

NORGE [B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 129407



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. cl. C 11 d 1/84

(52) Kl. 23e-2

(21) Patentsøknad nr. 3262/69

(22) Inngitt 11.8.1969

(23) Løpedag 11.8.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 17.2.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 8.4.1974

(30) Prioritet begjært fra: 15.8.1968 Storbritannia,
nr. 39103/68 og 39104/68

-
- (71)(73) UNILEVER N.V.,
Museum Park 1,
Rotterdam, Nederland.
- (72) John Fielden Helliwell, 9 Crossley Drive, Heswall,
John Kerr Marshall, 6 Stonebank Drive, Little Neston,
Malcolm Nigel Alan Carter, 192a Banks Road, West Kirby,
Brian McGhee, 50 Colemere Drive, Thingwall og
Appayya Raghunath Naik, 14 King Georges Drive, Port Sunlight,
alle: Cheshire, England.
- (74) Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.
- (54) Syntetisk vaskemiddel.

Oppfinnelsen vedrører produkter som i forskjellige aspekter har stor betydning for vasking av tøy og også på andre vaskeområder.

Konvensjonelle tøyvaskemidler inneholder vanligvis anioniske vaskemiddelaktive forbindelser, f.eks. alkylbensensulfonater. For å ha effektiv vaskeevne krever slike produkter nærvær av vaskende byggestoffer, f.eks. kondenserte fosfater så som natriumtripolyfosfat. Det er imidlertid antydnet at bruken av kondenserte fosfatbyggere bidrar til evtrofiseringsproblemer, mens andre vaskemiddelbyggere, inklusive f.eks. natriumetylendiamintetraacetat (EDTA) og natriumnitritriacetat (NTA), generelt er mer kostbare. Det ville derfor være fordelaktig å fremstille vaskemidler som har effektiv vaskeevne uten å kreve nærvær av

vaskemiddelbyggere.

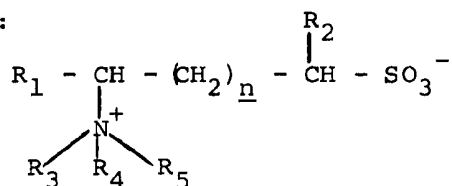
Konvensjonelle tøyvaskemidler lider også av de mangler at de ikke er særlig effektive når de brukes i kaldt vann. Visse stoffer, inklusive spesielt de såkalte "drip-dry"-stoffer, vaskes helst i kaldt vann for å redusere forringelsen av deres "drip-dry"-egenskaper til et minimum. Dessuten er varmt vann i mange såkalte utviklingsland ikke generelt oppnåelig for tøyvaskeformål. Det ville derfor være fordelaktig å fremstille vaskemidler med effektiv vaskeevne i kaldt vann, mens de også fortrinnsvis er effektive ved tøyvask i varmt vann.

På andre vaskeområder enn når det gjelder tøyvask er det vanligvis ønskelig å tilveiebringe vaskemidler med spesielt gode skummeegenskaper, enten med hensyn til det skumvolum som frembringes eller skummets stabilitet. Spesielt oppvaskmidler bør generelt frembringe rikelig skum som er stabilt selv i nærvær av relativt store mengder av fettholdig smuss.

Det er nå funnet at spesielle sulfobetainer som kan fremstilles på en relativt enkel og billig måte, har utmerkete vaskeegenskaper både i bløtt og hardt vann ved høye og lave temperaturer, selv i fravær av konvensjonelle vaskemiddelbyggere, og de kan brukes i vaskemidler med utstrakt potensiell anvendelse.

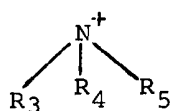
Oppfinnelsen tilveiebringer en vaskemiddelblanding som omfatter:

(A) minst ett vannløselig sulfobetain med strukturformelen:



hvor R_1 er en alkylgruppe,

R_2 er et hydrogenatom eller en alkylgruppe, idet det totale antall av karbonatomer i R_1 og R_2 er fra 8 til 16,



representerer en kvaternær aminogruppe hvor hver gruppe R_3 , R_4 og R_5 er en (C_1 - C_4)- eller hydroksy- (C_1 - C_4)-alkylgruppe, fortrinnsvis en metylgruppe, eller gruppene R_3 , R_4 og R_5 er forenet i en pyridin- eller pikolin-gruppe,

n er 1 eller 2, og

(B) minst én anionisk sulfat- eller sulfonat-vaskeaktiv

forbindelse. Vaskemiddelblandingen er karakterisert ved at molforholdet mellom mengden av sulfobetainet og den anioniske forbindelse er 3:1 til 1:2, fortrinnsvis fra 3:2 til 2:3.

generelt være kommersielt uøkonomisk.

Antallet karbonatomer i de anvendte olefiner for dannelsen av sul-tonene kan varieres mellom grensene fra ca. 11 - 20 karbonatomer, slik at man får fra 8 - 16 karbonatomer, fortrinnsvis minst 10 karbonatomer, i gruppene R_1 og R_2 i sulfobetainene av formel (I). De olefiner som anvendes kommersielt, er vanligvis i form av blandinger av olefiner, spesielt med hensyn til sine karbonkjedelengder og av og til også i posisjonene av de etyleniske bindinger, som i tilfellet med de såkalte vilkårlige olefiner. Olefinene er imidlertid fortrinnsvis overveiende lineære α -olefiner, i hvilket tilfelle gruppen R_1 overveiende er en lineær alkylgruppe, og gruppen R_2 er overveiende hydrogen, hvorved det igjen refereres til formel (I).

Sulfobetainene av formel (I) fremstilles ved omsetning av sul-tonene med tertiære aminer. Et hvert tertiært amin som har evne til å reagere med et egnet sul-ton slik at man får et sulfobetain av formel (I), kan brukes. Det foretrukne tertiære amin er pyridin, da denne forbindelse reagerer lett og i godt utbytte med sul-tonene, og det er funnet at de resulterende alkyl- og δ -pyridinsulfobetainer er meget effektive i produktene i henhold til oppfinnelsen. Alternative tertiære aminer er alkylpyridiner, fortrinnsvis pikoliner, og lavere (C_{1-4})-trialkyl- og hydroksyalkylaminer, f.eks. trimetylamin, trietylamin og trietanolamin. Noen høyere trialkylaminer reagerer ikke lett med sul-tonene til sulfobetainer, antakelig på grunn av sterisk hindring, og bruken av flerrings-heterocykliske tertiære aminer som f.eks. isokinolin har tendens til å resultere i sulfobetainer som ikke er vannløselige.

Reaksjonene mellom tertiære aminer og sul-toner kan om ønskes utføres i nærvær av organiske løsningsmidler, og reaksjonstemperaturen kan varieres fra omgivelsestemperatur opp til den temperatur ved hvilken aminet eller et eventuelt løsningsmiddel som anvendes, koker under det anvendte trykk. Under reaksjonen mellom aminene og sul-tonene kan det også danne seg noen kvaternære ammoniumsalter av sulfonsyrene, idet tendensen for dette er større hvis det brukes krasse betingelser for reaksjonen og aminene er slike som på grunn av sterisk hindring ikke så lett danner de ønskete sulfobetainer.

De anioniske vaskeaktive forbindelser som det er ønskelig å bruke i forbindelse med sulfobetainene i produkter med forbedret skummeevne, er fortrinnsvis vaskeaktive sulfonater og sulfater, eksempler på hvilke er:

- (a) alkylsulfonater (vanligvis C_8-C_{16} , fortrinnsvis $C_{10}-C_{12}$),
- (b) alkylbensensulfonater (vanligvis alkyl C_4-C_{14} , fortrinnsvis C_8-C_{12}),
- (c) olefinsulfonater (vanligvis $C_{10}-C_{16}$, fortrinnsvis $C_{12}-C_{14}$),
- (d) alkylsulfater (vanligvis $C_{10}-C_{16}$, fortrinnsvis C_{12}),
- (e) alkyletersulfater (vanligvis 1-6 etylenoksyd(EO)-enheter, alkyl $C_{10}-C_{16}$, fortrinnsvis alkyl $C_{12}-C_{14}$),
og mindre fortrinnsvis
- (f) N-metyltaurater (vanligvis C_8-C_{14} , fortrinnsvis C_{12}), og
- (g) acylisotionater (vanligvis $C_{10}-16$, fortrinnsvis C_{12}).

Uttrykket "olefinsulfonat" er ovenfor brukt til å beskrive det materialet som oppnås ved hydrolyse og nøytralisering av reaksjonsproduktet fra sulfoneringen av et olefin. Materialet er en blanding av overveiende hydroksyalkylsulfonater og disulfonater, alkensulfonater og alkendisulfonater.

Disse og andre anionisk vaskeaktive forbindelser er velkjente på området og godt eksemplifisert i litteraturen, f. eks. i "Surface Active Agents and Detergents" bind I (1949) og bind II (1958) av Schwartz, Perry og Berch. De totale mengder av sulfobetainet og den anionisk vaskeaktive forbindelse i et produkt i henhold til oppfinnelsen kan varieres innen vide grenser, men er fortrinnsvis fra ca. 10 - ca. 50 vekt-%. Mengden varierer i henhold til anvendelsen som produktene er ment for. Når det f.eks. gjelder en shampoo, vil et innhold av sulfobetain og anionisk forbindelse innen området fra ca. 10 - 20 % være tilfredsstillende, mens det for flytende oppvaskmidler generelt foretrekkes en mengde fra ca. 20 - ca. 40 %. Sulfobetainmengden alene ligger generelt i området fra ca. 10 - ca. 35 vekt-%, idet større mengder foretrekkes når det gjelder produkter som spesielt skal brukes til tøyvask.

Den mulige anvendelighet av produktene i henhold til oppfinnelsen på områder med varierende krav med hensyn til vaske- og skumme-egenskaper til produktene, er økonomisk nyttig, da det tillater å fremstille et utvalg produkter fra et enkelt sulfobetain og kommersielt oppnåelige eller lett produserbare anionisk vaskeaktive forbindelser, ganske enkelt ved å variere

forholdet mellom bestanddelene, naturligvis med tilsetning av konvensjonelle hjelpemidler alt etter som hvilke produkter som fremstilles. Variasjonen i vaskeevne og skummeevne antas å forårsakes av en eller annen form for vekselvirkning mellom molekylene i sulfobetainene og i de anioniske forbindelser under bruk i vandig løsning. Graden av tilsynelatende vekselvirkning varierer i overensstemmelse med spesielt de molekylære konfigurasjoner og karbonkjedelengdene til de respektive forbindelser, og også med hardhetsgraden av det anvendte vann. Generelt er vaskeeffekten mer bemerkelsesverdig i hardt vann.

Det er en spesiell fordel ved vaskemidlene i henhold til oppfinnelsen at de ikke nødvendigvis krever nærvær av vaskemiddelbyggere i den hensikt at de skal ha tilfredsstillende egenskaper, selv når det dreier seg om produkter med forbedret vaskeevne, tilpasset for tøyvask. Produktene kan da inneholde høyere mengder vaskeaktive forbindelser enn ellers, hvorved de muliggjør reduserte pakke- og transport-omkostninger, og dessuten behøver husmoren ikke å bruke så store mengder av produktene ved tillaging av tilfredsstillende vaskeløsninger. Den mulige anvendelse av ubyggete vaskemidler er også fordelaktig på områder hvor bruken av kondenserte fosfatbyggere antas å føre til oppløpsproblemer. Andre organiske vaskemiddelbyggere er generelt mer kostbare enn fosfatbyggere, slik at anvendelsen av disse blir mindre tiltrekkende i kommersiell henseende.

Det var imidlertid en fordel at om så ønskes, kan konvensjonelle vaskemiddelbyggere innbefattes i produktene i henhold til oppfinnelsen, spesielt slike som er beregnet på tøyvask, og generelt er det mulig å oppnå ytterligere forbedringer i vaskeevnen ved dette. Nærværet av vaskemiddelbyggere i tøyvaskemidler er merkbart nyttig når forbindelsene brukes til vasking av tøy som er tilsmusset med partikkelformet smuss fremfor med fettholdig smuss. Mange typer vaskemiddelbyggere er kjent på området og godt eksemplifisert i litteraturen, f.eks. i bøkene "Surface Active Agents and Detergents" som er omtalt tidligere. Spesifikke vaskemiddelbyggere som kan omtales er natriumtripolyfosfat, natriumnitritriacetat, natriumetylendiaminotetraacetat og polyelektrolytt-byggere som f.eks. natriumpolyakrylat og natriumsaltet av kopolyetylen/maleinsyre.

Produktene i henhold til oppfinnelsen kan være faste produkter, d.v.s. i pulver-, granulat- eller tablett-form, halvfaste, d.v.s. som pasta eller gel, eller de kan være flytende.

Mens pulver- eller granulatprodukter hittil generelt har vært mere akseptable for husmødrene, besitter slike produkter iboende ulemper ved sin tendens til støvdannelse og sin lave romvekt som fører til økete lagrings- og transport-omkostninger. Produktene i henhold til oppfinnelsen er spesielt effektive i flytende form når det mulige fravær av en vaskemiddelbygger forenkler produksjonen av homogene, stabile produkter. Flytende produkter er spesielt egnet for husholdingsoppvaskformål hvor det bare kreves små produkt-doser og hurtig oppløsning av produktene er ønskelig.

I tillegg til de essensielle sulfobetainer kan produktene i henhold til oppfinnelsen omfatte konvensjonelle additiver, f.eks. inklusive parfyme, färvemidler, soppdrepende stoffer, bakteriedrepende stoffer, enzymer, fluorescerende midler, smussbærende midler som f.eks. natriumkarboksymetylcellulose, hydrotroper som f.eks. alkalimetallarylsulfonater, og også, når det dreier seg om flytende vaskemidler, opaktgjørende midler og organiske løsningsmidler så som f.eks. lavere alifatiske alkoholer. Blekemidler som f.eks. natriumperborat, med eller uten nærvær av pereddiksyre-forløpere som f.eks. tetraacetyletylendiamin, og uorganiske salter som f.eks. natriumkarbonat, natriumsulfat, natriumklorid og natriumsilikat, kan også om ønskes være til stede.

Det vil betraktes som en fordel at noen av de additiver som er omtalt ovenfor, spesielt de smussbærende midler, blekemidlene og også vaskemiddelbyggerne, er mer alminnelig brukt i vaske-middelprodukter som er ment for tøyvask, enn i produkter som primært er ment for formål hvor gode skummeegenskaper er viktigere enn høy vaskeevne som f.eks. når det gjelder oppvaskmidler.

Ikke-ioniske vaskeaktive forbindelser kan også innarbeides i produktene i henhold til oppfinnelsen om så ønskes. Ikke-ioniske forbindelser virker generelt som skumnedsettende midler, noe som kan være ønskelig når det gjelder produkter som skal brukes til tøyvask i skum-intolerante vaskemaskiner. Spesifikke ikke-ionisk vaskeaktive forbindelser som kan omtales, er alkyl- og alkylfenolalkylenoksyd-kondensasjonsprodukter. Disse og andre ikke-ioniske forbindelser er velkjente på området og eksemplifisert i litteraturen, f.eks. i bøkene "Surface Active Agents and Detergents" som er omtalt tidligere. Kationiske vaskeaktive forbindelser har generelt ugunstig innvirkning på produktenes vaskeevne, og de er fortrinnsvis fraværende fra tøyvaskemidler. Hvis de er til stede, bør de bare brukes i små mengder.

Oppfinnelsen skal i det følgende beskrives ved eksempler, hvor deler og prosenter angir vekt, hvis annet ikke er angitt. Verdier for vannhardhet er uttrykt i fransk hardhetsskala.

I eksemplene ble produktenes egenskaper vurdert ved bruk av følgende tester:

Vasketest

Denne utføres ved å vaske tilsmussete tøystykker (camb-ric, hvis annet ikke er angitt) i vaskemiddelløsninger ved bruk av en repeterbar agiteringsmengde og det samme forhold mellom tøy og løsning i hvert tilfelle. Bomullsstykkene er impregnert med 1,5 vekt-% av et syntetisk, c-14-merket sebum som anvendes i benzenløsning, idet benzenet etterpå fjernes ved fordampning. Radioaktiviteten til tøystykkene måles før og etter vask, og prosent vaskeevne finnes ved hjelp av følgende ligning:

$$\text{Vaskeevne (\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100$$

hvor C_1 er den radioaktive telling før vask og

C_2 er den radioaktive telling etter vask.

For hver test fullføres fremgangsmåten fire ganger, og repeterbarheten av testen er gjennomsnittlig \pm ca. 2%.

Skumstabilitetstest

Denne test måler stabiliteten av et skum under den kontinuerlige tilsetning av et smuss til skumløsningen og simulerer en husholdningsoppvask.

1 liter av en vandig løsning av de vaskeaktive midler som skal prøves, piskes i 1 minutt for fremkalling av et skum. Løsningen røres deretter med en skovleformet rører, og det tilsettes mengder av et syntetisk smuss (en blanding av triglycerider, fettsyrer, mel og egg) til løsningen, røringen stoppes ved fastsatte intervaller slik at målingen av skumhøyden kan foretas, og testen fortsettes inntil skummet faller til et på forhånd bestemt lavt nivå. Smussmengden som er tilsatt, registreres så.

Tallerken-vasketest

Denne test simulerer igjen en husholdningsoppvask.

Middagstallerkener, hver kontaminert med like liten smussmengde (en blanding av triglycerider, fettsyrer og mel), vaskes etter hverandre i 4,5 liter av en vandig løsning av de vaskeaktive forbindelser som skal undersøkes. Det dannes seg først et skum på den vandige løsning ved det at løsningen faller fra en angitt høyde ned i det fat som brukes. Tallerkene vaskes etter hverandre til det er utilstrekkelig skum igjen til å dekke halve overflateområdet av løsningen i fatet. Antall tallerkener som er vasket, noteres.

Ross-Miles skumvolumtest

Denne test brukes for å bestemme skummengden som danner seg når en løsning faller fra en gitt høyde. Fulle detaljer angående testen kan ses i "Oil and Soap", bind 18 (1941), sidene 99-102.

Sulfobetainene som brukes i eksemplene, ble fremstilt ved følgende fremgangsmåter, spesielt beskrevet ved fremstillingen av heksadecyl-pyridinsulfobetainer.

α -heksadecen ble sulfonert i en tynnsjiktreaktor ved bruk av en blanding av svoveltrioksyd og luft, og de blandete sultoner ble ekstrahert fra reaksjonsblandingen ved hjelp av petrol-eter (60-80°C). 1216 g av de blandete sultoner ble anbrakt i en kolbe som var utstyrt med tilbakeløpskjøler. 632 g (100% overskudd) pyridin ble tilsatt til de blandete sultoner og blandingen kokt med tilbakeløp i 6 timer. Aceton ble deretter tilsatt til den varme blanding, og ved avkjøling ble de resulterende sulfobetainer utfelt og filtrert av. Rensningen av sulfobetainene ble utført ved å oppløse sulfobetainene i etanol og deretter tilsette aceton til løsningen. Utbyttet av de blandete sulfobetainer var ca. 890 g.

Andre alkylpyridinsulfobetainer ble fremstilt på lignende måte som beskrevet ovenfor, ved bruk av de respektive α -olefiner i hvert tilfelle, men pyridinmengdene som ble brukt i reaksjonene, ble variert slik at man fikk varierende molekylvekter for sultonene, for å bruke et 100% overskudd av pyridin i hvert tilfelle.

Alkylpikolinsulfobetainer ble fremstilt på lignende måte som beskrevet ovenfor, med unntakelse av at de anvendte pikolinmengder istedet for pyridinet ble justert slik at man fikk varierende molekylvekter av de anvendte sultoner og varierende molekylvekter av pikolinene i sammenligning med for pyridin, slik at det i hvert tilfelle var til stede et 100% overskudd av pikolinet.

Alkyltrimetylammoniumsulfobetainer ble fremstilt på lignende måte som beskrevet ovenfor, igjen slik at det ble variasjon i molekylvektene for sultonene og trimetylaminet. Imidlertid, da trimetylammin er gassformig ved romtemperatur, ble reaksjonene utført under trykk på ca. 21 kg/cm².

De fremstilte sulfobetainer var blandinger av γ - og δ -sulfobetainene. I noen tilfeller ble de relative mengder av γ - og δ -isomerene bestemt, og i disse tilfeller er den fremherskende isomer angitt i eksemplene.

Eksempel 1

Et vaskemiddel med følgende sammensetning ble fremstilt ved blanding av bestanddelene og vann for dannelse av en slurry som ble trommeltørket, slik at man fikk et pulver med et vanninnhold på ca. 5%:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u> <u>(På vannfri basis)</u>
Heksadecylpyridinsulfobetainer (hovedsakelig γ)	20
Natriumsulfat	40
Natriumsilikat (alkalinsk)	10
Natriumklorid	30

For sammenligningens skyld ble det på lignende måte også fremstilt et konvensjonelt basisprodukt med ca. 5% vann, med følgende sammensetning:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u> <u>(På vannfri basis)</u>
Natriumdodecylbenzensulfonat	20
Natriumtripolyfosfat	35
Natriumsilikat (alkalinsk)	10
Natriumklorid	35

Begge produkter ble undersøkt med hensyn på sin vaskeevne ved 0,4 % konsentrasjon i 25^oH vann ved 45^oC med følgende resultater:

	<u>Vaskeevne %</u>
Produkt fra eksempel 1	75,2
Sammenligningsprodukt	68,0

Det ble fremstilt enda et produkt ved den fremgangsmåte som er beskrevet for eksempel 1, men ved bruk av heksadecyltrimetylammoniumsulfobetainer istedet for pyridinsulfobetainer. I dette tilfellet var produktets vaskeevne 68,9%.

Eksempel 2

Et flytende storvaskemiddel med følgende sammensetning ble fremstilt ved å blande de angitte bestanddeler:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>
Heksadecyl-pyridinsulfobetainer (hovedsakelig γ)	20,0
Natriumtoluensulfonat	3,6
Metylcellulose (fortykningsmiddel)	2,0 (tilræret)
Natriumsilikat (alkalinsk)	5,0
Vann	opp til 100

Vaskeevnen til produktet i 25°H vann ved 45°C ble bestemt i konsentrasjoner av 0,2 % og 0,4 % og resultatene sammenlignet med dem som ble oppnådd for et markedsført, bygget, flytende vaskemiddel som inneholdt en ikke-ionisk vaskeaktiv forbindelse. Resultatene var som følger:

	<u>Vaskeevne i %</u>	
	<u>0,2%</u>	<u>0,4%</u>
Produkt inneholdende pyridinsulfobetainene	70,3	76,9
Konvensjonelt bygget ikke-ionisk produkt	60,4	75,4

Resultatene fra eksemplene 1 og 2 viser den effektive vaskeevne til de faste og flytende produkter som inneholder sulfobetainer i henhold til oppfinnelsen. Det bemerkes spesielt at ingen av eksemplene inneholder vaskemiddelbyggere slik de sammenlignende konvensjonelle vaskemiddler gjør. Ved ytterligere sammenligning var vaskeevnen til det konvensjonelle ikke-ioniske produkt sammensatt uten vaskemiddelbyggeren bare 49,3 %.

Eksempel 3

For å sammenligne smussfjerneegenskapene til løsninger som inneholdt forskjellige sulfobetainer i overensstemmelse med oppfinnelsen, med en løsning inneholdende en konvensjonell anionisk, syntetisk vaskeaktiv forbindelse og en konvensjonell vaskemiddelbygger, både i hardt og bløtt vann, ble det laget en serie løsninger (pH justert til 10 i hvert tilfelle ved tilsetning av natriumhydroksyd) som gjengitt i detalj nedenunder, og deres vaskeevne ble bestemt ved 45°C.

Detaljer for de fremstilte løsninger og deres vaskeevner var som følger:

	<u>Prosent konsentrasjon av bestanddel</u>					
	<u>Løsning</u>					
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Heksadecylpyridinsulfobetainer (hovedsakelig γ)	0,04	0,08	-	-	-	-
Heksadecyltrimetylammoniumsulfobetainer (hovedsakelig γ)	-	-	0,08	-	-	-
Heksadecyl- α -pikolinsulfobetainer (hovedsakelig γ)	-	-	-	0,08	-	-
Heksadecylpyridinsulfobetainer (hovedsakelig ϵ)	-	-	-	-	0,08	-
Natriumdodecylbenzensulfonat	-	-	-	-	-	0,08
Natriumtripolyfosfat	-	-	-	-	-	0,10

	<u>Vaskeevne i %</u>					
0°H vann	77,9	73,5	78,5	72,5	79,0	81,2
25°H vann	71,0	70,1	76,2	68,6	71,3	60,5

Disse resultater viser de fremragende vaskeegenskaper hos en rekke sulfobetainer i overensstemmelse med oppfinnelsen, spesielt i hardt vann hvor vaskeevnen til sulfobetainløsningene undertrykkes ved meget mindre grad enn vaskeevnen til løsningen av det byggede natriumdodecylbenzensulfonat.

Eksempel 4

I den hensikt å sammenligne vaskeevnene for løsninger av sulfobetainer og natriumdodecylbenzensulfonat i nærvær og fravær av en konvensjonell vaskemiddelbygger, natriumtripolyfosfat, ble det fremstilt en serie løsninger i 25°H vann (pH 10) ved 45°C som gjengitt i detalj nedenfor, og deres vaskeevner ble bestemt med følgende resultater:

<u>Bestanddel</u>	<u>Konsentrasjon av bestanddel i %</u>			
	<u>Løsning</u>			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Heksadecylpyridinsulfobetainer (hovedsakelig δ)	0,08	0,08	-	-
Natriumdodecylbenzensulfonat	-	-	0,08	0,08
Natriumtripolyfosfat	-	0,1	-	0,1
<u>Vaskeevne i %</u>	71,3	85,0	15,3	60,5

Resultatene viser at sulfobetainene som brukes i overensstemmelse med oppfinnelsen, er i besittelse av bedre vaskeegenskaper i hardt vann, både i nærvær og i fravær av natriumtripolyfosfatet.

Eksempel 5

I den hensikt å vise effekten av å variere mengden av konvensjonelle anionisk vaskeaktive forbindelser som brukes i produkter som omfatter sulfobetainer i overensstemmelse med oppfinnelsen, ble det fremstilt en rekke løsninger som inneholdt forskjellige mengder av sulfobetainer og i noen tilfeller en anionisk vaskeaktiv forbindelse. Det ble brukt 25°H vann ved pH 10, og %-vaskeevne ved 45°C ble bestemt. Resultatene er gjengitt i tabell I:

TABELL I

Lösning	Konsentrasjon av bestanddeler i %					Vaskeevne i %
	Heksadecyl- pyridinsulfo- betainer (hovedsak. γ)	Heksadecyl- pyridinsulfo- betainer (hovedsak. δ)	Natriumdodecyl- benzensulfonat	Såpe ¹	Natriumtaigalkohol- etylenoksyd (3 EO)- etersulfat	
A	0,08	-	-	-	-	71,3
B	0,08	-	0,02	-	-	54,0
C	0,08	-	0,04	-	-	48,0
D	0,08	-	0,06	-	-	40,6
E	0,08	-	-	0,02	-	54,2
F	0,08	-	-	0,04	-	58,0
G	0,08	-	-	0,06	-	52,1
H	0,04	-	-	-	-	71,0
I	0,04	-	0,04	-	-	21,8
J	0,04	-	-	0,04	-	55,3
K	-	0,08	-	-	-	81,4
L	-	0,08	-	-	0,02	79,2
M	-	0,08	-	-	0,04	72,9
N	-	0,08	-	-	0,06	71,4

1. Natriumsåpe fremstilt av talgklassefett og nöttoljefett i forholdet 80:20

Disse resultater viser en reduksjon i vaskeevne etter som mengden av anionisk vaskeaktiv forbindelse økes. En tilsvarende økning i skummeevne ses fra de følgende eksempler.

Eksempel 6

I den hensikt å vise de effektive vaskeevner til sulfobetainene i henhold til oppfinnelsen ved vasking av hydrofobe så vel som hydrofile fibre ble en 0,1 % løsning av et sulfobetain i 25^oH vann fremstilt og dens vaskeevne for bomull- og polyester-tekstiler bestemt ved 25^oC og 45^oC. For sammenligningens skyld ble prosessen gjentatt ved bruk av en løsning av en konvensjonell anionisk vaskeaktiv forbindelse og en vaskemiddelbygger. Resultatene var som følger:

<u>Løsningens bestanddeler</u>	<u>Vaskeevne i %</u>			
	<u>Bomullstøy</u>		<u>Polyestertøy</u>	
	<u>25^oC</u>	<u>45^oC</u>	<u>25^oC</u>	<u>45^oC</u>
Heksadecylpyridinsulfobetainer (hovedsakelig μ)	66,1	87,0	73,2	94,5
Natriumdodecylbenzensulfonat (0,1%) og natriumtripolyfosfat (0,1%)	45,1	72,1	35,0	83,7

Sulfobetainet ses å ha eksepsjonell vaskeevne for polyestertøy, spesielt i kaldt vann i sammenligning med vaskeevnen for løsningen av den byggede anioniske forbindelse.

Eksempel 7

I den hensikt å vise innvirkningen av temperatur på vaskeevnen til sulfobetainer som er brukt i overensstemmelse med oppfinnelsen, i sammenligning med effekten på en konvensjonell anionisk vaskeaktiv forbindelse, med og uten bygger, ble løsninger av forbindelsene fremstilt i 25^oH vann (pH 10) og vaskeevnene bestemt ved 25^oC, 45^oC og 70^oC med følgende resultater:

<u>Løsningens bestanddeler</u>	<u>Vaskeevne i %</u>		
	<u>25^oC</u>	<u>45^oC</u>	<u>70^oC</u>
Heksadecylpyridinsulfobetainer (hovedsakelig δ) (0,1%)	- ¹	85,6	91,8
Natriumdodecylbenzensulfonat (0,1%)	2,5	14,1	26,7
Natriumdodecylbenzensulfonat (0,1%) og natriumtripolyfosfat (0,1%)	34,7	67,8	79,0

¹ Kraft-punktet for denne løsning var over testtemperaturen, slik at det ikke kunne oppnås noe resultat. Samme test gjentatt på en prøve av hovedsakelig f -heksadecylpyridinsulfobetainer ga vaskeevne 66,1%.

129407

Eksempel 8

For å vise de effektive vaskeevner til sulfobetainene brukt ved varierende pH, ble en serie løsninger (0,1%) av heksadecylpyridinsulfobetainer (hovedsakelig γ) fremstilt ved bruk av 24^oH vann og deres vaskeevner bestemt ved 45^oC med følgende resultater:

<u>pH¹</u>	<u>Vaskeevne (%)</u>
4	80,8
5	83,5
6	83,7
7	82,7
8	86,4
9	83,6
10	81,2

¹ pH-verdien ble justert ved bruk av enten saltsyre eller natriumhydroksyd, og i sistnevnte tilfelle ble det også tilsett 0,1 % natriumklorid.

Sulfobetainene ses å være bemerkelsesverdige effektive både i sure og alkaliske løsninger.

Eksempel 9

Vaskeevnene til heksadecyl- β -pikolinsulfobetainer (hovedsakelig δ), heksadecyl- γ -pikolinsulfobetainer (hovedsakelig δ), og blandinger av disse ble bestemt i 24^oH vann ved 45^oC og pH 10, med følgende resultater:

<u>Sulfobetainer</u>	<u>Vaskeevne i %</u>
Heksadecyl- β -pikolinsulfobetainer (hovedsakelig δ) (0,1%)	83,2
Heksadecyl- γ -pikolinsulfobetainer (hovedsakelig δ) (0,1%)	74,7
Heksadecyl-blandet- β - og γ -pikolinsulfobetainer (50:50) (0,1%)	75,8

Eksempel 10

I den hensikt å vise skummeegenskapene til produkter som består av både sulfobetainer og vaskeaktive sulfater eller sulfonater, ble det fremstilt en rekke løsninger og deres skumstabiliteter bestemt i vann av varierende hardhetsgrad. Resultatene var som vist i tabell II nedenunder.

TABELL II

Sulfobetain (A)	Sulfat eller sulfonat (B)	Molforhold A til B	Kons. av løsning (%)	Vannets hardhet	Nödvendig mengde smuss som er nødvendig for å undertrykke skummet	
					A alene	B alene
Heksadecylpyridin-sulfobetainer (hovedsakelig δ)	natriumlaurylsulfat	1:1	0,08	24 ^o H	7	10
Heksadecylpyridin-sulfobetainer (hovedsakelig γ)	"	1:1	0,08	24 ^o H	12	10
Tetradecylpyridin-sulfobetainer (hovedsakelig δ)	"	1:1	0,08	24 ^o H	5	10
Heksadecylpyridin-sulfobetainer	natrium- α -C ₁₆ -olefinsulfonat	1:1	0,08	24 ^o H	11	20
"	"	1:1	0,08	4 ^o H	13	20
"	natriumdodecylbensensulfat	1:1	0,08	4 ^o H	13	14
"	"	1:1	0,08	24 ^o H	11	14
"	"	1:1	0,04	4 ^o H	1	7
"	"	1:1	0,04	24 ^o H	1	1
"	natriumalkyl (blandet C ₁₂ -C ₁₅)-sulfat	1:1	0,08	4 ^o H	13	13
"	"	1:1	0,08	24 ^o H	11	17
"	natriumlauryl-etylenoksyd (3-EO)-eter-sulfat	1:1	0,04	24 ^o H	13,5	9

Blandinger av A + B

28

22

31

27

26

38

30

23

22

31

19

16

129407

Eksempel 11

Det ble fremstilt et oppvaskmiddel og dettes anvendelse undersøkt ved tallerkenvasketesten som er beskrevet ovenfor. Sammensetningen av produktet var som følger:

<u>Bestanddel</u>	<u>%</u>
Heksadecylpyridinsulfobetainer	23
Natriumlaurylsulfat	17
Etanol	10
Vann	50

For sammenligningens skyld ble den samme test foretatt på et produkt av ledende fabrikat med som aktive bestanddeler natriumdodecylbenzensulfonat, et alkyletersulfat og et alkylolamid, og et gjennomsnittlig handelsprodukt med som aktive bestanddeler natriumdodecylbenzensulfonat og en ikke-ionisk vaskeaktiv forbindelse. I hver av testene var konsentrasjonen av de vaskeaktive bestanddeler 0,04 %, og vannet som ble brukt hadde 24° hardhet. Resultatene var som følger:

<u>Produkt</u>	<u>Antall tallerkener vasket</u>
Eksempel i henhold til oppfinnelsen	44
Ledende handels-oppvaskmiddel	37
Gjennomsnittlig handels-oppvaskmiddel	30

Det ble fremstilt enda et produkt hvor det ble brukt de samme sulfobetainer, men hvor mengden var redusert til 10 %, mens de 17 % natriumlaurylsulfat var erstattet med 9 % natriumdodecylbenzensulfonat, etanolmengden var redusert til 5 % og vanninnholdet justert i overensstemmelse med dette. Dette produkt ble også funnet å ha utmerkete skumegenskaper.

Eksempel 12

I den hensikt å vise de heldige skumegenskaper til løsninger av produkter i henhold til oppfinnelsen ble skumegenskapene til forskjellige slike løsninger bestemt ved hjelp av Ross-Milestesten og sammenlignet med de resultater som ble oppnådd for løsninger av sulfobetainene og vaskeaktive sulfater og sulfonater alene. Testene ble utført ved 45°C i vann av 0° hardhet. Resultatene er gjengitt i tabell III nedenunder.

TABELL III

Sulfobetain (A)	Anionisk förbindelse (B)	Mörförhold A til B	Kons. av lösning	Ross-Milés skumtest (cm)	
				A alene	B alene Blanding av A + B
Dodecylpyridin-sulfobetainer	natriumlaurylsulfat	1:1	0,1	12	18 21,5
"	natriumdecylsulfonat	1:1	0,1	12	0,5 16
"	natriumdodecylsulfonat	1:1	0,1	12	15 17
"	natriumheksylbensensulfonat	1:1	0,1	12	2 16,5
"	natriumoktylbenzensulfonat	1:1	0,1	12	12 17,5
"	natriumdecylbenzensulfonat	1:1	0,1	12	19,5 22,5
Tetradecylpyridinsulfobetainer	natriumdecylsulfonat	1:1	0,1	15	0,5 19,5
"	natriumbutylbenzensulfonat	1:1	0,1	15	0 16
"	natriumheksylbenzensulfonat	1:1	0,1	15	2 17,5
"	natriumoktylbenzensulfonat	1:1	0,1	15	12 21
"	natriumdecylbenzensulfonat	1:1	0,1	15	19,5 22,5
Tetradecylpyridinsulfobetainer	natriumlaurat	1:1	0,1	15	8 20
"	natrium-di-(2-ethylheksyl)-fosfat	1:1	0,1	15	0 20
Heksadecylpyridinsulfobetainer	natriumlaurylsulfat	1:1	0,1	19	18 21,5

129407Eksempel 13

For å vise virkningen av variasjonen i molforholdene av sulfobetainer og vaskeaktive sulfater eller sulfonater innen det foretrukne området ble en rekke løsninger fremstilt og deres skummeegenskaper bestemt ved Ross-Miles-testen, ved bruk av vann av 0° hardhet ved 45°C. Resultatene er gjengitt i tabell IV.

TABELL IV

Sulfobetain (A)	Sulfat eller sulfonat (B)	Molförhåll A til B	Kons. av lösning %	Ross-Miles-skumtest (cm)	
				A alene	B alene Blanding av A + B
Tetradecylpyridin-sulfobetainer	natriumlaurylsulfat	1:1	0,1	15	18
"	"	2:3	0,1	15	18
"	"	3:2	0,1	15	18
"	"	1:1	0,05	10	6
"	"	2:3	0,05	10	6
"	"	3:2	0,05	10	6
"	natriumdodecylsulfonat	1:1	0,1	15	15
"	"	2:3	0,1	15	15
"	"	3:2	0,1	15	15
"	"	1:1	0,05	10	2
"	"	2:3	0,05	10	2
"	"	3:2	0,05	10	2

129407

129407

22

Eksempel 14

I den hensikt å vise effektiviteten til sulfobetainer fremstilt fra substituerte pyridiner og trialkylaminer i blandinger med vaskeaktive sulfater og sulfonater ble det fremstilt en rekke løsninger og deres skummeegenskaper bestemt ved Ross-Miles-testen, ved bruk av vann av 0° hardhet ved 45°C. Resultatene er gjengitt i tabell V:

TABELL V

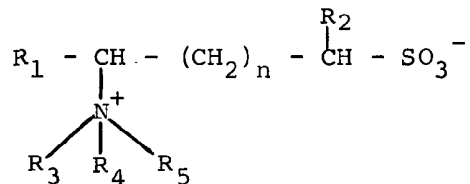
Sulfobetain (A)	Sulfat eller sulfonat (B)	Molforhold A til B	Kons. av løsning %	Ross-Miles-skumtest (cm)	
				A alene	Blandinger av A + B
Tetradecyl- α -pikolin-sulfobetainer (hovedsakelig δ)	natriumlaurylsulfat	1:1	0,05	16	17,5
Heksadecyl- α -pikolin-sulfobetainer (hovedsakelig γ)	"	1:1	0,05	17	19,5
Heksadecyl- β -pikolin-sulfobetainer	"	1:1	0,05	18	20
Heksadecyl- γ -pikolin-sulfobetainer	"	1:1	0,05	19	21
Heksadecyl-trimetylammoniumsulfobetainer	"	1:1	0,05	19,5	21,5

129407

P A T E N T K R A V

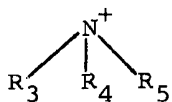
Vaskemiddelblanding omfattende:

(A) minst ett vannløselig sulfobetain med strukturformelen:



hvor R_1 er en alkylgruppe,

R_2 er et hydrogenatom eller en alkylgruppe, idet det totale antall av karbonatomer i R_1 og R_2 er fra 8 til 16,



representerer en kvaternær aminogruppe hvor hver gruppe R_3 , R_4 og R_5 er en (C_1 - C_4)- eller hydroksy- (C_1 - C_4)- alkylgruppe, fortrinnsvis en metylgruppe, eller gruppene R_3 , R_4 og R_5 er forenet i en pyridin- eller pikolin-gruppe,

n er 1 eller 2, og

(B) minst én anionisk sulfat- eller sulfonat-vaskeaktiv forbindelse, k a r a k t e r i s e r t ved at molforholdet mellom mengden av sulfobetainet og den anioniske forbindelse er 3:1 til 1:2, fortrinnsvis fra 3:2 til 2:3.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 1064169
BRD utl. skrift nr. 1135606, 1257339