



C (45) Patentti myönnetty -- Patent beviljats
Patent meddelat 10 05 1990
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 11D 1/83 // C 11D 1/06

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning 851384
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 04.04.85
(24) Alkupäivä - Löpdag 04.04.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 10.10.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.01.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet
09.04.84 US 597948

(71) Hakija - Sökande

1. Colgate-Palmolive Company, 300 Park Avenue, New York, N.Y., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Broze, Guy, Rue Claskin, 32, Grace Hollogne, Belgium, (BE)
2. Bastin, Danielle, Rue de la Hayoulee 14, Soumagne, Belgium, (BE)
3. Laitem, Leopold, Rue de Merdorp, 2, Orp-Jauche, Belgium, (BE)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Nestemäinen pyykinpesuainekoostumus
Vätskeformig tvättmedelskomposition

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 49834 (C 11 D 1/83), SE B 440027 (C 11 D 1/06), US A 3594409
(C 07 c 69/40), US A 4306997 (A 61 K 7/50), US A 3741911 (C 11 d 1/06),
US A 4264457 (D 06 M 13/32),
Chemical Abstracts, vol. 98, 1983, 217671c, JP 57-202391

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Nestemäinen pesuainekoostumus pesulaitoksia varten, mikä on koostunut tehostesuolasuspensiosta nestemäisessä ionittomassa pinta-aktiivisessa aineessa. Dispensibiliteetin parantamiseksi automaattisissa pesukoneissa, koostumus sisältää myös ionittoman pinta-aktiivisen aineen, jota on modifioitu niin, että sen vapaa OH-ryhmä on muutettu osaksi, jolla on COOH-ryhmä, esimerkiksi reaktiolla meripihkahappoanhydridin kanssa.

Vätskeformig tvättmedelskomposition för tvättinrättningar, omfattande en suspension av ett buildersalt i ett vätskeformigt nonjoniskt ytaktivt material. För förbättring av dispensibiliteten i automatiska tvättmaskiner innehåller kompositionen även ett nonjonogent ytaktivt material, som är modifierat, så att en fri OH-grupp däri omvandlats till en grupp med en COOH-grupp, t.ex. genom reaktion med succinsyraanhydrid.

Nestemäinen pyykinpesuainekoostumus

Tämä keksintö liittyy nestemäisiin pesuainekoostumuksiin.

Nestemäiset vedettömät pesuainekoostumukset pesulaitoksia varten ovat tekniikassa hyvin tunnettuja. Esimerkiksi tämän tyyppiset koostumukset voivat käsittää nestemäisen ionittoman pinta-aktiivisen aineen mihin on dispergoituneena tehosteainehiukkasia, kuten on esitetty esim. US-patenteissa 4 316 812, 3 630 929, 4 264 466 ja GB-patenteissa 1 205 711 ja 1 270 040.

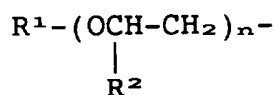
Eurooppalaisten kotikäyttöautomaattipesukoneiden tavallisessa käytössä käyttäjä laittaa pesuainekoostumuksen koneen jakeluyksikössä kylmän vesisuihkun alaiseksi sen kuljettamiseksi päärungon pesuliuoksiin. Talvisin, kun pesuainekoostumus ja jakeluyksikköön syötettävä vesi ovat kylmiä, voi esiintyä ongelmia siinä, ettei hieman pesuainekoostumusta täysin huuhtoudu pois jakeluyksiköstä koneen käynnin aikana, ja näin muodostuu pesuainekoostumusvarasto toistuvien pesukierrosten yhteydessä, joten voi tulla tarpeelliseksi käyttäjän huuhdella liuotusyksikköä kuumalla vedellä.

Eräs syy tähän ongelmaan liittyy ionittoman pinta-aktiivisen aineen käyttäytymiseen kun se sekoitetaan kylmään veteen. Sen viskositeetti nousee merkittävästi ja muodostuu geeli. Seurauksena on, ettei pesuainekoostumus virtaa helposti tai täysin jakeluyksiköstä.

Nyt on havaittu, että virtausta jakeluyksiköstä voidaan huomattavasti parantaa lisäämällä nestemäiseen pesuainekoostumukseen ioniton pinta-aktiivinen aine, jota on modifioitu muuttamalla sen vapaa hydroksyyli-ryhmä osaksi, jolla on vapaa karboksyyli-ryhmä. Tällainen yhdiste voidaan muodostaa, esimerkiksi, ionittoman pinta-aktiivisen aineen ja polykarboksyylihapon anhydridin, kuten sukkiinihappoanhydridin välisellä reaktiolla,

jolloin muodostuu polykarboksyylihapon osaesteri. Syntynyt hapan yhdiste reagoi pesukylvyssä pesuainekoostumuksen alkalisuuteen ja toimii tehokkaana anionisena pinta-aktiivisena aineena.

Keksintö koskee näin ollen olennaisesti vedetöntä, nestemäistä pesuainekoostumusta pesuloita varten, joka koostuu suspensiosta, jossa on rakenneainesuolaa nestemäisessä ionittomassa pinta-aktiivisessä aineessa, jolle koostumukselle on tunnusomaista, että koostumus lisäksi sisältää a) polyeetterikarboksyylihapon, jossa polyeetteriryhmä on kiinnittynyt esterisidoksen välityksellä karboksyyliinryhmään, jolla polyeetteriryhmällä on kaava



jossa R^2 on vety tai metyyli, R^1 on alkyylifenyyli tai alkyyli ja n on ainakin 3, tai b) yhdisteen, joka on ioniton pinta-aktiivinen aine, jossa yksi vetyatomi on korvattu vapaan $-COOH:n$ sisältävällä ryhmällä, ja että koostumus sisältää sellaisen määrän aineosaa a) tai b), joka kykenee alentamaan sitä lämpötilaa, jossa mainittu nestemäinen ioniton pinta-aktiivinen aine muodostaa geelin veden kanssa, sekä että aineosan a) tai b) osuus on noin 0,5-10 paino-osaa $-COOH:a$ 100 paino-osaa kohden aineosan a) tai b) ja nestemäisen ionittoman pinta-aktiivisen aineen seosta.

Keksintöä kuvaillaan edelleen seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

400 g ionitonta pinta-aktiivista ainetta, joka on $C_{13}-C_{15}$ -alkanoli, joka on alkoksyloitu antamaan 6-etyleenioksidi- ja 3-propyleenioksidiyksikköä per alkanoliyksikkö, sekoitetaan 32 g:n sukkiinihappoanhydridiä kanssa ja lämmitetään

7 tuntia 100°C:ssa. Seos jäädytetään ja suodatetaan reagoimattoman sukkiinihappoanhydridimateriaalin poistamiseksi. Infrapuna-analyysin perusteella noin puolet ionittomasta pinta-aktiivisesta aineesta on muuttunut sen happameksi puoliesteriksi. Tuotteen viskositeetit ja geelilämpötilat verrattuna ei-modifioituun ionittomaan pinta-aktiiviseen aineeseen on annettu alla:

	Tuote	Ei-modifioitu ioniton pinta- aktiivinen <u>aine</u>
Viskositeetti 20°C:ssa	138 cps	60 cps
Geelilämpötila (40/60 seoksen veden kanssa eli seos sisältää 60 % vettä)	7°C	20°C
40/60 seoksen veden kanssa viskositeetti		
25°C:ssa	60 cps	189 cps
20°C:ssa	100 cps	445 cps

On nähtävissä, että vaikka tuotteella (joka, kuten aikaisemmin on todettu, on yhtä suurien osien seos ei-modifioitua ionitonta pinta-aktiivista ainetta ja sen hapanta puoliesteriä) on korkeampi viskositeetti kuin ei-modifioidulla pinta-aktiivisellä aineella, sen viskositeetti veteen liunneena on huomattavasti matalampi, kuten on sen geelilämpötilakin.

Esimerkki 2

522 g ionitonta pinta-aktiivista ainetta (Dobanol 25-7:ää, mikä on C₁₂-C₁₅-alkanolin etoksyloinnin tuote, jolla on noin 7 etyleenioksidiyksikköä per alkanolimolekyyli) sekoitetaan 100 g:n sukkiinihappoanhydridiä ja 0,1 g:n pyridiiniä (mikä toimii tässä esteröintikatalysaattorina) kanssa ja lämmitetään 2 tuntia 60°C:ssa, jäädytetään ja suodatetaan reagoimattoman sukkiinimateriaalin poistamiseksi. Infrapuna-analyysin perusteella käytännöllisesti katsoen kaikki vapaat pinta-aktiivisen aineen hydroksyytit ovat reagoineet.

Muita esteröintikatalysaattoreita, kuten alkalimetallialkoksidia (esim. natriummetoksidia), voidaan käyttää pyridiinin kanssa seoksena tai sen sijasta.

Esimerkki 3

Esimerkin 2 mukaan käyttäen 1000 g Dobanol 9165:tä (C₉-C₁₁-alkanolin etoksyloinnin tuote, jolla on noin 5 etyleenioksidiyksikköä per alkanolimolekyyli) ja 265 g sukkiinihappoanhydridiä.

Esimerkki 4

Nestemäinen vedetön pyykinpesuaine pesulaitoksia varten on muodostettu seuraavista aineosista, määritetyillä osuuksilla.

35 % ionitonta pinta-aktiivista ainetta käsittäen yhtäsuurien osien seoksen:

(a) suhteellisen vesiliukoista ionitonta pinta-aktiivista ainetta, joka muodostaa geelin sekoittuessaan veteen 25°C:ssa, erityisesti C₁₃-C₁₅-alkanolia, joka on alkoksyloitu antamaan 10-etyleenioksidi- ja 5-propyleenioksidiyksikköä per alkanoliyksikkö ja

(b) vähemmän vesiliukoista ionitonta pinta-aktiivista ainetta, erityisesti C₁₃-C₁₅-alkanolia, joka on alkoksyloitu antamaan 4-etyleenioksidi- ja 7-propyleenioksidiyksikköä per alkanoliyksikkö.

12 % esimerkin 3 mukaista tuotetta.

31,2 % natriumtripolyfosfaattia.

9 % natriumperboraattimonohydraattia.

4,5 % tetra-asetyylietyleenidiamiinia; joka on aktivaattori natriumperboraatille.

4 % noin yhtä monen metakryylihapo- ja maleiinihapoanhydridimoolin välistä kopolymeeriä, täysin neutraloituna muodostaakseen sen natriumsuolan (Sokalan CP5); tämä toimii kerrostumisen estäjänä (dikalsiumfosfaatin muodostumisesta).

1 % dietyleenitriamiinipentametyleenifosforihapon (DTPMP) natriumsuolaa.

1 % proteolyyttistä entsyymipuuroa (slurry) (ionittomassa pintaaktiivisessa aineessa) (Esperase).

1 % natriumkarboksimeetyyliselluloosan ja hydroksimeetyyliselluloosan seosta (antiredepositioaine) (Relatin DM 4096).

0,5 % hajustetta.

0,5 % optista kirkastetta (stilbene 4-tyyppiä).

0,3 % fosforihapon ja C_{16} - C_{18} -alkanolin välistä osittaisesteriä (Empiphos 5632, jossa on noin 1/3 monoesteriä ja 2/3 diesteriä).

Aineosat sekoitetaan keskenään, fosforiesteri ja sitten natriumtripolyfosfaatti lisättyinä mieluiten viimeiseksi, ja syötetään kolloidimyllyn läpi kiinteiden materiaalien partikkelikoon pienentämiseksi vähempään kuin 100 mikronia (esim. noin 40 mikroniin). Seosta jauhetaan sen jälkeen suspendoitujen kiinteiden partikkelien koon pienentämiseksi vähempään kuin 10 mikronia (esim. rajoihin 2-10 mikronia ja vähemmän kuin 10 % kiinteistä on yli noin 10 mikronin partikkelikoon).

Aineosat ja olosuhteet ovat niin valitut, että sitoutumattoman veden kokonaismäärä koostumuksessa on vähemmän kuin 2 %, mieluiten vähemmän kuin 1 %, kuten noin 1/2 % tai vähemmän.

Seoksella on korkea viskositeetti, mutta se dispendoituu helposti kylmään veteen automaattipesukoneissa. Sen ominaispaino on noin 1,25. Sillä saadaan loistavia pesutuloksia käytettäessä

annostusta noin 100 grammaa pesupanosta kohti (verrattuna 170 grammaan pesupanosta kohti tavallisilla pesulaitospyykinpesuainepulvereilla) konventionaalisissa eurooppalaisissa kotipyykinpesukoneissa (jotka käyttävät noin 20 litraa vettä pesukylpyyn).

Edellä olevissa esimerkeissä on karboksyylihappo-osa liitetyneenä ionittoman pinta-aktiivisen aineen jäännökseen karboksyyliesterisidoksella. Sukkiinihappo-osan sijasta voidaan käyttää muita polykarboksyylihappo-osia, esim. maleiini, glutariini, maloni, ftaali, sitruuna jne. Siten karboksyylihappolla voi olla kaava $R-O-ZCOOH$, jossa R on ionittoman pinta-aktiivisen aineen jäännös (terminaalisen OH:n poistamisella) ja Z on 1-10 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä, joka on liittynyt kaavassa olevaan happeen

karbonyyliryhmän $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ välityksellä.

Eräässä toisessa keksinnön mukaisessa sovellutuksessa karboksyylihappo voidaan valmistaa polyeetteristä, joka ei ole ioniton pinta-aktiivinen aine, esim. se voidaan valmistaa reaktiolla polyalkoksiyhdisteen kanssa, kuten polyetyleeniglykolin tai sen monoesterin tai monoetterin kanssa, jolla ei ole ionittomille pinta-aktiivisille aineille tyyppillistä pitkää alkyyliketjua. Siten, polyeetterikarboksyylihappolla voi olla kaava $R^1-(OCH-CH_2)_n-O-Z-COOH$, jossa R^2



on vety tai metyyli, R^1 on alkyylifenyyli tai alkyyli, n on ainakin 3, kuten 5-25, ja Z tarkoittaa samaa kuin edellä.

R^2 voi olla korkeampi alkyyli tai alempi alkyyli (esim. metyyli, etyyli, propyyli, butyyli). Pesuainekoostumuksessa on hapan polyeetteriyhdiste mieluiten mukana liuoksena ionittomassa pinta-aktiivisessä aineessa.

Käytetty karboksyyli voi myös olla polyalkoksikarboksylaatti tai N-asyylisarkosinaatti, kuten on esitetty ja lueteltu

teoksessa Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Edition, Vol. 22 (1983), sivuilla 348-349.

Kuten tunnettua, ionittomat synteettiset orgaaniset pesuaineet ovat tunnistettavissa orgaanisesta hydrofobisesta ja orgaanisesta hydrofiilisestä ryhmästä, ja ovat tyypillisesti valmistettuja orgaanisen alifaattisen tai aromaattisen hydrofobisen alkyyliryhmän ja etyleenioksidin (luonteeltaan hydrofiilinen) välisellä kondensaatiolla. Käytännöllisesti katsoen mikä tahansa hydrofobinen yhdiste, jolla on karboksi-, hydroksi-, amido- tai aminoryhmä, jonka vapaa vety on liittynyt tyyppiin, voidaan kondensoida etyleenioksidin tai sen polyhydraatituotteen, polyetyleeniglykolin, kanssa ionittoman pesuaineen muodostamiseksi. Hydrofiilisen tai polyoksietyleeniketjun pituutta voidaan helposti säätää, jotta saavutettaisiin haluttu tasapaino hydrofobisten ja hydrofiilisten ryhmien välillä. Tyypillisiä sopivia ionittomia pinta-aktiivisia aineita on mainittu US-patenteissa 4 316 812 ja 3 630 929, kuten myös ne, jotka on esitetty ja lueteltu ionittomien pinta-aktiivisten aineiden tarkastelussa teoksessa Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd Edition, Vol. 22 (1983), sivuilla 360-379.

Koostumukset sisältävät mielellään hienoja pesuainetehoste-ainehiukkasia dispergoituneena ionittomaan pinta-aktiiviseen aineeseen. Käyttökelpoisten perusaineiden joukkoon kuuluvat epäorgaaniset ja orgaaniset perusainesuolat, kuten fosfaatit, karbonaatit, silikaatit, fosfonaatit, polyhydrok-sisulfonaatit, polykarboksylaattit ja niiden kaltaiset aineet. Tyypillisiä sopivia perusaineita on mainittu US-patenteissa 4 316 812, 4 264 466 ja 3 630 929.

Koska, kuten on mainittu esimerkissä 4, tämän keksinnön mukaisia koostumuksia voidaan käyttää suhteellisen matalina annoksina, on toivottavaa varustaa mikä tahansa fosfaattiperusaine (kuten natriumtripolyfosfaatti) ylimääräisellä perusaineella, kuten polymeerisellä karboksyylihapolla, jolla on korkea kalsiumin sitomiskyky, rajoissa esimerkiksi

noin 1-10 % koostumuksen määrystä, estämään kerrostumista, mikä voisi muuten aiheutua liukenemattoman kalsiumfosfaatin muodostumisesta. Tällaiset ylimääräiset perusaineet ovat tekniikassa hyvin tunnettuja.

Koostumus mielellään sisältää peroksidivalkaisuaineen. Tämä voi olla peroksidiyhdiste, kuten alkalimetalliperboraatti, perkarbonaatti tai perfosfaatti; erityisen sopiva aine on natriumperboraattimonohydraatti. Peroksidiyhdistettä käytetään mieluiten seoksena aktivaattorinsa kanssa. Sopivia aktivaattoreita on mainittu US-patentissa 4 264 466 tai kappaleessa 1 US-patentissa 4 430 244. Polyasyloidut yhdisteet ovat suositeltavia aktivaattoreita; näiden joukossa yhdisteet kuten tetra-asetyylietyleenidiamiini ("TAED") ja penta-asetyyli-glukoosi ovat erityisen suositeltavia.

Yleensä aktivaattori toimii peroksidiyhdisteen kanssa muodostaen peroksihappovalkaisuaineen pesuvedessä. On suotavaa lisätä sekvestrointiainetta, jolla on korkea kompleksointikyky estämään mikä tahansa ei-toivottu reaktio tällaisen peroksihapon ja vetyperoksidin välillä pesuliuoksessa metalli-ionien läsnäollessa. Tällainen sekvestrointiaine on orgaaninen yhdiste, joka pystyy muodostamaan kompleksin Cu^{2+} -ionien kanssa siten, että stabiliteettivakio (pK) kompleksaatiolle on 6 tai enemmän 25°C :ssa, vedessä, jonka ionivahvuus on 0,1 mol/litra, pK määritettynä konventionaalisesti kaavalla: $\text{pK} = -\log K$, jossa K on tasapainovakio. Siten esimerkiksi, pK-arvot kupari-ionin kompleksaatiolle NTA:n ja EDTA:n kanssa mainituissa olosuhteissa ovat 12,7 ja 18,8 vastaavasti. Sopiviin sekvestrointiaineisiin kuuluu nitrilotriasetaatihapon (NTA), etyleenidiamiinitetra-asetaatihapon (EDTA), dietyleenitriamiinipenta-asetaatihapon (DETPA), dietyleenitriamiinipentametyleenifosforihapon (DTPMP), ja etyleenidiamiinitetrametyleenifosforihapon (EDITEMPA) natriumsuolat.

Muita ainesosia, joita voidaan sisällyttää koostumukseen, ovat entsyymit (esim. proteaasit, amylaasit tai lipaasit

tai niiden seokset), optiset kirkasteet, antiredepositioaineet, väriaineet (esim. pigmentit ja värit) jne.

Koostumus voi myös sisältää epäorgaanista liukenematonta sakeutusainetta tai hyvin suuren pinta-alan omaavaa dispergointiainetta, kuten hienojakoista silikaa, jolla on äärimmäisen pieni partikkelikoko (esim. 5-100 millimikronia halkaisijaltaan; myydään nimellä Aerosil) tai muita suuren huokostilavuuden omaavia epäorgaanisia kantaja-aineita, joita on mainittu US-patentissa 3 630 929, 0,1-10 %:n osuuksina, esim. 1-5 %. On kuitenkin toivottavaa, että koostumukset, jotka muodostavat peroksihappoja pesukylvyssä (esim. peroksidiyhdisteen ja sen aktivaattorin sisältävät koostumukset), ovat käytännöllisesti katsoen vapaita tällaisista yhdisteistä ja muista silikaateista; on havaittu, esimerkiksi, että silika ja silikaatit osallistuvat ei-toivottuun peroksihapon hajoamiseen.

Keksinnön suositeltavassa muodossa nestemäisen ionittoman pinta-aktiivisen aineen ja kiinteiden ainesosien seos jauheetaan hienommin myllyssä, jossa kiinteiden ainesosien partikkelikoko pienennetään alle noin 10 mikronin, esim. keskimäärin 2-10 mikronin partikkelikokoon tai jopa pienemmäksi (esim. 1 mikroniin). Koostumuksien, joiden dispergoituneiden partikkelien koko on näin pieni, stabiliteetti erottumista tai saostumista vastaan varastoitaessa on parempi. On havaittu, että hapan polyeetteriyhdiste voi pienentää tällaisten dispersioiden juoksevuusjännitystä (yield stress), auttaen niiden dispergoitumista ilman vastaavaa saostumisstabiliteetin huonontumista.

Seos voi sisältää anti-saostumisainesosia kuten korkeamman alkoholin ja fosforihapon osittaisesterin, jota on pieniä määriä kuten vähemmän kuin 1 %, esim. alle 1/2 %, jauhannan aikana. Muitakin fosfaattiesterin pinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää kuten niitä, jotka on esitetty ja lueteltu teoksessa Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Edition, Vol. 22 (1983) sivuilla 359-361.

Jauhantaprosessin aikana on suotavaa, että kiinteiden ainesosien osuus on tarpeeksi korkea (esim. ainakin noin 40 % kuten noin 50 %), jotta kiinteät partikkelit ovat kosketuksissa keskenään eivätkä ole sanottavammin nestemäisen ionittoman pinta-aktiivisen aineen suojaamina toisiltaan. Myllyt, jotka käyttävät jauhantapalloja (pallomyllyt) tai vastaavia liikkuvia jauhantaelementtejä, ovat antaneet hyviä tuloksia. Siten voidaan käyttää laboratorion panoshienonninta varustettuna 8 mm:n halkaisijaltaan olevilla steatiitti-jauhantapalloilla. Suurempi mittakaavaiseen työhön voidaan käyttää jatkuvatoimista myllyä, missä on 1 mm tai 1,5 mm halkaisijaltaan olevat jauhantapallot, jotka toimivat erittäin pienessä rakosessa rungon ja suhteellisen korkeanopeuksisen roottorin välissä (esim. CoBall-mylly); käytettäessä tällaista myllyä, on toivottavaa syöttää ionittoman pinta-aktiivisen aineen ja kiinteiden välinen seos ensin myllyn läpi, joka ei jauha niin hienoksi (esim. kolloidimylly) vaan pienentää partikkelikoon vähempään kuin 100 mikronia (esim. noin 40 mikroniin) ennen jauhantaa jatkuvatoimisessa pallomyllyssä alle keskimäärin 10 mikronin partikkelikokoon halkaisijaltaan.

Keksinnön mukaisissa koostumuksissa ovat tyypilliset ainesosien suhteet seuraavat:

Suspendoitua pesuaineperusainetta, rajoissa noin 10-60 % kuten noin 20-50 %, esim. noin 25-40 %.

Ionittoman pinta-aktiivisen aineen ja liunneen karboksyylihapo-antigeeliytymisyhdisteen käsittävää nestefaasia, rajoissa noin

30-70 %, kuten noin 40-60 %, tämä faasi voi myös sisältää liuottimen kuten glykolia, esim. polyetyleeniglykolia (esim. "PEG 400") tai heksyleeniglykolia.

Karboksyylihappo-antigeeliytymisyhdistettä määrän, joka antaa rajoissa noin 0,5-10 osaa (esim. noin 1-6 osaa, kuten noin 2-5 osaa) -COOH:a per 100 osaa tällaisen happoyhdisteen ja ionittoman pinta-aktiivisen aineen seosta. (Esimerkissä 4 on noin 3 osaa COOH:a per 100 osaa tällaista seosta.) Tyypillisesti karboksyylihappoyhdisteen määrä on rajoissa noin 0,01-1 osaa per osa ionitonta pinta-aktiivista ainetta, kuten noin 0,05-0,6 osaa, esim. noin 0,2-0,5 osaa.

Peroksidiyhdistettä (kuten natriumperboraattimonohydraattia) rajoissa noin 2-15 %, kuten noin 4-10 %.

Aktivaattoria rajoissa 1-8 %, kuten noin 3-6 %.

Sekvestrointiainetta, jolla on korkea kompleksointikyky, rajoissa noin 1/4-3 %, kuten noin 1/2-2 %.

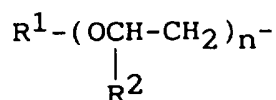
Tässä selityksessä kaikki osuudet on annettu painoprosenteina ellei toisin ole mainittu. Esimerkeissä on käytetty atmosfääristä painetta ellei toisin ole mainittu.

On ymmärrettävä, että edellä esitetyt yksityiskohtaiset kuvaukset on annattu pelkästään asian selventämiseksi ja että muunnelmia voidaan niistä tehdä poikkeamatta keksinnön piiristä.

Patenttivaatimukset

1. Olennaisesti vedetön, nestemäinen pesuainekoostumus pesuloita varten, joka koostuu suspensiosta, jossa on rakenneainesuolaa nestemäisessä ionittomassa pinta-aktiivisessa aineessa, **tunnettu** siitä, että koostumus lisäksi sisältää

a) polyeetterikarboksyylihapon, jossa polyeetteriryhmä on kiinnittynyt esterisidoksen välityksellä karboksyyliryhmään, jolla polyeetteriryhmällä on kaava



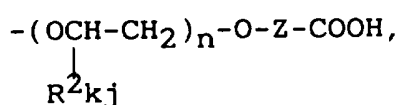
jossa R^2 on vety tai metyyli, R^1 on alkyylifenyylili tai alkyyli ja n on ainakin 3, tai

b) yhdisteen, joka on ioniton pinta-aktiivinen aine, jossa yksi vetyatomi on korvattu vapaan $-COOH:n$ sisältävällä ryhmällä,

ja että koostumus sisältää sellaisen määrän aineosaa a) tai b), joka kykenee alentamaan sitä lämpötilaa, jossa mainittu nestemäinen ioniton pinta-aktiivinen aine muodostaa geelin veden kanssa, sekä että aineosan a) tai b) osuus on noin 0,5-10 paino-osaa $-COOH:a$ 100 paino-osaa kohden aineosan a) tai b) ja nestemäisen ionittoman pinta-aktiivisen aineen seosta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että polyeetterikarboksyylihappo on liukeneva mainittuun ionittomaan pinta-aktiiviseen aineeseen.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että polyeetterikarboksyylihappo sisältää ryhmän, jolla on kaava



jossa R^2 on vety tai metyyli, Z on 1-10 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä, joka on liittynyt kaavassa olevaan hapteen karbonyyliryhmän välityksellä, ja n on ainakin 3.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että polyeetterikarboksyylihappo on dikarboksyylihapon ja ionittoman pinta-aktiivisen aineen puoliesteri.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu yhdiste on ionittoman pinta-aktiivisen aineen ja polykarboksyylihapon osittaisesteri.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että polykarboksyylihappo on meripihkahappo.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu yhdiste on polykarboksyylihapon ja polyetoksyloidun korkeamman alkanolin osaesteri.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että rakenneainesuola on alkalimetallipolyfosfaatti.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että se myös sisältää suspendoituneen peroksidivalkaisuaineen.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että valkaisuaine käsittää natriumperboraattimonohydraatin ja sen aktivaattorin.

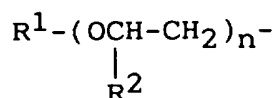
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että aktivaattori on tetra-asetyylietyleenidiamiini.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että suspendoituneen rakenneainesuolan partikkelikoko on alle noin 10 μm .

Patentkrav

1. Väsentligen vattenfri, vätskeformig tvättmedelskomposition för tvättinrättningar omfattande en suspension av ett buildersalt i ett vätskeformigt non-joniskt ytaktivt medel, **kännetecknad** av att kompositionen ytterligare innehåller

a) en polyeterkarboxylsyra, vari polyetergruppen är ansluten via en esterbindning till karboxylgruppen, vilken polyetergrupp har formeln



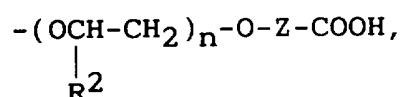
vari R^2 är väte eller metyl, R^1 är alkylfenyl eller alkyl och n är åtminstone 3, eller

b) en förening som utgöres av ett non-joniskt ytaktivt medel, vari en väteatom ersatts med en grupp innehållande en fri $-COOH$,

och av att kompositionen innehåller komponent a) eller b) i en mängd som förmår sänka temperaturen vid vilken nämnda vätskeformiga non-joniska ytaktiva medel bildar en gel med vatten, samt av att andelen av komponent a) eller b) är ca 0,5-10 viktdelar av $-COOH$ per 100 viktdelar av blandningen av komponent a) eller b) och det vätskeformiga non-joniska ytaktiva medlet.

2. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att polyeterkarboxylsyran är löslig i nämnda non-joniska ytaktiva medel.

3. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att polyeterkarboxylsyran innehåller en grupp med formeln



vari R^2 är väte eller metyl, Z är en kolvätegrupp med 1-10

kolatomer som är ansluten till syret i formeln via en karbonylgrupp, och n är åtminstone 3.

4. Komposition enligt patentkravet 1, kännetecknad av att polyeterkarboxylsyran är en halvester av en dikarboxylsyra och ett non-joniskt ytaktivt medel.
5. Komposition enligt patentkravet 1, kännetecknad av att nämnda förening är en partiell ester av ett non-joniskt ytaktivt medel och en polykarboxylsyra.
6. Komposition enligt patentkravet 5, kännetecknad av att polykarboxylsyran är bärnstenssyra.
7. Komposition enligt patentkravet 5, kännetecknad av att nämnda förening är en partiell ester av en polykarboxylsyra och en polyetoxylerad högre alkanol.
8. Komposition enligt patentkravet 1, kännetecknad av att buildersaltet är ett alkalimetallpolyfosfat.
9. Komposition enligt patentkravet 1, kännetecknad av att den även innehåller ett suspenderat peroxidblekningsmedel.
10. Komposition enligt patentkravet 9, kännetecknad av att blekningsmedlet omfattar natriumperborat-monohydrat och en aktivator för detta.
11. Komposition enligt patentkravet 10, kännetecknad av att aktivatorn är tetraacetyletylendiamin.
12. Komposition enligt patentkravet 1, kännetecknad av att partikelstorleken av det suspenderade buildersaltet är under ca 10 μm .