



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8303639**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Wasmiddel met bleekwerking.**
- ⑤1 Int.Cl³: C11D 3/395.
- ⑦1 Aanvrager: Colgate-Palmolive Company te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8303639.
- ②2 Ingediend 21 oktober 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 21 oktober 1982.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 435829 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 mei 1984.

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

Titel: Wasmiddel met bleekwerking.

De uitvinding betreft algemeen wasmiddelen met bleekwerking die als bleekmiddel een peroxyzuurverbinding en als bleekmiddelstabilisator een bepaald hydroxycarboxylpolymeer bevatten, en de toepassing van dergelijke mengsels bij wasbehandelingen. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op uit afzonderlijke deeltjes bestaande wasmidde-
5 len met bleekwerking, die een verbeterde bleekprestatie leveren gelijktijdig met een aanmerkelijke verbetering van de stabiliteit van het als bleekmiddel dienende peroxyzuurmateriaal in de wasoplossing dankzij de aanwezigheid van het genoemde hydroxycarboxylpolymeer.

10 Bleekmiddelen die actieve zuurstof vrijmaken in de wasoplossing worden uitvoerig beschreven en behoren tot de stand der techniek, en zij worden algemeen gebruikt bij wasbehandelingen. Over het algemeen bevatten dergelijke bleekmiddelen perzuurstofverbindingen, zoals perboraten, percarbonaten, perfosfaten en dergelijke, die de bleekwerking
15 bevorderen door de vorming van waterstofperoxyde in waterige oplossing. Een belangrijk nadeel, waarmee de toepassing van dergelijke perzuurstofverbindingen gepaard gaat, is, dat zij niet optimaal doeltreffend zijn bij de in de meeste huishoudwasmachines in de Verenigde Staten toegepaste, betrekkelijk lage wastemperaturen, namelijk temperaturen in het
20 gebied van 26,7 tot 54,4°C. Ter vergelijking diene, dat de Europese wastemperaturen over het algemeen aanmerkelijk hoger zijn en typisch liggen in het gebied van 62,6 tot 93,3°C. Maar zelfs in Europa en die andere landen, waar tegenwoordig over het algemeen wastemperaturen nabij het kookpunt worden gebruikt, heerst een neiging in de richting van
25 wassen bij een lagere temperatuur.

Bij een poging de bleekwerking van perzuurstofbleekmiddelen te verbeteren, werd in het kader van de stand der techniek gebruik gemaakt van activatoren genoemde materialen, in combinatie met de perzuurstofverbindingen, welke activatoren gewoonlijk bestaan uit carbonzuurderi-
30 vaten. Algemeen wordt aangenomen, dat de interactie van de perzuurstofverbinding en de activator resulteert in de vorming van een peroxyzuur, dat een actiever bleekmateriaal is dan waterstofperoxyde bij lagere temperaturen. Talrijke verbindingen werden voorgesteld als activatoren

8303639

voor perzuurstofbleekmiddelen, waaronder carbonzuuranhydriden zoals die worden beschreven in US-A- 3.298.775, 3.338.839 en 3.532.634; carbonzuur-esters zoals die worden beschreven in US-A- 2.995.905; N-acylverbindingen zoals die worden beschreven in US-A- 3.912.648 en 3.919.102; cyaan-
5 aminen zoals beschreven in US-A- 4.199.466; en acylsulfonamiden zoals beschreven in US-A- 3.245.913.

De vorming en stabiliteit van de peroxyzuurbleekmaterialen in een perzuurstofverbinding en een organische activator bevattende bleeksyste-
men, wordt in de techniek als probleem onderkend. US-A- 4.255.452
10 bijvoorbeeld, houdt zich specifiek bezig met het probleem hoe de reactie van peroxyzuur met perzuurstofverbinding te vermijden, waarbij, wat het octrooischrift kenschetst als "onbruikbare produkten, te weten het overeenkomstige carbonzuur, moleculaire zuurstoffen en water" worden gevormd. Het octrooischrift stelt, dat deze nevenreactie "dubbel schade-
15 lijk is, daar perzuur en perverbinding gelijktijdig worden vernietigd.". De octrooihoudster beschrijft daarna bepaalde polyfosfonzuurverbindingen als cheleringsmiddelen, waarvan wordt gezegd, dat ze de bovenstaand beschreven nevenreactie, waarbij peroxyzuur wordt gebruikt, inhiberen en een verbeterd blekeffect verschaffen. De octrooihoudster
20 stelt, dat andere, meer algemeen bekende cheleringsmiddelen, zoals ethyleendiaminetetraäzijnzuur (EDTA) en nitrilotriazijnzuur (NTA), in tegenstelling met de toepassing van de eerder genoemde cheleringsmidde-
len, in hoofdzaak ineffectief zijn en geen verbeterd blekeffect opleve-
ren. Een nadeel van de bleekmengsels volgens US-A- 4.255.452 is dan ook,
25 dat zij noodzakelijkerwijze de toepassing van gebruikelijke sequestreer-
middelen uitsluiten, waarvan vele minder kostbaar en gemakkelijker ver-
krijgbaar zijn dan de beschreven polyfosfonzuurverbindingen.

De invloed van natriumsilicaat, een gebruikelijk bestanddeel van commerciële detergensformuleringen, op de ontleding van peroxyzuur in
30 de was- en/of bleekoplossing, wordt beschreven in de met deze aanvraag
samenhangende aanvragen serie nrs. 354.860 en 354.861, ingediend op
4 maart 1982. Aangenomen wordt, dat het ongewenst verloren gaan van het
peroxyzuur als bleekmateriaal in de wasoplossing door de reactie van
peroxyzuur met een perzuurstofverbinding (als meer specifiek, uit een
35 dergelijke perzuurstofverbinding gevormd waterstofperoxyde) onder vorming

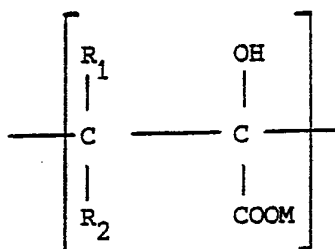
8303639

van moleculaire zuurstof, wordt gekatalyseerd door de aanwezigheid van silicaten in de wasoplossing. Gebruikelijke sequestreermiddelen worden geacht betrekkelijk ineffectief te zijn wat betreft het inhiberen van de vorengenoemde, door silicaat gekatalyseerde nevenreactie. Bijgevolg beogen de mengsels volgens de uitvinding het verschaffen van een peroxy-
5 zuur als bleekmateriaal met een aanmerkelijk verbeterde stabiliteit in de wasoplossing in vergelijking met die wordt verschaft door gebruikelijke wasmiddelen met bleekwerking, in het bijzonder bij aanwezigheid van silicaten.

10 Hydroxycarboxylpolymeren werden reeds beschreven als toevoegsels aan wasmengsels, in hoofdzaak als sequestreermiddelen of builders in wasmiddelen, of naar keuze als materialen die de houdbaarheid verbeteren bij het bewaren van bepaalde betrekkelijk instabiele perzuurstofverbindingen. Zo beschrijft bijvoorbeeld US-A- 3.920.570 een werkwijze voor
15 het sequestreren van metaalionen uit waterige oplossing onder gebruikmaking van een alkalimetaal- of ammoniumzout van een poly-alfa-hydroxyacrylzuur als vervanging van natriumtripolyfosfaat in het wasmiddel. US-A- 4.329.244 beschrijft het verbeteren van de stabiliteit bij het
20 bewaren van deeltjes alkalimetaalpercarbonaat of -perfosfaat, door het opnemen in deze deeltjes van polylactonen afgeleid van bepaalde alfa-hydroxyacrylzuurpolymeren. De toepassing van hydroxycarboxylpolymeren voor het verbeteren van de stabiliteit van peroxyzuur als bleekmateriaal in een waterige wasoplossing werd tot nu toe echter niet beseft of beschreven.

25 De uitvinding verschaft een uit afzonderlijke deeltjes bestaand wasmiddel met bleekwerking, bevattend:

- (a) een bleekmiddel bestaande uit een anorganische perzuurstofverbinding in combinatie met een activator daarvoor,
- (b) ca. 0,1 tot ca. 5 gew.% van een polymeer dat monomeereenheden
30 met de formule



8303639

bevat, waarin R_1 en R_2 waterstof of een alkylgroep met 1 - 3 koolstofatomen voorstellen en M waterstof of een alkalimetaal-, aardalkalimetaal- of ammoniumkation voorstelt; en

- 5 (c) minstens één oppervlakactief middel gekozen uit een groep bestaande uit anionogenen, kationogenen, niet-ionogenen, amfolytische en zwitterion detergentia.

Volgens de werkwijze overeenkomstig de uitvinding wordt het bleken van vlekkenbevattende en/of vuile materialen tot stand gebracht door deze materialen in aanraking te brengen met een waterige oplossing van
10 het bovengenoemde wasmiddel met bleekwerking.

De uitvinding berust op de vondst, dat het ongewenst verloren gaan van peroxyzuur in de waterige wasoplossing door de reactie van peroxyzuur met een perzuurstofverbinding (of meer in het bijzonder, uit de perzuurstofverbinding gevormd waterstofperoxyde) onder vorming van
15 moleculaire zuurstof, in hoofdzaak tot een minimum wordt beperkt in bleeksystemen of wasoplossingen, die betrekkelijk ondergeschikte hoeveelheden van een hydroxycarboxylpolymeer volgens de uitvinding bevatten. Hoewel aanvraagster zich niet wenst te binden aan enige bijzondere werkingstheorie, wordt aangenomen, dat de aanwezigheid van silicaten
20 (in het bijzonder in water oplosbare silicaten zoals natriumsilicaat) in perzuurstofverbinding/activator bevattende bleeksystemen, tevoren genoemde reactie van peroxyzuur met waterstofperoxyde katalyseert, wat resulteert in het verloren gaan van actieve zuurstof uit de wasoplossing, die anders beschikbaar zou zijn voor het bleken, en dat deze door sili-
25 caat gekatalyseerde nevenreactie in hoofdzaak tot een minimum wordt beperkt bij aanwezigheid van de hier beschreven hydroxycarboxylpolymeren. In de techniek werd beseft, dat metaalionen, zoals bijvoorbeeld ionen van ijzer en koper, de ontleding van waterstofperoxyde en tevens de peroxyzuurreactie met waterstofperoxyde katalyseren. Met betrekking tot
30 deze katalyse door metaalionen werd echter verrassenderwijze gevonden, dat gebruikelijke sequestreermiddelen, zoals EDTA of NTA die tot nu toe ineffectief werden geacht voor het inhiberen van de vorengenoemde peroxyzuurverbruikende nevenreactie (zie bijvoorbeeld de mededeling in kolom 4, regels 30-45 van US-A- 4.225.452) kunnen worden opgenomen in de
35 wasmiddelen volgens de uitvinding voor het stabiliseren van het peroxy-

8303639

zuur als bleekmateriaal in oplossing.

De volgens de uitvinding toegepaste polymeren bevatten monomeereenheden met de bovenstaande formule: R_1 en R_2 , die al of niet aan elkaar gelijk kunnen zijn, stellen bij voorkeur beide waterstof voor, en M is bij voorkeur een alkalimetaal of een ammoniumgroep, meer in het bijzonder natrium.

In een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding is het gebruikte polymer meer dan ook natrium-poly-alfa-hydroxyacrylaat. De polymerisatiegraad van de polymeren wordt over het algemeen bepaald door de met de oplosbaarheid van de verbinding in water verenigbare grens.

De polymeren worden in de wasmiddelen volgens de uitvinding toegepast in voldoende hoeveelheden om te zorgen voor de gewenste stabiliseringsgraad van het peroxyzuur als bleekmateriaal in de wasoplossing. Over het algemeen bedraagt de concentratie van het polymeer in het uit afzonderlijke deeltjes bestaande wasmiddel ca. 0,1 tot ca. 5 gew.%, van het wasmiddel, bij voorkeur ca. 0,5 tot ca. 3, en meer in het bijzonder ca. 0,5 tot 2 gew.%.

De volgens de uitvinding toegepaste hydroxycarboxylpolymeren kunnen worden bereid volgens een van de vele, tot de stand der techniek behorende werkwijzen. Zo worden bijvoorbeeld zouten van poly-alfa-hydroxyacrylzuren van het volgens de uitvinding bruikbare type, en werkwijzen voor hun bereiding uitvoerig beschreven in US-A- 3.920.570, 3.994.969, 4.182.806, 4.005.136 en 4.107.411.

De volgens de uitvinding bruikbare perzuurstofverbindingen omvatten verbindingen waaruit waterstofperoxyde vrij komt in waterige milieus, zoals alkalimetaalperboraten, bijvoorbeeld natriumperboraat en kaliumperboraat, alkalimetaalperfosfaten en alkalimetaalpercarbonaten. De alkalimetaalperboraten hebben gewoonlijk de voorkeur vanwege hun beschikbaarheid in de handel en betrekkelijk lage prijs.

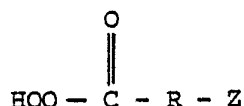
Gebruikelijke activatoren, zoals die worden beschreven bijvoorbeeld in kolom 4 van US-A- 4.259.200, zijn geschikt voor toepassing in combinatie met de vorengenoemde perzuurstofverbindingen, welke beschrijving door deze verwijzing deel uitmaakt van de onderhavige beschrijving. De gepolyacyleerde aminen zijn over het algemeen van bijzonder belang, waarbij tetra-acetylethyleendiamine (TAED) in het bijzonder een sterke voorkeur genieten in de activator. Met het oog op de houdbaarheid bij bewaren, heeft het TAED

8303639

bij voorkeur aanwezig in de wasmiddelen volgens de uitvinding in de vorm van agglomeraten of omhullende korrels, die het TAED en een geschikt dragermateriaal zoals een mengsel van natrium- en kaliumtrifosfaat, bevatten. Deze omhullende TAED-korrels worden geschikt bereid door het mengen van fijnverdeelde deeltjes uit natriumtrifosfaat en TAED en door op dit mengsel een waterige oplossing van kaliumtrifosfaat te sproeien, onder gebruikmaking van een geschikte granuleerinrichting, zoals een roterende schotelgranulator. Een typische methode voor de bereiding van dit type omhullend TAED wordt beschreven in US-A- 4.283.302.

De TAED-korrels hebben bij voorkeur de volgende deeltjesgrootteverdeling: 0-20% groter dan 150 μm ; 10-100% groter dan 100 μm maar kleiner dan 150 μm ; 0-50% kleiner dan 75 μm ; en 0-20% kleiner dan 50 μm . Een verdere bijzondere voorkeur genietende deeltjesgrootteverdeling is die, waarbij de middelbare deeltjesgrootte van het TAED bedraagt, d.w.z., 50% van de deeltjes hebben een afmeting groter dan 160 μm . De vorengenoemde verdelingen van de grootte hebben betrekking op het in de omhulde korrels aanwezige TAED en niet op de omhulde korrels zelf. De molecuulverhouding van perzuurstofverbinding tot activator kan variëren binnen ruime grenzen, alnaargelang welke perzuurstofverbinding en activator worden gekozen. Molecuulverhoudingen van ca. 0,5:1 tot ca. 25:1 zijn echter over het algemeen geschikt voor het verschaffen van een bevredigende bleekprestatie.

Het bleekmiddel kan naar keuze tevens een peroxyzuurverbinding in combinatie met de perzuurstofverbinding en activator bevatten. Bruikbare peroxyzuurverbindingen omvatten in water oplosbare peroxyzuren en hun in water oplosbare zouten. De peroxyzuren kunnen worden gekenschetst door de volgende algemene formule



waarin R een ca. 1 tot ca. 20 koolstofatomen bevattende alkyl- of alkyleengroep of een fenylgroep, en Z een of meer groepen gekozen uit de groepen bestaande uit waterstof, halogeen, alkyl-, aryl- en anionische groepen voorstelt.

De organische peroxyzuren en hun zouten kunnen ca. 1 tot ca. 4, bij voorkeur 1 of 2, peroxygroepen bevatten en zij kunnen alifatisch of

8303639

aromatisch zijn. De voorkeur genietende alifatische peroxyzuren omvatten diperoxyazelaïnezuur, diperoxydodecaandizuur en monoperoxybarnsteen-
zuur. Van de volgens de uitvinding bruikbare aromatische peroxyzuurver-
bindingen hebben monoperoxyftaalzuur (MPPA) vooral het magnesiumzout daarvan,
5 en doperoxyterftaalzuur bijzondere voorkeur. Een gedetailleerde beschrij-
ving van de bereiding van MPPA en zijn magnesiumzout wordt beschreven
op blz. 7 - 10, van EP-A- 27.693, openbaargemaakt op 29 april 1981,
welke vorengenoemde blz. 7 t/m 10 door deze verwijzing deel uitmaken van
deze beschrijving.

10 In een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding bevatten de
hier beschreven bleekmiddelen additionele en niet-polymeer sequestreer-
middel teneinde de stabiliteit van het peroxyzuur als blekende verbinding
in oplossing te verbeteren door zijn reactie met waterstofperoxyde bij
aanwezigheid van metaalionen te inhiberen. De hier gebruikte term
15 "sequestreermiddel" betreft organische verbindingen die in staat zijn
tot het vormen van een complex met Cu^{2+} -ion en op zodanige wijze, dat
de stabiliteitsconstante (pK) van de complexering gelijk is aan of
groter is dan 6, bij 25°C , in water, bij een ionenconcentratie van
0,1 mol/l, waarbij pK gewoonlijk wordt bepaald door de formule:
20 $\text{pK} = -\log K$, waarin K de evenwichtsconstante voorstelt. Zo zijn bijvoor-
beeld de pK-waarden voor het complexeren van koperionen met NTA en EDTA
onder de genoemde omstandigheden, 12,7 resp. 18,8. De volgens de uit-
vinding gebruikte sequestreermiddelen sluiten aldus gewoonlijk in deter-
gensformuleringen als builderzouten gebruikte anorganische verbindingen
25 uit. Geschikte sequestreermiddelen omvatten dienovereenkomstig natrium-
zouten van nitrilotriazijnzuur (NTA) ethyleendiaminetetraazijnzuur (EDTA),
diethyleentriaminepentaazijnzuur (DETPA), diethyleentriaminepentamethy-
leenfosfonzuur (DTPMP) en ethyleendiaminetetramethyleenfosfonzuur
(EDITEMPA). EDTA heeft bijzondere voorkeur voor toepassing volgens de
30 uitvinding.

De mengsels volgens de uitvinding bevatten een of meer oppervlak-
actieve middelen gekozen uit de groep bestaande uit anionogene, niet-
ionogene, kationogene, amfolytische en zwitterion detergentia.

Onder de volgens de uitvinding bruikbare anionogene oppervlak-
35 actieve middelen bevinden zich die oppervlakactieve middelen, die een
organische hydrofobe

8303639

groep met ca. 8 tot 26 koolstofatomen en bij voorkeur ca. 10 tot 18 koolstofatomen in haar moleculestructuur en minstens één in water oplosbaar makende groep gekozen uit de groep bestaande uit sulfonaat, sulfaat, carboxylaat, fosfonaat en fosfaat bevat, teneinde een in water oplosbare detergens te vormen.

Voorbeelden van geschikte anionogene detergentia omvatten zeep, zoals de in water oplosbare zouten (bijvoorbeeld de natrium-, kalium-, ammonium- en alkanolammoniumzouten) van hogere vetzuren of harszouten, die ca. 8 tot 20 koolstofatomen en bij voorkeur 10 tot 18 koolstofatomen bevatten.

Geschikte vetzuren kunnen worden verkregen uit oliën en wassoorten van dierlijke of plantaardige oorsprong, bijvoorbeeld talk, vet, cocosolie en mengsels daarvan. Bijzonder bruikbaar zijn de natrium- en kaliumzouten van de vetzuurmengsels afkomstig van cocosolie en talk, bijvoorbeeld natriumcocoszeep en kaliumtalkzeep.

De klasse van anionogene detergentia omvat tevens de in water oplosbare gesulfateerde en gesulfoneerde detergentia met een alkylradicaal met ca. 8 tot 26, en bij voorkeur ca. 12 tot 22 koolstofatomen. (De term "alkyl" omvat het alkylgedeelte van de hogere acylradicalen.). Voorbeelden van gesulfoneerde anionogene detergentia zijn de hogere alkylmononucleaire aromatische -sulfonaten, zoals de hogere alkylbenzeensulfonaten met ca. 10 tot 16 koolstofatomen in de hogere alkylgroep met een al of niet getakte keten, zoals bijvoorbeeld de natrium-, kalium- en ammoniumzouten van hogere alkylbenzeensulfonaten, hogere alkyltolueensulfonaten en hogere alkylfenolsulfonaten.

Andere geschikte anionogene detergentia zijn de alkeensulfonaten waaronder alkeensulfonaten met een lange keten, hydroxyalkaansulfonaten met een lange keten of mengsels van alkeensulfonaten en hydroxyalkaansulfonaten. De alkeensulfonaat detergentia kunnen op een gebruikelijke wijze worden bereid door omzetting van SO_3 met alkenen met een lange keten met ca. 8 tot 25 en bij voorkeur ca. 12 tot 21 koolstofatomen, welke alkenen beantwoorden aan de formule $\text{RCH}=\text{CHR}_1$ waarin R een hogere alkylgroep met ca. 6 tot 23 koolstofatomen en R_1 een alkylgroep met ca. 1 tot 17 koolstofatomen of waterstof voorstelt, onder vorming van een mengsel van sultonen en alkeensulfonzuren, dat vervolgens wordt behandeld om de sultonen om te zetten in sulfonaten. Andere voorbeelden van sulfaat- of

8303639

sulfonaat detergentia zijn alkaansulfonaten met ca. 10 tot 20 koolstofatomen en bij voorkeur ca. 15 tot 20 koolstofatomen. De primaire alkaansulfonaten worden bereid door omzetting van alfa-alkenen met een lange keten en bisulfieten. Alkaansulfonaten met de sulfonaatgroep verdeeld over de alkaanketen worden beschreven in US-A- 2.503.380, 2.507.088, 3.260.741, 3.372.188 en DE-G- 735.096. Andere bruikbare sulfaat- en sulfonaatdetergentia omvatten natrium- en kaliumsulfaten van hogere alcoholen met ca. 8 tot 18 koolstofatomen, zoals bijvoorbeeld natriumlaurylsulfaat en natriumtalcalkoholsulfaat, natrium- en kaliumzouten van alfa-sulfonylvetzuuresters met ca. 10 tot 20 koolstofatomen in de acylgroep, bijvoorbeeld methyl-alfa-sulfonyl- en methyl-alfa-sulfonyl-alkaaten, ammoniumsulfaten van mono- of diglyceriden van hogere ($C_{10} - C_{18}$) vetzuren, bijvoorbeeld stearine-monoglyceride-monosulfaat; natrium- en alkylol-ammoniumzouten van alkylpolyetheenoxysulfaten bereid door condensatie van 1 - 5 mol ethyleenoxide met 1 mol van een hogere ($C_8 - C_{18}$) alcohol; natrium-hogere-alkyl- ($C_{10} - C_{18}$) -glycerylethersulfonaten; en natrium- of kaliumalkylfenolpolyetheenoxysulfaten met ca. 1 - 6 oxyethyleengroepen per molecuul en waarbij de alkylradicalen ca. 8 tot 12 koolstofatomen bevatten.

De grootste voorkeur genietende, in water oplosbare anionogene detergensverbindingen zijn de ammonium- en gesubstitueerd-ammonium- (zoals mono-, di- en triëthanolamine), alkalimetaal- (zoals natrium en kalium) en aardalkalimetaal- (zoals calcium en magnesium) -zouten van de hogere alkylbenzeensulfonaten, alkaansulfonaten en hogere alkylsulfaten. Van de bovenstaande opgesomde anionogene verbindingen gaat de sterkste voorkeur uit naar de natrium-lineair-alkylbenzeensulfonaten. (LABS).

De niet-ionogene synthetische organische detergentia worden gekenmerkt door de aanwezigheid van een organische hydrofobe groep en een organische hydrofiele groep en zij worden bijvoorbeeld bereid door de condensatie van een organische alifatische of alkyl-aromatische hydrofobe verbinding met ethyleenoxide (hydrofiel van aard). Praktisch iedere hydrofobe verbinding met een carboxyl-, hydroxyl-, amino- of aminogroep met een aan de stikstof gebonden vrije waterstof kan worden gecondenseerd met ethyleenoxide of met het polyhydratatieproduct daarvan, polyethy-

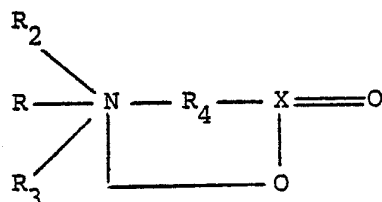
8303639

leenglycol, onder vorming van een niet-ionogene detergens. De lengte van de hydrofiele of polyoxyethyleenketen kan gemakkelijk worden aangepast om het gewenste evenwicht tussen de hydrofobe en hydrofiele groepen te bereiken.

5 De niet-ionogene detergentia omvatten het polyethyleenoxydecondensaat van 1 mol alkylfenol met ca. 6 - 12 koolstofatomen in een configuratie van een al of niet vertakte keten met ca. 5 - 30 moletheenoxyde. Voorbeelden van de vorengenoemde condensaten omvatten nonylfenol gecondenseerd met 9 mol etheenoxyde; dodecylfenol gecondenseerd met
10 15 mol etheenoxyde, en dinonylfenol gecondenseerd met 15 mol etheenoxyde. Condensatieprodukten van de overeenkomstige alkylthiofenolen met 5 - 30 mol etheenoxyde zijn eveneens geschikt.

Van de bovengenoemde typen niet-ionogene oppervlakactieve middelen hebben die van het type geëthoxyleerde alcohol de voorkeur. Bij-
15 zondere voorkeur genietende niet-ionogene oppervlakactieve middelen omvatten het condensatieprodukt van cocosvetalcohol met ca. 6 mol etheenoxyde per mol cocosvetalcohol, het condensatieprodukt van talkvetalcohol met ca. 11 moletheenoxyde per mol talkvetalcohol, het condensatieprodukt van een secundaire vetalcohol met ca. 11 tot 15 koolstof-
20 atomen met ca. 9 mol etheenoxyde per mol vetalcohol en condensatieprodukten van meer of minder vertakte primaire alcoholen, waarvan de vertakkingen overwegend uit 2-methyl bestaan, met ca. 4 - 12 mol etheenoxyde.

Zwitteriondetergentia zoals de betainen en sulfobetainen, met de
25 volgende formule:



zijn eveneens bruikbaar, waarbij R een alkylgroep met ca. 8 - 18 koolstofatomen voorstelt, R₂ en R₃ ieder een alkyleen- of hydroxyalkyleengroep met ca. 1 - 4 koolstofatomen voorstellen, R₄ een alkyleen- of
30 hydroxyalkyleengroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt en X de betekenis heeft van C of S = O. De alkylgroep kan één of meer tussenschakels

8303639

bevatten, zoals amido-, ether- of polyetherschakels of niet-functionele substituenten, zoals hydroxyl of halogeen, die het hydrofobe karakter van de groep in hoofdzaak niet beïnvloeden. Wanneer X de betekenis heeft van C, dan wordt het detergens een betaine genoemd, en wanneer X de betekenis heeft van $S = O$, dan wordt het detergens een sulfobetaine of sultaine genoemd.

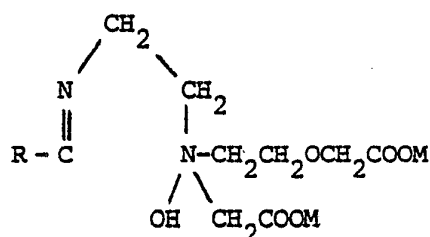
Kationogene oppervlakactieve middelen kunnen eveneens worden gebruikt. Zij omvatten oppervlakactieve detergensverbindingen die een organische hydrofobe groep, die een onderdeel vormt van een kation wanneer de verbinding is opgelost in water, en een anionogene groep bevatten. Typische kationogene oppervlakactieve middelen zijn aminen en quaternaire ammoniumverbindingen.

Voorbeelden van geschikte synthetische kationogene detergentia omvatten: normale primaire aminen met de formule RNH_2 , waarin R een alkylgroep met ca. 12 - 15 koolstofatomen voorstelt; diaminen met de formule $RNHC_2H_4NH_2$, waarin R een alkylgroep met ca. 12 - 22 koolstofatomen voorstelt, zoals N-2-aminoëthylstearylamine en N-2-aminoëthylmyristylamine; een amidogroep bevattende aminen zoals die met de formule $R_1CONHC_2H_4NH_2$, waarin R_1 een alkylgroep met ca. 8 - 20 koolstofatomen voorstelt, zoals N-2-aminoëthylstearylamide en N-aminoëthylmyristylamide; quaternaire ammoniumverbindingen waarbij typisch een van de aan het stikstofatoom gebonden groepen een alkylgroep met ca. 8 - 22 koolstofatomen is en drie van de aan het stikstofatoom gebonden groepen alkylgroepen met 1 - 3 koolstofatomen zijn, met inbegrip van inerte substituenten dragende alkylgroepen, zoals fenylgroepen, en een anion aanwezig is, zoals halogeen, acetaat, methosulfaat enz. De alkylgroep kan tussenschakels bevatten, zoals amidogroepen, die het hydrofobe karakter van de groep in hoofdzaak niet beïnvloeden, bijvoorbeeld stearyl-amido-propyl-quaternair-ammoniumchloride. Typische quaternair-ammonium detergentia zijn ethyldimethylstearylammmoniumchloride, benzyldimethylstearylammmoniumchloride, trimethylstearylammmoniumchloride, trimethylcetylammmoniumbromide, dimethylethyllaurylammmoniumchloride, dimethylpropylmyristylammmoniumchloride en de overeenkomstige methosulfaten en acetaten.

Amfolytische detergentia zijn ook geschikt volgens de uitvinding. Amfolytische detergentia zijn in de techniek bekend en vele bruikbare

8303639

detergentia uit deze klasse worden beschreven door A.M. Schwartz, J.W. Perry en J. Birch in "Surface Active Agents and Detergents," Interscience Publishers, New York, 1958, band 2. Voorbeelden van geschikte amfotere detergentia omvatten: alkyl-beta-iminodipropionaten, $RN(C_2H_4COOM)_2$; alkyl-beta-aminopropionaten, $RN(H)C_2H_4COOM$; en imidazoolderivaten met een lange keten en met de algemene formule:



waarbij in ieder van de bovenstaande formules R een acyclische hydrofobe groep met ca. 8 - 18 koolstofatomen, en M een kation om de lading van het anion te neutraliseren, voorstelt. Specifieke bruikbare amfotere detergentia omvatten het dinatriumzout van undecylcycloimidiniummethoxyethionzuur-2-ethionzuur, dodecyl-beta-alanine en het inwendige zout van 2-trimethylaminolaurinezuur.

De wasmiddelen met bleekwerking volgens de uitvinding bevatten naar keuze een builder voor detergentia van het algemeen in detergens formuleringen toegepaste type. Bruikbare builders omvatten ieder van de gebruikelijke anorganische, in water oplosbare builderzouten, zoals bijvoorbeeld in water oplosbare zouten zoals fosfaten, pyrofosfaten, orthofosfaten, polyfosfaten, silicaten, carbonaten en dergelijke. Organische builders omvatten in water oplosbare fosfonaten, polyfosfonaten, polyhydroxysulfonaten, polyacetaten, carboxylaten, polycarboxylaten, succinaten en dergelijke.

Specifieke voorbeelden van anorganische fosfaatbuilders omvatten natrium- en kaliumtripolyfosfaten, -pyrofosfaten en hexametafosfaten. De organische polyfosfonaten omvatten specifiek bijvoorbeeld de natrium- en kaliumzouten van ethaan-1-hydroxy-1,1-difosfonzuur en ethaan-1,1,2-trifosfonzuur. Voorbeelden van deze en andere, fosforbevattende builderverbindingen worden beschreven in US-A- 3.213.030, 3.422.021, 3.422.137 en 3.400.176. Pentanatriumtripolyfosfaat en tetranatriumpyrofosfaat zijn bijzondere voorkeur genietende, in water oplosbare anorganische builders.

8303639

Specifieke voorbeelden van geen fosforbevattende anorganische builders omvatten in water oplosbare anorganische carbonaten, bicarbonaten en silicaten, waarvan de alkalimetaalzouten, bijvoorbeeld de natrium- en kaliumzouten bijzonder bruikbaar zijn volgens de uitvinding.

5 In water oplosbare organische builders zijn eveneens bruikbaar. Zo zijn bijvoorbeeld de alkalimetaal-, ammonium- en gesubstitueerde ammoniumpolyacetaten, -carboxylaten, -polycarboxylaten en -polyhydroxy-sulfonaten nuttige builders voor de mengsels en processen volgens de uitvinding. Specifieke voorbeelden van polyacetaat- en polycarboxy-
10 laatbuilders omvatten natrium-, kalium-, lithium-, ammonium- en gesubstitueerde ammoniumzouten van ethyleendiaminotetraazijnzuur, nitrilotriazijnzuur, benzeenpolycarbonzuren (d.i. penta- en tetracarbonzuur), carboxymethoxybarnsteen- en citroenzuur.

In water onoplosbare builders kunnen eveneens worden toegepast,
15 in het bijzonder de complexe silicaten en meer in het bijzonder de complexe natriumaluminiumsilicaten, bijvoorbeeld zeolieten, zoals zeoliet 4A, een zeoliet van het molecuultype waarbij het eenwaardige kation natrium is en de poriëngrootte ca. $4 \text{ \AA}^0$ bedraagt. De bereiding van dit type zeoliet wordt beschreven in US-A- 3.114.603. De zeolieten kunnen amorf
20 of kristallijn zijn en hydratatie water bevatten, zoals de zaakkundige bekend is.

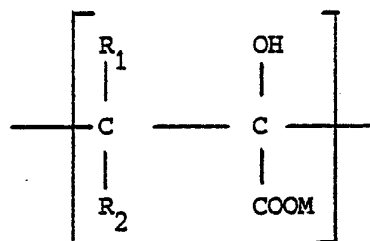
De toepassing van inerte, in water oplosbare zouten als vulmiddel is gewenst in de wasmiddelen volgens de uitvinding. Een voorkeur genietend zout als vulmiddel is een alkalimetaalsulfaat, zoals kalium- of
25 natriumsulfaat, waarvan het laatstgenoemde bijzondere voorkeur heeft.

Verschillende adjuvantia kunnen worden opgenomen in de wasmiddelen met bleekwerking volgens de uitvinding. Voorbeelden daarvan zijn kleurgevende middelen, bijvoorbeeld pigmenten en kleurstoffen; middelen om herafzetting van vuil te voorkomen, zoals carboxymethylcellulose;
30 optische witmiddelen, zoals anionogene, kationogene en niet-ionogene witmiddelen; schuimstabilisatoren, zoals alkanolamiden; proteolytische enzymen; reukstoffen en dergelijke, die alle bekend zijn aan de ter zake van het wassen van weefsels deskundige voor toepassing in wasmiddelen.

35 Een voorkeurswasmiddel volgens de uitvinding bevat typisch (a)

8303639

ca. 2 tot 50 gew.% van een bleekmiddel bestaande uit een perzuurstof-
verbinding in combinatie met een activator daarvoor; (b) ca. 0,1 tot
ca. 5 gew.% van een polymeer welke monomeereenheden met de formule



5 bevat, waarin R_1 en R_2 waterstof of een alkylgroep met 1 tot 3 koolstof-
atomen voorstellen en M waterstof of een alkalimetaal-, aardalkalimetaal-
of ammoniumkation voorstelt, (c) ca. 3 tot 50 gew.% van een oppervlak-
actief middel als detergens, (d) ca. 1 tot 60 gew.% van een zout als
builder voor detergentia en (e) ca. 0 tot 10 gew.% van een niet-polymeer
10 sequestreermiddel. De rest van het mengsel bestaat overwegend uit water,
zouten als vulmiddel, zoals natriumsulfaat, en ondergeschikte hoeveel-
heden toevoegsels gekozen uit de bovenstaand beschreven verschillende
adjuvantia.

De wasmiddelen met bleekwerking volgens de uitvinding zijn uit
15 afzonderlijke deeltjes bestaande mengsels die kunnen worden bereid door
sproeidrogen als ook volgens methoden, waarbij de individuele bestand-
delen droog worden gemengd of worden geagglomereerd. De mengsels worden
bij voorkeur bereid door sproeidrogen van een waterige dispersie van de
voor warmte niet gevoelige bestanddelen onder vorming van de door ver-
20 sproeien gedroogde deeltjes, gevolgd door menging van deze deeltjes met
de voor warmte gevoelige bestanddelen, zoals het bleekmiddel (namelijk
de perzuurstofverbinding en organische activator) en adjuvantia, zoals
parfum en enzymen. Het mengen wordt geschikt uitgevoerd in apparatuur,
zoals een roterende trommel. Het in het bijzonder in de wasmiddelen met
25 bleekwerking te gebruiken poly-alfa-hydroxyacrylaat wordt geschikt ge-
vormd door een voorloper ervan in de vorm van een polylacton toe te voe-
gen aan de zich in een van een stoomverwarmingsmantel voorziene menger
bevindende dispersie, waar het wordt gehydroliseerd en vervolgens ge-
neutraliseerd (gewoonlijk met NaOH), onder vorming van het natrium-poly-
30 alfa-hydroxyacrylaat als bestanddeel van de door sproeidrogen gevormde
detergensdeeltjes.

8303639

De wasmiddelen met bleekwerking volgens de uitvinding worden toe-
gevoegd aan de wasoplossing in een voldoende hoeveelheid om ca. 3 tot
100 delen actieve zuurstof per millioen delen oplossing te verkrijgen,
waarbij concentratie van ca. 5 tot ca. 40 ppm over het algemeen de voor-
keur heeft.

VOORBEELD I

Een voorkeurswasmiddel met bleekwerking bevat de volgende be-
standdelen:

	<u>Bestanddeel</u>	<u>Gew. %</u>
10	natrium-(lineair C ₁₀ -C ₁₃ -alkyl)-benzeen sulfonaat	5
	geëthoxyleerde primaire C ₁₁ -C ₁₈ -alcohol (11 mol EO per mol alcohol)	3
	zeep (natriumzout van C ₁₂ -C ₂₂ -carbonzuur)	5
15	pentanatriumtripolyfosfaat (TPP)	40
	EDTA	0,5
	TAED	2,3
	natriumsilicaat	3
	natrium-PLAC ⁽¹⁾	1
20	natriumperboraat-tetrahydraat	13,2
	optische witmiddelen en pigment	0,2
	parfum	0,3
	proteolytische enzymen	0,3
	natriumsulfaat en water	rest
25	⁽¹⁾ De in deze beschrijving gebezigde aanduiding voor natrium-poly- alfa-hydroxyacrylaat.	

Het vorengenoemde produkt wordt bereid door sproeidrogen van een
waterige dispersie die 60 gew.% van een alle bovenstaande bestanddelen
behalve de enzymen, het parfum, TAED en natriumperboraat bevattend
mengsel bevat; het natrium-PLAC wordt niet als zodanig in de waterige
dispersie gebracht, maar in plaats daarvan wordt een voorloper ervan,
het aan het dehydratatieprodukt van een polyhydroxyacrylzuur beantwoor-
dende polylacton in de van een stoomverwarmingsmantel voorziene menger

8303639

gebracht, waar het hydrolyseert en wordt geneutraliseerd onder vorming van het natrium-PLAC in het door sproeidrogen verkregen poeder. Het resulterende, uit afzonderlijke deeltjes bestaande en door sproeidrogen verkregen produkt heeft een deeltjesgrootte in het gebied van 14 tot 5 270 mesh (zeefserie van de V.S.) v.A.). Het door sproeidrogen verkregen produkt werd vervolgens gemengd in een roterende trommel met de passende hoeveelheden natriumperboraat met een soortgelijke deeltjesgrootte, TAED, enzym en parfum en levert aldus een uit afzonderlijke deeltjes bestaand produkt met de bovengenoemde samenstelling en met een vochtgehalte van 10 ca. 13 gew.% op.

Het bovenstaand beschreven produkt wordt gebruikt voor het wassen van vuile weefsels door wassen met de hand als ook in een wasmachine, waarbij een goede was- en bleekprestatie wordt verkregen met de beide wasmethoden.

15 Andere bevredigende produkten kunnen worden verkregen door variatie van de concentraties van de volgende hoofdbestanddelen van het bovenstaand beschreven mengsel en wel als volgt:

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gew.%</u>
	alkylbenzeensulfonaat	4-12
20	geëthoxyleerde alcohol	1-6
	zeep	1-10
	TPP	15-50
	enzymen	0,1-1
	EDTA	0,1-2
25	TAED	1-10
	natriumperboraat	5-20
	natrium PLAC	0,1-5

Uit sterk geconcentreerd, voor zwaar werk bestemd waspoeder kunnen het alkylbenzeensulfonaat en de zeep als bestanddelen van het 30 "bovenstaand beschreven mengsel worden weggelaten en het gehalte aan geëthoxyleerde alcohol kan worden vergroot tot een bovenste grens van 20%.

8303639

VOORBEELD II

Bleekproeven worden uitgevoerd zoals onderstaand beschreven, waarbij een vergelijking wordt gemaakt van de bleekprestaties van wasmiddelen met bleekwerking, die aan elkaar gelijk zijn behalve de hoeveelheid natrium-poly-alfa-hydroxyacrylaat (hierna "natrium-PLAC" genoemd) in het wasmiddel. De wasmiddelen worden geformuleerd door aan een door sproeidrogen verkregen wasmiddel achteraf korrels natriumperboraat-tetrahydraat en tetraäcethylethyleendiamine (TAED) toe te voegen ter vorming van onderstaand in tabel 1 beschreven wasmiddelen met bleekwerking.

TABEL 1

	<u>Bestanddeel</u>	<u>Samenstelling</u>					
		gew. %					
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
	natrium-(lineair C ₁₀ -C ₁₃ -alkyl)-benzeen sulfonaat	6	6	6	6	6	6
	geëthoxyeerde primaire C ₁₁ -C ₁₈ -alcohol	3	3	3	3	3	3
15	(11 mol EO per mol alcohol)						
	zeep (natriumzout van C ₁₂ -C ₂₂ -carbonzuur)	4	4	4	4	4	4
	natriumsilicaat (1Na ₂ O:2SiO ₂)	4	4	4	4	4	4
20	natrium-PLAC	0,0	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0
	pentanatriumtripolyfosfaat (TPP)	32	32	32	32	32	32
	optisch witmiddel (stilbeen)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	natriumperboraat-tetrahydraat	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	TAED	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
25	natriumsulfaat en water	rest					

PROEFVOORSCHRIFT

Bleekproeven werden uitgevoerd in een toestel van Ahiba bij maximumtemperaturen van 60 resp. 80°C, zoals verderop wordt beschreven. 600 ml leidingwater met een hardheid van ca. 320 ppm, als calciumcarbonaat, wordt in ieder van zes emmers van de Ahiba gebracht. Zes lapjes van katoen (8 cm x 12 cm), vuil van immedial zwart worden in iedere

8303639

emmer gebracht, waarbij de beginwaarde van de reflectie van ieder lapje werd gemeten met een reflectometer van Gardner XL 20.

5 Telkens 6 g van de in tabel 1 beschreven wasmiddelen A tot en met F wordt in ieder van de zes emmers van de Ahiba aangebracht, telkens een ander wasmiddel in iedere ~~emmer~~ emmer. De wasmiddelen met bleekwerking worden grondig gemengd in iedere emmer met een toestel van het blender-type en daarna wordt de wascyclus op gang gebracht. Men laat de begintemperatuur van het bad, 30°C, stijgen met ca. 1°C/min tot de maximale proeftemperatuur (60°C of 80°C) wordt bereikt, welke maximumtemperatuur vervolgens
10 gedurende ca. 15 minuten wordt gehandhaafd. De emmers worden vervolgens verwijderd en ieder lapje wordt tweemaal gewassen met koud water en gedroogd.

De eindwaarde van de reflectie van de lapjes wordt gemeten en het verschil (ΔR_d) tussen de eindwaarde en de beginwaarde van de reflectie wordt bepaald. Een gemiddelde waarde van ΔR_d voor de zes lapjes
15 in iedere emmer wordt vervolgens berekend. De resultaten van de bleekproeven zijn vermeld in tabel 2, waarbij de waarden van ΔR_d worden gegeven als een gemiddelde waarde van het betrokken mengsel en de aangegeven proef.

20

TABEL 2

ΔR_d (gemiddeld)

Vuil: immediat zwart

Proeftem- peratuur	0% natrium- PLAC (A)	0,6% natrium- PLAC (B)	1,2% natrium- PLAC (C)	1,8% natrium- PLAC (D)	2,4% natrium- PLAC (E)	3,0% natrium- PLAC (F)
60°C	6,2	6,3	6,7	6,9	7,3	7,3
80°C	10,5	10,9	11,2	11,8	12,4	12,8

25

Uit tabel 2 blijkt, dat hoe groter de hoeveelheid natrium-PLAC is in het wasmiddel, hoe beter de resulterende bleekprestatie,

8303639

VOORBEELD III

De concentratie van peroxyzuur (perazijnzuur) in oplossing en de concentratie aan totale actieve zuurstof worden bepaald als functie van de tijd voor wasoplossingen, die ieder van de in tabel 3 beschreven wasmiddelen G tot en met J bevatten. Het proefvoorschrift is als volgt:

1 l leidingwater wordt in een bekerglas met een inhoud van 2 l gebracht en vervolgens verhit op een constante temperatuur van 60°C in een waterbad. 10 g van het wasmiddel dat wordt onderzocht wordt in het bekerglas gebracht (tijd = 0) onder grondig mengen om een uniforme wasoplossing te vormen. Na bepaalde perioden (3, 7, 13, 20 en 30 minuten), worden twee aliquote porties van 50 ml uit iedere wasoplossing genomen en de concentratie aan totale actieve zuurstof en de perazijnzuur concentratie worden bepaald volgens de onderstaand beschreven voorschriften.

Bepaling van de totale concentratie aan actieve O₂

Een van de vorengenoemde aliquote porties van 50 ml wordt in een erlenmayer kolf met een inhoud van 300 ml gegoten, die is voorzien van een ingeslepen stop en die 15 ml van een zwavelzuur/molybdaat mengsel bevat, welk mengsel in grote hoeveelheden was bereid door het oplossen van 0,18 g ammoniummolybdaat in 750 ml gedeïoniseerd water, waaraan vervolgens onder roeren 320 ml H₂SO₄ (ca. 36 N) werd toegevoegd. De oplossing in de erlenmayer kolf wordt grondig gemengd en daarna wordt 5 ml 10% 's KJ-oplossing in gedeïoniseerd water eraan toegevoegd. De erlenmayer kolf wordt hermetisch gesloten met een stop en wordt geschud, waarna men deze gedurende 7 minuten in het donker laat staan. De oplossing in de kolf wordt vervolgens getitreerd met een oplossing van 0,1 N natriumthiosulfaat in gedeïoniseerd water. De vereiste hoeveelheid thiosulfaat, in ml, is gelijk aan de totale concentratie aan actieve zuurstof, in mmol/l in de wasoplossing. De resultaten van de proeven met de drie onderzochte wasmiddelen treft men aan in tabel 4.

Bepaling van de perazijnzuur concentratie

Een aliquote portie van 50 ml wordt onder roeren in een ca. 100 g fijngestampt ijs bevattend bekerglas met een inhoud van 400 ml gegoten, gevolgd door de toevoeging van 10 ml azijnzuur (analytische kwaliteit)

8303639

en 5 ml van de vorengenoemde waterige 10%'s KJ-oplossing, waarbij het mengsel grondig wordt geroerd na iedere toevoeging. De resulterende oplossing wordt vervolgens onmiddellijk getitreerd met de vorengenoemde 0,1 N thiosulfaatoplossing tot de geelbruine kleur verdwijnt. Het vereiste volume thiosulfaat, in ml, is gelijk aan de peroxyzuurconcentratie, in mmol/l, in de wasoplossing. De proefresultaten treft men aan in tabel 4.

TABEL 3

<u>Bestanddeel</u>		<u>Samenstelling</u>		
		gew. %		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10	natrium-(lineair C ₁₀ -C ₁₃ -alkyl)-benzeen sulfonaat	6,0	6,0	6,0
	geëthoxyleerde primaire C ₁₁ -C ₁₈ -alcohol (11 mol EO per mol alcohol)	3,0	3,0	3,0
15	zeep (natriumzout van C ₁₂ -C ₂₂ -carbonzuur)	4,0	4,0	4,0
	pentanatriumtripolyfosfaat (TPP)	32,0	32,0	32,0
	natriumdisilicaat	4,0	4,0	4,0
	natrium-PLAC	0,0	1,0	3,0
20	EDTA	0,0	0,50	0,0
	TAED	5,0	5,0	5,0
	natriumperboraat-tetrahydraat	6,0	6,0	6,0
	optische witmiddelen	0,2	0,2	0,2
	natriumsulfaat en water		rest	

8303639

TABEL 4

Totale concentratie van de actieve zuurstof in de wasoplossing (mmol/l)

<u>Tijd (min)</u>	<u>zonder</u>	<u>met 1%</u>	<u>met 3%</u>
	<u>natrium-PLAC</u>	<u>natrium-PLAC</u>	<u>natrium-PLAC</u>
	(G)	(H)	(J)
3	2,75	3,2	3,4
7	2,0	2,8	3,3
13	1,45	2,2	3,15
20	1,0	1,8	2,9
30	0,5	1,3	2,3

Perazijnzuurconcentratie in de wasoplossing (mmol/l)

<u>Tijd (min)</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>J</u>
3	2,4	2,8	2,9
7	1,9	2,5	2,7
13	1,30	2,0	2,3
20	0,9	1,5	1,8
30	0,40	1,0	1,1

- 15 Zoals duidelijk blijkt uit tabel 4, zijn de natrium-PLAC bevattende wasmiddelen aanmerkelijk stabiel en zij worden gekenmerkt door het veel langzamer verlorengaan van het peroxyzuur als bleekmateriaal uit de oplossing, alsook door een ruimere beschikbaarheid van de totale actieve zuurstof in vergelijking met het overeenkomstige wasmiddel G, dat geen PLAC bevat.
- 20

VOORBEELD IV

- In dit voorbeeld worden de stabiliserende eigenschappen van EDTA en natrium-PLAC vergeleken met betrekking tot de in de wasoplossing gemeten hoeveelheid actieve zuurstof. Het gevolgde proefvoorschrift is hetzelfde als dat werd beschreven in voorbeeld II.
- 25 De onderzochte wasmiddelen omvatten wasmiddel H, dat natrium-PLAC en EDTA bevat, en wasmiddel K, dat EDTA maar geen natrium-PLAC bevat, welke beide wasmiddelen zijn beschreven in de onderstaande tabel 5. Een vergelijking van de was-

8303650

middelen H en K met wasmiddel G (beschreven in tabel 3) dat geen natrium-PLAC of een ander sequestreer- middel bevat, treft men aan in tabel 6.

TABEL 5

<u>Bestanddeel</u>	<u>Samenstelling</u>	
	<u>gew. %</u>	
	<u>K</u>	<u>H</u>
5 natrium-(lineair C ₁₀ -C ₁₃ -alkyl)-benzeensulfonaat	6,0	6,0
geëthoxyleerde primaire C ₁₁ -C ₁₈ -alcohol (11 mol EO per molecuul alcohol)	3,0	3,0
zeep (natriumzout van C ₁₂ -C ₂₂ -carbonzuur	4,0	4,0
10 pentanatriumtripolyfosfaat (TPP)	32,0	32,0
natriumdisilicaat	4,0	4,0
natrium-PLAC	0,0	1,0
EDTA	1,0	0,5
TAED	5,0	5,0
15 natriumperboraat-tetrahydraat	6,0	6,0
optische witmiddelen	0,2	0,2
natriumsulfaat en water	rest	

TABEL 6

Totale hoeveelheid actieve zuurstof in de wasoplossing (mmol/l)

20	<u>Tijd (min)</u>	<u>geen sequestreermiddel</u>	<u>met 1% EDTA</u>	<u>met 1% PLAC en 0,5% EDTA</u>
		(G)	(K)	(H)
	3	2,8	2,9	3,2
	7	2,0	2,3	2,8
	13	1,5	1,7	2,2
	20	1,0	1,3	1,8

25 Zoals blijkt uit tabel 6, wordt aan de aanwezigheid van natrium-PLAC in wasmiddel H een aanmerkelijke verbetering van de stabiliteit van het bleekmateriaal (d.i. actieve zuurstof) toegeschreven, in het bijzon-

8303639

der na langere perioden, een en ander in vergelijking met de wasmiddelen
G en K.

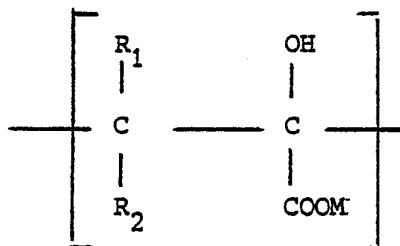
8303639

C O N C L U S I E S

1. Uit afzonderlijke deeltjes bestaand wasmiddel met bleekwerking, bevattend:

(a) een bleekmiddel bestaande uit een anorganische perzuurstofverbinding in combinatie met een activator daarvoor,

5 (b) ca.0,1 tot ca.5 gew.% berekend op het gewicht van het wasmiddel, van een polymeer dat monomeereenheden met de formule:



10 bevat, waarin R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar waterstof of een alkylgroep met 1 - 3 koolstofatomen voorstellen en M waterstof of een alkalimetaal-, aardalkali-metaal of ammoniumkation voorstelt en

(c) minstens één oppervlakactief middel gekozen uit de groep bestaande uit anionogene, kationogene, niet-ionogene, amfolytische en zwitterion detergentia.

15 2. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het bleekmiddel bestaat uit een alkalimetaalperboraat in combinatie met tetra-acetyl-ethyleendiamine (TAED).

3. Wasmiddel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het TAED zich bevindt in korrels in combinatie met een mengsel van natrium- en kaliumtrifosfaat.

20 4. Wasmiddel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het TAED de volgende deeltjesgrootteverdeling heeft: 0-20% groter dan 150 μ m, 10-100% groter dan 100 μ m maar kleiner dan 150 μ m, 0-50% kleiner dan 75 μ m en 0-20% kleiner dan 50 μ m.

25 5. Wasmiddel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat ca. 50% van de TAED-deeltjes groter zijn dan 160 μ m.

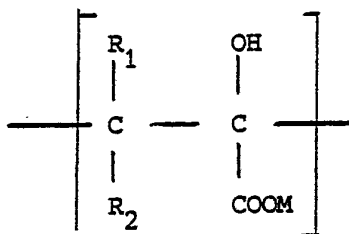
6. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het bleekmiddel tevens een peroxyzuurverbinding bevat.

7. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymeer een alkalimetaal-poly-alfalhydroxyacrylaat is.

8303639

8. Wasmiddel volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de polymeerconcentratie ca. 0,5 tot ca. 3 gew.% bedraagt.
9. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het tevens een builderzout voor wasmiddelen bevat.
- 5 10. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het oppervlakactieve middel bestaat uit een anionogeen detergens.
11. Wasmiddel volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het anionogene detergens een lineair alkylbenzeensulfonaat is.
12. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het tevens
10 een niet-polymeer sequestreermiddel bevat.
13. Wasmiddel volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het sequestreermiddel bestaat uit ethyleendiaminotetraäzijnzuur (EDTA).
14. Uit afzonderlijke deeltjes bestaand wasmiddel met bleekwerking bevattend:
- 15 (a) ca. 2 tot ca. 50 gew.% van een bleekmiddel bestaande uit een anorganische perzuurstofverbinding in combinatie met een activator daarvoor;
- (b) ca. 0,1 tot ca. 5 gew.% van een polymeer dat monomeereenheden met de formule

20



- bevat, waarin R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar waterstof of een alkylgroep met 1 - 3 koolstofatomen voorstellen en M waterstof of een alkalimetaal-, aardalkalimetaal- of ammoniumkation voorstelt,
- (c) ca. 3 tot 50 gew.% van minstens één oppervlakactief middel als detergens, gekozen uit de groep bestaande uit anionogene, kationogene, niet-ionogene, amfolytische en zwitterion detergentia;
- 25 (d) ca. 1 tot ca. 60 gew.% van een builderzout voor wasmiddelen;
- (e) ca. 0 tot ca. 10 gew.% van een niet-polymeer sequestreermiddel; en
- (f) voor de rest water en naar keuze zouten als vulmiddel.
15. Wasmiddel volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat het bleekmiddel bestaat uit een alkalimetaalperboraat in combinatie met TAED.
- 30

8303639

16. Wasmiddel volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat het TAED zich bevindt in korrels in combinatie met een mengsel van natrium- en kaliumtrifosfaat.

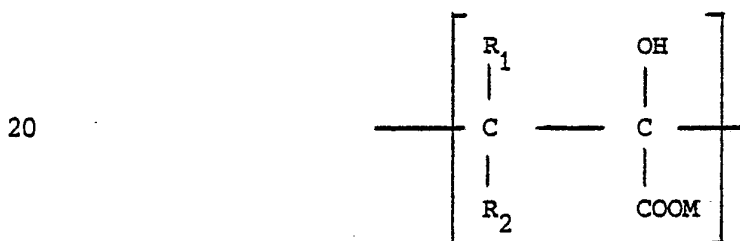
17. Wasmiddel volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat het TAED de volgende deeltjesgrootteverdeling heeft: 0-20% groter dan 150 μm , 10-100% groter dan 100 μm maar kleiner dan 150 μm , 0-50% kleiner dan 75 μm en 0-20% kleiner dan 50 μm .

18. Wasmiddel volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat ca. 50% van de TAED-deeltjes groter zijn dan 160 μm .

19. Wasmiddel volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat het sequestreermiddel bestaat uit ethyleendiaminotetraazijnzuur.

20. Werkwijze voor het bleken, die daaruit bestaat, dat het te bleken, vlekken bevattende en/of vuile materiaal in aanraking wordt gebracht met een waterige oplossing van een uit afzonderlijke deeltjes bestaand wasmiddel met bleekwerking, bevattend:

- (a) een bleekmiddel bestaande uit een anorganische perzuurstofverbinding in combinatie met een activator daarvoor,
- (b) ca. 0,1 tot ca. 5 gew.%, berekend op het gewicht van het wasmiddel, van een polymeer dat monomeereenheden met de formule



bevat, waarin R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar waterstof of een alkylgroep met 1 - 3 koolstofatomen voorstellen en M waterstof of een alkalimetaal-, aardalkalimetaal of ammoniumkation voorstelt en

(c) minstens één oppervlakactief middel gekozen uit de groep bestaande uit anionogene, kationogene, niet-ionogene, amfolytische en zwitterion detergentia.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat het bleekmiddel aanwezig is in het wasmiddel in een hoeveelheid van ca. 2 tot ca. 50 gew.%, het oppervlakactieve middel als detergens aanwezig is in het wasmiddel in een hoeveelheid van ca. 3 tot ca. 50 gew.% en het wasmiddel bovendien een builderzout bevat in een hoeveelheid van ca. 1 tot ca. 60 gew.%.

8303639

22. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat het wasmiddel bovendien een niet-polymeer sequestreermiddel bevat.
23. Werkwijze volgens conclusie 22, met het kenmerk, dat het
5 sequestreermiddel EDTA is.
24. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat het bleekmiddel bestaat uit een alkalimetaalperboraat in combinatie met TAED.
25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat het TAED aanwezig is in korrels in combinatie met een mengsel van natrium- en
10 kaliumtrifosfaat.
26. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat ca. 50% van de TAED-deeltjes groter zijn dan 160 μm .
27. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat het polymeer een alkalimetaal-poly-alfa-hydroxyacrylaat is.
- 15 28. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat de polymeerconcentratie in het wasmiddel ca. 0,5 tot ca. 3 gew.% bedraagt.

8303639