



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **173662**

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 11 D 3/37

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	893537	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	04.09.89	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	04.09.89	(30) Prioritet	07.09.89, GB, 8821032
(41) Alm. tilgj.	08.03.90		
(44) Utlegningsdato	04.10.93		

(71) Patentsøker	Unilever NV, Burgemeester s'Jacobplein 1, NL-3000 DK Rotterdam, NL
(72) Oppfinner	Jelles Vincent Boskamp, Vlaardingen, NL
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Tøyvaskemiddelblanding med forbedrede anti-gjenavsetningsegenskaper omfattende dipikolinsyrederivater og en pøde-kopolymer av polyalkylenoksyd og vinylacetat**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag** Vaskemiddelblanding med forbedrede anti-gjenavsetningsegenskaper når det gjelder polyesterstoff, som inneholder en polyalkylenoksyd/vinylacetat-pøde-kopolymer og dessuten dipikolinsyre eller et salt eller derivat av denne.

Den foreliggende oppfinnelse angår tøyvaskemiddelblandinger med forbedrede anti-gjenavsettingsegenskaper.

Gjenavsetting av smuss som er fjernet fra vaskede artikler tilbake på artiklene, er et velkjent problem som er av spesiell betydning når det gjelder tekstilstoffer, og mange løsninger på dette problem er blitt foreslått. Den klassiske fremgangsmåte er at natriumkarboksylmetylcellulose er blitt innarbeidet i tøyvaske-middelblandinger, og denne forbindelse anvendes fremdeles i dag. I det aller siste er kopolymerer av etylen eller vinylmetyler og maleinsyreanhydrid, kopolymerer av akrylsyre og maleinsyreanhydrid og homopolymerer av akrylsyre blitt foreslått i patentlitteraturen; se for eksempel GB 1 269 848 og GB 1 460 893.

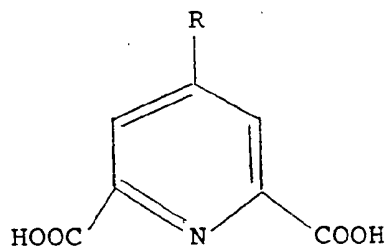
EP 219 048 beskriver anvendelse av pøde-kopolymerer av polyalkylenoksyd med vinylacetat som grånings-inhibitorer ved vaske- og ettervaske-behandling av syntetiske tekstilstoffer.

Vi har nå oppdaget at vaskemiddelblandinger som inneholder en pøde-kopolymer av denne type i forbindelse med et dipikolinsyresalt, oppviser overraskende forbedret smuss-suspenderings- (anti-gjenavsettings-)egenskaper når det gjelder polyesterstoffer.

Anvendelse av dipikolinsyre og dens salter og derivater som vaskeevnebyggere er beskrevet i GB 1 342 095 (Unilever).

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en vaskemiddelblanding som er karakterisert ved at den omfatter:

- (a) fra 2 til 50 vekt% av et vaskeaktivt stoff som omfatter ett eller flere anioniske, ikke-ioniske, kationiske, zwitterioniske eller amfotære overflateaktive materialer;
- (b) fra 0,5 til 60 vekt% av en forbindelse med den generelle formel I og/eller et vannløselig eller vann-dispergerbart salt av denne:



(I)

hvor R representerer et hydrogenatom, et kloratom, et bromatom, en hydroksylgruppe, en aminogruppe, en alkyl-substituert aminogruppe, en karboksylgruppe eller en C_{1-4} -alkylgruppe; og

(c) fra 0,1 til 3 vekt% av en pøde-kopolymer av (i) polyetylen-, polypropylen- eller polybutylenoksyd med (ii) vinylacetat (eventuelt forsåpet i et omfang av opp til 15%) med et vektforhold mellom (i) og (ii) på fra 1:0,2 til 1:10.

Oppfinnelsen angår således vaskemiddelblandinger som inneholder tre spesifiserte bestanddeler - et overflateaktivt system, en dipikolinsyreforbindelse og en pøde-kopolymer - som i tillegg kan inneholde eventuelle andre konvensjonelle vaskemiddelbestanddeler, for eksempel andre byggere, blekemiddelsystemer, skumdpende systemer, fluorescerende midler, uorganiske salter og andre materialer som er velkjente for fagfolk på området som angår utforming av vaskemidler. Vaskemiddelblandingene ifølge oppfinnelsen kan ha hvilken som helst egnet form, for eksempel som pulvere, væsker eller stykker.

Den totale mengde vaskeaktivt materiale (overflateaktivt materiale) i vaskemiddelblandingene ifølge oppfinnelsen er fra 2 til 50 vekt% og er fortrinnsvis fra 5 til 40 vekt%.

Vaskemiddelblandingene ifølge oppfinnelsen kan inneholde ett eller flere anioniske, ikke-ioniske, kationiske, amfotære eller zwitterioniske overflateaktive såpe- eller ikke-såpe-materialer eller kombinasjoner av disse. Mange egnede vaskeaktive forbindelser er tilgjengelige og er fullstendig beskrevet i litteraturen, for eksempel i "Surface-Active Agents and Detergents", volum I og II, av Schwartz, Perry og Berch.

De foretrukkede vaskeaktive forbindelser som kan anvendes, er såper og syntetiske anioniske overflateaktive ikke-såpe-materialer og ikke-ioniske overflateaktive materialer.

Syntetiske anioniske overflateaktive materialer er velkjente for fagfolk på området. Eksempler innbefatter alkylbenzensulfonater, spesielt rettkjedede natrium-alkylbenzensulfonater med en alkylkjedelengde på C_8 - C_{15} , primære og sekundære alkylsulfater, spesielt natrium- C_{12} - C_{15} -prim.-alkoholsulfater; olefinsulfonater; alkansulfonater; dialkylsulfosuksinater; og fettsyreester-sulfonater.

Egnede ikke-ioniske vaskeaktive forbindelser som kan anvendes, innbefatter spesielt produktene fra reaksjonen mellom forbindelser med en hydrofob gruppe og et reaktivt hydrogenatom, for eksempel alifatiske alkoholer, syrer, amider eller alkylfenoler, og alkyleneoksyder, særlig etylenoksyd enten alene eller med propylenoksyd. Spesifikke ikke-ioniske vaskeaktive forbindelser er alkyl(C_{6-22})-fenol-etylenoksyd-kondensater, produkter fra kondensasjonsreaksjonen mellom rettkjedede eller forgrenede alifatiske primære eller sekundære C_{8-20} -alkoholer og etylenoksyd, og produkter dannet ved kondensasjon av etylenoksyd med produkter fra reaksjonen mellom propylenoksyd og etylendiamin. Andre såkalte ikke-ioniske vaskeaktive forbindelser innbefatter langkjedede tert.amin-oksyder, tert.-fosfinoksyder og dialkyl-sulfoksyder.

Særlig foretrukket er prim.- og sek.-alkohol-etoksydatene, særlig de primære og sekundære C_{12-15} -alkoholer etoksydert med gjennomsnittlig fra 5 til 20 mol etylenoksyd pr. mol alkohol.

Det kan også være ønskelig å innarbeide én eller flere såper av fettsyrer. Disse er fortrinnsvis natriumsåper som stammer fra naturlig forekommende fettsyrer, for eksempel fettsyrene fra kokosolje, oksetalg, solsikke- eller herdet raps-olje.

En foretrukket type vaskemiddelblanding som er egnet for anvendelse i de fleste automatiske tøyvaskemaskiner, inneholder anionisk og ikke-ionisk overflateaktivt materiale sammen i et vektforhold på minst 0,67:1, fortrinnsvis minst 1:1, og mer foretrukket innenfor området fra 1:1 til 10:1. Såpe kan også være tilstede hvis ønskelig.

Forbindelsen med formel (I) i syreform eller fullstendig eller delvis nøytralisert saltform vil i det følgende bli omtalt som dipikolinsyreforbindelsen. Denne forbindelse finnes i vaskemiddelblandingene ifølge oppfinnelsen i en mengde på fra 0,5 til 60%.

Fortrinnsvis representerer R i formelen et hydrogenatom, det vil si at forbindelsen er dipikolinsyren selv eller et salt av denne. En annen foretrukket forbindelse er én hvor R er en hydroksylgruppe.

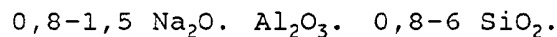
Forbindelsen er hensiktsmessig i form av et alkalimetallsalt, mer foretrukket natriumsaltet. Hvilket som helst passende

solubiliserende kation kan imidlertid anvendes.

Som nevnt tidligere, er disse forbindelser kjente vaskeevnebyggere. De kan anvendes som de eneste byggere i vaskemiddelblandingene ifølge oppfinnelsen, eller de kan anvendes i forbindelse med én eller flere andre byggere.

I henhold til en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen anvendes dipikolinsyreforbindelsen i forbindelse med et krystallinsk eller amorft alkalimetall-aluminiumsilikat. Aluminiumsilikatet er fortrinnsvis tilstede i en mengde på fra 10 til 60 vekt%, mer foretrukket fra 20 til 50 vekt%. Ved denne utførelsesform av oppfinnelsen er dipikolinsyreforbindelsen hensiktsmessig tilstede i en forholdsvis liten mengde, for eksempel fra 1 til 10 vekt%.

Alkalimetall-(fortrinnsvis natrium-)aluminiumsilikatene som anvendes ved denne utførelsesform av oppfinnelsen, kan enten være krystallinske eller amorfe eller blandinger av disse, og de har den generelle formel:



Disse materialer inneholder en del bundet vann og fordres å ha en kalsium-ionebytterkapasitet på minst ca. 50 mg CaO pr. gram. De foretrukkede natriumaluminiumsilikater inneholder 1,5-3,5 SiO₂-enheter (i formelen ovenfor). Både de amorfe og de krystallinske materialer kan fremstilles lett ved omsetting av natriumsilikat med natriumaluminat, som er utfyllende beskrevet i litteraturen.

Egnede krystallinske natriumaluminiumsilikat-ionebyttervaskeevnebyggere er beskrevet for eksempel i GB 1 473 201 og GB 1 429 143. De foretrukkede natriumaluminiumsilikater av denne type er de velkjente kommersielt tilgjengelige zeolitter A og X, og blandinger av disse. Særlig foretrukket er zeolitt 4A.

Andre byggere kan også innarbeides i vaskemiddelblandingene ifølge oppfinnelsen hvis nødvendig eller ønskelig: en fagmann på området vil lett kunne finne egnede organiske eller uorganiske vannløselige eller vann-uløselige byggere. Uorganiske byggere som kan være tilstede, innbefatter alkalimetall-(vanligvis natrium-) -orto-, -pyro- og -tripolyfosfat og -karbonat; mens organiske byggere innbefatter nitriltriacetater, citrater og karboksymetyloksysuksinater. Denne liste er ikke ment å være fullstendig.

Det totale vaskeevnebygger-nivå er vanligvis innenfor området fra 20 til 80 vekt%.

I henhold til en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen inneholder vaskemiddelblandingen mindre enn 10 vekt% uorganiske fosfatbyggere, og er mer foretrukket hovedsakelig fri for uorganisk fosfat.

Pode-kopolymerene som anvendes i vaskemiddelblandingen ifølge den foreliggende oppfinnelse, er beskrevet og patentsøkt i EP 219 048. De kan oppnås ved at et polyalkylenoksyd med molekylvekt (antallsmidlere) 2000 - 100 000 podes med vinylacetat, som eventuelt kan være forsåpet, med et vektforhold mellom polyalkylenoksyd og vinylacetat på fra 1:0,2 til 1:10. Vinylacetatet er eventuelt forsåpet i et omfang av opp til 15%. Polyalkylenoksydet kan inneholde enheter av etylenoksyd, propylenoksyd og/eller butylenoksyd; polyetylenoksyd er foretrukket.

Polyalkylenoksydet har fortrinnsvis en antallsmidlere molekylvekt på fra 4000 til 50 000, og vektforholdet mellom polyalkylenoksyd og vinylacetat er fra 1:0,5 til 1:6. Særlig foretrukket er polymerer som stammer fra polyetylenoksyd med molekylvekt på 2000-50 000 og som har et vektforhold mellom polyetylenoksyd og vinylacetat på fra 1:0,5 til 1:6.

Et materiale innenfor denne definisjon, basert på polyetylenoksyd med molekylvekt 6000 (ekvivalent med 136 etylenoksydenheter), som inneholder ca. 3 vektdeler vinylacetat-enheter pr. vektdel polyetylenoksyd, og som selv har en molekylvekt på 24 000, er kommersielt tilgjengelig fra BASF som Sokalan (varemerke) HP22.

Polymerene er tilstede i vaskemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen i mengder på fra 0,1 til 3 vekt%, fortrinnsvis fra 0,3 til 1 vekt%.

Såvel som bestanddelene - overflateaktivt system, dipikolinsyreforbindelse, andre byggere og pode-kopolymer - som allerede er omtalt, kan vaskemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen inneholde hvilke som helst andre ikke-forstyrrende bestanddeler som er kjent for å være egnet for innarbeidelse i vaskemiddelblandinger.

For eksempel kan vaskemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen hensiktsmessig inneholde et blekemiddelsystem. Peroksy-blekemiddelforbindelser er foretrukket, for eksempel uorganiske

persalter eller organiske peroksysyrer, som kan anvendes i forbindelse med aktivatorer for forbedring av blekevirkningen ved lave vasketemperaturer. En fagmann på vaskemiddelområdet vil ikke ha noen vanskelighet med å anvende de normale prinsipper ved valg av et hensiktsmessig blekemiddelsystem.

Andre materialer som kan være tilstede i vaskemiddelblandningene ifølge oppfinnelsen, innbefatter natriumsilikat, fluorescerende materialer, uorganiske salter såsom natriumsulfat, enzymer, skumregulerende midler eller skumøkende midler ettersom det er hensiktsmessig, pigmenter og parfymer. Igjen er denne liste ikke ment å være fullstendig.

Vaskemiddelblandinger ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved hvilken som helst egnet fremgangsmåte. Vaskepulvere fremstilles hensiktsmessig ved sprøytetørking av en oppslemning av forenlige varmestabile bestanddeler, og deretter påsprøyting eller etterdosering av de bestanddeler som er uegnet for bearbeidelse via oppslemningen. En fagmann på vaskemiddelområdet vil vanligvis ikke ha noen vanskelighet med å avgjøre hvilke bestanddeler som bør innarbeides i oppslemningen og hvilke som bør etterdoseres eller påsprøytes.

Pode-kopolymeren er tilgjengelig som en oppløsning med et faststoffinnhold på 20%, som er stabil ved oppslemningsbearbeidelsestemperaturer, og kan innarbeides i oppslemningen uten problemer, under forutsetning av at pH holdes under 12.

Dipikolinsyreforbindelsen kan likeledes normalt innarbeides i oppslemningen.

Oppfinnelsen er ytterligere illustrert ved det følgende eksempel, hvor deler og prosentandeler er på vektbasis dersom ikke annet er angitt.

EKSEMPEL

Fire vaskemiddelblandinger ble fremstilt med følgende utformning ved konvensjonelle oppslemmingsfremstillings-, sprøytetørkings- og etterdoseringsteknikker:

	%
Rettkjedet natriumalkylbenzensulfonat	9,0
Ikke-ionisk overflateaktivt materiale 7EO	4,0
Zeolitt 4A (hydratisert basis)	24,0
Alkalisk natriumsilikat	5,0
Natriumsulfat	19,3
Natriumkarbonat	7,0
Natriumkarboksymetylcellulose	0,5
Fluorescerende middel	0,7
Natriumperborat-monohydrat	8,0
Tetraacetyletylendiamin (76% granuler)	3,0
Enzym-granuler	0,5
DPA*	0 eller 2,0
Pode-kopolymer (Sokalan HP22)	0 eller 0,5
Vann og små-bestanddeler	til 100,0

* natriumdipikolinat

Detaljer vedrørende de fire vaskemiddelblandinger er vist i tabellen nedenfor.

Smuss-suspensjons-(anti-gjenavsettings)egenskapene hos vaskemiddelblandingen ble sammenliknet ved hjelp av følgende fremgangsmåte. To nye, rene, uvaskede polyester-forsøktøystykker ble vasket sammen med fem skitne tøystykker i et tergotometer ved 60°C i vann med hardhet 50° (fransk) (forhold mellom Ca og Mg 4:1) ved et forhold mellom vaskevæske og tøy på ca. 50:1, hvor vaskevæsken inneholdt 4 g/l av vaskemiddelblandingen som skulle utprøves. Det skitne tøy hadde mange forskjellige flekker såsom leire-, olje-, fett-, protein- og blekkflekker. Vaskesyklusen ble gjentatt ytterligere ni ganger, og det skitne tøy ble erstattet

med nytt skittent tøy (med det samme flekkområde) ved hver vaskesyklus.

Refleksjonskoeffisienten for de to nye tøystykker ble målt før vasking, og etter den tiende vaskesyklus. Reduksjonen i refleksjonskoeffisient for de vaskede tøystykker etter ti vaskinger er vist i den følgende tabell; jo mindre reduksjonen i refleksjonskoeffisient var, dess mindre gjenavsetting hadde skjedd.

Eksempel

Forandring i
refleksjons-
koeffisient

(delta R_{460^*})

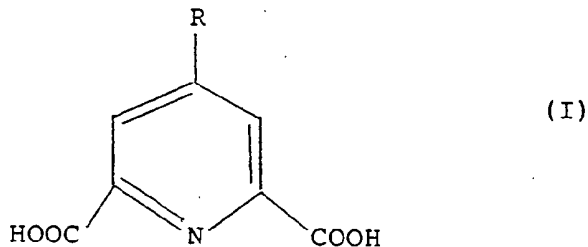
A	kontroll		-6,0
B	0,5% Sokalan HP22		-7,1
C		2,0% DPA	-3,8
1	0,5% Sokalan HP22	+ 2,0% DPA	-2,2

Det vil kunne ses at Vaskemiddelblanding 1 illustrerer oppfinnelsen, mens Vaskemiddelblandinger A-C er sammenlikningsprodukter. Pøde-kopolymeren Sokalan HP22 hadde liten virkning i seg selv på gjenavsettingen. Natriumdipikolinatet alene hadde en ganske vesentlig fordelaktig effekt når det gjaldt gjenavsetting, men effekten var meget betydelig forøket ved tilstedeværelsen av pøde-kopolymeren.

P a t e n t k r a v

1. Vaskemiddelblanding k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- (a) fra 2 til 50 vekt% av et vaskeaktivt system som omfatter ett eller flere anioniske, ikke-ioniske, kationiske, zwitterioniske eller amfotære overflateaktive midler;
- (b) fra 0,5 til 60 vekt% av en forbindelse med den generelle formel I og/eller et vannløselig eller vann-dispergerbart salt av denne:



hvor R representerer et hydrogenatom, et kloratom, et bromatom, en hydroksylgruppe, en aminogruppe, en alkyl-substituert aminogruppe, en karboksylgruppe eller en C₁₋₄-alkylgruppe;

- (c) fra 0,1 til 3 vekt% av en pøde-kopolymer av (i) polyetylen-, polypropylen- eller polybutylenoksyd med (ii) vinylacetat (eventuelt forsåpet i et omfang av opp til 15%) med et vektforhold mellom (i) og (ii) på fra 1:0,2 til 1:10.

2. Vaskemiddelblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R representerer et hydrogenatom.

3. Vaskemiddelblanding ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter fra 10 til 60 vekt% av en krystallinsk eller amorf natriumaluminiumsilikatbygger.

4. Vaskemiddelblanding ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter fra 20 til 50 vekt% aluminiumsilikatbygger.

5. Vaskemiddelblanding ifølge krav 3 eller 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen (b) er tilstede i en mengde på fra 1 til 10 vekt%.
6. Vaskemiddelblanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder mindre enn 10 vekt% uorganisk fosfatbygger.
7. Vaskemiddelblanding ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er hovedsakelig fri for uorganiske fosfatbyggere.
8. Vaskemiddelblanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at pøde-kopolymeren (c) kan fås ved pøding av et polyalkylenoksyd med molekylvekt (antallsmidlere) 2000 - 100 000 med vinylacetat (eventuelt delvis forsåpet) med et vektforhold mellom polyalkylenoksyd og vinylacetat på fra 1:0,2 til 1:10.
9. Vaskemiddelblanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at pøde-kopolymeren (c) kan fås ved pøding av et polyalkylenoksyd med molekylvekt (antallsmidlere) 4000 - 50 000 med vinylacetat (eventuelt delvis forsåpet) med et vektforhold mellom polyalkylenoksyd og vinylacetat på fra 1:0,5 til 1:6.
10. Vaskemiddelblanding ifølge hvilket som helst av kravene 1-8, k a r a k t e r i s e r t v e d at pøde-kopolymeren (c) kan fås ved pøding av et polyetylenoksyd med molekylvekt (antallsmidlere) 2000 - 50 000 med vinylacetat (eventuelt delvis forsåpet) med et vektforhold mellom polyetylenoksyd og vinylacetat på fra 1:0,5 til 1:6.
11. Vaskemiddelblanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at pøde-kopolymeren (c) er tilstede i en mengde på fra 0,3 til 1,0 vekt%.