphosphatforbindelse	80,6	64,6	73,2	71,7
n-hexyl	79,9	60,2	73,1	70,5
2-ethylhexyl	80,8	63,2	72,4	74,8
n-oktyl	79,5	61,0	72,2	68,0
n-decyl	79,3	66,2	74,4	75,4
n-dodecyl	77,3	57,8	73,7	71,0
n-tetradecyl	80,0	53,4	71,6	49,7
n-hexadecyl	80,9	54,6	71,8	41,4
n-decyl (ingen non-ionisk overfladeaktiv forbindelse)	48,9	12,9	8,2	33,4

Af tabellen fremgår, at sammensætningen ifølge opfindelsen udviser gennemgående meget gode rengørende egenskaber. Specielt store forskelle finder man ved rengøring af polyester/bomuldsstof til-

smudset med pigmentsmuds eller med fedt.

Eksempel 3

To forskellige vaskemidler ifølge opfindelsen testedes i overensstemmelse med metoderne i eksempel 1 med henblik på vaskeeffekt. Vaskemidlernes sammensætning og opnåede resultater fremgår af nedenstående tabel.

Vaskemiddel	% bortvasket sorthedsindhold			% bortvasket fedt	
	bomuldsstof	polyester/ bomuldsstof	nylonstof	polyester/ bomuldsstof	
5% alkylenoxid- addukt af 1 mol nonylphenol + 10 mol ethylenoxid, 5% n-decylphos- phat ifølge ek- sempel 2, 12% $K_5P_3O_{10}$	76,0	60,1	84,3	80,6	

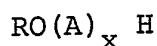
5% n-decylphos- phat ifølge eksempel 2, 12% $K_5P_3O_{10}$, 5% af 1 mol $C_{14-16-20}$	76,6	52,8	85,8	80,8	
alkohol + (10 mol ethylenoxid og 1,3 mol propylenoxid)					

Opnåede vaskeresultater viser, at vaskeevnen af detergentkompositionerne ifølge opfindelsen er god. Ingen faseseparation iagttoges ved lagring af kompositionerne i 12 døgn ved 10°C.

P a t e n t k r a v

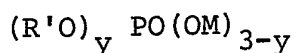
1. Flydende, vandholdigt vaske- og rengøringsmiddel indeholdende en overfladeaktiv del, en kompleksdanner samt om ønsket andre i vaske- og rengøringsmidler sædvanligvis indgående komponenter, k e n d e t e g n e t ved, at den overfladeaktive del hovedsagelig består af

- a) 30-70% af et overfladeaktivt non-ionisk alkylenoxidaddukt med formlen:



hvor R betegner en carbonhydridgruppe med 8-24 carbonatomer, hvert A betegner, uafhængigt af hinanden, en oxyalkylen-gruppe afledt af et alkylenoxid med 2-4 carbonatomer, x betegner et helt tal fra 5 til 50, hvorhos antallet af fra ethylenoxid afledte oxyalkylengrupper udgør mindst 60% af det totale antal oxyalkylengrupper, og

- b) 30-70% af en overfladeaktiv phosphorsyreester med den almene formel:



hvor R' er en lige eller forgrenet alkylkæde med 9-11 carbonatomer, y er et helt tal 1 eller 2, og M betegner en monovalent kation.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R betegner en lige eller forgrenet, mættet eller umættet alifatisk eller cyklisk gruppe med 8-20 carbonatomer eller en alkylphenyl- eller dialkylphenylgruppe med totalt 14-24 carbonatomer.

3. Middel ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at A betegner en oxyethylengruppe afledt af ethylenoxid, og x er et helt tal fra 5 til 20.

4. Vaskemiddel ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at mindst 50 vægtprocent af phosphorsyreesteren udgøres af monoalkylphosphat.

5. Vaskemiddel ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at den overfladeaktive del udgør 0,5-35, fortrinsvis 2-20 vægtprocent og kompleksdanneren 5-35, fortrinsvis 10-25 vægtprocent.