(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771609 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 771609

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C11D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.05.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.05.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.11.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

24.05.1976 GB 7621428

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Unilever N.V.,** Burgemeester s´Jacobplein 1, Rotterdam, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Davies, James Francis,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 •**Clarke, David Ellis,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 •**Van den Brom, Guido Clemens,** Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Nestemäiset detergenttiseokset
Detergentkompositioner i vätskeform

Unilever N.V.
Burgemeester s'Jacobplein 1
Rotterdam
Hollanti

Nestemäiset detergenttiseokset. - Detergentkompositioner i vätskeform.

Tämän keksinnön kohteena ovat nestemäiset detergenttiseokset, jotka sopivat kankaiden pesuun, ja erityisesti sellaiset seokset, jotka sisältävät fosfaattipitoisia pesukyvyn runkoaineita.

Veispohjaiset nestemäiset detergenttiseokset ovat alalla yleisesti tunnettuja. Vaikkakin niillä on useita etuja verrattuna muihin detergenttiseosmuotoihin, kuten jauheisiin, esimerkiksi parempi liukoisuus ja helpompi annostelu, niiden formulointi on hyvin vaikeaa, koska niiden tulisi olla fysikaalisesti pysyviä hyvin erilaisissa varastointiolosuhteissa, esimerkiksi noin $-4^{\circ}C$:sta $37^{\circ}C$:een. Niillä tulisi olla myös hyvät kaatamisominaisuudet huolimatta siitä, että ne sisältävät suhteellisen suuria konsentraatioita detergenttiaineksia, erityisesti runkosuoloja, joten ideaalisesti niiden tulisi vastata suorituskyvyltään tavallisia jauhemaisia detergenttiseoksia.

Alalla on aikaisemmin pääasiassa käytetty helposti veteenliukenevia ainesosia, kuten tetrakaliumpyrofosfaattia, tavallisesti yhdessä kalliiden stabilointiaineiden kanssa, mutta tällöinkin määrä, jota voidaan käyttää, on jauhemaisiin detergenttiseoksiin verrattuna alhaisempi kuin mitä on toivottavaa. Vaikkakin tällaiset alan aiem-

mat nestemäiset formulaatiot voivat olla fysikaalisten ominaisuuksiensa suhteen käyttökelpoisia seoksia, niiden pesukyky ja muut pesuominaisuudet ovat usein epätyydyttäviä. Esimerkiksi alkalimetallipyrofosfaatteja käytettäessä vaatteiden päälle muodostuu usein kerrostumia, erityisesti, kun tuotteita käytetään epätavallisen alhaisissa konsentraatioissa tai korkeissa lämpötiloissa. Kun pesukykyä on yritetty parantaa, niin stabiilisuus ja kaadettavuus ovat tulleet epätyydyttäviksi. Erityisesti ei ole ollut mahdollista lisätä nestemäisiin detergenttiseoksiin riittävän suuria määriä tavanomaisia pesukyvyn runkoaineita, kuten natriumtripolyfosfaattia aiheuttamatta nestemäisissä seoksissa vaikeita eroamis- tai jähmettymisongelmia.

Oheisen keksinnön mukaisesti olemme havainneet, että tyydyttäviä, suhteellisen suuria määriä natriumtripolyfosfaatin ja natrium- tai kaliumortofosfaatin tiettyjä seoksia voidaan lisätä vesipitoisiin heterogeenisiin, stabiileihin nestemäisiin seoksiin, so. seoksiin, joissa on suspendoitu kiinteä faasi, ja jolla on hyvät fysikaaliset ominaisuudet, jäljempänä kuvattujen tiettyjen stabilointiaineiden avulla. Natriumtripolyfosfaatin asemesta voidaan käyttää kaliumsuolaa, mutta tämä on kalliimpaa, ja yksinkertaisuuden vuoksi spesifikaatiossa kuvataan ja havainnollistetaan natriumsuolan käyttöä.

Koska nämä kaksi pesukyvyn runkoainetta toimivat tavallisesti eri tavoin, so. natriumtripolyfosfaatti toimii sekvesteroivana pesukyvyn runkoaineena ja alkalimetalliortofosfaatti toimii saostavana runkoaineena, on jonkin verran yllättävää, että näiden aineiden seos toimii näin tehokkaasti. Erityisesti, kun käytetään vain natriumortofosfaattia pesukyvyn runkoaineena, se usein aiheuttaa epäorgaanisen saostuman pestyjen kankaiden päälle, mihin liittyy lian uudelleen saostuminen; natriumtripolyfosfaatin läsnäollessa lian uudelleensaostuminen pienenee merkittävästi samalla kun pesukyky näennäisesti tehostuu. Lisäksi verrattuna siihen, että pesukyvyn runkoaineena käytetään vain natriumtripolyfosfaattia, natriumtripolyfosfaatti- ja alkalimetalliortofosfaatti-pesukyvyn runkoaineiden seoksen samalla määrällä on parempi pesukyky ja paremmat lian uudelleensaostamisominaisuudet, erityisesti kovassa vedessä.

Aiemmin on useita kertoja ehdotettu käytettäväksi pesukyvyn fosfaattirunkoaineiden seosta, esimerkiksi natriumpyrofosfaatin ja natriumtripolyfosfaatin seoksia, nestemäisissä seoksissa, erityisesti seoksissa, jotka on tarkoitettu kovien pintojen puhdistukseen. Edelleen on ylei-

sesti tunnettua, että kondensoidut fosfaatit, kuten natriumtripolyfosfaatti, usein hajoavat vesipitoisissa alkalisissa olosuhteissa korkeissa lämpötiloissa, joita usein esiintyy pesuaineen valmistuksen aikana niin, että muodostuu muita fosfaatteja; esimerkiksi natriumtri polyfosfaatilla on taipumus hajota natriumpyrofosfaatin ja natriumortofosfaatin seokseksi.

Hakijoiden tietämän mukaan tähän mennessä ei ole kuitenkaan ehdotettu käytettäväksi natriumtripolyfosfaatin ja alkalimetalliortofosfaatin spesifisiä seoksia jäljempänä esitetyissä suhteissa oheisen keksinnön mukaisissa, kankaiden pesuun tarkoitetuissa nestemäisissä detergenttiseoksissa, jotka sisältävät suspendoidun kiinteän faasin. Heterogeenisten detergenttiseosten, joissa pesukyvyn runkoaineen määrät ovat paljon korkeampia kuin tähän mennessä on ollut mahdollista, muodostaminen on erityisen edullista. Ne voidaan valmistaa niin, että niillä on hyvät fysikaaliset ominaisuudet, käyttämättä hyvin kalliita moninkertaisia stabilointiainesysteemeitä tai monimutkaisia käsittelyolosuhteita.

Natriumtripolyfosfaatin suhde alkalimetalliortofosfaattiin on detergenttiseoksessa noin 10:1 - 1:10, erityisesti noin 5:1 - noin 1:2 paino-osaa, mieluummin noin 4:1 - 2:3 ja erityisesti noin 3:1 - noin 1:1 paino-osaa. Nämä natriumtripolyfosfaatin ja alkalimetalliortofosfaattien suhteet valitaan niin, että saadaan optimaalinen tuki pesukyvylle ja optimaaliset muut pesuominaisuudet näiden ainesosien sen maksimimäärän suhteen, joka voidaan sallia nestemäisissä seoksissa stabiilisuuden huonontumatta.

On huomattava, että natriumtripolyfosfaatin ja alkalimetalliortofosfaatin todelliset määrät valitaan sen pesukyvyn fosfaattirunkoaineen kokonaismäärän perusteella, joka halutaan nestemäisiin detergenttiseoksiin tai on niissä sallittu. Nattriumtripolyfosfaatin ja alkalimetalliortofosfaatin kokonaismäärä on tavallisesti kuitenkin välillä noin 6 - noin 35 painoprosenttia seoksesta, mieluummin noin 10 - noin 25 % ja erityisesti noin 15 - noin 25 painoprosenttia. Edelleen on suositeltavaa, että natriumtripolyfosfaatin ja alkalimetalliortofosfaatin yksittäinen määrä on vähintään noin 2 %, mieluummin vähintään noin 4 painoprosenttia seoksesta.

Kun natriumtripolyfosfaattia käytetään suurempiä määriä, so. yli noin

12 painoprosenttia seoksesta, on erityisen suositeltavaa käyttää sen tyyppistä natriumtripolyfosfaattia, joka hydratoituu nopeasti, koska tämä lisää sen liukoisuutta, erityisesti seoksissa, jotka sisältävät suurempia määriä natriumtripolyfosfaattia. Kaupallisesti on saatavissa sopivia aineita, jotka sisältävät runsaasti, so. yli 50 %, faasia I, ja ne voivat olla myös osittain tai kokonaan esihydratoituja.

Paitsi pesukyvyn fosfaattirunkoaineiden seosta keksinnön mukaiset nestemäiset detergenttiseokset sisältävät pesuaktiivista yhdistettä, joka voi olla anioninen, ei-ionillinen, amfoteerinen tai kahtaisioninen pesuaktiivinen yhdiste tai niiden seos. Useita sopivia pesuaktiivisia yhdisteitä on saatavissa kaupallisesti ja niitä on kuvattu täydellisesti kirjallisuudessa, esimerkiksi Schwartz'in, Perry'n ja Berch'in teoksessa " Surface Active Agents and Detergents", osat I ja II.

Suositeltuja detergenttiyhdisteitä, joita voidaan käyttää, ovat synteettiset anioniset yhdisteet. Nämä ovat tavallisesti orgaanisten sulfaattien ja sulfonaattien, joiden alkyyliradikaalit sisältävät noin 8 - noin 22 hiiliatomia, veteenliukenevia alkalimetallisuoloja, jolloin termi "alkyyli" käsittää korkeampien asyyliradikaalien alkyyliosan. Sopivista synteettisistä anionisista detergenttiyhdisteistä ovat esimerkkejä primääriset ja sekundääriset natrium- ja kaliumalkyylisulfaatit, erityisesti ne, jotka on saatu sulfatoimalla korkeammat (C_8-C_{18}) alkoholit, jotka on valmistettu pelkistämällä tali- tai kookospähkinäöljyn glyseridejä; natrium- ja kaliumalkyyli (C_9-C_{20}) bentseenisulfon-atit, erityisesti suoraketjuiset sekundääriset natriumalkyyli (C_{10}-C_{15}) bentseenisulfonaatit, natriumalkyyliglyseryylieetterisulfaatit, erityisesti korkeampien alkoholien ne eetterit, jotka ovat peräisin tali- ja kookospähkinäöljystä ja maaöljystä saaduista synteettisitä alkoholeista; natriumkookospähkinäöljyrasvahappomonoglyseridin sulfaatit ja -sulfonaatit; korkeampien (C_9-C_{18}) rasva-alkoholi-alkyleenioksidin, erityisesti etyleenioksidin, reaktiotuotteiden rikkihappoestereiden natrium- ja kaliumsuolat; rasvahappojen reaktiotuotteet, kuten kookospähkinärasvahapot, jotka on esteröity isetionihapolla ja neutraloitu natriumhydroksidilla; metyylitauriinin rasvahappoamidien natrium- ja kaliumsuolat; primääriset ja sekundääriset alkaalimonosulfonaatit, kuten yhdisteet, jotka on saatu saattamalla alfa-olefiinit (C_8-C_{20}) reagoimaan natriumbisul-

fiitin kanssa, ja yhdisteet, jotka on saatu saattamalla parafiinit reagoimaan rikkidioksidin ja kloorin kanssa ja sen jälkeen hydrolysoimalla emäs tilastolliseksi (random) sulfonaatiksi; ja olefiinisulfonaatit, jolla käsitteellä tarkoitetaan ainetta, joka on saatu saattamalla olefiinit, erityisesti alfa-olefiinit, reagoimaan rikkitrioksidin kanssa ja sen jälkeen neutraloimalla ja hydrolysoimalla reaktiotuote.

Vaikkakin halpuuden vuoksi yleensä pidetään parhaina anionisten detergenttiyhdisteiden natriumsuoloja, kaliumsuoloja voidaan joskus käyttää edullisesti, erityisesti seoksissa, jotka sisältävät runsaasti muita natriumsuoloja, kuten natriumtripolyfosfaattia ja natriumortofosfaattia.

Anionisista detergenttiyhdisteistä erityisen suositeltuja ovat alkalimetallialkyyli (C_{10}-C_{15}) bentseenisulfaatit, sekä helpon saatavuutensa ja halpuutensa että myös edullisten liukoisuusominaisuuksiensa vuoksi.

Ei-ionillisia pesuaktiivisia yhdisteitä voidaan haluttaessa käyttää ainoina detergenttiyhdisteinä tai parhaiten seoksina anionisten detergenttiyhdisteiden, erityisesti alkyylibentseenisulfonaattien kanssa. Esimerkkejä ovat alkyleenioksidien, tavallisesti etyleenioksidin, reaktiotuotteet alkyyli (C_6-C_{22}) fenolien kanssa, yleensä 5 - 25 EO; so. 5 - 25 yksikköä etyleenioksidia molekyyliä kohti; alifaattisten (C_8-C_{18}) primääristen tai sekundääristen alkoholien kondensaatiotuotteet etyleenioksidin kanssa, yleensä 2 - 30 EO, esimerkiksi 6 - 20 EO, ja tuotteet, jotka on valmistettu kondensoimalla etyleenioksidia propyleenioksidin ja etyleenidiamiinin reaktiotuotteiden kanssa. Muita sopivia esimerkkejä ei-ionillisista yhdisteistä ovat ei-ionilliset yhdisteet, jotka on saatu ensin etoksyloimalla ja sen jälkeen protoksyloimalla orgaaninen, hydroksyyliryhmän sisältävä radikaali, esimerkiksi alifaattinen primäärinen tai sekundäärinen C_8-C_{18} alkoholi Muita nk. ei-ionillisia pesuaktiivisia yhdisteitä ovat pitkäketjuiset tertiääriset amiinioksidit, pitkäketjuiset tertiääriset fosfiinioksidit ja dialkyylisulfoksidit.

Detergenttiseoksissa voidaan käyttää pesuaktiivisten yhdisteiden seoksia, esimerkiksi anionisten yhdisteiden seoksia tai anionisten ja ei-ionillisten yhdisteiden seoksia, erityisesti antamaan niille

kontrolloidut matalavaahtoiset ominaisuudet. Tämä on erityisen edullista seoksissa, jotka on tarkoitettu käytettäväksi automaattisissa pesukoneissa, jotka eivät siedä vaahtoamista. Myös amiinioksidien ja etoksyloitujen anionisten yhdisteiden seokset voivat olla edullisia.

Keksinnön mukaisissa nestemäisissä detergenttiseoksissa voidaan käyttää myös amfoteerisiä tai kahtaisionillisia pesuaktiivisia yhdisteitä, mutta tämä ei ole tavallisesti toivottavaa niiden suhteellisen korkean hinnan vuoksi. Jos joitakin amfoteerisiä tai kahtaisionillisia pesuaktiivisia yhdisteitä käytetään, niitä on yleensä pieniä määriä seoksissa, joiden pohjana ovat paljon yleisemmin käyteyt anioniset ja/tai ei-ionilliset pesuaktiiviset yhdisteet. Saippuoita, so. alkalimetallisuoloja, kuten C_{10}-C_{22} rasvahappoja, kuten kookospähkinärasvahappojen ja öljyhapon, mukaanlukien, polymeeristen rasvahappojen, kuten dimeroidun öljyhapon natrium- tai kaliumsuoloja voidaan myös käyttää keksinnön mukaisissa seoksissa, erityisesti ternäärisissä seoksissa synteettisten anionisten ja ei-ionillisten pesuaktiivisten yhdisteiden kanssa, joilla on matalavaahtoiset ominaisuudet.

Pesuaktiivista yhdistettä tai yhdisteitä käytetääntavallisesti välillä noin 2 - noin 20, mieluummin noin 5 - noin 15 painoprosenttia seoksesta riippuen halutuista ominaisuuksista. Ei-ionillisia detergenttiyhdisteitä tulisi käyttää tämän alueen alhaisempia määriä, koska niillä on taipumus muodostaa erillinen nestefaasi, jos niitä käytetään paljon, so. yli noin 5 painoprosenttia. Pesuaktiivisten yhdisteiden kokonaismäärän suhde natriumtripolyfosfaatin ja alkalimetalliortofosfaatin kokonaismäärään tulisi yleensä olla välillä noin 2:1 - noin 1:5, mieluummin noin 1:1 - noin 1:3 paino-osaan.

Käytetty alkalimetalliortofosfaatti voi olla natrium- tai kaliumortofosfaatti. Edellinen on halvempaa ja helpommin saatavissa, mutta jälkimmäistä voidaan edullisesti käyttää, erityisesti kun tuotteissa fosfaatin kokonaismäärä on korkea. Kaliumortofosfaatti voidaan lisätä sellaisenaan tai ortofosforihappo voidaan neutraloida kaliumsuolalla, kuten kaliumhydroksidilla seosten valmistuksen aikana. On huomattava, että nimitys "alkalimetalliortofosfaatti" kattaa mono-, di- ja triortofosfaatit.

Keksinnön mukaisissa nestemäisissä detergenttiseoksissa on oleellisesti mukana stabilointiainetta, erityisesti seoksissa, jotka sisältävät paljon fosfaattia, kiinteän faasin stabiilien suspensioiden säilyttämiseksi ja/tai eri nestefaasien eroamisen välttämiseksi, erityisesti, kun mukana on ei-ionillisia detergenttiyhdisteitä. Näihin seoksiin sopivia stabilointiaineita ovat polymeeriset stabilointiaineet, jotka ovat maleiinihappoanhydridin kopolymeerejä joko etyleenin, styreenin tai parhaiten vinyylimetyylieetterin kanssa. Tällaisia materiaaleja on saatavissa kaupallisesti, esimerkiksi tavaranimellä "Cantrez", maleiinihappoanhydridin 1:1 kopolymeerejä vinyylimetyylieetterin kanssa, joiden ominaisviskositeetti on noin 0,1 - 4,5, parhaiten noin 0,1 - 0,6 (mitattuna metyylieetteriketonin liuoksessa (1 g 100 ml:ssa) 25°C:ssa). Muita maleiinihappoanhydridin kopolymeerejä etyleenin kanssa on saatavissa tavaranimellä "EMA". Kopolymeerit hydrolysoituvat ja neutraloituvat seoksissa ja ne voivat olla myös osittain esteröidyt minkä tahansa käytetyn ei-ionillisen yhdisteen kanssa. On huomattava, että hydrotrooppien mukanaolo seoksissa voi olla epäsuotavaa, erityisesti suurempina määrinä, jolloin ne voivat pienentää tuotteiden stabiilisuutta.

Tällaisten kopolymeeristen stabilointiaineiden määrä on parhaiten noin 0,1 - noin 2 %, erityisesti noin 0,3 - noin 1,5 painoprosenttia seoksesta.

Keksinnön mukaisiin nestemäisiin detergenttiseoksiin on suotavaa lisätä yhtä tai useampaa saostumista estävää ainetta, jotka pienentävät epäorgaanisten laskeutumien muodostumistaipumusta pestyille kankaille, erityisesti olosuhteissa, joissa tuotteen konsentraatio on alhainen. Suositelluista saostumista estävistä aineista ovat esimerkkejä homo- ja kopolyakrylaatit, esimerkiksi natriumpolyakrylaatti, kopolymetakryyliamidi/akryylihapon natriumsuola ja natriumpoly-alfa-hydroksiakrylaatti ja polymaleiinihapon ja polyitakonihapon natriumsuolat. Tällaisten kopolymeerien molekyylipainot ovat parhaiten suhteellisen alhaisia, esimerkiksi välillä noin 2000 - 50000. Muita saostumista estäviä aineita ovat etoksyloitujen alifaattisten alkoholien fosfaattiesterit, polyetyleeniglykolifosfaattiesterit ja eräät fosfonaatit, kuten natriumetaani-1-hydroksi-1,1-difosfonaatti, etyleenidiamiinitetrametyleenifosfonihappo ja natrium 2-fosfonobutaanitrikarboksylaatti. Kaikkein suositelluin saostumista estävä aine on natriumpolyakrylaatti, jonka molekyylipaino on noin 2000 -

noin 30000, esimerkiksi 15 - 25000. Tällaisten saostumista estävien aineiden määrä on yleensä noin 0,1 - 5,0, mileuummin noin 0,2 - 2 painoprosenttia seoksesta.

Keksinnön mukaisiin detergenttiseoksiin on mahdollista lisätä myös pienehköjä määriä, esimerkiksi noin 10 painoprosenttiin asti muita pesukyvyn runkoaineita, jotka voivat olla nk. saostusrunkoaineita tai sekvesteröiviä runkoaineita. Tämä voi olla erityisen edullista, kun halutaan lisätä pesukykyä ja samalla käyttää erityisen alhaista määrää oleellisia natriumtripolyfosfaatti- ja alkalimetalliortofosfaattirunkoaineita niin, että ympäristöillisistä syistä detergenttiseoksiin saadaan erityisen alhaisia fosforipitoisuuksia. Esimerkkejä tällaisista muista pesukyvyn runkoaineista ovat aminokarboksylaatit, kuten natriumnitrilotriasetaatti. Kuitenkaan ei ole suositeltavaa, että mukana on jotain muuta pesukyvyn fosfaattirunkoainetta kuin natriumtripolyfosfaattia ja alkalimetalliortofosfaattia, ja erityisesti on suotavaa, että pyrofosfaatit jätetään pois seoksista, koska niillä on taipumus lisätä epäorgaanista saostumista ja lian uudelleen laskeutumista. Jonkin verran pyrofosfaattia voi olla mukana esimerkiksi natriumtripolyfosfaatin epäpuhtautena tai sitä voi muodostua natriumtripolyfosfaatin hydrolysoituessa detergentin käsittelyn aikana, erityisesti alkalisissa olosuhteissa, korotetuissa lämpötiloissa. Näin ollen pieniä natriumpyrofosfaattimääriä ei ehkä voi välttää, mutta on suositeltavaa, että seoksessa ei ole pyrofosfaattia enempää kuin noin 5 %, erityisesti väehmmän kuin noin 2 painoprosenttia.

Keksinnön mukaiset nestemäiset detergenttiseokset voivat sisältää mitä tahansa tavanomaisia lisäaineita määrissä, joita tällaisia lisäaineita tavallisesti käytetään nestemäisissä, kankaiden pesuun tarkoitetuissa detergenttiseoksissa. Näistä lisäaineista ovat esimerkkejä vaahtoamista tehostavat aineet, kuten alkanoliamidit, erityisesti palmuydinrasvahapoista ja kookospähkinärasvahapoista peräisin olevat monoetanoliamidit, vaahtoamista vaimentavat aineet, kuten alkyylifosfaatit, silikonit ja pitkäketjuiset saippuat, uudelleensaostumista estävät aineet, kuten natriumkarboksimetyyliselluloosa, alkaliset suolat, kuten natriumsilikaatti, alkalimetallikarbonaatti tai alkalimetallihydroksidit, kankaita pehmentävät aineet ja, tavallisesti hyvin pieninä määrinä, fluoresointiaineet, parfyymit, entsyymit, kuten proteaasit ja amylaasit, germisidit ja väriaineet.

Loput seoksista on vettä, jota tavallisesti on mukana noin 40 - noin 75 painoprosenttia, parhaiten noin 45 - 65 painoprosenttia.

Tehokkaan pesukyvyn varmistamiseksi nestemäisten detergenttiseosten tulisi olla alkalisia, ja on suositeltavaa, että pH on välillä noin 9 - 12, mieluummin noin 9,5 - 11, kun seoksia käytetään seoksen vesiliuoksena suositellussa konsentraatiossa. Tämän vaatimuksen täyttämiseksi laimentamattomalla nestemäisellä seoksella tulisi myös olla korkea pH, esimerkiksi noin pH 11 - noin 12,5. On huomattava, että liian korkea pH, esimerkiksi yli noin pH 13, ei ole suotava kotitalouden turvallisuuden kannalta. Tällaisen erittäin alkalisen detergenttiseoksen ainesosat tulisi luonnollisesti valita niin, että ne ovat alkalistabiilisia, erityisesti pH-arat aineet, kuten entsyymit. Erityisen sopiva proteolyyttinen entsyymi tässä suhteessa on saatavissa tavaranimellä "Esperase".

Seoksiin on suotavaa lisätä alkalista puskuria, esimerkiksi alkalimetallikarbonaattia, pH-arvon pitämiseksi vähintään arvossa 9 käytön aikana, erityisesti käyttöolosuhteissa, esimerkiksi kovassa vedessä tai alhaisissa tuotekonsentraatioissa, kun alkalimetalliortofosfaatti saostuu kalsiumsuolaan eikä itse voi toimia alkalisena puskurina. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää alkalimetallisilikaatteja, esimerkiksi natriumorto-, meta- tai parhaiten neutraaleja tai alkalisia silikaatteja. Tällaisten alkalimetallisilikaattien mukanaolo alhaisina määrinä, esimerkiksi noin 1 - noin 5 painoprosenttia, on edullista myös sikäli, että tämä pienntää metalliosien korroosiota pesukoneissa. Korkean alku-pH:n aikaansaamiseksi voidaan vaihtoehtoisesti tai lisänä käyttää alkalimetallihydroksidia.

Nestemäiset detergenttiseokset voidaan valmistaa suhteellisen helposti. Tarvittu vesi on suositeltavaa, erityisesti tuotteissa, joissa natriumtripolyfosfaattimäärät ovat alhaisia, jakaa kahteen osaan. Toinen osa kuumennetaan ja sekoitetaan sen jälkeen epäorgaanisten runkosuolojen kanssa ja toinen osa sekoitetaan muiden orgaanisten ainesosien kanssa. Molemmat osat sekoitetaan sen jälkeen yhteen suspendoiduksi nestesysteemiksi. Vaihtoehtoisesti seokset, jotka erityisesti sisältävät enenmmän natriumtripolyfosfaattia, voidaan valmistaa liuottamalla ensin esimuodostettu kopolymeerinen stabilointiaine veteen ja osittain esteröimällä kopolymeeri ei-ionillisen detergenttiaktiivisen yhdisteen osan kanssa, lisäämällä anioniset detergenttiaktiiviset yhdisteet, mahdollinen saippua ja mahdollinen

muu ei-ionillinen yhdiste saatuun seokseen ja sen jälkeen lisäämällä fosfaattisuolat ja mahdollinen natriumsilikaatti. Happamien ja alkalisten ainesosien välistä reaktiolämpöä voidaan käyttää lämpötilan nostamiseen ja ainesosien sekoittumisen helpottamiseen.

Saatujen seosten viskositeetit ovat välillä noin 50 - 2000 senttipoisea, erityisesti noin 100 - noin 1500 senttipoisea mitattuna huoneen lämpötilassa Brookfield-viskositeettimittarilla (kara n:o 3, 30 kierr./min.).

Keksintöä havainnollistetaan seuraavin esimerkein, joissa osat ja prosenttimäärät on laskettu painosta ellei toisin ole ilmoitettu.

Esimerkit 1 ja 2

Seuraavien formulaatioiden mukaisesti valmistettiin kaksi stabiilia heterogeenistä nestemäistä seosta:

Ainesosa	Prosenttia	
	Esim. 1	Esim. 2
Natriumalkyyli (C_{11}-C_{15}) bentseenisulfonaatti	6	6
Talialkoholi - 18 EO	2	2
Alkyylifosfaatti[1]	1	-
Dimeroitu öljyhappo[2]	-	2
Kookospähkinäetanoliamidi	-	-
Natriumtripolyfosfaatti	10	10
Natriumortofosfaatti	8	8
Stabilointiaine[3]	1	1
Vesi	72	71

[1] Saatu nimellä Hostaphat

[2] Saatu nimellä Empol, neutraloitu natriumsuolaksi käsittelyn aikana

[3] Maleiinihappoanhydridin kopolymeeri vinyylimetyylieesterin kanssa, 1:1, saatu nimellä Gantrez AN 119, hydrolysoitu ja neutraloitu käsittelyn aikana.

Esimerkkien 1 ja 2 mukaisilla seoksilla oli matalavaahtoiset ominaisuudet johtuen alkyylifosfaatista tai dimeroidusta rasvahaposta ja

ne sopivat käytettäväksi edestä täytettävissä automaattisissa pesukoneissa. Näissä esimerkeissä natriumtripolyfosfaatin ja natriumortofosfaatin yhteinen määrä vastasi pesuominaisuuksiltaan kovassa vedessä noin 35 % yksinään käytettyä natriumtripolyfosfaattia, mikä on luonnollisesti enemmän kuin stabiilin vesipitoiseen nestemäiseen detergenttiseokseen sitä voitaisiin lisätä.

Esimerkki 3 - 5

Seuraavien formulaatioiden mukaisesti valmistettiin kolme stabiilia, heterogeenistä nestemäistä detergenttiseosta:

Ainesosa	Prosenttia		
	Esim. 3	Esim. 4	Esim. 5
Alkanoli (C_{13}-C_{15}) - 11 EO	2,5	2,5	2,5
Kaliumalkyylibentseenisulfonaatti[1]	6,5	6,5	6,5
Natriumtripolyfosfaatti	11,0	16,0	18,0
Kaliumtripolyfosfaatti	-	-	3,0
Kaliumortofosfaatti	7,0	5,0	4,0
Maleiinihappoanhydridin ja vinyylimetyylieetterin kopolymeeri (1:1)	0,5	0,5	0,5
Dimeroitu öljyhappo (K-suola)[1]	5,0	5,0	5,0
Natriumkarboksimetyyliselluloosa	0,6	0,6	0,6
Alkalinen natriumsilikaatti	5,0	5,0	5,0
Fluoresointiaineet	0,3	0,3	0,3
Sininen väri	0,02	0,02	0,02
Parfyymi	0,3	0,3	0,3
Vesi	100,0:aan	100,0 :aan	100,0:aan

[1] Laskettu happomuodossa

Nämä seokset valmistettiin saattamalla ensin maleiinihappoanhydridikopolymeeri reagoimaan yhtä suuren määrän kanssa ei-ionillista detergenttiyhdistettä vedessä 80°C:ssa. Sen jälkeen lisättiin lisää vettä yhdessä kaliumhydroksidin kanssa, tämän jälkeen alkyylibentseenisulfonaatti ja dimeroitu öljyhappo, joka oli neutraloitu kaliumhydroksidilla. Tämän jälkeen lisättiin loput ei-ionillisesta detergenttiyhdisteestä ja pienemmät ainesosat, minkä jälkeen lisättiin molemmat fosfaattisuolat ja viimein silikaatti. Näiden esimerkkien tuotteilla oli hyväksyttävät viskositeetit, 450 cp, 700 ja 950 cp

huoneen lämpötilassa (Brookfield, kara n:o 3, 30 kierr./min.), ja kaikkien niiden pH oli noin 12,5 (laimentamattomana). Seosten pesukyvyt määritettiin Terg-O-Tometer-laitteessa 50°C:ssa, jolloin havaittiin, että esimerkkien 4 ja 5 seokset olivat erityisen hyviä ja paljon parempia kuin vertailutuote, joka sisälsi 21 % natriumtripolyfosfaattia, so. suurin piirtein maksimimäärän tätä ainetta, jota voitaisiin käyttää ainoana pesukyvyn runkoaineena stabiilissa vesipitoisessa nestemäisessä seoksessa.

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoinen, heterogeeninen, stabiili nestemäinen detergenttiseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää
a) 2 - 20 painoprosenttia detergenttiaktiivista ainetta valittuna ryhmästä, johon kuuluvat anioniset, ei-ionilliset, amfoteeriset, kahtaisionilliset synteettiset deteregentit, C_{10}-C_{22} rasvahappojen saippuat, dimeroitujen C_{10}-C_{22} rasvahappojen saippuat ja niiden seokset;
b) vähintään 2 painoprosenttia natriumtripolyfosfaattia;
c) vähintään 2 painoprosenttia natrium- tai kaliumortofosfaattia, jollin b):n ja c):n summa on 5 - 35 painoprosenttia;
c) 0,1 - 2 painoprosenttia maleiinihappoanhydridin kopolymeeriä etyleenin, styreenin tai vinyylimetyylieetterin kanssa
vesipitoisessa väliaineessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 5 - 15 % komponenttia a);
vähintään 4 % komponenttia b);
vähintään 4 % komponenttia c), jolloin b):n ja c):n summa on 10 - 30 painoprosenttia;
ja 0,3 - 1,5 % komponenttia d).

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että painosuhde b):c) on 10:1 - 1:10.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että painosuhde b):c) on 4:1 - 2:3.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että painosuhde b):c) on 3:1 - 1:1.

6. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että natriumtripolyfosfaatti sisältää yli 50 painoprosenttia faasin I natriumtripolyfosfaattia.

7. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri d) on maleiinihappoanhydridin kopolymeeri vinyylimetyylieetterin kanssa moolisuhteessa 1:1.

8. Patenttivaatimusten 1 - 7 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää edelleen alkalista puskuria.

Patentkrav

1. Vattenhaltig, heterogenisk, stabil flytande detergentkomposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller
a) 2-20 viktprocent detergentaktivt ämne valt ur gruppen, som uppvisar anjoniska, nonjoniska, amfoteriska, dubbeljoniska syntetiska detergenter, tvål C_{10}-C_{22} fettsyrorna, tvål av de dimererade C10- C_{22} fettsyrorna och deras blandningar;
b) minst 2 viktprocent natriumtripolyfosfat;
c) minst 2 viktprocent natrium- eller kaliumortofosfat, varvid summan av b) och c) är 5-35 viktprocent;
d) 0.1 -2 viktprocent maleinsyraanhydridens kopolymer med etylen,styren ellr vinymetyler i vattenhaltigt mellanämne.

2. Kompositionen enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 5-15% komponenten a);
minst 4% komponenten b) ;
minst 4% komponenten c), varvid summan av B) och c) är 10-30 viktprocent;
och 0.3 -1.5% komponenten d).

3. Kompositionen enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att viktförhållandet b) :c) är 10:1 - 1:.0.

4. Kompositionen enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k a d därav, att viktförhållandet b) : e) är 4:1 - 2:3.

5. Kompositionen enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att viktförhållandet b): c) är 3:1- 1:1.

6.Kompositionen enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d därav, att natriumtripolyfosfaten innehåller över 50 viktprocent fasens I natriumtripolyfosfat.

7. Kompositionen enligt patentkravet 1-6, k ä n n e t e c k n a d därav, att kopolymeren d) avser maleinsyraanhydridens kopolymer med vinylmetyletern i molförhållandet 1 : 1.

8. Kompositionen enligt patentkravet 1-7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller vidare alkaliskt buffertämne.

Hak. n:o
771609

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:
~~761129~~

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland P 60405 C11D 3/37

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA P 3 021 284 (252-110), P3208 949 (252-109)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Allekirjoitus