



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

75182

C (45) Patentti rekisteröity
[illegible]

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ C 11 D 1/40 // C 11 D 3/37

SUOMI-FINLAND

(FI)

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

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	834747
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	22.12.83
(23)	Alkupäivä - Giltighetsdag	22.12.83
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	24.06.84
(44)	Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.01.88
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	23.12.82
	23.12.82, 23.12.82, 22.11.83, 22.11.83 USA(US)	
	452649, 452655, 452648, 553550, 553551	
	Toteennäytetty-Styrkt	

(71) The Procter & Gamble Company, 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio, USA(US)

(72) Donn Nelson Rubingh, Cincinnati, Ohio,
Eugene Paul Gosselink, Cincinnati, Ohio,
Young Sik Oh, Fairfield, Ohio, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Pesuainekoostumukset, jotka sisältävät kationisia yhdisteitä, joilla on savilikatahroja poistavia/uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia - Katjoniska föreningar innehållande tvättmedelskompositioner med lersmuts avlägsnande/återutfällning förhindrande egenskaper

(57) Tiivistelmä

Pesuainekoostumukset, jotka sisältävät noin 0,05-95 painoprosenttia vesiliukoista kationiyhdistettä, jolla on savilikatahrojen poisto-/uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia. Nämä yhdisteet on valittu etoksyloiduista kationisista monoamiineista, etoksyloiduista kationisista diamiineista, etoksyloiduista kationisista polyamiineista, etoksyloiduista kationisista polymeereistä, ja niiden seoksista. Kationiyhdisteiden lisäksi pesuainekoostumukset sisältävät edelleen noin 1 - noin 75 paino-% ei-ionista, anionista, amfolyyttistä, kahtaisionista, tai kationista pinta-aktiivista pesuainetta, tai niiden seosta. Näiden pinta-aktiivisten pesuaineiden lisäksi pesuainekoostumus voi valinnaisesti sisältää 0- noin 80 paino-% muita pesuaineen rakenteessa tarvittavia aineita. Myös vesiliukoiset kationiset polymeerit, joilla on likatahroja poistavia/uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia, jotka käsittävät polymeerirungon, ainakin kaksi M-ryhmää ja ainakin yhden L-X-ryhmän, jossa M on kationinen ryhmä, joka on liittynyt runkoon tai sen kanssa kokonaisuuden muodostava ja sisältää positiivisesti varautuneen N⁺-keskuksen; X on ei-ioninen ryhmä valittuna ryhmästä, johon kuuluvat H, C₁-C₄-alkyyli-, hydroksialkyyliesteri- tai eetteriryhmät, tai niiden seokset, ja L on hydrofiilinen ketju, joka sitoo ryhmiä M ja X tai

sitoo X:n polymeerirunkoon. L sisältää myös polyoksialkyleeniosan $-\text{[}(\text{R}'\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{]}^--$, jossa R' on C₃-C₄-alkyleeni tai hydroksialkyleeni, m ja n ovat sellaisia lukuja että osa $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ on ainakin 50 paino-% mainitusta polyoksialkyleeniosasta, ja n on ainakin noin 3. Nämä kationiset polymeerit ovat käyttökelpoisia pesuainekoostumuksissa.

(57) Sammandrag

Tvättmedelkompositioner som omfattar ca 0,05-95 vikt-% av en vattenlöslig kationisk förening med lerjordsborttagande respektive anti-återutfällningsegenskaper. Dessa föreningar har valts bland etoxilerade katjoniska monoaminer, etoxilerade katjoniska diaminer, etoxilerade katjoniska polyaminer, etoxilerade katjoniska polymerer och blandningar därav. Utöver de katjoniska föreningarna omfattar tvättmedelkompositionerna ca 1-75 vikt-% av ett joniskt inaktivt, anjoniskt, amfolytiskt, hybridjoniskt eller katjoniskt ytaktivt medel för tvättmedel eller blandningar därav. Utöver dessa ytaktiva medel kan tvättmedelkompositionen eventuellt innehålla 0-80 vikt-% av en hjälpförening för tvättmedel.

Uppfinningen hänför sig även till vattenlösliga katjoniska polymerer med lerjordsborttagan respektive anti-återutfällningsegenskaper, vilka omfattar en polymerkedja, åtminstone två M-grupper och åtminstone en L-X-grupp, varvid M är en katjonisk grupp som är fäst vid eller är integral med kedjan och innehåller ett positivt laddat N⁺-centrum; X är en joniskt inaktiv grupp, vilken valts bland H, C₁-C₄-alkyl- eller hydroksialkylester- eller -etergrupper, eller blandningar därav; och L är en hydrofil kedja som förenar grupperna M och X eller förenar X med polymerkedjan. L innehåller även polyoxialkylengruppen $-\text{[}(\text{R}'\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{]}^--$, vari R' är C₃-C₄-alkylen eller hydroksialkylen, m och n är sådana tal, att gruppen $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ utgör åtminstone ca 50 vikt-% av polyoxialkylengruppen, och n är åtminstone ca 3. Dessa katjoniska polymerer är användbara i tvättmedelkompositioner.

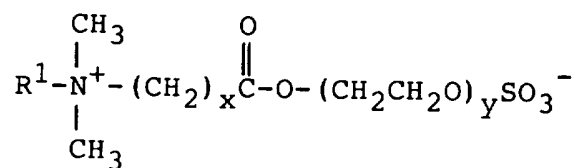
Pesuainekeostumukset, jotka sisältävät kationisia yhdisteitä, joilla on savilikatahroja poistavia/uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia

- 5 Keksintö koskee pesuainekeostumuksia, jotka sisältävät kationisia yhdisteitä, joilla on savilikatahroja poistavia/uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia.

 Pesuainekeostumuksen erittäin tärkeä ominaisuus on sen kyky poistaa hiukkasmaisia likatahroja erilaisista kan-
10 kaista pesussa. Ehkä kaikkein tärkeimpiä hiukkasmaisia likoja ovat savimaaiset likatahurat. Savilika hiukkaset sisältävät yleensä negatiivisesti varautuneita alumiinisilikaattikerroksia ja positiivisesti varautuneita kationeja (esim. kalsium), jotka ovat sijoittuneet negatiivisesti varautu-
15 neiden kerrosten väliin ja pitävät niitä toisissaan kiinni.

 Voidaan esittää erilaisia malleja yhdisteiksi, joilla olisi savimaista likaa poistavia ominaisuuksia. Yksi malli vaatii, että yhdisteillä on kaksi erillistä ominaispiirret-
20 tä. Ensimmäinen on yhdisteen kyky adsorboitua savihiukkasen negatiivisesti varautuneisiin kerroksiin. Toinen on yhdisteen kyky, heti kun se on adsorboitunut, työntää irti (turvota) negatiivisesti varautuneet kerrokset, niin että savihiukkanen menettää koheesiovoimansa ja voidaan poistaa pesuvedessä.

- 25 Eräs joukko savilikaa poistavia yhdisteitä, jotka ilmeisesti toimivat tämän mallin mukaan, ovat polyetoksikahtaisioni-pinta-aktiiviset aineet, jotka on esitetty US-patentissa nro 4 301 044, Wentler et al., julkaistu 17. marraskuuta 1981. Näitä yhdisteitä kuvaavia ovat seuraavan
30 kaavan mukaiset yhdisteet:



jossa R^1 on C_{14} - C_{20} -alkyyli-ryhmä; x on 1 tai kokonaisluku 3-5; ja y on 6-12. Katso myös US-patenttia nro 3 929 678, Laughlin et al., julkaistu 30. joulukuuta 1975 (pinta-aktiiviset pesuainekoostumukset, jotka sisältävät polyetoksi-
5 kahtaisioni-pinta-aktiivisen yhdisteen sekä muita pinta-aktiivisia pesuaineita); US-patentti nro 3 925 262, Laughlin et al., julkaistu 9. joulukuuta 1975 (pesuainekoostumus, joka sisältää polyetoksi-kahtaisioni-pinta-aktiivisia yhdisteitä pesuaineen tehosteaineiden kanssa); US-patenttia
10 nro 4 157 277, Gosselink et al., julkaistu 26. kesäkuuta 1979 (C_4 -polyoksyalkyleeni-kahtaisioni-pinta-aktiiviset yhdisteet, jotka ovat käyttökelpoisia pesuainekoostumuksissa); US-patenttia nro 4 165 334, Gosselink et al., julkaistu 21. elokuuta 1979 (sulfoniumtyyppiset polyetoksi-kahtaisioni-pinta-aktiiviset aineet).
15

Nämä polyetoksi-kahtaisioni-pinta-aktiiviset aineet ovat yleensä yhteensopivia toisten pinta-aktiivisten pesuaineiden kuten ei-ionisten, kahtaisionisten ja amfolyyttisten. Kuitenkin, kuten Wentler et al.:n patentissa on osoi-
20 tettu, useimmat anioniset pinta-aktiiviset aineet häiritsevät näiden yhdisteiden hiukkaslianpoistokykyä; anioniset liat kuten rasvahapot samoin häiritsevät. Koska anioniset pinta-aktiiviset pesuaineet muodostavat tärkeimmän luokan sellaisia aineita käytettäväksi pesuainekoostumuksissa,
25 näiden polyetoksi-kahtaisionisten-pinta-aktiivisten aineiden ja anionisten pinta-aktiivisten aineiden välinen yhteensopimattomuus on merkittävä haitta poistettaessa hiukkasmaista (savi)likaa.

Savilian poistamisen lisäksi eräs muista Laughlin et al.:n patenteissa mainituista ominaisuuksista näiden polyetoksikahtaisionisten pinta-aktiivisten aineiden suhteen on
30 kyky pitää poistettu lika suspensiossa pesutapahtuman aikana. Kankaasta poistettu ja pesuveteen suspendoitunut lika voi saostua uudelleen kankaan pintaan. Tämä uudelleen saostunut lika aiheuttaa himmeän tai "harmaannuttavan" vaikutuksen,
35 joka on erityisen havaittava valkoisissa kankaissa.

Koska lika on normaalisti hydrofobista, tämä harmausvaikutus on erityisen tärkeä ongelma niille kankaille, jotka on tehty kokonaan tai osittain hydrofobisista kuiduista, esim. polyesteristä.

- 5 Tämän ongelman minimoimiseksi voidaan pesuainekoostumukseen sisällyttää uudelleen saostumista estäviä tai valkoisuutta säilyttäviä aineita. Edellä mainittujen polyetoksi-kahtaisioiden pinta-aktiivisten aineiden lisäksi on erilaisia muita yhdisteitä, joita voidaan käyttää uudelleen
- 10 saostumista estävinä aineina. Eräs ainejoukko ovat akryyli- tai metakryylihapon vesiliukoiset sekapolymeerit akryyli- tai metakryylihapo-etyleenioksidikondensaattien kanssa, jotka on esitetty US-patentissa nro 3 719 647, Hardy et al., julkaistu 6. maaliskuuta 1973. Toinen joukko uudelleen-
- 15 saostumista estäviä aineita ovat selluloosa- ja karboksimeetyyliselluloosajohdannaiset, jotka on esitetty US-patentissa nro 3 597 419, Diehl, julkaistu 3. elokuuta 1971 (dodekyylitrimetyylifosfoniumkloridin ja natriumkarboksimeetyyliselluloosan ioninen yhdistelmä), ja US-patentissa nro
- 20 3 523 088, Dean et al., julkaistu 4. elokuuta 1970 (uudelleensaostumista estävät aineet, jotka sisältävät alkali-metallikarboksimeetyyliselluloosaa ja hydroksipropyyliselluloosaa). Yhdisteiden seosta on myös käytetty ei ainoastaan uudelleen saostumisen estämiseen, vaan myös savilian poistamiseen. Katso US-patenttia nro 4 228 044, Cembre, julkaistu 14. lokakuuta 1980, joka esittää pesuainekoostumuksia, joilla on uudelleen saostumista estäviä ja saviliikaa poistavia ominaisuuksia, jotka voivat käsittää ei-ionisen pinta-aktiivisen alkyylipolyetoksiyhdisteen, polyetoksialkyylili-kvaternäärisen kationisen pinta-aktiivisen yhdisteen ja
- 30 pinta-aktiivisen rasva-amidi-yhdisteen.

Näillä uudelleensaostumista estävillä aineilla on paljon merkittäviä haittoja. Samalla kun ovat tehokkaita pitämään lian suspendoituneena, näiltä yhdisteiltä voi puuttua lisäsavilian poisto-ominaisuudet. Lisäksi, kuten Diehlin ja Dean et al.:in patenteissa on kuvattu, lian uudelleen

35

saostumisen estämiseksi voidaan vaatia yhdisteseoksia. Myös Cambren patentin mukaan lian uudelleen saostumista estävien/savilikaa poistavien ominaisuuksien yhdistelmää varten tarvitaan myös yhdisteseos.

5 Siksi tämän keksinnön tarkoitus on tarjota käyttöön yhdisteitä, jotka ovat käyttökelpoisia pesuainekoostumuksissa, joilla on hiukkaslikaa, erityisesti savilikaa, poistavia ominaisuuksia.

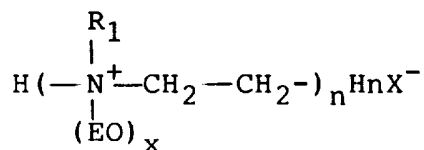
Tämän keksinnön lisätarkoitus on tarjota käyttöön
10 yhdisteitä, jotka ovat käyttökelpoisia pesuainekoostumuksissa, jotka ovat hyödyllisiä poistettaessa savilikaa ja ovat anionisten pinta-aktiivisten pesuaineiden kanssa yhteensopivia.

Tämän keksinnön tarkoituksena on vielä tarjota käyttöön
15 töön yhdisteitä, jotka ovat käyttökelpoisia pesuainekoostumuksissa, joilla on uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia.

Tämän keksinnön tarkoitus on vielä tarjota käyttöön
20 yhdisteitä, jotka ovat käyttökelpoisia pesuainekoostumuksissa, joilla on sekä savilikaa poistavia että uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia.

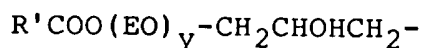
Nämä ja tämän keksinnön lisätarkoitukset on kuvattu jäljempänä.

US-patentti nro 3 838 057, Barnes et al., julkaistu
25 24. syyskuuta 1974, kuvaa pesusaippuoita, jotka sisältävät etoksyloituja kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä, mukaanlukien etoksyloidut kvaternoidut polyetylenei-imiinit (PEI), jotka ovat käyttökelpoisia pesuaine-, tekstiili- ja polymeriteollisuudessa, antistaattisina ja pehmentävinä aineina. Näillä etoksyloiduilla kvaternoidulla PEI-yhdisteillä
30 on kaava:

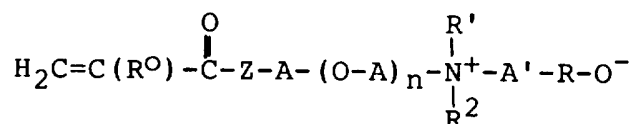


jossa R_1 on yhteensopiva kvaternäärinen typpisubstituentti; n on ainakin 2; x on 3-40; ja X^- on yhteensopiva anioni. Edullisia ovat ne yhdisteet, joissa R_1 on C_8 - C_{22} -alkyyli-ryhmä tai ryhmä:

5

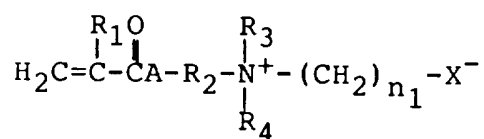


- jossa R' on C_8 - C_{22} -alkyyli-ryhmä ja y on 3-40. Katso myös US-patentti 4 179 382, Rudkin et al., julkaistu 18. joulukuuta 1979; US-patenttia 4 152 272, Yong, julkaistu 1. toukokuuta 1979; ja EPO-hakemusta 2 085, Rudkin et al., julkaistu 30. toukokuuta 1979, joissa on kuvattu etoksyloituja kvaternoituja polyamiineja, joissa on C_{10} - C_{24} -alkyyli- tai alkenyyli-ryhmiä liittyneenä yhteen typpi-atomeista, ja jotka ovat käyttökelpoisia kankaiden pehmenneaineina.
- US-patentti 3 671 305, Brown et al., julkaistu 20. kesäkuuta 1972, kuvaa kahtaisionimonomeereja, jotka muodostavat polymeerejä, joita käytetään käsiteltäessä kalvoja, arkkeja ja filamenttimateriaaleja antamaan niille kestävä, hydrofiilinen, antistaattinen, likaa hylkivä, likaa irrottava viimeistely. Näillä monomeereillä on kaava:

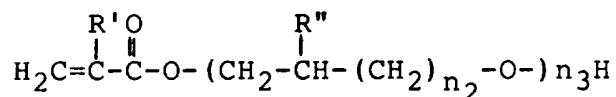


- jossa n on 0-10; R^O on vety tai metyyli; Z on happi tai $-NH-$; A voi olla C_2 - C_3 -alkyleeniryhmä (esim. etyleeni), kun n on 1-10; R' ja R^2 voivat olla C_1 - C_4 -alkyyli; A' on C_1 - C_4 -alkyleeni; ja R voi olla SO_2 .
- US-patentti 3 671 502, Sāmour et al., julkaistu 20. kesäkuuta 1972, kuvaa sekapolymeereja, jotka ovat käyttökelpoisia sideaineina ei-kudottujen tuotteiden valmistuksessa. Nämä sekapolymeerit sisältävät olennaisesti noin 5-90 % monomeeria, jolla on kaava:

35



jossa R_1 on vety tai metyyli; A on happi tai $-NH-$; R_2 on etyleeni, propyleeni, 2-hydroksipropyleeni tai 2-asetoksi-propyleeni; R_3 ja R_4 ovat alkyyli; n_1 on 1-4; ja X^- on SO_3^- tai CO_2^- ; ja noin 10 - noin 95 paino-% hydroksiakrylaattia kuten polyglyseroliakryaatti/metakrylaattia, jolla on kaava:



10

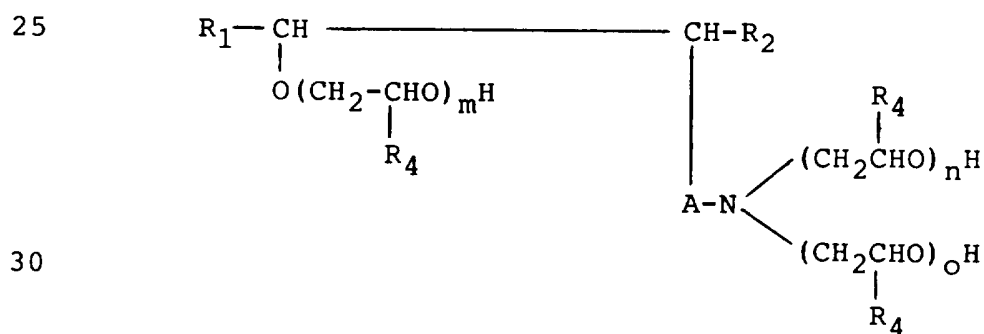
jossa R' on vety tai metyyli; R'' on vety, metyyli tai hydroksi; n_2 on 0, kun R'' on vety tai metyyli (esim. etyleeniryhmä); ja n_3 on 2-4.

US-patentti 3 301 783, Dickinson et al., julkaistu 31. tammikuuta 1967 kuvaa oskialkyloituja, asyloituja, alkyloituja, karbonyloituja ja olefinoituja polyalkyleeni-imiinien johdannaisia, erityisesti polyetylenei-imiineja (PEI). Oksi-alkyloituja johdannaisia varten alkyleenioksidin (esim. etyleenioksidi) annetaan reagoida polyalkyleeni-imiinin kanssa moolisuhteessa 1:1 - 1000:1, ja edullisesti suhteessa 1:1 - 200:1. Kuvattujen etoksyloitujen PEI-yhdisteiden joukossa ovat esimerkkien 1-0₇ ja 1-0₈ mukaiset tuotteet, jotka on muodostettu kondensoimalla 105 tai 200 moolia etyleenioksidia PEI:n kanssa, jonka molekyylipaino on 900. Etoksyloitumisaste on noin 4,5 tai noin 8 etoksiryhmää reagoivaa paikkaa kohden. Katso myös esimerkkejä 27-0₅ ja 27-0₆, joissa on kuvattu etoksyloituja polypropyleeni-imiineja (m.p. 500), joissa on noin 4 tai noin 8 etoksiyksikköä reagoivaa paikkaa kohti, tässä järjestyksessä. Näiden polyalkyleeni-imiinijohdannaisten lukuisten julkaistujen käyttötapojen joukossa on selvitys siitä, että ne ovat käyttökelpoisia pesuaineina, pehmennysaineina, ja antistaattisina aineina. Tämän keksinnön mukaisia edullisia käyttömuotoja ovat käyttö kelatointiaineina, voiteluöljyn lisäaineina, emulgointiaineina, ja leikkuuöljyinä.

35

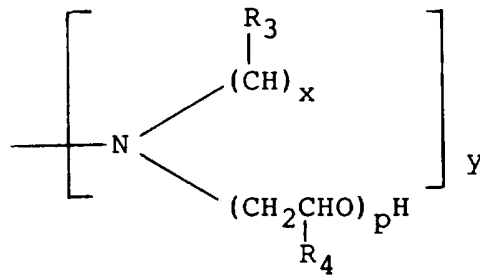
US-patentti 2 792 371, Dickson, julkaistu 14. touko-
 kuuta 1957, esittää menetelmän raakaöljyemulsioiden hajot-
 tamiseksi oksialkyloiduilla tetraetyleenipenta-amiineilla
 (TEPA). Spesifisesti kuvattuihin TEPA-yhdisteisiin kuuluvat
 5 ne, joilla on noin 5 (esimerkki 3aa), noin 7 (esimerkiksi
 4aa), noin 8,5 (esimerkki 5a) ja noin 15,5 (esimerkki Bc)
 etoksiyksikköä reagoivaa paikkaa kohti. Samoin, US-patentti
 2 792 370, Dickson, julkaistu 14. toukokuuta 1957, esittää
 10 menetelmän raakaöljyemulsioiden hajottamiseksi oksialkyloi-
 duilla trietyleenitetramiineilla (TETA), jotka käsittävät
 ne, joilla on noin 5,5 (esimerkki 3aa), noin 7,5 (esimerkki
 4aa), noin 9 (esimerkki 5a) ja noin 16,5 (esimerkki Bc) etok-
 siyksikköä reagoivaa paikkaa kohti. Katso myös US-patentti
 2 792 372 Dickson, julkaistu 14. toukokuuta 1957, (oksi-
 15 alkyloidut korkeammat PEA-yhdisteet käytettynä maaöljyemul-
 sioiden hajottamiseen); US-patentti 2 792 369, Dickson,
 julkaistu 14. toukokuuta 1957, (oksi-alkyloidut dietyleenii-
 triamiinit käytettynä raakaöljyemulsioiden hajottamiseen).

US-patentti 4 171 278, Andree et al., julkaistu 16.
 20 lokakuuta 1979, kuvaa kylmän veden pesuainekoostumuksia,
 jotka sisältävät pinta-aktiivisen pesuaineen (esim. anioni-
 sen) ja hydroksialkyyliamiinin painosuhteessa 100:1 - 1:1.
 Amiinilla voi olla kaava:



jossa R_1 on C_1 - C_{16} -alkyyli; R_2 on H tai C_1 - C_6 -alkyyli;
 R_1+R_2 :lla on 6-20 hiiliatomia; R_4 on H tai metyyli; m, n,
 35 ja o ovat jokainen 0-3 ja A on sillan muodostava ryhmä kuten

5



jossa R_3 on H tai metyyli; X on 2-6; y on 1-3; ja p on 0-3; summan m+p ollessa 1-5,5, ja edullisesti 1-2. Katso myös DE-
 10 patenttijulkaisua 2 165 900, Henkel, julkaistu 5. heinäkuuta 1973, jossa on kuvattu pesuaine harmaantumisen estämiseen, joka on muodostunut PEI:n reaktiotuotteesta alkyyliglysidyylietterin ja etyleenioksidin kanssa (2-hydroksietyyliosa jokaisessa reagoivassa paikassa).

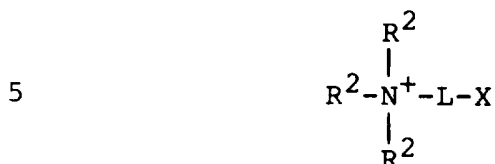
15 On useita patenteja, jotka kuvaavat pesuainekoostumuksia, shampookoostumuksia ja vastaavia, jotka sisältävät vähäisessä määrin etoksyloituja PEI-yhdisteitä (etyleenioksidin: PEI-painosuhde on 4:1 tai pienempi) ja jotka lisäävät tiettyjen aineiden, kuten antimikrobiaalisten aineiden
 20 saostumista ja pidättymistä. Katso esimerkki US-patenttia 3 489 686, Parran, julkaistu 13. tammikuuta 1970; US-patenttia 3 580 853, Parran, julkaistu 25. toukokuuta 1971; GB-patenttijulkaisua 1 111 708 Procter & Gamble, julkaistu 1. toukokuuta 1968, US-patenttia 3 549 546, Moore, julkaistu
 25 22. joulukuuta 1970; ja US-patenttia 3 549 542 Holderby, julkaistu 22. joulukuuta 1970.

Keksinnön kohteena on pesuainekoostumus, joka käsittää:

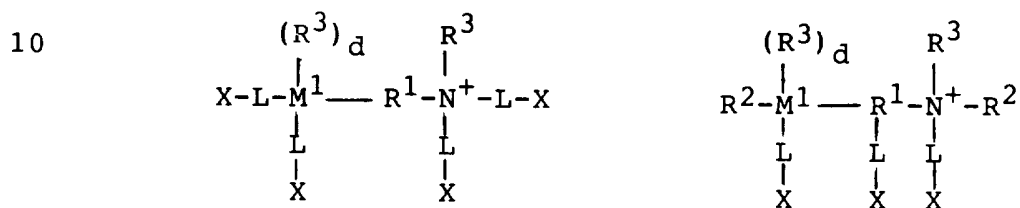
a) noin 1 - noin 75 % painosta ei-ionista, anionista, amfolyyttistä, kahtaisionista, tai kationista pinta-aktiivista pesuainetta tai niiden seosta. Koostumukselle on tunnusomaista, että se käsittää lisäksi aktiivisena komponenttina
 30

b) noin 0,05 - noin 95 % painosta (edullisesti noin 0,1 - noin 10 % painosta) vesiliukoista kationista yhdistettä, jolla on savi- ja rasvoja poistavi/uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia, valittuna ryhmästä, johon kuuluvat:
 35

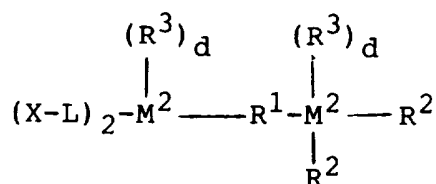
1) etoksyloidut kationiset monoamiinit, joilla on kaava:



2) etoksyloidut kationiset diamiinit, joilla on kaava:

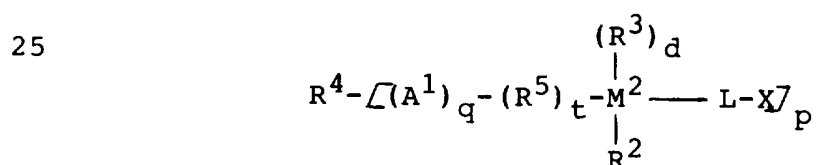


15 tai



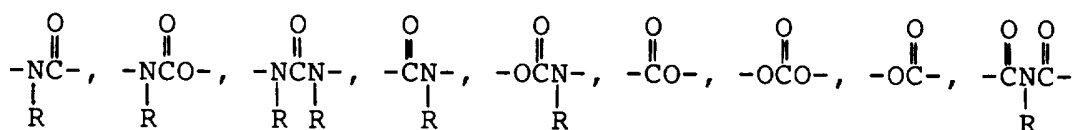
20 jossa M^1 on N^+ - tai N-ryhmä; kukin M^2 on N^+ - tai N-ryhmä, ja ainakin yksi M^2 on N^+ -ryhmä;

3) etoksyloidut kationiset polyamiinit, joilla on kaava:



4) etoksyloidut kationiset polymeerit, jotka käsittävät polymeerirungon, ainakin 2 M-ryhmää ja ainakin yhden L-X-ryhmän, jossa M on kationinen ryhmä, joka on liittynyt runkoon tai muodostaa osan siitä ja sisältää positiivisesti varautuneen N^+ -keskuksen; ja L sitoo ryhmät M ja X tai sitoo ryhmän X polymeerirunkoon; ja

35 5) niiden seokset, joissa A^1 on



- tai -O-; R on H tai C₁-C₄-(alkyyli tai hydroksialkyyli); R¹
 on C₂-C₁₂-(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, ary-
 leeni tai alkaryleeni), tai C₂-C₃-oksialkyleeniosa, jossa
 on 2 - noin 20 oksialkyleeniyksikköä, sillä edellytyksellä,
 että ei ole muodostunut O-N-sidoksia; jokainen R² on C₁-C₄-
 (alkyyli tai hydroksialkyyli) tai osa -L-X, tai kaksi R²:a
 yhdessä muodostavat osan -(CH₂)_r-A²-(CH₂)_s-, jossa A² on
 -O- tai -CH₂-, r on 1 tai 2, s on 1 tai 2 ja r + s on 3 tai
 4; jokainen R³ on C₁-C₈-(alkyyli tai hydroksialkyyli),
 bentsyyli, osa -L-X tai kaksi R³:a yhdessä tai yksi R² ja
 R³ yhdessä muodostavat osan -(CH₂)_r-A²-(CH₂)_s-, R⁴ on C₃-C₁₂-
 (alkyyli, hydroksialkyyli, alkenyyli, aryli tai alkaryli),
 joissa on p substitutiokohtaa; R⁵ on C₁-C₁₂-(alkyleeni,
 hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni tai alkaryleeni),
 tai C₂-C₃-oksialkyleeniosa, jossa on 2 - noin 20 oksialky-
 leeniyksikköä sillä edellytyksellä, että ei ole muodostunut
 O-O tai O-N-sidoksia; X on ei-ioninen ryhmä valittuna ryh-
 mästä, johon kuuluvat H ja C₁-C₄-(alkyyli tai hydroksialkyy-
 liesteri tai -eetteri) ja niiden seokset; L on hydrofiili-
 nen ketju, joka sisältää polyoksialkyleeniosan
 -[R⁶O]_m(CH₂CH₂O)_n-, jossa R⁶ on C₃-C₄-(alkyleeni ta hydr-
 oksialkyleeni) ja m ja n ovat sellaisia lukuja, että osa
 -(CH₂CH₂O)_n- käsittää ainakin noin 50 paino-% mainitusta
 polyoksialkyleeniosasta; d on 1 kun M² on N⁺ ja on 0 kun
 M² on N; n on ainakin noin 12 mainituille kationisille mono-
 amiineille, on ainakin 6 mainituille kationisille diamii-
 neille, ja on ainakin noin 3 mainituille kationisille poly-
 amiineille ja kationisille polymeereille; p on 3-8; q on
 1 tai 0; t on 1 tai 0, sillä edellytyksellä, että t on 1
 kun q on 1.

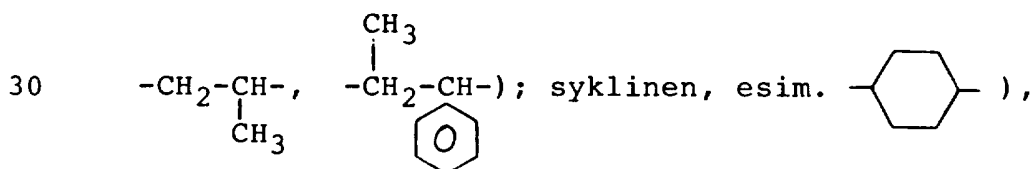
Pinta-aktiivisten pesuaineiden lisäksi pesuainekoostu-
 mus voi valinnaisesti sisältää 0 - noin 80 paino-% pesuai-
 neiden tehostesuoloja.

Keksinnön mukaisesti käytetyillä kationiyhdisteillä on savi-likaa poistavia ominaisuuksia, samalla kun ne ovat anionisen pinta-aktiivisen pesuaineen kanssa yhteensopivia. Uskotaan, että positiivisesti varautuneet kationiset ryhmät aiheuttavat yhdisteen adsorboitumista savihiukkasen negatiivisesti varattuihin kerroksiin. Uskotaan myös, että yhdisteeseen liittyneet hydrofiiliset etoksyyksiköt turvottavat savihiukkasen niin, että se menettää koheesioluonteensa ja huuhtoutuu pois pesuvedessä.

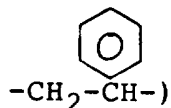
Näiden kationisten yhdisteiden tarjoaminen uudelleen saostumista estävien ominaisuuksien uskotaan myös johtuvan positiivisesti varautuneista kationisista ryhmistä, jotka saavat aikaan sen adsorboitumisen pesuveteen suspendoituneeseen likaan. Koska useammat ja useammat näistä yhdisteistä adsorboituvat suspendoituneeseen likaan, se tulee ympäröidyksi hydrofiilisellä kerroksella, jonka liittyneet etoksyyksiköt muodostavat. Sellaisena hydrofiilisesti ympäröity lika estyy uudelleen saostumasta kankaisiin, erityisesti hydrofobisiin kankaisiin, kuten polyesteriin, pesutapahtuman aikana.

Keksinnön mukaisissa pesuainekoostumuksissa käyttökelpoiset vesiliukoiset kationiset yhdisteet sisältävät etoksyloituja kationisia monoamiineja, etoksyloituja kationisia diamiineja ja etoksyloituja kationisia polyamiineja kuten edellä on määritelty.

Edellisissä kaavoissa kationisille amiineille, R^1 voi olla haarautunut, (esim.:



tai edullisimmin suoraketjuinen (esim. $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,



5

alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, alkaryleeni tai
 oksialkyleeni. R^1 on edullisesti C_2 - C_6 -alkyleeni etoksyloi-
 duille kationisille diamiineille. Jokainen R^2 on edullises-
 ti metyyli tai osa $-\text{L-X}$; jokainen R^3 on edullisesti C_1 - C_4 -
 10 alkyyli tai hydroksialkyyli, ja edullisimmin metyyli.

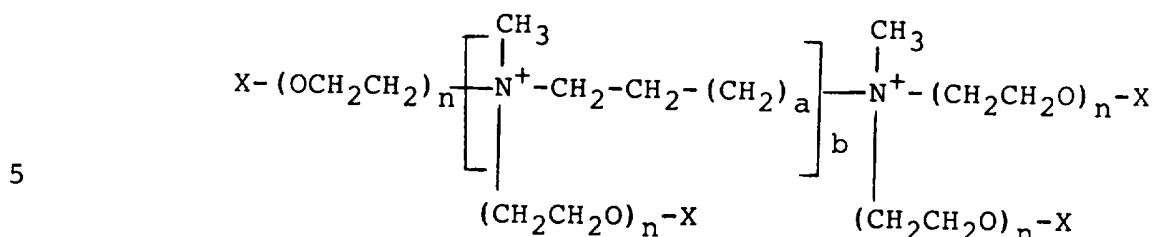
N^+ -ryhmien positiivisen varauksen vastapainona on
 sopiva määrä vasta-anioneja. Sopivia vasta-anioneja ovat
 Cl^- , Br^- , SO_3^{-2} , SO_4^{-2} , PO_4^{-2} , MeOSO_3^- ja vastaavat. Eri-
 tyisen edullisia vasta-anioneja ovat Cl^- ja Br^- .

15 X voi olla ei-ioninen ryhmä valittuna ryhmästä, johon
 kuuluvat vety (H), C_1 - C_4 -alkyyli- tai -hydroksialkyylieste-
 ri- tai -eetteriryhmät, tai niiden seokset. Edullisia este-
 reitä tai eettereitä ovat asetaattiesteri ja metyyliette-
 ri, tässä järjestyksessä. Erityisen edullisia ei-ionisia
 20 ryhmiä ovat H ja metyylietteri.

Edellisissä kaavoissa hydrofiilinen ketju L koostuu
 tavallisesti kokonaan polyokksialkyleeniosasta
 $-\text{[(R}^6\text{O)}_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n]$. Polyokksialkyleeniosan osat $-(\text{R}^6\text{O)}_m-$
 ja $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ voidaan sekoittaa keskenään tai edullisesti
 25 muodostaa möhkäleitä $-(\text{R}^6\text{O)}_m-$ ja $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ -osista. R^6 on
 edullisesti C_3H_6 (propyleeni); m on edullisesti 0 - noin
 5 ja on edullisimmin 0, so. polyokksialkyleeniosa sisältää
 vain osia $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$. Osa $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ käsittää edulli-
 sesti ainakin noin 85 paino-% polyokksialkyleeniosasta ja
 30 edullisimmin 100 paino-% (m on 0).

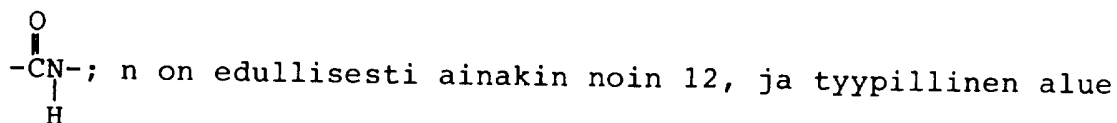
Edellisissä kaavoissa M^1 ja M^2 ovat edullisesti N^+ -
 ryhmä kationisia diamiineja ja polyamiineja varten.

Edullisilla etoksyloiduilla kationisilla monoamii-
 neilla ja diamiineilla on kaava:



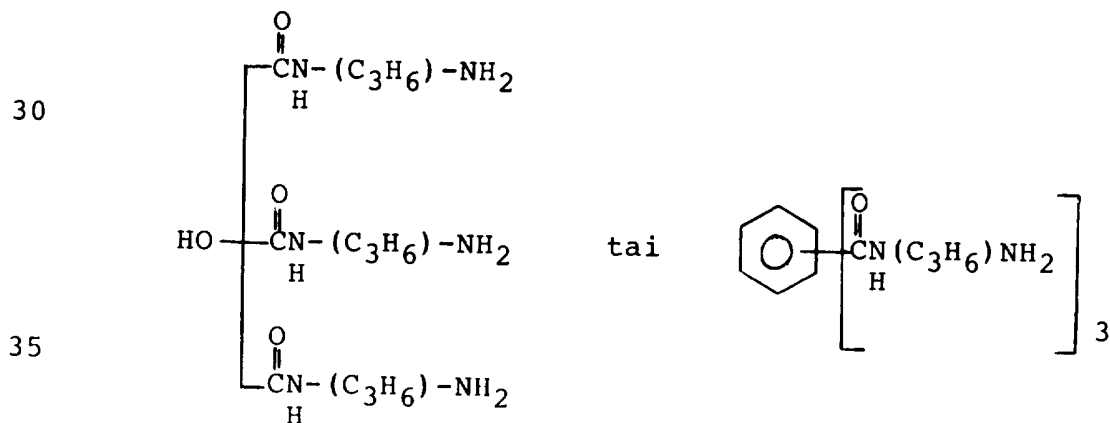
jossa X ja n merkitsevät samaa kuin edellä, a on 0-4 (esim. etyleeni, propyleeni, heksametyyleeni), b on 1 tai 0. Edullisia kationisia monoamiineja varten (b=0), n on edullisesti ainakin 12, ja tyypillinen alue noin 15 - noin 35. Edullisia kationisia diamiineja varten (b=1), n on ainakin noin 12 ja tyypillinen alue noin 12 - noin 42.

Edellisessä kaavassa etoksyloiduille kationisille polyamiineille, R⁴ (suoraketjuinen, haarautunut tai syklinen) on edullisesti substituoitu C₃-C₆-alkyyli, hydroksialkyyli tai aryyyliryhmä; A¹ on edullisesti

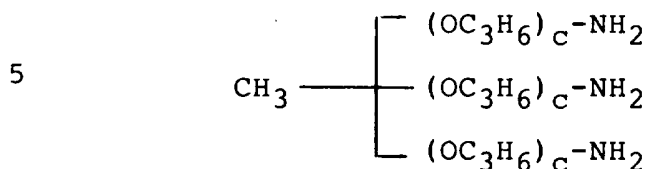


20 noin 12 - noin 42; p on edullisesti 3-6. Kun R⁴ on substituoitu aryyli tai alkaryyliryhmä, q on edullisesti 1 ja R⁵ on edullisesti C₂-C₃-alkyleeni. Kun R⁴ on substituoitu alkyyli-, hydroksialkyyli-, tai alkenyyli-ryhmä, ja kun q on 0, R⁵ on edullisesti C₂-C₃-oksialkyleeniosa; kun q on 1, 25 R⁵ on edullisesti C₂-C₃-alkyleeni.

Nämä etoksyloidut kationiset polyamiinit voidaan johtaa polyaminoamideista kuten:



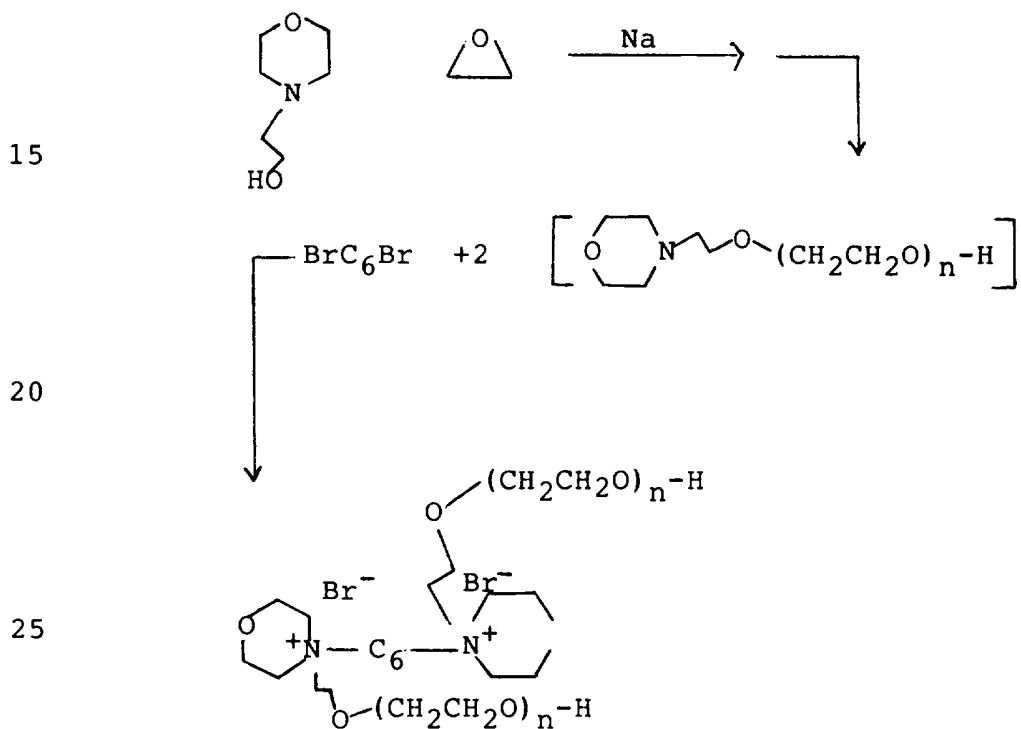
Nämä etoksyloidut kationiset polyamiinit voidaan myös joh-
taa polyaminopropyleenioksidijohdannaisista, kuten:



Menetelmät kationisten amiinien valmistamiseksi.

A. Menetelmä 1

10 Keksinnön mukaisesti käytetyt kationiset amiinit voi-
daan valmistaa seuraavan kaavan mukaan:



Erään sellaisen kationisen amiinin synteesi on kuvattu seu-
30 raavassa:

Esimerkki 1

Vaihe 1: Etoksylointi

N-2-hydroksietyylimorfoliinia (0,8 moolia) pannaan
pulloon, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla,
35 jäädyttäjällä, argonjohdolla, etyleenioksidin pirskota-
jalla, ja sisäisellä lämpömittarilla. Argonilla huuhtelun

jälkeen pulloon lisätään NaH (0,2 moolia). Reaktioseosta sekoitetaan kunnes NaH on reagoanut. Etyleenioksidia lisätään sitten kiivaasti sekoittaen, samalla kun lämpötila pidetään noin 80-120°C:ssa. Reaktio pysäytetään kun etoksy-

5 loidun yhdisteen etoksyloitumisaste on noin 11.

Vaihe 2: Kvaternointi

Etoksyloitu yhdiste vaiheesta 1 (0,03 moolia) sekoitetaan 1,6-dibromiheksaanin kanssa (0,015 moolia). Reaktioseosta sekoitetaan, suljetaan pulloon ja kuumennetaan

10 80°C:een kymmeneksi päiväksi, jolloin saadaan karkeaa, kvaternoitua 1,6-bis[(N-morfoliinipolyetoksyylaatti (11))heksaanidibromidia.

B. Menetelmä 2

Keksinnön mukaisessa koostumuksessa käytettävät etoksyloidut kationiset amiinit voidaan myös valmistaa amiinien etoksyloinnissa ja kvaternoinnissa käytetyillä standardimenetelmillä. Reaktio aloitetaan edullisesti kondensoimalla sopivasti etyleenioksidia, jolloin saadaan 2-hydroksietyyliryhmät jokaiseen reagoivaan paikkaan (hydroksietylointi).

15 Tämä aloitusvaihe voidaan jättää pois aloittamalla 2-hydroksietyyliamiinilla. Sopiva määrä etyleenioksidia kondensoidaan sitten näiden 2-hydroksietyyliamiinien kanssa käyttäen alkalimetallia (esim. natrium, kalium), tai niiden hydridiä tai hydroksidia, katalyyttinä, jolloin saadaan vastavasti etoksyloidut amiinit. Etoksyloitumisen kokonais-

20 aste reagoivaa paikkaa (n) kohti voidaan määrittää käyttäen seuraavaa kaavaa:

$$\text{Etoksyloitumisaste} = E / (A \times R)$$

30 jossa E on kondensoitujen etyleenioksidimoolien kokonaislukumäärä (mukaanlukien hydroksietylointi), A on lähtöaineamiinin moolien lukumäärä, ja R on reagoivien paikkojen lukumäärä (tyypillisesti 3 monoamiineille, 4 diamiineille ja 2 x p polyamiineille) lähtöaineamiinille. Etoksyloitu amiini voidaan sitten kvaternoida alkyylihalogenidillä kuten metyylibromidilla, jolloin muodostuu etoksyloitu kationinen amiini.

35

Etoksyloitujen kationisten amiinien edustavia synteesiä tällä menetelmällä ovat seuraavat:

Esimerkki 2

Vaihe 1: Etoksylointi

5 1,6-heksametyleenidiamiinia (100 g, 0,86 moolia) pantiin pulloon ja kuumennettiin argonissa 85°C:een. Etyleenioksidia (EO) poreilutettiin pulloon. Reaktiolämpötilaa nostettiin asteittain 120°C:een noin 7,5 tunnin aikana ja nostettiin sitten nopeasti 158°C:een ja jäähdytettiin takaisin
10 100°C:een. H-NMR osoitti, että noin 4 moolia EO:ta oli liittynyt tässä pisteessä.

Natriumpalloja (1,24 g, 0,05 moolia) lisättiin ja seosta sekoitettiin yön yli, jonka jälkeen natrium oli kulunut. EO:n lisäämistä jatkettiin ja reaktiolämpötila nostettiin 120°C:seen. Noin 3 tunnin kuluttua H-NMR osoitti, että
15 noin 10 moolia EO:ta oli liittynyt diamiinimoolia kohti. Lisäännos natriumpalloja (3,6 g, 0,15 moolia) lisättiin ja etoksylointia jatkettiin. Lämpötilan annettiin nousta 125-130°C:seen. Etoksylointia jatkettiin noin 22 tuntia. Reaktio lopetettiin kun noin 96 moolia EO:ta oli liittynyt mooliin diamiinia, jolloin saatiin kokonaisetoksyloitumisas-
20 teeksi noin 24.

Vaihe 2: Kvaternointi

Annos etoksyloitua diamiinia (25 g, 0,0057 moolia)
25 vaiheesta 1 kvaternoitiin liuottamalla ensin diamiini metanoliin (100 ml), joka sisälsi hiukan NaOH. Ylimäärä metyylibromidia lisättiin käyttäen kuivajää-jäähdytintä. Reaktioseoksen annettiin seistä yön yli, jonka jälkeen pH oli pudonnut noin 4:ään. NaOH metanolissa lisättiin pH:n nostamiseksi noin 9:ään. Kvaternoitu yhdiste erotettiin tislamalla pois metanolista ja jäljellä olevasta metyylibromidista. Saatu kostea aine pestiin useilla erillä dikloorimetaania. Yhdistetyt dikloorimetaanipesuliuokset suodatettiin kiinteiden aineiden poistamiseksi ja tislattiin, jolloin saatiin 27,5 g keltaista öljyä, joka kiinteytyi huoneenlämmössä. Tämä öljy sisälsi etoksyloitua kvaternoitua diamiinia.
35

Esimerkki 2b

Vaihe 1: Etoksylointi

Kuivattua trietanoliamiinia (TEA) (16,01 g, 0,107 moolia) katalysoitiin 0,5 g:lla (0,0125 moolia) 60 % NaH mineraaliöljyssä. Etyleenioksidia (EO) lisättiin sitten ilmakehän paineessa sekoittaen 150-170°C:ssa. 23 tunnin kulu-
5 luttua oli lisätty 36,86 g (8,38 moolia) EO, jolloin saatiin laskettu kokonaisaste etoksyloitumiselle, 26,1. Etoksyloitu TEA (PEI 17) oli vaalean ruskeata vahamaista kiinte-
10 teätä ainetta.

Vaihe 2: Kvaternointi

Annos etoksyloitua TEA:ta (31,68 g, 0,0088 moolia) vaiheesta 1 liuotettiin H₂O:hon, jolloin saatiin noin 50-% liuos. Liuosta kuumennettiin 60-70°C:ssa samalla kun sekoit-
15 tettiin magneettisesti. Metyylibromidikaasua johdettiin reaktorin läpi 8 tuntia, samalla kun lisättiin natriumkarbonaattia tarpeen mukaan pH:n säilyttämiseksi 7:nä tai korkeampana. Kvaternoinnin jälkeen liuosta dialysoitiin 3 tun-
tia suolojen poistamiseksi. Liuos laimennettiin sitten,
20 jolloin saatiin 10-% vesipitoinen, hiukan samea kullantä-rien liuos, joka sisälsi etoksyloitua, kvaternoitua TEA:ta.

Kationiset polymeerit

Tämän keksinnön vesiliukoiset kationiset polymeerit sisältävät polymeerirungon, ainakin 2M-ryhmää ja ainakin
25 yhden L-X-ryhmän, jossa M on kationinen ryhmä, joka on liittynyt runkoon tai muodostaa sen kanssa kokonaisuuden; X on ei-ioninen ryhmä valittuna ryhmästä, johon kuuluvat H, C₁-C₄-(alkyyli- tai hydroksialkyyliesteri tai -eetteriryh-
mät), ja niiden seokset; ja L on hydrofiilinen ketju, joka
30 sitoo ryhmät M ja X tai sitoo X:n polymeerirunkoon.

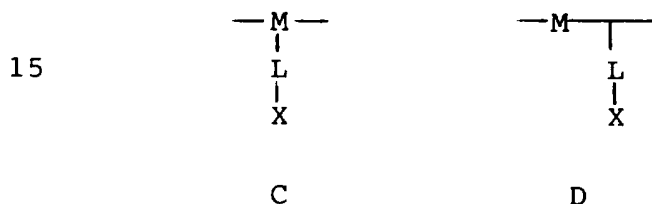
Tässä käytettynä termi "polymeerirunko" viittaa polymeeriosaan, johon ryhmät M ja L-X ovat liittyneet tai jonka kanssa muodostavat kokonaisuuden. Tähän termiin lukeutuvat oligomeerirungot (2-4 yksikköä), ja todelliset polymeeri-
35 rungot (5 yksikkö tai enemmän).

Tässä käytettynä termi "liittynyt johonkin" tarkoit-

taa, että ryhmä on sitoutunut polymeerirunkoon, jossa esimerkkeinä on esitetty seuraavat yleiset rakenteet A ja B:



Tässä käytettynä termi "muodostaa kokonaisuuden jonkun kanssa" merkitsee, että ryhmä muodostaa osan polymeerirungosta, josta esimerkkinä on annettu seuraavat yleiset rakenteet C ja D:

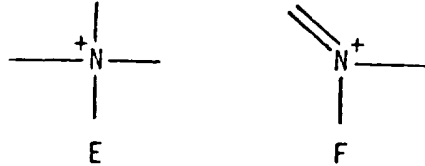


Mitä tahansa polymeerirunkoa voidaan käyttää kunhan muodostunut kationinen polymeeri on vesiliukoinen ja sillä on savi-likaa poistavia/uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia. Sopivia polymeerirunkoja voidaan johtaa polyuretaaneista, polyestereistä, polyeettereistä, polyamideista, polyimideista ja vastaavista, polyakrylaateista, polyakryyliamideista, polyvinyyliettereistä, polyetyleneistä, polypropyleneistä ja vastaavista polyalkyleneistä, polystyreeneistä ja vastaavista polyalkaryleneistä, polyalkyleniamiineista, polyalkyleni-imiineistä, polyvinyyliamiineista, polyallyyliamiineista, polydiallyyliamiineista, polyvinyyliipyridiineistä, polyaminotriatsoleista, polyvinyylialkoholeista, aminopolyureyleneistä, ja niiden seok-
sista.

M voi olla mikä tahansa yhteensopiva kationinen ryhmä, joka käsittää N^+ :n (kvaternäärisen), positiivisesti

varautuneen keskuksen. Kvaternäärinen positiivisesti varautunut keskus voi olla joku seuraavista yleisistä rakenteista E ja F:

5



- 10 Erityisen edullisia M-ryhmiä ovat ne, jotka sisältävät kvaternäärisen keskuksen, jota edustaa yleinen rakenne E. Kationinen ryhmä on edullisesti sijoittunut lähelle polymeerirunkoa tai muodostaa kokonaisuuden sen kanssa.

- N^+ -keskusten positiivisen varauksen vastapainona on sopiva määrä vasta-anioneja. Sopivia vasta-anioneja ovat Cl^- , Br^- , SO_3^{-2} , SO_4^{-2} , PO_4^{-2} , $MeOSO_3^-$ ja sellaiset. Erityisen edullisia vasta-anioneja ovat Cl^- ja Br^- .

- X voi olla ei-ioninen ryhmä valittuna vedystä (H), C_1 - C_4 -(alkyyli- tai hydroksialkyyliesteri- tai -eetteriryhmistä), ja niiden seoksista. Edullisia ester- tai -eetteriryhmiä ovat asetaattiesteri ja metyylietteri, tässä järjestyksessä. Erityisen edullisia ei-ionisia ryhmiä ovat H ja metyylietteri.

- Tämän keksinnön kationisilla polymeereillä on normaalisti kationisten ryhmien M suhde ei-ionisiin ryhmiin X noin 1:1 - noin 1:2. Kuitenkin esimerkiksi kationisten, ei-ionisten (so. ryhmän L-X sisältävien) ja sekoitettujen kationisten/ei-ionisten monomeerien sopivalla sekapolymeroinnilla kationisten ryhmien M suhde ei-ionisiin ryhmiin X voi vaihdella. Ryhmien M suhde ryhmiin X voi tavallisesti olla alueella noin 2:1 - noin 1:10. Edullisissa kationissa polymeereissä suhde on noin 1:1 - noin 1:5. Sellaisella sekapolymeroinnilla muodostuneet polymeerit ovat tyypillisesti satunnaisia, so. kationiset, ei-ioniset ja sekoitetut kationiset/ei-ioniset monomeerit

sekapolymeroittuvat ei-toistettavassa järjestyksessä.

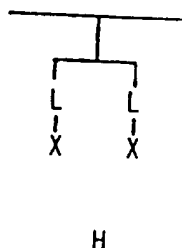
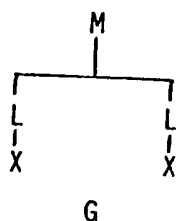
Yksiköt, jotka sisältävät ryhmät M ja ryhmät L-X, voivat käsittää 100 % tämän keksinnön kationisista polymeereistä. Kuitenkin muiden yksiköiden (edullisesti ei-ionisten) sisällyttäminen polymeereihin on myös sallittua. Esimerkkejä muista yksiköistä ovat akryyliamidit, vinyylieetterit, ja sellaiset, jotka sisältävät kvaternoimattomia tertiäärisiä amiiniryhmiä (M^1), joissa on N-keskus. Nämä toiset yksiköt voivat sisältää 0 - noin 90 % polymeeriä (noin 10-100 % polymeeristä on yksiköitä, jotka sisältävät M- ja L-X-ryhmiä, mukaanlukien M^1 -L-X-ryhmät). Normaalisti nämä muut yksiköt käsittävät 0 - noin 50 % polymeeriä (noin 50-100 % polymeeristä on yksiköitä, jotka sisältävät M- ja L-X-ryhmiä).

Ryhmien M ja L-X-lukumäärät ovat kumpikin tavallisesti välillä noin 2 - noin 200. Tyypillisesti ryhmien M ja L-X lukumäärät ovat kumpikin alueella noin 3 - noin 100. Edullisesti, ryhmien M ja L-X lukumäärät ovat kumpikin välillä noin 3 - noin 40.

Paitsi ryhmien M ja X yhteydessä olevia tai polymeerirunkoon liittyviä osia, hydrofiilinen ketju L muodostuu tavallisesti kokonaan polyoksyalkyleeniosasta $-(R'O)_m(CH_2CH_2O)_n-$. Polyalkyleeniosan osat $-(R'O)_m-$ ja $(CH_2CH_2O)_n-$ voidaan sekoittaa toistensa kanssa, tai edullisesti muodostaa osien $(R'O)_m-$ ja $-(CH_2CH_2O)_n-$ möhkäleitä. R' on edullisesti C_3H_6 (propyleeni); m on edullisesti 0 - noin 5, ja edullisimmin 0; so. polyoksyalkyleeniosa käsittää yksinomaan osaa $-(CH_2CH_2O)_n-$. Osa $-(CH_2CH_2O)_n-$ käsittää edullisesti ainakin 85 paino-% polyoksyalkyleeniosaa, ja edullisimmin 100 paino-% ($m=0$). Osalle $-(CH_2CH_2O)_n-$ n on tavallisesti noin 3 - noin 100. Edullisesti n on noin 12 - noin 42.

Osien -L-X monikerta (2 tai enemmän) voidaan myös muodostaa ja liittää ryhmään M tai polymeerirunkoon, josta on esitetty esimerkkeinä seuraavat yleiset rakenteet G ja H:

5

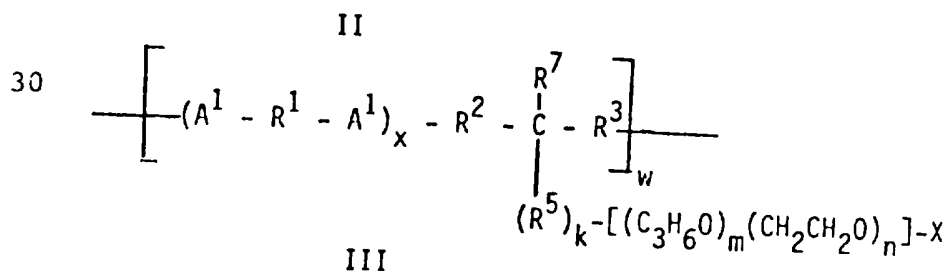
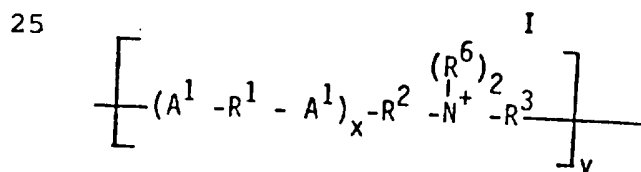
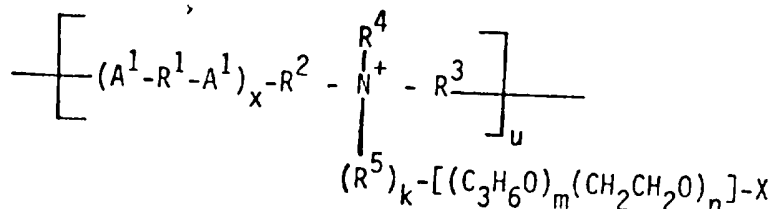


Sellaiset rakenteet kuin G ja H voidaan muodostaa esimerkiksi antamalla glysidolin reagoida ryhmän M tai
 10 polymeerirungon kanssa ja etoksyloimalla sen jälkeen muodostuneet hydroksiryhmät.

Tämän keksinnön kationisia polymeerejä edustavia luokkia ovat seuraavat:

A. Polyuretaani, polyesteri, polyeetteri, polyami-
 15 di ja vastaavat polymeerit

Yksi sopivien kationisten polymeerien luokka johdetaan polyuretaaneista, polyesterieistä, polyeettereistä, polyamideista ja sellaisista. Nämä polymeerit käsittävät yksiköitä, jotka on valittu kaavan I, II ja III mukaisista
 20 ryhmistä:



35

joissa A^1 on $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{N}- \\ | \\ \text{R} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}- \\ | \\ \text{O} \end{array}$ tai $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$;

x on 0 tai 1; R on H tai C₁-C₄-(alkyyli tai hydroksi-alkyyli); R¹ on C₂-C₁₂-(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, sykloalkyleeni, aryleeni tai alkaryyleeni), tai C₂-C₃-oksialkyleeniosa, edellyttäen, ettei yhtään 0-0 tai
 5 0-N-sidosta ole muodostunut A¹:n kanssa; kun Y on 1, R² on -R⁵- paitsi kun A¹ on

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$, tai on $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OR}^8 \end{array}$ tai -OR⁵- sillä edellytyksellä, ettei yhtään 0-0 tai 0-N-sidosta muodostu A¹:n kanssa, ja R³ on R⁵,
 10 paitsi kun A¹ on

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$, tai on $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -(\text{R}^8\text{O})_Y \end{array}$ tai -R⁵O- sillä edellytyksellä, ettei yhtään 0-0 tai 0-N-sidosta muodostu A¹:n kanssa; kun x on 0, R² on $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -(\text{OR}^8)_Y \end{array}$ -, -OR⁵-, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COR}^5 \end{array}$ -, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OCR}^5 \end{array}$ -, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OCOR}^5 \end{array}$ -, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NCR}^5 \end{array}$ -, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NCOR}^5 \end{array}$ -,
 15 $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \parallel \\ -\text{CNR}^5 \end{array}$ -, tai $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \parallel \\ -\text{OCNR}^5 \end{array}$ -, ja R³ on -R⁵-; R⁴ on C₁-C₄-(alkyyli tai hydroksialkyyli), tai osa $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -(\text{R}^5)_k - \text{[}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{]}- \text{X} \end{array}$;

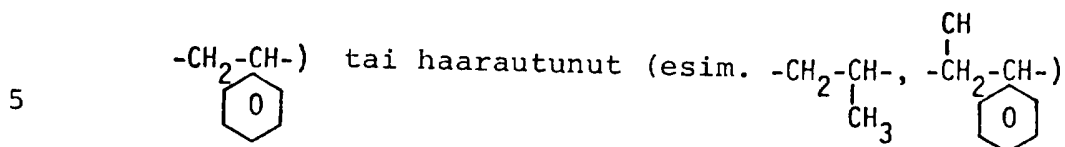
R⁵ on C₁-C₁₂-(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni, tai alkaryyleeni); jokainen R⁶ on C₁-C₄-(alkyyli tai hydroksialkyyli), tai osa $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -(\text{CH}_2)_r - \text{A}^2 - (\text{CH}_2)_s \end{array}$ -, jossa A² on -O- tai -CH₂-; R⁷ on H tai R⁴; R⁸ on C₂-C₃-(alkyleeni tai hydroksialkyleeni); X on H,
 20

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR}^9 \end{array}$ -, -R⁹ tai niiden seos, jossa R⁹ on C₁-C₄-(alkyleeni tai hydroksialkyyli); k on 0 tai 1; m ja n ovat sellaisia lukuja, että osa $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \end{array}$ - käsittää ainakin noin 85 paino-% osaa osasta $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \end{array}$ -, m on 0- noin 5; n on ainakin noin 3; r on 1 tai 2, s on 1 tai 2, ja r + s
 30 on 3 tai 4; y on 2 - noin 20; luvut u, v ja w ovat sellaisia että ainakin 2N⁺-keskusta ja ainakin 2X-ryhmää on läsnä.

Edellisissä kaavoissa A¹ on edullisesti $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NC}- \end{array}$ tai $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN}- \end{array}$;
 35

A² on edullisesti -O-; x on edullisesti 1; ja R on edulli-

sesti H. R^1 voi olla suoraketjuinen (esim. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

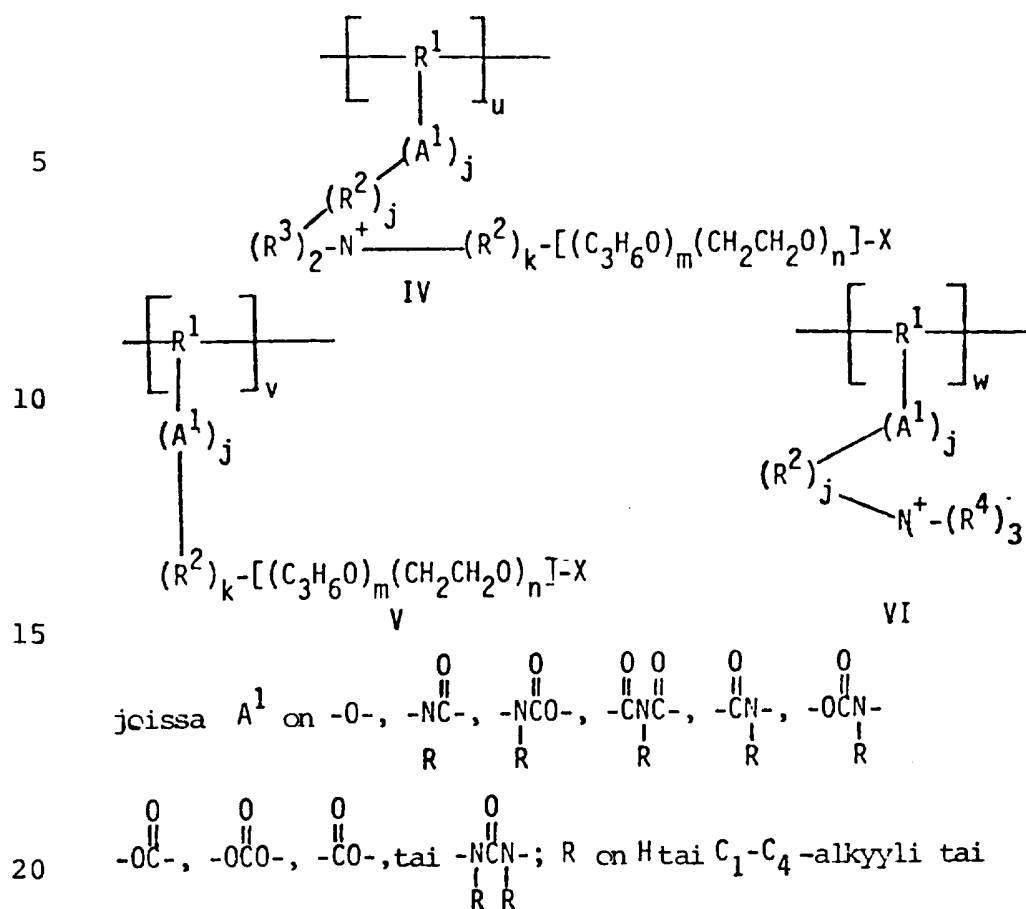


alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, sykloalkyleeni, alkaryleeni tai oksialkyleeni; kun R^1 on C_2-C_3 -oksialkyleeniosa, oksialkyleeniyksiköiden lukumäärä on edullisesti 2- noin 12; R^1 on edullisesti C_2-C_6 -alkyleeni tai fenyleni, ja edullisimmin C_2-C_6 -alkyleeni (esim. etyleeni, propyleeni, heksametyyleeni). R^2 on edullisesti $-\text{OR}^5-$ tai $-(\text{OR}^8)_y$; R^3 on edullisesti $-\text{R}^5\text{O}-$ tai $-(\text{R}^8\text{O})_y-$; R^4 ja R^6 ovat edullisesti metyyli. Kuten R^1 , R^5 voi olla suoraketjuinen tai haarautunut, ja on edullisesti C_2-C_3 -alkyleeni; R^7 on edullisesti H tai C_1-C_3 -alkyyli; R^8 on edullisesti etyleeni; R^9 on edullisesti metyyli; X on edullisesti H tai metyyli; k on edullisesti 0; m on edullisesti 0; r ja s ovat molemmat edullisesti 2; y on edullisesti 2- noin 12.

20 Yllä olevissa kaavoissa, n on edullisesti ainakin noin 6 kun N^+ -keskuksien ja X-ryhmien lukumäärä on 2 tai 3; n on edullisimmin ainakin noin 12, ja tyypillinen alue noin 12 - noin 42 kaikilla $u + v + w:n$ alueilla. Homopolymeereille (v ja w ovat 0), u on edullisesti noin 3 - noin 25 40 ja on edullisimmin noin 3- noin 20. Satunnaisille sekapolymeereille (u on ainakin 1 tai edullisesti 0), v ja w ovat molemmat edullisesti noin 3- noin 40.

B. Polyakrylaatti, polyakryyliamidi, polyvinyylietteri tai vastaavat polymeerit

30 Toinen luokka sopivia kationisia polymeerejä on johdettu polyakrylaateista, polyakryyliamideista, polyvinyylietereistä ja vastaavista. Nämä polymeerit käsittävät yksiköitä valittuna kaavan IV, V ja VI mukaisista ryhmistä:



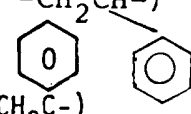
hydroksialkyyli; R^1 on substituoitu C_2 - C_{12} -(alkyleeni, hydroksialkyleeni, aryleeni tai alkaryleeni), tai C_2 - C_3 -oksialkyleeni; jokainen R^2 on C_1 - C_{12} -(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni tai alkaryleeni); jokainen R^3 on C_1 - C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli), tai osa $-(\text{R}^2)_2^k - [(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n] - \text{X}$, tai yhdessä muodostavat osan $-(\text{CH}_2)_r - \text{A}^2 - (\text{CH}_2)_s -$, jossa A^2 on $-\text{O}-$ tai $-\text{CH}_2$; jokainen R^4 on C_1 - C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli), tai kaksi R^4 :ää yhdessä muodostavat osan $-(\text{CH}_2)_r - \text{A}^2 - (\text{CH}_2)_s -$; X on H, $-\text{CR}^5$, $-\text{R}^5$ tai niiden seos, jossa R^5 on C_1 - C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli); j on 1 tai 0; k on 1 tai 0; m ja n ovat sellaisia lukuja, että osa $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n -$ käsittää ainakin

85 paino-% osaa osasta $-\left[(C_3H_6O)_m(CH_2CH_2O)_n\right]-$; m on 0 -
noin 5; n on ainakin noin 3; r on 1 tai 2, s on 1 tai 2
ja $r + s$ on 3 tai 4; luvut u, v ja w ovat sellaisia,
että ainakin $2N^+$ -keskusta ja ainakin 2X-ryhmää on läsnä.

5 Ylläolevissa kaavoissa A^1 on edullisesti

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -CN- \\ | \\ R \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -CO- \end{array}$ tai $-O-$; A^2 on edullisesti $-O-$; R on edullisesti

10 H. R^1 voi olla suoraketjuinen (esim. $-CH_2-CH-CH_2-$, $-CH_2CH-$)

tai haarautunut (esim. $-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-$, $-CH_2\underset{\underset{CH_2}{|}}{CH}-$, $-CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-$, $-CH_2\underset{\underset{CH_2}{|}}{C}-$) 

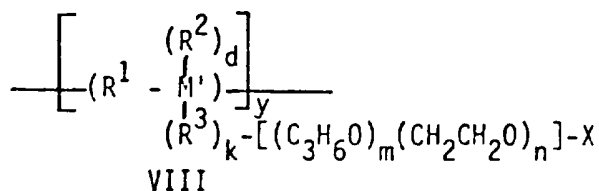
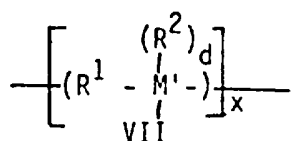
substituoitu alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni,
15 alkaryleeni tai oksialkyleeni; R^1 on edullisesti substi-
tuoitu C_2-C_6 -alkyleeni tai substituoitu C_2-C_3 -oksialkyleeni,
ja edullisimmin $-CH_2CH-$ tai

$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-$. Jokainen R^2 on edullisesti C_2-C_3 -alkyleeni; jokai-
20 nen R^2 on edullisesti C_2-C_3 -alkyleeni; jokainen R^3 ja R^4
on edullisesti metyyli; R^5 on edullisesti metyyli; X on
edullisesti H tai metyyli; j on edullisesti 1; k on edulli-
sesti 0; m on edullisesti 0; r ja s ovat molemmat edulli-
sesti 2.

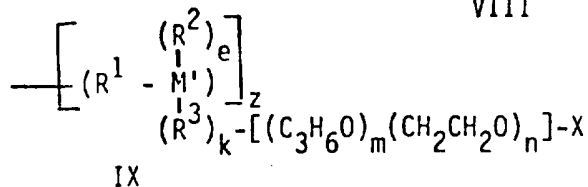
25 Ylläolevissa kaavoissa n, u, v ja w voidaan muuttaa
sen mukaan, mitä n, u, v ja w ovat polyuretaaneille ja
vastaaville polymeereille.

C. Polyalkyleeniamiini, polyalkyleeni-imiini ja
vastaavat polymeerit

30 Toinen luokka sopivia kationisia polymeerejä johde-
taan polyalkyleeniamiineista, polyalkyleeni-imiineistä ja
vastaavista. Nämä polymeerit käsittävät yksikköjä valittu-
na kaavan VII ja VIII ja IX mukaisista ryhmistä:



5



joissa R¹ on C₂-C₁₂- (alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkeny-
 10 leeni, sykloalkyleeni, aryleeni tai alkaryleeni), tai C₂-
 C₃-oksialkyleeniosa, jolla on 2- noin 20 oksialkyleeni-
 yksikköä sillä edellytyksellä, että ei muodostu O-N-sidok-
 sia; jokainen R² on C₁-C₄- (alkyyli tai hydroksialkyyli), tai
 15 osa -(R³)_k - [(C₃H₆O)_m(CH₂CH₂O)_n]-X; R³ on C₁-C₁₂- (alkyleeni,
 hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni tai alkaryleeni);
 M' on N⁺- tai N-keskus; X on H, -CH⁴, -R⁴ tai niiden seos,
 O

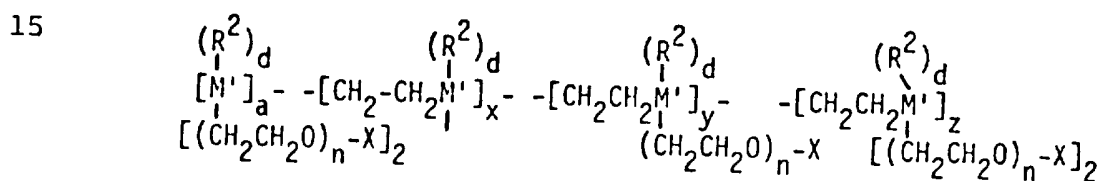
jossa R⁴ on C₁-C₄-alkyyli, tai hydroksialkyyli; d on 1 kun
 M' on N⁺ ja on 0 kun M' on N; e on 2 kun M' ja N⁺ ja on 1
 20 kun M' on N; k on 1 tai 0; m ja n ovat sellaisia lukuja
 että osa -(CH₂CH₂O)_n - sisältää ainakin 85 paino-% osaa
 osasta [(C₃H₆O)_m(CH₂CH₂O)_n]-; m on 0- noin 5; n on ainakin
 noin 3; luvut x, y ja z ovat sellaisia, että ainakin 2M'-
 ryhmää, ainakin 2N⁺-ryhmää ja ainakin 2X-ryhmää on läsnä.

25 Yllä olevissa kaavoissa R¹ voi vaihdella kuten
 polyuretaanin ja vastaavien polymeerien R¹; jokainen R²
 on edullisesti metyyli tai osa -(R³)_k - [(C₃H₆O)_m(CH₂CH₂O)_n]-X; R³ on
 edullisesti C₂-C₃-alkyleeni; R⁴ on edullisesti metyyli;
 X on edullisesti H; k on edullisesti 0; m on edullisesti 0.

30 Edellä olevissa kaavoissa n on edullisesti ainakin
 noin 6 kun M' - ja X-ryhmien lukumäärä on 2 tai 3; n on
 edullisimmin ainakin noin 12, ja tyypillinen alue noin
 12- noin 42 kaikille x + y + z:n alueille. Tyypillisesti
 x + y + z on 2- noin 40, ja edullisesti 2- noin 20. Lyhyt-
 35 ketjuisille polymeereille x + y + z voi vaihdella välillä

2-9, jolloin on 2-9 N^+ -keskusta ja 2-11 X-ryhmää. Pitkäketjuisille polymeereille $x + y + z$ on ainakin 10, ja edullinen alue 10 - noin 42. Lyhyt- ja pitkäketjuisille polymeereille M' -ryhmät ovat tyypillisesti seos, jossa
 5 on noin 50-100 % N^+ -keskuksia ja O- noin 50 % N-keskuksia.

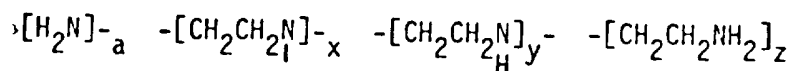
Tähän luokkaan kuuluvat edulliset kationiset polymeerit johdetaan C_2-C_3 -polyalkyleeniamiineista ($x + y + z$ on 2-9) ja polyalkyleeni-imiineistä ($x + y + z$ on ainakin 10, edullisesti 10-42). Erityisen edullisia kationisia
 10 polyalkyleeniamiineja ja polyalkyleeni-imiinejä ovat kationiset polyetyleeniamiinit (PET:t) ja polyetyleni-imiinit (PEI:t). Nämä edulliset kationiset polymeerit koostuvat yksiköistä, joilla on yleiskaava:



20 jossa R^2 (edullisesti metyyli), M' , X, d, x, y, z ja n ovat kuten edellä on määrätty; a on 1 tai 0.

Ennen etoksylointia tämän keksinnön kationisten polymeerien valmistuksessa käytettyillä PEA-yhdisteillä on seuraava yleiskaava:

25

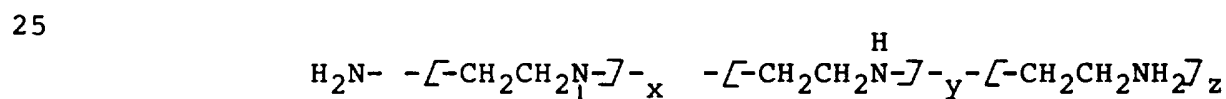


jossa $x + y + z$ on 2-9, ja a on 0 tai 1 (molekyylipaino
 30 noin 100 - noin 400). Jokainen vetyatomi, joka on liittynyt jokaiseen typpiin edustaa aktiivista paikkaa seuraavalle etoksyloinnille. Edulliselle PEA:lle $x + y + z$ on noin 3 - noin 7 (molekyylipaino noin 140 - noin 310). Nämä PEA:t voidaan saada reaktioilla ammoniakin ja ety-
 35 leenidikloridin avulla ja suorittamalla sen jälkeen frak-

tiotislaus. Tavallisimmat saadut PEA:t ovat trietyleenitet-
 ramiini (TETA) ja tetraetyleenipentamiini (TEPA). Pentamii-
 neja korkeammilla amiineilla, so. heksamiineilla, heptamii-
 neilla, oktamiineilla ja mahdollisesti nonamiineilla edellä
 5 kuvatulla yleisellä menetelmällä saatu seos ei erotu tis-
 laamalla ja voi sisältää sellaisia aineita kuin syklistä
 amiineja ja erityisesti piperatsiineja. Voi esiintyä myös
 syklistä amiineja, joissa on tyypiatomeja sisältäviä sivu-
 ketjuja. Katso US-patentti nro 2 792 372, Dickson, julkais-
 10 tu 14. toukokuuta 1957, joka kuvaa PEA-yhdisteiden valmis-
 tamista.

Etoksyloitumisen minimiaste, joka vaaditaan savilian
 poistoon/uudelleensaostumisen estämiseen, voi vaihdella
 riippuen PEA:ssa olevien yksiköiden lukumäärästä. Missä
 15 $x + z$ on 2 tai 3, n on edullisesti ainakin 6. Missä $y + z$
 on 4-9, sopivat edut saadaan kun n on ainakin noin 3. Edul-
 lisille kationisille PEA:lle n on ainakin noin 12, ja tyy-
 pillinen alue noin 12 - noin 42.

Tämän keksinnön polymeerien valmistuksessa käytetyt
 20 PEI:t ovat molekyylipainoltaan ainakin noin 440 ennen etok-
 sylointia, joka vastaa ainakin noin 10 yksikköä. Näiden
 polymeerien valmistuksessa käytettyjen edullisten PEI:den
 molekyylipaino on noin 600 - noin 1800. Näiden PEI:den po-
 lymeerirunko voidaan esittää yleiskaavalla:



jossa $x:n$, $y:n$ ja $z:n$ summa vastaa riittävän suuruista lu-
 kumäärää, jotta saadaan polymeeri, jonka molekyylipainot
 30 on edellä määriteltä. Vaikka suoraketjuiset polymeerirungot
 ovat mahdollisia, haarautuneita ketjuja voi myös esiintyä.
 Polymeerissä läsnä olevien primääristen, sekundääristen ja
 tertiääristen amiiniryhmien vastaavat suhteet voivat vaih-
 della riippuen valmistustavasta. Amiiniryhmien jakaantumi-
 35 nen on tyypillisesti seuraava:

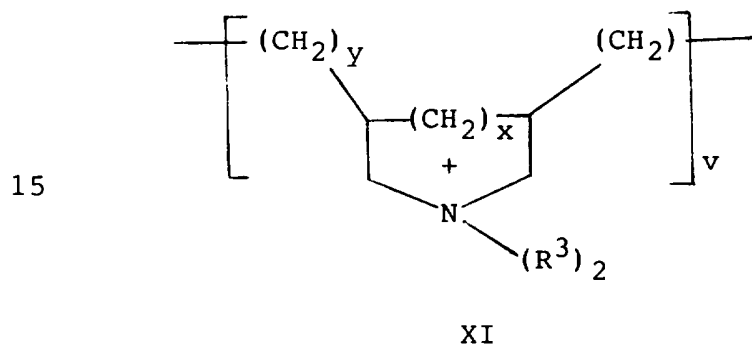
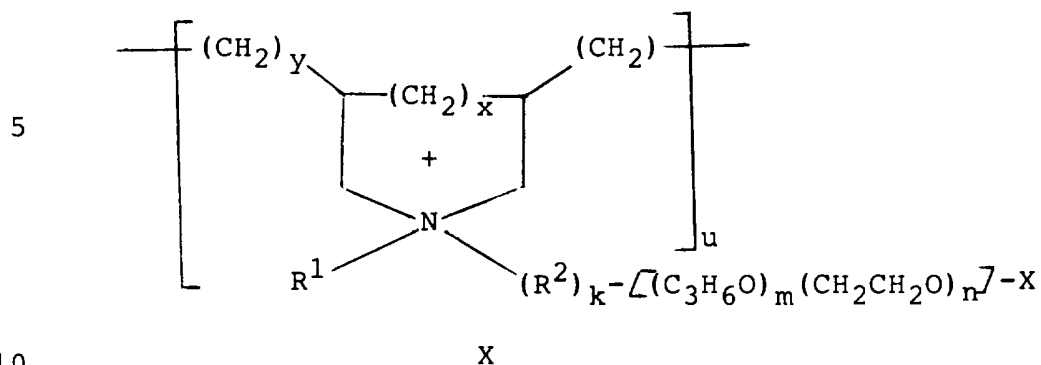
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	30 %
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-$	40 %
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}-$	30 %

Jokainen vetyatomi, joka on liittynyt jokaiseen PEI:n typpi-
 5 atomiin, vastaa aktiivista paikkaa seuraavaa etoksylointia
 varten. Näitä PEI:tä voidaan valmistaa esimerkiksi polyme-
 roimalla etyleeni-imiiniä katalyytin, kuten hiilidioksidin,
 natriumbisulfiitin, rikkihapon, vetyperoksidin, kloorivety-
 hapon, etikkahapon, jne., läsnäollessa. Erityisiä menetelmiä
 10 PEI-yhdisteiden valmistamiseksi on kuvattu US-patentissa
 nro 2 182 306, Ulrich et al., julkaistu 5. joulukuuta 1939;
 US-patentissa nro 3 033 746, Mayle et al., julkaistu 8.
 toukokuuta 1962; US-patentissa nro 2 208 095, Esselmann et
 al., julkaistu 16. joulukuuta 1940; US-patetnissa nro
 15 2 806 839, Crowther, julkaistu 17. syyskuuta 1957; ja US-
 patentissa nro 2 533 696, Wilson, julkaistu 21. toukokuuta
 1951 (kaikki tähän viittein liitetyt).

Kuten edellisissä kaavoissa on määriteltä, n on aina-
 kin noin 3 kationisille PEI:lle. Kuitenkin pitäisi huomata,
 20 että sopivan savilian poisto-/uudelleensaostumista estävän
 kyvyn vaatima etoksyloitumisen minimiaste voi nousta kun
 PEI:n molekyylipaino nousee, erityisesti paljon noin 1800:n
 yläpuolella. Myös etoksylointiaste edullisille polymeereil-
 le nousee kun PEI:n molekyylipaino kasvaa. Niille PEI:lle,
 25 joiden molekyylipaino on ainakin noin 600, n on edullisesti
 ainakin noin 12, ja tyypillinen alue noin 12 - noin 42.
 Niille PEI:lle, joiden molekyylipaino on ainakin 1800, n
 on edullisesti ainakin 24, ja tyypillinen alue noin 24 -
 noin 42.

30 D. Diallyyliamiinipolymeerit

Toinen sopivien kationisten polymeerien luokka ovat
 ne, jotka on johdettu diallyyliamiineista. Nämä polymeerit
 sisältävät yksikköjä valittuna kaavan X ja XI mukaisista
 ryhmistä:



20 joissa R^1 on C_1-C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli), tai osa
 -(R^2)_k-[(C_2H_6O)_m(CH_2CH_2O)_n]-X; R^2 on C_1-C_{12} -(alkyleeni,
 hydroksialkyleeni, alkyleeni, aryleeni tai alkaryleeni);
 jokainen R^3 on C_1-C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli), tai muo-
 dostavat yhdessä osan $-(CH_2)_r-A-(CH_2)_s-$, jossa A on -O- tai
 25 $-CH_2-$; X on H, $-CR^4$, $-R^4$ tai niiden seos, jossa R^4 on C_1-C_4 -
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}$

(alkyyli tai hydroksialkyyli); k on 1 tai 0; m ja n ovat sellaisia lukuja, että osa $-(CH_2CH_2O)_n-$ sisältää ainakin 85 paino-% osaa $[(C_3H_6O)_m(CH_2CH_2O)_n]^-$; m on 0- noin 5; n on 30 ainakin noin 3; r on 1 tai 2, s on 1 tai 2, ja r + s on 3 tai 4; x on 1 tai 0; y on 1 kun x on 0 ja 0 kun x on 1; lu- vut u ja v ovat sellaisia, että ainakin $2N^+$ -keskusta ja ainakin $2X$ -ryhmää on läsnä.

Edellä olevissa kaavoissa A on edullisesti -O-; R¹
 35 on edullisesti metyyli; jokainen R² on edullisesti C₂-C₃-
 alkyleeni; jokainen R³ on edullisesti metyyli; R⁴ on edul-

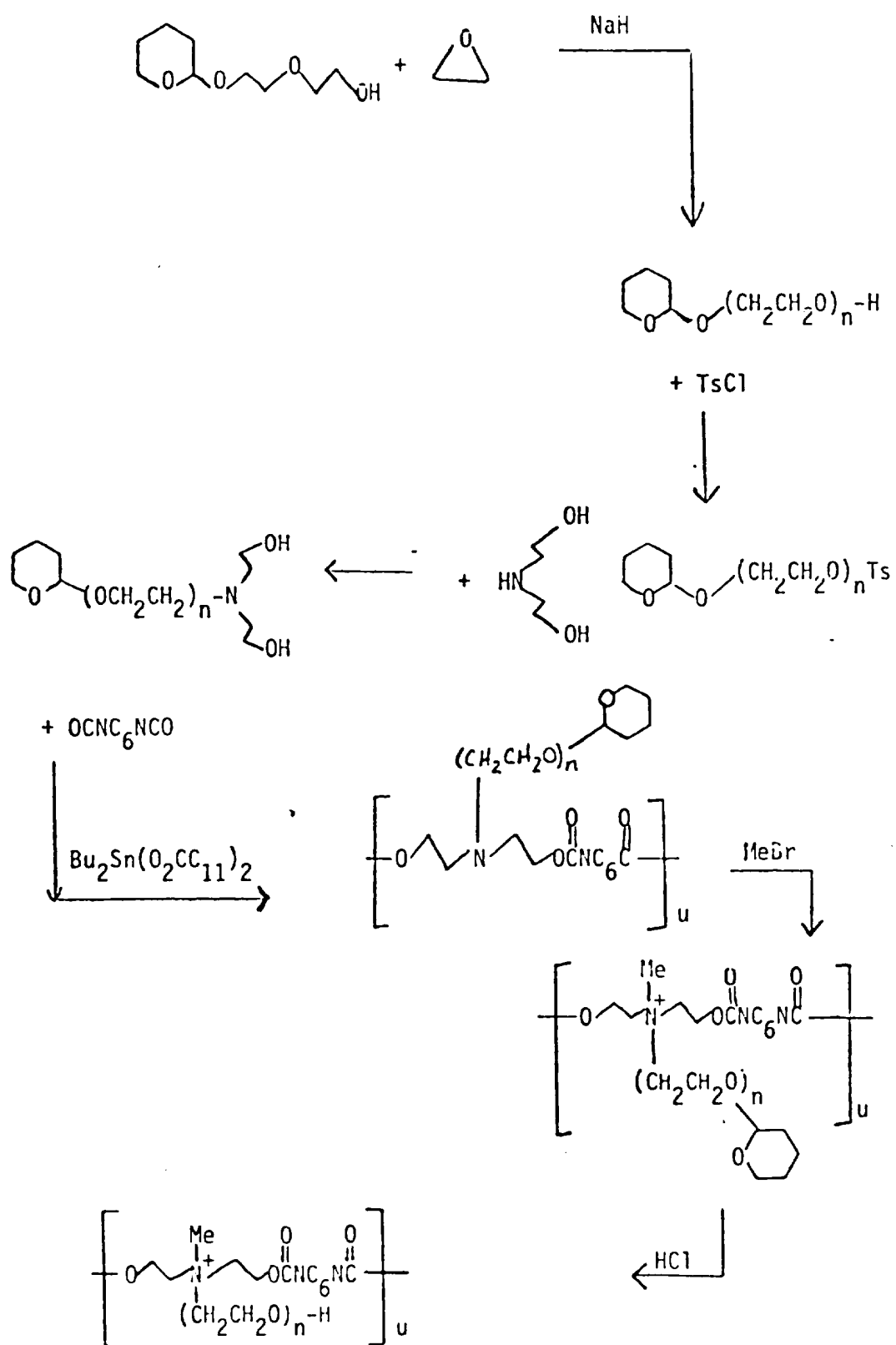
lisesti metyyli; X on edullisesti H; k on edullisesti O;
m on edullisesti O; r ja s ovat molemmat edullisesti 2.

Edellä olevissa kaavoissa n on edullisesti ainakin
noin 6, kun N^+ -keskukset ja X-ryhmien lukumäärät ovat mo-
5 lemmat 2 tai 3, n on edullisesti ainakin 12, ja tyypillinen
alue 12 - noin 42 kaikille u + v:n alueille. Tyypillisesti
v on 0, ja u on 2 - noin 40, ja edullisesti 2 - noin 20.

Menetelmiä kationisten polymeerien valmistamiseksi

A. Polyuretaani

10 Tämän keksinnön polyuretaanilajit voidaan valmistaa
seuraavan yleisen kaavion mukaan.



Esimerkki 3

Vaihe 1: Etoksylointi

Dietyleeniglykolin monotetrahydropyranyylieetteri (1,77 moolia) /Compt.Rend., 260, 1399-1401 (1965)/ etoksyloidaan käyttäen 5 mooli-% NaH synnyttämään katalyyttinen määrä vastaavaa alkoksidia. Etoksylointi suoritetaan 90-120°C:ssa kunnes noin 22 moolia ($n = 22$) etyleenioksidia on käytetty jokaista lähtöainealkoholimoolia kohti etoksyloidun yhdisteen muodostamiseksi.

10 Vaihe 2: Tosylointi

Etoksyloitu yhdiste vaiheesta 1 liuotetaan 1000 ml:aan asetonitriiliä ja jäähdytetään sitten noin 10°C:een. Tähän liuokseen lisätään 2,67 moolia tosylikloridia liuotettuna 500 ml:aan asetonitriiliä ja jäähdytettynä 10°C:een ja sitten lisätään 2,9 moolia trietyyliamiinia. Kun reaktio on täydellinen, lisätään H₂O:ta jäljelle jääneen tosylikloridin hajottamiseksi.

Vaihe 3: Aminointi

Reaktioseokseen vaiheesta 3 lisätään 3,4 moolia dietanoliamiinia. 18 tunnin kuumentamisen jälkeen 80°C:ssa reaktioseos jäähdytetään ja tehdään varovasti happamaksi HCl:llä pH:n saamiseksi juuri 7:n yläpuolelle ja uutetaan sitten eetterillä. Vesifaasi uutetaan sitten seoksella eetteri:asetonitriili (suhde noin 5:2) kahdesti. Vesifaasi erotetaan ja tehdään sitten emäksiseksi 50 %:lla NaOH:lla. Tämä vesifaasi uutetaan dikloorimetaanilla (2000 ml). Alempi kerros erotetaan ja uutetaan sitten 3 kertaa 2000 ml:n annoksella 1/4-kyllästettyä NaCl-liuosta samalla kun lisätään tarpeeksi 50 % NaOH tekemään vesifaasi voimakkaasti emäksiseksi (pH noin 11). Alempi orgaaninen kerros tislataan, jolloin saadaan haluttu aminoitu yhdiste. Tolueenia (200 ml) lisätään ja seos tislataan uudelleen, jolloin saadaan haluttu aminoitu monomeeri.

Vaihe 4: Polymerointi

35 Monomeeri vaiheesta 3 liuotetaan kloroformiin, jossa ei ole etanolistabiloijaa. Monomeeri on aikaisemmin tyh-

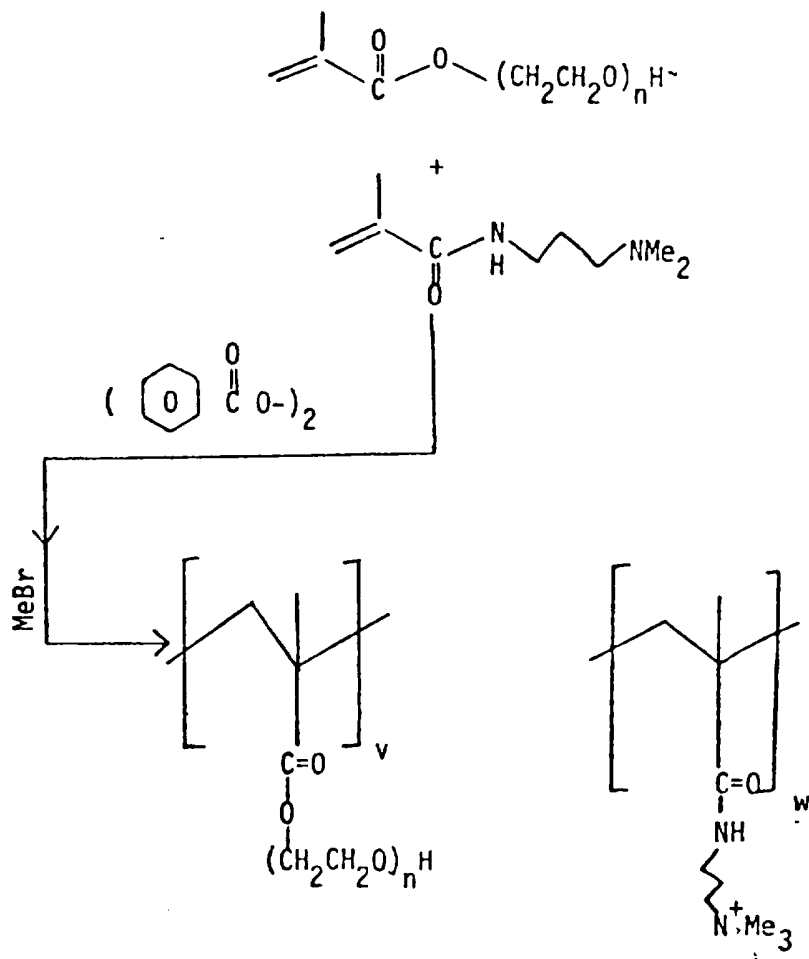
jennetty Kugelrohrissa 80-90°C:ssa vakuumissa (1 mm:n paine) ainakin 18 tuntia. Monomeeri kloroformissa kuivataan sitten yön yli 3Å:n molekyyliseulalla ja siirretään sitten kuivaan pulloon (varustettuna mekaanisella sekoittajalla) argonissa. Monomeeriin lisätään dibutyylitinadilauraattikatalyyttiä (0,058 mooliekvivalenttia) kloroformissa argonissa. Sekoitettuun reaktioseokseen lisätään sitten 0,7 moolia heksametyleenidi-isosyanaattia moolia kohti aminoitua monomeeria 5 minuutin kuluessa. Reaktioseosta sekoitetaan huoneen lämmössä 18 tuntia. Kloroformi poistetaan vakuumissa noin 70°C:ssa, jolloin saadaan polymeeri.

Vaihe 5: Kvaternointi ja suojaavien ryhmien poisto

Polymeeri vaiheesta 4 liuotetaan metanoliin ja ylimäärä metyylikloridia johdetaan sisään. Noin 5 tunnin kuluessa pH säädetään noin 4:ksi HCl:n vesiliuoksella ja annetaan sitten seistä yön yli suojaavan tetrahydropyranyyliryhmän solvolyysoimiseksi. Liuos neutraloidaan sitten NaOH:lla ja tislataan, jolloin saadaan raaka polyuretaani. Tämä raaka polyuretaani liuotetaan kloroformiin ja suodatetaan suolojen poistamiseksi. Kloroformi tislataan pois, jolloin saadaan haluttu, suuressa määrin suoloista vapaa polymeeri.

B. Etoksyloidun akrylaatin ja kationisen metakrylaatin satunnaissekapolymeeri

Tämän keksinnön satunnaissekapolymeerilajit voidaan valmistaa seuraavan yleiskaavan mukaan:



Sellaisen satunnaissekapolymeerin synteesi on kuvattu seuraavassa.

Esimerkki 4

Dekaetyleeniglykolimonometakrylaattimonomeeria

- 5 (0,008 moolia) ja N-(3-dimetyyliaminopropyli)-metakryyliamidimonomeeria (0,011 moolia) liuotetaan 40 ml:aan asetonitriiliä. Reaktioseos puhdistetaan hapesta poreiluttamalla sen läpi argonia. 0,23 g:n annos bentsoyyliperoksidia liuotetaan erikseen 10 ml:aan asetonitriiliä ja puhdistetaan samoin. Reaktioseosta kuumennetaan palautusjäähdytyksessä ja bentsoyyliperoksidiliuos lisätään sitten pisaroittain 0,5 tunnin aikana. Seuraavaksi lisätään 0,28 g atsobisisobutyronitriiliä 5 ml:ssa asetonitriiliä reaktioseokseen ja kuumennetaan jatkuvasti yön yli. Metyylibromidivirtaus johdetaan sitten reaktioseoksen läpi, jota sitten lämmitetään hiukan 1 tunnin ajan. Haluttu satunnaissekapolymeeri erotetaan tislaamalla pois liuoksesta.
- 10
15

C. Kvaaternoidut polyetyleeniamiinit ja polyetyleenimiinit

- 20 Kvaaternoidut polyetyleeniamiinit ja polyetyleenimiinit voidaan valmistaa käyttäen standardimenetelmiä etoksyloitaville amiineille, ja kvaaternoimalla sen jälkeen. Sellaisten polyetyleeniamiinien ja polyetyleenimiinien synteesiä kuvataan seuraavassa:

25 Esimerkki 5a

Vaihe 1: Etoksylointi

- Tetraetyleenipentamiinia (TEPA) (m.p. 189, 13,5 g, 0,071 moolia) pantiin nimellisesti kuivaan pulloon ja kuivattiin sekoittaen 0,5 tunnin ajan 110-120°C:ssa vakuumissa (paine alle 1 mmHg). Vakuumi poistettiin vetämällä etyleenioksidia (EO) esihuuhdellusta loukusta, joka oli yhteydessä syöttösäiliöön. Kun pullo oli täynnä EO:ta, ulostulosulkuhana avattiin varovasti loukkuun, joka oli yhteydessä poistokaasuporeilijaan. 3 tunnin sekoittamisen jälkeen 115-125°C:ssa H-NMR-analyysi osoitti, että etoksy-
- 30
35

- loitumisaste oli 1 reagoivaa paikkaa kohti. Reaktioseos jäädytettiin samalla kun sinne johdettiin argonia ja sitten lisättiin 0,5 g (0,0125 moolia) 60 % natriumhydridiä mineraaliöljyssä. Sekoitettuun reaktioseokseen johdettiin argonia kunnes vedynkehitys loppui. Sitten lisättiin EO:ta seokseen pyyhkäisynä ilmakehän paineessa 117-135°C:ssa sekoittaen kohtuullisen voimakkaasti. 31 tunnin kuluttua oli lisätty 459 g (10,43 moolia) EO, jolloin saatiin laskettu etoksyloinnin kokonaisaste 21.
- 10 Vaihe 2: Kvaternointi
- 34,8 g:n (0,0052 moolia) annos etoksyloitua TEPA:a vaiheesta 1, joka oli ruskeaa vahamaista kiinteätä ainetta, liuotettiin D₂O:hon, jolloin saatiin 50 % liuos. Liuoksen pH oli noin 8. Liuos kuumennettiin 60°C:een ja metyylibromidikaasua johdettiin reaktioastian läpi, jonka poistumisaukko oli yhdistetty poreilijaan. Useita kertoja reaktion aikana pH tuli happamaksi ja NaHCO₃:a lisättiin reaktioon pH:n pitämiseksi noin 8:ssa. Noin 20 tunnin kuluttua pyyhkäisy-poreilija pantiin reaktioseoksen alapinnalle, niin että metyylibromidia poreilutettiin seoksen läpi samalla kun sekoitusnopeutta lisättiin. Kaikenkaikkiaan 22 tunnin kuluttua reaktioseos laimennettiin 25 %:ksi ja dialysoitiin suolojen poistamiseksi. Reaktioseos pakastekuivattiin sitten, jolloin saatiin kvaternoitu etoksyloitu TEPA vaa-
- 20 lean kellertävän ruskeana kiinteänä aineena.

Esimerkki 5b

Vaihe 1: Etoksylointi

- Samanlaisella menetelmällä kuin esimerkissä 3a, PEI (21,5 g, m.p. 600, 0,5 moolia) kuivattiin 120°C:ssa va-
- 30 kuumissa ja käsiteltiin EO:lla kunnes hydroksietylointi oli täydellinen (3 tuntia). Hydroksietyloitu yhdiste jäädytettiin argonissa ja 0,1 g (0,0022 moolia) 50 % NaH mineraaliöljyssä lisättiin. Reaktioseos kuumennettiin noin 70°C:een ja käsiteltiin 13 tuntia EO:lla kunnes kaikkiaan 88,5 g
- 35 EO oli lisätty, jolloin saatiin laskettu etoksylointiaste 3,4.

53 g (0,0173 moolia) tätä yhdistettä pantiin samanlaiseen laitteistoon, kuumennettiin 120°C :een ja evakuoitiin 0,5 tunnin ajan, jäädytettiin sitten argonissa ja lisättiin vielä 0,5 g (0,010 moolia) 50 % NaH. 5 EO:lla käsiteltiin 11 tuntia, kunnes 103 g EO oli lisätty. Tästä saatiin etoksyloinnin kokonaisasteeksi 11,6.

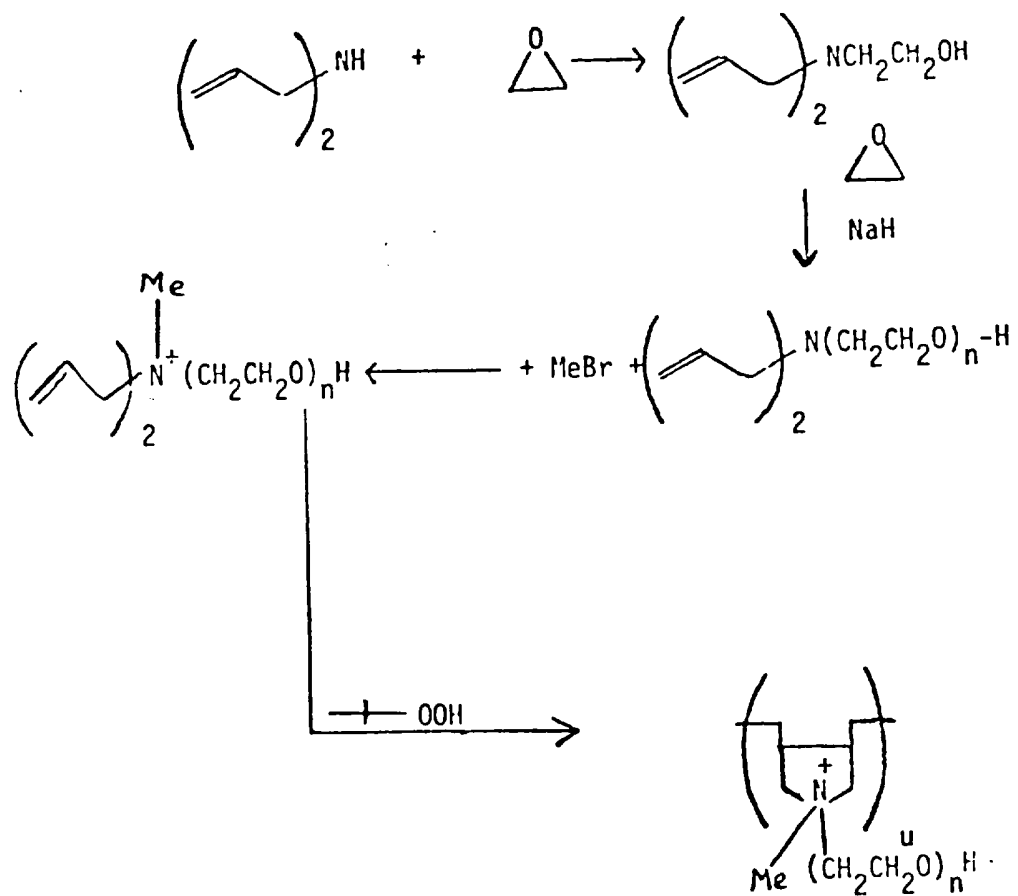
74 g:n (0,0082 moolia) annos 11,6-etoksyloitua PEI pantiin samanlaiseen laitteistoon ja käsiteltiin EO:lla 6 tuntia 170°C :ssa kunnes 70 g EO oli lisätty ja etoksy- 10 lointiasteeksi saatiin 23,4.

Vaihe 2: Kvaternointi

Samanlaisella menetelmällä kuin esimerkissä 3a, 20 g (0,00114 moolia) 23,4-etoksyloitua PEI vaiheesta 1 liuotettiin D_2O :hon, kuumennettiin $50-60^{\circ}\text{C}$:een ja käsiteltiin 15 metyylibromidilla kaikkiaan 9 tuntia, jolloin saatiin kvaternoitu etoksyloitu PEI.

D. Diallyyliamiinipolymeerit

Tämän keksinnön diallyyliamiinipolymeerilajit voidaan valmistaa seuraavan yleisen kaavan mukaan:



Erään sellaisen polymeerin synteesi kuvataan seuraavassa:

Esimerkki 6

Vaihe 1: Etoksylointi

5 Diallyyliamiinia (1,7 moolia) liuotetaan metanoliin (160 ml) argonissa ja kuumennetaan sitten 45°C:een. Etyleenioksidia lisätään sitten 2,5 tunnin ajan. Metanoli poistetaan sitten kuumentamalla reaktioseos 100°C:een vakuumissa. Jäännökseen lisätään natriumhydridiä mineraaliöljyssä (6,6 g, 0,165 moolia) sekoittaen kunnes vedyn kehitys on lakannut. Sitten lisätään etyleenioksidia kunnes etoksylointiaste (n) on noin 7.

Vaihe 2: Kvaternointi

15 Karkea etoksyloitu diallyyliamiini vaiheesta 1 liuotetaan suunnilleen samaan tilavuuteen 1N NaOH:n metanoliliuosta ja sitten lisätään metyylibromidia. Tätä metyylibromidin lisääystä jatketaan kunnes H-NMR-analyysi osoittaa tertiääriseen tyyppiin liittyneiden metyleenivetyjen täydellisesti poistuneen. Lisäeriä 1N NaOH:n metanoliliuosta 20 ta lisätään tarpeen mukaan pitämään pH reaktioseoksessa noin 9:ssä. Metanoli poistetaan, jolloin saadaan kostea massaa. Tämä kostea massa pestään useilla annoksilla dikloorimetaania. Yhdistetyt pesuliuokset konsentroidaan, jolloin saadaan haluttu kvaternoitu yhdiste.

25 Vaihe 3: Polymerointi

Kvaternoitu monomeeri vaiheesta 2 sekoitetaan D₂O:n kanssa (20 ml) ja kuumennetaan 95°C:een argonissa 1 tunnin ajan. Tert.butyylihydroperoksidia (25 tippaa) lisätään sitten ja reaktiota jatketaan 90°C:ssa 18 tuntia. Sitten 30 lisätään vielä 20 tippaa hydroperoksidia. Kun on kuumennettu vielä 3 päivää, vesi poistetaan sitten vakuumissa (50-60°C paineessa 0,1 mm), jolloin saadaan raaka polymeeri.

.. Kationisen yhdisteen (kationisten yhdisteiden) määrä keksinnön mukaisissa pesuainekoostumuksissa voi vaihdella riippuen käytetyistä yhdisteistä, kyseessä olevas-
35

ta pesuaineen muodosta (nestemäinen, rakeinen) ja halutuis-
ta hyödyistä. Näitä koostumuksia voidaan käyttää pyykinpe-
suaineissa, pyykin lisäaineissa, ja pyykin esikäsittelyssä.
Yleensä kationisten yhdisteiden määrä on noin 0,05 - noin
5 95 paino-% koostumuksesta, tavallisen alueen ollessa 0,1 -
noin 10 paino-% pyykinpesuaineille. Mitä tulee saatuihin
hyötyihin, edulliset pesuainekoostumukset voivat sisältää
noin 0,5 - noin 5 paino-% tämän keksinnön kationista yh-
distettä. Tyypillisesti nämä edulliset yhdisteet sisältävät
10 noin 1 - noin 3 paino-% näitä yhdisteitä. Näitä yhdisteitä
on normaalisti läsnä määrä, joka antaa käyttöön noin 2 ppm -
noin 200 ppm, edullisesti noin 10 ppm - noin 100 ppm yhdis-
tettä pesuliuoksessa suositellulla USA:ssa käytössä oleval-
la määrällä, ja normaalisti noin 30 ppm - noin 1000 ppm,
15 edullisesti noin 50 ppm - noin 500 ppm eurooppalaisille
käyttömäärille.

Pinta-aktiiviset pesuaineet

Tämän keksinnön pesuainekoostumuksen sisältyvän pin-
ta-aktiivisen pesuaineen määrä voi vaihdella välillä noin
20 1 - noin 75 paino-% koostumuksesta riippuen käytety(i)stä
pinta-aktiivise(i)sta pesuainee(i)sta, koostumuksen muodos-
tamistyyppistä (esim. rakeinen, nestemäinen) ja halutuista
vaikutuksista. Edullisesti pinta-aktiivinen(-set) pesu-
aine(et) käsittä(vät) noin 10 - noin 50 paino-% koostumuk-
25 sesta. Pinta-aktiivinen pesuaine voi olla ei-ioninen,
anioninen, amfolyyttinen, kahtaisioninen kationinen, tai
niiden seos.

A. Ei-ioniset pinta-aktiiviset pesuaineet

Sopivia ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita käytettä-
30 väksi keksinnön mukaisissa pesuainekoostumuksissa on ylei-
sesti kuvattu US-patentissa nro 3 929 678, Laughlin et al.,
julkaistu 30. joulukuuta 1975 palstalta 13, riviltä 14 pal-
stalle 16 riville 6 (liitetty tähän viittein). Mukana ole-
vien ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden luokkia ovat:

1. Alkyylifenolien polyetyleenioksidikondensaatit.

Näihin yhdisteisiin kuuluvat C_6-C_{12} -alkyyliyryhmiä sisältävien alkyylifenolien kondensaatiotuotteet joko suoraketjuisena tai haarautuneena konfiguraationa etyleenioksidin kanssa, jolloin kondensaatiotuote sisältää 5-25 moolia etyleenioksidia alkyylifenolimoolia kohti. Alkyyli-

5 substituentti sellaisissa yhdisteissä voidaan johtaa esimerkiksi polymeroidusta propyleenistä, di-isobutyleenistä, ja vastaavista. Esimerkkejä tämän tyyppisistä yhdisteistä

10 ovat nonyylifenoli kondensoituna noin 9,5 moolin kanssa etyleenioksidia moolia kohti nonyylifenolia; dodekyylifenoli kondensoituna noin 12 moolin kanssa etyleenioksidia fenolimoolia kohti; dinonylifenoli kondensoituna noin 15 moolin kanssa etyleenioksidia fenolimoolia kohti; ja di-

15 oktyylifenoli kondensoituna noin 15 moolin kanssa etyleenioksidia fenolimoolia kohti. Kaupallisesti saatavia ei-ionisia tämän tyyppisiä pinta-aktiivisia pesuaineita ovat Igepel CO-630, GAF-yhtymän markkinoimana, ja Triton X-45, X-114, X-100 ja X-102, kaikki Rohm & Haas-yhtymän markki-

20 noimina.

2. Alifaattisten alkoholien kondensaatiotuotteet noin 1 - noin 25 moolin kanssa etyleenioksidia. Alifaattisen alkoholien alkyyliketju voi olla joko suora tai haarautunut, primäärinen tai sekundäärinen, ja sisältää tavallisesti noin 8 - noin 22 hiiliatomia. Esimerkkejä sellaisista etoksyloiduista alkoholeista ovat myristyylialkoholin kondensaatiotuote kondensoituna noin 10 moolin kanssa etyleenioksidia alkoholimoolia kohti; ja kondensaatiotuote, jossa on noin 9 moolia etyleenioksidia kookosalkoholin

25 kanssa (rasva-alkoholien seos alkyyliketjujen kanssa, joiden pituus vaihtelee 10 ja 14 hiiliatomin välillä). Esimerkkejä kaupallisesti saatavista tämän tyyppisistä ei-ionisista pinta-aktiivisista aineista ovat Tergitol 15-S-9, markkinoi Union Carbide-yhtiö. Neodol 45-9, Neodol 23-6,5.

30 Neodol 45-7 ja Neodol 45-4, markkinoi Shell Chemical-yhtiö- ja Kyro EOB, markkinoi Procter & Gamble-yhtiö.

35

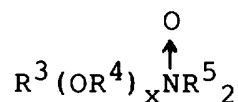
3. Etyleenioksidin kondensaatiotuotteet hydrofobisen emäksen kanssa, joka on muodostettu kondensoimalla propyleenioksidi propyleeniglykolin kanssa. Näiden yhdisteiden hydrofobisen osan molekyylipaino on noin 1500-1800 ja se ei liukene veteen. Polyoksietyleeniosien liittäminen tähän hydrofobiseen osaan lisää vesiliukoisuutta koko molekyylissä ja tuotteen nestemäinen luonne säilytetään siihen pisteeseen asti, jossa polyoksietyleenisisältö on noin 50 % kondensaatiotuotteen kokonaispainosta, joka vastaa kondensaatiota aina 40 mooliin asti etyleeni-oksidia. Esimerkkejä tämän tyyppisistä yhdisteistä on eräs kaupallisesti saatavista Pluronic-pinta-aktiivisista aineista, Wyandotte Chemical-yhtiön markkinoimana.

4. Etyleenioksidin kondensaatiotuotteet tuotteen kanssa, joka saatiin reaktiosta propyleenioksidin ja etyleenidiamiinin välillä. Näiden tuotteiden hydrofobinen osa koostuu etyleenioksidin ja ylimääräisen propyleenioksidin reaktiotuotteesta, ja osalla on molekyylipaino non 2500 - noin 3000. Tämä hydrofobinen osa kondensoidaan etyleenioksidin kanssa siinä määrin, että kondensaatiotuote sisältää noin 40 - 80 paino-% polyoksietyleeniiä ja sen molekyylipaino on noin 5000 - 11000. Esimerkkejä tämän tyyppisistä ei-ionisista pinta-aktiivisista aineista ovat eräät kaupallisesti saatavista Tetronic-yhdisteistä, joita markkinoi Wyandotte Chemical-yhtiö.

5. Semipolaariset ei-ioniset pinta-aktiiviset pesuaineet, jotka sisältävät vesiliukoisia amiinioksideja, joissa on yksi alkyyliosaa, jossa on noin 10-18 hiiliatomia ja 2 osaa valittuna ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli-ryhmät ja hydroksialkyyli-ryhmät, jotka sisältävät 1 - noin 3 hiiliatomia; vesiliukoiset fosfiinioksidit, jotka sisältävät yhden alkyyliosaa, jossa on noin 10-18 hiiliatomia ja 2 osaa valittuna ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli-ryhmät ja hydroksialkyyli-ryhmät, jotka sisältävät noin 1-3 hiiliatomia; ja vesiliukoiset sulfoksidit, jotka sisältävät yhden

alkyylioson, jossa on noin 10-18 hiiliatomia ja osan valittuna ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli- ja hydroksialkyyliosat, joissa on noin 1-3 hiiliatomia.

Edullisia semipolaarisia ei-ionisia pinta-aktiivisia pesuaineita ovat amiinioksidipinta-aktiiviset pesuaineet, joilla on kaava:



10

jossa R^3 on alkyyli, hydroksialkyyli, tai alkyylifenyyliryhmä tai niiden seos, joka sisältää noin 8 - noin 22 hiiliatomia; R^4 on alkyleeni tai hydroksialkyleeniryhmä, joka sisältää 2-3 hiiliatomia tai niiden seos; x on 0- noin 3; ja jokainen R^5 on alkyyli- tai hydroksialkyyli-ryhmä, joka sisältää 1 - noin 3 hiiliatomia tai polyetylenioksidiryhmä, joka sisältää 1 - noin 3 etyleenioksidiryhmää. R^5 -ryhmät voidaan liittää toisiinsa, esim. happi- tai typpi-atomien avulla muodostamaan rengasrakenne.

20

Edullisia amiinioksidipinta-aktiivisia pesuaineita ovat C_{10} - C_{18} -alkyylidimetyyliamiinioksidi ja C_8 - C_{12} -alkoksietyylihydroksietyyliamiinioksidi.

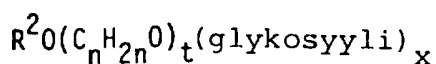
6. Alkyylipolysakkaridit, jotka on kuvattu EP-julkaisussa 70074, jätetty 12. heinäkuuta 1982, julkaistu 19. tammikuuta 1983, joissa on hydrofobinen ryhmä, joka sisältää noin 6 - noin 30 hiiliatomia, edullisesti noin 10 - noin 16 hiiliatomia ja polysakkaridin, esim. polyglykosidin, hydrofiilinen ryhmä, joka sisältää noin 1 1/2 - noin 10, edullisesti noin 1 1/2 - noin 3, edullisimmin noin 1,6 - noin 2,7 sakkaridiyksikköä. Mitä tahansa pelkistävää sakkaridia, joka sisältää 5 tai 6 hiiliatomia, voidaan käyttää esim, glukoosi, galaktoosi, ja galaktoosiosat voivat olla korvattuja glukosyyliosilla. (Vaihtoehtoisesti hydrofobinen ryhmä on liittynyt 2-, 3-, 4-, jne. asemaan, jolloin siis

30

saadaan glukosista tai galaktoosista vastaavasti glukosi-
di tai galaktosidi). Sisäiset sakkaridisidokset voivat
olla esim. yhden lisäsakkaridiyksikön sijaintipaikan ja
edeltävien sakkaridiyksiköiden 2-, 3-, 4- ja/tai 6-ase-
5 man välissä.

Vaihtoehtoisesti, ja vähemmän toivotusti, voi olla
läsnä polyalkyleenioksidiketju, joka liittää hydrofobi-
seen osan ja polysakkaridiosan. Edullinen alkyleeniok-
sidi on etyleenioksidi. Tyypillisiä hydrofobisia ryhmiä
10 ovat alkyyli-ryhmät, joko tyydyttyt tai tyydyttymättömät,
haarautuneet tai haarautumattomat, jotka sisältävät noin
8 - noin 18, edullisesti noin 10 - noin 16, hiiliatomia.
Edullisesti alkyyli-ryhmä on suoraketjuinen tyydyttynyt
alkyyli-ryhmä. Alkyyli-ryhmä voi sisältää korkeintaan 3 hydr-
15 oksiryhmää ja/tai polyalkyleenioksidiketju voi sisältää
korkeintaan noin 10, edullisesti alle 5, edullisimmin 0,
alkyleenioksidiosaa. Sopivia alkyyli-*polysakkarideja* ovat
oktyyli-, nonyyli-, undekyylidekyyli-, tridekyy-
li-, tetradekyyli-, pentadekyyli-, heksadekyyli-, hepta-
20 dekyyli ja oktadekyyli-, di-, tri-, tetra-, penta-, ja
heksaglukosidit, galaktosidit, laktosidit, glukosidit,
fruktosidit, fruktoosit, ja/tai galaktoosit. Sopivia seok-
sia ovat kookosalkyyli-, di-, tri-, tetra-, ja pentagluko-
sidit ja eläinrasvan alkyyli-tetra-, penta-, ja heksagluko-
25 sidit.

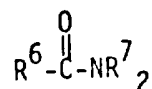
Edullisilla alkyyli-*polyglykosideilla* on kaava:



30 jossa R^2 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli-, alk-
yyli-fenyyli-, hydroksialkyyli-, hydroksialkyyli-fenyyli-, ja
niiden seokset, joissa alkyyli-ryhmät sisältävät noin 10 -
noin 18, edullisesti noin 12 - noin 14, hiiliatomia; n on
2 tai 3, edullisesti 2; t on 0 - noin 10, edullisesti 0;
35 ja x on 1 1/2 - noin 10, edullisesti noin 1 1/2 - noin 3,

edullisimmin noin 1,6 - noin 2,7. Glukosyyli on edullisesti johdettu glukoosista. Näiden yhdisteiden valmistamiseksi alkoholi tai alkyylipolyetoksialkoholi muodostetaan ensin ja annetaan sitten reagoida glukoosin kanssa, tai glukoosilähteen kanssa, jolloin syntyy glukosidi (liittyminen 1-asemaan). Lisäglukosyyliyksiköitä voidaan sitten liittää niiden 1-aseman ja 2-, 3-, 4-, ja/tai 6-asemassa olevien aikaisempien glykosyyliyksiköiden väliin, edullisesti vallitsevasti 2-asemassa.

- 10 7. Rasvahappoamidi-pinta-aktiiviset pesuaineet, joilla on kaava:



- 15 jossa R^6 on alkyyliryhmä, joka sisältää noin 7 - noin 21 (edullisesti noin 9 - noin 17) hiiliatomia ja jokainen R^7 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyyli, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -hydroksialkyyli, ja $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$, jossa x vaihtelee välillä noin 1 - noin 3.

- 20 Edullisia amideja ovat $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -ammoniumamidit, monoetanoliamidit, dietanoliamidit, ja isopropanoliamidit.

B. Anioniset pinta-aktiiviset aineet

- Tämän keksinnön pesuainekoostumuksiin sopivia anionisia pinta-aktiivisia aineita on yleisesti kuvattu
 25 US-patentissa nro 3 929 678, Laughlin et al., julkaistu 30. joulukuuta 1975 palstalta 23, riviltä 58 palstalle 29, riville 23 (liitetty tähän viitteenä). Mukana olevat anionisten pinta-aktiivisten aineiden luokat ovat:

1. Tavalliset alkalimetallisaipput, kuten korkeam-
 30 pien rasvahappojen natrium-, kalium-, ammonium- ja alkyloli-ammoniumsuolat, jotka sisältävät noin 8 - noin 24 hiiliatomia, edullisesti noin 10 - noin 20 hiiliatomia.

2. Orgaanisten rikkiyhdisteiden vesiliukoiset suolat, edullisesti alkalimetalli-, ammonium- ja alkyloli-
 35 ammoniumsuolat, joilla on molekyyli-rakenteessaan alkyyli-

ryhmä, joka sisältää noin 10 - noin 20 hiiliatomia ja sulfonihappo tai rikkihapon esteriryhmä. (Termiin "alkyyli" sisältyy asyyliiryhmien alkyyliosia).

Esimerkkejä tästä anionisten pinta-aktiivisten aineiden ryhmästä ovat natrium- ja kaliumalkyyli-sulfaattit, erityisesti ne, jotka saadaan sulfatoimalla korkeampia alkoholeja (C_8 - C_{18} -hiiliatomia) kuten niitä, jotka on saatu pelkistämällä eläinrasvojen tai kookosöljyn glyseridejä; ja natrium- ja kaliumalkyylibentseenisulfonaatit, joissa alkyyli-ryhmä sisältää noin 9 - noin 15 hiiliatomia, suora-
ketjuisessa tai haarautuneessa konfiguraatiossa, esim. sellaiset, joita on kuvattu US-patenteissa nro 2 220 099 ja 2 477 383. Erityisen arvokkaita ovat suoraketjuiset alkyylibentseenisulfonaatit, joissa alkyyli-ryhmässä keskimäärin olevien hiiliatomien lukumäärä on noin 11-13, lyhennettynä C_{11} - C_{13} -LAS.

Edullisia tämän tyyppisiä anionisia pinta-aktiivisia yhdisteitä ovat alkyyli-polyetoksy-laattisulfaattit, erityisesti ne, joissa alkyyli-ryhmä sisältää noin 10 - noin 22, edullisesti noin 12 - noin 18 hiiliatomia, ja joissa polyetoksy-laattiketju sisältää noin 1 - noin 15 etoksy-laattiosaa, edullisesti noin 1 - noin 3 etoksy-laattiosaa. Nämä anioniset pinta-aktiiviset pesuaineet ovat erityisen haluttuja muodostettaessa voimakastehoisia nestemäisiä pyykinpesuaineita.

Muita tämän tyyppisiä anionisia pinta-aktiivisia yhdisteitä ovat natriumalkyyli-glyseryyli-eetterisulfonaatit, eetteriosan ollessa erityisesti johdettu hydratusta kasvisöljystä ja kookosöljystä saaduista korkeammista alkoholeista; natriumkookosöljyrasvahapon monoglyseridisulfonaatit ja sulfaattit; natrium- tai kaliumsuolat alkyylifenolin etyleenioksidieetterisulfaateista, jotka sisältävät 1 - noin 10 yksikköä etyleenioksidia molekyylissä ja jossa alkyyli-ryhmät sisältävät noin 8 - noin 12 hiiliatomia; ja alkyylietyleenioksidieetterisulfaatin natrium- tai kalium-

suolat, jotka sisältävät noin 1 - noin 10 yksikköä etyleenioksidia molekyylissä ja joissa alkyyliryhmä sisältää noin 10 - noin 20 hiiliatomia.

Mukana ovat myös alfa-sulfonoitujen rasvahappoesterien vesiliukoiset suolat, jotka sisältävät noin 6 - noin 20 hiiliatomia rasvahapporyhmässä ja noin 1-10 hiiliatomia esteriryhmässä; 2-asyloksi-alkaani-1-sulfonihappojen vesiliukoiset suolat, jotka sisältävät noin 2-9 hiiliatomia asyyliryhmässä ja noin 9 - noin 23 hiiliatomia alkaniosassa; alkyylieetterisulfaattit, jotka sisältävät noin 10-20 hiiliatomia alkyyliryhmässä ja noin 1-30 moolia etyleenioksidia; olefiinisulfonaattien vesiliukoiset suolat, jotka sisältävät noin 12-24 hiiliatomia; ja beeta-alkyylisulfaattit, jotka sisältävät noin 1-3 hiiliatomia alkyyliryhmässä ja noin 8-20 hiiliatomia alkaniosassa.

3. Anioniset fosfaatti-pinta-aktiiviset aineet.

4. N-alkyylisubstituoidut sukkinamaattit.

C. Amfolyyttiset pinta-aktiiviset aineet

Amfolyyttisiä pinta-aktiivisiä aineita voidaan laajasti kuvata alifaattisina sekundäärysten tai tertiäärysten amiinien johdannaisina tai alifaattisina heterosyklisten sekundäärysten tai tertiäärysten amiinien johdannaisina, joissa alifaattinen radikaali voi olla suoraketjuinen tai haarautunut ja joissa yksi alifaattisista substituentaista sisältää noin 8-18 hiiliatomia ja ainakin yksi sisältää anionisen vesiliukoisen ryhmän, esim. karboksi, sulfonaatti, sulfaatti, katso US-patentti nro 3 929 678 Laughlin et al., julkaistu 30. joulukuuta 1975, palstalla 19, rivit 18-35 (liitetty tähän viittein) esimerkkeinä amfolyyttisistä pinta-aktiivisistä aineista.

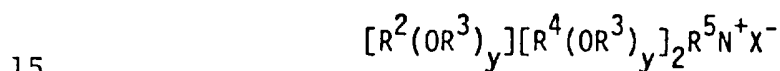
D. Kahtaisioniset pinta-aktiiviset aineet

Kahtaisionisia pinta-aktiivisiä aineita voidaan laajasti kuvata johdannaisina sekundäärisistä ja tertiäärisistä amiineista, johdannaisina heterosyklisistä sekundääri-

sistä ja tertiäärisistä amiineista, tai johdannaisina kvaternäärisistä ammonium-, kvaternäärisistä fosfonium- tai tertiäärisistä sulfoniumyhdisteistä. Katso US-patentti nro 3 929 678 Laughlin et al., julkaistu 30. joulukuuta 1975 palstalta 19, riviltä 38 palstalle 22, riville 48 (liitetty tähän viittein) esimerkkeinä kahtaisionisista pinta-aktiivisista aineista.

E. Kationiset pinta-aktiiviset aineet

Kationiset pinta-aktiiviset aineet voivat myös sisältyä tämän keksinnön pesuainekoostumuksiin. Sopivia kationisia pinta-aktiivisiä aineita ovat kvaternääriset ammonium-pinta-aktiiviset aineet, joilla on kaava:



jossa R^2 on alkyylili tai alkyylibentsyyli-ryhmä, jossa on noin 8 - noin 18 hiiliatomia alkyyliketjussa; jokainen R^3 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(CH_2OH)-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, ja niiden seokset; jokainen R^4 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_4 -hydroksialkyylili, bentsyyli, rengasrakenteet, jotka ovat muodostuneet liittämällä kaksi R^4 -ryhmää, $-CH_2CHOHCHOHCOR^2CHOHCH_2OH$, jossa R^6 on mikä tahansa heksoosi tai heksoosipolymeeri, jonka molekyylipaino on alle noin 1000:n, ja vety, kun y ei ole 0; R^5 on sama kuin R^4 tai on alkyyliketju, jossa hiiliatomien kokonaismäärä $R^2 + R^5$:ssä ei ole enempää kuin noin 18; jokainen y on 0 - noin 10 ja y -arvojen summa on 0 - noin 15; ja X on mikä tahansa yhteensopiva anioni.

Edullisia yllä olevista ovat alkyylilkvaternääriset ammoniumpinta-aktiiviset aineet, erityisesti mono-pitkäketjuiset alkyylipinta-aktiiviset aineet, joilla on edellä oleva kaava kun R^5 on valittu samoista ryhmistä kuin R^4 . Edullisimpia kvaternäärisiä ammonium-pinta-aktiivisiä aineita ovat kloridi-, bromidi- ja metyyli-sulfaatti- C_8 - C_{16} -

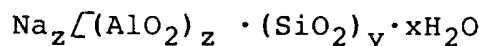
alkyyli(trimetyyli)ammoniumsuolat, C₈-C₁₆-alkyylihydroksi-
 ettylidimetyyliammoniumsuolat, ja C₈-C₁₆-alkyylioksi-
 litrimetyyliammoniumsuolat. Edellä olevista dekyylitrimetyy-
 liammoniummetyylisulfaatti, lauryylitrimetyyliammoniumklo-
 5 ridi, myristyyli(trimetyyli)ammoniumbromidi ovat erityisen
 edullisia.

Pesuaineen tehosteaineet

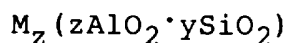
Tämän keksinnön mukaiset pesuainekoostumukset voivat
 valinnaisesti sisältää epäorgaanisia tai orgaanisia pesu-
 10 aineen tehosteaineita, jotka edistävät mineraalikovuuden
 kontrollointia. Nämä tehosteaineet voivat käsittää 0 - noin
 80 paino-% koostumuksesta. Kun näitä tehosteaineita on mu-
 kana, ne käsittävät tyypillisesti korkeintaan noin 60 pai-
 no-% pesuainekoostumuksesta. Nestemäiset formulaatiot si-
 15 sältävät edullisesti noin 10 - noin 25 % pesuaineen tehos-
 teainetta, kun taas rakeiset formulaatiot käsittävät noin
 10 - noin 50 paino-% pesuaineen tehosteainetta.

Sopivat pesuaineen tehosteaineet sisältävät kiteistä
 alumiinisilikaatti-ioninvaihtoainetta, jolla on kaava:

20



jossa z ja y ovat ainakin noin 6, moolisuhde z:y on noin
 1,0 - noin 0,5; ja x on noin 10 - noin 264. Amorfisilla
 25 hydratoiduilla alumiinisilikaattiaineilla, jotka ovat tähän
 sopivia, on empiirinen kaava



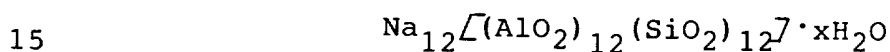
30 jossa M on natrium, kalium, ammonium tai substituoitu ammo-
 nium, z on noin 0,5 - noin 2; ja y on 1; ja tällä aineella
 on magnesiumioninvaihtokyky ainakin noin 50 milligramma-
 ekvivalenttia CaCO₃-kovuutta grammaa kohti vedetöntä alu-
 miinisilikaattia.

Alumiinisilikaatti-ioninvaihtotehosteaineet ovat hydratoidussa muodossa ja sisältävät noin 10 - noin 28 % vettä painosta ollessaan kiteisiä ja mahdollisesti vielä suurempia määriä vettä ollessaan amorfisia.

5 Erittäin edulliset kiteiset alumiinisilikaatti-ioninvaihtoaineet sisältävät noin 18 - noin 22 % vettä kiteisessä matriisissaan. Edullisia kiteisiä alumiinisilikaatti-ioninvaihtoaineita kuvataan edelleen hiukkaskoon halkaisijalla, joka on noin $0,1 \mu\text{m}$ - noin $10 \mu\text{m}$. Amorfisten aineiden hiukkaskoko on usein pienempi, esim. jopa alle noin $0,01 \mu\text{m}$. Edullisemmilla ioninvaihtoaineilla on hiukkaskoon halkaisija noin $0,2 \mu\text{m}$ - noin $4 \mu\text{m}$. Termi "hiukkaskoon halkaisija" vastaa keskimääräistä hiukkaskoon halkaisijaa, annetussa ioninvaihtoaineessa määritettynä tavanomaisilla
10 analyytteisillä menetelmillä kuten esimerkiksi mikroskooppisesti määrittämällä käyttäen hyväksi pyyhkäisy elektronimikroskooppia. Kiteisiä alumiinisilikaatti-ioninvaihtoaineita karakterisoidaan tavallisesti vielä niiden kalsiumionin vaihtokyvyllä, joka on ainakin noin 200 mg-ekvivalenttia CaCO_3 -vedenkovuutta/g alumiinisilikaattia, laskettuna vedettömänä, ja joka yleensä on alueella noin 300 mg-ekv./g -
20 noin 352 mg-ekv./g. Alumiinisilikaatti-ioninvaihtoaineita karakterisoidaan vielä edelleen niiden kalsiumionin vaihtonopeudella, joka on ainakin $34 \text{ mg Ca}^{++}/\text{dm}^3/\text{minuuttia}/\text{grammaa}/3,8 \text{ dm}^3$ alumiinisilikaattia (vedettömänä) ja on yleensä alueella noin $34 \text{ mg}/\text{dm}^3/\text{minuuttia}/\text{grammaa}/3,8 \text{ dm}^3$ -
25 noin $103 \text{ mg}/\text{dm}^3/\text{minuuttia}/\text{grammaa}/3,8 \text{ dm}^3$, perustuen kalsiumionikovuuteen. Optimaalisilla alumiinisilikaateilla tehosteainetarkoitukseen on kalsiumioninvaihtonopeus ainakin
30 $68 \text{ mg}/\text{dm}^3/\text{minuuttia}/\text{grammaa}/3,8 \text{ dm}^3$.

Amorfisilla alumiinisilikaatti-ioninvaihtoaineilla on tavallisesti Mg^{++} -vaihtokyky ainakin 50 mg-ekv. CaCO_3/g ($12 \text{ mg Mg}^{++}/\text{g}$) ja Mg^{++} -vaihtonopeus ainakin $17 \text{ mg}/\text{dm}^3/\text{minuuttia}/\text{grammaa}/3,8 \text{ dm}^3$. Amorfisilla aineilla ei ole havaittavaa diffraktiomallia tutkittaessa Cu-säteilyllä ($1,54 \text{ Angström-yksikköä}$).

Käyttökelpoisia alumiinisilikaatti-ioninvaihtoaineita on kaupallisesti saatavana. Nämä alumiinisilikaatit voivat olla kiteisiä tai amorfisia rakenteeltaan ja voivat olla luonnossa esiintyviä alumiinisilikaatteja tai synteet-
 5 tisesti johdettuja. Valmistusmenetelmä alumiinisilikaatti-ioninvaihtoaineille on kuvattu US-patentissa nro 3 985 669, Krummel et al., julkaistu 12. lokakuuta 1976 (liitetty tähän viittein). Edullisia synteettisiä kiteisiä alumiinisilikaatti-ioninvaihtoaineita, jotka ovat tähän käyttökelpo-
 10 poisia, on kaupallisesti saatavana nimityksillä Zeolite A, Zeolite P (B), ja Zeolite X. Erityisen edullisessa muodossa kiteisellä alumiinisilikaatti-ioninvaihtoaineella on kaava



jossa x on noin 20 - noin 30, erityisesti noin 27.

Muita esimerkkejä pesuaineen tehosteaineista ovat erilaiset vesiliukoiset alkalimetalli-, ammonium- tai substituoidut ammoniumfosfaatit, polyfosfaatit, fosfonaatit,
 20 polyfosfonaatit, karbonaatit, silikaatit, boraatit, polyhydroksisulfonaatit, polyasetaatit, karboksylaattit, ja polykarboksylaattit. Edullisia ovat alkalimetalli-, erityisesti natriumsuolat edellä olevista.

25 Erityisesimerkkejä epäorgaanisista fosfaattitehosteaineista ovat natrium- ja kaliumtripolyfosfaatti, pyrofosfaatti, polymeerinen metafosfaatti, jolla on polymeroitumisaste noin 6-21, ja ortofosfaatti. Esimerkkejä polyfosfonaattitehosteaineista ovat etyleeni-1,1-difosfonihapon,
 30 natrium- ja kaliumsuolat etaani-1-hydroksi-1,1-difosfonihapon natrium- ja kaliumsuolat ja etaani-1,1,2-trifosfonihapon natrium- ja kaliumsuolat. Muita fosforitehosteaineita on kuvattu US-patenteissa nro 3 159 581; 3 213 030; 3 422 021; 3 422 137; 3 400 176 ja 3 400 148 (liitetty
 35 kaikki tähän viittein).

Esimerkkejä ei-fosforisista epäorgaanisista tehoste-
aineista ovat natrium- ja kaliumkarbonaatti, bikarbonaatti,
seskvikarbonaatti, tetraboraattidekahydraatti, ja silikaat-
ti, jolla on moolisuhde SiO_2 :alkalimetallioksidi noin 0,5-
5 noin 4,0, edullisesti noin 1,0 - noin 2,4.

Käyttökelpoisia vesiliukoisia ei-fosforisia orgaani-
sia tehosteaineita ovat eri alkalimetalli-, ammonium- ja
substituoidut ammoniumpolyasetaatit, karboksylaattit, poly-
karboksylaattit ja polyhydroksisulfonaattit. Esimerkkejä poly-
10 asetaatti- ja polykarboksylaattitehosteaineista ovat etylee-
nidiamiinitetraetikkahapon, nitriilitrietikkahapon, oksidi-
sukkiinihapon, melliittihapon, bentseenipolykarboksyyliha-
pon ja sitruunahapon, natrium-, kalium-, litium-, ammonium-
ja substituoidut ammoniumsuolat.

15 Erittäin edullisia polykarboksylaattitehosteaineita
on kuvattu US-patentissa nro 3 308 067, Diehl, julkaistu
7. maaliskuuta 1967 (liitetty tähän viittein). Sellaiset
aineet sisältävät alifaattisten karboksyylihappojen, kuten
maleiinihapon, itakonihapon, mesakonihapon, fumaarihapon,
20 akoniittihapon, sitrakonihapon ja metyleenimalonihapon ho-
mo- ja sekapolymeerien vesiliukoisia suoloja.

Muita tehosteaineita ovat karboksyloidut hiilihydraa-
tit, jotka on kuvattu US-patentissa nro 3 723 322 Diehl,
julkaistu 28. maaliskuuta 1973 (liitetty tähän viittein).

25 Muita käyttökelpoisia tehosteaineita ovat natrium-
ja kaliumkarboksimeyylioksimalonaatti, karboksimeyyli-
oksisukkinaatti, cis-sykloheksaaniheksakarboksylaatti, cis-
syklopentaanitetrakarboksylaattifloroglusinitrisulfonaat-
ti, vesiliukoiset polyakrylaattit (joiden molekyylipainot
30 ovat noin 2000 - noin 200 000 esimerkiksi), ja maleiini-
happoanhydridin sekapolymeerit vinyylimetyylieetterin tai
etyleenin kanssa.

Muita sopivia polykarboksylaatteja ovat polyasetali-
karboksylaattit, jotka on kuvattu US-patentissa nro 4 144 266,
35 Crutchfield et al., julkaistu 13. maaliskuuta 1979, ja US-

patentissa nro 4 246 495, Crutchfield et al., julkaistu 27. maaliskuuta 1979 (molemmat liitetty tähän viittein). Nämä polyasetaalikarboksylaattit voidaan valmistaa saattamalla kosketukseen polymerointiolosuhteissa glyoksyylihapon esterin ja polymerointi-initiaattori. Saatua polyasetaalikarboksylaattiesteriä liitetään sitten kemiallisesti stabiileihin pääterühmiin polyasetaalikarboksylaatin stabiloimiseksi nopeaa depolymeroitumista vastaan alkaalisessa liuoksessa, muutetaan vastaavaksi suolaksi, ja lisätään pinta-aktiiviseen aineeseen.

Muita käyttökelpoisia tehosteaineita pesuaineisiin ovat "ympätty tehosteaine" - (seeded builder) koostumukset, jotka on kuvattu BE-patentissa nro 798 856, julkaistu 29. lokakuuta 1973 (liitetty tähän viitteenä). Erityisesimerkkejä sellaisista ympätyistä tehosteaineseoksista ovat: 3:1 (painosta) - seokset natriumkarbonaatista ja kalsiumkarbonaatista, joilla on 5 μm :n hiukkashalkaisija, 2,7:1 - painoseos natriumseskvikarbonaatista ja kalsiumkarbonaatista, joilla on hiukkashalkaisija 0,5 μm ; 20:1-painoseokset natriumseskvikarbonaatista ja kalsiumhydroksidista, joilla on hiukkashalkaisija 0,01 μm ; ja 3:3,1-painoseos natriumkarbonaatista, natriumaluminaatista ja kalsiumoksidista, jolla on hiukkashalkaisija 5 μm .

Muita valinnaisia pesuaineen aineosia

Muita valinnaisia aineosia, joita voi sisältyä tämän keksinnön pesuaineekoostumukseen, tavanomaisina alalla vaakauntuneina käyttömäärinä (esim. 0 - noin 20 %), ovat liuottimet, valkaisuaineet, valkaisuaktivoijat, likaa suspendoivat aineet, korroosionestäjät, värit, täyteaineet, optiset kirkastajat, germisidit, pH:n säätäjät (monoetanoliamiini, natriumkarbonaatti, natriumhydroksidi jne.), entsyymit, entsyymien stabiloijat, hajusteet, kankaanpehmenyskomponentit, sähköisyydenestoaineet ja vastaavat.

Pesuaineen käyttömuodot

Tämän keksinnön pesuaineekoostumusten rakeisia käyttömuotoja voidaan valmistaa tavanomaisilla menetelmillä,

esim. liettämällä eri komponentit veteen ja sumuttamalla ja spray-kuivaamalla saatu seos, tai taso- tai rumpurakeistamalla aineosat. Rakeiset koostumukset sisältävät edullisesti noin 10 - noin 30 % pinta-aktiivista pesuainetta, 5 tavallisesti anionista.

Nestemäiset pesuainekoostumusten formulaatiot voidaan valmistaa tehosteaineen kanssa tai ilman sitä. Jos koostumukset ovat ilman tehosteainetta, ne sisältävät tavallisesti noin 15-50 % pinta-aktiivista ainetta, 0-10 % 10 orgaanista emästä, kuten mono-, di- tai trialkanoliamiinia, neutralointisysteemin kuten alkalimetallihydroksidin ja alemman primäärisen alkoholin kuten etanolin tai isopropanolin, ja noin 20-80 % vettä. Sellaiset koostumukset ovat normaalisti homogeenisia yksifaasisia nesteitä, joilla on 15 matala viskositeetti (noin 100-150 cP 24°C:ssa).

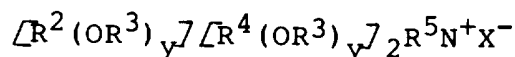
Nestemäiset pesuainekoostumukset, jotka sisältävät tehosteainetta, voivat olla yksifaasisen nesteen muodossa sillä edellytyksellä, että tehosteaine liukenee seokseen käytetyssä määrässä. Sellaiset nesteet sisältävät tavallisesti yhteensä 10-25 % pinta-aktiivista ainetta, 10-25 % 20 tehosteainetta, joka voi olla orgaaninen tai epäorgaaninen, 3-10 % hydrotrooppista systeemiä ja 40-77 % vettä. Tämän tyyppisillä nesteillä on myös matala viskositeetti (100-150 cP 24°C:ssa). Tehostetut nestemäiset pinta-aktiiviset 25 aineet, jotka sisältävät heterogeenisiä seoksia muodostavia komponentteja (tai tehosteaineita sellaiset määrät, joita ei voida täysin liuottaa) voivat myös sisältää tämän keksinnön pesuainekoostumuksia. Sellaisissa nesteissä käytetään tavallisesti viskositeettia modifioivia aineita, jol- 30 loin saadaan systeemejä, joilla on plastisia leikkausominaisuuksia stabiilien dispersioiden säilyttämiseksi ja faasien erottumisen estämiseksi tai kiinteiden aineiden saostumisen estämiseksi.

Lähes neutraalin pesu-pH:n pesuainekoostumukset 35 Samalla kun tämän keksinnön pesuainekoostumukset ovat toimivia laajalla pesu-pH-alueella (esim. noin 5 - noin 12),

ne ovat erityisen sopivia kun ne on muodostettu aikaansaamaan lähes neutraalin pesu-pH:n, so. alkuperäinen pH noin 6,0 - noin 8,5 konsentraatiolla noin 0,1 - noin 2 paino-% vedessä 20°C:ssa. Lähes neutraalin pesu-pH:n koostumukset
 5 ovat parempia pitämään entsyymit stabiilina ja estämään saostumisesta johtuvia tahroja. Sellaisissa koostumuksissa pesu-pH on edullisesti noin 7,0 - noin 8,5, ja edullisemmin noin 7,5 - noin 8,0.

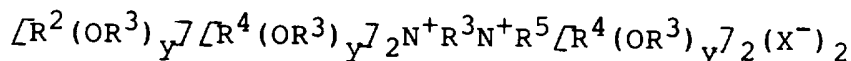
Edullisia lähes neutraalin pesu-pH:n pesuainekoostu-
 10 muksia on kuvattu EP-julkaisussa EPO 95205, jätetty 16. toukokuuta 1983, julkaistu 30. marraskuuta 1983. Nämä edulliset koostumukset käsittävät:

- a) noin 2 - noin 60 % (edullisesti noin 10 - noin 25 %) painosta anionista synteettistä pinta-aktiivista ainetta,
 15 kuten edellä on määritelty;
- b) noin 0,25 - noin 12 % (edullisesti noin 1 - noin 4 %) painosta yhdessä toimivaa pinta-aktiivista ainetta valittuna ryhmästä, johon kuuluvat:
- i) kvaternääriset ammonium-pinta-aktiiviset aineet, joilla
 20 on kaava:



jossa R^2 , jokainen R^3 , R^4 , R^5 , X ja Y ovat kuten aikaisemmin on määritelty;
 25

ii) dikvaternäärisiä ammonium-pinta-aktiivisia aineita, joilla on kaava:

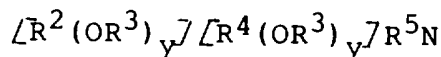


30

jossa R^2 , R^3 , R^4 , Y ja X ovat kuten edellä on määritelty; erityisen edullisia ovat C_8 - C_{16} -alkyylipentametyylietyleenidiamiinikloridi, -bromidi ja metyyliisulfaattisuolat;

iii) amiini-pinta-aktiiviset aineet, joilla on kaava:

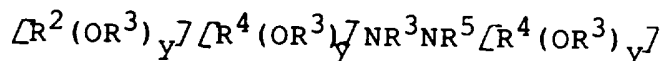
35



jossa R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja y ovat kuten aikaisemmin on määritetty, erityisen edullisia ovat C_{12} - C_{16} -alkyyliidimetyyliamiinit;

iv) diamiini-pinta-aktiiviset aineet, joilla on kaava:

5

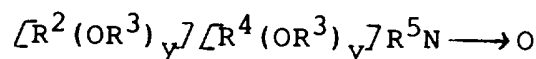


jossa R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja y ovat kuten edellä on määritetty; erityisen edullisia ovat C_{12} - C_{16} -alkyyliidimetyyliamiinidi-

10

amiinit;

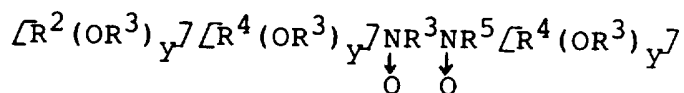
v) amiinioksidi-pinta-aktiiviset aineet, joilla on kaava:



15 jossa R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja y ovat kuten edellä on määritetty; erityisen edullisia ovat C_{12} - C_{16} -alkyyliidimetyyliamiinioksidit; ja

vi) di(amiinioksidi)-pinta-aktiiviset aineet, joilla on kaava:

20



jossa R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ja y ovat kuten edellä on määritetty; edullisia ovat C_{12} - C_{16} -alkyyliidimetyylietyleenidi(amiinioksidit) ja

25

c) noin 5 % - noin 40 % painosta (edullisesti 7 - noin 30 % painosta, ja edullisimmin noin 10-20 % painosta) rasvahappoa, joka sisältää noin 10 - noin 22 hiiliatomia (edullisesti C_{10} - C_{14} -tyydytetty rasvahappo tai niiden seos); moolisuhde anioninen pinta-aktiivinen aine: yhdessä toimiva pinta-aktiivinen aine on ainakin 1 ja edullisesti noin 2:1 - noin 20:1.

Sellaiset koostumukset sisältävät siis edullisesti

35

noin 3 - noin 15 % painosta etoksyloitua alkoholia tai etok-

syloitua alkyylifenolia (ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet) kuten aikaisemmin määriteltiin. Erittäin edulliset tämän tyyppiset koostumukset myös edullisesti sisältävät noin 2 - noin 10 % painosta sitruunahappoa ja pieniä määriä

5 (esim. alle noin 20 % painosta) neutralointiaineita, pus-
kureita, faasinsäätäjiä, hydrotrooppeja, entsyymejä, entsyy-
min stabiloijia, polyhappoja, vaahdonsäätäjiä, samentimia,
antioksidantteja, bakterisideja, värejä, hajusteita ja kir-
kasteita, kuten ne, jotka on kuvattu US-patentissa nro

10 4 285 841, Barrat et al., julkaistu 25. elokuuta 1981 (lii-
tetty tähän viittein).

Tämän keksinnön mukaisten pesuainekoostumusten eri-
tyisiä käyttömuotoja

Seuraavat käyttömuodot valaisevat, mutta eivät ra-
15 joita tämän keksinnön pesuainekoostumuksia:

RAkeinen pesuainekoostumus on seuraava:

Komponentti	Pano-%
Esimerkin 3 polyuretaani	1,0
Natrium-C ₁₄ -C ₁₅ -alkyylietoksisulfaatti	10,7
20 C ₁₃ -suoraketjuinen alkyylibentseenisulfoni- happo	4,3
C ₁₂ -C ₁₄ -alkyylipolyetoksyylaatti (6)	0,5
Natriumtolueenisulfonaatti	1,0
Natriumtripolyfosfaatti	32,9
25 Natriumkarbonaatti	20,3
Natriumsilikaatti	5,8
Muut aineet ja vesi	100:aan asti

Komponentit lisätään yhteen jatkuvasti sekoittaen,
jolloin ne muodostavat vesilietteen, joka sitten spray-
30 kuivataan, jolloin saadaan koostumus. Polyuretaanin tilalla
voidaan käyttää esimerkkien 1 ja 2 mukaisia yhdisteitä,
esimerkin 4 satunnaissekapolymeeria, esimerkin 5a PEA:ta,
esimerkin 5b PEI:tä tai esimerkin 6 diallyyliamiinipolymee-
ria.

Käyttömuoto II

Nestemäinen pesuainekoostumus on seuraava:

Komponentti	Paino-%
Esimerkin 4 satunnaissekapolymeeri	1,0
5 Natrium-C ₁₄ -C ₁₅ -alkyyliipolyetoksi(2,5)-sulfaatti	8,3
C ₁₂ -C ₁₄ -alkyyliidimetyyliamiinioksidi	3,3
Natriumtolueenisulfonaatti	5,0
Monoetanoliamiini	2,3
10 Natriumnitriilitriasettaatti	18,2
Muut aineet ja vesi	100:an asti

Komponentit lisätään yhteen jatkuvasti sekoittaen koostumuksen muodostamiseksi. Satunnaissekapolymerin tilalla voidaan käyttää esimerkin 3 polyuretaania, esimerkin 15 5a PEA:ta, esimerkin 5b PEI:tä tai esimerkin 6 diallyyliamiinipolymeeria.

Käyttömuodot III ja IV

Nestemäiset pesuainekoostumukset ovat seuraavat:

Komponentti	Paino-%	
	III	IV
20 Esimerkin 2a kvat. HMDA	1,5	1,5
C ₁₄ -C ₁₅ -alkyylietoksirikkihappo	10,8	-
C ₁₄ -C ₁₅ -alkyyliipolyetoksi(2,25)-rikkihappo	-	10,8
25 C ₁₃ -suoraketjuinen alkylibentseenisulfonihappo	7,2	7,2
C ₁₂ -alkyyliitrimetyyliammoniumkloridi	1,2	1,2
C ₁₂ -13-alkoholipolyetoksylaatti (6,5)	6,5	6,5
Kookosrasvahappo	15,0	15,0
30 Sitruunahappomonohydraatti	6,9	4,0
Dietyleenitriamiinipentaetikkahappo	0,9	0,9
Proteaasientsyymi	0,8	0,8
Amylaasientsyymi	0,3	0,3
Monoetanoliamiini	13,6	2,0
35 Trietanoliamiini	3,0	4,0
Natriumhydroksidi	-	2,0

Komponentti (jatkoa)	Paino-%	
----------------------	---------	--

	III	IV
Kaliumhydroksidi	-	2,8
1,2-propaanidioli	5,0	5,0
5 Etanoli	3,0	7,0
Natriumformaatti	1,0	1,0
Natriumtolueenisulfonaatti	5,0	-
Muita aineita ja vettä	100:aan asti	

- Käyttömuoto IV valmistetaan lisäämällä komponentit
- 10 yhteen jatkuvasti sekoittaen, seuraavassa järjestyksessä kirkkaan nesteen saamiseksi: ennakolta, sekoitettu alkyylibentseenisulfonihappotahna, 0,9 osaa natriumhydroksidia, propyleeniglykoli, ja 2,3 osaa etanolia; ennakolta sekoitettu alkyylipolyetoksirikkihappo, 1,1 osaa natriumhydroksidia ja 3,1 osaa etanolia; alkoholipolyetoksylaatti; ennakolta sekoitetut monoetanoliamiini, trietanoliamiini ja kirkasteet, 1,5 osaa kaliumhydroksidia; loput etanolista; sitruunahappo; formaatti; 1,4 osaa kaliumhydroksidia, rasvahappo; pentaetikkahappo; alkyyli-trimetyyliammoniumkloridi; pH:n säätäminen noin 8,4:ksi kaliumhydroksidilla, vesi ja sitruunahappo; entsyymit, kvat. HMDA (50 % vesiliuos); ja hajuste. Käyttömuoto III voidaan valmistaa samalla tavalla. PEA:n tilalla voidaan käyttää esimerkin 3a polyuretaania, esimerkin 4 satunnaissekapolymeeria, esimerkin 5b
- 20 PEI:stä tai esimerkin 6 diallyyliamiinipolymeeria.

Käyttömuoto V

Nestemäinen pesuainekoostumus on seuraava:

Komponentti	Paino-%
Esimerkin 5a PEA	1,0
30 Natrium-C ₁₂ -alkyylipolyetoksi(3)sulfaatti	12,6
C ₁₂ -C ₁₃ -alkoholipolyetoksylaatti (6,5)	23,4
Monoetanoliamiini	2,0
Etanoli	9,0
Sitruunahappomonohydraatti	0,8
35 Muut aineet ja vesi	100:aan asti

- Komponentit lisätään yhteen jatkuvasti sekoittaen koostumuksen muodostamiseksi. PEA:n tilalla voidaan käyttää esimerkkien 1 ja 2 yhdisteitä, esimerkin 3 polyuretaa-
 5 PEI:tä tai esimerkin 6 diallyyliamiinipolymeeria.

Erilaisten etoksyloitujen, kvaternoitujen amiinien savilikaa poistavat/uudelleen saostumista estävät ominai-
 suudet

A. Kokeellinen menetelmä

- 10 1. Savilian poistaminen

Savilian poistovertailut suoritettiin standardimalli-
 sessa 1 litran Tergotometrissä käyttäen 450 mg:n (7 grains)
 kovuista vettä (3:1 $\text{Ca}^{++}:\text{Mg}^{++}$) ja lämpötilaa 38°C . Liattu-
 ja tilkkuja pestiin Tergotometrissä 10 minuutin ajan ja
 15 huuhdottiin kahdesti vedellä (450 mg:n kovuus) 21°C :ssa 2
 minuuttia.

65 % polyesteri/35 % puuvillaa sisältävää sekoite-
 kangasta käytettiin tilkkuvia. Tilkut olivat 12,7 cm kertaa
 12,7 cm kooltaan ja ne oli liattu kastamalla paikalliseen
 20 savilietteeseen ja sen jälkeen kuivattu veden poistamiseksi.
 Kastaminen ja kuivaaminen toistettiin 5 kertaa.

Yhdessä pesussa käytettiin 2000 ppm nestemäistä ver-
 tailupesuaainekoostumusta, jossa oli seuraavat pinta-aktii-
 viset aineet:

25	<u>Pinta-aktiivinen aine</u>	<u>Määrä (%)</u>
	Natrium- C_{14} - C_{15} -alkyylietoksisulfaatti	10,8
	C_{13} -suoraketjuinen alkyylibentseenisulfoni- happo	7,2
	C_{12} - C_{13} -alkoholipolyetoksylaatti (6,5)	6,5
30	C_{12} -alkyyli(trimetyyli)ammoniumkloridi	1,2

Toisessa pesussa käytettiin samaa pesuaainekoostumusta,
 mutta se sisälsi myös etoksyloitua kvaternoitua amiinia
 20 ppm. Kumpikaan koostumus ei sisältänyt optisia kirkas-
 teita. Tuote pestiin suunnilleen tavanomaisessa kotipyykki-
 35 olosuhteissa. Pesun jälkeen tilkut kuivattiin pienessä kui-
 vaajassa.

Tilkut luokiteltiin ennen pesua ja sen jälkeen Gardnerin valkoisuusmittarilla lukien L-, a-, ja b-koordinaatit. Valkoisuus (W) laskettiin:

$$5 \quad \Delta W = \frac{7L^2 - 40Lb}{700}$$

Jokaisen pesuainekoostumuksen savilianpoistokyky määritettiin hakemalla valkoisuusero (ΔW) ennen ja jälkeen pesun:

$$10 \quad W = W_{\text{jälkeen}} - W_{\text{ennen}}$$

Parannus etoksyloitua, kvaternoitua amiineja sisältävien koostumusten savilian poistokyvyssä mitattiin erona W-arvoissa ($\Delta^2 W$) suhteessa vertailukoostumukseen.

2. Uudelleen saostumisen estäminen

- 15 Uudelleen saostumisen estovertailut suoritettiin 5 tason automaattisessa minipesukoneessa (AMW) käyttäen 450 mg:n kovuista vettä ja lämpötila 35°C. Koetilkut pestiin 10 minuutin ajan ja huuhdottiin kahdesti vedellä (450 mg:n kovuus) 35°C:ssa 2 minuuttia.
- 20 Kun AMW:n rummut oli täytetty kukin 6 litralla vettä, testattava pesuainekoostumus (vertailukoostumus tai 20 ppm etoksyloitua kvaternoitua amiinia sisältävä koostumus kuten savilian poistokokeessa) lisättiin ja sekoitettiin 2 minuuttia. Taustalikaseos (200 ppm keinotekoista kehon likaa,
- 25 100 ppm pölynimurin likaa ja 200 ppm savilikaa) lisättiin sitten ja sekoitettiin vielä 3 minuuttia. Kolme 12,7 cm x 12,7 cm koetilkua (50 % polyesteriä/50 % puuvillaa sisältävää T-paitamateriaalia) lisättiin sitten yhdessä kahden 80 % puuvillaa/20 % polyesteriä sisältävän froteetilkun
- 30 kanssa ja kahden 28 cm x 28 cm 100 % polyesterineulekankaasta olevan tilkun kanssa. Pesutapahtuma alkoi tässä pisteessä.

- Huuhtelun tapahduttua koetilkut kuivattiin minikui-vaajassa. Gardnerin valkoisuusmittarin lukemat (L, a ja b)
- 35 määritettiin sitten kolmelle koetilkulle. Uudelleen saostumista estävä kyky (ARD) laskettiin sitten seuraavan yhtälön mukaan

$$ARD = \frac{7L^2 - 40Lb}{700}$$

5 ARD-arvoista kolmelle koetilkulle laskettiin sitten keski-arvo. Parannus etoksyloitua kvaternoitua amiinia sisältävällä koostumuksella saadussa uudelleen saostumista estävässä kyvyssä mitattiin ARD-arvojen erona (Δ ARD) verrattuna vertailukoostumukseen.

B. Koetulokset

10 Tulokset kokeesta savilian poistamiseksi ja uudelleen saostumisen estämiseksi erilaisilla etoksyloiduilla kvaternoiduilla amiineilla on esitetty seuraavassa taulukossa:

	Amiinin tyyppi *)	Amiinin m.p.	Etoksyloitu- misaste	kvat **) ryhmä	$\Delta^2 W$	Δ ARD	
5	EDA	60	12	C ₁	8,3	-	
			24		9,5	-	
			42		9,1	-	
	PDA	74	24	C ₁	8,5	19,4	
	HMDA	100	3	C ₁	1,2	-	
6			4,6		17,7		
12			5,0		-		
24			9,4		19,8		
35			6,7		16,8		
10			24	C ₄	8,7	-	
			24		C ₈	7,3	-
			24		Bz	6,8	-
			9		C ₁	-	16,8
			PMDA		-	3	C ₁
6	6,3	16,4					
12	8,5	17,7					
24	7,6	16,4					
36	9,5	-					
20	PEA	103	18	C ₁	3,9	-	
			22		6,0	18,3	
			24		4,4	17,0	
	PEA	189	18	C ₁	3,9	-	
			22		6,0	18,3	
PEA	309	24	C ₁	4,4	17,0		

25

*) EDA = etyleenidiamiini, PDA = propyleenidiamiini, HMDA = heksametyleenidiamiini, PMDA = 1,3-bis-(N-morfoliini)-propani, PEA = polyetyleeniamiini.

**) C_1 = metyyli, C_4 = butyyli, Bz = bentsyyli.

30

Vertailun vuoksi, PEG 6000:n (polyetyleeniglykoli, jonka m.p. on 6000) $\Delta^2 W$ -arvo on 4,9 ja Δ ARD-arvo 8,9.

Patenttivaatimukset

1. Pesuainekoostumus, joka käsittää:

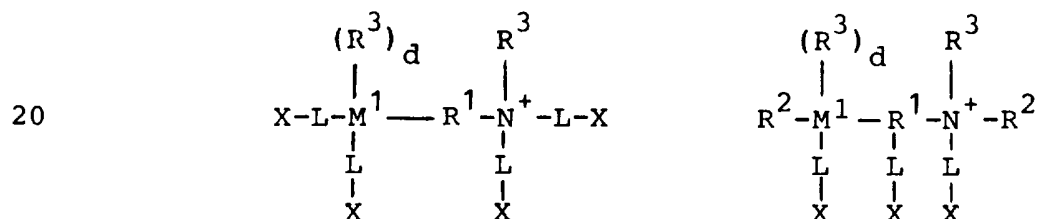
a) noin 1 - noin 75 % painosta ei-ionista, anionista, amfolyyttistä, kahtaisionista, tai kationista pinta-aktiivista pesuainetta tai niiden seosta; t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi aktiivisena komponenttina

b) noin 0,05 - noin 95 % painosta (edullisesti noin 0,1 - noin 10 % painosta) vesiliukoista kationista yhdistettä, jolla on savilikaa poistavia/uudelleensaostumista estäviä ominaisuuksia, valittuna ryhmästä, johon kuuluvat:

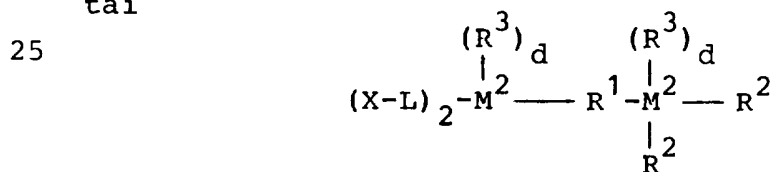
1) etoksyloidut kationiset monoamiinit, joilla on kaava:



2) etoksyloidut kationiset diamiinit, joilla on kaava:

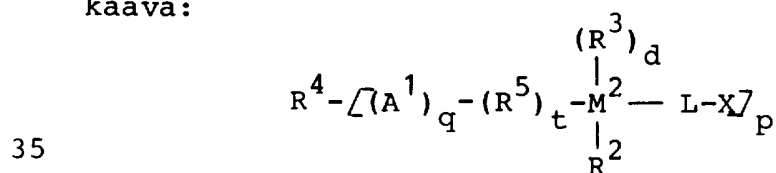


tai



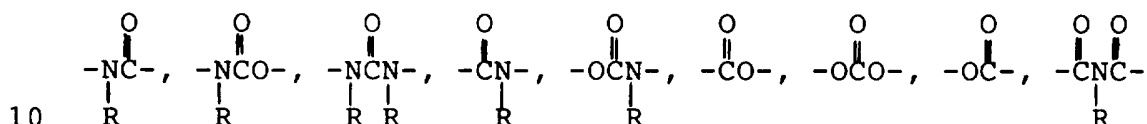
jossa M^1 on N^+ - tai N-ryhmä; kukin M^2 on N^+ - tai N-ryhmä, ja ainakin yksi M^2 on N^+ -ryhmä;

3) etoksyloidut kationiset polyamiinit, joilla on kaava:



4) etoksyloidut kationiset polymeerit, jotka käsittävät polymeerirungon, ainkain 2 M-ryhmää ja ainakin yhden L-X-ryhmän, jossa M on kationinen ryhmä, joka on liittynyt runkoon tai muodostaa osan siitä ja sisältää positiivisesti varautuneen N^+ -keskuksen; ja L sitoo ryhmät M ja X tai sitoo ryhmän X polymeerirunkoon; ja

5) niiden seokset, joissa A^1 on



10 tai -O-; R on H tai C_1 - C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli); R^1 on C_2 - C_{12} -(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni tai alkaryleeni), tai C_2 - C_3 -oksialkyleeniosa, jossa on 2- noin 20 oksialkyleeniyksikköä, sillä edellytyksellä, että ei ole muodostunut O-N-sidoksia; jokainen R^2 on C_1 - C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli) tai osa -L-X, tai kaksi R^2 :a yhdessä muodostavat osan $-(CH_2)_r-A^2-(CH_2)_s-$, jossa A^2 on -O- tai $-CH_2-$, r on 1 tai 2, s on 1 tai 2 ja $r + s$ on 3 tai 4; jokainen R^3 on C_1 - C_8 -(alkyyli tai hydroksialkyyli), bentsyyli, osa -L-X tai kaksi R^3 :a yhdessä tai yksi R^2 ja R^3 yhdessä muodostavat osan $-(CH_2)_r-A^2-(CH_2)_s-$; R^4 on C_3 - C_{12} -(alkyyli, hydroksialkyyli, alkenyyli, aryyli tai alkaryyli), joissa on p substituutiokohtaa; R^5 on C_1 - C_{12} -(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni tai alkaryleeni), tai C_2 - C_3 -oksialkyleeniosa, jossa on 2 - noin 20 oksialkyleeniyksikköä sillä edellytyksellä, että ei ole muodostunut O-O tai O-N-sidoksia; X on ei-ioninen ryhmä valittuna ryhmästä, johon kuuluvat H ja C_1 - C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyliesteri tai -eetteri) ja niiden seokset; L on hydrofiilinen ketju, joka sisältää polyoksialkyleeniosan $-(R^6O)_m(CH_2CH_2O)_n-$, jossa R^6 on C_3 - C_4 -(alkyleeni tai hydroksialkyleeni) ja m ja n ovat sellaisia lukuja, että osa $-(CH_2CH_2O)_n-$ käsittää ainakin noin 50 paino-% mainitusta polyoksialkyleeniosasta; d on 1 kun M^2 on N^+ ja 0 kun M^2 on N; n on ainakin noin 12 mainituille kationisille mono-

amiineille, on ainakin 6 mainituille kationisille diamiineille, ja on ainakin noin 3 mainituille kationisille polyamiineille ja kationisille polymeereille; p on 3-8; q on 1 tai 0; t on 1 tai 0, sillä edellytyksellä, että t on 1 kun q on 1.

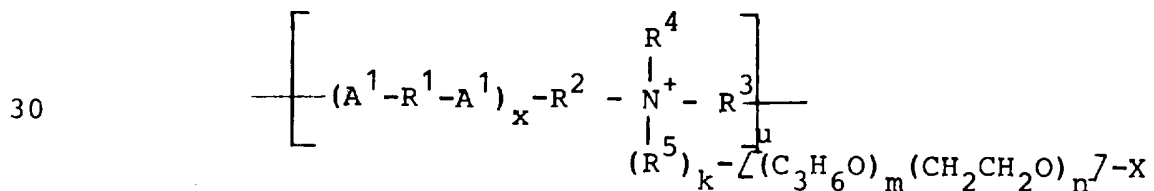
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu kationinen yhdiste b) on etoksyloitu kationinen monoamiini.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu kationinen yhdiste b) on etoksyloitu kationinen diamiini.

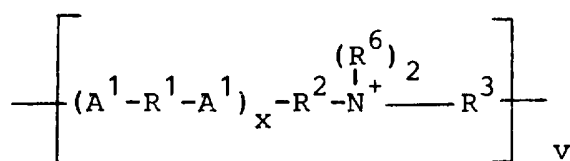
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu kationinen yhdiste b) on etoksyloitu kationinen polymeeri.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kationisessa yhdisteessä b) polymeerirunko on valittu ryhmästä, johon kuuluvat polyuretaanit, polyesterit, polyeetterit, polyamidit, polyimidit, polyakrylaatit, polyakryyliamidit, polyvinyylieetterit, polyalkyleenit, polyalkaryleenit, polyalkyleeni-imiinit, polyvinyliamiinit, polyallyyliamiinit, polydiallyyliamiinit, polyvinyylipyridiinit, polyaminotriatsolit, polyvinyylialkoholi, aminopolyureyleenit ja niiden seokset.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu polymeeri sisältää yksikköjä valittuna kaavan I, II ja III mukaisista ryhmistä:

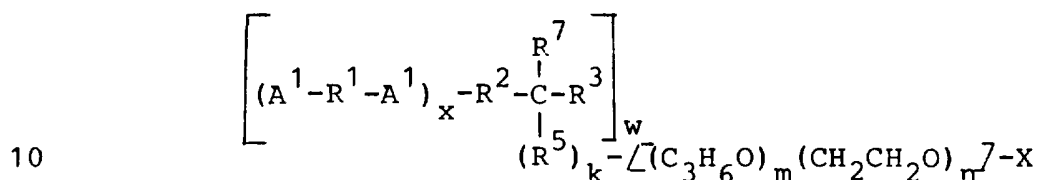


I



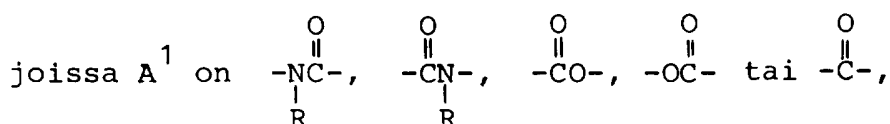
II

5



10

III

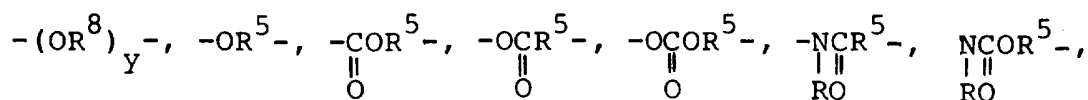


15

x on 0 tai 1; R on H tai C_1-C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli); R^1 on C_2-C_{12} -(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, sykloalkyleeni, aryleeni tai alkaryleeni), tai
 20 C_2-C_3 -oksialkyleeniosa, jossa on 2 - noin 20 oksialkyleeniyksikköä sillä edellytyksellä, että ei ole muodostunut 0-0 tai 0-N-sidoksia A^1 :n kanssa; kun x on 1, R^2 on $-R^5$ - paitsi,

että kun A^1 on $\overset{\overset{O}{||}}{C-}$, tai on $-(OR^8)_y$ tai $-OR^5$ - sillä edellytyksellä, että ei ole muodostunut 0-0 tai 0-N-sidoksia A^1 :n
 25 kanssa, ja R^3 on $-R^5$ paitsi, että kun A^1 on

$\overset{\overset{O}{||}}{C-}$, tai on $-(R^8O)_y$ tai $-R^5O$ - sillä edellytyksellä, että ei ole muodostunut 0-0 tai 0-N-sidoksia A^1 :n kanssa; kun
 30 x on 0, R^2 on

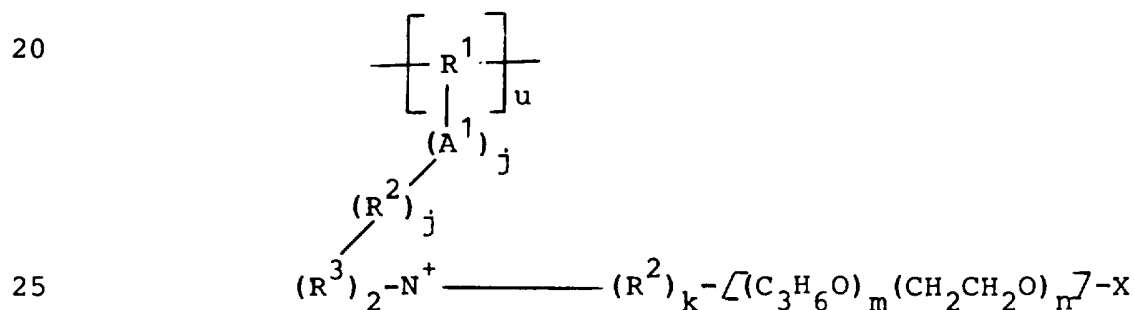


$\overset{\overset{O}{||}}{CNR^5-}$, $\overset{\overset{OR}{||}}{OCNR^5-}$, ja R^3 on $-R^5$; R^4 on C_1-C_4 -(alkyyli tai
 35 $\overset{\overset{OR}{||}}{OR}$

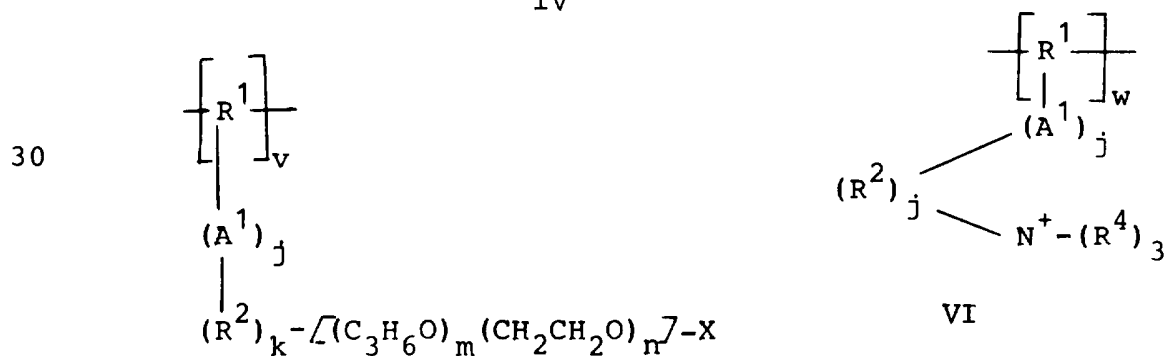
hydroksialkyyli) tai osa $-(R^5)_k \text{--} \text{[(C}_3\text{H}_6\text{O)}_m \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{]}^7\text{--X}$; R^5 on $C_1\text{--}C_{12}$ (alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni, tai alkaryleeni); kukin R^6 on $C_1\text{--}C_4$ (alkyyli tai hydroksialkyyli), tai osa $-(CH_2)_r\text{--}A^2\text{--(CH}_2)_s\text{--}$, jossa A^2 on --O-- tai $\text{--CH}_2\text{--}$; R^7 on H tai R^4 ; R^8 on $C_2\text{--}C_3$ (alkyleeni tai hydroksialkyleeni); X on H,

$\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}^9\text{--}$, R^9 tai niiden seos, jossa R^9 on $C_1\text{--}C_4$ (alkyyli tai hydroksialkyyli); k on 0 tai 1; m ja n ovat sellaisia lukuja että osa $-(CH_2CH_2O)_n\text{--}$ käsittää ainakin noin 85 paino-% osaa osasta $\text{--}[(C_3H_6O)_m \text{(CH}_2CH_2O)_n\text{]}^7\text{--}$; m on 0- noin 5; n on ainakin noin 3; r on 1 tai 2, s on 1 tai 2, ja $r + s$ on 3 tai 4; y on 2- noin 20; luvut u , v ja w ovat sellaisia, että ainakin $2N^+$ -keskusta ja ainakin 2 X-ryhmää on läsnä.

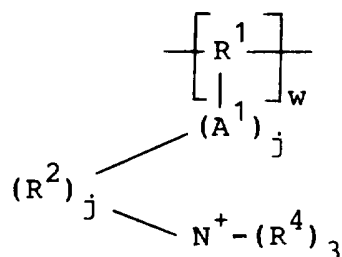
7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, $t\ u\ n\ \text{--}\ n\ e\ t\ t\ u$ siitä, että mainittu polymeeri käsittää yksikköjä valittuna kaavan IV, V ja VI mukaisista ryhmistä:



IV



V



VI

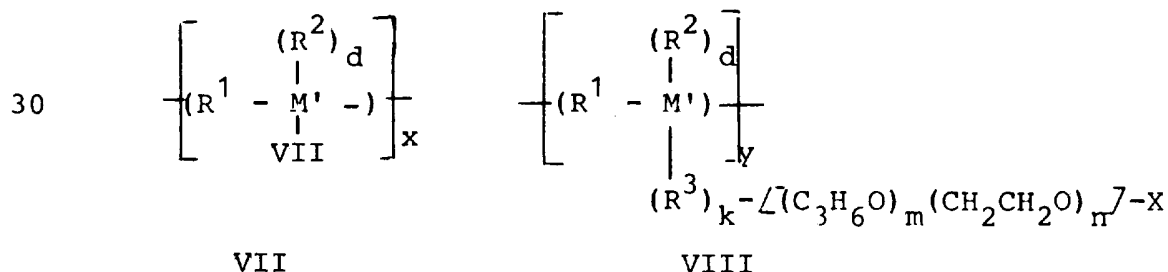
joissa A^1 on $-O-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{NC}}}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{NCO}}}-$, $\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{NC}}}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{CN}}}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{OCN}}}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{OC}}}-$,

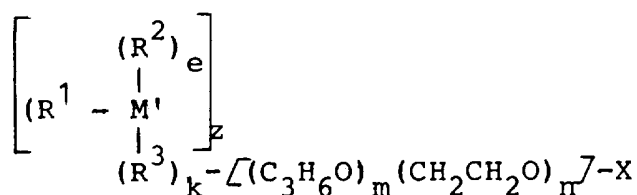
5 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{OCO}}}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{CO}}}-$, tai $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{NCN}}}-$; R on H tai C_1-C_4 -(alkyyli tai hydrok-

sialkyyli); R^1 on C_2-C_{12} -(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni tai alkaryleeni), tai C_2-C_3 -oksialkyleeni; kukin R^2 on C_1-C_{12} -(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni tai alkaryleeni); kukin R^3 on C_1-C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli) tai osa
 10 $-(R^2)_k-\left[(C_3H_6O)_m(CH_2CH_2O)_n\right]-X$, tai yhdessä muodostavat osan $-(CH_2)_r-A^2(CH_2)_s-$, jossa A^2 on $O-$ tai $-CH_2$; jokainen R^4 on C_1-C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli), tai kaksi R^4 :ä yhdessä
 15 muodostavat osan $-(CH_2)_r-A^2-(CH_2)_s-$; X on H,

$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}^5}{\text{CR}}}-$, R^5 tai niiden seos, jossa R^5 on C_1-C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli); j on 1 tai 0; k on 1 tai 0; m ja n ovat
 20 sellaisia lukuja, että osa $-(CH_2CH_2O)_n-$ käsittää ainakin noin 85 paino-% osaa osasta $-\left[(C_3H_6O)_m(CH_2CH_2O)_n\right]-$; m on 0 - noin 5; n on ainakin noin 3; r on 1 tai 2, s on 1 tai 2 ja $r + s$ on 3 tai 4; luvut u, v ja w ovat sellaisia, että ainakin $2N^+$ -keskusta ja ainakin $2X$ -ryhmää on läsnä.

8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, tun -
 25 nettu siitä, että mainittu polymeeri käsittää yksikköjä valittuna kaavan VII, VIII ja IX mukaisista ryhmistä:





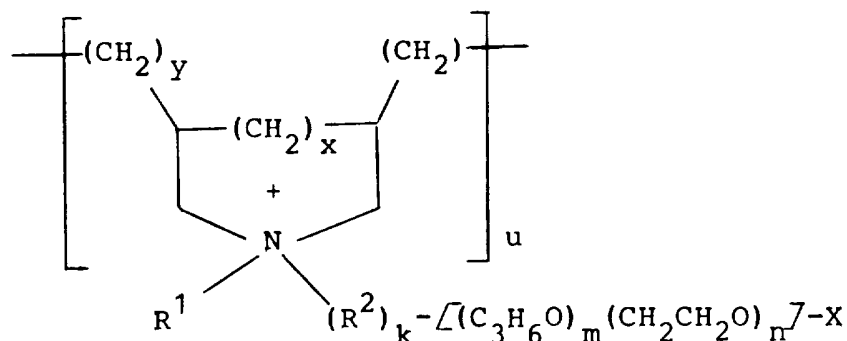
IX

- 5 joissa R^1 on C_2-C_{12} -(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, sykloalkyleeni, aryleeni tai alkaryleeni), tai C_2-C_3 -oksialkyleeniosa, jossa on 2- noin 20 oksialkyleeniyksikköä sillä edellytyksellä, että ei ole muodostunut O-N-sidoksia;
- 10 R^2 on C_1-C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli) tai osa $-(R^3)_k - \left[(C_3H_6O)_m (CH_2CH_2O)_n \right] - X$; R^3 on C_1-C_{12} -(alkyleeni, hydroksialkyleeni, alkenyleeni, aryleeni tai alkaryleeni); M' on N^+ tai N-keskus; X on H, $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{CR^4}$, R^4 tai niiden seos, jossa
- 15 R^4 on C_1-C_4 -(alkyyli tai hydroksialkyyli), d on 1 kun M' on N^+ ja on 0 kun M' on N; e on 2 kun M' on N^+ ja on 1 kun M' on N; k on 1 tai 0; m ja n ovat sellaisia lukuja, että osa $-(CH_2CH_2O)_n$ - käsittää ainakin noin 85 paino-% osaa osasta $-\left[(C_3H_6O)_m (CH_2CH_2O)_n \right] -$; m on 0 - noin 5; n on ainakin 3; luvut x, y ja z ovat sellaisia, että ainakin 2 M' -ryhmää, ainakin $2N^+$ -keskusta ja ainakin $2X$ -ryhmää, on läsnä.

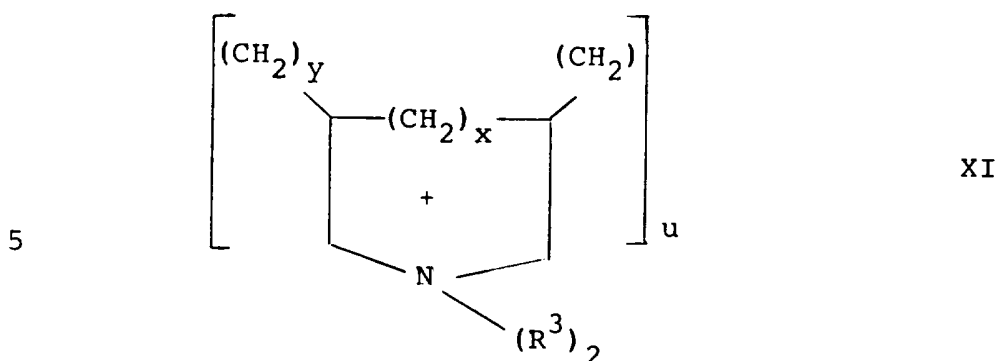
9. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n - n e t t u siitä, että mainittu polymeeri käsittää yksiköitä valittuna kaavan X ja XI mukaisista ryhmistä:

25

30



X



joissa R^1 on $\text{C}_1\text{-C}_4$ -(alkyyli tai hydroksialkyyli), tai osa
 10 $-(\text{R}^2)_k-\text{[(C}_3\text{H}_6\text{O)}_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{]}-\text{X}$; R^2 on $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -(alkyleeni,
 hydroksialkyleeni, alkyleeni, aryleeni tai alkaryleeni);
 kukin R^3 on $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyyli tai hydroksialkyyli, tai muodos-
 tavat yhdessä ryhmän $-(\text{CH}_2)_r\text{-A-(CH}_2)_s-$, jossa A on $-\text{O}-$ tai
 15 CH_2 ; X on H, $-\text{CR}^4$, $-\text{R}^4$ tai niiden seos, jossa R^4 on $\text{C}_1\text{-C}_4$ -
 (alkyyli tai hydroksialkyyli); k on 1 tai 0; m ja n ovat sel-
 laisia lukuja, että osa $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ käsittää ainakin noin
 85 paino-% osaa $\text{[(C}_3\text{H}_6\text{O)}_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{]}-$; m on 0 - noin 5;
 n on ainakin 3; r on 1 tai 2, s on 1 tai 2, ja $r + s$ on 3
 20 tai 4; x on 1 tai 0; y on 1 kun x on 0 ja 0 kun x on 1; lu-
 kujen u ja v ollessa sellaisia, että ainakin 2N^+ -keskusta
 ja ainakin 2 X-ryhmää on läsnä.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukainen koostu-
 mus, t u n n e t t u siitä, että se edelleen käsittää 0 -
 25 noin 80 paino-% pesuaineen muita tehostesuoloja.

Patentkrav

1. Tvättmedelkomposition, som omfattar:

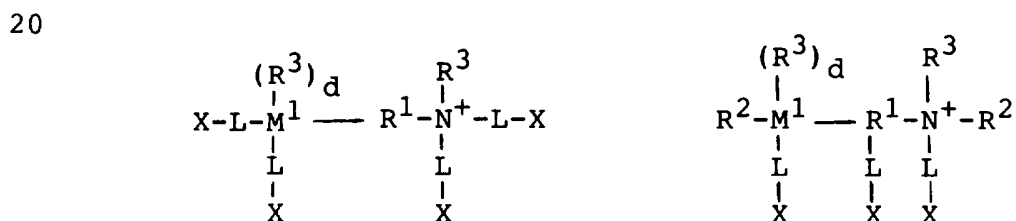
a) cirka 1 - cirka 75 vikt-% av ett icke-joniskt,
 5 anjoniskt, amfolytiskt, zwitterjoniskt eller katjoniskt
 ytaktivt tvättmedel eller en blandning därav, k ä n n e -
 t e c k n a d därav, att den ytterligare som aktiv kompo-
 nent omfattar:

b) cirka 0,05 - cirka 95 vikt-% (företrädesvis cirka
 10 0,1 - 10 vikt-%) av en vattenlöslig katjonisk förening,
 som har lersmuts-avlägsnande/återutfällningshindrande egen-
 skaper och som valts från gruppen bestående av:

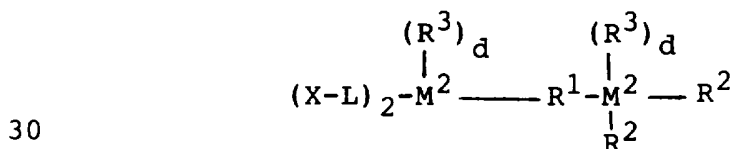
1) etoxilerade, katjoniska monoaminer med formeln:



2) etoxilerade, katjoniska diaminer med formeln:

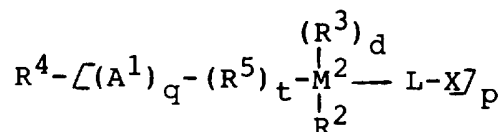


25 eller



vari M^1 är en N^+ - eller N-grupp; varje M^2 är en N^+ - eller
 N-grupp och åtminstone en av M^2 är en N^+ -grupp;

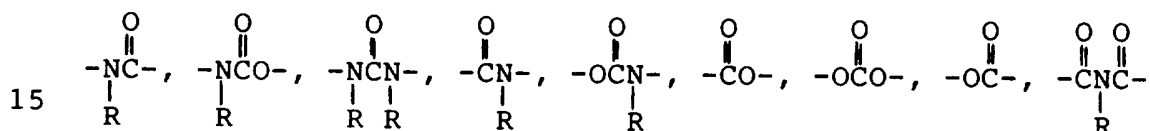
35 3) etoxilerade, katjoniska polyaminer med formeln:



5

4) etoxilerade, katjoniska polymerer, vilka omfattar en polymerstomme, åtminstone 2 M-grupper och åtminstone en L-X-grupp, varvid M är en katjonisk grupp som är bunden vid stommen eller bilda en del av den och innehåller ett positivt laddat N^+ -centrum; och L förenar grupperna M och X eller förenar gruppen X med polymerstommen; och

5) blandningar därav; vari A^1 är:



eller -O-; R är H eller C_1-C_4 -(alkyl eller hydroxialkyl); R^1 är C_2-C_{12} -(alkylen, hydroxialkylen, alkenylen, arylen eller alkarylen), eller en C_2-C_3 -oxialkylendel med 2 till ca 20 oxialkylenenheter, under förutsättning av att inga O-N-bindningar bildats; varje R^2 är C_1-C_4 -(alkyl eller hydroxialkyl), eller delen -L-X, eller två R^2 tillsammans bildar delen $-(CH_2)_r-A^2-(CH_2)_s-$; vari A^2 är -O- eller $-CH_2-$, r är 1 eller 2, s är 1 eller 2 och $r + s$ är 3 eller 4; varje R^3 är C_1-C_8 -(alkyl eller hydroxialkyl), bensyl, delen -L-X, eller två R^3 eller ett R^2 och R^3 tillsammans bildar gruppen $-(CH_2)_r-A^2-(CH_2)_s-$; R^4 är en C_3-C_{12} -(alkyl, hydroxialkyl, alkenyl, aryl eller alkaryl) med p substitutionsställen; R^5 är C_1-C_{12} -(alkylen, hydroxialkylen, alkenylen, arylen eller alkarylen), eller en C_2-C_3 -oxialkylendel med 2 till ca 20 oxialkylenenheter, under förutsättning att inga O-O- eller O-N-bindningar bildats; X är en icke-jonisk grupp, vilken valts bland H och C_1-C_4 -(alkyl- eller hydroxialkylester- eller -eter) och blandningar därav; L är en hydrofil kedja, vilken innehåller polyoxialkylendelen

$-\left[(R^6O)_m (CH_2CH_2O)_n \right]-$, vari R^6 är C_3-C_4 -(alkylen eller hydr-oxialkylen) och m och n är sådana tal, att delen

$-(CH_2CH_2O)_n-$ utgör åtminstone ca 50 vikt-% av nämnda poly-oxialkylendel; d är 1 då M^2 är N^+ och noll då M^2 är N , n är
5 åtminstone cirka 12 för nämnda katjoniska monoaminer, åtminstone cirka 6 för nämnda katjoniska diaminer, och åtminstone cirka 3 för nämnda katjoniska polyaminer och katjoniska polymerer; p är 3-8, q är 1 eller 0; t är 1 eller 0, med villkor att t är 1 då q är 1.

10 2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att nämnda katjoniska förening b) är en etoxilerad, katjonisk monoamin.

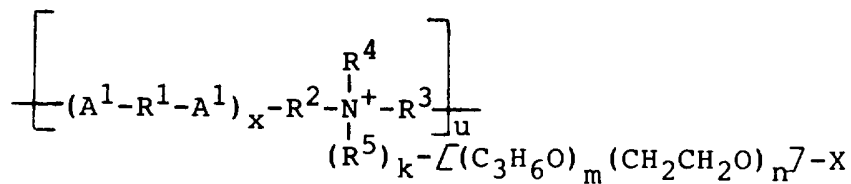
3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att nämnda katjoniska förening b) är
15 en etoxilerad katjonisk diamin.

4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att nämnda katjoniska förening b) är en etoxilerad, katjonisk polymer.

5. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e -
20 t e c k n a d därav, att polymerstommen i den katjoniska föreningen b) valts från gruppen bestående av polyuretaner, polyestrar, polyetrar, polyamider, polyimider, polyakrylat, polyakrylamider, polyvinyletrar, polyalkylener, polyalkarylener, polyalkyleniminer, polyvinylaminer, polyallylaminer,
25 polydiallylaminer, polyvinylpyridiner, polyaminotriazoler, polyvinylalkohol, aminopolyureylener och blandningar därav.

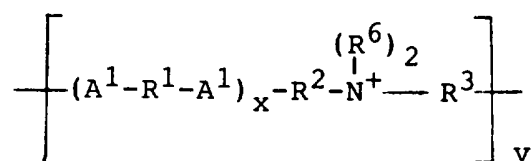
6. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e - t e c k n a d därav, att nämnda polymer omfattar enheter, vilka valts bland grupper med formeln I, II och III:

30



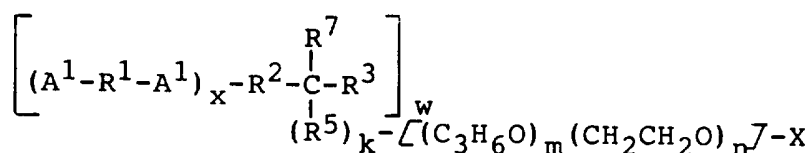
35

I



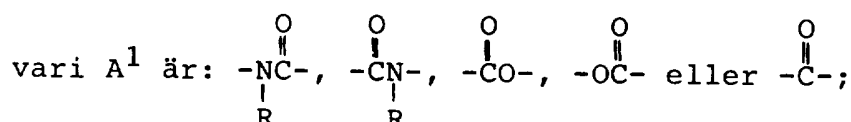
5

II



10

III



15 x är 0 eller 1; R är H eller C_1-C_4 -(alkyl eller hydroxi-alkyl); R^1 är C_2-C_{12} -(alkylen, hydroxialkylen, alkenylen, cykloalkylen, arylen eller alkarylen), eller en C_2-C_3 -oxialkylendel med 2 till ca 20 oxialkylenenheter, med villkor att inga O-O- eller O-N-bindningar bildats med A^1 ; då

20 x är 1, R^2 är $-R^5-$ förutom då A^1 är $\overset{\overset{O}{||}}{C-}$, eller är $-(OR^8)_y-$ eller OR^5- med villkor att inga O-O- eller N-O-bindningar bildats med A^1 , och R^3 är $-R^5-$ förutom då A^1 är

25 $\overset{\overset{O}{||}}{C-}$, eller är $-(R^8O)_y-$ eller $-R^5O-$, med villkor att inga O-O- eller O-N-bindningar bildats med A^1 ; då x är 0, är R^2 lika med

30 $-(OR^8)_y-$, $-OR^5-$, $\overset{\overset{O}{||}}{COR^5-}$, $\overset{\overset{O}{||}}{OCR^5-}$, $\overset{\overset{O}{||}}{OCOR^5-}$, $\overset{\overset{O}{||}}{NCR^5-}$, $\overset{\overset{O}{||}}{NCOR^5-}$,

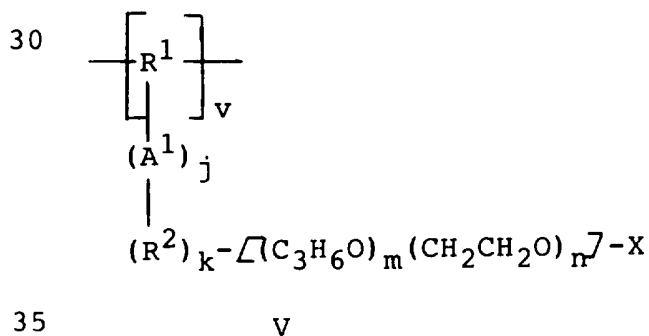
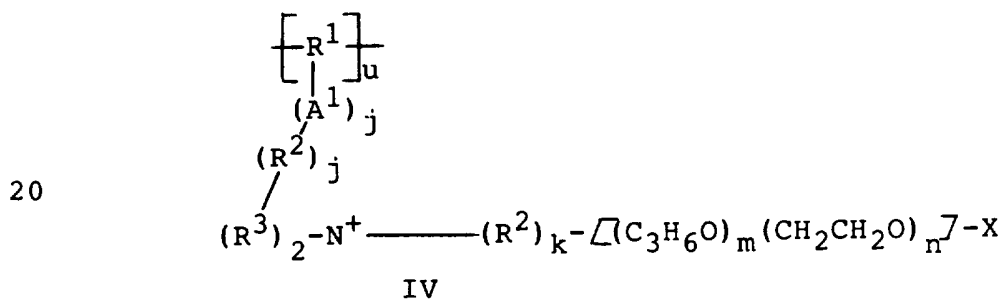
$\overset{\overset{OR}{||}}{CNR^5-}$, $\overset{\overset{OR}{||}}{OCNR^5-}$, och R^3 är $-R^5$; R^4 är C_1-C_4 -(alkyl eller

hydroxialkyl) eller delen $-(R^5)_k - [(C_3H_6O)_m (CH_2CH_2O)_n]^7 - X$;
 35 R^5 är C_1-C_{12} -(alkylen, hydroxialkylen, alkenylen, arylen eller alkarylen); varje R^6 är C_1-C_4 -(alkyl eller hydroxi-

alkyl), eller delen $-(CH_2)_r-A^2-(CH_2)_s-$, vari A^2 är $-O-$ eller $-CH_2-$; R^7 är H eller R^4 ; R^8 är C_2-C_3 -(alkylen eller hydroxialkylen); X är H,

5 $\overset{O}{\parallel} -CR^9$, $-R^9$ eller en blandning därav, varvid R^9 är C_1-C_4 -(alkyl eller hydroxialkyl); k är 0 eller 1; m och n är sådana tal, att delen $-(CH_2CH_2O)_n$ utgör åtminstone cirka 85 vikt-% av $-\lceil(C_3H_6O)_m(CH_2CH_2O)_n\rceil-$; m är 0 till cirka 5; n är åtminstone cirka 3; r är 1 eller 2, s är 1 eller 2, 10 och $r + s$ är 3 eller 4; y är från 2 till cirka 20; talen u, v och w är sådana, att det finns närvarande åtminstone 2 N^+ -centra och åtminstone 2 X-grupper.

7. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att nämnda polymer omfattar enheter,
15 vilka valts bland grupper med formeln IV, V och VI:



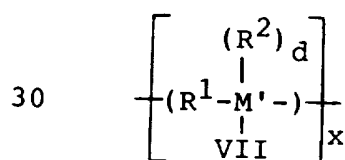
vari A^1 är $-O-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{N}}}\text{C}-$, $-\text{N}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{O}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{N}}}\text{C}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{N}-$, $-\text{O}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{N}-$, $-\text{O}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-$,

5 $-\text{O}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{O}-$, $-\text{O}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-$, eller $-\text{N}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{N}-$; R är H eller $\text{C}_1\text{-C}_4$ -(alkyl eller

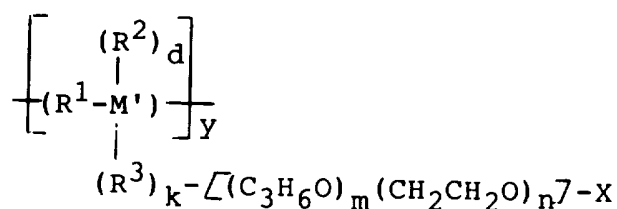
hydroxialkyl); R^1 är $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -(alkylen, hydroxialkylen alkenylen, arylen eller alkarylen) eller $\text{C}_2\text{-C}_3$ -oxialkylen; varje R^2 är $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -(alkylen, hydroxialkylen, alkenylen, arylen eller alkarylen); varje R^3 är $\text{C}_1\text{-C}_4$ -(alkyl eller
10 hydroxialkyl) eller delen $-(\text{R}^2)_k-\text{[(C}_3\text{H}_6\text{O)}_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{]}-\text{X}$, eller bildar tillsammans gruppen $-(\text{CH}_2)_r\text{A}^2-(\text{CH}_2)_s-$; vari A^2 är $-O-$ eller $-\text{CH}_2-$; varje R^4 är $\text{C}_1\text{-C}_4$ -(alkyl eller hydroxialkyl), eller två R^4 tillsammans bildar gruppen $-(\text{CH}_2)_r\text{-A}^2-(\text{CH}_2)_s-$; X är H,

15 $-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{R}^5$, $-\text{R}^5$ eller en blandning därav, varvid R^5 är $\text{C}_1\text{-C}_4$ -(alkyl eller hydroxialkyl); j är 1 eller 0; k är 1 eller 0; m och n är sådana tal, att delen $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ utgör åtminstone ca 85 vikt-% av $-\text{[(C}_3\text{H}_6\text{O)}_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{]}-$; m är
20 0 till cirka 5; n är åtminstone ca 3; r är 1 eller 2, s är 1 eller 2 och $r + s$ är 3 eller 4; talen u, v och w är sådana att det finns närvarande åtminstone 2 N^+ -centra och åtminstone 2 X-grupper.

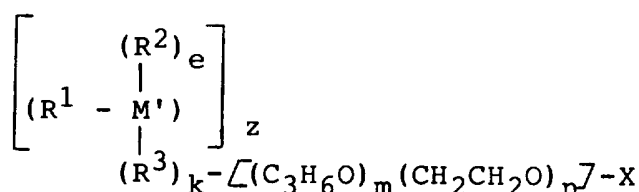
8. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e -
25 t e c k n a d därav, att nämnda polymer omfattar enheter, vilka valts bland grupper med formeln VII, VIII och IX:



VII



VIII



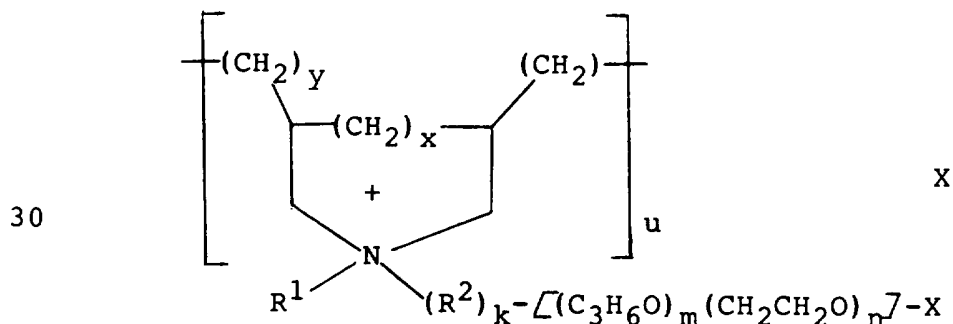
5

IX

- vari R^1 är C_2 - C_{12} -(alkylen, hydroxialkylen, alkenylen, cykloalkylen, arylen eller alkarylen) eller en C_2 - C_3 -oxi-alkylendel med 2 - cirka 20 oxialkylenenheter, med villkor att inga O-N-bindningar bildats; R^2 är C_1 - C_4 -(alkyl eller hydroxialkyl), eller delen $-(R^3)_k - \left[(C_3H_6O)_m (CH_2CH_2O)_n \right] - X$;
 10 R^3 är C_1 - C_{12} -(alkylen, hydroxialkylen, alkenylen, arylen eller alkarylen); M' är ett N^+ - eller N-centrum; X är H, $-CR^4$, $-R^4$ eller en blandning därav; varvid R^4 är C_1 - C_4 -
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 15 (alkyl eller hydroxialkyl); d är 1 då M' är N^+ och är 0 då M' är N; e är 2 då M' är N^+ och är 1 då M' är N; k är 1 eller 0; m och n är sådana tal att delen $-(CH_2CH_2O)_n -$ utgör åtminstone cirka 85 vikt-% av $-\left[(C_3H_6O)_m (CH_2CH_2O)_n \right] -$; m är 0 - cirka 5; n är åtminstone 3; talen x , y och z är
 20 sådana att det finns närvarande åtminstone 2 M' -grupper, åtminstone 2 N^+ -centra och åtminstone 2 X-grupper.

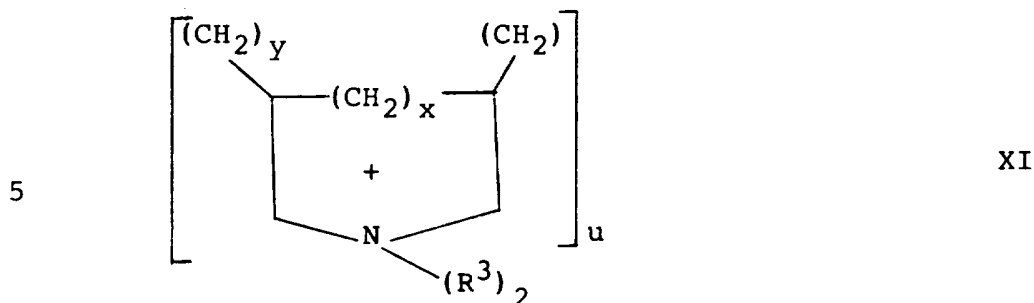
9. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e -
 t e c k n a t därav, att nämnda polymer omfattar enheter,
 vilka valts bland grupper med formeln X och XI:

25



30

35



vari R^1 är $\text{C}_1\text{-C}_4$ -(alkyl eller hydroxialkyl), eller delen
 10 $-(\text{R}^2)_k\text{-}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n]\text{-X}$; R^2 är $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -(alkylen, hydr-
 oxialkylen, alkenylen, arylen eller alkarylen); varje R^3 är
 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -(alkyl eller hydroxialkyl) eller de bildar tillsam-
 mans gruppen $-(\text{CH}_2)_r\text{-A-(CH}_2)_s\text{-}$, vari A är $-\text{O}-$ eller $-\text{CH}_2\text{-}$;
 X är H, $-\text{CR}^4$, $-\text{R}_4$ eller en blandning därav, varvid R^4 är
 15 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array}$

$\text{C}_1\text{-C}_4$ -(alkyl eller hydroxialkyl); k är 1 eller 0; m och n
 är sådana tal att delen $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-}$ utgör åtminstone ca
 85 % per vikt av delen $[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n]\text{-}$; m är 0 -
 cirka 5; n är åtminstone 3; r är 1 eller 2, s är 1 eller 2
 20 och $r + s$ är 3 eller 4; x är 1 eller 0; y är 1 då x är 0
 och 0 då x är 1; talen u och v är sådana att det finns när-
 varande åtminstone 2 N^+ -centra och åtminstone 2 X-grupper.

10. Komposition enligt något av patentkraven 1-9,
 k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare omfat-
 25 tar från 0 till cirka 80 vikt-% av andra stödsbanser
 för tvättmedel.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Norja-Norge(N0) 136 759
 (C 11 D 1/62).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB)
 1 084 134 (C 07 c 93/04). USA(US) 3 123 641 (260-567.6), 3 206 462
 (260-256.4), 3 668 136 (C 11 d 9/46).