



SUOMI—FINLAND
(FI).

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66902

C Patentti myönnetty 12.12.1984

(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 11 D 3/14

(88) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patenttihakemus — Patentansökan 813156

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 12.10.81

(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 12.10.81

(41) Tulut julkaistiin — Brevet offentliggjordes 17.04.82

(44) Nähtävölkäpanon ja kuuljulkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.08.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 16.10.80

Englanti-England(GB) 8033467

Toteennäytetty-Styrkt

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

(72) John Martin Brierley, Little Neston, South Wirral,
Melvin Scott, Great Sutton, South Wirral, Englanti-England(GB)

(74) Leitzinger Oy

(54) Stabiileja nestemäisiä detergenttisuspensioita -
Stabila detergent suspensioner i vätskeform

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena ovat nestemäiset mediumit, joihin voidaan stabiilisti suspendoida hiukkasaineita, esimerkiksi nestemäiset hankauspuhdistusseokset.

Näillä tuotteilla voi olla ongelmana leikkausvoimien kestävyys. Keksinnön mukaisesti tämä ongelma voidaan välttää lisäämällä pieni määrä, esimerkiksi 0,001 - 0,2 % hektoriittisavea.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser vätskeformade medier, i vilka stabilt kan suspenderas partikelmateriel, t.ex. vätskeformade sliprengöringsmedelblandningar. Problemet med sådana produkter är deras tålighet mot skärningskrafter. Detta problem undviks enligt uppfinningen genom att tillstötta en liten mängd, t.ex. 0,001 - 0,2 % hektoritlera.

Stabiileja nestemäisiä detergenttisuspensioita. - Stabila
detergentsuspensioner i vätskeform.

Oheisen keksinnön kohteena ovat stabiilit nestemäiset
detergenttiseokset, jotka sisältävät nestemäistä mediumia,
joka kykenee stabiilisti suspendoimaan siihen epäkolloi-
daalisen liukenemattoman hiukkasaineen.

Nestemäiset detergenttiseokset, sekä vesipitoiset että
vedettömät, jotka sisältävät nestemäistä mediumia, johon
liukenematon hiukkasaines on suspendoitu, ovat alalla
yleisesti tunnettuja. Näistä tyypillisiä esimerkkejä ovat
runkoaineiset nestemäiset detergenttiseokset, jotka sisältävät
joko liukoisia epäorgaanisia ja/tai orgaanisia runkoaineita
enemmän kuin ne liukenevat nestemäiseen mediumiin, jolloin
näiden runkoaineiden liukenematon osa on suspendoitu tähän
mediumiin, tai liukenemattomia runkoaineita, jotka kokonaan
ovat suspendoitu nestemäiseen mediumiin. Tämän tyyppisistä
runkoaineista ovat tyypillisiä esimerkkejä polyfosfaatti-
runkoaineet ja zeoliitit.

Muita tyypillisiä nestemäisiä detergenttiseoksia, jotka
sisältävät liukenemattoman hiukkasaineen suspendoituna
nestemäiseen mediumiin, ovat ne, jotka sisältävät siihen
suspendoitua liukenematonta hiukkasmaista hankausainetta.
Tällaiset seokset tunnetaan yleisimmin nestemäisinä hankaus-
puhdistusaineina. Tyypillisiä esimerkkejä tällaisiin neste-
mäisiin seoksiin suspendoiduista hiukkasmaisista hankaus-
aineista ovat kalsiitti, piidioksidi, maasälpä, hohkakivi
ja vastaavat.

Tällaisten nestemäisten seosten, jotka sisältävät liukene-
matonta hiukkasainesta nestemäiseen mediumiin suspendoi-
tuneena, valmistuksen aikana näissä seoksissa tapahtuu
usein voimakkaita laajentavia virtauksia. Tällaisten nesteiden
valmistuksen kuluessa käytetyissä venttiileissä, suodatti-
missa, pumpuissa ja putkimutkissa voi esiintyä suuria

laajentavia leikkausnopeuksia. Olemme havainneet, että suuret laajentavat leikkausnopeudet voivat aiheuttaa suspension hajoamisen, jolloin voi tapahtua faasien eroamista ja liukenemattoman hiukkasaineen saostumista. Tällaiseen hajoamiseen liittyy viskositeetin pieneminen. Olemme havainneet, että tämä hajoaminen tapahtuu erityisesti suurilla laajentavilla leikkausnopeuksilla, esimerkiksi nopeuksilla 20.000 sek.^{-1} ja suuremmilla, kun on kysymys monista nestemäisistä hankauspuhdistusseoksista. Leikkausnopeus, jolla tällainen hajoaminen voi tapahtua, riippuu luonnollisesti suspension laadullisesta ja määrällisestä koostumuksesta, ja se voidaan helposti määrittää suspension viskositeetin pientymisen ja ulkomuodon muutoksen avulla, kun suspensioon kohdistuu suuret laajentavat leikkausnopeudet.

Oheisen keksinnön mukaisesti olemme havainneet, että edellisen tyyppiset nestemäiset seokset voidaan stabiloida merkittävässä määrin suurilla laajentavilla leikkausnopeuksilla tapahtuvaa hajoamista vastaan lisäämällä nestemäiseen suspendointimediumiin tehokas, alhainen määrä hektoriittisavea.

GB-patenttijulkaisussa 1,471,278 on jo ehdotettu, että nestemäiseen hankauspuhdistusseokseen lisätään 0,25 - 1 painoprosenttia suspendointiainetta liukenemattoman hankausaineen suspendoimiseksi seokseen. Tämä suspendointiaine käsittää hektoriittityypiset luonnonsavet ja synteettiset savet.

Tämän aikaisemman ehdotuksen mukaisella nestemäisellä mediumilla, johon liukenematon hiukkasaine on tarkoitus suspendoida, ei ole omasta takaa mitään tyydyttävää suspendointikykyä; tämän aikaisemman ehdotuksen mukaisesti on siten lisättävä tiettyä suspendointiainetta, joka suspendoi liukenemattoman hiukkasaineen tähän nestemäiseen mediumiin.

Tätä vastoin seoksiemme nestemäisellä mediumilla on jo itsessään riittävä suspendointikyky.

Keksinnön mukaisesti saadaan siten parannettu stabiili, nestemäinen detergenttiseos, joka sisältää nestemäistä mediumia, joka kykenee stabiilisti suspendoimaan epäkolloidaalista hiukkasainetta ja johon on lisätty tehokas, alhainen määrä hektoriittisavea.

Olemme havainneet, että seoksemme voidaan stabiloida suurilla laajentavilla leikkausnopeuksilla tapahtuvaa suspension hajoamista vastaan lisäämällä seoksiimme 0,001 - 0,2 %, parhaiten 0,01 - 0,2 painoprosenttia hektoriittisavea.

Hektoriittisavi voi olla luonnon hektoriittisavi tai synteettinen hektoriittisavi. Jos käytetään luonnon hektoriittisavea, se on parhaiten puhdistettu hektoriitti, kuten Macaloid^R, ex National Lead Co. Macaloid-saven tyypillinen analyysi kuiva-aineesta on 51,89 % SiO_2 , 22,07 % MgO , 1,21 % Li_2O , 3,08 % Na_2O , 6,46 % CaO , 0,32 % Fe_2O_3 , 0,77 % Al_2O_3 ja 2,07 % F. Erityisen suositeltuja ovat kuitenkin synteettiset hektoriittisavet, kuten savet, jotka ovat saatavissa Laporte Industries Ltd.-yhtiön rekisteröidyllä kauppanimellä "Laponite". Sopivia Laponite-laatuja ovat Laponite S, Laponite XLS, Laponite RD. Erityisen hyvänä pidämme Laponite RDS-savea. Tämä on synteettinen hektoriitti, joka fysikaalisesti on levysien muodossa ja jolla on seuraavat tyypilliset arvot: 61,3 % SiO_2 , 27,9 % MgO , 3,2 % Na_2O , 1,0 % Li_2O , 6 % fosfaatti (lisätty $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$:na) ja 8 % H_2O (mitattu vesihäviönä 105°C:ssa).

Seostemme nestemäiset mediumit, joihin liukenemattomat hiukkasaineet suspendoidaan, ovat nestemäisiä mediumeja, joilla on selviä suspendoivia ominaisuuksia omasta takaa, so. ilman hektoriittisaven lisäystä. Tällaiset mediumit käsittävät vesipitoisia suspendoivia mediumeja, joissa on mukana anionista detergenttiainetta. Vesipitoisissa mediumeissa on parhaiten mukana myös ionitonta detergenttiä. Nestemäisille hankauspuhdistusseoksille tällaisia systeemejä on kuvattu esimerkiksi GE-patenteissa 882,569 ja 955,081

ja runkoaineisille nestemäisille detergenttiseoksille tällaisia systeemejä on kuvattu esimerkiksi GB-patentissa 1,506,427 ja ZA-patentissa 77/3065.

Kuitenkin on huomattava, että oheinen keksintö ei rajoitu näiden viitteiden mukaisiin seoksiin; keksintöä voidaan soveltaa myös muihin nestemäisiin detergenttiseoksiin, jotka sisältävät liukenematonta hiukkasainetta suspendoituna nestemäiseen mediumiin, kun jo nestemäisellä mediumilla on omasta takaa riittävä suspendointikyky.

Tyypillinen esimerkki suspendoivista nestemäisistä mediuumeista on anioninen detergentti, kuten C_{12} - C_{18} haara- tai suoraketjuisten alkyyliryylisulfonaattien, C_{12} - C_{18} parafiinisulfoonaatin, C_{10} - C_{18} alkyylisulfaattien, C_{10} - C_{18} alkyyli (EO)₁₋₁₀ sulfaattien, C_{10} - C_{24} rasvahapposaippuoiden jne. alkalimetallitai alkanoliamiinisuolat. Sopivia ovat myös muut anioniset detergentit sekä erilaisten anionisten detergenttien seokset. Käytetty määrä voi vaihdella suuresti riippuen nesteseoksen tyypistä ja tarkoituksesta. Määrä on yleensä välillä 0,5 ja 20 %, tavallisesti 1,5 ja 18 % ja parhaiten välillä 3 - 15 painoprosenttia lopullisesta seoksesta.

Suspendoivat nestemäiset mediumit sisältävät tavallisesti vesiliukoista elektrolyyttiä, kuten natriumkarbonaattia, natriumbikarbonaattia, booraksia, natriumsulfaattia, natrium-ortofosfaattia, alkalimetallipyro-, -tripoly- ja polymetafosfaatteja natriumnitriilotriasetaattia, natriumsitraattia, natriumkarboksimeetyylioksisukkinaattia jne. Monet näistä elektrolyyteistä ovat runkoaineita, ja keksinnön mukaiseen seokseen voidaan lisätä myös orgaanisia ja/tai epäorgaanisia runkoaineita.

Jos mediumit sisältävät vesiliukoista elektrolyyttiä, elektrolyytin määrän tulisi olla vähintään 0,5 %, jolloin suurin määrä riippuu käytetyn elektrolyytin tyypistä. Siten fosfaateilla, joita käytetään esimerkiksi runkoaineina,

määrä voi olla 25 % asti. Nestemäisissä hankauspuhdistusseoksissa elektrolyytin määrä voi olla 15 % asti, tavallisesti 10 painoprosenttiin asti. Kuten edellä mainittiin, on usein edullista lisätä nestemäiseen suspendoivaan mediumiin myös ionitonta detergenttiä 0,5 - 15, parhaiten 2 - 12 painoprosenttia.

Ionittomista detergenteistä sopivia esimerkkejä ovat etyleeni- ja/tai propyleenioksidin ja suorien primääristen tai sekundääristen C_{10} - C_{18} alkoholien, C_{10} - C_{18} rasvahappoamidien tai rasvahappoalkyloliamidien ja C_9 - C_{18} alkyylifenolien jne. vesiliukoiset kondensaatiotuotteet. C_{10} - C_{18} rasvahappoalkyloliamidit sopivat myös ionittomiksi detergenteiksi, ja niitä myös pidetään erityisen hyvinä. Muita sopivia esimerkkejä ionittomista detergenteistä on runsaasti kuvattu M. Schick'in oppikirjassa "Nonionic Surfactants".

Liukenemattomat hiukkasaineet ovat sellaisia, jotka ovat osittain tai kokonaan liukenemattomia nestemäisiin suspendoiviin mediuimeihin, kuten hiukkasmaiset hankausaineet, liukenemattomat runkoaineet, kuten zeoliitit ja epäorgaanisten tai orgaanisten runkosuolojen suuret määrät (so. liukoisuuden ylittävät määrät). Tämä aine on parhaiten hankausaine, kuten kalsiitti. Liukenemattoman hiukkasaineen tulisi olla epäkolloidaalinen. Tavallisesti keskimääräinen hiukkaskoko on 150 mikroniin asti, useimmissa tapauksissa 100 mikroniin asti. Hiukkasmaisen hankausaineen määrä lopullisessa seoksessa on välillä 0,2 - 70 %, tavallisesti 1 - 60 % ja parhaiten 5 - 55 painoprosenttia.

Seokset voivat lisäksi sisältää muita, nestemäisissä detergenttiseoksissa hyödyllisiä ainesosia, kuten parfyymejä, väriaineita, fluoresointiaineita, hydrotrooppeja, likaa suspendoivia aineita, happea ja klooria vapauttavia valkaisuaineita, valkaisuaineiden prekursoreita, entsyymejä, samennusaineita, germisidejä, kostutusaineita jne. Siten esimerkiksi, kun keksintöä sovelletaan nestemäisiin hankauspuhdistusseoksiin,

ne voivat hyödyllisesti sisältää myös tavanomaisia parfyymejä, ammoniakkia ja vastaavia.

Keksintöä havainnollistetaan edelleen seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkit 1 - 4

Valmistettiin seuraavat nestemäiset hankauspuhdistusseokset:

	Paino-%			
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Natrium C ₁₂ -alkyylibentseenisulfoaatti	1,65	1,65	2,75	2,75
Kalium-maapähkinäöljysaippua	1,10	1,10	0,55	0,55
Kookospähkinärasvahappodietanoliamidi	2,75	2,75	2,20	2,20
Natriumtripolyfosfaatti	5,5	5,5	5,5	5,5
Kalsiitti	45	45	45	45
Ammoniakki	0,04	0,04	0,04	0,04
Vesi, parfyymi jne.		loput		

Formulaatioita 1 ja 3 käytettiin kontrollina verrattaessa samoihin formulaatioihin 2 ja 4, jotka sisälsivät myös vastaavasti 0,2 % ja 0,01 painoprosenttia Laponite RSD-hektoriittia. Formulaatiot testattiin kohdistamatta niihin leikkausvoimia sekä sen jälkeen, kun ne oli johdettu kaksi kertaa reiän läpi niin, että laajentava leikkausnopeus oli 37.000 sek.⁻¹. Testauksessa mitattiin viskositeetti (cP, 21 sek.⁻¹) ja varastoinnin kestävyys (ympäröivässä lämpötilassa 2 päivän kuluttua).

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa:

Leikkaus- tila	Esimerkin viskositeetti				Esimerkin stabiilisuus			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Leikkaamaton	652	652	789	772	sta- biili	sta- biili	sta- biili	sta- biili
2 läpiajoa, -1 37.000 sek.	274	601	377	686	*	sta- biili	**	sta- biili

* = 10 % vesikerros

**= 5 % vesikerros + kalsiittisakka

Leikkausvoimat alensivat merkittävästi viskositeettia, mikä on osoitus suspension hajoamisesta. Formulaatioissa 2 ja 4 viskositeetin lasku oli merkittävästi pienempi, mikä osoittaa, että suspensio hajosi tuskin lainkaan. Stabiilisuustiedot vahvistivat tämän.

Esimerkki 5

Toistettiin esimerkki 2 käyttämällä Laponite RDS hektoriitin asemesta hydropuhdistettua luonnon bentoniittia (Gel White GP). Suurella leikkausnopeudella ei esiintynyt stabiloivaa vaikutusta.

Esimerkit 6 - 7

Toistamalla esimerkit 1 ja 2 ja korvaamalla jälkimmäisen esimerkin Laponite Macaloid-savella (kuten edellä on kuvattu) saatiin seuraavat tulokset:

Leikkaustila	Esimerkin viskositeetti		Esimerkin stabiilisuus	
	6	7	6	7
Leikkaamaton	568	902	stabiili	stabiili
2 läpiajoa 37.000 sek. ⁻¹	426	826	15% vesiker- ros+kalsiit- tisakka	stabiili

Esimerkit 8 - 10

Esimerkin 1 formulaatiota käytettiin kontrollina verrattaessa samoihin formulaatioihin 9 ja 10, jotka sisälsivät myös vastaavasti 0,005 ja 0,15 % Laponite RSD-hektoriittia. Vertailu suoritettiin kuten esimerkeissä 1 - 4. Saatiin seuraavat tulokset:

Viskositeetti (cP @ 20 sek. ⁻¹)			
Esimerkki	8	9	10
Hektoriitti (%)	0,0	0,005	0,15
Leikkaustila:			
Leikkaamaton	645	645	671
2 läpiajoa, 80.000 sek. ⁻¹	206	645	774

Stabiilisuus - 2 päivää
ympäröivässä lämpötilassa

Esimerkki	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Hektoriitti (%)	0,0	0,005	0,15
Leikkaamaton	stabiili	stabiili	stabiili
2 läpiajoa, 80.000 sek. ⁻¹	25% vesi- pitoinen kerros sedimen- toitua kalsiittia	stabiili	stabiili

Esimerkit 11 - 12

Vertailun vuoksi esimerkin 1 formulaatiossa käytettiin yhtä UK-patenttijulkaisussa 1,471,278 kuvattua suspendointiainetta. Esimerkissä 12 käytettiin höyrystettyä silikaa, Aerosil^R 200 ex Degussa. Esimerkki 11 oli sama kuin esimerkki 1. Saatiin seuraavat tulokset:

	Viskositeetti (cP 20 sek. ⁻¹)	
	Esimerkki 11	Esimerkki 12
	Vertailu	0,2% Aerosil
Leikkaamaton	645	774
2 läpiajoa 40.000 sek. ⁻¹	387	568

	Stabiilisuus	
	stabiili	stabiili
Leikkaamaton		
2 läpiajoa 40.000 sek. ⁻¹	20% vesipitoinen kerros kalsiitti- sedimentti	15% vesipitoinen kerros, kalsiitti- sedimentti

Kun UK-patenttijulkaisun 1,471,278 esimerkit 1 ja 3 toistettiin, oli esimerkin 1 formulaatio pysymätön ja kalsiittia saostui nopeasti. Esimerkin 3 formulaatiossa erosi säilytyksen aikana kirkas nestekerros; se oli ulkomuodoltaan jonkin verran geelimäinen mutta oheni ravisteltaessa.

Patenttivaatimukset

1. Nestemäinen medium, joka kykenee per se stabiilisti suspendoimaan 0,2 - 70 % epäkolloidaalista liukenematonta hiukkasainetta ja joka sisältää vesipitoista mediumia, jossa on 0,5 - 20 % anionista detergenttiä ja 0,5 - 25 % vesiliukoista elektrolyyttiä, t u n n e t t u siitä, että nestemäinen medium sisältää lisäksi 0,001 - 0,2 % hektoriittisavea, jolloin kaikki prosentit on laskettu lopullisesta, hiukkasaineen sisältävästä tuotteesta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen nestemäinen medium, t u n n e t t u siitä, että hektoriittisaven määrä on 0,01 - 0,2 painoprosenttia.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen nestemäinen medium, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen medium sisältää myös 0,5 - 15 % ionitonta detergenttiä.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen nestemäinen detergenttiseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,2 - 20 painoprosenttia yhtä tai useampaa anionista detergenttiä, 0,5 - 15 painoprosenttia yhtä tai useampaa ionitonta detergenttiä, 0,5 - 15 painoprosenttia yhtä tai useampaa vesiliukoista elektrolyyttiä, 0,2 - 70 % yhden tai useamman tyyppistä hiukkasmaista hankausainetta ja 0,001 - 0,2 painoprosenttia hektoriittisavea, lopun ollessa vesipitoista mediumia.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 3 - 15 painoprosenttia anionista detergenttiä, 2 - 12 painoprosenttia ionitonta detergenttiä, 0,5 - 10 painoprosenttia vesiliukoista elektrolyyttiä, 5 - 55 painoprosenttia hiukkasmaista hankausainetta ja 0,01 - 0,2 painoprosenttia hektoriittisavea, lopun ollessa vesipitoista mediumia.

Patentkrav

1. Vätskeformigt medium, som per se stabilt förmår suspendera 0,2 - 70 % okolloidalt olösligt partikelmateriale och som innehåller ett vattenhaltigt medium innehållande 0,5 - 20 % anjonisk detergent och 0,5 - 25 % vattenlöslig elektrolyt, k ä n n e t e c k n a t därav, att det vätskeformiga mediet därtill innehåller 0,001 - 0,2 % hektoritlera, varvid alla procenter är räknade baserade på den slutliga, partikelmaterialet innehållande produkten.
2. Vätskeformigt medium enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att hektoritlerans mängd är 0,01 - 0,2 viktprocent.
3. Vätskeformigt medium enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det vattenhaltiga mediet också innehåller 0,5 - 15 % non-jonogen detergent.
4. Vätskeformig detergentblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den innehåller 0,2 - 20 viktprocent en eller flera anjoniska detergenter, 0,5 - 15 viktprocent en eller flera non-jonogena detergenter, 0,5 - 15 viktprocent en eller flera vattenlösliga elektrolyter, 0,2 - 70 % en eller flera typer av partikelformat slipmedel och 0,001 - 0,2 viktprocent hektoritlera, resten utgörs av det vattenhaltiga mediet.
5. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den innehåller 3 - 15 viktprocent anjonisk detergent, 2 - 12 viktprocent non-jonogen detergent, 0,5 - 15 viktprocent vattenlöslig elektrolyt, 5 - 55 viktprocent partikelartat slipmedel och 0,01 - 0,2 viktprocent hektoritlera, resten utgörs av det vattenhaltiga mediet.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 471 278 (C 11 D 10/02). USA(US) 3 985 668 (C 11 D 7/54), 4 116 849 (C 11 D 7/54), 4 005 027 (C 11 D 3/395).