



NORGE

[NO]

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 145663

(51) Int. Cl.³ C 11 D 1/83 // C 11 D 3/07

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr. 741284
(22) Inngitt 08.04.74
(24) Løpedag 08.04.74

(41) Alment tilgjengelig fra 10.10.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 25.01.82
(30) Prioritet begjært 09.04.73, 11.04.73, USA, nr. 348873, 349035,
349111, 350268

(54) Oppfinnelsens benevnelse Flytende, vannholdig finvaskemiddel.

(71)(73) Søker/Patenthaver COLGATE-PALMOLIVE COMPANY,
300 Park Avenue, New York, NY 10022,
USA.

(72) Oppfinner STEPHEN CAJETAN KLISCH, Sommerset, NJ,
CHARLES ANDREW MARTIN, Morris Plains, NJ,
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig søknad
nr. 4470/70
Norsk (NO) patent nr. 112220
Svensk (SE) utl. skrift nr. 336866
USA (US) patent nr. 3332876
Sveitsisk (CH) patent nr. 509401
K. Lindner: Tenside-Textilhilfsmittel-
Waschrohstoffe B I Stuttgart 1964, p. 804 og
p. 1008

Oppfinnelsen angår et forbedret flytende finvaskemiddel som inneholder en blanding av aktive bestanddeler av olefinsulfonat og ethoxylert alkylsulfat og et forbedrende tilsetningsmiddel bestående av et skumstabiliserende tertiært aminoxyd eller alkansyrealkanolamid og/eller et vannoppløselig, lavere organisk monosulfonat som gelhemmende middel anvendt i en egnet mengde i et vandig medium. Oppfinnelsen angår også vaskemidler hvori det ethoxylerte alkylsulfat er erstattet med et C_{12} - C_{14} alkansyrediethanolamid. Disse vaskemidler betegnes generelt som finvaske-midler og er spesielt egnede for oppvask og vasking av finere tekstiler.

US patentskrift 3332876 angår vaskemidler bestående av ternære blandinger av olefinsulfonater, alkylarylsulfonater og alkylethersulfat med synergistisk skumnings- og renseevne. Ifølge patentskriftet skal således alle de ovennevnte tre vaskeaktive materialer samtidig anvendes.

Norsk patentskrift 112220 angår vaskemidler basert på blandinger av høyere alkylaminoxyd og natriumtripolyfosfat og fettacylalkanolamid. Ifølge det norske patentskrift skal derfor aminoxydet og fettacylalkanolamidet anvendes sammen med hverandre. Da dessuten vaskemidlet ifølge det norske patentskrift skal inneholde natriumtripolyfosfat, er dette vaskemiddel ikke å betrakte som et finvaskemiddel.

Norsk patentsøknad 4470/70 angår milde vaskemidler bestående av alkylethersulfat, alkylsulfat og vann. Alkylethersulfatet skal inneholde 5-12 mol ethylenoxyd, og ifølge patentsøknadens eksempel II kan en blanding 7 inneholde et ammoniumalkylethenoxysulfat med 3 ethenoxygrupper. Blandingen inneholder videre et alkyl-dimethyl-aminoxyd og et olefinsulfonat. Denne blanding er ifølge norsk patentsøknad 4470/70 bare tatt med for sammenlignings skyld.

Svensk patentskrift 336866 angår vaskemiddelblandinger som inneholder et vaskeaktivt, vannoppløselig olefinsulfonat og en annen vaskeaktiv forbindelse som kan bestå av et sulfat av en høyere alkohol eller et alkylbenzensulfonat. Patentskriftet inneholder også en omtale av vaskemidler av en blanding av olefinsulfonat, alkylethersulfat og alkylolamid, men alle disse inneholder 15 vekt% tetrakaliumpyrofosfat som gjør at disse vaskemidler er grovvaske-midler.

Sveitsisk patentskrift 509401 angår et rensemiddel for

145663

2

harde overflater, og som vaskeaktive forbindelser inneholder rensemidlet en blanding av et olefinsulfonat hvori minst 75% av carbonkjedene inneholder 12 carbonatomer, og et olefinsulfonat hvori minst 75% av carbonkjedene inneholder 20 carbonatomer. Den krevede oppfinnelse ifølge det sveitsiske patentskrift angår derfor bruk av den spesielle blanding av C_{12} olefinsulfat og C_{20} olefinsulfonat.

Det tilveiebringes ifølge oppfinnelsen et flytende, vannholdig finvaskemiddel som omfatter en blanding av anioniske, vaskeaktive forbindelser omfattende olefinsulfonat og eventuelt et fettsyrealkanolamid og/eller forbedrende tilsetningsmidler, og finvaskemidlet er særpreget ved at det inneholder

I. 25 - 35 vekt% av en blanding av

- A. minst ett vannoppløselig salt av et sulfonert C_{12} - C_{18} olefin som det eneste olefinsulfonat, i hvilket opptil 20 vekt% er vinylidensulfonat, og
- B. enten et vannoppløselig salt av C_{10} - C_{18} ethoxylert alkylsulfat (1-5 EO) eller C_{12} - C_{14} alkansyrediethanolamid eventuelt i blanding med opptil 25 vekt% derav av C_{12} - C_{14} alkansyremonoethanolamid, idet vektforholdet mellom IA og IB er 3:1 - 1:1,

II. et tilsetningsmiddel fra gruppen

- A. 1,5 - 10 vekt% av et skumstabiliserende aminosyd med formelen $R_1R_2R_3N \rightarrow O$ hvori R_1 er C_{10} - C_{20} alkyl, alkenyl eller monohydroxyalkyl og R_2 og R_3 er C_1 - C_3 alkyl eller C_1 - C_3 hydroxyalkyl eller R_2 og R_3 er forbundet med nitrogenatomet under dannelse av en morfolin-gruppe,
- B. 1-10 vekt% skumstabiliserende C_{10} - C_{18} alkansyrealkanolamid fra gruppen diethanolamid, ethoxylert monoethanolamid og blandinger av alkansyremonoethanolamider og -diethanolamider,

C. 1-8 vekt% av et gelhemmende middel fra gruppen natrium-isethionat, trinatriumsulfosuccinat og natriumallylsulfonat, og

D. blandinger av to eller flere av IIA, IIB og IIC, og

III. et vandig medium,

med de ytterligere forbehold at

når IB er alkylsulfatsaltet og II aminoxydet, er vektforholdet mellom IA og IB 1,4:1 - 0,9:1 og vektforholdet mellom I og IIA 20:1 - 3:1,

når IB er alkylsulfat og II alkansyrealkanolamidet, er vektforholdet mellom IA og IB 1,4:1 - 0,9:1 og vektforholdet mellom I og IIB 40:1 - 4:1,

når IB er alkansyrediethanolamidet, sløyfes tilsetningsmidlet II eller det er IIC, og

når IB er alkansyrediethanolamidet, er vektforholdet mellom IA og IIC 16:1 - 2:1, og eventuelt

IV. opptil 3 vekt% av et vannoppløselig proteinhydrolysat med en molekylvekt av 120 - 20.000.

I et foretrukket flytende vaskemiddel ifølge oppfinnelsen er vektforholdet mellom det sulfonerte olefin og alkylsulfatet 1,4:1 - 0,9:1. Alkylsulfatet er fortrinnsvis saltet av et C_{12} - C_{15} alkyltriethenoxyethersulfat, og blandingen av sulfonatet og sulfatet er fortrinnsvis tilstede i en mengde av 18-40 vekt%. Tilsetningsmidlet er fortrinnsvis det skumstabiliserende tertiære aminoxyd. Det vandige medium er normalt vann eller en blanding av vann og et oppløsningsbefordrende middel bestående av 1 - 10 vekt% av en alkohol med 2 - 3 carbonatomer, 0,5 - 6 vekt% av et vannoppløselig lavere alkylbenzensulfonat med 1 - 3 carbonatomer i alkylgruppen eller 0,5 - 6 vekt% av et alkylsulfat med 5 - 6 carbonatomer i alkylgruppen.

Vektforholdet mellom olefinsulfonatet og det vannoppløselige salt av et ethoxylert alkylsulfat i vaskemidlene ifølge oppfinnelsen er fortrinnsvis 1,3:1 - 1,1:1, og vektforholdet mellom disse to bestanddeler og det forbedrende tilsetningsmiddel er fortrinnsvis 15:1 - 3,5:1.

De foreliggende vaskemidler gir meget gode resultater som f.eks. tilkjennegitt ved en god skumdannelse, gode skumegenskaper,

vaskekraft, biokjemisk nedbrytbarhet, lagringsstabilitet, lav giftighet, ønsket viskositet, motstandsdyktighet overfor gell-dannelse og lett gjenopløsning av en eventuelt dannet gel.

Et spesielt egnet olefinsulfonat for bruk i foreliggende vaskemidler utgjøres av sulfoneringsproduktet av en olefinblanding inneholdende ca. 75 til 85 % rettkjedede α -olefiner, f.eks. med formelen $R-CH=CH_2$, hvori R er et alifatisk hydrocarbonradikal, ca. 8 eller 10 - 20 % olefiner hvori umettetheten forekommer i en vinylidengruppe, f.eks. olefiner med formelen $R-\underset{\text{CH}_2}{\underset{|}{C}}-R'$,

hvor R og R' er alifatiske hydrocarbonradikaler fortrinnsvis med minst 4 carbonatomer, og ca. 5 - 12 % innvendige olefiner, f.eks. olefiner med formelen $R-CH=CH-R'$, hvori R og R' er alifatiske hydrocarbonradikaler. En foretrukket fremgangsmåte for fremstilling av en slik olefinblanding er ved polymerisering av ethylen med en Ziegler-katalysator for fremstilling av en blanding av α -olefiner med forskjellige kjedelengder, hvorfra en fraksjon separeres hovedsakelig inneholdende α -olefiner med 6 - 8 carbonatomer og en fraksjon inneholdende α -olefiner med lavere molekylvekt, f.eks. med 6 - 8 carbonatomer, idet den sistnevnte fraksjon dimeriseres og den førstnevnte fraksjon bringes sammen med den dimeriserte fraksjon.

En spesielt gunstig olefinblanding har gjennomsnittlig 14 - 15, f.eks. 14,2 - 14,7, carbonatomer. Ifølge en mest foretrukken utførelsesform har olefinblandingen under 10 %, f.eks. under 5 %, som 2 %, olefiner med flere enn 16 carbonatomer.

Sulfoneringen av olefinet kan utføres med svoveltrioxyd med lavt partialtrykk, f.eks. under ca. 100 mm Hg, fortrinnsvis under ca. 25 mm Hg. Svoveltrioxydet kan anvendes i gassformig tilstand fortynnet med et inert fortynningsmiddel, f.eks. luft, eller i ufortynnet tilstand under vakuum. Det kan også anvendes i flytende form, f.eks. i form av en oppløsning av SO_2 ved lav temperatur, som $0^\circ C$. Molforholdet SO_3 :olefin er som regel 1:1 - 1,2:1, fortrinnsvis under ca. 1,12:1, f.eks. 1,05:1 - 1,1:1. Reaksjonsproduktet fra sulfoneringen kan deretter blandes med et 10 - 15 mol% overskudd av vandig kaustisk oppløsning for nøytralisering av sulfonsyren og oppvarmes for hydrolysering ved ringåpning av sulfoner som er tilstede i en hovedsakelig mengde av reaksjonsproduktet. Det erholdte produkt inneholder typisk 40 - 80, fortrinns-

vis 50 - 70, vekt% alkenylsulfonat, 15 - 70, fortrinnsvis 20 - 40, vekt% hydroxyalkansulfonat, 5 - 12 vekt% hydroxyalkandisulfonat og alkendisulfonat og inntil 7 - 15 vekt% forurensninger betegnet som natriumsulfat, fri olje og natriumklorid. Sulfoneringsprosesser er beskrevet f.eks. i flere US patenter som er blitt gitt i 1969 - 1971.

Det kan også anvendes olefiner som råmateriale, f.eks. olefiner fremstilt ved cracking av jordoljevoks, i det vesentlige rene α -olefiner fremstilt ved polymerisering av ethylen, og olefiner fremstilt ved dehydratisering av høyere alkoholer med den ovenfor beskrevne gjennomsnittlige kjedelengde og molekylvektfordeling. Det gjennomsnittlige carboninnhold kan, selv om dette er mindre foretrukket, også ligge utenfor området 14 - 16 carbonatomer, f.eks. 12, 13, 17 eller 18 carbonatomer. Olefinsulfonatet kan også helt eller delvis foreligge som et annet vannoppløselig salt enn natriumsaltet, som kalium-, ammonium-, mono-, di- eller triethanolammoniumsaltet eller blandinger derav.

Det foretrukne ethoxylerte alkylsulfat for anvendelse i de foreliggende vaskemidler kan fremstilles ved ethoxylering med ethylenoxyd av en naturlig alkohol eller en syntetisk alkohol fremstilt ved hjelp av Ziegler- eller Oxo-prosessen og med 12 - 15 carbonatomer, fortrinnsvis en primær alkohol, hvorefter reaksjonsproduktet sulfateres under dannelse av monosvovelsyre som deretter nøytraliseres for dannelse av ammoniummonosulfatsaltet. Det kan også ifølge oppfinnelsen anvendes andre salter, f.eks. natrium- eller triethanolammoniumsalter, og ethoxyleringsprodukter med en annen ethoxyleringsgrad, av opp til 5 mol ethylenoxyd pr. mol alkanol.

Typiske egnede alkoholer har den følgende carbonkjedefordeling: 0,5 % C_{10} , 33,6 % C_{12} , 0,6 % C_{13} , 61,1 % C_{14} , 0,1 % C_{15} , 3,6 % C_{16} og 0,4 % over C_{16} , 39,9 % C_{12} , 2,5 % C_{13} , 51,9 % C_{14} , 1,4 % C_{15} , 3,4 % C_{16} og 0,1 % over C_{16} , 31,2 % C_{12} , 1,8 % C_{13} , 61,2 % C_{14} , 1,6 % C_{15} og 3,6 % C_{16} , 0,8 % C_{11} , 18,7 % C_{12} , 24,2 % C_{13} , 32,3 % C_{14} , 20,0 % C_{15} og 0,3 % C_{16} . Slike alkoholsulfater har gjennomsnittlig 10 - 18 carbonatomer.

Den tredje vesentlige bestanddel i de foreliggende flytende vaskemidler er et forbedrende hjelpetilsetningsmiddel bestående av skumstabiliserende tertiære høyere alkylaminoxider, skumstabiliserende høyere alkansyrealkanolamider og/eller gelhemmende vannoppløselige lavere organiske monosulfonater.

Aminoxydene og alkylolamidene forbedrer generelt skumningsegenskapene ved at de øker skumvolumet og/eller skumstabiliteten i nærvær av fettsmuss samtidig som en lav geldannelse opprettholdes. På den annen side vil de lavere alifatiske organiske monosulfonater i alminnelighet nedsette geldannelsestilbøyeligheten for vandige væskeblandinger som inneholder olefinsulfonat og et skumdannende alkanolamid eller aminoxyd og eventuelt det vaskeaktive ethoxylerte alkylsulfat.

De skumstabiliserende tertiære aminoxyder har den generelle formel $R_1R_2R_3N-O$, hvori R_1 er et alkyl-, alkenyl- eller monohydroxyalkylradikal med 10 - 20 carbonatomer og R_2 og R_3 er like eller forskjellige og består av C_1-C_3 alkyl eller C_1-C_3 hydroxyalkyl, eller danner sammen med det oxygenbundne nitrogenatom en heterocyklisk morfolingruppe. Typiske høyere alkylgrupper som kan være tilstede, er decyl, lauryl, myristyl, cetyl og stearyl og dessuten de blandede alkylgrupper avledet fra kokosnøttolje eller talg. De tertiære aminoxyder kan fremstilles ved omsetning av et tertiært amin eller polyethoxylert amin med en vandig oppløsning av hydrogenperoxyd i tilnærmet like molare mengder i en reaktor hvori en stabil temperatur kan opprettholdes. Av foretrukne handelstilgjengelige tertiære aminoxyder kan nevnes bis-(2-hydroxyethyl)-kokosaminoxyd, bis-(2-hydroxyethyl)-talgaminoxid og N-kokosmorfolinoxid.

De skumstabiliserende alkansyrealkanolamider består av diethanolamid, ethoxylert monoethanolamid og en blanding av mono- og diethanolamider av alkansyrer med 10 - 18, fortrinnsvis 12 - 14, carbonatomer. Foretrukne alkansyrer har følgende carbonkjedefordeling: 1 % høyst C_{8-10} , $71,2 \pm 2$ % C_{12} , $27,8 \pm 2$ % C_{14} og 1 % høyst C_{16} . Ethoxylert monoethanolamid kan fremstilles ved omsetning av et mol av det tilsvarende alkansyremonoethanolamid med 1 - 4, fortrinnsvis 1, mol ethylenoxyd i nærvær av en basisk katalysator, som natriumhydroxyd, og et foretrukket alkansyrediethanolamid kan fremstilles ved omsetning av 1 mol av alkansyremethylesteren med over 1 mol, f.eks. et overskudd på 5 - 10 %, diethanolamin i nærvær av varme og en basisk katalysator, som natriummethylat.

Selv om de skumstabiliserende alkanolamider vanligvis anvendes sammen med de aktive bestanddeler olefinsulfonat og ethoxylert alkylsulfat, kan det vaskeaktive ethoxylerte alkylsulfat sløyfes fra de foreliggende flytende vaskemidler som inneholder alkansyrediethanolamid med 10 - 18, fortrinnsvis 12 - 14, carbonatomer i en

slik forholdsvis mengde at vektforholdet mellom olefinsulfonat og alkanolamid er 3:1 - 1:1, fortrinnsvis 3:1 - 1,5:1. I slike vaskemidler vil olefinsulfonattet vanligvis utgjøre 5 - 40 vekt% av det flytende vaskemiddel, fortrinnsvis 10 - 35 vekt%, og alkansyre-diethanolamidet med 10-18 carbonatomer vil vanligvis utgjøre 3 - 15, fortrinnsvis 7,5 - 10, vekt% som er tilstrekkelig til å gi forbedret skumstabilitet eller forbedret skumvolum.

De egnede anti-geldannelsesmidler eller gelhemmende midler som kan anvendes i de foreliggende flytende vaskemidler, er natriumisethionat, trinatriumsulfosuccinat og natriumallylsulfonat.

Anti-geldannelsesmidlene kan med fordel anvendes i flytende vaskemidler som inneholder olefinsulfonat og en skumdannende alkansyre eller aminoxyd uavhengig av om ethoxylert alkylsulfat er tilstede eller ikke. Det fås imidlertid forbedrede virkninger når ethoxylert alkylsulfat er tilstede selv i foretrukne forholdsvis mengder.

Blandingen av vannoppløselig olefinsulfonat og vannoppløselig alkylethoxamersulfatsalt vil i alminnelighet utgjøre 10-40 vekt% av det flytende vaskemiddel, fortrinnsvis 25 - 35 vekt%, selv om vanligvis ca. 18 vekt% av blandingen vil anvendes når trialkylaminoxydet er tilstede som skumstabiliserende middel.

Dessuten skal det bemerkes at i de foretrukne flytende vaskemidler som inneholder et skumdannelsesmiddel, holdes vektforholdet mellom olefinsulfonat og ethoxameralkylsulfat på 1,3:1 - 1,1:1.

Den forholdsvis mengde av tertiært aminoxyd i de foreliggende vaskemidler er 1,5-10, fortrinnsvis 2-8, vekt% som er tilstrekkelig til å gi forbedret skumstabilitet eller forbedret skumvolum. Dessuten reguleres vektforholdet mellom summen av olefinsulfonat og ethoxameralkylsulfattet til aminoxydet til 20:1-3:1, fortrinnsvis 15:1 - 3,5:1.

På lignende måte vil den forholdsvis mengde av alkansyre-alkanolamidblandinger i de foreliggende flytende vaskemidler som inneholder blandingen av de aktive bestanddeler, som regel utgjøre

1,0 - 10, fortrinnsvis 2 - 6, vekt% som er tilstrekkelig til å gi forbedret skumstabilitet eller forbedret skumvolum. Dessuten holdes vektforholdet mellom summen av det vaskeaktive olefinsulfonat og det vaskeaktive ethoxamersulfat til alkansyrealkanolamidet innen området 40:1 - 4:1, fortrinnsvis 30:1 - 5:1.

Den forholdsvis mengde av anti-geldannelsessaltene i de foreliggende flytende vaskemidler, vil vanligvis utgjøre 1 - 8, fortrinnsvis 2 - 6, f.eks. ca. 4, vekt% som er tilstrekkelig til å nedsette vaskemidlenes tilbøyelighet til å danne en gel-lignende hud og som vil lette en gjenoppløsning av en eventuelt dannet gel. Dette innebærer en betydelig fordel sammenlignet med kjente vaskemidler da geldannelse fører til tilstopping av dyser eller utløpene fra beholdere som anvendes for utdeling av disse flytende vaskemidler. I vasker som ikke inneholder ethoxylert alkylsulfat, fåes anti-geldannelsesegenskaper når vektforholdet mellom olefinsulfonat og anti-geldannelsessaltet er 16:1 - 2:1, fortrinnsvis 7:1 - 3:1, og helst 4:1.

Den vaskeaktive forbindelse eller blandingen av de vaskeaktive forbindelser og det forbedrende hjelpetilsetningsmiddel, f.eks. skumdannelsesmidler og/eller anti-geldannelsesmidler, oppløses i et vandig medium for dannelse av et homogent flytende produkt. Dette vandige medium kan utgjøres av vann alene dersom bestanddelene er tilstrekkelig oppløselige eller dispergerbare i vann, eller det kan bestå av en blanding av vann og et hjelpeoppløsningsmiddel bestående av énverdige alkoholer med 2 - 3 carbonatomer, vannoppløselige salter av organiske sulfonerte eller sulfaterte hydrotrope forbindelser eller blandinger derav.

Av egnede alkoholer kan nevnes ethanol, propanol og isopropanol, idet ethanol er foretrukket. Egnede hydrotrope organiske sulfonater omfatter alkylarylsulfonater med inntil 3 carbonatomer i alkylgruppen, som natrium-, kalium- og ammoniumtoluen-, -xylen- og -cumensulfonater. Egnede hydrotrope organiske sulfater er natrium-, kalium-, ammonium- eller mono-, di- og triethanolammoniumsaltene av alkylsulfat med 5 - 6 carbonatomer i alkylgruppen.

Den forholdsvis mengde av det vandige medium vil vanligvis utgjøre 30 - 95, fortrinnsvis 40 - 85, vekt% av det flytende vaskemiddel. Hvis dette er tilstede, vil det alkoholiske hjelpeoppløsningsmiddels konsentrasjon være 1 - 10, fortrinnsvis 3 - 7,

vekt% og konsentrasjonen av det hydrotrope salt 0,5 - 10, fortrinnsvis 1 - 8, vekt%, basert på vekten av det flytende vaskemiddel.

De foreliggende flytende finvaskemidlers pH reguleres til 6 - 8 ved tilsetning av syre eller et egnet alkali.

Ifølge en foretrukken utførelsesform inneholder de foreliggende flytende vaskemidler 0,25 - 3, fortrinnsvis 1 - 2, vekt% av et vannoppløselig, vedheftende protein for å minske irritasjonen av huden på brukerens fingre og hender. Kjemisk utgjøres proteinbestanddelen av et polypeptid med lav molekylvekt og beholdt ved hydrolyse av slike proteinmaterialer som menneske- og dyrehår, horn, huder, klover, gelatin og collagen etc. Under hydrolysen brytes proteinene vanligvis ned til sine polypeptidbestanddeler og aminosyrebestanddeler ved forlenget oppvarming med syrer, f.eks. svovelsyre, eller med alkalier, f.eks. natriumhydroxyd, eller ved behandling med enzym, f.eks. peptidase. Under hydrolysen dannes først polypeptider med høy molekylvekt, og etterhvert som hydrolysen finner sted, omdannes disse tiltagende til enklere og enklere polypeptider, til tripeptider, dipeptider og tilslutt til aminosyrer. Det er klart at polypeptidene avledet fra proteiner utgjør komplekse blandinger, og i praksis vil den gjennomsnittlige molekylvekt for hydrolyseproduktene variere fra 120 (for aminosyrer) til ca. 20 000. Alle tilfredsstillende hydrolyserte polypeptider er særpreget ved at de er oppløselige i vann. I de foreliggende flytende vaskemidler som inneholder oppløselig protein, foretrekkes det å anvende hydrolysert collagen med en slik lav molekylvekt at det er fullstendig oppløselig i vann, ikke-geldannende og ikke-denaturerende og med en gjennomsnittlig molekylvekt under 15 000, fortrinnsvis 500 - 10 000, og helst ca. 1000.

De flytende vaskemidler ifølge oppfinnelsen kan også inneholde andre vanlige bestanddeler for slike oppskrifter som er i det vesentlige frie for byggersalter. Således kan f.eks. vannhardhetbefordrende salter, som magnesiumsulfat og kalsiumklorid, anvendes i konsentrasjoner på 0,5 - 4 vekt% for å forbedre skumdannelsen i bløtt vann. Sekvestreringsmidler, som alkalimetallcitrat, -gluconater og aminopolycarboxylater, kan være tilstede i en mengde av 0,1 - 1 vekt% for utskilling av metallioner, som jern, som forekommer i vaskevannet. Andre tilsetningsmidler, som hvitemidler, farvemidler, fuktemidler, parfhymer og bactericider etc., kan også settes til vaskemidlene i en konsentrasjon av inntil ca.

2 vekt% for å forbedre vaskemidlets forskjellige egenskaper.

Foruten de ovennevnte bestanddeler kan de foreliggende flytende vaskemidler, selv om dette er mindre foretrukket, inneholde mindre forholdsvis mengder av andre overflateaktive midler som ikke uheldig påvirker vaskemidlenes utmerkede egenskaper. Slike andre vaskeaktive forbindelser vil vanligvis være tilstede i en mengde på under ca. 10 %, fortrinnsvis under ca. 5 %, av det samlede innhold av vaskeaktive forbindelser i vaskemidlet. Slike andre vaskeaktive forbindelser kan utgjøres av en hvilken som helst forenelig anionisk, ikke-ionisk, amfotær, zwitterionisk eller polar ikke-ionisk vaskeaktiv forbindelse som gir god vaskekraft, fukting eller skumdannelse eller andre fordelaktige vaskeegenskaper.

Av egnede anioniske vaskeaktive forbindelser kan nevnes de énkjernede høyere alkyl-aromatiske sulfater, som de høyere alkylbenzensulfonater inneholdende 10 - 16 carbonatomer i den høyere alkylgruppe som kan være rettkjedet eller forgrenet, f.eks. natrium-, kalium- og ammoniumsaltene av høyere alkylbenzensulfonater, høyere alkyltoluensulfonater, høyere alkylfenolsulfonater og høyere naphthalensulfonater, paraffinsulfonater inneholdende 10 - 20 carbonatomer, f.eks. de primære paraffinsulfonater erholdt ved omsetning av langkjedede α -olefiner og bisulfitter, og paraffinsulfonatene med den sulfonerte gruppe fordelt langs den paraffiniske kjede, som beskrevet i bevilgede patenter, natrium- og kaliumsulfater av høyere alkoholer inneholdende 8 - 18 carbonatomer, som natriumlaurylsulfat og natriumtalgalkoholsulfat, natrium- og kaliumsalter av α -sulfofettsyreestere inneholdende 10 - 20 carbonatomer i acylgruppen, f.eks. methyl- α -sulfomyristat og methyl- α -sulfotalgat, ammoniumsulfater av mono- eller diglycerider av høyere (C_{10} - C_{18}) fettsyrer, f.eks. stearinsyremonoglyceridmonosulfat, natrium-høyere alkyl (C_{10} - C_{18}) glycerylethersulfonater og natrium- eller kaliumalkylfenolpolyethenoxy-ethersulfater med 1 - 6 oxyethylengrupper pr. molekyl og hvori alkylradikalene inneholder 8 - 12 carbonatomer.

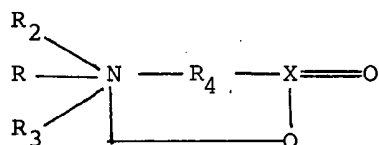
Av andre egnede anioniske, overflateaktive midler kan nevnes acylsarcosinatene med 8 - 18 carbonatomer i acylgruppen, f.eks. natriumlauroylsarcosinat, natrium- og kaliumsaltene av reaksjonsproduktet av høyere fettsyrer inneholdende 8 - 18 carbonatomer i molekylet og forestret med isethionsyre, og natrium- og kaliumsaltene av acyl-N-methyltauridene med 8 - 18 carbonatomer i acylgruppen, f.eks. natriumcocoylmethyltaurat og kaliumstearoylmethyltaurat.

Andre typer av overflateaktive midler som kan anvendes i foreliggende flytende finvaskemidler, er de ikke-ioniske, syntetiske, organiske, vaskeaktive forbindelser som vanligvis utgjøres av kondensasjonsproduktet av en organisk alifatisk eller alkylaromatisk hydrofob forbindelse og hydrofile ethylenoxydgrupper. Praktisk talt en hvilken som helst hydrofob forbindelse med en carboxylsyre-, hydroxyl-, amid- eller aminogruppe med et fritt hydrogenatom bundet til nitrogenatomet kan kondenseres med ethylenoxyd eller med polyethylenglycol som er det polyhydratiserte produkt derav, under dannelse av en ikke-ionisk vaskeaktiv forbindelse. Dessuten kan polyethenoxykjedens lengde reguleres for oppnåelse av den ønskede balanse mellom de hydrofobe og hydrofile elementer.

De ikke-ioniske vaskeaktive forbindelser omfatter polyethylenoxydene av 1 mol alkylfenol inneholdende 6 - 12 carbonatomer i en rett eller forgrenet kjede kondensert med 5 - 30 mol ethylenoxyd, f.eks. lauryl/myristylalkohol kondensert med ca. 16 mol ethylenoxyd.

En gruppe av ikke-ioniske vaskeaktive forbindelser markedsføres under varemerket Pluronic[®]. Forbindelsene dannes ved kondensasjon av ethylenoxyd med en hydrofob base dannet ved kondensasjon av propylenoxyd med propylenglycol. Molekylvekten for den hydrofobe del av molekylet er 950 - 4000, fortrinnsvis 1200 - 2500. Tilsetningen av polyoxyethylenradikaler til den hydrofobe del er tilbøyelig til å øke oppløseligheten av molekylet som helhet. Blokkpolymerenes molekulvekt varierer fra 1000 til 15 000, og polyethylenoxydinholdet kan være 20 - 80 vekt%.

Zwitterioniske vaskeaktive forbindelser, som betainene og sulfobetainene med følgende formel, er også nyttige:



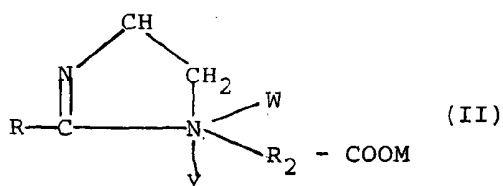
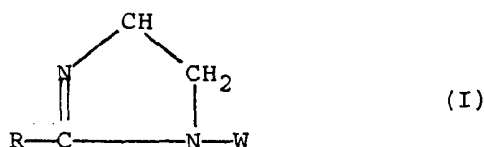
hvor R er en alkylgruppe med 8 - 18 carbonatomer, R₂ og R₃ er hver en alkyl- eller hydroxyalkylengruppe inneholdende 1 - 4 carbonatomer, R₄ er en alkyl- eller hydroxyalkylengruppe inneholdende 1 - 4 carbonatomer, og X er C eller S=O. Alkylgruppen kan inneholde én eller flere mellombindinger, som amid-, ether- eller polyetherbindinger, eller ikke-funksjonelle substituent, som hydroxylgrupper eller halogenatomer, som ikke vesentlig påvirker

gruppens hydrofobe egenskaper. Når X er C, kalles den vaskeaktive forbindelse for et betain. Når X er $S=O$ kalles den vaskeaktive forbindelse for et sulfobetain eller sultain. Foretrukne vaskeaktive betainer og sulfobetainer er 1-(lauryldimethylammonio)-acetat, 1-(myristyldimethylammonio)-propan-3-sulfonat og 1-(myristyldimethylammonio)-2-hydroxypropan-3-sulfonat.

De polare ikke-ioniske vaskeaktive forbindelser er slike hvori den hydrofile gruppe inneholder en halvpolar binding direkte mellom to atomer, f.eks. $As \rightarrow O$ og $S \rightarrow O$. Det foreligger ladningsseparering mellom de to direkte bundne atomer, men den overflateaktive forbindelses molekyl har ingen netto ladning og dissosieres ikke i ioner.

Anvendbare polare ikke-ionske vaskeaktive forbindelser omfatter de åpen-kjededø alifatiske fosfinoxyder med den generelle formel $R_1R_2R_3P \rightarrow O$, hvori R_1 er et alkyl-, alkenyl- eller monohydroxyalkylradikal med 10 - 18 carbonatomer i kjeden, og R_2 og R_3 er hver alkyl- og monohydroxyalkylradikaler inneholdende 1 - 3 carbonatomer.

Eksempler på egnede amfolyttiske vaskeaktive forbindelser er alkyl- β -aminopropionatene $RN(H)C_2H_4COOM$, alkyl- β -iminodipropionatene $RN(C_2H_4CO_2M)_2$, og de langkjedede imidazolderivater med de følgende formler:



hvori R er en acyklisk gruppe med 7 - 17 carbonatomer, W er R_2OH , R_2COOM eller R_2OR_2COOM , Y er OH^- eller $R_3OSO_3^-$, R_2 er en alkyl- eller hydroxyalkylengruppe inneholdende 1 - 4 carbonatomer, R_3 er en alkyl-, alkylaryl- eller fettacylglyceridgruppe med 6 - 18 carbonatomer i alkyl- eller acylgruppen, og M er et vannoppløselig kation, f.eks. natrium-, kalium-, ammonium- eller alkylolammoniumkation.

Vaskeaktive forbindelser med formelen I er beskrevet i "Surface Active Agents and Detergents", bind II, og vaskeaktive forbindelser med formelen II er beskrevet i patentskrifter. De acykliske grupper kan være avledet fra kokosnøttoljefettsyrer (en blanding av fettsyrer inneholdende 8 - 18 carbonatomer), laurin-fettsyre og oleinfettsyre, og de foretrukne grupper er alkylgrupper med 7 - 17 carbonatomer. Foretrukne vaskeaktive forbindelser er natrium-N-lauryl- β -aminopropionat, dinatrium-N-lauryliminodipropionat og natriumsaltet av 2-laurylcycloimidium-1-hydroxyl, 1-ethoxyethansyre, 1-ethansyre.

De flytende vaskemidler ifølge oppfinnelsen er nærmere beskrevet i de nedenstående eksempler. I disse er alle konsentrasjoner basert på vektprosent medmindre annet er angitt.

Eksempel 1

Det følgende flytende vaskemiddel ble fremstilt:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>
Natrium- α -olefin (C_{14-16})-sulfonat*	16,1
Ethoxylert (C_{12-15}) alkoholammoniumsulfat**	13,8
Bis-2-hydroxyethylkokosaminoxid	4,0
Natriumisethionat	5,0
Hydroxyethylethylendiamintriaddiksyre, trinatriumsaltet ("hydroxy-EDTA")	0,08
Vannopløselig protein***	1,0
Ethanol	6,0
Vann	<u>rest</u>
	100,0

* En blanding av 50 - 70 % alkenylsulfonat, 20 - 40 % hydroxyalkansulfonat og 5 - 12 % hydroxyalkandisulfonat og alkendisulfonat fremstilt ved sulfonering av en C_{14-16} olefinblanding med en carbonatomfordeling på maks. 2,0 % C_{12} , 66,2 + 2,0 % C_{14} og 33,4 $\pm$ 2,0 % C_{16} , en gjennomsnittlig carbonkjedelengde på 14,6, en gjennomsnittlig molekylvekt på 205, et forhold mellom α -olefin og vinylidenolefin på 6,4:1 og et forhold mellom α -olefin og innvendige olefiner på 9,6:1.

** Et ethoxylert C_{12-15} alkoholtriethoxamerammoniumsulfat med en kjedefordeling på 0,8 % C_{11} , 18,7 % C_{12} , 24,2 % C_{13} , 32,3 % C_{14} , 20,0 % C_{15} og 0,3 % C_{16} og med en gjennomsnittlig molekylvekt på 436.

145663

14

*** Et delvis hydrolysert collagenprotein med en gjennomsnittlig molekylvekt på 1000.

Olefinsulfonatet, vann og alkoholen ble ført sammen og blandet ved værelsetemperatur under langsom omrøring. Til denne blanding ble i den angitte rekkefølge de ifølge oppskriften foreskrevne mengder av bis-2-hydroxyethylkokosaminoxid, natriumisethionat, magnesiumsulfat, hydroxy-EDTA og ethoxylert C₁₂₋₁₅ alkoholammoniumsulfat tilsatt og blandet i ca. 5 minutter eller inntil blandingen var homogen. Blandingens pH ble regulert til $7,3 \pm 0,3$ ved tilsetning av syre eller en kaustisk oppløsning etter behov, og deretter ble den ifølge oppskriften foreskrevne mengde av håndpleiemiddel tilsatt. Deretter kan også farve og parfyme om ønskes tilsettes. Om nødvendig kan blandingen deretter filtreres for fremstilling av et klart produkt som kan lagres for fremtidig bruk.

Eksempel 2

Det følgende flytende vaskemiddel ble fremstilt som beskrevet i eksempel 1:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆) sulfonat*	16,1
Ethoxylert (C ₁₂₋₁₅) alkoholammoniumsulfat**	13,8
Bis-2-hydroxyethyltalgalminoxyd	4,0
Natriumisethionat	5,0
"Hydroxy-EDTA"	0,08
Magnesiumsulfatheptahydrat	1,0
Vann-oppløselig protein***	1,0
Ethanol	6,0
Vann	<u>rest</u>
	100,0

*, ** og *** som i eksempel 1

Eksempel 3 - 7

Andre tilfredsstillende flytende vaskemidler inneholdende skumbefordrende tertiære aminosyder har følgende sammensetning:

<u>Bestandsdel</u>	<u>%</u>				
	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆)-sulfonat xx	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1
Ethoxylert (C ₁₂₋₁₅) alkohol-ammoniumsulfat xx	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
Bis-2-hydroxyethyltalgamin-oxyd	-	-	-	6,8	8,0
Bis-2-hydroxyethylkokosamin-oxyd	2,0	6,0	8,0	-	-
Laurin-myristinmonoethanolamid xxxx	2,0	-	-	-	-
Natriumxylensulfonat	1,6	-	-	-	-
Natriumisethionat	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
"Hydroxy EDTA"	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Magnesiumsulfatheptahydrat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Vann-oppløselig protein xxx	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ethanol	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Vann	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

x, **xx** og **xxx** som i eksempel 1

xxxx Fremstilt ved omsetning av 1 mol laurin-myristinfettsyre med 1 mol monoethanolamin ved forhøyet temperatur. Acylradikalet har en carbonkjedefordeling på maks. 1 % C₈₋₁₀, 71,2 $\pm$ 2,0 % C₁₂, 27,8 $\pm$ 2,0 % C₁₄ og maks. 1 % C₁₆.

Det viste seg at blandingen ifølge eksemplene 1 - 7 var vaskemidler med god skumkraft, skumegenskaper, vaskekraft, biokjemisk nedbrytbarhet, lagringsstabilitet, lav giftighet, god viskositet, motstandsdyktighet overfor geldannelse og lett gjenoppløslighet av enhver dannet gel.

Spesielt egnede vaskemidler med de ovennevnte utmerkede vaskeegenskaper inneholder blandinger av aminoxyder og skumbefordrende amider, som C₁₀₋₁₈, fortrinnsvis C₁₂₋₁₄, alkansyremonoethanolamider og -diethanolamider og ethoxylerte alkansyremonoethanolamider (ca. 1 - 5 ethylenoxydenheter). Disse amider kan anvendes som erstatning for en del av aminoxydet, dvs. 20, 40 eller 60 % av aminoxydet kan erstattes med en ekvivalent mengde av et av de ovennevnte skumbefordrende amider. Slike vaskemidler er angitt i det ovenstående eksempel 3.

145663

16

Eksempel 8 - 10

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>		
	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆) sulfonat*	19,0	16,0	13,0
Ethoxylert (C ₁₂₋₁₅) alkohol ammoniumsulfat**	12,0	15,0	18,0
Laurinmyristin-diethanolamid*****	5,0	5,0	5,0
Ethanol	8,0	8,0	8,0
Vann	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>
	100,0	100,0	100,0

* og ** som i eksempel 1

***** Fremstilt ved omsetning av 1 mol laurin-myristinmethylester med 1,2 mol diethanolamin i nærvær av natriummethylat. Acylradikalet har en carbonatomfordeling på maks. 1 % C₈₋₁₀, 71,2 $\pm$ 2,0 % C₁₂, 27,8 $\pm$ 2,0 % C₁₄ og maks. 1% C₁₈.

Olefinsulfonatet, vannet og alkoholen ble ført sammen og blandet ved værelsetemperatur under langsom omrøring. Til denne blanding ble de ifølge oppfinnelsen angitte mengder av laurin-myristindiethanolamid og ethoxylert C₁₂₋₁₅ alkoholammoniumsulfat tilsatt. Bestanddelene ble blandet i ca. 5 minutter eller inntil blandingen var homogen. Blandingens pH ble regulert til 7,3 $\pm$ 0,3 ved tilsetning av en kaustisk oppløsning eller syre etter behov. Om nødvendig kan blandingen deretter filtreres for fremstilling av et klart produkt som kan lagres for fremtidig bruk.

Vaskemidlene ifølge eksemplene 8 - 10 ble undersøkt for å fastslå den dannede gelmengde og den dannede gels gjenoppløsbarehet, som følger:

Ca 100 ml av hvert vaskemiddel (eksemplene 8 - 10) ble heldt i kolber som deretter ble stengt og anbragt i et bad med en konstant temperatur på 3,9° C. Etter 3 dager ble kolbene fjernet og visuelt bedømt, og den dannede gelmengde ble nedskrevet. Deretter fikk kolbene henstå ved værelsetemperatur, og den nødvendige tid for gjenoppløsning av gelen ble nedskrevet.

Tilstedeværelsen av en dannet gel fører til tilstopping av utløp eller munnstykker for visse utdelingsbeholdere hvori et flytende vaskemiddel er emballert.

Antallet av tallerkener vasket med vaskemidlene ble også undersøkt i overensstemmelse med "The Miniature Dishwashing

Evalutaion Method" (Journal of the American Oil Chemists Society, 43, nr. 10, s. 576 - 580). Ved denne metode vaskes to urglass med forskjellig størrelse (minitallerkener) og tilsmusset med en utveid mengde fettsmuss i en oppløsning av vaskemidlet som skal undersøkes, og oppløsningens skumdannelsesevne bestemmes uttrykt ved antall vaskede minitallerkener før skummet forsvinner.

De med vaskemidlene ifølge eksemplene 8 - 10 erholdte resultater er gjengitt i tabell A.

Tabell A

	Forhold olefin sulfo- nat:ethoxy- lert sulfat	Prosen- tuell geldan- nelse	Tid for gjenopløs- ning av gel	Tallerkener vasket (vannhardhet 50 ppm)
Eksempel 8	1,6:1	6,0	18 timer	36
Eksempel 9	1,1:1	0,5	18 timer	36
Eksempel 10	0,7:1	9,5	6 dager	37

Det fremgår at med vaskemidlet ifølge oppfinnelsen er tilbøyeligheten til dannelse av en uønsket gel-lignende hud uventet lavere og antallet vaskede tallerkener høyere.

I de nedenstående eksempler er gjengitt sammensetninger for flere utmerkede vaskemidler ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 11

Et flytende vaskemiddel med følgende sammensetning ble fremstilt:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆) sulfonat ^x	16,1
Ethoxylert (C ₁₂₋₁₅) alkoholammoniumsulfat ^{xx}	13,8
Laurin-muristin-diethanolamid ^{xxxxx}	3,0
Laurin-myristin-monoethanoamid ^{xxxx}	1,5
Natriumxylensulfonat	1,2
Natriumisethionat	
Hydroxyethylethylendiaminetrieddiksyre- trinatriumsalt ("Hydroxy EDTA")	0,08
Magnesiumsulfatheptahydrat	1,0
Vann-oppløselig protein ^{xxx}	1,0
Ethanol	6,0
Vann	<u>rest</u>
	100,0

145663

18

x, xx og xxx som i eksempel 1

xxxx som i eksempel 3 - 7

xxxxx som i eksempel 8 - 10.

Eksempel 12

Et flytende vaskemiddel med følgende sammensetning ble fremstilt ved anvendelse av de i eksempel 8 - 10 beskrevne metoder:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆) sulfonat ^x	16,1
Ethoxylert (C ₁₂₋₁₅) alkohol-ammoniumsulfat ^{xx}	13,8
Laurin-myristin-diethanolamid ^{xxxxx}	3,0
Laurin-myristin-monoethanolamid ^{xxxx}	2,0
Natriumxylensulfonat	1,6
Natriumisethionat	4,0
"Hydroxy EDTA"	0,08
Magnesiumsulfatheptahydrat	1,0
vannoppløselig protein ^{xxx}	1,0
Ethanol	6,0
Vann	<u>rest</u>
	100,0

x, xx og xxx som i eksempel 1

xxxx som i eksempel 3 - 7

xxxxx som i eksempel 8 - 10

Som angitt i eksempel 11 og 12 kan valgte mengder monoethanolamid settes til vaskemidlene isteden for diethanolamidet, forutsatt at monoethanolamidmengden ikke overskrider ca. 55, fortrinnsvis ca. 50, vekt% av den samlede mengde skumbefordrende alkanolamid.

Eksempel 13 - 16

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>			
	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆) sulfonat ^x	16,1	16,1	16,1	16,1
Ethoxylert (C ₁₂₋₁₅) alkohol-ammonium- ^{xx} sulfat	13,8	13,8	13,8	13,8
Laurin-myristin-diethanolamid ^{xxxxx}	1,0	3,0	4,0	6,0
"Hydroxy EDTA"	0,2	0,2	0,2	0,2
Magnesiumsulfatheptahydrat	1,0	1,0	1,0	1,0
Natriumisethionat	5,0	5,0	5,0	5,0
Vannoppløselig protein ^{xxx}	1,0	1,0	1,0	1,0
Ethanol	3,0	3,0	3,0	3,0
Vann	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>
	100,0	100,0	100,0	100,0

x, xx og xxx som i eksempel 1
 xxxxx som i eksempel 8 - 10

Eksempel 17 - 24

De følgende flytende vaskemidler ble fremstilt på samme måte som i eksemplene 11 og 12:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>							
	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆) sulfonat ^x	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1
Ethoxylert (C ₁₂₋₁₅) ^{xx} alkoholammoniumsulfat	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
Ethoxylert kokosmono-ethanolamid (EtO)	1,0	2,0	3,0	4,0				
Ethoxylert laurinmono-ethanolamid (EtO)					1,0	2,0	3,0	4,0
"Hydroxy EDTA"	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Mangesiumsulfat heptahydrat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Natriumisethionat	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Vannoppløselig ^{xxx} protein	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ethanol	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Vann	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

x, xx og xxx som i eksempel 1

Viktigheten av å regulere forholdet mellom olefinsulfonat

145663

20

og alkansyrediethanolamid til 3:1 - 1:1 i vaskemidler inneholdende det foretrukne skumbefordrende diethanolamid og bare vaskeaktivt olefinsulfonat er vist i eksemplene 25 - 26.

Eksempel 25 - 26

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>	
	<u>25</u>	<u>26</u>
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆) sulfonat ^x	22,48	22,48
Laurin-myristin-monoethanolamid ^{xxxx}	2,25	-
Laurin-myristin-diethanolamid ^{xxxxx}	5,25	7,50
Magnesiumsulfatheptahydrat	1,0	1,0
Hydroxyethylethylendiamintriaddiksyre	0,2	0,2
Natriumxylensulfonat	1,8	-
Natriumisethionat	5,0	5,0
Ammoniumcumensulfonat	6,667	6,667
Ethanol	-	3,0
Vann	<u>rest</u>	<u>rest</u>
	100,0	100,0

^x som i eksempel 1

^{xxxx} som i eksempel 3 - 7

^{xxxxx} som i eksempel 8 - 10

Olefinsulfonatet, vannet og eventuelt ethanolen ble ført sammen og blandet ved værelsetemperatur under langsom omrøring. Til denne blanding ble de ifølge oppskriften angitte mengder av laurin-myristin-mono- og/eller -diethanolamid tilsatt. Bestanddelene ble blandet i ca. 5 minutter eller inntil blandingen var blitt homogen. Blandingens pH ble regulert til $7,3 \pm 0,3$ ved tilsetning av en kaustisk oppløsning eller syre etter behov. Om nødvendig kan blandingen deretter filtreres ved fremstilling av et klart produkt som kan lagres for fremtidig bruk.

Antallet tallerkener vaskes med vaskemidlene ble bestemt i overensstemmelse med den ovennevnte "The Miniature Dishwashing Evaluation Method" og ga de følgende resultater:

Tabell B

Antall vaskede tallerkener

<u>Vannhardhet</u>	<u>25</u>	<u>26</u>
0 ppm	32	29
50 ppm	34	38
150 ppm	33	37

Denne sammenligning av tallerkenvaskeevnen til de ovennevnte vaskemidler viser tydelig at vaskemidlet med en høy forholdsvis mengde av laurin-myristin-diethanolamid er langt bedre for vasking av tallerkener enn vaskemidler med en lavere forholdsvis mengde av laurin-myristin-diethanolamid med unntagelse av i meget bløtt vann.

Eksempel 27 - 28

Flytende vaskemidler med følgende sammensetninger ble fremstilt som beskrevet i eksemplene 25 og 26:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>	
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆) sulfonat*	22,5	17,9
Laurin-myristin-monoethanolamid****	2,25	1,8
Laurin-myristin-diethanolamid*****	6,25	10,0
Natriumxylensulfonat	1,8	1,4
Ammoniumcumensulfonat	6,667	6,667
"Hydroxy EDTA"	0,2	0,2
Natriumisethionat	5,0	5,0
Magnesiumsulfatheptahydrat	1,0	1,0
Vann	<u>rest</u>	<u>rest</u>
	100,0	100,0

* som i eksempel 1,

**** som i eksempel 3 - 7

***** som i eksempel 8 - 10

Vaskemidlene ifølge eksemplene 27 og 28 ble undersøkt og sammenlignet igjen i overensstemmelse med den ovennevnte "Miniature Dishwashing Evaluation Method", med de følgende resultater:

<u>Tabel C</u>		
<u>Antall vaskede tallerkener</u>		
<u>Vannhardhet</u>	<u>27</u>	<u>28</u>
0 ppm	32	36
50 ppm	35	40
150 ppm	34	38

Det fremgår igjen at vaskemidlet med en høy forholdsvis mengde av laurin-myristin-diethanolamid ga en overraskende sterkt forbedret vaskekraft, i strid med den lære som er gitt i teknikkens stand som representert ved US patentskrift nr. 3 332 878 hvori det er antydnet at diethanolamidene gir "dårlige resultater". Det fremgår også av de ovenstående eksempler at små mengder monoethanolamid

kan settes til vaskemidlet, forutsatt at monoethanolamidet ikke utgjør mer enn ca. 25, fortrinnsvis ca. 20, f.eks. ca. 15, vekt% av den samlede mengde skumbefordrende alkanolamid.

Fordelen ved tilsetning av et anti-geldannende tilsetningsmiddel til de olefinsulfonatholdige flytende vaskemidler fremgår av eksemplene 29 og 30.

Eksempel 29 - 30

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>	
Natrium- α -olefin (C ₁₄₋₁₆) sulfonat ^x	22,0	22,0
Ethoxylert (C ₁₂₋₁₅) alkoholammoniumsulfat ^{xx}	12,0	12,0
Laurin-myristin-diethanolamid ^{xxxxx}	5,0	5,0
Trinatriumsulfosuccinat	-	3,2
magnesiumsulfatheptahydrat	2,0	2,0
Natriumgluconat	0,1	0,1
Natriumcitrat	0,2	0,2
Ethanol	6,0	6,0
Vann	<u>rest</u>	<u>rest</u>
	100,0	100,0

^x og ^{xx} som i eksempel 1

^{xxxxx} som i eksemplene 8 - 10

Olefinsulfonatet, vannet og alkoholen føres sammen og blandes ved værelsetemperatur under lav hastighet. Til denne blanding ble tilsatt i den angitte rekkefølge de ifølge oppskriften foreskrevne mengder av laurin-myristin-diethanolamid, trinatriumsulfosuccinat, magnesiumsulfat, natriumgluconat, natriumcitrat og ethoxylert alkohol (C₁₂₋₁₅) ammoniumsulfat. Bestanddelene ble blandet i ca. 6 minutter eller inntil blandingen var blitt homogen. Blandingens pH ble regulert til $7,3 \pm 0,3$ ved tilsetning av syre eller en kaustisk oppløsning etter behov, og deretter ble den ifølge oppskriften foreskrevne mengde håndpleiemiddel av proteinhydrolysat tilsatt. Deretter kan også farvestoff og parfyme tilsettes om ønskes. Om nødvendig kan blandingen deretter filtreres for fremstilling av et klart produkt som kan lagres for fremtidig bruk.

Vaskemidlene ifølge eksemplene 29 og 30 ble undersøkt for å fastslå virkningen av tilsetningen av et anti-geldannende middel og dets hemmende virkning på geldannelse, ved hjelp av den følgende undersøkelsesmetode:

1 ml av den flytende blanding fikk renne fritt ned på en mot atmosfæren åpen glassplate som ble holdt med en vinkel på 30° i forhold til horisontalen. Den avstand som væsken tilbakela, ble målt, og typen av strømningsbanen (rett eller fuktede) ble iaktatt.

En buktet strømningsbane er et tegn på at geldannelse finner sted, mens en rett strømningsbane er et tegn på at liten eller ingen geldannelse finner sted. Den tilbakelagte avstand er et tegn på motstand mot geldannelse. Resultatene angir de forholdsvis geldannelsestilbøyeligheter for væskene og er gjengitt i tabell D.

Tabell D

<u>Tilbakelagt avstand</u>	<u>Strømningsbanetype</u>
Eksempel 29 29,5 cm	De siste 19,1 cm buktet
Eksempel 30 58,7 cm	Rett

Det fremgår av den ovenstående tabell at tilsetningen av trinatriumsulfosuccinatet økte motstanden mot geldannelse.

Eksempel 31 - 35

De følgende flytende vaskemidler ble fremstilt og sammenlignet som i eksemplene 29 og 30:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>				
	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>
Natrium- α -olefin (C_{14-16}) sulfonat ^x	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6
Ethoxylert (C_{12-15}) alkohol ammoniumsulfat ^{xx}	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Laurin-myristin-diethanolamid xxxxx	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Trinatriumsulfosuccinat	-	1,6	3,2	4,8	4,8
Ethanol	8,0	7,0	7,0	7,0	5,0
Vann	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>	<u>rest</u>
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

^x og ^{xx} som i eksempel 1

xxxxx som i eksempel 8 - 10.

145663

24

Tabell E

<u>Tilbakelagt avstand</u>	<u>Strømningsbanetype</u>
Eksempel 31 37,9 cm	Siste 22,9 cm buktet
Eksempel 32 42,3 cm	Siste 22,9 cm buktet
Eksempel 33 50,0 cm	Siste 22,9 cm buktet
Eksempel 34 72,0 cm	Rett
Eksempel 35 58,9 cm	Rett

Det fremgår av den ovenstående tabell at tilsetningen av forskjellige mengder av trinatriumsulfosuccinat øker motstanden mot geldannelse.

Andre vaskemidler inneholdende det anti-geldannende tilsetningsmiddel er blitt beskrevet i eksemplene 1 - 7 og 11 - 28.

P a t e n t k r a v

1. Flytende, vannholdig finvaskemiddel som omfatter en blanding av anioniske, vaskeaktive forbindelser omfattende olefin-sulfonat og eventuelt et fettsyrealkanolamid og/eller forbedrende tilsetningsmidler, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder

I. 25 - 35 vekt% av en blanding av

A. minst ett vannoppløselig salt av et sulfonert $C_{12}-C_{18}$ olefin som det eneste olefinsulfonat, i hvilket opptil 20 vekt% er vinylidensulfonat, og

B. enten et vannoppløselig salt av $C_{10}-C_{18}$ ethoxylert alkylsulfat (1-5 EO) eller

$C_{12}-C_{14}$ alkansyrediethanolamid eventuelt i blanding med opptil 25 vekt% derav av $C_{12}-C_{14}$ alkansyremonoethanolamid,

idet vektforholdet mellom IA og IB er 3:1 - 1:1,

II. et tilsetningsmiddel fra gruppen

- A. 1,5 - 10 vekt% av et skumstabiliserende aminosyd med formelen $R_1R_2R_3N \rightarrow O$ hvori R_1 er C_{10} - C_{20} alkyl, alkenyl eller monohydroxyalkyl og R_2 og R_3 er C_1 - C_3 alkyl eller C_1 - C_3 hydroxyalkyl eller R_2 og R_3 er forbundet med nitrogenatomet under dannelse av en morfolin-gruppe,
- B. 1-10 vekt% skumstabiliserende C_{10} - C_{18} alkansyrealkanolamid fra gruppen diethanblamid, ethoxylert monoethanolamid og blandinger av alkansyremonoethanolamider og -diethanolamider,
- C. 1-8 vekt% av et gelhemmende middel fra gruppen natrium-isethionat, trinatriumsulfosuccinat og natriumallylsulfonat, og
- D. blandinger av to eller flere av IIA, IIB og IIC, og

III. et vandig medium,

med de ytterligere forbehold at

når IB er alkylsulfatsaltet og II aminosydet, er vektforholdet mellom IA og IB 1,4:1 - 0,9:1 og vektforholdet mellom I og IIA 20:1 - 3:1,

når IB er alkylsulfat og II alkansyrealkanolamidet, er vektforholdet mellom IA og IB 1,4:1 - 0,9:1 og vektforholdet mellom I og IIB 40:1 - 4:1,

når IB er alkansyrediethanolamidet, sløyfes tilsetningsmidlet II eller det er IIC, og

når IB er alkansyrediethanolamidet, er vektforholdet mellom IA og IIC 16:1 - 2:1, og eventuelt

IV. opptil 3 vekt% av et vannoppløselig proteinhydrolysat med en molekylvekt av 120 - 20.000.

145663

26

2. Finvaskemiddel ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det vandige medium utgjøres
av vann eller en blanding av vann med et oppløsningsmiddel fra
gruppen 1-10 vekt% C_2-C_3 alkohol og 0,5-6 vekt% av et vannopp-
løselig lavere alkylbensensulfonat med 1-3 carbonatomer i den
lavere alkylgruppe.

3. Finvaskemiddel ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det geldannelseshemmende
middel er valgt fra gruppen natriumisethionat og trinatrium-
sulfosuccinat, og at vektforholdet mellom det sulfonerte
olefin og det geldannelseshemmende middel er 16:1-2:1.