

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152292 B



(21) Patentansøgning nr.: 0162/75

(51) Int.Cl.⁴ C 11 D 3/14
C 11 D 3/43

(22) Indleveringsdag: 21 jan 1975

(41) Alm. tilgængelig: 22 jul 1975

(44) Fremlagt: 15 feb 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 jan 1974 US 434853

(71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; 300 Park Avenue; New York; N.Y. 10022, US

(72) Opfinder: Pasquale J. *Falivene; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Tørt, pulverformet slibende rensemiddel

(56) Fremdragne publikationer

NO pat. nr. 134914
US pat. nr. 3715314, 3530071, 3772204, 3634240
Andre publikationer. Angewandte Chemie 63, 1951 p 327

DK 152292 B

Den foreliggende opfindelse angår et tørt, pulverformet slibende rensemiddel. Nærmere betegnet angår den et rensemiddel, der har forbedrede fedtopløsende egenskaber og skummeegenskaber.

5

Rensemidlet ifølge opfindelsen kan anvendes som et skurepulver med slibende virkning, men da det indeholder en eller flere vaskeaktive forbindelser, som er i stand til at fjerne fedt og/eller frembringe skum, når pulveret blandes med små mængder vand, kan det også anvendes som rensemiddel til gulv og vægge, som tandpulver, som rensemiddel til rustfrit stål og Teflon® og til ovne og barbecueriste og til chrom og fliser.

10

15

Rensemidler, såsom skurepulvere og flere andre af de ovenfor nævnte produkter, er ofte blevet sammensat med et uorganisk buildersalt i pulveriseret form for at forbedre eller opbygge renseevnen. Desuden indeholdt skurepulverne i reglen et partikelformet eller pulveriseret slibemiddel eller poleremiddel og en organisk vaskeaktiv forbindelse og eventuelt et blegemiddel. I de tidligere kendte skurende rensemidler og i forskellige andre rensende produkter har uorganiske phosphater såsom pentanatriumtripolyphosphat, tetranatriumpyrophosphat og trinatriumphosphat og tilsvarende kaliumsalte været anvendt som buildersalte på grund af deres udmærkede egenskaber til at forbedre renseevnen. På grund af den opfattelse, at phosphater i rensemidler, især kraftigt virkende tøjrensemidler, kan bidrage til eutrofiering af vandløb og søer under visse omstændigheder og derved forårsage for voldsom algevækst, og på grund af regeringsregulativer og anbefalinger er der gjort bestræbelser på at fremstille ikke-phosphatholdige rensemidler indeholdende andre buildere end de nævnte phosphatsalte. Selvom der normalt findes forholdsvis lidt phosphat i skurende rensemidler, anses det også ofte for ønskeligt at fjerne det fra sådanne produkter, hvis det er muligt. Visse klasser af salte, såsom alkalimetalkarbonater, bicarbonater, silikater, borater o.s.v., der har været foreslået som erstatninger for phosphatbuildere, har vist sig at være nyttige i rensemidler, men produkter såsom rensende pulvere og skurende rensemidler,

20

25

30

35

som er opbygget dermed, har relativt dårlig skummeevne og fedtffjernende evne, når de anvendes på sædvanlig måde i vandige medier med forholdsvis høje indhold af fast stof med henblik på rensning og skuring.

5

De ovenfor diskutererede ulemper ved de tidligere kendte rensmidler opbygget med ikke-phosphatholdige buildersalte overvindes ved anvendelse af det foreliggende tørre, pulverformede slibende rensmiddel, der omfatter 50-95 vægt% af et vandopløseligt slibemiddel med en største partikelstørrelse under 0,15 mm, 0,1-15 vægt% af en vandopløselig syntetisk organisk vaskeaktiv forbindelse og 1-40 vægt% af et vandopløseligt buildersalt og sædvanligt anvendte tilsætninger samt en hydrotrop forbindelse bestående af et vandopløseligt salt af en arylsulfonsyre, som indeholder fra 0 til 3 C₁-C₃-alkylgrupper på arylkernen, og som er ejendommeligt ved, at molforholdet mellem hydrotrop forbindelse og vaskeaktiv forbindelse er 0,4:1 - 2:1.

20

Det var overraskende at opdage, at et tilnærmelsesvis ækvimolært forhold mellem hydrotrop forbindelse og organisk vaskeaktiv forbindelse anvendt i et partikelformet eller pulveriseret rensmiddel ifølge opfindelsen førte til en meget betydeligt forbedret fedtffjernende evne på op til ti gange, når rensmidlet anvendes til fjernelse af fedtpletter og fedtfilm fra hårde overflader såsom porcelæn, emaljevarer, malede vægge, gulve, Teflon®, tænder og køkkenudstyr, i en koncentration på ca. 0,2-5 vægtdele rensmiddel per vægtdele vand, således som det kan anvendes i husholdningen til fjernelse af fedt. Det var også overraskende, at skummeevnen af rensmidlet ifølge opfindelsen forøges meget ved inkorporering af de beskrevne mængder hydrotrop sammen med den organiske vaskeaktive forbindelse.

30

Selv om det foreliggende rensmiddel oprindeligt blev udviklet under forsøg på at sammensætte et effektivt ikke-phosphatholdigt rensmiddel (der normalt ikke er så effektivt som phosphatholdige rensmidler til fedtffjernelse), fandt man derefter overraskende, at rensmidler indeholdende phosphater, f.eks. trinatriumphosphat, natriumtripolyphosphat og dinatriumhydro-

35

genphosphat, også kan forbedres med hensyn til fedtffjernende egenskaber og skummeegenskaber.

5 Fortrinsvis indeholder rensemidlet ifølge opfindelsen 60-95 vægt%, især ca. 75-95 vægt% af det slibende eller polerende middel, 0,5-10 vægt%, især 1-5 vægt% af den organiske vaskeaktive forbindelse og 1-25 vægt%, især 2-10 vægt% alkalimetallcarbonat eller andet egnet buildersalt eller blanding deraf.

10 Særligt gode resultater opnås, når den hydrotrope forbindelse i rensemidlet ifølge opfindelsen er natriumkumolsulfonat, og molforholdet mellem den hydrotrope forbindelse og den organiske vaskeaktive forbindelse er fra 1,3 til 1,7 med henblik på skumning og 0,7 til 1,5 med henblik på fedtffjernelse, hvilket gør 0,7 til 1,7 til det foretrukne interval og 0,9 til 1,5
15 det mest foretrukne.

Hvis det ønskes, indeholder det pulveriserede skurende rensemiddel ifølge opfindelsen ca. 0,1-25 vægt% og fortrinsvis ca. 0,2-5 vægt% af et uorganisk eller organisk blegemiddel.
20 Fordi blegemidler i skurende rensemidler, der nærmere er beskrevet nendenfor, påvirkes af vand og derfor ofte er følsomme for fugtighed, foretrækkes det at inkorporere et effektivt tørremiddel i rensemidlet, når et blegemiddel er til stede, for at beskytte blegemidlet mod ødelæggelse forårsaget af omgivende fugtighed under lagring. En effektiv stabiliserende
25 mængde nyttigt tørremiddel er ca. 0,5-4 vægt% af midlet eller 1-20, fortrinsvis ca. 2-10 vægtdele tørremiddel, fortrinsvis kalk (CaO) per vægtdele blegemiddel, fortrinsvis trichlorisocyanursyre (TCCA) eller dichlorcyanursyre (DCCA).

30 Som det er sædvanligt ved fremstilling af rensemidler, kan rensemidlet ifølge opfindelsen eventuelt indeholde op til 15 vægt% og fortrinsvis 0,01-10 vægt% af mindre tilsætninger såsom parfumer, farvende midler, organiske fyldstoffer, uorganiske fyldstoffer, alkalimetallhalogenid som midler til at fremme blegemidlerne, vandopløselige alkaliserende silikater, kompleksdannende midler, optiske klaringsmidler, antibakterielle midler, strømningsforbedrende midler, antistøvemidler og
35

midler til hindring af genaflejring af snavs, hvilke tilsætninger er nærmere beskrevet i det følgende. I almindelighed er koncentrationen af hver af disse tilsætninger ganske lille, d.v.s. den er i intervallet fra ca. 0,001 til 5 vægt% og er hyppigt ca. 0,01 til 3 vægt% af rensemidlet.

Den slibende eller polerende komponent af de foreliggende rensemidler kan være enhver af et stort antal partikelformede vandopløselige og uopløselige stoffer, der tidligere er beskrevet som egnede. Den partikelformede polerekomponent i rensemidlet er fortrinsvis et siliciumholdigt materiale såsom siliciumdioxid, feldspat, pimpsten, vulkansk aske, diatoméjord, bentonit eller talk eller en blanding deraf. Nyttig er også kalksten, kalcit, formalede nøddeskaller, savsmuld af løvtræer og andre kendte uopløselige slibemidler og blandinger deraf. Til generel anvendelse foretrækkes det at benytte siliciumdioxid, feldspat, kalksten eller kalcit af forskellig finhedsgrad, for de er forholdsvis hårde og resulterer i et hvidt produkt. Siliciumdioxid (som "silex") og kalksten giver særligt gode resultater ifølge opfindelsen.

Slibemidlerne kan variere i hårdhed, partikelstørrelse og form, og valget til et givet middel afhænger i reglen af det tiltænkte anvendelsesformål. Normalt vil det anvendte slibemiddel have en partikelstørrelse således, at mindst ca. 85 vægt% og fortrinsvis 99 vægt% deraf går gennem en sigte med åbninger på 0,074 mm. Med henblik på en effektiv rensevirkning er det på den anden side passende, at mindst ca. 8 vægt% af de slibende partikler har en diameter på ca. 0,037 mm eller mere.

Den vaskeaktive forbindelse, der anvendes i rensemidlet ifølge opfindelsen, kan være enhver egnet anionisk, kationisk, amfoter eller ikke-ionisk vaskeaktiv forbindelse. Når den vaskeaktive forbindelse er en væske under normale betingelser, således som de ikke-ioniske vaskeaktive forbindelser i almindelighed er, kan den fremstilles i partikelformet fast form efter absorption på diatoméjord, silex, buildersalt eller andet lignende middel på i og for sig kendte fremgangsmåder. Typiske organiske vaskeaktive forbindelser, der er egnede til inkorpo-

rering i de foreliggende skurende rensemidler, er beskrevet i McCutcheons' "Detergents and Emulsifiers" 1969 Annual, hvor disse forbindelser er anført med kemiske formler og handelsnavne. Andre egnede organiske vaskeaktive forbindelser er også
5 beskrevet i "Surface Active Agents and Detergents" bind II af Schwartz, Perry og Berch (Interscience Publishers, 1958).

Eksempler på egnede anioniske vaskeaktive forbindelser, der er en foretrukken klasse vaskeaktive forbindelser, er sæberne og
10 de sulfaterede og sulfonerede syntetiske organiske vaskeaktive forbindelser, især de anioniske vaskeaktive forbindelser, der har 8 til 26 og fortrinsvis ca. 10 til 22 carbonatomer i molekylet. Sæberne er i almindelighed de vandopløselige salte af mættede højere fedtsyrer med 10-18 carbonatomer hver og blandinger deraf.
15

De sulfaterede og sulfonerede vaskeaktive forbindelser er også velkendt og kan fremstilles af egnede organiske materialer, der egner sig til sulfonering (ægte sulfonering og/eller sulfatering). Af de mange forskellige sulfater og sulfonater, der
20 er egnede, foretrækkes det at anvende de alifatiske sulfater og sulfonater med 8-22 carbonatomer og alkylaromatiske sulfonater indeholdende 8 til 22 carbonatomer i alkylgruppen, fortrinsvis 12-18 carbonatomer.

De omtalte vaskeaktive alkylaromatiske sulfonater kan være én-kernede eller flerkernede. Nærmere betegnet kan den aromatiske kerne være afledt af benzol, toluol, xylol, phenol, kresoler, phenolæthere, naphthalin, derivater af phenantren, o.s.v. Det har også vist sig, at alkylgruppen kan variere på lignende måde. Alkylgrupperne kan således være ligekædede eller forgrenede (lige kæder foretrækkes) og kan bestå af sådanne radikaler som dodecyl, tridecyl, pentadecyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, blandede alkyler afledt af fede materialer, krakkede paraffinvoksolefiner og polymere af lavere monoolefiner o.s.v.
30
35 Antallet af sulfonsyregrupper på molekylet kan variere, men det er almindeligt at have kun én sådan gruppe for at bevare mest muligt en balance mellem den hydrofile og hydrofobe del af molekylet og at opnå effektiv renseevne.

Mere specielle eksempler på egnede vaskeaktive alkylaromatiske sulfonater indbefatter de ligekædede lineære alkylbenzolsulfonater, hvori alkylgruppen indeholder 10-18 carbonatomer, f.eks. i gennemsnit 10-15, idet specielle eksempler herpå er
5 natriumdodecylbenzolsulfonat, natriumtridecylbenzolsulfonat og højere alkylbenzolsulfonatnatrium, hvori alkylet har 10-15 carbonatomer, gennemsnitlig ca. 12,5 carbonatomer per molekyl-del.

10 Andre egnede midler er de overfladeaktive sulfaterede eller sulfonerede alifatiske forbindelser, fortrinsvis med 12-22 carbonatomer. Indenfor rammerne af denne definition er svovlsyreesterne af polyvalente alkoholer, der er ufuldstændigt
15 forestrede med højere fedtsyrer, f.eks. kokosnøddeolienoglyceridmonosulfat, talgdiglyceridmonosulfat, de langkædede rene eller blandede alkylsulfater, f.eks. laurylsulfat, cetylsulfat, hydroxysulfonerede højere fedtsyreestere, såsom de højere fedtsyreestere af lavmolekylære alkylolsulfonsyrer, f.eks. fedtsyreestere af isætionsyre, fedtsyreethanolamidsulfater, fedtsyreamider af aminoalkylsulfonsyrer, f.eks. laurinsyreamid
20 af taurin, olefin- og paraffinsulfonater og lignende. Specielt foretrækkes det at anvende de sulfaterede alifatiske forbindelser indeholdende mindst ca. 8 carbonatomer, især de der har 12 til 18 eller 22 carbonatomer i molekylet. Foruden eller til
25 erstatning for de vaskeaktive alifatiske og aromatiske sulfater og sulfonater kan også anvendes de tilsvarende organiske phosphat- og fosphonatsalte, når tilstedeværelsen af det deri indeholdte phosphor er tilladelig.

30 Selv om anioniske vaskeaktive forbindelser foretrækkes, kan kationiske, ikke-ioniske og amfotere vaskeaktive forbindelser også anvendes fuldstændigt eller som en del af den organiske vaskeaktive komponent, forudsat at de er forenelige med de andre grundelementer i rensemidlet under lagrings- og brugsbe-
35 tingelser. Som kationiske vaskeaktive forbindelser kan anvendes de langkædede kvaternære alkylammoniumforbindelser, f.eks. kvaternære cetylammoniumsalte. Indenfor denne gruppe findes cetyltrimethylammoniumchlorid og cetylpyridiniumchlorid. En anden egnet forbindelse er diethylenaminoethyleylamid.

De ikke-ioniske vaskeaktive forbindelser indbefatter polyoxyethylenetherne af alkylaromatiske hydroxyforbindelser, f.eks. alkylerede polyoxyethylenphenoler, polyoxyethylenetherne af langkædede alifatiske alkoholer, polyoxyethylenetherne af hydrofobe propylenoxidpolymere og højere alkylaminooxider såsom lauryldimethylaminoxid. Amfotere vaskeaktive forbindelser kan også anvendes, og eksempler herpå er saltene af højere alkyl- β -aminopropionsyrer, f.eks. natrium-N-lauryl- β -alanin, højere alkylsubstituerede betainer såsom lauryldimethylammoniumeddi-
10 kesyre, og imidazolintypen eksemplificeret ved dinatriumsaltet af 1-(2-hydroxyethyl)-1-(carboxymethyl)-2-(hendecyl)-4,5-dihydroimidazoliniumhydroxid.

De anioniske og kationiske vaskeaktive forbindelser anvendes almindeligvis i form af deres vandopløselige salte. Til de syntetiske anioniske forbindelser foretrækkes alkalimetalsaltene (f.eks. natrium og kalium), men andre salte såsom ammonium, lavere alkylamin, dvs. ligekædet eller forgrenet mono-, di- og trialkylaminer med 1-4 carbonatomer i alkylgruppen, f.eks. methylamin, diisopropylamin og tributylamin, lavere alkanolamin f.eks. ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin og isopropanolamin og jordalkalimetalsaltene og lignende metalsalte, f.eks. calcium- og magniumsalte, kan anvendes, hvis det ønskes. På grund af deres særligt gode strømningssegenskaber, når de er i partikelform, foretrækkes især natriumsaltene. Til
25 de kationiske vaskeaktive forbindelser kan chloridet, sulfatet, acetatet og lignende anioner være til stede.

Buildersaltene i rensemidlet ifølge opfindelsen er vandopløselige materialer, der er nyttige som buildere til vaskeaktive komponenter i rensemidler og skuremidler, såsom alkalimetalcarbonater, silikater, phosphater, bicarbonater og borater, der står til rådighed i hydratiseret og vandfri form. Egnede carbonatbuildere indbefatter også alkalimetalsesquicarbonaterne, f.eks. natrium- og kaliumsesquicarbonat. Ifølge opfindelsen anvendes fortrinsvis et calcineret eller vandfrit alkalimetalcarbonat som buildersalt, og det er fortrinsvis et natrium- eller kaliumcarbonat, især et natriumcarbonat. Tilsvarende
35

phosphater, bicarbonater, silikater og borater kan dog anvendes, fortrinsvis som natriumsalte, f.eks. boraks, natriumbicarbonat og natriumsilikater med et forhold $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ i intervallet 1:1,6 til 1:2,8, fortrinsvis 1:2,0 til 1:2,4.

5

De organiske hydrotrope forbindelser, der anvendes i rensemidlet ifølge opfindelsen, er en velkendt klasse opløseliggørende midler. Egnede hydrotroper til brug ifølge opfindelsen er velkendte og indbefatter salte af aarylsulfonsyrer såsom naphthyl- og især benzolsulfonsyrer, hvor den aromatiske kerne kan være usubstitueret eller substitueret med én eller flere lavere alkylgrupper, f.eks. C_1 - C_4 -alkylgrupper, fortrinsvis methyl-, ethyl- eller isopropylgrupper. Der kan findes op til tre sådanne substituenten i den aromatiske kerne, men det foretrukne er ingen, én eller to. Den saltdannende kation af hydrotropet er fortrinsvis et alkalimetal såsom natrium eller kalium, især natrium. Enhver af de vandopløselige kationer, der er eksemplificeret ovenfor i forbindelse med anioniske syntetiske rensemiddelsalte, såsom ammonium, mono-, di- og tri-lavere alkyl og -lavere alkanolammoniumgrupper kan dog anvendes i stedet for alkalimetalkationer. Typiske eksempler på egnede hydrotroper indbefatter benzolsulfonater, o-, m- og p-toluolsulfonater, 2,3-, 2,4- og 4,6-xylolsulfonater og kumolsulfonater, alle fortrinsvis som natriumsaltene. Kumolsulfonater, hvori substituenten på benzolringen er en isopropylgruppe, giver et særligt godt resultat. Et særligt foretrukket kumolsulfonat som hydrotrop er natriumkumolsulfonat som orto-, para-, meta- eller blandede isomere.

20

25

30

35

Det blegende middel, der eventuelt inkorporeres i de foreliggende skurepulvere, er ethvert af et stort antal organiske eller uorganiske forbindelser, der er kendt i skurende rensemidler, og som er indifferente i tør tilstand, men som ved berøring med vand frigør oxygen, chlor eller hypohalogenit. Repræsentative eksempler på typiske oxygenfrigørende blegemidler, der er egnede til inkorporering i skurende rensemidler, indbefatter alkalimetalperboraterne, f.eks. natriumperborat, og alkalimetalmonopersulfater, f.eks. kaliummonopersulfat, som

beskrevet i amerikansk patent nr. 3.458.446. Sædvanlige blegemidler, der er i stand til at frigøre hypohalogenit, f.eks. hypochlorit og/eller hypobromit, indbefatter heterocykliske N-brom- og N-chlorcyanurater, såsom trichlorisocyanursyre og tribromisocyanursyre, 5 dibromcyanursyre, dichlorcyanursyre, N-monobrom-N-monochlorcyanursyre og N-monobrom-N,N-dichlorcyanursyre samt saltene deraf med vandopløseliggørende kationer såsom kalium og natrium, f.eks. natrium-N-monobrom-N-monochlorcyanurat, kaliumdichlorcyanurat, natriumdichlorcyanurat 10 samt andre N-brom- og N-chlorimider, såsom N-bromeret og N-chloreret ravsyreimid, malonimid, phthalimid og naphthalimid. Nyttige som hypohalogenitfrigørende blegemidler er også halogenerede hydantoiner, såsom 1,3-dibrom- og 1,3-dichlor-5,5-dimethylhydantoin, N-monochlor-dimethylhydantoin, 1,3-dibrom- og 1,3-dichlor-5-isobutylhydantoin, 1,3-brom- og 1,3-dichlor-5-methyl-5-ethylhydantoin, 1,3-dibrom- og 1,3-dichlor-5,5-diisobutylhydantoin, 1,3-dibrom og 1,3-dichlor-5-methyl-5-n-amyldantoin, N-brom-N-chlor-5,5-dimethylhydantoin og N-brom-N-chlor-5-ethyl-5-methylhydantoin. Andre egnede organiske hypohalogenitfrigørende blegemidler indbefatter halogenerede melaminer 20 såsom tribrommelamin og trichlormelamin, som beskrevet i amerikansk patent nr. 3.577.347. Egnede uorganiske hypohalogenitfrigørende blegemidler indbefatter lithium- og calciumhypochlorit og hypobromit. De forskellige chlor-, brom- eller hypohalogenitfrigørende midler kan, hvis det ønskes, fås i form af stabile faste komplekser eller hydrater, såsom natrium-p-toluolsulfobromamintrihydrat, natrium-benzolsulfochloramindihydrat, calciumhypobromittetrahydrat og calciumhypochloritte- 25 trahydrat. Bromerede og chlorerede trinatriumphosphater dannet ved reaktion af den tilsvarende natriumhypohalogenitopløsning med trinatriumortophosphat, og vand om nødvendigt, omfatter ligeledes nyttige uorganiske blegemidler til inkorporering i de skurende rensemidler ifølge opfindelsen.

35 Fortrinsvis er blegemidlet, der anvendes ifølge opfindelsen, en hypohalogenitfrigørende forbindelse og fortrinsvis en hypochloritfrigørende organisk forbindelse. En foretrukken klasse hypohalogenitfrigørende organiske forbindelser består af di-

chlorcyanursyre og trichlorcyanursyre og alkalimetalsaltene deraf. Af disse giver et særligt foretrukket blegemiddel, trichlorisocyanursyre, de bedste resultater.

5 Tørremidlet, der fortrinsvis inkorporeres i det foreliggende middel for at beskytte rensemidlet mod fugtighed, der ellers kunne absorberes under lagring, er ethvert af en gruppe stærkt hygroskopiske eller kemisk reaktionsdygtige vandfrie uorganiske forbindelser, som, når de er inkorporeret i de foreliggende
10 rensemidler, fortrinsvis sorberer, optager eller binder omgivelsernes fugtighed, f.eks. vandfri trinatriumphosphat, silicageler, aktiverede aluminiumoxider, molekularsigter, jordalkalimetaloxyder såsom calciumoxid, bariumoxid, naturlige eller kunstige lerarter såsom bentonit, magnesiumoxid, vandfrit magnesiumsulfat og B_2O_3 . Det bedste tørremiddel er calciumoxid CaO . Det stabiliserer effektivt blegemidlet og forhindrer for tidlig frigørelse af chlor og tårefremkaldende dekomponeringsprodukter. Magnesiumoxid eller industriel ulæsket kalk indeholdende calciumoxid blandet med op til ca. 40 vægt% magnesiumoxid kan
15 dog også anvendes med meget godt resultat.

Mindre tilsætningsstoffer kan tilsættes til det skurende rensemiddel, hvis det ønskes, for at opnå specielle funktionelle eller æstetiske virkninger. Disse tilsætninger indbefatter
25 parfumer, organiske fyldstoffer, såsom savsmuld og træpulp, optiske klaringsmidler såsom 7-hydroxy- eller 4-methyl-7-diet-hylaminokumarin, uorganiske fyldstoffer såsom natriumsulfat, kompleksdannende midler såsom nitrilotrieddikesyre, ethylen-diamintetraeddikesyre og 2-hydroxyethyleniminodieddikesyre, antibakterielle midler såsom hexachlorophen, midler til at
30 modvirke sammenbagning såsom hydratiseret magnesiumtrisilikat, midler til hindring af genaflejring af snavs såsom natriumcarboxymethylcellulose, vandopløselige silikater som alkaliseringsmidler, f.eks. natriumsilikat, antistøvemidler såsom propylenglycol, farvede pletter og strømningsforbedringsmidler
35 såsom siliciumdioxid og lerarter. Andre vigtige mindre tilsætninger, der kan inkorporeres i det skurende rensemiddel, hvis et blegemiddel er til stede, indbefatter blegefremmende midler såsom alkalimetahalogenider, f.eks. natriumbromid.

De skurende rensemidler ifølge opfindelsen kan fremstilles under anvendelse af velkendt udstyr, idet der drages omsorg for at tilsætte eventuelle vandfølsomme materialer såsom blegemidlet, tørremidlet og eventuelle calcinerede eller vandfrie buildersalte efter fjernelse af vand, der anvendes til inkorporering i midlet af vandfølsomme materialer såsom den vaskeaktive forbindelse, hydrotropet og slibemidlet. De vandfølsomme materialer kan bekvemt blandes eller omrøres i sædvanlige blandeapparater og sprøjtetørres, ovntørres, pandetørres eller tromletørres på kendt måde, hvis fjernelse af fugtighed er ønskelig, og sigtes før blanding med de partikelformede vandfølsomme forbindelser. Tilsætningen af de vandfølsomme materialer til de tørre eller tørrede vandfølsomme komponenter kan foretages i et egnet tørblandingsapparat såsom en tromle, en Day-blander, en Lödige-blander, en Patterson Kelley V-blander eller andet egnet apparatur. Alternativt bliver alle komponenterne i det foreliggende middel, hvis det ønskes, omdannet til fast tilstand på fremgangsmåder, der anvendes til at tørre rensemiddelopløsninger, og knuses så og blandes i tør tilstand i en egnet mølle, såsom en kuglemølle, eller i et pulveriseringsapparat såsom en hammermølle eller en mikropulverisator. Det fremkomne partikelformede faste stof sigtes så for at fjerne for fine partikler og for mange grove partikler.

De beskrevne fremstillingsmetoder er også anvendelige til fremstilling af andre partikelformede produkter, der skal anvendes i forholdsvis høje koncentrationer i vandige medier. Gulv- og vægrensemidler kan blandes og reduceres i størrelse, som ovenfor beskrevet, eller kan sprøjtetørres til større partikler, i reglen med over 90%, fortrinsvis over 95% passerende gennem en 60 mesh sigte og blivende tilbageholdt på en 160 mesh sigte. Rensemidler til Teflon® kan fremstilles på enhver af de beskrevne måder. Til tandrensemidler og rensemidler til rustfrit stål og kobber vil der normalt anvendes meget findelte polermidler, og de vil ofte være blødere end det normalt anvendte "silex", f.eks. kalcit, kalksten eller andre former for calciumcarbonat. Foruden at anvendes til tandpulvere kan de foreliggende midler fremstilles på de beskrevne måder og kan anvendes til rensning af tænder og kunstige tænder.

De forskellige beskrevne produkter kan anvendes på normal måde og udvise deres bedste aktivitet med hensyn til rensning og skumning, når der findes fra 0,2 til 5 dele af rensemidlet per del vand. Fra 0,1 til 10 dele rensemiddel per del vand eller
 5 andet vandigt medium kan dog også anvendes med godt resultat.

De følgende eksempler illustrerer opfindelsen.

Alle de faste bestanddele, der anvendes i de skurede rensemid-
 10 ler og lignende midler i disse eksempler med undtagelse af spraglede partikler (der kan være op til 2 mm i diameter), har en maksimal partikeldiameter mindre end 0,5 mm, fortrinsvis med over 90% mindre end 0,074 mm i diameter, og mindst 8 vægt% af de slibende (siliciumdioxid) partikler har en diameter i
 15 intervallet 0,074-0,15 mm. I disse eksempler og i beskrivelsen er alle mængder og forhold efter vægt, med mindre andet er anført, og alle temperaturer er i °C.

Eksempel 1

		<u>%</u>
20	Silex*)	84,5
	Parfume	0,2
	Natriumbromid	0,7
	Farvet natriumchlorid	2,0
25	Vandfrit natriumcarbonat	6,0
	Calciumoxid	1,0
	Trichlorisocyanursyre	0,5
	Natriumdodecylbenzolsulfonat (lineær C ₁₂)	1,7
	Natriumkumolsulfonat**)	1,1
30	Natriumsulfat	1,8
	Natriumsilikat (Na ₂ O:SiO ₂ = 1:0,24)	0,5

*) 85% gennem nr. 200 sigte (US standardsigte) og
 alt gennem nr. 100 sigte. En pulveriseret kvarts.

35 **) Svarende til ca. 1 mol natriumkumolsulfonat per
 mol natriumdodecylbenzolsulfonat.

Ovenstående bestanddele blandes i en sædvanlig tør blander, idet calciumoxidet og natriumbromidet sættes til en tør for-

blanding af de andre bestanddele, som beskrevet i det foregående. Det fremkomne produkt har udmærket lagerholdbarhed med hensyn til bevarelse af chlor bundet i blegemidlet trichlorisocyanursyre, selv når rensemidlet lagres ved 80% relativ fugtighed ved 38°C i 4 uger i standardbeholdere med spærrevæge.

Ved undersøgelse af produktets brug blandes 2 dele af rensemidlet med 1 del vand, og den fremkomne pasta eller opslæmning påføres på 15 x 15 cm ætsede porcelænsfliser, der hver er belagt med 0,2 g oksetalg, holdes der i 1 minut og skylles. Det viser sig, at størstedelen af oksetalgen fjernes ved denne behandling. Når forsøget gentages under anvendelse af et skuremiddel identisk med det ovenstående med undtagelse af, at natriumkumolsulfonatet ikke er til stede, bliver mindre end 10% af oksetalgen fjernet fra flisen. Den relative skummeevne af ovenstående skurende rensemidler i vand iagttages også. Den mængde skum, der frembringes af rensemidlet indeholdende natriumkumolsulfonat, er større end den, der frembringes af rensemidlet, der ikke indeholder noget hydrotrop. Lignende forbedringer iagttages, når midlerne ifølge opfindelsen sammenlignes med lignende midler indeholdende meget små mængder såsom 10% så meget af hydrotropet.

Eksempel 2

Fremgangsmåden i eksempel 1 gentages i hovedsagen som beskrevet til fremstilling af et partikelformet fast rensemiddel som det i eksempel 1 med undtagelse af, at der i rensemidlet findes 2,48% natriumdodecylbenzolsulfonat og 1,5% natriumkumolsulfonat (svarende til ca. 0,95 mol natriumkumolsulfonat per mol natriumdodecylbenzolsulfonat). Det fremkomne skurende rensemiddel afprøves i sammenligning med et rensemiddel identisk dermed med undtagelse af, at det mangler hydrotropet. Ved afprøvningen bliver en opslæmning indeholdende 2 dele rensemiddel per del vand bragt i berøring med en flise belagt med oksetalg i 1 minut, som beskrevet i eksempel 1. Resultaterne af forsøget, som viser den procentiske mængde fjernet talg for hvert skurende rensemiddel, er anført i nedenstående tabel.

	<u>Skurende rensemiddel</u>	<u>% Talg fjernet efter 1 minut</u>
5	Rensemiddel indeholdende 2,48% vaskeaktiv forbindelse og 0,95 mol hydrotrop forbindelse per mol vaskeaktiv forbindelse	88
10	Rensemiddel indeholdende 2,48% vaskeaktiv forbindelse og ingen hydrotrop forbindelse	5
15	Det fremgår af ovenstående og andre data fremkommet ved inkor- porering af et hydrotrop i et skurende rensemiddel indeholden- de organisk vaskeaktiv forbindelse i en mængde svarende til et molforhold mellem hydrotrop og vaskeaktiv forbindelse på ca. 0,9:1 til 1:1, at rensemidlets fedtffjernende evne forøges me- get. Der iagttages også forbedret skumning. Dette er også til- fældet, når midlerne i eksempel 1 og 2 anvendes til at skure vaske, rense flisegulve og skure gryder og rense malet træværk i koncentrationer i vand på 1:5, 1:2 og 2:1.	
20		
	<u>Eksempel 3</u>	
25	Fremgangsmåderne i eksempel 1 og 2 gentages, idet det lineære natriumdodecylbenzolsulfonat erstattes med henholdsvis natri- umolefinsulfonat med gennemsnitlig 16 carbonatomer eller na- triumlaurylsulfat eller natriumparaffinsulfonat med gennem- snitlig 18 carbonatomer eller hydrogeneret kokosnøddeoliefedt- syremonoglyceridsulfatnatrium, og ved at erstatte natriumku- molsulfonatet med enten natriumbenzolsulfonat eller natrium- xylolsulfonat, natriumtoluolsulfonat eller kaliumkumolsulfonat og ved at erstatte "silex" med lignende pulveriseret kalcit, kalksten, feldspat eller talk og ved at erstatte natriumcarbo- nat med enten kaliumcarbonat, natriumbicarbonat, boraks eller natriumsilikater med $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$-forhold på 1:1,6, 1:2,0, 1:2,35 og 1:2,6. Desuden ændredes mængderne af disse materia- ler indenfor grænserne for de tidligere anførte intervaller, idet der anvendes forhold mellem hydrotrop og vaskeaktiv for-	
30		
35		

bindelse på 0,4:1, 0,5:1, 0,7:1, 0,75:1, 0,8:1, 0,9:1, 0,95:1, 1,05:1, 1,1:1 og 2:1. I alle disse tilfælde er skumningen og den fedt fjernende evne af disse forsøgsmidler bedre end af tilsvarende sammensætninger, der ikke indeholder noget hydro-
5 trop (eller ingen vaskeaktiv forbindelse), og lignende sammensætninger, der kun indeholder 10% af de nævnte mængder af hydrotrop. Stabilisering af blegebestanddelen opnås også med de ovenfor beskrevne forsøgssammensætninger, og når calciumoxidindholdet varieres fra 0,5 til 2%, eller når tørremidlet er-
10 stattes med andre, såsom vandfrit magniumsulfat, silicagel eller molekularsigter. Forandringer i koncentrationen af vaskeaktiv forbindelse indenfor intervallet 1 til 3% med tilsvarende forandringer i mængderne af det anvendte hydrotrop resulterer også i produkter med god skummeevne og udmærket fedt fjernende evne. Disse resultater opnås også, når blegemidlet er-
15 stattes af natriumdichlorcyanurat eller andre blegemidler, der er nævnt i beskrivelsen, og når det fjernes fuldstændigt sammen med det blegefremmende halogenid og tørremidlet.

Når der foretages variationer i tilsætningerne og mængderne indenfor de givne grænser (fyldstofsalte såsom natriumsulfat kan forøges til over 10%), opnås der lignende gode resultater. Når der anvendes phosphater såsom natriumtripolyphosphat, tri-
20 natriumphosphat, tetranatriumpyrophosphat og Na_2HPO_4 , eller når der anvendes NTA eller EDTA som kompleksbindende midler
25 med eller i stedet for carbonatbuilderne, fås der også forbedringer.

Eksempel 4

30 De følgende sammensætninger af andre rensemidler end skurende rensemidler udviser også forbedret fedt fjernelse og skummeevne på grund af deres indhold af syntetisk organisk vaskeaktiv forbindelse og hydrotrop.

	<u>Væg- og gulvrensemiddel</u>	<u>%</u>
	Natriumcarbonat	40,0
	Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,0$)	40,0
	Lineær natriumdodecylbenzolsulfonat	5,0
5	Natriumkumolsulfonat	2,5
	Natriumsulfat, vandfrit	10,0
	Fugtighed	1,0
	Parfume, farvende stoffer, strømningsfremmende midler og andre additiver	1,5
10	<u>Tandpulver</u>	<u>%</u>
	Natrium-N-lauroylsarkosid	2,0
	Calciumcarbonat, uhåndgribeligt	94,2
	Natriumtoluolsulfonat	2,5
15	Aroma, andre additiver	1,5
	<u>Rensemiddel til rustfrit stål</u>	<u>%</u>
	Formalet kalksten	88,8
	Parfume	0,2
	Natriumbromid	0,7
20	Sprøjtetørret rensmiddel (55% lineær natrium-dodecylbenzolsulfonat, 36% natriumsulfat, 7% natriumsilikat og 2% fugtighed)	2,8
	Calcineret soda	6,0
25	Trichlorcyanursyre	0,5
	Natriumkumolsulfonat	1,0

30

35

Eksempel 5

	Komponent	<u>%</u>				
		<u>Kontrol</u>	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>	<u>5D</u>
5	Natriumkumolsulfonat (96% aktiv bestanddel, ca. 4% natriumsulfat i pulverform)	0	1,1	0,9	0,7	0,5
10	Sprøjtetørrede vaskemiddelperler (50% lineær natriumalkylbenzolsulfonat, hvori alkylet har ca. 10-13 carbonatomer, 36% Na ₂ SO ₄ , 2% fugtighed, 7% natriumsilikat med Na ₂ O:SiO ₂ -forhold på ca. 1:2,4)	5,6	3,0	3,0	3,0	3,0
15	Parfume	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Natriumbromid	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
	Trinatriumphosphat	3,3	0	0	0	0
	Calcineret soda	0	4,0	4,0	4,0	4,0
20	Kalk	0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Trichlorcyanursyre	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Blå pletter (farvede natriumchloridpartikler)	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0
25	"Silex" (som beskrevet i eksempel 1)	87,7	87,6	87,8	88,0	88,2

Ovenstående midler fremstilles på den tidligere beskrevne måde.

30 De afprøves for fedtfjernende og fedtopløsende evne. Det molære forhold mellem hydrotrop og organisk vaskeaktiv forbindelse er henholdsvis 0, 1,0, 0,8, 0,6 og 0,5. Det bemærkes, at kontrollen ikke indeholder noget hydrotrop, men har et højt indhold af syntetisk vaskeaktiv forbindelse. Ved afprøvningsforsøgene anvendes 15 x 15 cm ætsede porcelænsfliser, hver belagt med 0,1 g farvet svinefedt ensartet spredt over overfladen. Ved hvert forsøg blandes en opslæmning af 20 g af det beskrevne rensmiddel i 10 g vand i 30 sekunder og får så lov at for-

blive uforstyrret på den belagte flise i 30 sekunder, hvorefter den skylles mildt af med vand af 16°C. Den procentiske fjernelse af svinefedtet noteres. For kontrollen er den gennemsnitlige procentmængde fjernet (der blev anvendt fire fliser) 11, hvorimod den gennemsnitlige procentiske fjernelse for forsøgssammensætningerne er henholdsvis 72, 83, 58 og 34. Den gennemsnitlige procentiske fjernelse, når et i handelen værende skurende rensemiddel anvendes, er 14. Det vil således ses, at den fedtopløsende og fedtfjernende evne af midlerne ifølge opfindelsen er meget større end af kontroller og i handelen værende produkter. Lignende resultater kan fås, når den organiske vaskeaktive forbindelse og hydrotropet ændres til de andre tidligere nævnte, og når mængderne varieres indenfor de anførte intervaller, som tidligere beskrevet. De bedste resultater med hensyn til fedtopløsning og fjernelse fås, når forholdet mellem hydrotrop og organisk vaskeaktiv forbindelse, er ca. 0,7 til 1,5 men gode resultater opnås med forhold på 0,5 til 2, og acceptabel fedtopløsning, i det mindste sammenlignet med kontrollerne, kan fås i intervallet 0,2 til 5, hvilket også gælder, når de organiske vaskeaktive forbindelser, hydrotroperne, buildersaltene og polermidlerne ændres, som beskrevet i det foregående, idet de andre materialer og mængderne deraf er de samme eller i det væsentlige de samme som i forsøgssammensætningerne i dette eksempel. Disse mængdeforhold gælder også, når der fremstilles væg- og gulvrensemidler af den i eksempel 4 beskrevne type. Når på lignende måde den calcinerede soda erstattes helt eller delvis med natriumsilikat med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på ca. 1:2,4, fås også forbedret fedtopløsning.

30

35

Eksempel 6

		<u>Sammensætninger</u>						
		<u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>	<u>6E</u>	<u>6F</u>	<u>6G</u>
5	"Silex"							
	(som i eks. 1)	84,5	86,5	87,8	88,5	89,2	84,5	86,5
	Parfume	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Natriumbromid	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Calcineret soda	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
10	Trichlorcyanursyre	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Blå pletter (farvet natriumchlorid)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Vaskemiddel							
	(som i eks. 5)	6,0	4,0	2,7	0	0	4,0	2,7
	Hydrotrop							
15	(som i eks. 5)	0	0	0	2,0	1,3	2,0	1,3

Præparaterne fremstilles på den måde, der er beskrevet i eksempel 5 og i de andre eksempler, som eksempel 5 angår. Efter fremstillingen måles skummeevnen af hvert af produkterne ved at tilsætte 20 g destilleret vand ved stuetemperatur til et 250 ml måleglas efterfulgt af 20 g af et rensemiddel (til fremstilling af en 1:1 opslæmning). Måleglasset rystes kraftigt 20 gange og anbringes på et bord. Efter 5 minutter måles skumhøjden fra grænsefladen mellem væske og skum til toppen af skummet. Forsøget gentages under anvendelse af 20 g rensemiddel sammen med 40 g destilleret vand (1:2 opslæmning). Skumhøjderne er anført nedenfor.

<u>Forsøg</u>		<u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>	<u>6E</u>	<u>6F</u>	<u>6G</u>
30	Skumhøjde	11	10	10	7	3	105	92
	<u>(20 g rensemiddel</u>							
	20 g vand)							
	Skumhøjde	60	45	45	7	5	260	190
35	<u>(20 g rensemiddel</u>							
	40 g vand)							

Af ovenstående resultater fremgår det, at skurende rensemidler indeholdende syntetisk organisk vaskeaktiv forbindelse og or-

ganisk hydrotrop forbindelse er bedre skummende end midler indeholdende enten organisk vaskeaktiv forbindelse eller hydrotrop alene, selv når den samlede mængde organiske materialer er den samme.

5

Ved andre forsøg, hvori mængderne af vaskeaktiv forbindelse og hydrotrop varieres, idet den samlede mængde vaskeaktiv forbindelse (55% lineært natriumalkylbenzolsulfonat som aktiv bestanddel) og hydrotrop (natriumkumolsulfonat) er 4% i det ene tilfælde og 6% i det andet tilfælde, bestemmes det, at den maksimale skumhøjde opnås ved et molforhold mellem natriumkumolsulfonat og lineært alkylbenzolsulfonat på ca. 1,3 til 1,7, f.eks. ca. 1,5. Et foretrukket interval for disse forhold er fra 1 til 2, idet mindre foretrukne, men stadig nyttige intervaller er fra 0,2 til 2 og 0,2 til 5. Et foretrukket interval for både fedtfjernende evne og skummeevne af produkterne ifølge opfindelsen er fra 0,5 til 2, især fra 0,9 til 1,5.

10

15

20

Variationer foretaget i ovenstående sammensætninger ved at benytte andre vaskeaktive forbindelser, hydrotroper, buildersalte, poleremidler og blegemidler, f.eks. natriumdichlorcyanurat, resulterer også i forbedrede rensemidler, der har bedre skummeevne og fedtfjernende evne end kontroller af de nævnte typer.

25

P a t e n t k r a v .

30

35

1. Tørt, pulverformet slibende rensemiddel omfattende 50-95 vægt% af et vandopløseligt slibemiddel med en største partikelstørrelse under 0,15 mm, 0,1-15 vægt% af en vandopløselig syntetisk organisk vaskeaktiv forbindelse og 1-40 vægt% af et vandopløseligt buildersalt og sædvanligt anvendte tilsætninger samt en hydrotrop forbindelse bestående af et vandopløseligt salt af en aarylsulfonsyre, som indeholder fra 0 til 3 C₁-C₃-alkylgrupper på aarylkerneln, k e n d e t e g n e t ved, at molforholdet mellem hydrotrop forbindelse og vaskeaktiv forbindelse er 0,4:1-2:1.

2. Rensemiddel et ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den hydrotrope forbindelse er natriumkumolsulfonat, og den vaskeaktive forbindelse er lineært natriumdodecylbenzolsulfonat, og at molforholdet mellem disse er 0,9:1-1,5:1.

5

10

15

20

25

30

35