

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 931526 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **931526**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C11D 3/39
C11D 17/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **30.09.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.04.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **02.06.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **30.09.1991 PCT/US1991/007205**
Internationell ansökan - International
application

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

06.10.1990 GB 9021761

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • The Procter & Gamble Company, One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Agar, Joseph Thomas Henry, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Holt, David Eric, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Pesuainekoostumuksia

Tvättmedelkompositioner

Pesuainekoostumuksia

L7

Tämä keksintö koskee pesulapesuainekoostumuksia, jotka sisältävät epäorgaanista perhydraattisuolaa happi-
 5 valkaisuainelähteenä, ja erityisemmin kiinteitä pesula-
 pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät natriumperkarbo-
 naattia perhydraattisuolana.

Pesulapesuainekoostumuksissa laajimmin käytetty epäorgaaninen perhydraattivalkaisuaine on natriumperbo-
 10 raatti joko monohydraatin tai tetrahydraatin muodossa. Huoli boorisuolojen ympäristövaikutuksesta on kuitenkin johtanut kasvavaan kiinnostukseen muita perhydraattisuolo-
 ja kohtaan, joista natriumperkarbonaatti on helpoimmin saatavissa.

Pesuainekoostumukset, jotka sisältävät natriumper-
 15 karbonaattia, ovat tekniikan tasolla tunnettuja. Natrium-
 perkarbonaatti on kiinnostava perhydraatti pesuainekoostu-
 muksissa käytettäväksi, koska se liukenee hyvin veteen, on
 tehokas painoonsa nähden, ja kun se on luovuttanut käytet-
 20 tävässä olevan happensa, antaa käyttökelpoisen karbonaat-
 ti-ionien lähteen pesutarkoituksiin.

Perkarbonaattisuolojen lisäämistä pesuainekoostu-
 muksiin on kuitenkin tähän asti rajoittanut valkaisuaineen
 suhteellinen epästabiilisuus sekä sinänsä että käytössä.
 25 Natriumperkarbonaatti menettää käytettävässä olevan hap-
 pensa merkittäväällä nopeudella raskasmetallien kuten rau-
 dan, kuparin ja mangaanin ionien läsnä ollessa ja myös
 kosteuden läsnä ollessa, näiden vaikutusten nopeutuessa
 lämpötiloissa yli noin 30 °C.

Kosteus ja raskasmetalli-ionit ovat komponentteja,
 30 joita ei voida välttää tavanomaisissa rakeisissa pesuaine-
 koostumuksissa. Tästä on ollut tuloksena juuri ja juuri
 hyväksyttävä perkarbonaattivalkaisuainestabiilisuus Poh-
 jois-Euroopan kesä olosuhteissa, jossa keskimääräinen mak-
 35 similämpötila kuumimpien kuukausien aikana on 21 - 25 °C,

ja ei-hyväksyttävän stabiilisuuden tätä korkeammissa lämpötiloissa. Tällaisia olosuhteita esiintyy Lähi-Idässä ja Etelä-Aasiassa ja myös Etelä-Euroopassa, jossa keskimääräiset maksimilämpötilat ovat alueella 27 - 33 °C kuumimpana kesäkuukautena.

Sen vuoksi alalla olevat ovat työskennelleet aktiivisesti perkarbonaatin stabiilisuuden lisäämiseksi sen tekemiseksi pesuaineformulaatioiden käyttökelpoiseksi komponentiksi. Tällä aktiviteetilla on ollut taipumus keskittyä perkarbonaatin suojaukseen päällystämällä kiteisen tuotteen ja/tai sisällyttämällä sen valmistuksen aikana stabiloivia aineita. Siten vaikka on osoittautunut mahdolliseksi sisällyttää perkarbonaattisuoloja tavanomaisiin pesuainekoostumuksiin siten, että niillä on hyväksyttävä perkarbonaattistabiilisuus ajanjaksoja, jotka vastaavat tuotteen normaalia käyttöikää, ovat perkarbonaattisuolat osoittautuneet monimutkaisiksi ja kalliiksi valmistaa. Tämä on rajoittanut niiden käyttöä suuressa mittakaavassa, mistä osoituksena on perkarbonaattia sisältävien kaupallisesti saatavien tuotteiden suhteellisen pieni lukumäärä.

Epäorgaanisia perhydraattivalkaisuaineita lisätään poikkeuksetta pesuainekoostumuksiin kideäisen valkaisuaineen kuivalisäyksenä hienojakoisten komponenttien loppuosaan pesuaineenvalmistusmenetelmän loppupuolella. Tavanomaisessa pesuaineenkäsittelyssä pääosa näistä komponenteista on suihkukuivattujen rakeiden muodossa, ja vaatimukset vaadittujen tiheys-, hiukkasvirtaus- ja liukenemisominaispiirteet omaavien suihkukuivattujen rakeiden valmistukselle ovat sellaiset, että näiden rakeiden perusluonteen muuntelulle on ollut vähäiset tai olemattomat mahdollisuudet.

Keksinnön hakijat ovat nyt keksineet, että suuremman valmistusaineaktiivisuuden omaavien määrättyjen 'konsentroitujen' tuotteiden formulointi ja käsittely on järjestetty niin, että suihkukuivattuja rakeisia tuotteita

koskevia pakkotoimia voidaan merkittävästi vähentää, ellei niitä voida täysin välttää. Tämä puolestaan on sallinut hienojakoisten pesulapesuainekoostumusten formuloinnin, jotka koostumukset sisältävät natriumperkarbonaattia ilman
 5 päällystys/stabilointiaineita, tai sisältäen vain perusmäärän päällystys/stabilointiaineita, ja joissa koostumuksissa natriumperkarbonaatilla on hyväksyttävä stabiilisuus ajanjaksona, joka vastaa tuotteiden normaalia käyttöikää.

Sen vuoksi tämän keksinnön eräänä kohteena on aikaansaada konsentroidu hienojakoinen pesulapesuainekoostumus, joka sisältää alkalimetalliperkarbonaattivalkaisuainetta, jolloin mainitulla valkaisuaineella on hyväksyttävä varastointistabiilisuus, yhdessä hyväksyttävien hiukkasten virtaus- ja liukoisuusominaispiirteiden kanssa markkinoilla olevan koostumuksen odotetun normaalin käyttöiän ajan.
 10
 15

Keksinnön toisena kohteena on aikaansaada konsentroidu hienojakoinen pesulapesuainekoostumus, joka sisältää alkalimetalliperkarbonaattivalkaisuainetta, jolla on hyväksyttävä varastointistabiilisuus, jossa koostumuksessa perkarbonaattivalkaisuaine ei vaadi monimutkaisia suojaustekniikoita.
 20

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan kiinteä pesulapesuainekoostumus, joka sisältää painon mukaan:

a) 5 - 20 % orgaanista pinta-aktiivista ainetta;
 25 b) 25 - 60 % yhtä tai useaa fosfaatitonta pesuainemuodostusainesuolaa (detergent builder salt);
 c) 3 - 20 % alkalimetalliperkarbonaattivalkaisuainetta;

d) 0 - 67 % muita pesuaineenvalmistusaineita kuin
 30 kohdissa a) - c)
 jolloin

i) koostumuksella on irtotiheys ainakin 650 g/l, ja sisältää ainakin yhtä usean valmistusaineen komponenttia;

ii) koostumus sisältää yhteensä alle 25 ppm rauta-,
 35 kupari- ja mangaani-ioneja; ja

iii) koostumuksella on suhteellinen tasapainokosteus enintään 30 % mitattuna kiinteän tilan hygrometrillä suljetussa astiassa 32 °C:ssa, jolloin alkuperäisen perkarbonaatin paino-%-osuus, joka
 5 pysyy hajoamattomana 28 päivän varastoinnin jälkeen suljetuissa vahalaminoituissa pahvilaatikoissa 32 °C:ssa ja 80-% suhteellisessa kosteudessa on ainakin 60 %.

Edullisesti suhteellinen tasapainokosteus ei ole yli 25 paino-%.

10 Tämän keksinnön tarkoitukseen suhteellinen tasapainokosteus mitataan seuraavalla tavalla: 300 g tuotetta lisätään 1 l astiaan, joka on valmistettu vettäläpäisemättömästä materiaalista ja joka on varustettu kannella, joka voi sulkea astian. Kansi on varustettu suljettavalla
 15 reiällä, joka on sopeutettu mittaussondin sijoittamiseen astian sisäpuolelle. Astiaa ja sisältöä pidetään lämpötilassa 32 °C 24 tunnin ajan lämpötilan tasapainottumisen sallimiseksi. Käytetään kiinteän tilan hygrometriä (Hygrotest 6100, myy yhtiö Testoterm Ltd., Old Flour Mill, Queen
 20 Street, Emsworth, Hampshire, Englanti) vesihöyryn paineen mittaamiseksi tuotteen yläpuolella olevassa tilassa. Samalla kun astiaa pidetään 32 °C:ssa, mittaussondi sijoitetaan kannessa olevan reiän kautta ja suoritetaan sitten vesihöyryn paineen mittaukset 10 min välein kunnes höyryn-
 25 paine on asettunut tasapainoon, mistä on todisteena se, ettei kahdessa peräkkäisessä lukemassa ole muutosta. Laite muuttaa vesihöyrynpaineen mittausarvon suoraan suhteellisen kosteuden tasapainoarvon lukemaksi.

30 Keksinnön eräässä edullisessa suoritusmuodossa eräas usean valmistusaineen komponentti käsittää agglomeraattia ei-suihkukuivatuyista valmistusaineista yhdessä toisen usean valmistusaineen komponentin kanssa, joka käsittää suihkukuivatua jauhetta, jolloin viimeksi mainittua on määrä enintään 40 %, edullisesti enintään 35 % koostumuksen painosta.
 35

Keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät, yleisessä mielessä, niitä valmistusaineita, joita pesulapesuainetuotteissa tavanomaisesti esiintyy.

5 Pesuainekoostumuksissa voidaan käyttää laajaa skaalaa pinta-aktiivisia aineita. Tyypillinen luettelo näiden pinta-aktiivisten aineiden anionisista, ei-ionisista, amfolyyttisistä ja kaksois-ionisista luokista ja lajeista esitetään US-patenttijulkaisussa 3 929 678, Laughlin ja Heuring, julkaistu 30.12.1975. Luettelo sopivista kationisista pinta-aktiivisista aineista esitetään US-patenttijulkaisussa 4 259 217, Murphy, julkaistu 31.03.1981.

10 Tässä ovat sopivia anionisten pinta-aktiivisten aineiden seokset, erityisesti sulfaatti-, sulfonaatti- ja/tai karboksylaattipinta-aktiivisten aineiden seokset.

15 Sulfonaatti- ja sulfaattipinta-aktiivisten aineiden seoksia käytetään normaalisti sulfonaatti/sulfaatti-painosuhteessa 5 : 1 - 1:2, edullisesti 3 : 1 - 2 : 3, edullisemmin 3 : 1 - 1 : 1.

20 Edullisia sulfonaatteja ovat mm. alkyylibentseenisulfonaatit, joissa on 9 - 15, erityisesti 11 - 13 hiiliatomia alkyyliiradikaalissa, ja α -sulfonoituja metyyliirahappoestereitä, joissa rasvahappo on peräisin C_{12-18} -rasvalähteestä, edullisesti C_{16-18} -rasvalähteestä. Kationi on joka tapauksessa alkalimetalli, edullisesti natrium.

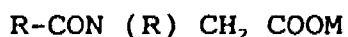
25 Edullisia sulfaattipinta-aktiivisia aineita tällaisissa sulfonaatti/sulfaatti seoksia ovat alkyyliisulfaatit, joissa on 12 - 22, edullisesti 16 - 18 hiiliatomia alkyyliiradikaalissa. Toinen käyttökelpoinen surfaktanttijärjestelmä käsittää seosta kahdesta alkyyliisulfaattimateriaalista, joiden vastaavat keskimääräiset ketjunpituudet poikkeavat toisistaan. Eräs tällainen järjestelmä käsittää C_{14-15} -alkyyliisulfaatin ja C_{16-18} -alkyyliisulfaatin seosta $C_{14-15} : C_{16-18}$ -painosuhteessa 3 : 1 - 1 : 1. Alkyyliisulfaatit voidaan myös yhdistää alkyylietoksisulfaattien kanssa, joissa

30 on 10 - 20, edullisesti 10 - 16 hiiliatomia alkyyliiradi-

35

kaalissa ja keskimääräinen etoksylointiaste 1 : 6. Kationi on jälleen joka tapauksessa alkalimetalli, edullisesti natrium.

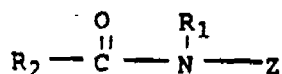
- 5 Muita keksinnön tarkoitukseen sopivia anionisia pinta-aktiivisia aineita ovat alkalimetallisarkosinaatit, joilla on kaava



- 10 jossa R on suoraketjuinen tai haaroittunut C_{9-17} -alkyyli- tai alkenyyli-C-ryhmä, R' on C_{1-4} -alkyyli-ryhmä ja M on alkalimetalli-ioni. Edullisia esimerkkejä ovat lauroyyli-, kokoyyli(C_{12-14})-, myristyyli- ja oleyyli-metyylisarkosinaatit natriumsuolojensa muodossa.

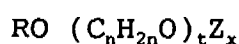
- 15 Eräs keksinnön mukaisesti käyttökelpoisten ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden luokka käsittää etyleenioksidin kondensaatteja, joissa on hydrofobinen ryhmä, antaen pinta-aktiivisia aineita, joilla on keskimääräinen hydrofiilinen/lipofiilinen-tasapaino (HLB) alueella 8 -
20 17, edullisesti 9,5 - 13,5, edullisemmin 10 - 12,5, ja jossa hydrofobinen (lipofiilinen) osa voi olla luonteeltaan alifaattinen tai aromaattinen. Erityisen edullisia tämän tyyppisiä ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita ovat
25 C_{9-15} -primaarinen alkoholi-etoksylaattit, jotka sisältävät 3 - 8 moolia etyleenioksidia alkoholimoolia kohden, erityisesti C_{14-15} -primaarinen alkoholit, jotka sisältävät 6 - 8 moolia etyleenioksidia alkoholimoolia kohden, ja C_{12-14} -primaarinen alkoholit, jotka sisältävät 3 - 5 moolia etyleenioksidia alkoholimoolia kohden.

- 30 Edelleen edullinen ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden luokka käsittää polyhydroksirasvahappoamidit, joilla on kaava



jossa R_1 on H, C_{1-4} -vetykarbyyli, 2-hydroksietyyli ja/tai 2-hydroksipropyli, R_2 on C_{5-31} -vetykarbyyli ja Z on polyhydroksivetykarbyyli, jossa on suora vetykarbyyliketju, jossa on ainakin 3 hydroksiryhmään liittyneenä suoraan ketjuun,
 5 tai niiden alkoksyloidun johdannaisen. Tämän luokan edullisissa jäsenissä polyhydroksivetykarbyyliryhmä on peräisin glukoosista ja/tai maltoosista ja R_2 -ryhmä on C_{11-19} -alkyyli tai -alkenyli. Erittäin edullisissa yhdisteissä käytetään R_1 -ryhmänä C_{15-19} -alkyyli- tai -alkenyyliryhmää.
 10 Koostumukset, jotka sisältävät tällaisia erittäin edullisia polyhydroksirasvahappoamideja, kuvataan yhdessähaetussa GB-patenttihakemuksessa 9 113 139, jätetty 18.06.1991.

Eräs toinen ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden luokka käsittää alkyylipolyglukosidiyhdisteet, joilla on
 15 yleinen kaava



jossa Z on glukoosista johdettu ryhmä; R on tyydyttynyt
 20 hydrofobinen alkyyli-ryhmä, joka sisältää 12 - 18 hiiliatomia; t on 0 - 10 ja n on 2 tai 3; x on 1,3 - 4, yhdisteiden sisältäessä alle 10 % reagoimatonta rasva-alkoholia ja alle 50 % lyhytketjuisia alkyylipolyglukosideja. Tämän tyyppiset yhdisteet ja niiden käyttö pesuainekoostumuksissa kuvataan julkaisuissa EP-B 0 070 074, 0 070 077,
 25 0 075 996 ja 0 094 118.

Edelleen eräs pinta-aktiivisten aineiden luokka ovat semi-pooliset pinta-aktiiviset aineet kuten amiinioksidit. Sopivat amiinioksidit ovat mono- C_{8-20} -, edullisesti
 30 C_{10-14} -N-alkyyli- tai -alkenyyliamiinioksideja ja propyleeni-1,3-diamiinidioksideja, joissa loput N-asetat on substituoitu metyyli-, hydroksietyyli- tai hydroksipropyli-ryhmillä.

Keksinnön mukaisissa pesuainekoostumuksissa voidaan
 35 käyttää myös kationisia pinta-aktiivisiä aineita, ja sopi-

5 vat kvaternääriset ammonium-pinta-aktiiviset aineet ovat mono- C_{8-16} -, edullisesti C_{10-14} -N-alkyyli- tai -alkenyylimonium-pinta-aktiiviset aineet, joissa loput N-asetat on substituoitu metyyli-, hydroksietyyli- tai hydroksipropyyliryhmillä.

Pesuainekoostumukset sisältävät 5 - 20 % pinta-aktiivista ainetta, mutta tavallisemmin ne sisältävät 7 - 20 %, edullisemmin 10 - 15 paino-%.

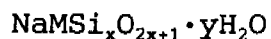
10 Pinta-aktiivisten aineen eri tyyppien yhdistelmät ovat edullisia, erityisemmin anioninen/ei-ioninen- ja myös anioninen/ei-ioninen/kationinen seokset. Erityisen edullisia yhdistelmiä kuvataan GB-hakemusjulkaisuissa 2 040 987, 9 113 139 ja EP-hakemusjulkaisussa 0 087 914. Vaikka pinta-aktiiviset aineet voidaan lisätä koostumuksiin seoksina, on edullista kontrolloida kunkin pinta-aktiivisen aineen lisäyspiste koostumuksen fysikaalisten ominaispiirteiden optimoimiseksi ja käsittelyongelmien välttämiseksi. Edullisia pinta-aktiivisen aineen lisäystapoja ja -järjestyksiä kuvataan tässä alla.

20 Keksinnön mukaisten koostumusten toinen välttämätön komponentti on pesuaineenmuodostajajärjestelmä, joka käsittää yhtä tai useaa fosfaatitonta pesuaineenmuodostusainetta. Näitä voivat olla ei-rajoittavasti mm. alkalimetallikarbonaatit, -bikarbonaatit, -silikaatit, -alumino-
25 silikaatit, monomeeriset ja polymeeriset polykarboksylaattit, homo- tai kopolymeeriset -polykarboksyylihapot tai niiden suolat, joissa polykarboksyylihappo sisältää ainakin kaksi karboksyyli-
30 radikaalia, joita erottaa toisistaan enintään kaksi hiiliatomia, orgaaniset fosfonaatit ja/tai aminoalkyleenipoly(alkyleenifosfonaatit). Muodostusainejärjestelmää on läsnä määrä 25 - 60 % järjestelmän painosta, edullisemmin 30 - 60 paino-%.

35 Edulliset muodostusainejärjestelmät ovat booriyhdisteistä vapaita, ja kaikki polymeeriset orgaaniset materiaalit ovat biohajoavia.

Sopivia silikaatteja ovat sellaiset, joiden $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ -suhde on alueella 1,6 - 3,4, jolloin edullisia ovat nk. amorfiset silikaatit, joiden $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ -suhteet ovat 2,0 - 2,8. Nämä materiaalit voidaan lisätä valmistusmenetelmän eri vaiheissa, kuten komponenttien suspensiossa, joka suihkukuivataan, tai vesipohjaisen liuoksen muodossa, joka toimii muiden kiinteiden komponenttien agglomeroitina, tai kun silikaatit itse ovat hienojakoisessa muodossa, kiinteinä aineina koostumuksen muihin hienojakoisiin komponentteihin. Koostumuksiin, joissa suihkukuivattujen komponenttien %-osuus on alhainen, ts. 30 %, on edullista lisätä amorfinen silikaatti suihkukuivattuihin komponentteihin.

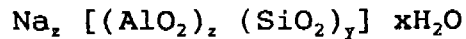
Silikaattiluokassa erittäin edullisia materiaaleja ovat kiteiset kerrostetut natriumsilikaatit, joilla on yleinen kaava



jossa M on natrium tai vety, x on luku 1,9 - 4 ja y on luku 0 - 20. Tämän tyyppiset kiteiset kerrostetut natriumsilikaatit kuvataan EP-hakemusjulkaisussa 0 164 514, ja menetelmiä niiden valmistamiseksi kuvataan julkaisuissa DE-A 3 417 649 ja 3 742 043. Keksinnön tarkoituksiin x:llä on edellä olevassa yleisessä kaavassa arvo 2, 3 tai 4 ja edullisesti 2. Edullisemmin M on natrium ja y on 0, ja edullisia esimerkkejä tästä kaavasta ovat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$:n α -, β -, γ - ja δ -muodot. Nämä materiaalit ovat saatavissa yhtiöstä Hoechst AG FRG vastaavilla nimillä NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 ja NaSKS-6. Edullisinta materiaalia on δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, NaSKS-6. Kiteisiä kerrostettuja silikaatteja sisällytetään joko kuivina sekoitettuina kiinteinä aineina, tai agglomeraattien kiinteinä komponentteina muiden komponenttien kanssa.

Vaikka voidaan käyttää erilaisia aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaaleja, edullisilla natriumaluminosilikaattizeoliiteilla on yksikkösolukaava

5

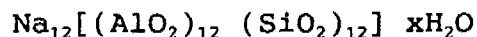


jossa z ja y ovat ainakin 6; z/y-moolisuhde on 1,0 - 0,5 ja x on ainakin 5, edullisesti 7,5 - 276, edullisemmin 10 - 264. Aluminosilikaattimateriaalit ovat hydratoituneessa muodossa ja ovat edullisesti kiteisiä, sisältäen 10 - 24 %, edullisemmin 18 - 22 % vettä sitoutuneessa muodossa.

Edellä oleville aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaaleille on edelleen tunnusomaista hiukkaskokohalkaisija 0,1 - 10 µm, edullisesti 0,2 - 4 µm. Käsite "hiukkaskokohalkaisija" tarkoittaa tässä määrätyn ioninvaihtomateriaalin keskimääräistä hiukkaskokohalkaisijaa määritettynä tavanomaisilla analyttisillä tekniikoilla kuten esimerkiksi mikroskooppisella määrittelyllä käyttämällä pyyhkäisyelektronimikroskooppia tai lasergranulometrin avulla. Aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaaleille on edelleen tunnusomaista niiden kalsiumioninvaihtokapasiteetti, joka on ainakin 200 mg-ekvivalenttia CaCO_3 :a vedenkovuutta/g aluminosilikaattia, laskettuna vedettömältä pohjalta, ja joka on yleensä alueella 300 - 352 mg-ekv./g. Keksinnön mukaisille aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaaleille on edelleen tunnusomaista niiden kalsiumioninvaihtonopeus, joka on ainakin 130 mg-ekvivalenttia CaCO_3 :a/l/min/(g/l) aluminosilikaattia (vedettömältä pohjalta), ja joka on yleensä alueella 130 - 390 mg-ekvivalenttia CaCO_3 :a/l/min/(g/l) kalsiumionikovuuden perusteella. Muodostusainetarkoitukseen optimaalisilla aluminosilikaateilla on kalsiumioninvaihtonopeus ainakin 260 mg-ekvivalenttia CaCO_3 :a/l/min/(g/l).

Keksinnön toteutuksessa käyttökelpoiset aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaalit ovat kaupallisesti saata-

via ja voivat olla luonnollisesti esiintyviä materiaaleja, mutta ovat edullisesti synteettisiä. Eräs menetelmä aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaalien valmistamiseksi kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 985 669. Tässä edullisia synteettisiä kiteisiä aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaaleja on saatavissa nimillä Zeolite A, Zeolite B, Zeolite X, Zeolite HS ja näiden seokset. Eräässä erityisen edullisessa suoritumuodossa kiteinen aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaali on Zeolite A:ta, ja sillä on kaava



jossa x on 20 - 30, erityisesti 27. Zeolite X, jolla on kaava $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{102}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ on myös sopivaam samoin kuin Zeolite HS, jolla on kaava $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$.

Sopivia vesiliukoisia monomeerisiä tai oligomeerisiä karboksylaattimuodostusaineita voivat olla useat yhdisteet, mutta tällaisilla yhdisteillä on edullisesti ensimmäisen karboksyylin logaritminen happovakio (pK_1) alle 9, edullisesti välillä 2 ja 8,5, edullisemmin välillä 4 ja 7,5.

Logaritminen happovakio määritellään tasapainotilan avulla



jossa A on muodostusainesuolan täysin ionisoitunut karboksylaatti-ioni.

Sen vuoksi tasapainovakio on

$$K_1 = \frac{(\text{H}^+ \text{A})}{(\text{H}^+) (\text{A})}$$

ja $\text{pK}_1 = \log_{10} K$.

Tämän julkaisun tarkoituksiin happovakio määritellään 25 °C:ssa ja 0-ionivahvuudessa. Käytetään kirjallisuusarvoja mikäli mahdollista (katso julkaisua Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publication nro. 5 25, The Chemical Society, Lontoo): epäilyttävissä tapauksissa ne määritetään potentiometrisellä titrauksella lasielektrodia käyttämällä.

Edulliset karboksylaattit voidaan määritellä myös niiden niiden kalsiumionistabiilisuusvakiolla ($pK_{Ca^{++}}$), joka 10 määritellään, analogisesti pK_1 :lle, yhtälöillä

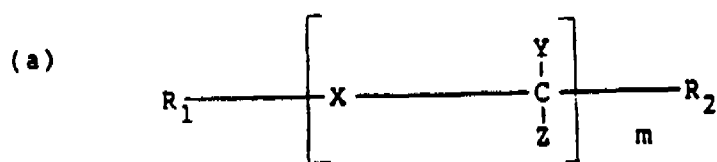
$$pK_{Ca^{++}} = \log_{10} K_{Ca^{++}}$$

15 jossa $K_{Ca^{++}} = \frac{(Ca^{++} A)}{(Ca^{++}) (A)}$

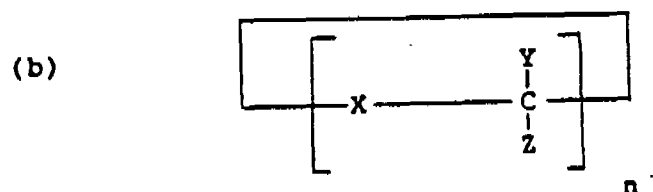
Edullisesti polykarboksylaatilla on $pK_{Ca^{++}}$ alueella noin 2 - noin 7, erityisesti noin 3 - noin 6. Taaskin käytetään kirjallisuusarvoja mikäli mahdollista. Stabiilisuusvakio määritellään 25 °C:ssa ja 0-ionivahvuudessa 20 käyttäen lasielektrodimittausmenetelmää, joka kuvataan teoksessa Complexation in Analytical Chemistry, kirjoittanut Anders Ringbom (1963).

25 Karboksylaatti- tai polykarboksylaattimuodostusaine voi olla tyypiltään monomeeristä tai oligomeeristä, vaikka monomeeriset polykarboksylaattit ovat yleensä edullisia kustannus- ja suorituskkykyistä johtuen.

30 Monomeeriset ja oligomeeriset muodostusaineet voivat olla asyklisiä, alisyklisiä, heterosyklisiä tai aromaattisia karboksylaatteja, jotka ovat yleisten kaavojen (a) - (c) mukaisia

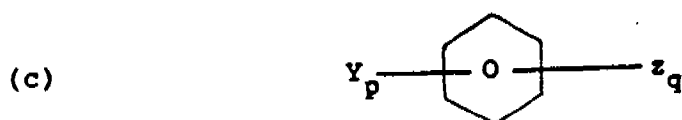


5



10

tai



- 15 jossa R_1 on H, C_{1-30} -alkyyli tai -alkenyyl, jopka on mahdollisesti substituoitu hydroksi-, karboksi-, sulfo- tai fosfonoryhmillä tai kiinnittynyt polyetuleenioksiryhmässä, joka sisältää jopa 20 etyleenioksiryhmää; R_2 on H, C_{1-4} -alkyyli-, -alkenyyl- tai -hydroksialkyyli- tai alkaryyli-,
 20 sulfo- tai fosfonoryhmiä;
 X on yksinkertainen sidos; O; S; SO; SO_2 ; tai NR_1 ;
 Y on H; karboksi; hydroksi; karboksimeetyylioksi; tai C_{1-30} -alkyyli tai -alkenyyl, joka on mahdollisesti substituoitu hydroksi- tai karboksiryhmillä;
 25 Z on H; tai karboksi;
 m on kokonaisluku 1 - 10;
 n on kokonaisluku 3 - 6;
 p, q ovat kokonaislukuja 0 - 6, jolloin $p + q$ on 1 - 6;
 ja jossa X, Y ja Z ovat samoja tai erilaisia esityksiä toistuessaan määrättyssä molekyylikaavassa, ja jolloin ainakin toinen Y:stä ja Z:sta on molekyyli, joka sisältää karboksyyli-ryhmän.
 30

35 Sopivia karboksylaatteja, jotka sisältävät yhden karboksiryhmän, ovat mm. maitohappo, glykoli- happe ja näiden eetterijohdannaiset, jotka kuvataan BE-patenttijul-

kaisuissa 831 368, 821 369 ja 821 370. Polykarboksylaatteja, jotka sisältävät kaksi karboksiryhmää, ovat mm. meripihkahapon, malonihapon, (etyleenidioksi)dietikkahapon, maleiinihapon, diglykolihapon, viinihapon, tartronihapon ja fumaarihapon vesiliukoiset suolat, samoin kuin eetterikarboksylaattit, jotka kuvataan DE-hakemusjulkaisuissa 2 446 686 ja 2 446 687 ja US-patenttijulkaisussa 3 935 257, ja sulfinyyliharboksylaattit, jotka kuvataan BE-patenttijulkaisussa 840 623. Polykarboksylaatteja, jotka sisältävät kolme karboksiryhmää, ovat mm. erityisesti vesiliukoiset sitraatit, akonitraatit ja sitrakonaatit samoin kuin sukkinaattijohdannaiset kuten karboksimeetylioksisukkinaatit, jotka kuvataan GB-patenttijulkaisussa 1 379 241, laktoksisukkinaatit, jotka kuvataan GB-patenttijulkaisussa 1 389 732, ja aminosukkinaatit, jotka kuvataan NL-patenttihakemuksessa 7 205 873, ja oksipolykarboksylaattimateriaalit kuten 2-oksa-1,1,3-propaanitrikarboksylaattit, jotka kuvataan GB-patenttijulkaisussa 1 387 447.

Polykarboksylaatteja, jotka sisältävät neljä karboksiryhmää, ovat mm. oksidisukkinaatit, jotka kuvataan GB-patenttijulkaisussa 1 261 829, 1,1,2,2-etaanitetrakarboksylaattit, 1,1,3,3-propaanitetrakarboksylaattit ja 1,1,2,3-propaanitetrakarboksylaattit. Polykarboksylaatteja, jotka sisältävät sulfosubstituentteja, ovat mm. sulfosukkinaattijohdannaiset, jotka kuvataan GB-patenttijulkaisuissa 1 398 421 ja 1 398 422, ja US-patenttijulkaisussa 3 936 448 ja sulfonoidut pyrolysoidut sitraatit, jotka kuvataan GB-patenttijulkaisussa 1 082 179, kun taas polykarboksylaattit, jotka sisältävät fosfonosubstituentteja, kuvataan GB-patenttijulkaisussa 1 439 000.

Alisyklisiä ja heterosyklisiä polykarboksylaatteja ovat mm. syklopentaani-cis,cis,cis-tetrakarboksylaattit, syklopentadienidipentakarboksylaattit, 2,3,4,5-tetrahydrofuraani-cis,cis,cis-tetrakarboksylaattit, 2,5-tetrahydrofuraani-cis-dikarboksylaattit, 2,2,5,5-tetrahydrofuraanitet-

rakarboksylaatit, 1,2,3,4,5,6-heksaaniheksakarboksylaatit ja polyhydristen alkoholien kuten sorbitolin, mannitolin ja ksylitolin karboksimeytyyli johdannaiset. Aromaattisia polykarboksylaatteja ovat mm. melliittihappo (mellitic acid)-, pyromelliittihappo- ja ftaalihappojohdannaiset, jotka kuvataan GB-patenttijulkaisussa 1 425 343.

Edellä mainituista edullisia polykarboksylaatteja ovat hydroksikarboksylaatit, jotka sisältävät jopa kolme karboksiryhmää molekyyliä kohden, erityisemmin sitraatit.

Myös monomeeristen tai oligomeeristen polykarboksy-laattikelatoivien aineiden emähapot tai näiden seokset suolojensa kanssa, esimerkiksi sitruunahappo ja sitraatti/sitruunahappo-seokset otetaan huomioon keksinnön mukaisesti käyttökelpoisten muodostusainejärjestelmien komponentteina.

Muita sopivia vesiliukoisia orgaanisia suoloja ovat homo- tai ko-polymeeriset polykarboksyylihapot tai niiden suolat, joissa polykarboksyylihappo sisältää ainakin kaksi karboksyyli radikaalia, joita ei erota toisistaan useampi kuin 2 hiiliatomia. Tämän viimeksi mainittua tyyppiä olevat polymeerit kuvataan GB-hakemusjulkaisussa 1 596 756. Esimerkkejä tällaisista suoloista ovat polyakrylaatit, joiden molekyylimassa on 2 000 - 5 000, ja niiden kopoly-meerit maleiinihappoanhydridin kanssa, jolloin tällaisten kopolymeerien molekyylimassa on 20 000 - 70 000, erityisesti noin 40 000. Näitä materiaaleja käytetään normaalisti tasoilla 0,5 - 10 paino-%, edullisemmin 0,75 - 8 %, edullisimmin 1 - 6 paino-% koostumuksesta.

Orgaanisia fosfonaatteja ja aminoalkyleenipoly(alkyleenifosfonaatteja) ovat mm. alkalimetallietaani-1-hydroksidifosfonaatit, nitrilotrimetyleenifosfonaatit, etyleenidiamiinitetrametyleenifosfonaatit ja dietyleenitriamiinipentametyleenifosfonaatit, vaikka nämä materiaalit ovat vähemmän edullisia kun koostumusten fosforiyhdisteiden minimointi on toivottavaa.

Keksinnön mukaisten koostumusten tarkoituksiin fosfaatiton muodostusainevalmistusaine käsittää 25 - 60 paino-% koostumuksista, edullisemmin 30 - 60 paino-%. Edullisissa koostumukssa natriumaluminosilikaatti kuten Zeolite A käsittää 20 - 60 paino-% muodostusaineen kokonaismäärästä, monomeerinen tai oligomeerinen karboksylaatti käsittää 10 - 30 paino-% muodostusaineen kokonaismäärästä, ja kiinteinen kerrostettu silikaatti käsittää 10 - 65 paino-% muodostusaineen kokonaismäärästä. Tällaisissa koostumuksissa muodostusainevalmistusaine sisältää edullisesti myös yhdistelmää epäorgaanisista ja orgaanisista apumuodostusaineista kuten natriumkarbonaattia ja maleiinihappoanhydridi/akryylihappo-kopolymeerejä määrissä jopa 35 paino-% muodostusaineen kokonaismäärästä.

Keksinnön mukaiset koostumukset voidaan valmistaa eri tavoilla niin, että niiden suhteellinen tasapainokosteus ei ylitä kriittistä arvoa 30 %. Siten useilla fosfaatittomilla pesuaineenmuodostusaineilla edullisissa koostumuksissa maksimoidaan kuivana seoskomponenttina lisätyn fosfaatittoman pesuainemuodostusainevalmistuksen määrä, alentaen siten suihkukuivatun komponentin tason. Määrätyillä muilla fosfaatittomilla pesuainemuodostusaineilla kuten alkalimetalli aluminosilikaatti zeoliiteilla suihkukuivatun komponentin valmistuksessa käytetyt olosuhteet johtavat aluminosilikaatin ylikuivumiseen, mistä on tuloksena suihkukuivattu jauhe, jolla on kuivausaineominaispiirteitä. Tämä puolestaan sallii koostumuksessa tällaisen suihkukuivatun jauheen korkeamman tason ylittämättä 30 %:n suhteellisen tasapainokosteuden rajaa. Kuten tässä edellä kuvataan, eivät edulliset koostumukset sisällä enempää kuin 35 % eivätkä edullisemmin yli 40 paino-% suihkukuivattua jauhekomponenttia.

Keksinnön mukaisten koostumusten kolmas välttämätön komponentti on kiinteää perkarbonaattivalkaisuainetta, joka on normaalisti natriumsuolan muodossa, sisällytettynä

tasolla 3 - 20 paino-%, edullisemmin 5 - 18 paino-% ja edullisimmin 8 - 15 paino-% koostumuksesta.

Natriumperkarbonaatti on additioyhdiste, joka vastaa kaavaa $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, ja se on saatavissa kaupallisesti kiteisenä kiinteänä aineena. Useimmiten kaupallisesti saatava materiaali sisältää alhaisen tason raskasmetallin sekvestrausainetta kuten EDTA:ta, 1-hydroksietylideeni-1,1-difosfonihappoa (HEDP) tai aminofosfonaattia, joka lisätään valmistusmenetelmän aikana. Tämän keksinnön tarkoituksiin perkarbonaatti voidaan lisätä pesuainekoostuksiin ilman lisäsuojauksia, mutta keksinnön edullisissa suoritusmuodossa käytetään materiaalin päällystettyä muotoa. Vaikka voidaan käyttää erilaisia päällysteitä, on taloudellisinta natriumsilikaatti, jonka $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ suhde on 1,6:1 - 2,8:1, edullisesti 2,0:1, lisättynä vesiliuoksena tasoon 2 - 10 %, (normaalisti 3 - 5 %) silikaattikiintoaineita perkarbonaatin painosta. Magnesiumsilikaattia voidaan myös käyttää, ja päällysteeseen voidaan sisällyttää myös kelatoivaa ainetta kuten edellä mainittuja.

Kiteisen perkarbonaatin hiukkaskokoalue on 350 - 450 μm , keskiarvon ollessa noin 400 μm . Päällystettyinä kiteiden koko on alueella 400 - 600 μm .

Vaikka perkarbonaatin valmistukseen käytetyssä natriumkarbonaatissa läsnä olevia raskasmetalleja voidaan kontrolloida sisällyttämällä reaktioseokseen sekvestrausaineita, vaatii perkarbonaatti edelleen suojauksia raskasmetalleilta, joita on läsnä epäpuhtauksina tuotteen muissa valmistusaineissa. On keksitty, että rauta-, kupari- ja mangaani-ionien taso tuotteessa ei saisi olla yli 25 ppm, ja sen pitäisi edullisesti olla alle 20 ppm jotta vältettäisiin ei-hyväksyttävä haitallinen vaikutus perkarbonaatin stabiilisuuteen.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat myös sisältää jopa 67 % ei-surfaktanttipesuaineen muodostuskomponentteja mahdollisina valmistusaineina. Uudelleenkerros-

tumisenesto- ja liansuspendoimisaineet, optiset kirkasteet, lianirrotusaineet, värit ja pigmentit ovat esimerkkejä sellaisista mahdollisista valmistusaineista, ja niitä voidaan haluttaessa lisätä vaihtelevia määriä.

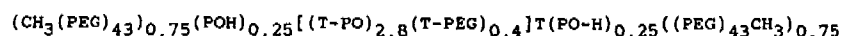
5 Tässä sopivia uudelleenkerrostumisenesto- ja liansuspendoimisaineita ovat mm. selluloosajohdannaiset kuten metyyliiselluloosa, karboksimeytyyliiselluloosa ja hydroksietyyliiselluloosa ja homo- tai kopolymeeriset polykarboksyylihapot ja niiden suolat. Tämän tyyppisiä polymeerejä
10 ovat mm. maleiinihappoanhydridin kopolymeerit etyleenin, metyylivinyylietterin tai metakryylihapon kanssa, maleiinihappoanhydridi, joka käsittää ainakin 20 mol-% kopolymeeristä. Näitä materiaaleja käytetään normaalisti tasoilla 0,5 - 10 paino-%, edullisemmin 0,75 - 8 %, edullisimmin
15 1 - 6 % koostumuksen painosta.

Muita käyttökelpoisia polymeerisiä materiaaleja ovat polyetyleeniglykolit, erityisesti sellaiset, joiden molekyylimassa on 1 000 - 10 000, erityisemmin 2 000 - 8 000 ja edullisimmin noin 4 000. Näitä käytetään tasoilla
20 0,20 - 5 %, edullisemmin 0,25 - 2,5 paino-%. Nämä polymeerit ja aikaisemmin mainitut homo- ja ko-polymeeriset polykarboksylaattisuolat ovat arvokkaita parantamaan valkoisuuden ylläpitoa, tekstiilin tuhkanerrostusta (fabric ash deposition) ja puhdistussuorituskykyä saveen, proteiinipe-
25 räisiin ja hapettuviin likoihin siirtymämetalli epäpuh-
tauksien läsnä ollessa.

Edullisia optisia kirkasteita ovat luonteeltaan anioniset, joista ovat esimerkkejä dinatrium-4,4¹-bis(2-dietanoli-amino-4-anilino-s-triatsin-6-yyli-amino)stilbeeni-
30 2:2¹-disulfonaatti, dinatrium-4,4¹-bis(2-morfolino-4-anilino-s-triatsin-6-yyliaminostilbeeni-2:2¹-disulfonaatti, dinatrium-4,4¹-bis(2,4-dianilino-s-triatsin-6-yyli-amino)stilbeeni-2:2¹-disulfonaatti, mononatrium-4¹,4¹¹-bis(2,4-dianilino-s-triatsin-6-yyli-amino)stilbeeni-2-sulfonaatti, di-
35 natrium-4,4¹-bis(2-anilino-4-(N-metyyli-N-2-hydroksietyy-

liamino)-s-triatsin-6-yyliamino)stilbeeni-2,2¹-disulfonaatti, dinatrium-4,4¹-bis(4-fenyyli-2,1,3-triatsol-2-yyli)-stilbeeni-2,2¹-disulfonaatti, dinatrium-4,4¹-bis(2-anilino-4-(1-metyyli-2-hydroksietyyliamino)-s-triatsin-6-yyliamino)stilbeeni-2,2¹-disulfonaatti ja natrium-2-(stilbyyli-4¹¹-(nafto-1¹,2¹:4,5)-1,2,3-triatsoli-2¹¹-sulfonaatti.

Keksinnön mukaisissa koostumuksissa käyttökelpoiset lianirrotusaineet ovat tavanomaisesti tereftaalihapon kopolymeerejä tai terpolymeerejä etyleeniglykoli- ja/tai propyleeniglykoliyksikköjen kanssa erilaisissa järjestelmissä. Esimerkkejä tällaisista polymeereistä kuvataan yhdessä siirretyissä US-patenttihakemuksissa 4 116 885 ja 4 711 730 ja EP-hakemusjulkaisussa 0 272 033. EP-hakemusjulkaisun 0 272 033 mukaisesti erityisen edullisella polymeerillä on kaava



jossa PEG on $-(\text{OC}_2\text{H}_4)\text{O}-$, PO on $(\text{OC}_3\text{H}_6\text{O})$ ja T on $(\text{pCOC}_6\text{H}_4\text{CO})$.

Määrätyt polymeerimateriaalit kuten polyvinyylipyrrolidonit, tyypillisesti sellaiset, joiden molekyylimassa on 5 000 - 20 000, edullisesti 10 000 - 15 000, muodostavat myös käyttökelpoisia aineita estämään labiilien värien siirtymistä kuitujen välillä pesuprosessin aikana.

Toinen edullinen valmistusaine on peroksidikarboksyylihappovalkaisuaineprekursori, jota yleisesti kutsutaan valkaisuaktivaattoriksi, joka edullisesti lisätään rakeistetussa tai agglomeroidussa muodossa. Esimerkkejä sopivista tämän tyyppin yhdisteistä kuvataan GB-patenttijulkaisuissa 1 586 769 ja 2 143 231 ja menetelmä niiden muodostamiseksi rakeistettuun muotoon kuvataan EP-hakemusjulkaisussa 0 062 523. Edullisia esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat tetra-asetyylietyleenidiamiini ja natrium-3,5,5-trimetyyliheksanoyylioksibentseenisulfonaatti.

Valkaisuaktivaattoreita käytetään normaalisti ta-
soilla 0,5 - 10 paino-%, useammin 1 - 8 ja edullisesti 2 -
6 % koostumuksen painosta.

5 Toinen mahdollinen valmistusaine on vaahdonestoai-
ne, josta esimerkkejä ovat silikonit ja silikageeli/sili-
koni-seokset. Silikoneja voivat yleensä olla alkyloidut
polysiloksaanimateriaalit, kun taas silikageeliä käytetään
normaalisti hienojakoisissa muodoissa, esimerkkinä silika-
geeliaerogeelit ja -kserogeelit ja erityyppiset hydrofobi-
10 set silikageelit. Nämä materiaalit voidaan sisällyttää
hienojakoisina aineina, joihin vaahdonestoaine on edulli-
sesti sisällytetty vapautettavalla tavalla vesiliukoisessa
tai veteen dispergoituvassa, oleellisen ei-pinta-aktiivi-
sessa pesuaineen läpäisemättömässä väliaineessa. Vaihtoeh-
15 toisesti vaahdonestoaine voidaan liuottaa tai dispergoida
nestemäiseen väliaineeseen ja lisätä suihkuttamalla yhdel-
le tai usealle muulle komponentille.

Kuten edellä mainittiin, voivat käyttökelpoiset
vaahdonestoaineet käsittää tässä edellä kuvatun tyyppisen
20 alkyloidun siloksaanin ja kiinteän silikageelin seosta.
Tällaiset seokset valmistetaan kiinnittämällä silikonit
kiinteän silikageelin pintaan. Erästä edullista silikonit-
vaahdonestoainetta on hydrofobinen silanoitu (edullisimmin
trimetyylisilanoitu) silikageeli, jonka hiukkaskoko on
25 alueella 10 - 20 nm ja ominaispinta-ala yli 50 m²/g, sekoi-
tettuna perinpohjaisesti dimetyylisilikoninesteen kanssa,
jonka molekyylimassa on alueella noin 500 - noin 200 000
silikoni/silanoitu silikageeli-painosuhteessa noin 1:1 -
noin 1:2.

30 Eräs edullinen silikonivaahdonestoaine kuvataan US-
patenttijulkaisussa 3 933 672, Bartollota et al. Muita
erityisen käyttökelpoisia vaahdonestoaineita ovat itse-
emulgoituvat silikonivaahdonestoaineet, jotka kuvataan DE-
hakemusjulkaisussa 2 646 126, julkaistu 28.04.1977. Eräs
35 esimerkki tällaisesta yhdisteestä on DC-544, joka on yh-

tiöstä Dow Corning kaupallisesti saatavissa olevaa siloksaani/glykoli-kopolymeeriä.

Edellä kuvattuja vaahdonestoaineita käytetään normaalisti tasoilla 0,001 - 5 % koostumuksen painosta, edullisesti 0,01 - 0,1 paino-%.

Edullisia lisäämismenetelmiä ovat joko vaahdonestoaineen lisääminen nestemuodossa suihkuttamalla yhteen tai useaan koostumukseen pääkomponenteista tai vaihtoehtoisesti vaahdonestoaineiden muodostaminen erillisiksi hienojakoisiksi aineiksi, jotka voidaan sitten sekoittaa koostumuksen muiden komponenttien kanssa. Vaahdonmodifiointiaineiden sisällyttäminen erillisinä hienojakoisina aineina sallii myös muiden vaahdonestoaineiden kuten C_{20-24} -rasvahappojen, mikrokiteisten vahojen ja suurimolekyyylimassais-
 15 ten etyleenioksidin ja propyleenioksidin kopolymeerien sisällyttämisen siihen, jotka muut vaahdonestoaineet voisivat muuten vaikuttaa haitallisesti matriisiin dispergoitavuuteen. Tekniikat tällaisten hienojakoisten vaahdonmodifiointiaineiden muodostamiseksi kuvataan aikaisemmin
 20 mainitussa US-patenttijulkaisussa 3 933 672, Bartolotta et al.

Muu mahdollinen valmistusaine, joka on keksinnön mukaisesti käyttökelpoinen, on yksi tai usea entsyymi.

Edullisia entsyymaattisia materiaaleja ovat mm. kaupallisesti saatavat amylaasit, neutraalit ja alkaliset proteaasit, lipaasit, esteraasit ja sellulaasit, joita tavanomaisesti sisällytetään pesuainekoostumukseen. Sopivia entsyymejä kuvataan US-patenttijulkaisuissa 3 519 570 ja 3 533 139.

Keksinnön mukaisiin pesuainekoostumukseen voidaan sisällyttää myös tekstiilinpehmenysaineita. Nämä aineet voivat olla tyypiltään epäorgaanisia tai orgaanisia. Epäorgaanisiin tekstiilinpehmenysaineisiin luetaan mukaan esimerkiksi smektiittisavet, jotka kuvataan GB-hakemusjulkaisussa 1 400 898. Orgaanisia tekstiilinpehmenysaineita

ovat mm. veteenliukenemattomat tertiääriset amiinit, jotka kuvataan GB-hakemusjulkaisussa 1 514 276 ja EP-hakemusjulkaisussa 0 011 340.

5 Niiden yhdistelmä mono-C₁₂₋₁₄-kvaternaaristen ammoniumsuolojen kanssa kuvataan EP-hakemusjulkaisuissa 0 026 527 ja 0 026 528. Muita käyttökelpoisia orgaanisia tekstiilinpehmenysaineita ovat di-pitkäketjuiset amidit, jotka kuvataan EP-hakemusjulkaisussa 024 919. Muita tekstiilinpehmenysainejärjestelmien orgaanisia valmistusai-
10 neita ovat mm. suurimolekyyliomassaiset polyoksietyleenioksidimateriaalit, jotka kuvataan EP-hakemusjulkaisuissa 0 299 575 ja 0 313 146.

Smektiittisaven tasot ovat normaalisti alueella 5 - 15 %, edullisemmin 8 - 12 paino-%, jolloin materiaali lisätään formulaation loppuosaan kuivasekoitettuna komponenttina. Orgaanisia tekstiilinpehmenysaineita kuten veteenliukenemattomia tertiäärisiä amiineja tai di-pitkäketjuisia amidimateriaaleja sisällytetään tasoilla 0,5 - 5
15 paino-%, normaalisti 1 - 3 paino-%, kun taas suurimolekyyliomassaisia polyetyleenioksidimateriaaleja ja vesiliukoisia kationisia materiaaleja lisätään tasoilla 0,1 - 2 %, normaalisti 0,15 - 1,5 paino-%. Kun osa koostumuksesta on suihkukuivattua, nämä materiaalit voidaan lisätä vesipohjaiseen suspensioon, joka syötetään suihkukuivaustorniin,
20 vaikka joissain tapauksissa voi olla mukavaa lisätä ne kuivasekoitettuna hienojakoisena aineena, tai suihkuttaa ne sulatettuna nesteenä koostumuksen muiden kiinteiden komponenttien päälle.

Eräs tämän keksinnön mukaisten koostumusten ominaispiirre on, että ne ovat suhteellisen suuritiheyksisiä tavanomaisiin pesulapesuainekoostumuksiin verrattuna. Tällaiset suuritiheyksiset koostumukset ovat tulleet tunnetuiksi konsentroituina tuotteina, ja niille on tunnusomaista irtotiheys ainakin 650 g/l, tavallisemmin ainakin
30 700 g/l ja edullisemmin yli 800 g/l. Irtotiheys mitataan

yksinkertaisella suppilo- ja kuppilaitteella, joka koostuu kartiomaisesta suppilosta, joka on muovailtu kiinteästi pohjalle ja jonka alapää on varustettu läppäventtiilillä sallimaan suppilon tyhjennyksen suppilon alle sijoitettuun samansuuntaiseen sylinterimäiseen kuppiin. Suppilo on 5 130 mm korkea ja sen sisähalkaisijat ovat 130 ja 40 mm vastaavasti ylä- ja alapäässään. Se on asennettu niin, että alempi ääripää on 140 mm pohjan yläpinnan yläpuolella. Kupin kokonaiskorkeus on 90 mm, sisäkorkeus 87 mm ja 10 sisähalkaisija 84 mm. Sen nimellistilavuus on 500 ml.

Mittauksen suorittamiseksi suppilo täytetään jauheella kaatamalla käsin, läppäventtiili avataan ja jauhe saa täyttää kupin yli äyräiden. Täytetty kuppi poistetaan kehästä, ja ylimääräinen jauhe poistetaan kupista kuljet- 15 tamalla suorareunaista työkalua, esimerkiksi veistä sen yläreunan poikki. Sitten täytetty kuppi punnitaan ja jauheen painolle saatu arvo kerrotaan kahdella irtotiheyden saamiseksi yksikössä g/l. Vaadittaessa suoritetaan rinnak- kaismittauksia.

Keksinnön mukaisten koostumusten eräs toinen ominaispiirre on, että ne sisältävät ainakin yhtä usean valmistusaineen komponenttia, ts. ne eivät käsitä koostumuksia, jotka on valmistettu pelkästään kuivasekoittamalla yksittäiset valmistusaineet. Koostumukset, joissa kukin 25 yksittäinen valmistusaine sekoitetaan kuivana, ovat yleensä pölyäviä, hitaasti liukenevia, ja niillä on myös taipumus paakkuuntua ja kehittää varastoitaessa huonot valuvuusominaispiirteet.

Keksinnön mukaiset koostumukset voidaan valmistaa edellä mainittujen irtotiheys- ja komponentinsisältörajoitusten puitteissa erilaisilla menetelmillä, mukaan lukien kuivasekoituksella, suihkukuivauksella, agglomeroinnilla ja rakeistuksella, ja edullisiin menetelmiin liittyvät näiden tekniikkojen yhdistelmät. Edulliseen menetelmään 35 koostumusten valmistamiseksi liittyy suihkukuivauksen,

suurinopeuksisessa sekoittimessa agglomeroinnin ja kuivasekoituksen yhdistelmä.

5 Keksinnön mukaiset edulliset pesuainekoostumukset käsittävät ainakin kahta hienojakoista usean valmistusai-
neen komponenttia. Ensimmäinen komponentti käsittää aina-
kin 15 %, tavanomaisesti 25 - 50 %, mutta edullisemmin ei
enempää kuin 35 % koostumuksen painosta ja toinen kompo-
nentti 1 - 50 %, edullisemmin 10 - 40 % koostumuksen pai-
nosta.

10 Ensimmäinen koostumus käsittää hienojakoista ainet-
ta, joka sisältää anionista pinta-aktiivista ainetta mää-
rän 0,75 - 40 % jauheen painosta, ja yhtä tai useaa orgaa-
nista suolaa määrän 99,25 - 60 % jauheen painosta. Hieno-
jakoinen aines voi olla missä hyvänsä sopivassa muodossa
15 kuten jyvät, hiutaleet, rakeet, marumes tai nuudelit,
mutta on edullisesti jyvästen muodossa. Itse jyvät voi-
vat olla agglomeraatteja, jotka on muodostettu pannu- tai
rumpuagglomeroimalla tai linjaankytketyillä sekoittimilla,
mutta tavanomaisesti ne ovat suihkukuivattuja hiukkasia,
20 jotka on muodostettu atomisoimalla valmistusaineiden vesi-
pohjaista suspensiota kuumassa ilmavirrassa, joka poistaa
enimmän veden. Sitten suihkukuivatut jyvät alistetaan
tiivistämisvaiheille esimerkiksi suurinopeuksisilla leik-
kurisekoittimilla ja/tai kokoonpuristavilla myllyillä ti-
heyden lisäämiseksi ennen uudelleen agglomeroimista. En-
25 simmäinen komponentti kuvataan tässä alla kuvausmielessä
suihkukuivattuna jauheena.

30 Sopivia anionisia pinta-aktiivisia aineita ensim-
mäisen komponentin tarkoituksiin on keksitty olevan hi-
taasti liukenevien suoraketjuisten alkyylisulfaattisuolo-
jen, joissa alkyyliryhmässä on keskimäärin 16 - 22 hiili-
liatomia, ja suoraketjuiset alkyylikarboksylaattisuolat,
joissa alkyyliryhmässä on keskimäärin 16 - 24 hiiliatomia.

35 Molempien pinta-aktiivisten aineiden tyyppien al-
kyyliryhmät ovat edullisesti peräisin luonnonrasvoista

kuten tali. Lyhyempiketjuiset alkyylisulfaatit tai -karboksylaattit, joissa alkyyliryhmä on peräisin lähteistä, jotka käsittävät alkyyliryhmien seosta, joista yli 40 % sisältää enintään 14 hiiliatomia, ovat vähemmän sopivia, koska ne voivat saada ensimmäisen komponentin muodostamaan liuottamisen aikana geelimäistä massaa.

Anionisen pinta-aktiivisen aineen taso suihkukuivatussa jauheessa, joka muodostaa ensimmäisen komponentin, on 0,75 - 40 paino-%, tavallisemmin 2,5 - 25 %, edullisemmin 3 - 20 % ja edullisimmin 5 - 15 paino-%. Vesiliukoisia pinta-aktiivisia aineita kuten suoraketjuisia alkyylisulfaattien sulfonaatteja tai C₁₄₋₁₅-alkyylisulfaatteja voidaan sisällyttää suihkukuivattuun jauheeseen, tai vaihtoehtoisesti voidaan lisätä seuraavaksi suihkuttamalla päälle.

Toinen suihkukuivatun jauheen päävalmistusaine on yksi tai usea epäorgaaninen tai orgaaninen suola, joka antaa juväsille kiteiden rakenteen. Epäorgaaniset ja/tai orgaaniset suolat voivat olla vesiliukoisia tai veteen liukenemattomia, jolloin viimeksi mainittu tyyppi koostuu, tai koostuu pääosin, veteen liukenemattomista muodostusaineista, joissa nämä muodostavat osan muodostajavalmistusaineesta. Sopivia vesiliukoisia epäorgaanisia suoloja ovat mm. alkalimetallikarbonaatit ja -bikarbonaatit. Suihkukuivatussa jyväsessä voi olla läsnä myös muita alkalimetallisilikaatteja kuin kiteisiä kerrostettuja silikaatteja, sillä ehdolla että aluminosilikaatti ei muodosta osaa suihkukuivatusta komponentista.

Keksinön tarkoituksiin on kuitenkin edullista, ettei vesiliukoista sulfaattia, erityisesti natriumsulfaattia, saisi olla läsnä tasolla yli 2,5 % koostumuksen painosta. Edullisesti ei lisätä lainkaan natriumsulfaattia erillisenä valmistusaineena ja sen sisällyttäminen sivutuotteena esimerkiksi sulfatoitujen/sulfonoitujen pinta-aktiivisten aineiden kanssa pitäisi minimoida.

Uskotaan, että natriumsulfaatin läsnäolo, joka natriumsulfaatti voi esiintyä useissa hydratoituissa muodoissa lämpötila-alueella 15 - 25 °C, sallii veden veden ja destabiloivien metalli-ionien kulkemisen tuotteen sisällä.

5 Tämä puolestaan lisää perkarbonaattivalkaisuaineen taipumusta hajota vaihtelevissa lämpötila- ja kosteusolosuhteissa. Lisäksi itse natriumsulfaatti on raskasmetallien kuten raudan, kuparin ja mangaanin ensisijainen lähde. Kukin näistä metalleista on katalyyttinen vaikutus natriumperkarbonaatin hajoamiseen, ja sen vuoksi natriumsulfaattitason minimointi auttaa näiden destabiloivien metallien tason alentamisessa.

10

Kun aluminozeoliitti muodostaa muodostusainevalmistusaineen tai osan siitä, sitä ei edullisesti lisätä muihin komponentteihin suoraan kuivasekoituksella, vaan se lisätään usean valmistusaineen komponentt(e)i(h)in. Kun zeoliitin sisällyttäminen tapahtuu suihkukuivatussa jyyvässä, ei mikään läsnä oleva silikaatti saisi muodostaa suihkukuivatun jyväsien osaa. Näissä olosuhteissa silikaatin sisällyttäminen voidaan suorittaa useilla tavoilla, esimerkiksi tuottamalla erillisen silikaattia sisältävän suihkukuivatun hienojakoisen aineen, sisällyttämällä silikaatin muiden valmistusaineiden agglomeraattiin tai edullisemmin lisäämällä silikaatin kuivasekoitettuna kiinteänä valmistusaineena.

15

20

25

Ensimmäinen komponentti voi sisältää myös jopa 15 paino-% sekalaisia valmistusaineita kuten kirkastusaineet, uudelleenkerrostumisenestoaineet, fotoaktivoitavat valkaisuaineet ja raskasmetallinsekvestrausaineet. Kun ensimmäinen komponentti on suihkukuivatua jauhetta, se kuivataan normaalisti kosteuspitoisuuteen 7 - 11 paino-%, edullisemmin 8 - 10 paino-% suihkukuivatusta jauheesta. Muilla menetelmillä kuten agglomeroinnilla tuotettujen jauheiden kosteuspitoisuudet voivat olla alhaisempia ja voivat olla alueella 1 - 10 paino-%.

30

35

On keksitty, että perkarbonaatin stabiilisuus tuotteessa on funktio tuotteen suhteellisesta tasapainokosteudesta, joika itse heijastaa tuotteen aktiivisen kosteuden tasoa. Suihkukuivattu tuote on aktiivisen kosteuden tärkein lähde ja myötävaikuttaa myös merkittävästi tuotteen raskasmetallipitoisuuteen. Siten vaikka se on mukava ja arvokas käsittelyreitti määrätyille valmistusaineille, erityisesti pinta-aktiivisille aineille ja orgaanisille polymeereille, aikaansamalla hyväksyttävät hiukkasen liu-

5 kenemis- ja virtausominaispiirteet, sen edun on tasapainotettava haitallisia vaikutuksia, jotka sillä on perkarbonaatin stabiilisuuteen. Näistä syistä minkä hyvänsä suihkukuivatun komponentin määrä ei saisi olla yli 35 % koostumuksen painosta eikä edullisimmin yli 30 paino-%.

15 Ensimmäisen komponentin hiukkaskoko on tavanomainen eikä edullisesti yli 5 paino-% saisi olla yli 1,4 mm, kun taas enintään 10 paino-%:lla saisi maksimidimensio olla alle 0,15 mm. Edullisesti ainakin 60 %, ja edullisimmin ainakin 80 %, jauheen painosta on kooltaan väliltä 0,7 ja

20 0,25 mm. Suihkukuivaetuilla jauheilla suihkukuivaustornista olevien hiukkasten irtotiheys on tavanomaisesti alueella 540 - 600 g/l, ja sitten tätä nostetaan lisäkäsittelyvaiheilla kuten koonpienenennyksellä suurinopeuksisessa leikkuri/sekoittimessa, minkä jälkeen seuraa tiivistäminen.

25 Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää muita käsittelyjä kuin suihkukuivausta suuritiheyksisen hienojakoisen aineen muodostamiseksi suoraan.

Keksinnön mukaisen edullisen koostumuksen toinen komponentti on toinen usean komponentin hienojakoinen aine, joka sisältää vesiliukoista pinta-aktiivista ainetta.

30

Tämä voi olla tyypiltään anionista, ei-ionista, kationista tai semipoolista, tai minkä hyvänsä näistä seosta. Tässä edellä luetellaan sopivia pinta-aktiivisia aineita, mutta edullisia pinta-aktiivisia aineita ovat

C_{14-15} -alkyyli sulfaattit, suoraketjuiset C_{11-15} -alkyylibentseenisulfonaatit ja rasva- C_{14-18} -metyyliesterisulfonaatit.

Toinen komponentti voi olla missä hyvänsä sopivassa muodossa, ts. se voi olla hiutaleiden, rakeiden, marumes, nuudeleiden, nauhojen tai jyvästen muodossa, jotka voivat olla suihkukuivattuja tai suihkukuivaamattomia agglomeraatteja. Vaikka toinen komponentti voisi teoriassa sisältää vesiliukoisen pinta-aktiivisen aineen sinällään, sisällytetään käytännössä ainakin yhtä orgaanista tai epäorgaanista suolaa käsittelyn helpottamiseksi. Tämä aikaansaa hienojakoiselle aineelle kiteisyysasteen, ja siten hyväksyttävät valuvuusominaispiirteet, ja voi olla mitä hyvänsä yhtä tai useaa ensimmäisessä komponentissa läsnä olevista orgaanisista tai epäorgaanisista suoloista.

Toisen komponentin hiukkaskokoalue ei ole kriittinen, mutta sen pitäisi olla sellainen, että se estää erotumisen ensimmäisen komponentin hiukkasista sen kanssa sekoitettuna. Siten enintään 5 paino-% saisi olla yli 1,4 mm, kun taas enintään 10 % saisi maksimidimensio olla alle 0,15 mm.

Toisen komponentin irtotiheys on funktio sen valmistustavasta. Toisen komponentin edullinen muoto on kuitenkin edullisesti mekaanisesti sekoitettua agglomeraattia, joka voidaan valmistaa lisäämällä valmistusaineet kuivina tai agglomeroitina aineen kanssa pannuagglomeraattoriin, Z-siipisekoittimeen tai edullisemmin linjaan kytkettyyn sekoittimeen, kuten sellaiseen jota valmistaa yhtiö Schugi (hollanti) BV, 29 Chroomstraat 8211 AS, Lelystad, Alankomaat ja Gebrüder Lodige Maschinenbau GmbH, D-4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Postfach 2050 SLT. Tällä tavalla toiselle komponentille voidaan antaa irtotiheys alueella 650 - 1 190 g/l, edullisemmin 750 - 850 g/l.

Edulliset koostumukset sisältävät toisessa komponentissa alkalimetallikarbonaatin tason, joka vastaa määrää 3 - 15 paino-% koostumuksesta, edullisemmin 5 - 2 pai-

no-%. Tämä aikaansaa toisessa koostumuksessa karbonaattitason 20 - 40 paino-%.

Toisen komponentin erittäin edullista valmistusainetta on myös hydratoitu veteenliukenematon aluminosilikaatti-ioninvaihtomateriaali, joka on tässä edellä kuvattua synteettistä zeoliittityyppiä, ja jota on läsnä 10 - 30 % toisen koostumuksen painosta. Tällä tavalla sisällytetyn veteen liukenemattoman aluminosilikaattimateriaalin määrä on 1 - 10 % koostumuksen painosta, edullisemmin 2 - 8 paino-%.

Eräällä menetelmässä toisen komponentin valmistamiseksi pinta-aktiivinen suola muodostetaan in situ linkaan kytketyssä sekoittimessa. Pinta-aktiivisen aineen nestemäinen hapan muoto lisätään hienojakoisen vedettömän natriumkarbonaatin ja hydratoidun natriumaluminosilikaatin seokseen jatkuvatoimisessa suurinopeuksisessa sekoittimessa kuten Lodige KM-sekoittimessa ja säädetään neutraaliin pH-arvoon pinta-aktiivisen aineen suolan muodostamiseksi samalla kun säilytetään seoksen hienojakoinen luonne. Tulokseksi saatu agglomeroitu seos muodostaa toisen komponentin, joka sitten lisätään tuotteen muihin komponentteihin. Tämän menetelmän muunnelmassa pinta-aktiivisen aineen suola neutraloidaan ennalta ja lisätään viskoosina tahnana muiden valmistusaineiden seokseen. Tässä muunnelmassa sekoitin toimii vain agglomeroiden valmistusaineet toisen komponentin muodostamiseksi.

Eräällä erityisen edullisessa menetelmässä keksinnön mukaisten koostumusten valmistamiseksi osa suihkukuvastusta tuotteesta, joka käsittää ensimmäisen rakeisen komponentin, ohjataan toisaalle ja alistetaan ei-ionisen pinta-aktiivisen aineen alhaisen tason päällesuihkutukselle ennen sekoittamista uudelleen lopun kanssa. Toinen rakeinen komponentti valmistetaan edellä kuvattua edullista menetelmää käyttämällä. Ensimmäinen ja toinen komponentti yhdessä muiden kuivasekoitusvalmistusaineiden kuten kaiken

karboksylaattikelatointiaineen, natriumperkarbonaattival-
 kaisuaineen, valkaisuaktivaattorin, lianirrotuspolymeerin,
 tavanomaista tai kiteistä kerrostettua tyyppiä olevan si-
 likaatin ja entsyymien kanssa syötetään sitten kuljetushih-
 5 nalle, jolta ne siirretään vaakasuorasti pyörivään rum-
 puun, jossa tuotteen päälle suihkutetaan hajustetta ja
 silikonivaahdonestoainetta. Erittäin edullisissa koostu-
 muksissa käytetään lisärumpukuivausvaihetta, jossa lisä-
 tään alhainen (noin 2 paino-%) taso hienohakoista kiteistä
 10 materiaalia tiheyden nostamiseksi ja rakeiden virtausomi-
 naispiirteiden parantamiseksi. Tämä materiaali ei kuiten-
 kaan saisi olla aluminosilikaattizeoliittimuodostusainet-
 ta, koska on keksitty, että tuotteessa erillisessä hieno-
 jakoisessa muodossa läsnä olevilla zeoliittimuodostusai-
 15 neilla on haitallinen vaikutus perkarbonaatin stabiilisuu-
 teen.

Keksinnön mukaisille koostumuksille voi myös olla
 hyötyä vapautusjärjestelmistä, jotka antavat pesusyklin
 alussa automaattipesukoneen rummussa tuotteen ohimeneviä
 20 paikallisia suuria konsentraatioita, välttämällä siten ongel-
 mat, jotka liittyvät siihen, että tuotetta menetetetään
 koneen putkistoon tai pohja-altaaseen.

Rumpuun vapauttaminen voidaan suorittaa helpoimmin
 sisällyttämällä koostumuksen pussiin tai astiaan, josta se
 voi vapautua nopeasti pesusyklin alussa vasteena sekoituk-
 25 selle, lämpötilankohoamiselle tai pesuveteen upotukselle
 rummussa. Vaihtoehtoisesti itse pesukone voidaan sovittaa
 sallimaan koostumuksen suoran lisäyksen rumpuun esimerkik-
 si luukussa olevalla annostelujärjestelyllä.

Tuotteet, jotka sisältävät pesuainekoostumusta sul-
 jettuna pussiin tai astiaan, on tavallisesti suunniteltu
 sillä tavalla, että astian eheys pysyy kuivassa tilassa
 estämään komponenttien pois pääsyn kuivana, mutta ne on
 sovitettu vapauttamaan astian sisällön altistettaessa pe-
 35 suympäristölle, normaalisti vesiliuokseen upotettaessa.

Tavallisesti astia on joustava, kuten pussi tai säkki. Pussi voi olla kuitumainen muodostelma, joka on päällystetty vettäläpäisemättömällä suojamateriaalilla sisällön pysyttämiseksi, kuten sellainen, joka on kuvattu
 5 EP-hakemusjulkaisussa O 018 678. Vaihtoehtoisesti se voi olla veteen liukenematonta synteettistä polymeerimateriaalia, joka on varustettu reunatiivisteellä tai sululla, joka on suunniteltu repeämään vesipohjaisessa väliaineessa, kuten sellaiset, jotka on kuvattu EP-hakemusjulkai-
 10 suissa O 011 500, O 011 501, O 011 502 ja O 011 968. Eräs mukava muoto vedessä hauraasta sulusta käsittää vesiliukoisien tarran, joka on sijoitettu pitkin vettä läpäisemättömästä polymeerikalvosta kuten polyetyleenistä tai polypropyleenistä muodostetun pussin yhtä reunaa ja sulkee
 15 sen.

Pussi- tai astiatuotemuodon eräässä muunnelmassa voidaan käyttää laminoituja arkkituotteita, joissa keske-
 lä oleva joustava kerros on kyllästetty ja/tai päällystet-
 ty koostumuksella, ja sitten lisätään yksi tai usea ulko-
 20 kerros tekstiilimäisen esteettisen vaikutelman aikaansaamiseksi. Kerrokset voidaan sulkea yhteen pysymään liittyneinä käytön aikana tai erottumaan kontaktissa veden kanssa päällystetyn tai kyllästetyn materiaalin vapautumisen helpottamiseksi.

Eräs vaihtoehtoinen laminaattimuoto käsittää yhden kerroksen, joka on tehty kohokuvioiseksi tai deformatu
 aikaansaamaan sarjan pussimaaisia astioita, joista kuhunkin kerrostetaan mitatut määrät pesuainekomponentteja, toisen
 kerroksen ollessa ensimmäisen kerroksen päällä suljettuna
 30 siihen niillä pussimaisten astioiden välisillä alueilla, joilla nämä kaksi kerrosta ovat kontaktissa. Komponentit voidaan kerrostaa hienojakoisessa, tahnamaisessa tai sulatetussa muodossa ja laminaattikerrosten pitäisi estää pussimaisten astioiden sisällön ulospääsy ennen niiden lisää-
 35 mistä veteen. Kerrokset voivat erottua tai pysyä liitty-

neinä yhteen kontaktissa veden kanssa, ainoan vaatimuksen ollessa, että rakenteen pitäisi sallia pussimaisten astioiden sisällön nopean vapautumisen liuokseen. Pussimaisten astioiden lukumäärä alustan pinta-alayksikköä kohden on valittavissa, mutta se vaihtelee normaalisti välillä 500 ja 25 000 neliömetriä kohden.

Sopivia materiaaleja, joita voidaan käyttää keksinnön tämän näkökannan mukaisiin joustaviin laminaattikerrokseen, ovat mm. sienet, paperi ja kudottu - ja huovikekangas.

Edullinen tapa keksinnön mukaisen menetelmän suoritukseen on kuitenkin lisätä koostumus rummussa olevia tekstiilejä ympäröivään nesteeseen uudelleen käytettävällä annostelulaitteella, jossa on seinämät, jotka läpäisevät nestettä mutta ovat kiinteälle koostumukselle läpäisemättömiä.

Tämän tyyppiset laitteet kuvataan EP-patenttihakemuksissa 0 343 069 ja 0 343 070. Viimeksi mainitussa patenttihakemuksessa kuvataan laite, joka käsittää joustavan arkin, joka on pussin muodossa, joka ulottuu tukirenkasta, joka määrittää aukon, jolloin aukko on sovitettu päästämään sisään pussiin riittävän määrän tuotetta yhtä pesusykliä varten pesusykliä. Osa pesuväliaineesta virtaa aukon kautta pussiin, liuottaa tuotteen, ja sitten liuos kulkee ulospäin aukon kautta pesuväliaineeseen. Tukirengas on varustettu suojajärjestelyllä estämään kostuneen, liukenemattoman tuotteen pääsyn ulos, tämän järjestelyn käsittäessä tyypillisesti säteittäisesti ulottuvia seinämiä, jotka ulottuvat puolapyörämuodostelmassa olevasta keskisestä navasta, tai samanlaisen rakenteen, jossa seinämät ovat ruuvimainen muoto.

Keksintöä kuvataan seuraavilla ei-rajoittavilla esimerkeillä, joissa kaikki %-osuudet ovat painon mukaan ellei muuta mainita.

Pesuainekoostumuksissa komponenttinimien lyhenteillä on seuraavat merkitykset:

	C_{12} LAS :	natrium-suoraketjuinen C_{12} -alkyyli-bentseenisulfonaatti
5	TAS :	natrium-talialkoholisulfaatti
	$C_{14/15}$ AS :	natrium- C_{14-15} -alkyyლისulfaatti
	TAE _n :	talialkoholi, joka on etoksyloitu n etyleenioksidimoolilla/mooli alkoholia
10	45E7 :	C_{14-15} -, pääasiassa suoraketjuinen primäärinen alkoholi, joka on kondensoitu keskimäärin 7 etyleenioksidimoolin kanssa
15	CnAE _{E6.5} :	primaarinen C_{12-13} -alkoholi, joka on kondensoitu 6,5 etyleenioksidimoolin kanssa.
	PEG :	polyetyleeniglykoli (MW normaalisti perässä)
	TAED :	tetra-asetyylietyleenidiamiini
20	Silikaatti:	amorfinen natriumsilikaatti ($SiO_2:Na_2O$ suhde normaalisti perässä)
	NaSKS-6 :	kiteistä kerrostettua silikaattia, jonka kaava on $\delta-Na_2Si_2O_5$
25	Karbonaatti:	vedetön natriumkarbonaatti
	CMC :	natriumkarboksimeetyyliselluloosa
	Zeoliitti A :	hydratoitua natriumaluminosilikaattia, jonka kaava on $Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$, ja jonka primäärinen hiukaskoko on alueella 1 - 10 μm
30	Polyakrylaatti :	akryylihapon homopolymeeri, jonka molekyyli massa on 4 000
	Sitraatti :	trinatriumsitraattidihydraatti
	Fotoaktivoitu :	tetrasulfonoitu sinkki-ftalosyaniini
35	valkaisuaine	

	MA/AA :	1:4 maleiinihappo/akryylihappo-kopolymeeri, keskimääräinen molekyylimassa noin 80 000.
5	MVEMA :	maleiinihappoanhydridi/vinyylimetyylieetteri-kopolymeeri, jolla uskotaan olevan keskimääräinen molekyylimassa 240 000. Tämä materiaali esihydrolysoitiin NaOH:lla ennen lisäystä.
10	Perboraatti :	natriumperboraattitetrahydraatti, jolla on nimellinen kaava $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
	Perboraatti :	vedetön natriumperboraattivalkaisuaine
15	monohydraatti	empiirinen kaava $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
	Entsyymi :	proteolyyttisen ja amylolyyttisen entsyymin seos, jota myy yhtiö Novo Industrie AS.
20	Kirkaste :	dinatrium-4,4'-bis(2-morfolino-4-anilino-s-triatsin-6-yyliamino)-stilbeeni-2:2'-disulfonaatti
	DETPMP :	dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfonihappo), myy yhtiö Monsanto kauppanimellä Dequest 2060
25	Vaahtoamisen- : estoaineseos	25 % parafiinivahaa, sp. 50 °C, 17 % hydrofobista silikageeliä, 58 % parafiiniöljyä

Esimerkki I

Valmistettiin seuraavat koostumukset. Tuotteet A ja B ovat keksinnön mukaisia, kun taas tuote C on vertailutuote.

	A	B	C
5			
	C ₁₂ LAS	6,80	5,90
	TAS	2,20	2,50
	45E7	3,27	5,36
	TAE ₁₁	1,00	1,00
10			
	Zeolite A	22,90	20,50
	SiO ₂ :Na ₂ O = 2,0:1	2,50	2,92
	Polyakrylaatti	-	3,90
	Sitraatti	8,00	-
	MA/AA	4,25	-
15			
	Karbonaatti	14,00	12,67
	Perkarbonaatti	14,00	15,00
	DETPMP	0,19	0,43
	Entsyymi	1,20	0,79
	CMC	0,48	0,30
20			
	Fotoaktivoitu valkaisuaine	20 ppm	15 ppm
	Kirkaste	0,24	0,12
	Vaahdonestoaine	0,49	0,42
	Hajuste	0,43	0,30
25			
	Sekalaiset	3,70	2,70
	Kosteus	4	4,90
	Rauta	20,5 ppm	37,0 ppm
	Mangaani	2 ppm	1,3 ppm
	Kupari	2 ppm	2,4 ppm
30			
	Sulfaatti	1,00 max	7,73
	Tiheys g/l	700	700
	Suhteellinen tasapainokosteus RH (%)	25	51

* Päällystetty perkarbonaatti, joka oli säädetty antamaan tuotteen A kanssa identtisen saatavilla olevan O₂-tason (1,88 % tuotteesta)

- 5 Tuotteet A ja B valmistettiin suihkukuivaus-, agglomerointi- ja kuivasekoitustekniikkojen yhdistelmällä. Valmistettiin suihkukuivattu jauhe sisällyttämällä kaiken TAS:n, noin 1/4 LAS:stä, kaiken maleiinihappoanhydridi/akryylihappo-kopolymerin, DETPMP:n, CMC:n ja kirkaste ja
- 10 osan karbonaatti- ja zeoliittimuodostusaineista. Noin 82 % zeoliitista ja 65 % karbonaatista lisättiin sekoittimeen ja suihkukuivattu tuote alettiin suurinopeuksisen Lodige KM-sekoitinleikkurin läpi, minkä jälkeen ei-ioninen 45E7 suihkutettiin rakeille. Sitten käsiteltyt rakeet siirrettiin
- 15 kuljetushihnalle. Loput LAS:stä, karbonaatista ja zeoliitista käsiteltiin Lodige KM suurinopeussekoittimessa agglomeroitujen hiukkasten muodostamiseksi, jotka syötettiin kuljetushihnalle. Muut kuivat kiinteät valmistusaineet, ts. sitraatti, silikaatti, perkarbonaatti ja val-
- 20 kaisuaktivaattori lisättiin myös hihnalle samanaikaisesti. Lopulta sekoitetut hienojakoiset aineet alistettiin alhaisen intensiteetin sekoitusvaiheelle sekoitusrummussa, jonka vaiheen aikana hajuste ja vaahdonestoaine suihkutettiin hienojakoisille aineille valmiin tuotteen muodostamiseksi.
- 25 Tuote C valmistettiin tavanomaisella menetelmällä suihkukuivaamalla valmistusaineiden pääosan ja lisäämällä lämpöherkät valmistusaineet päällesuihkutuksella nesteiden tapauksessa ja kuivasekoituksella kiinteiden aineiden tapauksessa. Siten LAS, TAS, zeoliitti, silikaatti, sulfaatti, CMC, DETPMP, kirkaste ja polyakrylaatti muodostettiin
- 30 suihkukuivatuksi jauheeksi ja 45E7 lisättiin jauheeseen nestemäisenä päällesuihkutuksena. Sitten rakeet siirrettiin kuljetinhihnalle, johon lisättiin hienojakoisina aineina muut kuivasekoitetut valmistusaineet, ts. karbonaatti, perkarbonaatti, TAED ja entsyymi, ja seos ajettiin
- 35

hidasnopeuksisen sekoitusrummun läpi, jossa hajuste ja vaahdonestoaine lisättiin suihkeena.

5 Sitten tuotteet sijoitettiin varastointiin 32 °C:ssa ja 80 % suhteellisessa kosteudessa suljetussa vahalaminoitussa kartongeissa, ja suoritettiin saatavilla olevan happiarvon mittaukset kullekin ajankohdilla 0, 1, 2, 3 ja 4 viikkoa. Neljän viikon varastoinnin näissä olosuhteissa uskotaan vastaavan ainakin 6 kuukautta Etelä-Euroopan kesäolosuhteissa.

10 Tulokset ovat seuraavanlaiset, ilmaistuna %-lukuna alkuperäisestä happitasosta

		1 viikko	2 viikkoa	3 viikkoa	4 viikkoa
	A	90	80	70	60
	B	97	94	91	88
15	C	64	23	20	10

Voidaan nähdä, että keksinnön mukaisilla tuotteilla A ja B on hyväksyttävä perkarbonaattistabiilisuus mainituissa varastointiolosuhteissa, kun taas vertailutuotteen C perkarbonaattistabiilisuus ei ole hyväksyttävä.

Patenttivaatimukset:

1. Kiinteä pesulapesuainekoostumus, joka sisältää painon mukaan:

- 5 a) 5 - 20 % orgaanista pinta-aktiivista ainetta;
 b) 25 - 60 % yhtä tai useaa fosfaatitonta pesuainemuodostajasuolaa;
 c) 3 - 20 % alkalimetalliperkarbonaattivalkaisua-
 netta;
 10 d) 0 - 67 % muita pesuaineenvalmistusaineita kuin
 kohdissa a) - c) mainitut, t u n n e t t u siitä, että
 i) koostumuksen irtotiheys on ainakin 650 g/l, ja
 se sisältää ainakin yhtä usean valmistusaineen komponent-
 tia;
 15 ii) koostumus sisältää yhteensä alle 25 ppm rauta-,
 kupari- ja mangaani-ioneja; ja
 iii) koostumuksella on suhteellinen tasapainokos-
 teus enintään 30 % 32 °C:ssa,
 jolloin alkuperäisen perkarbonaatin paino-%-osuus, joka
 20 pysyy hajoamattomana 28 päivän varastoinnin jälkeen sulje-
 tuissa vahalaminoiduissa pahvilaatikoissa 32 °C:ssa ja
 80 % suhteellisessa kosteudessa on ainakin 60 %.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että suhteellinen tasapainokosteus on
 25 enintään 25 %.

3. Toisen patenttivaatimuksista 1 ja 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että alkalimetalliperkarbonaatti on päällystettyä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että päällyste käsittää natriumsilikaat-
 30 tia, edullisesti määrän 2 - 5 paino-% perkarbonaatista.

5. Toisen patenttivaatimuksista 3 ja 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että suljetussa vaha-
 laminoidussa pahvilaatikossa 28 päivää 32 °C:ssa ja 80 %

suhteellisessa kosteudessa hajoamattomana säilyvän perkarbonaatin paino-%-osuus aluperäisestä on ainakin 80 %.

6. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää enintään 2,5 paino-% natriumsulfaattia.

7. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mikä hyvänsä läsnä oleva natriumsulfaatti ei ole erikseen lisätyn valmistusaineen muodossa.

8. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen kiinteä pesulapesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että yksi usean yhdisteen valmistusaine sisältää suihkukuivattua jauhetta määrän jopa 40 paino-%.

9. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen kiinteä pesulapesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että yksi usean yhdisteen valmistusaine sisältää ei-suihkukuivattujen valmistusaineiden agglomeraattia.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ainakin yhtä agglomeraattia ja myös suihkukuivattua jauhetta, jotka kumpikin sisältävät osan molemmista valmistusaineista a) ja b) ja mahdollisesti yhtä tai useaa valmistusainetta d).

11. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 10 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että fosfaation pesuainemuodostusaine on alkalimetallikarbonaatteja, bikarbonaatteja, silikaatteja, aluminosilikaatteja, polykarboksylaatteja ja/tai aminopoly(alkyleenifosfonaatteja).

12. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 11 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että fosfaation pesuainemuodostusvalmistusaine on täysin vesiliukoista.

13. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 11 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että fosfaation pesuainemuodostusainevalmistusaine on vesiliukoisten ja veteen liukenemattomien yhdisteiden seosta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että fosfaatiton pesuaineenmuodostajavalmistussaine sisältää natriumaluminosilikaattizeoliittia, jolla on kaava $\text{Na}_z [(\text{AlO}_2)_z (\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jossa z ja y ovat enintään 6, z:y-suhde on 1,0 - 0,5 ja x on ainakin 5, edullisesti 7,5 - 27,6, mainitun zeoliitin ollessa läsnä ainoastaan osana yhtä tai useaa usean valmistussaineen yhdistettä.

15. Minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 14 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu fosfaatiton pesuaineenmuodostaja sisältää natriumsilikaattia, jolla on $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -suhde 1,6 - 3,0, mainitun natriumsilikaatin ollessa läsnä muodossa, joka on erillinen suhteessa mihin hyvänsä koostumuksessa läsnä olevaan natriumaluminosilikaattiin.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että fosfaatiton pesuainemuodostajavalmistussaine käsittää hydratoitua natriumzeoliitin A, natriumsilikaatin, trinatriumsitraattidihydraatin ja natriumkarbonaatin seosta, mahdollisesti yhdessä alkalimetallialkyleeniamino(polyalkyleenifosfonaatin) kanssa.

17. Kumman hyvänsä patenttivaatimuksista 15 ja 16 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että natriumsilikaatti on kiinteää ympäristön lämpötiloissa ja on läsnä erillisenä hienojakoisena aineena.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että natriumsilikaatti on kiteistä kerrostettua silikaattia, jolla on kaava $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, jossa M on natrium tai vety, x on luku 1,9 - 4 ja y on luku 0 - 20.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että M on Na, r on z ja y on 0.

Patentkrav:

1. Fast tvättinrättningstvättmedelskomposition, som enligt vikt innehåller:

- 5 a) 5 - 20 % organiskt ytaktivt medel;
b) 25 - 60 % av ett eller flera fosfatfria tvättmedelshjälpssalter;
c) 3 - 20 % alkalimetallperkarbonatblekningsmedel;
d) 0 - 67 % tvättmedelsingredienser, andra än i a)
10 och c) nämnda, k ä n n e t e c k n a d därav, att kompositionen
- i) har en skrymvolym av åtminstone 650 g/l, och omfattar åtminstone en multi-ingredienskomponent;
ii) omfattar mindre än totalt 25 ppm järn-, koppar-
15 och manganjoner; och
iii) har en relativ jämviktsfuktighet av högst 30 % vid 32 °C,
varvid vikt-% andelen av det ursprungliga perkarbonatet, som förblir onedbrutet efter 28 dagars lagring i slutna
20 vaxlaminerade pappkartonger vid 32 °C och 80 % relativ fuktighet är åtminstone 60 %.

2. Komposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den relativa jämviktsfuktigheten är maximalt 25 %.

25 3. Komposition enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att alkalimetallperkarbonatet är bestruket.

4. Komposition enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att beläggningen omfattar natrium-silikat, företrädesvis i en mängd från 2 - 5 vikt-% av perkarbonatet.
30

5. Komposition enligt patentkrav 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att vikt-% andelen av det ursprungliga perkarbonatet, som förblir onedbrutet efter 28

dagars lagring i slutna vaxlaminerade pappkartonger vid 32 °C och 80 % relativ fuktighet är åtminstone 60 %.

5 6. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den icke omfattar mer än 2,5 vikt-% natriumsulfat.

7. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att ett natriumsulfat, som är närvarande, icke föreligger i form av en separat tillsatt ingrediens.

10 8. Fast tvättinrättningsstvättmedelskomposition enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att en multikomponentingrediens omfattar ett spraytorkat pulver i en mängd upp till 40 vikt-%.

15 9. Fast tvättinrättningsstvättmedelskomposition enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att en multi-ingredienskomponent omfattar ett agglomerat av icke-spraytorkade ingredienser.

20 10. Komposition enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar åtminstone ett agglomerat och även spray-torkat pulver, varvid vardera innehåller en del av såväl ingrediensen a) som b) och valfritt en eller flera ingredienser d).

25 11. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att den fosfatfria tvättmedelshjälpingrediensen valts bland alkalimetallkarbonater, bikarbonater, silikater, aluminosilikater, polykarboxilater, aminopoly(alkylenfosfonater) och blandningar av dessa.

30 12. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 11 k ä n n e t e c k n a d därav, att den fosfatfria tvättmedelshjälpingrediensen är fullständigt vattenlöslig.

35 13. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 11, k ä n n e t e c k n a d därav, att den fosfatfria tvättmedelshjälpingrediensen är en blandning av vattenlösliga och i vatten olösliga föreningar.

14. Komposition enligt patentkrav 13, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den fosfatfria tvättmedelshjäl-
pingrediensen omfattar en natriumaluminosilikatzeolit med
formeln $\text{Na}_z [(\text{AlO}_2)_z (\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, vari z och y är åtmin-
5 stone 6, förhållandet z till y är 1,0 - 0,5 och x är åt-
minstone 5, företrädesvis 7,5 - 27,6, och nämnda zeolit är
närvarande endast som del av en eller flera multi-ingre-
diensföreningar.

15. Komposition enligt något av patentkraven 11 -
10 14, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda fosfatfria
tvättmedelshjälpssalter omfattar natriumsilikat med ett
 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -förhållande från 1,6 - 3,0 och nämnda natrium-
silikat är närvarande i en form, som är separat i förhåll-
ande till något natriumaluminosilikat, som är närvarande i
15 kompositionen.

16. Komposition enligt patentkrav 15, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den fosfatfria tvättmedelshjäl-
pingrediensen omfattar en blandning av hydratiserad nat-
riumzeolit A, natriumsilikat, tri-natriumcitratdihydrat
20 och natriumkarbonat, valfritt tillsammans med ett alkali-
metallalkylenamino(polyalkylenfosfonat).

17. Komposition enligt patentkrav 15 eller 16,
k ä n n e t e c k n a d därav, att natriumsilikatet före-
ligger i fast form vid omgivningstemperaturer och är när-
25 varande som enskilda partiklar.

18. Komposition enligt patentkrav 17, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att natriumsilikatet är ett kris-
tallint skiktsilikat med formeln $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, vari M
är natrium eller väte, x är ett tal 1,9 - 4 och y är ett
30 tal 0 - 20.

19. Komposition enligt patentkrav 18, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att M är Na, x är z och y är 0.