

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 931361 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **931361**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁶)
C11D 1/655

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.09.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.03.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.04.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **25.09.1991 PCT/US1991/007026**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

28.09.1990	US	590624	11.07.1991	US	728858
06.09.1991	US	755903			

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • The Procter & Gamble Company, One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Cook, Thomas Edward, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Baillely, Gerald Marcel Abel, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Detergenttikoostumuksia, jotka sisältävät polyhydroksirasvahapποamidia ja alkyylibentseenisulfonaattia

Detergentkompositioner, som innehåller polyhydroxifettsyraamid och alk ylbensensulfonat

Detergenttikoostumuksia, jotka sisältävät polyhydroksirasvahappoamidia ja alkyylibentseenisulfonaattia

Keksinnön alue

5 Tämä keksintö koskee vähän vaahtoavia pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät alkyylibentseenisulfonaattia ja polyhydroksirasvahappoamidi-pinta-aktiivisia aineita.

Keksinnön tausta

10 Pesuainekoostumusten kyky puhdistaa laaja valikoima likoja ja tahroja lukuisista tekstiilityypeistä, joita sisältyy tyypilliseen pyykkikuormaan, samoin kuin muiden pintojen (esim. kovien pintojen, hiusten, jne.) puhdistuksessa on erittäin tärkeää arvosteltaessa pesuaineen suorituskyyä. Eräs pinta-aktiivisten aineiden tyyppi, joka on
15 ollut arvokas johtuen sen hyvästä yleispuhdistuskyvystä, erityisesti sen erinomaisesta rasvan/öljyn puhdistuskyvystä laajalla lämpötila-alueella (mukaan lukien suhteellisen matalat lämpötilat), käsittää lineaariset alkyylibentseenisulfonaatit ("LAS"). Vaikka LAS-pitoiset pinta-aktiiviset järjestelmät ovat toimineet ihailtavasti, erityisesti
20 rasva/öljy-puhdistuksen alueella, on niihin yleisesti lisätty alkyylisulfaatteja, etoksyloituja alkyylisulfaatteja, alkyylietoksylaatteja ja muita pinta-aktiivisia aineita pesutehon parantamiseksi laajemmalla likojen ja tahrojen alueella (esim. partikkelimainen lika).
25

 Nyt on havaittu, että pyykinpesuun tarkoitettut pinta-aktiiviset järjestelmät, jotka käsittävät yhdistelmän alkyylibentseenisulfonaatti-pinta-aktiivisesta aineesta ja tietyistä polyhydroksirasvahappoamideista, voi tuottaa
30 erinomaisen pesusuorituskyvyn laajalla likojen ja tahrojen alueella ja, mikä merkittävää, voi tuottaa jopa vielä paremman rasva/öljytahrojen (esim. moottoriöljy, huulipuna ja kosmetiikka, kengänkiilloke, jne.) puhdistuksen. Lisäksi nämä polyhydroksirasvahappoamidit voidaan valmistaa

pääosin tai kokonaan luonnollisista, uudistuvista, ei maaöljypohjaisista raaka-aineista.

Tekninen tausta

Alalla on kuvattu joukko polyhydroksirasvahappoamij-
 5 deja. N-asyyli-N-metyyliglukamideja ovat esimerkiksi kuvanneet J.W. Goodby, M.A. Marcus, E. Chin ja P.L. Finn artikkelissa "The Thermotropic Liquid-Crystalline Properties of Some Straight Chain Carbohydrate Amphiphiles", Liquid Crystals, 1988, Vol. 3, nro 11, s. 1569 - 1581,
 10 sekä A. Muller-Fahrnow, V. Zabel, M. Steifa ja R. Hilgenfeld artikkelissa "Molecular and Crystal Structure of a Nonionic Detergent: Nonanoyl-N-methylglucamide", J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, s. 1573 - 1574. N-alkyyli-
 15 polyhydroksiamidi-pinta-aktiivisten aineiden käyttö on äskettäin ollut huomattavan mielenkiinnon kohteena biokemian käytössä, esimerkiksi biologisten membraanien dissosiaatiossa. Katso esimerkiksi aikakauslehtiartikkeli "N-D-Gluco-N-methyl-alkanamide Compounds, a New Class of Non-ionic Detergents for Membrane Biochemistry", Biochem. J.
 20 (1982), Vol. 207, s. 363 - 366, kirjoittanut J.E.K. Hildreth.

N-alkyyli-
 25 polyhydroksiamidien käyttöä pesuainekoostumuksissa on myös kuvattu. US-patentti 2 965 576, päivätty 20. joulukuuta 1960, E.R. Wilson, sekä GB-patentti 809 060, julkaistu 18. helmikuuta 1959 Thomas Hedley & Co.:n nimissä, liittyvät pesuainekoostumuksiin, jotka sisältävät anionisia pinta-aktiivisia aineita ja tiettyjä amidipinta-
 30 aktiivisia aineita, jollainen voi olla myös N-metyyliglukamidi, lisättynä matalan lämpötilan vaahtoamista parantavana aineena. Nämä yhdisteet sisältävät N-asyyliradikaalin korkeammasta suoraketjuisesta rasvahaposta, jossa on 10 - 14 hiiliatomia. Nämä koostumukset voivat sisältää myös apumateriaaleja, kuten alkalimetallifosfonaatteja, alkalimetallisilikaatteja, sulfaatteja ja karbonaatteja. On myös
 35 yleisesti ilmaistu, että koostumuksiin voidaan lisätä myös

muita ainesosia haluttujen ominaisuuksien saamiseksi koostumukselle, kuten fluoresoivia väriaineita, valkaisuaineita, hajusteita, jne.

5 US-patentti 2 703 798, päivätty 8. maaliskuuta 1955, A.M. Schwartz, koskee vesipohjaisia pesuainekoostumuksia jotka sisältävät N-alkyyli-glukamiinin ja rasvahapon alifaattisen esterin kondensaation tuotetta. Tämän reaktion tuotteen sanotaan olevan käyttökelpoista vesipohjaisissa pesuainekoostumuksissa ilman lisäpuhdistusta. On
 10 myös tunnettua valmistaa asyloidun glukamiinin rikkihappo-esteriä, kuten on kuvattu A.M. Schwartzin US-patentissa 2 717 894, päivätty 13. syyskuuta 1955.

J. Hildrethin kansainvälinen PCT-patenttijulkaisu WO 83/04 412, julkaistu 22. joulukuuta 1983, koskee amfi-
 15 fiilisiä yhdisteitä, jotka sisältävät polyhydroksialifaattisia ryhmiä, ja joiden sanotaan olevan käyttökelpoisia erilaisissa tarkoituksissa, joita ovat käyttö pinta-aktiivisina aineina kosmetiikassa, lääkkeissä, sampoissa, voiteissa, ja silmävoiteissa, emulgointiaineina ja annostelu-
 20 aineina lääkkeissä, sekä biokemiassa membraanien, kokonaisten solujen tai muiden kudosten solubilisoimisissa, sekä liposomien valmistuksessa. Tähän kuvaukseen sisältyvät yhdisteet, joiden kaava on $R'CON(R)CH_2R''$ ja $R''CON(R)R'$, missä R on vety tai orgaaninen ryhmä, R' on
 25 alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on ainakin kolme hiiliatomia, ja R'' on aldoosin jäännös.

EP-patentti 0 285 768, julkaistu 12. lokakuuta 1988, H. Kelkenberg et al., koskee N-polyhydroksialkyyli-rasvahappoamidien käyttöä paksuntamisaineina vesipohjaisissa pesuainejärjestelmissä. Näihin kuuluvat amidit, joiden kaava on $R_1C(O)N(X)R_2$, missä R_1 on C_{1-17} -alkyyli (edullisesti C_{7-17}), R_2 on vety, C_{1-18} -alkyyli (edullisesti C_{1-6}), tai alkyleenioksidi, ja X on polyhydroksialkyyli jossa on neljästä seitsemään hiiliatomia, esim. N-metyyli-kookospähkinä-
 35 närasvahappoglukamidi. Näiden amidien paksuntavasta omi-

naisuudesta esitetään olevan erityistä hyötyä nestemäisissä pesuainejärjestelmissä, jotka sisältävät paraffiinisulfonaattia, vaikka nämä vesipohjaiset pinta-aktiivisten aineiden järjestelmät voivat sisältää muitakin anionisia pinta-aktiivisia aineita, kuten alkyyliryysisulfonaatteja, olefiinisulfonaattia, sulfosukkinihapon puoliesterisuoloja, sekä rasva-alkoholien eetterisulfonaatteja, sekä ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita, kuten rasva-alkoholien polyglykolieetteriä, alkyylifenolipolyglykolieetteriä, rasvahapon polyglykoliesteriä, polypropyleenioksidipolyetyleenioksidipolymeeriseoksia, jne. Esimerkkinä on esitetty paraffiinisulfonaatin/N-metyyli-kookospähkinärasvahappoglukamidin ei-ionisia pinta-aktiivisia sampookoostumuksia. Paksuntamisominaisuuden lisäksi N-polyhydroksialkyylirasvahappoamideilla sanotaan olevan erinomaiset sieto-ominaisuudet iholla.

US-patentti 2 982 737, päivätty 2. toukokuuta, 1961, Boettner et al., koskee pesuainetankkoja, jotka sisältävät ureaa, natriumlauryylisulfaattia anionisena pinta-aktiivisena aineena sekä N-alkyyli-glukamidia ei-ionisena pinta-aktiivisena aineena, joka on N-metyyli-N-sorbityyli-lauramidi tai N-metyyli-N-sorbityylimyristamidi.

Muita glukamidipinta-aktiivisia aineita on kuvattu esimerkiksi DT-patentissa 2 226 872, julkaistu 20. joulukuuta 1973, H.W. Eckert et al., ja joka koskee pesukoostumuksia, jotka sisältävät yhtä tai useampaa pinta-aktiivista ainetta ja builderia, jotka on valittu polymeerisistä fosfaateista, metalli-ionikomplekseja muodostavista aineista, sekä pesuemäksistä, parannettuna lisäämällä N-asyylipolyhydroksialkyyliamiinia, jonka kaava on $R_1C(O)N(R_2)CH_2-(CHOH)_nCH_2OH$, missä R_1 on C_{1-3} -alkyyli, R_2 on C_{10-22} -alkyyli, ja n on 3 tai 4. Tämä N-asyylipolyhydroksialkyyliamiini on lisätty likaa suspendoivaksi aineeksi.

US-patentti 3 654 166, julkaistu 4. huhtikuuta 1972, H.W. Eckert, et al., koskee pesuainekoostumuksia,

jotka sisältävät ainakin yhden pinta-aktiivisen aineen, joka on valittu anionisten, zwitterionisten ja ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden joukosta, sekä tekstiilien pehmenysaineena N-asyyli-N-alkyyli-polyhydroksialkyyliyhdistettä, jonka kaava on $R_1N(Z)C(O)R_2$, missä R_1 on C_{10-21} -alkyyli, R_2 on C_{7-21} -alkyyli, R_1 :ssä ja R_2 :ssa on yhteensä 23 - 39 hiiliatomia, ja Z on polyhydroksialkyyli, joka voi olla $-CH_2(CHOH)_mCH_2OH$, missä m on 3 tai 4.

US-patentti 4 021 539, päivätty 3. toukokuuta 1977, H. Möller et al., koskee ihon hoitoon tarkoitettuja kosmeettisia koostumuksia, jotka sisältävät N-polyhydroksialkyyliamiineja, jotka ovat kaavan $R_1N(R)CH(CHOH)_mR_2$ mukaisia, missä R_1 on H, alempi alkyyli, alempi hydroksialkyyli tai aminoalkyyli tai heterosyklinen aminoalkyyli, R on sama kuin R_1 , mutta molemmat eivät voi olla H, ja R_2 on CH_2OH tai $COOH$.

FR-patentti 1 360 018, 26. huhtikuuta 1963, haltija Commercial Solvents Corporation, koskee formaldehydiliuoksia, jotka on stabiloitu polymeroitumista vastaan lisäämällä amideja, joiden kaava on $RC(O)N(R_1)G$, missä R on karboksyylihappofunktionaalisuus, jossa on vähintään 7 hiiliatomia, R_1 on vety tai alempi alkyyli-ryhmä, ja G on glysitoliradikaali, jossa on vähintään 5 hiiliatomia.

DE-patentti 1 261 861, 29. helmikuuta, 1968, A. Heins, koskee kostutus- ja dispergointiaineina käyttökelpoisia glukamiinijohdannaisia, joiden kaava on $N(R)-(R_1)(R_2)$, missä R on glukamiinin sokerijäännös, R_1 on C_{10-20} -alkyyli-radikaali, ja R_2 on C_{1-5} -asyyli-radikaali.

GB-patentti 745 036, julkaistu 15. helmikuuta 1956, haltija Atlas Powder Company, koskee heterosyklisiä amideja ja niiden karboksyyli-estereitä, joiden sanotaan olevan käyttökelpoisia kemiallisina välivaiheina, emulgointiaineina, kostutus- ja dispergointiaineina, pesuaineina, tekstiilien pehmentäjinä jne. Nämä yhdisteet on esitetty kaavalla $N(R)(R_1)C(O)R_2$, missä R on jäännös anhydratoidusta

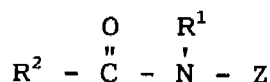
heksaanipentolista tai sen karboksyylihappoesteristä, R_1 on monovalenttinen hiilivetyradikaali ja $-C(O)R_2$ on asyyliiradikaali karboksyylihapposta, jossa on 2 - 25 hiiliatomia.

US-patentti 3 312 627, päivätty 4. huhtikuuta 1967, D.T. Hooker, kuvaa kiinteitä saippuatankoja, joissa olen-
 naisesti ei ole anionisia pesuaineita eikä emäksisiä buil-
 dereita ja jotka sisältävät tiettyjen rasvahappojen li-
 tiumsaippuaa, ei-ionista pinta-aktiivista ainetta, joka on
 valittu tietyistä propyleenioksidietyleenidiamiiniety-
 leenioksidikondensaateista, propyleenioksidi-propyleeni-
 glykolietyleenioksidikondensaateista, sekä polymeroidusta
 etyleeniglykolista, ja ne sisältävät myös ei-ionista vaahtoavaa komponenttia, joka voi olla polyhydroksiamidi, jonka kaava on $RC(O)NR^1(R^2)$ missä $RC(O)$ sisältää noin 10 -
 noin 14 hiiliatomia, ja R^1 ja R^2 ovat kumpikin vetyjä tai C_{1-6} -alkyyliä, mainittujen alkyyliden yhteisen hiiliatomien lukumäärän ollessa välillä 2 - noin 7, ja hydroksyyli substituuttien kokonaislukumäärän välillä 2 - noin 6. Olen-
 naisilta osin samanlainen kuvaus löytyy myös US-patentista
 3 312 626, päivätty myös 4. huhtikuuta 1967, D.T. Hooker.

Keksinnön yhteenvedo

Eräässä tämän keksinnön näkökulmassa on tuotettu vähän vaahtoava pyykinpesuainekoostumus, joka sisältää:

(a) vähintään noin 1 paino-%:n polyhydroksirasvahappoamidi-pinta-aktiivista ainetta, jonka kaava on



missä R^1 on H, C_{1-4} -hiilivetyradikaali, 2-hydroksietyyli, 2-hydroksipropyli, tai näiden seos, R^2 on C_{5-31} -hiilivetyradikaali, ja Z on polyhydroksihiilivetyradikaali, jossa on lineaarinen hiilivetyketju, jossa on ainakin 3 hydroksyyli ryhmää suoraan liittyneenä ketjuun, tai sen alkoksyloitu johdannainen; ja

(b) vähintään noin 1 paino-%:n alkyylibentseenisulfonaatti-pinta-aktiivista ainetta; ja

(c) valinnaisesti, mutta edullisimmin, vaahtoamista vähentävän määrän vaahtonestoainetta, joka on edullisesti valittu ryhmästä, johon kuuluvat monokarboksyylirasvahapot ja niiden suolat, silikonivaahtonestoaineet, hiilivetyvaahtonestoaineet, sekä monostearyylifosfaatit, kuten monostearyylidi-alkalimetallifosfaatit ja fosfaattiesterit, sekä näiden seokset;

missä mainitulle koostumukselle on tunnusomaista polyhydroksirasvahappoamidi:alkyylibentseenisulfonaatti-painosuhte, joka on välillä noin 10:1 - noin 1:10. Edullisesti R^1 on metyyli, R^2 on C_{9-17} -hiilivetyradikaali ja Z on glysytyyli, joka on johdettu pelkistyvistä sokerista, ja polyhydroksirasvahappoamidi:alkyylibentseenisulfonaatti-painosuhte on noin 5: 1 - noin 1:5, edullisemmin noin 2:1 - noin 1:3.

Vaahtonestoaineen lisääminen voi olla tärkeää muodostettaessa pesuainekoostumuksia alkyylibentseenisulfonaateista ja tämän keksinnön mukaisista polyhydroksirasvahappoamideista, koska tällainen pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmä tuottaa usein tuloksena liian suuria vaahtomääriä, mikä vaikuttaa haitallisesti puhdistuskykyyn pesukoneissa.

Toisessa tämän keksinnön näkökulmassa on tuotettu pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät polyhydroksirasvahappoamia ja alkyylibentseenisulfonaatti-pinta-aktiivisia aineita, kuten edellä kuvattiin, ja jotka lisäksi sisältävät auttavaa pinta-aktiivista komponenttia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyylisulfaatit, etoksyloidut alkyylisulfaatit, alkyylietoksylaatit ja alkyylipolyglykosidit, sekä näiden seokset. Nämä koostumukset sisältävät tyypillisesti noin 1 - noin 25 paino-% tällaista auttavaa pinta-aktiivista ainetta. Näissä koostumuksissa polyhydroksirasvahappoamidi:alkyylibentseenisulfonaatti-

painosuhte on välillä noin 10:1 - noin 1:10, edullisesti noin 5:1 - noin 1:5, edullisemmin noin 2:1 - noin 1:3. Alkyylibentseenisulfonaatin painosuhte tällaiseen auttavaan pinta-aktiiviseen aineeseen on edullisesti noin 5:1 -
 5 noin 1:5, edullisemmin noin 4:1 - noin 1:1. Myöskin edullisesti etoksyloidun alkyylisulfaatin etoksylointiaste on noin 0,5 - noin 3,0, edullisemmin noin 1,0 - noin 3,0.

Muita auttavia pinta-aktiivisia aineita voi lisäksi olla läsnä näissä pesuainekoostumuksissa, samoin kuin va-
 10 linnaisia pesuaineiden lisäaineita ja muita aineksia, jotka ovat alalla tunnettuja tai muutoin toivottavia lisättäviksi pesuainekoostumuksiin.

Tämä keksintö tuottaa vielä menetelmän alustojen, kuten kuitujen, kankaiden, kovien pintojen jne., puhdistamiseksi kontaktoimalla mainittua alustaa pesuainekoostumuksella, joka sisältää alkyylibentseenisulfonaatti-pinta-
 15 aktiivista ainetta ja tämän keksinnön mukaisia polyhydroksirasvahappoamideja, missä alkyylibentseenisulfonaatin painosuhte polyhydroksirasvahappoamidiin on noin 1:10 -
 20 noin 10:1, veden tai vesiliukoisen liuottimen (esim. primaaristen tai sekundaaristen alkoholien) läsnä ollessa. Sekoitusta käytetään edullisesti parantamaan puhdistumista. Sopivia menetelmiä sekoituksen tuottamiseksi ovat hankaaminen käsin, edullisesti harjan tai muun puhdistusvälineen avulla, automaattiset pyykinpesukoneet, automaattiset
 25 tiskikoneet jne. Yllättäen voidaan näiden korkeassa pesulämpötilassa saada aikaan merkittävästi parantunut pesusuorituskyky, erityisesti rasva/öljylian puhdistuksessa.

Edellä kuvatussa menetelmässä voidaan käyttää edullisempia pinta-aineiden painosuhteita, samoin kuin vaahdonestoaineita, edullisesti, tai muita pesuaineiden lisäaineita.

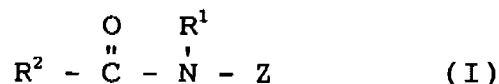
Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Polyhydroksirasvahappoamidi-pinta-aktiivinen aine

35 Nämä koostumukset sisältävät vähintään noin 1 %:n, tyypillisesti noin 3 - noin 50 %, edullisesti noin 3 -

noin 30 % alla kuvattua polyhydroksirasvahappoamidipinta-aktiivista ainetta.

Tämän keksinnön mukainen polyhydroksirasvahappoamidi-pinta-aktiivinen komponentti koostuu yhdisteistä, joiden rakennekaava on:



- missä R^1 on H, C_{1-4} -hiilivetyradikaali, 2-hydroksietyyli, 2-hydroksipropyli, tai näiden seos, edullisesti C_{1-4} -alkyyli, edullisemmin C_1 - tai C_2 -alkyyli, edullisimmin C_1 -alkyyli (eli metyyli); ja R^2 on C_{5-31} -hiilivetyradikaali, edullisesti suoraketjuinen C_{7-19} -alkyyli tai -alkenyli, edullisemmin suoraketjuinen C_{9-17} -alkyyli tai -alkenyli, edullisimmin suoraketjuinen C_{11-17} -alkyyli tai -alkenyli, tai näiden seos; ja Z on polyhydroksihiilivetyradikaali, jossa on lineaarinen hiilivetyketju, jossa on ainakin 3 hydroksyyli-ryhmää suoraan liittyneenä ketjuun, tai sen alkoksyloitu johdannainen (edullisesti etoksyloitu tai propoksyloitu). Z on edullisesti johdettu pelkistämällä sokeria pelkistävissä aminointireaktiossa; edullisemmin Z on glysiyli. Sopivia pelkistyviä sokereita ovat glukoosi, fruktoosi, maltoosi, laktoosi, galaktoosi, mannoosi ja ksyloosi. Raaka-aineina voidaan käyttää hyväksi korkeadekstroosista maissisiirappia, korkeafruktoosista maissisiirappia, sekä korkeamaltoosista maissisiirappia samoin kuin edellä lueteltuja yksittäisiä sokereita. Näistä maissisiirapeista voidaan saada sokerikomponenttien seos Z:ksi. On ymmärrettävä, että tätä ei ole missään tapauksessa tarkoitettu sulkemaan pois muita sopivia raaka-aineita. Z on edullisesti valittu ryhmästä, johon kuuluvat $-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$, $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$, $-CH_2-(CHOH)_2(CHOH)(CHOR')(CHOH)-CH_2OH$, missä n on kokonaisluku väliltä 3 - 5 päät mukaan lukien, ja R' on H tai syklinen tai alifaattinen monosakkaridi tai

näiden alkoksyloitu johdannainen. Edullisimpia ovat glysi-
tyylit, joissa n on 4, erityisesti $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$.

Kaavassa (I) R^1 voi olla esimerkiksi N-metyyli,
N-etyyli, N-propyyli, N-isopropyyli, N-butyli, N-2-hyd-
5 roksietyyli tai N-2-hydroksipropyyli.

$\text{R}^2-\text{CO}-\text{N}<$ voi olla esimerkiksi kookosamidi, stearami-
di, oleamidi, lauramidi, myristamidi, kaprikamidi, palmit-
amidi, taliamidi jne.

Z voi olla 1-deoksiglusityyli, 2-deoksifruktityyli,
10 1-deoksimaltityyli, 1-deoksilaktityyli, 1-deoksigalakti-
tyyli, 1-deoksimannityyli, 1-deoksimaltotriotityyli, jne.

Menetelmät polyhydroksirasvahappoamidien valmista-
miseksi ovat alalla tunnettuja. Yleisesti niitä voidaan
valmistaa antamalla alkyyliamiinin reagoida pelkistyvän
15 sokerin kanssa pelkistävässä aminointireaktiossa vastaavan
N-alkyyli-polyhydroksiamiinin muodostamiseksi, ja antamalla
sitten tämän N-alkyyli-polyhydroksiamiinin reagoida rasva-
hapon alifaattisen esterin tai triglyseridin kanssa kon-
densaatio/amidaatiovaiheessa N-alkyyli-N-polyhydroksiras-
20 vahappoamidituotteen muodostamiseksi. Menetelmiä polyhyd-
roksirasvahappoamideja sisältävien koostumusten valmis-
tamiseksi on kuvattu esimerkiksi GB-patenttijulkaisussa
809 060, julkaistu 18. helmikuuta 1959, Thomas Hedley &
Co., Ltd., US-patentissa 2 965 576, päivätty 20. joului-
25 kuuta 1960, E.R. Wilson, sekä US-patentissa 2 703 798,
Anthony M. Schwartz, päivätty 8. maaliskuuta 1955, sekä
US-patentissa 1 985 424, päivätty 25. joulukuuta 1934,
Piggott, joista kukin sisällytetään tähän viitteenä.

Eräässä menetelmässä N-alkyyli- tai N-hydroksial-
30 kyyli-N-deoksiglycityyli-rasvahappoamidien, joissa glysi-
tyylikomponentti on johdettu glukosista ja N-alkyyli- tai
N-hydroksialkyylifunktionaalisuus on N-metyyli, N-etyyli,
N-propyyli, N-butyli, N-hydroksietyyli tai N-hydroksipro-
pyyli, valmistamiseksi, tuote valmistetaan antamalla N-al-
35 kyyli- tai N-hydroksialkyyliglukamiinin reagoida rasvahap-

poesterin, joka on valittu rasvahappometyyliestereistä, rasvahappoetyyliestereistä ja rasvahappotriglyserideistä, kanssa sellaisen katalyytin läsnä ollessa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat trilitiumfosfaatti, trinatriumfosfaatti, trikaliumfosfaatti, tetranatriumpyrofosfaatti, pentakaliumtripolyfosfaatti, litiumhydroksidi, natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, kalsiumhydroksidi, litiumkarbonaatti, natriumkarbonaatti, kaliumkarbonaatti, dinatriumtartraatti, dikaliumtartraatti, natriumkaliumtartraatti, trinatriumsitraatti, trikaliumsitraatti, emäksiset natriumsilikaatit, emäksiset kaliumsilikaatit, emäksiset natriumaluminosilikaatit ja emäksiset kaliumaluminosilikaatit, sekä näiden seokset. Katalyytin määrä on edullisesti noin 0,5 - noin 50 mol-%, edullisemmin noin 2,0 - noin 10 mol-% perustuen N-alkyyli- tai N-hydroksialkyyli-glukamiinin moolimäärään. Reaktio suoritetaan edullisesti noin 138 - noin 170 °C:ssa tyypillisesti noin 20 - noin 90 minuutin ajan. Kun reaktioseoksessa käytetään triglyseridejä rasvahappoesterilähteenä, reaktio suoritetaan myös edullisesti käyttäen noin 1 - noin 10 paino-% faasinsiirtoainetta, laskettuna paino-osuutena reaktioseoksen kokonaismäärästä, ja se on valittu tyydyttyneistä alkoholipolyetoksy-laateista, alkyylipolyglykosideista, lineaarisesta glykamidi-pinta-aktiivisesta aineesta sekä näiden seoksista.

Edullisesti tämä menetelmä suoritetaan seuraavasti:

- (a) rasvaesteri esilämmitetään noin 138 - noin 170 °C:seen;
- (b) N-alkyyli- tai N-hydroksialkyyli-glukamiini lisätään lämmitettyyn rasvahappoesteriin ja sekoitetaan tarvittava määrä kaksifaasisen neste/nesteseoksen muodostamiseksi;
- (c) katalyytti sekoitetaan reaktioseokseen; ja
- (d) sekoitetaan määrätty reaktion kesto aika.

Reaktioseokseen lisätään edullisesti myös noin 2 - noin 20 % reagenssien painosta esimuodostettua lineaarista

N-alkyyli/N-hydroksialkyyli-N-lineaarinen glukosyyli-rasvahappoamidi -tuotetta faasinsiirtoaineeksi, mikäli rasvaesteri on triglyseridi. Tämä siementää reaktiota siten suurentaen reaktion nopeutta. Yksityiskohtainen koemenettely on esitetty jäljempänä kokeellisessa osassa.

Tässä käytetyt polyhydroksi"rasvahappo"amidimateriaalit tarjoavat pesuaineen valmistajalle myös sen edun, että ne voidaan valmistaa täysin tai pääosin luonnollisista, uusiutuvista, ei-petrokemiallisista lähtöaineista, ja ne ovat luonnossa hajoavia. Niillä on myös alhainen myrkyllisyys vesieliöstöön nähden.

On huomattava, että yhdessä kaavan (I) mukaisten polyhydroksirasvahappoamidien kanssa niiden valmistamiseen käytettävä menetelmä tuottaa tyypillisesti myös joitakin määriä haihtumattomia sivutuotteita, kuten esteramideja ja syklisiä polyhydroksirasvahappoamideja. Näiden sivutuotteiden määrä vaihtelee riippuen käytetyistä reagensseista ja prosessiolosuhteista. Edullisesti tässä valmistettava pesuainekoostumukseen lisättävä polyhydroksirasvahappoamidi tuotetaan sellaisessa muodossa, että pesuaineeseen lisättävä polyhydroksirasvahappoamidipitoinen koostumus sisältää alle noin 10 %, edullisesti vähemmän kuin noin 4 %, syklisiä polyhydroksirasvahappoamideja. Edellä kuvatut edulliset menetelmät ovat edullisia, koska niissä voidaan saada melko alhaiset sivutuotteiden, mukaan lukien tällaiset sykliset amidisivutuotteet, määrät.

Alkyylibentseenisulfonaatti

Tässä käytettävät alkyylibentseenisulfonaatti-pinta-aktiiviset aineet ovat alalla hyvin tunnettuja. Näissä pinta-aktiivisissä aineissa on C_9 -ja korkeammat alkyyli-ryhmät, edullisesti nämä alkyyli-ryhmät ovat C_{9-18} -alkyyli-ryhmiä, edullisemmin lineaarisia, jolloin saadaan lineaaristen alkyylibentseenisulfonaattien ("LAS") luokka kaupallisia pinta-aktiivisiä aineita. Erityisen edullisia ovat C_{10-14} -LAS-pinta-aktiiviset aineet. Näitä pinta-aktiivisiä

aineita voidaan käyttää joko hapon tai liukoisen suolan muodossa, liukoisen suolan muodon ollessa edullinen. Sopivia suoloja ovat metallisuolat (esim. natrium, kalium ja litium) samoin kuin substituoidut ja substituomattomat ammoniumsuolat (esim. etanoliamiinit).

Nämä koostumukset sisältävät tyypillisesti vähintään noin 1 paino-%:n alkyylibentseenisulfonaattia, edullisesti noin 3 - noin 50 %, edullisemmin noin 5 - noin 30 %.

10 Vaahtoamista vähentävät aineet

Tässä käytettävät vaahdonestoaineet ovat yhdisteitä, jotka tunnetaan, tai jotka tulivat tunnetuiksi, siitä että ne vähentävät tai estävät vaahdon muodostumista pesuainekoostumuksissa. Tällaisten vaahdonestoaineiden lisääminen voi olla toivottavaa, koska tässä käytettävät polyhydroksirasvahappoamidi-pinta-aktiiviset aineet voivat lisätä tämän keksinnön mukaisten pesuaineiden vaahdon stabiilisuutta. Vaahdon estäminen voi olla erityisen tärkeää, silloin kun pesuainekoostumukset sisältävät suhteellisen voimakkaasti vaahtoavaa pinta-aktiivista ainetta yhdessä polyhydroksirasvahappoamidi-pinta-aktiivisen aineen kanssa. Vaahtoamisen vähentäminen on erityisen toivottavaa koostumuksissa, jotka on tarkoitettu käytettäväiksi edestä täytettävissä automaattipesukoneissa. Näille koneille on tyypillisesti tunnusomaista, että niissä on rummut, jotka sisältävät pyykin ja pesuveden, joiden rumpujen akseli on vaakasuorassa, ja pyörimisliike tapahtuu tämän akselin ympäri. Tämänäntyyppinen sekoitus saattaa johtaa suureen vaahdonmuodostukseen ja seurauksena tästä pesusuorituksen huononemiseen. Vaahdonestoaineiden käyttäminen on erityisen tärkeää korkean lämpötilan pesuolosuhteissa (esim. yli noin 50 °C:ssa) ja pinta-aktiivisten aineiden pitoisuuden ollessa korkea (esim. noin 1 000 - noin 3 500 ppm).

Laajaa valikoimaa materiaaleja voidaan käyttää vaahtoamista estävinä aineina. Vaahdonestoaineet ovat alan

tuntijoille hyvin tuttuja. Niitä on yleisesti kuvattu esimerkiksi Kirk-Othmerin teoksessa Encyclopedia of Chemical Technology, 3. painos, vol. 7, sivut 430 - 447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979). Eräs erityisen kiinnostava

5 vaahdonestoaineiden luokka käsittää monokarboksyyllirasvahapot ja niiden liukoiset suolat. Näitä materiaaleja on kuvattu Wayne St.Johnin US-patentissa 2 954 347, päivätty 27. syyskuuta 1960, joka mainittu patentti sisällytetään tähän viitteenä. Monokarboksyyllirasvahapoilla ja niiden

10 suoloilla, joita käytetään vaahtoamisen vähentämiseen, on tyypillisesti hiilivetyketjut, joissa on 10 - noin 24 hiiliatomia, edullisesti 12 - 18 hiiliatomia. Sopivia suoloja ovat alkalimetallisuolat, kuten natrium-, kalium- ja litiumsuolat, sekä ammonium- ja alkanoliammoniumsuolat. Nämä

15 materiaalit ovat edullinen vaahdonestoaineiden luokka pesuainekoostumukseen.

Tämän keksinnön mukaiset pesuainekoostumukset voivat sisältää myös sellaisia vaahdonestoaineita, jotka eivät ole pinta-aktiivisia aineita. Näitä ovat esimerkiksi

20 lueteltuina: korkean moolimassan hiilivedyt, kuten parafiini ja halogeeniparafiini, rasvahappoesterit (esim. rasvahappotriglyseridit), monovalenttisten alkoholien rasvahappoesterit, alifaattiset C_{18-40} -ketonit (esim. stearoni) jne. Muita vaahdonestoaineita ovat N-alkyloidut aminotriatsiinit kuten tri- - heksa-alkyyylimelamiinit tai di- -

25 tetra-alkyyliidiamiiniklooritriatsiinit, jotka on muodostettu tuotteina syanuurikloridista ja kahdesta tai kolmesta moolista primaarista tai sekundaarista amiinia, joka sisältää 1 - 24 hiiliatomia, propyleenioksidi sekä monostearyylifosfaatit, kuten monostearyylidialkalimetalli

30 (esim. Na, K, Li) -fosfaatit ja -fosfaattiesterit (esim. monostearyylialkoholifosfaattiesterit). Hiilivetyjä, kuten parafiinia ja halogeeniparafiinia, voidaan käyttää neste-mäisessä muodossa. Nestemäiset hiilivedyt ovat nesteitä

35 huoneenlämpötilassa ja ilmakehän paineessa, ja niiden kaa-

topiste on alueella noin -40 - noin 5 °C, ja kiehumispiste vähintään noin 110 °C (ilmakehän paineessa). On myös tunnettua käyttää vahamaisia hiilivetyjä, joiden sulamispiste on edullisesti alle noin 100 °C. Hiilivedyt muodostavat

5 edullisen vaahdonestoaineiden luokan pesuainekoostumukseen. Hiilivetyvaahdonestoaineita on kuvattu esimerkiksi Gandolfo et al:n US-patentissa 4 265 779, päivätty 5. toukokuuta 1981, sisällytetään tähän viitteenä. Näin ollen hiilivetyjä ovat alifaattiset, alisykliset, aromaattiset

10 ja heterosykliset tyydyttyneet tai tyydyttymättömät hiilivedyt, joissa on noin 12 - noin 70 hiiliatomia. Termillä "parafiini", käytettynä tässä vaahdonestoaineiden yhteydessä, tarkoitetaan myös todellisten parafiinien ja syklisten hiilivetyjen seoksia.

15 Toinen edullinen luokka vaahdonestoaineita, jotka eivät ole pinta-aktiivisia aineita, ovat silikonivaahdonestoaineet. Tämä luokka käsittää polyorganosiloksaaniöljyjen käytön, kuten polydimetyylisiloksaanin, polyorganosiloksaaniöljyjen tai -hartsien dispersioiden tai emulsioiden käytön, sekä polyorganosiloksaanien yhdistelmät piidioksidipartikkelien kanssa, missä polyorganosiloksaani on kemisorboitu tai sulatettu piidioksidin pinnalle. Silikonivaahdonestoaineet ovat alalla hyvin tunnettuja, ja niitä on kuvattu esimerkiksi Gandolfo et al:n US-patentissa

20 4 265 779, päivätty 5. toukokuuta 1981, sekä M.S. Starchin EP-patenttijulkaisussa 89307851.9, julkaistu 7. helmikuuta 1990, molemmat sisällytetään tähän viitteinä.

Muita silikonivaahdonestoaineita on kuvattu US-patentissa 3 455 839, joka koskee koostumuksia ja menetelmiä

30 vaahdon poistamiseksi vesiliuoksista lisäämällä niihin pieniä määriä polydimetyylisiloksaaninesteitä.

Siloksaanin ja silanoidun piidioksidin seoksia on kuvattu esimerkiksi DE-patenttijulkaisussa DOS 2 124 526. Silikonivaahdonpoistajia ja vaahtoamista kontrolloivia

35 aineita on kuvattu Bartolotta et al:n US-patentissa nro

3 933 672, sekä Baginski et al:n US-patentissa 4 652 392, päivätty 24. maaliskuuta 1987.

Esimerkki silikonipohjaisesta vaahdonestoaineesta käytettäväksi tässä keksinnössä on vaahtoamista vähentävä määrä vaahdonestoainetta, joka koostuu olennaiselta osin seuraavista:

(i) polydimetyylisiloksaanineste, jonka viskositeetti on noin 20 - noin 1 500 cs 25 °C:ssa;

(ii) noin 5 - noin 50 osaa 100 paino-osaa (i):tä kohti siloksaanihartsia, joka koostuu $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ -yksiköistä ja SiO_2 -yksiköistä $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ -yksiköiden ja SiO_2 -yksiköiden välisessä suhteessa noin 0,6:1 - noin 1,2:1; sekä

(iii) noin 1 - noin 20 osaa 100 paino-osaa (i):tä kohti kiinteää silikageeliä.

Missä tahansa pesuainekoostumuksessa, joka on tarkoitettu käytettäväksi automaattisissa pyykinpesukoneissa, vaahtoa ei saa muodostua niin paljon, että se virtaa ulos pesukoneesta. Vaahdonestoaineet, silloin kun niitä käytetään, ovat edullisesti läsnä "vaahtoamista vähentävänä määränä". "Vaahtoamista vähentävällä määrällä" tarkoitetaan, että koostumuksen valmistaja voi valita sellaisen määrän tätä vaahtoamista säättävää ainetta, joka säättää vaahtoamista, jotta saadaan aikaan vähän vaahtoava pyykinpesuaine käytettäväksi automaattisissa pyykinpesukoneissa. Vaahtoamisen säätämisen määrä vaihtelee riippuen valituista pesuaineen pinta-aktiivisista aineista. Esimerkiksi paljon vaahtoavien pinta-aktiivisten aineiden kanssa käytetään suhteellisesti enemmän vaahtoamista vähentävää ainetta halutun säätövaikutuksen aikaansaamiseksi kuin vähän vaahtoavien pinta-aktiivisten aineiden kanssa. Yleisesti vähän vaahtoaviin pesuainekoostumuksiin tulisi sisällyttää riittävä määrä vaahdonestoainetta, jotta automaattisen pesukoneen pesuohjelman aikana (eli sekoitettaessa pesuainetta vesiliuoksessa tarkoitetuissa pesulämpötilassa ja pitoisuusolosuhteissa) muodostuva vaahto ei

ylitä noin 75 %:a pesukoneen rummun avoimesta tilavuudesta, edullisesti vaahto ei ylitä noin 50 %:a mainitusta avoimesta tilavuudesta, missä avoin tilavuus on määriteltä erona rummun kokonaistilavuuden ja veden sekä pyykin tilavuuden välillä.

Silloin kun monokarboksyylirasvahappoja tai niiden suoloja käytetään vaahdonestoaineina, ovat ne tyypillisesti läsnä määrinä korkeintaan 5 % pesuainekoostumuksen painosta. Tyypillisesti käytetään noin 0,5 - noin 3 % rasvahappomonokarboksylaattivaahdonestoainetta. Silikonivaahdonestoaineita käytetään tyypillisesti määrinä korkeintaan noin 2,0 paino-% pesuainekoostumuksesta, vaikka korkeampiakin määriä voidaan käyttää. Tämä yläraja on luonteeltaan käytännön sanelema, mikä johtuu pääasiassa kustannusten pitämisestä matalina ja pienempien määrien tehokkuudesta vaahtoamisen säätämisessä. Edullisesti käytetään noin 0,0190 - noin 1 % silikonivaahdonestoainetta, edullisemmin noin 0,25 - noin 0,5 %. Tässä käytettynä nämä painoprosenttiosuudet sisältävät mahdollisen piidioksidin, jota saatetaan käyttää yhdessä polyorganosiloksaanin kanssa, samoin kuin mitkä tahansa lisäaineet, joita saatetaan käyttää tähän liittyen. Monostearyylifosfaatteja käytetään yleisesti määrinä, jotka ovat alueella noin 0,1 - noin 2 % koostumusten painosta.

Hiilivetyvaahdonestoaineita käytetään tyypillisesti määrinä, jotka ovat alueella noin 0,01 - noin 5,0 %, vaikka korkeampiakin määriä voidaan käyttää.

Toisessa tämän keksinnön näkökulmassa on tuotettu pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät polyhydroksirasvahappoamia ja alkyylibentseenisulfonaatti-pinta-aktiivisia aineita, kuten edellä kuvattiin, ja lisäksi ne sisältävät auttavaa pinta-aktiivista komponenttia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyylisulfaatit, etoksyloidut alkyylisulfaatit, alkyylitoksyylaattit, sekä alkyylipolyglykosidit, ja näiden seokset. Nämä koostumukset

sisältävät tyypillisesti noin 1 - noin 25 paino-% auttavaa pinta-aktiivista ainetta, silloin kun tällainen auttava pinta-aktiivinen aine on lisätty pesutehoon vaikuttavassa tarkoituksessa. Näissä koostumuksissa polyhydroksirasvahappoamidi:alkyylibentseenisulfonaatti-painosuhte on välillä noin 10:1 - noin 1:10, edullisesti noin 5:1 - noin 1:5, edullisemmin noin 2:1 - noin 1:3. Tämän suoritusmuodon auttava pinta-aktiivinen aine on edullisesti läsnä polyhydroksirasvahappoamidin painosuhteessa mainittuun auttavaan pinta-aktiiviseen aineeseen, joka on alueella noin 10:1 - noin 1:10, edullisesti noin 5:1 - noin 1:5. Kun alkyyლისulfaatti-pinta-aktiivinen aine on auttavana pinta-aktiivisena aineena tai kun etoksyloitu alkyyლისulfaatti-pinta-aktiivinen aine on auttavana pinta-aktiivisena aineena, tai näiden yhdistelmä, on alkyylibentseenisulfonaatin painosuhte tällaiseen auttavaan pinta-aktiiviseen aineeseen edullisesti noin 4:1 - noin 1:1. Myös on edullista, että etoksyloidun alkyyლისulfaatin etoksylointiaste on noin 0,5 - noin 3,0, edullisemmin noin 1,0 - noin 3,0. C₁₆₋₁₈-alkyyლისulfaatit ovat edullisia koostumuksiin, jotka on tarkoitettu käytettäväksi pesulämpötiloissa, jotka ovat yli noin 50 °C.

Muita auttavia pinta-aktiivisia aineita voi lisäksi olla läsnä näissä pesuainekoostumuksissa, samoin kuin valinnaisia pesuaineiden lisäaineita ja muita aineksia, jotka ovat alalla tunnettuja tai muutoin toivottavia sisällytettäväksi pesuainekoostumuksiin. Tällaiset muut auttavat pinta-aktiiviset aineet ovat tyypillisesti läsnä määrinä, jotka ovat alueella 0 - noin 25 paino-% pesuainekoostumuksesta, ja ne voivat olla läsnä myös silloin, kun edellä kuvattuja auttavia pinta-aktiivisia aineita ei ole läsnä. Muita tavallisia auttavia pinta-aktiivisia aineita ovat, vaikkakaan ei näihin rajoittuen, alkyylifenolietoksylaatit, parafiinisulfonaatit ja alkyyliesterisulfonaatit.

Auttavia pinta-aktiivisia aineita on kuvattu yksityiskoh-
taiemmin jäljempänä.

Anioniset auttavat pinta-aktiiviset aineet

Anionisia auttavia pinta-aktiivisia aineita, jotka
5 ovat käyttökelpoisia pesutarkoituksissa, ovat suolat (mu-
kaan lukien esimerkiksi natrium-, kalium-, ammonium- ja
substituoidut ammoniumsuolat, kuten mono-, di- ja trieta-
noliamiinisulolat) saippuasta, primaarisista tai sekundaar-
10 isista C_{8-22} -alkaanisulfonaateista, C_{8-24} -olefiinisulfonaateista, sulfonoiduista polykarboksyylihapoista, jotka on
valmistettu sulfonoimalla maa-alkalimetallisitraattien
pyrolysoitua tuotetta, kuten on kuvattu esim. GB-patentti-
julkaisussa 1 082 179, alkyliglyserolisulfonaateista, ras-
vahappoglyserolisulfonaateista, rasvahappo-oleyyliglysero-
15 lisulfaateista, alkyylifenolietyleenioksidieetterisulfaateista, sulfonaateista, alkyylifosfaateista, isetionaa-
teista, kuten asyyli-isetionaaateista, N-asyylitaureateis-
ta, metyyli-tauridin rasvahappoamideista, alkyylisukkin-
amaateista ja sulfosukkin-aateista, sulfosukkin-aattien mo-
20 noestereistä (erityisesti tyydyttyneistä ja tyydyttymättö-
mistä C_{12-18} -monoestereistä) sekä sulfosukkin-aattien dieste-
reistä (erityisesti C_{6-14} -diestereistä), N-asyylisarkosinaa-
teista, alkyylipolysakkaridien sulfaateista, kuten alkyylipolyglukosidin sulfaateista (ei-ionisia sulfatoimattomia
25 yhdisteitä on kuvattu jäljempänä), haaroittuneista pri-
maarisista alkyylisulfaateista, alkyylipolyetoksikarboksy-
laateista, kuten sellaiset, joiden kaava on $RO(CH_2CH_2O)_k-CH_2COO-M^+$, missä R on C_{8-22} -alkyyli, k on kokonaisluku välil-
tä 0 - 10, ja M on liukoisen suolan muodostava kationi,
30 sekä rasvahapoista, jotka on esteröity isetionihapolla ja
neutraloitu natriumhydroksidilla. Hartsihapot ja hydratut
hartsihapot ovat myös sopivia, kuten puuharts, hydrattu
puuharts, sekä hartsihapot ja hydratut hartsihapot, joita
on tai jotka on johdettu mäntyöljystä. Muita esimerkkejä
35 on kuvattu teoksessa "Surface Active Agents and Deter-

gents" (vol I ja II, Schwartz, Perry ja Berch). Joukko tällaisia pinta-aktiivisia aineita on myös yleisesti kuvattu US-patentissa 3 929 678, päivätty 30. joulukuuta 1975, Laughlin et al., palsta 23, rivi 58 - palsta 29, rivi 23 (sisällytetään tähän viitteenä).

Alkyyლისulfaatti-pinta-aktiiviset aineet ovat edullisia auttavia pinta-aktiivisia aineita. Niitä ovat vesiliukoiset suolat tai hapot, joiden kaava on $ROSO_3M$, missä R on edullisesti C_{10-24} -hiilivetyradikaali, edullisesti alkyyli tai hydroksialkyyli, jossa on C_{10-20} -alkyylikomponentti, edullisemmin C_{12-18} -alkyyli tai -hydroksialkyyli, ja M on H tai kationi, esim. alkalimetallikationi (esim. natrium, kalium, litium), substituoitu tai substituoimaton ammoniumkationi, kuten metyyli-, dimetyyli- ja trimetyyliammoniumkationi tai kvaternaarinen ammoniumkationi, esim. tetrametyyliammonium ja dimetyylipiperidinium, tai kationi, joka on johdettu alkanoliamiineista, kuten etanamiini, dietanoliamiini, trietanoliamiini, tai näiden seos, ja vastaavat. C_{16-18} -alkyyliketjut ovat edullisia tässä käytäviin korkeampiin pesulämpötiloihin (yli noin 50 °C). C_{12-16} -alkyyliketjut ovat edullisia pesulämpötiloihin noin 50 °C ja sen alle.

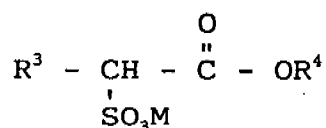
Tässä käytettävät pinta-aktiiviset alkoksyloidut alkyyლისulfaatit ovat vesiliukoisia suoloja tai happoja, joiden kaava on $RO(A)_mSO_3M$, missä R on substituoimaton C_{10-24} -alkyyli tai hydroksialkyyliyryhmä, jossa on C_{10-24} -alkyylikomponentti, edullisesti C_{12-20} -alkyyli tai -hydroksialkyyli, edullisemmin C_{12-18} -alkyyli tai -hydroksialkyyli, A on etoksi- tai propoksyyksikkö, m on suurempi kuin 0, tyypillisesti välillä noin 0,5 - noin 6, edullisemmin välillä noin 0,5 - noin 3, ja M on H tai kationi, joka voi olla esimerkiksi metallikationi (esim. natrium, kalium, litium, kalsium, magnesium, jne.), ammonium tai substituoitu ammoniumkationi. Tässä tarkoitetaan yhtä hyvin etoksyloituja alkyyლისulfaatteja kuin propoksyloituja alkyyლისulfaatte-

ja. Etoksyloidut alkyylisulfaattit ovat edullisia. Erityisiä esimerkkejä substituoiduista ammoniumkationeista ovat metyyli-, dimetyyli- ja trimetyyliammoniumkationit sekä kvaternaariset ammoniumkationit, kuten tetrametyyliammonium ja dimetyylipiperidinium, sekä sellaiset kationit, jotka on johdettu alkanoliamiineista, esim. monoetanoli-amiinista, dietanoliamiinista, trietanoliamiinista, sekä näiden seokset. Esimerkkejä pinta-aktiivisista aineista ovat C_{12-18} -alkyylipolyetoksylaatti(1,0)sulfaatti, C_{12-18} -alkyylipolyetoksylaatti(2,25)sulfaatti, C_{12-18} -alkyylipolyetoksylaatti(3,0)sulfaatti sekä C_{12-18} -alkyylipolyetoksy-
laatti(4,0)sulfaatti, missä M on sopivasti valittuna joko natrium tai kalium.

Tässä käytettäviä pinta-aktiivisia alkyyliesterisulfonaatteja ovat C_{8-20} -karboksyylihappojen (eli rasvahappojen) lineaariset esterit, jotka on sulfonoitu kaasumaisella SO_3 :lla artikkelin "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), s. 323 - 329 mukaisesti. Sopivia lähtöaineita ovat luonnon rasva-aineet, jotka on saatu talista, palmuöljystä jne.

Edullinenalkyyliesterisulfonaatti-pinta-aktiivinen aine, erityisesti pyykinpesusovelluksiin, koostuu pinta-aktiivisista alkyyliesterisulfonaateista, joiden rakennekaava on:

25



missä R^3 on C_{8-20} -hiilivetyradikaali, edullisesti alkyyli, tai sellaisten yhdistelmä, R^4 on C_{1-6} -hiilivety, edullisesti alkyyli tai sellaisten yhdistelmä, ja M on kationi, joka muodostaa vesiliukoisen suolan alkyyliesterisulfonaatin kanssa. Sopivia suolan muodostavia kationeja ovat metallit, kuten natrium, kalium ja litium, sekä substituoidut

35

5 tai substituoimattomat ammoniumkationit, kuten metyyli-, dimetyyli-, trimetyyli- sekä kvaternaariset ammoniumkationit, esim. tetrametyyliammonium ja dimetyylipiperidini, sekä kationit, jotka on johdettu alkanoliamineista, esim. monoetanoliamiini, dietanoliamiini ja trietanoliamiini. Edullisesti R^3 on C_{10-16} -alkyyli ja R^4 on metyyli, etyyli tai isopropyyli. Erityisen edullisia ovat metyyliesterisulfonaatit, joissa R^3 on C_{14-16} -alkyyli.

10 Anionisten pinta-aktiivisten aineiden lisäksi muita ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita sekä muita pinta-aktiivisia aineita voidaan sisällyttää näihin koostumuksiin.

Auttavat ei-ioniset pesuaineiden pinta-aktiiviset aineet

15 Sopivia ei-ionisia puhdistavia pinta-aktiivisia aineita on yleisesti kuvattu Laughlin et al:n US-patentissa 3 929 678, päivätty 30. joulukuuta 1975, palstalta 13, rivi 14, palstalle 16, rivi 6, joka sisällytetään tähän viitteenä. Esimerkkejä ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden ei-rajoittavista luokista on lueteltu alla.

20 1. Alkyylifenolien polyetyleenin-, polypropyleenin- ja polybutyleenioksidikondensaatit (joista yleisesti käytetään nimitystä alkyylifenoliaalkoksylaatit, esim. alkyylifenolietoksylaatit). Yleisesti polyetyleenioksidikondensaatit ovat edullisia. Näitä yhdisteitä ovat sellaisten
25 alkyylifenolien kondensaatiotuotteet, joissa on alkyyli-ryhmä, joka sisältää noin 6 - noin 12 hiiliatomia, joko suoraketjuisessa tai haaroittuneessa rakenteessa, alkyleenioksidin kanssa. Edullisessa suoritusmuodossa etyleenioksidi on läsnä määränä, joka on noin 5 - noin 25 moolia yhtä alkyylifenolimoolia kohti. Kaupallisesti saatavilla olevia tämäntyyppisiä ei-ionisia pinta-aktiivisia
30 aineita ovat IgepalTM CO-630, jota markkinoi GAF Corporation; sekä TritonTM X-45, X-114, X-100 ja X-102, joita kaikkia markkinoin Rohm & Haas Company. Näitä pinta-aktiiv-

visia aineita kutsutaan alkyylifenoliaalkoksyylaateiksi (esim. alkyylifenolietoksyylaateiksi).

2. Primaaristen ja sekundaaristen alifaattisten alkoholien kondensaatiotuotteet noin 1 - noin 25 moolin etyleenioksidia kanssa. Alifaattisen alkoholin alkyylketju voi olla joko suora tai haaroittunut, primaarinen tai sekundaarinen, ja se sisältää yleisesti noin 8 - noin 22 hiiliatomia. Erityisesti edullisia ovat sellaisten alkoholien kondensaatiotuotteet, joissa on alkyyliryhmä, jossa on noin 10 - noin 20 hiiliatomia, noin 2 - noin 18 moolin etyleenioksidia kanssa yhtä alkoholimoolia kohti. Esimerkkejä kaupallisesti saatavilla olevista tämäntyyppisistä ei-ionisista pinta-aktiivisista aineista ovat TergitolTM 15-S-9 (lineaarisen sekundaarisen C₁₁₋₁₅-alkoholin kondensaatiotuote 9 moolin etyleenioksidia kanssa), TergitolTM 24-L-6 NMW (primaarisen C₁₂₋₂₄-alkoholin kondensaatiotuote 6 moolin etyleenioksidia kanssa, moolimassajakautuma kapea), joita molempia markkinoi Union Carbide Corporation; NeodolTM 45-9 (lineaarisen C₁₄₋₁₅-alkoholin kondensaatiotuote 9 moolin etyleenioksidia kanssa), NeodolTM 23-6.5 (lineaarisen C₁₂₋₁₃-alkoholin kondensaatiotuote 6,5 moolin etyleenioksidia kanssa), NeodolTM 45-7 (lineaarisen C₁₄₋₁₅-alkoholin kondensaatiotuote 7 moolin etyleenioksidia kanssa), NeodolTM 45-4 (lineaarisen C₁₄₋₁₅-alkoholin kondensaatiotuote 4 moolin etyleenioksidia kanssa), joita markkinoi Shell Chemical Company, sekä KyroTM EOB (C₁₃₋₁₅-alkoholin kondensaatiotuote 9 moolin etyleenioksidia kanssa), jota markkinoi Procter & Gamble Company. Näitä ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita kutsutaan yleisesti nimellä "alkyylietoksyylaattit"

3. Etyleenioksidin kondensaatiotuotteet sellaisen hydrofobisen emäksen kanssa, joka on muodostettu kondensoimalla propyleenioksidia propyleeniglykolin kanssa. Näiden yhdisteiden hydrofobisen osan moolimassa on edullisesti noin 1 500 - noin 1 800 ja se on veteen liukenematon.

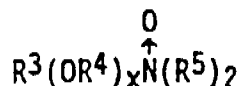
Polyoksietyleeniryhmien lisääminen tähän hydrofobiseen osaan pyrkii lisäämään molekyylin vesiliukoisuutta kokonaisuutena, ja tuotteen nestemäinen ominaisuus säilyy siihen pisteeseen asti, jossa polyoksietyleenipitoisuus on
 5 noin 50 % kondensaatiotuotteen kokonaispainosta, mikä vastaa kondensaatiota korkeintaan noin 40 moolin etyleenioksidia kanssa. Esimerkkejä tämäntyyppisistä yhdisteistä ovat tietyt kaupallisesti saatavilla olevat PluronicTM-pinta-aktiiviset aineet, joita markkinoi BASF.

10 4. Etyleenioksidin kondensaatiotuotteet sellaisen tuotteen kanssa, joka saadaan tuloksena propyleenioksidin ja etyleenidiamiinin välisestä reaktiosta. Näiden tuotteiden hydrofobinen osa koostuu etyleenidiamiinin ja ylimäärän propyleenioksidia reaktiotuotteesta, ja sen moolimassa
 15 on yleisesti noin 2 500 - noin 3 000. Tätä hydrofobista osaa kondensoidaan etyleenioksidin kanssa niin paljon, että kondensaatiotuote sisältää noin 40 - noin 80 % painosta polyoksietyleeninä, ja sen moolimassa on noin 5 000 - noin 11 000. Esimerkkejä tämäntyyppisistä ei-ionisista
 20 pinta-aktiivisistä aineista ovat tietyt kaupallisesti saatavilla olevista TetronicTM-yhdisteistä, joita markkinoi BASF.

5. Semipolaariset ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet ovat ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden erityinen
 25 luokka, joka käsittää vesiliukoiset amiinioksidit, jotka sisältävät yhden alkyylioson, jossa on noin 10 - noin 18 hiiliatomia sekä 2 osaa, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli-ryhmät ja hydroksialkyyli-ryhmät, jotka sisältävät noin 1 - noin 3 hiiliatomia; vesiliukoiset fosfiinioksidit, jotka sisältävät yhden alkyylioson, jossa on
 30 noin 10 - noin 18 hiiliatomia sekä 2 osaa, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli-ryhmät ja hydroksialkyyli-ryhmät, jotka sisältävät noin 1 - noin 3 hiiliatomia; sekä vesiliukoiset sulfoksidit, jotka sisältävät yhden
 35 alkyylioson, jossa on noin 10 - noin 18 hiiliatomia sekä

yhden osan, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli- ja hydroksialkyyli-ryhmät, jotka sisältävät noin 1 - noin 3 hiiliatomia.

Semipolaarisia ei-ionisia pesuaineiden pinta-aktiivisia aineita ovat amiinioksidipinta-aktiiviset aineet, joiden kaava on



missä R^3 on alkyyli-, hydroksialkyyli- tai alkyylifenyyliryhmä, tai niiden seos, jossa on noin 8 - noin 22 hiiliatomia; R^4 on alkyleeni- tai hydroksialkyleeniryhmä, jossa on noin 2 - noin 3 hiiliatomia, tai näiden seos; x on 0 - noin 3; kukin R^5 on alkyyli- tai hydroksialkyyli-ryhmä, jossa on noin 1 - noin 3 hiiliatomia tai polyetylenioksidiryhmä, joka sisältää noin 1 - noin 3 etylenioksidiryhmää. R^5 -ryhmät voivat olla kiinnittyneinä toisiinsa, esim. happi- tai typpi-atomien välityksellä, muodostaen rengasrakenteen.

Näitä amiinioksidipinta-aktiivisia aineita ovat erityisesti C_{10-18} -alkyyli- α -metyyliamiinioksidit ja C_{8-12} -alkoksietyylihydroksietyliamiinioksidit.

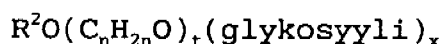
6. Alkyyli- α -sakkaridit, joita on kuvattu Llenadon US-patentissa 4 565 647, päivätty 21. tammikuuta 1986, ja joissa on hydrofobinen ryhmä, joka sisältää noin 6 - noin 30 hiiliatomia, edullisesti noin 10 - noin 16 hiiliatomia sekä hydrofiilisen polysakkaridi-, esim. polyglykosidiryhmän, joka sisältää noin 1,3 - noin 10, edullisesti noin 1,3 - noin 3, edullisimmin noin 1,3 - noin 2,7 sakkaridiyksikköä. Mitä tahansa pelkistyvää sakkaridia, joka sisältää 5 tai 6 hiiliatomia, voidaan käyttää, esim. glukosi-, galaktoosi- ja galaktosyyli-ryhmillä voidaan korvata glukosyyli-ryhmät. (Valinnaisesti hydrofobinen ryhmä on kiinnittynyt 2-, 3-, 4-, jne. asemaan siten antaen glukosin tai galaktoosin vastakohtana glukosidille tai galakto-

sidille.) Sakkaridien väliset sidokset voivat olla esim. yhden aseman muista sakkaridiyksiköistä ja 2-, 3-, 4- ja/tai 6-aseman edeltävissä sakkaridiyksiköissä välillä.

Valinnaisesti, ja vähemmän toivottavasti, hydrofobista ryhmää ja polysakkaridiryhmää yhdistämässä voi olla polyalkyleenioksidiketju. Edullinen alkyleenioksidi on etyleenioksidi. Tyypillisiä hydrofobisia ryhmiä ovat alkyyli-ryhmät, joko tyydyttyneet tai tyydyttymättömät, haaroittuneet tai haaroittumattomat, ja jotka sisältävät noin 8 - noin 18, edullisesti noin 10 - noin 16, hiiliatomia. Edullisesti alkyyli-ryhmä on suoraketjuinen tyydyttynyt alkyyli-ryhmä. Tämä alkyyli-ryhmä voi sisältää korkeintaan noin 3 hydroksiryhmää ja/tai polyalkyleenioksidiketju voi sisältää korkeintaan noin 10, edullisesti alle 5, alkyleenioksidiosaa. Sopivia alkyyli-polysakkarideja ovat oktyyli-, nonyyli-, undekyyli-, tridekyyli-, tetradekyyli-, pentadekyyli-, heksadekyyli-, heptadekyyli- ja oktadekyyli-di-, -tri-, -tetra-, -penta- ja -heksaglukosidit, -galaktosidit, -laktosidit, -glukoosit, -fruktoosit, -fruktoosit ja/tai -galaktoosit. Sopivia seoksia ovat kookospähkinäalkyyli-di-, -tri-, -tetra- ja -penta-glukosidit sekä talialkyyli-tetra-, -penta-, ja -heksaglukosidit.

Edullisten alkyyli-polyglykosidien kaava on

25



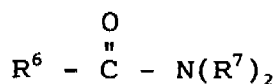
missä R^2 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli, alkyylifenyylit, hydroksialkyyli, hydroksialkyylifenyylit ja näiden seokset, joissa alkyyli-ryhmissä on noin 10 - noin 18, edullisesti noin 12 - noin 14 hiiliatomia; n on 2 tai 3, edullisesti 2; t on 0 - noin 10, edullisesti 0; ja x on noin 1,3 - noin 10, edullisesti noin 1,3 - noin 3, edullisimmin noin 1,3 - noin 2,7. Glykosyyli on edullisesti johdettu glukoosista. Näiden yhdisteiden valmistamiseksi muo-

35

dostetaan ensin alkoholi tai akyyllipolyetoksialkoholi ja sitten sen annetaan reagoida glukosin tai glukosilähteen kanssa glukosidin muodostamiseksi (kiinnittyminen 1-asemaan). Muut glykosyyliyksiköt voidaan sitten kiinnittää niiden 1-aseman ja edellisen glykosyyliyksikön 2-, 3-, 4- ja/tai 6-aseman väliltä, edullisesti pääasiassa 2-ase-
5 masta.

7. Rasvahappoamidi-pinta-aktiiviset aineet, joiden kaava on:

10

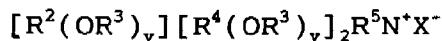


missä R^6 on alkyyli-ryhmä, joka sisältää noin 7 - noin 21 (edullisesti noin 9 - noin 17) hiiliatomia ja kukin R^7 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety, C_{1-4} -alkyyli, C_{1-4} -hydroksialkyyli, ja $-(C_2H_4O)_xH$, missä x vaihtelee välillä noin 1 - noin 3.
15

Edullisia amideja ovat C_{8-20} -ammoniakki-amidit, monoetanoliamidit, dietanoliamiinit ja isopropanoliamidit.
20

Kationiset pinta-aktiiviset aineet

Kationisia peseviä pinta-aktiivisiä aineita voidaan myös sisällyttää auttavina pinta-aktiivisinä aineina tämän keksinnön mukaisiin pesuainekoostumuksiin. Kationisia pinta-aktiivisiä aineita ovat ammonium-pinta-aktiiviset aineet, kuten alkyyli-dimetyyliammoniumhalogenidit, sekä sellaiset pinta-aktiiviset aineet, joiden kaava on:
25



30

missä R^2 on alkyyli- tai alkyylibentsyyli-ryhmä, jossa on noin 8 - noin 18 hiiliatomia alkyyliketjussa, kukin R^3 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(CH_2OH)-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, sekä näiden seokset; kukin R^4 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat C_{1-4} -alkyyli, C_{1-4} -hydrok-
35

sialkyyli, bentsyyli, rengasrakenteet, jotka on muodostettu yhdistämällä kaksi R^4 -ryhmää, $-\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CHOHCOR}^6-\text{CHOHCH}_2\text{OH}$, missä R^6 on mikä tahansa heksoosi tai heksoosipolymeeri, jonka moolimassa on alle noin 1 000, sekä vety

5 silloin kun y ei ole 0; R^5 on sama kuin R^4 tai se on alkyyliketju, jolloin hiiliatomien kokonaismäärä R^2 :ssa ja R^5 :ssä ei ole enempää kuin noin 18; kukin y on 0 - noin 10 ja y -arvojen summa on 0 - noin 15; ja X on mikä tahansa yhteensopiva anioni.

10 Muuta tässä käyttökelpoisia kationisia pinta-aktiivisia aineita on kuvattu myös Cambren US-patentissa 4 228 044, päivätty 14. lokakuuta 1980, sisällytetään tähän viitteenä.

Muut auttavat pinta-aktiiviset aineet

15 Amfolyyttisiä pinta-aktiivisia aineita voidaan myös sisällyttää tämän keksinnön mukaisiin pesuainekoostumuksiin. Nämä pinta-aktiiviset aineet voidaan laajasti ottaen kuvata sekundaaristen tai tertiaaristen amiinien alifaattisiksi johdannaisiksi, tai heterosyklisten sekundaaristen

20 tai tertiaaristen amiinien alifaattisiksi johdannaisiksi, joissa alifaattinen radikaali voi olla suora- tai haaraketjuinen. Yksi alifaattisista substituentteista sisältää vähintään noin 8 hiiliatomia, tyypillisesti noin 8 - noin 18 hiiliatomia, ja ainakin yhdessä on anioninen vesiliukoinen ryhmä, esim. karboksi, sulfonaatti, sulfaatti. Kat-

25 so Laughlin et al:n US-patentista 3 929 678, päivätty 30. joulukuuta 1975, palsta 19, rivit 18 - 35 (sisällytetään tähän viitteenä) esimerkkejä amfolyyttisistä pinta-aktiivisistä aineista.

30 Zwitterionisia pinta-aktiivisia aineita voidaan myös sisällyttää näihin pesuainekoostumuksiin. Näitä pinta-aktiivisia aineita voidaan laajasti ottaen kuvata sekundaaristen tai tertiaaristen amiinien johdannaisiksi, heterosyklisten sekundaaristen tai tertiaaristen amiinien

35 johdannaisiksi, tai kvaternaaristen ammonium-, kvaternaa-

risten fosfonium- tai tertiaaristen sulfoniumyhdisteiden johdannaisiksi. Katso Laughlin et al:n US-patentista nro 3 929 678, päivätty 30. joulukuuta 1975, palsta 19, rivi 38 - palsta 22, rivi 48 (sisällytetään tähän viitteenä)

5 esimerkkejä zwitterionisista pinta-aktiivisista aineista.

Amfolyyttisiä ja zwitterionisia pinta-aktiivisia aineita käytetään yleensä yhdistelminä yhden tai useamman anionisen ja/tai ei-ionisen pinta-aktiivisen aineen kanssa.

10 **Builderit**

Tämän keksinnön mukaiset pyykinpesuainekoostumukset voivat sisältää epäorgaanisia tai orgaanisia buildereita auttamassa mineraalikovuuden säädössä.

Builderin määrä voi vaihdella laajalla alueella riippuen koostumuksen loppukäyttötarkoituksesta ja sille halutusta fysikaalisesta muodosta. Nestemäiset koostumukset sisältävät tyypillisesti vähintään noin 1 %:n, tyypillisemmin noin 5 - noin 50 %, edullisesti noin 5 - noin 30 % painosta pesuaineen builderia. Rakeiset koostumukset

20 sisältävät tyypillisesti vähintään noin 1 %:n, tyypillisemmin noin 10 - noin 80 %, edullisesti noin 15 - noin 50 % painosta pesuaineen builderia. Pienempiä tai suurempia builderin määriä ei kuitenkaan ole tarkoitus sulkea pois.

25 Epäorgaanisia pesuaineen buildereita ovat, mutta ei näihin rajoittuen, alkalimetalli-, ammonium- ja alkanoli-ammoniumsuolat polyfosfaateista (esimerkkeinä tripolyfosfaatit, pyrofosfaatit ja lasimaiset polymeeriset metafosfaatit), fosfonaateista, fyyttihaposta, silikaateista,

30 karbonaateista (mukaan lukien bikarbonaatit ja seskvikarbonaatit), sulfaateista ja aluminosilikaateista.

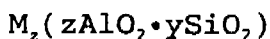
Esimerkkejä silikaattibuildereista ovat alkalimetallisilikaatit, erityisesti sellaiset, joiden $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -suhde on alueella 1,6:1 - 3,2:1, sekä kerroksittaiset silikaatit, kuten kerroksittaiset natriumsilikaatit, joita

35

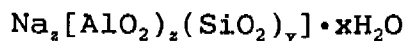
on kuvattu H.P.Rieckin US-patentissa 4 664 839, päivätty 12. toukokuuta 1987, sisällytetään tähän viitteenä. Muutkin silikaatit voivat kuitenkin olla käyttökelpoisia, kuten magnesiumsilikaatti, joka voi toimia kuohkeuttavana aineena rakeisissa koostumuksissa, stabiloivana aineena happivalkaisuaineille, sekä komponenttina vaahdonestojärjestelmissä.

Esimerkkejä karbonaattibuildereista ovat maa-alkalimetalli- ja alkalimetallikarbonaatit, mukaan lukien natriumkarbonaatin ja -seskvikarbonaatin sekä näiden seokset ultrahienon kalsiumkarbonaatin kanssa, kuten on kuvattu DE-patenttihakemuksessa 2 321 001, julkaistu 15. marraskuuta 1973, jonka kuvaus sisällytetään tähän viitteeksi.

Aluminosilikaattibuilderit ovat erityisen käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Aluminosilikaattibuildereiden merkitys on tärkeä suurimmassa osassa tällä hetkellä markkinoituja raskaskäyttöön tarkoitettuja rakeisia pesuainekoostumuksia, ja ne voivat olla myös merkittävä pesuaineen builderiaines nestemäisissä pesuainekoostumuksissa. Aluminosilikaattibuildereihin kuuluvat ne, joiden empiirinen kaava on:

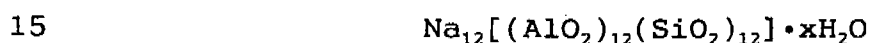


missä M on natrium, kalium, ammonium tai substituoitu ammonium, z on noin 0,5 - noin 2; ja y on 1; ja tällä materiaalilla on magnesiumioninvaihtokapasiteetti vähintään noin 50 milligrammaekvivalenttia $CaCO_3$ -kovuutta yhtä grammaa vedetöntä aluminosilikaattia kohti. Edulliset aluminosilikaatit ovat zeoliittibuildereita, joiden kaava on:



missä z ja y ovat kokonaislukuja arvoltaan vähintään 6, z:n moolisuhde y:hyn on alueella 1,0 - noin 0,5, ja x on kokonaisluku väliltä noin 15 - noin 264.

Käyttökelpoisia aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaaleja on kaupallisesti saatavilla. Nämä aluminosilikaatit voivat olla rakenteeltaan kiteisiä tai amorfisia, ja ne voivat olla luonnossa esiintyviä aluminosilikaatteja tai synteettisesti valmistettuja. Eräs menetelmä aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaalien valmistamiseksi on kuvattu US-patentissa 3 985 669, Krummel et al., päivätty 12. lokakuuta 1976, sisällytetään tähän viitteenä. Edullisia synteettisiä kiteisiä aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaaleja, jotka ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä, on saatavilla nimillä Zeolite A, Zeolite P (B) ja Zeolite X. Erityisen edullisessa suoritusmuodossa kiteisellä aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaalilla on kaava:



missä x on noin 20 - noin 30, erityisesti noin 27. Tämä materiaali tunnetaan nimellä Zeolite A. Edullisesti aluminosilikaatin partikkelikoko on noin 0,1 - 10 mikronia halkaisijana.

Erityisiä esimerkkejä polyfosfaateista ovat alkali-metallitripolyfosfaatit, natrium-, kalium- ja ammoniumpyrofosfaatti, natrium- ja kaliumortofosfaatti, natriumpolymetafosfaatti, jossa polymeroitumisaste vaihtelee alueella noin 6 - noin 21, sekä fyttihapon suolat.

Esimerkkejä fosfonaattibuilderisuoloista ovat vesiliukoiset etaani-1-hydroksi-1,1-difosfonaatin suolat, erityisesti natrium- ja kaliumsuolat, metyleenidifosfonihapon vesiliukoiset suolat, esim. trinatrium- ja trikaliumsuolat, sekä substituotujen metyleenidifosfonihappojen vesiliukoiset suolat, kuten trinatrium- ja trikaliumetylideeni-isoproylideenibentsyylimetylideeni- ja -halogeenimetylideenifosfonaatit. Edellä mainittujen tyyppisiä fosfonaattibuilderisuoloja on kuvattu Diehlin US-patenteissa 3 159581 ja 3 213 030, päivätty 1. joulukuuta 1964 ja 19.

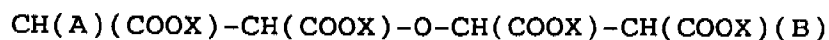
lokakuuta 1965; Royn US-patentissa 3 422 021, päivätty 14. tammikuuta 1969; sekä Quimbyn US-patenteissa 3 400 148 ja 3 422 137, päivätty 3. syyskuuta 1968 ja 14. tammikuuta 1969, jotka mainitut kuvaukset sisällytetään tähän viitteenä.

Orgaanisia pesuaineiden buildereita, jotka ovat sopivia tämän keksinnön mukaisiin tarkoituksiin, ovat, mutta ei näihin rajoittuen, laaja valikoima polykarboksylaattibuildereita. Tässä käytettynä "polykarboksylaatti" tarkoittaa yhdisteitä, joissa on useita karboksylaattiryhmiä, edullisesti vähintään 3 karboksylaattia.

Polykarboksylaattibuilderia voidaan yleensä lisätä koostumukseen happomuodossa, mutta se voidaan lisätä myös neutraloidun suolan muodossa. Käytettäessä suolan muodossa alkalimetallien, kuten natriumin, kaliumin ja litiumin, suolat, erityisesti natriumsuolat, tai ammonium- ja substituoituneet ammoniumsuolat (esim. alkanoliammoniumsuolat) ovat edullisia.

Polykarboksylaattibuildereiden joukkoon kuuluu joukko käyttökelpoisten materiaalien luokkia. Eräs tärkeä polykarboksylaattibuildereiden luokka käsittää eetteripolykarboksylaatteja. Lukuisa joukko eetteripolykarboksylaatteja on kuvattu käytettäväksi pesuaineiden buildereina. Esimerkki käyttökelpoisista eetteripolykarboksylaateista on oksidisukkinaatti, jota ovat kuvanneet Berg US-patentissa 3 128 287, päivätty 7. huhtikuuta 1964, sekä Lambert et al., US-patentissa 3 635 830, päivätty 18. tammikuuta 1972, joista molemmat on sisällytetty tähän viitteinä.

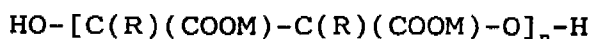
Erityinen eetteripolykarboksylaattityyppi, joka on käyttökelpoinen buildereina tässä keksinnössä, käsittää myös ne, joiden yleinen kaava on:



missä A on H tai OH; B on H tai $-O-CH(COOX)-CH_2(COOX)$; ja X on H tai suolan muodostava kationi. Esimerkiksi, mikäli yllä olevassa kaavassa sekä A että B ovat molemmat vetyjä, on yhdiste oksidimeripihkahappo tai sen vesiliukoinen suola. Mikäli A on OH ja B on H, on yhdiste tartraatti-monomeripihkahappo (TMS) tai sen vesiliukoinen suola. Mikäli A on H ja B on $-O-CH(COOX)-CH_2(COOX)$, on yhdiste tartraattidimeripihkahappo (TDS) tai sen vesiliukoinen suola. Näiden buildereiden seokset ovat erityisen edullisia tässä käytettäväiksi. Erityisen edullisia ovat TMS:n ja TDS:n seokset TMS:TDS painosuhteessa noin 97:3 - noin 20:80. Näitä buildereita on kuvattu Bush et al:n US-patentissa 4 663 071, päivätty 5. toukokuuta 1987.

Sopivia eetteripolykarboksylaatteja ovat myös sykliset yhdisteet, erityisesti alisykliset yhdisteet, kuten ne, joita on kuvattu US-patenteissa 3 923 679; 3 835 163; 4 158 635; 4 120 874 sekä 4 102 903, jotka kaikki on sisällytetty tähän viitteenä.

Muita käyttökelpoisia pesutehoa muodostavia aineita ovat eetterihydroksipolykarboksylaattit, joita esittää rakennekaava:



missä M on vety tai kationi, jolloin saatava suola on vesiliukoinen, edullisesti alkalimetalli-, ammonium- tai substituoitu ammoniumkationi, n on noin 2 - noin 15 (edullisesti n on noin 2 - noin 10, edullisemmin n on keskimäärin noin 2 - noin 4) ja kukin R on sama tai erilainen kuin muut ja on joko vety, C_{1-4} -alkyyli tai substituoitu C_{1-4} -alkyyli (edullisesti R on vety).

Vielä muita eetteripolykarboksylaatteja ovat maleiinihappoanhydridin kopolymeerit eteenin tai vinyylimetyylieetterin kanssa, 1,3,5-trihydroksibentseeni-2,4,6-trisulfonihappo, sekä karboksimeytylioksimeripihkahappo.

Orgaaniset polykarboksylaattibuilderit käsittävät myös erilaiset polyetikkahappojen alkalimetalli-, ammonium- ja substituoidut ammoniumsuolat. Esimerkkejä polyetikkahappobuilderisuoloista ovat etyleenidiamiinitetra-

5 etikkahapon ja nitrilotrietikkahapon natrium-, kalium-, litium-, ammonium- ja substituoidut ammoniumsuolat.

Mukaan luetaan myös sellaiset polykarboksylaattit kuin melliittihappo, meripihkahappo, polymaleiinihappo, bentseeni-1,3,5-trikarboksyylihappo, bentseenipentakarboksyylihappo sekä karboksimeetylioksimeripihkahappo, sekä

10 näiden liukoiset suolat.

Sitrusbuilderit esim. sitruunahappo ja sen liukenevat suolat, ovat erityisen tärkeitä polykarboksylaattibuildereita raskaskäyttöön tarkoitetuissa nestemäisissä

15 pesuainekoostumuksissa, mutta niitä voidaan käyttää myös rakeisissa koostumuksissa. Sopivia suoloja ovat metallisuolat, kuten natrium-, litium- ja kaliumsuolat, samoin kuin ammonium- ja substituoidut ammoniumsuolat.

Muita karboksylaattibuildereita ovat karboksyloidut

20 hiilihydraatit, joita on kuvattu Diehlin US-patentissa 3 723 322, päivätty 28. maaliskuuta 1973, sisällytetty tähän viitteenä.

Tämän keksinnön mukaisiin pyykinpesuainekoostumuksiin ovat sopivia myös 3,3-dikarboksi-4-oksa-1,6-heksaanidiaoatit ja niiden sukuiset yhdisteet, joita on kuvattu

25 Bushin US-patentissa 4 566 984, päivätty 28. tammikuuta 1986, sisällytetty tähän viitteenä. Käyttökelpoisia meripihkahappobuildereita ovat C_{5-20} -alkyyli-meripihkahapot ja niiden suolat. Erityisen edullinen tämäntyyppinen yhdiste

30 on dodekenyyli-meripihkahappo. Alkyyli-meripihkahappojen yleinen kaava on tyypillisesti $R-CH(COOH)CH_2(COOH)$, eli ne ovat meripihkahapon johdannaisia, joissa R on hiilivety, esim. C_{10-20} -alkyyli tai -alkenylyli, edullisesti C_{12-16} , tai missä R voi olla substituoitu hydroksyyli-, sulfo-, sul-

foksi- tai sulfonisubstituenteilla, kaikki kuten edellä mainituissa patenteissa on kuvattu.

Meripihkahappobuildereita käytetään edullisesti niiden vesiliukoisten suolojen muodossa, mukaan lukien
 5 natrium-, kalium-, ammonium- ja alkanoliammoniumsuolet.

Erityisiä esimerkkejä meripihkahappobuildereista ovat: lauryylimeripihkahappo, myristyyliimeripihkahappo, palmityyliimeripihkahappo, 2-dodekenyyliimeripihkahappo (edullinen), 2-pentadekenyyliimeripihkahappo, ja vastaavat.
 10 Lauryylimeripihkahapot ovat edullisia tämän ryhmän buildereita ja niitä on kuvattu EP-patenttijulkaisussa nro 86200690.5/0 200 263, julkaistu 5. marraskuuta 1986.

Esimerkkejä käyttökelpoisista buildereista ovat myös natrium- ja kaliumkarboksimeyylioksimalonaatti, kar-
 15 boksimeyylioksisukkinaatti, cis-sykloheksaaniheksakarboksylaatti, cis-syklopentaanitetrakarboksylaatti, vesiliukoiset polyakrylaatit (näitä polyakrylaatteja, joiden moolimassa on yli noin 2 000, voidaan käyttää tehokkaasti myös dispergointiaineina), sekä maleiinihappoanhydridin
 20 kopolymeerit vinyylimetyylieetterin tai eteenin kanssa.

Muita sopivia polykarboksylaatteja ovat polyasetaalikarboksylaattit, joita on kuvattu Crutchfield et al:n US-patentissa 4 144 226, päivätty 13. maaliskuuta 1979, sisällytetään tähän viitteenä. Nämä polyasetaalikarboksylaattit voidaan valmistaa saattamalla yhteen polymeroitumisolosuhteissa glyoksyylihapon esterää ja polymerointi-ini-
 25 tiaattoria. Sitten saatu polyasetaalikarboksylaatti kiinnitetään kemiallisesti stabiileihin pääteryhmiin polyasetaalikarboksylaatin stabiloimiseksi nopeaa depolymeroitumista emäksisessä liuoksessa vastaan, muutetaan vastaavaksi suolaksi, ja lisätään pinta-aktiiviseen aineeseen.

Polykarboksylaattibuildereita on kuvattu myös Diehlin US-patentissa 3 308 067, päivätty 7. maaliskuuta 1967, sisällytetään tähän viitteenä. Tällaisia materiaaleja ovat vesiliukoiset suolat alifaattisten karboksyylihap-
 35

pojen, kuten maleiinihapon, itakonihapon, mesakonihapon, fumaarihapon, akonitiinihapon, sitrakonihapon ja metyleenimalonihapon homo- ja kopolymeereistä.

Entsyymit

5 Peseviä entsyymejä voidaan sisällyttää tämän keksinnön mukaisiin pesuainekoostumuksiin joukosta syitä, joita ovat esimerkiksi proteiinipohjaisten, hiilihydraattipohjaisten tai triglyseridipohjaisten tahrojen tai muiden likojen tai tahrojen poistaminen, sekä irronneen väri-

10 aineen siirtymisen esto. Käytettäviä entsyymejä ovat, mutta ei näihin rajoittuen, proteaasit, amylaasit, lipaasit, sellulaasit ja peroksidaasit, samoin kuin niiden seokset. Ne voivat olla alkuperältään mistä tahansa sopivasta lähteestä, kuten kasveista, bakteereista, sienistä tai hii-

15 vasta. Niiden valintaa hallitsevat kuitenkin useat tekijät, kuten pH-aktiivisuus ja/tai -stabiilisuusoptimit, lämpöstabiilisuus, stabiilisuus aktiivisia pesuaineita ja buildereita vastaan ja niin edelleen. Tässä suhteessa bakteereista ja sienistä peräisin olevat entsyymit ovat edul-

20 lisia, kuten bakteeri-amylaasit ja -proteaasit, sekä sien-

 ten sellulaasit.

 Sopivia esimerkkejä proteaaseista ovat subtilisiinit, joita saadaan tietyistä B. subtilisin ja B. licheniformisin suodoksista. Eräs sopiva proteaasi, jonka maksimiaktiivisuus on pH-alueella 8 - 12, saadaan Bacilluksen suodoksesta, ja sen on kehittänyt ja sitä myy Novo Industries A/S rekisteröidyllä tavaramerkillä Esperase[®]. Tämän entsyymin ja analogisten entsyymien valmistaminen on kuvattu Novon GB-patenttijulkaisussa 1 243 784. Proteolyyt-

25 tisiä entsyymejä, jotka sopivat proteiinipohjaisten tahrojen poistamiseen, ja joita on kaupallisesti saatavilla, ovat ne, joita myydään kauppanimillä ALCALSE[™] ja SAVINASE[™], Novo Industries A/S (Tanska) sekä MAXATASE[™], International Bio-Synthetics, Inc., (Alankomaat)

30

Proteolyyttisten entsyymien luokassa kiinnostavia ovat, erityisesti nestemäisiä pesukoostumuksia varten, entsyymit, joihin tässä viitataan nimillä Proteaasi A ja Proteaasi B. Proteaasi A:ta ja menetelmiä sen valmistamiseksi on kuvattu EP-patenttijulkaisussa 130 756, julkaistu 9. tammikuuta 1985, sisällytetään tähän viitteenä. Proteaasi B on proteolyyttinen entsyymi, joka eroaa proteaasi A:sta siinä, että sen aminohappojärjestyksessä on kohdassa 217 tyrosiini korvattu leusiinilla. Proteaasi B:tä on kuvattu EP-patenttijulkaisussa 87303761.8, päivätty 28. huhtikuuta 1987, ja sisällytetään tähän viitteenä. Menetelmiä proteaasi B:n valmistamiseksi on kuvattu myös Bott et al:n EP-patenttijulkaisussa 130 756, julkaistu 9. tammikuuta 1985, sisällytetään tähän viitteenä.

Amylaaseja ovat esimerkiksi α -amylaasit, joita saadaan erityisistä B. licheniformisien suodoksista, kuvattu tarkemmin yksityiskohdin GB-patenttijulkaisussa 1 296 839 (Novo), joka edellä sisällytettiin tähän viitteenä. Amylolyyttisiä proteiineja ovat esimerkiksi RAPIDASE™, International Bio-Synthetics, Inc., sekä TERMAMYL™, Novo Industries.

Tässä keksinnössä käyttökelpoisia sellulaaseja ovat sekä bakteeri- että sieniperäiset sellulaasit. Niiden pH-optimi on edullisesti välillä 5 - 9,5. Sopivia sellulaaseja on kuvattu Barbesgoard et al:n US-patentissa 4 435 307, päivätty 6. maaliskuuta 1984, sisällytetään tähän viitteenä, joka kuvaa sieniperäistä sellulaasia, joka on valmistettu Humicola insolensista. Sopivia sellulaaseja on kuvattu myös julkaisuissa GB-A-2 075 028; GB-A-2 095 275, sekä DE-OS-2 247 832.

Esimerkkejä tällaisista sellulaaseista ovat sellulaasit, jotka on valmistettu Humicola insolensin suodoksesta (Humicola grisea var. thermoidea), erityisesti Humicola-suodoksesta DSM 1800, sekä sellulaasit, jotka on valmistanut Bacillus N:n sieni tai sellulaasi 212:ta tuottava

sieni, joka kuuluu genus *Aeromonasiin*, sekä sellulaasi, joka on uutettu merinilviäisen (*Dolabella Auricula Solander*) haimasta ja maksasta.

Sopivia lipaasientsyymejä pesuainekäyttöön ovat

5 *Pseudomonas*-ryhmän mikro-organismien tuottamat, kuten *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154:n, kuten on kuvattu GB-patentissa 1 372 034, sisällytetty tähän viitteenä. Sopivia lipaaseja ovat ne, joilla on positiivinen immunologinen ristikkäisreaktio lipaasin vasta-aineen kanssa, ja

10 joita tuottaa mikro-organismi *Pseudomonas fluorescens* IAM 1057. Tämä lipaasi ja menetelmä sen puhdistamiseksi on kuvattu JP-patenttijulkaisussa 53-20 487, avattu julkiseen tarkastukseen 24. helmikuuta 1978. Tätä lipaasia on saatavilla Amano Pharmaceutical Co. Ltd.:ltä, Nagoja, Japani,

15 kauppanimellä Lipase P "Amano", jäljempänä kutsuttu nimellä "Amano-P". Tällaisilla tämän keksinnön mukaisilla lipaaseilla on oltava positiivinen immunologinen ristikkäisreaktio Amano-P-vasta-aineen kanssa käyttäen standardia ja hyvin tunnettua immunodiffuusiomenettelyä Ouchterlony'n

20 [Acta. Med. Scan., 133, sivut 76 - 79 (1950)] mukaisesti. Näitä lipaaseja, sekä niiden immunologisen ristikkäisreaktion menetelmää Amano-P:n kanssa on kuvattu myös Thom et al:n US-patentissa 4 707 291, päivätty 17. marraskuuta 1987, sisällytetään tähän viitteenä. Tyypillisiä esimerkkejä näistä ovat Amano-P-lipaasi, lipaasi, joka on peräisin *Pseudomonas fragi* FERM P 1339:stä (saatavissa kauppanimellä Amano-B), lipaasi, joka on peräisin *Pseudomonas nitroreducens* var. *lipolyticum* FERM P 1338:sta (saatavissa kauppanimellä Amano-CES), lipaasit, jotka ovat peräisin

25 *Chromobacter viscosum* -lajista, esim. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673:sta, kaupallisesti saatavilla Toyo Jozo Co:lta, Tagata, Japani, sekä muut *Chromobacter viscosum* -lipaasit, joita saadaan U.S. Biochemical Corp:lta, U.S.A., ja Disoynth Co:lta, Alankomaat, samoin

30

kuin lipaasit, jotka ovat peräisin *Pseudomonas gladiolista*.

Peroksidaasientsyymejä käytetään yhdessä happilähteiden, esim. perkarbonaatin, perboraatin, persulfaatin, vetyperoksidin jne., kanssa. Niitä käytetään "liuosvalkaisuun" eli estämään väriaineiden tai pigmenttien, jotka ovat poistuneet alustoistaan pesuoperaation aikana, siirtymistä muille alustoille pesuliuoksessa. Peroksidaasientsyymit ovat alalla tunnettuja, ja niitä ovat esimerkiksi piparjuuri-peroksidaasi, ligninaasi sekä halogeeniperoksidaasit, kuten kloori- ja bromiperoksidaasi. Peroksidaasipitoisia pesuainekoostumuksia on kuvattu esimerkiksi kansainvälisessä PCT-patenttijulkaisussa WO 89/099 813, O. Kirk, haltija Novo Industries A/S, julkaistu 19. lokakuuta 1989, sisällytetään tähän viitteenä.

Laaja joukko entsyymimateriaaleja ja keinoja niiden lisäämiseksi synteettisiin pesuainerakeisiin on kuvattu myös McCarty et al:n US-patentissa 3 553 139, päivätty 5. tammikuuta 1971 (sisällytetään tähän viitteenä). Entsyymejä on kuvattu myös Place et al:n US-patentissa 4 101 457, päivätty 18. heinäkuuta 1978 sekä Hughesin US-patentissa 4 507 219, päivätty 26. maaliskuuta 1985, molemmat sisällytetään tähän viitteinä. Entsyymimateriaaleja, jotka ovat käyttökelpoisia nestemäisissä pesuainekoostumuksissa, sekä niiden sisällyttämistä tällaisiin koostumuksiin, on kuvattu Hora et al:n US-patentissa 4 261 868, päivätty 14. huhtikuuta 1981, ja sisällytetään myös tähän viitteenä.

Entsyymeitä lisätään normaalisti määrä, joka on riittävä tuottamaan korkeintaan noin 5 mg, tyypillisemmin noin 0,05 - noin 3 mg, aktiivista entsyymiä yhtä grammaa koostumusta kohti.

Rakeisissa pesuaineissa entsyymit pinnoitetaan tai käsitellään lisäaineilla, jotka ovat inerttejä entsyymejä kohtaan, pölyn muodostumisen minimoimiseksi ja varastointistabiilisuuden parantamiseksi. Menetelmät tämän suorit-

tamiseksi ovat alalla hyvin tunnettuja. Nestemäisissä koostumuksissa käytetään edullisesti entsyymien stabilointijärjestelmää. Entsyymien stabilointitekniikat vesipohjaisissa pesuainekoostumuksissa ovat alalla hyvin tunnettuja. Esimerkiksi eräs tekniikka entsyymien stabiloimiseksi vesiliuoksissa käsittää vapaiden kalsiumionien käytön sellaisista lähteistä, kuten kalsiumasetaatista, kalsiumformaatista ja kalsiumpropionaatista. Kalsiumioneja voidaan käyttää yhdistelmänä lyhytketjuisten karboksyylihapposuolojen kanssa, edullisesti formaattien kanssa. Katso esimerkiksi Letton et al:n US-patentti 4 318 818, päivätty 9. maaliskuuta 1982, sisällytetty tähän viitteenä. On myös ehdotettu polyolien, kuten glyserolin ja sorbitolin, käyttöä. Alkoksialkoholit, dialkyyiliglykoeetterit, polyvalenttisten alkoholien seokset polyfunktionaalisten alifaattisten amiinien kanssa (esim. alkanoliamiinien, kuten dietanoliamiinin, trietanoliamiinin, di-isopropanoliamiinin jne.) kanssa, sekä boorihappo tai alkalimetalliboraatti. Entsyymien stabilointimenetelmiä on lisäksi kuvattu ja niistä on annettu esimerkkejä Horn et al:n US-patentissa 4 261 868, päivätty 14. huhtikuuta 1981, Gedge et al:n US-patentissa 3 600 319, päivätty 17. elokuuta 1971, molemmat sisällytetty tähän viitteinä, sekä EP-julkaistussa patenttihakemuksessa 0 199 405, hakemusnumero 86200586.5, julkaistu 29. lokakuuta 1986, Venegas. Muut kuin boorihappo sekä boraattistabilointiaineet ovat edullisia. Entsyymien stabilointijärjestelmiä on kuvattu myös esimerkiksi US-patenteissa 4 261 868, 3 600 319 ja 3 519 570.

Valkaisevat yhdisteet - valkaisuaineet ja valkaisua aktivoivat aineet

Tämän keksinnön mukaiset pyykinpesuainekoostumukset voivat sisältää valkaisuaineita tai valkaisukoostumuksia, jotka sisältävät valkaisuainetta ja yhtä tai useampaa valkaisua aktivoivaa ainetta. Silloin kun näitä käytetään, muodostavat nykyiset valkaisuyhdisteet tyypillisesti noin

- 1 - noin 20 %, tyypillisemmin noin 1 - noin 10 % tällaisesta pyykinpesuainekoostumuksesta. Yleisesti valkaisuyhdisteet ovat valinnaisia komponentteja ei-nestemäisissä pesuainekoostumuksissa, esim. rakeisissa pesuaineissa.
- 5 Mikäli valkaisua aktivoivia aineita käytetään, on niiden määrä tyypillisesti noin 0,1 - noin 60 %, tyypillisemmin noin 0,5 - noin 40 % valkaisukoostumuksesta.

- Tässä käytettävät valkaisuaineet voivat olla mitä tahansa valkaisuaineita, jotka ovat käyttökelpoisia pesuainekoostumuksissa tekstiilien puhdistukseen, kovien pintojen puhdistukseen, tai muihin puhdistustarkoituksiin, jotka nyt tunnetaan. Näitä ovat happivalkaisuaineet samoin kuin muutkin valkaisuaineet. Pesuolosuhteissa alle noin 50 °C, erityisesti alle noin 40 °C, on edullista, että
- 15 nämä koostumukset eivät sisällä boraattia tai materiaalia, joka voi muodostaa boraattia in situ (eli boraattia muodostavaa ainetta) pesuaineen varastoinnin tai pesun olosuhteissa. Näin ollen näissä olosuhteissa on edullista, että käytetään muuta kuin boraattia tai boraattia muodostavaa valkaisuainetta. Edullisesti pesuaineissa, joita on
- 20 tarkoitettu käyttää näissä lämpötiloissa, ei olennaisesti ole boraattia tai boraattia muodostavaa materiaalia. Tässä käytettynä "ei olennaisesti ole boraattia tai boraattia muodostavaa materiaalia" tarkoittaa sitä, että yhdiste ei sisällä enempää kuin noin 2 paino-% minkään tyyppistä boraattia sisältävää tai boraattia muodostavaa materiaalia,
- 25 edullisesti ei enempää kuin 1 %:n, edullisemmin 0 %.

- Eräs valkaisevien aineiden luokka, jota voidaan käyttää, käsittää perkarboksyylihappovalkaisuaineet ja niiden suolat. Sopivia esimerkkejä tästä aineiden luokasta
- 30 ovat magnesiummonoperoksisiftalaattiheksahydraatti, meta-klooriperbentsoehapon magnesiumsuola, 4-nonyyliamino-4-oksoperoksibutyyrihappo, sekä diperoksidodekaanidihappo. Tällaisia valkaisuaineita on kuvattu Hartmanin US-patentissa 4 483 781, päivätty 20. marraskuuta 1984, Burns et
- 35

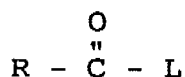
al:n US-patenttihakemuksessa 740 446, kirjattu 3. kesäkuuta 1985, Banks et al:n EP-patenttijulkaisussa 0 133 354, julkaistu 20. helmikuuta 1985, sekä Chung et al:n US-patenttihakemuksessa 4 412 934, päivätty 1. marraskuuta 1983, joista kaikki sisällytetään tähän viitteinä. Erit-
 5 täin edullinen valkaisuaine on myös 6-nonyyliamino-6-okso-
 peroksidiproehappo, kuten on kuvattu Burns et al:n US-pa-
 tentissa 4 634 551, päivätty 6. tammikuuta 1987, sisälly-
 tetty tähän viitteenä.

10 Vielä eräs joukko valkaisuaineita, joita voidaan
 käyttää, käsittää halogeenivalkaisuaineet. Esimerkkejä
 hypohaliittivalkaisuaineista ovat trikloori-isosyanuriit-
 tihappo ja natrium- ja kaliumdikloori-isosyanuraatit, sekä
 N-kloori- ja N-bromialkaanisulfonamidit. Tällaisia mate-
 15 riaaleja lisätään normaalisti 0,5 - 10 paino-% lopullises-
 ta tuotteesta, edullisesti 1 - 5 paino-%.

Perhappivalkaisuaineita voidaan myös käyttää. Sopi-
 via perhappivalkaisuaineita ovat natriumkarbonaattiperok-
 sihydraatti, natriumpyrofosfaattiperoksihydraatti, urea-
 20 peroksihydraatti ja natriumperoksidi.

Perhappivalkaisuaineet yhdistetään edullisesti val-
 kaisuaktivaattorin kanssa, mikä johtaa valkaisuaktivaatto-
 ria vastaavan peroksihapon muodostumiseen in situ vesi-
 liuoksessa (eli pesuprosessin aikana).

25 Edullisilla tämän keksinnön mukaisiin koostumuksiin
 lisättävillä valkaisuaktivaattoreilla on yleinen kaava:



30 missä R on alkyyliryhmä, joka sisältää noin 1 - noin 18
 hiiliatomia, ja jossa pisin lineaarinen alkyyliryhmä, joka
 lähtee karbonyylihiilestä, sen mukaan lukien, sisältää
 noin 6 - noin 10 hiiliatomia, ja L on poistuva ryhmä, jota
 35 vastaavalla hapolla on pK_a alueella noin 4 - noin 13. Näitä

valkaisuaaktivaattoreita on kuvattu Mao et al:n US-patentissa 4 915 854, päivätty 10. huhtikuuta 1990, sisällytetään tähän viitteenä, sekä US-patentissa 4 412 934, joka sisällytettiin tähän viitteenä aikaisemmin.

5 Muitakin kuin happivalkaisuaineita tunnetaan myös alalla, ja niitä voidaan käyttää tässä keksinnössä. Eräs erityisen kiinnostava tyyppi näitä ei-happivalkaisuaineita ovat valoaktivoitavat valkaisuaineet, kuten sulfonoidut sinkki- ja/tai alumiiniftalosyaniinit. Näitä materiaaleja
10 voidaan saostaa alustalle pesuprosessin aikana. Säteilytettäessä valolla hapen läsnä ollessa, kuten ripustamalla vaatteet ulos kuivumaan päivänvalossa, sulfonoitu sinkkiftalosyaniini aktivoituu ja seurauksena tästä alusta valkaistuu. Edullisia sinkkiftalosyaniineja ja valoaktivoitua
15 valkaisumenetelmää on kuvattu Holcombe et al:n US-patentissa 4 033 718, sisällytetään tähän viitteenä. Tyypillisesti pesuainekoostumukset sisältävät noin 0,025 - noin 1,25 paino-% sulfonoitua sinkkiftalosyaniinia.

Polymeeriset lianirrotusaineet

20 Mitä tahansa alan tuntijoiden tietämää polymeeristä lianirrotusainetta voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisessa käytännössä. Polymeeriset lianirrotusaineet ovat tunnettuja siitä, että niissä on sekä hydrofiilisiä lohkoja, hydrofobisten kuitujen, kuten polyesterin ja nailonin
25 pinnan tekemiseksi hydrofiiliseksi, sekä hydrofobisia lohkoja, jotta ne kiinnittyisivät hydrofobisiin kuituihin ja pysyisivät kiinnittyneinä niihin pesu- ja huuhteluvaiheiden läpi ja siten toimisivat ankkurina hydrofiilisille lohkoille. Tämä voi mahdollistaa sen, että tällä lianirrotusaineella käsittelyn jälkeen tulevat tahrat on helpompi
30 puhdistaa seuraavissa pesuissa.

 Vaikka voi olla hyödyllistä käyttää hyväksi polymeerisiä lianirrotusaineita missä tahansa näistä pesuainekoostumuksista, erityisesti niissä koostumuksissa, joita
35 käytetään pyykinpesuun tai muihin sovelluksiin, joissa

tarvitaan rasvan ja öljyn poistamista hydrofobisista pinnoista, voi polyhydroksirasvahappoamidin läsnäolo pesuainekoostumuksissa, jotka sisältävät myös anionisia pinta-aktiivisia aineita, parantaa monien yleisesti käytettyjen polymeeristen lianirrotusaineiden suorituskykyä. Anioniset pinta-aktiiviset aineet vaikuttavat tiettyjen lianirrotusaineiden kykyyn laskeutua ja kiinnittyä hydrofobisille pinnoille. Näissä polymeerisissä lianirrotusaineissa on ei-ionisia hydrofiilisiä segmenttejä tai hydrofobisia segmenttejä, jotka ovat interaktiivisia anionisten pinta-aktiivisten aineiden kanssa.

Tämän keksinnön mukaisia koostumuksia, joille voidaan saada aikaan parannettu polymeeristen lianirrotusaineiden suorituskyky käyttämällä polyhydroksirasvahappoamidia, ovat ne, jotka sisältävät anionisen pinta-aktiivisen järjestelmän, anionisen pinta-aktiivisen aineen kanssa interaktiivisen lianirrotusaineen ja lianirrotusainetta parantavan määrän polyhydroksirasvahappoamidia (PFA), missä (I) anionisen pinta-aktiivisen aineen vuorovaikutus lianirrotusaineen ja pesuainekoostumuksen anionisen pinta-aktiivisen järjestelmän välillä voidaan osoittaa vertaamalla lianirrotusaineen (SRA) laskeutumisen hydrofobisille kuiduille (esim. polyesteri) määrää vesiliuoksessa (A) "vertailukokeen", jossa mitataan pesuainekoostumuksen SRA:n laskeutumisen määrää vesiliuoksessa, muiden pesuaineen aineiden poissa ollessa, ja (B) "SRA/anioninen pinta-aktiivinen aine" -kokeen, jossa sama tyyppi ja määrä anionista pinta-aktiivista järjestelmää kuin käytetään pesuainekoostumuksessa, yhdistetään vesiliuoksessa SRA:een, samassa SRA:n painosuhteessa anioniseen pinta-aktiiviseen järjestelmään kuin pesuainekoostumuksessa, välillä, jolloin alentunut laskeutuminen (B):ssä suhteessa (A):han ilmaisee vuorovaikutusta anionisen pinta-aktiivisen aineen kanssa; sekä (II) se, sisältääkö pesuainekoostumus lianirrotusainetta parantavan määrän polyhydroksirasvahappoami-

dia, voidaan määrittää vertaamalla SRA-laskeutumaa SRA/anioninen pinta-aktiivinen aine -kokeessa (B) lianirrotus-
 aineen laskeutumaan kohdassa (C) "SRA/anioninen pinta-ak-
 tiivinen aine/PFA -kokeeseen", jossa sama tyyppi ja määrä
 5 polyhydroksirasvahappoamia kuin pesuainekoostumuksessa
 yhdistetään lianirrotusaineeseen ja anioniseen pinta-ak-
 tiiviseen järjestelmään, joka vastaa mainittua SRA/anioni-
 nen pinta-aktiivinen aine -koetta, jolloin parantunut
 lianirrotusaineen laskeutuma kokeessa (C) verrattuna ko-
 10 keeseen (B) ilmaisee, että läsnä on lianirrotusainetta
 parantava määrä polyhydroksirasvahappoamia. Tässä tar-
 koituksessa nämä kokeet tulisi suorittaa sellaisissa anio-
 nisen pinta-aktiivisen aineen pitoisuuksissa vesiliuokses-
 sa, jotka ovat anionisen pinta-aktiivisen aineen kriitti-
 15 sen misellikonsentraation (CMC) yläpuolella kokeen (A)
 vesiliuoksessa, ja edullisesti yli noin 100 ppm. Polymeer-
 isen lianirrotusaineen pitoisuuden tulisi olla yli 15
 ppm. Polyesterikangassuikaletta tulisi käyttää hydrofobi-
 sen kuidun lähteenä. Identtiset suikaleet upotetaan ja
 20 niitä sekoitetaan 35 °C:ssa vastaavien kokeiden vesiliuok-
 sissa 12 minuutin ajan, sitten ne poistetaan ja analysoi-
 daan. Polymeerisen lianirrotusaineen laskeutumismäärä voi-
 daan määrittää radiomerkkitsemällä lianirrotusaine ennen
 käsittelyä ja sen jälkeen suorittamalla radiokemiallinen
 25 analyysi alalla tunnettujen menetelmien mukaisesti.

Vaihtoehtona edellä esitellylle radiokemialliselle
 analyttiselle menetelmälle voidaan lianirrotusaineen las-
 keutumisen määrä vaihtoehtoisesti määrittää edellä olevis-
 sa koeajoissa (eli kokeissa A, B ja C) määrittämällä koe-
 30 liuosten ultraviolettivalon (UV) absorbanssi alalla hyvin
 tunnettujen menetelmien mukaisesti. Pienentynyt UV-absor-
 banssi koeliuoksessa hydrofobisen kuitumateriaalin poista-
 misen jälkeen vastaa lisääntyneitä SRA:n laskeutumista.
 Kuten alan tuntija ymmärtää, ei UV-analyysiä tulisi käyt-
 35 tää koeliuoksilla, jotka sisältävät sellaisia aineiden

tyyppejä tai määriä, jotka aiheuttavat liikaa häiriöitä UV-absorbanssissa, kuten suuria määriä aromaattisia ryhmiä (esim. alkyylibentseenisulfonaatteja jne.).

Näin ollen "lianirrotusainetta parantavalla määrälä" polyhydroksirasvahappoamidia tarkoitetaan sellaista määrää tätä pinta-aktiivista ainetta, joka parantaa lianirrotusaineen laskeutumista hydrofobisille kuiduille, kuten edellä kuvattiin, tai määrää, jolla voidaan saada aikaan parantunut rasva/öljy-puhdistuskyky tekstiileillä, jotka on pesty tällä pesuainekoostumuksella, järjestyksessä seuraavassa pesuoperaatiossa.

Se määrä polyhydroksirasvahappoamidia, joka tarvitaan parantamaan laskeutumista, vaihtelee valitun anionisen pinta-aktiivisen aineen, valitun tietyn lianirrotusaineen, samoin kuin valitun tietyn polyhydroksirasvahappoamidin mukaan. Yleisesti koostumukset sisältävät noin 0,01 - noin 10 paino-% polymeeristä lianirrotusainetta, tyypillisesti noin 0,1 - noin 5 %, ja noin 1 - noin 50 %, tyypillisemmin noin 4 - noin 30 % anionista pinta-aktiivista ainetta. Tällaisten koostumusten tulisi yleisesti sisältää vähintään noin 1 %, edullisesti vähintään noin 3 paino-%, polyhydroksirasvahappoamidia, vaikka tarkoitus ei välttämättä ole rajoittua tähän.

Polymeerisiä lianirrotusaineita, joiden suorituskyky paranee polyhydroksirasvahappoamidilla anionisen pinta-aktiivisen aineen läsnä ollessa, ovat ne lianirrotusaineet, joissa on (a) yksi tai useampia ei-ionisia hydrofiilisiä komponentteja, jotka koostuvat olennaiselta osin (i) polyoksietyleenisegmenteistä, joiden polymeroitumisaste on vähintään 2, tai (ii) oksipropyleeni- tai polyoksipropyleenisegmenteistä, joiden polymeroitumisaste on välillä 2 - 10, missä mainittu hydrofiilinen segmentti ei käsitä oksipropyleeniyksikköä ellei se ole sitoutunut viereisiin ryhmiin molemmista päistään eetterisidoksilla, tai (iii) seoksesta oksialkyleeniyksiköitä koostuen oksietyleenistä

ja 1 - noin 30 oksipropyleeniyksiköstä, missä mainittu seos sisältää riittävän määrän oksietyleeniyksiköitä siten, että hydrofiilisen komponentin hydrofiilisyyys on riittävän suuri lisäämään tavanomaisen synteettisen polyesterikuidun pintojen hydrofiilisyyttä kiinnitettäessä lianirrotusainetta tällaiselle pinnalle, mainittujen hydrofiilisten segmenttien edullisesti käsittäessä vähintään noin 25 % oksietyleeniyksiköitä ja edullisemmin, erityisesti tällaisten komponenttien sisältäessä noin 20 - 30 oksipropyleeniyksikköä, vähintään noin 50 % oksietyleeniyksiköitä; tai (b) yksi tai useampia hydrofobisia komponentteja, jotka käsittävät (i) C_3 -oksialkyleenitereftalaattisegmenttejä missä, mikäli mainitut hydrofobiset komponentit sisältävät myös oksietyleenitereftalaattia, suhde oksietyleenitereftalaatti: C_3 -oksialkyleenitereftalaattiyksiköt on noin 2:1 tai pienempi, (ii), C_{4-6} -alkyleeni- tai oksi- C_{4-6} -alkyleenisegmenttejä, tai näiden seoksia, (iii) polyvinyyliesterisegmenttejä, edullisesti polyvinyyliase- taattia, joiden polymeroitumisaste on vähintään 2, tai (iv) C_{1-4} -alkyylietterin tai C_4 -hydroksialkyylietterisel- luloosan johdannaisia tai näiden seoksia, ja tällaiset selluloosajohdannaiset ovat amfifiilisiä, jolloin niillä on riittävä C_{1-4} -alkyylietteri- ja/tai C_4 -hydroksialkyyli- etteriyksiköiden määrä, jotta ne saostuisivat tavanomai- sille synteettisille polyesterikuitupinnoille ja säilyt- täisivät riittävän määrän hydroksyylejä kiinnittytyään tällaiselle tavanomaiselle synteettisen kuidun pinnalle, lisäten kuidun pinnan hydrofiilisyyttä, tai (a):n ja (b):n yhdistelmä.

Tyypillisesti (a)(i):n polyoksietyleenisegmenttien polymeroitumisaste on välillä 2 - noin 200, vaikka kor- keampiakin tasoja voidaan käyttää, edullisesti noin 3 - noin 150, edullisemmin noin 6 - noin 100. Sopivia hydrofo- bisia oksi- C_{4-6} -alkyleenisegmenttejä ovat, mutta ei näihin rajoittuen, sellaiset polymeeristen lianirrotusaineiden

pääteryhmät kuin $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, missä M on natrium ja n on kokonaisluku väliltä 4 - 6, kuten on kuvattu Gosse-linkin US-patentissa 4 721 580, päivätty 26. tammikuuta 1988, sisällytetään tähän viitteenä. Tässä keksinnössä

5 käyttökelpoisia polymeerisiä lianirrotusaineita ovat selluloosajohdannaiset, kuten hydroksieetteriselluloosapolymerit, kopolymeeriset lohkot etyleenitereftalaatista tai propyleenitereftalaatista polyetyleenioksidi- tai polypropyleenioksiditereftalaatin kanssa, sekä vastaavat.

10 Selluloosajohdannaisia, jotka ovat toimivia lianirrotusaineina, on kaupallisesti saatavilla, ja niitä ovat selluloosan hydroksieetterit, kuten Methocel^R (Dow).

Selluloosapohjaisia lianirrotusaineita ovat myös sellaiset, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat C_{1-4} -alkyyli- ja C_4 -hydroksialkyyeliselluloosa, kuten metyyli-

15 luloosa, etyyli-

luloosa, hydroksipropyylimetyyliselluloosa ja hydroksibutyylimetyyliselluloosa. Joukko erilaisia lianirrotusaineina käyttökelpoisia selluloosajohdannaisia on kuvattu Nicol et al:n US-patentissa 4 000 093,

20 päivätty 28. joulukuuta 1976, sisällytetään tähän viitteenä.

Lianirrotusaineita, joille ovat tunnusomaisia hydrofobiset polyvinyylisterisegmentit, ovat polyvinyylisterin, esim. C_{1-6} -vinyylistereiden, edullisesti polyvinyylia-

25 liasettaatin, kopolymeerit oksastettuna polyalkyleenioksidirunkoihin, kuten polyetyleenioksidirunkoihin. Tällaiset materiaalit tunnetaan alalla ja niitä on kuvattu Kud et al:n EP-patenttijulkaisussa 0 219 048, julkaistu 22. huhtikuuta 1987. Sopivia tämän laatuista kaupallisesti saatavilla olevia lianirrotusaineita ovat SokalanTM-tyyppiset

30 materiaalit, esim. SokalanTM HP-22, valmistaja BASF (Saksa).

Eräs edullinen lianirrotusaineiden tyyppi on kopolymeeri, jossa on satunnaisia lohkoja etyleenitereftalaattia ja polyetyleenioksidi (PEO) -tereftalaattia. Erity-

35

semmin nämä polymeerit koostuvat toistuvista yksiköistä etyleenitereftalaattia ja PEO-tereftalaattia etyleenitereftalaattiyksiköiden moolisuhteessa PEO-tereftalaattiyksiköihin noin 25:75 - noin 35:65, mainittujen PEO-tereftalaattiyksiköiden sisältäessä polyetyleenioksidia, jonka moolimassat ovat välillä noin 300 - noin 2 000. Tämän polymeerisen lianirrotusaineen moolimassa on alueella noin 25 000 - noin 55 000. Katso Haysin US-patentti 3 959 230, päivätty 25. toukokuuta 1976, sisällytetty tähän viitteenä. Katso myös Basadurin US-patentti 3 893 929, päivätty 8. heinäkuuta 1975 (sisällytetty viitteenä), joka kuvaa samanlaisia kopolymeerejä.

Vielä eräs edullinen polymeerinen lianirrotusaine on polyesteri, jossa on toistuvia etyleenitereftalaattiyksiköitä ja joka sisältää 10 - 15 paino-% etyleenitereftalaattiyksiköitä yhdessä 90 - 80 paino-%:n polyoksietyleenitereftalaattiyksiköitä, jotka on johdettu polyoksietyleeniglykolistä, jonka keskimääräinen moolimassa on 300 - 5 000, ja etyleenitereftalaattiyksiköiden moolisuhde polyoksietyleenitereftalaattiyksiköihin tässä polymeerisessä yhdisteessä on välillä 2:1 - 6:1. Esimerkkejä tästä polymeeristä ovat kaupallisesti saatavat materiaalit Zelcon[®] 5126 (Dupont) ja Milease[®] T (ICI). Näitä polymeerejä ja niiden valmistusmenetelmiä on tarkemmin kuvattu Gosselinkin US-patentissa 4 702 857, päivätty 27. lokakuuta 1987, joka on sisällytetty tähän viitteenä.

Vielä eräs edullinen polymeerinen lianirrotusaine on olennaisesti lineaarisen esterioligomeerin sulfonoitu tuote, joka käsittää oligomeeriesterirungon, jossa on toistuvia tereftaloyyli- ja oksialkyleenioksiyksiköitä ja pääteryhmiä, jotka ovat kovalenttisesti sitoutuneina runkoon, mainitun lianirrotusaineen ollessa johdettu allyyli-alkoholietoksylaatista, dimetyylitereftalaatista ja 1,2-propyleenidiolista, missä kunkin oligomeerin pääteryhmissä on keskimäärin yhteensä noin 1 - noin 4 sulfonaattiryhmää.

Näitä lianirrotusaineita on kuvattu täydellisesti J.J. Scheibelin ja E.P. Gosselinkin US-patentissa 4 968 451, päivätty 6. marraskuuta 1990, US-sarjanumero 07/474 709, päivätty 29. tammikuuta 1990, sisällytetään tähän viitteenä.

Muita sopivia polymeerisiä lianirrotusaineita ovat etyyli- tai metyyli-päätteiset 1,2-propyleenitereftalaattipolyoksietyleenitereftalaattipolyesterit, jotka ovat Gosselinkin al:n US-patentin 4 711 730, julkaistu 8. joulukuuta 1987, mukaisia, Gosselinkin US-patentin 4 721 580, päivätty 26. tammikuuta 1988, mukaiset oligomeeriset esterit, joissa on anioniset pääteryhvät, missä anioniset päätteet muodostuvat sulfo-polyetoksiryhmistä, jotka on johdettu polyetyleeniglykolista (PEG), Gosselinkin US-patentin 4 702 857, päivätty 27. lokakuuta 1987, mukaiset oligomeeriset lohkopolyesteriyhdisteet, joissa on polyetoksipääteryhvät, jotka ovat kaavan $X-(OCH_2CH_2)_n-$ mukaisia, missä n on 12 - noin 43 ja X on C_{1-4} -alkyyli, tai edullisesti metyyli, ja kaikki nämä patentit sisällytetään tähän viitteiksi.

Muita lianirrotuspolymeerejä ovat lianirrotuspolymeerit, jotka ovat Maldonado et al:n US-patentin nro 4 877 896, päivätty 31. lokakuuta 1989 mukaisia, joka patentti kuvaa anionisia, erityisesti sulfoaroyli-pääteryhmiä sisältäviä tereftalaattiestereitä, mainitun patentin ollessa sisällytettynä tähän viitteeksi. Nämä tereftalaattiesterit sisältävät epäsymmetrisesti substituoituja oksil,2-alkyleenioksi-ryhmiä. US-patentin 4 877 896 mukaisiin lianirrotuspolymeereihin kuuluvat materiaalit, joissa on hydrofiiliset polyoksietyleenikomponentit tai C_3 -oksialkyleenitereftalaatti (propyleenitereftalaatti) toistuvat yksiköt ja jotka kuuluvat edellä esitettyyn ryhmään (b)(i). Jommankumman tai molempien näistä kriteereistä määrittämä polymeerinen lianirrotusaine on se, jolle on erityistä hyötyä tämän keksinnön mukaisten polyhydroksi-

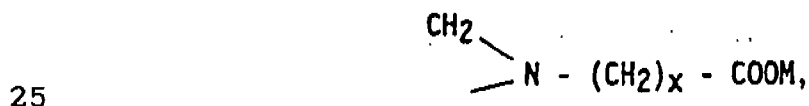
rasvahappoamidien lisäämisestä, anionisten pinta-aktiivisten aineiden läsnä ollessa.

Mikäli niitä käytetään, muodostavat lianirrotusaineet yleisesti noin 0,01 - 10,0 paino-% tämän keksinnön mukaisista pesuainekoostumuksista, tyypillisesti noin 0,1 - noin 5 %, edullisesti noin 0,2 - noin 3,0 %.

Kelatoivat aineet

Tämän keksinnön mukaiset pesuainekoostumukset voivat myös valinnaisesti sisältää yhtä tai useampaa rautaa ja mangaania kelatoivaa ainetta lisääineena. Tällaiset kelatoivat aineet voivat olla valittuja ryhmästä, johon kuuluvat aminokarboksylaattit, aminofosfonaattit, polyfunktionaalisesti substituoitut aromaattiset kelatoivat aineet sekä näiden seokset, kaikki kuten jäljempänä määritellään. Tarkoittamatta sitoutua teoriaan uskotaan, että näiden materiaalien etu johtuu osittain niiden poikkeuksellisesta kyvystä poistaa rauta- ja mangaani-ioneja pesuliuoksista muodostamalla liukoisia kelaatteja.

Aminokarboksylaateissa, jotka ovat käyttökelpoisia valinnaisina kelatoivina aineina tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa, voi olla yksi tai useampia, edullisesti vähintään kaksi, yksikköä, joilla on alarakenne



missä M on vety, alkalimetalli, ammonium tai substituoitu ammonium (esim. etanoliamiini) ja x on 1 - 3, edullisesti 1. Edullisesti nämä aminokarboksylaattit eivät sisällä alkyyl- tai alkenyyliiryhmiä, joissa on enemmän kuin noin 6 hiiliatomia. Toimivia amiinikarboksylaatteja ovat etyleenidiamiinitetra-asetaatit, N-hydroksietyylietyleenidiamiinitriasetaatit, nitrilotriasetaatit, etyleenidiamiinitetrapropionaattit, trietyleenitetra-amiiniheksa-asetaatit, dietyleenitriamiinipenta-asetaatit sekä etanolidiglysi-

nit, näiden alkalimetalli-, ammonium- ja substituoitua ammoniumsuolat sekä näiden seokset.

Aminofosfonaatit ovat myös sopivia käytettäviksi kelatoivina aineina tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa, silloin kun ainakin pieniä määriä kokonaisfosforia on sallittu pesuainekoostumuksissa. Yhdisteet, joissa on yksi tai useampia, edullisesti vähintään ainakin kaksi, yksikköä, jolla on alarakenne



missä M on vety, alkalimetalli, ammonium tai substituoitu ammonium ja x on 1 - 3, edullisesti 1, ovat käyttökelpoisia, ja niitä ovat etyleenidiamiinitetrakis(metyleenifosfonaatit), nitrilotris(metyleenifosfonaatit) ja dietylenitriamiinipentakis(metyleenifosfonaatit). Edullisesti nämä aminofosfonaatit eivät sisällä alkyyli- tai alkenyyli-ryhmiä, joissa on enemmän kuin noin 6 hiiliatomia. Alkyleeniryhmät voivat olla jaettuna alarakenteiden kesken.

Polyfunktionaalisesti substituoitua aromaattiset kelatoivat aineet ovat myös käyttökelpoisia näissä koostumuksissa. Nämä materiaalit voivat koostua yhdisteistä, joiden yleinen kaava on



missä ainakin yksi R on $-\text{SO}_3\text{H}$ tai $-\text{COOH}$ tai niiden liukoisuuden suola. Connor et al:n US-patentti 3 812 044, päivätty 21. toukokuuta 1974, sisällytetty tähän viitteenä, kuvaa polyfunktionaalisesti substituoituja aromaattisia kela-tointi- ja sekvestrointiaineita. Edullisia tämännäytteisiä yhdisteitä happomuodossa ovat dihydroksidisulfobentseenit,

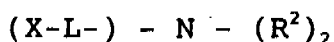
kuten 1,2-dihydroksi-3,5-disulfobentseeni. Emäksiset pesu-
ainekoostumukset voivat sisältää näitä materiaaleja alka-
limetalli-, ammonium- tai substituoitujen ammoniumsuolojen
(esim. mono- tai trietanoliamiinisuolojen) muodossa.

5 Mikäli niitä käytetään, muodostavat nämä kelatoivat
aineet yleisesti noin 0,1 - noin 10 paino-% tämän keksin-
nön mukaisista pyykinpesuainekoostumuksista. Edullisemmin
kelatoivat aineet muodostavat noin 0,1 - noin 3,0 paino-%
tällaisista koostumuksista.

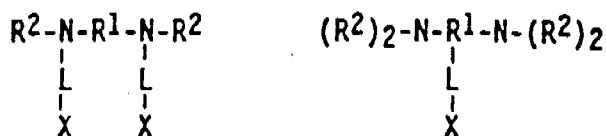
10 Savilian poistavat/uudellenlaskeutumisen estävät
aineet

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset voivat myös
valinnaisesti sisältää vesiliukoisia etoksyloituja amiine-
ja, joilla on savilika poistavia ja sen uudelleen laskeu-
tumista estäviä ominaisuuksia. Raemaiset pesuainekoostu-
mukset, jotka sisältävät näitä yhdisteitä, sisältävät tyy-
pillisesti noin 0,01 - noin 10,0 paino-% vesiliukoisia
etoksyloituja amiineja; nestemäiset pesuainekoostumukset
tyypillisesti noin 0,01 - noin 5 %. Nämä yhdisteet vali-
taan edullisesti ryhmästä, johon kuuluvat:

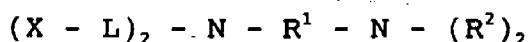
(1) etoksyloidut monoamiinit, joiden kaava on:



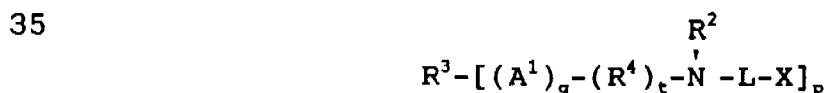
25 (2) etoksyloidut diamiinit, joiden kaava on:



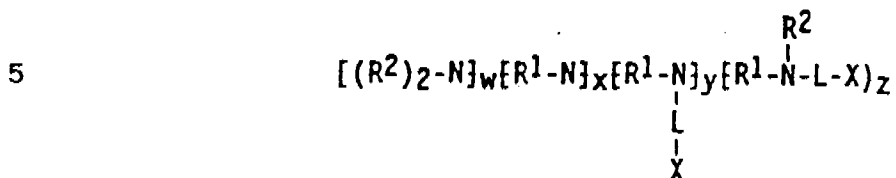
30 tai



(3) etoksyloidut polyamiinit, joiden kaava on:



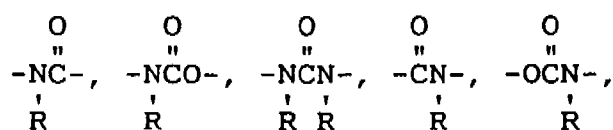
(4) etoksyloidut amiinipolymeerit, joiden yleinen kaava on:



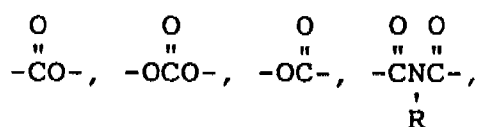
ja

(5) sellaiset näiden seokset, joissa A^1 on

10



15



tai -O-, R on H tai C_{1-4} -alkyyli tai -hydroksialkyyli; R^1 on C_{2-12} -alkyleeni, -hydroksialkyleeni, -alkenyleeni, -aryleeni tai -alkaryleeni, tai C_{2-3} -oksialkyleeniryhmä, jossa on 2 - noin 20 oksialkyleeniyksikköä sillä edellytyksellä, että O-N-sidoksia ei ole muodostunut; kukin R^2 on C_{1-4} tai hydroksialkyyli, ryhmä L-X tai kaksi R^2 :a yhdessä muodostavat ryhmän $-(CH_2)_r$, $-A^2-(CH_2)_s-$, missä A^2 on -O- tai $-CH_2-$, r on 1 tai 2, s on 1 tai 2 ja $r + s$ on 3 tai 4; X on ei-ioninen ryhmä, anioninen ryhmä tai niiden seos; R^3 on substituoitu C_{3-12} -alkyyli, -hydroksialkyyli, -alkenyyli, -aryyli tai -alkaryylliryhmä, jossa substituutiokohtia; R^4 on C_{1-12} -alkyleeni, -hydroksialkyleeni, -alkenyleeni, -aryleeni tai -alkaryleeni, tai C_{2-3} -oksialkyleeniryhmä, jossa on 2 - noin 20 oksialkyleeniyksikköä sillä ehdolla, että O-O- tai O-N-sidoksia ei ole muodostunut; L on hydrofiilinen ketju, joka sisältää polyoksialkyleeniryhmän $-[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]-$, missä R^5 on C_{3-4} -alkyleeni tai -hydroksialkyleeni ja m ja n ovat sellaisia numeroita, että ryhmä $-(CH_2CH_2O)_n-$ muodos-

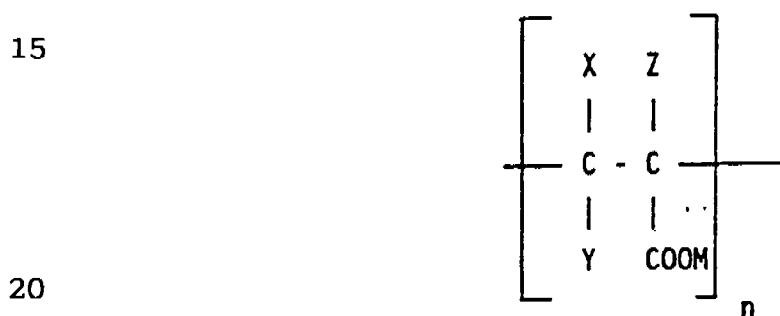
5 taa ainakin noin 50 paino-% mainitusta polyoksisalkyleeni-
 ryhmästä; mainituissa monoamiineissa, m on 0 - noin 4, ja
 n on ainakin noin 12; mainituissa diamiineissa, m on 0 -
 noin 3 ja n on ainakin noin 6, kun R^1 on C_{2-3} -alkyleeni,
 10 -hydroksialkyleeni tai -alkenyleeni, ja ainakin noin 3,
 kun R^1 on muu kuin C_{2-3} -alkyleeni, -hydroksialkyleeni tai
 -alkenyleeni; mainituissa polyamiineissa ja amiinipolymeereissä m on 0 - noin 10 ja n on ainakin noin 3; p on vä-
 lillä 3 - 8; q on 1 tai 0; t on 1 tai 0, sillä edellytyk-
 15 sellä, että t on 1 kun q on 0; w on 1 tai 0; $x + y + z$ on
 vähintään 2; ja $y + z$ on vähintään 2. Edullisin lianirro-
 tus- ja uudelleenkiinnittymisen estoaine on etoksyloitu
 tetraetyleenipenta-amiini. Esimerkkejä etoksyloiduista
 amiineista on kuvattu lisää VanderMeerin US-patentissa
 20 4 597 898, päivätty 1. heinäkuuta 1986, sisällytetty tähän
 viitteenä. Toinen ryhmä edullisia savilianpoisto/uudelle-
 reenkiinnittymisen estoaineita ovat kationiset yhdisteet,
 joita on kuvattu Oh:n ja Gosselinkin EP-patenttijulkaisus-
 sa 111 965, julkaistu 27. kesäkuuta 1984, sisällytetty
 25 tähän viitteenä. Muita savilianpoisto/uudelleenlaskeutumisen
 estoaineita, joita voidaan käyttää, ovat etoksyloidut
 amiinipolymeerit, joita on kuvattu Gosselinkin EP-patent-
 tijulkaisussa 111 984, julkaistu 27. kesäkuuta 1984; zwit-
 terioniset polymeerit, joita on kuvattu Gosselinkin EP-pa-
 tenttijulkaisussa 112 592, julkaistu 4. heinäkuuta 1984;
 sekä amiinioksidit, joita on kuvattu Connorin US-patenttis-
 sa 4 548 744, päivätty 22. lokakuuta 1985, jotka kaikki
 patentit sisällytetään tähän viitteenä.

30 Muita alalla tunnettuja savilian poisto- ja/tai
 uudelleenlaskeutumisen estoaineita voidaan myös käyttää
 näissä koostumuksissa. Toinen tyyppi edullisia uudelleen-
 laskeutumisen estoaineita käsittää karboksimeetyylisel-
 loosamateriaalit (CMC). Nämä materiaalit ovat hyvin tun-
 nettuja tällä alalla.

Polymeeriset dispergointiaineet

Polymeerisiä polykarboksylaattidispergointiaineita voidaan edullisesti käyttää tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa. Nämä materiaalit voivat auttaa kalsiumin ja magnesiumin kovuuden säätämisessä. Sopivia polymeerisiä dispergointiaineita ovat polymeeriset polykarboksylaatit ja polyetyleeniglykolit, vaikka muitakin alalla tunnettuja aineita voidaan myös käyttää.

Polykarboksylaattimateriaalit, joita voidaan käyttää polymeerisinä polykarboksylaattidispergointiaineina, ovat ne polymeerit tai kopolymeerit, jotka sisältävät vähintään noin 60 paino-% segmenttejä, joiden yleinen kaava on



missä X, Y ja Z ovat kukin valittuja ryhmästä, johon kuuluvat vety, metyyli, karboksi, karboksimeetyyli, hydroksi ja hydroksimeetyyli; suolan muodostava kationi, ja n on noin 30 - noin 400. Edullisesti X on vety tai hydroksi, Y on vety tai karboksi, Z on vety ja M on vety, alkalimetalli, ammonium tai substituoitu ammonium.

Tämäntyyppiset polymeeriset polykarboksylaattimateriaalit voidaan valmistaa polymeroimalla tai kopolymeroimalla sopivia tyydyttymättömiä monomeerejä, edullisesti niiden happomuodossa. Tyydyttymättömiä monomeerisiä happoja, joita voidaan polymeroida sopivien polymeeristen polykarboksylaattien muodostamiseksi, ovat akryylihappo, maleiinihappo (tai maleiinihappoanhydridi), fumaarihappo, itakonihappo, akonitiinihappo, mesakonihappo, sitrakonihappo

ja metyleenimalonihappo. Sellaisten monomeeristen segmenttien läsnäolo näissä polymeerisissä polykarboksylaateissa, jotka eivät sisällä karboksylaattiradikaaleja, kuten viynyylimetyylieetterin, styreenin, eteenin jne., on sopivaa
 5 sillä ehdolla, että tällaiset segmentit eivät muodosta rakenteesta enempää kuin noin 40 paino-%.

Erityisen sopivia polymeerisiä polykarboksylaatteja voidaan muodostaa akryylihaposta. Tällaisia akryylihappopohjaisia polymeerejä, jotka ovat tässä käyttökelpoisia,
 10 ovat polymeroidun akryylihapon vesiliukoiset suolat. Tällaisten polymeerien keskimääräinen moolimassa happomuodossa on alueella noin 2 000 - 10 000, edullisemmin noin 4 000 - 7 000 ja edullisimmin noin 4 000 - 5 000. Tällaisten akryylihappopolymeerien vesiliukoisia suoloja voivat
 15 olla esimerkiksi alkalimetalli-, ammonium- ja substituoidun ammoniumin suolat. Tämänäyttypiset liukoiset polymeerit ovat tunnettuja materiaaleja. Tämänäyttypisten polyakrylaattien käyttöä pesuainekoostumuksissa on kuvattu esimerkiksi Diehlin US-patentissa 3 308 067, päivätty 7. maaliskuuta 1967. Tämä patentti sisällytetään tähän viitteenä.

Akryyli/maleiinipohjaisia kopolymeerejä voidaan myös käyttää dispergointi/uudelleensaostumisen estoaineen edullisena komponenttina. Tällaisia materiaaleja ovat akryylihapon ja maleiinihapon kopolymeerien suolat. Tällaisten kopolymeerien keskimääräinen moolimassa happomuodossa on edullisesti alueella noin 2 000 - noin 10 000, edullisemmin noin 5 000 - 75 000, edullisimmin noin 7 000 - 65 000. Akrylaattisegmenttien suhde maleaattisegmentteihin
 25 tällaisissa kopolymeereissä on yleensä alueella noin 30:1 - noin 1:1, edullisemmin noin 10:1 - 2:1. Tällaisten akryylihappo/maleiinihappokopolymeerien vesiliukoisia suoloja voivat olla esimerkiksi alkalimetalli-, ammonium- ja substituoidun ammoniumin suolat. Tämänäyttypiset liukoiset
 30 akrylaatti/maleaattikopolymeerit ovat tunnettuja materiaa-

leja, joita on kuvattu EP-patenttijulkaisussa 66 915, julkaistu 15. joulukuuta 1982, joka julkaisu sisällytetään tähän viitteenä.

5 Vielä eräs polymeerinen materiaali, jota voidaan lisätä, on polyetyleeniglykoli (PEG). PEG:llä voi olla dispergointiaineen ominaisuuksia samoin kuin se voi toimia savilian poisto/uudelleen saostumisen estoaineena. Tyypillinen moolimassa on näissä tarkoituksissa alueella noin 500 - noin 100 000, edullisesti noin 1 000 - noin 50 000, 10 edullisemmin noin 1 500 - noin 10 000.

Kirkaste

 Mitä tahansa optisia kirkasteita tai muita kirkasteita tai valkoisemmaksi tekeviä aineita, jotka ovat alan tuntijoille tuttuja, voidaan sisällyttää tämän keksinnön 15 mukaisiin pyykinpesuainekoostumuksiin.

 Pesuainekoostumuksissa käytettävän kirkasteen valinta riippuu joukosta eri tekijöitä, kuten pesuainetypistä, muiden pesuainekoostumuksessa läsnä olevien komponenttien luonteesta, pesuveden lämpötiloista, sekoituksen 20 määrästä, sekä pestävän materiaalin suhteesta pesualtaan kokoon.

 Kirkasteen tyyppi on myös riippuvainen puhdistettavan materiaalin, esim. puuvilla, synteettiset kuidut, jne., tyypistä. Koska useimpia pyykinpesuainekoostumuksia 25 käytetään puhdistamaan erilaisia tekstiilikuituja, tulisi pesuainekoostumusten sisältää kirkasteaineiden seosta, joka on tehokasta kuituseoksille, jotka sisältävät erilaisia kuituja. On luonnollisesti tarpeen, että tällaisen kirkasteseoksen yksittäiset komponentit ovat yhteensopivia. 30 via.

 Suuri valikoima optisia kirkasteita, jotka ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä, on kaupallisesti saatavilla, ja valinta on alan tuntijoiden harkinnan varassa. Kaupallisia optisia kirkasteita, jotka saattavat olla 35 käyttökelpoisia tässä keksinnössä, ovat, mutta ei vält-

tämättä näihin rajoittuen, johdannaiset stilbeenistä, pyratsoliinista, kumariinista, karboksyylihaposta, metiini-syaniineista, dibentsotiofeeni-5,5-dioksidista, atsoleista, 5- ja 6-rengasjäsenisistä heterosykleistä sekä muista
 5 sekalaisista aineista. Joitakin esimerkkejä tällaisista kirkasteaineista on kuvattu teoksessa "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, julkaisija John Wiley & Sons, New York (1982), joka kuvaus sisällytetään tähän viitteenä.

10 Stilbeenijohdannaisia, jotka voivat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, ovat, mutta ei välttämättä näihin rajoittuen, bis(triatsinyyli)aminostilbeenin johdannaiset; stilbeenin bisasyyliaminojohdannaiset; stilbeenin triatsolijohdannaiset; stilbeenin oksadiatsolijohdannaiset;
 15 stilbeenin oksatsolijohdannaiset; sekä stilbeenin styryylijohdannaiset.

Tiettyjä bis(triatsinyyli)aminostilbeenin johdannaisia, jotka voivat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, voidaan valmistaa 4,4'-diamiini-stilbeeni-2,2'-disulfonihaposta.
 20

Kumariinijohdannaisia, jotka voivat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, ovat, mutta ei välttämättä näihin rajoittuen, johdannaiset, jotka on substituoitu 3-asemaan, 7-asemaan, sekä 3- ja 7-asemiin.

25 Karboksyylihappojohdannaisia, jotka voivat olla käyttökelpoisia optisina kirkasteina tässä keksinnössä ovat, mutta ei välttämättä näihin rajoittuen, fumaarihappojohdannaiset; bentsoehappojohdannaiset; p-fenyleenibisakryylihappojohdannaiset; naftaleenidikarboksyylihappojohdannaiset;
 30 heterosyklisten happojen johdannaiset; sekä kanelihapon johdannaiset.

Kanelihapon johdannaiset, jotka voivat olla käyttökelpoisia optisina kirkasteina tässä keksinnössä, voidaan edelleen jakaa ryhmiin, joita ovat, mutta ei välttämättä
 35 näihin rajoittuen, kanelihappojohdannaiset, styryyliatso-

lit, styryyli-bentsosofuraanit, styryylioksadiatsolit, styryyliidiatsolit ja styryyliy-polyfenyyli, kuten on kuvattu Zahradnikin teoksen sivulla 77.

5 Styryyliatsolit voidaan edelleen jakaa styryyli-bentsoksatsoleihin, styryyli-imidatsoleihin ja styryyli-tiatsoleihin, kuten on kuvattu Zahradnikin teoksen sivulla 78. Edellytetään, että nämä kolme mainittua alaryhmää eivät välttämättä ole täydellinen luettelo alaryhmistä, joihin styryyliatsolit voidaan jakaa.

10 Vielä eräs optisten kirkasteiden, jotka saattavat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, luokka ovat dibentsotiofeeni-5,5-dioksidin johdannaiset, joita on kuvattu sivuilla 741 - 749 teoksessa "The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 3., sivut 737 - 750
15 (John Wiley & Son, Inc., 1962), joka kuvaus sisällytetään tähän viitteenä, ja niihin kuuluu 3,7-diaminodibentsotiofeeni-2,8-disulfonihappo-5,5-dioksidi.

Jo kuvattujen kirkasteaineiden lisäksi voivat yksittäiset sekalaiset aineet olla myös käyttökelpoisia kirkasteina. Esimerkkejä tällaisista sekalaisista aineista on
20 kuvattu Zahradnikin teoksen sivuilla 93 - 95, ja niitä ovat 1-hydroksi-3,6,8-pyreenitrisulfonihappo; 2,4-dimetoksi-1,3,5-triatsin-6-yyli-pyreeni; fenyyli-imidatsolonidi-sulfonihappo; sekä pyratsoliini-kinoliinin johdannaiset.

25 Muita esimerkkejä optisista kirkasteista, jotka voivat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, ovat ne, jotka on kuvattu Wixonin US-patentissa 4 790 856, 13. joulukuuta 1988, joka kuvaus sisällytetään tähän viitteenä. Näitä kirkasteaineita ovat Veronan PhorwhiteTM-sarjan kirkasteet. Muita tässä viitteessä kuvattuja kirkasteaineita
30 ovat: Tinopal UNPA, Tinopal CBS ja Tinopal 5BM; valmistaja Geigy; Arctic White CC ja Arctic White CWD, valmistaja Italiassa sijaitseva Hilton-Davis; 2-(4-styryyli-fenyyli)-2H-naftoli[1,2-d]triatsolit; 4,4'-bis(1,2,3-triatsol-2-yyli)-stilbeenit; 4,4'-bis(styryyli)bisfenyyli; sekä
35

y-aminokumariinit. Erityisiä esimerkkejä näistä kirkasteista ovat 4-metyyli-7-dietyyliaminokumariini; 1,2-bis-(bentsimidatsol-2-yyli)etyleenin; 1,3-difenyylifratsoliinit; 2,5-bis(bentsoksatsol-2-yyli)tiofeeni; 2-styryyli-
 5 naft[1,2-d]oksatsoli; sekä 2-(stilbene-4-yyli)-2H-nafto[1,2-d]triatsoli.

Vielä muita optisia kirkasteita, jotka saattavat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, ovat ne, joita on kuvattu Hamiltonin US-patentissa 3 646 015, päivätty 29.
 10 helmikuuta 1972, joka kuvaus sisällytetään tähän viitteeksi.

Vielä eräs ryhmä optisia kirkasteita, jotka voivat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, ovat atsolit, jotka ovat 5-rengasatomisten heterosyklisen johdannaisia. Nämä
 15 voidaan jakaa edelleen monoatsoleihin ja bisatsoleihin. Esimerkkejä monoatsoleista on kuvattu Kirk-Othmerin viitteessä.

Esimerkkejä bisatsoleista, jotka saattavat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, on kuvattu Kirk-Othmerin viitteessä.
 20

Vielä eräs kirkasteiden, jotka saattavat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä, ryhmä ovat 6-rengasatomisten heterosyklisen johdannaiset, joita on kuvattu Kirk-Othmerin viitteessä. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat
 25 kirkasteaineet, jotka on johdettu pyratsiinista ja kirkasteaineet, jotka on johdettu 4-aminonaftalamidista.

Muut ainekset

Laaja valikoima muita aineksia, jotka ovat käyttökelpoisia pesuainekoostumuksissa, voidaan sisällyttää tämän keksinnön mukaisiin koostumuksiin, käsittäen muut aktiiviset aineet, kantaja-aineet, hydrotroopit, työstöapua-
 30 aineet, väriaineet tai pigmentit, liuottimet nestemäisissä koostumuksissa jne.

Nestemäiset pesuainekoostumukset voivat sisältää
 35 vettä ja muita liuottimia kantaja-aineina. Matalan mooli-

massan primaariset tai sekundaariset alkoholit, esimerkiksi metanoli, etanoli, propanoli ja isopropanoli, ovat sopivia. Monohydriset alkoholit ovat edullisia pinta-aktiivisen aineen solubilitoimiseksi, mutta polyoleja, kuten
 5 niitä, jotka sisältävät 2 - noin 6 hiiliatomia ja noin 2 - noin 6 hydroksiryhmää (esim. propyleeniglykoli, etyleeniglykoli, glyseriini ja 1,3-propaanididioli) voidaan myös käyttää.

Tämän keksinnön mukaiset pesuainekoostumukset muodostetaan edullisesti sellaisiksi, että vesipohjaisissa
 10 puhdistusoperaatioissa käytön aikana pesuveden pH on välillä noin 6,5 - noin 11, edullisesti välillä noin 7,5 - noin 10,5. Nestemäisillä tuotekoostumuksilla pH on edullisesti välillä noin 7,5 - noin 9,5, edullisemmin välillä
 15 noin 7,5 - 9,0. Menetelmiä pH:n säätämiseksi suositelluille käyttötasoille ovat puskurien, emästen ja happojen käyttäminen, ja ne ovat alan tuntijoiden hyvin tietämiä.

Tämä keksintö tuottaa myös menetelmän alustojen, kuten kuitujen, kankaiden, kovien pintojen, jne. puhdistamiseksi kontaktoimalla mainittua alustaa pesuainekoostumuksella, joka sisältää alkyylibentseenisulfonaatti-pinta-aktiivista ainetta ja tämän keksinnön mukaisia polyhydroksirasvahappoamideja, missä alkyylibentseenisulfonaatin
 20 painosuhte polyhydroksirasvahappoamidiin on alueella noin 1:10 - noin 10:1, veden tai vesiliukoisen liuottimen (esim. primaaristen tai sekundaaristen alkoholien) läsnä ollessa. Puhdistumisen parantamiseksi käytetään edullisesti sekoitusta. Sopivia keinoja sekoituksen aikaansaamiseksi ovat hankaaminen käsin, edullisesti harjan tai muun
 25 puhdistusvälineen avulla, automaattiset pyykinpesukoneet, automaattiset tiskikoneet jne.

Edellä mainitussa menetelmässä voidaan käyttää hyväksi edullisempia pinta-aktiivisten aineiden painosuhteita, kuten tässä tekstissä on esitetty, samoin kuin hyödyntää
 35 vaahdonestoaineita, edullisia tai muita auttavia pin-

ta-aktiivisia aineita, sekä muita pesuaineiden lisäaineita.

Kokeellinen osa

Tässä on esimerkkinä menetelmä N-metyyli-1-deoksiglycityyllilauramidi-pinta-aktiivisen aineen valmistamiseksi käytettäväksi tässä keksinnössä. Vaikka alaa tunteva kemisti osaa muunnella laitteiston rakennetta, on eräs sopiva laitteisto tässä käytettäväksi kolmelitrainen neli-
 5 kaulakolvi, johon on kiinnitetty moottorikäyttöinen lapasekoitin ja lämpömittari, jonka pituus on riittävä, jotta se koskettaa reaktioainetta. Kolvin muihin kahteen kaulaan on kiinnitetty typpihuuhtelulinja ja suuriaukkoinen sivuputki (varoitusta: suuriaukkoinen sivuputki on tärkeä erit-
 10 täin nopean metanolin kehittymisen tapauksessa), johon on kiinnitetty tehokas kondenssikeräyslaite ja alipaineulos-
 15 tulo. Viimeksi mainittu on yhdistetty typpihanaan ja alipainemittariin, sitten aspiraattoriin ja loukkuun. Reaktioseoksen lämmittämiseen käytetään 500 watin sähkölämmityshaudetta, jossa on säädettävä lämpötilansäätäjä ("Variac") ja se on asetettu siten laboratorionosturille, että
 20 sitä voidaan helposti nostaa tai laskea reaktion lämpötilan säätämiseksi myös täten.

Kolviin pantiin N-metyyliglukamiinia (195 g, 1,0 mol, Aldrich, M4700-0) ja metyyllilauraattia (Procter &
 25 Gamble CE 1270, 220,9 g, 1,0 mol). Kiintoaine/nesteseosta lämmitettiin sekoittaen typpihuuhtelun alaisena sulan muodostamiseksi (noin 25 minuuttia). Kun sulan lämpötila saavutti 145 °C, lisättiin katalyytti (vedetöntä jauhattua natriumkarbonaattia, 10,5 g, 0,1 mol, J.T. Baker). Typpi-
 30 huuhtelu katkaistiin ja aspiraattori ja typpihana säädettiin siten, että saatiin 16,9 kPa:n alipaine. Tästä pisteestä lähtien reaktion lämpötila pidettiin 150 °C:ssa säätämällä Variacia ja/tai nostamalla tai laskemalla sähköhaudetta.

Seitsemän minuutin kuluttua havaittiin ensimmäiset metanolikuplat reaktioseoksen pinnassa. Pian tätä seurasi voimakas reaktio. Metanolia tislattiin pois, kunnes sen muodostumisnopeus aleni. Alipaine säädettiin niin, että
 5 saatiin noin 33,8 kPa:n alipaine. Alipainetta lisättiin suurin piirtein seuraavasti (kPa minuutissa) 33,8 3:ssa, 67,6 7:ssä, 84,5 10:ssä. 11 kuluttua metanolin kehittymisen alkamisesta lämmittäminen ja sekoittaminen lopetettiin ja samalla tapahtui hieman vaahtoamista. Tuote jäädytettiin ja se kiinteytyi.
 10

Seuraavat esimerkit on tarkoitettu esittelemään tämän keksinnön mukaisia koostumuksia, mutta niitä ei välttämättä ole tarkoitettu rajoittamaan tai muuten määrittämään tämän keksinnön suojapiiriä mainitun suojapiirin ollessa määriteltynä jäljempänä olevilla patenttivaatimuksilla.
 15

Esimerkit 1 - 6

Nämä alla olevat esimerkit esittävät koostumuksia, jotka sisältävät alkyylibentseenisulfonaatteja ja polyhydroksirasvahappoamideja, pesulämpötiloihin, jotka ovat yli
 20 noin 50 °C.

Perusrae	1	2	3
25 Lineaarinen C ₁₂ -alkyylibentseenisulfonaatti	5,9	3,0	4,5
N-metyyli-N-1-deoksiglusityylilauramidi		7,0	
30 C ₁₆₋₁₈ -alkyyli-sulfaatti	2,5	2,5	2,5
Zeoliitti	20,9	20,0	20,5
Polyakrylaatti (4500 MW)	3,9	3,9	3,9
35 Natriumkarbonaatti	12,7	16,0	12,7
Vesi ja muut aineet	8,1	8,2	8,7

Sekoitetaan ja päälle sumutetaan

5	N-metyyli-N-1-deoksiglusi- tyylikookosamidi	5,6		
	N-metyyli-N-1-deoksiglusi- tyylitalirasva-amidi	4,0		
10	Muut aineet (täytesuolat, kirkaste, entsyymi, pus- kuri, zeoliitti tai muu builderi jne.)	<u>40,4</u> 100,0	<u>39,4</u> 100,0	<u>43,2</u> 100,0
15	Esimerkit 1 - 3 esittävät standarditiheyksisiä ras- kaskäyttöön tarkoitettuja rakeisia pesuainekoostumuksia pesulämpötiloihin, jotka ovat edullisesti välillä noin 50 - noin 95 °C, pitoisuuksissa noin 8 000 ppm pesuveden painosta. Koostumukset valmistettiin sumutuskuivaamalla			
20	slurria perusrakeiden aineksista noin 10 - 13 %:n kosteu- teen, lisäämällä muut kuivat jauhetut aineet, kuten val- kaisuaine, aktivaattorit ja muut lisäaineet, ja sumutta- malla päälle nesteet, kuten hajuste, ei-ioniset aineet tai vaahdonestoainenesteet.			
25	Perusrae	4	5	6
	C ₁₆₋₁₈ -alkyyli-sulfaatti	2,4	2,4	2,4
30	Lineaarinen C ₁₂ -alkyyli- bentseenisulfonaatti	4,6	4,6	7,6
	C ₁₆₋₁₈ -alkyylietoksy- laatti (11 mol)	1,1	1,1	1,1
35	zeoliitti	22,0	24,0	21,3
	Akrylaatti/maleaattiko- polymeeri (60 000 MW)	4,3	5,6	4,3
40	Vesi ja muut aineet	9,4	9,2	10,1

Sekoitus

	N-metyyli-N-1-deoksiglusi- tyylikookosamidi		7,0	
5	N-metyyli-N-1-deoksiglusi- tyylitalirasva-amidi	7,0		4,0
	Natriumsitraatti	8,0		8,0
10	Natriumkarbonaatti	17,5	17,3	17,5
	Natriumsilikaatti (1,6r)	3,5	3,0	3,5
15	Muut aineet (täytesuolat, kirkaste, entsyymi, pus- kuri, zeoliitti tai muu builderi jne.)	19,3	24,8	19,4
	Sumutus			
20	Hajuste	0,4	0,4	0,4
	Silikonineste	0,5	0,5	0,5
		<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

25

Esimerkkien 4 - 6 koostumuksia käytetään edullises-
ti pitoisuuksissa noin 6 000 ppm pesuveden painosta, läm-
pötilassa noin 50 - 95 °C. Nämä koostumukset valmistettiin
muodostamalla perusrakeiden aineksista slurry ja sumutta-
30 malla noin 9 %:n kosteuspitoisuuteen. Loput kuivat ainek-
set lisättiin sekoittamalla, mitä seurasi nestemäisten ai-
nesten lisääminen sumuttamalla.

Esimerkit 7 - 9

Nämä esimerkit esittävät raskaskäyttöön tarkoitet-
35 tuja nestemäisiä pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät
polyhydroksirasvahappoamia ja alkyylibentseenisulfonaat-
teja.

	Perusrae	7	8	9
5	Lineaarinen C ₁₂ -alkyyli- bentseenisulfonaatti	12,8	12,8	10,0
	C ₁₂₋₁₄ -alkyyli-sulfaatti	1,8	1,8	
10	C ₁₂₋₁₄ -alkyylietoksy- laatti (7 mol)			1,6
	N-metyyli-N-1-deoksiglu- sityyli-kookosamidi		8,4	6,5
15	N-metyyli-N-1-deoksiglu- sityyli-oleamidi	8,4		
	Oleiinihappo	1,8	1,8	4,0
20	Sitruunahappo	4,1	4,1	9,0
	Dodekyylimieripihkahappo	11,1	11,1	5,0
	Silikoniöljy	0,5	0,5	0,3
25	Muut aineet (liuottimet, entsyymit, kirkasteet, stabilointiaineet, pus- kuri jne.)	14,6	14,6	15,8
30	Vesi	<u>45,0</u> 100,0	<u>45,0</u> 100,0	<u>47,8</u> 100,0

Esimerkit 7 - 9 valmistettiin yhdistämällä ei-vesi-
pohjaiset liuottimet, vesipohjaiset pinta-aktiivisten ai-
neiden pastat tai liuokset, sulatetut rasvahapot, vesipoh-
jaiset liuokset polykarboksylaattibuildereista ja muista
suoloista, vesipohjainen etoksyloitu tetraetyleenipenta-
amiini, puskurointiaineet, lipeä ja loput vedestä. pH sää-
dettiin käyttäen joko sitruunahapon tai natriumhydroksidin
liuosta pH-arvoon noin 8,5. pH:n säätämisen jälkeen lisät-
tiin loput ainekset, kuten lianirrotusaineet, entsyymit,
väriaineet, ja hajuste, ja seosta sekoitettiin, kunnes
saatiin aikaan yksi faasi.

Esimerkki 10

Vaihtoehtoinen menetelmä tässä käytettävien poly-
hydroksirasvahappoamidien valmistamiseksi on seuraavanlai-

nen. Käytettiin reaktioseosta, joka sisälsi 84,87 g rasvahapon metyyliesteriä (lähde: Procter & Gamble methyl ester CE1270), 75 g N-metyyli-D-glukamiinia (lähde: Aldrich Chemical Company M4700-0), 1,04 g natriummetoksidia (lähde: Aldrich Chemical Company 16,499-2), sekä 68,51 g metyylialkoholia. Reaktioastia koostui tavanomaisesta palautusjäähdytyskeittoasetelmasta, johon oli kiinnitetty kuivausputki, jäähdytin ja sekoitussauva. Tässä menettelyssä N-metyyliglukamiini yhdistettiin metanolin kanssa sekoittamalla argonkaasussa ja lämmitys aloitettiin hyvin sekoittaen (sekoitussauva; palautusjäähdytys). 15 - 20 minuutin kuluttua, kun liuos oli saavuttanut halutun lämpötilan, lisättiin esteri ja natriummetoksidikatalyytti. Näytteitä otettiin jaksoittaisesti reaktion kulun seuraamiseksi, mutta havaittiin, että liuos oli täysin kirkas 63,5 minuutin kuluttua. Pääteltiin, että reaktio oli itse asiassa lähes täydellinen sillä hetkellä. Reaktioseosta pidettiin palautusjäähdytyksessä 4 tunnin ajan. Metanolin poistamisen jälkeen erotettu raakatuote painoi 156,16 g. Alipaineuivauksen ja puhdistuksen jälkeen saatiin kokonaissaannoksi 106,92 grammaa puhdistettua tuotetta. Prosentuaalisia saantoja ei kuitenkaan laskettu tämän perusteella, koska säännöllinen näytteiden ottaminen koko reaktion etenemisajan tekee prosentuaalisen kokonaissaannon arvon merkityksettömäksi. Reaktio voidaan suorittaa 80 ja 90 %:n reagenssipitoisuuksilla jopa 6 tunnin ajoilla ja saada tuotteita äärimmäisen vähäisellä sivutuotteiden muodostuksella.

Seuraavaa ei ole tarkoitettu tämän keksinnön rajoittamiseksi, vaan yksinkertaisesti edelleen kuvaamaan tämän teknologian muita näkökulmia, jotka valmistaja voi ottaa huomioon valmistettaessa suurta valikoimaa pesuainekoostumuksia käyttäen polyhydroksirasvahappoamideja.

On helposti havaittavissa, että polyhydroksirasvahappoamidit ovat, johtuen niiden amidisidoksen luonteesta,

alttiita epästabiilisuudelle erittäin emäksisissä tai erittäin happamissa olosuhteissa. Vaikka jonkin verran hajoamista voidaan sallia, on edullista, että näitä materiaaleja ei altisteta pH-arvoille, jotka ovat yli noin 11, edullisesti 10, eikä alle noin 3, tarpeettoman pitkiksi ajoiksi. Lopullisen tuotteen pH (nesteet) on tyypillisesti 7,0 - 9,0.

Polyhydroksirasvahappoamidien valmistuksen aikana on tyypillisesti tarpeen ainakin osittain neutraloida amidisidoksen muodostamiseen käytettävä emäksinen katalyytti. Vaikka tähän tarkoitukseen voidaankin käyttää mitä tahansa happoa, havaitsee pesuaineen valmistaja, että on yksinkertaista ja helppoa käyttää happoa, joka tuottaa anionin, joka on muutoin hyödyllinen ja toivottava lopullisessa pesuainekoostumuksessa. Esimerkiksi sitruunahappoa voidaan käyttää neutralointitarkoitukseen ja syntyvä sitraatti-ioni (noin 1 %) saa jäädä noin 40-%:iseen polyhydroksirasvahappoamidislurryyn ja se voidaan pumpata pesuaineen valmistusprosessin myöhempiin valmistusvaiheisiin. Sellaisten materiaalien, kuten oksidisukkinaatin, nitrilotriasetaatin, etyleenidiamiinitetra-asetaatin, tartraatti/sukkinaatin ja vastaavien happomuotoja voidaan käyttää samalla tavoin.

Polyhydroksirasvahappoamidit, jotka on johdettu kookospähkinän alkyyliirasvahapoista (pääasiassa C_{12-14}) ovat liukoisempia kuin niitä vastaavat talialkyyliomuodot (pääasiassa C_{16-18}). Tämän mukaan C_{12-14} -materiaalit ovat jonkin verran helpompia valmistaa nestemäisiksi koostumuksiksi, ja ne ovat helpommin liukenevia kylmävesipesualtaissa. C_{16-18} -materiaalit ovat kuitenkin myös melko käyttökelpoisia, erityisesti olosuhteissa, joissa käytetään lämmintä tai kuumaa pesuvettä. Itse asiassa C_{16-18} -materiaalit voivat olla parempia peseviä pinta-aktiivisia aineita kuin vastaavat C_{12-14} -muodot. Edellä olevan mukaisesti valmistaja voi haluta tasapainottaa valmistuksen helppouden ja suori-

tuskyvyn valitessaan tiettyä polyhydroksirasvahappoamidia käytettäväksi halutussa koostumuksessa.

Havaitaan myös, että polyhydroksirasvahappoamidien liukoisuutta voidaan lisätä sisällyttämällä tyydyttymättömiä ja/tai haaroittuneita kohtia rasvahappo-osaan. Näin ollen sellaiset materiaalit, kuten polyhydroksirasvahappoamidit, jotka on johdettu oleiinihaposta ja isosteariinihaposta, ovat liukoisempia kuin vastaavat n-alkyyliomuodot.

Samalla tavoin on sellaisten polyhydroksirasvahappoamidien, jotka on valmistettu disakkarideista, trisakkarideista jne., liukoisuus tavallisesti suurempi kuin niitä vastaavien monosakkarideista johdettujen materiaalien. Tästä korkeammasta liukoisuudesta voi olla erityistä apua muodostettaessa nestemäisiä koostumuksia. Lisäksi sellaiset polyhydroksirasvahappoamidit, joissa polyhydroksiryhmä on johdettu maltoosista, näyttävät toimivan erityisen hyvin pesuaineina käytettäessä yhdessä tavanomaisten alkyylibentseenisulfonaatti ("LAS") -pinta-aktiivisten aineiden kanssa. Vaikka tarkoitus ei ole rajoittua tähän teoriaan, näyttää siltä, että yhdistelmä LAS:sta ja polyhydroksirasvahappoamideista, jotka on johdettu korkeammista sakkariideista, kuten maltoosista, aiheuttaa huomattavan ja odottamattoman alentumisen faasien välisessä jännityksessä vesipohjaisissa väliaineissa, siten parantaen nettopesutehokkuutta. (Maltoosista johdetun polyhydroksirasvahappoamidin valmistusta käsitellään jäljempänä.)

Polyhydroksirasvahappoamideja ei voida valmistaa ainoastaan puhdistetuista sokereista, vaan myös hydrolysoiduista tärkkelyksistä, esim. maissitärkkelyksestä, perunatärkkelyksestä tai mistä tahansa sopivasta kasviperäisestä tärkkelyksestä, joka sisältää valmistajan haluaa mono-, di- jne. sakkaridia. Tämä on erityisen tärkeää taloudellisesta näkökulmasta. Näin ollen "suuren glukoosipitoisuuden" maissisiirappia, "suuren maltoosipitoisuuden" maissisiirappia jne. voidaan käyttää helposti ja taloudel-

lisesti. Delignifioitu, hydrolysoitu selluloosasulppu voi myös olla raaka-ainelähteenä polyhydroksirasvahappoamideille.

Kuten edellä huomautettiin, ovat korkeammista sakkarideista, kuten maltoosista, laktoosista, jne. johdetut polyhydroksirasvahappoamidit liukoisempia kuin vastaavat glukoosipohjaiset yhdisteet. Lisäksi näyttää siltä, että liukoisemmat polyhydroksirasvahappopolyamidit voivat auttaa solubilitoimaan vastaavia vähemmän liukoisia aineita vaihtelevassa määrin. Tämän mukaisesti valmistaja saattaa päätyä sellaisen raaka-aineen käyttöön, joka koostuu esimerkiksi korkean glukoosipitoisuuden maissisiirapista, mutta valita siirapin, joka sisältää pienen osuuden maltoosia (esim. 1 % tai enemmän). Saatavalla polyhydroksirasvahappojen seoksella on yleensä edullisemmat liukoisuusominaisuudet laajemmalla lämpötila- ja pitoisuusalueella kuin "puhtaasti" glukoosipohjaisella polyhydroksirasvahappoamidilla. Näin ollen sokeriseosten käyttöön puhtaiden sokerireagenssien sijasta liittyvien mahdollisten taloudellisten etujen lisäksi polyhydroksirasvahappoamidit, jotka on valmistettu sokeriseoksista, voivat tarjota erittäin huomattavia etuja suhteessa ominaisuuksiin ja/tai valmistuksen helppouteen. Joissakin tapauksissa saatetaan kuitenkin huomata jonkin verran alenemista rasvanpoisto-ominaisuuksissa (astioiden pesu) rasvahappomaltamidipitoisuuksilla yli noin 25 % ja jonkin verran vaahdotamisen alenemista yli noin 33 %:lla (mainitut prosenttiosuudet ovat maltamidiperäisen polyhydroksirasvahappoamidin osuuksia suhteessa seoksen glukoosiperäiseen polyhydroksirasvahappoamidiin). Tämä voi jonkin verran vaihdella riippuen rasvahappo-osan ketjun pituudesta. Tällöin tyyppillisesti valmistaja, joka päätyy tällaisten seosten käyttöön, saattaa havaita edulliseksi valita sellaisia polyhydroksirasvahappoamidiseoksia, jotka sisältävät mono-

sakkarideja (esim. glukoosia) suhteessa di- ja korkeampiin sakkarideihin (esim. maltoosiin) noin 4:1 - noin 99:1.

Edullisten, syklisoitumattomien polyhydroksirasvahappoamidien valmistaminen rasvaestereistä ja N-alkyyli-
 5 lyoleista voidaan suorittaa alkoholiliuottimissa lämpöti-
 loissa noin 30 - 90 °C, edullisesti noin 50 - 80 °C. Nyt
 on määritetty, että esimerkiksi nestemäisten pesuaineiden
 valmistajalle saattaa olla helpointa suorittaa tällaiset
 10 prosessit 1,2-propyleeniglykoliliuottimessa, koska tätä
 glykoliliuotinta ei tarvitse täysin poistaa reaktiotuot-
 teesta ennen käyttöä lopullisessa pesuainekoostumuksessa.
 Samalla tavoin esimerkiksi kiinteiden, tyyppillisesti ra-
 keisten, pesuainekoostumusten valmistaja saattaa havaita
 helpoimmaksi suorittaa prosessi 30 - 90 °C:ssa liuottimis-
 15 sa, jotka käsittävät etoksyloidut alkoholit, kuten etoksy-
 loidut (EO 3-8) C₁₂₋₁₄-alkoholit, kuten ne, joita on saata-
 villa nimellä NEODOL 23 EO 6,5 (Shell). Kun tällaisia
 etoksylaatteja käytetään, on edullista että ne eivät si-
 sällä huomattavia määriä etoksyloitumattomia alkoholia, ja
 20 edullisimmin ne eivät sisällä huomattavia määriä monoetok-
 syloitua alkoholia. ("T-merkintä".)

Vaikka menetelmät polyhydroksirasvahappoamidien
 valmistamiseksi itsessään eivät muodosta osaa tästä kek-
 sinnöstä, voi valmistaja ottaa huomioon myös muita poly-
 25 hydroksirasvahappoamidien synteesejä, kuten seuraavassa
 kuvataan.

Tyypillisesti teollisen mittakaavan järjestys edul-
 listen asyklisen polyhydroksirasvahappoamidien valmista-
 miseksi käsittää: Vaiheen 1 - N-alkyyli-
 30 johdannaisen valmistaminen halutusta sokerista tai soke-
 riseoksesta muodostamalla addukti N-alkyyliamiinista ja
 sokerista, mitä seuraa reaktio vedyn kanssa katalyytin
 läsnä ollessa; tätä seuraa vaihe 2 - edellä mainitun poly-
 hydroksiamiinin annetaan reagoida edullisesti rasvaesterin
 35 kanssa amidisidoksen muodostamiseksi. Vaikka suuri vali-

koima N-alkyyllipolyhydroksiamiineja, jotka ovat käyttökel-
poisia reaktiojärjestyksen vaiheessa 2, voidaan valmistaa
erilaisilla alalla kuvatuilla menetelmillä, on seuraava
menetelmä helppo ja siinä käytetään hyväksi raaka-aineena
5 taloudellista sokerisiirappia. Edellytetään, että parhai-
den tulosten aikaansaamiseksi käytettäessä tällaisia sii-
rappiraaka-aineita, valmistajan tulee valita sellaisia
siirappeja, jotka ovat väriltään melko vaaleita tai edul-
lisesti lähes värittömiä ("veden valkoisia").

10 **N-alkyyllipolyhydroksiamiinin valmistaminen kasvipe-
räisestä sokerisiirapista**

I. Adduktin muodostaminen - Seuraava on standardi-
menetelmä, jossa noin 420 g:n noin 55-%:ista glukoosi-
liuosta (maissisiirappia - noin 231 g glukoosia - noin
15 1,28 mol), jonka Gardner-väri on alle 1, annetaan reagoida
noin 119 g:n noin 50-%:ista metyyliamiinin (59,5 g metyy-
liamiinia - 1,92 mol) liuosta kanssa. Metyyliamiinin (MMA)
liuosta huuhdellaan ja sitä suojataan N_2 :lla ja se on jääh-
dytettynä noin 10 °C:seen tai sen alapuolelle. Maissisii-
20 rappia huuhdellaan ja suojataan N_2 :lla lämpötilassa noin
10 - 20 °C. Maissisiirappi lisätään hitaasti MMA-liuokseen
ilmoitetussa reaktiolämpötilassa kuten on esitetty. Gard-
ner-väri on mitattu ilmoitettuna likimääräisinä aikoina,
jotka on ilmoitettu minuutteina.

25

Taulukko 1

	Aika minuutteina	10	30	60	120	180	240
	Reaktion LPT °C	Gardner-väri (likiarvo)					
30	0	1	1	1	1	1	1
	20	1	1	1	1	1	1
	30	1	1	2	2	4	5
	50	4	6	10	-	-	-

Kuten edellä annetuista arvoista voidaan nähdä, on
35 adduktin Gardner-väri paljon huonompi, kun lämpötila nos-

tetaan yli noin 30 °C:seen ja noin 50 °C:ssa aika, jonka adduktilla Gardner-väriin arvo alle 7 on ainoastaan noin 30 minuuttia. Pitempiä reaktio- ja/tai pitoaikoja varten lämpötilan tulisi olla alle noin 20 °C. Gardner-väriin tulisi olla alle noin 7, ja edullisesti alle noin 4 hyvän värisellä glukamiinilla.

Kun adduktin muodostamisessa käytetään alempia lämpötiloja, aikaa, joka kuluu siihen, että saavutetaan pääosin adduktin tasapainopitoisuus, voidaan lyhentää käyttämällä suurempia amiini-sokerisuhteita. Esitetyllä amiinin moolisuhteella sokeriin 1,5:1 tasapaino saavutetaan noin 2 tunnissa reaktiolämpötilassa noin 30 °C. Moolisuhteessa 1,2:1 samoissa olosuhteissa aika on ainakin noin 3 tuntia. Hyvän väriin vuoksi yhdistelmä amiini:sokerisuhde; reaktiolämpötila; reaktioaika valitaan siten, että saavutetaan pääosin tasapainopitoisuus, esim. yli noin 90 %, edullisesti yli noin 95 %, vielä edullisemmin yli noin 99 %, perustuen sokerin määrään, ja väri, joka on alle noin 7, edullisesti alle noin 4, edullisemmin alle noin 1, adduktissa.

Käyttäen edellä kuvattua menetelmää reaktiolämpötiloilla alle noin 20 °C ja maissisiirapeilla, joilla on erilaisia Gardner-värejä, kuten esitetty, on MMA-adduktin väri (pääosin tasapainon saavuttamisen jälkeen noin 2 tunnin kuluttua) seuraava.

Taulukko 2

		Gardner-väri (likiarvo)						
	Maissisiirappi	1	1	1	1+	0	0	0+
30	Addukti	3	4/5	7/8	7/8	1	2	1

Kuten edellä olevasta voidaan nähdä, on lähtöaineenä olevan sokerimateriaalin oltava erittäin lähellä väritöntä, jotta saadaan jatkuvasti adduktia, joka on hyväksyttävää. Kun sokerin Gardner-väri on noin 1, on addukti

joskus hyväksyttävää ja joskus ei-hyväksyttävää. Kun Gardner-väri on yli 1, ei saatava addukti ole hyväksyttävää. Mitä parempi on sokerin alkuperäinen väri, sitä parempi on myös adduktin väri.

- 5 II. Vetyreaktio - Edellä saatua adduktia, jonka Gardner-väri on 1 tai sen alle, hydrataan seuraavalla menettelytavalla.

Noin 539 g adduktia vedessä ja noin 23,1 g United Catalyst G49B Ni -katalyyttiä lisättiin yhden litran autoklaaviin ja huuhdeltiin kaksi kertaa 13,8 MPa vedyllä 10 20 °C:ssa. Vetyaine nostettiin 96,5 MPa:iin ja lämpötila nostettiin noin 50 °C:seen. Sitten paine nostettiin noin 110 MPa:iin ja lämpötila pidettiin noin 50 - 55 °C:ssa noin kolmen tunnin ajan. Tässä vaiheessa tuote oli noin 15 95-%:isesti hydrautunut. Sitten lämpötila nostettiin noin 85 °C:seen noin 30 minuutiksi ja reaktioseos dekantoitiin ja katalyytti suodatettiin pois. Tuote oli veden poistamisen ja MMA:n haihduttamisen jälkeen noin 95-%:ista N-metyylyglukamiinia, valkeaa jauhetta.

20 Edellä oleva menettely toistettiin noin 23,1 g:lla Raney-Ni-katalyyttiä seuraavin muutoksin. Katalyytti pestiin kolme kertaa ja reaktoria, katalyytin ollessa reaktorissa, huuhdeltiin kahdesti 13,8 MPa vedyllä ja reaktori paineistettiin H₂:lla 110 MPa:iin kahdeksi tunniksi, paine 25 alennettiin yhden tunnin aikana, ja reaktori paineistettiin uudelleen 110 MPa:iin. Sitten addukti pumpattiin reaktoriin, joka oli 13,8 MPa:n paineessa ja 20 °C:n lämpötilassa, ja reaktoria huuhdeltiin 13,8 MPa:n vedyllä ja niin edelleen, kuten edellä.

30 Saatu tuote oli kummassakin tapauksessa yli noin 95-%:ista N-metyylyglukamiinia; siinä oli alle noin 10 ppm Ni perustuen glukamiiniin; ja sen liuoksen väri oli alle noin 2 Gardnerin asteikolla.

35 Raaka N-metyylyglukamiini oli väriltään stabiilia noin 140 °C:seen asti lyhyillä altistamisajoilla.

On tärkeää, että käytetään hyvää adduktia, jossa on matala sokeripitoisuus (alle noin 5 %, edullisesti alle noin 1 %) ja hyvä väri (alle noin 7, edullisesti alle noin 4 Gardner-asteikolla, edullisemmin alle noin 1).

5 Toisessa reaktiossa addukti valmistettiin lähtemälä noin 159 g:sta noin 50-%:ista metyyliamiinia vedessä, jota huuhdeltiin ja suojattiin N_2 :lla noin 10 - 20 °C:ssa. Noin 330 g:sta noin 70-%:ista maissisiirappia (lähes vedenkirkasta) poistettiin kaasut N_2 :lla noin 50 °C:ssa ja se
10 lisättiin hitaasti metyyliamiiniliuokseen lämpötilassa, joka oli alle noin 20 °C. Liuosta sekoitettiin noin 30 minuutin ajan, jolloin saatiin noin 95-%:ista adduktia, joka oli erittäin vaaleankeltainen liuos.

Noin 190 g adduktia vedessä ja noin 9 g United
15 Catalyst G49B Ni -katalyyttiä lisättiin 200 ml:n autoklaaviin ja huuhdeltiin kolme kertaa vedyllä noin 20 °C:ssa. Vetyaine nostettiin 13,8 MPa:iin ja lämpötila nostettiin noin 50 °C:seen. Sitten paine nostettiin noin 17,2 MPa:iin ja lämpötila pidettiin noin 50 - 55 °C:ssa
20 noin kolmen tunnin ajan. Tuotteen, joka oli tässä vaiheessa noin 95-%:isesti hydrautunut, lämpötila nostettiin noin 85 °C:seen noin 30 minuutiksi ja tuote oli veden poistamisen ja haihduttamisen jälkeen noin 95-%:ista N-metyyliglukamiinia, valkeaa jauhetta.

25 On myös tärkeää minimoida kontakti adduktin ja katalyytin välillä, kun H_2 -paine on alle noin 69 MPa, jotta minimoitaisiin glukamiinin Ni-pitoisuus. Nikkelipitoisuus N-metyyliglukamiinissa oli noin 100 ppm verrattuna edellisen reaktion arvoon 10 ppm.

30 Seuraavat reaktiot H_2 :n kanssa suoritettiin reaktion lämpötilan vaikutusten arvioimiseksi suoraan.

Käytettiin 200 ml:n autoklaavia seuraten tyypillisiä menettelytapoja, jotka olivat samanlaisia kuin edellä esitettiin, adduktin valmistamiseksi ja vetyreaktion suorittamiseksi erilaisissa lämpötiloissa.
35

Addukti käytettäväksi glukamiinin valmistuksessa valmistettiin yhdistämällä noin 420 g noin 55-%:ista glukosia (maissisiirappi) liuoksena (231 g glukosia; 1,28 mol) (liuos oli valmistettu käyttäen 99DE-maissisiirappia CarGilliltä, liuoksen Gardner-väri oli alle 1) ja noin 119 g 50-%:ista metyyliamiinia (59,5 g MMA; 1,92 mol) (Air Products).

Reaktion menettelytapa oli seuraava:

1. Lisää noin 119 g 50-%:ista metyyliamiiniliuosta N_2 -huuhdeltuun reaktoriin, suojaa N_2 :lla ja jäähdytä alle noin 10 °C:seen.

2. Kaasuta ja/tai huuhtelee 55-%:ista maissisiirappiliuosta 10 - 20 °C:ssa N_2 :lla hapen poistamiseksi liuoksesta.

3. Lisää hitaasti maissisiirappiliuos metyyliamiiniliuokseen ja pidä lämpötila alle noin 20 °C:ssa.

4. Kun kaikki maissisiirappiliuos on lisätty, sekoita noin 1 - 2 tunnin ajan.

Addukti käytetään vetyreaktiossa heti valmistuksen jälkeen, tai sitä varastoidaan matalassa lämpötilassa liisähoajamisen estämiseksi.

Glukamiiniadduktin vetyreaktiot suoritettiin seuraavasti:

1. Lisää noin 134 g adduktia (väri alle noin 1 Gardner-asteikolla) ja noin 5,8 g G49B-nikkeliä 200 ml:n autoklaaviin.

2. Huuhtelee reaktioseosta noin 13,8 MPa:n H_2 :lla kahdesti noin 20 - 30 °C:ssa.

3. Paineista H_2 :lla noin 27,6 MPa:iin ja nosta lämpötila noin 50 °C:seen.

4. Nosta paine noin 34,5 MPa:iin, anna reagoida noin 3 tunnin ajan. Pidä lämpötila noin 50 - 55 °C:ssa. Ota näyte 1.

5. Nosta lämpötila noin 85 °C:seen noin 30 minuutiksi.

6. Dekantoi ja suodata Ni-katalyytti pois. Ota näyte 2.

Olosuhteet vakiolämpötilareaktioille:

1. Lisää noin 134 g adduktia ja noin 5,8 g G49B-nikkeliä 200 ml:n autoklaaviin.

2. Huuhtelee noin 13,8 MPa:n H_2 :lla kahdesti matalassa lämpötilassa.

3. Paineista H_2 :lla noin 27,6 MPa:iin ja nosta lämpötila noin 50 °C:seen.

4. Nosta paine noin 34,5 MPa:iin, anna reagoida noin 3,5 tunnin ajan. Pidä lämpötila ilmoitetussa arvossa.

6. Dekantoi ja suodata Ni-katalyytti pois. Näyte 3 on noin 50 - 55 °C:ssa; näyte 4 on noin 75 °C:ssa; ja näyte 5 on noin 85 °C:ssa. (Reaktion aika noin 85 °C:ssa on noin 45 minuuttia.)

Kaikki ajot antoivat samanlaisen puhtauden N-metyyli-glukamiinille (noin 94 %); ajojen Gardner-värit olivat samanlaisia heti reaktion jälkeen, mutta ainoastaan kaksivaiheinen lämpökäsittely antoi hyvän värin stabiilisuuden; ja 85 °C:n reaktio antoi hieman väriä välittömästi reaktion jälkeen.

Esimerkki 11

N-metyylimaltamiinin tali (kovetettu) rasvahappoamidin valmistaminen käytettäväksi tämän keksinnön mukaisissa pesuainekoostumuksissa, tapahtui seuraavasti.

Vaihe 1 - Reagenssit: Maltoosimonohydraatti (Aldrich, erä 01318KW); metyyliamiini (40 paino-% vedessä) (Aldrich, erä 03325TM); Raney-nikkeli. 50 % slurry (UAD 52-73D, Aldrich, erä 12921LW).

Reagenssit pantiin lasiastiaan (250 g maltoosia, 428 g metyyliamiiniliuosta, 100 g katalyyttislurra - 50 g Raney-nikkeliä) ja sijoitettiin 3 l:n keinuvaan autoklaaviin, joka oli huuhdeltu typellä (3 x 34,4 MPa) ja vedyllä (2 x 34,4 MPa) ja keinutettiin H_2 :ssa huoneenlämpötilassa viikonlopun yli lämpötilan vaihdellessa välillä 28 -

50 °C. Raaka reaktioseos suodatettiin alipaineella 2 kertaa mikrolasikuitusuodattimen, jossa oli silikageelitulppa, läpi. Suodos konsentroitiin viskoosiksi materiaaliksi. Veden jäännökset poistettiin atseotrooppina liuottamalla materiaali metanoliin ja poistamalla metanoli/vesi pyöröhaihduttimessa. Lopullinen kuivaus suoritettiin voimakkaassa alipaineessa. Raakatuote liuotettiin palautusjäähdytyksellä kiehuvaan metanoliin, suodatettiin, jäähdytettiin uudelleen kiteyttämiseksi, suodatettiin ja suodatinkakku kuivattiin alipaineessa 35 °C:ssa. Tämä on erä nro 1. Suodosta konsentroitiin, kunnes saostuma alkoi muodostua, ja sitä säilytettiin jääkaapissa yön yli. Kiintoaine suodatettiin ja kuivattiin alipaineessa. Tämä on erä nro 2. Suodos konsentroitiin jälleen puoleen tilavuudesta ja suoritettiin uudelleenkiteytys. Muodostui erittäin vähän saostumaa. Lisättiin pieni määrä etanolia ja liuos jätettiin pakastimeen viikonlopuksi. Kiintoaine suodatettiin ja kuivattiin alipaineessa. Yhdistetyt kiintoaine-erät koostuvat N-metyylimaltamiinista, jota käytettiin kokonaissynteesin vaiheessa 2.

Vaihe 2 - Reagenssit: N-metyylimaltamiini (vaiheesta 1); kovetetut talimetyyliesterit; natriummetoksidi (25 % metanolissa); absoluuttinen metanoli (liuotin); mahdollisuhde amiini:esteri 1:1; katalyyttimäärä alussa 10 mol-% (w/r maltamiinia), nostettiin 20 mol-%:iin; liuotinmäärä 50 paino-%.

Tiiviisti suljetussa pullossa lämmitettiin 20,36 g talimetyyliesteriä sulamispisteeseensä (vesihauteella) ja lisättiin 250 ml 3-kaulaiseen pyöreäpohjaiseen kolviin, jossa oli mekaaninen sekoitin. Kolvi lämmitettiin noin 70 °C:seen esterin jähmettymisen estämiseksi. Erikseen yhdistettiin 25,0 g N-metyylimaltamiinia 45,36 g:aan metanolia, ja saatu slurry lisättiin taliesteriin sekoittaen hyvin. Lisättiin 1,51 g 25-%:ista natriummetoksidia metanolissa. Neljän tunnin kuluttua reaktioseos ei ollut

kirkastunut, joten lisättiin vielä 10 mol-% katalyyttiä (kokonaismäärään 20 mol-%) ja reaktion annettiin jatkua yön yli (noin 68 °C), jonka jälkeen seos oli kirkasta. Sitten reaktiokolvi muutettiin tislaukseen sopivaksi. Lämpötila nostettiin 110 °C:seen. Tislausta jatkettiin ilmakehän paineessa 60 minuutin ajan. Sitten aloitettiin tislauus voimakkaassa alipaineessa ja sitä jatkettiin 14 minuutin ajan, jolloin tuote oli erittäin paksua. Tuotteen annettiin jäädä reaktiokolviin 110 °C:seen (ulkoinen lämpötila) 60 minuutin ajaksi. Tuote kaavittiin pois kolvista ja sitä trituroitiin etyylietterillä viikonlopun yli. Eetteri poistettiin pyöröhaihduttimessa ja tuotetta varastoitiin uunissa yön yli, ja se jauhettiin jauheeksi. Mahdollisesti jäljellä oleva N-metyylimaltamiini poistettiin tuotteesta käyttäen silikageeliä. Silikageelislurrrya 100-%:isessa metanolissa pantiin suppiloon ja pestiin useita kertoja 100-%:isella metanolilla. Konsentroitunut näyte tuotteesta (20 g 100 ml:ssa 100-%:ista metanolia) kaadettiin silikageelille ja eluoitiin useita kertoja käyttäen alipainetta ja useita metanolipesuja. Kerätty eluentti haihdutettiin kuivaksi (pyöröhaihduttimessa). Mahdollisesti jäljellä oleva taliesteri poistettiin trituroimalla etyyliasetaatissa yön yli, mitä seurasi suodatus. Suodatinkakkua kuivattiin alipaineessa yön yli. Tuote oli tali-alkyyli-N-metyylimaltamidia.

Vaihtoehtoisessa tavassa edellä olevan reaktiojärjestyksen vaihe 1 voidaan suorittaa käyttäen kaupallista maissisiirappia, joka koostuu glukoosista tai glukoosin ja, tyyppillisesti, 5 %:n tai enemmän maltoosia seoksesta. Saatavia polyhydroksirasvahappoamideja ja seoksia voidaan käyttää missä tahansa näistä pesuainekoostumuksista.

Vielä eräässä tavassa edellä olevan reaktiojärjestyksen vaihe 2 voidaan suorittaa 1,2-propyleeniglykolissa tai NEODOL:ssa. Valmistajan harkinnan mukaan propyleeniglykolia tai NEODOL:a ei tarvitse poistaa reaktiotuottees-

ta ennen sen käyttöä pesuainekoostumusten muodostamiseen. Myöskin valmistajan toivomusten mukaan metoksidikatalyytti voidaan neutraloida sitruunahapolla, jolloin muodostuu natriumsitraattia, joka voi jäädä polyhydroksirasvahappo-

5 amidiin.

Riippuen valmistajan toivomuksista voivat nämä koostumukset sisältää enemmän tai vähemmän erilaisia vaahdonsäätöaineita. Tyypillisesti astioiden pesussa suuri vaahtoaminen on toivottavaa, joten vaahdonestoaineita ei

10 käytetä. Tekstiilien pesua päältä täytettävissä pesukoneissa varten, jonkin verran vaahdon kontrollointia voi olla toivottavaa, ja edestä täytettävissä koneissa melko huomattava vaahdoneston määrä voi olla edullinen. Laaja valikoima vaahdonestoaineita tunnetaan alalla ja siitä

15 voidaan valita rutiininomaisesti tässä käytettäviksi. Itse asiassa vaahdonestoaineen valinta tai vaahdonestoaineiden seosten valinta jotakin tiettyä pesuainekoostumusta varten ei riipu pelkästään siinä käytettävän polyhydroksirasvahappoamidin läsnäolosta ja määrästä, vaan myös muista

20 koostumuksessa läsnä olevista pinta-aktiivisista aineista. Näyttää kuitenkin siltä, että käytettäessä polyhydroksirasvahappoamidien kanssa erityyppiset silikonipohjaiset vaahdonestoaineet ovat tehokkaampia (eli pienempiä määriä voidaan käyttää) kuin monet muut vaahdonestoainetyypit.

25 Silikonivaahdonestoaineet, joita on saatavilla nimillä X2-3419 ja Q2-3302 (Dow Corning), ovat erityisen käyttökelpoisia tässä keksinnössä.

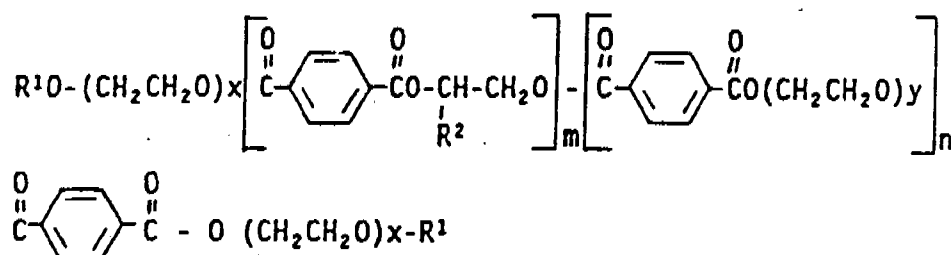
Tekstiilien pesukoostumusten, jotka voivat edullisesti sisältää lianirrotusainetta, valmistajalla on laaja

30 valikoima tunnettuja materiaaleja, joista valita (katso esim. US-patentit nro 3 962 152; 4 116 885; 4 238 531; 4 702 857; 4 721 580 ja 4 877 896). Muita tässä käyttökelpoisia lianirrotusaineita ovat ei-ioninen oligomeerinen esteröintituote reaktioseoksesta, joka sisältää C_{1-4} -al-

35 koksipäätteisten polyetoksiyksiköiden lähteen (esim.

CH₃[OCH₂CH₂]₁₆OH), tereftaloyyliyksiköiden lähteen (esim. dimetyylitereftalaatti); poly(oksietyleni)oksiyksiköiden lähteen (esim. polyetyleeniglykoli 1500); oksi-isopropyleenioksiyksiköiden lähteen (esim. 1,2-propyleeniglykoli);
 5 sekä oksietylenioksiyksiköiden lähteen (esim. etyleeniglykoli), erityisesti kun oksietylenioksiyksikkö:oksi-isopropyleenioksiyksikkö-moolisuhde on vähintään noin 0,5:1. Tällaisten ei-ionisten lianirrotusaineiden yleinen kaava on

10



15

missä R¹ on alempi (esim. C₁₋₄) alkyyli, erityisesti metyyli; x ja y ovat kumpikin kokonaislukuja väliltä noin 6 - noin 100; m on kokonaisluku väliltä noin 0,74 - noin 30; n on kokonaisluku väliltä noin 0,25 - noin 20; ja R² on seos sekä H:sta että CH₃:sta siten, että saadaan moolisuhteeksi oksietylenioksi:oksi-isopropyleenioksi vähintään noin 0,5:1.

20

Vielä eräs edullinen lianirrotusainetyyppi, joka on
 25 tässä käyttökelpoinen, on yleistä anionista tyyppiä, jota on kuvattu US-patentissa 4 877 896, mutta sillä ehdolla, että tällaiset aineet ovat olennaisesti puhtaita HOROH-tyyppisistä monomeereistä, missä R on propyleeni tai korkeampi alkyyli. Näin ollen US-patentin 4 877 896 mukaisia
 30 lianirrotusaineita voi olla esimerkiksi dimetyylitereftalaatin, etyleeniglykolin, 1,2-propyleeniglykolin ja 3-sodiosulfobentsoehapon reaktion tuote, kun taas näihin muihin lianirrotusaineisiin voi kuulua esimerkiksi dimetyylitereftalaatin, etyleeniglykolin, 5-sodiosulfoisoftalaatin ja 3-sodiosulfobentsoehapon reaktion tuote. Tällaiset
 35

aineet ovat edullisia käytettäväiksi rakeisissa pyykinpesu-
aineissa.

Valmistaja voi myös määritellä, että on edullista
lisätä muuta kuin perboraattivalkaisuainetta, erityisesti
5 raskaskäyttöön tarkoitettuihin rakeisiin pyykinpesuainei-
siin. Valikoima erilaisia perhappivalkaisuaineita on saa-
tavilla kaupallisesti, ja niitä voidaan käyttää tässä,
mutta näistä perkarbonaatti on helppo ja taloudellinen.
Näin ollen nämä koostumukset voivat sisältää kiinteää per-
10 karbonaattivalkaisuainetta, normaalisti natriumsuolan muo-
dossa, lisättynä määränä välillä 3 - 20 paino-%, edulli-
semmin 5 - 18 paino-% ja edullisimmin 8 - 15 paino-% koos-
tumuksesta.

Natriumperkarbonaatti on additioyhdiste, joka vas-
15 taa kaavaa $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, ja sitä on saatavilla kaupalli-
sesti kiteisenä kiintoaineena. Suurin osa kaupallisesti
saatavilla olevista materiaaleista sisältää pienen määrän
raskasmetallien sekvestrointiainetta, kuten EDTA:ta,
1-hydroksietylideeni-1,1-difosfonihappoa (HEDP) tai amino-
20 fosfonaattia, jota on lisätty valmistusmenetelmän aikana.
Tässä käytettäessä perkarbonaatti voidaan lisätä pesuaine-
koostumukseen ilman lisäsuojauksia, mutta edullisissa kek-
sinnön suoritusmuodoissa käytetään materiaalin stbiilia
muotoa (FMC). Vaikka valikoimaa erilaisia pinnoitteita
25 voidaan käyttää, on taloudellisin natriumsilikaatti, jonka
 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -suhde on välillä 1,6:1 - 2,8:1, edullisesti
2,0:1, käytettynä vesiliuoksena ja kuivattuna, jolloin on
saatu määrä välillä 2 - 10 % (normaalisti 3 - 5 %) sili-
kaattikiintoainetta perkarbonaatin painosta. Magnesiumsi-
30 likaattia voidaan myös käyttää, ja pinnoitteeseen voidaan
lisätä myös kelatointiainetta, kuten jotakin edellä maini-
tuista.

Kiteisen perkarbonaatin partikkelikokoalue on vä-
lillä 350 - 450 mikrometriä keskiarvon ollessa noin 400

mikrometriä. Pinnoitettuna kiteiden koko on alueella 400 - 600 mikrometriä.

5 Vaikka perkarbonaatin valmistuksessa käytettävän natriumkarbonaatin sisältämiä raskasmetalleja voidaan kontrolloida lisäämällä reaktioseokseen sekveströintiaineita, vaatii perkarbonaatti silti suojaamista raskasmetalleilta, joita on läsnä epäpuhtauksina tuotteen muissa aineksissa. On havaittu, että rauta-, kupari- ja mangaanioni-ionien kokonaismäärä tuotteessa ei saa ylittää arvoa 10 25 ppm ja edullisesti sen tulisi olla alle 20 ppm, jotta välttää haitalliset vaikutukset perkarbonaatin stabiilisuuteen.

Nykyaikainen, kondensoitu pyykinpesuainerae muodostuu seuraavasti.

15 **Esimerkki 12**

Seuraavassa kuvataan tämän keksinnön mukaista perborativalkaisu-plus-valkaisuaktivaattori-pesuainekoostumusta, joka valmistetaan sekoittamalla luetellut ainekset sekoitusrummussa.

20 Tässä esimerkissä Zeoliitti A tarkoittaa hydratoitua kiteistä zeoliitti A:ta, joka sisältää noin 20 % vettä ja jonka keskimääräinen partikkelikoko on 1 - 10, edullisesti 3 - 5 mikronia; LAS tarkoittaa lineaarista natrium-C_{12,3}-alkyylibentseenisulfonaattia; AS tarkoittaa natrium-C₁₄₋₁₅-alkyyli-sulfaattia; ei-ioninen tarkoittaa kookosalkoholia kondensoituna noin 6,5 moolin etyleenioksidia kanssa yhtä alkoholimoolia kohti ja stripattuna etoksyloitumattomasta ja monoetoksyloidusta alkoholista, lyhennetään myös 25 CnAE6,5T.; ja DTPA tarkoittaa natriumdietyleenitriamiinipenta-asettaattia.

30

		Paino-osaa lopullisesta koostumuksesta % rakeista	
5	Perusrakeet¹	51,97	100,00
	AS	9,44	18,16
	LAS	2,92	5,62
	Kosteus	4,47	8,60
	Natriumsilikaatti (suhde 1,6)	1,35	2,60
10	Natriumsulfaatti	6,47	12,45
	Natriumpolyakrylaatti (MW4500)	2,61	5,02
	PEG 8000	1,18	2,27
	Ei-ioninen	0,46	0,89
	Natriumkarbonaatti	13,29	25,57
15	Kirkaste	0,20	0,38
	Natriumaluminosilikaatti	9,11	17,53
	DTPA	0,27	0,52
	Hajuste	0,20	0,38
	NAPAA-rakeet²	6,09	100,00
20	NAPAA	2,86	46,96
	LAS	0,30	4,93
	Sulfaatti ja muut	2,93	48,11
	NOBS-rakeet³	3,88	100,00
	NOBS	3,15	81,19
25	LAS	0,12	3,09
	PEG 8000	0,19	4,90
	Muut	0,42	10,82
	Zeoliittirakeet⁴	12,00	100,00
	Natriumaluminosilikaatti	7,39	61,58
30	PEG 8000	1,50	12,47
	Ei-ioninen	1,16	9,70
	Kosteus	1,66	13,83
	Muut	0,29	2,42

Sekoitus

Natrium SKS-6

kerrostettu silikaatti 15,84

Proteaasiaktiivisuus

5 (0,078 mg/g) 0,52

Natriumperboraatti-

monohydraatti 1,33

Sitruunahappo 6,79

C₁₂₋₁₄-N-metyyliglukamidi 1,58

10 Yhteensä lopullisessa koostumuksessa 100,00

¹ Perusrakeet valmistettiin sumutuskuivaamalla lueteltujen aineiden vesipohjaista murskausseosta.

² Saatiin vastavalmistettu näyte NAPAA-märkäkakusta, joka tyypillisesti koostui noin 60 %:sta vettä, noin 2 %:sta peroksihapon saatavilla olevaa happea (AvO) (vastaten noin 36 %:a NAPAA), ja loput (noin 4 %) oli reagoimatonta lähtöainetta. Tämä märkäkakku oli raaka reaktiotuote NAAA:sta (adipiinihapon monononyyliamidi), rikkihaposta ja vetyperoksidista, joka seuraavaksi sammutettiin lisäämällä vettä, mitä seurasi suodatus, pesu tislatussa vedellä, fosfaattipuskuripesu ja lupulta imusuodatus märän kakun erottamiseksi. Osa märestä kakusta kuivattiin ilmalämpötilassa, jolloin saatiin kuiva näyte, joka tyypillisesti sisälsi noin 5 % AvO:a (vastaten noin 90 %:a NAPAA) ja noin 10 % reagoimatonta lähtöainetta. Kuivana näytteen pH oli noin 4,5.

NAPAA-rakeet valmistettiin sekoittamalla noin 51,7 osaa kuivattua NAPAA-märkäkakkua (sisältäen noin 10 % reagoimatonta), noin 11,1 osaa lineaarista natrium-C_{12,3}-alkyylibentseenisulfonaattia (LAS) pastana (45 % aktiivista), noin 43,3 osaa natriumsulfaattia ja noin 30 osaa vettä CUISINART-sekoittimessa. Kuivauksen jälkeen rakeet (jotka sisälsivät noin 47 % NAPAA:a) seulottiin läpi nro 14 Tyler-seulasta ja kaikki partikkelit, jotka eivät menneet läpi nro 65 Tyler-seulasta, palautettiin. Amidiperoksihap-

popartikkelien (agglomeraattien) keskimääräinen koko oli noin 5 - 40 mikronia ja mediaanipartikkelikoko oli noin 10 - 20, määritettynä Malvern-partikkelikokoanalyysillä.

³ NOBS (nonanoyylioksibentseenisulfonaatti) -rakeet valmistettiin Bowling et al:n US-patentin 4 997 596, päivätty 5. maaliskuuta 1991, sisällytetään tähän viitteenä, mukaisesti.

⁴ Zeoliittirakeet, joilla oli seuraava koostumus, valmistettiin sekoittamalla zeoliitti A:ta PEG 8000:n ja CnAE6.5T:n kanssa Eirich R08-tehosekoittajassa.

Paino-osaa

	Ennen kuivausta	Kuivauksen jälkeen
Zeoliitti A (sis.		
15 sitoutuneen veden)	70,00	76,99
PEG 8000	10,80	12,49
CnAE6,5T*	8,40	9,72
Vapaa vesi	10,80	0,80

20 PEG 8000 oli vesiliuosmuoto, joka sisälsi 50 % vettä ja oli lämpötilassa noin 12,8 °C. CnAE6,5T oli neste-mäisessä tilassa ja se pidettiin noin 32,2 °C:ssa. Nämä kaksi nestettä yhdistettiin pumppaamalla läpi 12-element-tisestä staattisesta sekoittimesta. Saadun sidemateriaalin ulostulolämpötila oli noin 23,9 °C ja viskositettti noin 5 000 cps. PEG 8000:n ja CnAE6,5T:n suhde staattisen se-
25 koittimen läpi oli vastaavasti 72:28.

Eirich R08 -tehosekoitinta käytettiin panostyyppi-sesti. Ensin sekoittimen kulhoon punnittiin 34,1 kg jau-hettua zeoliitti A:ta. Sekoitin käynnistettiin pyörittä-mällä kulhoa ensin vastapäivään noin 75 kierrosta minuut-tissa (rpm), ja sitten pyörittämällä roottorilapaa myötä-päivään nopeudella 1 800 rpm. Sitten sidemateriaali pum-pattiin staattisesta sekoittajasta suoraan Eirich R08 -te-
35 hosekoittajaan, joka sisälsi zeoliitti A:ta. Sidemateriaa-

lin syöttöaika oli noin 2 minuuttia. Sekoitin jatkoi sekoittamista vielä noin 1 minuutin ajan kokonaispanosajan ollessa noin 3 minuuttia. Sitten panos poistettiin ja kerättiin kuiturumpuun.

5 Panosvaihetta toistettiin, kunnes oli kerätty noin 225 kg märkää tuotetta. Tämä purettu tuote kuivattiin sitten leijupedissä 116 - 132 °C:ssa. Kuivausvaihe poisti suurimman osan vapaasta vedestä ja muutti koostumusta, kuten yllä on kuvattu. Sekoittajan kokonaistehonsyöttö tuotteeseen panosmuodossa oli noin 131 kJ/kg nopeudella noin 10 0,218 kJ/kg-s.

Saatujen vapaasti virtaavien agglomeraattien keskimääräinen partikkelikoko oli noin 450 - 500 mikronia.

Esimerkki 13

15 Missä tahansa edeltävistä esimerkeistä rasvahappo-glukamidi-pinta-aktiivinen aine voidaan korvata vastaavalla määrällä maltamidi-pinta-aktiivista ainetta, tai glukamidi/maltamidi-pinta-aktiivisten aineiden seoksilla, jotka ovat peräisin kasvisokerilähteistä. Näissä koostumuksissa 20 etanoliamidien käyttö näyttää auttavan lopullisten koostumusten stabiilisuutta kylmissä lämpötiloissa. Lisäksi sulfobetainin (aka "sultaine") käyttö pinta-aktiivisena aineena tuottaa loistavan vaahtoamisen.

Siinä tapauksessa, että halutaan erityisen voimakkaasti vaahtoavia koostumuksia, on edullista, että läsnä on alle noin 5 %, edullisemmin alle noin 2 %, edullisimmin olennaisesti ei lainkaan, C₁₄- tai korkeampia rasvahappoja, koska nämä voivat vähentää vaahtoamista. Tämän mukaisesti voimakkaasti vaahtoavien koostumusten valmistaja voi edullisesti välttää vaahtoa estävien määrien tällaisia rasvahappoja lisäämistä voimakkaasti vaahtoaviin koostumuksiin polyhydroksirasvahappamidien kanssa, ja/tai välttää C₁₄- ja korkeampien rasvahappojen muodostumista lopullisten koostumusten varastoimisen aikana. Eräs yksinkertainen 30 keino on käyttää C₁₂-esterireagensseja näiden polyhydroksi- 35

rasvahappoamidien valmistamiseen. Onneksi amiinioksidit tai sulfobetaiini-pinta-aktiivisten aineiden käyttäminen voi poistaa joitakin rasvahappojen aiheuttamia negatiivisia vaahtoamisvaikutuksia.

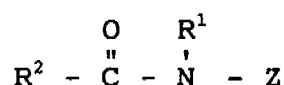
5 Valmistaja, joka haluaa lisätä anionisia optisia kirkasteita nestemäisiin pesuaineisiin, jotka sisältävät suhteellisen suuria pitoisuuksia (esim. 10 % tai enemmän) anionisia tai polyanionisia substituentteja, kuten polykarboksylaattibuildereita, saattaa havaita hyödylliseksi
10 esisekoittaa kirkasteen veden ja polyhydroksirasvahappoamidin kanssa, ja sen jälkeen lisätä tämän esiseoksen lopulliseen koostumukseen.

Polyglutaamihappo- tai polyaspartaamihappodispersointiaineita voidaan hyödyllisesti käyttää zeoliittipitoisten pesuaineiden kanssa. AE-neste tai -hiutaleet sekä
15 DC-544 (Dow Corning) ovat muita esimerkkejä tässä käyttökelpoisista vaahdonestoaineista.

Kemian alan tuntija huomaa, että näiden polyhydroksirasvahappoamidien valmistaminen käyttäen di- ja korkeampia sakkarideja, kuten maltoosia, johtaa sellaisten polyhydroksirasvahappoamidien muodostumiseen, joissa lineaarinen substituentti Z on "päätetty" polyhydroksirengasrakenteella. Tällaiset materiaalit ovat täysin tarkoitettuja
20 tässä käytettäväksi, eivätkä ne poikkea tämän keksinnön hengestä tai suojapiiristä sellaisina kuin ne on kuvattu
25 ja patenttivaatimukset esitetty.

Patenttivaatimukset:

1. Vähän vaahtoava pyykinpesuainekoostumus, joka sisältää: ei-fosfaattipitoista builderia, joka on valittu sitraatista, zeoliitista tai kerroksittaisista silikaatti-buildereista, vähintään noin 3 paino-% alkyylibentseenisulfonaatti-pinta-aktiivista ainetta, vähintään noin 3 paino-% polyhydroksirasvahappoamidi-pinta-aktiivista ainetta, jonka kaava on



missä R¹ on H, C₂₋₄-hiilivetyradikaali, 2-hydroksietyyli tai 2-hydroksipropyli tai näiden seos, R² on C₅₋₃₁-hiilivetyradikaali, ja Z on polyhydroksihiilivetyradikaali, jossa on lineaarinen hiilivetyketju, jossa on ainakin 3 hydroksyyli-ryhmää kiinnittyneenä suoraan mainittuun ketjuun, tai sen alkoksyloitu johdannainen; mainitun koostumuksen ollessa tunnettu siitä, että se sisältää vaahtoamista vähentävän määrän vaahdonestoainetta, ja missä mainittu koostumus on lisäksi tunnettu siitä, että polyhydroksirasvahappoamidi:alkyylibentseenisulfonaatti-painosuhde on välillä 1:5 - 5:1.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pesuainekoostumus, tunnettu siitä, että se sisältää lisäksi 1 - 25 % auttavaa pinta-aktiivista komponenttia, joka on valittu etoksyloiduista alkyylisulfaatti-pinta-aktiivisista aineista, alkyylisulfaatti-pinta-aktiivisista aineista, alkyyliesterisulfonaatti-pinta-aktiivisista aineista, alkyylieetoksyylaatti-pinta-aktiivisista aineista, alkyylifenoliaalkoksyylaatti-pinta-aktiivisista aineista, parafinisulfonaatti-pinta-aktiivisista aineista, sekä alkyylipolyglykosidi-pinta-aktiivisista aineista sekä näiden seoksista.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää silikoni-vaahdonestoainetta, monostearyylifosfaattivaahdonestoainetta tai hiilivetyvaahdonestoainetta tai näiden seosta.

5 4. Menetelmä tekstiilien pesemiseksi ilman liikaa vaahtoamista, t u n n e t t u siitä, että se käsittää mainittujen tekstiilien kontaktoimisen vesipohjaisella väliaineella, joka sisältää patenttivaatimuksen 1 mukaista pesuainekoostumusta.

10 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu R^2 -ryhmä mainitussa polyhydroksirasvahappoamidissa on C_{15-17} -alkyyli, -alkenyyli tai näiden seos.

Patentkrav:

1. Låglöddrande klädestvättkomposition som omfattar ett icke-fosfathjälpsalt, vilket valts bland citrat-, zeolit- eller skiktade silikattvättmedelshjälpsalter, åtminstone 3 vikt% av ett ytaktivt alkylbensensulfonat, åtminstone 3 vikt% av en ytaktiv polyhydroxifettsyraamid med formeln



vari R^1 är H, C_{2-4} -hydrokarbyl, 2-hydroxietyl eller 2-hydroxiethyl, eller en blandning av dessa, R^2 är C_5 - C_{31} -hydrokarbyl, och Z är polyhydroxihydrokarbyl med en linjär hydrokarbylkedja med åtminstone 3 hydroxylgrupper kopplade direkt till kedjan, eller alkoxilerade derivat därav, varvid kompositionen k ä n n e t e c k n a s därav, att den omfattar en lödderundertryckande mängd av ett lödderundertryckningsmedel, och att kompositionen ytterligare omfattar ett viktförhållande polyhydroxifettsyraamid till alkylbensensulfonat av från 1:5 till 5:1.

2. Tvättmedelskomposition enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare omfattar 1 - 25 % av en ytaktiv hjälpkomponent, vilken valts bland ytaktiva, etoxilerade alkylsulfater, ytaktiva alkylsulfater ytaktiva alkylestersulfonater, ytaktiva alkyletoxilater, ytaktiva alkylfenolalkoxilater, ytaktiva paraffinsulfonater och ytaktiva alkylpolyglykosider, eller en blandning av dessa.

3. Tvättmedelskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar ett silikon-lödderundertryckande medel, ett monostearylfosfat-lödderundertryckande medel, eller kolväte-lödderundertryckande medel, eller en blandning av dessa.

4. Förfarande för tvättande av tyg utan överlöddring, k ä n n e t e c k n a t därav, att tyget kontaktas med ett vattenmedium som innehåller en tvättmedelskomposition enligt patentkravet 1.

5 5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att nämnda R^2 -del i polyhydroxi-
fettsyraamiden är C_{15-17} -alkyl, alkenyl eller blandningar av
dessa.