



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134221

(51) Int. Cl.² D 06 L 3/08

(21) Patensøknad nr. 3226/70

(22) Inngitt 25.08.70

(23) Løpedag 25.08.70

(41) Alment tilgjengelig fra 02.03.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 24.05.76

(30) Prioritet begjært 29.08.69, 26.05.70, Storbritannia, nr. 43235/69,
25098/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fortykket, flytende blekemiddelblanding som inneholder vann, alkalimetallhypokloritt og et vandig hypoklorittløselig overflateaktivt middel.

(71)(73) Søker/Patenthaver UNILEVER N.V.,
Museumpark 1, Rotterdam,
Nederland.

(72) Oppfinner BRIAN MICHAEL HYNAM, Bebington, Wirral,
Cheshire, England,
JOHN LESLIE WILBY, Maarssen, Nederland,
JOHN RALPH YOUNG, Bromborough, Cheshire,
JOSEPH PAUL PIECZKA-PARKER, Wirral, Cheshire,
England.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 2148842, 2834737

Oppfinnelsen vedrører en fortykket, flytende blekemiddelblanding basert på en vandig alkalimetall-hypokloritt-løsning.

Vandige alkalimetall-hypoklorittløsninger er kommersielt tilgjengelig i form av konsentrerte løsninger som inneholder ca. 15% tilgjengelig klor, og disse fortynnes for vanlig husholdningsbruk med vann til konsentrasjoner på 5 og 10% oppnåelig klor, og disse konsentrasjoner tilsvarer omtrent konsentrasjoner på 5 og 10 vekt% av alkalimetallhypokloritt i løsningene. Videre er normalt også opp til 2 vekt% fritt kaustisk alkali tilstede i kommersielt tilgjengelige løsninger. Ved siden av sin anvendelse som blekemidler ved behandling av stoffer anvendes slike produkter ofte som blekende og desinfiserende rengjøringsmidler for klosettskåler, urinaler, avløp, kloakkrør og lignende.

Det er blitt oppdaget at en vandig løsning av alkalimetallhypokloritt kan fortykkes hvis den tilsettes et hypoklorittløselig overflateaktivt middel og et alkalimetall-salt av en C_8-C_{18} -fullstendig mettet fettsyre, og at en hypoklorittløsning som er fortykket på denne måte lett kan parfymeres. Dette muliggjør fremstilling av hypoklorittløsninger som er mer effektive som blekende og desinfiserende rengjøringsmidler, da mer viskøse løsninger kan henge lenger ved vertikale og skrånende flater og kan virke som en bærer for hypoklorittstabile farvemidler, hvis anvendelse vil gjøre det meget lettere for brukeren å fastslå dekning av flater enn ved de konvensjonelle farveløse eller halmfarvede løsninger.

Hypoklorittløsninger som inneholder overflateaktive midler er allerede kjent. Således er hypoklorittløsninger som inneholder overflateaktive betainer beskrevet i US-PS 2.834.737,

og, sammen med parfyme, i GB-PS 886.084. GB-PS 1.128.411 beskriver vaske/blekemiddelblandinger som inneholder forskjellige vaskemidler, inklusive blandinger av forskjellige vaskemidler som er stabile overfor hypokloritt, sammen med et alkylaryl-sulfonat som hydrotrop for å tilveiebringe klare væsker. Blant de vaskemidler som det er referert til, er tertiære aminoksyder, og det er også nevnt at blandningene kan inneholde luktgivende midler. NL-Søknad 6515361 beskriver flytende vaskemidler som inneholder såpe, som kan tilsettes parfyme og andre overflateaktive midler og en liten mengde av hypokloritt, men såpen inneholder alltid en andel av umettede materialer som hypoklorittet vil reagere med og bli ødelagt. Ingen løsning på problemet med å tilveiebringe fortykkede hypoklorittløsninger tilveiebringes av produktene i henhold til disse tidligere publikasjoner.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fortykket, flytende blekemiddelblanding som inneholder vann, alkalimetallhypokloritt og et vandig hypoklorittløselig overflateaktivt middel, spesielt et trialkylamin-oksyd med en rettkjedet alkylgruppe som har 8-18 karbonatomer, eller et betain som har en rettkjedet N-alkylgruppe med 8-18 karbonatomer og eventuelt parfyme, og denne blekemiddelblanding er karakterisert ved at den som fortykningsmiddel inneholder et alkalimetallsalt av en fullstendig mettet fettsyre med 8-18 karbonatomer, og at vektforholdet mellom hypokloritt-løselige overflateaktive middel og fettsyresaltet er fra 90:10 til 20:80, og at det overflateaktive middel og fettsyresaltet tilsammen utgjør 0,2-3 vekt% av blekemiddelblanding.

Ved anvendelse av oppfinnelsens prinsipp må utvelgelsen av det hypokloritt-løselige overflateaktive middel foretas med forsiktighet. Det vil være innlysende at dette overflateaktive middel må være resistent overfor angrep av alkalimetallhypoklorittet ved henstand, slik at det ikke finnes noen kjemisk reaksjon mellom fortykningsmidlene og alkalimetallhypoklorittet som resulterer i tap av tilgjengelig klor og med tilsvarende tap i bleke- og desinfeksjonsytelse, og eventuelt fall i den økede viskositet.

Hypokloritt-løselige overflateaktive midler som har vist seg å være spesielt egnet, er aminoksyder og langkjedede, substituerte betainer.

Aminoksydene har strukturformelen $R_1R_2R_3NO$, hvor R_1 er en C_{8-18} -alkylgruppe, fortrinnsvis en C_{10-16} -alkylgruppe, og R_2 og R_3 kan være kortkjedede alkylgrupper, f.eks. metyl, etyl, n-propyl og iso-propyl. R_2 og R_3 vil vanligvis være like, men kan være forskjellige om så ønskes. Typiske aminoksyder som er egnet for oppfinnelsen, er lauryl-dimetylaminoksyd, myristyldimetylaminoksyd, cetyl-dimetylaminoksyd, "kokosnøtt"-dimetylaminoksyd, "herdet talg"-dimetylaminoksyd, heksadecyl-dimetylaminoksyd, lauryl-dietylaminoksyd og "kokosnøtt"-dietylaminoksyd.

Langkjedede substituerte betainer som er spesielt egnet, har strukturformelen $R_1R_2R_3N^+R_4-COO^-$, hvor R_1 er en C_{8-18} -alkylgruppe, fortrinnsvis en C_{10-16} -alkylgruppe, R_2 og R_3 er C_1-C_3 -alkylgrupper og R_4 er en C_1-C_3 -alkylengruppe. Eksempler på egnede betainer er oktyl-, dodecyl-, tetradecyl-, heksadecyl- og oktaedecyl-dimetylbetainer hvor R_4 er en alkylengruppe med 2 eller 3 karbonatomer.

Alkalimetallsaltet (såpen) av en fettsyre vil vanligvis være natriumsaltet, men kalium- eller litiumsalter kan også brukes. Fettsyren kan være hvilken som helst naturlig eller syntetisk C_{8-18} -fullstendig mettet fettsyre, f.eks. kaprylsyre, kaprinsyre, laurinsyre, myristinsyre, palmitinsyre og stearinsyre, og blandinger av fettsyrer, passende herdet, avledes fra slike naturlige kilder som talg, kokosnøttolje, jordnøttolje og babassuolje.

Disse såper vil ikke la seg dispergere i hypokloritt-løsningen uten ved hjelp av det hypoklorittløselige overflateaktive middel som tjener som en hydrotrop. Såpen er fortrinnsvis et alkalimetall-laurat. Såper med kortere karbonkjede har vist seg å være mindre effektive fortykningsmidler, og såper med høyere karbonkjedelengde er mindre løselige i hypokloritt-løsning. idet uløseligheten stiger med stigende kjedelengde.

Det har vist seg at tilfredsstillende fortykning generelt kan oppnås ved bruk av en konsentrasjon av hydrotrop/såpeblandingen på 0,5-2,5%, men i mange tilfelle er tilfredsstillende fortykning oppnåelig hvis blandingen anvendes i en konsentrasjon under 0,5%. Generelt øker fortykningen med økende innhold av fortykningsblanding. Det er ofte ingen innvending mot bruk av mengder av fortykningsblanding på over 2,5%, forutsatt at stabiliteten til det oppnåelige klor opprettholdes.

134221

Vektforholdet hydrotrop:såpe kan variere mellom 90:10 og 20:80. Det foretrukne hydrotrop:såpevektforhold er 80:20 til 60:40. Hvis mengden av hydrotrop reduseres, er det tendens til at såpen faller ut av løsning.

En egnet måte å inkorporere fortykningsblandingen på er å lave en forhåndsblending av hydrotrop og såpe i varmt vann, og deretter tilsette hypoklorittløsning til forhåndsblandingen for oppnåelse av den ønskede endelige sammensetning.

Alkalimetallhypoklorittet vil vanligvis være natriumhypokloritt, men kaliumhypokloritt og litiumhypokloritt kan brukes om så ønskes. Alkalimetallhypoklorittet vil vanligvis utgjøre fra 1 til 10 vekt% av blekemidlet.

Selv om det ikke er en vesentlig bestanddel av en blekemiddelblanding i henhold til oppfinnelsen, innarbeides vanligvis et kaustisk alkali i flytende midler av denne type, og derfor kan en blekemiddelblanding i henhold til oppfinnelsen omfatte et kaustisk alkali, fortrinnsvis i en mengde av fra 0,5 til 2 vekt%, om så ønskes. Det kaustiske alkali vil vanligvis være natriumhydroksyd, men kaliumhydroksyd og litiumhydroksyd kan også brukes.

Viskositeten til blandingen er fortrinnsvis mellom 10 og 100 centistoke (cS) ved 25°C, målt med et Ostwald viskosimeter.

Hvis en vandig hypoklorittløsning fortykkes i henhold til oppfinnelsen og parfyme deretter tilsettes til den fortykkede løsning, finner man at tilsetningen av parfyme resulterer i en betydelig reduksjon i den fortykkede løsnings stabilitet. Derfor, selv om det kunne forventes at nærværet av overflateaktivt materiale i den fortykkede hypoklorittløsning ville tjene som en god løseliggjører for en parfyme, er parfymeringen av en fortykket hypoklorittløsning, på grunn av ustabilitetsproblemet, ikke bare en sak som ganske enkelt dreier seg om enkel tilsetning av parfyme til løsningen.

Forsøk har vist at de effekter som frembringes ved tilsetning av en parfyme til en fortykket hypoklorittløsning, beror på fire faktorer, nemlig konsentrasjonen av parfymen, forholdet mellom det hypoklorittløselige overflateaktive middel og alkalimetallfetttsyresaltet, den totale konsentrasjon av overflateaktivt middel, samt den type parfyme som anvendes.

Tilsetningen av en parfyme til en fortykket hypoklorittløsning frembringer vanligvis en økning i løsningsviskositet og resulterer alltid i en reduksjon i stabiliteten i hele systemet. Løsningen blir mer ustabil ettersom mer parfyme tilsettes. Den foretrukne parfymekonsentrasjon ligger i området fra 0,05 til 0,2 vekt%.

Forholdet mellom hypoklorittløselig overflateaktivt middel og alkalimetallsaltet av fettsyren er viktig, og når det gjelder de uparfymerte, fortykkede hypoklorittløsninger som er beskrevet ovenfor, ledsages en økning i dette forhold vanligvis av en økning i stabilitet, men reduksjon i viskositet. Effekten av tilsetningen av en parfyme kan i noen grad motvirkes ved omhyggelig å variere dette forhold. I en parfymert fortykket hypoklorittløsning bør forholdet være mellom 90:10 og 70:30, fortrinnsvis 80:20 til 70:30.

I en uparfymert fortykket hypoklorittløsning er den totale konsentrasjon av overflateaktivt middel ikke generelt betydningsfull når det dreier seg om stabilitet, da et gitt forhold mellom hypoklorittløselig overflateaktivt middel og alkalimetallfettsyresalt er stabilt, uavhengig av den totale mengde overflateaktivt middel som er til stede. Imidlertid, hvis en parfyme tilsettes til den fortykkede løsning, blir forholdet mellom den totale konsentrasjon av overflateaktivt middel som er til stede, og konsentrasjonen av tilstedeværende parfyme viktig, og det er funnet at dette forhold bør være minst 85:15, fortrinnsvis fra 88:12 til 95:5.

I en spesielt foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen omfatter et blekemiddel vann, et alkalimetallhypokloritt, en parfyme, fortrinnsvis en mengde av fra ca. 0,05 til ca. 0,2 vekt% av produktet, et hypoklorittløselig overflateaktivt middel, fortrinnsvis et aminoksyd, et alkalimetallsalt av en C_8 - C_{18} -fullstendig mettet fettsyre, idet vektforholdet mellom det hypoklorittløselige overflateaktive middel og alkalimetallsaltet av fettsyren er fra 90:10 til 70:30, fortrinnsvis fra 80:20 til 70:30, og vektforholdet mellom det totale innhold av overflateaktivt middel i produktet og mengden av tilstedeværende parfyme i produktet ikke er mindre enn 85:15, fortrinnsvis fra 88:12 til 95:5.

Type parfyme som innarbeides i en fortykket hypoklorittløsning, influerer også i noen grad på parfymens innvirkning

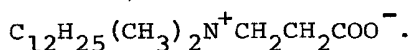
134221

på den fortykkede løsning, selv om dette vanligvis kan dras omsorg for når den fortykkede basis-blanding justeres for å bringe den på linje med de krav som er omtalt ovenfor. Parfyme kan enten være enkeltforbindelser eller blandinger av to eller flere forbindelser i varierende mengdeforhold. Det vil være innlysende at bestanddelene i en parfyme bør være i alt vesentlig stabile overfor hypoklorittløsning slik at parfymen kan være egnet.

Følgende eksempler, hvor alle deler og prosenter angir vekt, viser blekemiddelblandinger i henhold til oppfinnelsen.

EKSEMPLER 1-21

I alle disse eksempler var den fortykkede løsning en natriumhypoklorittløsning med 10% tilgjengelig klor. Prøvene ble fremstilt i 3 forskjellige konsentrasjoner av fritt alkali i hvert tilfelle (natriumhydroksyd-konsentrasjoner 0,5, 1,0 og 2,0%), og konsentrasjonen av fortykningsblandingen som ble anvendt i alle tilfeller, var 0,5%. I de eksempler hvor betain ble anvendt, var betainet et som hadde strukturformelen



<u>Eksempel</u>	<u>Hydrotrop</u>	<u>Såpe</u>	<u>Hydrotrop:såpeforhold</u>
1	Lauryldimetyl-aminoksyd	Litiumkaprylat	80:20
2	Lauryldimetyl-aminoksyd	Litiumkaprylat	60:40
3	Lauryldimetyl-aminoksyd	Natriumkaprat	80:20
4	Lauryldimetyl-aminoksyd	Natriumkaprat	60:40
5	Lauryldimetyl-aminoksyd	Natriumlaurat	80:20
6	Lauryldimetyl-aminoksyd	Litiumlaurat	80:20
7	Myristyldimetyl-aminoksyd	Litiumkaprat	20:80
8	Myristyldimetyl-aminoksyd	Litiumkaprat	60:40
9	Myristyldimetyl-aminoksyd	Litiumkaprat	80:20
10	Cetyldimetyl-aminoksyd	Natriumkaprat	80:20
11	Cetyldimetyl-aminoksyd	Natriumkaprat	60:40

13:221

tabell forts...

<u>Eksempel</u>	<u>Hydrotrop</u>	<u>Såpe</u>	<u>Hydrotrop:såpeforhold</u>
12	Betain	Natriummyristat	80:20
13	Betain	Natriummyristat	60:40
14	Betain	Litiummyristat	80:20
15	Betain	Natriumpalmitat	80:20
16	Betain	Natriumpalmitat	60:40
17	Betain	Litiumpalmitat	20:80
18	Betain	Litiumpalmitat	60:40
19	Betain	Litiumpalmitat	80:20
20	Betain	Natriumlaurat	80:20
21	Betain	Litiumlaurat	80:20

EKSEMPLER 22-29

Til en vandig hypoklorittløsning med 10% tilgjengelig klor ble det tilsatt de ingredienser som er angitt i tabellen, under anvendelse av natriumlaurat som såpe, som hypoklorittløsning overflateaktivt middel (hydrotrop) lauryl-dimetylaminoksyd som en 30% løsning i vann, og som parfyme følgende:

- A En parfymeblending hvis hovedbestanddeler var bornylacetat (30%), linalool (20%), og terpineol (20%).
- B En parfymeblending hvis hovedbestanddeler var terpenhydrokarboner (10%), cineol (15%), linalool (30%) og kamfer (10%).
- C Ren cineol.
- D En parfymeblending hvis hovedbestanddeler var terpenhydrokarboner (5%), cineol (77%) og p-kresol (15%)

Viskositeten ble i hvert eksempel bestemt ved hjelp av et Ostwald viskosimeter ved omgivelsestemperatur (25°C).

Produktene var stabile og bevarte sin viskositet og parfyme tilfredsstillende under lagring.

Eksempel	parfyme	Parfyme-konsen- trasjon (%)	Hydrotrop (%)	såpe (%)	Forhold hydro- trop:såpe	Total kons. av o.fl.ak- tvt middel (%)	Forhold o.fl.ak- tvt mid- del:par- fyme	Viskositet (cS)
22	A	0,05	1,9	0,19	75:25	0,76	94: 6	24
23	A	0,08	2,5	0,21	78:22	0,96	92: 8	30
24	A	0,1	2,4	0,19	79:21	0,91	90:10	24
25	B	0,05	1,8	0,18	75:25	0,72	93,5:6,5	16
26	B	0,08	2,3	0,22	76:24	0,91	92: 8	27
27	B	0,1	2,2	0,19	78:22	0,85	89,5:10,5	12
28	C	0,1	1,8	0,21	72:28	0,75	88:12	11
29	D	0,1	1,8	0,21	72:28	0,75	88:12	20

EKSEMPEL 30

En blekemiddelblanding ble laget ved å blande følgende komponenter:

<u>Komponent</u>	<u>%</u>
Betain (som i eks. 13-21)	0,72
Natriumlaurat	0,28
Parfyme B (se eks. 25-27)	0,08
Kaustikksoda	0,05
15% vandig natrium-hypokloritt-løsning	66,6
Vann opp til	100

Det resulterende produkt var stabilt og bevarte sin parfyme og viskositet under lagring. Viskositeten var 15cS ved 25°C.

P a t e n t k r a v

1. Fortykket, flytende blekemiddelblanding som inneholder vann, alkalimetall-hypokloritt og et vandig hypokloritt-løselig overflateaktivt middel, spesielt et trialkylaminoksyd med en rettkjedet alkylgruppe som har 8-18 karbonatomer, eller et betain som har en rettkjedet N-alkylgruppe med 8-18 karbonatomer, og eventuelt parfyme, k a r a k t e r i s e r t ved at den inneholder som fortykningsmiddel et alkalimetallsalt av en fullstendig mettett fettsyre med 8-18 karbonatomer, og at vektforholdet mellom hypoklorittløselige overflateaktive middel og fettsyresaltet er fra 90:10 til 20:80, og at det overflateaktive middel og fettsyresaltet tilsammen utgjør 0,2-3 vekt% av blekemiddelblandingen.
2. Blekemiddelblanding som angitt i krav 1, inneholdende en parfyme, k a r a k t e r i s e r t ved at vektforholdet mellom det hypoklorittløselige overflateaktive middel og fettsyresaltet er fra 90:10 til 70:30 og at vektforholdet mellom summen av hypoklorittløselig overflateaktivt middel og fettsyresalt, og parfyme er større enn 85:15, fortrinnsvis fra 88:12 til 95:5.