



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **171992**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 11 D 3/37, 3/12

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	884214	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	22.09.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	22.09.88	(30) Prioritet	23.09.87, US, 99968
(41) Alm. tilgj.	28.03.89		
(44) Utlegningsdato	15.02.93		

(71) Patentsøker	Colgate-Palmolive Company, 300 Park Avenue, New York, NY 10022, US
(72) Oppfinner	Nagaraj S. Dixit, Kendall Park, NJ, US
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Vandig, flytende, fosfatfritt eller fosfatfattig vaskemiddel**

(56) **Anførte publikasjoner** A. R. Baldwin, "Second World Conference on Detergents", 1987, American Oil Chemists' Society, s. 148-152.

(57) **Sammendrag**

Fosfatfritt eller fosfatfattig (mindre enn 0,01 %), bygget flytende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner som er basert på en blanding av aluminiumsilikatzeolitt og en blekemiddelstabil, vannoppløselig carboxylgruppeholdig polymer, slik som natriumpolyakrylat, med forholdsvis lav molekylvekt. Midlene som omfatter uorganisk, kolloiddannende leire og alifatisk fettsyre eller salt derav, er viskoelastiske og fysisk stabile mot faseseparasjon. Det oppnås vaskeytelser som er sammenlignbare med ytelsene til et fosfatbygget middel.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et vandig, flytende vaskemiddel for vasking av serviser og lignende, spesielt i en automatisk oppvaskmaskin. Nærmere bestemt vedrører oppfinnelsen slike blandinger som ikke omfatter noen fosfatbyggere, men som gir rengjøringsytelse som er sammenlignbar med eller bedre enn lignende fosforholdige flytende vaskemidler for automatisk oppvaskmaskin.

Foreliggende oppfinnelse vedrører særlig fortykkede, vandige vaskemidler for automatisk oppvaskmaskin som har viskoelastiske egenskaper, forbedret kjemisk og fysisk stabilitet, og med økt rengjøringsytelse til tross for fraværet av fosfatbyggere, og som er lett dispergerbare i vaskemediet, hvorved det fås effektiv rengjøring av servise, glasstøy, porselen og lignende.

Kommersielt tilgjengelige vaskemidler for husholdningsoppvaskmaskiner tilveiebrakt i pulverform har flere ulemper, for eksempel uregelmessig sammensetning, kostbare operasjoner nødvendig ved fremstillingen, tilbøyelighet til sammenklumping under lagring ved høye luftfuktigheter, og som resulterer i dannelselse av klumper som er vanskelige å dispergere, støvethet, en kilde for 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 store skummengder, uakseptabelt lave viskositeter og ytterst høy alkalitet.

Nyere forsknings- og utviklingsaktivitet har fokusert på gelformen eller den "tikstrop" form av slike blandinger, f.eks. rengjøringsmidler med skurende egenskaper og produkter for automatiske oppvaskmaskiner karakterisert som tikstrop væsker eller pastaer. Produkter for oppvaskmaskiner tilveiebrakt i en slik form er først og fremst ugunstige ved at de er utilstrekkelig viskøse til å forbli "forankret" i dispenserbeholderen til oppvaskmaskinen, og de gir dessuten flekkrester på servise, glasstøy, porselen og lignende.

Tilveiebringelsen av blandinger i gelform med tilfredsstillende dispenseringsstabilitet og rengjøringsegenskaper for automatiske oppvaskmaskiner har så langt vist seg

å være problematisk, særlig når det gjelder blandinger for
anvendelse i hjemmeoppvaskmaskiner. For effektiv anvendelse
er det generelt anbefalt at vaskemidlet for den automatiske
oppvaskmaskin, heretter også betegnet ADD, inneholder (1)
5 natriumtripolyfosfat (NaTPP) for å bløtgjøre eller løse opp
mineraler i hardt vann, og for å emulgere og/eller peptisere
smuss, (2) natriumsilikat for å tilføre den alkalitet som er
nødvendig for effektiv vaskevirkning, og for å gi beskyttelse
for glasur og mønster på fint porselen, (3) natriumcarbonat,
10 vanligvis betraktet som en eventualitet, for å øke alkaliteten
(4) et klorfrigjørende middel for å hjelpe på fjerningen av
smussflekker som fører til vannflekking, og (5) skumfjerner/
overflateaktivt middel for å redusere skum og derved øke
maskinens virkeevne og tilføre nødvendig vaskevirkning. Se
15 for eksempel SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of
Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Vaskemidler som
er omtrent som midlene beskrevet ovenfor, er stort sett væsker
eller pulvere. En blanding av slike bestanddeler i den for-
tykkede form som er virkningsfull i hjemmemaskinbruk, har vist
20 seg vanskelig. Vanligvis tillates hypoklorittblekemiddel i
slike blandinger, ettersom det er tilbøyelig til å reagere med
andre kjemisk aktive bestanddeler, særlig overflateaktivt
middel, og derved bryte ned suspensjons- eller fortyknings-
midlet og forringe effektiviteten.

25 I US patentskrift nr. 4 115 308 er det beskrevet
tiksotrope pastaer for automatiske oppvaskmaskiner som inne-
holder et suspensjonsmiddel, f.eks. CMC, syntetiske leirer
eller lignende, uorganiske salter inkludert silikater, fosfater
og polyfosfater, en liten mengde overflateaktivt middel og
30 skumdempere. Blekemiddel er ikke beskrevet. På den annen
side beskrives det i US patent nr. 3 684 722 alkalimetallhypo-
kloritt-blekemiddel og vaskemiddel fortykket med blandinger av
 C_8-C_{18} -alkalimetallsåper og hydrotrope midler, slik som aminoxyd og
betainer. Patentinnehaverne beskriver tester som viser at
35 forskjellige klasser av organiske polymerfortykningsmidler
enten var ustabile eller på annen måte ikke ga passende for-
tykning eller resulterte i tap av tilgjengelig klor. Poly-
akrylatene ble funnet å gi fortykning i flere uker ved værelse-

temperatur, men ble deretter brutt ned.

I US patentskrift nr. 3 985 668 er det beskrevet slipende skuremidler med gellignende konsistens som inneholder (1) suspensjonsmiddel, fortrinnsvis smektitt- og attapulgitt- typene av leire, (2) slipemiddel, f.eks. silikasand og perlitt, og (3) fyllstoff som omfatter polymerpulvere med lav densitet, ekspandert perlitt og lignende, som har en oppdrift og derved stabiliserende virkning på blandingen i tillegg til å tjene som et volumøkende middel, som erstatter vann som ellers ville være tilgjengelig for uønsket dannelselse av supernatantlag på grunn av utsiving og fasedestabilisering. De ovenfor nevnte er de vesentlige bestanddeler. Eventuelle bestanddeler omfatter hypoklorittblekemiddel, blekemiddelstabilt overflateaktivt middel og buffer, f.eks. silikater, carbonater og monofosfater. Byggere, slik som NaTPP, kan være inkludert som ytterligere eventuelle bestanddeler for å gi eller supplere byggefunksjon som ikke er tilveiebrakt ved hjelp av bufferen, idet mangelen av slik bygger ikke overskrider 5 % av hele blandingen ifølge patentskriftet. Opprettholdelse av de ønskede nivåer på (mer enn) pH 10 oppnås ved hjelp av buffer/bygger-bestanddelene. Høy pH hevdes å minimalisere nedbrytning av klorblekemiddel og uønsket reaksjon mellom overflateaktivt middel og blekemiddel. Når NaTPP er tilstede, er det begrenset til 5 %, som angitt. Skumdreper er ikke beskrevet.

I GB patentsøknad nr. 2 116 199A og 2 140 450A er det beskrevet flytende ADD-blandinger (LADD) som har egenskaper som på ønskelig måte karakteriserer tiksotrop struktur av geltypen, og som inneholder forskjellige bestanddeler som er nødvendige for effektiv vaskevirkning i en automatisk oppvaskmaskin. Det normalt gellignende vandige vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner med tiksotrope egenskaper omfatter følgende egenskaper, på vektbasis:

- (a) 5 - 35 % alkalimetalltripolyfosfat,
- (b) 2,5 - 20 % natriumsilikat,
- (c) 0 - 9 % alkalimetallcarbonat,
- (d) 0,1 - 5 % klorblekemiddelstabilt, vandig dispergerbart organisk vaskemiddelaktivt materiale,

- (e) 0 - 5 % klorblekemiddelstabil skumdemper,
- (f) klorblekemiddelforbindelse i en mengde som gir ca. 0,2 - 4 % tilgjengelig klor,
- (g) tiksotropt fortykningsmiddel i en mengde som er tilstrekkelig til å forsyne blandingen med tiksotropi-
indeks på ca. 2,5 - 10,
- (h) natriumhydroxyd etter behov for å regulere pH,
og
- (i) vann.

De således dannede LADD-blandinger er lavt-skummende, er lett oppløselige i vaskemediet og svært effektive ved alkaliske pH-verdier. Blandingene har normalt gelkonsistens, dvs. at de er et høyviskøst, opakt gelélignende materiale med Bingham-plastisk karakter og har således forholdsvis høye flytespenninger. Følgelig er en bestemt skjærkraft nødvendig for å starte opp eller øke strømning, slik som man vil få i den omrørte dispenserbeholder til en igangsatt automatisk oppvaskmaskin. Under slike betingelser flytendegjøres blandingen hurtig og dispergeres lett. Når skjærkraften avbrytes, vender den flytende blanding hurtig tilbake til en høyviskøs, Bingham-plastisk tilstand, nært opp til dens tidligere konsistens.

I US patentskrift 4 511 487 er det beskrevet en lavtskummende vaskemiddelpasta for oppvaskmaskiner. Det patenterte tiksotrope vaskemiddel har en viskositet på minst 30 Pa.s ved 20^o C, bestemt med et rotasjonsviskosimeter ved en spindelhastighet på 5 omdreininger pr. minutt. Midlet er basert på en blanding av fint oppdelt, hydratisert natriumtripolyfosfat og hydratisert natriummetasilikat, en aktiv klorforbindelse og et fortykningsmiddel som er et skifret silikat av hektoritt-typen. Det kan anvendes små mengder ikke-ioniske tensider og alkalimetallcarbonater og/eller -hydroxyder.

Nylig har søkerne utviklet forskjellige modifikasjoner og forbedringer i flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner ifølge GB patentsøknad nr. 2 116 199A og 2 140 450A. For eksempel beskrives det i NO patentskrift nr. 167 517 gellignende, tiksotrope, flytende vaskemidler uten leire og polymerfortykningsmiddel, hvor det benyttes en mono- eller polycarboxylsyre med fra 8 til 22 carbonatomer for å gi

fysisk stabilitet og tiksotropiske egenskaper.

Ifølge kjent teknikk forbedres den fysiske stabilitet til leirebaserte, tiksotropiske, flytende, bygde vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner ved tilsetning av små mengder, f.eks. fra 0,02 til 1 vekt%, av et flerverdig metallsalt av en langkjedet fettsyre, slik som aluminiumstearat.

De fleste av disse beskrevne og kommersielt tilgjengelige, flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner og lignende blandinger er avhengige av fosfatbyggersalter, slik som natriumtripolyfosfat, for å øke vaskeytelsen. Selv om fosfatbyggersaltene er høyeffektive for dette formål, har deres anvendelse en stor ulempe: de er skadelige for livet i vann og vassdragene generelt. Under mange jurisdiksjoner har det således vært vurdert, eller det vurderes, et generelt forbud mot fosfatholdige vaskemiddelprodukter.

Selv om det har vært mange forsøk på å tilveiebringe alternative byggere, og mange slike ikke-fosfatholdige uorganiske og organiske vaskemiddelbyggersalter er kjent, er svært få i stand til i praksis å gi sammenlignbare vaskefordeler sammenlignet med fosfatbyggere. Utvelgelse av egnede byggere er dessuten mye vanskeligere i miljøet til de foreliggende blekemiddelholdige vandige blandinger ettersom den alternative bygger må være forenlig med klorblekemiddel.

I tillegg til dens virkning som en bygger for vaskevirkning, tilveiebringer den uorganiske alkalimetallfosfatsaltbygger en viktig funksjon ved at den bidrar til de rheologiske egenskaper til de fortykkede, tiksotrope, gellignende, flytende, vandige vaskemidler, slik som beskrevet ovenfor i GB patentsøknader nr. 2 116 199A og 2 140 450A. Således har utbytting av fosfatbyggeren med en ikke-fosfatholdig bygger ikke vist seg å være en enkel oppgave ettersom så mange forskjellige faktorer må tas i betraktning når det gjelder å oppfylle alle de flerfunksjonelle oppgaver til fosfatbyggeren.

Følgelig er hovedformålet ved oppfinnelsen å tilveiebringe vandige, blekemiddelholdige vaskeblandinger hvor bruken av fosfatbyggere unngås, og som ikke inneholder noe, eller bare miljømessig tolererbare mengder av, fosfor fra andre kilder.

Det er et annet formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe fosfatfrie eller fosfatfattige, fortykkede, flytende ADD-blandinger med forbedret fysisk stabilitet og forbedrede rheologiske egenskaper.

5 Det er nok et annet formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe fortykkede, flytende ADD-blandinger som er fosforfrie eller fosforfattige, uten på ugunstig måte å påvirke, eller samtidig forbedre, vaskeytelse, særlig med liten flekk- og filmdannelse.

10 Disse og andre formål ved oppfinnelsen som vil bli lettere forstått ut fra den nærmere beskrivelse av oppfinnelsen og foretrukne utførelsesformer derav nedenunder, gjennomføres ved hjelp av et vandig, flytende vaskemiddel som er fosfatfritt eller ikke inneholder mer enn 0,01 vekt% fosfor,
15 og som omfatter vann, klorblekemiddelstabil, vanddispergerbart, organisk vaskemiddel, alkalimetallsilikat, klorblekemiddel og vaskemiddelbygger, og eventuelt et uorganisk, kolloiddannende leirefortykningsmiddel, C₈-C₂₂-alifatisk carboxylsyre eller et salt derav, og/eller en blekemiddel-
20 stabil skumdemper. Vaskemidlet er kjennetegnet ved at vaskemiddelbyggeren omfatter en blanding av 5-35 vekt% av en aluminiumsilikatzeolitt og 0,5-10 vekt% av en vannopløselig, blekemiddelstabil polyakrylsyre- eller polyakrylatpolymer med en molekylvekt i området fra 1000 til 25 000.

25 Ifølge en foretrukket utførelsesform tilveiebringer foreliggende oppfinnelse et normalt gellignende, vandig vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner med viskoelastiske egenskaper som omfatter på vektbasis:

- (a) 5 - 35 % aluminiumsilikatzeolitt,
- 30 (b) mer enn 25 % natriumsilikat,
- (c) 0 - 9 % alkalimetallcarbonat,
- (d) 0,1 - 5 % klorblekemiddelstabil, vanddispergerbart organisk vaskemiddelaktivt materiale,
- (e) 0 - 5 % klorblekemiddelstabil skumdemper,
- 35 (f) klorblekemiddel i en mengde som gir 0,2 - 4 % tilgjengelig klor,
- (g) 0 - 0,5 % av en alifatisk fettsyre med fra 8 - 22 carbonatomer, dimerer derav eller trimerer derav eller metallsalter derav,

(h) 0 - 3 % av et uorganisk, kolloiddannende leirefortykningsmiddel,

(i) 0 - 8 % natriumhydroxyd og

(j) 0,5 - 10 % blekemiddelstabil, vannopløselig polyakrylsyre- eller polyakrylatpolymer, og

(k) resten vann.

Vaskemidlene ifølge oppfinnelsen anvendes for vasking av servise i en automatisk oppvaskmaskin med et vandig vaskebad som inneholder en effektiv mengde av det flytende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner (LADD) som beskrevet ovenfor. Ved denne anvendelsen kan LADD-blandingen lett helles inn i dispenserbeholderen til den automatiske oppvaskmaskin, og vil være tilstrekkelig viskøs til å forbli sikkert i dispenserbeholderen inntil skjærkrefter påsettes, slik som ved vannspruten fra oppvaskmaskinen, hvoretter flytespenningen til blandingen vil bli overskredet og blandingen vil renne.

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

På bakgrunn av miljømessige bekymringer som stammer fra problemet ved utvasking av innsjøer, elver og andre vassdrag som tilskrives avsetningen av fosfor fra vaskemidler og andre produkter i vassdragene, har det vært lagt ganske stor vekt på fjerning av fosfatene fra vaskemiddelprodukter.

Forsøk på erstatte fosfatbyggeren i tiksotrope, flytende blandinger for automatiske oppvaskmaskiner av den type som anvendes av innehaveren av foreliggende oppfinnelse og som typisk omfatter 0 - 3 % leirefortykker, vanligvis av den vann-svellende smektitttype, 10 - 25 % av alkalimetallsilikat, 0 - 0,5 % fettsyrestabilisator, små mengder blekemiddel, blekemiddelstabilisert vaskemiddel, blekemiddelstabilisert anti-skummiddel, natriumcarbonat, kaustisk soda og lignende, og 20 - 25 % av alkalimetallsalt som vaskemiddelbygger, har imidlertid resultert i tap av tiksotropiske egenskaper og vanligvis nedsettelse av vaskeytelsen. Selv om den nøyaktige mekanisme til ødeleggelsen av de rheologiske egenskaper som forårsaker tap av tiksotropi ikke er blitt fullstendig belyst, synes det

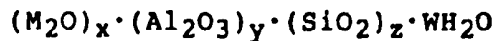
5 som om det er i det minste en viss reaksjon mellom de oppslemmede fosfatbyggerpartikler og de øvrige bestanddelene i blandingen, spesielt leirefortykkeren og fettsyre- eller fettsyresaltstabilisatoren, og denne reaksjon bidrar til å øke flytespenningen og den plastiske viskositet til blandingen.

Foreliggende oppfinnelse er basert på den overraskende oppdagelse at like rheologiske egenskaper og fysisk stabilitet, dvs. motstandsevne mot faseseparasjon, utfelling, etc., og således tidligere kjente fosfatbygde, flytende, 10 vandige ADD-blandinger, kan oppnås ved å ta med i blandingen aluminiumsilikatzeolitt som en uorganisk, vannoppløselig vaskemiddelbygger i blandingen sammen med blekemiddelstabil, vannoppløselig, carboxylgruppeholdig polymer som et flerfunksjonelt rheologisk middel, og vaskemiddelbygger, og ved å øke 15 mengden av alkalimetallsilikatet til mere enn 25 vekt%. Samtidig kan det oppnås forbedringer med hensyn til flekk- og filmdannelse (dvs. færre flekker og redusert filmdannelse).

Selv om midlene ifølge foreliggende oppfinnelse ikke utviser tiksotrope egenskaper, utviser de viskoelastiske egenskaper og har en flytegrense (den maksimale spenning i en 20 kurve over skjærspenning i forhold til skjærhastighet) som er tilstrekkelig høy til at de ikke vil renne under den kraft som utøves av deres egen vekt, dvs. gravitasjonskrefter. Midlene ifølge oppfinnelsen kan derfor lett helles inn i dispenserbeholderen til en automatisk oppvaskmaskin og vil ikke 25 renne ut før en tilstrekkelig høy skjærspenning, slik som kraften av vannstrålene som støter mot beholderen under dispergeringssyklusen for vaskemidlet, påsettes.

Det skal selvfølgelig forstås at når fysisk stabilitet i langvarige perioder på flere uker eller måneder ikke er 30 påkrevet, og når det ikke er påkrevet å tilveiebringe en svært fortykket oppløsning, kan de store mengdene av silikat, eller fortykkeren og/eller fettsyre- eller fettsyresaltstabilisatoren utelates fra blandingen uten på ugunstig måte å påvirke 35 vaskeytelsen tilveiebrakt ved hjelp av aluminiumsilikatzeolittbyggeren og den vannoppløselige, carboxylgruppeholdige (eller salt derav) blekemiddelstabile polymer.

Byggerne som her kan benyttes, er de vannoppløselige aluminiumsilikater, både av den krystallinske og den amorfe type. Forskjellige krystallinske zeolitter er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1 504 168, US patentskrift nr. 4 409 136 og kanadiske patentskrifter nr. 1 072 835 og 1 087 477. Et eksempel på amorfe zeolitter som her kan anvendes, kan finnes i belgisk patentskrift nr. 835 351. Zeolitene har generelt formelen



10

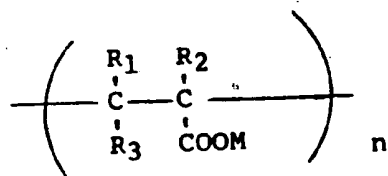
hvor x er 1, y er fra 0,8 til 1,2 og fortrinnsvis 1, z er fra 1,5 til 3,5 eller høyere, og fortrinnsvis 2 til 3, og w er fra 0 til 9, fortrinnsvis 2,5 til 6, og M er et alkalimetall, fortrinnsvis natrium eller kalium, idet natrium er spesielt foretrukket. En typisk zeolitt er type A eller lignende struktur, idet type 4A er særlig foretrukket. De foretrukne aluminiumsilikater har calciumionebytterkapasiteter på ca. 200 milliekvivalenter pr. gram eller mer, f.eks. 400 mekv./g.

Aluminiumsilikatzeolittbyggeren kan være tilstede i blandingene i de samme mengder som er funnet anvendbare for alkalimetallpolyfosfatbyggerne, generelt i området fra 5 til 35 vekt%, fortrinnsvis 20 - 30 vekt%.

De blekemiddelstabile, vannoppløselige polyakrylsyre- eller polyakrylatpolymerer som her kan anvendes, omfatter for eksempel akrylsyrehomopolymerene og -kopolymerene, samt saltene derav. Disse stoffer er generelt kommersielt tilgjengelige og kan beskrives som følger.

Polyakrylsyrepolymerene og saltene derav som kan anvendes, omfatter vannoppløselige polymerer med lav molekylvekt og som har formelen

35



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, n er et tall

fra 5 til 250, fortrinnsvis 10 - 150, og helst 20 - 100, og M er hydrogen eller et alkalimetall, 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. Foretrukken akrylsyremonomer er én hvor R_1 og R_3 er hydrogen, f.eks. akrylsyre, eller hvor R_1 og R_3 er hydrogen og R_2 er methyl, f.eks. methakrylsyremonomer.

Polymerisasjonsgraden, dvs. verdien for n, bestemmes generelt ved hjelp av grensen som er forenlig med oppløseligheten av polymeren eller kopolymeren i vann. De terminale grupper eller endegruppene til polymeren eller kopolymeren er ikke av avgjørende betydning og kan være H, OH, CH_3 eller et hydrocarbon med lav molekylvekt.

Typisk kan polyakrylsyrekopolymerene omfatte kopolymerer av for eksempel akrylsyre eller methakrylsyre og et polykarboxylsyreanhydrid eller en polykarboxylsyre, slik som ravsyreanhydrid, ravsyre, maleinsyre, maleinsyreanhydrid, sitronsyre og lignende. Kopolymerer av akryl- eller methakrylsyre med maleinsyreanhydrid er foretrukket.

Akrylsyre- eller methakrylsyremonomeren vil vanligvis omfatte 40 - 60 vekt%, for eksempel ca. 50 vekt%, av kopolymeren med en polykarboxylsyre eller et polykarboxylsyreanhydrid.

Polyakrylsyrepolymeren kan ha en molekylvekt (vektmidlere) på 500 eller 1000 - 25 000, fortrinnsvis 1500 - 15 000, og særlig foretrukket 2000 - 10 000. Kopolymerene kan ha høyere molekylvekter, f.eks. opp til ca. 100 000.

Bestemte eksempler på polyakrylsyrepolymerer som kan anvendes, omfatter "Acrysol" LMW akrylsyrepolymerer, som for eksempel "Acrysol" LMW-45NX, et nøytralisert natriumsalt, som har en molekylvekt på ca. 4500, og "Acrysol" LMW-20NX, et nøytralisert natriumsalt, som har en molekylvekt på ca. 2000.

Et bestemt eksempel på en polyakrylsyrekopolymer som kan anvendes, er "Sokalan" CP5 som har en molekylvekt på ca. 70 000 og er reaksjonsproduktet av ca. like mange mol methakrylsyre og maleinsyreanhydrid som er blitt fullstendig nøytralisert slik at natriumsaltet derav er dannet.

De ovenfor nevnte polymerer og kopolymerer kan lages ved å anvende fremgangsmåter som er kjent innen teknikken. Se for eksempel US patentskrift nr. 4 203 858.

De vannoppløselige, carboxylgruppelholdige blekemiddel-
5 stabile polymerer er funnet å tilføre tre hovedfunksjoner i de flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner ifølge oppfinnelsen: rheologikontroll, kalsiumsekvestrering og smussdispergering.

Som et rheologikontrollmiddel, virker polymeradditi-
10 vet åpenbart som et fortykningsmiddel, og gir sammen med de store mengder alkalimetallsilikat, leire (når slike er tilstede) og fettsyre eller fettsyresalt (når slike er tilstede) viskoelastisitet til blandingen og en plastisk viskositet i området fra ca. 200 til 10 000 centipoise, fortrinnsvis 2000 til 8000
15 cps, som for eksempel 5000 cps. De ønskede områder for viskoelastisiteten og plastisk viskositet oppnås best når molekylvekten ikke er mer enn 10 000, spesielt fra 2000 til 10 000, slik som ca. 4000 til 5000.

Som et kalsiumsekvestringsmiddel er det viktig at
20 polymeren har spesielt god vannoppløselighet. Her oppnås igjen de beste resultater når polymeren har en molekylvekt på 10 000 eller mindre, spesielt 2000 - 10 000.

Likeledes som et smussdispergerende middel som bidrar til de ønskede, forbedrede egenskaper med hensyn til anti-
25 flekkdannelse og anti-filmdannelser, er molekylvektene til polymeradditivet fortrinnsvis i området 2000 til 10 000.

Mengden av polyakrylsyrepolymer- eller -kopolymer-
additivet som trengs for å oppnå den ønskede forbedring i fysisk stabilitet og væskeytelse, vil avhenge av slike faktorer
30 som mengden av og egenskapene til fettsyren eller fettsyresaltet (når slike er tilstede), egenskapene til mengden av leirefortykningsmiddel (når dette er tilstede), vaskemiddelaktiv forbindelse, blekemiddel samt de forventede lagrings- og transportbetingelser.

35 Generelt er imidlertid mengdene av polyakrylsyrepolymer- eller -kopolymeradditivet som kan anvendes, i området fra 0,5 til 10 vekt%, fortrinnsvis fra 0,80 til 8,0 vekt%, særlig foretrukket 2 - 6 vekt%.

Vaskemiddelaktivt materiale som her kan anvendes, må være stabilt i nærvær av klorblekemiddel, spesielt hypoklorittblekemiddel, og de som tilhører de organiske, anioniske vanddispergerbare overflateaktive midler av aminoxyd-, fosfinoxyd-, sulfoxyd- eller betaintypen, er foretrukket, idet de førstnevnte anioniske forbindelser er mest foretrukket. De anvendes i mengder som varierer fra 0,1 til 5 %, fortrinnsvis 0,3 - 2,0 %. Særlig foretrukne overflateaktive midler er de rettkjedede eller forgrenede alkalimetall-mono- og/eller -di-(C₈-C₁₄)-alkyldifenylsyloxyd-mono- og/eller disulfater, kommersielt tilgjengelig for eksempel som DOWFAX[®] 3B-2 og DOWFAX[®] 2A-1. Generelt er alkansulfonatene tilbøyelige til å øke viskositetene for mye, noe som forårsaker alvorlige skjærkraftproblemer. I tillegg bør det overflateaktive middel være forenlig med de øvrige bestanddelene i blandingen. Andre egnede overflateaktive midler omfatter de primære alkylsulfater, alkylsulfonater, alkylarylsulfonater og sek.-alkylsulfater. Eksempler omfatter natrium-C₁₀-C₁₈-alkylsulfater, slik som natriumdodecylsulfat og natriumtalgalgalkoholsulfat, natrium-C₁₀-C₁₈-alkansulfonater, slik som natrium-hexadecyl-1-sulfonat, og natrium-C₁₁-C₁₈-alkylbenzensulfonater, slik som natriumdodecylbenzensulfonater. De tilsvarende kaliumsalter kan også anvendes.

Som andre egnede overflateaktive midler eller vaske- midler, har de overflateaktive aminoxyder vanligvis oppbygningen R₂R¹NO, hvor R er en lavere alkylgruppe, f.eks. methyl, og R¹ er en langkjedet alkylgruppe med fra 8 til 22 carbonatomer, f.eks. en lauryl-, myristyl-, palmityl- eller cetylgruppe. I stedet for aminoxyd kan det anvendes et tilsvarende overflateaktivt fosfinoxyd, R₂R¹PO, eller sulfoxyd, RR¹SO. Overflateaktive betainer har vanligvis oppbygningen R₂R¹N - 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 fosfittoxyder og sulfoxyder, og de tilsvarende betainer, inkludert dodecyldimethylammoniumacetat, tetradecyldiethylammoniumpentanoat, hexadecyldimethylammoniumhexanoat og lignende. Av hensyn til biologisk nedbrytbarhet bør alkyl-

gruppene i disse overflateaktive midler være rettkjedet, og slike forbindelser er foretrukket.

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

Selv om hvilken som helst klorblekemiddelforbindelse kan anvendes i midlene ifølge oppfinnelsen, slik som diklorisocyanurat, diklordimetylhydantoin eller klorert TSP, er det foretrukket med alkalimetallhypokloritt, f.eks. kalium-, lithium-, magnesium- og spesielt natriumhypokloritt. Blandingen bør inneholde tilstrekkelig klorblekemiddelforbindelse til å gi 0,2 - 4,0 vekt% tilgjengelig klor, bestemt for eksempel ved surgjøring av 100 deler av blandingen med overskudd salt-syre. En oppløsning som inneholder ca. 0,2 - 4,0 vekt% natriumhypokloritt, inneholder eller gir grovt regnet den samme prosentandel tilgjengelig klor. Det er spesielt foretrukket med 0,8 - 1,6 vekt% tilgjengelig klor. For eksempel kan det med fordel anvendes oppløsning av natriumhypokloritt (NaOCl) med fra 11 til 13 % tilgjengelig klor i mengder på 3 - 20 %, fortrinnsvis 7 - 12 %.

Natrium- eller kaliumsilikatet som tilveiebringer alkaliteten og beskyttelsen av harde overflater, slik som glassurer og mønster på fint porselen, anvendes normalt i en mengde som varierer fra 2,5 til 20 eller 25 vekt%. Ved nivåer som er høyere enn ca. 10 vekt%, gir silikatet også økt antiflekkingsvirkning.

For de foretrukne viskoelastiske, fysisk stabile, flytende, vandige oppvaskmidler ifølge oppfinnelsen er det imidlertid vesentlig å inkorporere mengder av alkalimetall-silikatet som ligger over mengdene som normalt anvendes, spesielt mer enn 25 vekt%, for eksempel fra 28 til 40 %, spesielt fra 30 til 38 vekt%, av blandingen.

Natriumsilikatet tilsettes generelt i form av en vandig oppløsning, fortrinnsvis med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på 1:2,2 - 1:2,8, for eksempel 1:2,4. De fleste av de øvrige bestanddelene i blandingen, spesielt NaOH, natriumhypokloritt og skumdemper, kan også tilsettes i form av en vandig dispersjon eller oppløsning.

Skuminhibering er viktig for å øke oppvaskmaskin-
 effektiviteten og minimalisere destabiliserende virkninger
 som kan oppstå på grunn av tilstedeværelsen av for mye skum i
 vaskemaskinen under bruk. Skum kan reduseres i tilstrekkelig
 5 grad ved hjelp av passende utvelgelse av den type og/eller
 mengde av vaskemiddelaktivt materiale som er den største
 skumproduserende bestanddel. Graden av skum er også noe av-
 hengig av hardheten til vaskevannet i maskinen, slik at pas-
 sende regulering av andelen av NaTPP som har en vannbløtgjø-
 10 rende effekt, kan hjelpe til å gi den ønskede grad av skum-
 inhibering. Det er imidlertid generelt foretrukket å ta med
 en klorblekemiddelstabil skumdemper eller -inhibitor. Særlig
 effektiv i så henseende, når et visst fosforinnhold kan godtas,
 er alkylfosfonsyreestrene med formelen



og spesielt de sure alkylestrene av fosforsyre med formelen



Ifølge formelen ovenfor er én av eller begge R-gruppene i hver
 25 estertype uavhengig av hverandre en C₁₂-C₂₀-alkylgruppe. De
 ethoxylerte derivater av hver estertype, f.eks. kondensasjons-
 produktene av et mol ester med fra 1 til 10 mol, fortrinnsvis
 2 til 6 mol, helst 3 eller 4 mol, ethylenoxyd, kan også anven-
 des. Noen eksempler på det ovenfor nevnte er kommersielt
 30 tilgjengelige, slik som produktene SAP og LPKn-158. Blandinger
 av de to typene, eller hvilke som helst andre klorblekemiddel-
 stabile typer, eller blandinger av mono- og diestere av den
 samme type, kan anvendes. Spesielt foretrukket er en blanding
 av sure mono- og di-C₁₆-C₁₈-alkylestere av fosforsyre, som
 35 sure monostearyl- og distearylfosfater i forholdet 1,2-1, og kon-
 densatene derav med 3 - 4 mol ethylenoxyd. Når skumdemper
 anvendes, er det vanlig med andeler på 0,01 - 0,5 vekt%, for-
 trinnsvis 0,02 - 0,4 vekt%, særlig 0,1 - 0,2 vekt%, skumdemper

i blandingen og, idet vektforholdet mellom vaskemiddelaktiv bestanddel og skumdemper generelt varierer fra 20:1 til 4:1, og fortrinnsvis fra 10:1 til 5:1. Ved disse lave nivåer av anti-skummehemidlet, vil det totale fosforinnhold i blandingen generelt og fortrinnsvis ikke være mer enn 0,01 vekt% basert på hele blandingen.

Når det er ønskelig å utelukke fosfor helt, kan hvilket som helst av kjente, blekemiddelforenlige anti-skumningsmidler av silikontype anvendes.

I de foretrukke fortykkede LADD-blandinger ifølge oppfinnelsen tilveiebringes fortykning ved hjelp av uorganiske, vannsvellbare kolloiddannende leirer av smektitt- og/eller attapulgitteyper. Disse stoffene kan generelt anvendes i mengder på 0,1 - 10, fortrinnsvis 1 - 5, vekt% for å gi de ønskede egenskaper. I nærvær av fettsyre- eller fettsyremetallsaltstabiliseringsmidlene kan det imidlertid anvendes mindre mengder av de uorganiske kolloiddannende leirer av smektitt- og/eller attapulgitteype. For eksempel er det generelt tilstrekkelig med leiremengder i området fra 0,1 til 3 %, fortrinnsvis 0,1 til 2,5 %, særlig 0,1 - 2 %, for å oppnå de ønskede viskoelastiske egenskaper når de anvendes i kombinasjon med fettsyrestabiliseringsmidlet (eller fettsyresaltet), og andre angitte bestanddeler.

Smektittleirer omfatter montmorillonitt (bentonitt), hektoritt, attapulgitt, smektitt, saponitt og lignende. Montmorillonittleirer er foretrukket og er tilgjengelige under slike handelsnavn som "Thixogel" nr. 1 og "Gelwhite" GP, H, etc., og "ECCAGUM" GP, H, etc. Attapulgittleirer omfatter stoffene som er kommersielt tilgjengelige under handelsnavnet Attagel, dvs. "Attagel" 40, "Attagel" 50 og "Attagel" 150. Blandinger av smektitt- og attapulgitt-typer i vektforhold på 4:1 til 1:5 er også anvendt her. Fortyknings- eller suspensjonsmidler av de ovenfor nevnte typer er godt kjent innen teknikken.

Fysisk stabilitet, dvs. motstandsevne mot faseseparasjon, utfelling, etc., hos disse flytende, vandige ADD-blandinger kan forbedres betydelig ved å tilsette en liten men effektiv mengde av en langkjedet fettsyre eller et metallsalt derav til blandingen. Under de foretrukne alkaliske pH-

betingelser for LADD-blandingen, dvs. pH 10,5 - 13,5, vil faktisk fetttsyrene bli omdannet til de tilsvarende alkalimetallsalter.

De foretrukne langkjedede fettstyrer er de høyere alifatiske fettstyrer med fra 8 til 22 carbonatomer, fortrinnsvis fra 10 til 20 carbonatomer og særlig foretrukket fra 12 til 18 carbonatomer, inkludert carbonatomet til carboxylgruppen i fettstyrer. Det alifatiske radikal kan være mettet eller umettet, og kan være rettkjedet eller forgrenet. Rettkjedede mettede fettstyrer er foretrukket. Blandinger av fettstyrer kan anvendes, slik som de som utvinnes fra naturlige kilder, slik som talgfettstyrer, kokosfettstyrer, soyafettstyrer, etc., eller fra syntetiske kilder som er tilgjengelige fra industrielle fremstillingsprosesser.

Eksempler på fettstyrer omfatter således for eksempel decansyre, dodecansyre, palmitinsyre, myristinsyre, stearinsyre, oljesyre, eicosansyre, talgfettstyrer, kokosfettstyrer, soyafettstyrer og blandinger av disse syrene. Stearinsyre og blandede fettstyrer er foretrukket.

Metallsaltene av fettstyrer kan også anvendes, og det kan anvendes hvilke som helst av énverdige eller flerverdige metaller. De énverdige metaller omfatter for eksempel alkalimetallene, spesielt natrium eller kalium. Natriumsaltene (såper) er spesielt foretrukket.

De foretrukne flerverdige metaller er de flerverdige metallene i gruppene IIA, IIB og IIIB i grunnstoffenes periodiske system, slik som magnesium, kalsium, aluminium og sink, selv om andre flerverdige metaller, inkludert metallene fra gruppene IIIA, IVA, VA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB og VIII i grunnstoffenes periodiske system, også kan anvendes. Bestemte eksempler på slike andre flerverdige metaller omfatter Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb og Bi. Generelt kan metallene være til stede i den toverdige til femverdige tilstand. Fortrinnsvis anvendes de flerverdige metallsaltene i sine høyere oksidasjonstilstander. Når det gjelder LADD-blandingene likesåvel som hvilke som helst andre anvendelser hvor midlet ifølge oppfinnelsen vil eller kan komme i kontakt med gjenstander som anvendes til håndtering, lagring eller

servering av matvareprodukter, eller som på annen måte kan komme i kontakt med eller bli konsumert av folk eller dyr, bør naturligvis metallsaltene utvelges under hensyntagen til metallets giftighet. For dette formål er kalsium- og magnesium-
5 saltene spesielt mer foretrukket som generelt sikre matvareadditiver.

Mange av disse metallsaltene er kommersielt tilgjengelige. For eksempel er aluminiumsaltene tilgjengelige i trisyreformene, f.eks. aluminiumstearat som aluminiumtristearat,
10 $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{-H}_{35}\text{COO})_3$. Monosyresaltene, f.eks. aluminiummonostearat, og disyresaltene, f.eks. aluminiumdistearat, og blandinger av to eller tre av mono-, di- og trisyresaltene, kan anvendes til metallene, f.eks. Al, som har valenser på +3, og blandinger av mono- og disyresaltene kan anvendes til metallene, f.eks. Zn,
15 som har valenser på +2. Det er mest foretrukket at disyrene til de +2-verdige metaller og trisyrene til de +3-verdige metaller, tetrasyrene til de +4-verdige metaller og pentasyrene til de +5-verdige metaller anvendes i størst mengder.

Metallsaltene er, som nevnt ovenfor, generelt kommersielt tilgjengelige, men kan lett fremstilles ved for eksempel
20 forsåpning av en fettsyre, f.eks. dyrefett, stearinsyre, etc., eller 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., eller
25 ved omsetning av et oppløselig metallsalt med et oppløselig fettsyresalt.

Kalsiumstearat, dvs. kalsiumdistearat, magnesiumstearat, dvs. magnesiumdistearat, aluminiumstearat, dvs. aluminiumtristearat, og sinkstearat, dvs. sinkdistearat, er
30 foretrukne flerverdige fettsyresalt-stabiliseringsmidler.

Blandede fettsyrer, slik som de naturlig forekommende syrer, f.eks. kokosyre, samt blandede fettsyrer som skrives seg fra den kommersielle fremstillingsprosess, anvendes også med fordel som en billig men effektiv kilde for den
35 langkjedede fettsyre.

I tillegg kan også dimerene eller trimerene av disse syrer anvendes.

Mengden av fettsyre- eller fettsyresaltstabiliseringsmidlene som trengs for å oppnå den ønskede forbedring av fysisk stabilitet, vil avhenge av slike faktorer som egenskapene til fettsyren (eller dens salt), egenskapene til og mengden av leirefortykkingsmidlet, den vaskemiddelaktive forbindelse, de uorganiske salter, de øvrige LADD-bestanddeler, samt de forventede lagrings- og transportbetingelser.

Generelt gir imidlertid en andel av de flerverdige metallfettsyresalt-stabiliseringsmidler i området fra 0,02 til 1 %, fortrinnsvis fra 0,06 til 0,8 %, særlig foretrukket fra 0,08 til 0,4 %, den langtidsstabilitet og de fravær av fase-separasjon etter henstand eller under transport både ved lave og høye temperaturer, som er ønskelig for et kommersielt godtagbart produkt.

Selv om man ikke ønsker å være bundet av noen bestemt teori med hensyn til virkningsmåten av stabiliseringsmidlene av fettsyre (metallsalt), har man laget seg den hypotese at disse stabiliseringsmidlene, som under alkaliske betingelser er anioniske salter, reagerer med overflaten på de kationiske leirepartikler som anvendes som fortykningsmiddel, hvorved fettsyrerestene hjelper til å holde leirepartiklene i suspensjon. Avhengig av mengdene, andelene og typen av fysiske stabiliseringsmidler og leirefortykkingsmidler, øker dessuten tilsetningen av fettsyren (eller dens salt) ikke bare fysisk stabilitet, men gir også en samtidig økning i tilsynelatende viskositet. Forhold mellom fettsyre (salt) og leirefortykkingsmiddel i området fra 0,08 til 0,4 vekt% leirefortykkingsmiddel er vanligvis tilstrekkelig til å gi disse samtidige fordeler, og anvendelsen av disse bestanddelene i disse forhold er derfor mest foretrukket.

Generelt står LADD-effektivitet i direkte 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, fortrinnsvis fra 10,5 til 13,5, og helst minst ca. 11,5. Ved forholdsvis lavere pH-verdier er LADD-produktet ofte for viskøst, dvs. faststofflignende, og flytendegjøres således ikke lett under de skjærkraftnivåer som skapes i dispenserbeholderen under

normale driftsbetingelser for maskinen. Egentlig taper blandingen mye, om ikke alt, av sin viskoelastiske karakter. Tilsetning av NaOH er således ofte påkrevet for å øke pH til de ovenfor nevnte områder, og for å øke strømbarhetsegenskaper.

5 Tilstedeværelsen av carbonat er også ofte påkrevet her, ettersom det virker som en buffer som hjelper til å opprettholde det ønskede pH-nivå. For mye carbonat må imidlertid unngås ettersom det kan forårsake dannelse av nålelignende krystaller av carbonat, og derved forringer stabiliteten, tiksotropien

10 og/eller vaskevirksomheten av LADD-produktet, samt forringer dispenserbarheten av produktet fra for eksempel utklemningsflasker. Kaustisk soda (NaOH) tjener den ytterligere funksjon å nøytralisere fosfor- eller fosfonsyreester-skumdempere når en slik er tilstede. Det er vanlig med 0,5 - 3 vekt% NaOH og

15 2 - 9 vekt% natriumcarbonat i LADD-blandingen, selv om det bør legges merke til at tilstrekkelig alkalitet ofte kan tilveiebringes ved hjelp av alkalimetallsilikatet.

Vannmengden som finnes i disse blandingene bør selvfølgelig være hverken så høy at den gir for lav viskositet og fluiditet, eller så lav at den gir for høy viskositet og lav strømbarhet, idet viskoelastiske egenskaper i begge tilfeller reduseres eller ødelegges. En slik mengde bestemmes lett ved hjelp av rutineforsøk i ethvert bestemt tilfelle, idet den generelt varierer fra 25 til 75 vekt%, fortrinnsvis 55 til

25 65 vekt%, tilsammen fra alle kilder. Vannet bør også fortrinnsvis være avionisert eller gjort bløtt.

Andre vanlige bestanddeler kan være tatt med i disse blandingene i små mengder, generelt mindre enn ca. 3 vekt%, slik som parfyme, hydrotropimidler, slik som

30 natriumbenzen-, natriumtoluen-, natriumxylen- og natriumcumen-sulfonater, conserveringsmidler, farvestoffer og pigmenter, og lignende, idet alle selvsagt er stabile overfor klorblekemiddelforbindelse og med høy alkalitet (egenskaper hos alle bestanddelene). Spesielt foretrukket for farging er de klorerte fthalocyaniner og polysulfider av aluminiumsilikat som gir henholdsvis tiltalende grønne og blå farger. TiO_2 kan anvendes til hvitgjøring eller nøytralisering av gråtoner.

35 Slipemidler eller poleringsmidler bør unngås i LADD-blandin-

gene, ettersom de kan ripe opp overflaten på fint servise, krystall og lignende.

Ifølge én foretrukket fremgangsmåte for fremstilling av disse midlene bør man først oppløse eller dispergere alle de uorganiske saltene, f.eks. karbonat (når et slikt anvendes), silikat og zeolitt, i det vandige medium. Fortykningsbestanddelene inkludert den carboxylgruppeholdige polymer og leire (når slikt er tilstede) tilsettes sist. Skumdemperen (når en slik anvendes) tilveiebringes preliminært som en vandig dispersjon, noe som også gjelder for fortykningsmidlet. Skumdempersdispersjonen, den kaustiske soda (når denne anvendes) og de uorganiske saltene blandes først ved forhøyede temperaturer i vandig oppløsning (avionisert vann), og avkjøles deretter under anvendelse av omrøring hele tiden. Blekemiddel, overflateaktivt middel, fettsyre (eller dens metallsalt) som stabiliseringsmiddel, polymer og fortykningsmiddeldispersjon ved værelsetemperatur tilsettes deretter til den avkjølte (25 - 35° C) oppløsning. Når klorblekemiddelforbindelsen holdes utenfor, er den totale saltkonsentrasjon (f.eks. natrium-silikat og -karbonat) generelt 20 til 50 vekt%, fortrinnsvis 25 - 40 vekt%, av blandingen.

En annen svært foretrukket fremgangsmåte for blanding av bestanddelene i LADD-blandingene omfatter først dannelse av en blanding av vannet, skumdemperen, vaskemidlet, den carboxylgruppeholdige polymer, fettsyren eller saltet og leiren. Disse bestanddelene blandes sammen under betingelser med høy skjærkraft, fortrinnsvis ved å starte ved værelsetemperatur, slik at det dannes en jevn dispersjon. I denne forblandede del innføres de gjenværende bestanddeler under blande-betingelser med lav skjærkraft, f.eks. innføres den påkrevde mengde av forblandingen i et blandeapparat med lav skjærkraft, og deretter tilsettes de gjenværende bestanddeler under blanding, enten etter hverandre eller samtidig. Fortrinnsvis tilsettes bestanddelene etter hverandre, selv om det ikke er nødvendig å fullføre tilsetningen av alt av én bestanddel før man begynner å tilsette den neste bestanddel. Videre kan én eller flere av bestanddelene deles opp i porsjoner og tilsettes til forskjellige tidspunkter. Gode resultater er blitt oppnådd

ved å tilsette de gjenværende bestanddeler i den følgende rekkefølge: natriumhydroxyd, alkalimetallkarbonat, natrium-silikat, aluminiumsilikatzeolitt, blekemiddel (fortrinnsvis natriumhypokloritt) og natriumhydroxyd.

5 De flytende ADD-blandinger ifølge oppfinnelsen anvendes lett på kjent måte til å vaske serviser, annet kjøkkentøy og lignende i en automatisk oppvaskmaskin, som er forsynt med en passende vaskemiddeldispenser, i et vandig vaskebad som inneholder en effektiv mengde av blandingen.

10 Selv om oppfinnelsen er blitt spesielt beskrevet i tilknytning til dens anvendelse på flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner, vil det lett forstås av fagfolk innen teknikken at, med eller uten fordelene ved viskoelastisitet og fysisk stabilitet som oppnås ved hjelp av de ytterligere mengder av alkalimetallsilikatet og ved hjelp av reaksjonene til leiren og fettsyren, gjør vaskefordelene tilveiebrakt ved hjelp av kombinasjonen av blekemiddelstabilt vaskemiddel, blekemiddel og zeolittbygger, og blekemiddelstabil, vannoppløselig carboxylgruppeholdig polymer, blandingene
15 ifølge oppfinnelsen anvendbare som en generell type flytende vaskemiddel for serviser, glasstøy, spisebestikk, gryter, kasseroller og lignende.

Vaskeytelsen når det gjelder fjerning av et bredt spektrum av matflekker, til midlet ifølge oppfinnelsen, er sammenlignbar med eller litt bedre enn vaskeytelsen til lignende
25 alkalimetallpolyfosfat, f.eks. natriumtripolyfosfat-, bygde vaskemidler. I vasketester på forskjellige matrester, hvorav noen var fastbrent, inkludert egg, peanøttsmør, te, kaffe, melk, sjokolademelk, tomatjuice, ris, ris/ost-blanding, hvit
30 saus, hvetemel og spinat, oppnådde LADD-blandingen ifølge oppfinnelsen for eksempel litt bedre rengjøring eller den samme rengjøring for 14 av 16 matflekker på forskjellige underlag (glass, kopper, bestikk, tallerkener, gryter) og bare litt dårligere for sjokolademelk og fastbrent ris i
35 gryter.

Som det vil bli vist i eksemplet nedenunder, er midlene ifølge oppfinnelsen videre generelt bedre enn lignende fosfatbygde blandinger når det gjelder flekk- og filmdannelse.

Oppfinnelsen kan utøves på forskjellige måter og en del spesifikke utførelsesformer er blitt beskrevet for å illustrere oppfinnelsen under henvisning til det ledsagende eksempel.

5 Alle mengder og andeler som det her er referert til, er basert på vekten av blandingen medmindre annet er angitt.

Eksempel

10 De to følgende blandinger ble fremstilt for å sammenligne egenskapene til midlet ifølge oppfinnelsen med en lignende fosfatbygget blanding.

<u>Bestanddel</u>	<u>Iflg. oppfin. Forsøk nr. 1</u>	<u>Sammenligning Forsøk nr. 2</u>
Vann, avionisert	16,44	30,44
15 Stearinsyre	0,10	0,10
Smektittleire (Van Gel ES)	1,50	1,50
Natriumsilikat (47,5 % oppløsning med Na ₂ O:SiO ₂ -forhold på 1:2,4)	35,00	25,00
20 Natriumtripolyfosfat (hovedsakelig vannfritt, dvs. ca. 3 % vann)	---	12,00
Natriumtripolyfosfat-hexahydrat	---	12,00
Aluminiumsilikatzeolitt	24,00	---
Natriumkarbonat, vannfritt	6,00	6,00
25 Natriumhypokloritt (1 % tilgjengelig klor)	9,00	9,00
Overflateaktivt middel (Dowfax® 3B-2, 45 % Na-mono- og Na-di-decyl-disulfonat, vandig oppløsning)	0,80	0,80
30 Antiskummiddel ("Knapsack" LPKn 158, blanding av mono- og di-stearyl (C ₁₆ -C ₁₈) alkylestere av fosforsyre, molforhold ca. 1:1,3)	0,16	0,16
Oppløsning av kaustisk soda (50 % NaOH)	3,00	3,00
35 Natriumpolyakrylat (molekylvekt = 4500) (45 % oppløsning)	4,00	---
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Hver av blandingene i forsøk 1 og 2 ble testet for å sammenligne vaskeytelsen (oppbygning av flekker og filmer på glasstøy) ved å bruke en Kenmore oppvaskmaskin med 100 gram glasstøy under anvendelse av ledningvanntemperatur på 54° C og 120 ppm hardhet. Testfremgangsmåten er beskrevet i ASTM D3566-79, bortsett fra at bare fire vaskesykluser ble brukt. Film- og flekkdannelsen ble bedømt etter de følgende skalaer:

Vurderingsskala for film

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

Vurderingsskala for flekker

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

Resultatene er vist nedenunder:

Syklus nr.	<u>Virkningsvurdering</u>			
	<u>Flekker</u>		<u>Film</u>	
	<u>Forsøk 1</u>	<u>Forsøk 2</u>	<u>Forsøk 1</u>	<u>Forsøk 2</u>
1	A,B	B	1,2	1,2
2	A,B	B	1,2	1,2
3	A,B-B	B-C	1,2	1,2
4	B	B-c	2	2

Lignende resultater med de som er beskrevet ovenfor vil bli oppnådd dersom polyakrylatet byttes ut med methakrylsyre/maleinsyreanhydrid-kopolymer, f.eks. "Sokolan" CP5.

P a t e n t k r a v

1. Vandig, flytende vaskemiddel som er fosfatfritt eller ikke inneholder mer enn 0,01 vekt% fosfor, og som omfatter
5 vann, klorblekemiddelstabil, vanddispergerbart, organisk vaskemiddel, alkalimetallsilikat, klorblekemiddel og vaskemiddelbygger, og eventuelt et uorganisk, kolloiddannende leirefortykningsmiddel, C₈-C₂₂-alifatisk carboxylsyre eller et salt derav, og/eller en blekemiddelstabil skumdemper,
10 k a r a k t e r i s e r t v e d at vaskemiddelbyggeren omfatter en blanding av 5-35 vekt% av en aluminiumsilikatzeolitt og 0,5-10 vekt% av en vannopløselig, blekemiddelstabil polyakrylsyre- eller polyakrylatpolymer med en molekylvekt i området fra 1000 til 25 000.
- 15 2. Middel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den blekemiddelstabile polymer har en molekylvekt fra 2000 til 10 000.
- 20 3. Middel ifølge krav 1 for automatiske oppvaskmaskiner, k a r a k t e r i s e r t v e d at det basert på vekt omfatter:
- (a) 5 - 35 % aluminiumsilikatzeolitt,
 - (b) mer enn 25 % natriumsilikat,
 - 25 (c) 0 - 9 % alkalimetallcarbonat,
 - (d) 0,1 - 5 % blekemiddelstabil, vanddispergerbart organisk vaskemiddelaktivt stoff,
 - (e) 0 til 5 % blekemiddelstabil skumdemper,
 - (f) klorblekemiddelforbindelse i en mengde som gir
30 0,2 - 4 % tilgjengelig klor,
 - (g) 0 - 3 % av et uorganisk kolloiddannende leirefortykningsmiddel,
 - (h) 0 - 0,5 % av en alifatisk fettsyre med fra 8 til 22 carbonatomer, dimerer derav eller trimerer derav eller
35 metallsalter derav,
 - (i) 0 - 8 % natriumhydroxyd,
 - (j) 0,5 - 10 % blekemiddelstabil, vannopløselig polyakrylsyre- eller polyakrylatpolymer, og
 - (k) vann,

id et midlet har en pH på minst 9,5.

4. Middel ifølge krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det har en pH på 10,5 -
5 13,5.

10

15

20

25

30

35