

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 146324 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 4283/72

(51) Int.Cl.³: C 11 D 3/08

(22) Indleveringsdag: 30 aug 1972

(41) Alm. tilgængelig: 02 mar 1973

(44) Fremlagt: 05 sep 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 sep 1971 US 177145 12 nov 1971 US 198454 22 maj 1972 US 255356

(71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; New York, US.

(72) Opfinder: Paul Sheldon *Grand; US.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Partikelformet, phosphatfrit tekstilvaskemiddel

Den foreliggende opfindelse angår et partikelformet, phosphatfrit tekstilvaskemiddel.

Sædvanlige effektive tøjrensemidler til husholdningsbrug (f.eks. til automatiske vaskemaskiner) indeholder forholdsvis store mængder phosphater. Et effektivt middel indeholder f.eks. ca. 33% penta= natriumtripolyphosphat sammen med ca. 10% lineært natriumalkylbenzol= sulphonat ("LAS"), 2% sæbe, 2% ikke-ionisk rensemiddel, 0,5% carboxy= methylcellulose og 7,5% natriumsilicat. I betragtning af den udbredte anskuelse at anvendelse af phosphater kan være økologisk uønskelig, er der blevet indført mange LAS-holdige rensemidler, der i hovedsagen er fri for phosphater. Disse har dog ikke den høje renseevne af de oven= nævnte phosphatholdige midler, og frembyder ofte andre problemer, såsom sundhedsfare, beskadigelse af automatiske vaskemaskiner og uønsket

170001

forneemmelse ved beføling af det vaskede stof. De phosphatfrie midler eller midler med lavt phosphatindhold, der hidtil har været forhandlet, indbefatter midlerne A til T, hvis procentiske sammensætninger er anført i følgende tabel I.

Tabel I.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>
LAS(%)	-	3,7	-	17,4	16,4	15,7	2,3	8,1	2,3	16,5
Ikke-ionisk rensemiddel	12,8	1,4	6,0	-	-	-	8,3	-	6,3	-
Natriumcarbonat (%)	66,5	16,3	20,7	20,1	27,1	31,5	62,0	71,2	55,8	29,8
Natriumsulfat(%)	1,2	8,9	35,9	35,9	32,3	30,2	3,0	-	-	28,1
Natriumsilicat(%)	8,6	38,6	7,1	12,5	12,1	13,2	9,8	7,2	18,7	13,2
NTA (%)	-	-	-	-	-	5,2	-	-	-	-
Natriumcarboxy= methylcellulose(%)	2,4	2,5	2,1	4,2	5,0	-	1,1	0,6	0,2	3,1
Borax (%)	-	-	15,9	0,5	1,0	-	-	-	-	-
Natriumperborat(%)	-	-	6,8	5,0	4,6	-	-	-	-	2,5
Natriumchlorid(%)	-	2,1	-	-	-	-	0,4	-	0,3	2,5
Vand (%)	8,5	25,0	5,8	3,8	2,5	4,2	12,5	13,2	16,4	4,1
	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>	<u>R</u>	<u>S</u>	<u>T</u>
LAS (%)	16,5	2,1	-	20,3	10,3	-	17,9	21,9	-	-
Ikke-ionisk rensemiddel	-	7,5	11,0	2,0	5,7	7,5	-	9,1	14,6	9,3
Natriumcarbonat (%)	30,4	56,6	68,5	41,6	-	41,2	28,7	4,9	-	55,2
Natriumsulfat(%)	26,7	-	0,5	15,0	-	-	29,4	0,5	-	-
Natriumsilicat(%)	12,6	17,3	8,5	13,0	2,2	7,1	14,1	-	-	15,6
NTA (%)	-	-	-	-	10,2	-	-	-	-	-
Natriumcarboxy= methylcellulose(%)	2,1	1,3	2,5	0,9	-	1,3	2,0	-	-	2,5
Borax	1,5	-	-	1,9	-	1,9	2,5	-	-	-
Natriumperborat	1,1	-	-	0,1	-	11,7	1,4	-	-	-

Tabel I (fortsat)

	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>	<u>R</u>	<u>S</u>	<u>T</u>
Natriumchlorid	0,9	0,5	-	-	-	25,5	0,2	0,1	0,3	9,9
Vand	7,9	13,8	8,8	5,3	60,4	3,8	3,0	63,2	81,2	6,4
					11,9% af natrium= xylensul= fonat				2,9% sæbe samt 1,0% af en monoethanolamid	

Midler indeholdende forholdsvis store mængder natriumsilicat er også kendt. Se, f.eks. diskussionerne i artiklen af Merrill og Getty "ALKYL ARYL SULFONATE-BUILDER MIXTURES", Industrial and Engineering Chemistry 42 856ff (maj 1950) og Schleyer "SILICATES IN DETERGENTS", Soap and Chemical Specialties, november og december 1959. Se også amerikansk patent nr. 3.272.753 og artiklen af Katstra "FORMULATING DETERGENTS WITH LESS PHOSPHATE" i Soap and Chemical Specialties, februar 1971.

En nylig artikel i Soap and Chemical Specialties, juni 1971 af Louis McDonald anfører med hensyn til alkalisilicater i rensemidler:

Deres vigtigste ulempe er, at de skal anvendes ved forholdsvis høje pH-værdier op til 11,6 eller højere, og at de skal anvendes i blødt vand. Hvis ikke, går de i forbindelse med calcium og magnesium eller hårdt vand og aflejrer en rest eller kalksten på materialet, der renses. Ved tøjvask, har alkalisilicaterne længe været anvendt med godt resultat i blødt vand ved høje temperaturer (82°C) og ved høje pH-værdier sammen med fedtsyresæber.

Ifølge den foreliggende opfindelse er der nu blevet udviklet et i det væsentlige fosphatfrit tøjrensemiddel, som har en rensekraft, der er lig med eller større end de førnævnte effektive rensemidler med højt fosphatindhold. Dette nye middel har vist sig at være meget effektivt overfor mange forskellige slags snavs herunder ler og kulstofsmuds, hudsnavs, naturlig og kunstig hudfedtsnavs, partikelformet smuds o.s.v. samt ved gulningsprøver overfor mange forskellige stoffer herunder bomuld, nylon, polyester (f.eks. polyethylenterephthalat) o.s.v. I modsætning til de hidtil kendte i det væsentlige fosphatfrie midler, giver det således en ægte erstatning for de effektive rensemidler med højt fosphatindhold. Dette er også blevet demonstreret ved gentagne prøver med sædvanligt husholdnings-snavsetøj.

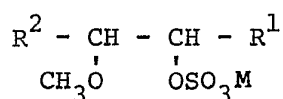
Vaskemidlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at det består i det væsentlige af (a) et tensid med den almene formel $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$, hvor R er alkyl med 10-20 carbonatomer, n er 2-6, og M er en opløseliggørende, saltdannende kation, eller med den almene formel $\text{R}^2-\underset{\text{CH}_3\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{OSO}_3\text{M}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{R}^1$, hvor M har samme betydning som ovenfor, og R^2 og R^1 er enten hydrogen eller alkylgrupper, idet det samlede antal carbonatomer i R^2 og R^1 er ca. 10-20, eller blan-

dinger deraf, (b) natriumsilicat med et vægtforhold $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ på 1:2 til 1:3, (c) et ikke-ionisk tensid, som er en monoether af polyethylenglycol og en langkædet alkanol, og (d) vandopløselig polymer til forhindring af genaflejring af snavs, idet forholdet a:b er ca. 3:1 til 1:3, forholdet a:c er ca. 15:1 til 4:1, og forholdet a:d er ca. 90:1 til 6:1, og mængden af (c) er mindst ca. 4% af den samlede vægt af (a) plus (b).

Tensidet af formlen $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$, hvor R er et fedtalkyl med 10 til 20 carbonatomer, n er 2 til 6, og M er en opløseliggørende saltdannende cation, såsom alkalimetal, ammonium, lavere alkylamino eller lavere alkanolamino, kaldes i det følgende AES. Fortrinsvis er n ca. 1/5 til 1/3 af antallet af carbonatomer i R, og alkylterne har 12 til 15 carbonatomer. Af disse er det mest foretrukne et blandet alkyl indeholdende 12, 13, 14 og 15 carbonatomer i kæderne. Blandingen er fortrinsvis en med mindst 10% af hver kædelængde og ikke mere end 50% af nogen kædelængde. Fortrinsvis er rensemidlet bionedbrydeligt og til dette formål er det fede alkyl forbundet i enden med polyoxyethylenkæden og kun en mindre mængde (fortrinsvis mere end ca. 10%) af carbonatomindholdet i alkylet er ikke i en lige carbonkæde, og forekomsten af midterstillet forbindelse af alkylet til ethenoxykæden er mindre, i reglen mindre end 10%, idet denne forbindelse fortrinsvis er koncentreret nær enden af alkylkæden. Den saltdannende cation M kan være ethvert egnet opløseliggørende metal eller radikal, men vil oftest være et alkalimetal eller ammonium. Hvis der findes alkylamingrupper eller lavere alkanolamingrupper, vil alkylterne og alkanolerne deri i reglen indeholde et til fire carbonatomer, og aminerne og alkanolaminerne kan være mono-, di- eller trisubstitueret, f.eks. monoethanolamin, diisopropanolamin, trimethylamin.

Eksempler på AES-rensemidler er blandet C_{12-15} normalt primært alkyltriethenoxysulfat natriumsalt, som er et særligt foretrukket materiale til dette formål, myristyltriethenoxysulfat kaliumsalt, n-decyldiethenoxysulfat diethanolaminsalt, lauryldiethenoxysulfat ammoniumsalt, palmityltetraethenoxysulfat natriumsalt, blandet C_{14-15} normalt primært alkyl blandet tri- og tetraethenoxysulfat, natriumsalt, stearyl-pentaethenoxysulfat, trimethylaminsalt og blandet C_{10-12} normalt primært alkyltriethenoxysulfat, kaliumsalt. Der kan også anvendes, fortrinsvis i mindre mængder, de tilsvarende rensemidler med forgrenet kæde og rensemidler med midterstillet alkoxylering, såsom de, der er beskrevet ovenfor, men modificeret

Tensidet med den almene formel



Det ikke-ioniske tensid, der anvendes i den foreliggende opfindelse, er en monoether af et polyethylenglycol og en langkædet alkanol, hvori alkanolen har ca. 10 til 16 carbonatomer, og polyethylenglycolen har ca. 5 til 15 oxyethylenenheder. Sådanne monoethere af polyethylenglycol fremstilles i almindelighed ved at bringe alkanolen til at reagere med ethylenoxid. Fortrinsvis er mængden af ethylenoxid i intervallet 60 til 65%. Et særligt egnet produkt fremstilles ved at bringe 11 mol ethylenoxid til at reagere med 1 mol af en blan-

ding af C14 og C15 ligekædede normale primære alkanoler, hvilken blanding har et gennemsnit på 14 - 15 (f.eks. ca. 14,5) carbonatomer, hvilket produkt forhandles under navnet "Neodol[®] 4511". Man kan også anvende et andet, i øvrigt identisk produkt, hvori det nævnte molforhold er 13:1 i stedet for 11:1 ("Neodol[®] 4513") eller et lignende produkt, såsom et additionsprodukt af 7 mol ethylenoxid og et mol af en blanding af alkanoler med 12 til 15 carbonatomer ("Neodol 25 - 7"). Et andet ikke-ionisk rensemiddel er en ether af polyethylenglycol og en blanding af C16 til C18 alkoholer, indeholdende ca. 50 eller 65% ethylenoxid ("Alfonic 1618-60" eller "Alfonic 1618-65"). I praksis har tilstedeværelsen af det ikke-ioniske tensid vist sig at være væsentlig for at opnå den gode alsidige renseevne, der er lig med eller bedre end den høje virkningsgrad af rensemidler med højt fosphatindhold.

I blandingen med AES (og/eller MAS) og natriumsilicat har tilstedeværelsen af det ikke-ioniske tensid overraskende vist sig at forøge midlets evne til at fjerne lersmuds fra stoffer (f.eks. fra stoffer indeholdende blandinger af bomuld og polyester) og at nedsætte genaflejringen af sådant snavs på disse stoffer under vasken. I modsætning hertil har til sætningen af ikke-ionisk tensid i andre rensemiddelsystemer i hovedsagen ingen virkning på fjernelsen af lersmuds.

Midlet indeholder også fortrinsvis et fluorescerende klaringsmiddel i ringe mængde. Disse klaringsmidler er velkendte. De kan være af cumarintypen, som vist i amerikanske patenter nr. 2.590.485, 2.600.375, 2.610.152, 2.647.132, 2.647.133, 1.791.564 og 2.882.186, triazolylstilbentypen som vist i de amerikanske patenter nr. 2.668.777, 2.684.966, 2.713.057, 2.784.183, 2.784.197, 2.817.665, 2.907.760, 2.927.866 og 2.993.892, stilbencyanursyretypen som vist i de amerikanske patenter nr. 2.473.375, 2.526.668, 2.595.030, 2.618.636, 2.658.064, 2.658.065, 2.660.578, 2.666.052, 2.694.064 og 2.840.557, acylaminostilbentypen som vist i de amerikanske patenter nr. 2.084.413, 2.468.431, 2.521.665, 2.528.323, 2.581.057, 2.623.064, 2.674.604 og 2.676.982, eller blandede typer som vist i de amerikanske patenter nr. 2.911.415 og 3.031.460. Mængden af klaringsmiddel kan være f.eks. i intervallet ca. 1/20% til 1%, f.eks. 1/10% til 1/2%.

En egnet kombination af klaringsmidler indbefatter (a) et naphthotriazolstilbensulfonat, natrium-2-sulfo-4-(2-naphtho-1,2-triazolyl)-stilben, (b) et andet stilbenklaringsmiddel, bis(anilinodiethanolaminotriazinyl)stilbendisulfonsyre, (c) et andet stilbenklaringsmiddel, natrium-bis(anilinomorpholinotriazinyl)stilbendisulfonat og (d) et oxazolklaringsmiddel med en 1-phenyl-2-benzoxazolethylenstruktur, 2-styrylnaphtha[1,2-d]oxazol, i de relative mængder a:b:c:d på ca. 1:1:3:1,2.

Andre bestanddele, der kan inkluderes er skumundertrykkende midler. Til dette formål kan anvendes sæbe eller højmolekulære amider eller aminer, såsom N,N-dilauryl (eller di-kokosalkohol)amin, i små mængder f.eks. $\frac{1}{2}$ til 8% af det samlede middel. Andre skumundertrykkende midler er siliconer, f.eks. dimethylsiloxanpolymer, der kan anvendes i meget små mængder (f.eks. 0,1%) som eneste skumundertrykkende middel eller i kombination med andre skumundertrykkende midler. Natriumsulfat er i almindelighed også til stede som fortyndingsmiddel. Når midlet er forholdsvis koncentreret, vil mængden af natriumsulfat i reglen være under 25% af det samlede middel. Større mængder af dette fortyndingsmiddel kan forefindes i mindre koncentrerede midler beregnet til at sættes i større doser til vaskemaskinen.

Hvis det ønskes, kan midlet indeholde mindre mængder natriumperborat. Andre peroxyforbindelser, der giver aktivt oxygen i opløsning på lignende måde som perborat, kan benyttes helt eller delvis i stedet for perborat. Disse forbindelser er velkendte, f.eks. natriumpercarbonat eller natriumpersulfat. Når peroxyforbindelsen er natriumperborat-tetrahydrat, er vægtforholdet mellem AES (og/eller MAS) og denne forbindelse i reglen mindst 1:1,5, f.eks. i midler indeholdende ca. 15 til 40% AES (og/eller MAS), kan mængden af natriumperborat være i intervallet 5 til 25%. Andre peroxyforbindelser kan anvendes i mængder, der giver samme relative mængder aktiv ilt i forhold til AES (og/eller MAS). Et typisk natriumpercarbonat har formlen Na_2CO_3 , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$.

De følgende eksempler illustrerer opfindelsen nærmere. Alle mængder er vægtmængder, med mindre andet er anført.

Eksempel 1.

(a) Et egnet middel indeholder 40% AES, 33% natriumsilicat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ vægtforhold 1:2,35), 4% "Neodol 45-11", 2% natriumcarboxymethylcellulose (vandopløselig af sædvanlig rensemiddelkvalitet), idet resten er natriumsulphat og ca. 5% vand. AES er et natriumsalt af sulphatet af ethoxyleret blandet C12 - C15 normale primære alkanoler indeholdende gennemsnitlig 3 ethoxygrupper pr. molekyle.

Denne sammensætning kan anvendes i form af sprøjtetørrede perler. Bestanddelene kan således omrøres grundigt sammen i en sædvanlig blander, idet AES tilsættes som en vandig dispersion indeholdende ca. 40 til 45% aktiv bestanddel (resten er vand sammen med natriumsulphat og ringe mængder sædvanlige urenheder fremkommet ved sulfo-nering), og natriumsilicatet tilsættes som en vandig væske indeholdende 56,5% vand. Blandingen kan tilføres fra blandeapparatet til sprøjtedyserne i toppen af et sprøjtetårn, som får tilført varm luft med henblik på tørring, og de fremkomne hule perler kan opsamles ved foden af tårnet, og natriumcarboxymethylcellulosen kan sættes til disse perler bagefter.

(b) Eksempel 1a gentages med undtagelse af, at præparatet indeholder 2% "Armeen 2C" (dikokosamin) for at nedsætte materialets tendens til at skumme i en automatisk vaskemaskine.

(c) Eksempel 1a gentages med undtagelse af, at præparatet indeholder 5% sæbe (en natriumsæbe af 80% talgfedtsyrer og 20% kokosoliefedtsyrer) for at nedsætte materialets tendens til at skumme i en automatisk vaskemaskine.

Eksempel 2.

Eksempel 1 gentages med undtagelse af, at mængden af AES er 31% og mængden af natriumsilicat er 39%.

Eksempel 3.

Eksempel 1 gentages med undtagelse af, at mængden af AES er 25% og mængden af natriumsilicat er 30%.

Eksempel 4.

Eksempel 1 gentages med undtagelse af, at mængden af AES er 32,5% og mængden af natriumsilicat er 20%.

Eksempel 5.

Eksempel 1 gentages med undtagelse af, at mængden af AES er 17,5% og mængden af natriumsilicat er 40%.

Eksempel 6.

Foregående eksempler gentages med undtagelse af, at mængden af natriumcarboxymethylcellulose varieres i intervallet 0,5 til 3%.

Eksempel 7.

Foregående eksempler gentages med undtagelse af, at midlerne indeholder bagefter tilsat kornet natriumperborattetrahydrat i en sådan mængde, at slutproduktet indeholder 5 til 25% af denne bestanddel.

Eksempel 8.

Eksempel 1 gentages med undtagelse af, at der i stedet for halvdelen af AES findes en lige så stor vægtmængde af et methoxyalkylsulfat, som er natriumsaltet af monomethylethersulfatet af blandede vicinale glycoler med 16 - 17 carbonatomer leveret fra Monsanto som "DMES".

Eksempel 9.

Eksempel 1 gentages, men der anvendes methoxyalkylsulfatet fra eksempel 12 i stedet for AES og benyttes følgende mængder: 25% methoxyalkylsulfat, 10% natriumsilicat, 4% Neodol 4511, 2,5% natriumcarboxymethylcellulose, idet resten er natriumsulphat og ca. 5% vand.

Eksempel 10.

Eksempel 9 gentages med undtagelse af, at mængden af methoxyalkylsulfat er 17,5% og mængden af natriumsilicat er 20%.

Eksempel 11.

Eksempel 9 gentages med undtagelse af, at mængden af methoxyalkylsulfat er 32,5%, mængden af natriumsilicat er 20% og mængden af natriumcarboxymethylcellulose er 2%.

Eksempel 12.

Eksempel 9 gentages med undtagelse af, at mængden af methoxyalkylsulfat er 40%, og mængden af natriumsilicat er 30%, og det endelige middel indeholder 15% (bagefter tilsat) natriumperborattetrahydrat.

Eksempel 13.

Eksempel 9 gentages med undtagelse af, at mængden af methoxyalkylsulfat er 32,5%, mængden af natriumsilicat er 20%, og det færdige middel indeholder 15% (bagefter tilsat) natriumperborattetrahydrat. I vaskeprøver ved 49°C viser tilstedeværelsen af natriumperboratet sig i at resultere i en forøgelse af renseevnen over for hudsnavs.

Eksempel 14.

Hvert af de foregående eksempler gentages med undtagelse af, at ved blandingen af præparatet, kan 6/10 af den samlede mængde natriumsilicat tilføres til blandeapparatet i vandig form som beskrevet i eksempel 1, og 4/10 af den samlede mængde natriumsilicat kan tilsættes bagefter til de sprøjtetørrede perler i form af korn af natriumsilicat med et vægtforhold $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ på 1:2,00 og et vandindhold på 18,5%.

Eksempel 15.

Eksempel 1 - 13 gentages under anvendelse af et natriumsilicat, hvori vægtforholdet $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ er 1:2,0.

Eksempel 16.

Hvert af de foregående eksempler gentages med undtagelse af, at midlet indeholder 1% fluorescerende klaringsmiddel.

Eksempel 17.

Eksempel 11 gentages med undtagelse af, at methoxyalkylsulphatet har

(a) i alt 18 carbonatomer i alkylkæden eller

(b) i alt 20 carbonatomer i alkylkæden.

Eksempel 18.

Midlerne i eksemplerne 4 og 11 sættes i en koncentration på 0,15% til vand med en hårdhed på 150 dele pr. million dele (udtrykt på sædvanlig måde som dele calciumcarbonat pr. million dele). Dette vand er en blanding af destilleret vand, CaCl_2 og MgCl_2 , idet sidstnævnte bestanddel findes i mængder, som giver 36 dele Ca ion pr. million dele og 14,6 dele Mg ion pr. million dele i vandet. Efter grundig blanding i 10 minutter, måles koncentrationen af ubundet calcium (vist ved potentialet af en kalciuelektrode i kontrast til opløsningen) pH-værdien og uklarheden. Vandtemperaturen holdes ved 50°C . Følgende tabel II giver resultaterne, samt resultaterne for visse i handelen værende rensemidler.

Tabel II.

Middel	pH	Uklarhed(%)	Potentiale af Ca-elektrode (millivolt)
Eksempel 4	9,4	2,0	-9,7
Eksempel 11	9,4	3,0	15,2
i handelen værende effektivt husholdningsvaskemiddel med højt phosphatindhold	9,1	8,0	-58
Et andet lignende i handelen værende husholdningsvaske-middel	8,9	15,0	-45
Middel A fra tabel I (i koncentration på 0,175%)	10,4	84,0	-42
Middel H fra tabel I	10,0	64,0	-64
Middel B fra tabel I	10,5	27,0	-27

I de ovenfor tabulerede forsøg, anvendes alle rensemidlerne i en koncentration på 0,15%, medmindre andet er anført.

Uklarheden måles med et standard kolorimeter (model 401 fra Photovolt Corporation i New York) under anvendelse af glødelampelys med et grønt filter. Ved denne uklarhedsmåling (efter 10 minutter) viser det hårde vand selv en uklarhed på 0, samme hårde vand indeholdende 0,45% Na_2CO_3 udviser en uklarhed på 66 og samme hårde vand indeholdende 0,03% LAS udviser en uklarhed på ca. 90.

Kalciumelektroden, der anvendes til målingen, er en kalciumaktivitets-elektrodemodel 92-20 forhandlet af Orion Research Incorporated Cambridge, Massachusetts og er beskrevet i enkeltheder i den offentliggjorte vejledning (copyright 1966) for dette instrument. Denne elektrode udvikler et elektrisk potentiale over et tyndt lag med vand ublandbar flydende ionbytter. Denne væske holdes mekanisk stiv med en tynd porøs indifferent membranskive. Den flydende ionbytter, et kalciumsalt af en organophosphorsyre, udviser meget høj specificitet for kalciumioner. En indre fyldopløsning af kalciumchlorid er i berøring med indersiden af membranskiven. Kalciumionen i denne opløsning giver et stabilt potentiale mellem indersiden af membranen og fyldopløsningen, medens chloridionen giver et stabilt potentiale mellem Ag - AgCl referenceelektroden og fyldopløsningen. Forandringer i potentiale skyldes således alene forandringer i prøvens kalciumionaktivitet. Elektroden reagerer kun på ioniseret eller ubundet kalcium i prøven. Elektroden reagerer ikke overfor den del af kalciumet, som er bundet til kompleksdannende midler, såsom citrater, polyphosphater og nogle proteiner. Ifølge fabrikanten udviser denne elektrode Nernst potential opførsel ned til 10^{-4} mol pr. liter kalciumion i overensstemmelse med følgende ligning:

$$E = E_x + \frac{RT}{2F} \log_{10} [A_{\text{Ca}^{++}}]$$

hvor E er elektrodepotentialet, $E_x = \text{ca. } 90 \text{ mv}$ med en mættet KCl kalomelreferenceelektrode

$\frac{RT}{2F} = \text{Nernst potential faktor for en divalent føleelektrode (29,58 mv ved } 25^\circ\text{C)}$

$A_{\text{Ca}^{++}} = \text{aktivitet af kalciumion.}$

Ved udførelsen af målingerne af kalciumelektrodepotentialet, der er anført i tabel II, indstilles den relative skala først, således at potentialet for det hårde vand som sådan er -5 millivolt. Til sammenligningsformål bemærkes det, at samme instrument, med samme indstilling, giver følgende aflæsninger, når det afprøves på 0,045% opløsninger (indstillet til en pH-værdi på 10,0 med Na OH) af følgende forbindelser i samme hårde vand (med 150 dele hårdhed pr. million dele): trinatriumsalt af nitrilotrieddikesyre -75 millivolt, penta-natriumtripolyphosphat -55 millivolt, natriumcitrat -42 millivolt, natriumacetamidonitrilodiacetat -36 millivolt, iminodieddikesyre -12 millivolt, natriumoxalat -38,4 millivolt. Til yderligere sammenligning, giver afprøvninger på vand selv, der er indstillet på lignende måde til en pH-værdi på 10,0 med NaOH (med hårdheden ændret ved at ændre den totale mængde CaCl_2 og MgCl_2 , men ikke deres relative mængder), følgende aflæsninger: 50 dele hårdhed (som CaCO_3) pr. million dele -20 millivolt, 25 dele hårdhed pr. million dele -27,5 millivolt, 300 dele hårdhed pr. million dele +5 millivolt. Dette skal sammenlignes med de -5 millivolt for vandet med en hårdhed på 150 dele pr. million dele og ca. -80 millivolt for vand med hårdheden 0. I hvert tilfælde foretages målingerne efter 10 minutters omrøring som tidligere nævnt.

Det vil ses, at foretrukne i hovedsagen carbonatfrie midler ifølge opfindelsen giver forholdsvis lav uklarhed (f.eks. noget under 30% og i almindelighed under 15%, f.eks. i intervallet op til 5%) og binder forholdsvis lidt calcium (f.eks. udviser de kalciumelektrodepotentialer på mere end ca. -25, såsom ca. -5 til -20).

Eksempel 19.

I hvert af foregående eksempler inkorporeres en blanding af to forenelige blå farvestoffer med forskellige nuancer, men med i hovedsagen samme substantivitet overfor stoffet, således at de gav det vaskede stof (når det var tørret) en svagt blå nuance. Specielt er farvestofferne således, at hvis de anvendes uafhængigt, farver de stoffet henholdsvis grønligt blåt og rødligt blåt. Specielt er der i rensemidlerne inkluderet 0,001% Geigy "Direct Brilliant Sky Blue" 6B (referencetal 24410, C.I. Direct Blue 1) og 0,0003% Geigy "Solophenyl Violet" 4BL (referencetal 29120, C.I. Direct Violet 66).

I stedet for de specielt nævnte blå farvestoffer, der er omtalt ovenfor, kan anvendes en blanding af 0,002% "Verona Alizarine Brilliant Sky Blue" RW og 0,001% "Verona Sirius Supra Blue" BRL.

Eksempel 20.

I hvert af de foregående eksempler inkorporeres en ringe mængde (såsom 0,1 til 0,4%, f.eks. 0,2 eller 0,3%) af et blegestabilt fluorescerende klaringsmiddel, såsom 4,4'-bis(4-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbendisulfonsyre eller et salt deraf (f.eks. et alkalimetalt, især kaliumsaltet).

Eksempel 21.

I stedet for de blå farvestoffer i eksempel 19 anvendes ultramarinblåt i en mængde på ca. 0,06%. I et særligt egnet middel findes også 10% natriumperborat og ca. 0,3% af et blegestabilt fluorescerende klaringsmiddel, såsom det, der er beskrevet i eksempel 20.

Ved brugen af vaskemidlet ifølge opfindelsen kan vaskevandet være varmt (f.eks. 49°C, 60°C eller højere) eller koldt (f.eks. 38°C, 27°C, 21°C eller lavere). Vandet kan være blødt eller hårdt (f.eks. med en hårdhed udtrykt som calciumcarbonat på 50, 100, 150 eller 200 dele pr. million dele). Den mængde af midlet, som sættes til vaskevandet er i almindelighed således, at den giver en koncentration af AES eller MAS i intervallet ca. 0,025% til 0,09% i vandet. Midlerne i eksemplerne er specielt sammensat til brug i en koncentration i intervallet ca. 0,1 til 0,2%, især ca. 0,15% af hele midlet i vaskevandet og til brug i det sædvanlige vaskekredsløb, f.eks. 5 til 20 minutter (oftest ca. 10 minutter) vask under omrøring efterfulgt af passende fjernelse af vaskevandet fra stofferne (f.eks. ved centrifugering og skylning). Midlerne ifølge opfindelsen giver udmærkede resultater med stoffer indeholdende syntetiske fibre, såsom fibre med lav fugtighedsabsorption, f.eks. nylon eller polyethylenterephthalat, alene eller i blanding med cellulosefibre, såsom bomuld eller rayon. Det vaskede tøj har ikke et uønsket greb, og midlerne har en høj grad af sikkerhed og forenelighed med automatiske vaskemaskiner.

Midlerne ifølge opfindelsen kan anvendes til vask med eller uden blegning. Vaskevandet kan f.eks. indeholde tilsat natriumhypochlorit (f.eks. 200 dele pr. million dele af tilgængeligt chlor tilført ved tilsætning af 4 cm³ 5,25% vandig NaOCl opløsning til vaskevandet). I denne forbindelse bemærkes, at midlerne ifølge opfindelsen i almindelighed har en pH-værdi, der er noget højere end pH-værdien af de sædvanlige effektive phosphatholdige rensemidler (se tabel II) og den højere pH-værdi kan nedsætte blegehastigheden, men forlænger virkningsperioden af hypochloritet, og kan også formindske dettes angreb på klaringsmidler i rensemidlet.

Et meget egnet klaringsmiddel til brug i midlerne ifølge de foregående eksempler indeholder (a) dinatrium-4,4'-bis[4-anilino-6-(2'-hydroxyethyl)methylamino-s-triazin-2-ylamino]-2,2'-stilbendisulfonat, (b) et naphthotriazolstilbensulfonatklaringsmiddel, natrium-2-sulfo-4-(2-naphtho-1,2-triazolyl)stilben, (c) et andet stilbenklaringsmiddel, natrium-bis(anilino-morpholino-triazinyl)stilbendisulfonat, med eller uden (d) et oxazolklaringsmiddel med en 1-phenyl-2-benzoxazolstruktur, 2-styrylnaphtha[1,2-d]oxazol i relative mængder (a) 0,7, (b) 0,05 (c) 0,2 og (d) 0,05, idet den samlede mængde klaringsmidler, f.eks. er ca. 1%.

Der kan også tilsættes mindre mængder af andre bestanddele til midlerne, f.eks. germicide midler, aktivatorer for peroxyforbindelser, stofblødgøringsmidler, enzymer, parfumer, farvende midler, midler til hindring af anløbning af metaller o.s.v. Eksempler på germicide midler er tetrachlorsalicylanilid og hexachlorophen. Eksempler på enzymer er alkaliske proteaser (såsom subtilisinproteasen, der forhandles som alkalase, f.eks. 0,1 til 1%, f.eks. ca. ½% "Alcalase P"® med en proteolytisk enzymaktivitet på 1,5 Anson-enheder pr. gram i form af prillede, fine perler af en blanding af ikke-ionisk rensemiddel og enzymet, hvilket enzym er et subtilisinenzym, hvis proteolytiske aktivitet måles ved en pH-værdi på 7,3, men som udviser sin maksimale aktivitet ved en pH-værdi på ca. 8-9) og amylaser (f.eks. α-amylase). Eksempler på aktivatorer for peroxyforbindelser, hvilke aktivatorer danner pereddikesyre, perbenzosyre eller andre persyrer i vaskevandet, er de aktivatorforbindelser, der er nævnt i amerikansk patent nr. 3.532.634, der også indbefatter forskellige egnede peroxyforbindelser. Blegning kan også bevirkes ved i midlet at inkludere faste materialer, som reagerer

med vaskevandet, til dannelselse af hypochloritchlor eller hypobromit=brom, og blandt disse er N-brom og N-chlorimider, såsom de hetero=cykliske imider, som trichlorcyanursyre, tribromcyanursyre, dibrom=cyanursyre, dichlorcyanursyre og salte deraf med vandopløseliggørende cationer, såsom natrium eller kalium. Stofferne vasket med midlerne ifølge opfindelsen har i almindelighed et ønskeligt blødt ikke stift greb, men det kan være ønskeligt til visse formål at inkludere blødgøringsmidler til vaskekredsløbet i midlerne, f.eks. 1,2-alkandioler med 15-18 carbonatomer. Et andet egnet additiv er borax.

Andre additiver er fedtopløsende midler, såsom ethylenoxidadditionsprodukterne med lavt ethylenoxidindhold, såsom additionsprodukterne af langkædede alkanoler, f.eks. additionsprodukter af 3 eller 4 mol ethylenoxid og 1 mol af en blanding af C12 til C15 alkanoler (såsom "Neodol 25,3" eller "Neodol 25-4").

Atter andre additiver er de, der kan tjene som bærere for flydende ikke-ioniske rensemidler, og giver forbedret strømningssevne af kornede rensemidler. Blandt disse er absorberende siliciumdioxid eller andre findelte mineralpulvere, såsom Cab-o-sil og satinton.

Der kan også anvendes andre vandopløselige højpolymere, der tjener som midler til forhindring af genaflejring af snavs. I ethvert af ovenstående eksempler kan der f.eks. i stedet for natriumcarboxymethylcellulose anvendes en lige så stor vægtmængde polyvinylpyrrolidon (PVP) eller en 50/50 blanding af CMC/PVP eller en lige så stor vægtmængde polyvinylalkohol (PVA) eller en 50/50 blanding af CMC og PVA. Andre vandopløselige højpolymere, der kan anvendes, er natriumstivelseglycolat, copolymere af maleinsyreanhydrid og vinylmonomere, såsom ethylen eller methylvinylether, natriumcellulosesulfat eller natriumhydroxyethylcarboxymethylcellulose, glyodin, stivelser o.s.v.

Tensiderne, der anvendes ifølge opfindelsen, er naturligvis vandopløselige, og det samme er natriumsilicatet.

P a t e n t k r a v .

1. Partikelformet, fosfatfrit tekstilvaskemiddel, k e n d e -
t e g n e t ved, at det består i det væsentlige af (a) et tensid
med den almene formel $RO(C_2H_4O)_nSO_3M$, hvor R er alkyl med 10-20
carbonatomer, n er 2-6, og M er en opløseliggørende, saltdannende kation,
eller med den almene formel $R^2-\overset{\overset{CH_3O}{|}}{CH}-\overset{\overset{OSO_3M}{|}}{CH}-R^1$, hvor M har samme betydning som ovenfor,

og R^2 og R^1 er enten hydrogen eller alkylgrupper, idet det samlede
antal carbonatomer i R^2 og R^1 er ca. 10 til 20, eller blandinger der-
af, (b) natriumsilicat med et vægtforhold $Na_2O:SiO_2$ på 1:2 til 1:3,
(c) et ikke-ionisk tensid, som er en monoether af polyethylenglycol
og en langkædet alkanol, og (d) vandopløselig polymer til forhindring
af genaflejring af snavs, idet forholdet a:b er ca. 3:1 til 1:3,
forholdet a:c er ca. 15:1 til 4:1, og forholdet a:d er ca. 90:1 til
6:1, og mængden af (c) er mindst ca. 4% af den samlede vægt af (a)
plus (b).

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at (d) inde-
holder natriumcarboxymethylcellulose.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 4331/72 (patent nr. 145678), PL § 2.2.3

DE offentliggørelsesskrift nr. 1963275

Soap and Sanitary Chemicals, juni 1948, George E. Barker: Non-Ionic
Detergents, side 46-48 og 65.