
Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8900268**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Thixotrope waterige vaatwasmiddelen voor automatische vaatwassers.**

⑤1 Int.Cl⁴: C11D 17/00, C11D 3/12, C11D 3/60, B01F 3/00.

⑦1 Aanvrager: Colgate-Palmolive Company te New York, New York, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8900268.

②2 Ingediend 3 februari 1989.

③2 Voorrang vanaf 4 februari 1988, 4 februari 1988.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 152194, 152277.

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 september 1989.

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

Titel: Thixotrope waterige vaatwasmiddelen voor automatische vaatwassers.

Gebied van de uitvinding:

De onderhavige uitvinding betreft al of niet geperfumeerde vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen, met thixotrope eigenschappen en een verbeterde fysische stabiliteit en werkwijzen voor de bereiding van deze vaatwasmiddelen.

Achtergrond van de uitvinding:

Recente activiteiten hebben zich sterk geconcentreerd op pasta-vormige, gelachtige en thixotrope vormen van vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen vanwege hun wenselijke voordelen voor de consument boven gebruikelijke wasmiddelen in poedervormen. Deze voordelen omvatten het gemak waarmee het vaatwasmiddel uit zijn verpakking wordt afgegeven, een kleiner verbruik in volume per charge vanwege de grotere concentraties aan actieve bestanddelen, en langdurig bewaren zonder bederf door vocht.

De ontwikkeling van vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen ging gepaard met problemen als gevolg van de eis, dat van dergelijke formuleringen een aantal bestanddelen uitmaken, die over het algemeen onverenigbaar zijn, d.w.z., dat zij de neiging hebben met elkaar te reageren voorafgaand aan het gebruik in de vaatwasser. Bovendien dient een vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen tevens thixotrope eigenschappen te hebben, d.w.z. het moet zeer viskeus zijn in een rustende toestand en het moet betrekkelijk grote opbrengstwaarden hebben (Bingham Plastic), maar wanneer het wordt onderworpen aan afschuifbelasting, zoals b.v. wanneer het door een opening wordt geperst, dan moet het soortgelijke stromingseigenschappen hebben als een viskeuze vloeistof, zodat het gemakkelijk kan worden afgegeven in het bakje of de houder voor het vaatwasmiddel van de vaatwasser. Is het eenmaal in het bakje of de houder, dan moet het snel terugkeren in de zeer viskeuze toestand

89 00 268 .

("Bingham Plastic state").

Een ander algemeen probleem met vloeibare vaatwasmiddelen voor automatische vaatwassers is, dat zij de neiging hebben te scheiden in een in hoofdzaak vaste en in een vloeibare fase gedurende de houdbaar-
heidsduur van het produkt. Verbetering wat betreft de fasenstabiliteit
5 werd tot stand gebracht door toevoegsels, waarbij echter een nadeel van deze benadering is, dat iedere toevoeging aan het vaatwasmiddel een nadelige invloed kan hebben op de rheologische eigenschap van het vaatwasmiddel.

10 Evenzo vormde de toevoeging van een reukstof aan een vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, om daaraan een wenselijke geur te geven, ook een probleem, vanwege haar uitwerking op het ingewikkelde evenwicht van de bestanddelen binnen het mengsel, dat noodzakelijk is voor het tot stand brengen van de gewenste rheologie en andere fysi-
15 sche eigenschappen. Zo kan b.v. worden verwacht, dat de aanwezigheid van een chloor afgeevende verbinding een nadelige uitwerking heeft op een reukstof van het olietype, die gemakkelijk wordt geoxydeerd. Bovendien kan van de aanwezigheid van olieachtige reukstoffen worden verwacht, dat zij een nadelige invloed uitoefenen op de fasenstabiliteit van dergelij-
20 ke mengsels, door haar neiging te werken als anti-schuimmiddelen.

De onderhavige uitvinding verschaft al of niet geparfumeerde thixotrope vloeibare vaatwasmiddelen voor automatische vaatwassers, met een verbeterde fysische stabiliteit, alsook een nieuwe werkwijze volgens welke vloeibare vaatwasmiddelen voor automatische vaatwassers met thixotrope
25 eigenschappen kunnen worden bereid, die fysisch stabiel zijn en niet onderhevig zijn aan scheiding gedurende lange bewaartijden.

De onderhavige uitvinding verschaft tevens een nieuwe werkwijze waarbij lucht wordt meegesleept in een thixotroop, vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, teneinde stabiliteit gedurende lange
30 bewaartijden te handhaven.

Een verder voordeel van de onderhavige uitvinding is, dat zij een nieuwe werkwijze verschaft, volgens welke een reukstof wordt ingebracht in een vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, teneinde een aangename geur aan het middel te geven zonder de fasenstabiliteit of
35 rheologische eigenschappen nadelig te beïnvloeden.

89 00 268 .

De onderhavige uitvinding verschaft een vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, met thixotrope eigenschappen en een verbeterde langdurige fysische stabiliteit en een werkwijze voor het bereiden van deze middelen.

5 De uitvinding verschaft een thixotroop, vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, omvattend een geconcentreerde dispersie van vaste deeltjes in een vloeibare fase, met het kenmerk, dat luchtbelletjes worden meegesleept in het middel in een voldoende hoeveelheid om het soortelijk gewicht van de vloeibare fase in evenwicht te brengen met het
10 totale soortelijk gewicht van het middel, waardoor de fysische stabiliteit van dit thixotrope vaatwasmiddel wordt verbeterd.

De onderhavige uitvinding verschaft tevens een geparfumeerd, vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, met thixotrope eigenschappen en een verbeterde langdurige fysische stabiliteit. Volgens de
15 uitvinding kunnen specifieke geparfumeerde vloeibare wasmiddelen voor automatisch vaatwassen alle of verschillende van de volgende bestanddelen bevatten:

- (1) alkalimetaaltripolyfosfaten voor verzachting of voor het binden van mineralen uit hard water en om vuil te emulgeren en/of te peptiseren;
- 20 (2) natriumsilicaat om te zorgen voor de noodzakelijke alkaliteit voor een doeltreffende waswerking en om te zorgen voor de bescherming van het glazuur en patroon van fijn porselein;
- (3) alkalimetaalcarbonaat, over het algemeen als optioneel beschouwd, ter versterking van de alkaliniteit;
- 25 (4) een chloor afgevend middel om de verwijdering van vuilvlekken die leiden tot watervlekken, te bevorderen;
- (5) een tegen chloorbleekmiddelen bestand anti-schuimmiddel om schuim te verminderen, teneinde daardoor de efficiëntie van de machine te verbeteren en bijkomende waswerking te verschaffen;
- 30 (6) tegen chloorbleekmiddelen bestand oppervlakactief middel, soms aangeduid als een wasactief materiaal, dat verenigbaar is met de andere bestanddelen en zorgt voor waswerking;
- (7) thixotroop verdikkingsmiddel in een doeltreffende hoeveelheid om het middel een thixotropiteitsindex van ca. 2,0 - 10 te geven;
- 35 (8) loog, zoals deze noodzakelijk is om de pH in te stellen binnen het

89 00 268.

gebied van ca. 10 - 14;

(9) een zout van een vetzuur met een lange keten of een vetzuur met een lange keten als fysische stabilisator, in een doeltreffende hoeveelheid om de fysische stabiliteit van het middel te vergroten;

5 (10) reukstof in een doeltreffende hoeveelheid om een aangename geur aan het middel te geven zonder nadelige beïnvloeding van de stabiliteit of de thixotrope eigenschappen van het middel;

(11) water in een doeltreffende hoeveelheid om vernietiging van de gewenste thixotrope eigenschappen te vermijden; en

10 (12) lucht in de vorm van belletjes met een middellijn van ca. 5 tot ca. 80 μ m in een hoeveelheid van ca. 2 - 10 vol.%, doeltreffend om het middel een totaal soortelijk gewicht van ca. 1,20 tot ca. 1,35 te geven en de fysische stabiliteit van het middel te verbeteren.

De onderhavige uitvinding verschaft een werkwijze voor de berei-
15 ding van vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen met een totaal soortelijk gewicht ongeveer gelijk aan het soortelijk gewicht van de vloeibare fase en met een verbeterde fysische stabiliteit en verbeterde rheologische eigenschappen, omvattend de volgende trappen:

- (a) het vormen van een voordispersiemengsel bevattend water, fysische
20 stabilisator, anti-schuimmiddel en oppervlakactief middel,
- (b) het vormen van een voormengsel van verdikkingsmiddel, bevattend het voordispersiemengsel uit trap (a), water en een thixotroop verdikkingsmiddel en het mengen van het verdikkingsvoormengsel tot het thixotrope verdikkingsmiddel is gehydrateerd en gedesagglomereerd,
- 25 (c) het mengen, bij voorkeur mengen met sterke afschuiving, van het verdikkingsvoormengsel uit trap (b) en extra water onder toevoeging van andere gewenste detergensbestanddelen ter vorming van een vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, bevattend ca. 2 - 10 vol.% lucht, en
- 30 (d) het homogeniseren van het vloeibare vaatwasmengsel voor automatisch vaatwassen om het met elkaar in evenwicht komen van het totale soortelijk gewicht en het soortelijk gewicht van de vloeibare fase van het middel tot stand te brengen.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan worden uitge-
35 voerd onder omstandigheden, die ervoor zorgen, dat het thixotrope vloeibare

89 00268.

bare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen een zeer stabiele toestand bereikt. Gevonden werd, dat deze toestand wordt bereikt, wanneer ca. 2 tot ca. 10 vol.% lucht wordt meegesleept in het middel en het totale soortelijke gewicht van het middel ongeveer gelijk is aan het soortelijk gewicht van de vloeibare fase van het middel.

De onderhavige uitvinding verschaft tevens een werkwijze, met behulp waarvan een reukstof wordt toegevoegd aan het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen onder zodanige omstandigheden en in een zodanige hoeveelheid, dat de thixotrope eigenschappen of fysische stabiliteit van het middel niet nadelig wordt beïnvloed. B.v. een werkwijze, waarbij het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, afkomstig van de bovenstaande trap (d) eerst wordt afgekoeld tot een maximumtemperatuur lager dan ca. 29,4°C en daarna het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen en de gewenste reukstof worden ingebracht in een menger waarin de reukstof uniform wordt gedispergeerd in het uiteindelijke vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen.

Aldus verschaft de onderhavige uitvinding een werkwijze voor het combineren van bestanddelen in zodanige verhoudingen, dat een vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen als produkt met een verbeterde combinaties van eigenschappen, in het bijzonder thixotropie en fasenstabiliteit, wordt verschaft.

Beschrijving van de tekening en uitdrukkingen:

De tekening is een zijaanzicht van een schema van de voorkeurswerkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

De uitdrukking "totaal soortelijk gewicht", zoals deze hier wordt gebezigd, betreft het soortelijk gewicht van een homogeen, vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, waarvan alle vereiste bestanddelen deel uitmaken. De uitdrukking "soortelijk gewicht van de vloeibare fase", zoals deze hier wordt gebezigd, betreft het soortelijk gewicht, gemeten volgens gebruikelijke technieken, van een ontluchte vloeistof die door centrifugeren is verwijderd uit het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, d.i. het totale vaatwasmiddel.

De uitdrukking "thixotropiteitsindex" is de verhouding van de viscositeiten gemeten bij 3 omw./min en 30 omw./min bij kamertemperatuur na 3 minuten onder gebruikmaking van een Brookfield HATDV II-viscosimeter

89 00 268.

met een spindel No.4.

Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding:

De onderhavige uitvinding is gericht op vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen met thixotrope eigenschappen en langdurige fasenstabiliteit en waarvan een reukstof, die geen nadelige invloed heeft op de eigenschappen van het mengsel, deel kan uitmaken. De onderhavige uitvinding is ook gericht op een werkwijze voor de bereiding van vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen, met thixotrope eigenschappen en een verbeterde langdurige fasenstabiliteit, waarbij
10 lucht wordt meegesleept in het middel in een hoeveelheid van ca. 2 - 10 vol.%, teneinde een evenwichtstoestand tussen het totale soortelijk gewicht en het soortelijk gewicht van de vloeibare fase van het middel tot stand te brengen. Bovendien is de onderhavige uitvinding tevens gericht op een werkwijze voor het opnemen van een reukstof in vloeibare vaatwas-
15 middelen voor automatisch vaatwassen, zonder nadelige beïnvloeding van de rheologische eigenschappen of langdurige fasenstabiliteit van het middel.

Een voorkeursvoorbeeld van de onderhavige uitvinding betreft een middel dat kan zijn geparfumeerd met reukstof, omvattend de volgende bestanddelen op gewichtsbasis, tenzij anders wordt vermeld:

- (a) 5 - 35% alkalimetaaltripolyfosfaat,
- (b) 2,5 - 20% natriumsilicaat,
- (c) 0 - 9% alkalimetaalcarbonaat,
- (d) 0,1 - 5% tegen chloorbleekmiddel bestand, in water disperseerbaar
25 organisch materiaal met waskracht,
- (e) 0,01 - 5% tegen chloorbleekmiddel bestand anti-schuimmiddel,
- (f) chloorbleekmiddelverbinding in een hoeveelheid om ca. 0,2 - 4% beschikbaar chloor te verschaffen,
- (g) thixotroop verdikkingsmiddel in een voldoende hoeveelheid om het
30 middel een thixotropiteitsindex van ca. 2,0 - 10 te geven,
- (h) alkalimetaalhydroxyde, in de hoeveelheid die noodzakelijk is om een pH van ca. 10 - 14 in te stellen,
- (i) een vetzuur met een lange keten of zijn zout als een fysische stabilisator in een doeltreffende hoeveelheid om de fysische stabiliteit
35 van het middel te vergroten,

8900268.

- (j) (naar keuze) reukstof in een doeltreffende hoeveelheid om een geur te verschaffen en om vernietiging van de gewenste thixotropieiteit en fysische stabiliteit van het mengsel te vermijden,
- (k) water in een doeltreffende hoeveelheid om vernietiging van de gewenste thixotropische eigenschappen te vermijden, en
- (l) lucht in een hoeveelheid van ca. 2 - 10 vol.%, doeltreffend om het mengsel een totaal soortelijk gewicht van ca. 1,20 tot ca. 1,35 te geven.

Volgens de werkwijze overeenkomstig de uitvinding wordt een fasen-
10 stabiel, thixotroop, vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen bereid door het meeslepen van lucht in het middel teneinde het tot stand brengen van een evenwichtstoestand tussen de soortelijke gewichten van het totale middel en de vloeibare fase van het middel tot stand te brengen.

15 Gevonden werd, dat geconcentreerde dispersies die zowel vloeibare als vaste fasen bevatten, zoals de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen, kunnen worden gestabiliseerd door het dispergeren van een geschikte hoeveelheid lucht in de vorm van microscopische belletjes in de gehele vloeibare fase van het middel. Ook werd gevonden, dat
20 de lucht kan worden gedispergeerd en gestabiliseerd in de vorm van belletjes door de gehele vloeibare fase, door gebruik te maken van een uit meerdere delen bestaand stabiliserend systeem omvattend twee of meer bestanddelen, bij voorkeur drie, gewoonlijk gecategoriseerd als fysische stabilisatoren, schuimonderdrukkers of anti-schuimmiddelen en oppervlak-
25 actieve middelen. Terwijl het niet de bedoeling is te zijn gebonden door enige theorie ter verklaring hoe het stabiliserende systeem en lucht onderling op elkaar inwerken in de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen, wordt aangenomen, dat de stabiliserende bestanddelen zodanig wederzijds op elkaar inwerken op het grensvlak tussen lucht en
30 vloeistof, dat de hydrofobe groepen van deze bestanddelen georiënteerd zijn naar de luchtbelletjes, terwijl de hydrofiele groepen georiënteerd zijn naar de waterige fase. De hydrofiele groepen op haar beurt en de vaste deeltjes van de suspensie werken wederzijds op elkaar in ofwel via waterstofbinding ofwel door elektrostatistische wisselwerking. M.a.w., het
35 grensvlak tussen vloeistof en lucht van de bestanddelen van het stabili-

89 00 26 8.

serende systeem en vaste deeltjes, wat aanleiding geeft tot het ontstaan van een structuur van het vloeibaar-kristallijne type voor het grensvlak.

Volgens de voorkeurswerkwijze overeenkomstig de onderhavige uitvinding levert een uit drie delen bestaand stabiliserend systeem een zeer

5 stabiel vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen op door het stabiliseren van de microscopische luchtbelletjes door het gehele middel heen, zodanig, dat het totale soortelijk gewicht van het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen ongeveer gelijk is aan het soortelijk gewicht van alleen de vloeibare fase in het vloeibare vaatwasmiddel

10 voor automatisch vaatwassen. Dit is de voorwaarde waaronder het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen een grote stabiliteit vertoont, d.w.z. er bestaat weinig of geen neiging voor fasenscheiding als gevolg van dichtheidsvariaties in het middel.

Voor het doeltreffend dispergeren van lucht door het gehele vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, werd gevonden, dat de

15 grootte van de meegesleepte luchtbelletjes groter moet zijn dan de grootte van alle gedispergeerde vaste deeltjes. De grootte van de belletjes mag over het algemeen variëren van ca. 5 tot ca. 80 μm en bij voorkeur van ca. 20 tot ca. 60 μm . De grootte van de luchtbelletjes kan over het

20 algemeen worden beheerst door variatie van de snelheid van de tap van de schoep van dispergeer- of roerinrichtingen gedurende de mengbewerkingen. Ook werd gevonden, dat meegesleepte lucht van ca. 2 tot ca. 10 vol.% stabiele middelen wat betreft de fasen opleverde, waarbij het voorkeursgebied van ca. 4,0 tot ca. 9,0 vol.%, en waarbij het de sterkte voorkeur

25 genietende gebied loopt van ca. 6,5 tot ca. 8,5 vol.%.

Zoals is te zien in de tekening, kan de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden uitgevoerd in een mengsysteem, waarvan deel uitmaken een vat 2 voor het voordispergeren, een vat 4 voor het voormengen, een vat 6 voor de hoofdcharge, homogenisatoren 8, 10, 19 en 21,

30 warmteuitwisselaar 12, een in de leiding opgenomen menger 14 en een opslagvat 16. Zoals blijkt uit de tekening, staan alle vaten in open verbinding met de atmosfeer.

Een voordispersiemengsel, dat het stabiliseringssysteem omvat, wordt bereid in het vat 2 voor het voordispergeren, daarna wordt het

35 overgebracht naar het vat 4 voor het voormengen via leiding 18 en homoge-

89 00 268.

nisator 19 via pomp 20, waar het wordt toegevoegd aan een thixotroop verdikkingsmiddel ter bereiding van een verdikkingsvoormengsel. Het verdikkingsvoormengsel wordt vervolgens toegevoerd naar vat 6 voor de hoofdcharge via leiding 22 en homogenisator 21 via pomp 24, waarin de overige
5 bestanddelen van het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen worden toegevoegd.

Het vaatwasmiddel uit vat 6 wordt vervolgens via homogenisatoren 8 en 10 gevoerd en daarna afgekoeld in de warmteuitwisselaar 12. Indien een geparfumeerd vaatwasmiddel wordt verlangd, wordt het afgekoelde pro-
10 dukt door een in de leiding opgenomen statische menger 14 gevoerd, waar een reukstof wordt toegevoegd. Het vloeibare vaatwasmiddel wordt vervolgens naar vat 16 gevoerd, waar het wordt bewaard.

Bij de voorkeurswerkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt eerst een vloeibaar voordispersiemengsel van wasmiddel bereid, waarvan
15 deel uitmaken als componenten van het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, de gekozen fysische stabilisator, het anti-schuimmiddel en het oppervlakactieve middel, alsook als een deel van het watergehalte van het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen. Al naar gelang de keuze van de stabiliserende componenten kan één of kunnen
20 meerdere van de componenten aanvankelijk vast zijn, wat ofwel het toevoeren van warmte ter vorming van een smelt ofwel de toevoeging van water ter vorming van een oplossing of emulsie noodzakelijk maakt. De toegevoegde hoeveelheid water aan het voordispersiemengsel moet zodanig worden beperkt, dat een zeer viskeus mengsel blijft behouden. Het voor-
25 dispersiemengsel wordt onderworpen aan menging, bij voorkeur menging onder sterke afschuiving, gedurende ca. 5 minuten, gedurende welke periode de temperatuur van het voordispersiemengsel 37,8°C kan overschrijden. Menging onder sterke afschuiving, zoals hier gebezigd, wordt gedefini-
eerd in termen van afschuifsnelheden en is een functie van een aantal va-
30 riabelen, waarvan de belangrijkste de configuratie van het mengvat en de tipsnelheid van de schoepen is. Zo wordt b.v. het voordispersiemengsel bij voorkeur gemengd onder sterke afschuiving in een Myers HSDTM-menger onder gebruikmaking van schoepen van ca. 20 cm bij een schoepsnelheid van ca. 1372,5 m/min. De "sterke afschuiving"-snelheid onder deze omstan-
35 digheden is bij benadering van de orde van 100 sec⁻¹.

89 00 268 .

De voordispersiemengtrap kan worden uitgevoerd in andere gebruikelijke maalapparatuur of met grote afschuifkrachten werkende maalapparatuur, b.v. walsmolens, colloïdmolens en Premier-molens.

De voordispersiemengtrap wordt gevolgd door een tweede mengtrap, gedurende welke een thixotroop verdikkingsmiddel, b.v. klei, en een verder gedeelte van het watergehalte van het totale vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen wordt toegevoegd aan het voordispersiemengsel ter vorming van een verdikkingsmiddel-voormengsel. Het verdikkingsmiddel-voormengsel wordt bij voorkeur onderworpen aan menging met kleine afschuifkrachten gedurende ca. 20 minuten, gedurende welke periode het verdikkingsmiddel wordt gehydrateerd, gedesagglomereerd en gedispergeerd door en door in het verdikkingsmiddel-voormengsel. Mengen met kleine afschuifkrachten, zoals hier gebezigd, wordt eveneens gedefinieerd in termen van afschuifsnelheden en, zoals bovenstaand beschreven met betrekking tot grote afschuifkrachten, is deze een functie van een aantal variabelen, waaronder de configuratie van het mengvat en de tipsnelheid van de schoepen. Voor menging met kleine afschuifkrachten van het verdikkingsmiddel-voormengsel geschikte apparatuur omvat gebruikelijke mengers met schoepbladen, waarbij de gemiddelde afschuifsnelheden van de orde van ca. 10 sec^{-1} zijn.

De bij ieder van de eerste twee mengtrappen toegevoegde hoeveelheid water wordt enigszins willekeurig gekozen binnen de grenzen van het totale watergehalte van het uiteindelijke vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen. Gevonden werd echter, dat de aan het voordispersiemengsel toegevoegde hoeveelheid water kleiner moet zijn dan die, welke een mengsel met een ongewenst kleine viscositeit en grote fluiditeit vormt, daar een dergelijke toestand een nadelige invloed zou hebben op het mengen, in het bijzonder onder omstandigheden waaronder met grote afschuifkrachten wordt gemengd.

De tweede mengtrap wordt gevolgd door een trap, waarin de hoofdcharge wordt gemengd en gedurende welke het verdikkingsmiddel-voormengsel, de rest van het totale watergehalte van het vloeibare vaatwasmiddel en andere gewenste vloeibare bestanddelen van het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch wassen worden gemengd, bij voorkeur onder omstandigheden van grote afschuifkrachten, ter vorming van een hoofdcharge. Gedu-

8900268.

rende deze mengtrap worden de overige vloeibare bestanddelen van het vaatwasmiddel bij voorkeur toegevoegd. Afschuifsnelheden van de orde van 100 sec^{-1} worden bereikt gedurende de trap waarin de hoofdcharge wordt gemengd. De overige bestanddelen van het vloeibare vaatwasmiddel, die kunnen worden toegevoegd, omvatten de volgende: natriumhydroxyde, natriumcarbonaat, silicaten, alkalimetaaltripolyfosfaten, chloorverbindingen met blekende werking en andere geschikte bestanddelen die het gewenste vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen vormen. Voor de mengbewerking met grote afschuifkrachten geschikte apparaten omvatten onder andere walsmolens, colloïdmolens, Premier-molens en Myers HSD.

Het mengsel van de hoofdcharge, afkomstig uit de mengtrap met grote afschuifkrachten, wordt vervolgens onderworpen aan een reeks van ruwe en fijne homogenisatietrappen tot de vaste en vloeibare fasen van het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen grondig zijn gehomogeniseerd. De homogeniseringstrappen worden uitgevoerd onder omstandigheden van sterke afschuiving, waarbij afschuifsnelheden van de orde van ca. 10^4 sec^{-1} worden bereikt. De homogeniseringstrap is voltooid wanneer het totale soortelijk gewicht van het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen ongeveer gelijk is aan het soortelijk gewicht van alleen de vloeibare fase van het vaatwasmiddel. Homogenisering van het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen kan worden uitgevoerd in gebruikelijke homogenisatoren, zoals een met grote snelheid werkende DispaxTM, verkrijgbaar van IKA-Works, Inc.

Volgens de uitvinding wordt het vaatwasmiddel bij voorkeur onderworpen aan menging met een snelheid en duur, die zorgen voor het meeslepen van lucht in een hoeveelheid van ca. 2 tot ca. 10 vol.%, bij voorkeur 4 - 9 vol.% en meer in het bijzonder 6,5 - 8,5 vol.%, in het vaatwasmiddel. In de voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt lucht ingebracht in het mengsel gedurende het mengen onder sterke afschuiving van de bestanddelen van het vaatwasmiddel. Volgens de uitvinding kan lucht echter in het mengsel worden gebracht op ieder tijdstip van de werkwijze door gebruikelijke middelen ter vorming van een fasenstabiel mengsel.

Het bestaan van een totaal soortelijk gewicht dat ongeveer gelijk

8900268.

is aan het soortelijk gewicht van de vloeibare fase, is indicatief voor ingebrachte lucht en een grote stabiliteit van het produkt. Over het algemeen werd gevonden, dat soortelijke gewichten binnen het gebied van 1,20 - 1,35 een fasenstabiel, vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch
5 vaatwassen opleveren, waarbij het voorkeur genietende soortelijk gewicht ligt binnen het gebied van ca. 1,26 tot ca. 1,32.

Volgens een sterkere voorkeur genietende uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt een reukstof toegevoegd aan het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen na de bovenstaand beschreven ruwe en fijne
10 homogenisatietrappen. In deze uitvoeringsvorm wordt het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen afgekoeld en daarna worden dit vaatwasmiddel en de gewenste reukstof gemengd, bij voorkeur in een statische menger, ter vorming van een fysisch stabiel en uniform gedispergeerd vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen als produkt.

15 Volgens een optionele uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen bij voorkeur afgekoeld tot een temperatuur lager dan ca. 29,4°C voorafgaand aan het inbrengen van een gewenste reukstof. Gevonden werd, dat de toevoeging van de gewenste reukstof voorafgaand aan afkoeling, een nadelige uitwerking
20 heeft op het soortelijk gewicht van het vloeibare vaatwasmiddel, wat wederom de fasenstabiliteit van het mengsel beïnvloedt. Ook werd gevonden, dat het inbrengen van de reukstof voorafgaand aan het homogeniseren, d.w.z. gedurende de bereiding van de hoofdcharge, resulteerde in een produkt met een slechte fysische stabiliteit, d.w.z. bij het vloeibare
25 vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen fasenscheiding nagenoeg onmiddellijk na staan begint op te treden. Ook werd gevonden, dat toevoeging van reukstof in hoeveelheden van ca. 0,01 tot ca. 0,4 gew.% een wenselijke geur doet ontstaan zonder nadelige beïnvloeding van de rheologische eigenschappen of fasenstabiliteit van het mengsel, waarbij de voorkeur
30 genietende hoeveelheid toegevoegde reukstof ca. 0,02 tot 0,2 gew.% bedraagt.

In een gewijzigde uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding worden de vloeibare en vaste bestanddelen van het thixotrope wasmiddel, zoals bovenstaand beschreven, achtereenvolgens toegevoegd in een menger
35 met sterke afschuiving onder voortdurend mengen tot alle gewenste be-

89 00 26 8 . 4

standdelen zijn opgenomen. Daarna wordt het wasmiddel onderworpen aan menging onder sterke afschuiving gedurende ca. 15 minuten ter vorming van een homogeen, thixotroop wasmiddel met meegesleepte lucht. De mengtrap onder sterke afschuiving is voltooid wanneer het totale soortelijk gewicht van het mengsel ongeveer gelijk is aan het soortelijk gewicht van de vloeibare fase.

Hoewel de werkwijze volgens de uitvinding werd beschreven in termen van voorkeur genietende bestanddelen en hoeveelheden, zal het de terzake deskundige duidelijk zijn, dat een zeer stabiel thixotroop wasmiddel zou kunnen worden verkregen bij afwezigheid van een of meer van de bestanddelen, door geschikte aanpassing van de overige bestanddelen. Zo kan het b.v. mogelijk zijn een fasenstabiel mengsel te formuleren bij afwezigheid van een anti-schuimmiddel door het gehalte aan oppervlakactief middel tot een minimum te beperken en door vergroting van de hoeveelheid fysische stabilisator in het mengsel.

De volgens de werkwijze overeenkomstig de onderhavige uitvinding bereide vloeibare wasmiddelen voor automatisch wassen, worden over het algemeen samengesteld met de bestanddelen in de onderstaand beschreven relatieve hoeveelheden.

Ieder lineair, vertakt, polymeer of meerbasisch, verzadigd of onverzadigd vetzuur met een lange keten kan worden gebruikt als de fysische stabilisator volgens de onderhavige uitvinding. Het vetzuur is bij voorkeur lineair en verzadigd, met ca. 10 tot ca. 22 koolstofatomen, bij voorkeur ca. 10 - 20 koolstofatomen, en meer in het bijzonder ca. 14 t/m 18 koolstofatomen in de carboxylgroep van het vetzuur. Mengsels van vetzuren kunnen worden gebruikt, zoals die afkomstig zijn van natuurlijke bronnen, zoals talkvetzuur, kokosvetzuur, sojavetzuur enz., of van synthetische bronnen die afkomstig zijn van industriële fabricageprocessen.

Voorbeelden van de vetzuren die kunnen worden gebruikt als fysische stabilisatoren omvatten b.v. decaanzuur, dodecaanzuur, palmitinezuur, myristinezuur, stearinezuur, beheenzuur, oliezuur, eicosaanzuur, talkvetzuur, kokosvetzuur, sojavetzuur enz. en mengsels van deze zuren. Beheenzuur, stearinezuur en gemengde vetzuren hebben voorkeur. In vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen alsook elke andere toe-

8900268.

passing waarbij de volgens deze uitvinding bereide middelen in aanraking komen of kunnen komen met artikelen die worden gebruikt voor het hantieren, de opslag of het opdienen van voedingsprodukten of die anderzijds in aanraking kunnen komen met of worden ingenomen door mensen of dieren, is de toepassing van de vetzuren als het fysische stabiliseringsmiddel van bijzonder voordeel vanwege hun bekende geringe toxiciteit. Om deze reden genieten stearinezuur en beheenzuur bijzondere voorkeur. Een ander duidelijk voordeel van de toepassing van de vetzuren als stabilisatoren bestaat uit hun lagere prijs in vergelijking met de metaalzouten van vetzuren.

De vereiste hoeveelheid fysische stabilisator voor het bereiken van de gewenste verbetering van de fysische stabiliteit is een functie van factoren zoals de aard van het vetzuur, de aard en de hoeveelheid van de thixotrope middelen, verbindingen met waskracht (oppervlakactieve middelen), anorganische zouten, in het bijzonder tripolyfosfaten (TPP) en andere vloeibare bestanddelen van vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen, alsook de te verwachten omstandigheden van opslag en verzending.

Zouten van de bovengenoemde vetzuren kunnen eveneens worden gebruikt als fysische stabilisatoren, b.v. alkali- en aardalkalimetaalzouten en zouten van meerwaardige metalen. De alkalimetaalzouten omvatten natrium-, kalium- en ammoniumzouten van de vetzuren. De aardalkalizouten omvatten calcium-, barium- en strontiumzouten van de vetzuren. Voorbeelden van de vetzuren waaruit de uit een zout van een meerwaardig metaal bestaande stabilisatoren kunnen worden gevormd, omvatten b.v. decaanzuur, dodecaanzuur, palmitinezuur, myristinezuur, stearinezuur, oliezuur, eicosaanzuur, talkvetzuur, kokosvetzuur, sojavetzuur en mengsels van deze zuren. Stearinezuur en gemengde vetzuren zijn de voorkeur genietende vetzuren waaruit uit een zout van een meerwaardig metaal bestaande stabilisatoren kunnen worden gevormd.

De voorkeur genietende meerwaardige metalen zijn de metalen uit de groepen IIA, IIB en IIIB, in het bijzonder magnesium, calcium, aluminium en zink, hoewel andere meerwaardige metalen, waaronder die uit de groepen IIIA, IVA, VA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB en VIII van het Periodiek Systeem der Elementen eveneens kunnen worden gebruikt. Specifieke voor-

8900268.

beelden van deze andere meerwaardige metalen omvatten Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, enz. Zoals bovenstaand besproken met betrekking tot de keuze van veilige vrije vetzuren, moet het metaalzout eveneens worden gekozen rekening houdend met zijn toxiciteit. Om deze reden
5 hebben de calcium- en magnesiumzouten bijzondere voorkeur, omdat zij over het algemeen zijn erkend als veilige toevoegsels voor voedingsmiddelen.

De bovenstaand beschreven metaalzouten zijn over het algemeen in de handel verkrijgbaar, maar zij kunnen ook gemakkelijk worden bereid,
10 b.v. door verzeping van vetten en oliën, b.v. dierlijk vet, of door neutralisatie van vrije vetzuren met een hydroxyde of oxyde van het meerwaardige metaal, b.v. aluminiumoxyde, aluin enz. Naar keuze kunnen metaalzouten van vetzuren worden bereid door de omzetting van een oplosbaar metaalzout met een oplosbaar vetzuurzout.

15 Calciumstearaat, d.i. calciumdistearaat, magnesiumstearaat, d.i. magnesiumdistearaat, aluminiumstearaat, d.i. aluminiummonostearaat, aluminiumdistearaat, aluminiumtristearaat en mengsels daarvan, en zinkstearaat, d.w.z. zinkdistearaat, zijn de voorkeur genietende vetzuurzouten van meerwaardige metalen als stabilisatoren.

20 De hoeveelheid vetzuur of zout van vetzuur als stabilisator, die noodzakelijk is voor het bereiken van de gewenste verbetering van de fysische stabiliteit, is een functie van factoren zoals de aard van het vetzuur of zijn zout, de aard en hoeveelheid van het thixotrope middel, de wasactieve verbinding, de anorganische zouten, in het bijzonder TPP,
25 en andere bestanddelen van vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen, alsook de verwachte omstandigheden van opslag en verzending.

Over het algemeen werd echter gevonden, dat langdurige stabiliteit, d.w.z. de afwezigheid van fasenscheiding bij lage en hoge temperaturen, wordt bereikt door de toevoeging van vrije vetzuren of hun zouten in hoeveelheden van ca. 0,01 tot ca. 1,0 gew.%, bij voorkeur van ca.
30 0,06 tot ca. 0,8 gew.% en meer in het bijzonder van ca. 0,08 tot ca. 0,4 gew.%. Bovendien werd gevonden, dat de vrije vetzuren voorkeur genieten boven hun zouten en wel allereerst vanwege het gemak waarmee zij worden gedispergeerd.

35 Naar keuze, ofwel naast de bovengenoemde fysische stabilisatoren,

8900268.

kunnen kleine maar doeltreffende hoeveelheden van polyacrylzuurpolymeren en -copolymeren en hun zouten worden toegevoegd ter verbetering van de fysische stabiliteit van de mengsels. Deze polymeren en hun zouten zijn over het algemeen in de handel verkrijgbaar. Geschikte polymeren zijn
5 de polyacrylzuren en hun natriumzouten, die verkrijgbaar zijn van Rohm and Haas als ACRY SOLTM LMW. De relatieve hoeveelheden polymeer kunnen liggen tussen 0,01 en 3%, al naar gelang het molecuulgewicht van de polymeren, waarbij de kleinere relatieve hoeveelheden geschikter zijn voor de polymeren met een groter molecuulgewicht.

10 Het onderdrukken van schuim gedurende de vaatwascyclus is belangrijk om de efficiëntie van de vaatwasser te maximaliseren en destabiliserende effecten, die zouden kunnen optreden als gevolg van de aanwezigheid van overmaat schuim binnen de vaatwasser, tot een minimum te beperken. Schuim kan voldoende worden verminderd door geschikte keuze van het
15 type en/of de hoeveelheid actief materiaal, het belangrijkste schuimvormende bestanddeel. De mate van schuimvorming hangt ook enigszins af van de hardheid van het waswater in de machine, waardoor geschikte instelling van de relatieve hoeveelheden waterverzachters, b.v. alkalimetaaltripolyfosfaat, kan zorgen voor de gewenste mate van schuimonderdrukking.
20 Volgens de uitvinding wordt echter bij voorkeur een tegen chloorbleekmiddelen bestand schuim onderdrukkend middel of anti-schuimmiddel als bestanddeel van het stabiliserende systeem opgenomen. Doeltreffende anti-schuimmiddelen omvatten de alkylfosfonzuuresters met de formule:



en de zure alkylfosfaatesters met de formule:



ver verkrijgbaar b.v. van Hooker (SAP) of van American Hoechst als Knapsack (LPKn-158), waarbij de ene of beide groepen R in ieder type ester onafhankelijk de betekenis kan hebben van een C₁₂₋₂₀-alkylgroep. Mengsels van de twee estertypen of willekeurige andere, tegen chloorbleekmiddelen
35 bestande typen, of mengsels van mono- en diësters van hetzelfde type,

89 00 268.

kunnen eveneens worden gebruikt. De voorkeurs-inhibitor volgens de uitvinding is een mengsel van mono- en di- C_{16-18} -alkylfosfaatesters zoals monostearyl/distearylzuurfosfaten 1,2/1 (Knapsack LPKn158). Het is bovendien een gunstig kenmerk van deze uitvinding, dat vele van de stabiliserende vetzuren met een lange keten, zoals stearinezuur en beheenzuur, werken als aanvullende schuimvernietigers.

De wasmiddelen volgens de uitvinding bevatten over het algemeen een anti-schuimmiddel in een hoeveelheid van 0 tot ca. 5 gew.%, bij voorkeur van ca. 0,01 tot ca. 5,0 gew.% en meer in het bijzonder van ca. 0,01 tot ca. 0,5 gew.%. Bovendien bedraagt de gewichtsverhouding van oppervlakactief middel tot anti-schuimmiddel bij voorkeur ca. 10 : 1 tot ca. 1 : 1, meer in het bijzonder ca. 4 : 1 tot ca. 1 : 1.

Het materiaal met waskracht, d.w.z. het voor toepassing in het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen volgens de uitvinding gekozen oppervlakactieve middel moet bestand zijn tegen chemische ontleding en oxydatie door het sterk actieve chloorbleekmiddel dat eveneens aanwezig is in het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen.

Volgens de linderhavige uitvinding bruikbare oppervlakactieve middelen zijn ofwel van het anionogene of niet-ionogene type of combinaties van beide. Voorkeur genietende oppervlakactieve middelen zijn mono- of di-anionogenen, die sulfaat, sulfonaat of carboxylaten als amfifielen bevatten. De sterkste voorkeur genietende oppervlakactieve middelen volgens de uitvinding zijn de lineaire of vertakte alkalimetaal-mono- en/of -di- (C_{8-14}) -alkyldifenyloxyde-mono- en/of -disulfonaten, in de handel verkrijgbaar van Dow Chemical, b.v. als DOWFAXTM 3B-2 en DOWFAXTM 2A-1. Bovendien moet het oppervlakactieve middel verenigbaar zijn met de andere bestanddelen van het mengsel. Andere voorkeur genietende oppervlakactieve middelen omvatten de primaire alkylsulfaten, alkylsulfonaten, alkylarylsulfonaten, sec-alkylsulfaten en olefiensulfonaten. Voorbeelden zijn onder andere natrium- C_{10-18} -alkaansulfonaten zoals natriumdilaurylsulfonaat, natrium-hexadecyl-1-sulfonaat en natrium- $C_{12}-C_{18}$ -alkylbenzeensulfonaten zoals natriumdodecylbenzeensulfonaten. De overeenkomstige kaliumzouten kunnen eveneens worden gebruikt.

Andere volgens de uitvinding geschikte oppervlakactieve midde-

8900268.

len als detergentia omvatten de amineoxyde-oppervlakactieve-middelen met de formule R_2R^1NO , waarin iedere R de betekenis heeft van een lagere alkylgroep, b.v. methyl, en R^1 de betekenis heeft van een alkylgroep met een lange keten met 8 - 22 koolstofatomen, b.v. een lauryl-, myristyl-,
5 palmityl- of cetylgroep. In plaats van een amineoxyde kan gebruik worden gemaakt van een overeenkomstig oppervlakactief fosfineoxyde R_2R^1PO of sulfoxyde RR^1SO . Betaïne-oppervlakactieve-middelen zijn typisch die met de formule $R_2R^1N-R'COO-$, waarin iedere R de betekenis heeft van een lagere alkyleengroep met 1 - 5 koolstofatomen. Specifieke voorbeelden
10 van de amineoxyde-oppervlakactieve middelen zijn lauryl-dimethylamineoxyde, myristyl-dimethylamineoxyde, de overeenkomstige fosfineoxyden en sulfoxyden, en de overeenkomstige betaïnen, waaronder dodecyldimethylammoniumacetaat, tetradecyldiëthylammoniumpentanoaat,
15 hexadecyldimethylammoniumhexanoaat en dergelijke.

Om redenen van biologische afbreekbaarheid zijn de alkylgroepen in deze oppervlakactieve middelen bij voorkeur lineair. Wasmiddelen volgens de uitvinding kunnen 0 tot ca. 5 gew.% oppervlakactief middel bevatten, bij voorkeur ca. 0,1 tot ca. 5 gew.% en meer in het bijzonder ca. 0,3
20 tot 2,0 gew.%.

Thixotrope middelen, dat zijn verdikkingsmiddelen of suspendeermiddelen, die thixotrope eigenschappen geven aan een waterig milieu, zijn in de techniek bekend. Deze thixotrope middelen zijn in water oplosbaar, in water dispergeerbaar of colloïden vormend, organisch of anorganisch en monomeer of polymeer. Zij moeten stabiel zijn in de wasmid-
25 delen volgens de uitvinding, d.w.z., bestand tegen sterke alkaliniteit en chloorbleekmiddelen, zoals natriumhypochloriet. De voorkeur genieten de thixotrope middelen zijn de anorganische, colloïden vormende kleisoorten van het smectiet- en/of attapulgiëtttype. Deze middelen worden
30 over het algemeen gebruikt in hoeveelheden van ca. 0,1 tot ca. 10 gew.%, teneinde de gewenste thixotrope eigenschappen of plastisch gedrag volgens Bingham te geven aan de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen. Andere geschikte thixotrope middelen omvatten kleine maar doeltreffende hoeveelheden van een alifatisch vetzuur met een lange keten met 8 - 22 koolstofatomen of de dimeren of trimeren daarvan. Deze
35

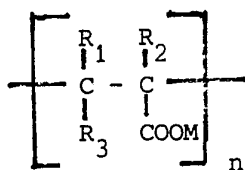
89 00268.

middelen worden over het algemeen gebruikt in hoeveelheden van 0,02 - 0,5 gew.%. Een voordeel van de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen volgens de uitvinding is, dat de gewenste thixotrope eigenschappen of plastisch gedrag volgens Bingham kan worden verkregen
5 bij aanwezigheid van het vorengenoemde fysische stabiliseringssysteem met kleinere hoeveelheden van de thixotrope verdikkingsmiddelen. Zo is b.v. de toevoeging van colloïden vormende kleisoorten van het smectiet- en/of attapulgietype aan de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen volgens de uitvinding in een hoeveelheid van ca. 0 - 3 gew.%,
10 bij voorkeur 0,2 - 2,5 gew.%, meer in het bijzonder 0,5 - 2,2 gew.%, over het algemeen voldoende voor het verkrijgen van de gewenste thixotrope eigenschappen en het Bingham Plastic-karakter, bij toepassing in combinatie met het fysische stabilisatiesysteem.

De smectietkleisoorten omvatten montmorilloniet (bentoniet), hectoriet, saponiet, en dergelijke. Montmorillonietkleisoorten hebben voor-
15 keur en deze zijn verkrijgbaar onder handelsmerken zoals ThixogelTM No.1 en Gel WhiteTM GP, H, enz., van Georgia Kaolin Company en ECCAGUMTM GP, H, enz. van Luthern Clay Products. Attapulgietkleisoorten omvatten de in de handel verkrijgbare materialen onder het handelsmerk AttagelTM,
20 d.i. AttagelTM 40, AttagelTM 50 en AttagelTM 150 van Engelhard Minerals and Chemicals Corporation. Mengsels van smectiet- en attapulgietypen in gewichtsverhoudingen van 4 : 1 tot 1 : 5 zijn eveneens bruikbaar volgens de uitvinding. Verdikkingsmiddelen of suspendermiddelen van de vorengenoemde typen zijn in de techniek bekend en zij worden beschreven
25 b.v. in US-A-3.985.668. Schuur- of polijstmiddelen moeten worden vermeden in de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen, aangezien zij het oppervlak van fijn serviesgoed, kristal en dergelijke kunnen beschadigen.

Als een alternatief voor de bovengenoemde thixotrope verdikkings-
30 middelen kunnen kleine maar doeltreffende hoeveelheden van grootmoleculaire polyacrylzuurpolymeren en -copolymeren en hun zouten worden toegevoegd ter verbetering van de rheologische eigenschappen alsook de fysische stabiliteit van de mengsels. Deze polymeren en hun zouten zijn gewoonlijk in de handel verkrijgbaar en zij hebben als formule:

89 00 268 .



5 waarin R_1 , R_2 en R_3 al of niet aan elkaar gelijk kunnen zijn en de betekenis kunnen hebben van waterstof, C_1 - C_4 -lager-alkyl of combinaties daarvan. De waarde van n is 5 - 2000, bij voorkeur 10 - 1500 en meer in het bijzonder 20 - 1000. M heeft de betekenis van waterstof of een alkalimetaal zoals natrium of kalium, waarbij de voorkeurssubstituent natrium is. De voorkeur genietende groepen R_1 , R_2 en R_3 zijn waterstof, methyl, ethyl en propyl. In het voorkeur genietende acrylzuurmonomeer stellen R_1 tot R_3 waterstof voor, zoals b.v. bij acrylzuur, ofwel stellen R_1 en R_3 waterstof voor en stelt R_2 methyl voor, b.v. bij methacrylzuurmonomeer. Polyacrylzuurcopolymeren kunnen omvatten: copolymeren van
15 b.v. acrylzuur of methacrylzuur en polycarbonzuuranhydride of zuur zoals barnsteenzuuranhydride, barnsteenzuur, maleïnezuur, maleïnezuuranhydride, citroenzuur en dergelijke.

Specifieke polyacrylzuurpolymeren en hun zouten, die kunnen worden gebruikt, omvatten ACRY SOLTM-acrylzuurpolymeren van Rohm and Haas, ALCOPERSETM 110 van Alco of CARBOPOL van B.F. Goodrich. Aan polyacrylzuurcopolymeer, dat kan worden gebruikt, is SOKALANTM CP5, verkrijgbaar van BASF.
20

De relatieve hoeveelheden van het in de wasmiddelen gebruikte polymeer kunnen ca. 0 - 3% bedragen, al naar gelang de aanwezigheid en
25 hoeveelheid van andere stabiliserende componenten.

De wasmiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen tevens verscheidene anorganische waskracht versterkende materialen bevatten, zoals alkalimetaaltripolyfosfaten en -silicaten.

Een voorkeur genietende waskrachtversterker of buildermateriaal is natriumtripolyfosfaat (NaTPP) dat hard-watermineralen verzacht en vuil
30 emulgeert en/of peptiseert. De in het vloeibare vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen volgens de uitvinding gebruikte hoeveelheid NaTPP ligt in het gebied van ca. 5 tot ca. 35 gew.%, bij voorkeur ca. 20 tot ca. 30 gew.%. Het NaTPP dient bij voorkeur vrij te zijn van zware metalen, die de neiging hebben het voorkeur genietende natriumhypochloriet
35

89 00 268 .

en andere chloorbleekmiddelen te ontleden of te desactiveren. Het NaTPP kan watervrij of gehydrateerd zijn, waaronder het stabiele hexahydraat met een hydratatiegraad van 6 overeenkomend met ca. 22 gew.% water of meer. Het NaTPP is in de handel verkrijgbaar in de watervrije of gehydrateerde vorm onder de handelsmerken THERMPHOS NWTM resp. THERMPHOS NHTM.
5 Voorkeur genietende vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen werden b.v. verkregen onder gebruikmaking van een gewichtsverhouding van watervrij NaTPP tot NaTPP-hexahydraat in het gebied van ca. 0,5 : 1 tot ca. 2 : 1, bij voorkeur ca. 1 : 1.

10 In wasmiddelen waarin geen of een klein fosfaatgehalte wordt gewenst, kunnen andere functioneel gelijkwaardige buildermaterialen worden gebruikt in plaats van NaTPP. Zo kan b.v. 5 - 35% aluminosilicaatzeoliet worden gebruikt in de middelen volgens de onderhavige uitvinding wanneer het natriumsilicaatgehalte wordt vergroot tot 25% of meer.

15 Bij voorkeur maakt van de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen volgens de onderhavige uitvinding een alkalimetaalsilicaat, b.v. natriumsilicaat, deel uit, teneinde te zorgen voor de alkaliniteit van het middel alsook ter bescherming van harde oppervlakken zoals glazuren en patronen op fijn porselein. De silicaatcomponent is aanwezig in de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen in een
20 hoeveelheid van 0 tot ca. 50 gew.%, bij voorkeur ca. 2,5 - 20 gew.% en meer in het bijzonder van ca. 5,0 tot ca. 15,0 gew.%. Het silicaat wordt gewoonlijk toegevoegd in de vorm van een waterige oplossing, bij voorkeur met een verhouding van $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ van ca. 1 : 2,2 tot 1 : 2,8.

25 Een chloorbleekmiddel kan worden gebruikt in de volgens de werkwijze overeenkomstig de onderhavige uitvinding bereide vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen. De bron van de chloorverbinding is bij voorkeur een alkalimetaalhypo-chloriet, b.v. kaliumhypo-chloriet, lithiumhypo-chloriet, calciumhypo-chloriet, magnesiumhypo-chloriet en meer
30 in het bijzonder natriumhypo-chloriet. Andere bronnen van chloorverbindingen met bleekwerking omvatten onder andere dichloorisocyanuraat, dichloordimethylhydantofine en gechlloreerd PSP. De vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen volgens de uitvinding dienen voldoende chloorverbindingen te bevatten om te zorgen voor ca. 0,2 - 4,0 gew.%,
35 bij voorkeur ca. 0,8 - 1,6 gew.% beschikbaar chloor, bepaald b.v. door

89 00 268 .

aanzuren van 100 dln van het middel met overmaat waterstofchloridezuur. Een ca. 0,2 tot ca. 4,0 gew.% natriumhypochloriet bevattende oplossing bevat of verschaft ongeveer hetzelfde percentage aan beschikbaar chloor.

Als alternatief voor het chloorbleekmiddel kan een gestabiliseerd
5 enzymstelsel worden gebruikt om de vaatwasmiddelen te voorzien van de reinigende werking van proteolytische en amylolytische enzymen. Het gestabiliseerde systeem bevat bij voorkeur 0,5 - 2,0 gew.% enzym, 1 - 4 gew.% van een in water dispergeerbaar proteïneachtig materiaal, gekozen uit de groep bestaande uit caseïne en collageen, 0,75 - 2 gew.% van een
10 boorverbinding en 1,5 - 4 gew.% van een α -hydroxycarbonsuur.

Bij voorkeur is de pH van de volgens de werkwijze overeenkomstig de onderhavige uitvinding bereide vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen minstens 9,5, bij voorkeur ca. 10 - 14,0 en meer in het bijzonder ca. 11,0 - 11,5, gemeten in een 1%'s waterige oplossing. De
15 vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen worden ingesteld op het gewenste alkaligehalte door de toevoeging van een alkalimetaalhydroxyde, b.v. natriumhydroxyde. Typische natriumhydroxydeconcentraties in de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen bedragen ca. 0 tot ca. 6 gew.%, bij voorkeur 0 tot 3,0 gew.%. De aanwezigheid van
20 natriumhydroxyde vervult de additionele functie van het neutraliseren van het fosfaat of de fosfonzuurester.

Een alkalimetaalcarbonaat, b.v. natriumcarbonaat, kan eveneens worden gebruikt in de volgens de werkwijze overeenkomstig de onderhavige uitvinding bereide vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaat-
25 wassen. Het carbonaat dient als een buffer voor het handhaven van de gewenste pH-waarde. Typische natriumcarbonaatconcentraties in de vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen, bedragen ca. 0 - 9,0 gew.%, bij voorkeur 2 - 9,0 gew.%.

Volgens de onderhavige uitvinding bruikbare reukstoffen moeten
30 bestand zijn tegen chemische ontleding en oxydatie door het sterk actieve chloorbleekmiddel dat eveneens aanwezig is in de mengsels. Volgens de onderhavige uitvinding bruikbare reukstoffen omvatten die afkomstig zijn van natuurlijke bronnen, zoals extracten van plantaardig materiaal, b.v. essentiële oliën, of van synthetische bronnen die ter beschikking
35 komen van industriële fabricageprocessen. Voorbeelden van tegen bleek-

89 00 268.

middel bestande reukstoffen die bruikbaar zijn voor het geven van een geur aan het vaatwasmiddel, zijn onder andere p-kresolmethylether, dihydrolimoneenepoxyde, dodeceen-1,2-epoxyde en n-undecylnitril. Andere voorbeelden van geschikte, tegen bleekmiddel bestande reukstoffen worden
5 beschreven in US-A-3.876.551. Het zal duidelijk zijn dat de gekozen reukstof redelijk stabiel moet zijn in een blekend milieu, d.w.z. dat het niet gemakkelijk mag worden geoxydeerd door het hypochloriet in het wasmiddel. Dit is belangrijk om twee redenen: ten eerste, het verlies
aan hypochloriet zou de grenzen van aanvaardbaarheid in een vaatwaspro-
10 dukt overschrijden, en ten tweede, de oxydatie van de reukstof zou het aromatische karakter van het produkt verminderen en in sommige gevallen zou het resultaat inderdaad een onaangename geur zijn. Gevonden werd, dat toevoeging van reukstof aan de wasmiddelen in een hoeveelheid van ca. 0,01 - 0,40 gew.%, bij voorkeur 0,02 - 0,2 gew.%, een wenselijke
15 geur geeft zonder beïnvloeding van de rheologische eigenschappen of fysieke stabiliteit van het vaatwasmiddel.

De in deze vaatwasmiddelen aanwezige hoeveelheid water moet vanzelfsprekend voldoende zijn om de gewenste viscositeit en fluïditeit te verkrijgen zonder nadelige beïnvloeding van de thixotrope eigenschappen
20 van het vaatwasmiddel. De vereiste hoeveelheid water wordt gemakkelijk bepaald door middel van routineproeven in ieder bepaald geval, en over het algemeen bedraagt deze hoeveelheid ca. 30 - 75 gew.%, bij voorkeur ca. 35 - 65 gew.%. Bovendien is het water bij voorkeur gedeïoniseerd of onthard.

25 Behalve de bovenstaand beschreven bestanddelen kunnen van de volgens de werkwijze overeenkomstig de onderhavige uitvinding bereide wasmiddelen kleine hoeveelheden verdere bestanddelen bevatten, gewoonlijk minder dan 3 gew.%, zoals hydrotrope middelen zoals natriumbenzeen-, -tolueen-, -xyleen- en -cumeensulfonaten, conserveringsmiddelen, kleur-
30 stoffen en pigmenten en enzymen, die alle bestand moeten zijn tegen chloorbleekmiddelen en een sterke alkaliniteit. Bijzondere voorkeur voor het kleuren hebben gechlореerde ftalocyaninen en polysulfiden van aluminosilicaat die een aangename groene resp. blauwe tint geven. TiO_2 kan worden gebruikt voor het bleken of neutraliseren van verkleuringen.

35 Bijzondere voorkeur voor het elimineren of tot een minimum beper-

8900268.

ken van filmvorming en vlekvorming op glas, gaat uit naar kleinmoleculi-
ge polyacrylzuurpolymeren en hun zouten met molecuulgewichten in het ge-
bied van 2000 - 10.000, bij voorkeur 4.000 - 6.000. Specifieke polymeren
die kunnen worden gebruikt, zijn de kleinmoleculige polyacryluren en
5 hun overeenkomstige natriumzouten, die verkrijgbaar zijn van b.v. Rohm
and Haas als ACRY SOLTM LMW.

De vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen volgens
de uitvinding kunnen gemakkelijk worden gebruikt op bekende wijze voor
het wassen van schalen, keukengerei en dergelijke in een automatische
10 vaatwasmachine die is voorzien van een geschikte inrichting voor het af-
geven van vaatwasmiddel, en in een waterig wasbad dat een doeltreffende
hoeveelheid van het vaatwasmiddel bevat. Hoewel de uitvinding in het
bijzonder werd beschreven in verband met haar toepassing op vloeibare
vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen en werkwijzen voor hun be-
15 reiding, zal het de ter zake deskundige zonder meer duidelijk zijn, dat
de voordelen die worden verkregen door het opnemen van lucht in een uit
drie delen bestaand stabiliserend systeem, nl. een vergrote fysische sta-
bilititeit van de thixotrope suspensie, evenzeer van toepassing is op an-
dere thixotrope suspensies.

20 De uitvinding kan op verschillende manieren worden uitgevoerd en
de voorkeursuitvoeringsvorm wordt beschreven ter toelichting van de uit-
vinding onder verwijzing naar de begeleidende voorbeelden.

Voorbeeld 1

Een geparfumeerd, thixotropisch, vloeibaar vaatwasmiddel voor
25 automatisch vaatwassen, met de onderstaand beschreven samenstelling,
werd bereid onder gebruikmaking van de voorkeurswerkwijze volgens de on-
derhavige uitvinding, zoals weergegeven in de bijgevoegde tekening.

<u>Trap</u>	<u>Bestanddeel</u>	<u>gew. %</u>
	water (onthard)	41,44
30	VOORDISPERSIE mono- en di-C ₁₆ tot C ₁₈ -fosfaatester (antischuimmiddel)	8,84
	(I) Al-stearaat (fysische stabilisator)	5,52
	natrium-mono- en -didecyl-gedisulfoneerd	
	difenyloxyde (oppervlakteactief middel)	44,20
35	Totaal	100,00

89 00 268 .

	VOORMENGSEL	water (onthard)	82,37
	(II)	voordispersie (I)	10,43
		<u>montmorillonietklei</u>	<u>7,20</u>
		totaal	100,00
5	HOOFDCHARGE	water (onthard)	25,69
	(III)	voormengsel (II)	17,53
		natriumhydroxyde (50% A.B.)	2,42
		natriumcarbonaat	5,05
		natriumsilicaat (43,5% A.B.)	17,42
10		NaTPP-hydraat	12,12
		NaTPP watervrij	12,12
		<u>natriumhypochloriet</u> (13% A.B.)	<u>7,48</u>
		subtotaal	99,83
	HOMOGENISEREN,		
15	KOELEN EN	<u>reukstof</u>	<u>0,17</u>
	MENGEN	totaal	100,00
	(IV)		

Volgens de voorkeurswerkwijze overeenkomstig de uitvinding werd een voordispersiemengsel bereid in een vat (2) voorzien van een snel- draaiend dispergeerelement, b.v. Myers HSDTM. De in het vat voor de voordispersie gebrachte hoeveelheid water was beperkt, zodat het mengsel viskeus en gevoelig voor dispergeren onder sterke afschuiving bleef. Het dispergeren onder sterke afschuiving werd uitgevoerd gedurende ca. 5 - 10 minuten, na afloop waarvan het voordispersiemengsel via een homogeni- sator (19) naar een voormengvat (4) werd gepompt, waar het kleiverdik- kingsmiddel en water werden toegevoegd aan het voordispersiemengsel on- der omstandigheden van zwakke afschuiving. Een menger van het type met schoepen, b.v. een van keerschotten voorziene crutcher, werd gebruikt in het voormengvat, die de klei mechanisch desagglomereerde naarmate het werd gehydrateerd. De bereiding van het voormengsel duurt gewoonlijk ca. 20 minuten, al naar gelang de snelheid van de menger. Het resulterende voormengsel werd verwijderd en gehomogeniseerd in homogenisator (21), daarna werd het met water in het vat (6) van de hoofdcharge gebracht, waar het werd onderworpen aan dispergeren onder sterke afschuiving onder gebruikmaking van een Myers HSDTM. Gedurende het mengen onder sterke af-

89 00 268.

schuiving werden de resterende vloeibare en vaste bestanddelen achtereenvolgens toegevoegd in het vat (6) voor de hoofdcharge.

Toen de verdere bestanddelen, in het bijzonder de vaste bestanddelen, werden toegevoegd, werd het mengsel sterker viskeus en de met
5 grote snelheid werkende dispergeerinrichting maalde de deeltjes tot een fijne deeltjesgrootte, wat op zijn beurt een temperatuurstijging, tot ca. 52 - 66°C, veroorzaakte. Het continu dispergeren onder sterke afschuiving resulteerde eveneens in het meeslepen van een aanmerkelijke
10 relatieve hoeveelheid atmosferische lucht in het vat (6) voor de hoofdcharge, die in open verbinding staat met de atmosfeer. Het dispergeren onder sterke afschuiving duurde in totaal gedurende ca. 20 minuten voort, gedurende welke periode zichtbare klonters vast materiaal verdwenen en de deeltjesgrootte van de onopgeloste deeltjes werd verminderd, zodat een fasenstabiele dispersie werd gevormd.

15 Daarna werd het materiaal van de hoofdcharge gevoerd via een reeks grove en fijne homogenisatoren (8 en 10), waar het materiaal werd gemalen met grote snelheden gedurende betrekkelijk korte perioden, om eventueel overgebleven vaste deeltjes verder te desagglomereren. Het resulterende produkt was een stabiel, thixotroop, vloeibaar vaatwasmiddel
20 voor automatisch vaatwassen, waarvan meegesleepte belletjes atmosferische lucht met middellijnen in het gebied van 5 - 80 μ m deel uitmaakten.

Wenst men een reukstof toe te voegen aan het vaatwasmiddel, zoals in het onderhavige voorbeeld, dan wordt het materiaal van de hoofdcharge afgekoeld in de warmteuitwisselaar (12) van de temperatuur van de hoofd-
25 charge, die gewoonlijk hoger is dan 37,8°C, typisch 44 - 52°C, tot een temperatuur van ca. 29°C of lager. Het afgekoelde hoofdchargemateriaal werd vervolgens door een reeks in de leiding opgenomen statische mixers (14) gevoerd en het resulterende produkt was een stabiel, geparfumeerd, thixotroop, vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen.

30 Gevonden werd, dat de toevoeging van reukstof aan het wasmiddel volgens deze werkwijze een nadelige uitwerking op de rheologische eigenschappen van het wasmiddel of op de langdurige fasenstabiliteit van het wasmiddel vermijdt. Het soortelijk gewicht van het geparfumeerde wasmiddel werd gemeten (voorbeeld 1A). Ter vergelijking werd een monster van
35 het materiaal van de hoofdcharge (voorbeeld 1B) verwijderd voor analyse

89 00268.

voorafgaand aan de toevoeging van de reukstof. Metingen van het soortelijk gewicht van het totale materiaal en de vloeistoffase werden uitgevoerd volgens de ter zake deskundige bekende gebruikelijke technieken. Zo werd b.v. het soortelijk gewicht van het totale wasmiddel bepaald

5 door weging van een bekend volume van het totale wasmiddel en een identieke volumehoeveelheid water. De verhouding van het gewicht van het totale middel tot het gewicht van het water wordt aangeduid als "totaal soortelijk gewicht".

Het soortelijk gewicht van de vloeibare fase werd bepaald door
10 eerst een monster van het vloeibare vaatwasmiddel in een gebruikelijke centrifuge, b.v. Ivan Sorvall-centrifuge, te brengen en vervolgens de centrifuge te laten draaien met een snelheid van ca. 2000 omw./min ten-einde een voldoende hoeveelheid bovenste vloeistof (heldere ontluichte vloeibare fase) te verwijderen om te worden gewogen.

15 Voor de centrifugeertrap is ca. 1 - 1½ uur vereist voor de afscheiding van een voldoende hoeveelheid bovenste vloeistoflaag voor verschillende metingen. Daarna werd het soortelijk gewicht van de bovenste vloeistoflaag berekend door deling van het gewicht van een ampul met 8 ml van de bovenste vloeistoflaag door het gewicht van een identiek volume water, welke verhouding wordt gedefinieerd als "soortelijk gewicht
20 van de vloeibare fase".

De viscositeit van de wasmiddelen werd gemeten onder gebruikmaking van een Brookfield HATDV II Model II-viskosimeter met een spindel No.4 (Brookfield Labs, Stoughton, Mass.). De viscositeit werd waargenomen nadat de wasmiddelen gedurende 90 seconden waren onderworpen aan
25 afschuiving bij een afschuifsnellheid van 20 omw./min. De resultaten worden onderstaand samengevat:

		Voorbeeld 1	
<u>Eigenschap</u>		<u>1A</u>	<u>1B</u>
30	soortelijk gewicht (TOTAAL)	1,28	1,28
	soortelijk gewicht (VLOEISTOF)	1,28	1,28
	viscositeit (cP) - 1 dag na bereiding	5060	4760
	viscositeit (cP) - 12 weken na bereiding	5150	6350
	scheiding (%) - 12 weken na bereiding	0	0

35 Uit de bovenstaande gegevens blijkt, dat de werkwijze volgens de

89 00 26 8 .

onderhavige uitvinding een thixotroop, vloeibaar vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen oplevert, dat zeer stabiel is en niet onderhevig is aan fasenscheiding na lange bewaarperioden.

Voorbeeld 2

5 De volgende vloeibare vaatwasmiddelen voor automatisch vaatwassen met de in tabel I beschreven samenstellingen, werden bereid in één enkele open menger volgens een alternatieve uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding.

TABEL I

	<u>Bestanddeel</u>	<u>Voorbeeld 2A</u>	<u>Voorbeeld 2B</u>
10	water	36,90	36,15
	mono- en di-C ₁₆ tot C ₁₈ -alkylfosfaat- ester (anti-schuimmiddel), 5%	3,20	3,20
15	natrium-mono- en -didecyl-gedisulfo- neerd-difenyloxyde (oppervlakactief middel)	0,80	0,80
	stearinezuur (fysische stabilisator)	0,10	0,10
	montmorillonietklei	1,25	0
	natronloog (50% A.B.)	2,40	2,40
20	natriumcarbonaat	5,00	5,00
	silicaat (45% A.B.)	17,34	17,34
	NaTPP-hydraat	12,00	12,00
	NaTPP watervrij	12,00	12,00
	bleekmiddel (11% A.B.)	9,00	9,00
25	acrylzuurpolymeer	0	2,00
	<u>lucht (REST)</u>	<u>0,01</u>	<u>0,01</u>
	TOTAAL	100,00	100,00

Alle bovengenoemde bestanddelen werden gemengd in een PremierTM Mill Mixer bij kamertemperatuur. In de voorbeelden wordt eerst een 5%'s waterige dispersie van anti-schuimmiddel (LPKn) bereid door verhitting en menging van het anti-schuimmiddel in water tot het is gedispergeerd. Op soortgelijke wijze worden het oppervlakactieve middel (DowfaxTM) en een fysische stabilisator (stearinezuur) verhit ter vorming van een emulsie voorafgaand aan en gedurende het inbrengen in de menger.

35 Na de toevoeging van het oppervlakactieve middel en de fysische

8900268.

stabilisator laat men het mengsel afkoelen en de overige bestanddelen werden achtereenvolgens toegevoegd in de in tabel I aangegeven volgorde, terwijl het mengsel werd onderworpen aan voortdurend mengen onder sterke afschuiving bij aanwezigheid van atmosferische lucht.

- 5 Na toevoeging van het laatste bestanddeel, typisch een verbinding met bleekwerking, wordt het mengsel onderworpen aan verder mengen onder sterke afschuiving tot atmosferische lucht in een hoeveelheid van ca. 2% tot ca. 10% wordt meegesleept in het thixotrope wasmiddel in de vorm van ontelbare belletjes met een diameter in het gebied van 5 - 8 μ m, 10 die het totale soortelijk gewicht van het produkt in evenwicht brengen met het soortelijk gewicht van de ontluchte vloeibare fase.

15 Zoals blijkt uit de bovenstaande voorbeelden wordt een uit drie componenten bestaand systeem voor luchtstabilisering, d.w.z. een fysische stabilisator, schuim onderdrukkend middel (anti-schuimmiddel) en oppervlakactief middel gebruikt bij ieder mengsel.

Bij ieder van de resulterende vloeibare wasmiddelen werden het soortelijk gewicht, de beluchtingsgraad en de fasenstabiliteit, d.w.z. de fasenscheiding, gemeten na staan. De beluchtingsgraad wordt als volgt berekend:

$$20 \quad \text{beluchtingsgraad, \%} = \frac{\text{dichtheid van het ontluchte produkt} - \text{dichtheid van het beluchte produkt}}{\text{dichtheid van het ontluchte produkt}} \times 100$$

25 De dichtheid van het ontluchte produkt wordt bepaald door het mengsel te centrifugeren om alle meegesleepte lucht te verwijderen, waarna de dichtheid van het gecentrifugeerde mengsel wordt gemeten door gebruikelijke middelen. De verkregen resultaten worden onderstaand samengevat.

		Voorbeeld 2	
<u>Eigenschap</u>		<u>2A</u>	<u>2B</u>
30	soortelijk gewicht (totaal)	1,28	1,28
	soortelijk gewicht (vloeistof)	1,28	1,28
	beluchtingsgraad (%)	7,91	7,20
	aard van de scheiding	0,00*	0,00*

* 8 weken na de bereiding van het monster.

35 Uit de bovenstaande gegevens blijkt, dat vloeibare wasmiddelen

89 00268.

die een uit drie componenten bestaand stabiliseringssysteem volgens de onderhavige uitvinding bevatten, een uitstekende stabiliteit hebben. Zoals te zien valt heeft het met lucht gestabiliseerde middel volgens voorbeeld 2A een totaal soortelijk gewicht ($1,28 \text{ g/cm}^3$) wat gelijk is
5 aan het soortelijk gewicht ($1,28 \text{ g/cm}^3$) van het wasmiddel. Onder deze omstandigheden heeft het wasmiddel een uitstekende fasenstabiliteit.

Nagenoeg identieke resultaten werden verkregen bij het wasmiddel volgens voorbeeld B bij afwezigheid van een thixotroop verdikkingsmiddel, b.v. klei, waarbij een totaal soortelijk gewicht van $1,29 \text{ g/cm}^3$ werd be-
10 reikt, nagenoeg gelijk aan het soortelijk gewicht van de vloeibare fase van het wasmiddel. Voorbeeld 2B toont aan, dat klei niet vereist is voor het bereiden van een aanvaardbaar, gestabiliseerd wasmiddel. Een dergelijk wasmiddel is verder gunstig doordat al zijn bestanddelen vol-
15 ledig in water oplosbaar zijn, wat resulteert in superieure prestaties wat betreft vlek- en filmvorming, in vergelijking met thixotrope wasmid-
delen op basis van klei.

De uitvinding is in haar ruimere aspecten niet beperkt tot de specifiek beschreven uitvoeringsvormen of voorbeelden, en men kan daarvan afwijken zonder de principes van de uitvinding te verlaten en zonder
20 haar belangrijkste voordelen op te offeren.

8900268.

C o n c l u s i e s :

=====

1. Thixotroop vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, omvattend een geconcentreerde dispersie van vaste deeltjes in een vloeibare fase, met het kenmerk, dat luchtbelletjes worden meegesleept in het vaatwasmiddel in een voldoende hoeveelheid om het soortelijk gewicht van de vloeibare fase in evenwicht te brengen met het soortelijk gewicht van het totale vaatwasmiddel, waardoor de fysische stabiliteit van het thixotrope vaatwasmiddel wordt verbeterd.
2. Vaatwasmiddel volgens conclusie 1, waarbij van de geconcentreerde dispersie een waskrachtversterker, een organisch materiaal met waskracht, een fysische stabilisator en een verdikkingsmiddel deel uitmaken.
3. Vaatwasmiddel volgens conclusie 2, waarbij van de geconcentreerde dispersie verder een schuim onderdrukkend middel deel uitmaakt.
4. Vaatwasmiddel volgens conclusie 1, waarbij de lucht 2 - 10 vol.% van het vaatwasmiddel vormt.
5. Vaatwasmiddel volgens conclusie 1, waarbij de lucht 4 - 9 vol.% van het vaatwasmiddel vormt.
6. Vaatwasmiddel volgens conclusie 1, waarbij de lucht 6,5 - 8,5 vol.% van het vaatwasmiddel vormt.
7. Vaatwasmiddel volgens conclusie 1, waarbij het soortelijk gewicht van de vloeibare fase gelijk is aan het soortelijk gewicht van de totale fasen.
8. Vaatwasmiddel volgens conclusie 4, waarbij het totale soortelijk gewicht ca. 1,20 tot ca. 1,35 bedraagt.
9. Vaatwasmiddel volgens conclusie 1, waarbij het totale soortelijk gewicht ca. 1,26 tot ca. 1,32 bedraagt.
10. Vaatwasmiddel volgens conclusie 1, waarbij de luchtbelletjes belletjes van microscopische afmetingen zijn.
11. Vaatwasmiddel volgens conclusie 1, waarbij de luchtbelletjes worden gestabiliseerd door een uit drie componenten bestaand systeem waarvan een oppervlakactief middel, een anti-schuimmiddel en een fysische stabilisator deel uitmaken.
12. Vaatwasmiddel volgens conclusie 4, waarbij de luchtbelletjes gro-

8900268.

ter zijn dan de vaste deeltjes.

13. Vaatwasmiddel volgens conclusie 8, waarbij de luchtbelletjes een diameter van ca. 5 tot 80 μ m hebben.

14. Vaatwasmiddel volgens conclusie 1, waarbij de luchtbelletjes een
5 diameter van ca. 20 - 60 μ m hebben.

15. Vaatwasmiddel volgens conclusie 9, waarbij de geconcentreerde dispersie omvat:

- (a) 5 - 35% alkalimetaaltripolyfosfaat;
- (b) 0 - 50% natriumsilicaat;
- 10 (c) 0 - 9% alkalimetaalcarbonaat;
- (d) 0 - 5% tegen chloorbleekmiddelen bestand, in water disper-
geerbaar, organisch, wasactief materiaal;
- (e) 0 - 5% tegen chloorbleekmiddelen bestand schuim onderdrukkend
middel;
- 15 (f) een chloorverbinding met bleekwerking in een hoeveelheid om
ca. 0,2 - 4% beschikbaar chloor te verschaffen;
- (g) een vetzuur met een lange keten of zijn zout in een doeltref-
fende hoeveelheid om de fysische stabiliteit van het wasmid-
del te vergroten;
- 20 (h) lucht in een hoeveelheid van ca. 2 - 10 vol.%;
- (i) thixotroop verdikkingsmiddel in een doeltreffende hoeveelheid
om het wasmiddel een thixotropische index van ca. 2,0 tot
ca. 10,0 te geven; en
- (j) water in een hoeveelheid doeltreffend om teloorgaan van de
25 gewenste thixotrope eigenschappen te vermijden.

16. Vaatwasmiddel volgens conclusie 15, waarbij het materiaal met
waskracht een verbinding is die wordt gekozen uit de groep bestaande
uit vertakte alkalimetaal-mono- en -di-C₈₋₁₄-alkyldifenyloxyde-mono- en
disulfonaten en lineaire alkalimetaal-mono- en di-C₈₋₁₄-alkyldifenyloxy-
30 de-mono- en disulfonaten.

17. Vaatwasmiddel volgens conclusie 16, waarbij het schuim onderdruk-
kende middel wordt gekozen uit de groep bestaande uit alkylfosfonzuur-
esters en zure alkylfosfaatesters.

18. Waterige, thixotroop vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen,
35 omvattend bij benadering in gew.%:

8900268.

- (a) 5 - 35% alkalimetaaltripolyfosfaat;
 - (b) 2,5 - 20% natriumsilicaat;
 - (c) 0 - 9% alkalimetaalcarbonaat;
 - (d) 0,1 - 5% tegen chloorbleekmiddelen bestand, in water disper-
geerbaar, organisch materiaal met waskracht;
 - (e) 0,01 - 5% tegen chloorbleekmiddelen bestand schuim onderdruk-
kend middel;
 - (f) een chloorverbinding met bleekwerking in een hoeveelheid om
ca. 0,2 - 4% beschikbaar chloor te verschaffen;
 - (g) een vetzuur met een lange keten of zijn zout in een hoeveel-
heid doeltreffend om de fysische stabiliteit van het vaatwas-
middel te vergroten;
 - (h) gestabiliseerde luchtbelletjes in een hoeveelheid van ca. 2
tot 10 vol.% met afmetingen van 5 - 80 μ m;
 - (i) een thixotroop verdikkingsmiddel in een hoeveelheid doeltref-
fend om het vaatwasmiddel een thixotropicitetsindex van ca.
2,0 - 10,0 te geven; en
 - (j) water in een hoeveelheid doeltreffend ter vermindering van het
teloorgaan van de gewenste thixotrope eigenschappen.
19. Vaatwasmiddel volgens conclusie 18, waarbij de lucht (h) aanwe-
zig is in een zodanige hoeveelheid, dat het totale soortelijk gewicht
van het vaatwasmiddel ongeveer gelijk is aan het soortelijk gewicht van
de vloeibare fase van het vaatwasmiddel.
20. Vaatwasmiddel volgens conclusie 19 met een soortelijk gewicht
van ca. 1,20 tot ca. 1,35.
21. Vaatwasmiddel volgens conclusie 18, waarbij het verdikkingsmiddel
(i) een natriumzout van een polyacrylzuur is.
22. Vaatwasmiddel volgens conclusie 19, waarbij de fysische stabili-
sator (g) stearinezuur of een zout daarvan is en aanwezig is in een hoe-
veelheid van ca. 0,01 tot ca. 1,0%.
23. Vaatwasmiddel volgens conclusie 19, waarbij de fysische stabili-
sator (g) een alifatisch vetzuur met een lange keten of zijn metaalzout
is.
24. Vaatwasmiddel volgens conclusie 19, waarbij het thixotrope ver-
dikkingsmiddel (i) aanwezig is in een hoeveelheid van ca. 0,1 tot ca. 10%

8900268.

25. Vaatwasmiddel volgens conclusie 19, waarbij het schuim onderdrukkende middel wordt gekozen uit de groep bestaande uit alkylfosfonzuur-esters en zure alkylfosfaatesters.

26. Werkwijze voor de bereiding van een thixotroop vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen, omvattend de volgende trappen:

de bereiding van een geconcentreerde dispersie van vaste deeltjes in een vloeibare fase, en

het meeslepen van luchtbelletjes van microscopische afmetingen in het wasmiddel in een voldoende hoeveelheid om het soortelijk gewicht van de vloeibare fase in evenwicht te brengen met het totale soortelijk gewicht van het vaatwasmiddel, ter verbetering van de stabiliteit.

27. Werkwijze voor de bereiding van een thixotroop vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen met een verbeterde fasenstabiliteit, omvattend een geconcentreerde dispersie van vaste deeltjes in een vloeibare fase, met het kenmerk, dat stabiliserende luchtbelletjes worden meegesleept in het vaatwasmiddel in een voldoende hoeveelheid om het soortelijk gewicht van de vloeibare fase in evenwicht te brengen met het totale soortelijk gewicht van het vaatwasmiddel, omvattend de volgende trappen:

(a) het mengen van een oppervlakactief middel, een fysische stabilisator en water ter vorming van een in hoofdzaak gladde voordispersie,

(b) het vormen van een verdikkingsmiddel-voormengsel bevattend de voordispersie uit trap (a), een thixotroop verdikkingsmiddel en water, en het mengen van het voormengsel zodat het verdikkingsmiddel in hoofdzaak wordt gehydrateerd, gedesagglomereerd en gedispergeerd door en door in het voormengsel,

(c) het mengen van een hoofdcharge bevattend het voormengsel uit trap (b) en water onder het toevoegen van andere bestanddelen,

(d) het meeslepen van lucht in een hoeveelheid van ca. 2% tot ca. 10 vol.% in het vaatwasmiddel, en

(e) het homogeniseren van het vaatwasmiddel teneinde eventuele vaste deeltjes te desagglomereren om aldus een glad, thixotroop vaatwasmiddel voor automatisch vaatwassen te bereiden.

28. Werkwijze volgens conclusie 27, waarbij van de voordispersie (a) verder een schuim onderdrukkend middel deel uitmaakt.

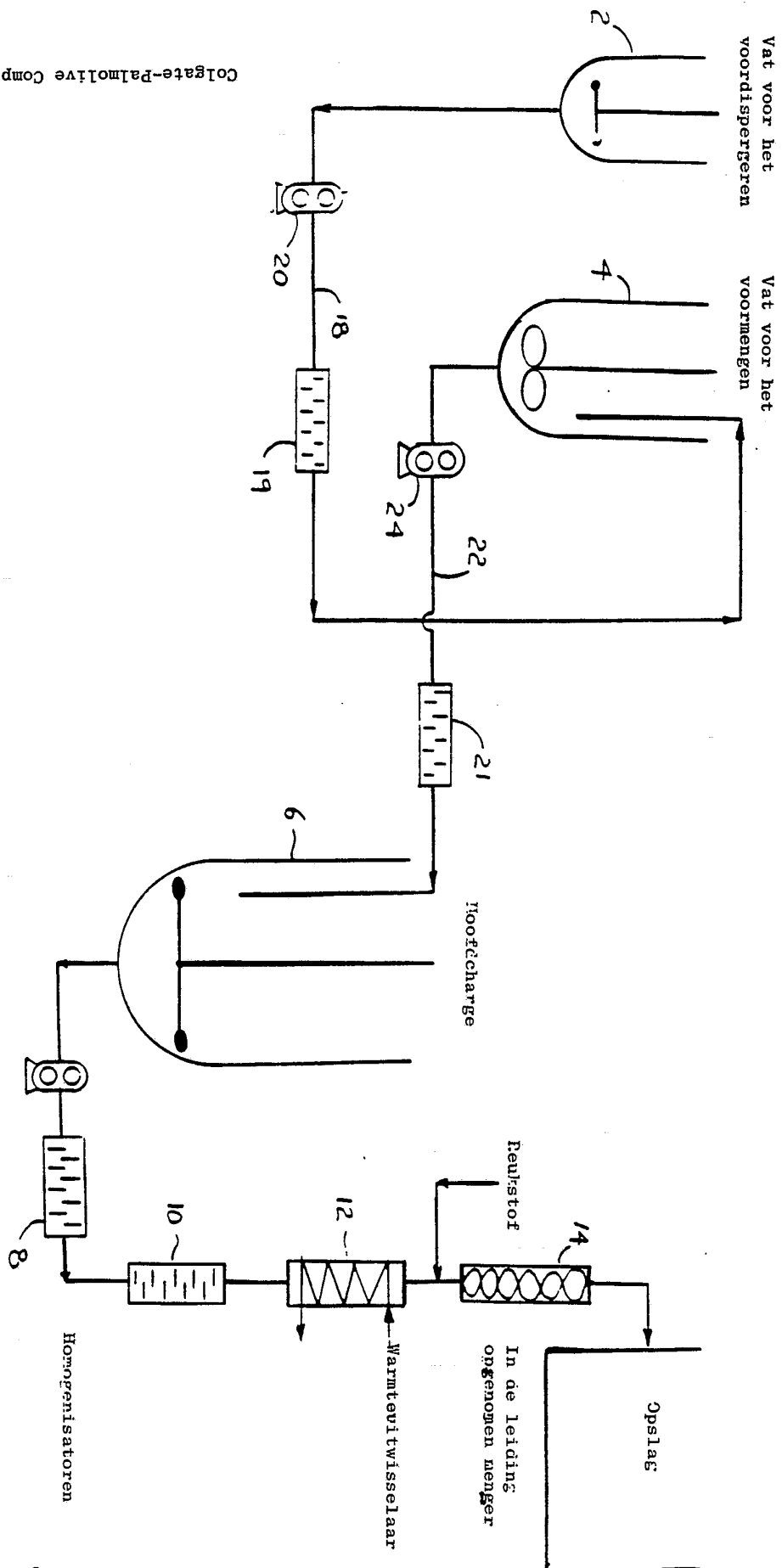
29. Werkwijze volgens conclusie 27, waarbij de voordispersie (a)

8900268.

- wordt onderworpen aan menging onder sterke afschuiving.
30. Werkwijze volgens conclusie 28, waarbij het voormengsel (b) wordt onderworpen aan menging onder zwakke afschuiving.
31. Werkwijze volgens conclusie 27, waarbij ca. 4 tot ca. 9 vol.%
- 5 lucht wordt meegesleept in het vaatwasmiddel.
32. Werkwijze volgens conclusie 28, waarbij ca. 6,5 tot ca. 8,5 vol.% lucht wordt meegesleept in het vaatwasmiddel.
33. Werkwijze volgens conclusie 28, waarbij het vaatwasmiddel minstens ca. 0,1% van een tegen bleekmiddelen bestand oppervlakactief mid-
- 10 del bevat.
34. Werkwijze volgens conclusie 28, waarbij het vaatwasmiddel minstens ca. 0,01 van een tegen bleekmiddelen bestand schuim onderdrukkend middel bevat.
35. Werkwijze volgens conclusie 28, waarbij het vaatwasmiddel min-
- 15 stens ca. 0,01% van een fysische stabilisator bevat, die wordt gekozen uit de groep bestaande uit vetzuren met een lange keten en hun zouten.
36. Werkwijze volgens conclusie 28, waarbij het vaatwasmiddel ca. 0,1 tot ca. 3% thixotroop verdikkingsmiddel bevat.
37. Werkwijze volgens conclusie 28, waarbij het thixotrope verdik-
- 20 kingsmiddel bestaat uit een grootmoleculig polyacrylzuurpolymeer of -copolymeer of hun zouten.
38. Werkwijze volgens conclusie 28, waarbij de in het vaatwasmiddel meegesleepte lucht verkeert in de vorm van belletjes met afmetingen van ca. 5 tot ca. 80 μ m.

25

89 00268.



8900268.