

(19) DANMARK



(12) PATENTSKRIFT

(11) 167935 B1

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0077/87

(51) Int.Cl.5

C 11 D 17/08

(22) Indleveringsdag: 07 jan 1987

C 11 D 3/20

(41) Alm. tilgængelig: 08 jul 1987

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 03 jan 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 jan 1986 US 816835

(73) Patenthaver: *Colgate-Palmolive Company; 300 Park Avenue; New York 10022; New York, US

(72) Opfinder: Nagaraj S. *Dixit; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Tixotrope, vandige suspensioner og fremgangsmåde til rensning af tilsmudsede genstande under anvendelse heraf

(56) Fremdragne publikationer

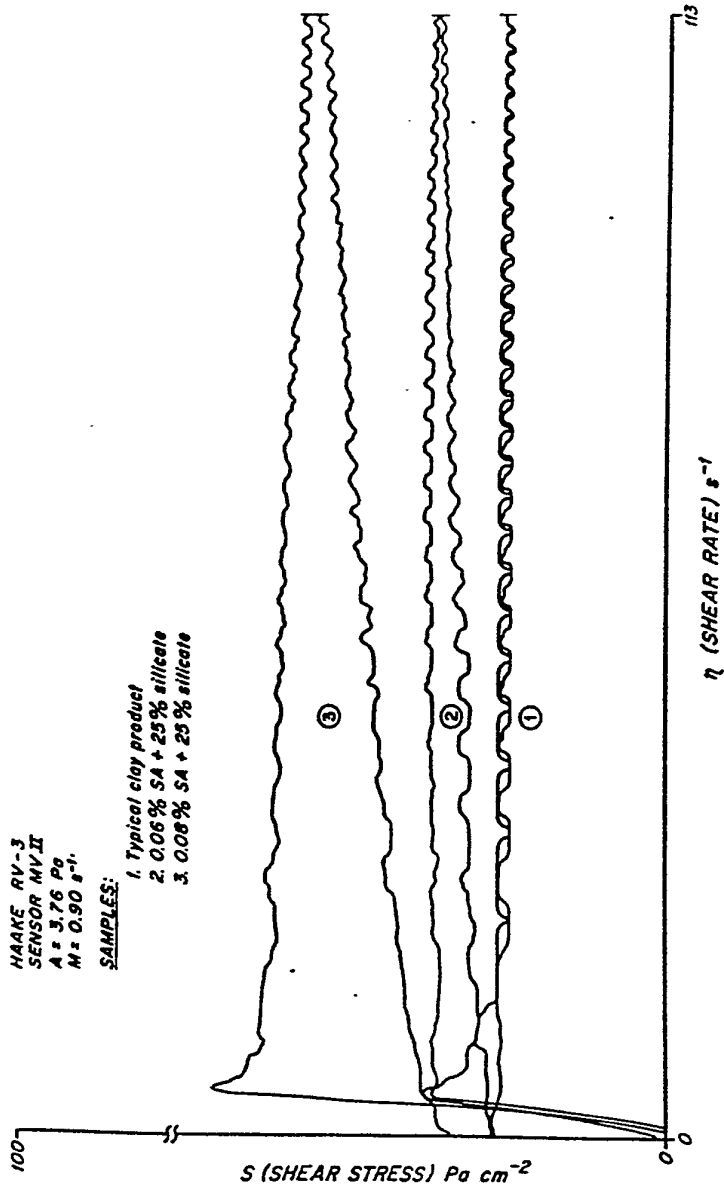
(57) Sammendrag:

77 - 87

Vandige rensmidler, der indeholder uorganiske buildersalte og andre funktionelle uorganiske salte, chlorblegemiddel og blegestabiliserende detergent, omdannes til tixotrope flydende midler til automatisk opvaskemaskine ved at der i midlet inkorporeres små mængder af fra ca. 0,03 til 0,5 vægt% stearinsyre eller andre langkædede fedtsyrer eller et alkalimetalsalt deraf, uden nogen anden uorganisk kolloiddannende lerart eller andet tixotrop fortykkelsesmiddel. Midlerne forbliver stabile mod faseseparation i længere perioder over et bredt temperaturområde.

fortsættes

77-87



Den foreliggende opfindelse angår rensemidler til automatisk opvask med tixotrope egenskaber, forbedret kemisk og fysisk stabilitet og med forøget tilsyneladende viskositet, og som let dispergeres i vaskemediet til tilvejebringelse af effektiv
5 rensning af service, bestik, glas, porcelæn og lignende.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til rensning af tilsmudsede genstande, såsom bestik, glas, køkkenredskaber og lignende service i en automatisk opvaskemaskine.

10 Kommercielt tilgængelige opvaskemidler til husholdningsmaskiner, der leveres i pulverform, har flere ulemper, f.eks. en ikke-ensartet sammensætning, at dyre operationer er nødvendige til deres fremstilling, tendens til at bage sammen ved lagring ved høje fugtigheder, hvilket resulterer i dannelse af klumper,
15 per, som er vanskelige at dispergere, støvethed, som er kilde til særlig irritation for brugere, der lider af allergier og tendens til at bage sammen i opvaskemaskinens dispenser. Flydende former for sådanne midler kan imidlertid i almindelighed ikke anvendes i automatiske opvaskemaskiner på grund af for
20 store skummængder, uacceptabelt lave viskositeter og alt for høj alkalinitet.

Den seneste tids forsknings- og udviklingsaktivitet har fokuseret på gelformen eller "den tixotrope" form af sådanne midler, som er utilstrækkeligt viskose til at forblive "forankrede" i dispenser-koppen i opvaskemaskinen, og endvidere giver pletrester på de opvaskede genstande, glas, porcelæn og lignende. Ideelt skal tixotrope rensemidler være meget viskose i rolig tilstand, være Bingham plastiske af karakter og have forholdsvis høje flydeværdier. Når de underkastes forskydningskræfter, f.eks. ved at blive rystet i en beholder eller klemt gennem en åbning, skal de imidlertid hurtigt blive flydende, og ved ophør af den påførte forskydningssspænding skal de hurtigt vende tilbage til den højviskose/Bingham-plastiske-tilstand. Stabilitet er ligeledes af primær betydning, dvs. der skal ikke være noget betydeligt tegn på faseadskillelse eller udsivning efter længere tids henstand.

Tilvejebringelse af automatisk opvaskemaskine-midler i gelform, der har de førnævnte egenskaber, har således vist sig

problematisk, især med hensyn til midler til anvendelse i husholdningsopvaskemaskiner. Til effektivt brug anbefales det almindeligvis, at det automatisk opvaskemaskine-middel, i det følgende betegnet ADD, indeholder, (1) natriumtripolyphosphat (NaTPP) til at blødgøre eller binde mineraler i hårdt vand, og til at emulgere og/eller peptisere smuds, (2) natriumsilicat til at give den alkalinitet, der er nødvendig for effektiv renseevne og til at tilvejebringe beskyttelse for fin porcelæns-
5 glasur og -mønstre, (3) natriumcarbonat, der almindeligvis anses for at være valgfri, til at forøge alkalinitet, (4) et chlorfrigørende middel til at hjælpe til elimineringen af smudspletter som fører til vandpletter og (5) skumreducerende/
10 overfladeaktivt-middel til reduktion af skum, hvorved maskinens effektivitet forøges og der tilvejebringes den nødvendige renseevne. Se f.eks. SDA Detergents in Depth "Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Rensemidler, der nærmer sig de førnævnte midler, er for det meste væsker eller pulvere. Kombination af sådanne bestanddele i en
15 gelform, som er effektiv til husholdningsmaskinbrug, har vist sig vanskelig. I almindelighed udelader sådanne midler hypochloritblegemiddel, da det er tilbøjeligt til at reagere med andre kemiske aktive bestanddele, især overfladeaktive midler, og derved nedbryde det suspenderende eller tixotrope middel og skade dets effektivitet. Der beskrives således i US patent-
20 skrift nr. 4.115.308 tixotrope pastaer til automatiske opvaskemaskiner, der indeholder et suspenderingsmiddel f.eks. CMC, syntetiske lerarter eller lignende, uorganiske salte indeholdende silicater, phosphater og polyphosphater, en mindre mængde overfladeaktivt middel og et skumundertrykkende middel.

30 Blegemidler beskrives ikke. US-patentskrift nr. 4.147.650 beskriver noget lignende, og det inkluderer eventuelt Cl-(hypochlorit)-blegemiddel, men intet organisk overfladeaktivt middel eller skumdepressant. Produktet beskrives endvidere som en detergentopløsning uden nogen særlige tixotrope egenskaber.
35

I US patentskrift nr. 3.985.668 beskrives slibende, skurende rensedmidler med gelagtig konsistens, der indeholder (1) suspenderingsmiddel, fortrinsvis lerarter af Smectite-typen og attapulgittypen, (2) slibemidler, f.eks. silicasand eller perlit og (3) fyldstof, der omfatter pulveriserede polymerer med lav densitet, ekspanderet perlit og lignende, som har en opdrift og således stabiliserende virkning på midlet foruden at tjene som et massefyldstof, og derved erstatte vand, som ellers er tilgængelig for uønsket supernatantlags dannelse som følge af udsivning og fasedestabilisering. De foregående er de væsentlige bestanddele. Valgfrie bestanddele omfatter hypochloritblegemiddel, blegemiddelstabiliserende middel og puffer f.eks. silicater, carbonater og monophosphater. Builders, såsom NaTPP, kan indbefattes som yderligere valgfrie bestanddele for at give eller supplere builderfunktion, som ikke gives af pufferen, idet mængden af builderen ikke overstiger 5% af det samlede middel ifølge patentet. Opretholdelse af de ønskede (større end) pH niveauer på 10, opnås med puffer/builderkomponenterne. En høj pH-værdi siges at formindske dekomponering af chlorblegemidlet og uønsket vekselvirkning mellem overfladeaktivt middel og blegemiddel. Når NaTPP er til stede, er det begrænset til 5% som nævnt. Der er ikke beskrevet skumdræber.

I britiske patentansøgninger offentliggjorte nr. GB 2.116.199A og GB 2.140.450A er der beskrevet flydende ADD-midler, der har egenskaber, som på ønskelig måde karakteriserer en tixotrop struktur af geltypen, og som indeholder hver af de forskellige bestanddele, der er nødvendige for effektiv renseevne i en automatisk opvaskemaskine. Det normalt gelagtige, vandige opvaskemiddel til automatisk opvaskemaskine med tixotrope egenskaber omfatter de følgende bestanddele på vægtbasis:

- (a) 5 til 35 % alkalimetaltripolyphosphat,
(b) 2,5 til 20% natriumsilicat,
(c) 0 til 9% alkalimetalscarbonat,
(d) 0,1 til 5% chlorblegemiddelstabilt, vanddispergerbart, organisk, renseaktivt materiale,
5 (e) 0 til 5% chlorblegemiddelstabilt skumundertrykkende middel,
(f) chlorblegeforbindelse i en mængde, der giver ca. 0,2 til 4 tilgængeligt chlor,
(g) tixotrop fortykkelsesmiddel i en mængde, der er tilstrækkelig til at give midlet et tixotropindeks på ca. 2,5 til 10
10 og
(h) natriumhydroxid om nødvendigt for at indstille pH-værdien.

ADD-midler, der er sammensat således, er lavtskummende, er let opløselige i vaskemediet og mest effektive ved pH-værdier, som bedst fører til forbedret renseevne, nemlig pH 10,5-13,5. Midlerne er normalt af gelkonsistens, dvs. et højviskøst uigen-nemsigtigt geleagtigt materiale med Bingham plastisk karakter og således relativt høje flydeværdier. En bestemt forskydningskraft er således nødvendig for at igangsætte eller forøge strømning, således som det ville opnås i den omrørte dispenser-kop i en aktiveret automatisk opvaskemaskine. Under sådanne betingelser fluidiseres midlet hurtigst og dispergeres let. Når forskydningskraften afbrydes, vender det flydende middel hurtigt tilbage til en højviskos Bingham plastisk tilstand, der ligger tæt ved dens tidligere konsistens.

25 I US patentskrift nr. 4.511.487 beskrives en lavtskummende detergentpasta for opvaskemaskiner. Det patenterede tixotrope rensmiddel har en viskositet på mindst 30 Pa.s ved 20°C som bestemt med et rotationsviskosimeter ved en spindelhastighed
30 på 5 omdrejninger pr min. Midlet er baseret på en blanding af findelt hydratiseret natriummetasilicat, en aktiv chlorforbindelse og et fortykkelsesmiddel, som er et bladet silicat af hectorittypen. Små mængder af ikke-ioniske tensider og alkalimetalscarbonater og/eller -hydroxider kan anvendes.

35 Dannelsen af organolerarter ved vekselvirkningen mellem lerarter (såsom bentonit og hectorit) med organiske forbindelser

såsom kvaternære ammoniumsalte er også blevet beskrevet (W.S. Mardis, JAOCs, vol. 61, nr. 2, side 382 (1984)).

5 Mens disse tidligere beskrevne flydende ADD-sammensætninger ikke eller kun i mindre grad har en eller flere af de ovenfor beskrevne mangler, har det vist sig, at i praksis kræves der yderligere forbedringer af fysisk stabilitet for at forøge lagerholdbarheden af produktet, og derved forøge forbrugerens accept.

10 I den ovenfor nævnte danske patentansøgning nr. 2708/86 er den fysiske stabilitet af lerartbaserede, tixotrope, flydende sammensætninger forbedret ved tilsætning dertil af små mængder, f.eks. fra ca. 0,02 til 1 vægt% af et polyvalent metalsalt af en langkædet fedtsyre såsom aluminiumstearat.

15 Mens kombinationen af lerartfortykkelsesmiddel og fedtsyresaltstabiliseringsmiddel har vist sig at tilvejebringe tilfredsstillende langtidsstabilitet, såsom fraværelse af fase-separation i perioder i op til 12 uger og længere, har tilsætningen af lerarter til disse formuleringer flere ulemper.

20 Når der anvendes lerartfortykkelsesmidler, er f.eks. tilsætningsrækkefølgen af de forskellige bestanddele og styringen af procesbetingelserne under formuleringen af midlerne kritisk for at opnå de ønskede trixotrope egenskaber og lavtskumnings-egenskaber. Derudover er lerartfortykkelsesmidlerne dyre materialer og kan bidrage signifikant til den endelige produktudgift for forbrugereren. I nogle tilfælde kan lerartfortykkelsesmidlerne faktisk forstyrre den samlede reneevirkning.

30 Det er således et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe stabile tixotrope vandige suspensioner, hvor der undgås anvendelsen af lerartfortykkelsesmidler.

35 Det er et andet formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe flydende ADD-midler, der har tixotrope egenskaber med forbedret fysisk stabilitet og forbedrede rheologiske egenskaber.

Der er endvidere endnu et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe tixotrope flydende ADD-midler, der har formindskede tixotrope fortykkelsesmiddel-mængder uden ugunstigt at påvirke de generelt høje viskositeter ved lave forskydnings-hastigheder og lavere viskositeter ved høje forskydnings-hastigheder, som er karakteristiske for de ønskede tixotrope egenskaber.

Mere bredt er det et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe stabile vandige tixotrope ikke-lerartbaserede midler, især flydende detergentpastaer eller -geler til automatisk opvaskemaskine, ved at inkorporere i den lerart-frie vandige suspension en mindre mængde fedtsyre, som er effektiv til at inhibere udfældningen af de suspenderede partikler og til at modvirke fase-separation.

Disse og andre formål med den foreliggende opfindelse, der vil fremgå af følgende detaljerede beskrivelse og foretrukne udførelsesformer for opfindelsen, opnås ved at inkorporere i et vandigt flydende rensmiddel en lille, men effektiv mængde af en ikke-lerart, ikke-polymert, tixotrop middel, som er en langkædet fedtsyre. Ifølge en foretrukken og specifik udførelsesform for opfindelsen tilvejebringes der nærmere bestemt et normalt gelagtigt rensmiddel til automatisk opvaskemaskine, hvori der er inkorporeret fra ca. 0,03 til ca. 0,5 vægt% af midlet af en langkædet fedtsyre, som er effektiv til at inhibere udfældning af de suspenderede partikler, såsom alkalimetaltalbuildersalte osv., uden at der kræves noget lerfortykkelsesmiddel, polymert eller andet fortykkelsesmiddel.

I overensstemmelse med dette bestemte aspekt, tilvejebringer den foreliggende opfindelse et normalt gelagtigt vandigt rensmiddel til automatisk opvaskemaskine med tixotrope egenskaber som omfatter:

- (a) 5 til 35 vægt% alkalimetaltripolyphosphat,
- (b) 2,5 til 40 vægt% natriumsilicat,
- (c) 0 til 9 vægt% alkalimetaltcarbonat,
- (d) 0,1 til 5 vægt% chlorblegemiddelstabil, vanddispergerbart, organisk renseaktivt materiale,

(e) 0 til 5 vægt% chlorblegemiddelstabiliserende skumundertrykkende middel,

(f) chlorblegemiddelforbindelse i en mængde til tilvejebringelse af 0,2 til 4 vægt% tilgængeligt chlor,

5 (g) 0 til 8 vægt% natriumhydroxid, hvilket middel er ejendommeligt ved, at det yderligere indeholder

(h) 0,03 til 0,5 vægt% alifatisk fedtsyre med fra 8 til 22 carbonatomer, dimerer deraf eller trimerer deraf,

(i) idet resten er vand.

10

Også beslægtet til dette specifikke aspekt tilvejebringer opfindelsen en fremgangsmåde til rensning af tilsmudsede genstande, såsom service, bestik, glas, køkkenredskaber og lignende, i en automatisk opvaskemaskine med et vandigt vaskebad, der indeholder en effektiv mængde af det flydende automatisk opvaskemaskine-middel (LADD), ifølge krav 1. Ifølge dette aspekt af opfindelsen kan LADD-midlet let hældes i dispenserkoppen i den autoamtiske opvaskemaskine og vil i løbet af blot få sekunder hurtigt fortykkes til dets normale gelagtige eller pastaagtige tilstand og forblive sikkert inde i dispenserkoppen, indtil forskydningskræfter igen påføres derpå, såsom ved vandsprøjtning fra opvaskemaskinen.

15

20

Opfindelsen vil nu blive beskrevet mere detaljeret ved hjælp af specifikke udførelsesformer derfor og ved hjælp af den følgende tegning, hvori figuren er en grafisk fremstilling af tixotropindeks for to forskellige formuleringer ifølge opfindelsen og et lerartfortykket flydende rensmiddel til automatisk opvaskemaskine, som beskrevet i GB patentskrift nr. 2.140.450A.

25

30

LADD-produkterne ifølge beskrivelserne i førnævnte GB patentskrift nr. 2.116.199A, GB patentskrift nr. 2.140.450A og dansk patentansøgning nr. 2708/86 udviser forbedrede rheologiske egenskaber bedømt ved afprøvning af produktets viskositet, som en funktion af forskydningshastighed. Midlerne udviste højere viskositet ved en lav forskydningshastighed og lavere visko-

35

sitet ved en høj forskydningshastighed, hvilke data viser effektiv flydenhedsgørelse og gelering inden for de forskydningshastigheder, der forekommer i standardopvaskemaskiner. I praksis betyder dette forbedret hældning og forbedrede bearbejdningssegenskaber, samt mindre udsivning i maskinens dispenserkop sammenlignet med kendte flydende eller gel-ADD-produkter. For påførte forskydningshastigheder svarende til 3 til 30 omdrejninger pr min lå viskositeterne (Brookfield) tilsvarende fra ca. 10.000 til 30.000 cps til ca. 3.000 til 7.000 cps, målt ved stuetemperatur ved hjælp af et LVT Brookfield viskosimeter efter 3 min under anvendelse af en spindel nr. 4. En forskydningshastighed på $7,4 \text{ sek}^{-1}$ svarer til en spindelomdrejning pr min på ca. 3. En ca. tidobbelt forøgelse af forskydningshastighed frembringer ca. en 3- til 9-gange reduktion i viskositet. Midlerne ifølge ansøgerens kendte opfindelse udviser således tærskelværdier for flydenhedsgørelsen ved lavere forskydningshastigheder og af betydeligt større omfang udtrykt ved trinvis stigninger i forskydningshastighed versus trinvis fald i viskositet. Denne egenskab hos LADD-produkterne ifølge den kendte teknik er opsummeret som et tixotrop indeks (TI), der er forholdet mellem den tilsyneladende viskositet ved 3 omdrejninger pr min og ved 30 omdrejninger pr min. De kendte midler har en TI fra 2 til 10. LADD-midlerne bør udvise væsentlig og hurtig tilbagevenden til tidligere konsistens i rolig tilstand, når forskydningskraften bliver afbrudt.

Mens bestemmelsen af tixotropindeks TI som et forhold af tilsyneladende viskositet ved 3 og 30 omdrejninger pr min giver et tilfredsstillende mål for produktanvendelighed, har videre forskning og erfaring vist, at et mere pålideligt mål for tixotropindeks og produktanvendelighed som et flydende ADD-middel fås ved at bestemme tixotropi som et mål af arealet i hysteresesløjfen, som fremkommer ved optegning under de nedenfor beskrevne betingelser af forskydningskraft S , som en funktion af forskydningshastighed η , når forskydningshastigheden forøges fra 0 til en maksimumsværdi og derefter går tilbage til 0. Desto større areal i hysteresesløjfen, desto større er det

tixotrope indeks. Udtrykt ved tilsyneladende viskositet er det også blevet konstateret, at så længe at viskositeten ved stuetemperatur ($22^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$) målt i Brookfield viskosimeter HATD under anvendelse af en spindel nr. 4 ved 20 omdrejninger pr min er mindre end ca. 20.000 cps, kan midlet let rystes, således at et tixotrop middel let kan blive "fluidiseret" eller "gjort flydende" til muliggørelse af at produktet bliver udleveret gennem en konventionel klemmetubeflaske eller anden hensigtsmæssig dispenser.

Den foreliggende opfindelse er baseret på den overraskende opdagelse, at den samme eller forbedrede rheologiske egenskaber og fysisk stabilitet, dvs. modstand mod faseseparation, udfældning osv. som i de kendte flydende, vandige ADD-midler, kan opnås med signifikant lavere omkostning og uden nogle særlige bearbejdningskrav ved at tilsætte midlet en lille men effektiv mængde af en langkædet fedtsyre i stedet for det tixotrope lerfortykkelsesmiddel, og når anvendt, også metalsaltet af fedtsyren. Samtidigt kan der opnås forbedringer med hensyn til pletning og filmdannelsesevne (dvs. færre pletter og reduceret filmdannelse).

Som et eksempel på forbedringen med hensyn til rheologiske egenskaber sammenlignet med et lerartbaseret tixotrop flydende standard-ADD henvises der til den vedføjede tegning, som er en optegning af forskydningskræfter S , som en funktion af forskydningshastighed $\dot{\eta}$ for en lerartbaseret LADD (3 vægt% lerart) (kurve 1) og for to lignende LADD-midler, hvori lerarten er erstattet med 0,06 vægt% stearinsyre (kurve 2) eller med 0,08 vægt% stearinsyre (kurve 3). Forskydningskraft S er målt i et statisk eksperiment under anvendelse af en Haake RV-3 maskine udstyret med en koaksial kop. Prøven placeres i den ydre kop og den indre kop roteres af maskinen ved gradvis højere forskydningshastigheder til et maksimum på 113 sek^{-1} , og derefter nedsættes forskydningshastigheden gradvis til nul. Reaktionen optages automatisk som forskydningskraften. Prøverne blev udført under anvendelse af et MV II-sensorsystem

(konstante værdier $A=3,76 \text{ Pa}$, $M=0,9 \text{ sek}^{-1}$). Arealet mellem de resulterende kurvelinier for hver prøve er et mål for tixotropi, idet større arealer indikerer højere tixotropi. Flydepunktet for hver prøve kan også bestemmes ud fra kurverne vist i figuren; flydepunktet er maksimumkraften i kurven for forskydningskraft versus forskydningshastighed. Samtidig er den fysiske stabilitet således, at selv efter seks uger eller længere over temperaturområder, der går fra tæt ved frysepunktet til 40°C og mere, undergår midlerne, der indeholder fedtsyrefortykkelsesmidlerne, ingen synlig faseseparation.

De foretrukne langkædede fedtsyrer er de højere alifatiske fedtmonocarboxylsyrer med fra 8 til 22 carbonatomer, mere foretrukket fra 10 til 20 carbonatomer og særlig foretrukne fra 12 til 18 carbonatomer, inklusiv carbonatomet i fedtsyrens carboxylgruppe. Polycarboxylsyrer kan også anvendes. Det alifatiske radikal kan være mættet eller umættet og kan være ligekædet eller forgrenet. Ligekædede, mættede fedtsyrer foretrækkes. Blandinger af fedtsyrer kan anvendes, såsom sådanne, der fås fra naturlige kilder, såsom talgfedtsyre, kokosfedtsyre, sojafedtsyre osv., eller fra syntetiske kilder der er tilgængelige fra industrielle fremstillingsprocesser.

Således kan eksempler på fedtsyrer, der kan anvendes som fortykkelsesmidler i stedet for ler eller polymere fortykkelsesmidler, omfatte f.eks. decansyre, laurinsyre, dodecansyre, palmitinsyre, myristinsyre, stearinsyre, oleinsyre, eicosansyre, talgfedtsyre, kokosfedtsyre, sojafedtsyre og blandinger af disse syrer. Derudover kan dimererne eller trimererne af disse syrer også anvendes. Stearinsyre og blandede fedtsyrer f.eks. kokosfedtsyre foretrækkes.

Indenfor carbonkædelængdeintervallerne hos de monocarboxylfedtsyrer, der er anført heri, har produktets viskositet en tendens til at formindskes i takt med antallet af carbonatomer i monocarboxylfedtsyren formindskes. Der er ikke observeret nogen systematiske tendenser for dimererne eller trimererne eller polyvalente carboxylsyrer.

Mængden af fedtsyrefortykkelsesmidlet til opnåelse af de ønskede værdier af tixotropi og fysisk stabilitet vil afhænge af sådanne faktorer, som naturen af fedtsyren, den renseaktive forbindelse, uorganiske salte, især TPP, andre LADD-bestandde-
5 le såvel som de forventede lagerbetingelser og forsendelsesbetingelser.

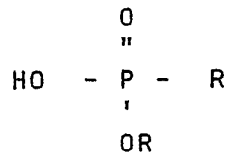
I almindelighed giver dog mængder af det tixotrope fedtsyremiddel i området fra 0,03 til 0,5%, fortrinsvis fra
10 0,03 til 0,2% især fortrinsvis fra 0,03 til 0,08%, den langtidsstabilitet og fravær af faseadskillelse ved henstand eller under transport ved både lav og forhøjet temperatur, som er nødvendig for et kommercielt acceptabelt produkt.

I almindelighed står LADD-midlets effektivitet i direkte relation til (a) tilgængelige chlormængder, (b) alkalinitet, (c) opløselighed i vaskemediet og (d) skumhæmning. Det foretrakkes ifølge opfindelsen at LADD-midlets pH-værdi er mindst ca. 9,5 mere foretrukket fra 10,5 til 13,5 og mest foretrukket
15 mindst ca. 11,5. Ved de forholdsvis lave pH-værdier er LADD-produkterne for viskose, dvs. som faste stoffer og bliver derfor ikke let flydende under de forskydningskraftniveauer, der skabes i dispenserkoppen under normale driftbetingelser for maskinen. Resultatet er at midlet taber meget af om ikke hele
20 sin tixotrope karakter. Tilsætning af NaOH er således ofte nødvendig for at forøge pH-værdien til indenfor ovennævnte intervaller og for at forøge strømmeegenskaberne. Tilstedeværelsen af carbonat er også ofte nødvendigt ifølge opfindelsen, da det virker som en puffer, der bidrager til at opretholde
30 det ønskede pH-niveau. For meget carbonat skal dog undgås, da det kan forårsage dannelsen af nåleagtige krystaller af carbonat og derved skade stabiliteten, tixotropien og/eller rensesvevnen af LADD-produktet, såvel som skade udleveringsevnen af produktet fra f.eks. klemmetubeflasker. Natriumhydroxid (NaOH)
35 tjener yderligere til at neutralisere den skumundertrykkende phosphor- eller phosphonsyreester, når en sådan er til stede.

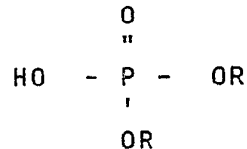
Ca. 0,5 til ca. 3 vægt% NaOH og ca. 2 til ca. 9 vægt% natriumcarbonat i LADD-midlet er typisk, selv om det skal bemærkes, at tilstrækkelig alkalinitet kan tilvejebringes med NaTPP og natriumsilicat.

5 NaTPP kan anvendes i LADD-midlet i en mængde fra ca. 8 til ca. 35 vægt%, fortrinsvis ca. 20 til ca. 30 vægt% og bør fortrinsvis være fri for tungmetaller, som er tilbøjelige til at dekomponere eller inaktivere det foretrukne natriumhypochlorit og andre chlorblegeforbindelser. NaTTP kan være vandfrit eller
10 hydratiseret, herunder det stabile hexahydrat med en hydratiseringsgrad på 6 svarende til ca. 18 vægt% vand eller mere. Med henblik på stabiliteten af hexahydrat er tilstedeværelsen af noget hydratiseringsvand faktisk meget effektivt, idet det menes at tjene til at danne pødekrystaller af det stabile he-
15 xahydrat som fremmer hydratisering og opløseliggørelse af de øvrige NaTPP-partikler. Hvis der kun anvendes hexahydrat, kan renseproduktet være for flydende og kan have ringe om nogen tixotrop karakter. Hvis kun det vandfri NaTPP anvendes kan produktet i modsætning hertil i nogle tilfælde være for tykt
20 og derfor uegnet. Særligt foretrukne LADD-midler opnås f.eks. når der anvendes et vægtforhold på 0,5:1 til 2:1 mellem vandfrit og hexahydratiseret NaTPP og værdier på ca. 1:1 er særligt foretrukne.

25 Skumhæmning er vigtig for at forøge opvaskemaskinens effektivitet og formindske destabiliserende virkninger som kunne forekomme på grund af tilstedeværelsen af overskydende skum i vaskemaskinen under brug. Skum kan reduceres tilstrækkeligt ved passende valg af typen og/eller mængden af renseaktivt ma-
30 teriale, som er den vigtigste skumproducerende komponent. Graden af skum er også i nogen grad afhængig af hårdheden af vaskevandet i maskinen, hvorved passende indstilling af mængderne af NaTPP, der har en vandblødgørende virkning, kan hjælpe til at give den ønskede grad af skuminhibering. Det fo-
35 retrækkes dog i almindelighed at inkludere et overfor chlorblegemiddel stabilt skumundertrykkende middel eller inhibitor. Særligt effektive er alkylphosphonsyreesterne med formlen



5 der kan fås fra f.eks. BASH-Wyandotte (PCUK-PAE) og især alkylsyrephosphatesterne med formlen



10 der kan fås fra f.eks. Hooker (SAP) og Knapsack (LPKn-158), hvori den ene eller begge R-grupper i hver type ester uafhængig af hinanden kan repræsentere en C₁₂₋₂₀alkylgruppe. Blandinger af de to typer eller en hvilken som helst anden chlorblegemiddelstabil type eller blandinger af mono- og di-estere
15 af den samme type kan anvendes. Særligt foretrukket er en blanding af mono- og di-C₁₆₋₁₈alkylsyrephosphatester, såsom monostearyl/distearyl-syrephosphater 1,2/1 (Knapsack). Når det anvendes er mængder på 0,01 til 5 vægt%, fortrinsvis 0,1 til 5 vægt%, især ca. 0,1 til ca. 0,5 vægt% skumundertrykkende middel
20 midlet typisk, idet vægtforholdet mellem renseaktiv komponent (d) og skumundertrykkende middel (e) generelt ligger fra ca. 10:1 til ca. 1:1 og fortrinsvis fra ca. 4:1 til ca. 1:1. Andre skumundertrykkende midler, som kan anvendes, omfatter f.eks. de kendte siliconer.

25 Selv om enhver blegende chlorforbindelse kan anvendes i midlerne ifølge opfindelsen, såsom dichlorisocyanurat, dichlor-dimethylhydantoin eller chlorerede TSP, foretrækkes alkalimetahypochlorit f.eks. kalium-, lithium-, magnesium- og især
30 natriumhypochlorit. Midlet skal indeholde tilstrækkelig med blegende chlorforbindelse til tilvejebringelse af 0,2 til 4,0 vægt% tilgængeligt chlor, som bestemt f.eks. ved syring af 100 dele af midlet med overskud af saltsyre. En opløsning indeholdende ca. 0,2 til ca. 4,0 vægt% natriumhypochlorit
35 indeholder eller tilvejebringer stort set den samme procentmængde tilgængeligt chlor. Ca. 0,8 til ca. 1,6 vægt% tilgænge-

ligt chlor er særligt foretrukket. F.eks. kan der med fordel anvendes natriumhypochlorit-(NaOCl)-opløsning med fra ca. 11 til ca. 13% tilgængeligt chlor i mængder på ca. 3 til ca. 20%, fortrinsvis fra ca. 7 til ca. 12%.

5

Natriumsilicetet, som giver alkalinitet og beskyttelse af hårde overflader, såsom fin porcelænsglasur og -mønster, anvendes i en mængde, der ligger i intervallet fra ca. 2,5 til ca. 40 vægt%, fortrinsvis ca. 10 til ca. 35 vægt% i midlet. Ved de højere mængder, der er anført heri f.eks. ved mængder større end ca. 10 vægt% giver silicetet også forøget antiplatevirkning. Natriumsilicetet tilsættes almindeligvis i form af en vandig opløsning fortrinsvis med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på ca. 1:2,2 til 1:2,8 f.eks. 1:2,4. De fleste af de andre bestanddele af midlet især NaOH, natriumhypochlorit og skumundertrykkende middel kan også tilsættes i form af en vandig dispersion eller opløsning.

10

15

20

25

30

35

Renseaktivt materiale, der er nyttigt til opfindelsen, skal være stabilt i nærværelse af chlorblegemiddel, især hypochloritblegemiddel og omfatter fortrinsvis de vandispergerbare overfladeaktive typer, såsom organisk, anionisk, aminoxid, phosphinoxid, sulphoxid eller betain, idet de førstnævnte anioniske typer er mest foretrukne. De anvendes i mængder, der ligger fra ca. 0,1 til ca. 5% fortrinsvis fra ca. 0,3 til ca. 2,0%. Særligt foretrukne overfladeaktive midler ifølge opfindelsen er de lineære eller forgrenede alkalimetmono- og/eller -di-(C_8 - 14)alkyldiphenyloxidmono- og/eller -disulphater, der fås i handlen f.eks. som DOWFAX (registreret varemærke) 3B-2 og DOWFAX 2A-1. I almindelighed er paraffinsulphonaterne tilbøjelige til at skade, omend ikke ødelægge, tixotropi, idet de har vist sig at forøge viskositeten for meget og bevirke alvorlige forskydningskraftproblemer. Desuden bør det overfladeaktive middel være foreneligt med de andre bestanddele i midlet. Andre egnede overfladeaktive midler omfatter de primære alkylsulfater, alkylsulfonater, alkylarylsulfonater og sekundære alkylsulfater. Eksempler er natrium- C_{10} - 18 alkylsulfater,

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

5

Som andre egnede overfladeaktive midler eller detergenter har de overfladeaktive aminoxidmidler typisk strukturen R_2R^1NO , hvor hvert R betegner en lavere alkylgruppe f.eks. methyl, og R^1 betegner en langkædet alkylgruppe med fra 8 til 22 carbonatomer f.eks. en lauryl-, myristyl-, palmityl- eller cetylgruppe. I stedet for et aminoxid kan der anvendes et tilsvarende overfladeaktivt phosphinoxid R_2R^1PO eller sulfoxid RR^1SO . Overfladeaktive betainmidler har typisk strukturen $R_2R^1N - R''COO^-$, hvori hver R repræsenterer en lavere alkylgruppe med fra 1 til 5 carbonatomer. Specifikke eksempler på disse overfladeaktive midler er lauryl-dimethylaminoxid, myristyldimethylaminoxid, de tilsvarende phosphinoxider og sulfoxider og de tilsvarende betainer, indbefattende dodecyldimethylammoniumacetat, tetradecyldiethylammoniumpentanoat, hexadecyldimethylammoniumhexanoat og lignende. For biologisk nedbrydelighed bør alkylgrupperne i disse overfladeaktive midler være lineære og sådanne forbindelser foretrækkes.

10

15

20

Overfladeaktive midler af den ovenfor omtalte type, der alle er velkendte, er beskrevet f.eks. i US patentskrift nr. 3.985.668 og 4.271.030.

25

Mængden af vand indeholdt i disse midler bør selvsagt hverken være så høj, at den giver for lav viskositet og flydenhed eller så lav, at den giver for høj viskositet og lav strømmeevne, idet de tixotrope egenskaber i begge tilfælde formindskes eller ødelægges. En sådan mængde bestemmes let ved rutineforsøg i et givet tilfælde og ligger almindeligvis fra ca. 25 til ca. 75 vægt%, fortrinsvis ca. 55 til ca. 65 vægt%. Vandet bør også fortrinsvis være afioniseret eller blødgjort.

30

35

Andre konventionelle bestanddele kan indbefattes i disse midler i små mængder, der i reglen er mindre end ca. 3 vægt%, såsom parfume, hydrotrope midler, såsom natriumbenzensulfonat, -toluensulfonat, -xylensulfonat og -cumensulfonat, konserveringsmidler, farvestoffer og pigmenter og lignende, der alle selvsagt er stabile overfor blegende chlorforbindelser og høj alkanilitet (egensakber hos alle komponenterne). Særligt foretrukket til farvning er de chlorerede phthalocyaniner og polysulfider af aluminiumsilicat, der giver henholdsvis en behagelig grøn og blå farve. TiO_2 kan anvendes til hvidgøring eller til neutralisering af urene farvenuancer.

De flydende ADD-midler ifølge opfindelsen anvendes let på kendt måde til opvask af genstande, såsom bestik, glas, service og andre køkkenredskaber og lignende i en automatisk opvaskemaskine, der er udstyret med en passende dispenser for rensmiddel, i et vandigt vaskebad, der indeholder en effektiv mængde af midlet.

Opfindelsen kan praktiseres på forskellige måder, og nogle konkrete udførelsesformer bliver beskrevet for at illustrere opfindelsen under henvisning til de vedføjede eksempler.

Alle mængder og mængdeforhold er efter vægt af midlet med mindre andet er anført.

Eksempel 1

For at demonstrere virkningen af fedtsyrefortykkelsesmidlet fremstilles flydende ADD-sammensætninger med varierende mængder af tixotrop fedtsyrefortykkelsesmiddel (forsøg 1, 2 og 3), som vist i tabel 1. Til sammenligning fremstilles en lignende sammensætning (forsøg nr. 4), der svarer til sammensætningen i eksempel 1 i GB patentskrift nr. 2.140.450A i overensstemmelse med fremgangsmåden, der er beskrevet i nævnte eksempel.

TABEL 1

	<u>Bestanddele</u>	<u>Forsøg</u>	<u>Forsøg</u>	<u>Forsøg</u>	<u>Forsøg</u>
		<u>nr. 1</u>	<u>nr. 2</u>	<u>nr. 3</u>	<u>nr. 4</u>
5	Vand	32,99	32,96	32,94	41,92
	Stearinsyre	0,03	0,06	0,08	-
	Lerart (Gel White GP)	-	-	-	3,00
	Natriumsilicat (47,5% opløsning af Na ₂ O:SiO ₂ i forhold på 1:2:4)	25,00	25,00	25,00	13,73
10	Natriumtripolyphosphat (i hovedsagen vandfrit dvs. ca. 3% fugtighed)	12,00	12,00	12,00	12,00
15	Natriumtripolyphosphat- hexahydrat	12,00	12,00	12,00	12,00
	Natriumcarbonat (soda)	7,00	7,00	7,00	7,00
	Natriumhypochlorit (13% tilgængeligt chlor)	7,61	7,61	7,61	7,61
20	Overfladeaktivt middel (Dowfax 3B-2, 45% natri- um-mono- og -di-decyl diphenyloxiddisulfonat vandig opløsning)	0,80	0,80	0,80	0,80
25	Antiskumningsmiddel (Knapsack LPKn 158, og blanding af mono- og di- stearyl- (C ₁₆₋₁₈)alkyl estere af phosphorsyre, molforhold ca. 1:1,3	0,16	0,16	0,16	0,16
30	Kausisk sodaopløsning (50% NaOH)	2,40	2,40	2,40	2,40
	Farve (Graphitol Green)	0,01	0,01	0,01	0,01
35		100,00	100,00	100,00	100,00

En prøve af hver af sammensætningerne fra forsøg nr. 2 og 3 og den lerartbaserede sammenligningssammensætning (forsøg nr. 4)

underkastes forskydningskraftmåling under anvendelse af Haake RV-3-maskinen, som beskrevet ovenfor til bestemmelse af tixotropindeks og flydepunkt. Resultaterne er vist i den vedføjede figur, hvor kurve 1 er baseret på prøven fra forsøg nr. 4, kurve 2 er baseret på prøven fra forsøg nr. 2 og kurve 3 er baseret på prøven fra forsøg nr. 3. Flydepunktsværdien - den maksimale værdi for forskydningskraft S, er vist i tabel 2.

Andre egenskaber er også vist i tabel 2 omfattende den tilsyneladende viskositet η , målt på en 24 timer gammel prøve under anvendelse af et Brookfield HATD-viskosimeter under anvendelse af en spindel nr. 4 ved 20 omdrejninger pr min ($T=22^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$), densitet, kapillardræningshastighed, stabilitet og centrifugering. Kapillardræningshastighed (CDR) er et mål for stabilitet med højere værdier indikerende højere stabilitet. CDR-målinger udføres ved hjælp af den følgende fremgangsmåde: et nr. 1 Whatman-filterpapir med en cirkel med en diameter på 6,4 cm indtegnet derpå lægges på en flad glasplade 10 cm x 10 cm. Et plastrør med en længde på 6,4 cm og en diameter på 3,4 cm anbringes i stående stilling, centreret på cirklen. Røret fyldes med en prøve af det flydende ADD-middel (efter henstand i en dag). Der måles den tid, der er nødvendig for opløsningsmidlet til at sive ud af tuben og nå den indtegnede cirkel. Tiden måles på tre sider af cirklen, og der beregnes gennemsnit. Hurtigere tider betyder, at gelen ikke tilbageholder opløsningsmidlet (vand) godt, som derfor kan sive ud i filterpapiret. Tider større end ca. 7 min (alle prøver) er acceptable. Stabilitetsmålingen udføres ved at placere prøven i en glasflaske, der henstår ved stuetemperatur, og observere %-adskillelse ved afslutningen af fire uger. Centrifugeringsforsøget er også et mål for stabilitet. Glascentrifugerør fyldes med lige store volumener af hver prøve og centrifugeres vertikalt, dvs. i en plan parallel til jorgen, i en Sorwall-centrifuge i 25 min ved 500 omdrejninger pr min. Volumen af klar væske måles derefter. Resultaterne er anført som forholdet mellem højden af klar væske og samlet højde af prøven divideret med 100, dvs. $\frac{\text{højde af klar væske}}{\text{samlet højde af væske}} \times 100$. Lavere tal indikerer større stabilitet.

TABEL 2

<u>Egenskab</u>	<u>Forsøg</u> <u>nr. 1</u>	<u>Forsøg</u> <u>nr. 2</u>	<u>Forsøg</u> <u>nr. 3</u>	<u>Forsøg</u> <u>nr. 3</u>
5 Viskositet, cps	11.460	10.660	11.260	5.100
flydepunkt, dynes/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 uger				
10 R.T.), %-adskillelse	<1,0	0,0	0,0	5,0
centrifugering	<1,0	0,0	0,0	5,0

Resultaterne i tabel 2 viser tydeligt den overlegne faseadskillelsestabilitet af stearynsyrebaseerede sammensætninger sammenlignet med den lerartbaseerede sammensætning. Disse resultater sammen med de tixotrope karakteristika, der er vist ved hjælp af den grafiske fremstilling i figuren, viser yderligere overlegenhed af sammensætningerne ifølge opfindelsen med hensyn til opvaskemaskinekopudsivning.

20

Eksempel 2

Hver af sammensætningerne fra forsøg 1 til 4 i eksempel 1 undersøges til sammenligning af renseevne (opbygning af pletter og film på glas) under anvendelse af en Kenmore opvaskemaskine under anvendelse af hanevand med en temperatur på 54°C og 120 ppm i hårdhed. Forsøgsfremgangsmåden er beskrevet i ASTM D3566-79, bortset fra, at der kun blev anvendt fire rensecykler. Filmdannelsen og pletningen bedømmes efter den følgende skala.

30

Filmbedømmelsesskala

1. Den bedste, ingen tilsyneladende film.
2. Lettere filmdannelse bliver synlig.
3. Bemærkelig film stigende.
- 35 4. Fortsat forøgelse af signifikant film.
5. Filmdannelse begynder at blive kraftig.
6. Stor filmdannelse, kraftig opbygning.
7. Fortsat øgning af kraftig film.

Pletbedømmelsesskala

- 5
- A. Den bedste - ingen pletter
 - B. Meget få synlige pletter
 - C. Tydelig
 - D. Signifikant dækning ca. 50%

Resultaterne er vist i tabel 3.

TABEL 3

10

<u>Forsøg nr.</u>	<u>Præstationsbedømmelse</u>	
	<u>Plet</u>	<u>Film</u>
1	B	1,2
2	B,C	1,2
15 3	B,C	2,3
4	C	2,3

Eksempel 3

20 Der blev opnået lignende resultater til de ovenfor beskrevne, når stearinsyre blev erstattet af isostearinsyre, myristinsyre, palmitinsyre, laurinsyre, emphol-dimersyre, emphol-trimersyre eller emphol-1052-polyvalent syre.

25 Ud over den overlegne fysiske stabilitet, tixotropi og rensepræstation har midlerne ifølge opfindelsen yderligere den signifikante fordel, at de ikke kræver nogen speciel tilsætningsrækkefølge af de respektive bestanddele. Alle bestanddelene kan tilsættes i en hvilken som helst rækkefølge eller samtidig til en enkel beholder, blander osv., og omrøres indtil der opnås en ensartet homogen blanding. Blandingen kan udføres ved 30 stuetemperatur eller ved forhøjet temperatur. Det er ikke nødvendigt at forblende nogle af bestanddelene, eller at anvende forskydningsblandebetingelser.

P a t e n t k r a v

1. Vandigt, tixotrop, opvaskemiddel til opvaskemaskine omfat-
5 tende:
- (a) 5 til 35 vægt% alkalimetaltripolyphosphat,
 - (b) 2,5 til 40 vægt% natriumsilikat,
 - (c) 0 til 9 vægt% alkalimetalscarbonat,
 - (d) 0,1 til 5 vægt% chlorblegemiddelstabilt, vanddisperger-
10 bart, organisk, renseaktivt materiale,
 - (e) 0 til 5 vægt% chlorblegemiddelstabilt skumundertrykkende
middel,
 - (f) chlorblegeforbindelse i en mængde til tilvejebringelse af
0,2 til 4 vægt% tilgængeligt chlor,
 - 15 (g) 0 til 8 vægt% natriumhydroxid,
- k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder
- (h) 0,03 til 0,5 vægt% alifatisk fedtsyre med fra 8 til 22
carbonatomer, dimerer deraf eller trimerer deraf,
 - (i) idet resten er vand.
- 20 2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den
alifatiske fedtsyre (h) har fra ca. 10 til ca. 22 carbonatomer.
3. Middel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at fedt-
syren har fra ca. 12 til ca. 18 carbonatomer.
4. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fedt-
25 syren er stearinsyre.
5. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fedt-
syren (h) er til stede i en mængde på fra ca. 0,03 til ca.
0,2%.

6. Middel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at fedtsyren (h) er til stede i en mængde på fra 0,03 til 0,08%.
- 5 7. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at chlorblegeforbindelsen (f) er natriumhypochlorit.
8. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder mindst 0,1 vægt% skumundertrykkende middel (e).
- 10 9. Middel ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at det skumundertrykkende middel er en alkylsyrephosphatester eller en alkylphosphonsyreester, der indeholder en eller to C₁₂-20-alkylgrupper, eller en blanding deraf.
- 15 10. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det har en pH-værdi på 10,5 til 13,5.
11. Fremgangsmåde til rensning af tilsmudsede genstande, såsom bestik, glas, køkkenredskaber og lignende service i en automatisk opvaskemaskine, k e n d e t e g n e t ved, at man i 20 en automatisk opvaskemaskine bringer de tilsmudsede genstande i kontakt med et vandigt vaskebad, hvori der er dispergeret en effektiv mængde af midlet ifølge krav 1.
- 25
- 30
- 35

HAAKE RV-3
SENSOR MVI I
A = 3.76 Pa
M = 0.90 s⁻¹

PRØVER:

1. Typisk lerartsprodukt
2. 0,06% stearinsyre + 25% silicat
3. 0,08% stearinsyre + 25% silicat

