



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 147723

(51) Int. Cl.³ C 11 D 3/37 // C 11 D 3/39

(21) Patentsøknad nr. 752242
(22) Inngitt 24.06.75
(24) Løpedag 24.06.75

(41) Alment tilgjengelig fra 30.12.75
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.02.83

(30) Prioritet begjært 25.06.74, 23.09.74, Luxembourg, nr. 70411,
70960

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse av et fast polylakton som bygger
og bærer i vaskemidler.

(71)(73) Søker/Patenthaver SOLVAY & CIE., S.A.,
33 rue du Prince Albert,
B-1050 Brussel,
Belgia.

(72) Oppfinner JACQUES BRAHM, Grimbergen,
NOËL VANLAUTEM, Brussel,
ALAIN DECAMPS, Brussel,
JULIEN MULDER, Dworp,
Belgia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Fransk (FR) patent nr. 2118027, 2193875, 817679
BRD (DE) off.skrift nr. 1904941, 2118511

Oppfinnelsen vedrører anvendelse av et fast polylakton som bygger og som bærer for flytende og pastaaktige vaskemiddelbestanddeler.

Generelt anvendes faste preparater som inneholder produkter av basisk karakter, f.eks. alkalimetallsilikater, -karbonater, -polyfosfater eller -hydroksyder, såvel som peroksyforbindelser så som alkalimetallkarbonater, -perborater eller -peroksyder i vaske-, rengjørings- og bleke-operasjoner. Valget av de peroksydiske forbindelser er naturligvis begrenset til de faste forbindelser, og hittil har det ikke vært mulig å innføre hydrogenperoksyd i faste blandinger. De faste peroksydiske preparater har generelt lav aktivitet hvis vaskebehandlingen utføres ved relativt lav temperatur, eller hvis behandlingen er av kort varighet. For å overvinne denne ulempe tilsettes aktivatorer til disse forbindelser. Disse gjør det mulig å sikre at de ovennevnte forbindelser har akseptabel effektivitet selv ved lave temperaturer. Imidlertid er valget av aktivatorene begrenset fordi et visst antall av dem har for lavt smeltepunkt til at de lett kan innarbeides i faste blandinger.

I tillegg til de peroksydiske forbindelser tilsettes også overflateaktive midler, som oftest anioniske overflateaktive midler, f.eks. alkylarylsulfonater med høyere alkylgrupper og en enkelt aromatisk kjerne, til vaske-, rengjørings- og blekemidlene. Disse syntetiske vaskemidler mister imidlertid en del av sin effektivitet i nærvær av hardt vann. Følgelig anvendes de sammen med et eller flere vaskehjelpstoffer, også kalt "byggere", for hvilke en av de prinsipielle funksjoner er å sekestreke de ioner som er ansvarlige for hardheten i vannet.

De vaskehjelpstoffer som er i mest hyppig bruk for tiden, er natriumtripolyfosfat og også natriumnitritriacetat. Imidlertid har disse forbindelser den ulempe at de forårsaker eutrofiering av innsjøer og elver hvor avløpsvann som inneholder disse forbindelser tømmes ut, p.g.a. nærvær av fosfor eller nitrogen i molekylene.

For å redusere polyfosfatinnholdet i vaske-, rengjørings- og blekemidler er det foreslått å erstatte polyfosfatene med byggere som verken inneholder fosfor eller nitrogen. Det er i fransk patentskrift nr. 2 118 627 foreslått å anvende natriumpoly- α -hydroksyakrylater som byggere. Det er også foreslått, i

fransk patentskrift nr. 2 193 875, å anvende peroksydiske derivater av slike natrium-poly- α -hydroksyakrylater. Imidlertid synes disse sistnevnte forbindelser å være mindre effektive enn de tilsvarende blandinger av uorganiske perforbindelser og natrium-poly- α -hydroksyakrylater.

Det er også foreslått å erstatte minst en del av de anioniske overflateaktive midler med ikke-ioniske overflateaktive midler. Siden de ikke-ioniske overflateaktive midler påvirkes mindre av hardheten i vannet enn de anioniske overflateaktive midler, er det mulig å redusere fosfatinholdet samtidig med at man øker andelen av ikke-ionisk overflateaktivt middel.

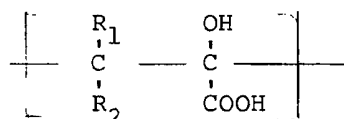
Som ikke-ioniske overflateaktive midler anvendes for tiden produkter som er løselige i vann p.g.a. nærvær av polyeterkjeder, aminoksyd-, sulfoksyd eller fosfinoksydgrupper eller alkylolamidgrupper og, generelt, et vesentlig antall av hydroksylgrupper. De hyppigst anvendte ikke-ioniske overflateaktive midler er alkoholer med lange karbonkjeder, etoksylert med etylenoksyd. De omfatter generelt en alkylkjede med 12-18 karbonatomer og et gjennomsnitt på 10-19 etylenoksydenheter.

Hovedulempen ved preparater med høyt innhold av ikke-ioniske overflateaktive midler manifesterer seg imidlertid under fremstillingen av dem. De ikke-ioniske overflateaktive midler som har tilstrekkelig høy vaskeevne, har et slikt etylenoksydinnhold at de generelt har form av en viskøs væske eller en pasta ved omgivelsestemperatur og følgelig er uegnet for direkte tilsetning til det tørre vaskepulver. Videre er det fastslått at hvis en for stor mengde, f.eks. mer enn 5 vekt%, av ikke-ionisk overflateaktivt middel innblandes i preparatet før forstøvningstørking, møter man et stort problem med hensyn til tørkerens kapasitet. Disse overflateaktive midler dekomponeres ved en temperatur som vanligvis anvendes i forstøvningstørkere, og det er derfor nødvendig å senke denne temperatur, og således tørkerens kapasitet, da ellers tett, sort røk unnslipper fra forstøvningstårnet, hvilket forårsaker alvorlig forurensning av luften.

Det er nå funnet en bygger for faste vaskepreparater som, når den anvendes samtidig med en basisk forbindelse, sekvestrerer de ioner som er ansvarlige for vannets hardhet mer effektivt enn andre byggere. Denne bygger inneholder hverken fosfor eller nitrogen og gjør det mulig å innblande i vaskepreparatene relativt svært små mengder av produkter som ikke er faste,

så som aktivatorer for peroksydforbindelser, ikke-ioniske overflateaktive midler og hydrogenperoksyd.

I henhold til oppfinnelsen anvendes et fast polylakton som stammer fra en α -hydroksyakrylsyre med molekylvekt 5000-1 000 000 som inneholder monomerenheter av formelen



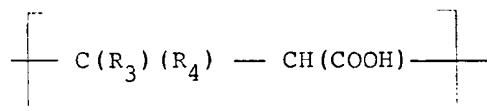
hvor R_1 og R_2 representerer hydrogen eller en alkylgruppe med 1-3 karbonatomer, sammen med minst én vannoppløselig forbindelse som gir vaskebadet en alkalisk pH, som bygger og som bærer for flytende og pastaaktige vaskemiddelbestanddeler.

De polylaktoner som anvendes i henhold til oppfinnelsen, er intermolekylære og intramolekylære estere av homopolymerer eller kopolymerer av α -hydroksyakrylsyrer. I disse polylaktoner er ca. 30-100 % og generelt 40-100 % av syregruppene i α -hydroksyakryl-monomerenhetene forestret med alkoholgrupper.

Fortrinnsvis anvendes polylaktoner som stammer fra polymerer av α -hydroksyakrylsyrer hvor R_1 og R_2 representerer et hydrogenatom eller en metylgruppe, og R_1 og R_2 kan være like eller forskjellige. De beste resultater oppnås med polylaktoner som stammer fra polymerer hvor R_1 og R_2 representerer hydrogen.

Polymerene som polylaktonene stammer fra, er valgt blant homopolymerer eller kopolymerer som inneholder slike enheter som er definert ovenfor, av samme type eller av flere forskjellige typer. Hvis kopolymerer anvendes, velges de blant slike som inneholder minst 50 % slike enheter som er definert ovenfor og fortrinnsvis slike som inneholder minst 65 % lignende enheter. De beste resultater oppnås med polymerer som bare inneholder slike enheter som er definert ovenfor.

Blant de kopolymerer som er aktuelle, er slike som inneholder enheter som stammer fra vinylmonomerer som er substituert med grupper som er valgt blant hydroksyl- og karboksylgrupper. Disse kopolymerer inneholder fordelaktig akrylsyreenheter av formelen:



hvor R_3 og R_4 representerer et hydrogenatom eller en alkylgruppe som inneholder fra 1 til 3 karbonatomer. Blant disse kopolymerer foretrekkes det å anvende slike som inneholder enheter som stammer fra usubstituert akrylsyre, hvor R_3 og R_4 representerer hydrogen.

Polylaktonet som stammer fra usubstituert poly- α -hydroksyakrylsyre, gir det beste resultat.

Den gjennomsnittlige molekylvekt for polymerene av α -hydroksyakrylsyre som polylaktonet stammer fra, bestemt ved hjelp av FLORY-ligningen med de kombinerte resultater av ultrasentrifugering og måling av grenseviskositetstallet (L. Manderkern and P.J. Flory, J.Chem.Physics, 1952, 20, s.212-214) ligger fortrinnsvis mellom 10 000 og 600 000.

Uten hensyntagen til polymerisasjonsgraden og laktoniseringsgraden må de polylaktoner som anvendes innen oppfinnelsens ramme være faste ved vanlig temperatur. I motsetning til dette må alkalimetall-saltene eller ammonium-saltene av de tilsvarende α -hydroksyakrylsyrepolymerer være lett løselige i vann ved vanlig temperatur. Det er ikke nødvendig at polylaktonene som anvendes i henhold til oppfinnelsen, er løselige i vann. Således er polylaktonet av usubstituert poly- α -hydroksyakrylsyre, fremstilt i henhold til belgisk patent 817 679, uløselig i vann og er allikevel særlig egnet for oppfinnelsens formål. Det er faktisk overraskende funnet at når det faste preparat som inneholder en basisk forbindelse og polylaktonet av α -hydroksyakrylsyrepolymeren, bringes i kontakt med vann, hydrolyserer polylaktonet øyeblikkelig slik at man får det tilsvarende salt av α -hydroksyakrylsyrepolymeren, som er løselig i vann.

De polylaktoner som kan anvendes i henhold til oppfinnelsen, kan fremstilles ved enhver metode som er kjent i og for seg, for eksempel som beskrevet av C.S.Marvel m.fl. (J.Am.Chem.Soc., 1940, 62, s.3495-498), av L.M.Minsk og W.O. Kenyon (J.Am.Chem.Soc., 1950, 72, s.2650-654) eller i belgisk patentskrift nr. 817 679).

De basiske forbindelser som skal anvendes sammen med polylaktonet for oppfinnelsens formål, kan med fordel velges blant ammonium- eller alkalimetall- (f.eks. natrium- eller kalium-)silikater, -fosfater, -karbonater, -borater eller -hydroksyder, eller de peroksydiske derivater, f.eks. ammonium-

eller alkalimetall- (f.eks. natrium- eller kalium) perborater, -perkarbonater, -perfosfater eller -peroksyder. Naturligvis kan også andre derivater av basisk karakter anvendes. Natrium-perkarbonat og natrium-perborat har vist seg spesielt godt egnet for oppfinnelsens formål. Faktisk har preparater som inneholder natrium-perkarbonat eller natrium-perborat blandet med et polylakton som her beskrevet, vist seg enda mer effektive for vasking enn de konvensjonelle produkter som henholdsvis inneholder natriumperkarbonat og natriumperborat, fordi de nye produkter spesielt gjør det mulig å redusere graden av skorpedannelse av smuss i tøy ytterligere.

Mengden av basisk forbindelse som innføres i det faste preparat, er generelt større enn 0,05 mol pr. 100 g polylakton og ligger fortrinnsvis mellom 0,1 og 20 mol pr. 100 g polylakton. Andre mengder kan også være egnet for spesielle formål. Eksempelvis kan anvendelsen av meget store mengder av basisk forbindelse antydes, avhengig av formålet. Det er også mulig å anvende flere forskjellige basiske forbindelser.

Den totale mengde av blandingen av basisk forbindelse og polylakton i det faste preparat kan variere sterkt. Den er avhengig av den spesielle bruk for preparatet. Innhold i overkant av 1 vekt% av den totale vekt av preparatet og fortrinnsvis i overkant av 3 vekt% anvendes oftest.

Blandingen av basisk forbindelse og polylakton har gode sekvestrerings-egenskaper. Disse

sekvestreringsegenskaper er blitt bekreftet for metallioner generelt og spesielt for ioner som bestemmer vannets hardhet, dvs. hovedsakelig kalsiumionet og magnesiumionet. Dessuten har polylaktonet som anvendes i blandingen, den fordel at det inneholder verken nitrogen eller fosfor i molekylet. Således er de elementer som er mest tilbøyelige til å bevirke eutrofiering av alger, fraværende.

Videre har denne blanding den fordel at den gir preparatene andre, meget verdifulle egenskaper, f.eks. god smussbærende evne.

Sammen med det faste polylakton kan det anvendes andre substanser som er utvalgt i overensstemmelse med det spesielle anvendelsesområdet for preparatet. Blant disse kan nevnes de andre peroksydiske forbindelser enn dem som er angitt ovenfor, f.eks. hydrogenperoksyd, kationiske, anioniske, ikke-ioniske, amfotære eller amfolyttiske overflateaktive midler, aktivatorer for per-salter, optiske hvitemidler, antiskumme-midler, enzymer, falmingsinhibitorer og smussbærende midler, desinfiserende midler, korrosjonsinhibitorer, parfyme, farvestoffer, pH-styrende midler, midler som er i stand til å frigjøre aktivt klor, og lignende. Videre kan disse preparater også inneholde tilleggsbyggere, f.eks. særlig natriumtripolyfosfat, natriumnitrittriacetat eller enhver annen kjent bygger. Imidlertid må disse normalt anvendes i mindre mengder enn dem som anvendes i konvensjonelle preparater. Den samtidige bruk av blandingen av basisk forbindelse og polylakton og av natriumtripolyfosfat har vist seg meget verdifull.

Blant de anioniske overflateaktive midler som kan innlemmes i preparatene, er spesielt sulfonatene og sulfatene, f.eks. alkylarylsulfonatene, f.eks. dodecylbenzensulfonat, alkyletylsulfonatene, alkenylsulfonatene, alkylsulfonatene, alkylsulfonatene, esterne av α -sulfofettsyre, alkoholsulfatene og sulfatene av etoksylerede amider, og lignende. Andre egnede anioniske overflateaktive midler er alkalimetallsåpene av fettsyrer, av naturlig eller syntetisk opprinnelse. De anioniske overflateaktive midler kan være enten i form av natrium-, kalium- eller ammoniumsalter eller i form av salter av organiske baser, f.eks. monoetanolamin, dietanolamin eller trietanolamin.

Som eksempel på kationiske overflateaktive midler kan spesielt nevnes oktadecylaminhydroklorid såvel som andre deri-

vater av den kvaternære ammoniumtype av aminer med lange lineære kjeder som inneholder fra 8 - 18 karbonatomer.

De amfolytiske og amfotære overflateaktive midler kan omfatte slike derivater som 3-(N,N-dimetyl-N-heksadecylammonio)propan-1-sulfonat, alkylsulfobetainene, amidoalken-sulfonatene og alifatiske aminer substituert med en karboksyl-, sulfo-, fosfato- eller fosfinogruppe, og lignende.

Tallrike ikke-ioniske overflateaktive midler kan også anvendes, f.eks. kondensatene av etere av polyoler med langkjedede alkoholer, med fettsyrer og med alkylfenoler, som kan inneholde 3 - 30 glykoletergrupper og 8 - 20 karbonatomer i alkylkjeden, produktene fra addisjonsreaksjonen mellom etylenoksyd og polypropylenglykol, aminoksydene og sulfoksydene som inneholder minst ett C_{10} - C_{20} -radikal og eventuelt er etoksyisert, og kondensatene av alkylenyksyder med aminer eller amider.

Ovenstående liste over overflateaktive midler er gitt som eksempel. Det er innlysende at andre overflateaktive midler enn dem som er antydnet ovenfor, også kan vise seg egnet, f.eks. slike som er omtalt i boken av A.M. Schwarz og J.W. Perry "Surface-Active Agents", eller i US-patent 3 159 581. Enten en enkelt type av overflateaktivt middel eller blandinger av overflateaktive midler kan anvendes sammen med det faste poly-lakton.

Slike preparater kan også inneholde aktivatorer for per-salter, f.eks. anhydrider av organiske syrer, f.eks. ravsyre, ftalsyre, adipinsyre, maleinsyre, klorbenzoesyre, glutarsyre, edikksyre og isoftalsyre, arylestere av alifatiske syrer som har elektronegative substituentter på fenylkjernen, f.eks. natrium-p-acetoksybenzensulfonat, acetylsalicylsyre, kloracetylsalicylsyre, natrium-p-butyroksybenzensulfonat, p-acetoksybenzoesyre, kaliumklor-acetylphenol-4-sulfonat og 3,4,5-trikloracetyl-gallus-syre, derivater som inneholder ett eller flere nitrogenatomer og 2 acylgrupper knyttet til samme nitrogenatom, f.eks. N,N-diacetylanilin, tetraacetyl-etylendiamin, tri- og tetra-acetylmetylendiamin, tri- og tetra-acetylhydrazin, tripropionylhydrazin, N,N-diacetyl-N'-benzoylhydrazin, tetraacetylheksametylendiamin, N,N-diacetyl-p-toluidin, N,N-diacetyl-p-kloranilin, N,N-dibutyrylanilin og N,NO-triacetylhydroksylamin, acylderivatene av 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin,

f.eks. diacetylcyanurat og triacetylcyanurat, tripropionylcyanurat og dicykloheksanoylcyanurat derivater som inneholder ett eller flere nitrogenatomer og 2 acylgrupper knyttet til samme nitrogenatom, f.eks. acetyleret dimetylglyoksim, benzoylimidazol og azolinonforbindelser, f.eks. slike som er beskrevet i US-patentskrift 3 775 333.

Andre aktivatorer for per-salter kan også vise seg egnet.

Enzymer som anvendes, er f.eks. enzymer fra kategorien proteaser, lipaser og amylaser.

Eksempler på falmingsinhibitorer og smussbærende midler som anvendes, er benzotriazol eller etylentiourinstoff og karboksymetylcellulose eller polyvinylpyrrolidon.

De løselige natriumsilikater og kaliumsilikater kan anvendes som korrosjonsinhibitorer.

Midler som er i stand til å frigjøre aktivt klor, er de klorerte trinatriumfosfater, organiske N-klorforbindelser, f.eks. natrium-diklorisocyanurat, triklorisocyanursyre, N-klorbenzen-sulfonamider eller N-klortoluensulfonamider o.l.

Hvis additivene som det er ønskelig å innblande sammen med det faste polylakton er flytende eller pasta-aktige ved en temperatur under 180°C , kan de allikevel meget lett tilsettes til preparatet. Faktisk kan de polylaktoner som anvendes, adsorbere opp til ca. 150% av sin vekt av et flytende eller pasta-aktig produkt. Dette er en spesielt viktig ytterligere fordel ved anvendelsen i henhold til oppfinnelsen, da det er mulig å tilsette til dem opp til 150% av vekten av polylaktonet og fortrinnsvis 10-140 % av vekten av polylaktonet, av et væskeformig eller pastaformig hjelpestoff.

Denne fordel viser seg avgjørende hvis det er ønskelig å innarbeide i et fast vaskepreparat et overflateaktivt middel som er i væske- eller pastaform, fortrinnsvis et ikke-ionisk overflateaktivt middel. Faktisk skal det minnes om at disse sistnevnte midler har den fordel at de er mindre ømfintlige overfor vannets hardhet, hvilket gjør det mulig å anvende mindre mengder av sekvesteringsmidler. Imidlertid har anvendelsen av ikke-ioniske overflateaktive midler i faste preparater hittil vært forhindret ved det faktum at de er flytende eller pastaformige ved temperaturer under 180°C . Oppfinnelsen gjør det mulig å overvinne denne hindring. Således kan ikke-ioniske

overflateaktive midler, f.eks. etoksylerede derivater, med fordel adsorberes på polylaktonet.

Den høye adsorpsjonskapasitet hos polylaktonet gjør det også mulig å innføre aktivatorer som er flytende eller pastaformige ved temperaturer under 180°C , for per-salter. Dette gjør det nå mulig å betrakte anvendelsen av et meget bredere område av aktivatorer for per-salter i faste vaskepreparater. Polylaktonene som anvendes er spesielt godt egnet som bærere for N,N,O-triacetylhydroksylamin. Siden denne aktivator er flytende ved vanlig temperatur, kan den lett innblandes i faste vaskepreparater. Det har vist seg at takket være de polylaktoner som anvendes i henhold til oppfinnelsen, kan store mengder av dette produkt innføres i faste vaskepreparater ved å adsorbere produktet på polylaktonet i en grad av 10 - 150% av vekten av sistnevnte.

Polylaktonet har videre den fordel at det kan adsorbere store mengder av hydrogenperoksyd. For fremstilling av slike preparater er det fordelaktig å anvende hydrogenperoksyd som vandig løsning av 10-70%, og fortrinnsvis ca. 30%, styrke i vekt.

Den direkte innføring av hydrogenperoksyd i disse preparater gjør det mulig å gi avkall på, eller redusere, tilsetningen av per-salter (perborater, perkarbonater o.l.) som vanligvis anvendes for oppnåelse av faste preparater som har oksydasjonsevne, og som må syntetiseres fra hydrogenperoksyd.

Naturligvis kan forskjellige flytende eller pastaformige hjelpestoffer adsorberes samtidig på polylaktonet. I et slikt tilfelle bør den totale mengde av hjelpestoffer som adsorberes, ikke overstige 150% av vekten av polylaktonet. Således kan f.eks. en vannlig løsning av hydrogenperoksyd og et ikke-ionisk overflateaktivt middel adsorberes samtidig på polylaktonet. I dette tilfelle oppnås polylaktongranulat som har et relativt høyt aktivt oksygeninnhold og øket stabilitet under lagring.

De faste preparater som er definert ovenfor, kan anvendes for vasking og blekning av tekstiler og fibre, i oppvaskmaskiner, for rengjøring av utstyr, tanker, rørledninger og alle slags overflater, uten hensyntagen til om de er tenkt brukt for industrielle eller

husholdningsformål, som f.eks. finvask for hånd eller i maskin, høy-temperatur-klesvask i maskiner av trommeltype, forvask, rengjøring av overflater av ildfast materiale, glass, metall, plast og tre, blekning av cellulosematerialer (papirmasse eller tre), blekning av oljer og fett o.l.

Temperaturen ved hvilken de her beskrevne preparater kan anvendes, ligger generelt mellom 0 og 130°C. Generelt anvendes temperaturer mellom 20 og 105°C. Temperaturen er avhengig av typen gjenstand som skal vaskes, rengjøres eller blekes, samt av den teknikk som anvendes.

Et typisk produkt som kan anvendes for blekning inneholder, i vekt, 10-95% av en eller flere peroksydiske forbindelser, 0-60% av en eller flere aktivatorer for peroksydiske forbindelser, 0,1-80% polylakton, eventuelt blandet med en kjent bygger, 0-50% av et overflateaktivt middel og 0-50% av en basisk forbindelse, hvis nærvær er essensielt hvis den peroksydiske forbindelse ikke er av basisk karakter.

Slike preparater anvendes i en mengde av 0,5-20 g pr. l vann, og brukstemperaturene varierer mellom 20 og 130°C, mens bleketiden kan variere mellom 1 og 200 min.

Dette preparatet kan inneholde en fast peroksydisk forbindelse, f.eks. perkarbonat, perborat o.l., eller en vandig løsning av hydrogenperoksyd som, i dette tilfellet, adsorberes på polylaktonet, eller de 2 typer av forbindelser samtidig.

For vask anvender man f.eks. et preparat som spesielt kan inneholde, i vekt, 1-60% overflateaktivt middel, 1-90% polylakton som eventuelt er blandet med andre kjente byggere, 5-50% av en eller flere forbindelser av basisk karakter som eventuelt kan være peroksydiske forbindelser, og 0-60% av en eller flere aktivatorer for peroksydiske forbindelser.

Slike preparater anvendes i en mengde av 0,5-20 g pr. l vann ved temperaturer mellom 10 og 110°C og i tidsrom som kan variere fra 2 til 100 min.

Preparatene for anvendelse i oppvaskmaskiner kan f.eks. inneholde, i vekt, spesielt fra 1 - 60% polylakton som eventuelt er blandet med en kjent bygger, 1-50% av et løselig alkalimetall-silikat, 0,2-70% av en basisk forbindelse, 0-10% av en forbindelse som frigjør aktivt klor, og 0-20% av et overflateaktivt middel.

Slike preparater anvendes i en mengde av 0,5 - 15 g pr. l vann ved temperaturer mellom 20 og 80°C i tidsrom som kan variere fra 1 til 100 min.

Et typisk preparat som kan anvendes for skuring, inneholder spesielt, i vekt, 1-20% overflateaktivt middel, 0,1-25% polylakton som eventuelt er blandet med en kjent bygger, 40-95% slipemiddel, 0,1-20% basisk forbindelse og 0-10% av en forbindelse som er i stand til å frigjøre aktivt klor.

Rengjøringen av overflater av utstyr som er forurensset av organiske eller uorganiske forurensninger og som anvendes spesielt i næringsmiddel-industrien, kan utføres ved temperaturer mellom 20 og 90°C i tidsrom på 2-120 min., og under anvendelse av 1-100 g pr. l vann av et preparat som spesielt inneholder, i vekt, 1-40% av et alkalimetallhydroksyd, 3-70% polylakton som eventuelt er blandet med en annen, kjent bygger, 0,1-30% alkalimetallsilikat, 0,1-15% overflateaktivt middel og 0-30% tripolyfosfat.

Slike preparater som her beskrevet, kan fremstilles i henhold til enhver kjent teknikk som er kjent i seg selv, ved blanding, granulering eller forstøvningstørkning.

Polylaktongranulatet kan oppnås ved konvensjonelle metoder. Eksempelvis kan polymeren kompakteres og deretter knuses og siktes, eller den kan granuleres, spesielt i en granuleringsekstruder eller i en mikser, og deretter knuses og siktes. Disse granuleringsprosesser kan utføres i nærvær av et bindemiddel, f.eks. vann.

Hvis det ønskes å anvende et flytende eller pastaformig hjelpestoff i preparatet, innblandes hjelpestoffet i polylaktongranulatet på en måte som er i og for seg kjent, f.eks. ved enkel blanding, eventuelt ved forhøyede temperaturer, for å gjøre hjelpestoffet mer flytende. Det er også mulig å blande det flytende hjelpestoff med polylaktonet i form av et fint pulver i nærvær av et bindemiddel og deretter å granulere og tørke den oppnådde blanding.

Polylaktongranulatet, eventuelt impregnert med flytende hjelpestoff, kan belegges for økning av dets mekaniske styrke. Denne belegning kan spesielt utføres i et fluidisert sjikt.

Ved fremstilling av polylaktongranulatet bør man være oppmerksom på dets tilsynelatende tetthet og størrelsen som er nær for de andre bestanddeler i preparatet, slik at det ikke inntreffer noen separering i det ferdige produkt under lagring. Den gjennomsnittlige diameter for granulatet ligger fortrinnsvis mellom 0,1 og 1,5 mm.

Som angitt ovenfor, er det essensielt at det polylakton som anvendes innen oppfinnelsens ramme, blandes med en basisk forbindelse. Faktisk, hvis preparatene ikke inneholder en slik forbindelse, er polylaktoner ute av stand til å utføre sin funksjon som bygger ved sekvestrering av de ioner som er ansvarlige for vannets hardhet.

Det er overraskende funnet at preparater som inneholder blandingen av polylakton og basisk forbindelse, anvendt i henhold til oppfinnelsen, er mer effektive hvis de tilsettes direkte, i fast tilstand, til vaske-, rengjørings- eller blekemidlet, enn lignende preparater hvor polylaktonet er erstattet med en tilsvarende mengde av poly- α -hydroksyakrylatet tilsvarende hydrolysen av polylaktonet.

For bedre å vise de bemerkelsesverdige resultater som oppnås ved anvendelsen i henhold til oppfinnelsen, skal det gis noen forsøksresultater nedenunder, i eksempler.

Vaskeeksempel nr. 1

Formålet med dette eksempel er å sammenligne vaskeeffektiviteten til et preparat som inneholder en basisk forbindelse og det her beskrevne polylakton med vaskeeffektiviteten for et lignende preparat hvor polylaktonet er erstattet med en kjent bygger, nemlig natrium-poly- α -hydroksyakrylat.

Vasketestene ble utført i en "Terg-O-tometer" laboratorievaskemaskin under anvendelse av vaskepulveret som har den i tabell I angitte sammensetning.

Vaskebetingelsene er som følger:

temperatur	:	60°C
varighet	:	10 minutter
agiteringshastighet	:	80 slag pr. min.
anvendt vann	:	hardhet 15 grader (fransk skala) Ca/Mg-forhold : 4:1 volum : 1 liter
Innført vaskepulver	:	2 g/l
tøyprøver som skal vaskes	:	5 flekkede stykker av samme type 5 ikke tilsmussede stykker av samme tøy som de flekkede stykker
vekt av tøy/vekt av løsning	:	1/50

Tøyprøvene som skal vaskes tilsmusses av lampesot og et fettete materiale. Forskjellige typer av prøver ble brukt, nemlig bomullsprøver produsert henholdsvis av EMPA (Sveits) (bomull 1), WFK Krefeld (RFA) (bomull 2) og TEST FABRICS (USA) (bomull 3), så vel som polyester/bomull, polyamid og celluloseacetatprøver produsert av TEST FABRICS (USA).

Tøyprøvene som skal vaskes, innføres i vaskemaskinen mindre enn 5 min. etter innføring av vaskepulveret.

Effekten av vaskebehandlingen på de forskjellige prøver måles ved at deres hvithet varierer. Hvitheten måles ved hjelp av et RFC 3 (Zeiss) reflektometer utstyrt med et grønt trikronatisk filter, standardisert av CIE. De oppnådde verdier for refleksjon er angitt på grunnlag av absolutt refleksjon.

For hver flekkede prøve gis graden av fjerning av smuss, 1%, dvs. forholdet $\frac{\text{fjernet smuss}}{\text{smuss som skal fjernes}}$ X 100 av ligningen:

$$\frac{\text{refleksjon etter vask} - \text{refleksjon før vask}}{\text{opprinnelig refleksjon (før flekkdannelse)} - \text{refleksjon etter vask}} \times 100$$

Graden av smussfjerning er lik det aritmetiske middel av de foregående resultater for alle prøver av en bestemt type. Den gjennomsnittlige grad av smussfjerning for alle typer prøver er på sin side lik det aritmetiske middel av gradene av fjerning av hver smusstype. De samlede resultater er vist i tabell I nedenunder.

TABELL I

	Pulver A1 i henhold til opp- finnelse	Referanse pulver, Ref. 1	Pulver A2 i henhold til opp- finnelse	Referanse pulver, Ref. 2
Sammensetning av pulveret, vekt-%:				
Hydrogenert talgsåpe	3	3	3	3
anionisk overflateaktivt middel IAS DOBANE JN (dodecylbensensulfonat)	2,5	2,5	2	2
Ikke-ionisk overflateaktive midler etoksylert ALFOL (langkjedet alkohol)	6	6	0	0
C ₁₆ -C ₁₈ -cut etoksylert med 50 mol etylenoksyd	0,5	0,5	6	6
C ₁₀ -C ₁₂ cut etoksylert med 5 mol etylenoksyd	10,5	10,5	10,5	10,5
natriumsilikat	14,5	14,5	14,5	14,5
natriumperkarbonat (13,8% aktivt oksygen)	13,9	-	11	-
Polylakton derivert av poly- α -hydroksyacrylsyre (gjennomsnittlig molekylvekt 40 000), 90% fast- stoff innhold	-	21,8	-	17,3
Natrium-poly- α -hydroksyacrylat	37,4	41,2	45,7	46,7
Vannfritt natriumsulfonat	11,7	-	7,3	-
natriumkarbonat				
Gjennomsnittlig grad av smussfjerning, %	22,6	19,7	22,6	19,9

Studium av tabell I viser at polylaktonet viser seg å være en meget effektiv bygger ved meget lave konsentrasjoner.

Videre, hvis man tar i betraktning det faktum at pulverne A 1 og A 2 gir de samme konsentrasjoner av poly- α -hydroksylat etter hydrolyse som dem som er vist henholdsvis i referansepulverene Ref. 1 og Ref. 2, vil det sees at de pulvere som inneholder polylaktonet, gjør det mulig å oppnå en høyere gjennomsnittlig grad av smussfjerning.

Vaskeeksempel nr. 2:

Formålet med dette eksempel er å sammenligne vaskeeffektiviteten til et preparat hvor alt eller en del av natriumtripolyfosfatet er erstattet med polylaktonet som stammer fra poly- α -hydroksyacrylsyre, i henhold til oppfinnelsen, med verdien for det tilsvarende kommersielt tilgjengelige pulver som bare inneholder natriumtripolyfosfat.

Vaskeforsøkene ble utført under de samme betingelser som angitt for vaskeeksempel nr. 1. Polylaktoninnholdet til alle produkter som er angitt i tabell II nedenunder, ble justert slik at det ble identisk gjennomsnittlig grad av smussfjerning (som definert i vaskeeksempel nr. 1) for alle forsøk.

TABELL II

[illegible]

Undersøkelse av resultatene som er gjengitt i tabell II, viser at for å oppnå identisk vaskeevne er det mulig å anvende mindre mengder av polylakton enn mengdene av natriumtripolyfosfat.

Videre viser en sammenligning av testene som er utført med pulverene A 1 og A 4 at polylaktonet er spesielt effektivt ved lave konsentrasjoner. Faktisk, for å oppnå identisk vaskeevne, ble 10 g natriumtripolyfosfat erstattet med 2,5 g polylakton i pulver A 4, hvilket innebærer at effektiviteten til polylaktonet er 4 ganger så stor som for natriumtripolyfosfat, mens i pulver A 1 40 g natriumtripolyfosfat ble erstattet med 13,9 g polylakton, hvilket innebærer at effektiviteten til polylaktonet er 2,9 så stor.

Eksempel på anvendelse på polylakton som bærer nr. 1:

Dette eksempel viser adsorpsjonsevnen til polylaktonet for et flytende hjelpestoff. Det flytende hjelpestoff som ble anvendt, er et ikke-ionisk overflateaktivt middel, DOBANOL 45-11 (langkjedet alkohol) som består av et C_{14} - C_{15} -cut etoksyliert med 11 mol etylenoksyd.

Granulat av polylaktonet som er derivert fra poly- α -hydroksyacrylsyre (molekylvekt varierende fra 35 000 til 700 000) med diameter mellom 0,50 og 0,84 mm ble brukt.

Følgende fremgangsmåte ble anvendt for fiksering av det overflateaktive middel.

Det overflateaktive middel innføres i en mikser med termostatisk regulering til 50°C. Etter smelting av det overflateaktive middel innføres polylaktonet og blandingen utføres i 5 min. ved 50°C. Blandingen avkjøles til 25°C, og en prøve tas, på hvilken kakedannelsen og den tilsynelatende spesifikke vekt måles.

Den apparatur som ble brukt for å måle kakedannelsen, består av en sylindrisk celle laget av kobber eller rustfritt stål, diameter 29,8 mm og høyde 170 mm, utstyrt med et stempel i den ene ende og en 10 mm tykk plugg i den annen ende. 50 g av produktet veies inn og siktes i 5 min. på en 0,841 mm vibrerende sikt. Mengden av produkt som holdes tilbake (r_1) og mengden av produkt som passerer gjennom sikten (P_1) måles. Den opprinnelige prøve på 50 g rekonstitueres og innføres i cellen. Cellen lukkes ved hjelp av stempelet, på hvilket en

147723

ekstra vekt er blitt anbrakt slik at man får et trykk på $0,35 \text{ kg/cm}^2$. Alt dette setter man i et ventilert tørkeskap i 17 timer ved 42°C . Cellen tømmes så, materialet siktes i 5 min. på den samme $0,841 \text{ mm}$ vibrerende sikt, og det tilbakeholdte materiale (r_2) og den mengde som har passert gjennom sikten (P_2) måles. Kakedannelsen i prosent gis av følgende ligning:

$$\frac{r_2}{r_2 + P_2} \times 100 - \frac{r_1}{r_1 + P_1} \times 100$$

Den tilsynelatende spesifikke vekt under fri strømming bestemmes ved en fremgangsmåte som er analog med den som er beskrevet i A.S.T.M. Standards D 392-38 og B 212-48, foreslått for måling av den tilsynelatende spesifikke vekt for støpepulveret og metallpulveret. Den apparatur som anvendes er imidlertid noe annerledes. Den har en veietrakt i form av en avkortet kjegle, hvis største grunnflate har en diameter på 53 mm og minste grunnflate, utstyrt med en lukkeinnretning som kan åpnes fullstendig, har en diameter på 21 mm , idet høyden mellom grunnflatene er 58 mm og det nyttige volum ca. 60 cm^3 .

Den sylindriske celle, volum 50 cm^3 , har en innvendig diameter på 37 mm og en høyde på ca. 46 mm . Grunnflaten for veietrakten anbringes 65 mm over bunnen av cellen. Arbeidsmetoden er identisk med den som er beskrevet i ASTM-standardene. Lukkeinnretningen for veietrakten lukkes og veietrakten fylles med produktet som skal undersøkes, og det strykes av jevnt med øvre kant av veietrakten ved hjelp av en linjal. Cellen innordnes i linje med aksene til veietrakten, og lukkeinnretningen åpnes. Etter at materialet har strømmet ut, jevnes det av til øvre nivå i cellen. Den tilsynelatende spesifikke vekt under fri strømming er lik forholdet mellom vekten av materialet i cellen, uttrykt i kg , og volumet i cellen uttrykt i dm^3 .

Resultatene, som funksjon av den varierende mengde av overflateaktivt middel for en bestemt vekt av polylakton er gjengitt i tabell III nedenunder.

TABELL III

DOBANOL 45-11	Polylakton	Strømning	Kake- dannelse	Tilsyne- latende spesifikk vekt
g	g			
75	75	meget god	0,1	0,48
93,75	75	meget god	-	-
112,50	75	klump- dannelse	ikke mål- bar	-

Polylaktonet som er impregnert med overflateaktivt middel er lett å granulere. Det oppnådde granulat viser god strømning, og produktets farge er forringet.

Vaskeeksempel nr. 3

Dette eksempel viser vaskeeffektiviteten til en sammensetning av materialer som er egnet for anvendelse ved vasking, hvor alt eller en del av tripolyfosfatet i referansepulver Ref. 3 er erstattet med det polylakton som ble anvendt som bærer for det overflateaktive middel i overensstemmelse med det eksempel som er beskrevet ovenfor.

Vaskingen ble utført under de samme betingelser som angitt i vaskeeksempel nr. 1, og arbeidsmetoden var identisk med unntagelse av det faktum at vaskeløsningen ble fremstilt en viss tid før innføringen av de tilsmussede tøyprøver. Tabell IV nedenunder viser sammensetningene til de forskjellige vaskepulvere som ble anvendt.

TABELL IV

PULVER	Ref. 3	vekt-%				A 8	A 9
		A 6	A 7	A 8	A 9		
hydrogenert talgsåpe	3	3	3	3	3		
anionisk overflateaktivt middel LAS DOBANE JN (dodecylbensensulfonat)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5		
Ikke ioniske overflateaktive midler etoksylert ALFOL (langkjedet alkohol) C ₁₆ -C ₁₈ -cut etoksylert med 50 mol etylenkosyd	6	6	6	6	6		
C ₁₀ -C ₁₂ -cut etoksylert med 5 mol etylenkosyd	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
DOBANOL 45-11 (langkjedet alkohol) C ₁₄ -C ₁₅ -cut etoksylert med 11 mol etylenkosyd	-	7	7	7	7		
natrumsilikat	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5		
natrumpemperkarbonat (13,8% aktivt oksygen)	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5		
polylakton derivert av poly- α -hydrokso- acrylsyre (molekylvekt varierende fra 35 000 til 700 000)	-	7	7	7	7		
natrimumtripolyfosfat (STPP)	40	22	12	2	-		
Vannfritt natrumsulfonat	23	27	37	47	49		

De oppnådde resultater er gjengitt i tabell V nedenunder.

TABELL V

Pulver	STPP %	Poly- laktone %	DOBA- NOL %	Grad av smussfjerning, %				Cellu- lose- acetat
				Bomull 1	Bomull 2	Bomull 3	Poly- ester/ bomull	
Ref. 3	40	-	-	32,7	57,4	15,1	12,5	20,1
A 6	22	7	7	33,8	61,4	14,7	15,1	21,0
A 7	12	7	7	27,6	54,5	15,2	13,9	19,8
A 8	2	7	7	18,8	41,2	14,7	12,5	18,6
A 9	-	7	7	17,6	39,7	12,9	13,0	19,1

STPP = natriumtripolyfosfat

Resultatene fra forsøkene som er gjengitt i foregående tabell V, viser at innholdet av natriumtripolyfosfat kan reduseres i stor grad hvis polylaktonet anvendes, p.g.a. at adsorpsjonsegenskapene til polylaktonet gjør det mulig å innføre ytterligere mengder av et overflateaktivt middel, f.eks. DOBANOL uten å forårsake en markert reduksjon i graden av smussfjerning. I disse tilfeller observeres ingen reduksjon i denne grad av smussfjerning selv om STPP utelates fullstendig (polyester/bomull).

Eksempel på anvendelsen av polylaktonet som bærer nr. 2

Dette eksempel viser polylaktonets adsorpsjonsevne for et flytende hjelpestoff. Den flytende forbindelse er en 70% vandig løsning av hydrogenperoksyd.

Et polylakton som stammer fra poly- α -hydroksyacrylsyre med gjennomsnittlig molekylvekt ca. 50 000 ble anvendt.

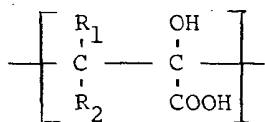
Den anvendte fremgangsmåte for fiksering av den vandige hydrogenperoksydløsning er som følger:

8 g tørket polylakton innføres i 110 cm³ tørt benzen, og blandingen oppvarmes under tilbakeløpskjøling i 2 timer. Blandingen avkjøles til +10°C, og 3,93 g av en 70% vandig løsning av hydrogenperoksyd innføres dråpevis under røring ved ca. 1500 opm. Innføringen varer i 10 min. Etter filtrering og avdestillering av benzenet i vakum oppnås det med hydrogenperoksyd impregnerte polylakton.

Det aktive oksygen-innhold etter tørkning er 104 g pr. kg, og tapet av aktivt oksygen etter 4 dagers lagring ved 32°C og 80% fuktighet er 1,3%.

P a t e n t k r a v

1. Anvendelse av et fast polylakton som stammer fra en polymer av en α -hydroksyakrylsyre med molekylvekt 5000 - 1 000 000 som inneholder monomerenheter av formelen



hvor R_1 og R_2 representerer hydrogen eller en alkylgruppe med 1-3 karbonatomer, sammen med minst én vannoppløselig forbindelse som gir vaskebadet en alkalisk pH, som bygger og som bærer for flytende og pastaaktige vaskemiddelbestanddeler.

2. Anvendelse av et fast polylakton som angitt i krav 1 hvor R_1 og R_2 er hydrogen.

3. Anvendelse som angitt i krav 1 hvor den basiske forbindelse er natriumperkarbonat eller natriumperborat.

4. Anvendelse som angitt i krav 1, hvor blandingen som polylaktonet anvendes i, inneholder 11-19 vekt% overflateaktivt middel, 2,5-13,9 vekt% polylakton, 14,5-20 vekt% av en basisk forbindelse som har peroksydisk karakter, og 0-30 vekt% natriumtripolyfosfat.

5. Anvendelse som angitt i krav 1, hvor blandingen også inneholder minst ett hjelpemiddel for vaske-, rense- og blekemiddelblandinger, som er flytende eller pastaaktig ved temperaturer under 180°C og som er adsorbert på polylaktonet, i en mengde av mellom 10 og 140 % regnet på vekten av polylakton.

6. Anvendelse som angitt i krav 1, hvor hjelpemidlet som er adsorbert, er en aktivator for persalter.

7. Anvendelse som angitt i krav 1, hvor aktivatoren er N,N,O-triacetylhydroksylamin.

8. Anvendelse som angitt i krav 5, hvor det overflateaktive middel er et kondensat av en alkohol med lang alkylkjede med etylenoksyd.

9. Anvendelse som angitt i krav 5, hvor hjelpemidlet som er adsorbert, er hydrogenperoksyd som er adsorbert i form av en vandig løsning inneholdende 10-70 vekt% hydrogenperoksyd.