

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129752



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 11 d 1/72

(52) Kl. 23e-2

(21) Patentsøknad nr. 2761/69

(22) Inngitt 1.7.1969

(23) Løpedag 1.7.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 6.1.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 20.5.1974

(30) Prioritet begjært fra: 5.7.1968 Sverige,
nr. 9263/68

- (71)(73) MO OCH DOMSJÖ AKTIEBOLAG,
Örnsköldsvik, Sverige.
- (72) Helmut Grunewald, Bögatan 22, Göteborg,
Magnus Matell, Kvarnberget, Stenungsund og
Lars Åke Sigvard Wååg, Kattfotsvägen 3, Stenungsund,
alle: Sverige.
- (74) A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg.
- (54) Biologisk nedbrytbar lavtskummende vaskemiddelblanding.

Nærværende oppfinnelse vedrører et vaske- og rengjøringsmiddel med liten tilbøyelighet til skumming og med høy vaskeevne og som er biologisk nedbrytbart.

Ved vask i moderne vaskemaskiner kreves av vaskemiddelet at det foruten god vaskeevne også oppviser en meget liten tilbøyelighet til skumming innenfor hele det ved maskinvask forekommende temperaturområde 20-95°C, da det ellers foreligger risiko for overskumming, i hvilke tilfelle vaskemaskinen beskadiges.

Særlig viktig er dette ønske i forbindelse med visse vaske- midler ved lavere temperaturer, dvs. temperaturer under 60°C, og når meget lett tilsmussede vaskeartikler behandles. Skummet i seg selv bidrar heller ikke til vaskeeffekten hos middelet,

129752

men kan direkte sies å være en ikke ønsket egenskap hos et vaske- og rengjøringsmiddel bestemt for moderne vaskemaskiner, fremfor alt slike av hel- og halvautomatisk type.

Det er tidligere kjent at som aktiv komponent i vaskemidler innarbeides vannoppløslige alkylenoxydaddukter av hydroxyl-gruppeholdige substanser, slike som mono- eller dialkylfenoler, oxoalkoholer eller fettalkoholer eller blandinger av disse, og man har også blandet slike alkylenoxydaddukter med alkylaryl-sulfonat og såpe, idet såpen hovedsaklig har virket som skumdemper. Særlig lavtskummende, vannoppløslige alkylenoxydaddukter er også tidligere kjent og er oppnådd ved anleiring av etylenoxyd og propylenoxyd til forskjellige hydroxylgruppeholdige substanser. De har imidlertid ikke fått større anvendelse på grunn av sin høye pris. Ingen av de kjente blandningene gir den ønskede lave skummingstendens uten at vaskeevnen samtidig reduseres vesentlig.

Fra norsk patent nr. 121911 er det kjent å blande vann-uoppløselige etylenoxydaddukter og ikke vannoppløslige, men vanddispergerbare overflateaktive dialkylfenoletylenoxydaddukter som ved vask gir meget lite skum innenfor hele det ved maskinvasking forekommende temperaturområde, samtidig som en meget tilfredsstillende vaskeevne oppnås.

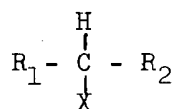
I senere tid har betydningen av såkalte biologisk nedbrytbare tensider øket på grunn av det alt mer uttalte ønske om å unngå skumproblemer i rensningsstasjoner og mottagere, innvirkning av ikke nedbrutte tensider på den biologiske likevekten i vassdrag, sjøer etc. De i det norske patent angitte dialkylfenoletylenoxydaddukter tilsvarende ikke alltid det stadig mer økende krav til hurtig biologisk nedbrytning av overflateaktive stoffer.

For å oppnå hurtig biologisk nedbrytning av overflateaktive etylenoxydaddukter bør den hydrofobe delen eller delene bestå av ikke forgrenede parafiner. Eksempel på slike produkter er

fettalkoholetylenoxydaddukter. Fettalkoholråvaren fremstilles ved hydrering av kokosolje eller lignende vegetabilsk materiale samt talg, spermasett eller annet animalsk fett. Alle disse produkter er naturlig forekommende råvarer, og tilgangen på dem kan derfor variere sterkt. Med dette følger også et ustabilt og iblandt meget høyt prisnivå.

I de senere år er det på petrokjemisk vei blitt mulig industrielt å fremstille alkoholer som er egnet som råvare for overflateaktive stoffer. Slike syntetiske alkoholer produseres nå til lavere pris enn sammenlignet med fettalkoholer, og prisnivået er meget stabilt.

Det har nå overraskende vist seg at på samme måte som tidligere beskrevne dialkylfenoletylenoxydaddukter, kan i vann ikke klart oppløslige etylenoxydaddukter av syntetiske alkoholer med den generelle formel



hvor R_1 betegner et ikke forgrenet alkylradikal med 4 - 20 karbonatomer og R_2 betegner et ikke forgrenet alkylradikal med 1 - 10 karbonatomer, idet summen av antallet karbonatomer i R_1 og R_2 er 7-21, fortrinnsvis 10-15, og X er gruppen OH (sekundær alkohol) eller CH_2OH (primær alkohol), idet til forskjell fra fettalkoholer R_1 og R_2 også kan være et ulike tall, forbedre vaskeeffekten hos i vann klart oppløslige etylenoxydaddukter basert på samme eller andre hydrofobe substanser. Med i vann ikke klart oppløslig menes her 1% vannoppløsning av addukten forblir grumset ved temperatur over 18°C .

Etylenoxydadduktene av disse syntetiske alkoholer fremstilles på kjent måte dvs. forhøyet temperatur og med sur eller alkalisk katalysator. Den generelle formel skiller seg fra alkoholen bare i at X kommer til å bestå av enten $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$

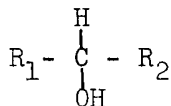
129752

eller $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, hvor n er et tall som med hensyn til sin størrelse begrenses av produktenes vannoppløslighet ifølge angitte spesifikasjon, dvs. at en 1% vanndig oppløsning av addukten forblir grumset ved temperaturer over 18°C . Dette tall kommer til en viss grad til å være avhengig av alkoholens hydrofobitet, dvs. antallet karbonatomer i R_1 og R_2 , på slik måte at med stigende hydrofobitet hos alkoholen øker også den maksimale størrelse av n . Som eksempel kan nevnes en $\text{C}_{11}\text{-C}_{15}$ sek.alkohol + 3 mol etylenoxyd, en $\text{C}_{13}\text{-C}_{16}$ OXO-alkohol + 5 mol etylenoxyd.

De syntetiske alkoholer har utover tidligere nevnte fordeler også andre egenskaper som gjør dem mer egnet enn fettalkoholer. Ved samme hydrofobitet er de syntetiske alkoholer vanligvis flytende med flytepunkt ca. $0\text{-}10^\circ\text{C}$, mens fettalkoholene er faste med flytepunkt $25\text{-}60^\circ\text{C}$. Dette medfører betydelig lettere transport og fabrikkmessig behandling av de syntetiske alkoholene. Videre blir etylenoxydaddukter av disse på tilsvarende måte lettere å håndtere. Tekniske kvaliteter av fettalkoholer inneholder ofte litt umettet alkohol som kan forårsake forstyrrende misfarvninger. De her beskrevne alkoholer savner denne ulempe og gir vanligvis ikke farvede etylenoxydaddukter.

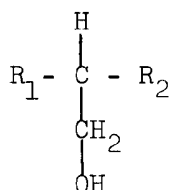
De syntetiske alkoholer som omfattes av den generelle formel kan fremstilles på flere forskjellige måter. Av de kommersielt forekommende kan nevnes lineære sek. alkoholer fremstilt ved oxydasjon av parafiner, hvilke bl.a. markedsføres under betegnelsen "Tergitol S ^(R)" (Union Carbide). Andre alkoholer er fremstilt etter OXO-prosessen og markedsført under betegnelsen "Dobanol ^(R)" (Shell).

De lineære sekundære alkoholene har strukturformelen



hvor R_1 er et lineært alkylradikal med 4-20 karbonatomer og R_2 er et lineært alkylradikal med 1-10 karbonatomer, eller H.

Oxoalkoholene har strukturformelen



hvor R_1 er et lineært alkylradikal med 4-20 karbonatomer og R_2 er et lineært alkylradikal med 1-10 karbonatomer, eller H.

Den forbedring av vaskeevnen som oppnås ved å blande en eller flere i vann uoppløslige etylenoxydaddukter av beskrevne alkoholer, er spesielt stor innen temperaturområdet 0-60°C. Dette er av særlig stor betydning da moderne syntetiske tekstilmaterialer må vaskes ved lav temperatur, vanligvis 20-60°C. Vaskemidlene som inneholder disse adduktblandinger kan foreligge i form av flytende oppløsninger, pastaer og pulver. Utover adduktblandingen kan også andre overflateaktive stoffer inngå for å oppnå spesielle egenskaper. Videre er det fordelaktig å blande inn uorganiske vaskeforsterkere ("byggestoffer").

Egnet sammensetning av det ferdigformulerte middel fremgår av følgende oppstilling:

1-30% Adduktblending

5-50% Kompleksdannere:

- a) uorganiske, slik som kondenserte fosfater, f.eks. natriumtripolyfosfat (NaTPF), tetrakaliumpyrofosfat (TKPF) og hexametafosfat.
- b) organiske, slik som natrium- og kaliumsalter av karboksylsyrer, f.eks. nitrilotrieddiksyre (NTA) og etylendiamintetraeddiksyre (EDTA).
- c) blandinger av a og b

20-80% Alkalipuffer og fyllemiddel, slik som natriumsilikat, natriumkarbonat, natriumsulfat etc.

0-50% Blekemiddel, slik som natriumperborat, klorert isocyanursyre, etc.

0-5 % Smussantiavsetningsmiddel, slik som natriumkarboxymetyll-cellulose (CMC), polyvinylpyrrolidon etc.

129752

1-10% Hydrotrop, slik som C_1 - C_4 alkylarylsulfonat, karbamid, etanol etc.

0-1 % Optisk oppfriskningsmiddel.

Andre tilsetninger slik som enzymer, baktericider, parfyme, farve etc. kan også være fordelaktig. Hvis det farvede produkt skal være flytende eller pastaformet fortynnes sammensetningen slik at et tørrinnhold (105°C) på 5-60% oppnås.

Oppfinnelsen skal belyses nærmere i de følgende eksempler. De angitte prosenttall er vektprosent.

Eksempel 1

Vaskeevnen for et middel som består av 15% adduktblanding sammensatt av 1/3 i vann ikke klart oppløslig etylenoxyddaddukt av C_{11} - C_{15} sek.alkohol, ifølge foran angitte generelle formel med 3 mol etylenoxyd, 1/3 av tilsvarende vannoppløslige addukt med 9 mol etylenoxyd og 1/3 av tilsvarende vannoppløslige addukt med 15 mol etylenoxyd, 35% natriumtripolyfosfat, 15% kalsinert soda, 14% alkalisk vannglass, 10% natriumsulfat og 2% CMC ble bestemt og sammenlignet med tilsvarende middel hvor adduktblandingen erstattes med bare det vannoppløslige addukt med 9 mol etylenoxyd. For bestemmelsen ble en laboratoriums-vaskemaskin av typen Terg-O-Tometer anvendt som arbeider med 50 omdreininger pr. min. med vasketid 15 min., vaskemiddelkonsentrasjon 5 g/l ved 45°C og 3 g/l ved 85°C samt vannhårdheten 15 dH (270 ppm). Det anvendte vaskegods består av kunstig tilsmusset bomull, såkalt WFK-tøy. Refleksjonsevnen hos stoffet ble målt før og etter vaskingen ved hjelp av et Zeiss Elrepho-reflektometer. Mengden bortvasket smuss ble bestemt ved hjelp av Kubelka-Munks ligning. Resultatet fremgår av følgende tabell.

129752

Tabell 1

Sammensetning for den overflateaktive delen	% Bortvasket smuss	
	45°C	85°C
1/3 sek. alkohol + 3 mol etylenoxyd	72,7	83,8
1/3 sek. alkohol + 9 mol etylenoxyd		
1/3 sek. alkohol + 15 mol etylenoxyd		
sek. alkohol + 9 mol etylenoxyd	70,6	81,9

Som det fremgår av vaskeresultatet ble det en klar forbedring av vaskeevnen ved både lav og høy temperatur etter innblanding av i vann ikke klart oppløslig addukt.

Eksempel 2

Med anvendelse av samme vaskemiddelsammensetning og samme vaskeforhold som i eksempel 1 ble en adduktblending bestående av 50% av et i vann ikke klart oppløslig addukt av en C₁₃-C₁₆ OXO-alkohol med 5 mol etylenoxyd og 50% av et i vann klart oppløslig tilsvarende addukt med 12 mol etylenoxyd, med bare sistnevnte. Resultatet fremgår av tabell 2.

Tabell 2

Sammensetning for den overflateaktive delen	% Bortvasket smuss	
	45°C	
50% OXO-alkohol + 5 mol etylenoxyd	71,0	
50% OXO-alkohol + 12 mol etylenoxyd		
OXO-alkohol + 12 mol etylenoxyd	69,1	

På samme måte som i eksempel 1 ble en klar forbedring i vaskeeffekten oppnådd ved innblanding av det ikke klart oppløslige addukt.

Eksempel 3

Med anvendelse av samme vaskemiddelblanding som i eksempel 1 ble en adduktblending bestående av 40% av en i vann ikke klart

129752

oppløslig C_{16} - C_{20} sek. alkohol + 6 mol etylenoxyd og 60% av en i vann klart oppløslig C_{10} - C_{14} n-prim.alkohol + 6,5 mol etylenoxyd med bare den siste. Resultatet fremgår av tabell 3.

Tabell 3

Tensidsammensetning	% Bortvasket smuss	
	85°C	
40% sek.alkohol + 6 mol etylenoxyd	}	84,2
60% n-prim.alkohol + 6,5 mol etylenoxyd		
100% n-prim.alkohol + 6,5 mol etylenoxyd		81,8

En klar forbedring oppnås ved innblanding av et ikke klart i vann oppløslig produkt.

Eksempel 4

Med anvendelse av vaskemiddelblandingen i eksempel 1, dog med den forskjell at i stedet for 35% tripolyfosfat anvendes 15% trinatriumtrinitriloeddiksyre, 10% natriumbikarbonat, 10% tri-polyfosfat sammenlignes en adduktblending bestående av 30% av en i vann ikke klart oppløslig C_{16} - C_{20} OXO-alkohol + 5,5 mol etylenoxyd og 70% C_{16} - C_{20} n-prim.alkohol + 30 mol etylenoxyd med bare den siste. Resultatet fremgår av tabell 4.

Tabell 4

Tensidsammensetning	Bortvasket smuss
	85°C
30% C ₁₆ - C ₂₀ OXO-alkohol + 5,5 mol etylenoxyd	}
70% n-prim. C ₁₆ - C ₂₀ -alkohol + 30 mol etylenoxyd	
100% n-prim. C ₁₆ - C ₂₀ -alkohol + 30 mol etylenoxyd	
	85,0
	82,1

En stor forbedring oppnås ved innblanding av et ikke klart oppløslig produkt.

129752

Eksempel 5

Med anvendelse av samme vaskemiddelblanding som i eksempel 1 sammenlignes en adduktblending bestående av 20% i vann ikke oppløslig C_{11} - C_{15} sek.alkohol + 3 mol etylenoxyd og 20% C_{11} - C_{15} sek.alkohol + 5 mol etylenoxyd og 60% av i vann klart oppløslig 2-metyl-4,6-dibutylfenol + 10 mol etylenoxyd med bare den sistnevnte. Resultatet fremgår av tabell 5.

Tabell 5

Tensiddelens sammensetning	Bortvasket smuss
	60°C
20% sek. C_{11} - C_{15} alkohol + 3 mol etylenoxyd	66,2
20% sek. C_{11} - C_{15} alkohol + 5 mol etylenoxyd	
60% dibutylmetylphenol + 10 mol etylenoxyd	
100% dibutylmetylphenol + 10 mol etylenoxyd	63,6

En betraktlig forbedring oppnås ved innblanding av i vann ikke klart oppløslige addukter.

Eksempel 6

Med anvendelse av samme vaskemiddelblanding som i eksempel 1 sammenlignes en adduktblending bestående av 20% i vann ikke klart oppløslig C_{11} - C_{15} sek.alkohol + 4 mol etylenoxyd og 40% i vann klart oppløslig dinonylphenol + 16 mol etylenoxyd og 40% polypropylenglykol 1800 + 18 ml etylenoxyd med bare siste. Resultatet fremgår av tabell 6.

129752

Tabell 6

Tensidsammensetning	% Bortvasket smuss 60°C
20% sek. C ₁₁ - C ₁₅ alkohol + 4 mol etylenoxyd	64,6
40% dinonylfenol + 16 mol etylenoxyd	
40% polypropylenglykol 1800 + 18 mol etylenoxyd	
50% dinonylfenol + 16 mol etylenoxyd	62,1
50% polypropylenglykol + 18 mol etylenoxyd	

Av resultatet fremgår at en tilsetning av i vann ikke oppløslig men vanddispergerbart addukt sterkt øker vaskevirkningen.

Eksempel 7

Skummåling ble utført ved anvendelse av skummålingsapparat etter H. Bloching, W. Fries, J.J. Heitland, publisert i "Seifen, Öle, Fette, Wachse", 91, 913 - 917 (1965). Apparatet er i prinsipp bygget opp som en vaskemaskin for en mest mulig etterlikning av de forhold som hersker i den.

Skumming ble utført ved forskjellige temperaturer og sammensetning av overflateaktive middel ifølge tabell 7. Sammensetningen av vaskemiddelet og den overflateaktive delen var den samme som tidligere angitt i eksempel 1 og 2.

Som det fremgår av skumingsresultatet oppnår man samtidig med vaskingen en vesentlig skumreduksjon, fremfor alt ved de høyere temperaturer hvor vask oftest skjer og hvor det samtidig er vanskeligst å oppnå en tilfredsstillende lav skumming.

Tabell 7Skumming i vaskemaskin

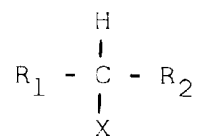
<u>Tensidsammensetning</u>	<u>Skumhøyde i mm</u>					
	<u>40°C</u>	<u>50°C</u>	<u>60°C</u>	<u>70°C</u>	<u>80°C</u>	<u>90°C</u>
100% sek.C ₁₁ -C ₁₅ -alkohol+9 mol etylenoxyd	155	140	120	95	60	15
1/3 sek.C ₁₁ -C ₁₅ -alkohol+3 mol etylenoxyd						
1/3 sek.C ₁₁ -C ₁₅ -alkohol+9 mol etylenoxyd						
1/3 sek.C ₁₁ -C ₁₅ -alkohol+15 mol etylenoxyd	30	30	25	15	5	5
100% OXO-alkohol+12 mol etylenoxyd	170	165	150	135	105	75
50% OXO-alkohol+5 mol etylenoxyd						
50% OXO-alkohol+12 mol etylenoxyd	170	150	130	110	80	40

P a t e n t k r a v

1. Biologisk nedbrytbart vaske- og rengjøringsmiddel med lav skummingstendens og forbedret rengjøringsevne, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som overflateaktiv komponent inneholder kombinasjonen av de hver for seg kjente forbindelser: A) et vannoppløslig overflateaktivt etylenoxydaddukt av en polypropylenglykol med molekylvekt minst 1000, en primær eller sekundær, rettkjedet eller forgrenet, alifatisk, naturlig eller syntetisk alkohol med 8-24 karbon-

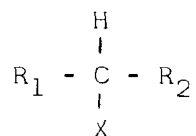
129752

atomer eller et monodi- eller trisubstituert alkylfenol med sammenlagt 8-24 karbonatomer i alkyliden, og B) et vann-uopløslig, men i vann dispergerbart, overflateaktivt etylenoxydaddukt med den generelle formel



hvor R_1 er et lineært alkylradikal med 4-20 karbonatomer, og R_2 er et lineært alkylradikal med 1-10 karbonatomer, hvor summen av antallet karbonatomer i R_1 og R_2 er 7-21, fortrinnsvis 10-15, samt X er gruppen $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ eller $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, idet n er et tall som i størrelse begrenses av adduktets vannoppløslighetsgrense, hvor vektforholdet A:B er fra 9:1 til 1:2, fortrinnsvis fra 2:1 til 1:1.

2. Vaske- og rengjøringsmiddel etter krav 1, k a r a k - t e r i s e r t v e d at komponenten A er et vannoppløslig etylenoxydaddukt av en syntetisk alkohol med den generelle formel



hvor R_1 er et lineært alkylradikal med 4-20 karbonatomer og R_2 er et lineært alkylradikal med 1-10 karbonatomer og hvor summen av karbonatomene i R_1 og R_2 er 7-21, fortrinnsvis 10-15, X er gruppen $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ eller $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, idet m er et tall fra og med det, hvor 1 g produkt i 100 g vann er klart oppløslig ved 18°C og til $m = 100$.

- (56) Anførte publikasjoner:
 Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 160007
 BRD utl. skrift nr. 1093507, 1106907