



SUOMI—FINLAND

(FI)

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

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64639**

C (45) Patentti myönnetty 12 12 1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 11 D 7/54

(21) Patentihakemus — Patentansöknng	792936
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.09.79
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag	21.09.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	28.03.80
(44) Nähtävääksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	27.09.78
Englanti-England(GB)	38347/78

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

(72) Arthur George Leigh, Wirral, Merseyside, Englanti-England(GB)

(74) Leitzinger Oy

(54) Valkaisu- ja puhdistusseos - Bleknings- och rengöringskomposition

Tämän keksinnön kohteena ovat valkaisu- ja puhdistusseokset. Tarkemmin sanoen sen kohteena ovat valkaisu- ja puhdistusseokset, jotka sisältävät peryhdistettä ja tämän peryhdisteen orgaanista aktivaattoria.

Valkaisuseokset, jotka sisältävät epäorgaanisia peryhdisteitä ja niiden orgaanisia aktivaattoreita yhdessä orgaanisten detergentti-aineiden, joilla on puhdistava vaikutus, ja runkoaineiden kanssa tai ilman näitä kahta jälkimmäistä, ovat alalla jo tunnettuja. Nämä orgaaniset aktivaattorit ovat yleensä karboksyylihapojohdoksia, esimerkiksi estereitä (esimerkiksi kuten on kuvattu englantilaisissa patenttijulkaisuissa 836,988 ja 970,950), amideja (esimerkiksi kuten on kuvattu englantilaisissa patenttijulkaisuissa 907,356, 855,735 ja 1,246,339), asyyliatsoleja (esimerkiksi kuten on kuvattu kanadalaisessa patenttijulkaisussa 844,481), asyyli-imidejä (esimerkiksi kuten on kuvattu brittiläisessä patenttijulkaisussa 1,247,857) ja tri-asyylisyanuraatteja (esimerkiksi kuten on kuvattu USA-patentissa 3,332,882), jotka reagoivat suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa orgaanisen peryhdisteen tai vetyperoksidin kanssa muodostaen orgaanisia perhappoja, jotka vastoin kuin epäorgaaniset peryhdisteet

64639

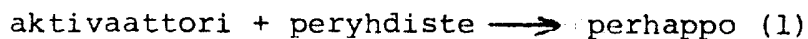
valkaisevat tehokkaasti alhaisissa lämpötiloissa.

Nimitys "peryhdiste" tarkoittaa tässä yhteydessä niitä peryhdisteitä, jotka vapauttavat aktiivista happea liuoksessa, esimerkiksi alkali-metalliperboraatteja, -perkarbonaatteja, -persilikaatteja ja -perfosfaatteja.

Perhapon muodostumisen ja valkaisun huono tehokkuus monissa tällaisissa orgaaninen aktivaattori/perhappo-systeemeissä on jo kauan ollut ongelma. Tutkimuksen avulla pyritään jatkuvasti seoksiin, joissa perhapon muodostuminen on tehokkaampaa ja valkaisuteho on parempi. Oheisen keksinnön seokset kuuluvat tämän tutkimuksen tuloksiin.

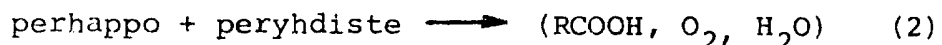
Hakijoiden oman laboratorion tutkimukset aktivaattori/peryhdiste-valkaisusysteemeistä ovat osoittaneet, että pesu- ja/tai valkaisu-liuoksessa tapahtuu perhappoa kuluttavia sivureaktioita orgaanisen aktivaattorin ja peryhdisteen välisen, perhappoa tuottavan pääreaktion lisäksi.

Pääreaktion:



suhteellisen hitauden uskotaan olevan eräs syy aktivaattori/peryhdiste-valkaisusysteemien huonoon tehokkuuteen itse perhappoihin verrattuna. Tämä ilmiö havaitaan erityisesti N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiinilla ja peryhdisteellä, kuten natriumperboraatilla, kun käytetään eurooppalaisen pesukoneen kylmäkäyttöistä pesusykliä.

Perhapon hitaan muodostumisen ilmeisenä haittana on, että se rajoittaa perhapon keskimääräistä konsentraatiota pesuliuoksessa. Toinen erittäin merkittävä haitta on, että se mahdollistaa perhappoa kuluttavien sivureaktioiden tulon suhteellisesti tärkeämmiksi. Kaikkein vahingollisin sivureaktio tapahtuu perhapon ja peryhdisteen, esimerkiksi natriumperboraatin tai natriumperkarbonaatin, välillä, jossa muodostuu hyödyttömiä tuotteita, so. vastaavaa karboksyylihappoa, happea molkyylimuodossa ja vettä:



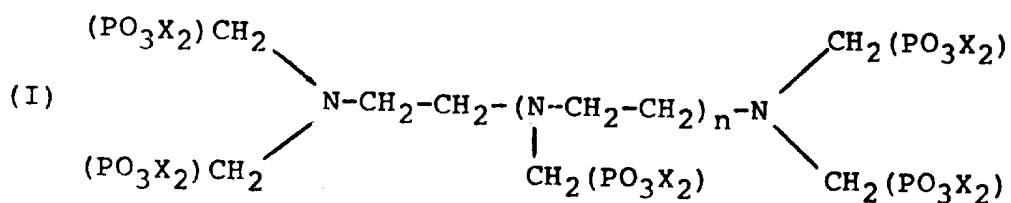
Tämä reaktio on kaksinverroin haitallinen, koska perhappo ja peryhdiste (joka on perhapon lähde tai joka, jos sitä on ylimäärä aktivaattoriin nähden, myös valkaisee korkeammassa lämpötiloissa) tuhoutuvat samanaikaisesti. Kukin mooli peryhdistettä, esimerkiksi perboraattia,

64639

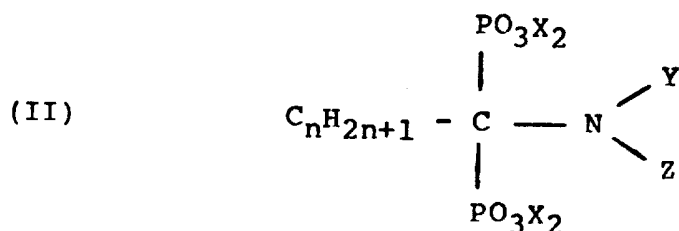
joka kuuluu reaktiossa (2) poistaa siten stökiometrisissä olosuhteissa tehokkaasti kaksi moolia perhappoa systeemistä (yksi suoraan ja yksi epäsuoraan).

Nyttemmin on havaittu, että näitä haitallisia sivureaktioita voidaan vaimentaa ja näin huomattavasti parantaa aktivaattori/peryhdiste-systeemien perhapon tuottoa ja valkaisutehoa, jos systeemi sisältää

- 5-30 paino-% pesuaktiivista ainetta, joka on veteen liukeneva anioninen saippua, ei-saippuadetergentti, ioniton synteettinen detergentti, kahtaisioninen, synteettinen detergentti tai amfolyyttinen synteettinen detergentti tai näiden seos;
- 20-50 paino-% pesuaineen runkoainetta;
- 5-30 paino-% peryhdistettä;
- 0,5-15 paino-% peryhdisteen orgaanista aktivaattoria jossa on ainakin yksi RCON-ryhmä molekyylissä, jossa RCO tarkoittaa karboksyyliasyyliradikaalia; ja
- 0,05-5 paino-% yhdistettä, jonka kaava on:



jossa $n = 1-4$; ja $X = H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi;



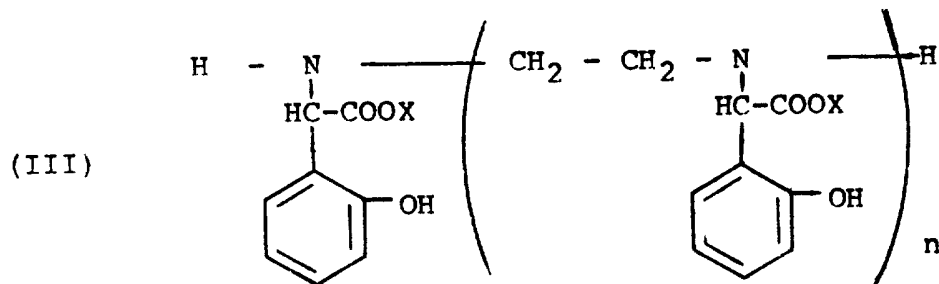
jossa $n = 0-2$; $X = H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi

$Y = H, CH_2COOX$ tai $CH_2PO_3X_2$

$Z = H, CH_2COOX$ tai $CH_2PO_3X_2$

($X = H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi)

tai



jossa $n = 1-3$; ja $X = H, \text{alkalimetalli-}, \text{maa-alkalimetalli-}$ tai ammoniumkationi.

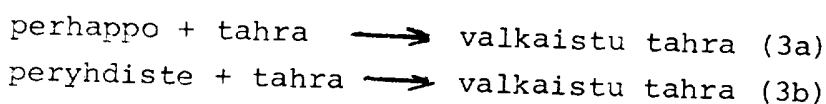
Suomalaisesta patenttijulkaisusta 56209 on tunnettu keksintö, joka koskee peryhdisteiden stabilointia kangasvaurioiden ehkäisemiseksi ja tässä julkaisussa kuvataan yhden määrätyn fosfonihappoyhdisteen, eli etyleenidiamiinitetrafosfonihapon ja sen suolojen, käyttöä.

Norjalaisessa patenttijulkaisussa 145 802 on kuvattu orgaanisia fosfonihappoja peryhdisteiden stabilointiaineina jotka peryhdisteet on granuloitu yhdessä aktivaattoreiden kanssa. Esillä olevan keksinnön mukaisia perhappojen stabilaattoreita ei kuitenkaan ole mainittu.

Edellä esitettyyn tekniikan tasoon verrattuna esillä oleva keksintö on yllättävä siinä suhteessa, että on löydetty muita tehokkaita perhappojen stabilaattoreita. Tällaisen stabilaattorin tehokkuutta ei voida päätellä pelkästään yhdisteen kemiallisen rakenteen mukaan. Kuten selityksessä jäljempänä on kuvattu tunnetaan suuri joukko gelatointiaineita joista monella on samantyyppiset kemialliset rakenteet mutta niiden tehokkuus tästä huolimatta vaihtelee suuresti eivätkä anna tyydyttäviä valkaisu- tuloksia.

Edellä olevan ryhmän yhdisteiden tiedetään olevan kelatointiaineita ja näiden uskotaan inhiboivan edellä mainittua perhappo/peryhdiste-reaktiota (2).

Tärkeä ehto sille, että inhibiitio olisi tehokas, on, että se on selektiivinen mainitulle reaktiolle (2), koska mahdollinen etu menetetään, jos inhibiitiovaikutus ulottuu perhapon muodostumisreaktioon (1) ja/tai valkaisureaktioihin:

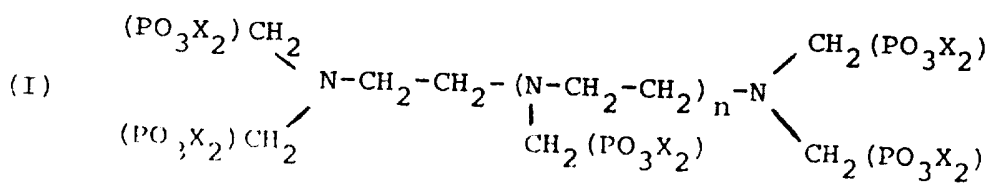


Edellä mainittuun ryhmään kuuluvien yhdisteiden on havaittu inhiboivan selektiivisesti reaktiota (2), mikä oleellisesti parantaa peryhdiste/valkaisuaktivaattori-systeemien valkaisevaa vaikutusta.

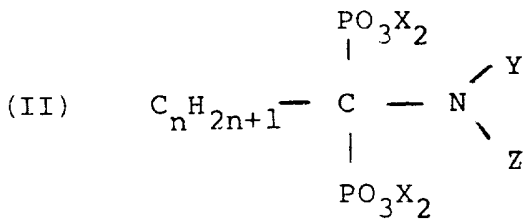
Vaikkakin keksintöä voidaan soveltaa kaiken tyyppisiin orgaanisiin aktivaattoreihin, joissa on karboksyylinen asyyliiryhmä, keksintö ei kata sellaisten orgaanisten aktivaattoreiden käyttöä, jotka muodostavat peryhdisteen kanssa liuoksessa perhappoa, jossa on kaksoissidos hiiliatomien välissä α, α' -asemassa vastaavan anhydridirenkaan karbonyyliryhmiin nähden, kuten ftaalihappoanhydridiä, koska nämä ovat pysymättömiä.

Keksintöä voidaan soveltaa erityisen hyvin niihin aktivaattoreihin, joissa molekyylissä on vähintään yksi RCON \angle ryhmä, jossa RCO on karboksyylinen asyyliiradikaali.

Keksintö tuo siten esiin valkaisu- ja puhdistusseoksen, joka sisältää peryhdistettä, sen orgaanista aktivaattoria, jossa molekyylissä on vähintään yksi RCON \angle ryhmä, jossa RCO on karboksyylinen asyyliiradikaali, ja yhdistettä, joka on valittu yleiskaavaltaan seuraavien yhdisteiden ryhmästä:



jossa $n=1-4$; ja $X=H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi;

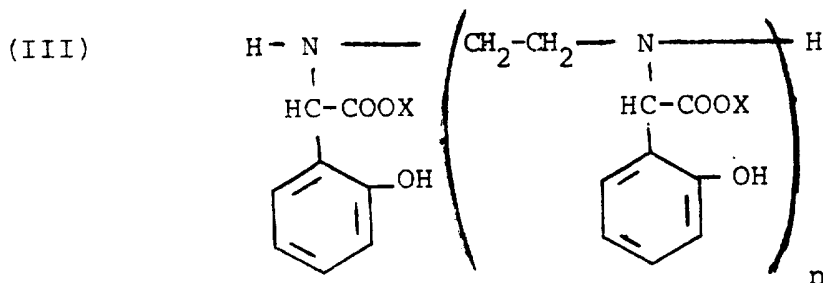


jossa $n=0-2$; $X=H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi,

$Y=H, CH_2COOX$ tai $CH_2PO_3X_2$

$Z=H, CH_2COOX$ tai $CH_2PO_3X_2$

(X on H tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi);

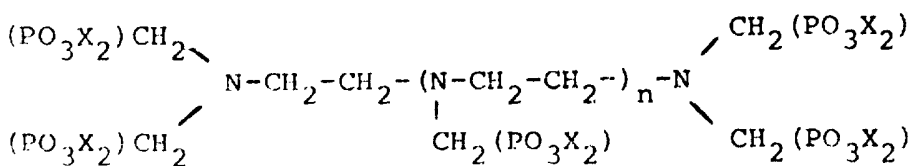


jossa $n=1-3$; ja $X=H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi.

Parempi valkaiseva vaikutus voidaan havaita kaavojen (I), (II), (III) mukaisten kelatointiaineiden suhteellisen pienillä määrillä. Yleisesti voidaan sanoa, että paremman valkaisutehon antamiseen riittää, että mainittuja kelatointiaineita on noin 0,05 - 5,0 painoprosenttia seoksessa, joka sisältää peryhdistettä ja oheisessa keksinnössä käytetyn tyyppistä orgaanista aktivaattoria. Suositeltu alue on 0,1 - 2,0 painoprosenttia laskettuna koko seoksesta.

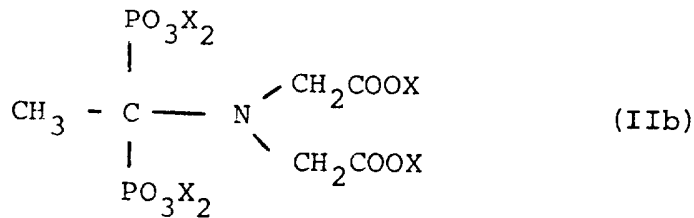
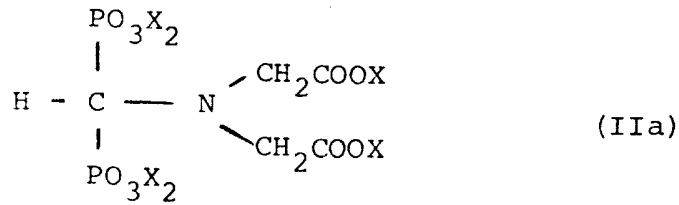
Suositteluja oheisessa keksinnössä käytettäviä kelatointiaineita ovat:

ryhmä (I):

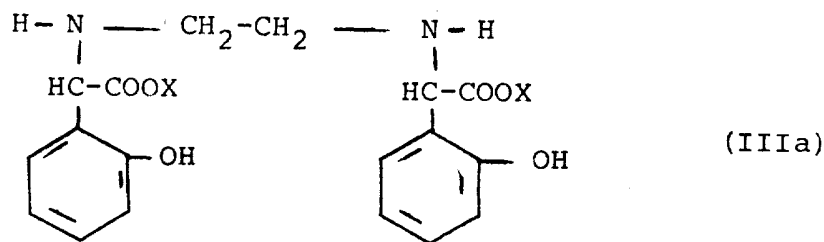


jossa $n=1-2$; ja $X=H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikationi, esimerkiksi dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfonihappo) - (Ia)
trietyleenitetra-amiiniheksa(metyleenifosfonihappo) - (Ib)

64639

ryhmä (II):

jossa X=H tai alkalimetallikationi

ryhmä (III):

jossa X=H tai alkalimetallikationi.

Sitä vastoin muut kelatointiaineet, jotka ovat yleisemmin tunnettuja ja alalla käytettyjä ja joista eräillä on samantapainen tai analoginen rakenne kuin tässä keksinnössä käytetyillä tehokkailla yhdisteillä, kuten esimerkiksi:

- etyleenidiamiinitetraetikkahappo - Na-suola (EDTA)
- nitrilotrietikkahappo - Na-suola (NTA)
- etaani 1-hydroksi 1,1'-difosfonihappo - Na-suola (EHDP)
- amino tri-(metyleenifosfonihappo) - Na-suola (ATMP)
- dietyleenitriamiinipentaetikkahappo - Na-suola (DETPA)

ovat oleellisesti tehottomia eivätkä paranna valkaisua, vaikkaakin niiden mukanaolo ei haitallisesti vaikuta valittujen kaavojen (I), (II) ja (III) mukaisten kelatointiaineiden inhibointikykyyn. Keksinnön mukainen seos voi siten haluttaessa sisältää myös muita kelatointiaineita kaavojen (I), (II) ja (III) mukaisten kelatointiaineiden lisäksi.

Peryhdisteisiin, joita voidaan käyttää yhdessä aktivaattorin kanssa oheisessa keksinnössä, kuuluvat vetyperoksidi ja sen johdokset, kuten alkalimetalliperoksidit ja -superoksidit, -perboraatit, -persulfaa-
tit, -persilikaatit, -perkarbonaatit, -perpyrofosfaatit ja urea-
peroksidi. Kaupallisen saatavuutensa vuoksi suositeltuja ovat epä-
orgaaniset peryhdisteet, erityisesti perboraatit ja perkarbonaatit.

Käytetyt aktivaattorit, joissa molekyylissä on ainakin yksi RCON\langleryhmä, jossa RCO on karboksyylinen asyyliradikaali, ovat alalla yleisesti tunnettuja (ja näitä on tarkasteltu edellä mainituissa patenttiselityksissä ja julkaisuissa). Erityisen sopivia ovat ne yhdisteet, joissa asyyliryhmä on asetyyli tai bentsooyli tai substi-
tuoitu bentsooyli, erityisesti asetyyli, esimerkiksi
N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiini (TAED);
tetra-asetyyliglykoluriili (TAGU); ja
tetra-asetyylietyleenidiamiini (TAMD),
 α -asetoksi-(N,N')-diasetyylimalonamidi.

Peryhdisteen ja aktivaattorin välinen suhde voi vaihdella suuresti. Hyvä valkaisu-teho voidaan saada, kun peryhdisteen moolisuhde akti-
vaattoriin on välillä 0,5:1 - noin 35:1.

Keksinnön mukainen valkaisu- ja puhdistusseos voi lisäksi sisältää mitä tahansa muita ainesosia ja/tai lisäaineita, joita yleensä lisätään valkaisu- ja detergenttiseoksiin. Ainesosista, joita voidaan lisätä, ovat esimerkkejä pinta-aktiiviset aineet, kuten anioniset, ei-ionilliset, amfolyttiset ja kahtaisionilliset detergentit, orgaaniset tai epäorgaaniset runkoaineet, vaahtoamisen estoaineet ja vaahtoamisen tehostusaineet, entsyymit, antiflokkulointiaineet, optiset kirkastimet, värit ja parfyymit. Useimpia näitä käytetään vaihtelevia määriä valkaisu- ja detergenttiseoksessa.

Keksinnön mukaiset valkaisu- ja detergenttiseokset voivat sisältää enintään 50 %, parhaiten 5 - 30 % orgaanisia detergenttiaktiivisia aineita. Sopivia detergenttiaktiivisia aineita ovat: Vesiliukoiset anioniset saippua- ja ei-saippua-detergentit, ei-ionilliset synteet-
tiset detergentit, kahtaisionilliset synteettiset detergentit ja amfolyttiset synteettiset detergentit. Usein käytetään myös täl-
laisten detergenttien seoksia.

Anionisiin detergentteihin kuuluvat saippuat, jotka voivat olla peräisin luonnon rasvahapoista tai synteettisistä rasvahapoista. Luonnon rasvahapot ovat usein enemmän tai vähemmän tyydyttämättömiä, mutta ne voidaan hydrata tarkalleen määrättyyn jodilukuun ennenkuin ne muunnetaan vesiliukoiseksi suoloiksi. Yleisesti tunnettuja esimerkkejä ovat korkeampien rasvahappojen, esimerkiksi C_{10} - C_{22} rasvahappojen natrium-, kalium-, ammonium- ja alkanoliammoniumsuolet, erityisesti tali- ja kookospähkinärasvahapoista peräisin olevat natrium- ja kaliumsaippuat.

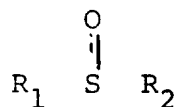
Anionisina synteettisinä detergentteinä voidaan käyttää esimerkiksi orgaanisen aineen ja rikkihapon reaktiotuotteiden vesiliukoisia suoloja, jotka sisältävät alkyyliradikaalin, jossa on 8 - 22 hiiliatomia. Näistä ovat esimerkkejä: Tali- tai kookospähkinäöljystä peräisin olevat natriumalkyyli-sulfaattit, natriumalkyylibentseenisulfaattit, natriumalkyyli-glyseryyli-etterisulfaattit, natriumkookospähkinäöljy-rasvahappo-monoglyseridisulfaattit ja -sulfaattit, natriumalkaanisulfaattit, joissa on 10 - 20 hiiliatomia alkyyliketjussa, ja hydroksialkaanisulfaattien, hydroksialkeenisulfaattien ja alkeenisulfaattien natriumsuolet; nämä jälkimmäiset on saatu olefiineista, joissa on parhaiten 12 - 18 hiiliatomia hiilivetyketjussa, sulfonoimalla rikkitrioksidilla ja sen jälkeen hydrolysoimalla alkalisesti saadut sulfonointituotteet. Käyttökelpoisia ovat myös detergenttisulfaattit, jotka on saatu korkeamman rasva-alkoholin yhden moolin ja 1 - 6 etyleenioksidimoolin reaktiotuotteen estereistä. Muita mahdollisia pinta-aktiivisia aineita ovat alkyyli- tai alkyylifenoli-etyleenioksidi-etterisulfaattien tai -sulfaattien alkalisuolet, joissa on 1 - 10 yksikköä etyleenioksidia molekyyliä kohti, ja joissa alkyyliradikaali sisältää 8 - 18 hiiliatomia; rasvahappojen, jotka on esteröity isetionihapon kanssa ja neutraloitu natriumhydroksidilla, reaktiotuotteet, metyyli-tauriinin rasvahappoamiinin natrium- tai kaliumsuolat.

Ei-ionillisille synteettisille detergenteille, joita voidaan tehokkaasti käyttää, tunnusomaista on orgaanisen hydrofiilisen ja orgaanisen hydrofobisen ryhmän mukanaolo. Näiden yhdisteiden hydrofiilinen luonne johtuu suurimmaksi osaksi siitä, että mukana on alkyleenioksidiketjuja, amiinioksidi-, sulfoksidi- ja fosfiinioksidiradikaaleja. Tyypillisiä hydrofobisia ryhmiä ovat: Propyleenioksidin kondensaatio-

tuotteet propyleeniglykolin kanssa, alkyyliifenolit, propyleenioksidin ja etyleenidiamiinin kondensaatiotuotteet, alifaattiset alkoholit, joissa on 8 - 22 hiiliatomia, ja rasvahappoamidit.

Yleisesti tunnettua ei-ionillista detergenttiä on kaupallisesti saatavissa kauppanimellä "PLURONICS" (rekisteröity tavaramerkki). Sitä voidaan kuvata etyleenioksidin kondensaatiotuotteiksi propyleeniglykolin kanssa. Sen vesiliukoisuutta voidaan vaihdella näiden yhdisteiden suhteen avulla.

Muista ei-ionillisista yhdisteistä ovat esimerkkejä: Amiinioksidit, fosfiinioksidit ja sulfoksidit, joilla on puolipolaarisia ominaisuuksia. Tämän luokan edustajia ovat pitkäketjuiset tertiääriset amiinioksidit, kuten dimetyylidodekyyliamiinioksidi. Sopivia fosfiinioksideja on kuvattu USA-patenttijulkaisussa 3,304,263. Näitä ovat: Dimetyylidodekyylifosfiinioksidi ja dimetyyli-(2-hydroksidodekyyli)-fosfiinioksidi. Sopivat pitkäketjuiset sulfoksidit vastaavat kaavaa:



jossa R_1 ja R_2 ovat substituoituja tai substituioimattomia alkyyliaridikaaleja, joista edellinen sisältää 10 - 28 hiiliatomia ja R_2 sisältää 1 - 3 hiiliatomia. Yksittäisiä esimerkkejä näistä sulfoksideista ovat dodekyylimetyylisulfoksidit ja 3-hydroksitridekyylimetyylisulfoksidit.

Myös amfolyyttisiä ja kahtaisionillisia synteettisiä detergenttejä voidaan käyttää. Amfolyyttisistä synteettisistä detergenteistä ovat esimerkkejä: Natrium 3-dodekyyliaminopropionaatti ja natrium 3-dodekyyliaminopropaanisulfonaatti. Hyödyllisiä kahtaisionillisia synteettisiä detergenttejä ovat: 3-(N,N-dimetyyli - N - heksadekyyliammonium)-propaani - 1 - sulfonaatti ja 3 - (N,N - dimetyyli - N - heksadekyyliammonium)-2-hydroksipropaani-1-sulfonaatti.

Oheisen keksinnön mukaisissa seoksissa voidaan käyttää noin 80 painoprosenttiin asti pesukyvyn alkalisia runkoaineita orgaanisen detergentin painosuhteen alkaliseen runkoaineeseen ollessa välillä 10:1 - 1:30,

parhaiten 5:1 - 1:20. Runkoaineet voivat olla tyypiltään epäorgaanisia tai orgaanisia, ja ne voidaan valita tunnettujen runkoaineiden hyvin laajasta joukosta. Hyödyllisiä alkalisia epäorgaanisia runkoaineita ovat: Alkalimetallikarbonaatit, -fosfaatit, -polyfosfaatit ja -siliikaatit. Yksittäisesimerkkejä tällaisista suoloista ovat: Natrium- tai kaliumtrifosfaatit, -karbonaatit, -pyrofosfaatit, -ortofosfaatit ja -heksametafosfaatit. Hyödyllisiä alkalisia orgaanisia runkoaineita ovat alkalimetalli-, ammonium- ja substituoitu ammonium-polykarboksylaattit, esimerkiksi polyasetaatit, sitraatit, tartraatit, malaatit, oksidiasetaatit, alkenyyliksukkiinatit, karboksimeytyylioksisukkiinatit, oksidisukkiinatit ja sulfonoidut rasvahapposuolat.

Tässä yhteydessä hyödylliset polykarboksylaatti-runkoainesuolat muodostuvat USA-patenttijulkaisussa 3,308,067 kuvatun tyyppisten polymeeristen alifaattisten polykarboksyylihappojen vesiliukoisista suoloista. Esimerkkejä ovat itakoniinon, maleiiniinon, fumaariinon ja mesakoniinon polymeerien vesiliukoiset suolat.

Tämän keksinnön mukaiset seokset voivat myös sisältää entsyymejä, jotka auttavat tai vahvistavat seosten puhdistuskykyä ja lianpoistokykyä, koska ne kykenevät hydrolysoimaan likaa ja tekemään sen siten helpommin liukenevaksi. Entsyymivalmisteen ominaisaktiivisuuden vuoksi on suositeltavaa lisätä eri entsyymien seoksia, jotka sisältävät ainakin proteaaseja ja/tai amylaaseja ja joissa näiden suhde vaihtelee riippuen oletetusta lian koostumuksesta. Myös lipaaseja ja muita likaa hydrolysoivia entsyymejä voidaan lisätä. Tavallisesti valkaisu- ja detergenttiseokseen voidaan lisätä 0,01 - 5, parhaiten 0,2 - 2 painoprosenttia entsyymejä. Edullista voi olla lisätä myös aineita, jotka stabiloivat entsyymiaktiivisuuden pitkän varastoinnin aikana. Myös entsyymiaktiivisuuden tavanomaisia aktivaattoreita voidaan lisätä.

Tämän keksinnön mukaiset seokset voivat sisältää tietyn määrän kosteutta, kirkastimia, hydrotrooppeja, parfyymejä, germisidejä, värejä ja muita lisäaineita pienehköissä määrissä.

Yksittäinen esimerkki oheisen keksinnön mukaisesta seoksesta on seos, joka sisältää 5 - 30 painoprosenttia peryhdistettä, 0,5 - 15 painoprosenttia orgaanista aktivaattoria ja 2,0 painoprosenttiin asti kaavojen (I), (II) tai (III) mukaista kelatointiainetta ja kaikki tai osa seuraavista: 40 painoprosenttiin asti pinta-aktiivista detergenttiä tai

pinta-aktiivisten detergenttien seosta, 60 painoprosenttiin asti pesuaineen runkoainetta, jolloin ainakin osa tästä runkoaineesta on alkalista ja tämän detergentin suhde runkoaineeseen on välillä 10:1 - 1:30; enintään 5 painoprosenttia proteolyyttistä, lipolyyttistä tai amylolyyttistä entsyymiä tai näiden seoksia ja 20 painoprosenttiin asti vähäisempiä lisäaineita valittuna likaa suspendoivista aineista, kirkastimista, parfyymeistä, väreistä ja haalistumisen estoaineista ja/tai kosteudesta.

Pinta-aktiivista detergenttiä tai pinta-aktiivisten detergenttien seosta on edellä olevassa seoksessa parhaiten 5 - 30 painoprosenttia ja pesuaineen runkoainetta on parhaiten 20 - 50 painoprosenttia.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

Esimerkki I

Seuraavat jauhemaiset detergenttiseokset valmistettiin tavanomaisella spray-kuivaamisella:

<u>Seos</u>	<u>Paino-%</u> (A)
Natriumdodekylibentseenisulfonaatti	7,5
C ₁₃ -C ₁₅ alkoholi/7 etyleenioksidi	5,0
Talisaippua	11,0
Natriumtrifosfaatti	42,0
Alkalinen natriumsilikaatti	11,0
Natriumkarboksimeetyyliselluloosa	0,75
Na-etyleenidiamiinitetra-asettaatti (EDTA)	0,15
Natriumsulfaatti	10,6
Vesi	<u>12,0</u>
	100,0

<u>Seos</u>	<u>Paino-%</u>	
	<u>(B)</u>	
Seos (A)	75,0	
Natriumsulfaatti	11,4	
Natriumperboraatti	9,1	
N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiini (TAED)	<u>4,5</u>	
	100,0	

<u>Seos</u>	<u>(C)</u>	<u>(C')</u>
Seos (B)	99,8	99,5
Kelatointiaine (kaava Ia)	<u>0,2</u>	<u>0,5</u>
	100,0	100,0

<u>Seos</u>	<u>(D)</u>	<u>(D')</u>
Seos (B)	99,8	99,5
EDTA	<u>0,2</u>	<u>0,5</u>
	100,0	100,0

Valkaisukokeet suoritettiin standardisoiduilla teellä tahratuilla testikääreillä pesemällä niitä edellä olevilla seoksilla Tergotometer-laitteessa, jossa lämpeneminen 95°C:een kesti 60 minuuttia. Jokaista seosta käytettiin 5 g/l 24^o kovassa vedessä.

Kuvioissa 1 ja 2 ajan ja lämpötilan funktiona annetut valkaisu tulokset osoittavat selvästi, että keksinnön mukaiset seokset (C) ja (C') ovat parantaneet valkaisu tehoa. Mitään valkaisu tehoa ei havaittu seoksilla (D) ja (D'), jotka sisälsivät ylimääräismäärän tavanomaista EDTA-kelatointiainetta (kts. käyrät D ja D').

Esimerkki II

Seuraavissa kokeissa käytettiin esimerkin I seosta (B), johon oli lisätty eri määrät kaavojen IIa ja IIb mukaisia kelatointiaineita.

Vaikutukset tutkittiin pesussa, jossa kuumentaminen 95°C:een kesti 60 minuuttia, Tergotometer-laitteessa standardisoiduilla teellä tahratuilla testikääreillä. Kutakin seosta käytettiin 5 g/l 24^o-kovuisessa vedessä. Tulokset on annettu kuvioissa 3, 4 ja 5.

Kuviossa 3 on esitetty aikaansaatu valkaisuvaikutuksen paraneminen (ΔR_d) seoksen kelatointiaineen määrän funktiona ($\Delta R_d = \Delta R_{460}$ (testiseos) - ΔR_{460} (seos A, ilman valkaisuainetta)).

Kuviossa 4 on esitetty (1) keskimääräinen perhapon, (2) perboraatin ja (3) koko peroksidin konsentraatio prosentteina teoreettisesta maksimista koko pesujakson ajalta kelatointiaineen määrän funktiona.

Kuviossa 5 on esitetty valkaisu-teho vs. peroksidin kokonaiskonsentraatio prosentteina koko pesujaksolta. Tulokset on otettu koko pesujaksolta ja eri käsitellyistä systeemeistä. Saatiin tasainen (lähes suoraviivainen) suhde, mikä vahvisti, että inhibiitio vaikuttaa suoraan valkaisu-tehoon.

Esimerkki III

Valmistettiin seuraava seos:

	<u>Paino-%</u>
Natriumdodekyylibentseenisulfonaatti	15,0
Kookospähkinärasvahappo-etanolihamidi	2,0
Natriumtrifosfaatti	32,0
Alkalinen natriumsilikaatti	8,0
Natriumkarboksimeetyyliselluloosa	0,35
Na-etyleenidiamiinitetra-asetaatit (EDTA)	0,13
N,N,N',N'-tetra-asetyylitetyleenidiamiini (TAED)	4,5
Natriumperboraatti	9,1
Natriumsulfaatti	28,42
Kelatointiaine-lisäaine	<u>0,5</u>
	100,0

Vertailut tehtiin seosten välillä, jotka sisälsivät seuraavia kelatointiaineita lisäaineena:

- ei lainkaan
 - dietyleenitriamiinipentaetikkahappo - Na-suola (DETPA)
 - kaavan IIIa mukainen yhdiste,
- 30-minuutin 60°C pesussa Tergotometr-laitteessa seuraavissa koeolosuhteissa:

Annosuts: 4 g/l

Veden kovuus: 24°.

Valkaisutehot mitattiin myös pesun lopussa.

Tulokset on annettu taulukossa 1.

Taulukko 1

Keskimääräinen perhapon, perboraatin ja kokonaisperoksidin konsentraatiot mol/l x 10³:oina koko pesujaksolta sekä valkaisu-teho 30-minuuttisen pesujakson lopussa. (Luvut suluisissa esittävät konsentraatioita prosentteina teoreettisista maksimiarvoista).

Lisäaine	Kesk.perhapon konsentraatio mol/l x 10 ³	Kesk.perboraatin konsentraatio mol/l x 10 ³	Kesk.kokonaisperoksidin konsentraatio mol/l x 10 ³	Valkaisu-teho (ΔRd)
Ei mitään	0,104 (6,6)	0,386 (15,6)	0,472 (20,0)	5,9
DETPA	0,136 (8,6)	0,471 (19,9)	0,607 (25,7)	6,6
Kaava IIIa	0,897 (56,9)	1,087 (46,0)	1,984 (84,0)	13,6

Edellä olevista tuloksista on selvää, että keksinnön mukaisen kelaointiaineen IIIa käyttö parantaa valkaisu-tehoa käytännöllisesti katsoen poistaen perhapon ja perboraatin väliset hajoamiset. Sen sijaan DETPA:n, kuten myös sen alemman EDTA-homologinkin käyttö on lähes tehoton.

Esimerkki IV

Seuraava seos valmistettiin tavanomaisella spray-kuivaamisella ja kuivasekoittamalla valkaisu-komponentit:

	<u>Paino-%</u>
Natriumdodekylibentseenisulfonaatti	6,0
C ₁₃₋₁₅ alkoholi/7 etyleenioksidi	7,0
Natriumtrifosfaatti	41,0
Alkalinen natriumsilikaatti	4,8
Natriumkarboksimeetyyliselluloosa	1,0
Na-etyleenidiamiinitetra-asettaatti (EDTA)	0,2
Natriumsulfaatti	13,9
N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiini (TAED)	4,5
Natriumperboraatti	9,1
Vesi	<u>12,5</u>
	100,0

Pesu/valkaisukokeet suoritettiin käyttämällä edellä mainittua seosta, johon lisättiin 0 % muita lisäaineita, 1,5 % EDTA; 0,35, 0,70 ja 1,10 % yhdistettä (Ib). Näytteet testattiin 95-asteiseen kuumenevassa pesussa Tergotometer-laitteessa annostuksella 5 g/l.

Tulokset on annettu seuraavassa taulukossa 2, jossa on esitetty perhapon, perboraatin ja kokonaisperoksidin keskimääräiset konsentraatiot määritettynä koko pesu/valkaisujaksolta (numerot suluisissa esittävät keskimääräisiä konsentraatioita prosentteina teoreettisista maksimi-arvoista) sekä valkaisutehot (ΔR) pesun lopussa ja viimeisessä pystyrivissä lisäaineesta johtuva valkaisutehon kasvu ($\Delta(\Delta R)$).

Taulukko 2

Lisäaine	Kesk.perhapon konsentraatio (mol/l x 10 ³)	Kesk.perboraatin konsentraatio (mol/l x 10 ³)	Kesk.kokonaisperoksidin konsentraatio (mol/l x 10 ³)	ΔR	$\Delta(\Delta R)$
--	0,481 (24,4)	0,355 (12,0)	0,836 (28,3)	13,4	-
1,5% EDTA	0,467 (23,6)	0,391 (13,2)	0,858 (29,0)	13,4	0,0
0,35% (Ib)	0,556 (28,3)	0,818 (27,7)	1,374 (46,5)	17,3	3,9
0,70% (Ib)	0,569 (28,8)	1,083 (36,7)	1,652 (55,9)	20,4	7,0
1,10% (Ib)	0,567 (28,7)	1,262 (42,7)	1,829 (61,9)	21,9	8,5

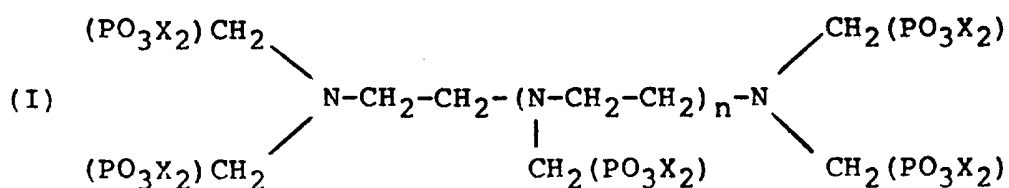
Edellä olevat tulokset osoittavat, että tässä keksinnössä käytetty yhdiste (Ib) inhiboi perhapon ja perboraatin keskinäistä hajoamista, mikä parantaa jäljelle jäänyttä valkaisutehon määrää ja natriumperboraattia ja orgaanista TAED-aktivaattoria sisältävien seosten valkaisutehoa.

EDTA-kelatointiaineen tehottomuus inhibointiaineena ja/tai valkaisun tehostusaineena vahvistuu uudelleen.

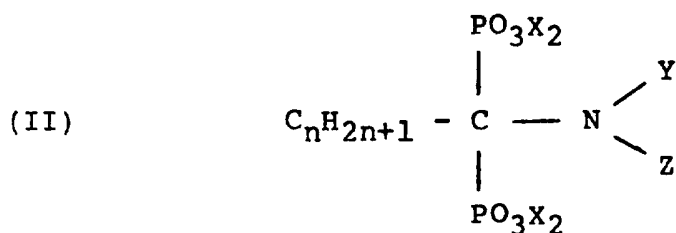
Patenttivaatimukset

1. Valkaisu- ja puhdistusseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

- 5-30 paino-% pesuaktiivista ainetta, joka on veteen liukeneva anioninen saippua, ei-saippuadetergentti, ioniton synteettinen detergentti, kahtaisioninen, synteettinen detergentti tai amfolyttinen synteettinen detergentti tai näiden seos;
- 20-50 paino-% pesuaineen runkoainetta;
- 5-30 paino-% peryhdistettä;
- 0,5-15 paino-% peryhdisteen orgaanista aktivaattoria jossa on ainakin yksi RCON-ryhmä molekyylissä, jossa RCO tarkoittaa karboksyyliasyyliradikaalia; ja
- 0,05-5 paino-% yhdistettä, jonka kaava on:



jossa $n = 1-4$; ja $X = H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi;



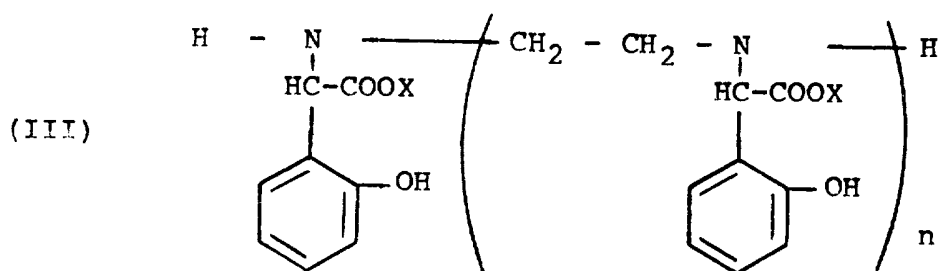
jossa $n = 0-2$; $X = H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi

$Y = H, CH_2COOX$ tai $CH_2PO_3X_2$

$Z = H, CH_2COOX$ tai $CH_2PO_3X_2$

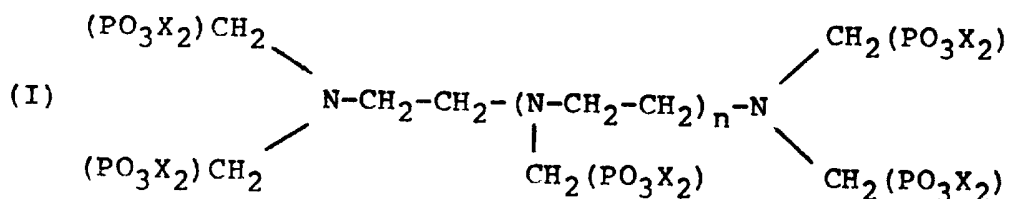
($X = H$ tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi)

tai

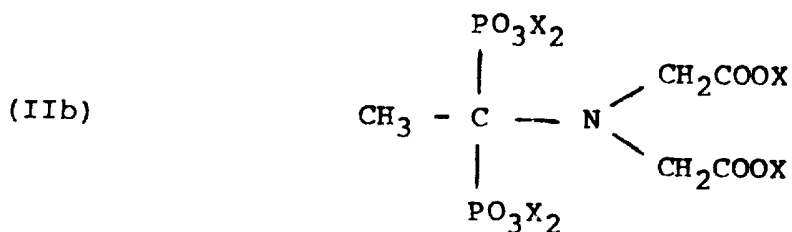
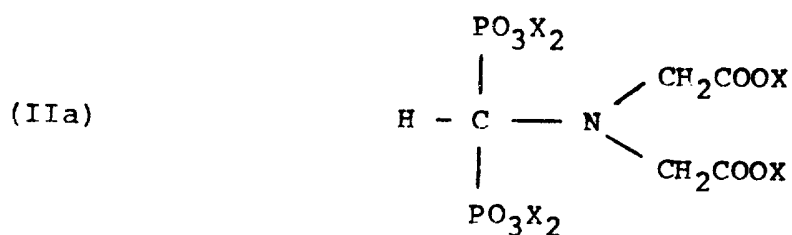


jossa $n = 1-3$; ja $X = \text{H}$, alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- tai ammoniumkationi.

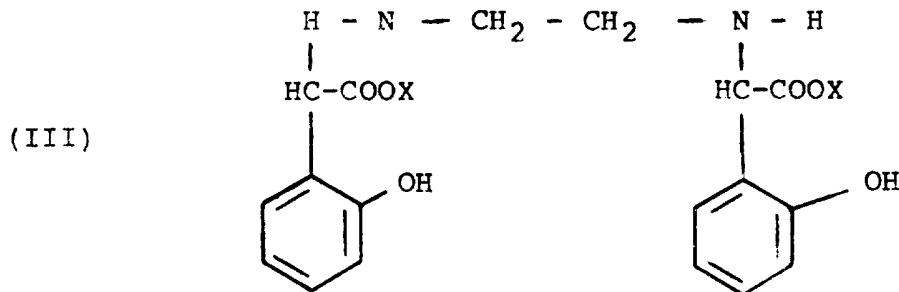
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, tunnettu siitä, että yhdiste valitaan seuraavien yleiskaavojen mukaisten yhdisteiden ryhmästä:



jossa $n = 1-2$; X on H tai alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikationi;



jossa X on H tai alkalimetallikationi;



3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, tunnettu siitä, että se sisältää 0,1 - 2,0 paino-% tätä yhdistettä.

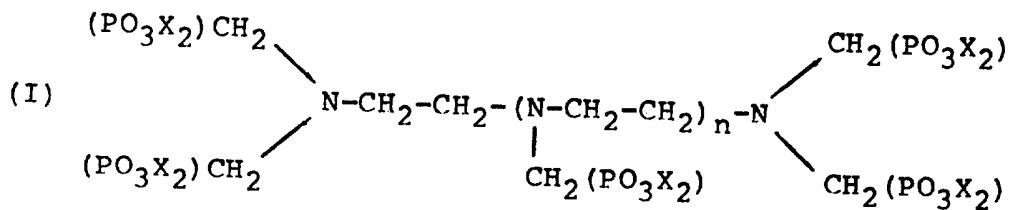
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, tunnettu siitä, että peryhdiste on epäorgaaninen peryhdiste valittuna ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetalliperboraatit ja -perkarbonaatit ja niiden seokset.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, tunnettu siitä, että orgaaninen aktivaattori on N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiini.

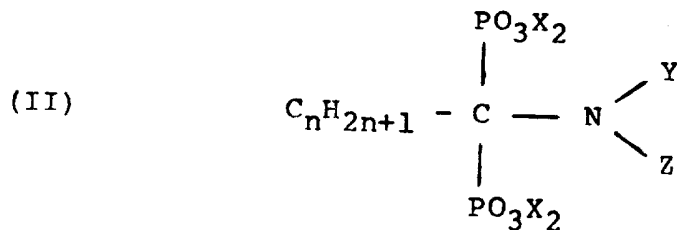
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisu- ja puhdistusseos, tunnettu siitä, että peryhdistettä ja orgaanista aktivaattoria on mukana moolisuhteessa välillä 0,5 : 1 - 35 : 1.

Patentkrav

1. Bleknings- och rengöringsblandning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller:
- 5-30 vikt-% av ett detergentaktivt ämne, som är en vattenlöslig anionisk tvål, en icke-tvåldetergent, en nonjonogen syntetisk detergent, en zwitterjonisk, syntetisk detergent eller en amfolytisk syntetisk detergent eller deras blandning;
 - 20-50 vikt-% av en detergentbuilder;
 - 5-30 vikt-% av en parförening;
 - 0,5-15 vikt-% av en organisk aktivator för en parförening med åtminstone en RCON-grupp i molekylen, där RCO är en karboxylacylradikal; och
 - 0,05-5 vikt-% av en förening med formeln:



där $n = 1-4$; och $X = H$ eller en alkalimetall- eller jordalkalimetall eller ammoniumkatjon;



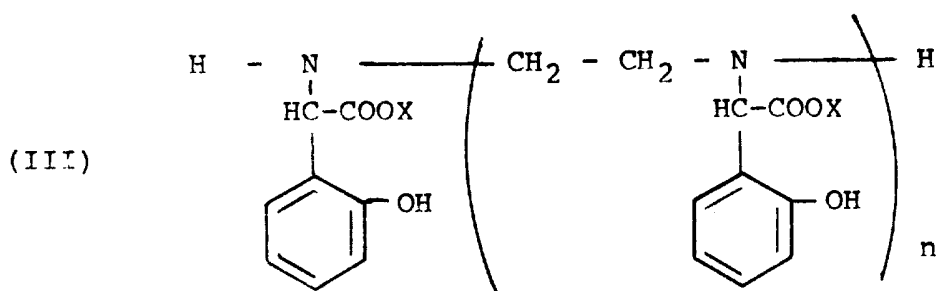
där $n = 0-2$; $X = H$ eller en alkalimetall- eller jordalkalimetall- eller ammoniumkatjon

$Y = H, CH_2COOX$ eller $CH_2PO_3X_2$

$Z = H, CH_2COOX$ eller $CH_2PO_3X_2$

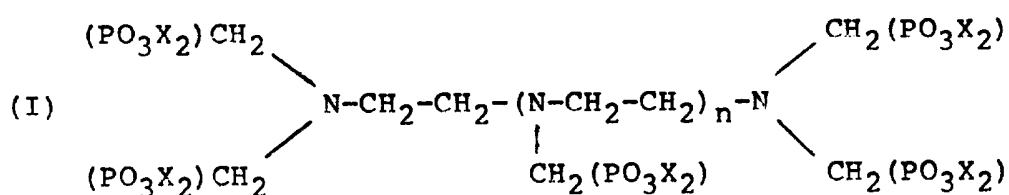
($X = H$ eller alkalimetall- eller jordalkalimetall- eller ammoniumkatjon)

eller

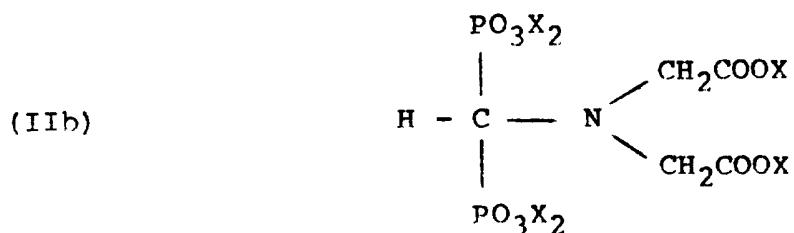
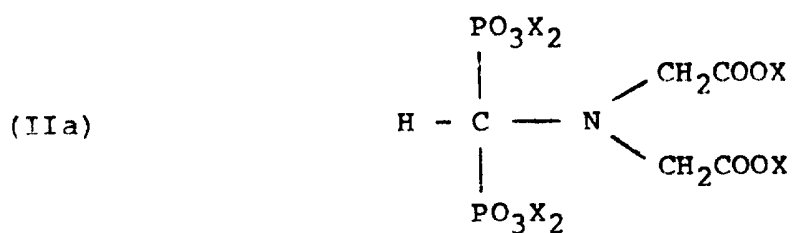


där $n = 1-3$; ja $X = \text{H}$, alkalimetall, jordalkalimetall- eller ammoniumkatjon.

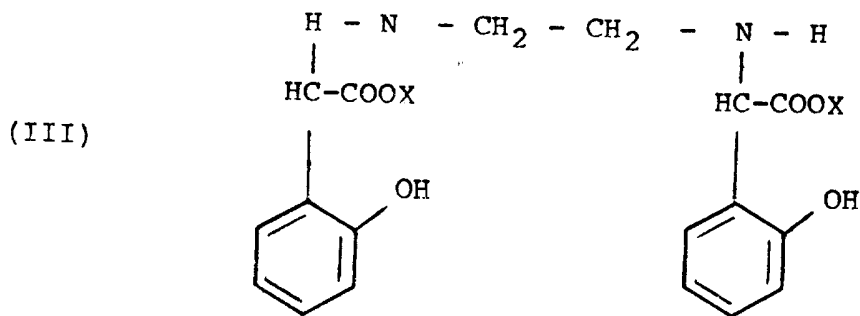
2. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att föreningen väljes bland en grupp av föreningar med följande allmänna formler:



där $n = 1-2$; X är H eller alkalimetall- eller jordalkalimetallkatjon;



där X är H eller en alkalimetallkatjon;

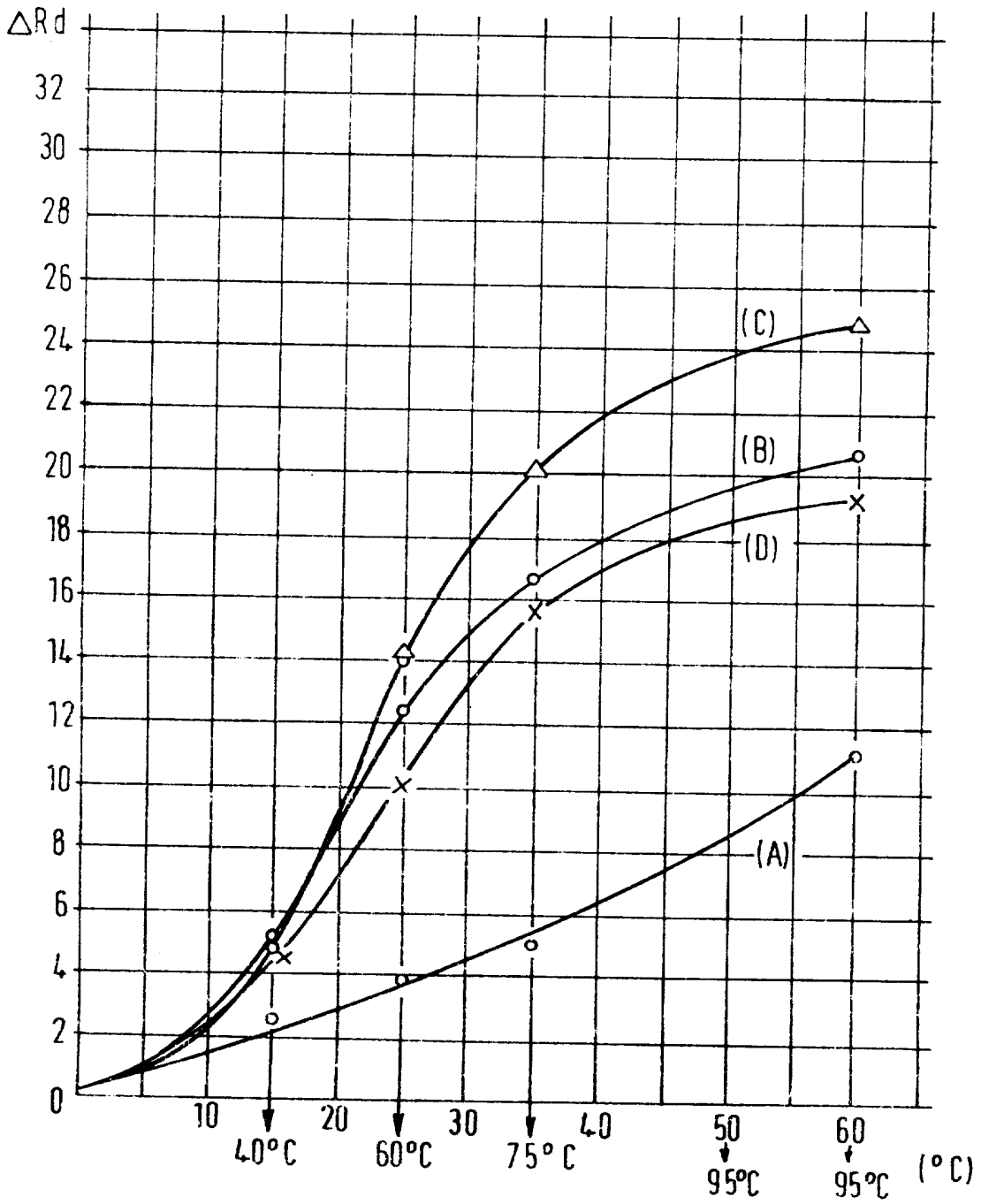


3. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, kännetecknad därav, att den innehåller 0,1 - 2,0 vikt-% av denna förening.
4. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, kännetecknad därav, att perforeningen är oorganisk perforening vald ur gruppen bestående av alkalimetallperborater och -perkarbonater och deras blandningar.
5. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, kännetecknad därav, att den organiska aktivatorn är N,N,N',N'-tetraacetyletylendiamin.
6. Bleknings- och rengöringsblandning enligt patentkravet 1, kännetecknad därav, att perforeningen och den organiska aktivatorn användes i molförhållandet 0,5 : 1 - 35 : 1.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Norja-Norge(NO) 145 802 (C 11 D 7/54), 146 697 (D 06 L 3/02).
 Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 56 209 (D 06 L 3/02).

Fig.1.



64639

Fig.2.

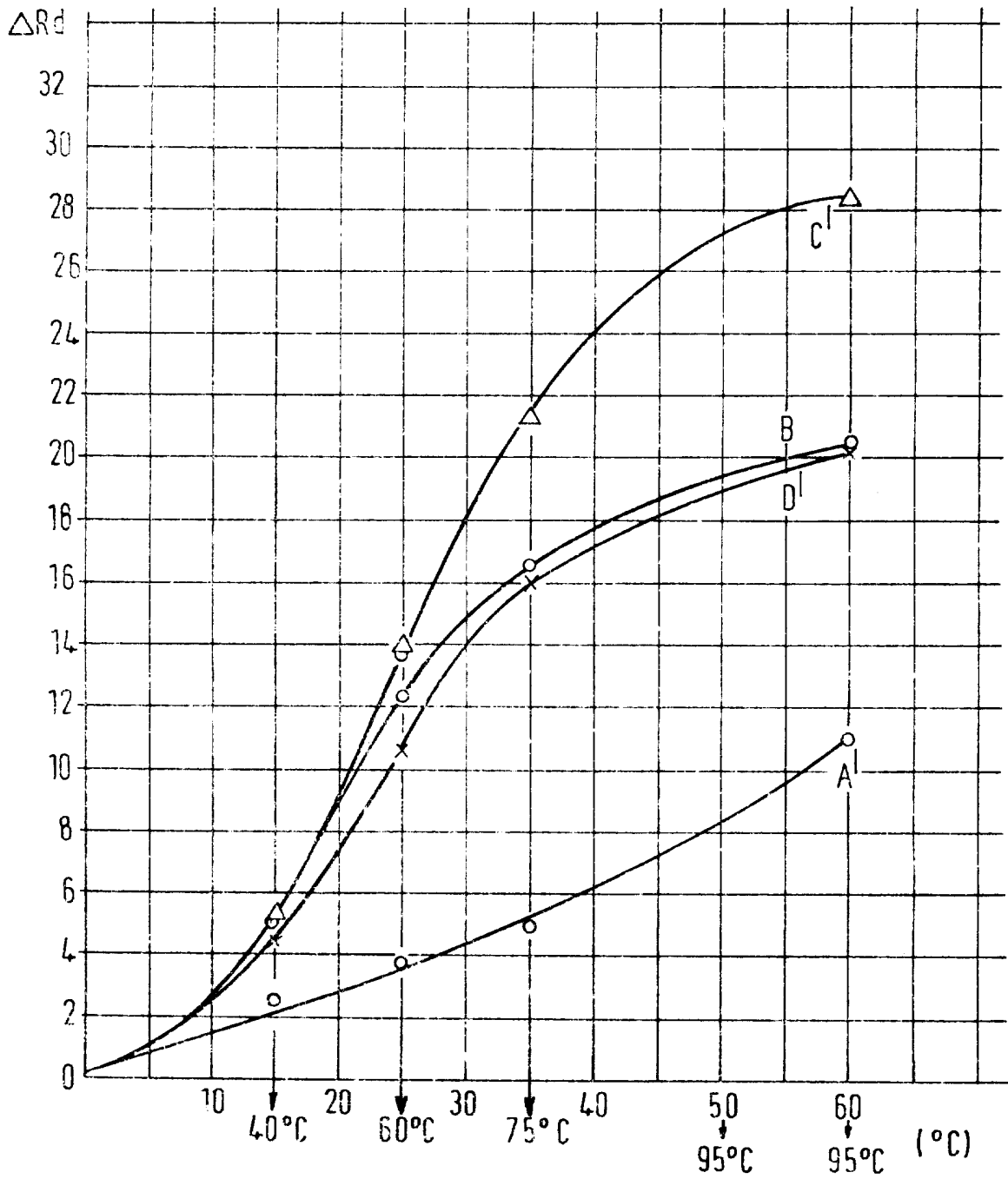


Fig.3.

64639

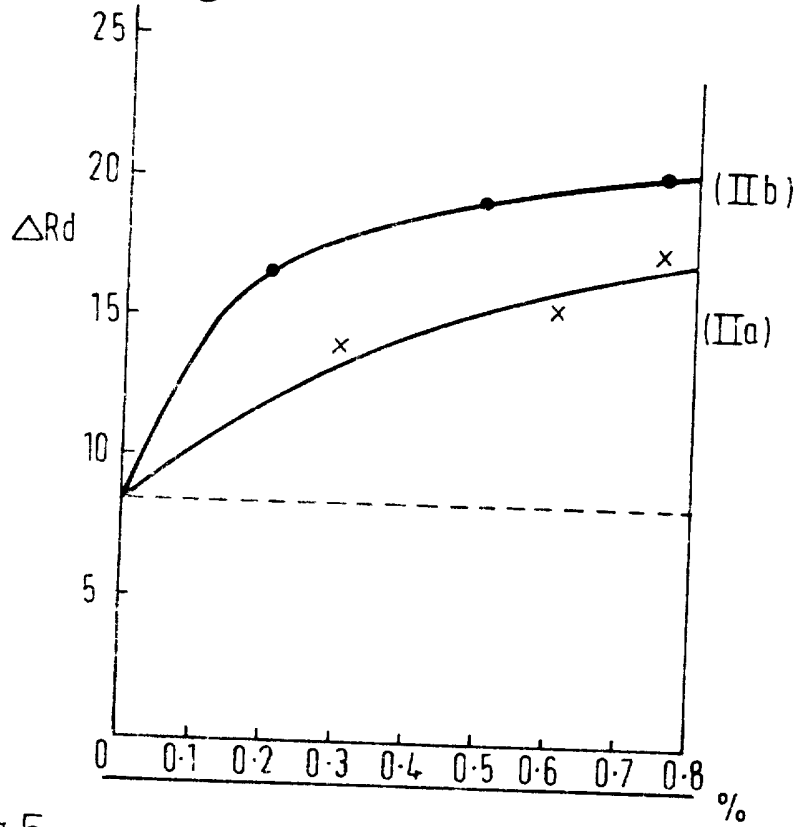


Fig.5.

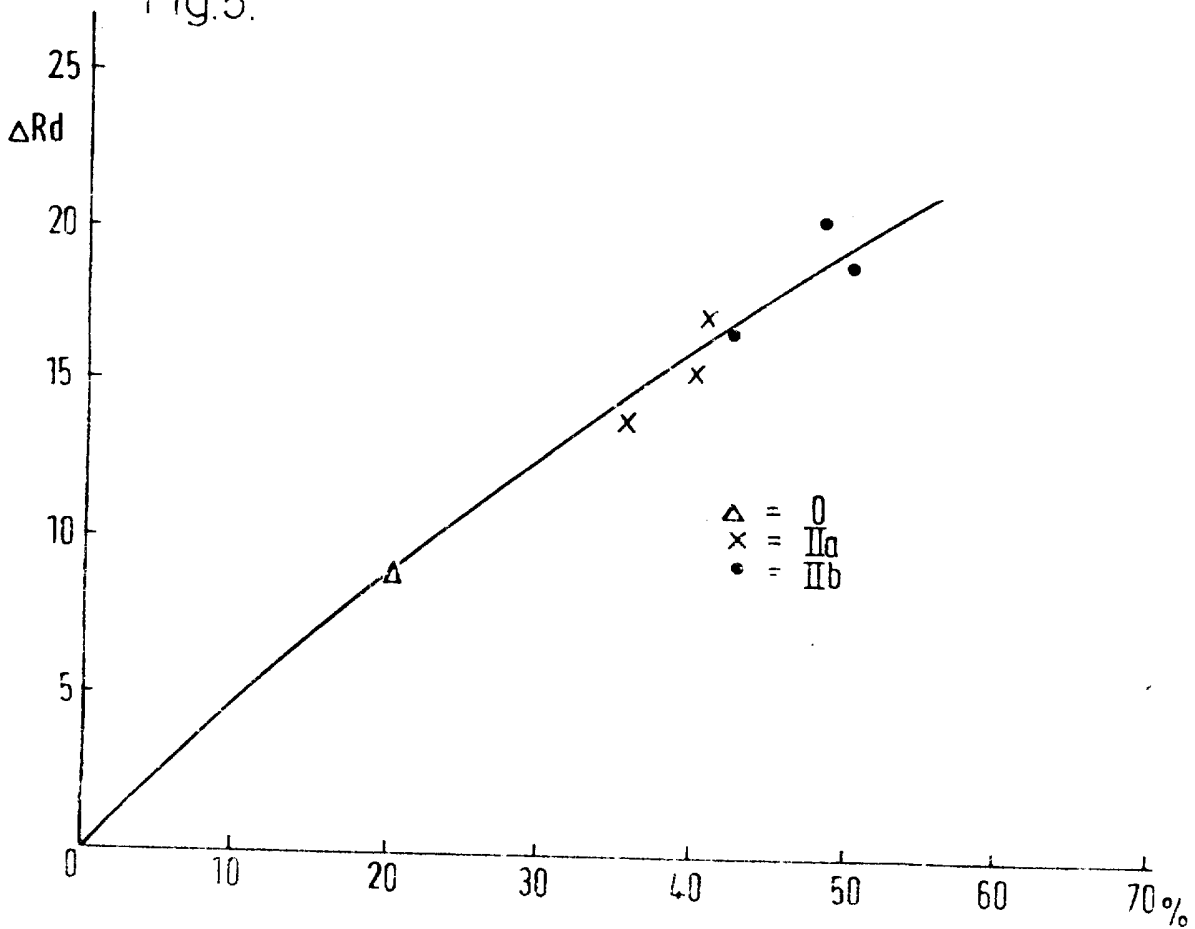


Fig. 4.

