



C (45) Patentti ja rekisteri
Patent maldolat 11 05 1990

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

C 11D 3/00, 3/37
// (C 11D 3/00, 3:06, 3:395)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	853084
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.08.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	12.08.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	14.02.86
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	

13.08.84 US 640483 P

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(71) Hakija - Sökande

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

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Lai, Kuo-Yann, 9 Titus Lane, Plainsboro, N.J., USA, (US)
2. Proulx, Christopher R., 434 C Hamilton Street, Somerset, N.J., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Pesuvaine automaattista astianpesukonetta varten
Tvättmedel för automatiska diskmaskiner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB A 2116199 (C 11D 3/60), GB C 1527706 (C 11D 7/60), US A 4116849 (C 11D 7/54)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tiksotrooppinen vesipitoinen pesuvaine kotitalouksien automaattisissa astianpesukoneissa käytettäväksi sisältää alkali-metallitripolyfosfaattia, dispergoitunutta savea sakeuttavana aineena, kloorivalkaisuyhdistettä ja vesiliukoista polyakrylaattia. Erikoisen hyvänä pidetty polyakrylaatti on natriumpolyakrylaatti, jonka molekyylipaino on välillä noin 1000 - 500 000. Alemman molekyylipainon, esimerkiksi 1000 - 50 000 omaavat polymeerit aiheuttavat vähemmän kalvoa lasien pinnalle.

Ett tiksotropiskt vattenhaltigt tvättmedel för automatiska hushållsdiskmaskiner innehåller alkalimetalltripolyfosfat, dispergerad lera som förtjockningsmedel, klorblekningsförening och en vattenlöslig polyakrylat. En polyakrylat som anses speciellt lämplig är natriumpolyakrylat vars molekylvikt är mellan ca 1000 - 500 000. Polymerer med en lägre molekylvikt, t.ex. 1000 - 50 000 åstadkommer mindre hinna på ytan av glas.

Pesuaine automaattista astianpesukonetta varten

Yksi tämän keksinnön aspekteista koskee vesipitoista tikso-trooppista, automaattisessa astianpesukoneessa käytettävää pesuainetta, joka käsittää nestefaasin, joka on vettä, joka sisältää liuennutta tripolyfosfaattia, silikaattia ja alkali-metalli-ioneja ja dispergoitunutta turpoamatonta savea sa-keuttavana aineena (mieluummin attapulgiittisavea) ja kiinteän faasin, joka on pääasiallisesti natriumtripolyfosfaattia. Seos sisältää mieluummin myös kloorivalkaisuainetta (edulli-sesti liuennutta natriumhypokloriittia) ja valkaisuainetta kestävästä anionista pintajännitystä alentavaa ainetta. Se si-sältää edullisesti myös alkalimetallikarbonaattia.

Nyt on keksitty, että saadaan huomattavasti parannettuja tuloksia, kun lisätään rajoitettu määrä vesiliukoista kalium-yhdistettä, esimerkiksi kaliumsuolaa (tai KOH:ta) seokseen niin, että painosuhde K:Na tulee välille noin 0,04-0,5, mie-luummin noin 0,07-0,4, kuten esimerkiksi noin 0,08 tai noin 0,15. Näin saatu tuote on paljon stabiilimpaa, niin että sillä on vähemmän taipumusta sakeutua haitallisesti tai erottua seoksen vanhetessa, esimerkiksi noin 38°C:ssa. Myös osan nat-riumsuolaa korvaaminen samalla painomäärällä vastaavaa kalium-suolaa antaa tulokseksi huomattavan viskositeetin alenemisen (esimerkiksi mitattuna Brookfield HATD-viskometrin avulla 25°C:ssa, 20 kierr/min, käyttäen kierrintä # 4), paremman stabiilisuuden erottumista vastaan vanhetessa (esimerkiksi huoneenlämmössä) ja ehkäisee suhteellisen suurten kiteiden muodostumisen varastoinnin aikana. Viskositeetin pienenemi-nen tekee valmistuslaitteiden käsittelyn helpommaksi, sen jakelun helpommaksi ja käyttäjälle helpommaksi särkeä tuotteen tikso-trooppinen rakenne (ravistamalla säiliötä, johon se on pakattuna), niin että sitä voidaan kaataa vapaasti kotitalou-nessa käytettävän automaattisen astianpesukoneen pesuaine-säiliöön tai -säiliöihin.

Esillä olevassa keksinnössä ovat aineiden määrasuhteiden

vaihtelurajat painoprosenteissa esim. suunnilleen seuraavat:

- a) 8-35 % alkalimetallitripolyfosfaattia,
- b) 2,5-20 % natriumsilikaattia,
- c) 0-9 % alkalimetallikarbonaattia,
- d) 0,1-5 % kloorivalkaisua kestäväää, veteen dispergoituvaa orgaanista aktiivista pesuainetta,
- e) 0-5 % kloorivalkaisua kestäväää vaahtoamista ehkäisevää ainetta,
- f) kloorivalkaisuyhdistettä sellainen määrä, että aktiivisen kloorin määräksi tulee noin 0,2-4 %, ja
- g) tiksotrooppista sakeuttavaa ainetta riittävä määrä, niin että seoksen tiksotrooppiseksi indeksiksi tulee noin 2,5-10.

Keksinnön oleelliset tunnusmerkit on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa.

Esitetyissä seoksissa on natriumtripolyfosfaatin osuus edullisesti yli 15 % (mieluummin välillä noin 20-25 tai 30 %), natriumsilikaatin osuus on ainakin noin 4 % (kuten välillä noin 5-10 tai 15 %), alkalimetallikarbonaatin osuus on noin 2-6 tai 7 %, kloorivalkaisuaineen osuus on sellainen, että aktiivisen kloorin osuudeksi tulee yli 0,5 % (esim. noin 1-2 % aktiivista klooria), aktiivisen pesuaineen osuus on välillä 0,1-0,5 %. Laskettuna SiO_2 :na on parhaana pidetty natriumsilikaatin osuus noin 3,5-7 % SiO_2 .

Veden osuus seoksissa (mitattuna "Cenco-kosteudenanalysointilaitteella", jossa näyte kuumennetaan infrapunalampan avulla, kunnes se tulee vakiopainoon), on mieluummin välillä noin 40-50 %, vielä edullisemmin noin 43-48 %, kuten noin 44 tai 46 %.

Tässä esitetyissä seoksissa ovat pH-arvot yleensä yli 11 tai 12. Reseptin parhaana pidetyssä tyypissä on seoksen pH, sen jälkeen, kun seos on laimennettu vedellä 0,75 % konsentraatioon, välillä noin 10,7-11,3.

Tässä esitetyt seokset säädetään mieluummin viskositeettinsa suhteen sellaisiksi, että viskositeetit (mitattuina Brookfield HATD-viskometrillä 25°C:ssa, 20 kierr./min. kiertimellä # 4), ovat alemmat kuin noin 8 000 centipoisea ja vielä edulli-

semmin välillä noin 2000 tai 3000-7000 centipoisea, kuten esimerkiksi noin 4000-6000 centipoisea. Viskositeetti ja muut ominaisuudet voidaan mitata useita päiviä (esimerkiksi yksi viikko) sen jälkeen kun seos on valmistettu; sopiva käytäntö on ravistella näytettä ennen sen viskositeetin mittaamista ja antaa viskometrin ensiksi pyöriä noin 90 s ennen lukeman ottoa.

Tässä selostetuilla seoksilla on juoksevuusarvot (yield values) melkoisesti yläpuolella 200 dyneä per cm^2 ja ne formuloidaan mieluummin sellaisiksi, että juoksevuusarvot ovat alle 1100 dyneä/ cm^2 ja yli 300 dyneä/ cm^2 , edullisemmin alle noin 900 dyneä/ cm^2 , kuten noin 400-600 dyneä/ cm^2 . Juoksevuusarvo ilmoittaa leikkausnopeuden, millä tiksotrooppinen rakenne särkyi. Se mitataan Haake RV 12 tai RV 100 rotaatioviskometrillä, jossa käytetään kierrintä MVIP 25°C:ssa leikkausnopeudella, joka nousee lineaarisesti 5 minuutissa (5 min lepokauden jälkeen) nollassa arvoon 20 sekunti⁻¹. Haaken viskometrissä leikataan ohut ainekerros pyörivän sylinterin ja ympäröivän säiliön tiiviisti vieressä olevan sylinterimäisen seinämän välissä. Kuviot 1-3 ovat graafisia esityksiä, jotka on saatu testaamalla tällä tavoin kuvioissa ilmoitettujen kolmen esimerkin aineita, ja piikit Y esittävät juoksevuusarvoja.

Toinen mainitulla Haaken viskometrillä mitattu tekijä on se arvo, mihin seoksen tiksotrooppinen rakenne palautuu. Eräässä mittaustekniikassa 5 min vaiheen jälkeen, jossa edellä mainittu leikkausnopeus nostetaan, pyöriminen hidastetaan nolnaan 5 min aikana, sen jälkeen 30 s lepovaiheen jälkeen pyöriminen nopeutetaan uudestaan ja leikkausnopeus nostetaan lineaarisesti 5 min kuluessa nollassa arvoon 20 sekunti⁻¹. Näin saadaan toinen juoksevuusarvo, so. piikit Y_r kuviossa 1. Tämä toinen (palautunut) juoksevuusarvo on edullisesti ainakin 200 dyneä/ cm^2 , esimerkiksi 50 %, 75 % tai enemmän alussa lasketusta juoksevuusarvosta.

Kuvio 4 on fotomikrograafi (siinä mittakaavassa, joka on ilmoitettuna kuviossa) esimerkin 4 seoksesta.

Seuraavat esimerkit on annettu keksinnön lisävalaisemista varten.

Näissä esimerkeissä on Attagel # 50 jauhattua attapulgiittisavea (hankkija Engelhard Minerals & Chemicals, jonka kaupallisissa esitteissä ilmoitetaan, että se sisältää valmistettuna noin 12 paino-% vapaata kosteutta, joka on mitattu kuumentamalla 104°C:een ja sen B.E.T.-pinta-ala on noin 210 m²/g laskettuna kosteusvapaasta tuotteesta); Graphtol Green on väriainetta; LPKN 158 on vaahtoamista ehkäisevä aine, valmistaja American Holchst (Knapsack), joka sisältää 2:1 seoksen fosforihapon mono- ja di-(C₁₆-C₁₈)-alkyyliestereitä, natriumsilikaatissa on suhde Na₂O:SiO₂ = 1:2,4; Dowfax 3B2 on 45-prosenttista Na-monodekyyli/didekyyli-difenyylioksidid-disulfonaattien vesiliuosta, valkaisua kestävästä anionista pintajännitystä alentavaa ainetta; STPP on natriumtripolyfosfaattia. Ellei toisin ilmoiteta, lisätään STPP hienojakoisen kaupallisen vedettömän aineen muodossa, jonka vesipitoisuus on noin 0,5 %, tällaisessa aineessa on tyypillisesti noin 4,5-6,5 % aineesta pyrofosfaatin muodossa. Käytetty vesi on deionoitua vettä, ellei toisin ilmoiteta.

Esimerkki 1

Seuraavat aineosat lisätään astiaan siinä järjestyksessä kuin on annettu luettelossa ja sekoitetaan konventionaalisella propellityyppisellä laboratoriosekoitinlaitteella. Lämpötilat ja sekoitusajat eri vaiheissa on myös ilmoitettu alla:

	Paino (g)	Lämpötila (°C)
10 % Graphtol vihreä (väri)	5	
54°C vesi	1746	
sula LPKN 158 (vaahtoamista ehkäisevä aine)	8	
Dowfax 3B2 (pintajännitystä alentava aine)	40	
		52 (2 min)
Attagel # 50:n ja TiO ₂ valkoisen väriaineen seos suhteessa 9:1	180	
		50 (1 min)
		49 (3 min)
Kalsinoitu sooda	275	
K ₂ CO ₃	75	
		57 (1 min)
		56 (3 min)
Hienoksi jauhettu STPP-heksahydraatti	750	
		53 (1 min)
		52 (3 min)
		51 (5 min)
47,5-prosenttinen natriumsilikaatin vesiliuos, johon on edeltäksin sekoitettu 50-prosenttista NaOH:n vesiliuosta	421	
	150	
		48 (3 min)
13-prosenttinen NaOCl:n vesiliuos	500	
		42 (3 min)
Hienoksi jauhettu STPP-heksahydraatti	750	42 (1 min)
Kaikkiaan	5000	41,5 (5 min)

Seoksen viskositeetti, joka on mitattu kuten edellä on ilmoitettu, on noin 5000 centipoisea sen jälkeen kun seosta on vanhennettu 3 viikkoa lämpötilassa 38°C ja se on noin 4800 centipoisea 3 kuukauden vanhenemisen jälkeen lämpötilassa 38°C.

Tässä esimerkissä on STPP-heksahydraatin hiukkaskoon jakautuma suunnilleen seuraava:

<u>U.S.S. seula</u>	<u>%</u>
päälle # 10	0
päälle # 40	0
päälle # 100	25,4
päälle # 200	31,5
päälle # 325	16,5
läpäisee # 325	<u>25,9</u>

Esimerkki 2

Valmistettiin seuraavien reseptien mukaiset seokset ja niiden ominaisuudet mitattiin kuten jäljessä ilmoitetaan:

Aineosat sekoitetaan seuraavassa järjestyksessä: vesi, väri, savi, puolet fosfaatista, vaahtoamista ehkäisevä aine, hypokloriitti, natriumkarbonaatti, kaliumkarbonaatti, NaOH, silikaatti, toinen puoli fosfaatista, pintajännitystä alentava aine.

<u>Aineosat</u>	<u>Osuudet</u>				
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	
Savi (attagel 50)	3,285	3,285	3,285	3,285	3,285
STPP	23,0	23,0	17,01	16,5	23,0
Kaliumtripolyfosfaatti	-	-	-	6,5	-
Kaliumpyrofosfaatti	-	-	5,99	-	0
Natriumkarbonaatti	5,0	-	5,0	5,0	2,5
Kaliumkarbonaatti	-	5,0	-	-	2,5
Natriumhypokloriitti (12 %)	9,375	9,375	9,375	9,375	9,375
Natriumhydroksidi (50 %)	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05
Natriumsilikaatti (47,5 %)	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53
Pintajännitystä alentava aine (Dowfax 3B-2)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Vaahtoamista ehkäisevä aine (Knapsack Lp Kn)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Väri	0,381	0,381	0,381	0,381	0,381
Vesi			Loput		

Ominaisuudet

Kapillaarien tyh- jennysaika (min)	8,2	12,1	10,9	11,4	11,2
Viskositeetti (cP) lämpötilassa 38°C vanhenhettaessa					
1 viikko	9080	3100	2900	5120	5400
2 viikkoa	9200	3480	2820	6340	5240
3 viikkoa	9300	3600	3040	6700	6560

Kapillaarien tyhjennysaika on konventionaalinen testi, jossa piirretään 6,8 cm läpimittainen ympyrä 15 cm läpimittaiselle Whatman-levylle, suodatinpaperia kokoa 41, asetetaan muovirengas (3,5 cm sisäläpimitta, 4,2 cm ulkoläpimitta, 6,0 cm korkea) vertikaalisesti, samankeskisesti ympyrän kanssa suodatinpaperille ja rengas täytetään testattavalla seoksella. Seoksen neste absorboituu tällöin suodatinpaperiin ja leviää hitaasti piirrettyyn ympyrään. Aika, joka kuluu siihen, että neste koskettaa ympyrää, mitataan kolmessa ennalta määrättyssä kohdassa ja lasketaan keskimääräinen arvo.

Esimerkki 3

Valmistettiin seuraavien reseptien mukaiset seokset sekoittamalla aineosat ilmoitetussa järjestyksessä. Seoksia sentrifugoidaan sitten 275 G kunnes ei tapahdu enää kirkkaan, erottuneen nestefaasin (jatkuva) volyymin kasvamista, ja saatu neste analysoidaan:

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
Deionoitu vesi	27,106	_____	_____	_____
Väri	0,016	_____	_____	_____
Natriumkarbonaatti	6	4	2	0
Kaliumkarbonaatti	0	2	4	6
STPP	21,106	_____	_____	_____
Deionoitu vesi	14,184	_____	_____	_____
Attagel # 50	4,00	_____	_____	_____
T ₁ O ₂	0,444	_____	_____	_____
50-prosenttinen NaOH:n liuos	2,5	_____	_____	_____
47,5-prosenttinen natrium- silikaatin liuos	13,684	_____	_____	_____
Vaahtoamista ehkäisevä aine	0,16	_____	_____	_____
13-prosenttinen NaOCl:n liuos	10,0	_____	_____	_____
45-prosenttinen pintajänni- tystä alentavan aineen liuos	0,8	_____	_____	_____
	100,00			

Seokset ovat siis identtisiä lukuunottamatta niiden K:Na-suhteita.

Tuotteen ominaisuudet

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
viskositeetti 1 päivän jälkeen huoneenlämmössä	8320	5520	4200	2120
3 viikon jälkeen huoneenlämmössä	8550	6200	4500	2420
kun on vanhennettu 7 viikkoa lämpötilassa 38°C	9400	8000	5600	3400
ominaispaino	1,37	1,37	1,40	1,39

Sentrifugoimalla saadun
nesteen ominaisuudet

Viskositeetti 25°C:ssa suhteessa veteen 1 cP	4,4	4,4	4,8	6,3
% liukoista silikaattia (laskettuna moolisuhteella $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1,2,4$)	7,5	7,3	7,3	7,1
% karbonaattia (laskettuna $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{na}$)	8,8	8,5	7,4	6,6
% fosfaattia (laskettuna $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	1,7	2,5	3,7	6,1
Ominaispaino	1,257	1,262	1,276	1,30

Tämän esimerkin aineen viskositeetit on mitattu Brookfield RVT-viskometrillä, kiertimellä n:o 5, lämpötilassa 26,7°C.

Jäljessä olevat esimerkit 4-6 valaisevat uutta ja käyttökel-poista menetelmää, jonka avulla voidaan valmistaa edellä selostettuja tuotteita (jotka sisältävät rajoitettuja määriä kaliumia).

Menetelmää voidaan käyttää myös muiden edellä esitettyä tyyppiä olevien tuotteiden valmistamiseen (esimerkiksi sellaisia, joissa ei ole mukana kaliumyhdistettä), samoin kuin muiden pesuainesuspensioiden, jotka sisältävät hyvin pieniä hiukkasia vesiliukoisia epäorgaanisia tehosteainesuoloja dispergoituina veteen, joka sisältää liuennutta tehosteainesuolaa, savea tai jotakin muuta kolloidista sakeuttavaa ainetta ja pintajännitystä alentavaa ainetta. Esimerkeissä 4-6 (joissa tuotteen

tehosteainesuolan hiukkaset ovat suureksi osaksi STPP-heksahydraattia plus natriumkarbonaattihydraattia) muodostetaan voimakkaasti viskoosi (viskositeetti esimerkiksi 20 000 - 60 000 cP) seos, jossa on rajoitettu määrä vettä, voimakkaasti alkalinen tehosteainesuolojen kyllästetty liuos ja pääaineosana liukenemattomia vesiliukoisen tehosteainesuolan hiukkasia. Tämä viskoosi seos pannaan huippunopeuden omaavaan dispergoimislaitteeseen, jossa jauhetaan liukenemattomat hiukkaset, minkä jälkeen lisätään sakeuttavan saven kiinteitä hiukkasia ja saven agglomeraatit poistetaan mekaanisesti; tämän jälkeen voidaan sekoittaa joukkoon loput reseptin aineosista (esimerkiksi muut nesteet tai aineet, jotka ovat helposti liukenevia tai dispergoituvia nestefaasiin, joka sisältää korkean elektrolyyttipitoisuuden. Seosta voidaan sen jälkeen käsitellä vielä kerran mekaanisesti tehokkaalla leikkauksella saven agglomeraattien poistamiseksi. On huomattu, että tämän menetelmän ansiosta ei tarvita saven esidispergoimista vesiväliaineeseen. Saven kiinteät hiukkaset dispergoituvat helposti, vaikka väliaine on hyvin voimakkaasti alkalinen. Liukenemattomien tehosteainesuolojen hiukkasten jauhaminen tapahtuu paljon tehokkaammin ja nopeammin kun savi puuttuu olennaisesti.

Esimerkeissä 4-6 selostetussa menetelmässä lisätään tehosteainesuola, joka muodostaa pääosan liukenemattomista hiukkasis-ta mieluummin vesiliuokseen, joka sisältää jo niin suuren konsentraation muuta liuennutta tehosteainesuolaa, että tämä lisäys aikaansaa tehosteainesuolan työntämisen pois liuoksesta (esimerkiksi tavallisen ionivaikutuksen kautta), jolloin se kiteytyy uudelleen hyvin pieninä kiteinä.

Toinen merkittävä piirre esimerkeissä 4-6 esitetyssä sekoittamismenetelmässä on se seikka, että se tekee mahdolliseksi valmistaa uudestaan eriä, joilla on jäljennettävät ominaisuudet, käyttämällä "loput" edellä valmistetusta panoksesta kunkin peräkkäisen panoksen aineosana.

Kuten aikaisemmin on ilmoitettu, ei esimerkeissä 4-6 esitetyn menetelmän käyttäminen ole rajoitettu kaliumsuoloja sisältä-

vien seosten valmistamiseen. Vaikka tähän asti on huomattu sen suurin hyödyllisyys sellaisten seosten valmistamisen yhteydessä, joissa savi on attapulgiittia, sitä voidaan käyttää myös seoksiin, joissa koko savi tai jopa osa siitä on paisuvaa tyyppiä, esimerkiksi smektistä savityyppiä kuten bentoniittia (esimerkiksi Gelwhite GP) tai hektoriittia.

Esimerkki 4

32,0 osaan deionoitua vettä, johon on sekoitettu pieni määrä väriainetta (so. 0,028 osaa Graphcol vihreää, vesipitoista tahnaa, joka sisältää 28 % väriainetta) liuotetaan täydelleen 2,0 osaa K_2CO_3 :a (jonka liukoisuus veteen on yli 100 osaa 100 osaa kohti vettä jopa 0°C:ssa, ja 5,0 osaa rakeista natriumkarbonaattia (jonka liukoisuus veteen on noin 45 osaa 100 osaa kohti 35°C:ssa). Liuoksen lämpötila on noin 32°C. Sitten lisätään 23,116 osaa jauhemaista STPP:ä, joka sisältää noin 0,5 % hydrataatiovettä, ja seosta dispergoidaan samalla koko ajan erittäin suurella nopeudella. STPP:n määrä on paljon suurempi kuin se määrä, mikä liukenee läsnä olevaan vesimäärään; sen liukoisuus veteen on noin 20 g per 100 ml 25°C:ssa. Tässä esimerkissä on STPP Olin Corp. firman tuotetta, jossa I faasin pitoisuus on noin 50 %, natriumsulfaattipitoisuus on noin 2 % ja hiukkas koko on hyvin hieno; se on jauhemaisen vedettömän, tunnetun "märkämenetelmän" avulla valmistetun STPP:n ja jauhemaisen STPP-heksahydraatin seosta. Kun STPP:ä lisätään liuokseen, se hydratoituu nopeasti ja muodostaa kovia kiteisiä möhkäleitä, jotka ovat STPP-heksahydraattia. (Huomattakoon, että 23 osaa STPP:ä pystyy muodostaessaan heksahydraattia imemään noin 7 osaa vettä). Seos on ensiksi ohutta liukenemattoman STPP:n suspensiota nesteessä, joka on superkyllästettyä liuosta. Lämpötila kohoaa hydrataatioreaktion johdosta saavuttaen huipun 60°C. Noin 3-4 min kuluttua seos tulee hyvin paljon viskoosisemmaksi; sen viskositeetti nousee yli 20 000 cP (kuten esimerkiksi noin 40 000 - 50 000 cP mitattuna suspension lämpötilassa, esimerkiksi Brookfield RVT:n avulla, kiertimellä # 6, 10 kierr/min). Uskotaan, että menetelmän aikana natriumkarbonaatti kiteytyy (hyvin hienojen kiteiden muodossa) liuosfaasista tavallisen ionivaikutuksen johdosta (STPP:n natrium).

Kun seos on tullut viskoosiseksi, huippunopea dispergoimislaite jauhaa hiukkaset (esimerkiksi TPP-hydraatin) hyvin pienen hiukkaskokoon ja jauhamisvaikutus käy ilmi ensiksikin dispergoimislaitteen lisääntyneestä energiankulutuksesta ja lämpötilan lisä noususta (esimerkiksi 66°C:een, mikä aiheuttaa tehosteainesuolojen lisääntyntä liukenemista; nämä puolestaan kiteytyvät uudelleen hienojakoisina jäähtyessään). Tätä jauhamista jatketaan noin 5 min ajan suspension alussa tapahtuneen paksunemisen jälkeen; jauhamisen aikana näkyvät möhkäleet häviävät aineesta ja liukenemattomien hiukkasten hiukkaskoko pienenee niin, että uskotaan käytännöllisesti katsoen kaikkien hiukkasten läpimitan olevan alle 40 μm . Sitten lisätään vielä 9,367 osaa vettä, mikä alentaa viskositeetin alle 10 000 cP (esimerkiksi lähelle 5000 cP, mitattuna kuten edellä on ilmoitettu), minkä jälkeen lisätään 3,3 osaa Attagel # 50 ja 0,732 osaa valkoista TiO_2 (anataasi) väriainetta voimakkaasti alkaliiseen liuokseen (jonka pH on runsaasti yli 9, esimerkiksi 10,5) samalla kun seosta dispergoidaan suurella nopeudella laitteella, joka dispergoi savea (poistaa agglomeraatteja) hyvin tehokkaasti, niin että paksu seos tulee homogeeniseksi ja ulkomuodoltaan tasaiseksi. Sitten lisätään 2,70 osaa 50-prosenttista NaOH:n vesiliuosta, 0,16 osaa vaahtoamista ehkäisevää ainetta (Knapsack LPKN 158), 10,53 osaa 47,5-prosenttista natriumsilikaatin vesiliuosta (jossa $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -suhde on 1:2,4), 10,0 osaa 12-prosenttista natriumhypokloriitin vesiliuosta ja 0,8 osaa 45-prosenttista valkaisua kestävästä anionista pintajännitystä alentavaa ainetta (Dowfax 3B2); nämä lisäämiset voidaan suorittaa missä tahansa halutuissa sekoitusolosuhteissa, esimerkiksi sekoittamalla yksinkertaisesti (vaikka saattaa olla edullista jatkaa huippunopeata leikkausdispergointia tähän sekoittamiseen). Sen jälkeen seos joutuu jauhatukseen, kuten kuljettamalla se läpi in-line-jauhattimen, jollainen on esimerkiksi Tekmar "Dispax Reactor" (joka työskentelee huippunopeudella 22 m per s), jossa seos joutuu erittäin nopeaan leikkaukseen suhteellisen lyhyeksi ajaksi ("oleskeluaika" jauhatinlaitteessa saattaa olla pelkästään kaksi sekuntia tai vähemmän). Pääasiallinen vaikutus tästä on hajottaa vielä savihiukkasten agglomeraatteja, mikä käy ilmi juoksevuusarvon selvänä nousuna,

esimerkiksi seoksen juoksevuusarvo nousee noin 33 %.

Tuloksena oleva seos on tiksotrooppinen. Uskotaan, että siinä dispergoituneiden kiinteiden hiukkasten hiukkaskoko on niin pieni, että noin 80 paino-%, tai yli, omaa hiukkaskoon, joka on alle 10 μm . Seoksen lämpötila on noin 49-54°C (tässä lämpötilassa sen viskositeetti on korkeampi kuin noin 21°C). Se kaadetaan pois sekoitusastiasta (esimerkiksi pohjaventtiilin kautta kun astialla on kartionmuotoinen pohja, tai lähes tasa-pohjaisen astian alemman sivuventtiilin kautta). Noin 10 % seoksesta jää jäljelle "loppujäännöksenä" astiaan; sen valumiso-minaisuuksien vuoksi on vaikeata poistaa koko seosta astiasta.

Koko edellä esitetty menetelmä toistetaan sitten yhä uudestaan ja uudestaan samassa astiassa ilman että loppueriä poistettaisiin lainkaan.

Suurella nopeudella toimiva dispergoimislaite voi käsittää pyöreän horisontaalisen levyn, jossa on kehällä vaihdellen ylös- ja alaspäin suuntautuvia hampaita, ja levy on asennettu siten (vertikaalisen alaspäin suuntautuvan varren päälle), että se pyörii niin nopeasti että (hampaiden) kehänopeus on yli 22,88 m per sekunti (esimerkiksi 27,45 m per sekunti). Laboratorio-työskentelyyn soveltuu Covles huippunopea dispergoimislaite. Suuremman mittakaavan työskentelyyn voidaan käyttää Myerin mallia 800 sarjan huippunopeaa dispergoimislaitetta. Nämä huippunopeat dispergoimislaitteet pienentävät hiukkasia iskujauhalla hampailla varustetun levyn avulla ja laminaarisen leikkauskuormituksen avulla seokseen. Leikkaaminen synnyttää kuumutta panoksessa sen kuumuuden lisäksi, jonka synnyttävät liukeneminen, hydrataatio jne. Syntyneessä suhteellisen korkeassa lämpötilassa aineosat liukenevat enemmän ja kiteytyminen jäähtyessä antaa suhteellisen pieniä hiukkasia, jotka eivät laskeudu nopeasti, mikäli lainkaan. Huippunopea dispergoimislaite indusoi seoksen "pyörimisen", so. seoksen kulkurata on alaspäin astian keskellä, ulospäin pitkin pyörivän levyn kylkeä, ylöspäin astian seinämiä pitkin ja sisäänpäin seoksen yläpinnalla. Tämän liikkeen aikana tapahtuu edullisesti ilman poistumista, so. ilma (jota tulee aina mukaan kun jauheita lisätään) lähtee seoksesta sen sisäänpäin suuntautuvan kierron osan aikana.

Edellä esitetyn seoksen valmistamisen jälkeen tapahtuu ilmeisesti kiteiden koon kasvamista, niin että muodostuu useita suurempia ja suhteellisen tasakokoisia kiteitä (kuten näkyy fotomikrograafissa). Kuvio 4 osoittaa, että mukana on kiteitä, joiden läpimitat ovat noin 80 μm . Nämä kiteet näyttävät sisältävän polyfosfaattia, mutta niitä ei ole vielä täydelleen identifioitu.

Esimerkki 5

Esimerkki 4 toistetaan paitsi että STPP-jauhe on Monsanto'n vedetöntä STPP:ä, joka on valmistettu tunnetun "kuivamenetelmän" mukaan ja sisältää vedetöntä STPP:ä, joka on kostutettu niin paljon, että sen hydrataatioveden pitoisuus on 1/2 % (tai jonkin verran korkeampi, esimerkiksi 1 1/2 %). Siinä on faasi I:n pitoisuus noin 20 %. Tätä STPP:ä käytettiin myös esimerkissä 3.

Esimerkki 6

Esimerkki 4 toistetaan paitsi että veden suhteellinen osuus on alussa 28,0 osaa, toinen osuus on 13,637 osaa ja ennen attapulgiittisaven lisäämistä lisätään 1,11 osaa 45-prosenttista natriumpolyakrylaatin vesiliuosta (Acrysol LMW-45N, jonka molekyylipaino on noin 4500). K_2CO_3 :n määrä on tässä tapauksessa 3 osaa ja Na_2CO_3 :n määrä on 4 osaa.

Esimerkkien 4-6 tuotteilla havaittiin seuraavat tyypilliset ominaisuudet:

	<u>Esimerkki</u>		
	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Viskositeetti (cP)	4000	6000	4400
Juoksevuusarvo ($\text{dyneä}/\text{cm}^2$)	450	600	450
Kapillaarien tyhjennysaika (min)	8,2	5,6	6,1
Erotus sentrifugilla (%)	16	26,3	12
Tiksotrooppinen indeksi	5	4,3	4,1

"Sentrifugierotus" mitataan sentrifugoimalla 275G kuten on selostettu esimerkissä 3 edellä ja mittaamalla kirkkaan neste-kerroksen volyyymi suhteessa koko volyyymiin.

"Tiksotrooppinen indeksi" on viskositeetin suhde nopeudella 30 kierr/min viskositeettiin nopeudella 3 kierr/min mitattuna huoneenlämmössä Brookfield HATD-viskometrillä, kierrin # 4.

Esimerkissä 6 on seoksessa mukana liukenevaa, kloorivalkaisua kestäväää polymeeriä. On huomattu, että polymeerin läsnäolo parantaa lujuutta tuotteen seisoessa tai sitä sentrifugoitaessa tapahtuvaa erottumista vastaan ilman että tuotteen viskositeettiin tulisi sitä vastaavaa suurta nousua. On huomattava, että polymeeriä on läsnä tässä tapauksessa erittäin konsentroidussa (kyllästetyssä) elektrolyyttiliuoksessa. On huomattu myös, että polymeerin läsnäolo antaa paremman suojan astioiden pinnan lasitukselle (hieno posliini). Tähän asti on työskentelyssä näitä vaikutuksia havaittu polyakryylihapposuoloilla, joiden on havaittu sopivan hyvin yhteen kloorivalkaisuaineen kanssa ja saven kanssa tässä systeemissä, esimerkiksi aktiivisen kloorin pitoisuus on pysynyt samana ja samaten viskositeetti. Voidaan käyttää eri suuruisen molekyylipainon omaavia polymeerejä; polymeerillä voi esimerkiksi olla molekyylipaino alle 10 000 tai 100 000 tai yli sen. Parhaina pidettyjä molekyylipainoja ovat 1000 - 500 000. Molekyylipainot noin 1000 - 50 000 ovat erikoisen käytännöllisiä siitä, että ne aikaansaavat vähemmän kalvoa lasin päälle. Polymeerin osuus voi olla välillä 0,01-3 %, joista alempi pitoisuus sopii paremmin korkeamman molekyylipainon polymeereille (esimerkiksi 0,06 % polymeerille, jonka molekyylipaino on 300 000). Myös muita valkaisua kestäviä polymeerejä voidaan käyttää, esimerkiksi Tancol 731, joka on polymeerisen karboksyylihapon natriumsuola, jonka molekyylipaino on noin 15 000.

Tässä keksinnössä ovat kaikki osat paino-osia, ellei toisin ilmoiteta. Esimerkeissä käytetään atmosfäärin painetta, ellei toisin ilmoiteta.

On käsitettävä, että edellä oleva yksityiskohtainen selostus on annettu yksinomaan asian valaisemista varten ja että muunnoksia voidaan tehdä poistumatta keksinnön hengestä.

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoinen tiksotrooppinen automaattisessa astianpesukoneessa käytettävä astianpesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että se käsittää noin 8-35 paino-% alkalimetallitri-polyfosfaattia, savea sakeuttavana aineena määrässä, joka riittää antamaan seokselle tiksotropia-indeksin noin 2,5-10, kloorivalkaisuainetta määrässä, joka antaa aktiivisen kloorin määräksi noin 0,2-4 paino-% ja noin 0,01 % - noin 3 % painosta vesiliukoista polymeeristä karboksyylihapposuolaa, ja loput vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että polymeerinen karboksyylihapposuola on polyakrylaatti.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että polyakrylaatti on natriumpolyakrylaatti, jonka molekyylipaino on noin 1 000 - 500 000.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että polyakrylaatin molekyylipaino on 1 000 - 50 000.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mukana on alkalimetallikarbonaattia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että alkalimetallikarbonaatti on kaliumkarbonaattia.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mukana on kaliumtripolyfosfaattia.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mukana on kaliumpyrofosfaattia.

Patentkrav

1. Vattenhaltig tixotrop diskmedelkomposition för användning i automatiska diskmaskiner, k ä n n e t e c k n a d av att den omfattar cirka 8-35 vikt-% alkalimetalltripolyfos-

fat, lerförtjockare i en mängd som räcker till att ge en tixotropiindex av cirka 2,5-10, en klorblekmedelförening i en mängd som ger till mängden av aktiva kloren av cirka 0,2-4 vikt-% och från cirka 0,01 till cirka 3 % av vikten vattenlösligt polymert karboxylsyrasalt, och resten vatten.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d av att nämnda polymera karboxylsyrasalt är polyakrylat.

3. Komposition enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k - n a d av att polyakrylatet är natriumpolyakrylat med en molekylvikt av ca. 1 000 - 500 000.

4. Komposition enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k - n a d av att polyakrylatet har en molekylvikt av 1 000 - 50 000.

5. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k - n a d av att ett alkalimetallkarbonat är närvarande.

6. Komposition enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k - n a d av att alkalimetallkarbonatet är ett kaliumkarbonat.

7. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d av att den innefattar kaliumtripolyfosfat.

8. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d av att den innefattar kaliumpyrofosfat.

19.12.81 083004

85599

FIG.1
Esimerkki 4

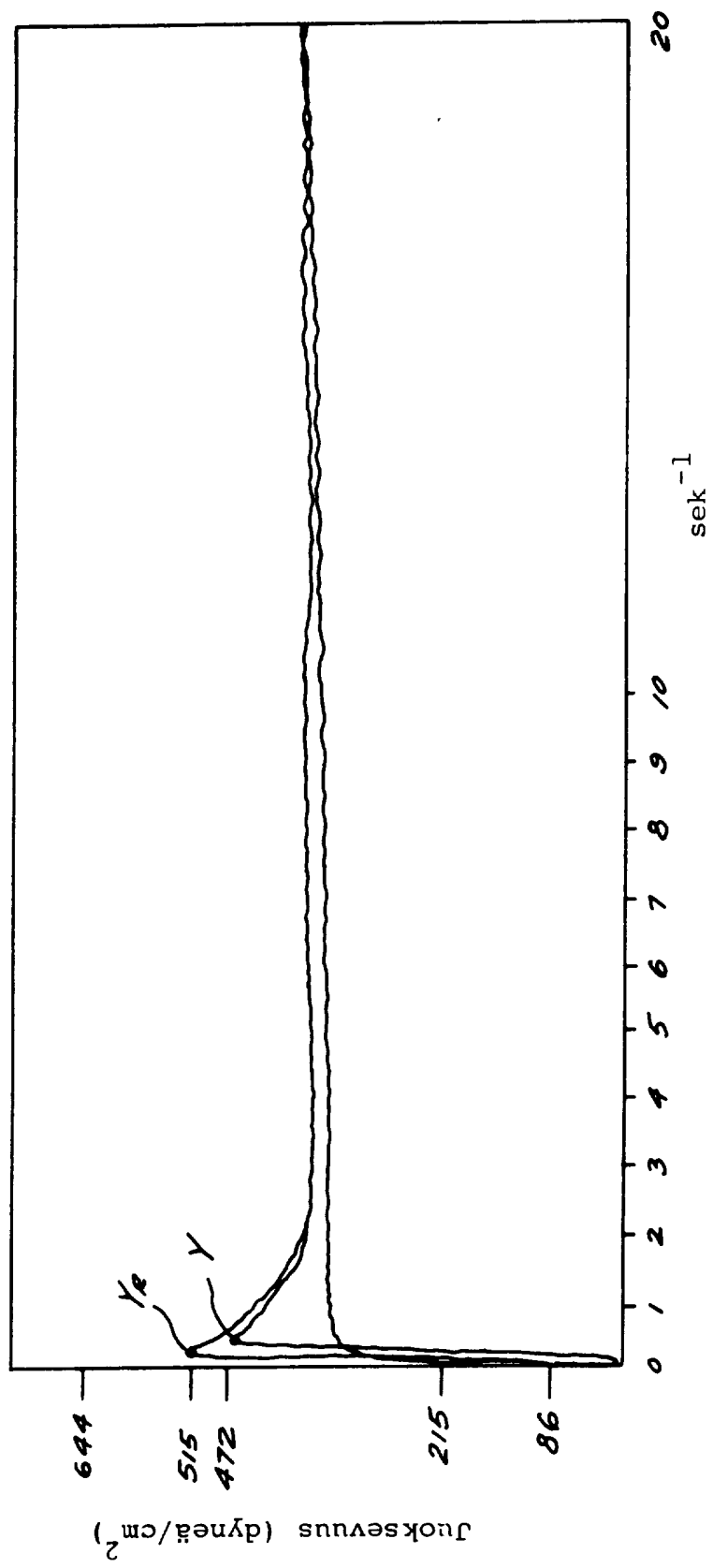
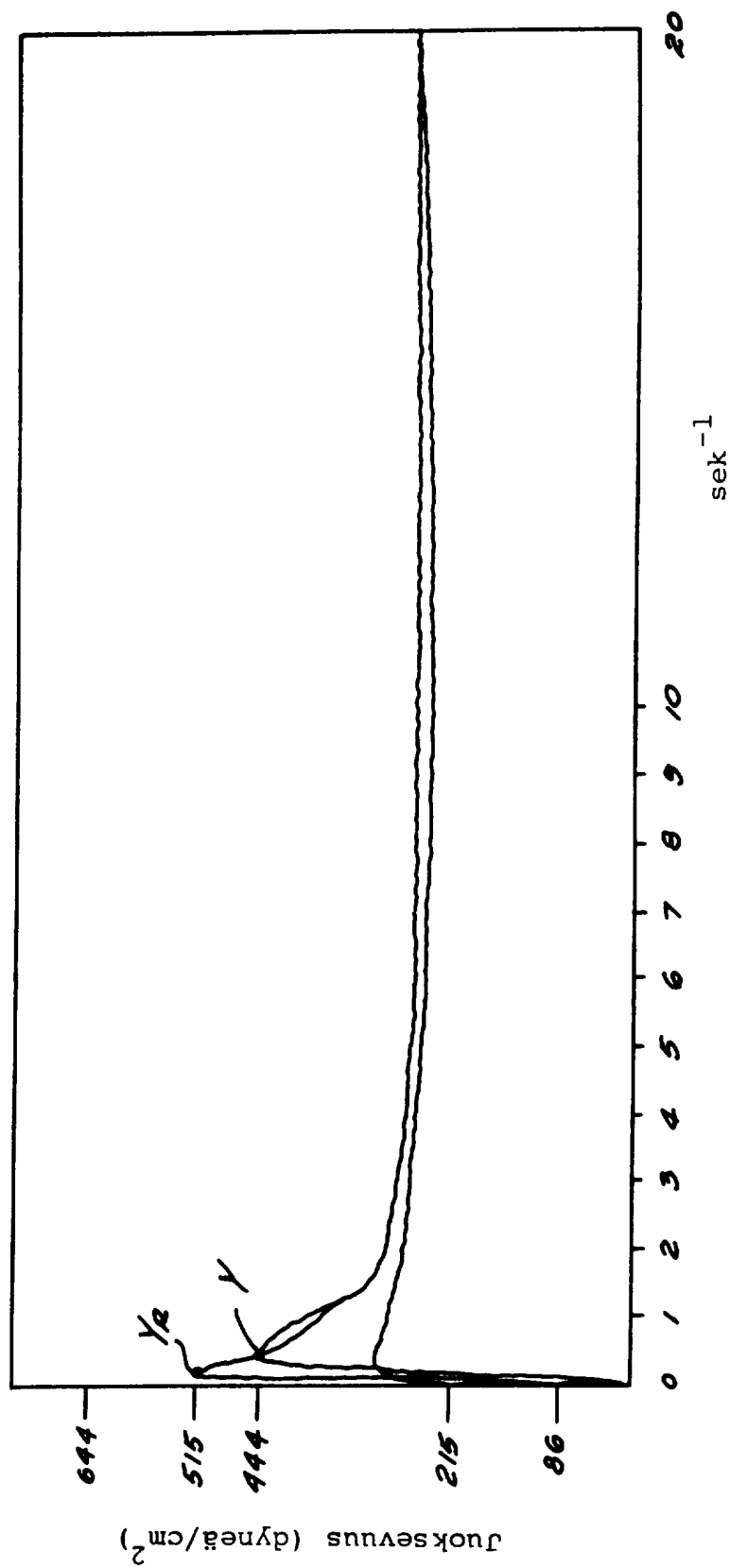


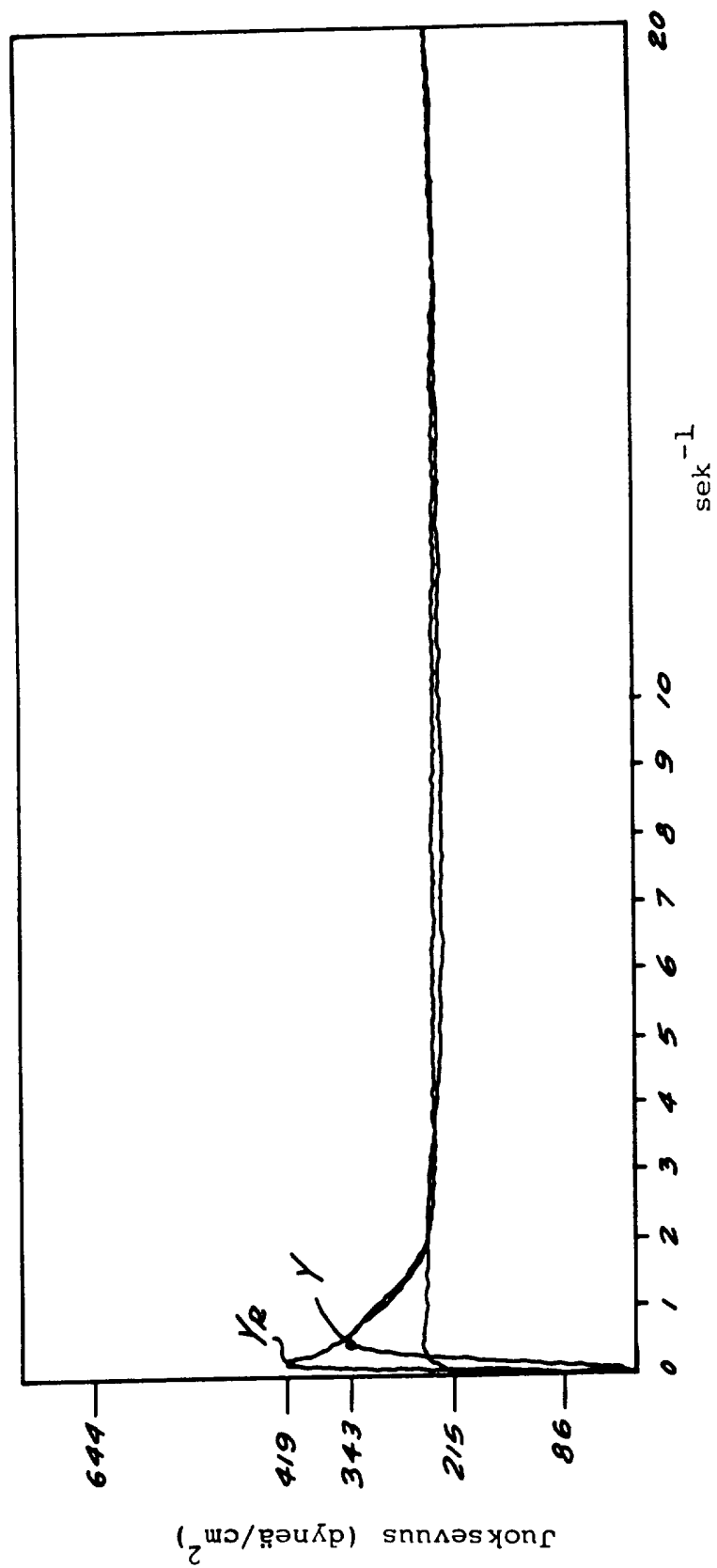
FIG.2
Esimerkki 5



19.12.91 85599

85599

FIG. 3
Esimerkki 6



85599

—| |— 12,7 mm = 100 mikronia

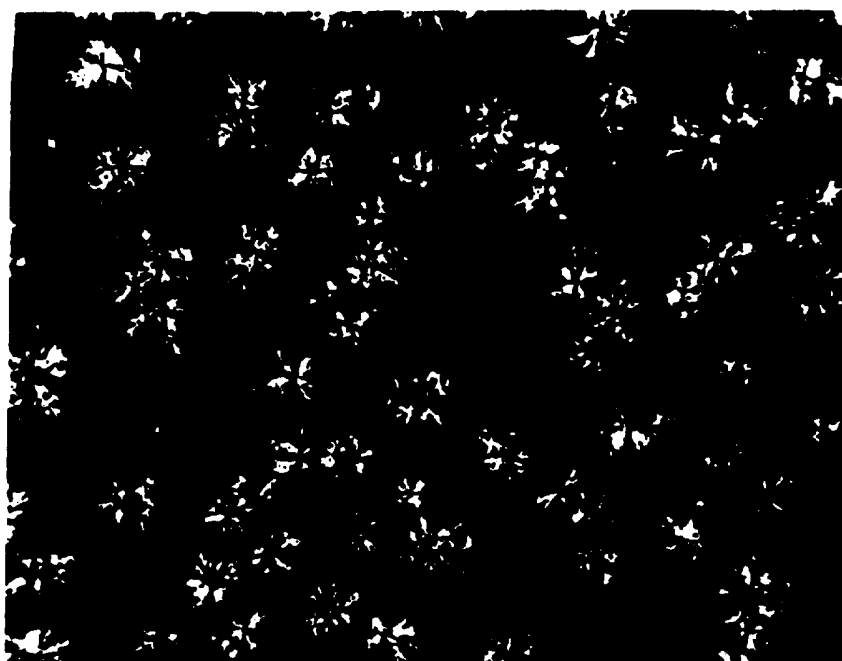


FIG. 4