



C (45) Patentti- ja rekisterihallitus
Patentti- ja rekisterihallitus 10 11 1989

(51) KOKOALUE C 11 D 3/12 // C 11 D 3/60

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentinhakemus - Patentansökning	853974
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	14.10.85
(24)	Alkupaivä - Giltighetsdag	14.10.85
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	16.04.86
(44)	Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.89
(86)	Kv hakemus - Int ansökan	
(32) (33) (31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	15.10.84

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) P 3437721.2 Toteennäytetty-Styrkt

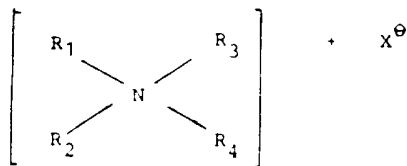
- (71) Süd-Chemie Aktiengesellschaft, Lenbachplatz 6, München, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Norbert Schall, Moosburg, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Smektiittimineraaleihin pohjautuva pesuaineen lisäaine - Tillsatsmedel för tvättmedel baserande på smektitmineraler

(57) Tiivistelmä

Pesuaineen lisänä käytettävä tekstiilinpehmenysaine, jolla on parantunut liankantokyky ja alentunut takaisinsaostumisvaikutus, sisältää

(a) 1-80 paino-% yhtä tai useampaa seuraavista smektiittisavimineraaleista: montmorilloniitti, beidelliitti, hektoritiitti, nontroitiitti ja synteettiset savimineraalit;

(b) 1-80 paino-% yhtä tai useampaa kvaternääristä ammoniumsuolaa, jonka yleinen kaava on:



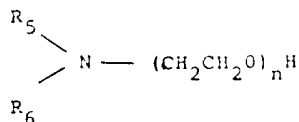
jossa symboleilla on seuraavat merkitykset:

R_1 ja R_2 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat substituoituja tai substituioimattomia C_{10-22} -alkyyli-ryhmiä, aralkyyli-ryhmiä, joiden alkyyliosaa on C_{1-20} -alkyyli, aryyli-ryhmiä tai substituoituja fenoli-ryhmiä;

R_3 ja R_4 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat C_{1-3} -alkyyli-ryhmiä;

$x^{\ominus}$ on happoanioni;

(c) 1-80 paino-% yhtä tai useampaa tertiääristä amiinia, jonka yleinen kaava on



jossa R_5 ja R_6 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat substituoituja tai substituioimattomia C_{10-22} -alkyyli-ryhmiä, ja n :n keskimääräinen arvo on >1 ja korkeintaan 10.

(57) Sammandrag

En tektilmjukgörande tvättmedeltillsats med förbättrad smutsbärförmåga och förbättrad inkrustation innehåller

(a) 1-80 vikt% av ett eller flera smektitiska lermaterial ur gruppen montmorillonit, beidellit, hektorit, nontronit och de syntetiska lermaterialen;

(b) 1-80 vikt% av ett eller flera kvarfära ammoniumsalt med den allmänna formeln

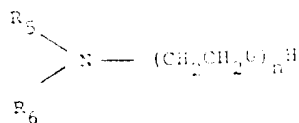


vari symbolerna har nedanstående betydelser:

R_1 och R_2 , vilka kan vara lika eller olika, betyder substituerade eller osubstituerade C_{10-22} -alkylgrupper, aralkylgrupper med 1-20 kolatomer i alkylresten, arylgrupper eller substituerade fenolgrupper;

R_3 och R_4 , vilka kan vara lika eller olika, betyder C_{1-10} -alkylgrupper, $X^{\ominus}$ är en syraanjon;

(c) 1-80 vikt% av en eller flera tertiära aminer med den allmänna formeln



vari R_5 och R_6 , vilka kan vara lika eller olika, betyder substituerade eller osubstituerade C_{10-22} -alkylgrupper, och medelvärdet för n ligger mellan 5 och 10.

Smektiittimineraaleihin pohjautuva pesuaineen lisäaine

Smektiittisavimineraalien, varsinkin bentoniitin käyttö puhdistusaineiden, kuten saippuan ja pesuaineiden lisäaineina on tunnettua, sillä näillä savimineraaleilla on likahiukkasten suhteen suuri affiniteetti ja tekstiilejä pehmentävää vaikutusta (vrt. esim. US-patenttijulkaisu 1 608 418, GB-patenttijulkaisu 162 691 ja US-patenttijulkaisu 1 627 446).

Näiden smektiittisavimineraalien adsorboimiskyky likahiukkasten suhteen on kuitenkin suhteellisen vähäinen, joten esim. bentoniittipitoisia saippuoita käytettiin vain sota-aikana ja sodan jälkeisenä aikana, jolloin saippuaa oli riittämättömien rasvavarojen vuoksi niukasti.

Smektiittisavimineraalien tekstiilejä pehmentävän vaikutuksen on katsottu johtuvan niiden osittaisesta adsorboitumisesta tekstiilikuiduille. Tämän ominaisuuden johdosta voitiin havaita pestyjen kuitujen lisääntynyt taipumus muuttua harmahtavaksi, so. tekstiili tuli sisältämään eneneviä määriä saostunutta ainesta (inkrustaatio), kuten useita kertoja pestyn tekstiilin tuhkapitoisuus osoitti.

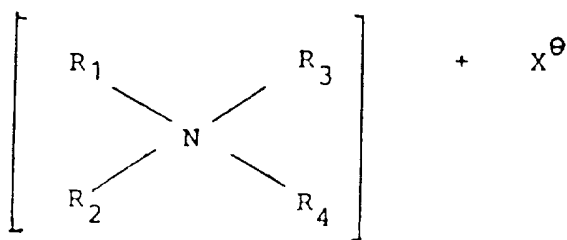
Keksinnön tehtävänä on kehittää sellainen smektiittisavimineraaleja sisältävä pesuaineen lisäaine, jossa smektiittisavimineraalin adsorptiokyky lian suhteen, pesuliuoksen liankantokyky sekä tekstiilejä pehmentävät ominaisuudet ovat parantuneet, kun toisaalta smektiittisavimineraalien tekstiilikuiduille saostumisen aiheuttama kohonnut inkrustaatio on vähentynyt.

Keksinnön kohteena on siten pesuaineen lisäaine, jolle on tunnusomaista, että se sisältää

a) 1 - 80 paino-% yhtä tai useampaa smektiittisavimineraaleista montmorilloniitti, beidelliitti, hektoriitti ja nontroniitti ja synteettistä savimineraaleista;

b) 1 - 80 paino-% yhtä tai useampaa kvaternääristä ammoniumsuolaa, jonka yleinen kaava on

5



jossa symboleilla on seuraavat merkitykset:

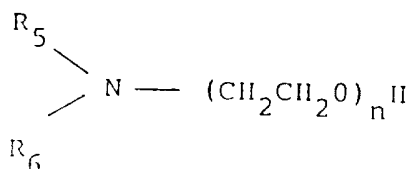
10 R_1 ja R_2 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat substituoituja tai substituomattomia 10 - 22 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä;

R_3 ja R_4 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat 1 - 3 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä;

15 $X^{\ominus}$ on happoanioni; ja

c) 1 - 80 paino-% yhtä tai useampaa substituoitua tertiääristä amiinia. Koostumukselle on tunnusomaista, että aineosana (c) käytetään yleisen kaavan

20



25 mukaisia tertiäärisiä amiineja, jossa R_5 ja R_6 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat substituoituja tai substituomattomia 10 - 22 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä, ja symbolin n keskimääräinen arvo on >1 ja korkeintaan 10.

30 Yllättäen havaittiin, että käytettäessä keksinnön mukaista pesuaineen lisäainetta sisältävää pesuaineliuosta tekstiilien inkrustaatio oli alhaisempi ja tekstiileihin saostuneet aineet jopa vähenivät. Luultavasti pesutapah-
tuman aikana pesuaineen lisäaine tai sen aineosa adsor-
35 boituu kuiduille, mikä aiheuttaa varsinkin korotetussa lämpötilassa epäorgaanisten, mutta myös orgaanisten aineiden saostumien erittäin vahvan irtoamisen.

Lisäksi keksinnön mukainen lisäaine parantaa smektiittisavimineraalien adsorbointikykyä lian suhteen sekä pesuaineliuoksen liankantokykyä. Keksin-
 5 nön mukainen pesu-
 aineen lisäaine aiheuttaa lisäksi pestylle tekstiilille
 pehmeän tunnun ja parantuneet antistaattiset ominaisuudet.
 Lopuksi pestyissä tekstiileissä säilyy pesuaineen lisä-
 ainetta käytettäessä hajusteen tuoksu.

Keksinnön edulliset toteutusmuodot on esitetty ali-
 vaatimuksissa.

10 Keksin-
 nön kohteena on lisäksi keksinnön mukaisen
 pesuaineen lisäaineen käyttö pesuaineissa, jotka sisäl-
 tävät muina aineosina tensidejä, epäorgaanisia ja/tai or-
 gaanisia builder-rakennearaineita sekä mahdollisesti alkali-
 15 karbonaatteja, alkali- tai maa-alkalimetallisilikaatteja
 ja/tai valkaisuaineita.

Pesuaineen muita aineosia voivat olla kirkasteet,
 korroosion- ja vaahdonestoaineet, entsyymit, stabilointi-
 aineet, hajusteet ja värit sekä kaikki muut tavanomaiset
 pesuaineiden aineosat.

20 Seuraavat esimerkit valaisevat keksinnön mukaista
 pesuaineen lisäainetta:

Esimerkki

<u>Aineosat</u>	<u>Paino-osia</u>
Bentoniitti (aineosa a)	375
25 Distearyyli- $\text{dimetyyliammoniumkloridi}$ (aineosa b)	155
Distearyyli- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ -amiini, jossa n on kes- kimäärin 1,4 (aineosa c)	155

Aineosat (b) ja (c) ovat yhteensulatettuna seoksena.

Käyttöesimerkki

Esimerkissä esitetty pesuainekoostumus sekoitettiin seuraavien pesuaineen aineosien kanssa:

AineosatPaino-osia

5	C _{12,14} -alkyylibentseenisulfonaatti (anioninen tensidi)	425
	Etyleenioksidin (3-7 mol) ja C ₁₂₋₁₅ -rasvahappojen liitöntätuote (Elfapur LM 75 S; ei-ioninen tensidi)	120
10	Pentatriumtripolyfosfaatti (builder)	1400
	Natriumsilikaatti (pH-arvon korottamiseksi)	540

Tätä pesuainekoostumusta verrattiin sarjakokeissa pesemällä pesukoneessa analogiseen pesuainekoostumukseen, joka ei kuitenkaan sisältänyt pesuaineen lisäainetta. Olosuhteet olivat seuraavat:

Tätä pesuainekoostumusta verrattiin sarjakokeissa pesemällä pesukoneessa analogiseen pesuainekoostumukseen, joka ei kuitenkaan sisältänyt pesuaineen lisäainetta. Olosuhteet olivat seuraavat:

20	Pesuainekoostumus lisäaineen kanssa: 3,25 g/l
	Pesuainekoostumus ilman lisäainetta: 2,54 g/l
	Laite: Linitest, firma Heraeus
	Pesualtaan tilavuus: 500 ml
25	Täyttösuhde: 21 g koetekstiiliä pesualtaan tilavuutta (500 ml) kohti
	Pesuliuosuhde: 21 g koetekstiiliä 200 ml:aa kohti pesuliuosta
	Lämpötila: 60°C
30	Veden kovuus: 17°dH = 3,02 mmol Ca ⁺² /l, lisäksi 1,2 mmol Ca ⁺ /l (pestävän tekstiilin aiheuttama kovuus), so. kokonaiskovuus: 4,22 mmol Ca ⁺² /l
	Pesuaika: 30 minuuttia
35	Huuhdelumenetelmä: säädetty huuhteluvesi (100 ml vettä, 5 min), sitten juokseva vesijohtovesi
	Pesumekaniikka: 30 kuulan lisäys
	Pesukertojen luku: 9

Koetekstiili: standardiliattu koetekstiili
(Wäschereiforschung Krefeld und Eidgen. Materialprüfungs-
anstalt St. Gallen) 6 g;

puuvilla-koetekstiili, likaamaton, 7,5 g;

5 puuvilla-polyesteri-koetekstiili, likaamaton, 7,5 g.

Lian takaisinsaostuminen mitattiin Linitest-laittees-
sa pestyillä likaamattomilla koetekstiileillä ja ilmoitet-
tiin pesemättömän tekstiilin ja 9 kertaa pestyn tekstiilin
valkoisuusarvojen (R-arvo laitteella Elrepho) erotuksena.

10 Mitä suurempi R-arvojen erotus (ΔR) on, sitä vahvemmin koe-
tekstiili on harmaantunut, so. sitä epäedullisempi on pesu-
tulos.

Tulokset:

15 Uudelleensaostuminen puuvillatekstiilille (9 pesuker-
ran jälkeen)

Pesuliuos, jossa lisänä pesuaineen lisäaine: $\Delta R = -29,36$

Pesuliuos ilman pesuaineen lisäainetta: $\Delta R = -34,78$.

20 Näistä arvoista voidaan todeta selvä pesuaineen lian-
kantokyvyn paraneminen. Lika adsorboituu pesuaineen lisäai-
neelle ja jää siten pesuaineliuokseen dispergoituneena. Edel-
lä olevista arvoista saadaan valkoisuusasteen eroksi 5,42.

Inkrustaatio:

Tuhka-arvo 9 pesukerran jälkeen %:eina tekstiilin pai-
nosta:

25	<u>Puuvilla</u>	<u>Puuvilla/- polyesteri</u>
Pesuliuos, jossa lisänä pesuaineen		
lisäaine	1,21	0,81
Pesuliuos ilman pesuaineen lisä-		
ainetta	1,62	0,89

30 Näistä tuloksista nähdään, että pesuaineen lisäainetta
käyttäen pestyjen tekstiilien tuhka-arvot olivat alhaisemmat
kuin ilman pesuaineen lisäainetta pestyllä tekstiilillä.

Sama vaikutus saadaan pestäessä valkopyykkilämpötilas-
sa. Pesuaineen lisäaine vaikuttaa siten ehkäisevästi tekstii-
35 llin inkrustaatioon, mitä on pidettävä yllättävänä. Oletetaan,
että tämä vaikutus johtuu tekstiilin muuntumisesta pesuaineen

lisäaineen vaikutuksesta siten, että kideytimiä, joissa ink-rustaatio (varsinkin kalkin saostuminen) yleensä tapahtuu, ei enää ole käytettävissä.

Tekstiilin pehmeys:

- 5 Identtisellä tavalla puuvillafroteella suoritettussa kokeessa saatiin pestäessä keksinnön mukaista pesuaineen lisäainetta sisältävällä pesuaineella pehmeämpi tuntu kuin ilman tätä lisäainetta.

Hajusteenpidätymisvaikutus:

- 10 Koetekstiileissä, jotka pestiin pesuaineen lisäainetta sisältävällä pesuaineella pysyi pesuaineesta peräisin oleva hajusteen tuoksu paremmin kuin ilman pesuaineen lisäainetta pestyissä koetekstiileissä.

Vertailuesimerkki

- 15 Edellä olevassa käyttöesimerkissä käytettyyn pesuainekoostumukseen lisättiin pesuaineen lisäainetta, joka kuitenkin sisälsi distearyyli- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ -amiinin (aineosa c) sijasta 213 paino-osaa bentoniittia (aineosa a) ja 155 paino-osaa distearyylidimetyyliammoniumkloridia (aineosa b).

- 20 Tätä pesuainekoostumusta kokeiltiin puuvillatekstiileille (9 pesukertaa) samalla tavalla kuin käyttöesimerkissä pesulämpötilassa 60°C . R-arvo oli -30,8.

- Uudelleensaostumisarvo oli siten korkeampi kuin suoritusesimerkissä, jossa käytettiin keksinnön mukaista pesuaineen lisäainetta.

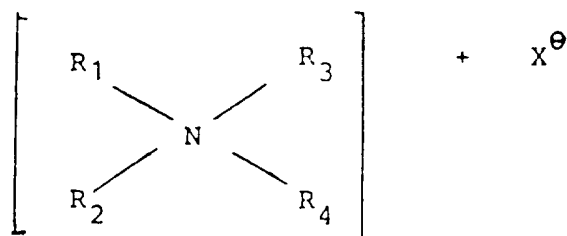
25 Kokeessa mukana pestyn puuvillafroteen pehmeys oli huonompi kuin käyttöesimerkissä käsitellyllä froteetekstiilillä.

Patenttivaatimukset

1. Pesuaineen lisäaine, joka sisältää yhdistelmänä

- 5 a) 1 - 80 paino-% yhtä tai useampaa smektiittisavimine-
raaleista montmorillonitti, beidelliitti, hektoriitti ja
nontroniitti ja synteettisistä savimineraaleista;
b) 1 - 80 paino-% yhtä tai useampaa kvaternääristä ammonium-
suolaa, jonka yleinen kaava on

10



15

jossa

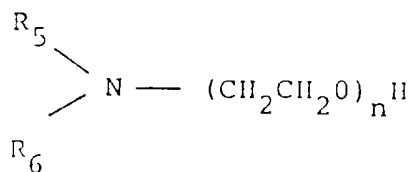
- 20 R_1 ja R_2 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat substi-
tuoituja tai substituomattomia 10-22 hiiliatomia sisältäviä
alkyyli-ryhmiä;

R_3 ja R_4 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat 1-3
hiiliatomia sisältäviä alkyyli-ryhmiä;

$X^{\ominus}$ on happoanioni; ja

- 25 c) 1 - 80 paino-% yhtä tai useampaa substituoitua terti-
ääristä amiinia, t u n n e t t u siitä, että aine-
osana (c) käytetään yleisen kaavan

30



- 35 mukaisia tertiäärisiä amiineja, jossa R_5 ja R_6 , jotka
voivat olla samoja tai erilaisia, ovat substituoituja tai
substituomattomia 10 - 22 hiiliatomia sisältäviä alkyyli-
ryhmiä, ja symbolin n keskimääräinen arvo on >1 ja kor-
keintaan 10.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäaine, t u n-
n e t t u siitä, että R_3 ja R_4 ovat metyylliryhmiä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen lisäaine,
t u n n e t t u siitä, että $X^{\ominus}$ on mineraalihapon tai
5 etikkahapon anioni.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen lisä-
aine, t u n n e t t u siitä, että R_5 ja R_6 ovat stearyyli-
ryhmiä, ja symbolin n keskimääräinen arvo on 1,2 - 3.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaisen lisä-
10 aineen käyttö pesuaineissa, jotka sisältävät muina aine-
osina tensidejä, epäorgaanisia ja/tai orgaanisia builder-
rakenneaineita sekä mahdollisesti alkalimetallikarbonaat-
teja, alkali- tai maa-alkalimetallisilikaatteja ja/tai
valkaisuaineita.

Patentkrav

1. Tillsatsämne för tvättmedel, vilket innehåller en kombination av

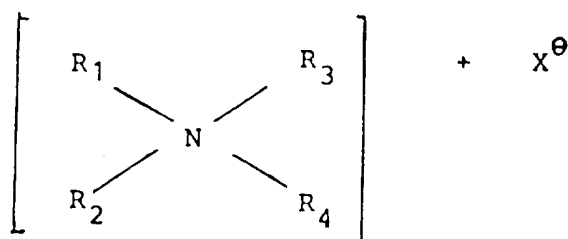
5

a) 1 - 80 vikt-% av ett eller flera av smektitltermaterialen montmorillonit, beidellit, hektorit, och nontronit och av syntetiska lermineraler;

b) 1 - 80 vikt-% av ett eller flera kvaternära ammonium-salter med den allmänna formeln

10

15



där

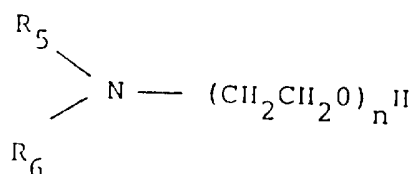
20 R_1 och R_2 , vilka kan vara lika eller olika, är substituerade eller osubstituerade alkylgrupper med 10 - 22 kolatomer;

R_3 och R_4 , vilka kan vara lika eller olika, är alkylgrupper med 1 - 3 kolatomer;

25 $X^{\ominus}$ är en syraanjon; och

c) 1 - 80 vikt-% av en eller flera substituerade tertiära aminer, k ä n n e t e c k n a d e därav, att som beståndsdel (c) används tertiära aminer med den allmänna formeln

30



35 där R_5 och R_6 , vilka kan vara lika eller olika, är substituerade eller osubstituerade alkylgrupper med 10 - 22 kolatomer, och medelvärde för symbol n är >1 och högst 10.

2. Tillsatsämne enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att R_3 och R_4 är metylgrupper.

3. Tillsatsämne enligt patentkravet 1 eller 2,
k ä n n e t e c k n a t därav, att $X^{\ominus}$ är en anjon av en
5 mineralsyra eller ättiksyra.

4. Tillsatsämne enligt något av patentkraven 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a t därav, att R_5 och R_6 är stearyl-
grupper, och medelvärde för symbol n är 1,2 - 3.

5. Användning av tillsatsämnet enligt något av
10 patentkraven 1 - 4 i tvättmedel, vilka som andra komponenter
innehåller tensider, oorganiska och/eller organiska builder-
strukturämnen samt eventuellt alkalimetallkarbonater,
alkali- eller jordalkalimetallsilikater och/eller blekmedel.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: 3470/73 (C 11 D 3/12).

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbunds-
republiken Tyskland(DE) 2 406 553 (C 11 D 3/12).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 141 841 (D 06 M 13/46).