



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

83430

C (45) Patentti myönnetty
Patent mallelet 10 07 1001

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 11D 3/20

(21) Patentihakemus - Patentansökning	862490
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	11.06.86
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	11.06.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	15.12.86
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.03.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
14.06.85 US 744754 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Colgate-Palmolive Company, 300 Park Avenue, New York, N.Y., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Drapier, Julien, Rue Tavier 192, Seraing, Belgium, (BE)
2. Gallant, Chantal, Allee De La Belle Fleur 19, Cheratte, Belgium, (BE)
3. Wouters, France, Rue De L'Agriculture 119, Herstal, Belgium, (BE)
4. Laitem, Leo, Rue De Merdorp 2, Orp-Jauche, Belgium, (BE)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Tiksotrooppinen nestemäinen, automaattisessa astianpesukoneessa käytettävä pesuainekoostumus, jolla on parannettu fysikaalinen stabiilisuus
Tixotrop vätskeformig tvättmedelkomposition för automatiska diskmaskiner med förbättrad fysikalisk stabilitet

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE B 3023828 (C 11D 3/20), EP A 11984 (C 11D 3/14), US A 4271030 (C 11D 3/14),
US A 4240919 (C 11D 3/395)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Nestemäisten geelin muodossa olevien, automaattista astianpesukonetta varten tarkoitettujen pesuainekoostumusten, jotka perustuvat montmorilloniitti-, hectoriitti- tai muuhun epäorgaaniseen kolloidia muodostavaan saveen tai muuhun tiksotrooppiseen sakeuttavaan aineeseen, fysikaalista stabiilisuutta voidaan huomattavasti parantaa lisäämällä koostumukseen pieniä määriä kuten esimerkiksi 0,1 tai 0,2 paino-% aluminium- tai sinkkisteerraattia tai muuta pitkäketjuisen rasvahapon moniarvoista metallisuolaa. Vesipitoiset koostumukset, jotka sisältävät epäorgaanisia tehostesuoloja ja muita funktionaalisia epäorgaanisia suoloja, kloorivalkaisuaineita, valkaisuaineen suhteen stabiilia pesuainetta, tiksotrooppista sakeuttavaa ainetta ja rasvahapon moniarvoista metallisuolaa fysikaalisena stabiloivana aineena, pysyvät stabiileina faasien erottumisen suhteen yli

kuuden viikon ajan hyvin laajalla lämpötilavälillä. Tiksotrooppiset ominaisuudet voidaan säilyttää tai parantaa käytämällä pienempiä tiksotrooppisesti sakeuttavan saveen pitoisuuksia kuin ilman fysikaalista stabiloivaa ainetta.

83430

Den fysikaliska stabiliteten hos för automatiska diskmaskiner avsedda vätskeformiga gelliknande detergentkompositioner, som baserar sig på montmorillonit, attapulgit, hektorit eller andra oorganiska kolloidbildande leror eller andra tixotropa förtjockningsmedel, förbättras avsevärt genom att i kompositionen införa små mängder, såsom 0,1 eller 0,2 vikt-%, av aluminium- eller zinkstearat eller ett annat flervärt metallsalt av fettsyror med lång kedja. De vattenhaltiga kompositionerna innehållande oorganiska buildersalt och andra funktionella oorganiska salt, klorblekmedel, blekningsstabil detergent, tixotropt förtjockningsmedel och flervärt metallsalt av en fettsyra som fysikaliskt stabiliseringsmedel förblir stabila mot fassetparation över sex veckors tid inom ett vidsträckt temperaturområde. De tixotropa egenskaperna kan bibehållas eller förbättras med användning av lägre halter av den tixotropa förtjockningsleran än i frånvaro av det fysikaliska stabiliseringsmedlet.

Tiksotrooppinen nestemäinen, automaattisessa astianpesukoneessa käytettävä pesuainekoostumus, jolla on parannettu fysikaalinen stabiilisuus

Kyseessä oleva keksintö koskee automaattisessa astianpesukoneessa käytettävää pesuainekoostumusta, jolla on tiksotrooppiset ominaisuudet, parannettu kemiallinen ja fysikaalinen stabiilisuus ja jota voidaan helposti dispergoida pesunesteeseen astioiden, lasitavaroiden, posliinin ym. tehokasta puhdistamista varten.

Kaupallisesti saatavilla kotitalouskoneessa käytettävillä astianpesuaineilla, jotka toimitetaan jauhemaisessa muodossa, on useita varjopuolia, esimerkiksi epätasainen koostumus; kalliit valmistuskustannukset; taipumus paakkujen muodostumiseen hyvin kosteassa paikassa säilytettäessä, jolloin muodostuu vaikeasti dispergoituvia kokkareita; pölyäminen mikä on erikoisen ärsytyksen aiheena allergiasta kärsiville pesukoneen käyttäjille; ja taipumus kovettua astianpesukoneessa olevaan jakelusäiliöön. Tällaisten koostumusten nestemäisiä muotoja ei myöskään voida tavallisesti käyttää automaattisissa astianpesukoneissa liian suuren vaahtoamisen, sopimattoman alhaisten viskositeettien ja liian voimakkaan alkalisuuden vuoksi.

Viimeaikainen tutkimus- ja kehittäelytoiminta on kohdistunut tällaisten koostumusten geeli- eli "tikso- trooppiseen" muotoon, kuten esimerkiksi sellaiset tahranpoistoaineet ja automaattisia astianpesukoneita varten tarkoitetut tuotteet joita voidaan karakterisoida tiksotrooppisina tahnoina. Tässä muodossa toimittavien astianpesutuotteiden suhteen on muistuttamisen aiheksi ensiksi siitä syystä, että ne eivät ole riittävä viskooseja pysyäkseen "ankkuroituina" astianpesukoneen jakelusäiliössä ja että ne jättävät pilkkuja astioihin, lasitavaroihin, posliiniin ym. Tiksotrooppisten puhdistusainekoostumusten tulisi ideaalisesti olla erittäin viskooseja lepotilassa, luonteeltaan kuten Bingham-muovi, ja niillä tulisi olla suhteellisen korkeat juoksevuusrajat. Kun niihin kohdistetaan leikkausrasitus,

esimerkiksi kun niitä ravistetaan säiliössä tai puristetaan suuttimen läpi, niiden tulisi kuitenkin nopeasti muuttua juokseviksi ja leikkausrasituksen päätyttyä palata nopeasti takaisin korkean viskositeetin/Bingham-muovin tilaan. Stabiiliisuus on samoin ensiarvoisen tärkeä, eli pitkän seisomisen jälkeen ei tulisi olla nähtävissä mitään merkittävää faasien erkanemista tai vuotamista.

Automaattisen astianpesukoneen pesuainekoostumusten valmistaminen geelin muotoon, jolla on edellä esitetyt ominaisuudet, on siten osoittautunut pulmalliseksi, erikoisesti mitä tulee koostumuksiin, joita käytetään kotitalouksien astianpesukoneissa. Tehokasta käyttöä varten suositellaan tavallisesti, että automaattisen astianpesukoneen pesuaine, jotka kutsutaan tästä lähtien myös ADD:ksi, sisältää 1) natriumtripolyfosfaattia (NaTPP) pehmentämään tai sitomaan kovan veden mineraaleja ja emulgoimaan ja/tai peptisoimaan tahrat; 2) natriumsilikaattia saamaan aikaan tehokkaaseen pesukykyyn tarvittava alkalisuus ja suojelemaan hienon posliinin lasitusta ja kuvioita; 3) natriumkarbonaattia, jota tavallisesti pidetään valinnanvaraisena, parantamaan alkalisuutta; 4) klooria vapauttavaa ainetta auttamaan likatahrojen poistamista, jonka aiheuttavat vedestä tulevat täplät; ja 5) vaahtoa hillitsevää/pinta-aktiivista ainetta vähentämään vaahton syntymistä, mikä parantaa koneen tehokkuutta ja antaa tarpeellisen pesutehon. Kts. esimerkiksi SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Likimain edellä selostettujen koostumusten mukaiset pesuaineet ovat enimmäkseen nesteitä tai jauheita. Tällaisten aineosien yhdistäminen geelin muotoon, joka olisi tehokas kotitalouskoneissa käytettäväksi, on osoittautunut vaikeaksi. Tällaisissa koostumuksissa välitetään yleensä hypokloriittivalkaisua, koska sillä on taipumus reagoida muiden kemiallisesti aktiivisten aineosien, erikoisesti pinta-aktiivisen aineen kanssa, mikä huonontaa suspendoivaa tai tiksotrooppista ainetta ja heikentää sen tehokkuutta. US-patentti 4 115 308 tekee selkoa tiksotrooppisista automaattisen astianpesukoneen pesuainetahnoista, jotka sisältävät suspendoivaa ainetta, esimerkiksi CMC, synteettistä savea tms.,

epäorgaanisia suoloja kuten silikaatteja, fosfaatteja ja polyfosfaatteja; pienen määrän pinta-aktiivista ainetta ja vaahtoamista hillitsevää ainetta. Valkaisuainetta ei ilmoiteta. US-patentti 4 147 650 on lähes samanlainen, ja siihen sisältyy valinnanvaraisesti Cl-(hypokloriitti)-valkaisuaine, mutta ei mitään orgaanista pinta-aktiivista ainetta eikä vaahtoa hillitsevää ainetta. Tuotetta selostetaan enemmänkin pesuaineliuoksena, jolla ei ole selviä tiksotrooppisia ominaisuuksia.

US-patentti 3 985 668 selostaa hankauspesuaineita, joilla on geelimäinen konsistenssi ja jotka sisältävät 1) suspendoivaa ainetta etupäässä smektiitti- ja attapulgiittityyppisiä savi-laatuja; 2) hankausainetta, esimerkiksi silikahiekkaa tai perliittiä; ja 3) täyteainetta, joka on alhaisen tiheyden omaavia jauhemaisia polymeerejä, vaahdotettua perliittiä yms., jolla on kimmoisuutta (bouyancy) ja siis stabiloiva vaikutus koostumukseen ja joka lisäksi palvelee täyteaineena ja korvaa täten veden, joka muuten olisi saatavilla haitalliseen päälläkelluvaan kerrokseen, joka muodostuu vuodosta ja faasien epästabiiliisuudesta. Edellä mainitut ovat pääasialliset aineosat. Valinnanvaraisia aineosia ovat hypokloriittivalkaisuaine, valkaisuakestävä pinta-aktiivinen aine ja puskuri, kuten silikaatit, karbonaatit ja monofosfaatit. Tehosteaineita kuten NaTPP voidaan myös sisällyttää valinnanvaraisina lisäaineosina tuomaan tai korvaamaan tehosteivaikutusta, jota ei puskuri saa aikaan, ja tällaisen tehosteaineen määrä ei ylitä 5 % koko koostumuksesta patentin mukaan. Halutun pH-arvon yli 10 ylläpitäminen saadaan aikaan puskuri/tehosteainekomponenttien avulla. Korkean pH-arvon sanotaan minimoivan kloorivalkaisuaineen hajoamista ja haitallista pinta-aktiivisen aineen ja valkaisuaineen reagointia keskenään. Kun mukana on NaTPP:tä, sen määrä rajoitetaan 5 %:iin, kuten todetaan patentissa. Vaahtoamista ehkäisevää ainetta ei ilmoiteta.

UK patenttihakemuksissa GB-2 116 199 A ja GB-2 140 450 A, tehdään selkoa nestemäisistä ADD-koostumuksista, joilla on ominaisuuksia, jotka ovat karakteristisia tiksotrooppiselle, geelityyppiselle rakenteelle ja jotka sisältävät erilaisia

aineosia, jotka ovat tarpeen tehokkaaseen pesukykyyn automaattisessa astianpesukoneessa. Normaalisti geelimäinen, vettä sisältävä automaattisen astianpesukoneen pesuainekoostumus jolla on tiksotrooppisia ominaisuuksia sisältää seuraavat aineosat paino-osissa:

- a) 5-3 % alkalimetallitripolyfosfaattia;
- b) 2,5-20 % natriumsilikaattia;
- c) 0-9 % alkalimetallikarbonaattia;
- d) 0,1-5 % kloorivalkaisuaineen suhteen stabiilia, veteen dispergoituvaa orgaanista aktiivista pesuainetta;
- e) 0-5 % kloorivalkaisuaineen suhteen stabiilia vaahtoamista hillitsevää ainetta;
- f) kloorivalkaisu yhdistettä sellainen määrä, että syntyy n. 0,2-4 % vapaata klooria; ja
- g) tiksotrooppista sakeuttavaa ainetta riittävä määrä, niin että koostumuksen tiksotrooppinen indeksi tulee arvoon n. 2,5-10.

Tällä tavoin formuloidut ADD-koostumukset ovat matalavaahtoisia; ne liukenevat helposti pesuliuokseen ja ovat kaikkein tehokkaimpia pH-arvoilla, jotka johtavat parannettuun pesutehoon, so. pH 10,5-13,5. Koostumuksilla on normaalisti geelimäinen konsistenssi, so. ne ovat erittäin viskoosia, läpikuultamatonta hyttelömäistä ainetta, jolla on Bingham-muovin luonne ja siten suhteellisen korkeat juoksevuusrajat. Sen vuoksi tarvitaan määrätty leikkausvoima aloittamaan tai lisäämään valumista, kuten automaattisen astianpesukoneen, jonka virta on kytketty, ravistettavassa jakelusäiliössä. Tällaisissa olosuhteissa koostumus tulee nopeasti juoksevaksi ja dispergoituu helposti. Kun leikkausvoima lakkaa, nestemäinen koostumus palaa nopeasti korkeaan viskositeettiin, ja Bingham-muovin olotila vastaa hyvin läheltä sen edellistä konsistenssiä.

Vaikka näillä aikaisemmin tiedoksi tulleilla nestemäisillä ADD-formulaatioilla ei olekaan edellä selostettuja puutteita, eikä myöskään lievempiasteisia, on huomattu että tämän het-

kisessä käytännössä vaaditaan vielä lisää parannuksia fysikaaliseen stabiilisuuteen niin, että tuotteen varastoimiskestävyys lisääntyisi ja siten kuluttaja hyväksyisi sen paremmin.

Keksinnön kohteena on sen mukaan saada aikaan nestemäisiä ADD-koostumuksia, joilla on tiksotrooppiset ominaisuudet ja siten parannettu fysikaalinen stabiilisuus ja parannetut reologiset ominaisuudet.

Keksinnön kohteena on myöä saada aikaan tiksotrooppisia nestemäisiä ADD-koostumuksia, joilla on alhaisemmat tiksotrooppisen sakeuttavan aineen pitoisuudet ilman että se vaikuttaisi haitallisesti yleensä korkeisiin viskositeetteihin alhaisilla leikkausnopeuksilla ja alempiin viskositeetteihin korkeilla leikkausnopeuksilla, jotka ovat karakteristisia halutuille tiksotrooppisille ominaisuuksille.

Nämä ja keksinnön muut kohteet, jotka tulevat helpommin ymmärretyiksi seuraavasta keksinnön yksityiskohtaisesta selostuksesta ja sen parhaina pidetyistä toteutusesimerkeistä, saadaan aikaan lisäämällä normaalisti geelimäiseen vesipitoiseen automaattisen astianpesukoneen pesuainekoostumukseen sellainen määrä pitkäketjuisen rasvahapon moniarvoista metallisuo-
laa, joka estää tehokkaasti suspendoituneiden hiukkasten laskeutumisen, tiksotrooppisena aineena.

Laajemmassa mielessä kyseinen keksintö tarjoaa normaalisti geelimäisen vesipitoisen automaattisen astianpesukoneen pesuainekoostumuksen, jolla on tiksotrooppisia ominaisuuksia ja joka sisältää paino-osissa:

- a) 5-35 % alkalimetallitripolyfosfaattia;
- b) 2,5-20 % natriumsilikaattia;
- c) 0-9 % alkalimetallikarbonaattia;
- d) 0,1-5 % kloorivalkaisuaineen suhteen stabiilia veteen dispergoituvaa orgaanista aktiivista pesuainetta;
- e) 0-5 % kloorivalkaisuaineen suhteen stabiilia vaahtoa hillit-

sevää ainetta;

f) kloorivalkaisuyhdistettä sellainen määrä, että syntyy n. 0,2-4 % vapaata klooria;

g) tiksotrooppista sakeuttavaa ainetta riittävä määrä, niin että koostumuksen tiksotrooppinen indeksi tulee arvoon n. 2,0-10;

h) 0-3 % natriumhydroksidia;

i) pitkäketjuisen rasvahapon moniarvoista metallisuolaa tehokas määrä, joka lisää koostumuksen fysikaalista stabiilisuutta;

ja j) loppuosa vettä.

Vielä yhden aspektin mukaisesti keksintö tarjoaa menetelmän, jolla voidaan pestä astioita automaattisessa astianpesukoneessa vettä sisältävässä pesuliuksessa, joka sisältää tehokkaan määrän nestemäistä automaattisen astianpesukoneen pesuainekoostumusta (LADD), joka on esitetty edellä. Keksinnön tämän aspektin mukaisesti voidaan LADD-koostumus kaataa helposti automaattisen astianpesukoneen jakelusäiliöön ja vain muutamassa sekunnissa se nopeasti paksunee normaaliin geelimäiseen tilaansa ja pysyy tallella jakelusäiliön sisällä kunnes siihen kohdistuu jälleen leikkausvoimia, kuten vesisuihku astianpesukoneesta.

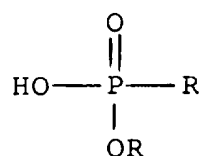
ADD-tehokkuus on tavallisesti suorassa suhteessa a) vapaan kloorin pitoisuuksiin; b) alkalisuuteen; c) liukoisuuteen pesuväliaineeseen; ja d) vaahtoamisen ehkäisyyn. Pidetään parhaana, että ADD-koostumuksen pH on ainakin n. 9,5, mieluummin n. 10,5-13,5 ja kaikkein mieluummin ainakin n. 11,5. Suhteellisen alhaisilla pH-arvoilla on ADD-tuote liian viskoosia, so. kiinteän aineen tapaista ja siten se ei tule helposti juoksevaksi niillä leikkausvoimakkuuksilla, jotka syntyvät jakelusäiliössä normaaleissa koneen käyntiolosuhteissa. Koostumus menettää paljon siitä, mikä on olennaista sen tiksotrooppisessa luonteessa, ellei täysin. Sen vuoksi on usein tarpeen lisätä NaOH:ta nostamaan pH-arvo edellä oleviin rajoihin ja nostamaan juoksevuusominaisuuksia. Myös karbonaatin mukanaolo on usein tarpeellista, koska se toimii puskurina auttaen pitämään yllä haluttua pH-tasoa. Karbonaatin ylimäärää on vältettävä kuitenkin

kin, koska se voi aiheuttaa karbonaatin neulasten kaltaisten kiteiden muodostumista ja heikentää tällä tavoin ADD-tuotteen stabiilisuutta, tiksotrooppisuutta ja/tai sen pesukykyä. Kaustinen sooda (NaOH) auttaa vielä lisää neutraloimaan vaahtoamista hillitsevää fosfori- tai fosfonihappoesteriä, silloin kun sitä on mukana. Koostumuksessa on mukana n. 0,5-3 paino-% NaOH ja n. 2-9 paino-% natriumkarbonaattia. Noin 0,5-3 paino-% NaOH ja n. 2-9 paino-% natriumkarbonaattia koostumuksessa ovat tyyppillisiä, vaikka tulisi ottaa huomioon, että riittävä alkalisuus saattaa tulla NaTPP:stä ja natriumsilikaatista.

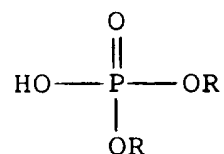
NaTPP:n, jota käytetään koostumuksessa n. 8-35 paino-%, etupäässä n. 20-30 paino-%, tulisi mieluummin olla vapaata raskasmetallista, jolla on taipumus hajottaa tai tehdä inaktiiviseksi parhaana pidetty natriumhypokloriitti ja muut kloorivalkaisuyhdisteet. NaTPP:n hydrataatioaste on keskimäärin alle n. 1 tai suurempi kuin suunnilleen 5, esimerkiksi 0-2,7 paino-% tai ainakin 16,5 % vettä, kun otetaan huomioon stabiili heksahydraatti, jonka hydrataatioaste on 6, mikä vastaa n. 18 paino-% vettä tai sen yli. Kostuttaminen keskimäärin n. 0,3-1 %:in vettä on erittäin tehokasta ja sen ajatellaan muodostavan stabiilin heksahydraatin jyväsiä, mikä nopeuttaa jäljellä olevien NaTPP-hiukkasten hydrataatiota ja liukenemistä. NaTPP sisältää keskimäärin n. 5-15 paino-% vettä, mikä vastaa keskimääräistä hydrataatioastetta n. 1-5. Jos käytetään vain heksahydraattia, on pesuainetuote nestettä ja sillä on vain vähän tai ei lainkaan tiksotrooppista luonnetta. Jos käytetään vain vedetöntä NaTPP:tä, tuote on liian paksua ja sen vuoksi sopimatonta. Tehokkaita koostumuksia saadaan esimerkiksi käyttämällä vedettömän ja heksahydraatti-NaTPP:n painosuhdetta, joka on 0,5:1 - 2:1, ja erikoisen hyvinä pidetään arvoja n. 1:1.

Vaahdon estäminen on tärkeätä, sillä se lisää astianpesukoneen tehokkuuta ja minimoi epästabiilisuutta, mikä saattaisi ilmetä ylimäärän vaahdon vuoksi pesukoneessa käytön aikana. Vaahtoamista voidaan vähentää riittävästi valitsemalla sopivasti aktiivinen pesuaine, mikä on pääasiallinen vaahtoa aikaansaava komponentti, tyyppi ja/tai määrä. Vaahdon määrä on myös riippuvainen jonkin verran koneessa olevan pesuveden kovuudesta, ja

NaTPP:n jolla on vettä pehmentävä vaikutus, osuuden sopiva säätely saattaa auttaa aikaansaamaan halutun vaahtonesto-vaikutuksen. Kuitenkin pidetään tavallisesti parhaana lisätä kloorivalkaisun suhteen stabiilia vaahtoamista hillitsevää tai ehkäisevää ainetta. Erikoisen tehokkaita ovat alkyylifosfonihappoesterit, joiden kaava on



joita on saatavissa esimerkiksi yhtiöstä BASF-Wyandotte (PCUK-PAE), ja erikoisesti happamet alkyylifosfaattiesterit, joiden kaava on



joita saadaan esimerkiksi yhtiöistä Hooker (SAP) ja Knapsack (LPKn-158), ja joissa toinen tai molemmat R-ryhmät kummassakin esterityypissä voivat esittää toisistaan riippumatta C₁₂₋₂₀-alkyyliryhmää. Näiden kahden tyypin seoksia tai minkä tahansa kloorivalkaisun suhteen stabiilin tyypin seoksia tai saman tyyppisten mono- ja di-esterien seoksia voidaan käyttää. Erikoisen parhaana pidetty on happamien mono- ja di-C₁₆₋₁₈-alkyylifosfaattiestereiden kuten happamien monostearyyli/distearyyli-fosfaattien seos 1,2/1 (Knapsack). Kun koostumuksessa käytetään vaahtoamista hillitsevää ainetta, ovat määräosuudet 0,1-5 paino-%, etupäässä n. 0,1-0,5 paino-% tyyppillisiä, ja aktiivisen pesuainekomponentin d) ja vaahtoamista hillitsevän aineen e) painosuhte on tavallisesti n. 10:1 - 1:1 ja etupäässä n. 4:1 - 1:1. Muita vaahtoamista ehkäiseviä aineita, joita voidaan käyttää, ovat esimerkiksi tunnetut silikonit.

Vaikka tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa voidaan käyttää mitä tahansa kloorivalkaisuyhdistettä kuten dikloori-

isosyanuraattia, dikloori-dimetyylihydantoinia tai klooratua TSP:tä, pidetään parhaana alkalimetalli-, esimerkiksi kalium-, litium-, magnesium- ja erikoisesti natriumhypokloriittia. Koostumuksen tulisi sisältää riittävästi kloorivalkaisuyhdistettä, niin että vapaata klooria saadaan n. 0,2-4,0 paino-%, määrättyinä esimerkiksi tekemällä happameksi 100 osaa koostumusta ylimäärällä kloorivetyhappoa. Liuos, joka sisältää n. 0,2-4 paino-% natriumhypokloriittia sisältää tai luovuttaa likimain saman prosenttimäärän vapaata klooria. Erikoisen parhaana pidetään 0,8-1,6 paino-% vapaata klooria. Esimerkiksi voidaan käyttää edullisesti natriumhypokloriittiliuosta (NaOCl), joka voi luovuttaa 11-13 % klooria, n. 3-20 %, etupäässä 7-12 % määrä.

Natriumsilikaattia, joka tekee alkaliseksi ja suojelee kovia pintoja kuten hienon posliinin lasitetta ja kuvioita, käytetään määrä, joka on välillä n. 2,5-20 paino-%, etupäässä n. 5-15 paino-% koostumuksesta. Natriumsilikaatti lisätään tavallisesti vesiliuoksen muodossa, jossa suhde $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ on mieluummin välillä n. 1:2,2 - 1:2,8. Tässä yhteydessä on mainittava, että useimmat muutkin tämän keksinnön mukaiset komponentit, erikoisesti NaOH, natriumhypokloriitti, vaahtoamista hillitsevä aine ja tiksotrooppinen sakeuttava aine, lisätään usein esivalmistetun vesidispersion tai -liuoksen muodossa.

Tässä käytettävä aktiivisen pesuaineen tulee olla stabiilia kloorivalkaisuaineen, erikoisesti natriumhypokloriitin suhteen ja se on etupäässä orgaanisia, anionisia, amiinioksidi-, fosfiinioksidi-, sulfoksidi- tai betaiinityyppejä veteen dispergoituvia pinta-aktiivisia aineita, joista kaikkein parhaimpina pidetään ensimmäisiksi mainittuja anionisia aineita. Niitä käytetään määrältään n. 0,1-5 %, etupäässä n. 0,5-2,0 %, kaikkein edullisimmin n. 0,3-0,8 %. Erikoisen parhaina pidettyjä pinta-aktiivisia aineita tässä yhteydessä ovat suoraketjuinen tai haarautunut alkalimetalli-mono- ja/tai di-(C_{8-14})-alkyyli-difenyylioksidi-mono- ja/tai disulfaatit, joita saadaan kaupallisesti esimerkiksi nimellä DOWFAX (rekisteröity tavaramerkki) 3 B-2 ja DOWFAX 2 A-1. Parafiinisulfonaateilla on

yleensä taipumus huonontaa ellei kokonaan tuhota tiksotropia ja niiden on huomattu lisäävän sopimattomasti viskositeettiä, mikä aiheuttaa vakavia leikkausvoimaprobleemeja. Pinta-aktiivisen aineen tulisi lisäksi olla yhteensopivaa muiden koostumuksen aineosien kanssa. Muita sopivia pinta-aktiivisia aineita ovat primääriset alkyylisulfonaatit, alkyylisulfo-naatit, alkyyliaryylisulfonaatit ja sekundääriset alkyylisulfaatit. Esimerkkejä ovat natrium-C₁₀-C₁₈-alkyylisulfaatit kuten natriumdodekyylisulfaatti ja natrium-tali-alkoholisulfaatti, natrium-C₁₀-C₁₈-alkaanisulfonaatit kuten natriumheksadekyyli-1-sulfaatti ja natrium-C₁₂-C₁₈-alkyylibentseenisulfonaatit kuten natriumdodekyylibentseenisulfonaatit. Vastaavia kalium-suoloja voidaan myös käyttää.

Muista sopivista pinta-aktiivisista aineista tai pesuaineista on amiinioksidi-pinta-aktiivisilla aineilla tyypillisesti rakenne R_2R^1NO , jossa kumpikin R esittää alemmaa alkyyliryhmää, esimerkiksi metyyliä ja R^1 esittää pitkäketjuista alkyyliryhmää, jossa on 8-22 hiiliatomia, esimerkiksi lauryyli-, myristyyli-, palmityyli- tai ketyyliryhmää. Amiinioksidin asemesta voidaan käyttää myös vastaavaa pinta-aktiivista fosfiinioksidia R_2R^1PO tai sulfoksidia RR^1SO . Pinta-aktiiviset betaiinit ovat tyypillisesti rakenteen $R_2R^1N \leftarrow R''COO^-$ mukaisia, jossa kumpikin R esittää alemmaa alkyleeniryhmää, jossa on 1-5 hiiliatomia. Spesifisiä esimerkkejä näistä pinta-aktiivisista aineista ovat lauryyli-dimetyyliamiinioksidi, myristyyli-dimetyyliamiinioksidi, vastaavat fosfiinioksidit ja sulfoksidit ja vastaavat betaiinit kuten dodekyyli-dimetyyliammonium-asettaatti, tetradekyyli-dietyyliammoniumpentanoaatti, heksadekyyli-dimetyyliammoniumheksanoaatti ym. Luonnossa hajoamisen vuoksi tulisi alkyyliryhmien näissä pinta-aktiivisissa aineissa olla suoraketjuisia ja tällaisille yhdisteille annetaan etusija.

Edellä olevan tyyppiset pinta-aktiiviset aineet ovat kaikki tunnettuja tekniikasta, kuten on selostettu esimerkiksi US-patenteissa 3 985 668 ja 4 271 030.

Tiksotrooppiset sakeuttajat, so. sakeuttavat tai suspendoivat aineet, jotka tuovat vettä sisältävään väliaineeseen tiksotrooppisia ominaisuuksia, ovat tunnettuja tekniikasta ja ne voivat olla orgaanisia tai epäorgaanisia vesiliukoisia, veteen dispergoituvia tai kolloideja muodostavia ja monomeerejä tai polymeerejä ja niiden tulisi tietenkin olla stabiileja näissä koostumuksissa, esimerkiksi voimakkaan alkalisuuden suhteen ja kloorivalkaisuyhdisteiden kuten esimerkiksi natriumhypokloriitin suhteen. Erikoisen parhaina pidetyt ovat tavallisesti smektiitti- ja/tai attapulgiittityyppisiä epäorgaanisia, kolloideja muodostavia savilaatuja. Näitä aineita on käytetty tavallisesti määrältään n. 1,5-10, etupäässä 2-5 paino-% antamaan haluttuja tiksotrooppisia ominaisuuksia ja Bingham-muovin luonnetta aikaisemmin ilmoitetuissa ADD-formulaatioissa edellä mainituissa patenteissa GB-2 116 199 A ja GB-2 140 45 A. Eräs kyseessä olevan keksinnön mukaisten ADD-formulaatioiden etu on siinä, että halutut tiksotrooppiset ominaisuudet ja Bingham-muovin luonne voidaan saada pienemmällä tiksotrooppisten sakeuttavien aineiden määrillä, kun mukana on stabiloivaa rasvahapon moniarvoista metallisuolaa. Esimerkiksi epäorgaanisten kolloideja muodostavien smektiitti- ja/tai attapulgiittityyppisten savien määrät n. 0,1-3 %, etupäässä 0,2-2,5 %, erikoisesti 0,5-2,2 %, ovat tavallisesti riittäviä saamaan aikaan halutut tiksotrooppiset ominaisuudet ja Bingham-muovin luonne, kun niitä käytetään fysikaalista stabiilisuutta parantavan aineen kanssa yhdessä.

Smektiitti-savia ovat montmorilloniitti (bentoniitti), hekto-riitti, saponiitti ym. Tämän tyyppisiä aineita on saatavissa tavaramerkeillä Thixogel (rekisteröity tavaramerkki) N:o 1 ja Gelwhite (rekisteröity tavaramerkki) GP, H jne. Georgia Kaolin Company:sta (molemmat ovat montmorilloniitteja). Attapulgiittisavia ovat kaupallisesti tavaramerkillä Attagel (rekisteröity tavaramerkki) saatavat, esimerkiksi Attagel 40, Attagel 50 ja Attagel 150 Engelhard Minerals and Chemicals Corporation:ista.

Smektiitti- ja attapulgiittityyppien seokset painosuhteissa 4:1 - 1:5 ovat myös tässä yhteydessä käyttökelpoisia. Edellä

olevan tyyppiset sakeuttavat tai suspendoivat aineet ovat hyvin tunnettuja tekniikasta ja niitä on selostettu esimerkiksi US-patentissa 3 985 668, johon viitattiin edellä. Hankaavia ja kiillottavia aineita tulisi välttää.

Näiden koostumusten sisältämän veden määrän ei tulisi luonnollisestikaan olla niin suuri, että aiheutuisi sopimattoman alhainen viskositeetti ja juoksevuus, eikä niin alhainen että aiheutuisi sopimattoman korkea viskositeetti ja heikko juoksevuus, ja tiksotrooppiset ominaisuudet sen sijaan heikentyisivät tai häviäisivät kummassakin tapauksessa. Tämä määrä on helposti määrättävissä rutiinikokeilla kussakin erikoistapauksessa ja se on tavallisesti välillä n. 45-75 paino-%, etupäässä n. 55-65 paino-%. Veden pitäisi myös mieluummin olla deionoitua tai pehmenettyä.

ADD-tuotteen selostus on tätä myöten yhdenmukainen, ellei ole toisin huomautettu, niiden koostumusten selostuksen kanssa, jotka on ilmoitettu edellä mainitussa UK patenttihakemuksessa GB-2 116 199 A ja GB-2 140 450 A.

Näiden aikaisempien keksintöjen selostusten mukaisilla ADD-tuotteilla on parannetut reologiset ominaisuudet jotka on arvioitu testaamalla tuotteen viskositeettia leikkausvoiman funktiona. Koostumuksilla oli korkeampi viskositeetti alhaisella leikkausnopeudella ja alempi viskositeetti korkeammalla leikkausnopeudella, mitkä datat ilmaisevat tehokasta juoksevaksi tuleamista ja geeliytymistä, astianpesukoneen sisällä olevien leikkausnopeuksien rajoissa. Käytännön kannalta tämä merkitsi parannettuja kaatamis- ja valmistusominaisuuksia samoin kuin vähempää vuotamista koneen jakelusäiliöstä verrattuna aikaisempiin nestemäisiin ja geelimäisiin ADD-tuotteisiin. Käytetyillä leikkausnopeuksilla, jotka vastaavat 3-30 kierr./min, olivat vastaavat (Brookfield) viskositeetit välillä n. 15 000-30 000 cp - n. 3 000-5 000 cp mitattuna huoneenlämmössä LVT Brookfield-viskosimetrillä 3 min kuluttua käyttäen N:o 4 kierintä. Leikkausnopeus $7,4 \text{ s}^{-1}$ vastaa kiertimen nopeutta 3 kierrosta/min.

Suunnilleen kymmenkertainen nousu leikkausnopeudessa synnyttää kuusi- tai seitsemänkertaisen alennuksen viskositeetissä. Aikaisemmillä ADD-geeleillä oli vastaava viskositeetin alentuminen vain suunnilleen kaksinkertainen. Lisäksi oli näillä koostumuksilla viskositeetti alussa vain suunnilleen 2 500- 2 700 cp nopeudella n. 3 kierrosta/min. Aikaisemman keksinnön mukaisilla koostumuksilla on siis juoksevaksitulemiskynnys alemmilla leikkausnopeuksilla ja huomattavasti suuremmassa määrin ilmaistuna leikkausnopeuden kasvuna viskositeetin alenemista vastaan. Tämä aikaisemman keksinnön mukaisten ADD-tuotteiden ominaisuus voidaan esittää tiksotrooppisella indeksillä (TI), joka on näennäisen viskositeetin suhde leikkausnopeuksilla 3 kierr./min ja 30 kierr./min. Aikaisemmillä koostumuksilla on TI 2,5-10. Testatuilla ADD-koostumuksilla ilmeni täydellinen ja nopea palautuminen aikaisempaan lepotilan konsistenssiin, kun leikkausvoima keskeytettiin.

Kyseessä oleva keksintö perustuu siihen havaintoon, että fyysikaalista stabiilisuutta, so. kestävyyttä faasin eroamisen, laskeutumisen jne. suhteen näillä aikaisemmillä nestemäisillä vettä sisältävillä ADD-koostumuksilla voidaan selvästi parantaa ilman että tapahtuisi haitallista vaikutusta ja joissakin tapauksissa jopa vaikuttaen edullisesti niiden reologisiin ominaisuuksiin, lisäämällä koostumukseen pieni mutta tehokas määrä pitkäketjuisen rasvahapon moniarvoista metallisuolaa.

Esimerkkinä parannuksesta reologisissa ominaisuuksissa on havaittu, että viskositeetit alhaisilla leikkausnopeuksilla, esimerkiksi kierrosnopeuksilla n. 3 kierr./min, voivat näennäiset viskositeetit usein nousta kaksin-kolminkertaisiksi kun lisätään niin vähän kuin 0,2 % tai sen alle rasvahapon metallisuolaa stabiloivaksi aineeksi. Samanaikaisesti voidaan fyysikaalista stabiilisuutta parantaa siinä määrin, että jopa kuuden viikon tai pitemmän ajan kuluttua lämpötilavälillä lähes jäätymäpisteestä 40°C:een ja yli sen, metallisuolaa stabiloivana aineena sisältävissä koostumuksissa ei näy faasin erottumista.

Parhaina pidettyjä rasvahappoja ovat korkeammat alifaattiset

rasvahapot, joissa on n. 8 - n. 22 hiiliatomia, mieluummin n. 10-20 hiiliatomia ja erikoisen edullisesti n. 12-18 hiiliatomia, mukaanluettuna rasvahapon karboksyyliiryhmän hiiliatomi. Alifaattinen radikaali voi olla tyydytetty tai tyydyttämätön ja se voi olla suora tai haarautunut. Voidaan käyttää rasvahappojen seoksia esimerkiksi luonnonlähteistä saatujen kuten talirasvahappojen, kookosrasvahappojen, soijarasvahappojen jne. seoksia.

Esimerkkeinä rasvahapoista, joista voidaan muodostaa moniarvoisen metallin suoloja stabiloiviksi aineiksi ovat: dekanoiinihappo, dodekanoiinihappo, palmitiinihappo, myristiinihappo, steariinihappo, öljyhappo, eikosaanihappo, talirasvahappo, kookosrasvahappo, soijarasvahappo, näiden happojen seokset jne. Steariinihappoa sekä sen helpon kaupallisen saatavuuden että tulosten vuoksi pidetään etusijalla.

Parhaina pidettyjä moniarvoisia metalleja ovat aluminium ja sinkki, vaikka muitakin moniarvoisia metalleja voidaan käyttää, erikoisesti metalleja alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmistä IIA, IIIA, IVA, VA, VIIA, IIB, IIIB, IVB, VB ja VIII. Spesifisiä esimerkkejä näistä muista moniarvoisista metalleista ovat Mg, Co, Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi jne. Metallisuoloja käytetään mieluummin niiden korkeammissa hapetusasteissa.

Useita näistä metallisuoloista on saatavana kaupallisesti. Esimerkiksi aluminiumsuoloja on saatavissa trihapon muodossa, esimerkiksi aluminiumstearaattia aluminiumtristearaattina, $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$. Monohapposuoloja, esimerkiksi aluminiummonostearaattia, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$ ja dihapposuoloja, esimerkiksi aluminiumdistearaattia, $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ ja kahden tai kolmen mono-, di- ja tri-happosuolan seoksia voidaan käyttää näistä metalleista, esimerkiksi Al:n valensseilla +3 ja näiden metallien, esimerkiksi Zn:n mono- ja dihapposuolojen seoksia, joissa valenssit ovat +2. Pidetään kaikkein parhaana, että +2 valenssin metallien dihapvoja ja +3 valenssin trihapvoja ja +4 valenssin metallien tetrahapvoja käytetään pääasiallisina

määriä. Esimerkiksi ainakin 30 %, mieluummin ainakin 50 %, erikoisen edullisesti 80-100 % koko metallisuolasta on mahdollisimman korkeassa hapetusasteessa, so. kaikki mahdolliset valenssipaidat ovat rasvahappojäännösten sitomia.

Metallisuoloja, kuten edellä mainittiin, on tavallisesti saatavissa kaupallisesti, mutta niitä voidaan valmistaa helposti esimerkiksi saippuoimalla rasvahappoa, esimerkiksi eläinrasvaa, steariinihappoa jne. tai vastaavaa rasvahappoesteriä, mitä seuraa käsittely moniarvoisen metallin hydroksidin tai oksidin kanssa, esimerkiksi aluminiumsuoian tapauksessa alunan, aluminiumoksidin jne. kanssa.

Aluminiumstearaatti, so. aluminiumtristearaatti ja sinkkistearaatti, so. sinkkidistearaatti ovat parhaina pidettyjä stabiloivia moniarvoisen rasvahapon suoloja.

Stabiloivan rasvahapposuolan määrä, mikä aikaansaa halutun fyysikaalisen stabiilisuuden parantumisen, on riippuvainen sellaisista tekijöistä kuin rasvahapposuolan luonne, tiksotrooppisen aineen luonne ja määrä, aktiivisesta pesuaineyhdisteestä, epäorgaanisista suoloista, erikoisesti TPP:stä, muista ADD:n aineosista samaten kuin odotettavissa olevista varastointi- ja laivausolosuhteista.

Yleensä kuitenkin stabiloivien moniarvoisten metallien rasvahapposuolojen määrät välillä n. 0,02-1%, mieluummin n. 0,06-0,8 % ja erikoisen mielellään n. 0,08-0,4 % saavat aikaan pitkäaikaisen stabiilisuuden ja estävät faasien eroamisen seisoamisen tai kuljetuksen aikana sekä alhaisissa että kohonneissa lämpötiloissa kuten vaaditaan kaupallisesti hyväksyttävältä tuotteelta.

Erään parhaana pidetyn näiden koostumusten valmistusmenetelmän mukaan tulisi ensiksi liuottaa tai dispergoida kaikki epäorgaaniset suolat, so. karbonaatti (kun sitä käytetään), silikaatti ja tripolyfosfaatti vettä sisältävään väliaineeseen. Sakeuttava

aine lisätään viimeiseksi. Vaahtoamista hillitsevästä aineesta tehdään (siltoin kun sitä käytetään) aluksi vesidispersio kuten sakeuttavasta aineesta. Vaahtoamista hillitsevän aineen dispersio, kaustinen sooda (siltoin kun sitä käytetään) ja epäorgaaniset suolat sekoitetaan ensiksi keskenään kohoetuissa lämpötiloissa vesiliuokseen (deionoitu vesi) ja sen jälkeen jäädytetään koko ajan sekoittaen. Valkaiseva aine, pinta-aktiivinen aine, rasvahapon suola, stabiloiva aine ja sakeuttavan aineen dispersio, jotka ovat huoneenlämpötilassa, lisätään sitten jäädytettöyn (25-35°C) liuokseen. Kun jätetään pois valkaiseva aine, on kokonaissuolakonsentraatio (NaTPP, natriumsilikaatti ja -karbonaatti) tavallisesti n. 20-50 paino-%, mieluummin n. 30-40 paino-% koostumuksesta.

Muita konventionaalaisia aineosia voidaan ottaa mukaan näihin koostumuksiin pieninä määrinä, tavallisesti alle n. 3 paino-% kuten parfyymiä, hydrotrooppisia aineita kuten natriumbentseeni-, tolueeni-, ksyleeni- ja kumeenisulfonaatteja, säilytysaineita, väriaineita ja pigmenttejä yms., jotka kaikki ovat tietenkin stabiileja kloorivalkaisuaineen ja korkean alkalisuuden suhteen (kaikkien komponenttien ominaisuuksia). Värjäykseen erikoisen hyvin sopivina pidettyjä ovat klooratut ftalosyaniinit ja aluminosilikaatti-polysulfidit, jotka antavat miellyttävän vihreän ja vastaavasti sinisen värin. TiO_2 :a voidaan käyttää valkaisemaan tai neutraloimaan vivah-teita.

Tämän keksinnön mukaisia nestemäisiä ADD-koostumuksia voidaan käyttää helposti tunnetulla tavalla astioiden, muiden keittiövälineiden yms. pesemiseen automaattisessa astianpesukoneessa, joka on varustettu sopivalla pesuaineen jakelusäiliöllä, vettä sisältävässä pesuliuoksessa, joka sisältää vaikuttavan määrän koostumusta.

Keksintö voidaan toteuttaa käytännössä useilla eri tavoilla ja seuraavassa selostetaan useita spesifisiä toteutusmuotoja

keksinnön valaisemista varten mukaan liitetyissä esimerkeissä.

Kaikki määrät ja määräsuhteet, joita käytetään tässä yhteydessä, ovat paino-osia laskettuna koostumuksesta, ellei toisin mainita.

Esimerkki 1

Stabiloivan metallisuolan vaikutuksen osoittamista varten valmistetaan nestemäisiä ADD-formulaatioita vaihtelevin määrin stabiloivaa ainetta ja tiksotrooppista sakeuttavaa ainetta. Aluksi sekoitetaan seuraavat aineosat Guisti-sekoittajassa lämpötilassa 50-60°C:

	<u>%</u>
Deionoitu vesi	41,10+y-x
Kaustinen soodaliuos (50 % NaOH)	1,00
Vedetön natriumkarbonaatti	5,00
47,5-prosenttinen natriumsilikaattiliuos, jossa suhde $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$	15,74
Natrium-TPP (lähes vedetön, so. sisältää 0-5 %, erikoisesti 3 % kosteutta (Thermphos NW)	12,00
Natrium-TPP (heksahydraatti) (Thermphos N hexa)	12,00

Seos jäädytetään 25-30°C:een ja sekoitetaan koko ajan ja lisätään siihen seuraavat aineosat huoneenlämmössä:

Natriumhypokloriittiliuos (11 % vapautuvaa klooria)	9,00
Monostearyylifosfaatti	0,16
DOWFAX 3B-2 (45-prosenttinen Na-monodekyyli/dodekyylidifenylioksidi - disulfonaatin vesiliuos	0,80
Al-tristearaatti tai Zn-distearaatti	x
Gel White H	2,00-y

Vaahtoamista hillitsevä monostearyylifosfaatti ja aktiivinen pesuaine Dowfax 3B-2 lisätään seokseen juuri ennen aluminium-tristearaatin tai sinkkidistearaatin lisäystä stabiloiviksi aineiksi tai juuri ennen sakeuttavaa ainetta Gel White H.

Kustakin saadusta nestemäisestä ADD-formulaatiosta, jotka on esitetty taulukossa I, mitataan tiheys, CDR (kapillaarivalumisnopeus), näennäinen viskositeetti nopeuksilla 3 ja 30 kierr./min ja fysikaalinen stabiilisuus (faasien erottuminen) seisoessa ja laivaustestissä. Tulokset on myös esitetty taulukossa 1. Taulukossa 1 ilmoitetuista datoista voidaan tehdä seuraavat päätelmät:

Kun lisätään 0,2 % Al-stearaattia valmistuskaavaan, joka sisältää 1,5 % tai 1 % Gel White H:ta, samoin kuin jos lisätään 0,1 % Al-stearaattia tai 0,1 % sinkkistearaattia valmistuskaavaan, joka sisältää 2 % Gel White H:ta, on tuloksena samanaikainen fysikaalisen stabiilisuuden ja näennäisen viskositeetin lisääntyminen (taulukko 1, kokeet 1 (vertailu) 2, 3, 6 ja 9).

Kun lisätään 0,1 % Al-stearaattia valmistuskaavaan, joka sisältää 1 % Gel White H:ta, 0,2 % Al-stearaattia valmistuskaavaan, joka sisältää 0,5 % Gel White H:ta, ja 0,3 % tai 0,4 % Al-stearaattia valmistuskaavaan, joka sisältää 0,25 % Gel White H:ta, saadaan tulokseksi fysikaalisen stabiilisuuden lisääntyminen ilman jyrkkää viskositeetin lisääntymistä (taulukko 2, kokeet 1 (vertailu) 4, 7, 10 ja 11).

Yhdistelmällä 0,1 % Al-stearaattia ja 0,5 % Gel White H:ta pysyvät näennäisen viskositeetin arvot hyväksyttävänä, mutta ei saavuteta mitään merkittävää fysikaalisen stabiilisuuden paranemista.

Taulukko 1

Koe	Valmistuskaava	Tiheys (g/cm ³)	Kapil- laari- valumis- nopeus (min) (1)	Brookfield LVT- viskositeetti (KCP) (2)	Ravistelemattoman nesteen erottumis-% (12 viikon jälkeen)				Laivaus- testi (%) (6)	
					40°C lasias- tiassa (3)	huoneen- lämmössä lasias- tiassa (3)	35°C lasias- tiassa (3)	43°C lasias- tiassa (3)		huoneen- lämmössä muovi- astiassa (4)
1	H ₂ O = 41,1% Stabiloiva aine = 0 (X = 0) Gel White H = 2,0% (Y = 0)	1,28 +/-0,92	9 +/-2	15 +/-5	4	2-8	0-8	0	6-16	9-12
2	H ₂ O = 41,4% Al-stearaatti = 0,2% (X = 0,2) Gel White H = 1,5% (Y = 0,5)	1,29	6'50"	43	5,9	Ei erottumista 6 viikon kuluttua hyllylle jätetyssä lasipullossa (5)				0
3	H ₂ O = 41,9% Al-stearaatti = 0,2% (X = 0,2) Gel White H = 1% (Y = 1,0)	1,30	6'50"	26	6,1	Ei erottumista 6 viikon kuluttua hyllylle jätetyssä lasipullossa (5)				0
4	H ₂ O = 42,4% Al-stearaatti = 0,2% (X = 0,2) Gel White H = 0,5% (Y = 1,5)	1,33	4'10"	11	3,8	Ei erottumista 6 viikon kuluttua hyllylle jätetyssä lasipullossa (5)				0

Taulukko 1 (jatkuu)

Koe	Valmistuskaava	Tiheys (g/cm ³)	Kapillaari- laari- valumis- nopeus (min) (1)	Brookfield LVT- viskositeetti (KCP) (2)		Ravistelemattoman nesteen erottumis-% (12 viikon jälkeen)				Laivaus- testi (%) (6)	
				3 kierr/ min	30 kierr/ min	40°C lasias- tiassa (3)	huoneen- lämmössä lasias- tiassa (3)	35°C lasias- tiassa (3)	43°C lasias- tiassa (3)		huoneen- lämmössä muovi- astiassa (4)
5	H ₂ O = 42,65% Al-stearaatti = 0,2 % (X = 0,2) Gel White H = 0,25%	1,35	4'50"	4	1,7	Ei erottumista 6 viikon jälkeen hyllylle jätetyssä lasipullossa (5)				13	
6	H ₂ O = 41,0% Al-stearaatti = 0,1% Gel White H = 2 %	1,26	8'33"	36	9	0	0	0	0	2	-
7	H ₂ O = 42,0% Al-stearaatti = 0,1% Gel White H = 1 %	1,30 +/-0,01	6'30" +/-30"	17 +/-4	5 +/-2	0	0	0	0	0-5	-
8	H ₂ O = 42,5% Al-stearaatti = 0,1% Gel White H = 0,5%	1,31	4'50"	10	3,5	8	4	<2	<2	9	-

Taulukko 1 (jatkuu)

Koe	Valmistuskaava	Tiheys (g/cm ³)	Kapillaari- valumis- nopeus (min) (1)	Brookfield LVT- viskositeetti (KCP) (2)	Ravistelemattoman nesteen erottumis-% (12 viikon jälkeen)				Laivaus- testi (%) (6)	
					40°C lasias- tiassa (3)	huoneen- lämmössä lasias- tiassa (3)	35°C lasias- tiassa (3)	43°C lasias- muovi- astiassa (4)		
9	H ₂ O = 41,0% Zn-distearaatti = 0,1% Gel White H = 2 %	1,25	5'09"	3 kierr/ min	30 kierr/ min	0	0	0	0	-
10	H ₂ O = 42,55% Al-stearaatti = 0,3% Gel White H = 0,25%	1,35	4'25"	6	2,6	Ei erottumista 6 viikon jälkeen hyllylle jätetyssä lasipullossa (5)				0
11	H ₂ O = 42,45% Al-stearaatti = 0,4% Gel White H = 0,25%	1,35	4'25"	10	2,9	Ei erottumista 6 viikon jälkeen hyllylle jätetyssä lasipullossa (5)				0

Huomautuksia taulukon 1 suhteen

1) Nro 1 suodatinpaperi (Whatman), johon on piirretty 6,4 cm suuruinen rengas, pannaan tasaisen lasilevyn päälle, koko 10 cm x 10 cm. Muoviputki, 6,4 cm pitkä, 3,4 cm läpimitta, pannaan seisovaan asentoon renkaan keskelle. Putki täytetään nestemäisellä ADD-koostumuksen näytteellä (yhden päivän seisomisen jälkeen). Mitataan aika, minkä liuotin tarvitsee tihkuakseen ulos putkesta ja saavuttaakseen piirretyn renkaan. Aika mitataan renkaan kolmelta puolelta ja otetaan keskiarvot. Nopeammat ajat merkitsevät, että geeli ei pidätä hyvin liuotinta (vettä), mikä voi sitten vuotaa suodatinpaperiin. Pitemmät ajat kuin 5 minuuttia katsotaan hyviksi. 4-5 minuutin ajat katsotaan epästabiileiksi, mutta hyväksyttäviksi.

2) Mitattiin kiertimellä 4 kolmen minuutin kuluttua 24 h ikäisistä näytteistä.

3) Pituusmitoissa

4) Painomitoissa

5) Lämpötilassa 4°C, huoneenlämmössä (RT = 20^o± 2^oC), 35^oC ja 43^oC lasipullossa.

6) Nesteen erkaneminen mitattiin 6 viikon kuluttua ja näytteen oltua 3000 km matkan ajan yksityisautossa (painomitoissa muovipullossa).

Esimerkki 2

Käytettiin samaa koostumusta ja valmistusmenetelmää kuin esimerkissä 1 paitsi että Gel White H:n tilalla käytettiin tikso-
trooppisena sakeuttavana aineena 2 % Attagel 50 (attapulgiittisavea) tai 0,4 % Bentone EW (erikoisvalmisteista hektoriittisavea) joko aluminumtristearaatin kanssa (kokeet 2 ja 4) tai ilman sitä (vertailukokeet 1 ja 3). Näennäiset viskositeetit ja fysikaaliset stabiilisuudet mitattiin samalla tavalla kuten on selostettu esimerkissä 1. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukossa 2 esitetyistä tuloksista voidaan nähdä, että pienet määrät aluminumstearaattia ovat yhtä tehokkaat lisäämään attapulgiittisaveen tai hektoriittisaveen perustuvan nestemäisen tiksotrooppisen, automaattista astianpesukonetta varten tarkoitetun pesuainekoostumuksen fysikaalista stabiilisuutta.

Taulukko 2

Koe	Valmistuskaava	Tiheys (g/cm ³)	Kapil- laari- valumis- nopeus (min)	Brookfield LVT - viskositeetti (KCP)	Ravistelemattoman nesteen erottumis-% (12 viikon jälkeen)					
					40°C lasia- tiassa (2)	huoneen- lämmössä lasia- tiassa (2)	35°C lasia- tiassa (2)	43°C lasia- tiassa (2)	huoneen- lämmössä muovi- astiassa (2)	
1	H ₂ O = 42,7% Bentone EM:ä = 0,4% Gel White H:n tilalla	1,30	-	3 kierr/ min	30 kierr/ min	25	32	32	17	-
2	Kuten edellä, mutta Al-tristearaattia lisätty 0,1% juuri ennen Bentonea H ₂ O = 42,6%	1,33	-	5	2,1	4	5	6	8	-
3	H ₂ O = 41,1% Attigel 50:ä = 2 % Gel White H:n tilalla	1,33	-	4	1,3	12	17	14	24	-
4	Kuten edellä, mutta Al-tristearaattia lisätty 0,1% juuri ennen Attageliä = 41,0%	1,36	-	6	1,7	3	0	0	0	-

(1) Mitattu kiertimellä 4 3 minuutin jälkeen. (24 h valmistamisen jälkeen);

(2) Pituusmitoissa; (3) Painomitoissa.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki osoittaa, että epäorgaaniset aluminium- ja sinkkisuolat, kuten Al_2O_3 , ZnSO_4 ja $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ja rasvahapon yksiarvoiset metallisuolat eivät saa aikaan parannettua fyysikaalista stabiilisuutta nestemäisissä tiksotrooppisissa ADD-koostumuksissa. Käytettiin samaa formulaatiota kuin esimerkki 1:n kokeessa 6 ja 0,1 %:n tilalla aluminiumstearaattia käytettiin 0,1 % kutakin seuraavista: Al_2O_3 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ja natriumstearaatti. Tulokset näennäisen viskositeetin ja fyysikaalisen stabiilisuuden mittauksista on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

Koe	Valmistuskaava	Tiheys (g/cm ³)	Kapillaari- valumis- nopeus (min) (1)	Brookfield LVT- viskositeetti (KCP) (2)	Ravistelemattoman nesteen erottumis-% (12 viikon jälkeen)				Laivaus- testi			
					40°C lasias- tiassa (3)	huoneen- lämmössä lasias- tiassa (3)	35°C lasias- tiassa (3)	43°C lasias- tiassa (3)		huoneen- lämmössä muovi- astiassa (4)	(%) (6)	
1	H ₂ O = 41,1% Stabiloiva aine = 0 (X = 0)	1,28	9	3 kierr/ min	30 kierr/ min	4						
Vertailu	Gel White H = 2,0%	+/-0,02	+/-2	+/-5	+/-1		2-8	0-8	0-4	0	6-16	9-12
2	H ₂ O = 41,0% Al ₂ (SO ₄) ₃ = 0,1% Al-stearaatin asemesta Gel White H = 2,0%	1,30	-	10	4		Voimakas dekantoituminen 4 viikon kuluttua				-	
3	H ₂ O = 41,0% ZnSC ₄ = 0,1% Al-stearaatin asemesta Gel White H = 2,0%	1,32	-	8	2,9		Voimakas dekantoituminen 4 viikon kuluttua				-	
4	H ₂ O = 41,0% Al ₂ O ₃ = 0,1% Al-stearaatin asemesta Gel White H = 2,0%	1,29	10'29"	15	4,1		Voimakas dekantoituminen 4 viikon kuluttua				-	

Taulukko 3 (jatkuu)

Koe	Valmistuskaava	Tiheys (g/cm ³)	Kapillaari- valumis- nopeus (min) (1)	Brookfield LVT- viskositeetti (KCP) (2)	Ravistelemattoman nesteen erottumis-% (12 viikon jälkeen)				Laivaus- testi (%) (6)		
					40°C lasias- tiassa (3)	huoneen- lämmössä lasias- tiassa (3)	35°C lasias- tiassa (3)	43°C lasias- tiassa (3)		huoneen- lämmössä muovi- astiassa (4)	
5	H ₂ O = 41,0% lisätään 0,1% Al ₂ O ₃ :a kaustisen soodan ensim- mäisen osan kanssa Gel White H = 2,0%	1,27	12'19"	22	6,2	Voimakas dekantoituminen 6 viikon kuluttua				-	
6	H ₂ O = 41,0% Steariinihapon Na-suo- laa = 0,1% Al-stearaatin asemesta	1,30	7'35"	26	4,8	4	4	0	0	8	-

Huomautus: (1)-(4) ja (6) ovat samoja kuin taulukossa 1.

Esimerkki 4

Valmistettiin seuraava geelimäinen tiksotrooppinen neste-
mäinen ADD-koostumus noudattaen samoja yleisiä valmistus-
menetelmiä kuin esimerkissä 1.

<u>Aineosa</u>	<u>Määrä (Vaikuttava aineosa) paino-%</u>
Natriumsilikaatti (47,5-pro- senttinen liuos, jossa suhde $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$)	7,48
Monostearyylifosfaatti	0,16
Dowfax 3B-2	0,37
Thermphos NW	12,0
Thermphos N hexa	12,0
Aluminiumtristearaatti	0,1
Vedetön natriumkarbonaatti	4,9
Kaustinen sooda, liuoksessa 38 % NaOH:a	3,0
Pharmagel Ex Uroclay (Mg/Al-silikaattisavi)	1,25
Natriumhypokloriitin (11-pro- senttinen liuos)	1,0
Vesi	lopun

pH = 12,5-12,9

Koostumukseen voidaan lisätä myös pienempiä määriä parfyymia,
väriä jne.

Patenttivaatimukset

1. Automaattisia astianpesukoneita varten tarkoitettu vesipitoinen tiksotrooppinen koostumus, joka sisältää suunnilleen paino-osissa:

- a) 5-35 % alkalimetallitripolyfosfaattia;
- b) 2,5-20 % natriumsilikaattia;
- c) 0-9 % alkalimetallikarbonaattia;
- d) 0,1-5 % kloorivalkaisuaineen suhteen stabiilia, veteen dispergoituvaa orgaanista aktiivista pesuainetta;
- e) 0,1-5 % kloorivalkaisuaineen suhteen stabiilia vaahtoa hillitsevää ainetta;
- f) kloorivalkaisu yhdistettä sellaisen määrän, että syntyy noin 0,2-4 % vapaata klooria;
- g) 0,1-10,0 % tiksotrooppista sakeuttavaa ainetta, niin että koostumuksen tiksotrooppinen indeksi tulee arvoon noin 2,0-10;
- h) 0-3 % natriumhydroksidia; ja
- i) vettä;

tunnettu siitä, että koostumus lisäksi sisältää

- j) 0,08-0,40 % 8-22 hiiliatomia sisältävän pitkäketjuisen rasvahapon moniarvoista metallisuolaa fysikaalisena stabiloivana aineena, jolloin loppuosa on vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että fysikaalinen stabiloiva aine (j) on 10-20 hiiliatomia sisältävän alifaattisen rasvahapon Mg-, Ca-, Al- tai Zn-suola.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että fysikaalinen stabiloiva aine (j) on 12-18 hiiliatomia sisältävän alifaattisen rasvahapon moniarvoinen metallisuola.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, tunnettu siitä, että fysikaalinen stabiloiva aine (j) on steariinihapon, myristiinihapon, palmitiinihapon, öljyha-

pon, talirasvahapon tai soijarasvahapon moniarvoinen metallisuola tai näiden seos.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, tunnettu siitä, että fysikaalinen stabiloiva aine (j) on aluminiumtristearaatti tai sinkkidistearaatti.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että tiksotrooppinen sakeuttava aine (g) on epäorgaanista kolloidia muodostavaa savea.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että savi on attapulgiittisavea tai smektiittisavea.
8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että sakeuttavan saven määrä on noin 0,1-3 %.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että se sisältää noin 0,5-2 % epäorgaanista kolloidia muodostavaa savea tiksotrooppisena sakeuttavana aineena (g).
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että sen pH on 10,5 - noin 13,5.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että vaahtoa hillitsevä aine (e) on hapanta alkyylifosfaattiesteriä tai alkyylifosfonihappoesteriä, joka sisältää yhden tai kaksi C₁₂₋₂₀-alkyyli-ryhmää, tai niiden seosta, ja että aktiivinen pesuaine (d) on suoraketjuinen tai haarautunut alkalimetalli-mono- ja/tai di-(C₈₋₁₄)-alkyyli-difenyylioksiidi-mono- ja/tai -disulfaatti.
12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että alkalimetallikarbonaatin (c) määrä on noin 2-9 %.
13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että natriumhydroksidin (h) määrä on noin 0,5-3 %.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että sen tiheys on noin $1,29 \text{ g/cm}^3$.
15. Menetelmä, jonka avulla voidaan pestä likaisia astioita automaattisessa astianpesukoneessa, tunnettu siitä, että pannaan likaiset astiat kontaktiin automaattisessa astianpesukoneessa vettä sisältävän pesuliuoksen kanssa, johon on dispergoitu tehokas määrä patenttivaatimuksen 1 mukaista koostumusta, kaatamalla tämä koostumus automaattisen astianpesukoneen jakelusäiliöön, antamalla tämän koostumuksen paksuta jakelusäiliössä ja tämän jälkeen kohdistamalla tähän koostumukseen leikkausvoimia, kuten vesisuihku, astianpesukoneessa.

Patentkrav

1. Vattenhaltig tixotrop komposition för automatiska diskmaskiner, vilken komposition i viktdelar innehåller approximativt:

- a) 5-35 % alkalimetalltripolyfosfat;
- b) 2,5-20 % natriumsilikat;
- c) 0-9 % alkalimetallkarbonat;
- d) 0,1-5 % klorblekningsstabil, vattendispergerbar organisk aktiv detergent;
- e) 0,1-5 % klorblekningsstabil skumdämpningsmedel;
- f) klorblekningsförening i en mängd som bildar ca 0,2-4 % fri klor;
- g) 0,1-10,0 % tixotrop förtjockningsmedel i en sådan mängd att det tixotropa indexet för kompositionen blir ca 2,0-10;
- h) 0-3 % natriumhydroxid; och
- i) vatten;

kännetecknad av att kompositionen ytterligare innehåller

- j) 0,08-0,40 % av ett flervärt metallsalt av en långkedjig fettsyra med 8-22 kolatomer såsom en fysikalisk stabilisator, varvid återstoden utgörs av vatten.

2. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att den fysikaliska stabilisatorn (j) utgörs av Mg-, Ca-, Al- eller Zn-saltet av en alifatisk fettsyra med 10-20 kolatomer.

3. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknad** av att den fysikaliska stabilisatorn (j) utgörs av ett flervärt metallsalt av en alifatisk fettsyra med 12-18 kolatomer.

4. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den fysikaliska stabilisatorn (j) utgörs av ett flervärt metallsalt av stearinsyra, myristinsyra, palmitinsyra, oljesyra, talgfettsyra eller sojafettsyra eller en blandning därav.

5. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den fysikaliska stabilisatorn (j) utgörs av aluminiumtristearat eller zinkdistearat.
6. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att det tixotropa förtjockningsmedlet (g) utgörs av oorganisk kolloidbildande lera.
7. Komposition enligt patentkravet 6, **kännetecknad** av att leran utgörs av attapulgitlera eller smektitlera.
8. Komposition enligt patentkravet 6, **kännetecknad** av att mängden av lerförtjockningsmedlet är ca 0,1-3 %.
9. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att den innehåller ca 0,5-2 % oorganisk kolloidbildande lera såsom tixotropt förtjockningsmedel (g).
10. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att dess pH är 10,5 - ca 13,5.
11. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att skumdämpningsmedlet (e) utgörs av en sur alkylfosfatester eller en alkylfosfonsyraester som innehåller en eller två C₁₂-C₂₀-alkylgrupper eller en blandning därav, och av att den aktiva detergenten (d) utgörs av ett rakkedjigt eller grenat alkalimetall-mono- och/eller di-(C₈-C₁₄)-alkyldi-fenyloxid-mono- och/eller -disulfat.
12. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att mängden alkalimetallkarbonat (c) är ca 2-9 %.
13. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att mängden natriumhydroxid (h) är ca 0,5-3 %.
14. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att dess täthet är ca 1,29 g/cm³.

15. Förfarande för rengöring av smutsiga kärl i en automatisk diskmaskin, kännetecknat av att de smutsiga kärlen bringas i en automatisk diskmaskin i kontakt med en vattenhaltig tvättilösning, vari en effektiv mängd av kompositionen enligt patentkravet 1 dispergerats genom att hålla denna komposition i den automatiska diskmaskinens fördelningsbehållare, låta denna komposition förtjockna i fördelningsbehållaren och därefter utsätta denna komposition för skjuvkrafter, såsom en vattenstråle, i diskmaskinen.