



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **172294**

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 11 D 17/02, 3/37

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	884797	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	27.10.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	27.10.88	(30) Prioritet	28.10.87, US, 113562
(41) Alm. tilgj.	02.05.89		
(44) Utlegningsdato	22.03.93		

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

(54) **Benevnelse** Gellignende, tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner samt anvendelse derav

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Gellignende tiksotropt vandig flytende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner som omfatter vann, minst én bestanddel valgt fra gruppen bestående av organisk vaskemiddel, klorblekemiddel, vaskemiddelbygger, sekvestreringsmiddel, skuminhibitorer og blandinger derav, fra 0,5 til 5% silika-anti-film-dannelsemiddel og 2 - 14% av en polyacrylsyrepolymer eller salt derav, og en tilstrekkelig mengde av et tiksotropt fortykningsmiddel til å gi en tiksotropiindeks på 2,5 - 10. Vaskemidlet gir redusert filmdannelse og flekkdannelse på servise, glasstøy, porselen og lignende, særlig i hardt vann, og forblir stabilt mot faseseparasjon.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et gellignende, tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner samt anvendelse av vaskemidlet til oppvask i automatiske oppvaskmaskiner. Vaskemidlet anvendes til rengjøring av servise, glasstøy, porselen og lignende. Oppvaskmidlet inneholder silika som anti-filmdannelsemiddel, polyacrylsyrepolymerbygger, uorganiske byggersalter, klorblekemiddel, blekemiddelstabilisert vaskemiddel og et tiksotropt fortykningsmiddel.

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

Vaskemidlene krever ikke et tilsatt skyllehjelpemiddel, er lagringsstabile, gir ikke utfelling og er lett dispergerbare og hellbare.

Vaskemidlet ifølge oppfinnelsen utgjør en tiksotrop, vandig suspensjon med forbedret fysisk stabilitet. I vaskemidlet anvendes langkjedede fettsyrer, metallsalter av fettsyrer og leire som tiksotrope midler for dannelse av stabile, gellignende, flytende suspensjoner egnet for anvendelse som flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner.

Foreliggende oppfinnelse vedrører særlig vandige flytende vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner med tiksotrope egenskaper, forbedrede anti-filmdannelse- og anti-flekkdannelseegenskaper, og forbedrede fysiske stabilitets-egenskaper, som er lett dispergerbare i vaskemediet slik at det fås effektiv rengjøring av servise, glasstøy, porselen og lignende.

Kommersielt tilgjengelige husholdningsmaskin-oppvaskmidler tilveiebragt i pulverform har flere ulemper, f.eks. ujevn sammensetning, kostbare operasjoner nødvendig ved fremstillingen, tilbøyelighet til sammenklumping under lagring ved høye luftfuktigheter, noe som resulterer i dannelsen av

klumper som er vanskelige å dispergere, støvethet som er en kilde til særlig irritasjon for brukere som lider av allergier, og tilbøyelighet til sammenklumping i oppvaskmaskinens dispenser. Flytende former av slike blandinger kan imidlertid generelt ikke anvendes i automatiske oppvaskmaskiner på grunn av høye skumnivåer, uakseptabelt lave viskositeter og svært høy alkalitet.

I tillegg krever de for tiden anvendte, pulverformede vaskemidler ofte et eget trinn med håndklegning og tørking av servise, glasstøy, porselen og lignende for å unngå at det etterlates uønskede spor eller film av utfelte kalsium- og magnesiumsalter. Anvendelsen av flytende vaskemidler byr på andre problemer. Byggersaltene felles ut ved lagring og redispergeres ikke lett. Blandingene blir også ofte tykkere ved lagring og er ikke lett hellbare.

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

For effektiv bruk er det generelt anbefalt at vaskemidlet for automatiske oppvaskmaskiner, heretter også betegnet ADD, inneholder (1) natriumtripolyfosfat (NaTPP) for å bløtgjøre eller løse opp hardtvannsmineraler og 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 porse-

len, (3) natriumcarbonat, generelt betraktet som en eventua-
litet, for å øke alkalitet, (4) et klorfrigjørende middel
for å hjelpe til ved fjerningen av smussflekker som fører
til vannflekking, og (5) skumfjerner/overflateaktivt middel
5 for å redusere skum, og derved øke maskineffektivitet og til-
føre nødvendig vaskevirkning. Se f.eks. SDS Detergents in
Depth, "Formulations Aspects of machine Dishwashing", Thomas
Oberle (1974). Vaskemidler som kommer opp mot de oven-
for beskrevne blandinger er for det meste væsker eller
10 pulvere. Generelt er det i slike blandinger utelatt hypo-
klorittblekemiddel, ettersom det er tilbøyelig til å reagere
med andre kjemisk aktive bestanddeler, særlig overflate-
aktivt middel, og derved bryte ned det oppslemmende eller
tikso trope middel, og skade effektiviteten av det.

15 I US patentskrift nr. 3 985 668 er det således bekrevet
slipende skuremidler av gellignende konsistens som inne-
holder (1) oppslemmingsmiddel, fortrinnsvis smektitt- og
attapulgittype av leire, (2) slipemiddel, f.eks. silika-
sand eller perlitt og (3) fyllstoff som omfatter pulveriserte
20 polymerer med lav densitet, ekspandert perlitt og lignende,
som har en oppdrift og således stabiliserende virkning på
blandingen i tillegg til å tjene som et volumgivende middel,
hvorved det erstatter vann som ellers ville være tilgjenge-
lig for uønsket supernatantlagdannelse på grunn av utsiving
25 og fasedestabilisering. De ovenfor nevnte er de vesentlige
bestanddelene. Eventuelle bestanddeler omfatter hypokloritt-
blekemiddel, blekemiddelstabilisert overflateaktivt middel og
buffer, f.eks. silikater, carbonater og monofosfater. Byggere,
slik som NaTPP, kan være inkludert som ytterligere eventuelle
30 bestanddeler som gir eller supplerer byggende funksjon som
ikke er tilveiebragt av bufferen, idet mengden av slik bygger
ikke overskrider 5% av hele blandingen, ifølge patentskriftet.
Opprettholdelse av de ønskede nivåer på (mer enn) pH 10 opp-
nåes ved hjelp av buffer/bygger-bestanddelene. Høy pH sies
35 å minimalisere dekomponering av klorblekemiddel og uønsket
reaksjon mellom overflateaktivt middel og blekemiddel. Når
NaTPP er til stede, er det begrenset til 5%, som angitt.
Skumdreper er ikke beskrevet.

I GB patentsøknader nr. 2 116 199A og 2 140 450A er det beskrevet flytende ADD-blandinger med egenskaper som på ønskelig måte kjennetegner tiksotrop struktur av geltype og som omfatter hver av de forskjellige bestanddelene som er nødvendige for effektiv vaskevirkning i en automatisk oppvaskmaskin. Det normalt gellignende vandige vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner med tiksotrope egenskaper omfatter følgende bestanddeler på vektbasis:

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

ADD-blandinger utformet på denne måte er lavtskummende, er lett oppløselige i vaskemediet og mest effektive ved pH-verdier som best bidrar til forbedret rengjøring, dvs. pH 10,5 - 13,5. Blandingene har normal gelkonsistens, dvs. et høyviskøst opakt gelé-lignende materiale med Bingham-plastisk karakter og således forholdsvis høye flytespenninger. Følgelig er det nødvendig med en bestemt skjærkraft for å starte opp eller øke strømming, slik som ville bli oppnådd med den omrørte dispenserbeholder i en oppstartet automatisk oppvaskmaskin. Under slike betingelser fluidiseres blandingen hurtig og dispergeres lett. Når skjærkraften avbrytes, vender den flytende blanding hurtig tilbake til en høyviskøs, Bingham-plastisk tilstand nært opp mot sin tidligere konsistens.

I US patentskrift nr. 4 511 487 er det beskrevet en lavtskummende vaskemiddelpasta for oppvaskmaskiner. Sammensetningen er basert på en blanding av fint oppdelt hydratisert natriummetasilikat, en aktiv klorforbindelse og et for-

tykningsmiddel som er et skifret silikat av hektorittypen. Små mengder ikke-ioniske tensider og alkalimetallcarbonater og/eller -hydroxyder kan anvendes.

Det vises også til GB patentskrift nr. 2.185.037. I dette patentskrift beskrives tiksotrope, vandige vaskemidler for automatiske oppvaskmaskiner som inneholder en langkjedet fettsyre som et tiksotropt fortykningsmiddel.

Videre vises det til NO patentskrift nr. 169.083. I dette patentskrift beskrives et vandig, flytende, tiksotropt, leireholdig oppvaskmiddel som omfatter et metallsalt av en langkjedet fettsyre og en polyacrylsyrepolymer eller salt derav, som stabiliseringsmiddel.

De tiksotrope vandige flytende vaskemidlene ifølge foreliggende oppfinnelse overvinner mange av de tidligere problemer forbundet med pulvervaskemidler og flytende vaskemidler. På grunn av tilsetningen av en liten effektiv mengde av et silika som anti-filmdannelsemiddel og polyacrylsyrepolymer eller salt derav som bygger til blandingen er det ikke påkrevet med et tilsatt skyllehjelpemiddel, og håndklegnidning og tørking er ikke påkrevet for å oppnå tørre, skinnende rene serviser, glass, kopper og spisebestikk. Det tiksotrope vandige flytende vaskemiddel har den ytterligere fordel ved å være stabilt, ikke-utfellende ved lagring og lett redispergerbart. De flytende blandinger ifølge foreliggende oppfinnelse er lett hellbare, lett utmålbare og plasseres lett vint i oppvaskmaskinene.

En ytterligere og uventet fordel ved tilsetning av silikaen som anti-filmdannelsemiddel til vaskemidlet er at silikaen inhiberer dannelse av brunfarge i oppvaskmaskinen. Den brune farge dannes ved avsetning i oppvaskmaskinen av jern- og/eller manganoxider. Dannelsen av brun farge er et særlig alvorlig problem i områder med hardt vann. Silikaen i blandingen virker på jernet og/eller manganet i vaskevannet slik at avsetning forhindres i oppvaskmaskinen i form av jern- og/eller manganoxider.

Det er et formål ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe et tiksotropt vandig flytende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner som har forbedrede anti-film-

dannelse- og anti-flekkdannelseegenskaper.

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

Et ytterligere formål ved oppfinnelsen er å tilveiebringe et oppvaskmiddel for anvendelse ved vasking av servise, glasstøy, porselen og lignende i en automatisk oppvaskmaskin, som er et tiksotropt vandig flytende vaskemiddel hvor et separat skyllehjelpemiddel ikke er tilsatt eller påkrevet.

Nok et ytterligere formål ved oppfinnelsen er å tilveiebringe et oppvaskmiddel for anvendelse ved vasking av servise, glasstøy, porselen og lignende i en automatisk oppvaskmaskin, som er et vandig flytende vaskemiddel, og hvor serviset, glasstøyet, porselenet og lignende maskintørkes uten at det etterlates spor eller en film.

Det er et ytterligere formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe stabile vandige tiksotrope flytende blandinger, spesielt vaskemiddelblandinger for automatiske oppvaskmaskiner, ved å innlemme i den vandige suspensjon en liten effektiv mengde av et silika-anti-filmdannelsemiddel og polyacrylsyrepolymer eller salt derav som bygger. Det er også tilsatt en mindre mengde av en fettsyre, et metallsalt av en fettsyre og/eller leireholdig tiksotropt fortykningsmiddel som inhiberer utfellingen av de oppslemmede partikler og forhindrer faseparasjon.

Disse og andre formål ved oppfinnelsen som vil forstås lettere ut fra den nærmere beskrivelse av oppfinnelsen nedenunder og foretrukne utførelsesformer derav, oppnåes ved å inkorporere i et vandig flytende vaskemiddel en liten men effektiv mengde av et silika-anti-filmdannelsemiddel og polyacrylsyrepolymer eller salt derav som bygger. Den fysiske stabilitet til blandingen forbedres ved tilsetningen av en fettsyre, et metallsalt av en fettsyre og/eller en leire som tiksotropt fortykningsmiddel. Nærmere bestemt tilveiebringes det i henhold til foreliggende oppfinnelse et gelignende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner hvor det er inkorporert fra 0,5 til 5% av et silika-anti-filmdannelsemiddel og 2 - 14% av en vannopløselig polyacryl-

- syrepolymer eller salt derav som bygger. Silika-anti-film-
dannelsesmidlet har en partikkelstørrelse på 0,1 - 10 μm . Den
vannoppløselige polyacrylsyre eller salt derav har en molekyl-
vekt på 1.000 - 100.000. Videre tilsettes det til blandingen
5 en tilstrekkelig mengde av et tiksotropt fortykningsmiddel til
å gi en tiksotropiindeks på 2,5 - 10, og til å inhibere ut-
felling av de oppslemmede partikler, slik som alkalimetall-
byggersalter, etc.

Således tilveiebringer foreliggende oppfinnelse et gel-
lignende, tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel for auto-
10 matiske oppvaskmaskiner som er kjennetegnet ved at det om-
fatter på vektbasis:

- (a) 5 - 35% vaskemiddelbygger,
(b) 2,5 - 40% natriumsilikat,
15 (c) 0,5 - 5% silika-anti-filmdannelsesmiddel med en
partikkelstørrelse på 0,1 - 10 μm ,
(d) 2 - 14% polyacrylsyrepolymer- eller polyacrylsyre-
polymersalt-bygger med formelen



25 hvor R_1 , R_2 og R_3 kan være like eller forskjellige,
og er hydrogen eller C_1 - C_4 lavere alkyl, M er hydro-
gen eller et alkalimetall, $n = 5 - 1.000$ og polymeren
har en molekylvekt på 1.000 - 100.000,

- (e) 0 - 9% alkalimetallcarbonat,
(f) 0,1 - 5% klorblekemiddelstabil, vandispergerbart,
30 organisk, vaskemiddelaktivt materiale,
(g) 0 - 5% klorblekemiddelstabil skumdemper,
(h) klorblekemiddelforbindelse i en mengde som gir 0,2 -
4% tilgjengelig klor,
(i) tiksotropt fortykningsmiddel i en tilstrekkelig
35 mengde til å gi en tiksotropiindeks på 2,5 - 10,
(j) 0 - 8% natriumhydroxyd og
(k) resten vann.

Ifølge oppfinnelsen anvendes det gellignende, tiksotrope,

vandige, flytende vaskemiddel til oppvask i en automatisk oppvaskmaskin med et vandig vaskebad som inneholder en effektiv mengde av vaskemidlet for automatiske oppvaskmaskiner (LADD) som beskrevet ovenfor. Ifølge dette aspektet av oppfinnelsen kan LADD-blandingen lett helles inn i dispenserbeholderen til den automatiske oppvaskmaskin og vil, innen bare noen få sekunder, øyeblikkelig tykne til sin normale gellignende eller pastaaktige tilstand slik at den forblir sikkert innenfor dispenserbeholderen inntil skjærkrefter på nytt påføres, f.eks. ved hjelp av vannsprøyten fra oppvaskmaskinen.

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

LADD-produktene ifølge f.eks. tidligere beskrivelser i de tidligere nevnte GB patentsøknader 2 116 199A og 2 140 450A utviser rheologiske egenskaper evaluert ved å teste produktviskositet som en funksjon av skjærhastighet. Blandingene utviste høyere viskositet ved en lavere skjærhastighet, og lavere viskositet ved en høy skjærhastighet, idet dataene indikerer effektiv fluidisering og geldannelse godt innenfor de skjærhastigheter som finnes i standard oppvaskmaskiner. I praksis betyr dette forbedrede egenskaper med hensyn til helling og bearbeiding, samt utsiving i maskinens dispenserbeholder, sammenlignet med tidligere kjente vask- eller gel-ADD-produkter. For påsatte skjærhastigheter svarende til 3 - 30 rpm, varierte viskositetene (Brookfield) tilsvarende fra ca. 10.000 - 30.000 cps til ca. 3000 - 7000 cps, målt ved værelsetemperatur ved hjelp av et LVT Brookfield viskosimeter etter 3 minutter under anvendelse av en spindel nr. 4. En skjærhastighet på 7,4 sek⁻¹ svarer til en spindelrpm på ca. 3. En omtrentlig 10-ganger økning i skjærhastighet gir ca. en 3- til 9-ganger reduksjon i viskositet. Blandingene ifølge oppfinnernes tidligere oppfinnelse utviser således terskelfluidiseringer ved lavere skjærhastigheter og i betydelig større utstrekning når det gjelder trinnvis tiltagende økninger i skjærhastighet i forhold til trinnvis tiltagende reduksjon i viskositet. Denne egenskap hos LADD-produktene ifølge den tidligere oppfinnelse er oppsummert i form av en tiksotropiindeks (TI) som er forholdet mellom den tilsynelatende viskositet ved 3 rpm og ved 30 rpm. De tidligere

kjente blandinger har en TI på 2 - 10. LADD-blandingene bør oppvise vesentlig og hurtig tilbakevending til tidligere konsistens ved hvilende tilstand når skjærkraften avbrytes.

Når det gjelder tilsynelatende viskositet, er det blitt konstatert at så lenge som viskositeten ved værelsetemperatur ($22^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$) målt i et Brookfield viskosimeter HATD under anvendelse av en spindel nr. 4 ved 20 rpm er mindre enn ca. 20.000 cps, kan blandingen lett ristes slik at en tiksotrop blanding lett kan "fluidiseres" eller "flytendegjøres" for å la produktet bli dispensert gjennom en konvensjonell utklemningsflaske eller annen passende dispenser.

Foreliggende oppfinnelse er basert på den overraskende oppdagelse at vesentlig forbedrede anti-filmdannelse- og anti-flekkdannelseegenskaper kan oppnås ved å tilsette til det tiksotrope vandige flytende vaskemiddel en liten effektiv mengde av silika-anti-filmdannelsemiddel og polyacrylsyrepolymer eller salt derav som bygger. Den fysiske stabilitet, dvs. motstandevnen mot faseseparasjon, utfelling, etc., kan oppnås ved å tilsette til blandingen en liten effektiv mengde av et tiksotrop fortykningsmiddel eller stabiliseringsmiddel.

Silika-anti-filmdannelsemiddelmaterialene som kan anvendes er et dampet eller utfelt syntetisk eller naturlig silika. Silikaen kan være amorf eller krystallinsk.

Silikamaterialet som anvendes kan inneholde opp til 0,1 - 5% alumina, (Al_2O_3), vanligvis opp til 0,5 - 3%, og mer vanlig ca. 1% alumina, basert på vekten av silika.

Et foretrukket silikamateriale er Syloid® 244 som er amorf silika.

Et annet foretrukket silikamateriale er Huber® Zeo 49 som er amorf silika og som inneholder ca. 1% alumina (Al_2O_3). Tilstedeværelsen av så lite som 1% Al_2O_3 er funnet å hjelpe til å redusere hydrolysen og etterfølgende oppløselighet av silikaen i det høyalkaliske vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner.

Partikkelstørrelsen til silikamaterialet som anvendes, er viktig for oppnåelse av de ønskede anti-filmdannelseegenskaper.

Silikapartiklene som anvendes, er fint oppdelt og har en

partikkelstørrelse på 0,10 - 10 μm , fortrinnsvis 0,50 - 8 μm , og helst 1,0 - 5,0 μm . Silikapartiklene med denne størrelse og i den mengde som her er anvendt, er ikke slippende.

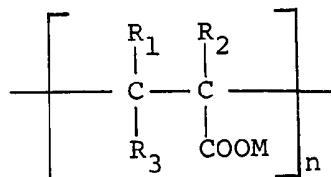
De fint oppdelte silikamaterialpartikler i oppvaskvannet virker til å koagulere proteinholdige partikkelformede smuss og holde dem i suspensjon, idet polyacrylsyrepolymeren eller saltet derav virker som et anti-redeponeringsmiddel som forhindrer dem fra å avsettes på det rene glass og servise.

Mengden av silikaholdige anti-filmdannelsemiddel som kan anvendes for å oppnå den ønskede forbedring i filmdannelse og flekkdannelse, vil avhenge av hardheten til vannet, den vaskemiddelaktive forbindelse, de uorganiske salter og andre ADD-bestanddeler. Det silikaholdige anti-filmdannelsemiddel er særlig effektivt i hardt vaskevann med f.eks. 300 ppm hardhet eller mer.

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

Polyacrylsyrepolymerene og saltene derav som kan anvendes, er generelt kommersielt tilgjengelige og beskrevet i korte trekk nedenunder.

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



hvor R_1 , R_2 og R_3 kan være like eller forskjellige og kan være hydrogen, C_1 - C_4 laverealkyl eller blandinger derav. Verdien av n er 5 - 1000, fortrinnsvis 10 - 500, og helst 20 - 100. M er hydrogen eller et alkalimetall som f.eks. natrium eller kalium. Den foretrukne substituent for M er natrium.

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

Polymerisasjonsgraden, dvs. verdien av n , bestemmes generelt av den grense som er forenlig med oppløseligheten av polymeren i vann. De terminale grupper eller endegruppene til polymeren er ikke av avgjørende betydning og kan være

5 H, OH, CH₃ eller et hydrocarbon med lav molekylvekt.

Polyacrylsyrepolymerene og saltene derav har en molekylvekt på 1.000 - 100.000, fortrinnsvis 15.000 - 50.000, og spesielt foretrukket 2.000 - 10.000.

Bestemte polyacrylsyrepolymerer som kan anvendes, omfatter "Acrysol LMW" acrylsyrepolymerer, slik som "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. Acrylsyrepolymerene med lav molekylvekt kan f.eks. ha en molekylvekt

10 på 1000 - 10.000. En annen polyacrylsyrepolymer som kan anvendes, er "Alcosperse 110" som er et natriumsalt av et organisk polycarboxylat, og som har en molekylvekt på ca. 100.000.

De ovenfor nevnte polyacrylsyrepolymerer og salter derav kan lages ved å bruke fremgangsmåter som er kjent innen

20 teknikken, se f.eks. US patentskrift nr. 4 203 858.

Mengden av polyacrylsyrepolymerer eller saltbygger som kan anvendes for å oppnå den ønskede forbedring i anti-film-dannelse- og anti-flekkdannelseegenskaper, vil avhenge av

25 vannets hardhet, den vaskemiddelaktive forbindelse, de uorganiske saltene og de øvrige ADD-bestanddelene.

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

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

De tiksotrope fortykningsmidler eller oppslemningsmidler som kan anvendes i overensstemmelse med foreliggende

35 oppfinnelse for å tilveiebringe det vandige medium med de tiksotrope egenskaper, kan være organiske, f.eks. fettsyre eller flerverdige metallsalter av fettsyre eller uorganiske kolloiddannende leirematerialer. De tiksotrope fortyknings-

midler bør være stabile overfor høy alkalitet og stabile overfor klorblekemiddelforbindelser, slik som natriumhypokloritt. De foretrukne tiksotrope fortykningsmidler omfatter fettsyrene, de flerverdige metallsaltene av fettsyrer og de uorganiske, kolloiddannende leirer av smektitt- og/eller attapulgittpene. Mengden av det tiksotrope fortykningsmiddel som anvendes vil avhenge av det bestemte fortykningsmiddel som anvendes, men tilstrekkelig fortykningsmiddel tilsettes til blandingen til at blandingen får en tiksotropiindeks på 2,5 - 10.

De foretrukne tiksotrope fettsyrefortykningsmidler er de høyere alifatiske fettmonocarboxylsyrene med fra 8 til 22 carbonatomer, fortrinnsvis fra 10 til 20 carbonatomer og spesielt foretrukket fra 12 til 18 carbonatomer, inkludert carbonatomet i carboxylgruppen til fettsyren. Det alifatiske radikal kan være mettet eller umettet, og kan være rettkjedet eller forgrenet. Rettkjedede mettede fettsyrer er foretrukket. Blandinger av fettsyrer kan anvendes, slik som de som er utvunnet fra naturlige kilder, slik som talgfettsyre, kokosnøttfettsyre, soyabønnefettsyre, etc., eller fra syntetiske kilder som er tilgjengelige fra industrielle produksjonsprosesser.

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

Mengden av fettsyrefortykningsmidlet som skal til for å oppnå de ønskede verdier for tiksotropi og fysisk stabilitet, vil avhenge av slike faktorer som type fettsyre, vaske-middelaktiv forbindelse, uorganiske salter, spesielt TPP, andre LADD-bestanddeler, samt de forventede lagrings- og transportbetingelser.

Generelt er imidlertid mengdene av det tiksotrope fettsyremiddel som kan anvendes, i området fra 0,03 til 0,5%, fortrinnsvis fra 0,03 til 0,2%, spesielt foretrukket fra 0,05 til 0,15%, som gir den ønskede langvarige stabilitet og fravær av faseseparasjon.

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

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

Generelt kan metallene være til stede i den toverdige eller femverdige tilstand. Fortrinnsvis anvendes metallsaltene i sine høyere oxydasjonstilstander. For LADD-blandingene, samt for enhver annen anvendelse hvor blandingen ifølge oppfinnelsen vil eller kan komme i kontakt med artikler som brukes til håndteringen, lagringen eller serveringen av matvareprodukter, eller som på annen måte kan komme i kontakt med eller bli konsumert av folk eller dyr, bør naturligvis metallsaltet velges ut ved å ta i betraktning toksisiteten til metallet. For dette formål er kalsium- og magnesiumsaltene spesielt godt foretrukket som generelt sikre matadditiver.

Mange av disse metallsaltene er kommersielt tilgjengelige. F.eks. er aluminiumsaltene tilgjengelige i trisyreform, f.eks. aluminiumstearat som aluminiumtristearat, $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$. Monosyresaltene, f.eks. aluminiummonostearat, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$, og disyresaltene, f.eks. aluminiumdistearat, $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$, og blandinger av to eller tre av mono-, di- og trisyresaltene kan anvendes for de metallene, f.eks. Al, som har valenser på +3, og blandinger av mono- og di-syresaltene kan anvendes for de metallene, f.eks. Zn, som har valenser på +2. Det er mer foretrukket at disyrene av de +2-verdige metaller og trisyrene av de +3-verdige metaller, tetrasyrene av de +4-verdige metaller og penta-syrene av de +5-verdige metaller, anvendes i overveiende mengde. F.eks. bør minst 30%, fortrinnsvis minst 50%, særlig foretrukket fra 80 til 100%, av det samlede metallsalt være i den høyest mulige oxydasjonstilstand, dvs. at hvert av de mulige valensstedene er okkupert av en fettsyrerest.

Metallsaltene er som nevnt ovenfor, generelt kommersielt tilgjengelige, men kan fremstilles lett ved f.eks. forsåpning av en fettsyre, f.eks. animalsk fett, 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 alum,
alumina, etc.

Kalsiumstearat, dvs. kalsiumdistearat, magnesiumstearat, dvs. magnesiumdistearat, aluminiumstearat, dvs. aluminium-
5 tristearat og sinkstearat, dvs. sinkdistearat, er de foretrukne flerverdige fettsyresalt-stabiliseringsmidlene. Metallsalter av blandede fettsyrer, slik som de naturlig forekommende syrer, f.eks. kokossyre, samt blandede fettsyrer som skriver seg fra en kommersiell produksjonsprosess, anvendes også med
10 fordel som en billig men effektiv kilde for den langkjedede fettsyre.

Mengden av fettsyresalt-stabiliseringsmidlene som skal til for å oppnå den ønskede bedring av fysisk stabilitet, vil avhenge av slike faktorer som typen av fettsyresaltet, typen
15 og mengden av det tiksotrope middel, den væskemiddelaktive forbindelse, de uorganiske salter, spesielt TPP, de øvrige LADD-bestanddelene, samt de forventede lagrings- og transportbetingelser.

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

I foreliggende oppfinnelse kan det også anvendes de vanlige uorganiske tiksotrope fortykningsmidler av leire. Fortykningsmidlene av leire kan anvendes i små mengder i kombinasjon med fortykningsmidlene av fettsyre eller i kombina-
30 sjon med fortykningsmidlene av flerverdige metallsalter av fettsyrer. Fortykningsmidlene av leire kan imidlertid anvendes i seg selv som de tiksotrope fortykningsmidler.

De foretrukne fortykningsmidler av leire omfatter de uorganiske, kolloiddannende leirer av smektitt- og/eller
35 attapulgittypene.

Smektittleirer omfatter montmorillonitt (bentonitt), hektoritt, attapulgitt, smektitt, saponitt og lignende. Montmorillonittleirer er foretrukket og er tilgjengelige under slike varemerker som "Thixogel nr. 1" og "Gelwhite GP, H",

etc., og "Eccagum GP, H", etc. Attapulgittleirer omfatter materialene som er kommersielt tilgjengelige under handelsnavnet "Attigel", dvs. "Attigel 40", "Attigel 50" og "Attigel 150". Blandinger av smektitt- og attapulgittypene i vektforhold på 4:1 - 1:5 er også anvendbare her. Fortyknings- eller oppslemmingsmidler av de ovenfor nevnte typer er godt kjent innen teknikken, og er beskrevet f.eks. i US patentskrift nr. 3 985 668. Slipemidler eller poleringsmidler bør unngås i LADD-blandingene, ettersom de kan ødelegge overflaten på fint servise, krystall og lignende.

Når det anvendes i blanding med fettsyrene eller det flerverdige metallsaltene av fettsyrer, brukes de tiksotrope fortykningsmidler av leire i mengder på 0,1 - 3%, fortrinnsvis 0,1 - 2,5%, og helst i mengder på 0,1 - 2%.

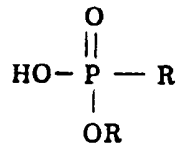
Når de tiksotrope fortykningsmidler av leire anvendes alene som det tiksotrope fortykningsmiddel, kan de brukes i mengder på 1,5 - 8 vekt%, fortrinnsvis 2 - 5 vekt% av blandingen.

Generelt står LADD-effektivitet i direkte forhold til (a) tilgjengelige klormengder, (b) alkalitet, (c) oppløselighet i vaskemedium og (d) skumhinhibering. Det er her foretrukket at pH i LADD-blanding er minst 9,5, helst fra 10,5 til 13,5, og aller helst minst 11,5. Ved de forholdsvis lavere pH-verdier er LADD-produktet for viskøst, dvs. faststofflignende, og fluidiseres således ikke lett under de skjærkraftnivåer som skapes i dispenserbeholderen under normale driftsbetingelser for maskinen. Det er således ofte påkrevet med tilsetning av NaOH for å øke pH til de ovenfor nevnte områder, og for å øke strømbarhetsegenskaper. Tilstedeværelsen av karbonat er også ofte påkrevet ettersom det virker som en buffer og hjelper til å holde det ønskede pH-nivå. Overskudd karbonat må imidlertid unngås ettersom det kan forårsake dannelse av nållignende krystaller av karbonat og derved skade stabiliteten, tiksotropien og/eller vaskewirkningen av LADD-produktet, samt skade dispenserbarheten til produktet fra f.eks. utklemningsflasker. Kaustisk soda (NaOH) tjener den ytterligere funksjon å nøytralisere fosforsyreester- eller fosfonsyreester-skumdemper når slik er til

stede. Det er typisk med 0,5 - 3 vekt% NaOH og 2 - 9 vekt% natriumcarbonat i LADD-blandingen, selv om det bør legges merke til at tilstrekkelig alkalitet kan tilveiebringes ved hjelp av NaTPP og natriumsilikat.

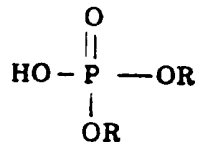
5 NaTPP kan anvendes i LADD-blandingen i et område fra 8 til 35 vekt%, fortrinnsvis 20 - 30 vekt%, og bør fortrinnsvis være fri for tungmetall som er tilbøyelig til å dekomponere eller inaktivere det foretrukne natriumhypokloritt og andre klorblekemiddelforbindelser. NaTPP kan være vannfri
10 eller hydratisert, inkludert det stabile hexahydrat med en hydratasjonsgrad på 6, svarende til ca. 18 vekt% vann eller mer. I betraktning av stabiliteten til hexahydratet er faktisk tilstedeværelsen av noe hydratasjonsvann svært effektiv, det antas at den tjener til å danne krystaller av det
15 stabile hexahydrat som fremskynder hydratasjon og oppløseliggjøring av de gjenværende NaTPP-partikler. Dersom bare hexahydratet anvendes, kan vaskemiddelproduktet bli for flytende. Dersom omvendt bare det vannfrie NaTPP anvendes, kan produktet i noen tilfeller bli for tykt og derfor uegnet.
20 Spesielt foretrukne LADD-blandinger oppnåes f.eks. når det anvendes et 0,5:1 2:1 vektforhold mellom vannfri og hexahydratisert NaTPP, idet verdier på ca. 1:1 er særlig foretrukket.

Skuminhibering er viktig for å øke oppvaskmaskinens
25 effektivitet og minimalisere destabiliserende virkninger som kan oppstå på grunn av tilstedeværelsen av for mye skum i oppvaskmaskinen under bruk. Skum kan reduseres tilstrekkelig ved passende utvelgelse av typen og/eller mengden av vaskemiddelaktivt materiale, den viktigste skumproduserende bestanddel.
30 Graden av skum er også noe avhengig av hardheten til vaskevannet i maskinen, hvorved passende regulering av andelene av NaTPP som har en bløtgjørende virkning på vann, kan hjelpe til å gi den ønskede grad av skuminhibering. Det er imidlertid generelt foretrukket å ta med en klorblekemiddelstabil skumdemper eller -inhibitor. Særlig effektiv er alkylfosfonsyreesterne med formelen
35



5

som er tilgjengelig f.eks. som PCUK-PAE, og spesielt de sure alkylfosfatesterne med formelen



10

som er tilgjengelig f.eks. som SAP og LPKn-158, hvor én av eller begge R-gruppene i hver estertype uavhengig av hverandre kan være en C₁₂-C₂₀ alkylgruppe. Blandinger av de to typene, eller eventuelle andre klorblekemiddelstabile typer, eller blandinger av mono- og di-estere av den samme type, kan anvendes. Spesielt foretrukket er en blanding av mono- og di-C₁₆-C₁₈ sure alkylfosfatestere, slik som monostearyl/distearyl sure fosfater 1,2/1. Når disse anvendes, er det vanlig med 0,01 - 5 vekt%, fortrinnsvis 0,1 - 5 vekt%, spesielt 0,1 - 0,5 vekt%, av skumdemper i blandingen, idet vektforholdet mellom vaskemiddelaktiv bestanddel (d) og skumdemper (e) generelt ligger i området 10:1 - 1:1, og fortrinnsvis 4:1 - 1:1. Andre skumfjernere som kan anvendes, omfatter f.eks. de kjente silikoner.

Selv om hvilken som helst klorblekemiddelforbindelse kan anvendes i blandingene ifølge oppfinnelsen, slik som diklorisocyanurat, diklormetylhydantoin eller klorert TSP, er det foretrukket med alkalimetall-, f.eks. kalium-, lithium-, magnesium- og spesielt natriumhypokloritt. Blandingen inneholder tilstrekkelig klorblekemiddelforbindelse til å gi 0,2 - 4,0 vekt% tilgjengelig klor, bestemt f.eks. ved surgjøring av 100 deler av blandingen med overskudd salt-
syre. En oppløsning som inneholder 0,2 - 4,0 vekt% natriumhypokloritt, inneholder eller gir grovt regnet den samme prosentandel tilgjengelig klor. En oppløsning som inneholder

35

0,8 - 1,6 vekt% natriumhypokloritt, inneholder 0,8 - 1,6 vekt% tilgjengelig klor og er spesielt foretrukket. F.eks. kan det med fordel anvendes natriumhypoklorittoppløsning (NaOCl) med fra 11 til 13% tilgjengelig klor i mengder på 3 - 20%, fortrinnsvis 7 - 12%. Natriumsilikatet som gir alkalitet og beskyttelse av harde overflater, slik som glasur og mønster på fint porselen, anvendes i en mengde i området fra 2,5 til 40 vekt%, fortrinnsvis 10 - 35 vekt%, i blandingen. Ved de større mengder som her er angitt, f.eks. ved mengder som er større enn ca. 10 vekt%, gir silikatet også forøkt anti-flekkdannelsevirkning. Natriumsilikatet tilsettes generelt i form av en vandig oppløsning, fortrinnsvis med et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold på 1:2,2 - 1:2,8, f.eks. 1:2,4. Mesteparten av de øvrige bestanddelene i blandingen, spesielt NaOH, natriumhypokloritt og skumdemper, kan også tilsettes i form av en vandig dispersjon eller oppløsning.

Vaskemiddelaktivt materiale som her er anvendbart, må være stabilt i nærvær av klorblekemiddel, spesielt hypoklorittblekemiddel, og det er foretrukket med vanndispergerbart overflateaktivt middel av typene organisk anionisk, amino-oxyd, fosfinoxyd, sulfoxyd eller betain, idet de førstnevnte anioniske er mest foretrukket. De anvendes i mengder i området fra 0,1 til 5%, fortrinnsvis 0,3 - 2,0%. Særlig foretrukne overflateaktive midler er de rettkjedede eller forgrenede alkalimetall-mono- og/eller -di(C_{8-14})-alkyldifenyl-oxyd-mono- og/eller -disulfater, kommersielt tilgjengelige f.eks. som Dowfax® 3B-2 og Dowfax® 2A-1.

I tillegg bør det overflateaktive middel være forenlig med de øvrige bestanddelene i blandingen. Andre egnede overflateaktive midler omfatter de primære alkylsulfater, alkylsulfonater, alkylaryl-sulfonater og sekundære alkylsulfater. Eksempler omfatter natrium- C_{10} - C_{18} -alkylsulfater, slik som natriumdodecylsulfat og natriumtalgalkoholsulfat; natrium- C_{10} - C_{18} -alkansulfonater, slik som natrium-hexadecyl-1-sulfonat og natrium- C_{12} - C_{18} -alkylbenzensulfonater, slik som natriumdodecylbenzensulfonater. De tilsvarende kaliumsalter kan også anvendes.

Som andre egnede overflateaktive midler eller vaske-

midler, har diaminoxidholdige overflateaktive midler vanligvis formelen R_2R^1NO , hvor hver R er en laverealkylgruppe, f.eks. methyl, og R^1 er en langkjedet alkylgruppe med 8 - 22 carbonatomer, f.eks. en lauryl-, myristyl-, palmityl- eller cetylgruppe. I stedet for et aminoxyd kan det anvendes et tilsvarende overflateaktivt fosfinoxyd, R_2R^1PO , eller sulfoxyd RR^1SO . Overflateaktive betainforbindelser har vanligvis formelen $R_2R^1N-R''COO^-$, hvor R'' er en lavere alkylengruppe med 1 - 5 carbonatomer. Bestemte eksempler på disse overflateaktive midler er lauryldimethylaminoxid, myristyldimethylaminoxid, de tilsvarende fosfinoxyder og -sulfoxyder, og de tilsvarende betainer, inkludert dodecyldimethylammoniumacetat, tetradecyldiethylammoniumpentanoat, hexadecyl-dimethylammoniumhexanoat og lignende. Av hensyn til biologisk nedbrytbarhet bør alkylgruppene i disse overflateaktive midler være rettkjededede, og slike forbindelser er foretrukket.

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

Mengden av vann som er inneholdt i disse blandingene bør selvsagt være hverken så høy at den gir urimelig lav viskositet og fluiditet, eller så lav at den gir urimelig høy viskositet og lav strømbarhet, idet tiksotrope egenskaper i begge tilfeller reduseres eller ødelegges. En slik mengde bestemmes lett ved rutineforsøk i ethvert bestemt tilfelle, og varierer generelt fra 25 til 75 vekt%, fortrinnsvis 50 - 65 vekt%. Vannet bør også fortrinnsvis være avionisert eller bløtgjort. Disse vannmengdene i blandingen omfatter vannet tilsatt som deler av de flytende oppløsninger av andre bestanddeler, men omfatter ikke bundet vann, f.eks. vannet i NaTPP-hexahydrat.

Andre vanlige bestanddeler kan være tatt med i disse blandingene i små mengder, generelt mindre enn 3 vekt%, slik som parfyme, hydrotrope midler slik som natriumbenzen-, natriumtoluen-, natriumxylen- og natriumcumensulfonatene, preserveringsmidler, fargestoffer og pigmenter og lignende, som alle selvsagt er stabile overfor klorblekemiddelforbindelse og høy alkalitet (egenskaper ved alle bestanddelene).

Spesielt foretrukket for farging er de klorerte fthalo-
cyaniner og polysulfider av aluminiumsilikat som gir henholds-
vis tiltalende grønne og blå farger.

De flytende ADD-blandinger ifølge oppfinnelsen an-
5 vendes lett på kjent måte til vasking av serviser, glass,
kopper, spisebestikk og lignende i en automastisk oppvask-
maskin som er forsynt med en passende vaskemiddeldispenser,
i et vandig vaskebad som inneholder en effektiv mengde av
blandingen.

10 Ved en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen ut-
formes det vandige flytende oppvaskmiddel ved å bruke de
nedenunder angitte bestanddeler.

	<u>Bestanddel</u>	<u>Vekt%</u>
15	Alkalimetalltripolyfosfat	10-25
	Natriumsilikat (47,5%)	20-40
	Silika-anti-filmdannelsemiddel	1- 4
	Polyacrylsyrepolymer eller salt derav	3-12
	Alkalimetallcarbonat (vannfritt)	2- 8
20	Klorblekemiddelstabil, vandispergerbart organisk vaskemiddelaktivt materiale	0,5- 3
	Klorblekemiddelstabil skumdemper	0,10- 3
	Klorblekemidelforbindelse	0,2- 4
	Fettsyre som tiksotrop fortykningsmiddel	0,03-0,5
25	Natriumhydroxyd (50%)	2- 6
	Resten vann	

De tiksotrope vandige flytende vaskemidler for auto-
matiske oppvaskmaskiner ifølge foreliggende oppfinnelse kan
30 inneholde vanlige additiver for oppvaskmidler. Blandingene
kan fremstilles med kommersielt tilgjengelige faste pulver-
byggere, og/eller bestanddelene kan blandes og blandingene
oppmales til en ønsket partikkelstørrelse.

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

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

Foreliggende oppfinnelse illustreres ytterligere ved

hjelp av de følgende eksempler.

Eksempel 1

Et tiksotropt vandig flytende vaskemiddel for automa-
5 tiske oppvaskmaskiner utformes av de følgende bestanddeler
i de angitte mengder.

	<u>Bestanddel</u>	<u>Vekt%</u>
	Avionisert vann	24,05
10	"Knapsack LPKN-158" skumdemper (1)	0,16
	Natriumhydroxyd (50%)	5,00
	Natriumcarbonat (vannfritt)	5,00
	Natriumtripolyfosfat (vannfritt)	20,00
	Silika-anti-filmdannelsemiddel (2)	2,5
15	Natriumpolyacrylatpolymer-bygger (3) (A.I.)	8,00
	Stearinsyre som tiksotropt fortykningsmiddel	0,10
	Dowfax® 3B-2 overflateaktivt middel (4)	0,80
	Natriumhypokloritt (11%)	9,10
	Natriumsilikat (1/2,23 - 47%)	<u>25,29</u>
20		100,00

(1) Blanding av mono- og distearyl (C₁₆-C₁₈) alkylestere av
fosforsyre, molforhold 1:1,3.

(2) Silika Syloid® 244 har en partikkelstørrelse på ca. 4 µm.

25 (3) "Alkospense 149", molekylvekt ca. 2000, tilgjengelig som
en 40% oppløsning.

(4) Na-mono- og Na-didecyldifenyletherdisulfonat (45% opp-
løsning).

30 Bestanddelene tilsettes generelt til vannet i den rekke-
følge som er angitt, og omrøres forsiktig inntil en homogen
blanding fåes. Blandingen testes ved å vaske glasstøy og
servise ved en temperatur på 49°C i hardt vann (300 ppm hard-
het) i en automatisk oppvaskmaskin, og den rene og tørkede
35 oppvask finnes å ikke ha noen synlig film og svært få syn-
lige flekker.

Eksempel 2

For å demonstrere virkningen av å tilsette silika-anti-filmdannelsemidlet, fremstilles blandinger med og uten silika-anti-filmdannelsemidlet og sammenlignes med et kommersielt tilgjengelig pulverbaskemiddel.

Blandingene utformes slik at de inneholder de følgende bestanddeler.

	A	B	C
<u>Bestanddel</u>	<u>silikat/ poly- acrylat</u>	<u>Ingen sili- kat/poly- acrylat</u>	<u>Silika/intet poly- acrylat</u>
Avionisert vann	24,05	26,55	32,05
"Knapsack LPKN-158" skumdemper	0,16	0,16	0,16
Natriumhydroxyd (50%)	5,00	5,00	5,00
Natriumcarbonat (vannfritt)	5,00	5,00	5,00
Natriumtripolyfosfat (vannfritt)	20,00	20,00	20,00
Silika (Syloid [®] 244) anti-filmdannelsemidlet	2,50	-	2,50
Natriumpolyacrylatpolymer ⁽¹⁾ (A.I.)	8,00	8,00	-
Stearinsyre som tiksotropt fortykningsmiddel	0,10	0,10	0,10
Dowfax [®] 3B-2 overflateaktivt middel	0,80	0,80	0,80
Natriumhypokloritt (11%)	9,10	9,10	9,10
Natriumsilikat (1/2,23 - 47%)	<u>25,29</u>	<u>25,29</u>	<u>25,29</u>
	100,00	100,00	100,00

(1) "Alcosperse 149".

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

De tre ovenfor angitte blandinger (A), (B) og (C) ble testet og sammenlignet med et kommersielt tilgjengelig pulverbaskemiddel D for automatiske oppvaskmaskiner. Blandingene ble testet i en Kenmore automatisk oppvaskmaskin under anvendelse av fremgangsmåten beskrevet i ASTM D 3566-79, bortsett fra at bare fire vaskesykluser ble brukt. Film- og flekkdannelse ble evaluert i henhold til de følgende skalaer:

Filmvurderingsskala

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

Flekkvurderingsskala

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

15 De oppnådde resultater er gjengitt i tabell 1 neden-
under.

Tabell 1

<u>Blanding</u>	<u>Ytelsevurdering</u>	
	<u>Flekk</u>	<u>Film</u>
20 (A) Silika/polyacrylat	B	1-2
(B) Ingen silika/polyacrylat	B-C	5-6
(C) Silika/intet polyacrylat	B-C	2
(D) Kommersielt vaskepulver	B-C	3-4

Eksempel 3

25 Tiksotrope vandige flytende vaskemidler for automatiske
oppvaskmaskiner ble utformet av de følgende bestanddeler i
de angitte mengder.

30

35

	E	F	G
<u>Bestanddel</u>	<u>silikat/ poly- acrylat</u>	<u>Ingen sili- kat/poly- acrylat</u>	<u>Silika/intet poly- acrylat</u>
5 Avionisert vann	27,64	29,64	32,64
"Knapsack LPKN-158" skumdemper	0,16	0,16	0,16
Natriumhydroxyd (50%)	5,00	5,00	5,00
Natriumcarbonat (vannfritt)	5,00	5,00	5,00
Natriumsilikat (1/2,35 - 43,5%)	25,30	25,30	25,30
10 Natriumtripolyfosfat (vannfritt)	20,00	20,00	20,00
Silika-anti-filmdannelsemiddel ⁽¹⁾	2,00	-	2,00
Natriumpolyacrylat ⁽²⁾ (A.I.)	5,00	5,00	-
Dowfax ^(R) 3B-2 overflateaktivt middel ⁽³⁾	0,80	0,80	0,80
15 Stearinsyre ⁽⁴⁾	0,10	0,10	0,10
Natriumhypokloritt (11%)	<u>9,00</u>	<u>9,00</u>	<u>9,00</u>
	100,00	100,00	100,00

(1) Silika (Huber^(R) Zeo 49) inneholder ca. 1% alumina (Al_2O_3) og har en partikkelstørrelse på ca. 9 μm .

(2) LMW 45 N, molekylvekt ca. 4500, tilgjengelig som en 45% oppløsning av aktiv bestanddel.

(3) Na-mono- og Na-didecyldifenyletherdisulfonat (45% oppløsning).

(4) "Emersol 132".

Bestanddelene tilsettes til vannet generelt i den rekkefølge som er angitt, og det omrøres inntil det fås en homogen blanding. Blandingene testes ved å vaske glåsstøy ved 54°C i hardt vann (300 ppm hardhet).

De to blandingene ble testet og sammenlignet med et kommersielt pulvervaskemiddel H for automatiske oppvaskmaskiner. Blandingene ble testet i en Kenmore automatisk oppvaskmaskin under anvendelse av fremgangsmåten beskrevet i ASTM D 3566-79, bortsett fra at bare fire vaskesykluser ble brukt. Flekk- og filmdannelse evalueres som i eksempel 2, og de oppnådde resultater er gjengitt i tabell 2.

Tabell 2

		<u>Ytelsevurdering</u>	
		<u>flekk</u>	<u>film</u>
	(E) Silika/polyacrylat	A	2
5	(F) Ingen silika/polyacrylat	A	4
	(G) Silika/intet polyacrylat	B	2-3
	(H) Kommersielt vaskepulver	B-C	5-6

Eksempel 4

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

		<u>Bestanddel</u>	<u>Vekt%</u>
		Avionisert vann	34,79
15		Aluminiumstearat som tiksotropt fortykningsmiddel	0,25
		Leire ("Pharmagel H") tiksotropt fortykningsmiddel	1,25
		Natriumsilikat (1/2,4 - 47,5%)	13,73
20		Natriumtripolyfosfat (vannfritt)	12,00
		Natriumtripolyfosfat (hexahydrat)	12,00
		Silika-anti-filmdannelsemiddel	2,00
		Natriumpolyacrylat (molekylvekt 2000)	6,00
		Natriumcarbonat (vannfritt)	7,00
25		Natriumhypokloritt (11%)	7,61
		Dowfax® 3B-2 overflateaktivt middel	0,80
		"Knapsack LPKN-158" skumdemper	0,16
		Natriumhydroxyd (50%)	2,40
		"Graphtol Green"	<u>0,01</u>
30			100,00

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

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

Det tiksotrope vandige flytende vaskemiddel for auto-

matiske oppvaskmaskiner ifølge foreliggende oppfinnelse gir forbedrede filmegenskaper.

5

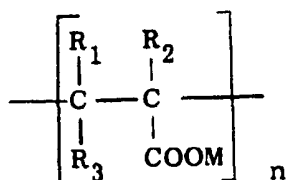
P a t e n t k r a v

1. Gellignende, tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel for automatiske oppvaskmaskiner,

10 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 % vaskemiddelbygger,
 (b) 2,5 - 40 % natriumsilikat,
 (c) 0,5 - 5 % silika-anti-filmdannelsemiddel med en partikkelstørrelse på 0,1 - 10 μm ,
 (d) 2 - 14 % polyacrylsyrepolymer- eller polyacrylsyrepolymersalt-bygger med formelen

15



20

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

25

- (e) 0 - 9 % alkalimetallcarbonat,
 (f) 0,1 - 5 % klorblekemiddelstabilt, vanddispergerbart, organisk, vaskemiddelaktivt materiale,
 (g) 0 - 5 % klorblekemiddelstabil skumdemper,
 (h) klorblekemiddeleforbindelse i en mengde som gir 0,2 - 4 % tilgjengelig klor,
 (i) en tilstrekkelig mengde av et tiksotropt fortykningsmiddel til å gi en tiksotropiindeks på 2,5 - 10,
 (j) 0 - 8 % natriumhydroxyd og
 (k) resten vann.

30

35

2. Vaskemiddel ifølge krav 1,
karakterisert ved at det tiksotrope fortykningsmiddel omfatter en fettsyre med 8 - 22 carbonatomer i en mengde på 0,03 - 0,5 %.

3. Vaskemiddel ifølge krav 1,
karakterisert ved at det tiksotrope fortykningsmiddel omfatter et flerverdig metallsalt av en fettsyre med 8 - 22 carbonatomer i en mengde på 0,2 - 1,0 %.

4. Vaskemiddel ifølge krav 2,
karakterisert ved at det i tillegg omfatter en leire som tiksotropt fortykningsmiddel i en mengde på 0,1 - 3,0 %.

5. Vaskemiddel ifølge krav 3,
karakterisert ved at det i tillegg omfatter en leire som tiksotropt fortykningsmiddel i en mengde på 0,1 - 3,0 %.

6. Vaskemiddel ifølge krav 1,
karakterisert ved at silika-anti-filmdannelsemidlet har en partikkelstørrelse på 0,5 - 8,0 μm .

7. Anvendelse av et gellignende, tiksotropt, vandig, flytende vaskemiddel ifølge krav 1 til oppvask i automatiske oppvaskmaskiner.