



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **169663**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ C 11 D 3/20, 3/06**

Styret for det industrielle rettsvern

| | | | |
|---------------------|--|--------------------------------------|---------------------|
| (21) Søknadsnr | 880618 | (86) Int. inng. dag og søknadsnummer | |
| (22) Inng. dag | 11.02.88 | (85) Videreføringsdag | |
| (24) Løpedag | 11.02.88 | (30) Prioritet | 12.02.87, US, 13996 |
| (41) Alm. tilgj. | 15.08.88 | | |
| (44) Utlegningsdato | 13.04.92 | | |
| (71) Patentsøker | Colgate-Palmolive Company, 300 Park Avenue, New York, NY 10022, US | | |
| (72) Oppfinner | Julien Drapier, Seraing, BE Daniel van de Gaer, Flemalle, BE Chantal Gallant, Cheratte, BE | | |
| (74) Fullmektig | Tandbergs Patentkontor AS, Oslo | | |

(54) **Benevnelse** **Vandig, tiksotrop vaskemiddelblanding for automatiske oppvaskmaskiner**

(56) **Anførte publikasjoner** Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad nr. 862360, 853170.

(57) **Sammendrag**

Vandig tiksotrop flytende blanding som omfatter et leirestoff som tiksotropt middel, kaliumpolyfosfat og minst én langkjedet fettsyre eller et metallsalt av en langkjedet fettsyre, idet kaliumpolyfosfatet og fettsyren eller fettsyremetallsaltet foreligger i en mengde som er tilstrekkelig til å øke den fysikalske stabilitet og stabiliteten mot variasjoner med tiden i rheologiske egenskaper hos blandingen, vann og minst én ytterligere bestanddel valgt fra gruppen bestående av organiske vaskemidler, pH-modifiserende midler, klorholdig blekemiddel, vaskemiddelbygger, sekvestreringsmiddel, skuminhibitorer, slipemiddelpartikler og blandinger derav.

Blandingene forblir stabile mot fase-separasjon og variasjoner med tiden i rheologiske egenskaper, i perioder på mer enn 12 uker over et bredt område av temperaturer. De tiksotrope egenskaper kan bibeholdes eller forbedres ved å bruke mindre mengder, slik som 0,20 - 0,5% av tiksotropt leirestoff-fortykningsmiddel enn ved fravær av kaliumpolyfosfat som fysikalsk stabiliseringsmiddel.

Blandingene kan anvendes som flytende gellignende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner.

Foreliggende oppfinnelse vedrører vandig, tiksotrop vaskemiddelblanding for automatiske oppvaskmaskiner. Nærmere bestemt vedrører oppfinnelsen vaskemiddelblandinger som inneholder kaliumpolyfosfater og metallsalter av langkjedede
5 fettsyrer som fysikalske stabiliseringsmidler for tiksotrope, vandige suspensjoner.

Tilsetningen av små effektive mengder av kaliumpolyfosfater og små effektive mengder av flervalente metallsalter av langkjedede fettsyrer forbedrer i betydelig grad
10 den fysikalske stabilitet og variasjonene av rheologiske egenskaper med tiden i vaskemiddelblandinger som består av tiksotrope leirestoffholdige vandige suspensjoner. De tiksotrope egenskaper kan bibeholdes eller forbedres ved å bruke lavere nivåer, slik som 0,25 - 0,50%, av det tiksotrope for-
15 tykningsmiddel av leirestoff enn ved fravær av kaliumpolyfosfater som stabiliseringsmiddel.

Foreliggende oppfinnelse vedrører spesielt vaskemiddelblandinger for automatiske oppvaskmaskiner som har tiksotrope egenskaper, forbedret kjemisk og fysikalsk stabilitet,
20 forbedret stabilitet mot variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden, og med økt tilsynelatende viskositet, og som er lett dispergerbare i vaskemediet slik at det fås effektiv rengjøring av servise, glasstøy, porselen og lignende.

Kommersielt tilgjengelige vaskemidler for husholdnings-
25 oppvaskmaskiner tilveiebragt i pulverform har flere ulemper, f.eks. ikke-enhetlig sammensetning; kostbar drift nødvendig ved fremstillingen; tilbøyelighet til sammenklumping ved lagring ved høy fuktighet, noe som resulterer i dannelse av klumper som er vanskelige å dispergere; støvethet, en kilde
30 for særlig irritasjon for brukere som lider av allergier; og tilbøyelighet til sammenklumping i oppvaskmaskinens dispenser.

Nyere forsknings- og utviklingsaktivitet har fokusert på gelformen eller den "tiksotrope" form av slike blandinger,
35 f.eks. skuremidler og produkter for automatiske oppvaskmaskiner som er karakterisert som tiksotrope pastaer. Produkter for oppvaskmaskiner tilveiebragt på denne måte er først og fremst uheldige ved at de er utilstrekkelig viskøse

til å forbli "forankret" i dispenserbeholderen i oppvaskmaskinen. Ideelt sett burde tiksotrope rengjøringsblandinger være svært viskøse når de er i ro, Bingham-plastisk av natur og ha forholdsvis høy flytespenning. Når de utsettes for skjærkrefter, slik som rysting i en beholder eller utklemming gjennom en åpning, bør de imidlertid fluidisere hurtig og hurtig vende tilbake til den høyviskøse/Bingham-plastiske tilstand etter opphør av den påførte skjærkraft. Stabilitet er likeledes av stor betydning, dvs. at det bør ikke være noe signifikant bevis på faseparasjon eller utsiving etter lang henstand.

NO patentsøknad nr. 862360 er rettet på oppvaskmiddelblandinger bestående av tiksotrope leirestoffholdige vandige suspensjoner som inneholder aluminiumstearat som fysisk stabiliseringsmiddel. Blandingene ifølge NO patentsøknad nr. 862360 utviser forbedring med hensyn til fysisk stabilitet for vaskemiddelblandingen og forbedring med hensyn til faseparasjon i forhold til de leirestoffholdige blandinger som ikke inneholder aluminiumstearat. Blandingene ifølge NO patentsøknad nr. 862360 har imidlertid i noen tilfeller kommet ut for vanskeligheter når det gjelder å oppnå stabilitet mot variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden og over store temperaturendringer, og har generelt krevet forholdsvis høyt leirestoffinnhold, slik som 0,25 - 2,0%.

Tilveiebringelsen av blandinger for automatiske oppvaskmaskiner i gelform med de tidligere nevnte egenskaper, bortsett fra forbedringene som er beskrevet i den ovenfor nevnte søknad nr. 862360, har så langt vist seg å være problematiske, særlig når det gjelder blandinger for anvendelse i oppvaskmaskiner i hjemmet. For effektiv bruk anbefales det generelt at vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner, heretter også betegnet ADD, inneholder (1) natriumtripolyfosfat (NaTPP) for å gjøre vannet bløtt eller løse opp mineraler i hardt vann, og for å emulgere og/eller peptisere smuss; (2) natriumsilikat for å tilføre den nødvendige alkalinitet for effektiv vaskevirkning og for å tilveiebringe beskyttelse for glasur og mønster på fint porselen; (3) natriumcarbonat, som vanligvis ansees for å være en eventualitet, for å øke

alkalinitet; (4) et klor-friggjørende middel for å hjelpe til ved fjerningen av smussflekker som fører til vannflekking; og (5) skumdemper/overflateaktivt middel for å redusere skum, hvorved maskineffektiviteten fremmes og nødvendig vaskevirkning tilføres. Se f.eks. SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Rengjøringsmidler som kommer opp mot de tidligere beskrevne blandinger er hovedsakelig væsker eller pulvere. Å blande slike bestanddeler i en gelform som er effektiv i hjemmemaskinbruk, har vist seg å være vanskelig. Generelt unngås hypoklorittbleking i slike blandinger ettersom det er tilbøyelig til å reagere med andre kjemisk aktive bestanddeler, særlig overflateaktivt middel. I US patentskrift nr. 4 115 308 beskrives således tiksotrope pastaer for automatiske oppvaskmaskiner som inneholder et suspensjonsmiddel, f.eks. CMC, syntetiske leirestoffer eller lignende; uorganiske salter inkludert silikater, fosfater og polyfosfater; en liten mengde overflateaktivt middel og en skumdemper. Blekemiddel er ikke beskrevet. US patentskrift nr. 4 147 650 er ganske likt, omfatter eventuelt Cl-(hypokloritt)-blekemiddel, men ikke noe organisk overflateaktivt middel eller skumdemper. Produktet beskrives dessuten som en vaskemiddeloppslemming uten noen åpenbare tiksotrope egenskaper.

I US patentskrift nr. 3 985 668 er det beskrevet skuremidler med gellignende konsistens som inneholder (1) suspensjonsmiddel, fortrinnsvis smektitt- og attapulgittypene av leire; (2) slipemiddel, f.eks. silikasand eller perlitt; og (3) fyllstoff, som omfatter pulverformige polymerer med lav densitet, ekspandert perlitt og lignende som har en oppdrift og derved stabiliserer virkningen på blandingen i tillegg til å tjene som et volumøkende middel, hvorved vann som ellers ville være tilgjengelig for uønsket supernatantsjikt dannelse på grunn av utsiling og fasedestabilisering, erstattes. De ovenfor nevnte er de vesentlige bestanddeler. Eventuelle bestanddeler omfatter hypokloritt-blekemiddel, blekemiddelstabilisert overflateaktivt middel og buffer, f.eks. silikater, karbonater og monofosfater. Byggere, slik som NaTPP kan være inkludert som ytterligere eventuelle bestanddeler for å tilføre eller

supplere byggerfunksjon som ikke tilveiebringes av bufferen, idet mengden av slike byggere ikke overskrider 5% av den totale blanding ifølge patentet. Opprettholdelse av de ønskede nivåer på (større enn) pH 10 oppnåes ved hjelp av buffer/byggerbestanddelene. Høy pH hevdes å minimalisere dekomponering av klorblekemiddel og uønsket reaksjon mellom overflateaktivt middel og blekemiddel. Når NaTPP er til stede, er det som nevnt begrenset til 5%. Skumdreper er ikke beskrevet.

I GB patentsøknader nr. 2 116 199A og 2 140 450A er det beskrevet flytende ADD-blandinger som har egenskaper som på ønskelig måte karakteriserer tiksotrop struktur av gel-type og som omfatter hver av de forskjellige bestanddelene som er nødvendige for effektiv vaskevirkning med en automatisk oppvaskmaskin. De vanligvis gellignende, vandige vaskemiddelblandinger for automatisk oppvaskmaskin med tiksotrope egenskaper omfatter de følgende bestanddeler på vektbasis:

- (a) 5 - 35 % alkalimetalltripolyfosfat,
- (b) 2,5 - 20% natriumsilikat
- (c) 0 - 9% alkalimetallcarbonat,
- (d) 0,1 - 5% vanndispergerbart organisk vaskemiddelaktivt materiale som er stabilt overfor klorblekemiddel,
- (e) 0 - 5 % skumdemper som er stabil overfor klorblekemiddel,
- (f) klor-blekemiddeleforbindelse i en mengde som gir ca. 0,2 - 4% tilgjengelig klor,
- (g) tiksotropt fortykningsmiddel i en mengde som er tilstrekkelig til å tilføre blandingen tiksotrop-tall på ca. 2,5 - 10,
- (h) natriumhydroxyd etter behov for å regulere pH; og
- (i) resten vann.

Således utformede ADD-blandinger er lavtskummende, er lett oppløselige i vaskemediet og mest effektive ved pH-verdier som best bidrar til forbedret rengjøringsvirkning, dvs. pH 10,5 - 14,0. Blandingene har vanligvis gelkonsistens, dvs. et høviskøst, opakt gelé-lignende materiale med Bingham-plastisk karakter og følgelig forholdsvis høye flytespenninger.

Under slike betingelser fluidiseres blandingen hurtig og dispergeres lett. Når skjærkraften avbrytes vender væskeblandingen hurtig tilbake til en høy-viskøs Bingham-plastisk tilstand som kommer nært opp til dens tidligere konsistens.

5 I NO patentsøknad nr. 853170 beskrives vandige, tiksotrope ADD-blandinger med forbedret stabilitet ved inkorporering av en begrenset mengde kaliumsalt, f.eks. i form av kaliumtripolyfosfat.

I US patentskrift nr. 4 511 487 beskrives en lavtskum-
10 mende vaskemiddelpasta for oppvaskmaskiner. Det patenterte tiksotrope rengjøringsmiddel har en viskositet på minst 30 Pa.s ved 20°C bestemt med et rotasjonsviskosimeter med en spindelhastighet på 5 omdreininger pr. minutt. Sammensetningen er basert på en blanding av fint oppdelt hydratisert natrium-
15 metasilikat, en aktiv klorforbindelse og et fortykningsmiddel som er et silikat av hektorittypen oppdelt i tynne lag. Små mengder av ikke-ioniske tensider og alkalimetallcarbonater og/eller hydroxyder kan anvendes.

Dannelsen av organiske leirestoffer ved reaksjon mellom
20 leirestoffer (slik som bentonitt og hektoritt) og slike organiske forbindelser som kvaternære ammoniumsalter, er også blitt beskrevet (W.S. Mardis, JAOCS, Vol. 61, nr. 2, s. 382 (1984)).

Det er følgelig kjent å anvende vandige, tiksotrope
25 ADD-blandinger som inneholder et kaliumsalt som f.eks. kaliumtripolyfosfat. Det er imidlertid ikke kjent at det skulle være mulig å oppnå en synergistisk effekt på stabiliseringen av slike blandinger ved å anvende både kaliumpolyfosfat og minst én langkjedet fettsyre eller et metallsalt av en langkjedet
30 fettsyre for å øke stabiliteten samtidig som mengden av påkrevet leirestoff reduseres. Denne synergistiske effekt er vist ved eksemplene 1 og 2 som omtales senere.

Selv om disse tidligere beskrevne flytende ADD-blandinger ikke lider, eller lider av en mindre grad, av én eller
35 flere av de ovenfor beskrevne mangler, er det funnet at ytterligere forbedringer med hensyn til fysikalsk stabilitet og stabilitet mot variasjoner i rheologiske egenskaper med tid er ønsket for å øke lagringstiden til produktet og derved gjøre produktet mer akseptabelt for forbrukerne.

Samtidig ville det være svært ønskelig å øke den fysikalske stabilitet og stabilitet mot variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden i andre leirestoffbaserte tiksotrope flytende blandinger, slik som skuremidler, tannpastaer, "flytende" såper og lignende.

Et mål ved oppfinnelsen er å tilveiebringe flytende ADD-blandinger som har tiksotrope egenskaper med forbedret fysikalsk stabilitet og forbedret stabilitet mot variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden.

Det er nok et annet formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe tiksotrope flytende ADD-blandinger som har reduserte nivåer av tiksotrope fortykningsmidler uten at det på ugunstig måte påvirker de generelt høye viskositeter ved lave skjærhastigheter, og lavere viskositeter ved høye skjærhastigheter, som er karakteristisk for de ønskede tiksotrope egenskaper.

Det er nok et annet formål ved oppfinnelsen å forbedre stabiliteten til vandige tiksotrope leirestoffbaserte blandinger, særlig flytende vaskemiddelpastaer eller -geler for automatiske oppvaskmaskiner, ved inkorporering i den leirestoffholdige vandige suspensjon av en mindre mengde kaliumpolyfosfater og en mindre mengde fettsyremetallsalt som effektivt inhiberer bunnfellingen av de oppslemmede partikler og forhindrer faseparasjon.

Det er et ytterligere formål ved oppfinnelsen å forbedre stabiliteten mot variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden i vandige tiksotrope leirestoffbaserte blandinger, særlig flytende vaskemiddelpastaer eller -geler for automatiske oppvaskmaskiner, ved inkorporering i den leirestoffholdige vandige suspensjon av en liten effektiv mengde av kaliumpolyfosfater og en liten effektiv mengde av et fettsyremetallsalt som stabiliseringsmidler.

Innlemmelse av kaliumpolyfosfater og metallsalt av en langkjedet fettsyre er virkningsfull når det gjelder å inhibere variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden og virksom når det gjelder å inhibere bunnfelling av de oppslemmede partikler, slik som tiksotropisk middel og natriumtripolyfosfat-byggersalt.

Med foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det således en tiksotrop vaskemiddelblanding for automatiske oppvaskmaskiner. Vaskemiddelblandingen er kjennetegnet ved at den basert på vekt omfatter:

- 5 (a) 5-35% natriumtripolyfosfat,
- (b) 2,5-20% natriumsilikat,
- (c) 0-9% alkalimetallcarbonat,
- (d) 0,1-5% vanddispergerbart organisk vaskemiddelaktivt materiale som er stabilt overfor klorblekemiddel,
- 10 (e) 0-5% skumdemper som er stabil overfor klorblekemiddel,
- (f) klor-blekemiddelforbindelse i en mengde som gir 0,2-4% tilgjengelig klor,
- 15 (g) tiksotropt fortykningsmiddel i en mengde som er tilstrekkelig til å gi blandingen et tiksotrop-tall på 2-10,
- (h) 0-8% natriumhydroxyd,
- (i) et middel som stabiliserer fysikalske og rheologiske egenskaper, omfattende 0,5-3% av minst ett kaliumpolyfosfat valgt fra kaliumtripolyfosfat, kaliumpyrofosfat og kaliumhexametafosfat, og 0,1-0,5% av et flervalent metallsalt av en alifatisk fettsyre med fra 8 til 22 carbonatomer
- 20 eller blanding av to eller flere slike fettsyrer, og
- 25 (j) resten vann.

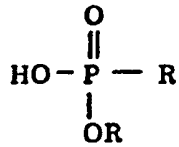
Ved anvendelsen kan LADD-blandingen lett helles i dispenserbeholderen i den automatiske oppvaskmaskin og vil i løpet av noen få sekunder øyeblikkelig tykne til sin normale gellignende eller pastaaktige tilstand.

Generelt står LADD-effektivitet i direkte forhold til (a) nivå av tilgjengelig klor, (b) alkalinitet, (c) oppløselighet i vaskemedium, og (d) skuminhibering. Det er her foretrukket at pH i LADD-blandingen er minst ca. 9,5, helst fra ca. 10,5 til 14,0, og helst minst 11,5. Tilstedeværelsen av carbonat er her også ofte påkrevet ettersom det virker som

en buffer som hjelper til å holde det ønskede pH-nivå. Overskudd carbonat må imidlertid unngås ettersom det forårsaker dannelse av nållignende krystaller av carbonat og derved forringer stabiliteten, tiksotropien og/eller vaskevirkningen til LADD-produktet, samt forringer dispenserbarheten av produktet fra f.eks. utklemningsflasker. Kaustisk soda (NaOH) tjener den ytterligere funksjon å nøytralisere fosfor- eller fosfonsyreester-skumdemper når slik er til stede. Ca. 0,5 - 6 vekt% NaOH og ca. 2 - 9 vekt% natriumcarbonat i LADD-blandingen er vanlig, selv om det bør legges merke til at tilstrekkelig alkalinitet kan tilveiebringes ved hjelp av NaTPP og natriumsilikatet.

NaTPP anvendt i LADD-blandingen i et område fra ca. 8 til 35 vekt%, fortrinnsvis ca. 20 - 30 vekt%, bør fortrinnsvis være fritt for tungmetall som er tilbøyelig til å dekomponere eller inaktivere den foretrukne natriumhypokloritt og andre klorholdige blekemiddelforbindelser. NaTPP kan være vannfri eller hydratisert, inkludert det stabile hexahydrat med en hydratasjonsgrad på 6 som svarer til ca. 18 vekt% vann eller mer. Spesielt foretrukne LADD-blandinger oppnåes f.eks. når det anvendes et vektforhold på 0,5:1 til 2:1 mellom vannfri og hexahydratisert NaTPP, idet verdier på ca. 1:1 er særlig foretrukket.

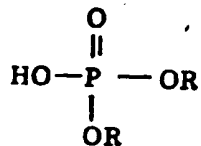
Skuminhibering er viktig for å øke oppvaskmaskineffektivitet og minimalisere destabiliserende virkninger som kan oppstå på grunn av tilstedeværelsen av for mye skum i vaskemaskinen under bruk. Skum kan reduseres tilfredsstillende ved passende valg av type og/eller mengde av vaskemiddelaktivt materiale som er den viktigste skumproduserende bestanddel. Skumningsgraden er også noe avhengig av hardheten til vaskevannet i maskinen, hvorved passende regulering av andelen av NaTPP som har en vannbløtgjørende virkning, kan hjelpe til å gi den ønskede grad av skuminhibering. Det er imidlertid generelt foretrukket å ta med en skumdemper eller -inhibitor som er stabil overfor klorholdig blekemiddel. Særlig effektiv er alkylfosfonsyreesterne med formelen



5

som er tilgjengelige under betegnelsen PCUK-PAE, og særlig alkylsyrefosfatesterne med formelen

10



15

som er tilgjengelige f.eks. med betegnelsene SAP og LPKn-158, hvor én av eller begge R-gruppene i hver estertype kan uavhengig av hverandre være en C₁₂₋₂₀ alkylgruppe. Blandinger av de to typene eller eventuelle andre typer som er stabile overfor klorholdige blekemidler, eller blandinger av mono- og diestere av den samme type, kan anvendes. Spesielt foretrukket er en blanding av mono- og di-C₁₆₋₁₈ alkylsyrefosfatester, slik som monostearyl/distearyl-syrefosfater, 1,2/1 (Knapsack) eller (UGINE KULHPLAN). Når skumdemper anvendes, er det vanlig med andeler på 0,1 - 5 vekt%, fortrinnsvis ca. 0,1 - 0,5 vekt%, i blandingen, idet vektforholdet mellom vaskemiddelaktiv bestanddel (d) og skumdemper (e) generelt ligger mellom 10:1 og 1:1, og fortrinnsvis mellom 5:1 og 1:1. Andre skumfjernere som kan anvendes omfatter f.eks. de kjente silikoner. I tillegg er det et fordelaktig trekk ifølge oppfinnelsen at mange av de stabiliserende salter, slik som stearatsaltene, f.eks. aluminiumstearat, også er effektive som skumdrepere.

20

25

30

35

Selv om hvilken som helst klorholdig blekemiddelforbindelse kan anvendes i blandingene ifølge oppfinnelsen, slik som diklorisocyanurat, diklor-dimethyl-hydantoin eller klorert TSP, er alkalimetallhypokloritt, f.eks. kalium-, lithium-, magnesium- og særlig natriumhypokloritt, foretrukket. Blandingen bør inneholde tilstrekkelig klorholdig blekeforbindelse til å gi 0,2 - 4,0 vekt% tilgjengelig klor, bestemt f.eks.

ved surgjøring av 100 deler av blandingen med et overskudd
saltsyre. En oppløsning som inneholder ca. 0,2 - 4,0 vekt%
natriumhypokloritt, inneholder eller tilveiebringer grovt sett
den samme prosentandel tilgjengelig klor. Ca. 0,8 - 1,6 vekt%
5 tilgjengelig klor er særlig foretrukket. F.eks. kan det med
fordel anvendes natriumhypoklorittoppløsning (NaOCl) med
fra ca. 11 til ca. 13% tilgjengelig klor i mengder på ca.
3 - 20%, fortrinnsvis ca. 7 - 12%.

Natriumsilikatet som gir alkalinitet og beskyttelse av
10 harde overflater, slik som glasur og mønster på fint porselen,
anvendes i en mengde som ligger i området fra 2,5 til 20 vekt%,
fortrinnsvis 5 - 15 vekt%, i blandingen. Natriumsilikatet til-
settes vanligvis i form av en vandig oppløsning, fortrinns-
vis med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på 1:2 - 1:2,8.

15 Vaskemiddelaktivt materiale som her kan brukes må være
stabilt i nærvær av klor-blekemiddel, særlig hypokloritt-bleke-
middel, og de som tilhører de organiske vanndispergerbare
overflateaktive anion-, aminoxyd-, fosfinoxyd-, sulfoxyd-
eller betain-typer er foretrukket, idet de førstnevnte anion-
20 iske typer er mest foretrukket. De anvendes i mengder som
ligger i området fra 0,1 til 5%, fortrinnsvis 0,3 - 2,0%. Sær-
lig foretrukne overflateaktive midler er de rettkjedede eller
forgrenede alkalimetallmono- og/eller -di-(C_{8-14})-alkyldi-
fenoxydmono- og/eller -disulfater eller -disulfonater, som
25 er kommersielt tilgjengelige som "Dowfax 3B-2" og "Dowfax
2A-1". I tillegg bør det overflateaktive middel være forenlig
med de øvrige bestanddelene i blandingen. Andre egnede over-
flateaktive midler omfatter de primære alkylsulfater, alkyl-
sulfonater, alkylarylsulfonater og sekundære alkylsulfater.
30 Eksempler omfatter natrium C_{10-18} -alkylsulfater, slik som
natriumdodecylsulfat og natriumtalgalkoholsulfat, natrium-
 C_{10-18} -alkansulfonater, slik som natriumhexadecyl-1-sulfonat
og natrium- C_{12-18} -alkylbenzensulfonater, slik som natriumdode-
cylbenzensulfonater. De tilsvarende kaliumsalter kan også an-
35 vendes.

Som andre egnede overflateaktive midler eller vaske-
midler, har de overflateaktive midlene av aminoxydtypen van-
ligvis formelen $\text{R}_2\text{R}^1\text{N}-\text{O}$, hvor R er en laverealkylgruppe,

f.eks. methyl, og R^1 er en langkjedet alkylgruppe med fra 8 til 22 carbonatomer, f.eks. en lauryl-, myristyl-, palmityl- eller cetylgruppe. I stedet for et aminoxyd kan det anvendes et tilsvarende overflateaktivt fosfinoxyd R_2R^1PO eller sulfoxyd RR^1SO . Overflateaktive betainforbindelser har vanligvis formelen $R_2R^1N-R'COO^-$, hvor hver R er en laverealkylengruppe med fra 1 til 5 carbonatomer. Spesifikke eksempler på disse overflateaktive midler er lauryldimethylaminoxyd, myristyldimethylaminoxyd, de tilsvarende fosfinoxyder og sulfoxyder, og de tilsvarende betainer, deriblant dodecyldimethylammoniumacetat, tetradecyldiethylammoniumpentanoat, hexadecyldimethylammoniumhexanoat og lignende. Av hensyn til biologisk nedbrytbarhet bør alkylgruppen i disse overflateaktive midler være rettkjededede, og slike forbindelser er foretrukket.

Overflateaktive midler av den ovenfor nevnte type som alle er godt kjent innen teknikken, er beskrevet f.eks. i US patentskrifter nr. 3 985 668 og 4 271 030.

Tiksotrope fortykningsmidler, dvs. fortykningsmidler eller suspensjonsmidler som gir et vandig medium med tiksotrope egenskaper, er kjent innen teknikken og kan være organiske eller uorganiske vannoppløselige, vanddispergerbare eller kolloid-dannende, og monomere eller polymere, og bør selvfølgelig være stabile i disse blandingene, f.eks. stabile overfor høy alkalinitet og klorholdige blekeforbindelser, slik som natriumhypokloritt. De som er spesielt foretrukket omfatter generelt de uorganiske kolloid-dannende leirestoffer av smektitt- og/eller attapulgit-typene. Disse materialene ble generelt brukt i mengder på 1,5 - 10, fortrinnsvis 2 - 5 vekt%, for å gi de ønskede tiksotrope egenskaper og Bingham-plastiske karakter i de tidligere beskrevne LADD-blandinger i de tidligere nevnte GB patentsøknader nr. 2 116 199A og 2 140 450A. Det er en av fordelene ved LADD-blandingene ifølge foreliggende oppfinnelse at de ønskede tiksotrope egenskaper og Bingham-plastiske karakter kan oppnås i nærvær av kaliumpolyfosfatene og metallsaltfettsyre-stabiliseringsmidlene ifølge foreliggende oppfinnelse med mindre mengder av de tiksotrope fortykningsmidler. F.eks. er det vanligvis tilstrekkelig med mengder av de uorganiske kolloid-dannende leirestoffer

av smektitt- og/eller attapulgitt-typene i området fra 0,1 til 0,5%, fortrinnsvis 0,2 - 0,4%, spesielt 0,25 - 0,30%, for å oppnå de ønskede tiksotrope egenskaper og den ønskede Bingham-plastiske karakter når de anvendes i kombinasjon med kaliumpolyfosfatene og fettsyremetallsaltene som fysikalske stabiliseringsmidler.

Smektitt-leirestoffer omfatter montomorillonitt (bentonitt), hektoritt, attapulgitt, smektitt, saponitt og lignende. Montomorillonitt-leirestoffer er foretrukket og er tilgjengelige under slike varemerker som "Thixogel No. 1" og "Gelwhite GP, H", etc. og "Eccagum GP, H" etc. Attapulgitt-leirestoffer omfatter de materialer som er kommersielt tilgjengelige under varemerket "Attagel", dvs. "Attagel 40", Attagel 50" og "Attagel 150". Blandinger av smektitt- og attapulgitt-typen i vektforhold på 4:1 - 1:5 kan også anvendes. Fortyknings- eller suspensjonsmidler av de ovenfor nevnte typer er godt kjent innen teknikken, og er beskrevet f.eks. i US patentskrift nr. 3 985 668 som det er henvist til ovenfor. Skure- og poleringsmidler bør unngåes i LADD-blandingene ettersom de kan skjemme overflaten på fint servise, krystall og lignende.

Vannmengden som befinner seg i disse blandingene bør selvfølgelig være hverken så høy at den gir urimelig lav viskositet og fluiditet, eller så lav at den gir urimelig høy viskositet og lav flytbarhet, idet tiksotrope egenskaper i begge tilfeller reduseres eller ødelegges. En slik mengde bestemmes lett ved hjelp av rutineforsøk i ethvert særlig tilfelle, og varierer vanligvis fra 30 til 75 vekt%, fortrinnsvis 30 - 65 vekt%. Vannet bør også fortrinnsvis være avionisert eller bløtgjort.

Hittil stemmer beskrivelsen av LADD-produktet, bortsett fra når noe annet er angitt, med blandingene slik de er beskrevet i de tidligere nevnte GB patentsøknader nr. 2 116 199A og 2 140 450A.

LADD-produktene ifølge GB patentsøknader nr. 2 116 199A og 2 140 450A utviser forbedrede rheologiske egenskaper evaluert ved å teste produktviskositet som en funksjon av skjærhastighet. Blandingene utviste høyere viskositet ved en lavere skjærhastighet, og lavere viskositet ved en høy skjærhastighet.

idet dataene indikerte virkningsfull fluidisering og gell-
dannelse godt innenfor de skjærhastigheter som foreligger i
en oppvaskmaskin av standard type. I praksis betyr dette
forbedrede helle- og bearbeidingssegenskaper samt mindre ut-
siving i maskinens dispenserbeholder sammenlignet med tid-
ligere kjente flytende eller gelformige ADD-produkter. For
påførte skjærhastigheter som svarer til 3 - 30 rpm, varierte
viskositetene (Brookfield) tilsvarende fra ca. 10.000 -
30.000 cps til ca. 2000 - 6000 cps, målt ved værelsetempera-
tur ved hjelp av et LVT Brookfield viskosimeter etter 3
minutter under anvendelse av spindel nr. 4 1 dag etter frem-
stilling. En skjærhastighet på $7,4 \text{ sek}^{-1}$ svarer til en
spindel-rpm på ca. 3. En omtrentlig 10 gangers økning i skjær-
hastighet gir ca. 3 til 9 ganger reduksjon i viskositet.
Med tidligere kjente ADD-geler var den tilsvarende reduksjon
i viskositet bare ca. 2 ganger mer. I slike blandinger var
dessuten den opprinnelige viskositet målt ved ca. 3 rpm bare
ca. 2500 - 2700 cps. De tidligere kjente blandinger utviser
således terskelfluidiseringen ved lavere skjærhastigheter og
i betydelig større utstrekning når det gjelder trinnvis
voksende økninger i skjærhastighet i forhold til trinnvis
voksende reduksjoner i viskositet. Denne egenskapen hos tid-
ligere kjente LADD-produkter er oppsummert ved hjelp av et
tiksoptall (TI) som er forholdet mellom den tilsynelatende
viskositet ved 3 rpm og ved 30 rpm. De tidligere kjente bland-
inger har et TI på 2 - 10. De testede LADD-blandinger utviste
vesentlig og hurtig tilbakevending til tidligere konsistens
i hvilende tilstand når skjærkraften ble avbrudt.

Foreliggende oppfinnelse er basert på den oppdagelse
at den fysikalske stabilitet, dvs. resistens mot fasepara-
sjon, bunnfelling, etc., ifølge GB patentsøknader nr.
2 116 199A og 2 140 450A, og ifølge NO patentsøknad nr. 862360
kan flytende vandige ADD-blandinger bli betydelig forbedret
eller ikke ugunstig påvirket samtidig som stabiliteten mot
variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden og tempera-
turen forbedres betydelig ved tilsetning av blandingen av en
liten men effektiv mengde av kaliumpolyfosfater og små effek-
tive mengder av et metallsalt av en langkjedet fettsyre.

Som et eksempel på forbedringen i rheologiske egenskaper, er det funnet at viskositetene ved lave skjærhastigheter, f.eks. ved en spindel-rpm på ca. 3, kan tilsynelatende viskositeter ofte økes fra 2 til 3 ganger ved innlemmelsen av så lite som 1 - 2% eller mindre av kaliumpolyfosfatene, og så lite som 0,25 - 0,50% av fettsyremetallsalt-stabiliseringsmidlet. Samtidig kan den fysikalske stabilitet forbedres i en slik utstrekning at selv etter 12 uker eller mer, over temperaturområder som strekker seg fra nær frysepunktet til 40°C og mer, er blandinger som inneholder kaliumpolyfosfatene og metallsalt-stabiliseringsmidlene stabile mot variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden og temperaturen, og gjennomgår ikke noen synlig faseparasjon.

Kaliumpolyfosfatene som kan anvendes er generelt kommersielt tilgjengelige. Bestemte eksempler på kaliumpolyfosfater er kaliumtripolyfosfat (TPP), kaliumpyrofosfat og kaliumhexametafosfat. Kaliumtripolyfosfatet (TPP) er foretrukket.

Mengden av kaliumpolyfosfatene som trengs for å nå den ønskede bedring av fysikalsk stabilitet, vil avhenge av slike faktorer som fettsyresaltets egenskaper, mengden av og egenskapene til det tiksotrope middel, vaskemiddelaktiv forbindelse, uorganiske salter, natrium-TPP, andre LADD-bestanddelene samt de forventede lagrings- og transportforhold.

Mengdene av kaliumpolyfosfater som stabiliseringsmidler (50% AI) som kan anvendes, er i området fra 0,5 til 3,0%, fortrinnsvis 0,8 - 2,0%, særlig foretrukket 1,0 - 1,8%.

De foretrukne langkjedede fettsyrer er de høyere alifatiske fettsyrer med fra 8 til 22 carbonatomer, fortrinnsvis 10 - 20 carbonatomer og særlig foretrukket 12 - 18 carbonatomer, inkludert atomet i carboxylgruppen i fettsyren. Det alifatiske radikal kan være mettet eller umettet, og kan være rettkjedet eller forgrenet. Rettkjdede mettede fettsyrer er foretrukket. Blandinger av fettsyrer som kan anvendes slik som de som er utvunnet fra naturlige kilder, slik som talgfettsyre, kokosnøttfettsyre, soyafettsyre, etc., eller fra syntetiske kilder som er tilgjengelige fra industrielle fremstillingsprosesser.

Eksempler på fettsyrene hvorfra de flervalente metall-

salt-stabiliseringsmidlene kan dannes, omfatter således f.eks. decansyre, dodecansyre, palmitinsyre, myristinsyre, stearinsyre, oljesyre, eicosansyre, talgfettsyre, kokosnøttfettsyre, soyafettsyre, blandinger av disse syrene, etc. Stearinsyre og blandede fettsyrer er foretrukket.

De foretrukne metaller er de flervalente metaller i gruppene IIA, IIB og IIID, slik som magnesium, kalsium, aluminium og sink, selv om andre flervalente metaller, deriblant de fra gruppene IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB og VIII i det periodiske system for grunnstoffene, også kan anvendes. Bestemte eksempler på slike andre flervalente metaller omfatter Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, etc. Generelt kan metallene være til stede i den divalente til den pentavalente tilstand. Fortrinnsvis anvendes metallsaltene i sine høyere oksidasjonstilstander. Som naturlig er for LADD-blandinger, samt for hvilke som helst andre anvendelser hvor blandingen ifølge oppfinnelsen vil eller kan komme i kontakt med artikler som anvendes ved håndteringen, lagringen eller serveringen av matprodukter, som ellers kan komme i kontakt med eller bli konsumert av folk eller dyr, bør metallsaltet være valgt idet man tar i betraktning toksisiteten til metallet. For dette formål er kalsium- og magnesiumsaltene spesielt svært foretrukket som generelt sikre matvareadditiver.

Mange av disse metallsaltene er kommersielt tilgjengelige. F.eks. er aluminiumsaltene tilgjengelige i trisyreformen, f.eks. aluminiumstearat som aluminiumtristearat, $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$. Monosyresaltene, f.eks. aluminiummonostearat, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$ og disyresaltene, f.eks. aluminiumdistearat, $\text{Al}(\text{OH})\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$, og blandinger av to eller tre av mono-, di- og trisyresaltene kan anvendes for metallene med valens på +3, f.eks. Al, og blandinger av mono- og disyresaltene kan anvendes for metallene med valens på +2, f.eks. Zn. Det er mest foretrukket at disyrene av metallene med valens +2 og trisyrene av metallene med valens +3, tetrasyrene av metallene med valens +4 og pentasyrene av metallene med valens +5, anvendes i dominerende mengder. F.eks. bør minst 30%, fortrinnsvis minst minst 50%, særlig foretrukket fra 80 til 100%, av det totale metallsalt være i den høyest mulige oksidasjons-

tilstand, dvs. at hvert av de mulige valensseter er okkupert av en fettsyrerest.

Som nevnt ovenfor, er metallsaltene generelt kommersielt tilgjengelige, men kan lett fremstilles f.eks. ved forsåpning av en fettsyre, f.eks. animalsk fett, stearinsyre, etc., eller den tilsvarende fettsyreester, etterfulgt av behandling med et hydroxyd eller oxyd av det flervalente metall, i tilfellet med aluminiumsaltet f.eks. med alun, alumina, etc.

Kalsiumstearat, dvs. kalsiumdistearat, magnesiumstearat, dvs. magnesiumdistearat, aluminiumstearat, dvs. aluminiumtristearat, og sinkstearat, dvs. sinkdistearat, er de foretrukne flervalente fettsyresalt-stabiliseringsmidlene. Blandede fettsyremetallsalter, slik som de naturlig forekommende syrer, f.eks. kokosnøttsyre, samt blandede fettsyrer som skrives seg fra den kommersielle fremstillingsprosess, anvendes også med fordel som en billig men effektiv kilde for den langkjedede fettsyre.

Mengden av kaliumpolyfosfatene og fettsyresalt-stabiliseringsmidlene som skal til for å oppnå den ønskede forøkning av fysikalsk stabilitet, vil også avhenge av slike faktorer som egenskapene til fettsyresaltet, egenskapene til og mengden av det tiksotrope middel, vaskemiddelaktiv forbindelse, uorganiske salter, NaTPP, andre LADD-bestanddeler samt de forventede lagrings- og transportforhold.

Generelt anvendes imidlertid mengder av fettsyrestabiliseringsmidlene med flervalent metall i området fra 0,10 til 0,5%, fortrinnsvis fra 0,2 til 0,4%, særlig foretrukket fra 0,25 til 0,30%. Anvendelsen av kaliumpolyfosfatene sammen med de flervalente metallsaltene av fettsyrer som stabiliseringsmidler gir den langvarige fysikalske stabilitet, stabilitet mot variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden og temperaturen, og fravær av faseseparasjon etter henstand eller under transport, både ved lave og høye temperaturer, slik det er påkrevet for et kommersielt akseptabelt produkt.

Ved en annen utførelsesform av oppfinnelsen kan fettsyren selv anvendes som stabiliseringsmiddel i stedet for de ovenfor beskrevne fettsyremetallsalter.

F.eks. er langkjedede fettsyrer som kan anvendes, ali-

fatiske fettsyrer med fra 8 til 22 carbonatomer, fortrinnsvis fra 10 til 20 carbonatomer, og helst fra 12 til 18 carbonatomer, inkludert carbonatomet til fettsyrens carboxylgruppe. Det alifatiske radikal kan være mettet eller umettet, og kan være rettkjedet eller forgrenet. Rettkjedede mettede fettsyrer er foretrukket. Blandinger av fettsyrer kan anvendes, slik som de som er utvunnet fra naturlige kilder, slik som talgfettsyre, kokosnøttfettsyre, soyafettsyre, etc., eller fra syntetiske kilder som er tilgjengelige fra industrielle fremstillingsprosesser.

Således omfatter eksempler på fettsyrene som kan anvendes som stabiliseringsmidler, f.eks. decansyre, dodecansyre, palmitinsyre, yristinsyre, stearinsyre, behensyre, eicosansyre, talgfettsyre, kokosnøttfettsyre, soyafettsyre, blandinger av disse syrene, etc. Behensyre, stearinsyre og blandede fettsyrer kan anvendes.

Mange av fettsyrene er kommersielt tilgjengelige. F.eks. er stearinsyren og behensyren lett tilgjengelige. Blandede fettsyrer, slik som de naturlig forekommende syrer, f.eks. kokosnøttsyre, samt blandede fettsyrer som skrives seg fra den kommersielle fremstillingsprosess, anvendes også med fordel som en billig men effektiv kilde for langkjedede fettsyrer. Natrium- og kaliumsaltene av fettsyrene kan også anvendes som stabiliseringsmiddel.

Mengden av fettsyre-stabiliseringsmidlene, og/eller natrium- eller kaliumsaltene derav, som kan anvendes, er i det samme område som de ovenfor nevnte metallsaltene.

Fra eksemplene nedenunder vil det sees at, avhengig av mengden, andelen og typene av fysikalsk stabiliseringsmiddel og tiksotrope midler, øker ikke bare tilsetningen av kaliumpolyfosfatene og fettsyresaltene fysikalsk stabilitet, men gir også i noen tilfeller en samtidig økning i tilsynelatende viskositet og gir stabilitet mot variasjoner i reologiske egenskaper med tiden og/eller temperaturen.

De fysikalske stabiliseringsmidler tilsettes like før tilsetning av leirestoff-fortykningmidlet. Når man ser bort fra den klorholdige blekeforbindelse, er den totale saltkonsentrasjon (NaTPP, natriumsilikat og carbonat) vanligvis

20 - 50 vekt%, fortrinnsvis 30 - 40% i blandingen.

En anvendelig fremgangsmåte for blanding av bestanddelene i LADD-blandingene omfatter først dannelse av en blanding av vannet, skumdemperen, vaskemidlet, de fysikalske stabiliseringsmidler (kaliumtripolyfosfat og fettsyresalt) og det tiksotrope middel, f.eks. leirestoff. Disse bestanddelene blandes sammen under høye skjærforhold, fortrinnsvis ved å starte ved værelsetemperatur, slik at det dannes en enhetlig dispersjon. Til denne forblandede del innføres de gjenværende bestanddeler under blandingsbetingelser med lav skjærhastighet. F.eks, innføres den påkrevde mengde av forblendingen i en blander med lav skjærhastighet og deretter tilsettes de gjenværende bestanddeler under blanding, enten etter hverandre eller samtidig. Fortrinnsvis tilsettes bestanddelene etter hverandre, selv om det ikke er nødvendig å fullføre tilsetningen av alt av en bestanddel før man begynner å tilsette den neste bestanddel. Videre kan én eller flere av bestanddelene være oppdelt i porsjoner og tilsettes til forskjellige tidspunkter. Resultater er blitt oppnådd ved å tilsette de gjenværende bestanddeler i følgende rekkefølge: natriumhydroxyd, alkalimetallcarbonat, natriumsilikat, natriumtripolyfosfat (hydratisert), natriumtripolyfosfat (vannfri eller opp til 5% vann), blekemiddel (fortrinnsvis natriumhypokloritt) og natriumhydroxyd.

Andre konvensjonelle bestanddeler kan være inkludert i disse blandingene i små mengder, vanligvis mindre enn ca. 3 vekt%, slik som parfyme, hydrotrope midler, slik som natriumbenzen-, -toluen-, -xylen- og cumen-sulfonatene, conserveringsmidler, fargestoffer og pigmenter og lignende, som alle selvfølgelig er stabile overfor klorholdig forbindelse og høy alkalinitet (egenskapene til bestanddelene). Spesielt foretrukket for farging er de klorerte fthalocyaniner og polysulfider av aluminiumsilikat som gir henholdsvis tiltalende grønne og blå fargetoner. TiO_2 kan anvendes for hvitgjøring eller nøytralisering av misfarginger.

De flytende ADD-blandinger ifølge oppfinnelsen anvendes lett på kjent måte til vasking av serviser, annet kjøkkenutstyr og lignende i en automatisk oppvaskmaskin som

er forsynt med en egnet vaskemiddeldispenser, i et vandig vaskebad som inneholder en effektiv mengde av blandingen.

Selv om oppfinnelsen er blitt særlig beskrevet i tilknytning til dens anvendelse på flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner, vil det lett forståes av fagfolk innen teknikken at de fordeler som oppnåes ved tilsetningen av kaliumtripolyfosfatet og det langkjedede fettsyremetallsaltet, nemlig forøkt fysikalsk stabilitet for den leirestoffbaserte tiksotrope suspensjon og stabilitet mot variasjoner i rheologiske egenskaper med tiden, vil gjelde like godt for andre leirestoffbaserte tiksotrope suspensjoner, slik som de pastaformige skuremidler som er beskrevet i det tidligere nevnte US patentskrift nr. 4 985 668.

Oppfinnelsen kan utøves i praksis på forskjellige måter og en rekke spesifikke utførelsesformer vil bli beskrevet for å illustrere oppfinnelsen i de ledsagende eksempler.

Alle mengder og andeler som det her er henvist til, er basert på vekten av blandingen med mindre annet er angitt.

Eksempel 1

For å vise virkningen av kaliumtripolyfosfatet og metallsalt-stabiliseringsmidlene, ble det fremstilt flytende ADD-blandinger med forskjellige mengder av kaliumtripolyfosfatet og fettsyre-stabiliseringsmidlene og tiksotropt leirestofffortykningsmiddel, på følgende måte:

TIKSOTROPE LEIRESTOFFBLANDINGERProsent

| | | |
|---|--|---------------|
| | Avionisert vann (regulert til 100%) | 33,06 - 42,55 |
| | Monostearylfosfat | 0,16 |
| 5 | "Dowfax 3B2" (45% Na-monodecyl/didecyl-difenyl-oxyd-disulfonat - vandig oppløsn. | 0,8 |
| | Kalium-TPP (50%AI) | 0 - 1,6 |
| | Aluminiumstearat | 0 - 0,4 |
| | "Pharmagel H" | 0,25 - 2,0 |

10

Disse produktene ble blandet under høy skjærhastighet ved værelsetemperatur og følgende bestanddeler ble så til-satt ved værelsetemperatur.

| | | |
|----|---|------------|
| 15 | Kaustisk soda-oppløsning (50% NaOH) | 2,2 - 10,2 |
| | Natriumcarbonat, vannfri | 5,00 |
| | Natriumsilikat 47,5% oppløsning med Na ₂ O:SiO ₂ -forhold 1:2,4 | 15,74 |
| | Natrium-TPP-hexahydrat ("Thermphos N hexa") | 12,00 |
| 20 | Natrium-TPP (hovedsakelig vannfri, dvs. 0,5%, særlig 3%, vann) ("Thermphos NW") | 12,00 |
| | Natrium-hypokloritt-oppløsning (11% til-gjengelig klor) | 9,00 |

25

De flytende ADD-blandinger 1 til 9 ble fremstilt og ble målt med hensyn på densitet, tilsynelatende viskositet ved 3 og 30 rpm, og fysikalsk stabilitet (faseseparasjon) etter henstand og i en transporttest. De oppnådde resultater er vist i tabellene I og II nedenunder.

30

Fra dataene som er gjengitt i tabellene I og II ble følgende konklusjoner trukket:

Innlemmelsen av 0,1% aluminiumstearat i en blanding som inneholdt 1,25% "Pharmagel H", forsøk 2 (kontroll), fører til en økning i den fysikalske stabilitet uten endring av den tilsynelatende viskositet i forhold til forsøk 1 (kontroll).

35

Innlemmelsen av 0,4% aluminiumstearat i en blanding som inneholdt 0,25% "Pharmagel H", forsøk 3 (kontroll), sammenlignet med forsøkene 1 (kontroll) og 3 (kontroll),

fører til en økning av den fysikalske stabilitet og av den tilsynelatende viskositet. Anvendelsen av det høyere aluminiumstearatnivå på 0,4%, forsøk 3 (kontroll), muliggjør også reduksjon av nivået for leirestoffinnhold ned fra 1,25%, forsøk 2 (kontroll), til 0,25%, forsøk 3 (kontroll), samtidig som den fysikalske stabilitet til blandingen opprettholdes.

Dataene i tabell I viser også at en samtidig anvendelse av ca. 1,6% kalium-TPP i en blanding som inneholder 0,5% eller 0,3% "Pharmagel H", forsøk 4 og 6, ikke påvirker den fysikalske stabilitet til blandingene på ugunstig måte, mens den muliggjør stabilisering av variasjonene i rheologisk egenskap over tid.

15

20

25

30

35

TABELL II (forts.)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------------|---------|------|----|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 (kontroll) | H ₂ O | =38.5% | 1.36 | 20 | 3.9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | K ₂ PP (50%Al) | =0% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Kaustisk soda (50%Al) | =6.2% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Aluminiumstearat | =0.3% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pharmagel H | =0.3% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | H ₂ O | =37.06% | 1.36 | 8 | 3.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | K ₂ PP (50%Al) | =1.6% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Kaustisk soda (50%Al) | =6.2% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Aluminiumstearat | =0.3% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pharmagel H | =0.3% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | H ₂ O | =33.06% | 1.39 | 20 | 4.1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | K ₂ PP (50%Al) | =1.6% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Kaustisk soda (50%Al) | =10.2% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Aluminiumstearat | =0.3% | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pharmagel H | =0.3% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Anmerkninger til tabell I

- (1) Målt med spindel 4 etter 3 minutter på 24 timer gamle prøver.
- (2) I høyde (RT=værelsetemperatur= $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$).
- 5 (3) I vekt (RT=værelsetemperatur= $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$).
- (4) Væskeseparasjon målt etter 6 uker og 2000 km i en privatbil (i vekt i en plastflaske).

Eksempel 2

10 For å bestemme variasjonene i rheologiske egenskaper med tiden, ble de tilsynelatende viskositeter i forsøkene 2 - 7 i eksempel 1 målt ved 3 rpm og 30 rpm etter 1 dag, 2 uker, 4 uker, 6 uker og 12 uker, og de erholdte data er gjengitt i tabell II nedenunder.

15 Dataene i tabell II viser at tilsetningen av 1,6% (forsøkene 4, 6 og 7) fører til en sterk stabilisering av variasjonene i de rheologiske egenskaper med tiden, uten at de fysikalske stabiliteter til blandingene endres ved leirestoffinnhold av "Pharmagel H" på 0,3 og 0,5%, sammenlignet
20 med forsøkene 3 (kontroll) og 5 (kontroll) som oppviser betydelige variasjoner med tiden i tilsynelatende viskositet.

25

30

35

TABELL II

Samtidig bruk av kalium-TPP og aluminiumtristearat

Brookfield LVT viskositet ved 3 og 30 rpm etter angitt tidsrom ved værelse-temperatur (KCPS) (1)

| For- søk | 1 dag | 2 uker | 4 uker | 6 uker | 12 uker |
|-----------------|--------|---------|--------|--------|---------|
| 2 (kontroll) | 28/6.8 | 24/3.4 | 34/8.9 | 53/7 | 41/6.7 |
| 3 (kontroll) | 10/2.9 | 51/6.4 | (2) | 48/7.6 | 200/ 20 |
| 4 | 38/6.9 | 56/8 | 70/9.8 | 91/12 | 100/13 |
| 5 (kontroll) | 20/3.9 | 21/3.0 | 46/5.1 | 61/5.1 | 70/6.3 |
| 6 | 8/3.8 | 30/4 | 26/5.0 | 30/5.1 | 38/5.4 |
| 7 | 20/4.1 | 35/10.1 | 20/5.0 | 25/6 | 36/10 |

(1) Målt med spindel 4 etter 3 minutter i en glassflaske hensatt på en hylle.

(2) Ingen måling.

Eksempel 3

Den følgende gellignende tiksotrope væske-ADD ble fremstilt ved å følge de samme generelle fremgangsmåter som i eksempel 1:

| 5 | <u>Bestanddel</u> | <u>Mengde (vekt%)</u> |
|----|---|-----------------------|
| | Natriumsilikat (47,5% oppl. med Na ₂ O:SiO ₂ -forhold på 1:2,4) | 7,48 |
| | Monostearylfosfat | 0,16 |
| | "Dowfax 3B-2" | 0,36 |
| 10 | "Thermphos NW" | 12,0 |
| | "Thermphos N hexa" | 12,0 |
| | Kalium-TPP (50% AI) | 1,6 |
| | Aluminiumstearat | 0,25 |
| | Natriumcarbonat, vannfri | 4,9 |
| 15 | Kaustisk soda-oppløsning (50% NaOH) | 6,2 |
| | "Pharmagel H" | 1,25 |
| | Natriumhypokloritt-oppløsning (11%9 | 1,0 |
| | Vann | resten |
| 20 | pH = 13 - 13,4 | |

Det kan også tilsette mindre mengder av parfyme, farge, etc. til blandingen.

Blandingens ble funnet å ha gode tiksotrope egenskaper, god stabilitet mot fase-separasjon og god variasjon av reologiske egenskaper med tiden.

Eksempel 4

En gellignende tiksotrop flytende ADD ble fremstilt som i eksempel 3, med den endring at 1,6% (50% AI) av kalium-pyrofosfat ble brukt i stedet for kalium-TPP. Det ble oppnådd lignende resultater som ifølge eksempel 3.

Eksempel 5

Den følgende gellignende tiksotrope flytende ADD ble fremstilt ved å følge de samme generelle fremgangsmåter som i eksempel 1:

| 5 | <u>Bestanddeler</u> | <u>Mengde (vekt%</u> |
|----|--|----------------------|
| | Natriumsilikat (47,5% oppløsning med | |
| | Na ₂ :SiO ₂ -forhold på 1:2,4) | 7,48 |
| | Monostearylfosfat | 0,16 |
| | "Dowfax 3B-2" | 0,36 |
| 10 | "Thermophos NW" | 12,0 |
| | "Thermophos N hexa" | 12,0 |
| | Kalium-TPP (50% AI) | 1,6 |
| | Stearinsyre | 0,4 |
| | Natriumcarbonat, vannfri | 5,0 |
| 15 | Kaustisk soda-oppløsning (50% NaOH) | 3,1 |
| | "Pharmagel H" | 0,5 |
| | Natrium-hypokloritt-oppløsning (11%) | 1,0 |
| | Vann | resten |

20 Det kan også tilsettes mindre mengder av parfyme, fargestoff, etc. til blandingen.

25

30

35

Eksempel 6

Den følgende gellignende tiksotrope flytende ADD ble fremstilt ved å følge de samme generelle fremgangsmåter som i eksempel 1:

| 5 | <u>Bestanddeler</u> | <u>Mengde, (vekt%)</u> |
|----|--|------------------------|
| | Natriumsilikat (47,5% oppløsning med $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på 1:2,4) | 7,48 |
| | Monostearylfosfat | 0,16 |
| | "Dowfax 3B-2" | 0,36 |
| 10 | "Thermphos NW" | 12,0 |
| | "Thermphos N hexa" | 12,0 |
| | Kalium-TPP (50% AI) | 1,6 |
| | Behensyre | 0,2 |
| | Natriumcarbonat, vannfri | 5,0 |
| 15 | Kaustisk soda-oppløsning (50% NaOH) | 6,2 |
| | "Pharmagel H" | 0,5 |
| | Natrium-hypokloritt-oppløsning (11%) | 1,0 |
| | Vann | resten |

20 Det kan også tilsettes mindre mengder av parfyme, farge, etc. til blandingen.

P a t e n t k r a v

- 25 1. Vandig, tiksotrop vaskemiddelblanding for automatiske oppvaskmaskiner,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t den basert på vekt omfatter:
- 30 (a) 5-35% natriumtripolyfosfat,
(b) 2,5-20% natriumsilikat,
(c) 0-9% alkalimetallcarbonat,
(d) 0,1-5% vanddispergerbart organisk vaskemiddelaktivt materiale som er stabilt overfor klorblekemiddel,
35 (e) 0-5% skumdemper som er stabil overfor klorblekemiddel,
(f) klor-blekemiddelforbindelse i en mengde som gir 0,2-4% tilgjengelig klor,

- (g) tiksotropt fortykningsmiddel i en mengde som er tilstrekkelig til å gi blandingen et tiksotrop-tall på 2-10,
- (h) 0-8% natriumhydroxyd,
- (i) et middel som stabiliserer fysikalske og rheologiske egenskaper, omfattende 0,5-3% av minst ett kaliumpolyfosfat valgt fra kaliumtripolyfosfat, kaliumpyrofosfat og kaliumhexametafosfat, og 0,1-0,5% av et flervalent metallsalt av en alifatisk fettsyre med fra 8 til 22 carbonatomer eller blanding av to eller flere slike fettsyrer, og
- (j) resten vann.

2. Blanding ifølge krav 1,

karakterisert ved at det flervalente metallsalt omfatter et metall fra gruppe II, III eller IV i det periodiske system.

3. Blanding ifølge krav 1 - 2,

karakterisert ved at det flervalente metallsalt er et aluminium-, sink-, kalsium- eller magnesiumsalt.

4. Blanding ifølge krav 1 - 3,

karakterisert ved at det flervalente metallsalt er aluminiumstearat, kalsiumstearat, sinkstearat eller magnesiumstearat.

5. Blanding ifølge krav 1,

karakterisert ved at fettsyren inneholder fra 12 til 18 carbonatomer.

6. Blanding ifølge krav 1,

karakterisert ved at det tiksotrope fortykningsmiddel (g) er et uorganisk kolloid-dannende leirestoff.

7. Blanding ifølge krav 1 og 6,

karakterisert ved at den inneholder 0,2-0,4 vekt% leirestoff, 0,8-2,0 vekt% kaliumpolyfosfat og 0,2-0,4 vekt% fettsyremetallsalt.