



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 173612

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 11 D 3/60, 17/04

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	884944	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	04.11.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	04.11.88	(30) Prioritet	05.11.87, US, 117184
(41) Alm. tilgj.	08.05.89		
(44) Utlegningsdato	27.09.93		

(71) Patentsøker	Colgate-Palmolive Company, 300 Park Avenue, New York, NY 10022, US
(72) Oppfinner	Fahim U. Ahmed, Dayton, NJ, US Charles E. Buck, Caldwell, NJ, US
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Gellignende, tiksotrop, vandig, flytende oppvaskmiddelblanding**

(56) **Anførte publikasjoner** NO C 167516, 166237.

(57) **Sammendrag** Gellignende, tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner som omfatter vann, minst én bestanddel valgt fra gruppen bestående av organisk vaskemiddel, klorblekemiddel, vaskemiddelbygger, sekvestreringsmiddel, skuminhibitorer og blandinger derav, fra 0,5 til 5% av et alumina eller titandioxyd eller blanding derav som anti-filmdannelsemiddel, og 2 - 14% av en polyacrylsyrepolymer eller salt derav, og en tilstrekkelig mengde av et tiksotropt fortykningsmiddel til å gi en tiksotropiindeks på 2,5 - 10. Vaskemidlene gir redusert filmdannelse og flekkdannelse på servise, glasstøy, porselen og lignende, særlig i hardt vann, og forblir stabile overfor faseseparasjon.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en gellignende, tiksotrop, vandig, flytende oppvaskmiddelblanding for oppvaskmaskiner, med forbedrede anti-filmdannelse- og anti-flekkdannelseegenskaper for anvendelse til vasking av servise, glasstøy, porselen og lignende. Oppvaskmidlet inneholder alumina eller titandioxyd som anti-filmdannelsemiddel, polyacrylsyrepolymerbygger, uorganiske byggersalter, klorblekemiddel, blekemiddelstabilisert vaskemiddel og et tiksotropt fortykningsmiddel.

Oppvaskmidlet ifølge foreliggende oppfinnelse reduserer filmdannelse og flekkdannelse på servise, glasstøy, porselen og lignende, særlig i hardt vann, og forblir stabilt mot faseparasjon.

Nærmere bestemt medfører oppfinnelsen anvendelse av aluminium- eller titandioxyd som anti-filmdannelsemiddel og polyacrylsyrepolymerbygger i tiksotrope, vandige, flytende oppvaskmidler for å redusere filmdannelse og flekkdannelse.

Vaskemidlene krever ikke et tilsatt skyllehjelpemiddel, er stabile ved lagring, utfelles ikke og er lett redispergerbare og er hellbare.

Oppvaskmiddelblandingen ifølge oppfinnelsen er en tiksotrop, vandig suspensjon med forbedret fysisk stabilitet. Oppfinnelsen medfører anvendelse av langkjedede fettsyrer med 8-22 carbonatomer eller metallsalter derav som tiksotrope midler for dannelse av stabile, gellignende, flytende suspensjoner egnet for bruk som flytende vaskemidler i automatiske oppvaskmaskiner.

Foreliggende oppfinnelse vedrører spesielt vandige, flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner som har tiksotrope egenskaper, forbedret anti-filmdannelse- og anti-flekkdannelseegenskaper, og forbedrede egenskaper med hensyn til fysisk stabilitet, som er lett dispergerbare i vaskemediet slik at det fås effektiv rengjøring av servise, glasstøy, porselen og lignende.

Kommersielt tilgjengelige vaskemidler for husholdningsmaskiner tilveiebrakt i pulverform, har flere ulemper,

f.eks. ikke-enhetlig sammensetning; kostbare operasjoner nødvendige ved fremstillingen; tilbøyelighet til sammenklumping ved lagring ved høye fuktigheter, noe som resulterer i dannelsen av klumper som er vanskelige å dispergere; støvethet, en kilde til særlig irritasjon for brukere som lider av allergier; og tilbøyelighet til sammenklumping i oppvaskmaskinens dispenser. Flytende former av slike blandinger kan imidlertid generelt ikke anvendes i automatiske oppvaskmaskiner på grunn av høye skumnivåer, uakseptabelt lave viskositeter og svært høy alkalitet. I tillegg krever de for tiden anvendte pulverbaskemidler ofte et separat trinn med håndklegning og -tørking av servise, glasstøy, porselen og lignende for å unngå at det etterlates uønskede spor eller film av utfelte kalsium- og magnesiumsalter. Anvendelsen av flytende vaskemiddelblandinger byr på andre problemer. Byggersaltene felles ut ved lagring og redispergeres ikke lett. Blandingene blir ofte også tykkere ved lagring og er ikke lett hellbare.

Nyere forsknings- og utviklingsaktivitet har fokusert på gelformen eller den "tikso trope" form av slike blandinger, slike blandinger har imidlertid generelt vist seg å være utilstrekkelig viskøse til å forbli "forankret" i dispenserbeholderen til oppvaskmaskinen, og gir dessuten flekkrester på servise, glasstøy, porselen og lignende. Ideelt bør tiksotrope rengjøringsblandinger være høyviskøse i en hvilende tilstand, Bingham-plastiske av natur og ha forholdsvis høye flytespenninger. Når de utsettes for skjærspenninger, slik som å bli rystet i en beholder eller klemt ut gjennom en åpning, bør de imidlertid hurtig fluidisere og, etter opphør av den påsatte skjærspenning, hurtig vende tilbake til den høyviskøse/Bingham-plastiske tilstand. Stabilitet er likeledes av primær viktighet, dvs. at det bør ikke være noen betydelige tegn på fase-separasjon eller utsivning etter lang henstand.

For effektiv bruk er det generelt anbefalt at vaskemidlet for automatiske oppvaskmaskiner, heretter også betegnet ADD, inneholder (1) natriumtripolyfosfat (NaTPP)

for å bløtgjøre eller løse opp hardtvannsmineraler og for å emulgere og/eller peptisere smuss; (2) natriumsilikat for å gi den nødvendige alkalitet til effektiv vaskevirkning, og for å gi beskyttelse for glasur og mønster på fint porselen; (3) natriumcarbonat, generelt betraktet å være en eventualitet, for å øke alkalitet; (4) et klor-friggjørende middel for å hjelpe til i elimineringen av smussflekker som fører til vannflekking; og (5) skumfjerner/overflateaktivt middel for å redusere skum, derved øke maskineffektiviteten og gi påkrevet vaskevirkning. Se f.eks. SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Rengjøringsmidler som kommer opp mot de ovenfor beskrevne blandinger, er for det meste væsker eller pulvere. Generelt er det i slike blandinger utelatt hypoklorittblekemiddel ettersom det er tilbøyelig til å reagere med andre kjemisk aktive bestanddeler, særlig overflateaktivt middel, og derved bryte ned det oppslemmende eller tiksotrope middel og forringe effektiviteten.

I US patentskrift nr. 3.985.668 er det således beskrevet slipende skuremidler av gellignende konsistens som inneholder (1) oppslemmingsmiddel, fortrinnsvis leire av smektitt- og attapulgitt-typene; (2) slipemiddel, f.eks. silicasand eller perlitt; og (3) fyllstoff som omfatter pulveriserte polymerer med lav densitet, ekspandert perlitt og lignende, som har en oppdrift og derved stabiliserende virkning på blandingen i tillegg til å tjene som et volum-givende middel, og derved erstatte vann som ellers ville være tilgjengelig for uønsket supernatantlagdannelse på grunn av utsiving og fasedestabilisering. De ovenfor nevnte er de vesentlige bestanddelene. Eventuelle bestanddeler omfatter hypoklorittblekemiddel, blekemiddelstabilisert overflateaktivt middel og buffer, f.eks. silikater, carbonater og monofosfater. Byggere, slik som NaTPP, kan være tatt med som ytterligere eventuelle bestanddeler for å gi eller supplere byggerfunksjon som ikke er tilveiebrakt av bufferen, idet mengden av slik bygger ikke overskrider 5% av den totale blanding, ifølge patentskriftet. Oppretthold-

else av de ønskede nivåer på (større enn) pH 10 oppnås ved hjelp av buffer/bygger-bestanddelene. Høy pH sies å minimalisere dekomponering av klorblekemiddel og uønsket reaksjon mellom overflateaktivt middel og blekemiddel. Når
5 NaTPP er til stede, er det begrenset til 5% som angitt. Skumdreper er ikke beskrevet.

I GB patentsøknader nr. 2.116.199A og 2.140.450A er det beskrevet flytende ADD-blandinger med egenskaper som på ønskelig måte er karakteriserende for tiksotrop struktur
10 av geltype og som omfatter hver av de forskjellige bestanddelene som er nødvendige for effektiv vaskevirkning i en automatisk oppvaskmaskin. Det normalt gellignende, vandige vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner med tiksotrope egenskaper omfatter følgende bestanddeler på vektbasis:

- 15 (a) 5 - 35% alkalimetalltripolyfosfat,
- (b) 2,5 - 20% natriumsilikat,
- (c) 0 - 9% alkalimetallcarbonat,
- (d) 0,1 - 5% klorblekemiddelstabil, vanndispergerbart, organisk, vaskemiddelaktivt materiale,
- 20 (e) 0 - 5% klorblekemiddelstabil skumdemper,
- (f) klorblekemiddelforbindelse i en mengde som gir 0,2 - 4% tilgjengelig klor,
- (g) tiksotropt fortykningsmiddel i en tilstrekkelig mengde til å gi blandingen tiksotropiindeks på 2,5 -
25 10, og

(h) natriumhydroxyd etter behov for å regulere pH. ADD-blandinger fremstilt på denne måte, er lavt-skummende, er lett oppløselige i vaskemediet og mest effektive ved pH-verdier som best gir forbedret rengjøringsvirkning, dvs. pH 10,5-13,5. Blandingene har normalt gelkonsistens, dvs. et høyviskøst, opakt, gellignende materiale med Bingham-plastisk karakter og således forholdsvis høye flytespenninger. Følgelig er det nødvendig med en bestemt skjærkraft for å starte opp eller øke strømning, slik som
30 vil bli oppnådd i den omrørte dispenserbeholderen til en igangsatt automatisk oppvaskmaskin eller en vannstrøm. Under slike betingelser fluidiseres blandingen hurtig og

dispenseres lett. Når skjærkraften avbrytes, vender vaskemiddelen hurtig tilbake til en høyviskøs, Binghamplastisk tilstand nært opp til dens tidligere konsistens.

I US patentskrift nr. 4.511.487 er det beskrevet en lavtskummende vaskemiddelpasta for oppvaskmaskiner. Midlet er basert på en blanding av fint oppdelt, hydratisert natriummetasilikat, en aktiv klorforbindelse og et fortykningsmiddel som er et skifret silikat av hektoritt-typen. En liten mengde ikke-ioniske tensider og alkalimetallcarbonater og/eller -hydroxyder kan anvendes.

Det vises til et beslektet norsk patentskrift nr. 167.517. I dette patentskriftet beskrives et tiksotropt, vandig vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner som inneholder en langkjedet fettsyre som et tiksotropt fortykningsmiddel.

Det vises også til US patentskrift nr. 4.857.226. I dette patentskriftet beskrives et vandig, flytende, tiksotropt, leireholdig oppvaskmiddel som omfatter et metallsalt av en langkjedet fettsyre og en polyacrylsyrepolymer eller et salt derav som stabiliseringsmiddel.

De tiksotrope oppvaskmiddelblandinger ifølge innen teknikkens stand som er forbundet med pulver- og flytende vaskemidler. På grunn av tilsetningen av en liten effektiv mengde av et alumina eller titandioxyd som anti-filmdannelsemiddel, og polyacrylsyrepolymer- eller saltbygger til blandingen, er det ikke påkrevet med et tilsatt skyllehjelpemiddel, og håndklegning og -tørking er ikke påkrevet for å oppnå tørre, skinnende, rene serviser, glass, kopper og spisebestikk. Det tiksotrope, vandige, flytende vaskemiddel har de ytterligere fordeler ved å være stabilt, ikke-utfellende ved lagring og lett redispergerbart. De flytende blandinger ifølge foreliggende oppfinnelse er lett hellbare, lett utmålbare og plasseres lett i oppvaskmaskinene.

En ytterligere og uventet fordel ved å tilsette alumina- eller titandioxyd-anti-filmdannelsemidlet til vaskemiddelblandingen er at aluminium- eller titandioxydet

inhiberer dannelse av brunfarge i oppvaskmaskinen. Den brune farge dannes ved avsetningen i oppvaskmaskinen av jern- og/eller manganoksyder. Dannelsen av brunfarge er et særlig alvorlig problem i områder med hardt vann. Alumina eller titandioxyd i blandingen virker på jernet og/eller manganet i vaskevannet slik at deres avsetning i oppvaskmaskinen som jern- og/eller manganoksyder forhindres.

Det er et formål ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe et tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner som har forbedrede anti-filmdannelse- og anti-flekkdannelseegenskaper.

Det er et annet formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe et tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel som er stabilt ved lagring, lett hellbart og lett dispergerbart i oppvaskvannet.

Servise, glasstøy, porselen og lignende vaskes i en automatisk oppvaskmaskin under anvendelse av et tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel hvor et separat skyllehjelpemiddel ikke er tilsatt eller påkrevet.

Servise, glasstøy, porselen og lignende, vaskes i en automatisk oppvaskmaskin under anvendelse av et vandig, flytende vaskemiddel, idet serviset, glasstøyet, porselenet og lignende maskintørkes uten at det etterlates spor eller en film.

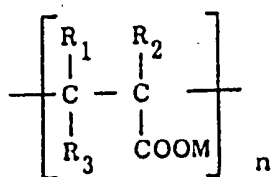
Det er et ytterligere formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe stabile, vandige, tiksotrope, flytende oppvaskmiddelblandinger for automatiske oppvaskmaskiner, ved å inkorporere i den vandige suspensjon en liten, effektiv mengde av et alumina- eller titandioxyd-anti-filmdannelsemiddel og polyacrylsyrepolymer- eller saltbygger. Det tilsettes også en mindre mengde av en fettsyre, et metallsalt av en fettsyre og/eller leire som tiksotropt fortykningsmiddel som effektivt inhiberer utfellingen av de oppslemmede partikler og forhindrer faseparasjon.

Disse og andre formål ved oppfinnelsen vil lettere forstås ut fra den nærmere beskrivelse av oppfinnelsen

• nedenunder, og foretrukne utførelsessformer derav oppnås ved å inkorporere i en vandig, flytende vaskemiddelblanding en liten, men effektiv mengde av et alumina- eller titandioxyd-anti-filmdannelsemiddel og polyacrylsyre-
 5 polymer- eller saltbygger. Den fysiske stabilitet til blandingen forbedres ved å tilsette en fettsyre, et metallsalt av en fettsyre og/eller en leire som tiksotropt fortykningsmiddel. Nærmere bestemt tilveiebringes det ifølge oppfinnelsen et normalt gellignende vaskemiddel for auto-
 10 matiske oppvaskmaskiner hvori det er inkorporert fra 0,5 til 5% av et alumina- eller titandioxyd-anti-filmdannelsemiddel og 2 - 14% av en vannopløselig polyacrylsyrepolymer- eller saltbygger. Alumina- eller titandioxyd-anti-filmdannelse-
 15 midlet har en partikkelstørrelse på 0,1 - 10 mikrometer. Den vannopløselige polyacrylsyre eller saltet derav har en molekylvekt på 1.000 - 100.000. Ifølge oppfinnelsen tilsettes det til blandingen en tilstrekkelig mengde av en fettsyre med 8 - 22 carbonatomer eller flerverdig metallsalt derav, som tiksotropt fortykningsmiddel for å gi en tiksotropiindeks
 20 på 2,5 - 10, og inhibere utfelling av de oppslemmede partikler, slik som alkalimetallbyggersalter, etc.

Således tilveiebringer foreliggende oppfinnelse en gellignende, tiksotrop, vandig, flytende oppvaskemiddelblanding som er kjennetegnet ved at den basert på vekt omfatter:

- 25 (a) 5 - 35 % vaskemiddelbygger,
 (b) 2,5 - 40 % natriumsilikat,
 (c) 0,5 - 5 % av et alumina- eller titandioxyd-antifilmdannelsesmiddel med en partikkelstørrelse på 0,1 - 10 μm ,
 30 (d) 2 - 14 % polyacrylsyrepolymer- eller polyacrylsyrepolymer saltbygger med formelen



hvor R_1 , R_2 og R_3 kan være like eller forskjellige, og er hydrogen eller C_1 - C_4 lavere alkyl, M er hydrogen eller et alkalimetall, $n = 5 - 1000$, og polymeren har en molekylvekt på 1000 - 100000,

(e) 0 - 9 % alkalimetallcarbonat,

(f) 0,1 - 5 % klorblekemiddelstabil, vanddispergerbart, organisk, vaskemiddelaktivt materiale,

(g) 0 - 5 % klorblekemiddelstabil skumdemper,

(h) klorblekemiddelforbindelse i en mengde som gir 0,2 - 4 % tilgjengelig klor,

(i) en tilstrekkelig mengde av en tiksotrop fettsyre med 8 - 22 carbonatomer eller flerverdig metallsalt derav, til å gi en tiksotropiindeks på 2,5 - 10,

(j) 0 - 8 % natriumhydroxyd, og

(k) resten vann.

I forbindelse med anvendelsen vaskes oppvask i en automatisk oppvaskmaskin med et vandig vaskebad som inneholder en effektiv mengde av en flytende vaskemiddelblanding for automatiske oppvaskmaskiner (LADD) som beskrevet ovenfor. Ved anvendelsen kan LADD-blandingen lett helles inn i dispenserbeholderen til den automatiske oppvaskmaskin og vil, i løpet av noen få sekunder, øyeblikkelig fortykkes til sin normalt gellignende eller pastaaktige tilstand, og forblir sikkert innenfor dispenserbeholderen inntil skjærkrefter på nytt påsettes, slik som ved vannsprøyten fra oppvaskmaskinen.

Oppfinnelsen vil nå bli beskrevet nærmere ved hjelp av bestemte utførelsesformer derav.

LADD-produktene ifølge f.eks. de tidligere beskrivelser i de tidligere nevnte GB patentsøknader nr. 2.116.199A og 2.140.450A utviser reologiske egenskaper som evaluert ved å teste produktviskositet som en funksjon av skjærhastighet. Blandingene oppviste høyere viskositet ved en lavere skjærhastighet og lavere viskositet ved en høy skjærhastighet, idet dataene indikerer effektiv fluidisering og geldannelse godt innenfor de skjærhastigheter som finnes i en standard oppvaskmaskin. I praksis betyr dette forbedrede egenskaper med hensyn til helling og

bearbeiding, samt mindre utsiving i maskinens dispenser-
beholder, sammenlignet med tidligere kjente væske- eller
gel-ADD-produkter. For påsatte skjærhastigheter svarende
5 til 3 - 30 rpm varierte viskositeter (Brookfield) tilsvarende fra 10.000 - 30.000 cps til 3.000 - 7.000 cps, målt ved værelsetemperatur ved hjelp av et LVT Brookfield viskosimeter etter 3 minutter under anvendelse av en spindel nr. 4. En skjærhastighet på $7,4 \text{ sek}^{-1}$ svarer til en spindel-rpm på ca. 3. En omtrentlig 10-ganger økning i skjærhastighet gir ca. en 3- til 9-ganger reduksjon i viskositet. Blandingene ifølge teknikkens stand oppviser således terskelfluidiseringer ved lavere skjærhastigheter og i betydelig større utstrekning med hensyn til trinnvise økninger i skjærhastighet i forhold til trinnvis reduksjon i viskositet. Denne egenskap ved LADD-produktene ifølge den tidligere oppfinnelse er oppsummert som en tiksotropiindeks (TI) som er forholdet mellom tilsynelatende viskositet ved 3 rpm og ved 30 rpm. De tidligere kjente blandinger har en TI på 2 - 10. LADD-blandingene bør utvise vesentlig og hurtig tilbakevending til tidligere konsistens i hvilende tilstand når skjærkraften avbrytes.

Med hensyn til tilsynelatende viskositet er det blitt bekreftet at så lenge som viskositeten ved værelsetemperatur ($22^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$) 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 "fluidiseres" eller "flytendegjøres" for å gjøre det mulig for produktet å bli dispensert gjennom en vanlig utklemningsflaske eller annen passende dispenser.

Foreliggende oppfinnelse er basert på den overraskende oppdagelse at vesentlig forbedrede anti-film-dannelse- og anti-flekkdannelseegenskaper kan oppnås ved å tilsette til det tiksotrope, vandige, flytende, vaskemiddel

• en liten, effektiv mengde av et alumina- eller titandioxyd-
anti-filmdannelsemiddel og polyacrylsyrepolymer- eller salt-
bygger. Den fysiske stabilitet, dvs. motstandsevne mot fase-
separasjon, utfelling, etc., kan oppnås ved å tilsette til
5 blandingen en liten, effektiv mengde av et tiksotropt fortyk-
ningsmiddel og stabiliseringsmiddel.

Alumina- eller titandioxyd-anti-filmdannelsemiddel-
materialene som kan anvendes, er lett tilgjengelige kommersi-
elt. Aluminamaterialet som kan anvendes som et anti-filmdann-
10 elsemiddel, er uoppløselig i vann og har formelen Al_2O_3 .
Egnede materialer er tilgjengelige under handelsnavnene
"Aluminum Oxide C", Degussa og "Catapal D", Vista. Et fore-
trukket aluminamateriale er "Aluminum Oxide C".

Partikkelstørrelsen til alumina- og titandioxyd-
15 materialet som anvendes, er viktig for å oppnå de ønskede
anti-filmdannelseegenskaper.

Alumina- eller titandioxydpartiklene som anvendes,
er fint oppdelte og kan ha en partikkelstørrelse på 0,10 -
10 mikrometer, fortrinnsvis 0,50 - 8 mikrometer og helst
20 1,0 - 5,0 mikrometer.

De fint oppdelte alumina- eller titandioxyd-
materialpartiklene i oppvaskvannet virker til å koagulere
proteinholdige, partikkelformige smuss og holde dem i sus-
pensjon, og polyacrylsyrepolymeren eller saltet derav
25 virker som et anti-redeponeringsmiddel som forhindrer dem
fra å avsettes på det rene glass og servise.

Uten at det er ment å begrense oppfinnelsen på
noen måte, antas det at alumina- og titandioxyd-anti-film-
dannelsemidlene virker på følgende måte. Glassoverflaten
30 til glasstøy inneholder negative ladninger på overflaten
gjennom Si-O-bindingene. Vanligvis bærer oxygenatomene
disse ladninger. Det postuleres at disse negativt ladede
ioner vil tiltrekke positivt ladede partikler og derved vil
danne et lag av "kunstig smuss". Beskyttelseslaget vil så
35 frastøte vanlig matsmuss og vil øke anti-redeponerings-
egenskapene til vaskemidlet for automatiske oppvask-
maskiner. Alumina- og titandioxydpartiklene vil generere
positivt ladede partikler som vil binde seg til glasstøy-

overflaten slik at det kunstige smusslag dannes som vil forhindre dannelsen av film.

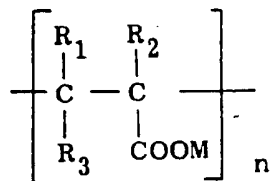
Mengden av alumina- og titandioxyd-anti-filmdannelsemiddel som kan anvendes for å oppnå den ønskede forbedring i filmdannelse og flekkdannelse, vil avhenge av vannets hardhet, den vaskemiddelaktive forbindelse, de uorganiske salter og de øvrige ADD-bestanddelene. Aluminium- og titandioxyd-anti-filmdannelsemidlet er særlig effektivt i hardt vaskevann med f.eks. 300 ppm hardhet eller mer.

Mengden av alumina- eller titandioxyd-anti-filmdannelsemiddel som anvendes, er 0,5 - 5 vekt%, fortrinnsvis 1 - 4 vekt%, og helst 1,5 - 3 vekt% basert på vekten av hele blandingen.

Alumina og titandioxyd kan hver anvendes alene eller kan anvendes blandet sammen. Når anti-filmdannelsemidlene anvendes i blanding, er de vektprosentmengder som er nevnt ovenfor, den totale vektprosent for bestanddelene i blandingen.

Polyacrylsyrepolymerene og saltene derav som kan anvendes, er generelt kommersielt tilgjengelige og beskrives i korte trekk på følgende måte:

Polyacrylsyrepolymerene og saltene derav som anvendes, omfatter vannoppløselige polymerer med lav molekylvekt og med formelen



hvor R_1 , R_2 og R_3 kan være like eller forskjellige, og kan være hydrogen, C_1 - C_4 lavere alkyl eller blandinger derav. Verdien av n er 5 - 1.000, fortrinnsvis 10 - 500, og helst 20 - 100. M er hydrogen eller et alkalimetallsalt slik som natrium eller kalium. Den foretrukne substituent for M er natrium.

De foretrukne R_1 -, R_2 - og R_3 -grupper er hydrogen, methyl, ethyl og propyl. Foretrukket acrylsyremonomer er en hvor R_1 - R_3 er hydrogen, f.eks. acrylsyre, eller hvor R_1 og R_3 er hydrogen, f.eks. acrylsyre, eller hvor R_1 og R_3 er

hydrogen og R_2 er methyl, f.eks. methylacrylsyremonomer.

Polymerisasjonsgraden, dvs. verdien av n , bestemmes generelt av den grense som er overensstemmende med polymerens oppløselighet i vann. De terminale grupper eller endegruppene til polymeren er ikke av avgjørende betydning og kan være H, OH, CH_3 eller et hydrocarbon med lav molekylvekt.

Polyacrylsyrepolymerene og saltene derav har en molekylvekt på 1.000 - 100.000, fortrinnsvis 1.500 - 50.000 og spesielt foretrukket 2.000 - 10.000.

Bestemte polyacrylsyrepolymerer som kan anvendes, omfatter "Acrysol LMW" acrylsyrepolymerene, slik som "Acrysol LMW-45NX", et nøytralisert natriumsalt som har en molekylvekt på ca. 4.500, og "Acrysol LMW-20NX", et nøytralisert natriumsalt som har en molekylvekt på ca. 2.000. Acrylsyrepolymerene med lav molekylvekt kan f.eks. ha en molekylvekt på 1.000 - 10.000. En annen polyacrylsyrepolymer som kan anvendes, er "Alcosperse 110" som er et natriumsalt av et organisk polycarboxylat og som har en molekylvekt på ca. 100.000.

De ovenfor nevnte polyacrylsyrepolymerer og salter derav kan fremstilles under anvendelse av fremgangsmåter som er kjent innenfor teknikken, se f.eks. US patentskrift nr. 4.203.858.

Mengden av polyacrylsyrepolymer- eller polyacrylsyrepolymeresaltbygger som kan anvendes for å oppnå den ønskede forbedring i anti-filmdannelse- og anti-flekkdannelseegenskaper, vil avhenge av vannets hardhet, den vaskemiddelaktive forbindelse, de uorganiske salter og de øvrige ADD-bestanddelene.

Polyacrylsyre- eller polyacrylsyresaltbyggeren er særlig effektiv når det gjelder å redusere flekkdannelse i hardt vann med f.eks. 300 ppm hardhet eller mer.

Generelt er mengdene av polyacrylsyrepolymeren eller saltet derav som kan anvendes, i området fra 2,0 til 14%, fortrinnsvis fra 3,0 til 12%, spesielt foretrukket 4 - 10%.

De tiksotrope fortykningsmidler eller oppslemm-

* ingsmidler som kan anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse for tilveiebringelse av det vandige medium med tikso-
tropiegenskaper, er fettsyre eller flerverdige metallsalter
av fettsyre. De tiksotrope fortykningsmidler bør være stabile
5 overfor høy alkalitet og stabile overfor klorblekemiddel-
forbindelse, slik som natriumhypokloritt. De tiksotrope fortykningsmidler omfatter fettsyrene og de flerverdige metall-
saltene av fettsyrene. Mengden av det tiksotrope fortykningsmiddel som anvendes, vil avhenge av det bestemte fortykningsmiddel som anvendes, men tilstrekkelig fortykningsmiddel tilsettes til blandingen til at den får en tiksotropi-
10 indeks på 2,5 - 10.

De anvendte fettsyrer som tiksotrope fortykningsmidler, er de høyere alifatiske fett-monocarboxylsyrer
15 med fra 8 til 22 carbonatomer, helst fra 10 til 20 carbonatomer, og særlig foretrukket fra 12 til 18 carbonatomer, inkludert carbonatomet i carboxylgruppen til fettsyren. Det alifatiske radikal kan være mettet eller umettet og kan være rettkjedet eller forgrenet. Rettkjedede, mettede
20 fettsyrer er foretrukket. Blandinger av fettsyrer kan anvendes, slik som de som er utvunnet fra naturlige kilder, slik som talgfettsyre, kokosfettsyre, soyafettsyre, etc., eller fra syntetiske kilder som er tilgjengelige fra
industrielle fremstillingsprosesser.

25 Eksempler på fettsyrene som kan anvendes som fortykningsmidler, omfatter således f.eks. decansyre, laurinsyre, dodecansyre, palmitinsyre, myristinsyre, stearinsyre, oljesyre, eicosansyre, talgfettsyre, kokosfettsyre, soyafettsyre og blandinger av disse syrene. Stearinsyre og
30 blandede fettsyrer, f.eks. kokosfettsyre, er foretrukket.

Mengden av fettsyre-fortykningsmidlet som skal til for å oppnå de ønskede tiksotropiverdier og den ønskede fysiske stabilitet, vil avhenge av slike faktorer som fettsyretypen, den vaskemiddelaktive forbindelse, de uorganiske
35

saltene, spesielt TPP, de øvrige LADD-bestanddelene, samt de forventede lagrings- og transportbetingelser.

Generelt er imidlertid mengder av fettsyre som tiksotropt middel som kan anvendes, i området fra 0,03 til 0,5%, fortrinnsvis fra 0,03 til 0,2%, spesielt foretrukket fra 0,05 til 0,15%, som gir den ønskede langvarige stabilitet og fravær av fase-separasjon.

De flerverdige metallsaltene av de ovenfor nevnte fettsyrer kan også anvendes i foreliggende oppfinnelse som tiksotrope fortykningsmidler. Egnede metallsalter som tiksotrope fortykningsmidler er beskrevet i US patentskrift nr. 4.752.409.

De foretrukne metaller er de flerverdige metallene slik som magnesium, kalsium, aluminium og sink.

Generelt kan metallene være til stede i den to-verdige til den femverdige tilstand. Fortrinnsvis anvendes metallsaltene i sine høyere oksidasjonstilstander. For LADD-blandingene samt alle andre anvendelser hvor blandingen ifølge oppfinnelsen vil eller kan komme i kontakt med gjenstander som brukes til håndtering, lagring eller servering av matprodukter, eller som på annen måte kan komme i kontakt med eller bli konsumert av folk eller dyr, bør metallsaltet naturligvis utvelges idet man tar i betraktning metallens toksisitet. For dette formål er kalsium- og magnesiumsaltene spesielt foretrukket som generelt sikre matadditiver.

Mange av disse metallsaltene er kommersielt tilgjengelige. F.eks. er aluminiumsaltene tilgjengelige i trisyreformene, 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, $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$, og blandinger av to eller tre av mono-, di- og trisyresaltene kan anvendes for metallene, f.eks. Al, med valens +3, og blandinger av mono- og disyresaltene kan anvendes for metallene, f.eks. Zn, med valens +2. Fortrinnsvis anvendes disyrene til metallene med valens +2 og trisyrene til metallene med valens +3, tetra-

syremethylmetallene med valens +4 og pentasyrene til metallene med valens +5, i overveiende mengder. F.eks. bør minst 30%, fortrinnsvis minst 50%, særlig foretrukket fra 80 til 100%, av det samlede metallsalt være i den høyest mulige oxydasjonstilstand, dvs. at hvert av de mulige valenssteder er okkupert av en fettsyrerest.

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

Kalsiumstearat, dvs. kalsiumdistearat, magnesiumstearat, dvs. magnesiumdistearat, aluminiumstearat, dvs. aluminiumtristearat, og sinkstearat, dvs. sinkdistearat, er de foretrukne, flerverdige fettsyresaltstabiliseringsmidler. Blandede fettsyremetallsalter, slik som de naturlig forekommende syrer, f.eks. kokosyre, samt de blendede fettsyrene som skrives seg fra den kommersielle fremstillingsprosess, anvendes også med fordel som ved en billig, men effektiv kilde for den langkjedede fettsyre.

Mengden av fettsyresaltstabiliseringsmidlene som skal til for å oppnå den ønskede forbedring av fysisk stabilitet, vil avhenge av slike faktorer som egenskapene til fettsyresaltet, egenskapene til og mengden av det tiksotrope middel, den vaskemiddelaktive forbindelse, de uorganiske salter, spesielt TPP, de øvrige LADD-bestanddelene, samt de forventede lagrings- og transportbetingelser.

Generelt gir imidlertid mengder av de flerverdige metallsaltene av fettsyrer som stabiliseringsmidler i området fra 0,02 til 1%, fortrinnsvis fra 0,06 til 0,8%, særlig foretrukket fra 0,08 til 0,4%, den langvarige stabilitet og fraværet av faseseparasjon etter henstand eller under transport ved både lave og forhøyede temperaturer, som er påkrevet for et kommersielt akseptabelt produkt.

• Generelt står LADD-effektivitet direkte i forhold til (a) tilgjengelige klormengder, (b) alkalitet, (c) oppløselighet i vaskemedium, og (d) skuminhibering. Det er her foretrukket 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 de forholdsvis lavere pH-verdier er LADD-produktet forviskøst, dvs. faststofflignende, og fluidiseres således ikke lett under de skjærkraftnivåer som skapes i dispenserbeholderen under normale driftsbetingelser for maskinen.

10 Tilsetning av NaOH er således ofte påkrevet for å øke pH til de ovenfor nevnte områder, og for å øke egenskapene med hensyn til strømmingsevne. Tilstedeværelsen av karbonat er her også ofte påkrevet ettersom det virker som en buffer som hjelper til å opprettholde det ønskede pH-nivå. For mye

15 karbonat bør imidlertid unngås ettersom det kan forårsake dannelse av nållignende krystaller av karbonat og derved forringe stabiliteten, tiksotropien og/eller vaskevirkningen av LADD-produktet, samt forringe dispenserbarheten til produktet fra f.eks. utklemningsflasker. Kaustisk soda

20 (NaOH) tjener den ytterligere funksjon å nøytralisere fosfor- eller fosforsyreester-skumdemper når slik er til stede. Det er vanlig med 0,5 - 3 vekt% NaOH og 2 - 9 vekt% natriumkarbonat i LADD-blandingen selv om det bør legges merke til at tilstrekkelig alkalitet kan tilveiebringes ved

25 hjelp av NaTPP og natriumsilikatet.

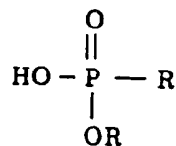
NaTPP kan anvendes i LADD-blandingen i et område fra 8 til 35 vekt%, fortrinnsvis 20 - 30 vekt%, og bør fortrinnsvis være fri for tungmetall som er tilbøyelig til å dekomponere eller inaktivere det foretrukne natriumhypokloritt og andre klorblekemiddelforbindelser. NaTPP kan

30 være vannfritt eller hydratisert, inkludert det stabile hexahydrat med en hydratasjonsgrad på 6 som svarer til ca. 18 vekt% vann eller mer. Av hensyn til hexahydratets stabilitet er faktisk tilstedeværelsen av noe hydratasjons-

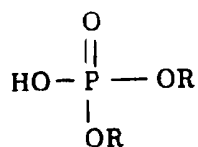
35 vann svært effektivt, idet det antas å tjene til å danne krystaller av det stabile hexahydrat som fremskynder hydratasjon og oppløseliggjøring av de gjenværende NaTPP-partikler. Dersom bare hexahydratet anvendes, kan vaske-

middelproduktet være for flytende. Dersom omvendt bare det vannfrie NaTPP anvendes, kan produktet i noen tilfeller være for tykt og derfor upassende. Spesielt foretrukne LADD-blandinger oppnås f.eks. når det anvendes et vektforhold mellom vannfritt og hexahydratisert NaTPP på 0,5:1 - 2:1, idet verdier på ca. 1:1 er særlig foretrukket.

Skuminhibering er viktig for å øke oppvaskmaskinens effektivitet og minimalisere destabiliserende virkninger som kan oppstå på grunn av tilstedeværelsen av for mye skum i oppvaskmaskinen under bruk. Skum kan reduseres i tilstrekkelig grad ved passende utvelgelse av typen og/eller mengden av vaskemiddelaktivt materiale, som er den viktigste skumproduserende bestanddel. Graden av skum er også noe avhengig av hardheten til vaskevannet i maskinen, hvorved passende regulering av andelene av NaTPP som har en vannbløtgjørende effekt, kan hjelpe til å gi den ønskede grad av skuminhibering. Det er tatt med en klorblekemiddelstabil skumdemper eller inhibitor. Særlig effektive er alkyl-esterne av fosfonsyre med formelen



tilgjengelige f.eks. som "PCUK-PAE", og spesielt alkyl-estrene av surt fosfat med formelen



tilgjengelige f.eks. som "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 klorblekemiddelstabile typer, eller blandinger av mono- og diestere av den samme type, kan anvendes. Spesielt foretrukket er en blanding av

mono- og di-C₁₆₋₁₈ alkylestere av surt fosfat, slik som monostearyl/distearyl sure fosfater 1,2/1. Når disse anvendes, er det vanlig med andeler på 0,01 til 5 vekt%, fortrinnsvis 0,1 - 5 vekt%, spesielt 0,1 - 0,5 vekt%, av skumdemper i blandingen, idet vektforholdet mellom vaske-
5 middelaktiv bestanddel (d) og skumdemper (e) generelt ligger i området 10:1 - 1:1 og fortrinnsvis 4:1 - 1:1. Andre skumfjernere som kan anvendes, omfatter f.eks. de kjente silikoner.

10 Selv om enhver klorblekemiddelforbindelse kan anvendes i blandingene ifølge oppfinnelsen, slik som diklorisocyanurat, diklordimetylhydantoin eller klorert TSP, er det foretrukket med alkalimetallhypokloritt, f.eks. kalium-, lithium-, magnesium- og spesielt natriumhypokloritt. Blandingene inneholder tilstrekkelig klorblekemiddelforbindelse til å gi 0,2 - 4,0 vekt% tilgjengelig klor, bestemt f.eks. ved surgjøring av 100 deler av blandingen med overskudd saltsyre. En oppløsning som inneholder
15 0,2 - 4,0 vekt% natriumhypokloritt, inneholder eller gir grovt regnet den samme prosent tilgjengelig klor. En oppløsning som inneholder 0,8 - 1,6 vekt% natriumhypokloritt, inneholder 0,8 - 1,6 vekt% tilgjengelig klor og er spesielt foretrukket. F.eks. kan det med fordel anvendes natriumhypoklorittoppløsning (NaOCl) med fra 11 til 13% tilgjengelig klor i mengder på 3- 20%, fortrinnsvis 7 - 12%.

20 Natriumsilikatet som gir alkalitet og beskyttelse for harde overflater, slik som glasur og mønster på fint porselen, anvendes i en mengde som varierer fra 2,5 til 40 vekt%, fortrinnsvis 10 - 35 vekt%, i blandingen. Ved de
30 høyere nivåer som her er angitt, f.eks. ved nivåer som er høyere enn 10 vekt%, gir silikatet også forøkt anti-flekkdannelsevirkning. Natriumsilikatet tilsettes generelt i form av en vandig oppløsning, fortrinnsvis med et Na₂O:SiO₂-forhold på 1:2,2 - 1:2,8, f.eks. 1:2,4. Mesteparten av de øvrige bestanddelene i blandingen, spesielt NaOH, natriumhypokloritt og skumdemper, kan også tilsettes
35 i form av en vandig dispersjon eller oppløsning.

Vaskemiddelaktivt materiale som her kan anvendes, må være stabilt i nærvær av klorblekemiddel, spesielt hypoklorittblekemiddel, og det er foretrukket med de av de organiske, anioniske, aminoxyd-, fosfinoxyd-, sulfoxyd- eller betain-typene av vanddispergerbare, overflateaktive midler, idet de førstnevnte anioniske forbindelser er mest foretrukket. De anvendes i mengder som varierer fra 0,1 til 5%, fortrinnsvis 0,3 til 2,0%. Særlig foretrukne overflateaktive midler er her de rettkjedede eller forgrenede alkalimetall-mono- og/eller di-(C₈₋₁₄) alkyldifenyloxyd-mono- og/eller -disulfater, kommersielt tilgjengelige f.eks. som Dowfax 3B-2[®] og Dowfax 2A-1[®].

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-C₁₀₋₁₈-alkylsulfater, slik som natriumdodecylsulfat og natriumtalgalcoholsulfat, natrium-C₁₀₋₁₈-alkansulfonater, slik som natriumhexadecyl-1-sulfonat, og natrium-C₁₂₋₁₈-alkylbenzensulfonater, slik som natriumdodecylbenzensulfonater. De tilsvarende kaliumsalter kan også anvendes.

Som andre egnede overflateaktive midler eller vaskemidler, har de overflateaktive aminoxyder vanligvis formelen R_2R^1NO hvor hver R er en lavere alkylgruppe, f.eks. methyl, og R^1 er en langkjedet alkylgruppe med fra 8 til 22 carbonatomer, f.eks. en lauryl-, myristyl-, palmityl- eller cetylgruppe. Istedenfor et aminoxyd kan det anvendes et tilsvarende overflateaktivt fosfinoxyd R_2R^1PO eller sulfoxyd RR^1SO . Overflateaktive betainer har vanligvis formelen $R_2R^1N - R''COO^-$, hvor hver R er en lavere alkylengruppe med fra 1 til 5 carbonatomer. Bestemte eksempler på disse overflateaktive midler er lauryldimethylaminoxyd, myristyldimethylaminoxyd, de tilsvarende fosfinoxyder og sulfoxyder, og de tilsvarende betainer, inkludert dodecyldimethylammoniumacetat, tetradecyldiethylammoniumpentanoat, hexadecyldimethylammoniumhexanoat og lignende.

Av hensyn til biologisk nedbrytbarhet bør alkylgruppene i disse overflateaktive midler være rettkjedede, 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.

Vannmengden inneholdt i disse blandingene, bør selvsagt 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 tiksotropieegenskaper i begge tilfeller reduseres eller ødelegges. En slik mengde bestemmes lett ved hjelp av rutineforsøk i ethvert bestemt tilfelle og varierer generelt fra 25 til 75 vekt%, fortrinnsvis 50 - 65 vekt%. Vannet bør også fortrinnsvis være avionisert eller bløtgjort. Disse vannmengdene i blandingen omfatter vannet tilsatt som del av de flytende oppløsninger av andre bestanddeler, men omfatter ikke bundet vann, f.eks. det som foreligger i NaTPP-hexahydrat.

Andre konvensjonelle bestanddeler kan være inkludert i disse blandingene i små mengder, generelt mindre enn ca. 3 vekt%, slik som parfyme, hydrotrope midler, slik som natriumbenzen-, natriumtoluen-, natriumxylen- og natriumcumensulfonater, conserveringsmidler, fargestoffer og pigmenter og lignende, som alle selvsagt er stabile overfor klorblekemiddelforbindelse og høy alkalitet (egenskaper ved alle bestanddelene). Spesielt foretrukket for farging er de klorerte fthalocyaniner og polysulfider av aluminiumsilikat som gir hhv. tiltalende grønne og blå farger.

De flytende ADD-blandinger ifølge oppfinnelsen anvendes lett på kjent måte til vasking av serviser, glass, kopper, spisebestikk og lignende i en automatisk oppvaskmaskin forsynt med en egnet vaskemiddeldispenser, i et vandig vaskevann som inneholder en effektiv mengde av blandingen.

Ved en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen formuleres det vandige, flytende oppvaskmiddel ved å bruke de nedenunder angitte bestanddeler.

	<u>Bestanddel</u>	<u>Vektprosent</u>
	Alkalimetalltripolyfosfat	10-25
	Natriumsilikat (47,5%)	15-40
5	Alumina- eller titandioxyd-anti- filmdannelsemiddel	1-4
	Polyacrylsyrepolymer eller salt derav	3-12
	Alkalimetallcarbonat (vannfritt)	2-8
10	Klorblekemiddelstabil, vandisper- gerbart, organisk, vaskemiddel- aktivt materiale	0,5-3
	Klorblekemiddelstabil skumdemper	0,10-3
	Klorblekemiddelforbindelse	0,2-4
15	Fettsyre som tiksotropt fortyk- ningsmiddel	0,03-0,5
	Natriumhydroxyd (50%)	2-6
	Resten vann	

20 De gellignende, tiksotrope, vandige, flytende opp-
vaskmiddelblandinger ifølge foreliggende oppfinnelse kan
inneholde vanlige additiver for oppvaskmidler. Blandingene
kan fremstilles med kommersielt tilgjengelige, faste pulver-
byggere, og/eller bestanddelene kan være blandet og bland-
ingene oppmalt til en ønsket partikkelstørrelse.

25 Oppfinnelsen kan utøves på forskjellige måter, og
endel bestemte utførelsesformer vil bli beskrevet for å
illustrere oppfinnelsen under henvisning til de ledsagende
eksempler.

30 Alle mengder og andeler som det er vist til her,
er vektprosent av blandingen med mindre annet er angitt.

Foreliggende oppfinnelse er illustrert ytterligere
ved hjelp av de følgende eksempler.

Eksempel 1

35 Et tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel for
automatiske oppvaskmaskiner utformes av de følgende be-
standdeler i de angitte mengder.

	<u>Bestanddel</u>	<u>Vektprosent</u>
	Avionisert vann	31,04
	"Knapsack LPKN-158" skumdemper ⁽¹⁾	0,16
	Natriumhydroxyd (50%)	2,34
5	Natriumcarbonat (vannfritt)	4,88
	Natriumtripolyfosfat (vannfritt)	11,70
	Natriumtripolyfosfat (hexahydrat)	11,70
	Alumina-anti-filmdannelsemiddel ⁽²⁾	2,5
10	Natriumpolyacrylatpolymer- bygger ⁽³⁾ (A.I.)	8,00
	"Gel White H" leire	1,22
	Aluminiumstearat som tiksotropt for- tykningsmiddel	0,09
	Dowfax 3B-2 [®] overflateaktivt middel ⁽⁴⁾	0,78
15	Natriumhypokloritt (11%)	8,78
	Natriumsilikat (1/2,23 - 43,5%)	16,81
	"Graphtol Green" farge	<u>0,002</u>
		100,002

- 20 (1) Blanding av mono- og distearyl (C₁₆-C₁₈) alkyl-
estere av fosforsyre, molforhold 1:1,3.
- (2) "Aluminum Oxide C" har en partikkelstørrelse på ca.
4 mikrometer.
- 25 (3) "Alcosperse 149", molekylvekt ca. 2000, tilgjengelig
som en 40% oppløsning.
- (4) Na-mono- og Na-didecyldifenyletherdisulfonat (45%
oppløsning).

30 Bestanddelene blandes ved å følge fremgangsmåten
ifølge US patentskrift nr. 4.752.409.

(Bestanddelene tilsettes til vannet vanligvis i
den angitte rekkefølge, og det omrøres forsiktig inntil en
homogen blanding er oppnådd). Blandingen testes ved å vaske
35 glasstøy og servise ved en temperatur på 49°C i hardt vann
(300 ppm hardhet) i en automatisk oppvaskmaskin, og den
rene og tørkede oppvask finnes å ikke ha noen synlig film
og svært få synlige flekker.

• Eksempel 2

For å demonstrere virkningen av å tilsette alumina- og titandioxyd-anti-filmdannelsemidlet fremstilles blandinger med og uten alumina- og titandioxyd-anti-filmdannelsemidlet og sammenlignes med et kommersielt tilgjengelig pulvervaskemiddel.

Blandingene utformes slik at de inneholder de følgende bestanddeler.

10

15

20

25

30

35

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	
	Alumina, poly- acrylat	Alumina, poly- acrylat	Titan- dioxyd, poly- acrylat	Titan- dioxyd, poly- acrylat	Intet anti- film- dannel- semiddel	
5	<u>Bestanddel</u>					
	Avionisert vann	31,04	39,04	31,04	39,04	33,54
	"Knapsack LPKN-158"					
10	skumdemper	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
	Natriumhydroxyd (50%)	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34
	Natriumcarbonat (vannfritt)	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88
15	Natriumtripolyfos- fat (vannfritt)	11,70	11,70	11,70	11,70	11,70
	Natriumtripolyfos- fat (hexahydrat)	11,70	11,70	11,70	11,70	11,70
20	Anti-filmdannelse- middel	2,50 ⁽²⁾	2,50 ⁽²⁾	2,50	2,50	---
	Natriumpolyacrylat- polymer ⁽¹⁾ (A.I.)	8,00	---	8,00	---	8,00
	"Gel White H" leire	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22
25	Aluminiumstearat som tiksotropt fortykningsmiddel	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
	Dowfax 3B-2 [®] over- flateaktivt middel	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78
30	Natriumhypo- kloritt (11%)	8,78	8,78	8,78	8,78	8,78
	Natriumsilikat (1/2,23 - 43,5%)	<u>16,81</u>	<u>16,81</u>	<u>16,81</u>	<u>16,81</u>	<u>16,81</u>
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

35 (1) "Alcosperse 149".

(2) Aluminiumoxyd med partikkelstørrelse 0,1 - 0,8 µm.

Bestanddelene blandes på en vanlig måte eller kan blandes ved å følge fremgangsmåten ifølge US patentskrift nr. 4.752.409.

(Bestanddelene tilsettes til vannet vanligvis i den angitte rekkefølge, og det omrøres forsiktig inntil en homogen blanding er oppnådd). Blandingen testes ved å vaske glasstøy ved 49°C i hardt vann (300 ppm hardhet).

De fem ovenfor nevnte blandinger (A), (B), (C), (D) og (E) ble testet og sammenlignet med et kommersielt tilgjengelig pulvervaskemiddel F for automatiske oppvaskmaskiner. Blandingene ble testet i en Kenmore automatisk oppvaskmaskin under anvendelse av fremgangsmåten beskrevet i ASTM D 3566-79, bortsett fra at bare fire vaskesykluser ble brukt. Filmdannelsen og flekkdannelsen ble vurdert i henhold til de følgende skalaer:

Filmvurderingsskala

1. Best, ingen synlig film
2. Svak filmdannelse, blir synlig
3. Merkbar film, økende
4. Fortsatt økning av betydelig film
5. Filmdannelse blir kraftig
6. Høy filmdannelse, kraftig oppbygning
7. Fortsatt økning i kraftig film.

Flekkvurderingsskala

- A. Best, ingen flekker
- B. Svært få flekker synlig
- C. Tydelig
- D. Betydelig dekning, omtrent 50%.

De oppnådde resultater er gjengitt i tabell 11 nedenunder.

TABELL 1

	<u>Blanding</u>	<u>Ytelsevurdering</u>	
		<u>Flekk</u>	<u>Film</u>
	(A) Alumina/polyacrylat	B	1-2
5	(B) Alumina/intet polyacrylat	B-C	2
	(C) Titandioxyd/polyacrylat	B	2-3
	(D) Titandioxyd/intet polyacrylat	B-C	2-3
	(E) Intet anti-filmdannelse- middel/polyacrylat	B-C	3-4
10	(F) Kommersielt vaskepulver	B-C	3-4

Produktene (A) og (C) etterlot ingen flekker på
 glasstøy, bortsett fra ett/to strekmerker, og ble vurdert
 til (B). Produktet (E) uten noe anti-filmdannelsemiddel,
 15 etterlot en betydelig jevn film B-C, 3-4 på glasstøy.
 Betydelig forbedring av flekkdannelse og filmdannelse ble
 imidlertid oppnådd med blandingene som inneholdt både anti-
 filmdannelsemiddel og polyacrylat.

20 Eksempel 3

Et tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel for
 automatiske oppvaskmaskiner utformes av de følgende
 bestanddeler i de angitte mengder.

25

30

35

	<u>Bestanddel</u>	<u>Vektprosent</u>
	Avionisert vann	26,8
	"Knapsack LPKN-158" skumdemper	0,16
	Natriumhydroxyd (50%)	2,34
5	Natriumcarbonat (vannfritt)	4,88
	Natriumtripolyfosfat (vannfritt)	11,70
	Natriumtripolyfosfat (hexahydrat)	11,70
	Alumina-anti-filmdannelsemiddel ⁽¹⁾	2,50
	Stearinsyre som tiksotrop fortykningsmiddel	0,10
10	Natriumpolyacrylat (molekylvekt 2000)	6,00
	Dowfax 3B-2 [®] overflateaktivt middel	0,60
	Natriumhypokloritt (11%)	7,61
	Natriumsilikat (1/2,4 - 47,5%)	25,60
	"Graphitol Green"	<u>0,01</u>
15		100,00

(1) Aluminiumoxyd med partikkelstørrelse 0,1-0,8 µm.

Bestanddelene tilsettes generelt til vannet i den angitte rekkefølge, og det omrøres forsiktig inntil en homogen blanding er oppnådd.

Blandingen testes ved å vaske glasstøy ved 54°C i hardt vann (300 ppm hardhet) i en automatisk oppvaskmaskin. Det vaskede og tørkede glasstøy finnes å ikke ha noen synlig film og svært få synlige flekker.

De tiksotrope, vandige, flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner ifølge foreliggende oppfinnelse gir forbedrede filmegenskaper.

30

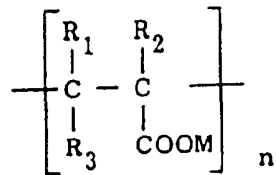
35

P a t e n t k r a v

1. Gellignende, tiksotrop, vandig, flytende oppvask-
 5 middelblanding,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den basert på vekt om-
 fatter:

- (a) 5 - 35 % vaskemiddelbygger,
 (b) 2,5 - 40 % natriumsilikat,
 10 (c) 0,5 - 5 % av et alumina- eller titandioxyd-
 antifilmdannelsesmiddel med en partikkelstørrelse på 0,1 -
 10 µm,
 (d) 2 - 14 % polyacrylsyrepolymer- eller polyacryl-
 syrepolymersaltbygger med formelen

15



20

hvor R_1 , R_2 og R_3 kan være like eller forskjellige, og er
 hydrogen eller C_1 - C_4 lavere alkyl, M er hydrogen eller et
 alkalimetall, $n = 5 - 1000$, og polymeren har en molekylvekt på
 1000 - 100000,

25

- (e) 0 - 9 % alkalimetallcarbonat,
 (f) 0,1 - 5 % klorblekemiddelstabil, vanddisperger-
 bart, organisk, vaskemiddelaktivt materiale,
 (g) 0 - 5 % klorblekemiddelstabil skumdemper,
 (h) klorblekemiddeleforbindelse i en mengde som gir
 30 0,2 - 4 % tilgjengelig klor,
 (i) en tilstrekkelig mengde av en tiksotrop fettsyre
 med 8 - 22 carbonatomer eller flerverdig metallsalt derav, til
 å gi en tiksotropiindeks på 2,5 - 10,
 (j) 0 - 8 % natriumhydroxyd, og
 35 (k) resten vann.

2. Blanding ifølge krav 1,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at alumina- eller titan-
 dioxyd-antifilmdannelsesmidlet foreligger i en mengde på 1 -

4 %, og polyacrylsyrepolymeren eller saltet derav foreligger i en mengde på 3 - 12 %.

3. Blanding ifølge krav 1,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at det tiksotrope fortykningsmiddel omfatter en fettsyre med 8 - 22 carbonatomer i en mengde på 0,03 - 0,5 %.

4. Blanding ifølge krav 1,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at det tiksotrope fortykningsmiddel omfatter en flerverdig metallsalt av en fettsyre med 8 - 22 carbonatomer i en mengde på 0,02 - 1,0 %.

5. Blanding ifølge krav 1,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at alumina- eller titandioxyd-antifilmdannelsesmidlet har en partikkelstørrelse på 0,5 - 8,0 μm .

20

25

30

35