NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 161127

(51) Int. Cl.⁴ C 11 D 3/12

(21) Patentsøknad nr. 842286
(22) Inngivelsesdag 07.06.84
(24) Løpedag 07.06.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 15.03.85
(44) Utlegningsdag 28.03.89

(71)(73) Søker/Patenthaver COLGATE-PALMOLIVE COMPANY,
300 Park Avenue,
New York, NY 10022,
USA.

(72) Oppfinner HAROLD EUGENE WIXON, New Brunswick, NJ,
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 08.06.83, US, nr. 500590.

(54) Oppfinnelsens benevnelse TØYMYKNENDE, PARTIKKELFORMIG VASKEMIDDELBLANDING OG TØYMYKNENDE, PARTIKKELFORMIG BLANDING EGNET FOR INNARBEIDELSE I VASKEMIDDELBLANDINGER.

(57) Sammendrag

Et partikkelformig middel egnet for anvendelse i vaskemidler for å gjøre tøy vasket med dette mykt og luftig, omfatter agglomerater av findelt bentonitt som er istand til å mykne tøy når dette vaskes med vaskemidlet, og en magnesiumforbindelse som i det minste er svakt vannoppløselig, i en slik andel at den forbedrer bentonittens mykningsvirkning og forbedrer luftigheten til tøy vasket med vaskemidlet.

Et vaskemiddel omfatter en rensende andel av et anionaktivt, syntetisk, organisk tensid, en byggende andel av en bygger for tensidet, en tøymyknende andel av bentonitt og en tøymyknende og luftighetsgjørende andel av en magnesiumforbindelse som er i det minste svakt oppløselig i vann. Vaskemiddelbasen foreligger fortrinnsvis i form av sprøytetørkede perler, og bentonitten og magnesiumforbindelsen er fortrinnsvis agglomerert med hverandre til partikler med tilnærmet samme størrelse som de sprøytetørkede perler, og er blandet med disse.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad nr. 834557.

Oppfinnelsen angår vaskemidler og mer spesielt vaskemidler som har tøymyknende virkning og som sterkt foretrukket er ledsaget av virkninger som gjør tøyet luftig, og tøymyknende- og luftiggjørende midler som er nyttige tilsetningsmidler til vaskemidler og gjør disse i stand til å mykne tøy og gjøre tøy vasket med slike modifiserte vaskemidler luftig.

Partikkelformige klæsvaskemidler som omfatter et organisk tensid, en bygger eller byggere for et slikt tensid og forskjellige egnede hjelpetilsetningsmidler, har mottatt utstrakt anerkjennelse og blir idag nesten overalt anvendt for maskinvasking av tøy, vevnader og tekstiler. Selv om slike produkter på tilfredsstillende måte renser tøyet når de anvendes i automatiske vaskemaskiner, gjør de ofte at de vaskede materialer får et grep som er mindre mykt enn ønsket. Mykningsmidler er derfor blitt innarbeidet i vaskemidler for å forbedre denne egenskap ved slike produkter. Blant slike mykningsmidler som har vist seg å være nyttige, kan nevnes leirer av forskjellige typer, fortrinnsvis svellbare leirer, og blant disse er bentonittene med godt resultat blitt anvendt for at vaskede materialer skal få et mykt grep. Den teori er blitt fremsatt at dette oppnås ved at de meget findelte bentonittpartikler hefter til det vaskede tøy og tilveiebringer smørende, glidende, platelignende strukturer på fibrene som smører disse slik at de lettere vil gli forbi hverandre og dermed gi inntrykk av mykhet.

For å oppnå utmerkede mykningsvirkninger ved anvendelse av byggede vaskemidler er forholdsvis store mengder bentonitt ofte blitt anvendt. Selv om slike bentonittmengder er tolererbare i en rekke vaskemidler, kan de gi negative virkninger i andre. Hvis således bentonitten anvendes i sin naturlige leireform eller dersom den ikke er blitt gjort hvit ved behandling, kan den ha en feil farve, og dette vil uvegerlig kunne påvirke utseendet til et hvitt eller lysfarvet vaskemiddel. Av og til kan dessuten den økede mengde av uoppløselige materialer i vaskemidlet være

en ulempe, kanskje fordi de bevirker at mørkfarvet tøy får et lysere utseende når tøyet er blitt vasket med et slikt vaskemiddel, og i andre tilfeller kan dette føre til en slik akkumulering av uoppløselige bentonittpartikler på tøyet at tøyet føles tyngre og mindre tilfredsstillende ved beføling. Forskning er derfor blitt utført i et forsøk på bedre virkning av bentonitt i klæsvaskemidler, og enkelte mål ved en slik forskning har vært å forbedre mykningsvirkningen av bentonitten på tøy vasket med klæsvaskemidler som inneholder bentonitt. Ved den foreliggende oppfinnelse er dette mål blitt nådd, og det er dessuten blitt notert at vasket tøy, som håndkær av ren bomull, får forbedret luftighet.

Oppfinnelsen angår således en tøymyknende, partikkelformig vaskemiddelblanding som inneholder 5-35 vekt% av et anionisk, syntetisk, organisk tensid og 10-80 vekt% av en bygger i form av en forstøvningstørket blanding, og dessuten 4-30 vekt% bentonitt som befinner seg eksternt i forhold til det anioniske tensid og byggeren, og vaskemiddelblandingen er særpreget ved at den også inneholder 0,2-5 vekt% av et magnesiumsalt med en vannoppløselighet på minst 10 g/l vann av værelsetemperatur, fortrinnsvis agglomerert med bentonitt i forholdet bentonitt:magnesiumsalt av 20:1-1:1.

Oppfinnelsen angår også en partikkelformig, tøymyknende blanding som er egnet for innarbeidelse i vaskemiddelblandinger, og som er særpreget ved at blandingen består av 7-64% magnesiumsulfat, 26-87% bentonitt, 0,5-5% av et bindemiddel i agglomeratet og 4-15% fuktighet.

Forskjellige anionaktive tensider, som regel i form av natriumsalter, kan anvendes, men de som er mest foretrukne er lineære høyere alkylbenzensulfonater, høyere alkylsulfater eller høyere fettalkoholpolyethoxylatsulfater. Den høyere alkylgruppe i det høyere alkylbenzensulfonat er fortrinnsvis lineær og har 12 - 15, f.eks. 12 eller 13, carbonatomer og er et natriumsalt. Alkylsulfatet er fortrinnsvis et høyere fettalkyl (eller høyere fettalkohol)-sulfat med 10 - 18, fortrinnsvis 12 - 16 eller 18, f.eks.

12 eller 16, carbonatomer og anvendes også som natriumsaltet. De høyere alkylethoxamersulfater vil lignende ha 10 eller 12 - 18, f.eks. 12 eller 18, carbonatomer i den høyere alkylgruppe som fortrinnsvis utgjøres av en fettalkylgruppe, og ethoxyinnholdet vil normalt være 3 - 30, fortrinnsvis 3 eller 6 - 15 eller 20, ethoxygrupper pr. molekyl. Igjen er natriumsaltene foretrukne. Alkylgruppene er fortrinnsvis lineære eller høyere fettalkylgrupper med kjedelengder innen området 10 - 18 carbonatomer, kationet er fortrinnsvis natrium, og når en polyethoxykjede er tilstede, befinner sulfatet seg ved enden av denne. Foretrukne anionaktive tensider er natrium-lineær-tridecyl (eller dodecyl)-benzensulfonat, natrium-talgalkoholsulfat eller natrium-talgalkoholpolyethoxylatsulfat hvori polyethoxylatet har 6 - 15 ethylenoxydgrupper. Andre som kan anvendes, er de høyere natriumolefinsulfonater og høyere natriumparaffinsulfonater. Foruten de nevnte anionaktive tensider kan andre innen denne velkjente gruppe også være tilstede, spesielt bare i mindre mengder i forhold til de tidligere beskrevne. De fleste av slike anvendbare anionaktive tensider innbefatter en anionaktiv basedel som innbefatter en langkjedet alkylgruppe. Blandinger av anionaktive tensider kan anvendes, og i enkelte tilfeller kan slike blandinger være overlegne i forhold til enkelte tensider. De forskjellige anionaktive tensider er velkjente innen den angjeldende teknikk og er omfattende beskrevet på sidene 25 - 138 i læreboken "Surface Active Agents and Detergents", Vol. II, av Schwartz, Perry og Berch, publisert i 1958 av Interscience Publishers, Inc. Disse og andre anionaktive tensider er beskrevet ved hjelp av varemerker og egenskaper i den rekke av bøker som er publisert under tittelen "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers", og spesielt årgang 1969.

Istedenfor anionaktive tensider kan amfotære eller amfolytiske tensider anvendes, forutsatt at under bruksbetingelsene vil de virke på lignende måte som anionaktive produkter. Slike tensider er også beskrevet i den ovennevnte lærebok og i den ovennevnte "Detergents and Emulsifiers Annual".

Selv om det antas at anionaktive tensider bør utgjøre bestanddeler i de foreliggende vaskemidler for å oppnå de ønskede mykgjørende og luftighetsgjørende virkninger, innebærer dette ikke at foruten slike tensider kan ikke også andre rensende materialer være tilstede. For eksempel kan høyere fettsyresåper, som regel natriumsåper av fettsyrer med 10 - 20, fortrinnsvis 12 - 18, carbonatomer som kan fremstilles ved nøytralisering av fettsyrer eller ved nøytralisering av fett og oljer, spesielt blandinger derav, være tilstede i de foreliggende vaskemidler på grunn av deres skumreduserende og rensende virkninger, og det er blitt notert at såpene, spesielt såper som såpene av blandet talg- og kokosnøttolje eller hydrogenert talg- og kokosnøttolje, idet forholdene mellom disse ligger innen området 3:1 - 9:1, er spesielt gode. Dessuten kan ikke-ioniske tensider være tilstede sammen med de anionaktive rensende materialer, og i enkelte tilfeller kan små mengder av kationaktive tensider også anvendes. De kationaktive tensider som utøver myknings-virkning som sådanne, er fortrinnsvis kvartære ammoniumsalter, f.eks. dimethyldilaurylbenzylammoniumklorid eller cetyltrimethylammoniumbromid. Som regel er imidlertid de kationaktive tensider tilstede i form av adskilte partikler i forhold til de anionaktive tensider for å begrense eventuelle uønskede gjensidige reaksjoner, og de behandles på en slik måte at de ikke kommer i intim kontakt med de anionaktive tensider, også for å begrense slike reaksjoner. Blant de ikke-ioniske tensider som også er beskrevet i de ovennevnte litteratursteder (og de kationaktive tensider som også er oppsummert i disse), er de mest foretrukne kondensasjonsprodukter av ethylenoxyd og propylenoxyd med hverandre eller med hydroxylholdige forbindelser, som høyere fettalkoholer (selv om høyere alkylfenoler, som nonylfenoler, eller alkoholer av oxo-typen også kan anvendes). I de foretrukne produkter har de høyere fettalkoholer 10 - 20, fortrinnsvis 12 - 16, carbonatomer, og det ikke-ioniske tensid inneholder 3 - 20 eller 30, fortrinnsvis 6 - 12 eller 15, ethylenoxydgrupper pr. molekyl. Det er enda mer foretrukket at det ikke-ioniske tensid er et tensid hvori den høyere fettalkohol har 12 - 13

eller 15 carbonatomer og inneholder 6, 6,5, 7 eller 11 mol ethylenoxyd. Blant slike tensider er slike som selges under varemerket "Neodol" 23 - 6,5 eller 25-7. Blant deres spesielt tiltalende egenskaper, foruten god vaskekraft overfor oljelignende flekker på varer som skal vaskes, er et forholdsvis lavt smeltepunkt, men likevel godt over værelsetemperatur, slik at de kan sprøytes på grunnperler i form av væsker som hurtig størkner. Slike ikke-ioniske tensider kan være innarbeidet i en begrenset mengde, f.eks. 2 - 4 %, i en oppslemningsblanding hvorfra forstøvningstørkede, byggede vaskemiddelperler fremstilles, eller de kan efterpåsprøytes i flytende tilstand på tomlende grunnperler (idet større mengder av det ikke-ioniske tensid da kan anvendes).

Byggerne som forbedrer det syntetiske, organiske tensids vaskekraft (og ofte også forbedrer vaskekraften til de vannoppløselige såper som anvendes), kan være de mer vanlige vannoppløselige byggere eller de vannuoppløselige byggere. Blant de førstnevnte kan såvel uorganiske som organiske byggere være anvendbare, og de fleste av disse er salter, fortrinnsvis alkalimetallsalter, f.eks. natriumsalter. Blant de uorganiske vannoppløselige byggere er de forskjellige fosfater, som regel polyfosfater, som tripolyfosfater eller pyrofosfater, spesielt de førstnevnte, foretrukne. For eksempel kan pentanatriumtripolyfosfat eller tetranatriumpyrofosfat anvendes. Selvfølgelig kan carbonater, som natriumcarbonat, anvendes som byggere, og de kan efter ønske anvendes alene eller sammen med bicarbonater, som natriumbicarbonat. Natriumseskvicarbonat kan anvendes i stedet for slike carbonater. Andre vannoppløselige uorganiske byggere som anses å virke effektivt i de foreliggende vaskemidler, innbefatter forskjellige andre fosfater, borater, f.eks. borax, eller silicater, f.eks. natriumsilicat med et forhold $Na_2O:SiO_2$ av ca. 1:2,4. Som de vannoppløselige organiske byggere foretrekkes det å anvende citrater, gluconater, fosfonater, nitriltriacetater, imindiacetater eller ethylendiamintetraacetater. Alle slike forbindelser er fortrinnsvis alkalimetallsalter, og de er mer foretrukket natriumsalter.

Blant de vannuoppløselige byggere er de mest aksepterbare zeolittene, fortrinnsvis syntetiske zeolitter av typen A, X eller Y, selv om enkelte naturlige zeolitter og andre syntetiske zeolitter også kan anvendes. Blant de syntetiske zeolitter er zeolitter av typen 4A mest foretrukne. Dehydratiserte krystallinske zeolitter anses å være mer effektive i de foreliggende vaskemidler enn de amorfe zeolitter, og det foretrekkes som regel å anvende hydratiserte eller delvis hydratiserte zeolitter. Disse forbindelser er utmerkede som midler for å fjerne hårdhetsioner fra hårdt vann, og de tjener effektivt til å bygge syntetiske organiske tensider, spesielt anionaktive, syntetiske, organiske tensider. De vil som regel ha calsiumionebytteevner innen området 200 - 400 eller derover milligram-ekvivalenter calsiumcarbonathårdhet pr. gram av aluminiumsilicatet, fortrinnsvis 250 - 350 mg. ekv./g. De vil dessuten normalt innbefatte opp til 9 molare andeler av hydratiseringsvann, fortrinnsvis 2,5 - 6 slike andeler. Sluttpartikkeldiameterne for en slik zeolitt vil som regel ligge innen området 0,01 - 20 µm, og zeolittpartiklene vil som regel ha størrelser innen området 0,149 mm til 0,037 mm fortrinnsvis 0,105 - 0,044 mm.

Foruten de syntetiske tensider og byggere kan de partikkelformige materialer som sammen med den agglomererte bentonitt og magnesiumforbindelse danner vaskemidlene ifølge oppfinnelsen, innbefatte endel fuktighet og ett eller flere hjelpetilsetningsmidler eller blandinger derav. Blant hjelpetilsetningsmidlene kan nevnes fluorescerende hvitemidler, pigmenter, uorganiske fyllstoffsalter, modifiseringsmidler for perlestrukturen, f.eks. natriumpolyacrylat, fargemidler, bactericider, fungicider, flytbarhetsbefordrende midler, enzymer, blekemidler eller parfymer. De mer stabile av slike materialer kan ofte blandes inn sammen med andre bestanddeler av oppslemningsblandingen og kan forstøvningstørkes. De materialer som er mindre stabile, kan eftertilsettes, agglomereres eller på annen måte innarbeides ved hjelp av mindre ømfintlige fremstillingsmetoder. De mer stabile av hjelpetilsetningsmidlene kan således utgjøre

bestanddeler av forstøvningstørkede perler, og de mindre stabile av hjelpetilsetningsmidlene kan være agglomerert med bentonitten og magnesiumforbindelsen eller de kan på annen måte være eftertilsatt til de foreliggende vaskemidler.

Den anvendte bentonitt er fortrinnsvis en Wyoming- eller "western"-bentonitt med en svelleevne av 3 - 20, fortrinnsvis 7 - 15, ml/g, og dens viskositet i 6 % konsentrasjon i vann vil som regel ligge innen området 3 - 30, fortrinnsvis 8 - 30, centipoise. Foretrukne svellende bentonitter av denne type selges under varemerket "Mineral Colloid", som industribentonitter. Slike materialer ble tidligere markedsført under varemerket THIXO-JEL. De er selektivt grubutvunnet og anrikede bentonitter, og de som anses å være meget nyttige, er tilgjengelige i handelen under varemerket "Mineral Colloid 101" etc. og svarer til dem som tidligere er solgt under varemerket THIXO-JEL med kvalitetsnummerne 1, 2, 3 og 4. Disse materialer har pH-verdier (6 % konsentrasjon i vann) innen området 8 - 9,4, et maksimalt innhold av fri fuktighet av ca. 8 % og egenvekter av ca. 2,6, og for den pulveriserte kvalitet passerer ca. 85 % gjennom en 0,074 mm sikt. Anriket Wyoming-bentonitt foretrekkes som en bestanddel i de foreliggende vaskemidler, men andre bentonitter kan også anvendes, spesielt dersom de utgjør bare en mindre del av den samlede anvendte bentonittmengde. Selv om det er ønskelig å begrense innholdet av fri fuktighet, som nevnt, er det viktigere å forvisse seg om at den anvendte bentonitt inneholder tilstrekkelig med fuktighet, hvorav mesteparten anses å foreligge mellom naboplater av bentonitten, til å lette en hurtig desintegrering av bentonitten og eventuelle tilstøtende materialer i partiklene når slike partikler eller vaskemidler som inneholder disse bringes i kontakt med vann, som når vaskemidlet tilsettes til vaskevannet. Det har vist seg at minst 2, fortrinnsvis minst 3, mer foretrukket minst 4, og mest foretrukket 5 eller derover til 8 % vann bør være tilstede i bentonitten til å begynne med før denne blandes med de andre perlebesatnddeler i elteapparatet, og en slik andel av fuktighet bør også være tilstede efter forstøvningstørkingen. Med andre ord vil overtørking inntil

det punkt hvor bentonitten taper sin "innvendige" fuktighet i betydelig grad redusere nytten av de foreliggende vaskemidler. Det foretrekkes således ikke å forstøvningstørke bentonitten sammen med andre vaskemiddelbestanddeler. Når bentonittfuktighetsinnholdet er for lavt, vil bentonitten ikke virke i en slik grad at det er mulig å hindre eventuelle silicat-zeolittagglomerater fra å dannes, og den vil heller ikke hjelpe tilstrekkelig med til å desintegrere perlene i vaskevannet. Når dessuten bentonitten har et tilfredsstillende fuktighetsinnhold, oppviser den en utbyttbar kalsiumoxydprosent innen området 1 - 1,8, og hva gjelder magnesiumoxyd, vil en slik prosent normal ligge innen området 0,04 - 0,41, og denne bytteevne er ønskelig.

Istedenfor "Mineral Colloid 101" eller andre handelstilgjengelige bentonitter av den type som er nevnt ovenfor, kan også en ekvivalent bentonitt anvendes, som en bentonitt som selges av American Colloid Company. Dette produkt som kan foreligge i pulverform eller i agglomerert form, vil generelt omfatte minst 90 % montmorillonitt, 65 % $\pm$3 % SiO_2, 18 % $\pm$3 % Al_2O_3, 3,5 % $\pm$0,3 % Fe_2O_3, 2,4 % $\pm$ 0,6 % MgO, 2,5 % $\pm$ 0,2 % Na_2O, 0,5 % $\pm$ 0,2 % CaO og 5,5 % $\pm$ 0,5 % krystallisasjonsvann. Glødetapet vil være 11 % $\pm$ 1 %, og et hvilket som helst oppløselig silicat, som regel med et forhold $Na_2O:SiO_2$ av 1:2,4, og tilstede som et bindemiddel i agglomeratet vil ofte være begrenset til 2 %.

I pulverform kan bentonitten passere gjennom eller nesten passere gjennom en 0,074 mm eller 0,044 mm sikt, men i agglomerert form vil den normalt ligge innen området fra 2,0 mm til 0,105 mm, som f.eks. 0,595 - 0,149 mm, og fortrinnsvis vil hele mengden eller i det minste 90 % ligge innen området 2,0 - 0,149 mm eller 2,0 - 0,125 mm, og fortrinnsvis vil hele mengden ligge innen området 0,420 - 0,149 mm. En siktprøve vil således fortrinnsvis gi 0 % perler på en sikt nr. 30 (siktåpning 0,595 mm), minst 75 % på en sikt nr. 80 (siktåpning 0,177 mm) og ikke mer enn 10 % gjennom en sikt nr. 100 (-0,149 mm). Et slikts produkts dispergerbarhet vil være høyst 1,5 minutter, dets svelleevne vil være 20 ml/min, og dets skjørhet vil være høyst 20 % i løpet av

15 minutter og høyst 25 % i løpet av 30 minutter, målt ved standard bedømmelsesprøvninger. Et slikt produkts tilsynelatende dentisitet vil som regel være under 0,7 g/ml, og den vil fortrinnsvis tilnærmet være den samme som for de forstøvningstørkede perler, ofte 0,3 - 0,5 g/ml, for å hindre en for sterk sikting når slike agglomerater blandes med de forstøvningstørkede perler. De ovennevnte fysikalske egenskaper er slike som er ønskelige for agglomerater fremstilt enten fra bentonittpulver eller fra et slikt pulver hvori en magnesiumforbindelse er blitt innarbeidet.

Istedenfor de beskrevne bentonitter kan andre med sammenlignende tøymyknende egenskaper også anvendes, forutsatt at de har forbedret tøymykningsegenskap som følge av magnesiumforbindelsen, i henhold til den foreliggende oppfinnelse. Enkelte bentonitter som til å begynne med ikke er tilfredsstillende tøymykningsmidler, kan forbedres ved behandling med alkali, som f.eks. ved behandling av italiensk bentonitt med natriumcarbonat, og slike materialer er tilgjengelige i handelen under betegnelsen "Laviosa"-leirer. Slike leirer kan anvendes og mykne tøy når de er tilstede i vaskemidler, men de har ikke vist seg å være like tilfredsstillende som "western"- eller Wyoming-bentonitter som fortrinnsvis anvendes i henhold til den foreliggende oppfinnelse.

De magnesiumsalter som er nyttige i de foreliggende produkter og som øker den tøymyknende virkning av tøymyknende bentonitter, gjør også forskjellige tøygjenstander mer luftige, spesielt tøygjenstander av bomull (slik at f.eks. en stabel av håndklær vil være høyere efter vasking med et produkt ifølge oppfinnelsen enn efter vasking i et bentonittholdig vaskemiddel som er slik at en ekvivalent mykhet for tøyet fås efter vaskingen). Det anvendte magnesiumsalt er et salt som er særpreget ved at det har en vannoppløselighet av minst 10 g/liter vann av værelsetemperatur. Når således f.eks. 0,2% av et magnesiumsalt, f.eks. magnesiumsulfat, er tilstede i et vaskemiddel som anvendes i en konsentrasjon av 0,15% i vaskevannet i en automatisk vaskemaskin,

vil konsentrasjonen av magnesiumsaltet utgjøre 0,0003% eller 3 deler pr. million. Forutsatt at magnesiumsaltet oppløses i en slik grad i vaskevannet, vil det derfor kunne virke effektivt. Dersom det er magnesimionet som er viktig for å frembringe den ønskede forbedring i mykhet og luftighet for vasket tøy, kan selvfølgelig andelen av magnesimforbindelser reguleres slik at en ønsket magnesiumionkonsentrasjon fås. For enkelhets skyld og fordi det anses at forbindelsene ofte kan anvendes i det vesentlige utskiftbart med hverandre, vil imidlertid mengdene, andelene eller konsentrasjonene av anvendte vannfrie magnesiumforbindelser her bli henvist til.

Blant vannoppløselige magnesiumsalter anses magnesiumsulfat å være det beste, og dette kan anvendes i den vannfrie form, som monohydratet, som heptahydratet eller som $MgSO_4 \cdot 2{,}5\ H_2O$. Syntetisk kieseritt fortrinnsvis malt til en partikkelstørrelse mellom 0,177 og 0,149 mm, er en foretrukket kilde for magnesium. En annen nyttig kilde for magnesium er en 1 : 1 blanding av magnesiumsulfat og natriumcarbonat. Andre meget nyttige magnesiumsalter innbefatter magnesiumacetat, magnesiumcitrat, magnesiumklorid, magnesiumbromid, magnesiumnitrat eller magnesiumcarbonat. Magnesiumcarbonat er fortrinnsvis et basisk magnesiumcarbonat, som et magnesiumcarbonat med formelen $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot n\ H_2O$ hvori n er 3 eller 4.

Vaskemidlene ifølge oppfinnelsen omfatter 5 - 35 % anionaktivt, syntetisk, organisk tensid, 10 - 80 % bygger, 4 - 30 % bentonitt og 0,2 - 5 % magnesiumsalt. Foretrukne områder er 8 - 25 % for det anionaktive tensid, 25 - 60 % bygger, 5 - 15 eller 20 % bentonitt

og 1 - 3 eller 4 % magnesiumsalt. Dessuten er fortrinnsvis 5 - 40 % uorganisk fyllstoffsalt, som natriumsulfat, tilstede. Et vaskemiddel ifølge oppfinnelsen kan således omfatte 5 eller 10 - 35 % natrium-høyere-lineær-alkylbenzensulfonat hvori den lineære alkylgruppe har 12 - 13 carbonatomer, 5 - 40 % natriumtripolyfosfat, 2 - 10 % natriumsilicat, 5 - 40 % natriumsulfat, 5 - 15 eller 20 % bentonitt, 1 - 3 eller 4 % magnesiumsulfat og 4 - 15 % fuktighet. Fuktighetsinnholdet kan være fra 2 til 20 %, men det vil normalt ikke ligge utenfor området 4 - 15 %, og det vil som regel fortrinnsvis være 5 - 12 %. Vaskemidlene vil generelt inneholde ikke over 30 % hjelpetilsetningsmidler, men når såvel natriumsulfat som natriumperborat er tilstede i sluttvaskemiddelet (idet perboratet normalt foreligger i form av adskilte partikler), kan høyere mengder av opp til 50 til 60 % anvendes. Når intet perborat eller annet ømfintlig blekemiddel er tilstede, vil mengden av hjelpetilsetningsmidler i alminnelighet være begrenset til 30 %, og når natriumsulfatinnholdet er på et minimum, kan hjelpetilsetningsmiddelmengden holdes på 10 %, f.eks. 1 - 10 %.

I slike vaskemidler som de ovenstående foreligger den hovedsakelige mengde av materialet i form av forstøvningstørkede perler, og bentonitten og magnesiumforbindelsen befinner seg utenfor slike perler. Pulverformig eller perleformig bentonitt og pulverformig eller perleformig magnesiumforbindelse kan således blandes med de forstøvningstørkede tensid-byggerperler og med eventuelle andre ønskelige hjelpetilsetningsmidler, men det foretrekkes sterkt at bentonitten og magnesiumforbindelsen er agglomerert sammen i form av perler eller partikler som skal blandes med de andre partikler. Slike blandinger av perler er estetisk ønskede og er funksjonsmessig overlegne på grunn av at utsikting ved transport og lagring er begrenset.

I bentonitt-magnesiumforbindelsesagglomeratene vil andelen av bentonitt i forhold til magnesiumforbindelse være slik at når agglomeratet tilsettes til de forstøvningstørkede

perler av andre vaskemiddelbestanddeler, vil sluttproduktet få en oppskrift som de oppskrifter som tidligere er blitt beskrevet, hvor bentonitten vil utøve en myknende virkning og magnesiumforbindelsen vil forbedre en slik myknende virkning og forbedre luftigheten til tøyet vasket med vaskemidlet. En slik andel av bentonitt i forhold til magnesiumforbindelsen vil basert på vekt som regel ligge innen området 20:1 - 1:1 eller 1:2, fortrinnsvis 10:1 - 2:1, og mer foretrukket 6:1 - 3:1. Prosenten av slike agglomerater i vaskemiddelsluttproduktet vil fortrinnsvis ligge innen området 6 - 30, og mer foretrukket 8 - 25, %.

Vaskemiddelproduktets romdensitet, ofte innen området 0,25 - 0,65 g/ml, vil fortrinnsvis være slik at den mengde som skal anvendes i en standard automatisk vaskemaskin, bekvemt vil kunne måles volumetrisk. Når således densiteten er 0,34 g/ml, vil 1 1/4 kopp av produktet veie 100 g, og dersom denne mengde anvendes pr. vasking, vil vaskekonsentrasjonen av vaskemiddelet være den ønskede 0,15 %. På lignende måte vil dersom romdensiteten er 0,43 g/ml, bare én kopp av vaskemiddelet måtte anvendes for å oppnå den samme konsentrasjon. Selvfølgelig vil ved håndvasking konsentrasjonene av vaskemiddelet som regel være betydelig høyere, og konsentrasjonen er normalt 0,15 - 0,5 %, mens konsentrasjoner for vasking i vaskemaskiner som regel vil være fra 0,05 % (for enkelte anvendelser) til 0,2 %.

Bentonitt-magnesiumforbindelseagglomeratene vil normalt inneholde 7 - 64 % av magnesiumforbindelsen (vannfri basis), 26 - 87 % bentonitt og 4 - 15 % fuktighet, idet 0,5 - 5 % av et bindemiddel er tilstede for å lette opprettholdelsen av agglomeratets strukturmessige helhet inntil det tilsettes til vann hvori det lett desintegreres og dispergeres. Magnesiumforbindelsen er fortrinnsvis magnesiumsulfat som kan tilsettes i form av syntetisk kiseritt, fortrinnsvis med en partikkelstørrelse innen området 0,177 - 0,149 mm, eller i form av epsomsalt, og bindemiddelet er natriumsilicat, fortrinnsvis med et forhold $Na_2O:SiO_2$ av 1:1,6 - 1:3, f.eks. ca. 1:2,4. I slike vaskemidler er andelene av magnesiumsulfat, bentonitt, natriumsilicatet og

fuktigheten henholdsvis 10 - 30 %, 60 - 80 %, 1 - 3 % og 5 - 12 %, og agglomeratpartiklene har en størrelse innen området 2,0 - 0,149 eller 0,25 mm, fortrinnsvis 0,595 - 0,149 mm. De ovennevnte mengder av bentonitt og magnesiumforbindelse kan også anvendes når slike materialer tørrblandes med hverandre og en slik blanding derefter blandes med de andre bestanddeler for vaskemiddelperlene, eller når de forskjellige materialer blir separat blandet med slike perler, uaktet om bentonitten og/eller magnesiumforbindelsen eller en blanding av slike forbindelser tidligere er blitt agglomerert eller ikke. Ifølge én modifikasjon av denne oppskrift for agglomeratet kan et kvartært myknende ammoniumsaltmykningsmiddel, som distearyldimethylammoniumklorid, innarbeides i agglomeratet i en mengde av 0,1 - 3 % som mykningsmiddel og anti-statisk middel (for å hindre at tøy kleber sammen efter vasking og tørking i maskin).

Bentonitt-magnesiumforbindelseagglomeratene kan fremstilles ved å sprøyte vann eller en vandig oppløsning på overflater av bentonitten og magnesiumforbindelsen som holdes i bevegelse og som er blitt blandet med hverandre på forhånd, og ved å holde partiklene i bevegelse inntil en hovedsakelig mengde av disse er blitt agglomerert slik at de ligger innen et ønsket størrelsesområde. Når dette inntrer, kan fuktighetsinnholdet i agglomeratet ligge innen området 20 - 40 %, og eventuelt tilstedeværende bindemiddel, hvilket er foretrukket, vil utgjøre 1 - 5 % når dets konsentrasjon i den bevegelige, vandige sprøyteoppløsning anvendes innen området 2 - 20 %. Dusjen vil som regel inneholde 0,5 - 20, fortrinnsvis 2 - 10 %, bindemiddel. Bindemiddelkonsentrasjonen av agglomeratet vil ofte være 0,5 - 10, f.eks. 1 - 3, % når bindemiddelet er natriumsilicat. Fuktighetsinnholdet i de agglomererte partikler vil som et resultat av dusjingen på de agglomererte partikler av bindemiddeloppløsningen eller -dispersjonen normalt være høyere enn ønsket til å begynne med, men når f.eks. vannfritt magnesiumsulfat anvendes, vil hydratiseringsvarmen hjelpe til med å avdrive en del av fuktigheten. Dersom sluttfuktigheten er for høy, kan denne senkes til det ønskede område av 4 - 15 %,

og fortrinnsvis til en konsentrasjon som tilnærmet er den samme som det ønskede fuktighetsinnhold i det ferdige vaskemiddel, ved hjelp av vanlige tørkeinnretninger, som et hvirvelskikttørkeapparat.

Den bindende dusjoppløsning som anvendes, vil ofte ha for høy temperatur, f.eks. innen området 65 - 85° C, men dusj ved værelsetemperatur er også mulig. Dusjen vil foreligge i form av findelte små dråper og vil fortrinnsvis rettes på tvers mot en bevegelig gardin av partikler i agglomeratoren.

Forskjellige apparater kan anvendes for å utføre agglomereringen, men det apparat som er best foretrukket, er en agglomerator av typen O'Brien. Imidlertid kan andre innretninger, som de enklere skråtrommelagglomeratorer, også anvendes. Oppholdstiden i agglomeratoren, uaktet om agglomereringen foretas kontinuerlig eller satsvis, vil som regel ligge innen området 10 - 30 minutter, men dette er avhengig av agglomeratorens konstruksjon og driften av denne, hvilket fagfolk vil forstå.

De forstøvningstørkede perler av anionaktivt tensid og bygger sammen med andre bestanddeler som kan være tilstede i disse, som egnede hjelpetilsetningsmidler, fremstilles ved hjelp av vanlige forstøvningstørkemetoder. En vandig oppslemning som omfatter det anionaktive tensid, som natrium-høyere-lineære-alkylbenzensulfonater hvori den lineære alkylgruppe har 12 - 13 carbonatomer, byggeren eller en blanding av bygger, såsom natriumtripolyfosfat, natriumsilicat og natriumcarbonat, med natriumsulfat som fyllstoff, med en faststoffkonsentrasjon av 40 - 70 % og ved en temperatur av 50 - 70° C, kan eltes i tilstrekkelig tid til å gjøre blandingen jevn, som regel i 5 - 30 minutter, hvorefter den forstøvningstørkes ved at den pumpes gjennom dusjmunnstykker for et vanlig motstrømsforstøvningstørketårn hvori oppvarmet tørkeluft (fortregningsprodukter fra olje eller gass) ved en innløpstemperatur av 400 - 600° C avdriver tilstrekkelig av fuktighetsinnholdet i de sprøytede små dråper av oppslemningen under dannelse av de ønskede perler. De erholdte perler vil fortrinnsvis ha en størrelse i det

vesentlige innen området 2,0 - 0,125 mm (eller 2,0 - 0,149 mm), men de kan og blir ofte siktet til et slikt område eller områder. Perlene vil være tilfredsstillende frittflytende med det ønskede fuktighetsinnhold i disse som vanligvis vil ligge innen området 4 - 15 %.

Efter at de forstøvningstørkede tensid -byggerperler er blitt fremstilt og bentonitt-magnesiumforbindelseperlene er blitt agglomerert, kan disse blandes med hverandre i vanlig blandeutstyr, som et blandeapparat av typen Day eller i et annet egnet blandeapparat, hvorefter produktet kan emballeres og skipes eller sendes til lagring i påvente av skiping.

De tøymyknende agglomerater ifølge oppfinnelsen er nyttige for tilsetning i vanlige vaskemidler for å forbedre disses tøymyknende egenskap og tøyluftiggjørende egenskaper. Et vanlig vaskemiddel kan således overføres til et tøymyknende og luftiggjørende vaskemiddelprodukt ganske enkelt ved å blande de beskrevne agglomeratperler i en egnet forholdsvis mengde. De tøymyknende og luftiggjørende vaskemidler ifølge oppfinnelsen representerer betydelige fremskritt innen vaskemiddelteknikken fordi disse i betydelig grad forbedrer tøymykningen og gjør dette samtidig som mindre av den tøymyknende bentonitt er nødvendig. Den forholdsvis lille mengde av magnesiumforbindelse, som magnesiumsulfat, som er tilstede, øker således betydelig bentonittens tøymyknende virkning, og ofte i en slik grad som ellers ville ha krevet det dobbelte bentonittinnhold. Dette muliggjør fremstilling av vaskemidler som er mindre krittlignende eller melkelignende i vandige oppløsninger og som ville ha kunnet forårsake uønsket hvitning av mørkfarvede tekstiler. Foruten at den forbedrer mykningsegenskapene virker den forholdsvis lille mengde av magnesiumforbindelse slik at den gjør bentonitten hvit og dens utseende dermed mer tiltrekkende. I enkelte tilfeller letter magnesiumforbindelsen fordampningen av overskuddsfuktighet fra produktet under agglomerering, og det er blitt iakttatt at den befordrer nedbrytningen av agglomeratet når vaskemiddelet tilsettes til vaskevannet. Dessuten bidrar magnesiumforbindelsen,

spesielt sulfatet, til den luftiggjørende virkning av vaskemidlene, hvorved vasket tøy, som bomullshåndklær, blir mer luftige, slik at en stabel med håndklær efter fem vaskinger med vaskemiddelet ifølge oppfinnelsen vil være høyere enn en stabel efter vaskinger med et vaskemiddel med sammenlignbar oppskrift, men som ikke inneholder magnesiumsulfat og inneholder tilstrekkelig med bentonitt til å oppnå tilsvarende mykningsvirkninger. Når bentonitt og/eller magnesiumforbindelse tilsettes i elteapparatet og innarbeides i de forstøvningstørkede perler, fås ikke den ønskede forbedring i mykning og luftiggjøring i en like betydelig grad, om i det hele tatt, og dersom andre metallsalter enn salter av magnesium anvendes sammen med bentonitt, fås ikke slike forbedringer. Dessuten vil nærværet av et kvartært ammoniumhalogenidmykningsmiddel i agglomeratet, hvilket er valgfritt, ytterligere hjelpe til med å mykne tøyet og gjøre dette fritt for statisk elektrisitet, og den kvartære ammoniumforbindelse vil ikke nedbrytes ved fremstilling eller lagring fordi den ikke er uønsket reaktiv overfor magnesiumforbindelsen eller bentonitten. Dersom det kvartære ammoniumhalogenmykningsmiddel var blitt tilsatt til elteapparatet eller holdt i kontakt med det anionaktive tensid, ville det selvfølgelig bli brutt ned, og dets mykningsvirkning og antistatiske virkning ville gå tapt.

I de nedenstående eksempler er oppfinnelsen ytterligere beskrevet. Dersom intet annet er angitt, er alle deler basert på vekt og alle temperaturer angitt i °C.

Eksempel 1

	Prosent
Natriumtridecylbenzensulfonat	15,0
Natriumtripolyfosfat	32,0
Natriumsilikat ($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,4)	7,0
Natriumcarbonat	17,0
Natriumsulfat	18,0
Tilsatser	2,0
Fuktighet	9,0
	100,0

En vandig oppslemning med 60 % faststoff fremstilles fra de ovennevnte bestanddeler i de angitte faststoff-

mengder, slik at perlene som fås ved forstøvningstørking, vil ha den angitte oppskrift. Oppslemningen blandes i ca. 20 minutter ved en temperatur av ca. 70° C og tørkes i et motstrømsforstøvningstørketårn hvortil tørkeluften tilføres med en temperatur av ca. 450° C og hvori blandingen pumpes inn ved høyt trykk via vanlige dusjmunnstykker. De erholdte perler siktes slik at de ligger innen størrelsesområdet 2,0 - 0,149 mm.

En handelstilgjengelig, svellende bentonitt som har vist seg å være anvendbar som tøymykningsmiddel i vaskemidler og som selges under varemerket "Mineral Colloid 101" i form av et findelt pulver med en partikkelstørrelse av ca. 0,044 mm, blir agglomerert i et forhold av 1:1 med vannfritt magnesiumsulfat. For å utføre agglomereringen lages en blanding av begge de findelte pulvere i det angitte forhold, og mens blandingen tomles i en skråtrommelagglomerator (eller en agglomerator av typen O'Brien), blir av-ionisert vann sprøytet på en i agglomeratoren dannet fallende gardin av blandingen. Påsprøytingen av vannet på pulverblandingen som holdes i tomlebevegelse, og selve tomlebevegelsene fortsettes inntil den ønskede agglomereringsgrad er blitt oppnådd. Efter at partiklene har nådd det ønskede størrelsesområde, blir de tørket til det ønskede fuktighetsinnhold, ca. 10 %, i et hvirvelskikttørkeapparat eller i et annet egnet tørkeapparat. Det erholdte agglomerat blir derefter siktet til den ønskede partikkelstørrelse innen området 2,0 - 0,149 mm og er ferdig for blanding med de forstøvningstørkede vaskemiddelperler for fremstilling av et forbedret vaskemiddel som mykner og gjør vasketøy luftig. Agglomeratet gir ved analyse ca. 45 % av såvel bentonitten som magnesiumsulfat og ca. 10 % fuktighet. De forstøvningstørkede vaskemiddelperler og agglomeratet blir derefter blandet i et egnet blandeapparat, som et blandeapparat av typen Day eller i et V- eller tvillingmantelblandeapparat, i et forhold av 5:1 mellom vaskemiddelperler og agglomeratperler.

Det erholdte vaskemiddel synes hvitere enn agglomerater av bentonitt alene, og dette betraktes som ønskelig. Vaskemiddelet blir derefter undersøkt for å fastslå dets

mykningsevne, under anvendelse av en vaskemaskin fra General Electric Company og med vann som har en hårdhet av 100 ppm, beregnet som calsiumcarbonat, og ved en temperatur av 49° C. Vaskemiddelkonsentrasjonen er 0,18 % i vaskevannet, og efter at normal vasking er avsluttet, blir det vaskede materiale tørket i et klæstørkeapparat.

Et prøvehåndkle som vaskes og tørkes i henhold til den beskrevne metode, bedømmes av en ekspert for å fastslå dets mykhet, og eksperten følger en bedømmelsesmetode ifølge hvilken tøymykheten gis poeng efter en skala fra 1 til 10, hvor 10 representerer det mykeste tøy. På en slik skala blir det vaskede og tørkede håndkle gitt et mykhetstall på 9. Når det samme forsøk gjentas, med et annet, men i det vesentlige et identisk, håndkle som vaskes med en tørrblanding av 5 deler av det forstøvningstørkede vaskemiddel og 1 del "Mineral Colloid 101", uten $MgSO_4$, er det tildelte mykhetstall 8. Når den umiddelbart foregående undersøkelse gjentas, bortsett fra at mengden av "Mineral Colloid 101" reduseres til halvparten i tørrblandingen (og 0,15 % av blandingen anvendes i vaskevannet), er mykhetstallet 7. Når derefter "Mineral Colloid" sløyfes fullstendig (eller agglomeratet i vaskemiddelet ifølge oppfinnelsen sløyfes) og konsentrasjonen er 0,15 %, er mykhetstallet 1. Mykhetstall på 9 og 10 vurderes som betydelig overlegne i forhold til tall på 8 og 7, og det anses at handelstilgjengelige produkter som kan gis slike høyere tall, vil oppnå bedre anerkjennelse av brukerne hva gjelder mykningsvirkning.

Håndkleet vasket med oppskriftsproduktet som hadde et mykhetstall på 9, er også merkbart mer luftig enn de andre håndklær som ble vasket med de andre produkter. Når undersøkelsesmetoden forandres ved at det vaskede håndkle tørkes på snor istedenfor i et automatisk klæstørkeapparat, vil større forskjeller mellom oppskriftsvaskemiddelet og de modifiserte vaskemidler bli notert, og oppskriftsvaskemiddelet vil bli enda mer foretrukket.

Når den svellende bentonitt ifølge dette eksempel erstattes med en tilsvarende svellende bentonitt som selges under handelsbetegnelsen "American Colloid Bentonite Clay",

fås i det vesentlige de samme resultater. Når imidlertid en med natriumcarbonatbehandlet italiensk eller europeisk bentonitt som selges under betegnelsen "Laviosa"-leire anvendes istedenfor "Mineral Colloid 101", fås noe dårligere resultater, selv om slike resultater er forholdsvis like.

De ovenfor gjengitte forsøk kan også varieres ved å anvende en 5 % oppløsning av natriumsilikat (forhold $Na_2O:SiO_2$ av 1:2,4) i vann for dusjing på blandingen av bentonitt og magnesiumforbindelsen, idet dusjen påføres ved en temperatur av ca. 65° C og idet mengden av natriumsilikat i det erholdte agglomerat er ca. 2 %. Istedenfor natriumsilikatoppløsningen kan lignende oppløsninger av andre bindemidler, som polyvinylalkohol, natriumcarboxymethylcellulose, polyvinylpyrrolidon eller hydroxyethylcellulose, anvendes for å forbedre agglomeratets fysikalske styrke og for å hindre nedbrytning av agglomeratet. Når agglomeratet som inneholder bindemiddel undersøkes for å fastslå mykhet og luftighet, er vaskemiddelet som inneholder agglomeratet av bentonitt og magnesiumforbindelse fremdeles overlegent i forhold til vaskemidler av de andre ovenfor beskrevne typer (bortsett fra andre bentonitt-magnesiumforbindelseagglomerater). Dette er også tilfellet når agglomeratene har partikkelstørrelser innen området 0,595 - 0,149 mm.

Når syntetisk kieseritt, som salt eller et annet magnesiumsulfat-hydrat anvendes istedenfor vannfritt magnesiumsulfat eller når magnesiumacetat, basisk magnesiumcarbonat, magnesiumklorid, magnesiumnitrat eller et annet magnesiumsalt med en oppløselighet av minst 10 g/liter vann ved værelsetemperatur anvendes som hel eller delvis erstatning for magnesiumsulfatet i de beskrevne agglomerater med bentonitten, fås forbedret mykning (og luftighet) for vasket tøy (som bomullshåndklær) sammenlignet med lignende oppskrifter som inneholder mer bentonitt, men ingen magnesiumforbindelse sammen med agglomeratet. Når de samme andeler av bentonitt og magnesiumforbindelse tørrblandes med de forstøvningstørkede perler, fås tilnærmet den samme eller nesten en like god mykning og luftighet,

målt for tøy vasket med slike vaskemidler, som ved anvendelse av agglomeratene, men produktene er tilbøyelige til å segregere ved skipning og lagring, og mykningsvirkningen er ikke jevn for hele mengden av produkt i pakken med vaskemiddel. Dessuten er produktets utseende ikke like estetisk aksepterbart, og nærværet av finpulverisert materiale sammen med tensidperlene betraktes som uønsket av brukerne.

Når 1 eller 2 %, på produktbasis, av disteraryldimethylammoniumklorid som er et antistatisk og tøymyknende middel, innarbeides i agglomeratet ifølge oppfinnelsen ved at det oppløses og/eller dispergeres i bindemiddeloppløsningen eller ved at det på annen måte blandes inn med agglomeratet, er dets antistatiske virkning på vasket tøy merkbar, spesielt når dette tøy innbefatter syntetiske, organiske polymerfibermaterialer, som nylonkvaliteter eller polyestere, og det anses at dette hjelper ytterligere til med å mykne bomull i tøyet.

Gode resultater fås i henhold til oppfinnelsen ved å anvende andre anionaktive tensider, som natriumlaurylsulfat eller polyethoxylert natriumcetylsulfat inneholdende ca. 10 molekyler ethylenoxyd pr. molekyl, istedenfor natriumtridecylbenzensulfonatet. På lignende måte vil anvendelse av andre byggere, som tetranatriumpyrofosfat, natriumseskvicarbonat eller NTA, føre til generelt de samme ønskede egenskaper for produktet. Dette er også tilfellet når andelene av de forskjellige bestanddeler varieres med ±10 %, ± 20 % og ± 30 %. forutsatt at de ligger innen de gitte områder. Selvfølgelig er alle beskrevne produkter nyttige syntetiske, organiske tensider for vasking av tøy, og alle renser tøyet tilfredsstillende.

Eksempel 2

	Prosent
Natriumdodecylbenzensulfonat	19,9
Natriumtripolyfosfat	27,7
Natriumsilikat ($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,4)	10,5
Natriumcarbonat	17,3
Natriumsulfat	15,4
Fluorescerende hvitemiddel (Tinopal® CBS-X)	0,1
Fuktighet	9,1
	100,0

Forstøvningstørkede tensid-byggerperler med den ovenstående oppskrift fremstilles ved hjelp av i det vesentlige den samme forstøvningstørkemetode som er beskrevet i Eksempel 1. Perlene har partikkelstørrelser innen området 2,0 - 0,149 mm. Et agglomerat av "American Colloid Bentonite Clay" og vannfritt magnesiumsulfat fremstilles ved å tørrblande slike materialer i en skråtrommelagglomerator, idet forholdet mellom bentonitten og magnesiumforbindelsen er 4:1. Blandingen av disse blir oversprøytet med en fortynnet (5 %) natriumsilikatoppløsning på den måte som er beskrevet i Eksempel 1, og agglomeratet dannes. Agglomeratene tørkes til et sluttfuktighetsinnhold av ca. 10 % og siktes slik at de passerer gjennom en sikt med siktåpning 0,420 mm og holdes tilbake på en sikt med siktåpning 0,149 mm. Sluttinnholdet av natriumsilikat i agglomeratene varierer, men det ligger som regel innen området 1 - 3 %, f.eks. 2 %.

De forstøvningstørkede tensidperler, bentonitt-magnesiumforbindelseagglomeratet og boraxfnugg (oppblåst borax farvet med syreblått 80) ble derefter tørrblandet med hverandre, og prosentene av disse i blandingen er henholdsvis 87 %, 12 % og 1 %.

Det erholdte produkt er et tiltalende, frittflytende, tøymyknende og tøyluftiggjørende vaskemiddel som når det anvendes i en konsentrasjon av 0,15 % i vaskevannet i en automatisk vaskemaskin (100 g/65 l vann), er et utmerket vaskemiddel med meget tilfredsstillende mykningsegenskaper og gode bomullsluftiggjørende egenskaper.

Når oppslemningsblandingen forandres slik at den innbefatter hydratisert Zeolite 4A (20 % hydratiseringsvann) istedenfor natriumtripolyfosfatet og natriumbicarbonat istedenfor en del (1/4 - 3/4) av natriumcarbonatet i henhold til oppskriften, fås et tilfredsstillende myknende vaskemiddel som ikke inneholder fosfat. Når dessuten blandinger av Zeolite 4A og andre byggere, som natriumseskvicarbonat eller en tilsvarende vekt av blandinger av natriumbicarbonat og natriumcarbonat anvendes sammen med zeolitten, eller når andre zeolitter som fjerner calsium fra hårdt vann, som andre zeolitter A og zeolitter X og Y, anvendes, kan lignende gode

resultater fås. Den utmerkede tøymykning merkes spesielt når tøyet består av bomull, og slike resultater kan oppnås ved anvendelse av andre av de beskrevne anionaktive, syntetiske, organiske tensider (som kan være ledesaget av ikke-ioniske tensider eller amfotære tensider), byggere, bentonitter og magnesiumforbindelser og når andelene av de nødvendige bestanddeler i blandingene varieres, men fremdeles ligger innenfor de nevnte områder. En foretrukken erstattende bygger er tetranatriumtripolyfosfat som kan anvendes alene eller sammen med natriumtripolyfosfat. Dessuten kan forskjellige hjelpetilsetningsmidler, som fluorescerende hvitemidler, farvemidler, kimdrepende midler eller anti-gjenavsetningsmidler, tilsettes i elteapparatet, og forskjellige fyllstoffer eller intet fyllstoff kan være tilstede i elteapparatoppslemningen (og i de forstøvningstørkede perler). Blant hjelpetilsetningsmidler som kan være tilstede i agglomeratet, kan nevnes parfymer, enzymer, smusfrigjøringsbefordrende midler eller andre varmeømfintlige produkter. Selvfølgelig kan på samme måte som tilfellet med boraxfnuggene materialer være tilstede i sluttvaskemiddelet eksternt i forhold til såvel de forstøvningstørkede perler som agglomeratene, og disse materialer kan være agglomerater, pellets eller pulvere. Blant slike materialer kan nevnes blekemidler, som natriumperborat, og enzymer og parfymer kan sprøytes på blandingen av tensidperler og agglomerater. Slike forandringer av sluttproduktene og av fremgangsmåter ved fremstillingen av disse gjør det fremdeles mulig å oppnå de forbedrede myknings- og luftiggjøringsresultater som er nevnt ovenfor.

Eksempel 3

Et handelstilgjengelig fullvaskemiddel for tøy (FAB) som er basert på natrium-lineær-høyere-alkylbenzen-

sulfonat hvori alkylgruppen har 13 carbonatomer, og natriumtripolyfosfat, med natriumsulfat som fyllstoff og inneholdende fuktighet, idet prosentene av syntetisk organisk tensid, bygger, fyllstoff, fuktighet og andre hjelpetilsetningsmidler er ca. 15, 55, 20, 9 og 1, blir forbedret hva gjelder tøymykningsvirkning ved å blande perlene av disse med et agglomerat av like deler "Thixo-Jel No. 1" (bentonitt) og $MgSO_4$. Agglomeratet fremstilles i det vesentlige ved hjelp av den samme metode som beskrevet tidligere, hvor silikatet anvendes for å forbedre perlenes styrke. Den fremstilte blanding utgjøres av 5 deler av FAB pr. 1 del av agglomeratet. Vasking i en automatisk vaskemaskin utføres ved en konsentrasjon av 0,15 % FAB (samlet konsentrasjon av vaskemiddelet er 0,18 %), og vannet har en temperatur av 21° C og en hårdhet av 100 ppm (beregnet som calsiumcarbonat). Prøvetøyet som vaskes i laboratoriet i en vaskemaskin, innbefatter to ansiktskluter av bomull, og efter vasking blir de tørket på en snor. De blir derefter bedømt for å fastslå deres mykhet, på den tidligere beskrevne måte, og de gis et tall på 9.

Når det ovenstående forsøk gjentas under anvendelse av 1 del agglomerert "Thixo-Jel" og med FAB som erstatning for "Thixo-Jel"-$MgSO_4$-agglomeratet, er det erholdte mykhetstall 8. Når begge slike forsøk gjentas under anvendelse av vaskevann med en temperatur av 49° C, fås de samme resultater.

Ved lignende forsøk anvendes 2,7 kg rene tøylaster hvori tre ansiktskluter er tilstede, FAB-konsentrasjonen er 0,15 %, vaskevannet har en temperatur av 20° C og en hårdhet av 100 ppm, beregnet som calsiumcarbonat, agglomerater inneholdende 2 deler $MgSO_4$ og 10 deler bentonitt lages og blandes med 100 deler FAB (for å gi en konsentrasjon i vaskevannet av 0,17 %). Når bentonitten er "Thixo-Jel No. 1", gis hver ansiktsklut et mykhetstall på 9, og den viser seg å være meget luftig, og det samme gjelder når bentonitten er "American Colloid Bentonite Clay".

Eksempel 4

Et handelstilgjengelig amerikansk fullvaskemiddel for tøy (FAB) overføres til et myknende og luftiggjørende

vaskemiddel ved til det handelstilgjengelige tøyvaskemiddel å tilsette 12 deler pr. 100 av et agglomerat av "American Colloid Bentonite Clay" og $MgSO_4$ (forhold 4:1). Det anvendte magnesiumsulfat for tre varianter av dette forsøk er i vannfri form, består av krystaller av monohydrat og er finmalte krystaller av monohydratet. Ved et annet forsøk blir istedenfor å anvende et agglomerat magnesiumsulfat-monohydratkrystallene med partikkelstørrelser lignende partikkelstørrelsene for FAB tørrblandet med agglomerert "American Colloid Bentonite Clay" (som ikke inneholder noe $MgSO_4$). Alle fire av disse varianter av oppfinnelsen sammenlignes for å fastslå tøymykningsvirkning med 100 deler FAB pluss 20 deler agglomerert "American Collid Bentonite Clay".

Bomullstøy vasket med "kontrollvaskemidlet" gis et mykhetstall på 8, og tøy vasket i vaskemidlene som inneholder agglomeratene ifølge oppfinnelsen, gis et mykhetstall på 9, og denne forskjell betraktes som meget betydelig. Vaskemiddelet fremstilt med tørrblandingen av $MgSO_4$ (monohydrat) og bentonitt gir et mykhetstall på 7.

De ovenstående eksempler viser at agglomeratene av bentonitt og magnesiumforbindelse ifølge oppfinnelsen er effektive vaskemidler når de innarbeides sammen med vaskemidler basert på anionaktivt tensid, og at de i betydelig grad forbedrer slike vaskemidlers mykningsevne og forbedrer tøyets ønskede luftighet. Vaskemidlene er også gode hvitemidler og hjelper til med å fjerne flekker fra tøysubstratet. Hva gjelder luftighet er det i enkelte tilfeller blitt notert at stablede håndklær blir så meget som 43 % høyere enn håndklær med lignende mykhet og vasket med vaskemidler hvori bare bentonitt er mykningsmiddelet. Den teori er blitt fremsatt at den forbedrede mykning kan skyldes reaksjon mellom magnesiumionene og det syntetiske, organiske tensid under dannelse av en del magnesiumtensid, og i dette tilfelle kan en liten andel av dette på ønsket måte bli innbefattet i agglomeratet eller i den "eksterne" fase (ekstern i forhold til de forstøvningstørkede tensidperler) for å oppnå ønsket mykning og luftiggjøring. Denne teori er imidlertid ennå ikke blitt bekreftet, og det er derfor her ikke ønsket å være bundet av denne.

Foruten maskinvasking av tøy anses det at produktene ifølge oppfinnelsen også er nyttige som vaskemidler for vasking av tøy for hånden (og tørking på snor). Konsentrasjonene av disse i vaskevannet vil være høyere, og de vil ofte være 0,2 - 1 %, f.eks. 0,35 % eller 0,7 %, men mykningsvirkningene er som regel ikke like gode som når en vaskemaskin anvendes. De foreliggende vaskemidler er imidlertid fremdeles mer effektive mykningsmidler enn slike hvorfra magnesiumforbindelsen er sløyfet.

Patentkrav

1. Tøymyknende, partikkelformig vaskemiddelblanding som inneholder 5-35 vekt% av et anionisk, syntetisk, organisk tensid og 10-80 vekt% av en bygger i form av en forstøvningstørket blanding, og dessuten 4-30 vekt% bentonitt som befinner seg eksternt i forhold til det anioniske tensid og byggeren,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vaskemiddelblandingen også inneholder 0,2-5 vekt% av et magnesiumsalt med en vannoppløselighet på minst 10 g/l vann av værelsetemperatur, fortrinnsvis agglomerert med bentonitt i forholdet bentonitt: magnesiumsalt av 20:1-1:1.

2. Vaskemiddelblanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bentonitten og magnesiumsaltet foreligger i form av agglomerater i en mengde av 6-30 vekt% av vaskemiddelblandingen.

3. Partikkelformig, tøymyknende blanding egnet for innarbeidelse i vaskemiddelblandinger,
k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen omfatter 7-64% magnesiumsulfat, 26-87% bentonitt, 0,5-5% av et bindemiddel og 4-15% fuktighet.

4. Blanding ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter 10-30% magnesiumsulfat, 60-80% bentonitt, 1-3% natriumsilikat som bindemiddel og 5-12% fuktighet.