

(19) DANMARK



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **148600 B**



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 4732/76

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>: **D 06 M 13/36**

(22) Indleveringsdag: 20 okt 1976

**C 11 D 3/30**

(41) Alm. tilgængelig: 23 apr 1977

(44) Fremlagt: 12 aug 1985

(86) International ansøgning nr.: --

(30) Prioritet: 22 okt 1975 GB 43336/75

(71) Ansøger: \*UNILEVER N.V.; Rotterdam, NL.

(72) Opfinder: Ian Roger \*Kenyon; GB.

(74) Fuldmægtig: Ingenlørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) **Tekstilblødgøringsmiddel**

0

Den foreliggende opfindelse angår et tekstilblødgøringsmiddel indeholdende en højere aliphatisk, tertiær amin og vand eller et vandopløseligt ikke-overfladeaktivt salt.

5

I de seneste år er der til husholdningsbrug blevet solgt forskellige produkter, der er i stand til at forbedre vasketøjs blødhed. Sædvanligvis har sådanne tekstilblødgøringsmidler haft form af vandige opløsninger eller dispersioner af en forbindelse, der udøver en blødgørende virkning på tøj, og disse opløsninger eller dispersioner sættes til det vand, hvormed tøjet skylles efter selve vasken. En fuldstændig vaskeproces består af en vaskecyclus, hvor tøjet vaskes med en vandig opløsning af et vaskemiddel, efterfulgt af en fjernelse af hovedmassen af vaskevæskens fra tøjet, og en skyllecyclus, hvor tøjet skylles med vand til fjernelse af resterende vaskemiddel, efterfulgt af en fjernelse af skyllevæskens, og denne skyllecyclus kan gentages, før det vaskede tøj tørres. Behov for at tilsætte blødgøringsmidlet under skylningen kan være u hensigtsmæssigt, især ved automatiske vaskemaskiner, som ellers ville udføre fuldstændig vask uden afbrydelse.

15

20

25

30

35

Der er derfor blevet gjort forsøg på at udvikle et vaskecycluspræparat, som kan tilsættes under selve vasken, og som er i stand til at blødgøre tøjet i nærværelse af vaskeaktive forbindelser, således at tøjet kan vaskes rent og blødgøres samtidigt. Dette frembyder imidlertid et vanskeligt problem, for den aktive blødgøringsbestanddel skal kunne afsættes på tøjet - i modsætning til den vaskeaktive forbindelse, hvis funktion er at fjerne snavs fra tøjet - og denne afsætning skal ske i en mængde, der er tilstrækkelig til at blødgøre tøjet, men ikke så stor, at tøjets udseende forringes. Endvidere må den aktive blødgøringsbestanddel ikke forringe midlets vaskeaktivitet, og de fleste forbindelser, der er kendt som tekstilblødgørere, er kationiske og danner uopløse-

0

lige additionsprodukter med sædvanlige anioniske vaske-  
aktive forbindelser. Det er foreslået at løse dette pro-  
blem ved som blødgøringsmidler at anvende visse betainer,  
der undergår en ladningsomvending, når pH-værdien ændres  
5 fra de alkaliske betingelser i en vaskevæske, hvor de er  
anioniske, til de mindre alkaliske betingelser i en skyl-  
levæske, hvori de er kationiske og hvori deres afsætning  
på tekstilstof fremmes. En sådan betain er opløselig i  
vaskevæskens, og de små mængder af den, som bruges og sta-  
10 dig findes i den vaskelud, der er tilbage i den første  
skyllecycclus, skal være tilstrækkelig til at give blød-  
gøringen.

Det er i tysk patentskrift nr. 722.281 blevet fore-  
slået som tekstilblødgøringsmidler at anvende vandopløse-  
15 lige, primære, sekundære og tertiære fedtsyreaminer sam-  
men med detergenten og uorganiske salte; men den eneste  
specielt nævnte tertiære amin er dimethyldodecylamin. I  
britisk patentskrift nr. 1.052.847 er beskrevet anvendelse  
under selve vasken af faste tekstilblødgøringsmidler, som  
20 er komplekser af urinstof og primære, sekundære og tertiære  
aminer med mindst én lineær organisk gruppe indeholdende  
12-18 carbonatomer, men der er ikke nævnt nogen specielle  
tertiære aminer.

Det har nu vist sig, at en lille gruppe tertiære  
25 fedtsyreaminer frembyder særlige fordele som vaskecyclus-  
tekstilblødgøringsmidler, fordi de - ligesom de ovenfor  
nævnte betainer og til forskel fra dimethyldodecylamin  
og tertiære eller andre fedtsyreaminer i al almindelig-  
hed - er negativt ladede under de forholdsvis stærke al-  
30 kaliske betingelser, der forekommer i en typisk vaske-  
cyclus, og derfor ikke danner komplekser med anioniske  
vaskeaktive forbindelser, men bliver protoneret og der-  
ved kationiske og fæstes til tøjet under de neutrale  
eller svagt alkaliske betingelser, der findes i en skyl-  
35 lecycclus. Disse forbindelser kan derfor sættes til en al-

0

kalisk vaskevæske, uden at dens vaskeevne formindskes, og da de er uopløselige i vaskevæskens, vil, når denne tømmes ud, det meste af aminen blive efterladt, fanget i tøjjet, således at den er til stede til blødgøring under skyl-

5 ningen. Denne tilbageblivende mængde amin fæstnes da til tøjjet, når skyllevandet tilsættes, således at den adsorberes til tøjjet, før skyllevæskens udtømmes.

Det isoelektriske punkt for en sådan amin ligger inden for snævre grænser, idet ændringen i dens elektroniske egenskaber eller ladningsomvendingen må ske mellem pH-værdien for vaskevæskens og pH-værdien for den første skyllevæske, som stadig er svagt alkalisk på grund af resterende vaskevæske eller -lud. Almindeligvis ligger pH-

10 -værdien for en vaskelud indeholdende anioniske vaskeaktive forbindelser i området fra 8,0 til 9,9, afhængende af det anvendte vaskeaktive builder-stof. Det er konstateret, at når det isoelektriske punkt for aminen ligger væsentligt under pH-værdien for vaskeluden og mindst 0,2 enheder over pH-værdien for skyllevandet, sker der en

15 ladningsomvendelse, når skyllevandet sættes til vasketøjjet efter udtømming af vaskeluden. Aminerne med de ønskede egenskaber er tertiære aminer, som har et isoelektrisk punkt på 8,3-9,8, og som har strukturformlen  $RR^1R^2N$ , hvor R er en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, og  $R^1$  og

20  $R^2$  er i hovedsagen lineære alkyl- eller alkenylgrupper med 10-26 carbonatomer.

Det isoelektriske punkt for enhver given amin kan bestemmes ved måling af den elektroforetiske mobilitet for en vandig dispersion af aminen under standardbeting-

25 elser med hensyn til koncentration og temperatur og ved en række pH-værdier under optegning af mobiliteterne mod pH-værdien til bestemmelse af pH-værdien for en mobilitet på 0. De isoelektriske punkter for en række fedtsyre-

30 aminer er anført i nedenstående tabel, hvor T og Co repræsenterer de blandede alkylradikaler afledet fra henholds-

35

0

vis hydrogeneret talgsyre og kokosnøddolie. Af denne tabel kan ses, at de tertiære aminer, som hører til den ovenfor nævnte specielle gruppe, har de krævede isoelektriske punkter, medens dette ikke gælder for de øvrige aminer.

5

|    |                    |      |
|----|--------------------|------|
|    | $T_2NH$            | 7,4  |
|    | $T_3N$             | 8,2  |
|    | $T_2NCH_3$         | 8,8  |
|    | $T_2N(CH_2)_3CH_3$ | 9,0  |
| 10 | $Co_2NCH_3$        | 9,1  |
|    | $T_2NCH_2CH_3$     | 9,4  |
|    | $TN(CH_3)_2$       | 10,0 |
|    | $TNH_2$            | 10,9 |

15

Aminerne fra den her omhandlede specielle gruppe er generelt kendte forbindelser, og deres anvendelse er blevet beskrevet til andre formål end til tekstilblødgøring. De kan fremstilles på de måder, der er angivet i Kirk-Othmer's Encyclopaedia of Chemical Technology, bind 2, under fedtsyreaminer, eller i USA patentskrift nr. 3.471.562, hvor der er beskrevet fremstillingen af dioctadecylmethylamin og dennes anvendelse som mellemprodukt til fremstilling af kvaternære ammoniumforbindelser, der i sig selv er kationiske tekstilstofblødgøringsmidler, men ikke er i besiddelse af nogen ladningsomvendingssevne. I britisk patentskrift nr. 1.286.054 og USA patentskrift nr. 3.696.056 er beskrevet anvendelsen af fedtsyreaminer i præparater til modvirkning af skumdannelse hos syntetiske vaskeprodukter; men der er ikke nævnt noget om tekstilblødgøring, og den eneste tertiære amin med den ovenfor anførte struktur, der er specielt nævnt, er et stof, der betegnes som methyldi- (hydrogeneret talg)amin. De eneste omtalte præparater, som indeholder denne amin, er ineffektive til fremkaldelse af tøjblødgøring. Til opnåelse af den praktiske fordel ved nærværende opfindelse har det været essentielt at sammen-

35

0

sætte de tekstilblødgørende aminer på en sådan måde, at der fås produkter, der er væsensforskellige fra dem, der er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.286.054 og USA patentskrift nr. 3.696.056.

5

Tekstilblødgøringsmidlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at aminen er en amin med et isoelektrisk punkt mellem 8,3 og 9,8 og med strukturformlen  $RR^1R^2N$ , hvor R er en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, og  $R^1$  og  $R^2$  er i hovedsagen lineære alkyl- eller alkenylgrupper med 10-26 carbonatomer, samt at hvor fortyndingsmidlet er vand, er midlet flydende og indeholder 2-50 vægt% af aminen dispergeret i 98-50 vægt% vand, beregnet på den samlede mængde amin og vand, og hvor fortyndingsmidlet er et vandopløseligt ikke-overfladeaktivt salt, er midlet et fast stof og indeholder 6,3-90 vægt% af aminen og 10-93,7 vægt% af saltet, beregnet på hele midlet.

15

De stofblødgørende tertiære aminer er fortrinsvis sådanne, hvor R indeholder 1-4 carbonatomer, og især sådanne, hvor R er en methylgruppe. Normalt vil R være en primær alkylgruppe. Fortrinsvis indeholder  $R^1$  og  $R^2$  hver 12-22 og især 16-18 carbonatomer. Med "i hovedsagen lineære alkyl- eller alkenylgrupper" menes grupper, som er i hovedsagen uforgrenede, primære alkyl- eller alkenylgrupper; men tilstedeværelse af mindre mængder forgrening, der er utilstrækkelig til at ødelægge de tekstilblødgørende egenskaber, som meddeles af den lange carbonkæde, er dog ikke udelukket. Der kan også anvendes blandinger af aminer, f.eks. i handelen værende blandinger af forbindelser, hvori alkyl- eller alkenylgrupperne er afledet fra fedtsyrerne i naturlige fedtstoffer, såsom når kokosnødsyrer og hydrogenerede talgsyrer omdannes til deres nitriler, og disse derefter hydrogeneres og alkyleres. I overensstemmelse med almindelig sædvane med hensyn til fedtsyreaminer vil sådanne blandede aminer

20

25

30

35

0

her blive betegnet som "kokos-aminer" og "(hydrogeneret talg)aminer".  $R^1$  og  $R^2$  kan på lignende måde være afledet fra sojabønneolie-fedtsyrer. Fortrinsvis er  $R^1$  og  $R^2$  grupper afledet fra en fælles kilde, således at de i

5

de enkelte forbindelser er den samme gruppe, og i kommercielle blandinger af forbindelser repræsenterer de de samme individuelle grupper i samme mængde.

Eksempler på egnede aminer til anvendelse som "vaske-cyclus-blødgøringsmidler" er

10

15

|                        |                                 |
|------------------------|---------------------------------|
| methyldidecylamin      | methyldicocosamin               |
| methyldilaurylamin     | methyldi(hydrogeneret talg)amin |
| methyldimyristylamin   | ethyldilaurylamin               |
| methyldicetylamin      | ethyldicetylamin                |
| methyldimargarylamin   | propyldistearylamin             |
| methyldistearylamin    | butyldistearylamin              |
| methyldiarachidylamin  | ethyldicocosamin                |
| methyldidocosylamin    | ethyldi(hydrogeneret talg)amin  |
| methylditetracosylamin | butyldi(hydrogeneret talg)amin  |

20

Af disse aminer er methyldicocosamin og methyldi(hydrogeneret talg)amin særlig velegnede.

25

30

35

Vandige amin-dispersjoner af den ovenfor beskrevne art kan fremstilles ved, at aminen dispergeres i vand i nærværelse af en emulgator, fortrinsvis ved en temperatur, ved hvilken aminen er i flydende form. Egnede emulgatorer findes anført i Kirk-Othmers's Encyclopaedia of Chemical Technology, bind 8, side 128-130. Den fremkomne emulsion kan ved køling blive til en suspension på grund af, at aminen størkner. De fleste af de således fremstillede dispersjoner har kun kort levetid, fordi de er ustabile, og ved opbevaring før anvendelse er de derfor tilbøjelige til at skilles i en vandig fase og en fast aminfase. Fremstilling af dispersjoner, som er stabile i flere uger, har frembudt et problem, for det har vist sig, at anvendelse

0

af standardmetoderne inden for emulsionsteknologien til  
udvælgelse af et emulgatorsystem med optimal hydrofil/-  
lipofil-balance (HLB) i dette tilfælde ikke giver stabi-  
le emulsioner. Det har imidlertid vist sig, at disper-  
sioner, der er stabile i tilfredsstillende grad, kan frem-  
stilles ved indføring af en emulgator med en hydrofob  
gruppe af lignende art som de hydrofobe grupper i aminen,  
og dette synes at virke ved at muliggøre dannelsen af  
aminpartikler, som på deres overflade har den anioniske  
polære hovedgruppe i emulgatoren, der bærer en negativ  
ladning, hvilket ændrer det effektive isoelektriske punkt  
for aminen, medens sammenpakning af emulgatorens hydro-  
fobe gruppe med aminens tilsvarende grupper muliggør fast-  
holdelse af denne gruppe inde i partiklerne.

15

I overensstemmelse hermed indeholder et flydende  
tekstilblødgøringsmiddel ifølge opfindelsen desuden som  
emulgator fortrinsvis et anionisk overfladeaktivt middel  
med en hydrofob gruppe, der er en i hovedsagen lineær al-  
kyl- eller alkenylgruppe med en gennemsnitlig kædelængde,  
der kun afviger med højst 2,5 carbonatomer fra den gennem-  
snitlige kædelængde for grupperne  $R^1$  og  $R^2$  i aminen. Sær-  
lig velegnede er emulgatorer med en fordeling af hydrofobe  
grupper, der er i hovedsagen den samme som for aminen. Den  
anioniske endegruppe i emulgatoren kan være carboxylat,  
sulfat, sulfonat, phosphat eller fosphonat. Egnede emul-  
gatorer kan vælges blandt natriumlaurat, -myristat, -pal-  
mitat og -stearat, samt dinatriumhexadecenylsuccinat (der  
har en effektiv hydrofob kædelængde på 16 carbonatomer),  
natrium-N-talg-acylglutamat (hvor "talg-acylet" er en  
blanding af acylgrupperne i talgfedtsyrer, og emulga-  
toren har en effektiv hydrofob kædelængde på 17 carbon-  
atomer), natrium- $C_{16}$ - $C_{18}$ - $\alpha$ -olefinsulfonat (med en effek-  
tiv hydrofob kædelængde på 17 carbonatomer), natrium-  
talgfedtsyresulfonat (med en effektiv hydrofob kædelæng-  
de på 17 carbonatomer) og natrium- $C_{16}$ - $C_{20}$ -n-alkylphos-

35

0

phat (med en effektiv hydrofob kædelængde på 18 carbon-  
atomer). Andre anvendelige emulgatorer er natriumhexyl-  
benzensulfonat og natriumoctadecylbenzensulfonat. I stedet  
for natriumsaltene kan der også anvendes saltene af en-  
5 hver anden ækvivalent kation, der giver vandopløselighed,  
f.eks. lithium, kalium eller ammonium.

Når den anvendte amin er methyldicocosamin, er  
emulgatoren fortrinsvis natriumlaurat og især natrium-  
saltet af cocosnødoliefedtsyre. Når aminen er methyldi-  
10 (hydrogeneret talg)amin, er emulgatoren fortrinsvis na-  
triumstearat og især natriumsaltet af hydrogeneret talg-  
syre.

Det flydende aminpræparat indeholder fortrinsvis 5-30 og  
især 7-25 vægt% af aminen, beregnet på den samlede mængde  
15 amin og vand, da sådanne koncentrationer frembyder prak-  
tiske fordele med hensyn til at svare til de eksisterende  
vaner hos dem, der anvender flydende tekstilstofkondi-  
tioneringsmidler, hvad angår behovet for at dispergere  
en rimelig mængde væske i standardmængder og at tilveje-  
20 bringe en effektiv mængde af aminen i vaskevæskan. En ef-  
fektiv mængde af emulgatoren vælges i området 0,002-10  
vægt% af dispersionen, og almindeligvis anvendes 0,1-  
-20 vægt% af den disperse fase.

Det faste aminpræparat indeholder fortrinsvis mindst  
25 6,5 og især mindst 7% af aminen, og mængden af tilstede-  
værende salt vil almindeligvis være mindre end 75 vægt%  
af præparatet.

Som vandopløselige ikke-overfladeaktive salte an-  
vendes der fortrinsvis vaskeaktive buildersalte, idet der  
30 hermed forstås et salt, der er i stand til at forøge en  
vaskeaktiv forbindelses renseaktivitet. Egnede builder-  
salte er de uorganiske builderstoffer såsom natrium-  
-ortho-, -pyro-, -trimeta- og tripolyphosphaterne, na-  
triumcarbonat og natriumsilicat. Eksempler på organiske  
35 buildersalte er salte af organiske syrer såsom natrium-

0

citrat, natriumoxydiacetat, natriumcarboxymethyloxysuccinat, natriumnitrilotriacetat og natriummethylen-diamin-tetraacetat.

5

Andre ikke-overfladeaktive salte end builder-saltene, der kan anvendes i faste præparater ifølge opfindelsen, er natriumperborat eller -percarbonat, der tillige giver en blegende virkning, samt natriumsulfat.

10

Når midlet indeholder et buildersalt, indeholder det fortrinsvis også en anionisk overfladeaktiv forbindelse, især en ikke-sæbe (eller syntetisk) anionisk vaskeaktiv forbindelse. Et sådant præparat indeholder fortrinsvis 6,5-35% amin, 3-60% anionisk vaskeaktiv forbindelse og 5-75% renseaktivt buildersalt, beregnet på hele midlets vægt.

15

Når et middel ifølge opfindelsen indeholder en anionisk vaskeaktiv forbindelse, kan denne være et vandopløseligt eller vanddispergerbart alkalimetalsalt af en organisk syre, især et natrium- eller kaliumsalt eller et tilsvarende ammonium- eller substitueret ammonium-salt. Eksempler på egnede organiske syrer er alkylbenzen-sulfonsyrer, hvis alkylgrupper indeholder 8-20 carbonatomer, f.eks. lineære  $C_{10}$ - $C_{15}$ -alkylbenzensulfonsyrer, alkyl- og alkenylsulfonsyrer med 8-22 carbonatomer, f.eks. dem, der er kendt som olefinsulfonater, og som

25

kan fås ved omsætning af svovltrioxid med lineære og forgrenede olefiner, især "krakket voks" eller "Ziegler"-

- $\alpha$ -olefiner, eller dem, som fås ved omsætning af alkaner med svovldioxid og chlor og derpå følgende hydrolyse eller ved omsætning af olefiner med bisulfiter, samt alkyl-sulfosuccinater opnået ved omsætning af maleinsyreestere med bisulfiter, alkylsvovlsyrer med 8-22 carbonatomer opnået ved omsætning af alkoholer og svovltrioxid, alkyl-ethersvovlsyrer opnået ved omsætning af molære mængder af

30

alkoholer med 6-18 carbonatomer med 1-15 mol ethylenoxid eller blandinger af ethylenoxid og propylenoxid og derpå

35

0  
følgende omsætning af kondensationsproduktet med svovl-  
trioxid, og naturlige eller syntetiske aliphatiske carb-  
oxylsyrer med 10-22 carbonatomer, især de ved spaltning  
af triglyceridolier opnåede sæber, og N-acylerede ise-  
5 thion- og sarcosinsyrer, hvor acylgrupperne er afledet  
fra sådanne aliphatiske carboxylsyrer. Andre egnede  
anioniske overfladeaktive forbindelser findes beskrevet  
i "Surface Active Agents", bind I, af Schwarz og Perry  
og i "Surface Active Agents and Detergents", bind II, af  
10 Schwartz, Perry og Berch.

Midlet ifølge opfindelsen kan også indeholde andre  
bestanddele for tekstilvaskemidler, f.eks. skumfremmere  
såsom kokosnødmonoethanolamid, skumregulatorer, chlor-  
frigørende blegemidler, f.eks. trichlorisocyanursyre  
15 og natrium- og kaliumdichlor-isocyanurater, anti-gen-  
afsætningsmidler, f.eks. natriumcarboxymethylcellulose,  
samt parfumer, farvestoffer, fluoresceringsmidler, korro-  
sionsinhibitorer, germicider og enzymer.

Et fast tekstilblødgøringsmiddel ifølge opfindel-  
20 sen kan fremstilles ved, at aminen blandes med det ikke-  
overfladeaktive salt og den anioniske vaskeaktive for-  
bindelse, når en sådan er til stede, hvorefter blandingen,  
om ønsket, omdannes til et granulat. Fortrinsvis fremstil-  
les et fast præparat som et sprøjtetørret pulver, og et  
25 sådant kan fås ved fremstilling af en vandig opslæmning  
indeholdende de forskellige bestanddele og opvarmning  
af denne til 80°C, ved hvilken temperatur aminen vil bli-  
ve flydende og ved passende sammenblanding kan fordeles  
ensartet gennem opslæmningen, som derefter sprøjtetørres  
30 og giver et pulver indeholdende jævnt fordelt amin.

Til husholdsbrug kan et flydende præparat ifølge  
opfindelsen fra f.eks. en flaske eller en forseglet pose til-  
sættes i små mængder, f.eks. 10-100 ml, der er tilstræk-  
kelige til at give en blødgøring af en vaskemaskinefuld  
35 tøj sammen med et passende vaskemiddel, f.eks. et vaske-

0

pulver. Faste præparater ifølge opfindelsen uden det til vask nødvendige vaskeaktive stof tilsættes på samme måde, og faste præparater indeholdende overfladeaktiv forbindelse anvendes på samme måde som normale vaske-

5 midler. Til opnåelse af gode resultater bør vaskeludens pH-værdi ligge mindst 0,2 pH-enheder over det isoelektriske punkt for den anvendte amin. Dette kan opnås ved udvælgelse af en passende amin til en given vaskelud eller ved indstilling af vaskeludens alkaliindhold, om

10 nødvendigt. Vaskeludens pH-værdi er fortrinsvis under 9,8, for at man derved kan undgå for stor en puffervirkning, så den nødvendige nedsættelse af pH-værdien i skyllevandet kan ske, uden at det er nødvendigt at foretage særlige skridt for at nedsætte pH-værdien for nat-

15 turligt skyllevand. Dog kan en vaskelud med høj pH-værdi fortyndes med vand efter vasken og før udtømning af vaskeluden, hvis det er ønsket at formindske den resterende vaskeluds bidrag til det første skyllevands alkalitet. Til praktiske formål bør vaskeludens pH-værdi

20 være over 8,5, således at der gives spillerum for anvendelse af en amin, hvis isoelektriske punkt ligger mindst 0,2 enheder over pH-værdien for det første skyllevand.

Midlet ifølge opfindelsen anvendes til blødgøring

25 af tekstilstoffer ved, at der fremstilles en vandig vaskelud indeholdende anionisk vaskeaktivt stof med et præparat ifølge opfindelsen, hvilken lud har en pH-værdi, der ligger over det isoelektriske punkt for aminen, og tøjjet vaskes med denne vaskelud, hvorefter pH-værdien

30 for vaskeluden i berøring med det vaskede tøj nedsættes til under det isoelektriske punkt for aminen for derved at binde aminen til tøjets overflade. Fortrinsvis skilles hovedmassen af den under vaskningen tilstedeværende vaskelud fra det vaskede tøj, og pH-nedsættelsen udføres

35

0

ved tilsætning af skyllevand til tøjet, der indeholder den resterende vaskelud.

5

Vask med tekstilblødgøringsmidlet ifølge opfindelsen meddeler tøjet et overfladeovertræk på mellem 0,0005 og 0,01 og fortrinsvis 0,001-0,005 dele, beregnet på tøjets vægt, af en tertiær amin som ovenfor defineret.

10

De følgende eksempler skal tjene til nærmere illustration af midlet ifølge opfindelsen.

#### Eksempel 1

15

Til en opløsning af 0,15 g natriumlaurat i 84,85 g vand sættes ved 80°C 15 g smeltet methyldicosamin, og blandingen omrøres og udsættes for ultralyddispergering, indtil den er homogen.

20

I en automatisk vaskemaskine af tromletypen og med forside-fyldning anbringes 2,7 kg snavset vasketøj og 16 stykker (20,3 cm i kvadrat) af rent bomuldsfrotté, hvorefter der tilsættes 20 liter vand af 50°, 75 ml af amin-dispersionen og 100 g af et vaskemiddel med følgende sammensætning:

|    | <u>Vægtdele</u>                                               |
|----|---------------------------------------------------------------|
| 25 | natriumdodecylbenzensulfonat 7,5                              |
|    | kondensat af talgfedtsyreamin med 11 mol-ækv. ethylenoxid 3,5 |
|    | hærdet talg-natriumsæbe 1,0                                   |
|    | natriumtripolyphosphat 64,9                                   |
|    | alkalisk natriumsilicat 1,0                                   |
| 30 | natriumsulfat 9,5                                             |
|    | natriumcarboxymethylcellulose 1,0                             |
|    | natriumchlorid 1,4                                            |
|    | fluoresceringsmiddel 0,2                                      |
| 35 | vand 10                                                       |

0

Indholdet i vaskemaskinen har så et forhold mellem vasker og tøj på 7:1, og vaskevasken udviser en pH-værdi på 9,3. Tøjet vaskes med et standard-program, ved hvilket det opvarmes til 95°C under tromleomrøring i 35 minutter og derefter udtømmes, hvilket efterlader ca. 20% vaskevæske; så skylles der 4 gange med koldt vand (20 liter, pH = 7,5, hvilket giver et pH på 8,7 i det første skyllevand) med centrifugaltørring efter den tredje og fjerde skylning. Tøjet får derefter lov at tørre i atmosfæren. Det tørrede tøj har et overfladeovertræk på ca. 0,002 dele amin efter vægt af stoffet.

En lignende behandling udføres også uden amin-dispersionen. Tøjstykkerne samles i par, idet et stykke vaskes med aminen og et andet uden, hvorefter de direkte sammenlignes af et prøvepanel på fem personer, som tildeler hvert par en rækkefølge efter blødgøringspræference. For 77 ud af 80 par udpeges ved sammenligningerne tøj behandlet med amin-dispersionen som det blødeste.

## 20 Eksempel 2

En amindispersion fremstilles som i eksempel 1, idet der dog som amin anvendes methyldi(hydrogeneret talg)amin og som emulgator natriumstearat.

25 I en skovl-vaskemaskine til fyldning fra oven anbringes 2,7 kg snavset vasketøj og 16 stykker (20,3 cm i kvadrat) af bomuldsfrotté, hvorefter der indføres 68 liter vand af 50°C, 50 ml af amindispersionen og 100 g af et vaskemiddel med følgende sammensætning:

35

0

|                                                                     | <u>Vægtdele</u> |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------|
| natriumdodecylbenzensulfonat                                        | 6,0             |
| kondensat af hårdet talgfedt-<br>alkohol med 18 mol.ækv.ethylenoxid | 4,0             |
| 5     hårdet talg-natriumsæbe                                       | 8,0             |
| natriumtripolyphosphat                                              | 33,0            |
| alkalisk natriumsilicat                                             | 8,0             |
| natriumsulfat                                                       | 3,1             |
| natriumcarboxymethylcellulose                                       | 1,0             |
| 10    natriumperborat                                               | 25,0            |
| fluoresceringsmiddel og parfume                                     | 0,7             |
| vand                                                                | 11,2            |

15     Det samlede indhold i maskinen udviser et forhold mellem væske og tøj på 25:1 og vaskeluden en pH-værdi på 9,7. Tekstilstoffer vaskes med et standard-program, hvor der opvarmes til 95°C med skovlommrøring i 40 minutter, hvorefter vandet lades løbe ud og overskud fjernes ved centrifugering, hvilket efterlader ca. 10% vaske-  
 20     lud, og der skylles to gange med koldt vand (60 liter, pH = 7,5, hvilket giver en pH-værdi på 8,2 i det første skyllevand) med centrifugaltørring efter den sidste skylning, og tøjjet lades tørre i atmosfæren. Det tørrede tøj har et overfladeovertræk på ca. 0,0015 dele amin, be-  
 25     regnet på tøjets vægt.

Behandlingen gentages under anvendelse af 32 stykker frotté og ingen amindispersion, idet de 16 stykker udtages og tørres, og maskinen indstilles på endnu en skylle- og centrifugeringscyklus, hvor der tilsættes  
 30     50 ml af et i handelen værende skyllekonditioneringsmiddel indeholdende 6 vægt% af en blanding af dimethyldicocosammoniumchlorid og dimethyldi(hydrogeneret talg)-ammoniumchlorid som blødgøringsmiddel, hvorefter de således behandlede 16 tøjstykker tørres.

35

0

De 16 stykker fra hver behandling opdeles i tripletter og sammenlignes med hensyn til blødhed af et prøvepanel på 5 personer. Hver triplet tildeler værdien 1 for det blødeste stykke, 2 for det næstblødeste og 3 for det hårdeste, og de samlede blødhedsværdier beregnes til følgende:

|    |                                                          |      |
|----|----------------------------------------------------------|------|
|    | Stof behandlet med                                       |      |
|    | amindispersion                                           | 130  |
| 10 | i handelen værende skyl-<br>lekonditioneringsmid-<br>del | 113  |
|    | kun maskinvaskemiddel                                    | 237. |

Dette viser, at blødgøring med amindispersionen, anvendt som blødgører under selve vasken, ikke er signifikant ringere end den, der opnås med det i handelen værende produkt indeholdende kvaternært ammoniumsalt, når dette anvendes som blødgøringsmiddel under skylningen, idet begge viser kendelig blødgøring.

20

### Eksempel 3

En amindispersion fremstilles som i eksempel 1, idet der som amin anvendes methyldistearylamin (isoelektrisk punkt 8,7) og som emulgator natriumstearat.

Som vaskemiddel anvendtes et produkt med følgende sammensætning:

|    |                                 |                 |
|----|---------------------------------|-----------------|
|    |                                 | <u>Vægtdele</u> |
|    | natriumdodecylbenzensulfonat    | 14,0            |
|    | kokosnød-ethanolamid            | 2,0             |
| 30 | natriumtripolyphosphat          | 33,0            |
|    | alkalisk natriumsilicat         | 6,0             |
|    | natriumsulfat                   | 17,0            |
|    | natriumcarboxymethylcellulose   | 0,5             |
|    | natriumperborat                 | 20,0            |
| 35 | fluoresceringsmiddel og parfume | 0,2             |
|    | vand                            | 7,3             |

0

I et tergotometer anbringes 4 stykker rent bomuldsfrotté (20,3 cm i kvadrat), 800 ml vand, 2 ml amin-dispersion og 3,2 g vaskemiddel, hvilket giver et forhold mellem væske og tøj på 20,1, og vaskevasken udviser en pH-værdi på 9,7. Stoffet vaskes i 15 minutter ved 80°C, vaskevasken udtømmes, hvilket giver en rest på ca. 10%, og stoffet skylles to gange i koldt vand (800 ml, 24°C, pH = 7,5, hvilket giver en pH-værdi på 8,2 i det første skyllevand) og tørres. Det tørrede stofs overfladeovertræk er på ca. 0,002 dele amin, beregnet på tøjets vægt.

Behandlingen gentages uden anvendelse af amin-dispersion, og stofstykkerne bedømmes parvis for blødhed som i eksempel 1. Alle medlemmerne af panelet mener, at stoffet behandlet med amindispersionen er blødere end det stof, der er behandlet med vaskemiddel alene.

#### Eksempel 4 og 5

En amindispersion (eksempel 4) fremstilles som i eksempel 2, bortset fra, at den anvendte amin er en methyldialkylamin med et isoelektrisk punkt på 9,3, hvori hver alkylgruppe er afledet fra en teknisk blanding af ligekædede mættede C<sub>20</sub>- og C<sub>22</sub>-fedtsyrer, hvori C<sub>20</sub>-syren er den overvejende.

Lignende dispersioner fremstilles til sammenligning, idet der som amin anvendes tri(hydrogeneret talg)amin og dimethyl(hydrogeneret talg)amin, hvis isoelektriske punkter er henholdsvis 8,2 og 10,0. Desuden anvendes amindispersionen fra eksempel 2 (eksempel 5).

Den samme vaskeprocedure som i eksempel 3 udføres med hver emulsion (pH-værdi for vaskevasken 9,7 og for den første skyllevæske 8,2), og tøjstykkerne opdeles i 16 sæt på 4 stykker, vaskes med hver sin emulsion,

35

0

og bedømmes for blødhed af et prøvepanel på 5 personer, idet værdien 1 tildeles det blødeste stof og værdien 4 det hårdeste.

De opnåede samlede blødhedsværdier er følgende:

5

Stof behandlet med dispersioner af

|                                                                |      |
|----------------------------------------------------------------|------|
| methyldi(C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub> -alkyl)amin (eks. 4) | 136  |
| methyldi(hydrogeneret talg)amin (eks. 5)                       | 167  |
| tri(hydrogeneret talg)amin                                     | 301  |
| dimethyl(hydrogeneret talg)amin                                | 196. |

10

Værdierne med amindispersionerne ifølge eksemplerne 4 og 5 viser en blødgørende virkning sammenlignet med, hvad der opnås med de andre dispersioner. Stofferne vasket med den sidste dispersion har fedtede afsætninger, der skyldes en udfældning dannet af aminen og det anvendte anioniske overfladeaktive stof.

15

#### Eksempel 6

20

Amindispersionen fra eksempel 2 anvendes som vaske-cyclus-blødgører som i eksempel 3 og sammenlignes med en i handelen værende vaskecyclus-blødgører indeholdende 14 vægt% af et kvaternært imidazolinmethylsulfat, og med det i eksempel 2 anvendte, i handelen værende skyllekonditioneringsmiddel indeholdende kvaternært ammoniumsalt, samt med det i eksempel 3 angivne vaskemiddel uden nogen tilsat blødgører. Den anvendte procedure er som i eksempel 3, bortset fra, at der anvendes 1 ml af amin-emulsionen fra eksempel 2 og 1 ml af blødgøringsmidlet med det kvaternære imidazolin-salt som vaskecyclus-blødgører, og der udføres også vask med vaskemidlet uden noget blødgøringsmiddel, både med og uden det i eksempel 2 angivne, i handelen værende skyllekonditioneringsmiddel (1 ml) sat til den sidste skyllevæske. De opnåede tørrede stofstykker bedømmes af et panel som tidligere beskrevet, og der opnås følgende blødhedsværdier:

35

|   |                                               |      |
|---|-----------------------------------------------|------|
| 0 | Tøj behandlet med                             |      |
|   | dispersion af methyldi(hydrogeneret talg)amin | 108  |
|   | i handelen værende vaskecyclus-blødgører      | 270  |
|   | i handelen værende skyllekonditionerings-     |      |
|   | middel                                        | 142  |
| 5 | vaskemiddel alene                             | 280. |

#### Eksempel 7-15

10 Der fremstilles amindispersioner som i eksempel 2, men under anvendelse af forskellige aminkoncentrationer, nemlig 5, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45 og 50% methyl(hydrogeneret talg)amin efter vægt af dispersionen og natriumstearat som emulgeringsmiddel. Emulsionerne viser 15 sig at være stabile i mindst 6 uger ved omgivelsestemperatur.

Derpå udføres en behandling som i eksempel 3 under anvendelse af en amindispersion, men med amindispersionen erstattet med 1 ml af den ovenfor nævnte 30%'s 20 dispersion (eksempel 11), og der opnås herved et blødgjort bomuldsstof.

#### Eksempel 16-20

25 Der fremstilles amindispersioner som i eksempel 1, men under anvendelse af forskellige emulgatorkoncentrationer, nemlig 0,015, 0,45, 0,75, 1,5 og 3% natriumstearat efter vægt af dispersionen. Dispersionerne viser sig at være stabile i mindst 6 uger ved omgivelsestemperatur, og dispersionen med 0,45% emulgator er stabil 30 i mindst 6 måneder.

0

Eksempel 21-30

Der fremstilles amindispersioner som i eksempel 2, men under anvendelse af en række forskellige emulgatorer og stabilitetstiden for hver emulsion ved 20°C konstateres med følgende resultater:

| Eks. | Emulgator                                                           | Stabilitet     |
|------|---------------------------------------------------------------------|----------------|
| 21   | natriumlaurat                                                       | 10 dage        |
| 22   | natriummyristat                                                     | 2 uger         |
| 23   | natriumpalmitat                                                     | mindst 6 uger  |
| 24   | natriumhexadecenylsuccinat                                          | mindst 10 uger |
| 25   | natrium-N-talg-acylglutamat                                         | 4 uger         |
| 26   | natrium-C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> - $\alpha$ -olefinsulfonat | 4 uger         |
| 27   | natriumhexylbenzensulfonat                                          | mindst 10 uger |
| 28   | natriumoctadecylbenzensulfonat                                      | 4 uger         |
| 29   | natrium-talgfedtsyresulfonat                                        | mindst 10 uger |
| 30   | natrium-C <sub>16</sub> -C <sub>20</sub> -n-alkylphosphat           | 6 uger         |

20 Eksempel 31 og 32

Der fremstilles stabile amindispersioner som i eksempel 1, idet der som amin og emulgator anvendes henholdsvis methyldicocosamin og natriumsaltet af kokosnøddoliefedtsyre, samt methyldi(hydrogeneret talg)amin og natriumsaltet af hydrogeneret talgfedtsyre.

Eksempel 33

Der fremstilles et fast stofblødgørende produkt ud fra følgende bestanddele:

35

0

Vægtdele

|    |                                 |      |
|----|---------------------------------|------|
|    | natriumdodecylbenzensulfonat    | 14,0 |
|    | kokosnød-ethanolamid            | 2,0  |
| 5  | natriumtripolyphosphat          | 33,0 |
|    | natriumsulfat                   | 6,9  |
|    | alkalisk natriumsilicat         | 6,0  |
|    | methyldi(hydrogeneret talg)amin | 10,0 |
|    | natriumcarboxymethylcellulose   | 0,5  |
| 10 | fluoresceringsmiddel            | 0,4  |
|    | natriumperborat                 | 20,0 |
|    | vand                            | 7,2  |

Alle bestanddele, undtagen aminen og perboratet, blandes sammen med en yderligere mængde vand (62 vægtdele) til dannelse af en opslæmning og opvarmes til 80°C, hvorefter aminen tilsættes i smeltet tilstand, og blandingen omrøres grundigt og sprøjtetørres til dannelse af et tørt, fritstrømmende pulver, hvori perboratet indblandes til sidst.

Præparatet anvendes til vask af bomuldsstykker i et tergotometer ved en koncentration på 0,4% som i eksempel 3 og med en pH-værdi for vaskevasken på 9,7 og for den første skyllevæske på 8,3. De tørrede stofstykker har et overfladeovertræk på ca. 0,004 dele amin, beregnet på tøjets vægt. En kontrolvask udføres også under anvendelse af et lignende præparat, hvori aminen er erstattet med den samme mængde af yderligere natriumsulfat. En sammenligning udføres af et prøvepanel som beskrevet ovenfor, og stoffet behandlet med aminen udpeges som blødere i alle tilfælde.

35

0

Eksempel 34

Et fast stofblødgøringsmiddel fremstilles af de samme bestanddele som vaskemidlet i eksempel 1, undtagen at 7,5 vægtdele methyldi(hydrogeneret talg)amin anvendes i stedet for den samme mængde natriumsulfat. Præparatet fremstilles ved sammenblanding af alle bestanddelene undtagen aminen og en del (23 vægtdele) af natriumtripolyphosphatet, sammen med en yderligere mængde vand (60 vægtdele) til dannelse af en opslæmning, opvarmning af blandingen til 80°C, tilsætning af den smeltede amin, grundig omrøring af blandingen og sprøjte-tørring, hvorved der opnås et tørt fritstrømmende pulver, hvori det resterende tripolyphosphat indblandes.

Midlet anvendes til vask af bomuldsstykker i et tergotometer som i eksempel 3 med koncentrationer på 0,2, 0,4 og 0,6% og med en pH-værdi for vaskevæsken på 9,3 og for den første skylleváske på 8,1, og desuden udføres der kontrolvask under anvendelse af vaskemidlet ifølge eksempel 1. Sammenligning udført af et prøvepanel som beskrevet ovenfor viser, at det med amin behandlede tøj er blødere end kontroltekstilet i alle tilfælde.

Eksempel 35

25

Der fremstilles et produkt som i eksempel 34, bortset fra, at den anvendte amin er methyldicocosamin, og 100 g af dette produkt anvendes i en automatisk vaskemaskine med frontindfyldning til en vaskeproces som den i eksempel 1 beskrevne med en pH-værdi for vaskevæsken på 9,3 og for den første skylleváske på 8,7, hvorved der opnås en blødgøring af bomuldsstof.

30

0

P a t e n t k r a v .

1. Tekstilblødgøringsmiddel omfattende en højere aliphatisk tertiær amin og som fortyndingsmiddel vand eller et vandopløseligt ikke-overfladeaktivt salt, k e n d e t e g -  
5 n e t ved, at aminen er en amin med et isoelektrisk punkt mellem 8,3 og 9,8 og med strukturformlen  $RR^1R^2N$ , hvor R er en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, og  $R^1$  og  $R^2$  er i hovedsagen lineære alkyl- eller alkenylgrupper med 10-26 carbonatomer, samt at hvor fortyndingsmidlet er vand, er midlet flyden-  
10 de og indeholder 2-50 vægt% af aminen dispergeret i 98-50 vægt% vand, beregnet på den samlede mængde amin og vand, og hvor fortyndingsmidlet er et vandopløseligt ikke-overfladeaktivt salt, er midlet et fast stof og indeholder 6,3-90 vægt% af aminen og 10-93,7 vægt% af saltet, beregnet på hele midlet.

15 2. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R i aminen indeholder 1-4 carbonatomer.

3. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at R er en methylgruppe.

20 4. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at  $R^1$  og  $R^2$  hver indeholder 16-18 carbonatomer.

5. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at aminen er methyldikokosamin eller methyldi(hydrogeneret talg)amin.

25 6. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, hvor fortyndingsmidlet er vand, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 7-25 vægt% af aminen, beregnet på den samlede mængde af amin og vand.

30 7. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det desuden som emulgator indeholder et anionisk overfladeaktivt middel med en hydrofob gruppe, som er en i hovedsagen lineær alkyl- eller alkenylgruppe med en gennemsnitlig kædelængde, der afviger med højst 2,5 carbonatomer fra den gennemsnitlige kædelængde for grupperne  $R^1$  og  $R^2$  i aminen.  
35

0

8. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge krav 7, k e n -  
d e t e g n e t ved, at aminen er methyldikokosamin, og at  
emulgatoren er natriumlaurat.

5

9. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge krav 7, k e n -  
d e t e g n e t ved, at aminen er methyldi(hydrogeneret talg)-  
amin, og at emulgatoren er natriumstearat.

10

10. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge krav 7, k e n -  
d e t e g n e t ved, at emulgatoren har en fordeling af hydro-  
fobe grupper, som er i hovedsagen den samme som i aminen.

11. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge krav 10, k e n -  
d e t e g n e t ved, at aminen er methyldikokosamin, og at  
emulgatoren er natriumsaltet af kokosnødliefedtsyre.

15

12. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge krav 10, k e n -  
d e t e g n e t ved, at aminen er methyldi(hydrogeneret talg)-  
amin, og at emulgatoren er natriumsaltet af hydrogeneret talg-  
syre.

20

13. Tekstilblødgøringsmiddel ifølge et hvilket som  
helst af kravene 1-6, hvor fortyndingsmidlet er et vand-  
opløseligt, ikke-overfladeaktivt salt, k e n d e t e g n e t  
ved, at det indeholder 6,5-35 vægt% af aminen, 3-60 vægt%  
af en anionisk vaskeaktiv forbindelse og som vandopløseligt  
ikke-overfladeaktivt salt 5-75 vægt% af et vaskeaktivt buil-  
der-salt, beregnet på hele midlet.

Fremdragne publikationer:

DK patent nr. 133307  
DE patent nr. 722281  
GB patent nr. 1286054.