

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 905754 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **905754**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F261/06
C11D 1/72
C02F 5/10**

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **21.11.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.11.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.05.1991**

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

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

22.11.1989 US 441122

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Hughes, Kathleen Anne, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Swift, Graham, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Biologisesti hajoavat vesiliukoiset oksaskopolymeerit, sellaisia kopolymeereja sisältävät kopositiot, ja menetelmät sellaisten kopolymeerien käyttämiseksi

Biologist nedbrytbara, vattenlösliga ympkopolymerer, kompositioner inne hållande dylika kopolymerer, och förfaranden för användning av dylika kopolymerer

Biologisesti hajovia, vesiliukoisia oksaskopolymeereja, tällaisia kopolymeereja sisältäviä koostumuksia ja menetelmiä tällaisten kopolymeerien käyttämiseksi - Biologiskt upplösbara, vattenlösliga ympsampolymerer, kompositioner
 5 innehållande sådana sampolymerer och metoder att använda sådana sampolymerer

Tämä keksintö koskee oksaspolymeereja ja tarkemmin sanoen se koskee oksaskopolymeereja, jotka on valmistettu oksastamalla happofunktionaalisia monomeereja biologisesti hajoa-
 10 viin polyalkyleenioksidiin ja polyalkoksiloituihin alustoihin. Nämä oksaskopolymeerit ovat biologisesti hajoavia ja ovat hyödyllisiä edullisesti pesuaineiden lisäainepolymeereina, jotka toimivat apuaineina, kalvonmuodostusta
 15 estävinä aineina, dispergointiaineina, sekvestrausaineina ja kattilakiveä ehkäisevinä aineina. Tässä käytettynä termi pesuaine sisältää tekstiilien pyykinpesuaineet, kovien pintojen puhdistusaineet, kuten kokoonpanot, joita käytetään automaattisissa astianpesukoneissa, ja muut puhdistusaineina
 20 hyödylliset koostumukset.

Pesuainesovellutuksissa käytetään suuria määriä kemikaaleja. Koska nämä kemikaalit voivat lopulta päästä ympäristöön ja jäädä phjavesiin tai pintavesien avoaltaisiin, on erittäin
 25 toivottavaa, että tällaiset kemikaalit ovat hajoavia, jotta eliminoidaisiin mahdolliset ympäristöongelmat. Perinteisesti pesu- ja puhdistusaineet ovat sisältäneet fosfaatteja. Näitä fosfaatteja lisätään pesuaineen apuaineisiin, jotka toimivat muodostaen komplekseja kovuutta aiheuttavien maa-alkalimetalli-ionien kanssa, kattilakiveä ehkäisevinä aineina ja
 30 uudelleensaostumista estävinä aineina. Huolimatta siitä, että hyvin tunnetut epäorgaaniset fosforiyhdisteet ovat erittäin tehokkaita ja suhteellisen myrkyttömiä, ne johtavat

ympäristöongelmiin, kuten aiheuttavat kasvien liiallista kasvua, mikä johtaa järvien rehevöitymiseen.

Viimeisen kolmen vuosikymmenen aikana on pesuaineteollisuudessa ponnisteltu siirtymiseksi rehevöittävästä polyfosfaateista ympäristön kannalta hyväksyttävämpiin materiaaleihin, kuten polykarboksyylihappopolymeereihin (esim. polyakryylihappoihin). Vastaavassa tilanteessa kaikkialla esiintyvät haaroittuneet alkyylibenseenisulfonaatit (ABS), jotka ovat todennäköisesti suosituimpia pinta-aktiivisia aineita, korvattiin niiden biologisesti hajoavilla vastineilla (LAS), jotta estettäisiin niiden kertyminen pinta- ja pohjavesiin.

Vaikka polykarboksyylihappopolymeerit ja -kopolymeerit, joita käytetään nykyisin pesuaineissa ja vedenkäsittelysovellutuksissa, eivät kärsi samoista haitoista kuin fosforia sisältävät epäorgaaniset apuaineet tai vaahtoa tuottavat ABS-pinta-aktiivit, aikaisemmin on neuvottu, että on mitä toivottavinta, että kemikaalit, joita käytetään suurten tilavuusmäärien sovellutuksiin ja jotka joutuvat ympäristöön, ovat biologisesti hajoavia. Valitettavasti useimmat polykarboksyylihappopolymeerit ja -kopolymeerit, jotka ovat hyödyllisiä pesuaineisovellutuksissa tai dispergointiaineina tai vedenkäsittelykemikaaleina, eivät ole biologisesti kovin hajoavia.

Jonkin verran ponnisteluja on tehty biologisesti hajoavien, vesiliukoisten polymeerien aikaansaamiseksi käyttäen komonomeereja, jotka sisältävät kaksi etyleenisesti tyydyttämätöntä kaksoissidosta. Tässä suhteessa huomionarvoinen on patentti EP-A-0 291 808 (BASF Aktiengesellschaft). Patentissa EP-A-0 291 808 paljastetaan vesiliukoisia kopolymeereja, jotka on valmistettu kopolymeroimalla monomeeriseoksia, joissa on vähintään yksi monoetyleenisesti tyydyttämätön monokarboksyylihappo, vähintään yksi komonomeeri, joka

sisältää vähintään kaksi etyleenisesti tyydyttämätöntä, konjugoimatonta kaksoissidosta ja vähintään yhden COO-X-ryhmän, ja valinnaisesti vähintään yksi monoetyleenisesti tyydyttämätön dikarboksyylihappo ja/tai vähintään yksi

5 monoetyleenisesti tyydyttämättömän karboksyylihapon hydrok-syyliesteri ja/tai muita vesiliukoisia monoetyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja. Kuitenkin näiden polymeerien tutkimukset ovat paljastaneet, että niitä on vaikea valmis-
taa ja etteivät niissä yhdisty tasapainoisesti hyvät suori-
10 tuskkykyominaisuudet ja biologinen hajoavuus.

Patentissa US-A-4 746 456 ('456) selostetaan pesuainekoostu-musta, joka sisältää polyalkyleenioksidien ja vinyyliasetaa-
tin oksaskopolymeeria ja joka tarkoituksellisesti toimii

15 lian uudelleensaostumisen inhibiittorina. Patentissa '456 selostettu pesuainekoostumus sisältää 0,1-3% oksaskopolymee-ria, joka on saatu oksastamalla etyleenioksidin, propylee-nioksidin tai butyleenioksidin muodostaman polyalkyleeniok-sidipolymeerien vinyyliasetaatia painosuhteessa 1:0,2-1:10.

20 Kuitenkin pantentin '456 pesuainekoostumukset sisältävät yhä fosfaattia yhdessä tämän lian uudelleensaostumisen inhibiittorin kanssa eivätkä nämä oksaskopolymeerit ole biologisesti helposti hajoavia.

25 Nyt on odottamatta havaittu, että oksaskopolymeerit, jotka on valmistettu oksastamalla happofunktionaalisia monomeereja biologisesti hajoaviin polyalkyleenioksidi- ja polyalkoksi-loituihin alustoihin, muodostavat oksaskopolymeereja, jotka ovat biologisesti hajoavia ja hyödyllisiä pesuaineiden

30 lisäaineina. Nämä oksaskopolymeert ovat biologisesti erityyi-sen hajoavia, kun ne valmistetaan prosessilla, joka tuot-taa lyhytketjuisia oksasyksiköitä. Tällaisia lyhytketjuisia oksasyksiköitä voidaan saada käyttämällä hyväksi metalli-suolaa, edullisesti suolaa, joka kehittää kupari-ioneja.

Tämän keksinnön tavoitteena on saada aikaan uusia vesiliu-
koisia polymeereja happofunktionaalisista monomeereista,
jotka on oksastettu polyalkyleenioksidiin. Muuna tämän
5 keksinnön tarkoituksena on saada aikaan uusia biologisesti
hajoavia oksaskopolymeereja. Vielä muuna tämän keksinnön
tavoitteena on saada aikaan pesuainekokoonpano ja menetelmä
kattilakiven muodostuksen ehkäisemiseksi käyttäen hyväksi
mainittuja uusia biologisesti hajoavia oksaskopolymeereja.

10

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan biologisesti hajoa-
va, vesiliukoinen oksaskopolymeeri, jolla on apuaine-,
dispergointi- ja kynnysinhibitointiominaisuuksia, joka
sisältää (a) yhtä tai useampia happofunktionaalisia monomee-
15 reja ja valinnaisesti (b) yhtä tai useampia muita etyleeni-
sesti, esim. monoetyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja,
jotka ovat kopolymeroitavissa monomeerin (a) kanssa ja joka
monomeeri tai monomeerit on oksastettu biologisesti hajoa-
vaan alustaan, joka alusta on valittu polyalkyleenioksi-
20 deista, polyalkoksiloiduista materiaaleista ja niiden seok-
sista, ja joka kopolymeeri on biologisesti vähintään 25-
prosenttisesti hajoava (ts. sen biologinen hapen tarve (BOD)
on vähintään 25%).

25 Tämä keksintö kohdistuu myös koostumukseen, joka sisältää
tämän keksinnön mukaista oksaskopolymeeria ja inerttiä
kantoainetta tai laimenninta.

Tämän keksinnön oksaskopolymeerit ovat biologisesti hajoavia
30 ja ovat hyödyllisiä pesu- ja puhdistusaineiden lisäaineina
ja apuaineina, dispergointiaineina, kompleksinmuodostusai-
neina ja kattilakiveä ehkäisevinä aineina.

Seuraavassa kuvataan edullista menetelmää tämän keksinnön
35 mukaisten kopolymerien valmistamiseksi.

Tässä edullisessa menetelmässä kopolymeerit valmistetaan oksastamalla happofunktionaalisia monomeereja polyalkyleenioksidialustoihin vesipitoisen polymerointiprosessin avulla, jossa käytetään hyväksi vesiliukoisia, vapaita radikaaleja muodostavia initiaattoreita ja metallisuolaa.

Vaikka tässä esitetyn prosessin mekanismia ei täysin ymmärretä, arvellaan, että oksastusreaktiossa käytetyt metallisuolat toimivat polymeroitumista hillitsevinä aineina, ts. ne säätelevät moolimassaa, ketjun pituutta ja oksastetun sivuketjun haarautumisastetta. Edelleen arvellaan, että polymerointia hillitsevät aineet johtavat lyhyiden, haarautumattomien oksasketjujen ja siten biologisesti hajoavamman ketjun muodostumiseen. Tämä on analogista edellämäinittujen haarautuneiden alkyylibenseenisulfonaattien (ABS) kanssa, jotka korvattiin niiden lineaarisilla vastineilla (LAS) biologisen hajoavuuden parantamiseksi. Vaikkakin lineaarinen sivuketju on edullinen tämän keksinnön kopolymereille, ketjut, joissa on suurempi määrä haaroittumista, joka ei ehkä ole biologisesti yhtä hajoavaa, saattavat riittää tässä kuvattuihin käyttöihin. Tämän keksinnön teoria esitetään tässä mahdollisena selityksenä saaduille yllättäville tuloksille eikä sen ole millään lailla tarkoitettu rajoittavan tämän keksinnön suojapiiriä.

Lähtöaineena olevat alustat, joihin happofunktionaalisia monomeereja voidaan oksastaa, ovat biologisesti hajoavia ja niihin kuuluvat polyalkyleenioksidit ja polyalkoksiloidut materiaalit, joiden lukukeskimääräinen moolimassa (M_n) on n. 100-100 000 ja edullisemmin n. 200-10 000 ja ne perustuvat edullisesti etyleenioksidiin, propyleenioksidiin, butyleenioksidiin ja niiden yhdistelmiin. Esimerkkejä biologisesti hajoavista oksastusalustoista ovat polyetyleenioksidit, polypropyleenioksidit, polybutyleenioksidit, polysty-

reenioksidit, alkyleenioksidien kopolymeerit, polyalkyleenioksidien eetterit ja esterit ja polyetoksiloidut risiiniöljyt. Edullisia alustoja ovat polyetylenioksidit, alkyylia-
 5 ja aryyliipolyetoksilaatit, polyetoksiloidut risiiniöljyt ja etyleenioksidin ja propyleenioksidin kopolymeerit. Edullisin alusta on polyetylenioksidi. Alustapolymeerin ja happofunktionaalisen monomeerin välinen painosuhde on edullisesti 1:20-5:1 ja edullisemmin 1:10-1:1.

10 Alustaan esim. sivuketjuina oksastettavaksi hyödylliset monomeerit voivat sisältää polymeroituina yksikköinä:

(a) happofunktionaalisia, etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja, kuten akryylihappoa, metakryylihappoa, maleiinihappoa, itakonihappoa, krotonihappoa, vinyylitikkahap-
 15 poa, akryylioksi-*propionihappoa*, lähisukuisia monomeereja tai niiden yhdistelmiä ja

(b) 0-35%, esim. 0-30% alustan kokonaispainosta laskettuna ja riippuen niiden liukoisuusrajasta muita vesiliukoisia tai veteen liukenemattomia, etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja, jotka ovat kopolymeroitavissa monomeerin (a) kanssa, esimerkiksi: akryyli- tai metakryylihapon alkyylies-
 20 tereitä, kuten metyyliakrylaattia, etyyliakrylaattia, butyyliakrylaattia, metyyli-*metakrylaattia*, etyyli-*metakrylaattia*, butyyli-*metakrylaattia* ja isobutyyli-*metakrylaattia*; akryyli- tai metakryylihapon hydroksialkyyliestereitä, kuten hydroksi-*etyyliakrylaattia*, hydroksi-*propyyliakrylaattia*, hydroksi-*etyyli-
 25 metakrylaattia* ja hydroksi-*propyyli-
 metakrylaattia*; akryyliamidia; metakryyliamidia; N-substituoituja amideja kuten N-tert.-butyyliakryyliamidia; N-metyyliakryyliamidia; N,N-dimetyyliakryyliamidia; akryylinitriiliä; metakryylinitriiliä; vinyylieettereitä; allyylialkoholia; allyylisul-
 30 fonihappoa, allyylifosfonihappoa, vinyylifosfonihappoa; dimetyyliaminoetyyliakrylaattia; dimetyyliaminoetyyli-
 35 metakrylaattia; fosfoetyyli-*metakrylaattia*; N-vinyylipyrro-

lidonia; N-vinyyliformamidia; N-vinyyli-imidatsolia; ety-
leeniglykolidiakrylaattia; trimetylolipropaanitriakrylaat-
tia; diallyyliftalaattia; vinyyliasetaattia; styreeniä;
vinyylisulfonihappoa ja sen suoloja; 2-akryyliamido-2-metyy-
5 lipropaanisulfonihappoa (AMPS) ja sen suoloja; tai niiden
yhdistelmiä. Happofunktionaalinen monomeeri on edullisesti
akryylihappo.

Oksaskopolymeerien valmistuksessa hyödyllisiä initiaattorei-
10 ta ovat hyvin tunnetut vesiliukoiset, vapaita radikaaleja
muodostavat yhdisteet. Edullisia vesiliukoisia initiaatto-
reita, joita voidaan käyttää, ovat peroksi-, persulfaat-
ti, perfosfaatti- ja atsoinitiaattorit, joihin kuuluvat
vetyperoksidi, t-butyylhydroperoksidi, natriumpersulfaatti,
15 kaliumpersulfaatti, ammoniumpersulfaatti, natriumperfosfaat-
ti, ammoniumperfosfaatti, kaliumperfosfaatti, 2,2-atsobis-
(syanovaleriaanahappo) tai niiden yhdistelmät. Edullisempia
initiaattoreita ovat vetyperoksidi ja tertiäärinen butyyli-
hydroperoksidi. Initiaattoriväkevyys on normaalisti välillä
20 0,5-25%, edullisesti 1-10 paino-% laskettuna monomeerien
kokonaispainosta.

Vesiliukoisia metallisuoloja, kuten kuparin, raudan, kobol-
tin ja mangaanin suoloja on edullista käyttää hyvin pieniä
25 määriä välillä n. 1-200 miljoonasosaa (ppm), edullisemmin
n. 5-100 ppm metalli-ionia laskettuna happofunktionaalisten
polymeroituvien monomeerien painosta. Edullisempia metal-
lisuoloja ovat kuparisuolat, joihin kuuluvat kaikki epäor-
gaaniset ja orgaaniset yhdisteet, jotka muodostavat kupari-
30 ioneja vesiliuokseen. Sopivia kuparisuoloja ovat: kuparisul-
faatti, kuparinitraatti ja kuparikloridi. Sopivia orgaanisia
kupariyhdisteitä ovat: kupariasetaatti ja inertit, vesi-
liukoiset kuparikompleksit. Kuparisuoloja voidaan käyttää
ainoana metallilähteenä tai yhdessä muiden siirtymämetallien
35 suolojen kanssa. Reaktion aikana läsnä olevan metalli-ionin

määrä on tärkeä oksaspolymerointiprosessille. Jos metalli-
 ionin määrä on liian suuri, monomeerin konversioprosentti
 laskee ei-hyväksyttävän alhaiselle tasolle ja jos metalli-
 ionin määrä on liian pieni, edellä kuvattu moolimassan
 5 säätövaikutus pienenee.

Polymeroinnit on edullista suorittaa käyttäen osittaista
 prosessinsisäistä neutralointia. Neutralointiaineiden tyy-
 pilliset tasot ovat 20-95 ekvivalenttiprosenttia emästä,
 10 edullisemmin 20-80 ekvivalenttiprosenttia emästä laskettuna
 monomeerin happofunktionaalisuudesta. Esimerkkejä prosessin
 sisäisistä neutralointiaineista ovat natrium-, kalium- tai
 ammoniumhydroksidit tai amiinit, kuten trietanoliamiini.
 Näitä neutralointiaineita käytettäessä ne lisätään polyme-
 15 rointireaktioon vesiliuoksena.

Oksaspolymerointi voidaan suorittaa käyttäen panosprosessia
 tai jatkuvaa prosessia ja se on edullista suorittaa 10-90
 p-%:n, edullisemmin 35-65 p-%:n kiintoainepitoisuudella.
 20 Polymerointireaktio on edullista suorittaa n. 60-150°C:n
 lämpötilassa ja edullisemmin n. 80-130°C:ssa. Panosprosessin
 esimerkissä asetetaan oksastettavan alustan vesiliuos reak-
 tioastiaan ja lisätään metallisuola siihen. Liuos lämmi-
 tetään ja yhden tai useampien monomeerien vesiliuos, initi-
 25 aattorin liuos ja neutraloiva liuos lisätään sitten reaktio-
 astiaan useiden tuntien aikana. Vaihtoehtoisessa muunnokses-
 sa yhdistetään kaksi tai useampia liuoksista ennen lisäystä
 reaktoriin ja toisessa vaihtoehdossa lisätään mitkä tahansa
 komonomeerit erillisinä liuoksina. Lisäysajat voivat olla
 30 1-10 tuntia ja edullisesti 1-5 tuntia.

Jatkuvassa prosessissa reaktoriin panostetaan normaalisti
 vain vettä tai metallisuolan vesiliuosta ja se lämmitetään
 korotettuun lämpötilaan. Metallisuola voidaan optimaalisesti
 35 samanaikaisesti syöttää reaktioastiaan tai sisällyttää

alkupanokseen tai tehdä molemmat. Oksastettavat alustat, monomeerit, initiaattori ja neutralointiaine voidaan sitten lisätä oleellisesti tasaisella nopeudella, jolloin oleellisesti tasaiseen nopeuteen voi sisältyä samanaikaisesti

5 lisättävien liuosten samanaikainen, lineaarinen lisäys tai samanaikaisesti lisättävien liuosten lisäys hieman eri nopeuksilla ja eri aikoina. Reaktioastiaan lisätään edullisesti neljä liuosta: (1) monomeeriliuos; (2) oksastettavan alustan liuos; (3) initiaattoriliuos; ja (4) neutralointiaineen liuos. Tyydyttävässä vaihtoehtoisessa muunnoksessa
10 yhdistetään kaksi tai useampia näistä neljästä liuoksesta ennen lisäystä reaktoriin ja toisessa vaihtoehdossa lisätään mitkä tahansa monomeerit erillisinä liuoksina. Monomeerien ja initiaattorin lisäysnopeutta ja -aikaa voidaan vaihdella
15 ottaen huomioon erot monomeerien reaktiivisuudessa ja maksimoida siten monomeerien konversio. Tässä jatkuvassa prosessissa viipymisaika on 0,25-5 tuntia ja edullisemmin 0,5-2 tuntia.

20 Edellä mainitut kopolymeerit ovat hyödyllisiä pesu- ja puhdistusaineiden lisääaineina, dispergointiaineina tai vedenkäsittelykemikaaleina. Oksaskopolymeereja voidaan käyttää edellä kuvatulla tavalla tai valinnaisesti polyalkyleenioksidien pääteryhmät voidaan suojata, jolloin polyalkyleenioksidien vapaan OH-ryhmät voidaan eetteröidä, esteröidä, asetaloidea ja/tai aminoida. Tämän keksinnön pesu- ja
25 puhdistusainekoostumukset voivat olla missä tahansa tavallisessa fysikaalisessa muodossa, kuten pulvereina, helminä, hiutaleina, tankoina, tabletteina, neulasina, nesteinä, pastoina yms. Pesu- ja puhdistusainekoostumukset voidaan valmistaa ja niitä käyttää tavanomaiseen tapaan ja ne perustuvat tavallisesti pinta-aktiivisiin aineisiin ja valinnaisesti joko saostaviin tai komplekseja muodostaviin apuaineisiin.

Sopivia pinta-aktiivisia aineita ovat esimerkiksi: anioniset pinta-aktiivit, kuten C_8 - C_{12} -alkyylibenseenisulfonaatit, C_{12} - C_{16} -alkaanisulfonaatit, C_{12} - C_{16} -alkyyლისulfaatit, C_{12} - C_{16} -alkyyლისulfosukkinaatit ja C_{12} - C_{16} -sulfatoidut, etoksiloidut alkanolit; ja ionittomat pinta-aktiivit, kuten C_6 - C_{12} -alkyylifenolietoksilaatit, C_{12} - C_{20} -alkanoliaalkoksi-
 5 laatit, ja etyleenioksidin ja propyleenioksidin segmentti-
 10 kopolymeerit. Valinnaisesti pinta-aktiivisten polyalkyleeni-
 oksidien pääteryhmät voivat olla suojattuja, jolloin polyal-
 kyleenioksidien OH-ryhmät voivat olla eetteröityjä, esteröi-
 tyjä, asetaloituja ja/tai aminoituja. Toisessa muunnoksessa
 annetaan polyalkyleenioksidien OH-ryhmien reagoida isosya-
 naattien kanssa. Sopivia ionittomia pinta-aktiiveja ovat
 15 myös C_4 - C_8 -alkyyli-glukosidit samoin kuin alkoksiloidut
 tuotteet, jotka ovat saatavissa niistä alkoksiloinnilla,
 erityisesti ne, jotka ovat saatavissa alkyyli-glukosidien
 ja etyleenioksidin välisellä reaktiolla. Pinta-aktiivisilla
 aineilla, jotka ovat hyödyllisiä pesu- ja puhdistusaineissa,
 20 voivat olla luonteeltaan myös amfoteerisia ja ne voivat
 olla saippuoita.

Yleensä pinta-aktiiviset aineet muodostavat 2-50 ja edulli-
 sesti 5-45 p-% pesu- tai puhdistusainekokoonpanosta. Neste-
 25 mäiset pesu- ja puhdistusaineet sisältävät tavallisesti
 komponentteina nestemäisiä tai jopa kiinteitä pinta-aktiivi-
 sia aineita, jotka ovat liukenevia tai ainakin dispergoitu-
 via pesu/puhdistusainekokoonpanoon. Tähän tarkoitukseen
 sopivia pinta-aktiivisia aineita ovat tuotteet, joita voi-
 30 daan käyttää myös pulveroiduissa pesu/puhdistusaineissa ja
 lisäksi nestemäiset polyalkyleenioksidit tai polyalkoksi-
 loidut yhdisteet.

Esimerkkejä komplekseja muodostavista apuaineista, joita
 35 voi olla läsnä tämän keksinnön pesu- ja puhdistusaineissa,

ovat fosfaatit, erityisesti ortofosfaatit, pyrofosfaatit ja varsinkin natriumtripolyfosfaatti. Muita esimerkkejä ovat seoliitit, natriumkarbonaatti, polykarboksyylihapot, nitrilotrietikkahappo, sitruunahappo, viinihappo, edellä
 5 mainittujen happojen suolat ja monomeeriset, oligomeeriset tai polymeeriset fosfonaatit.

Pesu/puhdistusainekokoonpanojen valmistuksessa käytettyjen yksittäisten aineiden määrät (ts. painomäärät laskettuna
 10 pesu/puhdistusainekokoonpanon kokonaispainosta) ovat esimerkiksi korkeintaan 85% natriumkarbonaattia, korkeintaan 45% fosfaatteja, korkeintaan 40% seoliitteja, korkeintaan 30% nitrilotrietikkahappoa ja fosfonaatteja ja korkeintaan 30% polykarboksyylihappoja. Johtuen fosfaattien käytön aiheutta-
 15 masta vakavasta ympäristön saastumisesta pesu- ja puhdistusainekokoonpanojen fosfaattisisältöä ollaan alentamassa niin, että pesuaineet nykyään sisältävät alle n. 30% fosfaatteja tai ovat edullisesti fosfaattivapaita. Tietyillä nestemäisten pesuaineiden markkinoilla apuaineiden käyttö
 20 on tavallisesti rajoitettu sitruunahappoon ja sen suoloihin tai sitraatin ja rasvahapposaippuan yhdistelmään, kun taas muilla markkinoilla nestemäiset pesuainekoostumukset sisältävät keski-suuren määrän saippuaa (esim. n. 15%) tai tripolyfosfaattia (esim. n. 20%) kokonaispuhdistustehon parantamiseksi.
 25

Muita yleisiä pesu- ja puhdistusainekokoonpanojen lisäaineita ovat valkaisuaineet, joita käytetään esimerkiksi korkeintaan 30 p-%, korroosionestoaineet, kuten silikaatit, joita
 30 käytetään esimerkiksi korkeintaan 25 p-%:n määrä, ja harrmaantumista ehkäisevät aineet, joita käytetään esimerkiksi korkeintaan 5 p-%:n määrä. Sopivia valkaisuaineita ovat esimerkiksi perboraatit, perkarbonaatit tai klooria kehittä-
 35 estoaineina käytettyjä silikaatteja ovat esimerkiksi nat-

riumsilikaatti, natriumdisilikaatti ja natriummetasilikaatti. Esimerkkejä harmaantumista ehkäisevistä aineista ovat karboksimeetyyliselluloosa, metyyliiselluloosa, hydroksipropyylimetyyliiselluloosa ja vinyyliasetatin ja polyalkyleenioksidien oksaskopolymeerit, joiden moolimassa on 1000-15 000. Muita valinnaisesti käytettyjä yleisiä pesuaineiden lisäaineita ovat optiset kirkasteet, entsyymit ja hajusteet. Pulveroidut pesu/puhdistusainekokoonpanot voivat esimerkiksi sisältää korkeintaan 50 p-% inerttiä laimenninta tai kantoainetta, kuten natriumsuflaattia, natriumkloridia tai natriumboraattia. Pulveroidut pesu/puhdistusainekokoonpanot voivat olla vedettömiä, tai ne voivat sisältää pieniä määriä, esimerkiksi korkeintaan 10 p-% vettä. Nestemäiset pesu/puhdistusainekokoonpanot sisältävät tavallisesti korkeintaan 80 p-% vettä inerttinä kantoaineena tai laimentina.

Edellä kuvattuja biologisesti hajoavia oksaskopolymeereja voidaan lisätä kaikkiin pesu- ja puhdistusainekokoonpanoihin ja niitä voidaan käyttää 0,5-50%:n määrät, esimerkiksi 5-50%, edullisesti 0,5-30% ja edullisemmin 1-15 p-% laskettuna kokoonpanon kokonaispainosta. Esimerkiksi käytettäessä kattilakiven muodostusta ehkäisevänä aineena pesuaineessa tai puhdistuskoostumuksessa voidaan biologisesti hajoavia oksaskopolymeerejä käyttää määrässä välillä 1% ja 10% koostumuksen painosta. Useimmissa tapauksissa, erityisesti kun biologisesti hajoavaa kopolymeeria käytetään liian uudelleen-saostumista ehkäisevänä aineena, sen todellisuudessa käytetty määrä on edullisesti 2-10 p-% laskettuna pesu- ja puhdistusaineseoksesta. Erityisen tärkeää tämän keksinnön mukaisen lisäaineiden käyttö on fosfaattivapaissa tai vähäfosfaattisissa pesu- ja puhdistusaineissa, varsinkin niissä, jotka sisältävät saostusapuainetta, kuten natriumkarbonaattia. Vähäfosfaattiset kokoonpanot sisältävät korkeintaan 25 p-% natriumtripolyfosfaattia tai pyrofosfaattia. Ottaen huomioon tämän keksinnön mukaisten kopolymerien biologisen hajoavuuden niitä on edullista käyttää suurina pitoisuuksina fosfaattivapaissa kokoonpanoissa ja ne toimivat apuaineina fosfaattien sijasta.

Haluttaessa tämän keksinnön mukaisia biologisesti hajoavia kopolymeereja voidaan käyttää pesu/puhdistusainekokoonpanoissa yhdessä biologisesti hajoamattomien akryylihapon ja maleiinihapon kopolymeerien tai akryylihappohomopolymeerien kanssa. Viimemainittuja biologisesti hajoamattomia polymeereja käytetään nykyään lian uudelleensaostumista ehkäisevinä aineina pesu/puhdistusainekokoonpanoissa. Edellä mainittujen polymeerien lisäksi C_3 - C_6 -monokarboksyylihaposta ja dikarboksyylihaposta tai maleiinihappoanhydridistä ja C_1 - C_4 -alkyylivinyylietteereistä saatavat kopolymeerit ovat sopivia lian uudelleensaostumista ehkäisevinä aineina. Homo- ja kopolymeerien moolimassa on tavallisesti 1000-100 000.

Haluttaessa näitä lian uudelleensaostumista ehkäiseviä aineita voidaan käyttää pesu/puhdistusainekokoonpanoissa yhdessä tämän keksinnön biologisesti hajoavien kopolymeerien kanssa korkeintaan 20 p-%:n määrä laskettuna koko kokoonpanosta. Vaikka mainittuihin polymeereihin perustuvat tunnetut lian uudelleensaostumista ehkäisevät aineet eivät ole biologisesti hajoavia, vedenkäsittelylaitoksissa ne voidaan poistaa jätevedestä yhdessä aktiivilietteen kanssa, johon ne ovat adsorboituneet. Biologisesti hajoavat kopolymeerit voidaan lisätä pesu/puhdistusainekokoonpanoihin vapaan hapon muodossa tai täysin tai osittain neutraloidussa muodossa.

Muita tämän keksinnön oksaskopolymeerien sovellutuksia on vedenkäsittely. Näiden kopolymeerien vedenkäsittelysovellutuksia ovat dispergointisovellutukset esimerkiksi vesisysteemeissä ja ytimenmuodostusta estävät aineet, joissa pienhköt määrät ko. kopolymeereja voivat toimia kynnysinhiittoreina kiteen muodostukselle tai kattilavedelle jäähdytystorneissa ja kattiloissa. Esimerkkejä oksaskopolymeerien dispergointisovellutuksista on niiden käyttö paperinvalmistukseen tarkoitetuissa saven vesidispersioissa. Kun vesiliukoisia kopolymeereja käytetään ehkäisemään kiteenmuodos-

tusta tai kattilakiveä, ne yhdistetään usein korroosionesto-
 aineisiin, kuten epäorgaanisiin tai orgaanisiin fosfaattei-
 hin tai fosfonaatteihin tai metallisuoloihin, kuten sink-
 kiyhdisteisiin jne. Tämän keksinnön kopolymeerit voidaan
 5 lisätä väkevänä vesipitoisena koostumuksena, jossa kopoly-
 meeria on läsnä 20-60 p-%.

Seuraavat esimerkit esitetään tämän keksinnön toteutusmuoto-
 jen valaisemiseksi. Ellei toisin mainita, kaikki prosentit
 10 ovat painoprosentteja.

Oksaskopolymeerin synteesi

Esimerkki 1

Kahden litran 4-kaulakolviin, joka oli varustettu mekaani-
 15 sella sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä ja syöttöaukoil-
 la monomeerien, emäsluoksen ja initiaattoriliuoksen vähit-
 täiseksi lisäämiseksi, lisättiin 250 g ionivaihdetta vettä,
 16 g 0,15%:sta kupari(II)sulfaatin pentahydraatin vesiliuos-
 ta ja 100 g polyetyleeniglykolia (moolimassa = 3400). Tämä
 20 liuos lämmitettiin refluksioivaksi ja sen jälkeen lisättiin
 250 g väkevää akryylihappoa, initiaattoriliuosta, joka
 käsitti 83,3 g 30%:sta vetyperoksidia ja emäsneutralointi-
 liuosta, joka käsitti 208 g natriumhydroksidin 50%:sta
 liuosta (75 ekviv.-% neutraloitu), lineaarisesti ja erikseen
 25 kahden tunnin aikana. Lisäysten päätyttyä systeemiä pidet-
 tiin refluksioivana vielä 20 minuuttia. Systeemi jäähdytet-
 tiin sitten 60°C:en ja 49,3 g natriumhydroksidin 50%:sta
 liuosta lisättiin jälkineutralointina.

30 Saadun polymeeriliuoksen pH oli 7,2 ja kiintoainepitoisuus
 48,2%. Geeliläpäisykromatografian (GPC) perusteella paino-
 keskimääräinen moolimassa (M_w) oli 4850 ja lukukeskimääräi-
 nen moolimassa (M_n) oli 2060. Akryylihapon jäännöspitoisuus
 oli 0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta
 35 kokonaispainosta.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että reaktoriin lisättiin alussa 100 g polyetyleeniglykolia ($M_w = 1000$) ja
5 46,1 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta lisättiin reaktion jälkeiseen neutralointiin.

Saadun polymeeriliuoksen pH oli 7,0 ja kiintoainepitoisuus 46,9%. GPC:n perusteella M_w oli 5000 ja M_n oli 3440. Akryyli-
10 lihapon jäännöspitoisuus oli 0,3 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 100 g poly-
15 etyleeniglykolia ($M_w = 8000$) lisättiin alussa reaktoriin ja 52,9 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta lisättiin reaktion jälkeisenä neutralointina.

Saadun polymeerin pH oli 7,3 ja kiintoainepitoisuus 45,2%.
20 GPC:n perusteella M_w oli 5690 ja M_n oli 3650. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli 0,38 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 4

25 Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 100 g polyetyleeniglykolia ($M_w = 400$) lisättiin alussa reaktoriin ja 49,3 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta lisättiin reaktion jälkeisenä neutralointina.

30 Saadun polymeeriliuoksen pH oli 7,2 ja kiintoainepitoisuus 44,3%. GPC:n perusteella M_w oli 3430 ja M_n oli 2720. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 5

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 100 g poly-
 etyleeniglykolia ($M_w = 3400$) lisättiin alussa reaktoriin,
 5 initiaaattorin yhteissyöttö oli 166,6 g vetyperoksidin
 30%:sta liuosta ja 37,9 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta
 lisättiin reaktion jälkeisenä neutralointina.

Saadun polymeerin pH oli 7,2 ja kiintoainepitoisuus 42,6%.
 10 GPC:n perusteella M_w oli 940 ja M_n oli 537. Akryylihapon
 jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden
 teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 6

15 Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 100 g poly-
 etyleeniglykolia ($M_w = 3400$) ja 32 g kuparisulfaatin penta-
 hydraatin 0,15%:sta liuosta lisättiin reaktoriin ja 45,9 g
 natriumhydroksidin 50%:sta liuosta lisättiin reaktion jäl-
 keisenä neutralointina.

20

Saadun polymeerin pH oli 7,7 ja kiintoainepitoisuus 47,7%.
 GPC:n perusteella M_w oli 4750 ja M_n oli 3100. Akryylihapon
 jäännöspitoisuus oli 0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden
 teoreettisesta kokonaispainosta.

25

Esimerkki 7

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 100 g poly-
 etyleeniglykolia ($M_w = 1000$) ja 32 g kuparisulfaatin penta-
 hydraatin 0,15%:sta liuosta lisättiin reaktoriin ja 45,9 g
 30 natriumhydroksidin 50%:sta liuosta lisättiin reaktion jäl-
 keisenä neutralointina.

Saadun polymeerin pH oli 7,7 ja kiintoainepitoisuus 45,6%.
 GPC:n perusteella M_w oli 4250 ja M_n oli 3000. Akryylihapon

jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 8

- 5 Esimerkin 1 menettely tositettiin paitsi, että 200 g polyetyleeniglykolia ($M_w = 1000$) ja 400 g ionivaihdettua vettä lisättiin reaktoriin ja 45,9 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta lisättiin reaktion jälkeisenä neutralointina.
- 10 Saadun polymeerin pH oli 5,7 ja kiintoainepitoisuus 45,7%. GPC:n perusteella M_w oli 4950 ja M_n oli 3480. AKryylihapon jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

15 Esimerkki 9

- Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 200 g polyetyleeniglykolia ($M_w = 3400$), 400 g ionivaihdettua vettä ja 32 g kuparisulfaatin pentahydraatin 0,15%:sta liuosta lisättiin reaktoriin ja 45,0 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta
- 20 lisättiin reaktion jälkeisenä neutralointina.

- Saadun polymeerin pH oli 7,4 ja kiintoainepitoisuus 45,1%. GPC:n perusteella M_w oli 3760 ja M_n oli 2420. Akryylihapon
- 25 jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 10

- Kolmen litran 4-kaulakolviin, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä ja syöttöaukoilla monomeerien, emäsluoksen ja initiaattoriliuoksen vähittäiseksi lisäämiseksi, lisättiin 403 g ionivaihdettua vettä, 26,9 g kupari(II)sulfaatin pentahydraatin 0,15%:sta vesiliuosta ja 168 g polyetyleeniglykolia ($M_w = 3400$). Tämä liuos kuumennettiin refluksoivaksi ja sen jälkeen lisättiin
- 35 420 g väkevää akryylihappoa, initiaattoriliuosta, joka

koostui 140 g:sta 30%:sta vetyperoksidia, ja emäsneutralointiliuosta, joka koostui 349 g:sta natriumhydroksidin 50%:sta liuosta (75 ekviv.-% neutraloitu), lineaarisesti ja erikseen kahden tunnin aikana. Lisäysten päätyttyä systeemiä pidettiin refluksoivana vielä 30 minuuttia. Systeemi jäähdytettiin sitten 60°C:en ja 71,2 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta lisättiin jälkineutralointina.

Saadun polymeeriliuoksen pH oli 7,3 ja kiintoainepitoisuus 45,4%. GPC:n perusteella M_n oli 5720 ja M_w oli 3510. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli alle 0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 11

Kahden litran 4-kaulakolviin, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla, jäähdyttäjällä ja syöttöaukoilla monomeerien, alustan, initiaattorin ja neutralointiaineen liuosten vähittäiseksi lisäämiseksi, lisättiin 50 g ionivaihdettua vettä ja 16 g kupari(II)-sulfaatin pentahydraatin 0,15%:sta liuosta. Valmistettiin monomeerikerasyöttö, joka koostui 250 g:sta väkevää akryylihappoa, initiaattorikerasyöttöliuos, jossa oli 83,3 g 30%:sta vetyperoksidia, kerasyöttöliuos, jossa oli polyetyleeniglykolia ($M_w = 3400$) 200 g:ssa ionivaihdettua vettä, ja neutralointiliuos, jossa oli 208 g (75 ekvivalenttiprosenttia neutraloitu) natriumhydroksidin 50%:sta liuosta. Aluksi 10% kustakin kerasyöttöliuoksesta lisättiin kolviin ja sen jälkeen kolvin sisältö kuumennettiin refluksoivaksi. Jäljelle jääneet määrät kerasyöttöliuoksista lisättiin sitten lineaarisesti ja erikseen kahden tunnin aikana. Syöttöjen lisäyksen päätyttyä reaktiota ylläpidettiin 30 minuuttia refluksoiden. Reaktio jäähdytettiin sitten 60°C:en ja 49,3 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta lisättiin reaktion jälkeisenä neutralointina.

Saadun polymeerin pH oli 6,6 ja kiintoainepitoisuus 42,4%. GPC:n perusteella MW oli 8110 ja Mn oli 2460. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden

5 teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 12

Esimerkin 11 menettely toistettiin paitsi, että aloitus-
panoksessa käytettiin 66 g ionivaihdetta vettä. Polyety-
10 leeniglykolin kerasyöttöliuos valmistettiin käyttäen 16 g
kupari(II)sulfaatin pentahydraatin 0,15%-sta liuosta, 184
g ionivaihdetta vettä ja 100 g polyetyleeniglykolia (Mw =
8000).

15 Saadun polymeerin pH oli 7,6 ja kiintoainepitoisuus 45,0%.
GPC:n perusteella Mw oli 7860 ja Mn oli 3560. Akryylihapon
jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden
teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 13

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 3,9 g
etyleenidiamiinitetraetikkahapon rauta(III)mononatriumsuolan
1%-sta vesiliuosta lisättiin kolviin kupari(II)sulfaatin
pentahydraatin liuoksen sijasta.

25 Saadun polymeeriliuoksen pH oli 6,5 ja kiintoainepitoisuus
48,5%. GPC:n perusteella Mw oli 8400 ja Mn oli 2880. Akryy-
lihapon jäännöspitoisuus oli 0,62 p-% laskettuna kiintoai-
neiden teoreettisesta kokonaispainosta.

30

Esimerkki 14

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 3,9 g ety-
leenidiamiinitetraetikkahapon kupari(II)dinatriumsuolan
1%-sta vesiliuosta lisättiin kolviin kupari(II)sulfaatin
35 pentahydraatin liuoksen sijasta.

Saadun polymeeriliuoksen pH oli 6,8 ja kiintoainepitoisuus 46,4%. GPC:n perusteella Mw oli 6840 ja Mn oli 1820. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 15

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 100 g Neodol Cl2-Cl5-polyetyleenioksidia lisättiin kolviin polyetyleeniglykolin sijasta. Saadun polymeeriliuoksen pH oli 8,7 ja kiintoainepitoisuus 47,5%. GPC:n perusteella Mw oli 6190 ja Mn oli 4320. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 16

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 50 g polyetyleeniglykoilia (Mw 3400) lisättiin kolviin. Saadun polymeerin pH oli 7,3 ja kiintoainepitoisuus oli 42,1%. GPC:n perusteella Mw oli 5080 ja Mn oli 3470. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli 0,05 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 17

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 16 g rauta-(III)sulfaatin heptahydraatin 0,15%:sta liuosta lisättiin kolviin kupari(II)sulfaatin pentahydraatin liuoksen sijasta.

Saadun polymeerin pH oli 6,7 ja kiintoainepitoisuus 45,9%. GPC:n perusteella Mw oli 12600 ja Mn oli 2300. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli 0,22 p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 18

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 450 g ioni-
vaihdetta vettä ja 500 g polyetyleeniglykolia (Mw 3400)

5 lisättiin kolviin.

Saadun polymeerin pH oli 7,1 ja kiintoainepitoisuus 51,9%.
GPC:n perusteella Mw oli 3720 ja Mn oli 1380. Akryylihapon
jäännöspitoisuus oli 0,06 p-% laskettuna kiintoaineiden

10 teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 19

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 250 g poly-
etyleeniglykolia (Mw = 3400) lisättiin kolviin.

15

Saadun polymeerin pH oli 6,7 ja kiintoainepitoisuus 53,1%.
GPC:n perusteella Mw oli 4480 ja Mn oli 2110. Akryylihapon
jäännöspitoisuus oli <0,01 p-% laskettuna kiintoaineiden
teoreettisesta kokonaispainosta.

20

Esimerkki 20

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että monomeerin
kerasyöttö koostui 200 g:sta väkevää akryylihappoa ja 42,4
g:sta maleiinihappoanhydridiä. Emäsneutralointiliuos oli
25 218 g 50%:sta NaOH-liuosta ja reaktion jälkeinen neutraloin-
tiliuos oli 39 g 50%:sta NaOH-liuosta.

Saadun polymeerin pH oli 7,9 ja kiintoainepitoisuus 46,5%.

GPC:n perusteella Mw oli 4880 ja Mn oli 1830. Akryylihapon

30 jäännöspitoisuus oli 0,06% ja maleiinihapon jäännöspitoisuus
oli 0,33%, molempien prosenttien ollessa laskettu painon
mukaan kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 21

Kahden litran 4-kaulakolviin, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä ja syöttöaukoilla monomeerin, neutralointiaineen ja initiaattorin liuosten vähittäiseksi lisäämiseksi, lisättiin 100 g ionivaihdettua vettä, 16 g kupari(II)sulfaatin pentahydraatin 0,15%:sta vesiliuosta ja 100 g polyetyleeniglykolia (Mw 1000). Liuos kuumennettiin refluksioivaksi ja sen jälkeen monomeeriliuos, jossa oli 200 g väkevää akryylihappoa, 50 g itakonihappoa ja 200 g ionivaihdettua vettä; neutralointiaineen liuos, jossa oli 228,3 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta ionivaihdetussa vedessä; ja initiaattoriliuos, jossa oli 83,3 g vetyperoksidin 30%:sta liuosta, lisättiin lineaarisesti ja erikseen kahden tunnin aikana. Lisäysten päätyttyä refluksointia jatkettiin 20 minuuttia ja sen jälkeen reaktio jäähdytettiin huoneenlämpötilaan.

Saadun polymeerin pH oli 6,1 ja kiintoainepitoisuus oli 45,6%. GPC:n perusteella Mw oli 2850 ja Mn oli 2110. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli 0,03% ja itakonihapon jäännöspitoisuus oli 0,27%, molempien prosenttien ollessa laskettu painon mukaan kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 22

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että 100 g Emulphor EL-620-nimistä etoksiloitua risiiniöljyä lisättiin kolviin polyetyleeniglykolin sijasta. Reaktion jälkeinen neutralointiaine oli 48,1 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta.

Saadun polymeerin pH oli 7,0 ja kiintoainepitoisuus 46,5%. GPC:n perusteella Mw oli 4950 ja Mn oli 2940. Akryylihapon

jäännöspitoisuus oli $<0,01$ p-% laskettuna kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainosta.

Esimerkki 23

- 5 Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi, että monomeerin kerasyöttöliuos sisälsi 125 g väkevää akryylihappoa ja 125 g väkevää metakryylihappoa. Emäsneutralointiaineen kerasyöttö sisälsi 191 g natriumhydroksidin 50%:sta liuosta. Reakti-
10 on jälkeinen neutralointiliuos oli 38,8 g 50%:sta NaOH-
liuosta.

- Saadun polymeerin pH oli 7,2 ja kiintoainepitoisuus 46,7%. GPC:n perusteella M_n oli 6200 ja M_w oli 2030. Akryylihapon jäännöspitoisuus oli 0,56% ja metakryylihapon jäännöspitoi-
15 suus oli 0,16%, molempien prosenttien ollessa laskettu painon mukaan kiintoaineiden teoreettisesta kokonaispainos-
ta.

Biologisen hajoavuuden testaus

- 20 Eräiden edellä kuvattujen oksaskopolymeerien biologiset hajoavuudet on lueteltu seuraavissa taulukoissa. Polymeerin biologiset hajoavuudet mitattiin asteikolla 0-100% perustuen BOD-arvon (biologisen hapen tarve) testaukseen, tuotettuun CO_2 -määrään ja liuenneen orgaanisen aineen pitoisuuteen
25 (SCAS). Tulokset ovat taulukoissa II ja III. BOD-menettely on menetelmä teoksessa Standard Methods for Examination of Water & Wastewater, sivu 525, 16. painos (1985) ja SCAS- ja CO_2 -kokeet suoritettiin menettelyjen mukaan, jotka on esitetty julkaisussa OECD Guidelines for Testing of Chemi-
30 cals, (modifioitu Strum-menetelmä, CO_2 -koe n:o 301B ja SCAS-koe n:o 302A).

- Käytetty BOD-koe oli suljetun pullon koe, jossa ehdokaspoly-
meerin ja mineraalisuolojen liuokseen istutetaan kunnallisen
35 jäteveden bakteereita. Biologista hajoamista osoitti hapen

kulutus, joka määritettiin mittaamalla liuenneen hapen pitoisuus liuoksessa. Esitetyt BOD-koetulokset on saatu 5 mg/300 ml:n väkevyyksillä ja luetelluilla kestoajoilla. CO₂-koetulokset on saatu pitoisuudella 10 mg/300 ml ja SCAS-
5 koetulokset pitoisuudella 20 mg/300 ml.

Pulveroitu pesuainekokoonpano ja suorituskyvyn arvostelu Kooltaan 10,16 x 10,16 cm oleva valkoinen puuvillatilkku liattiin noin 1 g:lla Skippack-saven 50%:sta lietettä (vedessä). Lian, joka peitti halkaisijaltaan 5,08 cm:n ympyrän tilkun keskellä, annettiin kuivua ilmassa yli yön. Puhdas kangas (uudelleensaostumistestiä varten) oli kooltaan 10,16x 10,16 cm:n valkoinen puuvillatilkku, joka oli likaamaton.

15 Pesuainekoostumukset testattiin Terg-o-Tometer-laitteessa seuraavissa olosuhteissa: 40°C, 100 rpm, kovuus 100 ppm (50% kaupunkivesijohtovettä/50% ionivaihdettua vettä), 12 minuutin pesu ja yksi 3 minuutin huuhtelu, 1300 ppm pesuainetta ja 5 tilkkua astiaa kohti (3 niistä liattu). Pesu-
20 si esilämmitettiin, kangastilkut lisättiin ja sen jälkeen liuotettu pesuaine (2,6 g 50%:sta lietettä 100 ml:ssa vettä) lisättiin. Pesujakson jälkeen tilkut väännettiin kuiviksi ja huuhtelujakson jälkeen tilkut väännettiin jälleen ja kuivattiin sitten. Tilkkuja, jotka pestiin pesuaineella,
25 joka sisälsi polyakryylihappokomppolymeeria, ajettiin aina tarkistuksena.

Reflektanssi mitattiin käyttäen Pacific Scientific-kolorimetriä (Colorgard System 100) ja tulokset rekisteröitiin
30 käyttäen L, a, b-väriasteikkoa. Pesutehoarvot (E) ja valkoisuuskerroin (W.I.) lasketaan seuraavasti:

$$E = V(L_s - L)^2 + (a_s - a)^2 + (b_s - b)^2$$

$$W.I. = L/100(L - (5,715 \times b))$$

jossa L_s, a_s, ja b_s ovat liattujen tilkkujen heijastavuuslu-

kemat ja L, a, b ovat pestyjen tilkkujen heijastavuusluke-
mat.

- Kukin polymeeri arvosteltiin kolmessa erillisessä pesuko-
5 keessa. Taulukossa I esitettyä pesuainekoostumusta käytet-
tiin edellä kuvattuun suorituskvyn arvosteluun ja pesuai-
neen suorituskvyn arvostelun tulokset luetellaan taulukois-
sa II ja III yhdessä biologisen hajoamisen BOD-tulosten
kanssa. Muita mahdollisia pulveroituja pesuainekokoonpanoja,
10 jotka voivat sisältää tämän keksinnön polymeereja, esite-
tään, muttei rajoiteta taulukossa IV esitetyihin kokoon-
panoihin.

Taulukko I

- 15 Tämän keksinnön polymeerien arvosteluun käytetty pulveroitu
pesuainekoostumus

<u>Pesuainekomponentti</u>	<u>Määrä, %</u>
natriumkarbonaatti	22,0
seoliitti A	16,0
20 natriumsilikaatti	2,7
LAS	8,3
... lauryylisulfaatti	8,3
... natriumsulfaatti	34,0
... polymeeri	1,7
25 ... vesi	7,0

Taulukko II

Biologisen hajoamisen, savitahran poiston ja uudelleensaostumisen koetulokset

	Esi- merkki	Biologinen hajoaminen		Pesuteho,	Uudelleensaostu- minen, W.I.
		BOD,%	Päiviä, lkm	E	
5	1	37,4	37	39,9	78,3
	2	70,6	47	40,3	69,8
	3	73,0	47	40,2	70,0
	4	13,7	14	40,2	69,6
	5	29,5	47	40,0	71,1
	6	49,1	52	39,5	70,8
	8	63,5	52	37,3	68,2
	9	100,4	52	40,0	70,7
	11	52,0	54	40,5	71,0
10	12	44,5	54	40,0	70,7

Taulukko III

Biologinen hajoaminen, %

Esimerkki		CO ₂	SCAS
20	1	19,4	44,6
	6	41,0	31,2

Taulukko IV
Pulverikoostumukset

		TPP ¹⁾	PYRO ²⁾	Fos- faatti	Ei-fos- faatti
5	Anioninen				
	LAS ³⁾	5	5	6	7,5
	Lauryyilisulfaatti	8	13	-	-
	Alkoholieetteri- sulfaatti	3	-	-	-
10			2		
	PEO ⁴⁾ -alkoholi	1,5	-	-	-
	TPP	38	30	30	-
	Pyro	-	13	-	-
	Natriumkarbonaatti	10	24	7	7,5
15	Natriumsulfaatti	15	5	15	20
	Natriumsilikaatti	6	-	5	1,5
	Seoliitti A	-	0,2	-	25
	Optinen kirkastin	0,2	0,5	0,2	0,2
	Entsyymi	0,5	0,7	0,3	0,3
20	NaPAA ⁵⁾	-	-	-	-
	Saippua	-	-	1	-
	Ioniton (EO/PO ⁶⁾)	-	-	5	5
	Perboraatti	-	-	20	22,5
	TAED ⁷⁾	-	-	4	-
25	Uudelleensaostumista ehkäisevät aineet	-	-	0,2	0,2
	Sulfaatti	-		0,5	0,3
	Vesi				
	1) Natriumtripolyfosfaatti				
30	2) Natriumpyrofosfaatti				
	3) Lineaariset alkyylisulfonaatit				
	4) Polyetoksilaatti				
	5) Polyakryylihapon natriumsuola				
	6) Etyleenioksidi/propyleenioksidi				
35	7) Tetra-asetyylietyleenidiamiini				

Nestemäinen pesuainekokoonpano ja suorituskyvyn arvostelu
 Tämän keksinnön polymeerien tehokkuutta nestemäisessä pesu-
 ainekokoonpanossa arvosteltiin pesemällä puuvillaa, polyes-
 5 teri/puuvillaseosta (65/35) ja polyesteriä olevia liattuja
 kankaita kaupallisesti saatavassa, nestemäisessä suurteho-
 koostumuksessa käyttäen Sears Kenmore Ultra Fabric Care-
 merkkisiä pesukoneita (malli Heavy Duty 80 Series), jotka
 oli säädetty tyyppillisiin amerikkalaisiin pyykinpesuparamet-
 10 reihin. Pesuolosuhteiden, lika/kangasyhdistelmien ja poly-
 meeripitoisuuden yksityiskohdat on esitetty taulukoissa V
 ja VI ja nestemäisen pesuaineen peruskokoonpano, jota käy-
 tettiin tämän keksinnön kopolymeerien arvosteluun, on esi-
 merkiksi se, joka on esitetty patentissa EP-A-0 348 183 ja
 15 kuvattu taulukossa VII. Taulukossa VIII esitetään muita
 nestemäisiin pesuaineisiin sopivia kokoonpanoja, jotka ovat
 mahdollisia käytettäväksi tämän keksinnön kopolymeerien
 kanssa, mutta eivät rajoitu niihin.

- 20 Liatut kankaat valmisti (paitsi kun toisin mainitaan) Scien-
 tific Services-yhtiö (Oakland, NJ) ja ne leikattiin määri-
 teltyyn kokoon (8,89x11,43 cm). Reflektanssi mitattiin
 käyttäen Pacific Scientific-kolorimetriä (Colorgard System
 1000) ja tulokset rekisteröitiin käyttäen L, a, b-värias-
 25 teikkaa. Liattujen kankaiden reflektanssi (L) mitattiin
 ennen pesua niin, että vain reflektanssiltaan samanlaisia
 kankaita käytettiin kokeessa. Reflektanssi mitattiin sitten
 pesun jälkeen pesuaineen tehokkuuden arvostelemiseksi ja
 se ilmoitetaan keskiarvona. Pyrkimyksenä aikaansaada realis-
 30 tisia lika/kangasyhdistelmiä, joita esiintyy kuluttajan
 pesupanoksessa, likalajit valittiin neljästä luokasta;
 - Hiukkasmaiset (savet)
 - Öljymäiset/hiukkasmaiset (kaulusliat)
 - Hapettuvat (tahrat)
 35 - Entsyymeille herkät (proteiinipitoiset).

Kokeisiin sisältyi likaamattomia puuvillatilkkuja ja likaamattomia polyesteritilkkuja yksittäisten polymeerien uudelleensaostumista ehkäisevien ominaisuuksien määrittämiseksi.

- 5 Jokainen lika/kangasyhdistelmä arvosteltiin neljän toistokokeen avulla. Tulokset saatiin ottamalla keskiarvot kaikkien annetulla lialla tahrattujen tilkkujen reflektanssiarvoista ja ne ilmenevät taulukosta IX.

Taulukko V

10 Pesuolosuhteet:

Laite - Sears Kenmore-merkkinen pesukone

Lämpötila - Lämmin (35°C)

Kovuus - Tavanomainen (120 ppm)

Sekoitus - Voimakas

15 Pesujakso - Keskipitkä (10 min), 63,21 l/panos

Pesuaineen annostus - Suositeltu määrä, 1/2 kupillista (130 g)

Polymeerin pitoisuus - 5% kiintoainetta (neutraloitu, pH 7)

20

Taulukko VI

Likaluokka

Lian laji (tilkun kangas)

Hiukkasmaiset

* Big Oak-savi (puuvilla)

* Skippack-savi (puuvilla)

Scientific Services-savi (puuvilla)

25 Öljymäiset/hiukkasm.

Kosmeettinen ehoste (puuvilla)

Pöly/tali (puuvilla, PE/puuvilla, PE)

Hapettuvat

Viinirypälemehu (PE/puuvilla)

Haudutettu tee (PE/puuvilla)

30

Ruoho (puuvilla)

Entsyymi

Suklaakaramellivanukas (PE/puuvilla)

Uudelleensaostuma

Puuvilla

Polyesteri

* Valmistettu levittämällä 0,7-0,8 g Skippack- tai Big Oak-

35 saven 25%:sta lietetä (vedessä) kooltaan 8,29 x 11,43 cm:n

valkoiselle puuvillatilkulle (puuvilla n:o 405 - koekankaat) käyttäen kiinalaista jouhisivellintä (n:o 10). Lika "maalattiin" kankaalle halkaisijaltaan 5,08 cm:n ympyrälle ja sen annettiin kuivua yli yön ennen pesua.

5

Taulukko VII

Nestemäisen peruspesuaineen kokoonpano

Komponentti	paino-%
-------------	---------

Pinta-aktiiviset aineet	
-------------------------	--

Lineaarinen dodekyylibenseenisulfonaatti	17,00
--	-------

10 Alkoholietoksilaatti (ioniton)	7,00
-----------------------------------	------

- Apuaine	
-----------	--

Natriumsitraatti	10,00
------------------	-------

- Hydrotrooppinen/liuottava aine	
----------------------------------	--

Monoetanoliamiini	2,00
-------------------	------

15 Sekalaiset *)/Vesi	Koostumus täyden- netty 100%:in
-----------------------	------------------------------------

*) Sisältää hajusteita, värjäysaineita, rasvahappoja, valkaisuaineita ja samentimia.

Taulukko VIII					
Nestemäiset koostumukset					
	Apuai- neeton	Sitraatti	Sitraatti/rasva- happosaippua	Fos- faatti	Ei- fosfaatti
LAS	3,5	15	8	7	19
Alk. eetterisulfaatti	-	-	16	-	-
Sitraatti	-	10	6	-	-
Rasvahapposaippua	-	-	10	-	-
Ioniton pinta-aktiivi	16	7,5	6	3	15
Propyleeniglykoli	-	-	8	-	4
Etanoli	5	-	4	-	8,5
Na-ksyleenisulfonaatti	-	5,5	-	-	-
Optinen kirkastin	0,2	0,2	0,15	0,1	0,25
Entsyymi	0,7	-	0,5	0,5	0,75
Vesi	Q.S.*	Q.S.*	Q.S.*	Q.S.*	Q.S.*
Booraksi	-	-	-	3	-
Tripolyfosfaatti	-	-	-	23	-
Glyseriini	-	-	-	6	-

*Q.S. = koostumus täydennetty
100%:in vedellä

Taulukko IX

Reflektanssin (L) arvot 5%:n polymeerimäärällä

	Polymeeri	Tahra				Uudelleensaostuma	
		A	B	C	D	E	F
5	Ei lainkaan	80,7	81,9	79,4	90,0	99,2	74,4
	Esimerkki 1	80,9	82,3	78,4	90,2	92,2	n/a
	Esimerkki 4	81,9	83,0	80,0	90,7	93,0	74,1
	Esimerkki 9	81,4	82,7	79,2	90,0	96,4	73,8
	Esimerkki 11	81,2	82,9	78,6	90,3	97,9	73,4

10

A) Öljymäinen hiukkasmainen tahra

B) Hapettuva tahra

C) Hiukkasmainen lika

D) Entsyymejä

15

E) Uudelleensaostuma puuvillalle (valkoisuuskerroin)

F) Uudelleensaostuma polyesterillä (valkoisuuskerroin)

20 Kattilakiven ehkäisy

Tämän keksinnön polymeerien tehokkuutta kalsiumkarbonaatin (CaCO_3) saostumista ehkäisevänä aineena arvosteltiin seuraavasti:

1. 113,4 g:n tölkkiin lisättiin

25

a) 50 ml liuosta, jossa oli

600 mg/l Na_2CO_3 CaCO_3 :na600 mg/l NaHCO_3 CaCO_3 :na

b) 0,7 ml 0,1 p-% polymeerin kiintoainetta sisältävää dispersiota (pH 8,0)

30

c) 50 ml liuosta, jossa oli

1200 mg/l CaCl_2 CaCO_3 :na600 mg/l MgSO_4 CaCO_3 :na

2. Tölkki suljettiin kannella ja asetettiin 54°C:n vesihauteeseen 20 tunniksi.

35

3. Kuumat näytteet suodatettiin 0,45 mikrometrin suodattimen läpi.
4. Suodos titrattiin etyleenidiamiinitetraetikkahapolla
- 5 (EDTA).

$$\text{CaCO}_3\text{:n ehkäisy-\%} = \frac{A - C}{B - C} \times 100$$

- 10 jossa A on Ca^{2+} ionin pitoisuus, mg/l suodoksessa saostumisen jälkeen, B on Ca^{2+} ionin pitoisuus, mg/l näytteessä ennen saostumista ja C on Ca^{2+} ionin pitoisuus, mg/l näytteessä, jossa ei ollut polymeeria, saostumisen jälkeen. Tulokset ilmenevät taulukosta X.

15

Tämän keksinnön polymeerien tehokkuutta fosfaattien saostumista estävänä aineena arvosteltiin seuraavasti:

1. 113,4 g:n tölkkiin lisättiin
 - a) 40 ml liuosta, jossa oli 500 mg/l NaHCO_3
 $\text{CaCO}_3\text{:na}$
 - 20 b) 20 ml liuosta, jossa oli 25 mg/l Na_2HPO_4
 $\text{PO}_4^{3-}\text{:na}$
 - c) 1,0 tai 1,5 ml 0,1 p-% polymeerin kiintoainetta sisältävää dispersiota (pH 8,0)
 - 25 d) 40 ml liuosta, jossa oli
 1000 mg/l CaCl_2 $\text{CaCO}_3\text{:na}$
 500 mg/l MgCl_2 $\text{CaCO}_3\text{:na}$
 - e) 0,2 ml liuosta, jossa oli 250 mg/l FeCl_3
 $\text{Fe}^{3+}\text{:na}$
- 30 2. pH säädettiin arvoon 8,5 laimealla NaOH:lla.
3. Tölkki suljettiin kannella ja asetettiin 49°C:n vesihauteeseen 20 tunniksi.
4. Kuumat näytteet suodatettiin 0,45 mikrometrin suodattimen läpi.

5. Suodos analysoitiin fosfaatin suhteen käyttäen askorbiinihappomenetelmää (APHA-standardi 13. painos, sivu 532, 1971).

$$\text{PO}_4^{3-} \text{:n ehkäisy-\%} = \frac{A - C}{B - C} \times 100$$

5

jossa A on PO_4^{3-} :n pitoisuus, mg/l suodoksessa saostumisen jälkeen, B on PO_4^{3-} :n pitoisuus, mg/l näytteessä ennen saostumista ja C on PO_4^{3-} :n pitoisuus, mg/l näytteessä, jossa ei ole polymeeria, saostumisen jälkeen. Tulokset

10 ilmenevät taulukosta X.

Tämän keksinnön polymeerien tehokkuutta dispergointiaineena arvosteltiin seuraavasti:

1. Cowles-sekoittimen sekoitusastiaan lisättiin:

15 320 ml liuosta, jossa oli 200 mg/l CaCl_2 CaCO_3 :na
0,32 g Hydrite UF-kaoliinisavea (1000 mg/l kaoliinia)

2. Seosta hämmennettiin suurella nopeudella 10 min.

3. pH säädettiin arvoon 7,5 laimealla NaOH:lla.

4. 100 ml:n jakeet asetettiin 113,4 g:n tölkkeihin.

20 5. 1 ml 0,1 ml:sta polymeeriliuosta (säädetty pH-arvoon 8)
lisättiin kuhunkin jakeeseen.

6. Tölkit suljettiin kannella ja asetettiin ravistimelle
pienellä nopeudella 10 minuutiksi.

25 7. Näytteet siirrettiin asteikolla varustettuihin sylintereihin
ja ne seisoivat häiriintymättä 3 tuntia.

8. Ylin 25 ml kustakin näytteestä siirrettiin 28,35 g:n
lasipulloon.

9. Kunkin näytteen sameus mitattiin nefelometrisinä sameus-
yksikköinä (NTU).

30

$$\text{Kaoliinin dispergoitavuus-\%} = \frac{A - C}{B - C} \times 100$$

josa A on näytteen sameus NTU-yksiköissä 3 tunnin kuluttua,
B on näytteen sameus NTU-yksiköissä välittömästi sekoituksen
35 jälkeen ja C on polymeerittoman tarkistusnäytteen sameus

NTU-yksiköissä 3 tunnin kuluttua. Tulokset ilmenevät taulukosta X.

Taulukko X

		CaCO ₃ :n ehkäisy-%		PO ₄ ³⁻ :n ehkäisy-%	Kaoliinin dispergoitavuus-%		
5	Polymeeri	Annos	5 mg/l	10 mg/l	10 mg/l	15 mg/l	10 mg/l
	Ei lainkaan		0	0	0	0	0
	Esimerkki 1		39	34	0	3	30
	Esimerkki 9		34	37	8	73	75
10	Esimerkki 4		36	40	38	40	59

Kovien pintojen puhdistusaine: kokoonpano ja suorituskyvyn arvostelu

Astianpesukokeet suoritettiin käyttäen ASTM-menetelmän

- 15 D 3556-85, Standard Test Method for Deposition on Glassware During Mechanical Dishwashing, modifioitua versiota. Tämä koemenetelmä kattaa menettelyn, jolla mitataan kotitalouden automaattisen astianpesukoneen pesuaineiden suorituskyyä muodostuvien täplien ja kalvon suhteen. Juomalaseille suoritettiin useiden jaksojen pesu astianpesukoneessa ruoanjät-
- 20 teiden läsnäollessa ja pesuaineiden jättämien täplien ja kalvojen määrää kokeessa verrattiin visuaalisesti.

- 25 Kenmore-merkkistä astianpesukonetta käytettiin pesukokeiden suorittamiseen. Astianpesukoneen alaritilälle asetettiin sattumanvaraisesti 10-12 päivällislautasta ja yläritilälle asetettiin sattumanvaraisesti useita pikareita ja kuppeja. Neljä uutta 283,5 g:n juomalasia asetettiin sattumanvaraisesti yläritilöille koelaseiksi. Kokeessa käytetty ruoanjäte
- 30 oli seos, jossa oli 80% margariinia ja 20% rasvatonta maista. Kussakin kokeessa käytetty ruoanjätteen määrä oli 40 g jokaisen täydellisen pesujakson ensimmäiseen pesuun.

- Kun koe oli valmis aloitettavaksi, ruoanjäte siveltiin
- 35 pohjaritilällä olevan neljän lautasen yli, ensimmäiseen

jaksoon tarkoitettu pesuaine asetettiin pesuaineen annostelukuppiin ja kone käynnistettiin. Astianpesukoneissa oli lyhyt ja pitkä pesuohjelma. Kokeet suoritettiin käyttäen kolmea peräkkäistä pitkää ohjelmaa, ts. normaaleja pesuja, joista kukin koostui pesusta, huuhtelusta, toisesta pesusta, vielä huuhtelusta ja sitten kuivausjaksosta. Normaalin pesun aikana, toisen pesun alussa (n. 12 minuuttia normaalin ohjelman alusta) kone avattiin ja toinen pesuainejae lisättiin. Uutta ruoanjätettä ei lisätty hetkellä, jolloin toinen pesuaineannos lisättiin. Koneen annettiin sitten käydä täysi ohjelma kuivausaika mukaanluettuna.

Kun kuivausjakso oli päättynyt, luukku avattiin ja mainitut neljä lasia poistettiin koneesta ja arvosteltiin kalvon ja täplien muodostumisen suhteen. Koelasit arvosteltiin asettamalla ne valokaappiin, joka oli varustettu fluoresoivalla valolla. Lasit luokiteltiin seuraavan asteikon mukaan:

	Kalvonmuodostus		Täplienmuodostus
	0 Ei kalvoa	0	Ei täpliä
20	1 Tuskin havaittava	1	Satunnaisesti
	2 Vähäinen	2	1/4 lasista
	3 Kohtalainen	3	1/2 lasista
	4 Voimakas	4	Täysin täplittynyt
25	Keskimääräinen kalvon- ja täplänmuodostusluokitus saatiin yksittäisistä luokituksista laskemalla yhteen kunkin lasin kaikki lukemat pesujaksoa kohti, jakamalla lasien lukumäärällä ja kertomalla sitten pesujaksojen lukumäärällä. Tämä numeroarvo antoi hyvän käsityksen kunkin testatun pesuaineen kokonaissuorituskyvystä. Huomautettiin myös mikäli esiintyi juovaisuutta tai kalsiumkerrostumia.		
30			

Astianpesukoneeseen syötetyn veden kovuus oli 200 ppm. Syöttöveden lämpötila pidettiin 48,9°C:ssa.

Testatut pesuaineet perustuivat Vert-tuotteeseen (yhtiöltä Canada-Loblaws saatu kuluttajatuote), joka on fosfaatti- ja kloorivapaa kokoonpano, joka sisältää n. 12% Na_2SO_4 ,
 5 16% H_2O , alle n. 40% Na_2CO_3 , silikaattia, sitraattia. Kun suoritettiin arvostelut klooria käyttäen, lisättiin 1 paino-% NaOCl :a kokoonpanosta. Tulokset ilmenevät taulukosta XI.

Taulukko XI

10	Käytettävissä olevaa klooria,%		Kolmas jakso		Keskiarvo	
		Polymeeri-%	Kalvo	Täplä	Kalvo	Täplä
	0	0	4,0	4,0	2,2	3,2
	1	0	2,5	0,5	1,6	0,5
15	1	2% polyakryy- lihappoa ^{x)}	0,2	0,0	0,2	0,4
	1	2% esimerkki 10	0,5	0,7	0,3	0,4

20 x) Neutraloitu, spray-kuivattu akryylihapon homopolymeeri, jonka painokeskimääräinen moolimassa on 4500. Seuraavat ovat kauppanimiä:

Neodol
 Emulphor
 25 Kenmore

Patenttivaatimukset

1. Biologisesti hajoava, vesiliukoinen oksaskopolymeeri, jolla on apuaine-, dispergoivia ja kynnysinhibitoivia ominaisuuksia, t u n n e t t u siitä, että se sisältää (a) yhtä tai useampia happofunktionaalisia monomeereja ja valinnaisesti (b) yhtä tai useampia muita etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja, jotka ovat kopolymeroituvia monomeerin (a) kanssa, joka monomeeri tai monomeerit on oksastettu biologisesti hajoavaan alustaan, joka alusta on valittu polyalkyleenioksidoista, polyalkoksiloiduista materiaaleista ja niiden seoksista, ja joka kopolymeeri on vähintään 25 prosenttisesti biologisesti hajoava.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että:
 i) biologisesti hajoavan alustan ja happofunktionaalisten monomeerien (a) välinen painosuhte on n. 1:20-5:1,
 ii) monomeerien (b) paino on 0-35% mainitun alustan kokonaispainosta, ja
 iii) monomeerit (a) ja monomeerit (b), mikäli niitä on läsnä, muodostavat sivuketjun mainittuun alustaan.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen oksaskopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että mainitut happofunktionaaliset monomeerit (a) on valittu akryylihaposta, metakryylihaposta, maleiinihaposta, itakonihaposta, krotonihaposta, vinyylietikkahaposta, akryylioksi-*propioni*haposta ja näiden yhdistelmistä.

30

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen oksaskopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että mainitut monomeerien (a) kanssa kopolymeroituvat, etyleenisesti tyydyttämättömät monomeerit (b) on valittu alkyyliaakrylaateista ja -metakrylaateista, hydroksialkyyliaakrylaateista ja metak-

35

rylaateista, akryyliamidista, metakryyliamidista, N-substituoituista amideista, styreenistä, vinyylasetaatista, vinyylieettereistä, akryylnitriilistä ja näiden yhdistelmistä.

5

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen oksaskopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että mainittu alusta on valittu polymeereista, jotka perustuvat etyleenioksidein, propyleenioksidein, butyleenioksidein tai näiden yhdistelmiin.

10

6. Koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

- i) minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-5 mukaista oksaskopolymeeria: ja
- 15 ii) inerttiä kantoainetta tai laimenninta, esim. vettä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, joka on pesu- ja puhdistusainekoostumuksen muodsossa, t u n n e t t u siitä, että

- 20 a) mainittu koostumus on neste ja mainittu inertti kantoaine tai laimennin on vesi; tai
- b) mainittu koostumus on pulveri ja mainittu inertti kantoaine tai laimennin on valittu natriumsulfaatista, natriumkloridista ja natriumboraatista.

25

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on pesu- tai puhdistusainekoostumuksen muodossa ja että oksaskopolymeeria (i) on läsnä tehokas määrä, jotta se toimisi pesuaineen apuaineena tai

30

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että

- 1) oksaskopolymeeri (i) on läsnä pesuaineen apuaineena ja
- 35 sitä on läsnä 5-50 painoprosentin määrä koostumuksesta; tai

II) oksaskopolymeeri (i) on läsnä kattila kiveä ehkäisevänä aineena ja sitä on läsnä 1-10 painoprosentin määrä koostumuksesta.

5

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 6-9 mukaisen pesu- tai puhdistusainekoostumuksen käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu pyykinpesuaineena tai kovien pintojen puhdistusaineena.

10

11. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on vedenkäsittelykoostumuksen muodossa ja että inertti kantoaine tai laimennin on vesi.

15

12. Patenttivaatimuksen 6 tai 11 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on vedenkäsittelykoostumuksen muodossa ja että oksaskopolymeeria (i) on läsnä 20-60 prosentin pitoisuus laskettuna mainitun koostumuksen kokonaispainosta.

20

13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukaisen koostumuksen käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu kattilakiveä ehkäisevänä aineena tai vesipitoisissa systeemeissä dispergointiaineena.

25

14. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-5 mukaisen kopolymeerin käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu kattilakiveä ehkäisevänä aineena tai vesipitoisissa systeemeissä dispergointiaineena.

30

15. Menetelmä minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-5 mukaisen biologisesti hajoavan, vesiliukoisen oksaskopolymeerin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että:

35 oksastetaan biologisesti hajoavaan alustaan (a) yhtä tai useampia happofunktionaalisia momomeereja ja valinnaisesti

(b) yhtä tai useampia muita, mainittujen happofunktionaalisten monomeerien (a) kanssa kopolymeroituvia, etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja, missä mainittu alusta on valittu polyalkyleenioksideista, polyalkoksiloiduista materiaaleista ja näiden seoksista; ja
5 että mainittu kopolymeeri on vähintään 25 prosenttisesti biologisesti hajoava.