



FI 1000106958B



SUOMI – FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 106958 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.05.2001

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C07C 407/00, C01B 15/037, D21C 9/16, C11D 3/39

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

982552

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

25.11.1998

(24) Alkuperä - Löpdag

25.11.1998

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

26.05.2000

(73) Haltija - Innehavare

1 •Kemira Chemicals Oy, PL 330, 00101 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Parén, Aarto, Kapteeninkatu 36 B 20, 65200 Vaasa, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Renvall, Ilkka, Purovarsi 4 B, 02320 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Aksela, Reijo, Soukanrantatie 8 C 27, 02360 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 •Norrlöw, Olof, Karlsgatan 12, 252 24 Helsingborg, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

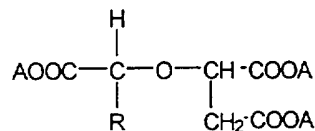
Peroksiyhdisteiden stabilointimenetelmä
Förfarande för att stabilisera peroxidföreningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 4224607 (D21C 9/16), EP A 356700 (C11D 3/39), EP A 509382 (C11D 3/39), WO A 96/17921 (C11D 3/39)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

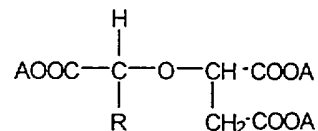
Keksintö koskee peroksiyhdisteiden stabilointimenetelmää,
jossa käytetään kaavan 1 mukaista yhdistettä



jossa R = H tai (CH₂)_nCOOA, jossa n on 1-3 ja

A = H, alkalimetalli-ioni, kuten Na- tai K-ioni, tai maa-
alkalimetalli-ionin, kuten Mg- tai Ca-ionin, ekvivalentti.
Keksintöä voidaan käyttää erilaisissa puhdistus- ja valkai-
sumenetelmissä ja -aineissa.

Uppfinningen avser ett förfarande för att stabilisera
peroxidföreningar, vid vilket en förening enligt formel 1
används



i vilken R = H eller (CH₂)_nCOOA, i vilken n är 1-3 och
A = H, en alkalimetalljon såsom en Na- eller K-jon, eller en
ekvivalent av en jordalkalijon såsom en Mg- eller Ca-jon.
Uppfinningen kan tillämpas i diverse renings- och blekpro-
cesser och -medel.

PEROKSIYHDISTEIDEN STABILOINTIMENETELMÄ

Tekniikan tausta

- 5 Keksintö liittyy peroksiyhdisteiden stabilointiin ja koskee erityisesti metalli-ionien aiheuttaman hajoamisen estämistä. Keksintöä voidaan käyttää esimerkiksi erilaisissa puhdistus- ja valkaisumenetelmissä ja -aineissa, joissa peroksiyhdisteitä käytetään.

- Peroksiyhdisteet, kuten esimerkiksi vetyperoksidi, vetyperoksidin johdannaiset tai peroksihapot, ovat tehokkaita hapettavia aineita. Niitä voidaan käyttää erilaisiin puhdistus- tai valkaisutarkoituksiin. Tällaisia yhdisteitä käytettäessä voi tulla on-
 10 gelmaksiksi niiden puutteellinen stabiilisuus. Monissa tapauksissa prosessiin tulee kemikaalien, käsiteltävän materiaalin tai prosessivesien kautta haitallisia yhdisteitä, jotka hajoittavat näitä yhdisteitä. Nämä haitta-aineet voivat olla joko orgaanisia tai epäorgaanisia. Haitallisimpia ovat raskasmetallit, kuten mangaani, rauta ja kupari, jotka katalysoivat peroksiyhdisteiden hajoamista. Myös esimerkiksi kromi vaikuttaa
 15 haitallisesti. Raskasmetallit voivat paitsi hajoittaa peroksiyhdisteitä, jolloin näiden kulutus vastaavasti kasvaa, myös muuten vahingoittaa käsiteltävää materiaalia.

- Metalli-ionien haitallisia vaikutuksia voidaan vähentää sitomalla ne kompleksia muodostavalla aineella. Kompleksia muodostavina aineina käytetään erityisesti kela-
 20 tointiaineita, kuten polyaminopolykarboksyylihappoja. Tällaisia ovat varsinkin etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA) ja sen suolat ja dietyleenitriamiinipentaetikkahappo (DTPA) ja sen suolat. Hyvin tehokkaita ovat myös eräät fosfonihapot, joista yleisesti käytettyjä ovat EDTA:ta ja DTPA:ta vastaavat fosfonihapot, etyleeni-
 diamiinitetra(metyleenifosfonihappo) (EDTMPA) ja sen suolat ja dietyleenitriamiini-
 penta(metyleenifosfonihappo) (DTPMPA) ja sen suolat.

- 25 Pyykinpesuaineissa käytetään usein valkaisevina aineina perboraatteja, natriumkarbonaattiperoksihydraattia tai vastaavia kiinteitä peroksidin lähteitä yhdessä sopivan aktivaattorin kanssa. Aktivaattorina käytetään esimerkiksi tetra-asetyylietyleenidiamiinia (TAED). Tällöin pesuliuokseen muodostuu vetyperoksidia ja peroksihappoja. Pesuaineissa käytetään yleisesti kompleksinmuodostajia, kuten EDTA:ta tai fos-
 30 fonaatteja, sitomaan haitallisia raskasmetalleja ja kalsiumia, stabiloimaan pesuliuosta ja aikaansaamaan muita pesua tehostavia vaikutuksia. Perboraatteja ja natriumkarbonaattiperoksihydraattia aktivaattorin kanssa tai ilman on alettu käyttää myös konetiskiaineissa.

Peroksiyhdisteitä käytetään yleisesti myös puumassojen käsittelyyn erityisesti valkaisu-
kemiaaleina. Myös näissä prosesseissa erityisesti raskasmetallit ovat haitallisia hajottaessaan peroksiyhdisteitä, ja raskasmetallien vaikutusta onkin yleensä pyrittävä estämään. Esimerkiksi patenttihakemuksessa FI-A-942968 kuvataan siirtymämetalleilla aktivoitua puumassan valkaisua peroksiyhdisteillä happamissa olosuhteissa. Menetelmässä käytetään raskasmetallien kelatoimiseksi DTPA:ta, EDTA:ta tai DTPMA:ta.

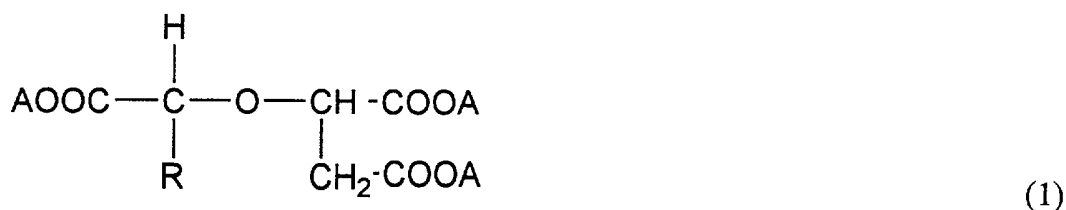
Kuitenkin kelaattitkin voivat katalysoida peroksiyhdisteiden hajoamista. Esimerkiksi artikkelissa Z. Yuan, et al., "The role of transition metal ions during peracetic acid bleaching of chemical pulps", Pulp & Paper Canada 98:11 (1997), pp. 24-29, on todettu, että DTPA:n mangaanikompleksi katalysoi sekä peretikkahapon että vetyperoksidin hajoamista. Myös vastaava fosfonaatin, DTPMPA:n, Mn-kompleksi katalysoi peretikkahapon hajoamista.

Nykyisin tavallisimmin käytettävät kompleksointiaineet ovat joko täysin biohajomattomia, kuten EDTA ja em. fosfonaatit, tai huonosti biohajovia, kuten DTPA. Toinen ympäristösuojelukysymys on ko. aineiden typpi- ja fosforipitoisuus. Yleensä on aina oletettu, että siirtymämetalli(raskasmetalli)ionien läsnäollessa tarvitaan kelaointiainetta, jossa on ainakin yksi typpi- ja fosforiatomi. Typettömillä kompleksointiaineilla, ainakaan yksin käytettynä, ei ole tähän mennessä päästy esimerkiksi hyvään puumassan valkaisutulokseen.

Keksinnön kuvaus

Nyt on keksitty patenttivaatimuksen 1 mukainen stabilointimenetelmä. Keksinnön eräitä edullisia sovellutuksia esitetään muissa vaatimuksissa.

Keksinnön mukaisesti peroksiyhdisteiden stabiloimiseen käytetään seuraavan kaavan mukaista yhdistettä



jossa R = H tai (CH₂)_nCOOA, jossa n on 1-3 ja

A = H, alkalimetalli-ioni, kuten Na- tai K-ioni, tai maa-alkalimetalli-ionin, kuten Mg- tai Ca-ionin, ekvivalentti.

Erityisesti kaavan mukaisista yhdisteistä mainittakoon karboksimeetyylioksimeripihkahappo (CMOS), jolloin R on H, ja oksidimeripihkahappo (ODS), jolloin R on CH_2COOH , ja niiden suolat.

- 5 Stabilointi voidaan suorittaa lisäämällä peroksiyhdisteeseen tai sitä sisältävään seokseen tai käsiteltävään aineeseen keksinnön mukaista stabilointiainetta. Stabilointiaine voidaan lisätä seokseen myös ennen peroksiyhdistettä.

Sopiva stabilointiaineen määrä voi olla esimerkiksi 0,001-50 %, kuten 0,01-5 %, peroksiyhdisteen painosta.

- 10 Keksinnön etuna on ennen kaikkea se, että stabilointi voidaan suorittaa työttömällä yhdisteellä. Stabilointiyhdiste ei sisällä myöskään fosforia. Menetelmä on siten ympäristönsuojellisesti erittäin edullinen. Stabilointitulokset on kuitenkin erittäin hyviä.

- 15 Peroksiyhdiste voi olla esimerkiksi vetyperoksidi, peroksihappo, kuten peretikkahappo, tai vetyperoksidista tai vetyperoksidin johdannaisesta, kuten natriumperboraatista tai natriumkarbonaattiperoksihydraatista, aktivaattorin avulla syntynyt peroksihappo, kuten natriumboraatti- tai natriumkarbonaattiperoksihydraatti.

Keksinnön mukaista stabilointia voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi erilaisissa puhdistus- tai valkaisumenetelmissä tai peroksiyhdisteiden valmistuksessa ja säilytyksessä.

- 20 Kun stabilointiyhdistettä lisätään prosessiin, voidaan se lisätä samanaikaisesti tai lähes samanaikaisesti peroksiyhdisteen kanssa.

- 25 Syytä siihen, miksi ko. aineet toimivat, ei tiedetä. Joka tapauksessa täytyy olla niin, että keksinnön mukaisten aineiden siirtymämetallikompleksit eivät katalysoi peroksiyhdisteiden hajoamista huolimatta siitä, että ne ovat heikompia kompleksointiaineita raskasmetalleille kuin (poly)aminopolykarboksylaattit, esimerkiksi EDTA ja DTPA, ja vastaavat fosfonaatit, kuten esimerkiksi EDMPA ja DTMPA. Toisaalta ne mahdollisesti voivat aktivoida peroksiyhdisteistä syntyneitä radikaaleja.

- 30 Esimerkiksi CMOS voidaan valmistaa maleiinihapon ja glykolihapon liittymisreaktiolla. Liittymisreaktio tapahtuu alkalisisissa olosuhteissa, ja siinä voidaan käyttää katalyyttinä esimerkiksi lantanideja. ODS voidaan valmistaa omenahapon liittymisreaktiolla maleiinihappoon. Myös muut kaavan mukaiset yhdisteet voidaan valmistaa vastaavalla tavalla maleiinihaposta tai sen johdannaisista lähtien. CMOS ja ODS on myös EINECS-rekisterissä, ja ensiksi mainitun valmistus on kuvattu esimerkiksi

artikkelissa J. van Westrenen et al., *Inorganica Chimica Acta* 1991, pp. 233-243. Tuote on helposti biohajoava.

5 Keksinnön eräänä käyttökohteena ovat erilaiset pesumenetelmät ja niissä käytettävät pesuaineeseokset, joissa käytetään peroksiyhdisteitä. Keksinnön mukaisia stabilointiaineita voidaan lisätä pesuaineeseokseen tai erikseen itse pesuprosessin yhteydessä.

10 Kun peroksiyhdisteitä, kuten perboraatteja tai natriumkarbonaattiperoksihydraattia, käytetään pesuaineissa, esimerkiksi TAED:n kanssa, muodostuu pesuliuokseen vetyperoksidin lisäksi peretikkahappoa. Nyt on yllättävästi havaittu, että käytettäessä keksinnön mukaisia stabilointiaineita voidaan saavuttaa korkeampia peretikkahappopitoisuuksia ja aikaansaada peroksiyhdisteen suhteen stabiilimpia liuoksia kuin käytettäessä konventionaalisia kelatointiaineita, kuten esimerkiksi EDTA:ta.

15 Em. stabilointiaineita voidaan käyttää edullisesti myös muissa pesuaineissa, joissa aktivaattorina ei ole TAED vaan joku toinen aine, joka myös muodostaa peretikkahappoa tai jotain toista peroksihappoa. Jälkimmäisestä on esimerkkinä iso-nonyylibentseenisulfonaatti (iso-NOBS), jota käytetään kaupallisena aktivaattorina.

20 Kun pesuliuoksissa on läsnä sekä peroksihappoa että vetyperoksidia ja kun se osa vetyperoksidista, joka ei ole konvertoitunut peroksihapoksi, pysyy pitkän ajan stabiilina, on selvää, että kyseisiä stabilointiaineita voidaan käyttää myös pesuaineissa, jotka sisältävät vetyperoksidia. Vetyperoksidin hajoamistaipumus lisääntyy pH:n noustessa. Tämän vuoksi vetyperoksidin stabilisuutta lisäävä vaikutus tulee parhaiten esille pH:n 7:n yläpuolella. Käytettäessä nykyisiä pyykinpesupulvereita, aiheuttavat nämä tavallisesti pH:n, joka on lähellä 11,5:tä, vaikka nykyään onkin nähtävissä suuntaus aikaansaada matalampia pesu-pH:ita.

25 Keksinnön mukaisia stabilointiaineita voidaan edullisesti käyttää myös konetiskiaineissa, joissa käytetään peroksiyhdisteitä, kuten perboraatteja ja natriumkarbonaattiperoksihydraatteja. Tällöin saadaan kalsiumin sidontakyvyn lisäksi valkaisuaineen parantunut stabiilisuus. Keksinnön mukaisia stabilointiaineita voidaan myös sisällyttää stabilointiaineeksi perboraatteihin ja natriumkarbonaattiperoksihydraattiin. Viimeksi mainittu tuote useimmiten pinnoitetaan säilyvyyden parantamiseksi, ja keksinnön mukaiset stabilointiaineet voidaan sisällyttää itse tuotteeseen ja/tai pinnoitteeseen.

30

Keksinnön eräänä toisena käyttökohteena on puumassan käsittely peroksiyhdisteellä. Massojen valkaisua ja delignifointia haittaavat raskasmetallit voidaan tehdä te-

hottomaksi erillisellä käsittelyllä tai lisäämällä stabilointiainetta itse valkaisuliuokseen.

5 Kemiallisen massan peroksisvalkaisussa kaikkien metallien sitomista ei yleensä voida suorittaa alkalisissa olosuhteissa, koska tällöin esimerkiksi rauta saostuu hydroksideina, oksideina ja oksihydroksideina, jotka voimakkaasti katalysoivat peroksiyhdisteiden hajoamista. Tästä johtuen peroksisvalkaisua, esimerkiksi vetyperoksidivalkaisua, edeltävä stabilointi suoritetaan happamissa olosuhteissa. Tällöin varsinkin mangaanin poisto on tärkeää. Mangaani voidaan parhaiten poistaa pH:ssa 4,5-6,5.

10 Moderneissa kemiallisen massan valkaisumenetelmissä valkaisua edeltää happidelignifiointi. Tässä prosessissa on massaan lisätty magnesiumioneja, joiden säilyminen massassa on tärkeää peroksiyhdisteillä, esimerkiksi vetyperoksidilla, valkaistaessa. Paras Mg/Mn-suhde saavutetaan pH:ssa 4,5-5. Tämän vuoksi stabilointi suoritetaan parhaiten selvästi alle pH:n 6, esimerkiksi lähellä pH:ta 5,5, esimerkiksi pH:ssa 5,3.

15 Valkaisusekvenssin alkupäässä on tarkoitus poistaa ligniiniä ja vasta valkaisun loppupäässä suoritetaan varsinainen valkaisu. Kun nykyisin ligniiniä poistetaan yhä enemmän keitossa ja sitä seuraavassa happidelignifioinnissa, on käsitteiden ero hämärtynyt. Kuitenkin, jos ligniiniä kuvaavat kapparvot ovat happidelignifioinnin jälkeen yli 10 tai vain jopa 10-6, on ensimmäinen valkaisu vaihe itse asiassa pelkkä
20 delignifiointivaihe. Delignifiointi voidaan suorittaa varsin selektiivisesti peroksihapoilla, esimerkiksi peretikkahapolla, jolloin delignifiointi suoritetaan pH:n 5 lähellä. Kaikkiin peroksiyhdisteillä suoritettaviin delignifiointeihin tai valkaisuihin voidaan liittää keksinnön mukainen stabilointi raskasmetallien haitallisten vaikutusten eliminoimiseksi. Tällöin on edullista, että stabilointiainetta voidaan lisätä esimerkiksi
25 suoraan vaiheeseen, jolloin voidaan päästä yksinkertaisemmilla laiteratkaisuilla ja myös nopeuttaa massan läpimenoaikaa valkaisu prosessissa. Tällä tavoin voidaan prosessin taloudellisuutta edelleen parantaa.

30 Jos peroksihappoja käytetään valkaisusekvenssin loppupäässä, suoritetaan tällaiset vaiheet tavallisimmin korkeammassa pH:ssa kuin delignifiointivaiheet johtuen siitä, että peroksihappojen, esimerkiksi peretikkahappojen, valkaisuominaisuudet ovat paremmat korotetussa pH:ssa, esimerkiksi pH:ssa 7-9.

Keksinnön mukaisia stabilointiaineita voidaan käyttää myös mekaanisten massojen valkaisussa. Valkaisussa voidaan käyttää esimerkiksi peretikkahappo-vetyperoksidisekvenssiä (PAA - P), jolloin valkaisu suoritetaan PAA-vaiheessa lähellä neutraalia

- pH:ta. Peretikkahapon käyttö tuo mukaanaan sen edun, että mekaanisen massan peroksidivalkaisussa normaalisti tarvittavaa natriumsilikaattia ei tarvitse käyttää. Keksinnön mukaisia aineita voidaan käyttää kaikissa tällaisissa sekvensseissä, jotka sisältävät peroksiyhdisteiden käytön ja edullisimmin siten, ettei erillistä stabilointivaihetta tarvitse suorittaa, vaan että stabilointiaine lisätään valkaisuun yhteydessä.

Keksinnön eräänä käyttökohteena on myös peroksiyhdisteiden tai niitä sisältävien seosten stabilointi niitä valmistettaessa tai säilytettäessä.

Seuraavassa on keksintöä valaistaan esimerkein, jotka eivät kuitenkaan rajoita keksinnön aluetta.

10 Esimerkki 1

- TAED:sta syntyvän peretikkahapon (PAA) stabiilisuuden testaamiseksi tehtiin kokeet ilman stabilointiaineita ja ODS:llä. Jotta metallien vaikutus saataisiin selville lisättiin liuokseen mangaani- ja rautaioneja, niin että niiden kummankin pitoisuus oli 0,2 mg/l. Koska pH vaikuttaa oleellisesti tuloksiin, tehtiin koe myös jonkin verran korkeammassa pH:ssa. Kokeissa käytettiin liuosta, johon oli lisätty 1 g Na_2CO_3 /l, metallit, ja stabilointiainetta happomuodossa 140 mg/l (100 %:ksi laskettuna). Liuos kuumennettiin 50 °C:een ja lisättiin vetyperoksidi ja puhdas, päällystämätön TAED, niin että näiden väkevyydeksi tuli 3 ja 2 g/l. TAED:ta oli täten kokeissa alle vetyperoksidin ekvivalenttisuhteen, kun otetaan huomioon, että TAED pystyy sitomaan 2 molekyyliä vetyperoksidia. Vetyperoksidin ja peretikkahapon määrä määritettiin standardimenetelmillä; ensin jäissä ceriumsulfaattiliuoksella vetyperoksidi ja sitten jodometrisesti peretikkahappo.

Taulukko 1

Stabilointiaine/ kohde	aika min	pH	H ₂ O ₂ g/l	PAA g/l	H ₂ O ₂ % alku- peräisestä	PAA % teoreettisesta
ei	0	7,8				
	5	7,1	2,335	0,296	82,2	22,2
	10	6,8	2,138	0,272	75,4	20,4
	15	6,6	2,092	0,257	73,6	19,2
	20	6,5	2,046	0,220	71,5	16,5
	25	6,4	1,994	0,212	69,6	15,8
	30	6,3	1,939	0,200	67,6	15,0
kyllä	0	7,8				
	5	7,0	2,598	0,604	95,6	45,3
	10	6,6	2,414	0,587	89,2	44,0
	15	6,5	2,329	0,554	85,9	41,6
	20	6,4	2,269	0,538	83,7	40,4
	25	6,2	2,252	0,539	83,1	40,4
	30	6,2	2,186	0,440	79,4	33,0
kyllä	0	8,0				
	5	7,5	2,309	0,664	86,9	49,8
	10	7,2	2,176	0,921	86,2	69,1
	15	7,1	2,069	0,952	83,2	71,4
	20	7,1	2,094	1,076	85,9	80,7
	25	7,0	1,981	0,958	80,3	71,9
	30	7,0	1,981	0,936	80,0	70,2

- 5 Kokeet ODS:llä tehtiin eriväkevyisistä liuoksista, joiden kokonaishappopitoisuus oli erilainen. pH-erot kokeissa johtuvat tästä.

Taulukosta voidaan ensinnäkin havaita, että peretikkahappoa muodostuu enemmän, kun käytetään ODS:ää. Toiseksi voidaan nähdä, että pH:n korotus lisää syntyvän peretikkahapon määrää. Voidaan myös havaita, että ODS:n käyttö parantaa peroksiyhdisteiden kokonaismäärää (taulukossa laskettuna vetyperoksidiksi).

10 Esimerkki 2

Seuraavaksi tehtiin uusi koe, jossa jäljiteltiin pesuolosuhteita korkeassa pH:ssa, noin 10,5:ssä. Käytettävä vesi kovennettiin CaCl₂:lla kovuuteen 12 °dH. Veteen

- lisättiin lisäksi mangaania 0,0045 mg/l, rautaa 0,08 mg/l ja kuparia 0,002 g/l, jotta olosuhteet vastaisivat niitä, kun pesussa käytetään vesijohtovettä. Koe tehtiin samalla tavalla kuin edellinen koe, mutta vetyperoksidin määrä oli 0,66 g/l ja TAED:n määrä oli 0,6 g/l. Liuokseen oli lisäksi lisätty natriumkarbonaattia 2 g/l. Stabilointi-
- 5 aineen määrä oli kaikissa kokeissa 140 mg/l. Koe suoritettiin 50 °C:ssa.

Taulukko 2

Stabilointiaine/ kohde	aika min	pH	H ₂ O ₂ g/l	PAA g/l	H ₂ O ₂ % alku- peräisestä	PAA % teoreet- tisesta
ei	0	10,7				
	5	10,5	0,343	0,212	66,4	53,1
	10	10,5	0,303	0,122	54,2	30,4
	15	10,5	0,253	0,0578	42,2	14,4
EDTA	0	10,7				
	5	10,5	0,349	0,182	65,2	45,6
	10	10,4	0,239	0,106	43,5	26,6
	15	10,4	0,234	0,0732	40,4	18,3
CMOS	0	10,7				
	5	10,5	0,380	0,227	73,0	56,9
	10	10,4	0,295	0,165	55,9	41,3
	15	10,5	0,260	0,0816	44,9	20,4

- Tuloksista voidaan havaita se, että kyseisissä systeemissä peroksiyhdisteet ovat epästabiilimmat kuin edellisen kokeen olosuhteissa. CMOS on kuitenkin parempi stabiloiija kuin EDTA. Vertailemalla taulukoiden 1 ja 2 kokeita, joissa ei käytetty stabilointiaineita, voidaan kuitenkin havaita, että korkeammassa pH:ssa syntyy enemmän peretikkahappoa, mutta että systeemi on paljon epästabiilimpi peryhdisteiden suhteen. Osasyynä on ainakin se, että vetyperoksid hajoaa nopeammin korkeammassa pH:ssa. Tuloksista kuitenkin nähdään se, että CMOS:n käyttö parantaa peretikkahapon saantoa eikä huononna valkaisuliuoksen stabiilisuutta, vaan päinvastoin parantaa kokonaistulosta jonkin verran.
- 10
- 15

Esimerkki 3

- Jotta saataisiin selville, miten metalli-ionien laatu ja toisaalta pH, joka oli esimer-
- 20 keissä 1 ja 2 käytettyjen pH:oiden välillä, vaikuttaa tuloksiin tehtiin kokeita eri me-

talli-ionisysteemeillä ja eri pH:issa. Kokeet suoritettiin käyttäen ODS:ää stabilointiaineena kuten kokeessa (sarja I). Toisessa sarjassa käytettiin kovennettua vettä ja metalli-ionimääriä kuten esimerkissä 2 (sarja II). pH:n säätö suoritettiin lisäämällä natriumkarbonaattia sama määrä sarjan kokeissa I ja sama määrä sarjan II kokeissa.

5 (Huomautus: ei sama määrä sarjoissa I ja II).

Taulukko 3

Stabilointiaine/ kohde	aika min	pH	H ₂ O ₂ g/l	PAA g/l	H ₂ O ₂ % alku- peräisestä	PAA % teoreettisesta
ei, sarja I	0	9,8				
	5	8,0	2,128	0,200	73,9	15,0
	10	7,5	1,990	0,342	71,4	25,6
ODS, sarja I	0	9,7				
	5	8,1	2,374	0,452	85,9	33,9
	10	7,5	2,105	0,649	79,8	48,7
ei, sarja II	0	9,7				
	5	7,5	2,206	0,191	76,4	14,3
	10	7,2	2,112	0,207	73,5	15,6
ODS, sarja II	0	9,1				
	5	7,5	2,469	0,312	87,0	23,4
	10	7,2	2,291	0,409	82,4	30,7
CMOS, sarja II	0	9,9				
	10	7,6	2,214	0,253	77,6	19,0
	15	7,3	2,137	0,282	75,4	21,2

- 10 Voidaan havaita, että varsinkin sellaisessa systeemissä, joka simuloi pyykinpesussa käytettävää vettä, joka sisältää pieniä määriä rautaa, mangaania ja kuparia, saadaan erittäin selvä parannus käytettäessä stabilointiaineena ODS:ää ja hyvä tulos myös käytettäessä CMOS:ää.

Esimerkki 4

- 15 Pyykinpesussa ovat pH:t yleensä korkeammat kuin mitä taulukossa 3 on esitetty. Tämän takia tehtiin kokeet sarjan II mukaan kuten esimerkissä 3, mutta natriumkarbonaatin määrää lisättiin.

Taulukko 4

Stabilointiaine/ kohde	aika min	pH	H ₂ O ₂ g/l	PAA g/l	H ₂ O ₂ % alku- peräisestä	PAA % teoreettisesta
ei, sarja II	0	10,5				
	5	10,2	1,783	0,177	62,1	13,3
	10	10,2	1,222	0,0562	41,6	4,2
ODS, sarja II	0	10,5				
	5	10,2	1,976	0,440	72,4	33,0
	10	10,1	1,560	0,151	54,3	11,3
CMOS, sarja II	0	10,4				
	5	10,2	2,131	0,271	75,1	20,4
	10	10,2	1,970	0,319	70,4	23,9

- 5 Koska edellä esitetyissä kokeissa (esimerkit 1-4) esitetyt olosuhteet vastaavat pitkälti olosuhteita, jotka syntyvät käytettäessä NKPH:ta ja aktiivaattoria sisältäviä pesuainekoostumuksia, on selvää, että kyseisiä kelatointiaineita voidaan käyttää NKPH:ssa tai sen kanssa.

Esimerkki 5

- 10 Stabilointiaineiden tehon selvittämiseksi käytettäessä NKPH:ta stabilointiaineita keikeltiin samalla tavalla kuin kokeessa 2, mutta vetyperoksidin asemesta käytettiin 2,21 g kiteistä NKPH:ta ja natriumsulfaatilla päällystettyä NKPH:ta. Natriumkarbonaattia ei lisätty kokeissa, ja stabilointiaineiden määrä oli 200 mg/l. Näiden NKPH-tuotteiden alkuperäinen aktiivihappipitoisuus oli 14,4 % ja 13,7 %. Täten liuokseen muodostuvan vetyperoksidin määrä olisi teoreettisesti 0,68 ja 0,64 g/l.

Taulukko 5

NKPH/stabilointi- aine/kohde	aika min	pH	H ₂ O ₂ g/l	PAA g/l	H ₂ O ₂ % alku- peräisestä	PAA % teoreet- tisesta
Kiteinen/ei	0	10,6				
	5	10,4	0,510	0,160	85,9	58,5
	15	10,3	0,399	0,0550	62,5	20,1
Kiteinen/ODS	0	10,6				
	5	10,5	0,557	0,202	95,6	73,8
	15	10,4	0,456	0,0874	73,2	32,0
Pinnoitettu/ei	0	10,7				
	5	10,5	0,350	0,199	68,3	73,1
	15	10,3	0,312	0,0561	52,4	20,5
Pinnoitettu/ODS	0	10,6				
	5	10,3	0,419	0,221	80,5	80,8
	15	10,3	0,325	0,0850	56,5	31,1

5 Voidaan havaita, että sekä muodostuneen peretikkahapon määrä että peroksiyhdis-
teiden kokonaismäärä laskettuna vetyperoksidiksi oli suurempi kun käytettiin
ODS:ää kuin kun sitä ei käytetty.

Stabilointiaineet kuten ODS ja CMOS voidaan myös edullisesti sisällyttää
NKPH:on ja tai sen pinnoitteeseen, jolloin stabilointiainetta ei tarvitse käyttää erik-
seen.

10 Esimerkki 6

15 Aikaisemmin on todettu natriumsulfaatin hyvä vaikutus NKPH:n stabiloinnissa, jos
NKPH:ta testataan yhdessä pesuaineissa käytettävän zeoliitin kanssa lämpimissä ja
kosteissa oloissa, joilla yritetään simuloida pesuaineessa tapahtuvaa NKPH:n ha-
joamista tilanteissa, jossa pesuaine joutuu kosketuksiin lämpimän ja kostean ilman
kanssa. Tällaisissa kokeissa sinänsä hyvinkin stabiili NKPH hajoaa hyvin nopeasti,
kuten on osoitettu mm. hakijan patenttihakemusjulkaisussa WO 98/32831 (NAS-
PVP-pinnoite).

Seuraavassa kokeessa kokeiltiin CMOS:n ja ODS:n vaikutusta tällaisessa simuloi-
dussa testissä.

NKPH:n pinnoitus suoritettiin pinnoituslaitteella oli Aeromatic Strea 1. 400 g seulomattomia NKPH-rakeita, jotka oli valmistettu leijukerrosrakeistimella, käytettiin raaka-aineena. Lähtöaineena käytetyn NKPH:n aktiivihappipitoisuus oli 14,9 %. Natriumsulfaattia liuotettiin veteen lähes kylläiseksi liuokseksi. Kun kaikki natriumsulfaatti oli liennnut, lisättiin stabilointiainetta, CMOS:ää tai ODS:ää, niin että sen määrä oli 300 ppm:ää (laskettuna happona) natriumsulfaatin (NAS) määrästä ja lämpötila nostettiin 60 °C:een. Liuos pumpattiin tässä lämpötilassa tämän jälkeen pinnoituslaitteistoon. Leijutuslämpötila oli noin 50 - 55 °C pinnoituksen aikana, jota jatkettiin kunnes pinnoituksen määrä oli 10 p-%:a. Leijutusta jatkettiin pinnoittamisen jälkeen niin kauan, että kosteus-% oli alle 0,5 %. Tähän tarvitaan max. 30 minuuttia. Näytteiden aktiivihappipitoisuus oli 13,6 %.

Stabiilisuuskokeet tehtiin sekoittamalla ensin tehdyt näytteet zeoliitti 4A:n kanssa painosuhteessa 50:50. Noin 5 g ko. tavalla tehtyä näytettä asetettiin avonaiseen tasapohjaiseen laakeaan reunoilla varustettuun astiaan. Astia sijoitettiin sääkaappiin, jossa lämpötila oli 30 °C ja suhteellinen kosteus 70 %. Näytteistä määritettiin aktiivihappipitoisuus titraamalla vetyperoksidi kaliumpermanganaattiliuoksella. Vertailunäytteenä oli aikaisemmin samalla tavalla tehty päällystetty NKPH, jossa pinnoitteessa ei ollut lainkaan CMOS:ää tai ODS:ää.

Taulukko 6

20

Näyte	Hajoaminen % 1 viikko	Hajoaminen % 2 viikkoa
NKPH /NAS	9,5	13,3
NKPH/NAS/CMOS	6,4	15,3
NKPH/NAS/ODS	8,8	15,2

Voidaan havaita, että stabilointiaineet eivät huononna pelkästään natriumsulfaatilla saavutettavaa ”ulkoista” stabiiliteettia.

Esimerkki 7

25 Toinen stabiiliteetin mittaamenetelmä on ns. TAM (thermal activity measurement), jossa mitataan syntyvää lämmönkehitystä kontrolloiduissa olosuhteissa. Tällainen mittaamenetelmä on esitetty patenttijulkaisussa WO 95/15292, p. 16. Kokeissa käytetään isotermistä mikrokaloimetria. Koetuloksista voidaan päätellä se, voidaanko tuotetta varastoida ja kuljettaa bulkkina. Monissa kokeissa on usein havaittu, että

- 5 vaikka ulkoinen stabiliteetti olisikin hyvä, tämä TAM-mittauksilla saatu tulos on huono. Syytä tähän eroon ei ole pystytty selvittämään. On arveltu että TAM-mittauksilla saatu tulos kuvaa NKPH:n sisäistä stabiliteettia, kun taas sääkaapissa NKPH:n ja zeoliitin seoksilla tehdyt kokeet enemmänkin kuvaavat ulkoista stabiliteettia pesuaineen avoimessa säilytyksessä.

Seuraava koe tehtiin saamaan selville CMOS:n ja ODS:n vaikutus TAM-mittaus-tuloksiin, kun ne lisättiin NAS-pinnoitusliuoksiin.

- 10 Kokeet Suoritettiin Thermal Activity Monitor'illa tyyppi 2277 (Thermometric AB, Järfälla, Ruotsi), joka oli varustettu neljällä kalorimetriyksiköllä ja kaksoisampullisysteemillä. Näyte punnittiin tutkittavaan ampulliin ja suljettiin hermeettisesti. Mittaukset suoritettiin 40 °C:ssa, jolloin ampulliin syntyi kriittistä kosteutta vastaava kosteus. CMOS:ää ja ODS:ää sisältävät näytteet olivat samat kuin edellisessä esimerkissä.

Taulukko 7

15

Aika /Näyte/ lämmönkehitys mW/kg	NKPH/NAS/CMOS	NKPH/NAS/ODS
3 h	1,62	3,37
6 h	2,32	4,93
9 h	2,57	5,48
12 h	2,66	5,89
15 h	2,72	6,28
18 h	2,72	6,49
21 h	2,63	6,59
24 h	2,82	6,78

- 20 Käytännössä on todettu, että lämmönkehityksen pitäisi olla alle 10 mW/kg pitkäaikaiskokeessa, 24 tunnissa, jotta NKPH:ta voitaisiin varastoida ja kuljettaa bulkki-na. Tuloksista voidaan havaita, että etenkin CMOS, mutta myös ODS aikaansaavat hyvin pienet lämmönkehitykset. CMOS:lla saavutettava lämmönkehitys on poikkeuksellisen pieni. Tavallisella NAS-pinnoituksella päällystetyt NKPH:t tuottavat tavallisesti lämmönkehityksen, joka on 10 ja 15 mW/kg:n välillä.

Edellä esitettyjen koetuloksista käy ilmi, että käyttämällä CMOS:ää tai ODS:ää saavutetaan sekä hyvä ulkoinen että sisäinen stabiliteetti.

- ODS ja CMOS siis edesauttavat peretikkahapon muodostumista ja peroksiyhdisteiden stabilisuutta liuoksissa. Edelläolevista kokeista käy ilmi, että on edullista lisätä CMOS tai ODS jo pinnoitteeseen, jolloin erillistä lisäystä valkaisuliuokseen tai pesuaineeseen ei tarvita. Tällöin pesuaineen valmistajan ei tarvitse sekoittaa esim.
- 5 CMOS:ää tai ODS:ää pesuaineen valmistuksen yhteydessä, vaan valmistaja voi ostaa satbiloidun NKPH:n, joka kestää kuljetuksen ja antaa samat stabilointiominaisuudet kuin lisättäessä ko. aineita pesuaineen valmistuksessa tai itse pesutapahtumassa. Lisättävien ainemäärien tulee kuitenkin olla riittäviä optimaalisen peroksiyhdisteiden generoimisen ja/tai stabiloinnin aikaansaamiseksi.
- 10 CMOS ja ODS voidaan lisätä myös itse NKPH:n valmistusvaiheessa ja/tai NKPH:n pinnoituksen yhteydessä.

- Koska vetyperoksidin pesuainesovellutuksessa dissosiaatiovakion, pK_A :n, arvo on 11,5 ja peretikkahapon 8,2, lieene valkaisuliuksen stabiilisuuden ja peretikkahapon muodostumisen kannalta optimaalisin pH-arvo jossain näiden pH-arvojen välillä.
- 15 Pyykinpesussa valkaisu-tulos riippuu monesta seikasta, kuten tahrojen laadusta, pesulämpötilasta ja ajasta. Tämän takia optimaalisinta aluetta on vaikea määrittää. Koska keksinnön mukaiset stabilointiaineet käytettäessä kuitenkin toimivat koko pesualueella pH:sta 7 lähelle pH:ta 11, voidaan tulosten valossa todeta niiden antavan etuja erilaisissa pesuliuoksissa.
- 20 Keksinnön mukaisia kelatointiaineita voidaan myös käyttää kiinteissä pesuaineissa, jotka sisältävät valkaisuaineena perboraattia tai NKPH:ta. Koska jälkimmäinen valkaisuaine tavallisesti pinnoitetaan, voidaan kelatointiaine sisällyttää joko itse NKPH:on tai ja sen pinnoitteeseen.

- Keksinnön mukaisia stabilointiaineita voidaan myös käyttää edullisesti peretikkahappoa ja/tai vetyperoksidia sisältävissä puhdistus- ja desinfiointiaineissa parantamaan liuosten stabiilisuutta.
- 25

Esimerkki 8

- Happidelignifioitu havupuumassa, joka oli keitetty Superbatch^R-keittimessä ja jonka massan kappalu-luku oli 3,6, viskositeetti 718 dm³/kg ja vaaleus 64,4 % ISO delignifioitiin ja valkaistiin sekvenssillä PAA/Q - P, jossa PAA/Q tarkoittaa sitä, että kelatointiaine lisättiin peretikkahappovalkaisun yhteydessä ja jossa viiva merkitsee sitä, että vaiheiden välissä oli konventionaalinen pesu. Peretikkahappovaiheen olosuhteet olivat kaikissa kokeissa seuraavat: aika 120 minuuttia, lämpötila 70 °C, sakeus 10 % ja alku-pH 5,5 sekä peretikkahapon (tislattu PAA) annostus 12 kg/ts (100 %:ksi las-
- 30

kettuna). Vastaavat luvut peroksidivaiheessa olivat: 180 minuuttia, 90 °C, 10 % ja 10,4 sekä vetyperoksidin annostus 20 kg/ts ja lipeäannostus 10 kg NaOH/ts. Muut reaktio-olosuhteet ja tulokset ilmenevät oheisesta taulukosta.

Taulukko 8

5

Vaihe/kohde	PAA/Q	PAA/Q	PAA/Q	PAA/Q	PAA/Q
	ei	DTPA	EDTA	CMOS	ODS
kelatointiaine	-	2	2	2	2
annostus, kg/ts	3,7	0,6	1,0	3,7	3,4
jäännös PAA kg/ts	2,4	3,1	2,8	2,5	3,0
kappa	1,2	0,5	0,8	1,1	0,6
Δ- kappa	6,9	22,8	13,8	7,5	14,3
PAA-kul. kg/kappa	707	681	680	707	718
viskositeetti, dm ³ /kg	9,2	74,0	47,5	10,0	0
Δ-visk./ Δ-kappa	74,7	72,1	73,0	74,7	74,0
vaaleus, %ISO					

Vaihe/kohde	P	P	P	P	P
jäännös H ₂ O ₂ kg/ts	5,0	9,1	10,9	14,6	14,8
H ₂ O ₂ - kulutus kg/ts	15,0	10,9	9,1	5,4	5,2
kappa	1,7	1,9	1,8	1,5	1,4
Δ-kappa *	1,9	1,7	1,8	2,1	2,2
viskositeetti, dm ³ /kg	517	570	582	654	637
Δ-visk./ Δ-kappa *	118,2	77,9	75,6	42,7	36,8
vaaleus, %ISO	86,8	84,6	84,8	85,9	85,4
vaaleuden lisäys, %ISO **	22,4	20,2	20,4	21,5	21,0
vaal.lisäys, %ISO/ kg H ₂ O ₂	1,49	1,85	2,24	3,98	4,04

* kappan lasku yhteensä sekä PAA-että P-vaiheessa

** vaaleuden nousu yhteensä sekä PAA-että P-vaiheessa

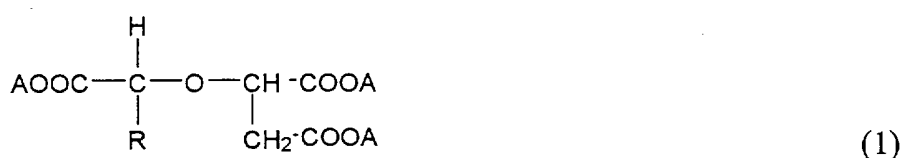
Tuloksista voidaan havaita, että ilman stabilointiainetta PAA-vaiheessa saavutetaan kylläkin hyvä vaaleus, mutta viskositeetti on aivan liian alhainen, jotta massan lu-

juus olisi riittävä. Syynä viskositeetin alenemiseen on stabilointiaineen puuttuminen. Toisaalta EDTA ja DTPA kompleksoivat hyvin siirtymämetalleja, mutta koska näiden aineiden Mn-kompleksit hajottavat peretikkahappoa, on näiden aineiden käyttö jopa haitallista. Käytettäessä CMOS:ää saavutetaan hyvä vaaleus ja korkein viskositeetti. Lisäksi peretikkahapon ja vetyperoksidin kulutukset ovat edullisimmat.

Keksinnön mukaisia stabilointiaineita voidaan käyttää myös PAA/Q-vaiheen jälkeen erillisessä stabilointivaiheessa peroksidivalkaisun tehostamiseksi. Tällainen erillinen käsittely voidaan myös korvata käyttämällä keksinnön mukaisia stabilointiaineita suoraan peroksidivaiheessa.

Patenttivaatimukset

1. Peroksiyhdisteiden stabilointimenetelmä, jossa peroksiyhdiste on vetyperoksidi, peroksihappo tai vetyperoksidista tai vetyperoksidin johdannaisesta aktivaattorin avulla syntynyt peroksihappo, **tunnettu** siitä, että stabilointiin käytetään kaavan 1
5 mukaista yhdistettä



jossa R = H tai (CH₂)_nCOOA, jossa n on 1-3 ja

A = H, alkalimetalli-ioni, kuten Na- tai K-ioni, tai maa-alkalimetalli-ionin, kuten Mg- tai Ca-ionin, ekvivalentti.

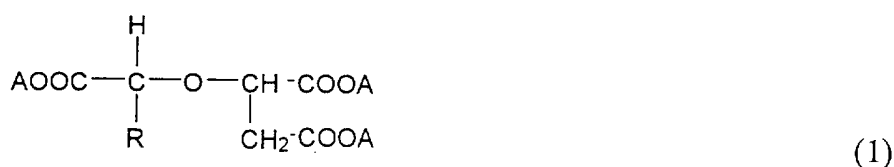
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa stabilointiin käytetään karboksimeetyylioksimeripihkahappoa tai oksidimeripihkahappoa tai niiden suolaa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, jossa stabilointiyhdisteen määrä on 0,001-50 %, kuten 0,01-5 %, peroksiyhdisteen painosta.
- 15 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, jossa peroksihappo on peretikkahappo.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, jossa peroksiyhdiste on natriumboraatti- tai natriumkarbonaattiperoksihydraatti.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, jossa peroksiyhdistettä stabiloidaan puhdistus- tai valkaisumenetelmissä tai niissä käytettävissä peroksiyhdistettä sisältävissä seoksissa.
20
7. Puhdistus- tai valkaisumenetelmä, jossa käytetään liuoksessa peroksiyhdistettä, jossa peroksiyhdiste on vetyperoksidi, peroksihappo tai vetyperoksidista tai vetyperoksidin johdannaisesta aktivaattorin avulla syntynyt peroksihappo, ja sen stabiloimiseksi stabilointiyhdistettä, **tunnettu** siitä, että stabilointiyhdisteenä käytetään
25 kaavan 1 mukaista yhdistettä.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa stabilointiyhdistettä käytetään samanaikaisesti tai lähes samanaikaisesti peroksiyhdisteen kanssa.
9. Peroksiyhdistettä sisältävä seos, jossa peroksiyhdiste on vetyperoksidi, peroksihappo tai vetyperoksidista tai vetyperoksidin johdannaisesta aktivaattorin avulla

syntynyt peroxisäippo, **tunnettu** siitä, että se lisäksi sisältää kaavan 1 mukaista yhdistettä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen seos, jossa yhdiste on karboksioksimetyyli-meripihkahäppo, oksidimeripihkahäppo tai niiden suola.

5 Patentkrav

1. Förfarande för att stabilisera peroxiföreningar, vid vilket peroxiföreningen är en väteperoxid, en peroxisäya eller en peroxisäya producerad med en aktivator av väteperoxid eller ett derivat av väteperoxid, **kännetecknat** av att en förening enligt
10 formel 1 används för stabiliseringen



i vilken R = H eller (CH₂)_nCOOA, i vilken n är 1-3 och
15 A = H, en alkalimetalljon såsom en Na- eller K-jon, eller en ekvivalent av en jordalkalijon såsom en Mg- eller Ca-jon.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, vid vilket karboximetyloxibärnstenssäya eller oxidbärnstenssäya eller deras salt används för stabiliseringen.

20 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, vid vilket mängden stabiliseringsförening är 0,001-50 %, såsom 0,01-5 % av peroxiföreningens vikt.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att peroxisäyan är en perättikssäya.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, vid vilket peroxidföreningen är ett natriumborat- eller natriumkarbonatperoxihydrat.

30 6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att peroxiföreningen stabiliseras i renings- eller blekningsprocesser eller i blandningar innehållande en peroxiförening som används i dessa.

7. Renings- eller blekningsförfarande vid vilket används en peroxiförening i lösning, varvid peroxiföreningen är en väteperoxid, peroxisäya eller en peroxisäya pro-

ducerad med en aktivator av väteperoxid eller ett derivat av väteperoxid och en stabiliseringsförening för att stabilisera denna, **kännetecknat** av att en förening enligt formel 1 används som stabiliseringsförening.

- 5 8. Förfarande enligt patentkrav 7, vid vilket stabiliseringsföreningen används samtidigt eller nästan samtidigt med peroxidföreningen.
9. Blandning innehållande en peroxidförening, i vilken peroxidföreningen är en väteperoxid, peroxisyra eller en peroxisyra producerad med en aktivator av väteperoxid eller ett derivat av väteperoxid, **kännetecknad** av att den dessutom innehåller
- 10 en förening enligt formel 1.
10. Blandning enligt patentkrav 9, i vilken föreningen är en karboxioximetyl-bärnstenssyra, en oxidbärnstenssyra eller deras salt.