

(19) DANMARK



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **146364 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1674/73

(51) Int.Cl.³: **C 11 D 1/29**

(22) Indleveringsdag: 27 mar 1973

C 11 D 3/20

(41) Alm. tilgængelig: 15 okt 1973

(44) Fremlagt: 19 sep 1983

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 14 apr 1972 US 244259

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

(72) Opfinder: Harold Eugene *Wixon; US.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Kraftigt virkende pulverformet rensemiddel**

DK 146364 B

Ansøgningen angår et kraftigt virkende pulverformet rensmiddel uden fosfat- og nitrogenholdige buildere, som er bionedbrydeligt og har fortrinlig bestandighed over for hårdt vand.

- 5 Den offentlige interesse for vigtigheden af at forbedre omgivelserne og undgå virkninger til sprængning af økologien er i høj grad vokset, og som et resultat af dette har man foretaget undersøgelser af metoder til at skille sig af med spild. Af forskellige studier i vore søer, floder og vort grundvand har nogle fundet ud af, at sædvanlige husholdningsrensemidler, specielt de, der består af langtidsbestandige, syntetiske, organiske rensmidler og fosfatbuildere, har en ødelæggende virkning på sådanne vande. De overfladeaktive, organiske forbindelser, som ikke er let dekomponerede efter udtømningen fra en vask, en rørledning eller en vaske- maskine, kan finde vej ud i naturlige kilder, bække, floder og søer.

- Hovedparten af fabrikanten af rensmidler og andre overfladeaktive stoffer prøver på fra deres produkter at fjerne de langtidsbestandige, syntetiske, organiske rensmidler, såsom de stærkt forgrenede alkylarylsulfonater, som ikke er bionedbrydelige, og har erstattet disse med relativt let nedbrydelige, ligekædede alkylbenzensulfonater eller lignende stoffer, som vil nedbrydes i løbet af kort tid.

- 25 Man har også anstrengt sig for at ændre de bestående rensmiddelrecepter, så man fik et produkt med fortrinlige renssegenskaber, uden at det indeholdt nogen fosfatstoffer. Dette har specielt været vanskeligt at gennemføre, da en effektiv opbygning, peptisering, snarssuspenderende og rensende virkning hos fosphaterne, specielt pentanatriumtripolyphosphat og tetranatriumpyrophosphat og analoge polyphosphorsure salte ikke i almindelighed forefindes hos en ikke-fosphatholdig builder. For tiden giver den almindelige klasse af buildere, repræsenteret af nitrilotrieddikesyre (NTA), rensmidler, der er jævnbrydige med de af

phosphat opbyggede rensemidler; imidlertid er disse NTA-rensemidler også blevet angrebet, da det ser ud til, at NTA-stoffet i sig selv frembringer nedbrydende virkninger på omgivelserne. For tiden er der en stor aktivitet for at fremskaffe effektive, sikre og acceptable rensemidler, som ikke indeholder phosphat eller nitrogenforbindelser som buildere, og som er let bionedbrydelige, så der ikke vil foreligge langtidsbestandige rensemidler i den økologiske cyklus.

10 Fra tysk offentliggørelseskrift nr. 1.816.927 kendes flydende rensemidler, der har to vandige faser og som detergent natriumlaurylethersulfat, og som er uden phosphat- og nitrogenholdige buildere. Fra ans. nr. 2740/70 kendes vaskemidler, der kan være i pulverform, og som indeholder alkylbenzensulfonat, 15 alkylsulfat eller ikke-ioniske stoffer som detergent og f.eks. citrater som builder. Endelig kendes fra ans. nr. 4283/72 tørre rensemidler, der som buildere indeholder silikater og carbonater og som anioniske detergenter sulfatrensemidler med en lang alifatisk kæde og en etherbinding, 20 hvori et oxygenatom i sulfatgruppen og et oxygenatom i etherbindingen er direkte bundet til nabocarbonatomer.

De kraftigt virkende pulverformede rensemidler ifølge opfindelsen er baseret på et simpelt, billigt og i handelen værende anionisk rensemiddel, nemlig et højere alifatisk 25 alkylpolyethoxysulfat, som er let bionedbrydeligt. Yderligere indeholder rensemidlet ingen kendelig mængde polyphosphater eller andre phosphatbuildersalte eller nogen kendelig nitrogenforbindelse som buildere. Ved rensemidlet ifølge opfindelsen er builderfunktionen tilvejebragt ved 30 en serie ikke-phosphatholdige buildere valgt blandt vandopløselige citrater og oxydiacetater. Rensemidlet ifølge opfindelsen kan også indeholde forskellige andre fyldstoffer, skumnedsettende midler, klaringsmidler, adjuvanter, parfumer, farvestoffer etc..

Rensemidlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at det i det væsentlige består af ca. 8 til ca. 30% vandopløseligt anionisk stof med formlen $RO(C_2H_4O)_nSO_3M$, hvori R er en blanding af ligekædede alkylere med fra 12 til 15 carbonatomer endestillet forbundet gennem oxygenet til polyethoxykæden, hvilken blanding indeholder mindst 10% af hver kædelængde og ikke mere end 50% af nogen kædelængde, n er et tal fra 2 til 6, idet n er fra $1/5$ til $1/3$ af antallet af carbonatomer i R, og M er en saltdannende kation, ca. 30 til 70 vægt% af et vandopløseligt buildersalt valgt blandt oxydiacetater, citrater og blandinger deraf, ca. 0 til 5% af en alkalimetalsæbe og fra ca. 20 til 50 vægt% af et fyldstof valgt blandt natriumchlorid, natriumsulfat og natriumbisulfat. Dette rensemiddel er bionedbrydeligt og er udpræget bestandigt over for hårdt vand.

Det sulfaterede, ethoxylerede, højere fedtalkoholrensemiddel, der anvendes ved den foreliggende opfindelse, er yderst let bionedbrydeligt og har bedre renseevne, når den alifatiske alkylgruppe er endestillet i polyoxyethylenkæden, der nødvendigvis også er endestillet i forhold til svovlet i sulfatgruppen. En midtstilling af bindingen af alkylgruppen til ethoxykæden bør være minimal, dvs. mindre end 10%, og selv en sådan binding bør fortrinsvis være koncentreret nær ved enden af alkylkæden.

Ethoxylenoxidindholdet af det anioniske rensemiddel er et sådant, at n er fra 2 til 6 og fortrinsvis fra 2 til 4 og i almindelighed i middel ca. 3.

Den saltdannende kation kan være ethvert egnet, opløseliggørende metal eller radikal, men vil hyppigst være en alkalimetalkation eller en ammoniumkation. Hvis alkylamin- eller lavere alkanolamingrupper er til stede, vil alkylere og alkanoler i disse sædvanligvis indeholde 1-4 carbonatomer, og aminerne og alkanolaminerne kan være mono-, di- eller trisubstituerede, herunder monoethanolamin, diisopropanolamin, trimethylamin etc.

Betydningen af at anvende det korrekte anioniske rensemiddel i det foreliggende rensemiddel ses af, at tilsvarende alkoholsulfater i lignende tørre og flydende rensemidler ikke vasker lige så godt som midlet, der indeholder de højere alkoholetylenoxidsulfater. F.eks. udviser et højere alkoholsulfat, hvor alkoholen er en blandet 12-15 carbonatomindeholdende alkohol, kendelig ringere rensevirkning end rensemidlet ifølge opfindelsen. Det foretrukne rensemiddel kan fås fra Shell Chemical Company er C_{12-15} primær alkoholtriethenoxysulfatnatriumsalt og er betegnet med Neodol 25-3S, idet natriumsaltet normalt er solgt som et 60%igt aktivt stof, indeholdende ca. 40% af det vandige opløsningsmiddelmedium, hvoraf en mindre del er ethanol. Selv om dette stof er natriumsaltet, kan kaliumsaltet og andre passende opløselige salte anvendes, enten helt eller delvis som erstatning for natriumsaltet.

Rensemidlet ifølge opfindelsen omfatter også i det mindste én ikke-phosphatholdig builder, valgt af følgende: citrater, oxydiacetater og blandinger af disse. I almindelighed kan citraterne tilsættes som natriumcitrat eller et andet vandopløseligt salt med alkalimetalkationer, ammonium-, amin-, alkanolaminkationer og lignende. Citronsyre kan også anvendes, navnlig hvis man ønsker, at pH-værdien i det endelige rensemiddel skal være noget på den sure side. Fremdeles kan citratforbindelserne anvendes, enten i form af hydrater eller i vandfri form.

Desuden kan man anvende oxydiacetatsaltene.

I almindelighed fremstiller man et rensemiddel ifølge op-

findelsen ved sprøjtetørring af et vandigt rensemiddel og builderblandingen.

Disse yderligere stoffer, som rensemidlet kan indeholde, og som skal beskrives mere fuldstændigt i det følgende,
5 kan enten tilsættes til den faste blanding, hvis de er forenelige med denne, eller sprøjtes på det tørre produkt, når det er i en roterende tromle.

Som tidligere bemærket kan rensemidlet ifølge opfindelsen indeholde en kendelig mængde af et fyldstof, såsom natrium=
10 chlorid eller natriumsulfat eller bisulfater, enten som vandfrie salte eller som hydrater. Medens disse materialer ikke forbedrer renseevnen, fungerer de som fyldstoffer og hjælper ofte ved at absorbere væsker, væskeagtige eller klæbrige bestanddele, så de fremskynder flydningen af det
15 resulterende produkt.

Sammen med fyldstofferne kan rensemidlet ifølge opfindelsen også indeholde yderligere organiske rensemidler, som kan forenes med den dominerende, syntetiske, organiske detergent i rensemidlet. Man foretrækker at anvende anioniske
20 rensemidler, da disse er særlig blandbare, og af de anioniske stoffer er de foretrukne rensemidler de højere alkylbenzensulfonater, navnlig de ligekædede, og alkylbenzensulfonater med 12-16 carbonatomer i molekylet, højere alkylalkoholsulfonater, højere olefinsulfonater, højere fedtsyresæber,
25 syresæber, som tillige fungerer som skumningsnedsættende midler, og højere alkyltoluensulfonater. De højere alkylgrupper er sædvanligvis i området fra 10 til 18 og fortrinsvis i området fra 12 til 16 carbonatomer. De nonioniske rensemidler, som også kan anvendes som supplerende
30 rensemidler, omfatter de polyethoxylerede, højere alkoholer,

- middel- og højalkylphenolpolyethylenethanolerne, blokcopoly-
merene af ethylenoxid og propylenoxid, dvs. pluronerne, og de
heteriske polymere af ethylenoxid og propylenoxid, enten
etherificerede eller hydroxylerede i endestillingen. Også
5 amfotere rensemidler, såsom imidazoliner, pyrazoliner, imi-
der og Mannheimer-amfotere, kan anvendes. Man foretrækker
i almindelighed ikke at anvende kationiske rensemidler som
supplerende rensemidler, da disse virker med de anioniske
og formindsker de rensende egenskaber hos begge stoffer.
- 10 Der kan også være forskellige adjuvanter til stede i det
tørre rensemiddel ifølge opfindelsen, enten for at give
yderligere ønskede egenskaber af funktionel eller æstetisk
natur. Disse kan omfatte snavssuspenderende og anti-genud-
fældningsmidler, såsom polyvinylalkohol, natriumcarboxy-
15 methylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose, optiske
klaringsmidler, dvs. bomulds-,amid- og polyesterklarings-
midler, som skal omtales mere detaljeret i det følgende,
forskellige pH-justerende midler, såsom natriumhydroxid,
triethanolamin, svovlsyre, forskellige stødpudemidler,
20 såsom natriumborat, natriumbisulfat, forskellige enzymer,
såsom proteaser, amylaser, skumødelæggende midler, såsom
siliconerne, baktericide stoffer, såsom tetrachlorsalicyl-
anilid, hexachlorophen, fungicider, farvestoffer, pigmen-
ter, konserveringsmidler, absorptionsmidler af ultraviolet
25 lys, blødgøringsmidler for vævede stoffer og parfumer. Ad-
juvanterne bør vælges, så de er forenelige med hovedbe-
standdelene i rensemidlet.

- Af de ovenfor omtalte adjuvanter er de optiske klarings-
midler den vigtigste klasse, fordi den moderne husmoder vil
30 forvente, at vasketøjet ikke blot er rent og hvidt, men
også har klarhed i udseendet. Disse optiske klaringsmid-
ler er sædvanligvis selektive over for tekstilstofferne,
der skal vaskes, og har undertiden ringe opløselighed. Det
er derfor vigtigt, at de ved kontakt med vaskevandet straks
35 bliver dispergeret deri, så man undgår at få en vask, der
indeholder tydeligt klargjorte pletter i stedet for et ens-

artet klart udseende. Valget af klaringsmidler vil afhænge af de særlige stoffer i rensemidlet og kan vælges af fagmanden. Man har fundet, at relativt små mængder af klaringsmidler kan anvendes, og inden for klassen af de optiske
5 klaringsmidler har man fundet, at de er særlig let opløselige og særlig egnede til iblanding i tørre, kraftigt virkende rensemiddelkompositioner. Heldigvis omfatter sådanne foretrukne klaringsmidler både bomulds- og amidpolyesterklaringsmidler, hvad der gør dem egnede til anvendelse over
10 for vasketøj, der indeholder forskellige naturlige og syntetiske stoffer.

Selvom man kan anvende et enkelt klaringsmiddel i rensemidlerne ifølge opfindelsen, er det i almindelighed ønskeligt at anvende en blanding af disse for at få en god klaringsvirkning på bomuld, nylon, polyester og blandinger af
15 sådanne stoffer og for at bibeholde klaringsvirkningen i nærværelse af chlorholdige blegemidler. En god beskrivelse af de forskellige typer af optiske klaringsmidler og deres bedømmelse af Per S. Stensby foreligger som et optryk af artikler publicerede i "Soap and Chemical Specialities" i
20 april, maj, juli, august og september 1967, specielt siderne 3-5.

Bomuldsklaringsmidler omtales hyppigt som CC/DAS-klaringsmidler og afledes af reaktionsproduktet af cyanurchlorid og
25 dinatriumsaltet af diaminostilbendisulfonsyre. Forbindelserne adskiller sig i almindelighed med hensyn til substituer i triazin- og de aromatiske ringe. Blegestabile klaringsmidler er sædvanligvis benzidinsulfondisulfonsyrer, en naphthotriazolylstilbensulfonsyre eller et benzimidazolyl-
30 derivat. Polyamidklaringsmidler er i almindelighed enten aminokumarin- eller diphenylpyrazolinderivater og polyesterklaringsmidler, som også er nyttige over for polyamider, kan eventuelt være naphthotriazolylstilbener. Klaringsmidlerne er normalt til stede som deres opløselige salte, men kan
35 tilsættes som de tilsvarende syrer. Bomuldsklaringsmidlerne udgør sædvanligvis en væsentlig mængde af klaringsystemet

og er i almindelighed ledsaget af en mindre mængde af et polyester- eller polyamidklaringsmiddel. Klaringsmidler, som anvendes i de omhandlede systemer er: Calcofluor White ALF (American Cyanamid), ALF-N (American Cyanamid), SOF A-2001 (CIBA), CWD (Hilton-Davis), Phorwite RKH (Verona), CSL som pulver, syre (American Cyanamid), CSL som væske, monoethanolaminsalt (American Cyanamid), FB 766 (Verona), Blancophor PD (GAF), UNPA (Geigy), Tinopal RBS (Geigy) og RBS 200 (Geigy).

De fleste af de automatiske vaskemaskiner, der anvendes i hjemmene, er topindfyldningstyper, der har beholderkapaciteter på fra 60 til 70 liter. På grund af omrøringskonstruktionen hos disse maskiner og på grund af, at beholderne er åbne i toppen, stiger det ved vaskningen frembragte skum til vejrs og kommer ikke i berøring med vasketøjet, som det ville være tilfældet i de horisontalt akslede eller frontindfyldningsvaskemaskinerne. Sådanne maskiner er sædvanligvis af mindre vandkapacitet, nemlig 30-40 liter i middel, og det større forhold mellem vasketøj og vaskevand tillader i almindelighed anvendelse af mindre vaskemiddel til opnåelse af den samme grad af renvask, forudsat at der ikke er nogen skumlås, der hindrer god kontakt mellem vaskemiddelopløsning og vasketøj. Selvom skummet kan hjælpe til bortfjernelse af partikelformet snavs i automatiske vaskemaskiner med topindfyldning, og selvom husmødrene tidligere har sat god skumdannelse i forbindelse med god renseevne, har det i de tidligere år været anset for ønskværdigt at begrænse mængden af skum fremkaldt af kraftigt virkende vaskemidler. Derfor er det i kraftigt virkende pulverformede rensemidler ifølge opfindelsen, enten de skal bruges i automatiske vaskemaskiner med topindfyldning eller i automatiske vaskemaskiner med frontindfyldning, ofte ønskværdigt at tilsætte en forbindelse til begrænsning af fremkomsten af skum. Naturligvis skal ethvert additiv til fremkomst af et sådant resultat alligevel være foreneligt med de andre

komponenter i produktet og må ikke modvirke vaskevirkningen.

Man har fundet, at skum kan reguleres, hvis det ønskes, så der fremstilles kun lidt eller intet skum, samtidig med at der er opnået et niveau i renseevnen ved en tilsætning af en vandopløselig sæbe af en højere fedtsyre eller en blanding af sådanne sæber til de foreliggende tørre rensemidler. De anvendte højere fedtsyresæber er sædvanligvis alkali-metalsalte, f.eks. natrium- og kaliumsalte, af blandede, højere fedtsyrer, såsom blandingerne af syrer fra naturlige animalske eller vegetabiliske fedtstoffer og olier. Sådanne sæber vil almindeligvis indeholde en større mængde mættet fedtsyresæbe af en kædelængde fra 10 til 18 carbonatomer. De mest foretrukne blandinger fås ved blanding af talg- og kokosnødfedtsyrer, eller ved at man fremstiller sæbe af blandede talg- og kokosnødoliemængder. Af hensyn til opfindelsens formål vil sådanne sæber sædvanligvis bestå af mere end 50% talg og vil fortrinsvis bestå af 80-100% talg, idet resten sædvanligvis er kokosnødolie eller en erstatningsolie for denne. Andre opløseliggørende kationer kan anvendes til fremstilling af de ønskede sæber, såsom ammonium-, triethanolamin-, trimethylamin- og andre lavere aminer og alkanolaminer, som tidligere beskrevet angående den syntetiske rensemiddelbestanddel.

Som bekendt har også de højere fedtsyresæber, såsom de, der anvendes som antiskumningsmidler i disse tørre rensemidler, gode rensende virkninger, hvortil kommer, at deres anvendelse til begrænsning af skumning ikke indvirker på renseevnen. Hvad angår visse arter snavs, overfor hvilke sæberne er foretrukne rensemidler, forbedrer en sådan anvendelse virkelig renseevnen.

pH-værdien af de kraftigt virkende, tørre rensemidler i vand kan variere fra 2 til 12, idet renseevnen er særlig god i området fra 7 til 9. Noget højere alkalinitet kan skyldes tilstedeværelsen af forskellige adjuvanter, som

kræver pH-værdier over 7 til 9, såsom forskellige optiske klaringsmidler.

Selvom man har foretrukket at fremstille de nye kraftigt virkende, tørre rensemidler ifølge opfindelsen ved sprøjte-
5 tørring, kan rensemidlet også fremstilles ved, at man blander de ovenfor angivne tørre bestanddele sammen, selvom man, når man anvender en sådan fremgangsmåde, kan risikere udskillelse under transport på grund af de forskellige vægtfylder hos de tilstedeværende materialer. Fremdeles kan det
10 tørre rensemiddel ifølge opfindelsen formes til tabletter eller piller ved hjælp af enhver kendt presseoperation.

Bestanddelene af de omhandlede kraftigt virkende rensemidler er vigtige til opnåelse af et produkt, der har god ensartethed og god kraftig virkning på vasketøjet. Produktet
15 bør indeholde en kendelig del af det alifatiske alkohol-ethylenoxidsulfat og builderen. I almindelighed udgør de anioniske, syntetiske rensemidler fra 8 til 30% af det totale tørre middel og fortrinsvis fra 10 til 20% af dette og mest foretrukket ca. 15%. Et sådant forhold i forbindelse
20 med mængden af den anvendte ikke-phosphatholdige builder giver det ønskede produkt. For den størst mulige nytte bør mængden af yderligere rensemidler eller overfladeaktive midler, der anvendes sammen med de alifatiske alkohol-ethylenoxidsulfater, begrænses til 30% af hovedmængden af rensemidlet, og man må sørge for at undgå tilstedeværelse
25 af sådanne yderligere stoffer, som er uforenelige med andre komponenter i det kraftigt virkende, tørre rensemiddel ifølge opfindelsen. De forskellige anvendte buildere kan være til stede i mængder fra ca. 30 til ca. 70 vægt%. Det foretrukne område for hele mængden af de anvendte ikke-phosphat=
30 holdige buildere er fra 40 til 60 vægt%, og den foretrukne mængde er tilnærmelsesvis 50 vægt% af hele midlet. Selvom enhver blanding af de ovenfor angivne ikke-phosphatholdige buildere kan anvendes, er natriumcitratdihydrat den mest
35 foretrukne builder og er specielt effektiv, når den anyen-

des med det foretrukne anioniske rensemiddel.

5 Det kraftigt virkende pulverformede rensemiddel ifølge opfindelsen kan også indeholde en mindre mængde fugtighed, dvs. i området fra 3 til 15 vægt% af hele midlet. I almindelighed foretrækker man at holde fugtigheden i den lavere ende af dette område for at reducere enhver mulighed for sammenbagning og klumpdannelse i produktet.

10 Den vandopløselige sæbe, der anvendes til at reducere skumning og til yderligere at forøge vaskeevnen, er en mindre betydelig komponent i det kraftigt virkende, tørre rensemiddel ifølge opfindelsen, og det udgør i almindelighed fra 0,5 til 5% af dette og fortrinsvis 1-2%. Det fluorescerende klaringssystem består af fra ca. 51 til 90% bomuldsklaringsmiddel, idet resten er ét eller flere polyamidklaringsmidler, polyesterklaringsmidler og chlorstabile klaringsmidler, og hele det fluorescerende klaringsmiddelindhold i det tørre rensemiddel vil normalt være fra 0,2 til 2%, fortrinsvis fra 0,4 til 1% og mest foretrukket ca. 0,7%. Koncentrationen er tilstrækkelig opløselig i vaskevandet til en ensartet dispergering deri og er effektiv til en tydelig klaring af vasketøjet.

25 De forskellige andre ovenfor angivne adjuvanter bør i almindelighed ikke overskride 20% af hele midlet og vil fortrinsvis holdes på mindre end 15% og mest foretrukket på mindre end 10% af det fosfatfrie, kraftigt virkende, syntetiske rensemiddel ifølge opfindelsen. De individuelle komponenter bør ikke overskride 10%, fortrinsvis ikke 5% og mest foretrukket bør de være under 3% af produktet.

30 Anvendelsen af det kraftigt virkende, tørre rensemiddel ifølge opfindelsen er som anvendelsen af ethvert sædvanligt tørt husholdningsrensemiddel. Da koncentrationen af rensemiddel i et vaskevand i almindelighed ligger i området fra 1 til 2,5 g/liter og fortrinsvis 1,5 g/liter, vil

vægtmængderne af det tørre rensemiddel, der fyldes i de forskellige vaskemaskiner, være ca. 50 g til dem med horizontal indbygning med en kapacitet på 30-40 liter og ca. 100 g til dem med topindfyldning med en kapacitet på 50-70 liter. I almindelighed vil disse mængder svare til ca. 0,1 til ca. 0,3 g/liter af det højere alifatisk alkohol-ethoxylatsulfat, fra 0,1 til 1,0 g/liter af builderne, fra 0,01 til 0,1 g/liter af sæbe som et antiskummemiddel, 0,01-0,02 g/liter af det optiske klaringsmiddel og fra 0,01 til 0,1 g/liter af andre adjuvanter.

Det anvendte vaskevand med rensemidlet ifølge opfindelsen kan være relativt hårdt, selvom man foretrækker at anvende temmelig blødt vand, hvis det kan fås. Fremdeles foretrækker man i almindelighed at anvende det kraftigt virkende, tørre rensemiddel ifølge opfindelsen ved højere vasketemperaturer. Det omhandlede middel er imidlertid vel tilpasset til vask af tøj i meget hårdt vand, dvs. i sådant vand, der har en hårdhed på over 300 ppm, beregnet som calciumcarbonat. I almindelighed bør vasketemperaturen være i området fra 10 til 90°C. Imidlertid vil den bedste temperatur ligge i området fra 20 til 70°C. Man vil i almindelighed foretage vaskningen i en automatisk vaskemaskine, hvor vaskningen følges af en skylning og centrifugering eller andre vandfjernende eller vridende operationer. De andre vaskebetingelser, såsom tiden, som kan variere fra 3 min. til 1 time, afhænger af de stoffer, der skal vaskes, af den anvendte type vaskemaskine og af, hvor snævt tøjlet er. Efter vaskningen, centrifugeringen, vandfjernelsen og vridningen foretrækker man at tørre vasketøjet i en automatisk tørrer, selvom tørring på snore kan anvendes. En skylning med et tøjblødgøringsmiddel kan også anvendes mellem vaskningen og tørringen eller på et andet passende stadium af vaskeprocessen.

Rensemidlet ifølge opfindelsen opløses let i vaskevandet, hvad enten det er varmt eller koldt, og renser effektivt tøj

- og andre vaskeemner. Det kan anvendes enten i topindfyldnings- eller frontindfyldningsmaskiner til afpasning af skumniveauet til den rigtige grad. Produktet er i almindelighed i dets sprøjtetørrede form et hvidt, frit flydende pulver af behagelig struktur og ensartethed og bibeholder denne struktur og ensartethed og aktivitet i lang lagringstid. Ved forsøg, hvor virkningerne af at anvende rensemidlet ifølge opfindelsen blev sammenlignet med dem ved sædvanlige kommercielle kraftigt virkende rensemidler til vasketøj, må midlet ifølge opfindelsen bedømmes som gunstigt, navnlig når man erindrer, at der ikke kræves nogen særlig behandling ved rensemidlet ifølge opfindelsen, før det tilføres til sædvanlige afløb eller kloakker. Fremdeles vil man ofte foretrække det på grund af den fortrinlige renseevne, som er iagttaget, og for dets ikke-tilsmudsende egenskab. Selvom vaskeresultaterne hos produktet ifølge opfindelsen ikke ville være så gode som dem, der opnåedes med kommercielle polyphosphatprodukter, er dets antiforureningsegenskaber tydelige nok til at garantere, at den kan erstatte kraftigt virkende, af fosfat opbyggede rensemidler. Derfor, da rensningsresultatet er lige så godt som det, man får med de fosfatindeholdende rensemidler, hvilket også gælder for bestandigheden over for hårdt vand, er tydeligheden af et fremskridt så meget større.
- 25 Rensemiddel ifølge opfindelsen skal nu belyses ved hjælp af følgende eksempler. Alle dele og vægtdele er efter vægt, og alle temperaturer er i grader celcius, medmindre andet er angivet i de følgende eksempler.

Eksempel 1

- 30 Et hvidt, fritstrømmende, sprøjtetørret rensemiddel med følgende sammensætning vurderedes i sammenligning med et kommercielt acceptabelt rensemiddel, idet der anvendtes New Brunswick-, New Jersey-ledningsvand, der indeholdt ca.

100 ppm magnesium og calciumhårdhed udtrykt som calcium-carbonat:

		<u>%</u>
	Neodol 25-3S	8 eller 15
5	Builder	se nedenfor
	Carboxymethylcellulose (CMS)	0,50
	Klaringsmidler	0,84
	Na ₂ SO ₄	se nedenfor
	Vand	<u>10,00</u>
10		100,00

Builderen var enten 55% natriumcitrat, 2H₂O, 45% vandfrit natriumcitrat eller 40% vandfrit kaliumcitrat, og mængden af Na₂SO₄ blev afpasset til at give 100%.

15 Ved én række forsøg tilsmudsede man bomuldstøj gentagne gange ved at gnide dette tøj mod den menneskelige hud i forskellige perioder i løbet af dagen efterfulgt af en ensartet opdeling af dette tøj og vaskning under anvendelse af det ovenfor angivne, tørre rensemiddel og kontrolproduktet i en laboratorie-Terg-o-tometer-vaskemaskine. Man foretog 20 reflektometer aflæsninger på det vaskede tøj, som sammenlignedes til bestemmelse af graden af snavs fjernelse, hvilket talmateriale så anvendtes til udførelse af statistisk analyse til fastsættelse af, om der var en forskel eller ej mellem vaskeevnen hos de undersøgte stoffer.

25 Den statistiske analyse viste, at det omhandlede, kraftigt virkende, tørre vaskemiddel, der ikke indeholdt phosphater, virkede lige så godt som kontrolproduktet, der indeholdt ca. 35% polyphosphater. Efterfølgende gentaget tilsmudsning og påfølgende vask af de samme stoffer gav de samme resul- 30 tater. Når det ovenfor angivne tørre, kraftigt virkende rensemiddel undersøgte over for et handelsprodukt ved et samlet forsøg med en mængde forskellige tøjfabrikater lavet af bomuld, polyester-bomuld, rayon og nylon under an-

vendelse af en stor automatisk vaskemaskine blev Terg-o-tometerresultaterne fra forsøgene i lille skala bekræftet.

Man anvendte omtrent 100 g tørt rensemiddel til vaskemaski-
 ner med topindfyldning i de ovenfor beskrevne forsøg. Imid-
 5 lertid kan denne mængde reduceres til det halve ved front-
 indfyldningsmaskiner med horisontal tromle. Ved praktisk
 brug over for snavset tøj bør mængderne af det tørre mate-
 riale efter tilsætning af vandet til beholderen være fra
 1 til 2,5 g/liter i afhængighed af tilsnavsningsgraden af
 10 vasketøjet. Sædvanligvis vil fra 1 til 2 g/liter være til-
 strækkeligt til at rense en middelvask. Den anvendte tempe-
 ratur i det ovenfor anførte tilfælde var 65°C. Også under
 sådanne betingelser vil pH-værdien hos vaskevandet normalt
 være ca. 7-9, og i de fleste af de ovenfor angivne for-
 15 søg var den 8,5 ved begyndelsen af vasken og formindskedes
 ca. 1 pH-værdi under vaskeprocessen. Når vaskningen er over-
 stået, skyller man naturligvis tøjet i vand, idet man under-
 tiden anvender så mange som tre skylninger, hvorefter van-
 det fjernes ved centrifugering, vakuumteknik eller ved vrid-
 20 ning, og tøjet tørres, fortrinsvis i et automatisk tørre-
 apparat, selvom tørring på snor også kan anvendes med for-
 del.

Eksempel 2

Man fremstillede følgende rensemiddel, idet der anvendtes
 25 15% af det anioniske rensemiddel, 50% builder og 35% natrium=
 sulfat:

TABEL 1

Δ Rd (enheder af fjernet snavs)

	Hårdhed (100 ppm)		300 ppm	
	Neodol 25-3S*	LTBS	Neodol 25-3S*	LTBS
Builder				
Natriumcitrat=				
dihydrat	22,8	18,5	22,2	9,4

* C₁₂₋₁₅ primær alkohol-3 mol-ethylenoxidsulfatnatriumsalt.
 60% AI, 14% ethanol, 26% H₂O, Shell Chem. Co.

Man anvendte det ovenfor angivne middel i New Brunswick-ledningsvand med en hårdhed på 100 ppm og også i vand med en hårdhed af 300 ppm ved en 0,05%ig produktkoncentration, idet vaskningen foretoges ved 49°C. Stofferne, der vaskedes i hver af disse kompositioner, prøvedes ved hjælp af Spanglers snavsrensningforsøg, hvor resultaterne af dette forsøg med en enkelt Rd enheds forskel er synligt kendelige. Det anvendte LTBS var lineært tridecylbenzensulfat, og Neodol 25S-3S var C₁₂₋₁₅ primær alkohol omsat med 3 mol ethylen=oxidsulfatnatriumsalt.

Som angivet i tabel I har midlet ifølge opfindelsen, der anvender de højere fedtalkoholethoxylatsulfater, forbedret hårdtvandsmodstand i sammenligning med de lineære tridecylbenzensulfatanioniske rensemidler. Fremdeles er natriumcitratdihydrat en særlig effektiv builder, selvom højere vandhårdhedsniveauer kommer i betragtning.

P a t e n t k r a v

1. Kraftigt virkende pulverformet rensemiddel uden phosphat- og nitrogenholdige buildere, k e n d e t e g n e t ved, at det i det væsentlige består af ca. 8 til ca. 30% vandopløseligt anionisk stof med formlen $RO(C_2H_4O)_nSO_3M$, hvori R er en blanding af ligekædede alkyler med fra 12 til 15 carbonatomer endestillet forbundet gennem oxygenet til polyethoxykæden, hvilken blanding indeholder mindst 10% af hver kædelængde og ikke mere end 50% af nogen kædelængde, n er et tal fra 2 til 6, idet n er fra 1/5 til 1/3 af antallet af carbonatomer i R, og M er en saltdannende kation, ca. 30 til 70 vægt% af et vandopløseligt buildersalt valgt blandt oxydiacetater, citrater og blandinger deraf, ca. 0 til 5% af en alkalimetalsæbe og fra ca. 20 til 50 vægt% af et fyldstof valgt blandt natriumchlorid, natriumsulfat og natriumbisulfat.

2. Rensemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at
det yderligere indeholder fra 0,4 til 1% af et optisk kla-
ringsmiddelsystem omfattende en større mængde bomuldskla-
ringsmiddel og en mindre mængde af et polyester- eller
5 polyamidklaringsmiddel.

3. Rensemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at det indeholder fra 0,5 til 5% af en vandopløselig alkali-
metalsæbe.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgninger nr. 2740/70, 4283/72
DE offentliggørelsesskrift nr. 1816927
Journal of the American Oil Chemists' Society, bind 49,
april 1972, J.C.Illmann, T.B.Albin og H.Stupel: Studies
on Replacement of Phosphate Builders in Laundry Deter-
gents Using Radiolabeled Soils, side 217-221.