



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8602119**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Wasmiddelen met laag fosfaatgehalte of zonder fosfaat.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: C11D 1/83, C11D 3/37, C11D 3/20.
- 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. 8602119.
- ②2 Ingediend 20 augustus 1986.
- ③2 Voorrang vanaf 20 augustus 1985, 20 augustus 1985.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 767535 , 767570 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 maart 1987.

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

Wasmiddelen met laag fosfaatgehalte of zonder fosfaat

De uitvinding heeft betrekking op niet-waterige vloeibare weefselbehandelende middelen. Meer in het bijzonder heeft deze uitvinding betrekking op fosfaatvrije of laag-fosfaat niet-waterige vloeibare wasmiddelen die een suspensie van een hydroxyacrylzuur of zoutpolymeerbouder of een polyacetaalcarboxylaatbouderzout in niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen bevatten, welke middelen stabiel zijn tegen fasescheiding en gelering en gemakkelijk schenkbaar zijn en op het gebruik van dergelijke middelen voor het reinigen van vuil wasgoed.

10 Vloeibare niet-waterige krachtige wasmiddelen zijn welbekend. Zo kunnen middelen van dat type een vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stof bevatten waarin gedispergeerde deeltjes van een bouder aanwezig zijn, zoals bijvoorbeeld aangetoond in de Amerikaanse octrooischriften nrs. 4.316.812, 3.630.929 en 4.264.466 en de Britse octrooischriften nrs. 1.205.711, 1.270.040 en 1.600.981.

15 Het Amerikaanse octrooischrift 4.450.089 beschrijft een fijnverdeeld wasmiddel met bleekwerking dat een anorganisch peroxyde-bleekmiddel en een hydroxyacrylaatpolymeerbouder bevat voor het stabiliseren van het bleekmiddel terwijl het Amerikaanse octrooischrift 4.445.249 een fijnverdeeld wasmiddel met bleekwerking beschrijft dat een organisch peroxyzuurbleekmiddel en een hydroxyacrylaatpolymeerbouder bevat voor het stabiliseren van het bleekmiddel.

20 Het Amerikaanse octrooischrift 3.825.498 beschrijft de toepassing van polyhydroxypolycarbonzuurpolymeerbouder als substituut voor fosfaat of polyfosfaatbouderzouten toegepast in fijnverdeelde poedervormige of waterige vaatwasmiddelen.

De Amerikaanse octrooischriften 3.706.672 en 3.922.230 beschrijven de toepassing van polyacrylaatpolymeren als substituenten voor fosfaat- of polyfosfaatbouderzouten in wasmiddelen.

30 De verwante hangende aanvragen van aanvraagster zijn aanvragen 687.815, ingediend 31 december 1984; 597.793 ingediend 6 april 1984; 597.948 ingediend 9 april 1984 en 725.455 ingediend 22 april 1985.

Deze aanvragen zijn gericht op vloeibare niet-waterige niet-ionogene wasmiddelen.

35 Het wasvermogen van synthetische niet-ionogene oppervlakteactieve

wasmiddelen in wasmiddelen kan worden verhoogd door toevoeging van builders. Een van de voorkeursbuilders is natriumtripolyfosfaat. Het gebruik van natriumpolyfosfaat in droge poedervormige wasmiddelen brengt echter verschillende nadelen met zich mede zoals bijvoorbeeld de tendens dat polyfosfaten tot pyro- en ortho-fosfaten worden ge-
5 hydrolyseerd die minder waardevolle builders voorstellen.

Tevens wordt het polyfosfaatgehalte van wasmiddelen verantwoordelijk gesteld voor het ongewenst hoge fosfaatgehalte van oppervlaktewater. Een verhoogd fosfaatgehalte in oppervlaktewater blijkt
10 bij te dragen tot een grotere algengroei met als gevolg dat het biologische evenwicht van het water nadelig wordt gewijzigd.

Recente wetgeving is gericht op het verminderen van de hoeveelheid polyfosfaten die in wasmiddelen aanwezig zijn en in sommige gevallen wordt zelfs vereist dat de wasmiddelen geen enkele polyfosfaatbuilder
15 meer bevatten. Vloeibare wasmiddelen worden dikwijls als beter bruikbaar dan droge poedervormige, of fijnverdeelde produkten beschouwd waardoor zij gunstig bij de consument zijn ontvangen. Zij zijn gemakkelijk afmeetbaar, lossen snel op in het waswater, kunnen gemakkelijk in geconcentreerde oplossingen of dispersies op verontreinigde plekken
20 op te wassen kledingstukken worden aangebracht en zijn niet stofformend, terwijl zij gewoonlijk minder opslagruimte in beslag nemen. Tevens kunnen in de vloeibare wasmiddelen materialen worden opgenomen die geen droog-behandelingen zonder verslechtering kunnen doorstaan, welke materialen men dikwijls bij de bereiding van fijnverdeelde was-
25 produkten wenst te gebruiken. Hoewel zij vele voordelen over éénvormige of fijnverdeelde vaste produkten bezitten hebben vloeibare wasmiddelen ook inherente nadelen, die men moet overwinnen om tot aanvaardbare commerciële wasmiddelen te komen. Aldus kunnen sommige produkten bij opslaan gaan schiften, terwijl andere bij koeling schiften en niet
30 gemakkelijk opnieuw gedispergeerd kunnen worden. In sommige gevallen gaat de productviscositeit veranderen en wordt het produkt hetzij te dik om te schenken of zo dun dat het op water lijkt. Sommige heldere produkten worden troebel en andere gaan bij staan geleren.

Naast het probleem van uitzakken of fasescheiding lijden
35 deze niet-waterige vloeibare wasmiddelen, gebaseerd op vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen, aan het nadeel dat de niet-ionogene stoffen bij toevoeging aan koud water een tendens tot

8602119

geling hebben. Dit is bijzonder belangrijk in de gebruikelijke praktijk van Europese huishoudwasmachines waar de gebruiker het wasmiddel in een afgifte-eenheid (bijvoorbeeld een afgiftebakje) van de machine aanbrengt. Gedurende het werken van de machine wordt het wasmiddel in
5 het afgiftebakje aan een stroom koud water onderworpen om het in de hoofdmassa van de wasoplossing over te brengen. In het bijzonder gedurende de wintermaanden wanneer het wasmiddel en het water, dat naar het afgiftebakje worden gevoerd, bijzonder koud zijn gaat de viscositeit van het wasmiddel aanmerkelijk omhoog en vormt zich een gel. Als gevolg
10 daarvan wordt een deel van het wasmiddel niet volledig bij het bedrijf van de machine uit het afgiftebakje gespoeld en vormt zich na herhaalde waskringlopen een afzetting van het wasmiddel, zodat de gebruiker tenslotte genoodzaakt is het afgiftebakje met heet water uit te spoelen.

15 Het geleringsverschijnsel zal tevens een probleem vormen wanneer men met koud water wenst te wassen zoals dat voor bepaalde synthetische en gevoelige weefsels of weefsels, die in warm water of heet water kunnen krimpen, wordt aanbevolen. De tendens dat geconcentreerde wasmiddelen gedurende opslag gaan geleren wordt verergerd door-
20 dat de wasmiddelen in onverhitte opslagplaatsen worden opgeslagen of doordat de wasmiddelen gedurende de wintermaanden in onverhitte transportvoertuigen worden verzonden.

Deeloplossingen voor het geleerprobleem zijn voorgesteld zoals bijvoorbeeld door het vloeibare niet-ionogene middel te verdunnen
25 met bepaalde viscositeitsbepalende oplosmiddelen en gel-remmende middelen, zoals lagere alkanolen, bijvoorbeeld ethylalcohol (zie Amerikaans octrooischrift 3.953.380), alkalimetaalformiaten en adipaten (zie Amerikaans octrooischrift 4.368.147) hexyleenglycol, polyethyleenglycol, enz. en modificatie en optimalisering van de niet-
30 ionogene structuur. Als voorbeeld van een niet-ionogeen oppervlakteactieve stofmodificatie is een bijzonder succesvol resultaat bereikt door de hydroxyleenheid-eindgroep van het niet-ionogene molecuul aan te zuren. De voordelen van het invoeren van een carbonzuur aan het einde van de niet-ionogene stof omvatten gelremming bij verdunning;
35 verlaging van het niet-ionogene gietpunt; en de vorming van een anionische oppervlakteactieve stof bij neutralisatie in de wasvloeistof.

8602119

Niet-ionogene structuuroptimalisering is vooral gericht geweest op de ketenlengte van de hydrofobe-lipofiele eenheid en het aantal en de vorm van de alkyleenoxyde (bijvoorbeeld ethyleenoxyde) eenheden van de hydrofiele eenheid. Er is bijvoorbeeld gevonden dat een C_{13} vetalcohol
5 geëthoxyleerd met 8 mol ethyleenoxyde slechts een beperkte tendens tot gelvorming vertoont.

Niettemin zijn verbeteringen gewenst zowel ten opzichte van de stabiliteit als de gelremming van de fosfaatvrije niet-waterige vloeibare weefselwasmiddelen.

10 Volgens de onderhavige uitvinding wordt een sterk geconcentreerd, niet-waterig vloeibaar wasmiddel met laag fosfaatgehalte, meer in het bijzonder zonder een polyfosfaat wasactieve builder bereid door hydroxyacrylzuur- of zout polymeerbuilder of polyacetaal-
15 carboxylaatzout in een vloeibaar niet-ionoog oppervlakte-actief wasmiddel te dispergeren.

De hydroxyacrylzuur of zout polymeer wasactieve builders als toegepast volgens de uitvoering van de uitvinding zijn welbekend. De werkwijze voor het maken van de hydroxyacrylzuur en zoutpolymeer en de toepassing daarvan voor het stabiliseren van perzuurstof en per-
20 oxyzuur-bleekmiddelen in wasmiddelen is beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.455.249 en 4.450.089. De beschrijvingen van deze octrooischriften worden hierin als referentie opgenomen.

De lagermoleculaire hydroxyacrylzuur- en zoutpolymeren zijn gemakkelijk biologisch afbreekbaar. De hydroxyacrylzuur- en zoutpolymeren
25 zijn goede bleekstabilisatoren en functioneren als effectieve anti-aanslagmiddelen. De hydroxyacrylaatpolymeren zijn bijzonder goede wasactieve builderzouten vanwege hun hoge sequestreervermogen voor calcium- en magnesiumionen in het waswater.

Het als een builder volgens de onderhavige uitvinding toegepaste
30 hydroxyalkylaatzoutpolymeer bevat monomere eenheden volgens formule 1 van het formuleblad, waarin R_1 en R_2 gelijk of verschillend zijn en waterstof of een alkylgroep met 1-3 koolstofatomen voorstellen, terwijl M waterstof of een alkalimetaal-, aardalkalimetaal- of ammoniumkation voorstelt. De polymerisatiegraad, d.w.z. de waarde van n , wordt in het
35 algemeen bepaald door de grens die verenigbaar is met de oplosbaarheid van het polymeer in water. De volgens een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding toegepaste polyacetaalcarboxylaatzouten zijn tevens welbekend.

De werkwijze voor het maken van de builderzouten wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.315.092 en 4.144.226, terwijl de toepassing van de polyacetaalcarboxylaten als wasmiddelbuilderzouten wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.146.495. De beschrijvingen van deze drie octrooischriften worden hierin als referentie opgenomen.

De polyacetaalcarboxylaten zijn wateroplosbaar en zullen snel in een neutraal of niet-alkalisch medium depolymeriseren onder vorming van laagmoleculaire componenten die gemakkelijk biologisch afbreekbaar zijn. De polyacetaalcarboxylaten worden dienovereenkomstig toegepast in mengsels of middelen die bij toevoeging aan waswater normaal een pH boven pH 7 bijvoorbeeld ongeveer pH 8-10, zoals pH 9-10, hebben. Hoewel de polyacetaalcarboxylaten als toegepast in een alkalisch medium effectieve wasactieve builderzouten zijn, worden de polyacetaalcarboxylaten wanneer het waterige wasafvalwater wordt afgevoerd in een riool of in een ander afvalwatersysteem en het waswater geneutraliseerd, gedepolymeriseerd tot kleine fragmenten die gemakkelijk biologisch afbreekbaar zijn.

De polyacetaalcarboxylaten zijn bijzonder goede wasactieve builderzouten vanwege hun hoog sequestreervermogen voor calcium- en magnesiumionen in waswater.

De polyacetaalcarboxylaate wasactieve builderzouten, die in de onderhavige uitvinding bruikbaar zijn, hebben de algemene formule 2 van het formuleblad, waarin M een alkali- of ammoniumkation, n ten minste 4 is en R_1 en R_2 worden gekozen als individueel stabiele groepen die het polymeer tegen depolymerisatie in een alkalische oplossing stabiliseren en zij worden zo gekozen dat ze verenigbaar zijn met componenten van de niet-ionogene vloeibare wasmiddelen van de uitvinding. Een in de handel verkrijgbare polyacetaalcarboxylaate wasactief builderzout wordt verkocht door Monsanto Chemical Company onder de handelsnaam Builder U en is een natriumzout.

Teneinde de viscositeitseigenschappen van het wasmiddel te verbeteren kan een zuur-beëindigde niet-ionogene oppervlakteactieve stof worden toegevoegd. Voor het verder verbeteren van de viscositeitseigenschappen van het wasmiddel en de opslag-eigenschappen van het wasmiddel kan men aan het wasmiddel viscositeits-

8602113

verbeterende en antigelmiddelen toevoegen, zoals alkyleenglycol mono-alkylethers en anti-uitzakmiddelen, zoals fosforzuuresters en aluminiumstearaat. In een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding bevat de
5 actieve samenstelling een zuur-beëindigd niet-ionogeen oppervlakte-actieve stof en/of een alkyleenglycolmonoalkylether en een anti-uitzakmiddel.

Sanitaire- of bleekmiddelen en activatoren daarvoor kunnen worden toegevoegd om de bleek- en reinigingseigenschappen van het middel te verbeteren.

10 In een uitvoeringsvorm van de uitvinding worden de builder-componenten van het wasmiddel gemalen tot een deeltjesgrootte van minder dan 100 micrometer en bij voorkeur minder dan 10 micrometer om verder de stabiliteit van de suspensie van de buildercomponenten in de vloeibare niet-ionogene wasmiddelen te verbeteren.

15 Tevens kunnen andere ingredienten aan het wasmiddel worden toegevoegd zoals anti-depositiemiddelen, anti-schuimmiddelen, optische witmakers, enzymen, anti-vergrauwingsmiddelen, parfum en kleurstoffen.

De momenteel vervaardigde wasmachines voor huishoudelijk gebruik werken normaal bij een wastemperatuur van tot 95°C. Men ge-
20 bruikt ongeveer 20 liter water gedurende de was- en spoelkringlopen. Men gebruikt ongeveer 175 g poedervormig wasmiddel per wasbehandeling.

Volgens de onderhavige uitvinding is, wanneer het sterk geconcentreerde vloeibare wasmiddel wordt toegepast, normaal slechts tot
25 80 g (67 ml) van het vloeibare wasmiddel nodig om een volledige lading of lading vuil wasgoed te wassen.

Aldus wordt in een aspect van de onderhavige uitvinding voorzien in een fosfaatbuildervrije of nagenoeg fosfaatbuildervrije vloeibaar krachtig wasmiddel bestaande uit een suspensie van een alkalimetaalhydroxyacrylaatpolymeerbuilderzout of een alkalimetaalpolyacetaal-
30 carbonzuurbuilderzout in een vloeibaar niet-ionogeen oppervlakte-actieve stof.

Volgens een ander aspect voorziet de uitvinding in een fosfaatvrij of laag-fosfaat geconcentreerd vloeibaar krachtig wasmiddel dat stabiel is, bij opslag niet uitzakt en bij opslag en in gebruik niet
35 geleert. De vloeibare middelen volgens de uitvinding zijn gemakkelijk schenkbaar, gemakkelijk afmeetbaar en gemakkelijk in de wasmachine aan te brengen.

3602112

Volgens een ander aspect voorziet de uitvinding in een werkwijze voor het afgeven van een fosfaatvrij of laag-fosfaat vloeibaar niet-ionogeen wasmiddel in en/of met koud water zonder dat daarbij gelering optreedt. In het bijzonder wordt voorzien in een werkwijze voor het vullen van een houder met een niet-waterig vloeibaar wasmiddel waarin de wasactieve stof ten minste in hoofdzaak is samengesteld uit een polyfosfaat buildervrije vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stof en voor het afgeven van het middel uit de houder in een waterig wasbad, waarin het afgeven tot stand wordt gebracht door een stroom van on-
10 verhit water zodanig op het middel te richten dat het met de stroom water in het wasbad wordt gevoerd.

VOORDELEN TEN OPZICHTE VAN DE STAND VAN DE TECHNIEK.

De polyfosfaat buildervrije wasmiddelen overwinnen de problemen van de fosfaatvervuiling van oppervlaktewater.

15 De polyfosfaatvrije of laag-polyfosfaat geconcentreerde niet-waterige vloeibare niet-ionogene wasmiddelen volgens de onderhavige uitvinding hebben het extra voordeel dat zij stabiel zijn, niet uitzakken en niet geleren bij opslag. De vloeibare middelen zijn gemakkelijk schenkbaar, gemakkelijk afmeetbaar en kunnen gemakkelijk in de was-
20 machines worden aangebracht.

DOELEINDEN VAN DE UITVINDING

Het is een doel van de onderhavige uitvinding te voorzien in een laag polyfosfaat, in het bijzonder polyfosfaatvrij niet-vervuilend werkend, vloeibaar krachtig niet-waterig niet-ionogeen wasmiddel, dat
25 hydroxyacrylaat polybuilder of polyacetaatcarboxylaatbuilderzout gesuspendeerd in een niet-ionogene oppervlakteactieve stof bevat.

Het is een ander doel van de uitvinding te voorzien in een polyfosfaatvrij of een laag-polyfosfaat vloeibaar weefselbehandelingsmiddel die suspensies van hydroxyacrylaatpolymeerbuilder of polyacetaalcarboxylaat-
30 builderzout in een niet-waterige vloeistof zijn en die opslagstabiel, gemakkelijk schenkbaar en dispergeerbaar in koud, warm of heet water zijn.

Het is een ander doel van deze uitvinding een polyfosfaatvrij of laag-polyfosfaat, sterk samengesteld, krachtig niet-waterig vloeibaar niet-ionogeen wasmiddel samen te stellen, dat bij alle temperaturen
35 schenkbaar is en dat herhaaldelijk uit de afgifte-eenheid van een Europese wasmachine kan worden afgegeven zonder vorming van aanslag of het doen verstopen van het afgiftebakje, zelfs gedurende de wintermaanden.

860 2119

Het is een ander doel van de uitvinding te voorzien in een polyfosfaatvrije of laag-polyfosfaat niet gelerend stabiele suspensie van krachtige, samengestelde niet-waterige vloeibare niet-ionogene wasmiddelen die een effectieve hoeveelheid van een hydroxyacrylaat-
5 polymeerbouder of polyacetaalcarboxylaat bouderzout bevat.

Een ander doel van de uitvinding is te voorzien in niet-gelerende, stabiele suspensies van krachtige, samengestelde niet-waterige vloeibare niet-ionogene wasmiddelen die een hoeveelheid fosforzuur-alkanolester en/of aluminiumvetzuurzout omvatten voldoende om de
10 stabiliteit van het middel te verhogen, d.w.z. uitzakking van de bouderdeeltjes te voorkomen enz., bij voorkeur onder vermindering van, of ten minste zonder, de plastische viscositeit van het middel te verhogen. Deze en andere doeleinden van de uitvinding zullen duidelijk worden uit de nu volgende beschrijving van de uitvoeringsvormen die in het algemeen
15 worden geleverd door een laag-polyfosfaat of polyfosfaatvrij wasmiddel te bereiden door aan de niet-waterige, vloeibare, niet-ionogene oppervlakteactieve stof een effectieve hoeveelheid van een alkalimetaalhydroxyacrylaatpolymeer bouderzout of een alkalimetaalpolyacetaalcarboxylaat bouderzout en anorganische of organische weefselbehandelingstoevoegsels, bijvoorbeeld viscositeitsverbeterende en anti-gel-
20 middelen, anti-uitzakmiddelen, anti-aanslagmiddelen, pH-instelmiddelen, bleekmiddelen, bleekactivatoren, antischuimmiddelen, optische witmakers, enzymen, anti-vergrauwingsmiddelen, parfum en kleurstoffen toe te voegen.

25 Niet-ionogene oppervlakteactieve stof

De niet-ionogene synthetische organische oppervlakteactieve stoffen die bij de uitvoering van de uitvinding worden gebruikt kunnen elk bestaan uit een groot aantal van dergelijke verbindingen die op zichzelf welbekend zijn.

30 Zoals welbekend worden de niet-ionogene synthetische organische wasactieve verbindingen gekenmerkt door de aanwezigheid van een organische hydrofobe groep en een organische hydrofiele groep en worden zij typerend geproduceerd door condensatie van een organische alifatische of alkylaromatische hydrofobe verbinding met ethyleenoxyde
35 (hydrofiel van aard). Praktisch elke hydrofobe verbinding met een

carboxy-, hydroxy-, amido- of aminogroep met een vrije waterstof die aan het stikstofatoom is bevestigd kan met ethyleenoxyde of met het polyhydratatieprodukt daarvan, polyethyleenglycol, worden geconcentreerd tot een niet-ionogene wasactieve verbinding. De lengte van de hydrofiele of polyoxyethyleenketen kan gemakkelijk worden ingesteld om het gewenste evenwicht tussen hydrofobe en hydrofiele groepen te bereiken. Typerende geschikte niet-ionogene wasactieve middelen zijn die als beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.316.812 en 3.630.929.

10 Gewoonlijk zijn de niet-ionogene wasactieve verbindingen poly-lagere gealkoxyleerde lipofiele verbindingen waarin de gewenste hydrofiele lipofiele balans wordt verkregen door toevoeging van een hydrofiele poly-lagere alkoxygroep aan een lipofiele eenheid. Een voorkeursklasse van het toegepaste niet-ionogene wasactieve
15 middel is het poly-lagere gealkoxyleerde hogere alkanol, waarin het alkanol 9-18 koolstofatomen bevat en waarbij het aantal molen lager alkyleenoxyde (2 of 3 koolstofatomen) 3-12 is. Van dergelijke materialen past men bij voorkeur die toe waarin het hogere alkanol een hogere vetalcohol met 9-11 of 12-15 koolstofatomen is en die
20 5-8 of 5-9 lagere alkoxygroepen per mol bevatten. Bij voorkeur is het lagere alkoxy ethoxy maar in sommige gevallen wordt dit geschikt gemengd met propoxy, waarbij de laatste, indien aanwezig, dikwijls een ondergeschikte hoeveelheid uitmaakt (minder dan 50%).

Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn die waarin
25 de alcohol 12-15 koolstofatomen bezit en die ongeveer 7 ethyleenoxydegroepen per mol bevat, zoals Neodol 25-7 en Neodol 23-6,5, welke producten worden gemaakt door Shell Chemical Company Inc. De eerste is een condensatieprodukt van een mengsel van hogere vetalcoholen met gemiddeld ongeveer 12-15 koolstofatomen, met ongeveer 7 mol ethyleenoxyde, terwijl de laatste een overeenkomstig mengsel is waarin
30 het koolstofatoomgehalte van het hogere vetalcohol 12-13 is en het aantal aanwezige ethyleenoxydegroepen gemiddeld ongeveer 6,5 is. De hogere alcoholen zijn primaire alkanolen.

Ander voorbeelden van dergelijke wasactieve stoffen omvatten Tergitol
35 15-S-7 en Tergitol 15-S-9, die beide rechte secundaire alcohol-

8602110

ethoxylaten zijn geproduceerd door Union Carbide Corp. Het eerste is een gemengd ethoxyleringsprodukt van een rechte secundaire alcohol met 11-15 koolstofatomen met 7 mol ethyleenoxyde, waarbij het laatste een soortgelijk produkt is maar waarbij 9 mol ethyleenoxyde zijn gereageerd.

Tevens zijn als component van het niet-ionogene wasactieve middel in het onderhavige middel hogermoleculaire niet-ionogene verbindingen bruikbaar, zoals Neodol 45-11, die soortgelijke ethyleenoxyde condensatieprodukten van hogere alcoholen zijn, waarbij het hogere vetalcohol 14-15 koolstofatomen bevat en het aantal ethyleenoxydegroepen per mol ongeveer 11 is.

Dergelijke produkten worden eveneens gemaakt door Shell Chemical Company.

Andere bruikbare niet-ionogene stoffen worden vertegenwoordigd door de in de handel welbekende klasse van niet-ionogene stoffen, verkocht onder het handelsmerk Plurafac. De Plurafacs zijn het reactieprodukt van een hogere rechte alcohol en een mengsel van ethyleen- en propyleenoxyde, dat een gemengde keten van ethyleenoxyde en propyleenoxyde beeindigd door een hydroxylgroep, bevatte. Voorbeelden omvatten produkt A (een C_{13} - C_{15} vetalcohol gecondenseerd met 6 mol ethyleenoxyde en 3 mol propyleenoxyde), produkt B (een C_{13} - C_{15} vetalcohol gecondenseerd met 7 mol propyleenoxyde en 4 mol ethyleenoxyde), en produkt C (een C_{13} - C_{15} vetalcohol gecondenseerd met 5 mol propyleenoxyde en 10 mol ethyleenoxyde) en D (een 1:1 mengsel van B en C).

Een andere groep van vloeibare niet-ionogene stoffen zijn in de handel verkrijgbaar van Shell Chemical Company Inc. onder het handelsmerk Dobanol: Dobanol 91-5 is een geethoxyleerde C_9 - C_{11} vetalcohol met gemiddeld 5 mol ethyleenoxyde en Dobanol 25-7 is geethoxyleerde C_{12} - C_{15} vetalcohol met gemiddeld 7 mol ethyleenoxyde per mol vetalcohol.

In de voorkeurs poly-lagere gealkoxyleerde hogere alkanolen zal het aantal lagere alkoxygroepen, om de beste balans van hydrofiele en lipofiele eenheden te verkrijgen, gewoonlijk 40-100% van het aantal koolstofatomen in de hogere alcohol, bij voorkeur 40-60% daarvan zijn, terwijl de niet-ionogene wasactieve stof bij voorkeur tenminste 50% van een dergelijke voorkeurspoly-lagere alkoxy hogere al-

kanol zal bevatten. Hogermoleculaire alkanolen en verschillende andere normaal niet-ionogene wasactieve stoffen en oppervlakactieve middelen kunnen bijdragen aan de gelering van het vloeibare wasmiddel en zij zullen bijgevolg bij voorkeur worden weggelaten of in beperkte hoeveelheden in de onderhavige middelen worden opgenomen, hoewel ondergeschikte hoeveelheden daarvan vanwege hun reinigende eigenschappen enz. 5 bruikbaar zijn. Wat betreft zowel de voorkeurs- als de minder de voorkeur hebbende niet-ionogene wasactieve stoffen zijn de daarin aanwezige alkylgroepen gewoonlijk recht, hoewel een vertakking kan worden getolereerd, zoals bij een koolstofatoom volgend op 10 twee koolstofatomen verwijderd van het eindstanige koolstofatoom van de rechte keten en weg van de ethoxyketen, indien een dergelijke vertakte alcohol niet langer is dan 3 koolstofatomen. Normaal zal de hoeveelheid koolstofatomen in een dergelijke vertakte configuratie 15 zelden meer zijn dan 20% van het totale koolstofatoomgehalte van het alkyl. Eveneens kunnen hoewel rechte alkylen die eindstandig met ethyleenoxxydekaten worden samengevoegd sterk de voorkeur hebben en worden beschouwd als de beste combinatie van wasactieve kracht, biologische afbreekbaarheid en niet gelerende eigenschappen, mediale of secundaire 20 samenvoegingen aan het ethyleenoxxyde in de keten plaatsvinden. Gewoonlijk betreft dit slechts een ondergeschikte hoeveelheid van dergelijke alkylen, in het algemeen minder dan 20% maar zoals bij het geval van de genoemde Tergitolen kan dit groter zijn. Wanneer tevens propyleenoxxyde in de lagere alkyleenoxxydekaten aanwezig is zal dit gewoonlijk 25 minder dan 20% daarvan bedragen, en bij voorkeur minder dan 10%.

Wanneer grotere hoeveelheden van niet-eindstandige gealkoxyleerde alkanolen, propyleenoxxydehoudende poly-lagere gealkoxyleerde alkanolen en minder hydrofiel-lipofiel uitgebalanceerde niet-ionogene wasactief middel als boven vermeld worden toegepast en wanneer 30 andere niet-ionogene wasactieve middelen in plaats van de hierin genoemde voorkeurs-niet-ionogene middelen worden toegepast, zijn de verkregen produkten niet altijd even goed wat waskracht, stabiliteit, viscositeit en niet-gelerende eigenschappen betreft als de voorkeursmiddelen, maar door gebruik van de viscositeits- en gelbeheersende 35 verbindingen van de uitvinning kunnen tevens de eigenschappen van de wasactieve stoffen gebaseerd op dergelijke niet-ionogene middelen worden verbeterd. In sommige gevallen zoals wanneer een hoger-

molculaire poly-lagere gealkoxyeerde hogere alkanol wordt toegepast, dikwijls vanwege zijn waskracht, zal de hoeveelheid daarvan worden gereguleerd of beperkt afhankelijk van de resultaten van routineproeven, om de gewenste waskracht te verkrijgen en toch een niet gelerend produkt met gewenste viscositeit te bereiken. Tevens is gevonden dat het slechts zelden nodig is hoger molculaire niet-ionogene verbindingen vanwege hun waskracht te gebruiken, aangezien de hierin beschreven voorkeurs niet-ionogene middelen uitstekende wasactieve stoffen zijn en daarenboven de mogelijkheid bieden de gewenste viscositeit in het vloeibare wasmiddel zonder gatering bij lage temperaturen te bereiken.

Een andere bruikbare groep van niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen bestaat uit de "Surfactant T" reeks van niet-ionogene stoffen verkrijgbaar van British Petroleum. De Surfactant T niet-ionogene stoffen worden verkregen door de ethoxylering van secundaire C_{13} -vetalcoholen met een nauwe ethyleenoxydeverdeling. Surfactant T5 heeft een gemiddelde van 5 molen ethyleenoxyde, Surfactant T7 een gemiddelde van 7 molen ethyleenoxyde; Surfactant T9 een gemiddelde van 9 mol ethyleenoxyde en Surfactant T12 een gemiddelde van 12 ethyleenoxyde per mol secundair C_{13} -vetalcohol.

In de wasmiddelen van deze uitvinding omvatten de voorkeursniet-ionogene oppervlakteactieve stoffen de C_{13} - C_{15} secundaire vetalcoholen met betrekkelijk nauwe gehalten van ethyleenoxyde in het traject van ongeveer 7-9 mol, en de C_9 - C_{11} vetalcoholen geethoxyleerd met ongeveer 5-6 mol ethyleenoxyde.

Mengsels van twee of meer van de vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen zijn bruikbaar en in sommige gevallen kan men daarmee voordelen bereiken.

Zuur-beëindigde niet-ionogene oppervlakteactieve stof.

De viscositeit en geleigenschappen van de vloeibare wasmiddelen kan men verbeteren door in het middel een effectieve hoeveelheid van een zuur-beëindigde vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stof op te nemen. De zuur-beëindigde niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen bestaan uit een niet-ionogene oppervlakteactieve stof die is gemodificeerd om een vrije hydroxylgroep daarvan om te zetten in een

eenheid met een vrije carboxylgroep, zoals een ester of een deelester van een niet-ionogeen oppervlakteactieve stof en een polycarbonzuur of anhydride.

5 Als beschreven in de hangende Amerikaanse octrooiaanvraag nr. 597.948, ingediend 9 april 1984, van aanvraagster waarvan de beschrijving hierin als referentie wordt opgenomen, functioneren de vrije carboxylgroep gemodificeerde niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen, die algemeen kunnen worden gekarakteriseerd als polyethercarbonzuren, zodanig dat zij de temperatuur waarbij de
10 vloeibare niet-ionogene stoffen met water een gel vormen verlagen. Toevoeging van de zuur-beeindigende niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen aan de vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stof bevordert de doseerbaarheid van het middel, d.w.z. de schenkb
15 aarheid en verlaagt de temperatuur waarbij de vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen een gel in water vormen zonder een verlaging in hun stabiliteit ten opzichte van uitzakken. De zuur-beeindigde niet-ionogene oppervlakteactieve stof reageert in het wasmachinewater met de alkaniteit van de gedispergeerde builderzoutfase van het wasmiddel en werkt als een effectief anionisch
20 oppervlakteactief middel.

Specifieke voorbeelden omvatten halfesters van Plurafac RA 30 met barnsteenzuuranhydride, de ester of halfester van Dobanol 25-7 met barnsteenzuuranhydride, en de ester of halfester van Dobanol 91-5 met barnsteenzuuranhydride. In plaats van barnsteenzuuranhydride
25 kunnen andere polycarbonzuren of anhydriden worden gebruikt, zoals maleinezuur, maleinezuuranhydride, citroenzuur en dergelijke

De zuur-beeindigde niet-ionogene wasactieve stoffen kunnen als volgt worden bereid:

Zuur beeindigd produkt A.

30 400 g van produkt A niet-ionogeen oppervlakteactieve stof, een C₁₃-C₁₅ alkanol die is gealkoxyleerd om 6 ethyleenoxyde- en 3 propyleenoxyde-eenheden per alkanoleenheid, wordt met 32 g barnsteenzuuranhydride gemengd en gedurende 7 uur tot 100°C verhit. Het mengsel wordt gekoeld en gefiltreerd ter verwijdering van niet-
35 omgezet barnsteenzuurmateriaal. Door infrarood-analyse wordt aangetoond dat ongeveer de helft van de niet-ionogene oppervlakteactieve stof

8602119

in de zure halfester daarvan is omgezet.

Zuur-beeindigd Dobanol 25-7.

522 g Dobanol 25-7 niet-ionogeen oppervlakteactieve stof die het produkt is van de ethylering van een C_{12} - C_{15} alkanol en met ongeveer 7 etheenoxys-eenheden per molecuul alkanol wordt met 100 g barnsteen-
5 zuuranhydride en 0,1 g pyridine (dat als een veresteringskatalysator werkt) gemengd en gedurende 2 uur op 260°C verhit, gekoeld en gefiltreerd ter verwijdering van niet-omgezet barnsteen-zuurmateriaal. Door infraroodanalyse wordt aangetoond dat nagenoeg alle vrije hydroxyl-
10 groepen van de oppervlakte-actieve stof zijn omgezet.

Zuur-beeindigd Dobanol 91-5.

1000 g Dobanol 91-5 niet-ionogeen oppervlakteactieve stof die het produkt is van de ethoxylering van een C_9 - C_{11} alkanol en ongeveer 5 ethyleenoxys-eenheden per molecuul alkanol omvat, wordt
15 gemengd met 265 g barnsteen-zuuranhydride en 0,1 g pyridine katalysator en gedurende 2 uur op 260°C verhit, gekoeld en gefiltreerd ter verwijdering van niet-omgezet barnsteen-zuurmateriaal. Door infrarood analyse wordt aangetoond dat nagenoeg alle vrije hydroxylgroepen van het oppervlakteactieve middel zijn omgezet.

20 Andere veresteringskatalysatoren zoals alkalimetaalalkoxyde (bijvoorbeeld natriummethoxyde) kan men in plaats van of gemengd met het pyridine gebruiken. De zure polyetherverbinding, d.w.z. de zuur-beeindigde niet-ionogene oppervlakteactieve stof, wordt bij voorkeur toegevoegd opgelost in de niet-ionogene oppervlakteactieve stof.

25 Builderzouten

De vloeibare niet-waterige, niet-ionogene oppervlakte-actieve stof die in de middelen van de uitvinding wordt toegepast bevat daarin gedispergeerd en gesuspenderd kleine deeltjes van organische en/of anorganische wasactieve builderzouten.

30 Het onderhavige wasmiddel van de uitvinding omvat als essentieel deel een organisch hydroxyacrylzuur- of zoutpolymeer of een organisch polyacetaalzuur builderzout.

Organische builderzouten.

Hydroxyacrylzuurpolymeerbuilder

35 Een voorkeurs organisch builderzout omvat alkalimetaalzouten

van hydroxyacrylzuurpolymeer, bij voorkeur de natrium- en kaliumzouten. Een builder met bijzondere voorkeur is het alfa-hydroxyacrylzuur en de natriumzoutpolymeren.

In het kort bestaan hydroxyacrylzuur- en zoutpolymeer was-actieve builder als toegepast in de uitvinding uit monomere eenheden met formule 1 van het formuleblad, waarin R_1 en R_2 gelijk of verschillend kunnen zijn en waterstof of een alkylgroep met 1-3 koolstofatomen voorstellen, zoals methyl, ethyl en propyl. De voorkeurs-substituenten R_1 en R_2 zijn beide waterstof. M stelt waterstof of alkalimetaal zoals natrium of kalium of een aardalkalimetaal, zoals calcium, magnesium of barium voor. De voorkeurssubstituenten voor M is natrium. De eindstandige of eindgroepen van het polymeer zijn niet kritisch en kunnen H, OH, CH_3 of een koolwaterstofketen zijn.

De polymerisatiegraad, d.w.z. de waarde van n, wordt algemeen bepaald door de grens die verenigbaar is met de oplosbaarheid van het polymeer in water. De waarde van n kan 10 - 10.000, bij voorkeur 10 - 1000 en met de meeste voorkeur 20-200 zijn. Het hydroxyacrylzuur- of zoutpolymeer kan een molecuulgewicht van 1000 tot 10^6 , bij voorkeur 1000- 10^5 , met de meeste voorkeur 1000 - 20 000 hebben. Zie bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 3.920.570 en 4.107.411 die werkwijzen beschrijven voor het maken van de polymeren, waarvan de beschrijvingen hierin als referentie worden opgenomen.

Polyacetaalcarbonzuur builderzouten

Andere voorkeurs organische builderzouten omvatten alkalimetaalzouten van polyacetaalcarbonzuur, bij voorkeur de natrium- en kaliumzouten.

In algemene zin hebben de polyacetaalcarboxylaate wasactieve builderzouten die in de uitvinding worden toegepast de volgende algemene formule 2 van het formuleblad, waarin M wordt gekozen uit de groep bestaande uit alkalimetaal, ammonium, alkylgroepen met 1-4 koolstofatomen, tetraalkylammoniumgroepen en alkanolaminegroepen met 1-4 koolstofatomen in de alkylketen, waarbij de alkalimetalen de voorkeur hebben, bijvoorbeeld natrium en kalium, n tenminste 4 is en R_1 en R_2 individueel elke chemisch stabiele groep zijn.

R_1 en R_2 kunnen gelijke of verschillende groepen zijn. De eindgroepen R_1 en R_2 kunnen worden gekozen uit een veelvoud van

9602119

materialen zolang zij het polyacetaalcarboxylaatspolymeër tegen snelle depolymerisatie in een alkalische oplossing stabiliseren. De R_1 - en R_2 -eindgroepen worden tevens zodanig gekozen dat zij verenigbaar zijn met de ingredienten die worden toegepast voor het samenstellen van
5 het niet-waterige vloeibare niet-ionogene middel van de onderhavige uitvinding, in het bijzonder de niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen en de antigel anti-uitzakmiddelen.

Het aantal van de zich herhalende groepen, d.i. de waarde van n is, een belangrijke factor aangezien het effect van het polyacetaal-
10 carboxylaatzout als wasactieve builder wordt beïnvloed door de polymeërketen en lengte. Wanneer $n=4$ toont het polymeër effectiviteit als een sequestreermiddel, chelaatvormer en builder. De waarde van n kan tot 400 oplopen. Er is echter geen enkel voordeel dat n een grotere waarde dan ongeveer 200 heeft. Wanneer de waarde van n groter is dan 100
15 wordt geen significante verbetering in de sequestrerende, chelaatvormende en buildereigenschappen waargenomen. Aldus kan het polyacetaalcarboxylaats tussen 10 en 400 eenheden bevatten, d.w.z. n kan gelijk zijn aan 10-400 en is bij voorkeur 50-200, met de meeste voorkeur 50-100 zich zich herhalende eenheden.

20 Wanneer n de waarde van 50-100 heeft verkrijgt men zeer goede sequestreereigenschappen voor calcium- en magnesiumionen en zeer goede buildereigenschappen.

Als voorbeeld omvat een geschikt chemisch stabiele eindgroepen stabiele substituent eenheden afgeleid van anderszins stabiele
25 verbindingen, zoals alkaan, b.v. methaan, ethaan, propaan en butaan; alkenen b.v. ethyleen, propyleen en butyleen; vertakte keten koolwaterstoffen, zowel verzadigde of onverzadigde zoals 2-methylbutaan en 2-ethylbuteen; alcoholen zoals methanol, ethanol, 2-propanol, cyclohexanol, polyhydrische alcoholen, zoals 1,2-ethaandiol, 1,4-benzeëndiol; ethers
30 zoals methoxyethaanmethylether, ethylether, ethoxypropaan en cyclische ethers zoals ethyleenoxys, epichloorhydrine en tetramethyleenoxys, aldehyden en ketonen zoals ethanol, aceton, propanol en methyl-ethylketon; een carboxylaathoudende verbinding zoals de alkalimetaalzouten voor carbonzuren, de esters van carbonzuren en de anhydriden. Bij
35 zonder geschikte eindgroepen omvatten alkylgroepen en cyclische alkylgroepen met zuurstof: zoals oxyalkylgroepen als methoxy, ethoxy, carbon-

zuren; en aldehyden, ethers en andere zuurstofhoudende alkylgroepen

De polyacetaalcarboxylaten kunnen polymere fragmenten bevatten en aldus kan het polymeer een recht homopolymeer of copolymeer, of vertakt zijn. Elke aantal ketenverlengingsmiddelen kan met de polyacetaalcarboxylaten worden gecopolymeriseerd. Het is alleen noodzakelijk dat het keten-verlengende middel tenminste twee reactieve plaatsen levert en er niet toe leidt dat de polyacetaalcarboxylaten in alkalische oplossing depolymeriseren en verder dat zij verenigbaar zijn met de niet-ionogene oppervlakteactieve stof en de anti-gel- anti- uitzakmiddelen van de onderhavige uitvinding. Geschikte ketenverlengende middelen omvatten: polyhydriche alcoholen, zoals ethyleenoxyde, propyleenoxyde en epihalogeenhydrine, epoxysuccinaten, aldehyden zoals formaldehyde - acetaldehyde. Het is bijzonder gunstig dat het ketenverlengende middel als substituent carboxygroepen bevat. Alifatische ketenverlengende middelen met 1-4 koolstofatomen zoals ethyleenoxyde en propyleenoxyde hebben speciale voorkeur. Wanneer acetaalcarboxylaatesters worden gecopolymeriseerd met een ketenverlengend middel dient de hoeveelheid acetaalcarboxylaat ten minste ongeveer 50 gew.% te zijn, gebaseerd op het totale gewicht van het polymeer, om er voor te zorgen dat het polymeer effectief calcium- en magnesiumionen zal sequestreren en zijn buildereigenschappen zal behouden. Het de voorkeur dat de hoeveelheid acetaalcarboxylaat 50-80% is, zoals ongeveer 80 gew.% gebaseerd op het totale gewicht van het polymeer of zelfs hoger.

In een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding is R_1 een lid gekozen uit de groep bestaande uit OCH_3 , $-OC_2H_5$, $HO(CH_2CH_2)_{1-4}$, volgens formules 3, 4 en 5 van het formuleblad, en mengsels daarvan en is R_2 een lid gekozen uit de groep bestaande uit $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-(CH_2CH_2O)_{1-4}$, volgens formules 4 en 5 van het formuleblad, en mengsels daarvan, waarin R waterstof of alkyl met 1-8 koolstofatomen is, terwijl M de bovengeneemde betekenissen heeft. Het heeft bijzondere voorkeur dat R_1 een groep volgens formule 6 of 7 van het formuleblad is of mengsels daarvan en R_2 een groep volgens formule 6 van het formuleblad, waarin M natrium is en n 50-200 is.

8602110

Andere bruikbare organische builders zijn polymeren en copolymeren van polyacrylzuur en polymaleïnezuuranhydride en de alkalimetaalzouten daarvan. Meer in het bijzonder kunnen dergelijke builderzouten bestaan uit de copolymeren dat het reactieprodukt is
5 van ongeveer gelijke aantallen molen methacrylzuur en maleïnezuuranhydride en dat volledig is geneutraliseerd ter vorming van het natriumzout daarvan. De builder is in de handel verkrijgbaar onder de handelsnaam Sokalan CP5. Deze builder fungeert zelfs in kleine hoeveelheden als aanslagverhinderend middel.

10 Aangezien de middelen van de uitvinding in het algemeen sterk geconcentreerd zijn en derhalve bij betrekkelijk lage doseringen kunnen worden gebruikt is het wenselijk de builder aan te vullen met een hulpbuilder, zoals een alkalimetaal lager polycarbonzuur met hoog calcium- en magnesiumbindvermogen om aanslagvorming te verhin-
15 deren, dat anderszins zou kunnen worden veroorzaakt door de vorming van onoplosbare calcium- en magnesiumzouten. Geschikte alkalimetaalpolycarbonzuren zijn alkalimetaalzouten van citroenzuur en wijnsteen-
zuur, bijvoorbeeld mononatriumcitraat (watervrij), trinatriumcitraat, mononatrium en dinatriumtartraat en dikaliumtartraat.

20 Men kan aan het alkalimetaalhydroxydeacrylzuur-polymeerbuilder het alkalimetaalpolyacetaalcarbonzuur builderzout toevoegen of daarmee gebruiken (bijvoorbeeld Builder U) hetgeen is beschreven.

Voorbeelden van organische alkalische sequestreer-builderzouten die met hydroxyacrylzuur of zoutpolymeerbuilder bruikbaar zijn
25 of met de polyacetaalcarboxylaatbuilderzouten van de uitvinding of gemengd met andere organische en anorganische builders het alkalimetaal, ammonium- of gesubstitueerde ammonium, aminopolycarboxylaat, bijvoorbeeld natrium- en kaliummethyleendiaminotetraacetaat (EDTA), natrium- en kaliumnitriloacetaten (NTA) en triethanolammonium N-(2-hydroxy-
30 ethyl)nitrilodiacetaten. Tevens zijn gemengde zouten van deze aminopolycarboxylaten geschikt. Andere geschikte builders van het organische type omvatten carboxymethylsuccinaten, tartronaten en glycolaten.

Anorganische builderzouten.

De wasmiddelen volgens de uitvinding kunnen tevens anorganische
35 wateroplosbare en/of wateronoplosbare wasmiddelzouten omvatten. Geschikte bruikbare anorganische alkalische builderzouten, zijn alkali-

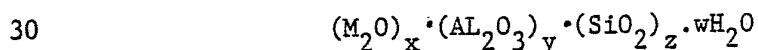
metaalcarbonaat, boraten, bicarbonaten en silicaten (ammonium of gesubstitueerde ammoniumzouten zijn ook bruikbaar). Specifieke voorbeelden van dergelijke zouten zijn natriumcarbonaat, natriumtetraboraat, natriumbicarbonaat, natriumsesquicarbonaat en kaliumcarbonaat.

5 De alkalimetaalsilicaten zijn bruikbare builderzouten die tevens de pH kunnen instellen en regelen en die de middelen anti-corrosief ten opzichte van wasmachineonderdelen maken. Natriumsilicaten met $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ verhoudingen van 1,6/1 tot 1/3,2, in het bijzonder ongeveer 1/2 tot 1/2,8, hebben de voorkeur. Kaliumsilicaten met dezelfde ver-
10 houdingen zijn tevens bruikbaar.

Hoewel het de voorkeur heeft dat het wasmiddel fosfaat- of polyfosfaatvrij of nagenoeg polyfosfaatvrij is, kunnen kleine hoeveelheden van de gebruikelijke polyfosfaatbuilderzouten worden toegevoegd waar dit door de plaatselijke wetgeving wordt toegelaten. Specifieke
15 voorbeelden van dergelijke builderzouten zijn natriumtripolyfosfaat (TPP), natriumpyrofosfaat, kaliumpyrofosfaat, kaliumtripolyfosfaat en natriumhexametafosfaat. Het natriumtripolyfosfaat (TPP) is een voorkeurspolyfosfaat. In de recepturen waarbij het polyfosfaat wordt toegevoegd, wordt dit in een hoeveelheid van 0-50%, zoals 0-30% en 5-15% toegevoegd.
20 Als eerder vermeld heeft het echter de voorkeur dat de recepturen polyfosfaatvrij of nagenoeg polyfosfaatvrij zijn.

Andere typerende geschikte builders omvatten bijvoorbeeld die beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4316812, 4264466 en 3630929. De anorganische builderzouten zijn bruikbaar met de niet-ionogene
25 oppervlakteactieve wasactieve stof en gemengd met andere organische of anorganische builderzouten.

Wateronoplosbare kristallijne amorfe aluminosilicaat zeolieten zijn bruikbaar. Zeolieten hebben algemeen de formule



waarin x 1 is, y 0,8-1,2 is en bij voorkeur 1, z 1,5-3,5 of hoger en bij voorkeur 2-3 is en w 0-9, bij voorkeur 2,5-6 is en M bij voorkeur natrium is. Een typerende zeoliet is type A of een soortgelijke structuur, waarbij type 4A bijzonder de voorkeur heeft. De voor-
35 keursaluminosilicaten hebben een calciumionenuitwisselcapaciteit van ongeveer 200 milliequivalenten per gram of meer, b.v. 400 meq/g.

860 21 10

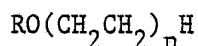
Verschillende kristallijne zeolieten (d.w.z. aluminosilicaten) die bruikbaar zijn worden beschreven in het Britse octrooischrift 1504168, het Amerikaanse octrooischrift 4409136 en de Canadese octrooischriften 1072835 en 1087477, die hierin alle als referentie voor
5 dergelijke beschrijvingen worden opgenomen. Een voorbeeld van amorfe zeolieten die hierin bruikbaar zijn kan men aantreffen in het Belgisch octrooischrift 835351 en dit octrooischrift wordt hierin tevens als referentie opgenomen.

Andere materialen zoals kleiprodukten, in het bijzonder van de
10 wateronoplosbare typen kunnen bruikbare hulpmiddelen in de produkten van uitvinding zijn. Bijzonder bruikbaar is bentoniet. Dit materiaal is in hoofdzaak montmorilloniet dat een gehydrateerd aluminiumsilicaat is waarin ongeveer 1/6 deel van de aluminiumatomen vervangen kan zijn door magnesiumatomen en waarmee variërende hoeveelheden waterstof,
15 natrium, kalium, calcium, enz. losjes kunnen zijn gecombineerd. Het bentoniet in zijn meer gezuiverde vorm (d.w.z. vrij van eventueel gruis, zand, enz.) dat geschikt is voor wasmiddelen bevat tenminste 50% montmorilloniet en aldus is zijn kationuitwisselaarcapaciteit tenminste ongeveer 50-75 meq per 100 g bentoniet. Bijzondere voorkeursbentonieten zijn de Wyoming of Westerse U.S. bentonieten die worden ver-
20 kocht als Thixo-jels 1,2,3 en 4 door Georgia Kaolin Co. Van deze bentonieten is bekend dat zij textielmaterialen verzachten, zoals beschreven in de Britse octrooischriften 401.413 en 461.221.

Viscositeitsaanpas- en antigelmiddelen

25 Door het in het wasmiddel opnemen van een effectieve hoeveelheid van een laagmoleculaire amfifiele verbinding, die functioneren als viscositeitsrelegende en gelremmende middelen voor de niet-ionogene oppervlakteactieve stof worden de opslageigenschappen van het middel aanzienlijk verbeterd. De amfifiele verbindingen zijn in chemische
30 structuur als analoog te beschouwen aan de geëthoxyleerde en/of gepropoxy-leerde vetalcohol vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen, maar zij hebben betrekkelijk korte koolwaterstofketens (C_2-C_8) en een laag gehalte aan ethyleenoxyde (ongeveer 2-6 ethyleenoxydegroepen per molecuul).

35 Geschikte amfifiele verbindingen kunnen worden voorgesteld door de algemene formule



8602119

waarin R een C_2-C_8 alkylgroep is en n een getal van ongeveer gemiddeld 1-6 is.

De verbindingen zijn specifiek lagere (C_2-C_3) alkyleen-glycol-mono-lagere (C_2-C_5) alkylethers.

5 Meer in het bijzonder zijn de verbindingen mono-, di- of tri-
lagere (C_2-C_3)alkyleenglycol mono-lagere (C_1-C_5)alkylethers.

Specifieke voorbeelden van geschikte amififiele verbindingen
omvatten

ethyleenglycolmonoethylether ($C_2H_5-O-CH_2CH_2OH$,
10 diethyleenglycolmonobutylether $C_4H_9-O-(CH_2CH_2O)_2H$,
tetraethyleenglycolmonobutylether $C_4H_7-O-(CH_2CH_2O)_4H$ en
dipropyleenglycolmonoethylether $CH_3O-O-(\underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH}CH_2O)_2H$.

Speciale voorkeur heeft diethyleenglycolmonobutylether.

Door het opnemen in het middel van de laagmoleculaire lagere
15 alkyleenglycolmonoalkylether wordt de viscositeit van het middel
verlaagd zodat het gemakkelijker schenkbaar is, wordt de stabiliteit
tegen uitzakken verbeterd en wordt de dispergeerbaarheid van het
middel bij toevoeging aan warm of koud water verbeterd.

De midelen van de onderhavige uitvinding hebben verbeterde
20 viscositeits- en stabiliteitseigenschappen en blijven bij temperaturen,
die zelfs tot ongeveer 5°C en lager lopen, stabiel en schenkbaar.

Stabilisatiemiddelen

In een uitvoeringsvorm van deze uitvinding wordt de fysische stabiliteit van de suspensie van de wasactieve builderverbinding(en) en eventuele andere suspenderende toevoegsels ,zoals bleekmiddelen enz. in de vloeibare drager verbeterd door de aanwezigheid van een stabilisatiemiddel, dat een alkanolester van fosforzuur of een aluminiumzout van een hoger vetzuur is.

30 Verbeteringen in de stabiliteit van het middel kan men bereiken door een kleine effectieve hoeveelheid van een zure organische fosforverbinding met een zure - POH groep op te nemen, zoals een deelester van fosforigzuur en alkanol.

35 Zoals beschreven in de hangende Amerikaanse octrooiaanvraag
no. 597.948 van aanvraagster, ingediend op 9 april 1984, waarvan de
beschrijving hierin als referentie wordt opgenomen, kan door de

8602119

zure organische fosforverbindingen met een zure -POH groep de stabiliteit van de suspensie van builders van de niet-waterige vloeibare niet-ionogene stof worden verhoogd.

De zure organische fosforverbinding kan bijvoorbeeld een deel-
5 ester van fosforzuur en een alcohol, zoals een alkanol, zijn dat een lipofiel karakter heeft, bijvoorbeeld doordat het meer dan 5 koolstofatomen, bijvoorbeeld 8-20 koolstofatomen, bevat.

Een specifiek voorbeeld is een deelester van fosforzuur en een
C₁₆-C₁₈ alkanol (Empiphos 5632 van Marchon); het bestaat uit ongeveer
10 35% monoester en 65% diester.

Het opnemen van zeer kleine hoeveelheden van de zure organische fosforverbinding geeft de suspensie aanzienlijk meer stabiliteit tegen uitzakken bij staan, waarbij het schenkbaar blijft, terwijl toch bij de lage concentratie van stabilisator, bijvoorbeeld beneden
15 ongeveer 1%, zijn plastische viscositeit in het algemeen zal afnemen.

Verdere verbeteringen in de stabiliteit en anti-uitzakeigenschappen van het middel kan men bereiken door een kleine effectieve hoeveelheid van een aluminiumzout van een hoge vetzuur aan het middel toe te voegen.

20 De aluminiumzout-stabilisatiemiddelen zijn het onderwerp van de hangende Amerikaanse aanvraag 725.455 van aanvraagster, ingediend 22 april 1985, waarvan de beschrijving hierin als referentie wordt opgenomen.

De voorkeurs hogere alifatische vetzuren bevatten ongeveer
25 8 tot ongeveer 22 koolstofatomen, bij voorkeur ongeveer 10 tot 20 koolstofatomen, en in het bijzonder ongeveer 12 tot 18 koolstofatomen. De alifatische groep kan verzadigd of onverzadigd en recht of vertakt zijn. Zoals het geval is bij de niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen kunnen tevens mengsels van vetzuren worden gebruikt,
30 zoals de afgeleid uit natuurlijke bronnen, zoals talkvetzuur, kokosvetzuur,

Voorbeelden van de vetzuren, waaruit de aluminiumzout-stabilisatoren kunnen worden gevormd, omvatten decaanzuur, dodecaanzuur, palmitinezuur, myristinezuur, stearinezuur, oliezuur, eicosaanzuur, talkvetzuur, kokosvetzuur, mengsels van deze zuren, enz. De aluminiumzouten van deze
35 zuren zijn in het algemeen in de handel verkrijgbaar en worden bij voorkeur in de trizuurvorm gebruikt, b.v. aluminiumstearaat als aluminiumtri-
stearaat

$\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$. De monozuurzouten, bijvoorbeeld aluminiummonostearaat, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$ en dizuorzouten, bijvoorbeeld aluminiumdistearaat, $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$, en mengsels van twee of drie van de mono-, di- en trizuuraluminiumzouten zijn tevens bruikbaar. Het heeft echter de
5 meeste voorkeur dat het trizuuraluminiumzout tenminste 30%, bij voorkeur tenminste 50%, in het bijzonder tenminste 80% van de totale hoeveelheid van het aluminiumvetzuurzout omvat.

De aluminiumzouten, als boven vermeld, zijn in de handel verkrijgbaar en kunnen gemakkelijk worden bereid door bijvoorbeeld vetzuur
10 te verzeppen, bijvoorbeeld dierlijk vet, stearinezuur enz. gevolgd door behandeling van de verkregen zeep met aluin, alumina, enz.

Hoewel men zich niet aan een bepaalde theorie van de wijze waarop het aluminiumzout functioneert en het uitzakken van de gesuspendeerde deeltjes voorkomt wenst te binden, wordt aangenomen dat het aluminiumzout de
15 bevochtigbaarheid van de vaste oppervlakken door de niet-ionogene oppervlakteactieve stof verhoogt. Door deze verhoging van de bevochtigbaarheid kunnen derhalve de gesuspendeerde deeltjes gemakkelijker in suspensie blijven.

Men heeft slechts zeer kleine hoeveelheden van het aluminiumzout stabilisatiemiddel nodig om de significante verbeteringen in de fysische stabiliteit te verkrijgen.
20

Naast zijn werking als fysisch stabilisatiemiddel heeft het aluminiumzout als extra voordelen ten opzichte van andere fysische stabailisatiemiddelen dat het een niet-ionogeen karakter heeft en
25 verenigbaar is met de niet-ionogene oppervlakte-actieve component en niet-storend werkt op de totale waskracht van het middel; het oefent een bepaald antischuimeffect uit; het kan een stimulerende werking op de activiteit van weefselverzachters hebben en het verleent een langere relaxatietijd aan de suspensies.

30 Bleekmiddelen

De bleekmiddelen worden gemakshalve ingedeeld in chloorbleekmiddelen en zuurstofbleekmiddelen. Chloorbleekmiddelen worden
getypeerd door natriumhypochloriet (NaOCl), kaliumdichloorisocyanuraat (59% beschikbaar chloor) en trichloorisocyanuurzuur (95% beschikbaar
35 chloor). De voorkeur hebben zuurstofbleekmiddelen die worden vertegenwoordigd door perverbindingen die in oplossing waterstof-

peroxyde vrijgeven. Voorkeursvoorbeelden omvatten natrium- en kalium-perboraten, percarbonaten en perfosfaten alsmede kaliummonopersulfaat. De perboraten, in het bijzonder natriumperboraatmonohydraat, hebben bijzondere voorkeur.

5 De perzuurstofverbinding wordt bij voorkeur gemengd met een activator gebruikt. Geschikte activatoren die de effectieve werktemperatuur van het peroxydebleekmiddel kunnen verlagen worden bijvoorbeeld beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.264.466 of in
10 kolom 1 van het Amerikaanse octrooischrift 4.430.244, waarvan de relevante beschrijvingen hierin als referentie worden opgenomen. Polygeacyleerde verbindingen zijn voorkeursactivatoren; hiervan hebben verbindingen, zoals tetraacetylethyleendiamine ("TAED") en pentaacetylglucose bijzondere voorkeur.

Andere bruikbare activatoren omvatten bijvoorbeeld acetyl-
15 salicylzuurderivaten, ethylideenbenzoatacetaat en zouten daarvan, ethylideencarboxylaatacetaat en zouten daarvan, alkyl- en alkenylbarnsteenzuuranhydride, tetraacetylglucouril ("TAGU") en derivaten daarvan. Andere geschikte groepen activatoren worden bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.111.826, 4.422.950 en 3.661.789.

20 De bleekactivator treedt gewoonlijk in wisselwerking met de perzuurstofverbinding en vormt het peroxyzuurbleekmiddel in het waswater. Het heeft de voorkeur een sequestreermiddel met een hoog complexervermogen op te nemen om een eventuele ongewenste reactie tussen een dergelijk peroxyzuur en waterstofperoxyde in de wasoplossing in aanwezigheid van metaalionen te voorkomen.

25 Geschikte sequestreermiddelen voor dit doel omvatten de natriumzouten van nitrilotriazijnzuur (NTA), ethyleendiamine-tetraazijnzuur (EDTA), diethyleentriaminepentaazijnzuur (DETPA), diethyleentriaminepentamethyleenfosfonzuur (DTPMP) verkocht onder de handelsnaam Dequest 30 2066; en ethyleendiaminetetramethyleenfosfonzuur (EDITEMPA). Men kan de sequestreermiddelen alleen of in mengsels toepassen.

Ter voorkoming van verlies aan peroxydebleekmiddel, bijvoorbeeld natrium perboraat, dat ontstaat door enzym-geïnduceerde ontleding, zoals door katalase-enzym, kunnen de middelen extra een
35 enzyminhibitorverbinding bevatten, d.w.z. een verbinding die in staat is de enzym-geïnduceerde ontleding van het peroxyde bleekmiddel te belemmeren. Geschikte inhibitorverbindingen worden beschreven in het

Amerikaanse octrooischrift 3.606.990, waarvan de relevante beschrijving hierin als referentie wordt opgenomen.

Als van bijzonder belang als inhibitorverbinding kan men melding maken van hydroxylaminezulfataat en andere wateroplosbare hydroxyl-
5 aminezouten. In de voorkeurs niet-waterige middelen van deze uitvinding kunnen geschikte hoeveelheden van de hydroxylaminezoutinhibitoren zelfs ongeveer 0,01-0,4% bedragen. In het algemeen zijn echter geschikte hoeveelheden van enzyminhibitoren hoger en wel tot 15 gew.% bijvoorbeeld 0,1-10 gew.% van het middel.

10 Naast de wasactieve builders, kunnen verschillende andere wasactieve toevoegsels of hulpstoffen in het wasprodukt aanwezig zijn om dit extra gewenste eigenschappen te geven, hetzij van functionele of esthetische aard. Zo kan men in het middel ondergeschikte hoeveelheden van vuil suspenderen of anti-vergrauwingsmiddelen, bij
15 voorbeeld polyvinylalcohol, vetamiden, natriumcarboxymethylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose opnemen. Een voorkeursantivergrauwingsmiddel is natriumcarboxymethylcellulose met een 2:1 verhouding van CM/MC dat onder de handelsnaam Relatin DTM 4050 wordt verkocht.

Optische witmakers voor katoen; polyamide- en polyester-weefsels
20 zijn bruikbaar. Geschikte optische witmakers omvatten stilbeen, triazoolbenzidinesulfonsamenstellingen, in het bijzonder gesulfoneerd gesubstitueerd triazinylstilbeen, gesulfoneerd naftotriazoolstilbeen, benzideensulfon enz., met de meeste voorkeur voor stilbeen- en triazoolcombinaties.

25 Een voorkeurswitmaker is stilbeen witmaker N4, dat een dimorfolino-dianilinostilbeensulfonaat is.

Enzymen zijn bij voorkeur protolytische enzymen, zoals subtilisine, bromeline, papaïne, trypsine, en pepsine, alsmede amylase-type enzymen, lipase-type enzymen en mengsels daarvan. Voorkeursenzymen omvatten pro-
30 teasesuspensie, esperase-suspensie en amylase. Een voorkeursenzyme is Esperase SL8 dat protease is. Men kan ook anti-schuimmiddelen, bijvoorbeeld siliconen, zoals Silicaan L 7604 in kleine effectieve hoeveelheden toevoegen.

Bactericiden, bijvoorbeeld tetrachloorsalicylanilide en hexa-
35 chlorofeen, fungiciden, kleurstoffen, pigmenten (waterdispergeerbaar),

8602119

conserveermiddelen, ultraviolet absorptiemiddelen, anti-vergelingsmiddelen, zoals natriumcarboxymethylcellulose, pH-modificatiemiddelen en pH-buffers, kleurvastheidsbleekmiddelen, parfum en kleurstoffen en blauwmiddelen, zoals ultramarijnblauw, zijn bruikbaar.

5 Het middel kan tevens een anorganisch oplosbaar verdikkingsmiddel of dispersiemiddel met een hoog specifiek oppervlak, zoals fijnverdeeld silica met een extreem fijne deeltjesgrootte (bijvoorbeeld 5-100 millimicrometer diameter zoals verkocht onder de naam Aerosil) of de andere sterk volumineuze anorganische dragermaterialen
10 als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3 630 929, in hoeveelheden van 0,1-10%, bijvoorbeeld 1-5% bevatten. Het heeft echter de voorkeur dat de middelen, die peroxyzuren in het wasbad vormen (bijvoorbeeld middelen die perzuurstofverbindingen en activatoren bevatten), nagenoeg vrij zijn van dergelijke verbindingen en van andere silicaten;
15 er is bijvoorbeeld gevonden dat silica en silicaten de ongewenste ontleding van het peroxyzuur bevorderen.

 In een uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt de stabiliteit van de builderzouten in het middel gedurende opslag en de dispergeerbaarheid van het middel in water verbeterd door de deeltjesgrootte van de vaste
20 builders door malen te verlagen tot minder dan 100 micrometer, bij voorkeur minder dan 40 micrometer, met de meeste voorkeur minder dan 10 micrometer. De vaste builders worden in het algemeen in een deeltjesgrootte van ongeveer 100,200 of 400 micrometer geleverd. De niet-ionogene vloeibare oppervlakteactieve stof-fase kan vóór het
25 uitvoeren van de maalbehandeling of daarna met de vaste builders worden gemengd.

 In een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt het mengsel van vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stof en vaste ingrediënten onderworpen aan een wrijvingstype molen waarin de deeltjesgrootte van de vaste ingrediënten tot minder dan ongeveer
30 10 micrometer, bijvoorbeeld tot een gemiddelde deeltjesgrootte van 2-10 micrometer of nog lager (bijvoorbeeld 1 micrometer) wordt verlaagd. Bij voorkeur hebben minder dan ongeveer 10%, in het bijzonder minder dan ongeveer 5%, van alle gesuspenderde deeltjes een deeltjesgrootte groter
35 dan 10 micrometer. Middelen waarvan de gedispergeerde deeltjes een dergelijke kleine afmeting bezitten hebben een verbeterde stabiliteit tegen uitzakken of schifting bij opslag. Door toevoeging van de

zuur-beëindigende niet-ionogene oppervlakteactieve verbinding wordt de dispergeerbaarheid van de dispersies bevorderd zonder de daarmee gepaard gaande verlaging in de stabiliteit van de dispersie tegen uitzakken.

- 5 In de maalbehandeling heeft het de voorkeur dat de hoeveelheid vaste ingrediënten hoog genoeg is (bijvoorbeeld tenminste ongeveer 40%, zoals ongeveer 50%) dat de vaste deeltjes in contact met elkaar blijven en vrijwel niet van elkaar door de niet-ionogene oppervlakteactieve vloeistof worden afgeschermd. Na de maaltrap kan
- 10 eventueel achterblijvende vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stof aan de gemalen receptuur worden toegevoegd. In molens waarbij maalkogels (kogelmolen) of soortgelijke beweegbare maalelementen worden gebruikt worden zeer goede resultaten bereikt. Men kan aldus gebruik maken van een chargegewijze werkend laboratoriumslijpmolen met steatiet-
- 15 maalkogels van 8 mm diameter. Voor werk op grotere schaal wordt de continu werkende molen gebruikt, waarin in een zeer kleine spleet tussen een stator en een rotor, die met betrekkelijk hoge snelheid draaien, maalkogels met een diameter van 1 mm of 1,5 mm worden gebruikt; bij toepassing van een dergelijke molen is het wenselijk het mengsel
- 20 van niet-ionogene oppervlakteactieve stof en vaste deeltjes eerst te passeren door een molen die geen dergelijke fijne maling tot stand brengt (bijvoorbeeld een colloïdmolen) om de deeltjes-grootte tot minder dan 100 micrometer te verkleinen (bijvoorbeeld ongeveer 40 micrometer) alvorens men overgaat op de maaltrap tot een
- 25 gemiddelde deeltjesdiameter beneden ongeveer 10 micrometer in de continue kogelmolen.

- In de voorkeursvloeibare wasmiddelen volgens de uitvinding met een krachtige werking zijn typerende hoeveelheden (percentage gebaseerd op het totale gewicht van het wasmiddel, tenzij anders
- 30 vermeld) van de ingrediënten als volgt:

Vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve wasactieve stof in het gebied van ongeveer 20-60, zoals 25-50%.

- De zuurbeëindigde niet-ionogene oppervlakteactieve stof kan worden weggelaten maar het heeft echter de voorkeur dat deze aan het
- 35 wasmiddel wordt toegevoegd in een hoeveelheid in het gebied van ongeveer 2-30, zoals 2-20 of 10-25%.

860 21 19

Hydroxyacrylzuur of zoutpolymeerbouder of polyacetaal-carboxylaatzuur bouderzout in eht gebied van ongeveer 5-50, zoals 10-30%.

Polyfosfaatwasactieve bouderzout in het gebied van ongeveer 0-30%, zoals 0-20% en 5-15%.

- 5 Copolymeer van polyacrylaat en polymaleïnezuuranhydride alkalimetaalzout anti-aanslagmiddel in het gebied van ongeveer 0-10, zoals 2-8%.

Alkyleenglycolmonoalkylether antigelmiddel kan worden weggelaten maar het heeft echter de voorkeur dat dit aan het middel wordt toe-
10 gevoegd in een hoeveelheid in het gebied van 0-20, bijvoorbeeld 5-30, bijvoorbeeld 5-15 of 20%.

Fosforzuuralkanolester stabilisatiemiddel in het gebied van 0-2,0 of 0,1-2,0, zoals 0,10 -0,5 of 1,0%.

- 15 Aluminiumzout van vetzuur stabilisatiemiddel in het gebied van ongeveer 0-3,0 zoals 0,5-2,0%, bijvoorbeeld 0,1-1,0%.

Het heeft de voorkeur dat tenminste één fosforzurester- of aluminiumzoutstabilisatiemiddel in het middel worden opgenomen.

Bleekmiddel in het gebied van ongeveer 0-35, zoals 5-40, bijvoorbeeld 5 of 10 tot 30%.

- 20 Bleekactivator in het gebied van ongeveer 0-25, bijvoorbeeld 2-25, zoals 5-20%.

Sequestreermiddel voor het bleekmiddel in het gebied van ongeveer 0-3,0, bij voorkeur 0,5-2,0%.

- 25 Anti-vergrauwingsmiddel in het gebied van ongeveer 0-3,0, bij voorkeur 0,5-2,0%.

Optisch witmaker in het gebied van ongeveer 0-2,0, bij voorkeur 0,1 - 1,5%.

Enzymen in het gebied van ongeveer 0-3,0, bij voorkeur 0,5-2,0%.

- 30 Parfum in het gebied van ongeveer 0-2,0, bij voorkeur 0,10-1,0%.

Verschillende van de reeds vermelde toevoegsels kunnen naar keuze worden toegevoegd om de gewenste functie van de toegevoegde materialen te bereiken. Mengsels van zuur-beeindigende niet-ionogene oppervlakactieve stoffen en de alkyleenglycolalkylether antigelmiddelen
35 zijn bruikbaar en in sommige gevallen kunnen voordelen worden bereikt door toepassing van alleen dergelijke mengsels of door toevoeging aan het mengsel van een stabilisatie- of anti-uitzakmiddel. Bij de keuze van de

toevoegsels worden deze zodanig gekozen dat zij verenigbaar zijn met de hoofdbestanddelen van de wasmiddelen.

5 In deze aanvraag als boven vermeld zijn alle delen en percentages in gewicht van de totale samenstelling of het middel tenzij anders aangegeven.

De geconcentreerde niet-waterige, niet-ionogene vloeibare wasmiddelen van de onderstaande uitvinding worden gemakkelijk in het water in de wasmachine afgegeven. De momenteel gebruikte huishoudelijke wasmachines gebruiken normaal 175 g waspoeder om een volledige 10 partij wasgoed te wassen. Volgens de onderhavige uitvinding is slechts 67 ml of 80 g van het geconcentreerde vloeibare niet-ionogene wasmiddel nodig.

15 In een voorkeursuitvormingsvorm van de uitvinding wordt het wasmiddel met een typerende samenstelling uit de hieronder staande ingrediënten bereid:

Alkalimetaalhydroxyacrylzuur polymeerbouder

	gew. %
Niet-ionogene wasactieve stof	30-55
Zuur beeindigde oppervlakteactieve stof	1-10
Alkyleenglycolmonoalkylether	3-15
20 Hydroxyacrylaat polymeer	7-22
Alkanol fosforzuurester	0,1-0,9
Alkalimetaalperboraat bleekmiddel	10-22
Bleekactivator (TAED).	4-15
Optische witmaker	0,1-0,6
25 Enzymen	0,5-1,5
Parfum	0,1-0,8

In een andere voorkeursuitvoering van de uitvinding wordt het wasmiddel met de typerende samenstelling uit de volgende ingrediënten gevormd.

Alkalimetaalpolyacetaalcarbonzuurbuilderzout

	gew. %
Niet-ionogene wasactieve stof	30-55
Zuur beëindigde oppervlakteactieve stof	2-18
5 Alkalimetaalpolyacetaalcarbonzuur builderzout	5-22
Polyfosfaat builderzout	0-20
Alkanolfosforzuurester	0,1-0,9
Alkalimetaalperboraat bleekmiddel	7-22
Bleekactivator (TAED)	4-12
10 Optische witmaker (stilbeen witmaker N4)	0,1-0,8
Enzymen (Protease-Esperase SL8)	0,5-1,5
Parfum	0,1-0,8

De onderhavige uitvinding wordt verder geïllustreerd door de volgende voorbeelden.

15 Voorbeeld I

Er wordt een geconcentreerd niet-waterig vloeibaar niet-ionogeen wasmiddel bereid uit de volgende ingrediënten in de aangegeven hoeveelheden.

	gew. %
Surfactant T9	20
20 Surfactant T7	20
Zuurbeëindigd Dobanol 91-5 reactieprodukt met barnsteenzuuranhydride	4,0
Diethyleenglycolmonobutylether	10
Alfa-hydroxy-acrylaat polymeer natriumzout	17,0
25 Alkanolfosforzuurester	0,3
Natriumperboraatmonohydraat bleekmiddel	17,0
Tetraacetylethyleendiamine(TAED) bleekactivator	10,0
Stilbeen witmaker	0,4
Esperase suspensie	1,0
30 Parfum	0,3
	100,0

Voorbeeld II

Er wordt een geconcentreerd niet-waterig vloeibaar niet-ionogeen oppervlakteactief wasmiddel bereid uit de volgende ingrediënten in de aangegeven hoeveelheden.

8602119

	gew. %
Produkt D niet-ionogeen oppervlakte-actieve stof	40,0
5 Zuur beëindigd Dobanol 91-5 reactieprodukt met barnsteen- zuuranhydride	14,0
Natriumzout van polyacetaalcarbonzuur (Builder U)	17,0
Alkanolfosforzuurester	0,3
Natriumperboraatmonohydraat bleekmiddel	17,0
10 Tetraacetylethyleendiamine(TAED) bleekactivator	10,0
Stilbeen witmaker N4	0,4
Esperase suspensie	1,0
Parfum	0,3
	100,0

15 De middelen van voorbeelden I en II zijn of kunnen worden gemalen gedurende ongeveer 1 uur om de deeltjesgrootte van de gesuspendeerde builderzouten tot minder dan 10 micrometer te verkleinen. De gemengde wasmiddelen blijken stabiel en niet gelerend bij opslag te zijn en zij hebben een hoog wasvermogen. De mangsels kunnen worden
20 bereid zonder de builderzouten en de gesuspendeerde vaste deeltjes tot een kleine deeltjesgrootte te malen. De beste resultaten worden echter verkregen door het mengsel te malen om de deeltjesgrootte van de gesuspendeerde vaste deeltjes te verminderen.

De builderzouten kunnen als zodanig worden toegepast
25 of de builderzouten en gesuspendeerde vaste deeltjes worden gemalen of gedeeltelijk gemalen alvorens zij met de niet-ionogene oppervlakteactieve stof worden gemengd. Het malen kan ten dele vóór het mengen worden uitgevoerd en het malen na het mengen voltooid of de maaltrap kan na het mengen met de vloeibare oppervlakteactieve stof worden uitgevoerd.
30

De mengsels van de onderhavige uitvinding die een alkalimetaalhydroxyalkylzuurpolymeerbuilder bevatten kunnen worden verdikt met de gebruikelijke verdikkingsmiddelen zoals bentoniet en aerosol onder vorming van een creme of pasta en toegepast als schuurreiniger.

35 Het is duidelijk dat de voornoemde gedetailleerde beschrijving

8602119

slechts ter illustratie dient en dat variaties daarvan kunnen worden uitgevoerd zonder buiten het kader van de uitvinding te treden.

C O N C L U S I E S

1. Niet-waterig vloeibaar krachtig wasmiddel dat omvat
ten minste één vloeibaar niet-ionogene oppervlakactieve stof,
een hydroxyacrylzuur- of acrylzuurzoutpolymeerbouder of een
organisch polyacetaalcarboxylaatsouderzout,
5 ten minste één lid gekozen uit de groep van een zuur-
beëindigd niet-ionogeen oppervlakactief anti-gel middel en een
alkyleenglycolmonoalkylether, en
een anti-uitzakmiddel.
2. Wasmiddel volgens conclusie 1 bestaande uit 5-50% van een
10 hydroxyacrylzuur of hydroxyacrylzuurzout polymeer wasactieve bouder
of een polyacetaalcarboxylaats wasactief bouderzout.
3. Wasmiddel volgens conclusie 1, waarbij de hydroxyacrylzuur-
polymeer wasactieve bouder monomere eenheden met formule 1 van het
formuleblad bevat, waarin R_1 en R_2 gelijk of verschillend kunnen zijn
15 en worden gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en alkyl met
1-3 koolstofatomen en M wordt gekozen uit de groep bestaande uit
waterstof, alkalimetaal, aardalkalimetaal en ammoniumkationen.
4. Wasmiddel volgens conclusie 1, bestaande uit ten minste één
vloeibare niet-ionogene oppervlakactieve stof in een hoeveelheid van
20 ongeveer 25-50%, een zuur-beëindigd niet-ionogeen oppervlak-
actieve stof in een hoeveelheid van ongeveer 2-20%,
een alkyleenglycolmonoalkylether in een hoeveelheid van onge-
veer 5-20%,
een hydroxyacrylaatspolymeerbouder in een hoeveelheid van
25 ongeveer 10-30%, en
een alkanolfosforzouresters in een hoeveelheid van 0,1-1,0%.
5. Wasmiddel volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat
de hydroxyacrylzuurpolymeerwasactieve bouder monomere eenheden met
de formule 1, bevat, waarin R_1 en R_2 gelijk of verschillend kunnen zijn
30 en worden gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, methyl, ethyl
en propyl, M wordt gekozen uit natrium en kalium en de waarde van n
wordt zodanig gekozen dat het polymeer wateroplosbaar is.
6. Niet-waterig vloeibaar krachtig wasmiddel vrij van fosfaatbouder
bestaande uit:

- Niet-ionogeen oppervlakactief middel in een
hoeveelheid van ongeveer 30-55%
- Zuur beeindigde oppervlakteactieve stof in een
hoeveelheid van ca 1-10%
- 5 Alkyleenglycolmonoalkylether in een hoeveelheid
van ca 3-15%
- Hydroxyacrylaat polymeernatriumzout builder in een
hoeveelheid van ca 7-22%
- $C_{16}-C_{18}$ alkanolester van fosforzuur in een hoeveel-
10 heid van ca 0,1-0,9%
- Natriumperboraatmonohydraat bleekmiddel
in een hoeveelheid van ca 10-22%
- Tetraacetylethyleendiamine bleekactivator in een
hoeveelheid van ca 4-15%.
- 15 7. Wasmiddel volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat
het hydroxyacrylaatpolymeer een molecuulgewicht van 2000 tot 20.000
heeft.
8. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het
polyacetaalcarboxylaat formule 2 heeft, waarin M wordt gekozen uit
20 alkalimetaal, ammonium, alkylgroepen met 1-4 koolstofatomen; tetra-
alkylammoniumgroepen en alkanolaminegroepen met 1-4 koolstofatomen
in de alkylketen, n ten minste 4 is en R_1 en R_2 worden gekozen als
individueel stabiele groepen die het polymeer stabiliseren tegen
depolymerisatie en alkalische oplossing en zodanig worden gekozen dat
25 zij verenigbaar zijn met de ingrediënten van de niet-ionogene
vloeibare wasmiddelen.
9. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het
polyfosfaat-vrij is of weinig polyfosfaat bevat bestaande uit
tenminste een vloeibare niet-ionogene oppervlakteactieve stof met een
30 hoeveelheid van ongeveer 25-50%; een zuur beeindigde niet-ionogene
oppervlakteactieve stof met een hoeveelheid van ongeveer 10-25%;
een polyacetaalcarboxylaatbuilder in een hoeveelheid van ongeveer
10-30%; een polyfosfaat wasactieve builder in een hoeveelheid van
ongeveer 0-20% en een alkanolfosforzuurester in een hoeveelheid
35 van ongeveer 0,1 tot 1,0%.

8602119

10. Wasmiddel volgens conclusie 9, waarbij het polyacetaalcarboxylaats formule 2 heeft waarin M een alkalimetaal is, n 50-200 is en R_1 en R_2 als individueel stabiele groepen worden gekozen die het polymeer tegen depolymerisatie in alkalische oplossing
5 stabiliseren en zodanig worden gekozen dat zij verenigbaar zijn met de ingrediënten van de niet-ionogene vloeibare wasmiddelen.

11. Fosfaat wasactief - buildervrij niet-waterig vloeibaar krachtig wasmiddel bestaande uit

10	Niet-ionogene oppervlakteactieve stof in een hoeveelheid van ca	30-45%
	Zuur-beëindigde oppervlakteactieve stof in een hoeveelheid van ca	2-18%
	Natriumzout van polyacetaalcarbonzuur in een hoeveelheid van ca	5-22%
15	C_{16} - C_{18} alkanolester van fosforzuur in een hoeveelheid van ca	0,1-0,9%
	Natriumperboraatmonohydraat bleekmiddel in een hoeveelheid van ca	7-22%
20	Tetraacetylleendiamine (TAED) bleekactivator in een hoeveelheid van ca	4-12%

12. Wasmiddel volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het polyacetaalcarboxylaats formule 2 heeft, waarin M wordt gekozen uit de groep bestaande uit natrium en kalium, n 50-200 is; R_1 een groep met formule 6 of 7 of mengsels daarvan is, R_2 een groep volgens formule 6
25 is en de polyacetaalcarboxylaatssegmenten 50-80 gew.% van het totale polyacetaalcarboxylaats omvatten.

13. Wasmiddel volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het polyacetaalcarboxylaats een natriumzout is en de R_1 symbolen stabiliserende eindgroepen zijn.

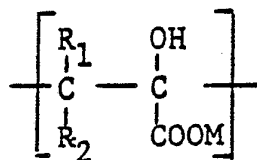
30 14. Wasmiddel volgens conclusie 3 of 11, bestaande uit een alkalimetaalperboraatmonohydraatbleekmiddel in een hoeveelheid van 5-30%,

tetraacetylleendiaminebleekactivator in een hoeveelheid van ongeveer 5-20% en

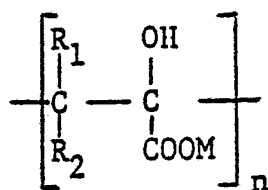
35 naar keuze een of meer wasactieve hulpmiddelen gekozen uit de groep bestaande uit optische witmakers, enzymen en parfum.

15. Werkwijze voor het reinigen van bevuild wasgoed omfattende
het in aanraking brengen van het wasgoed met het wasmiddel volgens
conclusie 6.
16. Werkwijze voor het reinigen van vervuild wasgoed omfattende
5 het in aanraking brengen van het vervuilde wasgoed met het wasmiddel vol-
gens conclusie 11.

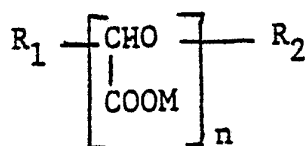
1'



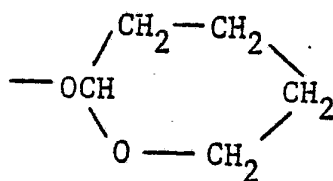
1



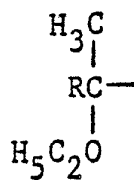
2



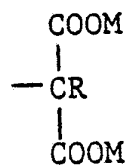
3



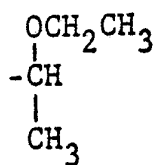
4



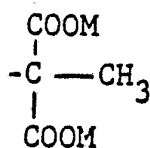
5



6



7



0602119