

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163364 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0356/86
(22) Indleveringsdag: 23 jan 1986
(41) Alm. tilgængelig: 24 jul 1986
(44) Fremlagt: 24 feb 1992
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 23 jan 1985 US 693705

(51) Int.Cl.5⁷ C 11 D 3/37

(71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; 300 Park Avenue; New York; New York 10022, US
(72) Opfinder: Loretta Kathleen *Ciallella; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Smudsløsnende vaskemiddel samt en fremgangsmåde under anvendelse deraf**

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 1634/84

(57) Sammen drag

0356-86

Smudsløsnelsesfremmende polyethylenterephthalat - polyoxyethylen-
terephthalatpolymerer, der har vist sig at tabe smudsløsnelses-
fremmende egenskaber ved lagring i kontakt med alkaliske materia-
ler, såsom buildersalte til syntetiske, organiske detergenter,
stabiliseres ved at smelte dem sammen med et vandopløseligt
polyacrylat og derefter omdanne smelten til faste partikler,
der indeholder PET- POET-polymeren og polyacrylatet i intim
kontakt. Den stabiliserede PET- POET-polymer kan derpå sættes
til et syntetisk, organisk vaskemiddel, meget foretrukket et
vaskemiddel, der er baseret på ikke-ionisk detergent, hvor en
builder eller buildere derfor kan være polyphosphat, ikke-
phosphat eller en blanding. Efter ældning ved normal eller
forhøjet temperatur er de resulterende vaskemidler bedre i
smudsløsnelsesvirkning end kontrolvaskemidler, der indeholder
ustabiliseret PET- POET-polymer, og er bedre end kontrolvaske-
midler, hvori PET- POET-polymeren inkorporeres i en sæbeblan-
derblanding (til spraytørring) eller sprøjtes på overfladen af
vaskemiddelpartikler.

Den foreliggende opfindelse angår smudsløsnelsesfremmende vaskemidler omfattende en rensende andel ikke-ionisk detergent, en builderandel af en alkalisk builder for en sådan ikke-ionisk detergent, en smudsløsnelsesfremmende andel smudsløsnelsesfremmende polymer af polyethylenterephthalat (PET) og polyoxyethylenterephthalat (POET), og en stabilisator, der stabiliserer PET- POET-polymeren mod forringelse og tab af smudsløsnelsesegenskaber ved lagring i kontakt med alkaliske materialer samt en fremgangsmåde til vask af vasketøj og bringelse af smudsløsnelsesfremmende egenskaber dertil.

Vaskemidlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at stabilisatoren er et vandopløseligt polyacrylat (PA) og at PET- POET- og PA-polymererne er i intim kontakt i faste partikler og vaskemidlets andre komponenter er i partikelform. Opfindelsen angår således nærmere bestemt builderholdige, ikke-ioniske vaskemidler, der indeholder sådan stabiliseret PET- POET-polymer, idet stabiliseringen heraf udføres ved at smelte PET- POET-polymeren ved forhøjet temperatur sammen med et polyacrylat, således at PET- POET-polymeren og polyacrylatet danner en homogen smelte, og omdanne en sådan smelte til partikelform, hvori PET- POET-polymeren og polyacrylatet forbliver i intim kontakt. De således fremstillede stabiliserede PET- POET-polymerer er fremragende stabile, som vist ved fremragende smudsløsnelsesfremmende egenskaber ved lagring selv ved forhøjede temperaturer og i kontakt med alkaliske materialer, såsom alkaliske buildere for vaskemidler, når sådanne polymerer inkorporeres i disse midler. Det har vist sig, at en sådan stabilitet også er bedre end stabiliteten af PET- POET-polymerer, der er coated med polyacrylat eller intimt blandet med polyacrylat i findelte former. Når de stabiliserede, partikelformede, smudsløsnelsesfremmende polymerer inkorporeres i vaskemidler, der er baseret på ikke-ioniske detergenter, forbedres sådanne midlers smuds- og pletfjernelsesegenskaber i sammenligning med midler med samme formuleringer, hvori PET- POET-polymeren og polyacrylatet er til stede som blandede, individuelle pulvere.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 7's kendetegnende del angivne.

PET- POET-polymerer er blevet beskrevet i patentlitteraturen som anvendelige til at fremme smudsløsnelse fra vasketøj, der i forvejen var blevet behandlet med en sådan polymer ved at vaske med et vaskemiddel indeholdende den. Der kendes fra DK 1634/84 smudsløsnende vaskemidler indeholdende ikke-ioniske tensider, buildere og smudsfrigørende polymerer. I både US-
10 patentskrift nr. 3.962.152 og GB-patentskrift nr. 1.088.984 beskrives smudsløsnende virkninger. Det har vist sig, at sådanne polymere materialer kan blive destabiliseret af anioniske detergenter og/eller alkaliske forbindelser. Når der derfor fremstilles vaskemidler, der indeholder PET- POET-polymerer, har sådanne polymerer en tendens til at tabe deres smudsløsnelsesfremmende egenskaber ved lagring, såfremt vaskemid-
15 lerne indeholder alkaliske buildersalte såsom natriumcarbonat eller andre alkaliske materialer, idet de mest signifikante tab i sådan aktivitet er i de midler, der er mere stærkt alkaliske, og som lagres ved mere forhøjede temperaturer i længere tidsperioder. Derfor er der blevet gjort forsøg på at stabilisere de smudsløsnelsesfremmende polymerer, således at deres ønskelige egenskaber ikke vil blive tabt, når de inkorporeres i builderholdige vaskemidler.

25

Det har nu vist sig, at når en PET- POET-polymer smeltes og blandes med et vandopløseligt polyacrylat, såsom natriumpolyacrylat, fortrinsvis med en molekylvægt i intervallet fra ca. 1.000 til 5.000, f.eks. ca. 2.000, i et forhold i intervallet
30 fra ca. 2:8 til 8:1 (PET- POET-polymer til polyacrylat) og smelten omdannes til partikelformet, fast form, idet de nævnte polymerer stadig er i intim kontakt i en sådan form, bibeholdes PET- POET-polymerens smudsløsnelsesegenskaber på trods af lagring af de beskrevne partikler i kontakt med partikelformede alkaliske materialer, såsom buildersalte til syntetiske,
35 organiske detergenter, der ofte er til stede i builderholdige, partikelformede vaskemidler. Denne opdagelse var overraskende,

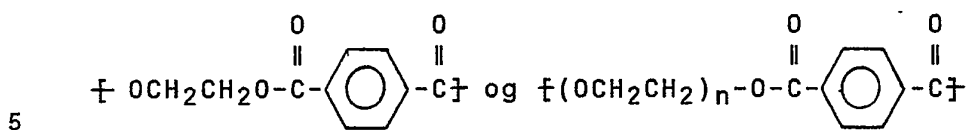
især fordi forskellige andre polymere materialer er utilfredsstillende til at stabilisere PET- POET-polymererne. Coating af pulveriseret PET- POET-polymer med en opløsning af natriumpolyacrylat, efterfulgt af tørring af en sådan coating, resulterer heller ikke i den samme ønskelige stabilisering, og det gør sammenblanding af findelte pulvere af sådanne polymerer heller ikke. For at opnå de foreliggende resultater, er det nødvendigt først at sammensmelte polymererne. Et sådant krav er overraskende, fordi man ville forvente, at der ville være en vekselvirkning mellem polymererne ved forhøjet temperatur eller at den forhøjede temperatur ville have bidraget til destabiliseringen af den smudsløsnelsesfremmende polymer. En yderligere ønskelig virkning, der er blevet bemærket, er forbedringen i rensning af tilsmudsede og plettede materialer af forskellige typer under vask med builderholdige, ikke-ioniske vaskemidler ifølge denne opfindelse, der indeholder den partikelformede stabiliserede, smudsløsnelsesfremmende polymer. En sådan vask giver mærkbart renere stoffer i sammenligning med vask med vaskemidler, der indeholder PET- POET-polymerer og natriumpolyacrylat i pulveriseret form. Dette resultat er også overraskende, fordi vaskevirkningerne ikke står i relation til fremme af smudsløsning, og de tilsmudsede stoffer var ikke i forvejen behandlet med det smudsløsnelsesfremmende middel.

25

PET- POET-polymerens molekylvægt vil sædvanligvis ligge i intervallet fra ca. 15.000 til 50.000, og er fortrinsvis ca. 19.000 til 43.000, mere fortrukket ca. 19.000 til 25.000, f.eks. ca. 22.000. Sådanne molekylvægte er vægtmæssige middelmolekylvægte til forskel fra talmæssige middelmolekylvægte, som, når det drejer sig om de foreliggende polymerer, ofte er lavere. I de anvendte polymerer vil polyoxyethylenen have en molekylvægt i intervallet fra ca. 1.000 til 10.000, fortrinsvis ca. 2.500 til 5.000, mere foretrukket 3.000 til 4.000, f.eks. 3.400. I sådanne polymerer vil det molære forhold mellem polyethylenterephthalatenheder og polyoxyethylenterephtha-

35

latheder (betragt



10 som sådanne enheder) ligge i intervallet fra 2:1 til 6:1, meget foretrukket 5:2 til 5:1 og endnu mere foretrukket 3:1 til 4:1, f.eks. ca. 3:1. Forholdet mellem ethylenoxid og phthalid i polymeren vil være mindst 10:1, og vil ofte være 20:1 eller mere, og ligger fortrinsvis i intervallet fra 20:1 til 30:1 og er mere foretrukket ca. 22:1. Det ses således, at polymeren kan anses for i alt væsentligt at være en modificeret ethylenoxidpolymer, idet phthalid delen kun er en mindre komponent deraf, hvad enten den beregnes på en molær basis eller på vægtbasis. Det anses for overraskende, at polymeren med en sådan lille andel ethylenterephthalat eller polyethylenterephthalat i polymeren ligner polymeren af polyesterfibersubstratet tilstrækkeligt til (eller andre polymerer, hvortil den er forbundet, såsom polyamider), at den bliver tilbageholdt derpå under vaske-, skylnings- og tørringsoperationerne.

25 Skønt den beskrevne PET- POET-polymer er den, der normalt anvendes i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse, og som er meget foretrukket på grund af dens ønskede funktioner, kan andre PET- POET-polymerer, såsom de, der er beskrevet i det førnævnte amerikanske og britiske patentskrift, også anvendes og kunne blive forbedret (stabiliseret) ved fremgangsmåden ifølge denne opfindelse. Sådanne materialers smudsloøsningsfremmende egenskaber er imidlertid muligvis ikke så gode som egenskaberne hos de foretrukne polymerer.

35 Det anvendte polyacrylat er et lavmolekylært polyacrylat, hvis molekylvægt sædvanligvis ligger i intervallet fra ca. 1.000 til 5.000 og fortrinsvis ligger i intervallet fra 1.000 til 3.000 og mest foretrukket ligger mellem 1.000 og 2.000, f.eks. ca. 2.000. Middelmolekylvægten vil sædvanligvis ligge i inter-

vallet fra 1.200 til 2.500, såsom 1.300 til 1.700. Skønt andre vandopløselige polyacrylater til tider kan erstatte en del af det beskrevne natriumpolyacrylat, herunder nogle andre alkali-metalpolyacrylater, f.eks. kaliumpolyacrylat, foretrækkes det at sådanne erstatninger, når de tillades, begrænses til en mindre andel af materialet, og det anvendte polyacrylat vil fortrinsvis være et usubstitueret natriumpolyacrylat. Sådanne materialer er tilgængelige fra Alco Chemical Corporation under navnet "Alcosperse". Natriumpolyacrylaterne er tilgængelige som klare, ravfarvede væsker eller pulvere, der er fuldstændigt opløselige i vand, idet opløsningerne deraf har et faststofindhold på ca. 25 til 40%, f.eks. 30% og idet pH-værdien for en sådan opløsning eller for en 30% vandig opløsning af et pulver ligger i intervallet fra 7,5 til 9,5. Blandt disse produkter er de foretrukne dem, der for tiden sælges som "Alcosperse" 104, 107, 107D, 109 og 149, hvoraf "Alcosperse" 107D, et 100% fast pulver, er stærkt foretrukket, skønt "Alcosperse" 107, en 30% vandig opløsning, kan anvendes i stedet for med en lille forskel i resultater (forudsat at den først tørres). De er begge natriumpolyacrylater, idet væsken (107) har en pH-værdi i intervallet fra 8,5 til 9,5 og pulverets (107D) pH-værdi ligger i intervallet fra 7,0 til 8,0 ved en 30% koncentration i vand. Pulveret er fortrinsvis vandfrit, men kan indeholde en mindre andel vand, normalt mindre end 10%, der i stort omfang fjernes under smelteoperationen.

Til udførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen og til fremstilling af den stabiliserede smudsløsnelsesfremmende polymer deri, smeltes PET- POET-polymeren, ved at følge en normal fremgangsmåde, ved at temperaturen forøges til en temperatur over polymerens smeltepunkt, og fortrinsvis til en temperatur i intervallet fra 70 til 150°C for at gøre den flydende, og der sættes pulveriseret, fast natriumpolyacrylat til den, som beskrevet. Når der er blevet opnået en ensartet smelte, kan den blive afkølet, og den størknede masse kan blive reduceret i størrelse på enhver hensigtsmæssig måde. Der vil fortrinsvis blive anvendt kryogene formalings- eller flagedan-

nelsesoperationer, således at produktet vil være et findelt pulver eller flager, der vil være let blandbare med andre komponenter af et builderholdigt vaskemiddel, og ikke vil segregere uheldigt fra et sådant middel. Kryogen størrelsesreduktion, der ofte foretages ved en temperatur under 0°C og til tider under -50°C, kan udføres ved at formale eller på anden måde reducere størrelsen i nærværelse af flydende nitrogen eller andet kryogent materiale. Alternativt kan der anvendes et hensigtsmæssigt formalingsapparat, såsom en hammermølle, en burmølle (eng: cage mill) eller en Raymond Imp Mill, og i stedet for flydende nitrogen eller andet flydende kryogent kølemiddel kan fast carbodioxid (tøris) blandes med de harpikser, der formales, eller der kan anvendes andre kølefaciliteter for at forhindre overopvarmning af materialet, og for at bibeholde det i en kold form, der nemt kan brydes op. I stedet for de nævnte størrelsesreduktionsindretninger, kan der anvendes andre med tilsvarende funktion, herunder Raymond Ring-Roll Mill, der indeholder en indre separator, og som er i stand til at producere meget findelt harpiksmaterialer.

I stedet for at anvende kryogent eller lavtemperaturformalingsudstyr til at reducere størrelsen af den faste smelte af PET- POET og polyacrylat kan smelten sprøjteafkøles til perler med ønskelig størrelse, der normalt vil passere gennem en sigte nr. 10 (US-sigteserien) og fortrinsvis vil passere gennem en sigte nr. 30.

Det produkt, der er et resultat af anvendelsen af fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, kan anses som PET- POET-polymer, der bærer polyacrylat. Fordi andelen af polyacrylatet er relativt lille (skønt dets virkning er signifikant), tilvejebringer PET- POET-polymeren et medium til at fordele polyacrylatet i ethvert vaskemiddel, med hvilket det blandes. Udover den stabiliserende virkning, som polyacrylatet har på PET- POET-polymeren, hjælper polymeren med til at udbrede polyacrylatet således, at det kan blive fordelt mere ensartet i vaskemidlet, og derved mere ensartet bibringe et

sådant middel ønskelige egenskaber af polyacrylatet, hvilket omfatter fremme af lersmuds fjernelse fra vasketøj under vask, og hæmning af smudsgenaflejring på vasketøjet under vask. Idet den stabiliserede polymer "bærer" polyacrylatet, undgås også behovet for at sprøjte vaskemiddelperlerne eller vaskemiddelgrundperlerne med en opløsning af polyacrylat for at fordele det jævnt i vaskemidlet.

Den primære, påtænkte anvendelse af de stabiliserede PET-
10 POET-polymerer er til fremme af smudsløsning i vaskemidler. Det har vist sig, at vasketøj, især vasketøj, hvori stofferne er af polyestere eller polyesterblandinger (sædvanligvis sammen med bomuld), nemmere frigiver forskelligt smuds til vaskevandet under vask med builderholdige, syntetiske, organiske
15 vaskemidler, især de vaskemidler, der er baseret på ikke-ioniske detergenter, såfremt tilsmudsningen af vasketøjet finder sted efter at det er blevet vasket med et sådant vaskemiddel indeholdende PET- POET-polymeren. Noget af polymeren holdes på vasketøjet under vaskeoperationen, således at den er til stede
20 derpå, når vasketøjet derefter tilsmudsnes, og dens tilstedeværelse fremmer fjernelsen af smudset og/eller pletterne under en efterfølgende vask. Man ville have forventet, at polyacrylatet, i de samme partikler som PET- POET-polymeren, ville fremme dispergering af polymeren og hindre afsætning deraf på
25 vasketøjet, men dette er ikke tilfældet. I stedet forøger polyacrylatet PET- POET-polymerens smudsløsningsfremmende virkning i vaskemidler ved at hindre dekomponering eller nedbrydning af polymeren, når den underkastes kontakt med alkaliske materialer, som i builderholdige vaskemidler, hvori buildersaltet er alkalisk (sådan som mange af dem er).
30

De vaskemidler, hvortil de stabiliserede PET- POET-polymerer ifølge denne opfindelse kan sættes, eller hvori sådanne kan indkluderes for at give vaskemidlet ønskelige smudsløsningsfremmende egenskaber, er builderholdige, syntetiske, organiske
35 vaskemidler. Den syntetiske, organiske detergent vil normalt være en ikke-ionisk detergent, skønt anioniske detergenter i

nogle tilfælde kan være nyttige. Anioniske detergenter har sædvanligvis en tendens til at inaktivere PET- POET-polymeren, men hvis de skal anvendes i små andele i grundlæggende ikke-ioniske vaskemidler, resulterer anvendelsen af den foreliggende stabiliserede PET- POET-polymer i midler, der har bedre smudsløsnelsesfremmende virkninger, end hvad der opnås, når PET- POET-polymeren anvendes, uden at det stabiliserende polyacrylat i forvejen er blevet smeltet sammen med den.

10 Af de ikke-ioniske detergenter foretrækkes det at anvende dem, der er kondensationsprodukter af ethylenoxid og/eller propylenoxid med hinanden og med hydroxylholdige baser, såsom højere fedtalkoholer, alkoholer af oxo-typen og nonylphenol. Der anvendes mest foretrukket en højere fedtalkohol, og den har 10
15 til 20 carbonatomer, fortrinsvis 12 til 15 eller 16 carbonatomer, og den ikke-ioniske detergent indeholder fra ca. 3 til 20 eller 30 ethylenoxidgrupper per mol, fortrinsvis 6 til 11 eller 12. Den ikke-ioniske detergent vil mest foretrukket være en sådan, hvori den højere fedtalkohol har ca. 12 til 15 eller
20 12 til 14 carbonatomer, og som indeholder fra 6 eller 7 til 11 mol ethylenoxid. Blandt sådanne detergenter er "Alfonic" 1214-60C, der sælges af Conoco Division af E.I. DuPont De Nemours, Inc., og "Neodol" 23-6,5 og 25-7, der fås fra Shell Chemical Co. Blandt deres særligt tiltrækkende egenskaber udover god
25 vaskeevne med hensyn til olieagtige og fedtede smudsaflejringer på materialer, der skal vaskes, og fremragende forligelighed med de foreliggende polymere løsnelsesmidler, er et forholdsvist lavt smeltepunkt, som stadig ligger kendeligt over stuetemperatur, således at de kan sprøjtes på basisperler som
30 en væske, der størkner hurtigt efter at den er trængt ind i perlerne.

Forskellige buildere og kombinationer deraf, der er effektive til at supplere den eller de ikke-ioniske, syntetiske, organiske detergenter vaskevirkning og forbedre en sådan virkning, omfatter både vandopløselige og vanduopløselige buildere. Af de vandopløselige buildere, der fortrinsvis anvendes i

blanding, kan både uorganiske og organiske buildere være anvendelige. Blandt de uorganiske buildere omfatter de, der foretrækkes, forskellige phosphater, sædvanligvis polyphosphater såsom tripolyphosphaterne og pyrophosphaterne, mere specifikt natriumtripolyphosphaterne og natriumpyrophosphaterne, f.eks. pentanatriumtripolyphosphat, tetranatriumpyrophosphater, natriumcarbonat, natriumbicarbonat og natriumsilicat og blandinger deraf. I stedet for en blanding af natriumcarbonat og natriumbicarbonat kan der ofte i stedet anvendes natriumsesquicarbonat. Natriumsilicatet har, når det anvendes, normalt et $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -forhold i intervallet fra 1:1,6 til 1:3, fortrinsvis 1:2,0 til 1:2,4 eller 1:2,8, f.eks. 1:2,4.

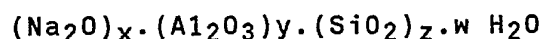
Af de vandopløselige, uorganiske buildersalte vil phosphaterne sædvanligvis blive anvendt sammen med en mindre andel natriumsilicat, carbonaterne vil blive anvendt sammen med bicarbonat og somme tider med en mindre andel natriumsilicat, og silicaet vil sjældent blive anvendt alene. I stedet for at anvende individuelle polyphosphater, vil det til tider blive foretrukket, at anvende blandinger af natriumpyrophosphat og natriumtripolyphosphat i forhold i intervalltet fra 1:10 til 10:1, fortrinsvis 1:5 til 5:1. Det erkendes naturligvis, at der kan ske ændringer i kemisk phosphatstruktur under blanding (eng: crutching) og sprytørring, således at slutproduktet kan adskille sig noget fra de komponenter, der er fyldt på sæbeblenderen.

Af de vandopløselige, organiske buildere foretrækkes nitrilotrieddikesyresalte, f.eks. trinatriumnitrilotriacetat (NTA), fortrinsvis anvendt som monohydratet. Andre nitrilotriacetater, såsom dinatriumnitrilotriacetat, er også anvendelige. De forskellige vandopløselige buildersalte kan anvendes i hydratiserede former, hvilket ofte foretrækkes.

Andre vandopløselige buildere, som anses for at være effektive, omfatter de uorganiske og organiske phosphater, borater, f.eks. borax, citrater, gluconater, ethylendiamintetraacetater

og iminodiacetater. De forskellige buildere vil fortrinsvis foreligge i form af deres alkalimetalsalte, enten natrium- eller kaliumsaltene, eller blandinger deraf, men natriumsalte er normalt mere foretrukne. I nogle tilfælde, som når der fremstilles neutrale eller let sure vaskemidler, kan syrefor-
 5 mer af builderne, især af de organiske buildere, være at foretrække, men normalt vil saltene enten være neutrale eller basiske af natur, og sædvanligvis vil en 1% vandig opløsning af vaskemidlet have en pH-værdi i intervallet fra 9 til 11,5,
 10 f.eks. 9 til 10,5.

Uopløselige buildere, generelt af typen zeolit A, kan fordelagtigt anvendes i midlerne ifølge den foreliggende opfindelse, og af disse kan de hydratiserede zeolitter X og Y også være an-
 15 vendelige, og det samme kan naturligt forekommende zeolitter og zeolitlignende materialer og andre ion-byttende, uopløselige forbindelser, der kan virke som detergentbuildere. Af de forskellige zeolit A-produkter har zeolit 4A vist sig at være foretrukket. Sådanne materialer er velkendte inden for fagom-
 20 rådet, og fremgangsmåder til deres fremstilling behøver ikke at blive beskrevet her. Sædvanligvis vil sådanne forbindelser have formlen



25 hvori x er 1, y er fra 0,8 til 1,2, fortrinsvis ca. 1, z er fra 1,5 til 3,5, fortrinsvis 2 til 3 eller ca. 2, og w er fra 0 til 9, fortrinsvis 2,5 til 6.

30 Zeolitbuilderen bør være en monovalent kation-byttende zeolit, dvs. den bør være et aluminiumsilicat af en monovalent kation, såsom natrium, kalium, lithium (hvor det er gennemførligt) eller et andet alkalimetal eller ammonium. Den monovalente kation af zeolitmolekylarsigten er fortrinsvis en alkalimetalka-
 35 tion, især natrium eller kalium, og den er mest foretrukket natrium. Zeolitterne er, hvad enten de er krystallinske eller amorphe, i stand til at reagere tilstrækkeligt hurtigt med

calciumioner i hårdt vand, således at de, alene eller sammen med andre vandblødgørende forbindelser i vaskemidlet, blødgør vaskevandet, før der forekommer uheldige reaktioner af sådanne ioner med andre komponenter af det syntetiske, organiske vaskemiddel. De anvendte zeolitter kan karakteriseres som havende en høj udbytningskapacitet for calciumion, hvilket normalt er fra ca. 200 til 400 eller flere milligram ækvivalenter calciumcarbonathårdhed pr. gram af aluminiumsilicatet, fortrinsvis 250 til 350 mg ækvivalenter/g, på en vandfri zeolitbasis. De reducerer også fortrinsvis hårdheden hurtigt i vaskevand, sædvanligvis i løbet af de første 30 sekunder til fem minutter efter, at de sættes til vaskevandet, og sænker hårdheden til mindre end et milligram CaCO_3 per liter inden for et sådant tidsrum. De hydratiserede zeolitter vil normalt have et fugtighedsindhold i intervallet fra 5 til 30% fortrinsvis ca. 15 til 25%, og mere foretrukket 17 til 22%, f.eks. 20%. Zeolitterne bør, når de sættes til en sæbeblenderblanding, hvorfra der kan fremstilles grundperler, være i en findelt tilstand, idet slutpartikeldiametrene er op til 20 μm , f.eks. 0,005 til 20 μm , fortrinsvis 0,01 til 8 μm i middelpartikelstørrelse, f.eks. 3 til 7 μm , hvis de er krystallinske, og 0,01 til 0,1 μm , f.eks. 0,01 til 0,05 μm , hvis de er amorphe. Skønt slutpartikelstørrelserne er meget mindre, vil zeolitpartiklerne sædvanligvis have størrelser i intervallet fra sigte nr. 100 til 400, fortrinsvis sigte nr. 140 til 325, når de sættes til sæbeblenderen til fremstilling af grundperlerne. I grundperlerne vil zeolitten eller zeolitterne ofte ønskeligt være ledsaget af et hensigtsmæssigt buildersalt eller -salte, f.eks. natriumtripolyphosphat, natriumcarbonat og natriumbicarbonat. Natriumsilicat kan have en tendens til at agglomerere med zeolitter, så den andel deraf, der er til stede i zeolitbuildergrundperler, kan være begrænset, såsom til 2 eller 3%, eller det kan udelades, især i carbonatholdige formuleringer, men til tider kan der være så meget som 5 til 10% til stede, såsom i NTA-builderprodukter.

Ved anvendelse af de foretrukne ikke-ioniske detergenter i vaskemidler, hvortil er sat pulveret eller flagerne ifølge den

foreliggende opfindelse for at bibringe smudsløsnelsesfremmen-
de egenskaber, anvendes normalt enten polyphosphat- eller car-
bonatbuildere. Carbonaterne, der har en højere alkalinitet,
har imidlertid en mere skadelig virkning på PET- POET-polyme-
rens stabilitet, og vaskemidler, der som builder indeholder
5 disse, og som indeholder ustabiliseret PET- POET-polymer, kan
derfor ofte tabe polymerens smudsløsnelsesfremmende virkning
efter relativt korte lagringsperioder. Derfor er behovet for
den foreliggende opfindelse størst for vaskemidler, der som
10 buildere indeholder carbonat.

Udover den syntetiske, organiske detergent og builderen, vil
vaskemidler sædvanligvis også indeholde en begrænset andel
fugtighed og forskellige hjælpemidler. Blandt hjælpemidlerne
15 er tøjblødgørende materialer, såsom bentonit og andre lertøjs-
blødgøringsmidler, fluorescerende klaringsmidler, såsom di-
stilbenklaringsmidlerne, enzymer, såsom proteolytiske og amy-
lolytiske enzymer, farvestoffer, såsom farver og pigmenter, og
parfumer. I foretrukne vaskemidler eftersprøjtes den ikke-io-
nisk detergent (fortrinsvis "Neodol" 23-6,5) på grundperler
20 (hovedsageligt builder) og udgør fra 10 til 30%, mere fore-
trukket 15 til 25% og mest foretrukket ca. 20% af slutmidlet.
I slutmidlet vil fugtighedsindholdet sædvanligvis være fra 4
til 14%, fortrinsvis 5 til 10%, f.eks. ca. 7 eller 8%, indhol-
det af tøjblødgørende ler vil sædvanligvis være fra 1 til 5%,
25 fortrinsvis 2 til 4%, f.eks. 3%, enzymindholdet vil normalt
være fra 0,5 til 3%, fortrinsvis 1 til 2%, f.eks. 1,5%, poly-
acrylatindholdet vil være fra 0,3 til 3%, fortrinsvis 0,5 til
2%, f.eks. 1% eller ca. 1%, og PET- POET-polymerindholdet vil
30 være fra 2 til 10%, fortrinsvis 2 til 6% og mere foretrukket
ca. 4%. Sådanne midler kan ofte også indeholde en relativt
lille andel, sædvanligvis fra 0,5 til 3%, magnesiumsulfat, der
sættes til sæbeblenderen for at forhindre uønskelig udfældning
af sæbeblenderblandingen til grundperlerne. Til fremstillingen
35 af de beskrevne vaskemidler fremstilles en sæbeblenderblanding
ved en temperatur på ca. 50 til 70°C og et fugtighedsindhold
på ca. 30 til 60%, af lerarterne, buildere, magnesiumsulfat,

farvestoffer og fluorescerende klaringsmiddel, og dette spray-
tørres på normal måde under anvendelse af et konventionelt
produktionsspraytårn, hvori varme forbrændingsprodukter tører
atomiserede af sæbeblanderblandingen til grundperlerne, der
5 normalt vil have partikelstørrelser i intervallet fra 10 til
100 i US-sigteserien. På sådanne tørrede partikler vil der
blive sprøjtet eller dryppet smeltet, ikke-ioniske detergent,
der vil blive absorberet af perlerne og vil styrke i dem,
hvorefter det resulterende, builderholdige vaskemiddel, vil
10 blive blandet med den pulveriserede eller flageformede stabi-
liserede PET- POET-polymer med partikelstørrelser på mindre
end nr. 30 i US-sigteserien (fortrinsvis 30 til 100). Enzym-
pulver vil, såfremt det er til stede, derpå blive iblandet.
Alternativt kan den stabiliserede polymer i nogle processer
15 blive blandet med enzympulveret før blanding med resten af det
partikelformede vaskemiddel. I nogle fremgangsmåder kan den
stabiliserede polymer blive blandet med grundperlerne før på-
føring af den ikke-ioniske detergent, og den ikke-ioniske de-
tergent kan derefter tjene til at holde polymerpartiklerne
20 stærkere til grundperlerne. De forskellige blandingsoperatio-
ner kan udføres i konventionelle skråtstillede tromle- eller
dobbeltkappeblendeapparater eller i andet hensigtsmæssigt ud-
styr. Parfume kan, når det er til stede, tilsættes på et hvil-
ket som helt hensigtsmæssigt trin, men er sædvanligvis den
25 sidst tilsatte komponent.

De følgende eksempler illustrerer opfindelsen. Med mindre an-
det angives, er alle dele og procentsatser på vægtbasis og al-
le temperaturer er i °C i eksemplerne, beskrivelsen og i kra-
30 vene.

EKSEMPEL 1

	<u>Komponent</u>	<u>procent</u>
	zeolit 4A, hydrat (20% fugtighedsindhold, pulver)	26,0
5	natriumcarbonat, vandfrit	18,3
	natriumbicarbonat	15,7
	bentolit L (tøjblødgørende ler)	3,0
	fluorescerende klaringsmiddel (stilbentypen)	1,7
	proteolytisk enzym (Maxatase®MP)	1,5
10	magnesiumsulfat	1,0
	blå farve	0,1
	"Neodol" 23-6,5	20,0
	"Alkaril QCF" (PET- POET som smudsløsnelses- fremmede middel)	4,0
15	"Alcosperse" 107D (stabilisator)	1,0
	parfume	0,2
	fugtighed	<u>7,5</u>
		100,0

20 Ved fremstilling af et vaskemiddel med den ovenstående formulering fremstilles først en vandig sæbeblenderblanding, der indeholder ca. 50% vand og formuleringsandelene af zeolit, carbonat, bicarbonat, Bentolite L, fluorescerende klaringsmiddel, magnesiumsulfat og farve ved en temperatur på ca. 60°C,

25 og denne spraytørres i et konventionelt produktionsspraytørringstårn af den type, der anvendes til spraytørring af forskellige kommercielle vaskemidler. De fremstillede grundperler med partikelstørrelser i intervallet nr. 10 til 100 i US-sigteteserien, sprøjtes derpå med ikke-ionisk detergent i flydende

30 tilstand (smeltet), som har en temperatur på ca. 55 til 60°C, i et passende blandeapparat, såsom roterende skråtstillet tromleblendeapparat eller et dobbeltkappeblendeapparat. Ensympulveret blandes derpå med vaskemidlet efterfulgt af den stabiliserede PET- POET-polymer (der indeholder natriumpolyacrylat).

35 Den stabiliserede polymer var i forvejen blevet fremstillet ved at smelte formuleringsandelen af Alkaril QCF (ønskeligt vandfri, men den kan indeholde en lille andel fugtig-

hed) ved en temperatur på ca. 82°C, og i den blande formuleringensandelen af "Alcosperse" 107D (natriumpolyacrylat). Efter at sådanne komponenter er blandet omhyggeligt sammen til dannelse af en ensartet smelte, afkøles smelten for at størkne den, og den resulterende masse formales kryogent under anvendelse af ethvert af de førnævnte formalingsapparater, men fortrinsvis en hammer- eller burmølle, således at massen får partikelstørrelser, der passerer gennem en sigte nr. 30 i US-sigteserien og fortrinsvis har størrelser i intervallet fra 30 til 100 i US-sigteserien. Efter at den stabiliserede PET-POET-polymer, med det stabiliserende polyacrylat til stede i partiklerne deraf, er blandet med vaskemiddelpartiklerne, sprøjtes formuleringensandelen af parfume på blandingen, der holdes i bevægelse såsom ved blanding i et apparat som et af de førnævnte. Det resulterende produkt er et tilfredsstillende, builderholdigt ikke-ionisk, syntetisk organisk vaskemiddel med god vaskeevne og med nyttige smudsløsnelsesfremmende karaktertræk. Den smudsløsnelsesfremmende polymer deri er stabiliseret således, at midlet efter langvarig lagring eller efter lagring ved forhøjet temperatur i to uger udviser en mærkbar bedre smudsløsnelsesfremmende virkning end et kontrolmiddel med samme formulering, hvori "Alkaril QCF" er til stede i grundperlerne eller påføres alene til vaskemiddelpartiklerne (uden at polyacrylat er til stede).

Overraskende er den smudsløsnelsesfremmende virkning af vaskemidlet ifølge opfindelsen i dette eksempel efter ældning bedre end virkningen af et middel med den samme formulering (4:1 PET-POET:polyacrylat) hvori "QCF"- og "Alcosperse"-pulverne blandes sammen og derpå påføres til vaskemiddelperlerne, og midlerne ifølge opfindelsen er bedre til at fremme smudsløsning end midler med formuleringen for midlet ifølge opfindelsen i dette eksempel, hvori "QCF"-pulveret påføres til vaskemiddelperlerne og formuleringensandelen af "Alcosperse" 107D, i vandig opløsning (eller "Alcosperse" 107) derpå sprøjtes på vaskemiddelpartiklerne.

For at teste den smudsløsnelsesfremmende virkning af produktet ifølge denne opfindelse i sammenligning med en kontrol, hvori den samme andel PET- POET-polymer er til stede i vaskemidlet, blev der fremstillet vaskemidler med den ovenfor givne formulering, hvor der til det ene blev sat den stabiliserede smudsløsnelsesfremmende polymer, og til det andet blev sat den samme andel af en sådan polymer, uden først at være blevet underkastet den heri beskrevne stabiliserende behandling. Derpå blev begge produkter lagret i to uger ved 43°C, hvilket nærmer sig de forhøjede temperaturer, der nås i nogle lagre. Efter en sådan lagring anvendes både det "eksperimentelle" vaskemiddel og "kontrol"-vaskemidlet til vask af rene doubleknit polyesterprøver i vaskevand indeholdende 150 ppm hårdhed, som calciumcarbonat (3:2 calcium:magnesium hårdhedssaltforhold), ved en temperatur på 49°C i en automatisk vaskemaskine for at afsætte den smudsløsnelsesfremmende polymer på dem, idet vaskemiddelkoncentrationen er 0,06% i vaskevandet, og derefter vaskes de tilsmudsede prøver ved den samme koncentration og i den samme type vaskevand med det samme vaskemiddel. Procentsatsen af smudsfjernelse blev derpå beregnet, og det viste sig, at den eksperimentelle formulering tabte 1,2% af den oprindelige smudsløsnelseskraft (før ældning), mens midlet indeholdende "almindelig" PET- POET-polymer tabte 84,5% af den oprindelige smudsløsnelseskraft. Før ældning var smudsløsnelseskræfterne af både det "eksperimentelle" middel og "kontrol"-midlet i alt væsentligt ens.

Når PET- POET-polymer- og polyacrylatpulverne, i stedet for at polyacrylatet smeltes sammen med den smudsløsnelsesfremmende polymer, efterfulgt af afkøling af massen og størrelsesreduktion deraf sammenblandes og blandes med vaskemidlet til fremstilling af et produkt med samme formulering som givet i dette eksempel, viser det sig efter accelererede ældningsforsøg at den smudsløsnelsesfremmende polymer stadig forringes uheldigt og tilsvarende resultater opnås, når den ustabile polymer blandes med vaskemidlet i den angivne andel og formuleringsandelen af polyacrylat, i vandig opløsning, sprøjtes på polymeren og de andre vaskemiddelkomponenter.

I et vaskeforsøg, der kendes som et multipletforsøg, hvori vaskemidlers vaskekraft måles, afsættes forskellige pletter, herunder druesaft, blåbærtærte, brygget te, tranebærsaft, okseleverblod, chokoladebudding, pottegjord, Brandy sort ler (eng: Brandy black clay), flydende make-up, hudfedt/partikelformet smuds, Bic® sort penneblæk, barbequesovs, rødt Crisco® forkortningsmiddel (eng: red Crisco®shortening) og fransk dressing på forskellige stoffer, herunder Dacron®/bomuldsblanding, Qiana®-nylon, bomuld og doubleknit Dacron®, stoffer som sandsynligvis er til stede i en familievask, og de plettede og tilsmudsede stoffer vaskes i forsøgsvaskemaskiner, idet reflektionerne (der angiver vaskekraft) for de forskellige prøver måles efter vask og tørring deraf. Ved anvendelse af det ikke ældede produkt ifølge den foreliggende opfindelse, som beskrevet i dette eksempel, sammenlignet med et kontrolprodukt, der ikke indeholder PET-POET-polymeren og polyacrylatet, men ellers har samme formulering som formuleringen ifølge dette eksempel, viser det sig, at de totale Rd-værier for de 22 forskellige anvendte prøvekompositioner var signifikant højere for det eksperimentelle middel end for kontrolmidlet, hvilket viser forbedret vaskekraft. Bemærk, at dette ikke er en tilkendegivelse af fremme af smudsløsning, fordi prøverne ikke var vasket med vaskemidlet for at afsætte PET- POET-polymeren deri, før de blev plettet.

25

EKSEMPEL 2

Et vaskemiddel, der indeholder stabiliseret PET- POET-polymer, fremstilles ved den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde med den undtagelse, at smeltningen af PET- POET-polymeren og polyacrylatet finder sted ved en temperatur i intervallet fra 130°C til 150°C. Det fremstillede produkt har samme formulering som i eksempel 1, men partiklerne af den stabiliserede polymer har partikelstørrelser, der passerer gennem en sigte nr. 16 (US-sigteserien) i stedet for en sigte nr. 30. Dette produkt testes på samme måde som beskrevet i eksempel 1 for stabilitet af det smudsløsningsfremmende middel, og det viser

35

sig, at der kun sker 9,6%'s forringelse efter to ugers acce-
lereret ældning.

I en variation af dette eksempel påføres den stabiliserede po-
lymer (med polyacrylat til stede deri) til grundperlerne før
5 sprøjtning på den ikke-ioniske detergent. Produktet af en så-
dan fremgangsmåde viser et tab i smudsløsnelsesfremmende virk-
ning (eller en forringelse af PET- POET-polymeren) på 9,1%.
Når PET- POET-polymeren og natriumpolyacrylatet påføres til
10 grundperlerne eller vaskemiddelperlerne som et blandet pulver
(der ikke i forvejen er smeltet, afkølet og formalet), er ta-
bet i smudsløsnelsesfremmende virkning meget højere, og er ca.
30%.

15

EKSEMPEL 3

<u>Komponent</u>	<u>procent</u>
pentanatriumtripolyphosphat	59,4
Neodol 25-7 (eller Neodol 23-6,5)	20,0
20 fugtighed	9,5
"Alkaril QCF" (PET- POET-polymer)	4,0
natriumpolyacrylat (Alcosperse 107D)	1,0
natriumsilicat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$)	3,0
enzym (Maxatase®MP)	1,5
25 fluorescerende klaringsmiddel (Tinopal®5BM)	1,3
parfume	0,2
blå farve	<u>0,1</u>
	100,0

30 Et vaskemiddel med den ovenstående formulering fremstilles på
i alt væsentligt samme måde som den, der er beskrevet for mid-
let ifølge eksempel 1, men natriumtripolyphosphatet, det fluo-
rescerende klaringsmiddel og farven blandes i en sæbeblender
og spraytørres til grundperleform, idet den ikke-ioniske de-
35 detergent sprøjtes på de resulterende perler (med partikelstør-
relser i intervallet fra nr. 10 til 100 i US-sigtserien) og
hvor enzympulveret og stabiliseret PET- POET-polymer (indehol-

dende natriumpolyacrylat) derefter blandes med vaskemiddelperlerne, hvorpå en sådan blanding parfumeres.

5 Det resulterende produkt er et tilfredsstillende, builderholdigt, ikke-ionisk, syntetisk, organisk vaskemiddel med god vaskeevne og med nyttige smudsløsnelsesfremmende karaktertræk. Den smudsløsnelsesfremmende polymer i midlet stabiliseres, således at midlet efter langvarig lagring ved stuetemperatur eller ved lagring ved forhøjet temperatur i to uger udviser bedre smudsløsnelsesfremmende virkning end et kontrolmiddel med samme formulering, hvori "Alkaril QCF" er til stede i grundperlerne eller påføres alene til vaskemiddelpartiklerne (i begge tilfælde uden, at der er noget polyacrylat til stede). Ligesom det blev nævnt med hensyn til midlet ifølge eksempel 15 1, er den smudsløsnelsesfremmende virkning af vaskemidlet ifølge opfindelsen i dette eksempel efter ældning bedre, end et tilsvarende ældet middel med samme formulering (også indeholdende PET- POET og polyacrylat i et forhold på 4:1), hvori QCF- og "Alcosperse" 107D-pulverne blandes sammen (uden smeltning), og derefter påføres til vaskemiddelperlerne i pulverform, og midlerne ifølge opfindelsen er bedre til at fremme smudsløsnelse efter ældning end midler med formuleringen fra dette eksempel, hvori "QCF"-pulveret påføres til vaskemiddelperlerne, og formuleringsandelen af "Alcosperse" 107D, i vandig opløsning (eller "Alcosperse" 107) derpå sprøjtes på vaskemiddelpartiklerne. 20 25

Som en opsummering kan der, når den smudsløsnelsesfremmende virkning og vaskekraften af midlet ifølge denne opfindelse måles på den i eksempel 1 beskrevne måde, og når de beskrevne kontrolmidler testes på den i dette eksempel angivne måde, opnås i alt væsentligt de samme typer resultater som angivet i dette eksempel, og dette viser det fremragende ved midlerne ifølge opfindelsen, hvori i forvejen smeltet "Alkaril QCF"- 35 "Alcosperse" 107D er til stede, sammenlignet med et kontrolvaskemiddel. Sådanne resultater bekræftes ved gentagen vask af tilsmudset vasketøj med vaskemidlerne ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 4

Når komponenterne i formuleringen ifølge eksemplerne 1 og 3 varieres, som det fremgår af beskrivelsen, og når andelenes ændres $\pm 10\%$, $\pm 20\%$ og $\pm 30\%$, idet de stadig holdes inden for de angivne intervaller, opnås der vaskemidler med forbedret stabilitet i sammenligning med kontrolvaskemidler, der ikke indeholder den stabiliserede PET- POET-polymer ifølge opfindelsen. Tilsvarende har de resulterende produkter, når fremstillingsmetoderne til fremstillingen af den stabiliserede polymer modificeres som tidligere angivet, stadig forbedret stabilitet af PET- POET-polymeren og er hensigtsmæssige til anvendelse i vaskemidler indeholdende alkaliske buildermaterialer, hvilke midler forventes at blive lagret i lange tidsperioder eller som vil blive underkastet forhøjede temperaturer under lagring.

Når således f.eks. andelen af ikke-ioniske detergent, builder, PET- POET, polyacrylat og fugtighed ligger i henholdsvis intervallerne 10 til 30%, 30 til 75%, 2 til 10%, 0,3 til 3% og 4 til 14%, fortrinsvis henholdsvis 15 til 25%, 50 til 70%, 2 til 6%, 0,5 til 2% og 5 til 11%, resulterer det i overlegne smudsløsnelsesfremmende, builderholdige vaskemidler. Når builderen er en blanding af natriumcarbonat, natriumbicarbonat og zeolit, vil andelen af sådanne komponenter fortrinsvis ligge i intervallerne henholdsvis 10 til 30%, 10 til 25% og 15 til 40%, og når builderen er natriumtripolyphosphat eller en blanding deraf med natriumpyrophosphat, vil andelen deraf sædvanligvis ligge i intervallet fra 30 til 75%, fortrinsvis 50 til 70%.

P a t e n t k r a v .

1. Smudsløsnelsesfremmende vaskemiddel omfattende en rensende
5 andel ikke-ionisk detergent, en builderandel af en alkalisk
builder for en sådan ikke-ionisk detergent, en smudsløsnelses-
fremmende andel smudsløsnelsesfremmende polymer af polyethy-
lenterephthalat (PET) og polyoxyethylenterephthalat (POET), og
10 en stabilisator, der stabiliserer PET- POET-polymeren mod for-
ringelse og tab af smudsløsnelsesegenskaber ved lagring i kon-
takt med alkaliske materialer, k e n d e t e g n e t ved, at
stabilisatoren er et vandopløseligt polyacrylat (PA), og at
PET- POET- og PA-polymererne er i intim kontakt i faste par-
tikler og vaskemidlets andre komponenter er i partikelform.

15

2. Partikelformet middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at den stabiliserede PET- POET-polymer, med PA-polymeren
i intim kontakt dermed, er den, der er et resultat af smelt-
ning af PET- POET- og PA-polymererne ved forhøjet temperatur
20 og omdannelse af smelten til faste partikler, der indeholder
PET- POET- og PA-polymererne.

3. Middel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at PET-
POET-polymeren har en vægtmæssig molekylvægt i intervallet fra
25 ca. 15.000 til 50.000, polyoxyethylenen af POET har en mole-
kylvægt i intervallet fra ca. 1.000 til 10.000, det molære
forhold mellem ethylenterephthalatenheder og POET-enheder lig-
ger i intervallet fra 2:1 til 6:1, og PA-polymeren er natrium-
polyacrylat med en molekylvægt i intervallet fra ca. 1.000 til
30 5.000.

4. Middel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at den
ikke-ioniske detergent er et kondensationsprodukt af 3 til 30
ethylenoxidgrupper per mol højere fedtalkohol, hvilken højere
35 fedtalkohol har 10 til 20 carbonatomer, og builderen er valgt
blandt zeolitter og vandopløselige, alkaliske polyphosphater,
carbonater, bicarbonater, silicater, nitrilotriacetater, bo-
rater, citrater, gluconater og blandinger deraf.

5. Middel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter 10 til 30% ikke-ionisk detergent, 30 til 75% builder, 2 til 10% PET- POET-polymer og 0,3 til 3% natriumacrylat.
- 5 6. Middel ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at buil-
deren omfatter natriumtripolyphosphat og/eller zeolit.
7. Fremgangsmåde til vask af vasketøj og bibringelse af smuds-
løsnelsesfremmende egenskaber dertil, k e n d e t e g n e t
10 ved, at den omfatter vask af sådant vasketøj i vaskevand inde-
holdende en vaskende og smudsløsnende andel af et middel iføl-
ge krav 1.
8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved,
15 at vasketøjet underkastes gentagen vask med midlet efter mel-
lemtiliggende tilsmudsninger deraf.

20

25

30

35