



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

67397

C (45) Patentti julkaistiin 11.03.1985
Patentti julkaistiin

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 11 D 1/12

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patenttihakemus — Patentansöknings 822556

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 20.07.82

(23) Alkuperä — Giltighetsdag 20.07.82

(41) Tulut julkiseksi — Blivit offentlig 25.01.83

(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.11.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 24.07.81

05.10.81 Iso-Britannia-Storbritannien(GB)

8122975, 8130062 Toteennäytetty-Styrkt

(71) Unilever N.V., Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Hollanti-Holland(NL)

(72) Jeffrey Dale Hampson, Birkenhead, Merseyside, Reginald Billington, Birkenhead, Merseyside, Ian Russell Cox, Wirral, Merseyside, Englanti-England(GB)

(74) Leitzinger Oy

(54) Alkyyliulfosukkinatit sisältäviä pesuaineseoksia -
Tvättmedelblandningar innehållande alkylulfosukkinater

(57) Tiivistelmä

Erityisen hyvät vaahtoamisominaisuudet omaavaan pesuaineseokseen kuuluu di(C₇-C₉) alkyyliulfosukkinatit, edullisesti di(C₈ alkyyli) sulfosukkinatit ja epäsymmetrinen dialkyyliulfosukkinatit, jossa toinen alkyyli-ryhmä on C₇-C₉ ja toinen on C₃-C₆, edullisesti (C₆ alkyyli) (C₈ alkyyli) sulfosukkinatit. Läsä voi edullisesti olla di(C₃-C₆) alkyyliulfosukkinatit. Erityisen edulliseen seokseen kuuluu di(n-oktyyli), (n-oktyyli n-heksyyli) ja di(n-heksyyli) sulfosukkinatit ja tämä seos voidaan valmistaa esteröimällä maleinianhydridi tai vastaava n-oktanolin ja n-butanolin seoksella, jonka jälkeen suoritetaan bisulfiitti lisäys. Pesuaineseos on edullisesti nestemäisessä muodossa ja sopii käytettäväksi shampoina, kankaiden pesussa ja erityisesti käsin suoritettussa astian pesussa.

(57) Sammandrag

I tvättmedelblandning med särskilt goda lödderegenskaper ingår di(C₇-C₉) alkylsulfosukkinat, fördelaktigt di(C₈ alkyl) sulfosukkinat och osymmetriskt dialkylsulfosukkinat, i vilket den ena alkylgruppen är C₇-C₉ och den andra är C₃-C₆, fördelaktigt (C₆ alkyl) (C₈ alkyl) sulfosukkinat. Närvarande kan fördelaktigt vara di(C₃-C₆) alkylsulfosukkinat. I en särskilt fördelaktig blandning ingår di(n-oktyl), (n-oktyl n-hexyl) och di(n-hexyl) sulfosukkinater och denna blandning kan framställas genom att förestra maleinianhydriden eller motsvarande med blandningen av n-oktanol och n-butanol, varefter bisulfitet tillsättes. Tvättmedelblandningen är fördelaktigt i den flytande formen och kan lämpligt användas som shampooer, i tygtvätt och i synnerhet i diskning med händer.

Alkyyylisulfosukkinaatteja sisältäviä pesuaineseoksia -
Tvättmedelblandningar innehållande alkylsulfosukkinater

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat tietyt pesuaktiiviset materiaalit ja niiden käyttö moniin tarkoituksiin sopivissa pesuaineseoksissa, joita käytetään esimerkiksi kankaiden pesutuotteina, kotona ja teollisuudessa käytettävissä yleispuhdistusaineseoksissa, shampootuotteissa, vaahtokylpytuotteissa ja ennen kaikkea seoksissa, joita käytetään käsin tapahtuvaan astioiden pesuun sekä kovassa että pehmeässä vedessä.

Tässä yhteydessä käytettynä termi "astiat" tarkoittaa kaikkia välineitä, joita tarvitaan ruoan valmistuksessa tai nauttimisessa ja jotka pitää puhdistaa ruokahiukkasten ja muiden ruokajätteiden, rasvojen, proteiinien, tärkkelysten, hartsiainien, väriaineiden, öljyjen ja palaneiden orgaanisten jätteiden poistamiseksi.

Hyvinkin tunnettuja ovat nestemäiset pesuaineseokset, joita käytetään esimerkiksi astioiden pesuun. Useimmat tällä hetkellä kaupallisessa käytössä olevat seokset perustuvat anionisiin synteettisiin pesuaineisiin, joissa joko on tai ei ole ei-ionista pesuainetta. Monet tällaiset seokset tai formulaatiot sisältävät sulfonaattityypistä anionista pesuainetta, esimerkiksi alkyylibentseenisulfonaattia tai alkaanisulfonaattia yhdessä sulfaattityypisen anionisen pesuaineen kanssa, joka voi olla esimerkiksi alkyylisulfaatti tai alkyylieetterisulfaatti ja edelleen mukana voi olla ei-ioninen pesuaine, esimerkiksi alkoholietoksyylaatti, alkyylifenolietoksyylaatti, mono- tai dietanoliamidi tai amiinioksidi. Yleensä on sulfonaattimateriaali hallitsevana.

Alkyylibentseenisulfonaatteja ja alkaanisulfonaatteja valmistetaan sulfonoimalla petrokemiallisesti erotettuja hiilivetyjä ja ne muodostuvat sellaisten materiaalien seoksesta, joilla on eri ketjun pituudet ja sulfonaattiryhmän substituutio ja joista vain jotkut myötävaikuttavat tuotteen puhdistus- ja vaahdotuskykyyn, jolloin eri materiaalit ovat käyttökelpoisia veden eri kovuuksissa. Näiden materiaalien valmistuskemia mahdollistaa parhaimmillaankin vain isomeerijakautuman rajoitetun valvonnan

tuotteen alkyylibentseenisulfonaatteihin ja sekundäärisiin alkaanisulfonaatteihin.

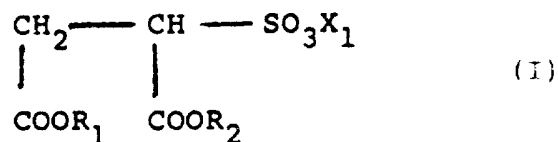
GB patentissa 1 429 637 (Unilever) on esitetty astianpesuseoksia, jotka sisältävät pesuaktiivisena aineena sulfomeripihkahapon $\text{di}(\text{C}_7\text{-C}_9)\text{alkyyliesterin}$ vesiliukoista suolaa yhdessä alkyylisulfaatin tai alkyylieetterisulfaatin kanssa. Näillä seoksilla on hyvät vaahtoamis- ja puhdistusominaisuudet, jotka riippuvat voimakkaasti dialkyylisulfosukkinaattien ketjun pituudesta, jolloin $\text{di}(\text{n-C}_6)$ ja $\text{di}(\text{n-C}_{10})$ -yhdisteet antavat hyvin huonoja tuloksia verrattuna $\text{di}(\text{C}_7\text{-C}_9)$ -yhdisteisiin.

Yllättäen on havaittu, että tietyn ketjun pituuden omaavien dialkyylisulfosukkinaattien tietyt yhdistelmät omaavat yllättävän hyvän vaahdotus- ja puhdistuskyvyn, jolloin olennaisena ainesosana on jotakin materiaalia, joka sisältää lyhyemmän ketjun (C_6 tai vähemmän).

Näitä sulfosukkinaattien yhdistelmiä voidaan käyttää yksin tai yhdessä muiden pesuaktiivisten aineiden kanssa perustan muodostamiseksi erittäin tehokkaille pesuaineseoksille, jotka ovat erityisesti nestemäisiä pesuaineseoksia ja sopivat muunmuassa käsin suoritettavaan astian pesuun.

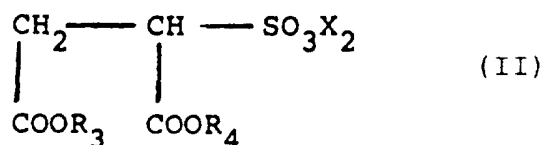
Tämän mukaisesti keksinnön avulla saadaan aikaan pesuaineseos, tarkemmin sanoen nestemäinen pesuaineseos, johon kuuluu

(a) yksi tai useampia kaavan I mukaisia yhdisteitä:



jossa sekä R_1 ja R_2 voivat olla samoja tai erilaisia ja kumpikin merkitsee alkyyliryhmää, jossa on 7 - 9 hiiliatomia ja X_1 on nesteyttävä kationi, ja

(b) yksi tai useampia kaavan II mukaisia yhdisteitä:



jossa toinen R_3 tai R_4 on alkyyliryhmä, jossa on 7 - 9 hiiliatomia ja toinen on alkyyliryhmä, jossa on 3 - 6 hiiliatomia ja X_2 on nesteyttävä kationi, joka voi olla sama tai erilainen kuin X_1 .

Hiiliatomien kokonaismäärä näissä kahdessa ryhmässä R_3 ja R_4 on edullisesti ainakin 11, edullisemmin ainakin 12.

Termillä "nesteyttävä kationi" tarkoitetaan mitä tahansa kationia, joka tekee kaavan I tai II mukaisen suolan riittävän liukoiseksi siten, että se on pesuaktiivinen. Nesteyttävät kationit X_1 ja X_2 ovat yleensä yksivalenssisia, esimerkiksi alkalimetalli, erityisesti natrium; ammonium; tai substituoitu ammonium, esimerkiksi etanoliamiini. Tiedetyt kaksivalenssiset kationit, erityisesti magnesium ovat kuitenkin myös sopivia.

Selvyyden vuoksi yhdisteitä (a) ja (b) kutsutaan tämän jälkeen vain dialkyylisulfosukkinaateiksi, mutta on selvää, että tämä termi on tarkoitettu viittaamaan nesteyttävien kationien suoloihin.

Näiden kahden komponentin (a) ja (b) osuudet keksinnön mukaisessa pesuaineseoksessa eivät ole ratkaisevan tärkeitä. Periaatteessa moolisuhde (a):(b) voi olla alueella 99:1 - 1:99, edullisesti 10:1 - 1:10; (a):(b) suhteet alle 1:1, erityisesti alle 1:2 antavat erityisen hyviä tuloksia.

Yhdisteissä (a) ja (b) olevat R -ryhmät voivat olla suoraketjuisia tai haaraketjuisia. Erityisen edullisia ovat yhdisteet, joissa ainakin toinen R -ryhmistä on suoraketjuinen alkyyliryhmä.

Silloin kun haaraketjuinen ryhmä on läsnä, yllä mainituissa

yhdisteiden (a) ja (b) määritelmissä mainittu hiiliatomien määrä voi tarkoittaa joko hiiliatomien kokonaismäärää tai hiiliatomien määrää pisimmässä läsnä olevassa ketjussa.

Haluttaessa voidaan käyttää suoraketjuisen ja haaraketjuisen materiaalin seoksia.

Yhdiste (a) on edullisesti symmetrinen, mikä tarkoittaa sitä, että molemmat R -ryhmät ovat samoja. Kaavan I sisältämät symmetriset yhdisteet ovat seuraavat:

di(C₇ alkyyli) sulfosukkinaatti,
esim. di(n-heptyyli) sulfosukkinaatti
di(C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti,
esim. di(n-oktyyli) sulfosukkinaatti
di(2-metyyliheptyyli) sulfosukkinaatti
di(C₉ alkyyli) sulfosukkinaatti,
esim. di(n-nonyyli) sulfosukkinaatti
di(2-metyylioktyyli) sulfosukkinaatti.

Haluttaessa voidaan kuitenkin käyttää yhdistettä (a), jossa on kaksi eri R -ryhmää. Kaavan I sisältämät epäsymmetriset yhdisteet ovat seuraavat:

(C₇ alkyyli) (C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti
(C₇ alkyyli) (C₉ alkyyli) sulfosukkinaatti
(C₈ alkyyli) (C₉ alkyyli) sulfosukkinaatti.

Koska nämä kaksi R -ryhmää eivät ole samanarvoisissa asennoissa, on olemassa kummankin yllä mainitun yhdisteen kaksi isomeeria. Keksintö käsittää kummassakin tapauksessa jomman kumman tai molempien isomeerien käytön.

Keksinnössä on edullista käyttää kaavan I mukaisia yhdisteitä, joissa R -ryhmissä on 7 tai 8 hiiliatomia, mikä tarkoittaa seuraavia:

67397

di(C₇ alkyyli) sulfosukkinaatti
 di(C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₇ alkyyli) (C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti.

Erityisen kiinnostavia ja tärkeitä ovat kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa R -ryhmissä on 8 hiiliatomia, nimittäin di(C₈ alkyyli) sulfosukkinaatit. Ennestään tiedetään, että di(C₈ alkyyli) sulfosukkinaatit ovat voimakkaasti vaahtoavia pesuaktiivisia aineita tietyissä olosuhteissa, mutta tässä suhteessa ne saattavat kärsiä yhdestä puutteesta: suhteellisen huono suorituskyky vedessä, jonka kovuus on suurempi kuin noin 16^oH (French). Keksinnön mukaisesti on kuitenkin yllättäen havaittu, että näiden materiaalien suorituskyky paranee sekä kovassa että pehmeässä vedessä, muuta erityisesti kovassa vedessä sekoittamalla mukaan kaavan II mukainen sekaketjupituinen materiaali (b) riippumatta siitä on viimeksi mainittu itsessään voimakkaasti vaahtoava materiaali.

Kaavan II mukainen yhdiste (b) on määritelty epäsymmetriseksi ja sisältää yhden alkyyliketjun, jonka ketjun pituus on verrattavissa (a) yhdisteen ketjun pituuteen (tai pituuksiin) sekä sisältää lisäksi yhden lyhemmän alkyyliketjun. Yhdiste (b) valitaan seuraavasta luettelosta:

(C₃ alkyyli) (C₇ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₃ alkyyli) (C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₃ alkyyli) (C₉ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₄ alkyyli) (C₇ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₄ alkyyli) (C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₄ alkyyli) (C₉ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₅ alkyyli) (C₇ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₅ alkyyli) (C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₅ alkyyli) (C₉ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₆ alkyyli) (C₇ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₆ alkyyli) (C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₆ alkyyli) (C₉ alkyyli) sulfosukkinaatti.

Luettelon kukin epäsymmetrinen jäsen edustaa isomeeriparia ja

keksintö kattaa kussakin tapauksessa jomman kumman tai molempien isomeerien käytön.

Epäsymmetrisen (b) yhdisteen kohdalla ovat edullisen ketjun pituudet C_4 ja C_6 lyhyemmäksi ketjuksi johtuen vastaavien lähtöaineiden helposta saatavuudesta sekä C_7 ja C_8 pidemmäksi ketjuksi johtuen suorituskykyyn liittyvistä syistä, siis:

(C_4 alkyylili) (C_7 alkyylili) sulfosukkinaatti
 (C_4 alkyylili) (C_8 alkyylili) sulfosukkinaatti
 (C_6 alkyylili) (C_7 alkyylili) sulfosukkinaatti
 (C_6 alkyylili) (C_8 alkyylili) sulfosukkinaatti.

Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti yhteen sovittettu tai täsmäytetty pari yhdisteitä (a) ja (b) valitaan siten, että yhdisteen (b) pidempi ketju on saman pituinen kuin yhdisteen (a) toinen tai edullisesti molemmat ketjut. Tällöin di(C_7 alkyylili) sulfosukkinaatti voidaan sovittaa yhteen (C_3 - C_6 alkyylili) (C_7 alkyylili) sulfosukkinaatin kanssa; ja keksinnön erään erityisen edullisen suoritusmuodon mukaisesti di(C_8 alkyylili) sulfosukkinaatti voidaan sovittaa yhteen (C_3 - C_6 alkyylili) (C_8 alkyylili) sulfosukkinaatin kanssa.

Poikkeuksellisen hyviä tuloksia antaviksi yhdistelmiksi on havaittu seuraavat:

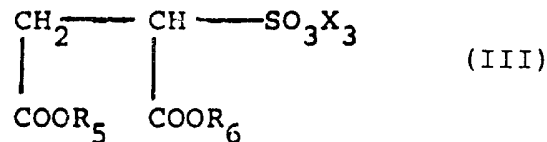
di(C_8 alkyylili) sulfosukkinaatti plus
 (C_4 alkyylili) (C_8 alkyylili) sulfosukkinaatti
 - ja -
 di(C_8 alkyylili) sulfosukkinaatti plus
 (C_6 alkyylili) (C_8 alkyylili) sulfosukkinaatti.

Samana päivänä jätetyn käsiteltävänä olevan hakijan patenttihakemuksen kohteena oleva (C_6 alkyylili) (C_8 alkyylili) sulfosukkinaatti on itsessään runsaasti vaahtoava pesuaktiivinen materiaali. Tietyissä olosuhteissa di(C_8 alkyylili) ja (C_6 alkyylili) (C_8 alkyylili) sulfosukkinaatin seokset antavat kuitenkin paremman

vaahtoamiskyvyn kuin kumpikaan seoksen muodostavista materiaaleista yksinään.

(C₄ alkyylili) (C₈ alkyylili) sulfosukkinaatti ei yksinään ole runsaasti vaahtoava materiaali. Sen sekoittaminen di(C₈ alkyylili) materiaaliin voi kuitenkin parantaa jälkimmäisen materiaalin vaahtoamiskykyä.

Edelleen keksinnön erään edullisen näkökulman mukaisesti pesuaine-seokseen voi lisäksi kuulua yksi tai useampia kaavan III mukaisia yhdisteitä (c):



jossa R₅ ja R₆ voivat olla samoja tai erilaisia ja kumpikin tarkoittaa alkyyliryhmää, jossa on 3 - 6 hiiliatomia ja X₃ tarkoitetaan nesteyttävää tai liuottavaa kationia, joka voi olla sama tai eri kuin X₁ ja/ tai X₂.

Komponentin (c) määrä ei edullisesti ylitä 50 mooli-% laskettuna komponenttien (a), (b) ja (c) kokonaismäärästä.

Alkyyliryhmät R₅ ja R₆ voivat olla suora- tai haaraketjuisia, jolloin suoraketjuiset ryhmät ovat edulliset.

Kaava III sisältää seuraavat yhdisteet:

di(C₃ alkyylili) sulfosukkinaatti
 di(C₄ alkyylili) sulfosukkinaatti
 di(C₅ alkyylili) sulfosukkinaatti
 di(C₆ alkyylili) sulfosukkinaatti
 (C₃ alkyylili) (C₄ alkyylili) sulfosukkinaatti
 (C₃ alkyylili) (C₅ alkyylili) sulfosukkinaatti
 (C₃ alkyylili) (C₆ alkyylili) sulfosukkinaatti

(C₄ alkyyli) (C₅ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₄ alkyyli) (C₆ alkyyli) sulfosukkinaatti
 (C₅ alkyyli) (C₆ alkyyli) sulfosukkinaatti.

Symmetriset yhdisteet ovat edullisempia ja näistä erityisen edullisia ovat diC₄ ja ciC₆ yhdisteet. Mielenkiintoinen ja edullinen on myös C₄/C₆ epäsymmetrinen yhdiste.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaisesti (c) yhdisteen toisen tai edullisesti molempien R -ryhmien ketjun pituus on sama kuin (b) yhdisteen lyhemmän R -ryhmän ketjun pituus. Tällöin esimerkiksi (c) yhdiste voidaan sovittaa (b) yhdisteeseen seuraavasti:

<u>(b) yhdiste</u>	<u>(c) yhdiste</u>
C ₄ /C ₇	diC ₄
C ₄ /C ₈	diC ₄
C ₆ /C ₇	diC ₆
C ₆ /C ₈	diC ₆

Kuten aikaisemmin mainittiin, (a) ja (b) yhdisteet voidaan itsessään edullisesti sovittaa yhteen ketjun pituuden suhteen. Keksinnön erään erittäin edullisen suoritusmuodon mukaisesti sovitetaan siis olennaiset komponentit (a) ja (b) ja valinnainen komponentti (c) toisiinsa ketjun pituuden suhteen, jolloin (a) ja (c) yhdisteet ovat symmetrisiä ja (b) yhdisteen ketjun pituudet vastaavat (a) ja (c) yhdisteiden ketjun pituuksia. Tällöin esimerkiksi:

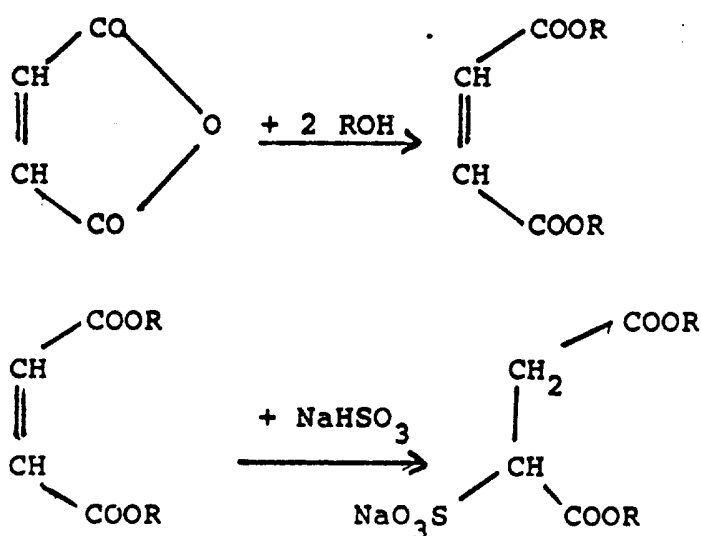
(a)	(b)	(c)
diC ₇	C ₄ /C ₇	diC ₄
diC ₈	C ₄ /C ₈	diC ₄
diC ₈	C ₆ /C ₈	diC ₆

Erityisen edullisia ja mielenkiintoisia ovat yhdistelmät, jotka sisältävät di(C₈ alkyyli) sulfosukkinaatin.

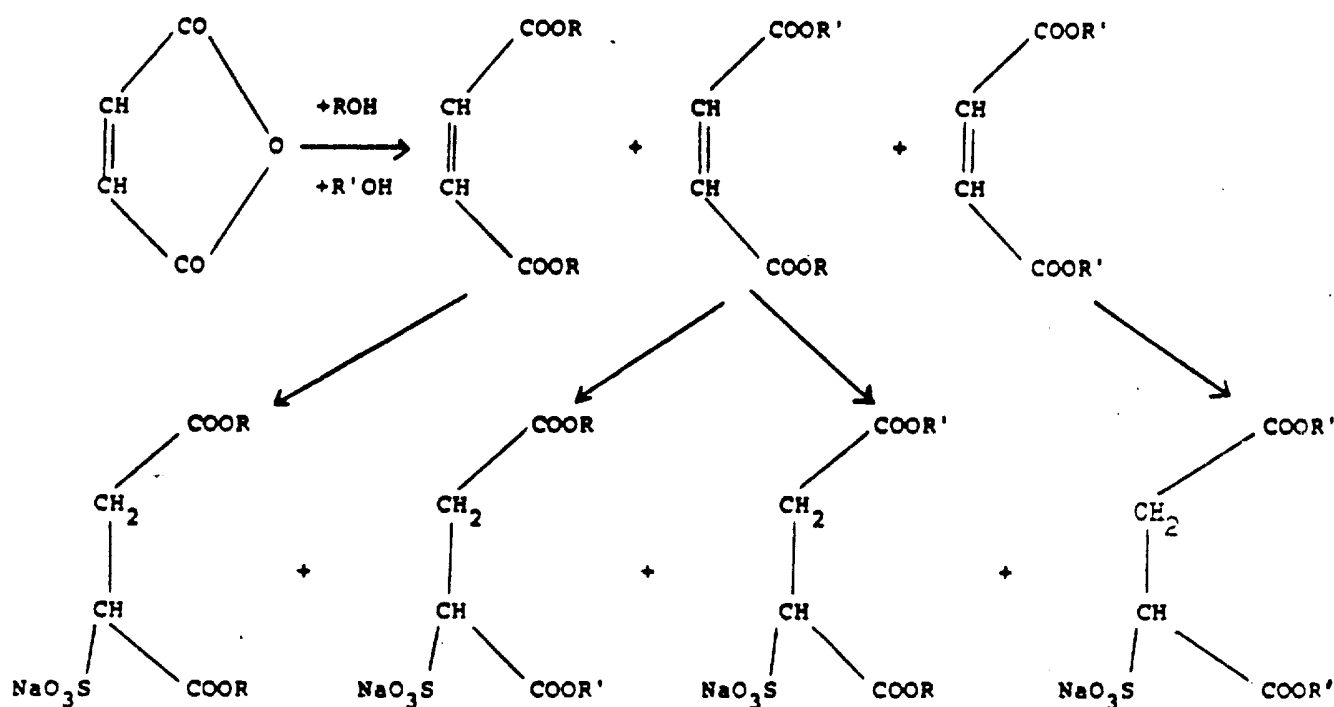
Keksinnön mukaisesti käytettävät yhdisteet (a), (b) ja (c) voidaan valmistaa millä tahansa sopivalla menetelmällä.

Kirjallisuudessa on hyvin esitetty dialkyyylisulfosukkinaattien synteesi; katso esimerkiksi US patentti julkaisu no 2 028 091 (American Cyanamid).

Eräässä edullisessa menetelmässä esteröidään maleiininanhydridi (tai maleiinihappo tai fumaarihappo, mutta edullisesti maleiini-anhydridi) sopivalla alkanolilla happokatalyytin, kuten p-tolueeni-sulfonihapon läsnä ollessa vastaavan dialkyyylimaleaatin/ -fuma-raatin muodostamiseksi, johon tämän jälkeen suoritetaan bisulfii-tiin lisäys dialkyyylisulfosukkinaatin muodostamiseksi:



Maleiininanhydridin (tai maleiinihapon tai fumaarihapon) esteröinti yhdellä alkoholilla antaa yhden tuotteen, jossa molemmat alkyyli-ryhmät ovat samat. Mikäli kuitenkin käytetään kahden alkoholin seosta, saadaan tuoteseos:



Mikäli käytetään kahden lähtöalkoholin olennaisesti ekvimolaarisesta seosta, voidaan tilastollisesti olettaa muodostuvan 25 mooli-% kumpaakin kahdesta symmeterisestä diesteristä ja noin 50 mooli-% epäsymmetristä diesteriä (isomeeriseos).

Mikäli toinen lähtöalkoholi on C₇-C₉ alkanoli ja toinen C₃-C₆ alkanoli, saadut 3 tuotetta ovat keksinnön mukaiset yhdisteet (a), (b) ja (c). Käyttämällä esimerkiksi n-butanolia ja n-oktanolia lähtöalkoholeina saadaan di-n-oktyylisulfosukkinaatin, n-butyylili n-oktyylisulfosukkinaatin ja di-n-butyylisulfosukkinaatin seos.

Edelleen keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti saadaan sulfosukkinaattiseos menetelmällä, jossa esteröidään sopiva lähtöaine, erityisesti maleiininhydridi, mutta myös maleiinihappo, fumaarihappo tai sulfomeripihkahappo C₇-C₉ alkanolin ja C₃-C₆ alkanolin muodostamalla seoksella.

Haluttaessa voidaan käyttää 3 tai useamman alkanolin seosta

esteröintireaktiossa. Esimerkiksi n-butanolin, n-heksanolin ja n-oktanolin seos antaa seuraavan sulfosukkinaattien muodostaman seoksen:

yhdiste (a): di-n-oktyyli
yhdisteet (b): n-butyyli n-oktyyli
 n-heksyyli n-oktyyli
yhdisteet (c): di-n-butyyli
 di-n-heksyyli
 n-butyyli n-heksyyli.

Tämä viimeinen seos antaa erinomaisia vaahdotustuloksia.

Keksinnön mukaisten sulfosukkinaattiseosten vaahtoamiskyky on yleensä olennaisesti parempi kuin mitä voidaan odottaa yksittäisten komponenttien suorituskyvyltä. Erityisen yllättävää on se, että edellisessä kappaleessa mainittujen, suuren määrän lyhyt-ketjuista materiaalia sisältävien seosten vaahtoamiskyky on samanlainen kuin pelkän di-n-oktyylisulfosukkinaatin pehmeässä vedessä ja olennaisesti parempi kovassa vedessä.

Kuten aikaisemmin esitettiin, dialkyyylisulfosukkinaatit voidaan valmistaa alkanoleista, joita on kaupallisesti saatavissa ketjun pituudeltaan tarkasti määriteltynä materiaaleina: sulfosukkinaattien ketjun pituutta voidaan siis valvoa ja ohjata täsmälleen.

Keksinnön mukaiset pesuaineseokset voivat haluttaessa sisältää muitakin pesuaktiivisia aineita keksinnön mukaisen sulfosukkinaattiseoksen lisäksi. Nämä ovat edullisesti anionisia tai ei-ionisia, mutta ne voivat olla myös kationisia, amfoteerisia tai kahtais-ionisia. Tämän tyyppisen pesuaktiivisen materiaalin läsnä olo keksinnön mukaisen sulfosukkinaattiseoksen lisäksi riippuu tuotteen lopullisesta käyttötarkoituksesta. Sulfosukkinaatin kokonaismäärän painosuhte muuhun pesuaktiiviseen materiaaliin voi olla esimerkiksi alueella 99:1 - 1:99.

Keksinnön kohteena ovat alussa mainitulla tavalla erityisesti

käsin suoritettavaan astian pesuun soveltuvat seokset ja näissä voidaan haluttaessa käyttää keksinnön mukaista sulfosukkinaattiseosta yhdessä muiden anionisten pesuaineiden kanssa, jollaisia ovat esimerkiksi alkyylilibentseenisulfonaatit, sekundääriset alkaanisulfonaatit, α -olefiinisulfonaatit, alkyyliglyseryylieetterisulfonaatit, primääriset ja sekundääriset alkyylisulfaattit, alkyylieetterisulfaattit ja rasvahappoesterisulfonaatit; edelleen keksinnön mukaisia seoksia voidaan käyttää ei-ionisten pesuaineiden kanssa, jollaisia ovat esimerkiksi etoksyloidut propoksyloidut alkoholit ja etoksyloidut ja propoksyloidut alkyylifenolit. Nämä materiaalit ovat ammattimiehille hyvinkin tuttuja. Lisäksi tai vaihtoehtoisesti voi myös olla läsnä muita materiaaleja, kuten amiinioksidoita ja mono- ja dialkanoliamideja, joita voidaan ottaa mukaan joko ei-ionisina pinta-aktiivisina aineina tai vaahdon tehostajina. Nämä materiaalit ovat myös hyvinkin tuttuja ammattimiehille.

Jotkut kahdessa edellisessä kappaleessa esitettyjen pesuaktiivisten materiaalien seokset tai yhdistelmät sopivat luonnollisesti muihinkin tuotteisiin kuin astian pesuseoksiin.

Erityisen edullisia aineita keksinnön mukaisten ja käsin suoritettavaan astian pesuun tarkoitettujen sulfosukkinaattiseosten muodostamiseksi tiettyjen muiden pesuaktiivisten materiaalien avulla ovat alkyylieetterisulfaattit ja ei-ioniset pesuaineet. Sulfosukkinaatin kokonaismäärän painosuhte näihin muihin materiaaleihin on edullisesti alueella 1:4 - 20:1, edullisemmin 1:1 - 12:1. Edullisia alkyylieetterisulfaatteja ovat primääriset ja sekundääriset alkoholietoksisulfaattit, joita esittää yleiskaava $R_1-O-(C_2H_4O)_n-SO_3M$, jossa R_1 tarkoittaa alkyyliryhmää, jossa on 10 - 18 hiiliatomia, etoksylaatioaste n on 1 - 12 ja M tarkoittaa alkalimatalia, ammoniumia tai amiinikationia. R_1 -ryhmä sisältää edullisemmin 10 - 15 hiiliatomia ja n on edullisemmin 1 - 8. Kaikissa kaupallisesti saatavissa olevissa eetterisulfaateissa on luonnollisesti hajanainen etoksylaatioaste ja n tarkoittaa keskiarvoa. Esimerkki sopivasta amiinikationista M on monoetanoliamiinikationi.

Edullisia ei-ionisia pesuaineita ovat erityisesti suora- tai haaraketjuisten primäärysten tai sekundäärysten alifaattisten alkoholien ja etyleenioksidin kondensaatit, joiden yleiskaava on $R_2-O-(C_2H_4O)_mH$, jossa R_2 on alkyyliryhmä, jossa on 8 - 20 hiiliatomia, edullisesti 8 - 12 hiiliatomia ja m on keskimääräinen etoksylaatioaste, joka on alueella 5 - 20.

Muita sopivia ei-ionisia pesuaineita ovat ei-ioniset alkyylifenolipolyeetterit, joilla on yleiskaava $R_3-C_6H_4-O-(C_2H_4O)_xH$, jossa R_3 on alkyyliryhmä, jossa on 6 - 16 hiiliatomia, edullisesti 8 - 12 hiiliatomia, ja keskimääräinen etoksylaatioaste x on 8 - 16, edullisesti 9 - 12; ja rasvahappojen ja etyleenioksidin ei-ioniset kondensaatit, joilla on yleiskaava $R_4-CO-O-(C_2H_4O)_yH$, jossa R_4 on alkyyliryhmä, jossa on 12 - 18 hiiliatomia ja keskimääräinen etoksylaatioaste y on 8 - 16.

Kuten aikaisemmin mainittiin, keksinnön mukaiset pesuaineseokset ovat edullisesti nesteitä, vaikkakin kaavojen I, II ja III mukaiset dialkyylisulfosukkinaatit itse ovat kiinteitä ympäröivässä lämpötilassa. Keksinnön mukaiset pesuaineseokset voivat kuitenkin olla missä tahansa sopivassa fyysisessä muodossa, esimerkiksi jauheina, kiinteinä tankoina tai geeleinä. Näitä voidaan käyttää mihin tahansa pesuainetuotteeseen, esimerkiksi kankaiden pesutuotteisiin, kodin yleispuhdistusseoksiin ja teollisuuden yleispuhdistusseoksiin, mattoshampoihin, auton pesutuotteisiin, henkilökohtaisiin pesutuotteisiin, shampootuotteisiin, vaahtokylpytuotteisiin ja astian pesuseoksiin, joita käytetään sekä astianpesukoneissa että käsin pestäessä.

Keksinnön kohteina olevat sulfosukkinaattimateriaalit sopivat kuitenkin erityisen hyvin lisättäviksi nestetuotteisiin muiden pesuaktiivisten materiaalien kanssa tai ilman niitä. Näitä pesu-nestetuotteita voidaan käyttää kaikkiin normaaleihin pesutarkoituksiin, mutta erityisesti tulevat kysymykseen sekä rakenneaineella varustetut että rakenneaineettomat kankaiden pesuliuokset sekä voimakkaaseen suurpesuun että hienojen ja arkojen kankaiden pesemiseksi; shampoot; ja ennen kaikkea astian pesutuotteet,

erityisesti käsin suoritettavaan astian pesuun. Nämä nestetuotteet vaihtelevat käytännöllisesti katsoen 100 % aktiivista pesuainetta sisältävistä tiivisteistä kuluttajan näkemiin laimeampiin vesiliuoksiin. Jälkimmäisessä tuotetyypissä pesuaktiivisen materiaalin kokonaismäärä on yleensä 2 - 60 paino-%, jolloin loppuosan muodostaa vesi; vähäisemmät ainesosat, kuten parfyymit, väriaineet, säilytysaineet, germisidit ja vastaavat; sekä tarvittaessa viskositeetin ja liukenevuuden ohjausjärjestelmä, jota alalla kutsutaan hydrotroopiksi. Hydrotrooppijärjestelmään voi kuulua esimerkiksi yksi tai useampia seuraavista materiaaleista: alemmat alkoholit, erityisesti etanoli; urea; ja alemmat mono- tai dialkyylibentseenisulfonaatit, kuten natrium- tai ammonium ksyleenisulfonaatit tai tolueenisulfonaatit.

Keksintöä selvitetään edelleen seuraavissa keksintöä rajoittamattomissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

- (i) C_6/C_8 maleaattien/fumaraattien tilastollisen seoksen valmistus

Maleiininhydridia (98 g, 1 mooli) tolueenissa (400 ml), joka sisälsi oktaani-1-olia (130 g, 1,0 moolia) ja heksaani-1-olia (102 g, 1,0 moolia) ja p-tolueenisulfonihappoa (2 g), sekoitettiin palauttaen 3 tuntia. Vettä poistettiin aseotrooppisesti Dean & Stark -laitteella (noin 18 ml, eli 1 mooli vettä kerätettiin). Raaka reaktioseos jäähdytettiin ja pestiin 30 %:n natriumhydroksidiliuoksella, sitten vedellä, sitten suolaliuoksella ennen kuivausta vedettömällä megnesiumsulfaatilla. Seos suodatettiin ja liuottimet poistettiin in vacuo saannon ollessa öljyä (293 g). Massaspektrometriaan kytketyllä kaasu-nestekromatografi-alla osoitettiin, että tämä öljy koostui symmetrisestä diC_8 diesteristä, epäsymmetrisestä C_6/C_8 diesteristä ja symmetrisestä diC_6 diesteristä moolisuhteiden ollessa noin 1:2:1.

(ii) C_6/C_8 sulfosukkinaattien tilastollisen
seoksen valmistus

Esimerkissä 1 (i) valmistettu öljy liuotettiin ilman lisäpuhdistusta metyloituun teollisuusspriihin (500 ml) ja palautettiin 475 ml:lla natriummetabisulfiitin 40 %:n vesiliuosta 6 tunnin ajan. Liuotin poistettiin in vacuo ja saanto oli kiinteä raaka-aine, joka otettiin talteen kuumana etanolina, suodatettiin kuumana ja annettiin kiteytyä 0°C :ssa. Saatiin 300 g:n saanto, jossa oli noin 98 % pesuaktiivista materiaalia ja 0,11 % pesutehotonta orgaanista ainesta. Tehokkaalla nestekromatografialla osoitettiin, että saannossa oli diC_8 , C_6/C_8 ja diC_6 dialkyyli-sulfosukkinaatteja moolisuhteissa noin 1:2:1.

Esimerkki 2

(i) C_4/C_8 maleaattien/fumaraattien tilastollisen
seoksen valmistus

Esimerkin 1 (i) mukainen menettelytapa toistettiin siten, että butaani-1-oli (74 g, 1,0 moolia) korvasi heksanolin lähtöalkoholiseoksessa. Saatiin 269 g öljyä.

Massaspektrometriaan kytketyllä kaasunestekromatografialla esitettiin, että tässä öljyssä oli symmetristä diC_8 maleaatti-/fumaraattidiesteriä, epäsymmetristä C_4/C_8 diesteriä ja symmetristä diC_4 diesteriä moolisuhteiden ollessa noin 1:2:1.

(ii) C_4/C_8 sulfosukkinaattien tilastollisen
seoksen valmistus

Öljy muutettiin ilman lisäpuhdistusta vastaavaksi sulfosukkinaattiseokseksi esimerkissä 1 (ii) esitetyllä menettelytavalla. Tuotteessa oli noin 95 % pesuaktiivista materiaalia ja noin 1,5 % pesutehotonta orgaanista ainesta. Suurtehoinen nestekromatografia osoitti, että siinä oli diC_8 , C_4/C_8 ja diC_4 sulfosukkinaatteja moolisuhteissa noin 1:2:1.

Esimerkki 3(i) Puhtaan butyyli/oktyyli maleaatti/fumaraatin valmistus

C_4/C_8 maleaattien/fumaraattien tilastollinen seos valmistettiin esimerkissä 2 (i) esitetyllä tavalla. Saatua öljyä (269 g) saatettiin jakotislaukseen in vacuo 3 komponentin erottamiseksi. Saatettiin saanto, joka oli 60 g puhdasta C_4/C_8 epäsymmetristä maleaatti/fumaraattia. Tämän materiaalin kiehumispiste oli $180 - 200^{\circ}\text{C}$ (0,2 mm Hg) ja infrapunahuiput kohdissa 1640 cm^{-1} (C=C) ja 1725 cm^{-1} (C=O). Se tunnistettiin tai identifioitiin myös ^1H NMR ja massaspektrometria menetelmin.

(ii) Puhtaan butyyli-/oktyylisulfosukkinaatin valmistus

Esimerkin 3 (i) mukainen tuote (60 g) muutettiin vastaavaksi sulfosukkinaatiksi esimerkin 1 (ii) mukaisella menettelytavalla. Saadussa tuotteessa oli 98 % pesuaktiivista materiaalia ja 0,5 % pesutehotonta orgaanista ainesta. Sen infrapunahuiput olivat kohdissa 1735 cm^{-1} (C=O) ja $1210 - 1240\text{ m}^{-1}$ (SO_3Na) ja se tunnistettiin myös menetelmällä ^1H NMR.

Esimerkit 4 ja 5Puhtaan heksyyli-/oktyylisulfosukkinaatin valmistus

Esimerkin 3 mukaista menetelmää ei voida käyttää C_6/C_8 järjestelmään, koska diC_6 , diC_8 ja C_6/C_8 maleaatti-/fumaraattidiesterin kiehumispisteet ovat liian lähellä toisiaan, jolloin jakotislaus ei ole käytännössä mahdollinen. Pelkästään epäsymmetrisen maleaatti-/fumaraattidiesterin valmistus on välttämätöntä tilastollisen seoksen muodostumisen välttämiseksi kokonaan valmistamalla ensin monoesteri, esteröimällä yhdellä alkoholilla (edullisesti oktanoli) valvotuissa olosuhteissa ja saattamalla sen jälkeen monoesteri selektiiviseen esteröintiin toisen alkoholin

(edullisesti heksanoli) johdannaisella epäsymmetrisen diesterin aikaansaamiseksi.

Ensimmäinen vaihe on puhtaan monoesterin valmistus ja se voidaan suorittaa lämmittämällä alkoholi maleiinianhydridillä esimerkiksi tolueenia olevassa liuottimessa happokatalyytin poissaollessa. Tällöin saadaan monoesterin ja symmetrisen diesterin seos ja nämä voidaan vaikeuksitta erottaa esimerkiksi kiteyttämällä uudelleen petrolieetteristä.

Toinen vaihe voidaan suorittaa olosuhteissa, joilla vältetään reaktion palautuvuus, joka puolestaan muodostaisi symmetristen ja epäsymmetristen diestereiden tilastollisen seoksen. Kaksi menetelmää on kehitetty ja niissä molemmissa monoesterin alkalimetallisuola saatetaan reagoimaan alkyylihalidin kanssa, joka on edullisesti bromidi $R'Br$ ja jolloin saadaan epäsymmetrinen diesteri, jonka isomeerinen puhtaus ylittää 92 %.

Ensimmäisen menetelmän mukaisesti monoesterin alkalimetallisuolan (edullisesti kalium) vesiliuos saatetaan reagoimaan alkyylibromidin kloroformiliuoksen kanssa faasin vaihtokatalyytin läsnä ollessa, joka katalyytti on esimerkiksi tetra-n-butyyliammoniumbromidi tai -jodidi.

Toisen menetelmän mukaisesti alkyylibromidi $R'Br$ saatetaan reagoimaan monoesterin alkalimetallisuolan kanssa dipolaarisessa ap-roottisessa liuottimessa, joka on esimerkiksi dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi tai heksametyylifosforitriamidi. Katalyyttiä ei tarvita.

Esimerkki 4

(i) Mono-oktyylimaleaatin/-fumaraatin valmistus

Oktaani-1-olin (250 ml, 1,59 moolia) ja tolueenin (200 ml) seos sijoitettiin 1 litran 3-kaulaiseen ja pyöreäpohjaiseen pulloon,

67397

joka oli varustettu sekoittimella ja lauhduttimella. Maleiinianhydridiä (153 g, 1,56 moolia) lisättiin ja seosta sekoitettiin palauttaen 2 tuntia. Tolueeni haihdutettiin in vacuo ja saatu öljy laimennettiin 30/40 petrolieetterillä (1,5 litraa). Seos suodatettiin ja jätettiin kiteytymään 4°C:ssa.

Saatiin kaksi satoa kiteitä ja kokonaissaanto oli 311 g (87 %). Kiteiden sulamispiste oli 37°C ja infrapunahuiput olivat kohdissa 1725 cm⁻¹ (C=O) ja 1640 cm⁻¹ (C=C).

(ii) Heksyyli/oktyylimaleaatti/fumaraatin valmistus

Mono-oktyylimaleiini- /fumaarihappoa (88 g, 0,39 moolia) liuotettiin kloroformiin (200 ml) ja sekoitettiin 1 litran Erlenmeyer (Quick Fit) pullossa, joka oli varustettu lauhduttimella ja lisäksi mukana oli liuos, jossa oli kaliumhydroksidia (21 g, 0,38 moolia) ja tetrabutyyliammoniumjodidia (15 g, 0,04 moolia) 200 ml:ssa vettä. Sekoitettuun seokseen lisättiin heksyylibromidia (64 g, 0,39 moolia) ja kaksifaasista seosta sekoitettiin nopeasti ja palauttaen 5 tuntia.

Kloroformikerros erotettiin pois, pestiin natriumkarbonaattiliuoksella, sen jälkeen vedellä ja sen jälkeen kuivattiin natriumsulfaatin päällä. Suodatuksen ja haihdutuksen jälkeen saatu öljy käsiteltiin 30/40 petrolieetterillä, joka saosti uudelleen käytettävissä olevan tetrabutyyliammoniumjodidin. Suodatus/haihdutus antoi raakatuotteen öljynä (77 g).

Tislaus in vacuo poisti 13,1 g heksyylibromidia. Tislaamattoman materiaalin saanto oli 59,3 g (62 % laskettuna heksyylibromidista). Liekki-ionisaatiodektektorilla suoritettulla kaasunestekromatografialla osoitettiin tämän materiaalin omaavan seuraavan koostumuksen (alueellisesti): 0,7 % diC₆ diesteriä, 5 % diC₈ diesteriä, 93 % epäsymmetristä diesteriä (76 % maleaattia, 17 % fumaraattia). Sen infrapunahuiput olivat kohdissa 1640 cm⁻¹ (C=C) ja 1725 cm⁻¹ (C=O) ja se identifioitiin myös ¹H NMR ja massaspektrometritekniikalla.

(iii) Heksyyli-/oktyylisulfosukkinaatin
valmistus

Heksyyli-/oktyylimaleaatti-/fumaraattia (50 g, 0,16 moolia) liuotettiin metyloituun spriihin (100 ml) ja seosta sekoitettiin palauttaen 5 tuntia natriummetabisulfiitin (60 g) liuoksella vedessä (160 ml) 3-kaulaisessa pyöreäpohjaisessa pullossa, jossa oli sekoitin ja lauhdutin. Kuuma liuos suodatettiin ja sen annettiin kiteytyä. Raat kiteet suodatettiin pois, kuivatettiin ja uutettiin kiehuvalle etanolille. Jäljelle jääneet epäorgaaniset ainekset suodatettiin pois. Suodoksen haihdutus antoi tuotteen lasimaisena kiinteänä aineksena (20 g), joka ei uudelleen kiteytynyt asetonista tai etanolista. Tämä materiaali sisälsi 92 % pesuaktiivista ainetta ja 1,5 % pesutehotonta orgaanista ainesta. Sen infrapunahuiput olivat kohdissa 1735 cm^{-1} (C=O) ja $1210 - 1240\text{ cm}^{-1}$ (SO_3Na) ja se identifioitiin myös menetelmällä ^1H NMR.

Esimerkki 5

Puhtaan C_6/C_8 sulfosukkinaatin valmistus
(vaihtoehtoinen menetelmä)

100 g (0,44 moolia) esimerkin 4 (i) mukaista tuotetta liuotettiin etanoliin (200 ml) ja käsiteltiin litiumhydroksidihydraatin (20 g, 0,43 moolia) liuoksella vedessä (100 ml). Liuottimet poistettiin in vacuo ja saatua litiumsuolaa sekoitettiin 90°C :ssa heksyylibromidin (74 g, 0,44 moolia) liuoksella dimetyyliformamidissa (200 ml) 5 tuntia. Liuotin poistettiin in vacuo ja saatu öljy jaettiin veden ja eetterin välille; dimetyyliformamidi peseytyi pois eetterikerroksesta.

Saadun öljyn (150 g) analyysi liekki-ionisaatiodektektorilla varustetulla kaasunestekromatografiolla osoitti, että alueellisesti koostumus oli seuraava:

<u>g</u>	<u>Aine</u>
10	mono-oktyylimaleiini-/fumaarihappo
2	diheksyyliesteri
64,4	C ₆ /C ₈ epäsymmetrinen maleiiniesteri
17,6	C ₆ /C ₈ epäsymmetrinen fumaariesteri
2	dioktyyliesteri

Ei-toivottu lähtöhappo poistettiin uuttamalla tuotteen eetteriliuos natriumkarbonaattiliuoksella. Puhdistetun materiaalin infrapunahuiput olivat kohdissa 1640 cm^{-1} (C=C) ja 1725 cm^{-1} (C=O) ja se identifioitiin myös ^1H NMR ja massaspektrometritekniikalla.

Tuote muutettiin vastaavaksi sulfosukkinaatiksi, jollainen on kuvattu esimerkissä 4 (iii). Tuote oli samanlainen kuin esimerkissä 4 (iii) kuvattu tuote.

Esimerkki 6

Symmetristen dialkyyliulfosukkinaattien valmistus

Di-n-oktyyliulfosukkinaatti valmistettiin esimerkin 1 mukaisella menettelytavalla, jolloin lähtöalkoholina käytettiin 260 g (2,0 moolia) oktaani-1-olia oktanoli-/heksanoliseoksen asemesta.

Di-n-heksyyliulfosukkinaatti ja di-n-butyylisulfosukkinaatti valmistettiin samalla menetelmällä, jolloin oktanoli-/heksanoliseoksen asemesta käytettiin 203 g (2,0 moolia) heksaani-1-olia ja 146 g (2,0 moolia) butaani-1-olia.

Esimerkit 7 - 15

Keksinnön mukaisten eri sulfosukkinaattiseosten vaahtoamiskyvyt mitattiin muunnetulla Schlachter-Dierkes -kokeella, joka perustui julkaisussa Fette und Seifen 1951, 53, 207 kuvattuun periaatteeseen. 100 ml kummankin materiaalin vesiliuosta testattiin,

jolloin liuoksen väkevyys oli 0,05 % aktiivista pesuainetta veden ollessa kovuudeltaan 5°H tai 24°H (ranskalainen kovuus eli 5 tai 24 osaa kalsiumkarbonaattia per 100 000 osaa vettä) lämpötilassa 45°C, ja liuos saatettiin nopeasti värähtelemään käyttämällä pystysuuntaan värähtelevää rei'itettyä kiekkoa kalibroidussa sylinterissä. Vaahdon ensimuodostuksen jälkeen lisättiin annoksia (0,2 g) tahrausseosta (9,5 osaa kaupallista paistinrasvaa, 0,25 osaa öljyhappoa, 0,25 osaa steariinihappoa ja 10 osaa vehnätärkelystä 120 osassa vettä; joissain tapauksissa 7 osaa kaseiinia korvaa 7 osaa vettä) 15 sekunnin välein (10 sekuntia lievää sekoitusta ja 5 sekuntia lepoa) kunnes vaahto laskeutui. Tulos merkittiin muistiin seoksen lisäysten lukumääränä (NSI tulos): tuloseroa 6 tai vähemmän pidetään yleensä merkityksettömänä. Kukin tulos oli tyypillisesti 3 tai 4 ajon keskiarvo.

Esimerkki 7

Keksinnön mukaisen sulfosukkinaattiseoksen vaahtoamiskykyä verrattiin tavanomaisen kaupallisesti saatavissa olevan pesuaktiivisen astianpesuaineen, nimittäin C₁₀-C₁₂ lineaarinen alkyylibentseenisulfonaatti (Dobs (tavaramerkki) 102 ex Shell) vaahtoamiskykyyn sekä yksin että alkyylieetterisulfaatin läsnä ollessa painosuhteessa 4:1. Alkyylieetterisulfaatti oli C₁₂-C₁₅ primäärialkoholi 3EO sulfaatti (Dobanol (tavaramerkki) 25-3A ex Shell). Käytetty sulfosukkinaattiseos oli C₆-C₈ kolmoisseos (1:2:1), jollainen valmistettiin esimerkissä 1. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

	5°H		24°H	
	Norm. tahra	Kas. tahra	Norm. tahra	Kas. tahra
Alkyylibentseenisulfonaatti	33	9	23	20
Sulfosukkinaattiseos	61	31	49	65
Alkyylibentseenisulfonaatti/ alkylieetterisulfaatti	52	9	60	34
Sulfosukkinaattiseos/ alkylieetterisulfaatti	75	19	73	58

Sulfosukkinaattiseos yksinään on ylivoimainen pelkästään alkyylibentseenisulfonaattiin nähden kaikissa neljässä olosuhderyhmässä ja se on myös parempi kuin alkyylibentseenisulfonaatti/alkyylietterisulfaatti sekä kovassa että pehmeässä vedessä kun kyseessä on kaseiinitahra. Alkyylieetterisulfaatin lisäys sulfosukkinaattiseokseen parantaa sen suorituskkyä edelleen lukuunottamatta kaseiinitahraa ja pehmeätä vettä, ja sulfosukkinaatti/alkyylietterisulfaatti on parempi kuin alkyylibentseenisulfonaatti/alkyylietterisulfaatti kaikissa neljässä olosuhderyhmässä.

Esimerkki 8

Esimerkissä 6 valmistetut di-n-oktyylisulfosukkinaatin ja esimerkissä 4 valmistetun n-oktyyli n-heksyyliisulfosukkinaatin binaääriseoksen (keksinnön mukainen) suorituskkyä verrattiin näiden kahden ainesosa materiaalin suorituskkyihin ja tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Materiaali (moolisuhde esitetyllä tavalla)	5 ⁰ H		24 ⁰ H	
	Norm. tahra	Kas. tahra	Norm. tahra	Kas. tahra
diC ₈	40	28	1	37
C ₆ /C ₈	46	22	52	57
diC ₈ + C ₆ /C ₈ (1:2)	(44)	(24)	(35)	(50)
(ennakoitu) mitattu	62	28	22	62

Pehmeässä vedessä normaalitahralla ja kovassa vedessä kaseiinitahralla seoksen tulos on olennaisesti korkeampi kuin mitä olisi ennakoitavissa ainesosien yksittäisistä tuloksista. Lisäksi pehmeässä vedessä normaalitahralla on suorituskkyky parempi kuin kumman ainesosa materiaalin tahansa.

Esimerkki 9

Esimerkki 8 toistettiin käyttämällä useita diC_8 materiaalin suhteita C_6/C_8 materiaaliin. Nämä kokeet suoritettiin eri tilanteissa ja käyttämällä eri laitteita kuin esimerkissä 8, joten tästä johtuvat yksittäisten materiaalien tulosten lievät erot. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

Moolisuhde $\text{diC}_8 :$ C_6/C_8	5°H				24°H			
	Normaali tahr		Kaseiini tahr		Normaali tahr		Kaseiini tahr	
	mit.	enn.	mit.	enn.	mit.	enn.	mit.	enn.
diC_8 yksinään	35	-	26	-	3	-	51	-
10:1	48	(37)	28	(25)	7	(8)	53	(52)
6:1	46	(38)	34	(25)	6	(10)	52	(53)
3:1	54	(39)	30	(25)	4	(16)	56	(55)
1:1	61	(44)	28	(23)	17	(30)	60	(59)
1:3	68	(48)	24	(22)	49	(42)	70	(64)
1:6	68	(50)	24	(22)	54	(47)	61	(65)
1:10	58	(51)	25	(21)	46	(50)	64	(66)
C_6/C_8 yksinään	53	-	21	-	55	-	68	-

mit. = mitattu

enn. = ennakoitu

Voidaan todeta, että tulokset ovat huomattavasti suuremmat kuin esimerkissä 7 testattua tavanomaista astian pesuainejärjestelmää käyttämällä saadut.

Edelleen voidaan havaita, että suorituskky kaikissa suhteissa on erinomaisen hyvä pehmeässä vedessä normaalitahralla ja kovassa vedessä kaseiinitahralla. Edelleen pehmeässä vedessä normaalitahralla mitattu suorituskky on kaikissa suhteissa huomattavasti parempi kuin ennakoitu suorituskky ja suhteissa 1:1 ja sen alle suorituskky on parempi kuin kummankaan kahden ainesosa materiaalin erikseen.

Esimerkki 10

Esimerkissä 1 valmistetun di-n-oktyylisulfosukkinaatin, n-heksyyli n-oktyylisulfosukkinaatin ja di-n-heksyyliisulfosukkinaatin kolmoisseoksen vaahtoamiskykyä moolisuhteessa 1:2:1 verrattiin yksittäisten materiaalien vaahtoamiskykyyn ja tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4

Materiaali (moolisuhde esitetyllä tavalla)	5 ⁰ H		24 ⁰ H	
	Normaali tahr	Kaseiini tahr	Normaali tahr	Kaseiini tahr
diC ₈	40	28	1	37
C ₆ /C ₈	46	22	52	57
diC ₆	0	0	0	0
diC ₈ + C ₆ /C ₈ + diC ₆ 1:2:1				
(ennakoitu)	(33)	(18)	(26)	(38)
mitattu	53	28	42	66

Voidaan havaita, että huomattavasti odotettuja parempia suorituskykyjä saadaan aikaan käyttämällä tätä seosta erityisesti silloin kun kyseessä on pehmeä vesi ja normaalitahra ja kova vesi sekä kaseiinitahra huolimatta di(n-heksyyli) yhdisteen läsnä olosta, jonka oma suorituskyky on liian alhainen mitattavaksi.

Esimerkki 11

Esimerkki 10 toistettiin käyttämällä useampia veden kovuuksia. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5

Materiaali	5 ^o H		16 ^o H		24 ^o H		36 ^o H	
	Norm. tahra	Kas. tahra	Norm. tahra	Kas. tahra	Norm. tahra	Kas. tahra	Norm. tahra	Kas. tahra
diC ₆	0	0	0	0	0	0	0	0
diC ₈	35	26	2	36	3	51	3	24
C ₆ /C ₈	53	21	46	44	55	68	54	84
seos:								
mitattu	61	31	42	52	49	65	24	54
(enna-koitu)	(35)	(17)	(27)	(30)	(25)	(47)	(27)	(48)

Nämä kokeet suoritettiin eri tilanteessa ja käyttämällä eri laitteita kuin esimerkissä 10, josta johtuvat diC₈ ja C₆/C₈ yhdisteiden hiukan erilaiset tulokset.

Samat suuntaukset kuin esimerkissä 10 voidaan havaita kolmessa alemmässä veden kovuudessa. Lukemassa 36^oH ei kuitenkaan ole käytännöllisesti katsoen lainkaan eroa ennakoitujen ja mitattujen tulosten välillä.

Esimerkki 12

Esimerkissä 2 valmistetun di-n-oktyylisulfosukkinaatin, n-butyylisulfosukkinaatin ja di-n-butyylisulfosukkinaatin kolmoisseoksen suorituskykyä moolisuhteessa 1:2:1 verrattiin yksittäisten materiaalien suorituskykyihin ja tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6

Materiaali (moolisuhde esitetyllä tavalla)	5 ⁰ H		24 ⁰ H	
	Normaali tahra	Kaseiini tahra	Normaali tahra	Kaseiini tahra
diC ₈	40	28	1	37
C ₄ /C ₈	21	13	14	28
diC ₄	0	0	0	0
diC ₈ + C ₄ /C ₈ + diC ₄ 1:2:1				
(ennakoitu)	(21)	(14)	(7)	(23)
mitattu	26	24	7	53

Voidaan todeta, että näissä kolmessa tapauksessa, joissa eri ainesosien yksittäiset suorituskyvyt ovat kohtuulliset, seos antaa ennakoitua paremman tuloksen. Kovassa vedessä normaalitahralla, jolloin yksikään yksittäisistä ainesosista ei anna hyväksyttävää suorituskykyä, seos ei aikaansaa minkäänlaista parannusta.

Esimerkki 13

Sekoitettu sulfosukkinaatti materiaali valmistettiin esimerkin 1 mukaisella toimintatavalla käyttämällä seuraavaan alkoholiseosta: 1 osa (molaarinen) n-butanolia, 1 osa n-heksanolia ja 2 osaa n-oktanolia. Saatu tuote sisälsi diC₈, diC₆, diC₄, C₆/C₈, C₄/C₆ ja C₄/C₈ sulfosukkinaatteja.

Vaahtoamiskyky on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7

	<u>5⁰H</u>		<u>24⁰H</u>	
	Normaali tahra	Kaseiini tahra	Normaali tahra	Kaseiini tahra
(ennakoitu)	(30)	(14)	(18)	(33)
mitatttu	51	31	28	60

Laskettaessa ennakoitua suorituskyyä erikseen mittaamatta jätetty C_4/C_6 yhdisteen tulos oletettiin nolllaksi; tämä täsmää sekä diC_4 ja diC_6 yhdisteiden mitattuihin nolllatuloksiin.

Esimerkki 14

Tässä kokeessa tutkittiin keksinnön mukaisen sulfosukkinaattiseoksen vaahtoamiskykyä seoksen ollessa sekoitettuna tavanomaisesti astian pesussa käytettyyn toiseen pesuaktiiviseen materiaaliin (alkyylieetterisulfaatti). Käytetty sulfosukkinaattiseos oli esimerkissä 2 valmistettu C_6/C_8 kolmoisseos (moolisuhde 1:2:1), alkyylieetterisulfaatti oli esimerkissä 7 käytetty Dobanol 25-3A ja kaiken sulfosukkinaatin painosuhde alkyylieetterisulfaattiin oli 4:1. Tämän järjestelmän suorituskyyä verrattiin yksittäisten sulfosukkinaattien vastaavien seosten suorituskyyihin alkyylieetterisulfaatin ollessa samassa painosuhteessa 4:1 ja tulokset on esitetty taulukossa 8; näissä kokeissa käytettiin vain normaalitahraa.

Vertaamalla esimerkkiin 11 voidaan havaita, että eetterisulfaatin läsnä olo parantaa suorituskyyä sekä kovassa että pehmeässä vedessä.

Taulukko 8

Sulfosukkinaatti materiaali	5 ⁰ H	24 ⁰ H
diC ₈	48	23
diC ₆	12	15
C ₆ /C ₈	48	87
seos:		
mitattu	75	73
(ennakoitu)	(39)	(53)

Esimerkki 15

Tässä kokeessa tutkittiin sulfosukkinaattiseoksen ja alkyylieetterisulfaatin suhteen muuttamisen vaikutusta. Sulfosukkinaattiseos oli jälleen C₆/C₈ kolmoisseos (1:2:1) ja alkyylieetterisulfaatti oli jälleen Dobanol 25-3A. Tulokset on esitetty taulukossa 9.

Kaikissa suhteissa saavutettiin hyviä tuloksia, jotka kaikki olivat huomattavasti parempia kuin ennakoidut tulokset. Parhaan suorituskyvyn saavuttamiseksi sekä kovassa että pehmeässä vedessä vaikuttavat suhteet 1:1, 2:1 ja 4:1 parhailta.

Taulukko 9

Materiaali/painosuhte	5 ⁰ H		24 ⁰ H	
	mitattu	(ennakoitu)	mitattu	(ennakoitu)
pelkkä sulfosukkinaatti	61	-	49	-
20:1	87	(59)	59	(48)
12:1	88	(59)	57	(48)
8:1	81	(58)	61	(47)
4:1	75	(55)	73	(46)
2:1	69	(51)	93	(43)
1:1	53	(45)	93	(40)
1:2	43	(40)	58	(38)
1:4	36	(36)	44	(35)
pelkkä eetterisulfaatti	30	-	32	-

Esimerkki 16

Tässä kokeessa verrattiin dialkyylisulfosukkinaatti-/alkyylietterisulfaattiseoksen astian pesukykyä alkyylibentseenisulfonaatti-/alkyylietterisulfaattiseoksen suorituskykyyn käyttämällä lautaspesukoetta.

Kokeessa pestiin tärkkelys-/rasva-/rasvahapposeoksella tahrattuja lautasia vakiotavalla 5 litralla koeliuosta (kokonaiskonsentraatio 0,4 g/litra 5⁰H tai 24⁰H vedessä) astiassa kunnes vain kolmannes astiassa olevan liuoksen pinnasta oli vaahdon peittämä. Ennen tämän mielivaltaisen loppupisteen saavuttamista pestyjen lautasten määrä otettiin astian pesukyvyyn indikaattoriksi.

Tässä kokeessa käytettävä keksinnön mukainen seos oli esimerkissä 1 valmistetun tilastollisen seoksen ja esimerkissä 7 käytetyn alkyylieetterisulfaatin (Dobanol 25-3A) seos painosuhteessa 4:1;

ja vertailuseos oli esimerkissä 7 käytetyn alkyylibentseenisulfo-
naatin (Dobs 102) ja esimerkissä 7 käytetyn alkyylieetterisulfaa-
tin (Dobanol 25-3A) seos painosuhteessa 4:1. Tuloksen osoittavat
selvästi sulfosukkinaattiin perustuvan seoksen paremmuuden ja ne
on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10

	pestyjen lautasten määrä	
	5 ⁰ H	24 ⁰ H
Sulfosukkinaatti/alkyyli- eetterisulfaatti	51	54
Alkyylibentseenisulfo- naatti/alkyylieetteri- sulfaatti	33	28

Esimerkki 17

Tässä kokeessa arvioitiin esimerkissä 1 valmistetun tilastollisen
seoksen laimeiden liuosten sarjan astian pesukykyä käyttämällä
hieman erilaista lautaspesumenetelmää.

Tässä kokeessa vehnä jauho/soijaöljy/öljyhappo/steariinihappotah-
ralla tahratut lautaset esikasteltiin kukin 10 ml:lla 4⁰H vettä
ja sen jälkeen pestiin levittämällä niihin suoraan pieni määrä
(2,5 ml) koetuotetta sienellä, joka oli esikasteltu 26 ml:lla
4⁰H vettä. Astian pesukyvyn indikaattoriksi otettiin tiettyä
menetelmätapaa käyttäen pestyjen lautasten lukumäärä ennen vaah-
don laskeutumista.

Sulfosukkinaattiseoksen laimeita vesiliuoksia 3:ssa eri väkevyy-
dessä valmistettiin ja kokeiltiin ja vertailun suorittamiseksi
valmistettiin ja kokeiltiin myös 3:a liuosta, joissa oli

lineaarista C₁₀-C₁₃ alkyylibentseenisulfonaattia (ex Deten, Brazil). Tulokset on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11

väkevyys (paino-%)	pestyjen lautasten määrä	
	sulfosukkinaatti- seos	alkyylibentseeni- sulfonaatti
11,5	20	12
5,0	14	8
2,5	10	(ei testattu)

Näistä tuloksista voidaan interpoloimalla todeta, että väkevyydeltään noin 3,5 % olevan sulfosukkinaattiseoksen liuoksen suorituskyky olisi sama kuin 11,5 %:n alkyylibentseenisulfonaattiliuoksen.

Esimerkki 18

Tässä esimerkissä verrattiin sulfosukkinaatti-/alkyylibentseenisulfonaattiseoksen astian pesukykyä alkyylibentseenisulfonaatti-/alkyylibentseenisulfonaattiseoksen astian pesukykyyn käyttämällä 3:tta koemenetelmää.

Tässä kokeessa käytetyt lautaset tahrattiin maissiöljy-/öljyhappo-/steariinihappo-/riisitärkkelystahralla ja kukin esikasteltiin 7 ml:lla 5⁰H vettä. Sieni upotettiin 50 ml:aan 4 %:in koetuoteluosta (5⁰H vedessä) ja sitä käytettiin lautasten pesemiseksi käyttämällä tiettyä pesutekniikkaa, jolloin ennen vaahdon laskemista pestyjen lautasten määrää käytettiin astian pesukykyyn indikaattorina.

Tähän kokeeseen käytetty keksinnön mukainen tuote oli esimerkin

1 mukaisen tilastollisen seoksen ja esimerkissä 7 käytetyn eetterisulfaatin (Dobanol 25-3A) laimea vesiliuos painosuhteessa 4:1. Vertailutuotteet olivat laimeita vesiliuoksia, joissa oli painosuhteessa 4:1 C_{11} - C_{14} lineaarisen alkyylibentseenisulfonaatin (ex Mitsubishi, Japan) ja C_{11} - C_{13} oksoalkoholi 3EO sulfaatin (Synperonic (tavaramerkki) 3S - 60 ex ICI) seos. Koetulokset on esitetty taulukossa 12

Taulukko 12

kokonaisväkevyys (paino-%)	pestyjen lautasten määrä	
	sulfosukkinaatti-seos	alkyylibentseenisulfonaatti
15	(ei testattu)	17
7,5	24	10
3,75	14	7

Jälleen voidaan interpoloimalla todeta, että sulfosukkinaatti-/eetterisulfaattijärjestelmä, jonka kokonaisväkevyys on 5,5 paino-%, vastaa suorituskvyltään 15 paino-%:sen alkyylibentseenisulfonaatti-/eetterisulfaattijärjestelmän suorituskvylä.

Esimerkki 19

Keksinnön mukaisen sulfosukkinaattiseoksen tehoa shampoopesuaineena tutkittiin seuraavassa kokeessa, jossa verrattiin seoksen vaahtoamiskykyä simuloidun sebumin läsnä ollessa tunnettujen shampoopesuaineiden vaahtoamiskykyyn. Käytetty sulfosukkinaatti-seos oli esimerkissä 1 valmistettu C_6/C_8 tilastollinen seos ja simuloidun sebumin koostumus oli seuraava:

	paino-%
trioleiini	35,0
tristeariini	10,0
öljyhappo	10,0
steariinihappo	5,0
squalene	35,0
kolesteroli	5,0

Kutakin testattua materiaalia varten valmistettiin 12 %:n liuos 14°H vedessä (tämä jäljittelee pullossa olevaa tyypillistä shampooesta) ja sen jälkeen laimennettiin tekijällä 9 (tämä jäljittelee shampoon laimennusta, jonka kuluttaja suorittaa välittömästi ennen shampoon käyttöä ja sen aikana). 1 g keinosebumia lisättiin tiettyyn määrään (180 ml) kutakin laimennettua (1,33 %) liuosta, suoritettiin mekaaninen sekoitus käyttämällä kierrosnopeudella 600 rpm pyörivää ruokasekoitinta sekä mitattiin 2 minuutin jälkeen muodostunut vaahtomäärä. Tulokset on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13

pesuaktiivinen materiaali	vaahtomäärä (ml)
dodesyylibentseenisulfaatti	40
monoalkyyliisulfosukkinaatti	
(Condanol (tavaramerkki) SBFA/3)	110
natriumlayryylieetteri (2EO) sulfaatti	130
monoetanoliamiinilauryylisulfaatti	200
sulfosukkinaattiseos	240

Tässä in vitro -kokeessa voidaan todeta, että keksinnön mukainen sulfosukkinaattiseos muodostaa huomattavasti suurempia vaahtomääriä kuin tavanomaiset shampooepesuaineet, joissa on natriumlayryylieetterisulfaatteja ja monoetanoliamiinilauryylisulfaattia. Monoalkyyliisulfosukkinaatti toimii huomattavasti huonommin kuin

keksinnön mukainen dialkyylisulfosukkinaattiseos.

Esimerkki 20

Käyttämällä esimerkin 19 mukaista menettelytapaa tutkittiin vaikutusta, joka saavutetaan laimentamalla lähtöliuos 12 %:sta 6 %:iin. Tulokset on esitetty taulukossa 14.

Taulukko 14

pesuaktiivinen materiaali	lähtöliuoksen väkevyyden (paino-%)	vaahdon määrä (ml)

C ₆ /C ₈ sulfosukkinaattiseos	12 %	250
	6 %	225

natriumlayryylieetteri- sulfaatti	12 %	120

Tulokset osoittavat, että jopa käyttämällä lähtöliuoksessa puolta pesuaktiivisen materiaalin väkevyydestä saadaan huomattavasti parempi tulos kuin tavanomaisella materiaalilla suuremmalla väkevyydellä.

Esimerkki 21

Tässä kokeessa verrattiin keksinnön mukaisella pesuaineseoksella ja tavanomaisella kankaanpesuaineella suoritettua savitahrojen poistoa tergotometer-kokeessa. Keksinnön mukaisena seoksena käytettiin esimerkin 1 mukaista tilastollista seosta, ja vertailuaineena käytettiin suoraketjuista C₁₀-C₁₅ alkyylisentseenisulfonaattia (Dobs (tavaramerkki) 055 ex Shell).

67397

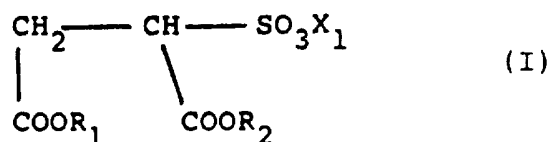
Kussakin tapauksessa valmistettiin pesuliuos (500 ml), joka sisälsi suolot poistettua vettä siten, että pesuaktiivista materiaalia oli 0,1 tai 0,2 g/litra ja 1 g/litra natriummetaboraattitetrahydraattipuskuria. Lisättiin 10 g illiittisavella tahrattua polyesteripuuvilla koevaatteita ja liuosta sekoitettiin nopeudella 90 kierrosta minuutissa 30 minuutin ajan 25°C. Koevaatteesta poistuneen savitahrin määrä laskettiin lisääntyneestä heijastuskyvystä mitattuna laitteella nimeltä Carl Zeiss Elrepho Reflectometer.

Tulokset olivat seuraavat:

pesuaktiivinen materiaali	poistunut tahra (%)	
	0,1 g/l	0,2 g/l
sulfosukkinaatti	61	68
alkyylibentseeni- sulfonaatti •	53	63

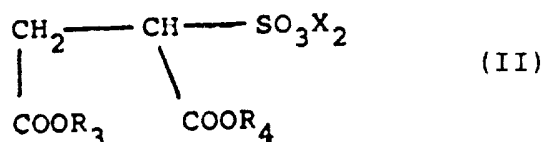
Patenttivaatimukset

1. Pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että siihen kuuluu
(a) yksi tai useampia kaavan I mukaisia yhdisteitä



jossa R_1 ja R_2 voivat olla samoja tai erilaisia ja kumpikin tarkoittaa alkyyyliryhmää, jossa on 7 - 9 hiiliatomia, ja X_1 tarkoittaa liukenevaa yksivalenssista kationia tai liukenevan monivalenssisen kationin osaa 1/m, ja

- (b) yksi tai useampia kaavan II mukaisia yhdisteitä



jossa jompi kumpi R_3 tai R_4 tarkoittaa alkyyyliryhmää, jossa on 7 - 9 hiiliatomia ja toinen tarkoittaa alkyyyliryhmää, jossa on 3 - 6 hiiliatomia, ja X_2 tarkoittaa liukenevaa kationia, joka voi olla sama tai eri kuin X_1 .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että komponentin (a) moolisuhde komponenttiin (b) on alueella 10:1 - 1:10.

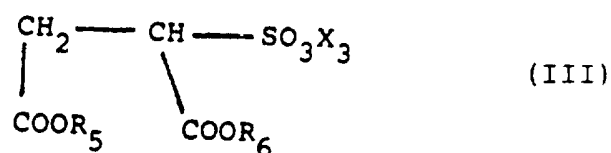
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että komponentissa (a) ryhmät R_1 ja R_2 ovat samat.

4. Jonkun patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että pidempi ryhmistä R_3 ja R_4 komponentissa (b) on sama kuin toinen tai molemmat ryhmät R_1 ja R_2 komponentissa (a).

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että komponentti (a) on di(C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti ja komponentti (b) on (C₄ alkyyli) (C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti ja/tai (C₆ alkyyli) (C₈ alkyyli) sulfosukkinaatti.

6. Jonkun patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että siihen kuuluu lisäksi

(c) yksi tai useampia kaavan III mukaisia yhdisteitä

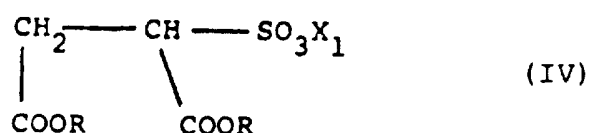


jossa R₅ ja R₆ voivat olla samoja tai erilaisia ja kumpikin tarkoittaa alkyyliiryhmää, jossa on 3 - 6 hiiliatomia ja X₃ tarkoittaa liukenevaa kationia, joka voi olla sama tai eri kuin X₁ ja/tai X₂.

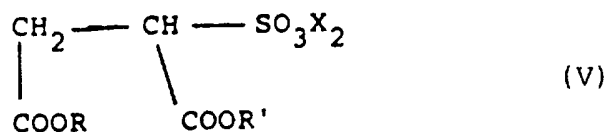
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että komponenttia (c) on läsnä korkeintaan 50 mooli-% laskettuna komponenttien (a), (b) ja (c) kokonaismäärästä.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että toinen tai molemmat ryhmät R₅ ja R₆ komponentissa (c) on tai ovat samat kuin lyhyempi ryhmistä R₃ ja R₄ komponentissa (b).

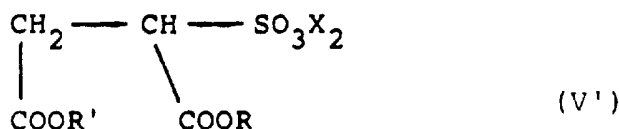
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että komponentilla (a) on kaava IV



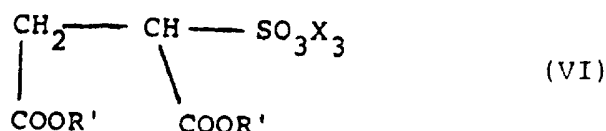
komponentilla (b) on kaava V



ja/tai kaava V'



ja komponentilla (c) on kaava VI



jossa X_1 ja X_2 tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, X_3 tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 6, R on $(\text{C}_7\text{-C}_9)$ alkyyliryhmä ja R' on $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ alkyyliryhmä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että R on C_8 alkyyliryhmä ja R' on C_6 alkyyliryhmä tai C_4 alkyyliryhmä.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että komponenttien (a), (b) ja (c) seos on valmistettu menetelmällä, jossa esteröidään maleiininhydridistä, maleiinihaposta, fumaarihaposta, sulfomeripihkahaposta ja niiden sopivista johdannaisista valittu materiaali alkoholien ROH ja R'OH seoksen tai niiden sopivien johdannaisten kanssa.

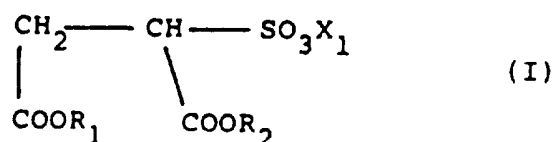
12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi ainakin yhtä pesuaktiivista ainetta, joka on valittu alkyylisulfonaateista, sekundaärisistä alkyylisulfonaateista, α -olefiinisulfonaateista,

alkyyliglyseerylieetterisulfonaateista, primäärisistä ja sekundäärisistä alkyyliulfaateista, alkyylieetterisulfaateista, rasvahappoesterisulfonaateista, alkoholietoksylaateista ja -propoksylaateista, alkyylifenolietoksylaateista ja -propoksylaateista, alkyyliamiinioksideista ja rasvahappomono- ja dialkanoliamideista, jolloin kaiken sulfosukkinaatin painosuhde toiseen pesuaktiiviseen materiaaliin on alueella 1:4 - 20:1.

13. Jonkun patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen pesuaineseos, t u n n e t t u siitä, että se on vesiliuoksen muodossa, jonka pesuaktiivisen materiaalin kokonaispitoisuus on alueella 2 - 60 paino-%.

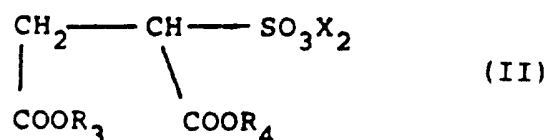
Patentkrav

1. Tvättmedelblandning, k ä n n e t e c k n a d därav, att i den ingår (a) en eller flera föreningar enligt formeln I



i vilken R_1 och R_2 kan vara likadana eller olika och var och en betecknar en alkylgrupp med 7 - 9 kolatomer, och X_1 betecknar en löslig kation med en valens eller en del 1/m av en löslig kation med flera valenser, och

(b) en eller flera föreningar enligt formeln II



i vilken någondera R_3 eller R_4 betecknar en alkylgrupp med 7 - 9 kolatomer och den andra betecknar en alkylgrupp med 3 - 6 kolatomer, och X_2 betecknar en löslig kation, vilken kan vara likadan eller olika än X_1 .

2. Tvättmedelblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet av en komponent (a) till en komponent (b) ligger på området 10:1 - 1:10.

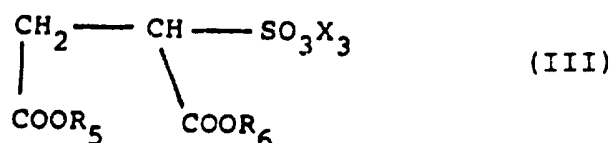
3. Tvättmedelblandning enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att i komponenten (a) är grupperna R_1 och R_2 likadana.

4. Tvättmedelblandning enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den längre av grupperna R_3 och R_4 i komponenten (b) är densamma som den andra eller båda grupperna R_1 och R_2 i komponenten (a).

5. Tvättmedelblandning enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att komponenten (a) är en di(C₈ alkyl) sulfosukkinat
och komponenten (b) är en (C₄ alkyl) (C₈ alkyl) sulfosukkinat
och/eller (C₆ alkyl) (C₈ alkyl) sulfosukkinat.

6. Tvättmedelblandning enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att i den ingår ytterligare

(c) en eller flera föreningar enligt formeln III

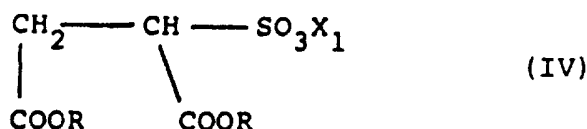


i vilken R₅ och R₆ kan vara likadana eller olika och var och en
betecknar en alkylgrupp med 3 - 6 kolatomer och X₃ betecknar en
löslig kation, vilken kan vara likadan eller olika än X₁ och/eller
X₂.

7. Tvättmedelblandning enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att högst 50 mol-% av komponenten (c) är närvarande
räknat av totalmängden av komponenterna (a), (b) och (c).

8. Tvättmedelblandning enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den andra eller båda grupperna R₅ och
R₆ i komponenten (c) är eller äro desamma som den kortare av
grupperna R₃ och R₄ i komponenten (b).

9. Tvättmedelblandning enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att komponenten (a) har formeln IV



komponenten (b) har formeln V



och/eller formeln V'



och komponenten (c) har formeln VI



i vilken X_1 och X_2 avser detsamma som i patentkravet 1, X_3 avser detsamma som i patentkravet 6, R utgör en (C_7 - C_9) alkylgrupp och R' utgör en (C_3 - C_6) alkylgrupp.

10. Tvättmedelblandning enligt patentkravet 9, k ä n n e - t e c k n a d därav, att R utgör en en C_8 alkylgrupp och R' är en C_6 alkylgrupp eller en C_4 alkylgrupp.

11. Tvättmedelblandning enligt patentkravet 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att blandningen av komponenterna (a), (b) och (c) har frmaställts genom ett förfarande, i vilket förestras ett av maleinanhydrid, maleinsyra, fumar-syra, sulfobärnstensyra och av deras lämpliga derivat valt material med blandningen av alkoholerna ROH och R'OH eller deras lämpliga derivat.

12. Tvättmedelblandning enligt patentkravet 11, k ä n n e - t e c k n a d därav, att det innehåller vidare åtminstone ett tvättaktivt medel, vilket har valts av alkylbenzensulfo-

nater, sekundära alkylsulfonater, α -olefinsulfonater, alkylglyceryletersulfonater, primära och sekundära alkylsulfater, alkyletersulfater, fettsyraestersulfonater, alkoholetoxylater och -propoxylater, alkylfenoletoxylater och -propoxylater, alkylaminoxider och fettsyramono- och dialkanolamier, varvid viktförhållandet av hela sulfosukkinatet till andra tvättaktiva materialet ligger på området 1:4 - 20:1.

13. Tvättmedelblandning enligt något av patentkraven 1 - 12, k ä n n e t e c k n a d därav, att den förekommer i formen av en vattenlösning, varvid totalhalten av tvättaktivt material ligger på området 2 - 60 vikt-%.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-