



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 58343
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 12 01 1981
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 11 D 3/12

(21) Patentihakemus — Patentansökan	118/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	16.01.74
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	16.01.74
(41) Tulutus julkaisussa — Blivit offentlig	20.07.74
(44) Nähtävöityminen ja kuulutus julkaisussa pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.09.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	19.01.73
Englanti-England(GB)	2907/73

- (71) Unilever N.V., Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Hollanti-Holland(NL)
- (72) Robert Donaldson, Wirral, Cheshire, Englanti-England(GB)
- (74) Leitzinger Oy
- (54) Kaadettava nestemäinen pesuaineseos - Hållbar flytande detergentkomposition

Tämän keksinnön kohteena on kaadettava nestemäinen pesuaineseos, joka käsittää vesipitoisen pesuaineliuoksen, joka sisältää alkalimetalli $C_{12}-C_{18}$ alkyyilisulfaattia ja trialkyylamiinioksidin tai trialkyylifosfiinioksidin pesuaktiivista yhdistettä elektrolyytin, jossa on yhdenarvoinen tai kahdenarvoinen kationi, läsnäollessa ja liukenemattomien toisiinsa sekoittuneiden filamenttien kolmiulotteisen verkoston, jolloin näitä ainesosia on sellaiset määrät, että viskositeetiksi saadaan 20°C:ssa 1 - 60 poisea leikkausnopeudella $7 s^{-1}$, ja juoksevuusraja on 20°C:ssa 1 - 21 dyneä/cm², puskurin ja mahdollisesti muuta kuin puskuriainetta olevia idspurgoituja kiinteitä hiukkasia sekä mahdollisesti hypokloriittia.

Kaadettavien nestemäisten pesuaineseosten, jotka ovat vesiliukoisia, jotka sisältävät misellaarisia pesukomplekseja ja jotka pystyvät pitämään kiinteät hiukkaset dispersiossa, valmistusta kuvataan englantilaisissa patenteissa 1 303 810 ja 1 308 190 ja suomalaisessa patenttihakemuksessa 100/73. Tällaisilla seoksilla on juoksevuusraja, so. niiden ominaisuudet ovat Bingham-plastisia ja niihin on kohdistettava äärellinen kynnysjännitys, ennekuin ne valuvat. Jos voima, joka saa hiukkaset saostumaan, so. dispergoituihin kiinteisiin hiukkasiin vaikuttava gravitaatiovoima verrattuna nestemäiseen väliaineeseen vaikuttavaan voimaan, jonka voiman suuruus on verrannollinen väliaineen hiukkasten väliseen tiheyseroon, on pienempi kuin juoksevuusraja, väliaineeseen dispergoituvat hiukkaset eivät eroa. Seos voidaan kaataa sen jälkeen, kun siihen on kohdistettu suurempi leikkausjännitys

kuin venytysraja, esimerkiksi kun seosta sisältävää astiaa kallistettaessa painovoiman aiheuttama leikkasujännitys on suurempi kuin juoksevuusraja.

Nestemäisen pesuseoksen formulointi voi tehdä toivottavaksi sen pH-arvon säädön, jotta se saisi optimiominaisuudet, esimerkiksi kun mukana on pH-herkkä ainesosa, ja erityisesti seoksen ollessa alkalinen, jotta vältettäisiin ilmakehän hiilidioksidin absorboitumisesta johtuva pH:n siirtyminen happamaan päin. Tällainen siirtyminen voidaan korvata käyttämällä riittävän korkeaa pH-arvoa, mutta on toivottavaa, ettei seos ole kovin emäksinen. Tämän siirtymisen välttämiseksi voitaisiin käyttää veteenliukenevaa puskuria, esimerkiksi natriumfosfaattipuskuria, mutta eräät näistä pesuseoksista ovat herkkiä mukanaolevan kationin määrälle. Tällainen puskuri lisää kationeja ja pienentää siten haluttujen ominaisuuksien aikaansaamiseksi tarvittavaa formulointivapautta.

Tällaisten pesuaineseosten puskurointiongelman on nyttemmin ratkaistu lisäämällä kiinteää puskuria, josta suurin osa pysyy suspendoituneena kiinteinä hiukkasina. Juoksevuusraja-ominaisuuksiensa vuoksi nämä seokset pitävät hiukkaset dispergoituneena puskurivarastona, joka tyhjenee tarvittaessa, mutta joka lisää vain rajoitetusti kationikonsentraatiota.

Keksinnön mukaiselle seokselle on tunnusomaista se, että puskuri on alkalinen puskuri, jonka liukoisuus veteen lämpötilassa 20°C on 0,0005 ja 0,2 paino-osaa veden 100:a paino-osaa kohti, joka antaa pH-arvon 10 - 13 ja joka on pesuaineliuokseen dispergoituneiden kiinteiden hiukkasten muodossa.

Seos on parhaiten sellainen, että juoksevuusrajan saa aikaan kaksi tai useampaa pesuaktiivista yhdistettä, joilla tapahtuu misellaarista vuorovaikutusta, mistä osoituksena niiden mitä tahansta tarvittavia kompleksoitumista edistäviä aineita, esimerkiksi elektrolyyttejä sisältävällä liuoksella on suurempi viskositeetti kuin vastaavien liuosten keskimääräiset viskositeetit, joissa liuoksissa on vain yhtä kutakin ainesosana toimivaa pesuaktiivista yhdistettä: tämä vaikutus nähdään parhaiten mittaamalla viskositeetti pienillä leikkausnopeuksilla. Tyypillisiä esimerkkejä tällaisista misellaarisista pesukomplekseista on kuvattu englantilaisessa patentissa 1 303 810, esimerkiksi kompleksit, jotka on saatu aikaan käyttämällä yhden oktyylifenolimoolin ja kuuden etyleenioksidimoolin kondensaattia yhdistelmänä lauriinihapon dialkanoliamiinisuolojan kanssa dipenteenin läsnäollessa; ja kompleksit, joita on kuvattu englantilaisessa patentissa 1 308 190, esimerkiksi natriumlauryylisulfaatti yhdistelmänä lauryylialkoholin kanssa bentsee-

nin läsnäollessa. Erityisen sopivia ovat suomalaisessa patenttihakemuksessa 100/73 kuvatut vesipitoiset pesuliuokset, joissa tarvittava juoksevuusraja saadaan yhdistämällä kaksi tai useampia pesuaktiivisia yhdisteitä, joilla tapahtuu misellaarista vuorovaikutusta, liukene-mattomien, sotkeutuneiden filamenttien kolmidimensionaalisen verkoston kanssa. Esimerkkinä on liuos, joka sisältää alkalimetalli $C_{12}-C_{18}$ alkyylisulfaattia ja trialkyyliamiinioksi-, trialkyylifosfiinioksi-di- tai dialkyylisulfoksidi-pesuaktiivista yhdistettä elektrolyytin, jossa on ionivalenttinen tai divalenttinen kationi, läsnäollessa ja liukenemattomien, sotkeutuneiden filamenttien, erityisesti saippua-filamenttien, esimerkiksi natriumstearaattifilamenttien, kolmidimen-sionaalisen verkoston, läsnäollessa, jolloin näitä ainesosia on sellaiset määrät, että viskositeetiksi saadaan 20°C :ssa 1-60 poisea leikkausnopeudella 7 s^{-1} , ja juoksevuusraja 20°C :ssa on 1-21 dyneä/ cm^2 . Muita käyttökelpoisia vesiliuoksia, jotka sisältävät misellaarisia pesukomplekseja, on kuvattu englantilaisissa patenteissa 1,167,597, 1,181,607 ja 1,260,280 ja amerikkalaisissa patenteissa 3,579,456 ja 3,623,990. Voidaan käyttää myös pesuaineliuoksia, joissa tarvittava juoksevuusraja saadaan dispergoitujen savien, kuten bentoniitin, avul-la, ja joiden ominaisuudet ovat erityisen herkkiä elektrolyyttikon-sentraatiolle.

"Juoksevuusrajalalla" tarkoitetaan venytysrajaa, joka on määritetty nollaleikkausnopeutta ~~h~~estyvällä nollaleikkausnopeusrajalalla käyttä-mällä hyvin alhaisia leikkausnopeuksia, jotka saadaan low shear-viskositeettimittarissa ja jota van den Tempel ja Lucassen-Reynders ovat kuvanneet, J. Phys. Chem., 1963, 67, 731.

"Niukasti veteenliukenevalla" tarkoitetaan sitä, että liuokoisuus ve-teen 20°C :ssa on välillä 0,0005-0,2 paino-osaa 100 osaan vettä. Esi-merkkejä sopivista alkaalisista puskureista ovat kalsiumhydroksidi ja magnesiumhydroksidi. Voidaan käyttää kalsiumoksidia ja magnesium-oksidia, jolloin niiden ja veden välinen reaktio muuntaa nämä vastaa-viksi hydroksideiksi. Kalsiumoksidilla ja -hydroksidilla saadaan puskuri pH 12,5 ja magnesiumoksidilla ja -hydroksidilla saadaan pus-kuri pH 10,4.

Puskureita voidaan käyttää 0,01 %, parhaiten yli 0,1 % ylimäärä, joka liukenee misellaaristen pesukompleksien vesiliuokseen 20, 50 tai jopa 75 painoprosenttiin asti seoksesta. Puskurihiukkasten hal-

kaisija voi ulottua kaikkein pienemmistä kiinteistä hiukkasista, esimerkiksi hiukkasista, jotka on saatu saostamalla kalsium- tai magnesiumkloridista alkalimetallihydroksidilla, aina 500 μ asti.

Kaadettavat nestemäiset pesuseokset voivat sisältää myös jotain muuta dispergoitua hiukasmaista kiinteää ainetta kuin puskuriksi tarvittavaa. Tällaista dispergoitua hiukasmaista kiinteää ainetta voidaan käyttää antamaan seokselle hankaavat ominaisuudet, jolloin sen kovuus on parhaiten 1-9 ja erityisesti 2-6 Moh'in asteikolla. Hiukkaskooltaan sopiva puskuraine voi itse toimia tällaisena hankaavana aineena: siten hankausaineena voivat toimia magnesiumoksidihiuksaset, joita käytetään suurempi määrä kuin tarvitaan puskuroimiseen. Esimerkkejä sopivista hiukkasmaisista kiinteistä aineista, joita käytetään hankausaineina eikä puskurina, ovat kalsiitti, dolomiitti, maasälpä, piimaa, talkki, bentoniitti, hohkakivi, alumiinioksidi ja piidioksidi. Hiukasmaista kiinteää ainetta voidaan käyttää johonkin muuhun tarkoitukseen kuin hankausaineeksi: esimerkiksi se voi olla värillinen pigmentti. Hiukasten halkaisija on parhaiten välillä 0,1-500 μ , erityisesti keskimääräinen halkaisija on 15-100 μ . Sitä käytetään tavallisesti 0,1-75 painoprosenttia seoksesta.

Erityisen tärkeitä ovat hypokloriittia sisältävät valkaisevat pesuseokset, joissa muut seoksen komponentit ovat niin pysyviä, että ne kestävät hypokloriitin vaikutuksen. Edellä viitattuja pesuaineseoksia on kuvattu suomalaisessa patenttihakemuksessa 100/73. Koska hypokloriitin tiedetään tunnetusti menettävän helposti saatavissa olevaa klooria pH-arvossa alle 10, ratkaistaan keksinnön mukaisesti ongelma tuomalla esiin hypokloriittia sisältävä valkaiseva pesuseos, joka ei varastoitaessa hajoa nopeasti pH-siirtymän vuoksi. Hypokloriittina voidaan käyttää natriumhypokloriittia 0,02-4 tai 5, parhaiten 0,1-2 painoprosenttia, tai voidaan käyttää ekvivalentti määrä hypokloriitin prekursoria, esimerkiksi kloramiinia, kuten Chloramine T.

Seosta valmistettaessa puskuri voidaan dispergoida sekoittaen muuhun seokseen. Siten kalsinoitua magnesiumhydroksidia voidaan dispergoida 0,2 painoprosenttia suomalaisen patenttihakemuksen 100/73 jonkin esimerkin mukaiseen seokseen. Vaihtoehtoisesti puskuri voidaan muodostaa in situ väliaineessa, joka sisältää kaustista alkalia, lisäämällä niin suuri määrä liukenevaa kalsium- tai magnesiumsuolaa, esimerkiksi kloridia, seoksen vesipitoiseen väliaineeseen, että se neutralisoi alka-

lihydroksidilipeän, ja täydentämällä haluttaessa saostunut kalsium- tai magnesiumhydroksidi kiinteillä puskurihiukkasilla.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavin esimerkein.

Esimerkki 1

Kaupallisesti saatavista aineista valmistettiin kaadettava nestemäinen valkaisu- ja hankauspesuaineseos, joka sisälsi seuraavia ainesosia paino-osina.

Natriumlauryylisulfaatti	1,27
Natriumstearaatti	0,90
Dimetyylilauryyliamiinioksidi	0,54
Natriumsulfaatti	0,23
Natriumkloridi	0,75
Vesipitoinen natriumhypokloriitti	4,32
Magnesiumoksidi (kalsinoitu, saostettu magnesiumhydroksidilla)	0,12
Parfyymi (β -iononi)	0,12
Vesi	51,75
Dolomiittijauhe	40,00

Käytetty vesipitoinen natriumhypokloriitti sisälsi 15 % "saatavissa olevaa" klooria: so., kun 100 osaa tehtiin happameksi ylimääräisellä suolahapolla, vapautui 15 osaa klooria. Liuos sisälsi todellisuudessa 15,7 % natriumhypokloriittia, 12,3 % natriumkloridia ja 0,86 painoprosenttia natriumhydroksidia. Dolomiittijauheen hiukkasten halkaisija oli kokonaan yli 0,1 μ ja alle 100 μ , keskimääräinen halkaisija 35 μ ; ja tiheys 2,8 ja kovuus 3,5.

Natriumlauryylisulfaattia (lankoina, jotka sisälsivät natriumsulfaattia ja pienen määrän vettä), natriumstearaattia ja amiinioksidia) liuoksena osassa vettä) kuumennettiin pääosan kanssa lopusta vedestä, jolloin lämpötila nostettiin noin 75°C:een, kunnes saatiin kirkas liuos. Loput veteenliukenevista aineista ja jäljelle jääneeseen veteen dispergoitu parfyymi sekoitettiin mukaan. Seoksen annettiin jäähtyä ympäröivään lämpötilaan, jolloin saippua saostui sotkeutuneiden filamenttien kolmidimensionaalisena verkostona. Seoksen viskositeetti 20°C:ssa oli 45 poisea leikkausnopeudella 7 s⁻¹. Nestemäiseen väliaineeseen se-

koitettiin varovasti magnesiumoksidi ja dolomiittijauhe, jolloin saatiin homogeenisesti dispergoituneita hiukkasia sisältävä kaadettava nestemäinen seos. Seoksen juoksevuusraja oli 9 dyneä/cm².

Valmistettiin samalla tavoin toinen seos jättämällä kuitenkin pois magnesiumoksidi. Molempia seoksia säilytettiin identtisisissä oloissa ja niiden pH ja saatavissa olevan kloorin pitoisuus määritettiin ennen varastointia ja jokaisen kuukauden lopussa 4 kuukauden aikana. Saatiin seuraavat tulokset.

Varastointikuukaudet		0	1	2	3	4
Seos ja	(pH	10,9	10,5	10,5	10,5	10,5
puskuri	{kloori %	0,50	0,44	0,40	0,37	0,34
ilman pusku-	(pH	10,9	10,4	9,9	9,5	9,5
ria	{kloori	0,50	0,42	0,30	0,12	0,06

Puskurin kanssa valmistettu seos oli 4 kuukauden kuluttua pidättänyt 68 % klooristaan, kun taas ilman sitä valmistettu seos oli pidättänyt vain 12 %.

Esimerkki 2

Valmistetaan esimerkin 1 mukaisesti kaadettava nestemäinen valkaisu- ja hankauspesuaineseos, jonka fysikaaliset ominaisuudet olivat samantaiset, mutta joka oli puskuroitu pH-arvoon 12,5. Magnesiumoksidin asemasta käytettiin 0,6 painoprosenttia kalsiumhydroksidijauhetta ja dolomiitin asemesta kalsiittijauhetta, jonka hiukkasten halkaisija oli kokonaan yli 0,1 μ ja alle 100 μ , 95 % alle 53 μ , ja keskimääräinen halkaisija 30 μ ; tiheys 2,8 ja kovuus 3.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 mukaisesti valmistetaan kaadettava nestemäinen valkaisu- ja hankauspesuaineseos, jonka fysikaaliset ominaisuudet ovat samantaiset kuin esimerkin 1 seoksen. Valmistuksessa käytettiin kuitenkin sama määrä vesipitoista natriumhypokloriittiliuosta, johon oli lisätty 0,04 osaa magnesiumkloridia vapaan natriumhydroksidin eliminoimiseksi. Tällöin muodostui hienojakoista magnesiumhydroksidipuskuria in situ.

Patenttivaatimukset

Kaadettava nestemäinen pesuaineseos, joka käsittää vesipitoisen pesuaineliuoksen, joka sisältää alkalimetalli $C_{12}-C_{18}$ alkyylisulfaattia ja trialkyyliamiinioksiditai trialkyylifosfiinioksidipesuaktiivista yhdistettä elektrolyytin, jossa on yhdenarvoinen tai kahdenarvoinen kationi, läsnäollessa ja liukenemattomien toisiinsa sekoittuneiden filamenttien kolmiulotteisen verkoston, jolloin näitä ainesosia on sellaiset määrät, että viskositeetiksi saadaan 20°C :ssa 1 - 60 poisea leikkausnopeudella 7 s^{-1} , ja juoksevuusraja on 20°C :ssa 1 - 21 dyniä/ cm^2 , puskurin ja mahdollisesti muuta kuin puskuriainetta olevia dispergoituja kiinteitä hiukkasia sekä mahdollisesti hypokloriittia, t u n n e t t u siitä, että puskurin on alkalinen puskurin, jonka liukoisuus veteen lämpötilassa 20°C on 0,0005 ja 0,2 paino-osaa veden 100:a paino-osaa kohti, joka antaa pH-arvon 10 - 13 ja joka on pesuaineliuokseen dispergoituneiden kiinteiden hiukkasten muodossa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että puskurin on kalsiumhydroksidi.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että puskurin on magnesiumhydroksidi.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että juoksevuusraja saadaan aikaan kahden tai useamman pesuaktiivisen yhdisteen avulla, joilla tapahtuu misellaarista vuorovaikutusta.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen pesuaineliuos sisältää hypokloriittia 0,02 - 5, edullisesti 0,1 - 2 paino-%, laskettuna natriumhypokloriittina.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 5 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että alkalimetalli $C_{12}-C_{18}$ alkyylisulfaatti on natriumlauryylisulfaatti, ja oksidi-pesuaktiivinen yhdiste on dimetyylilauryyliamiinioksidi.

7. Patenttivaatimuksen 1 tai 6 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että filamentit ovat natriumstearaatteja.

Patentkrav

1. Hållbar flytande detergentkomposition innefattande en detergentvattenlösning, som innehåller ett alkalimetall- C_{12} till C_{18} -alkylsulfat tillsammans med trialkylaminoxid- eller trialkylfosfinoxid detergentaktiv förening i närvaro av en elektrolyt med en envärd eller tvåvärd katjon, samt ett tredimensionellt nätverk av olösliga sammanflätade trådar, varvid dessa beståndsdelar föreligger i sådana mängder att viskositeten vid 20°C är från 1 till 60 poise vid en skjuvningshastighet av 7 sek.^{-1} och ett flytspänningsvärde vid 20°C från 1 till 21 dyn/cm^2 , en buffert och eventuellt dispergerade fasta partiklar av annat slag än buffertmaterial samt eventuellt hypoklorit, k ä n n e t e c k n a d därav, att bufferten utgöres av en alkalisk buffert med en löslighet i vatten vid 20°C av från 0,0005 till 0,2 viktdelar per 100 viktdelar vatten, som ger ett pH-värde inom området 10 - 13 och föreligger i form av fasta partiklar dispergerade i detergentlösningen.
2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att bufferten utgöres av kalciumhydroxid.
3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att bufferten utföres av magnesiumhydroxid.
4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att flytspänningsvärdet åstadkommes medelst två eller fler detergentaktiva föreningar som uppvisar micellär växelverkan.
5. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vattenhaltiga detergentlösningen innehåller hypoklorit i en mängd av 0,02 - 5, företrädesvis 0,1 - 2 vikt-%, räknat såsom natriumhypoklorit.
6. Komposition enligt patentkravet 1 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att alkalimetall- C_{12} till C_{18} -alkylsulfatet utgöres av natriumlaurylsulfat och att den detergentaktiva oxidföreningen utgöres av dimetyllaurylaminoxid.
7. Komposition enligt något av patentkraven 1 eller 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att trådarna utgöres av natriumstearat.

viitejulkaisuja-Anförda publikationer