

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156174 B

(61) Tillæg til patentnr. 151231

(21) Patentansøgning nr.: 5332/74

(51) Int.Cl.⁴ C 11 D 3/12

(22) Indleveringsdag: 11 okt 1974

(41) Alm. tilgængelig: 04 nov 1975

(44) Fremlagt: 03 jul 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 maj 1974 AT 3662/74

(71) Ansøger: *HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Henkelstrasse 67; 4000 Duesseldorf 1, DE

(72) Opfinder: Heinz *Smolka; DE, Milan Johann *Schwuger; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde og middel til vask og rensning af faste materialer, især tekstiler

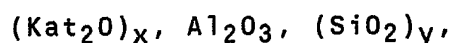
(56) Fremdragne publikationer

SE freml. skrift nr. 419557
US pat. nr. 2882243

DK 156174 B

De nuværende vaske- og rensmidler indeholder ofte større mængder kondenserede fosfater, især trifosfat, som er ansvarlige for den gode renselovirkning af disse midler. Fosfatindholdet i disse midler kritiseres af offentligheden i forbindelse med spørgsmål om miljøbeskyttelse. Der udtrykkes ofte den anskuelse, at dette fosfat, som gennem vandet kommer ud i floder og søer, fører til eutrofiering af vandet, d.v.s. til en stigning af algevæksten og oxygenforbruget. Man bestræber sig derfor på at fjerne fosfatet fra vaske- og rensprocesser eller fra de dertil benyttede midler eller at formindske mængden deraf væsentligt.

I patent nr. 151.213 beskrives en fremgangsmåde til rensning, herunder vask, forvask og blegende vask af faste materialer, især tekstiler, ved en behandling af disse materialer med en vandig flotte, som indeholder vandopløseligt findelt, aluminiumsilikat, der har en buildervirkning, samt mindst en forbindelse valgt blandt syntetiske tensider og eventuelt et blegemiddel, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der arbejdes med en flotte, der som aluminiumsilikat og som fosfaterstatningsstof i suspenderet form indeholder et krystallinsk eller røntgenamorft aluminiumsilikat, der indeholder bundet vand, er syntetisk fremstillet og har en på den i beskrivelsen angivne måde ved 20°C bestemt kalciumbindeevne på mindst 50 mg CaO/g vandfrit, aktivt stof, hvilket aluminiumsilikat har den almene formel



hvor Kat er en med kalcium ombyttelig alkalikation, x er et tal på 0,7 til 1,5 og y er et tal på 1,3-4.

De ovenfor definerede aluminiumsilikater kan fremstilles på simpel måde, fortrinsvis ved blanding af vandige silikat- og aluminatopløsninger. Under fældningen er det en fordel at omrøre suspensionen intensivt, hvorved dannelsen af små partikelstørrelser fremmes. Også ved en påfølgende krystallisationsproces anbefales en omrøring af den krystalliserende masse. Man kan derved få et produkt, som

for mindst 80 vægt% vedkommende består af partikler med en størrelse mellem 10 og 0,01 μ , især mellem 8 og 0,1 μ , og praktisk taget ikke indeholder nogen partikler større end 30 μ .

5

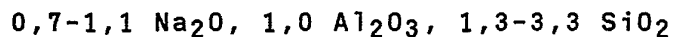
De ovenfor definerede kationbyttende, vandopløselige silikater, især aluminiumsilikaterne, bliver ifølge hovedpatentet anvendt i de vandige behandlingsflotter, fortrinsvis sammen ved en tilsætning af et vandopløseligt kompleksdannelses- eller fældningsmiddel for kalciumioner samt eventuelt også sammen med yderligere bestanddele af vaske- og rensflotter, som f.eks. tensider, blegemidler, smudsbærere o.s.v.

10

15

20

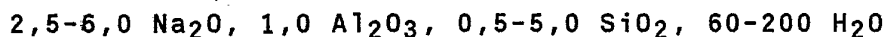
Opfindelsen angår en fremgangsmåde til vask og rensning af faste materialer, især til vask af tekstiler og maskinel rengøring af opvask, ved behandling med en vandig flotter, som indeholder mindst en forbindelse fra gruppen syntetiske tensider, builderstoffer og blegemiddel samt som fosfaterstatningsstof til hel eller delvis erstatning af kondenserede fosfater indeholder et krystallinsk, syntetisk fremstillet natriumaluminiumsilikat ifølge definitionen i krav 1 i patent nr. 151.231 indeholdende bundet vand og med sammensætningen



25

30

som for mindst 80% består af partikler med en størrelse på 8-0,01 μm og praktisk taget ikke indeholder nogen partikler større end 30 μm , hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at aluminiumsilikatpartiklerne har afrundede hjørner og kanter og udgøres af krystallinske reaktionsprodukter, som kan fås af et materiale, hvis molære sammensætning ligger i området



35

ved krystallisation af fældningsproduktet.

Overraskende er det blevet iagttaget, at ved anvendelse af aluminiumsilikatkrystalliterne med afrundede hjørner og kanter ifølge opfindelsen, bevirker disse i sammenligning med aluminiumsilikaterne med veluddannede krystalformer af samme sammensætning og praktisk taget samme kalciumbindeevne et hurtigere forløb af ionbytningen og en forbedring af vaskekræften. Desuden danner de krystallinske aluminiumsilikater med afrundede hjørner og kanter en forholdsvis stabilere suspension i behandlingsflotten og fører dermed også til en forbedret udskyllelighed fra vaske- og skyllemaskiner og tekstilmaterialer eller afskyllelighed fra hårde overflader.

Fortrinsvis sker krystalliseringen ved, at man opvarmer materialet i mindst $\frac{1}{2}$ time til 70-120°C, fortrinsvis til 80-95°C under omrøring.

Det krystallinske produkt isoleres på simpel måde ved fraskillelse af den flydende fase. Eventuelt er det hensigtsmæssigt at eftervaske produktet med vand og tørre det før den videre forarbejdning.

Også ved at arbejde med et materiale, hvis sammensætning afviger lidt fra den ovenfor anførte, får man produkter med afrundede hjørner og kanter, især hvis afvigelserne kun vedrører én af de ovenfor anførte fire koncentrationsparametre. Jo mere man fjerner sig fra de ovenfor anførte betingelser, des mindre er imidlertid hjørnerne og kanterne på det fremstillede produkt afrundede, eller man får produkter, som kun har ringe kationbyttende egenskaber.

Materialet med den ovenfor anførte sammensætning fås fortrinsvis ved blanding af en alkalisilikatopløsning med en alkalialuminatopløsning eller en alkalisilikat- en alkalialuminat- og en alkalihydroksydopløsning. Herved er det af underordnet betydning, hvilken blandingsrækkefølge der benyttes, d.v.s. hvilken af opløsningerne der først anbringes i beholderen, og hvilke der derpå tilsættes.

Af betydning for dannelsen af krystalliter med afrundede hjørner og kanter er i første række koncentrationsforholdene i blandingen af disse opløsninger, kendetegnet ved et bestemt alkaliindhold og et bestemt vandindhold. Derfor kan det siges, at dannelsen af de
5 ifølge opfindelsen anvendte krystalliter med afrundede hjørner og kanter sker af krystalkimene i gelen af udgangsmaterialet under indflydelse af det højere alkaliindhold og den højere samlede koncentration i sammenligning med fremstillingsbetingelserne for aluminiumsilikater med udprægede krystalformer, idet der ved krystalliter
10 med afrundede hjørner og kanter forstås alle former med afstumpede hjørner og kanter lige til næsten kugleformede strukturer.

Til dannelse af små partikelstørrelser bidrager allerede de ovenfor belyste betingelser vedrørende udgangsmaterialet, og i samme retning virker intensiv omrøring under fældningen, hvorved man udsætter de med hinanden blandede aluminat- og silikatopløsninger, der også samtidig kan føres ind i reaktionsbeholderen, for stærke forkydningskræfter. Også under den påfølgende krystallisation ved forhøjet temperatur kan en omrøring af den krystalliserende masse
20 være en fordel.

Alligevel kan der ved tørring ske en uønsket agglomerering af krystallitpartikler, således at det kan anbefales at fjerne disse sekundærpartikler på egnet måde, f.eks. ved vindsigtning. Også aluminiumsilikater, der fremkommer i grovere tilstand, og som er formalet til den ønskede kornstørrelse, kan anvendes. Hertil egner sig f.eks. møller og/eller vindsigter eller kombinationer heraf. Sidstnævnte er f.eks. beskrevet af Ullmann: "Enzyklopädie der technischen Chemie", bind 1, 1951, side 632-634.
30

Den mængde aluminiumsilikat, som er nødvendig for at opnå en god vaske- og reneevirkning, afhænger på den ene side af dets kalciumbindeevne og på den anden side af mængden og tilnavsningsgraden af det materiale, som behandles, og af hårdheden og mængden af det anvendte vand. Ved anvendelse af hårdt vand er det hensigtsmæssigt at afmåle mængden af aluminiumsilikat således, at vandets resthårdhed ikke er mere end 5°dH (svarende til 50 mg CaO/l), fortrinsvis $0,5\text{-}2^{\circ}\text{dH}$ (5-20 mg CaO/l). For at opnå en optimal vaske- og reneevirkning kan det anbefales, især til stærkt tilsmudsede substrater,
35

at anvende et vist overskud af aluminiumsilikater for også helt eller delvis at binde de i de opløste forureninger indeholdte hårdhedsdannere. Derfor kan anvendelseskoncentrationen af aluminiumsilikaterne ligge i området på fortrinsvis 0,2-10 g AS/l, især 1-6 g AS/l.

Det er desuden en fordel, hvis man til behandlingsflotten sætter et stof, som udøver en kompleksdannende og/eller fældende virkning på det i vandet som hårdhedsdanner værende kalcium, da forureningerne så kan fjernes væsentligt hurtigere og/eller mere fuldstændigt. Som kompleksdanner til kalcium egner sig til opfindelsens formål også stoffer med så ringe kompleksdannelsesevne, at man ikke hidtil har anset dem som typiske kompleksdannere for kalcium, men sådanne forbindelser har dog ofte den evne at forhale udfældningen af kalciumkarbonat af vandige opløsninger.

Fortrinsvis benytter man ringe mængder på f.eks. 0,05-2 g/l kompleksdannelses- eller fældningsmidler for kalcium for mærkbart at fremskynde eller forbedre fjernelser af forureningerne. Især arbejder man med tilsatte mængder på 0,1-1 g/l. Også væsentligt større mængder kan anvendes, men ved anvendelse af fosforholdige kompleksdannelsesmidler eller fældningsmidler skal man vælge sådanne mængder, at fosforbelastningen på spildevandet er betydeligt mindre end ved anvendelse af de for tiden sædvanlige præparater på basis af trifosfat.

Til kompleksdannelses- eller fældningsmidlerne hører sådanne af uorganisk karakter som f.eks. pyrofosfat, trifosfat, højere polyfosfater og metafosfater.

Organiske forbindelser, der tjener som kompleksdannelses- eller fældningsmidler for kalcium, findes blandt polykarbonsyrerne, hydroxykarbonsyrerne, aminokarbonsyrerne, karboksyalkylæterne, polyanioniske polymere, især de polymere karbonsyrer og fosfonsyrerne, idet disse forbindelser for det meste anvendes i form af deres vandopløselige salte.

Eksempler på polykarbonsyrer er dikarbonsyrer med den almene formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, hvor $n = 0-8$, desuden maleinsyre, metylenmalonsyre, citrakonsyre, mesakonsyre, itakonsyre, ikke-cykliske polykarbonsyrer med mindst 3 karboksylgrupper i molekylet, som f.eks. trikarbalylsyre, akonitsyre, ætylentetrakarbon-
 5 trakarbon- syre, 1,1,3,3-propante-
 trakarbon- syre, 1,1,3,3,5,5-pentanheksakarbon-
 syre, heksanheksakarbon-
 syre, cykliske di- eller polykarbonsyrer som f.eks. cyklopentante-
 trakarbon- syre, cykloheksanheksakarbon-
 syre, tetrahydrofuran- tetra-
 10 karbon- syre, ftalsyre, tereftalsyre, benzoltri-, -tetra- eller -penta-
 karbon- syre samt mellitsyre.

Eksempler på hydroksymono- eller -polykarbonsyrer er glykolsyre, mælkesyre, æblesyre, tartronsyre, metyltartronsyre, glukonsyre, glycerinsyre, citronsyre, vinsyre, salicylsyre.

15 Eksempler på aminokarbonsyrer er glycin, glycyglycin, alanin, asparagin, glutaminsyre, aminobenzosyre, iminodi- eller -trieddikesyre, hydroksyætyliminodieddikesyre, ætylendiamintetraeddikesyre, hydroksyætylætylendiamin-
 20 trieddikesyre, diætylentriaminpentaeddikesyre samt højere homologe, der kan fremstilles ved polymerisation af et N-aziridylkarbonsyrederivat, f.eks. eddikesyre, ravsyre, trikarbalylsyre, og påfølgende forsæbning eller ved kondensation af polyaminer med en molekylvægt på 500-10.000 med kloreddikesure eller bromeddikesure salte.

25 Eksempler på karboksyalkylætere er 2,2-oksydiravsyre og andre æterpolykarbonsyrer, især karboksymetylætergruppeløsende polykarbonsyrer, hvortil der hører tilsvarende derivater af følgende polyvalente alkoholer eller hydroksykarbonsyrer, der kan være helt eller delvis
 30 forættede med glykolsyre: glykol, di- eller triglykoler, glycerin, di- eller triglycerin, glycerinmonometylæter, 2,2-dihydroksymetylpropanol, 1,1,1-trihydroksymetylætan, 1,1,1-trihydroksymetylpropan, erytrit, pentaerytrit, glykolsyre, mælkesyre, tartronsyre, metyltartronsyre, glycerinsyre, erytronsyre, æblesyre, citronsyre, vin-
 35 syre, trihydroksyglutarsyre, sukkersyre, slimsyre.

Som overgangstyper til de polymere karbonsyrer kan nævnes karboksymetylætere af sukker, stivelse og cellulose.

Blandt de polymere karbonsyrer spiller f.eks. polymerisaterne af akrylsyre, hydroksyakrylsyre, maleinsyre, itakonsyre, mesakonsyre, akonitsyre, metylenmalonsyre, citrankonsyre og lignende samt copolymerisater af de ovennævnte karbonsyrer indbyrdes og med ætylenisk umættede forbindelser, såsom ætylen, propylen, isobutylen, vinylal-

5 kohol, vinylmetylæter, furan, akrolein, vinylacetat, akrylamid, akrylnitril, metakrylsyre, krotonsyre o.s.v., f.eks. 1:1-blandingspolymerisaterne af maleinsyreanhydrid og ætylen eller propylen eller furan en særlig rolle.

10 Andre polymere karbonsyrer af typen polyhydroksypolykarbonsyrer eller polyaldehyd-polykarbonsyrer er i det væsentlige stoffer opbygget af akrylsyre- og akroleinenheder eller akrylsyre- og vinylalkoholenheder, som kan fås ved copolymerisation af akrylsyre og akrolein eller ved polymerisation af akrolein og påfølgende Cannizzaro-

15 reaktion, eventuelt i nærværelse af formaldehyd.

Eksempler på fosforholdige organiske kompleksdannere er alkanpolyfosfonsyrer, amino- og hydroksyalkanpolyfosfonsyrer og fosfonkarbonsyrer som f.eks. forbindelserne metandifosfonsyre, propan-1,2,3-

20 trifosfonsyre, butan-1,2,3,4-tetrafosfonsyre, polyvinylfosfonsyre, 1-aminoætan-1,1-difosfonsyre, 1-amino-1-fenyl-1,1-difosfonsyre, aminotrimetylentrifosfonsyre, metylamino- eller ætylaminodimetylen-

difosfonsyre, ætylendiaminotetrametylentetrafosfonsyre, 1-hydroksyætan-1,1-difosfonsyre, fosfoneddikesyre, fosfonpropionsyre, 1-fosfon-

25 ætan-1,2-dikarbonsyre, 2-fosfonpropan-2,3-dikarbonsyre, 2-fosfonbutan-1,2,4-trikarbonsyre, 2-fosfonbutan-2,3,4-trikarbonsyre samt blandingspolymerisater af vinylfosfonsyre og akrylsyre.

Ved anvendelsen ifølge opfindelsen af de ovenfor beskrevne aluminiumsilikater er det, selv ved anvendelse af fosforholdige, uorganiske

30 eller organiske kompleksdannelses- eller fældningsmidler for kalcium, uden videre muligt at holde fosforindholdet i behandlingsflotterne på højst 0,6 g/l, fortrinsvis på højst 0,3 g/l af organisk og/eller uorganisk bundet fosfor. Der kan dog også med godt resultat arbej-

35 des helt fosforfrit.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen under anvendelse af aluminiumsilikater kan benyttes indenfor talrige områder af teknikken og hushold-

ningen til de mest forskelligartede rensesopgaver. Eksempler på sådanne anvendelsesområder er rensning af redskaber, apparatur, rørledninger og beholdere af træ, kunststof, metal, keramik, glas o.s.v. i industrien eller andre erhverv, rensning af møbler, vægge, gulve, genstande af keramik, glas, metal, træ, kunststof, rensning af polerede eller lakerede flader i husholdningen, o.s.v. Særligt vigtige anvendelsesområder er vask og blegning af tekstiler og maskinel rensning af service af enhver art i industrien, industrielle vaskerier og i husholdningen.

- 10 Tekstilerne, der skal vaskes, kan bestå af de mest forskelligartede taver af naturlig eller syntetisk oprindelse. Hertil hører f.eks. bomuld, regeneratcellulose eller lærred samt tekstiler, der indeholder højforædlede bomuldstaver eller syntetiske kemiske taver som f.eks. polyamid, polyester, polyakrylnitril, polyuretan, polyvinyl-
15 klorid eller polyvinylidenkloridtaver. Vaskemidlerne ifølge opfindelsen kan også anvendes til vask af de tekstiler af blandingsvæv af syntesetaver og bomuld, der kaldes strygefri.

Ved vask og rensning af de nævnte tekstiler under anvendelse af
20 vandige rensesflotter, der indeholder aluminiumsilikaterne suspenderet, kan vaske- eller rensesvirkningen forbedres ved sædvanlige bestanddele af sådanne behandlingsflotter. Hertil hører f.eks.: tensider, tensidagtige eller ikke-tensidagtige skumstabilisatorer eller -inhibitorer, tekstilblødgørende midler, neutrale eller alkalisk reagerende buildere, kemisk virkende blegemidler samt stabilisatorer og/eller aktivatorer for disse, smudsbærere, korrosionsinhibitorer, antimikrobielle stoffer, enzymer, klaringsmidler, farve- og duftstoffer, o.s.v.

- 30 Ved anvendelse af et eller flere af de ovennævnte stoffer, der sædvanligvis findes i vaske- og rensesflotter til tekstiler, overholdes hensigtsmæssigt følgende koncentrationer:

0,1 - 2,5 g/l tensider

- 35 0,5 - 6 g/l builderstoffer

0,15 - 0,4 g/l aktiv oxygen eller ækvivalente mængder aktiv klor.

pH-værdien af tekstilbehandlingsflotterne kan, alt efter det substrat der skal vaskes eller renses, ligge i området fra 6 til 13, fortrinsvis 8,5-12.

5 Ved service skal forstås alle i husholdningen, i erhvervsmæssige forretninger og i industrien, ved tilberedning og servering af spisevarer og drikkevarer benyttede redskaber og apparater af keramisk materiale, glas, kunststof, træ og metal, som skal renses efter anvendelsen. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan altså foruden i husholdningen og i hoteller og restauranter anvendes i store køk-
10 ner, mælkerier, i drikkevareindustrien, f.eks. i bryggerier, i virksomheder der fremstiller limonade, mineralvand og frugtsafter, til maskinel skylning og rensning især af flasker. Fremgangsmåden egner sig også til skylning af laboratorieudstyr, også når dette er forurenet af andre rester end madrester.

15 Ved maskinel skylning af service anvendes de ovenfor definerede aluminiumsilikater fortrinsvis i en koncentration på 0,5-3 g/l. Især kombinerer man dem med alkalisk reagerende stoffer, som anvendes i en sådan mængde, at pH-værdien af behandlingsflotten ligger i området fra 8 til 13. Sådanne alkalisk reagerende stoffer er fortrinsvis
20 alkalisilikater og alkalikarbonater og, for så vidt der tilstræbes højere pH-værdier, alkalihydroksyder.

25 Virkningen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen eller det til udførelsen af den anvendte middel kan forbedres ved tilsætning af ringe mængder tensider, især ikke-ioniske tensider. Desuden har en anvendelse af oksyderende stoffer vist sig fordelagtigt, især af aktive klorforbindelser, eventuelt også af perforbindelser.

30 Man har allerede i længere tid søgt efter en brugbar fosfaterstatning, som ikke blot kan binde calcium, men også kan nedbrydes biologisk i spildevandet. Man har derfor foreslået de mest forskelligartede organiske forbindelser som fosfaterstatninger. Den foreliggende opfindelses lære om til dette formål at anvende vandopløselige, kationbyttende aluminiumsilikater er derfor en fuldstændig
35 afvigelse fra den samlede fagverdens arbejdsretning. Det er særligt overraskende, at de vandopløselige aluminiumsilikater kan udskylles fuldstændigt f.eks. af tekstiler. Anvendelsen af aluminium=

silikaterne bevirker i to henseender en aflastning af spildevandet: de mængder fosfor, som kommer i spildevandet, reduceres stærkt eller elimineres helt, og desuden kræver aluminiumsilikaterne ingen form for oxygen til den biologiske nedbrydning. De er af mineralsk karakter, afsætter sig gradvis i klaringsanlæg eller i naturlige vandløb og opfylder derved idealkravene til en fosfaterstatning. Men også vaske- og renseteknisk har de fordele sammenlignet med andre allerede foreslåede fosfaterstatninger: de adsorberer farvede forureninger, understøtter hindringen af gråningen og sparer derved kemisk virkende blegemidler.

Opfindelsen angår endvidere midler bestemt til udførelse af den beskrevne fremgangsmåde indeholdende stoffer, som binder kalcium. Disse midler er ejendommelige ved, at de foruden mindst én vaskende, blegende eller rensende, uorganisk eller organisk forbindelse som kalciumbindende forbindelse indeholder de i krav 1 definerede aluminiumsilikater. Desuden kan der i sådanne midler findes øvrige sædvanlige hjælpe- og tilsætningsstoffer for det meste i ringe mængde.

Aluminiumsilikatindholdet af sådanne midler kan ligge i området fra 5 til 95, fortrinsvis 10 til 60%.

Midlerne ifølge opfindelsen kan endvidere indeholde kompleksdannere eller fældningsmidler for kalcium, hvis virkning erkendes alt efter den kemiske karakter af midlet allerede ved indhold på 2-15%. Disse kompleksdannere eller fældningsmidler kan også indeholdes i præparaterne i større mængder, dog med den begrænsning at mængden af de i midlerne ifølge opfindelsen eventuelt værende uorganiske fosfater og/eller organiske fosfater ikke er større end svarende til et regnemæssigt samlet fosfatindhold af midlet på 6%, fortrinsvis 3%.

Alle disse procentangivelser er vægtprocenter. De refererer til det vandfrie, aktive stof (= AS).

Til de i vaske- eller rensedemidlerne indeholdte forbindelser, der virker vaskende, blegende eller rensende, hører f.eks. tensider, tensidagtige eller ikke-tensidagtige skumstabilisatorer eller -inhibitorer, tekstilblødgørende midler, neutrale eller alkalisk reagerende builderstoffer, kemisk virkende blegemidler samt stabilisato-

rer og/eller aktivatorer for disse. Desuden andre hjælpe- og tilsætningsstoffer, der er til stede i ringe mængde, f.eks. korrosionsinhibitorer, antimikrobielle stoffer, smudsbærere, enzymer, klaringsmidler, farve- og duftstoffer, o.s.v.

5 S sammensætningen af et typisk tekstilvaskemiddel til anvendelse ved temperaturer i området fra 50 til 100°C ligger indenfor området af følgende recept:

- 10 5 - 30% anioniske og/eller ikke-ioniske og/eller zwitter-ioniske tensider
- 5 - 70% aluminiumsilikater (beregnet på AS) af ovenstående definition
- 15 2 - 45% kompleksdannere for kalcium
- 0 - 50% vaskealkalier, der ikke er egnede til kompleksdannelse (alkaliske builderstoffer)
- 20 0 - 50% blegemidler samt øvrige tilsætningsstoffer, der for det meste er til stede i ringe mængde i tekstilvaskemidler.

Sammensætningen af typiske maskinopvaskemidler ligger indenfor rammerne af følgende recept:

- 25 10 - 60% alkalisilikater og/eller -karbonater og/eller -hydroksyder, der delvis kan være erstattet af fortrinsvis uorganiske fosforholdige kompleksdannere, i mængder der svarer til de ovenfor anførte størstemængder for fosfor
- 30 10 - 65% aluminiumsilikater (beregnet på AS) af ovenstående definition
- 35 0 - 40% øvrige sædvanlige bestanddele af maskinopvaskemidler.

Til de øvrige sædvanlige bestanddele af maskinopvaskemidler hører følgende stoffer, hvoraf fortrinsvis mindst ét er til stede i de anførte mængder:

1,0 - 10% stoffer indeholdende aktivt klor eller
aktiv oxygen

0,5 - 10% tensider, især ikke-ioniske tensider

2,0 - 20% natriumsulfat og/eller vand.

5 I det følgende gives en oversigt over de til anvendelse i midlerne ifølge opfindelsen egnede stoffer.

10 Tensiderne indeholder i molekylet mindst én hydrofob organisk rest og én vandopløseliggørende, anionisk, zwitterionisk eller ikke-ionisk gruppe. For så vidt angår den hydrofobe rest drejer det sig for det meste om en alifatisk kulbrinterest med 8-26, fortrinsvis 10-22 og især 12-18 kulstofatomer eller en alkyларomatisk rest med 6-18, fortrinsvis 8-16 alifatiske kulstofatomer.

15 Som anioniske tensider kan f.eks. anvendes sæber af naturlige eller syntetiske, fortrinsvis mættede fedtsyrer eventuelt også af harpikssyrer eller naftensyrer. Egnede syntetiske, anioniske tensider er sådanne af typen sulfonater, sulfater og syntetiske karboksylater.

20 Som tensider af sulfonattypen kan der være tale om alkylbenzolsulfonater (C_{9-15} -alkyl), blandinger af alken- og hydroksyalkansulfonater samt disulfonater, således som de f.eks. kan fås af monoolefiner med endestillet eller indre stillet dobbeltbinding ved sulfonering med luftformig svovltrioksyd og påfølgende alkalisk eller sur hydrolyse af sulfoneringsproduktet. Endvidere egner sig alkan-

25 sulfonater, der kan fås af alkaner ved sulfoklorering eller sulfoksydation og påfølgende hydrolyse eller neutralisation eller ved bisulfitaddition til olefiner. Andre brugbare tensider af sulfonattypen er esterne af α -sulfofedtsyrer f.eks. α -sulfonyrer af hydrede metyl- eller ætylestere af kokosfedtsyre, palmekernerfedtsyre eller talgfedtsyre.

35 Egnede tensider af sulfattypen er svovlsyremonoestere af primære alkoholer (f.eks. af kokosfedtalkoholer, talgfedtalkoholer eller oleylalkohol) og af sekundære alkoholer. Endvidere egner sig sulfaterede fedtsyrealkanolamider, fedtsyremonoglycerider eller omsæt-

ningsprodukter af 1-4 mol ætylenoksyd med primære eller sekundære fedtalkoholer eller alkylfenoler.

Andre egnede anioniske tensider er fedtsyreesterne eller -amiderne af hydrokxy- eller aminokarbonsyrer eller -sulfonsyrer som f.eks.
5 fedtsyresarkosider, -glykolater, -laktater, -taurider eller -isæti-
nater.

De anioniske tensider kan foreligge i form af deres natrium-, kalium- og ammoniumsalte og som opløselige salte af organiske baser, såsom
10 mono-, di- eller triætanolamin.

Som ikke-ioniske tensider kan anvendes tillejringsprodukter af 4-40, fortrinsvis 4-20 mol ætylenoksyd til 1 mol fedtalkohol, alkylfenol, fedtsyre, fedtamin, fedtsyreamid eller alkansulfonamid. Særligt
15 vigtige er tillejringsprodukter af 5-16 mol ætylenoksyd til kokos- eller talgfedtalkoholer, til oleylalkohol eller til sekundære alkoholer med 8-18, fortrinsvis 12-18 kulstofatomer, samt til mono- eller dialkylfenoler med 6-14 kulstofatomer i alkylresten. Foruden disse vandopløselige, ikke-ioniske stoffer kan der imidlertid også
20 anvendes ikke-vandopløselige eller ikke-fuldstændigt vandopløselige polyglykolætere med 1-4 ætylenglykolæterrester i molekylet, især når de anvendes sammen med vandopløselige, ikke-ioniske eller anioniske tensider.

25 Som ikke-ioniske tensider kan endvidere bruges de vandopløselige tillejringsprodukter af ætylenoksyd til polypropylenglykol (Pluronic[®]), alkylendiamin-polypropylenglykol (Tetronics[®]) og alkylpolypropylenglykoler med 1-10 kulstofatomer i alkylkæden, og som indeholder 20-250 ætylenglykolætergrupper og 10-100 propylenglykolætergrupper, og hvori polypropylenglykolkæden fungerer som hydrofob
30 rest.

Også ikke-ioniske tensider af typen aminoksyd eller sulfoksyd kan anvendes.

35 Skummeevnen af tensiderne kan forøges eller formindskes ved kombination af egnede tensidtyper. En formindskelse kan ligeledes opnås ved tilsætning af ikke-tensidagtige, organiske stoffer.

Som skumstabilisatorer egner sig, især til tensider af sulfonat- eller sulfattypen, kapillaraktive karboksy- eller sulfobetainer samt de ovennævnte ikke-ioniske stoffer af alkylolamidtypen. Desuden er der til dette formål foreslået fedtalkoholer eller højere endestillede dioler.

En formindsket skummeevne, som er ønskelig ved arbejde i maskiner, opnår man ofte ved kombination af forskellige tensidtyper, f.eks. af sulfater og/eller sulfonater med ikke-ioniske stoffer og/eller med sæber. Med sæber stiger skumdæmpningen med mætningsgraden og C-tallet af fedtsyreresten. Sæber af mættede C_{20-24} - fedtsyrer egner sig derfor især som skumdæmpende midler.

Til de ikke-tensidagtige skuminhibitorer hører eventuelt klorholdige N-alkylerede aminotriaziner, som man får ved omsætning af 1 mol cyanurklorid med 2-3 mol af en mono- og/eller dialkylamin med 6-20, fortrinsvis 8-18 kulstofatomer i alkylresten. På lignende måde virker propoksylerede og/eller butoksylerede aminotriaziner, f.eks. produkter som man får ved tillejring af 5-10 mol propylenoksyd til 1 mol melamin og yderligere tillejring af 10-50 mol butylenoksyd til dette propylenoksydderivat.

Som ikke-tensidagtige skuminhibitorer egner sig ligeledes vandueløselige, organiske forbindelser, såsom paraffiner eller halogenparaffiner med smeltepunkter under 100°C , alifatiske C_{18} - til C_{40} -ketoner samt alifatiske karbonsyreestere, som i syreresten eller alkoholresten, eventuelt i begge disse rester, indeholder mindst 18 kulstofatomer (f.eks. triglycerider eller fedtsyrefedtalkoholestere). De kan især anvendes til dæmpning af skummet med kombinationer af tensider af sulfat- og/eller sulfonattypen med sæbe.

Særligt svagt skummende, ikke-ioniske stoffer, der kan anvendes både alene og i kombination med anioniske, zwitterioniske og ikke-ioniske tensider, og som nedsætter skummeevnen af stærkt skummende tensider, er tillejningsprodukterne af propylenoksyd til de allerede nævnte kapillaraktive polyætylenglykolætere, samt de ligeledes allerede beskrevne tillejningsprodukter af ætylenoksyd til polypropylenglykoler og til alkylendiaminpolypropylenglykoler eller til C_{1-10} -alkylpolypropylenglykoler.

Som builderstoffer egner sig svagt sure, neutrale eller alkalisk reagerende, uorganiske eller organiske salte.

Brugbare salte er f.eks. bikarbonater, karbonater, borater eller silikater af alkalimetaller, alkalisulfater samt alkalisaltes af organiske, ikke-kapillaraktive sulfonsyrer, karbonsyrer og sulfo-
5 karbonsyrer indeholdende 2-9 kulstofatomer. Hertil hører f.eks. de vandopløselige salte af benzolsulfonsyre, toluolsulfonsyre, xylolsulfonsyre eller kumolsulfonsyre og sulfoeddikesyre, sulfo-
10 ravsyre eller sulfoftalsyre.

10 De allerede som kompleksdannere eller fældningsmidler for calcium nævnte forbindelser er anvendelige som builderstoffer. De kan derfor findes i midlerne ifølge opfindelsen også i større mængder end nødvendigt til at opfylde deres funktion som kompleksdannere eller
15 fældningsmidler for calcium.

Bestanddelene af de fortrinsvis som tekstilvaskemidler eller som husholdningsrensninger anvendelige produkter, især builderstofferne, vælges for det meste således, at præparaterne reagerer neutralt
20 til kraftigt alkalisk, således at pH-værdien af en 1%ig opløsning af præparatet for det meste ligger i området fra 7 til 12. Finvaskemidler har for det meste neutral til svag alkalisk reaktion (pH-værdi 7-9,5), medens iblødsætningsmidler, forvaskemidler og kogevaskemidler indstilles stærkere alkalisk (pH-værdi 9,5-12, fortrins-
25 vis 10-11,5). Hvis der til specielle rensningsformål kræves højere pH-værdier, kan disse indstilles ved anvendelse af alkalisilikater med egnede $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold eller alkalihydroxyder.

Blandt de forbindelser, der tjener som blegemidler, og som giver
30 H_2O_2 i vand, har natriumperborattetrahydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) og -monohydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) særlig betydning. Andre borater, der giver H_2O_2 , er dog også brugbare, f.eks. perboraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$. Disse forbindelser kan helt eller delvis erstattes af andre aktive
35 oxygenbærere, især af peroksyhydrater, såsom peroksykarbonater ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$), peroksypropylofosfater, citratperhydrater, urinstof- H_2O_2 - eller melamin- H_2O_2 -forbindelser samt af persure salte, der giver H_2O_2 , som f.eks. caroater (KHSO_5), perbenzoater eller peroksyftalater.

Det er hensigtsmæssigt at indarbejde sædvanlige vandopløselige og/eller vandopløselige stabilisatorer for peroksyforbindelserne sammen med disse i mængder på 0,25-10 vægt%. Som vandopløselige stabilisatorer, der f.eks. udgør 1-8, fortrinsvis 2-7 vægt% af det samlede præparat, egner sig magniumsilikater $MgO:SiO_2 = 4:1$ til 1:4, fortrinsvis 2:1 til 1:2 og især 1:1, som for det meste fås ved fældning af vandige opløsninger. Som vandopløselige stabilisatorer, der kan være til stede sammen med vandopløselige, egner sig blandt de ovennævnte kompleksdannelses- og fældningsmidler for kalciumpioner de organiske kompleksdannere, der også har en udpræget kompleksdannelsesevne overfor tunge metalioner, såsom alkalisaltene af ætylendiamintetraeddikesyre, aminotrimetylentrifosfonsyre eller 1-hydrokxyætan-1,1-difosfonsyre.

For at få en tilfredsstillende blegevirkning allerede ved temperaturer under $80^{\circ}C$, især i området $40-60^{\circ}C$, indarbejdes fortrinsvis aktivatorholdige blegekomponenter i præparaterne.

Som aktivatorer for de perforbindelser, der giver H_2O_2 i vand, kan anvendes bestemte N-acyl-, O-acylforbindelser, som danner organiske persyrer med dette H_2O_2 , især acetyl-, propionyl- eller benzoylforbindelser, samt kulsyre- eller pyrokulsyreestere. Brugbare forbindelser er blandt andre: N-diacylerede og N,N'-tetraacylerede aminer som f.eks. N,N,N',N'-tetraacetyl-metylendiamin eller -ætylendiamin, N,N-diacetylanilin og N,N-diacetyl-p-toluidin eller 1,3-diacylerede hydantoiner, alkyl-N-sulfonylkarbonamider, f.eks. N-metyl-N-mesylacetamid, N-metyl-N-mesylbenzamid, N-metyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid og N-metyl-N-mesyl-p-metoksybenzamid, N-acylerede cykliske hydrazider, acylerede triazoler eller urazoler, som f.eks. monoacetylmaleinsyrehydrazid, O,N,N-trisubstituerede hydroksylaminer som f.eks. O-benzoyl-N,N-succinyl-hydroksylamin, O-acetyl-N,N-succinyl-hydroksylamin, O-p-metoksybenzoyl-N,N-succinyl-hydroksylamin, O-p-nitrobenzoyl-N,N-succinyl-hydroksylamin og O,N,N-triacetylhydroksylamin, N,N'-diacyl-sulfurylamid som f.eks. N,N'-dimetyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid og N,N'-dietyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid, triacylcyanurater f.eks. triacetyl- eller tribenzoylcyanurat, karbonsyreanhydrid f.eks. benzosyreanhydrid, m-klorbenzosyreanhydrid, ftalsyreanhydrid, 4-klorftalsyreanhydrid, sukkerestere såsom glukosepentaacetat, 1,3-diacyl-4,5-diacyloksyimidazolidiner, f.eks. for-

bindelserne 1,3-diformyl-4,5-diacetoksyimidazolidin, 1,3-diacetyl-4,5-diacetoksyimidazolidin, 1,3-diacetyl-4,5-dipropionylksoxyimidazolidin, acylerede glykoluriler som f.eks. tetrapropionylglykoluril eller diacetyl-dibenzoylglykoluril, diacylerede 2,5-diketopiperaziner som f.eks. 1,4-diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-dipropionyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-dipropionyl-3,6-dimetyl-2,5-diketopiperazin, acetylerings- eller benzoyleteringsprodukter af propylen-diurinstof eller 2,2-dimetylpropylendiurinstof (2,4,6,8-tetraazabicyklo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion eller dens 9,9-dimetylderivat), natriumsalte af p-(ætoksykarbonyloksy)-benzosyre og p-(propoksykarbonyloksy)-benzolsulfonsyre.

De som blegemidler tjenende aktive klorforbindelser kan være af uorganisk eller organisk karakter.

Til de uorganiske aktive klorforbindelser hører alkalihypokloriter, der især kan anvendes i form af deres blandingssalte eller tillejningsforbindelser til ortofosfater eller til kondenserede fosfater som f.eks. til pyro- og polyfosfater eller til alkalisilikater. Hvis vaske- og vaskehjælpemidlerne indeholder monopersulfater og -klorider, danner der aktivt klor i vandig opløsning.

Som organiske aktive klorforbindelser kan der især være tale om N-klorforbindelserne, hvor 1 eller 2 kloratomer er bundet til et nitrogenatom, idet fortrinsvis den tredje valens af nitrogenatomet fører til en negativ gruppe, især til en CO- eller SO₂-gruppe. Til disse forbindelser hører diklor- og triklorcyanursyre eller deres salte, klorerede alkylguanider eller alkylbiguanider, klorerede hydantoiner og klorerede melaminer.

I præparaterne ifølge opfindelsen kan der endvidere findes smudsbærere, som holder det fra taverne løsgjorte smuds suspenderet i flotten og derved forhindrer gråning. Hertil egner sig vandopløselige kolloider for det meste af organisk karakter som f.eks. de vandopløselige salte af polymere karbonsyrer, lim, gelatine, salte af æterkarbonsyrer eller ætersulfonsyrer af stivelse eller cellulose eller salte af sure svovlsyreester af cellulose eller af stivelse. Også vandopløselige polyamider indeholdende sure grupper er egnede til dette formål. Endvidere kan anvendes opløselige stivelse-

præparater og andre end de ovennævnte stivelseprodukter som f.eks. nedbrudt stivelse, aldehydstivelse o.s.v. Også polyvinylpyrrolidon er brugbart.

Enzympræparaterne, der kan anvendes, er for det meste en blanding
5 af enzymer med forskellig virkning, f.eks. af proteaser, karbohydra-
ser, esteraser, lipaser, oksidoreduktaser, katalaser, peroksydaser,
ureaser, isomeraser, lyaser, transferaser, desmolaser eller nuklea-
ser. Af særlig interesse er de af bakteriestammer eller svampe så-
som *Bacillus subtilis* eller *Streptomyces griseus* udvundne enzymer,
10 især proteaser eller amylaser, der er forholdsvis bestandige over-
for alkali, perforbindelser og anioniske tensider og er virksomme
endnu ved temperaturer indtil 70°C.

Enzympræparater bringes af fabrikanterne i handelen for det meste
15 som vandige opløsninger af de virksomme stoffer eller som pulver,
granulater eller som koldt forstøvede produkter. De indeholder of-
te som tilsætningsmiddel natriumsulfat, natriumklorid, alkaliorto-,
pyro- eller polyfosfater, især tripolyfosfat. Særligt vægt lægges
på støvfrie præparater. Man får dem på kendt måde ved indarbejd-
20 ning af olieagtige eller pastaformede, ikke-ioniske stoffer eller
ved granulering ved hjælp af smeltning af krystalvandholdige salte
i eget krystalvand.

Der kan indarbejdes enzymer, som er specifikke overfor en bestemt
25 smudsart, f.eks. proteaser eller amylaser eller lipaser. Fortrins-
vis anvender man kombinationer af enzymer med forskellig virkning,
især kombinationer af proteaser og amylaser.

Vaskemidlerne kan som optiske klaringsmidler til bomuld især inde-
30 holde derivater af diaminostilbendisulfonsyre eller alkalimetalsalte
heraf. Egnede er f.eks. salte af 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-
1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsyre eller på lig-
nende måde opbyggede forbindelser, som i stedet for morfolinogrup-
pen bærer en diætanolaminogruppe, en metylaminogruppe eller en 2-
35 metoksyætylaminogruppe. Som klaringsmidler til polyamidtaver kan
der være tale om sådanne af typen 1,3-diaryl-2-pyrazoliner, f.eks.
forbindelsen 1-(p-sulfamoylfenyl)-3-(p-klorfenyl)-2-pyrazolin samt
forbindelser opbygget på lignende måde, der i stedet for sulfamoyl-

gruppen bærer f.eks. metoksykarbonyl-, 2-metoksyætoksykarbonyl-, acetylamino- eller vinylsulfonylgruppen. Brugbare polyamidklaringsmidler er endvidere de substituerede aminokumariner, f.eks. 4-metyl-7-dimetylamino- eller 4-metyl-7-diætylamino-kumarin. Endvidere kan som polyamidklaringsmidler bruges forbindelserne 1-(2-benzimidazolyl)-
5 2-(1-hydroksyætyl-2-benzimidazolyl)-ætylen og 1-ætyl-3-fenyl-7-diætylamino-karbostryl. Som klaringsmidler til polyestertaver og polyamidtaver egner sig forbindelserne 2,5-di-(2-benzoksazolyl)-tiofen, 2-(2-benzoksazolyl)-nafto[2,3-b]-tiofen og 1,2-di-(5-metyl-2-benzoksazolyl)-ætylen. Endvidere kan der anvendes klaringsmidler
10 af typen substitueret 4,4'-distyryldifenyl, f.eks. forbindelsen 4,4'-bis(4-klor-3-sulfostyryl)-difenyl. Også blandinger af de førnævnte klaringsmidler kan anvendes.

Af særlig praktisk interesse er midler ifølge opfindelsen af pulverformet eller kornet beskaffenhed, som kan fremstilles på alle indenfor teknikken kendte fremgangsmåder.

Således kan de pulverformede aluminiumsilikater f.eks. på simpel måde blandes med de andre komponenter af vaskemidlet, idet olieagtige eller pastaformede produkter som f.eks. ikke-ioniske stoffer
20 sprøjtes på pulveret. En anden fremstillingsmulighed består i indarbejdning af de pulverformede aluminiumsilikater i de andre bestanddele af midlet, der foreligger som en vandig grød, og som så ved krystallisationer eller ved tørring af vandet i varme omdannes
25 til et pulver. Efter varmtørring f.eks. på valser eller i forstøvningstårne kan varmfølsomme og fugtighedsfølsomme bestanddele indarbejdes, som f.eks. blegekomponenter og aktivatorer for disse, enzymer, antimikrobielle stoffer o.s.v.

Ifølge en særlig foretrukken fremgangsmåde fremstilles pulverformede
30 til kornede, godt hældelige præparater ved, at man blander de fra deres fremstilling endnu fugtige, krystallinske aluminiumsilikater med afrundede hjørner og kanter i det mindste med en del af de øvrige bestanddele af præparatet og omdanner denne blanding på i og
35 for sig kendt måde til det hældelige produkt. Denne fremgangsmåde gør det muligt at forarbejde de efter fældningen til den røntgenkrystallinske form med afrundede hjørner og kanter overførte finedelte aluminiumsilikater endnu i fugtig tilstand direkte, d.v.s.

uden besværlig isolering og tørring, til faste, fortrinsvis hældelige præparater. Det er en særlig fordel ved fremgangsmåden, at aluminiumsilikatpartiklerne i det væsentlige beholder den af fremstillingsbetingelserne bestemte fordelingsgrad, medens de ved en mellemliggende tørring bager sammen til større aggregater.

5

De ved denne foretrukne fremgangsmåde anvendelige aluminiumsilikater kan i det væsentlige forarbejdes i følgende leveringstilstande:

10 a) endnu flydedygtig suspension af aluminiumsilikatet i moderluden, hvori det befinder sig efter endt fremstilling, idet moderluden fortrinsvis ikke indeholder nogen opløste aluminiumforbindelser,

b) aluminiumsilikat, hvorfra moderluden er blevet delvis fraskilt,

15 c) efter delvis eller fuldstændig udvaskning af moderluden fremkommet endnu flydedygtig suspension af aluminiumsilikatet i vand,

d) aluminiumsilikat, hvorfra vaskevandet delvis er fraskilt.

20 De under b) og c) betegnede leveringstilstande omfatter især seje pastaer, men også produkter, der ser pulverformige ud, men endnu indeholder vedhæftende vand.

25 Moderluden indeholder i reglen endnu overskydende ætsalkalier og/eller alkalisilikater, som ved den videre forarbejdning af aluminiumsilikaterne kan overføres i bestanddele af de vaske- og rensningsmidler, som skal fremstilles, eventuelt efter neutralisation med syrer eller sure salte.

30 Sidstnævnte kan være af uorganisk karakter, f.eks. kuldioksyd, bikarbonater, svovlsyre, bisulfater, andre mineralsyrer o.s.v. Men også organiske syrer kan anvendes til dette formål, f.eks. fedtsyrer eller anioniske tensider i syreform. Der kan også anvendes stoffer, som ikke er sure, men som kan overføres til anioniske
35 tensider ved alkalisk forsæbning, som f.eks. SO_3 -sulfoneringsprodukterne af olefiner og sulfoksydations- eller sulfokloreringsprodukterne af alkaner. Andre på dette sted anvendelige syrer er de i præparaterne ifølge opfindelsen anvendte kompleksdannere eller fældningsmidler for kalcium (builderstoffer).

En delvis eller fuldstændig fraskillelse af moderluden kan være fordelagtig, hvis man enten vil føre moderluden tilbage til fremstillingen af aluminiumsilikaterne, eller hvis der skal fremstilles neutralt til svagt alkalisk reagerende præparater.

5 Overføringen af de fugtige aluminiumsilikater til de hældbare præparater er mulig i det væsentlige efter to fremstillingsprincipper:

1. Den fugtige blanding af aluminiumsilikaterne med i det mindste en del af de øvrige vaskemiddelbestanddele omdannes til hældedygtig
10 beskaffenhed ved tørring.

2. Det med vand eller moderlud i berøring stående aluminiumsilikat blandes med stoffer, som binder vandet som hydratvand og/eller kry-
15 stalvand.

Det første fremstillingsprincip kan i praksis udføres ved varm for-
støvning eller tørring af den vandholdige blanding på varme flader.

Ved det andet fremstillingsprincip er der flere muligheder for udfø-
20 relsen. Hvis man går ud fra flydedygtige, vandholdige aluminiumsi-
likater, kan disse sprøjtes på de bevægede faste bestanddele, hvil-
ket f.eks. kan ske på bevægede tallerkener, i roterende tromler, i
skovlapparater og i hvirvellag. Hvis aluminiumsilikaterne forelig-
ger som fugtige, men ikke mere flydedygtige, tilsyneladende pulver-
25 formede masser, er det ofte tilstrækkeligt med en blanding med de
faste bestanddele af det præparat, der skal fremstilles, for at få
et granuleret produkt.

Vaske- og rensemidlerne ifølge opfindelsen kan foruden tensider og/
30 eller builderstoffer f.eks. indeholde følgende bestanddele: ikke-
tensidagtige skumstabilisatorer eller -inhibitorer, tekstilblødgø-
rende midler, kemisk virkende blegemidler samt stabilisatorer og/
eller aktovatorer for disse, smudsbærere, korrosionsinhibitorer,
antimikrobielle stoffer, enzymer, klaringsmidler, farve- og duft-
35 stoffer, o.s.v. Af disse er nogle, f.eks. perforbindelser, aktive
klorforbindelser og mange enzymer, ustabile overfor fugtighed og/
eller varme, således at man for det meste blander dem med det tørre
og afkølede, hældbare produkt. Også olieagtige eller pastaformede

bestanddele som f.eks. ikke-ioniske tensider, antimikrobielle stoffer o.s.v. til sættes ofte bagefter til det færdige hældbare produkt. Opfindelsen illustreres nærmere af følgende eksempler.

5 Eksempler

Der beskrives først fremstillingen af de aluminiumsilikater, som skal anvendes, for hvilke der ikke kræves nogen beskyttelse.

10 I en 15 liter beholder blev der til aluminatopløsningen sat silikatopløsning under stærk omrøring. Der blev omrørt med en omrører med dispergeringsskive med 3000 omdrejninger pr. minut. Begge opløsninger havde stuetemperatur. Der dannedes under eksoterm reaktion som primært fældningsprodukt et røntgenamorft natriumaluminiumsilikat. Efter 10 minutters omrøring blev suspensionen af fældningsproduktet
15 overført til en krystallisationsbeholder, hvor den med henblik på krystallisation blev i 6 timer ved 90°C under omrøring (250 omdrejninger pr. minut). Efter frasugning af luden fra krystalgrøden og eftervask med afioniseret vand, indtil det bortløbende vaskevand havde en pH-værdi på ca. 10, blev filterremanensen tørret. I stedet for de tørrede aluminiumsilikater benyttede man i nogle tilfælde
20 til fremstilling af vaske- og rensedmidlerne suspensionen af krystallisationsproduktet eller krystalgrøden. Vandindholdet blev bestemt ved 1 times opvarmning af det forud tørrede produkt til 800°C. De til en pH-værdi på 10 vaskede og derefter tørrede aluminiumsilikater
25 blev derefter formalet i en kuglemølle. Kornstørrelsefordelingen blev bestemt ved hjælp af en sedimentationsvægt.

Alle procentangivelser er vægtprocenter.

30 Kalciumbindeevnen af aluminiumsilikaterne blev bestemt på følgende måde: til 1 liter af en vandig opløsning indeholdende 0,594 g CaCl_2 (= 300 mg $\text{CaO}/\text{l} = 30^{\circ}\text{dH}$) og indstillet til en pH-værdi på 10 med fortyndet NaOH sættes 1 g aluminiumsilikat (beregnet som AS). Derefter omrøres suspensionen kraftigt i 15 minutter ved en temperatur
35 på 22°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$). Efter frafiltrering af aluminiumsilikatet bestemmer man resthårdheden x af filtratet. Deraf beregnes kalciumbindeevnen for aluminiumsilikatet til $(30-x) \cdot 10 \text{ mg CaO/g AS}$.

Hvis man bestemmer kalciumbindeevnen ved højere temperaturer, f.eks. ved 60°C, finder man i almindelighed bedre værdier end ved 22°C.

Denne omstændighed udmærker aluminiumsilikaterne fremfor de fleste opløselige kompleksdannere, der hidtil har været foreslået til anvendelse i vaskemidler, og udgør en særlig teknisk fordel ved deres anvendelse.

Fremstillingsbetingelser for aluminiumsilikat R I:

- 10 Fældning: 7,63 kg af en aluminatopløsning af sammensætningen 13,2% Na₂O, 8,0% Al₂O₃, 78,8% H₂O, 2,37 kg af en natriumsilikatopløsning af sammensætningen 8,0% Na₂O, 26,9% SiO₂, 65,1% H₂O;
- 15 Molforhold i udgangsmateriale: 3,24 Na₂O, 1,0 Al₂O₃, 1,78 SiO₂, 70,3 H₂O;
- Krystallisation: 6 timer ved 90°C;
- 20 Tørring: 24 timer ved 100°C;
- Sammensætning af det tørrede produkt: 0,99 Na₂O, 1,00 Al₂O₃, 1,83 SiO₂, 4,0 H₂O;
- 25 Krystalform: kubisk med stærkt afrundede hjørner og kanter;
- Gennemsnitlig partikeldiameter (for området 0-30μ): 5,4 μ;
- 30 Maksimum for partikelstørrelsefordelingskurven: ligger under 3 μ;
- Kalciumbindeevne: 172 mg CaO/g AS.
- 35 Partikelstørrelsefordelingen blev bestemt ved sedimentationsanalyse i vand ved 25°C med 1 g stof pr. liter vand. Suspensionens pH-værdi 10,1. Suspensionens standhøjde 20 cm. Aluminiumsilikatet R I karakteriseres desuden af den i fig. 1 viste rasterelektronmikroskopiske optagelse.

Fremstillingsbetingelser for aluminiumsilikat R II:

5	Fældning:	12,15 kg af en aluminatopløsning af sammensætningen 14,5% Na ₂ O, 5,4% Al ₂ O ₃ , 80,1% H ₂ O; 2,87 kg af en natriumsilikatopløsning med sammensætningen 8,0% Na ₂ O, 26,9% SiO ₂ , 65,1% H ₂ O;
10	Molforhold i udgangsmateriale:	5,0 Na ₂ O, 1,0 Al ₂ O ₃ , 2,0 SiO ₂ , 100 H ₂ O;
	Krystallisation:	1 time ved 90°C;
15	Tørring:	varmforstøvning af en suspension af det vaskede produkt (pH 10) ved °C, indhold af fast stof i suspensionen %;
	Sammensætning af det tørrede produkt:	0,96 Na ₂ O, 1 Al ₂ O ₃ , 1,96 SiO ₂ , 4 H ₂ O;
20	Krystalform:	kubisk med stærkt afrundede kanter og hjørner;
	Gennemsnitlig partikeldiameter (for området 0-30 μ):	5,4 μ;
25	Maksimum af partikelstørrelsefordelingskurven:	ligger under 3 μ;
	Kalciumbindeevne:	172 mg CaO/g AS.
30	Karakterisering af R II ved rasterelektronmikroskopisk fotografi (fig. 2).	

Til sammenligning vises i fig. 3 en optagelse af et krystallinsk natriumaluminiumsilikat, som består af kubiske krystalliter med udprægede hjørner og kanter.

Fremstillingsbetingelser for kaliumaluminiumsilikat R IIa:

Først blev fremstillet natriumaluminiumsilikat R II. Efter frasu-
 gning af moderluden og vask af krystalmassen med afmineraliseret vand
 til en pH-værdi på 10 blev filterremanensen opslæmmet i 6,1 liter
 af en 25%ig KCl-opløsning. Suspensionen blev i kort tid opvarmet
 5 til 80-90°C, derefter blev afkølet og igen filtreret og vasket.

Tørring: 24 timer ved 100°C;

Sammensætning af det
 10 tørrede produkt: 0,35 Na₂O, 0,66 K₂O, 1,0 Al₂O₃,
 1,96 SiO₂, 4,3 H₂O;

Kalciumbindeevne: 175 mg CaO/g AS.

De i det følgende beskrevne aluminiumsilikater stemmer vidtgående
 15 overens med de ovenfor beskrevne tørrede produkter med hensyn til
 fældnings- og krystallisationsbetingelser og den analytiske sammen-
 sætning af slutproduktet. Af denne grund adskilles disse aluminium=
 silikater fra de tørrede produkter ved et "f" (fugtig), der er an-
 ført bagved den kombination af bogstav og tal, der tjener til ken-
 20 detegning. Disse aluminiumsilikater blev anvendt enten sammen med
 moderluden direkte til fremstilling af vaske- og rensemidler, eller
 moderluden blev afdekanteret eller frafiltreret (filter eller skal-
 centrifuge), og det eventuelt med afioniseret vand udvaskede, endnu
 25 fugtige aluminiumsilikatpulver blev forarbejdet.

Fremstillingsbetingelser for aluminiumsilikatsuspension R I fl:

Fældning: 7,63 kg af en aluminatopløsning af sam-
 30 mensætningen 13,2% Na₂O, 8,0% Al₂O₃,
 78,8% H₂O;
 2,37 kg af en natriumsilikatopløsning
 af sammensætningen 8,0% Na₂O, 26,9% SiO₂,
 65,1% H₂O;

Na₂O-overskud: 0,7 kg = 7%;

35 AS-indhold: 1,6 kg = 16%;

Kalciumbindeevne: 172 mg CaO/g AS.

Fremstillingsbetingelser for aluminiumsilikat R I f2:

Fældning:	Som under R I f1;
Videreforsærlbejdning:	efter krystallisationen fræsugning af moderluden, eftervask med 10 liter vand;
5 AS-indhold:	1,5 kg = 55%;
Kalciumbindeevne:	172 mg CaO/g AS.

I det følgende beskrives vaske- og rensemidlerne ifølge opfindelsen med et indhold af aluminiumsilikater med afrundede hjørner og kanter, samt deres fremstilling under anvendelse af de på ovenfor beskrevne måde fremstillede aluminiumsilikatsuspensioner eller fugtige aluminiumsilikatpulvere. De i eksemplerne nævnte saltagtige bestanddele af vaske- og rensemidlerne - saltagtige tensider, andre organiske salte samt uorganiske salte - foreligger som natriumsalte, for så vidt der ikke udtrykkelig er sagt andet. Betegnelserne og forkortelserne i eksemplerne har følgende betydning:

"ABS": Saltet af en alkylbenzolsulfonsyre med 10-15, i det væsentlige 11-13 kulstofatomer i alkylkæden fremkommet ved kondensering af lige-kædede olefiner med benzol og sulfonering af den fremkomne alkylbenzol.

"Sæbe": En sæbe fremstillet af en hærlet blanding af lige vægtdele talgfedtsyre og rapsoliefedtsyre.

"OA + x EO " eller "TA + x EO ": Tillejringsprodukterne af ætylenoksyd (EO) til teknisk oleylalkohol (OA) eller til talgfedtalkohol (TA) (jodtal = 0,5), idet talangivelsen for x kendetegner den til 1 mol alkohol tillejrede molære mængde ætylenoksyd.

"Nonionic": Det under handelsnavnet "Pluronic L 61" værende tillejningsprodukt af ætylenoksyd til en polypropylenglykolæter med molekylvægt 1900, idet andelen af polypropylenglykolæter udgør 90 vægt% og andelen af polyætylenglykolæter 10 vægt%.

"HPK-sulfonat": Et sulfonat fremkommet af hydreret palmekernelfedtsyremetylester ved sulfonering med SO_3 .

"Perborat": Et teknisk produkt med den omtrentlige sammensætning NaBO_2 , H_2O_2 , $3 \text{H}_2\text{O}$.

"EDTA": Saltet af ætylendiamintetraeddikesyre.

5 "HEDP": Saltet af 1-hydrokxyætan-1,1-difosfonsyre.

"DMDP": Saltet af dimetylaminometaandifosfonsyre.

"CMC": Saltet af karboksymetylcellulose.

10

"Flydende vandglas": En 34,5%ig vandig opløsning af natriumsilikat med sammensætningen Na_2O , 3,35 SiO_2 .

"DCIC": Natriumsaltet af diklorisocyanursyre.

15

De vaskevirkninger, som blev opnået med de ovenfor beskrevne aluminiumsilikater, blev demonstreret ved vaskeforsøg med forsøgsstof af ikke-imprægneret eller strygefrit imprægneret (krølfri) bomuld eller med blandingsvæv af polyester og imprægneret bomuld med en forsøgstilsmudsning af sod, jerndioksyd, kaolin og hudfedt (prøvestof fremstillet af vaskeriforskningsinstituttet Krefeld). Forsøgene blev udført med ledningsvand af 16^odH, dels i Launderometer og dels i en i handelen værende 4 kg tromlevaskemaskine (25 liter vaskeflotte). I Launderometeret blev hver beholder fyldt med to forsøgslapper på hver 2,1 g og to ikke-tilsmudsede lapper af samme materiale på ligeledes hver 2,1 g. I tromlevaskemaskinen blev der fyldt seks forsøgslapper på hver 20 x 20 cm og 3,8 kg ikke-tilsmudset stof af samme art. Aluminiumsilikatkoncentrationerne i behandlingsflotterne refererer sig, ligesom aluminiumsilikatindholdet af vaskemiddelrecepten, til den vandfrie bestanddel af produktet (bestemt ved 1 times afvandning ved 800^oC). Dette gælder også for anvendelsen af suspensioner eller endnu fugtigt pulver af aluminiumsilikater. De ved de enkelte forsøg anførte vasketider refererer sig til varigheden af behandlingen ved den nævnte temperatur inklusive opvarmningstiden. Til skylningen blev der benyttet koldt ledningsvand. Efter vask i Launderometeret fulgte fire ganges skylning med ledningsvand, hver af en varighed på 30 sekunder. Ved forsøgene i den i handelen værende vaskemaskine var forløbet af vask og skylning bestemt af va-

20

25

30

35

skeprogrammets automatik, således som denne var indrettet til det i hvert enkelt tilfælde vaskede tekstilmateriale. Efter tørring og strygning af tekstilmaterialerne blev deres remissionsværdi målt i et lyselektrisk fotometer "Elrepho" fra firmaet Zeiss under filter 6 (gennemgangsmaksimum ved 461 nm). De ved forsøgene benyttede prøvestoffer havde i leveringstilstanden en remissionsværdi på ca. 43.

Eksempel 1

Dette eksempel demonstrerer vaskevirkningen af de ifølge opfindelsen anvendte aluminiumsilikater i fravær af andre vaskevirkosomme bestanddele.

Forsøgsbetingelser: Vask i Launderometer 30 minutter ved 90°C, ikke-impregneret bomuld som prøvestof.
10 g/l kalciumbindende virksomt stof.
Flotteforhold 1:12.

Som stof til binding af kalcium blev anvendt de ifølge opfindelsen anvendte aluminiumsilikater og til sammenligning natriumtrifosfat. Der blev også vasket med vand uden nogen tilsætning.

	<u>Virksomt stof</u>	<u>Remission</u>
	intet (vandværdi)	42,4
25	Na ₅ P ₃ O ₁₀	76,8
	aluminiumsilikat R I	76,0
	aluminiumsilikat R II	74,0

Forsøgsresultaterne viser, at den primære vaskeevne af aluminiumsilikaterne med afrundede hjørner og kanter praktisk taget svarer til trifosfatets.

Eksempel 2

Dette eksempel angiver sammensætningen af et præparat, som blev fremstillet ved blanding af et tørt aluminiumsilikat, af natriumperborat og en vandopløselig kompleksdanner eller et fældningsmiddel for kalcium med et ved varm forstøvning fremkommet vaskemiddelpulver.

45 vægtdele aluminiumsilikat R I,
22 vægtdele natriumperborat,
4,2 vægtdele kompleksdanner eller fældningsmiddel for calcium,
28,8 vægtdele vaskemiddelpulver af sammensætningen:

5 19,8% ABS
7,0% TA + 14 ÅO,
9,8% sæbe
12,0% Na₂O, 3,3 SiO₂,
10 5,8% magniumsilikat,
4,3% CMC,
32,0% natriumsulfat,
15 rest vand.

Der blev anvendt følgende kompleksdanner eller fældningsmidler for calcium: oksalsyre, vinsyre, citronsyre, O-karboksymetyltartronsyre, O-karboksymetylmetyltartronsyre, Na₅P₃O₁₀, alanin, glutaminsyre, nitrilotrieddikesyre, ætylendiamintetraeddikesyre, N,N-dimetylamino=metandifosfonsyre, polyakrylsyre, polyhydroksypolykarbonsyre (fremstillet ved copolymerisation af akrolein og akrylsyre i nærværelse af H₂O₂ og behandling af polymerisatet ifølge Canizzaro). Derved viste der sig en markant forbedring af vaskeresultatet sammenlignet med et præparat, som i stedet for et af disse stoffer kun indeholdt yderligere 4,2% natriumsulfat.

Eksempel 3

30 Til anvendelse i erhvervsvaskerier egner sig vaskemidler med følgende recepter 3a og 3b:

35

Bestandsdel	Indhold i % i vaskemiddel	
	3a	3b
ABS	1,4	1,4
OA + 10 AEO	7,6	7,6
5 Na ₂ CO ₃	18,3	18,3
Na ₂ SiO ₃	5,4	5,4
aluminiumsilikat R II	18,3	33,4
Na ₅ P ₃ O ₁₀	16,7	5,8
10 CMC	0,8	0,8
klaringsmiddel, Na ₂ SO ₄	10,0	10,0
H ₂ O	21,5	17,3
15	Na ₅ P ₃ O ₁₀ kan i vaskemidlet 3a erstattes med en fosforfri organisk kompleksdanner for calcium, og i vaskemidlet 3b med HEDP eller DMDP eller et andet fosfonat, som kompleksbinder calcium, med en fosforfri kompleksdanner for calcium eller med et ikke-kompleksdannende calciumfældemiddel (f.eks. oksalsyre, adipinsyre eller sebacinsyre i	
20	form af vandopløselige salte).	

Eksempel 4

Et til vask af stærkt snavset arbejdstøj bestemt vaskemiddel har
 25 følgende sammensætning:

	18,0% OA + 10 AEO
	60,0% Na ₂ CO ₃
	12,0% aluminiumsilikat R II
30	5,5% O-karboksymetyltartronsyre (Na-salt)
	1,3% CMC
	0,3% klaringsmiddel
35	2,9% H ₂ O.

Nedenfor anføres recepterne for nogle øvrige aluminiumsilikatholdige tekstilvaskemidler.

	Vaskemiddelbestanddel	Vægt% bestanddel i vaskemiddel ifølge eks.			
		5	6	7	8
	HPK-sulfonat	1,0	2,6	-	1,6
	ABS	4,5	4,7	7,1	-
5	TA + 14 ÅO	2,3	1,9	-	6,4
	OA + 10 ÅO	-	-	-	4,1
	sæbe	2,0	1,6	3,2	-
	aluminiumsilikat R I	45,0	47,3	48,1	49,3
10	Na ₅ P ₃ O ₁₀	5,0	6,3	8,0	7,2
	EDTA	0,2	0,9	0,2	0,2
	Na ₂ O, 3,3 SiO ₂	6,5	3,7	2,6	3,4
	perborat	25,1	26,3	22,3	22,1
15	magnesiumsilikat	1,5	2,0	1,2	1,2
	CMC	1,3	0,9	1,5	1,6
	rest (natriumsulfat og vand)				

20 Eksempel 9

I en i handelen værende husholdningsopvaskemaskine blev glasskåle, porcelænstallerkener og kopper, som var tilsnævset med påførte eller påbrændte rester af hakket kød, mælk og stivelsebudding eller med
 25 indtørret stivelsegrød eller havregrød eller med fedtstift eller indtørrede tjærrester, skyllet under anvendelse af følgende præparater. Hårdheden af det benyttede ledningsvand var nedsat til 3⁰dH (= 30 ppm CaO) ved hjælp af en i maskinen indbygget basebytter. Rensemiddelkoncentrationen var 3 g/l.

30

35

Bestanddel	Vægt% bestanddel i præparat		
	sammenligning	9a	9b
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	44,0	20,0	0,0
aluminiumsilikat R I	0,0	24,0	44,0
5 Na_2SiO_3	40,0	40,0	40,0
Na_2SO_4	10,0	3,0	0,0
DCIC	2,0	2,0	2,0
nonionic	1,0	1,0	1,0
10 vand	3,0	10,0	13,0

15 Det viste sig, at de fleste tilsmudsninger kunne fjernes lige så godt med de fosforfattige eller fosforfrie midler 9a og 9b ifølge opfindelsen som med det fosforholdige sammenligningsprodukt ifølge den kendte teknik. Overfor hårdnakkede, tildels let indbrændte tilsmudsninger viste rensemidlet ifølge opfindelsen sig endog overlegent sammenlignet med sammenligningsproduktet. Ved anvendelse af ikke-afhærdet ledningsvand (f.eks. $16^{\circ}\text{dH} = 160 \text{ ppm CaO}$) anbefales 20 en forøgelse af rensemiddelkoncentrationen til 5 g/l.

Eksempel 10

25 I 25 kg af aluminiumsilikatsuspensionen R I fl blev efter hinanden indrørt 0,7 kg ABS-syre, 0,35 kg OA + 10 ÆO , 0,7 kg natriumtrifosfat, 0,5 kg vandglas H_2O , 3,3 SiO_2 , 0,1 kg CMC, og derefter blev alkalioverskuddet omdannet til Na_2CO_3 ved omsætning med gasformet CO_2 . Det fremkomne vandige vaskemiddelmateriale gav efter varm forstøvning et risledygtigt hulkuglepulver med sammensætningen:

30 7,5% ABS
3,5% OA + 10 ÆO
7,0% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
5,0% Na_2SiO_3
35 1,0% CMC
40,0% aluminiumsilikat (AS) R I
25,5% Na_2CO_3
rest vand.

Det ved varm forstøvning fremstillede præparat kan ved tilsætning af perborat i mængder på 15-35% omdannes til et blegende vaskemiddel.

Eksempel 11

5

Til fremstilling af et vaskemiddel af sammensætningen:

3,5% sæbe

7,0% TA + 10 ÆO

10

3,0% TA + 5 ÆO

15,0% aluminiumsilikat (AS) R I

20,0% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

28,0% perborat

15

3,0% vandglas

1,8% CMC

0,5% EDTA

20

2,5% MgSiO_3

5,0% Na_2CO_3

11,7% vand

25

granulerede man en blanding af de tørre bestanddele med undtagelse af sæben og perboratet i en blander fra firmaet Lödige, Paderborn, Tyskland. Blanderen bestod af en liggende cylinder med kølekappe. Cylinderindholdet blev gennemblandet med roterende arme forsynet med plovskærlignende skovle. Efter indfyldning af de tørre receptbestanddele blev en blanding af det fugtige aluminiumsilikat R I f2, vandglasset, sæben og de to ikke-ioniske stoffer iblandet, hvorved der allerede dannedes granulater. Det af blanderen udtagne, endnu noget fugtige granulat blev gennemluftet for at bortføre hydrationsvarmen, hvorved en del af det indførte vand fordampede, og der som slutprodukt fremkom et risledygtigt granulat. Perboratet blev

35

iblandet efter afkøling af granulatet.

Hvis man vil eliminere trifosfatet yderligere eller fuldstændigt, erstatter man det hensigtsmæssigt med en blanding af 65% Na_2CO_3 og 35% citrat eller 35% O-karboxymetyltartrat.

Eksempel 12

Til fremstilling af et rensemiddel til husholdningsopvaskemaskiner med sammensætningen:

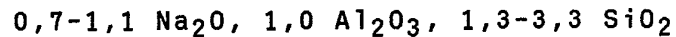
- 5 35,0% aluminiumsilikat (AS) R II
 35,0% Na_2SiO_3
 1,0% DCIC
 10,0% nonionic
 10 5,0% vandglas
 14,0% vand

15 arbejder man i samme blander som i eksempel 11. Aluminiumsilikatet R II fl, ca. halvdelen af det pulverformede Na_2SiO_3 og det ikke-ioniske stof blev indført. På denne pulverblanding sprøjtede man vandglasset og tilsatte så resterende Na_2SiO_3 samt DCIC. En luftstrøm blev ledt gennem det fremkomne granulat i blanderen, hvorved en del af det indførte vand fordampede.

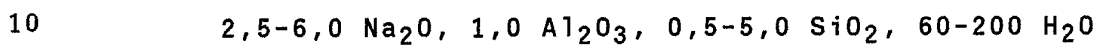
20 Som eksemplerne 10-12 viser, kan aluminiumsilikatet direkte forarbejdes til hældelige vaske- og rensemidler, uden at det skal isole-
 res fra moderluden, eller, hvis man har fraskilt moderluden helt eller delvis, uden at det skal tørres. Derved bliver virkningen
 25 af aluminiumsilikaterne i vaske- og rensemidlerne ifølge opfindelsen ikke beskadiget på nogen måde.

P a t e n t k r a v .

- 30 1. Fremgangsmåde til vask og rensning af faste materialer, især til vask af tekstiler og maskinel rengøring af opvask, ved behandling med en vandig flotte, som indeholder mindst en forbindelse fra gruppen syntetiske tensider, builderstoffer og blegemiddel samt som fosfaterstatningsstof til hel eller del-
 35 vis erstatning af kondenserede fosfater indeholder et krystal-
 linsk, syntetisk fremstillet natriumaluminiumsilikat ifølge definitionen i krav 1 i patent nr. 151.231 indeholdende bundet vand og med sammensætningen



5 som for mindst 80% består af partikler med en størrelse på 8-0,01 μm og praktisk taget ikke indeholder nogen partikler større end 30 μm , k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumsilikatkrystallerne har afrundede hjørner og kanter og udgøres af krystallinske reaktionsprodukter, som kan fås af et materiale, hvis molære sammensætning ligger i området

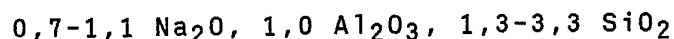


ved krystallisation af fældningsproduktet.

15 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at anvendelseskoncentrationen for aluminiumsilikatet ligger i området fra 0,2 til 10 g AS/l, især 1-6 g AS/l.

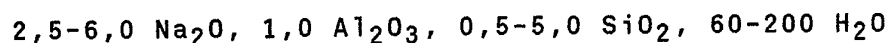
20 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at anvendelseskoncentrationen af aluminiumsilikatet ligger i området fra 0,5 til 3 g AS/l.

25 4. Vaske-, blege- og rensmiddel til udførelse af fremgangsmåden ifølge krav 1-3 med et indhold af stoffer, som er i stand til at binde vandets hårdhedsdannere, idet det som fosfaterstatningsmiddel indeholder et natriumaluminiumsilikat ifølge definitionen i krav 1 med sammensætningen



30 som for mindst 80 % består af partikler med en størrelse på 8-0,01 μm og praktisk taget ikke indeholder nogen partikler større end 30 μm , k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumsilikatkrystallerne har afrundede hjørner og kanter og udgøres af krystallinske reaktionsprodukter, som kan fås af et materiale, hvis molære sammensætning ligger i området

35



ved krystallisation af fældningsproduktet.

5. Middel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder natriumaluminiumsilikatet i mængder på 5-95, fortrinsvis 10-60 vægt%, beregnet på den tørrede forbindelse indeholdende bundet vand.

6. Tekstilvaskemiddel ifølge krav 4 eller 5 indeholdende:

10 5-30 vægt% anioniske og/eller ikke-ioniske og/eller zwitterioniske tensider

2-45 vægt% kompleksdannere for kalcium

15 0-50 vægt% vaskealkalier, der ikke er i stand til kompleksdannelse

20 0-50 vægt% blegemiddel samt andre, i tekstilvaskemidler sædvanlige tilsætningsstoffer, der for det meste er til stede i ringe mængder,

k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 5-70 vægt% natriumaluminiumsilikat ifølge definitionen i krav 4 eller 5.

25

7. Middel til maskinel skylning af service ifølge krav 4 eller 5 indeholdende:

30 10-60 vægt% alkalisilikater og/eller -karbonater og/eller -hydroksyder

0-40 vægt% øvrige sædvanlige bestanddele af skyllemidler til opvaskemaskiner,

35 k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 10-65 vægt% aluminiumsilikat ifølge definitionen i krav 4 eller 5.