



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

80914

C (45) Patent julkaistu
Patent publicerat 10 03 1990

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

D 06L 3/14, C 11D 3/395

(21) Patentihakemus - Patentansökning	862729
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	26.06.86
(24) Alkuperäisyys - Löpdag	26.06.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	29.12.86
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
28.06.85 FR 8510121 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Atochem, 4 et 8 Cours Michelet, La Defence 10, Puteaux, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Yann, Dugenet, 36 bis, rue Ernest Renan, Issy-les-Moulineaux, France, (FR)
2. Landan, Gisele, 145 Boulevard Voltaire, Asnieres-sur-Seine, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kotipyökin valkaisemiseksi pesujaksossa
Förfarande för blekning av hushållstvätt i en tvättningscykel

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB C 1596313 (D 06 F 39/02), US A 3525695 (D 06 1 3/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kotipyökin valkaisu pesujaksossa suoritetaan kahdessa vaiheessa 40-60°C:n lämpötilassa, joista vaiheista ensimmäinen suoritetaan pH-arvolla 8-12 jonkin peroksidivalkaisuaineita sisältämättömän pesuainekoostumuksen läsnäollessa ja toinen vaihe suoritetaan pH-arvolla 9-13 jonkin peroksidivalkaisuaineen ja jonkin aktivointiaineen läsnäollessa ilman pesuaineita ja sekä ensimmäisen että toisen vaiheen jälkeen suoritetaan tunnettujen pesujaksojen tavanomaiset huuhtelut. Ensimmäisessä vaiheessa voidaan käyttää jotakin proteolyttistä entsyymiä.

Blekring av hembyk i en tvättningscykel utförs i två steg vid en temperatur av 40-60°C, av vilka steg det första utförs vid ett pH-värde 8-12 i närvaro av en tvättmedelskomposition som inte innehåller peroxidblekmedel och det andra steget utförs vid ett pH-värde 9-13 i närvaro av ett peroxidblekmedel och ett aktiveringsmedel utan tvättmedel, och efter både det första och det andra steget utförs vid konventionella tvättningssteg kända sköljningar. I det första steget kan ett proteolytiskt enzym användas.

Menetelmä kotipyykin valkaisuun pesujaksossa

Tämä keksintö koskee menetelmää kotipyykin valkaisuun pesujaksossa.

Nykyisin on kaupan pääasiassa kotipyykin "valmiiksi" luonnehdittuja pesuaineita, jotka sisältävät sekä pesuaineita että valkaisuaineita.

Ensiksi mainituista tavallisimmat ovat pinta-aktiiviset aineet, natriumpolyfosfaatit ja erityisesti natriumtripolyfosfaatti.

Viimeksi mainituista yleisimmin käytettyjä ovat persuolat, erityisesti natriumperboraatti.

Nämä persuolat eli peroksohydraatit ovat suhteellisen kalliita aktiivihapen kantajia ja mikä tahansa parannus niiden valkaisuuteen merkitsee väistämättä taloudellista säästöä.

Tällaista parannusta on määrää etsiä erityisesti alhaisessa lämpötilassa, 70°C:ssa ja sitä alemmissa lämpötiloissa.

Näissä olosuhteissa persuolat eivät nimittäin ole riittävän tehokkaita ja niihin on sen vuoksi lisättävä niinsanottuja aktivointiaineita, joiden hinta pienentää osittain lämpöenergian kulutuksen vähenemisestä saatua säästöä.

Aktivointiaineet voivat olla kemialliselta laadultaan erilaisia. Teollisuudessa käytetyimpiä ja useimmin mainittuja ovat kuitenkin sellaiset yhdisteet kuten esimerkiksi tetra-asetyylietyleenidiamiini (TAED), α -asetoksi- α -metyyli-N,N'-diasetyylimalonamidi, joita kuvataan FR-patenttijulkaisuissa n:o 2 363 541 ja 2 363 629, syaaniamidi ja sen johdannaiset, joita kuvataan FR-patenttijulkaisussa n:o 2 340 371.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan parantaa peroksidivalkaisuaineiden kuten persuolojen, mutta myös vetyperoksidin, valkaisuutehoa, kun niitä käytetään korkeintaan 70°C:n lämpötilassa jonkin aktivointiaineen läsnäollessa kotipyökin pesujaksossa.

Menetelmässä tällainen pesujakso suoritetaan kahdessa vaiheessa 40-60°C:n lämpötilassa, joista vaiheista ensimmäinen suoritetaan pH-arvolla 8-12 jonkin pesuainekoostumuksen, joka ei sisällä peroksidivalkaisuaineita, läsnäollessa ja toinen suoritetaan pH-arvolla 9-13 ainakin yhden peroksidivalkaisuaineen ja yhden aktivointiaineen läsnäollessa ilman pesuaineita ja sekä ensimmäisen että toisen vaiheen jälkeen suoritetaan tunnettujen pesujaksojen tavanomaiset huuhte-
lut.

Ensimmäisen vaiheen pesuliuos sisältää laadultaan ja määrältään pesuaineita, joita tavallisesti käytetään klassillisessa esipesussa, joka nykyisin suoritetaan jollakin niinsanottulla "valmiilla" pesuaineella, joka aloittaa tunnetun jakson, kuten esimerkiksi natriumtripolyfosfaatilla.

Se voi myös laatunsa ja määränsä puolesta sisältää tällaisissa pesuaineissa tavallisia lisäaineita, kuten esimerkiksi metalli-ioneja sitovia yhdisteitä, pinta-aktiivisia aineita, kirkasteita jne.

Toisen vaiheen pesuliuoksessa mukana olevat valkaisuaineet voidaan valita aineista, joita tavallisesti käytetään "valmiissa" pesuaineissa kotipyökin valkaistavien tahrojen valkaisuun ja joita ovat esimerkiksi vetyperoksidi, persuolat eli peroksohydraatit, kuten natriumperboraatti, natriumperkarbonaatti ja ureaperoksohydraatti.

Aktiivihapen pitoisuus, joka saadaan aikaan tällaisia peroksidivalkaisuaineita käyttämällä, on yleensä 0,004-0,03 % pesuliuoksen painosta.

Valkaisuaineeseen toisessa vaiheessa liittyvän aktivointiaineen laatu voi vaihdella, ilman että keksinnöllä aikaansaattava todettavissa oleva parannus vaarantuisi. Suuria valkaisutehoja voidaan kuitenkin todeta erityisesti silloin, kun aktivointiaineena on TAED- tai syaaniamidityyppinen aine, kuten kalsiumsyanamidi.

Peroksidivalkaisuaineen ja aktivointiaineen moolisuhde voi vaihdella melko laajoissa rajoissa riippuen erityisesti kummankin yhdisteen laadusta. Usein se on 1-10. Kun esimerkiksi valkaisuaineeksi valitaan vetyperoksidi tai natriumperboraatti, aktivointiaineen ollessa syanamidi- tai TAED-tyyppinen, suhde voi olla yleensä 5-10.

Tarpeen vaatiessa voidaan ensimmäisessä vaiheessa käyttää ainakin yhtä proteolyyttistä entsyymiä.

Suurin osa pesuainekoostumuksista sisältää yhdisteitä, jotka ovat riittävän alkaalisia, jotta ensimmäisen vaiheen pH-arvo saavutetaan yksistään niiden vaikutuksesta tässä vaiheessa. Jos näin ei tapahdu, niihin voidaan liittää jokin alkaalinen lisäaine kuten mm. natriumhydroksidi.

Toisen vaiheen pH-arvo saadaan aikaan jollakin tavallisella alkaalisella aineella, joka ei ole hapettava tai jonka peroksidivalkaisuaineet pelkistävät, pääasiassa taloudellisista ja käytännöllisyyssyistä valitaan useimmiten natriumhydroksidi.

Vaikka selvää valkaisutehon paranemista vielä todetaankin, kun pH on toisessa vaiheessa yli 12,5, selluloosakuitujen vahingoittumisvaara käy tällöin varteenotettavaksi.

Hyväksi todettu pH-alue on toisessa vaiheessa 9,5-12,5.

Keksinnön suorittamista varten on mainittu lämpötila-alue

40-60°C, sillä alle 40°C:n lämpötilassa keksintö johtaa vain mitättömään valkaisutehon paranemiseen ja yli 60°C:n lämpötilassa se taas aiheuttaa tällöin todettuun lisäparanemiseen verrattuna nopeasti liian suuren energiankulutuksen.

Ensimmäisen ja toisen vaiheen yhteenlaskettu kesto-aika on yleensä alle 1 tunnin, jolloin kumpikaan vaihe ei useimmiten kestä 0,5 tuntia kauempaa.

Seuraavat esimerkit, jotka esitetään keksintöä rajoittamattomina esimerkkeinä, valaisevat keksinnön mukaista menetelmää.

Näissä esimerkeissä:

- pesuaineella tarkoitetaan seuraavassa jauhemaista EMPA-standardin mukaista pesuainetta, joka perustuu natriumtripolyfosfaattiin (43,8 paino-%);
- menetelmän molemmat vaiheet suoritetaan AHIBA G VI B -vesihauteessa, jossa on pystysuuntainen ja pyörivä sekoitus;
- vesihauteen ja valkaistavan materiaalin painosuhte on noin 20 keksinnön mukaisen menetelmän kummassakin vaiheessa kuten myös niinsanottujen "valmispesujen", joita kuvataan vertailuesimerkkeinä, ainoassa vaiheessa. Tämän suhteen suhteellisen korkea arvo johtuu yksinomaan laitetyypistä, jota käytetään;
- valkaistava materiaali on EMPA-standardin mukaisia kankaita, jotka on tahrattu vastaavasti viinillä, teellä tai proteiinipitoisilla tahroilla (maidolla, verellä, tussilla jne.) Proteiinipitoisia tahroja sisältävät kankaat on merkitty tunnuksella p.t.;
- molemmat vaiheet suoritetaan samassa lämpötilassa, joko 40°C:ssa tai 60°C:ssa, joihin päästään 20 minuutin lämmitysajan jälkeen ensiksi mainitussa tapauksessa ja 30 minuutin lämmitysajan jälkeen viimeksi mainitussa tapauksessa lähtien kummassakin noin 20°C:n huoneenlämpötilasta;
- ensimmäisen vaiheen vesiliuos, jonka pH on 9,6, sisältää

5,8 g pesuainetta litraa kohti,

- toisen vaiheen vesiliuos, jonka pH, joka saadaan aikaan natriumhydroksidilla, mainitaan tuonnempana tapaus tapaukselta, sisältää litraa kohti: 0,09 g aktiivihapetta, joka on lisätty joko vetyperoksidin 35-painoprosenttisena vesiliuoksena tai natriumperboraattina, sellaisen määrän kalsiumsyyanamidia tai TAED:a, että moolisuhde vetyperoksidi/aktiivointiaine tai natriumperboraatti/aktiivointiaine on 8,5, ja tarpeen vaatiessa 0,0232 g erästä proteolyyttistä entsyymiä eli NOVO:n ESPERASEA;

- vertailuesimerkkeinä kuvatut pesut luonnehditaan "valmiiksi". Ne käsittävät yhden ainoan vaiheen, joka suoritetaan tapaus tapaukselta mainitussa lämpötilassa ja pH-arvossa, 60 minuutin kuluessa, jonka ajan jälkeen ei juurikaan enää ole havaittavissa valkaisutehon paranemista käytettäessä samat määrät pesuainetta, valkaisuainetta, aktiivointiainetta ja tarpeen vaatiessa entsyymiä ja muita lisäaineita kuin yhteensä keksinnön mukaisen menetelmän kummassakin vaiheessa, joihin ne ovat suoraan verrattavissa, ainoastaan natriumhydroksidin määrä voidaan säätää tarvittaessa siten, että pH "valmispesussa" on sama kuin keksinnön mukaisen menetelmän toisessa vaiheessa;

- kuten jo mainittiin, käsitelty pyykki huuhdellaan klassilliseen tapaan sekä keksinnön mukaisen menetelmän kummankin vaiheen että "valmispesun" ainoan vaiheen jälkeen;

- valkaisuteho määritetään valkoisuuslukujen erolla ennen ja jälkeen pesujakson tai valkoisuuden muutoksena prosentteina verrattuna maksimivalkoiseen 100, seuraavan kaavan mukaan:

$$\text{valkaisuteho} = \frac{\text{valkoisuuden muutos}}{\text{lähtövalkoisuus} - 100} \times 100$$

Mittaukset suoritetaan Carl Zeissin ELREPHO-spektrofotometrillä, joka on varustettu suodattimella n:o 8.

Esimerkit 1-8 koskevat kokeita, joissa aktiivointiaineena käytettiin kalsiumsyyanamidia.

Esimerkit 1-5 suoritettiin keksinnön mukaan ja esimerkit 6-8 vertailuesimerkkeinä olosuhteissa, jotka edellä määriteltiin "valmispesuna", siten, että ensimmäinen vaihe esimerkissä 5 ja ainoa vaihe esimerkissä 8 suoritettiin ESPERASEA käyttäen.

Seuraavaan taulukkoon I on koottu saadut tulokset keksinnön mukaisen toisen vaiheen vesiliuoksen ja "valmispesun" vesiliuoksen lämpötilan ja pH:n funktiona.

Taulukko I

Esimerkki n:o	Lämpötila °C	pH	Valkaisuteho		
			viini	tee	p.t.
1	60	9	52	26,5	
2	60	11	60	39	
3	60	12,5	61,5	41	
4	40	11	49	27,5	
5	60	11	61	40,5	46,5
6	60	11	51,5	24	
7	60	12,5	56,5	30	
8	60	11	49	32,5	36,5

Esimerkit 9-13 koskevat kokeita, joissa aktivointiaineena käytettiin TAED:a.

Esimerkit 9-11 suoritettiin keksinnön mukaan, esimerkit 12 ja 13, jotka ovat vertailuesimerkkejä, edellä "valmispesuna" määritellyissä olosuhteissa.

Seuraavaan taulukkoon II on koottu saadut tulokset keksinnön mukaisen menetelmän toisen vaiheen ja "valmispesun" vesiliuoksen lämpötilan ja pH:n funktiona.

Taulukko II

Esimerkki	Lämpötila °C	pH	Valkaisuteho	
			viini	tee
9	60	9	58	32,5
10	60	9,5	59	38
11	60	13	58,5	41
12	60	9,5	49,5	32
13	60	12,5	58,5	33

Taulukkojen I ja II tulosten eräät vertailut osoittavat keksinnön mukaisen menetelmän edut.

Erityisesti verrattaessa kokeita 6 ja 2, kokeita 7 ja 3, kokeita 12 ja 10 ja kokeita 8 ja 5 havaitaan, että keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan annetussa lämpötilassa ja pH-arvolla valkaisuutehon huomattava paraneminen. Teho on tässä suunnilleen 1,2-kertainen kysymyksen ollessa viinitahroista, 1,2- ja jopa 1,6-kertainen kysymyksen ollessa teestä ja 1,3-kertainen, kun kysymyksessä ovat proteiinipitoiset tahrat.

Kokeiden 6 ja 1 ja kokeiden 13 ja 9 vertailu osoittaa selvästi, että annetussa lämpötilassa keksinnöllä saadaan aikaan annettu valkaisuuteho pH-arvolla, joka on yli 2 yksikköä alhaisempi kuin mikä tarvitaan tunnettuun menetelmään.

Sen lisäksi, että kaikkien muiden olosuhteiden ollessa samat keksinnön mukainen menetelmä lyhentää yleensä pesun kokonaiskestoa, kokeiden 6 ja 4 vertailu osoittaa, että tulos, joka saadaan 60°C:ssa tunnetun menetelmän puitteissa, voidaan käytännössä saada aikaan jo 40°C:ssa keksinnön mukaan menetellen.

Varsin lähelle yltäviä, joskin yleensä hieman heikompia

tuloksia saadaan, kun edellä esitetyt esimerkit toistetaan korvaamalla vetyperoksidi natriumperboraatilla.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kotipyykin valkaisuiseksi pesujaksossa, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan kahdessa vaiheessa 40-60°C:n lämpötilassa, joista vaiheista ensimmäinen suoritetaan pH-arvolla 8-12 jonkin peroksidivalkaisuaineita sisältämättömän pesuainekoostumuksen läsnäollessa ja toinen vaihe suoritetaan pH-arvolla 9-13 ainakin yhden peroksidivalkaisuaineen ja jonkin aktivointiaineen läsnäollessa ilman pesuaineita ja sekä ensimmäisen että toisen vaiheen jälkeen suoritetaan tunnettujen pesujaksojen tavanomaiset huuhtelut.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen vaihe suoritetaan pH-arvolla, joka on mieluiten 9,5-12,5.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pesuainekoostumus on natriumtripolyfosfaattiperustainen.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen vaihe suoritetaan käyttäen ainakin yhtä peroksidivalkaisuainetta, joka on valittu vetyperoksidin, natriumperboraatin, natriumperkarbonaatin ja ureaperoksohydraatin joukosta.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että peroksidivalkaisuainemäärä vastaa aktiivihappipitoisuutta 0,004-0,03 paino-% toisessa vaiheessa.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että peroksidivalkaisuaineen ja aktivointiaineen moolisuhde on 1-10.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aktivointiaineena on kalsium-

syanamidi.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että aktivointiaineena on tetra-ase-
tyylietyleenidiamiini.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että peroksidivalkaisuaineen ja ak-
tivointiaineen moolisuhde on 5-10.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen vaihe suoritetaan
käyttäen ainakin yhtä proteolyyttistä entsyymiä.

Patentkrav

1. Förfarande för blekning av hushållstvätt i en tvättningssykel, **kännetecknat** av att den utförs i två steg vid temperaturen 40-60°C, av vilka det första steget genomförs vid pH-värdet 8-12 i närvaro av en tvättmedelskomposition, som inte innehåller peroxidblekningsmedel, och det andra steget genomförs vid pH-värdet 9-13 i närvaro av åtminstone ett peroxidblekningsmedel och ett aktiveringsmedel, men utan tvättmedel, och efter såväl det första som det andra steget genomförs konventionell sköljning enligt kända tvättningssyklar.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att det andra steget genomförs vid ett pH-värde, som företrädesvis är 9,5-12,5.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av, att tvättmedelskompositionen är natriumtripolyfosfatbaserad.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av, att det andra steget genomförs medelst åtminstone ett peroxidblekningsmedel, som valts bland väteperoxid, natriumperborat, natriumperkarbonat och ureaperoxohydrat.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att mängden peroxidblekningsmedel i det andra steget motsvarar aktivsyrehalten 0,004-0,03 vikt-%.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att molförhållandet mellan peroxidblekningsmedlet och aktiveringsmedlet är 1-10.
7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** av att aktiveringsmedlet är kalciumcyanamid.
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av att aktiveringsmedlet är tetraacetyletylendiamin.

9. Förfarande enligt patentkravet 7 eller 8, kännetecknat av att molförhållandet mellan peroxidblekningsmedlet och aktiveringsmedlet är 5-10.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, kännetecknat av att det första steget genomförs medelst åtminstone ett proteolytiskt enzym.