



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGKNINGSSKRIFT 66643

C (45) Patentti ajankohdalla 12.11.1984
Patent meddelat

(51) Kv.Kk./Int.Cl.³ C 11 D 3/395

(21) Patentihakemus — Patentansökan	801003
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	31.03.80
(23) Alkuperäinen — Giltighetsdag	31.03.80
(41) Tulleet julkiseksi — Blivit offentlig	07.10.80
(44) Nähtävöityminen ja kuulutus julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.84
(32)(33)(31) Pyydetty suojaus — Begärd prioritet	06.04.79
Englanti-England(GB)	7912141

(71) Unilever N.V., Burg. s'Jacobplein 1, Rotterdam, Hollanti-Holland(NL)

(72) Peter Stanford Sims, Chester, Cheshire, Robin Snell Heslam, Birkenhead, Merseyside, Richard Lloyd Morris, Tarporley, Cheshire, Englanti-England(GB)

(74) Leitzinger Oy

(54) Valkaisu- ja puhdistusseokset - Bleknings- och rengöringskompositioner

Tämän keksinnön kohteena ovat parannetut valkaisu- ja puhdistusseokset, jotka sisältävät peryhdiste-valkaisuainetta ja orgaanista aktivaattoria, ja näiden seosten valmistusmenetelmä.

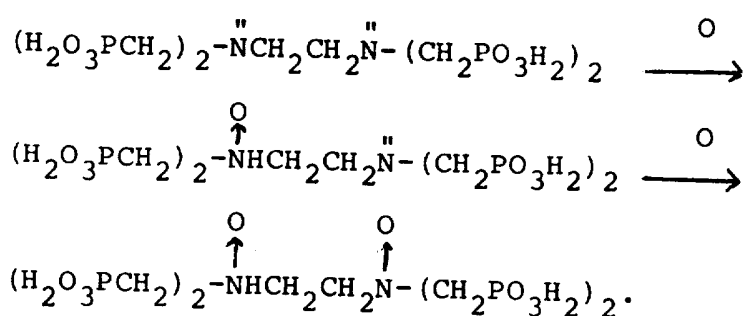
Alalla tunnetaan valkaisu- ja puhdistusseoksia, jotka sisältävät epäorgaanisia peryhdisteitä ja niiden orgaanisia aktivaattoreita, kun mukana on tai ei ole orgaanisia detergenttiaineita, joilla on puhdistava vaikutus, ja runkoaineita. Nämä orgaaniset aktivaattorit ovat yleensä karboksyylihapojohdoksia, esimerkiksi estereitä (kuten yhdisteet, jotka on kuvattu englantilaisissa patenteissa 836,988 ja 970,950), asyyliamideja (kuten yhdisteet, jotka on kuvattu englantilaisissa patenteissa 907,356, 855,735, 1,246,339 ja USA-patentissa 4,128,494), asyyliatsoleja (kuten yhdisteet, jotka on kuvattu kanadalaisessa patentissa 844,481), asyyli-imidejä (kuten yhdisteet, jotka on kuvattu eteläafrikkalaisessa patentissa 68/6344) ja tri-asyyli-syanuraatteja (kuten yhdisteet, jotka on kuvattu USA-patentissa 3,332,882). Tällaisten valkaisu- ja puhdistusseosten valkaisuvaikutus tapahtuu siten, että orgaanisen aktivaattorin ja peryhdisteen välistä reaktiosta muodostuu orgaanisia perhappoja, jotka, päinvastoin kuin epäorgaaniset peryhdisteet, valkaisevat tehokkaasti alhaisemmissa lämpötiloissa.

66643

Tässä yhteydessä käytettynä nimitys "peryhdiste" tarkoittaa niitä peryhdisteitä, jotka vapauttavat aktiivista happia liuoksessa, kuten alkalimetalliperboraatteja, -persilikaatteja, -perkarbonaatteja ja -perfosfaatteja.

Lisäksi tiedetään, että tiettyjä orgaanisia fosfonaattiyhdisteitä lisätään tällaisiin valkaisu- ja puhdistusseoksiin liuoksen sisältämän peryhdisteen ja perhapon stabilointiaineena. Näiden orgaanisten fosfonaattiyhdisteiden käyttö parantaa peryhdiste/aktivaattori-valkaisu-systeemien valkaisutehokkuutta, koska mainitut orgaaniset fosfonyyhdisteet pystyvät estämään pesuliuoksessa tapahtuvan muodostuneen perhapon ja peryhdisteen välisen haitallisen sivureaktion, joka pienentää valkaisutehokkuutta. Erityisen tehokkaita perhapon stabilointiaineita ovat etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonaatti)-"EDTMP"- ja dietyleenitriamiinipenta-(metyleenifosfonaatti)-"DTPMP". Nämä yhdisteet ovat happomuodossaan ja alkalimetallisuolan muodossa tunnettuja sekvesterointiaineita.

Nämä orgaaniset fosfonaattiyhdisteet, kun niitä käytetään peryhdiste-valkaisuainetta ja peryhdisteiden aktivaattoria sisältävissä formulaatioissa, ovat kuitenkin valitettavasti epästabiileja varastoinnin aikana. Orgaanisen fosfonaattiyhdisteen arvellaan muuntuvan epäaktiiviseen muotoon hapettumisen vaikutuksesta vaihteittain, esimerkiksi seuraavien reaktioiden mukaisesti:

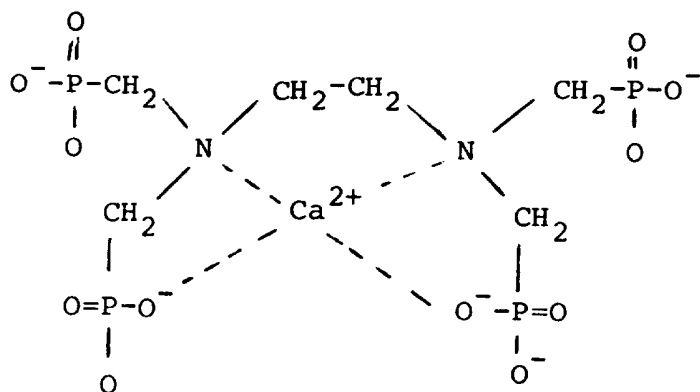


Itse asiassa on osoitettu, että tämän arvokkaan ainesosan häviö seoksessa varastoinnin aikana voi olla varsin huomattavaa, erityisesti, kun ainesosa on lisätty seokseen lietteen kautta ennen detergenttiseoksen spray-kuivaamista. Tämän seurauksena perhappo stabiloituu riittämättömästi eikä siten voida saada optimaalista valkaisutulosta, ellei varastoinnin aikana tapahtuvan häviön kompensoimiseksi käytetä tätä kallista ainesosaa tarvittua enemmän.

Oheisen keksinnön tavoitteena on parantaa perhapon EDTMP- ja DTPMP-stabilointiaineiden stabiilisuutta valkaisu- ja puhdistusseoksissa, jotka sisältävät peryhdistettä ja peryhdisteiden orgaanista aktivaattoria.

Nyttemmin on havaittu, että tämä tavoite voidaan saavuttaa, jos mainitut orgaaniset fosfonaattiyhdisteet ovat metalli-ionin, valittuna ryhmästä, johon kuuluvat kalsium-, magnesium-, sinkki- ja alumiini-ionit, komplekseja, jolloin tämän metalli-ionin moolisuhde orgaaniseen fosfonaattiyhdisteeseen on vähintään 1:1, parhaiten vähintään 2:1.

Sitä tapahtunutta kemiallista muuntumista, joka saa orgaanisen fosfonaattiyhdisteen kestävämmän hapettumista, ei tarkalleen tiedetä, mutta orgaanisen fosfonaattiyhdisteen uskotaan muodostavan kompleksin metalli-ionin kanssa, jolloin se suojaa orgaanisen fosfonaattiyhdisteen typpiatomit hapettumiselta seuraavassa rakenteessa esitetyllä tavalla:



Keksintö tuo siten esiin valkaisu- ja puhdistusseoksen, joka sisältää peryhdiste-valkaisuainetta, tämän peryhdisteen aktivaattoria ja orgaanista fosfonaattiyhdistettä, valittuna ryhmästä, johon kuuluvat etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonaatti)-"EDTMP"- ja dietyleenitriamiinipenta-(metyleenifosfonaatti)-"DTPMP"- ja niiden seokset, jossa seoksessa mainittu orgaaninen fosfonaattiyhdiste on metalli-ionin valittuna ryhmästä, johon kuuluvat kalsium-, magnesium-, sinkki- ja alumiini-ionit, kompleksina, jolloin metalli-ionin moolisuhde fosfonaattiyhdisteeseen on vähintään 1:1, parhaiten 2:1.

Riippuen metalli-ionin moolisuhteesta (n:1) fosfonaattiyhdisteeseen kompleksissa yksittäisiä komplekseja kutsutaan jäljempänä EDTMP:n metalli_n-kompleksiksi tai DTPMP:n metalli_n-kompleksiksi, esimerkiksi

66643

$\text{Ca}_3\text{-EDTMP}$, $\text{Mg}_3\text{-EDTMP}$, $\text{Al}_2\text{-EDTMP}$ ja $\text{Zn}_1\text{-EDTMP}$.

Stabiiliisuuden ei havaittu oleellisesti parantuneen systeemissä, jossa metalli-ionin moolisuhde fosfonaattiyhdisteeseen on pienempi kuin 1:1.

Vaikkakin metalli-ionin moolisuhde fosfonaattiyhdisteeseen voi olla suurempi kuin 3:1, tämä ei ole tavallisesti tarpeen, koska sillä ei saavuteta oleellisesti mitään lisäetua.

Metalli-ionien valinta ja metalli-ionin moolisuhde fosfonaattiyhdisteisiin ovat siten kriittillisiä kompleksin tunnusmerkkejä keksinnön tavoitteen saavuttamisen kannalta.

Suositteluja metalli-ioneja ovat kalsium- ja sinkki- ja alumiini-ionit, koska niiden komplekseja on helppo saada kiinteässä muodossa.

Orgaanisten fosfonaattiyhdisteiden EDTMP ja DTPMP metallikompleksit voidaan valmistaa sekoittamalla keskenään orgaanista fosfonaattiyhdistettä ja sopiva määrä sopivaa metalliyhdistettä, joka tuottaa metalli-onia liuotinmediumissa, samalla kun tarvittaessa säädetään pH kompleksin muodostamiseksi. Sopivia metalliyhdisteitä ovat kalsiumin, magnesiumin, sinkin ja alumiinin vesiliukoiset suolat ja näiden metallien hydroksidit tai oksidit. Liuotin voi olla vesi tai sula ei-ionillinen pinta-aktiivinen aine tai mikä tahansa muu inertti liuotin.

Kalsium- ja magnesiumkompleksien muodostamiseen vaaditaan yleensä pH-arvoa vähintään 10, parhaiten noin 12. Sen sijaan sinkki- ja alumiinikompleksien muodostamisen indusoimiseen riittää alhaisempi pH.

Edellä olevasta menetelmästä saatu metallikompleksi voidaan sellaiseen lisätä detergenttilietteeseen ennen spray-kuivausta tai se voidaan sekoittaa kuivan detergentti-perusjauheen kanssa.

Metallikompleksin eräs suositeltu muoto saadaan muodostamalla se rakeiksi orgaanisen tai epäorgaanisen sideaineen kanssa. Sopiva orgaaninen sideaine on esimerkiksi ei-ionillinen pinta-aktiivinen aine. Sopivia epäorgaanisia sideaineita ovat natriumtetraboraatti (booraksi), natriumsulfaatti ja natriumtrifosfaatti. Nämä rakeet

voidaan tarkoituksenmukaisesti annostella detergentti-valkaisuseokseen kuivasekoittamalla.

Mitä tahansa alalla tunnettua granulointitekniikkaa voidaan käyttää, esimerkiksi sula ei-ionillinen pinta-aktiivinen aine voidaan suihkuttaa kuivatun metallikompleksin liikkuvan kerroksen päälle. Eräs so- piva vaihtoehto on se, että metallikompleksi kerarakeistetaan per- yhdisteiden aktivaattorin kanssa, jossa tapauksessa liikkuva kerros on tämän kompleksin ja aktivaattorin seos.

Minkä tahansa muotoisen metallikompleksin, kun se on lisätty valkaisu- ja puhdistusseoksiin, jotka sisältävät peryhdiste-valkaisuainetta ja peryhdisteiden orgaanista aktivaattoria, orgaanisen fosfonaatti- yhdisteen stabiilisuus on entistä parempi, mikä on oleellista valkai- su- ja puhdistusseosten valkaisukapasiteetin optimoinnin kannalta.

Keksinnön mukainen valkaisu- ja puhdistusseos voi olla todellinen valkaisuaine, joka sisältää oleellisesti peryhdiste-valkaisuainetta, aktivaattoria ja fosfonaatti-metallikompleksia, vaikkakin se on tarkoituksenmukaisesti mieluummin täysin formuloitu detergentti-val- kaisuseos, joka on tarkoitettu vaativaan käyttöön tekstiilien pese- miseen ja valkaisuamiseen pesukoneessa. Fosfonaatti-metallikompleksin määrä, laskettuna fosfonihappona, keksinnön mukaisessa valkaisu- ja puhdistusseoksessa on yleensä noin 0,01 - 5,0 painoprosenttia, par- haiten noin 0,05 - 2,0 painoprosenttia.

Peryhdisteisiin, joita voidaan käyttää yhdessä aktivaattorin ja keksinnön mukaisen metallikompleksin kanssa, kuuluvat vetyperoksidi ja sen johdokset, kuten alkalimetalliperoksidit ja -superoksidit, -per- boraatit, -persilikaatit, -perkarbonaatit, -perpyrofosfaatit ja ureaperoksidi. Kaupallisen saatavuutensa ansiosta parhaana pidetään epäorgaanisia peryhdisteitä, erityisesti perboraatteja ja perkarbo- naatteja. Niiden määrä täysin formuloidussa detergentti-valkaisu- seoksessa on yleensä välillä 5 - 35 painoprosenttia seoksesta.

Käytetyt aktivaattorit ovat alalla yleisesti tunnetun tyyppisiä. Suo- siteltuja aktivaattoreita ovat ne aktivaattorit, joiden molekyylissä on vähintään yksi RCON₂ ryhmä, jossa RCO on asyyliiradikaali. Sopivia aktivaattoreita ovat:

- (a) N-diasyloidut ja N,N'-polyasyloidut amiinit, kuten N,N,N',N'-tetra-asetyyli-metyyleenidiamiini ja N,N,N',N'-tetra-asetyyli-etyleenidiamiini, N,N-diasetyyli-aniliini, N,N-diasetyyli-p-toluidiini; 1,3-diasyloidut hydantoinit, kuten esimerkiksi 1,3-diasetyyli-5,5-dimetyylihydantoiini ja 1,3-dipropionyylihydantoiini; α -asyylioksi-(N,N')-polyasyylimaloniamidi, esimerkiksi α -asetoksi-(N,N')-diasetyylimaloniamidi;
- (b) N-alkyyli-N-sulfonyylikarbonamidit, esimerkiksi N-metyyli-N-mesyyli-asetamidi, N-metyyli-N-mesyyli-bentsamidi, N-metyyli-N-mesyyli-p-nitrobentsamidi ja N-metyyli-N-mesyyli-p-metoksibentsamidi;
- (c) N-asyloidut sykliset hydratsidit, asyloidut triatsolit tai uratsoolit, esimerkiksi monoasetyylimaleiinihappo-hydratsidi;
- (d) O,N,N-trisubstituoidut hydroksyyliamiinit, kuten O-bentsoyyli-N,N-sukkinyylihydroksyyliamiini, O-asetyyli-N,N-sukkinyylihydroksyyliamiini, O-p-metoksibentsyyli-N,N-sukkinyylihydroksyyliamiini, O-p-nitrobentsoyyli-N,N-sukkinyylihydroksyyliamiini ja O,N,N-triasetyylihydroksyyliamiini;
- (e) N,N'-diasyyli-sulfuryyliamidit, esimerkiksi N,N'-dimetyyli-N,N'-diasetyyli-sulfuryyliamidi ja N,N'-dietyyli-N,N'-dipropionyylisulfuryyliamidi;
- (f) Triasyylisyanuraatit, esimerkiksi triasetyylisyanuraatti ja tri-bentsoyylisyanuraatti;
- (g) Karboksyylihappoanhydridit, kuten bentsoehappoanhydridi, m-kloori-bentsoehappoanhydridi, ftaalihappoanhydridi, 4-klooriftaali-happoanhydridi;
- (h) Sokeriesterit, esimerkiksi glykoosipenta-asetaatit;
- (i) 1,3-diasyyli-4,5-diasyylioksi-imidatsolidiini, esimerkiksi 1,3-diformyyli-4,5-diasetoksi-imidatsolidiini, 1,3-diasetyyli-4,5-diasetoksi-imidatsolidiini, 1,3-diasetyyli-4,5-dipropionyylioksi-imidatsolidiini;
- (j) Tetra-asetyyliglykoluriili ja tetrapropionyyliglykolurili;

(k) Diasetyloitu 2,5-diketopiperatsiini, kuten 1,4-diasetyyli-2,5-diketopiperatsiini, 1,4-dipropionyyli-2,5-diketopiperatsiini ja 1,4-dipropionyyli-3,6-dimetyyli-2,5-diketopiperatsiini;

(l) Propyleenidiurean tai 2,2-dimetyylipropyleenidiurean asylointi-tuotteet (2,4,6,8-tetra-atsa-bisyklo(3,3,1)-nonaani-3,7-dioni tai sen 9,9-dimetyyli johdos), erityisesti tetra-setyyli- tai tetrapropionyyli-propyleenidiurea tai niiden dimetyyli johdokset;

(m) Karbonihappoesterit, esimerkiksi p-(etoksikarbonyylioksi)-bentsoehapon ja p-(propoksi-karbonyylioksi)-bentseenisulfonihapon natrium-suola.

Erityisen mielenkiintoisia ovat kohdassa (a) mainitut N-diasyloidut ja N,N'-polyasyloidut amiinit, erityisesti N,N,N',N'-tetra-asetyyli-etyleenidiamiini (TAED):

Näitä aktivaattoreita voidaan käyttää keksinnön mukaisissa seoksissa missä tahansa painosuhteessa peryhdisteen suhteen, vaihdellen välillä noin 1:1 - noin 1:35, parhaiten 1:2 - 1:20. Käytännössä orgaanisen aktivaattorin määrä keksinnön mukaisessa valkaisu- ja puhdistusseoksessa on välillä noin 0,15 - 30 painoprosenttia, parhaiten noin 0,25 - 15 painoprosenttia.

Edellä mainitun kolmen ainesosan lisäksi keksinnön mukainen valkaisu- ja puhdistusseos voi sisältää myös detergenttiaktiivista ainetta noin 5 - 40 % ja yleensä myös pesukyvyn runkoaineita noin 10 - 60 %. Mukana voi olla myös alkalisia komponentteja, täyteaineita ja tavallisia apuaineita, kuten optisia kirkastimia, likaa suspendoivia aineita, sekvesterointiaaineita, parfyymejä, värjäysaineita jne. Keksinnön mukaisessa seoksessa voi olla myös entsyymejä, erityisesti proteolyyttisiä ja amylolyyttisiä entsyymejä.

Seoksessa oleva detergenttiaktiivinen aine voi olla yksi ainoa aktiivinen aine tai aktiivisten aineiden seos. Nämä aktiiviset aineet voidaan valita anionisten, ei-ionillisten, amfoteeristen ja kahtais-ionillisten detergenttiyhdisteiden ja niiden seosten ryhmästä. Anionista detergenttiyhdisteistä ovat esimerkiksi alkyylisulfonyylisulfonaatit (esimerkiksi natriumdodekyylisulfonaatti); olefiinien sulfonointituotteet, nk. olefiinisulfonaatit; rasva-alkoholisulfaattit;

alkyylietterisulfaatit, alkalimetallisuoloinaan, ja pitkäketjuisten C_8-C_{22} rasvahappojen alkalimetallisuolat.

Ei-ionilliset detergenttiyhdisteet voidaan karkeasti määritellä yhdisteiksi, jotka on valmistettu kondensoimalla alkyleenioksidiryhmiä orgaanisen hydrofobisen yhdisteen kanssa, joka voi olla luonteeltaan alifaattinen tai alkyyliaromaattinen. Polyalkyleenioksidiryhmä, joka on kondensoitu jonkin tietyn hydrofobisen ryhmän kanssa, pituus voidaan helposti säätää niin, että saadaan vesiliukoinen yhdiste, jolla on haluttu tasapaino hydrofiilisten ja hydrofobisten osien välillä. Esimerkkejä sopivista ei-ionillisista detergenttiyhdisteistä ovat C_6-C_{12} alkyyylifenolien kondensaatiotuotteet, joissa on 5 - 25 moolia etyleenioksidia per mooli alkyyylifenolia; C_8-C_{22} alifaattisten alkoholien, joko suorien tai haarautuneiden, vesiliukoiset kondensaatiotuotteet, joissa on 5 - 30 moolia etyleenioksidia per mooli alkoholia.

Amfoteerisiin detergentteihin kuuluvat heterosyklisen sekundäärin tai tertiäärin amiinien alifaattisten tai alifaattisten johdosten johdokset, joissa alifaattinen osa voi olla suoraketjuinen tai haarautunut ja joissa yksi alifaattisista substituentista sisältää 8 - 18 hiiliatomia ja ainakin yksi alifaattinen substituentti sisältää anionisen, veteen liukoiseksi tekevän ryhmän.

Kahtaisionillisiin detergentteihin kuuluvat alifaattisten kvaternäärin ammonium-, fosfonium- ja sulfoniumyhdisteiden johdokset, joissa alifaattiset osat voivat olla suoraketjuisia tai haarautuneita ja joissa yksi alifaattisista substituentista sisältää 8 - 18 hiiliatomia ja yksi substituentti sisältää anionisen, veteen liukenevaksi tekevän ryhmän.

Muita detergenttiaktiivisia aineita on kuvattu kirjoissa "Surface-Active Agents", Vol. I, Schwartz ja Perry (Interscience 1949) ja "Surface Active Agents and Detergents", Vo. II, Schwartz, Perry ja Berch (Interscience 1958), jotka on esitetty tässä yhteydessä viitteenä.

Pesukyvyn runkoaineista ovat esimerkkejä natrium- ja kaliumtrifosfaatti; natriumortofosfaatti; natrium- ja kaliumpyrofosfaatti; natriumkarbonaatti; orgaaniset ei-fosfaatti-runkoaineet, kuten nitri-
lotrietikkahappo ja sen vesiliukoiset suolat, natriumetyleenidiamiini-
nitetra-asettaatti, karboksimeetylioksimalonaatti, karboksimeetyli-
oksisukkinaatti; ja erilaiset aluminosilikaatit, kuten zeoliitti.

Esimerkit I - V

Seuraavat esimerkit havainnollistavat eräiden metallikompleksien, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa valkaisu- ja puhdistus-
seoksessa, valmistamista:

1. Etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonaatin) tri-magnesiumkomplek-
sin valmistaminen, pH 12 (Mg_3 -EDTMP)

5 kg etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappoa) dispergoitiin
5 kg:aan vettä sekoittamalla ruostumattomasta teräksestä tehdyssä
hämmennyslaitteessa. pH säädettiin arvoon noin 12 lisäämällä 9,37 kg
50-prosenttista natriumhydroksidiliuosta. Tämä reaktio oli eksoter-
minen, minkä vuoksi lämpötilan säätämiseksi seosta oli jäähdytettävä.
Tähän reaktioseokseen lisättiin hitaasti ja koko ajan sekoittaen
10,35 kg 40-prosenttista magnesiumsulfaattiliuosta. Valmiin seoksen
pH:n tarkistaminen osoitti, että seoksen pH-arvon pitämiseksi 12:ssa
siihen oli lisättävä vielä 2 kg 50-prosenttista NaOH-liuosta. Saatu
tuote oli neste, josta voidaan tehdä hiukkasmainen tuote adsorboi-
malla se kuiviin suoloihin, esimerkiksi natriumtetraboraattiin, nat-
riumtrifosfaattiin tai natriumsulfaattiin.

II. Etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonaatin) tri-kalsiumkomplek-
sin valmistaminen, pH 12 (Ca_3 -EDTMP)

5 kg etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappoa) dispergoitiin
5 kg:aan vettä sekoittamalla ruostumattomasta teräksestä tehdyssä
hämmennyslaitteessa. pH säädettiin arvoon noin 12 lisäämällä 9,37 kg
50-prosenttista natriumhydroksidiliuosta. Tämä reaktio oli eksoter-
minen, minkä vuoksi lämpötilan kontrolloimiseksi seosta oli jäähdy-
tettävä. Tähän reaktioseokseen lisättiin hitaasti ja samalla koko
ajan sekoittaen 5,80 kg 66-prosenttista kalsiumkloridiliuosta. Saatiin
valkoinen kompleksisakka. pH:n tarkistaminen osoitti, että pH-arvon

saattamiseksi takaisin arvoon 12,0 oli vielä lisättävä 1,1 kg 55-prosenttista natriumhydroksidiliuosta. Saatu tuote oli liete.

Tästä lietteestä voidaan valmistaa kuiva tuote noudattamalla seuraavia menetelmiä:

a) Kuivaaminen lämmöllä

(i) Rumpukuivaus;

(ii) Spray-kuivaus;

Liete sekoitetaan esimerkiksi natriumtetraboraatin ja/tai natriumtrifosfaatin kanssa ja valinnaisesti veden kanssa lietteen viskositeetin säätämiseksi, minkä jälkeen tämä liete spray-kuivataan spray-tornissa, jolloin saadaan hiukkasmainen kuiva tuote.

(iii) Tyhjökuivaus.

b) Kuivausaineen (aineiden) lisääminen. Lisätään esimerkiksi vedettämiä suoloja, kuten natriumtetraboraattia, natriumsulfaattia ja natriumtrifosfaattia, jolloin saadaan kuiva massa, joka voidaan jauhaa.

Näin saadut kuivat tuotteet voidaan edelleen rakeistaa ja/tai tarvittaessa päälystää tavalliseen tapaan, esimerkiksi suihkuttamalla sulaa ei-ionillista pinta-aktiivista ainetta rakeistuspannussa.

III. Etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihapon) trikalsiumkompleksin valmistaminen, pH 12 (Ca_3EDTMP)

Käytetty menetelmä oli samanlainen kuin esimerkissä II, mutta etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappo) dispergoitiin kaliumtrifosfaattiliuoksella veden asemesta. Saatu tuote oli matalaviskoosinen neste, joka voidaan suihkuttaa liikkuvan natriumtrifosfaattikerroksen tai natriumtrifosfaatin ja tetra-asetyyli-etyleenidiamiinin (aktivaattori) seoksen päälle niin, että saadaan rakeistettu tuote.

IV. Al_1 -EDTMP:n ja Al_2 -EDTMP:n valmistaminen

a) 4,4 g natriumhydroksidipillereitä liuotettiin 50 g:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 23,5 g etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappoa) ja sen jälkeen 32,5 g alumiinisulfaattia $16\text{H}_2\text{O}$ (0,05 moolia). Alumiinisulfaatti lisättiin liuoksena, joka sisälsi

noin 1,5 kertaa oman painonsa vettä. Muodostui maitomainen valkoinen sakka, joka erotettiin suodattamalla käyttämällä 542 suodatinpaperilla varustettua Buchner-suppiloa. Suodoskakku kuivattiin uunissa 110 - 120°C:ssa, hierrettiin huumareessa ja seulottiin 355 μ seulan läpi.

b) 4,4 g natriumhydroksidipillereitä liuotettiin 50 g:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 23,5 g etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappoa) ja sen jälkeen 65,0 g alumiinisulfaattia $16 \cdot H_2O$ (0,1 moolia). Alumiinisulfaatti lisättiin liuoksena, joka sisälsi noin 1,5 kertaa oman painonsa vettä. Muodostui maitomainen valkoinen sakka, joka erotettiin suodattamalla käyttämällä 542 suodatinpaperilla varustettua Buchner-suppiloa. Suodoskakku kuivattiin, hierrettiin ja seulottiin esimerkissä Va.

V Zn_1 -EDTMP:n valmistaminen.

3,35 kg:aan vettä sekoitetussa hämmennyslaitteessa lisättiin 3,0 kg etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappoa) ja sen jälkeen 1,7 kg natriumhydroksidihutaleita. Kun etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappo) oli liuennut kokonaan, lisättiin hitaasti 3,95 kg sinkkisulfaattiliuosta (valmistuksessa käytetty 1,975 kg $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ja 1,975 kg vettä). Saatu liete ruiskukuivattiin hiukkasmaiseksi kuivaksi tuotteeksi.

Esimerkki VI

Valmistettiin spray-kuivattu Ca_3 -EDTMP/natriumtetraboraattijauhe, jolla oli seuraava koostumus:

Ca_3 EDTMP	22 painoprosenttia ($\approx 17,3\%$ EDTMP-happona)
Natriumtetraboraatti	73 painoprosenttia
Vesi	5 painoprosenttia

Jauheen irtotiheys oli noin 0,1 kg/litra.

71 osaa tätä jauhetta suihkutettiin 29 osalla talirasva-alkoholia, joka on kondensoitu 25 etyleenioksidilla (ei-ionillinen pinta-aktiivinen aine) rakeistuspannussa, jolloin saadaan kuivagranuloitu tuote, joka sisältää noin 12 % EDTMP laskettuna EDTMP-happona (H-EDTMP).

Esimerkki VII

66643

Tavanomaiseen detergenttiperusaineeseen lisättiin 13 % natriumperboraattitetrahydraattia ja 4 % tetra-asetyylietyleenidiamiinia (aktivaattori) ja lisäksi:

- (i) EDTMP-happo (H-EDTMP)
- (ii) Ca_1 -(EDTMP), valmistettu pH 12:ssa
- (iii) Ca_2 -(EDTMP), valmistettu pH 12:ssa
- (iv) Ca_3 -(EDTMP), valmistettu pH 12:ssa

Esipunnitut näytteet säilytettiin peitetyissä petrimaljoissa 37°C/70 % RH uunissa ja näytteistä analysoitiin eri aikoina jäljelle jäänyt EDTMP seuraavin tuloksien:

<u>Säilytysaika (päiviä)</u>	<u>Näytteen EDTMP-jäämä (%)</u>			
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
	H	Ca_1	Ca_2	Ca_3
2	52	67	67	70
5	51	63	62	71
10	26	-	-	40

Edellä olevat tulokset osoittavat kalsiumkompleksien paremmuuden happoyhdisteeseen verrattuna.

Esimerkki VIII

EDTMP:n kalsiumkompleksisysteemit, joissa kalsiumin moolisuhde EDTMP:en oli 1:1, 2:1 ja 3:1, valmistettiin liuottamalla EDTMP-happoa natriumhydroksidiliuokseen, jolloin saatiin natriumsuolaliuoksia. Nämä saatettiin reagoimaan kalsiumkloridiliuosten kanssa edellä mainituissa moolisuhhteissa. Saadut kiinteät aineet eristettiin rumpukuivaamalla. Röntgenfluoresenssianalyysin tulokset antoivat stökiometrisiksi tuloksiksi vastaavasti 1:1, 1,95:1 ja 3,08:1.

Näitä aineita sekoitettiin 1 %, laskettuna EDTMP-happona, aktiivisen detergenttisekajauheen kanssa, joka sisälsi tavanomaisia ainesosia ja yhteensä 13,5 painoprosenttia aktiivisia aineita, 36 painoprosenttia natriumtrifosfaattia, 13 painoprosenttia natriumperboraattia ja 4 painoprosenttia tetra-asetyylietyleenidiamiinia (aktivaattori).

66643

Seoksia säilytettiin 37°C/70 % suhteellisessa kosteudessa 3 ja 5 päivää avoimessa pakkauksessa (400 g tuotetta per pakkaus).

Jäljempänä on esitetty EDTMP:n jäljelle jääneet aktiivisuudet ja verrattu niitä kompleksoimattomaan EDTMP-happoon, jota oli lisätty samalla tavoin kontrollina.

<u>Säilytysaika (päiviä)</u>	<u>Näytteiden EDTMP-jäämä (%)</u>			
	H	Ca ₁	Ca ₂	Ca ₃
3	54	81	86	83
5	32	62	73	77

Nämä tulokset osoittavat kalsiumkompleksisysteemin edullisen vaikutuksen, joka kasvaa Ca/EDTMP-suhteen kasvaessa.

Esimerkki IX

Tavanomaiseen perusjauheeseen, joka sisältää aktiivisia detergenttejä, lisättiin 15 % natriumperboraattitetrahydraattia ja 2 % tetra-asetyylietyleenidiamiinia (aktivaattoria) ja lisäksi:

- (i) H-EDTMP/talialkoholi-25 EO nuudeleita
- (ii) H-EDTMP/talialkoholi-25 EO rakeita
- (iii) Ca₃-EDTMP/talialkoholi-25 EO nuudeleita
- (iv) Ca₃-EDTMP/talialkoholi-25 EO rakeita
- (v) Ca₃-EDTMP/booraksi-spray-kuivattua jauhetta.

Kaikki valmiit jauheet sisälsivät 0,3 % EDTMP laskettuna H-EDTMP:nä.

Jauheita säilytettiin polyetyleenillä laminoiduissa laatikoissa kolmenlaisissa olosuhteissa, so. ympäristön olosuhteet, 20°C/90 % RH ja 37°C/70 % RH, ja jauheista otettiin näytteet EDTMP-jäämän määrittämiseksi. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

SäilytysolosuhteetEDTMP-jäämä 4 viikon kuluttua, %

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
Ympäristö	80	70	100	100	90
20°C/90 % RH	87	60	100	100	60
37°C/70 % RH	37	0	100	100	60
37°C/70 % RH (10 viikkoa)	0	27	90	70	40

Esimerkki X

Valmistettiin seuraava valkaisu- ja puhdistusseos:

Natriumalkyylibentseenisulfonaatti	7,0 %
Rasva-alkoholietoksyylaatti	2,5 %
Natriumsaippua	2,5 %
Natriumtrifosfaatti	36,0 %
Natriumsilikaatti	5,0 %
Etyleenidiamiinitetra-asettaatti (EDTA)	0,1 %
Natriumsulfaatti	23,0 %
Fouoresointiaine	0,2 %
Natriumkarboksimeetyyliselluloosa	0,5 %
Mg ₃ EDTMP-kompleksi	0,3 %
Natriumperboraatti	15,0 %
Tetra-asetyylietyleenidiamiini (TAED)	2,0 %
Vesi	100,0 %:iin

Kaikki ainesosat mukaanlukien Mg₃-EDTMP, lukuunottamatta natriumperboraattia ja TAED, tehtiin lietteeksi ja spray-kuivattiin perusjauheeksi, jonka päälle natriumperboraatti ja TAED annosteltiin kuivana. Mg₃-EDTMP valmistettiin kuten esimerkissä 1.

Valmista jauhetta säilytettiin polyetyleenillä laminoiduissa laati-koissa ja niistä analysoitiin EDTMP-jäämä.

Tulokset olivat seuraavat:

66643

<u>Säilytysolosuhteet</u>	<u>Aika (viikkoja)</u>	<u>EDTMP-jäämä (%)</u>
Ympäristö	12	53
20°C/90 % RH	4	43
37°C/70 % RH	4	30
37°C/70 % RH	10	20

Nämä tulokset osoittavat, että Mg_3 -EDTMP-kompleksi, joka on lisätty lietteeseen valkaisu- ja puhdistusseoksen aikana, pysyy suhteellisen stabiilina säilytettäessä.

Esimerkki XI

Esimerkin V mukaista Al_2 -EDTMP yhdessä natriumperboraatin ja tetra-asetyylietyleenidiamiinin kanssa annosteltiin kuivana tavanomaiseen spray-kuivattuun perusjauheeseen, joka sisälsi aktiivisia detergenttejä niin, että saatiin valkaisu- ja puhdistusseos, joka sisälsi 10 % natriumperboraattia, 4 % tetra-asetyylietyleenidiamiinia (TAED) ja 1 % Al_2 -EDTMP-kompleksia.

Saatiin seuraavat tulokset:

% jäljellä säilytyksen jälkeen

4 viikkoa 37°C/70 % RH			12 viikkoa 37°C/70% RH			18 viikkoa, ympäristö		
EDTMP	TAED	Perboraatti	EDTMP	TAED	Perboraatti	EDTMP	TAED	Perboraatti
78	92	91	67	81	78	78	73	91

Valkaisu- ja puhdistusseoksen erinomainen stabiilisuus oli ilmeinen.

Esimerkki XII

Seuraava esimerkki havainnollistaa keksinnön mukaista valkaisu- ja puhdistusseosta.

<u>Koostumus:</u>	<u>Paino-%</u>
Natriumdodekyylibentseenisulfonaatti	7,0
Tali-alkoholietoksyylaatti	2,5
Natriumstearaatti	2,5
Natriumtrifosfaatti	36,0
Natriumsilikaatti	6,0
Etyleenidiamiinitetra-asettaatti (EDTA)	0,1
Fluoresointiaine	0,2
Natriumsulfaatti	23,0
EDTMP-happo	0,1

Natriumperboraattitetrahydraatti	6,0
Tetra-asetyylietyleenidiamiini (TAED)	3,0
Ca ₂ -EDTMP-kompleksi	0,2
Vesi 100 %:iin	

Tämä seos valmistettiin tekemällä vesiliete katkoviivan yläpuolella sijaitsevista ainesosista. Liete spray-kuivattiin perusjauheeksi, johon jälkikäteen annosteltiin sekoittamalla kuivana natriumperboraattia, TAED ja Ca₂-EDTMP-kompleksi.

Esimerkki XIII

Seuraavat detergentti-valkaisujauheseokset valmistettiin tavanomaisella spray-kuivaustekniikalla; katkoviivan yläpuolella sijaitsevat ainesosat spray-kuivattiin vesilietteestä ja natriumperboraatti, N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiini sekoitettiin spray-kuivattuun perusjauheeseen sekoittamalla kuivana.

<u>Koostumus (painoprosenteissa)</u>	<u>I</u>	<u>II</u>
Natriumdodekyylibentseenisulfonaatti	7,0	7,0
Rasva-alkoholi/11-25 EO kondensaatti	2,5	2,5
Natriumsaippua	2,5	2,5
Natriumtrifosfaatti	37,0	37,0
Natriumsilikaatti	6,0	6,0
Natriumkarboksimeetyyliselluloosa	0,7	0,7
Etyleenidiamiinitetra-asetaatti	0,1	0,1
Fluoresointiaine	0,15	0,15
Natriumsulfaatti	23,0	23,0
Na-EDTMP	0,19	-
Zn ₁ -EDTMP	-	0,15

Natriumperboraattitetrahydraatti	6,0	6,0
N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiini	3,0	3,0
Vesi 100 %:iin		

Jauheita säilytettiin suljetuissa muovisäiliöissä 3 viikkoa 37°C:ssa ja 70 %:n suhteellisessa kosteudessa. Analysoitaessa seos I sisälsi 0 % EDTMP ja seos II 0,05 % EDTMP 3 viikon säilytyksen jälkeen. Zn₁-EDTMP-kompleksin parempi stabiilisuus kompleksoimattomaan EDTMP:en verrattuna on ilmeistä.

Esimerkki XIV

Tavanomaiseen spray-kuivattuun detergenttiperusjauheeseen lisättiin kuivasekoittamalla 6 % natriumperboraattitetrahydraattia ja 3 % tetra-asetyylietyleenidiamiinia ja lisäksi

- 1) 0,35 % Zn₁-EDTMP-kompleksi; ja
- 2) 0,33 % EDTMP-happo (H-EDTMP)

Näitä kahta jauhetta säilytettiin 37°C:ssa ja 70 % suhteellisessa kosteudessa suljetuissa muoviastioissa. 6 päivää, minkä jälkeen EDTMP-jäämä analysoitiin.

Tulokset olivat:

	<u>%</u>	<u>Aktiivisuutta jäljellä, %</u>
Seos 1 (Zn ₁ -EDTMP)	0,23	66
Seos 2 (H-EDTMP)	0,18	55

EDTMP:n Zn-kompleksin havaittiin jälleen olevan stabiilimman kuin kompleksoimattoman EDTMP:n.

Patenttivaatimukset

1. Valkaisu- ja puhdistusseos, joka sisältää peryhdiste-valkaisuainetta, tämän peryhdiste-valkaisuaineen aktivaattoria ja orgaanista fosfonaattiyhdistettä valittuna ryhmästä, johon kuuluvat etyleeni-diamiinitetra-(metyleenifosfonaatti)-"EDTMP", ja dietyleenitriamiinipenta-(metyleenifosfonaatti)-"DTPMP", ja niiden seokset, t u n n e t t u siitä, että mainittu orgaaninen fosfonaattiyhdiste on metalli-ionin, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kalsium-, magnesium-, sinkki- ja alumiini-ionit, kompleksina, jolloin tämän metalli-ionin moolisuhde fosfonaattiyhdisteeseen on vähintään 1:1.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että metalli-ionin moolisuhde fosfonaattiyhdisteeseen on vähintään 2:1.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että metallikompleksia on mukana 0,01 - 5,0 paino-% laskettuna fosfonihappona.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että metallikompleksia on 0,05 - 2,0 paino-%.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 5 - 35 paino-% peryhdiste-valkaisuainetta.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että aktivaattorin painosuhde peryhdisteeseen on 1:1 - 1:35.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että aktivaattorin painosuhde peryhdisteeseen on 1:2 - 1:20.
8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos,

t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,15 - 30 paino-% aktivaattoria.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,25 - 15 paino-% aktivaattoria.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi 5 - 40 paino-% detergenttiaktiivista ainetta ja 10 - 60 paino-% pesukyvyn runkoainetta.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että kompleksi on EDTMP:n kalsium-, sinkki- tai alumiinikompleksi.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että peryhdiste-valkaisuaine on natriumperboraatti.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että aktivaattori on N,N,N',N'-tetraasetyylietyleenidiamiini.

Patentkrav

1. Bleknings- och rengöringsblandning, som innehåller ett perförening-blekningsmedel, en detta perförening-blekningsmedels aktivator och en organisk fosfonatförening vald ur gruppen bestående av etylendiamintetra-(metylenfosfonat)-"EDTMP", och dietylentriaminpenta-(metylenfosfonat)-"DTPMP", och deras blandningar, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda organiska fosfonatförening är en komplex av en metall-jon vald ur gruppen bestående av kalcium-, magnesium-, zink- och aluminium-joner, varvid denna metall-jons förhållande till fosfonatföreningen är åtminstone 1:1.
2. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att metall-jonens molförhållande till fosfonatföreningen är åtminstone 2:1.
3. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallkomplexet är närvarande från 0,01 - 5,0 viktprocent räknat som fosfonsyra.
4. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallkomplexets mängd utgör 0,05 - 2,0 viktprocent.
5. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 5 - 35 vikt-% perförening-blekningsmedel.
6. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att aktivatorns viktförhållande till perföreningen är 1:1 - 1:35.
7. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att aktivatorns viktförhållande till perföreningen är 1:2 - 1:20.

8. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 6, kännetecknad därav, att den innehåller 0,15 - 30 vikt-% aktivator.

9. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 8, kännetecknad därav, att den innehåller 0,25 - 15 vikt-% aktivator.

10. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, kännetecknad därav, att den dessutom innehåller 5 - 40 vikt-% detergentaktivt ämne och 10 - 60 vikt-% detergentbuilder.

11. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, kännetecknad därav, att komplexet är EDTMP:s kalcium-, zink- eller aluminiumkomplex.

12. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, kännetecknad därav, att perförenings-blekningsmedlet är natriumperborat.

13. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, kännetecknad därav, att aktivatorn är N,N,N',N'-tetraacetyletylendiamin.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 828 416 (D 06 L 3/02). Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Suomi-Finland(FI) 64 639 (C 11 D 7/54). Patenttijulkaisuja:-Patenskrifter: Suomi-Finland(FI) 56 209 (D 06 L 3/02).