

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 861136 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 861136

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)
C11D 3/37

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **18.03.1986**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **18.03.1986**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **20.09.1986**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

19.03.1985 US 713945

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Colgate-Palmolive Company, 300 Park Avenue, New York, NY 10022, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Crossin, Michael C., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Stabiili lian irtoamista edistävä nestemäinen entsyymaattinen pesuainekoostumus.

Stabil smutslösning befrämjande vätskeformig enzymatisk detergentkomposition.

Stabiili lian irtoamista edistävä nestemäinen entsyymaattinen pesuainekoostumus

Tämä keksintö kohdistuu stabiileihin nestemäisiin pesuainekoostumuksiin. Erityisesti se kohdistuu sellaisiin koostumuksiin, jotka sisältävät tehokkaassa suhteessa useita pesuainekomponentteja sekä stabiloitua lian irtoamista edistävää polymeeriä, joka asettuu polyesteri- tai polyesterisekoitteisten materiaalien pinnalle pesun aikana ja edistää myöhemmin kiinnittyvän lipofiilisen lian irtoamista niistä. Tällaiset koostumukset sisältävät myöskin entsyymejä ja fluoresoivia kirkasteita tunnettujen ominaisuuksiensa vuoksi, mutta ovat yllättäen fysikaalisesti ja toiminnallisesti stabiileja varastoinnin aikana siitä huolimatta, että muiden joitakin tällaisia komponentteja sisältävien nestemäisten pesuainekoostumusten on havaittu olevan epästabiileja.

Tämä hakemus kohdistuu "1/2"-annos tuotteeseen, mikä tarkoittaa sitä, että puoliannosta on normaali määrä kotitalouspesukoneeseen, joka sisältää normaalin pyykkimäärän (noin 3,5 kg) noin 65 litrassa vettä.

Nestemäisiä pesuaineita on käytetty talouspyykin koneelliseen pesuun ja useat tällaiset pesuaineet ovat sisältäneet entsyymejä (vaikkakin usein entsyymaattinen aktiivisuus on suurelta osaltaan tai kokonaan hävinnyt varastoimisen aikana). Polyetyleenitereftalaatin ja polyoksietyleenitereftalaatin kopolymeerin käyttöä pesuainekoostumuksissa lian irtoamista edistävänä aineena on kuvattu useissa patenteissa, joista mainittakoon GB-patentit 1 154 370 ja 1 377 092 ja US-patentit 3 962 152, 4 125 370 ja 4 132 680. Nestemäisiä pesuaineita, jotka sisältävät mainitun tyyppistä lian irtoamista edistävää polymeeriä on kuvattu US-patenteissa 4 125 370 ja 4 132 680. Näissä molemmissa patenteissa kuvatut nestemäiset

pesuaineet eivät kuitenkaan ole tämän keksinnön mukaisia, vaan sisältävät trietanoliamiinia ja/tai ionisoituun veteen liuotettuja suoloja sellaisissa suhteissa, että ne pyrkivät destabiloimaan nestemäiset pesuaineet, jotka sisältävät lian irtoamista edistävänä aineena tämän keksinnön mukaista polymeeriä, ja/tai destabiloivat tällaisen lian irtoamista edistävän polymeerin varastoitaessa aiheuttaen polymeerin erottumisen muista komponenteista ja/tai tehden sen vähemmän tehokkaaksi lian irrottamisessa.

Nestemäisten pesuaineiden entsyymit pyrkivät menettämään aktiivisuutensa varastoitaessa, ellei niitä stabiloida esimerkiksi tietyillä suoloilla, kuten natriumformaattilla. Kuitenkin mainitut suolat pyrkivät destabiloimaan kopolymeerisen lian irtoamista edistävän aineen, joka on haluttu komponentti tämän keksinnön mukaisissa pesuaineissa. Tällainen lian irtoamista edistävän aineen destabiloituminen on erityisen vakavaa, kun läsnä on alempaa alkanoliamiinia tai sen suoloja, kuten trietanoliamiinia (TEA), ja multivalentteja suoloja, kuten K_2SO_4 :a, joiden läsnäoloa tulisi välttää tämän keksinnön mukaisesti. Tämän lisäksi tietyillä anionisilla pesuaineilla, kuten ylempien alkyylibentseenisulfo-naattien natriumsuoloilla voi toisinaan olla destabiloivia vaikutuksia lian irtoamista edistäviin polymeereihin ja nyt esitettyjen koostumusten entsyymiin. Tämän vuoksi oli yllättävää, että keksinnön mukainen pesuaine on valmistettavissa stabiilissa erottumattomassa muodossa useiden toiminnallisten komponenttien pysyessä vielä tehokkaana varastoitaessa korotetuissa lämpötiloissa.

Tämän keksinnön mukaisesti lian irtoamista edistävä entsyymaattinen nestemäinen pesuaine (1/2-annostyyppinen) käsittelee tehokkaan määrän nonionista detergenttiä, detergenttiä täydentävän ja fluoresoivan kirkasteen tehoa lisäävän määrän anionista sulfonoitua/sulfatoitua synteettistä orgaanista detergenttiä, fluoresoivasti kirkastavan määrän fluoresoivaa kirkastetta, lian irtoamista edistävän määrän lian irtoamista

edistävää polyetyleenitereftalaatti- ja polyoksietyleenitereftalaattipolymeeriä, riittävän määrän entsyymiä hydrolysoimaan entsyymaattisesti proteiinipitoiset ja/tai tärkeyspitoiset liat kuiduilta tällaisten nestemäisten pesuainekoostumusten vesipitoisissa pesuliuoksissa, stabiloiva ja puskuroiva määrä entsyymistabilisaattoria, joka myöskin toimii ylläpitäen pH-arvoa varastoitaessa yli pH 6,2, ja vesipitoista väliainetta, jossa pH on varastoimisen jälkeen alueella 6,2 - 6,5 ja jossa viskositeetti pidetään alueella 50 - 150 cp ja jossa ei ole läsnä trietanoliamia tai sitä on alle 0,2 % ja ionisoituvan vesiliukoisen suolamateriaalin kokonaismäärä on korkeintaan 10 % (ionisoituvat detergentit mukaanlukien). Joissakin tämän keksinnön mukaisissa formulaatioissa pH (varastoitaessa) saattaa laskea arvoon 5,8 - 7,0 destabiloimatta kopolymeeriä, entsyymiä tai fluoresoivaa kirkastetta riippuen osittain siitä, mitkä komponenteista ovat läsnä. On kuitenkin edullista, että pH pidetään alueella 6,2 - 7,0 ja erittäin edullista, että pH on alueella 6,2 - 6,5. Ideaalisesti sen tulisi olla mahdollisimman lähellä arvoa 6,2 aiheuttamatta minkään nestemäisen pesuaineen ainesosan, kuten kirkasteen saostumista.

Vaikkakin voidaan käyttää useita tyydyttävät fysikaaliset ominaisuudet omaavia synteettisiä orgaanisia nonionisia detergenttejä, mukaanlukien etyleenioksidin ja propyleenioksidin kondensaatiotuotteet keskenään ja hydroksyyli-ryhmiä sisältävien emästen, kuten nonyyylifenoli- tai oksotyypipisten alkoholien kanssa, parhaaseen tulokseen päästään kun nonioninen detergentti on etyleenioksidin ja korkeamman lineaarisen alkoholin tai rasva-alkoholin kondensaatiotuote. Tällaisissa tuotteissa korkeampi alkoholi sisältää 10 - 20 hiiliatomia, edullisesti 12 - 15 tai 16 hiiliatomia, ja nonioninen detergentti sisältää 2 - 30 etyleenioksidiryhmää edullisesti 3 - 20, ja edullisimmin 6 - 11 tai 12 etyleenioksidiryhmää moolia kohti. Edullisimmin nonioninen detergentti on sellainen, jossa korkeampi alkoholi sisältää 6 - 11 tai 7 - 11 moolia etyleenioksidia, esimerkiksi 6,5 tai 7. Tällainen detergentti

on esimerkiksi Alfonic[®] 1214-60C, jota myy Conoco Division, DuPont de Nemours & Co., Inc. ja Neodol[®] 23 - 6,5 ja 25 - 7, jota toimittaa Shell Chemical Company. Sen lisäksi, että niillä on hyvät detergenttiset ominaisuudet öljyiseen ja rasvaiseen likaan nähden ja että niillä on erinomainen yhteensopivuus mukana olevien polymeeristen lianirroitus-agenttien ja entsyymien kanssa, niiden erittäin kiinnostavia ominaisuuksia on niiden yhteensopivuus mukana olevien nestemäisten detergenttikoostumusten useiden muiden komponenttien kanssa ja kauan kestävä viskositeettistabiilisuus vesi- ja vesi-alkoholiliuoksissa.

Keksinnön mukaisten nestemäisten detergenttikoostumusten anioninen detergenttikomponentti on sulfatoitu tai sulfonoitu synteettinen orgaaninen detergentti. Käyttökelpoisiin sulfonoituihin ja sulfatoituihin detergentteihin kuuluvat lineaariset korkeammat alkyylibentseenisulfonaatit, olefiinisulfonaatit ja paraffiinisulfonaatit ja korkeammat rasva-alkoholisulfaattit, korkeammat rasva-alkoholi-polyetoksilaattisulfaattit (3 - 30 etoksiryhmää, edullisesti 3 - 15), monoglyseridisulfaattit, ja muut hyväksyttävät ja kaupallisesti saatavat sulfaattit ja sulfonaatit, joilla on tyydyttävät pesuominaisuudet ja stabiilisuudet läsnäolevissa nestemäisissä pesuainekoostumuksissa. Tällaiset tuotteet sisältävät normaalisti lipofiilisen ytimen, johon sisältyy ylempiä alifaattisia ryhmiä, joista ryhmistä edullisin on ylempi lineaarinen alkyyli. Tällaiset alkyylit sisältävät tavallisesti 8 - 20 hiiliatomia, edullisesti 10 - 18 hiiliatomia, esimerkiksi lauryyli, myristyyli ja setyyli. Vaikkakin usein on edullista käyttää luonnon rasvoista ja öljyistä johdettuja alkyylejä, myöskin synteettiset tuotteet ovat käyttökelpoisia ja ne ovat usein vaihtoehtoisia luonnosta johdettujen kanssa. Joissakin tapauksissa haaroittuneet alkyylit ovat käyttökelpoisia, mutta tavallisesti lineaariset tai oleellisesti lineaariset ovat edullisia. Vaikkakin vesipitoiseen väliaineeseen liukoisuutta edistävät mainitut detergenttisuolat voivat olla ammoniumsuoloja tai tiettyjä alkanoliamiinisuoloja, tämän keksinnön erityispiir-

teenä alkalimetallisuolat, edullisesti natriumsuolat, ovat riittävän liukoisia tämän keksinnön mukaisiin formulaatioihin sellaisten kirkkaiden tuotteiden saamiseksi, jotka ovat stabiileja varastoitaessa ja säilyttävät kiinnostavan kirkkaan ulkonäkönsä samoin kuin toiminallisen aktiivisuutensa.

Lian irtoamista edistävä polymeeri on polyetyleenitereftalaatin ja polyoksietyleenitereftalaatin polymeeri, joka on liukoinen kyseisiin koostumuksiin ja siirtyy detergenttiä sisältävästä pesuvedestä synteettiselle orgaaniselle polymeerikuidulle, erityisesti polyesterille ja polyesterisekoitteille, edistäen lian irtoamista niiltä samalla kun pitää vaatteen käyttäjälleen mukavana eikä estä merkittävästi hien haihtumista vaatteen läpi. Tällaisilla polyesterieillä on myöskin havaittu olevan lian uudelleen tarttumista estäviä ominaisuuksia ja ne usein edesauttavat lian poistamista substraateista. Ne pyrkivät pitämään lian, varsinkin öljyisen ja rasvaisen lian, joka on dispergoitu pesuveteen pesun ja huuhtelun aikana siten, että se ei tartu uudelleen pyykkiin. Tällaisia hyödyllisiä tuotteita ovat etyleeniglykolin tai muiden sopivien etyleenioksidilähteiden, polyoksietyleeniglykolin ja tereftaalihapon tai muiden sopivien tereftalaattilähteiden sekapolymeerit. Sekapolymeerien voidaan myöskin katsoa olevan polyetyleenitereftalaatin (PET), johon toisinaan viitataan etyleenitereftalaattipolymeerinä, ja polyoksitereftalaatin (POET) kondensaatiotuotteen. Vaikkakin on edullista, että polymeerin ainoana diemäksisenä happosana on tereftaalihappo, keksinnön piiriin kuuluvaa on käyttää suhteellisen pieniä määriä isoftaalihappoa/ortoftaalihappoa (ja toisinaan myöskin muita diemäksisiä happoja) polymeerin ominaisuuksien modifiointiin. Kuitenkin tällaisten happojen tai happolähteiden määrä reaktioseoksessa ja vastaavassa lopullisessa polymeerissä on tavallisesti alle 10 % läsnäolevasta ftaalihapon happo-osien kokonaismäärästä, ja edullisesti se on alle 5 %.

7
 Polymeerin molekyylipaino on noin 15 000 - 50 000, edullisesti noin 19 000 tai 20 000 - 43 000, edullisemmin 19 000 - 25 000, esimerkiksi noin 22 000. Nämä molekyylipainot ovat painokeskimääräisiä molekyylipainoja erotuksena lukukeskimääräisistä molekyylipainoista, jotka nyt esitettyjen polymeerien kohdalla ovat usein pieniä. Polymeereissä, joissa on käytetty polyoksietyleeninä ^{polyoksietyleenä} (molekyylipaino on alueella noin 1 000 - 10 000, edullisesti noin 2 500 - 5 000, edullisemmin 3 000 - 4 000, esimerkiksi noin 3 400. Tällaisissa polymeereissä polyetyleenitereftalaattiyksiköiden ja polyoksietyleenitereftalaattiyksiköiden (joissa



ovat tällaisina yksikköinä) moolisuhde on alueella 2:1 - 6:1, edullisesti 5:2 - 5:1, jopa vielä edullisemmin 3:1 - 4:1, esimerkiksi noin 3:1. Etyleenioksidin ja ftaalihapon suhde polymeerissä on vähintään 10:1 ja usein 20:1 tai sen yli, edullisemmin noin 22:1. Siten voidaan katsoa, että polymeeri on oleellisesti modifioitu etyleenioksidipolymeeri ftalaattiosan ollessa ainoastaan suhteellisen pieni osa siitä, joko laskettu mooli- tai paino-osuutena. On pidettävä yllättävänä, että huolimatta etyleenitereftalaatin tai polyetyleenitereftalaatin suhteellisen pienestä osuudesta polymeerissä, polymeeri on riittävän samanlainen kuin substraatin polyesterikuitupolymeeri (tai muu polymeeri, joihin se liittyy, kuten esimerkiksi polyamidit) pysyäkseen sen pinnalla pesun, huuhtelun ja kuivauksen aikana. Kuitenkin, kuten lian irtoamista mittaavat vertailukokeet ja useat pesutestit osoittavat, kuvattu polymeeri nyt esitetyssä pesuainekoostumuksessa asettuu pestävälle synteettiselle materiaalille, erityisesti polyesterille pesuvedestä tehden synteettisen materiaalin helpommin pestäväksi öljyisestä liasta nestemäisellä nonionisella pesuainekoostumuksella tai muulla pesuainetuotteella. Oletetaan, että polymeerin hydrofiiliset ominaisuudet, jotka johtuvat hydrofiilisten etyleenioksidiosien suuresta määrästä, antavat

sille erinomaiset likaa irrottavat ominaisuudet (lipofiilisen lian irrottamiseen), jotka se edelleen antaa materiaaleille, joiden pinnalle se asettuu. Tällainen hydrofiilisyyys voi myöskin auttaa polymeeriä vaikuttamaan yhdessä nestemäisen nonionisen pesuaineen komponenttien kanssa ja se voi auttaa stabiloimaan polymeeriä muiden tämän keksinnön mukaisten nestemäisten pesuainekomponenttien läsnäollessa. Kuitenkin verrattuna muihin PET - POET -sekapolymeereihin tämän keksinnön mukainen polymeeri saattaa usein olla tehokkaampi lian irtoamista edistävänä aineena, koska sen sisältävien lipofiilisten ryhmien tasapaino on riittävä polymeerin tarttumiseksi polyesterikuiduille.

Tämän tyyppisten polymeerien valmistusta on kuvattu useissa kirjallisuusartikkeleissa, esitelmissä ja patenteissa: Journal of Polymer Science, Vol. 3, sivut 609 - 630 (1948), Journal of Polymer Science, Vol. 8, sivut 1 - 22 (1951), Fibers from Synthetic Polymers, Hill, julkaissut Elsevier Publishing Company, New York, New York (1953), sivut 320 - 322, GB-patentit 1 088 984 ja 1 119 367 ja US-patentit 3 557 039, 3 893 929 ja 3 959 230. Vaikkakin on esitetty sopivia menetelmiä, jotka ovat sovellettavissa esitettyjen polymeerien valmistukseen, on havaittu, että mihinkään niistä ei sisälly se nimenomainen polymeeri, jota on käytetty tässä keksinnössä (tällaisia on kaupallisesti saatavilla), eikä mihinkään niistä sisälly nyt esitetty pesuainekoostumus. Tällaisia polymeerejä voidaan pitää sattumanvaraisesti valmistettuina polyetyleenitereftalaatti- ja polyoksietyleenitereftalaattiytimistä, kuten reagoittamalla polyetyleenitereftalaatti (esimerkiksi kehruvahvuus) ja polyoksietyleenitereftalaatti, tai reagoittamalla etyleeniglykoli, polyoksietyleeniglykoli ja happo tai sen metyyliesteriprekursori. Keksinnön mukaista on myöskin käyttää järjestäytyneempiä sekapolymeerejä, kuten sellaisia, jotka saadaan reagoittamalla komponentteja, joilla on määrätty tai tunnettu ketjunpituus tai molekyyllipaino, esimerkiksi segmenttisekapolymeerejä tai satunnaissekapolymeerejä. Oksapolymeerit ovat myöskin käyttökelpoisia.

Keksinnön mukaisten pesuainekoostumusten valmistuksessa käyttökelpoisia sekapolymeereja valmistaa Alkaril Chemicals, Inc., jonka kaupalliset tuotteet, joita on menestyksekkäästi sovellettu tyydyttävien lian irtoamista edistävien pesuainekoostumusten valmistukseen, myydään tavaramerkeillä Alkaril QCJ ja Alkaril QCF, aikaisemmin Quaker QCJ ja Quaker QCF (Alkaril Chemicals, Inc. ja Quaker Chemical Corporation). Tällaisia on kuvattu päiväämättömässä kaksisivuisessa "Quaker Chemical Corporation Technical Data Sheet" -lehtisessä, jolla on otsikko Quaker QCF. QCJ, joka normaalisti toimitetaan noin 15 %:isena vesiliuoksena, ja jota edullisesti käytetään nyt esitetyissä nestemäisissä pesuaineissa, on saatavana myöskin oleellisesti kuivana kiinteänä aineena (QCF). Molemmissa tämääntyyppisissä tuotteissa etyleenioksidin ja ftalaattiytimien moolisuhde on noin 22:1. 16 %:sen QCJ-vesi-dispersion viskositeetti 100°C:ssa on 96 senttistokea. Mitä suurempi on polymeerin molekyylipaino, sitä alhaisempi voi olla hydrofiili: hydrofobi-moolisuhde, joka vielä johtaa tyydyttävään lian irtoamiseen keksinnön mukaisessa pesuainekoostumuksessa. QCJ- ja QCF-polymeerien sulamispisteet (differentiaalitermoanalyysillä) ovat noin 50 - 60°C, karboksyyli-analyysi 5 - 20 ekvivalenttia/10⁶ grammaa ja pH 6 - 8 tislatussa vedessä 5 %:n konsentraatiossa. Molekyylipaino (painokeskimääräinen) on alueella 20 000 - 25 000 ja etyleenitereftalaatti: polyoksietyleenitereftalaattiyksikköjen moolisuhde on noin 74:26. Mainitut tavaramerkkituotteet liukenevat veteen tai kuumaan veteen (40 - 70°C:ssa) tai ne ainakin ovat helposti dispergoitavia, ja niille on tyypillistä korkea molekyylipaino, yli 15 000, tavallisesti alueella 19 000 - 43 000, usein edullisesti 20 000 - 25 000, esimerkiksi noin 22 000.

Käytettyihin entsyymeihin kuuluu sekä proteolyyttisiä että amylolyyttisiä entsyymejä, kuten alkaliiniproteaasi (subti-silin) ja alfa-amylaasi. Edullisten käyttökelpoisten entsyymien joukossa on Alcalase 2,5L (2,5 Anson-yksikköä/g) ja Termamyl 120L, joita molempia valmistaa Novo Industri A/S. Kuitenkin myös muita proteolyyttisiä ja amylolyyttisiä

entsyymivalmisteita voidaan käyttää. Mainitut koostumukset ovat nestemäisiä ja sisältävät 5 % aktiivista entsyymiä ja lisäksi 65 % propyleeniglykolia ja 30 % vettä. Tässä selityksessä mainitut osuudet ovat entsyymien osuuksia valmiissa koostumuksissa, koostumusten aktiiviset osat.

Entsyymistabilisaattori tai stabilisaattoriseos on edullisimmin natriumformiaatti tai sisältää natriumformiaattia, mutta myöskin muita vesiliukoisia karboksylaatteja, kuten kaliumformiaattia ja -asetaatteja voidaan käyttää niiden määrän ollessa sellainen, että lopullisen tasapainotilan pH ei ole alle 5,8, edullisesti se ei ole alle 6,1 ja vielä edullisemmin ei alle 6,2, ja ekvivalentteja suoloja tai niiden seoksia voidaan käyttää. Asetaatit, toisinaan käytettynä kalsiumionin, esimerkiksi noin 100 - 200 ppm:n kanssa, ovat tehokkaita stabilisaattoreita entsyymeille, mutta imevät itseensä epämiellyttäviä etikan tai viinietikan hajuja, ja siksi niitä usein vältetään.

Käytetty vesipitoinen väliaine sisältää edullisesti vettä ja edullisesti myöskin alempaa alkanolia. Vesi on mielellään deionisoitua vettä, mutta usein voidaan käyttää verkostovettä, jonka kovuus kalsiumkarbonaattina on aina 300 ppm (kovuus aiheutuu tavallisesti sekä kalsium- että magnesiumioneista), vaikkakin on edullista pehmentää vesi (zeoliittikäsittelyllä) alle 50 ppm ja edullisesti alle 20 ppm kovuuteen, jolloin vältetään harmillinen sameus tai nestemäisen pesuaineen destabiloituminen tai jonkin komponentin erottuminen. Deionisoidun tai pehennetyn veden sijasta osa vedestä voi olla peräisin vesipitoisista lähtöaineista, kuten vesipitoisista lian irtoamista edistävistä promoottoreista, entsyymivalmisteista, alkanoleista ja väriaineista. Alempi alkanoli (käytetään lisäliuottimena) voi olla etanoli, isopropanoli tai n-propanoli, mutta etanoli on edullisin. Käytetty etanoli on tavallisesti denaturoitua alkoholia, kuten SD-3A tai SD-40-2, jotka sisältävät vettä ja pienen määrän denaturoimisainetta.

Pieniä määriä yhteensopivia liukoisia suoloja voi olla läsnä vesipitoisessa väliaineessa, mutta normaalisti niitä pitää välttää mahdollisimman hyvin.

Useita sopivia apuaineita, kuten fluoresoivia väriaineita (väriaineita ja veteen dispergoituvia pigmenttejä, kuten ultramariinin sinistä), bakterisidejä, fungisidejä ja hausteita voi olla läsnä keksinnön mukaisessa nestemäisessä pesuaineessa. Tällaisten komponenttien pitoisuus pidetään tavallisesti alhaisena, usein alle yhden prosentin ja edullisesti alle 0,7 %. Hajusteen pitoisuus on alle yksi prosentti, edullisesti 0,2 - 0,6 %, esimerkiksi 0,4 %. Fluoresoivia kirkasteita tai optisia valkaisuaineita voi olla läsnä nestemäisessä pesuaineessa 0,02 - 2 %, edullisesti 0,05 - 0,5 % ja vielä edullisemmin 0,1 - 0,3 % tai 0,4 %, esimerkiksi 0,2 %. Annetut prosenttiosuudet tarkoittavat kaupallisesti saatavana olevia materiaaleja. Tällaisia kirkasteita tunnetaan puuvillan kirkasteina, valkaisuaineliukoisina kirkasteina, polyamidin kirkasteina ja polyesterin kirkasteina ja niiden seoksia käytetään yleisesti useiden materiaalien, kuten puuvillan ja synteettisten materiaalien kirkastamiseen. Esimerkkejä tällaisista hyvistä kirkasteista on Per S. Stensby identifioinut hyvin tunnetussa artikkelissa Optical Brighteners and Their Evaluation, joka on julkaistu julkaisussa Soap and Chemical Specialties huhti-, touko-, heinä-, elo- ja syyskuussa 1967: TA, DM, DMEA, DDEA, DMDDEA, BA, NTA, BBI, AC, DP, BBO, BOS ja NTSA. Fluoresoivista kirkasteista on esitetty lisää artikkelissa Optical Bleaches in the Soaps and Detergents, F. G. Villaume, joka on julkaistu julkaisussa The Journal of the American Oil Chemists' Society (October 1958), Vol. 35, No. 10, sivut 558 - 566. Käyttökelpoisia fluoresoivia kirkasteita myydään kauppanimillä: Phorwite RKH (Mobay), Phorwite BHC (Mobay), Calcofluor White ALF (American Cyanamid), ALF-N (American Cyanamid), SOF A-2001 (CIBA), CWD (Hilton-Davis), CSL, jauhe, happo (American Cyanamid), FB 766 (Mobay), Blancophor PD (GAF), UNPA (Geigy), Tinopal RBS (Geigy) ja Tinopal RBS 200 (Geigy). Useimpia kirkasteita käytetään

tavallisesti vesiliukoisina suoloinaan, mutta niitä voidaan käyttää myöskin vastaavina happoina. Useimpia näistä materiaaleista käytetään puuvillan kirkastamiseen ja ne ovat stilbeenisulfonihappo- (tai suola-) tai aminostilbeentyyppiä, joita tässä kutsutaan stilbeenikirkasteiksi. Väriaineita, kuten Polar Brilliant Blue'ta voi tarvittaessa olla 0,001 - 0,03 %, edullisesti 0,002 - 0,2 % nestemäisestä pesuaineesta, esimerkiksi 0,01 %. Useiden apuaineiden valinnan määrää niiden yhteensopivuus muiden komponenttien kanssa ja niiden ei-erottuvat ja ei-tarttuvat ominaisuudet. Koska vesiliukoiset ionisoituvat suolat, sekä epäorgaaniset että orgaaniset, ovat yleisesti yhteensopivia lian irtoamista edistävien aineiden kanssa, erityisesti, jos suolat ovat multivalentteja (bivalentit mukaanlukien), niiden läsnäoloa tulee välttää mahdollisimman tarkoin. Kuitenkin anioniset detergentit, natriumformaatti ja natriumasettaatti, ovat sellaisia ionisoituvia suoloja, joita esillä olevat koostumukset sietävät, ja näiden suolojen pitoisuuden yläraja voi olla jopa 10 %. Tavallisesti tällaisten multivalenttien suolojen pitoisuuden raja pitäisi olla noin 2 %, edullisesti 1 %. Vältettäviin suoloihin kuuluu natriumsulfaatti, kaliumsulfaatti, ammoniumsulfaatti, natriumkloridi, kaliumkloridi ja ammoniumkloridi, ja erityisesti sulfaatit, mutta nämä ovat ainoastaan joitakin esimerkkejä vältettävistä suoloista. Ionisoituvia suoloja, kuten trietanoliamiinia (TEA), dietanoliamiinia, etanoliamiinia, di-isopropanoliamiinia, n-propanoliamiinia ja alempia mono-, di- ja triamiineja (2 - 4 hiiliatomia alkanoliosassa) ja näiden seoksia tulee välttää koska, kuten yllä mainitut suolat, ne voivat destabiloida lian irtoamista edistävät polymeerit ja/tai nestemäiset detergentit. Näistä TEA näyttää olevan destabiloivoin ja aiheuttaa vakavia polymeerin erottumisia. Tässä selityksessä tällaiset ionisoituvat suolanmuodostajat lasketaan osana sallittua määrää yllä mainittuja suoloja. Yleisesti tulisi välttää muiden lisäaineiden kuin väriaineiden, hajusteiden, fluoresoivien kirkasteiden, anti-oksidadanttien ja pH:n säätöön stabiilille alueelle käytettyjen neutraloivien aineiden käyttöä. On edullista, että nestemäisen detergenttiseoksen pH:n nostamiseen tai laskemiseen käytetyn pH:n säätäjän tulee olla alkalimetalli-

hydroksidi, kuten natriumhydroksidi (vesiliuoksena) 5 - 40 %, esimerkiksi 15 - 25 % tai happo, kuten rikkihappo 75 - 95 %, esimerkiksi 93,7 % vesiliuoksena. Erityisen vältettäviä ovat trietanoliamiinisuolat ja vapaa trietanoliamiini jopa 0,1 % pitoisuutena.

Nestemäisellä pesuaineella tulee olla haluttu viskositeetti, tavallisesti alueella 50 - 150 - 200 cp, edullisesti 65 - 115 cp, esimerkiksi 95 cp. Viskositeetti voidaan säätää modifioimalla alemman alkanolin osuutta annetulla alueella. Nestemäisen pesuaineen tulee olla helposti kaadettavaa, mutta sillä tulee olla haluttu kiinteytys. Valmistus-pH ja pH, johon tuote valmistuksen jälkeen säädetään (mutta jota voidaan varastoimisen ajaksi laskea niin lähelle arvoa 6,2 kuin mahdollista) on alueella 7,3 - 7,8, esimerkiksi 7,7. Kuitenkin ilmeinen tasapaino-pH on mahdollisimman lähellä arvoa 6,2 QCJ-polymeerin stabiiliisuuden maksimoimiseksi; tällöin ei fluoresoiva kirkaste vielä erotu liuoksesta varastoinnin aikana. Tasapaino-pH saavutetaan kuukauden tai lyhyemmän varastoinnin aikana. Vähintään tänä aikana pH on laskenut alueelle 6,2 - 7,0 ja tavallisesti se on noin 6,2.

Keksinnön mukaisissa lian irtoamista helpottavissa pesuaineissa, joiden kirkkaus ja varastointistabiilisuus on parantunut siten, että lian irtoamista edistävä polymeeri ja entsyymi(t) ei haitallisesti samenna tai heikennä pesuainetta eikä erotu muusta koostumuksesta, useiden komponenttien suhteet ovat alla esitettyjä. Kaikki useat luetellut komponentit, vaikkakin ne on mainittu yksikössä, sisältävät myös seoksia. Syn-teettisen nonionisen orgaanisen detergentin määrä tuotteessa on tavallisesti alueella 10 - 22 %, edullisesti 12 - 22 % ja vielä edullisemmin 15 - 17 %, esimerkiksi 16 %. Anionisen detergentin määrä on tavallisesti 2 - 6 %, edullisesti 3 - 5 % ja vielä edullisemmin 3 - 4 %, esimerkiksi 3,5 %. Fluoresoivan kirkasteen määrä on alueella 0,005 - 0,5 % ja edullisesti se on alueella 0,1 - 0,4 % tai 0,1 - 0,3 %, esimerkiksi 0,2 %. Lian irtoamista edistävän polymeerin määrä on noin 0,4 - 2 %,

edullisesti 0,5 - 1,5 % ja vielä edullisemmin 0,8 - 1,2 %, esimerkiksi noin 1 % (aktiivisista lisäaineista laskettuna). Entsyymien kokonaismäärä (puhtaan entsyymien) on tavallisesti alueella 0,02 - 0,1 %, edullisesti 0,025 - 0,05 % ja vielä edullisemmin noin 0,4 %. Tavallisesti vähintään puolet entsyymistä on proteolyyttistä ja edullisesti noin 60 % on proteolyyttistä ja noin 40 % amylolyyttistä. Entsyymien stabilisaattorin, 1 - 3 hiiliatomisen alemman alifaattisen hapon alkalimetallisuolan, erittäin edullisesti natriumformaatin, määrä on tavallisesti 0,2 - 5 %, edullisesti natriumformaatin määrä on 2 - 4 % ja vielä edullisemmin noin 3 % ja edullisesti natriumasetaatin määrä on 0,2 - 1 % ja vielä edullisemmin noin 0,5 %. Alemman alkanolin määrä on 2 - 10 %, edullisesti 3 - 8 % ja vielä edullisemmin 4 - 6 %, esimerkiksi 5 %. Veden määrä on 55 - 75 %, edullisesti 65 - 75 %, vielä edullisemmin 70 - 75 %, esimerkiksi noin 70 %. Vesipitoinen väliaine (vesi ja alkanoli) on nestemäisen detergentin tasapainottaja, jonka määrä tavallisesti on 60 - 85 %, edullisesti 65 - 80 % ja vielä edullisemmin 70 - 80 %, 5 - 25 %, edullisesti 5 - 15 % ja vielä edullisemmin noin 7 % väliaineesta ollessa alempaa alkanolia ja tasapainottajan ollessa vesi.

Kuvattu nestemäinen pesuainekoostumus on kirkas ja säilyttää kirkkautensa pitkäänkin varastoitaessa. PET-POET-sekapolymeeri, joka nestemäisissä pesuainekoostumuksissa pyrkii usein varastoitumisen aikana heikentämään koostumusta tehden sen sameaksi ja vähentäen sekapolymeerin aktiivisuutta edistää lian irtoamista, erityisesti trietanoliamiinin ja ionisoituvien suolojen läsnäollessa, säilyttää näissä koostumuksissa stabiilisuutensa mainittujen ionisoituvien suolojen läsnäollessa ilmeisesti siksi, että läsnäolevat suolat, natriumformaatti (ja/tai asetaatti) ja lineaarisen ylemmän alkyylibentseenisulfonihapon natriumsuola yhdessä muiden nestemäisen pesuainekoostumuksen komponenttien kanssa ovat estyneitä vaikuttamaan haitallisesti sekapolymeeriin, kun pH pysyy alueella 6,2 - 7,0 varastoinnin aikana, ja parhaita tuloksia saadaankin varastoitaessa pH-arvossa noin 6,2, jossa fluoresoiva kirkaste pysyy liukoisena, QCF on stabiili ja entsyymit säilyttävät aktiivisuutensa.

Natriumformaatti stabiloi entsyymit ja estää niitä heikkenemästä varastoinnin aikana, mikä heikkeneminen saattaa aiheuttaa nestemäisen pesuainekoostumuksen samentumista ja pesemisoiminaisuuksien heikkenemistä. Natriumformaatti (tai asetaatti) vaikuttaa myöskin tehokkaana puskurina nestemäiselle pesuainekoostumukselle puskuroiden edullisesti pH:n arvoon 6,2 ja estäen sekapolymeeriä heikkenemästä ja estäen fluoresoivaa kirkastetta eroamasta liuoksesta. On yllättävää, että natriumformaatti, joka on tunnettu entsyymistabilisaattori, myöskin toimii tehokkaana puskurina esitetyssä systeemissä. Tämä on yllättävää, koska natriumformaatin K_a on noin 4,5, minkä perusteella voitaisiin olettaa sen olevan heikko puskuri pH-alueella 6 - 7. Kokemukset ovat kuitenkin osoittaneet, että se puskuroi tyydyttävästi erityisesti kuvatussa systeemissä ei-toivottuja pH-muutoksia vastaan, jotka muutokset muutoin voisivat tapahtua alussa ensisijaisesti johtuen hiili-dioksidin, nestemäisen pesuaineen pullon yläosan vapaan tilan ja ilman reaktiosta pesuaineen vähäisen alkalisuuden kanssa. Tämän keksinnön avulla yksinkertainen materiaali, natriumformaatti (tai muu sopiva alempi karboksylaatti) stabiloimalla entsyymien ja puskuroimalla detergentin estää sekapolymeerin ja entsyymien heikkenemisen ja estää sekapolymeeriä ja fluoresoivaa kirkastetta saostumasta eroon varastoinnin aikana. Tällaiset vaikutukset eivät ole ennustettavissa ja ovat odottamattoman haitallisia.

Keksinnön mukainen nestemäinen pesuaine voidaan valmistaa sekoittamalla useita sen komponentteja (entsyymiä lukuunottamatta) vesipitoiseen väliaineeseen, joka edullisesti sisältää jonkin alemman alkanolin, kunnes ne kokonaan tai lähes kokonaan liukenevat siihen, tai eri komponentteja (entsyymiä lukuunottamatta) voidaan selektiivisesti liuottaa pieniin määriin vettä ja/tai alempaa alkanolia ja/tai nestemäistä lian irtoamista edistävää polymeerivalmistetta, jne., jonka jälkeen useat nestefraktiot voidaan sekoittaa keskenään. Sekoituksen jälkeen pH mitataan ja mikäli se ei ole oikealla alueella, se säädetään joko natriumhydroksidiliuoksella tai

rikkihappoliuoksella (tai molemmilla), kunnes se on alueella 7,3 - 8,1, edullisesti 7,5 - 7,9, vielä edullisemmin 7,6 - 7,8, esimerkiksi 7,7. Huolimatta siitä, että happamuutta säättävät aineet voivat muodostaa ionisoituvia suoloja, ne eivät, mikäli ne eivät ole multivalentteja, vaikuta tuotteen epästabiilisuuteen niin kauan, kun niiden (mukaanlukien anionisen detergentin ja entsyymistabilisaattorin) määrä ei ole yli 10 % ja edullisesti se on alle 8 % ja edullisimmin alle 7 %. Toisaalta multivalenttien suolojen määrän tulisi olla noin 2 % ja edullisesti sen tulisi olla 1 % ja edullisemmin 1/2 %, esimerkiksi 0,2 %. Edullinen, alkalisuutta lisäävä aine on natriumhydroksidin vesiliuos, jonka natriumhydroksidipitoisuus tulee olla normaalisti välillä 10 - 45 %, edullisesti 20 - 41 %, vaikkakin vielä laimeammat liuokset ovat toisinaan tarkoituksenmukaisia. Edullinen happamuutta säätelevä aine on lähes konsentroitu rikkihapon vesiliuos, jossa rikkihapon pitoisuus on 75 - 95 %, edullisesti 93,2 % (66° Be). Happamuutta säättävät aineet ovat edullisesti melko konsentroituja, jolloin välttytään nestemäisen pesuaineen laimentumiselta, ja lisätyt määrät tulee edullisesti minimoida muodostuvan suolan määrän rajoittamiseksi. Tuotteen viskositeettia voidaan säätää alkanolilla ja/tai vedellä.

Keksinnön mukaisilla pesuainekoostumuksilla voidaan pestä synteettisiä kuituja, kuten polyesteriä, esimerkiksi Dacronia[®] sisältävää pyykkiä samalla tavalla kuin muilla nestemäisillä "1/2"-annospesuaineilla. Nestemäisen pesuaineen pitoisuus on tavallisesti noin 0,4 - 6 %, edullisesti 0,1 - 0,3 %. Yleisesti neuvotaan käyttämään 1/2 annosta (noin 120 ml) nestemäistä pesuainetta standardipesukonetta kohti (noin 65 l päältä täytettävään koneeseen), jolloin pitoisuus on noin 0,19 % nestemäistä pesuainetta pesuvedessä. Suunnilleen samaa pitoisuutta voidaan käyttää edestä täytettävässä koneessa, vaikkakin pesuveden määrä on pienempi. Normaalisti pyykkikoneeseen laitetaan noin 3 - 3,5 kg pyykkiä. Pesuveden tulee olla edullisesti vähintään 49 asteista, mutta hyviä pesutuloksia saadaan neste-

mäisen pesuaineen lian irtoamista edistävällä polymeerillä, entsyymeillä ja fluoresoivilla kirkasteilla 40 - 80 asteen, edullisesti 45 - 70 asteen lämpötiloissa. Pestävän materiaalin kuivapaino on tavallisesti 3 - 10 % tai 4 - 8 % pesuvedestä, edullisesti noin 4 - 6 %. Pesu voidaan aloittaa pyörittämällä pyykkiä noin 5 minuuttia - 1/2 tai 1 tuntia, yleensä 10 - 20 minuuttia. Sitten pestävä materiaali huuhdotaan, tavallisesti useita kertoja, ja kuivataan, esimerkiksi koneellisesti. Käsiteltävän materiaalin ensimmäinen pesu tulee edullisesti tehdä silloin, kun materiaali ei vielä ole kohtuuttoman likaista niin, että lian irtoamista edistävä polymeeri asettuu mahdollisimman puhtaalle pinnalle. Tämä ei kuitenkaan ole tarpeellista ja parantumista myöhemmin liattujen materiaalien ja vaatekappaleiden puhdistamisessa voidaan havaita, vaikka ensimmäistä pesua ei ole erityisesti pyritty tekemään puhtaammalle pyykille. Tiettyyn rajaan saakka, joskus noin 3 - 5 käsittelyä, useat pesut keksinnön mukaisella nestemäisellä pesuaineella lisäävät käsiteltävän materiaalin likaa irrottavia ominaisuuksia samalla kun materiaalin normaali tuntu ja ulkonäkö säilyy. Kuitenkin, vaikkakin yli viisi pesukertaa ei enää lisää lian irtoamista, likaa irrottava teho säilyy ja myöhemmin toistuvat pesut kuvatulla nestemäisellä pesuaineella johtavat hyvään pesutulokseen ja lian irtoamiseen.

Kun polyesterikuidut ja polyesteri/puuvillasekoitekuidut pestään kuvatulla tavalla keksinnön mukaisella pesuaineella ja sen jälkeen tahritaan likaisella moottoriöljyllä ja pestään keksinnön mukaisella tai muulla kaupan olevalla pesuaineella (usein vastaava rakenne), havaitaan lipofiilisen lian merkittävä irtoaminen verrattuna vastaaviin käsittelyihin, joissa ensimmäisenä käytetty pesuaine ei sisältänyt lian irtoamista edistävää polymeeriä. Toisessa vertailussa, missä oleellisia määriä multivalentteja ionisoituvia suoloja, esimerkiksi yli 2 % natriumsulfaattia tai yli 1 % trietanoliamiaania tai niiden suolaa on läsnä nestemäisessä pesuaineessa, on havaittu, että kahden viikon varastoimisen jälkeen korotetussa lämpötilassa (43°C), mikä vastaa pidempää varastointia huoneen lämpötilassa, faasit erottuvat nestemäisestä pesuainerungosta ja

polymeerin lian irtoamista edistävät ominaisuudet, kuten entsyymaattinen, kirkastava ja pesevä aktiivisuus, vähenevät. Tavallisesti on edullista välttää trietanoliamiaania tai mikäli sitä on läsnä, rajoittaa se 0,2 % tuotteesta. Kun entsyymistabilisaattoria ei käytetä, entsyymaattinen aktiivisuus vähenee merkittävästi varastoinnin aikana ja kirkas nestemäinen pesuaine muuttuu sameaksi, mikä johtuu siitä, että pH ei pysy vaaditulla tasolla. Näin ollen keksinnön mukaiset koostumukset ovat käyttökelpoisia ja odottamattoman edullisia. Ne ovat stabiileja ja haluttujen ominaisuuksiensa, pesukyvyn, lian irtoamisen edistämisen, fluoresoivan kirkastamisen ja entsyymaattisen puhdistamisen suhteen entistä tehokkaampia tuotteita, jotka eivät erotu varastoitaessa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä sitä kuitenkaan rajoittamatta. Ellei toisin ole ilmoitettu, kaikki osuudet ovat paino-osina ja kaikki lämpötilat C-asteina.

Esimerkki 1

Komponentti	%-osuus
Neodol 25-7 ¹	16,1
Lineaarisen dodekyylibentseenisulfonihapon natriumsuolaliuos ²	6,71
Alkaril QCJ ³ , lian irtoamista edistävä polymeeri	6,7
Denaturoitu etanoli (3A, 90,5 % etanolia tilavuudesta)	5,5
Natriumformaatti, tekninen laatu (96 % aktiivinen, minimi)	3,0
Dual-entsyymi (nestemäinen) ⁴	0,75
Phorwite RKH (puhdas) ⁵	0,13
Phorwite BHC ⁶ 766	0,08
Väriaine (Polar Brilliant Blue 1-%:inen vesiliuos)	1,0
Hajuste	0,4
Pehmennetty vesi ⁷	59,6
	100,0

1. Keskimäärin 7 moolin etyleenioksidisen ja korkeamman, noin 12 - 15 hiiliatomia moolia kohti sisältävän rasva-alkoholin kondensaatiotuote, Shell Chemical Co.
2. 52,2 % aktiivista ainetta sisältävä vesiliuos.
3. Polyetyleenitereftalaatin ja polyoksietyleenitereftalaatin kopolymeerin 15-%:inen vesiliuos tai -dispersio, jossa kopolymeerin molekyylipaino on noin 22 000 ja jossa polyoksietyleenin molekyylipaino on noin 3 400, polyetyleenitereftalaatti- ja polyoksietyleenitereftalaattiyksiköiden suhde on noin 3:1 ja etyleenioksidi- ja ftalaattiytimien suhde polymeerissä on noin 22:1, Alkaril Chemicals, Inc.
4. 60 % proteolyyttistä entsyymiä, Alcalase 2,5L, jota myy Novo Industri, A/S (5 % entsyymaattisesti aktiivista ainetta, 65 % propyleeniglykolia ja 30 % vettä) ja 40 % amylolyyttistä entsyymiä, Termamyl 120L, jota myy Novo Industri, A/S (5 % entsyymiä A.I., 65 % propyleeniglykolia ja 30 % vettä).
5. Stilbeenityyppinen fluoresoiva kirkaste, dinatrium-4,4'-bis(4-anilino-6,2"-hydroksietyyli) metyyliamino-s-triatsin-2-yyliamino)-2-2'-stilbeenidisulfonaatti, CIBA-GEIGY.
6. Stilbeenityyppinen fluoresoiva kirkaste, 4-4'-bis(4-fenyyl-2H-1,2,3-triatsolyl-2-yyli)-2,2'-stilbeenidikaliump sulfonaatti, CIBA-GEIGY.
7. Zeoliitti-pehmennettyä vettä, jonka CaCO_3 -kovuus on alle 20 ppm (tavallisesti 0,26 g/l).

Nestemäinen pesuaine muodostettiin sekoittamalla yhteen peräjälkeen osa (suurin osa) vettä, alkoholi, fluoresoiva kirkaste, anioninen detergentti, natriumformaatti, nonioninen detergentti, väriiliuos, loppu vesi ja kopolymeeri. Sekoitusta jatkettiin vielä kolme minuuttia ja pH mitattiin. Mikäli se oli halutun alueen 7,3 - 8,1 ulkopuolella, lisättiin joko rikkihappo- (66°Be) tai natriumhydroksidiliuosta (40,5-%:inen vesiliuos) pH:n säätämiseksi arvoon 7,7. pH:n säätöön käytettävän aineen määrä on pieni, esimerkiksi noin 0,2 % tai vähemmän NaOH:a tai H_2SO_4 :a. Seuraavaksi entsyymivalmistetta sekoitettiin joukkoon kolme minuuttia ja tuote suodatettiin kirkkaan läpikuultavan sinisen nestemäisen koostumuksen

saamiseksi. Tuotteen viskositeetti 25°C :ssa mitattuna Brookfield-viskosimetrillä käyttäen lapaa n:o 1 ja kieroksia 20 rpm oli 90 cp. Valmistettu tuote testattiin varastoimalla $43,3^{\circ}\text{C}$:ssa viikon ajan, jonka jälkeen sen havaittiin olevan lievästi samaa vaaleansininen neste stabiilina yhtenä faasina, joka oleellisesti oli samanlainen kuin valmistuksen jälkeen. Proteaasiaktiivisuus oli parempi kuin nestemäisessä kontrollipesuaineessa, joka sisälsi 2,8 % trietanoliamiinia (TEA), ja se on paljon parempi kuin muut pesuaineet, jotka vastasivat kontrollia muutoin paitsi, että ne eivät sisältäneet natriumformaattia. Kun sekä formaatti että TEA eivät olleet mukana kontrollikoostumuksessa (kaikissa tapauksissa erot aikaansaatiin vedellä) sekä proteaasi että amylaasiaktiivisuudet vähenivät voimakkaasti. Kontrolli ja sen variaatiot olivat epästabiileja, jolloin polymeeri erottui.

Pian sen jälkeen kun nestemäinen pesuaine valmistettiin, sillä pestiin testikoneellinen puhtaita kankaita, joihin sisältyi sekä polyesterimateriaaleja että sekoitemateriaaleja, joissa oli 65 % polyesteriä ja 35 % puuvillaa. Pesukonsentraatio oli 0,18 paino-% nestemäistä pesuainetta pesuvedessä, ja pestäviä kappaleita oli noin 5 % pesuvedestä laskettuna. Kun pesu standardipesukoneessa aikaisemmin tässä selityksessä kuvatuissa standardiolosuhteissa olisuoritettu, kappaleet huuhdottiin ja kuivattiin. Sen jälkeen kukin koe-kappale tahrittiin noin kolmella pisaralla standardityyppistä, tällaisissa kokeissa käytettyä likaista moottoriöljyä ja pestiin saman tyyppisessä koneessa käyttäen kaupallista pesuainetta. Kontrolleina käytettiin kappaleita, joita ei aikaisemmin oltu käsitelty esillä olevalla nestemäisellä pesuaineella. Pesukäsittelylämpötila ja sen jälkeinen pesulämpötila 49°C oli sama kaikissa tapauksissa, ja sitä pidettiin optimilämpötilana käsittelylle. Joissakin kokeissa myöhempi pesu suoritettiin keksinnön mukaisella nestemäisellä pesuainekoostumuksella. Kaikissa näissä tapauksissa käsitellyt kappaleet olivat merkittävästi valkoisempia sekä

silmämääräisesti että reflektometrillä tarkasteltuna kuin kontrollikappaleet, mikä osoittaa, että nestemäisen pesuainekoostumuksen lian irtoamista edistävä komponentti tehokkaasti auttaa tällaisen kankaalle tuodun lian poistamista kankaalta sitä myöhemmin pestäessä. On myöskin pantu merkille, että poistetun likaisen moottoriöljyn uudelleenasettuminen tahrattomalle kankaan osalle vähenee, kun kangas on ennen tahrimista käsitelty likaa irrottavalla polymeerillä. Tällöin esillä oleva lian irtoamista edistävää polymeeriä sisältävä nestemäinen pesuaine, sen lisäksi, että se poistaa lian, myöskin auttaa pitämään lian suspensiossa ja estää poistetun lian asettumista koemateriaalin muihin osiin.

Kun 2,8 % trietanoliamiinia tai TEA-suolaa on läsnä edellä esitetyn muotoisessa nestemäisessä pesuaineessa, korvaamalla osa vedestä, detergentin havaitaan erottuvan viikon varastointien jälkeen 43,3°C:ssa. Samentumista ja erottumista tapahtuu myöskin sellaisissa olosuhteissa, joissa trietanoliamiinia ei ole läsnä ja läsnä on yli 2 % natriumsulfaattia. Varastointi huoneen lämpötilassa johtaa myöskin tällaiseen erottumiseen ja vastaavasti esitettyjä määriä trietanoliamiinia ja/tai natriumsulfaattia sisältävien koostumuksien lian irtoamista edistävän aktiivisuuden vähenemiseen koekoostumuksiin verrattuna.

Kun lian irtoamista edistävän polymeerin määrä vähenee 0,8 %:iin lopullisesta tuotteesta, saadaan tuloksia, jotka ovat yllä esitetynlaisia, paitsi, että 0,8 % polymeeriformulaatio on hieman tehottomampi. Kun lian irtoamista edistävän polymeerin määrä lisääntyy 2 %:iin samalla, kun nonionisen detergentin määrä lisääntyy 24 %:iin ja formaatin määrä vähenee 2 %:iin (muuten tuotteen stabiilisuus kärsii), lian irtoamista edistävän polymeerin aktiivisuus lisääntyy vastaavasti.

Kun vastaavia kokeita tehdään käyttäen muuta lipofiilistä likaa, kuten maissiöljyä (punaista), voita, kenkälankkia, huulipunaa, ranskalaista kastiketta ja grillauskastiketta,

saadaan vastaavia tuloksia. Samanlaisia tuloksia saadaan myös, kun koekankaina on yksinkertainen tai kaksinkertainen Dacron-neulos tai Dacron/puuvillasekoitteet. Vastaavia tuloksia saadaan myöskin muissa käsittelylämpötiloissa kuin 49 asteessa. Tulokset ovat vastaavia myös silloin, kun laboratorion koepesukoneen sijasta käytetään kotitalouspesukonetta, joko sivusta tai edestä täytettävää.

Kokeet nestemäisen pesuaineen entsymaattisen puhdistustehon ja fluoresoivan kirkastustehon suhteen ovat myöskin tyydyttäviä osoittaen, että proteolyyttiset ja amylolyyttiset entsyymit ovat toiminnallisestitehokkaita stabiilissa nestemäisessä pesuaineessa, ja että fluoresoiva kirkaste ei eroa liuoksesta. Tämä pätee huolimatta siitä, että entsyymit ovat usein epästabiileja nestemäisissä pesuainesysteemeissä, erityisesti korotetuissa lämpötiloissa ja kirkasteet ovat herkkiä pH:n vaihteluille.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaisen koostumuksen modifikaatiossa, jossa lineaarisen alkyylibentseenisulfonaatin osuus pudotetaan 2 %:iin, aktiivisen aineen pohjalta (A I) laskettuna, etanolin osuus lisätään 7,5 %:iin, Polar Brilliant Blue-väriainetta käytetään 0,005 % (100-%:sesti aktiivista ja fluoresoiva kirkastekombinaatio korvataan 0,24 % Tinopal 5BM:a ja 0,1 % Phorwite BHC:a, saadaan stabiili nestemäinen pesuaine, jonka lian irtoamista edistävät ominaisuudet, entsymaattinen tehokkuus, kirkastamisvaikutus ja pesuainevaikutus on samanlainen kuin esimerkin 1 koostumuksella. Nestemäinen pesuaine on kirkkaan vaaleansininen ja ilman väriainetta se olisi väriltään vaalea siten, että se voitaisiin haluttaessa värjätä muilla väriaineita. Mainittu kirkastesysteemi voidaan korvata ekvivalenteilla määrillä kirkasteita Tinopal RBS-200, Tinopal 4226 (CIBA-Geigy) tai Phorwite RKH (Mobay Chemical Company) ja niiden seoksilla. Kaikissa näissä tapauksissa

fluoresoivan kirkasteen toiminta paranee, ja huolimatta anionisen detergentin läsnäolosta polymeerinen lian irtoamista edistävä aine ei stabiloidu.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 mukaista koostumusta muutettiin siten, että 3 % lineaarisen tridekyylibentseenisulfonihapon natrium-suolaa on läsnä dodekyylisulfonaatin sijasta. Valmistettu tuote oli stabiili ja kirkas varastoimisen jälkeen korotuksessa lämpötilassa, ja entsyymien stabiilisuudet vastaavat esimerkin 1 tuotteen stabiilisuuksia. Kuitenkin, kun 2,8 % TEA:a on myöskin läsnä koostumuksessa, tuote on epästabiili ja likaa irrottava QCJ-polymeeri flokkuloituu viikon varastoimisen jälkeen 43°C:ssa.

Esimerkki 4

Esimerkeissä 1-3 annettujen useiden keksinnön mukaisten koemuotojen sisältöä vaihdeltiin $\pm 10\%$ ja $\pm 25\%$, mutta useiden materiaalien suhteet pidettiin selityksessä ilmoitetulla alueella. Näissä koostumuksissa likaa irrottava polymeeri QCJ (vesiliuos) korvattiin ekvivalenteilla määrillä (kiinteästä aineesta laskettuna) kirkastetta QCF (Alkaril Chemicals CAS 9016-88-0) ja vettä, QCF liuotettuna ensin veteen. Myöskin muita entsyymejä, stabilisaattoreita, alkoholeja ja väriaineita voidaan käyttää annetuissa rajoissa, kuten selityksessä on kuvattu. Saadut pesuaineet ovat kirkkaita, stabiileja, eivätkä erotu ja omaavat hyvät lian irtoamista edistävät, puhdistavat ja kirkastavat ominaisuudet, jotka ovat vastavia kuin esimerkeissä 1-3 on kuvattu. Näin on myöskin silloin, kun fluoresoiva väriaine, muu väriaine ja hajuste puuttuu tämän esimerkin koostumuksista. Samalla tavoin, kun näissä koostumuksissa on trietanoliamiinia tai ionisoituvaa suolaa läsnä ohi annettujen rajojen, tuotteesta tulee vähemmän stabiili ja tehottomampi lian irtoamisen edistämisessä pesun aikana, ja kun natriumformaattia ei käytetä, entsyymien vaiku-

tukset loppuvat ainoastaan muutaman varastointipäivän jälkeen korotetussa koelämpötilassa, ja formaatin puskurointi-vaikutuksen loppuminen johtaa lopulta samenemiseen ja tuotteen destabiloitumiseen.

Muissa tämän esimerkin muunnoksissa nonioninen detergentti on Neodol 23 - 6,5 tai yhtä suurten osuuksien seos detergenttejä Neodol 23 - 6,5 ja Neodol 25 - 7 siten, että käytetään samaa kokonaismäärää, jolloin saadaan stabiili tehokas tuote. Kuvattujen anionisten detergenttien sijasta voidaan käyttää myös muita aikaisemmin mainittuja, ja saadaan hyviä tuloksia. Näissä muunnoksissa tulokset ovat vastaavia kuin esimerkeissä 1-3 sekä koepesukoneissa, että kotitalous- ja kaupallisissa pesukoneissa, jotka voivat olla sekä päältä, että sivulta täytettäviä. Tilanne on samanlainen myöskin silloin, kun pH säädetään kaliumhydroksidilla ja kun pH säädetään joko kalium- tai natriumhydroksidilla, se tehdään alkuarvoihin 7,4, 7,7 ja 8,0. Tavallisesti tällaisessa pH:n säädössä käytetään alle 1 % natriumhydroksidia ja/tai rikkihappoliuosta, edullisesti alle 0,5 % ja edullisemmin alle 0,2 %. Joissakin tapauksissa pH:n säätäjä voidaan lisätä koostumuksen aineosana mainittuina määrinä (perustuu aikaisempaan kokemukseen), mutta tätä edullisempaa on lisätä se ennen entsyymiä. Vaikka NaOH:n ja H_2SO_4 :n vastaavat pitoisuudet ovat edullisesti 40,5 % ja 93,2 %, myöskin muita pitoisuuksia voidaan käyttää.

Suoritus-esimerkeistä ja edeltävästä selitysosasta voidaan todeta, että keksinnön mukainen nestemäinen detergentti on stabiili ja kiinnostavan kirkas ja sisältää useita komponentteja, joiden voisi olettaa vaikuttavan lopullisen tuotteen stabiili-suuteen. Kuitenkin yllättäen saadaan staabiili keksinnön mukainen tuote. Tällä tuotteella on halutut lian irtoamista edistävät, likaa hajottavat, fluoresoivasti kirkastavat (milloin kirkastetta on mukana) ja pesevät ominaisuudet. Useilla keksinnön mukaisen koostumuksen komponenteilla on kaksitahoiset vaikutukset. Esimerkiksi anioninen detergentti lisää pesuvaikutusta ja tekee substraatin (pestävät kuidut) otollisemmiksi fluoresoiville kirkasteille. Natriumformaatti, joka on entsyymistabilisaattori, ei destabiloi lian irtoamista edis-

tävää agenttia niinkuin voitaisiin olettaa, vaan se stabiloi kopolymeerin ja fluoresoivan kirkasteen samoin kuin entsyyminkin. Näiden nestemäisten pesuaineiden useat komponentit yhteisvaikuttavat siten, että syntyy yllättävän mielenkiintoinen, stabiili ja tehokas kirkas pesuainekoostumus. Näin ollen voidaan nähdä, että esillä olevat koostumukset edustavat yllättävää edistystä valmistettaessa stabiileja nestemäisiä pesuainekoostumuksia, jotka sisältävät PET - POET -kopolymeeriä ja entsyymiä/entsyymejä.

Keksintöä on kuvattu useilla valaisevilla esimerkeillä ja edullisilla suoritusmuodoilla, mutta niitä ei tule ymmärtää rajoittavina, koska alan ammattilainen, ottaen huomioon nyt esitetyn selityksen, kykenee laajentamaan esitettyä korvaavilla ja ekvivalenteilla ratkaisuilla keksinnön puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Stabiili lian irtoamista edistävä entsyymaattinen nestemäinen pesuaine, joka käsittää puhdistavan määrän nonionista detergenttiä, joka on kondensaatiotuote moolista 10-20 hiiliatomia sisältävää korkeampaa rasva-alkoholia ja 3-20 moolista etyleenioksidia, detergenttiä täydentävän ja fluoresoivan kirkasteen tehoa lisäävän määrän anionista sulfonoitua/sulfatoitua/synteettistä orgaanista detergenttiä, joka on lineaarinen korkeampi alkyylibentseenisulfonaatti, fluoresoivasti kirkastavan määrän fluoresoivaa kirkastetta, lian irtoamista edistävän määrän lian irtoamista edistävää polymeeriä, joka on polyetyleenitereftalaatin ja polyoksietyleenitereftalaatin polymeeri, jonka molekyylipaino on alueella 19 000 - 25 000, ja jossa polyoksietyleenitereftalaatin polyoksietyleenin molekyylipaino on alueella noin 3 000 - 4 000 ja etyleenitereftalaatti- ja polyoksietyleenitereftalaattiyksiköiden moolisuhde on alueella 5:2 - 5:1, riittävän määrän proteolyyttisiä ja amylolyyttisiä entsyymejä hydrolysoimaan entsyymaattisesti proteiininen ja/tai tarkkelyspitoinen lika kankaiden pinnalta pestäessä tällaisen nestemäisen pesuainekoostumuksen vesipitoisella pesuliuoksella, stabiloiva ja puskuroiva määrä entsyymistabilisaattoria, joka on natriumformaatti, ja vesipitoista väliainetta, joka sisältää 5-15 % etanolia ja 95-85 % vettä, jonka CaCO_3 -kovuus on alle 50 ppm, jonka väliaineen pH pysyy alueella 6,2-7,0 ja viskositeetti pysyy alueella 50-150 cp varastoitaessa, ja jossa ei ole läsnä trietanoliamiaania, eikä vesiliukoisen ionisoituvan suolamateriaalin kokonaismäärä ole yli 10 %, tunnettu siitä, että nonionisen detergentin määrä on alueella 12-20 %, että anionisen sulfonoidun/sulfatoidun/detergentin määrä on alueella 3-5 %, että lian irtoamista edistävän polymeerin määrä on alueella 0,5-1,5 %, että entsyymien määrä on alueella 0,025-0,05 %, että entsyymien stabilisaattorin määrä on alueella 2-4 %, ja että fluoresoiva kirkaste on aminostilbeenikirkaste tai atsolyylistilbeenikirkaste tai tällaista kirkastetta sisältävä kirkasteseos, jonka kirkasteen määrä on alueella 0,1-0,4 %.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen nestemäinen pesuaine, tunnettu siitä, että sen ulkonäkö on kirkas, pH on alueella 6,2-7,0, ja viskositeetti on alueella 65-115 cp, ja että nonioninen detergentti on kondensaatiotuote moolista 12-15 hiiliatomia sisältävää korkeampaa rasva-alkoholia ja 6-11 moolista etyleenioksidia, korkeamman alkyylibentseenisulfonaatin alkyyli sisältää 10-14 hiiliatomia, lian irtoamista edistävässä polymeerissa etyleenitereftalaatti- ja polyoksietyleenitereftalaattiyksiköiden moolisuhde on alueella 3:1 - 4:1, ja etyleenioksidin ja ftalaattiytimien moolisuhde on alueella 20:1 - 30:1, ja vesipitoisen väliaineen vesi on pehmennettyä vettä, jonka CaCO_3 -kovuus on alle 20 ppm.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen nestemäinen pesuaine, tunnettu siitä, että nonionisen detergentin, korkeamman alkyylibentseenisulfonaatin, fluoresoivan kirkasteen, lian irtoamista edistävän polymeerin, entsyymien, natriumformaatin, etanolin ja veden määrät ovat vastaavasti alueilla 15-17 %, 3-4 %, 0,1-0,3 %, 0,8-1,2 %, 0,025-0,05 %, 2-4 %, 4-6 % ja 65-75 %.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen nestemäinen pesuaine, tunnettu siitä, että se oleellisesti muodostuu noin 16 %:sta nonionista detergenttiä, joka on 12-15 hiiliatomia sisältävän korkeamman rasva-alkoholin ja noin 7 mooliosan etyleenioksidin kondensaatiotuote, noin 3,5 %:sta natriumdodekyylibentseenisulfonaattia, noin 0,2 %:sta fluoresoivaa aminostilbeenikirkastetta, noin 1 %:sta lian irtoamista edistävää PET -POET -polymeeriä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 22 000, jossa polyoksietyleenitereftalaatin polyoksietyleenin molekyylipaino on noin 3 400, polymeerin etyleenitereftalaatti- ja polyoksietyleenitereftalaattiyksiköiden moolisuhde on noin 3:1 ja etyleenioksidin ja ftalaattiytimien moolisuhde on noin 22:1, noin 0,04 %:sta proteolyyttisen ja amylolyyttisen entsyymivalmisteen seosta, noin 3 %:sta natriumformaattia, noin 5 %:sta etanolia, noin 0,4 %:sta hajustetta ja noin 70,1 %:sta pehmennettyä vettä, jonka pH on noin 6,2 ja viskositeetti noin 90 cp 25°C:ssa.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

H 2137652 CID 10/02

NO

SE

US

P 4411831 CID 1/83

Merkinnä patenttijulkaisun esim. saksai. Offenlegungsschrift, numeron
steet. ja vastaavasti: kuulutus ja patenttijulkaisun numeron eteen X ja P

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:



Allekirjoitus