



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 62137

(45) Patentti myönnetty 10.11.1988
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 11 D 3/60

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	763142
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	03.11.76
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	03.11.76
(41) Tullut julkaisuksi — Blivit offentlig	04.05.77
(44) Nähtävölkälpänon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.07.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	03.11.75

Englanti—England(GB) 45661/75

- (71) Unilever N.V., Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Hollanti-Holland(NL)
- (72) Arthur George Leigh, Wirral, Merseyside, Robin John Green, Wirral, Merseyside, Englanti-England(GB)
- (74) Leitzinger Oy
- (54) Valkaisuapuaaine rakeisina hiukkasina sekä sen valmistusmenetelmä - Blekningshjälpmedel i form av granulerade partiklar samt dess framställningsförfarande

Keksinnön kohteena on valkaisuapuaaine rakeisina hiukkasina, joiden halkaisija on noin 0,2 - noin 3,0 mm, käytettäväksi pesu- ja valkaisuuseoksissa tai niiden kanssa sekä rakeisen valkaisuapuaaineen valmistusmenetelmä.

Pesuaineseokset, jotka sisältävät nk. valkaisuaktivaattoreita tavallisten detergenttiyhdisteiden, joilla on puhdistava vaikutus, runkoaineiden ja valkaisevien peryhdisteiden lisäksi, ovat tunnettuja. Nämä aktivaattorit sisältävät karboksyylihapojohdannaisia, jotka reagoivat peryhdisteiden, esimerkiksi natriumperboraatin kanssa muodostaen perhappoja ja lisäävät siten seosten valkaisuvaikutusta mahdollistavat valkaisun suhteellisen alhaisissa tai kohtuullisissa pesulämpötiloissa. Detergenttivalkaisuuseokseen tiedetään myös voitavan lisätä aineita, jotka stabiloivat peryhdisteet liuoksessa. Käsite "peryhdisteet" tarkoittavat tässä yhteydessä niitä peryhdisteitä, jotka vapauttavat liuoksista happea, kuten perboraatteja, perkarbonaatteja, perfosfaatteja ja persilikaatteja. Alalla tunnetut stabiointiaineet sisältävät etyleenidiamiinitetraetikkahappoa ja sen alkalimetallisuoloja ja orgaanisia fosfoni happoja, kuten etaani-1-hydroksi-1,1 -difosfoni happoa, amino-trimetyleenifosfoni happoa ja etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfoni happoa). Detergenttijauheseok-

sia valmistettaessa spray-kuivatustekniikalla nämä stabilointiaineet voidaan tavallisesti lisätä vaikeuksitta alkaliseen detergenttilietteeseen. Nämä stabilointiaineet, vaikkakin niitä on suhteellisen pieniä määriä, ovat tällaisessa perusseoksessa tärkeitä ainesosia, koska sen lisäksi, että ne pienentävät tekstiilien kemiallista vahingoittumista, ne ehkäisevät haitallista sivureaktiota, joka tapahtuu pesuliuoksessa muodostuneen perhapon ja peryhdisteen välillä ja jossa muodostuu ei-valkaisevia tuotteita, mikä johtaisi valkaisutehon pienenemiseen.

Vaikkakin toisaalta valkaisuaktivaattoria ja valkaisevaa peryhdistettä sisältävien pesuyhdisteiden varastointiominaisuuksia voidaan parantaa varustamalla valkaisuaktivaattorin jauhehiukkaset inertillä suoja-päällysteellä tai muodostamalla aktivaattoria sisältävät hiukkaset esimerkiksi spray-jäähdyttämällä aktivaattorin ja sopivan kantoaineksen sula seos, ja toisaalta peryhdisteiden stabilointiaineiden lisääminen lietteeseen ei aiheuta vaikeuksia, kun valmistetaan peryhdistettä sisältävää detergenttivalkaisuseosta ilman aktivaattoria, pesuseosten, jotka sisältävät valkaisuaktivaattoria, valkaisevaa peryhdistettä ja peryhdistettä stabiloivaa ainetta, valmistaminen ja varastointi tuottaa vielä huomattavia ongelmia. Kun stabilointiainetta lisätään ennen spray-kuivausta alkaliseen detergenttilietteeseen, sen on osoitettu menettävän aktiivisuuttaan melko nopeasti sellaisessa detergenttivalkaisujauheseoksessa, joka sisältää orgaanista valkaisuaktivaattoria.

Ilmeisesti stabilointiaine, joka ei ole inaktivoitunut alkalisisessä liuoksessa ja spray-kuivauksen aikana, muuntuu muotoon, joka on melko herkkä hapettumiselle formulaatiossa olevan peryhdisteen tai peryhdiste/aktivaattoriyhdistelmän toimesta. Vaikkakin mainittua ongelmaa voidaan pienentää vain tietty määrä yksinkertaisesti annostamalla jälkikäteen jauhemaista stabilointiainetta spray-kuivattuun jauheeseen, tämä toimenpide aiheuttaa myös joitakin käytännön ongelmia, koska pesuseoksessa tarvittavan stabilointiaineen suhteellisen pienet määrät aiheuttavat käsittely- ja annosteluvaikeuksia, mikä vaatii melko tarkkoja annostelulaitteita. Sitä paitsi jauhekoon ja irtotiheyden erot aiheuttavat epätoivottavaa erottumista pakkauksessa.

Tämän keksinnön tavoitteena on siten tuoda esiin hyödyllinen apuaine, jolla vältetään mainitut vaikeudet.

Tämän keksinnön avulla on sen vuoksi mahdollista käyttää tehokkaammin kuin aikaisemmin tunnetuissa tavoissa valkaisuaktivaattoreita ja valkaisevia peryhdisteitä yhdessä stabilointiaineiden kanssa detergenttivalkaisuseoksissa. Keksinnössä tuodaan esiin valkaisuapuaaineita, joita voidaan lisätä jälikäteen hiukkasmaisiin peusaine- ja valkaisuseoksiin tai lisätä pesuliuoksiin, jotka sisältävät peroksidivalkaisupesuaineseosta.

Keksinnön mukaiselle valkaisuapuaaineella on tunnusomaista se, että se sisältää:

- (a) 50 - 85 painoprosenttia vähintään yhtä peryhdisteiden valkaisuaktivaattoria valittuna ryhmästä, johon kuuluvat N-asyyli- ja O-asyyliyhdisteet ja hiilihappoesterit, joiden tiitteri on vähintään 1,5 ml 0,1N natriumsulfaattia perhapon muodostumistestissä;
- (b) 2 - 25 painoprosenttia vähintään yhtä peryhdisteiden stabilointiainetta valittuna ryhmästä, joka muodostuu orgaanisista fosfonihapoista ja etyleenidiamiinitetraetikkahaposta ja sen alkalimetallisuoloista;
- (c) 7 - 30 painoprosenttia ei-ionillista pinta-aktiivista veteen liukenevaa polyalkyleenioksidiaadduktiainetta, jonka sulamispiste on vähintään 35°C.

Perhapon muodostumistesti on hyvin tunnettu testimenetelmä, jolla valitaan sopivia valkaisuaktivaattoreita. Se on kuvattu amerikkalaisessa patenttijulkaisussa 3,177,148, ja on seuraavanlainen:

Perhapon muodostumistesti

Koeliuos valmistetaan liuottamalla 1000 ml:aan tislattua vettä seuraavat aineet:

Natriumpyrofosfaatti $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.	$10\text{H}_2\text{O}$ -----	2,5 g
Natriumperboraatti $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	$3\text{H}_2\text{O}$	
(saatavissa olevaa happoa 10,4 %)	-----	0,615 g
Natriumdodekyylibentseenisulfonaatti		
(dodekyyliryhmä peräisin tetrapropyleenistä)		0,55 g

Tähän liuokseen, jonka lämpötila on 60°C, lisätään sellainen määrä aktivaattoria, että jokaista läsnäolevaa ja saatavissa olevaa happiatomia kohti tulee yksi molekyyli aktivaattoria.

Aktivaattoria lisäämällä saatua seosta sekoitetaan voimakkaasti ja pidetään 60°C:ssa. 5 minuutin kuluttua lisäyksestä liuoksesta otetaan 100 ml osa ja välittömästi pipetoidaan seoksen päälle, joka sisältää 250 g murskattua jäätä ja 15 ml jääetikkaa. Sen jälkeen lisätään kaliumjodidia (0,4 g) ja vapautunut jodi titrataan välittömästi 0,1 N natriumtiosulfaatilla käyttämällä tärkkelystä indikaattorina, kunnes sininen väri ensimmäisen kerran häviää. Natriumtiosulfaattiliuoksen käytetty määrä ml:na on valkaisuaktivaattorin tiitteri.

Edellä formuloiduissa hiukkasissa on havaittu sekä valkaisuaktivaattorin että stabilointiaineen säilyttävän aktiivisuutensa tyydyttävällä tavalla varastoinnin aikana. Kun hiukkaset sekoitetaan peryhdiste- valkaisuaineiden ja hiukkasmaisten pesuseosten kanssa, ne antavat riittävän hyvän suojan reaktiivisten ja herkkien komponenttien välistä ei-toivottavaa vaikutusta vastaan.

Keksinnön mukaiset valkaisuapuaaineet ovat mukana parhaiten seoksena muiden hiukkasmaisten valkaisuainekomponenttien, erityisesti epäorgaanisten peryhdisteiden, kuten natriumperboraatin, natriumperkarbonaatin ja natriumperpyrofosfaatin kanssa, jotka vesiliuoksessa vapauttavat vetyperoksidia. Sopiva valkaisuapuaaineiden painosuhte peryhdisteeseen on tällaisissa seoksissa 3:1 - 1:7.

Valkaisuaineet voivat olla myös yksinään, jolloin niitä lisätään peryhdistevalkaisuainetta sisältäviin pesu- ja valkaisuoseksiin samassa suhteellisessa määrässä käyttöhetkellä niiden valkaisuvaikutuksen tehostamiseksi.

Sopivia keksinnön mukaisia aktivaattoreita ovat

(a) N-diasyloitu ja N,N'-tetra-asyloidut amiinit, kuten N,N,N',N'-tetra-asetyyli-metyleenidiamiini ja -etyleenidiamiini, N,N-diasetyyli-aniliini ja N,N-diasetyyli-p-toluidiini, ja 1,3-diasyloidut hydrantoinit, kuten esimerkiksi 1,3-diasetyyli-5,5-dimetyylihydantoini ja 1,3-dipropionyylihydantoini;

(b) N-alkyyli-N-sulfonyylikarboniamidit, esimerkiksi N-metyyli-N-mesyyli-asetamidi, N-metyyli-N-mesyyli-bentsamidi, N-metyyli-N-mesyyli-p-nitrobentsamidi, ja N-metyyli-N-mesyyli-p-metoksibentsamidi;

(c) N-asyloidut sykliset hydratsidit, asyloidut triatsolit tai uratsolit, esimerkiksi monoasetyylimaleiinihappohydratsidi;

(d) O,N,N-trisubstituoidut hydroksyyliamiinit, kuten O-bentsoyyli-N,N-sukkinyylihydroksyyliamiini, O-asetyyli-N,N-sukkinyylihydroksyyliamiini, O-p-metoksibentsoyyli-N,N-sukkinyylihydroksyyliamiini, O-p-nitrobentsoyyli-N,N-sukkinyylihydroksyyliamiini ja O,N,N-triasetyylihydroksyyliamiini;

(e) N,N'-diasyyli-sulfuryyliamidit, esimerkiksi N,N'-dimetyyli-N,N'-diasetyyli-sulfuryyliamidi ja N,N'-dietyyli-N,N'-dipropionyylisulfuryyliamidi;

(f) Triasyylisyanuraatit, esimerkiksi triasetyylisyanuraatti ja tribentsoyylisyanuraatti;

(g) Karboksyylihappoanhydridit, kuten bentsoehappoanhydridi, m-klooribentsoehappoanhydridi, ftaalihappoanhydridi, 4-klooriftaalihappoanhydridi;

(h) Sokeriesterit, esimerkiksi slykoosipenta-asetaatit;

(i) 1,3-diasyyli-4,5-diasyylioksi-imidatsolidiini, esimerkiksi 1,3-diformyyli-4,5-diasetoksi-imidatsolidiini, 1,3-diasetyyli-4,5-diasetoksi-imidatsolidiini, 1,3-diasetyyli-4,5-dipropionyylioksi-imidatsoliini;

(j) Tetra-asetyyliglykoliuriili ja tetrapropionyyliglykoliuriili;

(k) Diasyloitu 2,5-diketopiperatsiini, kuten 1,4-diasetyyli-2,5-diketopiperatsiini, 1,4-dipropionyyli-2,5-diketopiperatsiini ja 1,4-dipropionyyli-3,6-dimetyyli-2,5-diketopiperatsiini;

(l) Propyleenidiurean tai 2,2-dimetyylipropyleenidiurean (2,4,6,8-tetra-atsa-bisyklo-(3,3,1)-nonaani-3,7-dioni tai sen 9,9-dimetyyli-johdannainen) asylointituotteet, erityisesti tetra-asetyyli- tai

tetrapropionyyli-propyleenidiurea tai niiden dimetyyli johdannaiset;

(m) Hiilihapoesterit, esimerkiksi p-(etoksikarbonyylioksi)-bentsoehapon ja p-(propoksi-karbonyylioksi)-bentseenisulfonihapon natrium-suolat.

Kohdassa (a) mainitut N-diasyloidut ja N.N'-tetra-asyloidut amiinit ovat erityisen mielenkiintoisia. Erityisen suositeltu näistä on N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiini (TAED).

Keksinnössä käyttökelpoisia stabilointiaineita ovat esimerkiksi etaan-1-hydroksi-1,1-difosfonihappo - (EHDP); amino-N-alkylideeni-fosfonihapot, esimerkiksi amino-tri-(metyleenifosfonihappo) - (ATMP), ja etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappo) - (EDTMP), ja etyleenidiamiiniteraetikkahappo - (EDTA) tai sen alkalimetallisuolat.

Suositteltu keksinnön mukainen stabilointiaine on etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappo).

Esimerkkejä ei-ionillista pinta-aktiivista yhdisteistä, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisissa valkaisuapuväaineissa, ovat veteenliukeneva polyalkyleenioksidi, esimerkiksi luonnosta saatavien tai synteettisten, primääristen tai sekundääristen alkoholien, rasvahappojen, rasva-amidien ja alkyylifenolien polyetylenioksidi- ja/tai polypropyleenioksidiadduktit, joissa on molekyyllissä 5 - 25 alkyleenioksidiryhmää ja 8 - 22 hiiliatomia hydrofobisessa osassa; ja polypropyleeniglykolin polyetylenioksidiadduktit, jotka sisältävät 20 - 300 etyleeniglykolieetteriryhmää ja 10 - 100 propyleeniglykolieetteriryhmää. Näiden ei-ionillisten pinta-aktiivisten yhdisteiden sulamispisteen tulisi olla edullisesti vähintään 35°C, parhaiten välillä 40 - 50°C.

Keksinnön mukaisen valkaisuapuväaineen hiukkaset voidaan saada suihkuttamalla sulaa ei-ionillista pinta-aktiivista yhdistettä sopivassa suhteessa liikkuvan kerroksen päälle, joka muodostuu valkaisuaktivaattorin ja stabilointiaineen mekaanisesta seoksesta. Sulan ei-ionillisen yhdisteen lämpötila tulisi pitää ennen suihkuttamista parhaiten vähintään 10°C yli sulamispisteen.

Sopiva laite käytettäväksi menetelmässä, jolla valmistetaan keksinnön mukaisia valkaisuapuväaineita, on jatkuvakäyttöinen pannugranulaattori,

jossa valkaisuaktivaattorin ja stabilointiaineen jauheseos syötetään kaltevan, pyörivän levyn tai pannun päälle niin, että muodostuu liikkuva kerros, jonka päälle suihkutetaan nesteytetty ei-ionillinen yhdiste. Valmiit granuloidut hiukkaset poistetaan kaltevan levyn alemmassa osassa padon ohi kuljettuaan.

Saadut hiukkaset ovat yleensä sellaisia, että niiden raekoko on käyttöön sopiva yhden ainoan seulonnan jälkeen. Seulan läpi kulkevat hienojakoiset osat voidaan kierrättää takaisin seuraavaan granulointivaiheeseen. Ylikokoiset hiukkaset voidaan rikkoa sopivalla laitteella ja seuloa uudelleen.

Keksinnön mukaisen valkaisuapuaaineen hiukkasille on tunnusomaista erittäin säännöllinen raekoko, hyvät vapaanasolumisominaisuudet ja sellainen tyydyttävä liukoisuus, että vapautuminen tapahtuu oikealla tavalla, erityisesti, kun käytetään kantoaineena ei-ionillista pinta-aktiivista ainetta, jonka sulamispiste on noin 40°C, erittäin hyvä stabiilisuus varastoitaessa ja ulkomuoto, jota ei voi erottaa spray-kuivatuista pesuaineseosrakeista.

Keksinnön mukaisia valkaisuapuaaineita voidaan käyttää yksinään, seoksena peryhdisteiden kanssa tai sekoitettuna minkä tahansa tunnetun hiukkasmaisen detergenttiseoksen kanssa, joka sisältää tai ei sisällä valkaisuaineita. Nimitys "hiukkasmainen" käsittää esimerkiksi granulaatin, suulakepuristeet, jauheen ja rakeet. Valkaisuapuaaineen hiukkasten kokoalue valitaan siten, että ne eivät eroa hiukkaskooltaan normaalissa peruspesuaineseoksessa.

Pesuaineseokset, joihin valkaisuapuaaineita voidaan lisätä, sisältävät yleensä valkaisevan peryhdisteen lisäksi vähintään yhtä pesuaktiivista ainetta ja pesukyvyyn runkoaineita. Mukana voi olla edelleen alkalisia komponentteja, täyteaineita ja tavallisia apuaaineita, kuten optisia kirkastimia, likaa suspendoivia aineita, sekvesterointiaineita, parfyymejä, väriaineita jne. Seokseen voidaan lisätä haluttaessa myös entsyymejä, erityisesti proteolyttisiä entsyymejä.

Seoksessa oleva pesuaktiivinen aine voi olla yksi ainoa aktiivinen yhdiste tai aktiivisten yhdisteiden seos. Aktiiviset aineet voidaan valita anionisten, ei-ionillisten, amfoteeristen ja kahtaisionillisten detergenttiyhdisteiden ryhmästä ja niiden seoksista. Esimerkkejä

anionisista detergenttiyhdisteistä ovat alkyyliaaryylisulfonaatit (esimerkiksi natriumdodekyylibentseenisulfonaatti); olefiinien sulfonointituotteet, nk. olefiinisulfonaatit; rasva-alkoholisulfaattit; alkyylieetterisulfaattit alkalimetallisuolojensa muodossa, ja pitkäketjuisten C_8-C_{22} rasvahappojen alkalimetallisuolat.

Ei-ionilliset detergenttiyhdisteet voidaan laajasti määritellä yhdisteiksi, jotka on valmistettu kondensoimalla alkyleenioksidiryhmiä orgaanisen hydrofobisen yhdisteen kanssa, joka voi olla luonteeltaan alifaattinen tai alkyyliaromaattinen. Polyalkyleenioksidiryhmän, joka kondensoidaan jonkin tietyn hydrofobin ryhmän kanssa, pituus voidaan helposti säätää niin, että saadaan veteenliukeneva yhdiste, jolla on haluttu tasapainoaste hydrofiilisten ja hydrofobisten osien välillä. Sopivista ei-ionillisista detergenttiyhdisteistä ovat esimerkiksi C_6-C_{12} alkyylifenolien kondensaatiotuotteet, joissa on 5 - 25 moolia etyleenioksidia alkyylifenolimoolia kohti; C_8-C_{22} alifaattisten alkoholien, joko suoraketjuisten tai haaraketjuisten, veteenliukenevat kondensaatiotuotteet, joissa on 5 - 30 moolia etyleenioksidia alkoholimoolia kohti.

Amfoteerisiä detergenttejä ovat alifaattisten yhdisteiden johdannaiset tai heterosyklisten sekundääristen tai tertiääristen amiinien alifaattiset johdannaiset, joissa alifaattinen osa voi olla suoraketjuinen tai haarautunut ja joissa yksi alifaattisista substituentteista sisältää 8 - 18 hiiliatomia ja vähintään yksi alifaattinen substituentti sisältää anionisen veteenliukenevaksi tekevän ryhmän.

Kahtaisionillisia detergenttejä ovat alifaattiset kvaternääriset ammonium-, fosfonium- ja sulfoniumyhdisteet, joissa alifaattiset osat voivat olla suoraketjuisia tai haarautuneita ja joissa yksi alifaattista substituentteista sisältää 8 - 18 hiiliatomia ja yksi sisältää anionisen veteenliukenevaksi tekevän ryhmän.

Muita pesuaktiivisia aineita on kuvattu Schwartz'in, Perry'n ja Berch'in kirjoissa "Surface-Active Agents and Detergents", Vol. I ja II (julkaisija Interscience).

Pesukyvyn runkoaineista ovat esimerkkejä natrium- ja kaliumtrifosfaatti, natriumortofosfaatti, natrium- ja kaliumpyrofosfaatti, natriumkarbonaatti; ja orgaaniset ei-fosfaattirunkoaineet, kuten nitrilotrietikkahappo ja sen veteenliukenevat suolat, natriumetyleenidiamiinitetra-asettaatti, karboksimeytyylioksimalonaatti ja karboksimeytyylioksisukkinaatti.

Esimerkki I

Seosta, joka sisälsi 72 osaa jauhemaista N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiinia (=TAED) ja 10 osaa etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappoa) (=EDTMP) jauhetta, syötettiin nopeudella 300 kg/tunti Eirich-pannugranulaattoriin, jonka pyörivän levyn halkaisija oli 100 cm. Liikkuvan jauhekerroksen päälle suihkutettiin nesteytettyä ei-ionillista yhdistettä (talialkoholi, kondensoitu 18 etyleenioksidin kanssa) lämpötilassa 80°C halkaisijaltaan 1,0 mm suuttimen kautta nopeudella 66 kg/tunti.

Pannulta poistunut granuloitu aines otettiin talteen ja seulottiin seulan läpi, jonka mesh-koko oli 1,68 mm, ylikokoisen aineksen poistamiseksi ja hienojakoisen aineksen poistamiseksi seulan läpi, jonka mesh-koko oli 0,3 mm.

Seulojen väliin jääneet valkaisuapuaainerakeet olivat helposti soluvia, niiden keskimääräinen halkaisija oli 0,7 mm ja ne sisälsivät:

72 painoprosenttia TAED,
10 painoprosenttia EDTMP, ja
18 painoprosenttia ei-ionillista ainetta.

Esimerkki II

Seuraava esimerkki kuvaa etyleenidiamiinitetra-asettiin (EDTA), stabilointiaineen, jota normaalisti lisätään spray-kuivattuihin, perboraattia sisältäviin jauheisiin, ja etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihapon) - (EDTMP), joka on lisätty joko valkaisuapuaaineeseen tai spray-kuivattuun lietteeseen, käyttäytymistä varastoitessa.

Valmistettiin neljä detergentti-valkaisujauheseosta:

	<u>Paino-osia</u>			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Na-dodekyylibentseenisulfonaatti	6,0	6,0	6,0	6,0
Taliamidi/11 etyleenioksidi	4,5	4,5	4,5	4,5
Natriumtripolyfosfaatti	34,0	34,0	34,0	34,0
Natriumkarboksimeetyyliselluloosa	0,8	0,8	0,8	0,8
Natriumsilikaatti	4,0	4,0	4,0	4,0
Natriumsulfaatti	22,4	22,8	22,6	22,6
EDTA (lisätty lietteeseen)	0,2	-	-	-
EDTMP (lisätty lietteeseen)	-	0,5	-	0,5
Kosteus	10,0	10,0	10,0	10,0
TAED (aktivaattori)-rakeet ¹⁾	-	4,2	-	-
Aktivaattori/stabilisaattori-rakeet ²⁾	4,9	-	4,9	4,4
Päällystetty natriumperboraatti-tetrahydraatti ³⁾	11,8	11,8	11,8	11,8

1) TAED (aktivaattori)-rakeet valmistettiin samalla tavoin kuin esimerkissä 1.

Koostumus: 87,2 painoprosenttia TAED
 1,2 painoprosenttia sitruunahappoa
 11,6 painoprosenttia talialkoholi/18 etyleenioksidia

2) Aktivaattori/stabilisaattorirakeet valmistettiin samalla tavoin kuin esimerkissä 1.

Jauheissa A ja C käytettyjen rakeiden koostumus.

72,0 painoprosenttia TAED
 10,0 painoprosenttia EDTMP
 18,0 painoprosenttia talialkoholi/18 etyleenioksidia

Jauheessa D käytettyjen rakeiden koostumus.

75,0 painoprosenttia TAED
 5,0 painoprosenttia EDTA
 20,0 painoprosenttia talialkoholi/18 etyleenioksidia.

3) Päällystetty natriumperboraattiseos:

90 painoprosenttia Na-perboraattitetrahydraattia

10 painoprosenttia talialkoholi/18 etyleenioksidia.

Seuraavassa on annettu stabilointiaineiden jäännösaktiivisuudet 1, 2, 3 ja 4 viikon pituisen varastoimisen jälkeen erilaisissa ilmast-
to-olosuhteissa:

TAULUKKO

Jauhe	Ilmasto-olo- suhteet	EDTA:a jäljellä, %				EDTMP:a jäljellä, %			
		1	2	3	4	1	2	3	4
		viikon kuluttua				viikon kuluttua			
A	ympäröivä	100	100	85	100	78	74	92	94
	28°C/70% RH ¹⁾	100	70	41	31	94	72	74	54
	37°C/70% RH	23	11	13	18	88	76	46	56
B	ympäröivä	-				74	62	54	64
	28°C/70% RH	-				38	14	13	12
	37°C/70% RH	-				17	7	6	8
C	ympäröivä	-				66	-	70	-
	28°C/70% RH	-				64	-	92	-
	37°C/70% RH	-				62	-	72	-
D	ympäröivä	100	90	100	90	60	68	38	52
	28°C/70% RH	100	70	70	65	32	12	nil	nil
	37°C/70% RH	70	40	40	41	4	nil	nil	nil

1) 12H = suhteellinen kosteus

Edellä olevat tulokset osoittavat selvästi, että keksinnön mukaiset valkaisuapuaaineet parantavat EDTMP:n ja EDTA:n stabiilisuutta.

Esimerkit III-IV

Valmistettiin kaksi uutta panosta valkaisuapuaainerakeita käyttämällä esimerkin I mukaista menetelmää. Rakeiden koostumus oli seuraava:

	III <u>painoprosenttia</u>	IV <u>painoprosenttia</u>
N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleeni- diamiini (TAED)	73	75
EDTMP	10	7
Talialkoholi/18 etyleenioksidi	17	18

Näiden rakeiden keskimääräinen halkaisija oli noin 0,7 mm, ne olivat vapaasti soluvia eikä niissä tapahtunut oleellista EDTMP-häviötä varastoinnin aikana.

Patenttivaatimukset

1. Valkaisuapuvaine rakeisina hiukkasina, joiden halkaisija on noin 0,2 - noin 3,0 mm, käytettäväksi pesu- ja valkaisuoksissa tai niiden kanssa, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät:
(a) 50 - 85 painoprosenttia vähintään yhtä peryhdisteiden valkaisuaktivaattoria valittuna ryhmästä, johon kuuluvat N-asyyli- ja O-asyyliyhdisteet ja hiilihappoesterit, joiden tiitteri on vähintään 1,5 ml 0,1N natriumtiosulfaattia perhapon muodostumistestissä;
(b) 2 - 25 painoprosenttia vähintään yhtä peryhdisteiden stabilointiainetta valittuna ryhmästä, joka muodostuu orgaanisista fosfonihapoista ja etyleenidiamiinitetraetikkahaposta ja sen alkalimetallisuoloista;
(c) 7 - 30 painoprosenttia ei-ionillista pinta-aktiivista veteen liukenevaa polyalkyleenioksidididuktiaainetta, jonka sulamispiste on vähintään 35°C.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkaisuapuvaine, t u n n e t t u siitä, että stabilointiaine on etyleenidiamiinitetra-(metyleenifosfonihappo).
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen valkaisuapuvaine, t u n n e t t u siitä, että komponenttia (a) on 60 - 75 painoprosenttia; komponenttia (b) on 5 - 20 painoprosenttia; ja komponenttia (c) on 10 - 25 painoprosenttia.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen valkaisuapuvaine, t u n n e t t u siitä, että valkaisuaktivaattori on N,N,N',N'-tetra-asetyylietyleenidiamiini.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen valkaisuapuvaine, t u n n e t t u siitä, että polyalkyleenioksidididuktin sulamispiste on välillä 40 ja 50°C.
6. Rakeisen valkaisuapuvaineen valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmään kuuluu vaiheet, joissa suihkutetaan 7 - 30 paino-osaa sulaa ei-ionillista pinta-aktiivista yhdistettä, jonka sulamispiste on vähintään 35°C, lämpötilassa vähintään 10°C yli sen

sulamispisteen mekaanisesta seoksesta muodostuvalle liikkuvalle kerrokselle, joka sisältää 50 - 85 paino-osaa peryhdisteiden valkaisuaktivaattoria valittuna ryhmästä, johon kuuluvat N-asyyli- ja O-asyyliyhdisteet ja hiilihappoesterit, joiden tiitteri on vähintään 1,5 ml 0,1N natriumtiosulfaattia perhapon muodostumistestissä, ja 2 - 25 paino-osaa peryhdisteiden stabilointiainetta, joka on orgaaninen fosfonihappo tai etyleenidiamiinitetraetikkahappo tai sen alkalimetallisuola tai niiden seos, ja sen jälkeen valinnaisesti seulotaan saadut granuloidut hiukkaset seulan läpi niin, että saadaan hiukkasia, joiden halkaisija on noin 0,2 - 3,0 mm.

Patentkrav

1. Blekningshjälpmedel i form av granulerade partiklar med en diameter av c:a 0,2 - c:a 3,0 mm för användning i tvätt- och blekningskompositioner eller tillsammans med dem, k ä n n e t e c k n a t därav att de innehåller:

- (a) 50 - 85 viktprocent av åtminstone en blekningsaktivator för perföreningar, vald ur gruppen som omfattar N-acyl - och O-acylföreningar och kolsyraestrar, vilkas titer är minst 1,5 ml 0,1N natriumtiosulfat i persyrans bildningstest;
- (b) 2 - 25 viktprocent av åtminstone ett stabiliseringsämne för perföreningar valt ur gruppen som omfattar organiska fosfonsyror och etylendiamintetraättiksyra och dess alkalimetallsalter;
- (c) 7 - 30 viktprocent av ett non-joniskt ytaktivt vattenlösligt polyalkylenoxidadduktämne, vars smältpunkt är åtminstone 35°C.

2. Blekningshjälpmedel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att stabiliseringsämnet är etylendiamintetra(metylenfosfonsyra).

3. Blekningshjälpmedel enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponent (2) utgör 60-75 viktprocent; komponent (b) 5-20 viktprocent och komponent (c) 10-25 viktprocent.

4. Blekningshjälpmedel enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att blekningsaktivatorn är N,N,N',N'-tetraacetyletylendiamin.

5. Blekningshjälpmedel enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyalkylenoxidadduktens smältpunkt är mellan 40 och 50°C.

6. Förfarande för framställning av granulerat blekningshjälpmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet omfattar faser, i vilka 7-30 viktdelar av en smält non-jonisk ytaktiv förening med en smältpunkt av åtminstone 35°C, vid en temperatur av minst 10°C över dess smältpunkt, sprutas på ett av en mekanisk komposition bestående rörligt skikt, som innehåller 50-85 viktdelar blekningsaktivator för perföreningen vald ur gruppen som omfattar N-acyl- och O-acylföreningar, samt kolsyraestrar, vilkas titer är åtminstone 1,5 ml 0,1N natriumtiosulfat i persyrans bildningstest, och 2-25 viktdelar stabiliseringsämne för perföreningen, som är en organisk fosfonsyra eller etylendiamintetraättiksyra eller dess alkalimetallsalt eller en blandning av dessa, och därefter valfritt siktas de utvunna granulerade partiklarna genom ett såll så, att partiklar erhålles, vilkas diameter är c:a 0,2 - 3,0 mm.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 334 859 (D 06 1 3/02), 365 561 (D 06 1 3/02).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 37 055 (D 06 1 3/02), 37 165 (D 06 1 3/02).