

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 159881 B



(21) Patentansøgning nr.: 2690/84

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C 11 D 3/386

(22) Indleveringsdag: 30 maj 1984

(41) Alm. tilgængelig: 01 dec 1984

(44) Fremlagt: 24 dec 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 31 maj 1983 US 499645

(71) Ansøger: \*COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; 300 Park Avenue; New York; New York 10022, US

(72) Opfinder: Jack Thomas \*Inamorato; US, Michael Christopher \*Crossin; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Builderholdigt, enfaset, flydende, anionisk vaskemiddel indeholdende stabiliserede enzymer**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2690-84

Et stabiliseret builderholdigt, enfaset, enzymholdigt, flydende detergentmiddel omfattende:

- (a) fra ca. 8 til 20 vægt% af et eller flere overfladeaktive, anionaktive detergentforbindelser,
- (b) fra ca. 5 til 25 vægt% af et vandopløseligt, ikke-phosphatholdigt detergentbuildersalt,
- (c) en effektiv mængde af et enzym eller en enzymblanding valgt fra gruppen bestående af alkaliske proteaseenzymer og  $\alpha$ -amylaseenzymer,
- (d) et enzymstabiliserende system, der - beregnet på detergentmidlets vægt - indeholder (i) fra ca. 12 til 25% propylen-glycol og (ii) fra ca. 1 til 5% af en borforbindelse valgt fra gruppen bestående af borsyre, boroxid og alkalimetallborater, og

DK 159881 B

Den foreliggende opfindelse angår stabile, builderholdige, enzymholdige, flydende detergentmidler, som er velegnede til vaske- og iblødsætningsmidler. Opfindelsen angår nærmere bestemt vandige, enzymholdige, flydende detergentmidler, som indeholder en ikke-phosphatholdig detergentbuilder, og som udmærker sig ved at være fysisk stabile, klare, enfasede, homogene flydende midler.

Formuleringen af stabiliserede enzymholdige og flydende detergentmidler har været genstand for stor opmærksomhed i den kendte teknik. Det ønskelige i at inkorporere enzymer i detergentmidler skyldes fortrinsvis, at proteolytiske og amylolytiske enzymer er i stand til effektivt at dekomponere proteinholdige og stivelsesholdige stoffer, som findes på tilsmudsede tekstilstoffer, hvorved fjernelse af pletter såsom saucepletter, blodpletter, chokoladepletter og lignende sker lettere i vask. Enzymatiske stoffer, som er velegnede til vaske- midler, specielt proteolytiske enzymer, er imidlertid forholdsvis dyre. De er faktisk i almindelighed den dyreste bestanddel i et typisk i handelen værende flydende detergentmiddel, selv når de indgår i forholdsvis små mængder. Man ved desuden, at enzymer er ustabile i vandige midler. Det er af denne grund, at der almindeligvis kræves et overskud af enzymer i flydende detergentmidler til at kompensere for det forventede tab af enzymaktivitet ved lagring i længere perioder. I den kendte teknik er der således talrige forslag til stabilisering af enzymholdige, flydende detergentmidler og specielt ikke-builderholdige, flydende midler ved anvendelse af forskellige stoffer, som inkorporeres i midlet og tjener som enzymstabilisatorer.

I tilfælde med flydende detergentmidler, der indeholder en builder, er problemet med enzyminstabilitet særligt akut. Dette skyldes primært, at detergentbuildere har en destabili-

- serende virkning på enzymer, selv i midler, som indeholder enzymstabilisatorer, der ellers er effektive i ikke-builderholdige formuleringer. Inkorporeringen af en builder i et flydende detergentmiddel giver desuden et yderligere problem, nemlig evnen til at danne en stabil, enfaset opløsning, idet f.eks. opløseligheden af tripolyphosphat bliver relativt begrænset i vandige midler og specielt i nærværelse af anionaktive og ikke-ionogene detergenter. I GB patentansøgning nr. 2.079.305, publiceret 20.januar 1982, er der således f. eks. beskrevet et vandigt, builderholdigt, enzymholdigt, flydende detergentmiddel, som er stabiliseret ved hjælp af en blanding af polyol og borsyre. De i eksemplerne beskrevne midler er imidlertid frem for at være stabile, klare, enfasede opløsninger i stedet uklare suspensioner, som er tilbøjelige til at separere ved lagring over længere perioder. Problemerne med enzymstabilitet og fysisk produktstabilitet er følgelig fortsat et problem, som skal løses ved formulering af et kommercielt, acceptabelt, builderholdigt, enzymholdigt, flydende detergentmiddel.
- 20 Den foreliggende opfindelse tilvejebringer et stabilt, vandigt, builderholdigt, klart, enfaset, enzymholdigt, flydende detergentmiddel omfattende
- (a) fra 8 til 20 vægt% af en eller flere overfladeaktive, anionaktive tensider (eller detergentforbindelser),
- 25 (b) fra 5 til 25 vægt% af et vandopløseligt, ikke-phosphatholdigt detergentbuildersalt,
- (c) en effektiv mængde af et enzym eller en enzymblanding valgt blandt alkaliske proteaseenzymer og  $\alpha$ -amylaseenzymer,

(d) et enzymstabiliserende system, der er beregnet på detergentmidlets vægt, indeholder (i) fra ca. 12 til 25% propylen-glycol og (ii) fra 1 til 5% af en borforbindelse valgt fra gruppen bestående af borsyre, boroxid og alkalimetallborater, og

5 (e) fra ca. 25 til 75 vægt% vand.

Ved anvendelse af midlet ifølge opfindelsen sker vaskningen af plettede og/eller tilsmudsede stoffer ved at bringe sådanne stoffer i kontakt med en vandig opløsning af det ovenfor definerede flydende detergentmiddel. I modsætning  
10 til i teknikken kendte enzymholdige detergentmidler udmærker midlerne ifølge opfindelsen sig ved at være klare, enfasede, homogene opløsninger, som er fysisk stabile ved lagring i længere perioder og inden for et bredt temperaturinterval. For at undgå produktseparatoring er de foreliggende midler fortrins-  
15 vis i alt væsentligt fri for indhold af et phosphatbuildersalt.

I modsætning til de i teknikken beskrevne enzymholdige, builderholdige, flydende, anionaktive detergentmidler er det anionaktive, overfladeaktive middel i midlerne gjort opløseligt i nærværelse af et buildersalt. Desuden udmærker de foreliggen-  
20 de enzymholdige midler sig ved nærværelsen af et enzymstabiliserende system, som ud over at gøre enzymet langtidsstabilt inden for et bredt temperaturinterval tjener til at forøge opløseligheden af det anionaktive, overfladeaktive middel og den ikke phosphatholdige builder i det vandige middel, således  
25 at der dannes en fysisk stabil, enfaset opløsning til det særlige område af midler, der er angivet.

Det enzymstabiliserende system ifølge opfindelsen er en blanding af propylenglycol og en borforbindelse valgt blandt borsyre, boroxid og alkalimetallborat, som er i stand til at re-  
30 agere med propylenglycol. Propylenglycolmængden er fra 12 til 25%, fortrinsvis fra 15 til 20 vægt%, og mængden af borforbindelsen kan variere fra 1 til 5%, fortrinsvis

fra 1 til 3 vægt% af midlet.

De alkaliske, proteolytiske enzymer, som er velegnede til de foreliggende midler, omfatter de forskellige kommercielle, flydende enzympræparater, som er blevet tilpasset til anvendelse i detergentmidler, idet enzympræparater i pulverform også kan anvendes, selv om det almindeligvis forholder sig således, at de er mindre hensigtsmæssige til inkorporering i de builderholdige, flydende detergentmidler. Egnede flydende enzympræparater omfatter således "Alcalase"<sup>®</sup> og "Esperase"<sup>®</sup> der sælges af Novo Industries, København, Danmark, og "Maxatase"<sup>®</sup> og "AZ-Protease"<sup>®</sup>, der sælges af Gist-Brocades, Delft, Holland. "Esperase"<sup>®</sup> foretrækkes især til det foreliggende middel på grund af dets optimerede aktivitet ved de højere pH-værdier, som svarer til builderholdige detergentmidler.

Blandt de velegnede flydende  $\alpha$ -amylase-enzympræparater er de præparater, der sælges af Novo Industries og Gist-Brocades henholdsvis under handelsnavnet "Termamyl"<sup>®</sup> og handelsnavnet "Maxamyl"<sup>®</sup>.

Den ved udøvelsen af opfindelsen anvendte syntetiske, anioniske detergent kan være en hvilken som helst af en lang række forbindelser af denne art, som er velkendte og indgående er beskrevet i teksten Surface Active Agents, vol.II, af Schwartz, Perry & Berch, publiceret 1958 af Interscience Publishers, idet omtalen vedrørende disse detergenter skal anses for inkorporeret i den foreliggende tekst.

De mest foretrukne anioniske detergentforbindelser er de højere (10 - 18 eller 20 carbonatomer) alkylbenzensulfonatsalte, hvori alkylgruppen fortrinsvis indeholder 10 - 15 carbonatomer, idet den fortrinsvis er en ligekædet alkylgruppe med 12 eller 13 carbonatomer. Et sådant alkylbenzensulfonat har fortrins-

vis et højt indhold af 3-(eller højere)phenylisomere og et tilsvarende lavt indhold(sædvanligvis noget under 50%) af 2-(eller lavere)phenylisomere. Med andre ord er benzenringen fortrinsvis for størstedelen bundet ved 3-, 4-, 5-, 6- eller 5 7-stillingen af alkylgruppen, og indholdet af isomere, hvori benzenringen er bundet ved 1- eller 2-stillingen, er forholdsvis lavt. Typiske alkylbenzensulfonat-overfladeaktive midler er beskrevet i US-PS nr. 3.320.174. Der kan naturligvis også anvendes mere kraftigt forgrenede alkylbenzensulfonater, men 10 disse foretrækkes sædvanligvis ikke på grund af deres manglende bionedbrydelighed.

Andre anionaktive detergenter, som er velegnede, er olefinsulfonatsaltene. Disse indeholder almindeligvis langkædede alkenylsulfonater eller langkædede hydroxyalkansulfonater 15 (hvor OH er på det carbonatom, som ikke er bundet direkte til det carbonatom, som bærer gruppen  $-SO_3H$ ). Olefinsulfonatdetergenten omfatter sædvanligvis en blanding af forbindelser af denne type i varierende mængder, ofte sammen med langkædede disulfonater og sulfat-sulfonater. Sådanne olefinsulfonater 20 er beskrevet i patenter såsom US-PS nr. 2.061.618, nr. 3.409.637, nr. 3.332.880, nr. 3.420.875, nr. 3.428.654 og nr. 3.506.580 samt GB-PS nr. 1.129.158. Antallet af carbonatomer i olefinsulfonateret er sædvanligvis i intervallet fra 10 til 25, mere almindeligt 10 - 18 eller 20, f.eks. en blanding fortrinsvis af  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  og  $C_{16}$  med gennemsnitligt ca. 25 14 carbonatomer eller en blanding fortrinsvis af  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  og  $C_{18}$  med et gennemsnit på ca. 16 carbonatomer.

En anden klasse af anvendelige anioniske detergenter er klassen af højere paraffinsulfonater. Disse kan være primære paraffinsulfonater fremstillet ved omsætning af langkædede  $\alpha$ -olefiner og bisulfiter, f.eks. natriumbisulfit, eller paraffinsulfonater med sulfonatgrupperne fordelt langs paraffinkæden, 30 såsom produkterne fremstillet ved omsætning af en langkædet

paraffin med svovldioxid og oxygen under ultraviolet lys, efterfulgt af neutralisation med natriumhydroxid eller anden egnet base (således som US-PS nr. 2.503.280, nr. 2.507.088, nr. 3.260.741 og nr. 3.372.188 samt DE-PS nr. 735.096).

5 Paraffinsulfonaterne indeholder fortrinsvis fra 13 til 17 carbonatomer og vil normalt være monosulfonater, men om ønsket kan det være di-, tri- eller højere sulfonater. Di- og polysulfonaterne vil typisk blive anvendt i blanding med et tilsvarende monosulfonat, f.eks. som en blanding af mono- og disulfonater indeholdende indtil ca. 30% af disulfonater. Hydrocarbonsubstituenten deraf er fortrinsvis lineær, men om ønsket kan der anvendes forgrenede paraffinsulfonater, omend de er dårligere med hensyn til bionedbrydelighed.

15 Andre egnede anioniske detergenter er sulfaterede, ethoxylerede højere fedtalkoholer med formlen  $RO(C_2H_4O)_mSO_3M$ , hvori R er en fedtalkyl med 10 - 18 eller 20 carbonatomer, m er fra 2 til 6 eller 8 (fortrinsvis med en værdi fra ca. 1/5 til 1/2 af antallet af carbonatomerne i R), og M er en opløseliggørende saltdannende kation såsom et alkalimetal, ammonium, lavere alkylamino eller lavere alkanolamino, eller et højere alkylbenzen-sulfonat, hvori den højere alkyldel har 10 - 15 carbonatomer.

25 Ethylenoxid er det foretrukne lavere alkylenoxid af den anion-aktive alkoxyldetergent, og mængden heraf i det polyethoxylerede højere alkanolsulfat er fortrinsvis 2 - 5 mol ethylenoxid-grupper, der findes pr. mol anionaktiv detergent, idet 3 mol foretrækkes mest, specielt når den højere alkanol har 11 eller 12 - 15 carbonatomer. For at opretholde den ønskede hydrofil-lipofile ligevægt, når carbonatomindholdet i alkylkæden er i den lavere del af intervallet fra 10 til 18 carbonatomer, kan 30 ethylenoxidindholdet i detergenterne blive reduceret til ca. 2 mol pr. mol, hvorimod, når den højere alkanol har 16 - 18 carbonatomer i den højere del af intervallet, antallet af

ethylenoxidgrupper kan blive forøget til 4 eller 5 og i nogle tilfælde til så meget som 8 eller 9. På lignende måde kan den saltdannende kation ændres til opnåelse af den bedste opløselighed. Det kan være et hvilket som helst velegnet opløseliggørende metal eller radikal, men vil hyppigst være et alkalimetal, f.eks. natrium, eller ammonium. Hvis der anvendes lavere alkylamin- eller alkanolamingrupper, vil alkylgrupperne og alkanolgrupperne sædvanligvis indeholde fra 1 til 4 carbonatomer, og aminerne og alkanolaminerne kan være mono-, di- og tri-substituerede som i monoethanolamin, diisopropanolamin og trimethylamin.

De poly-lavere alkoxy-højere alkanolsulfater kan anvendes i kombination med andre foretrukne anionaktive detergentter, såsom de højere alkylbenzensulfonater, til opnåelse af optimal renservirkning i de foreliggende builderholdige, flydende detergentmidler. En foretrukket polyethoxylet alkoholsulfatdetergent kan fås fra Shell Chemical Company og markedsføres som "Neodol" 25-3S.

Eksempler på de højere alkoholpolyethenoxysulfater, der kan anvendes i de flydende detergentmidler ifølge opfindelsen, omfatter: Blandet  $C_{12-15}$  normalt eller primært alkyltriethenoxysulfat, natriumsalt; myristyltriethenoxysulfat, kaliumsalt; n-decyldiethenoxysulfat, diethanolaminsalt; lauryldiethenoxysulfat, ammoniumsalt; palmityltetraethenoxysulfat, natriumsalt; blandet  $C_{14-15}$  normalt primært alkyl-blandet tri- og tetraethenoxysulfat, natriumsalt; stearyl-pentaethenoxysulfat, trimethylaminsalt; og blandet  $C_{10-18}$  normalt primært alkyltriethenoxysulfat, kaliumsalt.

Andre velegnede anionaktive detergentter omfatter de højere acylsarcosinater, f.eks. natrium-N-lauroylsarcosinat, højere fedtalkoholsulfater såsom natriumlaurylsulfat og natriumtalgalkoholsulfat, sulfaterede olier, sulfater af mono- og diglycerider af



højere fedtsyrer, f.eks. stearinmonoglyceridmonosulfat (selv om de højere natriumalkoholsulfater heraf har vist sig at være ringere end de polyethoxylerede sulfater med hensyn til renservirkning), aromatiske poly(lavere alkenoxy)ethersulfater såsom sulfaterne af kondensationsprodukterne af ethylenoxid og nonylphenol (sædvanligvis med 1 - 20 oxyethylengrupper pr. molekyle, fortrinsvis 2 - 12), polyethoxy-højere alkoholsulfater og alkylphenolpolyethoxysulfater med en lavere alkoxy substituent (med 1 - 4 carbonatomer, f.eks. methoxy) på et carbonatom nær ved det, som bærer sulfatgruppen, såsom monomethylethermonosulfatet af en langkædet vicinal glycol, f.eks. en blanding af vicinale alkandioler med 16 - 20 carbonatomer i en lige kæde, acylestere af isethionsyre, f.eks. oleylisethionater, acyl-N-methyltaurider, f.eks. kalium-N-methyl-lauroyl- eller-oleyltaurider, højere alkylphenylpolyethoxysulfonater, højere alkylphenylpolyethoxysulfonater, højere alkylphenyldisulfonater, f.eks. pentadecylphenyldisulfonat, og højere fedtsyresæber, f.eks. blandede kokosolie- og talgsæber i et 1:4 forhold.

Blandt de før nævnte typer af anionaktive detergenter foretrakkes sædvanligvis sulfaterne og sulfonaterne, men de tilsvarende organiske phosphater og phosphonater kan også anvendes, når deres indhold af phosphor ikke er uheldigt. Almindeligvis er de vandopløselige, anionaktive, syntetiske, organiske detergenter (herunder sæber) salte af alkalimetalkationer, f.eks. kalium, lithium og, specielt, natrium, selv om salte af ammonium og substituerede ammoniumkationer, såsom de tidligere beskrevne, f.eks. triethanolamin og triisopropylamin, også kan anvendes.

En ikke-ionogen detergent kan eventuelt anvendes i mindre mængder til at supplere den anionaktive detergentforbindelse i de foreliggende builderholdige, flydende detergentmidler. Ved anvendelse i kombination med en anionaktiv detergent vil mængden af ikke-ionogen detergent almindeligvis være under ca. 10%

og fortrinsvis under ca. 5 vægt% af det samlede middel.

De ikke-ionogene detergenter er sædvanligvis poly-lavere alkoxylerede lipofile forbindelser, hvori den ønskede hydrofil-lipofil-ligevægt opnås ved tilsætning af en hydrofil poly-lavere alkoxygruppe til en lipofil del. For de foreliggende midler er den anvendte ikke-ionogene detergent fortrinsvis en poly-lavere alkoxyleret højere alkanol, hvori alkanolen har 10 - 18 carbonatomer, og hvori antallet af mol af lavere alkylenoxid (med 2 eller 3 carbonatomer) er fra 3 til 12. Af sådanne stoffer foretrækkes det at anvende de stoffer, hvori den højere alkanol er en højere fedtalkohol med 11 eller 12 - 15 carbonatomer, og som indeholder fra 5 til 8 eller 5 - 9 lavere alkoxygrupper pr. mol. Den lavere alkoxygruppe er fortrinsvis ethoxy, men den kan i nogle tilfælde om ønsket være blandet med propoxy, idet sidstnævnte, hvis den indgår, sædvanligvis er er en bibestanddel (under 50%). Eksempler på sådanne forbindelser er de forbindelser, hvori alkanolen har 12 - 15 carbonatomer, og som indeholder ca. 7 ethylenoxidgrupper pr. mol, f.eks. Neodol 25-7 og Neodol 23-6,5, hvilke produkter fremstilles af Shell Chemical Company, Inc. Førstnævnte er et kondensationsprodukt af en blanding af højere fedtalkoholer med gennemsnitligt ca. 12 - 15 carbonatomer med ca. 7 mol ethylenoxid, og sidstnævnte er en tilsvarende blanding, hvor carbonatomindholdet af den højere fedtalkohol er 12 - 13, og antallet af ethylenoxidgrupper pr. mol gennemsnitligt er ca. 6,5. De højere alkoholer er primære alkanoler. Andre eksempler på sådanne detergenter omfatter Tergitol<sup>®</sup> 15-S-7 og Tergitol<sup>®</sup> 15-S-9, som begge er lineære, sekundære alkohol-ethoxylater fremstillet af Union Carbide Corporation. Førstnævnte er et blandet ethoxyleringsprodukt af en 11 - 15 carbonatomholdig, lineær, sekundær alkanol med 7 mol ethylenoxid, og sidstnævnte er et lignende produkt, men hvor der omsættes 9 mol ethylenoxid.

Ligeledes nyttige i de foreliggende midler er højmolekylære, ikke-ionogene forbindelser, f.eks. "Neodol" 45-11, som er lignende ethylenoxidkondensationsprodukter af højere fedtalkoholer, idet den højere fedtalkohol har 14 - 15 carbonatomer, og antallet af ethylenoxidgrupper pr. mol er ca. 11. Sådanne produkter fremstilles også af Shell Chemical Company. Andre nyttige ikke-ionogene forbindelser er repræsenteret ved "Plurafac" B-26 (BASF Chemical Company), som er et reaktionsprodukt af en højere lineær alkohol og en blanding af ethylen- og propylenoxid.

I de foretrukne poly-lavere alkoxylerede højere alkanoler opnås den bedste ligevægt mellem hydrofile og lipofile dele, når antallet af lavere alkoxygrupper er fra ca. 40 til 100% af antallet af carbonatomer i den højere alkohol, fortrinsvis 40 - 60% deraf. Den ikke-ionogene detergent består fortrinsvis af mindst 50% af de foretrukne ethoxylerede alkanoler. Højmolekylære alkanoler og forskellige andre, normalt faste, ikke-ionogene detergentforbindelser og overfladeaktive midler kan bidrage til gelering af det flydende detergentmiddel og udelades derfor normalt eller indgår i begrænset mængde i de foreliggende midler, selv om mindre mængder deraf kan anvendes på grund af deres rensende egenskaber etc. Med hensyn til både foretrukne og mindre foretrukne ikke-ionogene detergenter er alkylgrupperne, som findes deri, fortrinsvis lineære, selv om en mindre grad af ringe forgrening kan tolereres, såsom ved et carbonatom ved siden af eller to carbonatomer væk fra det endestillede carbonatom i den lige kæde og væk fra ethoxykæden, med den forudsætning, at et sådant forgrenet alkyl har en længde på ikke mere end 3 carbonatomer. Normalt er mængden af carbonatomer i en sådan forgrenet konfiguration ringe og overstiger sjældent 20% af det samlede carbonatomindhold i alkylgruppen. Selv om lineære alkylgrupper, som i enden er forbundet til ethylenoxidkæderne, i høj grad foretrækkes og antages at resultere i den optimale kombination af rensningsevne, bionedbrydelighed og ikke-gelerende egenskaber, kan der optræ-

de medial eller sekundær forbindelse til ethylenoxidet i kæden. I sådanne tilfælde findes disse alkylgrupper kun i mindre mængder, sædvanligvis under 20%, men som i tilfældet med de førnævnte "Tergitoler" kan mængden være større. Når  
5 propylenoxid indgår i den lavere alkylenoxid-kæde, vil det også sædvanligvis udgøre under 20% deraf og fortrinsvis under 10% deraf.

De ikke-phosphatholdige detergentbuildersalte anvendes i de foreliggende midler i mængder almindeligvis fra ca. 5 til 25% og fortrinsvis fra ca. 10 til 20 vægt%. Specifikke eksempler  
10 på ikke-phosphorholdige, vandopløselige, uorganiske buildere indbefatter vandopløselige, uorganiske carbonater, bicarbonater og silikater. Alkalimetall-, f.eks. natrium- og kaliumcarbonater, -bicarbonater og -silikater er særligt velegnede heri.

Vandopløselige, organiske buildere er også velegnede og omfatter alkalimetall-, ammonium- og substituerede ammonium-  
15 polyacetater, -carboxylater, -polycarboxylater og -polyhydroxysulfonater. Specifikke eksempler på polyacetat- og polycarboxylatbuildere omfatter natrium-, kalium-, lithium-, ammonium-  
20 og substituerede ammoniumsalte af ethylendiamintetraeddikesyre, nitrilotrieddikesyre, benzenpolycarboxylsyre (d.v.s. penta- og tetra-), carboxymethoxyravsyre og citronsyre.

Procentdelen af vand, hovedopløsningsmidlet i de foreliggende midler, er fra 25 til 75%, fortrinsvis 40 - 60 vægt% af det  
25 flydende middel.

De optiske fluorescerende blegemidler eller hvidgørende midler, som anvendes i de flydende detergentmidler, er vigtige bestanddele af moderne detergentmidler, som giver nyvasket  
tøj og stoffer et klart udseende, således at vasketøjet ikke  
30 blot er rent, men også ser rent ud. Selv om det er muligt at anvende et enkelt optisk blegemiddel til et særligt formål i

de foreliggende flydende detergentmidler, er det almindeligvis ønskeligt at anvende blandinger af optiske blegemidler, som vil have en god klarende virkning på bomuld, nyloner, polyesterer og blandinger af sådanne stoffer, og som også er

5 blege-stabile. En god beskrivelse af sådanne optiske blegemiddeltyper gives i artiklen "The Requirements of Present Day Detergent Fluorescent Whitening Agents" af A.E.Siegrist, J.Am.Oil Chemists Soc., januar 1978 (vol.55). Denne artikel og US-PS nr. 3.812.041, der begge skal anses for at være in-

10 korporeret i den foreliggende tekst, indeholder detaljerede beskrivelser af en lang række egnede optiske blegemidler.

Blandt blegemidlerne, som er anvendelige i de foreliggende flydende detergentmidler, er: "Calcofluor" 5BM (American Cyanamid), "Calcofluor" White ALF (American Cyanamid), "SOF" A-

15 2001 (Ciba), CDW (Hilton-Davis), "Phorwite" RKH, "Phorwite" BBH og "Phorwite" BHC (Verona), SCL, pulver, syre (American Cyanamid), FB 766 (Verona), "Blancophor" PD (GAF), UNPA (Geigy), "Tinopal" RBS 200 (Geigy).

Der kan også indgå hjælpestoffer i de flydende detergentmidler for at bibringe yderligere egenskaber, enten af funktionel eller æstetisk karakter. De anvendelige hjælpestoffer omfatter smudssuspenderende eller anti-genudfældningsmidler såsom polyvinylalkohol, natriumcarboxymethylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose; fortykkelsesmidler, f.eks. gummier, alginater,

20 agar-agar; skumforbedrende midler, f.eks. laurinmyristin-diethanolamid; skumdæpende midler, f.eks. siliconer; baktericider, f.eks. tribromsalicylanilid, hexachlorophen; farvestoffer; pigmenter (vanddispergerbare); konserveringsmidler; absorptionsmidler for ultraviolet lys; tekstilstof-blødgørings-

25 midler; uklarhedsmidler, f.eks. polystyrensuspensioner; og parfumer. Sådanne stoffer vil naturligvis blive udvalgt med henblik på de ønskede egenskaber af det færdige produkt samt forlideligheden med de andre bestanddele og deres opløselighed

30

i det flydende middel.

De foreliggende flydende midler er effektive og lette at anvende. I sammenligning med kraftigt virkende detergentvaskepulvere anvendes der langt mindre volumenmængder af de foreliggende væsker til opnåelse af tilsvarende rensning af tilsmudset vaske-  
5 tøj. Ved anvendelse af et typisk foretrukket produkt ifølge den foreliggende opfindelse anvendes f.eks. kun ca. 132 g eller 1/2 kop væske til en fyldt automatisk vaskemaskine af typen, der fyldes foroven, og hvori vandvolumenet er 55 - 75  
10 liter, og endnu mindre kræves til en vaskemaskine af typen, der fyldes forfra. Koncentrationen af det flydende detergentmiddel i vaskevandet er således af størrelsesordenen ca. 0,2%. Mængden af det flydende middel i vaskeopløsningen vil sædvanligvis variere fra ca. 0,05 til 0,3%, fortrinsvis fra 0,15 til  
15 0,25%. Mængderne af de forskellige bestanddele i det flydende middel kan variere tilsvarende. Tilsvarende resultater kan opnås ved anvendelse af større mængder af en mere fortyndet formulering, men den større mængde, som kræves, vil indebære yderligere emballeringsomkostninger og vil almindeligvis være mindre  
20 hensigtsmæssigt for forbrugerne.

## EKSEMPEL 1.

-----

Der blev formuleret enzymholdige, builderholdige, flydende  
detergentmidler A - E som angivet i tabel 1. De anførte  
5 procentdele er vægtprocenter.

TABEL 1.

		-----				
		A	B	C	D	E
		---	---	---	---	---
	Natriumdodecylbenzensulfonat	7%	7%	7%	7%	7%
10	Ethoxyleret C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkohol- sulfat (3 mol EO/mol alkohol) (1)	7	7	7	7	7
	Optisk blegemiddel	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Natriumnitrilotriacetat	15	15	15	15	15
15	PBB (2)	1	1	1	1	1
	Parfume	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Proteaseenzym (3)	1	1	1	1	1
	Propylenglycol	-	20	20	20	20
	Borax	-	-	1	2	3
20	H <sub>2</sub> O	----- resten -----				

## % aktivt enzym efter

(a)	4 dage ved 43°C ca. (110°F)	-	-	-	-	98%
(b)	6 dage ved 43°C ca. (110°F)	0	15	61	86	88

(1) "Neodol" 25-3S, der sælges  
25 af Shell Oil Company.

(2) "Polar Brilliant Blue" -  
en 1% aktiv farveopløsning.

(3) "Esperase", der sælges af Novo Industries, indeholdende  
5% enzym, 75% propylenglycol og resten H<sub>2</sub>O med en aktivitet  
30 på 8,0 KNPU/g (kilo Novo protease-enheder/g).

Enzymaktiviteterne af midlerne A - E blev undersøgt efter 6 dages lagring ved ca.43°C (110°F), idet den procentiske aktivitet i forhold til begyndelsesværdien er angivet i tabel 1. Aktiviteten efter 4 dage blev udelukkende målt for middel E.

5 Midlerne A og B var de eneste midler, som ikke indeholdt et enzymstabiliserende system ifølge opfindelsen og viste et fuldstændigt (middel A) eller næsten fuldstændigt (middel B) tab af enzymaktivitet efter 6 dages forløb. Midlerne C, D og E afspejler den udprægede forbedring af enzymstabilitet,

10 som følger med, at der indgår propylenglycol og borax i detergentmidlet.

Midlerne B - E var alle klare, enfasede, homogene opløsninger, som bevarede deres fysiske stabilitet og klarhed efter 6 måneders lagring ved både stuetemperatur og ca.43°C (110°F). Middel A, der ikke var i overensstemmelse med opfindelsen, var fysisk ustabil på grund af manglende nærværelse af propylenglycol, som ud over at tjene som enzymstabilisator (i forbindelse med den før nævnte borforbindelse) fremmer opløseligheden af de anionaktive detergenter og NTA-builderen i det vandige mid-

15

20 del.



## EKSEMPEL 2.

-----

Enzymholdige, builderholdige, flydende detergentmidler F og G blev formuleret i alt væsentligt på tilsvarende måde som midlerne A - E, bortset fra at der blev anvendt natriumcitrat som buildersalt i stedet for natrium-NTA. Midlerne er vist i efterfølgende tabel 2.

TABEL 2.

		F	G
		---	---
10	Natriumdodecylbenzensulfonat	7%	7%
	Ethoxyleret C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkohol-		
	sulfat (3 mol RO/mol		
	alkohol)	7	7
	Optisk blegemiddel	0,2	0,2
15	Natriumcitrat	12	12
	PBB <sup>(1)</sup>	1	1
	Parfume	0,3	0,3
	Proteaseenzym <sup>(2)</sup>	1	1
	Propylenglycol	20	20
20	Borax	-	2
	H <sub>2</sub> O	---- resten ----	----
	% aktivt enzym efter 4 dage		
	ved 43°C ca. (110°F)	20%	95%

(1) "Polar Brilliant Blue" -  
25 en 1% aktiv farveopløsning.

(2) "Esperase", der sælges af Novo Industries, indeholdende 5% enzym, 75% propylenglycol og resten H<sub>2</sub>O med en aktivitet på 8,0 KNPu/g (kilo Novo protease-enheder/g).

Middel G ifølge opfindelsen viste en enzymaktivitet efter 4 dage på 95% i sammenligning med middel F, som ikke indeholdt borforbindelse og følgelig mistede mere end 3/4 af den oprindelige enzymaktivitet.

- 5 Begge midler var klare, enfasede opløsninger, som forblev fysisk stabile efter 6 måneders lagring ved både stuetemperatur og 43°C ca. (110°F).

EKSEMPEL 3.  
-----

- 10 Der blev formuleret enzymholdige, builderholdige, flydende detergentmidler H, I og J, i alt væsentligt svarende til midlerne F og G i eksempel 2, bortset fra at de indeholdt en blanding af protease og  $\alpha$ -amylaseenzymmer i stedet for et enkelt proteaseenzym. Midlerne er vist i efterfølgende tabel 3.

15

TABEL 3.  
-----

	H	I	J
	---	---	---
Natriumdodecylbenzensulfonat	7%	7%	7%
Ethoxyleret C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkohol-			
20 sulfat (3 mol EO/mol			
alkohol)	7	7	7
Optisk blegemiddel	0,2	0,2	0,2
Natriumcitrat	12	12	12
PBB <sup>(1)</sup>	1	1	1
25 Parfume	0,3	0,3	0,3
Proteaseenzym <sup>(2)</sup>	1	1	1
$\alpha$ -amylaseenzym <sup>(3)</sup>	0,4	0,4	0,4
Propylenglycol	20	20	20
Borax	-	1	3
30 H <sub>2</sub> O	-----	resten	-----

18

	H	I	J
	---	---	---
% aktivt enzym efter 4 dage ved 43°C ca. (110°F):			
α-amylaseenzym	50%	67%	87%
5 Proteaseenzym	30	73	94

(1) "Polar Brilliant Blue" -

en 1% aktiv farveopløsning.

(2) "Esperase", der sælges af Novo Industries, indeholdende

5% enzym, 75% propylenglycol og resten H<sub>2</sub>O med en aktivitet  
10 på 8,0 KNPu/g (kilo Novo protease-enheder/g).

(3) "Termamyl", der sælges af Novo Industries, indeholdende

5% enzym, 18% NaCl og resten H<sub>2</sub>O med en aktivitet på  
120.000 Novo amylase-enheder pr. g.

Midlerne I og J ifølge opfindelsen viste en udpræget mere

15 stabil enzymaktivitet efter 4 dage for både protease- og  
amylaseenzymerne i forhold til middel H, som ikke indeholdt  
borforbindelse og følgelig mistede ca. 1/2 af den oprindelige  
amylolytiske aktivitet og ca. 1/3 af den oprindelige proteo-  
lytiske aktivitet i løbet af perioden på 4 dage.

20 Alle tre midler var klare, enfasede opløsninger, som forblev  
fysisk stabile efter 6 måneders lagring.

## P a t e n t k r a v .

-----

1. Stabiliseret vandigt, builderholdigt, klart, enfaset, en-  
5 zymholdigt, flydende detergentmiddel, k e n d e t e g n e t  
ved, at det omfatter

(a) fra 8 til 20 vægt% af en eller flere overfladeaktive, an-  
ionaktive tensider,

10

(b) fra 5 til 25 vægt% af et vandopløseligt, ikke-phosphathol-  
digt detergentbuildersalt,

(c) en effektiv mængde af et enzym eller en enzymblanding  
15 valgt blandt alkaliske proteaseenzymer og  $\alpha$ -amylaseenzymer,

(d) et enzymstabiliserende system, der - beregnet på deter-  
gentmidlets vægt - indeholder (i) fra 12 til 25% propylengly-  
col og (ii) fra 1 til 5% af en borforbindelse valgt blandt  
20 borsyre, boroxid og alkalimetallborater, og

(e) fra 25 til 75 vægt% vand.

2. Detergentmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t  
25 ved, at buildersaltet er natriumcitrat.

3. Detergentmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t  
ved, at buildersaltet er natriumnitriacetat.

30 4. Detergentmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t  
ved, at det indeholder fra ca. 15 til 20 vægt% propylenglycol  
og fra ca. 1 til 3 vægt% af borforbindelsen.

35