



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 161981

(51) Int. Cl.⁴ C 11 D 3/37

(21) Patentsøknad nr. 841229

(22) Inngivelsesdag 28.03.84

(24) Løpedag 28.03.84

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

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

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 01.10.84

(44) Utlegningsdag 10.07.89

(72) Oppfinner **ROBERT JOHN STELTENKAMP,** Somerset, NJ,
LORETTA KATHLEEN CIALLELLA, Colonia, NJ,
MICHAEL ALLAN COLLINS, Aberdeen, NJ,
USA.

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

(30) Prioritet begjært 29.03.83, US, nr. 480067.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **PARTIKKELFORMIG, SYNTETISK, ORGANISK
VASKEMIDDELBLANDING MED SMUSSFRIGJØR-
ENDE EGENSKAPER.**

(57) Sammendrag Et partikkelformig, bygget, ikke-ionisk, syntetisk, organisk vaskemiddel for å vaske syntetiske, organiske, polymere fiberholdige materialer er særpreget ved at det omfatter en rensende andel av et ikke-ionisk, syntetisk, organisk tensid, en vaskemiddelbyggende andel av en vannoppløselig, alkalisk bygger for et slikt tensid, en smussfrigjørende andel av en smussfrigjørende polymer av polyethylentereftalat og polyoxyethylentereftalat og en stabiliserende andel av polyvinylpyrrolidon (PVP) for å stabilisere den smussfrigjørende polymer i nærvær av den alkaliske bygger. Ved en fremgangsmåte for fremstilling av et slikt vaskemiddel blir en vandig oppslemning av den alkaliske bygger sprøytetørket til tørkede partikler på hvilke et flytende, ikke-ionisk tensid inneholdende en smussfrigjørende polymer og polyvinylpyrrolidon påføres, slik at den påsprøytete blanding blir absorbert av de sprøytetørkede byggerpartikler. Alternativt kan det flytende, ikke-ioniske tensid påføres på byggerpartiklene, polyvinylpyrrolidonet i et flytende medium påføres på partikler av den smussfrigjørende polymer og de to partikkeltyper blandes med hverandre.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 138543 (C 11 D 3/37),
USA (US) patent nr. 3000830 (252-117), 4132680 (252/547).

Oppfinnelsen angår vaskemidler som er nyttige for vasking av syntetiske, organiske, polymere fiberholdige materialer, som polyestere, og som gjør at et slikt vasket materiale får smussfrigjørende egenskaper. Oppfinnelsen angår nærmere bestemt slike vaskemidler i partikkelform som inneholder som det smussfrigjørende middel en kopolymer av polyethylentereftalat og polyoxyethylentereftalat, et ikke-ionisk tensid, en alkalisk bygger som kan redusere det smussfrigjørende materiales smussfrigjørende virkning når den befinner seg i kontakt med et slikt materiale under lagring, og en stabiliserende andel av polyvinylpyrrolidon (PVP) for å hjelpe til med å opprettholde den smussfrigjørende polymers smussfrigjørende egenskaper til tross for nærværet av den alkaliske bygger.

I US patentsøknader 396637 og 396761 er byggede, ikke-ioniske, syntetiske, organiske vaskemidler beskrevet som inneholder en foretrukken type av smussfrigjørende kopolymer av polyethylentereftalat og polyoxyethylentereftalat. Når polyestervevnader eller vevnader av en blanding av polyester og bomull og gjenstander laget fra slike vevnader er blitt vasket i de beskrevne produkter, vil disse vevnader få smussfrigjørende egenskaper, slik at når de senere tilsmusses med et lipofilt materiale, som brukt motorolje, vil en slik olje lettere kunne fjernes under vasking av tekstilvaren uavhengig av om denne vasking foretas med det opfundne vaskemiddel eller med et vanlig klesvaskemiddelprodukt. I US patentsøknad 396762 er det angitt at den nevnte type av smussfrigjørende polymer av polyethylentereftalat og polyoxyethylentereftalat kan oppløses i smeltet, ikke-ionisk tensid og at oppløsningen derefter kan sprøytes på absorberende sprøytørkede perler av byggermateriale. De beskrevne blandinger og fremgangsmåten ved fremstilling av disse er anvendbare, men i enkelte tilfeller, som når byggeren er alkalisk, kan nærværet av denne uheldig påvirke den smussfrigjørende polymers smussfrigjørende evne i de nevnte vaskemidler etter lagring ved værelsetemperatur, og spesielt etter lagring ved forhøyet temperatur. Dette synes å skyldes den smussfrigjørende polymers ømfintlighet overfor hydrolyse. Det har nu vist seg at

dersom PVP av en viss type (molekylvektområde) er tilstede i vaskemidlet i intim kontakt med den smussfrigjørende polymer, og av og til kan belegge denne, blir den smussfrigjørende evne til vaskemidlet som inneholder en slik
5 polymer, betydelig forbedret etter lagring sammenlignet med et lignende produkt hvori intet PVP er tilstede.

Oppfinnelsen angår således en partikkelformig, bygget, ikke-ionisk, syntetisk, organisk vaskemiddelblanding for vasking av syntetiske, organiske, polymere, fiberholdige materialer og
10 for å bidra til at disse får smussfrigjørende egenskaper, inneholdende 15-22 vekt% av et ikke-ionisk, syntetisk, organisk tensid, 30-80 vekt% av en vannoppløselig, alkalisk bygger og 2-5 vekt% av en smussfrigjørende polymer av polyethylentereftalat og polyoxyethylentereftalat, hvilken
15 vaskemiddelblanding er særpreget ved at den inneholder 0,3-2 vekt% polyvinylpyrrolidon (PVP) med molekylvekt 10000-50000 for å stabilisere den smussfrigjørende polymer i nærvær av den alkaliske bygger.

Det vannoppløselige, alkaliske byggersalt er fortrinnsvis
20 natriumtripolyfosfat (normalt pentanatriumtripolyfosfat) som kan være ledsaget av natriumsilikat, en viss polymertype av polyethylentereftalat og polyoxyethylentereftalat vil anvendes, det ikke-ioniske tensid vil være et kondensasjonsprodukt av høyere fettalkohol og ethylenoxyd, og det anvendte
25 PVP vil være vannoppløselig og har en molekylvekt innen det angitte område. Begrensede mengder fuktighet og hjelpetilsetningsmidler kan også være tilstede i de foreliggende vaskemidler.

Selv om forskjellige ikke-ioniske tensider med tilfredsstillende fysikalske egenskaper kan anvendes, innbefattende
30 kondensasjonsprodukter av ethylenoxyd og propylenoxyd med hverandre og med hydroxylholdige baser, som nonylfenol eller alkoholer av oxotypen, er det sterkt foretrukket for oppnåelse av de beste resultater at det ikke-ioniske tensid utgjøres av et kondensasjonsprodukt av ethylenoxyd og høyere fettalkohol. I slike produkter har den høyere fettalkohol 10-
35 20, fortrinnsvis 12-15, carbonatomer, og det ikke-

- ioniske tensid inneholder 3-20 eller 30, fortrinnsvis 6-11, ethylenoxydgrupper pr. mol. Det ikke-ioniske tensid er mest foretrukket et tensid hvori den høyere fettalkohol har 12-15 carbonatomer og som inneholder
- 5 6-11 mol ethylenoxyd. Blant slike tensider kan nevnes Alfonic[®] 1214-60C og "Neodol" 23-6,5 og 25-7. Blant deres spesielt tiltalende egenskaper, foruten god vaskekraft hva gjelder oljeaktige og fettaktige smussavsetninger på varer som skal vaskes, og en utmerket for-
- 10 likelighet med de foreliggende polymere frigjøringsmidler, er et forholdsvis lavt smeltepunkt som fremdeles er vesentlig høyere enn værelsetemperatur, slik at de kan sprøytes på grunnperler i form av en væske som hurtig størkner etter at den har trengt inn i perlene (smeltepunktet ligger som regel
- 15 innen området 40-55°C).

Forskjellige byggere og kombinasjoner av disse som effektivt kompletterer vaskevirkningen av det ikke-ioniske, syntetiske, organiske tensid eller tensider og forbedrer denne virkning, innbefatter vannoppløselige

20 byggere. Blant de vannoppløselige byggere som fortrinnsvis anvendes i de foreliggende vaskemidler, og fortrinnsvis i blanding med hverandre, kan såvel uorganiske som organiske byggere anvendes. Blant de foretrukne uorganiske, vannoppløselige byggere innbefatter de beste: forskjellige

25 fosfater, fortrinnsvis polyfosfater, som tripolyfosfatene eller pyrofosfatene, nærmere bestemt natriumtripolyfosfatene eller natriumpyrofosfatene, f.eks. pentanatriumtripolyfosfat, tetra-

30 natriumpyrofosfat, natriumcarbonat, fortrinnsvis i form av krystallsoda, natriumsilikat eller blandinger derav. Natriumsilikatet har normalt et forhold $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ innen området 1:1,6-1:3, fortrinnsvis 1:2-1:2,8, f.eks. 1:2,4.

Blant de vannoppløselige, uorganiske byggersalter vil fosfatene som regel anvendes i en større andel sammen med en mindre andel av natriumsilikat. Carbonatet kan anvendes sammen med bi-

35 carbonat og ofte med en mindre andel av natriumsilikat, og silikatet vil sjeldent bli anvendt alene. Istedenfor anvendelse av separate polyfosfater vil det av og til være foretrukket å anvende blandinger av natriumpyrofosfat og natriumtripoly-

fosfat i forholdet innen området 1:10-10:1, fortrinnsvis 1:5-5:1. Det erkjennes selvfølgelig at forandringer i fosfatets kjemiske struktur kan forekomme under elting og sprøytetørking slik at sluttproduktet kan være noe forskjellig fra de komponenter som innføres i elteapparatet.

Det vil fremgå at de nevnte vannoppløselige byggere er alkaliske materialer, og som regel vil den erholdte alkalinitet være slik at en 1%-ig vandig oppløsning av vaskemidlet vil ha en pH innen området 8,5-12, f.eks. 10. Denne alkalinitet bidrar til at vaskemidlet vil være istand til å fjerne forskjellige smusstyper fra tøy og holde disse suspendert, men den har også en negativ virkning da den er tilbøyelig til å bevirke nedbrytning av den anvendte smussfrigjørende polymer og således uheldig påvirke en slik polymers evne til å gi de vaskede materialer smussfrigjørende egenskaper.

Fordi polyestere anvendt alene eller i blandinger med bomull er lipofile, er de tilbøyelige til å tiltrekke og holde på lipofilt smuss som derfor fremdeles kan være tilstede på tøyet etter vasking, skylling og tørking. Spesielt hva gjelder polyesterfibre er det derfor av viktighet at fibre i de materialer som vaskes, får smussfrigjørende egenskaper slik at vaskingen av disse vil bli effektiv. Spesielt fordi en rekke tøyvarer og andre vaskbare husholdningsvarer i de senere år er blitt laget fra polyestere eller polyesterblandinger, er det derfor av viktighet at maksimale smussfrigjørende egenskaper overføres til et slikt materiale. Enhver tilbøyelighet til at den anvendte smussfrigjørende polymer vil bli brutt ned, bør derfor motvirkes. Erkjennelsen av at et visst materiale (PVP) stabiliserer den i vaskemidlene ifølge oppfinnelsen anvendte smussfrigjørende polymer er således en viktig erkjennelse.

Polymeren som beforder smussfrigjøring og som utgjør en vesentlig bestanddel i vaskemidlene ifølge oppfinnelsen, er en polymer av polyethylentereftalat og polyoxyethylentereftalat som er dispergerbar i vann og som fra vaskevann som inneholder ikke-ionisk tensid og en bygger for det ikke-

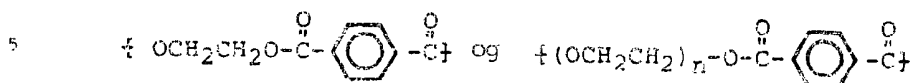
ioniske tensid, lar seg avsette på syntetiske, organiske, polymere, fiberholdige materialer, spesielt polyestere eller polyesterblandinger, slik at disse får smussfrigjør-
5 ende egenskaper, samtidig som de vil holde seg komfortable for en person som har klær laget fra slike materialer uten å hindre eller i vesentlig grad å hemme gjennomtrengning av damp gjennom slike klær. Slike polyestere har også vist seg å ha antigjenavsetningsegenskaper og hjelper ofte til
10 med å fjerne flekker fra substratet. De er tilbøyelige til å holde smuss, spesielt oljeaktig eller fettaktig smuss, dispergert i vaskevannet under vasking og skylling, slik at smussen ikke blir gjenavsatt på tøyet. Slike anvendbare produkter er kopolymerer av ethylenglycol eller et annet
15 egnet utgangsmateriale for ethylenoxydgruppen, polyoxyethylen-glycol og terefthalsyre eller et egnet utgangsmateriale for terefthalgruppen. Kopolymerene kan også anses å være kondensasjonsprodukter av polyethylenterefthalat, som av og til kan betegnes som en ethylenterefthalatpolymer, og poly-
20 oxyethylenterefthalat. Selv om terefthalgruppen er foretrukken som den eneste dibasiske syregruppe i polymeren, tas det ifølge oppfinnelsen også sikte på å anvende forholdsvis små andeler av isofthalsyre og/eller orthofthalsyre (og av og til også andre dibasiske syrer) for å modifisere
25 polymerens egenskaper. Andelene av slike syrer eller utgangsmaterialer for slike supplerende grupper tilført til reaksjonsblandingen, og de tilsvarende andeler i sluttpolymeren vil imidlertid normalt være mindre enn 10% av hver beregnet på de samlede tilstedeværende fthalgrupper, og de vil fortrinnsvis være mindre enn 5% av disse.

30 Polymerens molekylvekt vil ligge innen området 15000-50000, fortrinnsvis 19000-25000, f.eks. ca. 22000. Slike molekylvekter er vektgjennomsnittmolekylvekter i motsetning til tallgjennomsnittmolekylvekter som for de her anvendte
35 polymerer ofte er lavere. I de anvendte polymerer vil polyoxyethylenet ha en molekylvekt av 1000-10000, fortrinnsvis 3000-4000, f.eks. ca. 3400. I slike polymerer vil det molare

161981

5

forhold mellom polyethylentereftalat- og polyoxyethylen-
tereftalatenheter (idet



betraktes som slike enheter) ligge innen området 2:1-6:1,
fortrinnsvis innen området 3:1-4:1, f.eks. ca. 3:1.
Forholdet mellom ethylenoxyd og fthaldel i polymeren
10 vil være minst 10:1, fortrinnsvis innen området
20:1-30:1, og mer foretrukket ca. 22:1. Det fremgår således
at polymeren kan anses i det vesentlige å utgjøres av en
modifisert ethylenoxydpolymer hvori den fthaliske gruppe
bare utgjør en mindre komponent, uaktet om beregningen fore-
15 tas på molbasis eller vektbasis. Det betraktes som over-
raskende at med en slik liten andel av ethylentereftalat
eller polyethylentereftalat i polymeren er polymeren til-
strekkelig lik polyesterfibersubstratets polymer (eller andre
polymerer til hvilke den hefter, som polyamider) til at den
20 holdes fast på dette under vaskingen, skyllingen og tørkingen.
Det fremgår imidlertid av sammenligningsforsøk og av for-
skjellige vaskeforsøk hvori smussfrigjøringen måles, at den
beskrevne polymer i de foreliggende vaskemidler effektivt vil
avsettes på vaskede, syntetiske varer, spesielt polyestere,
25 slik at disse bedre blir istand til å kunne vaskes frie for
oljeaktig smuss med et bygget, ikke-ionisk vaskemiddel eller
et annet vaskemiddelprodukt. Det antas at polymerens økede
hydrofilitet som kan tilskrives den store andel av hydrofile
ethylenoxydgrupper i denne, kan være ansvarlig for de ut-
30 merkede smussfrigjørende egenskaper som polymeren bevirker at
det materiale vil få på hvilket polymeren avsettes, og dette
kan også hjelpe denne med å samarbeide med det byggede, ikke-
ioniske tensid.

35 Forskjellige artikler i litteraturen, lærebøker og
patentskrifter beskriver fremstillingsmetoder for de i de
foreliggende vaskemidler anvendte polymerer, og blant disse
kan nevnes Journal of Polymer Science, Vol. 3 s, 609-630,

(1948), Journal of Polymer Science, Vol. 8, s. 1-22 (1951),
Fibers From Synthetic Polymers, av Hill, publisert av
Elsevier Publishing Company, New York, New York (1953),
s. 320-322, britisk patenter 1.088.984 og 1.119.367 og
5 US patenter 3.557.039, 3.893.929 og 3.959.230. Selv om
egnede metoder for fremstilling av de her anvendte polymerer
er beskrevet i disse publikasjoner, anses det at ingen av
disse beskriver de spesielle polymerer som anvendes i vaske-
midlene ifølge oppfinnelsen (men slike er beskrevet i de
10 tidligere nevnte tre patentsøknader, og enkelte er til-
gjengelige i handelen), og i ingen av disse publikasjoner
er de foreliggende vaskemidler beskrevet. Slike polymerer kan
anses å være vilkårlig bygget opp av polyethylentereftalat-
og polyoxyethylentereftalatgrupper, som de som kan fås ved
15 å reagere polyethylentereftalat (f.eks. spinnekvallitet)
og polyoxyethylentereftalat eller ved å reagere ethylen-
glycol, polyoxyethylenglycol og syreutgangsmaterialer (eller
methylester) for disse. Det kan imidlertid i de foreligg-
ende vaskemidler også anvendes mer ordnede kopolymerer, som
20 f.eks. slike som fremstilles ved å reagere komponenter med
på forhånd bestemte eller kjente kjedelengder eller mole-
kylvekter, for å fremstille hva som kan betegnes som blokk-
kopolymerer eller ikke-vilkårlige kopolymerer. Podnings-
polymerer kan også anvendes.

De beskrevne materialer er tilgjengelige fra forskjellige
leverandører, og produktene til en av disse vil her bli mer
detaljert beskrevet. Anvendbare kopolymerer for fremstilling
av vaskemidlene ifølge oppfinnelsen selges av Alkaril Chemicals,
30 Inc., og markedsførte produkter fra dette selskap som med
godt resultat er blitt anvendt for å fremstille tilfreds-
stillende smussfrigjøringsbefordrende vaskemidler, er slike
som selges under varemerkene "Alkaril QCJ" og "Alkaril QCF",
tidligere "Quaker QCJ" og "Quaker QCF". Produkter som selges
35 av denne leverandør i begrensede mengder og med kvalitetsbe-
tegnelsene 2056-34B og 2056-41, har også vist seg aksepterbare.
QCJ-produktet som normalt leveres i form av en vandig dis-
persjon, kan også fås i form av et i det vesentlige tørt fast

- materiale (QCF). Når det er vannfritt eller har et lavt fuktighetsinnhold (fortrinnsvis under 2% fuktighet), ser det ut som en lysebrun voks, og det molare forhold mellom ethylenoxyd og fthalgrupper i denne er ca. 22:1. Viskositeten for en 16%-ig dispersjon i vann ved 100°C er ca. 96 cSt. 2056-41-polymeren er lik en hård, lysebrun voks, og i denne er hydrofil:hydrofobforholdet 16:1, og viskositeten er ca. 265 cSt. 2056-34B polymeren har utseendet av en hård, brun voks med et hydrofil:hydrofobforhold av ca. 10,9:1, og dens viskositet er under de samme betingelser som nevnt ovenfor, ca. 255 cSt. Jo høyere polymerens molekylvekt er, desto lavere kan dens hydrofil:hydrofobmolforhold være under fortsatt oppnåelse av en tilfredsstillende smussfrigjørende påvirkning fra de foreliggende vaskemidler. QCF- og QCF-polymerene har smeltepunkter (fastslått ved hjelp av termisk differensialanalyse) av 50-60°C, men mindre andeler av slike produkter vil holde seg faste ved temperaturer opp til 100°C, en carboxylanalyse av 5-30 ekvivalenter/10⁶ gram og en pH av 6-8 i destillert vann ved en konsentrasjon av 5%. Molekylvektene (vektgjennomsnittet) ligger innen området 20000-25000, og det molare forhold mellom ethylenterefthalat:polyoxyethylenterefthalatenhetene er ca. 74:26. Alle de tre nevnte markedsførte produkter er vannoppløselige eller i det vesentlige vannoppløselige i lunkent eller varmt vann (ved 40-70°C) eller de er i det minste lett dispergerbare og kan karakteriseres ved at de har høy molekylvekt over 15000, i alminnelighet innen området 19000-43000, og ofte fortrinnsvis 19000-25000, f.eks. ca. 22000. I de foreliggende vaskemidler vil eventuelle angitte mengder av den smussfrigjørende polymer være på basis av polymeren, innbefattende eventuelle uoppløselige materialer i denne (som kan være mindre aktive som smussfrigjøringsmidler). Ideelt sett vil den anvendte frigjøringspolymer være 100% vannoppløselig.

For "oppløsnings"-tilførsel til materialer eller for oppløsningstilsetning til et vaskemiddel i vaskevann kan kopolymerene i henhold til oppfinnelsen normalt anvendes i form av en vandig dispersjon. I slike dispersjoner kan et overflateaktivt middel være tilstede for å lette opprett-

holdelsen av en jevn dispersjon. Bare små mengder av et slikt eventuelt anvendt overflateaktivt middel vil være tilstede. Konsentrasjonen av polymeren i det vandige medium vil normalt være 5-25, fortrinnsvis 10-20, f.eks. 16,% på basis av vaskemidlet, og dette er en konsentrasjon ved hvilken de nevnte markedsførte produkter normalt leveres når en flytende form er ønsket. Når polymeren innarbeides i et partikkelformig vaskemiddel, er det å foretrekke at den foreligger i fast tilstand, fortrinnsvis i form av et vannfritt, partikkelformig, fast materiale med en partikkelstørrelse som er lik partikkelstørrelsen for de øvrige vaskemiddelkomponenter. Den kan alternativt være findelt og i form av et pulver bli påført på sprøytetørkede perler av de andre komponenter. Ifølge mer foretrukne metoder for å innarbeide polymeren i et vaskemiddel kan polymeren oppløses i et ikke-ionisk tensid og sprøytes på grunnperler eller den kan pelletiseres med bærere og blandes med grunnperlene. Det har vist seg at polymeren ikke bør tilsettes til en vandig eltet oppslemning som inneholder anionaktivt tensid og/eller et byggersalt, og den bør ikke bringes i kontakt med et vannoppløselig byggersalt i nærvær av fuktighet, spesielt ved forhøyet temperatur. For å fremstille et frittflytende, partikkelformig produkt vil polymeren derfor normalt være i det vesentlige tørr eller ha et meget lavt fuktighetsinnhold. Anvendelsen av et slikt produkt gjør det også mulig å fremstille grunnperler med normalt fuktighetsinnhold uten at fuktighetsinnholdet økes uheldig ved etterpåsprøyting av en vandig dispersjon av polymeren på perlene.

Det anvendte PVP har vist seg effektivt hva gjelder å stabilisere de beskrevne smussfrigjørende polymerer i nærvær av alkalisk bygger, og det er spesielt effektivt i nærvær av natriumtripolyfosfat som kan være ledsaget av

natriumsilikat. Et slikt PVP har en molekylvekt innen området 10000-50000. Et foretrukket PVP selges under betegnelsene K-15 (molekylvekt = 10000) og K-30 (molekylvekt = 40000). De beskrevne produkter er vannoppløselige og er dessuten oppløselige i smeltet, ikke-ionisk tensid av den type som fortrinnsvis anvendes i vaskemidlene ifølge oppfinnelsen (et kondensasjonsprodukt av en høyere fettalkohol med ethylenoxyd).

Forskjellige egnede hjelpetilsetningsmidler kan være tilstede i de foreliggende vaskemidler, som f.eks. enzympulver som hjelper til med å spalte flekker og annen smuss slik at det blir lettere å fjerne disse, hvorved enzymet samarbeider med den smussfrigjørende polymer, parfumer, fluorescerende hvitemidler, farvemidler (farvestoffer og vandispergerbare pigmenter, som ultramarinblått), baktericider, fungicider eller flytbarhetsbefordrende midler. Enkelte av disse materialer kan tilsettes i elteapparatet slik at de vil utgjøre en del av grunnperlene, og enkelte av disse vil bli eftertilsatt. Uorganiske fyllstoffer, som natriumsulfat eller natriumklorid, kan anvendes, men mengdene av disse vil fortrinnsvis være begrenset, og en grunn for dette er at det har vist seg at natriumsulfat er tilbøyelig til uheldig å reagere med de tilstedeværende polymerer. Blant enzymene kan såvel proteolytiske som amylolytiske enzymer

anvendes, som f.eks. de som selges under varemerket Alcalase[®] og "Maxazyme" som begge er alkaliske proteaser (subtilisin).

I de foreliggende vaskemidler er mengden av syntetisk,

5 organisk, ikke-ionisk tensid 15-22, f.eks. ca. 20 eller 21, %. Den samlede mengde vannoppløselig, alkalisk bygger er 30-80, fortrinnsvis 45-70, %. Når byggerne er natrium-tripolyfosfat og natriumsilikat, hvilket er foretrukket, er mengdene av disse fortrinnsvis 40-65% og 5-13%, f.eks. 10 54% og 10%. Mengden av polymeren som befordrer frigjøring av smuss, er 2-5, f.eks. 3, %. Produktets fuktighetsinnhold vil som regel være 1-20, fortrinnsvis 5-12, f.eks. 9, %. De enkelte hjelpetilsetningsmidler utgjør fortrinnsvis ikke over 10% av vaskemidlet, og de er 15 mer foretrukket begrenset til 5% og ofte til 2 eller 3%, idet den samlede mengde av hjelpetilsetningsmidler fortrinnsvis ikke er over 25% og fortrinnsvis er begrenset til 15%, og mer foretrukket til 5% eller 10%, av vaskemidlet. Selvfølgelig kan blandinger av de enkelte komponenter i de foreliggende 20 vaskemidler og av hjelpetilsetningsmidler for disse ofte med fordel anvendes, og disse er ment å være innbefattet når en enkelt type komponent nevnes. Et eventuelt tilstedeværende enzympulver vil som regel foreligge i en konsentrasjon av 0,5-3, fortrinnsvis 1-2, %. Et slikt enzympulver er tilgjengelig i handelen i form av en blanding av aktivt enzym og 25 bæreremateriale, f.eks. som "Maxazyme" 375.

Vaskemidlene kan uaktet om de er blitt fremstilt på forhånd og lagret før bruk eller om de er blitt fremstilt umiddelbart før bruk, anvendes i fortynnet vandig oppløsning (eller dispersjon) i vaskevann for å vaske helsyntetiske 30 materialer, innbefattende polyestere, bomull-syntetiske fiberblandinger, innbefattende bomull, -polyesterblandinger, nylon eller blandinger av slike materialer. Tørrvekten av de materialer som vaskes, vil normalt være 2-15 eller 20% av 35 vekten av det vandige vaskemedium, fortrinnsvis 5-10% av dette. Vaskingen vil bli utført med agitering i en tid av fra 5 minutter til 0,5 time eller 1 time, ofte fra 10 til

20 minutter, og efter vaskingen vil materialene bli skylt, som regel i flere skylletrinn, og tørket, f.eks. i en automatisk klestørker. Vaskevannet vil som regel ha en temperatur av 10-95, fortrinnsvis 15-60 eller 20-50, og mer foretrunkket 40-50, °C, og konsentrasjonen av vaskemidlet vil være 0,05-1, fortrinnsvis 0,05-0,15, f.eks. 0,06 eller 0,13, %. Vaskemidlene har en romdensitet av 0,2 eller 0,4-0,9, fortrinnsvis 0,6-0,9, f.eks. 0,65, g/cm³, og slike vaskemidler med foretrukken romdensitet blir normalt anvendt i en konsentrasjon av ca. 1/4 kopp (eller ca. 40 g) pr. vasking, idet vaskesynderen som regel inneholder ca. 64 liter vann for toppileggingsmaskiner og 26-30 liter for frontileggingsmaskiner. Når en vaskemaskin av "europeisk" type anvendes hvori høyere konsentrasjoner av vaskemiddel benyttes sammen med mindre mengder vann og hvor maskinene som regel drives ved høyere vasketemperaturer, kan det være å foretrekke å senke vasketemperaturen for å oppnå den beste avsetning av polymeren på de vaskede materialer. Den øvre del av det vide område for vaskemiddelkonsentrasjoner som er gitt ovenfor, kan betraktes som egnet for europeiske vaskebetingelser, mens de tilsvarende midtre og nedre deler gjelder frontileggingsmaskiner og toppileggingsmaskiner og vaskebetingelser av "amerikansk" type, og konsentrasjonen for frontileggingsmaskinene er ofte lavere enn konsentrasjonen for toppileggingsmaskinene.

Andelene av de enkelte aktive komponenter i de foreliggende vaskemidler i vaskevannet vil normalt være 0,001-0,14% ikke-ionisk tensid, 0,006-0,40% bygger, 0,0001-0,10% smussfrigjørende middel og 0,00002-0,50% PVP. Disse andeler vil fortrinnsvis være hhv. 0,003-0,02%, 0,02-0,05%, 0,0003-0,01% og 0,00006-0,006%. Når natriumtripolyfosfat og natriumsilikat er tilstede i vaskevannet, vil de normale prosentuelle mengder av de vesentlige komponenter i de foreliggende vaskemidler som vil være tilstede i vaskevannet være 0,0006-0,04% ikke-ionisk tensid, 0,017-0,12% natriumtripolyfosfat, 0,002-0,023% natriumsilikat, 0,0008-0,009% smussfrigjørende polymer

og 0,00013-0,004% PVP, idet de mer foretrukne områder er hhv. 0,009-0,013%, 0,024-0,039%, 0,003-0,008%, 0,001-0,003% og 0,0002-0,0012%.

Grunnperlene som kan anvendes for fremstilling av vaskemidlene ifølge oppfinnelsen, blir fortrinnsvis sprøyte-tørket fra en vandig elteapparatoppslemning som normalt vil inneholde 40-70 eller 75, fortrinnsvis 50-65, % av grunnperlene idet resten utgjøres av vann, fortrinnsvis avionisert vann som beskrevet ovenfor (men ledningsvann kan også anvendes. Elteapparatoppslemningen fremstilles fortrinnsvis ved i rekkefølge å tilsette de forskjellige komponenter på en slik måte som vil føre til at det dannes en mest mulig blandbar, lett pumpbar og ikke bunnavsettende oppslemning for sprøytetørking. Tilsetningsrekkefølgen for materialene kan varieres i avhengighet av omstendighetene, men det er mest ønskelig når "avsettbare" elteapparatblandinger anvendes som tilsettes en eventuell silikatopløsning til sist, og dersom denne ikke tilsettes til sist, skal den i det minste tilsettes etter tilsetningen av en eventuell geldannelses- eller "størknings"-hindrende kombinasjon av materialer eller prosesshjelpemidler, som sitronsyre eller magnesiumsulfat. Det foretrekkes normalt at hele eller nesten hele mengden av vannet først tilsettes til elteapparatet, fortrinnsvis tilnærmet ved prosessstemperaturen, hvorefter prosesshjelpemidlene dersom slike er tilstede, og andre stabile komponenter i mengder, innbefattende eventuelt pigment eller fluorescerende hvitemiddel, tilsettes, etterfulgt av mesteparten av byggeren eller byggerne, innbefattende fosfatbygger og silikatbygger. Som regel vil hver komponent ved slike tilsetninger bli omhyggelig innblandet før den neste komponent tilsettes, men tilsetningsmetodene kan varieres i avhengighet av omstendighetene slik at samtidige tilsetninger kan foretas dersom dette er praktisk. Enkelte ganger kan komponenttilsetningene foretas i to eller flere porsjoner, og av og til kan forskjellige komponenter bli forblandet før tilsetningen for å påskynde blandeprosessen. Normalt vil blandehastigheten og -effekten økes etterhvert som materialene tilsettes.

Det vandige mediums temperatur i elteapparatet vil som regel være tilnærmet værelsetemperatur eller forhøyet temperatur, og temperaturen vil normalt ligge innen området 20-80, fortrinnsvis 30-75 eller 80, og mer foretrukket 40-70 eller 80, °C. Dersom mediumet i elteapparatet oppvarmes, kan dette befordre oppløsningen av de vannoppløselige salter i blandingen og derved øke blandbarheten, men oppvarming dersom den utføres i elteapparatet, kan redusere produksjonskapasiteten. Høyere temperatur enn 80°C, og av og til temperaturer over 70°C, vil ofte unngås på grunn av muligheten for spaltning av én eller flere mulige komponenter i elteapparatblanding, f.eks. natriumbicarbonat. Dersom temperaturene i elteapparatet er lavere, vil disse dessuten i enkelte tilfeller øke de øvre grenser for faststoffinnholdet i elteapparatblanding, antagelig på grunn av at normalt geldannende eller bunnavsettende komponenter blir gjort uoppløselige. Slike problemer oppstår vanligvis ikke dersom den tilstedeværende hovedbygger er et polyfosfat.

Blandetidene i elteapparatet for å oppnå gode oppslemninger kan variere sterkt fra en så kort tid som 5 minutter for små elteapparater og for oppslemninger med høyere fuktighetsinnhold til en så lang tid som 4 timer. De nødvendige blandetider for å bringe samtlige komponenter i elteapparatblanding sammen på en i det vesentlige homogen måte i et medium kan være så korte som 10 minutter, men i enkelte tilfeller kan dette ta opp til 1 time selv om 30 minutter er en foretrukket øvre grense. Medberegnet slike eventuelle opprinnelige blandetider vil blandeperiodene i elteapparatet normalt være fra 15 minutter til 2 timer, f.eks. fra 20 minutter til 1 time, men blandingen i elteapparatet bør være slik at den holder seg mobil og ikke blir utsatt for geldannelse eller størkning i minst 1 time, fortrinnsvis 2 timer, og mer foretrukket 4 timer eller i lengre tid, efter at fremstillingen av blandingen er blitt avsluttet. De foreliggende blandinger er stabile i minst 4 timer. De størkner ikke i løpet av denne tid når polyfosfat er hovedbyggeren, og når karbonat-silikatblandinger anvendes, vil et antistørkningsmiddel, som sitronsyre pluss magnesiumsulfat, være tilstede

- for å forsinke størkningen.

Den eltede oppslemning blir sammen med byggersaltet eller byggersaltene og andre komponenter oppløst i oppslemningen eller i partikkelform og jevnt fordelt i oppslemningen
5 overført på vanlig måte til et sprøytetørketårn som normalt er plassert nær elteapparatet. Oppslemningen slippes ned fra elteapparatets bunn til en positiv fortrengningspumpe som tvinger oppslemningen ved høyt trykk gjennom sprøytemunnstykker ved toppen av et vanlig sprøytetårn (motstrøms eller
10 medstrøms), hvori de små oppslemningsdråper faller gjennom en varm tørkegass som vanligvis utgjøres av forbrenningsproduktene av brenselolje eller en naturgass, hvori de små dråper blir tørket til den ønskede perleform. Under tørkingen fås absorberende perler som er spesielt gunstige for
15 å absorbere et oppvarmet ikke-ionisk tensid i flytende form som kan etterpåsprøytes på perlene.

Efter tørking blir produktet siktet til den ønskede størrelse, f.eks. svarende til 2-0,25 eller 0,15 mm, og produktet er da klart for påføring av en
20 dusj av ikke-ionisk tensid på produktet.

Selv om den ovenstående beskrivelse gjelder fremstilling av sprøytetørkede grunnperler av uorganisk byggersalt og disse foretrekkes av de forskjellige grunner som er nevnt
25 ovenfor, som ønsket romdensitet, jevnhet, flytbarhet, styrke og adsorpsjonsegenskaper, tas det ifølge oppfinnelsen sikte på å anvende andre ekvivalente eller tilnærmet ekvivalente grunnperler, som slike som utgjøres av agglomerater, blandinger, granulater, malte produkter, priller eller oppkuttete
30 filamenter. Det ikke-ioniske tensid vil som regel ha forhøyet temperatur, som 40-90, fortrinnsvis 50-80, f.eks. 55-°C, for å sikre at dette vil være flytende. Ved avkjøling til værelsetemperatur vil det imidlertid på ønsket måte bli fast og ofte ligne på et vokslignende fast materiale. Selv
35 om det ikke-ioniske tensid er litt klebrig ved værelsetemperatur, vil denne egenskap ikke nødvendigvis gjøre at sluttproduktet får dårlig flytbarhet fordi tensidet vil trenge inn under perlenes overflate (til inn i perlene). Imidlertid

- . foretrekkes vokslignende tensider. Det ikke-ioniske tensid blir påført på grunnperlene som holdes i bevegelse eller omtumles på kjent måte, i form av en dusj eller i form av små dråper. Enzympreparatet (her betegnet som enzym selv om det erkjennes at det også innbefatter et bærermateriale), den smussfrigjørende polymer, PVP og eventuelle andre pulverformige hjelpetilsetningsmidler kan støves på eller blandes med byggergrunnpartiklene, og parfyme og eventuelle andre væsker som skal ettertilsettes, kan sprøytes på partiklene på et egnet tidspunkt før eller etter tilsetningen eller tilsetningene av pulveret eller pulverne.

Det ikke-ioniske tensid kan sprøytes på de absorberende byggergrunnperler, og den smussfrigjørende polymer og PVP kan sammen ettertilsettes, idet den smussfrigjørende polymer er stabilisert av PVP mot nedbrytende virkning av de alkaliske byggergrunnperler. En slik stabiliserende virkning utøvet av PVP fås når den smussfrigjørende polymer og PVP befinner seg i kontakt, fortrinnsvis når kontakt mellom den smussfrigjørende polymer og den alkaliske bygger også hindres eller reduseres. Imidlertid er to spesielle måter å innarbeide det ikke-ioniske tensid, den smussfrigjørende polymer og PVP i produktet på sterkt effektive og er foretrukne. Den mer foretrukne metode er å sprøytetørke en vandig elteapparatoppslemning av det alkaliske byggersalt for å danne tørkede, absorberende partikler, oppløse oppskriftsmengden av smussfrigjørende polymer og PVP i ikke-ionisk tensid i flytende form og sprøyte eller på annen måte effektivt fordele den ikke-ioniske tensidoppløsning av frigjøringspolymeren og PVP på de alkaliske byggerperlers overflater. Når en slik metode utføres, er det sterkt ønskelig at det ikke-ioniske tensid er i det vesentlige eller nærmest fullstendig vannfritt og at det normalt inneholder under 1, fortrinnsvis under 0,5 og mer foretrukket under 0,2, % fuktighet. Det foretrekkes at det ikke-ioniske tensid har en temperatur av 40-90, mer foretrukket 50-80, °C, og ved denne temperatur vil det normalt faste og vokslignende tensid være smeltet og den smussfrigjørende polymer og PVP normalt oppløses i dette (i oppskrifts-

mengdene). Dessuten vil grunnperlene fortrinnsvis oppvarmes og holdes i bevegelse, f.eks. i et egnet blandeapparat som en roterende lang trommel eller rør med svak helning, f.eks. 5-10° i forhold til horisontalplanet. De små sprøytede dråper vil fortrinnsvis ha en størrelse som fås ved anvendelse av en typisk sprøytepistol, og de vil som regel ha en diameter av 0,1-1 mm. Den nevnte sprøyting og blanding kan utføres i løpet av så kort tid som 1 eller 2 minutter, men normal vil 5-10 minutter være ønskelig. Det er overraskende at selv om påsprøytingen av det flytendeleggjorte, ikke-ioniske tensid på grunnperlene bringer den smussfrigjørende polymer i nær kontakt med slike perler og de alkaliske byggersalter hvorav perlene består, vil polymeren som beforder smussfrigjøring holde seg stabil ved lagring, selv ved noe forhøyede temperaturer, hvilket tilsynelatende skyldes nærværet av PVP. Sammenligninger foretatt med andre smussfrigjørende vaskemidler med lignende oppskrifter, men uten PVP, viser at forsøksoppskriftene er sterkt overlegne hva gjelder langvarige smussfrigjøringsbefordrende egenskaper.

En annen foretrukken metode for fremstilling av et vaskemiddel ifølge oppfinnelsen innbefatter oppløsning av PVP i et flytende medium, som vann, med fordel alkohol, f.eks. methanol, eller et egnet flyktig, klorert, organisk oppløsningsmiddel, som metylenklorid. Ønskelige konsentrasjoner av PVP i oppløsningsmidlet vil normalt ligge innen området 5-25% idet høyere konsentrasjoner er foretrukne når fjernelse av oppløsningsmidlet representerer et problem, som når vann anvendes. Oppløsningsmiddelopløsningen av PVP blir derefter påført på partikkelformig polymer som beforder smussfrigjøring, idet påføringsmengden er slik at den ønskede oppskriftsmengde av PVP blir påført på det smussfrigjørende middel. Når det således f.eks. er ønskelig at sluttvaskemidlet skal inneholde 3% smussfrigjørende polymer og 0,5% PVP, vil tilstrekkelig med PVP-oppløsning bli sprøytet eller på annen måte bli overført på overflatene av partiklene av den smussfrigjørende polymer for fremstilling av et mellom-

- produkt som inneholder ca. 86% smussfrigjørende polymer og ca. 14% PVP. Partikkelstørrelsene for den smussfrigjørende polymer vil fortrinnsvis ligge innen det samme område som de ønskede størrelser av de ikke-ioniske tensid-byggerpartikler i sluttvaskemidlet, men andre partikkelstørrelser kan også anvendes selv om disse ikke vil være like fordelaktige og kan føre til at partiklene skilles ut i en viss grad fra tensid-byggerpartiklene. Slike tensid-byggerpartikler vil bli fremstilt ved å sprøyte oppskriftsmengden av smeltet ikke-ionisk tensid på de absorberende byggersaltgrunnperler på en lignende måte som beskrevet ovenfor. Derefter blir de to partikkeltyper blandet med hverandre, og produktet er klart for bruk. Det erholdte vaskemiddel er et vaskemiddel hvori polymeren som beforder smussfrigjøring er beskyttet av PVP mot den nedbrytende virkning av det alkaliske byggersalt. Dessuten vil nærværet av det ikke-ioniske tensid på byggersaltet være slik at tensidet dekker vesentlige deler av byggersaltets overflater og ytterligere hjelper til med å hindre skadelige påvirkninger.
- Ved påføringen av PVP på grunnperlene (med ikke-ionisk tensid og smussfrigjørende polymer) og på de smussfrigjørende polymerpartikler beskytter PVP den smussfrigjørende polymer mot den alkaliske bygger og forbedrer dessuten produktet på annen måte. PVP oppviser nyttige antigjenavsetningsegenskaper og er blitt iaktatt å befordre flekkfjernelse fra tøy. I de foreliggende vaskemidler hjelper det til med å frigjøre smuss, spesielt ved værelsetemperatur eller tilnærmet ved værelsetemperatur, i en sterkere grad enn den som kan tilskrives stabiliseringen av polymeren som beforder smussfrigjøring. Et belegg av PVP hjelper til med å beskytte vaskemidlene mot innvirkning av atmosfærisk fuktighet. Likevel er PVP lett oppløselig i vaskevannet, hvilket fører til hurtig oppløsning og dispergering av vaskemiddelkomponentene. Selv om en rekke andre produkter er blitt undersøkt, har intet av disse vist seg å gi de sterkt ønskelige virkninger som PVP gir, selv ikke andre vannoppløselige polymere amider.

Oppfinnelsen er nærmere beskrevet ved hjelp av de nedenstående eksempler. Dersom intet annet er angitt, er alle deler

. basert på vekt og alle temperaturer angitt i °C.

Eksempel 1

		<u>Prosent</u>
6	Pentananatriumtripolyfosfat	54,3
	Neodol 23-6,5 (kondensasjonsprodukt av ca. 6,5 mol ethylenoxyd og en høyere fettalkohol med gjennomsnittlig mellom 12 og 13 carbon-atomer pr. mol)	20,7
10	Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$)	9,58
	Fuktighet	9,05
	Polymer som beforder frigjøring av smuss (en copolymer av polyethylentereftalat og polyoxyethylentereftalat med en molekylvekt av ca. 22000, hvori polyoxyethylenet har en molekylvekt av ca. 3400, det molare forhold mellom polyethylentereftalat- og polyoxyethylentereftalatenheter er ca. 3:1, og forholdet mellom ethylenoxyd og fthaldel i polymeren er ca. 22:1, solgt under handelsbetegnelsen "Alkaril QCF")	3,00
	Proteolytisk enzym ("Maxazyme")	1,32
20	Fluorescerende hvitemiddel (Tinopal [®] 5BM)	1,26
	Polyvinylpyrrolidon ("K-15 PVP" fra GAF Corporation, med molekylvekt ca. 10000)	0,50
	Parfyme	0,20
	Farvestoff (blått, blanding nr. 5)	0,05
25	Farvestoff ("Polar Brilliant Blue")	0,04
		<u>100,00</u>

Et partikkelformig, bygget, ikke-ionisk, syntetisk, organisk vaskemiddel i henhold til den ovenstående oppskrift som er nyttig for å vaske syntetiske, organiske polymere, fiberholdige materialer, som materialer av polyester eller polyester-bomullsblandinger, og som gjør at disse får smussfrigjørende egenskaper, fremstilles ved hjelp av den følgende metode:

Først blir grunnperler av tripolyfosfatet og silikatet fremstilt ved at tripolyfosfatet i form av et findelt pulver dispergeres i vann og det til dette tilsettes oppskriftsmengden (9,58%) av vannfritt silikat i form av en oppløsning med 47,5% faststoff, idet faststoffkonsentrasjonen i den frem-

stilte elteapparatblanding er ca. 55%. Det anvendte vann er avionisert, men av og til vil ledningsvann bli anvendt forutsatt at dets hardhet er under 300 ppm, beregnet som kalsiumcarbonat. Fortrinnsvis blir også det fluorescerende hvitemiddel og eventuelle farvemidler, som de blåe farvestoffer, som er tilstrekkelig stabile i elteapparatet, tilsatt til elteapparatet. Blandingen i elteapparatet holdes ved en temperatur av 60-70°C, og blandingen er kontinuerlig. Blandingen, innbefattende tilsetning og utslipning som begge utføres mens blandingen foregår, tar normalt fra 20 minutter til 1 time, men kan foretas i lengre tid av opp til 4 timer eller lengre fordi fosfat-silikat-farvestoff-hvitemiddeldispersjon-oppløsningen ikke oppviser tilbøyelighet til å størkne i elteapparatet.

Efter tilstrekkelig blanding for å oppnå en i det vesentlige jevn oppslemning hvori det fluorescerende hvitemiddel og farvestoffer som regel fortrinnsvis ville være tilstede og hvor en del fuktighet kan gå tapt ved fordampning under blandetiden og om ønsket kan erstattes, slippes blandingen ut fra elteapparatet til en pumpe som pumper blandingen ved et trykk av ca. 21 kg/cm² inn i toppen av et motstrømssprøytetårn hvori den opprinnelige tørketemperatur er ca. 430°C og den endelige lufttemperatur er ca. 105°C. De erholdte grunnperler har en romdensitet av ca. 0,5 g/cm³ når de avkjøles efter fremstillingen, og en partikkelstørrelse innen området fra 2 til 0,15 mm. De kan siktes til et slikt område eller til et partikkelformig produkt med færre mindre partikler, f.eks. til partikler med en størrelse fra 2 til 0,25 mm. Fuktighetsinnholdet i produktet er ca. 12,1%. Grunnperlene er frittflytende (i alminnelighet med en flytbarhet på 80%), ikke klebrige, tilstrekkelig porøse, men faste på overflatene, og istand til lett å absorbere betydelige mengder av flytende, ikke-ionisk tensid (og oppløst QCF og PVP) uten at de blir uønsket klebrige.

Efter avkjøling av de sprøytetørkede grunnperler, blir disse siktet slik at i det vesentlige samtlige perler, (over 95% og ofte over 80%) har en størrelse svarende til området

- fra 2 til 0,15 mm, og de besprøytes med en oppløsning av QCF og PVP i vannfritt, ikke-ionisk tensid i oppskriftsmengdene for sluttproduktet. Således blir 0,5 del PVP og 3 deler QCF oppløst i 20,7 deler "Neodol 23-6,5" som er i det vesentlige vannfritt og har en temperatur av ca. 71°C og sprøytes på overflater av grunnbyggeperler som omtumles, fortrinnsvis mens perlene blandes i en omtumlings-trommel som kan være en lang trommel eller et langt rør med en helning i forhold til horisontalplanet på ca. 8°. De små sprøytede dråper har hovedsakelig en partikkelstørrelse innen området fra 0,1 til 1 mm, og sprøytingen utføres slik at det fås en gjennomløpningstid i sprøyteblandeapparatet av 10-20 minutter, idet enzym og parfyme tilsettes i blandingen etter det ikke-ioniske tensid som inneholder PVP og QCF. De erholdte vaskemiddelpartikler har etter avkjøling en romdensitet av ca. 0,65 g/cm³. Produktet har et tiltalende og jevnt utseende og er frittflytende og støver ikke.

De ovenfor beskrevne vaskemidler er utmerkede full-vaskemidler for klær og er spesielt anvendbare for vasking av husholdningstøy i automatiske vaskemaskiner og gjør samtidig at tøyet får smussfrigjørende egenskaper. Når de anvendes ved en temperatur av 45-50°C og i en konsentrasjon av 0,05-0,15, f.eks. 0,06, % i en vaskemaskin med en kapasitet på 64 liter ved vasking av normale laster av tøy av 100% polyester og 65% polyester - 35% bomull i hjemmeklesvaske-maskiner eller kommersielle vaskemaskiner, uavhengig av om disse er av typen med toppilegging eller frontilegging, eller ved høyere temperaturer og konsentrasjoner i vaskemaskiner av den europeiske type, gir de foreliggende vaske-midler tilfredsstillende resultater, hvilket var å forvente ut fra et kjennskap til komponentene i disse eller vanlige vaskevirkningsegenskaper, men i tillegg bidrar de i betydelig grad til at smuss blir frigjort fra slike materialer. De foreliggende vaskemidler er også tilfredsstillende for å vaske nylon-, acetat- eller blandede fiberholdige materialer, og de beforder også smussfrigjøring fra slike materialer om enn ikke i samme grad som tilfellet er for polyesterne. Ved prøvning av de foreliggende vaskemidlers

- vaske- og smussfrigjøringsvirkning anvendes en vaskemaskin med toppilegging eller en prøvevaskemaskin av typen Terg-O-Tometer, og vanntemperaturen er ca. 45°C og vannet inneholder samlet ca. 200 ppm hardhet, beregnet som CaCO_3 , på grunn av
- 5 blandede kalsium- og magnesiumioner. Vaskeprøvningsstidene er alle 10-15 minutter og vektforholdet tøy:vann ca. 1:20. Gjenstandene blir to ganger skylt automatisk og blir deretter tørket i et automatisk klestørkeapparat eller en annen egnet tørkeinnretning.
- 10 Nærværet av PVP sammen med polymeren som beforder smussfrigjøring, stabiliserer i betydelig grad den frigjørende polymer slik at det ved iakttagelse med det nakne øye og ved reflektometeravlesninger er tydelig at bedre smussfrigjøring ved vasking fås når et vaskemiddel som omfatter den frigjør-
- 15 ende polymer og PVP lagres i 2 - 4 uker ved forhøyet temperatur og derefter anvendes for å vaske polyestere og polyester-bomullsblandinger, sammenlignet med det samme produkt, men fra hvilket PVP er blitt sløffet (ikke innarbeidet i det ikke-ioniske tensid med QCF), men som ble lagret og
- 20 anvendt på samme måte. For å oppnå bedre stabilisering av polymeren som beforder frigjøring av smuss fra polyester-materialet, bør forholdet mellom PVP og smussfrigjøringsmiddel ligge innen området 1:15-1:2 eller 1:1, fortrinnsvis 1:10-1:3, f.eks. 1:5 eller 1:6. Den smussfrigjøringsbe-
- 25 fordrende virkning er mer betydelig ved gjentatte vaskinger av klær, som regel opp til 5 vaskinger av materialene, ved anvendelse av de foreliggende vaskemidler (eller med tilsvarende vaskevannopløsninger).
- 30 Foruten at brukerne av de foreliggende produkter vil merke seg at det fås en forbedret smussfrigjøring ved vasking av normale mengder av tøyholdige gjenstander som er blitt tilsmusset med olje eller konsistensfett, viser sammen-
- 35 ligningsundersøkelser hvor brukt motorolje påføres på kluter av polyester og polyester-bomullsblandingsmaterialer etter at slike kluter er blitt vasket i de foreliggende vaskemidler eller med kontrollvaskemidler (som er de samme som vaskemidlene ifølge oppfinnelsen, men uten PVP), forbedret smussfrigjøringsbefordring ved anvendelse av produktene

- ifølge oppfinnelsen når såvel disse som kontrollvaskemidlene er blitt lagret ved forhøyet temperatur, f.eks. i 4 uker ved 45°C, før de anvendes for å vaske klutene. Ved slike forsøk vil trenede iakttagere merke seg forbedringen i smussfjernelse
- 5 når vasking foretas med et vaskemiddel ifølge oppfinnelsen eller med et kontrollvaskemiddel, efter først å være behandlet med disse vaskemidler for derefter å bli tilsmusset med olje, og disse konklusjoner bekreftes av reflektometerkontroll av de vaskede materialer. Lignende resultater fås når poly-
- 10 esterprøvematerialene vaskes med vaskemidlene ifølge oppfinnelsen og kontrollvaskemidler, materialene tilsmusses med brukt motorolje, og materialene derefter vaskes med et handels-tilgjengelig vaskemiddel, som et fosfatbygget, anionisk vaskemiddel av FAB-typen.
- 15 Når de ovenstående oppskrifter varieres ved at mengdene av smussfrigjørende polymer og PVP varieres med pluss eller minus 20% og pluss eller minus 50%, fås lignende resultater, men ved anvendelse av de større mengder av PVP (og frigjøringspolymer) blir den smussfrigjørende virkning bedre efter lagring
- 20 på grunn av forbedret stabilitet for QCF. På lignende måte vil når slike forandringer foretas for byggerkomponenten, det ikke-ioniske tensid (til "Neodol 25-7" og "Neodol 23-3") og enzymkomponenten idet oppskriftene holdes innenfor de tidligere angitte områder, nyttige produkter fås med forbedrede smussfrigjørende egenskaper til tross for lagring,
- 25 forutsatt at PVP er tilstede. Når dessuten PVP forandres til "K-30", fås en utmerket stabilisering av QCF, men ved anvendelse av "K-90" (mol.vekt 360000) er stabiliteten dårligere. De beskrevne resultater kan også oppnås når andre polyetylen-
- 30 tereftalat-polyoxyethylentereftalatkopolymerer anvendes, forutsatt at molekylvektene og forholdene ligger innenfor de i den foreliggende beskrivelse angitte områder.

Eksempel 2

- 35 Når vaskemidlene ifølge eksempel 1 fremstilles ved å sprøytetørke grunnperlene, ved å la disse absorbere en dusj av oppvarmet, ikke-ionisk tensid (ved 55°C), ved å

belegge QCF-partikler med en partikkelstørrelse innen området fra 2 til 0,15 mm med PVP ("K-15") for fremstilling av partikler som fremdeles befinner seg innen det nevnte område, og ved å blande de to partikkel-
5 formige mellomprodukter i de korrekte forholdsvisse mengder, fås et stabilisert vaskemiddel som befordrer frigjøring av smuss. Den anvendte PVP-oppløsning har en konsentrasjon av ca. 15% i methanol, vann eller methylenklorid og påføres slik at oppskriftsmengden av PVP avsettes på det anvendte
10 QCF. Istedenfor å anvende en skråstilt blandetrommel anvendes en hvirvelskikttørkeinnretning for belegningen av QCF-partiklene med PVP og for å fordampe oppløsningsmidlet.

Selv om den beskrevne belegningsmetode er anvendbar og de derved erholdte produkter har en romdensitet, vaskekraft og evne til å befordre smussfrigjøring av lipofilt
15 smuss som er sammenlignbare med de samme egenskaper for produktene ifølge eksempel 1, og dessuten har andre gode fysikalske egenskaper lignende dem som er beskrevet i eksempel 1, foretrekkes det å anvende den i eksempel 1 beskrevne absorpsjonsmetode fordi denne ikke krever noe ekstra
20 utstyr eller ytterligere prosesstrinn bortsett fra en blandetank for å oppløse QCF og PVP i det ikke-ioniske tensid. Dessuten er en anordning for gjenvinning av oppløsningsmidlet ikke nødvendig, og fordampning av vann behøver ikke å ut-
25 føres.

Det er overraskende at de foreliggende vaskemidler er så effektive og har en aksepterbar og praktisk stabilitet til tross for lagring med forhøyet temperatur, fordi PVP er
30 usedvanlig sterkt oppløselig i vann og det ikke var å forvente at det ville "isolere" det smussfrigjørende middel mot atmosfærisk fuktighet som i nærvær av vannoppløselig alkalisk salt kunne forventes å forårsake nedbrytning av frigjørings-
midlet. Når dessuten et ikke-ionisk tensid som inneholder oppløst frigjøringsmiddel avsettes på grunnperler av alkalisk
35 byggersalt, var det å forvente at når det alkaliske materiale og QCF (eller QCJ) bringes i intim kontakt med hverandre,

ville dette forårsake nedbrytning av frigjøringsmidlet eller i nærvær av PVP. Dette inntreffer imidlertid ikke, hvilket er blitt angitt ovenfor. På grunn av det ikke-ioniske tensids
5 oppløselighet i vann og at det er hydrofilt, var det likevel ikke å forvente at det ville begrense kontakten mellom det alkaliske byggersalt og midlet som befordrer smussfrigjøring. Kort sagt er den foreliggende oppfinnelse ifølge hvilken PVP stabiliserer materialer som befordrer frigjøring
10 av smuss fra polyestere mot alkalisk hydrolyse og nedbrytning, overraskende og representerer et viktig fremskritt innen vaskemiddelteknikken.

15

P a t e n t k r a v

20

1. Partikkelformig, bygget, ikke-ionisk, syntetisk, organisk vaskemiddelblanding for vasking av syntetiske, organiske, polymere, fiberholdige materialer og for å
25 bibringe disse smussfrigjøringsegenskaper, inneholdende 15-22 vekt% av et ikke-ionisk, syntetisk, organisk tensid, 30-80 vekt% av en vannoppløselig, alkalisk bygger og 2-5 vekt% av en smussfrigjørende polymer av polyethylentereftthalat og polyoxyethylentereftthalat,
30 k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen inneholder 0,3-2 vekt% polyvinylpyrrolidon (PVP) med molekylvekt 10000-50000 for å stabilisere den smussfrigjørende polymer i nærvær av den alkaliske bygger.

35

2. Vaskemiddelblanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det ikke-ioniske
tensid er et kondensasjonsprodukt av en høyere fettalkohol
5 med 12-15 carbonatomer og 6-11 mol ethylenoxyd pr. mol høyere
fettalkohol, den smussfrigjørende polymer har en molekylvekt
av 19000-25000, polyoxyethylenet i polyoxyethylenterefthalatet
har en molekylvekt av 3000-4000, det molare forhold mellom ethylen-
terefthalat- og polyoxyethylenterefthalatenheter i polymeren
10 er 3:1-4:1, og det molare forhold mellom ethylenoxyd og fthal-
del i denne er 20:1-30:1, idet natriumsilikat med et for-
hold $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ av 1:2,0-1:2,8 er tilstede som bygger, og
innholdet av ikke-ionisk tensid, fosfat, silikat, smuss-
frigjørende polymer, PVP og fuktighet ligger innen området
15 hhv. 15-22%, 40-65%, 5-13%, 2-5%, 0,3-2% og 5-12%.

20

25

30

35