(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 164119 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0940/86

(22) Indleveringsdag: 28 feb 1986

(41) Alm. tilgængelig: 02 sep 1986

(44) Fremlagt: 11 maj 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 mar 1985 US 707342 22 apr 1985 US 725455

(51) Int.Cl.5 C 11 D 17/08
C 11 D 3/075
C 11 D 10/04

(71) Ansøger: *Colgate-Palmolive Company; 300 Park Avenue; New York; New York 10022, US

(72) Opfinder: Trazollah *Ouhadi; BE, Louis *Dehan; BE, Guy *Broze; BE, Daniel Van De *Gaer; BE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Ikke-vandigt, kraftigt virkende, builderholdigt vaskemiddel

(56) Fremdragne publikationer

---

(57) Sammendrag:

940-85

Flydende, kraftigt virkende vaskemiddel omfattende en suspension af buildersalt i et flydende, ikke-ionisk overfladeaktivt stof, hvor vaskemidlets stabilitet er forbedret ved tilsætning af små mængder af et aluminiumsalt af en højere fedtsyre, navnlig aluminiumtristearat. Vaskemidlernes flydespænding kan forbedres med den samme eller en lavere plastisk viskositet, navnlig ved lave koncentrationer af aluminiumsaltet. Aluminiumsaltene udviser også en antiskumningsvirkning, og de kan anvendes til at forøge den tekstile blødgørende virkning.

Den foreliggende opfindelse angår et ikke-vandigt, kraftigt virkende, builderholdigt vaskemiddel, som kan udhældes ved høje og lave temperaturer og ikke gelerer, når det blandes med koldt vand.

Flydende, ikke-vandige, kraftigt virkende vaskemidler er velkendte. F.eks. kan vaskemidler af denne type indeholde et flydende, ikke-inosk overfladeaktivt stof, hvori der er dispergeret partikler af en builder, f.eks. som vist i US-patentskrifterne nr. 4.316.812, 3.630.929 og 4.264.466 og i GB-patentskrifterne nr. 1.205.711, 1.270.040 og 1.600.981.

Flydende vaskemidler betragtes ofte som værende mere bekvemme at anvende i forhold til tørre pulverformige eller partikelformede produkter, og de har derfor fundet betydelig gunst hos forbrugerne. De er lette at afmåle, opløses hurtigt i vaskevandet, er i stand til let at blive påført i koncentrerede opløsninger eller dispersioner på tilsmudsede områder af klæder, der skal vaskes, og de er ikke-støvende, og de optager sædvanligvis mindre lagerplads. Desuden kan de flydende vaskemidler have inkorporeret materialer i deres formuleringer, som ikke ville kunne tåle tørreprocesser uden forringelse, hvilke materialer ofte ønskes anvendt ved fremstillingen af partikelformede vaskemiddelprodukter. Skønt de flydende vaskemidler har mange fordele i forhold til faste enhedsprodukter eller partikelformede faste produkter, har de ofte også visse iboende ulemper, som skal overvindes, hvis der skal fremstilles acceptable kommercielle vaskemiddelprodukter. Således skiller nogle af disse produkter ud ved lagring, og andre skiller ud ved afkøling, og er ikke lette at gendispergere. I nogle tilfælde ændrer produktets viskositet sig, og det bliver enten for tykt til at udhælde eller så tyndt, at det ser vandagtigt ud. Nogle klare produkter bliver uklare, og andre gelerer ved henstand.

Der er i forbindelse med den foreliggende opfindelse foretaget et omfattende studie af den rheologiske adfærd hos ikke-ioniske, flydende overfladeaktive systemer med og uden partikelformet materiale suspenderet deri. Interessen har særlig været henledt på ikke-vandige, builderholdige, flydende vaskemidler, og de geleringsproblemer, der er forbundet med ikke-ioniske overfladeaktive stoffer, såvel som bundfældning af den suspenderede builder og andre vaskemiddeladditiver. Disse betragtninger har en indvirkning på f.eks. produktets udhældningsdygtighed, dispergerbarhed og stabilitet.

Den rheologiske adfærd for de ikke-vandige builderholdige, flydende vaskemidler kan analogiseres med den rheologiske adfærd hos malinger, hvor de suspenderede builderpartikler svarer til det uorganiske pigment, og det ikke-ioniske, flydende, overfladeaktive stof svarer til malingens ikke-vandige vehikel. For enkelthedens skyld vil de suspenderede partikler, f.eks. detergentbuildere, i visse tilfælde blive betegnet som "pigment" i den efterfølgende diskussion.

Det er kendt, at et af de største problemer med malinger og builderholdige, flydende vaskemidler er deres fysiske stabilitet. Dette problem stammer fra den kendsgerning at vægtfylden af de faste pigmentpartikler er højere end vægtfylden af den flydende matrix. Derfor har partiklerne tendens til at sedimentere i overensstemmelse med Stokes lov. Der findes to grundliggende løsninger til løsning af sedimentationproblemet: den flydende matrix's viskositet og nedsættelse af de faste partiklers størrelse.

Det er f.eks. kendt at sådanne suspensioner kan stabiliseres mod bundfældning ved tilsætning af uorganiske eller organiske fortykningsmidler eller dispergeringsmidler, som f.eks. uorganiske materialer med meget stort overfladeareal, f.eks. findelt siliciumdioxid, lerarter osv., organiske fortykningsmid-

ler såsom celluloseethere, acrylpolymerer og acrylamidpolymerer, polyelektrolytter osv. Imidlertid er sådanne forøgelser af suspensionens viskositet naturligt begrænset af kravet om at den flydende suspension skal være let at udhælde og flydedygtig selv ved lav temperatur. Desuden bidrager disse additiver ikke til formuleringens rengøringseffekt.

Formaling til nedsættelse af partikelstørrelsen giver følgende fordele:

1. Pigmentets specifikke overfladeareal forøges og derfor forbedres proportionalt hermed partiklens befugtning af den ikke-vandige bærer (det flydende ikke-ioniske materiale).

2. Den gennemsnitlige afstand mellem pigmentpartikler nedsættes med en tilsvarende forøgelse af den gensidige indvirkning mellem partiklerne. Hver af disse virkninger bidrager til at forøge restgelstyrken, og suspensionens flydespænding, mens formaling samtidigt signifikant nedsætter den plastiske viskositet.

De ikke-vandige, flydende suspensioner af detergentbuilderne, såsom polyphosphatbuilderne, navnlig natriumtripolyphosphat (TPP) i ikke-ionisk overfladeaktivt stof har vist sig at opføre sig rheologisk i det væsentlige i overensstemmelse med Cassons ligning:

$$\sigma^{\frac{1}{2}} = \sigma_0^{\frac{1}{2}} + \eta_\infty^{\frac{1}{2}} \gamma$$

hvor γ er forskydningshastigheden,
σ er forskydningsspændingen,
σ_0 er flydespændingen (eller flydeværdien),
og η_∞ er den "plastiske viskositet" (tilsyneladende viskositet ved uendelig forskydningshastighed).

Flydespændingen er den mindste spænding , der er nødvendig til at fremkalde en plastisk deformation (flydning) af suspensionen. Når suspensionen illustreres som et løst net af pigmentpartikler, vil den således, når den påførte spænding er lavere end flydespændingen, opføre sig som en elastisk gel, og der vil ikke ske plastisk flydning. Når først flydespændingen er overvundet, brydes nettet i nogle punkter, og prøven begynder at flyde, men med en meget høj tilsyneladende viskositet. Hvis forskydningsspændingen er betydeligt højere end flydespændingen, forskydningsdeflokkuleres pigmenterne partielt, og den tilsyneladende viskositet falder. Hvis endelig forskydningsspændingen er betydeligt højere end flydespændingsværdien, forskydningsdeflokkuleres pigmentpartiklerne fuldstændigt, og den tilsyneladende viskositet er meget lav, ligesom i det tilfælde, at der ikke var nogen indbyrdes indvirkning mellem partiklerne til stede.

Jo højere suspensionens flydespænding er, jo højere er derfor den tilsyneladende viskositet ved lav forskydningshastighed, og jo bedre er produktets fysiske stabilitet.

Ved siden af problemet med bundfældning eller faseadskillelse lider de ikke-vandige vaskemidler, der er baseret på flydende, ikke-ioniske overfladeaktive stoffer, af den ulempe, at de ikke-ioniske stoffer har tendens til at danne gel, når de sættes til koldt vand. Dette er et særligt vigtigt problem ved almindelig anvendelse af automatiske hjemmevaskemaskiner af europæisk type, hvor brugeren anbringer vaskemidlet i en udleveringsenhed (f.eks. en udleveringsskuffe) i maskinen. Under maskinens drift udsættes vaskemidlet i udleveringsenheden for en strøm af koldt vand for at overføre vaskemidlet til vaskeopløsningens hoveddel. Navnlig i vintermånederne, når vaskemidlet og det til udleveringsenheden tilførte vand er særlig koldt, stiger vaskemidlets viskositet mærkbart, og der dannes en gel. Resultatet er, at en del af vaskemidlet ikke skylles

fuldstændigt ud af udleveringsenheden under maskinens drift, og under gentagne vaskecykler opbygger der sig en aflejring af vaskemiddel, hvilket til sidst gør det nødvendigt, at brugeren skyller udleveringsenheden med varmt vand.

Geleringsfænomenet kan også være et problem, når man ønsker at gennemføre vask under anvendelse af koldt vänd, hvilket kan anbefales for visse syntetiske og sarte stoffer, og stoffer der kan krympe i varmt eller hedt vand.

Der er foreslået partielle løsninger på geleringsproblemet, og sådanne indbefatter f.eks. fortynding af det flydende, ikke-ioniske materiale med bestemte viskositetsregulerende opløsningsmidler og gelinhiberingsmidler, såsom lavere alkanoler, f.eks. ethylalkohol (se US-patentskrift nr. 3.953.380), alkalimetalformiater og -adipater (se US-patentskrift nr. 4.368.147), hexylenglycol, polyethylenglycol osv. samt modificering og optimering af den ikke-ioniske struktur. Som et eksempel på modifikation af ikke-ionisk overfladeaktivt stof, er der opnået et særlig heldigt resultat ved at syrne det ikke-ioniske molekyles hydroxylendegruppe. Fordelene ved at indføre en carboxylsyre ved enden af det ikke-ioniske stof indbefatter gelinhibering ved fortynding, nedsættelse af det ikke-ioniske materiales flydepunkt, og dannelse af et anionisk overfladeaktivt stof, når det neutraliseres i vaskevandet. Optimering af det ikke-ioniske materiales struktur har været centreret på kædelængden af den hydrofobe-lipofile del, og antallet og sammensætningen af alkylenoxidenheder (f.eks. ethylenoxidenheder) i den hydrofile del. F.eks. har det vist sig at en C_{13}-fedtalkohol ethoxyleret med 8 mol ethylenoxid kun viser begrænset tendens til geldannelse.

Ikke desto mindre er det stadig et ønske at opnå yderligere forbedringer både med hensyn til stabilitet og gelinhibering af ikke-vandige, flydende vaskemidler.

Det er således formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe flydende tekstilbehandlingsmidler, der er suspensioner af uopløselige uorganiske partikler i en ikke-vandig væske, og som er lagringsstabile, lette at udhælde og dispergerer i koldt, varmt eller hedt vand.

Et yderligere formål med den foreliggende opfindelse er at formulere kraftigt virkende, ikke-vandige, flydende ikke-ioniske overfladeaktive vaskemidler med højt builderindhold, hvilke vaskemidler kan udhældes ved alle temperaturer og gentagne gange kan udleveres fra udleveringsenheden i automatiske vaskemaskiner af europæisk type, uden tilsmudsning eller tilstopning af udleveringsenheden selv i vintermånederne.

Et særligt formål med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe ikke-gelerende, stabile suspensioner af kraftigt virkende, builderholdige, ikke-vandige, flydende, ikke-ioniske vaskemidler, der indeholder en mængde aliminiumfedtsyresalt, der er tilstrækkeligt til at forøge vaskemidlets flydespænding for derved at forøge dets stabilitet, dvs. forhindre bundfældning af builderpartikler osv., fortrinsvis samtidig med at man reducerer eller i det mindste uden forøgelse af den plastiske viskositet (viskositet under forskydningsbetingelser) af vaskemidlet.

Disse og andre formål med den foreliggende opfindelse, som vil blive mere tydeligt på basis af den efterfølgende detaljerede beskrivelse af foretrukne udførelsesformer, tilvejebringes generelt ved at man til den ikke-vandige flydende suspension sætter en mængde af aluminiumfedtsyresalt, der er effektiv til at inhibere bundfældning af de suspenderede uorganiske tekstilbehandlingspartikler, f.eks. detergentbuilder, blegemiddel, antistatisk middel, pigment osv.

Således tilvejebringer den foreliggende opfindelse et ikke-vandigt, kraftigt virkende, builderholdigt vaskemiddel som er hældbart ved høje og lave temperaturer og som ikke danner gel når det blandes med vand, hvilke vaskemiddel er ejendommeligt ved, at det omfatter

20 - 70 vægt% af mindst et flydende, ikke-ionisk overfladeaktivt stof, som er en poly-(lavere alkoxyleret)-alkanol, hvor alkanoldelen indeholder 10 - 18 carbonatomer, og hvor antallet af mol lavere alkylenoxid er fra 3 til 12,

10 - 60 vægt% af mindst en detergentbuilder suspenderet i det ikke-ioniske overfladeaktive stof, hvor detergentbuilderen er et vandopløseligt, uorganisk alkalisk salt, eventuelt sammen med en polymer carboxylsyre som hjælpebuilder,

op til 1 del af et syreafsluttet ikke-ionisk overfladeaktivt stof som gelinhiberende tilsætningsstof pr. del af det flydende, ikke-ioniske overfladeaktive stof, hvor det syreafsluttede, ikke-ioniske overfladeaktive stof er en polyethercarboxylsyre,

0,1 - 3 vægt% aluminiumsalt af en C_{8-22} højere alifatisk carboxylsyre, og

eventuelt et eller flere vaskemiddelhjælpemidler valgt fra gruppen bestående af enzymer, korrosionsinhibitorer, antiskumningsmidler, skumdæmpningsmidler, smudssuspenderingsmidler eller antigenudfældningsmidler, antigulningsmidler, farvestoffer, parfumer, optiske klaringsmidler, blånelse, pH-modificeringsmidler, pH-puffere, blegemidler, blegemiddelstabilisatorer, blegemiddelaktivatorer, enzyminhibitorer og sequestreringsmidler.

De ikke-ioniske, syntetiske, organiske detergenter, der anvendes ved udøvelse af opfindelsen, kan være et hvilket som helst blandt et bredt område af sådanne forbindelser, der er velkendte, og som f.eks. er beskrevet udførligt i teksten Surface Active Agents, bind II, af Schwarz, Perry og Berch, publiseret i 1958 i Interscience Publischers, og i McCutcheons Detergents

and Emulsifiers, 1969, hvis relevante oplysninger herved inkorporeres ved henvisning. Sædvanligvis er de ikke-ioniske detergenter poly-lavere alkoxylerede lipofile stoffer, hvor den ønskede hydrofil-lipofile balance er opnået ved tilsætning af en hydrofil poly-(lavere alkoxy)-gruppe til en lipofil del. En foretrukket klasse af anvendte ikke-ioniske detergenter er poly-(lavere alkoxylerede)-højere alkanoler, hvor alkanolen har 10-18 carbonatomer, og hvor antallet af mol lavere alkylenoxid (2 eller 3 carbonatomer) er fra 3 til 12. Blandt sådanne materialer foretrækkes det at anvende dem, hvori den højere alkanol er en højere fedtalkohol med 10 til 11 eller 12 til 15 carbonatomer, og som indeholder fra 5 til 8 eller 5 til 9 lavere alkoxygrupper per mol. Fortrinsvis er den lavere alkoxygruppe en ethoxygruppe, men i nogle tilfælde kan det være ønskeligt at den er blandet med propoxy, i det sidstnævnte, når en sådan er til stede, sædvanligvis udgør en mindre andel (mindre end 50%). Eksempler på sådanne forbindelser er sådanne, hvori alkanolen er på 12 til 15 carbonatomer, og som indeholder ca. 7 ethylenoxidgrupper per mol, f.eks. "Neodol" 25-7 og "Neodol" 23-6,5, hvilke produkter fremstilles af Shell Chemical Company, Inc. Førstnævnte er et kondensationsprodukt af en blanding af højere fedtalkoholer med gennemsnitlig ca. 12 til 15 carbonatomer med ca. 7 mol ethylenoxid og sidstnævnte er en tilsvarende blanding, hvori carbonatomindholdet i den højere fedtalkohol er 12 til 13, og det tilstedeværende antal af ethylenoxidgrupper gennemsnitlig ca. 6,5. De højere alkoholer er primære alkoholer. Andre eksempler på sådanne detergenter indbefatter "tergitol"® 15-S-7 og "Tergitol" 15-S-9, som begge er lineære, sekundære alkoholethoxylater fremstillet af Union Carbide Corp. Førstnævnte er et blandet ethoxyleringsprodukt af lineær, sekundær alkanol med 11 til 15 carbonatomer og 7 mol ethylenoxid, mens sidstnævnte er et lignende produkt, som dog er omsat med 9 mol ethylenoxid.

Anvendelige i de omhandlede vaskemidler som en bestanddel af den ikke-ioniske detergent er endvidere højere molekylære

ikke-ioniske stoffer, såsom "Neodol" 45-11, der er lignende ethylenoxidkondensationsprodukter af højere fedtalkoholer, hvori den højere fedtalkohol har 14 til 15 carbonatomer og antallet af ethylenoxidgrupper pr. mol er ca. 11. Sådanne produkter fremstilles også af Shell Chemical Company. Andre anvendelige ikke-ioniske stoffer er repræsenteret ved den i handlen velkendte klasse af ikke-ioniske stoffer, der sælges under varemærket "Plurafac"®. "Plurafac"-er er reaktionsprodukter af en højere lineær alkohol og en blanding af ethylenoxid og propylenoxid indeholdende en blandet kæde af ethylenoxid og propylenoxid afsluttet med en hydroxylgruppe. Eksempler indbefatter "Plurafac" RA30, "Plurafac" RA40 (en C_{13-15} fedtalkohol kondenseret med 7 mol propylenoxid og 4 mol ethylenoxid), "Plurafac" D25 (en C_{13-15} fedtalkohol kondenseret med 5 mol propylenoxid og 10 mol ethylenoxid), "Plurafac" B26 og "Plurafac" RA50 (en blanding af lige dele "Plurafac" D25 og "Plurafac" RA40).

Generelt kan de blandede ethylenoxid-propylenoxid-fedtalkohol-kondensationsprodukter repræsenteres med den almene formel

$$RO(C_2H_4O)_p(C_3H_6O)_qH,$$

hvor R er en ligekædet eller forgrenet, primær eller en sekundær alifatisk hydrocarbon, fortrinsvis alkyl eller alkenyl, særligt foretrukket alkyl, med fra 6 til 20, fortrinsvis 10 til 18, særligt foretrukket 14 til 18 carbonatomer, p er et tal fra 2 til 12, fortrinsvis 4 til 10, og q er et talt fra 2 til 7, fortrinsvis 3 til 6.

En anden gruppe af flydende, ikke-ioniske materialer er tilgængelige fra Shell Chemical Company, Inc., under varmærket "Dobanol"®: "Dobanol" 91-5 er en ethoxyleret C_{9-11} fedtalkohol med gennemsnitlig 5 mol ethylenoxid, "Dobanol" 25-7 er en ethoxyleret C_{12-15} fedtalkohol med gennemsnitlig 7 mol ethylenoxid osv.

I de foretrukne poly-(lavere alkoxylerede)-(højere alkanoler) vil til opnåelse af den bedste balance mellem hydrofile og lipofile dele antallet af lavere alkoxygrupper sædvanligvis være

fra 40% til 100% af antallet af carbonatomer i den højere alkohol, fortrinsvis 40 til 60% deraf og den ikke-ioniske detergent vil fortrinsvis indeholde mindst 50% af en sådan foretrukket poly-(lavere alkoxy)-(højere alkanol). Alkanoler med højere molekylvægt og forskellige andre normalt faste, ikke-ioniske detergenter og overfladeaktive midler, kan bidrage til gelering af den flydende detergent, og vil derfor fortrinsvis være udeladt eller begrænset i mængde i de her omhandlede vaskemidler, selvom mindre andele deraf kan anvendes af hensyn til deres rengørende egenskaber osv. Med hensyn til såvel foretrukne som mindre foretrukne ikke-ioniske detergenter, er de deri tilstedeværende alkylgrupper i almindelighed lineære, men forgrening kan tolereres, såsom ved et carbonatom ved siden af eller 2 carbonatomer fra det endestillede carbonatom i den lige kæde og borte fra ethoxykæden, hvis en sådan forgrenet alkylgruppe ikke er på over 3 carbonatomer i længden. Normalt vil andelen af carbonatomer i en sådan forgrenet konfiguration være af mindre omfang, og sjældent overskride 20% af det samlede antal af carbonatomer i alkylgruppen. På lignende måde gælder, at skønt lineære alkylgrupper, der er terminalt forbundet til ethylenoxidkæderne, i høj grad foretrækkes og anses for at give en bedste kombination af vaskeevne, biologisk nedbrydelighed og ikke-gelerende egenskaber, så kan der forekomme medial eller sekundær forbindelse til ethylenoxidet i kæden. Dette er sædvanligvis kun i en mindre andel af sådanne alkylgrupper, sædvanligvis mindre end 20%, men kan være større, sådan som det et tilfældet for de nævnte "Terigtol"-er. Også når propylenoxid er til stede i den lavere alkylenoxidkæde, vil det sædvanligvis være mindre end 20% deraf og fortrinsvis mindre end 10% deraf.

Når der anvendes større andele ikke-terminalt alkoxylerede alkanoler, propylenoxidholdige poly-(lavere alkoxylerede) alkanoler og mindre hydrofil-lipofil-afbalancerede ikke-ioniske detergenter end nævnt ovenfor, og når der anvendes andre ikke-ioniske detergenter i stedet for de her omtalte foretrukne ikke-ioniske stoffer, kan det resulterende produkt ikke have en så god vaskeevne, stabilitet, viskositet og ikke-gelerende

egenskaber, som de foretrukne vaskemidler, men anvendelsen af de viskositetsregulerende og gelkontrollerende forbindelser ifølge opfindelsen kan også forbedre egenskaberne hos detergenter baseret på sådanne ikke-ioniske stoffer. Når der i nogle tilfælde, ofte på grund af vaskeevnen, anvendes en poly-(lavere alkoxyleret) højere alkanol med højere molekylvægt, vil andelen deraf blive reguleret eller begrænset i overensstemmelse med resultater fra rutinemæssige forsøg til opnåelse af den ønskede vaskeevne samtidigt med at produktet er ikke-gelerende, og har den ønskede viskositet. Det har endvidere vist sig, at det kun sjældent er nødvendigt at anvende de ikke-ioniske stoffer med højere molekylvægt af hensyn til deres vaskeegenskaber, da de foretrukne ikke-ioniske stoffer, der her er beskrevet, er fremragende detergenter, ogf desuden gør det muligt at opnå den ønskede viskositet i det flydende vaskemiddel uden gelering ved lave temperaturer. Der kan også anvendes blandinger af to eller flere af disse flydende, ikke-ioniske stoffer, og i nogle tilfælde kan der opnås fordele ved at anvende sådanne blandinger.

Som nævnt ovenfor kan strukturen af det flydende, ikke-ioniske overfladeaktive stof optimeres med hensyn til kulstofkædelængde og konfiguration (f.eks. lineære i stedet for forgrenede kæder osv.) og indhold og fordeling af alkylenoxidenheder. Omfattende undersøgelser har vist, at disse strukturelle egenskaber kan have og har indgående virkning på sådanne egenskaber hos det ikke-ioniske stof, som flydepunkt, uklarhedspunkt, viskositet, geleringstendens såvel som naturligvis vaskeevnen.

Typisk har de fleste i handlen tilgængelige ikke-ioniske stoffer en forholdsvis stor fordeling af ethylenoxidenheder (EO) og propylenoxidenheder (PO) og for den lipofile hydrocarbonkædelængde, idet de angivne indhold af EO og PO og hydrocarbonkædelængder overalt er gennemsnit. Denne "polyspredning" for de hydrofile kæder og de lipofile kæder kan have stor betydning for produktegenskaberne, ligesom de specifikke værdier for de gennemsnitlige værdier. Forholdet mellem "polyspredningen" og specifikke kædelængder og produktegenskaber for vel-

definerede ikke-ioniske stoffer kan vises ved hjælp af følgende resultater for "Surfactant" T-rækken af ikke-ioniske stoffer, der leveres af British Petroleum. De ikke-ioniske stoffer af "Surfactant" T-rækken er opnået ved ethoxylering af sekundære C_{13}-fedtalkoholer med en snæver EO-fordeling og de har følgende fysiske egenskaber:

	EO-indhold	Flydepunkt (°C)	Uklarhedspunkt (1% opl.) (°C)
"Surfactant" T5	5	<-2	<25
"Surfactant" T7	7	-2	38
"Surfactant" T9	9	6	58
"Surfactant" T12	12	20	88

Til at bedømme virkningen af EO-fordelingen fremstilledes kunstigt en "Surfactant" T8 på to måder:

a. 1:1-blanding af T7 og T9 (T8a)
b. 4:3-blanding af T5 og T12 (T8b).

Der fandtes følgende egenskaber:

	EO-indhold (gennemsnit)	Flydepunkt (°C)	Uklarhedspunkt (1% opl.)(°C)
"Surfactant" T8a	8	2	48
"Surfactant" T8b	8	15	<20

På grundlag af disse resultater kan man gøre følgende generelle iagttagelser:

1. T8a svarer nøje til et faktisk "Surfactant" T8, da det udmærket svarer til en interpolation mellem T7 og T9 både for flydepunkt og for uklarhedspunkt.

2. T8b, som har en stor polyspredning, ville generelt være utilfredsstillende med hensyn til dets høje flydepunktstemperatur og lave uklarhedspunktstemperatur.

3. Egenskaberne for T8a er grundliggende additiv mellem T7 og T9, mens egenskaberne for T8b er således, at flyde-

punktet er tæt ved den lange EO-kæde (T12), mens uklarhedspunktet er tæt ved den korte EO-kæde (T5).

Viskositeterne for de ikke-ioniske stoffer af "Surfactant" T-rækken måltes ved 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 80% og 100% koncentration af ikke-ionisk stof for T5, T7, T7/T9 (1:1), T9 og T12 ved 25°C med følgende resultater (når der er opnået en gel, er viskositeten den tilsyneladende viskositet) ved 100^{-sec}:

Type ikke-ionisk stof Viskositet (mPa·s)

%	T5	T7	T7/T9	T9	T12
100	36	63	61	149	
80	65		104	112	165
60	750	78	188	239	32200
50	4000	123	233	634	89100
40	2050	96	149	211	187
30	630	58		38	27
20	170	78		28	100

Ud fra disse resultater kan man konkludere, at "Surfactant" T7 er mindre gelfølsomt end T5 og T9 er mindre gelfølsomt end T12. Desuden gelerer blandingen af T7 og T9 (T8) ikke, og dens viskositet overskrider ikke 225 mPa·s. T5 og T12 danner ikke den samme gelstruktur.

Skønt det ikke ønskes at binde sig til nogen særlig teori antages det, at disse resultater kan tilskrives følgende hypotese:

For T5: med kun 5 EO er det hydrodynamiske rumfang af EO-kæden næsten det samme, som fedtkædens hydrodynamiske rumfang. Det overfladeaktive stofs molekyler kan derfor arrangere sig selv til dannelse af en lamelagtig struktur.

For T12: med 12 EO er EO-kædens hydrodynamiske rumfang større end for fedtkæden. Når molekylerne forsøger at arrangere sig selv sammen foreligger der en grænsefladekrumning, og der opnås stænger. Den overordnede struktur er da hexagonal; med en længere EO-kæde eller med højere hydratisering kan grænsefladekrumningen være sådan, at der faktisk opnås kugler, og ar-

rangementet med den laveste energi er et fladecentreret kubisk gitter.

Fra T5 til T7 (og T8) stiger grænsefladekrumningen og energien af den lamelagtige struktur stiger. Idet den lamelagtige struktur taber sin stabilitet, nedsættes dens smeltetemperatur.

Fra T12 til T9 (og T8) flader grænsefladekrumningen, og den hexagonale strukturs energi stiger (stængerne bliver større og større). Idet der sker tab i stabilitet reduceres strukturens smeltepunktstemperatur også.

"Surfactant" T8 ses at være ved det kritiske punkt, hvor den lamelagtige struktur destabiliseres, dvs. den hexagonale struktur er endnu ikke stabil nok, og der opnås inden gel ved fortynding. En 50%'s opløsning af T8 vil faktisk gelere til sidst efter to dage, men dannelsen af den overordnende struktur er tilstrækkelig længe forsinket til at muliggøre en let vanddispergerbarhed.

Molykylvægtens virkninger på de ikke-ioniske stoffers fysiske egenskaber blev også betragtet. "Surfactant" T8 (1:1 blanding af T7 og T9) udviser et godt kompromis mellem den lipofile kæde (C13) og den hypofile kæde (EO8), selvom flydepunktet og den maksimale viskositet ved fortynding ved 25°C stadig er for høj.

Det ækvivalente EO-kompromis for C10 og C8 lipofile kæder blev også bestemt under andenvendelse af "Dobanol" 91-x-rækken fra Shell Chemical Company, som er ethoxylerede derivater af C_9-C_{11}-fedtalkoholer (gennemsnitlig C_{10}) og "Alfonic"® 610-y-rækken fra Conoco, som er ethoxylerede derivater af C_6-C_{10}-fedtalkoholer (gennemsnitlig C_8), hvor x og y repræsenterer vægt% af EO.

Følgende tabel viser de fysiske egenskaber fra rækkerne "Alfonic" 610-y og "Dobanol" 91-x:

Ikke ionisk stof	EO-antal (gnsnt)	Flydepunkt (°C)	Uklarheds punkt(°C)	Maks.η ved fortynding ved 25°C (mPa·s)
"Alfonic"610-50R	3	-15		gel (60%)
"Alfonic"610-60	4,4	- 4	41	36 (60%)
"Dobanol"91-5	5	- 3	33	gel (70%)
"Dobanol"91-5T	6	+ 2	55	126 (50%)
"Dobanol"91-8	8	+ 6	81	gel (50%)

"Dobanol"91-5 og "Dobanol" 91-8 er i handlen tilgængelige produkter: "Dobanol" 91-5 T (toppet) er et produkt fremstillet i laboratoriemålestok: det er "Dobanol" 91-5, hvorfra frit alkohol er fjernet. Da stofferne med den laveste ethoxylering også fjernes, er det gennemsnitlige EO-tal 6. "Dobanol" 91-5T giver de bedste resultater for en C10-lipofil-kæde, da det ikke gelerer ved 25°C. 1%-uklarhedspunkt (55°C) er højere end for "Surfactant" T8 (48°C). Dette skyldes formentlig den lavere molekylvægt, idet blandingsentropien er højere. "Alfonic" 610-60 giver de bedste resultater for rækken af C8-lipofile kæder, men vaskeevnen af denne forbindelse med forholdsvis kort lipofil kædelængde er for lav.

En oversigt over de bedste EO-indhold for hver af de afprøvede lipofile kædelængder er vist i følgende tabel:

Ikke ionisk stof	C-antal	EO-antal	Flydepunkt (°C)	Uklarheds-punkt (1% opl.)(°C)	Maks.η ved fortynding ved 25°C(m Pa·s)
"Surfactant" T8	13	8	+2	48	223 (50%)
"Dobanol" 91-5T	10	6	+2	55	126 (50%)
"Alfonic"610-60	8	4,4	-4	41	36 (60%)

Ud fra disse resultater kommer man frem til følgende konklusioner:

Flydepunkt: når det ikke-ioniske stofs molekylvægt falder, falder dets flydepunkt også. Det forholdsvis høje flydepunkt for "Dobanol" 91-5T kan tilskrives den højere polyspredning. Dette blev jo også iagttaget for T8a og T8b, dvs. kædepolyspredning forøger flydepunktet.

Uklarhedspunkt: når antallet af molekyler stiger (hvis molekylvægten falder) bliver blandingsentropien teoretisk højere, således at uklarhedspunktet vil stige, når molekylvægten falder. Dette er faktisk tilfældet for "Surfactant" T8 til "Dobanol" 91-5T, men er ikke blevet bekræftet for "Alfonic" 610-60. Her antages det at den lipofile hydrocarbonkædes polyspredning er ansvarlig for det teoretisk set for lave uklarhedspunkt. Den forholdsvis store mængde af tilstedeværende C10-EO nedsætter opløseligheden.

Maksimal viskositet ved fortynding ved 25°C: ingen af disse ikke-ioniske stoffer gelerer ved 25°C, når de fortyndes med vand. Den maksimale viskositet falder brat med molekylvægten. Når det ikke-ioniske stofs molekylvægt falder, bliver hydrogenbroerne mindre effektive. Uheldigvis er for lavmolekulære ikke-ioniske stoffer ikke velegnede til vask af vasketøj: deres kritiske koncentration af miceller (MCC) er for høj og der ville under praktiske vaskebetingelser opnås en sand opløsning med kun begrænset vaskevirkning.

I vaskemidlerne ifølge opfindelsen indbefatter således en særlig foretrukket klasse af ikke-ioniske overfladeaktive stoffer sekundære C12-C13 fedtalkoholer med forholdsvis snævre indhold af ethylenoxid i området fra ca. 7 til 9 mol, navnlig omkring 8 mol ethylenoxid pr. molekyle, og C9 til C11, navnlig C10-fedtalkoholer ethoxyleret med ca. 6 mol ethylenoxid.

Vaskemidlerne ifølge opfindelsen indbefatter også vandopløselige og/eller vanduopløselige detergentbuildersalte. Typiske velegnede buildere indbefatter f.eks. dem, der er beskrevet i US-patentskrifterne nr. 4.316,812, 4.264.466 og 3.630.929. Vandopløselige, uorganiske, alkaliske buildersalte, som kan anvendes alene med detergentforbindelsen eller i blanding med andre buildere, er alkalimetalcarbonater, -borater, -phosphater, -polyphosphater, -bicarbonater og -silicater. (Ammoniumsalte eller substituerede ammoniumsalte kan også anvendes). Specifikke eksempler på sådanne salte er natriumtripolyphosphat, natriumcarbonat, natriumtetraborat, natriumpyrophosphat, kaliumpyrophosphat, natriumbicarbonat, kaliumtripoly-

phosphat, natriumhexametaphosphat, natriumsesquicarbonat, natriummonoorthophosphat, natriumdiorthophosphat og kaliumbicarbonat. Natriumtripolyphosphat (TPP) er særligt foretrukket. Alkalimetalsilikater er anvendelige buildersalte, der også virker til at gøre vaskemidlet anticorrosivt overfor vaskemaskinens dele. Natriumsilicater med Na_2O/SiO_2-forhold på fra 1,6/1 til 1/3,2, navnlig fra 1/2 til 1/2,8 foretrækkes. Kaliumsilicater med de samme forhold kan også anvendes.

En anden klasse af buildere, der i høj grad er anvendelige her, er vanduopløselige aluminiumsilicater, både af den krystallinske og af den amorfe type. Disse buildere er særligt forligelige med aluminiumtristearat-stabiliseringsmidlet ifølge opfindelsen. Forskellige krystallinske zeolitter (dvs. aluminiumsilicater) er beskrevet i GB-patentskrift nr. 1.504.168, US-patentskrift nr. 4.409.136 og i CA-patentskrifterne nr. 1.072.835 og 1.087.477, som alle herved inkorporeres ved henvisning, for derved at give sådanne beskrivelser. Et eksempel på amorfe zeolitter, der kan anvendes her, kan findes i BE-patentskrift nr. 835.351 og dette inkorporeres også heri ved henvisning. Zeolitterne har generelt formlen

$$(M_2O)_x \cdot (Al_2O_3)_y \cdot (SiO_2)_z \cdot wH_2O$$

hvor x er 1, y er fra 0,8 til 1,2 og fortrinsvis 1, z er fra 1,5 til 3,5 eller derover og fortrinsvis 2 til 3 og w er fra 0 til 9, fortrinsvis 2,5 til 6 og M er fortrinsvis natrium. En typisk zeolit er type A eller en lignende struktur, hvoraf type 4A særligt foretrækkes. De foretrukne aluminiumsilicater har calciumionbytterkapaciteter på ca. 200 milliækvivalenter pr. gram eller derover, f.eks. 400 milliækvivalender/gram.

Andre materialer, såsom lerarter, navnlig af de vanduopløselige typer, kan være nyttige hjælpemidler i vaskemidler ifølge opfindelsen. Særligt anvendelige er bentonit. Dette materiale er primært montmorillonit, der er et hydratiseret aluminiumsilicat med ca. 1/6 af aluminiumatomerne erstatet af magnesiumatomer, og hvori varierende mængder af hydrogen, natrium, kalium, calcium osv. kan være løst bundet. Bentonitten er en me-

re renset form (dvs. fri for grus, sand osv.) der er egnet til vaskemidler, og det indeholder konstant mindst 50% montmorillonit og derfor er dets cationbytterkapacitet mindst ca. 50 til 75 milliækvivalenter pr. 100 g bentonit. Særligt foretrukne bentonitter er bentonitterne fra Wyoming eller det vestlige USA, som har været solgt som "Thixo-jels" 1, 2, 3 og 4 af Georgia Kaolin Co. Disse bentonitter vides at blødgøre tekstiler, sådan som det er beskrevet i GB-patentskrift nr. 401.413 og GB-patentskrift nr. 461.221.

Eksempler på organiske alkaliske sequestrerende buildersalte, der kan anvendes alene med detergenten eller i blanding med andre organiske eller uorganiske buildere, er alkalimetal-, ammonium- eller substitueret ammonium-aminopolycarboxylater, f.eks. natrium- og kalium-ethylendiamintetraacetat (EDTA), natrium- og kalium-nitrilotriaceteter (NTA) og triethanolammonium-N-(2-hydroxyethyl)-nitrilodiacetater. Blandede salte af disse polycarboxylater er også velegnede.

Andre velegnede buildere af den organiske type indbefatter carboxymethylsuccinater, tartronater og glycollater. Af særlig værdi er polyacetalcarboxylaterne. Polyacetalcarboxylaterne og deres anvendelse i vaskemidler er beskrevet i US-patentskrifterne nr. 4.144.226, 4.315.092 og 4.146.495. Andre patentskrifter vedrørende lignende buildere indbefatter US-patentskrifterne nr. 4.141.676, 4.169.934, 4.201.858, 4.204.852, 4.224.420, 4.225.685, 4.226.960, 4.233.422, 4.233.423, 4.302.564 og 4.303.777. Relevante er også de europæiske patentansøgninger nr. 0015024, 0021491 og 0063399.

Ifølge den foreliggende opfindelse forbedres den fysiske stabilitet af suspensionen af detergentbuilderforbindelsen eller forbindelserne, og ethvert andet suspenderet additiv, såsom blegemiddel, osv., i den flydende vehikel drastisk ved nærværelsen af det stabiliserende middel, som er et aluminiumsalt af en højere fedtsyre.

De foretrukne højere alifatiske fedtsyrer vil have fra ca. 8 ca. 22 carbonatomer, mere foretrukket fra ca. 10 til 20 carbon-

atomer og særligt foretrukket fra ca. 12 til 18 carbonatomer. Den alifatiske gruppe kan være mættet eller umættet og kan være ligekædet eller forgrenet. Ligesom tilfældet er for ikke-ioniske overfladeaktive stoffer, kan der også anvendes blandinger af fedtsyrer, såsom dem der afledes af naturlige kilder såsom talgfedtsyre, kokosfedtsyre osv.

Eksempler på de fedtsyrer, hvoraf aluminiumsaltstabilisatorerne kan dannes indbefatter dekansyre, dodekansyre, palmitinsyre, myristinsyre, stearinsyre, oliesyre, eikosansyre, talgfedtsyre, kokosfedtsyre, blandinger af disse syrer osv. Aluminiumsaltene af disse syrer er generelt tilgængelige i handlen, og anvendes fortrinsvis i trisyreformen, f.eks. aluminiumstearat som aluminiumtristearat $Al(C_{17}H_{35}COO)_3$. Monosyresaltene, f.eks. aluminiummonostearat, $Al(OH)_2(C_{17}H_{35}COO)$ og disyresaltene, f.eks. aluminiumdistearat, $Al(OH)(C_{17}H_{35}COO)_2$, og blandinger af to eller tre af mono-, di- og trisyre-aluminiumsalte kan også anvendes. Det foretrækkes imidlertid mest at trisyre-aluminiumsaltet udgør mindst 30%, fortrinsvis mindst 50% og særlig foretrukket mindst 80% af den samlede mængde af aluminiumfedtsyresalt.

Aluminiumsaltene er som nævnte ovenfor tilgængelige i handlen, og de kan let fremstilles ved f.eks. at forsæbe en fedtsyre, f.eks. dyrefedt, stearinsyre osv., efterfulgt af behandling af den resulterende sæbe med alun, aluminiumoxid osv.

Selvom der ikke er nogen ønsker om at være bundet til nogen særlig teori vedrørende den måde, hvormed aluminiumsaltet virker til at forhindre bundfældning af de suspenderede partikler antages det, at aluminiumsaltet forøger befugteligheden af det faste stofs overflader af ikke-ionisk overfladeaktivt stof. Denne forøgelse af befugtningsevnen gør det således muligt for de suspenderede partikler lettere at forblive i suspension.

Den forøgede fysiske stabilitet manifesterer sig ved en stigning i vaskemidlets flydespænding med så meget som ca. 500% eller mere, f.eks. i tilfælde af aluminiumstearat med op til 1000% i forhold til det samme vaskemiddel uden aluminiumstea-

rat-stabiliseringsmidlet. Som beskrevet ovenfor opnås der en højere tilsyneladende viskositet ved lave forskydningshastigheder og en bedre fysisk stabilitet jo højere flydespændingen er.

Kun meget små mængder af aluminiumsalt-stabiliseringsmidlet kræves til at opnå de signifikante forbedringer af den fysiske stabilitet. F.eks. er, regnet på vaskemidlets samlede vægt, egnede mængder af aluminiumsaltet i området fra ca. 0,1% til ca. 3%, fortrinsvis fra ca. 0,3% til ca. 1%.

Ved siden af dets virkning som et fysisk stabiliserende middel har aluminiumsaltet de yderligere fordele i forhold til andre fysiske stabiliseringsmidler, at det er af ikke-ionisk karakter og forligelig med den ikke-ioniske overfladeaktive bestanddel, og det påvirker ikke på skadelig måde vaskemidlets samlede vaskeevne, det udviser en vis antiskumningsvirkning, det kan virke til at forøge virkningen af tekstilblødgørende midler, og det giver suspensionerne længere afspændingstid.

Mens aluminiumsaltet alene er effektivt i dets fysisk stabiliserende virkning, kan der i visse tilfælde opnås yderligere forbedringer ved inkorporering af andre kendte fysiske stabilisatorer, som f.eks. en sur organisk phosphorforbindelse med en sur gruppe - POH, såsom en partiel ester af phosphorsyrling og en alkanol.

Som beskrevet i ansøgerens US-patentansøgning nr. 597.948, indleveret 9. april 1984, hvis beskrivelse inkorporeres heri ved henvisning, kan en sur organisk phosphorforbindelse, der har en sur gruppe - POH, forøge stabiliteten af suspensionen af builder, navnlig polyphosphatbuildere, i det ikke-vandige, flydende, ikke-ioniske overfladeaktive stof.

Den sure organiske phosphorforbindelse kan f.eks. være en partiel ester af phosphorsyre og en alkohol, såsom en alkanol, som har en lipofil karakter, med f.eks. mere end 5 carbonatomer, f.eks. 8 til 20 carbonatomer.

Et specifikt eksempel er en partiel ester af phosphorsyre og en C_{16} og C_{18} alkanol ("Empiphos"® 5632 fra Marchon), den er

sammensat af ca. 35% monoester og 65% diester.

Indføjelsen af ganske små mængder af den sure organiske phosphorforbindelse gør suspensionen signifikant mere stabil mod bundfældning ved henstand, men den forbliver hældbar, formentlig som et resultat af suspensionens stigende flydepunkt, mens det for den lave koncentration af stabilisator, f.eks. under ca. 1%, gælder at dens plastiske viskositet generelt vil falde. Det antages, at anvendelsen af den sure phosphorforbindelse kan give dannelsen af en fysisk binding med høj energi mellem delen -POH i molekylet og den uorganiske polyphosphatbuilders overflader, således at disse overflader påtager sig en organisk karakter, og bliver mere forligelige med det ikke-ioniske overfladeaktive stof.

Den sure organiske phosphorforbindelse kan vælges fra et bredt område af materialer ud over de ovennævnte partielle estere af phosphorsyre og alkanoler. Således kan man anvende en partiel ester af phosphorsyre eller phosphorsyrling med en monovalent eller polyvalent alkohol såsom hexylenglycol, ethylenglycol, di- eller triethylenglycol eller højere polyethylenglycol, polypropylenglycol, glycerol, sorbitol, mono- eller diglycerider af fedtsyrer osv., hvori en, to eller flere af de alkoholiske OH-grupper i molekylet kan være forestret med phosphorsyrlingen. Alkoholen kan være et ikke-ionisk overfladeaktivt stof såsom en ethoxyleret eller ethoxyleret-propoxyleret højere alkanol, højere alkylphenol eller højere alkylamid. Gruppen -POH behøver ikke at være bundet til den organiske del af molekylet gennem en esterbinding; i stedet kan den være direkte bundet til et carbonatom (som i en phosphonsyre, såsom en polystyren, hvori en del af de aromatiske ringe bærer phosphonsyregrupper eller phosphinsyregrupper eller en alkylphosphonsyre såsom propylphosphonsyre eller laurylphosphonsyre) eller den kan være forbundet til carbonatomet gennem en anden mellemliggende kæde (såsom kæder gennem oxygenatomer, svovlatomer eller nitrogenatomer). Fortrinsvis er atomforholdet carbon/phosphor i den organiske phosphorforbindelse mindst ca. 3:1, såsom 5:1, 10:1, 20:1, 30:1 eller 40:1.

Det kan desuden i vaskemidlerne ifølge opfindelsen være fordelagtigt at indbefatte forbindelser, der virker som viskositetsregulerende og gelinhiberende midler for de flydende, ikke-ioniske overfladeaktive midler, såsom lavmolekylære amfifile forbindelser som beskrevet ovenfor, der kan betragtes som værende analoge i kemisk struktur med de ethoxylerede og/eller propoxylerede ikke-ioniske overfladeaktive fedtalkoholer, men som har forholdsvis korte hydrocarbonkædelængder (C2-C8) og et lavt indhold af ethylenoxid (ca. 2 til 6 EO-enheder pr. molekyle).

Velegnede amfifile forbindelser kan være repræsenteret med følgende almene formel

$$RO(CH_2CH_2O)_nH$$

hvor R er en C_{2-8}-alkyl og n er et tal fra ca. 1 til 6, i gennemsnit.

Særlige eksempler på velegnede amfifile forbindelser indbefatter ethylenglycolmonoethylether (C_2H_5-O-CH_2CH_2OH), diethylenglycolmonobutylether (C_4H_9-O-$(CH_2CH_2O)_2H$), tetraethylenglycolmonobutylether (C_8H_{17}-O-$(CH_2CH_2O)_4H$) osv. Især foretrækkes diethylenglycolmonobutylether.

Yderligere forbedringer i de flydende vaskemidlers rheologiske egenskaber kan opnås ved at der i vaskemidlerne indbefattes en lille mængde af et ikke-ionisk overfladeaktivt stof, der er blevet modificeret til omdannelse af en fri hydroxylgruppe deri til en del, der har en fri carboxylgruppe, såsom en partiel ester af et ikke-ionisk overfladeaktivt stof og en polycarboxylsyre.

Det er kendt, at de ikke-ioniske overfladeaktive stoffer der er modificeret med fri carboxylgruppe, hvilke stoffer bredt kan karakteriseres som polyethercarboxylsyrer, virker til sænkning af den temperatur, hvor det flydende, ikke-ioniske stof danner en gel med vand. Den sure polyetherforbindelse kan også

danner en gel med vand. Den sure polyetherforbindelse kan også nedsætte sådanne dispersioners flydespænding, hvorved de understøtter deres evne til udlevering, uden en tilsvarende nedsættelse af deres stabilitet mod bundfældning. Velegnede polyethercarboxylsyrer indeholder en gruppe med formlen

$$-(OCH_2CH_2)_p(\underset{CH_3}{OCH}-CH_2)_q-Y-Z-COOH$$

hvor R^2 er hydrogen eller methyl, Y er oxygen eller svovl, Z er en organisk binding, p er et positivt tal fra ca. 3 til ca. 50 og q er 0 eller et positivt tal op til 10. Specifikke eksempler indbefatter halvesteren af "Plurafac" RA30 og ravsyreanhydrid, halvesteren af "Dobanol" 25-7 og ravsyreanhydrid osv. I stedet for ravsyreanhydrid kan der anvendes andre polycarboxylsyrer eller -anhydrider, f.eks. maleinsyre, maleinsyreanhydrid, glutarsyre, malonsyre, ravsyre, phthalsyre, phthalsyreanhydrid, citronsyre osv. Desuden kan der anvendes andre bindinger såsom etherbindinger, thioetherbindinger eller urethanbindinger dannet ved konventionelle reaktioner. F.eks. kan det ikke-ioniske overfladeaktive stof til dannelse af en etherbinding behandles med en kraftig base (for at omdanne dets gruppe OH til f.eks. en gruppe ONa) og derefter omsættes med en halogencarboxylsyre såsom chloredikkesyre eller chlorpropionsyre eller den tilsvarende bromforbindelse. Således kan den resulterende carboxylsyre have formlen R-Y-ZCOOH, hvor R er resten af et ikke-ioniske overfladeaktivt stof (ved fjernelse af det endestillede OH), Y er oxygen eller svovl og Z repræsenterer en organisk binding såsom en hydrocarbongruppe af f.eks. 1 til 10 carbonatomer som kan være bundet til oxygenet (eller svovlet) i formlen direkte eller ved hjælp af en mellemliggende binding såsom en oxygenholdig binding, f.eks.

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O- \quad \text{eller} \quad -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-, \text{ osv.}$$

Polyethercarboxylsyren kan fremstilles ud fra en polyether, der ikke er et ikke-ionisk overfladeaktivt stof, f.eks. kan den fremstilles ved omsætning af en polyalkoxyforbindelse såsom polyethylenglycol eller en monoester eller monoether der-

af, som ikke har den lange alkylkæde, der er karakteristisk for det ikke-ioniske overfladeaktive stof. Således kan R have formlen

$$R^1(OCH(R^2)-CH_2)_n-$$

hvor R^2 er hydrogen eller methyl, R^1 er alkylphenyl eller alkyl eller en anden kædeafsluttende gruppe og "n" er mindst 3 såsom 5 til 25. Når alkyldelen eller alkylgruppen i R^1 er en højere alkylgruppe, er R resten af et ikke-ioniske overfladeaktivt stof. Som nævnt ovenfor kan R^1 i stedet være hydrogen eller lavere alkyl (f.eks. methyl, ethyl, propyl eller butyl) eller lavere acyl (f.eks. acetyl). Dersom der er en sur polyetherforbindelse til stede i vaskemidlet tilsættes den fortrinsvis opløst i det ikke-ioniske overfladeaktive stof.

Da vaskemidlerne ifølge opfindelsen generelt er højkoncentrerede, og derfor kan anvendes i forholdsvis lave doser, er det ønskeligt at supplere en eventuel phosphatbuilder (såsom natriumtripolyphosphat) med en hjælpebuilder såsom en polymer carboxylsyre med en høj calciumbindingskapacitet for at inhibere belægninger, som ellers ville blive fremkaldt ved dannelse af et uopløseligt calciumphosphat. Sådanne hjælpebuildere er også velkendte. F.eks. kan nævnes "Sokolan" CP5, som er en copolymer med ca. lige mange mol methacrylsyre og maleinsyreanhydrid fuldstændigt neutraliseret til dannelse af natriumsaltet deraf.

Ved siden af detergentbuilderne kan forskellige andre vaskemiddeladditiver eller hjælpemidler være til stede i vaskemiddelproduktet for at give yderligere ønskede egenskaber enten af funktionel eller æstetisk art. Således kan der i formuleringen være indbefattet mindre mængder smudssuspenderingsmidler eller antigenudfældningsmidler, f.eks. polyvinylalkohol, fedtsyreamider, natriumcarboxymethylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose, optiske klaringsmidler, f.eks. bomulds-, polyamid- og polyester-klaremidler, f.eks. sammensætninger af stilben, triazol og benzidinsulfon, navnlig sulfoneret substitueret triazinylstilben, sulfoneret naphthotriazolstilben, benzidensulfon osv., hvor kombinationer af stilben og triazol foretrækkes.

Der kan også anvendes blånelse, såsom ultramarinblåt, enzymer, fortrinsvis proteolytiske enzymer, såsom subtilisin, bromelin, papain, trypsin og pepsin, såvel som enzymer af amylasetypen, enzymer af lipasetypen og blandinger deraf, bakterícider, f.eks. tetrachlorsalicylanilid, hexachlorophen, fungicider, farvestoffer, pigmenter (vaddispergerbare), konserveringsmidler, ultraviolette absorberingsmidler, antigulningsmidler såsom natriumcarboxymethylcellulose, kompleks af C_{12}-C_{22} alkylalkohol og C_{12}-C_{18} alkylsulfat, pH-modificeringsmidler og pH-puffere, farvesikre blegemidler, parfume og antiskumningsmidler eller skumundertrykkende midler, f.eks. siliciumforbindelser.

Blegemidler klassificeres af praktiske grunde bredt som chlorblegemidler og oxygenblegemidler. Typer af chlorblegemidler er natriumhypochlorit (NaOCl), kaliumdichlorisocyanurat (59% tilgængeligt chlor) og trichlorisocyanursyre (95% tilgængeligt chlor). Oxygenblegemidler foretrækkes og disse er repræsenteret af perforbindelser, der frigiver hydrogenperoxid i opløsning. Foretrukne eksempler indbefatter natrium- og kaliumperborater, -percarbonater og -perphosphater samt kaliummonopersulfat. Perborater, især natriumperborat-monohydrat, er særligt foretrukne.

Peroxygenforbindelsen anvendes fortrinsvis i blanding med en aktivator derfor. Velegnede aktivatorer, der kan nedsætte den effektive operationstemperatur for peroxidblegemidlet, er f.eks. beskrevet i US-patentskrift nr. 4.264.466 eller i spalte 1 i US-patentskrift nr. 4.430.244, hvis relevante angivelser inkorporeres heri ved henvisning. Polyacylerede forbindelser er foretrukne aktivatorer, blandt disse foretrækkes især sådanne forbindelser, som tetraacetylethylendiamin ("TAED") og pentaacetylglucose.

Andre anvendelige aktivatorer indbefatter f.eks. acetylsalicylsyrederivater, ethylidenbenzoatacetat og salte deraf, ethylidencarboxylatacetat og salte deraf, alkyl- og alkenylravsyreanhydrid, tetraacetylglycoril (TAGU) og derivater af disse. Andre anvendelige klasser af aktivatorer er beskrevet f.eks. i US-patentskrifterne nr. 4.111.826, 4.422.950 og 3.661.789.

Blegemiddelaktivatoren indvirker sædvanligvis sammen med peroxygenforbindelsen til dannelse af et peroxysyre-blegemiddel i vaskevandet. Det foretrækkes at indbefatte et sequestreringsmiddel med høj kompleksdannelseskraft, for at hæmme enhver uønsket reaktion mellem en sådan peroxysyre og hydrogenperoxid i vaskeopløsningen i nærværelse af metalioner. Foretrukne sequestreringsmidler er i stand til at danne et kompleks med Cu^{++}-ioner, således at stabilitetskonstanten (pK) for kompleksdannelsen er lig med eller større end 6 ved 25°C i vand med en ionstyrke på 0,1 mol/l, idet pK konventionelt defineres med formlen: pK = -log K, hvor K repræsenterer ligevægtskonstanten. Således er f.eks. pK-værdierne for kompleksdannelse mellem kobberioner og henholdsvis NTA og EDTA ved de angivne betingelser henholdsvis 12,7 ogt 18,8. Velegnede sequestreringsmidler indbefatter f.eks. udover dem der er nævnt ovenfor diethylentriaminpentaeddikesyre (DETPA), diethylentriaminpentamethylenphosphonsyre (DTPMP) og ethylendiamintetramethylenphosphonsyre (EDITEMPA).

For at undgå tab af peroxidblegemiddel, f.eks. natriumperborat, på grund af enzymfremkaldt nedbrydning, såsom med katalaseenzym, kan vaskemidlerne yderligere indbefatte en enzyminhibitorforbindelse, f.eks. en forbindelse der er i stand til at inhibere enzymfremkaldt nedbrydning af peroxidblegemidlet. Velegnede inhibitorforbindelser er beskrevet i US-patentskrift nr. 3.606.990 og de relevante oplysninger deraf inkorporeres heri ved henvisning.

Af særlig interesse som inhibitorforbindelser kan nævnes hydroxylaminsulfat og andre vandopløselige hydroxylaminsalte. I de foretrukne ikke-vandige vaskemidler ifølge opfindelsen kan passende mængder af som inhibitor virkende hydroxylaminsalt være så lavt som ca. 0,01 til 0,4%. I almindelig er passende mængder af enzyminhibitorer op til ca. 15%, f.eks. 0,1 til 10 vægt% af vaskemidlet.

Vaskemidlet kan også indeholde et uorganisk uopløseligt fortykningsmiddel eller dispergeringsmiddel med meget stort overfladeareal, såsom findelt siliciumdioxid med yderst fin partikel-

størrelse (med 5-100 millimikron i diameter såsom dem der sælges under navnet "Aerosil"®) eller andre højvoluminøse uorganiske bæremateriale, som dem beskrevet i US-patentskrift nr. 3.630.929 i andele fra 0,1 til 10%, f.eks. 1-5%. Det foretrækkes imidlertid at vaskemidler, der danner peroxysyrer i vaskebadet (f.eks. vaskemidler, der indeholder peroxygenforbindelser og en aktivator derfor) er i det væsentlige frie for sådanne forbindelser og andre silicater. Det har f.eks. vist sig at siliciumdioxid og silicater fremmer den uønskede sønderdeling af peroxysyren.

I en foretrukket udførelsesform for opfindelsen underkastes blandingen af flydende ikke-ionisk, overfladeaktivt stof og faste bestanddele formaling eller rivning i en mølle af den nedslidende type (eng.: attrition type), hvor de faste bestanddeles partikelstørrelser nedsættes til mindre end ca. 10 µ, f.eks. til en gennemsnitlig partikelstørrelse på 2 til 10 µ eller endnu mindre (f.eks. 1 µ). Fortrinsvis har mindre end ca. 10%, navnlig mindre end ca. 5% af alle de suspenderede partikler, partikelstørrelser der ligger over 10 µ. Vaskemidler, hvis dispergerede partikler har en så lille størrelse, har forbedret stabilitet mod separation eller bundfældning ved lagring. Det har vist sig at den sure polyetherforbindelse kan nedsætte flydespændingen for sådanne dispersioner, hvilket hjælper på deres udleveringsdygtighed uden på tilsvarende måde at nedsætte deres stabilitet mod bundfældning.

Ved formalingsprocessen foretrækkes det at andelen af faste bestanddele er tilstrækkeligt høj (f.eks. mindst ca. 40% såsom ca. 50%), at de faste partikler er i kontakt med hinanden og ikke hovedsagelig er adskilt fra hinanden ved hjælp af den ikke-ioniske overfladeaktive væske. Møller, der anvender formalingskugler (kuglemøller) eller lignende mobile formalingselementer, har givet virkelig gode resultater. Man kan således anvende en laboratorie-batch-attritor med steatitformalingskugler med en diameter på 8 mm. Til arbejde i større målestok kan der anvendes en kontinuerligt arbejdende mølle, hvori der er formalingskugler med en diameter på 1 mm eller 1,5 mm arbejden-

de i et meget lille mellemrum mellem en stator og en rotor, der arbejder ved en forholdsvis høj hastighed (f.eks. en CoBall-mølle). Når der anvendes en sådan mølle er det ønskeligt, at man først fører blandingen af ikke-ionisk overfladeaktivt stof og faste bestanddele gennem en mølle, der ikke giver en så fin formaling (f.eks. en kolloidmølle) for at nedsætte partikelstørrelsen til mindre end 100 µ (f.eks. ca. 40 µ) før trinet til formaling til en gennemsnitlig partikeldiameter på under 10 µ i den kontinuerlige kuglemølle.

I de foretrukne kraftigt virkende, flydende vaskemidler ifølge opfindelsen er typiske andele (regnet på det samlede vaskemiddel med mindre andet er angivet) af bestanddelene som følger:

Suspenderet detergentbuilder inden for området fra ca. 10 til 60% såsom ca. 20 til 50%, f.eks. ca. 25 til 40%.;

Flydende fase omfattende ikke-ioniske overfladeaktivt stof og eventuelt opløst amfifil gelinhiberende forbindelse inden for området fra ca. 30 til 70%, såsom ca. 40 til 60%; denne fase kan også indbefatte mindre mængder af et fortyndingsmiddel såsom en glycol, f.eks. polyethylenglycol (f.eks. "PEG 400"), hexylenglycol osv. såsom op til 10%, fortrinsvis op til 5%, f.eks. 0,5 til 2%. Vægtforholdet mellem ikke-ionisk overfladeaktivt stof og amfifil forbindelse er, når sidstnævnte er til stede i området fra ca. 100:1 til 1:1, fortrinsvis fra ca. 50:1 til ca. 2:1.

Aluminiumsalt af den højere alifatiske fedtsyre - mindst 0,1%, fortrinsvis fra ca. 0,1 til ca. 3%, mere foretrukket fra ca. 0,3 til ca. 1%.

Gelinhiberende polyethercarboxylsyreforbindelse, op til en mængde til at give i området fra ca. 0,5 til 10 dele (f.eks. 1 til 6 dele, såsom ca. 2 til 5 dele) -COOH (molvægt 45) per 100 dele blanding af en sådan sur forbindelse og ikke-ionisk overfladeaktivt stof. Typisk er mængden af polyesthercarboxylsyreforbindelse i området fra ca. 0,01 til 1 del pr. del ikke-ionisk overfladeaktivt stof, såsom ca. 0,05 til 0,6 del, f.eks. ca. 0,2 til 0,5 del.

Sur organisk phosphorforbindelse som antibundfældningsmiddel, op til 5%, f.eks. i området fra 0,01 til 5%, såsom ca. 0,05 til 2%, f.eks. ca. 0,1 til 1%.

Hensigtsmæssige grænser for de valgfrie vaskemiddeltilsætningsstoffer er: enzymer - 0 til 2%, navnlig 0,7 til 1,3%; korrosionsinhibitorer - ca. 0, til 40% og fortrinsvis 5 til 30%; antiskummidler og skumdæmpende midler - 0 til 15%, fortrinsvis 0 til 5%, f.eks. 0,1 til 3%; fortykningsmidler og dispergeringsmidler - 0 til 15%, f.eks. 0,1 til 10%, fortrinsvis 0 til 5%; smudsuspenderingsmidler eller antigenudfældningsmidler og antigulningsmidler - 0 til 10%, fortrinsvis 0,5 til 5%; farvestoffer, parfumer, klaringsmidler og blånelse i en samlet vægt på 0% til ca. 2% og fortrinsvis 0% til ca. 1%; pH-modificeringsmidler og pH-puffere 0 til 5%, fortrinsvis 0 til 2%; blegemidler - 0% til ca. 40% og fortrinsvis 0% til ca. 25%, f.eks. 2 til 20%; blegemiddelstabilisatorer og blegemiddelaktivatorer 0 til ca. 15%, fortrinsvis 0 til 10%, f.eks. 0,1 til 8%; enzyminhibitorer - 0 til 15%, f.eks. 0,01 til 15%, fortrinsvis 0,1 til 10%; sequestreringsmidler med høj kompleksdannelseskraft i området op til ca. 5%, fortrinsvis 1/4 til 3% såsom ca. 1/2 til 2%. Ved valget af hjælpestofferne vil de blive udvalgt til at være forligelige med hovedbestanddelene i vaskemidlet.

I nærværende ansøgning er alle dele og procenter henholdsvis vægtdele og vægt% medmindre andet er angivet. I eksemplerne anvendes atmosfærisk tryk med mindre andet er angivet.

Eksempel

Et ikke-vandigt, builderholdigt, flydende vaskemiddel ifølge opfindelsen fremstilles ved at blande og finformale følgende bestanddele (formalet grundblanding A), og derefter tilsætte bestanddelene B under omrøring til den resulterende dispersion:

Grundblanding A	Vægt% (regnet på a + B)
"Plurafac" RA50 3)	32%
Syre-afsluttet ikke-ionisk stof (7 EO) 1/	16%
Natriumtripolyphosphat	30%
"Sokolan" CP5 4)	4%
Natriumcarbonat	2,5%
Natriumperborat-monohydrat	4,5%
Tetraacetylethylendiamin	5%
Ethylendiamintetraeddikesyre, dinatriumsalt	0,5%
"Tinopal"®ATS-X (optisk klaringsmiddel)	0,5%
Aluminiumstearat	1%

Eftertilsætning B	
Esperaseopslæmning 2/	1%
"Plurafac" RA50	3%

1/ Forestreingsprodukt mellem "Dobanol" 25-7 og ravsyreanhydrid i et molforhold 1:1.

2/ Proteolytisk ensymopslæmning (i ikke-ionisk overfladeaktivt stof).

3) En blanding af lige dele "Plurafac" D25 og "Plurafac" RA40. "Plurafac"D25 er en C13-15 fedtalkohol kondenseret med 5 mol propylenoxid og 10 mol ethylenoxid. "Plurafac" RA40 er en C13-15 fedtalkohol kondenceret med 7 mol problenoxid og 4 mol ethylenoxid.

4) En copolymer med ca. lige mange mol methacrylsyre og maleinsyreanhydrid fuldstændigt neutraliseret således, at natriumsaltet deraf er dannet.

Vaskemidlets flydespænding og plastiske viskositet måltes ved 25°C og værdierne var henholdsvis 19 Pa og 1.150 Pa·sec. Til sammenligning fremstilledes det samme vaskemiddel bortset fra

at aluminiumstearat blev udeladt. Flydespændingen og den plastiske viskositet blev igen målt ved 25°C og var henholdsvis 3Pa og 1.400 Pa·sec.

Det ses således at nærværelsen af selv små mængder aluminiumstearat i stor grad forbedrer produktets stabilitet, mens produktets viskositet sænkes.

Der vil blive opnået tilsvarende resultater ved at erstatte aluminiumstearat i det ovennævnte vaskemiddel med en lige så stor mængde aluminiummyristat, aluminiumpalmitat, aluminiumoleat, aluminiumdodecanoat, talgsyrealuminiumsalt osv.

P a t e n t k r a v.

Ikke-vandigt, kraftigt virkende, builderholdigt vaskemiddel, som kan udhældes ved høje og lave temperaturer og ikke gelerer, når det blandes med koldt vand, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter

20 - 70 vægt% af mindst et flydende, ikke-ionisk overfladeaktivt stof, som er en poly-(lavere alkoxyleret)-alkanol, hvor alkanoldelen indeholder 10 - 18 carbonatomer, og hvor antallet af mol lavere alkylenoxid er fra 3 til 12,

10 - 60 vægt% af mindst en detergentbuilder suspenderet i det ikke-ioniske overfladeaktive stof, hvor detergentbuilderen er et vandopløseligt, uorganisk alkalisk salt, eventuelt sammen med en polymer carboxylsyre som hjælpebuilder,

op til 1 del af et syreafsluttet ikke-ionisk overfladeaktivt stof som gelinhiberende tilsætningsstof pr. del af det flydende, ikke-ioniske overfladeaktive stof, hvor det syreafsluttede, ikke-ioniske overfladeaktive stof er en polyethercarboxylsyre,

0,1 - 3 vægt% aluminiumsalt af en C_{8-22} højere alifatisk carboxylsyre, og

eventuelt et eller flere vaskemiddelhjælpemidler valgt fra gruppen bestående af enzymer, korrosionsinhibitorer, antiskumningsmidler, skumdæmpningsmidler, smudssuspenderingsmidler el-

ler antigenudfældningsmidler, antigulningsmidler, farvestoffer, parfumer, optiske klaringsmidler, blånelse, pH-modificeringsmidler, pH-puffere, blegemidler, blegemiddelstabilisatorer, blegemiddelaktivatorer, enzyminhibitorer og sequestreringsmidler.