

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760508 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760508

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C11D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.02.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.02.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 04.09.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

03.03.1975 GB 8764

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Unilever N.V., Burgemeester s' Jacobplein 1, Rotterdam, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Becker, Gert, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Lorenz, Richard Michael, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Rabitsch, Hermann, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

Pesuaineseos

Detergentkomposition

Unilever N.V.
Burgemeester s'Jacobplein 1
Rotterdam
Hollanti

Pesuaineseos. - Tvättmedelblandning.

Keksinnön kohteena ovat pesuaineseokset, joilla on entistä parempi kellastumista ja tuhkaantumista ehkäisevä aktiviteetti.

Tiedetään, että tekstiilimateriaalien pesemistä ja puhdistamista säätelee kaksi tärkeätä tekijää, eli tahrojen poistaminen tekstiilimateriaaleista ja poistettujen tahrojen suspendoiminen pesunesteeseen. Mikäli pesuaineseokselta puuttuu riittävä tahrojen suspendoimiskyky, tahrat kerääntyvät uudelleen pesunesteestä tekstiilimateriaaleihin, mikä toistuvassa pesussa saa aikaan näiden materiaalien yhä voimakkaamman kellastumisen. Tahrat muodostuvat normaalisti orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden seoksesta, jolloin viimeksi mainittu määritellään tahraantuneiden tekstiilimateriaalien tuhkaamisella. Tällä tuhkaamisella saatua jäännettä kutsutaan yleensä tuhkakksi, joka usein muodostuu liukenemattomista kalsiumsuoloista. Pesun aikana käytetyn veden kovuussulot voivat muodostaa näitä kalsiumsuoloja ja mikäli pesuaineelta puuttuu riittävä tahrojen suspendoimiskyky, nämä kalsiumsuolat voivat kerääntyä tekstiilimateriaaleille ja saada siten aikaan epäedullisen kuortuman näille materiaaleille antaen pestyille tekstiileille epämiellyttävän "kiinnitakertumisen".

Likatahrojen pitämiseksi suspendoituina pesunesteestä ja liukenemattomien kalsiumsuolojen muodostumisen vähentämiseksi pesuteollisuus on pitkään käyttänyt rakenneaineita, joiden joukossa tiivistyneet fosfaatit, erityisesti natriumpolyfosfaatti, ovat yleisimmin käytetyt. Viimeaikoina on kiinnitetty huomiota siihen, että tiivistyneet fosfaatit mahdollisesti vaikuttavat järvi- ja jokivesien saastumiseen ja on tehty useitakin ehdotuksia tiivistyneiden fosfaattien pitoisuuden vähentämiseksi pesuaineissa korvaamalla nämä fosfaatit kokonaan tai osittain muilla komplekseoidilla yhdisteillä.

Useimmissa tapauksissa fosfaattipitoisuuden vähentäminen kuitenkin alentaa likasuspendoimiskykyä, mikä pitää tällöin kompensoida tiettyjen lisäaineiden mukaanotolla.

Tällainen lisäaine on esitetty esimerkiksi saksalaisessa patenttiselityksessä 1,945,702. Tämän julkaisun mukaan etyleenidiamiinitetrametyleenifosfonihapon tai sen suolojen lisääminen fosfaattia sisältävään pesuaineseokseen parantaa likasuspendoimiskykyä estäen siten lian kerääntymisen uudelleen tekstiileihin vesiliuoksissa. Toinen ehdotus, joka on esitetty saksalaisessa patenttiselityksessä 1,926,027, käsittää sen, että natriumtripolyfosfaatin ja natriumnitriilotriasetaatin yhdistelmän rakennusaineina sisältäviin pesuaineseoksiin lisätään 0,2 - 3 % tahrojen suspendoimisainetta, joka muodostuu selluloosaeetterin ja gelatiiniproteiinin yhdistelmästä. Nämä lisäaineet eivät kuitenkaan aina paranna täysin riittävästi likasuspendoimiskykyä, eli ts. saatu kellastumisen ja tuhkaantumisen väheneminen on riittämätön.

Nyt esillä oleva keksintö antaa ratkaisun pesuaineseosten kellastumisesta ja tuhkaantumista ehkäisevän aktiiviteetin parantamisen muodostamaan ongelmaan, erityisesti niiden pesuaineseosten, joilla on vähennetty fosfaattipitoisuus, jolloin ratkaisu käsittää tiettyjen kompleksoivien yhdisteiden ja tiettyjen orgaanisten polymeeristen yhdisteiden yhdistelmän sijoittamisen pesuaineseoksiin. On havaittu, että tällä yhdistelmällä saatua aktiiviteettia ei voida saada aikaan lisäämällä yksittäisiä ainesosia.

Keksinnön mukaiset tietyt kompleksoivat yhdisteet ovat CA^{++} -sekvestraus orgaanisia yhdisteitä, jotka on valittu orgaanisten fosfonihappojen ja substituoitujen polyakryylihappojen ryhmästä. Useimpien näiden yhdisteiden kalsiumkompleksivakio on alueella 5 - 9,5. Erityisesti

sopivia orgaanisia fosfonihappoja ovat seuraavat: l-etaani-hydroksi-1,1-difosfonihappo, nitrilotrimetyleenifosfonihappo ja etyleenidiamiinitetrametyleenifosfonihappo, ja niiden natrium, kalium tai ammoniumsuolat.

Sopivia substituoituja polyakryylihappoja ovat poly-alfa-oksi-akryylihapot, joiden polymerointiaste on ainakin 3, COOH:OH-suhde näissä yhdisteissä on yleensä välillä 1:2 ja 3:1, jolloin suhde 1:1 on edullinen. Molekyyllipaino on ainakin 261 ja vaihtelee yleensä välillä 800 - 30.000. Näitä poly-alfa-oksiakryylihappoja voidaan käyttää myös niiden natrium-, kalium- ja ammoniumsuolojen muodossa ja ne voidaan muodostaa myös pesuaineseoksen valmistuksen aikana hydrolysoimalla vastaavat laktonit saatavissa olevalla alkalilla.

Yllä mainittuja kompleksoivia yhdisteitä voidaan käyttää myös seoksena toistensa kanssa keksinnön mukaisesti. Tällainen seos on esimerkiksi etyleenidiamiinitetrametyleenifosfonihappo ja Na-polyhydroksiakrylaatti. Keksinnön mukaisesti käytettävät orgaaniset polymeeriset yhdisteet ovat tiettyjä ei-ionisia suojaavia kolloideja, kuten esimerkiksi polyvinyylipyrrolidoni, joiden K-arvo on välillä 15 ja 30 sekä keskimääräinen molekyyllipaino välillä 10.000 ja 40.000 sekä sellaiset polyvinyylipyrrolidonit, jotka on osittain alkyloitu, esimerkiksi C_4 tai C_{16} alkyylipolyvinyylipyrrolidonit, jotka on alkyloitu noin 20-prosenttisesti samoinkuin ei-ioniset, erityisesti anioniset suojaavat kolloidit. Tähän viimeksi mainittuun ryhmään kuuluvat tietyt proteiinipitoiset suojaavat kolloidit, kuten esimerkiksi gelatiini ja kaseini (käsittäen kaseinaatin), samoinkuin vinyyliasetaatilla varustetun polyvinyylipyrrolidonin kopolymeerit, joiden K-arvo on 20 - 50 ja keskimääräinen molekyyllipaino välillä 40.000 ja 100.000. Erityisen edullinen on gelatiini, erityisesti sellainen gelatiini, joka liukenee kylmään veteen. Näitä ionisia suojaavia kolloideja voidaan käyttää puhtaassa tai teknisessä muodossa ja edullisesti käytetään sellaisia tuotteita, joiden kalsiumpitoisuus on mahdollisimman alhainen. Näitä polymeerisiä yhdisteitä voidaan myös käyttää seoksina toistensa kanssa keksinnön mukaisesti.

Keksinnön mukaisia kompleksoivia yhdisteitä käytetään yleisesti pesuaineseoksissa määrällä 1 - 10 %. Mitä alhaisempi pesuaineen fosfaattipitoisuus on, sitä runsaampi on kompleksoitujen yhdisteiden pitoisuus. Kokonaisfosfaattipitoisuuden ollessa esimerkiksi 20, 25 ja 30 % vastaavasti on keksinnön mukaisten kompleksoivien aineiden

pitoisuus vastaavassa järjestyksessä noin 4 - noin 10 %, noin 3 - 7 % ja noin 2 - 5 %. Keksinnön mukaisesti orgaanisia polymeerisiä yhdisteitä käytetään määränä 0,05 - 10 %, erityisesti 0,1 - 5 %, laskettuna pesuaineseoksesta.

Kompleksoivan yhdisteen painosuhte orgaaniseen polymeeriseen yhdisteeseen keksinnön mukaisessa yhdistelmässä on yleisesti 100:1 - 1:2, edullisesti 50:1 - 2:1.

Keksinnön mukaista yhdistelmää käytetään pesuaineseoksissa, jotka sisältävät kationista synteettistä pesuainetta tai saippuaa tai niiden seoksia yhdessä normaalisti pesuaineseoksissa käytettyjen lisä- ja apuaineiden kanssa. Saippua käsittää alkalimetallin, esimerkiksi $C_{10}-C_{24}$ rasvahapon Na- tai K-suolan.

Olennoisesti pesuaineseoksiin kuuluu yksi tai useampia anionisia, ei-ionisia, amfoteerisia tai amfoteeri-ionisia aktiivisia pesuaineyhdisteitä tai niiden seoksia sekä rakennesuoloja.

Synteettiset aktiiviset pesuaineyhdisteet, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisissa seoksissa, ovat anionisia aktiivisia pesuaineyhdisteitä, joita on helposti saatavissa ja jotka ovat suhteellisen halpoja, sekä näiden seoksia. Nämä yhdisteet ovat tavallisesti orgaanisten sulfaattien ja sulfonaattien vesiliukoisia alkalimetallisuoloja, joilla sulfaateilla ja sulfonaateilla on noin 8 - 22 hiiliatomia sisältäviä alkyyliradikaaleja. Esimerkkejä tällaisista synteettisistä anionisista aktiivisista pesuaineyhdisteistä ovat natrium- ja kaliumalkyyylisulfaatit, erityisesti ne, jotka saadaan sulfatoimalla korkeammat (C_8-C_{18}) alkoholit, jotka muodostetaan pelkistämällä hydratun kasviöljyn tai kookosöljyn glyseridit tai raakaöljystä johdetut synteettiset alkoholit; natrium- ja kaliumalkyyli (C_9-C_{20}) bentseenisulfonaatit, erityisesti natrium lineaariset sekundääriset alkyylit ($C_{10}-C_{15}$) bentseenisulfonaatit; natriumalkyylyglyseridieetterisulfaatit, erityisesti korkeampien alkoholien ne eetterit, jotka alkoholit on johdettu hydratutsta kasviöljystä tai kookosöljystä sekä raakaöljystä johdetut synteettiset alkoholit; natriumkookosöljyrasvahappomonoglyseridisulfaatit ja sulfonaatit; väkevän (C_9-C_{18}) rasva-alkoholi-alkyleenioksidin rikkihappoestereiden natrium- ja kaliumsuolat, erityisesti etyleenioksidin, reaktiotuotteet, sellaisten rasvahappojen reaktiotuotteet, kuten kookosrasvahapot, jotka on esteröity isetionisella hapolla ja neutralisoitu natriumhydroksidilla; metyyliauriinin rasva-

happoamidien natrium- ja kaliumsuolat; alkaanimonosulfonaatit, esimerkiksi ne, jotka on johdettu saattamalla alfa-olefiinit (C_8-C_{20}) reagoimaan natriumbisulfiitin kanssa ja ne, jotka on saatu saattamalla parafiinit reagoimaan SO_2 :n sekä Cl_2 :n tai O_2 :n kanssa, jota seuraa hydralisointi emäksellä sekoitetun sulfonaatin aikaansaamiseksi; sekä oleiinisulfonaatit, jota termiä käytetään tarkoittamaan materiaalia, joka on valmistettu saattamalla olefiinit, erityisesti alfa-olefiinit, reagoimaan SO_3 :n kanssa ja tämän jälkeen neutralisoimalla ja hydrolysoimalla reaktiotuote.

Ei-ionisia aktiivisia pesuaineyhdisteitä voidaan myös käyttää. Esimerkkeihin kuuluvat alkyleenioksidien, tavallisesti etyleenioksidin reaktiotuotteet varustettuina alkyyli (C_6-C_{12}) fenoleilla, tavallisesti 5 - 25 EO (EO = etyleenioksidiyksikkö); eli 5 - 25 etyleenioksidiyksikköä per molekyyli. Lisäesimerkit ovat alifaattisten (C_8-C_{18}) alkoholien sekä rasvahappoamidien kondensaatiotuotteita varustettuna etyleenioksidilla, tavallisesti 6 - 30 EO-yksikköä, sekä tuotteita, jotka on valmistettu kondensoimalla etyleenioksidi propyleenioksidin ja etyleenidiamiinin reaktiotuotteilla. Muut ei-ioniset aktiiviset pesuaineyhdisteet käsittävät pitkäketjuiset tertiääriset amiinioksidit, pitkäketjuiset tertiääriset fosfiinioksidit ja dialkyyliulfoksidit.

Aktiivisten pesuaineyhdisteiden seoksia, esimerkiksi sekoitettuja anionisia tai sekoitettuja anionisia ja ei-ionisia yhdisteitä, voidaan käyttää pesuaineseoksissa, erityisesti antamaan niille matalavaahto-ominaisuuksia. Tämä on erityisen edullista seoksille, jotka on tarkoitettu käytettäväksi sellaisissa automaattisissa pesukoneissa, jotka eivät siedä vaahtoa. Amiinioksidien ja etoksyloitujen ei-ionisten yhdisteiden seokset voivat niinikään olla edullisia.

Monet sopivat aktiiviset pesuaineyhdisteet ovat kaupallisesti saatavissa ja niitä on kuvattu alan kirjallisuudessa, esimerkiksi Schwartz'in, Perry'n ja Berch'in "Surface Active Agents and Detergents".

Amfoteerisia tai amfoteeri-ionisia aktiivisia pesuaineyhdisteitä voidaan myös käyttää keksinnön mukaisissa seoksissa, mutta tämä ei ole normaalisti edullista, johtuen niiden suhteellisen korkeasta hinnasta. Mikäli käytetään amfoteerisia tai amfoteeri-ionisia aktiivisia pesuaineyhdisteitä, tämä suoritetaan yleensä pieninä määrinä

seoksissa, jotka perustuvat paljon yleisemmin käytettyihin anionisiin tai ei-ionisiin aktiivisiin pesuaineyhdisteisiin.

Käytetyn synteettisen aktiivisen pesuaineyhdisteen tai yhdisteiden määrä on yleensä alueella noin 5 - 50 %, edullisesti noin 15 - 30 % seosten painosta riippuen halutuista ominaisuuksista. Pesuaineet sisältävät myös rakennesuoloja. Rakennesuolojen painosuhte aktiivisiin pesuaineyhdisteisiin vaihtelee yleensä alueella noin 1:20 - 20:1, edullisesti noin 1:3 - 10:1 sekä erityisesti noin 1:1 - 5:1. Esimerkkejä näistä rakennesuoloista ovat tetranatrium ja tetrakaliumpyrofosfaatti, pentanatrium ja pentakaliumtripolyfosfaatti, trinatrium ja trikaliumnitriilotriasetaatti, eetteripolykarboksylaattit, kuten natriumglykolaatti-malonaatti, sitraatit, oksidoidut tärkkelys- ja selluloosajohdannaiset, erityisesti dikarboksyyliradikaaleja sisältävät, natriumalkenyyli ($C_{10}-C_{20}$) sukkinaatit, natriumsulfo-rasvahapot, alkalimetallikarbonaatit ja ortofosfaatit ja polyelektrolyyttirakennusaineet, kuten natriumkopolyetyleenimaleaatti. Edullisia rakennesuoloja ovat kondensoidut fosfaatit, erityisesti natriumtripolyfosfaatti, joka voidaan osittain korvata yhdellä tai useammalla yllä mainitulla rakennesuolalla. Esillä oleva keksintö kohdistuu erityisesti pesuaineseoksiin, joiden fosfaattipitoisuus ei ole riittävä saamaan aikaan käytetyn pesunesteen kovuussuolojen täydellistä kompleksoitumista, eli pesuaineseokset, joilla on vähennetty fosfaattipitoisuus esimerkiksi 15 - 30 %.

Muita tavanomaisia materiaaleja voi olla mukana keksinnön mukaisissa pesuaineseoksissa, esimerkiksi täydentäviä likatahrojen suspendoimisaineita, hydrotrooppeja, korroosionestoaineita, väriaineita, hajusteita, täyteaineita, optisia kirkastusaineita, entsyymejä, vaahdon lisääjiä, vaahdon vähentäjiä, germisidejä, haalistumista estäviä aineita, kationisia pesuaineita, kuidun pehmennysaineita, kloorin vapauttajia, happoa vapauttavia valkaisuaineita, kuten natriumperboraatit tai perkarbonaatti joko varustettuna esivalkaisuaineilla, puskuriaineilla ja vastaavilla tai ilman niitä. Loppuosa pesuaineseoksista on vettä, esimerkiksi alueella noin 5 - 15 % jauhemaisissa pesuaineseoksissa.

Esillä olevan keksinnön mukaiset pesuaineseokset voivat olla missä tahansa tällaisten seosten tavallisessa fyysisessä muodossa, kuten jauheita, rakeita, hiutaleita, tankoja, tabletteja, litteitä liuskoja, nesteitä, tahnoja ja vastaavia. Pesuaineseokset valmistetaan

ja niitä käytetään tavanomaisella tavalla, esimerkiksi jauhemaisten pesuaineseosten ollessa kysymyksessä ne voidaan valmistaa suihkukui-vaamalla pesuaineainenosien vetiset massat tai kuivasekoitusmenetel-millä.

Keksintöä selvitetään seuraavassa esimerkkien avulla. Kokeet suoritetiin seuraavissa koeolosuhteissa Atlas-launderometer-laitteessa:

Pesuaineseosten annostus:	6 g/litra
Vaate/nestesuhde:	1:25
Vesi:	23° DH
Koekuitu:	Krefeld Standard koevaate EMPA 101
Pesuaika:	35 minuuttia 95°C:een; 10 minuuttia 95°C:ssa
Pesujen määrä:	10

Kaikki esimerkeissä annetut prosenttiluvut ovat painoprosentteja.

Näissä kokeissa käytettiin seuraavan seoksen pesuaineperusmuotoa (perboraatti lisättiin erikseen tähän perusmuotoon):

	<u>8</u>
Natriumalkyylibentseenisulfonaatti	6
Nonyylifenoli 10 EO	4
Na-talirasvahapposaippua	2
Natriumtripolyfosfaatti	30
Natriumpyro- ja ortofosfaatti	8
Natriumsilikaatti	4
Natriumkarboksimeetyyliselluloosa	0,8
Natriumsulfaatti	2
Natriumperboraatti	30
Hajusteet, optiset kirkastusaineet, vaahdon kontrolloivat jne.	4,7
Vesi	8,5

Käytetty annostus laskettiin teoreettisesta tuotteesta, jossa oli 20 % eikä 38 % kokonaisfosfaattia; tämän seurauksena annostus käsitti $0,7 \times 6 \times \frac{20}{38}$ g/l fosfaattia ja $0,3 \times 6$ g/l natriumperboraattia. Tämä muodosti perusseoksen, joka sisälsi 20 % natriumpolyfosfaattia; vastaavasti 25 ja 30 % sisältäviä kokeita varten lisättiin vastaavassa järjestyksessä vain $0,05 \times 6$ g/l ja $0,1 \times 6$ g/l. Tämä varmisti sen,

että kaikkia aineksia tripolyfosfaattia lukuunottamatta oli läsnä sama määrä kaikissa kokeissa.

Kuitenkin esimerkissä IA perusseos valmistettiin erillisillä punnituksilla, esimerkissä IB perusseos saatiin suihkujauheena.

Tuhkaantuminen mitattiin heijastuserona (DR) Elrefometrin avulla. Tuhka määriteltiin tuhkaamalla ja painoanalyttisellä titrauksella.

Esimerkki I

A. Useita etyleenidiamiinitetrametyylifosfonihapon (Dequest[®] 2041 ex Monsanto) ja gelatiinin (ex Merck) yhdistelmiä testattiin eri natriumtripolyfosfaattiväkevyyksillä varustetussa perusseoksessa kellastumisen ja tuhkan osalta ja verrattiin sellaisiin perusseoksiin, joissa ei ollut näitä yhdistelmiä tai joissa oli ainoastaan yksi yhdistelmien ainesosista. Saatiin seuraavat tulokset:

Lisäaine	Perusmuodostelma, jonka natriumtripolyfosfaattipitoisuus:							
	15 %				20 %			
Dequest [®] 2041 (%)	-	5	-	5	-	5	-	5
Gelatiini (%)	-	-	5	5	-	-	5	5
Kellastuminen (DR)	24,6	10,6	14,4	5,2	20,4	11,2	18	3,8
Tuhka (%)	4,1	0,6	4,6	1,1	5,3	0,2	5,2	0,1
	25 %				30 %			
Dequest [®] 2041 (%)	-	5	-	5	-	5	-	5
Gelatiini (%)	-	-	5	5	-	-	5	5
Kellastuminen (DR)	16,4	10,4	15,4	2,6	8,6	13,8	6	3
Tuhka (%)	5,1	0,1	5,4	0,1	2,2	0,1	2,9	0,1

B. Käytettäessä perusseosta tai muodostelmaa, jota ei valmistettu erillisillä punnituksilla, saatiin seuraavat tulokset vaihtelemalla Dequest'in ja/tai gelatiinin pitoisuuksia vastaavasti:

	Perusmuodostelma, jonka STP-pitoisuus:									
	20 %					25 %				
Dequest ^R 2041 (%)	5	5	2	2	-	5	5	2	2	-
Gelatiini (%)	5	2	2	5	-	5	2	2	5	-
Kellastuminen (DR)	5,6	3,8	25,2	28,2	22	3,6	4,0	22,2	22,6	29,4
Tuhka	0,2	0,2	4,3	4,2	5,0	0,1	0,1	2,3	2,5	5,1

C. Vertailun vuoksi toistettiin esimerkki 1A muodostamalla 5 % natriumnitriilotriasetaattia (NTA) ja 5 % gelatiinia, jolloin saatiin seuraavat tulokset:

	Perusmuodostelma, jonka STP-pitoisuus:			
	15 %	20 %	25 %	30 %
NTA	5	5	5	5
Gelatiini	5	5	5	5
Kellastuminen (DR)	16,6	10,8	2,4	5,4
Tuhka (%)	4,2	0,4	0,2	0,2

Esimerkki II

Toistettiin esimerkki 1B paitsi, että Dequest[®] 2041:n ja gelatiinin määriä muutettiin. Saatiin seuraavat tulokset käytettäessä STP-pitoisuutta 20 % ja 25 % vastaavasti (a ja b):

Dequest 2041 (%)	5	5	5	5	4	4	4	3	3	3	2	2
Gelatiini (%)	5	2	1	0,5	2	1	0,5	2	1	0,5	5	2
Kellastuminen) a	5,6	3,8	4,6	4,6	6,2	6,2	5,2	16,6	26	16	28,2	25,2
Tuhka)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,9	0,5	0,7	2,7	3,1	2,4	4,2	4,3
Kellastuminen) b	3,6	4,0	3,6	5,0	4,2	3,0	3,8	4,6	5,0	7,0	22,6	22,2
Tuhka)	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	2,5	2,3

STP-pitoisuuden ollessa 30 % saatiin seuraavat tulokset:

Dequest 2041 (%)	-	0,5	0,5	0,5	1	1	1	2	2	2
Gelatiini (%)	-	-	0,25	0,5	-	0,25	0,5	-	0,25	0,5
Kellastuminen	28,4	32,4	25,8	25,2	26,8	24,4	23,6	14,4	16,0	9,6
Tuhka	3,6	2,6	2,8	2,9	1,8	1,6	1,7	0,3	0,3	0,2

Esimerkki III

Toistettiin esimerkki 1B erilaisilla poly-alfa-oksiakryylihapon (ex Knapsack, jossa COOH/OH-suhde 1:1) ja gelatiinin seoksilla STP-pitoisuuden ollessa perusmuodostelmassa 20, 25 ja 30 % vastaavassa järjestyksessä (a, b ja c).

Poly-alfa-oksiakryyli-						
happo (%)	5	5	3	3	2	2
Gelatiini	-	2	-	2	-	0,5
Kellastuminen	(26,4	7,2	23,4	15,8	-	-
Tuhka	a (1,9	1,4	3,5	3,1	-	-
	(11,4	5,4	25,0	21,8	-	-
	b (1,1	1,4	3,5	3,8	-	-
	(13,0	3,8	10,2	4,0	10,6	6,2
	c (0,2	0,1	0,6	0,5	1,2	1,3

Esimerkki IV

Dequest 2041:n tai kaseiini ex Merck'llä varustetun poly-alfaoksiakryylihapon yhdistelmät testattiin kuten esimerkissä IV.

Seuraavat kellastumisen ja tuhkaantumisarvot havaittiin:

			20 % STP			
Dequest 2041 (%)	-	-	4	4	-	-
Poly-alfa-oksiakryylihappo (%)	-	-	-	-	5	5
Kaseiini (%)	0,5	2	0,5	2	0,5	2
Kellastuminen	40,4	39,0	14,0	6,6	13	12,8
Tuhka	4,7	4,5	0,7	0,9	1,8	1,9

	25 % STP					
Dequest 2041 (%)	-	-	3	3	-	-
Poly-alfa-oksiakryylihapo (%)	-	-	-	-	4	4
Kaseiini (%)	0,5	2	0,5	2	0,5	2
Kellastuminen	41,4	35,9	15,0	8,4	15,8	14,2
Tuhka	5,5	5,7	0,5	0,6	2,4	2,1
	30 % STP					
Dequest 2041 (%)	-	-	2	2	-	-
Poly-alfa-oksiakryylihapo (%)	-	-	-	-	3	3
Kaseiini (%)	0,5	2	0,5	2	0,5	2
Kellastuminen	38,9	35,7	14,6	9,0	6,0	3,0
Tuhka	3,9	3,8	0,6	0,5	0,6	0,9

Esimerkki V

Verrattaessa yhdistelmää: 4 % Dequest 2041 ja 0,5 % gelatiinia yhdistelmiin, joissa oli 4 % Dequest 2041 varustettuna 0,5, 2 tai 5 %:lla arabikumia, traganttikumia tai agar-agaria esimerkin IB mukaisesti, tulokset osoittivat kaikissa tapauksissa, että niiden yhdistelmien kellastuminen, jotka eivät olleet keksinnön mukaisia, oli voimakkaampi noin tekijällä 3 sekä 20 %:n ja 25 %:n kokonaisfosfaattipitoisuudella.

Esimerkki VI

Dequest 2041:n ja poly-alfa-oksiakryylihapon tai gelatiinilla tai kaseiinilla varustetun natriumpolyhydroksiakrylaatin seoksia testattiin kellastumisen ja tuhkan suhteen kuten esimerkissä IB.

Seuraavat tulokset saatiin:

	Kokonaisfosfaattipitoisuus 20 %										
Dequest 2041 (%)	-	-	1	2	2	1	1	1	2	1	1,5
Poly-alfa-oksiakryylihap- po (%)	5	5	5	4	3	-	-	-	-	-	-
Natriumpolyhyd- roksiakrylaatti (esim. Solvay; (COOH/OH 1:1) (%)	-	-	-	-	-	5	4	5	5	6	4
Gelatiini (%)	-	2	2	1	1	2	2	1	1	1	0,
Kellastuminen	26,4	7,2	5,0	5,8	7,4	7,6	7,8	2,6	2,0	1,6	2,
Tuhka	1,9	1,5	1,2	1,0	1,8	0,8	2,2	0,2	0,1	0,1	0,

	Kokonaisfosfaattipitoisuus 25 %		
Dequest 2041 (%)	1	1	1
Poly-alfa-oksiakryyli- hap- po (%)	5	3	3
Gelatiini (%)	2	1	0,5
Kellastuminen	4,0	4,6	6,4
Tuhka	0,3	1,4	1,5

	Kokonaisfosfaattipitoisuus 30 %			
Dequest 2041 (%)	2	1,5	0,5	1
Poly-alfa-oksiakryyli- hap- po (%)	1	1,5	3	2
Gelatiini (%)	0,5	0,5	0,5	0,5
Kellastuminen	5,4	6,6	5,2	4,6
Tuhka	0,3	0,3	0,1	0,5

Esimerkki VII

Testattiin yhdistelmä, jossa oli vastaavasti 5 % ja 4 % etaanihydroksi difosfonihap-
poa (Turpinal SL esim. Henkel) ja 5 % gelatiinia, kuten
esimerkissä IB. Mitatut kellastumis- ja tuhka-arvot olivat:

	5 %:n Turpinal SL	
	Kellastuminen	Tuhka
Kokonaisfosfaattipitoisuus 20 %	0,8	0,1
Kokonaisfosfaattipitoisuus 25 %	1,6	0,2
Kokonaisfosfaattipitoisuus 30 %	3,8	0,5
	4 %:n Turpinal Sl	
	Kellastuminen	Tuhka
Kokonaisfosfaattipitoisuus 20 %	5,8	0,2
Kokonaisfosfaattipitoisuus 25 %	4,2	0,1
Kokonaisfosfaattipitoisuus 30 %	4,0	0,1

Yhdistelmä, jossa oli 2,5 % Dequest 2041, 2,5 % Turpinal ja 0,5 % gelatiinia 20 %:n kokonaisfosfaattipitoisuudessa antoi kellastumis-arvon 1,8 ja tuhka-arvon 0,2.

Esimerkki VIII

Toistettiin esimerkin IB mukainen koe, mutta tällä kertaa lämpötilassa 60°C. Saatiin seuraavat tulokset:

	Kokonaisfosfaatti											
	20 %			25 %				30 %				
Dequest 2041 (%)	-	5	5	-	4	4	-	3	-	3	-	-
Polyhydroksioksa- akrylaatti (esim. Solvay) (%)	-	-	-	-	-	-	4	-	3	-	-	-
Gelatiini (%)	-	2	0,5	-	2	0,5	2	2	2	0,5	-	-
Kellastuminen	15,4	8,8	8,2	16,6	8,4	9,2	7,4	9,0	8,0	7,8	19,6	-
Tuhka	4,3	0,2	0,1	3,9	0,2	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1	2,4	-

Esimerkki IX

Toistettiin esimerkin IB mukaiset kokeet käyttäen suojaavana kolloidin joko PVP (polyvinyylipyrrolidoni), jonka keskimääräinen molekyylipaino on 10.000, tai PVP/VA (polyvinyylipyrrolidoni/vinyyliasetaatti-kopolymeri; VP/VA suhde 50/50; K-arvo 1 %:n etanoliliuoksessa 25 - 35, molekyylipaino noin 40.000) vastaavassa järjestyksessä määränä 0,01 ja 0,25 % yhdessä 5 %:n kanssa Dequest 2041. Saatiin seuraavat tulokset:

Patenttivaatimus

1. Pesuaineseos, jolla on kellastumista ja tuhkaantumista ehkäisevä vaikutus ja joka sisältää 5 - 50 paino-% aktiivista pesuaineyhdistettä, 15 - 30 paino-% fosfaattirakennesuolaa ja yhdistelmänä orgaanista kalsiumkompleksoivaa yhdistettä ja suojaavaa kolloidia, t u n n e t t u siitä, että yhdiste muodostuu seuraavien tunnettujen yhdisteiden yhdistelmästä:

a) 1 - 10 paino-% kalsiumkompleksoivaa yhdistettä, joka on etyyleenidiamiinitetrametyleenifosfonihappo tai etaanihydroksidifosfonihappo tai poly-alfa-oksiakryylihappo tai polyhydroksiakryylihappo, ja

b) 0,05 - 10 paino-% suojaavaa kolloidia, joka on polyvinyyli-pyrrolidoni, alkyyli-polyvinyyli-pyrrolidoni, polyvinyyli-pyrrolidoni/vinyyliasetaatikopolymeeri, kaseiini, kaseinaatti tai gelatiini.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:Suomi - Finland K 57442 CUD³/37 K 58571 CUD³/37

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge P 135323 CUD³/37

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland H 1929040 (23e2), H 1945702 CUD³/6

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3586633 CUD³/66 P 3853781 CUD³/26P 3538499 CUD³/22

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.Rita Oivonen

Allekirjoitus