



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

78730

C (45) Patentti myönnetty
Patentti - Julkaisu 11.08.1983

(51) Kv.Ik.4/Int.Cl. C 11 D 3/44 // C 11 D 7/50

SUOMI-FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning 843159
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 10.08.84
(24) Alkupäivä - Giltighetsdag 10.08.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 12.02.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.05.89
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet 11.08.83
20.09.83, 07.04.84 Iso-Britannia-Storbritannien(GB)
8321682, 8325105, 8409052 Toteennäytetty-Styrkt

(71) The Procter & Gamble Company, 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio,
USA(US)

(72) Ivan Herbots, Wetteren, James Pyott Johnston, Overijse,
John Richard Walker, Waterloo, Belgia-Belgien(BE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Liuotinta sisältäviä nestemäisiä kankaiden pesuainekoostumuksia -
Lösningsmedel innehållande flytande tvättmedelskompositioner avsedda
för tvättning av tyger

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee nestemäisiä pesu-
ainekoostumuksia, jotka sisältävät
tavanomaisten pesevien pinta-
aktiivisten aineiden lisäksi
a) vähintään 5 % rasvaa irrot-
tavaa liuotinta ja
b) 5-50 % rasvahappoa tai saippuaa
formuloituina stabiileiksi öljy-
vedessä -mikroemulsioiksi, joiden
pH on 6,5 tai sitä korkeampi.

(57) Sammandrag

Upfinningen hänför sig till flytande tvättmedelskompositioner, vilka utöver
sedvanliga tvättande, ytaktiva medel innehåller
a) åtminstone 5% fettlösgörande lösningsmedel och
b) 5-50% fettsyra eller tvål,
vilka bringats i form av stabila olja-vatten-mikroemulsioner med ett pH av
6,5 eller högre.

Liuotinta sisältäviä nestemäisiä kankaiden pesuainekoostumuksia

Tämä keksintö koskee kankaiden pesemiseen tarkoitettuja koostumuksia ja menetelmiä, joissa käytetään liuotinta
5 suurina pitoisuuksina rasvalian ja -tahrojen irtoamisen edistämiseksi. Keksinnön mukaiset nestemäiset koostumukset valmistetaan kirkkaiden, tai suurin piirtein kirkkaiden, homogeenisten stabiilien emulsioiden muotoon, joilla on paitsi erinomainen puhdistuskyky esikäsittelyaineina käytet-
10 täessä myös parantunut pesuteho ja kankaan valkoisuuden säilytyskyky, kun niitä käytetään pesuvedessä. Sen lisäksi, että keksinnön mukaiset koostumukset poistavat paremmin rasvatahroja, ne irrottavat erinomaisesti myös hiukkasmaisen lian kankaista. Koostumukset formuloidaan ja stabiloidaan
15 pH-arvoon, joka voi vaihdella lähellä neutraalia olevasta emäksiseen.

Monenlaisia orgaanisia liuottimia, mukaan luettuina terpeenit ja terpenoidiyhdisteet, tiedetään käytettävän kovien pintojen puhdistusaineissa niiden rasvanirrotuskyvyn
20 vuoksi. Tällaiset puhdistusaineet sisältävät usein 10 %, tai ylikin, liuotinta, kuten D-limoneenia, sekä pinta-aktiivista ainetta, erityisesti ionittomia pinta-aktiivisia aineita, jotka myös ovat tunnettuja rasvanirrotuskyvystään. Tällaisia koostumuksia on ehdotettu myös mattojen puhdis-
25 tukseen. GB-patenttijulkaisu 1 603 047, 1981. EP-hakemusjulkaisu 40882. käsittelee kovien pintojen puhdistusaineita, jotka koostuvat bentsyylialkoholin, terpeenien, pinta-aktiivisten aineiden ja muiden puhdistavien aineosien seoksesta.

30 Sitrusmehuja, jotka sisältävät suhteellisen pieniä määriä terpeenejä, on ehdotettu käytettäväksi käsisaippuoissa ja astianpesunesteissä. US-patenttijulkaisu 3 650 968, 1972; Mémoire descriptif 873 051 (johon liittyy GB-julkaisu 2010892).

35 Terpeneoleja, esimerkiksi mäntyöljystä saatavia, on esitetty käytettäväksi tekstiilien märkähankauksessa.

Erityisesti US-patenttijulkaisussa 2 073 464, 1937, käsiteltiin kirkkaita koostumuksia, joita voidaan valmistaa mäntyöljyterpineolista, kuten α -terpineolista, ja rasvahapposaippuasta tai vapaasta haposta, joka on neutraloitu in situ emäksiseen pH-arvoon.

Eräässä uudemmassa artikkelissa, lehdessä Soap Perfumery Cosmetics, huhtikuu 1983, s. 174-175, esitetään, että nestemäisiin suurtehopesuaineisiin voidaan sisällyttää vain pieniä määriä (3 %) terpeenejä.

10 EP-hakemusjulkaisussa 0 072 488 (3. elokuuta 1982) esitetään, että terpeenejä, kuten D-limoneenia, voidaan sisällyttää kankaiden esikäsitteilyyn tarkoitettuihin koostuksiin epähomogeenisina emulsioina. Sellaiset emulsiot on ilmeisesti tarkoitettu pakattaviksi tilavuudeltaan suhteellisen pieniin säiliöihin, joita voidaan ravistaa välittömästi ennen käyttöä jokseenkin homogeenisen muodon palauttamiseksi, ja levitettäväksi sitten suoraan kankaille suihkut-

15 tamalla.

Kirkkaita, vettä, pinta-aktiivista ainetta ja erilaisia muita liuottimia sisältäviä emulsioita on käsitellyt Davidsohn, 3rd International Congress of Surface Activity, Köln (1960).

Suhteellisen korkeiden liuotinpitoisuuksien käyttö nestemäisissä suurtehopesuaineissa tarjoaa monia etuja.

25 Sellaisten tuotteiden nestemäinen muoto antaa mahdollisuuden käyttää niitä esikäsitteilyaineina. Varsinaisessa pesussa käytettäessä liuottimien, kuten terpeenien, on nyt todettu tarjoavan puhdistamisessa lisäetuja pesevien pinta-aktiivisten aineiden tarjoamiin etuihin nähden. Ikävä kyllä, koostumusten, kuten esimerkiksi EP-hakemusjulkaisussa 0 072 488 esitettyjen koostumusten, epähomogeenisuus tekee ne soveltumattomiksi yleispesuaineisiin, sillä useimmat nestemäiset suurtehopesuaineet pakataan suhteellisen suuriin astioihin, joita käyttäjän on hankala ravistaa kunnolla.

35 Sitä paitsi pelkästään pieni määrä (noin 3 %) terpeenejä varsinaisessa pesussa käytettävissä pesuainekoostu-

muksissa tarjoaa vain vähäisen lisäedun puhdistamisessa, sillä laimentaminen pesuliuoksella mitättöi niiden vaikutuksen.

5 Tämä keksintö koskee täysformuloituja nestemäisiä suurtehopesuaineita, jotka sisältävät peräti 20 p-% tai enemmän liotinta, joka ei liukene merkittävässä määrin veteen, ja jotka ovat homogeenisia, rasvahappoa tehoste-
10 aineena sisältäviä nesteitä, jotka soveltuvat hyvin käytettäväksi sekä kankaiden esikäsitteilyssä että varsinaisessa pesussa.

Keksinnön mukaiset koostumukset on mahdollista formuloida stabiileiksi mikroemulsioiksi, joiden pH on noin 6,5 tai sitä korkeampi.

15 Tämän keksinnön mukaisia koostumuksia voidaan kuvata lyhyesti nestemäisiksi suurtehopesuaineiksi, jotka koostuvat tavanomaisista pesuaineiden aineosista, kuten pinta-aktiivisen aineen toimintaa tehostavista aineista ("builde-
reistä"), entsyymeistä, pesevistä pinta-aktiivisista aineista, entsyymien stabilaattoreista ja vastaavista, ja
20 jotka on formuloitu öljy-vedessä emulsioiksi (liuottimen ollessa "öljy"-faasi) vesiväliaineeseen.

Keksinnön mukainen pesuainekoostumus käsittää vesipitoisen kantajan, 10-40 paino-% ei-saippuapohjaista pinta-aktiivista pesuainetta ja 5-20 paino-% rasvaa irrottavaa
25 liuotinta, joka käsittää ei-polaarisen liuotinkomponentin, joka voi olla terpeni, parafiiniöljy, halogenoitu hiilivety, $C_6 - C_9$ -alkyyli-substituoitu aromaattinen yhdiste, nestemäinen olefiini tai niiden seos. Koostumukselle on tunnusomaista, että se käsittää 5-30 paino-% $C_{12}-C_{18}$ -ras-
30 vahappoa tai $C_{12}-C_{18}$ -rasvahapposaippuaa ja mikroemulsion stabilisaattoria, jolloin stabilisaattori on vesiliukoinen, korkean ionivahvuuden omaava aine, joka on formaatti, sulfaatti tai nitraatti, ei-polaariseen liuottimeen liukeneva aine, jonka HLB on 2-5, typpi-funktionaalinen yhdiste tai
35 niiden seos, jolloin koostumuksen pH on 6,5-8,0 ja se on stabiilin öljy-vedessä-mikroemulsion muodossa.

Seuraavassa kuvataan yksityiskohtaisemmin olennaista, liuottimen, rasvahapon (tai saippuan) ja veden muodostamaa emulgaatiosysteemiä, peseviä pinta-aktiivisia aineosia, keinoja formuloiden stabiloimiseksi pH-arvoihin, jotka ovat
5 korkeampia kuin 6,5, sekä monenlaisia muita mahdollisia aineosia, joita käytetään tämän keksinnön käytännön sovellutuksissa. Kaikki prosenttiosuudet ja suhteet, jotka tässä selityksessä mainitaan, ovat painoprosentteja ja -suhteita, ellei toisin ole ilmoitettu.

10 Liuotin

Tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettävät liuottimet ovat tunnettuja "rasvaa irrottavia" liuottimia, joita yleisesti tiedetään käytettävän esimerkiksi kaupallisessa pyykinpesu- ja kuivapesuteollisuudessa, kovien pintojen puhdistusaineita tuottavassa teollisuudessa sekä metal-
15 liteollisuudessa. Sellaiset liuottimet sisältävät tavallisesti alkyyli- tai sykloalkyylytyyppejä hiilivety- tai halogeenihiilivetyryhmiä, ja niiden kiehumispiste on tavallisesti reilusti huoneen lämpötilan yläpuolella.

20 Tämän keksinnön mukaista tyyppiä olevien koostumusten formuloijaa ohjaavat liuottimen valinnassa osaksi tarve saada aikaan hyvät rasvanirrotusominaisuudet ja osaksi esteettisyydenköhdat. Esimerkiksi kerosiinihiillivedyt toimivat aivan hyvin tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa, mutta voivat olla pahanhajuisia. Kerosiinia voidaan käyt-
25 tää kaupallisissa pesuloissa. Kotitalouskäyttöön, jossa epämiellyttäviä hajuja ei siedetä, formuloija todennäköisemmin valitsisi liuottimia, joilla on suhteellisen miellyttävä haju tai haju, jota voidaan muuttaa siedettävästi
30 hajusteilla. Tällaisia liuottimia ovat esimerkiksi sitrushedelmäperäiset terpeeniliuottimet, erityisesti appelsiini-terpeenit ja D-limoneeni. Vielä eräs suhteellisen miellyttäväntuoksuinen, tähän tarkoitukseen käytettäväksi soveltuva liuotin on bentsyylialkoholi. Appelsiini-terpeenin ja
35 bentsyylialkoholin seokset ovat erityisen sopivia tietyn-tyyppisten tahrojen, esimerkiksi leimamusteen, kengänkiil-
lokkeen ja käytetyn moottoriöljyn, poistamiseen.

Erinomaisia liuottimia tämän keksinnön mukaisissa

koostumuksissa käytettäviksi ovat parafiinit ja mono- ja bisykliset monoterpeenit, so. sellaiset hiilivetyjen ryhmään kuuluvat yhdisteet kuten esimerkiksi terpineenit, limoneenit ja pineenit sekä niiden seokset. Erittäin edullisia, tätä viimeksi mainittua tyyppiä olevia aineita ovat D-limoneeni ja appelsiiniuutteesta saatavien terpeenihii-
15 vetyjen seokset (esim. kylmäpuristetut appelsiiniterpeenit ja hedelmämehusta peräisin oleva appelsiiniterpeenioljyfaasi). Myös esimerkiksi sellaiset terpeenit kuten dipenteeni,
10 α -pineeni, β -pineeni ja sitruunoista ja greipeista puristettujen terpeenihii-
15 vetyjen seokset ovat käyttökelpoisia.

Jäljempänä esitetään monenlaisia muita liuottimia ja erityisesti edullisia poolittomien ja polaaristen liuottimien seoksia, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa.

Rasvahapot ja saippuat

Rasvahappoja, kuten lauriini-, myristiini-, palmi-
tiini-, steariini- ja öljyhappoa sekä polytyydyttämättömiä
rasvahappoja, samoin kuin niiden vesiliukoisia suoloja
20 (so. "saippuoita") käytetään tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa kirkkaiden homogeenisten, liuotinta ja vettä sisältävien formuloiden aikaansaamiseksi. Rasvahappojen (tai saippuoiden) seoksia, mm. palmuöljyhappoja, kookosöljyhappoja ja vastaavia, joissa hiiliketjujen pituudet ovat
25 12-18 C-atomia, voidaan käyttää. Yleensä rasvahapon (tai saippuan) pitoisuus on 5-50 %, edullisesti 5-35 % ja edullisimmin 5-30 %, ja painosuhde rasvahappo (tai saippua):
liuotin on 4:1 - 1:4, edullisesti 3:1 - 1:2. Rasvahappo-
saippuaa käytettäessä kalium- ja natriumsuolat ovat edulli-
30 sia, mutta mitä tahansa sopivaa vesiliukoista suolaa voidaan käyttää.

Paitsi että nämä rasvahapot ja saippuat toimivat mikroemulsion stabilaattoreina, ne myös tehostavat merkittävällä tavalla pinta-aktiivisen aineen toimintaa tämän
35 keksinnön mukaisissa koostumuksissa. Nyt on kuitenkin todettu, että formuloitaessa öljy-vedessä -mikroemulsio-

koostumuksia, joiden pH on korkeampi kuin noin 6,5, rasvahapon/saippuan mukanaolo voi itse asiassa destabiloida systeemiä. Keinoja tämän destabilointivaikutuksen ehkäisemiseksi, samalla kun mikroemulsioiden, jotka sisältävät pinta-

5 aktiivisen aineen toimintaa tehostavan määrän rasvahappoa/saippuaa, pH pidetään arvossa 6,5 tai sen yläpuolella, kuvataan yksityiskohtaisemmin jäljempänä.

Vesi

Tämän keksinnön mukaisia koostumuksia voidaan kuvata

10 osuvasti "vesipohjaisiksi", vastakohtana alalla tunnetuille orgaanisiin liuottimiin pohjautuville puhdistusaineille.

Yllättävää kyllä, vesi voi vaikuttaa haitallisesti liuottimien, kuten terpeenien kykyyn, poistaa rasvatahroja kankaista. Esimerkiksi moottoriöljyn tahraamasta kankaasta,

15 joka on kostutettu vedellä ennen käsittelyä pelkällä terpeenillä, ei rasva irtoa terpeenillä kovinkaan hyvin, mikäli irtoa ollenkaan. Sitä vastoin tämän keksinnön mukaiset koostumukset, jotka sisältävät poolitonta liuotinta, kuten terpeenejä, mikroemulgoituneena veteen, ovat erinomaisia rasvatahrojen poistajia käytettäessä niitä suoraan kuiva-

20 van tai kosteaan kankaaseen.

Paitsi että vesi on selvästi ympäristöystävällistä, turvallista ja kustannuksiltaan halpaa orgaanisiin liuottimiin verrattuna, vesipohjaisilla nestemäisillä suurteho-

25 pesuaineilla on etuna formuloinnin helppous, mitä tulee sellaisiin aineosiin, kuten useimmat builderit, desinfiointiaineet, kelatoivat aineet, likaa suspentoivat aineet, pH:n säätöaineet ja vastaavat, jotka ovat tavallisesti vesiliukoisia.

30 Tämän keksinnön mukaisten koostumusten etuina ovat siis veteen perustuva formuloinnin joustavuus sekä paremmat rasvanirrotusominaisuudet kuin liuotinpohjaisilla koostumuksilla.

Kuten jäljempänä tarkemmin esitetään, tämän keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät yleensä 10-70 %, edullisesti 20-50 %, vettä. Painosuhte vesi:liuotin on yleensä

35

10:1 - 1:1, edullisesti 5:1 - 2:1.

pH/stabilaattori

- Kuten on tunnettua pesuainealalla, pesuainekoostumusten pH on edullisesti lähellä neutraalia tai emäksinen, so.
- 5 6,5 tai sitä korkeampi. Tähän on olemassa monia syitä. Monet liat esimerkiksi peptisoituvat tai emulgoituvat osaksi itse emäksisyyden vaikutuksesta. Lisäksi monet kaupallisesti saatavat puhdistavat entsyymit (esim. "emäksiset proteaasit") toimivat parhaiten emäksisissä pesuliuoksissa.
- 10 Nyt on havaittu, että stabiilit öljy-vedessä -mikroemulsion muodossa olevat pesuainekoostumukset, jotka sisältävät rasvahappoa/saippuaa sellaisina pitoisuuksina, että se toimii builderinä, destabiloituvat, kun niiden pH säädetään suunnilleen arvoon 6,5 tai sitä korkeammaksi. (pH-arvo,
- 15 jossa epästabiilisuutta havaitaan, saattaa vaihdella vähän mikroemulsiossa käytettävän varsinaisen rasvaa irrottavan liuottimen ja sen pitoisuuden sekä rasvahapon hiiliketjun pituuden ja tyydyttämättömyysasteen mukaan). Tämä ongelma on erityisen merkittävä jokseenkin poolittomia, rasvaa
- 20 irrottavia hiilivetyliuottimia, esimerkiksi appelsiini-terpeenejä ja parafiiniöljyjä, käytettäessä.

- Stabiilisuusongelman näyttää aiheuttavan rasvahappo, jonka HLB on noin 2 ja joka muuttuu lähes kokonaan saippuaksi, jonka HLB on noin 20, hyvin kapealla pH-alueella,
- 25 suunnilleen alueella 6,5-6,9. Näin ollen koska rasvahappoa on mukana huomattavia määriä (noin 5 % tai enemmän), tämä suuri HLB-muutos heilauttaa emulgaatiosysteemin HLB:ä ja johtaa destabiloitumiseen.

- On huomattava, että teoriassa stabiili formula voitaisiin saada aikaan valitsemalla sopivat pinta-aktiiviset aineet (joita käsitellään jäljempänä), joiden HLB on alhainen. Esimerkiksi ionittomat pinta-aktiiviset aineet, kuten C₁₄₋₁₅-alkoholit, joiden etoksyloitumisaste on alhainen (1-3), olisivat käyttökelpoisia. Tällaiset alhaisen HLB:n
- 35 omaavat pinta-aktiiviset aineet eivät kuitenkaan toimi hyvin puhdistavina tensideinä, ja tämän keksinnön tavoitteena

ei ole pelkästään saada aikaan stabiileja mikroemulsioita vaan myös hyvä puhdistusteho esikäsitteilyssä ja varsinaisessa pesussa.

5 Nyt on todettu, että mikroemulsio saadaan stabiloiduksi joko kohottamalla vesifaasin ionivahvuutta tai lisäämällä liuotinfraasiin liuotinliukoisia aineosia, joilla on alhainen HLB ja jotka kohottavat liuottimen polaarisuutta, tai käyttämällä kumpaakin menetelmää yhdessä.

10 Erityisesti vesiliukoisten aineosien, joiden ionivahvuus on suuri, esimerkiksi formaattien, sulfaattien, sitraattien ja vastaavien, lisääminen kohottaa stabiilisuutta. Sitä vastoin sellaisten vesiliukoisten aineiden, joiden ionivahvuus on alhainen, kuten etanolin, lisääminen ei vaikuta stabiloivasti.

15 Myös lievästi polaaristen aineosien, joilla on alhainen HLB ja jotka liukenevat poolittomaan liuottimeen, kuten esimerkiksi n-heksanolin, bentsyylialkoholin, rasva-alkoholien seosten ja vastaavien, lisääminen parantaa stabiilisuutta.

20 Ionivahvuutta lisäävien aineosien ja liuottimeen liukenevien aineosien samanaikainen lisääminen parantaa stabiilisuutta edelleen. Formuloija voi tietysti valita aineosia tavoitteenaan paitsi mikroemulsion stabiilisuuden lisääminen myös parhaan mahdollisen puhdistushyödyn saavuttaminen. Ionivahvuutta kohottavaksi aineeksi voidaan valita 25 esimerkiksi sitraatti, jolla on myös pinta-aktiivisen aineen toimintaa tehostavia ominaisuuksia, tai formaatti, joka stabiloi myös pesuaineen entsyymejä, ja aineosaksi, jonka HLB on alhainen, voidaan valita n-heksanoli tai 30 bentsyylialkoholi, joka irrottaa myös rasvaa.

Koostumuksissa käytettävä ionivahvuutta kohottavan aineosan ja/tai liuottimeen liukenevan, alhaisen HLB:n (esim. 2-5) omaavan aineosan määrä riippuu jossakin määrin halutusta pH-arvosta, rasvahappopitoisuudesta, rasvaa 35 irrottavan liuottimen pitoisuudesta, pesevien pinta-aktiivisten aineiden muodostaman systeemin koostumuksesta sekä

muista vastaavista seikoista. Mikroemulsion stabiilisuutta voidaan tarkkailla melko yksinkertaisella tavalla, sillä todelliset mikroemulsiot ovat kirkkaita mutta muuttuvat sameiksi ja epähomogeenisiksi, jolloin mahdollisesti esiin-
5 tyy faasien erottumista, kun epästabiilisuuspiste saavutetaan.

Mitä koostumusten pH:n säätämiseen tulee, mitä tahaan-
sa tunnettuja emäksisiä aineita voidaan käyttää pH:n säätämiseen suunnilleen arvoon 6,5-6,6; esimerkkeinä mainittakoon trietanolamiini, alkalimetallihydroksidit ja vastaavat.
10 Kaliumhydroksidi on natriumhydroksidia edullisempi, koska kaliumkationi helpottaa huomattavasti stabiilien systeemien formulointia.

Eräs käyttökelpoinen neutralointiemäs on magnesium-
15 hydroksidi. Käytön aikana magnesiumkationin arvellaan liittyvän koostumuksen sisältämiin anionisiin pinta-aktiivisiin aineisiin, jolloin niiden rasvanirrotuskyky paranee.

Jäljempänä kuvataan yksityiskohtaisemmin erilaisten amiinien, amiinioksidien ja kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden (so. "funktionaalisia tyypiryhmiä sisältävien" yhdisteiden) edullista käyttöä pH:n säätämiseen arvon 6,5-6,6
20 yläpuolelle ja mikroemulsioiden stabiloinnin edistämiseen.

Pesevät pinta-aktiiviset aineet

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät
25 tyypillisesti orgaanisia pinta-aktiivisia aineita, jotta saavutetaan se tavanomainen puhdistushyöty, joka näiden aineiden käyttöön liittyy.

Tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käyttökelpoiset pesevät pinta-aktiiviset aineet ovat tunnettuja
30 synteettisiä anionisia, ionittomia, amfoteerisiä ja zwitterionisia pinta-aktiivisia aineita. Tyypillisiä näistä ovat alkyylibentseenisulfonaatit, alkyyli- ja alkyylieetterisulfaatit, parafiinisulfonaatit, olefiinisulfonaatit, alkoksyloidut (erityisesti etoksyloidut) alkoholit ja alkyylifenolit, amiinioksidit, rasvahappojen ja rasvahappoeste-
35 reiden α -sulfonaatit sekä vastaavat, jotka ovat pesuaine-

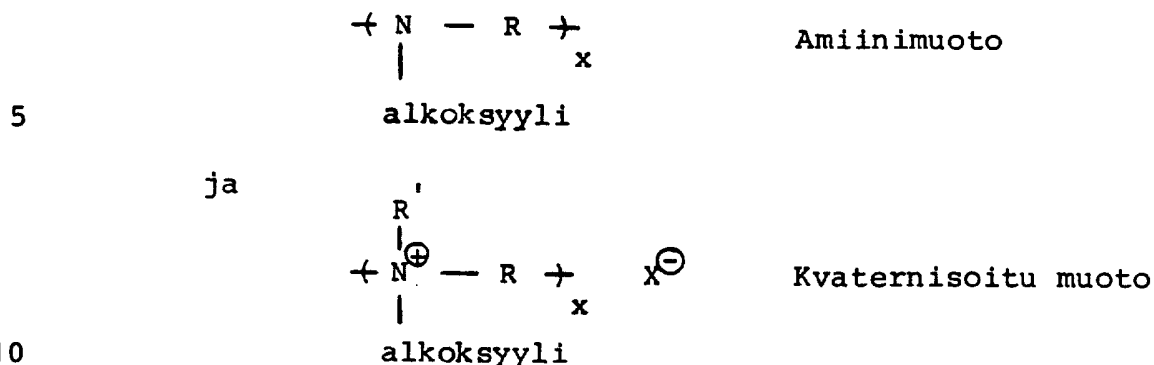
alalla tunnettuja. Sellaiset pesevät pinta-aktiiviset aineet sisältävät yleensä C_9 - C_{18} -alkyyli-ryhmän; anionisia pinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää natrium-, kalium- tai trietanolammoniumsuolojen muodossa, mutta on huomattava, 5 että magnesiumkationien mukanaolo koostumuksessa merkitsee tavallisesti sitä, että ainakin tietty osa anionisesta pinta-aktiivisesta aineesta on magnesiumsuolana; ionittomat pinta-aktiiviset aineet sisältävät yleensä noin 5-17 ety-leenioksidiryhmää. US-patenttijulkaisut 4 111 855 ja 10 3 995 669 sisältävät yksityiskohtaiset luettelot tällaisista tyypillisistä pesevistä pinta-aktiivisistä aineista. C_{11-16} -alkyylibentseenisulfonaatit, C_{12-18} -parafiinisulfo-naatit ja alkyyli-sulfaattit sekä etoksyloidut alkoholit ja alkyylifenolit ovat erityisen edullisia käytettäviksi tämän 15 keksinnön mukaista tyyppiä olevissa koostumuksissa.

Pinta-aktiivinen aineosa voi muodostaa vain 1 % tämän keksinnön mukaisista koostumuksista, mutta edullisesti koostumukset sisältävät 1-40 %, vielä edullisemmin 10-40 %, pinta-aktiivista ainetta. Etoksyloitujen ionittomien pinta-aktiivisten aineiden ja anionisten pinta-aktiivisten aineiden, kuten alkyylibentseenisulfonaattien, alkyyli-sulfaattien ja parafiinisulfonaattien, seokset ovat edullisia kankaiden puhdistamisessa erilaisista lioista ja tahroista varsinaisella pesulla. Sellaisten pinta-aktiivisten aineiden ja 20 seosten HLB:t ovat tyypillisesti vähintään 20.

Polyamiinit

Mahdollisia aineosia tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa ovat polyamiinit, sillä ne kykenevät toimi-maan yhdessä liuottimen kanssa monissa rasvatahroissa muka-naolevan kiinteän aineen (esim. moottoriöljytahroissa esiin-tyvän noen tai kosmeettisten aineiden aiheuttamissa tah-roissa esiintyvien saven ja värihiukkasten) poistamiseksi. On huomattava, että tässä käytettynä sana "polyamiinit" tar-koittaa yleisesti alkoksyloituja polyamiineja, sekä amiini-35 muodossaan että kvaternisoidussa muodossaan. Nämä aineet voidaan esittää kätevästi molekyyleinä, joilla on toistuvista

yksiköistä koostuva empiirinen rakenne:



jossa R on hiilivetyryhmä, joka sisältää tavallisesti 2-6 hiiliatomeja; R' voi olla C₁₋₂₀-hiilivetyryhmä; alkoksyyliryhmät ovat polyetoksi- tai polypropoksiryhmiä tai vastaavia polyetoksiryhmän polymeroitumisasteen ollessa 2-30, edullisimmin 10-20; x on kokonaisluku, joka on vähintään 2, edullisesti 2-20 ja edullisimmin 3-5; ja X[⊖] on kvaternisaatioreaktion tuloksena syntyvä anioni, kuten halogenidi tai metyyli-sulfaatti. Anionilla X[⊖] ei ole mitään erityistä vaikutusta polyamiinin toimintaan tämän keksinnön mukaisten koostumusten yhteydessä, ja se mainitaan ainoastaan, jotta edellä esitetty kaava on täydellinen.

Kaikkein edullisimpia polyamiineja tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettäviksi ovat niin sanotut etoksyloidut polyetyleni-imiinit, so. polymeroitunut etyleenioksidin ja etyleeni-imiinin välisen reaktion tuote, jonka yleiskaava on



jossa x on kokonaisluku 3-5 ja y on kokonaisluku 10-20.

35 Polyamiinien osuus edullisissa tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa on tyypillisesti vähintään noin 0,2 %,

yleensä 0,5-5 %.

Muut mahdolliset aineosat

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset voivat sisältää muitakin aineosia, jotka parantavat niiden puhdistuskykyä.

- 5 On esimerkiksi erittäin edullista, että varsinaisessa pesussa käytettävät pesuainekoostumukset sisältävät pinta-aktiivisen aineen toimintaa tehostavaa ainetta (builderiä) ja/tai metalli-ioneja sitovaa ainetta. Pesuaineen buildereiksi luokiteltavia ja alalla sellaisina tunnettuja yhdisteitä ovat
- 10 nitriilitriasetaatit, polykarboksylaattit, sitraattit, vesiliukoiset fosfaatit, kuten tripolyfosfaatti sekä natrium-orto- ja -pyrofosfaatti, silikaattit ja niiden seokset. Metalli-ioneja sitovia aineita ovat kaikki edellä mainitut sekä lisäksi sellaiset aineet kuten etyleenidiamiinitetra-
- 15 asetaatti, aminopolyfosfonaattit ja fosfaatit (DEQUEST) sekä useat muut polyfunktionaaliset orgaaniset hapot ja suolat, jotka ovat liian monilukuisia tässä yksityiskohtaisesti lueteltaviksi. US-patenttijulkaisussa 3 579 454 on esitetty tyypillisiä esimerkkejä tällaisten aineiden käytöstä erilai-
- 20 sissa puhdistusainekoostumuksissa. Builder ja metalli-ioneja sitova aine muodostavat yleensä noin 0,5-15 % koostumuksesta. Eräs edullisimpia buildereitä on sitraatti, sillä se liukenee helposti nestemäisten suurtehopesuainekoostumusten vesifaasiin. Nämä aineosat ovat käyttökelpoisia myös kovien
- 25 pintojen puhdistusaineissa.

Edellä esitetyistä syistä koostumuksissa voidaan käyttää magnesiumionilähdettä. Magnesiumhydroksidin ohella vesiliukoiset suolat, kuten magnesiumkloridi, -asetaatit ja -sulfaatti sekä muut vastaavat, ovat käyttökelpoisia.

- 30 Tämän keksinnön mukaiset pyykinpesuainekoostumukset sisältävät edullisesti myös entsyymejä, jotka parantavat niiden puhdistuskykyä varsinaisessa pesussa monien likojen ja tahrojen suhteen. Pesuaineissa käytettäväksi soveltuvat amylaasi- ja proteaasientsyymit sekä niiden käyttö kaupan
- 35 olevissa nestemäisissä ja rakeisissa pesuaineissa on alalla tunnettua. Kaupallisia puhdistavia entsyymejä (edullisesti

amylaasin ja proteaasin seosta) käytetään tyypillisesti 0,001-2 %:n tai tätä suurempina pitoisuuksina tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa. Formuloijan niin halutessa koostumukseen voidaan lisätä sellaisia aineosia, kuten
5 propaanidioli ja/tai formaatti sekä kalsium, entsyymien stabiloinnin edistämiseksi tunnetulla tavalla.

Lisäksi tämän keksinnön mukaiset koostumukset voivat sisältää jo mainittujen aineosien lisäksi monenlaisia muita aineosia, joita tavallisesti käytetään kaupallisissa tuot-
10 teissa tuotteiden esteettisyyden tai toimintaominaisuuksien parantamiseksi. Tyypillisiä aineosia ovat hajusteet, väriaineet, optiset kirkasteet, likaa suspendoivat aineet, hydrotroopit ja geelinsäätelyaineet, jäätymis-sulamis -stabiilaattorit, bakterisidit, säilymistä edistävät aineet, vaah-
15 donsäätöaineet ja vastaavat, joiden pitoisuus voi olla 0,1-15 %.

Kantaja-aineena käytetään vettä tai veden ja alkoholin (esim. etanolin, isopropanolin, jne.) seoksia, ja alkyloituja polysakkarideja voidaan käyttää koostumusten stabiili-
20 lisuuden ja toimintaominaisuuksien parantamiseksi.

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset ovat nesteitä, ja niitä voidaan valmistaa yksinkertaisesti sekoittamalla pääaineosat ja muut mahdolliset aineosat vesikantajaan. Mikroemulsion stabiilisuutta voidaan arvioida silmämääräi-
25 sesti tarkkailemalla faasien erottumista tai seurata kvantitatiivisemmin tavanomaisin sameudenmittausmenetelmin.

Koostumuksia voidaan käyttää likaantuneiden kankaiden esikäsitteilyyn hieromalla muutama millilitra koostumusta suoraan likaantuneelle alueelle ja sen sisään, jonka
30 jälkeen seuraa pesu tavanomaisella tavalla. Varsinaisessa pesussa koostumuksia käytetään kankaiden pesuun tyypillisesti vähintään 500 ppm, edullisesti 0,1-1,5 %, pesuvesessä, jonka pH on 6,5 tai sitä korkeampi. Pesu voidaan suorittaa lämpötilassa joka on 5°C:n ja kiehumislämpötilan
35 välillä, erinomaisin tuloksin.

Koville pinnoille, mattojen puhdistusaineina ja

yleispuhdistusaineina käyttämistä varten koostumukset laimennetaan vedellä, tai niitä käytetään laimentamattomina, jotka molemmat tapahtuvat tavanomaisella tavalla.

Teollinen soveltaminen

- 5 Seuraavat esimerkit kuvaavat erilaisia formuloita, joita voidaan valmistaa tämän keksinnön mukaisella tavalla. Esimerkit annetaan keksinnön valaisemiseksi, eikä niitä ole tarkoitettu keksinnön piiriä rajoittaviksi. Esitetyissä, polyamiinia sisältävissä formuloissa suluissa esitettävät
- 10 termit "x" ja "y" ilmaisevat polyamiinin polymeroitumisasteen ja alkoksyloitumisasteen. Joillekin "polyamiineille" on mainittu myös termi R', mikä osoittaa kysymyksessä olevan kvaternisoidun polyamiinin. Sellaisten kvaternisoitujen aineiden tapauksessa syntyvällä anionilla $X^{\ominus}$ ei ole merkitystä puhdistustehon kannalta, ja se on jätetty ilmoittamatta.
- 15

Nestemäiset suurtehopesuaineet

- Erityistä huomiota kiinnitetään niihin erityisen edullisiin formuloihin, joita voidaan käyttää erityisesti
- 20 nestemäisinä suurtehopesuaineina, jotka soveltuvat kaikenlaisten kankaiden pesuun tyyppillisellä kotitalouksien pesumenetelmällä. Jäljempänä esitettävien nestemäisten suurtehopesuaineiden formuloinnissa käytetään monenlaisia peseviä aineosia, jotta saadaan aikaan erinomainen puhdistustulos erilaisten likojen ja tahrojen suhteen ja erityisen merkittäviä etuja kosmeettisten aineiden ja käytetyn moottoriöljyn aiheuttamien tahrojen suhteen.
- 25

- On huomattava, että seuraavat formulat ovat öljyvedessä -emulsioiden muodossa (joissa liuotin katsotaan
- 30 "öljy"-faasiksi) ja ovat suurin piirtein kirkkaita, homogeenisia ja stabiileja mikroemulsioita. Yllättävää kyllä, esikäsittelyaineina käytettäessä tämän keksinnön mukaisten öljy-vedessä -mikroemulsioiden rasvanirrotuskyky on verrattavissa vesi-öljyissä -emulsioiden, joissa liuotinpitoisuudet ovat paljon korkeampia, rasvanirrotuskykyyn. Koostumukset säilyttävät myös erinomaisesti puuvillakankaiden
- 35

valkoisuuden, ilmeisesti siksi, että liuotin vähentää rasva-happosaippuan kerääntymistä kankaiden pinnalle. Nämä toimintaominaisuusedut ovat erityisen merkittäviä monivaihepesujen jälkeen.

5 Esimerkki I

	<u>Aineosa</u>	<u>Paino-osaa</u>
	Etanolia	3,0
	Kaliumhydroksidia (50 % vesiliuosta)	10,0
	C _{11,8} -alkyylibentseenisulfonihappoa	11,0
10	C _{14/15} -alkyylietoksylaattia (EO 7)	15,0
	Kaliumsitraattimonohydraattia (63,5 % vesiliuosta)	4,8
	Dequest* 2060 S (kauppanimi)	1,2
	Natriumformaattia (40 % vesiliuosta)	2,5
15	Ca ⁺⁺ :a CaCl ₂ ·6H ₂ O:na	60 ppm
	Appelsiiniterpeenejä	10,0
	Lauriini- ja myristiinihapon seosta (60:40)	12,5
	Öljyhappoa	2,5
	Maxatase** -entsyymiä (kauppanimi)	0,71
20	Termamyl*** -entsyymiä (kauppanimi)	0,10
	FWA:a	0,23
	Hajustetta	0,5
	Väriainetta	20 ppm
	Vettä	100:ksi
25	Tuotteen pH	7,5

* Dietyleenitriamiinipentametyleenifosfonihappo
(Monsanto)

** KNGS, toimittaja

*** NOVO, toimittaja

- 30 Edellä esitetty koostumus valmistetaan sekoittamalla mainitut aineosat keskenään, jolloin saadaan aikaan kirkas stabiili mikroemulsio. Pesutesteissä, erityisesti esikäsitelyvaiheessa, koostumusten kyky poistaa hyvin monenlaisia tahroja, erityisesti kosmeettisten aineiden ja käytetyn
- 35 moottoriöljyn aiheuttamia tahroja, on erinomainen.

Esimerkki II

Esimerkin I mukaista koostumusta muutetaan hiukan korvaamalla 2 osaa 50 %:ista KOH:a 0,6 paino-osalla magnesiumhydroksidia ja säätämällä pH arvoon 7,5. Syntyvä tuote on kirkas homogeeninen ja stabiili mikroemulsio.

Esimerkki III

Sekä esimerkin I että esimerkin II mukaista koostumusta muutetaan lisäämällä niihin 1,5 paino-osaa teträetyleenipenta-amiinia, joka on etoksyloitu keskimäärin 15 moolilla etyleenioksidia typpiatomia kohden. Tulokseksi saatava koostumus on pH-arvon 6,9 yläpuolella kirkas homogeeninen ja stabiili mikroemulsio.

Vielä yhtenä esimerkkinä mitä tahansa edellä esitetyistä koostumuksista voidaan muuttaa korvaamalla appelsiini-terpeeniliuotin hajunpoistokäsitellyn parafiiniöljyn (C_{10-12} -isoparafiineja; 7,5 % kokonaiskoostumuksesta) ja appelsiiniterpeenien (2,5 % kokonaiskoostumuksesta) seokseksi. Tämä liuotinkomponentti muuttaminen ei heikennä mitenkään koostumusten toimintaominaisuuksia mutta antaa hajustajalle suuremman vapauden käyttää muita kuin sitrustuoksusävyjä. Haluttaessa voidaan lisätä anionista optista kirkastetta (0,01-0,5 %).

Liuottimen valinta

Kuten edellä on esitetty, tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettävän liuotinsysteemin lopullinen valinta riippuu likatyyppistä ja -kuormituksesta, esteettisyys-tekijöistä (hajusta), jne. Tämän valinnan apuna voidaan kuitenkin käyttää muutamia tunnusmerkkejä. Liuotin ei esimerkiksi saisi sekoittua merkittävässä määrin veteen, ja sen tulisi tietysti kyetä liuottamaan monenlaisia ongelmallisia rasvatahroja. Mitä tähän jälkimmäiseen ominaisuuteen tulee, termodynaamiset liukoisuusparametrit (Hansen-parametrit) ovat käyttökelpoisia liuotinta valittaessa.

Jokaista liuotinta voidaan kuvata Hansen-parametrien δ_d , δ_p ja δ_h avulla: δ_d on dispersiokomponentti, δ_p on polaarisuuskomponentti ja δ_h on vetysidoskomponentti.

Vastaavasti tärkeimpiä ongelmallisia rasvatahroja voidaan kuvata "pseudo"-Hansen-parametrien avulla. Tätä varten määritetään ensin kunkin rasvatahnan liukoisuus useaan eri liuottimeen, joilla on toisistaan poikkeavat Hansen-parametrit. Tämä voidaan suorittaa upottamalla erityyppisillä kankailla (puuvilla, puuvilla-polyesteri, akryyli) oleva rasvatahra vuorotellen kuhunkin liuottimeen määrätyksi ajaksi (sanokaamme 5 minuutiksi) samalla tasaisesti sekoittaen. Poistettaessa kangas liuottimesta ylimääräinen liuotin valutetaan pois, ja tahraantunutta kangasta pestään 5 minuuttia kylmässä vedessä, joka sisältää 1 % jotakin tyyppillistä nestemäistä pyykinpesuainetta. Lopuksi suoritettavan kylmä-vesihuhtelun ja kuivattamisen jälkeen tahran häviämistä arvioidaan silmämääräisesti tai jollakin muulla sopivalla menetelmällä. Näin toimimalla voidaan saada selville ne liuottimet, jotka poistavat parhaiten kunkin ongelmallisen rasvatahnan, ja siten voidaan määrittää juuri kyseisen tahran parhaan mahdollisen poiston kannalta vaadittava vaihteluväli kullekin Hansen-parametrille. Näin voidaan kartoittaa Hansen-parametrit kutakin tahraa varten, ja liuotin/liuotinyhdistelmät voidaan valita tältä pohjalta, jolloin saavutetaan tavoiteltu tehokkuus.

Tarkoittamalla mitenkään rajoittaa tätä keksintöä, edellä esitetty menettelytapa osoittaa, että liuottimet/liuotinyhdistelmät, joiden Hansen-parametrit ovat alueilla δ_d (7 - 9), δ_h (0 - 7) ja δ_p (0 - 4), ovat ratkaisevassa asemassa formuloitaessa mikroemulsioita, joilla on erinomainen rasvatahrojen poistokyky. Liuotinyhdistelmä voidaan valita pitäen päämääränä tiettyjen rasvatahrojen, kuten moottoriöljyn, jossa tapauksessa Hansen-parametrien edullisimmat alueet ovat δ_d (7 - 9), δ_h (0 - 4) ja δ_p (0 - 3), tai leimamusteen, jolloin edullisimmat alueet ovat δ_d (7 - 9), δ_h (2 - 11) ja δ_p (2 - 7), poistoa tai laajemmin sekalaisten tahrojen poistoa; viimeksi mainitussa tapauksessa valitaan Hansen-parametrien vaihtelualueelta välipiste.

Tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa edullisesti

käytettävien liuottimien ja liuotinseosten, erityisesti appelsiiniterpeenien (D-limoneenin), parafiinien (erityisesti C₁₀₋₁₂-isoparafiinien), sykloheksaanin, kerosiinin, appelsiiniterpeeni-bentsyylialkoholi -seoksen (60:40), C₁₂₋₁₅-n-parafiinien ja heksanolin seoksen (50:50), Hansen-parametrit ovat ilmoitetulla alueella.

Mitä tahansa edellä esitetyistä esimerkeistä voidaan muuttaa korvaamalla esitetyt liuottimet edellä mainituilla, erityisesti terpeenien tai parafiiniöljyn ja bensyylialkoholin, n-heksanolin tai 1-butanolin seoksilla. Edullinen pH-arvo suurtehopesuaineille on 6,5-8,0, vielä edullisempi 6,6-7,3. Tuotteen ("sellaisenaan") pH mitataan ympäristön lämpötilassa (23°C:ssa) kaupallista pH-mittaria käyttäen. Elektrodi upotetaan tuotteeseen, ja mittarin annetaan vakaantua ennen lukeman ottamista.

Seuraavat esimerkit liittyvät tämän keksinnön piiriin kuuluviin, liuotinta sisältäviin koostumuksiin, jotka soveltuvat erityisesti teollisiin suurpesuloihin ja -puhdistuslaitoksiin sekä muihin vastaaviin. Formuloijan on huomattava, että jotkut sellaisissa koostumuksissa käytettävät liuottimet eivät ehkä sovellu yleiseen kotitalouskäyttöön pahan hajunsa, ihonärsytysmahdollisuuden, alhaisten leimahduspisteidensä ja muiden vastaavien seikkojen vuoksi. Tällaiset koostumukset ovat kuitenkin täysin sopivia ammatti-ihmisten, jotka ottavat tällaiset seikat huomioon, käyttöön asianmukaisesti valvotuissa olosuhteissa. Esimerkeissä IV-IX kaikkien koostumusten pH säädetään magnesiumhydroksidilla, kuten on mainittu. Kaikkien muiden aineosien osuudet esitetään paino-osina.

<u>Aineosa</u>		<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>
	Stoddardin liuotinta	100	-	-	-	-	250
	Trikloorietyleeniä	-	10	-	-	-	-
	Ligroiinia	-	-	30	-	-	-
5	Petrolieetteriä (kp. 80-85°C)	-	-	-	60	100	-
	Lakkabensiiniä	-	-	-	20	-	-
	Bentsyylialkoholia	-	-	-	-	100	-
	Butyl carbitol (kauppanimi)	-	-	-	-	-	50
	Polyamiinia (A-F*)	5(A)	10(B)	15(C)	100(D)	20(E)	150(F)
10	Vettä	100	100	200	100	250	350
	Kookosrasvahappoja	20	20	25	60	100	15
	C ₁₂ -alkyylibentseenisulfonihappoa	50	5	-	-	10	20
	C ₁₂₋₁₅ -alkoholietoksylaattia (EO keskim. 9)	50	-	-	-	-	20
15	C ₉ -alkyyliifenolia (etoksyloitua; EO keskim. 6)	-	2	10	100	10	-
	MG(OH) ₂ :a pH-arvoon	7,0	7,1	7,5	-	7,7	8,1

* Esimerkeissä IV-IX käytettävillä polyamiineilla

20 A-F on edellä esitetyt yleiskaavat, ja ne ovat seuraavia:

A: x = 2; y = 2; R = etyleeni; alkoksyyli = etoksyyli

B: x = 20; y = 30; R = propyleeni; alkoksyyli = propoksyyli

C: x = 3; y = 15; R = etyleeni; alkoksyyli = etoksyyli;

R' = butyyli

25 D: x = 5; y = 9; R = butyleeni; alkoksyyli = butoksyyli

E: x = 20; y = 10; R = heksyleeni; alkoksyyli = etoksyyli;

R' = dodekyyli

F: X = 3; y = 20; R = etyleeni; alkoksyyli = etoksyyli;

R' = eikosyyli

30 Kuten edellä esitetystä voidaan todeta, tämän keksinnön piiriin kuuluu monenlaisia, stabiileina liuotinta sisältävinä emulsioina olevia formuloita. Erinomainen nestemäisen suurtehopesuainekoostumus voidaan valmistaa myös käyttämällä liuottimena dietyyliftalaatin (edullinen) tai

35 dibutyyliftalaatin ja terpeenien (edullisesti appelsiini-terpeenin) tai dipenteenin tai parafiiniöljyjen tai (edulli-

simmin) niiden seoksen yhdistelmää. Seuraavana on tyypillinen esimerkki sellaisesta koostumuksesta.

Esimerkki X

	<u>Aineosa</u>	<u>Paino-osaa</u>
5	Polyamiinia ($x = 5$; $y = 15$)	1,5
	Kaliumhydroksidia (50 % vesiliuosta)	8,0
	Etanolia	3,0
	$C_{11,8}$ -alkyylibentseenisulfonihappoa	11,0
	$C_{14/15}$ -alkyylietoksyalaattia (EO 7)	15,0
10	Kaliumsitraattia (63,5 % vesiliuosta)	2,4
	Hajunpoistokäsiteltyä parafiiniöljyä (C_{10} -isoparafiinia)	7,5
	Appelsiiniterpeeniä	2,5
	Dibutyyliftalaattia	3,0
15	Lauriini- ja myristiinihapon seosta (60:40)	12,5
	Entsyymejä (esimerkin I mukaisia)	1,0
	Vettä ja toisarvoisia aineosia sekä $Mg(OH)_2$:a pH:n säätämiseksi arvoon 7,3	100:ksi

20 Esimerkissä X dibutyyliftalaatti voidaan korvata ekvivalenttisella määrällä dietyyliftalaattia.

On huomattava, että monilla edellä esitetyistä, terpeenihillivetyjä sisältävistä koostumuksista on pakostakin melko voimakas sitrustuoksu, jota kaikki tällaisten koostumusten formuloijat eivät ehkä täysin hyväksy. Nyt on havaittu, että C_{6-9} -alkyyli-substituoiduilla aromaattisilla liuottimilla, erityisesti C_{6-9} -alkyylibentseenillä, joista oktyylibentseeni on edullinen, on erinomaiset rasvanirrotusominaisuudet ja mieto, miellyttävä tuoksu. Myös olefiiniliuottimet, joiden kiehumispiste on vähintään noin $100^{\circ}C$, erityisesti α -olefiinit, edullisesti 1-dekeeni ja 1-dodekeeni, ovat erinomaisia rasvaa irrottavia liuottimia. Myös isoparafiinit (erityisesti sellaiset, joiden hiiliketju koostuu 10-12 C-atomista) on huomionarvoisia miedon tuoksunsa ja hyvien rasvanirrotusominaisuuksiensa vuoksi.

Lisäesimerkkejä edullisista poolittoman ja polaarisen

liuottimen seoksista, joita voidaan käyttää tämän keksinnön käytännön sovellutuksissa, ovat edellä mainittujen alkyylisubstituoitujen aromaattisten liuottimien tai parafiini- tai olefiiniliuottimien ja sellaisten polaaristen liuottimien, kuten bentsyylialkoholi, n-heksanoli, Butyl Carbitol (kauppanimi; 2-(2-butoksietoksi)etanoli) tai ftaalihappoesterit, yhdistelmät.

Seuraavat lisäesimerkit valaisevat lähemmin öljyvedessä -mikroemulsioita. Esimerkissä XIV kvaternaaris ammoniumyhdisteen käyttö formulon pH:n säätöön niukasti neutraalin alapuolelle myötävaikuttaa merkittäväällä tavalla tuotteen toimintaan, samalla kun mikroemulsion pitkäaikainen stabiilisuus säilyy.

Esimerkki XI

15	<u>Aineosa</u>	<u>Paino-%</u>
	C _{11,8} -alkyylibentseenisulfonihappoa	10,0
	C _{14/15} -alkyylietoksylaattia (EO 7)	10,9
	Kookosrasvahappoa (leveä jae)	18,2
	Öljyhappoa	2,3
20	Monometyylietanolamiinia	5,8
	1-dekeeniä	9,1
	Etanolia (95 %)	2,7
	Dequest (50 %) ¹	1,09
	Muurahaishappoa	0,18
25	K ₃ -sitraattimonohydraattia (63,5 % vesiliuosta)	4,4
	CaCl ₂ ·2H ₂ O:a	0,05
	Maxatase-entsyymiä (proteaasi)	0,73
	Termamyl-entsyymiä (amylaasi)	0,10
	Etoksyloitua polyamiinia ²	1,73
30	Hajustetta/optista kirkastetta/väriainetta	0,5
	Vettä	100:ksi
	Tuotteen pH	6,6

1. Dietyleenitriamiinipentametyleenifosfonihappo

35 2. Tetraetyleenipentamiini (105 EO-yksikköä/molekyyli)

Esimerkin XI mukainen koostumus on stabiili öljy-vedessä -mikroemulsio, joka soveltuu käytettäväksi pyykinpesuaineena.

Esimerkki XII

- 5 Esimerkin XI mukaista koostumusta muutetaan korvaamalla 1-dekeeni samalla määrällä (9,1 % koko formulasta) n-oktyyllibentseeniä. Tuotteen pH ("sellaisenaan"): 6,6.

Esimerkki XIII

- 10 Esimerkin XI mukaista koostumusta muutetaan korvaamalla 1-dekeeni millä tahansa seuraavista liuotinseoksista (suluissa ilmoitetut prosenttiluvut ilmaisevat osuuden koko formulasta): 1-dekeenin (6,1 %) ja dietyyliftalaatin (3,0 %) seos; 1-dodekeenin (7,3 %) ja bentsyylialkoholin (1,8 %) seos; n-oktyyllibentseenin (6,2 %) ja dietyyliftalaatin
15 (2,9 %) seos; ja n-oktyyllibentseenin (6,0 %) ja butyylikarbitolin (3,1 %) seos. Tuotteiden pH sellaisenaan 6,6.

Esimerkki XIV

- 20 Esimerkkien XI, XII ja XIII mukaisia koostumuksia muutetaan lisäämällä niihin riittävä määrä dioktyylidimetyyliammoniumkloridia koostumusten pH:n ("sellaisenaan") säätämiseksi arvosta 6,6 arvoon 6,94. Tulokseksi saatavilla koostumuksilla on poikkeuksellisen hyvä kankaiden puhdistuskyky ja valkoisuudensäilytyskyky.

- 25 On huomattava, että esimerkkien XI-XIV mukaiset edulliset koostumukset ovat todellisia öljy-vedessä -mikroemulsioita. Vedellä laimennettaessa koostumukset näyttävät sameilta. Vesi-öljyssä -emulsiot pyrkivät sitä vastoin geeliytymään laimennettaessa, kun taas öljy-vedessä -misliskoostumukset pysyvät kirkkaina laimennettaessa.

- 30 Esimerkki XIV valaisee funktionaalisen typpiryhmän sisältävän aineosan (kvaternaarisen yhdisteen) käyttöä tuotteen pH:n säätämiseen. Muita sellaisia pH:n säätöaineita ovat seuraavat (tuotteen pH on ilmoitettu suluissa):
35 kookosalkyyliidietanolamiini (6,65), kookosalkyyliidimetyyliamiini (6,75), trioktyyliamiini (7,0), sykloheksyyliamiini (7,5), kookosalkyyli-trimetyyliammoniumkloridi (6,66),

- kookosalkyyli dimetyyliamiinioksidi (6,70), dikookosalkyyli dimetyyliammoniumkloridi (6,84), kookosalkyyli bentsyyli dimetyyliammoniumkloridi (6,84), diheksyyli dimetyyliammoniumkloridi (6,89) ja dioktyyli metyyliamiinioksidi (arviolta yli 7). Tällaisia funktionaalisen typpiryhmän sisältäviä aineita käytetään koostumuksissa pH:n säätöön 0,5-5 %:n pitoisuuksina, ja ne myötävaikuttavat merkittävästi pestyjen kankaiden puhtauteen ja valkoisuuden säilymiseen. Tähän käyttötarkoitukseen sykloheksyyliamiini (1-5 %) on edullinen.
- 10 Vielä eräs edullinen olefiiniliuotin tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettäväksi on suhteellisen miedon hajunsa vuoksi niin sanottu "P-4"-polymeeri, jota pesuaineteollisuus voi saada haaroittuneen alkyylibentseenin raaka-aineeksi muutamilta petrokemikaalien toimittajilta.
- 15 P-4 on isomeeriseos, jota saadaan tuotteena, kun 4 moolia propyleeniä kondensoituu, so. haaroittuneiden C_{12} -olefiinien seos. P-4 on pooliton, ja sitä käytetään edullisesti yhdessä polaarisen liuottimen, kuten bentsyylialkoholin, dietyyli-ftalaatin, butyylikarbitolin tai vastaavan, kanssa.
- 20 "Karbitolien" [$\bar{2}$ -(2-alkoksietoksi)etanolien] ohella muita tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käyttökelpoisia liuottimia ovat "sellosolvit", esimerkiksi 2-alkoksialkanolit, kuten 2-butoksietanoli, C_{4-12} -alkyyli-alkoholit, kuten dodekanoli, fenetyylialkoholi ja diglykolieetteriasetaatit sekä vastaavat.
- 25

Esimerkki XV

- Eräs koostumus, joka on edullinen miedon hajunsa ja polyetyleniastioihin pakattavaksi soveltuvuutensa vuoksi, valmistetaan korvaamalla esimerkissä XI 1-dekeenin liuotinseoksella, joka sisältää (prosentteina koko koostumuksesta)
- 30 6 % dietyyli-ftalaattia, 2 % nestemäisiä isoparafiineja (C_{10-12}) ja 2 % appelsiiniterpeenejä.
- Merkittävää on, että kaikki tämän keksinnön mukaiset mikroemulsiokoostumukset eivät vahingoita HD-polyeteeniä,
- 35 ja niitä voidaan siten pakata HD-polyeteenipulloihin. Sitä vastoin monet sellaiset liuotinta sisältävät puhdistusaineet,

jotka eivät ole todellisia mikroemulsioita, täytyy pakata kalliimpiin metallikannuihin tai PVC-pulloihin.

Esimerkki XVI

Lisäesimerkkejä tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettäviksi soveltuvista, rasvaa irrottavista liuottinseoksista, jotka koostuvat polaarista ja poolittomasta liuottimesta, ovat seuraavat:

	<u>Koostumus</u>	<u>Aineosa</u>	<u>Prosenttiosuus</u>
10	A	Oktyylibentseeni	70
		Dietyyliftalaatti	30
	B	1-dekeeni	70
		Dietyyliftalaatti	30
	C	Oktyylibentseeni	80
		Bentsyylialkoholi	20
15	D	n-oktyylibentseeni	90
		Butyylikarbitoli	10
	E	1-dekeeni	65
		Dibutyyliftalaatti	35
20	F	n-oktyylibentseeni	30
		1-dekeeni	40
		Bentsyylialkoholi	10
		Butyylikarbitoli	20
	G	1-dekeeni	80
		n-heksanoli	20
25	H	1-dekeeni	60
		Dietyyliftalaatti	40
	I	1-dodekeeni	80
		Heksyyliisellosoivi	20
30	J	Nonyyli- ja heksyylibentseenin seos (1:1)	35
		2-dodekeeni	35
		Dimetyyliftalaatti	30

Mitä koostumusten käyttöön tulee, edullisessa menetelmässä koostumuksia käytetään pesuvedessä (jonka pH on 6,5-8,0 veden sisältäessä 1 % koostumusta) kankaiden pesuun.

Erinomainen puhdistustulos saavutetaan sekoittamalla kankaista sellaisissa liuoksissa tässä käyttö-pH:ssa.

Esimerkki XVII

5 Erittäin edullinen nestemäinen pyykinpesuaine sisältämänsä rasvaa irrottavan liuotinseoksen mietojen hajuo-
minaisuuksien, mikroemulsiomuodossa vallitsevan stabiili-
suutensa ja entsymaattisen puhdistustehonsa (alhaisesta
pH:sta johtuen) vuoksi on seuraava:

	<u>Aineosa</u>	<u>Paino-osaa</u>
10	C _{11,8} -alkyylibentseenisulfonihappoa	11,0
	C _{14/15} -alkyylietoksyalaattia (EO 7)	12,0
	Kookosrasvahappojaetta, josta kevyet aineosat on tislattu pois (1)	20,5
	C ₁₀₋₁₁ -isoparafiineja	4,0
15	Dietyyliftalaattia	6,0
	Sykloheksyyliamiinia	2,0
	Monometyylietanolamiinia (2)	4,3
	Kaliumsitraattimonohydraattia (63,5 % vesiliuosta)	2,4
	Dequest 2060 S	1,7
20	Etoksyloitua polyamiinia (x = 5, y = 15)	1,5
	Etanolia	3,0
	Kaliumhydroksidia (50 % vesiliuosta) (2)	3,0
	Muurahaishappoa	0,2
	CaCl ₂ ·2H ₂ O:a	0,05
25	Optista kirkastetta (anionista)	0,18
	Maxatase-entsyymiä (3)	0,71
	Termamyl 300L -entsyymiä (4)	0,10
	Väriainetta	20 ppm
	Hajustetta	0,5
30	Vettä	110 osaksi
	Tuotteen pH	6,9

- (1) Seos, jossa komponenttien hiiliketjujen pituudet ovat:
35 C₁₀ (5 %), C₁₂ (55 %), C₁₄ (22 %), C₁₈ (2 %) ja öljy-
happo (10 %)
- (2) pH:n säätämiseksi arvoon 6,6

(3) KNGS:ltä

(4) NOVO:lta

Esimerkin XVII mukaista koostumusta käytetään pesu-
vedessä 100 ml 10 litraa kohden, jolloin käyttö-pH:ksi tulee
5 noin 7,2 (vaihtelee veden kovuuden mukaan).

Edullisimmat puhdistusliuotinseokset, jotka sisältä-
vät parafiineja, erityisesti C_{10-12} -isoparafiinihiilivetyjä
(edullisimmin C_{10} -isoparafiinia), ja dietyyliftalaattia
(tai dibutyyliftalaattia, joka ei ole yhtä edullinen),
10 puhdistavat poikkeuksellisen hyvin kankaita sekä esikäsitte-
lyssä että varsinaisessa pesussa. Nämä nimenomaiset liuot-
timet, joita käytetään suhteessa 5:1 - 1:5, ovat erityisen
edullisia poikkeuksellisen miedon hajunsa vuoksi. Käytet-
täessä näiden liuottimien ja sykloheksyyliamiinin seoksia
15 (liuotinseoksen ja sykloheksyyliamiinin suhde 10:1 - 1:10,
edullisesti 5:1 - 2:1) saadaan aikaan homogeenisia, öljy-
vedessä -mikroemulsiotyyppisiä nestemäisiä koostumuksia,
jotka ovat edullisia kaikenlaiseen rasvatahrojen poista-
miseen.

20 Erinomaisen puhdistuskyvyn ohella tämän keksinnön
mukaisten mikroemulsiokoostumusten tärkeä ominaisuus on
niiden hellävaraisuus iholle. Tämä etu, joka on yllättävä
liuotinta sisältävillä koostumuksilla, tekee mahdolliseksi
käyttää koostumuksia arkojen kankaiden, posliinin, lasi-
25 tavaroiden ja vastaavien käsinpesuun.

Patenttivaatimukset

1. Nestemäinen kankaiden pesuun tarkoitettu pesuainekoostumus, joka käsittää vesipitoisen kantajan, 10-40 paino-% ei-saippuapohjaista pinta-aktiivista pesuainetta ja 5-20 paino-% rasvaa irrottavaa liuotinta, joka käsittää ei-polaarisen liuotinkomponentin, joka on terpeeni, parafiiniöljy, halogenoitu hiilivety, C_6 - C_9 -alkyyli-substituoitu aromaattinen yhdiste, nestemäinen olefiini tai niiden seos, t u n n e t t u siitä, että koostumus käsittää 5-30 paino-% C_{12} - C_{18} -rasvahappoa tai C_{12} - C_{18} -rasvahapposaippuaa ja mikroemulsion stabilisaattoria, jolloin stabilisaattori on vesiliuokoinen, korkean ionivahvuuden omaava aine, joka on formaatti, sulfaatti tai sitraatti, ei-polaariseen liuottimeenliukeneva aine, jonka HLB on 2-5, typpi-funktionaalinen yhdiste tai niiden seos, jolloin koostumuksen pH on 6,5-8,0 ja se on stabiilin öljy-vedessä-mikroemulsion muodossa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että ei-saippuapohjaisena pesuaineena käytetään C_9 - C_{18} -alkyylibentseenisulfonaatteja, parafiinisulfonaatteja, rasvahappojen α -sulfonaatteja, alkyylisulfonaatteja, etoksyloituja alkoholeja ja alkyylifenoleja, jotka sisältävät 5-17 etyleenioksidiryksikköä, sekä niiden seoksia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että liuottimena käytetään terpeenejä, parafiiniöljyä, C_6 - C_9 -alkyyli-substituoituja aromaattisia yhdisteitä, nestemäisiä olefiineja tai niiden seoksia, tai seoksia, jotka sisältävät terpeenejä, parafiiniöljyä, C_6 - C_9 -alkyyli-substituoituja aromaattisia yhdisteitä tai olefiineja yhdessä bentsyylialkoholin, C_4 - C_{12} -alkoholien, ftaalihappoestereiden, 2-(2-alkoksietoksi)-etanolien tai 2-alkoksialkanolien kanssa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että ei-saippuapohjaisena pesuaineena käytetään C_9 - C_{18} -alkyylibentseenisulfonaatteja, parafiinisulfonaatteja, rasvahappojen α -sulfonaatteja, alkyylisulfonaatteja, etoksyloituja alkoholeja ja alkyylifenoleja, jotka sisältävät 5-17 etyleenioksidiryksikköä, sekä niiden seoksia.

n e t t u siitä, että liuottimena käytetään seosta, joka sisältää

5 a) ei-polaarista liuotinta, joka on terpeeni, C_{10-12} -isoparafiiniöljy, C_{6-9} -alkyylibentseeni tai nestemäinen olefiini, ja

b) polaarista liuotinta, joka on bentsyylialkoholi, dietyyli-ftalaatti, dibutyyliftalaatti tai 2-(2-butoksi-etoksi)etanoli,

painosuhteen (a) : (b) ollessa 10:1-1:10.

10 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että rasvahappo tai rasvahapposaippua on lauriini- ja myristiinihapon tai -happosaippuan seos, alkyylikookosrasvahappo- tai -saippuan seos tai palmu- ja kookosrasvahapon tai -saippuan seos.

15 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että sen pH on 6,6-7,3.

20 7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää C_{10-12} -isoparafiinin ja dietyyli- tai dibutyyliftalaatin seoksen, jossa painosuhte parafiini : ftalaatti 5:1-1:5.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että typpi-funktionaalisenä yhdisteenä käytetään sykloheksyyliamiinia.

Patentkrav

1. Flytande tvättmedelskomposition avsedd för tvättning av tyger, som omfattar en vattenhaltig bärare, 10-
5 40 vikt-% av ett icke-tvålbaserat ytaktivt tvättmedel och
5-20 vikt-% av ett fettavlägsnande lösningsmedel, vilket
omfattar en opolar lösningsmedelskomponent som är en terpen,
paraffinolja, ett halogenerat kolväte, en C_6 - C_9 -alkyl-
substituerad aromatisk förening, en vätskeartad olefin
10 eller en blandning därav, k ä n n e t e c k n a d därav,
att kompositionen omfattar 5-30 vikt-% av en C_{12} - C_{18} -fett-
syra eller C_{12} - C_{18} -fettsyratvål och en stabilisator för
mikroemulsionen, varvid stabilisatorn är ett vattenlösligt
ämne med hög jonstyrka, som är format, sulfat eller citrat,
15 ett ämne som är lösligt i ett opolart lösningsmedel och som
har ett HLB av 2-5, en kvävefunktionell förening eller
en blandning därav, varvid kompositionen har ett pH av
6,5-8,0 och den är i form av en stabil olja-i-vatten-mikro-
emulsion.

20 2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att som icke-tvålbaserat tvättmedel
används C_9 - C_{18} -alkylbensensulfonater, paraffinsulfonater,
 α -sulfonater av fettsyror, alkylsulfater, etoxylerade
alkoholer och alkylfenoler som innehåller 5-17 etylenoxid-
25 enheter samt blandningar därav.

3. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2,
k ä n n e t e c k n a d därav, att som lösningsmedel an-
vänds terpenener, paraffinolja, C_6 - C_9 -alkylsubstituerade aro-
matiska föreningar, vätskeartade olefiner eller blandningar
30 därav eller blandningar vilka innehåller terpenener, paraffin-
olja, C_6 - C_9 -alkylsubstituerade aromatiska föreningar eller
olefiner tillsammans med bensylalkohol, C_4 - C_{12} -alkoholer,
ftalsyraestrar, 2-(2-alkoxietoxi)etanoler eller 2-alkoxi-
alkanoler.

35 4. Komposition enligt patentkravet 3, k ä n n e -

t e c k n a d därav, att som lösningsmedel används en blandning som innehåller

a) ett opolart lösningsmedel, som är en terpen, C₁₀₋₁₂-isoparaffinolja, C₆₋₉-alkylbensen eller en vätske-
5 artad olefin, och

b) ett polart lösningsmedel, som är bensylalkohol, dietylftalat, dibutylftalat eller 2-(2-butoxi)etanol, varvid viktförhållandet (a) : (b) är 10:1-1:10.

5. Komposition enligt något av patentkraven 1-4,
10 k ä n n e t e c k n a d därav, att fettsyran eller fettsyratvålen är en blandning av laurin- och myristinsyra eller -syratvål, en alkylkokosfettsyra- eller -tvålblandning eller en blandning av palm- och kokosfettsyra eller -tvål.

15 6. Komposition enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den har ett pH av 6,6-7,3.

7. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en blandning av
20 C₁₀₋₁₂-isoparaffin och dietyl- eller dibutylftalat, varvid viktförhållandet paraffin : ftalat är 5:1-1:5.

8. Komposition enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att som kvävefunktionell förening används cyklohexylamin.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: EP 52786 (C 23 G 1/00).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: EP 40882 (C 11 D 3/16).
Suomi-Finland(FI) 66 903 (C 11 D 3/18).