

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130992



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 11 d 3/36

(52) Kl. 23e-2

(21) Patentsøknad nr. 688/68

(22) Inngitt 26.8.1968

(23) Løpedag 26.8.1968

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 29.5.1969

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 9.12.1974

(30) Prioritet begjært fra: 28.11.-67, 26.1.1968 Sverige,
nr. 16327/67, 1084/68

-
- (71)(73) AB HELIOS Kemisk-Tekniska Fabriker,
S-126 11 Stockholm 32, Sverige.
- (72) Bengt Åke Gullbrandson, Tumba og
Kerstin Marianne Palm, Vällingby,
begge: Sverige.
- (74) Siv.ing. Per Onsager.
- (54) Vaskemiddelblanding med redusert korrosjon
overfor kobber.

Den foreliggende oppfinnelse angår en vaskemiddelblanding med redusert korrosjon overfor kobber og inneholdende tensider og peroksydforbindelser samt chelatdannere som en vesentlig komponent.

Ved overgang fra peroksydholdige vaskemidler basert på såpe og soda til tilsvarende polyfosfatholdige såpefrie midler melder der seg ofte korrosjonsproblemer av forskjellige slag. Jern, sink og kobberlegeringer, som ved såpeholdige vaskemidler beskyttes av et skikt av metallsåper, blir angrepet av polyfosfater. Disse angrep vil tilta jo sterkere metallene kompleksbindes. I vaskemidler av denne type blir der vanligvis tilsatt små mengder (0,1 - 1%) kompleksdannere (chelatlannere), som salter av etylendiamin-tetraeddiksyre og nitrilo-trieddiksyre, for å kompleksbinde tungmetaller som påskynder sønderdelingen av peroksyder,



Utlekningsskrift nr. 130992

Int. Cl. C 11 d 3/36

Kl. 23e-2

Rettelse

I utlegningsskriftet er angitt den 26.8. 68 som inngivelsesdato. Dette er feil.
Riktig inngivelsesdato er 26.2. 1968.

688/68

8.1-1975

som vanligvis innblandes i form av perborat eller andre salter som inneholder hydrogenperoksyd. Man kan også anvende andre peroksydforbindelser som persulfater, hydrogenperoksyd-urinstoff, bensoylperoksyd, perlaurinsyre m.v. Der har her vært spørsmål om små mengder, men i den senere tid har man også foreslått å tilsette 10 - 100 ganger så store mengder chelatdannere for å avherde vannet, hvorved korrosjonsproblemene tiltar sterkt i omfang. Kobberkorrosjonen er av spesiell interesse, ikke minst fordi varmeelementene i husholdningsvaske-maskiner ofte er kapslet i rør av kobber eller kobberlegeringer.

En løsning på problemet er gitt ved oppfinnelsen ifølge søkernes svenske patent nr. 321.535 som går ut på en vaskemiddelsammensetning som utmerker seg ved liten korrosjon, fremfor alt mot kobber. Vaskemiddelet inneholder tensider, peroksyd og én eller flere organiske chelatdannere og utmerker seg ved at tensidene består av dels organiske fosfatestere, dels et mono- eller di-hydroksy-alkylolamid av en høyere fettsyre.

Det har nå vist seg at man under anvendelse av en chelatdannende komponent som utgjør en vesentlig andel på 5-25% av den samlede mengde, får en sammenlignbar effekt om man istedenfor den ovennevnte vaskemiddelsammensetning anvender vaskemiddelet ifølge den foreliggende oppfinnelse. Dette vaskemiddel består av følgende kjente bestanddeler:

- a) syntetiske tensider, hvorav minst 15 vektprosent og fortrinnsvis 50 vektprosent fosfatestere av en eventuelt alkoksylert høyere fettalkohol,
- b) såpe i en mengde av minst 0,1 vektprosent, fortrinnsvis 0,5 vektprosent, når der foreligger andre syntetiske tensider enn fosfatestere, mens såpemengden kan være 0 når fosfatestrene er det eneste syntetiske tensid,
- c) en chelatdanner i form av nitrilo-trieddiksyre i en mengde av 5-25 vektprosent og
- d) vannglass i en mengde av 0,1-4 vektprosent når såpeinnholdet er under 0,2 vektprosent, 0,1-8 vektprosent når såpeinnholdet er 0,2-0,3 vektprosent og 0,1-12 vektprosent når såpeinnholdet er over 0,3 vektprosent.

Såpeinnholdet har i prinsippet ingen annen øvre begrensning enn det punkt hvor all fosfatester er erstattet med såpe. Hensiktsmessig bør såpeinnholdet dog ikke overskride 15% av den samlede sammensetning.

Som nevnt kan der foreligge andre syntetiske tensider enn fosfatestere, dvs. man kan erstatte en del av fosfatesteren med andre syntetiske tensider. Disse kan velges blant anioniske og ikke-ioniske tensider, som høyere alkylsulfater, høyere alkylarylsulfonater og alkyleneoksydaddukter av høyere alkoholer. Dette er økonomisk gunstigere enn bare å anvende fosfatestere som syntetisk tensid.

Som organiske fosfatestere kommer i første rekke i betraktning fosfater av høyere fettalkoholer med 8 - 20 karbonatomer, f.eks. didexylfosfat, dilaurylfosfat m.fl. Blandede fosfatestere av flere høyere fettalkoholer såvel som fosfatestere av alkoksylerte høyere fettalkoholer kan også anvendes. Som eksempel kan nevnes slike produkter som fås ved behandling av høyere fettalkoholer, som talgfettalkohol, med 1 - 10 mol etylenoksyd pr. mol fettalkohol og fosfatering av det fremkomne produkt.

Som såpe kommer fremfor alt i betraktning såper av høyere fettsyrer med 12 - 20 karbonatomer, hovedsakelig som tekniske blandinger, som talgfettsyresåpe m.fl.

Vaskemiddelets sammensetning kan variere innen vide grenser. Normalt ligger innholdet av tensid mellom 5 og 30%, mens innholdet av chelatdannere som ovenfor nevnt utgjør mellom 5 og 25%, regnet etter vekt. Vaskemiddelet kan forøvrig inneholde f.eks. polyfosfat (eksempelvis 5 - 30%), soda (10 - 50%), natriumkarboksymetylcellulose (0,1 - 2%), peroksydforbindelse svarende til et innhold av aktivt oksygen på 0,5 - 3,5%, og andre velkjente ingredienser som forekommer i vaskemidler av den art det her dreier seg om.

Oppfinnelsen vil nå bli belyst ved de følgende eksempler.

Eksempel 1.

I en serie forsøk bestemte man kobberkorrosjonens størrelse for forskjellige vaskemiddelopløsninger inneholdende fosfattensid med eller uten såpetilsetning under anvendelse av følgende metode:

1 liter vaskemiddelopløsning med konsentrasjonen 5 g/l vann med 4 - 5°

130992

4

dH ble opphetet sammen med et kobberblikk med tykkelse 0,1 mm og total overflate 100 cm². Opphetningen ble foretatt på en slik måte at tiden frem til kokepunktet ble 20 minutter, hvorefter der ble kokt i 15 minutter. Kobberblikkets vektminskning i mg ble fastslått ved utveining.

Samtlige vaskemiddelopløsninger inneholdt:

Soda	900 mg/l
Natriumperborat	900 mg/l
Natriumkarboksymetylcellulose	75 mg/l
Hvittemiddel	20 mg/l
Natriumnitrilotriacetat	900 mg/l
Tripolyfosfat	500 mg/l
Fosfattensid	600 mg/l

Samt varierende mengder av vannglass og såpe.

Som fosfattensid ble der benyttet et produkt som var fremstilt ved omsetning av 1 mol talgfettalkohol-4EtO og 2 mol oktanol med 1,3 mol P₂O₅ og 0,3 mol H₃PO₄, og som såpe en teknisk blanding av fettsyresåper, hovedsakelig med 12 - 20 karbonatomer.

Resultatene fremgår av den nedenstående tabell.

Tilsatt såpe i % av vaske- middel	Kobberkorrosjon i mg/100 cm ² med		
	4% vannglass	8% vannglass	12% vannglass
0	4	11	28
0,12	-	7	24
0,2	-	5	13
0,4	-	3	5
0,5	2	3	5
1,0	2	2	2
2,5	1	1	2
4,0	≤ 1	≤ 1	≤ 2
5,0	≤ 1	≤ 1	≤ 2

Av tabellen fremgår at der med avtagende vannglassinnhold fås sterkt redusert kobberkorrosjon, og at kobberkorrosjonen synker ytterligere ved tilsetning av såpe i vaskemiddelopløsningen. Denne såpe-tilsetning kan med sikte på korrosjonsminskning gjøres så stor det skal være, men i praksis benytter man seg av høyst ca. 5% såpe; da man allerede ved dette såpeinnhold har bragt korrosjonen ned på verdier som knapt lar seg måle.

Likeverdige resultater fås også med vaskemidler inneholdende andre fosfattensider, som didecylfosfat, dilaurylfosfat og andre fosfat-estere av alkoksylerte høyere fettalkoholer, f.eks. omsetningsprodukter av 2 mol laurylalkohol, $4\text{EtO} + 1 \text{ mol oktanol}$ og $1,3 \text{ mol } \text{P}_2\text{O}_5 + 0,3 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4$.

Eksempel 2.

I en serie forsøk bestemte man kobberkorrosjonens størrelse for forskjellige vaskemiddelopløsninger som foruten fosfater og såpe også inneholdt andre syntetiske tensider, under anvendelse av samme metode som beskrevet i eksempel 1.

Samtlige vaskemiddelopløsninger inneholdt:

Soda	950 mg/l
Natriumperborat	900 mg/l
Natriumkarboksymetylcellulose	75 mg/l
Natriumnitriilotriacetat	900 mg/l
Tripolyfosfat	500 mg/l
Vannglass	400 mg/l
Syntetisk tensid	600 mg/l

Samt varierende såpemengder.

Som fosfattensid anvendes et produkt fremstilt ved omsetning av 1 mol talgfettalkohol - 4EtO og 2 mol oktanol med $1,3 \text{ P}_2\text{O}_5$ og $0,3 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4$, og som såpe en teknisk blanding av fettsyresåper, hovedsakelig med 12 - 20 karbonatomer.

I forsøksserie 1 utgjorde de øvrige syntetiske tensider av en blanding i forholdet 3:1 av sekundær alkohol ($\text{C}_{11} - \text{C}_{15}$) med 12 etoksygrupper og sekundær alkohol ($\text{C}_{11} - \text{C}_{15}$) med 3 etoksygrupper.

I forsøksserie 2 benyttet man de ovennevnte sekundære alkoholer med henholdsvis 12 og 3 etoksygrupper hver for seg.

Sluttelig utgjordes de syntetiske tensider i forsøksserie 3 av fosfattensid i henhold til det ovenstående og rettkjedet parafin-sulfonat ($\text{C}_{13} - \text{C}_{18}$).

I forsøksserie 2 og 3 var såpeinnholdet i vaskemiddelopløsningen 100 mg/l.

130992

Resultatene fremgår av de nedenstående tabeller:

Forsøksserie 1.

Fosfattensid i % av samlet innhold syntetisk tensid	Kobberkorrosjon i mg/100 cm ² med			
	25 mg/l såpe	50 mg/l såpe	100 mg/l såpe	200 mg/l såpe
0	44	44	44	44
33	-	-	22	7
42	12	-	8	-
50	12	9	4	≤ 1
100	3	2	2	≤ 1

Forsøksserie 2.

Fosfattensid i % av samlet inn- hold av syntetisk tensid	Kobberkorrosjon i mg/100 cm ² med	
	Sekundær alkohol med 12 etoksygrupper	Sekundær alkohol med 3 etoksygrupper
33	7	2

Forsøksserie 3.

Fosfattensid i % av samlet innhold av syntetisk tensid	Kobberkorrosjon i mg/100 cm ²
0	41
17	5
33	6
50	4

Av de ovenstående resultater fremgår at økende innhold av fosfattensid og såpe innvirker minskende på kobberkorrosjon, men samtidig også at økende innhold av fosfattensid har mindre innvirkning eller ingen innvirkning i det hele tatt ved et relativt høyt såpeinnhold. Videre fremgår det at de syntetiske tensider som inngår i tillegg til fosfatestrene, kan variere med hensyn til type uten at man derfor får noen større variasjon i resultatene.

P a t e n t k r a v :

Vaskemiddelblanding med redusert korrosjon overfor kobber, karakterisert ved at blandingen består av følgende kjente bestanddeler:

- a) syntetiske tensider, hvorav minst 15 vektprosent og fortrinnsvis 50 vektprosent fosfatestere av en eventuelt alkoksylert høyere fettalkohol,
- b) såpe i en mengde av minst 0,1 vektprosent, fortrinnsvis 0,5 vektprosent, når der foreligger andre syntetiske tensider enn fosfatestere, mens såpemengden kan være 0 når fosfatestrene er det eneste syntetiske tensid,
- c) en chelatdanner i form av nitrilo-trieddiksyre i en mengde av 5-25 vektprosent og
- d) vannglass i en mengde av 0,1-4 vektprosent når såpeinnholdet er under 0,2 vektprosent, 0,1-8 vektprosent når såpeinnholdet er 0,2-0,3 vektprosent og 0,1-12 vektprosent når såpeinnholdet er over 0,3 vektprosent.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 120751

Britisk patent nr. 728582

Fransk patent nr. 1454195

Schwarz, Perry and Berck: Surface Active Agents and Detergents II (1958) p. 548, b.