



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 167517

(51) Int. Cl.⁸ C 11 D 3/395

(83)

(21) Patentsøknad nr.	870046	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	06.01.87	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	06.01.87	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	08.07.87
		(44) Utlegningsdag	05.08.91
(71)(73) Søker/Patenthaver	COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park Avenue, New York, NY 10022-7499, US	(72) Oppfinner	NAGARAJ S. DIXIT, Kendall Park, NJ, US

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo. (30) Prioritet begjært 07.01.86, US, nr 816835.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Vandig, tiksotrop, flytende rengjøringsblanding for automatisk oppvaskmaskin og anvendelse av blandingen til rengjøring av service.

(57) Sammendrag

Vandige rengjørende blandinger som inneholder uorganiske byggersalter og andre funksjonelle uorganiske salter, klorblekemiddel og blekemiddelstabilisert vaskemiddel, overføres til tiksotrope flytende blandinger for automatisk oppvaskmaskin ved å innlemme i blandingen små mengder på fra 0,03 - 0,5 vekt% av stearinsyre eller annen langkjedet fettsyre, eller et alkalimetallsalt derav, uten noen annen uorganisk kolloiddannende leire eller annet tiksotropt fortykningsmiddel. Blandingene forblir stabile mot faseparasjon i langvarige tidsrom over et bredt temperaturområde.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører vandig, tiksotrop, flytende rengjøringsblanding for automatisk oppvaskmaskin, samt anvendelse av blandingen til rengjøring av servise.

5 Rengjøringsblandingen ifølge oppfinnelsen har tiksotrope egenskaper, forbedret kjemisk og fysisk stabilitet, og forøkt tilsynelatende viskositet, og er lett dispergerbar i vaskemediet slik at den gir effektiv rengjøring av servise, glasstøy, porselen og lignende.

10 Kommersielt tilgjengelige oppvaskmidler for husholdningsmaskiner som er fremstilt i pulverform, har flere ulemper, f.eks. ujevn sammensetning, kostbare operasjoner nødvendig ved fremstillingen, tilbøyelighet til sammenklebing ved lagring ved høy luftfuktighet som fører til dannelse av klumper som er vanskelige å dispergere, støver slik at de er en kilde
15 for særlig irritasjon hos brukere som lider av allergier, og tilbøyelighet til sammenklebing i oppvaskmaskinens dispenser. Flytende former av slike blandinger kan imidlertid generelt ikke brukes i automatiske oppvaskmaskiner på grunn av sterk skumming, uakseptabelt lave viskositetsverdier og umåtelig
20 høy alkalitet.

Nyere forsknings- og utviklingsaktivitet har fokusert på gelformen eller den "tikstrophe" form av slike blandinger, som er utilstrekkelig viskøs til å forbli "forankret" i dispenserbeholderen i oppvaskmaskinen, og som dessuten gir flekkrester på servise, glasstøy, porselen og lignende. Ideelt
25 bør tiksotrope rensblandinger være sterkt viskøse i en hvilende tilstand, Bingham-plastiske av natur og ha forholdsvis høye verdier for flytespenning. Når de utsettes for skjærkrefter, slik som å bli rystet i en beholder eller klemt gjennom en
30 åpning, bør de imidlertid hurtig fluidisere og, og etter opphør av den påførte skjærkraft, hurtig vende tilbake til den høyviskositets/Bingham-plastiske tilstand. Stabilitet er likeledes av stor betydning, dvs. at det ikke bør være noe betydelig tegn på fase-separasjon eller utflytning etter langvarig
35 hensetting.

Tilveiebringelsen av blandinger i gelform med de ovenfor nevnte egenskaper for automatiske oppvaskmaskiner har således hittil vist seg problematisk, særlig når det gjelder

167517

2

blandinger for bruk i oppvaskmaskiner i hjemmet. For effektiv
anvendelse er det vanligvis anbefalt at vaskemidlet for den
automatiske oppvaskmaskin, heretter også betegnet ADD, inne-
holder (1) natriumtripolyfosfat (NaTPP) for å bløtgjøre eller
5 binde opp mineraler i hardt vann og emulgere og/eller pepti-
sere smuss, (2) natriumsilikat for å tilføre den nødvendige
alkalitet for effektiv vaskevirkning og for å gi beskyttelse
for fin porselensglasur og mønstere, (3) natriumcarbonat som
vanligvis ansees som en eventualitet, for å øke alkalitet,
10 (4) et klorfrigjørende middel for å hjelpe til med fjerningen
av smussflekker som fører til vannflekking, og (5) skumfjerner/
overflateaktivt middel for å redusere skum, og derved øke
maskineffektiviteten og tilføre nødvendig vaskeeffekt.
Se f.eks. SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of
15 Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Rengjøringsmidler
som kommer opp mot de ovenfor beskrevne blandinger, er som
oftest væsker eller pulvere. Det har vist seg vanskelig å kom-
binere slike bestanddeler i en gelform som er effektiv ved
bruk i hjemmevaskemaskin. Generelt unngås det i slike blan-
20 dinger hypoklorittblekemiddel ettersom det er tilbøyelig til
å reagere med andre kjemisk aktive bestanddeler, særlig over-
flateaktivt middel, derved bryte ned det oppslemmende eller
tiksotrope middel og skade dets effektivitet. Således beskrives
det i US patentskrift nr. 4 115 308 tiksotrope pastaer for
25 automatiske oppvaskmaskiner som inneholder et suspensjons-
middel, f.eks. CMC, syntetiske leirestoffer eller lignende,
uorganiske salter, deriblant silikater, fosfater og polyfos-
fater, en liten mengde overflateaktivt middel og en skum-
demper. Blekemiddel er ikke beskrevet. US patentskrift
30 nr. 4 147 650 beskriver en lignende blanding som eventuelt om-
fatter Cl-(hypokloritt) som blekemiddel, men ikke noe orga-
nisk overflateaktivt middel eller noen skumdemper. Produktet
beskrives dessuten som en vaskemiddelopslemming uten noen
tilsynelatende tiksotrope egenskaper.
35 US patentskrift nr. 3 985 668 beskriver slipende skure-
rensemidler med gellignende konsistens som inneholder (1)
suspensjonsmiddel, fortrinnsvis leirestoffer av smectitt- og
attapulgittypen, (2) slipemiddel, f.eks. silikasand eller

• perlitt, og (3) fyllstoff som omfatter pulverformede polymerer med lav densitet, ekspandert perlitt og lignende, som har en oppdrift og således stabiliserende virkning på blandingen i tillegg til å tjene som et volumøkende middel, som derved erstatter vann som ellers ville være tilgjengelig for uønsket dannelse av et supernatantlag på grunn av utsivning og fasedestabilisering. De ovenfor nevnte er vesentlige bestanddeler. Eventuelle bestanddeler omfatter hypoklorittblekemiddel, blekestabilt overflateaktivt middel og buffer, f.eks. silikater, carbonater og monofosfater. Byggere, slik som NaTPP, kan være inkludert som ytterligere eventuelle bestanddeler for å tilføre eller supplere en byggende funksjon som ikke tilveiebringes ved hjelp av bufferen, idet mengden av slik bygger ikke overskrider 5% av den totale blanding ifølge patentet. Opprettholdelse av de ønskede pH-nivåer (større enn) 10 oppnåes ved hjelp av buffer/bygger-bestanddelene. Høy pH hevdes å minimalisere dekomponering av klorblekemiddel og uønsket gjensidig påvirkning mellom overflateaktivt middel og blekemiddel. Når NaTPP er tilstede, er det begrenset til 5% som angitt. Skumdreper er ikke beskrevet.

I GB patentsøknader nr. 2 116 199A og 2 140 250A er det beskrevet flytende ADD-blandinger med egenskaper som på ønskelig måte er karakteristisk for tiksotrop struktur av gel-type og som omfatter hver av de forskjellige bestanddelene som er nødvendige for effektiv vaskevirkning i en automatisk oppvaskmaskin. Den normalt gellignende vandige vaskemiddelblanding for automatiske oppvaskmaskiner med tiksotrope egenskaper omfatter følgende bestanddeler på vektbasis:

- (a) 5 - 35% alkalimetalltripolyfosfat,
- (b) 2,5 - 20% natriumsilikat,
- (c) 0 - 9% alkalimetallcarbonat,
- (d) 0,1 - 5% organisk vaskemiddelaktivt materiale som er klorblekemiddelstabil og vandispergerbart,
- (e) 0 - 5% skumdemper som er stabil overfor klorblekemiddel,
- (f) klorblekemiddeleforbindelse i en mengde som gir ca. 0,2 - 4% tilgjengelig klor,

(g) tiksotropt fortykningsmiddel i en mengde som er tilstrekkelig til å gi blandingen et tiksotropitall på ca. 2,5 - 10, og

(h) natriumhydroxyd etter behov for å regulere pH.

5 ADD-blandingene sammensatt på denne måte er lavtskum-
mende, lett oppløselige i vaskemediet og svært effektive ved
pH-verdier som er best når det gjelder å bidra til forbedret
rengjøringsvirkning, dvs. pH 10,5 - 13,5. Blandingene har van-
ligvis en gelkonsistens, dvs. at de er et svært viskøst,
10 opakt gelélignende materiale med Bingham-plastisk karakter
og således forholdsvis høye flytespenninger. Følgelig er det
nødvendig med en bestemt skjærkraft for å initiere eller øke
flyt, slik som ville blitt oppnådd i dispenserbeholderen med
omrøring i en automatisk oppvaskmaskin under drift. Under slike
15 betingelser fluidiseres blandingen hurtig og dispergeres lett.
Når skjærkraften avbrytes, vender væskeblandingens hurtig til-
bake til en høy-viskositets, Bingham-plastisk tilstand som
ligger nært opp til dens tidligere konsistens.

20 I US patentskrift nr. 4 511 487 beskrives en lavtskum-
mende vaskemiddelpasta for oppvaskmaskiner. Det patenterte
tiksotrope rengjøringsmiddel har en viskositet på minst 30
Pa.s ved 20°C bestemt med et rotasjonsviskosimeter ved en
spindelhastighet på 5 omdreininger pr. minutt. Blandingens er
basert på en blanding av fint oppdelt hydratisert natriummeta-
25 silikat, en aktiv klorforbindelse og et fortykningsmiddel
som er et foliert silikat av hektorittypen. Små mengder ikke-
ioniske tensider og alkalimetallcarbonater og/eller hydro-
xyder kan brukes.

30 Dannelsen av organoleirer ved reaksjon mellom leire-
stoffer (slik som bentonitt og hektoritt) og organiske for-
bindelser, slik som kvaternære ammoniumsalter, er også blitt
beskrevet (W.S. Mardis, JAOCs, vol. 61, nr. 2, s. 382 (1984)).

35 Mens disse tidligere beskrevne flytende ADD-blandinger
ikke har eller i en mindre grad har én eller flere av de oven-
for beskrevne mangler, er det funnet at i praksis er det på-
krevet med ennå ytterligere forbedringer med hensyn til
fysisk stabilitet for å øke holdbarhetstiden til produktet
og derved gjøre det mer akseptabelt for forbrukeren.

Ifølge tidligere kjent teknikk forbedres den fysiske stabilitet til leirebaserte tiksotrope flytende blandinger ved tilsetning av små mengder, f.eks. fra ca. 0,02 til 1 vekt%, av et flervalent metallsalt av en langkjedet fettsyre, slik som aluminiumstearat.

Selv om kombinasjonen av leire som fortykningsmiddel, og fettsyresalt som stabiliseringsmiddel, er funnet å gi tilfredsstillende langvarig stabilitet, slik som fravær av fase-separasjon i et tidsrom på opp til 12 uker eller mer, har tilsetningen av leire til disse blandingsene flere ulemper.

Når det brukes leirefortykningsmidler, er f.eks. tilsetningsrekkefølgen av de forskjellige bestanddeler og reguleringen av prosessbetingelsene under dannelselse av blandingsene av avgjørende betydning for å oppnå de ønskede tiksotrope egenskaper og lavtskummende kjennetegn. I tillegg er leirefortykningsmidlene ekspanderende materialer og kan bidra betydelig til prisen på sluttproduktet for forbrukeren. I noen tilfeller kan leirefortykningsmidlene faktisk virke inn på den totale rengjøringsvirkning.

Følgelig er det et formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe stabile, tiksotrope, vandige rengjøringsmidler hvor bruken av leirefortykningsmidler unngås.

Det er et annet formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe flytende ADD-blandinger med tiksotrope egenskaper og med forbedret fysisk stabilitet og forbedrede rheologiske egenskaper.

Det er nok et annet formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe tiksotrope, flytende ADD-blandinger med reduserte nivåer av tiksotropt fortykningsmiddel uten på ugunstig måte å påvirke de generelt høye viskositetsverdier ved lave skjærhastigheter, og lave viskositetsverdier ved høye skjærhastigheter, som er karakteristisk for de ønskede tiksotrope egenskaper.

Mer generelt er det et formål med oppfinnelsen å tilveiebringe stabile, vandige, tiksotrope, flytende, ikke-leirbaserte rengjøringsblandinger for automatiske oppvaskmaskiner, ved å innlemme i den leirfri vandige suspensjon en mindre mengde av en fettsyre som virker til å inhibere bunnfelling av oppslemmede partikler og forhindrer fase-separasjon.

Disse og andre formål ved oppfinnelsen som vil bli lettere forstått ut fra den nærmere beskrivelse nedenunder og foretrukkede utførelsesformer av denne, oppnåes ved å innlemme i en vandig flytende vaskemiddelblanding en liten, men effektiv, bestemt mengde av et ikke-leirholdig, ikke-polymert tiksotrop middel som er en alifatisk fettsyre. Nærmere bestemt er det ifølge oppfinnelsen tilveiebragt en normal gelignende vaskemiddelblanding for automatiske oppvaskmaskiner hvor det er innlemmet fra 0,03 til 0,5 vekt% av blandingen av en alifatisk fettsyre med 8-22 carbonatomer, dimerer eller trimerer derav, som virker til å inhibere bunnfelling av de oppslemmede partikler, slik som alkalimetallbyggersalter, etc., uten at det er påkrevet med noe leire-, polymert eller annet fortykningsmiddel.

I overensstemmelse med dette tilveiebringer foreliggende oppfinnelse en vandig, tiksotrop, flytende rengjøringsblanding for automatisk oppvaskmaskin som er kjennetegnet ved at den på vektbasis omfatter:

- (a) 5 - 35% alkalimetalltripolyfosfat,
- (b) 2,5 - 40% natriumsilikat,
- (c) 0 - 9% alkalimetallcarbonat,
- (d) 0,1 - 5% klorblekemiddelstabil, vandispergerbart, organisk, vaskemiddelaktivt materiale,
- (e) 0 - 5% klorblekemiddelstabil skumdemper,
- (f) klorblekemiddeleforbindelse i en mengde som gir 0,2 - 4% tilgjengelig klor,
- (g) 0,03 - 0,5% av en alifatisk fettsyre med 8-22 carbonatomer, dimerer eller trimerer derav,
- (h) 0 - 8% natriumhydroxyd
- (i) resten vann.

I tilknytning til dette tilveiebringer oppfinnelsen også en anvendelse av blandingen for rengjøring av servise i en automatisk oppvaskmaskin med et vandig vaskebad som inneholder en effektiv mengde av den flytende rengjøringsblanding for automatiske oppvaskmaskiner (LADD) som beskrevet ovenfor. Ved anvendelsen kan LADD-blanding lett helles inn i dispenserbeholderen i den automatiske oppvaskmaskin og vil i løpet av bare noen få sekunder straks fortykkes til sin

normale gellignende eller pastaaktige tilstand slik at den sikkert holdes tilbake i dispenserbeholderen inntil skjærkrefter på nytt tilføres, slik som ved vannspruten fra oppvaskmaskinen.

5 Oppfinnelsen vil nedenunder bli beskrevet nærmere ved hjelp av bestemte utførelsesformer og ved hjelp av følgende tegning hvor figuren er en grafisk fremstilling av tiksotrop-tall for to forskjellige blandinger ifølge foreliggende oppfinnelse og en leirefortykket flytende vaskemiddelblanding for
10 automatiske oppvaskmaskiner slik som beskrevet i GB patentsøknad nr. 2 140 450A.

LADD-produktene ifølge de tidligere beskrivelser i de ovenfor nevnte GB patentsøknader nr. 2 116 199A og 2 140 450A, og ifølge annen kjent teknikk oppviser forbedrede rheologiske
15 egenskaper bestemt ved å teste produktviskositet som en funksjon av skjærhastighet. Blandingene oppviste høyere viskositet ved en lav skjærhastighet og lavere viskositet ved en høy skjærhastighet, idet dataene indikerer effektiv fluidisering og geldannelsen godt innenfor de skjærhastigheter som
20 foreligger i oppvaskmaskiner av standard type. I praksis betyr dette forbedrede helle- og virkningsegenskaper, samt mindre utsliving i maskinens dispenserbeholder sammenlignet med tidligere kjente flytende eller gelformede ADD-produkter. For tilførte skjærhastigheter som svarer til 3 - 30 rpm varierte viskositetsverdiene (Brookfield) tilsvarende fra ca. 10.000 -
25 30.000 cps til ca. 3000 - 7000 cps målt ved værelsetemperatur ved hjelp av et LVT Brookfield viskosimeter etter 3 minutter under anvendelse av en spindel nr. 4. En skjærhastighet på 7,4 sekunder⁻¹ tilsvarer en spindel-rpm på ca. 3. En omtrentlig 10 ganger økning i skjærhastighet gir ca. 3 til 9 ganger
30 reduksjon i viskositet. Blandingene ifølge den tidligere oppfinnelse oppviser således terskelfluidiseringer ved lavere skjærhastigheter og en betydelig større utstrekning når det gjelder trinnvise økninger i skjærhastighet versus trinnvis
35 reduksjon i viskositet. Denne egenskap hos LADD-produktene

ifølge den tidligere oppfinnelse er oppsummert som en tiksotropisk indeks (TI) som er forholdet mellom den tilsynelatende viskositet ved 3 rpm og ved 30 rpm. De tidligere kjente blandinger har en TI på 2 til 10. LADD-blandingene bør oppvise vesentlig og hurtig tilbakevending til den tidligere konsistens i hvilende tilstand når skjærkraften avbrytes.

Mens bestemmelsen av tiksotropisk indeks TI som et forhold mellom tilsynelatende viskositet ved 3 og ved 30 rpm gir et tilfredsstillende mål på produktanvendbarhet, har videre forskning og erfaring vist at et mer pålitelig mål for tiksotropisk indeks og produktanvendbarhet som et flytende ADD, fåes ved å bestemme tiksotropien som et mål for arealet i den hysteresesløyfe som fåes ved plotting, under de betingelser som er beskrevet nedenunder, av skjærspenning, S , som en funksjon av skjærhastighet, $\dot{\eta}$, når skjærhastigheten økes fra 0 til en maksimumsverdi og deretter vender tilbake til 0. Dess større området i hysteresesløyfen er, dess større er den tiksotropiske indeks. Uttrykt som tilsynelatende viskositet er det også blitt bekreftet at så lenge som viskositeten ved værelsetemperatur ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) målt i et Brookfield viskosimeter HATD under anvendelse av en spindel nr. 4 ved 20 rpm, er mindre enn ca. 20.000 cps, kan blandingen lett rystes slik at en tiksotrop blanding lett kan "fluidisere" eller "flytende-gjøres" slik at produktet kan dispenseres gjennom en konvensjonell utklemningsflaske eller annen passende dispenser.

Foreliggende oppfinnelse er basert på den overraskende oppdagelse at de samme eller forbedrede rheologiske egenskaper og fysisk stabilitet, dvs. resistens mot faseseparasjon, bunnfelling, etc., som i de tidligere kjente flytende vandige ADD-blandinger, kan oppnåes ved betydelig lavere kostnad og uten noen spesielle bearbeidingskrav, ved å tilsette en liten men effektiv mengde av en langkjedet fettsyre til blandingen i stedet for det tiksotrope leirefortykningsmiddel, og eventuelt også metallsaltet av fettsyren. Samtidig kan det oppnåes forbedringer med hensyn til flekking og filmdannelse (dvs. færre flekker og redusert filmdannelse).

Som et eksempel på forbedringen med hensyn til rheologiske egenskaper i forhold til en standard leirebasert tiksot-

trop flytende ADD, vises det til den vedlagte tegning som er en plotting av skjærspenning, S , som en funksjon av skjærhastighet, $\dot{\gamma}$, for en leirebasert LADD (3 vekt% leire) (kurve 1), og for to lignende LADD-blandinger hvor leiren er erstattet av 0,06 vekt% stearinsyre (kurve 2) eller av 0,08 vekt% stearinsyre (kurve 3). Skjærspenning, S , måles i et statisk forsøk under anvendelse av en Haake RV-3 maskin forsynt med en koaksialbeholder. Prøven plasseres i den ytre beholder og den indre beholder roteres ved hjelp av maskinen ved progressivt økende skjærhastigheter til et maksimum på 13 sekunder⁻¹, og deretter reduseres skjærhastigheten progressivt til 0. Responsen måles automatisk som skjærspenning. Forsøkene ble utført ved å bruke et MV II sensorsystem (konstante verdier, $A = 3,76 \text{ Pa}$, $M = 0,9 \text{ sek}^{-1}$). Arealet mellom de resulterende krumme linjer for hver prøve er et mål for tiksotropi, idet større arealer indikerer høyere tiksotropi. Flytepunktet for hver prøve kan også bestemmes ut fra kurvene som er vist i figuren; flytepunktet er den maksimale spenning i kurven for skjærspenning versus skjærhastighet. Samtidig er den fysiske stabilitet slik at selv etter 6 uker eller mer, over temperaturområder som strekker seg fra nær frysepunktet til 40°C og mer, gjennomgår blandingene som inneholder fett-syrefortykningsemidlene ikke noen synlig faseseparasjon.

De foretrukne langkjedede fettsyrer er de høyerealfatiske fettmonocarboxylsyrer med fra 8 til 22 carbonatomer, fortrinnsvis fra 10 til 20 carbonatomer, og særlig foretrukket fra 12 til 18 carbonatomer, inkludert carbonatomet i carboxylgruppen i fettsyren. Polycarboxylsyrer kan også brukes. Det alifatiske radikal kan være mettet eller umettet, og kan være rettkjedet eller forgrenet. Det er foretrukket med rettkjedede mettede fettsyrer. Blandinger av fettsyrer kan brukes, slik som de som er avledet fra naturlige kilder, slik som talgfettsyre, kokosnøttfettsyre, soyafettsyre, etc., eller fra syntetiske kilder som er tilgjengelige fra industrielle fremstillingsprosesser.

Således omfatter eksempler på fettsyrer som kan brukes som fortykningsmidler i stedet for leire- eller polymerfortykningsemidlene, f.eks. decansyre, laurinsyre, dodecansyre,

palmitinsyre, myristinsyre, stearinsyre, oljesyre, eicosan-
syre, talgfettsyre, kokosnøttfettsyre, soyafettsyre og blan-
dinger av disse syrene. I tillegg kan også dimerene eller
trimerene av disse syrene brukes. Stearinsyre og blandede
5 fettsyrer, f.eks. kokosfettsyre, er foretrukket.

Innenfor områdene til carbonkjedelengder hos monocar-
boxylfettsyrene som her er angitt, er viskositeten til pro-
duktet tilbøyelig til å avta etterhvert som antallet carbon-
atomer i monocarboxylfettsyren avtar. Ingen systematiske
10 trender er iaktatt for dimerene eller trimerene eller fler-
basiske carboxylsyrer.

Mengden av fettsyrefortykningmiddel for å oppnå de
ønskede verdier for tiksotropi og fysisk stabilitet vil av-
henge av slike faktorer som egenskapene til fettsyren, den
15 vaskemiddelaktive forbindelse, de uorganiske saltene, særlig
TPP, de øvrige LADD-bestanddelene, samt de forventede lagrings-
og transportbetingelser.

Generelt gir imidlertid mengder av det tiksotrope fett-
syremiddel i området fra 0,03 til 0,5%, fortrinnsvis fra 0,03
20 til 0,2%, særlig foretrukket fra 0,03 til 0,08%, den lang-
varige stabilitet og fravær av faseparasjon etter henstand
eller under transport både ved lave og forhøyede temperaturer,
som er påkrevet for et kommersielt tilgjengelig produkt.

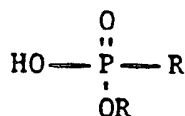
Generelt står LADD-effektivitet i direkte forhold til
25 (a) tilgjengelige klornivåer, (b) alkalitet, (c) oppløse-
lighet i vaskemedium og (d) skumhinhibering. Det er fore-
trukket at pH i LADD-blandingen er minst ca. 9,5, helst fra
10,5 til 13,5 og aller helst minst ca. 11,5. Ved forholdsvis
lave pH-verdier er LADD-produktet for viskøst, dvs. nærmest
30 fast, og fluidiserer ikke lett under de skjærkraftnivåer som
skapes i dispenserbeholderen under normale driftsbetingelser
for maskinen. Egentlig taper blandingen mye, om ikke alt,
av sin tiksotrope karakter. Tilsetning av NaOH er således ofte
påkrevet for å øke pH til de ovenfor nevnte områder, og for å
35 øke flytbarhetsegenskapene. Tilstedeværelsen av karbonat er
også ofte påkrevet ettersom det virker som en buffer som
hjelper til å opprettholde det ønskede pH-nivå. Overskudd
karbonat må imidlertid unngås ettersom det kan forårsake

dannelse av nållignende krystaller av carbonat og derved forstyrre stabiliteten, tiksotropien og/eller vaskevirkningen av LADD-produktet, samt forstyrre dispenserbarheten til produktet fra f.eks. utklemningsflasker. Kaustisk soda, (NaOH) tjener den ytterligere funksjon å nøytralisere fosfor- eller fosfonsyreester-skumdemper når det er tilstede. 0,5 - 3 vekt% NaOH og 2 - 9 vekt% natriumcarbonat i LADD-blandingene er typisk, selv om det bør legges merke til at tilstrekkelig alkalitet kan tilveiebringes ved hjelp av NaTPP og natrium-silikatet.

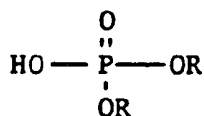
NaTPP kan anvendes i LADD-blandingen i et område fra 5 til 35 vekt%, fortrinnsvis 20 - 30 vekt%, og bør fortrinnsvis være fri for tungmetall som er tilbøyelig til å dekomponere eller inaktivere det foretrukne natriumhypokloritt og andre klorblekemiddelforbindelser. NaTPP kan være vannfritt eller hydratisert, inkludert det stabile hexahydrat med en hydratiseringsgrad på 6 som tilsvarer ca. 18 vekt% vann eller mer. På bakgrunn av stabiliteten til hexahydratet er faktisk tilstedeværelsen av noe hydratiseringsvann svært effektivt ettersom det antas å tjene til å danne krystallasjonskim av det stabile hexahydrat som fremmer hydratisering og oppløseliggjøring av de gjenværende NaTPP-partikler. Dersom bare hexahydratet brukes, kan vaskemiddelproduktet være for flytende og kan ha liten, om noen, tiksotrop karakter. Dersom på den annen side bare det vannfrie NaTPP brukes, kan produktet i noen tilfeller være for tykt og derfor uegnet. Særlig foretrukne LADD-blandinger oppnåes f.eks. når det brukes et 0,5:1 til 2:1 vektforhold mellom vannfritt og hexahydratisert NaTPP, idet verdier på ca. 1:1 er særlig foretrukket.

Skuminhivering er viktig for å øke oppvaskmaskinens effektivitet og minimalisere destabiliserende virkninger som kan oppstå på grunn av nærværet av skumoverskudd i vaskemaskinen under bruk. Skum kan reduseres tilstrekkelig ved hjelp av passende utvelgelse av typen og/eller mengden av vaskemiddelaktivt materiale som er den viktigste skumproduserende bestanddel. Graden av skumming er også noe avhengig av vaskevannets hardhet i maskinen, slik at passende regulering av de forholdsvise mengder av NaTPP som har en vann-

bløtgjørende virkning, kan hjelpe til å gi den ønskede grad av skuminhivering. Det er imidlertid generelt foretrukket å inkludere en klorblekemiddelstabil skumdemper eller -inhibitor. Særlig effektiv er alkylfosfonsyreesterne med formelen:



f.eks. tilgjengelig i handelen som "PCUK-PAE", og spesielt alkylsyrefosfatesterne med formelen



f.eks. tilgjengelig i handelen som "SAP" og "LPKn-158", hvor én eller begge R-gruppene i hver estertype uavhengig av hverandre kan være en C₁₂-C₂₀ alkylgruppe. Blandinger av de to typene, eller hvilke som helst andre klorblekemiddelstabile typer, eller blandinger av mono- og di-estere av den samme type, kan anvendes. Særlig foretrukket er en blanding av mono- og di-C₁₆-C₁₈ alkylsyrefosfatestere, slik som mono-stearyldistearylsyrefosfater 1,2/1. Når skumdemper anvendes, er det typisk med andeler på 0,01 - 5 vekt%, fortrinnsvis 0,1 - 5 vekt%, særlig 0,1 - 0,5 vekt%, i blandingen, idet vektforholdet mellom vaskemiddelaktiv forbindelse (d) og skumdemper (e) vanligvis varierer fra 10:1 til 1:1, og fortrinnsvis fra 4:1 til 1:1. Andre skumfjernere som kan brukes omfatter f.eks. de kjente silikoner.

Selv om hvilken som helst klorblekemiddelforbindelse kan anvendes i blandingene ifølge oppfinnelsen, slik som diklorisocyanurat, diklordimethylhydantoin eller klorert TSP, er det foretrukket med alkalimetallhypokloritt, f.eks. kalium-, lithium-, magnesium- og særlig natriumhypokloritt. Blanding bør inneholde tilstrekkelig klorblekeforbindelse til å gi

0,2 - 4 vekt% tilgjengelig klor, f.eks. bestemt ved surgjøring av 100 deler av blandingen med overskudd saltsyre. En oppløsning som inneholder 0,2 - 4 vekt% natriumhypokloritt, inneholder eller gir grovt sett den samme prosentdel tilgjengelig klor. Det er særlig foretrukket med 0,8 - 1,6 vekt% tilgjengelig klor. F.eks. kan med fordel en natriumhypokloritt-oppløsning (NaOCl) med 11 - 13% tilgjengelig klor brukes i mengder fra 3 til 20%, fortrinnsvis 7 - 12%.

Natriumsilikatet som gir alkalitet og beskyttelse av harde overflater, slik som fin porselenglasur og -mønster, anvendes i en mengde som varierer fra 2,5 til 40 vekt%, fortrinnsvis 10 til 35 vekt%, i blandingen. Ved de høyere nivåer som her er angitt, f.eks. ved nivåer som er høyere enn ca. 10 vekt%, gir silikatet også økt antiflekkvirkning. Natriumsilikatet tilsettes generelt i form av en vandig oppløsning, fortrinnsvis med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på 1:2,2-1:2,8, f.eks. 1:2,4. De fleste av de øvrige bestanddeler i blandingen, særlig NaOH, natriumhypokloritt og skumdemper kan også tilsettes i form av en vandig dispersjon eller oppløsning.

Vaskemiddelaktivt materiale som her kan anvendes, må være stabilt i nærvær av klorblekemiddel, særlig hypoklorittblekemiddel, og de som tilhører de organiske anioniske, aminoxyd-, fosfinoxyd-, sulfoxyd- eller betaintypene av overflateaktive vandige dispergerbare midler, er foretrukket, idet de førstnevnte anioniske er mest foretrukket. De brukes i mengder som varierer fra 0,1 til 5%, fortrinnsvis 0,3 til 2,0%. Særlig foretrukne overflateaktive midler er de rettkjedede eller forgrenede alkalimetallmono- og/eller -di-(C_8 - C_{14})alkyldifenyl-oxymono- og/eller -disulfater, kommersielt tilgjengelige f.eks. som Dowfax® 3B og Dowfax® 2A-1. Generelt er alkanulfonatene tilbøyelige til å skade, om ikke ødelegge, tikso-tropi, idet de er funnet å øke viskositeten overdrevent mye og derved forårsake alvorlige skjærkraftproblemer. I tillegg bør det overflateaktive middel være forenlig med de øvrige bestanddelene i blandingen. Andre egnede overflateaktive midler omfatter de primære alkylsulfater, alkylsulfonater, alkylarylsulfonater og sekundære alkylsulfater. Eksempler omfatter natrium- C_{10} - C_{18} -alkylsulfater, slik som natriumdodecylsul-

fat og natriumtalgalkoholsulfat, natrium-C₁₀-C₁₈-alkansulfonater, slik som natriumhexadecyl-1-sulfonat, og natrium-C₁₂-C₁₈-alkylbenzensulfonater, slik som natriumdodecylbenzensulfonater, de tilsvarende kaliumsalter kan også anvendes.

5 Som andre egnede overflateaktive midler eller vaske- midler, har de overflateaktive midlene av aminoxydtype vanligvis strukturen RR^1SO , hvor hver R er en lavere alkylgruppe, f.eks. methyl, og R^1 er en langkjedet alkylgruppe med 8 - 22 carbonatomer, f.eks. en lauryl-, myristyl-, palmi- 10 tyl- eller cetylgruppe. I stedet for et aminoxyd kan det anvendes et tilsvarende overflateaktivt middel av fosfinoxydtype, R_2R^1PO , eller sulfoxydtype, RR^1SO . Overflateaktive midler av betaintype har vanligvis strukturen $R_2R^1N - R''COO^-$, hvor hver R er en laverealkylengruppe med 1 - 5 carbonatomer. 15 Bestemte eksempler på disse overflateaktive midlene er lauryl- dimethylaminoxyd, myristyldimethylaminoxyd, de tilsvarende fosfinoxyder og sulfoxyder, og de tilsvarende betainer, deri- blant dodecyldimethylammoniumacetat, tetradecyldiethylammo- niumpentanoat, hexadecyldimethylammoniumhexanoat. Av hensyn 20 til den biologiske nedbrytbarhet bør alkylgruppene i disse overflateaktive midlene være rettkjedede, og slike forbindel- ser er foretrukket.

Overflateaktive midler av den ovenfor nevnte type som alle er velkjente innen teknikken, er f.eks. beskrevet i US 25 patentskrifter nr. 3 985 668 og 4 271 030.

Vannmengden som befinner seg i disse blandingene, bør selvfølgelig være hverken så høy at den gir urimelig lav visko- sitet og fluiditet, eller så lav at den gir urimelig høy viskositet og lav flytbarhet, idet tiksotropiske egenskaper 30 i begge tilfellene reduseres eller ødelegges. Mengden be- stemmes lett ved hjelp av rutineforsøk i hvert spesielle til- felle, og varierer vanligvis fra 25 til 75 vekt%, fortrinns- vis fra 55 til 65 vekt%. Vannet bør også fortrinnsvis være avionisert eller bløtgjort.

35 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 natrium- benzen-, -toluen-, -xylen- og -cumensulfonatene, preserverings-

midler, fargestoffer og pigmenter og lignende, som alle selvfølgelig er stabile overfor klorblekemiddelforbindelser og høy alkalitet (egenskaper hos alle bestanddelene). Særlig foretrukket for farging er de klorerte fhtalocyaninene og polysulfidene av aluminosilikat som gir henholdsvis tiltalende grønne og blå farger. TiO_2 kan anvendes for å hvitgjøre eller nøytralisere utiltalende nyanser.

De flytende ADD-blandinger ifølge oppfinnelsen anvendes lett på kjent måte til vasking av serviser, annet kjøkkentøy 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 spesielt beskrevet i forbindelse med dens anvendelse i flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner, vil det lett forstås av fagfolk innen teknikken at fordelene ved tiksotropi og fysisk stabilitet som oppnåes ved tilsetningen av fettsyren, kan gjelde like godt for erstatning av leireholdige eller polymere fortykningsmidler i andre leire- eller polymerbaserte tiksotrope suspensjoner, slik som skuremasseblandingene som er beskrevet i det tidligere nevnte US patentskrift nr. 3 985 668, dentale pastaer og lignende.

Oppfinnelsen kan utøves på forskjellige måter og en rekke bestemte utførelsesformer vil bli beskrevet i eksemplene nedenunder for å illustrere oppfinnelsen.

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

Eksempel 1

For å vise virkningen av fettsyrefortykningsmidlet ble det fremstilt flytende ADD-blandinger med varierende mengder fettsyre som tiksotrop fortynningsmiddel (forsøk 1, 2 og 3), som vist i tabell 1. For sammenligning ble en lignende blanding (forsøk nr. 4) som svarer til blandingen ifølge eksempel 1 i GB patentsøknad nr. 2 140 450A, fremstilt ifølge den fremgangsmåte som er beskrevet i eksemplet.

Tabell 1

<u>Bestandsdel</u>	<u>Forsøk 1</u>	<u>Forsøk 2</u>	<u>Forsøk 3</u>	<u>Forsøk 4</u>
Vann	32,99	32,96	32,94	41,92
Stearinsyre	0,03	0,06	0,08	-
5 Leire ("Gel White GP")	-	-	-	3,00
Natriumsilikat (47,5% oppløsning med Na ₂ O:SiO ₂ -forhold 1:2,4)	25,00	25,00	25,00	13,73
10 Natriumtripolyfosfat (praktisk talt vannfritt, dvs. 3% vann)	12,00	12,00	12,00	12,00
Natriumtripolyfosfat- hexahydrat	12,00	12,00	12,00	12,00
15 Natriumcarbonat (soda)	7,00	7,00	7,00	7,00
Natriumhypokloritt 13% tilgj. klor)	7,61	7,61	7,61	7,61
20 Overflateaktivt middel (Dowfax® 3B-2, 45% Na- mono- og -di-decyldi- fenyloxyddisulfonat, vandig opp- løsning)	0,80	0,80	0,80	0,80
25 Antiskummiddel ("LPKn 158", blanding av mono- og di- stearyl (C ₁₆ -C ₁₈) alkyl- estere av fosforsyre, mol-forhold ca. 1:1,3)	0,16	0,16	0,16	0,16
Oppløsning av kaustisk soda (50% NaOH)	2,40	2,40	2,40	2,40
Fargestoff ("Graphitol Green")	0,01	0,01	0,01	0,01
30	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

En prøve av hver av blandingene ifølge forsøk nr. 2 og 3 og den leirebaserte sammenligningsblanding (forsøk nr. 4) ble utsatt for skjærspenningsmålingen under anvendelse av Haake RV-3 maskinen som beskrevet ovenfor for å bestemme den tiksotropiske indeks og flytepunktet. Resultatene er vist i figuren hvor kurve 1 er basert på prøven fra forsøk nr. 4, kurve 2 er basert på prøven fra forsøk nr. 2 og kurve 3 er

basert på prøven fra forsøk nr. 3. Verdien for flytepunkt, den maksimale verdi for skjærspenning, S , er vist i tabell 2.

Andre egenskaper er også vist i tabell 2, deriblant den tilsynelatende viskositet, η , målt på en 24 timer gammel prøve under anvendelse av et Brookfield HATD viskosimeter under anvendelse av en spindel nr. 4 ved 20 rpm ($T = 221 \pm C$); densitet; kapillær dreneringshastighet; stabilitet og sentrifugering. Kapillær dreneringshastighet (CDR) er et mål for stabilitet, idet høyere verdier angir høyere stabilitet. CDR-målinger ble gjort ved hjelp av følgende fremgangsmåte: filterpapir Whatman nr. 1 med en avmerket sirkel med diameter 6,4 cm ble lagt på en plan glassplate, 10 cm x 10 cm. Et 6,4 cm langt plastrør med 3,4 cm diameter ble plassert i en opprettstående stilling midt i sirkelen. Røret ble fylt med prøven av flytende ADD-blanding (etter henstand i 1 dag). Den tiden som trengtes for at oppløsningsmidlet skulle sive ut av røret og nå den avmerkede sirkel, ble målt. Tiden ble målt på tre sider av sirkelen og gjennomsnittsverdien utregnet. Kortere tider betyr at gelen ikke holder oppløsningsmidlet (vann) tilbake med hell, slik at dette kan sive inn i filterpapiret. Tidsrom som er større enn ca. 7 minutter (alle prøver), er akseptable. Stabilitetsmålingen ble gjort ved å plassere prøven i en glassflaske som ble hensatt ved værelsetemperatur, og observere den prosentvise separasjon ved slutten av et tidsrom på 4 uker. Sentrifugeringstesten er også et mål på stabilitet. Glassentrifugerør ble fylt med like store volumer av hver prøve og sentrifugert vertikalt, dvs. i et plan parallelt med underlaget, i en Sorwall sentrifuge i 25 minutter ved 500 rpm. Deretter ble volumet til den klare væske målt. Resultatene er gjengitt som forholdet mellom høyden på klar væske og den totale høyden av prøven multiplisert med 100, dvs.

$$\frac{\text{høyde av klar væske}}{\text{total høyde av væske}} \times 100$$

Lavere tall angir større stabilitet.

Tabell 2

Egenskap	Fors.nr. 1	Fors.nr.2	Fors.nr.3	Fors.nr.3
Viskositet, cps	11,460	10,660	11,260	5,100
Flytepunkt, dyn/cm ²	-	372	720	392
Densitet, g/ml	1,35	1,36	1,34	1,37
CDR (minutter)	-	8,5	10.0	7,0
Stabilitet (4 uker R.T.), % separasjon	<1,0	0,0	0,0	5,0
Sentrifugering	<1,0	0,0	0,0	5,0

Dataene i tabell 2 viser klart den overlegne fase-separasjonsstabilitet til de stearinsyrebaserte blandinger sammenlignet med den leirebaserte blanding. Disse resultatene viser, sammen med tiksotropieegenskapene indikert ved hjelp av de grafiske fremstillinger i figuren, ytterligere overlegenheten til preparatene ifølge oppfinnelsen når det gjelder utsiving fra beholder i oppvaskmaskin.

Eksempel 2

Hver av blandingene fra forsøk 1 - 4 i eksempel 1 ble testet for å sammenligne rengjøringsvirkning (oppbygning av flekker og filmer på glasstøy) under anvendelse av en Kenmore oppvaskmaskin, idet det ble brukt springvann med en temperatur på 54°C og hardhet 120 ppm. Testfremgangsmåten er beskrevet i ASTM D3566-79, bortsett fra at det ble brukt bare fire rengjøringsomganger. Filmdannelsen og flekkdannelsen ble vurdert i henhold til de følgende skalaer:

Skala for bedømmelse av filmdannelse

1. Best, tilsynelatende ingen film.
2. Svak filmdannelse, som blir synlig.
3. Merkbar filmdannelse, økende.
4. Stadig økning av betydelig filmdannelse.
5. Filmdannelsen blir kraftig.
6. Sterk filmdannelse, kraftig oppbygning.
7. Stadig økning av kraftig filmdannelse.

Skala for bedømmelse av flekker

- A. Best, ingen flekker.
 B. Svært få synlige flekker.
 C. Utpreget.
 5 D. Betydelig dekning, omtrent 50%.

Resultatene er vist i tabell 3.

Tabell 3

10	<u>Forsøk nr.</u>	<u>Bedømmelse av virkning</u>	
		<u>Flekk</u>	<u>Film</u>
	1	B	1,2
	2	B,C	1,2
	3	B,C	2,3
	4	C	2,3

15

Eksempel 3

Lignende resultater til de som er beskrevet ovenfor, ble oppnådd dersom stearinsyren ble erstattet med isostearinsyre, myristinsyre, palmitinsyre, laurinsyre, Emphol® dimer-
 20 syre, Emphol® trimersyre eller Emphol® 1052 flerbasisisk syre.

I tillegg til den utmerkede fysiske stabilitet, tikso-
 tropi og rengjøringsvirkning, har blandingene ifølge opp-
 finnelsen den ytterligere betydelige fordel at de ikke krever
 25 noen bestemt tilsetningsrekkefølge for de respektive bestand-
 deler. Alle bestanddelene kan tilsettes i en hvilken som helst
 rekkefølge eller samtidig til en enkel beholder, blander, etc.,
 og omrøres inntil det er oppnådd en enhetlig homogen blanding.
 Blanding kan utføres ved værelsetemperatur eller ved forhøyet
 30 temperatur. Det er ikke nødvendig å forblende noen av be-
 standdelene eller å bruke forskjellige skjærbetingelser under
 blanding.

35

P a t e n t k r a v

1. Vandig, tiksotrop, flytende rengjøringsblanding for automatisk oppvaskmaskin,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d a t den omfatter:

- (a) 5 - 35 vekt% alkalimetalltripolyfosfat,
- (b) 2,5 - 40 vekt% natriumsilikat,
- (c) 0 - 9 vekt% alkalimetallcarbonat,
- (d) 0,1 - 5 vekt% klorblekemiddelstabil, vanndispergerbart, organisk, vaskemiddelaktivt materiale,
- (e) 0 - 5 vekt% klorblekemiddelstabil skumdemper,
- (f) klorblekemiddelforbindelse i en mengde som gir 0,2 - 4 vekt% tilgjengelig klor,
- (g) 0,03 - 0,5 vekt% av en alifatisk fettsyre med 8 - 22 carbonatomer, dimerer derav eller trimerer derav
- (h) 0 - 8 vekt% natriumhydroxyd og
- (i) resten vann.

2. Blanding ifølge krav 1,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d a t den alifatiske fettsyre (g) inneholder fra 10 til 20 carbonatomer.

3. Blanding ifølge krav 2,

25 k a r a k t e r i s e r t v e d a t fettsyren inneholder fra 12 til 18 carbonatomer.

4. Blanding ifølge krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t fettsyren er stearinsyre.

5. Blanding ifølge kravene 1-4,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d a t fettsyren er til stede i en mengde fra 0,03 til 0,2 vekt%.

6. Blanding ifølge krav 5,

35 k a r a k t e r i s e r t v e d a t fettsyren er til stede i en mengde fra 0,03 til 0,08 vekt%.

7. Anvendelse av blandingen ifølge krav 1 til rengjøring av servise.

HAAKE RV-3
SENSOR MVI
A = 3,76 Pa
M = 0,90 s⁻¹

Prøver:

1. Typisk leireprodukt
2. 0,06% SA + 25% silikat
3. 0,08% SA + 25% silikat

