

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145678 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(21) Ansøgning nr. 4331/72

(51) Int.Cl.³ C 11 D 3/08

(22) Indleveringsdag 1. sep. 1972

(24) Løbedag 1. sep. 1972

(41) Alm. tilgængelig 2. mar. 1973

(44) Fremlagt 24. jan. 1983

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 1. sep. 1971, 177145, US 12. nov. 1971, 198456, US

22. maj 1972, 255358, US

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

(72) Opfinder Paul Sheldon Grand, US.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Sprøjtetørret, partikelformet
carbonat- og fosfatfrit teks=
tilvaskemiddel.

Opfindelsen angår et sprøjtetørret, partikelformet carbonat- og fosfatfrit tekstilvaskemiddel.

Sædvanlige meget effektive vaskemiddelprodukter til husholdningsbrug (f.eks. til automatiske tøjvaskemaskiner) indeholder relativt store mængder phosphater. Et meget virksomt produkt indeholder f.eks. ca. 33% pentanatriumtripolyphosphat sammen med ca. 10% natrium-lineær-alkylbenzensulfonat ("LAS"), 2% sæbe, 2% ikke-ionogent tensid, 0,5% carboxymethylcellulose og 7,5% natriumsilicat. På baggrund af den udbredte opfattelse, at anvendelsen af phosphater kan være økologisk ugunstig, er der blevet introduceret en stor mængde

DK 145678 B

LAS-holdige tensidprodukter, som er i alt væsentligt fri for phosphater. Disse har imidlertid ikke de ovenfor nævnte phosphatprodukters høje rensningsvirkning, og frembyder ofte andre problemer, såsom sundhedsrisici, beskadigelse af automatiske vaskemaskiner og uønsket greb af de vaskede stoffer. De phosphatfrie produkter eller produkter med lavt phosphatindhold, som i den seneste tid er blevet bragt på markedet, omfatter produkterne A - T, hvis procentiske sammensætninger er angivet i den følgende tabel I.

Tabel I.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
LAS (%)	-	3,7	-	17,4	16,4	15,7	2,3	8,1	2,3	16,5
Ikke-ionogent tensid %	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	findes	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

Tabel I (fortsat).

	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
LAS (%)	16,5	2,1	-	20,3	10,3	-	17,9	21,9	-	-
Ikke-ionogent tensid %	-	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	-	-	-	-	-
Natriumcarboxyme=thylcellulose (%)	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	-	-	-
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% natriumxylen sulfonat				2,9% sæbe + 1,0% af et monoethanolamid	

Produkter, som indeholder relativt store mængder natriumsilicat, kendes også i teknikken. Se f.eks. diskussionerne i artiklerne af Merrill og Getty "Alkyl Aryl Sulfonate-Builders Mixtures", Ind. and Eng. Chem., 42 856 ff (maj 1950) og Schleyer "Silicates in Detergents", Soap and Chemical Specialties, november og december 1959. Se også beskrivelsen til Wixon's U.S.A. patent nr. 3.272.753 og Katstra's artikel "Formulating Detergents With Less Phosphate" i Soap and Chemical Specialties, februar 1971.

I en nyere artikel i Soap and Chemical Specialties, fra juni 1971 af Louis McDonald anføres, med hensyn til alkalisilicater i detergenter: (dansk oversættelse)

"Deres primære ulempe er, at de skal anvendes ved relativt høje pH-værdier, 11,6 eller højere, og at de skal anvendes i blødt vand. Ellers går de i forbindelse med det hårde vands calcium og magnesium og udfælder en rest eller et skum på det materiale, der skal renses. Til vaskning er alkalisilicaterne længe med held blevet anvendt i blødt vand ved høje temperaturer (82°C) ved høje pH-værdier med fedtsyresæber".

Ifølge den foreliggende opfindelse er der nu blevet udviklet et sprøjtetørret, partikelformet carbonat- og fosfatfrit tekstilvaskemiddel, hvilket vaskemiddel er ejendommeligt ved det i krav 1's kendetegnende del anførte. Vaskemidlet ifølge opfindelsen har en rensningsvirkning, som er lig med eller større end det før nævnte meget virksomme kraftigt phosphatholdige vaskemiddel. Dette hidtil ukendte produkt har vist sig at være meget virksomt mod en lang række pletter og smudskilder, inklusive ler og carbonsmuds, hudsmuds, naturlig og kunstig sebumsmuds, partikelformet smuds etc., såvel som gulningsprøver på rent tøj, ved en lang række stoffer, inklusive bomuld, nylon, polyester (f.eks. polyethylenterephthalat) etc.. I modsætning til de i alt væsentlig fosfatfrie produkter af den hidtil kendte art tilvejebringer opfindelsen således en virkelig erstatning for de kraftigt virkende vaskemidler med højt fosfatindhold. Dette er også blevet godtgjort ved gentagne forsøg med almindelige vasketøjsportioner fra husholdningen.

De hidtil ukendte vaskemidler ifølge opfindelsen giver ikke høje pH-værdier, og er virksomme i hårdt vand, uden at der dannes rester eller skumsnavs i nævneværdig grad. I virkeligheden indicerer forsøg

med en calciumionelektrode og uklarhedsmålinger, at produkterne ifølge denne opfindelse, i modsætning til sædvanlige phosphatholdige produkter og i modsætning til LAS selv, ikke går i forbindelse med væsentlige mængder af calciumioner.

Natriumalkylbenzensulfonattensidet ("LAS"), der anvendes i denne opfindelse, har en ligekædet alkylgruppe med en gennemsnitslængde på fortrinsvis ca. 11 til 13 eller 14 carbonatomer. Alkylbenzensulfonattet har fortrinsvis et højt indhold af 3- (eller højere) phenylisomere og et tilsvarende lavt indhold (godt under 50%) af 2- (eller lavere) phenylisomere. Sagt på en anden måde er benzenringen fortrinsvis for en stor del vedføjet ved 3-stillingen eller en højere stilling (f.eks. 4, 5, 6 eller 7) til alkylgruppen og indholdet af isomere, hvori benzenringen er bundet ved 2- eller 1-stillingen, er tilsvarende lav. En velegnet tensidtype af denne art er beskrevet i Rubinfeld's U.S.A. patentskrift nr. 3.320.174.

Natriumsilicattet, der anvendes i denne opfindelse, har et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -vægtforhold på 1:2 - 1:3. Det kan tilføres i pulverform eller granulatform eller i flydende vandig opløsning. Det kan tilsættes til blandingen, som anvendes ved sprøjtetørring af produktet, eller det kan tilsættes bagefter til de sprøjtetørrede tensidpartikler eller en del kan indgå i blandingen og en del kan tilsættes bagefter.

Det ikke-ionogene tensid, der anvendes i forbindelse med den foreliggende opfindelse er en monoether af en polyethylenglycol og en langkædet alkanol, hvori alkanolen har ca. 10-18 carbonatomer og polyethylenglycolen har 5 - 15 oxyethylenenheder. Sådanne monoethere af polyethylenglycol fremstilles almindeligvis ved at omsætte alkanolen med ethylenoxid. Ethylenoxidmængden ligger fortrinsvis i intervallet fra 60 - 65%. Et særligt velegnet produkt fremstilles ved at omsætte 11 mol ethylenoxid og 1 mol af en blanding af C_{14} og C_{15} ligekædede normale primære alkanoler, idet blandingen har et gennemsnit på 14-15 (f.eks. ca. 14,5) carbonatomer, hvilket produkt sælges under navnet "Neodol 4511". Man kan imidlertid også anvende et andet ellers identisk produkt, hvori det nævnte molforhold er 13:1 i stedet for 11:1 ("Neodol 4513") eller et lignende produkt, såsom et addukt af syv mol ethylenoxid og 1 mol af en blanding af alkanoler med 12-15 carbonatomer ("Neodol 25-7"). Et andet ikke-ionogent tensid er en ether af polyethylenglycol og en blanding af

C₁₆-C₁₈ alkoholer, som indeholder ca. 60% eller 65% ethylenoxid ("Alfonic 1618 - 60" eller "Alfonic 1618 - 65"). Ved udøvelse af den foreliggende opfindelse i praksis har nærværelsen af det ikke-ionogene tensid vist sig at være væsentlig for at opnå den høje alsidige rensningsvirkning, som ligner og er bedre end hos kraftigt virkende detergenter med højt phosphatindhold.

Produktet indeholder fortrinsvis også et fluorescerende klaremiddel i en ringe mængde, som illustreret i eksemplerne. Sådanne klaremidler er velkendte. De kan være coumarintyper som beskrevet i U.S.A. patentskrifterne nr. 2.590.485, 2.600.375, 2.610.152, 2.647.132, 2.647.133, 1.791.564 og 2.882.186, triazolylstilbentyper som beskrevet i U.S.A. patentskrifterne 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, stilbencyanurtyper som illustreret i U.S.A. patentskrifterne nr. 2.473.475, 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, acylamino=stilbentyper som beskrevet i U.S.A. patentskrifterne 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 blandingstyper, såsom de, der er angivet i U.S.A. patentskrifterne nr. 2.911.415 og nr. 3.031.460. Mængden af klaremiddel kan f.eks. ligge i intervallet fra ca. 1/20% til 1%, f.eks. 1/10% til 1/2%. En velegnet kombination af klaremidler omfatter (a) et naphthotriazolstilbensulfonatklaremiddel, natrium-2-sulfo-4-(2-naphtho-1,2-triazolyl)-stilben, (b) et andet stilbenklaremiddel, bis-(anilinodiethanolaminotriazinyl)-stilbendisulfonsyre, (c) et andet stilbenklaremiddel, natrium-bis-(anilinomorpholinotriazinyl)-stilbendisulfonat, og (d) et oxazolklaremiddel med en 1-phenyl-2-benzooxazolethylenstruktur, 2-styrylnaphtha-[1,2-d]-oxazol i de indbyrdes forhold a:b:c:d på ca. 1:1:3:1,2.

Andre bestanddele, som kan indgå, er skumdæpende midler. Til dette formål kan der anvendes sæbe eller højmolekylære amid- eller amin-skumdæpningsmidler, såsom N,N-dilauryl- (eller dikokosalkohol-) amin i små mængder, f.eks. 1/2 til 8% af det samlede produkt. At der

indgår sæbe i produktet ifølge denne opfindelse, har også vist sig at forbedre rensevirkningen og formindske genudfældningen af smuds på bomuld. Andre skumdæmpningsmidler er siliconer, f.eks. dimethylsiloxanpolymer, der kan anvendes i en meget ringe mængde (f.eks. 0,1%) som det eneste skumdæmpningsmiddel eller i kombination med andre skumdæpende midler. Natriumsulfat indgår almindeligvis også som fortyndingsmiddel. Når produktet er et relativt koncentreret produkt, er natriumsulfatmængden sædvanligvis godt uner 25% af det samlede produkt. Større mængder af dette fortyndingsmiddel kan indgå i mindre koncentrerede produkter, beregnet til at blive tilsat i større doser til vaskemaskinen. Nærværelsen af natriumsulfat er også gavnlig ved fremstillingen af et ønskeligt sprødt sprøjtetørret produkt.

Produktet kan eventuelt indeholde mindre mængder af natriumperborat. Nærværelsen af denne bestanddel har vist sig at være særlig gunstig til at hæve rensningsvirkningen for produkter, som ellers indeholder mindre end de optimale mængder af LAS og silicat. I et produkt indeholdende 25% LAS, 30% natriumsilicat, 4% ikke-ionogen detergent og 3% natriumcarboxymethylcellulose, og beregnet til brug i en koncentration på 0,15% i vaskevandet, giver nærværelsen af ca. 5-15% natriumperborattetrahydrat (som svarer til ca. $2\frac{1}{2}$ -8% NaBO_3 i produktet), f.eks. en væsentlig forøgelse af rensevirkningen, selv om vaskningen gennemføres ved temperaturer (f.eks. $48,8^\circ\text{C}$ eller 60°C) langt under de temperaturer, ved hvilke natriumperborat regnes for at være virksomt til blegning. Andre peroxygenforbindelser, som giver aktiv oxygen i opløsning på en måde, som svarer til perborat, kan erstatte en del af eller hele perboratmængden. Sådanne forbindelser er velkendte i teknikken, og et særligt nyttigt eksempel er natriumpercarbonat (f.eks. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$).

De følgende eksempler tjener til at illustrere den foreliggende opfindelse yderligere. I denne tekst er alle dele vægtdele, medmindre andet er anført.

Eksempel 1.

(a) Et egnet produkt indeholder 40% LAS, (i dette tilfælde har alkylkæden i LAS gennemsnitlig 11,5 carbonatomer), 33% natriumsilicat

($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ vægtforhold 1:2,35), 4% "Neodol 45-11", 3% natriumcarb-oxymethylcellulose (vandopløselig, sædvanlig detergentkvalitet), idet resten er natriumsulfat og ca. 5% vand.

Ved sprøjtetørringen af dette materiale omrøres alle bestanddelene sammen i et almindeligt sæbeblandingsapparat, idet LAS tilsættes som en vandig dispersion, indeholdende ca. 54% fast stof (hvoraf ca. 88% er virksom bestanddel, idet resten er natriumsulfat og små mængder af sædvanlige urenheder, opnået ved sulfonering) og natrium-silicatet tilsættes som en vandig væske, indeholdende 56,5% vand. Ved omhyggelig omrøring i blandeapparatet hindres separering af bestanddelene (hvor LAS stiger til tops). Blandingen ledes fra blandeapparatet til sprøjtedyser, anbragt øverst i et sprøjtetårn, forsynet med varm luft til tørring, og de resulterende hule kugler kan opsamles i bunden af tårnet.

(b) Eksempel 1a gentages, bortset fra at materialet indeholder 2% "Armeen 2C" (dikokosamin) til at sænke materialets tendens til at skumme i en automatisk vaskemaskine.

(c) Eksempel 1a gentages, bortset fra at materialet indeholder 5% sæbe (en natriumsæbe med 80% talgfedtsyre og 20% kokosoliefedtsyrer) til nedsættelse af materialets tendens til at skumme i en automatisk vaskemaschine.

Eksempel 2.

Eksempel 1 gentages, bortset fra at LAS-mængden er 42,7%, natrium-silicatmængden er 27,6% og "Neodol 45-11"-mængden er 4,3%, vandmængden i de færdige sprøjtetørrede perler er 4,1% og produktet indeholder ca. 1% fluorescerende klaremidler.

Når det sprøjtetørrede produkt opløses i vand til dannelse af en 1% opløsning er pH-værdien 10,9. Ved anvendelse i en koncentration på 0,15% i en automatisk husholdningsvaskemaskine, under anvendelse af ca. 77 liter vand med en typisk vasketøjsportion på 3,6 kg, er pH-værdien ved vaskeperiodens begyndelse ca. 9,6 og ved vaskeperiodens afslutning (før vaskevandet løber fra) er pH-værdien ca. 8,9.

Eksempel 3.

Eksempel 1 gentages, bortset fra at LAS-mængden er 30% og natrium-silicatmængden er 38%, natriumcarboxymethylcellulosen kan tilsættes bagefter, i stedet for at indgå i blandingen i blandeapparatet, og kornet natriumperborattetrahydrat tilsættes også bagefter, i en sådan mængde at der tilvejebringes ca. 13% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i slutproduktet.

Eksempel 4.

Eksempel 1 gentages, bortset fra at LAS-mængden er 25% og natrium-silicatmængden er 30%. Ved blandingen af dette materiale tilledes 6/10 af den samlede natriumsilicatmængde til blandeapparatet i vandig form, som beskrevet i eksempel 1 og 4/10 af den samlede natriumsilicatmængde tilsættes bagefter til de sprøjtetørrede kugler i form af natriumsilicatkorn med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ vægtforhold på 1:2,00 og et vandindhold på 18,5%. Det resulterende kornede produkt har en meget bedre hældbarhed end et produkt af lignende sammensætning, fremstillet ved at tilsætte hele natriumsilicatmængden til blandeapparatet.

Eksempel 5.

Eksempel 1 gentages under anvendelse af et natriumsilicat, hvori $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ vægtforholder er 1:2,4.

Eksempel 6.

Hvert af de foregående eksempler gentages under anvendelse af LAS hvis alkylkæde har gennemsnitlig 13 carbonatomer.

Eksempel 7.

Hvert af de foregående eksempler gentages, bortset fra at materialet indeholder 1% fluorescerende klaremidler.

Eksempel 8.

(a) Eksempel 1 gentages, bortset fra at produktet indeholder 25% LAS (med gennemsnitlig 12 eller 13 carbonatomer i alkylkæden), 25%

natriumsilicat, 4% "Neodol 45-11", 2% natriumcarboxymethylcellulose (som tilsættes efter sprøjtetørring), 1% af sæben fra eksempel 1c, 37% natriumsulfat, 5% vand og 1% klaremidler.

(b) I et almindeligt dynamisk skumhøjdeforsøg afprøves produktet fra eksempel 8a (I) ved en koncentration på 0,15% i New Brunswick ledningsvand (hvis hårdhed er 90 ppm). Forsøget gentages derpå, bortset fra at der også i vandet indgår (II) 12% pentanatriumtripolyphosphat, beregnet på vægten af produktet fra eksempel 8a, og (III) 12% pentanatriumtripolyphosphat, beregnet på vægten af produktet fra eksempel 8a og 15% natriumperborattetrahydrat, beregnet på vægten af produktet fra eksempel 8a. Resultaterne for I, II og III viser, at det forhold, at der indgår endog relativt små mængder af phosphatet, har en udpræget skumdæpende virkning, hvilket giver et meget lavt skumniveau, hvilket er hensigtsmæssigt og ønskeligt i mange automatiske husholdningsvaskemaskiner.

Eksempel 9.

Eksempel 1c gentages, bortset fra følgende ændringer af de indgående mængder: LAS-mængden formindskes til 32%, natriumsilicatmængden til 26%, mængden af ikke-ionogent tensid til 3,2%, carboxymethylcellulosemængden til 2% og sæbemængden til 3%.

Eksempel 10.

Produkterne fra eksemplerne 2, 3, 4 og 9 tilsættes i en koncentration på 0,15% til vand med en hårdhed på 150 ppm (udtrykt på sædvanlig måde som dele per million af calciumcarbonat). Dette vand er en blanding af destilleret vand, CaCl_2 og MgCl_2 , idet sidstnævnte bestanddel indgår i mængder, som tilvejebringer 36 ppm Ca-ion og 14,6 ppm Mg-ion i vandet. Efter omhyggelig blanding i løbet af 10 minutter måles koncentrationen af ubundet calcium (som vist ved potential af calciumelektroden i kontakt med opløsningen) pH-værdi og uklarheden. Vandtemperaturen holdes ved 50°C i denne periode. Den følgende tabel II angiver resultaterne, også for nogle kommercielle detergenter:

Tabel II

Detergent	pH	Uklarhed (%)	Potential af Ca-elektrode (millivolt)
Eksempel 2	9,4	19,0	-18,0
Eksempel 3	9,5	24,0	-19,3
Eksempel 4	9,6	29,5	-14,3
Eksempel 9	9,5	27,5	-11,6
I handelen værende kraftigt virkende vaskemiddelprodukt med højt phosphatindhold	9,1	8,0	-58
Et andet i handelen værende kraftigt virkende vaskemiddel med højt phosphatindhold	8,9	15,0	-45
Prøve A fra tabel I (ved en koncentration på 0,175%)	10,4	84,0	-42
Prøve H fra tabel I	10,0	64,0	-64
Prøve B fra tabel I	10,5	27,0	-27

I de ovenfor anførte forsøg anvendes alle detergenter i en koncentration på 0,15%, medmindre andet er angivet.

Uklarheden måles med et standard colorimeter (model 401 fra Photovolt Corp., New York), under anvendelse af glødelys med et grønt filter. Ved denne uklarhedsmåling (efter 10 minutter) udviser det hårde vand selv en uklarhed på 0, det samme hårde vand indeholdende 0,045% Na_2CO_3 udviser en uklarhed på 66 og det samme hårde vand indeholdende 0,03% LAS udviser en uklarhed på ca. 90.

Den til målingen anvendte calciumelektrode er en calciumaktivitets-elektrode nr. 92-20, der sælges af Orion Research Inc. fra Cambridge, Massachusetts, og er beskrevet detaljeret i den offentliggjorte instruktionsvejledning (copyright 1966) for dette instrument. Denne elektrode fremkalder et elektrisk potential over et tyndt lag af med vand ikke blandbar flydende ionbytter. Denne væske holdes mekanisk fast ved hjælp af en tynd porøs inert membranskive. Den flydende ionbytter, et calciumsalt af en organophosphorsyre, udviser en meget

høj specificitet for calciumioner. En indre fyldningsopløsning af calciumchlorid kontakter membranskivens indvendige overflade. Calciumionen i denne opløsning tilvejebringer et stabilt potential mellem membranindersiden og fyldningsopløsningen, medens chloridionen tilvejebringer et stabilt potential mellem Ag-AgCl-referenceelektroden og fyldningsopløsningen. Ændringer i potential skyldes således kun ændringer i prøvens calciumionaktivitet. Elektroden reagerer kun på det ioniserede eller ubundne calcium i prøven. Elektroden reagerer ikke over for den del af calciummet, som er bundet til kompleksdannende midler, såsom citrater, polyphosphater og nogle proteiner. Ifølge fabrikanten udviser denne elektrode Nernst potentialkarakter ned til 10^{-4} mol/liter calciumion i overensstemmelse med følgende ligning:

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

hvor E = elektrodepotentialet, E_x = omtrentlig 90 mv med en mættet KCl kalomel referenceelektrode, $\frac{RT}{2F}$ = Nernst potentialfaktor for en divalent følelektrode (29,58 mv ved 25°C) $A_{Ca^{++}}$ = calciumionaktiviteten.

Da man foretog målingerne af calciumelektrodepotential, som er angivet i tabel II, indstilledes den relative skala først således, at potentialet for det hårde vand per se er minus 5 millivolt. Til sammenligningsformål konstateres det, at det samme instrument med de samme målinger giver de følgende aflæsninger ved afprøvning på 0,045% opløsninger (indstillet til pH-værdi 10,0 med NaOH) for de følgende forbindelser i det samme hårde vand (med en hårdhed på 150 ppm): Trinatriumsalt af nitriltrieddikesyre ("NTA") -75 millivolt, penta-natriumtripolyphosphat -55 millivolt, natriumcitrat -42 millivolt, natriumacetamidnitrildiacetat -36 millivolt, iminodieddikesyre -12 millivolt, natriumoxalat -38,4 millivolt. Som en yderligere sammenligning giver prøver på vand selv på tilsvarende måde indstillet til pH-værdi 10,0 med NaOH (med hårdheden ændret ved at ændre den samlede mængde $CaCl_2$ og $MgCl_2$, men ikke deres indbyrdes mængdeforhold) følgende aflæsninger: 50 ppm hårdhed (som $CaCO_3$) -20 millivolt, 25 ppm hårdhed -27,5 millivolt, 300 ppm hårdhed +5 millivolt. Dette skal sammenlignes med -5 millivolt for vandet med en hårdhed på 150 ppm og ca. -80 millivolt for vandet med en hårdhed på 0. I hvert tilfælde foretages målingerne efter 10 minutters omrøring som tidligere nævnt.

Eksempel 10a.

Ved en anden forsøgsrække, identisk med de ovenfor anførte i eksempel 10 (og tabuleret i tabel II), men gennemført ved 45°C, opnås følgende resultater, under anvendelse af produkter ifølge den foreliggende opfindelse som beskrevet nedenfor. Den følgende tabulering giver de procentiske andele af hver bestanddel, idet resten af produktet i hvert tilfælde er natriumsulfat. De følgende forkortelser er anvendt: "L" er det i eksempel 1 anvendte LAS, "S" er det i eksempel 1 anvendte silicat, d.v.s. et natriumsilicat, hvis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold er 1:2,35, "N" er det i eksempel 1 anvendte ikke-ioniske tensid, "C" er det i eksempel 1 anvendte natriumcarboxymethylcellulose, "Sp" er den i eksempel 11 anvendte sæbe, "P" er phosphatet, pentanatriumtripolyphosphat, "B" er natriumperborattetrahydrat og "Car" er natriumcarbonat.

Tabel III

	<u>pH</u>	<u>Uklarhed %</u>	<u>Potential millivolt</u>
18L, 25S, 4N, 2C, 6Sp	9,3	8,7	-4,7
18L, 25S, 4N, 2C, 6Sp, 10B	9,4	8,5	-6,5
18L, 26S, 4N, 2C, 6Sp, 10Car	9,6	15,0	-8,7
18L, 25S, 4N, 2C, 6Sp, 10B, 10Car	9,6	17,3	-10,8
30L, 35S, 3N, 2C, 7P	9,2	6,0	-8,2
25L, 30S, 6N, 2C, 5Sp, 7P	9,3	8,5	-10,5
Kontrol (vand af samme hårdhed, pH-værdi indstillet på 10,0)	10,0	0	-5,0

Man vil se, at produkter ifølge opfindelsen tilvejebringer relativ lav uklarhedsgrad (f.eks. langt under 30% og almindeligvis under 25%, såsom i intervallet fra 15 - 25%) og at de binder relativt lidt calcium (f.eks. udviser de calciumelektrodepotentialer på mere end ca. -25, såsom ca. -15 til -20).

Ved anvendelsen af detergentprodukterne ifølge denne opfindelse kan vaskevandet være varmt (f.eks. 45°C , 60°C eller en højere temperatur) eller koldt (f.eks. 35°C , 25°C , 20°C eller en lavere temperatur). Vandet kan være blødt eller hårdt (f.eks. have en hårdhed udtrykt som calciumcarbonat på 50, 100, 150 eller 200 dele per million). Der tilsættes sædvanligvis så meget af produktet til vaskevandet, at der tilvejebringes en LAS koncentration i intervallet fra ca. 0,025% til 0,09% i vandet. Produkterne fra eksemplerne (hvor LAS-indholdet ligger i intervallet fra ca. 18 til 45%, natriumsilicat-indholdet ligger i intervallet fra ca. 25-40%, indholdet af ikke-ionogent tensid ligger i nærheden af 3 - 5% og natriumcarboxymethylcelluloseindholdet ligger i intervallet fra ca. $\frac{1}{2}$ -3%) tilberedes specielt til brug ved en koncentration i intervallet fra ca. 0,1 til 0,2%, specielt ca. 0,15% af det samlede produkt i vaskevandet og til brug i den sædvanlige vaskeperiode, f.eks. 5-20 minutter (typisk ca. 10 minutter) med vaskning under bevægelse efterfulgt af fjernelse af vaskevandet fra tøjet på sædvanlig måde (f.eks. ved centrifugering) og skylning. Produkterne ifølge denne opfindelse giver fremragende gode resultater med 100% bomuldsstoffer. Resultaterne (sammenlignet med de sædvanlige kraftigt virkende detergenter) er endog bedre i forbindelse med stoffer, som indeholder syntetiske fibre, såsom fibre med lav fugtabsorption, f.eks. nylon eller polyethylenterephthalat alene eller i blandinger med cellulosefibre, såsom bomuld eller rayon. Det vaskede tøj har ikke et uønsket greb, og produkterne har en høj sikkerhedsgrad og forenelighed med automatiske vaskemaskiner. I sammenligningsvaskeforsøgsrækker viste det sig overraskende, at efterhånden som forsøgsrækken skred frem (hvor tøjet underkastes tredje, fjerde, femte etc. tilsmudsning, og tilhørende tredje, fjerde, femte etc. vaskning med det samme givne produkt) giver produkterne ifølge denne opfindelse bedre og bedre resultater i sammenligning med det sædvanlige kraftigt virkende phosphatdetergent. Disse bedre resultater ved vask gentagne gange er særlig fremherskende i forbindelse med stoffer, som indeholder syntetiske fibre. Som illustreret i det efterfølgende eksempel 11, kan LAS-mængden formindskes, således at forholdet mellem LAS og ikke-ionogent tensid ligger i nærheden af 4:1.

Eksempel 11.

Eksempel 1c gentages, bortset fra følgende ændringer af mængderne: LAS-mængden reduceres til 18%, natriumsilicatmængden reduceres til 25%, natriumcarboxymethylcellulosemængden reduceres til 2% og sæbemængden forøges til 6%. Produktet har svage skumningsegenskaber i en automatisk vaskemaskine, og giver meget god rensningsvirkning, idet det er særlig velegnet til bomuldsstoffer (i sammenligning med sædvanlige kraftigt virkende fosfatdetergenter). Produktet kan anvendes på samme måde som beskrevet ovenfor. Det skal bemærkes, at produktet ifølge dette eksempel 11, indeholder 6% sæbe (således at forholdet mellem LAS og sæbe er ca. 3:1). Forholdet mellem den samlede mængde anionisk detergent og ikke-ionisk tensid er således ca. 6:1. Produktet ifølge eksempel 11 viser sig at være særdeles virksomt selv i vand med en hårdhed på 300 ppm.

Produkterne ifølge den foreliggende opfindelse kan anvendes til vaskning med eller uden blegemidler. Der er f.eks. blevet opnået fremragende resultater, når vaskevandet også indeholder en tilsætning af NaOCl (f.eks. 200 ppm tilgængeligt chlor, tilført ved tilsætning af 4 cm^3 5,25% vandig NaOCl-opløsning per liter vand). I denne forbindelse skal det bemærkes, at produkterne ifølge denne opfindelse almindeligvis har en pH-værdi, som er noget højere end for de sædvanlige kraftigt virkende fosfatdetergenter (se tabel II), og den højere pH-værdi kan sænke blandingshastigheden, men udstrække perioden, hvor hypochloritet virker, og kan også formindske angrebet deraf på klare middelproduktet. Produkterne ifølge denne opfindelse giver almindeligvis en lavere pH-værdi end sædvanlige carbonatholdige detergentprodukter, og deres toxicitet er væsentlig lavere. Undersøgelser af den akutte orale toxicitet af produktet ifølge eksemplerne 2 og 3 gav f.eks. LD_{50} -værdier godt over 5, specielt over 6 (d.v.s. henholdsvis 6,6 og 6,4) og disse produkter udviste ikke nogen akut dermal toxicitet eller primær dermal irritation i standardforsøg.

Et meget velegnet klare middelprodukt til brug i produkterne ifølge ethvert af de foregående eksempler indeholder (a) dinatrium-4,4'-bis-[4-anilino-6-(2'-hydroxyethyl)-methylamino-s-triazin-2-ylamino]-

2,2'-stilbendisulfonat, (b) et naphthotriazolstilbensulfonatklare-middel, natrium-2-sulfo-4-(2-naphtho-1,2-triazolyl)-stilben, (c) et andet stilbenklaremiddel, natrium-bis-(anilinomorpholinotriazinyl)-stilbendisulfonat, med eller uden (d) et oxazolklaremiddel med en 1-phenyl-2-benzoxazolstruktur, 2-styryl-naphtha-[1,2d]-oxazol i de indbyrdes forhold (a) 0,7, (b) 0,05, (c) 0,2 og (d) 0,05, idet den samlede mængde af blegemidler er f.eks. ca. 1%.

Eksempel 12.

Et andet meget virksomt lavt-skummende detergentprodukt til brug i vaskevandet i de ovenfor beskrevne koncentrationer indeholder 18% natrium-lineær-dodecylbenzensulfonat, 25% natriumsilicat med $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ forholdet 1:2, 4% ikke-ionogent tensid, som er et ethylenoxidaddukt af en blanding af primære-lineære alkanoler med 16-18 carbonatomer, idet ethylenoxidindholdet i adduktet er 65% (adduktet sælges som "Alfonic 1618-65"), 2% af det i eksempel 1 nævnte natriumcarboxymethylcellulose og 6% af den i eksempel 1c nævnte sæbe, idet resten er natriumsulfat og ca. 5% vand. Dodecylbenzensulfonat ("Nalkylene 550") har den følgende isomere fordeling: 2-phenyl 32,4%, 3-phenyl 19,3%, 4-phenyl 16,6%, 5-phenyl 18,1%, 6-phenyl 10,4%, 7-phenyl 3,2% og følgende fordeling af alkylkædelængder: Under 10 carbonatomer 0,1%, 10 carbonatomer (" C_{10} ") 11,5%, C_{11} 32,8%, C_{12} 31,9%, C_{13} 17,4%, C_{14} 4,9% over C_{14} 1,4%.

Eksempel 13.

Eksempel 12 gentages, bortset fra at LAS ("Nalkylene 600") har gennemsnitlig 13,5 carbonatomer i alkylkæden, dens isomere fordeling er: 2-phenyl 28,0%, 3-phenyl 17,6%, 4-phenyl 15,8%, 5-phenyl 17,4%, 6-phenyl 15,0%, 7-phenyl 6,2%, dens fordeling af alkylkædelængder er C_{10} 0,8%, C_{11} 3,0%, C_{12} 18,3%, C_{13} 47,0%, C_{14} 28,6% over C_{14} 2,3%.

Eksempel 14.

Eksempel 13 gentages, bortset fra at natriumsilicatet har et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på 1:2,35.

Eksempel 15.

Eksempel 14 gentages, bortset fra at det ikke-ionogene detergent er "Neodol 25-7", der er et addukt af 7 mol ethylenoxid og 1 mol af en blanding af alkanoler med 12-15 carbonatomer.

Eksempel 16.

Eksempel 8a gentages, bortset fra at LAS-mængden reduceres til 23%, "Neodol 45-11"-mængden forøges til 4,5% og sæbemængden forøges til 2%. Disse ændringer nedsætter den under vaskningen dannede skummængde noget.

Eksempel 17.

Eksemplerne 4, 8a og 11 gentages, idet der indgår 0,5% af "Alcalase P". Produkterne bevarer høj enzymatisk aktivitet ved ældning, og udviser fremragende rensningsvirkning. Det proteolytiske enzym i Alcalase P er et subtilisinenzym, hvis proteolytiske aktivitet måles ved en pH-værdi 7,3, men som udviser sin maksimale aktivitet ved en pH-værdi på ca. 8-9.

Eksempel 18.

I hvert af de foregående eksempler inkorporeres der en blanding af to forenelige blå farvestoffer af forskellige nuancer, men med i hovedsagen den samme substantivitet overfor stoffet, for at bibringe det vaskede tøj (når det er tørt) en svag blå farvetone. Farvestofferne er mere specielt således, at de, hvis de anvendes hver for sig, farver tøjet henholdsvis grønblåt og rødblåt. Detergentprodukterne indeholder specielt 0,001% "Geigy Direct Brilliant Sky Blue 6B" (reference nr. 24410, C.I. Direct Blue 1) og 0,003% "Geigy Solophenyl Violet 4BI" (reference nr. 29120, C.I. Direct Violet 66).

I stedet for det specielt nævnte sæt af blå farvestoffer, der er beskrevet ovenfor, kan man anvende en blanding af 0,002% "Verona Alizarine Brilliant Sky Blue RW" og 0,001% "Verona Sirius Supra Blue BRL".

Eksempel 19

I stedet for de blå farvestoffer fra eksempel 18 anvendes ultramarineblåt i en mængde på ca. 0,06%. I et særligt velegnet produkt indgår der også 10% natriumperborat og ca. 0,3% af et blegemiddelstabiliserende fluorescerende klaremiddel, såsom det i eksempel 20 beskrevne.

Eksempel 20.

I hvert af de foregående eksempler inkorporeres der en ringe mængde (såsom 0,1-0,4%, f.eks. 0,2 eller 0,3%) af et blegemiddelstabiliserende fluorescerende klaremiddel, såsom 4,4'-bis-(4-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbendisulfonsyre eller et salt deraf (f.eks. et alkalimetalsalt, specielt kaliumsalt).

Der kan også i produkterne indgå mindre mængder af andre bestanddele, f.eks. germicide midler, aktivatorer for peroxygenforbindelser, tøjblødgøringsmidler, enzymer, parfumer, farvende midler, midler mod anløbning etc. Eksempler på germicide midler er tetrachlorsalicylanilid og hexachlorophen. Eksempler på enzymer er alkaliske proteaser (såsom subtilisinproteasen der sælges som "Alcalase[®]" og amylaser (f.eks. α -amylase). Eksempler på aktivatorer for peroxygenforbindelser, hvilke aktivatorer danner pereddikesyre-, perbenzoesyre- eller andre persyreformer i vaskevandet, er aktivatorforbindelserne, som er omtalt i beskrivelsen til U.S.A. patent nr. 3.532.634, som også omtaler forskellige egnede peroxygenforbindelser. Blegning kan også gennemføres ved, at der i produktet indgår faste stoffer, som reagerer med vaskevandet under dannelse af hypochloritchlor eller hypobromitbrom. Blandt disse er N-brom- og N-chlorimider, såsom de heterocycliske imider som trichlorcyanursyre, tribromcyanursyre, dibromcyanursyre, dichlorcyanursyre og saltene deraf med vandopløsende cationer, såsom natrium eller kalium. Selv om stoffer vasket med produkterne ifølge denne opfindelse almindeligvis har et behageligt, blødt, ikke stift greb kan det til visse formål være ønskeligt, at der i produkterne indgår blødgøringsmidler, f.eks. 1,2-alkandioler med 15-18 carbonatomer. Et andet egnet additiv er borax.

Andre additiver er fedtopløsningsmidler, såsom ethylenoxidaddukter-

ne med lavt ethylenoxidindhold, såsom addukterne af langkædede alkanoler, f.eks. addukterne af 3 eller 4 mol ethylenoxid og 1 mol af en blanding af C_{12} til C_{15} alkanoler (såsom (Neodol 25-3" eller "Neodol 25-4").

Andre additiver er yderligere de, der kan tjene som bærere for flydende ikke-ionogen detergent og give de kornede detergentprodukter forbedret hældbarhed. Blandt disse er absorberende silicaer eller andre findelte mineralpulvere, såsom Cab-o-sil, Satintone.

P a t e n t k r a v .

1. Sprøjtetørret, partikelformet carbonat- og fosfatfrit tekstilvaskemiddel, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder natriumlineær-alkylbenzensulfonat ("LAS") tensid, natriumsilicat med $Na_2O:SiO_2$ -vægtforhold i intervallet 1:2-1:3, ikke-ionisk tensid, som er en monoether af polyethylenglycol og en alkanol med 10 - 18 carbonatomer, og natriumcarboxymethylcellulose, idet vægtforholdet af LAS til natriumsilicat ligger i intervallet fra 2:1 til 1:2, vægtforholdet af LAS til ikke-ionisk tensid ligger i intervallet fra ca. 15:1 til 4:1, vægtforholdet af LAS til CMC ligger i intervallet fra ca. 90:1 til 6:1, og mængden af det ikke-ioniske tensid er mindst ca. 4% af den samlede vægt af LAS + natriumsilicatet.

2. Vaskemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det ikke-ioniske tensid er en monoether af polyethylenglycol og en alkanol med 14-15 carbonatomer, hvilken ether har ca. 11 mol bundet ethylenoxid pr. mol bundet alkanol.

3. Vaskemiddel ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at der er 25 - 45% LAS, 25 - 40% natriumsilicat, ca. 4% ikke-ionisk tensid og ca. 3% natriumcarboxymethylcellulose.

4. Vaskemiddel ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder 2 1/2 - 8% natriumperborat, beregnet som $NaBO_3$.

5. Vaskemiddel ifølge ethvert af kravene 1 - 4, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder en vandopløselig sæbe i en vægtmængde svarende til ca. 1/3 af LAS-mængden.

Fremdragne publikationer:

GB patent nr. 770310, 939878

US patent nr. 2954347, 3272753, 3519054

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