

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 122200

Int. Cl. C 11 d 3/16 Kl. 23e-2

Patentsøknad nr. 170.596 Inngitt 18.XI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 1.VI 1971

Prioritet begjært fra: 19.XI-66 Tyskland,
nr. H 61039

Henkel & Cie GmbH.,
Henkelstr. 67, Düsseldorf-Holthausen, Tyskland.

Oppfinnere: Edmund Schmadel, August-Burbergstr. 23,
Mettmann og Walter Kling, Vennhauser Allee 40,
Düsseldorf-Eller, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Vaske- og rensemiddel.

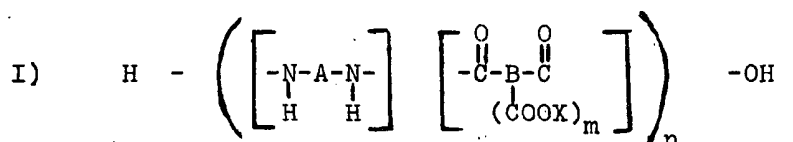
Det er kjent til vaske- og rensemidler som inneholder overflateaktive forbindelser å sette stoffer som forbedrer vaskebadets smussbæreevne. Slike i det følgende som grågjøringsinhiberende betegnede stoffer hindrer en resorpsjon av det avløste smuss på de rensede overflater. Det dreier seg da for det meste om polyanioniske polymere som enten fremstilles av naturstoffer som cellulose, gelatin eller lim eller ved polymerisasjon av vinylforbindelser som akrylsyre, metakrylsyre, maleinsyre og deres blandinger med kopolymeriserbare olefiner. Også polysulfonatene av vinylpolymere ble allerede anbefalt som grågjøringsinhiberende tilsetninger til vaske- og rensemidler. Av de angjeldende forbindelser har imidlertid bare

karboksymetylcellulosen fått en større teknisk betydning, da den i sin grågjøringsinhiberende virkning overtreffer alle tidligere kjente syntetiske polymere. Karboksymetylcellulosen og også de nevnte syntetiske polymere har imidlertid den ulempe at deres grågjøringsnedsettende virkning er begrenset til cellulosefibre, mens de ved vasking av syntetisk fibermateriale spesielt slike av polyamider, polyestere og polyolefiner, praktisk talt er uvirksomme. Denne ulempe gjør seg spesielt bemerkbar overfor hvite tekstiler av syntesefibre resp. blandingsvevnader av syntese- og cellulosefibre, som ved bruk på tross av stadig vasking grågjøres irreversibelt og således får et dårlig utseende.

Det besto den oppgave å tilveiebringe et middel som ikke har de ovennevnte ulemper.

Oppfinnelsen vedrører vaske- og rensemiddel som er karakterisert ved at det som gråhetshindrende middel inneholder fra 0,1 til 20 vektprosent, referert til midlets samlede vekt, av vannoppløselige salter av karboksylgruppeholdige polyamider, fremstilt ved polymerisering av trikarboksylsyre og/eller tetrakarboksylsyre og diaminer inneholdende 2 til 18 karbonatomer, hvori eventuelt inntil 50 molprosent av tri- eller tetrakarboksylsyren er erstattet med dikarboksylsyrer.

For de karboksylgruppeholdige polyamider lar det seg angi følgende generelle formel:



idet A betyr hydrokarbonresten av diaminet,

B betyr hydrokarbonresten av tri- eller tetrakarboksylsyren,

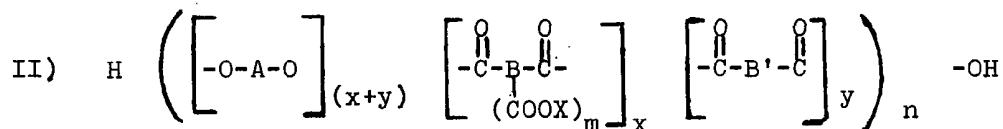
m = 1 eller 2, og

n = 4 til 1000.

Symbolet n betyr polyamidets polymerisasjonsgrad.

Slik nyere undersøkelser har vist ligger denne polymerisasjonsgrad mellom 4 og 1000.

Inntil 50 molprosent av tri- eller tetrakarboksylsyrene kan være erstattet med dikarboksylsyrer med formel



hvor B' betyr hydrokarbonrest, og A og B har ovenfor nevnte betydning, samt X i formel I og II betyr hydrogen eller alkali-metall eller ammoniumion, $x + y = 1$, $x = 0,5$ til 1, $y = 0$ til 0,5.

De i de nye vaskemidler i saltform inneholdte poly-amider fremstilles etter kjente fremgangsmåter. Som utgangsstoffer kommer det på tale alifatiske, cykloalifatiske og aromatiske tri-resp. tetrakarboksylysyrer, spesielt sitronsyre, trikarballylsyre, nitrilotrieddiksyre, etylendiamino-tetraeddiksyre, cykloheksantri-karbonsyre, trimesinsyre, oksytrimesinsyre og pyromellitsyre. De nevnte syrer kan inntil 50 molprosent erstattes med alifatiske eller cykloalifatiske, mettede eller umettede såvel som aromatiske di-karboksylysyrer, som malon-, ravsyre-, glutar-, adipin-, sebacin-, malein- og fumarsyre såvel som benzoldikarboksylysyrer. De flerverdige karboksylysyrer som skal anvendes inneholder generelt inntil 20 karbonatomer.

De angjeldende, fortrinnsvis 2 til 12 karbonatomholdige diaminer kan være rettlinjede eller forgrenede, mettede eller umettede, cykloalifatiske såvel som aromatiske og avbrutt med heteroatomer som O, N og S. Eksempler for slike diaminer er etylen-diamin, propylendiamin, tetrametylendiamin, pentametylendiamin, heksametylendiamin, p-fenylendiamin, benzidin, piperazin, 4,4'-diaminodifenylsulfon og 4,4'-diaminodifenyleter.

Polyamidenes fremstilling foregår på kjent måte, eksempelvis ved flere timers oppvarming av den av syre og diamin bestående blanding i vakuum eller i nærvær av et oppløsningsmiddel, hvormed reaksjonsvannet kan avdestilleres azeotropt. Istedenfor de frie di-, tri- eller tetrakarboksylysyrer kan det også anvendes deres reaksjonsdyktige derivater, f.eks. anhydridene som utgangsstoffer.

Ved valg av molforhold mellom polykarboksylsyre og diamin innen et foretrukket område fra 1,1 : 0,9 til 0,9 : 1,1 lar polymerisasjonsgraden seg variere innen visse grenser. I interesse for en god grådannelseshindrende virkning er imidlertid å tilstrebe en høy polymerisasjonsgrad. For unngåelse av en for tidlig kjedenebrytning foretrekkes derfor et molforhold som ligger nærmest mulig ved 1:1.

De på angitt måte fremstilte frie karboksylgruppeholdige polyamider er av harpikslignende konsistens, uoppløselig i vann og i organiske oppløsningsmidler, derimot lett oppløselige i fortynnede alkaliluter. De kan dessuten inneholde underordnede mengder av lavmolekylære amider resp. av ikke omsatte utgangsstoffer, som kan fjernes ved ekstrahering med organiske oppløsningsmidler og eventuelt på nytt bringes til omsetning. Da disse forbindelser imidlertid ikke influerer på midlenes rensningsegenskaper, er en adskilling generelt ikke nødvendig.

På grunn av de høymolekylære forbindelsers uoppløselighet i organiske oppløsningsmidler og på grunn av deres innhold av lavmolekylære mengder svikter de vanlige metoder for en molekylvektbestemmelse. Polyamidenes polymerisasjonsgrad og molekylvekt lar seg derfor ikke angi med tilstrekkelig nøyaktighet.

Vaskemidlene kan inneholde ønskelige vannoppløselige salter av polyamidene ifølge oppfinnelsen, fortrinnsvis alkalimetall- og ammoniumsaltene. Med-ammoniumsalter er det også å forstå saltene av uorganiske ammoniumbaser. Polyamidene kan settes til vaskemidlene også i form av de frie syrer, hvis alkalisk reagerende stoffer er til stede i et for saltdannelsen tilstrekkelig overskudd.

Foruten polyamidenes salter inneholder de nye vaske- og rensemidler de i slike midler vanlige overflateaktive stoffer, eksempelvis slike av sulfat- eller sulfonattypen som primære og sekundære alkylsulfater såvel som sulfatene av etoksylerte eller propoksylerte fettalkoholer, videre alkylbenzolsulfonater, primære og sekundære olefinsulfonater, alkylsulfonater og α -sulfofettsyreestere. Ytterligere forbindelser av denne klasse, som eventuelt kan finne anvendelse, er de høyeremolekylære sulfaterte partialetere og partialestere av flerverdige alkoholer, sulfatene av etoksylerte eller propoksylerte fettsyreamider og alkylfenoler, videre fettsyre-aurider og fettsyreisetonater såvel som deres homologer. Egnert er videre alkalisåpene av fettsyrer såvel som fettsyrekondensasjonsproduktene av aminosyrer eller nedbyggede eggehvitestoffer. Videre kommer det på tale amfolyter, som alkylbetainer og alkylsulfobetainer. Midlene kan videre inneholde ikkeioniske vaskeaktivstoffer, som alkyl- og acylpolyglykoleter, alkylfenolpolyglykoleter, blandingskondensater av polyetylenglykol og polypropylenglykol, fettsyresukkerestere, aminoksyder og fettsyrealkanolamider. De nevnte forbindelser kan også anvendes i blanding. Hvis forbindelsene har en

alifatisk hydrokarbonrest, skal denne fortrinnsvis være rettlinjet og ha 8 til 22 karbonatomer. I forbindelsene med aralifatiske hydrokarbonrester inneholder de fortrinnsvis uforgrenede alkylkjeder gjennomsnittlig 6 til 16 karbonatomer.

De nye vaske- og rensemidler kan dessuten tilsvarende deres eventuelle anvendelsesformål inneholde ytterligere vanlige bestanddeler som pyrofosfater, polyfosfater og høyere kondenserte fosfater såvel som silikater i form av deres alkalialter, videre oksygenavgivende resp. aktiv-klorholdige blekemidler, som alkaliperborat, alkaliperkarbonater, alkalihypokloriter, klorerte cyanursyrer og deres alkalialter såvel som nøytralsalter, som magnesiumsilikat og natriumsulfat. Likeledes kan det være til stede sequestreringsmidler, spesielt alkalialter av aminopolykarbonsyrer, f.eks. natriumsaltene av aminotrieddiksyre eller etylendiaminotetraeddiksyre såvel som alkalialtene av hydroksyalkyl-difosfonsyrer og aminopolyfosfonsyrer, f.eks. dinatriumsaltet av 1-hydroksyetan-1,1-difosfonsyre resp. heksanatriumsaltet av aminotri-(metylenfosfonsyre).

Som blandingsbestanddeler kommer det også på tale stoffer til regulering av pH-verdien, som natriumkarbonat, natriumbikarbonat, melkesyre og sitronsyre.

Midlene kan videre inneholde optiske lysgjørere, som derivater av diaminostilbendisulfonsyre eller av diarylpyrazolin-sulfonsyre. Til regulering av skumforholdet kan midlene videre inneholde skumforbedrere, som fettsyreamider eller skumhindringsmidler, spesielt trialkylmelaminer.

De nye vaske- og rensemidler kan foreligge i fast, spesielt pulverform eller i form av oppløsninger eller pastaer. På grunn av polyamidsaltene gode vannoppløselighet er de spesielt egnet til fremstilling av flytende vaskemiddelkonsentrater. Slike vaskepreparater kan ved siden av de ovennevnte bestanddeler også inneholde hydrotrope stoffer, som lavmolekylære alkylbenzolsulfonater, urin-stoffer såvel som organiske oppløsningsmidler.

I noen tilfeller, eksempelvis ved vasking av tekstilmaterialer av cellulose eller regenerert cellulose, kan vaskevirkningen dessuten økes ved tilsetning av vanlige grådannelsesinhibitorer, spesielt karboksymetylcellulose. De mengder som skal anvendes av karboksymetylcellulose utgjør ca. 0,1 til 3%, referert til midlets samlede vekt.

De nye midler egner seg til rensning av gjenstander av alle typer, spesielt imidlertid til vasking av tekstiler, som er fremstilt av syntese- eller cellulosefibre av regenerert cellulose eller også blandinger av de nevnte fibertyper. Ovenfor kjente vaskemidler letter de nye midler vaskeprosessen og øker vaskens hvithetsgrad.

Eksempler.

Den grådannelsesinhiberende virkning av de i følgende eksempler omtalte forbindelser ble prøvet etter kjente metoder.

Det er

- A) "Redeposition"-metoden (også kjent under navnet "Rückwaschmethode"), hvorunder man forstår den felles vasking av smussgjort og rent tekstilgods,
- B) "Deposition"-metoden, hvor de rene tekstiler vaskes i et kunstig tilsmusset bad.

A) Redeposition-metoden.

I "Launder-Ometer" (Atlas, Chicago, U.S.A) ble det hver gang vasket inntil fem ganger hver gang fire lapper av den syntesevevna som skal undersøkes av 8,3 g samlet vekt sammen med 1,3 g av et kunstig tilsmusset bomullsgarn i 30 min. Deretter ble refleksjonsverdien fastslått med et fotometer ("Elrepho" fra firma Carl Zeiss under anvendelse av filter nr. 6).

Den til tilsmussing av bomullsgarnet benyttede praksisnære støv/hudfettkombinasjon besto av en blanding av kaolin, jernoksydsort, sot og syntetisk hudfett (av 1/3 fettsyre, 1/3 fett og 1/3 hydrokarbon). Bomullsgarnet inneholder etter tilsmussing ca. 11% pigmenter og ca. 2% hudfett.

Det ble anvendt et vaskemiddel av sammensetning

20% n-dodecylbenzolsulfonat (Na-salt)

2,5% kokosfettalkoholsulfat (Na-salt)

2,5% talgfettalkoholsulfat (Na-salt)

40% natriumpyrofosfat

0-10% grådannelsesinhibitor

35-25% natriumsulfat,

idet anvendelseskonsentrasjonen utgjorde 5 g/l og det anvendte springvanns hårdhet 10° dH. Bomullsprøven ble vasket hver gang 30 min. ved 90°C og et badforhold på 1:12 (bad 115 ml), prøven av syntesevevna ved 60°C og et badforhold på 1:30 (bad 290 ml). Deretter ble de fire ganger med destillert vann spylte, tørkede og

strøkede prøver vurdert fotometrisk.

B) Deposition-metode.

Prøvingen etter denne metode ble foretatt med strengvarer i "Terg-O-tometer" (United States Testing Company, Hoboken, USA). 10 g småstrenger av det tilsvarende substrat ble vasket i en liter vaskebad (badforhold 1:100) under tilsetning av 0,2, 0,5, 1,0 og 1,5 g standardisert sot ("Degussa 100") ved hver gang 5%-ig anvendelse av grådannelsesinhibitoren som skulle vaskes.

Det anvendte vaskemiddel besto av et flytende preparat av følgende sammensetning:

- 7,8 g/l n-dodecylbenzolsulfonat (Na-salt)
- 1,1 g/l kokosfettalkoholsulfat (Na-salt)
- 1,1 g/l talgfettalkoholsulfat (Na-salt)
- 16,0 g/l natriumpyrofosfat
- 14,0 g/l natriumsulfat
- 5,0 g/l grådannelsesinhibitor.

Av denne stamopløsning ble hver gang 100 ml fortynnet med springvann av 10° dH til en liter. Prøvene ble vasket ved 60°C 10 min. ved 100 omdreininger pr. minutt av "Terg-O-tometeret", deretter spylt tre ganger med destillert vann, tørket og vurdert fotometrisk.

Eksempel 1.

192 g (1 mol) vannfri sitronsyre, 108 g (1 mol) hekсамetylendiamin og 500 ml xylol ble oppvarmet i en destillasjonsapparat, som var utstyrt med en innretning til utskilling av vannet og tilbakeføring av oppløsningsmiddel så lenge inntil det ikke mer utskilte seg noe reaksjonsvann i forlaget. Xylolen ble hellt av dannet uoppløselig harpiks og residuet tørket i vakuum. Polyamidet oppløste seg under omrøring i 2-n NaOH. Overskytende lut (ca. 5%) ble nøytralisert med fortynnet svovelsyre og den nøytrale oppløsning innstillet til et polyamidinnhold på 10 g/l. Av denne oppløsning ble det til vaskelutene satt tilsvarende mengder.

På tilsvarende måte ble det omsatt:

Eksempel	Syre	Diamin
2	1 mol sitronsyre	1 mol etylendiamin
3	1 mol pyromellitsyre	1 mol etylendiamin
4	1 mol pyromellitsyre	1 mol heksametylen- diamin
5	1 mol nitrilotrieddik- syre	1 mol heksametylen- diamin
6	Blanding av: 0,5 mol nitrilotrieddik- syre 0,5 mol maleinsyre	1 mol etylendiamin

Vaskeforsøkernes resultater er sammenstilt i følgende tabeller. Grådannelsen av polyestervevnaden ble foretatt etter metode A (Redeposition-metode) etter hver gang fem vaskeprosesser. Vaskeforsøkene med polyamidvevnader ble foretatt etter metode B (Deposition-metode). Forkortelsen CMC betyr karboksymetylcellulose (Na-salt), som ble anvendt til sammenligning.

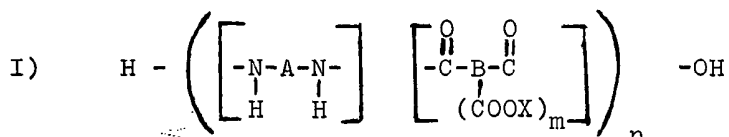
Resultatene viser en tydelig overlegenhet av midlene ifølge oppfinnelsen i forhold til karboksymetylcellulose.

Substrat (metode A)	Inhibitor (ifølge eksempel)	% remisjon ved en konsentrasjon av inhibitoren på			
		0	0,1	0,2	0,5 g/l
Polyester ("Diolen")	CMC	44,1	40,7	41,7	43,5
	3	44,1	46,0	47,0	47,5
	4	44,1	46,0	46,5	46,5
	5	44,1	45,4	45,6	47,2
	6	44,1	45,8	46,0	47,0

Substrat (metode B)	Inhibitor (ifølge eksemplet)	% remisjon ved en sottilsetning på			
		0,2	0,5	1,0	1,5 g/l
Polyamid ("Perlon")	CMC	70	64	55	51
	1	73	67	65	60
	2	72	65	58	54
	3	70	65	58	55
	4	74	71	63	60

P a t e n t k r a v .

1. Vaske- og rensemiddel, k a r a k t e r i s e r t ved at det som gråhetshindrende middel inneholder fra 0,1 til 20 vektprosent, referert til midlets samlede vekt, av vannopløselige salter av karboksylgruppeholdige polyamider av den generelle formel



idet A betyr hydrokarbonresten av diaminet,

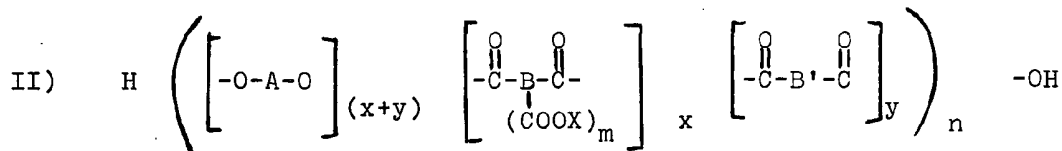
B betyr hydrokarbonresten av tri- eller tetrakarboksylsyren,

X betyr hydrogen eller alkalimetall- eller ammoniumion,

m = 1 eller 2, og

n = 4 til 100,

fremstilt ved polymerisering av en trikarboksylsyre og/eller tetrakarboksylsyre og diaminer inneholdende 2 til 18 karbonatomer, hvori eventuelt inntil 50 molprosent av tri- eller tetrakarboksylsyrene er erstattet med dikarboksylsyrer av den generelle formel:



hvori A, B og X har ovennevnte betydning,

B' betyr dikarboksylsyrens hydrokarbonrest,

x + y = 1,

x = 0,5 til 1,

y = 0 til 0,5.

122200

10

2. Middel ifølge krav 1, hvori molforholdet mellom flerverdige karbonsyrer til diamin utgjør fra 1,1 : 0,9 til 0,9 : 1,1.

Anførte publikasjoner:
U.S. patent nr. 3.240.715