



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGKNINGSSKRIFT 57780

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 11 D 3/12

| | |
|--|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentsökning | 2235/73 |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag | 13.07.73 |
| (23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag | 13.07.73 |
| (41) Tulut julkaistiin — Blivit offentlig | 15.01.74 |
| (44) Nähtävöksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 30.06.80 |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet | 14.07.72 |

USA(US) 271943

- (71) The Procter & Gamble Company, 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio, USA(US)
- (72) Joseph Peter Nirschl, Cincinnati, Ohio, Thomas Dean Storm, Forest Park, Ohio, USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Pesuaineyhdistelmiä - Tvättmedelkompositioner

Keksinnön kohteena on tekstiilien pesuun käytettävä rakeinen pesuaineyhdistelmä, joka sisältää 2-30 paino-% yhdistelmän painosta saippuatonta, synteettistä pesuainetta, joka on valittu anionisista, amfolyyttisistä ja kahtaisionisista pesuaineista, ja 10-60 paino-% orgaanista tai epäorgaanista pesuainerakennesuolaa.

Erilaisia saviaineita on käytetty monissa erityyppisissä pesuainejärjestelmissä hyvin sekalaisiin tarkoituksiin. Savea on esimerkiksi esitetty käytettäväksi rakenneaineina (Schwartz ja Perry, Surface Active Agents, Interscience Publishers, Inc. 1949, s. 232 ja 299); veden pehmentiminä (brittiläinen patentti 46122); kokkaroitumista estävinä aineina (US-patentit 2 625 513 ja 2 770 600); suspendoivina aineina (US-patentit 2 594 257, 2 594 258 ja 2 920 045); ja täyteaineina (US-patentti 2 708 185).

On myös hyvin tunnettua, että joitakin saviaineita voidaan kerrostaa kankaille antamaan niille pehmeyttä ja antistaattisia ominaisuuksia. Tällainen savikerros saadaan yleensä syntymään saattamalla näin käsiteltävät kankaat kosketukseen saven vesisuspensioiden kanssa (ks. esim. US-patentit 3 033 699 ja 3 594 221).

Kuitenkaan yritykset saviaineiden yhdistämiseksi rakenneaineita sisältäviin pesuainejärjestelmiin tarkoituksena saada kangas pestyksi ja pehmenetyksi samanaikaisesti, eivät ole täysin onnistuneet. Tavanomaiset perusaineiden rakenneaineet pyrkivät hidastamaan tai estämään saviaineiden pyrkimystä kerrostua

kangaspinnoille, tällaisen kerrostumisen ollessa välttämätön haluttujen kankaan pehmenytulosten saavuttamiseksi. Lisäksi tarpeellisen tasaisen saviaineen kerrostuman antamiseksi pestäville kankaille, täytyy saviaineen kauttaaltaan ja nopeasti dispergoitua kautta koko kankaanpesuliuoksen suhteellisen lyhyen pesujakson aikana.

Joitakin näistä vaikeuksista savipehmennyksen antamiseksi pesun aikana on poistettu käyttämällä tavanomaisia kankaanpehmenysaineita, kuten isosteariinihappoa tai polyamiinia tai polykvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä yhdessä saven kanssa rakenneaineita sisältävissä pesuainevalmisteissa (ks. U.S. patentit 3 594 212 ja 3 625 905). Dispergoituvuusongelmaa voidaan jonkinverran lievittää lisäämällä pesuliuokseen rakenneaineita sisältäviä nestemäisiä pesuaineyhdistelmiä, joihin savi on suspendoitu ja sentähden dispergoituu helpommin (ks. U.S. patentti 2 920 045). Tällaiset nestemäiset rakenneaineita sisältävät suurteho-pesuaineet eivät kuitenkaan anna tätä mukavuutta rakeisten pesutuotteiden yhteydessä.

Keksinnön mukaiselle pesuaineyhdistelmälle on tunnusomaista, että se sisältää lisäksi 1-50 paino-% tekstiilien pehmenysaineena vanutussavea, jonka ioninvaihtokapasiteetti on vähintään 50 mekv/100 g, jolloin yhdistelmä antaa liuoksen pH:ksi 7-12, kun sitä liuotetaan veteen väkevyydessä 0,12 paino-%.

Keksinnön mukaisen yhdistelmän sisältäviä olennaisia aineosia kuvataan yksityiskohtaisesti seuraavassa:

Synteettinen pesuaine

Noin 2 - n. 30 paino-%, edullisesti n. 5 - n. 20 paino-% näistä yhdistelmistä on saippuatonta synteettistä pesuainetta, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää anionista synteettisiä pesuaineita, amfolyyttisiä synteettisiä pesuaineita ja kahtaisionisia synteettisiä pesuaineita. Esimerkkejä tämän tyyppisistä synteettisistä pesuaineista kuvataan seuraavasti:

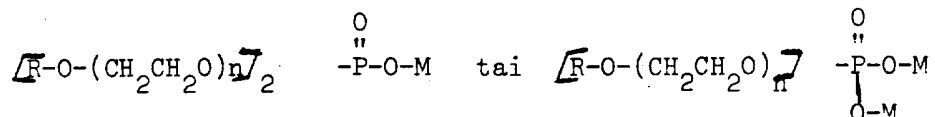
Anionisia pesuaineita

Anioniset synteettiset pesuaineet käsittävät vesiliukoisia suoloja, erityisesti orgaanisten rikkihappoisten reaktiotuotteiden, joiden molekyyli-rakenteessa on alkyyliryhmä, joka sisältää 8-22 hiiliatomia, sekä osa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluu sulfonihappo- ja rikkihappoesteri-osa, alkalimetallisuoloja. (Käsitteeseen alkyyli on sisällytetty korkeampien asyyli-osien alkyyliosa). Esimerkkejä synteettisten pesuaineiden tästä ryhmästä, jotka muodostavat osan tämän keksinnön edullisista rakennesuoloja sisältävistä pesuaineyhdistelmistä, ovat natrium- ja kaliumalkyyli-sulfaattit, erityisesti ne, jotka on saatu sulfatoimalla korkeampia alkoholeja (8-18 hiiliatomia), jotka on valmistettu pelkistämällä hydrattujen kasviöljyjen tai kookosöljyn glyseridejä; natrium- ja kaliumalkyylibentseeni-sulfonaattit, joissa alkyyliryhmä sisältää n. 9 - n. 20 hiiliatomia suorassa ketjussa

tai haarautuvassa ketjumuodossa, esim. ne, jotka ovat tyyppiä, joka on kuvattu U.S. patentissa no 2 220 099 ja 2 477 383 (erityisen käyttökelpoisia ovat lineaarit suoraketjuiset alkyylisentseenisulfonaatit, joiden alkyyliryhmissä on keskimäärin noin 11,8 hiiliatomia ja joista tavallisesti käytetään lyhennystä $C_{11,8}^{LAS}$); natriumalkyylyglyseryylieetterisulfonaatit, erityisesti ne korkeampien alkoholien eetterit, jotka on johdettu hydratasta kasviöljystä tai kookosöljystä; natriumkookosöljy-rasvahappomonoglyseridisulfonaatit ja -sulfaatit; yhden moolin korkeampaa rasva-alkoholia (esim. hydrataun kasviöljyn tai kookosöljy-alkoholeja) ja n. 1-6 moolin etyleenioksidia reaktiotuotteen rikkihappoestereiden natrium- ja kaliumsuolat; alkyylifenolietyyleenioksidieetterisulfaattien, joissa on n. 1 - n. 10 etyleenioksidiyksikköä molekyyliä kohti ja joissa alkyyliryhmät sisältävät n. 8 - n. 12 hiiliatomia, natrium- ja kaliumsuolalt.

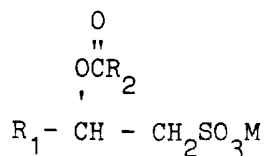
Anioniset fosfaatit-pinta-aktiiviset aineet ovat myös käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Nämä ovat pinta-aktiivisia aineita, joilla on riittävä pesukyky ja joissa vettähylkivät osat yhdistävä anioninen liuentava ryhmä on fosforin oksihappo. Tavallisempia liuventavia ryhmiä ovat tietenkin $-SO_4H$ ja $-SO_3H$. Alkyylifosfaattiesterit, kuten $(R-O)_2PO_2H$ ja $ROPO_3H_2$, joissa R edustaa alkyyliketjua, joka sisältää n. 8 - n. 20 hiiliatomia, ovat tässä käyttökelpoisia.

Näitä fosfaattiestereitä voidaan modifioida sisällyttämällä molekyyliin 1 - n. 40 alkyleenioksidi-yksikköä esim. etyleenioksidi-yksikköä. Näiden modifioitujen anionisten fosfaatti-pesuaineiden kaavat ovat



joissa R edustaa alkyyliryhmää, joka sisältää n. 8 - 20 hiiliatomia, tai alkyylifenyyliiryhmää, jossa alkyyliryhmä sisältää n. 8 - 20 hiiliatomia ja M edustaa liukoista kationia, kuten vetyä, natriumia, kaliumia, ammoniumia tai substituotua ammoniumia; ja joissa n on kokonaisluku 1:stä noin 40:neen.

Toinen ryhmä sopivia anionisia orgaanisia pesuaineita, jotka ovat erityisen käyttökelpoisia tässä keksinnössä, käsittää 2-asyylioksi-alkaani-1-sulfonihappojen suoloja. Näillä suoloilla on kaava



jossa R_1 on alkyyli, jossa on n. 9 - n. 23 hiiliatomia, (muodostetaan kahden hiiliatomin kanssa alkaaniryhmän); R_2 on alkyyli, jossa on 1 - n. 8 hiiliatomia; ja M on vesiliukoinen kationi.

Vesiliukoinen kationi M edellä kuvatussa rakennekaavassa voi olla esimerkiksi alkalimetalli-kationi (esim. natrium, kalium, litium), ammonium- tai substituoitu ammonium-kationi. Ominaisia esimerkkejä substituoidusta ammoniumkationeista ovat metyyli-, dimetyyli- ja trimetyyli-ammonium-kationit ja kvaternääriset ammonium-kationit, kuten tetrametyyli-ammonium- ja dimetyyli-pi-peridiini-kationit sekä ne, jotka on johdettu alkyyliamiineista kuten etyyliamiinista, dietyyliamiinista, trietyyliamiinista, niiden seoksista jne.

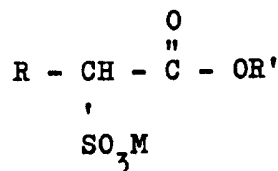
Ominaisia esimerkkejä beta-asyylioksi-alkaani-1-sulfonaateista tai vaihtoehtoisesti 2-asyylioksi-alkaani-1-sulfonaateista, jotka ovat tässä käyttökelpoisia, ovat 2-asetoksi-tridekaani-1-sulfonihapon natriumsuola; 2-propionyylioksi-tetradekaani-1-sulfonihapon kaliumsuola; 2-butanoyylioksi-tetradekaani-1-sulfonihapon kaliumsuola; 2-butanoyylioksi-tetradekaani-1-sulfonihapon litiumsuola; 2-pentanoyylioksi-pentadekaani-1-sulfonihapon natriumsuola; 2-asetoksi-

heksadekaani-1-sulfonihapon natriumsuola; 2-oktanolyylioksi-tetradekaani-1-sulfonihapon kaliumsuola; 2-asetoksi-heptadekaani-1-sulfonihapon natriumsuola; 2-asetoksi-oktadekaani-1-sulfonihapon litiumsuola; 2-asetoksi-nonadekaani-1-sulfonihapon kaliumsuola; 2-asetoksi-unkosaani-1-sulfonihapon natriumsuola; 2-propionyylioksi-dioksaani-1-sulfonihapon natriumsuola; ja niiden isomeerit.

Edullisia beta-asyylioksi-alkaani-1-sulfonaattisuoloja tässä ovat beta-asetoksi-akaani-1-sulfonihappojen alkalimetallisuolat, jotka vastaavat edellä olevaa kaavaa, jossa R_1 on alkyyli, jossa on n. 12 - n. 16 hiiliatomia, näiden suolojen ollessa edullisia erinomaisten puhdistusominaisuuksiensa ja helpon saatavuuden kannalta.

Tyypillisiä esimerkkejä edellä kuvatuista beta-asetoksi-alkaani-sulfonaateista on kuvattu kirjallisuudessa: belgialaisessa patentissa 650.323, julkaistu 9.7.1963, esitetään tiettyjen 2-asyylioksi-alkaanisulfonihappojen valmistus. Samoin U.S. patenteissa 2.094.451, myönnetty 28.9.1937 Guenther et al:ille, ja 2.086.215, myönnetty 6.6.1937 DeGrootelle, esitetään beta-asetoksi-alkaanisulfonihappojen tiettyjä suoloja. Nämä kirjallisuusviitteet on yhdistetty tähän viittein.

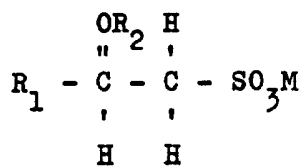
Toisen edullisen ryhmän anionisia pesuaine-yhdisteitä, sekä erinomaisten puhdistusominaisuuksien että pienen herkkyuden ansiosta veden kovuudelle (Ca^{++} ja Mg^{++} -ioneille), muodostavat alkyloidut α -sulfokarboksylaattit, jotka sisältävät n. 10 - n. 23 hiiliatomia ja joilla on kaava



jossa R on $C_8 - C_{20}$ alkyyli, M on vesiliukoinen kationi, kuten edellä esitettiin, edullisesti natrium-ioni, ja R' on lyhytketjuinen alkyyli, esim. metyyli, etyyli, propyyli ja butyyli. Nämä yhdisteet valmistetaan esteröimällä α -sulfo-noituja karboksyylihappoja, joita on kaupallisesti saatavissa, käyttäen standardimenetelmiä. Ominaisia esimerkkejä alkyloiduista α -sulfokarboksylaateista, jotka ovat edullisia tässä käytettäviksi ovat:

ammoniummetyyli- α -sulfopalmitaatti,
 trietanoliammoniummetyyli- α sulfostearaatti,
 natriummetyyli- α -sulfopalmitaatti,
 natriummetyyli- α -sulfopalmitaatti,
 natriumbutyyli- α -sulfostearaatti,
 kaliummetyyli- α -sulfolauraatti,
 litiummetyyli- α -sulfolauraatti
 sekä niiden seokset.

Edullisen ryhmän anionisia orgaanisia pesuaineita muodostavat β -alkyylioksi-alkaanisulfonaatit. Näillä yhdisteillä on kaava



jossa R_1 on suoraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 6-20 hiiliatomia, R_2 on alempi alkyyliryhmä, jossa on 1 (edullinen) - 3 hiiliatomia, ja M on vesiliukoinen kationi, kuten edellä kuvattiin.

Ominaisia esimerkkejä β -alkyylioksi-alkaanisulfonaateista tai vaihtoehtoisesti 2-alkyylioksi-alkaani-1-sulfonaateista, joilla on vähäinen kovuus-(kalسيوم-ioni) herkkyys ja jotka tässä ovat käyttökelpoisia antamaan erinomaisia pesutuloksia, kotitalouden pesuolosuhteissa, ovat:

kalium- β -metoksidekaanisulfonaatti,
 natrium-2-metoksitridekaanisulfonaatti,
 kalium-2-etoksitetradekyyllisulfonaatti,
 natrium-2-isopropoksiheksadekyyllisulfonaatti,
 litium-2-t-butoksitetradekyyllisulfonaatti,
 natrium- β -metoksioktadekyyllisulfonaatti ja
 ammonium- β -n-propoksidodekyyllisulfonaatti.

Muita tässä käyttökelpoisia synteettisiä anionisia pesuaineita ovat alkyylieetterisulfaattit. Näillä aineilla on kaava $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{SO}_3\text{M}$, jossa R on alkyyliryhmä tai alkenyyli, jossa on n. 10 - n. 20 hiiliatomia, x on 1 - 30 ja M on vesiliukoinen kationi, kuten edellä määriteltiin. Tässä keksinnössä käyttökelpoiset alkyylieetterisulfaattit ovat etyleenioksidin ja yksiarvoisten alkoholien kondensoitumustuotteita, joissa on 10-20 hiiliatomia. Edullisesti R sisältää 14-18 hiiliatomia. Alkoholit voidaan johtaa rasvoista, esim. kookosöljystä tai talista tai voivat olla synteettisiä. Lauryylialkoholi ja suoraketjuiset talista johdetut alkoholit ovat tässä edullisia. Tällaiset alkoholit saatetaan reagoidaan 1-30 ja erityisesti 6 mooliosan kanssa etyleenioksidia ja saatu molekyyli-seos, jossa on esimerkiksi keskimäärin 6 moolia etyleenioksidia moolia kohti alkoholia, sulfatoidaan ja neutraloidaan.

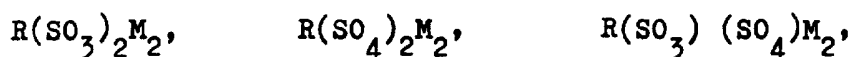
Spesifisiä esimerkkejä tämän keksinnön alkyylieetterisulfaateista ovat natrium-kookos-alkyylietyleeniglykolieetterisulfaatti; litiumtali-alkyylietri-etyleeniglykolieetterisulfaatti; ja natrium-tali-alkyyliheksaoksietyleenisulfaatti.

Edullisia ovat tässä erinomaisten puhdistusominaisuuksiensa ja helpon saatavuutensa ansiosta alkalimetalli-kookos- ja tali-alkyylioksietyleenieetterisulfaattit, joissa on keskimäärin n. 1 - n. 10 oksietyleeni-osaa. Tämän keksinnön alkyylieetterisulfaattit ovat tunnettuja yhdisteitä ja niitä on kuvattu U.S. patentissa 3.332.876, myönnetty Walker; ille (25.7.1967) ja se on yhdis-

distetty tähän viittein.

Lisäesimerkkejä anionisista, saippuattomista synteettisistä pesuaineista, jotka tulevat kysymykseen tässä keksinnössä ovat rasvahappojen, jotka on este- röity isotionihapolla ja neutraloitu natriumhydroksidilla, reaktiotuote, jol- loin, esimerkiksi, rasvahapot ja johdettu kookosöljystä; metyyli-tauridin ras- vahappoamidien natrium- tai kaliumsuolat, jolloin rasvahapot, esimerkiksi, on johdettu kookosöljystä. Muita anionisia synteettisiä pesuaineita tästä joukos- ta on esitetty U.S. patenteissa 2.486.921; 2.486.922; ja 2.396.278.

Lisäesimerkkejä anionisista, saippuattomista synteettisistä pesuaineista, jotka tulevat kysymykseen tässä keksinnössä, ovat yhdisteet, jotka sisältävät kaksi anionista toiminnallista ryhmää. Näitä sanotaan di-anionisiksi pesuai- neiksi. Sopivia di-anionisia pesuaineita ovat disulfonaatit, disulfaatit tai niiden seokset, joita voidaan esittää seuraavilla kaavoilla:



joissa R on asyklinen alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, jossa on 15-20 hiili- atomia ja M on vesiliukoinen kationi, esim. C₁₅-C₂₀-dinatrium 1,2-alkyyli- disulfaatit, C₁₅-C₂₀ dikalium-1,2-alkyylidisulfonaatit tai disulfaatit, dinat- rium 1,9-heksadekyylidisulfaatit, C₁₅-C₂₀ dinatrium-1,2-alkyylidisulfaatit, C₁₅-C₂₀ dikalium-1,2-alkyylidisulfonaatit tai disulfaatit, dinatrium 1,9-hek- sadekyylidisulfaatit, C₁₅-C₂₀ dinatrium-1,2-alkyylidisulfonaatit, dinatrium 1,9-stearyylidisulfaatit ja 6,10-oktadekyylidisulfaatit.

Disulfaattien tai disulfonaattien alifaattinen osa on yleensä pääasial- lisesti suora, antaen siten pesuaineyhdisteelle haluttuja viologisia hajoamis- ominaisuuksia.

Veteen liukenevat kationit käsittävät tavalliset pesuainealalla tunnetut kationit, ts. alkalimetallit ja ammonium-kationit, sekä myös muita metalleja jaksottaisen taulukon ryhmistä IIA, IIB, IIIA, IVA ja IVB, booria lukuunotta- matta. Edullisia vesiliukoisia kationeja ovat natrium ja kalium. Näitä diani- onisia pesuaineita on täydellisemmin kuvattu brittiläisessä patentissa 1.151.392, jolle vaaditaan etuoikeutusta U S A:ssa U.S. patenttihakemuksella (No. 564.556), jätetty 12.7. 1966.

Vielä muita anionisia synteettisiä pesuaineita kuuluu ryhmään, jonka jä- seniä sanotaan sukkinamaateiksi. Tähän ryhmään kuuluu pinta-aktiivisia aineita, kuten dianatrium-N-oktadekyylisulfosukkinamaatti, tetranatrium N-(1,2-dikar- boksietyyli)-N-oltadekyyli-sulfo-sukkinamaatti; natriumsulfosukkiinihapon dia- myyliesteri natriumsulfosukkiinihapon diheksyyliesteri; ja natriumsulfosuk-

kiinihapon dioktyyliesterit.

Muita sopivia anionisia pesuaineita, jotka ovat tässä käyttökelpoisia ovat olefiinisulfonaatit, joissa on n. 12 - n. 24 hiiliatomia. Käsitettä "olefiinisulfonaatit" käytetään tässä tarkoittamaan yhdisteitä, jotka voidaan valmistaa sulfonoimalla α -olefiineja ei-kompleksisen rikkiatrioksidin avulla, minkä jälkeen hapan reaktioseos neutraloidaan sellaisissa olosuhteissa, joissa kaikki reaktiossa muodostuneet sulfonit hydrolysoitivat antamaan vastaavat hydroksi-alkaani-sulfonaatit. Rikkiatrioksidi voi olla nestemäinen tai kaasumainen ja laimennetaan tavallisesti, mutta ei välttämättä, inerteillä laimentimilla, esim. nestemäisellä SO_2 :lla, klooratuilla hiilivedyillä jne., kun sitä käytetään nestemäisessä muodossa, tai ilmalla, typellä, kaasumaisella SO_2 :lla klooratuilla hiilivedyillä jne., kun sitä käytetään nestemäisessä muodossa, tai ilmalla, typellä, kaasumaisella SO_2 :lla, kun sitä käytetään kaasumaisessa muodossa.

α -olefiinit, joita olefiinisulfonaatit johdetaan, ovat mono-olefiineja, joissa on 12-24 hiiliatomia, edullisesti 14-16 hiiliatomia. Edullisesti ne ovat suoraketjuisia olefiineja. Esimerkkejä sopivista 1-olefiineista ovat 1-dodekeeni; 1-tetradekeni; 1-heksadekeeni; 1-oktadekeeni; 1-eikoseeni ja 1-tetradekoseeni.

Todellisten alkeenisulfonaattien ja osan hydroksi-alkaanisulfonaatteja lisäksi voivat olefiinisulfonaatit sisältää pieniä määriä muita aineita, kuten alkeenisulfonaatteja riippuen reaktio-olosuhteista, reagoivien aineiden suhteista, lähtöolefiinien luonteesta ja epäpuhtauksista olefiiniaineessa ja sivureaktioista sulfonointi-prosessin aikana.

Spesifistä anionista pesuainetta, joka myös on todettu erinomaiseksi käytettäväksi tässä keksinnössä, on kuvattu täydellisemmin Philip F. Pflaumer'in ja Adrian Kessler'in U.S. patentissa 3.332.880, julkaistu 25.7.1967 otsikolla "Detergent Composition", jonka selitys on otettu tähän viittein.

Kaikista edellä kuvatuista anionisista pinta-aktiivisten aineiden tyypeistä ovat edullisia yhdisteitä natrium-suora alkylibentseenisulfonaatti, joka alkyyliketjussa on keskimäärin n. 10 - n. 18, vielä edullisemmin n. 12 hiiliatomia, natrium-tali-alkyylisulfaatti; 2-asetoksi-tridekaani-1-sulfonihappo; natriummetyyli- α -sulfopalmitaatti; natrium- β -metoksioktadekyylisulfonaatti; natrium-kookos-alkyylityleeniglykolieetterisulfonaatti; yhden moolin tali-alkoholia ja kolmen moolin etyleenioksidiaareaktiotuotteen rikkihappoes-terin natriumsuola; sekä niiden seokset.

Amfolyyttisissä synteettisissä pesuaineita

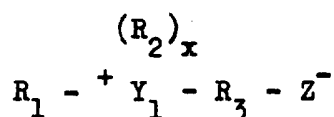
Amfolyyttiset synteettiset pesuaineet voidaan yleisesti kuvata alifaattisten sekundääristen ja tertiääristen amiinien johdannaisiksi tai heterosyklisten sekundääristen ja tertiääristen amiinien alifaattisiksi johdannaisiksi, joissa alifaattinen radikaali voi olla suoraketjuinen tai haarautunut ja jossa yksi alifaattisista substituenteista sisältää 8-18 hiiliatomia ja ainakin

yksi sisältää anionisen vesiliukoisen ryhmän, esim. karboksin, sulfonaatin tai sulfatin. Esimerkkejä tämän määritelmän piiriin kuuluvista yhdisteistä ovat natrium-3-(dodekyyliamino)propionaatti, natrium-3-(dodekyyliamino)propani-1-sulfonaatti, natrium-2-(dodekyyliamino)-etyylisulfaatti, natrium-2-(dimetyyliamino)-oktadekanooaatti, dinatrium-3-(N-karboksimetyylidodekyyliamino)propani-1-sulfonaatti, dinatrium-oktadekyyli-iminodiasetaatti, natrium-1-karboksimetyyli-2-undekyyli-imidatsoli ja natrium-N,N-bis(2-hydroksietyyli)-2-sulfaatti-3-dodekoksipropyliamiini. Natrium-3-(dodekyyliamino)-propani-1-sulfonaatti on edullinen.

Kahtaisionisia synteettisiä pesuaineita

Kahtaisioniset pinta-aktiiviset aineet voidaan yleisesti kuvata sekundaaristen ja tertiääristen amiinien johdannaisiksi, heterosyklisten sekundaaristen ja tertiääristen amiinien johdannaisiksi, tai kvaternääristen ammonium-, kvaternääristen fosfonium- tai tertiääristen sulfonium-yhdisteiden johdannaisiksi. Kvaternäärisen yhdisteen katuoninen atomi voi olla osana heterosyklisessä renkaassa. Kaikissa näissä yhdisteissä on ainakin yksi alifaattinen ryhmä, suoraketjuinen tai haarautunut, joka sisältää n. 3 - 18 hiiliatomia ja ainakin yhden alifaattisen substituentin, joka sisältää anionisen vesiliukoisen ryhmän, esim. karboksi-, sulfonaatti-, sulfaatti-, fosfaatti-, tai fosfoni-ryhmän. Esimerkkejä kahtaisionisten pinta-aktiivisten aineiden eri ryhmistä, jotka ovat tässä toimintakelpoisia, on kuvattu seuraavasti:

1. Yhdisteet, joilla on yleinen kaava



jossa R₁ on alkyyli, alkenyyli tai hydroksialkyyli, joka sisältää 8 - 18 hiiliatomia ja sisältää, jos halutaan, n,10 :neen asti etyleenioksidiosia ja/tai glyseryyli-osan; Y₁ on typpi, fosfori tai rikki, R₂ on alkyyli tai monohydroksialkyyli, joka sisältää 1-3 hiiliatomia; x on 1, kun Y₁ on S, 2, kun Y₁ on N tai P; R₃ on alkyleeni tai hydroksialkyleeni, joka sisältää 1 - n. 5 hiiliatomia; ja Z on karboksi-, sulfonaatti-sulfaatti-, fosfaatti- tai fosfaatti-ryhmä.

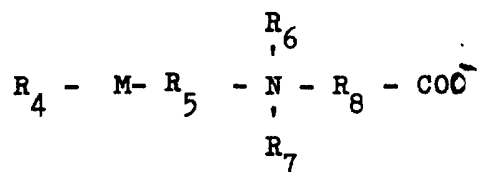
Esimerkkejä tästä kahtaisionisten pinta-aktiivisten aineiden ryhmästä ovat 3-(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium)-propani-1-sulfonaatti; 3-(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium)-2-hydroksipropani-1-sulfonaatti; 2-(N,N-dimetyyli-N-dodekyliammonium)asettaatti; 3-(N,N-dimetyyli-N-dodekyliammonium)propionaatti; 2-(N,N-dimetyyli-N-oktadekyyliammonium)etaani-1-sulfaatti;

3-(P,P-dimetyyli-P-dodekyylifosfonium)-propaani-1-sulfonaatti; 2-(S-metyyli-S-tert-heksadekyylisulfo-
ni)etaani-1-sulfonaatti; 3-(S-metyyli-S-dodekyylisulfo-
ni)propionaatti; 4-(S-metyyli-S-tetra-dekyylisulfo-
ni)butyraatti; 3-(N,N-dime-
tyyli-N-4-dodekenyyliammonium)propaani-1-sulfonaatti; 3-(N,N-dimetyyli-N-2-di-
etoksi-heksadekyyliammonium)propaani-1-fosfaatti; ja 3-(N,N,-dimetyyli-N-N-
glyseryyli-dodekyyliammonium)propionaatti.

Edullisia tämän ryhmän yhdisteitä kaupalliseslta kannalta ovat 3-(N,N-di-
metyyli-N-heksadekyyliammonium)-2-hydroksipropaani-1-sulfonaatti; 3-(N,N-dime-
tyyli-N-alkyyliammonium)-2-hydroksipropaani-1-sulfonaatti, jossa alkyyli-ryhmä
on johdettu talirasva-alkoholista; 3-(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium)
propaani-1-sulfonaatti; 3-(N,N-dimetyyli-N-tetradekyyliammonium) propaani-1-
sulfonaatti; 3-(N,N-dimetyyli-N-alkyyliammonium)-2-hydroksipropaani-1-sulfo-
naatti, jossa alkyyli-ryhmä on johdettu kookosrasva-alkoholin keski-tislausja-
keesta; 3-(N,N-dimetyyli-dodekyyliammonium) -2-hydroksipropaani-1-sulfonaatti;
4-(N,N-dimetyyli-tetradekyyliammonium)butaani-1-sulfonaatti; 4-(N,N-dimetyyli-
N-heksadekyyliammonium) butaani-1-sulfonaatti; 4-(N,N-dimetyyli-heksadekyyli-
ammonium) butyraatti; 6-(N,N-dimetyyli-N-oktadekyyliammonium) heksanoaatti;
3-(N,N-dimetyyli-N-eikosyyliammonium)-3-metyylipropaani-1-sulfonaatti; ja 6-
(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium) heksanoaatti.

Menetelmiä monien tämän ryhmän pinta-aktiivisten yhdisteiden valmistami-
seksi on kuvattu U.S. patenteissa 2.129264, 2.774.786, 2.813.898, 2.828.332 ja
3.529.521 sekä saksalaisessa patentissa 1.018.421, jotka kaikki on yhdistetty
tähän viittein.

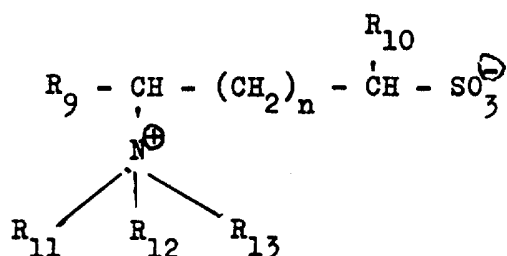
2. Yhdisteet joilla on yleinen kaava:



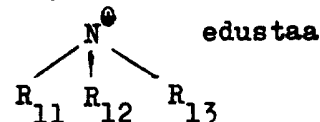
jossa R_4 on alkyyl-, sykloalkyyli-, aryyli-, aralkyyli- tai alkaryyli-ryhmä, joka
sisältää 10-20 hiiliatomiä; M on kahden arvoinen radikaali, joka on valittu
ryhmästä aminokarbonyyli-, karbonyyliamino-, karbonyylioksi-, aminokarbonyyli-
amino- vastaavat tio-ryhmittymät ja substituoidut amino-johdannaiset; R_5 ja R_8
ovat kumpikin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät 1-12 hiiliatomiä; R_6 on al-
kyyl- tai hydroksialkyyl-, joka sisältää 1-10 hiiliatomiä; R_7 on valittu ryh-
mästä joka käsittää R_6 -ryhmät $R_4 - M - R_5^-$ ja $-R_8COOMe$, joissa R_4 , R_5 , R_6 , ja R_8
tarkoittavat samaa kuin edellä ja Me on yksiarvoinen suolan muodostava kationi.

Tämän tyyppisiä yhdisteitä ovat N,N-bis(oleyyliamidopropyyli)-N-metyyli-N-karboksimetyyliammoniumbetaini; N,N-bis(stearamidopropyyli)-N-metyyli-N-karboksimetyyliammonium-betaini; N-(stearamidopropyyli)-N-dimetyyli-N-karboksimetyyliammonium-betaini; ja N,N-bis(oleyyliamidopropyyli)-N-(2-hydroksietyyli)-N-karboksimetyyliammonium-betaini. Tämän tyyppisiä kahtaisionisia pinta-aktiivisia aineita valmistetaan menetelmien mukaisesti, joita on kuvattu U.S. patentissa 3.265.719 ja saksalaisessa kuulutusjulkaisussa 1.018.421.

3. Yhdisteet, joilla on yleinen kaava

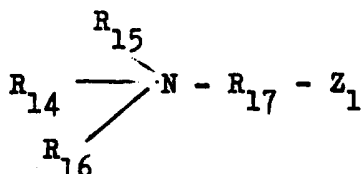


jossa R_9 on alkyyliryhmä, R_{10} on vetyatomi tai alkyyliryhmä, hiiliatomien kokonaismäärän atomeissa R_9 ja R_{10} ollessa 8-16 ja



kvaternääristä ammoniumryhmää, jossa kukin ryhmä R_{11} , R_{12} ja R_{13} on alkyylitai hydroksialkyyliryhmä tai ryhmät R_{11} , R_{12} ja R_{13} ovat liittyneet heterosykliseksi renkaaksi ja n on 1 tai 2. Esimerkkejä sopivista tämän tyyppisistä kahtaisionisista pinta-aktiivisista aineista ovat γ - ja δ -heksadekyylipyridiini-sulfobetainit, γ - ja δ -heksadekyylipikoliini-sulfobetaini, γ - ja δ -tetradekyyli-pyridiini-sulfobetaini ja heksadekyylitrimetyyliammonium-sulfobetaini. Tällaisten kahtaisionisten pinta-aktiivisten aineiden valmistus on kuvattu eteläafrikkalaisessa patenttihakemuksessa 69/5788.

4. Yhdisteet joilla on yleinen kaava

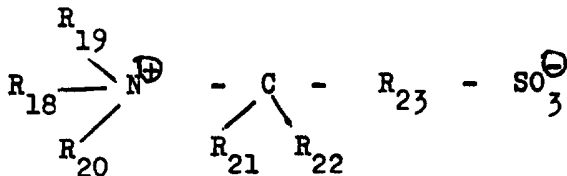


jossa R_{14} on alkaryylimetyleeni-ryhmä joka sisältää noin 8-24 hiiliatomia alkyyliketjussa; R_{15} on valittu ryhmästä joka käsittää R_{14} -ryhmiä sekä alkyylitai hydroksialkyyliryhmiä, jotka sisältävät 1-7 hiiliatomia; R_{16} on alkyylitai hydroksialkyyliryhmä, joka sisältää 1-7 hiiliatomia; R_{17} on alkyleeni tai hydroksialkyleeni, joka sisältää 1-7 hiiliatomia, ja Z_1 on valittu ryhmästä sulfonaatti, karboksi ja sulfaatti. Esimerkkejä tämän tyyppisistä kahtais-

ionisista pinta-aktiivisista aineista ovat 3-(N-dodekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)propaani-1-sulfonaatti; 4-(N-dodekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)butaani-1-sulfonaatti; 3-(N-heksadekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)propaani-1-sulfonaatti; 3-(N-dodekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)propionaatti; 4-(N-heksadekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)butyraatti; 3-(N-tetradekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)ropaani-1-sulfaatti; 3-(N-dodekyylibentsyyli)-N,N-dimetyyliammonium)-2-hydroksipropaani-1-sulfonaatti; 3-[N,N-di(dodekyylibentsyyli)-N-metyyliammonium]propaani-1-sulfonaatti; 4-[N,N-di(heksadekyylibentsyyli)-N-metyyliammonium]butyraatti; ja 3-[N,N-di(tetradekyylibentsyyli)-N-metyyliammonium]-2-hydroksipropaani-1-sulfonaatti.

Tämän tyyppisiä kahtaisionisia pinta-aktiivisiä aineita sekä menetelmiä niiden valmistamiseksi on kuvattu U.S. patenteissa 2.697.116; 2.697.656 ja 2.669.991 ja kanadalaisessa patentissa 883.864, jotka kaikki on yhdistetty tähän viittein.

5. Yhdisteet, joilla on yleinen kaava:



jossa R_{18} on alkyylifenyyl-, sykloalkyyli- tai alkenyyli- tai alkenyyli-ryhmä, jotka sisältävät 8-20 hiiliatomia alkyyl-, sykloalkyyli- tai alkenyyliosassa; R_{19} ja R_{20} ovat kumpikin alifaattisia ryhmiä, jotka sisältävät 1-5 hiiliatomia; R_{21} ja R_{22} ovat kumpikin vetyatomeja, hydroksiyliryhmiä tai alifaattisia ryhmiä, jotka sisältävät 1-3 hiiliatomia ja R_{23} on alkyleeniryhmä, joka sisältää 2-4 hiiliatomia.

Esimerkkejä tämän tyyppisistä kahtaisionisista pinta-aktiivisistä aineista ovat 3-(N-dodekyylifenyyl-N,N-dimetyyliammonium)propaani-1-sulfonaatti; 4-(N-heksadekyylifenyyl-N,N-dimetyyli)butaani-1-sulfonaatti; 3-(N-tetradekyyli- fenyyl-N,N-dimetyyliammonium)-3,3-dimetyylipropaani-1-sulfonaatti ja 3-(N-dodekyylifenyyl-N,N-dimetyyliammonium)-3-hydroksipropaani-1-sulfonaatti. Tämän tyyppisiä yhdisteitä on kuvattu täydellisemmin brittiläisissä patenteissa 980.883 ja 1.046.252, jotka on yhdistetty tähän viittein.

Kaikista edelläkuvatuista kahtaisionisista pinta-aktiivisistä aine-tyypeistä ovat edullisia yhdisteitä 3(N,N-dimetyyli-N-alkyyliammonium)-propaani-1-sulfonaatti ja 3(N,N-dimetyyli-N-alkyyliammonium)-2-hydroksipropaani-1-sulfonaatti joissa kummassakin yhdisteessä alkyyliryhmän pituus on keskimäärin 14,8 hiiliatomia; 3(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium)propaani-1-sulfonaatti; 3(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium)-2-hydroksipropaani-1-sulfonaatti;

3-(N-dodekylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)-propaani-1-sulfonaatti; (N-dodekylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)asetatti; 3-(N-dodekylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)-propionaatti; 6-(N-dodekylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)heksanoaatti; ja (N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium)asetatti.

Rakennesuoloja

Tämän keksinnön pesuaineyhdistelmät sisältävät olennaisena aineosana alkalisen, polyanionisen pesuaine-rakennesuolan. Näissä yhdistelmissä nämä vesiliukoiset alkaliset rakennesuolat pitävät pesuliuoksen pH:n välillä n. 7 - n. 12, edullisesti välillä n. 8 - n. 11. Lisäksi nämä rakennesuolat parantavat koko yhdistelmien kankaan puhdistuskykyä samanaikaisesti kun ne suspendoivat hiukkasmaista likaa, joka irtoaa kankaiden pinnasta ja estää sen uudelleen saostumisen kankaan pinnoille. Vaikka pesuaine-rakennesuolat suspendoivat kaoliniitti- ja illiitti-tyyppisiä savitahroja ja estävät niiden uudelleen saostumisen kankaille, ne eivät yllättäen häiritse tässä käytettyjen vihreän vanutussaven tyyppisten savipehmentimien kerrostumista kankaiden pinnalle. Lisäksi näiden polyanionisten rakennesuolojen on havaittu aiheuttavan tämän keksinnön rakeissa pesuainevalmisteissa olevien vihreän vanutussaven tyyppisten savien helpon ja homoheenisän dispergoitumisen kautta koko pesuvesi-väliaineen minimisekoituksella. Savi-dispersion homogeenisyys on välttämätön, että savi voisi tehokkaasti toimia kankaan pehmentäjänä, kun taas helppo dispergoitavuus tekee mahdolliseksi rakeisten pesuaineyhdistelmien muodostamisen. Sopivat tässä käyttökelpoiset pesuainerakennesuolat voivat olla moniarvoista epäorgaanista ja moniarvoista orgaanista tyyppiä, tai näiden sekoituksia. Ei-rajoittavia esimerkkejä sopivista vesiliukoisista, epäorgaanisista alkalisista pesuainerakennesuoloista ovat alkalimetallikarbonaatit, -boraatit, -fosfaatit, -polyfosfaatit, -tripolyfosfaatit, -bikarbonaatit ja -sulfaatit. Spesifisiä esimerkkejä tällaisista suoloista ovat natrium- ja kaliumtetraaboraatit, -perboraatit, -karbonaatit, -tripolyfosfaatit, -ortofosfaatit ja -heksametafosfaatit.

Esimerkkejä sopivista orgaanisista alkalisista pesuainerakennesuoloista ovat: (1) vesiliukoiset aminopolyasetaatit, esim. natrium- ja kaliumetyleenidiamiinitetra-asetaatit, natriilitriasetaatit ja N-(2-hydroksietyyli)natriilidiasetaatit; (2) fytiinihapon vesiliukoiset suolat, esim. natrium- ja kaliumfytaatit; (3) vesiliukoiset polyfosfonaatit, joita ovat etaani-1-hydroksi-1,1-difosfonihapon natrium-, kalium- ja litiumsuolat; metyleenidifosfonihapon natrium-, kalium- ja litiumsuolat ja niiden kaltaiset.

Muita tässä käyttökelpoisia orgaanisia rakennesuoloja ovat polykarboksylaatti-aineet, joita on kuvattu U.S. patentissa 2.264.103, mellitiinihapon

vesiliukoiset alkalimetallisuolat mukaan lukien. Polykarboksylaatti-polymeerien ja -sekapolymeerien vesiliukoiset suolat, jollaisia on kuvattu U.S. patentissa 3.308.067, joka on yhdistetty tähän viittein, ovat tässä myös sopivia. On selvää, että samalla kun edellä esitetyjen epäorgaanisten ja orgaanisten moniarvoisten anionisten rakennesuolojen alkalimetallisuolat ovat edullisia tässä käytettäväksi taloudelliselta kannalta, ovat tässä käyttökelpoisia minkä tahansa edellä esitetyn rakenne-anionin ammonium-, alkanoliammonium-, esim. trietanoliammonium-, dietanoliammonium- ja niiden kaltaiset vesiliukoiset suolat.

Tässä voidaan käyttää myös orgaanisten ja/tai epäorgaanisten rakenneaineiden seoksia. Eräs tällainen rakenneaineiden seos on esitetty kanadalaisessa patentissa 755.038, esim. natriumtripolyfosfaatin. trinatriumnitriilitriasettaatin ja trinatriumetaani-1-hydroksi-1,1-difosfaatin kolmiosainen seos.

Samalla kun mikä tahansa edellä esitetyistä alkalisista poly-anionisista rakenneaineista on tässä käyttökelpoinen ovat natriumtripolyfosfaatti, natriumnitriilitriasettaatti, natriummellitaatti, natriumsitraatti ja natriumkarbonaatti tässä edullisia käytettäväksi rakenneaineina. Natriumtripolyfosfaatti on tässä rakenneaineena erityisen edullinen sekä vaikutuksensa ansiosta pesuainerakenneaineena että kykynsä ansiosta homogeenisesti ja nopeasti dispergoida vanutussarvet kautta koko pesuvesiväliaineen häiritsemättä saven kerrostumista kankaan pintaan. Natriumtripolyfosfaatti on myös erityisen tehokas suspendoimaan illiitti- ja kaoliniittisavitahrat ja jarruttamaan niiden uudelleen kerrostumista kankaan pintaan.

Pesuainerakennesuoloja käytetään n. 10 - n. 60, edullisesti n. 20 - 50 paine-% väkevyyksissä laskettuna tämän keksinnön pesuaineyhdistelmistä.

Savi-yhdisteitä

Näiden yhdistelmien kolmas oleellinen aineosa käsittää erityisiä vanutus-saviaineita kankaan pehmentämiseksi samanaikaisesti puhdistuksen kanssa.

Näitä vanutussavia sisältävät pesuaineyhdistelmät n. 1:stä n.50:een, edullisesti 5:stä 15 paino-%:iin kokonaisyhdistelmistä.

Savi-mineraaleja, joita käytetään antamaan näille yhdistelmille pehmentäviä ominaisuuksia, voidaan kuvata paisumiskykyisiksi, kolmi-kerros-saviksi, ts. alumiini-silikaateiksi ja magnesiumsilikaateiksi, joiden ioninvaihtokapasiteetti on vähintään 50 meq/100 g savaa. Käsite "paisumiskykyinen", kuten sitä käytetään savia kuvaamaan, tarkoittaa kerrostuneen savi-rakenteen kykyä paisua, tai laajentua joutuessaan veden kanssa kosketukseen. Kolmikerroksiset paisumiskykyiset savet, joita tässä käytetään, ovat niitä aineita, jotka geologisesti luokitellaan vihreiksi vanutussaviksi.

On olemassa kaksi selvästi toisistaan erottuvaa vihreän vanutussaven tyyppisten savien ryhmää; ensimmäisessä aluminiumoksidi on läsnä silikaatin kidehilassa; toisessa vanutussaviryhmässä magnesiumoksidi on läsnä silikaatin kidehilassa. Näiden vanutussavien yleiset kaavat ovat $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ ja $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ aluminium- ja magnesiumoksidi-tyyppiselle savelle vastaavasti. On ymmärrettävä, että hydraattiveden määrä edellä olevissa kaavoissa voi vaihdella käsittelyn mukaan, minkä alaiseksi savi on joutunut. Tämä on epäolennaista vanutussavien käytölle tässä silikaatin kidehilan rakenteen mukaan. Lisäksi vanutussaven kidehilassa voi tapahtua raudan ja magnesiumin atomi-substituioitumista, samalla kun metalli-kationeja, kuten Na^{++} , Ca^{++} sekä myös H^+ , voi olla mukana hydraatti-vedessä antamassa sähköisen neutraalisuuden. Paitsi mitä jäljempänä huomautetaan, ovat tällaiset kationi-substituioitumiset epäolennaisia savien käytölle tässä, sillä savien halutut fysikaaliset ominaisuudet eivät oleellisesti muutu niiden vaikutuksesta.

Tässä käyttökelpoisille, paisumiskykyisille aluminiumsilikaateille on, edelleen ominaista di-kaheksanpintainen kidehilalla, kun taas paisumiskykyisillä kolmikerros-magnesiumsilikaateilla on tri-kaheksanpintainen kidehila.

Kuten edellisestä huomataan sisältävät tämän keksinnön yhdistelmissä käytetyt savet kationista vastaajoneja, kuten protoneja, natrium-ioneja, kalium-ioneja, kalsiumionin, magnesiumionin ja niiden kaltaisia. On tavallista eottaa savet toisistaan sen perusteella että yksi kationi absorboituu vallitsevasti tai yksinomaisesti. Esimerkiksi natriumsavi on eräs, jossa absorboitunut kationi on vallitsevasti natrium, Tällaiset absorboidut kationit voivat joutua mukaan vaihtoreaktioihin vesiliuoksissa läsnäolevien kationeiden kanssa. Tyypillisen vaihtoreaktion, joka koskee vanutussaven tyyppistä savea ilmaisee seuraava yhtälö:

Vanutussavi (Na) + $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons$ vanutussavi (NH_4) + NaOH. Koska edellisessä tasapainoreaktiossa yksi ekvivalentti ammonium-ioneja korvaa yhden ekvivalentin natriumia, on tavallista mitata kationinvaihtokapasiteetti (nimitetään toisinaan "emäksenvaihtokapasiteetiksi") milliekvivalentteina 100 gr kohti savea (meq./100 g). Savien kationinvaihtokapasiteetti voidaan mitata usealla tavalla, kuten elektrodialyysillä, vaihtamalla ammonium-ioniin, jota seuraa titraus, tai metyleeni-sininen-menetelmällä, jotka menetelmät kaikki on esitetty täydellisenä Grimshaw'ssa, "The Chemistry and Physics of Clays", pp. 264-265, Interscience (1971). Savi-mineraalin kationinvaihtokapasiteetti riippuu eri tekijöistä, kuten saven paisumisominaisuuksista, saven täytöstä, mikä puolestaan ainakin osittain määräytyy kidehilan rakenteen mukaan, jne. Savien ionin vaihtokapasiteetti vaihtelee laajalti välillä noin 2meq/100 g kaoliniiteille-n.150 meq/100 g ja ylikin tietyille montmorillonitti-lajin saviille. Illiittisavien ioninvaihtokapasiteetti sijoittuu johonkin tämän välin

alemman osan kohtaan, ts. tavalliselle illiitti-savelle se on keskimäärin noin 26 meq/100 g.

On päädytty siihen tulokseen, että illiitti- ja kaoliniitti-savet suhteellisen alhaisine ioninvaihtokapasiteetteineen eivät ole käyttökelpoisia näissä yhdistelmissä. Tällaiset illiitti- ja kaoliniitti-savet muodostavat todellakin savitahrojen pääkomponentin ja, kuten edellä mainittiin ne poistetaan kankaan pinnoista näiden yhdistelmien avulla. Kuitenkin vanutussavien, kuten nontroniitin, jonka ioninvaihtokapasiteetti on noin 50 meq/100 g, saponiitin, jonka ioninvaihtokapasiteetti on noin 70 meq/100 ja montmorillonitiin jonka ioninvaihtokapasiteetti on yli 70 meq/100 g, on todettu olevan käyttökelpoisia näissä yhdistelmissä, sillä ne kerrostuvat kankaille antaen halutun pehmennyksen. Niinmuodoin tässä käyttökelpoisia savi-mineraaleja voidaan luonnehtia paisumiskykyisiksi, kolmikerroksisiksi vanutussaven tyyppisiksi saviksi, joiden ioninvaihtokapasiteetti on vähintään noin 50 meq/100 g.

Olematta mitenkään teorian rajoittama näyttää siltä että näiden yhdisteiden edullinen pehmentämiskyky (ja voimakas värinpuhdistuskyky jne.) on luettava niissä käytettyjen savien fysikaalisten ominaisuuksien ja ioninvaihtominaisuuksien ansioksi. Toisin sanoen, kokeet ovat osoittaneet, että ei-paisumiskykyiset savet, kuten kaoliniitit ja illiitit, jotka kumpikin ovat savi-ryhmiä, joiden ioninvaihtokapasiteetit ovat alle 50 meq/100 g, eivät anna näissä yhdistelmissä käytettyjen savien edullisia Aspekteja. Lisäksi vanutussavien ainutlaatuiset fysikaaliset ja sähkökemialliset ominaisuudet aiheuttavat ilmeisesti niiden vuorovaikutuksen näissä yhdistelmissä käytettyjen poly-anionisten rakennesuolojen kanssa ja niiden vaikutuksesta dispergoitumisen. Niinpä nyt on havaittu että sensijaan että agglomeroituisivat muodostamaan viskoosisia geelejä joutuessaan veden kanssa kosketukseen tässä käytetyt vanutussavet voidaan lisätä pesuvesiin rakeisissa yhdistelmissä, jotka sisältävät tässä esitetyn tyyppisiä poly-anionisia pesuainerakennearaineita antamaan homogeenisia, pysyviä savi-suspensioita. Geeliytymis- ja agglomeroitumisoongelmia, joita kohdataan, kun vanutussavia lisätään vesipitoiseen väliaineeseen kiinteässä muodossa voidaan levittää rakennesuolan läsnäololla. Ilmeisesti rakennesuolojen anionien negatiiviset sähkövaraukset torjuvat savihiukkasia antaen täten halutun homogeenisen savi-dispersion ja estäen agglomeroitumisen. Olipa syy mikä tahansa pesuainerakennearaaineen ja vanutussaven edulliseen yhteistoimintaan, tarjoaa poly-anionisten pesuainerakennearaaineiden yhdistelmä paisumiskykyisten, kolmikerroksisten, di-kaheksanpintaisten alumiini-silikaattien ja paisumiskykyisten, kolmikerroksisten, tri-kaheksanpintaisten magnesium-silikaattien kanssa keinon, jolla tällaisia vanutussavia voidaan lisätä pinta-aktiivisia aineita sisältävien väliaineisiin kiinteässä muodossa

antamaan homogeeninen savidispersio, joka vaaditaan tehokkaaseen kankaan pehmentämiseen.

Vanutussavia, joita käytetään tämän keksinnön yhdistelmissä on kaikkia kaupallisesti saatavissa. Tällaisia savia ovat esimerkiksi montmorillonitti, volkonskoiitti, nontroniitti, hektoriitti, saponiitti ja saukoniitti. Näitä savia on saatavissa eri kauppanimillä, esimerkiksi Thixogel # 1 ja Gelwhite GP, Georgia Kaolin Co:sta, Elizabeth, New Jersey; Volclay BC ja Volclay # 325, American Colloid Co:sta, Skokie, Illinois; Black Hills Bentonite BH 450, International Minerals and Chemicals:ilta, ja Veegum Pro ja Veegum F. R.T. Vanderbilt; ilta. On pidettävä mielessä että tällaiset vanutussaven tyyppiset mineraalit, joita saadaan edelläesitetyillä kauppanimillä, voivat sisältää erilaisten herkkien mineraalien seoksia. Tällaiset vanutussavimineraalien seokset ovat sopivia tässä käytettäväksi.

Samalla kun mikä tahansa vähintään noin 50 meq/100 g ovat tässä käyttökelpoisia ovat määrätyt savet edullisia. Esimerkiksi Gelwhite GP on erittäin valkoinen vanutussaven muoto ja on sentähden edullinen valmistettaessa valkoisia rakeisia pesuaine-yhdistelmiä. Volclay BC, joka on vanutussaven tyyppinen savimineraali, joka sisältää ainakin 3 % rautaa (ilmasitu Fe_2O_3 :na) kidehilassa ja jolla on erittäin korkea ioninvaihtokapasiteetti, on eräs tehokkaimmista ja vaikuttavimmista savista käytettäväksi suurteho-yhdistelmissä ja on edullinen tuotesuorituskyvyn kannalta. Toisaalta tietyt vanutussavet, joita markkinoidaan nimellä "bentoniitti", ovat siinä määrin toisten silikaattimineraalien saastuttamia, että niiden ioninvaihtokapasiteetti putoaa tarpeellisen rajan alapuolelle eikä tällaisilla savilla ole käyttöä näissä yhdistelmissä.

Sopivia savimineraaleja tässä käytettäväksi voidaan valita sen tosiasian perusteella että vanutussavet antavat todellisen 14Å:n röntgensäde-taipumaku-
van. Tämä ominainen kuva yhdessä vaihtokapasiteettimittausten kanssa jotka on suoritettu edelläesitetyllä tavalla, tarjoaa perustan erityisten vanutussavityyppisten mineraalien valitsemiseksi käytettäväksi tässä esitetyissä rakeisisa pesuaine-yhdistelmissä.

Vallinnaisia komponentteja

Tässä esitetyt pesuaine-yhdistelmät voivat sisältää muita aineita joita yleisesti käytetään tällaisissa yhdistelmissä. Esimerkiksi erilaisia tahroja suspendoivia aineita kuten karboksimeetyyliselluloosaa, syöpymisen estoaineita, väriaineita, täyteaineita, kuten natriumsulfaattia ja piihappoa, optisia kirkastimia, vaahdotusaineita, vaahtoamisen estoaineita, mikrobien torjunta-aineita, haalistumisen estoaineita, pH:n säätöaineita, kuten natriumsilikaattia, entsyymiä ja niiden kaltaisia alalla hyvin tunnettuja aineita pesuaine-yhdistelmissä käytettäväksi, voidaan myös käyttää tässä. Näissä pesuaine-yhdistelmissä voi olla mukana myös sidottua vettä.

Tämän keksinnön savea sisältävät pesuaine-yhdistelmät ovat rakeisessa muodossa. Yhdistelmiä voidaan valmistaa sekoittamalla yksinkertaisesti sopivia aineosia kuivassa muodossa. Yhdistelmät lisätään sitten veteen antamaan pesuliuos joka sisältää näitä yhdistelmiä noin 0,02:sta noin 2-painoprosenttiin. Tahriintuneet kankaat lisätään pesuliuokseen ja pestään tavalliseen tapaan. Käytettävän pesuaineyhdistelmän tehokas määrä riippuu tiettyyn määrään asti pestävien vaatteiden painosta ja tahriintumisasteesta. Pesuvesikylvyt, jotka sisältävät näitä yhdistelmiä puhdistavat ja pehmentävät riittävästi tahriutuneet kankaat, erityisesti puuvillan ja puuvilla/polyesteri-seokset. Pesuliuoksessa oleva suspendoitunut saviaines adsorboi myös pysymätöntä väriä liuoksessa, vähentäen siten värin siirtymistä tai estäen sen.

Tämän keksinnön rakeisia rakenneaineita sisältäviä pesuaineyhdistelmiä ja kankaan pesu- ja pehennysprosessia valaistaan seuraavin esimerkein. Erikokoista puuvilla-terry-kangaspyykkiä pestiin vesiliuoksissa, joihin oli liuotettu erilaisia savea sisältäviä, rakenneaineita sisältäviä tämän keksinnön rakeisia pesuaineyhdistelmiä. Näin pestyjen terrykangastilkkujen pehmeyttä verrattiin terrykangastilkkujen pehmeeyteen, jotka oli pesty samalla väkevyydellä samaa rakenneaineita sisältävää rakeista pesuainetta, jossa ei ollut savea, sekä terrykangastilkkujen pehmeeyteen jotka oli pesty tässä samassa savettomassa pesuaineliuoksessa huuhtomalla vedessä, joka sisälsi tavallista kaupallisesti saatavaa kankaan pehennintä. Yhdistelmä ja liuosväkevyydet on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

Terrykangastilkkuja pestiin 10 minuuttia pienoissekoittimessa, joka sisälsi 7,6 l pesunestettä, jonka lämpötila oli 49° ja keinotekoinen kovuus 103 mg/l. Tilkkuja oli 4 paino-% pesunesteestä. Pesun jälkeen tilkut kierrettiin kuiviksi ja huuhdottiin 7,6 litralla vettä, jonka lämpötila oli 49°C ja keinotekoinen kovuus 120 g/l. Tilkut kuivattiin sitten tavanomaisessa sähkökuivurissa.

Useiden käsittelykertojen jälkeen 3-5 tuomarin muodostama henkilöryhmä arvosteli testi- ja vertailutilkkujen pehmeyttä scrmitunnulla tehden vertailupareja kaikista tilkuista. Arvostelijat määrittivät asteeksi kokonaisluvun 0:sta 4:ään suoraviivaisessa mittakaavassa kunkin parin pehmeämmälle käsitteilylle, määräten korkeammat asteet vastaamaan suurempia pehmeyseroja.

Saadut arvot analysoitiin tilastollisesti keskimääräisten pehmeysasteiden saamiseksi (panelin arvosteluyksikkö) kullekin käsitteilylle sekä tilastollisen arvion saamiseksi pienimmälle merkitsevälle erolle (LSD) 95 %:n luotettavuustasolla. Tulokset pehmentämistesteistä on esitetty taulukossa I.

Aineosa - paino-%

Yhdistelmä n:o

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|-------|-------|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| Anioninen pinta-akt.aine ^x | 16,8 | 16,8 | 16,8 | 15,3 | 8,4 | 16,8 |
| Natriumtripolyfosfaatti | 32,9 | 32,9 | 32,9 | 45,0 | 24,7 | 49,5 |
| Natrium Silikaatti | 5,9 | 5,9 | 5,9 | 5,37 | 2,9 | 5,9 |
| Natrium Sulfaatti | 19,6 | 29,6 | 29,6 | 12,8 | 12,8 | 14,1 |
| Sekalaisia sivuaineita | ~4,1 | ~4,1 | ~4,1 | ~2,8 | ~1,6 | ~3,1 |
| Gelwhite GB ^{xx} | 10,0 | | | | | |
| Volclay BC ^{xxx} | | | | 9,1 | 50,0 | |
| Kosteus | Loput | Loput | Loput | Loput | Loput | Loput |
| Yhdistelmän väkevyys liuoksessa (paino-%) | 0,104 | 0,104 | 0,104 | 0,11 | 0,20 | 0,104 |
| Liuoksen pH | 9,5 | 9,2 | 9,2 | 9,3 | 9,3 | 9,2 |
| Huuhtelu | Vesi | Vesi | Kaupallinen pehmenin (10,07 paino-%) | Vesi | Vesi | Vesi |
| Kertojen lukumäärä | 4 | 4 | 4 | 2 | 2 | 2 |
| Keskimääräinen pehmeysaste (panelin arvosteluyksikkö) | 0,8 | -2,1 | 0,2 | -0,5 | 1,7 | -2,6 |
| Pienin merkitsevä ero (LSD) | | 0,9 | | | 1,0 | |

⁺Seos, jossa natriumtaliialkyylisulfaatin painosuhte natrium-suora-alkyyli-bentseenisulfonaattiin on 1,22:1, jolloin sulfonaatin alkyyliketju on keskimäärin 11,8 hiiliatomin pituinen.

⁺⁺Kaupallisesti saatava natrium montmorillonitiitti, jonka ioninvaihtokapasiteetti on n. 100 meq/100 g.

⁺⁺⁺Kaupallisesti saatava montmorillonitiitti, jonka ioninvaihtokapasiteetti on n. 85-100 meq/100 g.

Taulukosta I voidaan nähdä, että tämän keksinnön yhdistelmät 1, 4 ja 5 antavat pehmeysjä jotka ovat paljon parempia kuin rakenneaineita sisältävillä savettomilla pesuainevalmisteilla ja kaupallisilla kankaanpehmenyshuuhkellisäaineella saadut pehmeudet.

Tämän keksinnön yhdistelmät 1, 4 ja 5 antavat myös erinomaisen puhdistus- ja pesutukoksen, kun niitä käytetään pesuliuoksissa määrätellyissä väkevyyksissä.

Pääasiallisesti samanlaisia pesu- pehmenemistuloksia saadaan, kun anioninen pinta-aktiivinen seos yhdistelmässä 1,4 tai 5 (taulukko I) korvataan ekvivalentilla määrällä 2-asetoksi-tridekaani-1-sulfonihappoa; natriummetyyli- α -sulfopalmitaattia; natrium- β -metoksioktadekyylisulfonaattia; natrium-kookos-alkyyliestyleeniglykolieetterisulfonaattia tai yhden moolin talirasva-alkoholia ja kolmen moolin etyleeniksidia reaktiotuotteen rikkihappoesterin natriumsuolaa.

Pääasiallisesti samanlainen pesu- ja pehmenemistulos saadaan, kun anioninen pinta-aktiivinen seos yhdistelmissä 1,4 tai 5 (taulukko I) korvataan ekvivalentilla määrällä 3(N,N-dimetyyli-N-alkyyliammonium)-propaani-1-sulfonaattia tai 3(N,N-dimetyyli-N-alkyyliammonium)-2-hydroksipropaani-1-sulfonaattia, jolloin kummassakin yhdisteessä alkyyliryhmän pituus on keskimäärin 14,8 hiiliatomia; 3(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium)-propaani-1-sulfonaattia; 3(N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium)-2-hydroksipropaani-1-sulfonaattia; 3-(N-dodekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)-propaani-1-sulfonaattia; (N-dodekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)asetaatia; 3-(N-dodekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)propionaattia; 6-(N-dodekyylibentsyyli-N,N-dimetyyliammonium)heksanoaattia; (N,N-dimetyyli-N-heksadekyyliammonium)asetaatia tai natrium-3-(dodekyyliamino)propaani-1-sulfonaattia.

Pääasiallisesti samanlaiseen pesu- ja pehmenemistulokseen päästään, kun natriumtripolyfosfaatti-rakennesuola yhdistelmissä 1,4 tai 5 (taulukko I) korvataan ekvivalentilla määrällä natriumnitriiliasetaattia, natriummellitaattia, natriumsitraattia tai natriumkarbonaattia.

Pääasiallisesti samanlaiseen pesu- ja pehmenemistulokseen päästään, kun savipehmennin yhdistelmissä 1, 4 tai 5 korvataan ekvivalentilla määrällä vol-

konskoiittia, nontroniittia, hektoriittia tai saukoniittia, kaikkien tällais-
ten savien ioninvaihtokapasiteetin ollessa suurempi kuin 50 meq/100 g.

Odottamattomien kankaanpehmennysetujen lisäksi, joita tämän keksinnön
rakennsuoloja sisältävät suurteho-pesuaineyhdistelmät tarjoavat on vielä
muita etuja, jotka tämä keksintö tekee mahdolliseksi Esimerkiksi edellä mai-
nittu värin siirtymisen estäminen on merkitsevä etu, jota yleensä tavallisil-
la kankaanpehmennyshdistelmillä ei ole.

Lisäksi tässä kuvattu erityinen ryhmä savia, jotka laskeutuvat kankaille,
tarjoaa tahranpoistoedun. Pestävät kankaat adsorboivat savia muodostaen paran-
netun tahroja irroittavan pinnan. Hyötynä tästä käsittelystä on, että myöhem-
missä pesuissa lika ja tahrat ovat helpommat poistaa kankaista verrattuna
kankaaseen, jota ei ole aikaisemmin käsitelty tämän keksinnön savea sisältä-
villä yhdistelmillä. Lisäksi vielä kaikki nämä edut saadaan huonontamatta
käsitellyn kankaan vedenabsorboimiskykyä. Tämä on selvä vastakohta tavallisten
kvaternääristen ammonium-kankaanpehmentimien suhteen, jotka pyrkivät useamman
kerran jälkeen alentamaan käsiteltyjen kankaiden vedenabsorboimiskykyä.

On erityisen merkitsevää, että mikään edellä kuvatuista eduista ei mil-
lään tavalla huononna tai häiritse pesuaineyhdistelmien yleistä kokonaispesu-
tehoa. Se tosiasia, että näihin saavutuksiin päästään suhteellisen lyhyen
pesuvaiheen aikana, esimerkiksi n. 6 - n. 15 minuutissa. on erityisen huomion-
arvoista.

Patenttivaatimukset:

1. Tekstiilien pesuun käytettävä rakeinen pesuaineyhdistelmä, joka sisältää 2-30 paino-% yhdistelmän painosta saippuatonta, synteettistä pesuainetta, joka on valittu anionisista, amfolyttisistä ja kahtaisionisista pesuaineista, ja 10-60 paino-% orgaanista tai epäorgaanista pesuainerakennesuolaa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi 1-50 paino-% tekstiilien pehmenysaineena vanutussavea, jonka ioninvaihtokapasiteetti on vähintään 50 mekv/100 g, jolloin yhdistelmä antaa liuoksen pH:ksi 7-12, kun sitä liuotetaan veteen väkevyydessä 0,12 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pesuaineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että vanutussavipehmennin valitaan di-kahdeksanpintaisista, paisumiskykyisistä, kolmikerroksisista alumiinisilikaateista ja tri-kahdeksanpintaisista, paisumiskykyisistä, kolmikerroksisista magnesiumsilikaateista, ja sitä on läsnä 5-15 paino-% yhdistelmän painosta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen pesuaineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että vanutussavi valitaan montmorilloniiteista, valkonskoiiteista, nontroniiteista, hektoriiteista ja saponiiteista.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen pesuaineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että vanutussavi on natriummontmorilloniitti.

Patentkrav:

1. Granulär tvättmedelskomposition för användning vid tvätt av textilier, vilken komposition innehåller 2-30 vikt-% av ett tvålfritt, syntetiskt tvättmedel, vilket är valt bland anjoniska, amfolytiska och zwitterjoniska tvättmedel, och 10-60 vikt-% av ett organiskt eller oorganiskt byggsalt för tvättmedel räknat på totalvikten av kompositionen, k ä n n e t e c k n a d därav, att den dessutom innehåller 1-50 vikt-% valklera som textiluppmjukningsmedel, vilken har en jonbytar-kapacitet av minst 50 mekv/100 g, varvid denna komposition ger en lösning med ett pH-värde 7-12, när den löses i vatten till en koncentration av 0,12 vikt-%.

2. Tvättmedelskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att uppmjukningsmedlet, nämligen valkleran, väljes bland di-oktaedriska, svällbara tre-skikts-aluminiumsilikater och trioktaedriska, svällbara tre-skikts-magnesiumsilikater, och att närvarande är 5-15 vikt-% uppmjukningsmedel, räknat på kompositionens totalvikt.

3. Tvättmedelskomposition enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att valkleran väljes bland montmorilloniter, volchonskoiter, nontroniter, hektoriter och saponiter.

4. Tvättmedelskomposition enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att som valklera användes natriummontmorillonit.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer