

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 156175 B

(61) Tillæg til patentnr. 151231

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5333/74

(51) Int.Cl.⁴ C 11 D 3/12

(22) Indleveringsdag: 11 okt 1974

(41) Alm. tilgængelig: 01 mar 1976

(44) Fremlagt: 03 jul 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 aug 1974 AT 6979/74

(71) Ansøger: *HENKEL Kommanditgesellschaft auf Aktien; Henkelstrasse 67; 4000 Düsseldorf 1, DE

(72) Opfinder: Karlheinz *Disch; DE, Eva *Kiewert; DE, Elmar *Reinwald; DE, Milan Johann *Schwuger; DE, Heinz *Smolka; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Rensemiddel

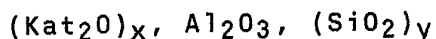
(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2143771
US pat. nr. 3206408, 3254034

DK 156175 B

Den foreliggende opfindelse angår et rensemiddel ifølge krav 16 i patent nr. 151.231.

Hovedpatentet nr. 151.231 angår en fremgangsmåde til rensning, herunder vask, forvask og blegende vask af faste materialer, især tekstiler, ved behandling af disse materialer med en vandig flotte, som indeholder vanduopløseligt, findelt aluminiumsilikat, der har en buildervirkning samt mindst en forbindelse valgt blandt syntetiske tensider og eventuelt et blegemiddel, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der arbejdes med en flotte, der som aluminiumsilikat og som fosfaterstatningsstof i suspenderet form indeholder et krystallinsk eller røntgenamorft aluminiumsilikat, der indeholder bundet vand, er syntetisk fremstillet og har en på den i beskrivelsen angivne måde ved 22°C bestemt kalciumbindeevne på mindst 50 mg CaO/g vandfrit, aktivt stof, hvilket aluminiumsilikat har den almene formel

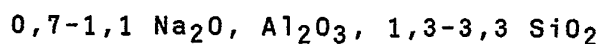


20

hvor Kat er en med kalcium ombyttelig alkalikation, x er et tal på 0,7-1,5 og y er et tal på 1,3-4.

Krav 16 i hovedpatentet nr. 151.231 angår et rensemiddel, herunder vaskemiddel, forvaskemiddel og blegende vaskemiddel til udførelse af ovennævnte fremgangsmåde, med et indhold på et vanduopløseligt, findelt aluminiumsilikat samt mindst en forbindelse af gruppen tensider, builderstoffer og blegemidler og et erstatningsstof til delvis eller hel erstatning af kondenserende fosfater, hvilket middel er ejendommeligt ved, at det som fosfaterstatningsstof indeholder et krystallinsk eller røntgenamorft aluminiumsilikat som angivet ovenfor.

Den foreliggende opfindelse angår et rensemiddel ifølge krav 16 i patent nr. 151.231, som er ejendommeligt ved, at det indeholder 0,1-30 vægt% tensidkomponenter, 1-50, fortrinsvis 5-35 vægt%, aluminiumsilikat med formlen:



med en kalciumbindeevne på 50-200 mg CaO/g aktivt stof og 0,5-50 vægt% sædvanlige bestanddele af flydende og pastaformede vaske- og rensemidler samt mindst 20 vægt% frit vand.

De oven for definerede, aluminiumsilikater kan fremstilles syntetisk på simpel måde, fortrinsvis ved blanding af vandige silikat- og aluminatopløsninger. Under udfældningen er intensiv omrøring en fordel, da på denne måde dannelsen af små partikelstørrelser fremmes, og man derved får produkter, som, efter at de ved opvarmning til 50-200°C er overført til krystallinsk tilstand, for mindst 80 vægt%'s vedkommende består af partikler med en størrelse på 10 til 0,01 μ , især fra 8 til 0,1 μ , og praktisk taget ikke indeholder nogen partikelstørrelse over 40 μ . Det krystallinske aluminiumsilikat kan ved filtrering skilles fra den tilbageblevne vandige opløsning og ved 50-200°C befries for det udvendigt vedhæftende flydende vand og omdannes til et pulver, der virker tørt, men som dog indeholder mere eller mindre bundet vand i mængder mellem 5 og 35 vægt%. Vandfrie produkter fås, når der tørres ved 800°C. Som aktivt stof forstås derfor et fældningsprodukt, hvis bundne vand er blevet fjernet ved 1 times opvarmning til 800°C. I praksis arbejder man ved langt lavere tørringstemperaturer og tørrer de fugtige filtrerede aluminiumsilikater, f.eks. i 24 timer ved 100°C, hvorved der fås et pulver, som udvendigt virker tørt, og som har et reproducerbart vandindhold.

Ved overholdelse af bestemte betingelser, som er beskrevet i ansøgning nr. 5332/74, kan man påvirke krystallisationsprocessen således, at aluminiumsilikaterne med den ovennævnte sammensætning fremkommer som krystalliter med afrundede hjørner og kanter og foreligger som særligt små partikler med gunstig partikelstørrelsesfordeling.

Af natriumaluminiumsilikaterne kan aluminiumsilikater af andre kationer, f.eks. af kalium, lithium, magnesium eller vandopløselige organiske baser, fremstilles på simpel måde ved baseombytning i vandig

suspension. Anvendelse af disse forbindelser i stedet for natrium=aluminiumsilikaterne kan være hensigtsmæssig, hvis man ved afgivelse af de nævnte kationer vil opnå en særlig virkning, f.eks. påvirke opløsningstilstanden af samtidigt tilstedeværende tensider. Som
5 vandopløselig organiske baser kan der i første række være tale om primære, sekundære eller tertiære aminer eller alkylolaminer med højst 2 carbonatomer pr. alkylrest eller højst 3 carbonatomer pr. alkylolrest.

- 10 I de flydende til pastaformede rensemidler ifølge opfindelsen anvender man med fordel de fra fremstillingsprocessen endnu fugtige aluminiumsilikater for derved at undgå tørring af dem og en senere genbefugtning. Denne foranstaltning gør det ikke blot muligt at omdanne de findelte krystallinske aluminiumsilikater direkte, d.v.s.
15 uden besværlig isolering og tørring til de flydende præparater, men anvendelsen af endnu fugtigere aluminiumsilikater har også den fordel, at aluminiumsilikatpartiklerne på denne måde i det væsentlige bibeholder den af fremstillingsbetingelserne bestemte fordelingsgrad, medens de ved en mellemliggende tørring bager sammen
20 til større aggregater, således at yderligere formaling og sigtning er nødvendig før videre anvendelse.

Af de sædvanlige bestanddele af flydende til pastaformede vaske- og rensemidler er fortrinsvis mindst én af følgende til stede i
25 de anførte mængder:

- 0,5-15 vægt% vandopløselige uorganiske og organiske kompleksdannere eller fældningsmidler for calciumioner,
10-50 vægt% slibende midler,
30 0,5-25 vægt% vandopløselige eller vanddispergerbare organiske opløsningsmidler,
0,5-15 vægt% hydrotroper,
0,5-15 vægt% smudsbærere,
35 0,1-15 vægt% sure tilsætningsstoffer,
0,01-20 vægt% antimikrobika.

Som tensider af sulfonattypen kan der være tale om alkylbenzolsulfonater (C_{9-15} -alkyl), olefinsulfonater, d.v.s. blandinger af alken- og hydroxyalkansulfonater samt disulfonater, således som de, f.eks. fås af C_{12} - C_{18} -monocolefiner med endestillet eller indre stillet
5 dobbeltbinding ved sulfonering med luftformig svovltrioxid og påfølgende alkalisk eller sur hydrolyse af sulfoneringsprodukterne. Egnede er også alkansulfonater, som kan fås af C_{12} - C_{18} -alkaner ved sulfochlorering eller sulfoxidation og påfølgende hydrolyse eller neutralisation eller ved bisulfitaddition til olefiner samt estere
10 af α -sulfofedtsyrer, f.eks. α -sulfonsyrer af methyl- eller ethyl- estere af hydrerede kokosyrer, palmekernesyrer eller talgfedtsyrer.

Egnede tensider af sulfattypen er svovlsyremonoestere af primære alifatiske C_{10} - C_{20} -alkoholer (f.eks. af kokosfedtalkoholer, talg=
15 fedtalkoholer eller oleylalkohol) og af sekundære, alifatiske C_{10} - C_{20} -alkoholer. Endvidere egner sig sulfaterede fedtsyrealcanolamider, fedtsyremonoglycerider med C_{10} - C_{20} -fedtsyrer og sulfater af de med 1-6 mol ethylenoxid omsatte primære eller sekundære alifatiske C_{10} - C_{20} -alkoholer.
20

For sæbernes vedkommende drejer det sig om de vandopløselige salte især alkalisalte af de fra naturlige eller syntetiske kilder stammende, fortrinsvis mættede C_{10} - C_{20} -fedtsyrer.

25 Tensiderne med anioniske grupper kan foreligge i form af deres natrium-, kalium- og ammoniumsalte samt som opløselige salte af organiske baser, såsom mono-, di- eller triethanolamin.

Egnede ikke-ioniske tensider er i første række de ved stuetemperatur praktisk vandopløselige tillejningsprodukter af 7-20 mol
30 ethylenoxid til 1 mol af en alifatisk C_{10} - C_{20} -alkohol eller en alkylfenol, fedtamin eller en fedtsyre. Særligt vigtige er ethoxyleringsprodukterne af de alifatiske alkoholer, især kokos- eller talgfedtalkoholerne, oleylalkohol, C_{10} - C_{20} -oxoalkoholer og de sekundære alifatiske alkoholer med i det væsentlige 12-18 carbonatomer.
35 Ved siden af disse vandopløselige ikke-ioniske stoffer har også de tilsvarende ikke-vandopløselige eller ikke fuldstændigt vand-

opløselige ethoxyleringsprodukter med 2-6 ethylenglycoletherrester i molekylet interesse, når de anvendes sammen med de vandopløselige ethoxyleringsprodukter. Egnede ikke-ioniske stoffer er også fedtsyrealkanolamiderne, som f.eks. forbindelserne kokos- eller talg-
5 fedtsyreethanolamid og -diethanolamid, oliesyrediethanolamid o.s.v..

Til de brugbare ikke-ioniske tensider hører også de overfladeaktive aminoxyder, som for det meste afledes af tertiære aminer med en hydrofob C_{10} - C_{20} -alkylgruppe og to kortere alkyl- og/eller alkylol-
10 grupper indeholdende hver indtil 4 carbonatomer. Typiske repræsentanter er f.eks. forbindelsen N-dodecyl-N,N-dimethylaminoxid, N-tetradecyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, N-hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid.

15 De brugbare ikke-kationiske tensider indeholder mindst én hydrofob og mindst én basisk, eventuelt som salt foreliggende vandopløseliggørende gruppe. For så vidt angår den hydrofobe gruppe drejer det sig om en alifatisk eller cycloalifatisk hydrocarbongruppe med fortrinsvis 10-22 carbonatomer eller om en alkylaromatisk eller
20 cycloalkylaromatisk gruppe med fortrinsvis 8-16 alifatiske carbonatomer. Som basiske grupper kan der i første række være tale om basiske nitrogenatomer, hvoraf der også kan være flere i et tensidmolekyle. Fortrinsvis drejer det sig om kvaternære ammoniumforbindelser.

25

Som kationiske tensider skal f.eks. nævnes: N-dodecyl-N,N,N-trimethylammoniummethosulfat, N-Hexadecyl- eller N-octadecyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid, N,N-dikokosalkyl-N,N-dimethylammoniumchlorid, N-dodecyl-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumbromid, omsætningsproduktet
30 af 1 mol talgalkylamin med 10 mol ethylenoxid, N-dodecyl-N,N',N'-trimethyl-1,3-diaminopropan, N-hexadecylpyridiniumchlorid.

De nævnte nitrogenforbindelser kan erstattes af tilsvarende forbindelser med kvaternære phosphoratomer eller med tertiært svovl-
35 atom.

Egnede zwitterioniske tensider indeholder i molekylet foruden en hydrofob for det meste alifatisk gruppe, både hydrofile sure grupper, som f.eks. carboxyl-, sulfo-, svovlsyrehalvester-, phosphon- eller phosphorsyredelestergrupper og basiske grupper som f.eks. amino-, imino- eller ammoniumgrupper. Zwitterioniske forbindelser med en fire gange substitueret, d.v.s. kvaternær ammoniumgruppe hører til betaintypen, hvis de i molekylet også har en kovalent bundet syregruppe og den positive og negative ladning er intramolekulært udlignet. I videre forstand hører til betainklassen også de tilsvarende substituerede kvaternære phosphonium- og tertiære sulfoniumforbindelser. På grund af deres gode renseegenskaber og deres gode forenelighed med andre tensider har carboxy-, sulfonat- og sulfabetainer af nitrogen en særlig praktisk betydning. Typiske repræsentanter for zwitterioniske tensider er f.eks. forbindelserne 3-(N-hexadecyl-N,N-dimethylammonium)-propansulfonat, 3-(N-hexadecyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ammonium)-2-hydroxypropylsulfat, 3-(N-kokosalkyl-N,N-bis-(2,3-dihydroxypropyl)-ammonium)-propansulfonat, N-tetradecyl-N,N-dimethylammoniumacetat.

Flydende til pastaformede rensemidler ifølge opfindelsen især beregnet til tekstilvask indeholder med fordel inden for rammerne af det oven for anførte mængdeområde på 0,5-15 vægt% vandopløselige uorganiske eller organiske kompleksdannere eller fældningsmidler for calciumioner. Det har vist sig, at ved deres tilstedeværelse kan forureningerne fjernes væsentlig hurtigere eller mere fuldstændigt. Til stabilisering af præparaterne ifølge opfindelsen mod dekomponeringsreaktioner, som katalyseres af tunge metalioner, er det ligeledes hensigtsmæssigt med en tilsætning af sådanne vandopløselige kompleksdannere, som foruden kompleksvirkningen over for calciumioner også har en udpræget kompleksdannelsesevne over for tunge metalioner. Til maskering af tunge metalioner, der for det meste kun forefindes i spor i præparaterne ifølge opfindelsen, er ringe mængder af disse tunge metalkompleksdannere af størrelsesordenen 0,1-0,3 vægt% tilstrækkeligt.

Eventuelt er det hensigtsmæssigt at anvende disse kompleksdannere eller fældningsmidler, som for det meste er vandopløselige neutralt til alkalisk reagerende salte af forbindelser med carbonsyregrupper,

phosphonsyregrupper, sulfogruupper eller phosphorsyregrupper i form af deres frie syrer, da det ved denne foranstaltning er muligt at nedsætte præparatets pH-værdi på ønsket måde og derved undgå tilsætning af et syrningsmiddel, som selv ikke har nogen vasketekniske
5 egenskaber.

De som tilsætning til rensemidlerne ifølge opfindelsen, især til vaskemidler egnede vandopløselige, uorganiske eller organiske kompleksdannere eller fældningsmidler for calciumioner og for tunge
10 metalioner beskrives nærmere i det følgende. Det er bemærkelsesværdigt, at til kompleksdannelse eller fældning af calciumioner inden for opfindelsens rammer er også sådanne stoffer egnede, som har så ringe kompleksdannelsesevne, at man ikke hidtil har anset dem som typiske kompleksdannere for calcium, men sådanne forbindelser har
15 ofte evnen til at forhale udfældningen af calciumcarbonat fra vandige opløsninger. Den ønskede fremskyndelse af smuds fjernelsen ved tekstilvask opnås inden for rammerne af det ovenfor anførte mængdeområde på 0,5-15 vægt% for det meste allerede med små tilsatte mængder. Især ved anvendelse af kompleksdannelsesmidler eller
20 fældningsmidler, der indeholder uorganisk eller organisk bundet phosphor, er det tilstrækkeligt med en tilsætning af så ringe mængder, at phosphorbelastningen på spildevandet er tydeligt ringere end ved anvendelse af de for tiden sædvanlige præparater på basis af kondenserede phosphater. Til kompleksdannelsesmidlerne eller
25 fældningsmidlerne hører sådanne af uorganisk karakter som f.eks. pyrophosphat, triphosphat, højere polyphosphater og metaphosphater.

Organiske forbindelser, der egner sig som kompleksdannelsesmidler eller fældningsmidler for calcium er de vandopløselige salte af
30 aminopolycarbonsyre, som f.eks. nitrilotrieddikesyre, ethylendiamintetraeddikesyre, hydroxycarbonsyrer, som f.eks. citronsyre, gluconsyre, carboxymethylethercarbonsyrer, som f.eks. carboxymethyl-oxyravsyre, carboxymethyltartronsyre, ethylendioxydieddikesyre, oxydiethylendioxydieddikesyre, de vandopløselige salte af polymere
35 carbonsyrer med molekylvægte over 350 og mindst én carboxylgruppe beregnet på en molekylvægtsenhed af 175, som f.eks. polyacrylsyre, poly- α -hydroxyacrylsyre, polycarbonsyrer af blandingspolymerisater

af maleinsyreanhydrid med ethylen, propylen, vinylmethylether o.s.v., samt de polyhydroxycarbonsyrer, der fås af acrolein og acrylsyre med H_2O_2 og påfølgende Cannizzaroreaktion.

- 5 Af typen organiske phosphonsyrer egner sig især de vandopløselige salte af forbindelserne af gruppen af phosphonalkanpolycarbonsyrer og amino- og hydroxysubstituerede alkanpolyphosphonsyrer, som f.eks. saltene af aminotrimethylentriphosphonsyre, dimethylaminomethandiphosphonsyre, 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre, 2-phosphonbutan-
10 1,2,4-tricarbonsyre.

Som hydrotrope stoffer kan bruges saltene af sulfonsyrer, carbonsyrer og sulfocarbonsyrer indeholdende 2-10 carbonatomer, som f.eks. alkalisaltene af benzol-, toluol-, xylol- eller cumolsulfonsyrer, C_{10} -
15 olefinsulfonsyre, sulfobenzosyre, sulfophthalsyre, solforavsyre, samt salte af eddikesyre eller mælkesyre. Også syreamider, såsom urinstof og acetamid er egnede som hydrotroper.

- Ligesom kompleksdannelsesmidlerne og fældningsmidlerne kan de
20 saltagtige hydrotroper eventuelt tilsættes som frie syrer, hvis der tilstræbes en sænkning af præparatets pH-værdi. Til samme formål egner sig som sure tilsætningsstoffer eller syrningsmidler også andre uorganiske og organiske ikke-overfladeaktive syrer, som ikke har nogen udpræget kompleksdannende eller hydrotrope egenskaber,
25 som f.eks. amidosulfonsyre, urinstofphosphat, borsyre, glycolsyre.

- I rensemidlerne ifølge opfindelsen kan der endvidere findes smudsbærere, som holder det fra taverne løsgjorte smuds suspenderet i flotten og derved forhindre gråning. Hertil egner sig vandoplø-
30 selige kolloider for det meste af organisk karakter, som f.eks. de vandopløselige salte af polymere carbonsyrer, lim, gelatine, salte af ethercarbonsyrer eller ethersulfonsyrer af stivelse eller cellulose eller salte af sure svovlsyreestere af cellulose eller stivelse. Også vandopløselige polyamider indeholdende sure grupper er egnede
35 til dette formål. Endvidere kan anvendes opløselige stivelsepræparater og andre end de ovennævnte stivelseprodukter, f.eks. nedbrudt stivelse, aldehydstivelse og så videre. Også polyvinylpyrrolidon er brugbart.

Som organiske opløsningsmidler egner sig især vandopløselige eller med vand emulgerbare alkoholer, etheralkoholer, f.eks. ethanol, isopropylalkohol, butanol, amylalkohol, ethylenglycol, diethylen-glycol, methyl-, ethyl- eller butylglycol, men også terpenalkoholer
5 og terpener, som f.eks. fyrreolier og terpenolier kan tilsættes.

Egnede antimikrobika er f.eks. benzosyre, salicylsyre, sorbinsyre, natriumfluorid og formaldehydkondensationsprodukter med lavere amino-alkoholer, f.eks. aminoethanol.

10

Som antimikrobielle virksomme stoffer egner sig også halogenerede fenolderivater, som f.eks. alkylenbisfenoler, hydroxybenzoesyrederi-vater, især anilider med 2 eller 3 halogenatomer og/eller trifluor-methylgrupper i benzoesyreresten og/eller anilinresten og substitue-
15 rede o-fenoksyfenoler, som f.eks. forbindelsen 2-hydroxy-2',4,4'-trichlordifenylether.

Rensemidler med skurevirkning indeholder yderligere slibende bestanddele. Som slibende midler egner sig vandopløselige fint for-
20 malede mineraler, såsom kvarts, feldspat, marmor eller flussspat, kaolin eller pimpsten, der er forskellige fra de oven for define-rede aluminiumsilikater, og som virker mekanisk rensende. I stedet for mineralske, mekanisk rensende bestanddele kan der også anvendes fint formalede organiske stoffer, som f.eks. træmel eller synte-
25 tiske polymere, f.eks. polyethylen- og polypropylenpulver eller blandinger heraf med mineralske skurekomponenter. Der kan også anvendes mineralske rensende bestanddele overtrukket med en kunst-harpiksfilm.

30 Hvis man går ud fra et tørt aluminiumsilikatpulver, kan de fly-dende til pastaformede resemidler ifølge opfindelsen fremstilles på i og for sig kendt måde ved blanding af bestanddelene i sædvan-lige blandeapparater. Det er hensigtsmæssigt først at opløse de vandopløselige og vanddispergerbare bestanddele i den beregnede
35 mængde vand eller dispergere dem deri og derpå indføre aluminium-silikatpulveret. Midlets samlede vandindhold sammensættes så af mængden af det i udgangsmaterialet indvejede vand og mængden af bundet vand, som endnu indeholdes i det udvendigt tørre aluminium-silikat.

Ved fremstillingen af de flydende til pastaformede rensemidler ifølge opfindelsen under anvendelse af tørre aluminiumsilikater må man igen tilsætte vand, som tidligere var blevet fjernet ved tørring af aluminiumsilikaterne. Det er derfor hensigtsmæssigt og en fordel at spare denne tørringsproces og anvende de ikke tørrede aluminiumsilikater.

Denne foretrukne fremstillingsmåde for de flydende til pastaformede rensemidler gør det muligt at forarbejde de findelte krystallinske aluminiumsilikater direkte, d.v.s. uden isolering og tørring til de flydende til pastaformede præparater. Ved siden af energibesparelsen ved undgåelse af tørringsprocessen for aluminiumsilikatet er det en yderligere fordel ved denne fremgangsmåde at aluminiumsilikatpartiklerne derved bevarer deres partikelstørrelse, medens de ved en mellemliggende tørringsproces bager sammen til større aggregater og derfor kræver en yderligere formaling og sigtning.

De krystallinske aluminiumsilikater, der skal anvendes ved denne fremstillingsmåde kan i det væsentlige forarbejdes i følgende leveringstilstande:

- a) endnu flydende suspension af aluminiumsilikatet i moderluden, hvori det befinder sig efter endt krystallisationsproces, idet moderluden fortrinsvis ikke indeholder nogen aluminiumforbindelser opløst;
- b) aluminiumsilikat, hvorfra moderluden er blevet delvis fraskilt;
- c) efter delvis eller fuldstændig udvaskning af moderluden fremkommet endnu flydende suspension af aluminiumsilikat i vand;
- d) aluminiumsilikat, hvorfra vaskevandet er blevet delvis fraskilt.

De under b) og d) betegnede leveringstilstande omfatter især seje pastaer, men også produkter, der allerede ser pulverformet ud, men endnu indeholder vedhæftende vand.

En delvis eller fuldstændig fraskillelse af moderluden og påfølgende udvaskning af aluminiumsilikaterne ifølge c) eller d) er for det meste fordelagtig, hvis man enten vil føre moderluden tilbage til fremstillingen af aluminiumsilikater, eller hvis der skal fremstilles neutralt til svagt alkalisk reagerende præparater.

Det er imidlertid også muligt at forarbejde aluminiumsilikaterne i tilstandene a) og b), hvilket er hensigtsmæssigt, når der skal fremstilles alkalisk reagerende præparater, og moderludens indhold af ætsalkalier og/eller alkalisilikater kan udnyttes, eller hvis overskydende alkalinitet i leveringstilstandene a) eller b) kan neutraliseres ved tilsætning af de oven for beskrevne anioniske tensider og/eller kompleksdannelses- eller fældningsmidler og/eller hydrotrope forbindelser, i det mindste delvis i deres syreform og eventuelt af yderligere sure tilsætningsstoffer.

Hvis man ved fremgangsmåden går ud fra aluminiumsilikatsuspensioner i leveringstilstandene a) eller c), er det en fordel at sætte de øvrige bestanddele af præparatet eventuelt efter forudgående opløsning eller dannelse af en dej i en aliquot vandmængde til aluminiumsilikatsuspensionerne.

Ved anvendelse af de fugtige aluminiumsilikater ifølge b) og d) er det derimod hensigtsmæssigt at opløse de vandopløselige og vanddispergerbare bestanddele af præparatet i en beregnet mængde vand eller dispergere dem deri og blande denne opløsning eller dispersion med de fugtige aluminiumsilikater ifølge b) eller d).

Eksempler.

Der beskrives først de krystallinske aluminiumsilikater, der skal anvendes i rensemidlerne ifølge opfindelsen.

Syntese af de krystallinske aluminiumsilikater

I en 20 l beholder blev anbragt aluminatopløsningen og under stærk omrøring blev silikatopløsningen tilsat. Blandingen blev omrørt i

10 minutter med en intensiv omrører (f.eks. omrører med dispergerings-
skive, 3000 omdrejninger/minut). Den derved dannede suspension af
fældningsproduktet blev derefter overført til en krystallisations-
beholder og holdt i nogen tid ved forhøjet temperatur med henblik
5 på krystallisation. Herunder blev dannelsen af store krystaller
forhindret ved omrøring (250 omdrejninger/minut) af suspensionen.
Efter frasugning af luden fra krystalgrøden og eftervaskning med
fortrinsvis afioniseret vand, indtil det bortløbende vaskevand
havde en pH-værdi på ca. 10, blev filterremanensen tørret. I til-
10 fældet, hvor der skete videre anvendelse af aluminiumsilikatsuspen-
sioner og af fugtige aluminiumsilikater blev denne forskrift ændret
tilsvarende. Der henvises til ændringerne ved beskrivelsen af de
specielle aluminiumsilikater. Tørringen af aluminiumsilikaterne
skete i tørreskab ved 100°C i 24 timer.

15

Alle %-angivelser er vægt%’er.

Bestemmelse af aluminiumsilikaternes kalciumbindeevne

- 20 Til 1 liter af en vandig opløsning indeholdende 0,594 g CaCl_2
(= 300 mg $\text{CaO}/\text{l} = 30^\circ \text{dH}$), der er indstillet til en pH-værdi på
10 med NaOH , sættes 1 g aluminiumsilikat, idet aluminiumsilikat=
mængden beregnes på det ved tørring ved 800°C fremkomne vandfrie
produkt (= aktivt stof (AS)). Derpå omrøres suspensionen kraftigt
25 i 15 minutter ved en temperatur på 22°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Efter frafiltrering
af aluminiumsilikatet bestemmer man resthårdheden x af filtratet.
Deraf beregnes kalciumbindeevnen for aluminiumsilikatet til (30-x)
• 10 mg $\text{CaO}/\text{g AS}$.
- 30 Hvis man bestemmer kalciumbindeevnen ved højere temperaturer, f.eks.
ved 60°C, finder man i almindelighed bedre værdier end ved 22°C.
Denne omstændighed udmærker aluminiumsilikaterne fremfor de fleste
opløselige kompleksdannere, der hidtil har været foreslået til an-
vendelse i vaske- og rensemidler og udgør et særligt teknisk frem-
35 skridt ved deres anvendelse.

Aluminiumsilikat Im

	Fældning:	2,985 kg aluminatopløsning af
5		sammensætningen: 17,7% Na_2O ,
		15,8% Al_2O_3 , 66,5% H_2O
		0,150 kg ætsnatron
		9,420 kg vand
		2,445 kg af en af i handelen væ-
10		rende vandglas og let alkaliop-
		løselig kiselsyre frisk fremstillet,
		25,8%ig opløsning af et natrium=
		silikat af sammensætningen 1 Na_2O ,
15		6 SiO_2
	Krystallisation:	6 timer ved 90°C
	Tørring:	24 timer ved 100°C
	Sammensætning:	0,9 Na_2O , 1 Al_2O_3 , 2,04 SiO_2 ,
20		4,3 H_2O (= 21,6% H_2O)
	Krystallisationsgrad:	fuldt krystallinsk
	Kalciumbindeevne:	170 mg CaO/g AS .

25 Aluminiumsilikat IIm

	Fældning:	2,115 kg aluminatopløsning af
		sammensætningen: 17,7% Na_2O ,
		15,8% Al_2O_3 , 66,5% H_2O
		0,585 kg ætsnatron
30		9,615 kg vand
		2,685 kg af en 25,8%ig opløsning
		af et natriumsilikat af sammen-
		sætningen 1 Na_2O , 6 SiO_2 (frem-
35		stillet som anført under Im)
	Krystallisation:	12 timer ved 90°C

	Tørring:	24 timer ved 100°C
	Sammensætning:	0,8 Na ₂ O, 1 Al ₂ O ₃ , 2,65 SiO ₂ , 5,2 H ₂ O (= 23,2% H ₂ O)
5	Krystallisationsgrad:	fuldt krystallinsk
	Kalciumbindeevne:	145 mg CaO/g AS.

Aluminiumsilikaterne Im og IIm viser følgende interferenslinier
i røntgenbøjningsdiagrammet:

10

d-værdien, optaget med Cu-K_α-stråling i Å

	Im	IIm
	-	14,4
15	12,4	-
	-	8,8
	8,6	-
	7,0	-
	-	4,4 (+)
20	4,1 (+)	-
	-	3,8 (+)
	3,68 (+)	-
	3,38 (+)	-
	3,26 (+)	-
25	2,96 (+)	-
	-	2,88 (+)
	-	2,79 (+)
	2,73 (+)	-
	-	2,66 (+)
30	2,60	-

Det er meget vel muligt, at ikke alle disse interferenslinier op-
træder i røntgenbøjningsdiagrammet, især hvis aluminiumsilikaterne
ikke er fuldstændigt strukturene typer. Derfor er de til karakte-
risering af disse typer vigtigste d-værdier betegnet med et "(+)".

35

Aluminiumsilikatsuspension S2:

5	Fældning:	8,450 kg aluminatopløsning af sammensætningen: 11,3% Na_2O , 18,7% Al_2O_3 , 70,0% H_2O
		6,550 kg af en 34,9%ig opløsning af et natriumsilikat af sammensætningen: 1 Na_2O , 3,46 SiO_2
10	Videreforarbejdning:	Krystallisation, anvendelse som suspension i moderluden
	Na_2O -overskud:	0,55 kg = 3,7%
15	Aluminiumsilikat (beregnet på aktivt stof):	4,250 kg = 28,3%
	Vandindhold:	10,8 kg = 68%
	Kalciumbindeevne:	170 mg CaO/g AS
20	Sammensætning af aluminiumsilikatet (en prøve blev filtreret, vasket med vand og tørret til vandfrihed):	0,9 Na_2O , 1 Al_2O_3 , 1,9 SiO_2 .

Aluminiumsilikatpulver P2:

25	Udgangsmateriale og fældning:	som for aluminiumsilikatsuspension S2
30	Videreforarbejdning:	Krystallisation, frasugning af moderluden, eftervask med 10 l vand og frasugning af vaskevandet. Anvendelse som fugtigt produkt med 45% vand
35	Aluminiumsilikat (beregnet på aktivt stof):	4,250 kg = 55%

Kalciumbindeevne:

170 mg CaO/g AS

Sammensætning af
aluminiumsilikatet:

som for aluminiumsilikatsuspen=
sion S2.

5 Aluminiumsilikat RI:

Fældning:

7,63 kg af en aluminatopløsning
af sammensætningen: 13,2% Na₂O,
8,0% Al₂O₃, 78,8% H₂O

10

2,37 kg af en natriumsilikat=
opløsning med sammensætningen:
8,0% Na₂O, 26,9% SiO₂, 65,1% H₂O

Molforhold i udgangsmateriale:

15

3,24 Na₂O, 1,0 Al₂O₃, 1,78 SiO₂,
70,3 H₂O

Krystallisation:

6 timer ved 90°C

Tørring:

24 timer ved 100°C

Sammensætning af det
tørrede produkt:

20

0,99 Na₂O, 1,00 Al₂O₃, 1,83 SiO₂,
4,0 H₂O (= 20,9% H₂O)

Krystalform:

kubisk med stærkt afrundede
hjørner og kanter

Gennemsnitlig partikel=
diameter (for området
0-30 μ):

25

5,4 μ

Maximum af partikelstør=
relsefordelingskurven:

ligger under 3 μ

Kalciumbindeevne:

30

172 mg CaO/g AS.

I det følgende beskrives flydende til pastaformede vaske- og rense=
midler ifølge opfindelsen med et indhold af de førnævnte aluminium=
silikater.

35

Eksempel 1

Dette eksempel giver sammensætningen af et rensemiddel, ved hvis frem=
stilling de vandopløselige og vanddispergerbare bestanddele blev

blandet med vand, og der til denne blanding blev sat et tørt alu-
miniumsilikat indeholdende bundet vand.

	Natriumdodecylbenzolsulfonat	12,0 %
	Natriumkokosalkohol-(C ₁₂ -C ₁₈)-sulfat	14,0 %
5	Kokosalkohol-12 EO	13,0 %
	Carboxymethylcellulose-natriumsalt	1,0 %
	Natriumtriphosphat	2,0 %
	Aluminiumsilikat Im (vandindhold 21,6%)	8,0 %
	Vand (indvejet)	60,0 %.

10

Eksempel 2

Dette eksempel giver sammensætningen af et rensemiddel, som blev frem-
stillet ved blanding af et fugtigt vasket aluminiumsilikat med en
15 vandig dispersion af de øvrige bestanddele.

	Talgalkoholpolyglycolether med 14 mol	
	ethylenoxid	15,0 %
	Carboxymethylcellulose-natriumsalt	0,5 %
20	Natriumtriphosphat	5,0 %
	Aluminiumsilikat P2 (vandindhold 45%)	28,0 %
	Vand (indvejet)	51,5 %.

Eksempel 3

25

Dette eksempel giver sammensætningen af et flydende rensemiddel,
som blev fremstillet ved tilsætning af et tørret aluminiumsilikat
af krystalitter med afrundede hjørner og kanter til en vandig dis-
persion af de øvrige bestanddele.

30

	Natriumdodecylbenzolsulfonat	4,0 %
	Kokosfedtsyremonoethanolamid	3,0 %
	Aluminiumsilikat RI (vandindhold 20,9 %)	20,0 %
	Vand (indvejet)	73,0 %.

35

Eksempel 4

Dette eksempel beskriver en rensepasta, som blev fremstillet ved
indrøring af de øvrige bestanddele i en alkalisk aluminiumsilikat=

suspension, idet man tilsatte en del af de øvrige anioniske tensider i syreform for at neutralisere overskydende alkali. Der angives sammensætningen af det færdige præparat.

	Natriumdodecylbenzolsulfonat	24,0 %
5	Natriumkokosalkohol-(C ₁₂ /C ₁₄)-diglycolether=sulfat	4,0 %
	Kogsalt	0,5 %
	Aluminiumsilikatsuspension S2 (vandindhold 68%)	18,0 %
10	Vand (indvejet)	53,5 %.

Eksempel 5

15 Dette eksempel beskriver sammensætningen af et flydende rensesmiddel, som blev fremstillet ved blanding af de vandopløselige eller vanddispergerbare bestanddele med vandet og påfølgende tilsætning af et tørt aluminiumsilikat.

	Natriumdodecylbenzolsulfonat	1,0 %
20	Kokosfedtsyrediethanolamid	3,0 %
	Kaliumsæbe af bomuldsfrøfedtsyre	4,0 %
	Aluminiumsilikat IIm (vandindhold 23,2%)	10,0 %
	Vand (indvejet)	82,0 %.

25 Eksempel 6

I dette eksempel beskrives sammensætningen af et flydende rensmiddel, som blev fremstillet ved indarbejdning af de øvrige bestanddele i den alkaliske suspension af aluminiumsilikatet, idet man til neutralisation af overskydende alkali anvendte en del af aniontensidet i syreform og indstillede den færdige blanding på en pH-værdi af 9,5-10,5 ved tilsætning af en syre.

	Natriumdodecylbenzolsulfonat	8,0 %
35	Natriumfedtalkoholdiethylenglycolsulfat	2,0 %
	Kalisæbe af sojaoliefedtsyre	2,0 %
	Butylglykol	5,0 %
	Fyrreolie (bestående i det væsentlige af α -terpineol)	1,5 %

Aluminiumsilikatsuspension S2	
(vandindhold 68%)	25,0 %
Citronsyre	1,0 %
Vand (indvejet)	55,5 %.

5 Eksempel 7

Dette eksempel beskriver sammensætningen af et phosphatfrit vaske-middel, som blev fremstillet ved indrøring af et fugtigt aluminium=silikatpulver i en opløsning af de øvrige bestanddele.

10

Talgalkoholpolyglycoether
med 14 mol ethylenoxid 15,0 %

Talgalkoholpolyglycoether
med 5 mol ethylenoxid 15,0 %

15 Natriumsæbe af C₁₂/C₁₄-kokosfedtsyre
(jodtal 2) 5,0 %

Natriumsalt af nitrilotrieddikesyre 1,5 %

Bomuldsklaringsmiddel 0,15%

Butyldiglycol 7,5 %

20 Propylenglycol 7,5 %

Aluminiumsilikat P 2 (vandindhold 45%) 25,0 %

Vand (indvejet) 23,35%.

Eksempel 8

25

Dette eksempel giver sammensætningen af et flydende skuremiddel, som blev fremstillet ved tilsætning af de slibende komponenter og et tørt aluminiumsilikat indeholdende bundet vand til en dispersion af de øvrige bestanddele.

30

Oleyl-/cetylalkoholpolyglycoether
med 10 mol ethylenoxid
(jodtal af alkoholen 45) 2,0 %

Oliesyrediethanolamid 2,0 %

35 Kvartsmel 45,0 %

Aluminiumsilikat Im (vandindhold 21,6%) 10,0 %

Vand (indvejet) 41,0 %.

Eksempel 9

Dette eksempel angår et stærkt alkalisk rensemiddel, f.eks. til fedtsnavsede metaloverflader, som blev fremstillet ved indrøring af de øvrige bestanddele i en alkalisk aluminiumsilikatsuspension.

5

Oleyl-/cetylalkoholpolyglykolether med

10 mol ethylenoxid

(jodtal af alkoholen 50)

3,0 %

Propylenglycol

5,0 %

10

Butylglycol

5,0 %

Monoethanolamin

8,0 %

Aluminiumsilikatsuspension S 2

(vandindhold 68%)

30,0 %

Vand (indvejet)

49,0 %.

15

Eksempel 10

Et præparat egnet til rensning af metaloverflader af enhver art blev fremstillet ved indrøring af et fugtigt aluminiumsilikatpulver i en dispersion af de øvrige bestanddele.

20

Kokosalkoholpolyglykolether

med 12 mol ethylenoxid

6,0 %

Polyvinylalkohol (handelsnavn Mowiol[®] 4-98)

2,0 %

25

Benzinfraktion kogepunkt 180-250°C

20,0 %

Aluminiumsilikat P 2 (vandindhold 45%)

20,0 %

Vand (indvejet)

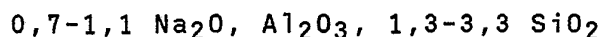
52,0 %.

30

P a t e n t k r a v .

35

Rensemiddel ifølge krav 16 i patent nr. 151.231, kendet
tegnene ved, at det indeholder 0,1-30 vægt% tensidkompo-
nenter, 1-50, fortrinsvis 5-35 vægt%, aluminiumsilikat med
formlen



med en kalciumbindeevne på 50-200 mg CaO/g aktivt stof og 0,5-50 vægt% sædvanlige bestanddele af flydende og pastaformede vaske- og rensemidler samt mindst 20 vægt% frit vand.

5

10

15

20

25

30

35