

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 159555 B



- (21) Patentansøgning nr.: 3280/83
(22) Indleveringsdag: 15 jul 1983
(41) Alm. tilgængelig: 25 nov 1984
(44) Fremlagt: 29 okt 1990
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 24 maj 1983 US 497615

(51) Int.Cl.⁵ C 11 D 17/08
//(C 11 D 17/08
C 11 D 7:56)

- (71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; 300 Park Avenue; New York; New York 10022, US
(72) Opfinder: Michael *Julemont; BE, Maurice *Marchal; BE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Opvaskemiddel med thixotrope egenskaber, fremgangsmåde til fremstilling deraf samt anvendelse deraf.**

(56) Fremdragne publikationer

DK pat. nr. 158155

(57) Sammendrag:

3280-83

Et vandigt meget alkalisk thixotropt opvaskemiddel til automatisk opvask indeholdende alkalimetaltripolyphosphat, natriumsilikat, chlorblegningsstabiliserende organisk vaskeaktivt materiale, chlorblegeforbindelse, fortrinsvis natriumhypochlorit, thixotropt fortykkelsesmiddel, fortrinsvis montmorillonit eller attapulgitler, og fortrinsvis chlorblegningsstabiliserende skumdæmpende middel, såsom en højere alkylsyrephosphatester, kaustisk soda og natriumcarbonat.

DK 159555 B

Opfindelsen angår opvaskemidler til automatisk opvask med thixotrope egenskaber og forbedret kemisk og fysisk stabilitet, som er let dispergerbare i vaskemediet til tilvejebringelse af effektiv rengøring af service, glasvarer, porcelæn og lignende.
5 de.

Opfindelsen angår også fremgangsmåder til fremstilling af midlet samt anvendelse deraf.

10 Kommercielt tilgængelige opvaskemidler til husholdningsopvaskemaskiner, der foreligger i pulverform, har flere ulemper, f.eks. uensartet sammensætning; bekostelige arbejdsprocesser, der er nødvendige til deres fremstilling; tendens til at klumpe sammen ved lagring ved høj fugtighed, resulterende i dan-
15 nelsen af klumper, som er vanskelige at dispergere; støv-
dannelselse, der er en kilde til særlig irritation af brugere, som lider af allergi, og tendens til at klumpe sammen i opvaskemaskinens dispenser. Flydende former af sådanne midler kan desuden generelt ikke anvendes i automatiske opvaskemaskiner
20 på grund af høje skummængder, uacceptabelt lave viskositeter og yderst høj alkalitet.

Nylig forsknings- og udviklingsaktivitet har samlet sig om sådanne midlers gel- eller "thixotrope" form, f.eks. skurende
25 rensmidler og produkter til automatisk opvask, der har karakter af thixotrope pastaer. Således tilvejebragte opvaskemidler er først og fremmest uheldige ved, at de er utilstrækkeligt viskose til at forblive "fastholdt" i opvaskemaskinens dispenser og giver desuden pletagtige rester på service, glasvarer,
30 porcelæn og lignende. Thixotrope rensmidler skal helst være højviskose i rolig tilstand, Binghamplastiske af natur og have relativt høje flydepunkter. Når de udsættes for forskydnings-
spændinger, såsom ved rystning i en beholder eller presning gennem en åbning, skal de imidlertid hurtigt blive flydende og
35 ved ophør af den påførte forskydningspænding hurtigt vende tilbage til den højviskose/Binghamplastiske tilstand. Stabilitet er ligeledes af stor vigtighed, dvs., der bør ikke være

noget klart tegn på faseadskillelse eller udsivning efter lang tids henstand.

Fremstilling af opvaskemidler på gelform til automatiske opvaskemaskiner og med de tidligere beskrevne egenskaber har hidtil vist sig problematisk, især i henseende til midler til anvendelse i husholdningsopvaskemaskiner. Til effektiv brug anbefales det almindeligvis, at opvaskemidlet til automatisk opvask, herefter også betegnet ADD, indeholder (1) natriumtripolyphosphat (NaTPP) for at blødgøre eller binde mineraler i hårdt vand og at emulgere og/eller peptisere forurening; (2) natriumsilikat for at bibringe den nødvendige alkalitet til effektiv rensning og for at give beskyttelse til fin porcelænglasur og -dekoration; (3) natriumcarbonat, som sædvanligvis anses for valgfrit, for at forbedre alkaliteten; (4) et chlorfrigivende middel for at hjælpe til fjernelse af forureningspletning, der fører til vandpletter, og (5) et afskumningsmiddel/overfladeaktivt middel for at reducere skum, hvorved maskineffektiviteten forbedres og nødvendig renseevne opnås. Se f.eks. SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Rensemidler, der tilnærmer det tidligere beskrevne middel, er for det meste væsker eller pulvere. Kombineringen af sådanne bestanddele i en gelform, der er effektiv til brug i husholdningsmaskiner, har vist sig vanskelig. Sædvanligvis udelader sådanne midler hypochloritblegemiddel, da dette er tilbøjeligt til at reagere med andre kemisk aktive bestanddele, især overfladeaktivt middel, og derved nedbryder det suspenderende eller thixotrope middel og nedsætter dets effektivitet. I USA patentskrift nr. 4.115.308 beskrives thixotrope pastaer til automatisk opvask indeholdende et suspenderingsmiddel, f.eks. CMC, syntetiske lerarter eller lignende; uorganiske salte indbefattende silikater, phosphater, polyphosphater, etc., en lille mængde overfladeaktivt middel og et skumdæpende middel. Blegning er ikke beskrevet. USA patentskrift nr. 4.147.650 minder noget derom, idet dette eventuelt medtager et Cl-blegemiddel, men intet organisk overfladeaktivt middel eller skumdæpende middel. Pro-

duktet beskrives yderligere som en rensemiddelopslæmning uden øjensynlige thixotrope egenskaber.

I USA patentskrift nr. 3.985.668 beskrives slibende-skurende
5 rensemidler af gelagtig konsistens indeholdende (1) et suspen-
deringsmiddel, fortrinsvis af smectit- eller attapulgitlerart-
typerne; (2) et slibemiddel, f.eks. silicasand eller perlit;
og (3) et fyldstof omfattende pulverformige polymere med lav
densitet, ekspanderet perlit og lignende, som har en flydeevne
10 og således stabiliserende virkning på midlet foruden at tjene
som volumenoptagende middel, hvorved det erstatter vand, der
ellers ville stå til rådighed til dannelse af et uønsket oven-
på svømmende lag på grund af udsivning og fasedestabilisering.
De ovennævnte er de væsentlige bestanddele. Valgfri bestand-
15 dele indbefatter hypochloritblegemiddel, blegemiddelstabil
overfladeaktivt middel og puffer, f.eks. silikater, carbona-
ter, monophosphater, etc. Buildere såsom NaTPP kan inkorpore-
res som et yderligere valgfrit middel for at tilvejebringe el-
ler supplere builderfunktionen, der ikke er tilvejebragt af
20 pufferen, idet mængden af en sådan builder ikke overstiger 5%
af det samlede middel ifølge opfindelsen. Opretholdelse af de
ønskede pH-værdier >10 er muliggjort ved hjælp af puffer/buil-
derkomponenterne. En høj pH-værdi siges at minimere nedbryd-
ning af chlorblegemiddel og uønsket reaktion mellem overflade-
25 aktivt middel og blegemiddel. Når det er til stede, er NaTPP
begrænset til 5%, således som angivet. Et skumnedbrydende mid-
del er ikke beskrevet.

Det er således et primært formål med opfindelsen at tilveje-
30 bringe et vaskemiddel med thixotrope egenskaber, der på for-
delagtig måde egner sig til brug i en automatisk opvaskemaski-
ne og ikke er behæftet med en eller flere af de ovennævnte
ulemper.

35 En yderligere fordel med opfindelsen er at tilvejebringe et
sådan middel med god fysisk stabilitet, uden at signifikant
faseadskillelse viser sig efter henstand i længere perioder.

En anden fordel med opfindelsen er at tilvejebringe et sådant middel, hvori problemer, der er forbundet med uønsket reaktion mellem kemisk aktive bestanddele, er fjernet eller i det mindste betydelig nedsat.

5

En yderligere fordel ved opfindelsen er tilvejebringelsen af et sådant middel med den tidligere nævnte stabilitet under de stærkt alkaliske betingelser, der er nødvendige for effektiv ydelse af rensemidlet.

10

Endnu en fordel ifølge opfindelsen er tilvejebringelse af et sådant middel med forbedrede rheologiske egenskaber, der udviser højere viskositeter ved lave forskydningshastigheder og lavere viskositeter ved høje forskydningshastigheder - og således fordelagtigt er beregnet til brug i automatiske opvaskemaskiners dispenser.

En yderligere fordel ifølge opfindelsen er at tilvejebringe et sådant middel med lavtskummende egenskaber og forbedret renssevne, som er let dispergerbart i opvaskemaskinen.

20

Andre fordele ved opfindelsen vil fremgå af den følgende beskrivelse.

25 Det ovennævnte formål opnås ved hjælp af et vandigt thixotrop opvaskemiddel til automatiske opvaskemaskiner indeholdende efter vægt:

(a) 8 til 35% alkalimetaltripolyphosphat;

(b) 2,5 til 20% natriumsilikat;

30 (c) 0 til 9% alkalimetalscarbonat;

(d) 0,1 til 5% chlorblegemiddelstabil, vanddispergerbart, organisk vaskeaktivt materiale;

(e) skumnedbryder;

(f) chlorholdig blevemiddelforbindelse; og

35 (g) thixotrop fortykkelsesmiddel i en tilstrækkelig mængde

til at give midlet et thixotropiindeks på ca. 2,5 til 10, hvilket opvaskemiddel er ejendommeligt ved at alkalimetalttri-

polyphosphatet (a) har en gennemsnitlig hydratiseringsgrad på mindre end 1 eller mere end 5,
at det skumdæpende middel (e) er stabilt over for chlorblegningsmidler og er indeholdt i en mængde på 0 til 5%, og at den
5 chlorholdige blegeforbindelse (f) foreligger i en mængde, der tilvejebringer 0,2 til 4% disponibelt chlor.

Således sammensatte ADD-midler er lavtskummende; stabile, både kemisk og fysisk, er let opløselige i vaskemediet og mest
10 effektive ved pH-værdier, der bedst bidrager til forbedret renevirksomhed, nemlig pH-værdi 10,5-13,5. Midlerne har sædvanligvis gelkonsistens, dvs. et højviskøst, uigennemsigtigt gelagtigt materiale med Binghamplastisk karakter og således relativt høje udnyttelsesgrader. Derfor er en bestemt forskydningskraft nødvendig for at igangsætte eller forøge flydning,
15 som ville opnås i en automatisk opvaskemaskines udløste bevægede dispenser. Under sådanne betingelser bringes midlet hurtigt på væskeform og fordeles let. Når forskydningskraften afbrydes, vender det flydende middel hurtigt tilbage til en høj
20 viskositet, Binghamplastisk tilstand, der tæt tilnærmer dets tidligere konsistens.

Fremgangsmåder til fremstilling af midlet er ejendommelige ved det i krav 8 og 9's kendetegnende dele angivne.

25

Generelt er ADD-effektiviteten direkte forbundet med (a) til rådighed stående chlormængder; (b) alkalitet; (c) opløselighed i et vaskemedium; og (d) skumhæmning. Det foretrækkes heri, at ADD-midlets pH-værdi er mindst ca. 9,5, fortrinsvis fra
30 10,5-13,5 og mest foretrukket mindst ca. 11,5. Ved lave pH-værdier er ADD-produktet for viskøst, dvs. omtrent faststofagtigt og kan derfor ikke let bringes på væskeform ved de forskydningskraftniveauer, der fremkommer i fordelerkarret under normale maskin-driftsbetingelser. Egentlig mister midlet meget
35 af, om ikke hele, sin thixotrope karakter. Tilsætning af NaOH er således ofte nødvendig for at forøge pH-værdien, så den ligger inden for de ovennævnte intervaller, og flydeevneegen-

skaberne. Tilstedeværelse af carbonat er også ofte nødvendig heri, da det virker som en puffer, der muliggør fastholdelsen af den nødvendige pH-værdi. Overskud af carbonat må dog undgås, da det kan bevirke dannelsen af nåleagtige carbonatkry-

5 staller og derved svække ADD-produktets stabilitet, thixotropi og/eller renseevne. Kaustisk soda (NaOH) tjener den yderligere funktion at neutralisere det phosphor- eller phosphonsyre-esterskumnedbrydende middel, når det er til stede. Ca. 0,5 til 3 vægt% NaOH og ca. 2 til 9 vægt% natriumcarbonat i midlet er

10 typisk, selv om det må bemærkes, at tilstrækkelig alkalitet kan tilvejebringes med NaTPP og natriumsilikat.

NaTPP, der anvendes i midlet i en mængde fra ca. 8 til 35 vægt%, fortrinsvis ca. 20 til 30 vægt%, bør fortrinsvis være

15 fri for tungmetaller, som er tilbøjelige til at nedbryde eller inaktivere det foretrukne natriumhypochlorit og andre chlorholdige blegeforbindelser. For at forbedre og fremskynde hydratiseringen af solubiliseringen af NaTPP og for at undgå for stor fortykkelse af midlet, kan NaTPP have en gennemsnitlig

20 hydratiseringsgrad på mindre end ca. 1 eller mere end ca. 5, dvs. 0 til 27 vægt% eller i det mindste 16,5 vægt% vand indbefattende det stabile hexahydrat med en hydratiseringsgrad på 6 svarende til ca. 18 vægt% vand eller mere. En befugtning til en gennemsnitsværdi på ca. 0,3 til 1% vand er faktisk meget

25 effektiv, da den tjener til at danne kim af det stabile hexahydrat, der fremskynder hydratisering og solubilisering af de tiloversblevne NaTPP-partikler.

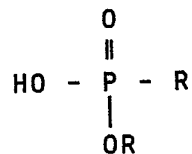
Skuminhivering er vigtig for at forøge opvaskemaskineeffektiviteten og minimere destabiliseringsvirkningerne, der kan op-

30 stå som følge af tilstedeværelsen af overskydende skum i vaskemaskinen under brug. Skum kan reduceres tilstrækkeligt ved passende udvælgelse af typen og/eller mængden af det vaskeaktive materiale, den væsentlige skumdannende komponent. Skum-

35 ningsgraden er også noget afhængig af hårdheden af vaskevandet i maskinen, hvorved passende indstilling af NaTPP-mængderne, der har vandblødgørende virkning, kan hjælpe med til at tilve-

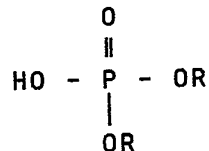
jebringe den ønskede grad af skuminhivering. Det foretrækkes imidlertid sædvanligvis at inkorporere en chlorblegningsstabil skumnedbryder eller inhibitor. Særlig effektive er alkylphosphorsyreestrene med formlen

5



10 der f.eks. kan fås fra BASF-Wyandotte (PCUK-PAE) og særlig alkylsyrephosphatestrene med formlen

15



der f.eks. kan fås fra Hooker (SAP) og Knapsack (LPKn-158), idet den ene eller begge R-grupper i hver estertype uafhængigt af hinanden er C₁₂₋₂₀-alkyl. Blandinger af de to typer, eller hvilke som helst andre chlorblegningsstabile typer eller blandinger af mono- og di-estere af samme type kan benyttes. Særligt foretrukket er en blanding af mono- og di-C₁₆₋₁₈-alkylsyrephosphatestere, såsom monostearyl/distearylsyrephosfater 25 1,2/1 (Knapsack). Når den anvendes, er mængder på 0,1 til 5 vægt%, fortrinsvis ca. 0,1 til 0,5 vægt% skumnedbrydende middel i sammensætningen typisk, idet vægtforholdet mellem den vaskeaktive komponent (d) og det skumnedbrydende middel (e) sædvanligvis ligger i intervallet fra ca. 10:1 til 1:1 og fortrinsvis ca. 4:1 til 1:1. Andre skumnedbrydende midler indbefatter f.eks. de kendte siliconer, etc. 30

Selv om en hvilken som helst chlorholdig blegeforbindelse kan anvendes i midlerne ifølge opfindelsen, såsom dichlorisocyanurat, 35 dichlordimethylhydrantoin, chloreret TSP og lignende, foretrækkes alkalimetahypochlorit, f.eks. kalium-, lithium-, magnesium- og især natriumhypochlorit. Midlet skal indeholde

(dvs. tilstrækkelig chlorholdig blegeforbindelse til opnåelse af) ca. 0,2 til 4 vægt% disponibelt chlor, bestemt for eksempel ved syrning af 100 dele af midlet med et overskud af saltsyre. En opløsning indeholdende ca. 0,2 til 4 vægt% natriumhypochlorit indeholder eller tilvejebringer tilnærmelsesvis den samme procent disponibelt chlor. Ca. 0,8 til 1,6 vægt% disponibelt chlor er særlig foretrukket.

Natriumsilikatet, der giver alkalitet og beskyttelse af hårde overflader, såsom fin porcelænglasur og dekoration, anvendes i en mængde fra ca. 2,5 til 20 vægt%, fortrinsvis ca. 5 til 15 vægt%, i midlet. Natriumsilikatet tilsættes sædvanligvis i form af en vandig opløsning, fortrinsvis med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på ca. 1:2,2 til 1:2,8. Det bør her nævnes, at hovedparten af dette middels øvrige komponenter, især NaOH, natriumhypochlorit, skumnedbrydende middel og thixotrop fortykkelsesmiddel, også ofte tilsættes i form af en forinden fremstillet vandig dispersion eller opløsning.

Det heri nødvendige vaskeaktive materiale skal være stabilt i nærværelse af chlorblegemiddel, især hypochloritblegemiddel, og fortrinsvis omfatte de organisk anioniske, aminoxid-, phosphinoxid-, sulfoxid- og betain-vanddispergerbare overfladeaktive typer, idet de førstnævnte foretrækkes. De benyttes i mængder i intervallet fra ca. 0,1 til 5%, fortrinsvis ca. 0,3 til 0,8%. Særligt foretrukne overfladeaktive midler heri er de kommercielt tilgængelige ligekædede eller forgrenede alkalimetalt-mono- og/eller di- C_8 - $_{14}$ -alkyldiphenyloxid-mono- og/eller disulfonater, f.eks. "DOWFAX" 3B-2 og "DOWFAX" 2A-1. Generelt har paraffinsulfonaterne tendens til at forringe, om ikke ødelægge de thixotrope egenskaber, idet de har vist sig at forøge viskositeten alt for meget, hvilket har forårsaget alvorlige forskydningskraftproblemer. Desuden skal det overfladeaktive middel være forligeligt med opvaskemidlets øvrige bestanddele. Andre egnede overfladeaktive midler indbefatter primære alkylsulfater, alkylsulfonater, alkylarylsulfonater og sek.-alkylsulfater. Eksempler herpå er natrium- C_{10} - $_{18}$ -alkylsulfater, så-

som natriumdodecylsulfat og natriumtalgalkoholsulfat, natrium-C₁₀₋₁₈-alkansulfonater, såsom natrium-hexadecyl-1-sulfonat, og natrium-C₁₂₋₁₈-alkkylbenzensulfonater, såsom natriumdodecylbenzensulfonater. De tilsvarende kaliumsalte kan også anvendes.

Som andre egnede overfladeaktive midler eller rensmidler har aminoxid-overfladeaktive midler typisk formlen R_2R^1NO , hvor hvert R er en lavere alkylgruppe, f.eks. methyl, og R^1 er en langkædet alkylgruppe med fra 8 til 22 carbonatomer, f.eks. en lauryl-, myristyl-, palmityl- eller cetylgruppe. I stedet for et aminoxid kan et tilsvarende overfladeaktivt phosphinoxid R_2R^1PO eller sulfoxid RR^1SO anvendes. Betainoverfladeaktive midler har typisk formlen $R_2R^1N^+R''COO^-$, hvori hvert R er en lavere alkylengruppe med fra 1 til 5 carbonatomer. Specifikke eksempler på disse overfladeaktive midler er lauryldimethylaminoxid, myristyldimethylaminoxid, kokosdimethylaminoxid, hærdet talgdimethylaminoxid, de tilsvarende phosphinoxider og sulfoxider, og de tilsvarende betainer indbefattende dodecyl-dimethylammoniumacetat, tetradecyldiethylammoniumpentanoat, hexadecyldimethylammoniumhexanoat og lignende. Med henblik på biologisk nedbrydelighed bør alkylgrupperne i disse overfladeaktive midler være lineære, og sådanne foretrækkes.

Overfladeaktive midler af den tidligere nævnte type er kendte og er f.eks. beskrevet i USA patenskrifterne nr. 3.985.668 og nr. 4.271.030.

Thixotrope fortykkelsesmidler, dvs. fortykkelsesmidler eller suspenderingsmidler, der bibringer et vandigt medium thixotrope egenskaber, kendes og kan være organiske eller uorganiske, vandopløselige, vanddispergerbare eller kolloiddannende og monomere eller polymere og skal selvsagt være stabile i disse midler, f.eks. stabile over for høj alkalitet og chlorblegeforbindelser, såsom natriumhypochlorit. De særlig foretrukne omfatter generelt de uorganiske kolloiddannende lerarter af smectit og/eller attapulgittypen. Disse materialer benyttes

sædvanligvis i mængder på ca. 2 til 5 vægt%, men i hver tilfælde i en tilstrækkelig mængde til at bibringe de ønskede thixotrope egenskaber og Binghamplastisk karakter.

- 5 Smectitlerarter indbefatter montmorillonit (bentonit), hectorit, saponit og lignende. Materialer af denne type fås under varemærkerne såsom "Thixogel" nr. 1 og "Gelwhite" GP fra Georgia Kaolin Company (idet begge er montmorilloniter). Attapulgitlerarter indbefatter materialer, der kommercielt fås
10 under varemærkerne "Attagel", dvs. "Attagel" 40, "Attagel" 50 og "Attagel" 150 fra Engelhard Minerals and Chemicals Corporation. Blandinger af smectit- og attapulgittyperne i vægtforhold fra 4:1 til 1:5 er også egnede hertil. Fortykkelses- eller suspenderingsmidler af den tidligere nævnte art kendes og
15 så, idet de f.eks. er beskrevet i USA patentskrift nr. 3.985.668. Slibe- eller polére-midler bør undgås.

Mængden af vand, der er indeholdt i disse midler, skal naturligvis hverken være så høj, at den giver en ufordelagtig lav
20 viskositet og flydeevne, eller så lav, at den giver ufordelagtig høj viskositet og lav flydeevne, idet de thixotrope egenskaber i hvert tilfælde formindskes eller ødelægges. En sådan mængde kan let bestemmes ved rutinemæssige forsøg i hvert enkelt tilfælde, sædvanligvis i intervallet fra 45 til
25 75 vægt%, fortrinsvis ca. 55 til 65 vægt%. Vandet skal også fortrinsvis være deioniseret eller blødgjort.

ADD-produktet ifølge opfindelsen udviser forbedrede rheologiske egenskaber vurderet ved afprøvning af produktviskositeten
30 som funktion af forskydningshastigheden. Undersøgelsen bekræfter, at midlerne udviser højere viskositet ved en lav forskydningshastighed og lavere viskositet ved en høj forskydningshastighed, idet dataene angiver effektiv fluidisering og gele-
ring inden for forskydningshastighederne, der forekommer i
35 opvaskemaskinen. I praksis betyder dette forbedrede ihældnings- og behandlingskarakteristika samt mindre udsivning i maskinens dispenserrum sammenlignet med for tiden benyttede

flydende eller gelagtige ADD-produkter. Ved de anvendte forskydningshastigheder svarende til 3 til 30 omdrejninger pr. minut andrager viskositeten (Brookfield) fra ca. 15.000-30.000 cps. til ca. 3000-5000 cps., målt ved stuetemperatur ved hjælp af et LTV-Brookfield-viskosimeter efter 3 minutter under anvendelse af en nr. 4 spindel. En forskydningshastighed på 7,4 sek.⁻¹ svarer til en spindels omdrejning pr. minut på ca. 3. En forøgelse på ca. ti gange i forskydningshastigheden giver en 6- til 7 ganges reduktion i viskositeten. Med for tiden benyttede ADD-geler er den tilsvarende reduktion i viskositet kun ca. fordoblet. Med sådanne midler er begyndelsesviskositeten, taget ved ca. 3 omdrejninger pr. minut, desuden kun ca. 2500-2700 cps.. De omhandlede midler udviser således tærskelfluidiseringer ved lave forskydningshastigheder og i signifikant større udstrækning udtrykt som trinvist voksende forøgelse i forskydningshastigheden mod trinvis nedgang i viskositet. Denne egenskab ved de øjeblikkeligt virkende ADD-produkter er sammenfattet udtrykt i et thixotropi-indeks (TI), som måler forholdet mellem (a) tilsyneladende viskositet ved 3 omdrejninger pr. minut og (b) tilsyneladende viskositet ved 30 omdrejninger pr. minut. De omhandlede midler har et TI fra 2,5 til 10 og fortrinsvis 6 til 8. Hvert af de prøvede ADD-midler udviste væsentlig og hurtig tilbagevenden til tidligere tilstand, når forskydningskraften afbrydes.

25

Ifølge en foretrukken metode til fremstilling af disse midler skal man først opløse eller dispergere alle de uorganiske salte, dvs. carbonater (når de benyttes), silikater og tripolyphosphater, i det vandige medium. Fortykkelsesmidlet tilsættes til sidst. Det skumnedbrydende middel (når det anvendes) tilvejebringes indledningsvis som en vandig dispersion, ligesom fortykkelsesmidlet. Den skumnedbrydende dispersion, kaustisk soda (når den anvendes) og uorganiske salte blandes først ved forhøjede temperaturer i vandig opløsning (deioniseret vand) og afkøles dernæst, idet der anvendes omrøring hele tiden. Blegemiddel, overfladeaktivt middel og fortykkelsesmiddeldispersion ved stuetemperatur sættes derefter til den afkølede

35

(25-30°C) opløsning. Bortset fra chlorblegeforbindelsen er den totale saltkoncentration (NaTPP, natriumsilikat og carbonat) i midlet sædvanligvis ca. 20 til 50 vægt%, fortrinsvis ca. 30 til 40 vægt%.

5

Andre konventionelle bestanddele kan være indbefattet i disse midler i små mængder, sædvanligvis mindre end ca. 3 vægt%, såsom parfume, hydrotrope midler såsom natriumbenzen, toluen, xylen og cumensulfonater, præserveringsmidler, farvestoffer og pigmenter og lignende, idet de alle selvsagt er stabile over for chlorblegeforbindelser og høj alkalitet (egenskaber ved alle komponenterne). Til farvning foretrækkes specielt chlorede phthalocyaniner og polysulfider af aluminiumsilikat, der tilvejebringer henholdsvis behagelige grønne og blå farvenuancer. TiO₂ kan benyttes til frembringelse af hvidhed eller neutralisering af forkerte nuancer.

De flydende ADD-midler ifølge opfindelsen anvendes let på kendt måde til vask af tallerkener, andre køkkenredskaber og lignende i en automatisk opvaskemaskine, der er forsynet med en egnet vaskemiddeldispenser, i et vandigt vaskebad indeholdende en effektiv mængde af midlet.

Eksempel 1

25

En første dispersion af et skumdæpende middel omfattende en 2:1 blanding af mono- og di-(C₁₆C₁₈)-alkylestere af phosphorsyre¹, 0,16 g i 6 vand fremstilles ved blanding ved 60°C i 30 minutter under anvendelse af en pladeformet omrører. Denne dispersion betegnes del 1.

En første dispersion af "Gelwhite" GP (hydratisering), 3 g fortykkelsesmiddel i 17 g vand, fremstilles blanding ved 70°C i 10 minutter under anvendelse af en blander med Z-formet omrører. Denne dispersion betegnes del 2.

De følgende bestanddele blandes i en Giusti-blander ved 50-60°C:

	<u>%</u>	<u>AI%^②</u>
Deioniseret vand	16,9	-
Del I	6,16	0,16
Kaustisk sodaopløsning 40% NaOH	2,40	1,2
5 Natriumcarbonat	7,00	7,0
Natriumsilikat, 47,5% opløsning ^③	13,74	6,5
Natrium TPP (i det væsentlige vandfrit) ^④	12,00	11,54
Natrium TPP (hexahydrat)	12,00	9,36

10

Blandingen køles til 25-30°C under vedvarende omrøring, og de følgende bestanddele sættes dertil ved stuetemperatur:

	<u>%</u>	<u>AI%^②</u>
15 Natriumhypochloritopløsning -		
13% disponibelt chlor	7,615	1,0
Del II (dispergeret med hurtigtgående turbine)	20,00	3,0
"Dowfax" 3B-2 ^⑤	0,80	0,36
20		
1. Knapsack LPKn 158		
2. Aktiv bestanddel		
3. Na ₂ O:SiO ₂ - 1:2,4		
4. dvs. 0-5%, især 3%, fugt		
25 5. 45% Na monodecyl/didecyldiphenyloxiddisulfonater, vandig opløsning.		

Et uigennemsigtigt middel (ca. 40% AI) med en gelagtig konsistens opnås. Midlet bestemmes til at have en TI å ca. 7 ved den ovenfor beskrevne procedure baseret på tilsyneladende viskositetsværdier på 28.000 cps. og 4.000 cps. ved henholdsvis 3 omdrejninger pr. minut og 30 omdrejninger pr. minut. Når det afprøves i en automatisk opvaskemaskine forsynet med et dispenserrum, udviser det ovennævnte middel en fremragende rensesvirkning og dispenseret let og hurtigt. Midlet viser sig at være tilfredsstillende ikke-skummende. Ringe eller ingen fase-separation observeres efter langvarig henstand i en lukket be-

holder. Midlets pH-værdi, målt som en 1% opløsning i vand, er 11,6. Når man udfører forskydningsprøvevurderingerne, bemærkes det, at midlet hurtigt vender tilbage til sin tidligere konsistens, hvilket antyder ingen mærkbar formindskelse af flydepunkt, når det afprøves inden for de tidligere heri beskrevne grænser, dvs. inden for forskydningskraftgrænseværdier, der i det mindste tilnærmer de, der forekommer i en aktiveret automatisk opvaskemaskine. Der opnås ingen mærkbar forskel, når man dispenserer ADD-produktet ved hjælp af en klemtube i stedet for et dispenserrum.

Eksempel 2

Eksempel 1, der illustrerer en samlet polyphosphat-carbonat-silikatkoncentration på ca. 37%, gentages, men idet den totale koncentration af sådanne salte varieres inden for de tidligere givne grænser. De bedste resultater opnås ved en kombineret saltkoncentration på mindst 30%, og særligt, når natriumtripolyphosphatkoncentrationen er mindst ca. 20%. Højere silikatkoncentrationer, der er ønskelige for at beskytte porcelænglasur og -dekoration, giver også større alkalitet, der kan kompenseres for ved passende reduktion af koncentrationen af kaustisk soda og/eller indstilling af natriumcarbonat (puffer) koncentrationen. Midlet synes som et resultat heraf at være meget følsomt over for ændringer i NaTPP-koncentrationen (det højere koncentrationsniveau er mere effektivt) såvel som dets hydratiseringsgrad. Variationer i koncentrationen af overfladeaktivt middel kræver generelt tilsvarende og direkte variationer i koncentrationen af skumdæpende middel for at opnå de ønskede lavtskummende niveauer.

Sænkning af pH-værdien i midlet i eksempel 1 til under 10,5 medfører en mærkbar sænkning i midlets effektivitet såvel som en tilsvarende sænkning af flydeevnen.

Eksempel 3

Lignende resultater opnås, når fremgangsmåden i eksempel 1 gentages, men ved at erstatte tilsvarende bestanddele med
 5 overfladeaktivt alkylsulfat, f.eks. natriumkokosnødalkylsul-
 fat, attapulgitler, f.eks. "Attapel" 50, og en 2:1-blanding
 af montmorillonit og "Attapel" 50. Tilsætning af små mængder,
 f.eks. 0,002-0,05% chlorerede phthalocyanin- og aluminiumsi-
 likatfarvestoffer til midlet ifølge eksempel 1 (indbefatten-
 10 de den første fortykkelsesmiddeldispersion eller sat til den
 afkølede opløsning senere) giver behageligt farvede henholds-
 vis grønne og blå midler.

Eksempel 4

15

I dette eksempel sættes bestanddelene under omrøring til
 blandingsbeholderen i rækkefølge i den anførte orden under
 sluthomogenisering:

	<u>Dele (vægt)</u>
20	
	39,436
	0,173
	3,375
	0,375
25	11,558
	0,160
	9,230
	3,000
	17,895
30	2,600
	11,558
	0,800

35

	<u>Dele (vægt)</u>
<u>Normer</u>	
Total fugt	59,5%
Disponibelt chlor	1,2% +/- 0,1%
5 Silikater	8,5%
pH-værdi	12,8 +/- 0,3
Specifik vægtfylde	1,35 Min.
Viskositet (Brookfield RVF, nr. 5 spindel, 20 omdrejninger 10 pr. minut for 20 rev. @ 25°C)	9,250 +/- 3,250 cps.

1. Attapulgit
2. Skumnedbrydende middel
3. Ca. 13% disponibelt chlor
- 15 4. $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ - 1:2,4
5. Vaskeaktivt overfladeaktivt middel.

Opfindelsen er blevet beskrevet i henseende til foretrukne udførelsesformer, og det må forstås, at begrænsninger og variationer deri, som er nærliggende for fagmanden, skal være medtaget inden for ansøgningens ånd og område og de efterfølgende kravs rammer.

P a t e n t k r a v.
25 -----

1. Vandigt thixotrop opvaskemiddel til automatiske opvaskemaskiner indeholdende efter vægt
 - (a) 8 til 35 g alkalimetaltripolyphosphat,
 - 30 (b) 2,5 til 20% natriumsilikat,
 - (c) 0 til 9% alkalimetalscarbonat,
 - (d) 0,1 til 5% chlorblegningsstabil, vanddispergerbart organisk vaskeaktivt materiale,
 - (e) skumdæpende middel,
 - 35 (f) chlorholdig forbindelse, og
 - (g) thixotrop fortykkelsesmiddel i en mængde, der er tilstrækkeligt til at give midlet et thixotropiindeks som

- defineret i beskrivelsen på ca. 2,5 til 10,
k e n d e t e g n e t ved, at alkalimetaltripolyphosphatet
(a) har en gennemsnitlig hydratiseringsgrad på mindre end 1
eller mere end 5,
- 5 at det skumdæpende middel (e) er stabilt over for chlorbleg-
ningsmidler og er indeholdt i en mængde på 0 til 5%, og
at den chlorholdige blegeforbindelse (f) foreligger i en
mængde, der tilvejebringer 0,2 til 4% disponibelt chlor.
- 10 2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det
vaskeaktive materiale er valgt blandt organiske anioniske,
aminoxid-, phosphinoxid-, sulfoxid- og betain-overfladeaktive
midler og hvilke som helst blandinger deraf.
- 15 3. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det
vaskeaktive materiale er et alkalimetall-C₈₋₁₄-alkyldiphenyl-
oxidsulfonat.
4. Middel ifølge krav 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at
20 den chlorholdige blegeforbindelse er natriumhypochlorit.
5. Middel ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at
fortykkelsesmidlet er en smectit- eller attapulgitlerart el-
ler en blanding deraf.
- 25 6. Middel ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at det
indeholder ca. 0 til 9 vægt% natriumcarbonat.
7. Middel ifølge krav 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at det
30 indeholder mindst ca. 0,1 vægt% af nævnte skumdæpende mid-
del, som er valgt blandt alkylsyrephosphatester og alkyl-
phosphonsyreester indeholdende en eller to C₁₂₋₂₀-alkylgrup-
per og blandinger deraf.
- 35 8. Fremgangsmåde til fremstilling af et middel ifølge krav
1-7, k e n d e t e g n e t ved, at det i et første trin om-
fatter en fremstilling af en vandig dispersion af en hvilken

som helst benyttet (e) komponent, blanding af dispersionen med vandholdige komponenter (a), (b), og hvilken som helst benyttet komponent (c), og derpå blanding af den resulterende blanding med komponenter (d), (f) og en forinden fremstillet
5 vandig dispersion af komponent (g).

9. Fremgangsmåde til fremstilling af et middel ifølge krav 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter iblanding i vand af i rækkefølge komponenterne (g), halvdelen af komponent (a), enhver komponent (e), (f), enhver komponent (c),
10 (b), den anden halvdel af komponent (a) og til sidst (d).

10. Anvendelse af et middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1 - 7 til opvask i en automatisk opvaskemaskine.
15

20

25

30

35