

ÖZET**FORMÜLASYONLAR, BUNLARIN BULAŞIK YIKAMA BİLEŞİMLERİ OLARAK
KULLANIMLARI VE ÜRETİMİ**

Mevcut buluş aşağıdakileri içeren formülasyonlar ile ilgilidir, her birinde ilgili
5 formülasyonun katı madde içeriğine göre

(A) toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 1 ila % 50 aralığında metil glisin di- asetik asit (MGDA), glutamik asit di- asetat (GLDA) ve de bunların tuzlarından seçilen en azından bir bileşik,

(B) toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,01 ila % 0,4 aralığında çinko olarak
10 belirtilmiş olan en azından bir çinko- tuzu,

(C) toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,001 ila % 0,045 aralığında etilen imin'in homo- veya ko- polimeri, ve

(D) gerektiği durumda ağırlık yüzdesi olarak % 0,05 ila % 15 ağartıcı madde.

İSTEMLER

1. Bir formülasyon olup, özelliği:

her seferinde ilgili formülasyonun katı madde içeriğine göre,

(A) metil glisin di- asetik asit (MGDA), glutamik asit di- asetat (GLDA) ve de bunların tuzlarının arasından seçilen, toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 1 ila % 50 aralığında en azından bir bileşik,

(B) toplam olarak, ağırlık yüzdesi olarak % 0,01 ila % 0,4 aralığında, çinko olarak belirtilmiş olan en azından bir çinko- tuzu,

(C) toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,001 ila % 0,045 aralığında etilen imin'in homo- veya ko- polimeri,

(D) gerektiği durumda ağırlık yüzdesi olarak % 0,5 ila % 15 ağartıcı madde içermesidir.

2. İstem 1'e göre formülasyon olup, özelliği; bahsi geçen formülasyonun fosfatlarının ve poli- fosfatlarının bulunmamasıdır.

3. İstem 1 veya 2'ye göre formülasyon olup, özelliği; (C)'nin etilen imin'in doğrusal veya dallanmış homo- polimerlerinden, ve etilen imin'in aşı ko- polimerlerinden seçilmiş olmasıdır.

4. İstem 1 ila 3'ten herhangi birine göre formülasyon olup, özelliği; çinko- tuzunun $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, çinko asetat, çinko sitrat, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ ve çinko galat arasından seçilmiş olmasıdır.

5. İstem 1 ila 4'ten herhangi birine göre formülasyon olup, özelliği; bahsi geçen formülasyonun oda sıcaklığında katı olmasıdır.

6. İstem 1 ila 5'ten herhangi birine göre formülasyon olup, özelliği; bahsi geçen formülasyonun ağırlık yüzdesi olarak % 0,1 ila % 10 aralığında su içermesidir.

7. İstem 1 ila 6'dan herhangi birine göre formülasyon olup, özelliği; bahsi geçen formülasyonun oksijenli ağartıcı maddeler ve klor- içeren ağartıcı maddeler arasından seçilmiş olan ağırlık yüzdesi olarak % 0,5 ila % 15 ağartıcı madde (D) içermesidir.

8. İstem 1 ila 7'den herhangi birine göre olan formülasyonların kullanımı olup, özelliği; bulaşıkların ve mutfak aletlerinin makine ile temizlenmesi için olmasıdır.

9. İstem 1 ila 7'den herhangi birine göre formülasyonların kullanımı olup, özelliği; süslenmiş veya süslenmemiş olabilen camdan en azından bir üst yüzeyi bulunan cisimlerin makine ile temizlenmesi için olmasıdır.
10. İstem 8 veya 9'a göre kullanım olup, özelliği; makine ile temizleme olarak bir bulaşık makinesi ile yıkama veya temizleme işleminin söz konusu olmasıdır.
11. İstem 8 ila 10'dan herhangi birine göre kullanım olup, özelliği; istem 1 ila 7'den herhangi birine göre en azından bir formülasyonun içme bardaklarının, cam vazoların ve pişirmek için olan cam kapların makine ile temizlenmesi için kullanılmasıdır.
12. İstem 1 ila 7'den herhangi birine göre formülasyonların üretimi için yöntem olup, özelliği;
- (A) metil glisin di- asetik asit (MGDA), glutamik asit di- asetat (GLDA) ve de bunların alkali metal tuzlarından seçilen en azından bir bileşiğin,
- (B) en azından bir çinko- tuzunun,
- (C) etilen imin'in en azından bir homo- veya ko- polimerinin,
- (D) ve gerektiği durumda oksijenli ağartıcı maddeler ve klor içeren ağartıcı maddeler arasından seçilen en azından bir ağartıcı maddenin,
- ve gerektiğinde başka içerik maddelerinin su mevcudiyetinde bir veya çok sayıda aşamada birbirine karıştırılması ve ardından suyun uzaklaştırılmasıdır.
13. İstem 12'ye göre yöntem olup, özelliği; suyun sprey kurutma, sprey granülasyon veya sıkıştırma aracılığıyla uzaklaştırılmasıdır.

TARİFNAME

FORMULASYONLAR, BUNLARIN BULAŞIK YIKAMA BİLEŞİMLERİ OLARAK KULLANIMLARI VE ÜRETİMİ

5 Mevcut buluş aşağıdakileri içeren formülasyonlar ile ilgilidir, her birinde ilgili formülasyonun katı madde içeriğine göre

(A) toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 1 ila % 50 aralığında metil glisin di- asetik asit (MGDA), glutamik asit di- asetat (GLDA) ve de bunların tuzlarından seçilen en azından bir bileşik,

10 (B) toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,01 ila % 0,4 aralığında çinko olarak belirtilmiş olan en azından bir çinko- tuzu,

(C) toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,001 ila % 0,045 aralığında etilen imin'in homo- veya ko- polimeri, ve

(D) gerektiği durumda ağırlık yüzdesi olarak % 0,05 ila % 15 ağartıcı madde.

15 İlaveten mevcut buluş, buluşa uygun formülasyonların üretilmesi için bir yöntem ile ve bunların bulaşık yıkama maddeleri olarak veya bulaşık yıkama maddelerinin üretimi için kullanımı ile ilgilidir, burada bulaşık yıkama maddeleri özellikle makine ile bulaşık temizleme için bulaşık yıkama maddeleridir.

20 Bulaşık yıkama maddeleri çok yönlü talepleri yerine getirmelidirler. Bunlar bulaşığı iyice temizlemelidirler, atık su içinde hiçbir zararlı veya olası zararlı maddeler bulundurmamalıdır, suyun bulaşığın üzerinden akmasını ve kurumasını yerine getirmelidirler, ve bulaşık makinesinin işletilmesi sırasında sorunlara neden olmamalıdır. Son olarak bunlar temizlenecek malzemenin üzerinde estetik olarak arzu edilmeyen sonuçlara neden olmamalıdır. Özellikle bu bağlamda, cam aşınmasından bahsedilir.

25 Cam aşınması sadece mekanik etkiler aracılığıyla, örnek olarak camların birbirine sürtünmesi aracılığıyla veya camların bulaşık makinesinin parçaları ile mekanik teması aracılığıyla meydana gelmez, ancak esas olarak kimyasal etkilerin sonunda meydana gelir. Örnek olarak belirli iyonlar tekrarlanan makine ile yıkama aracılığıyla camdan çözülür, bu optik ve böylelikle estetik özellikleri sakıncalı şekilde değiştirir.

Cam aşınmasında çok etki izlenir. Bir taraftan mikroskobik incelikte çizikler izlenebilir, bunlar doğrular şeklinde belirlenebilirler. Diğer taraftan çok durumda bir genel puslanma, örnek olarak ilgili camı estetik olmayan şekilde görünmesine neden olan bir pürüzlülük izlenebilir. Bu tür etkiler toplam olarak gök kuşağı renklerinde parlayan renk

5 değiştirme olarak, çatlak oluşumu ve de yüzey ve halka şeklinde puslanma olarak sınıflandırılmıştır.

EP 2 118 254 sayılı belgeden, çinko tuzlarının cam aşınmasını önlemek için önleyici olarak belirli vinil polimerler ile birleştirilerek kullanılabilmesi bilinmektedir.

EP 1 721 921 A sayılı belgede, makine ile bulaşık yıkamak için poli- asparagin asit-
10 içeren deterjanlar açıklanmıştır. Çinko tuzları katkı maddesi olarak içerilmiş olabilir.

EP 0 383 482 sayılı belgede, cam aşınmasını azaltmak için 1,7 mm'den daha küçük parçacık çapı olan çinko tuzlarının kullanılması tasarlanmıştır.

WO 03/104370 sayılı belgede, cam aşınmasını önlemek için çinko içeren tabaka silikatlarının kullanılması tasarlanmıştır.

15 US 5,981,456 sayılı belgeden ve WO 99/05248 sayılı belgeden çok sayıda bulaşık temizleme maddesi bilinmektedir, bunlara çatal bıçakların renk değiştirmesinden veya aşınmasından korumak için çinko tuzları veya bizmut tuzları eklenebilir.

WO 2002/64719 sayılı belgeden, bulaşık yıkama maddelerinin içinde etilenik doymamış karbon asitlerin belirli ko- polimerinin örnek olarak etilenik doymamış karbon
20 asitlerin esterleri ile kullanılması bilinmektedir.

WO 2010/020765 sayılı belgeden, poli- etilen imin içeren bulaşık yıkama maddeleri bilinmektedir. Bu tür bulaşık yıkama maddeleri fosfat içerebilirler veya fosfat içermezler. Bunlar cam aşınmasını iyi bir önleyici olarak bilinirler. Çinko ve bizmut içeren bulaşık yıkama maddeleri tavsiye edilmez.

25 Cam aşınması, özellikle çizgi halinde aşınma veya puslanma ancak çoğu durumda yeterli derecede geciktirilmez veya önlenmez.

Bu durumda amaç, bulaşık yıkama maddesi olarak veya bulaşık yıkama maddelerinin üretilmesi için uygun olan ve tekniğin bilinen durumundan bilinen sakıncaların önleendiği ve cam aşınmasını engelleyen veya hiç olmazsa özellikle iyi derecede azaltan
30 formülasyonların hazırlanmasıdır. İlaveten amaç, bulaşık yıkama maddeleri olarak uygun olan veya bulaşık yıkama maddelerinin üretilmesi için uygun olan ve tekniğin

bilinen durumundan bilinen sakıncaları önleyen formülasyonların üretilmesi için bir yöntem hazırlamaktır. İlaveten amaç, formülasyonların kullanımlarını hazırlamaktır.

Buna muadil olarak girişte tanımlanan formülasyonlar bulunmuştur, bunlar kısaca buluşa uygun formülasyonlar olarak adlandırılırlar.

- 5 Buluşa uygun formülasyonlar, toplam olarak ağırlık olarak % 1 ila % 50 aralığında metil glisin di- asetik asit (MGDA), glutamik asit di- asetat (GLDA) ve de bunların tuzlarından seçilen en azından bir bileşiği (A) içerirler, bunlar mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde bileşik (A) olarak adlandırılırlar.

- 10 Bileşik (A) serbest asit olarak veya tercih edilen şekliyle kısmi veya tamamıyla nötralize edilmiş şekilde, yani tuz olarak mevcut olabilir. Karşı iyonlar olarak örnek olarak inorganik katyonlar, örnek olarak amonyum veya alkali söz konusudur, özellikle tercih edilen şekliyle Na^+ , K^+ , veya organik katyonlar, tercih edilen şekliyle bir veya çok sayıda organik radikal ile substitüe edilmiş amonyum, özellikle tri- etanol amonyum, N,N- di-etanol amonyum, N- mono- C_1 - C_4 - alkil di- etanol amonyum, örnek olarak N-metil- di-
15 etanol amonyum veya N-n- bütil di- etanol amonyum, ve N,N- di- C_1 - C_4 -alkil etanol amonyum söz konusudur.

- Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde bileşik (A), metil glisin di- asetat (MGDA) ve glutamik asit di asetat (GLDA) ve de tercih edilen şekliyle bunların tuzlarından, özellikle sodyum tuzlarından seçilir. Özellikle iyi derecede tercih edilen glutamik asit di- asetat
20 (GLDA), GLDA'nın tetra sodyum tuzu, metil glisin di- asetat ve de MGDA'nın tri-sodyum tuzudur.

Bu sırada temel teşkil eden amino asitler alanin veya glutamik asit, L- amino asitlerinden, R- amino asitlerinden ve amino asitlerin, örneğin rasematların enantiomerler karışımlarından seçilebilir.

- 25 Buluşa uygun formülasyonlar toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,01 ila % 0,4 aralığında en azından bir çinko- tuzu (B) içerirler. Çinko tuzları (B), suda çözülebilir ve suda çözölemeyen çinko tuzlarından seçilebilir. Bu sırada mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde bu tür çinko- tuzları (B) suda çözölmez olarak belirtilir, bunların destile edilmiş su içinde 25 °C'de 0,1 g/ l'lik veya daha az bir çözünürlüğü bulunur. Daha yüksek bir
30 suda çözünürlüğü bulunan çinko- tuzları (B), buna muadil olarak mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde suda çözölür çinko tuzları olarak belirtilirler.

Bu sırada çinko- tuzu payı çinko olarak veya çinko iyonları olarak belirtilir. Bu şekilde karşı iyon payı hesaplanabilir.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, çinko- tuzu (B), çinko benzoat, çinko glukonat, çinko laktat, çinko formiyat, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, çinko asetat, çinko sitrat, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ ve çinko galat içinden seçilir, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, çinko asetat, çinko sitrat, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ ve çinko galat tercih edilir.

Mevcut buluşun bir başka uygulama şeklinde, çinko- tuzu (B), ZnO , $ZnO \cdot aq$, $Zn(OH)_2$ ve $ZnCO_3$ içinden seçilir. $ZnO \cdot aq$ tercih edilir.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde çinko- tuzu (B), 10 nm ila 100 μm aralığında bir ortalama parçacık çapı (ağırlık ortalaması) olan çinko oksitlerinden seçilir.

Çinko- tuzu içindeki (B) katyon, örnek olarak amonyak ligandları veya su ligandları ile kompleks halinde ve özellikle hidratlanmış olarak mevcut olabilir. Yazma şeklini basitleştirmek için mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde ligandlar, eğer su ligandları söz konusu ise genel olarak atlanırlar.

Buluşa uygun karışımın pH- değeri nasıl ayarlanırsa, çinko- tuzu (B) ona göre dönüşebilir. Böylece, örnek olarak buluşa uygun formülasyonun üretimi için çinko asetat veya $ZnCl_2$ kullanılması mümkündür, bu ancak 8 veya 9 pH- değeri olan bir sulu çevrede ZnO , $Zn(OH)_2$ veya $ZnO \cdot aq$ olarak dönüşür, bu kompleks haline gelmemiş veya kompleks hale gelmiş biçimde mevcut olabilir.

Çinko- tuzu (B), oda sıcaklığında katı olan bu tür buluşa uygun formülasyonlarda tercih edilen şekliyle parçacıklar şeklinde mevcuttur, bunların, örnek olarak X-ışını serpiştirilmesi aracılığıyla belirlenen, örnek olarak 10 nm ila 100 μm aralığında, tercih edilen şekliyle 100 nm ila 5 μm aralığında bir ortalama çapı (sayı ortalaması) bulunur.

Çinko- tuzu (B), oda sıcaklığında sıvı olan bu tür buluşa uygun formülasyonlarda çözülmüş halde veya katı olarak veya koladiyal şeklinde mevcutturlar.

Buluşa uygun formülasyon ilaveten toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,001 ila % 0,045 en azından bir ko- polimeri veya tercih edilen şekliyle etilen imin'in en azından bir homo polimeri içerir, bu birlikte kısaca poli- etilen imin (C) olarak adlandırılır.

Etilen imin ko- polimerleri olarak mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde, etilen imin'in, propilen imin (2- metil aziridin), 1- veya 2- bütilen imin (2- etil aziridin veya 2,3- di-metil aziridin) gibi bir veya çok sayıda daha yüksek homologları ile, örnek olarak etilen imin

payına göre, toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,01 ila % 75 mol etilen imin'in bir veya çok sayıda homolog'u olan etilen imin ko- polimerizatları (aziridin) da anlaşılır. Ancak sadece etilen imin ve 0,01 ila 5 mol- % aralığında etilen imin homologlarını polimerleştirilmiş olarak içeren bu tür ko- polimerler, ve özellikle etilen imin homo-
5 polimerizatları tercih edilir.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, etilen imin ko- polimerleri (C) etilen imin aşısı ko- polimerizatlarından seçilir. Bu tür aşısı ko- polimerizatları mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde etilen imin- aşısı ko- polimerleri (C) olarak da belirtilirler. Etilen imin- aşısı ko- polimerleri (C), çapraz bağlanmış veya çapraz bağlanmamış olabilirler.

10 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, etilen imin- aşısı ko- polimerleri (C), poli- amido aminlerin etilen imin ile aşılmasıyla elde edilen bu tür polimerizatlarından seçilir. Tercih edilen şekliyle etilen imin- aşısı ko- polimerleri (C), her biri etilen imin- aşısı ko- polimerine (C) göre aşısı bazı olarak ağırlık yüzdesi olarak % 10 ila % 90 poli- amido amin'den ve aşısı katmanı olarak ağırlık yüzdesi olarak % 90 ila % 10 etilen imin'den
15 oluşturulmuştur.

Poli- amido aminler, örnek olarak poli- alkilen poli- aminlerin kondenzasyonu aracılığıyla saf halde, birbiri ile karışım halinde ve di- aminler ile karışım halinde elde edilebilirler.

Poli- alkilen poli- aminler olarak mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde, molekülü içinde
20 en azından 3 bazik azot atomu içeren bileşikler, örnek olarak di- etilen tri- amin, di- propilen tri- amin, tri- etilen tetramin, tri- propilen tetramin, tetra- etilen pentamin, penta- etilen heksamın, N- (2- amino etil)- 1,3- propan di-amin ve N,N'- ila (3-amino propil) etilen di- amin anlaşılır.

Uygun di- aminler örnek olarak şunlardır; 1,2- di-amino etan, 1,3- di amino propan, 1,4-
25 di- amino butan, 1,6- di- amino heksan, 1,8- di- amino oktan, izo- foron di- amin, 4,4'- di- amino di- fenil metan, 1,4- ila- (3- amino propil) piperazin, 4,9- di- oksa dodekan- 1,12- di- amin, 4, 7, 10- tri- oksa tridekan- 1, 13- di- amin ve poli- alkilen oksitlerinin α,ω - di- amino bileşikleri.

Mevcut buluşun bir başka uygulama şeklinde, etilen imin- aşısı ko- polimerleri (C), poli-
30 vinil amin'lerinin aşısı bazı olarak etilen imin veya etilen imin oligomerleri, örnek olarak etilen imin'in dimerleri veya trimerleri ile aşılmasıyla üretilen türdeki polimerizatlardan seçilir. Tercih edilen şekliyle etilen imin- aşısı ko- polimerleri (C), her

bir etilen imin- aşı ko- polimerine (C) göre aşı bazı olarak ağırlık yüzdesi olarak % 10 ila % 90 poli- vinil amin'den ve aşı katmanı olarak ağırlık yüzdesi olarak % 90 ila % 10 etilen imin'den oluşturulmuştur.

5 Tercih edilen şekliyle buluşa uygun formülasyonun bileşenleri olarak ancak bir homopolimer şeklinde, tercih edilen şekliyle çapraz bağlanmamış olarak en azından bir poli-etilen imin seçilir.

Buluşun bir özel uygulama şekline göre, poli- etilen imin'in (C) 500 g/ mol ila 125.000 g/ mol'lük, tercih edilen şekliyle 750 g/ mol ila 100.000 g/ mol'lük bir ortalama moleküler ağırlığı (M_n) bulunur.

10 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde poli- etilen imin'in (C), örnek olarak jel geçirgenlik kromatografi (GPC) aracılığıyla belirlenebilen 500 ila 1.000.000 g/ mol aralığında, tercih edilen şekliyle 600 ila 75.000 g/ mol aralığında, özellikle tercih edilen şekliyle 800 ila 25.000 g/ mol aralığında bir ortalama moleküler ağırlığı (M_w) bulunur.

15 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde poli- etilen imin'ler (C) çok fazla dallanmış poli-etilen aminlerden seçilir. Fazla dallanmış poli- etilen imin'ler (C) yüksek dallanma derecesi aracılığıyla (Degree of Branching, DB) karakterize edilirler. Dallanma derecesi örnek olarak ^{13}C -NMR- spektroskopi aracılığıyla, tercih edilen şekliyle D_2O içinde belirlenebilir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\text{DB} = \text{D} + \text{T}/\text{D} + \text{T} + \text{L}$$

20 burada (D) (dendritik) tersiyer amino gruplarının payına tekabül eder, (L) (doğrusal) ikinci amino gruplarının payına ve (T) (terminal) primer amino grupların payına tekabül eder.

25 Çok dallanmış poli- etilen imin'ler (C) olarak mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde, 0,1 ila 0,95 aralığında, tercih edilen şekliyle 0,25 ila 0,90 özellikle tercih edilen şekliyle 0,30 ila % 0,80 aralığında ve özellikle çok tercih edilen şekliyle en azından 0,5 olan DB'si bulunan poli etilen imin'ler (C) geçerlidir.

Dendrimer etilen imin'ler (C) olarak mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde, strüktürel veya moleküler bir tek tip yapısı bulunan poli etilen imin'ler (C) geçerlidir.

30 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, poli- etilen imin (C) olarak, 600 ila 75.000 g/ mol aralığında, tercih edilen şekliyle 800 ila 25.000 g/ mol aralığında bir ortalama

moleküler ağırlığı (M_w) olan çok dallanmış poli- etilen imin'ler (homo- polimerler) söz konusudur.

5 Mevcut buluşun bir özel uygulama şekline göre poli- etilen imin (C) olarak, 500 g/ mol ila 125.000 g/ mol'lük, tercih edilen şekliyle 750 g/ mol ila 100.000 g/ mol'lük bir ortalama moleküler ağırlığı (M_n) bulunan, dendrimerler'den seçilmiş olan çok dallanmış poli- etilen imin'ler (homo- polimerler) söz konusudur.

10 Mevcut buluşun bir başka özel uygulama şeklinde poli- etilen imin (C) olarak, 600 ila 75.000 g/ mol aralığında, tercih edilen şekliyle 800 ila 25.000 g/ mol aralığında bir ortalama moleküler ağırlığı (M_w) olan doğrusal veya esas olarak doğrusal poli- etilen imin'ler (homo- polimerler) söz konusudur.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde buluşa uygun formülasyonlar, her bir ilgili formülasyonun katı madde içeriğine göre, toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 1 ila % 50, tercih edilen şekliyle ağırlık yüzdesi olarak % 10 ila % 40 bileşik (A), toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,01 ila % 0,4, tercih edilen şekliyle ağırlık 15 yüzdesi olarak % 0,05 ila % 0,2 çinko- tuzu (B), Zn olarak hesaplanır, ve toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,001 ila % 0,045, tercih edilen şekliyle ağırlık yüzdesi olarak % 0,01 ila % 0,04 etilen imin'in (C) homo- veya kopolimeri, gerektiği durumda toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,5 ila % 15 ağartıcı madde (D) içerir.

20 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, buluşa uygun formülasyon oda sıcaklığında katıdır, örnek olarak bir toz veya bir tablettir. Mevcut buluşun bir başka uygulama şeklinde buluşa uygun formülasyon oda sıcaklığında sıvıdır. Mevcut buluşun bir başka uygulama şeklinde, buluşa uygun formülasyon bir granüldür, bir sıvı preparattır veya bir jeldir.

25 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, buluşa uygun formülasyon ilgili formülasyonun bütün katı maddelerinin toplamına göre, ağırlık yüzdesi olarak % 0,1 ila % 10 su içerir.

Belirli bir teoriye öncelik vermeden, buluşa uygun formülasyonların içinde çinko- tuzunun (B) poli- etilen imin (C) aracılığıyla kompleks şekilde mevcut olabilmesi mümkündür.

30 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde buluşa uygun formülasyonda fosfat ve poli- fosfatlar bulunmaz, burada hidrojen fosfatlar, örnek olarak tri- sodyum fosfat, penta- sodyum tri- poli- fosfat ve hekza- sodyum meta fosfat olmadan birlikte toplanırlar.

Fosfatlar ve poli- fosfatlar ile bağlantılı olarak “olmadan” kavramından mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde, fosfat ve poli- fosfat içeriğinin gravimetre aracılığıyla belirlenerek, toplam olarak 10 ppm ve ağırlık yüzdesi olarak % 0,2 aralığında bulunması anlaşılmalıdır.

- 5 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, buluşa uygun formülasyonda ağartıcı katalizörler olarak etki yapmayan bu tür ağır metal bileşikleri, özellikle demir ve bizmut bileşikleri bulunmaz. Ağır metal bileşikleri ile bağlantılı olarak mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde “olmadan” kavramından, ağartıcı katalizörler olarak etki yapmayan ağır metal bileşiklerinin içeriğinin liç (Leach) yöntemine göre belirlenen, toplam olarak
- 10 0 ila 100 ppm aralığında, tercih edilen şekliyle 1 ila 30 ppm aralığında bulunması anlaşılır.

“Ağır metaller” olarak mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde, en azından 6 g/ cm³’lik bir özgül yoğunluğu olan bütün metaller anlaşılır, ancak buraya çinko dâhil değildir. Özellikle ağır madenler olarak, asit metaller ve de bizmut, demir, bakır, kurşun, kalay,

15 nikel, kadmiyum ve krom geçerlidir.

Tercih edilen şekliyle buluşa uygun formülasyon bizmut bileşiklerinden hiçbir ölçülebilir pay içermez, yani 1 ppm’den daha azdır.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, buluşa uygun formülasyon bir veya çok sayıda ağartıcı madde (D), örnek olarak bir veya çok sayıda oksijenli ağartıcı madde veya bir

20 veya çok sayıda klor içeren ağartıcı madde içerir.

Buluşa uygun formülasyonlar, örnek olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,5 ila % 15 ağartıcı madde (D) içerebilir.

Uygun oksijenli ağartıcı maddeler için örnekler, sodyum per-borat, susuz veya örnek olarak mono- hidrat olarak veya tetra hidrat olarak veya di- hidrat olarak, sodyum per-

25 karbonat, susuz veya örnek olarak mono- hidrat olarak, hidrojen peroksit, per- sülfatlar, per- oksi laurin asidi, per- oksi stearin asidi, per- oksi- α - naftoik asidi, 1,12- di- per- oksi dodekan di- asidi, per- benzoik asidi, per- oksi- laurin asidi, 1,9- di- peroksi azelaik asidi, di- per- oksi izo ftal asidi gibi organik per- asitler, her biri serbest asit olarak veya alkali metal tuzu olarak, özellikle sodyum tuzu olarak, ilaveten sülfonil per- oksi- asitleri

30 ve katyonik per- oksi- asitlerdir.

Buluşa uygun formülasyonlar, örnek olarak ağırlık yüzdesi olarak % 0,5 ila % 15 aralığında oksijenli ağartıcı maddeler içerirler.

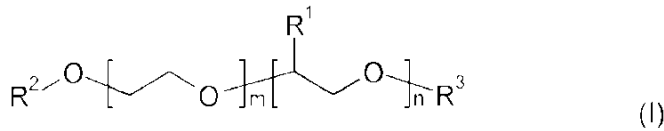
Uygun klor- içeren ağartıcı maddeler, örnek olarak 1,3- di- kloro-5,5- di- metil hidantoin, N-N- klor sülfamid, kloramin T, kloramin B, sodyum hipoklorit, kalsiyum hipoklorit, magnezyum hipoklorit, potasyum hipoklorit, potasyum di- kloro izo- siyanurat ve sodyum di- kloro izo- siyanurat'tır.

- 5 Buluşa uygun formülasyonlar, örnek olarak ağırlık yüzdesi olarak % 3 ila % 10 aralığında klor içeren ağartıcı maddeler içerebilirler.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde buluşa uygun formülasyon ilaveten içerik maddeleri (E) içerebilir, bunların örnekleri örnek olarak şunlardır; yüzey aktif madde, bir veya çok sayıda enzim, bir veya çok sayıda geliştirici, özellikle fosfor bulunmayan geliştiriciler, bir veya çok sayıda eş- geliştiriciler, bir veya çok sayıda alkali taşıyıcı, bir veya çok sayıda ağartıcı katalizör, bir veya çok sayıda ağartıcı etkinleştirici madde, bir veya çok sayıda ağartıcı madde stabilizatörü, bir veya çok sayıda köpük giderici, bir veya çok sayıda aşınma önleyicisi, bir veya çok sayıda yapı maddesi, tampon, boya maddeleri, bir veya çok sayıda koku maddesi, bir veya çok sayıda organik çözelti maddesi, bir veya çok sayıda tablet oluşturma yardımcı maddesi, bir veya çok sayıda parçalayıcı madde, bir veya çok sayıda yoğunlaştırıcı, bir veya çok sayıda çözündürme maddesi.

Yüzey aktif maddeler için örnekler, özellikle iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ve de anyonik veya çift iyonlu yüzey aktif maddelerin iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile karışımlarıdır. Tercih edilen iyonik olmayan tensitler, alkoksillenmiş alkoller ve alkoksillenmiş yağ alkoller, etilen oksit ve propilen oksitlerin di- ve çoklu blok ko- polimerizatları ve sorbitan'ın etilen oksit veya propilen oksit ile reaksiyon ürünleri, alkil glikosit'leri ve amino oksit olarak adlandırılındır.

Alkoksillenmiş alkoller ve alkoksillenmiş yağ alkoller için tercih edilen örnekler, örnek olarak genel formül (I)'in bileşikleridir,



burada değişkenler aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

R¹, eşit veya farklı olarak, doğrusal C₁-C₁₀- alkil, tercih edilen şekliyle etil ve özellikle tercih edilen şekliyle metil arasından seçilir,

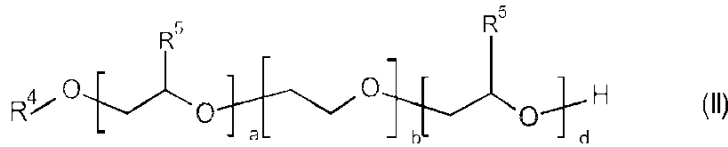
R^2 , C_8 - C_{22} - alkil, örnek olarak n- C_8H_{17} , n- $C_{10}H_{21}$, n- $C_{12}H_{25}$, n- $C_{14}H_{29}$, n- $C_{16}H_{33}$ veya n- $C_{18}H_{37}$ arasından seçilir,

R^3 , C_1 - C_{10} - alkil, metil, etil, n- propil, izo- propil, n- bütül, izo- bütül, sek.-bütül, tersiyer bütül, n- pentil, izo- pentil, sek.- pentil, neo- pentil, 1,2- di- metil propil, izo- amil, n- heksil, izo- heksil, sek.-heksil, n- heptil, n- oktil, 2- etil heksil, n-nonil, n-desil veya izo-desil arasından seçilir,

m ve ne sıfırdan 300'e kadar bir aralık içinde bulunur, burada n ve m'nin toplamı en azından bire eşittir. Tercih edilen şekliyle m, 1 ila 100 aralığında ve n, 0 ile 30 aralığındadır.

- 10 Bu sırada genel formül (I)'in bileşiklerinde blok ko- polimerler veya istatistiksel ko- polimerler söz konusu olabilir, tercih edilen blok ko- polimerleridir.

Alkoksillenmiş alkoller ve alkoksillenmiş yağ alkolleri için başka tercih edilen örnekler, örnek olarak genel formül (II)'in bileşikleridir:



- 15 burada değişkenler aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

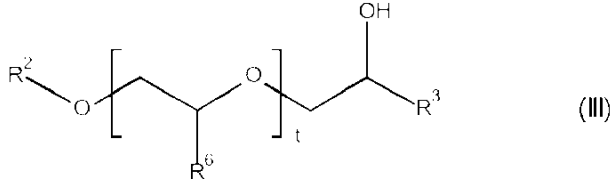
R^5 , eşit veya farklıdır ve doğrusal C_1 - C_4 - alkil'den seçilir, tercih edilen şekliyle her biri eşittir ve etil ve özellikle tercih edilen şekliyle metil'dir,

R^4 , C_6 - C_{20} - alkil, özellikle n- C_8H_{17} , n- $C_{10}H_{21}$, n- $C_{12}H_{25}$, n- $C_{14}H_{29}$, n- $C_{16}H_{33}$, n- $C_{18}H_{37}$ arasından seçilir,

- 20 a, 1 ila 6 aralığında bir sayıdır,
b, 4 ila 20 aralığında bir sayıdır,
d, 4 ila 25 aralığında bir sayıdır.

Bu sırada genel formül (II)'nin bileşikleri olarak, blok ko- polimerler veya istatistiksel ko- polimerler söz konusu olabilir, tercih edilen blok ko- polimerleridir.

- 25 İyonik olmayan yüzey aktif maddeler için başka örnekler, genel formül (III)'ün bileşikleridir,



Burada değişkenler aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

R⁶, eşit veya farklıdır ve hidrojen, metil ve etil arasından seçilir, tercih edilen şekliyle eşit ve farklıdır ve metil ve hidrojen arasından seçilir,

5 t, 1 ila 50 aralığındadır,

R² ve R³, yukarıdaki gibi tanımlanmıştır.

Başka uygun iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, di- ve çoklu blok kopolimerlerinden seçilir, etilen oksit ve propilen oksitte oluşturulur. Başka uygun iyonik olmayan yüzey aktif maddeler etoksillenmiş veya propoksillenmiş sorbitan esterler arasında seçilir. Aynı şekilde amino oksitler veya alkil poli- glikositler uygundur. Diğer uygun olan iyonik olmayan yüzey aktif maddelere bir toplu bakış, EP-A 0 851 023 sayılı belgede ve DE-A 198 19 187 sayılı belgede bulunur.

Çok sayıda farklı iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin karışımları da içerilmiş olabilir.

Anyonik yüzey aktif maddeler için örnekler, her molekül için bir ila 6 etilen oksit birimi olan C₈- C₂₀- alkil sülfatlar, C₈- C₂₀- alkil sülfonatlar ve C₈- C₂₀- alkil eter sülfatlardır.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde buluşa uygun formülasyon, ilgili formülasyonun katı madde içeriğine göre ağırlık yüzdesi olarak % 3 ila % 20 aralığında yüzey aktif madde içerebilir.

Buluşa uygun formülasyonlar bir veya çok sayıda enzim içerebilirler. Enzimler için örnekler, lipazlar, hidrolazlar, amilazlar, proteazlar, selülozlar, esterazlar, pektinazlar, laktazlar ve per- oksidazlardır.

Buluşa uygun formülasyonlar, her birinde buluşa uygun formülasyonun toplam katı madde içeriğine göre, örnek olarak ağırlık yüzdesi olarak % 5'e kadar enzim içerebilirler, ağırlık yüzdesi olarak % 0,1 ila % 3 tercih edilir.

25 Buluşa uygun formülasyonlar bir veya çok sayıda geliştirici, özellikle fosfat bulunmayan geliştirici içerebilirler. Uygun geliştiriciler için örnekler, silikatlar, özellikle sodyum di-silikat ve sodyum meta- silikat, zeolitler, katman silikatları, özellikle α-Na₂Si₂O₅, β-Na₂Si₂O₅, ve δ-Na₂Si₂O₅ formülüne göre olanlar, ilaveten sitrik asit ve onun alkali metal

tuzları, süksinik asit ve onun alkali metal tuzları, yağ asidi sülfonatları, α -hidroksi propiyon asidi, alkali malonatlar, yağ asidi sülfonatları, alkil- ve alkenil di- süksinat, tartarik asit di-asetat, tartarik asit mono-asetat, okside edilmiş nişasta, ve polimer geliştiriciler, örnek poli- karboksilatlar ve poli- asparagin asidi.

- 5 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, geliştirici poli- karboksilatlardan, örnek olarak (met) akrilik asit homo- veya (met) akrilik asit ko- polimerinin alkali metal tuzlarından seçilir.

- (Met) akrilik asit homo- veya (met) akrilik asit ko- polimerlerinin ko- monomerleri olarak maleik asit, fumarik asit, maleik asit anhidriti, itakonik asit ve sitrakonik asit gibi mono-
10 etilenik doymamış di- karbon asitleri uygundur. Bir uygun polimer özellikle poli- akrilik asittir, bunun tercih edilen şekliyle 2.000 ila 40.000 g/ mol aralığında, tercih edilen şekliyle 2.000 ila 10.000 g/ mol, özellikle 3.000 ila 8.000 g/ mol aralığında bir ortalama moleküler ağırlığı bulunur. İlaveten ko- polimer poli- karboksilatlar, özellikle met akrilik asit olan akrilik asit ve akrilik asit veya maleik asit olan met- akrilik asit ve/ veya fumarik
15 asit uygundur.

- Mono etilenik doymamış C_3 - C_{10} - mono- veya di- karbon asidinden veya maleik asit, maleik asit anhidriti, akrilik asit, met- akrilik asit, fumarik asit, itakonik asit veya sitrakonik asit gibi bunların anhidritlerinden meydana gelen gruptan en azından bir monomerden ko- polimerler de en azından bir hidrofil veya hidrofob olarak değiştirilen
20 monomerler ile aşağıda listelendiği gibi kullanılabilir.

- Uygun hidrofob monomerler, örnek olarak izo- büten, di- izo büten, büten, penten, heksen ve stiro, 10 veya daha fazla karbon atomu olan olefinler ve örnek olarak 1-
desen, 1- dodesen, 1- tetradesen, 1- heksadesen, 1- oktadesen, 1- eikosen, 1- dokosen, 1- tetrakosen ve 1- heksakosen gibi bunların karışımları, C_{22} - α - olefin, C_{20} -
25 C_{24} - α -Olefinlerden ve madde içinde 12 ila 100 atomu olan poli- izo büten'den oluşan bir karışımdır.

- Uygun hidrofil monomerler, sülfonat veya fosfonat grupları olan monomerler, ve de hidroksi işlevi iyonik olmayan monomerler veya alkilen oksit gruplarıdır. Örnek olarak şunlar sayılır: allil alkol, izo- prenol, met oksit poli etilen glikol (met) akrilat, met oksit poli
30 propilen glikol (met) akrilat, met oksit poli bütilen glikol (met) akrilat, met oksit poli (propilen oksit- ko etilen oksit) (met) akrilat, etoksi poli etilen glikol (met) akrilat, etoksi poli propilen glikol (met) akrilat, etoksi poli bütilen glikol (met) akrilat ve etoksi poli

(propilen oksit- ko- etilen oksit) (met) akrilat. Poli- alkilen glikoller bu sırada, 3 ila 50, özellikle 5 ila 40 ve her şeyden önce 10 ila 30 alkilen oksit birimi içerir.

Ozellikle tercih edilen sülfon asidi grubu içeren monomerler bu sırada, 1- akril-amido-1-propan sülfon asidi, 2- akril amido- 2- propan sülfon asidi, 2- akril amido-2- metil propan sülfon asidi, 2- met akril amido- 2- metil propan sülfon asidi, 3- met-akril amido-2- hidroksi propan sülfon asidi, allil sülfon asidi, met allil sülfon asidi, alil oksi benzol sülfon asidi, met allil oksi-benzol sülfon asidi, 2- hidroksi-3- (2-propenil oksi) propan sülfon asidi, 2- metil-2- propen-1- sülfon asidi, stirol sülfon asidi, vinil sülfon asidi, 3- sülfopropil akrilat, 2- sülfopropil met akrilat, 3- sülfopropil met akrilat, sülfopropil met akrilamid, sülfopropil met akrilamid ve de bahsedilen asitlerin, sodyum- potasyum veya amonyum tuzları gibi tuzlarıdır.

Ozellikle tercih edilen fosfonat gruplarını içeren monomerler, vinil fosfon asidi ve bunların tuzlarıdır.

Bunun dışında amfoterik polimerler, geliştirici olarak kullanılabilir.

Buluşa uygun formülasyonlar, örnek olarak ilgili formülasyonun katı madde içeriğine göre toplam olarak ağırlık yüzdesi olarak % 10 ila % 50 aracılığıyla, tercih edilen şekliyle ağırlık yüzdesi olarak % 20 geliştirici içerebilir.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, buluşa uygun formülasyonlar bir veya çok sayıda eş geliştirici içerebilirler.

Eş geliştiricilere örnekler, fosfonat'lar, örnek olarak hidroksi alkan fosfonat'lar ve amino alkan fosfonat'lardır. Hidroksi alkan fosfonat olarak eş geliştirici olarak 1- hidroksi etan-1,1- di- fosfonat (HEDP) özel olarak anlamlıdır. Tercih edilen şekliyle sodyum tuzu olarak kullanılır, burada di- sodyum tuzu nötr ve tetra- sodyum tuzu alkalik (pH- değeri 9) olarak yanıt verir. Amino alkan fosfonat'lar olarak tercih edilen şekliyle etilen di- amin tetra- metilen fosfonat (EDTMP), di- etilen tri amin penta metilen fosfonat (DTPMP) ve de bunların daha yüksek homologları söz konusudur. Bunlar tercih edilen şekliyle nötr yanıt veren sodyum tuzu şeklinde, örnek olarak EDTMP'nin hekza sodyum tuzu veya DTPMP'nin hepta- ve okta- sodyum tuzu olarak kullanılır.

Buluşa uygun formülasyonlar bir veya çok sayıda alkali taşıyıcı içerebilir. Alkali taşıyıcıları, eğer bir alkalik pH- değeri arzu edilirse, örnek olarak en azından 9 derecesinde pH- değerini sağlarlar. Örnek olarak alkali metal karbonatları, alkali metal

hidrojen karbonatları, alkali metal hidroksitleri ve alkali metal meta- silikatları uygundur. Tercih edilen alkali metal, her seferinde potasyum, özellikle tercih edilen sodyumdur.

Buluşa uygun formülasyonlar, bir veya çok sayıda ağartıcı katalizörler içerebilirler. Ağartıcı katalizörler, ağartmayı güçlendirici geçiş metal tuzlarından veya mangan-, demir-, kobalt-, rutenyum- veya molibden- salen kompleksi veya mangan-, demir-, kobalt-, rutenyum- veya molibden karbonil kompleksleri gibi geçiş metal komplekslerinden seçilebilirler. Azot içeren tripod- ligandları olan mangan-, demir-, kobalt-, rutenyum-, molibden-, titan-, vanadyum- ve bakır kompleksleri ve de kobalt-, demir-, bakır- ve rutenyum- amin kompleksleri ağartıcı katalizörler olarak kullanılabilirler.

Buluşa uygun formülasyonlar bir veya çok sayıda ağartıcı katalizörler, örnek olarak N- metil morfolinyum- aseto nitril- tuzları ("MMA-tuzları"), tri- metil amonyum aseto nitril tuzları, örnek olarak N- nonanoik süksinimid, 1,5-di- asetil- 2,2- di- okso- heksa hidro- 1,3,5- triazin ("DADHT") veya nitril kuat (tri- metil amonyum aseto nitril tuzları) gibi N- asil imidler'dir.

Uygun ağartıcı etkinleştirici maddeler için başka örnekler, tetra asetil etilen di- amin (TAED) ve tetra asetil heksilen di-amindir.

Buluşa uygun formülasyonlar, bir veya çok sayıda aşınma önleyicisi içerebilir. Bunlardan mevcut durumda metalin aşınmasını önleyen türdeki bileşikler anlaşılır. Uygun aşınma önleyicileri için örnekler, triazoller, özellikle benzotriazoller, bis-benzotriazoller, amino triazoller, alkil amino triazoller, ilaveten örnek olarak hidro kinon, breznkateşin, hidroksi hidro kinon, gallus asidi, floroglusinol veya pirogalol gibi fenol türevleridir.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, buluşa uygun formülasyonlar toplam olarak, ilgili formülasyonun katı madde içeriğine göre ağırlık yüzdesi olarak % 0,1 ila % 1,5 aralığında aşınma önleyiciler içerirler.

Buluşa uygun formülasyonlar, örnek olarak sodyum sülfat gibi bir veya çok sayıda yapı maddesi içerebilir.

Buluşa uygun formülasyonlar, bir veya çok sayıda köpük giderici içerebilir, bunlar örnek olarak silikon yağlarından ve parafin yağlarından seçilir.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, buluşa uygun formülasyonlar toplam olarak, ilgili formülasyonun katı madde içeriğine göre ağırlık yüzdesi olarak % 0,05 ila % 0, 5 aralığında köpük gidericiler içerirler.

5 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde buluşa uygun formülasyonlar, bir veya çok sayıda asidin tuzlarını, örnek olarak metan sülfon asidinin sodyum tuzunu içerirler.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, buluşa uygun formülasyonların 5 ila 14, tercih edilen şekliyle 8 ila 13 aralığında bir pH- değeri bulunur.

10 Mevcut buluşun bir başka konusu buluşa uygun formülasyonların bulaşıkların ve mutfak aletlerinin makine ile temizlenmesi için kullanımıdır. Mutfak aletleri olarak mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde, örnek olarak tencereler, tavalar, güveçler, ilaveten köpük kepçeleri, spatulalar ve sarımsak presleri gibi metal cisimler sayılabilir.

15 Tercih edilen şekliyle buluşa uygun formülasyonların, süslenmiş veya süslenmemiş olabilen camdan en azından bir üst yüzeyi bulunan cisimlerin makine ile temizlenmesi için kullanımı tercih edilir. Burada camdan bir üst yüzey olarak mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde, ilgili cismin camdan en azından bir parçasının bulunması anlaşılır, bu parça çevrenin havası ile temas içine girer ve cismin kullanımı sırasında pislenebilir. Böylece, içme bardakları veya cam kâseler gibi esas olarak cam olan ilgili cisimler bu şekilde işlenirler. Örnek olarak ancak, örnek olarak kenarı ve sapı metalden olan tencere kapağı gibi tek tek bileşenin bir başka malzemeden olan kapaklar da söz 20 konusu olabilir. Camdan üst yüzey süslenmiş olabilir, örnek olarak renkli veya baskılı olabilir, veya süslenmemiş olabilir.

“Cam” kavramından, her tür cam, örnek olarak kurşun camı ve özellikle soda- kireç camı ve borosilikat camları sınıflandırılır.

25 Tercih edilen şekliyle makine ile temizlemede, bir bulaşık makinesi ile yıkama söz konusudur (İngilizce: “otomatik bulaşık yıkama”).

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, içme bardaklarının, cam vazoların ve pişirmek için olan cam kapların makine ile temizlenmesi için buluşa uygun en azından bir formülasyon kullanılır.

30 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, temizlemek için 1 ila 30 °dH aralığında, tercih edilen şekliyle 2 ila 25 °dH aralığında bir sertliği olan su kullanılır, burada alman sertliği olarak özellikle kalsiyum- sertliği anlaşılır.

Buluşa uygun formülasyonlar makine ile temizlik için kullanıldığında, o zaman en azından bir üst yüzeyi camdan olan cisimlerin tekrarlayan temizlenmelerinde cam aşınması için sadece düşük eğilimi izlenir, ve de bu eğilim camdan en azından bir üst yüzeyi bulunan cisimler çok pis çatal bıçaklar ve bulaşık ile birlikte yıkandığında izlenir.

- 5 Bunun dışında, camın metalden cisimler ile birlikte, örnek olarak tencereler, tavalar veya sarımsak presleri ile birlikte temizlemek için buluşa uygun formülasyonların kullanılması bariz olarak daha az zararlıdır.

Mevcut buluşun bir başka konusu, buluşa uygun formülasyonların üretimi için bir yöntemdir, kısaca buluşa uygun üretim yöntemi olarak adlandırılır. Buluşa uygun üretim yönteminin uygulanması için, örnek olarak

(A) MGDA, GLDA ve de bunların tuzlarından seçilen en azından bir bileşiğin,

(B) en azından bir çinko- tuzunun,

(C) en azından etilen imin'in bir homo- veya ko- polimerinin,

ve gerektiği durumda ağarma maddesinin (D) ve/ veya ilave içerik maddelerinin (E) bir veya çok sayıda aşamada su mevcudiyetinde birbirine katılması, örnek olarak karıştırılması ve ardından suyun çıkarılması, ve de tamamıyla veya hiç olmazsa kısmen çıkarılması tasarlanabilir. Bu sırada bileşik (A), çinko- tuzu (B), poli- etilen imin (C) ve gerektiğinde ağartıcı madde (D) ve/ veya ilave içerik maddeleri (E) tercih edilen şekliyle yukarıda açıklanan miktar orantıları için kullanılır.

- 15 Bileşik (A), çinko- tuzu (B) ve poli- etilen imin (C) ve de ağartıcı madde (D) ve diğer içerik maddesi (maddeleri) (E) yukarıda tanımlanmıştır.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde, su hiç olmazsa kısmen çıkarılmadan önce, buluşa uygun formülasyon için bir veya çok sayıda başka içerik maddesi (E) ile karıştırılabilir, örnek olarak bir veya çok sayıda yüzey aktif madde ile, bir veya çok sayıda enzim ile, bir veya çok sayıda geliştirici, özellikle fosfor bulunmayan geliştirici ile, bir veya çok sayıda alkali taşıyıcı ile, bir veya çok sayıda ağartıcı katalizörü ile, bir veya çok sayıda ağartıcı etkinleştirici ile, bir veya çok sayıda ağartıcı stabilizatörü ile, bir veya çok sayıda köpük giderici ile, bir veya çok sayıda aşınma önleyici ile, bir veya çok sayıda yapı maddesi, tampon veya boya maddesi ile karıştırılabilir.

- 25 Bir uygulama şeklinde, su tamamıyla veya kısmen, örnek olarak ağırlık yüzdesi olan sıfır ila % 5 aralığında bir nem bakiyesine kadar buharlaştırma, özellikle sprey kurutma,

sprey granülasyon veya sıkıştırma aracılığıyla buluşa uygun formülasyondan çıkarılabilir.

Mevcut buluşun bir başka uygulama şeklinde ilk önce,

(A) MGDA, GLDA ve de bunların tuzlarından seçilen en azından bir bileşiği ve

- 5 (C) etilen imin'in en azından bir homo- veya ko- polimeri su mevcudiyeti içinde karıştırılır, daha sonra su, ve de tamamıyla veya hiç olmazsa kısmen çıkarılır, ve daha sonra çinko- tuzu (B) ile, su ile veya susuz olarak, ve gerektiğinde bir veya çok sayıda ağartıcı madde (D) ile veya bir veya çok sayıda başka içerik maddeleri (E) ile birlikte karıştırılır.

- 10 Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde su, tam olarak veya kısmen, 0,3 ila 2 bar aralığında bir basınçla çıkarılır.

Mevcut buluşun bir uygulama şeklinde su, tam olarak veya kısmen, 60 ila 220 °C aralığında sıcaklıklarda çıkarılır.

- 15 Buluşa uygun üretim yönteminin aracılığıyla buluşa uygun formülasyonlar kolaylıkla elde edilebilir.

Buluşa uygun temizleme formülasyonları, sıvı veya katı şekilde, tek veya çok fazlı, tablet olarak veya başka doz birimleri şekilde paketlenmiş veya paketsiz olarak hazırlanabilirler. Sıvı formülasyonların su içeriği % 35 ila % 90 arasında değişebilir.

Buluş, işlem örneklerinin aracılığıyla açıklığa kavuşturulur.

- 20 Genel olarak: Test cisminin ev bulaşık makinesinin içinde ilk temizlenmesinden sonra camların tartılmasına kadar ve görsel olarak desenlerin izlenmesinden sonra sadece temiz pamuklu eldivenler ile tutulmasına dikkat edilir, böylelikle test cisminin ağırlık veya görsel etkisi yanıtılmaz.

- 25 Mevcut buluşun çerçevesi dâhilinde, eğer açık olarak aksi bildirilmemiş ise, % ve ppm sürekli ağırlık yüzdesi % veya ağırlık ppm'i ifade eder, ve buluşa uygun formülasyonların durumunda toplam katı madde içeriği ile ilgilidir.

I. Buluşa uygun formülasyonların üretimi

I.1 Baz karışımların üretimi

İlk önce tablo 1'e göre kullanma maddeleri olarak elde edilen baz karışımları üretilir.

Tablo 1: buluşa uygun formülasyonlar ile deneyler için baz karışımlar ve karşılaştırma formülasyonları

	Baz-1	Baz-2	Baz-3
Proteaz	2,5	2,5	2,5
Amilaz	1	1	1
n-C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₉ OH	5	5	5
Sodyum tuzu olarak, tamamıyla nötralize edilmiş olan, poli- akrilik asidi M _w 4.000 g/mol,	10	10	10
Sodyum per karbonat (D.1)	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2
Na ₂ CO ₃	19,5	19,5	19,5
Sodyum sitrat di- hidrat	0	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5

Not: Bütün miktar verileri g olarak verilmiştir.

Kısaltmalar:

MGDA: Tri- sodyum tuzu olarak metil glisin di- asetik asit

TAED: N,N,N',N'- tetra asetil etilen di- amin

HEDP: hidroksi etan-(1,1-di fosfon asidi)'nin sodyum tuzu

5 I.2 Buluşa uygun formülasyonların üretimi

Bir 100 ml'lik deney tüpünün içine 20 ml destile edilmiş su eklenir ve arka arkaya karıştırarak şunlar ilave edilir:

çinko- tuzu (B.1) veya (B.1), tablo 2'ye (veya 3'e) göre poli- etilen imin (C.1), (C.2) veya (C.3), tablo 2'ye (veya 3'e) göre oda sıcaklığında 10 dakika süresince karıştırılır. Ardından, tablo 2'ye (veya 3'e) göre, 30 ml su içinde

çözölmüş olarak MGDA- tri- sodyum tuzu (A.1) ilave edilir. Bir açık şeffaf çözelti elde edilir. Su buharlaştırılır. Daha sonra tablo 2'ye (veya 3'e) göre baz karışım ilave edilir ve karıştırılarak kurutulur.

Tablo 2'ye göre (ve de 3) test edilmiş olan buluşa uygun formölasyonlar elde edilir.

- 5 Karşılaştırma formölasyonlarının üretimi için benzer şekilde ilerlenir, ancak çinko- tuzu (B) veya poli- etilen imin (C) atlanır veya her ikisi atlanır.

Kesintisiz çalışma sistemi olan bulaşık makinesinin testi sırasında (veya daldırma testinde) baz karışımın ilgili payları sulu çözelti (A.1), (B) veya (C)'den ayrı olarak dozlanır, kurutulmuş formölasyonun aynı miktarlarda etki maddelerinin üzerinde test edildiğinde elde edilen sonuçlar ile aynı sonuçlar elde edilir. Yani dozlamamanın sırası önemli değildir.

(B.1): $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$. Miktar verileri çinko ile ilgilidir

(B.2): ZnO . Miktar verileri çinko ile ilgilidir

(C.1): Poli- etilen imin –homo polimer, M_w 800 g/ mol, DB = 0,63

- 15 (C.2): Poli- etilen imin- homo polimer, M_w 5.000 g/ mol, DB = 0,67

(C.3): Poli- etilen imin- homo polimer, M_w 25.000 g/ mol, DB = 0,70

II. Buluşa uygun formölasyonların kullanımı ve camların makine ile temizlenmesi için karşılaştırma formölasyonları

Buluşa uygun formölasyonların ve karşılaştırma formölasyonlarının analizi aşağıdaki gibi gerçekleşir.

II.1 Kesintisiz çalışma sistemi olan bulaşık makinesinin analiz metodu

Bulaşık makinesi: Miele G 1222 SCL

Program: 65 °C (ön yıkama ile birlikte)

Temizleme maddesi: 3 Şampanya bardağı "GILDE", 3 şnaps bardağı, INTERMEZZO"

Temizlemek için camlar bulaşık makinesinin üst bulaşık sepetinin içine yerleştirilir. Bulaşık yıkama maddesi olarak her seferinde tablo 2'ye göre buluşa uygun formülasyonundan veya karşılaştırma formülasyonundan 18 g konulur, burada tablo 2'de, etkin bileşenler (A.1), gerektiği durumda (B), gerektiği durumda (C) ve buluşa uygun formülasyonun baz karışımı her seferinde tek tek belirtir. 65 °C'lık bir s on durulama sıcaklığında yıkanır. Su sertliği, her seferinde sıfır ile bis 2 °dH aralığında bulunur. Her seferinde 50 yıkama devresi, yıkanır, yani program 50 x çalışır. Değerlendirme, 50 yıkama devresinden sonra gravimetrik olarak ve görsel olarak gerçekleşir. Camların ağırlığı ilk yıkama devresinin başlamasından önce ve son 10 yıkama devresinden sonra kurutmadan sonra belirlenir. Ağırlık kaybı, her iki değerin farkıdır. Gravimetrik değerlendirmenin yanında, yıkanan malzemenin 100 devreden sonra karartılmış bir oda içinde bir delikli plakanın arkasında ışık altında bir 1 (çok kötü) ile 5 (çok iyi) olan bir not skalası kullanılarak bir görsel değerlendirme yapılır. Bu sırada her seferinde yüzeysel aşınma/ puslanma veya doğrusal aşınma için notlar belirlenir.

15 II.2 Daldırma testi için analiz metodu

Araçlar:

Temas termometresi için deliği bulunan kapağı olan asil çekil tencere (hacmi yaklaşık 6 litre),

Asil çelik tencere için dayanağı olan ızgara zemin ekleme parçası,

20 Karıştırma çubuğu olan manyetik karıştırıcı, temas termometresi, deliği olan lastik tıpa,

Deney şartları:

Sıcaklık: 75 °C

Süre: 72 saat

5 litre destile edilmiş su veya tanımlanmış su sertliği olan su ("suyun sertliği")

25 Test cismi olarak, Firma Libbey (NL)'nin bir şampanya bardağı ve bir şnaps bardağı kullanılır, malzeme: soda- kireç camları.

Deneyin uygulanması:

İlk önce ön işlem amacı ile test cismi, olası pisliklerin çıkarılması için bir ev bulaşık makinesinin (Bosch SGS5602) içinde 1 g yüzey aktif madde ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$) ile ve 20 g sitrik asit ile yıkanır. Test cismi kurutulur, ağırlığı belirlenir ve ızgara zemin ekleme parçasının üzerine sabitlenir.

Asil çelik tencere 5,5 litre su ile doldurulur ve buna 18 g buluşa uygun formülasyon veya karşılaştırma formülasyonu ilave edilir, burada tablo 3'te, etkin bileşenler (A.1), gerektiği durumda (B), gerektiği durumda (C) ve buluşa uygun formülasyonun veya karşılaştırma formülasyonun baz karışımı her seferinde ayrı ayrı belirlenir. Bu şekilde elde edilen temizleme çözeltisi manyetik karıştırıcının yardımıyla dakikada 550 dönüş ile karıştırılır. Temas termometresi monte edilir ve asil çelik tencere kapak ile kapatılır, böylelikle deney sırasında hiç su buharlaşamaz. 75 °C sıcaklığı ısıtılır ve her iki test cismi olan ızgara zemin ekleme parçasını asil çelik tenceresinin için oturtulur, burada, test cisminin tamamıyla sıvı içine dalmış olmasına dikkat edilmelidir.

Deneyin sona ermesinden sonra test cisimleri dışarı çıkarılır ve akan destile su altında yıkanır. Daha sonra test cisimleri ev bulaşık makinesinin içinde, olası tortuları çıkarmak için 1 g yüzey aktif maddeden ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$) ve 20 g sitrik asitten meydana gelen bir formülasyon ile, yeniden 55 °C- p rogram ile yıkanır.

Gravimetrik zararı derecelendirme için kuru test cisimleri tartılır. Ardından test cisminin görsel değerlendirmesi gerçekleştirilir. Burada test cisminin üst yüzeyi doğrusal aşınma (cam çizikler) ve puslanma aşınması (yüzeysel puslanma) açısından derecelendirilir.

Değerlendirme aşağıdaki şemaya göre gerçekleştirilmiştir.

Doğrusal aşınma:

L5: hiçbir doğru algılanmaz

L4: çok az bölge içinde düşük doğru oluşumu, ince doğru aşınması

L3: birkaç bölge içinde doğru aşınması

L2: çok sayıda bölge içinde doğru aşınması

L1: çok kuvvetli göze çarpan doğru aşınması

Cam puslanması

L5: hiçbir puslanma algılanmaz

L4: çok az bölge içinde düşük puslanma

L3: birkaç bölge içinde puslanmalar

L2: çok sayıda bölge içinde puslanmalar

- 5 L1: hemen hemen bütün cam üst yüzeyinin üzerinde çok kuvvetli göze çarpan puslanma

Desen eşleştirme sırasında ara notlara (örnek olarak L3-4) izin verilir.

- 10 Testler için su yerine, 2 °H'lık sert su kullanılırsa, o zaman buluşa uygun formülasyonlar ilgili karşılaştırma formülasyonlarına göre aynı şekilde sürekli, cam aşınmasının önlenmesi ile ilgili olarak daha iyi durumdadırlar.

II.3 Sonuçlar

Sonuçlar, tablo 2 ve 3'te özetlenmiştir.

Tablo 2: Bulaşık makinesi ile testin sonuçları (kesintisiz çalışma sistemi)

Örnek	Baz karışım: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Ağırlık kaybı Şampanya bardağı [mg]	Ağırlık kaybı Şnaps bardağı [mg]	Görsel değerlendirme Şampanya bardağı	Görsel değerlendirme Şnaps bardağı
V-D3.1	Baz 3: 16,2	1,8	---	---	75	45	L1, T2	L1, T1-2
V-D3.2	Baz 3: 16,2	1,8	36	---	50	30	L1, T3	L1, T3
V-D1.1	Baz 1: 9,9	8,1	---	---	82	53	L1, T1-2	L1, T1-2
V-D1.2	Baz 1: 9,9	8,1	36	---	65	41	L1, T2-3	L1, T2-3
V-D1.3	Baz 1: 9,9	8,1	---	7,5	36	19	L2-3, T3-4	L2-3, T4
D1.4	Baz 1: 9,9	8,1	3,6	7,5	21	11	L3, T4	L3-4, T4-5
D1.5	Baz 1: 9,9	8,1	9	7,5	17	8	L3-4, T4-5	L4, T4-5

Ornek	Baz karışım: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Ağırlık kaybı Şampanya bardağı [mg]	Ağırlık kaybı Şnaps bardağı [mg]	Görsel değerlendirme Şampanya bardağı	Görsel değerlendirme Şnaps bardağı
D1.6	Baz 1: 9,9	8,1	18	7,5	16	7	L4, T4-5	L4-5, T5
V-D3.3	Baz 3: 16,2	1,8	---	1,7	34	16	L2-3, T3-4	L2-3, T3-4
D3.4	Baz 3: 16,2	1,8	18	1,7	16	8	L4, T4-5	L4, T4-5
D3.5	Baz 3: 16,2	1,8	36	1,7	12	7	L4, T4-5	L4-5, T5

Tablo 3: Daldırma Testi

Ornek	Baz karışımı, [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Ağırlık kaybı Şampanya bardağı [mg]	Ağırlık kaybı Şnaps bardağı [mg]	Görsel değerlendirme Şampanya bardağı	Görsel değerlendirme Şnaps bardağı
V-I.3. 1	Baz 3: 15,3	2,7	---	---	180	95	L1-2, T2	L2, T2
V-I.3. 2	Baz 3: 15,3	2,7	36	---	155	77	L2, T2-3	L2-3, T2-3
V-I.3. 3	Baz 3: 15,3	2,7	----	2,7	80	43	L3, T3-4	L3, T4
I.3. 4	Baz 3: 15,3	2,7	18	2,7	50	27	L4, T4-5	L3-4, T5
I.3. 5	Baz 3: 15,3	2,7	36	2,7	45	23	L4, T4-5	L4, T5