



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8401065**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Vloeibaar wasmiddel met verbeterde vuil-verwijderende eigenschappen.**
- ⑤1 Int.Cl.⁸: C11D 3/37, C11D 1/831, C11D 3/386.
- ⑦1 Aanvrager: Colgate-Palmolive Company te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8401065.
- ②2 Ingediend 4 april 1984.
- ③2 Voorrang vanaf 4 april 1983, 5 oktober 1983, 5 oktober 1983.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 481904, 539079, 539080.
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 november 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Vloeibaar wasmiddel met verbeterde vuil-verwijderende eigenschappen.

Deze uitvinding heeft betrekking op vloeibare wasmiddelen, in het bijzonder op wasmiddelen die een de vuilverwijdering bevorderend polymeer bevatten dat zich afzet op polyesters en polyester-mengmaterialen gedurende het wassen daarvan en de verwijdering van daarna
5 aangebrachte lyfopofiele verontreinigingen daarvan bevordert. Bij voorkeur bevat het vloeibare wasmiddel een enzym om het reinigen te bevorderen, alsmede een stabilisator voor het enzym, terwijl tevens een weefselverzachtend middel, zoals een kwaternair ammoniumzout aanwezig kan zijn. De middelen volgens de uitvinding zijn zoals in de wijze bij opslag fysisch en functioneel stabiel, zelfs wanneer zij het enzym (de enzymen)
10 en de weefselverzachter(s) bevatten.

Vloeibare wasmiddelen worden toegepast voor het wassen van huishoudelijk wasgoed in wasmachines waarbij zij dikwijls voor het wassen worden aangebracht op verontreinigde delen van het wasgoed,
15 zoals de kraag van een overhemd. De toepassing van copolymeren van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat in wasmiddelen ter bevordering van de vuilverwijdering is in verschillende octrooien beschreven, waarvan sommige betrekking hebben op vloeibare preparaten. De beschreven vloeibare wasmiddelen zijn echter niet van het type van de onderhavige uitvinding omdat zij triëthanolamine en/of ioniseerbare, wateroplosbare zouten (anders dan anionogene wasmiddelen) bevatten die tot
20 schifting van het vloeibare wasmiddel aanleiding geven en het genoemde polymeer bij opslag destabiliseren, zodat het bij gebruik minder effectief de vuilverwijdering bevordert.

In vloeibare wasmiddelen blijken enzymen hun activiteit bij opslag te verliezen tenzij zij worden gestabiliseerd, zoals door zouten bijvoorbeeld natriumformiaat, glycolen, bijvoorbeeld propyleenglycol of andere dergelijke materialen. De genoemde zouten leiden echter tot destabilisatie van de kwaternaire ammoniumhalogenide weefselverzachters en het copolymeer dat fungeert als het vuil-verwijderende bevorderende middel, welke gewenste componenten van de onderhavige vloeibare
30 wasmiddelen zijn, en een dergelijke destabilisering van het vuil-verwij-

derende middel treedt bijzonder sterk op in aanwezigheid van lagere alkanolaminen of zouten daarvan, zoals triëthanolamine (TEA), waarvan men de aanwezigheid zal vermijden. Het was derhalve verrassend dat de onderhavige vloeibare wasmiddelen in een heldere en stabiele niet-schiftende vorm konden worden verkregen, waarbij de verschillende functionele componenten daarvan ook na opslag bij verhoogde temperatuur effectief bleven.

Volgens de onderhavige uitvinding omvat een vloeibaar wasmiddel met verbeterde vuil-verwijderende eigenschappen een wasactieve hoeveelheid van niet-ionogeen wasmiddel of een mengsel van niet-ionogene en anionogene wasmiddelen, een voor het bevorderen van de vuilverwijdering effectieve hoeveelheid van een de vuilverwijdering bevorderend polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat alsmede een waterig medium, waarin de pH in het gebied van 6 - 9 liggen en waarin niet meer dan 2% van een niet-(anionogeen oppervlakteactief) wateroplosbaar ioniseerbaar zout aanwezig is. Tevens valt binnen de uitvinding een werkwijze voor het bereiden van de beschreven samenstellingen.

Bij voorkeur bevatten dergelijke vloeibare samenstellingen tevens enzymen en enzymstabilisatoren, meer in het bijzonder wanneer de weefselverzachter tevens aanwezig is. Aldus omvat een stabiel enzym-bevattend vloeibaar wasmiddel een wasactieve hoeveelheid van een niet-ionogeen wasmiddel, een het wasmiddel aanvullende en de directheid van de fluorescerende tintverbeteraar verhogende hoeveelheid van een hoger vetalcohol-polyethoxylaatsulfaat-wasmiddel, een voor het bevorderen van de vuilverwijdering effectieve hoeveelheid van een de vuilverwijdering bevorderend polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat, een hoeveelheid enzym voldoende om proteïneachtige en/of zetmeelachtige verontreinigingen op de weefsels gedurende het wassen daarvan met een waterige wasoplossing van het vloeibare wasmiddel enzymatisch te hydrolyseren, een stabiliserende hoeveelheid van een stabilisator voor het enzym of de enzymen, met een waterig medium, waarin de pH in het gebied van ongeveer 6 - 9 ligt en waarin niet meer dan 2% wateroplosbaar ioniseerbaar materiaal aanwezig is anders dan het hogere vetalcohol-polyethoxylaatsulfaat-wasmiddel. Op gelijke wijze omvat een stabiel weefsel-verzachtend, vuilverwijdering bevorderend, enzym-bevattend vloeibaar wasmiddel een wasactieve hoeveelheid van een

8401065

niet-ionogeen wasmiddel, een voor het bevorderen van de vuilverwijdering effectieve hoeveelheid van een de vuilverwijdering bevorderend polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat, een zachtmakende hoeveelheid van een kwaternaire ammoniumzoutweefselverzachter, een hoeveelheid enzym voldoende om proteïne-achtig en/of zetmeelachtige verontreiniging op weefsels gedurende het wassen daarvan met een waterige wasoplossing van het vloeibare wasmiddel enzymatisch te hydrolyseren, een stabiliserende hoeveelheid van een stabilisator voor het enzym of de enzymen, alsmede een waterig medium, waarin de pH in het gebied van ongeveer 6 tot 9 ligt en waarin niet meer dan 2% water-oplosbaar ioniseerbaar materiaal, zoals zouten en/of triëthanolamine, aanwezig is.

Hoewel verschillende synthetische organische niet-ionogene wasmiddelen met bevredigende fysische eigenschappen kunnen worden toegepast, met inbegrip van condensatieprodukten van ethyleenoxyde en propyleenoxyde met elkaar en met hydroxyl-bevattende basen, zoals nonylfenol en oxo-type alcoholen, heeft het voor de beste resultaten de meeste voorkeur dat het niet-ionogene wasmiddel een condensatieprodukt van ethyleenoxyde en een hogere vetalcohol is. In dergelijke produkten bevat de hogere vetalcohol 10 - 20 koolstofatomen, bij voorkeur 12 tot 15 of 16 koolstofatomen, terwijl het niet-ionogene wasmiddel 2 of 3 tot en met 20 of tot en met 30 ethyleenoxydegroepen per mol, bijvoorbeeld 6 tot 11 of 12, bevat. Met de meeste voorkeur zal het niet-ionogene wasmiddel een middel zijn waarin de hogere vetalcohol ongeveer 12 tot 15 of 12 tot 16 koolstofatomen bevat en die van 6 of 7 tot 11 mol ethyleenoxyde, bijvoorbeeld 7, bevat. Dergelijke wasmiddelen zijn onder andere Alfonic[®] 1214-60C, in de handel gebracht door Conoco Division of E.I. DuPont de Nemours, Inc., en Neodols[®] 23 - 6,5 en 25 - 7, verkrijgbaar bij Shell Cgchemical Company. Onder hun bijzonder aantrekkelijke eigenschappen, naast hun goede waskracht met betrekking tot olieachtige en vetachtige verontreinigingen die op de te wassen goederen aanwezig zijn, en hun uitstekende verenigbaarheid met de onderhavige polymere vuilverwijdering bevorderende middelen, is de verenigbaarheid met oplosbare anionogene wasmiddelen van de lineaire hogere alkeenbenzeensulfonaat- en hogere vetalcohol-polyethoxylaatsulfaat-typen, enzymen, enzymstabilisatoren, weefselverzachters en andere componenten van de onderhavige uit-

8401065

vinding, alsmede de lange termijn-viscositeitstabiliteit in waterige en waterig-alcoholische oplossingen.

Het anionogene wasmiddel dat in de vloeibare wasmiddelen in de bredere aspecten van de uitvinding kan worden toegepast is bij voorkeur een hoger lineair alkylbenzeensulfonaat of een hoger vetalcoholpolyethoxylaatsulfaat. Normaal hebben wateroplosbare zouten van dergelijke materialen de voorkeur, zoals de alkalimetaalzouten en hiervan hebben gewoonlijk de natriumzouten de voorkeur boven de kaliumzouten. Wanneer het anionogene wasmiddel een natrium-hoger-alkylbenzeensulfonaat is zal de hogere alkylgroep normaal 10 - 18 koolstofatomen, bij voorkeur 12 - 16 koolstofatomen en met de meeste voorkeur 12 of 13 koolstofatomen, zoals 12 bevatten. Wanneer een dergelijk anionogeen wasmiddel een hoger vetalcohol-polyethoxylaatsulfaat is, zoals het geval is voor de enzym-bevattende vloeistoffen, waarin het wasmiddel de waskracht verhoogt en een verhoging in de directheid van de aanwezige fluorescerende tintverbeteraar bevordert, zal de hogere vetalcohol 10 - 20 koolstofatomen, bij voorkeur 12 - 16 koolstofatomen en met de meeste voorkeur 12 - 13 of 12 - 15 koolstofatomen bevatten en zal het polyethoxylaatsulfaat 1, 2 of 3 - 20 ethoxygroepen, bijvoorbeeld 3 - 10 daarvan en met de meeste voorkeur 3 - 6 of 7, bijvoorbeeld 3, 6, 5 of 7 bevatten. Hoewel dit niet de voorkeur heeft, kunnen mengsels van dergelijke anionogene wasmiddelen in de niet-enzym-samenstellingen gewoonlijk in verhoudingen van 1 : 10 tot 10 : 1, zoals 1 : 2 tot 2 : 1 worden toegepast.

Anionogene wasmiddelen en oppervlakteactieve middelen zullen gewoonlijk uit de weefsel-verzachende vloeibare wasmiddelen worden weggelaten.

Het vuilverwijdering bevorderende polymeer, dat een essentiële component van de samenstelling van deze uitvinding is, is een polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat dat oplosbaar (bij voorkeur) of dispergeerbaar in water is en dat uit waswater dat het wasmiddel bevat op de synthetische organische polymere vezelachtige materialen kan worden neergeslagen, in het bijzonder polyesters en polyestermengsels, om daaraan vuilverwijderende eigenschappen te verlenen, terwijl zij tevens comfortabel voor de drager van de kleding gemaakt uit dergelijk materiaal leiden en de vochtdoorlating door dergelijke kleding niet beletten of significant verminderen. Dergelijke polyesters blijken tevens anti-vergrauwings-eigenschappen te

8401065

bezitten en bevorderen dikwijls de verwijdering van vlekken uit substraten. Zij hebben de neiging het vuil en in het bijzonder olieachtig en vetachtig vuil, gedurende het wassen en spoelen in het waswater gedispergeerd te houden, zodat dit niet opnieuw op het wasgoed wordt afgezet. Bruikbare produkten hiervan zijn copolymeren van ethyleenglycol of andere geschikte bronnen van ethyleenoxyde-eenheden, polyoxyethyleenglycoltereftaalzuur of een geschikte bron van de tereftaalzuureenheid. De copolymeren kunnen tevens als condensatieprodukten van polyetyleentereftalaat worden beschouwd, die soms kunnen worden aangeduid als ethyleentereftalaatpolymeren en polyoxyethyleentereftalaat. Hoewel de tereftaalzuureenheid als de enige dibasische eenheid in het polymeer de voorkeur heeft valt het binnen de uitvinding betrekkelijk kleine hoeveelheden isoftaalzuur en/of orthoftaalzuur toe te passen (en soms andere dibasische zuren ook) om de eigenschappen van het polymeer te wijzigen. De hoeveelheden van dergelijke zuren of bronnen van dergelijke extra eenheden die in een reactiemengsel worden gevoerd, en de overeenkomstige hoeveelheden in het eindpolymeer zullen normaal minder zijn dan 10% van elk van de totaal aanwezige ftaalzuureenheden, en bij voorkeur minder dan 5% daarvan.

Het molecuulgewicht van het polymeer ligt in het traject van ongeveer 15.000 tot 50.000, bij voorkeur ongeveer 19.000 tot 43.000, met de meeste voorkeur ongeveer 19.000 tot 25.000, bijvoorbeeld ongeveer 22.000. Dergelijke molecuulgewichten zijn gewichtsgemiddelde molecuulgewichten, te onderscheiden van getalsgemiddelde molecuulgewichten, die voor de onderhavige polymeren dikwijls lager liggen. In de toegepaste polymeren zal het polyoxyethyleen een molecuulgewicht hebben in het gebied van ongeveer 1000 tot 10.000, bij voorkeur ongeveer 2500 tot 5000, met de meeste voorkeur 3000 tot 4000, bijvoorbeeld ongeveer 3400. In dergelijke polymeren zal de molaire verhouding van polyethyleentereftaat- tot polyoxyethyleentereftalaat-eenheden (wanneer men

$$\left\{ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right\} \text{ en } \left\{ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right\}$$

als dergelijke eenheid beschouwt) in het gebied van 2 : 1 tot en met 6 : 1 liggen, met de meeste voorkeur 5 : 2 tot en met 5 : 1, en nog beter 3 : 1 tot en met 4 : 1, bijvoorbeeld ongeveer 3 : 1. De hoeveelheid ethyleenoxyde ten opzichte van de ftaalzuureenheid in het polymeer zal tenminste 10 : 1

8401065

zijn en dikwijls 20 : 1 of meer, en ligt bij voorkeur in het gebied van 20 : 1 tot 30 : 1 en is met de meeste voorkeur ongeveer 22 : 1. Aldus ziet men dat het polymeer in wezen als een gemodificeerd ethyleen-oxyde-polymeer kan worden beschouwd, waarvan de ftaalzuureenheid

5 slechts ondergeschikte component is, hetzij berekend op molaire of op gewichtsbasis. Het wordt als verrassend beschouwd dat met een dergelijke kleine hoeveelheid ethyleentereftalaat of polyethyleentereftalaat in het polymeer het polymeer voldoende gelijk is aan een polymeer van het polyester-vezelsubstraat (of andere polymeren waaraan het hechtbaar is,

10 zoals polyamiden) dat het daarop gedurende het wassen, spoelen en drogen wordt gehandhaafd. Toch is zoals aangetoond door vergelijkende experimenten en verschillende wasproeven waarin de vuilverwijdering werd gemeten, het beschreven polymeer in de onderhavige wasmiddelsamenstellingen effectief afzetbaar op gewassen synthetische middelen, in het bijzonder

15 polyesters, waardoor men deze beter vrij kan wassen van olieachtige verontreinigingen met een vloeibare niet-ionogene wasmiddelsamenstelling of een ander wasmiddelprodukt. Beschouwd wordt dat de verhoogde hydrofiele toestand van het polymeer, die is toe te schrijven aan de grote hoeveelheid van de daarin aanwezige hydrofiele ethyleenoxyde-eenheden, verantwoordelijk kan zijn voor de uitstekende vuilverwijderende eigenschappen (voor het verwijderen van lipofiele verontreinigingen) welke het aan het materiaal waarop het is afgezet verleent, hetgeen tevens de samenwerking met de vloeibare niet-ionogene wasmiddelproduktcomponenten zal bevorderen.

25 Verschillende literatuurartikelen, teksten en octrooi-schriften beschrijven methoden voor de bereiding van de onderhavige polymeren, zoals onder andere Journal of Polymer Science, vol. 3, blzn. 609-630 (1948) en vol. 8, blzn. 1 - 22 (1951). Hoewel geschikte methoden voor het maken van de onderhavige polymeren in dergelijke referenties

30 worden beschreven wordt gemeend dat geen daarvan de bepaalde polymeren die in de onderhavige uitvinding worden toegepast (maar als zodanig in de handel verkrijgbaar zijn) beschrijft en dat geen daarvan de onderhavige wasmiddelsamenstellingen vermeldt. Beschouwd wordt dat dergelijke polymeren op statistische wijze zijn verkregen uit polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat-eenheden, zoals door de reactie van

35 polyethyleentereftalaat (bijvoorbeeld spinkwaliteit) en polyoxyethyleentereftalaat of door reactie van het ethyleenglycol, polyoxyethyleengly-

col en de zure (of methylester) voorlopers daarvan. Het valt echter tevens binnen het kader van de uitvinding meer geordende copolymeren toe te passen, zoals die gemaakt door componenten met voorafbepaalde of bekende ketenlengte of molecuulgewichten te laten reageren om de zogenamde blokcopolymeren of niet-statistische copolymeren te produceren. Tevens zijn entpolymeren praktisch bruikbaar.

De beschreven materialen zijn uit verschillende bronnen verkrijgbaar, waarbij de produkten van een daarvan hierna in meer details zullen worden beschreven. Bruikbare copolymeren voor de bereiding van de wasmiddelsamenstelling van deze uitvinding worden in de handel gebracht door Alkaril Chemicals, Inc., en commerciële produkten van die firma die met succes zijn toegepast voor het bereiden van bevredigende de vuilverwijdering bevorderende wasmiddelsamenstellingen zijn die verkocht onder de handelsmerken Alkaril QCJ en Alkaril QCF, vroeger Quaker QCJ en Quaker QCF. Produkten die in beperkte hoeveelheden van hen verkrijgbaar zijn, aangeduid als 2056-34B en 2056-41, blijken tevens aanvaardbaar te zijn. Het QCJ produkt, dat normaal wordt geleverd als een waterige dispersie, van ongeveer 14 of 15% concentratie in water, en dat bij voorkeur wordt toegepast voor het maken van de onderhavige vloeibare wasmiddelen, is tevens als een in wezen droge vaste stof (QCF) verkrijgbaar. In beide dergelijke typen produkten is de molverhouding van ethyleenoxyde tot de ftaalzuureenheid ongeveer 22 : 1. In een 16%'s dispersie in water, zoals QCJ, is de viscositeit bij 100°C ongeveer 96 centistokes. Het 2056-41 polymeer lijkt op een harde, lichtbruine was en de hydrofiel-hydrofoob verhouding daarin is ongeveer 16 op 1, terwijl de viscositeit ongeveer 265 centistokes is. Het 2056-34B polymeer blijkt een harde bruine was te zijn, met een hydrofiel:hydrofoob verhouding van ongeveer 10,9 : 1 terwijl zijn viscositeit, onder de reeds eerder vermelde omstandigheden, ongeveer 255 centistokes is.

Des te hoger het molecuulgewicht van het polymeer des te lager zal daarin de hydrofiel:hydrofoob molaire verhouding zijn hetgeen nog steeds leidt tot een bevredigende vuilverwijderende bevordering door de wasmiddelsamenstelling van de uitvinding. De QCJ en QCF-polymeren hebben smeltpunten (volgens differentiële thermische analyse) van ongeveer 50 tot 60°C, een carboxylanalyse van 5 tot 20 of 30 equivalenten (10^6 gram en een pH van 6 - 8 in gedestilleerd water bij 5%'s concentratie. De molecuulgewichten (gewichtsgemiddelde) liggen in het

8401065

traject van 20.000 tot 25.000 en de ethyleentereftalaat:polyoxyethyleen-tereftalaat-eenheden molaire verhouding is ongeveer 74 : 26. Al de genoemde handelsmerk-produkten zijn wateroplosbaar in warm of heet water (bij 40 - 70°C) of ze zijn tenminste gemakkelijk dispergeerbaar, en hebben als eigenschap een hoogmolecuulgewicht, boven 15.000, in het algemeen in het gebied van 19.000 tot 43.000, dikwijls bij voorkeur 20.000 tot 25.000, bijvoorbeeld ongeveer 22.000.

De in sommige van de samenstelling van de uitvinding toegepaste enzymen omvatten zowel proteolytische als amylolytische enzymen, zoals de alkalische proteasen (subtilisine) en α -amylase. Voorkeurs-enzympreparaten die bruikbaar zijn zijn Alcalase 2,5L (2,5 Anson-eenheden per gram) en Termamyl 120L, beide bereid door Novo Industri, A/S. Men kan echter ook geschikte andere proteolytische en amylolytische enzympreparaten toepassen. De genoemde samenstellingen zijn in vloeibare vorm en bevatten 5% actief enzym in combinatie met 65% propyleenglycol en 30% water. In deze beschrijving hebben de vermelde hoeveelheden betrekking op het actieve enzym (de enzymen) in de preparaten.

De stabilisator of een mengsel van stabilisatoren voor het enzym is met de meeste voorkeur natriumformiaat of omvat een dergelijk zout, maar andere wateroplosbare formiaten, zoals kaliumformiaat, kunnen tevens worden toegepast en ook acetaten zijn bruikbaar, evenals andere equivalente zouten of mengsels van dergelijke zouten en alkali-metaalformiaat.

Het weefselverzachtende middel namelijk het kwaternaire ammoniumzout dat in sommige van de vloeibare wasmiddelsamenstellingen van de uitvinding wordt toegepast kan elk geschikt materiaal zijn dat stabiel is in de onderhavige samenstelling. In sommige gevallen kunnen bekende imidazoliumhalogeniden met bevredigende stabiliteit in plaats van de gebruikelijke kwaternaire ammoniumhalogeniden worden toegepast. De kwaternaire ammoniumhalogeniden hebben echter voorkeur. Dergelijke verbindingen zullen bij voorkeur chloriden zijn, hoewel bromiden en jodiden tevens bruikbaar zijn. Van de vier substituenten aan de kwaternaire stikstof is er tenminste één, en bij voorkeur twee een substituent met lange keten zoals een hogere lineaire of vetachtige alkylgroep, en met de meeste voorkeur zullen twee dergelijke substituenten een hoger vetalkyl zijn. De ketenlengte zal gewoonlijk 10 tot 20 koolstofatomen, bij

8401065

voorkeur 12 - 18 koolstofatomen bedragen, waarbij ketenlengten van
 12 - 14 koolstofatomen of mengsels daarvan, zoals kokos (afgeleid van
 kokosolie of een equivalent materiaal) de meeste voorkeur hebben. De
 andere substituenten aan de stikstof zullen lager alkyl zijn, gewoonlijk
 5 met 1 - 3 koolstofatomen, waarvan methyl de meeste voorkeur heeft.
 Hoewel andere kwaternaire ammoniumhalogeniden aldus bruikbaar zijn, ten-
 minste wanneer zij slechts een deel van het kwaternaire verzachtings-
 middel uitmaken, heeft toch dikokos-dimethylammoniumchloride de meeste
 voorkeur en de meeste stabiliteit in de onderhavige vloeibare wasmid-
 10 delen. Een dergelijk produkt is verkrijgbaar als een vloeistof die 75%
 actieve component, 14% isopropanol en 11% water bevat.

Het toegepaste waterige medium omvat water en bij voor-
 keur tevens een lagere alkanol. Het is gewenst dat het water gedeioni-
 seerd water is maar stadswater met een hardheid tot ongeveer 300 delen
 15 per miljoen, zoals calciumcarbonaat (de hardheid wordt gewoonlijk door
 gemengde magnesium-calciumionen gevormd) is bruikbaar, hoewel het de
 voorkeur heeft dat hun hardheidsgehalte minder is dan 100 dpm om even-
 tuele destabilisatie van het vloeibare wasmiddel of afscheiding van de-
 len daarvan te voorkomen. Een deel van het water kan afkomstig zijn van
 20 de uitgangsmaterialen, zoals waterige vuilverwijderingspromotors, en-
 zympreparaten, verzachtingsmiddelen, alkanolen en kleurstoffen. De la-
 gere alkanol kan ethanol, isopropanol of n-propanol zijn, waarbij
 ethanol de voorkeur heeft. Wanneer ethanol wordt toegepast zal dit nor-
 maal een gedenatureerde alcohol zijn, zoals 3A, waarin een kleine
 25 hoeveelheid water aanwezig is plus denatureermiddel. Tevens kunnen klei-
 ne hoeveelheden verenigbare opgeloste zouten in het waterige medium aan-
 wezig zijn, maar normaal zal dit zoveel mogelijk worden vermeden.

Een andere vloeistof waarvan het gewenst is dat deze
 in sommige van de onderhavige vloeibare wasmiddelen, zoals die welke
 30 enzymen en weefselverzachters bevatten, wordt toegepast is een lagere
 glycol, zoals een glycol met 3 - 6 koolstofatomen in de alkylgroep
 daarvan. Hoewel een dergelijke samenstelling in hexyleenglycol kan
 worden toegepast, geeft dit in andere aanleiding tot instabiliteit,
 zodat propyleenglycol voorkeur heeft.

35 Er kunnen verschillende geschikte hulpmiddelen in de
 vloeibare wasmiddelen volgens de uitvinding aanwezig zijn, zoals fluores-
 cerende kleurstoffen, kleurmiddelen (kleurstoffen en waterdispergeerbare

pigmenten, zoals ultramarijnblauw) bactericiden, fungiciden en parfum, De concentraties van dergelijke componenten zullen gewoonlijk laag worden gehouden, dikwijls lager dan 1% en bij voorkeur lager dan 0,7%. De parfumconcentratie zal aldus gewoonlijk kleiner zijn dan 1%, en is bij 5 voorkeur 0,2 - 0,6%, zoals 0,4%. Fluorescerende tintverbeteraars of optische bleekmiddelen kunnen in het vloeibare wasmiddel in een hoeveelheid van 0,02 - 2%, bij voorkeur 0,1 - 1% en met de meeste voorkeur 0,2 - 0,5% aanwezig zijn. De aangegeven percentages zijn die van de in de handel verkrijgbare materialen. Dergelijke tintverbeteraars staan 10 bekend als katoenverbeteraars, bleekmiddel-oplosbare verbeteraars, polyamiden-verbeteraars en polyester-verbeteraars en in het algemeen worden mengsels daarvan toegepast waardoor het wasmiddel bruikbaar wordt voor de tintverbetering van een reeks van te wassen materialen, met inbegrip van katoen en synthetische materialen. Voorbeelden van dergelijke 15 goede tintverbeteraars zijn die welke worden geïdentificeerd als : TA; DM; DMEA; DDEA; DMDDEA; BS; NTS; BBI; AC; DP; BBO; BOS; en NTSA, in een welbekend artikel getiteld Optical Brighteners and Their Evaluation door Per S. Stensby, gepubliceerd in Soap and Chemical Specialties in april, mei, juli, augustus en september, 1967. Een verdere bespreking van fluo- 20 rescerende tintverbeteraars kan men aantreffen in een artikel getiteld Optical Bleaches in the Soaps and Detergents door F.G.Villaume, dat is verschenen in The Journal of the American Oil Chemists' Society (oktober 1958), band 35, No.10, blz.558 - 566. Bruikbare fluorescerende tintver- 25 beteraars worden verkocht onder de handelsnamen: Calcofluor White ALF (American Cyanamid); ALF-N (American Cyanamid); SOF A-2001 (CIBA); CWD (Hilton-Davis); Phorwite RKH (Verona); CSL, poeder, zuur (American Cyanamid); FB 766 (Verona); Blancophor PD (GAF); UNPA (Geigy); Tinopal RBS (Geigy); en RBS 200 (Geigy). De verschillende tintverbeteraars zijn 30 normaal in de vorm van hun wateroplosbare zouten aanwezig maar zij kunnen tevens in de overeenkomstige zure vormen worden toegepast. De meeste materialen zijn bruikbaar voor het verbeteren van de tint van katoen en bestaan uit hetstilbeensulfonzuur (of zout) of aminostilbeentypes, hierin aangeduid als stilbeenverbeteraars, waarbij de voorkeurs verbete- 35 raar Tinopal 5BM Extra Gec., van CIBA-Geigy is. Voor een weefsel verzachtend wasmiddel is de voorkeurshoeveelheid van de verbeteraar 0,05 - 0,25%, in het bijzonder 0,05 - 0,15%, b.v. 0,1%. Kleurstoffen, zoals Polar Brilliant Blue zullen aanwezig zijn in een hoeveelheid van 0,001 - 0,03%,

8401065

bij voorkeur 0,002 - 0,2% betrokken op het vloeibare wasmiddel, b.v. 0,025% of 0,01%, indien zij aanwezig zijn. De verschillende hulpmaterialen worden zodanig gekozen dat zij verenigbaar zijn met de andere componenten van de samenstelling en geen aanleiding geven tot schif-
5 ting of uitzakking. Aangezien wateroplosbare ioniseerbare zouten, hetzij anorganisch of organisch, in het algemeen niet verenigbaar zijn met vuilverwijdering bevorderende middelen, wordt hun aanwezigheid gewoonlijk vermeden. Onder de zouten die men het best dient te vermijden bevinden zich natriumsulfaat, kaliumsulfaat, natriumchloride, ka-
10 liumchloride, ammoniumchloride en ammoniumsulfaat, maar dit zijn slechts voorbeelden van dergelijke zouten. Hoewel natriumformiaat tevens uit vele vloeibare wasmiddelen moet worden weggelaten, blijkt verrassenderwijze een beperkte hoeveelheid daarvan met de andere componenten van de onderhavige samenstelling, in combinatie verenigbaar
15 te zijn. De aanwezigheid van ioniseerbare verbindingstypen, zoals triëthanolamine (TEA), diëthanolamine, ethanolamine, diisopropanolamine, n-propanolamine en van de lagere mono-, di-, tri- en gemengde lagere alkanolaminen met 2 - 4 koolstofatomen per alkanoleenheid, dient te worden vermeden aangezien zij, evenals de vermelde zouten, het de vuil-
20 verwijdering bevorderende polymeer en/of het vloeibare wasmiddel destabiliseren. Het blijkt dat hiervan TEA aanleiding geeft tot de meeste destabilisatie en afscheiding van het polymeer veroorzaakt. In deze beschrijving dienen dergelijke ioniseerbare verbindingstypen, die zouten kunnen vormen, te worden geteld als delen van de toelaatbare hoeveelheden van dergelijke zouten, die aanwezig kunnen zijn. In het al-
25 gemeen is het gewenst de aanwezigheid van andere hulpmiddelen dan kleurstoffen, parfums, fluorescerende tintverbeteraars, antioxydanten en eventuele neutralisatiemiddelen, die voor het instellen van de pH van het vloeibare wasmiddel in het stabiele gebied kunnen worden toe-
30 gepast, te vermijden. Het heeft de voorkeur dat bij eventuele toepassing van een neutralisatiemiddel, gewoonlijk om de pH van het vloeibare wasmiddelmengsel te verhogen, dit middel alkalimetaalhydroxyde zoals natriumhydroxyde, is, in waterige oplossing in een concentratie van 5 - 40%, b.v. 15 - 25%. Men dient in het bijzonder triëthanol-
35 aminezouten en vrij triëthanolamine te vermijden.

8401065

De juiste viskositeit van het vloeibare wasmiddel zal in het algemeen in het gebied van 50 - 500 centipoises liggen, en is bij voorkeur 100 - 200 centipoises, waarbij de viskositeit kan worden ingesteld door de hoeveelheid lagere alkanol binnen het gegeven traject te wijzigen. Het vloeibare wasmiddel zal gemakkelijk schenkbaar zijn
5 maar een gewenste "stevigheid" bezitten. De pH daarvan zal in het gebied van 6 - 9 liggen, en is bij voorkeur 6,1 - 7,9 en in het bijzonder 6,5 - 7,5.

In de vloeibare wasmiddelen volgens de uitvinding met verbeterde vuilverwijderende eigenschappen, die bij opslag een verhoogde stabiliteit bezitten zodat het de vuilverwijdering bevorderende polymeer en het enzym (de enzymen) niet achteruit gaan en zich niet van de rest van de samenstelling zullen afscheiden, zijn de hoeveelheden van de verschillende componenten als hierna zal worden aangegeven. Alle ver-
15 schillende genoemde componenten, hoewel in enkelvoud aangegeven, omvatten tevens mengsels. De hoeveelheden van de nu volgende componenten zijn gericht op de uitvinding in zijn meest algemene vorm, resp. het enzym bevattende produkt en het enzym-verzachtingsmiddel bevattende produkt.

Het niet-ionogene wasmiddel (met inbegrip van mengsels daarvan) of een mengsel van niet-ionogene en anionogene wasmiddelen (beide van het synthetisch-organische type) liggen in het traject van 25 - 50% van het produkt, bij voorkeur 20 - 40% voor het niet-ionogene wasmiddel en 3 - 15% voor het anionogene wasmiddel. Met de meeste voorkeur
25 zijn de hoeveelheden van dergelijke wasmiddelen resp. 25 - 35% en 5 - 10%, b.v. resp. ongeveer 32% en ongeveer 7%. Het de vochtverwijdering bevorderende polymeer is aanwezig in hoeveelheden van 0,5 - 10%, bij voorkeur 1 - 6% en in het bijzonder 1 - 3%, b.v. ongeveer 2%. Het lagere alkanolgehalte zal 3 - 15% zijn, en is bij voorkeur 5 - 12%
30 en in het bijzonder 6 - 10%, zoals ongeveer 8%, terwijl het watergehalte, wanneer de lage alkanol aanwezig is, ongeveer 30 - 60% zal bedragen, en bij voorkeur 35 - 55% is, terwijl indien geen lage alkanol aanwezig is, dergelijke trajecten kunnen worden verhoogd in verband met de vervanging van de lagere alkanol door water. De hoeveelheden van de
35 ioniseerbare wateroplosbare zouten, zowel organisch als anorganisch,

8401065

dienen laag te worden gehouden, en bedragen gewoonlijk niet meer dan 1% van het vloeibare wasmiddel, bij voorkeur minder dan 0,5% en in het bijzonder minder dan 0,3%, waarbij het gehalte van triëthanolamine eveneens beperkt zal zijn om afscheiding van het de vuilverwijdering bevorderende polymeer te voorkomen, waarbij de gewenste grenzen 0,5%, bij voorkeur 0,2% en in het bijzonder 0% zijn. In sommige gevallen zal het zoutgehalte binnen grenzen worden gehouden die lager liggen dan het toegelaten alkanolaminegehalte omdat sommige zouten zelfs nog schadelijker voor de produktstabiliteit kunnen zijn dan de alkanolaminen. Uiteraard zal het gehalte van aanwezig anionogeen wasmiddel, dat als een ioniseerbaar zout kan worden beschouwd, niet worden opgenomen in de grenshoeveelheden van een dergelijk aanwezig zout omdat het niet hetzelfde type destabiliserende invloed op de onderhavige samenstellingen blijkt te bezitten. Hoewel geschikte hulpmiddelen in het vloeibare wasmiddel aanwezig kunnen zijn, zoals de kleurstof, het parfum en de fluorescerende tintverbeteraar, als eerder vermeld, zullen de hoeveelheden van dergelijke hulpmiddelen normaal minimaal worden gemaakt, en zij zijn gewoonlijk minder dan 2%, bij voorkeur minder dan 1% en met de meeste voorkeur minder dan 0,8%, ook al zijn de kleurstof en de verbeteraar niet destabiliserend.

Voor het enzym bevattende produkt (zonder zachtmaker) zal het synthetisch organische, niet-ionogene wasmiddelgehalte normaal in het traject van 25 - 40% van het produkt liggen, en is bij voorkeur 28 - 36% en met de meeste voorkeur 30 - 34%, zoals 32%. Het vetalcoholalkoxy-laatsulfaatgehalte zal gewoonlijk 1 - 8% zijn, en is bij voorkeur 2 - 7% en met de meeste voorkeur 2 - 6%, zoals 3% of 5%. Het gehalte aan fluorescerende tintverbeteraar ligt in het gebied van 0,02 - 2% en is bij voorkeur 0,1 - 1%, b.v. 0,2% of 0,4%. Het percentage actieve component van de verbeteraar kan dikwijls 0,01 tot 1% zijn, zoals 0,01 - 0,1%. Het de vuilverwijdering bevorderende polymeergehalte zal ongeveer 0,5 - 5% zijn, en is bij voorkeur 0,8 - 3% en met de meeste voorkeur 0,8 - 2,5%, zoals ongeveer 1% of 2% (op een actieve componentbasis). Het totale enzymgehalte zal gewoonlijk in het gebied van 0,0005 tot 0,15% liggen en is bij voorkeur 0,025 - 0,1%, waarvan het proteasegehalte 0,005 - 0,1% en het amylasegehalte, indien aanwezig, 0,005 -

8401065

0,05% is. Voorkeursgehalten van de enzymen bedragen resp. 0,01 - 0,1% en 0,01 - 0,03%. Het heeft de meeste voorkeur dat het percentage protease 0,02 - 0,05% is. Specifieke formulepercentages zijn resp. ongeveer 0,03 en 0,02%. De stabilisator voor de enzymen, gewoonlijk een alkali-
5 metaalzout van een lage alifatisch zuur met 1 - 3 koolstofatomen, zoals natriumformiaat, zal gewoonlijk aanwezig zijn in een hoeveelheid van 0,2 - 2%, bij voorkeur 0,05 - 1,5% en met de meeste voorkeur 0,7 - 1,3%, b.v. 1%. Het lagere alkanolgehalte zal 3 - 12% bedragen, en is bij voorkeur 4 - 9% en met de meeste voorkeur 5 - 8%, b.v. 5,5 of 7,5%.
10 Het watergehalte zal ongeveer 40 - 65% bedragen, en is bij voorkeur 46 - 62%, in het bijzonder 50 - 60%, b.v. ongeveer 54 of 55%.

Het gehalte aan ioniseerbare wateroplosbare zouten, hetzij organisch of anorganisch, dient laag te worden gehouden, minder dan 2%, gewoonlijk niet meer dan 1% van het vloeibare wasmiddel, bij voorkeur
15 minder dan 0,5%, en met de meeste voorkeur minder dan 0,3%, waarbij het gehalte aan triëthanolamine eveneens zal worden beperkt om afscheiding van het de vuilverwijdering bevorderende polymeer te voorkomen, waarbij de gewenste grenzen 0,5%, bij voorkeur 0,2% en met de meeste voorkeur 0% zijn. In sommige gevallen zal het zoutgehalte op waarden
20 worden gehouden die liggen onder de grenzen voor het toegelaten alkanolgehalte omdat sommige zouten zelfs nog schadelijker voor de produktstabiliteit kunnen zijn dan alkanolamine. In de onderhavige samenstellingen kunnen echter de gehalten aan wateroplosbaar alkalimetaal lager carboxylaat, zoals natriumformiaat, tot aan 2% bedragen omdat dergelijke
25 ke componenten de enzymen stabiliseren en bij dergelijke concentraties, in het bijzonder bij ongeveer 1% of minder, met het wasmiddelprodukt en het de vuilverwijdering bevorderende polymeer verenigbaar zijn, zodat geen polymeerafscheiding zal optreden.

Voor de enzymatische en verzachtende vloeibare wasmiddelen ligt
30 het synthetisch organische niet-ionogene wasmiddelgehalte (waarbij mengsels zijn omvat) in het gebied van 10 - 35% van het produkt, bij voorkeur 15 - 30% en met de meeste voorkeur 20 - 25%, zoals 22%. Het de vochtverwijdering bevorderende polymeergehalte zal ongeveer 0,5 - 5% bedragen, en is bij voorkeur 0,7 - 2% en met de meeste voorkeur
35 0,8 - 1,5%, zoals ongeveer 1% (op een actieve-componentbasis). Het ge-

8401065

halte aan de quaternaire verbinding zal 1 - 10% bedragen, en is bij voorkeur 3 - 8% en met de meeste voorkeur 3 - 6%, b.v. 4,5%. Het enzymgehalte kan variëren van 0,005 - 0,15%, en is bij voorkeur 0,025 - 0,05%, waarvan het proteasegehalte 0,05 - 0,1% is en het amylasegehalte indien het aanwezig is, 0,005 - 0,05% is. Voorkeursgehalten van de enzymen zijn resp. 0,01 - 0,05% en 0,01 - 0,025%. Meer in het bijzonder zal het gehalte van protease variëren van 0,015 tot 0,04%. Specifieke formulepercentages zijn resp. ongeveer 0,023 en 0,015%. De stabilisator voor de enzymen, lager alifatisch zuurzout, zoals natriumformiaat, zal gewoonlijk in een hoeveelheid van 0,2 - 2% aanwezig zijn, bij voorkeur 0,5 - 1,5% en in het bijzonder 0,7 - 1,3%, zoals 1%. Het lagere alkanolgehalte zal 1 - 10% bedragen, en is bij voorkeur 1,5 - 3% en met de meeste voorkeur 2 - 2,5%, zoals 2 of 2,2%. Het lagere glycolgehalte is 2 - 10%, bij voorkeur 3 - 8%, en met de meeste voorkeur 4 - 7%, zoals 6%. Het watergehalte is ongeveer 40 - 80%, bij voorkeur 50-70%, met de meeste voorkeur 60 - 65%, b.v. ongeveer 63%.

De gehalten van ioniseerbare wateroplosbare zouten, hetzij organische of anorganische, dienen laag te worden gehouden, gewoonlijk niet meer dan 1% van het vloeibare wasmiddel, bij voorkeur minder dan 0,5% en met de meeste voorkeur minder dan 0,3%, waarbij het gehalte aan triëthanolamine eveneens zal worden beperkt om afscheiding van het de vuilverwijdering bevorderende polymeer te voorkomen, waarbij de gewenste grenzen 0,05%, bij voorkeur 0,2% en met de meeste voorkeur 0% zijn. In sommige gevallen zal het zoutgehalte op waarden beneden de grenswaarden van het toegelaten alkanolaminegehalte worden gehouden omdat dergelijke zouten zelfs nog schadelijker voor de produktstabiliteit kunnen zijn dan het alkanolamine. In de onderhavige samenstellingen kunnen echter de gehalten aan wateroplosbaar alkalimetaal-lager carboxylaat, zoals natriumformiaat, tot 2% oplopen omdat dergelijke componenten de enzymen stabiliseren en bij dergelijke concentraties, in het bijzonder bij ongeveer 1% of minder, met het wasmiddelprodukt verenigbaar zijn.

De vloeibare wasmiddelen volgens de uitvinding kunnen worden bereid door de verschillende componenten daarvan te mengen met het waterige medium, dat bij voorkeur tenminste een deel van het lagere

8401065

alkanol bevat, tot zij daarin zijn opgelost (of bevredigend gedispergeerd), of de verschillende componenten kunnen selectief in delen van het water en/of het lagere alkanol en/of het lage glycol, en/of het vloeibare de vuilverwijdering bevorderende polymeerpreparaat, en/of
5 het vloeibare enzympreparaat worden opgelost, waarna de verschillende vloeibare fracties met elkaar kunnen worden gemengd. In de meeste gevallen heeft het de voorkeur de pH van de vloeistof binnen het traject van 6,1 - 7,9, met de meeste voorkeur 6,5 - 7,5 in te stellen door toevoeging van een geschikt neutralisatiemiddel (niet triëthanolamine)
10 dat geen destabiliserende invloed op het de vuilverwijdering bevorderende polymeer, het enzym (de enzymen), de verzachter, of het deze bevatte vloeibare produkt zal hebben, waardoor deze laatste niet worden verslechterd en zich niet bij opslag uit het vloeibare wasmiddel zullen afscheiden, in het bijzonder bij opslag bij verhoogde temperatuur.
15 Het voorkeursneutralisatiemiddel is een waterige oplossing van natriumhydroxyde, die normaal tussen 10 en 40% natriumhydroxyde, en bij voorkeur 15 - 25% zal bevatten, hoewel soms meer verdunde concentraties gewenst zijn. Daarna kan de viskositeit van het produkt worden ingesteld door middel van toevoeging van alkanol en/of water.

20 De vloeibare wasmiddelsamenstelling volgens de uitvinding kan worden toegepast voor het wassen (en behandelen) van synthetische vezels bevattend wasgoed, zoals die van polyester, b.v. Dacron^R, op de normale wijze als toegepast bij het wassen met andere vloeibare wasmiddelen. Door de vuilverwijdering bevorderende werking daarvan kan
25 echter minder van het onderhavige produkt worden toegepast terwijl in vele gevallen de reinigings- en verzachttingseffecten beter zullen zijn. Men kan verschillende concentraties van het vloeibare wasmiddel gebruiken, normaal ongeveer 0,02 of 0,04 tot 0,3 of 0,6%, bij voorkeur 0,05 of 0,1 tot 0,15 of 0,3%, waarbij de concentratie in het algemeen ongeveer
30 1/2 beker per wasbehandeling in een bovenladermachine is voor het produkt dat een verzachtingsmiddel bevat, en ongeveer 1/4 beker per wasbehandeling voor de andere twee typen produkten. In het algemeen wordt geadviseerd ongeveer 1/4 tot 1/2 beker (ongeveer 60 of 120 cm³) van het vloeibare wasmiddel per standaard wasvolume (ongeveer 64 dm³
35 voor een bovenladerwasmachine) te gebruiken, hetgeen een concentratie

8401065

van ongeveer 0,1 of 0,2% van het vloeibare wasmiddel in het waswater is. Men kan ongeveer dezelfde concentratie gebruiken wanneer het wassen wordt uitgevoerd in een voorladermachine, hoewel minder warmte wordt toegepast (zodat minder wasmiddelsamenstelling wordt toegepast).

5 Normaal zal ongeveer 3 - 3,5 kg wasgoed in de machine worden geladen. De waswatertemperatuur zal bij voorkeur tenminste 49°C zijn maar een goede wasbehandeling door het de vuilverwijdering bevorderende polymeer, de enzymen en het verzachtingsmiddel in het vloeibare wasmiddel zijn

10 bereikbaar bij temperaturen in het gebied van ongeveer 40 - 80°C, bij voorkeur 45 - 70°C. Het droge gewicht van de te wassen en te behandelen materialen is gewoonlijk ongeveer 5 tot 15 of 20% van het gewicht van het waterige wasmedium, bij voorkeur ongeveer 5 - 10% ervan. Het wassen zal onder roeren gedurende een periode van ongeveer 5 minuten tot een half uur of een uur worden uitgevoerd, dikwijls van 10 - 20 minuten.

15 Daarna wordt het wasgoed gespoeld, gewoonlijk verschillende malen en wordt het gedroogd zoals b.v. in een automatische centrifugedroger. Bij voorkeur zal de eerste wasbehandeling van het materiaal worden uitgevoerd wanneer het materiaal niet te vuil is, zodat het de vuilverwijdering bevorderende polymeer op een zo schoon mogelijk oppervlak

20 wordt afgezet. Dit is echter niet noodzakelijk en verbeteringen in de reiniging van later bevuilde materialen en doekjes zullen worden waargenomen wanneer geen speciale pogingen zijn ondernomen om de eerste wasbehandeling met een schoner substraat uit te voeren. Tot een bepaalde grens, soms ongeveer drie of vijf behandelingen, zullen meer-

25 voudige wasbehandelingen met het vloeibare wasmiddel van deze uitvinding de vuilverwijderende eigenschappen van het behandelde materiaal vergroten.

Wanneer polyester en polyester/katoenmengvezels op de wijze als beschreven voor de samenstellingen van deze uitvinding worden gewassen, en daarna worden bevuild of bevlekt met verontreinigde motorolie en gewassen met een wasmiddel volgens de uitvinding of een ander commercieel wasmiddel (dikwijls van het samengestelde type) wordt een significante verwijdering van het lipofiele vuil opgemerkt, vergeleken met soortgelijke behandelingen waarin het toegepaste vloeibare wasmiddel in het begin geen het de vuilverwijdering bevorderende polymeer be-

35

8401065

vatte. Bij andere vergelijkingen, wanneer aanzienlijke hoeveelheden water oplosbaar ioniseerbaar zout, zoals 5% natriumsulfaat, of meer dan 1% triëthanolamine of een zout daarvan, in het vloeibare wasmiddel aanwezig zijn, werd gevonden dat opslag bij verhoogde temperatuur (43°C) gedurende 2 weken, waardoor een langere opslag bij kamertempe-
 5 ratuur wordt nagebootst, fasen uit de vloeibare wasmiddelmasse worden afgescheiden waardoor de vuilverwijdering bevorderende eigenschappen van het daarin aanwezige polymeer achteruit gaan evenals de enzymatische en verzachtingsactiviteit, wanneer dergelijke materialen in de
 10 samenstelling aanwezig zijn. Wanneer de enzymstabilisator wordt wegge- laten gaat de enzymatische werking bij opslag aanzienlijk achteruit. Aldus zijn de samenstellingen van deze uitvinding van belang omdat ze stabiel zijn, en voor de beoogde doeleinden, verbetering van de vuil-
 15 verwijdering, reinigingseffecten en het verzachten van de gewassen weefsels meer effectief zijn en tevens resulteren in een meer aantrek- kelijke vloeibare wasmiddelsamenstelling die bij opslag niet gaat schiften.

De volgende voorbeelden illustreren de uitvinding zonder deze te beperken. Tenzij anders aangeduid zijn alle delen in gewicht en
 20 alle temperaturen in °C.

Voorbeeld I

<u>Component</u>	<u>%</u>
Neodol 23-6.5 (condensatieprodukt van bij benadering 6,5 mol ethyleenoxyde en een hogere vet- 25 alcohol met gemiddelde 12 - 13 koolstof- atomen per mol)	32,0
lineair natriumdodecylbenzeensulfonaat (LDBS)	7,0
natriumsulfaat (begeleidt het LDBS)	0,2
vuilverwijdering bevorderend polymeer (een copolymeer 30 van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleen- tereftalaat met een molecuulgewicht van ongeveer 22.000 waarbij het polyoxyethyleen een molecuul- gewicht heeft van ongeveer 3.400, de molaire ver- houding van polyethyleentereftalaat op polyoxy- 35 ethyleentereftalaat-eenheden ongeveer 3 : 1 is en	14,3

8401065

de hoeveelheid van ethyleenoxyde ten opzichte van de
ftaalzuureenheid in het polymeer ongeveer 22 : 1 is,
in de handel gebracht door Alkaril Chemicals, Inc.
als Alkaril QCJ, in de vorm van een 14%'s oplossing
in water)

5	gedenatureerde ethanol (3A)	8,0
	fluorescerende tintverbeteraar (Tinopal 5BM, Extra Gec.)	0,24
	kleurstof (polair briljantblauw)	0,01
	parfum	0,4
10	gedetonneerd water	<u>q.s.</u>
		100,00

De vloeibare wasmiddelsamenstelling wordt gemaakt door een
hoeveelheid van het water met de niet-ionogene anionogene wasmiddelen
te mengen, gevolgd door toevoeging van het de vuilverwijdering bevoor-
derende polymeer, het ethanol, de fluorescerende tintverbeteraar,
15 kleurstof en eventueel resterend water. Daarna kan een zuur of base
(de voorkeur heeft NaOH) worden toegepast om desgewenst de pH in het
gewenste gebied in te stellen. In het bovengenoemde voorbeeld is de pH
7,8 (niet verdund). Wanneer echter de pH lager is dan gewenst wordt
20 een waterige oplossing van natriumhydroxyde (20%'s) toegepast om deze
tot het gewenste niveau te verhogen, b.v. 7,5, waarbij de toegepaste
hoeveelheid klein is, b.v. ongeveer 0,2% of minder NaOH. Vervolgens
wordt de voor de samenstelling gewenste hoeveelheid parfum toegevoegd.
Het bereide produkt wordt onderzocht door het gedurende 2 weken bij
25 43,3°C op te slaan, waarna wordt waargenomen, dat het nog steeds in
een enkele fase verkeert, in wezen gelijk aan het geproduceerde pro-
dukt.

Kort na het bereiden van het vloeibare wasmiddel wordt het toe-
gepast voor het wassen van een proefhoeveelheid schone weefsels, waar-
30 onder enige polyestermaterialen alsmede andere materialen van 65%
polyester en 35% katoen. De wasconcentratie is 0,1 gew.% van het vloeibare
wasmiddel op basis van het gewicht van het waswater, en de gewas-
sen doekjes vormen ongeveer 5 gew.%, betrokken op het waswater. Na was-
sen in een standaard proefwasmachine, onder toepassing van de eerder
35 beschreven standaardomstandigheden, worden doekjes gespoeld en gedroogd.

8401065

Vervolgens wordt elk proefdoekje verontreinigd met ongeveer 3 druppels
vuile motorolie van een standaardtype dat voor een dergelijk onderzoek
wordt toegepast en gewassen in eenzelfde type machine met een in de
handel verkrijgbaar wasmiddel. Als controles worden doekjes toegepast
5 die niet vantevoren zijn behandeld met de onderhavige vloeibare was-
middelen. De temperaturen bij de wasbehandeling en de aansluitende
wassing zijn in al deze gevallen dezelfde, nl. 49°C, welke temperatuur
als een optimale temperatuur voor de behandeling beschouwd wordt.

In sommige proeven wordt de aansluitende wassing uitgevoerd met het
10 vloeibare wasmiddel volgens de uitvinding. In alle proeven zijn de be-
handelde doekjes significant witter voor het oog en volgens de reflec-
tometertest dan de controledoekjes, hetgeen aantoont dat de de vuilver-
wijdering bevorderende component van de vloeibare wasmiddelsamenstel-
ling effectief de verwijdering van dergelijke aangebrachte verontrei-
15 ningen gedurende de aansluitende wastrappen van de doekjes bevorder-
de. Tevens wordt opgemerkt, dat de vergrauwing van de niet verontrei-
nigde delen van de weefsels door de verwijderde vuile motorolie (zoals
in het begin aangebracht) wordt verminderd wanneer het vuilverwijderen-
de polymeer vóór de proef en de aanbrenging van de motorolie op het
20 weefsel wordt aangebracht. Zo bevordert het vloeibare wasmiddel dat
het de vuilverwijdering bevorderende polymeer bevat, naast de bevorde-
ring van de verwijdering van het vuil, tevens de suspensie daarvan,
waardoor afzetting van een dergelijk verwijderd vuil op andere delen
van het proefmateriaal wordt voorkomen.

25 Wanneer 2% of 3% van triëthanolamine in het vloeibare wasmid-
del met de eerder gegeven formule aanwezig is, onder vervanging van
een deel van het water daarvan, blijkt dat het wasmiddel na 2 weken
opslag bij 43,3°C is geschikt. De schifting vindt tevens plaats onder
omstandigheden dat het triëthanolamine afwezig is maar 5% natriumsul-
faat in de formule aanwezig is. Wanneer het triëthanolamine aanwezig
30 is wordt eveneens de vuilverwijderende werking van het vloeibare was-
middel significant verminderd, vergeleken met de experimentele samen-
stelling volgens deze uitvinding na 2 weken verhoogde temperatuur ver-
oudering bij 43,3°C, gevolgd door het als eerder beschreven onderzoek.
35 Opslag bij kamertemperatuur leidt tevens tot een dergelijke verminde-

8401065

ring van de vuilverwijdering bevorderende activiteit van de samenstelling die triëthanolamine bevat, vergeleken met de experimentale formule.

5 Wanneer de hoeveelheid van het de vuilverwijdering bevorderende polymeer wordt verlaagd tot 1% of verhoogd tot 3% worden dezelfde resultaten als boven vermeld verkregen, met de modificaties dat de 3%'s verwijderingspolymeersamenstelling effectiever is dan de 2%'s formule voor het bevorderen van de vuilverwijdering volgens de beschreven proeven, waarbij de 1%'s formule iets minder effectief is, hoewel zowel bij 1% als 3% concentraties resp. goede en uitstekende resultaten worden verkregen.

10 Wanneer soortgelijke proeven worden uitgevoerd onder toepassing van andere lipofiele verontreinigingen, zoals maisolie (rood), boter, schoenpasta, lippenstift, mayonaisse en barbecuesaus, worden gelijke resultaten verkregen, waarbij de grootste verbeteringen van de experimentele samenstelling ten opzichte van de controle worden verkregen met betrekking tot de maisolie, lippenstift en vuile motorolie. De verwijdering is 100% voor de maisolie, boter, mayonaisse en barbecue-sausvlekken en bijna 100% voor lippenstift. Gelijke resultaten worden verkregen wanneer de proefweefsels enkel gebreid dracon, dubbelgebreid dacron en dacron/katoenmengsels zijn en zij worden tevens verkregen bij behandelingstemperaturen boven 32°C. Dergelijke resultaten worden tevens verkregen wanneer een commerciële of huishoudwasmachine met bovenlading of zijlading wordt toegepast in plaats van de laboratoriumproefwasmachine.

25 Voorbeeld II

In de eerste formule van voorbeeld I wordt het lineaire natriumdodecylbenzeensulfonaat vervangen door het overeenkomstige tridecylbenzeensulfonaat en in een ander geval door Neodol 25-3-S, dat het natriumzout van een gesulfateerd condensatieprodukt van bij benadering 3 mol ethyleenoxyde met een hoger vetalcohol met gemiddeld 12 - 15 koolstofatomen per mol is, terwijl het niet-ionogene wasmiddel in beide gevallen wordt vervangen door Neodol 25-7. Wanneer de verkregen samenstellingen worden onderzocht op verhoogde temperatuurstabiliteit en opslagstabiliteit, als beschreven in voorbeeld I, worden even goede resultaten verkregen. Wanneer meer dan 0,5% triëthanolamine in de samenstel-

8401065

ling aanwezig is in plaats van een gelijke hoeveelheid water en/of wanneer 2% natriumsulfaat of andere wateroplosbare ioniseerbare zouten aanwezig zijn, wordt als vermeld een schifting van de componenten van het vloeibare wasmiddel waargenomen. Wanneer de vloeibare wasmiddelen volgens dit voorbeeld worden toegepast voor het wassen van polyesterweefsels van de typen als vermeld in voorbeeld I, waarna de weefsels worden verontreinigd en aansluitend gewassen, verkrijgt men een verbeterde lipofiele vuilverwijdering, vergeleken met de controles die geen de vuilverwijdering bevorderend polymeer van het type als toegepast in de formules van dit voorbeeld bevatten. Wanneer tevens meer dan 0,5% triëthanolamine en/of 2% wateroplosbaar ioniseerbaar zout, zoals natriumsulfaat, in elk van de formules aanwezig is, is na verhoogde temperatuur of kamertemperatuur veroudering gedurende een periode van resp. 2 weken en 3 maanden, indien de geschifte samenstelling wordt geschud om de verschillende componenten daarvan te dispergeren en daarna op de wijze als eerder beschreven wordt toegepast, het vuilverwijderende effect daarvan nog steeds significant verminderd, vergeleken met de experimentele formules die noch triëthanolamine noch een dergelijk zout bevatten.

20 Voorbeeld III

De eerste formule van de uitvinding zoals gegeven in voorbeeld I wordt gemodificeerd door het anionogene wasmiddel daarvan te vervangen door Neodol 25-7, zodat het produkt 39% niet-ionogeen wasmiddel bevat en tevens het ethanol door gedeïoniseerd water te vervangen. Het produkt gaat bij opslag niet schiften en heeft dezelfde vuilverwijderende eigenschappen als die van de produkten volgens de uitvinding van de voorbeelden I en II. Tevens is het experimentele produkt gedurende een versnelde veroudering bij verhoogde temperatuuropslag en gedurende langere perioden bij kamertemperatuuropslag stabiel, terwijl daarentegen een vergelijkbaar produkt, dat 1% triëthanolamine en/of 2% natriumsulfaat bevat, gaat schiften. Eveneens bevorderen dergelijke vergelijkbare produkten niet de verwijdering van gedeponeerde lipofiele verontreinigingen in die mate die bereikbaar is met de experimentele produkten van dit voorbeeld.

8401065

Voorbeeld IV

Wanneer de gehalten van de verschillende experimentele formules van deze uitvinding, als aangegeven in voorbeeld I - III worden gevarieerd in een mate van $\pm 10\%$ en $\pm 25\%$, waarbij hoeveelheden van de verschillende materialen binnen de in de aanvraag genoemde gebieden worden gehandhaafd, en wanneer in dergelijke samenstellingen in plaats van het QCJ vuilverwijderende polymeer (waterige oplossing), 2% QCF (Alkaryl Chemicals CAS 9016-88-0) en 12,3% water worden gesubstitueerd, waarbij het QCF eerst wordt opgelost in water, ontstaan tevens goede vuilverwijderende eigenschappen, evenals die beschreven in de voorbeelden I - III, waarbij de produkten stabiel zijn en bij opslag niet schiften. Dit is tevens het geval wanneer de fluorescerende vloeistof, het kleurmiddel en het parfum uit de formules van dit voorbeeld worden weggelaten. Wanneer verder triëthanolamine of een ioniseerbaar zout in dergelijke formules aanwezig zijn buiten de gegeven grenzen wordt het produkt minder stabiel en minder effectief wat betreft de verwijdering van vuil gedurende het wassen.

In andere variaties in dit voorbeeld is het niet-ionogene wasmiddel een mengsel van gelijke delen Neodol 25-7 en Neodol 91-6 en is het anionogene wasmiddel Neodol 45-2.25-S. Gelijke resultaten als vermeld in voorbeelden I - III verkrijgt men bij zowel toepassing van zowel bovenladers als zijladers, commerciële of huishoudwasmachines. Dit geldt tevens wanneer pH-instellingen met kaliumhydroxyde, alsmede met natriumhydroxyde of kaliumhydroxyde worden uitgevoerd tot een pH van 7,0, 6,6 en 7,4. Normaal zal bij een dergelijke pH-instelling minder dan 1% natriumhydroxydeoplossing, bij voorkeur minder dan 0,5% daarvan en met de meeste voorkeur minder dan 0,2% daarvan, worden verbruikt. In sommige gevallen kan het natriumhydroxyde als een bestanddeel van de samenstelling worden toegevoegd in zodanige hoeveelheid dat de gewenste pH-regeling (gebaseerd op ervaring met de samenstellingen) wordt verkregen, maar het heeft daarbij toch de voorkeur het vóór het parfum toe te voegen, hoewel dit niet strikt noodzakelijk is. Hoewel dikwijls een 20%'s natriumhydroxydeoplossingconcentratie meer de voorkeur heeft kunnen tevens andere concentraties worden toegepast.

8401065

<u>Voorbeeld V</u>		
<u>Component</u>	<u>Percentage</u>	
	Neodol 25-7 ¹	32,0
	Neodol 45-2.25S ²	3,0
5	Alkaril QGJ vuilverwijdering bevorderende polymeer (15%)	13,4
	gedenatureerde ethanol (3A)	5,5
	natriumformiaat	1,0
	Alcalase 2,5L ³	0,6
	Termamyl 120L ⁴	0,4
10	Tinopal 5BM ⁵	0,27
	kleurstof (polair briljantblauw)	0,0025
	parfum	0,4
	gedeïoniseerd water	<u>q.s.</u>
		100,00

- 15 1. Condensatieprodukt van bij benadering 7 mol ethyleenoxyde en een hogere vetalcohol met gemiddeld 12 - 15 koolstofatomen per mol.
2. Natriumzout van de zwavelzure ester van het niet-ionogene condensatieprodukt van een hogere vetalcohol met gemiddeld 14 - 15 koolstofatomen, met 2,25 mol ethyleenoxyde.
- 20 3. Proteolytisch enzym, verkocht door Novo Industri, A/S (5% enzym-actieve component, 65% propyleenglycol en 30% water).
4. Amylolytisch enzym verkocht door Novo Industri, A/S (5% enzym A.I., 65% propyleenglycol en 30% water).
- 25 5. Een stilbeen-type fluorescentie tintverbeteraar, verkocht door CIBA-Geigy.

Het vloeibare wasmiddel wordt gemaakt op de wijze van voorbeeld I, door een deel van het water te mengen met de anionogene en niet-ionogene wasmiddelen, gevolgd door toevoeging van het de vuilverwijdering bevorderende polymeer, het ethanol, de fluorescerende tintverbeteraar (soms opgelost in ethanol of ethanol-water-oplossingen), enzymen, natriumformiaat (opgelost in enig water), kleurstof, en eventueel resterend water. Daarna kan desgewenst een zuur of base (de voorkeur heeft NaOH) worden toegepast om de pH in het gewenste gebied, b.v. 7, in te stellen. Wanneer de pH lager is dan gewenst wordt de waterige oplossing van natriumhydroxyde (20%'s) toegepast om deze op het gewenste niveau te verhogen. De toegepaste hoeveelheid is klein, b.v.

8401065

0,2% of minder NaOH. Vervolgens wordt de vastgestelde hoeveelheid par-
fum toegevoegd. Het verkregen produkt wordt onderzocht door het ge-
durende een week bij 43,3°C op te slaan, waarna het bij observatie een
heldere lichtblauwe vloeistof in een enkele stabiele fase blijkt te
5 zijn, in wezen gelijk aan de gemaakte samenstelling. De protease-acti-
viteit is beter dan die van een vloeibaar controle-wasmiddel dat 7%
natriumdodecylbenzeensulfonaat, 2,8% triëthanolamine (TEA) en geen
alcoholethersulfaat bevat, en is veel beter dan in andere samenstellin-
gen gelijk aan de controle maar die geen natriumformiaat in het ene
10 geval en geen TEA in het andere geval bevatten. Wanneer zowel het for-
miaat als TEA uit de controleformule worden weggelaten (in deze ge-
vallen worden de verschillen aangevuld door water) zijn zowel de pro-
tease- als amylase-activiteiten drastisch verminderd. De controle en
de eerste twee variaties zijn bij opslag instabiel zoals blijkt uit
15 het uitzakken van het polymeer.

Kort na het maken van het vloeibare wasmiddel wordt het toege-
past voor het wassen van een proefpartij schone weefsels, met inbegrip
van polyestermaterialen alsmede andere bestaande uit 65% polyester en
35% katoen. De wasomstandigheden zijn dezelfde als die in voorbeeld I
20 en de resultaten zijn vrijwel gelijk, met uitzondering dat een extra
enzymatische reinigingswerking wordt verkregen. Dergelijke gewenste
activiteiten worden verkregen ondanks de aanwezigheid in de vloeistof
van het natriumformiaat en eventuele andere zouten.

Wanneer 2,8% triëthanolamine of een TEA-zout in het vloeibare
25 wasmiddel met het eerder gegeven samenstelling aanwezig is, ter ver-
vanging van een deel van het water daarvan, blijkt het wasmiddel na
opslag gedurende een week bij 43,3°C in lagen te zijn gescheiden. De
schifting vindt tevens plaats wanneer het triëthanolamine afwezig is
en in de samenstelling 5% natriumsulfaat aanwezig is. Opslag bij kamer-
30 temperatuur leidt tevens tot een dergelijke lagenscheiding en een over-
eenkomstige vermindering van de vuilverwijdering bevorderende activi-
teit van de samenstellingen die de aangegeven hoeveelheden triëthanol-
amine en/of natriumsulfaat bevatten, vergeleken met de experimentele
samenstelling.

35 Onderzoek van het vloeibare wasmiddel op enzymatisch reinigings-

8401065

vermogen geeft bevredigende resultaten, hetgeen aangeeft dat de proteolytische en amylolytische enzymen in het stabiele vloeibare wasmiddel functioneel effectief zijn. Dit resultaat wordt bereikt ondanks het feit, dat enzymen dikwijls instabiel zijn in vloeibare wasmiddelsystemen, in het bijzonder bij verhoogde temperaturen.

Voorbeeld VI

In een modificatie van de samenstelling van voorbeeld V, wordt, wanneer de hoeveelheid Neodol 45-2.25S wordt verhoogd tot 5%, de hoeveelheid ethanol verhoogd tot 7,5%, wordt 0,01% polair briljantblauwkleurstof toegepast in plaats van 0,0025% en wordt de verbeteraar vervangen door 0,24% Tinopal 5BM en 0,1% Phorwite BHC, een stabiel vloeibaar wasmiddel met verbeterde vuilverwijderingseigenschappen, enzymatische effectiviteit en wasvermogen gelijk aan die van de samenstelling van voorbeeld V of beter, verkregen. Het vloeibare wasmiddel is helderblauw en kan in afwezigheid van kleurstof van lichte kleur zijn, zodat het wenselijk is dit te kleuren door toepassing van andere kleurstoffen. In plaats van het vermelde tintverbeteraarsysteem, kunnen equivalente hoeveelheden Tinopal RBS-200, Tinopal 4226 (CIBA-Geigy) of Phorwite RKH (Mobay Chemical Company) en mengsels daarvan worden gesubstitueerd. In al deze gevallen wordt de directheid van de fluorescerende tintverbeteraar verbeterd door de aanwezigheid van het hogere vetalcoholethoxylaatsulfaat en anders dan andere anionogene wasmiddelen, zoals lineair natriumdodecylbenzeensulfonaat, geeft het vetalcoholethoxylaatsulfaat geen aanleiding tot destabilisatie van het polymere de vuilverwijdering verbeterende middel in aanwezigheid van enzym en enzymstabilisator.

Voorbeeld VII

De samenstelling van voorbeeld V wordt gewijzigd zodanig, dat 5% Neodol 25-3S aanwezig is in plaats van de 3% Neodol 45-2.25S. Het gemaakte produkt is stabiel en helder na opslag bij verhoogde temperatuur terwijl de Alcalase- en Termamyl-stabiliteiten gelijk zijn aan die voor de eerste controle vermeld in voorbeeld V. Wanneer echter tevens 2,8% TEA in de samenstelling aanwezig is wordt het produkt instabiel, waarbij het QCJ vuilverwijderende polymeer na opslag bij 43°C gedurende 1 week uitvlokt.

8401065

Voorbeeld VIII

De gehalten van de verschillende experimentele samenstellingen van deze uitvinding in de voorbeelden V - VII worden gevarieerd in een mate van $\pm 10\%$ en $\pm 25\%$, terwijl de hoeveelheden van de verschillende materialen binnen de in de beschrijving genoemde gebieden worden ge-
5 handhaafd. In dergelijke samenstellingen worden in plaats van het QCJ vuilverwijderende polymeer (waterige oplossing) 2% QCF (Alkaril Chemicals CAS 9016-88-0) en 11,4% water gesubstitueerd, waarbij het QCF als eerste in het water wordt opgelost. Tevens kunnen andere enzy-
10 men, stabilisatoren, alcoholen en kleurstoffen, als in de beschrijving aangegeven, binnen de gegeven hoeveelheidsgebieden worden toegepast. De verkregen wasmiddelen zijn helder, stabiel en niet-schiftend en bezitten verbeterde vuilverwijderings-, reinigings- en tintverbeterings-
eigenschappen, zoals die beschreven in voorbeelden V - VII. Dit is tevens het geval wanneer de fluorescerende kleurstof, het kleurmiddel en
15 het parfum uit de samenstellingen van dit voorbeeld worden weggelaten. Eveneens, wanneer triëthanolamine of een ioniseerbaar zout in dergelijke samenstellingen aanwezig is buiten de aangegeven grenzen, en wanneer andere anionogene wasmiddelen, zoals natrium-hogere alkylbenzeen-
20 sulfonaten, in de plaats worden gesteld van het alcoholethoxylaatsulfaat, wordt het produkt minder stabiel en minder effectief wat betreft de vuilverwijdering gedurende het wassen, terwijl wanneer het natriumformiaat wordt weggelaten het effect van het enzym na slechts enige dagen opslag bij verhoogde proeftemperatuur verloren gaat.

25 In andere variaties in dit voorbeeld is het niet-ionogene wasmiddel Neodol 23-6.5 of een mengsel van gelijke delen van Neodol 23-6.5 en Neodol-25-7, waarbij dezelfde totale hoeveelheid wordt toegepast en een stabiel effectief produkt wordt verkregen. Tevens kan het alcoholethoxylaatsulfaat een gelijk mengsel zijn van Neodolen 25-3S en
30 45-2.25S waarbij goede resultaten worden verkregen. Met dergelijke variaties zijn de als eerder in voorbeelden V - VII vermelde resultaten bereikbaar met zowel proefwasmachines als huishoud- en commerciële wasmachines, die hetzij bovenladers of zijladers zijn. Dit is tevens het geval wanneer pH-instellingen met kaliumhydroxyde worden verricht
35 en eveneens wanneer dergelijke instellingen, verricht met natriumhy-

8401065

droxyde of kaliumhydroxyde gericht zijn op pH's van 6,6, 7,4, 7,9 en 8,6. Normaal zullen bij dergelijke pH-instellingen minder dan 1% van natriumhydroxydeoplossing, bij voorkeur minder dan 0,5% daarvan, en met de meeste voorkeur 0,2% daarvan, worden toegepast. In sommige gevallen kan het natriumhydroxyde als het bestanddeel van de samenstelling worden toegevoegd, en wel in een hoeveelheid waarvan bekend is dat deze de gewenste pH-regeling geeft (gebaseerd op de ervaring opgedaan met de samenstelling) maar het heeft daarbij steeds de voorkeur het natriumhydroxyde vóór het parfum toe te voegen, hoewel dit niet strikt noodzakelijk is. Hoewel eveneens een 20% 's natriumhydroxydeoplossingconcentratie dikwijls de voorkeur heeft, kunnen tevens andere concentraties worden toegepast.

Uit de voorbeelden V - VIII en de voorafgaande beschrijving blijkt dat de onderhavige uitvinding een stabiel en aantrekkelijk vloeibaar wasmiddel omvat waarin verschillende componenten aanwezig zijn waarvan men had kunnen verwachten, dat zij nadelig inwerken op de stabiliteit van het eindprodukt. Toch wordt verrassenderwijze volgens de uitvinding een stabiel produkt verkregen. Een dergelijk produkt heeft de gewenste vuilverwijderende, vuil ontledende, fluorescerende tintverbeterende (wanneer de tintverbeteraar aanwezig is) en wasmideleigenschappen. Verschillende componenten van de samenstellingen van de uitvinding hebben daarin een dubbel effect. Zo bevordert het alcoholethoxy-laatsulfaat het wasvermogen en maakt het de substraten (wasgoedvezels) meer direct zodat de fluorescerende tintverbeteraars effectiever zijn. Het natriumformiaat, dat een stabilisator voor de enzymen is, geeft geen destabilisatie van het vuilverwijderende middel, zoals men zou verwachten. De verschillende componenten van deze vloeibare wasmiddelen werken samen en produceren een verrassend aantrekkelijke, stabiele en effectieve wasmiddelsamenstelling. Aldus is het duidelijk, dat de onderhavige samenstellingen een niet voorspelbare vooruitgang betekenen in de techniek van het maken van stabiele produkten die op aantrekkelijke wijze helder zijn (doorzichtig of doorschijnend), hoewel in sommige gevallen ook opalescente en half-doorzichtige of met opzet crèmeachtige produkten kunnen worden gemaakt.

8401065

Voorbeeld IX

<u>Component</u>	<u>Percentage</u>
Neodol 25-7	22,0
Alkaryl QCJ vuilverwijdering bevorderend polymeer (15%)	6,7
5 Adogen 462 ⁶	6,0
propyleenglycol	5,0
gedenatureerd ethanol (3A)	2,2
natriumformiaat	1,0
Alcalase 2.5L	0,45
10 Termamyl 120L	0,3
kleurstof (polaire brilantblauw)	0,0025
parfum	0,4
gedetonneerd water	<u>q.s.</u>
	100,00

- 15 6. Di-kokosdimethylammoniumchloride, verkocht door Sherex Industries (bevat 75% actieve component, 14% isopropanol en 11% water).

De vloeibare wasmiddelsamenstelling wordt op dezelfde wijze gemaakt als beschreven in de voorbeelden V - VIII maar met inbegrip van de weefselverzachter en onder weglating van het anionogene was-
 20 middel. Het produkt wordt onderzocht door het gedurende een week op te slaan bij 43,3°C, waarna wordt waargenomen dat het een heldere lichtblauwe vloeistof is in een stabiele enkele fase, in wezen dezelfde als bij de bereiding. De protease-activiteit is 70% van de waarde bij de
 25 bereiding van het vloeibare wasmiddel terwijl de amylase-activiteit 85% van zijn aanvankelijke waarde is.

Kort nadat het vloeibare wasmiddel is gemaakt wordt het toegepast voor het wassen van een proeflading van schone weefsels, met inbegrip van enige polyestermaterialen alsmede andere materialen van
 30 65% polyester en 35% katoen. De wasconcentratie en de andere omstandigheden voor het wassen zijn dezelfde als in voorbeeld V; de resultaten zijn in wezen dezelfde met uitzondering van de volgens dit voorbeeld verkregen verbeterde weefselverzachting. Tevens bleek dat wanneer
 35 2% of 3% triëthanolamine of TEA-zout in het vloeibare wasmiddel met de bovenstaande formule aanwezig is, ter vervanging van een deel van het water daarvan, het wasmiddel na 2 weken opslag bij 43,3°C in lagen

8401065

bleek te zijn gescheiden. Deze schifting vindt tevens plaats wanneer het triëthanolamine afwezig is en 5% natriumsulfaat in de samenstelling aanwezig is. Wanneer het triëthanolamine aanwezig is gaat ook de vuilverwijdering bevorderende werking van het vloeibare wasmiddel significant achteruit. Opslag bij kamertemperatuur leidt tevens tot een dergelijke verlaging van de vuilverwijdering bevorderende activiteit van samenstellingen die de aangegeven hoeveelheden triëthanolamine en/of natriumsulfaat bevatten, vergeleken met de experimentele formule. Wanneer de hoeveelheid van het de vuilverwijdering bevorderende polymer meer wordt verminderd tot 0,8% of verhoogd tot 2%, worden dezelfde typen resultaten als boven aangegeven verkregen.

Proeven met het vloeibare wasmiddel, wat betreft weefselverzachting en enzymatisch reinigingsvermogen zijn bevredigend, hetgeen aangeeft dat het quaternaire ammoniumhalogenide en de proteolytische en amylolytische enzymen in het stabiele vloeibare wasmiddel functioneel effectief zijn. Dit is het geval ondanks het feit, dat enzymen en quaternaire ammoniumhalogeniden dikwijls in vloeibare wasmiddelsystemen instabiel zijn, in het bijzonder bij verhoogde temperaturen. Bij vervanging van propyleenglycol door hogere glycolen, zoals die met 8 t/m 12 koolstofatomen, zal een scheiding van het produkt in twee fasen optreden. In de bepaalde formule zal tevens bij volledige vervanging van propyleenglycol door hexyleenglycol een fasenscheiding ontstaan hoewel hexyleenglycol en amyleenglycol als bruikbare glycolcomponenten van het onderhavige type vloeibaar wasmiddel worden beschouwd indien zij in kleine hoeveelheden worden toegepast en tezamen met lagere glycolen, zoals propyleenglycol. Wordt eveneens het di-kokosdimethylammoniumchloride vervangen door di-gehydrogeneerde talkdimethylammoniumchloride dan zal het vloeibare wasmiddel zich tevens scheiden in twee fasen, in het bijzonder in aanwezigheid van het hexyleenglycol (ter vervanging van propyleenglycol). Er wordt echter opnieuw op gewezen dat in bepaalde gevallen het di-gehydrogeneerde talkdimethylammoniumchloride in een stabiel produkt kan worden toegepast door de toegevoegde hoeveelheid daarvan te verlagen en deze te mengen met di-kokosdimethylammoniumchloride of andere di-hogere alkyl-di-lagere alkyl-quaternaire ammoniumhalogeniden waarin de hogere alkylgroepen 12 - 14

8401065

koolstofatomen en de lage alkylgroepen 1 of 2 koolstofatomen bevatten. Als een alternatief kan een meer hydrofiel quaternair ammoniumhalogenide, zoals di-talkdimethylammoniumchloride, dat een grotere mate van onverzadigdheid bezit en aldus meer tolerant is ten opzichte van elektrolyten, met succes worden toegepast.

Voorbeeld X

Wanneer in de eerste formule van voorbeeld IX niet-ionogeen wasmiddel wordt vervangen door Neodol 23-6,5, 0,01% polair briljantblauw als kleurstof wordt toegepast in plaats van 0,0025% en een stilbeenfluorescerende tintverbeteraar aanwezig is, b.v. Tinopal RBS-200, Tinopal 5BM of Tinopal 4226 (alle verkocht door CIBA-Geigy), of Phorwite RKH of Phorwite BBP (verkocht door Mobay Chemical Co.) en een hoeveelheid van 0,1%, ontstaat een stabiel en effectief produkt dat op dezelfde wijze functioneert als dat van voorbeeld IX maar een groterwitmakend vermogen heeft door de aanwezigheid van de tintverbeteraar, die in het produkt stabiel is. Het produkt van dit voorbeeld heeft tevens een aantrekkelijk helder uiterlijk en is bij opslag stabiel.

Voorbeeld XI

De gehalten van de experimentele samenstellingen van de voorbeelden IX en X werden gevarieerd in een mate van $\pm 10\%$ en $\pm 25\%$, waarbij de hoeveelheden van de verschillende materialen binnen de in deze aanvraag genoemde gebieden worden gehouden. In dergelijke samenstellingen wordt in plaats van het QCJ vuilverwijderende polymeer (waterige oplossing) 1% QCF (Alkaryl Chemicals CAS 9016-88-0) en 5,7% water toegepast, waarbij het QCF eerst in het water wordt opgelost. Tevens kunnen andere enzymen, stabilisatoren, weefselverzachters, glycolen, alcoholen en kleurstoffen, zoals hierin beschreven, binnen de aangegeven grenzen worden toegepast. De verkregen wasmiddelen zijn helder, stabiel en niet-schiftend en bezitten goede vuilverwijdering bevorderende, verzachtende, reinigende en tintverbeterende eigenschappen, zoals die beschreven in voorbeelden IX en X. Dit is eveneens het geval wanneer men de fluorescerende kleurstof, het kleurmiddel en het parfum uit de samenstellingen van dit voorbeeld weglaat. Wanneer triëthanolamine of een ioniseerbaar zout in dergelijke samenstellingen buiten de aangegeven

8401065

grenzen aanwezig zijn wordt het produkt eveneens minder stabiel en minder effectief in het bevorderen van de vuilverwijdering gedurende het wassen, terwijl wanneer het natriumformiaat en glycol worden weggelaten, het effect van het enzym na slechts enkele dagen opslag bij 5 de verhoogde proeftemperatuur verloren gaat.

In andere variaties in dit voorbeeld is het niet-ionogene wasmiddel een mengsel van gelijke delen van Neodol 23-6,5 en Neodol 25-7, waarbij dezelfde totale hoeveelheid wordt toegepast. De resultaten zoals die eerder vermeld in de voorbeelden IX en X zijn bij zowel proef- 10 wasmachines als huishoud- en commerciële wasmachines, van zowel het bovenlader- als zijladertype bereikbaar. Dit geldt tevens wanneer de pH-instellingen met kaliumhydroxyde worden uitgevoerd en wanneer dergelijke instellingen, uitgevoerd met natriumhydroxyde of kaliumhydroxyde, zijn gericht op een pH-waarde van 6,6, 7,4, 7,9 en 8,6.

15 Uit de voorbeelden IX - XI en de voorafgaande voorbeelden, alsmede uit de beschrijving blijkt, dat de onderhavige uitvinding een stabiel en aantrekkelijk vloeibaar wasmiddel levert ongeacht het feit dat dit verschillende componenten bevat, waarvan men had kunnen verwachten, dat zij de stabiliteit van het eindprodukt nadelig zouden be- 20 invloeden. Toch wordt verrassenderwijze een stabiel produkt verkregen dat de gewenste vuilverwijdering bevorderende, weefselverzachtende, vuil ontledende en wasmiddeleigenschappen bezit. Sommige van de componenten van de samenstelling van de uitvinding hebben een dubbel effect. Het propyleenglycol kan b.v. de lipofiele materialen in de samenstel- 25 ling oplosbaar maken en tegelijkertijd de stabilisatie van de enzymen bevorderen. Het natriumformiaat dat een stabilisator voor de enzymen is, geeft geen destabilisatie van het vuilverwijderende middel, zoals men zou verwachten. Hoewel sommige quaternaire ammoniumhalogeniden en sommige glycolen vloeibare wasmiddelsamenstellingen, zoals die volgens 30 de uitvinding kunnen destabiliseren, is dit niet het geval met de onderhavige materialen. Dit is verrassend, omdat hydrofobe quaternaire ammoniumhalogeniden, die normaal door elektrolyten uit een oplossing worden uitgevlokt, in de vloeibare wasmiddelsamenstellingen van de uitvinding stabiel zijn. Het blijkt aldus, dat de onderhavige samen- 35 stellingen een onvoorspelbare vooruitgang in de techniek van het maken van stabiele vloeibare wasmiddelsamenstellingen betekenen.

8401065

C o n c l u s i e s :

=====

1. Vloeibaar wasmiddel met vuilverwijdering bevorderende eigenschappen omvattende een wasactieve hoeveelheid van een niet-ionogeen wasmiddel of een mengsel van niet-ionogene en anionogene wasmiddelen, een vuilverwijdering bevorderende hoeveelheid van een de vuilverwijdering bevorderend polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat en een waterig medium, waarin de pH in het gebied van 6 - 9 is en waarin niet meer dan 2% van een wateroplosbaar ioniseerbaar zout dat geen anionogeen oppervlakteactief wateroplosbaar zout is, aanwezig is.
2. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de hoeveelheid van het niet-ionogene wasmiddel of een mengsel van niet-ionogene en anionogene wasmiddelen in het gebied van 25 - 50% ligt, de hoeveelheid van het de vuilverwijdering bevorderende polymeer binnen het gebied van 0,5 - 10% is, en het de vuilverwijdering bevorderende polymeer een polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat met een molecuulgewicht in het gebied van ongeveer 15.000 - 50.000 is, waarbij het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht heeft in het gebied van ongeveer 1000 - 10.000, terwijl de molaire verhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaateenheden in het gebied van 2 : 1 tot 6 : 1 ligt.
3. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 2, omvattende 20 - 40% van een niet-ionogeen wasmiddel, dat een condensatieproduct van een hogere vetalcohol met 10 - 20 koolstofatomen en 3 - 20 mol ethyleenoxyde per mol van de hogere vetalcohol is, 3 - 15% van een anionogeen wasmiddel gekozen uit de groep bestaande uit lineair natrium-hoger alkylbenzeensulfonaat waarbij de hogere alkylgroep 10 - 18 koolstofatomen bevat, en natrium-hogere vetalcoholpolyethoxylaatsulfaat waarbij de hogere vetalcohol 10 - 20 koolstofatomen bevat en het polyethoxy uit 3 - 20 ethoxygroepen bestaat, alsmede 3-15% van een lagere alkanol met 1 - 3 koolstofatomen.
4. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat

8401065

het niet-ionogene wasmiddel een condensatieprodukt van een hogere vetalcohol met 12 - 15 koolstofatomen en 6 - 11 mol ethyleenoxyde per mol van de hogere vetalcohol is, het anionogene wasmiddel lineair natriumhoger alkylbenzeensulfonaat is, waarin de hoge alkylgroep 12 - 13 koolstofatomen bevat, het de vuilverwijdering bevorderende polymeer een molecuulgewicht heeft in het gebied van 19.000 - 25.000, het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht heeft in het gebied van 3.000 - 4.000, de molaire verhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaateenheden van het polymeer in het gebied van 3 : 1 tot 4 : 1 ligt, en de molaire verhouding van ethyleenoxyde tot de ftaalzuureenheid daarin van 20 : 1 tot 30 : 1 is, de lage alcohol ethanol is, het gehalte aan wateroplosbaar ioniseerbaar zout anders dan het anionogene oppervlakteactieve wateroplosbare zout lager is dan 0,5%, het vloeibare wasmiddel minder dan 0,2% triëthanolamine bevat en de hoeveelheden van het niet-ionogene wasmiddel, het anionogene wasmiddel, het de vuilverwijdering bevorderende polymeer, de alcohol en het water binnen resp. de gebieden 25 - 35%, 5 - 10%, 1 - 6%, 5 - 12% en 30 - 60% liggen.

5. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 4, in wezen bestaande uit ongeveer 32% niet-ionogeen wasmiddel dat een condensatieprodukt van een hogere vetalcohol met 12 - 15 koolstofatomen en ongeveer 7 mol ethyleenoxyde per mol van de hogere vetalcohol is, ongeveer 7% natriumdodecylbenzeensulfonaat, ongeveer 2% van het de vuilverwijdering bevorderende polymeer met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 22.000, waarin het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht heeft van ongeveer 3.400, de molaire verhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaateenheden van het polymeer ongeveer 3 : 1 is, en de molaire verhouding van ethyleenoxyde tot de ftaalzuureenheid daarin ongeveer 22 : 1 is, ongeveer 0,2% van een fluorescerende tintverbeteraar, ongeveer 8% ethanol en ongeveer 51% water, waarbij de pH ongeveer 7,8 is, welk vloeibaar wasmiddel geen triëthanolamine bevat en waarbij het gehalte aan een wateroplosbaar ioniseerbaar zout anders dan een anionogeen oppervlakteactief wateroplosbaar zout dat aanwezig kan zijn, minder is dan 0,3%.

6. Werkwijze voor het bereiden van een de vuilverwijdering bevoor-

8401065

rend vloeibaar wasmiddel omvattende het tezamen mengen van een was-actieve hoeveelheid van een niet-ionogeen wasmiddel of een mengsel van niet-ionogene en anionogene wasmiddelen en een de vuilverwijdering bevorderende hoeveelheid van een de vuilverwijdering bevorderend poly-
meer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat in een
5 waterig medium en het met een dergelijk mengsel vermengen van een wa-
terig neutralisatiemiddel om een pH van het wasmiddel in het gebied
van 6,1 - 7,9 in te stellen, welk wasmiddel na een dergelijke neutra-
lisatie niet meer dan 1% wateroplosbaar ioniseerbaar zout anders dan
10 een anionogeen oppervlakactief wateroplosbaar zout bevat.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het vloeibaare wasmiddel omvat 25 - 35% van een niet-ionogeen wasmiddel dat een condensatieprodukt van een hogere vetalcohol met 12 - 15 koolstofatomen en 6 - 12 mol ethyleenoxyde per mol van de hogere vetalcohol is, 5 -
15 10% van een anionogeen wasmiddel dat een lineair natrium-hoger alkyl-
benzeensulfonaat is, waarbij de hogere alkylgroep 12 - 13 koolstofatomen bevat, 1 - 6% van een de vuilverwijdering bevorderend polymeer met een molecuulgewicht in het gebied van 19.000 tot 25.000 en waarin het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht
20 heeft in het gebied van 3.000 tot 4.000, de molaire verhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaateenheden van het polymeer in het gebied van 3 : 1 tot 4 : 1 ligt, en de mol-verhouding van ethyleenoxyde tot de ftaalzuureenheid daarvan 20 : 1 tot 30 : 1 is, 5 - 12% ethanol, 0,1 - 0,5% van een fluorescerende tintverbeteraar en
25 30 - 60% water, waarbij het gehalte aan het wateroplosbare ioniseerbare zout anders dan een anionogeen oppervlakactief wateroplosbaar zout lager is dan 0,5% en het gehalte van triëthanolamine lager is dan 0,2%, waarbij de neutralisatie wordt uitgevoerd met een waterige oplossing van natriumhydroxyde.

30 8. Stabiel de vuilverwijdering bevorderend enzym bevattend vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 1, omvattende een wasactieve hoeveelheid van een niet-ionogeen wasmiddel, een het wasmiddel aanvullende en een de directheid van de fluorescerende tintverbeteraar vermeerderende hoeveelheid van een hoger vetalcoholpolyethoxylaatsulfaatwasmiddel,
35 een de vuilverwijdering bevorderende hoeveelheid van een de vuilverwij-

dering bevorderend polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat, een hoeveelheid enzym voldoende om eiwitachtige en/of zetmeelachtige verontreinigingen op weefsels gedurende het wassen daarvan met een waterige wasoplossing van het vloeibare wasmiddel enzymatisch te hydrolyseren, een stabiliserende hoeveelheid van een stabilisator voor het enzym (of de enzymen) alsmede een waterig medium, waarin de pH in het gebied van ongeveer 6 - 9 ligt, en waarin niet meer dan 2% wateroplosbaar ioniseerbaar materiaal anders dan het hogere vetalcoholpolyethoxylaatsulfaatwasmiddel aanwezig is.

9. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de hoeveelheid van het niet-ionogene wasmiddel in het gebied van 25 - 40% ligt, het hogere vetalcoholpolyethoxylaatsulfaat een natriumzout is waarvan 1 - 8% aanwezig is, het de vuilverwijdering bevorderende polymeer een polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat met een molecuulgewicht in het gebied van ongeveer 15.000 tot 50.000 is, waarbij het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht heeft in het gebied van ongeveer 1000 tot 10.000, en de mol-verhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaateenheden in het gebied van 2 : 1 tot 6 : 1 ligt, waarvan 0,5 - 5% aanwezig is, welk enzym een proteolytisch enzym omvat waarvan 0,005 - 0,1% aanwezig is, alsmede 0,2 - 2% stabilisator voor het enzym aanwezig is.

10. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 9 omvattende 28 - 36% van een niet-ionogeen wasmiddel, dat een condensatieprodukt van een hogere vetalcohol met 10 - 20 koolstofatomen en 3 - 20 mol ethyleenoxyde per mol van de hogere vetalcohol is, 2 - 7% natrium-hoger vetalcoholpolyethoxylaatsulfaat waarbij de hogere vetalcohol 10 - 20 koolstofatomen bevat en het polyethoxylaatsulfaat 1 - 20 ethoxygroepen per mol bevat, 0,02 - 2% fluorescerende tintverbeteraars, 0,01 - 0,1% proteolytisch enzym, 0,005 - 0,05% amylolytisch enzym, 0,5 - 1,5% van een stabilisator voor het enzym en 3 - 12% van een lagere alkanol.

11. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het niet-ionogene wasmiddel een condensatieprodukt is van een hogere vetalcohol met 12 - 15 koolstofatomen en 6 - 11 mol ethyleenoxyde per mol van de hogere vetalcohol, het hogere vetalcohol polyethoxylaatsulfaat

8401065

de verbinding is waarin de alcohol 10 - 15 koolstofatomen bevat en waarin 1 - 5 ethoxygroepen per mol aanwezig zijn, de fluorescerende tintverbeteraar een stilbeenverbeteraar is, het de vuilverwijdering bevorderende polymeer een molecuulgewicht heeft in het gebied van 19.000 - 25.000, het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht heeft in het gebied van 3000 - 4000, de mol-verhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaateenheden van het polymeer in het gebied van 3 : 1 tot 4 : 1 ligt en de mol-verhouding van ethyleenoxyde tot de daarin aanwezige ftaalzuureenheid 20 : 1 tot 30 : 1 is, de enzymstabilisator natriumformiaat is, de lage alkamyl ethanol is, en de hoeveelheden van het niet-ionogene wasmiddel, het hogere vetalcoholpolyethoxylaatsulfaat, de fluorescerende tintverbeteraar, het de vuilverwijdering bevorderende polymeer, het proteolytische enzym, het amylolytische enzym, natriumformiaat, ethanol en water resp. binnen de gebieden 30 - 34%, 2 - 6%, 0,1 - 1%, 0,8 - 3%, 0,02 - 0,05%, 0,01 - 0,03%, 0,7 - 1,3%, 4 - 9% en 46 - 62% liggen.

12. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 11, dat helder is en in wezen bestaat uit ongeveer 32% van een niet-ionogeen wasmiddel dat een condensatieprodukt is van een hogere vetalcohol met 12 - 15 koolstofatomen en ongeveer 7 mol ethyleenoxyde per mol hogere vetalcohol, ongeveer 5% natrium- hoger vetalcoholpolyethoxylaatsulfaat waarin de hogere vetalcohol 12 - 15 koolstofatomen bevat en het ethoxylaatsulfaat ongeveer 3 mol ethyleenoxyde per mol van de hogere vetalcohol is, ongeveer 0,3% stilbeenfluorescerende tintverbeteraar, ongeveer 2% van het de vuilverwijdering bevorderende polymeer met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 22.000, waarin het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht heeft van ongeveer 3400, de mol-verhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaateenheden van het polymeer ongeveer 3 : 1 is, en de mol-verhouding van ethyleenoxyde tot de ftaalzuureenheid daarin ongeveer 22 : 1 is, ongeveer 0,03% van een proteolytisch enzym, ongeveer 0,02% van een amylolytisch enzym, ongeveer 1% natriumformiaat, ongeveer 5,5% ethanol, ongeveer 0,4% parfum en ongeveer 54% gedeïoniseerd water.

13. Stabiel weefselverzachtend, de vuilverwijdering bevorderend enzym bevattend vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 1, omvattende een

wasactieve hoeveelheid van een niet-ionogeen wasmiddel, een de vuilverwijdering bevorderende hoeveelheid van een de vuilverwijdering bevorderend polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat, een weefselverzachtende hoeveelheid van een quaternaire ammoniumhalogenideweefselverzachter, een hoeveelheid enzym, voldoende om eiwitachtige en/of zetmeelachtige verontreinigingen op weefsels gedurende het wassen daarvan met een waterige wasoplossing van het vloeibare wasmiddel enzymatisch te hydrolyseren, een stabiliserende hoeveelheid van een stabilisator voor het enzym (de enzymen) alsmede een waterig medium, waarin de pH in het gebied van ongeveer 6 - 9 is, en waarin niet meer dan 2% van een wateroplosbaar ioniseerbaar materiaal aanwezig is.

14. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de hoeveelheid van het niet-ionogene wasmiddel in het gebied van 10 - 35% ligt, het de vuilverwijdering bevorderende polymeer een polymeer van polyethyleentereftalaat en polyoxyethyleentereftalaat is met een molecuulgewicht in het gebied van ongeveer 15.000 - 50.000, waarin het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht in het gebied van ongeveer 1000 tot 10.000 heeft, en de molverhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaateenheden in het gebied van 2 : 1 tot 6 : 1 ligt, waarvan er 0,5 - 5% aanwezig is, het quaternaire ammoniumhalogenide een di-hogere alkyl-dimethylammoniumhalogenide is, waarvan 1 - 10% aanwezig is, het enzym een proteolytisch enzym omvat, waarvan 0,005 - 0,1% aanwezig is, en 0,2 - 2% van de stabilisator voor het enzym aanwezig is.

15. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat dit omvat 15 - 30% niet-ionogeen wasmiddel, dat een condensatieproduct is van een hogere vetalcohol met 10 - 20 koolstofatomen en 3 - 20 mol ethyleenoxyde per mol hogere vetalcohol, 3 - 8% quaternair ammoniumhalogenide, dat een chloride is en waarbij de hogere alkylgroepen 12 - 18 koolstofatomen bevatten, 0,005 - 0,05% proteolytisch enzym, 0,005 - 0,05% amylolytisch enzym, 0,5 - 1,5% van een stabilisator voor de enzymen en 1 - 10% van een lagere alkanol.

16. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat het niet-ionogene wasmiddel een condensatieproduct van een hogere vetalcohol met 12 - 15 koolstofatomen en 6 - 11 mol ethyleenoxyde per

8401065

mol van de hogere vetalcohol is, het vuil losmakende polymeer een molecuulgewicht in het gebied van 19.000 - 25.000 heeft, het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht in het gebied van 3000 - 4000 heeft, de mol-verhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaateenheden van het polymeer in het gebied van 3 : 1 tot 4 : 1 ligt, en de mol-verhouding van ethyleenoxyde tot de ftaalzuureenheid daarin 20 : 1 tot 30 : 1 is, het quaternaire ammoniumhalogenide di-kokosdimethylammoniumchloride is, de enzymstabilisator natriumformiaat is, de lagere alkand ethanol is, 2 - 8% propyleenglycol aanwezig is en de hoeveelheden van het niet-ionogene wasmiddel het de vuilverwijdering bevorderende polymeer, de weefselverzachter, het proteolytische enzym, het amylolytische enzym, natriumformiaat, ethanol, propyleenglycol en water binnen resp. de volgende gebieden liggen: 20 - 25%, 0,8 - 1,5%, 3 - 6%, 0,015 - 0,03%, 0,01 - 0,025%, 0,7 - 1,3%, 1,5 - 3%, 3 - 8% en 50 - 70%.

17. Vloeibaar wasmiddel volgens conclusie 16 dat helder is en in wezen bestaat uit ongeveer 22% van een niet-ionogeen wasmiddel dat het condensatieproduct is van een hogere vetalcohol met 12 - 15 koolstofatomen en ongeveer 7 mol ethyleenoxyde per mol van de hogere vetalcohol, ongeveer 1% van een het vuil losmakend bevorderende polymeer met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 22.000, waarin het polyoxyethyleen van het polyoxyethyleentereftalaat een molecuulgewicht van 3400 heeft, de mol-verhouding van ethyleentereftalaat tot polyoxyethyleentereftalaat-eenheden van het polymeer van ongeveer 3 : 1 is, en de mol-verhouding van ethyleenoxyde tot de ftaalzuureenheid daarin ongeveer 22 : 1 is, ongeveer 4,5% van di-kokosdimethylammoniumchloride, ongeveer 0,023% van een proteolytisch enzym, ongeveer 0,015% van een amylolytisch enzym, ongeveer 1% natriumformiaat, ongeveer 2% ethanol, ongeveer 6% propyleenglycol, ongeveer 0,4% parfum en ongeveer 63% gedeïoniseerd water.

8401065