



F1000091277B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT 91277(45) Patentti myönnetty
Patent publicerat 10 03 1991

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

C 11D 3/395

(21) Patentihakemus - Patentansökning	870039
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	06.01.87
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	06.01.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	08.07.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.02.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
	07.01.86 US 816835 P

(71) Hakija - Sökande

1. Colgate-Palmolive Company, 300 Park Avenue, New York, N.Y. 10022, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Dixit, Nagaraj S., 7 Berwick Road, Kendall Park, N.J. 08824, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Vesipitoinen tiksotrooppinen automaattiasianpesukoneen pesuainekoostumus, sen valmistusmenetelmä sekä menetelmä astioiden pesemiseksi
Vattenhaltig tixotropisk tvättmedelsammansättning för en automatisk diskmaskin, förfarande för dess framställning samt förfarande för tvättning av diskkärl

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP B 137551 (C 11D 3/395), EP B 30401 (C 11D 7/56), GB B 1321513 (C 23G 1/14),
US A 3684722 (C 11D 7/54), US A 4337163 (C 11D 7/54)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Epäorgaanisia tehoainesuoloja ja muita funktionaalisia epäorgaanisia suoloja, kloorivalkaisuvainetta ja valkaisunkestävää pesuainetta sisältävät vesipitoiset pesuainekoostumukset muutetaan tiksotrooppisiksi automaattisessa astianpesukoneessa käytettäväksi nestämäisiksi koostumuksiksi sisällyttämällä koostumukseen pieniä määriä, noin 0,03 - 0,5 painoprosenttia steariinihappoa tai muuta pitkäketjuista rasvahappoa tai sen alkalimetallisuolaa ilman mitään muuta epäorgaanista kolloidia muodostavaa savea tai muuta tiksotrooppista saostajaa. Koostumukset pysyvät stabiileina kestäen faasinerottumista pitkiä ajanjaksoja laajalla lämpötila-alueella.

Vattenhaltiga tvättmedelsammansättningar innehållande oorganiska buildersalter och andra funktionaliska oorganiska salter, klorblekningsmedel och blekstabilit tvättmedel förvandlas till tixotropiska flytande sammansättningar användbara i en automatisk diskstvättmaskin genom att tillsätta till sammansättningen små mängder, ca 0,03 - 0,5 viktprocent, av stearinsyra eller någon annan långkedjad fettsyra eller dess alkalimetallsalt utan någon annan organisk kolloid bildande lera eller annat tixotropiskt förtjockningsmedel. Sammansättningarna håller sig stabila mot fassetparation för långa tidsperioder vid omfattande temperatursområde.

Vesipitoinen tiksotrooppinen automaattiasastianpesukoneen pesuainekoostumus, sen valmistusmenetelmä sekä menetelmä astioiden pesemiseksi

Esillä oleva keksintö liittyy tiksotrooppisiin vesisuspensioihin, joilla on parannettu fysikaalinen pysyvyys. Vielä erityisemmin keksintö liittyy pitkäketjuisten rasvahappojen käyttöön tiksotrooppisena apuaineena muodostettaessa pysyviä geelimäisiä nestesuspensioita, jotka ovat sopivia käytettäväksi astianpesukoneen pesunestekoostumuksena.

Keksinnön kohteena on vesipitoinen tiksotrooppinen automaattiasastianpesukoneen pesunestekoostumus, jolla on parannettu kemiallinen ja fysikaalinen pysyvyys ja kasvanut näennäinen viskositeetti ja joka on helposti dispergoituva pesuväliaineeseen ruokailuastioiden, lasitavaroiden, posliiniesineiden ja vastaavien tehokkaan puhdistuksen aikaansaamiseksi.

Kaupan olevilla kotitalouskoneastianpesuaineilla, joita on saatavana jauhemuodossa, on useita haittapuolia, esim. epätasainen koostumus. Kalliita toimenpiteitä tarvitaan niiden valmistamisessa. Niillä on taipumus paakkuuntua varastossa korkeissa kosteuspitoisuuksissa, mistä on seurauksena vaikeasti dispergoitavien kokkareiden muodostuminen. Pölyisyys on erityinen ärsytyksen lähde allergioista kärsiville käyttäjille. Lisäksi niillä on taipumus paakkuuntua astianpesukoneen annostelijassa. Tällaisten koostumusten nestemäisiä muotoja ei kuitenkaan voida yleensä käyttää astianpesukoneissa korkeiden vaahtopitoisuuksien, käyttökelvottoman alhaisten viskositeettien ja erittäin korkean alkalisuuden vuoksi.

Viimeaikainen tutkimus- ja kehittelytoiminta on keskittynyt tällaisten koostumusten geelimuotoihin tai "tikotrooppisiin" muotoihin, jotka ovat riittämättömän viskooseja pysyäkseen pesukoneen annostelijan kupissa ja lisäksi jättävät läiskikkäitä jäännöksiä astioille, lasitavaraan, posliiniin ja vastaavaan. Ihanteellisesti tiksotrooppisten puhdistusainekoostumusten

pitäisi olla erittäin viskooseja lepotilassa, luonteeltaan "Bingham-muoveja", ja omata suhteellisen korkea myötöarvo. Kuitenkin leikkausvoiman kohteeksi joutuessaan, kuten ravisteltaessa astiassa tai puristettaessa suun läpi, niiden pitäisi nopeasti muuttua korkeaviskoosiseen/Bingham-muovitiilaan. Samoin pysyvyys on ensisijaisen tärkeää, esimerkiksi faasinerottelusta tai vuotamisesta ei pitäisi olla näkyviä merkkejä pitkän seisomisen jälkeen.

Astianpesukoneessa käytettävien koostumusten tuottaminen geelimuodossa edellä kuvatuin ominaisuuksin on toistaiseksi osoittautunut ongelmalliseksi erityisesti koskien kotitalousastianpesukoneita. Tehokkaan käytön kannalta suositellaan tavallisesti, että astianpesukoneen pesuaine, tästä lähtien APP:ksi kutsuttu, sisältää (1) natriumtripolyfosfaattia (NaTPF) pehmentämään tai sitomaan kovan veden mineraaleja ja emulgoimaan ja/tai peptidoimaan likaa; (2) natriumsilikaattia antamaan tarpeellisen alkalisuuden tehokkaan pesutuloksen aikaansaamiseksi ja suojaamaan hienoa posliinilasitusta ja kuvioita; (3) natriumkarbonaattia, yleensä vapaaehtoisena pidettyä, alkalisuuden lisäämiseksi; (4) klooria vapauttavaa ainetta vesiläikkiä aiheuttavien likatahrojen eliminoimiseksi; ja (5) vaahtoamisenesto/pinta-aktiivista ainetta vaahton välttämiseksi, täten lisäten koneen tehokkuutta ja antaen tarpeellista pesutehoa. Puhdistusaineet, jotka vastaavat suurin piirtein edellä kuvattuja koostumuksia, ovat enimmäkseen nesteitä tai jauheita. Tällaisten raaka-aineiden yhdistäminen tehokkaasti geelimuodossa kotitalouskoneiden käyttöön on osoittautunut vaikeaksi. Yleensä tällaisissa koostumuksissa vältetään hypokloriittivalkaisua, koska se pyrkii reagoimaan muiden kemiallisesti aktiivisten aineosien kanssa, erityisesti pinta-aktiivisen aineosan, täten hajottaen suspendoivan tai tiksotrooppisen aineen ja estäen sen tehokasta toimintaa. Siten US-patenttijulkaisu 4 115 308 käsittää tiksotrooppisen astianpesukonetahnan, joka sisältää suspendoivan aineen, esim. CMC:n, synteettisiä savia tai vastaavia; epäorgaanisia suoloja mukaanluettuna silikaatit, fosfaatit ja polyfosfaatit, pienen

määrän pinta-aktiivista ainetta ja vaahdonalentajaa. Valkaisuaine ei ole mukana. US-patenttijulkaisu 4 147 650 on jonkin verran samankaltainen sisältäen mahdollisesti Cl-(hypokloriitti)-valkaisuaineen, mutta ei orgaanista pinta-aktiivista ainetta tai vaahdonestoainetta. Tuotetta kuvaillaan lisäksi pesuaineseokseksi, jolla ei ole ilmeisiä tiksotrooppisia ominaisuuksia.

US-patenttijulkaisu 3 985 668 kuvaa hankaavia puhdistusaineita, joiden konsistenssi on geelimäinen ja jotka sisältävät (1) suspendoivan aineen, mielellään smektiitin ja atapulgiitin tyyppisen saven, (2) hankaavan aineen, esim. silikahiekan tai perliittin ja (3) täytteen, joka käsittää kevyttiheksisiä jauhemaisia polymeerejä, laajennettua perliittia ja vastaavia, joilla on kimmoisuutta ja siten stabiloiva vaikutus koostumukseen sen lisäksi, että ne toimivat massaa antavana aineena siten korvaten veden, joka on muuten tarjolla ei-toivotun pintakerroksen muodostuessa vuotamisen ja faasien pysymättömyyden ansiosta. Edellä mainitut aineosat ovat välttämättömiä. Mahdolliset aineosat käsittävät hypokloriittivalkaisuaineen, valkaisuunkestävän pinta-aktiivisen aineen ja puskurin, esim. silikaatit, karbonaatit ja monofosfaatit. Suolanmuodostajia, kuten NaTPF, voidaan sisällyttää edelleen mahdollisina aineosina tuottamaan tai lisäämään suolanmuodostuskykyä, jota puskurit eivät tuota, tällaisen suolanmuodostajan määrän pysyessä alle 5 % koko koostumuksesta patentin mukaan. Haluttujen (yli) pH 10 - tasojen ylläpito saadaan aikaan puskurin-/suolanmuodostajakomponenteilla. Korkean pH:n sanotaan minimoivan kloorivalkaisuaineen hajoamisen ja ei-toivotun vuorovaikutuksen pinta-aktiivisen aineen ja valkaisuaineen välillä. Mukana ollessaan NaTPF rajoitetaan 5 %:iin kuten on mainittu. Vaahdontappajaa ei ole mukana.

GB-patenttihakemuksiin 2 116 199A ja 2 140 450A, jotka molemmat on merkitty Colgate-Palmoliven nimiin, sisältyy nestemäisiä APP-koostumuksia, joilla on mielellään tiksotrooppista, geelimäistä rakennetta kuvaavia ominaisuuksia ja jotka sisältävät kukin eri aineosat, jotka ovat tarpeellisia astianpesukoneen tehokkaan pesusuorituksen kannalta. Normaalisti geelimäinen vesipitoinen astianpesukoneen pesuainekoostumus, jolla on tikso-

trooppisia ominaisuuksia, sisältää seuraavat aineosat paino-osina:

- (a) 5-35 % alkalimetallitripolyfosfaattia;
- (b) 2,5-20 % natriumsilikaattia;
- (c) 0-9 % alkalimetallikarbonaattia;
- (d) 0,1-5 % kloorivalkaisun kestävä, veteen dispergoituvaa orgaanista pesuaktiivisuutta omaavaa ainetta;
- (e) 0-5 % kloorivalkaisun kestävä vaahdonestoainetta;
- (f) kloorivalkaisuainetta määränä, joka antaa 0,2-4 % vapaasta kloorista;
- (g) tiksotrooppista sakeuttajaa määränä, joka on riittävä antamaan koostumukselle tiksotrooppisen indeksin luokkaa 2,5-10; ja
- (h) natriumhydroksidia tarpeen mukaan pH:n säätämiseen.

Näin formuloidut APP-koostumukset ovat matalavaahtoisia, helposti liukenevia pesunesteeseen ja tehokkaimmillaan pH-arvoissa, jotka toimivat parhaiten parannetun pesutapahtuman aikaansaamiseksi, nimittäin pH:ssa 10,5-13,5. Koostumuksilla on yleensä geelikonsistenssi, ne ovat esim. erittäin viskoosia opaalia hyytelömäistä ainetta, jolla on Binghamin muovin luonne ja siten suhteellisen korkeat myötöarvot. Sen seurauksena tarvitaan tietty leikkausvoima virtauksen aloittamiseksi tai lisäämiseksi, jollainen voitaisiin saada energialla ladatun astianpesukoneen liikutellussa annostelukupissa. Tällaisissa olosuhteissa koostumus nesteytyy nopeasti ja on helposti dispergoitavissa. Kun leikkausvoima katkaistaan, nestekoostumus muuttuu nopeasti korkeaviskoosiseksi Binghamin muovin tilaan muistuttaen läheisesti aikaisempaa koostumustaan.

US-patenttijulkaisu 4 511 487 kuvaa matalavaahtoista astianpesukoneiden pesutahnaa. Patentoidulla tiksotrooppisella puhdistusaineella on vähintään 30 Pa:n viskositeetti 20°C:ssa määritettynä rotaatioviskosimetrillä kierrosnopeudella 5 kierrosta minuutissa. Koostumus perustuu hienosti jakautuneen natriummetasilikaattihydraatin, aktiiviklooriyhdisteen ja saostusapuaineen seokseen, joista jälkimmäinen on liuskamainen silikaatti

hektoriittityyppiä. Pientä määrää neutraaleja tensidejä ja alkalimetallikarbonaatteja ja/tai hydroksideja voidaan käyttää.

Orgaanisten savien muodostumista savien (kuten bentoniitin ja hektoriitin) vuorovaikutuksessa orgaanisten yhdisteiden kanssa kuten kvaternääristen ammoniumsuolojen, on myös kuvattu (W.S. Mardis, JAOCS, Vol. 61, n:o 2, s. 328 (1984)).

Vaikka näillä edellä kuvatuilla nestemäisillä APP-kaavayhdistelmillä ei olisikaan enemmän tai olisi vain vähän edellä kuvattuja puutteita, on todettu varsinaisessa käytössä, että tarvitaan vielä edelleen parannuksia fysikaalisessa pysyvyydessä tuotteen varastointikestävyyden ja siten kuluttajan hyväksymisen lisäämiseksi.

US-patenttijulkaisun 4 752 409 mukaan tiksotrooppisten nestemäisten savipohjaisten kaavayhdistelmien fysikaalista pysyvyyttä parannetaan lisäämällä siihen pieniä määriä esim. 0,02-1 paino-% pitkäketjuisen rasvahapon polyvalenttia metallisuolaa kuten alumiinistearaattia.

Kun savimaisen saostusaineen ja rasvahapposuolastabilisaattorin yhdistelemällä on todettu olevan tyydyttävä pitkän ajan stabiilisuus, kuten faasinerottumisen välttyminen 12 viikon tai pitempiä ajanjaksoja, on saven lisäämisellä näihin kaavayhdistelmiin useita haittapuolia.

Esim. käytettäessä savimaista saostusainetta on eri aineosien lisäämisjärjestys ja prosessiolosuhteiden tarkistaminen koostumusten muodostamisen aikana kriittistä haluttujen tiksotrooppisten ominaisuuksien ja alhaisten vaahtoamistaipeusten aikaansaamiseksi. Lisäksi savimaiset saostusaineet ovat kalliita aineita ja voivat lisätä tuntuvasti lopullisen tuotteen kustannusta kuluttajalle. Joissakin tapauksissa savimaiset saostusaineet saattavat itse asiassa olla haittana puhdistuksen kokonaissuorituksessa.

Tämän seurauksena keksinnön tarkoituksena on tuottaa automaattiasiastianpesukoneeseen tarkoitettuja pysyviä tiksotrooppisia vesisuspensioita, joilla on parantunut fysikaalinen pysyvyys ja reologiset ominaisuudet ja joissa vältetään savimaisten saostusaineiden käyttöä.

Keksinnön toisena tarkoituksena on tuottaa tiksotrooppisia nestemäisiä astianpesuainekoostumuksia, joilla on alennetut tiksotrooppisen saostusaineen tasot vaikuttamatta haitallisesti yleensä korkeisiin viskositeetteihin alhaisilla leikkausnopeuksilla ja alhaisiin viskositeetteihin korkeilla leikkausnopeuksilla, mikä on luonteenomaista haluttujen tiksotrooppisten ominaisuuksien ollessa kyseessä.

Laajemmin keksinnön tarkoituksena on tuottaa automaattiasiastianpesukonetta varten pysyviä vesipitoisia tiksotrooppisia, muita kuin savipohjaisia koostumuksia, erityisesti nestemäisiä pesuainetahnoja tai geelejä sisällyttämällä savettomaan vesisuspensioon pieni määrä rasvahappoa, joka pystyy estämään suspendoituneiden osasten laskeutumisen ja estämään faasien erottumisen.

Nämä ja muut keksinnön päämäärät, jotka ymmärretään paremmin seuraavasta yksityiskohtaisesta keksinnön ja sen haluttujen suoritusmuotojen kuvauksesta saadaan aikaan sisällyttämällä vesipitoiseen pesunestekoostumukseen pieni mutta tehokas määrä muuta kuin savi- tai polymeerimuotoista tiksotrooppista ainetta, joka on pitkäketjuinen, 8-22 hiiliatomia sisältävä rasvahappo tai tällaisen dimeeri tai trimeeri.

Rasvahappo estää tehokkaasti suspendoituneiden osasten laskeutumisen, kuten alkalimetallimuodostajasuolojen, jne. ilman minäkään saven, polymeerin tai muiden saostusaineiden apua.

Keksinnön mukaiselle tavallisesti geelimäiselle vesipitoiselle automaattiasiastianpesukoneen pesuainekoostumukselle, jolla on tiksotrooppisia ominaisuuksia, on täten tunnusomaista se, että se sisältää paino-osina:

- (a) 5-35 % alkalimetallitripolyfosfaattia;
- (b) 2,5-40 % natriumsilikaattia;
- (c) 0-9 % alkalimetallikarbonaattia;
- (d) 0,1-5 % kloorivalkaisun kestäväää, veteen dispergoituvaa orgaanista pesuaineaktiivista ainetta;
- (e) 0-5 % kloorivalkaisun kestäväää vaahdonestoainetta;
- (f) kloorivalkaisuyhdistettä määränä, joka tuottaa noin 0,2-4 % käytettävissä olevaa klooria;
- (g) 0,03-0,5 % alifaattista rasvahappoa, jossa on 8-22 hiiliatomia, tämän dimeeriä tai trimeeriä, sekä
- (h) 0-8 % natriumhydroksidia;
- (i) koostumuksen loppuosan ollessa vettä

Keksinnön kohteena on myös menetelmä yllä määritellyn automaattiasianpesukoneen pesuainekoostumuksen valmistamiseksi. Menetelmän mukaan koostumuksen komponentit (a)-(h) sekä koostumuksen loppuosan muodostava vesi yhdistetään ja sekoitetaan tasaiseksi, homogeeniseksi seokseksi.

Keksinnön kohteena on edelleen menetelmä likaantuneiden astioiden pesemiseksi automaattisessa astianpesukoneessa vesikylvyssä, johon on dispergoitu tehokas määrä nestemäistä astianpesukoneen pesuainekoostumusta (NAPK), joka on määritelty yllä. Tämän keksinnön näkökohdan mukaan NAPK-koostumusta voidaan helposti kaataa astianpesukoneen annostelijan kuppiin ja se sakeene vain muutamissa sekunneissa asianmukaisesti normaaliin geelimäiseen tai tahnamaiseen olomuotoonsa pysyäkseen turvallisesti annostelijan kupissa, kunnes leikkausvoimia kuten pesukoneen vesisuihkua taas käytetään siihen.

Keksintöä kuvaillaan nyt yksityiskohtaisemmin sen erityisten suoritusmuotojen avulla ja seuraavan piirroksen avulla jossa

kuvio on graafinen esitys kahden eri kaavayhdistelmän tikso-trooppisesta indeksistä esillä olevan keksinnön mukaan ja samalla saostetusta nestemäisestä astianpesukoneen pesuainekoostumuksesta kerrottuna GB-patentissa 2 140 450A.

Aikaisemmat GB-julkaisut 2 116 199A ja 2 140 450A sekä US-patenttijulkaisu 4 752 409 esittävät parantuneita reologisia ominaisuuksia arvioituina testaamalla tuotteen viskositeettia leikkausnopeuden funktiona. Koostumuksilla oli korkeampi viskositeetti alhaisella leikkausnopeudella ja alempi viskositeetti korkealla leikkausnopeudella, tietojen osoittaessa tehokasta nesteytymistä ja geeliytymistä hyvin standardiastianpesukoneen leikkausnopeuksien alueella. Käytännössä tämä tarkoittaa parannettuja valumis- ja prosessointiominaisuuksia samoin kuin vähemmän vuotoa koneen annostelukupista verrattuna aikaisempiin neste- ja geelimäisiin APP-tuotteisiin. Käytetyillä 3-30 rpm:ää vastaavilla leikkausnopeuksilla viskositeetit (Brookfield) olivat vastaavasti alueella noin 10 000 - 30 000 cp:sta noin 3000 - 7000 cp:een mitattuina huoneen lämpötilassa LVT-Brookfield-viskosimetrillä 3 minuutin kuluttua käyttäen n:o 4:n sukkulaa. Leikkausnopeus $7,4 \text{ s}^{-1}$ vastaa kierrosnopeutta noin 3 rpm. Noin kymmenkertainen kasvu leikkausnopeudessa aiheuttaa noin 3-9-ker-taisen aleneman viskositeetissa. Hakijan aikaisemman keksinnön koostumuksilla on täten nesteytymiskynnykset alemmilla leikkausnopeuksilla ja merkittävästi suuremmassa määrin puhuttaessa leikkausnopeuden differentiaalisen kasvun suhteesta viskositeetin differentiaaliseen laskuun. Tämä aikaisemman keksinnön NAPK-tuotteiden ominaisuus on koottuna tiksotrooppisen indeksin termin (TI), joka on näennäisen viskositeetin suhde 3 rpm:ssa ja 30 rpm:ssa. Aikaisemmilla koostumuksilla on TI 2:sta 10:een. NAPK-koostumuksilla tulisi olla merkittävä ja nopea paluu aikaisempaan lepotilan konsistenssiin, kun leikkausvoima keskeytetään.

Kun tiksotrooppisen indeksin TI määrittäminen näennäisen viskositeetin suhteena 3 ja 30 rpm:ssa toimii tyydyttävänä tuotteen käyttökelpoisuuden mittana, jatkotutkimus ja kokemus on osoittanut, että luotettavampi tiksotrooppisen indeksin mitta ja tuotteen käyttökelpoisuuden mitta nestemäisenä APP:nä saadaan määrittämällä tiksotrooppisuus hysteresisilmukan pinta-alamittana alla kuvatuissa olosuhteissa piirtämällä leikkausvoima S leikkausnopeuden funktiona leikkausnopeuden kasvaessa 0:sta maksimiarvoonsa ja sitten palatessa nolnaan. Mitä suurempi

hysteresis loopin pinta-ala sitä suurempi on tiksotrooppinen indeksi. Näennäisen viskositeetin avulla on myös osoitettu, että niin kauan kuin viskositeetti huoneenlämpötilassa ($22^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$) mitattuna Brookfield viskosimetrillä HATD käyttäen sukkulaa numero 4 20 rpm:ssä on vähemmän kuin noin 20 000 cp, koostumusta voidaan helposti ravistaa niin, että tiksotrooppinen koostumus nesteytyy tai "muuttuu juoksevaksi" mahdollistaakseen tuotteen annostelun tavallisen puristettavan putken, pullon tai muun kätevän annostelijan kautta.

Esillä oleva keksintö perustuu siihen hämmästyttävään havaintoon, että samat tai paremmat reologiset ominaisuudet ja fysikaalinen pysyvyys, esim. faasin erottelun ja laskeutumisen kesto jne. voidaan saavuttaa kuten näissä aikaisemmin nestemäisissä vesipitoisissa APP-koostumuksissa merkittävästi pienemmin kustannuksin ja ilman erityisiä prosessivaatimuksia lisäämällä koostumukseen pieni mutta tehokas määrä pitkäketjuista rasvahappoa savimaisen saostusaineen asemasta ja mikäli käytetään, myös rasvahapon metallisuolaa. Samaan aikaan voidaan saavuttaa parannuksia laikkuuntumisessa ja kalvon muodostumisessa (esim. vähemmän pilkkuja ja vähemmän pintakalvoa).

Esimerkkinä parantuneista reologisista ominaisuuksista verrattuna standardisaveen perustuvaan tiksotrooppiseen neste-APP:hen viitataan liitteenä olevaan piirrookseen, joka on leikkausvoiman S kuva leikkausnopeuden, η , funktiona savipohjaiselle, joka perustuu NAPP:seen (3 paino-% savea) (käyrä 1) ja kahteen samantyyppiseen NAPP-koostumukseen, joissa savi korvataan 0,06 %:lla steariinihappoa (käyrä 2) tai 0,08 %:lla steariinihappoa (käyrä 3). Leikkausvoima, S , mitataan staattisessa kokeessa käyttäen Haake RV-3 laitetta varustettuna koaksiaalisella kupilla. Näyte asetetaan ulompaan kuppiin ja kone pyörittää sisempää kuppia lisääntyvästi korkeammilla leikkausnopeuksilla maksimiin 113 s^{-1} ja sitten asteittain alenevilla leikkausnopeuksilla nolnaan. Tulos piirtyy automaattisesti leikkausvoimana. Kokeet suoritettiin käyttäen MV II sensorisysteemiä (vakion arvot, $A=3,76 \text{ Pa}$, $M=0,9 \text{ s}^{-1}$). Tuloksena saatavien käyrien

välinen pinta-ala kunkin näytteen osalta on tiksotropian mitta, suurempien pinta-alojen osoittaessa korkeampaa tiksotropiaa. Kunkin näytteen myötöpiste voidaan myös määrittää kuvion osoittamista käyristä, myötöpiste on maksimivoima käyrällä leikkausvoima leikkausnopeuden funktiona. Samaan aikaan fysikaalinen pysyvyys on sellainen, että vielä kuuden viikon kuluttua tai myöhemmin, lämpötila-alueilla ulottuen lähes jäätymispisteestä 40°C:een ja enemmän, rasvahapposaostusaineita sisältävät koostumukset eivät käy läpi näkyviä faasin erottumisia.

Keksinnössä käytettävät pitkäketjuiset rasvahapot ovat alifaattisia korkeampia monokarboksyylihappoja, joilla on noin 8-22 hiiliatomia, vielä mieluummin noin 10-20 hiiliatomia ja erityisen mielellään noin 12-18 hiiliatomia, rasvahapon karboksyylin hiiliatomi mukaanluettuna. Hapon dimeeriä tai trimeeriä voidaan myös käyttää. Alifaattinen radikaali voi olla tyydytetty tai tyydyttymätön ja voi olla suora tai haarautunut. Suoraketjuista tyydyttynyttä rasvahappoa pidetään parempana. Rasvahappojen seoksia voidaan käyttää, kuten sellaisia, joita saadaan luonnon lähteistä, kuten talirasvahappoa, kookosrasvahappoa jne., tai synteettisistä lähteistä saatavia teollisista valmistusprosesseista.

Siten esimerkit rasvahapoista, joita voidaan käyttää saostusaineina saven tai polymeeristen saostusaineiden asemasta, sisältävät esim. dekaanihapon, lauriinihapon, dodekaanihapon, palmiittiinihapon, myristiinihapon, steariinihapon, öljyhapon, eikosaanihapon, talirasvahapon, kookosrasvahapon, soijarasvahapon ja näiden happojen seokset. Lisäksi voidaan käyttää myös näiden happojen dimeerejä ja trimeerejä. Steariinihappoa ja sekoitettuja rasvahappoja, esim. kookosrasvahappoa, pidetään parhaana.

Tässä spesifioitujen monokarboksyylirasvahappojen hiiliketjun pituuksien puitteissa tuotteen viskositeetti pyrkii alenemaan, kun monokarboksyylirasvahapon hiiliatomien lukumäärä alenee. Moniemäksisten karboksyylihappojen dimeereille tai trimeereille ei havaita säännönmukaisia suuntia.

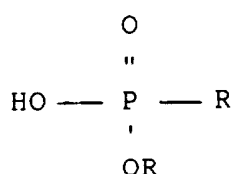
Rasvahapposakeuttajan määrä haluttujen tiksotrooppisten arvojen ja fysikaalisen pysyvyyden saavuttamiseksi riippuu sellaisista tekijöistä kuin rasvahapon luonteesta, pesuaineaktiivisesta komponentista, epäorgaanisista suoloista, erityisesti TPF:stä, muista NAPP-aineosista samoin kuin myös oletetuista varastointi- ja laivausolosuhteista.

Yleensä kuitenkin tiksotrooppisen rasvahappoaineen määrät alueella noin 0,03-0,5 %, mielellään noin 0,03-0,2 %, erityisen mielellään noin 0,03-0,08 % antavat pitkäaikaisen pysyvyyden ja pitävät faasinerottumisen poissa seisomisen tai kuljetuksen aikana sekä matalissa että korkeissa lämpötiloissa kuten kaupallisesti hyväksyttävältä tuotteelta vaaditaan.

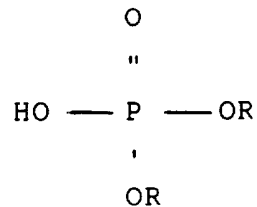
Yleensä NAPP:n teho on suoraan verrannollinen (a) käytettävissä olevan kloorin tasoon, (b) alkaliniteettiin, (c) liukoisuuteen pesuväliaineeseen ja (d) vaahdonestoon. Tässä NAPP-koostumuksen pH:n tulee mieluummin olla vähintään noin 9,5, vielä parempi on noin 10,5-13,5 ja mieluiten vähintään noin 11,5. Suhteellisen alhaisilla pH:n arvoilla NAPP-tuote on liian viskoosia, esim. kiinteän kaltaista ja siten ei helposti nesteytyvää annostelijan kupissa syntyvillä leikkausvoiman tasoilla tavallisissa koneen käyttöolosuhteissa. Itse asiassa koostumus menettää paljon ellei kaikkea tiksotrooppisesta luonteestaan. NaOH:n lisääminen on siten usein tarpeellista pH:n nostamiseksi edellä mainittujen rajojen sisälle ja virtausominaisuuksien lisäämiseksi. Karbonaatin läsnäolo on usein myös tarpeellinen tässä, koska se toimii puskurina auttaen säilyttämään halutun pH-tason. Karbonaattiylimäärää tulee kuitenkin välttää, koska se saattaa aiheuttaa neulamaisten karbonaattikiteiden muodostumisen, siten huonontaan NAPP-tuotteen stabilisuutta, tiksotrooppisuutta ja/tai pesuainetehoa, samoin kuin huonontaan tuotteen annosteltavuutta esim. puristettavista putkilopulloista. Lipeä (NaOH) ollessaan mukana toimii edelleen neutraloiden fosfori- tai fosfonihappoesterivaahdonestoaineen. Noin 0,5-3 paino-% NaOH ja noin 2-9 paino-% natriumkarbonaattia NAPP-koostumuksessa ovat tyypillisiä, vaikkakin tulisi huomata, että NaTPF ja natriumsilikaatti saattavat tuottaa tarvittavan alkaalisuuden.

NaTPF:ia voidaan käyttää NAPP-koostumuksessa alueella noin 8-35 paino-%, mieluiten noin 20-30 paino-% ja sen tulisi mieluiten olla puhdasta raskasmetallien suhteen, jotka pyrkivät hajottamaan tai inaktivoimaan parempana pidetyt natriumhypoklooriitin ja muut kloorivalkaisuyhdisteet. NaTPF voi olla vedetöntä tai hydraattina mukaan lukien pysyvä heksahydraatti, jonka hydraatioaste on kuusi vastaten noin 18 paino-% tai enemmän vettä. Itse asiassa heksahydraatin stabilisuuden huomioon ottaen jonkin verran vettä mukana on erittäin tehokasta, sitä syöttämällä ajatellaan muodostuvan stabiilin heksahydraatin siemeniä, jotka nopeuttavat jäljellä olevien NaTPF-osasten hydratoitumista ja liukenemista. Jos käytetään vain heksahydraattia, pesuainetuote saattaa olla liian nestemäistä ja sillä saattaa olla liian vähän tai ei ollenkaan tiksotrooppista luonnetta. Kääntäen, jos käytetään vain vedetöntä NaTPF:ää, pesuainetuote saattaa joissakin tapauksissa olla liian paksua ja sen tähden sopimattomaa. Erityisen hyvänä pidettäviä NAPP-koostumuksia saadaan esim. käyttäen 0:1-2:1 painosuhteina vedetöntä suhteessa heksahydraattiseen NaTPF:hen, noin 1:1-arvojen ollessa erityisen hyvänä pidettyjä.

Vaahdoneston merkitys on tärkeää astianpesukoneen tehon noston kannalta ja minimoimaan epästabiloivia vaikutuksia, joita saattaa esiintyä koneen sisältäessä ylimäärin vaahtoa käytön aikana. Vaahtoa voidaan vähentää riittävästi valitsemalla sopivasti tyyppi ja/tai määrä pesuaktiivista ainetta, vaahdonmuodostuksen pääkomponenttia. Vaahdon aste riippuu myös jossain määrin pesuveden kovuudesta koneessa, missä vettä pehmentävän tehon omaavan NaTPF:n suhteiden sopiva soveltaminen saattaa auttaa halutun vaahdoneston asteen tuottamisessa. Kuitenkin yleensä pidetään parempana sisällyttää kloorivalkaisunkestävä vaahdonestoaine tai inhibiittori. Erityisen tehokkaita ovat alkyylifosfonihappoesterit, joiden kaava on



saatavina esim. BASF-Wyandottelta (PCUK-PAE) ja erityisesti alkyylihappofosfaattiesterit, joiden kaava on



saatavina esim. Hookerilta (SAP) ja Knapsackilta (LPKn-158), joissa yksi tai molemmat kunkin tyyppisen esterin R-ryhmät voivat edustaa itsenäisesti C_{12-20} -alkyyli-ryhmää. Voidaan käyttää kahden tyyppin seoksia tai minkä muun tahansa kloorivalkaisun kestävän tyyppin tai saman tyyppin mono- ja diestereiden seoksia. Erityisesti hyvänä pidetään mono- ja di- C_{16-18} -alkyylihappofosfaattiestereiden seosta, kuten monostearyyli/distearyylihappofosfaattien seosta 1,2/1 (Knapsack). Näitä käytettäessä 0,01-5 paino-%:n suhteet, mielellään 0,1-5 paino-%:n, erityisesti noin 0,1-0,5 paino-% vaahdonestoainetta koostumuksessa ovat tyypillisiä pesuaktiivisen komponentin (d) painosuhteen vaahdonestoaineeseen (e) ollessa yleensä välillä noin 10:1-1:1 ja mieluummin noin 4:1-1:1. Muihin vaahdonestoaineisiin, joita voidaan käyttää, sisältyvät esimerkiksi tunnetut silikonit.

Vaikkakin mitä tahansa kloorivalkaisuyhdistettä voidaan käyttää tämän keksinnön koostumuksissa, kuten dikloori-isosyanuraattia, diklooridimetyylihydantoinia tai kloorattua TSP:tä, parempana pidetään alkalimetalli-, esim. kalium-, litium-, magnesium- ja erityisesti natriumhypokloriittia. Koostumuksen tulisi sisältää riittävästi kloorivalkaisukomponenttia tuottaakseen noin 0,2-4,0 paino-% saatavilla olevasta kloorista määritettynä esim. happokäsittelmällä 100 osaa koostumusta ylimäärällä suolahappoa. Liuos, joka sisältää noin 0,2-4,0 paino-% natriumhypokloriittia, sisältää tai tuottaa karkeasti saman prosenttisuuden vapaata klooria. Noin 0,8-1,6 paino-% vapaata klooria pidetään erityisen hyvänä. Esim. on edullista käyttää noin 11 - noin 13 % vapaata klooria sisältävää natriumhypokloriittiliuosta määrinä noin 3-20 %, mieluummin 7-12 %.

Natriumsilikaattia, joka antaa alkalisuutta ja suojaa kovia pintoja kuten hienoa posliinin lasitusta ja kuviointia, käytetään määrinä noin 2,5-40 paino-%, mieluummin noin 10-35 paino-%, koostumuksessa. Tässä eritellyillä korkeammilla tasoilla, esim. tasoilla yli noin 10 paino-% silikoni antaa myös lisäntyneen laikkuuntumisenestovaikutuksen. Natriumsilikaatti lisätään yleensä vesiliuoksena, mielellään $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -suhteen ollessa noin 1:2,2-1:2,8, esim. 1:2,4. Useimmat koostumuksen muut komponentit, erityisesti NaOH, natriumhypokloriitti ja vaahdonestoaine voidaan lisätä myös vesidispersioon tai liuoksen muodossa.

Tässä käyttökelpoisen pesuaktiivisen aineen tulee olla pysyvää kloorivalkaisuaineen, erityisesti hypokloriittivalkeaisuaineen, läsnäollessa ja parempana pidetään orgaanisten anionisten, amiinioksidien fosfiinioksidien, sulfoksidien tai betainien veteen dispergoituvia pinta-aktiivisia tyyppisiä, ensin mainittuja anionisia pidettäessä parhaina. Niitä käytetään määrinä, joiden alue on noin 0,1-5 % mieluummin noin 0,3-2,0 %. Erityisesti hyvänä pidettyjä pinta-aktiivisia aineita tässä ovat lineaariset tai haarautuneet alkalimetallien mono- ja/tai di- $(\text{C}_8\text{-}\text{C}_{14})$ -alkyyliidifenyylisulfaattimonon- ja/tai disulfaattit, kaupallisesti saatavina esim. DOWFAX (rekisteröity tavaramerkki) 3B-2 ja DOWFAX 2A-1.

Yleensä parafiinisulfaattit pyrkivät vähentämään elleivät hävittämään tiksotropian, niiden on todettu kohtuuttomasti lisäävän viskositeettia aiheuttaen vakavia leikkausvoimaongelmia. Sen lisäksi pinta-aktiivisen aineen tulisi olla koostumukseltaan muiden aineosien kanssa yhteensopiva. Muita sopivia pinta-aktiivisia aineita ovat primäärit alkyylisulfaattit, alkyylisulfaattit, alkyyliaryylisulfaattit ja sek.-alkyyli-sulfaattit. Esi-merkkeihin sisältyvät natrium- $\text{C}_{10}\text{-}\text{C}_{18}$ -alkyyli-sulfaattit kuten natriumdodekyylisulfaatti ja natriumrasva-alkoholisulfaatti, natrium- $\text{C}_{10}\text{-}\text{C}_{18}$ -alkaanisulfaattit kuten natriumheksadekyyli-1-sulfaatti ja natrium- $\text{C}_{12}\text{-}\text{C}_{18}$ -alkyylibentseenisulfaattit kuten natriumdodekylibentseenisulfaattit. Voidaan käyttää myös vastaavia kaliumsuoloja.

Muina sopivina pinta-aktiivisina aineina tai pesuaineina amiinioksidipesuaineet ovat tyypillisesti rakennetta R_2R^1NO , missä kukin R edustaa alempaa alkyyliryhmää, esim. metyyliä, ja R^1 edustaa pitkäketjuista alkyyliryhmää, jossa on 8-22 hiiliatomia, esim. lauryyli-, myristyyli-, palmityyli- tai setyyliiryhmää. Amiinioksidin asemasta voidaan käyttää vastaavaa pinta-aktiivista ainetta fosfiinioksidia R_2R^1PO tai sulfoksidia RR^1SO . Pinta-aktiiviset betaiinit ovat tyypillisesti rakenteeltaan muotoa $R_2R^1N - R''COO^-$, missä kukin R edustaa alempaa alkyleeniryhmää, jolla on 1-5 hiiliatomia. Erityisiä esimerkkejä näistä pinta-aktiivisista aineista ovat lauryylidimetyyliamiinioksidi, myristyyli-dimetyyliamiinioksidi, vastaavat fosfiinioksidit ja sulfoksidit ja vastaavat betaiinit, mukaanlukien dodekyylidimetyyliammonium-asetatti, tetradekyyli-dietyyliammonium-pentanoaatti, heksadekyylidimetyyliammoniumheksanoaatti ja vastaavat. Biologisen hajojamisen kannalta näiden pinta-aktiivisten aineiden alkyyliryhmien tulisi olla lineaarisia, ja tällaisia yhdisteitä pidetään parempina.

Edellä olevan tyyppisiä pinta-aktiivisiä aineita, kaikki hyvin tunnettuja alallaan, kuvataan esim. US-patenttijulkaisuissa 3 985 668 ja 4 271 030.

Näiden koostumusten sisältämän vesimäärän ei tulisi tietenkään olla niin korkea, että se aiheuttaa kohtuuttoman alhaisen viskositeetin ja juoksevuuden eikä niin matala, että se aiheuttaa kohtuuttoman korkean viskositeetin ja alhaisen juoksevuuden, tiksotrooppisten ominaisuuksien vähetessä tai tuhoutuessa molemmissa tapauksissa. Tällainen määrä määritetään helposti missä tahansa erityistapauksessa rutiinikoejärjestelyin, yleensä alueella noin 25-75 paino-%, mieluummin 55-65 paino-%. Veden tulisi myös mieluummin olla deionisoitua tai pehmennettyä.

Muita tavanomaisia aineosia voidaan sisällyttää näihin koostuksiin pieninä määrinä, yleensä vähemmän kuin noin 3 paino-%; tällaisia ovat hajuste, hydrotrooppiset aineet kuten natriumbentseeni-, tolueeni-, ksyleeni- ja kumeenisulfonaatit, säilöntäaineet, väriaineet ja pigmentit ja muut vastaavat,

kaikkien tietenkin ollessa kloorivalkaisuaineen ja korkean alkalisuuden kestäviä (kaikkien komponenttien ominaisuuksia). Erityisesti värjäykseen hyvänä pidettyjä ovat aluminosilikaatin klooratut ftalosyaniinit ja polysulfidit, jotka saavat aikaan, tässä järjestyksessä miellyttäviä vihreitä ja sinisiä värisävyjä. TiO_2 :ta voidaan käyttää valkaisuun tai sivusävyjen neutralointiin.

Tämän keksinnön nestemäisiä APP-koostumuksia käytetään helposti tunnetulla tavalla astioiden, muiden keittiövälineiden ja vastaavien pesuun astianpesukoneessa, jossa on sopiva pesuaineen annostelija, vesikylvyssä, joka sisältää tehokkaan määrän koostumusta.

Keksintö voidaan toteuttaa käytännössä monin tavoin ja joukko erityisiä suoritusmuotoja kuvaillaan keksinnön havainnollistamiseksi viitaten oheisiin esimerkkeihin.

Kaikki tässä mainitut määrät ja suhteet ovat koostumuksen painoon perustuvia ellei toisin mainita.

Esimerkki 1

Rasvahapposaostusaineen vaikutuksen havainnollistamiseksi valmistetaan nestemäisiä APP-kaavayhdistelmiä eri määrillä rasvahappopohjaista tiksotrooppista saostajaa (kokeet 1, 2 ja 3) taulukon 1 mukaan. Vertailun vuoksi samanlainen koostumus (koe n:o 4) vastaten koostumusta esimerkissä 1 GB-patenttijulkaisussa 2 140 450A valmistetaan mainittuun esimerkkiin liitetyn nettelyn mukaisesti.

Taulukko 1

Komponentti	Koe n:o 1	Koe n:o 2	Koe n:o 3	Koe n:o 4
Vesi	32,99	32,96	32,94	41,92
Steariinihappo	0,03	0,06	0,08	-
Savi (Gel White GP)	-	-	-	3,00
Natriumsilikaatti (47,5 % Na ₂ O:SiO ₂ :n suhteiden 1:2,4 liuos)	25,00	25,00	25,00	13,73
Natriumtripolyfosfaatti (lähes vedetöntä, esim. n. 3 % kosteutta)	12,00	12,00	12,00	12,00
Natriumtripolyfosfaatti- heksahydraatti	12,00	12,00	12,00	12,00
Natriumkarbonaatti (soodatuhkaa)	7,00	7,00	7,00	7,00
Natriumhypokloriitti (13 % vapaata klooria)	7,61	7,61	7,61	7,61
Pinta-aktiivinen aine (DOWFAX 3B-2, 45 % natrium- mono- ja didekyylidi- fenyylioksididisulfonaatin vesiliuos)	0,80	0,80	0,80	0,80
Vahtoamisenestoaine (Knapsack LPKn 158, mono- ja distearyyli (C ₁₆ -C ₁₈)- alkyylifosforihappoeste- reiden seos, moolisuhde noin 1:1,3)	0,16	0,16	0,16	0,16
Lipeäliuos (50 % NaOH)	2,40	2,40	2,40	2,40
Väri (grafitolin vihreä)	0,01	0,01	0,01	0,01
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Kunkin kokeiden n:o 2 ja 3 kaavayhdistelmien näyte ja kaavan (koe n:o 4) vertialusavi altistetaan leikkausvoimamittaukselle käyttäen Haake RV-3-laitetta kuten yllä on esitetty tiksotrooppisen indeksin ja myötöpisteen määrittämiseksi. Tulokset esitetään oheisessa kuviossa, missä käyrä 1 perustuu kokeen n:o 4 näytteelle, käyrä 2 kokeen n:o 2 näytteelle ja käyrä 3 perustuu kokeen n:o 3 näytteelle. Myötöpisteen arvo - leikkausvoiman maksimiarvo, S, näytetään taulukossa 2.

Muita ominaisuuksia näytetään myös taulukossa 2, mukaanluettuina näennäinen viskositeetti, η , mitattuna 24 tuntia vanhasta näytteestä käyttäen Brookfield HATD-viskosimetriä, numero 4:n sukkulaa 20 rpm:ssä ($T=22^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$), tiheys, kapillaarivuotonopeus, stabiilisuus ja sentrifugointi. Kapillaarivuotonopeus (CDR) on stabiilisuuden mitta korkeampaa stabiilisuutta osoittavilla korkeammilla arvoilla. CDR-mittaukset tehdään menetelmällä seuraavasti: Whatman n:o 1 suodatinpaperi, johon on piirretty ympyrä 6,4 cm halkaisijaltaan, asetetaan tasaiselle lasilevyille, 10 cm x 10 cm. Muoviputki, 6,4 cm pitkä 3,4 cm halkaisijaltaan asetetaan pystyasentoon keskusta ympyrässä. Putki täytetään näytenesteellä APP-koostumusta (vuorokauden seisomisen kuluttua). Mitataan aika, jonka liuos tarvitsee tihkuakseen putkesta ja saavuttaakseen piirretyn ympyrän. Aika mitataan ympyrän kolmelta puolelta ja lasketaan keskiarvo. Nopeammat ajat tarkoittavat, että geeli ei pidätä liuotinta (vettä) tarpeeksi, mikä voi sitten vuotaa suodatinpaperiin. Ajat, jotka ovat suurempia kuin noin 7 minuuttia (kaikki näytteet) ovat hyväksyttäviä. Stabiilisuusmittaus tehdään asettamalla näyte lasipulloon huoneenlämpötilaan ja huomioimalla %-erotus neljän viikon kuluttua. Sentrifugointikoe on myös stabiilisuuden mitta. Lasiset sentrifugiputket täytetään yhtä suurilla tilavuuksilla kutakin näytettä ja pyöritetään pystyasennossa, esim. maan suuntaisessa tasossa Sorwallin sentrifugissa 25 minuuttia 500 rpm:ssä. Kirkkaan nesteen tilavuus mitataan. Tulokset ilmoitetaan kirkkaan nesteen paksuuden suhteena näytteen koko paksuuteen kerrottuna 100:lla, esim.

kirkkaan nesteen paksuus x 100. Alemmat luvut ilmaisevat
koko nestepaksuus
suurempaa stabiilisuutta.

Taulukko 2

<u>Ominaisuus</u>	<u>Koe 1</u>	<u>Koe 2</u>	<u>Koe 3</u>	<u>Koe 4</u>
Viskositeetti cP	11 460	10 660	11 260	5100
Myötöpiste dyne/cm ²	-	372	720	392
Tiheys, g/ml	1,35	1,36	1,34	1,37
CDR (minuutteja)	-	8,5	10,0	7,0
Stabiilisuus (4 viikkoa huoneenlämpötilassa) erotus-%	<1,0	0,0	0,0	5,0
Sentrifugointi	<1,0	0,0	0,0	5,0

Taulukon 2 tiedot osoittavat selvästi steariinihappopohjaisten kaavayhdistelmien ylivoimaisen faasinerotusstabiilisuuden. Nämä tulokset kuvion graafisten esitysten osoittamiin tikso-trooppisiin ominaisuuksiin yhdistettyinä havainnollistavat edelleen keksinnön kaavayhdistelmien ylivoimaisuutta astianpesukoneen kupin vuodon suhteen.

Esimerkki 2

Kukin esimerkin 1 kokeiden 1-4 kaavoista testataan pesusuorituksen vertaamiseksi (lasitavaran täplien ja kalvojen muodostuminen) käyttäen Kenmore astianpesukonetta, käyttäen johtovettä lämpötilassa 54°C ja 120 ppm kovuutta. Kokeen suoritus kuvataan standardissa ASTM D 3566-79, paitsi, että vain neljää pesukertaa käytetään. Kalvon- ja täplienmuodostus arvioidaan seuraavilla asteikoilla:

Kalvon arviointiasteikko

1. Paras, ei selvää kalvoa
2. Lievää kalvonmuodostusta, muuttumassa ilmeiseksi
3. Näkyvä kalvo, lisääntymässä
4. Merkittävää ja jatkuvaa kalvon lisääntymistä
5. Kalvonmuodostus muuttumassa laajamittaiseksi
6. Kalvonmuodostus korkeaa, laajamittaista muodostumista
7. Jatkuvan laajamittaisen kalvon lisääntymistä

Täplän arviointiasteikko

- A. Paras - ei täpliä
- B. Hyvin harvoja selviä täpliä
- C. Selviä täpliä
- D. Selvä noin 50 % peittyminen

Tulokset esitetään taulukossa 3:

Taulukko 3

<u>Koe n:o</u>	Suoritusarviointi	
	<u>Täplä</u>	<u>Kalvo</u>
1	B	1,2
2	B,C	1,2
3	B,C	2,3
4	C	2,3

Esimerkki 3

Yllä kuvattujen kaltaisia tuloksia saadaan, jos steariinihappo korvataan isosteariinihapolla, myristiinihapolla, palmitiinihapolla, lauriinihapolla, Emphol-dimeerihapolla tai Emphol-trimeerihapolla (pitkäketjuisia karboksyylihappoja, joita valmistaa yhtiö Emory Chemical, Cleveland, USA).

Paremmän fysikaalisen stabiilisuuden, tiksotropian ja pesusuorituksen lisäksi tämän keksinnön koostumuksilla on lisäksi merkittävä etu siinä, etteivät ne edellytä mitään peräkkäisten aineosien tiettyä lisäysjärjestystä. Kaikki aineosat voidaan lisätä missä järjestyksessä tahansa tai samanaikaisesti yhteen astiaan, sekoittajaan jne. ja sekoittaa kunnes saadaan tasainen homogeeninen seos. Sekoittaminen voidaan suorittaa huoneenlämpötilassa tai korotetussa lämpötilassa. Ei ole tarpeellista sekoittaa mitään aineosista ennalta tai käyttää erilaisia leikkaavia sekoitusolosuhteita.

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoinen tiksotrooppinen automaattiastianpesukoneen pesuainekoostumus, **tunnettu** siitä, että se käsittää painoltaan suunnilleen:

- (a) 5-35 % alkalimetallitripolyfosfaattia,
- (b) 2,5-40 % natriumsilikaattia,
- (c) 0-9 % alkalimetallikarbonaattia,
- (d) 0,1-5 % kloorivalkaisun kestävää, veteen dispergoituvaa orgaanista pesuaktiivista ainetta,
- (e) 0-5 % kloorivalkaisun kestävää vaahdonestoainetta,
- (f) kloorivalkaisuyhdistettä määränä, joka tuottaa 0,2-4 % käytettävissä olevaa klooria,
- (g) 0,03-0,5 % alifaattista rasvahappoa, jossa on 8-22 hiiliatomia, tämän dimeeriä tai trimeeriä sekä
- (h) 0-8 % natriumhydroksidia,
- (i) koostumuksen loppuosan ollessa vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että alifaattisessa rasvahapossa (g) on 10-20 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että rasvahapossa on 12-18 hiiliatomia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että rasvahappo on steariinihappo.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että rasvahappomäärä (g) on noin 0,03-0,2 %.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että rasvahappomäärä (g) on noin 0,03-0,08 %.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kloorivalkaisuyhdiste (f) on natriumhypokloriitti.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää vähintään 0,1 paino-% vaahdonestoainetta (e).

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vaahdonestoaine on alkyylihappofosfaattiesteri tai alkyylifosfonihappoesteri, joka sisältää yhden tai kaksi C₁₂₋₂₀-alkyyliiryhmää, tai näiden seos.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että sen pH on noin 10,5 - 13,5.

11. Menetelmä vesipitoisen tiksotrooppisen, automaattias-tianpesukoneeseen tarkoitettun pesuainekoostumuksen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että pesuainekoostumuksen komponentit, joiden paino-osuudet ovat suunnilleen:

- (a) 5-35 % alkalimetallitripolyfosfaattia,
 - (b) 2,5-40 % natriumsilikaattia,
 - (c) 0-9 % alkalimetallikarbonaattia,
 - (d) 0,1-5 % kloorivalkaisun kestäväää, veteen dispegoituvaa orgaanista pesuaktiivista ainetta,
 - (e) 0-5 % kloorivalkaisun kestäväää vaahdonestoainetta,
 - (f) kloorivalkaisuyhdistettä määränä, joka tuottaa 0,2-4 % käytettävissä olevaa klooria,
 - (g) 0,03-0,5 % alifaattista rasvahappoa, jossa on 8-22 hiiliatomia, tämän dimeeriä tai trimeeriä sekä
 - (h) 0-8 % natriumhydroksidia,
- sekä koostumuksen loppuosan muodostava vesi yhdistetään ja sekoitetaan tasaiseksi, homogeeniseksi seokseksi.

12. Menetelmä likaantuneiden astioiden pesemiseksi automaattisessa astianpesukoneessa, **tunnettu** siitä, että astiat saatetaan astianpesukoneessa vesikylpyyn, johon on dispergoitu tehokas määrä pesuainekoostumusta, joka sisältää painoprosentteina suunnilleen:

- (a) 5-35 % alkalimetallitripolyfosfaattia,
- (b) 2,5-40 % natriumsilikaattia,
- (c) 0-9 % alkalimetallikarbonaattia,

- (d) 0,1-5 % kloorivalkaisun kestäväää, veteen dispergoituvaa orgaanista pesuaktiivista ainetta,
- (e) 0-5 % kloorivalkaisun kestäväää vaahdonestoainetta,
- (f) kloorivalkaisuyhdistettä määränä, joka tuottaa 0,2-4 % käytettävissä olevaa klooria,
- (g) 0,03-0,5 % alifaattista rasvahappoa, jossa on 8-22 hiiliatomia, tämän dimeeriä tai trimeeriä sekä
- (h) 0-8 % natriumhydroksidia,
- (i) koostumuksen loppuosan ollessa vettä.

Patentkrav

1. Vattenhaltig tixotropisk tvättmedelsammansättning för en automatisk diskmaskin, **kännetecknad** av att den innehåller efter vikt ungefär:

- (a) 5-35 % av en alkalimetalltripolyfosfat,
- (b) 2,5-40 % av natriumsilikat,
- (c) 0-9 % av en alkalimetallkarbonat,
- (d) 0,1-5 % av ett klorblekstabil, i vatten dispergerbart, organiskt tvättaktivt medel,
- (e) 0-5 % av ett klorblekstabil skumdämpningsmedel,
- (f) en klorblekningsförening i en mängd som ger 0,2-4 % av tillgänglig klor,
- (g) 0,03-0,5 % av en alifatisk fettsyra med 8-22 kolatomer, dess dimer eller trimer samt
- (h) 0-8 % av natriumhydroxid, varvid
- (i) resten av sammansättningen består av vatten.

2. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att den alifatiska fettsyran (g) innehåller 10-20 kolatomer.

3. Sammansättning enligt patentkrav 2, **kännetecknad** av att fettsyran innehåller 12-18 kolatomer.

4. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att fettsyran är stearinsyra.

5. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att fettsyramängden (g) är cirka 0,03-0,2 %.

6. Sammansättning enligt patentkrav 4, **kännetecknad** av att fettsyramängden (g) är cirka 0,03-0,08 %.

7. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att klorblekningsföreningen (f) är natriumhypoklorit.

8. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att den innehåller minst 0,1 vikt-% av ett skumdämpningsmedel (e).

9. Sammansättning enligt patentkrav 8, **kännetecknad** av att skumdämpningsmedlet är en alkylsyrafosfater eller en alkylfosfonsyraester, som innehåller en eller två C₁₂₋₂₀-alkylgrupper, eller en blandning av dessa.

10. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att dess pH är cirka 10,5-13,5.

11. Förfarande för framställning av en vattenhaltig, tixotropisk, för en automatisk diskmaskin avsedd tvättmedelsammansättning, **kännetecknat** av att tvättmedelsammansättningen komponenter, vilkas viktandelar är ungefär:

(a) 5-35 % av en alkalimetalltripolyfosfat,

(b) 2,5-40 % av natriumsilikat,

(c) 0-9 % av en alkalimetallkarbonat,

(d) 0,1-5 % av ett klorblekstabilt, i vatten dispergerbart, organiskt tvättaktivt medel,

(e) 0-5 % av ett klorblekstabilt skumdämpningsmedel,

(f) en klorblekningsförening i en mängd som ger 0,2-4 % av tillgänglig klor,

(g) 0,03-0,5 % av en alifatisk fettsyra med 8-22 kolatomer, dess dimer eller trimer samt

(h) 0-8 % av natriumhydroxid,

samt vatten som utgör resten av sammansättningen förenas och blandas till en jämn, homogen blandning.

12. Förfarande för tvättning av nedsmutsade diskkärl i en automatisk diskmaskin, **kännetecknat** av att kärnen utsätts i

diskmaskinen för en vattentvätt, i vilken har dispergerats en effektiv mängd av en tvättmedelsammansättning som innehåller i viktprocent ungefär:

- (a) 5-35 % av en alkalimetalltripolyfosfat,
- (b) 2,5-40 % av natriumsilikat,
- (c) 0-9 % av en alkalimetallkarbonat,
- (d) 0,1-5 % av ett klorblekstabilt, i vatten dispergerbart, organiskt tvättaktivt medel,
- (e) 0-5 % av ett klorblekstabilt skumdämpningsmedel,
- (f) en klorblekningsförening i en mängd som ger 0,2-4 % av tillgänglig klor,
- (g) 0,03-0,5 % av en alifatisk fettsyra med 8-22 kolatomer, dess dimer eller trimer samt
- (h) 0-8 % av natriumhydroxid, varvid
- (i) resten av sammansättningen består av vatten.

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

Näytteet:

1. Tyypillinen savituote
2. 0,06 % SA + 25 % silikaatti
3. 0,08 % SA + 25 % silikaatti

