



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **147945 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **2796/77**

(51) Int.Cl.⁴: **C 11 D 10/04**
C 11 D 17/08

(22) Indleveringsdag: **23 jun 1977**

(41) Alm. tilgængelig: **25 dec 1977**

(44) Fremlagt: **14 jan 1985**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **24 jun 1976 US 699727**

(71) Ansøger: ***UNILEVER N.V.; Rotterdam, NL.**

(72) Opfinder: **Carl Robert *Canter; US.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co**

(54) **Flydende detergentprodukt**

DK 147945 B

0

Den foreliggende opfindelse angår et flydende detergentprodukt, der er stabilt ved lave temperaturer.

Detergentprodukter, hvortil der anvendes anionogene og ikke-ionogene tensider og blandinger af anionogene og ikke-ionogene tensider, er kendte, se f.eks. USA
5 patentskrift nr. 3.869.399, der angår et koncentreret storvaskemiddel, der indeholder en blanding af ikke-ionogene tensider sammen med en anionogen tensidkombination, som er en blanding af et ethanolaminsalt af en alkylbenzen-
10 sulfonsyre og et ethanolaminsalt af en fedtsyre. Denne type produkt bliver ofte særdeles viskos ved lave temperaturer, og når først det er frosset, kræves der forholdsvis lang tid til optøning. Mange detergentprodukter må nødvendigvis forsendes i koldt vejr, og ofte forsendes
15 de i fibertromler, der ikke kan tåle direkte opvarmning til høj temperatur. Produkter, der er transporteret på denne måde, kræver flere døgn til optøning, når de én gang er frosset. Ideelt burde de fleste af disse detergentprodukter opbevares ved temperaturer, der var tilstrækkeligt høje til at sikre deres fluiditet under både
20 forsendelse og opbevaring; men i praksis viser det sig ofte, at sådanne produkter forsendes og opbevares ved lave temperaturer, som ligger ved eller under produktens frysepunkt, og når produktet først er frosset eller blevet gelatinøst, er det ikke mere let at hælde
25 ud og er derfor næsten umuligt at anvende, før det igen er blevet flydende. Afhængigt af produktet og den temperatur, hvortil det kan opvarmes, tager det ofte tre eller fire døgn, før et detergentprodukt igen bliver
30 fuldstændig flydende efter at have været frosset. Bibeholdelse af flydeevnen har især betydning, hvis det er store portioner detergentprodukt, der forsendes, på grund af vanskeligheden ved at optø store mængder materiale. Hertil kommer, at de anvendte detergentproduktopløsninger
35 må være tilstrækkelig koncentrerede til at kunne lette kommerciel vask i praksis, og komponenterne i sådanne

0

produkter skal også være i stand til at rengøre de materialer, hvortil de anvendes, på tilfredsstillende måde. Bevarelse af flydeevnen hos stærk koncentrerede detergentprodukter bliver derfor vanskelig i koldt vejr, især fordi den høje koncentration af vaskeaktive stoffer
5 lettere får produktet til at gelatinere eller fryse. Hvis der kunne forsendes mere fortyndede opløsninger af detergentproduktet, ville frysepunktet ligge lavere; men forsendelse af store mængder vand er så kostbar, at den forbyder sig selv. Yderligere har særlig udvalgte tensider,
10 der giver god renseevne, vist sig at gelatinere hurtigt. Der er derfor et udtalt behov for et flydende detergent-system, der har god stabilitet, først fryser ved forholdsvis lav temperatur og er forholdsvis let at få flydende igen efter en frysning.
15

I US patentskrift nr. 3.931.033 beskrives detergentsammensætninger omfattende sæber og en kombination af to ethoxylerede alkoholer, hvoraf den første er valgt blandt alkoholer kondenseret med 2-6 mol ethylenoxid og
20 den anden er valgt blandt alkoholer kondenseret med 8-20 mol ethylenoxid. For at opnå lavtemperaturstabilitet er der medtaget en stor mængde organisk opløsningsmiddel foruden høje koncentrationer af de ethoxylerede alkoholer. Dette behov for anseelige mængder organisk opløsningsmidler er meget uønskeligt, både uden hensyn til de miljømæssige og helbredsmæssige farer herved og under hensyn
25 til udgift til prisen herfor og til eventuel genvinding, dvs. ulemper ved såvel forarbejdning som senere håndtering.

30

Formålet med nærværende opfindelse er at tilvejebringe et detergentprodukt med forholdsvis lavt frysepunkt, og som yderligere har et favorabelt frysemønster, dvs. et produkt, der fryser forholdsvis ensartet ved
lave temperaturer, således at det bliver muligt at bibeholde dets ensartethed under optøning.
35

0

Dette formål opnås gennem produktet ifølge opfindelsen, der er ejendommeligt ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

5

Med produktet ifølge opfindelsen overvindes flere af de ulemper, som de tidligere kendte produkter har været behæftet med, og dette skyldes, at det udviser forholdsvist stabil opførsel ved temperaturer ned til ca. 2°C og desuden har et sådant frysemønster, at det fryser ensartet ved denne temperatur og derved optøes mere ensartet. I produktet ifølge opfindelsen kan der også anvendes sådanne tilsætninger som glycerol, fyldstoffer, cheleringsmidler, pH-indstillende midler og lignende i mindre mængder.

10

Den anvendte sæbe er kaliumsæben af talgsyrer, dvs. en sæbe dannet af kaliumhydroxid og talgolie eller talgfedtsyrer. En analyse af talgfedtsyrer i talgolie viser, at disse syrer gennemsnitligt indeholder 16-18 carbonatomer, og en typisk fedtsyresammensætning for talgolie er følgende:

20

Tabel I

	<u>Vægt%</u>
Myristinsyre	2,2
Palmitinsyre	35,0
25 Stearinsyre	15,7
Oliesyre	44,4
Linolsyre	2,2
Linolensyre	0,4
Arachidonsyre	0,1

30

Den mængde af kaliumtalgsaltet, der anvendes, varierer fra ca. 5 til ca. 25 vægt% af det samlede produkt, idet dog mellem ca. 8 og ca. 12 vægt% er at foretrække til sikring af god stabilitet ved lav temperatur.

35

De foretrukne ikke-ionogene tensider er som tidligere nævnt ethoxylerede sekundære alkoholer, og der an-

0

vendes en kombination af disse ikke-ionogene tensider. Begge de foretrukne sekundære alkoholer har en gennemsnitlig kædelængde på mellem ca. 11 og ca. 15 carbonatomer, men den ene af dem indeholder gennemsnitligt 9 ethoxystenoxid-enheder pr. mol alkohol, medens den anden gennemsnitligt indeholder ca. 3 mol ethystenoxid pr. mol alkohol. Den alkohol, der indeholder 9 mol ethystenoxid, forhandles under betegnelsen "Tergitol[®] - 15-S-9" af Union Carbide Corporation, medens alkoholen med 3 mol ethystenoxid forhandles under betegnelsen "Tergitol[®] 15-S-3" af samme firma, og begge disse alkoholer kan fremstilles på den måde, som er beskrevet i USA-patentskrift nr. 2.870.220. De anvendte mængder af disse alkoholer varierer, afhængende af antallet af ethystenoxid-mol. Alkoholen indeholdende 9 mol ethystenoxid anvendes i en mængde på mellem ca. 4 og ca. 25 vægt% af produktet og fortrinsvis mellem ca. 8 og ca. 12 vægt% til sikring af god stabilitet ved lav temperatur, medens alkoholen indeholdende 3 mol ethystenoxid anvendes i en mængde på mellem 1 og ca. 5 vægt% af produktet og fortrinsvis mellem ca. 2 og ca. 4 vægt% til sikring af god stabilitet ved lav temperatur.

Den hydrotrop, der anvendes, skal være således, at den opløseliggør de anionogene og ikke-ionogene komponenter, når de inkorporeres i en vand-opløsning. Der kan anvendes et hvilket som helst almindeligt hydrotropiserende middel som f.eks. natriumxylensulfonat, natriumtoluensulfonat, natriummethylbenzensulfonat og natriumcumensulfonat. Foruden disse specielle hydrotroper kan der anvendes blandinger af hydrotrope midler. Den anvendte mængde hydrotrop er fra ca. 1 til ca. 10 vægt% og fortrinsvis, afhængende af mængden af de øvrige komponenter, fra ca. 1,0 til ca. 3,5 vægt%. Særlig at foretrække er natriumxylensulfonat og en blanding af natriumxylensulfonat og natriumtoluensulfonat, hvori natriumtoluensulfonatet findes i en mængde på mellem ca. 1,0 og ca. 3,5 vægt%.

0

Fryseområdet for produkterne ifølge opfindelsen ligger mellem ca. 2 og ca. 7°C. Produkterne er blevet opbevaret i 1 uge ved 10°C og derefter bedømt for stabilitet. Denne bedømmelse er sket ved en subjektiv prøvning, og resultatet angives som "stabil" eller "ustabil" afhængende af, om produktet var klart eller uklart, om det var tilstrækkeligt flydende til at kunne udhældes, om der skete en adskillelse af komponenterne i produktet, og om der skete en adskillelse af komponenterne på irreversibel måde. Produkterne ifølge opfindelsen, som er illustreret i tabel II, har vist sig at være forholdsvis stabile ved denne prøvning med 1 uges opbevaring ved 10°C.

5

10

15

De følgende eksempler skal tjene til nærmere illustration af opfindelsen.

Tabel II

Eksempel	1	2	3	4	5	6	7
Kaliumtalgsyresalt	10,63	10,63	10,63	5,32	21,26	21,26	5,32
"Tergitol"® -S-9"	10,53	10,53	10,53	5,27	5,27	10,53	21,06
"Tergitol"® -S-3"	3,50	3,50	1,75	1,75	3,50	3,50	3,50
Natriumxy lensulfonat	2,00	2,40	2,40	2,40	1,80	1,80	2,00
Natriumtoluensulfonat	0,40	-	-	-	0,60	0,60	0,40
Glycerol	1,05	-	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
EDTA	0,07	-	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
KOH	0,31	-	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
Vand	70,98	72,94	69,70	83,47	65,78	70,52	63,93
Tilsætninger	0,36	-	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36

0

P A T E N T K R A V

1. Flydende detergentprodukt, der er stabilt ved lave temperaturer, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter

5

a) mellem ca. 5 og ca. 25 vægt% af en kaliumtalgsyresæbe,

b) mellem ca. 1 og ca. 5 vægt% af en ethoxyleret sekundær C_{11} - C_{15} -alkohol med gennemsnitligt ca. 3 mol ethylenoxid pr. mol alkohol,

10

c) mellem ca. 4 og ca. 25 vægt% af en ethoxyleret sekundær C_{11} - C_{15} -alkohol med gennemsnitligt ca. 9 mol ethylenoxid pr. mol alkohol,

d) mellem ca. 1 og ca. 10 vægt% af en hydrotrop, og

e) vand.

15

2. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at kaliumtalgsyresaltsæben er til stede i en mængde på mellem ca. 8 og ca. 12 vægt%.

3. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den ethoxylerede alkohol med gennemsnitligt ca. 3 mol ethylenoxid pr. mol er til stede i en mængde på mellem ca. 2 og ca. 4 vægt%.

20

4. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den ethoxylerede alkohol med gennemsnitligt ca. 9 mol ethylenoxid pr. mol er til stede i en mængde på mellem ca. 8 og ca. 12 vægt%.

25

5. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 1-3,5 vægt% af en hydrotrop, valgt blandt natriumxylensulfonat, natriumtoluensulfonat og blandinger deraf.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3931033.