



F100090786B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT****90786****Q (15) Patentti ja Rekisteri  
Patent- och Registerstyrelsen**

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 11D 3/39

**SUOMI-FINLAND****(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	882782
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	10.06.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	10.06.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	13.12.88
(44) Nähtävöksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.12.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
12.06.87 GB 8713756 P	

(71) Hakija - Sökande

1. **The Procter & Gamble Company**, One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, Ohio 45202, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Geudens, Jozef Philomena Raymond**, 8, Stijn Streuvelsstraat, 1600 St. Pieters-Leeuw, Belgium, (BE)  
2. **Yap, Tjay Yong**, avenue des Crois de Feu 155, 1020 Bruxelles, Belgium, (BE)(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Perboraattivalkaisuainetta sisältävä nestemäinen pesuaine  
Flytande tvättmedelskomposition innehållande perboratblekningsmedel**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

-----

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee nestemäisiä pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät perboraattivalkaisuainetta pieninä vesipohjaiseen nestemäiseen väliaineeseen suspendoituina hiukkasina, jotka muodostetaan uudelleen kiteyttämällä in situ, sekä menetelmää tällaisten pesuainekoostumusten valmistamiseksi.

Uppfinningen avser flytande tvättmedelskompositioner, vilka innehåller ett perboratblekningsmedel i form av små partiklar som suspenderats i ett vattenhaltigt, flytande medium, varvid partiklarna bildas genom återkristallisation in situ, och ett förfarande för framställning av dylika tvättmedelskompositioner.

Perboraattivalkaisuainetta sisältävä nestemäinen pesuaine

Tämä keksintö koskee vesipohjaisia nestemäisiä pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät perboraattivalkaisuainetta pienten hiukkasten muodossa, ts. hiukkasina, joiden massakeskimääräinen hiukkasläpimitta on 0,5 - 20 µm. Pienet hiukkaset muodostetaan uudelleenkiteyttämällä in situ edullisesti perboraattimonohydraattia.

Tällä hetkellä kaupallisesti saatavissa olevat nestemäiset niin kutsutut suurtehopesuainekoostumukset eivät tyypillisesti sisällä valkaisuainetta. Liuenneet perhappiyhdisteet, kuten vetyperoksidi, ovat vuorovaikutuksessa nestemäisissä pesuaineissa yleisesti käytettävien muiden komponenttien, kuten entsyymien ja hajusteiden kanssa.

Liukenemattomien perhappivalkaisuyhdisteiden ongelmana on niistä valmistettujen suspensioiden heikko fyysikaalinen stabiilius.

DE-hakemusjulkaisussa 3 511 515 kuvataan vedettömiä nestemäisiä pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät natriumperboraattimonohydraattia ja perboraatin aktiivointiainetta. FR-patenttijulkaisussa 2 579 615 kuvataan samankaltaisia vedettömiä koostumuksia, jotka sisältävät lisäksi katalaasi-inhibiittoreita. Koostumukset, joista esitetään esimerkkejä näissä kahdessa patenttijulkaisussa, eivät sisällä anionisia pinta-aktiivisia aineita.

J. Dugua ja B. Simon [Crystallization of Sodium Perborate from Aqueous Solutions, Journal of Crystal Growth, 44 (1978) 265 - 286] käsittelevät pinta-aktiivisten aineiden vaikutusta natriumperboraattitetrahydraatin nukleaatioon ja kiteiden kasvuun.

Tämän keksinnön eräänä päämääränä on saada aikaan vesipohjaisia nestemäisiä pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät perboraattihiukkasia, joiden massakeskimääräinen hiukkasläpimitta on 0,5 - 20 µm. Keksinnön eräänä lisäpäämääränä on saada aikaan menetelmä mainittujen nes-

temäisten pesuainekoostumusten valmistamiseksi, jolloin hiukkaskooltaan haluttuja hiukkasia muodostetaan in situ.

Tämän keksinnön mukaisten vesipohjaisten nestemäisten pesuainekoostumusten pH on vähintään 8 ja niille on tunnusomaista, että ne sisältävät vähintään 5 % orgaanista anionista pinta-aktiivista ainetta, joka ei ole saippua, vähintään 5 % builderiä (tensidien toimintaa tehostavaa yhdistettä) ja 1 - 40 %, edullisesti 10 - 20 % perboraattivalkaisuainetta hiukkasina, joiden massakeskimääräinen hiukkasläpimitta on 0,5 - 20 µm ja jotka on muodostettu in situ uudelleenkiteyttämällä.

Perboraattihiukkaset muodostetaan edullisesti uudelleenkiteyttämällä in situ perboraattimonohydraattia, esimerkiksi natriumperboraattimonohydraattia.

Edulliset nestemäiset pesuainekoostumukset sisältävät lisäksi 5 - 70 % veteen sekoitettavaa orgaanista liuotinta. Edullisia veteen sekoitettavia orgaanisia liuotimia ovat pienimolekyyliset monohydriset alkoholit; edullisin näistä liuottimista on etanoli.

Keksinnön yhteydessä edullisia ovat pesuainekoostumukset, joiden pH on vähintään 9, edullisemmin vähintään 9,5.

Tämä keksintö suuntautuu ongelmaan, joka koskee sellaisen vesipohjaisen nestemäisen pesuainekoostumuksen formulointia, joka sisältää suspendoituja pieniä perboraattivalkaisuainehiukkasia. Fysikaalisen stabiiliuden kannalta on välttämätöntä, että perboraattihiukkasten massakeskimääräinen hiukkasläpimitta on 0,5 - 20 µm. Ei ole järkevää tehdä tällaisia pieniä hiukkasia esimerkiksi jauhamalla, koska mainittu menetelmä ei ole taloudellisesti erityisen houkutteleva. Lisäksi tällaiset pienet hiukkaset aiheuttaisivat kuivassa tilassa vakavia teollisuushygienia- ja turvallisuusongelmia.

On myös havaittu, että pesuainekoostumukset, jotka sisältävät jauhamalla valmistettuja pieniä perboraattihiukkasia, ovat fysikaaliselta stabiiliudeltaan heikompia kuin koostumukset, jotka sisältävät läpimitaltaan

samanlaisia, in situ - kiteytyksellä aikaansaatuja perboraattihiukkasia. Vaikka tätä ilmiötä ei täysin ymmärretä, otaksutaan, että hiukkasen muodolla on merkitystä tässä yhteydessä.

5           Nyt on havaittu, että tarvittavia pieniä perboraattihiukkasia voidaan muodostaa in situ uudelleenkiteyttämällä, kun läsnä on vähintään 5 % orgaanista anionista pinta-aktiivista ei-saippua-ainetta ja vähintään 5 % pesuaineen builderiä.

10           Tässä käytettävät prosenttisuudet ovat massaprosentteja nestemäisestä pesuainekoostumuksesta. Perboraatin massaprosenttiosuudet on laskettu perboraattimonohydraattina, vaikka hiukkaset saattavatkin olla koostumukseltaan erilaisia (esimerkiksi tetrahydraattia).

15           Termillä "in situ -uudelleenkiteytys" tarkoitetaan menetelmiä, joissa perboraattihiukkasia muodostetaan suuremmista hiukkasista veden, anionisen pinta-aktiivisen aineen ja pesuaineen builderin muodostaman matriisin läsnä ollessa. Tämän termin piiriin kuuluvat siten menetelmät, joihin liittyy kemiallisia reaktioita, kuten muodostettaessa natriumperboraattia saattamalla stoikiometriset määrät vetyperoksidia ja natriummetaboraattia reagoimaan keskenään. Sen piiriin kuuluvat myös menetelmät, joihin liittyy liuotus ja uudelleenkiteytys, kuten liuotettaessa perboraattimonohydraatti ja muodostettaessa sitten perboraattitetrahydraattia. Uudelleenkiteytys voi tapahtua myös antamalla perboraattimonohydraatin ottaa vastaan kidevettä, jolloin monohydraatti uudelleenkiteytyy suoraan tetraboraattina ilman liukenemisvaihetta.

30           Keksinnön eräessä suoritusmuodossa perboraattiyhdiste, esimerkiksi natriumperboraattitetrahydraatti tai natriumperboraattimonohydraatti, lisätään vesiseokseen, joka sisältää anionista pinta-aktiivista ainetta ja pesuaineen builderiä. Tuloksena olevaa lietettä sekoitetaan.

35 Tämän sekoituksen aikana perboraattiyhdisteelle tapahtuu liukeneminen ja uudelleenkiteytyminen. Anionisen pinta-

aktiivisen aineen ja pesuaineen builderin läsnäolon ansiosta tämä liukenemis-uudelleen kiteytymis-prosessi johtaa hiukkasiin, joilla on haluttu hiukkasläpimitta.

Koska monohydraatti uudelleen kiteytyy helpommin,  
 5 on monohydraatti edullinen keksinnön tämän suoritusmuodon kannalta. Tässä käytetyt hiukkasläpimitat ovat massakeskimääräisiä hiukkasläpimittoja, ellei toisin mainita. Fysikaalisen stabiiliuden kannalta on edullista, että hiukkaskokajakautuma on suhteellisen kapea, ts. on edullista,  
 10 että alle 10 % perboraatista on hiukkasina, joiden läpimitta on yli 25  $\mu\text{m}$ , ja edullisemmin alle 10 massa-%:lla hiukkasista läpimitta on yli 10  $\mu\text{m}$ .

Keksinnön eräessä toisessa suoritusmuodossa perboraattiyhdisteet muodostetaan in situ kemiallisella  
 15 reaktiolla. Esimerkiksi natriummetaboraattia lisätään vesipohjaiseen nesteeseen, joka sisältää anionista pintaaktiivista ainetta ja pesuaineen builderiä. Lisätään sekoittaen stoikiometrinen määrä vetyperoksidia. Sekoitusta jatketaan, kunnes kemiallinen reaktio on mennyt loppuun.  
 20 puun.

Metaboraatin sijasta voidaan käyttää muita boraattiyhdisteitä mukaan luettuina esimerkiksi booraksi ja boorihappo. Jos booriyhdisteenä käytetään booraksia, lisätään stoikiometrinen määrä emästä, esimerkiksi natrium-  
 25 hydroksidia varmistamaan, että booraksi reagoi metaboraatiksi. Prosessi etenee sitten edellä metaboraatin muuttamisen yhteydessä kuvatulla tavalla. Vetyperoksidin sijasta voidaan käyttää muita peroksiedeja (esimerkiksi natriumperoksidia), kuten on alalla tunnettua.

30 Normaalisti muodostuu perboraattitetrahydraattia. Suunnilleen 40 °C:ta korkeammassa lämpötiloissa tämä saattaa muuttua hitaasti termodynaamisesti stabiilimmaksi trihydraatiksi. Tätä muuttumista voidaan sinänsä käyttää pienten trihydraattihiukkasten valmistamiseen suu-  
 35 rista tetrahydraattihiukkasista.

Edulliset nestemäisen pesuainekoostumukset sisältävät veden lisäksi veteen sekoittuvaa orgaanista liuotinta. Liuotin pienentää perboraatin liukoisuutta nestefaasiin ja parantaa siten koostumuksen kemiallista stabiiliutta.

Orgaanisen liuottimen ei välttämättä tarvitse olla täysin veteen sekoittuva sillä edellytyksellä, että koostumuksen sisältämään veteen sekoittuu sen verran liuotinta, että se vaikuttaa perboraattiyhdisteen liukoisuuteen nestefaasiin.

Veteen sekoittuvan liuottimen tulee tietenkin olla yhteensopiva perboraattiyhdisteen kanssa käytettävässä pH:ssa. Siksi polyalkoholit, joissa on visinaalisia hydroksyyliiryhmiä (esimerkiksi 1,2-propaanidioli ja glyseroli) ovat vähemmän edullisia.

Esimerkkejä soveltuvista veteen sekoittuvista orgaanisista liuottimista ovat alemmat alifaattiset monoalkoholit ja dietyleeniglykolin ja alempien monoalifaattisten monoalkoholien muodostamat eetterit. Edullisia liuottimia ovat etanoli, isopropanoli, 1-metoksi-2-propaanoli ja butyylidiglykolieetteri.

Vaikka muiden aineosien läsnä- tai poissaololla on merkitystä, määrää käytettävissä olevan hapen määrän liuoksessa suurelta osin veden ja orgaanisen liuottimen välinen suhde. Mitä pienempi tämä suhde on (ts. mitä enemmän orgaanista liuotinta käytetään liuotinjärjestelmässä), sitä pienempi on käytettävissä olevan hapen määrä luoksessa. Vaikka tämä on hyvä valkaisujärjestelmän stabiiliuden kannalta, se on vähemmän toivottavaa muiden komponenttien (esimerkiksi elektrolyytin ja anionisten pinta-aktiivisten aineiden) hyvän liukenevuuden kannalta.

Käytännössä veden ja orgaanisen liuottimen suhde on useimmissa järjestelmissä alueella 8:1 - 1:3, edullisesti 5:1 - 1:2. Laskettaessa veden määrää pesuainekoostumuksessa tulisi ottaa huomioon vesi, jota vapautuu tai sitoutuu kemiallisissa ja fysikaalisissa tapahtumissa,

joita voi esiintyä pesuainekoostumuksen valmistuksen aikana. Vettä voi muodostua esimerkiksi anionisen pinta-aktiivisen aineen neutraloinnissa, kun taas metaboraatin muuttuessa perboraattitetrahydraatiksi samoin kuin perboraattimonohydraatin muuttuessa perboraattitetrahydraatiksi saattaa sitoutua vettä. Vettä on läsnä myös useimmissa pesuaineen raaka-aineissa, ja se tulisi ottaa huomioon.

Koska otaksutaan, että koostumuksen ionivahvuus vaikuttaa liukenemis-uudelleenkiteytymisprosessiin, on koostumusten ionivahvuus edullisesti vähintään 0,8 mol/l, edullisesti 2 - 3,5 mol/l. Ionivahvuudet lasketaan olettaen, että kaikki koostumuksessa läsnä olevat materiaalit perboraattia lukuunottamatta dissosioituvat täydellisesti.

Keksinnön mukaiset nestemäiset pesuainekoostumukset sisältävät 5 - 60 %, edullisesti 15 - 40 % nestemäisestä pesuainekoostumuksesta orgaanista pinta-aktiivista ainetta, joka on ioniton, anioninen tai kahtaisioninen pinta-aktiivinen aine tai niiden seos. Pesuainekoostumuksen tulee sisältää vähintään 5 % anionista pinta-aktiivista ainetta.

Synteettisiä anionisia pinta-aktiivisia aineita voidaan esittää yleisellä kaavalla  $R^1SO_3M$ , jossa  $R^1$  on hiilivetyryhmä, joka on suoraketjuinen tai haaroittunut alkyyli-ryhmä, joka sisältää noin 8 - 24 hiiliatomia, tai alkyylifenyyliryhmä, jonka alkyyli-ryhmä sisältää noin 9 - 15 hiiliatomia. M on suolan muodostava kationi, joka on tyypillisesti natrium-, kalium- tai ammoniumioni tai niiden seos.

Eräs edullinen synteettinen anioninen pinta-aktiivinen aine on vesiliukoinen alkyylibentseenisulfonihapposuola, jonka alkyyli-ryhmä sisältää 9 - 15 hiiliatomia. Eräs toinen edullinen synteettinen anioninen pinta-aktiivinen aine on alkyyli-sulfaatin tai alkyyli-polyetoksyylaattieetterisulfaatin vesiliukoinen suola, jonka alkyyli-ryhmä sisältää noin 8 - 24, edullisesti noin 10 -

18 hiiliatomia ja jossa on 0 - noin 20, edullisesti 0 - noin 12 etoksyyliryhmää. Muita soveltuvia anionisia pinta-aktiivisia aineita esitetään US-patenttijulkaisussa 4 170 565.

5 Ionittomia pinta-aktiivisia aineita on kätevä valmistaa kondensoimalla etyleenioksidia hiilivedyn kanssa, jossa on reaktiivinen vetyatomi, esimerkiksi hydroksyyli-,  
10 karboksyyli- tai amidiryhmä, happo- tai emäskatalysaattorin läsnä ollessa, ja niihin kuuluvat yhdisteet, joilla on yleinen kaava  $RA(CH_2CH_2O)_nH$ , jossa R on hydrofobinen ryhmä, A on reaktiivisen vetyatomin sisältävä ryhmä ja n on etyleenioksidiyksiköiden keskimääräinen lukumäärä. R sisältää tyypillisesti noin 8 - 22 hiiliatomia. Niitä voidaan muodostaa myös kondensoimalla propyleenioksidia  
15 molekyyli­massaltaan pienemmän yhdisteen kanssa. n on yleensä 2 - 24.

Ionittoman yhdisteen hydrofobinen ryhmä on edullisesti primaarinen tai sekundaarinen ja suoraketjuinen tai  
20 haaroittunut alifaattinen alkoholi, jossa on 8 - 24, edullisesti noin 12 - 20 hiiliatomia. Soveltuvia ionittomia pinta-aktiivisia aineita kuvataan täydellisemmin US-patenttijulkaisussa 4 111 855. Ionittomien pinta-aktiivisten aineiden seokset saattavat olla edullisia.

Kahtaissionisiin pinta-aktiivisiin aineisiin kuuluvat  
25 alifaattisten kvaternaaristen ammonium-, fosfonium- ja sulfoniumyhdisteiden johdannaiset, joissa alifaattinen ryhmä voi olla suoraketjuinen tai haaroittunut ja joissa yksi alifaattinen substituentti sisältää noin 8 - 24 hiiliatomia ja yksi substituentaista ainakin anionisen vesiliukoiseksi tekevän ryhmän. Erityisen  
30 edullisia kahtaissionisia aineita ovat etoksyloidut ammoniumsulfonaatit ja -sulfaatit, joita kuvataan US-patenttijulkaisuissa 3 925 262 ja 3 929 678.

Puolipolaarisiin ionittomiin pinta-aktiivisiin  
35 aineisiin kuuluvat vesiliukoiset amiinioksidit, jotka sisältävät yhden alkyyl- tai hydroksialkyyliryhmän,



jossa on noin 8 - 28 hiiliatomia, ja kaksi ryhmää, jotka ovat alkyyliryhmiä tai hydroksialkyyliryhmiä, jotka sisältävät 1 - 3 hiiliatomia ja voivat mahdollisesti olla kytkeytyneinä rengasrakenteiksi.

5 Soveltuvia anionisia synteettisiä pinta-aktiivisia suoloja ovat sulfonaatit ja sulfaattit. Sen kaltaiset anioniset pesuaineet ovat hyvin tunnettuja detergenttialalla, ja niitä käytetään laajasti kaupallisissa pesuaineissa. Edulliset anioniset synteettiset vesiliukoiset  
10 sulfonaatti- tai sulfaattisuolat sisältävät molekyyllirakenteessaan alkyyliryhmän, joka sisältää noin 8 - 22 hiiliatomia.

Esimerkkejä tällaisista edullisista anionisista pinta-aktiivisista suoloista ovat reaktiotuotteet, joita  
15 saadaan sulfatoimalla tali- ja kookosöljystä peräisin olevia C<sub>8-18</sub>-rasva-alkoholeja; alkyylibentseenisulfonaatit, joissa alkyyliryhmä sisältää noin 9 - 15 hiiliatomia; natriumalkyyli glyseerylieetterisulfonaatit; tali- ja kookosöljystä saatavien rasva-alkoholien eetterisulfaattit;  
20 kookosrasvahappomonoglyseridisulfaattit ja -sulfonaatit; ja parafiinisulfonaattien, joiden alkyyliketju sisältää noin 8 - 22 hiiliatomia, vesiliukoiset suolat. Sulfonoituja olefiinipohjaisia pinta-aktiivisiä aineita, joita kuvataan tarkemmin esimerkiksi US-patenttijulkaisussa  
25 3 332 880, voidaan myös käyttää. Anionisten synteettisten sulfonaattien ja/tai sulfaattien neutraloivia kationeja edustavat tavanomaiset kationit, joita käytetään laajasti pesuainetekniikassa, kuten natrium ja kalium.

Eräs tämän keksinnön yhteydessä erityisen edullinen anioninen synteettinen pinta-aktiivinen komponentti  
30 on alkyylibentseenisulfonihapon vesiliukoinen suola, edullisesti natriumalkyylibentseenisulfonihappo, edullisesti natriumalkyylibentseenisulfonaatti, jonka alkyyliryhmä sisältää noin 10 - 13 hiiliatomia.

35 Eräs edullinen ryhmä ionittomia etoksylaatteja ovat 12 - 15 hiiliatomia sisältävien rasva-alkoholien

kondensaatiotuotteet etyleenioksidin kanssa, jota on noin 4 - 10 mol yhtä moolia kohden rasva-alkoholia. Soveltuvia tämän etoksylaattiryhmän edustajia ovat C<sub>12-15</sub>-oksoalkoholien ja etyleenioksidin, jota on 7 - 9 mol yhtä moolia kohden alkoholia, kondensaatiotuote; kapealla molekyylikokoalueella olevien C<sub>14-15</sub>-oksoalkoholien ja etyleenioksidin, jota on 7 - 9 mol yhtä moolia kohden rasvaoksoalkoholia, kondensaatiotuote; kapealla molekyylikokoalueella olevan C<sub>12-13</sub>-rasvaoksoalkoholin ja etyleenioksidin, jota on 6,5 mol yhtä moolia kohden rasva-alkoholia, kondensaatiotuote; ja C<sub>10-14</sub>-kookosrasva-alkoholin kondensaatiotuotteet, joiden etoksylaatioaste (EO-moolimäärä/1 mol alkoholia) on alueella 5 - 8. Vaikka rasvaoksoalkoholit ovat pääasiassa lineaarisia, niissä voi esiintyä käsitteilyolosuhteista ja raaka-aineolefiineista riippuen tietynasteista haaroittumista, erityisesti lyhyitä sivuketjuja, kuten metyylihaaroja.

Kaupallisten oksoalkoholien haaroittumisaste on usein alueella 15 - 50 % (massaprosenttia).

Edullinen ioniton etoksyloitu komponentti voi olla myös kahden erikseen etoksyloidun ionittoman pinta-aktiivisen aineen, joilla on erilainen etoksylaatioaste, seos. Esimerkkinä mainittakoon ioniton etoksyloitu pinta-aktiivinen aine, joka sisältää 3 - 7 mol etyleenioksidia/1 mol hydrofobisia ryhmiä, ja toinen etoksyloitu aine, jossa on 8 - 14 mol etyleenioksidia/1 mol hydrofobisia ryhmiä. Eräs edullinen ioniton etoksyloitu seos sisältää alempaa etoksylaattia, joka on C<sub>12-15</sub>-oksoalkoholin, jonka haaroittumisaste on korkeintaan 50 massa-%, ja etyleenioksidin, jota on noin 3 - 7 mol/1 mol rasvaoksoalkoholia, kondensaatiotuote, ja korkeampaa etoksylaattia, joka on C<sub>16-19</sub>-oksoalkoholin, jonka haaroittumisaste on yli 50 massa-%, ja etyleenioksidin, jota on noin 8 - 14 mol/1 mol haaroittunutta oksoalkoholia, kondensaatiotuote.

Keksinnön mukaiset nestemäiset pesuainekoostumukset sisältävät mahdollisesti rasvahappokomponenttia. Edullisesti tyydyttyneet rasvahapot sisältävät 10 - 16, edullisemmin 12 - 14 hiiliatomia. Edullisia tyydyttymättömiä rasvahappoja ovat öljyhappo ja palmitoleiinihappo.

Tämän keksinnön mukaisissa nestemäisissä pesuainekoostumuksissa voidaan käyttää pesuaine-entsyymejä. Keksinnön mukaisten koostumusten eräänä edullisena piirteenä on itse asiassa se, että ne ovat yhteensopivia tällaisten pesuaine-entsyymien kanssa. Sopivia entsyymejä ovat pesuaineissa käytettävät proteaasit, amylaasit, lipaasit ja sellulaasit. Vesipohjaisissa nestemäisissä pesuaineissa käytettäväksi tarkoitettut entsyymien stabilointiaineet ovat hyvin tunnettuja. Tässä yhteydessä edullinen on muurahaishapon suola, esimerkiksi natriumformiaatti. Tämän stabilointiaineen määrä on tyypillisesti 0,5 - 2 %.

Edulliset koostumukset sisältävät epäorgaanista tai orgaanista builderiä. Esimerkkejä epäorgaanisista buildereistä ovat fosforipohjaiset builderit, esimerkiksi natriumtripolyfosfaatti ja natriumpyrofosfaatti, sekä alumiinisilikaatit (zeoliitit).

Esimerkkejä orgaanisista buildereistä ovat polyhapot, kuten sitruunahappoa, nitriilitrietikkahappo ja tartraattimonosukkunaatin ja tartraattidisukkunaatin seokset. Edullisista buildereistä keksinnön yhteydessä käytettäväksi ovat sitruunahappo ja alk(en)yyli-substitoidut meripihkahappoyhdisteet, joissa alk(en)yyli-ryhmä sisältää 10 - 16 hiiliatomia. Eräs esimerkki tästä ryhmästä on dodekenyyli-meripihkahappo. Polymeerisiä karboksylaattibuildereitä, mukaan luettuina polyakrylaatit, polyhydroksiakrylaatit ja polyakrylaatti-polymerileaattikopolymeerit, voidaan myös käyttää.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat sisältää joukon muita mahdollisia aineosia, joita käytetään pääasiassa lisäainepitoisuuksina, tavallisesti alle 5 %. Esimerkkejä tällaisista lisäaineista ovat polyhapot,

entsyymit ja entsyymien stabilointiaineet, vaahtoamisen-  
sääätelyaineet, opasiteettia lisäävät aineet, aineet, jot-  
ka parantavat yhteensopivuutta koneen emaloitujen pinto-  
jen kanssa, bakterisidit, värit, hajusteet, kirkasteet  
5 tms.

Keksinnön mukaiset nestemäiset koostumukset voivat  
sisältää muita lisäaineita pitoisuuksina 0,05 - 2 %.

Näihin lisäaineisiin kuuluvat polyaminokarboksy-  
laatit, kuten etyleenidiaminotetraetikkahappo, diety-  
10 leenitriaminopentaetikkahappo, etyleenidiaminodimeripih-  
kahappo tai niiden vesiliukoiset alkalimetallisuolat.  
Muihin lisäaineisiin kuuluvat organofosfonihapot, joista  
erityisen edullisia ovat etyleenidiaminotetrametyleenifos-  
fonihappo, heksametyleenidiaminotetrametyleenifosfonihap-  
15 po, dietyleenitriaminopentametyleenifosfonihappo ja ami-  
notrimetyleenifosfonihappo.

Koostumukset voivat sisältää lisäksi valkaisuai-  
neiden stabiloijia, jotka ovat alalla tunnettua lajia.  
Jos nestemäisen pesuaineen valmistuksessa käytetään mene-  
20 telmää, jossa käytetään vetyperoksidia, voi tyypillisiä  
valkaisuaineiden stabiloijia olla läsnä tuotuna kauppal-  
lisesti saatavan vetyperoksidin mukana. Esimerkkejä so-  
veltuvista valkaisuaineiden stabiloijista ovat askorbi-  
nihappo, dipikoliinihappo, natriumstannaatit ja 8-hydrok-  
25 sikiinoliini, ja niitä voi olla keksinnön mukaisissa koos-  
tumuksissa pitoisuuksina 0,01 - 1 %.

Keksinnön mukaisten koostumusten menestyksellinen  
käyttö erilaisissa käyttöolosuhteissa voi vaatia vaah-  
toamisensääätelyaineen käyttöä. Vaikka voidaan käyttää  
30 yleisesti ottaen kaikkia pesuaineiden vaahdonsäätely-  
aineita, ovat keksinnön yhteydessä edulliset alkyloi-  
dut polysiloksaanit, kuten dimetyylipolysiloksaani, joi-  
ta kutsutaan usein myös silikoneiksi. Silikoneja käyte-  
tään usein pitoisuuksina, jotka eivät ylitä 1,5 %:a,  
35 edullisimmin pitoisuuksina 0,1 - 1,0 %.

Voi olla myös edullista käyttää opasiteetin lisä-  
 jinä, koska ne auttavat tekemään konsentroidusta neste-  
 mäisestä pesuainekoostumuksesta yhtenäisen ulkonäöltään.  
 Esimerkkinä soveltuvista opasiteetinlisääjistä on poly-  
 styreeni, jota myydään kauppanimellä LYTRON 621 ja jota  
 5 valmistaan MONSANTO CHEMICAL CORPORATION. Opasiteetinli-  
 sääjiä käytetään usein pitoisuuksina 0,3 - 1,5 %.

Tämän keksinnön mukaiset nestemäiset pesuainekoos-  
 tumukset voivat sisältää lisäksi ainetta, joka parantaa  
 10 yhteensopivuutta pesukoneen kanssa, erityisesti emalipääl-  
 lysteisten pintojen suhteen.

Lisäksi voi olla toivottavaa lisätä 0,1 - 5 % tun-  
 nettuja lian takaisinsaostumista estäviä ja/tai yhteenso-  
 pivuutta parantavia aineita. Esimerkkejä tämänkaltaisista  
 15 lisäaineista ovat natriumkarboksimeetyyliselluloosa; hyd-  
 roksi-C<sub>1-6</sub>-alkyyeliselluloosa; polykarboksyylihomoo- ja  
 -kopolymeeriaineosat, kuten polymaleiinihappo, maleiini-  
 happoanhydridin ja metyyliivinyylieetterin kopolymeeri  
 moolisuhteessa 2:1 - 1:2; ja etyleenisesti tyydyttymät-  
 20 tömän monokarboksyylihappomonomeerin, jossa on korkein-  
 taan 5, edullisesti 3 tai 4 hiiliatomia, esimerkiksi  
 (met)akryylihapon, ja etyleenisesti tyydyttämättömän  
 dikarboksyylihappomonomeerin, jossa on korkeintaan 6,  
 edullisesti 4 hiiliatomia, kopolymeeri, jossa monomeerien  
 25 moolisuhde on 1:4 - 4:1 ja jota on kuvattu yksityiskoh-  
 taisemmin EP-hakemusjulkaisussa 0 066 915.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä ja hel-  
 pottavat sen ymmärtämistä.

Valmistetaan nestemäisiä pesuainekoostumuksia se-  
 30 koittamalla seuraavassa lueteltuja aineosia ilmoitettui-  
 na osuuksina:

	<u>Aineosat</u>	<u>Koostumus (massa-%)</u>				
		<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
	Vettä	33	32	26	23	34
	Etanolia	14	15	18	22	11
5	Lineaarista dodekyylibentseenisulfonihappoa	12	10	8	8	12
	C <sub>13-15</sub> -oksoalkoholin (1 mol) ja etyleenioksidin (7 mol) kondensaatiotuotetta	7	9	10	8	7
10	Natriumkokoyylisulfaattia	2	3	4	2	2
	Dodekenyyliimeripihkahappoa	13	10	12	15	13
	Sitruunahappoa	0,8	1	1	0,8	0,8
	Öljyhappoa	3,3	4	3	2	3,3
	Proteaasia	0,3	0,5	-	0,5	-
15	Dietyleenitriamiini-pentametyleenifosfonihappoa	0,05	0,85	0,05	0,05	0,05
	Natriumformiaattia	0,9	1	-	1	-
20	Natriumperboraatti-monohydraattia	10	10	12	10	10 <sup>*)</sup>
	Natriumhydroksidia, pH:n säätämiseksi arvoon	9	10	9	11	8,2
	Hajustetta, muita aineita	-----loppuosa-----				

25

\*) natriumperboraattitetrahydraattia

30 Natriumperboraattiyhdiste lisätään sen jälkeen, kun kaikki muut aineosat on sekoitettu. Koostumusta sekoitetaan yön yli. Tuloksena olevien uudelleenkitettyjen perboraattihiukkasten massakeskimääräinen hiukkasläpimitta on noin 7 µm.

Seuraavat koostumukset valmistetaan samalla tavalla.

Aineosat		Koostumus (massa-%)						
		VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
	Vettä	28	27	32	28	22	31	23
	Etanolia	-	7	5	7	8	6,5	6
5	1-metoksi-2-propanolia	14	3,5	-	7	7	-	-
	Isopropanolia	-	-	-	-	-	6,5	6
	Butyylidiglykolieetteriä	-	4,0	5	-	-	-	-
10	Lineaarista dodekyylibentseenisulfonihappoa	12	7	13	10	9	11,4	12
	Ionitonta pintaaktiivista ainetta	7	11	3,5	8	7	7,2	6
15	Natriumkookos-sulfaattia	2,5	2,5	3,0	3,0	2,0	3,1	4,0
	TMS/TDS*	-	-	-	6,5	3,5	-	-
	Dodekenyyliimeripihkahappoa	9	-	-	8,5	9,5	13,4	7
	Tetradekenyyliimeripihkahappoa	4	-	-	-	1,0	-	-
20	Kookosrasvahappoa	-	16	1,0	-	-	-	1,0
	Öljyhappoa	3,6	4,0	2,0	2,0	2,5	3,6	3,0
	Sitruunahappoa	0,9	0,5	-	-	0,5	0,8	3,5
	DTPMPA**	0,5	0,5	-	0,8	1,5	0,9	0,4
	Etyleenidiamiinitetraetikkahappoa	-	-	1,0	-	-	-	0,4
25	Natriumtripolyfosfaattia	-	-	15,0	-	-	-	-
	Natriumperboraattitetrahydraattia	-	-	-	-	-	-	17
	Natriumperboraattimonohydraattia	10,4	9	13	13	19	9	-
30	Natriumformiaattia	0,8	1,0	1,0	0,5	1,0	0,9	1,5
	Proteaasia	0,6	0,8	0,5	0,5	0,6	0,7	1,0
	Natriumhydroksidia pH:n säätämiseksi arvoon	10	11	11	10,5	10,5	9	9,5
	Hajustetta, muita aineita	-----loppuosa-----						

\* tartraattimonosukkinaatin ja tartraattidisukkinaatin seos suhteessa 80:20

\*\* dietyleenitriaminopentametyleenifosfonihappo

Valmistetaan samankaltaisia koostumuksia seuraavasti.

Valmistetaan nestemäinen pesuainematriisi sekoittamalla vesi ja orgaaniset liuottimet, pinta-aktiiviset aineet ja builderit, joita kutakin on yksi tai useampia. Matriisin pH säädetään arvoon 8,5 - 9 natriumhydroksidilla. Lisätään metaboraattijauhe sekoittaen. Tällöin muodostuu maitomainen suspensio. Lisätään sitten vetyperoksidi vesiliuoksena. Tällöin muodostuu pieniä perboraattitetrahydraattikiteitä. Perboraattitetrahydraattikiteiden massakeskimääräinen hiukkaskoko on tyypillisesti noin 4  $\mu\text{m}$ . Lämpötila kohoaa eksotermisen reaktion seurauksena tyypillisesti noin 40 °C:seen. Pesuainekoostumus jäädytetään suunnilleen lämpötilaan 25 °C ennen lämmönherkkien aineosien, kuten entsyymien ja hajusteen lisäämistä.

Edellä kuvattuun pesuainematriisiin voidaan lisätä booraksia metaboraatin sijasta. Tällöin lisätään tarvittava määrä natriumhydroksidia booraksin muuttamiseksi metaboraatiksi. Metaboraatti muutetaan sitten perboraatiksi lisäämällä vetyperoksidia. Kun koostumus on jäädytetty suunnilleen lämpötilaan 25 °C, lisätään lämmönherkät koostumuksen komponentit.



## Patenttivaatimukset

1. Vesipohjainen nestemäinen pesuainekoostumus,  
jonka pH on vähintään 8, t u n n e t t u siitä, että se  
5 sisältää

a) vähintään 5 % orgaanista anionista pinta-aktiivista ei-saippua-ainetta;

b) vähintään 5 % builderiä; ja

c) 1 - 40 % perboraattivalkaisuainetta hiukkasina,  
10 joiden massakeskimääräinen hiukkasläpimitta on 0,5 - 20 µm ja jotka on muodostettu uudelleenkiteyttämällä in situ.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,  
t u n n e t t u siitä, että perboraattivalkaisuainehiukkaset on muodostettu in situ boraattiyhdisteen ja peroksidin välisellä reaktiolla.  
15

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus,  
t u n n e t t u siitä, että boraattiyhdiste on metaboraatti tai booraksi ja peroksidi on vetyperoksidi.  
20

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että perboraattihukkaset on muodostettu uudelleenkiteyttämällä perboraattimonohydraattia.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi 5 - 70 % veteen sekoitettavaa orgaanista liuotinta.  
25

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että veteen sekoittuva orgaaninen liuotin on alifaattinen monoalkoholi.  
30

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että veteen sekoittuva orgaaninen liuotin on etanoli.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että liuotin  
35

sisältää vettä ja etanolia veden ja etanolin suhteen ollessa 8:1 - 1:3.

5 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että veden ja etanolin suhde on 5:1 - 1:2.

10. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että sen ionivahvuus on vähintään 0,8 mol/l.

10 11. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että sen pH on vähintään 9.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että sen pH on vähintään 9,5.

15 13. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää alle 4 % rasvahappoa.

20 14. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen nestemäinen pesuainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 5 - 40 % builderiä, joka on dodekenyyylimერიpihkahappo; tetradekenyyylimერიpihkahappo; dodekyyylimერიpihkahappo; tartraattimonosukkinaatin ja tarttraattidisukkinaatin seos suhteessa 80:20; tai mainittujen seos.

25 15. Menetelmä minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukaisen nestemäisen pesuainekoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) sekoitetaan vesi, anioninen detergentti ja builderi;

30 b) lisätään perboraattiyhdiste sekoittaen.

16. Menetelmä minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 14 mukaisen nestemäisen pesuainekoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

35 a) sekoitetaan vesi, anioninen detergentti ja builderi;

b) lisätään boraattiyhdiste;

c) lisätään peroksidi sekoittaen.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että boraattiyhdiste on metabo-  
5 raatti tai booraksi ja peroksidi on vetyperoksidi.

## Patentkrav

1. Vattenaktig flytande tvättmedelskomposition, vars pH är åtminstone 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller
- 5 a) åtminstone 5 % av ett organiskt anjoniskt ytaktivt icke-tvålsmedel;
- b) åtminstone 5 % av ett buildermedel; och
- c) 1 - 40 % av ett perboratblekningsmedel i form
- 10 av partiklar med en viktgenomsnittlig partikeldiameter av 0,5 - 20 µm, vilka partiklar bildats genom återkristallisation in situ.
2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att partiklar av perboratblekningsmedlet bildats in situ genom en reaktion mellan en
- 15 boratförening och en peroxid.
3. Komposition enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att boratföreningen är metaborat eller borax och peroxiden är väteperoxid.
- 20 4. Flytande tvättmedelskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att perboratpartiklarna bildats genom återkristallisation av perboratmonohydrat.
5. Flytande tvättmedelskomposition enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare innehåller 5 - 70 % av ett med vatten
- 25 blandbart organiskt lösningsmedel.
6. Flytande tvättmedelskomposition enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det med
- 30 vatten blandbara organiska lösningsmedlet är en alifatisk monoalkohol.
7. Flytande tvättmedelskomposition enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att det med vatten blandbara organiska lösningsmedlet är etanol.
- 35 8. Flytande tvättmedelskomposition enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att lösnings-

medlet innehåller vatten och etanol, varvid förhållandet vatten till etanol är 8:1 - 1:3.

5 9. Flytande tvättmedelskomposition enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att förhållandet vatten till etanol är 5:1 - 1:2.

10 10. Flytande tvättmedelskomposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess jonstyrka är åtminstone 0,8 mol/l.

11. Flytande tvättmedelskomposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d 10 därav, att dess pH är åtminstone 9.

12. Flytande tvättmedelskomposition enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess pH är åtminstone 9,5.

15 13. Flytande tvättmedelskomposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller mindre än 4 % av fettsyra.

20 14. Flytande tvättmedelskomposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 5 - 40 % av ett buildermedel som är dodekenylbärnstensyra; tetradekenylbärnstensyra; dodekylbärnstensyra; en blandning av tartratmonosukkinat och tartratdisukkinat i förhållandet 80:20; eller en blandning därav.

25 15. Förfarande för framställning av en flytande tvättmedelskomposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att

a) vatten, det anjoniska tvättmedlet och buildermedlet sammanblandas;

30 b) perboratföreningen tillsätts under omrörning.

16. Förfarande för framställning av en flytande tvättmedelskomposition enligt något av patentkraven 1 - 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att

35 a) vatten, det anjoniska tvättmedlet och buildermedlet sammanblandas;

b) boratföreningen tillsätts;

c) peroxiden tillsätts under omrörning.

17. Förfarande enligt patentkravet 16, k ä n n e-  
t e c k n a t därav, att boratföreningen är metaborat  
5 eller bōrax och peroxiden är väteperoxid.