

---

**Octroiraad**



**12 A Terinzagelegging 11 8802351**

**Nederland**

**19 NL**

---

- 54 Verdikte waterige weinig of geen fosfaat bevattende builder bevattende reinigingssamenstelling.**
- 51 Int.Cl.: C11D 3/60, C11D 3/12, C11D 3/37, C11D 17/00.**
- 71 Aanvrager: Colgate-Palmolive Company te New York, New York, Ver. St. v. Am.**
- 74 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.  
Vereenigde Octrooibureaux  
Nieuwe Parklaan 107  
2587 BP 's-Gravenhage.**

- 
- 21 Aanvraag Nr. 8802351.**
- 22 Ingediend 23 september 1988.**
- 32 Voorrang vanaf 23 september 1987.**
- 33 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).**
- 31 Nummer van de voorrangsaanvraag: 99968 .**
- 62 --**

- 
- 43 Ter inzage gelegd 17 april 1989.**

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Verdikte waterige weinig of geen fosfaat bevattende builder bevattende reinigingssamenstelling.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op waterige reinigingssamenstellingen voor het reinigen van borden en dergelijke, meer in het bijzonder op een afwasmachine. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op  
5 dergelijke samenstellingen welke geen fosfaathoudende builders bevatten, maar welke vergelijkbare of superieure reinigingswerking vertonen in vergelijking met dergelijke fosfor bevattende vloeibare detegensamenstellingen voor afwasmachines.

10 De onderhavige aanvraag heeft in het bijzonder betrekking op verdikte vloeibare detergenssamenstellingen voor afwasmachines met viscoëlastische eigenschappen, verbeterde chemische en fysische stabiliteit en met verbeterde reinigende werking ondanks de afwezigheid van  
15 fosfaatbuilderzouten en welke gemakkelijk dispergeerbaar zijn in het wasmedium voor het verschaffen van effectieve reiniging van borden, glazen, porselein en dergelijke.

In de handel verkrijgbare huishoudafwasmachine-detergentia welke in poedervorm geleverd worden hebben  
20 diverse nadelen, zoals niet-uniforme samenstelling; de noodzaak van kostbare bewerkingen bij de vervaardiging ervan; de neiging in opslag bij hoge vochtigheid te bakken, hetgeen resulteert in de vorming van brokken welke moeilijk dispergeerbaar zijn; stofvorming, een bron van bijzondere  
25 irritatie voor gebruikers die aan allergie leiden; en de neiging in de afgifte-eenheid van de afwasmachine te bakken. Vloeibare vormen van dergelijke samenstellingen kunnen echter in het algemeen niet toegepast worden in afwasmachines, vanwege de hoge schuimniveaus, onacceptabel  
30 lage viscositeiten en toenemend hoge alkaliniteit.

Recente research en ontwikkelingsactiviteiten hebben zich gericht op de gel of "thixotrope" vorm van dergelijke samenstellingen, zoals schurende reinigers en afwasmachine-produkten gekarakteriseerd als thixotrope vloeistoffen of

pasta's. Afwasmachineprodukten verschaft in deze vorm hebben primair het nadeel dat ze onvoldoende viskeus zijn om verankerd te blijven in de afgiftekop van de afwasmachine, terwijl deze bovendien vlekkerige residuen geven op borden, 5 glazen, porselein en dergelijke.

Het verkrijgen van afwasmachinesamenstellingen in gelvorm met bevredigende afgiftestabiliteit en reinigende eigenschappen is tot op heden problematisch gebleken, meer in het bijzonder ten aanzien van samenstellingen voor toe-  
10 passing in huishoudelijke afwasmachines. Voor effectieve toepassing wordt het in het algemeen aanbevolen dat de afwasmachinedetergens, hierna ook aangeduid als AD bevat

- 15 (1) natriumtripolyfosfaat (NaTPP), voor het verzachten of voor het binden van hardwater-mineralen en voor het emulgeren en/of peptiseren van vuil;
- (2) natriumsilicaat voor het verschaffen van de noodzakelijke alkaliniteit voor effectieve reinigende werking en voor het verschaffen van bescherming voor fijn porseleinglazuur en patroon;
- 20 (3) natriumcarbonaat, wat in het algemeen als optioneel beschouwd wordt, voor het versterken van de alkaliniteit;
- (4) een chloor-vrijgevend middel voor het behulpzaam zijn bij de verwijdering van vuilvlekken welke aanleiding zijn tot watervlekken; en
- 25 (5) schuimonderdrukker/oppervlakteactieve stof voor het verminderen van schuim, hetgeen de machine-efficiency versterkt en hetgeen de vereiste wasactiviteit levert.

Zie bijvoorbeeld SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of Machine Dishwashing," Thomas Oberle (1974).

30 Reinigingsmiddelen die ongeveer overeenkomen met de hierboven beschreven samenstellingen hebben meestal de vorm van vloeistof of poeder. Het combineren van deze ingrediënten in de verdikte vorm, effectief voor huishoudelijk gebruik is moeilijk gebleken. In het algemeen bevatten deze samen-  
35 stellingen geen hypochlorietbleekmiddel, aangezien dit de neiging heeft te reageren met andere chemisch actieve

• 8802351

componenten, in het bijzonder oppervlakteactieve stof, waarbij het suspenderende of verdikkende middel afgebroken wordt en de effectiviteit ervan benadeeld wordt.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.115.308 beschrijft  
5 thixotrope afwasmachinepasta's welke een suspendeermiddel  
bevatten, zoals CMC, synthetische kleien en dergelijke;  
anorganische zouten waaronder silicaten, fosfaten en poly-  
fosfaten; een kleine hoeveelheid oppervlakteactieve stof  
en een sponderdrukker. Bleekmiddel wordt niet beschreven.  
10 Aan de andere kant heeft het Amerikaanse octrooischrift  
3.684.722 betrekking op alkalimetaalhypochloriete blekings-  
en reinigingssamenstellingen die verdikt zijn met een meng-  
sel van C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-alkalimetaalzepen en hydrotropen, zoals  
amineoxyde en betaïnes. De octrooihouders beschrijven proe-  
15 ven die tonen dat diverse klassen van organische polymere  
verdikkers ofwel onstabiel waren of op andere wijze na-  
lieten adequate verdikking te verschaffen, of resulteerde  
in verlies van beschikbaar chloor. De polyacrylaten bleken  
een verdikking te verschaffen gedurende diverse weken bij  
20 kamertemperatuur maar ontleedden vervolgens.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.985.668 beschrijft  
schurende reinigers van een gel-achtige consistentie die  
(1) suspendeermiddel, bij voorkeur de smectiet of attapul-  
giet kleitypen;  
25 (2) schuurmiddel, zoals silicazand of perliet; en  
(3) vulstof omvattende geringe dichtheid gepoederde poly-  
meren, geëxpandeerd perliet en dergelijke, welke een drijf-  
vermogen hebben en derhalve een stabiliserend effect hebben  
op de samenstelling in aanvulling op de werking als bulk-  
30 middel, waarbij water verplaatst wordt dat anders beschik-  
baar is voor het vormen van een ongewenste bovenlaag van-  
wege "lekker" en fasendestabilisatie, bevatten. De eerder-  
genoemde componenten zijn essentieel. Eventueel kunnen ook  
hypochlorietbleekmiddelen aanwezig zijn, bleekmiddel-  
35 stabiele oppervlakteactieve stof en buffer, zoals silicaten,  
carbonaten en monofosfaten. Builders, zoals NaTPP kunnen

• 8802351

als optionele aanwezige component opgenomen worden voor het  
verschaffen of aanvullen van de buildende werking die niet  
verschafft wordt door de buffer, waarbij de hoeveelheid van  
een dergelijke builder niet meer is dan 5% van de totale  
5 samenstelling, volgens het octrooi. Het handhaven van het  
gewenste pH-niveau (groter dan) 10 wordt verkregen door de  
buffer/builder-componenten. Een hoge pH wordt aangenomen  
de decompositie van het chloorbleekmiddel te verminderen,  
evenals de ongewenste interactie tussen oppervlakteactieve  
10 stof en bleekmiddel. Als dit aanwezig is, is NaTPP beperkt  
tot 5%. Een schuimremmer is niet beschreven.

In de Britse octrooiaanvraag 2.116.199 en 2.140.450,  
welke beide op naam staan van Colgate-Palmolive, worden  
vloeibare AD (VAD) samenstellingen beschreven welke eigen-  
15 schappen hebben die gewenst thixotrope gel-type structuren  
karakteriseren en welke diverse ingrediënten hebben die  
noodzakelijk zijn voor effectieve waswerking in een afwas-  
machine. De normaal gel-achtige waterige afwasmachine-  
detergenssamenstelling met thixotrope eigenschappen omvat  
20 de navolgende ingrediënten, op gewichtsbasis:

- (a) 5 tot 35% alkalimetaaltripolyfosfaat;
- (b) 2,5 tot 20% natriumsilicaat;
- (c) 0 tot 9% alkalimetaalcarbonaat;
- (d) 0,1 tot 5% chloorbleekstabiele, water-  
25 dispergeerbaar organisch detergensmateriaal;
- (e) 0 tot 5% chloorbleekstabiele schuimonderdrukker;
- (f) chloorbleekmiddel in een hoeveelheid voor het  
verschaffen van 0,2 tot 4% beschikbaar chloor;
- (g) thixotroop verdikkingsmiddel in een hoeveel-  
30 heid voor het verschaffen van een thixotropie-  
index van ongeveer 2,5 tot 10;
- (h) natriumhydroxyde, voor zover nodig voor het  
instellen van de pH; en
- (i) water.

35 VAD samenstellingen die zo geformuleerd zijn hebben  
een geringe schuimwerking; zijn gemakkelijk oplosbaar in

**. 8802351**

het wasmedium en bijzonder effectief bij alkalische pH-waarden. De samenstellingen hebben in het algemeen een gel-consistentie, dat wil zeggen een hoog viskeus, opaak gelei-  
5 en derhalve relatief hoge vloeiswaarden. Bijgevolg is een bepaalde afschuifkracht noodzakelijk voor het initiëren of verhogen van de vloeï, zoals men zou kunnen verkrijgen in de geagiteerde afgiftekop van een bekrachtigde afwas-  
10 machine. Onder dergelijke condities wordt de samenstelling snel gefluïdiseerd en gemakkelijk gedispergeerd. Als de afschuifkracht onderbroken wordt, keert de fluïdesamenstel-  
ling snel terug tot een hoge viscositeit en een Bingham plastische toestand die de oorspronkelijke consistentie  
nauw benadert.

15 Het Amerikaanse octrooischrift 4.511.487, van 16 april 1985 beschrijft een laag-schuimende detergenspasta voor afwasmachines. Het gepatenteerde thixotrope reinigings-  
middel heeft een viscositeit van ten minste 30 Pa.s bij  
20 spindelsnelheid van 5 omw/min. De samenstelling is gebaseerd op een mengsel van fijnverdeeld gehydrateerd natrium-tripolyfosfaat en gehydrateerd natriummetasilicaat, een actieve chloorverbinding en een verdikkingsmiddel hetgeen  
25 een gefolieerd silicaat is van het hectoriettype. Kleine hoeveelheden niet-ionogeen tenside en alkalimetaalcarbonaat en/of hydroxyde kan toegepast worden.

Onlangs heeft aanvraagster diverse modificaties en verbeteringen ontwikkeld met betrekking tot de vloeibare  
afwasmachine-detergenssamenstellingen van Britse octrooi-  
30 aanvragen 2.116.199 en 2.140.450. Bijvoorbeeld beschrijft de Amerikaanse octrooiaanvraag 816.835 waterige gel-achtige thixotrope klei-vrije en polymeer verdikker-vrije vloeibare  
reinigingssamenstellingen welke mono- of polycarbonzuren  
toepassen met 8 tot 22 koolstofatomen voor het verschaffen  
35 van fysische stabiliteit en thixotrope eigenschappen.

• 8802351

In de Amerikaanse octrooiaanvraag 903.924 wordt de fysische stabiliteit van op klei gebaseerde thixotrope vloeibare builder bevattende afwasmachinedetergenssamenstellingen verbeterd door toevoeging daaraan van kleine  
5 hoeveelheden, bijvoorbeeld van ongeveer 0,02 tot 1 gew.% van een polyvalent metaalzout van een lange keten vetzuur, zoals aluminiumstearaat.

De meerderheid van de aldus beschreven en in de handel verkrijgbare vloeibare afwasmachinedetergens en  
10 dergelijke samenstellingen is afhankelijk van fosfaat-builderzouten, zoals natriumtripolyfosfaat, voor het versterken van de reinigende werking. Terwijl de fosfaat-builderzouten bijzonder effectief zijn voor dit doel, heeft hun toepassing een belangrijk nadeel: zij zijn schade-  
15 lijk voor het waterleven en voor het oppervlaktewater in het algemeen. In vele landen heeft men of overweegt men een algemeen verbod op fosfaat bevattende reinigende detergensprodukten.

Hoewel er vele pogingen zijn geweest voor het ver-  
20 schaffen van alternatieve builders, en er veel anorganische en organische fosfor-vrije detergensbuilderzouten bekend zijn, zijn slechts bijzonder weinig in staat een in de praktijk vergelijkbare reinigende werking te verschaffen met de fosfaatbuilders. Bovendien is de keus van geschikte  
25 builders nog veel moeilijker in de omgeving van de onderhavige bleekmiddel bevattende waterige samenstellingen, aangezien de alternatieve builder chloorbleek-verdraagzaam moet zijn.

Bovenop de werking als een builder voor de was-  
30 activiteit, verschaft de anorganische alkalimetaalfosfaat-zoutbuilder een belangrijke werking aangezien deze bijdraagt tot de rheologische eigenschappen van de verdikte thixotrope gel-achtige vloeibare waterige detergenssamenstellingen, zoals beschreven in de Britse octrooiaanvragen  
35 2.116.199 en 2.140.450. Het is derhalve gebleken dat de vervanging van de fosfaatbuilder door een niet-fosfaat-

**. 8802351**

builder geen eenvoudige taak is, aangezien zoveel verschillende factoren in overweging genomen moeten worden voor het vervullen van alle van de multifunctionele taken van de fosfaatbuilder.

5 Bijgevolg is het het hoofddoel van de uitvinding waterige bleekmiddel bevattende reinigingssamenstellingen te verschaffen welke de toepassing van fosfaatbuilders vermijden, en die geen of slechts ecologisch tolereerbare niveaus aan fosfor uit andere bronnen bevat.

10 Het is een ander doel van de uitvinding geen of weinig fosfaat bevattende verdikte VAD samenstellingen te verschaffen met verbeterde fysische stabiliteit en rheologische eigenschappen.

Het is nog een ander doel van de uitvinding verdikte  
15 VAD samenstellingen te verschaffen met geen of lage niveaus aan fosfor, waarbij de reinigende werking niet negatief beïnvloed wordt of zelfs verbeterd wordt, in het bijzonder ten aanzien van de vorming van "low spot" en film.

Deze en andere doelen van de uitvinding, die meer  
20 duidelijk begrepen zullen worden uit de navolgende gedetailleerde beschrijving van de uitvinding en voorkeursuitvoeringsvormen daarvan, worden bereikt door een waterige, vloeibare weinig of geen fosfor bevattende reinigende samenstelling, omvattende water, chloorbleek-stabiel water-  
25 dispergeerbaar organisch detergens, chloorbleekmiddel, alkalimetaalsilicaat en detergensbuilder, waarin de detergensbuilder omvat een mengsel van aluminosilicaatzeoliet en carboxylgroep-bevattend bleek-stabiel water-oplosbaar polymeer of een zout daarvan. Meer in het bijzonder, vol-  
30 gens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt er verschaft een verdikte viscoëlastische vloeibare afwasmachinedetergenssamenstelling, welke vrij is van fosfaatbuilderzouten en die geen of slechts geringe niveaus aan fosfor bevat, en welke effectief is voor het verhinderen  
35 van het uitzakken van de water-onoplosbare gesuspendeerde deeltjes, zoals de aluminosilicaatzeolietbuilder, bleek-

**. 8802351**



middeldeeltjes, etc. De samenstelling kan klei of andere verdikkers bevatten, evenals andere stabiliserende middelen en andere conventionele AD additieven.

Volgens deze bijzondere uitvoeringsvorm, verschaft de onderhavige uitvinding een normaal gel-achtige waterige afwasmachinedetergenssamenstelling met viscoëlastische eigenschappen, welke op gewichtsbasis omvat:

- (a) 5 tot 35% aluminosilicaatzeoliet;
- (b) 25 tot 40% natriumsilicaat;
- 10 (c) 0 tot 9% alkalimetaalcarbonaat;
- (d) 0,1 tot 5% chloorbleek-stabiel, water-dispergeerbaar organisch detergensmateriaal;
- (e) 0 tot 5% chloorbleek-stabiele schuimonderdrukker;
- 15 (f) chloorbleekmiddel in een hoeveelheid voor het verschaffen van ongeveer 0,2 tot 4% beschikbaar chloor;
- (g) 0 tot 0,5% van een lange keten vetzuur of een zout daarvan;
- 20 (h) 0 tot 5% van een kleiverdikker;
- (i) 0 tot 8% natriumhydroxyde; en
- (j) de rest water.

Ook in relatie tot deze specifieke uitvoeringsvorm verschaft de uitvinding een werkwijze voor het reinigen van afwas in een automatische afwasmachine met een waterig wasbad dat een effectieve hoeveelheid bevat van de vloeibare afwasmachinedetergens (VAD) samenstelling zoals hierboven beschreven. Volgens dit aspect van de uitvinding kan de VAD samenstelling gemakkelijk in de afgiftekop van de afwasmachine gegoten worden en zal voldoende viskeus zijn teneinde in de afgiftekop te blijven totdat afschuifkrachten erop uitgeoefend worden, zoals door de watersproei van de afwasmachine, waarbij de vloeigrens van de samenstelling overschreden zal worden en de samenstelling zal vloeien.

De uitvinding zal nu in meer detail beschreven worden aan de hand van specifieke uitvoeringsvormen daarvan.

**8802351**

Vanwege milieu-overwegingen, afkomstig van het probleem van eutrofiëring van meren, rivieren en andere oppervlaktewateren toegeschreven aan het neerslaan van fosfor uit detergentia en andere produkten in het oppervlaktewater is er veel nadruk gelegd op het verwijderen van de fosfaten uit detergensprodukten.

Echter, pogingen tot vervanging van de fosfaatbuilder uit de thixotrope vloeibare afwasmachinesamenstellingen van het type toegepast door aanvraagster, en welke typerend omvat 0 tot 3% kleiverdikker, in het algemeen van het smectiet, water-zwellende type; 10 tot 25% alkalimetaalsilicaat; 0 tot 0,5% vetzuurstabilisator; kleine hoeveelheden bleekmiddel, bleekmiddel-stabiel detergens, bleekmiddel-stabiel anti-schuimmiddel, natriumcarbonaat, caustische soda en dergelijke en ongeveer 20 t = 25% alkali-metaalfosfaatzout als detergensbuilder, hebben geresulteerd in het verlies van thixotrope eigenschappen en in het algemeen verslechtering van de reinigende werking. Hoewel het exacte mechanisme van de verstoring van de rheologische eigenschappen, resulterend in een verlies van thixotropie, niet volledig opgehelderd is, schijnt het dat er tenminste enige interactie is tussen de gesuspendeerde fosfaatbuilderdeeltjes en de andere ingrediënten van de formulering, in het bijzonder de kleiverdikker en vetzuur of vetzuurzoutstabilisator, en deze interactie draagt bij aan het vergroten van de vloeispanning en plastische viscositeit van de samenstelling.

De onderhavige uitvinding is gebaseerd op de verrassende ontdekking dat vergelijkbare rheologische eigenschappen en fysische stabiliteit, dat wil zeggen weerstand tegen fasenscheiding, uitzakken, etc., zoals aanwezig in de bekende fosfaatbuilder bevattende VAD samenstelling, verkregen kan worden door opname in de samenstelling van aluminosilicaatzeoliet als anorganische water-onoplosbare detergensbuilder samen met bleekmiddel-stabiel wateroplosbaar carboxylgroep-bevattend polymeer als een multi-

. 8802351

functioneel rheologisch middel en detergensbuilder en door het verhogen van het niveau van het alkalimetaalsilicaat tot meer dan 25 gew.%. Tegelijkertijd kan men daarmee verbeteringen verkrijgen in de vlek- en filmwerking (d.w.z. 5 minder vlekjes en verminderde filmvorming).

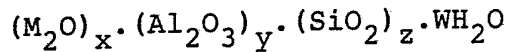
Hoewel de samenstellingen volgens de onderhavige uitvinding geen thixotrope eigenschappen vertonen, hebben deze viscoëlastische eigenschappen en een vloeigrens (de 10 maximale belasting in een curve van afschuifkracht versus afschuifsnelheid) die voldoende hoog is zodat deze niet zullen vloeien onder de kracht die uitgeoefend wordt door het eigen gewicht, dat wil zeggen de zwaartekracht. Om die reden kunnen de samenstellingen volgens de uitvinding gemakkelijk uitgegoten worden in de afgiftekop van 15 een afwasmachine en zullen er niet uitvloeien totdat een voldoende hoge afschuivingskracht, zoals de kracht van de waterstralen die botsen op de kop gedurende de detergensdispergeercyclus, aangebracht wordt.

Het is natuurlijk duidelijk dat ingeval fysische 20 stabiliteit voor langere perioden van diverse weken of maanden niet vereist is, en waar het niet vereist is een sterk verdikte oplossing te verschaffen, dat de hoge niveaus aan silicaat, het kleiverdikkingsmiddel en/of vetzuur of vetzuurzout-stabilisator weggelaten kan worden 25 uit de formulering zonder dat de reinigende werking nadelig beïnvloed wordt, welke verschaft wordt door de alumino-silicaatzeolietbuilder en het water-oplosbare carboxylgroep- (of zout daarvan) bevattende bleekmiddel-stabiele polymeer.

De builders die nuttig hierin gebruikt kunnen worden 30 zijn de water-onoplosbare aluminosilicaten, zowel van het kristallijne als amorfe type. Diverse kristallijne zeolieten zijn beschreven in Brits octrooi 1.504.168, Amerikaans octrooischrift 4.409.136 en de Canadese octrooischriften 1.072.835 en 1.087.477. Een voorbeeld van amorfe zeolieten 35 die nuttig gebruikt kunnen worden kan gevonden worden in Belgisch octrooischrift 835.351. De zeolieten hebben in het

8802351

algemeen de formule

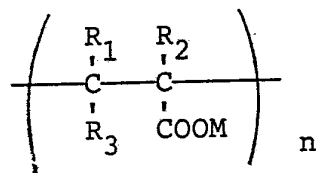


waarin X is 1, y ligt tussen 0,8 en 1,2 en is bij voorkeur  
 1, z is van 1,5 tot 3,5 of hoger en bij voorkeur 2 tot 3  
 5 en w is van 0 tot 9, bij voorkeur 2,5 tot 6 en M is een  
 alkalimetaal, bij voorkeur natrium of kalium, meer in het  
 bijzonder natrium. Een typerend zeoliet is van het type A  
 of een vergelijkbare structuur, waarbij type 4A in het  
 bijzonder de voorkeur heeft. De voorkeursaluminosilicaten  
 10 hebben calciumionuitwisselende werking van ongeveer  
 200 milliëquivalent per gram of meer, zoals 400 meq/g.

De aluminosilicaatzeolietbuilder kan aanwezig zijn  
 in de formuleringen in dezelfde hoeveelheden als bruikbaar  
 gevonden zijn voor de alkalimetaalpolyfosfaatbuilders, in  
 15 het algemeen in een bereik van ongeveer 5 tot 35 gew.%,  
 bij voorkeur van ongeveer 20 tot 30 gew.%.

De carboxylgroep-bevattende bleekmiddel-stabiele  
 water-oplosbare polymeren die hierin gebruikt kunnen worden,  
 omvatten, bijvoorbeeld de acrylzuurhomopolymeren en copoly-  
 20 meren en zouten daarvan. Deze materialen zijn in het alge-  
 meen in de handel verkrijgbaar en kunnen als volgt beschre-  
 ven worden.

De polyacrylzuurpolymeren en de zouten ervan die  
 toegepast kunnen worden omvatten water-oplosbare laag-  
 25 moleculaire polymeren met de formule



waarin de  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$  gelijk of verschillend kunnen zijn  
 en voorstellen waterstof,  $C_1$ - $C_4$ -lage alkyl, of combinaties  
 daarvan; n is een getal van 5 tot 250, bij voorkeur 10 tot  
 30 150, en meer in het bijzonder 20 tot 100; terwijl M water-  
 stof voorstelt, of een alkalimetaal, zoals natrium of  
 kalium. De voorkeurssubstituent voor M is natrium.

**. 8802351**

De voorkeurs  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$  groepen zijn waterstof, methyl, ethyl en propyl. Het voorkeursacrylmonomeer is één waarin  $R_1$  en  $R_3$  waterstof voorstellen, zoals acrylzuur, of waar  $R_1$  en  $R_3$  waterstof zijn en  $R_2$  methyl is, zoals  
5 methacrylzuurmonomeer.

De polymerisatiegraad, dat wil zeggen de waarde van  $n$ , wordt in het algemeen bepaald door de grens die nog verdraagzaam is met de oplosbaarheid van het polymeer of copolymeer in het water. De terminaal- of eindgroepen van  
10 het polymeer of copolymeer zijn niet kritisch en kunnen H, OH,  $CH_3$  of laagmoleculair-koolwaterstof zijn.

Typerend kunnen de polyacrylzuurcopolymeren omvatten copolymeren van, bijvoorbeeld, acrylzuur of methacrylzuur en een polycarbonzuuranhydride of zuur, zoals barnsteen-  
15 zuuranhydride, barnsteen-  
zuur, maleïnezuur, maleïnezuuranhydride, citroenzuur en dergelijke. Copolymeren van acryl- of methacrylzuur met maleïnezuuranhydride hebben de voorkeur.

Het acrylzuur of methacrylzuurmonomeer zal in het  
20 algemeen 40 tot 60 gew.%, zoals ongeveer 50 gew.% uitmaken van het copolymeer met een polycarbonzuur of anhydride.

Het polyacrylzuurpolymeer kan molecuulgewichten (gewichtsgemiddeld) hebben van 500 of 1000 tot 25.000, bij voorkeur 1500 tot 15.000 en meer in het bijzonder  
25 2000 tot 10.000. De copolymeren kunnen hogere molecuulgewichten hebben, bijvoorbeeld tot ongeveer 100.000.

Specifieke voorbeelden van polyacrylzuurpolymeren die toegepast kunnen worden omvatten de Acrysol LMW acryl-  
zuurpolymeren van Rohm en Haas, zoals Acrysol LMW-45NX,  
30 geneutraliseerd natriumzout, met een molecuulgewicht van ongeveer 4500 en Acrysol LMW-20NX, een geneutraliseerd natriumzout, met een molecuulgewicht van ongeveer 2000.

Een specifiek voorbeeld van een polyacrylzuurcopolymeer dat toegepast kan worden is Sokalan CP5 (BASF), welke  
35 een molecuulgewicht heeft van ongeveer 70.000 en het reactieproduct is van ongeveer gelijke molaire hoeveelheden

. 8802351

methacrylzuur en maleïnezuuranhydride, hetgeen volledig geneutraliseerd is onder vorming van het natriumzout daarvan.

De hierboven beschreven polymeren en copolymeren  
5 kunnen vervaardigd worden onder toepassing van bekende werkwijzen, zie bijvoorbeeld het Amerikaanse octrooischrift 4.203.858.

De water-oplosbare carbonzuurgroep-bevattende bleek-  
middel-stabiele polymeren blijken drie primaire functies  
10 te vervullen in de vloeibare afwasmachinedetergenssamenstelling volgens de uitvinding: rheologiecontrole; calciumsequestrering; en vuildispergering.

Als een rheologie-regelend middel functioneert polymere  
additief kennelijk als een verdikkingsmiddel en samen  
15 met de hoge niveaus aan alkalimetaalsilicaat, klei (indien aanwezig) en vetzuur of zout (indien aanwezig), voor het verschaffen van viscoëlasticiteit aan de samenstelling en een plastische viscositeit in het bereik van ongeveer 200 tot 10.000 cps, bij voorkeur 2000 tot 8000 cps, zoals  
20 5000 cps. De gewenste viscoëlasticiteit en plastische viscositeitsbereiken worden het best bereikt als het molecuulgewicht niet meer is dan 10.000, in het bijzonder van 2000 tot 10.000, zoals ongeveer 4000 tot 5000.

Als calciumsequestreermiddel is het belang dat het  
25 polymeer in het bijzonder goede water-oplosbaarheid bezit. Hier zijn ook weer de beste resultaten bereikt als het polymeer een molecuulgewicht heeft van 10.000 of minder, in het bijzonder 2000 tot 10.000.

Op dezelfde wijze als vuildispergeermiddel dat bij-  
30 draagt aan de gewenste verbeterde anti-vlek en anti-film eigenschappen, zijn de molecuulgewichten van het polymere additief bij voorkeur in het bereik van 2000 tot 10.000.

De hoeveelheid van het polyacrylzuurpolymeer of  
-copolymeer additief dat nodig is voor het verkrijgen van  
35 de gewenste versterking van de fysische stabiliteit en reinigende werking zal afhangen van factoren zoals de hoe-

• 8802351

veelheid en aard van het vetzuur of zout (indien aanwezig), de aard en de hoeveelheid van de kleiverdikker (indien aanwezig), detergensactieve verbinding, bleekmiddel, evenals de voorziene opslag- en transportcondities.

5 In het algemeen liggen de hoeveelheden van het polyacrylzuurpolymeer of -copolymeer additief die toegepast kunnen worden in het bereik van ongeveer 0,5 tot 10 gew.%, bij voorkeur van 0,80 tot 8,0 gew.%, meer in het bijzonder ongeveer 2 tot 6 gew.%.

10 Wasactief materiaal dat hierin toegepast kan worden moet stabiel zijn in de aanwezigheid van chloorbleekmiddel, in het bijzonder hypochlorietbleekmiddel, en de navolgende organische anionogene stoffen hebben de voorkeur: amineoxyde, fosfineoxyde, sulfoxyde of betaïnewaterdispergeerbare oppervlakteactieve stoffen, waarbij de eerstgenoemde  
15 anionogene stoffen de meeste voorkeur verdienen. Deze worden toegepast in hoeveelheden van ongeveer 0,1 tot 5%, bij voorkeur ongeveer 0,3 tot 2,0%. In het bijzonder wordt de voorkeur gegeven aan oppervlakteactieve stoffen op basis  
20 van lineaire of vertakte alkalimetaalmono- en/of di-(C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>) alkyldifenyloxydemo- en/of disulfaten, in de handel verkrijgbaar bijvoorbeeld als DOWFAX (RTM) 3B-2 en DOWFAX 2A-1. In het algemeen hebben de parafinesulfonaten de neiging de viscositeit onmatig te verhogen, hetgeen ernstige afschuifkrachtproblemen geeft. Bovendien dient de oppervlakteactieve stof verdraagzaam te zijn met andere ingrediënten van de samenstelling. Andere geschikte oppervlakteactieve stoffen omvatten de primaire alkylsulfaten, alkylsulfonaten, alkylarylsulfonaten en sec.-alkylsulfaten. Voorbeelden omvatten natrium-C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-alkylsulfaten, zoals natriumdodecylsulfaat en natriumtallowalcoholsulfaat; natrium-C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-alkaansulfonaten, zoals natriumhexadecyl-1-sulfaat en natrium-C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>-alkylbenzeensulfonaten, zoals natriumdodecylbenzeensulfonaten. De overeenkomstige kaliumzouten kunnen ook toegepast worden.  
35

8802351

Andere geschikte oppervlakteactieve stoffen of  
detergentia omvatten de amineoxyde-oppervlakteactieve stof-  
fen met de typerende structuur  $R_2R^1NO$ , waarin R een lagere  
alkylgroep voorstelt, bijvoorbeeld methyl, en  $R^1$  een lange  
5 ketenalkylgroep voorstelt met van 8 tot 22 koolstofatomen,  
bijvoorbeeld een lauryl-, myristyl-, palmityl- of cetyl-  
groep. In plaats van een amineoxyde kan ook een overeen-  
komstige fosfineoxyde-oppervlakteactieve stof  $R_2R^1PO$  of  
sulfoxyde  $RR^1SO$  toegepast worden. Betaïne-oppervlakte-  
10 actieve stoffen hebben typerend de structuur  $R_2R^1N - R''COO-$ ,  
waarin elke R een lagere alkyleengroep voorstelt met van  
1 tot 5 koolstofatomen. Specifieke voorbeelden van deze  
oppervlakteactieve stoffen zijn lauryldimethylamineoxyde,  
myristyldimethylamineoxyde, de overeenkomstige fosfine-  
15 oxyden en sulfoxyden, evenals de overeenkomstige betaïnes,  
waaronder dodecyldimethylammoniumacetaat, tetradecyldiëthyl-  
ammoniumpentanoaat, hexadecyldimethylammoniumhaxonoaat en  
dergelijke. In verband met de biodegradeerbaarheid dienen  
de alkylgroepen in deze oppervlakteactieve stoffen lineair  
20 te zijn, en dergelijke verbindingen hebben de voorkeur.

Oppervlakteactieve stoffen van de hierboven bespro-  
ken types zijn allemaal bekend in de literatuur en zijn  
bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften  
3.985.668 en 4.271.030.

25 Hoewel ieder chloorbleekmiddel toegepast mag worden  
in de samenstellingen volgens de onderhavige uitvinding  
zoals dichloorisocyanuraat, dichloor-dimethylhydantoïne,  
of gechloreerd TSP, heeft alkalimetaalhypochloriet, zoals  
kalium, lithium, magnesium en in het bijzonder natrium de  
30 voorkeur. De samenstelling dient voldoende chloorbleek-  
middelverbinding te bevatten voor het verschaffen van onge-  
veer 0,2 tot 4,0 gew.% beschikbaar chloor, zoals bijvoor-  
beeld bepaald door het aanzuren van 100 dln van de samen-  
stelling met overmaat zoutzuur. Een oplossing die ongeveer  
35 0,2 tot 4,0 gew.% natriumhypochloriet bevat, bevat of ver-  
schaft ruwweg hetzelfde percentage aan beschikbaar chloor.

. 8802351



Ongeveer 0,8 tot 1,6 gew.% aan beschikbaar chloor heeft in het bijzonder de voorkeur. Bij voorkeur kan een natriumhypochloriet ( $\text{NaOCl}$ ) oplossing met van ongeveer 11 tot ongeveer 13% beschikbaar chloor toegepast worden in hoeveelheden van ongeveer 3 tot 20%, bij voorkeur ongeveer 7 tot 12%.

Het natrium- of kaliumsilicaat dat de alkaliniteit en de bescherming van harde oppervlakken verbetert, zoals fijn porseleinglazuur en patroon, wordt normaal toegepast in een hoeveelheid van ongeveer 2,5 tot 20 of 25 gew.%. Bij niveaus hoger dan 10 gew.% verschaft het silicaat ook een toegenomen anti-vlekvormende werking.

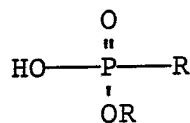
Voor de voorkeursviscoëlastische, fysisch-stabiele vloeibare waterige afwasmachinedetergenssamenstelling van de onderhavige uitvinding is het echter essentieel hoeveelheden van het alkalimetaalsilicaat op te nemen uitgaande boven de normaal toegepaste hoeveelheden, meer in het bijzonder meer dan 25 gew.%, bijvoorbeeld van 28 tot 40%, meer in het bijzonder van ongeveer 30 tot 38 gew.% van de oplossing.

Het natriumsilicaat wordt in het algemeen toegevoegd in de vorm van een waterige oplossing, bij voorkeur met een  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  verhouding van ongeveer 1:2,2 tot 1:2,8, bijvoorbeeld 1:2,4. De meeste andere componenten van de samenstelling, in het bijzonder  $\text{NaOH}$ , natriumhypochloriet en schuimonderdrukker kunnen ook toegevoegd worden in de vorm van een waterige dispersie-oplossing.

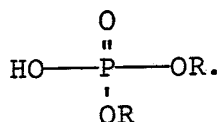
Het remmen van schuim is van belang voor het vergroten van de afwasmachine-efficiency en voor het minimaliseren van destabiliserende effecten die zouden kunnen optreden vanwege de aanwezigheid van overmaat schuim in de machine gedurende toepassing. De schuimhoeveelheid kan geschikt verminderd worden door geschikte keuze van het type en/of de hoeveelheid detergens, de belangrijkste schuimleverende component. De mate van schuimvorming is ook enigszins afhankelijk van de hardheid van het waswater in de

. 8802351

machine, waarbij geschikte aanpassing van de hoeveelheden NaTPP, welke een waterverzachtend effect heeft behulpzaam kan zijn bij het verschaffen van de gewenste mate van schuimverhindering. Het heeft echter in het algemeen de voorkeur een chloorbleekmiddel-stabiele schuimonderdrukker of inhibitor toe te passen. Bijzonder effectief is in dit verband, als enig fosforgehalte geaccepteerd kan worden, de alkylfosfonzuurester met de formule



en meer in het bijzonder de alkylzuurfosfaatesters met de formule



In de bovengegeven formules kunnen één of beide R-groepen in elk estertype onafhankelijk van elkaar C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-alkylgroep voorstellen. De geëthoxyeerde derivaten van elk ester, bijvoorbeeld de condensatieprodukten van één mol ester met van 1 tot 10 mol, bij voorkeur 2 tot 6 mol, meer in het bijzonder 3 tot 4 mol ethyleenoxyde kan ook toegepast worden. Enkele voorbeelden van de voorafgaande verbindingen zijn in de handel verkrijgbaar, zoals de produkten SAP van Hooker en LPKn-158 van Knapsack. Mengsels van de twee typen, of enig ander chloorbleekmiddel-stabiel type of mengsels van mono- en diësters van hetzelfde type kunnen toegepast worden. Meer in het bijzonder heeft de voorkeur een mengsel van mono- en di-C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-alkylzuurfosfaatester zoals monostearyl/distearylzuurfosfaten 1,2/1 en de 3 tot 4 mol ethyleenoxydecondensaten daarvan. Indien toegepast zijn hoeveelheden van 0,01 tot 0,5 gew.%, bij voorkeur 0,02 tot 0,4 gew.%, meer in het bijzonder van ongeveer 0,1 tot 0,2 gew.% aan schuimonderdrukker in de samenstelling typerend, waarbij de gewichtsverhouding van deter-

8802351

genscomponent tot schuimonderdrukker in het algemeen varieert van ongeveer 20:1 tot 4:1 en bij voorkeur van 10:1 tot 5:1. Op deze lage niveaus van anti-schuimmiddel, zal het totale fosforgehalte in de samenstelling in het algemeen en bij voorkeur niet meer zijn dan 0,01 gew.%, op basis van de totale samenstelling.

Waar het gewenst is fosfor volledig uit te sluiten kan ieder van de bekende, bleekmiddel-verdraagzame siliconenanti-schuimmiddelen toegepast worden.

10 In de voorkeursdikte VAD samenstellingen volgens de onderhavige uitvinding wordt verdikking verschaft door anorganische, water-zwellende colloïd-vormende kleien van smectiet- en/of attapulgietypen. Deze materialen kunnen in het algemeen toegepast worden in hoeveelheden van ongeveer 15 0,1 tot 10, bij voorkeur 1 tot 5 gew.%, teneinde de gewenste eigenschappen te verschaffen. Echter in de aanwezigheid van de vetzuur- of vetzuurmetaalzoutstabilisatoren kunnen geringere hoeveelheden van de anorganische colloïd-vormende kleien van het smectiet- en/of attapulgietypen toegepast 20 worden. Bijvoorbeeld zijn hoeveelheden klei in het bereik van ongeveer 0,1 tot 3%, bij voorkeur 0,1 tot 2,5%, meer in het bijzonder 0,1 tot 2% in het algemeen voldoende voor het bereiken van de gewenste viscoëlastische eigenschappen, indien toegepast in combinatie met het vetzuur- (of vetzuur- 25 zout) stabilisator, en andere aangeduide ingrediënten.

Smectietkleien omvatten montmorilloniet (bentoniet), hectoriet, attapulgië, smectiet, saponiet, en dergelijke. Montmorillonietkleien hebben de voorkeur en zijn verkrijgbaar onder de handelsmerken zoals Thixogel (RTM) No. 1 en 30 Gelwite (RTM) GP, H, etc., van Georgia Kaolin Company; en ECCAGUM (RTM) GP, H, etc., van Luthern Clay Products. Attapulgiëtkleien omvatten de materialen in de handel verkrijgbaar onder de naam Attagel (RTM), dat wil zeggen Attagel 40, Attagel 50 en Attagel 150 van Engelhard Minerals 35 and Chemicals Corporation. Mengsels van smectiet- en attapulgiëtypen in gewichtsverhoudingen van 4:1 tot 1:5 zijn

• 8802351

ook bruikbaar. Verdikkende en suspenderende middelen van deze types zijn bekend.

Fysische stabiliteit, dat wil zeggen weerstand tegen fasenscheiding, uitzakken, etc. van deze vloeibare waterige afwasmachinedetergenssamenstellingen kan significant verbeterd worden door het toevoegen aan de samenstelling van een kleine maar effectieve hoeveelheid van een langeketenvetzuur of een metaalzout daarvan. In feite zullen onder de voorkeursalkalische pH-condities van de VAD samenstelling, nl. pH 10,5 tot 13,5 de vetzuren omgezet worden in de overeenkomstige alkalimetaalzouten.

De voorkeurs-langeketenvetzuren zijn de hogere alifatische vetzuren met van ongeveer 8 tot ongeveer 22 koolstofatomen, meer in het bijzonder van ongeveer 10 tot 20 koolstofatomen, en in het bijzonder bijvoorkeur van ongeveer 12 tot 18 koolstofatomen, waaronder het koolstofatoom van de carboxylgroep van het vetzuur. Het alifatische radicaal kan verzadigd of onverzadigd zijn en kan lineair of vertakt zijn. Lineaire verzadigde vetzuren hebben de voorkeur. Mengsels van vetzuren kunnen toegepast worden, zoals die afkomstig van natuurlijke grondstoffen, zoals tallowvetzuur, kokosvetzuur, soyavetzuur, etc., of van synthetische bronnen, beschikbaar uit industriële bereidingswerkwijzen.

Dus voorbeelden van de vetzuren omvatten, bijvoorbeeld decaanzuur, dodecaanzuur, palmitinezuur, myristinezuur, stearinezuur, oliezuur, ecosaanuur, tallowvetzuur, kokosvetzuur, soyvetzuur, mengsels van deze zuren, etc. Stearinezuur en gemengde vetzuren hebben de voorkeur.

De metaalzouten van de vetzuren kunnen ook toegepast worden, en ieder van de monovalente of polyvalente metalen kan toegepast worden. De monovalente metalen omvatten bijvoorbeeld de alkalimetalen, in het bijzonder natrium of kalium. Natriumzouten (zepen) hebben meer in het bijzonder de voorkeur.

De voorkeurspolyvalente metalen zijn de polyvalente metalen van de groepen IIA, IIB en IIIB van het Periodiek

• 8802351

Systeem van de elementen, zoals magnesium, calcium, aluminium en zink, hoewel andere polyvalente metalen, waaronder die van de groepen IIIA, IVA, VA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB en VIII van het Periodiek Systeem van de Elementen ook toegepast kunnen worden. Specifieke voorbeelden van dergelijke andere polyvalente metalen omvatten Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, etc. In het algemeen kunnen de metalen aanwezig zijn in de divalente tot pentavalente toestand. Bij voorkeur worden de polyvalente metaalzouten toegepast in hun hogere oxydatietoestanden. Uiteraard dient voor VAD samenstellingen, evenals voor iedere andere toepassing waar de samenstelling volgens de uitvinding in contact zal of kan komen met voorwerpen gebruikt voor het hanteren, opslaan of opdienen van voedselprodukten, of die op andere wijze in contact kunnen komen met of geconsumeerd kunnen worden door mens of dier, het metaalzout geselecteerd te worden op basis van de toxiciteit van het metaal. Om deze redenen worden de calcium- en magnesiumzouten in het bijzonder meer geprefereerd als in het algemeen veilige voedseladditieven.

Veel van deze metaalzouten zijn in de handel verkrijgbaar. Bijvoorbeeld zijn de aluminiumzouten verkrijgbaar in de trizuurvorm, zoals aluminiumstearaat als aluminiumtristearaat,  $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{-H}_{35}\text{COO})_3$ . De monozuurzouten, zoals aluminiummonostearaat en dizuurzouten, zoals aluminiumdistearaat, en mengsels van twee of drie van de mono-, di- en trizuurzouten kunnen toegepast worden voor deze metalen, zoals aluminium met valenties van +3 en mengsels van de mono- en dizuurzouten toegepast kunnen worden van dimetalen, zoals zink met valenties van +2. Het heeft de meeste voorkeur dat dizuren van de +2 valente metalen en de trizuren van de +3 valente metalen, de tetrazuren van de +4 metalen, en de pentazuren van de +5 valente metalen worden toegepast in overwegende hoeveelheden.

De metaalzouten, zoals hierboven genoemd, zijn in het algemeen in de handel verkrijgbaar maar kunnen ook ge-

. 8802351

makkelijk geproduceerd worden, bijvoorbeeld, door verzeeping van een vetzuur, bijvoorbeeld dierlijk vet, stearinezuur, etc., of van het overeenkomstige vetzuurester, gevolgd door behandeling met een hydroxyde of oxyde van het polyvalente metaal, bijvoorbeeld in het geval van het aluminiumzout, met aluin, alumina, etc., of door reactie van een oplosbaar metaalzout met een oplosbaar vetzuurzout.

Calciumstearaat, dat wil zeggen calciumdistearaat, magnesiumstearaat, dat wil zeggen magnesiumdistearaat, aluminiumstearaat, dat wil zeggen aluminiumtristearaat en zinkstearaat, dat wil zeggen zinkdistearaat, zijn de voorkeurspolyvalente vetzuurzout-stabilisatoren.

Gemengde vetzuren, zoals de natuurlijk voorkomende zuren, bijvoorbeeld kokoszuur, evenals gemengde vetzuren afkomstig van de commerciële bereidingswerkwijzen kunnen ook met voordeel toegepast worden als een goedkope, maar effectieve bron van langeketenvetzuur.

Bovendien kunnen de dimeren of trimeren van deze zuren ook gebruikt worden.

De hoeveelheid vetzuur- of vetzuurzout-stabilisatoren voor het bereiken van de gewenste versterking van de fysische stabiliteit zal afhankelijk zijn van factoren als de aard van het vetzuur, of het zout daarvan, de aard en hoeveelheid van de kleiverdikker, detergensactieve verbinding, anorganische zouten, andere VAD ingrediënten, evenals de voorziene opslag- en transportcondities.

In het algemeen verschaffen echter hoeveelheden van de polyvalente vetzuurzout-stabiliserende middelen van ongeveer 0,02 tot 1%, bij voorkeur van ongeveer 0,06 tot 0,8%, meer in het bijzonder van ongeveer 0,08 tot 0,4% de langetermijnstabiliteit en afwezigheid van fasenscheiding bij opslag of gedurende transport zowel bij lage als verhoogde temperaturen, welke gewenst zijn voor een commercieel aanvaardbaar produkt.

Hoewel aanvraagster niet gebonden wenst te zijn door enige bijzondere theorie ten aanzien van de wijze van func-

. 8802351

tioneren van de vetzuur- (metaalzout) stabilisatoren, is het de hypothese dat deze stabilisatoren, die onder alkalische condities anionogene zouten vormen, een interactie aangaan met het oppervlak van de kationogene kleideeltjes die toepast worden als de verdikkingsmiddelen, waarbij de vetzuurgroepen behulpzaam zijn voor het in suspensie houden van de kleideeltjes. Bovendien, afhankelijk van de hoeveelheden, verhoudingen en typen aan fysische stabilisatoren en kleiverdickers, verhoogt de toevoeging van het vetzuur, of zout daarvan niet alleen de fysische stabiliteit, maar ook verschaft dit een gelijktijdige toename in schijnbare viscositeit. Verhoudingen van vetzuur (zout) tot kleiverdikker in het bereik van ongeveer 0,08 tot 0,4 gew.% kleiverdikkingsmiddel zijn in het algemeen voldoende voor het verschaffen van deze simultane voordelen en om die reden heeft de toepassing van deze ingrediënten in genoemde verhoudingen de meeste voorkeur.

In het algemeen is de VAD effectiviteit direkt gekoppeld aan (a) beschikbare chloorniveaus; (b) alkaliniteit; (c) oplosbaarheid in het wasmedium; en (d) foam-inhibitie. Het heeft volgens de onderhavige uitvinding de voorkeur dat de pH van de VAD samenstelling ten minste ongeveer 9,5 bedraagt, meer in het bijzonder van 10,5 tot 13,5, terwijl de meeste voorkeur uitgaat naar ongeveer 11,5. Bij de relatief lagere pH-waarden is het VAD produkt vaak te viskeus, dat wil zeggen vastestof-achtig, en wordt derhalve niet gemakkelijk gefluïdiseerd onder de afschuifkrachtniveaus die geschapen worden in de afgiftekop onder normale machinecondities. In essentie verliest de samenstelling veel, om niet te zeggen alles van zijn visco-elastische karakter. Toevoeging van NaOH is derhalve vaak nodig voor het verhogen van de pH tot binnen de hierboven genoemde bereiken, en voor het verhogen van de vloeieigenschappen. De aanwezigheid van carbonaat is ook vaak nodig hierin, aangezien dit werkt als een buffer die behulpzaam is voor het handhaven van het gewenste pH-niveau.

. 8802351

Overmaat carbonaat dient vermeden te worden, aangezien dit de vorming van naaldachtige kristallen van carbonaat kan veroorzaken, hetgeen de stabiliteit, thixotropie en/of was-activiteit van het VAD produkt nadelig beïnvloedt, evenals  
5 het gemak van afgifte van het produkt uit, bijvoorbeeld knijptubeflessen. Caustische soda (NaOH) dient verder voor het neutraliseren van fosforzuur of fosfonzure esterschuim-  
10 onderdrukker, indien aanwezig. Ongeveer 0,5 tot 3 gew.% NaOH en ongeveer 2 tot 9 gew.% natriumcarbonaat zijn type-  
rend aanwezig in de VAD samenstelling, hoewel opgemerkt dient te worden dat voldoende alkaliniteit vaak verschaft kan worden door het alkalimetaalsilicaat.

De hoeveelheid water aanwezig in deze samenstelling dient uiteraard noch zo hoog te zijn dat ongewenst lage  
15 viscositeit en fluïditeit verschaft wordt, noch zo laag te zijn dat ongewenst hoge viscositeit en geringe vloeibaar-  
heid verschaft wordt, waarbij in beide gevallen de visco-  
elastische eigenschappen verminderd of vernietigd worden. Een dergelijke hoeveelheid wordt gemakkelijk bepaald door  
20 routineproeven in ieder bijzonder geval, in het algemeen ligt dit echter van 25 tot 75 gew.%, bij voorkeur ongeveer  
55 tot 65 gew.%, in toaal, van alle bronnen. Het water dient ook bij voorkeur gedeïoniseerd of verzacht te zijn.

Andere conventionele ingrediënten kunnen opgenomen  
25 worden in deze samenstelling en in kleine hoeveelheden, in het algemeen minder dan ongeveer 3 gew.%, zoals parfum,  
hydrotrope stoffen, zoals de natriumbenzen-, toluen-, xyleen- en cumeensulfonaten, preservatieven, kleurstoffen  
en pigmenten, en dergelijke; allemaal uiteraard stabiel  
30 tegen chloorbleekmiddelverbinding en hoge alkaliniteit (eigenschappen van alle verbindingen). Voor het kleuren hebben in het bijzonder de voorkeur de gechloreerde  
ftalocyaninen en polysulfiden van aluminiumsilicaat, welke respectievelijk aangename groene en blauwe tinten verschaf-  
35 fen.  $TiO_2$  kan toegepast worden voor het witmaken of het neutraliseren van bij-kleuren. Schuurmiddelen of polijst-

. 8802351



middelen dienen vermeden te worden in de VAD samenstellingen, aangezien deze het oppervlak van fijn vaatwerk, kristal en dergelijke kunnen beschadigen.

Volgens één voorkeursmethode voor het vervaardigen van deze samenstellingen dient men eerst op te lossen of te dispergeren alle anorganische zouten, zoals carbonaat (indien toegepast), silicaat en zeoliet in het waterige medium. Verdikkende componenten, waaronder het carboxylgroep bevattende polymeer en klei (indien aanwezig) worden het laatst toegevoegd. De schuimonderdrukker (indien toegepast), wordt voorafgaand verschaft als een waterige dispersie, evenals het verdikkingsmiddel. De schuimonderdrukkerdispersie, caustische soda (als toegepast) en anorganische zouten worden eerst bij verhoogde temperatuur in waterige oplossing (gedeïoniseerd water) gemengd, en daarna, gekoeld onder voortdurend roeren. Bleekmiddel, oppervlakteactieve stof, vetzuur (of hun metaalzoutstabilisator), polymeer en verdikkerdispersie bij kamertemperatuur worden vervolgens toegevoegd aan de gekoelde (25-35°C) oplossing. Zonder de chloorbleekverbinding, bedraagt de totale zoutconcentratie (d.w.z. natriumsilicaat en carbonaat) in het algemeen ongeveer 20 tot 50 gew.%, bij voorkeur ongeveer 25 tot 40 gew.% in de samenstelling.

Een andere sterk geprefereerde methode voor het mengen van de ingrediënten van de VAD formuleringen, omvat het eerst vormen van een mengsel van het water, schuimonderdrukker, detergens, carboxylgroep bevattend polymeer, vetzuur of zout en klei. Deze ingrediënten worden samen gemengd onder hoge afschuifkrachten, bij voorkeur beginnend bij kamertemperatuur, teneinde een uniforme dispersie te vormen. Aan deze voorgemengde portie worden de resterende ingrediënten toegevoegd onder mengcondities met lage afschuifkrachten. Bijvoorbeeld wordt de vereiste hoeveelheid van het voormengsel ingebracht in een menger met lage afschuifkrachten, en worden daarna de resterende ingrediënten toegepast, onder menging, ofwel achter elkaar of tegelijk.

. 8802351

Bij voorkeur worden de ingrediënten achter elkaar toegevoegd, hoewel het niet noodzakelijk is de toevoeging van de volledige hoeveelheid van één ingrediënt te voltooien voordat men begint met de toevoeging van de volgende ingrediënt.

5 Bovendien kan men één of meer van de ingrediënten verdelen in porties en op verschillende momenten toevoegen. Goede resultaten zijn verkregen door toevoegen van de resterende ingrediënten in de volgende volgorde: natriumhydroxyde, alkalimetaalcarbonaat, natriumsilicaat, aluminosilicaat-  
10 zeoliet, bleekmiddel (bij voorkeur natriumhypochloriet) en natriumhydroxyde.

De vloeibare AD samenstellingen van de onderhavige uitvinding worden eenvoudig toegepast op bekende wijze voor het wassen van borden of andere keukenhulpmiddelen en dergelijke in een afwasmachine, voorzien van een geschikte  
15 detergensafgifte-eenheid, in een waterig wasbad dat een effectieve hoeveelheid van de samenstelling bevat.

Hoewel de uitvinding in het bijzonder beschreven is in samenhang met de toepassing ervan voor vloeibare afwas-  
20 machinedetergentia zal het duidelijk zijn voor de deskundige dat met of zonder de voordelen van een visco-elasticiteit en fysische stabiliteit welke verkregen worden door de additionele hoeveelheden van het alkalimetaalsilicaat en door de interactie van de klei en het vetzuur, de reinigende voordelen verschaft door de combinatie van bleek-  
25 stabieldetergens, bleekmiddel en zeolietbuilder en bleekstabiël, water-oplosbaar carboxylgroep-bevattend polymeer, de samenstellingen volgens de onderhavige uitvinding nuttig zijn als een algemeen type vloeibare reinigingssamenstelling voor borden, glaswerk, potten en pannen, bestek en  
30 dergelijke.

De reinigende werking, in termen van de verwijdering van een breed spectrum aan voedselvlekken, volgens de compositie van de uitvinding is vergelijkbaar of enigszins  
35 superieur aan die van vergelijkbare alkalimetaalpolyfosfaat, dat wil zeggen natriumtripolyfosfaatbuilder bevattende

. 8802351

detergentia. Bijvoorbeeld bij reinigingstesten op diverse  
voedselresiduen, waarbij enkele aangebakken waren, waaronder ei,  
pindakaas, thee, koffie, melk, chocolademelk, tomatensap,  
rijst, rijst/kaas-mengsel, blanke saus, haver en spinasie  
5 bereikte de samenstelling volgens de uitvinding een enigszins  
betere of dezelfde reiniging voor 14 tot 16 voedsel-  
vlekken op diverse substraten (glas, kopjes, bestek, borden,  
pannen) en slechts enigszins minder goed voor chocolademelk  
en aanbakken rijst in pannen.

10 Bovendien, zoals in het navolgende voorbeeld aange-  
toond zal worden zijn de samenstellingen volgens de onder-  
havige uitvinding in het algemeen superieur aan vergelijk-  
bare fosfaatbuilder bevattende samenstellingen in termen  
van vlek- en filmvorming.

15 De uitvinding kan in de praktijk gebracht wordt op  
diverse wijzen en een aantal specifieke uitvoeringsvormen  
zijn beschreven teneinde de uitvinding te illustreren onder  
verwijzing naar het navolgende voorbeeld.

20 Alle hoeveelheden en verhoudingen hierin hebben be-  
trekking op gewicht van de samenstelling tenzij anders aan-  
geduid.

#### VOORBEELD

25 De navolgende twee samenstellingen worden bereid  
teneinde de eigenschappen van de samenstelling volgens de  
uitvinding te vergelijken met een vergelijkbare fosfaat-  
builder bevattende samenstelling.

	<u>Component</u>	<u>Uitvinding Proef No. 1</u>	<u>Vergelijkend Proef No. 2</u>
	Water, gedeïoniseerd	16,44	30,44
	Stearinezuur	0,10	0,10
5	Smectietklei (Van Gel ES)	1,50	1,50
	Natriumsilicaat (47,5%'s oplossing Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> verhouding 1:2,4) <sup>2</sup>	35,00	25,00
10	Natriumtripolyfosfaat (ca. 3% vocht)	-----	12,00
	Natriumtripolyfosfaat hexahydraat	-----	12,00
	Aluminosilicaatzeoliet	24,00	-----
15	Natriumcarbonaat, watervrij	6,00	6,00
	Natriumhypochloriet (1% chloor)	9,00	9,00
20	Surfactant (Dowfax 3B-2, 45% Na mono- en di-decyldisulfonaat- waterige oplossing)	0,80	0,80
25	Anti-schuimmiddel (Knapsack LPKn 158, mengsel van mono- en di-stearyl (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> )-alkylester van fosforzuur, molverhouding onge- veer 1:1,3	0,16	0,16
30	Caustische soda- 50% NaOH-oplossing	3,00	3,00
	Natriumpolyacrylaat (MW=4.500) (45%'s oplossing)	4,00	-----
35		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Elk van de formuleringen van Proeven 1 en 2 worden getest teneinde de reinigende werking te vergelijken (opbouw van vlekken en film op glas) onder toepassing van een Kenmore afwasmachine met 100 gram glaswerk, en een kraan-  
40 watertemperatuur van 130°F en 120 ppm hardheid. De test-procedure is beschreven in ASTM D3566-79, met dit verschil dat slechts vier reinigingscycli toegepast worden.

. 8802351

De film- en vlekvorming worden geëvalueerd op basis van de navolgende schalen:

Filmbeoordelingsschaal

- 1. Uitstekend, geen merkbare film
- 5 2. Geringe filmvorming, wordt duidelijker
- 3. Merkbare film, toenemend
- 4. Voortdurende toename van significante film
- 5. Filmvorming wordt excessief
- 6. Sterke filmvorming, overmatige opbouw
- 10 7. Voortdurende toename van excessieve film.

Vlekbeoordelingsschaal

- A. Uitstekend - geen vlekken
- B. Heel weinig vlekjes merkbaar
- C. Duidelijk
- 15 D. Significante bedekking, ongeveer 50%.

De resultaten zijn hieronder aangegeven:

BEOORDELING

Cyclus	Vlekken		Film	
	Proef 1	Proef 2	Proef 1	Proef 2
20 1	A,B	B	1,2	1,2
2	A,B	B	1,2	1,2
3	A,B-B	B-C	1,2	1,2
4	B	B-C	2	2

25 Vergelijkbare resultaten met de hierboven beschrevene kunnen verkregen worden als het polyacrylaat vervangen wordt door methacrylzuur/maleïnezuur-anhydridecopolymeer, zoals Sokolan CP5.

.8802351

C O N C L U S I E S

1. Een waterige vloeibare weinig of geen fosfor bevattende reinigingssamenstelling omvattende water, chloorbleekmiddel-stabiel, waterdispergeerbaar organisch detergent, alkalimetaalsilicaat, chloorbleekmiddel en detergentbuilder, waarin genoemde detergentbuilder omvat een mengsel van een aluminosilicaatzeoliet en een carboxylgroepbevattend, water-oplosbaar, bleekmiddel-stabiel polymeer.
2. Samenstelling volgens conclusie 1, waarin het bleekmiddel-stabiele polymeer polyacrylzuur is of polyacrylaatpolymeer en een molecuulgewicht heeft van ongeveer 1000 tot ongeveer 25.000.
3. Samenstelling volgens conclusie 2, waarin het polymeer een molecuulgewicht heeft van ongeveer 2000 tot ongeveer 10.000.
4. Samenstelling volgens conclusie 1, waarin de detergentbuilder omvat van ongeveer 5 tot ongeveer 35 gew.% van het aluminosilicaatzeoliet en van ongeveer 0,5 tot 10 gew.% van het bleekmiddel-stabiele polymeer.
5. Samenstelling volgens conclusie 1-4 verder omvattende een anorganisch colloïd-vormende kleiverdikker.
6. Samenstelling volgens conclusie 5, welke verder omvat een C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alifatisch carbonzuur of een zout daarvan.
7. Samenstelling volgens conclusie 1-6, verder omvattende een bleekmiddel-stabiele schuimonderdrukker.
8. Samenstelling volgens conclusie 7, waarin het schuim-onderdrukkende middel omvat een alkylzuurfosfaat-ester of een alkylfosfonzuurester met één of twee C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-alkylgroepen, of een mengsel daarvan.
9. Samenstelling volgens conclusie 1-7, welke vrij is van fosfor.
10. Samenstelling volgens conclusie 9, welke verder omvat een siliconenschuimonderdrukkingsmiddel.
11. Een waterige verdikte vloeibare afwasmachine-detergenssamenstelling met niet meer dan ongeveer 0,01 gew.% fosfor, omvattende ongeveer op gewichtsbasis,

8802351

- (a) 5 tot 35% aluminosilicaatzeoliet;
  - (b) meer dan 25% natriumsilicaat;
  - (c) 0 tot 9% alkalimetaalcarbonaat;
  - (d) 0,1 tot 5% bleekmiddel-stabiel, water-  
5 dispergeerbaar organisch detergensmateriaal;
  - (e) 0 tot 5% bleekmiddel-stabiel schuimonder-  
drukkingsmiddel;
  - (f) chloorbleekmiddel in een hoeveelheid voor  
het verschaffen van 0,2 tot 4% beschikbaar  
10 chloor;
  - (g) 0 tot 3% van een anorganisch colloïd-vormend  
kleiverdikkingsmiddel;
  - (h) 0 tot 0,5% van een alifatisch vetzuur met  
van 8 tot 22 koolstofatomen, dimeren daarvan,  
15 of trimeren daarvan of metaalzouten daarvan;
  - (i) 0 tot 8% natriumhydroxyde;
  - (j) 0,5 tot 10% bleekmiddel-stabiel, water-  
oplosbaar carboxylgroep-bevattend polymeer; en  
(k) water;
- 20 welke samenstelling een pH heeft van tenminste 9,5.
12. Samenstelling volgens conclusie 11, waarin het bleekmiddel-stabiele polymeer polyacrylzuur is of polyacrylaat en een molecuulgewicht heeft van ongeveer 1000 tot ongeveer 25.000.
- 25 13. De samenstelling volgens conclusie 12, waarin het polymeer een molecuulgewicht heeft van ongeveer 2000 tot ongeveer 10.000.
14. Samenstelling volgens conclusie 11, omvattende 0,03 tot 0,5% van genoemd alifatisch vetzuur of zout (h)  
30 en 0,1 tot 3% van genoemde kleiverdikker (g).
15. Samenstelling volgens conclusie 14, waarin het vetzuur stearinezuur is of een zout daarvan en de klei een smectietklei is of attapulgietsklei is.
16. Samenstelling volgens conclusie 11, waarin het  
35 chloorbleekmiddel (f) natriumhypochloriet is.

. 8802351

17. Samenstelling volgens conclusie 11, welke ten minste 0,1 gew.% van het schuim-onderdrukkende middel (e) bevat.
18. Samenstelling volgens conclusie 17, waarin het schuim-onderdrukkende middel een alkylzuurfosfaatester of een alkyfosfonzuurester is met één of twee  $C_{12}$ - $C_{20}$ -alkylgroepen, of een mengsel daarvan.
19. Samenstelling volgens conclusie 11 met een pH van ongeveer 10,5 tot ongeveer 13,5.
20. Werkwijze voor het reinigen van vuil vaatwerk in een afwasmachine welke omvat het in aanraking brengen van het vuile vaatwerk in een afwasmachine in een waterig wasbad met daarin gedispergeerd een effectieve hoeveelheid van de samenstelling van conclusie 12-19.

. 8802351