
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8001680**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Poedervormig waspreparaat.**
- ⑤1 Int.Cl³: C11D10/04, C11D3/20.
- ⑦1 Aanvrager: Mira Lanza S.p.A. te Mira-Venezia, Italië.
- ⑦4 Gem.: Ir. A. Siedsma c.s.
Octrooibureau Arnold & Siedsma
Sweelinckplein 1
2517 GK 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8001680.
- ②2 Ingediend 21 maart 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 23 maart 1979.
- ③3 Land van voorrang: Italië (IT).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 1252479 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 25 september 1980.

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

Br/O/lh/1

Poedervormig waspreparaat.

De uitvinding heeft betrekking op een fijn poedervormig waspreparaat voor het wassen met de hand of in een wasautomaat van elk soort textiel.

Een waspreparaat dient tenminste het volgende
5 te bevatten:

- (a) één of meer van oppervlakte-actieve stoffen;
- (b) één of meer van onthardingsmiddelen voor het verwijderen van ionen, die de hardheid van water veroorzaken (in het vervolg met hardheidsionen aan te duiden), dus voor
10 het verlagen van de hardheid van het waswater;
- (c) alkaliën;
- (d) optische of chemische bleekmiddelen voor het optisch of resp. chemisch bleken van was.

Het preparaat kan verder geringe hoeveelheden
15 additieven met verschillende ondersteunende werkingen bevatten, evenals inerte vulstoffen. De sequestreermiddelen voor de hardheidsionen (engels: builders) zijn verder verantwoordelijk voor verschillende gewenste werkingen, zoals de peptiserende en dispergerende werking en de werking tegen het
20 opnieuw neerslaan.

De geschikte onthardingsmiddelen zijn totnutoe polyfosfaten. Deze hebben echter het nadeel van het onder bepaalde omstandigheden bevorderen van een onbeheerste voortplanting van zeewieren in oppervlaktewater (eutroficatie-
25 faktor), waardoor het milieu-evenwicht wordt verstoord en het zuurstofgehalte van het water wordt verlaagd vanwege fermentatieprocessen in het eindstadium van de leef-cyclus van de zeewieren. Het verlagen van het zuurstofgehalte in het water beïnvloedt ook nadelig de levenscyclus van de
30 water-fauna.

Het vervangen van polyfosfaten in wasmiddelen is geen eenvoudige zaak, daar totnutoe geen andere stoffen beschikbaar zijn, die beslist niet schadelijk zijn voor de omgeving en aan een aantal vereisten voor een goed onthar-

800 1680

dingsmiddel voldoen. Onvermoed is nu gebleken, dat het fosfaatgehalte in wasmiddelen in aanzienlijke mate of zelfs tot nihil kan worden verlaagd zonder de was-werking nadelig te beïnvloeden door de fosfaten gedeeltelijk of geheel te vervangen door een versterkingscombinatie van een zeep en een oplosbaar zout van citroenzuur.

Een waspreparaat van de uitvinding bevat 10-50% van een in water oplosbaar, bij voorkeur een alkalimetaalzout van citroenzuur en 5-60% van een in water oplosbaar, bij voorkeur een alkalimetaalzout van natuurlijke of synthetische vetzuren met 6-24 koolstofatomen (dus een zeep).

Voornoemde verbindingen dienen beide in het waspoeder aanwezig te zijn daar elk daarvan op zichzelf geen onthardende werking bezitten.

De werking van de citraat en van de zeep wordt het best aangetoond bij wassen bij hoge temperatuur indien de complexerende werking van het citraat verdwijnt en wordt gecompenseerd door de onthardende werking van de zeep, waardoor de hardheidsionen in het water worden neergeslagen in de vorm van in water onoplosbare zepen. Het gevormde neerslag in de wasoplossing heeft niet de neiging aan de wasmachine of het textiel te kleven.

Een waspreparaat van de uitvinding heeft verder een P-gehalte van 0-2,5 gew.%, dus veel lager dan dat in gebruikelijke wasmiddelen met een P-gehalte van 6-8% of hoger. Een waspreparaat van de uitvinding heeft dus een geringe eutroficatiewerking. Het citraat in het wasmiddel heeft een zeer geringe toxiciteit ten opzichte van zeewieren, ongewerfelde dieren, vissen en zoogdieren. Bovendien is het in water en in de grond goed biologisch afbreekbaar onder aerobe en anaerobe omstandigheden. Ook de zeep heeft een zeer geringe toxiciteit en kan zeer snel in koolzuur en water omgezet worden. Het citraat en het zeep zijn dus zeer milieuvriendelijk.

Het waspreparaat van de uitvinding kan verschillende bekende oppervlakte actieve stoffen, alkaliën, dragers, vlekverwijderende middelen, chemische en/of optische bleekmiddelen, dispergeermiddelen en inerte vulstoffen, welke

800 1680

toevoegsels dan ook niet verder worden omschreven.

Ter verdere verbetering van de reeds goed reinigende werking van het waspreparaat van de uitvinding kunnen daarin ook nog andere sequesteringsmiddelen dan de poly-
5 fosfaten en het citraat verwerkt worden. Voorbeelden van geschikte sequesteringsmiddelen voor het waspreparaat van de uitvinding zijn de carbonzuren en de zouten daarvan, zoals meerwaardige carbonzuren (andere dan citroenzuur);
hydroxycarbonzuren; aminocarbonzuren; alkylethers van carbon-
10 zuren; carbon- en fosfonzuren (ten hoogste 2,5 gew.% P, betrokken op de hoeveelheid preparaat); polyanionische polymeren.

Voorbeelden van anorganische complexvormende verbindingen zijn die van de volgende formule:

15 $(\text{Cat}_{2/n}\text{O})_x \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y$,
waarin Cat = kation met een valentie n, te vervangen door calcium; x = 0,7-1,5; Me = aluminium of borium; en y = 0,8-6.

Het waspoeder van de uitvinding kan op gebruikelijke wijze bereid worden.
20

Bij voorkeur wordt het verkregen door een waterige brij van het alkalimetaalcitraat, de zeep en de andere componenten van het preparaat, die warmtebestendig zijn, warm te drogen, bij voorkeur door sproeien, ter verschaffing
25 van een gemakkelijk te gebruiken, bij voorkeur korrelvormig poeder. In het verkregen poedervormig preparaat kunnen enige componenten verwerkt worden, zoals perboraten, enzymen, reukmiddelen en dergelijke, die niet tegen warmte bestand zijn.

30 Het waspreparaat van de uitvinding vertoont geen problemen, die eigen zijn aan waspreparaten met weinig of polyfosfaten.

Eén van de problemen is de neiging van zulk een waspoeder om een koek te vormen op de metalen onderdelen,
35 vooral het vat of de trommel van de wasmachine of op de bewegende delen van de pomp en de afvoer-klep, op de druk-schakelaar en vooral op de verwarmingselementen. Vooral in het laatste geval kunnen verschillende problemen optreden.

Ten eerste kan zulk een aankoeken op de verwarmingselementen de warmtewisseling tussen de verwarmingselementen en het waswater belemmeren, waardoor voornoemde elementen oververhit raken met als gevolg een kortere levensduur daarvan.

5 Bovendien duurt de was langer, indien het overschakelen naar een volgende stap van de wascyclus door een thermostaat wordt geregeld. Zo wordt niet alleen tijd verspild, doch ook energie. Wordt het overschakelen met een tijdklok geregeld dan wordt bij een lagere temperatuur gewassen dan noodzake-
10 lijk is. Zulks leidt statistisch tot een verlaging van het rendement van de wasmachine.

Voornoemde factoren hebben allen een nadelige invloed op de gemiddelde levensduur van de wasmachine.

Een ander probleem bij de aanwezigheid van weinig
15 of helemaal geen fosfaten in het waspoeder is in de afzetting van zouten op het textiel, dat grauw wordt en ruwer aanvoelt, welke factoren van fundamenteel belang zijn voor de wasresultaten.

De gemiddelde levensduur van het textiel wordt
20 daardoor ook nadelig beïnvloed.

Nog een ander nadeel van een waspoeder met weinig of geen polyfosfaten vormt de slechte wasresultaten.

De gebruikers zijn tegenwoordig gewend zeppoeders van hoge kwaliteit te gebruiken ter verschaffing van tame-
25 lijk goede resultaten. Zulk een hoge kwaliteit kan totnutoe alleen bereikt worden door het gebruik van polyfosfaten.

Met het waspreparaat van de uitvinding worden goede wasresultaten verkregen zonder de onderdelen van de wasmachine te beschadigen. Het gebruik van de waspoeder
30 van de uitvinding leidt niet tot een koekvormig op de trommel, de oppervlakken van het vat en de verwarmingselementen van de wasmachine of beperkt zulks tot het minimum, evenals het aankoeken op het gewassen textiel, terwijl goede wasresultaten worden verkregen. Bij gebruik van het waspreparaat
35 van de uitvinding verandert het uiterlijk van textiel en de wasmachine dan ook nagenoeg niet.

De uitvinding zal verder worden verduidelijkt aan de hand van de volgende niet beperkende voorbeelden, waarbij

8001680

enige waspoeders van de uitvinding worden vergeleken met waspoeders uit de handel, die een hoog P-gehalte bezitten.

Voorbeeld I

Er wordt gewassen met een waspoeder I van de uitvinding met 1,5% P en met waspoeders A, B en C uit de handel met resp. 7,6, 7,2 en 6,3% P. De samenstelling van het waspreparaat I is in tabel A opgenomen, waarvoor de volgende opmerking geldt:

(1) vetzuursamenstelling van de gehydrogeneerde talg voor de Na-zeep: $C_{10} = 0,1\%$; $C_{12} = 0,3\%$; $C_{14} = 3,1\%$; $C_{15} = 0,8\%$; $C_{16} = 38\%$; $C_{17} = 2,7\%$; $C_{18} = 54\%$; $C_{20} = 1,0\%$.

Het wassen geschiedt in een trommel-wasmachine enwel onder de volgende omstandigheden:
waspoederconcentratie: 7,5 gram/liter in water;
15 hardheid van het water: 25^oF (Franse graden);
was-vulling: 4,5 kg;
wastemperatuur: van kamertemperatuur tot 90^oC;
aantal malen wassen: 14.

De resultaten zijn als volgt:

20 Vuil-verwijdering: het waspreparaat I van de uitvinding blijkt dezelfde resultaten te verschaffen als de preparaten A en B, terwijl het waspreparaat C beduidend minder is.
Witheid: de preparaten I en A blijken de beste te zijn met de waspreparaten B en C als tweede en derde.

25 Kalkafzetting op het textiel: na 14 maal wassen blijkt de kalkafzetting op het textiel, uitgedrukt in het totale was-gehalte (%) als volgt te zijn:

Preparaat I : 0,32%
Preparaat A : 0,25%
30 Preparaat B : 0,35%
Preparaat C : 0,90%.

Kalkafzetting op de verwarmingselementen: na 14 maal wassen worden de volgende hoeveelheden kalkafzetting gevonden:

Preparaat I : +0,6 g
35 Preparaat A : +0,8 g
Preparaat B : +1,3 g
Preparaat C : +2,5 g

TABEL A

	Na-citraat 2H ₂ O	20,0	
	Na-zeep (1) (van vetzuren van gehydrogeneerde talg	15,0	
5	Na-dodecylbenzeen-sulfonaat	5,0	
	Polycondensaten van talg-alcoholen met 11 mol ethyleenoxide	2,0	
	Na-silicaat (Na ₂ O . 2SiO ₂)	6,0	
	Na-tripolyfosfaat	5,9	
10	Carboxymethylcellulose	1,0	
	Na-perboraat 4H ₂ O	30,0	
	Stilbeen (optisch bleekmiddel)	0,3	
	Na-sulfaat	}	tot 100
	Vocht		

15

Voorbeeld II

De proeven geschieden als in voorbeeld I, doch met een zeepoeder II van de uitvinding met 0% P, waarvan de samenstelling in tabel B is opgenomen en verder met de waspoeders D, E en F uit de handel met resp. 7,0, 7,2 en 20 4,4% P. In tabel B geldt de volgende opmerking:

(1) vetzuursamenstelling van gehydrogeneerde vis:

C₁₀ = 0,5%; C₁₂ = 0,4%; C₁₄ = 6,2%; C₁₅ = 1,0%; C₁₆ = 28,7%; C₁₇ = 1,7%; C₁₈ = 34,1%; C₂₀ = 15,0%; C₂₂ = 25 12,4%.

TABEL B

	Na-citraat 2H ₂ O	30%	
	Na-zeep (van vetzuren van gehydrogeneerde vis) (1)	30%	
30	Na-dodecylbenzeen-sulfonaat	3%	
	Polycondensaat van talg-alcoholen met 11 mol ethyleenoxide	3%	
	Na-silicaat (Na ₂ O . 2SiO ₂)	6%	
	Carboxymethylcellulose	1%	
35	Na-perboraat 4H ₂ O	25%	
	Stilbeen (optisch bleekmiddel)	0,3%	
	Na-sulfaat	}	tot 100%
	Vocht		
	Andere componenten in geringe hoeveelheden)		

800 1680

De resultaten zijn als volgt:

Vuilverwijdering: geen verschillen tussen de vier onderzochte waspoeders.

Witheid:

- 5 Preparaat F : 1ste
 Preparaat II : 2de
 Preparaat D : 2de
 Preparaat E : 2de

Kalkafzetting op textiel:

- 10 Preparaat II : 0,11%
 Preparaat D : 0,28%
 Preparaat E : 0,23%
 Preparaat F : 0,16%

Kalkafzetting op verwarmingselementen:

- 15 Preparaat II : 0,5g
 Preparaat D : 1,5g
 Preparaat E : 1,2g
 Preparaat F : 0,9g

20 Voorbeeld II

Er wordt op dezelfde wijze gewerkt als in voorbeeld I, doch met waspoeder III van de uitvinding met 0% P en met waspoeder A en F uit de handel met resp. 7,6 en 7,4% P. Van het waspreparaat III is de samenstelling in tabel C 25 weergegeven, waarvoor de volgende opmerking geldt:

(1) gehalte aan vetzuren van de niet-gehydrogeneerde talg is als volgt, waarbij het aantal sterretjes op het aantal dubbele bindingen duidt:

- 30 $C_{10} = 0,1\%$; $C_{12} = 0,6\%$; $C_{14} = 3,3\%$; $C_{14}^* = 0,3\%$; $C_{15} = 1,2\%$; $C_{16} = 18,8\%$; $C_{16}^* = 4,8\%$; $C_{17} = 1,6\%$; $C_{18} = 8,8\%$;
 $C_{18}^* = 51,1\%$; $C_{18}^{**} = 7,1\%$; $C_{20} = 0,4\%$; $C_{20}^* = 1,5\%$;
 $C_{22} = 0,4\%$.

TABEL C

	Na-citraat 2H ₂ O	40%
	Na-zeep (vat vetzuren van niet-gehydrogeneerde talg (1))	20%
	Na-dodecylbenzeen-sulfonaat	2%
5	Polycondensaat van talg-alcoholen met 11 mol ethyleenoxide	5%
	Na-silicaat (Na ₂ O . 2SiO ₂)	6%
	Carboxymethylcellulose	1%
	Na-perboraat 4H ₂ O	27%
10	Stilbeen (optisch bleekmiddel)	0,25%
	proteolytisch enzyme	1,0%
	Na-sulfaat) tot 100
	Vocht	
	Andere componenten in	
15	geringe hoeveelheden	

De resultaten zijn als volgt:

Vuilverwijdering: geen duidelijke verschillen tussen de zeepoeders.

20 Witheid:

Preparaat III : 1ste

Preparaat A : 1ste

Preparaat F : 1ste

Kalkafzetting op textiel:

25 Preparaat III : 0,25%

Preparaat A : 0,25%

Preparaat F : 0,16%

Kalkafzetting op verwarmingselementen:

30 Preparaat III : 0,8g

Preparaat A : 0,8g

Preparaat F : 0,9g

Bij proeven met de preparaten van de voorbeelden I-III, waarbij telkens 50 maal wordt gewassen, worden van de wasmachines geen slechtere situaties geconstateerd dan bij wassen met de zeeppreparaten A, C en F.

800 1680

Er wordt nog opgemerkt, dat de in vorenstaande beschreven uitvoeringsvormen vatbaar zijn voor verbeteringen en modificaties, die binnen het kader van de uitvinding vallen.

CONCLUSIES

1. Droog, fijnverdeeld waspreparaat, bevattende oppervlakte-actieve stoffen; alkaliën; bleekmiddelen; vulstoffen en onthardingsmiddelen, met een totaal P-gehalte van 0-2,5 gew.%, met het kenmerk, dat het 10-50 gew.% onthardingsmiddel; een in water oplosbaar citraat en 5-60 gew.% van een in water oplosbaar zout van een vetzuur met 6-24 koolstofatomen bevat.

2. Preparaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vetzuur uit een mengsel van natuurlijke vetzuren bestaat.

3. Preparaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vetzuur uit een mengsel van synthetische vetzuren bestaat.

4. Preparaat volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de vetzuren 10-12 koolstofatomen bevatten.

5. Preparaat volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat het citraat uit een alkalimetaalcitraat bestaat.

6. Preparaat volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat het zout van de vetzuren uit een alkalimetaalzout van de vetzuren bestaat.

7. Preparaat volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het citraat daarin aanwezig is in een hoeveelheid van 20-40 gew.% van het preparaat.

8. Preparaat volgens conclusies 1-7, met het kenmerk, dat het zout van de vetzuren daarin aanwezig is in een hoeveelheid van 15-35 gew.% van het preparaat.

9. Preparaat volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het citraat uit trinatriumcitraat bestaat.

10. Preparaat volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het zout van het vetzuur uit een natriumzout van natuurlijke vetzuren bestaat.

11. Preparaat volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de vetzuren zijn verzadigd door hydrogeneren.

12. Preparaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de optische actieve middelen anionisch zijn.

13. Preparaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de oppervlakte-actieve middelen niet ionisch zijn.

800 1680

14. Preparaat volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de oppervlakte-actieve middelen kationisch zijn.

15. Preparaat volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de oppervlakte-actieve middelen amfoteer zijn.