

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146566 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 4332/72

(51) Int.Cl.³: C 11 D 3/08

(22) Indleveringsdag: 01 sep 1972

C 11 D 3/60

(41) Alm. tilgængelig: 02 mar 1973

(44) Fremlagt: 07 nov 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 sep 1971 US 177145

12 nov 1971 US 198455

22 maj 1972 US 255357

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

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

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Partikelformet, fosfatfrit tekstilvaskemiddel

Opfindelsen angår et partikelformet, fosfatfrit tekstilvaskemiddel.

Sædvanlige meget effektive vaskemiddelprodukter til husholdningsbrug (f.eks. til automatiske tøjvaskemaskiner) indeholder relativt store mængder fosphater. 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 fosphater kan være økologisk ugunstig, er der blevet introduceret en stor mængde LAS-holdige produkter, som er i alt væsentligt fri for fosphater. Disse har imidlertid ikke de ovenfor nævnte fosfatprodukters høje rens-

UN 146566 B

ningsvirkning, og frembyder ofte andre problemer, såsom sundhedsrisici, beskadigelse af automatiske vaskemaskiner og uønsket greb for de vaskede stoffer. De fosfatfrie produkter eller produkter med lavt fosfatindhold, 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

	<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>
IAS (%)	-	3,7	-	17,4	16,4	15,7	2,3	8,1	2,3	16,5
Ikke-ionogen 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	-	-	-	-
Natriumcarboxyme= thylcellulose (%)	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)

	<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>
IAS (%)	16,5	2,1	-	20,3	10,3	-	17,9	21,9	-	-
Ikke-ionogen 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 856ff (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 vaskemidler: (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".

I overensstemmelse med den foreliggende opfindelse er der nu blevet udviklet et i alt væsentligt phosphatfrit vaskemiddelprodukt, som 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 phosphatfri produkter af den hidtil kendte art tilvejebringer opfindelsen således en virkelig erstatning for de kraftigt virkende vaskemidler med højt phosphatindhold. Dette er også blevet godtgjort ved gentagne forsøg med almindelige vaske-tøjportioner fra husholdningen.

De hidtil ukendte materialer eller produkter 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, ikke går i forbindelse med væsentlige mængder af calciumioner.

Det har nu vist sig, at denne fremragende virkning kan opnås med et partikelformet, phosphatfrit tekstilvaskemiddel ifølge opfindelsen som er ejendommeligt ved, at det i alt væsentligt består af (a) et olefinsulfonat- eller paraffinsulfonattensid, (b) natriumsilicat med et vægtforhold $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ i intervallet 1:2 til 1:3, (c) ikke-ionogent tensid, som er en monoether af polyethylenglycol og en langkædet alkanol, og (d) vandopløselig antigenudfældningspolymer, idet forholdet a:b ligger i intervallet fra ca. 2:1 til 1:2, forholdet a:c ligger i intervallet fra ca. 15:1 til 4:1, forholdet a:d ligger i intervallet ca. 90:1 til 6:1, og mængden af c er mindst ca. 4% af den samlede vægtmængde af a plus b.

Olefinsulfonattensider er velkendte i teknikken. De indeholder almindeligvis langkædede alkenylsulfonater eller langkædede hydroxyalkansulfonater (med OH-gruppen på ét carbonatom, som ikke direkte er bundet til carbonatomet, som bærer gruppen $-\text{SO}_3$). Det er mere sædvanligt, at olefinsulfonatproduktet omfatter en blanding af disse to forbindelsestyper i varierende mængder, ofte sammen med langkædede disulfonater eller sulfonsulfonater. Sådanne olefinsulfonater er beskrevet i mange patentskrifter, såsom beskrivelserne til U.S.A. patenterne nr. 2.061.618, 3.409.637, 3.332.880, 3.420.875, 3.428.654, og 3.506.580 og britisk patent nr. 1.139.158 og i Baumann et al's artikel i Fette-Seifen-Anstrichmittel 72, nr. 4, side 247-253 (1970). Som angivet i disse patentskrifter og litteratursteder kan olefinsulfonaterne fremstilles ud fra ligekædede α -olefiner, indre olefiner, olefiner, hvori umætningen er en vinylidensidekæde (f.eks. dimere af α -olefiner), etc., eller mere sædvanligt blandinger af sådanne forbindelser, idet α -olefinen sædvanligvis er hovedbestanddelen. Sulfoneringen gennemføres sædvanligvis med svovltrioxid under lavt partialtryk, f.eks. SO_3 kraftigt fortyndet med inert gas, såsom luft eller nitrogen eller SO_3 under vakuum. Denne reaktion giver almindeligvis en alkenylsulfonsyre, ofte sammen med en sulton. Det resulterende sure materiale gøres derpå almindeligvis alkalisk og behandles til åbning af sultonringen til dannelse af hydroxyalkansulfonat og alkenylsulfonat. Antallet af carbonatomer i olefinen ligger

sædvanligvis i intervallet fra 10 til 25, mere almindeligt fra 12 til 20, f.eks. en blanding af hovedsagelig C_{12} , C_{14} og C_{16} med et gennemsnit på ca. 14 carbonatomer eller en blanding af hovedsageligt C_{14} , C_{16} og C_{18} med et gennemsnit på ca. 16 carbonatomer. De foretrukne olefinsulfonater er natriumsalte, men det falder indenfor opfindelsens omfang at anvende andre vandopløselige salte, såsom ammonium- eller kaliumsalte.

Desuden kan en del af eller endog hele mængden af olefinsulfonatet erstattes med et paraffinsulfonat med 10-20 carbonatomer. Disse kan være de primære paraffinsulfonater fremstillet ved at omsætte langkædede α -olefiner og bisulfiter (f.eks. natriumbisulfit) eller paraffinsulfonater med sulfonatgruppen fordelt langs paraffinkæden, såsom produkterne fremstillet ved at omsætte en langkædet paraffin med svovldioxid og oxygen under ultraviolet lys efterfulgt af neutralisering med NaOH eller anden passende base (som i beskrivelserne til U.S.A. patenterne nr. 2.503.280, 2.507.088, 3.260.741 og 3.372.188 og beskrivelsen til tysk patent nr. 735.096).

Der er blevet opnået meget gode resultater ved anvendelsen af paraffinsulfonater, hvis gennemsnitlige carbonkædelængde (f.eks. 15-16) er væsentlig under den, som man tidligere antog for at være optimum i kraftigt virkende fosfatprodukter. (Jvf. Black et al's artikel i Soap/Cosmetics Chemical Specialties, november 1971, p. 37ff, specielt tabel V på side 42).

Natriumsilicatet, der anvendes i denne opfindelse, har et $Na_2O:SiO_2$ vægtforhold fra ca. 1:2 til 1:3. Det kan tilføres i pulverform eller granuleret form eller i flydende vandig opløsning. Det kan tilsættes til blandingen, som blev anvendt ved sprøjtetørring af produktet eller det kan tilsættes bagefter til de sprøjtetørrede detergentkugler eller en del kan indgå i nævnte blanding og en del kan tilsættes bagefter.

Det ikke-ionogene tensid, der anvendes i forbindelse med den foreliggende opfindelse, er fortrinsvis en monoether af en polyethylenglycol og en langkædet alkanol, hvori alkanolen har ca. 10-16 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 C_{16} - C_{18} 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 i i alt væsentlig fravær af carbonater.

Produktet indeholder fortrinsvis også et fluorescerende klaremiddel i en ringe mængde. 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, acylaminostilbentyper 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 beskrivelserne til 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 oxazolklare-

middel med en 1-phenyl-2-benzoxazoethylenstruktur, 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 skumdæmpende midler. Til dette formål kan der anvendes sæbe eller højmolekylære amid- eller amin-skumdæmpningsmidler, såsom N,N-dilauryl (eller dikokosalkohol) amin i små mængder, f.eks. 1/2 til 8% af det samlede produkt. 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 skumdæmpende midler. Natriumsulfat indgår almindeligvis også som fortyndingsmiddel. Når produktet er et relativt koncentreret produkt, er natriumsulfatmængden sædvanligvis godt under 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.

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 olefinsulfonat og silicat. Produktet kan således indeholde ca. 5-15% natriumperborattetrahydrat (som svarer til ca. 0,5-1,5% aktiv oxygen i produktet) og fremragende resultater er blevet konstateret, selv når vaskningen gennemføres ved stuetemperatur (f.eks. 48,8°C eller 60°C) langt under de temperaturer, ved hvilke natriumperborat regnes for at være virksom 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. Natriumpercarbonat (f.eks. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) kan f.eks. anvendes.

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% olefinsulfonat, 40% natriumsilicat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ vægtforhold 1:2,35), 4% "Neodol 45-11", 2% natriumcarboxymethylcellulose (vandopløselig, sædvanlig detergentkvalitet), idet resten er natriumsulfat og ca. 5% vand.

Denne sammensætning kan anvendes i form af sprøjtetørrede kugler. Alle bestanddelene kan således sammenblandes omhyggeligt i et sædvanligt blandeapparat, idet olefinsulfonatet tilsættes som en vandig dispersion indeholdende ca. 40-45% virksom bestanddel (idet resten er vand med noget natriumsulfat og små mængder sædvanlige urenheder opnået ved sulfonering) og natriumsilicatet tilsættes som en vandig væske indeholdende 56,5% vand. Blandingen kan ledes 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 natriumcarboxymethylcellulosen udelades fra blandingen og i stedet for tilsættes i granuleret form til de sprøjtetørrede kugler. Når denne blanding opløses i deioniseret vand udviser opløsningen i en 0,15% koncentration en pH-værdi på 9,9.

(c) Eksempel 1a gentages, bortset fra, at produktet indeholder 2% "Armeen[®] 2C" (dikokosamin) til nedsættelse af materialets tendens til at skumme i en automatisk vaskemaskine.

(d) Eksempel 1b gentages, bortset fra, at produktet indeholder 5% sæbe (en natriumsæbe af 80% talgfedtsyrer og 20% kokosoliefedtsyrer) til at nedsætte materialets tendens til at skumme i en automatisk vaskemaskine.

Eksempel 2.

Eksempel 1 gentages, bortset fra, at olefinsulfonatmængden er 25% og natriumsilicatmængden er 25%.

Eksempel 3.

Eksempel 1 gentages, bortset fra, at olefinsulfonatmængden er 32% og natriumsilicatmængden er 26%.

Eksempel 4.

Eksempel 1 gentages, bortset fra, at olefinsulfonatmængden er 25%,

natriumsilicatmængden er 30% og kornformet natriumperborattetrahydrat tilsættes bagefter til de sprøjtetørrede kugler i en sådan mængde, at der tilvejebringes ca. 15% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i slutproduktet.

Eksempel 5.

Eksempel 4 gentages, bortset fra, at olefinsulfonatmængden er 30% og natriumsilicatmængden 40%.

Eksempel 6.

Hver af de foregående eksempler gentages, bortset fra, at der ved blandingen af produktet tilledes 6/10 af den samlede natriumsilicatmængde til blandingsapparatet i vandig form, som beskrevet i eksempel 1, og 4/10 af den samlede natriumsilicatmængde kan tilsættes bagefter til de sprøjtetørrede perler i form af natriumsilicat Korn med et vægtforhold $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ på 1:2 og et vandindhold på 18,5%.

Eksempel 7.

Eksemplerne 1- 5 gentages under anvendelse af et natriumsilicat, hvori $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ vægtforholdet er 1:2,0.

Eksempel 8.

Hvert af de foregående eksempler gentages, bortset fra, at produktet indeholder 1% fluorescerende klaremiddel.

Olefinsulfonatet, der anvendes i de foregående eksempler, fremstilles ud fra en olefinblanding, indeholdende 78% α -olefiner, 7-8% indre olefiner, 14-15% olefiner med uafgjort $=\text{CH}_2$ -gruppe (d.v.s. med en vinylidengruppe) og 0,1% paraffiner, hvilken blanding indeholder 1,7% C_{12} olefiner, 65% C_{14} olefiner, 33,2% C_{16} olefiner og 0,1% C_{18} olefiner. Reaktionen gennemføres på sædvanlig måde: Olefinen sulfoneres med SO_3 kraftig fortyndet med luft under anvendelse af lidt over 1 mol SO_3 per mol olefin, den resulterende sure blanding gøres alkalisk med overskud af vandig NaOH , således at alkenylsulfonsyrer, dannet under sulfonering, omdannes til de tilsvarende natriumsalte, og den resulterende alkaliske blanding opvarmes ved forhøjet temperatur (f.eks. 171°C) ved overtryk til omdannelse af under sulfoneringen dannede sultoner til de tilsvarende natriumhydroxyalkansulfonater og

alkenylsulfonater. Lignende resultater opnås i de foregående eksempler med olefinsulfonater, fremstillet på samme måde ud fra (a) en 1:1:1 blanding af 1-dodecen, 1-tetradecen og 1-hexadecen, eller (b) 1-hexadecen eller (c) en 10:40:40:10-blanding af 1-tetradecen, 1-hexadecen, 1-octadecen og 1-eicosen.

Eksempel 9.

Produkterne fra eksempel 1b tilsættes i 0,15% koncentration til vand med en hårdhed på 150 ppm (udtrykt på sædvanlig måde, som ppm af calciumcarbonat, ppm = dele per million). Dette vand er en blanding af destilleret vand, CaCl_2 og MgCl_2 , idet sidstnævnte bestanddele forefindes i mængder, som giver 36 ppm af Ca-ion og 14,6 ppm af Mg-ion i vandet. Efter omhyggelig blanding i løbet af en periode på 10 minutter måles koncentrationen af ubundet calcium (som indiceret ved hjælp af potentialet af en calciumelektrode i kontakt med opløsningen) pH-værdi og uklarheden. Vandtemperaturen holdes på 50°C i denne periode. Den følgende tabel II angiver resultaterne og resultater for nogle kommercielle vaskemidler:

Tabel II

Vaskemiddel	pH	Uklarhed (%)	Potential af Ca-elektrode (millivolt)
Eksempel 1b	9,7	3,0	-9,0
I handelen værende kraftigt virkende vaskemiddelprodukt med høj 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 0,175% koncentration)	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 vaskemidlerne 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 overfor 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:

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

hvor E = elektrodepotentialet, E_x = omtrentlig 90 mv med en mættet KCl kalomel referenceelektrode, $\frac{RT}{2F}$ = Nernst potentialfaktor for en divalent føleelektrode (29,58 mv ved 25°C), $A_{\text{Ca}^{++}}$ = 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 +50 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.

Man vil se, at produkter ifølge opfindelsen tilvejebringer relativ lav uklarhed (f.eks. godt under 30% og almindeligvis under 25%, f.eks. i intervallet fra 5 - 15%) og binder relativ lidt calcium (f.eks. udviser de calciumelektrodepotentialer på mere end -25, f.eks. i intervallet fra -5 til -15).

Eksempel 10.

Eksempel 10 gentages, bortset fra, at natriumsilicatmængden sænkes til 33%.

Eksempel 11.

Eksempel 10 gentages, bortset fra følgende ændringer i mængdeforholdene: Olefinsulfonatmængden og natriumsilicatmængden sænkes begge til 25% og sæbemængden sænkes til 1%.

Eksempel 12.

Eksempel 10 gentages, bortset fra følgende ændringer af mængdeforholdene: Olefinsulfonatmængden sænkes til 18%, natriumsilicatmængden reduceres til 25% og sæbemængden forøges til 6%. Det skal bemærkes, at i dette eksempel er forholdet mellem samlet mængde anionisk detergent (olefinsulfonat plus sæbe) og ikke-ionogen detergent ca. 6:1. Produk-

tet giver en lav skummængde i en automatisk vaskemaskine og udviser fremragende rensningsvirkning på bomuldsstoffer.

Eksempel 13.

Eksempel 12 gentages, idet der i stedet for olefinsulfonatet anvendes et natriumparaffinsulfonat med følgende kædelængdefordeling (bestemt ved hjælp af analyse): C₁₃ 5%, C₁₄ 16%, C₁₅ 30%, C₁₆ 30%, C₁₇ 15%, C₁₈ 4%; dette paraffinsulfonat indeholder også ca. 10% (beregnet på samlet mængde A.I.) disulfonater.

Eksempel 14.

I hvert af de foregående eksempler inkorporeres en blanding af to forenelige blå farvestoffer af forskellige nuancer, men af i alt væsentlig samme substantivitet overfor stoffet, således at de vaskede stoffer (når de tørres) er blevet bibragt en svag blå tone. Farvestofferne er mere specielt således, at hvis de anvendes uafhængigt henholdsvis bibringer stoffet en grønblå og rødligblå farve. Detergentprodukterne indeholder specielt 0,001% "Geigy Direct Brilliant Sky Blue 6B" (reference nr. 24410, C.I. Direct Blue 1) og 0,0003% "Geigy Solophenyl Violet 4BL" (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 15.

I hver af de foregående eksempler inkorporeres der en ringe mængde (såsom 0,1-0,4%, f.eks. 0,2 eller 0,3%) af et blegemiddel stabilt 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).

Eksempel 16.

I stedet for de blå farvestoffer fra eksempel 14 anvendes ultramari-neblåt i en mængde på ca. 0,06%. I et særlig velegnet produkt indgår der også 10% natriumperborat og ca. 0,3% af et blegemiddelstabilt

fluorescerende klaremiddel, såsom det der er beskrevet i eksempel 23.

Ved anvendelsen af produkterne ifølge denne opfindelse kan vaskevandet være varmt (f.eks. $48,8^{\circ}\text{C}$, 60°C eller en højere temperatur) eller koldt (f.eks. $37,7^{\circ}\text{C}$, $26,6^{\circ}\text{C}$, $21,9^{\circ}\text{C}$ 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). Den mængde af produktet, som tilsættes til vaskevandet, er almindeligvis således, at der tilvejebringes en sulfonatdetergentkoncentration i intervallet fra ca. 0,02% til 0,1% i vandet. Produkterne i eksemplerne (hvor sulfonattensidindholdet ligger i intervallet fra ca. 15 til 45%, natriumsilicatinholdet er i intervallet fra ca. 20-40%, indholdet af ikke-ionogen tensid ligger i intervallet indtil ca. 6% og natriumcarboxymethylcelluloseindholdet ligger i intervallet fra ca. $\frac{1}{2}$ til 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 (hyppigst ca. 10 minutter) med vaskning under bevægelse efterfulgt af fjernelse af vaskevand fra tøjet på sædvanlig måde (f.eks. ved centrifugering) og skylning. Produkterne ifølge denne opfindelse giver fremragende gode resultater med 100% bomuldsstoffer og med stoffer, som indeholder syntetiske fibre, såsom fibre med lav fugtabsorption, f.eks. nylon eller polyethylenterephthalat alene eller i blanding med cellulosefibre, såsom bomuld eller rayon. Det vaskede tøj har ikke et uønsket greb og produkterne, specielt de, som så at sige intet alkalimetalscarbonat indeholder, har en høj sikkerhedsgrad og forenelighed med automatiske vaskemaskiner. I sammenligningsvaskeforsøgsrækker viste det sig overraskende, at efterhånden som forsøget skrider frem (tøjet underkastes deres tredje, fjerde, femte etc. tilsmudsning og deres tilsvarende tredje, fjerde, femte vaskning med det samme givne produkt) giver produkterne ifølge opfindelsen bedre og bedre resultater i sammenligning med det sædvanlige kraftigt virkende fosfatdetergent.

Der kan også i produkterne indgå mindre mængder af andre bestanddele, f.eks. germicide midler, aktivatorer for peroxygenforbindelser, stofblødgøringsmidler, enzymer, parfumer, farvende midler, antipletmidler etc. Eksempler på germicide midler er tetrachlorsalicylanilid og hexachlo-

rophen, eksempler på enzymer er alkaliske proteaser (såsom subtilisinpreteasen, der sælges som "Alcalase[®]", f.eks. 0,1-1%, f.eks. ca. $\frac{1}{2}$ % "Alcalase[®] P" med en proteolytisk enzymaktivitet på 1,5 Ansonenheder per gram i form af prillede fine perler af en blanding af ikke-ionogen detergent og enzymet, idet enzymet er et subtilisinenzym, hvis proteolytiske virkning måles ved en pH-værdi på 7,3, men som udviser sin maksimale virkning ved en pH-værdi på ca. 8-9) 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 nævnt i beskrivelsen til U.S.A. patent nr. 3.532.634, som også anfører forskellige egnede peroxygenforbindelser. Blegning kan også gennemføres ved, at der i produktet indgår faste stoffer, der kan reagere 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 salte 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 ethylenoxidaddukterne 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-ionogent tensid og give de kornede produkter forbedret strømningsevne. Blandt disse er absorberende silicaer og andre findelte mineralpulvere, såsom Cab-o-sil, satintone.

Der kan også anvendes andre vandopløselige højere polymere, der tjener som antigenudfældningsmidler. I ethvert af de ovennævnte eksempler kan der f.eks. i stedet for natriumcarboxymethylcellulosen ("CMC") anvendes en tilsvarende vægtmængde polyvinylpyrrolidon ("PVP") eller en blanding af

lige dele CMC og PVP eller en tilsvarende vægtmængde polyvinylalkohol ("PVA") eller en blanding af lige dele CMC og PVA. Andre vandopløselige højere polymere, der kan anvendes, er natrium-stivelses-glyconat, copolymere af maleinsyreanhydrid og vinylmonomere, såsom ethylen eller methylvinylether, natriumcellulosesulfat eller natriumhydroxyethylcarboxymethylcellulose, glyodin, stivelse etc.

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 i alt væsentligt består af (a) et olefinsulfonat- eller paraffinsulfonattensid, (b) natriumsilicat med et vægtforhold $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ i intervallet 1:2 til 1:3, (c) ikke-ionogent tensid, som er en monoether af polyethylenglycol og en langkædet alkanol, og (d) vandopløselig antigenudfældningspolymer, idet forholdet a:b ligger i intervallet fra ca. 2:1 til 1:2, forholdet a:c ligger i intervallet fra ca. 15:1 til 4:1, forholdet a:d ligger i intervallet ca. 90:1 til 6:1, og mængden af c er mindst ca. 4% af den samlede vægtmængde af a plus b.

2. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at d indeholder natriumcarboxymethylcellulose.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 4331/72 (patent nr. 145678)

DE offentliggørelsesskrift nr. 1963275

US patent nr. 3590001

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