

(19)



(10) **LT IP1444 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **IP1444**

(51) Int. Cl. (2006): **C11D 3/08**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 05**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 05 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: **40 04 626.5, 1990 02 15, DE**
4894525, 1991 02 14, SU

(71) Pareiškėjas:
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, , D-65926 Frankfurt am Main, DE

(72) Išradėjas:
Franz Josef DANY, DE
Werner GOHLA, DE
Gerhard KALTEYER, DE
Joachim KANDLER, DE
Hans KRAEMER, DE

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Reda ŽABOLIENĖ, Advokatės Redos Žabolienės kontora METIDA, Verslo
centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Skalbiklis

(57) Referatas:

—

SKALBIKLIS

A P R A Š Y M A S

Išradimas priskiriamas skalbikliams, turintiems 5 - 50 svorio %, geriau 10 - 30 svorio % paviršiaus aktyvios medžiagos, 0,5 - 60 svorio % pagrindinės komponentės ir taip pat įprastų skalbimo pagalbinių medžiagų.

Jau 80 technikos vystymosi metų natrio silikatai, dažniausiai vandeninio tirpalo pavidalu, taip vadinamo skystojo stiklo, naudojami skalbiklių komponavime.

Ilgą laiką natrio silikatai, visų pirma kartu su soda, buvo naudojami kaip pagrindinė komponentė skalbikliuose, tačiau modernių skalbiklių vystymosi eigoje jie buvo pakeisti medžiagomis, turinčiomis geresnes savybes, kaip, pavyzdžiui, kondensuotais fosfatais.

Dėl daugelyje Europos šalių ir JAV priimtų įstatymų, ribojan-

čių fosfatinių skalbiklių naudojimą, šiandien ceolitas 4A kartu su polikarboksilatais tampa pagrindine komponente daugeliui skalbiklių. Daugeliui gatavų skalbiklių dar šiandien yra įprasta amorfinio natrio disilikato, skystojo stiklo pavidalu ar milteliais, apie 5 svorio % priedas. Natrio disilikatui tenkantis vaidmuo neapsiriboja tik koroziją inhibuojančiu veikimu. Natrio disilikatas yra taip pat pagrindinė komponentė, kuri gerai absorbuoja tirpalų sudedamąsias dalis, ir savo disperguojančiu poveikiu pagerina šarmų gebą pašalinti nešvarumus. Be to jis sujungia dalį vandens kietintojų ir tuo taip pat pagerina skalbimo rezultatus.

Kad
Netikėtai buvo rasta, galima žymiai pagerinti standartinio natrio disilikato, kuris paprastai turi 15 - 23 svorio % vandens, skalbimo technines savybes, dalinai pašalinus vandenį iš šio produkto.

Kad, dalinai pašalinus vandenį iš tokio natrio disilikato, gautų amorfinį natrio disilikatą, turintį 0,3 - 6 svorio % vandens, geriau nuo 0,5 iki 2 svorio % vandens, patalpinamas, pavyzdžiui, miltelių pavidalo, amorfinis natrio disilikatas, turintis nuo 15 iki 23 svorio % vandens, į pasvirysią su įtaisais kietų medžiagų judėjimui įrengtą sukamąją vamzdinę krosnį, kurioje apdorojamas dūmais priešsrove 250 - 500 °C temperatūroje 1 - 60 minučių, kur sukamoji vamzdinė krosnis yra taip izoliuota, kad jos išorinės sienelės temperatūra sudarė mažiau negu 60 °C. Iš sukamosios vamzdinės krosnies išleidžiamas amorfinis natrio disilikatas gali būti susmulkintas mechaniniu trupintuvu iki 0,1 - 12 mm dydžio grūdelių. Dažniausiai susmulkintas natrio disilikatas sumalamas malūnu iki 2 - 400 μ m dydžio grūdelių, kur malūnas veikia nuo 0,5

iki 60 m/s apsisukiminiu greičiu.

Būtent, skalbiklis, pateiktas šiame išradime, pasižymi tuo, kad pagrindinė komponentė yra amorfinis, mažai turintis vandens natrio disilikatas, turintis nuo 0,3 iki 6 svorio % vandens.

Be to skalbiklis, pateiktas išradime, pasirinktinai ir dažniausiai pasižymi tuo, kad

- a) amorfinis natrio disilikatas turi 0,5 - 2 svorio % vandens;
- b) jame kaip pagrindinė komponentė esantis amorfinis, mažai turintis vandens natrio disilikatas, buvo gautas dalinai pašalinus vandenį iš standartinio miltelių pavidalo, amorfinio natrio disilikato, turinčio nuo 15 iki 23 svorio % vandens;
- c) jame kaip pagrindinė komponentė esantis amorfinis, mažai turintis vandens natrio disilikatas buvo gaunamas taip, kad miltelių pavidalo, amorfinį natrio disilikatą, turintį nuo 15 iki 23 svorio % vandens, patalpino į pasvirusią su įtaisais kietų medžiagų judėjimui įrengtą sukamąją vamzdinę krosnį, kurioje apdorojo dūmais priešsrove nuo 250 iki 500 °C temperatūroje 1 - 60 minučių, kur sukamoji vamzdinė krosnis buvo izoliuota tokiu būdu, kad jos išorinių sienelių temperatūra buvo mažesnė negu 60 °C, ir kad iš sukamosios vamzdinės krosnies išleidžiamą amorfinį natrio disilikatą mechaniniu trupintuvu susmulkino nuo 0,1 iki 12 mm dydžio grūdelių, ir tuoj po to sumalė malūnu nuo 2 iki 400 μ m dydžio grūdelių.

Iš standartinio natrio disilikato, turinčio 18 svorio % vandens, buvo gauti šie su dalinai pašalintu vandeniu produktai:

IV-10-10-10

Pavyzdys	Vandens kiekis (svorio % H_2O)
I (pradinis produktas)	18
II	0,3
III	0,7
IV	1,5
V	3,1
VI	5

Po purkštuvinio maišymo procedūros buvo paruošti skalbikliai pagal toliau nurodytą pagrindo komponavimą, panaudojant atskirus natrio disilikato pavyzdžius (NaDS, I - VI pavyzdžiai):

Skalbiklių komponavimas		
Sudedamosios dalys	Svorio %	
	A	B
NaDS . vanduo (I-VI pavyzdys)	25 %)	45 %)
Natrio perborato tetrahidratas	10,0	10,0
Natrio perkarbonatas	8,0	8,0
Anijoninės paviršiaus aktyvios medžiagos	12,0	12,0
Alkilbenzolsulfonatas	7,5	7,5
Muilai	4,5	4,5
Nejoninės paviršiaus aktyvios medžiagos (riebiųjų alkoholių etoksilatai)	5,0	5,0
Polikarboksilatas (akrilo rūgštis/ maleino rūgštis , mol. svoris 60000)	4,0	4,0
Celiuliozės eteris	2,0	2,0
Enzimas	0,5	0,5

Optinis balintojas	0,2	0,2
Natrio sulfatas, vanduo	iki 100	iki 100
ir smulkesnės sudedamosios dalys		

*) apskaičiuota pagal $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

2,5 g arba 4,5 g natrio disilikatų, atitinkančių I-VI pavyzdžiams, buvo ištirpinti 1000 ml 18 °C kietumo vandens, kad nustatytų vandens kietumo surišimo gebą (liekantis liekamasis vandens kietumas), tirpalas buvo maišomas lygiai 0,5 valandos magnetiniu maišikliu 60 °C temperatūroje, po to greit atšaldytas lediniame vandenyje iki 20 °C temperatūros, ir tuoj po to nufiltruotos per membraninį filtrą (porų dydis: 0,45 μm) netirpios nuosėdos. Tokia pat procedūra buvo atlikta su naudojamu 18 °C kietumo vandeniu be natrio disilikato priedo, kad eliminuotų klaidas, kurios galėtų atsirasti dėl galimų Ca ir Mg išsėdimo karbonatų pavidalu.

Tokiu pat būdu buvo ištirpinti atitinkamai 10 g skalbiklio, pruošto natrio disilikatų, atitinkančių I-VI pavyzdžiams, pagrindu, 18 °C kietumo vandenyje, ir tirpalai buvo apdoroti pagal anksčiau aprašytą metodiką. Bazinė kompozicija be natrio disilikato priedo buvo panaudota kaip tuščia proba bandymų eilėje.

Atominės absorbcijos metodu atskirų tirpalų filtratuose ir taip pat identišškai apdorotame ir nufiltruotame vandenyje be priedo buvo nustatyti liekamieji kalcio ir magnio kiekiai, kurie pateikti 1 lentelėje:

1 L E N T E L Ė

Liekamasis vandens kietumas (mg šarminio žemės metalo/1000 ml H ₂ O)									
Pavyzdys	Na ₂ Si ₂ O ₅ · H ₂ O (2,5 g/1000 ml H ₂ O)		Skalbiklis A (10 g/1000 ml H ₂ O)		Na ₂ Si ₂ O ₅ · H ₂ O (4,5 g/1000 ml H ₂ O)		Skalbiklis B (10 g/1000 ml H ₂ O)		
	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	
I Na ₂ Si ₂ O ₅ 18 % H ₂ O	18	5	22	5	17	5	20	4	
II Na ₂ Si ₂ O ₅ 0,3 % H ₂ O	6	2	17	2	5	1	14	1	
III Na ₂ Si ₂ O ₅ 0,7 % H ₂ O	2,5	1	12	1	3	1	7,5	1	
IV Na ₂ Si ₂ O ₅ 1,5 % H ₂ O	3	1	12	1	3	1	9	1	
V Na ₂ Si ₂ O ₅ 3,1 % H ₂ O	3,5	1	17	2	4	1	15	1	
VI Na ₂ Si ₂ O ₅ 5 % H ₂ O	3,5	1,5	18	2	4	1	16	2	
Tuščias bandymas:									
naudojamas vanduo	85	15	-	-	85	15	-	-	
Pagrindo komponavimas									
(be Na ₂ Si ₂ O ₅ priedo)	-	-	75	18	-	-	72	19	

Iš gautų liekamojo vandens kietumo reikšmių vienareikšmiškai išryškėja natrio disilikatų, su dalinai pašalintu vandeniu, (II - VI pavyzdžiai), pranašumas prieš pradinį produktą, turintį 18 svorio % vandens (I pavyzdys).

Kadangi aplamai didesnė vandens kietumo surišimo geba leidžia laukti geresnių skalbimo rezultatų, buvo atlikti skalbimo bandymai buitinėmis skalbimo mašinomis, naudojant skalbiklius (A tipas), kurie buvo paruošti I-IV pavyzdžių pagrindu, naudojant atskirą natrio disilikato pavyzdį, šiomis sąlygomis:

Skalbimo mašina:	Miele TMT
Temperatūra:	60°C
Vandens kietumas:	18 ° kietumo
Balastas:	3,75 nesuteptų audinių testui
Programa:	šarminis režimas
Skalbiklių dozavimas:	175 g
Naudojami audiniai testui:	

(EMPA = Šveicarijos konfederacijos šv. Galeno medžiagų tikrinimo tarnyba;

WFK = Krefeldo skalbyklų tyrimai)

a) Pirminiam skalbimui (nešvarumų pašalinimas ir balinimas):

EMPA M 101 *	(standartinis užteršimas)
EMPA PE/M 104 *)	(standartinis užteršimas)
WFK M 10C	(standartinis užteršimas)
WFK M 10G	(užteršimas arbata)
WFK PE/M 20G	(užteršimas arbata)

b) Antriniam skalbimui:

EMPA - medvilnė
WFK - frotė

* M - medvilnė, PE - poliesteris.

Pirminio skalbimo bandymai buvo atlikti, panaudojant optinį skaisčio matavimą, ir išreikšti skaisčių skirtumų pavidalu, kurie gaunami iš dydžių po ir prieš skalbimą skirtumo:

$$\Delta R = R_n - R_p$$

$$\Delta R = \text{skaisčių skirtumas} \quad (\%)$$

$$R_n = \text{skaistis po skalbimo} \quad (\%)$$

$$R_p = \text{skaistis prieš skalbimą} \quad (\%)$$

Pelenų kiekis, kaip audinių apnašų matas, nustatytas po 25 plovimo ciklą, tuo tarpu procentinė kaitinimo liekana gauta 800 °C temperatūroje.

2 lentelėje susumuoti skalbimo rezultatai, kurie buvo gauti su skalbikliais (A tipas), paruoštais natrio disilikatų, atitinkančių I-VI pavyzdžiams, pagrindu. Kaip ir buvo laukta, skalbikliai (A tipas) paruošti natrio disilikatų su dalinai pašalintu vandeniu pagrindu, buvo žymiai pranašesni už skalbiklių kompoziciją pradinio produkto (I pavyzdys, natrio disilikatas, turintis 18 % vandens) pagrindu.

I-VI pavyzdžių pagrindu sukurti skalbikliai (A tipas) buvo testuojami, kad nustatytų stabilumą laikymui. Čia pat atskiri skalbiklių pavyzdžiai buvo laikomi uždaroje kartoninėse dėžutėse (parafinuotas kartonas, laidumas vandens garams apie 10 g m⁻²diena⁻¹) klimatinėje kameroje 37 °C temperatūroje, esant 70 % santykinei drėgmei, 4 savaites. Buvo įvertintas birumas ir pateiktas 3 lentelėje. Iš lentelės matyti, kad skalbikliai, sukurti išradime pateiktą su dalinai pašalintu vandeniu produktą (II-VI pavyzdžiai) pagrindu, pasirodė žymiai pranašesni, daugiau ar mažiau išlaikydami savo birumą, tuo metu kai standartinis natrio disilikatas (I pavyzdys) šiose pasirinktose saugojimo sąlygose visiškai sukietėjo.

2 L E N T E L Ė

Skalbimo bandymai (šarminis būdas 60 °C/18 ° kietumas)
Pirminis skalbimas (nešvarumų pašalinimas/balinimas)

Kompozicija (A tipas)	Spindžio skirtumas					
	EMPA			WFK		
	M 101	PE/M 104	M 10C	M 10G	PE/M 20G	
I standartinis NaDS su 18 % H ₂ O	16	21	20	16	27	
II (NaDS 0,3 % H ₂ O)	19	23	24	21	31	
III (NaDS 0,7 % H ₂ O)	21	25	25	23	34	
IV (NaDS 1,5 % H ₂ O)	22	27	25	24	35	
V (NaDS 3,1 % H ₂ O)	22	26	24	22	33	
VI (NaDS 5,0 % H ₂ O)	21	24	23	22	30	

Antrinis skalbimas (audinių pelenai)
(šarminis būdas 60 °C/18 ° kietumas - 25 skalb. ciklai)

	PELENAI %	
	EMPA - medvilnė	WFK - frotė
I standartinis NaDS su 18 % H ₂ O	5,5	7,1
II (NaDS 0,3 % H ₂ O)	3,8	4,6
III (NaDS 0,7 % H ₂ O)	3,1	4,5
IV (NaDS 1,5 % H ₂ O)	2,4	4,2
V (NaDS 3,1 % H ₂ O)	2,8	4,7
VI (NaDS 5,0 % H ₂ O)	3,0	4,7

3 LENTELĖ

Skalbiklių kompozicijų I - VI (A tipas) stabilumas laikymui

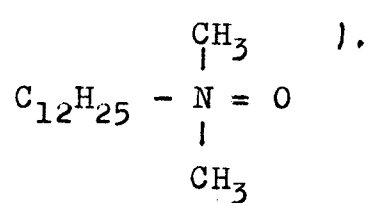
(Sąlygos: 37 °C / 70 % santykinė oro drėgmė/ 4 savaitės)

Kompozicija	
I standartinis NaDS 18 % H ₂ O	nebirus (pilnas sukietėjimas)
II (NaDS 0,3 % H ₂ O)	birus
III (NaDS 0,7 % H ₂ O)	birus
IV (NaDS 1,5 % H ₂ O)	birus
V (NaDS 3,1 % H ₂ O)	dar birus, nežymus gumulų susidarymas
VI (NaDS 5,0 % H ₂ O)	sąlyginai birus, daugiau susidarę gumulų

NaDS - tai natrio disilikatas

Anijoninės paviršiaus aktyvios medžiagos yra aukštesnių riebalinių rūgščių arba dervos rūgščių vandenyje tirpios druskos, pavyzdžiui, kokosų aliejaus, palmių sėklų aliejaus ir rapsų aliejaus ir taip pat lajaus natrio ir kalio muilai ir jų mišiniai. Dar prie jų priskiriami aukštesni alkilpakeisti, aromatiniai sulfonatai, pavyzdžiui, alkilbenzolsulfonatas, turintis 9 - 14 anglies atomų alkilo radikale, alkilnaftalinsulfonatas, alkiltoluolsulfonatas, alkilksilolsulfonatas arba alkilfenolsulfonatas; riebiųjų alkoholių sulfatai ($R-CH_2-O-SO_3Na$; $R = C_{11-17}$) arba riebiųjų alkoholių eterių sulfatai, pavyzdžiui, šarminio metalo laurilsulfatas arba šarminio metalo heksadecilsulfatas, trietanolaminolaurilsulfatas, natrio arba kalio maleilsulfatas, 2-6 moliais etileno oksidu etoksilinti laurilsulfatų natrio ir kalio druskos. Kitos tinkamos anijoninės paviršiaus aktyvios medžiagos yra antriniai linijiniai alkansulfonatai, taip pat ir α -olefinsulfonatai, turintys 12-20 anglies atomų grandinės ilgį.

Nejoninės paviršiaus aktyvios medžiagos yra tokie junginiai, kurie turi organinę, hidrofobinę grupę, taip pat ir hidrofiline liekaną, pavyzdžiui, alkilfenolių arba aukštesnių riebiųjų alkoholių kondensacijos produktai su etileno oksidu (riebiųjų alkoholių etoksilatai), propilenglikolio kondensacijos produktai su etileno oksidu arba su propileno oksidu, etileno oksido kondensacijos produktai su etilendiamino ir propileno oksido reakcijos produktu, taip kaip ir ilgų grandinių ketvirtiniai aminoksidai (



Galiausiai paviršiaus aktyvios medžiagos, turinčios amfote-

rines savybes , yra šie junginiai:

Alifatinių, antrinių ir ketvirtinių aminių ar ketvirtinių amino junginių, turinčių 8-18 C-atomų ir vieną hidrofilinę grupę alifatiniame radikale, dariniai, kaip pavyzdžiui, natrio 3-dodecilaminopropionatas, natrio 3-dodecilaminopropansulfonatas, 3-(N,N-dimetil-N-heksadecilamino)-propan-1-sulfonatas arba riebiosios rūgšties aminoalkil-N,N-dimetilacetobetainas, kur riebalinė rūgštis turi 8 - 18 C-atomų ir alkilo radikalas turi 1 - 3 C-atomus.

Kaip skalbimo pagalbinės medžiagos, siūlomos išradime, tinka silpnai rūgščios, n^utralios ar šarminės neorganinės ar organinės druskos, ypač neorganiniai ar organiniai kompleksadariai.

Tinkamos silpnai rūgščios, neutralios ar šarminės druskos yra, pavyzdžiui, šarminių metalų bikarbonatai arba karbonatai, dar šarminių metalų organinių, be kapiliarinio aktyvumo, turinčių 1 - 8 C atomus, sulfono rūgščių, karborūgščių ir sulfokarborūgščių druskos. Joms priklauso, pavyzdžiui, tirpios vandenyje benzol-, toluol- arba ksilolsulfurūgščių druskos, tirpios vandenyje sulfoactorūgšties, sulfobenzorūgšties druskos arba sulfodikarboninės rūgšties druskos, taip kaip ir acto rūgšties, pieno rūgšties, citrinos rūgšties, vyno rūgšties, oksidiacto rūgšties ($\text{HOOC-CH}_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$), oksidigintaro rūgšties, 1,2,3,4-ciklopentantetrakarboninės rūgšties, polikarboksilato, poliakrilo rūgšties ir polimaleno rūgšties druskos. Organiniams kompleksadiams priklauso, pavyzdžiui, nitrilotriacto rūgštis, etilendiamintetraacto rūgštis, N-hidroksietiletilendiamintriactorūgštis arba polialkilėnopoliamin-N-polikarboninės rūgštys.

Skalbimo pagalbinės medžiagos, siūlomos išradime, apima be to produktus, kaip, pavyzdžiui, sieros rūgštis, boro rūgštis, alkilen-, hidroksialkilen- arba aminoalkilenfosfono rūgštis, šarminių metalų ar amonio druskas, , taip pat ir balinimo priemones, (balintojus), stabilizatorius peroksido junginiams (balintojams) ir tirpius vandenyje organinius kompleksadarius.

Būtent, balintojais yra natrio perborato mono- ir tetrahidratas, natrio perkarbonatas, peroksomono- ir peroksodisieros rūgštis šarminių metalų druskos, peroksodifosforo rūgštis ($H_4P_2O_8$) šarminių metalų druskos, peroksokarboninių rūgščių, kaip antai diperoksododekandikarboninės rūgštis šarminių metalų druskos. Stabilizatoriais šiems balintojams yra, pavyzdžiui, tirpus vandenyje, nusodintas magnio silikatas, organiniai kompleksadariai, kaip iminodiacto rūgštis, nitrilotriacto rūgštis, etilendiaminotetraacto rūgštis, metilendifosfono rūgštis, 1-hidroksietan-1,1-difosfono rūgštis ir nitrilotrismetilenfosfono rūgštis šarminių metalų druskos.

Skalbimo pagalbinės medžiagos, kurios didina plovimo tirpalo gebą pašalinti nešvarumus, pavyzdžiui, karboksimetilceliuliozė, karboksimetilkrakmolas, metilceliuliozė arba maleino rūgštis anhidrido kopolimeras su metilvinileteriu arba su akrilo rūgštimi, putokšliai, pavyzdžiui, mono- ir dialkilfosforo rūgštis esteriai, turintys 16 - 20 C-atomų alkilo radikale, taip pat ir optiniai balintojai, dezinfekuojančios medžiagos ir enzimai, pavyzdžiui, proteazės, amilazės, lipazės, gali būti taip pat skalbiklių, pateiktų išradime, papildomomis sudėtinėmis dalimis.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Skalbiklis, turintis 5 - 50 svorio % mažiausiai vieną paviršiaus aktyvią medžiagą, 0,5 - 60 svorio % pagrindinės komponentės ir taip pat įprastų skalbimo pagalbinių medžiagų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jame pagrindinė komponentė yra amorfinis, mažai turintis vandens natrio disilikatas, turintis nuo 0,3 iki 6 svorio % vandens.

2. Skalbiklis pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad amorfinis natrio disilikatas turi 0,5 - 2 svorio % vandens.

3. Skalbiklis pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jame kaip pagrindinė komponentė esantis amorfinis, mažai turintis vandens natrio disilikatas buvo gautas pašalinus vandenį iš standartinio, miltelių pavidalo, amorfinio natrio disilikato, turinčio 15 - 23 svorio % vandens.

4. Skalbiklis pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jame kaip pagrindinė komponentė esantis amorfinis, mažai turintis vandens natrio disilikatas buvo gautas taip, kad miltelių pavidalo, amorfinį natrio disilikatą, turintį nuo 15 iki 23 svorio % vandens, patalpino į pasvirusią su įtaisais kietų medžiagų judėjimui įrengtą sukamąją vamzdinę krosnį, kurioje ji apdorojo dūmais priešsrove 250 - 500 °C temperatūroje 1 - 60 minučių, kur sukamoji vamzdinė krosnis buvo izoliuota tokiu būdu, kad jos išorinių sienelių temperatūra siekė mažiau negu 60 °C, ir kad iš vamzdinės sukamosios krosnies išleidžiamą amorfinį natrio disilikatą susmulkino mechaniniu trupintuvu iki 0,1 - 12 mm dydžio grūdelių, ir tuo po to sumalė malūnu iki 2 - 400 μ m dydžio dalelių.