



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 394 385 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1783/84

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **C11D 3/386**

(22) Anmeldetag: 30. 5.1984

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1991

(45) Ausgabetag: 25. 3.1992

(30) Priorität:

31. 5.1983 US 499645 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 365229 GB-A 2079305

(73) Patentinhaber:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY  
10022 NEW YORK (US).

(54) STABILISIERTES, KLARES, EINPHASIGES, BUILDER UND ENZYM ENTHALTENDES FLÜSSIGWASCHMITTEL

(57) Stabilisiertes, klares, einphasiges, Builder und Enzym enthaltendes Flüssigwaschmittel aus

(a) 8 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer anionischen Tenside;

(b) 5 bis 25 Gew.-% eines wasserlöslichen, phosphatfreien Buildersalzes;

(c) einer wirksamen Menge eines Enzyms oder Enzymgemisches der Gruppe aus alkalischen Protaseenzymen und alpha Amylaseenzymen;

(d) einem enzymstabilisierenden System und

(e) etwa 25 bis 75 Gew.-% Wasser.

Die Komponente (d) besteht aus, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels (i) 12 bis 25 % Propylenglykol und (ii) 1 bis 5 % einer Borverbindung der Gruppe Borsäure, Boroxid und Alkaliboraten. Das Waschmittel ist von vernetzten Polyacrylatpolymeren praktisch frei.

AT 394 385 B

Die Erfindung betrifft ein stabilisiertes, klares, einphasiges, Builder und Enzym enthaltendes Flüssigwaschmittel auf der Basis von anionischen Tensiden in Wasser, bestehend aus

- 5 (a) 8 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer Tenside,
- (b) 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, eines wasserlöslichen phosphatfreien Buildersalzes,
- (c) eine wirksame Menge an einem Enzym oder Enzymgemisch aus der Gruppe alkalische Protease-Enzyme und  $\alpha$ -Amylaseenzyme,
- (d) einem Enzym stabilisierenden System und
- 10 (e) 25 bis 75 Gew.-% Wasser.

Die Formulierung stabilisierter, Enzym enthaltender Flüssigwaschmittel war bislang das Ziel vieler Bemühungen. Wünschenswert ist der Einbau von Enzymen in Waschmittel in erster Linie wegen der Wirksamkeit proteolytischer und amylolytischer Enzyme beim Abbau von Eiweiß und Stärke auf verschmutzten Textilien, wodurch die Entfernung von Flecken, wie von Bratenfett, Blut, Schokolade und dergleichen, beim Waschen erleichtert wird. Für Waschmittel geeignete enzymatische Substanzen, insbesondere proteolytische Enzyme, sind jedoch verhältnismäßig teuer. Im allgemeinen sind sie sogar der teuerste Bestandteil eines typischen handelsüblichen Flüssigwaschmittels, selbst bei Anwesenheit in relativ geringer Menge. Auch weiß man, daß Enzyme in wäßrigen Gemischen instabil sind. Deshalb ist im allgemeinen in Flüssigwaschmitteln ein Überschuß an Enzymen erforderlich, um das Nachlassen der Enzymwirkung bei ausgedehnten Lagerzeiten, mit dem man rechnen muß, auszugleichen. Die einschlägige Literatur ist daher voll von Vorschlägen zum Stabilisieren von Enzym enthaltenden Flüssigwaschmitteln, insbesondere von builderfreien flüssigen Gemischen durch Anwendung verschiedener Substanzen, die den Gemischen einverleibt werden und als Enzymstabilisatoren dienen.

Im Fall von Flüssigwaschmitteln, die einen Builder enthalten, ist das Problem der Enzyminstabilität besonders kritisch. In erster Linie ist dies darauf zurückzuführen, daß Builder auf Enzyme eine destabilisierende Wirkung ausüben, auch in Gemischen, die Enzymstabilisatoren enthalten, die ansonsten, in nicht Builder enthaltenden Formulierungen, wirksam sind. Außerdem bringt die Einverleibung eines Builders in ein Flüssigwaschmittel eine weitere Schwierigkeit mit sich, nämlich die, eine beständige einphasige Lösung zu bilden, da die Löslichkeit, z. B. von Natriumtripolyphosphat, in wäßrigen Gemischen verhältnismäßig beschränkt ist, insbesondere in Anwesenheit von anionischen und nichtionischen Tensiden. So wird beispielsweise in der britischen Patentschrift 2 079 305 ein wäßriges, Builder und Enzym enthaltendes Flüssigwaschmittel vorgeschlagen, das durch ein Gemisch von Polyol und Borsäure stabilisiert ist. Jedoch sind die in den Beispielen beschriebenen Gemische anstelle von beständigen klaren, einphasigen Lösungen trübe Suspensionen, die bei längeren Lagerzeiten leicht einer Phasentrennung unterliegen. Infolgedessen stellen die Enzymstabilität und physikalische Produktstabilität weiterhin Probleme dar, die durch Formulierung eines wirtschaftlich annehmbaren, Builder und Enzym enthaltenden Flüssigwaschmittels gelöst werden sollen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein stabilisiertes, klares, einphasiges, Builder und Enzym enthaltendes Flüssigwaschmittel auf der Basis von anionischen Tensiden in Wasser verfügbar zu machen.

Zur Lösung der Aufgabe wird gemäß der Erfindung ein Flüssigwaschmittel der eingangs angegebenen Art vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Komponente (d) aus, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels, (i) 12 bis 25 Gew.-% Propylenglykol und (ii) 1 bis 5 Gew.-% einer Borverbindung aus der Gruppe Borsäure, Boroxid und Alkaliborate besteht und das Waschmittel von vernetzten Polyacrylatpolymeren praktisch frei ist.

Zum Waschen werden die verfleckten und/oder verschmutzten Materialien mit einer wäßrigen Lösung des oben definierten Flüssigwaschmittels in Kontakt gebracht. Anders als die bekannten, Builder und Enzym enthaltenden Waschmittel zeichnen sich die Zusammensetzungen der Erfindung dadurch aus, daß sie klare, einphasige, homogene Lösungen sind, die während längerer Lagerzeiten und in einem großen Temperaturbereich physikalisch beständig sind. Zur Vermeidung von Phasentrennung bzw. Produkttrennung sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im wesentlichen frei von Phosphatbuildersalz.

Anders als die Enzym- und Builder enthaltenden Flüssigwaschmittel auf Basis anionischer Tenside des Standes der Technik ist die anionische waschaktive Substanz in den erfindungsgemäßen Waschmitteln in Anwesenheit eines Buildersalzes solubilisiert. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen enzymhaltigen Waschmittel durch Anwesenheit eines Enzym stabilisierenden Systems aus, das nicht nur die Langzeitstabilität des Enzyms in einem großen Temperaturbereich gewährleistet, sondern auch die Löslichkeit des anionischen Tensids und des phosphatfreien Builders in dem wäßrigen Waschmittel fördert, wodurch die Bildung einer physikalisch beständigen Einphasenlösung für den speziellen Bereich der angegebenen Zusammensetzungen ermöglicht wird.

Das Enzym stabilisierende System der Erfindung ist - wie bereits gesagt - ein Gemisch aus Propylenglykol und einer zur Umsetzung mit Propylenglykol befähigten Borverbindung der Gruppe aus Borsäure, Boroxid und Alkaliborat, wobei die Menge an Propylenglykol vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% und die Menge der Borverbindung vorzugsweise 1 bis 3 %, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels, beträgt.

Die für die erfindungsgemäßen Waschmittel geeigneten alkalischen proteolytischen Enzyme umfassen die

verschiedenen handelsüblichen, flüssigen Enzympräparate, die der Anwendung in Waschmitteln angepaßt wurden, wobei Enzympräparate in Pulverform ebenso brauchbar sind, obwohl sie erfahrungsgemäß zur Einverleibung in Builder enthaltende Flüssigwaschmittel weniger zweckmäßig sind. So sind geeignete flüssige Enzympräparate beispielsweise "Alcalase" und "Esperase", die von Novo Industries, Kopenhagen, Dänemark, verkauft werden und "Maxatase" und "AZ-Protease", die von Gist-Brocades, in Delft, Niederlande, verkauft werden. Esperase ist für die erfindungsgemäßen Waschmittel wegen seiner optimalen Wirksamkeit bei den höheren pH-Werten der Builder enthaltenden Waschmittel besonders bevorzugt.

Geeignete flüssige  $\alpha$ -Amylaseenzympräparate sind z. B. die, die von Novo Industries und Gist-Brocades unter den jeweiligen Handelsnamen "Termamyl" bzw. "Maxamyl" verkauft werden.

Das im erfindungsgemäßen Waschmittel verwendete anionische Tensid kann eines der vielen bekannten Tenside sein, die beispielsweise von Schwartz, Perry und Berch in Surface Active Agents, Band 2, veröffentlicht 1958 von Interscience Publishers, beschrieben wurden, worauf hier Bezug genommen wird.

Die am meisten bevorzugten anionischen Tenside sind die höheren (10 bis 18 oder 20 Kohlenstoffatome) Alkylbenzolsulfonatsalze bzw. Sulfonate, in denen die Alkylgruppe vorzugsweise 10 bis 15 Kohlenstoffatome besitzt, wobei ein gradkettiger Alkylrest mit 12 bis 13 Kohlenstoffatomen am meisten bevorzugt ist. Vorzugsweise besitzt ein solches Alkylbenzolsulfonat einen hohen Gehalt an 3-(oder höher)Phenylisomeren und einen entsprechend geringen Gehalt (im allgemeinen deutlich unter 50 %) an 2-(oder niedriger)Phenylisomeren; mit anderen Worten ist der Benzolring vorzugsweise zum großen Teil an die 3, 4, 5, 6 oder 7-Stellung der Alkylgruppe gebunden, und der Gehalt an Isomeren, in denen der Benzolring an die 1 oder 2-Stellung gebunden ist, ist dementsprechend gering. Typische Alkylbenzolsulfonattenside sind in US-PS 3 320 174 beschrieben. Natürlich können mehr hoch verzweigte Alkylbenzolsulfonate auch angewandt werden, sind jedoch im allgemeinen nicht bevorzugt wegen ihrer mangelnden biologischen Abbaubarkeit.

Andere verwendbare anionische Tenside sind die Olefinsulfonatsalze, die im allgemeinen langkettige Alkenylsulfonate oder langkettige Hydroxyalkansulfonate (wobei sich die OH-Gruppe an dem Kohlenstoffatom befindet, das nicht direkt mit dem die  $-SO_3H$ -Gruppe tragenden Kohlenstoffatom verbunden ist) umfassen.

Das Olefinsulfonattensid besteht gewöhnlich aus einem Gemisch derartiger Verbindungen in wechselnden Mengen, häufig zusammen mit langkettigen Disulfonaten oder Sulfat-Sulfonaten. Derartige Olefinsulfonate sind in Patentschriften beschrieben wie in US-PS 2 061 618, 3 409 637, 3 332 880, 3 420 875, 3 428 654, 3 506 580 und in GB-PS 1 129 158. Die Zahl der Kohlenstoffatome in dem Olefinsulfonat liegt gewöhnlich in dem Bereich von 10 bis 25, häufiger 10 bis 18 oder 20, und ist z. B. ein Gemisch, das hauptsächlich aus  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  und  $C_{16}$  Verbindungen mit einem Durchschnitt von etwa 14 Kohlenstoffatomen besteht, oder ein Gemisch aus  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  und  $C_{18}$ -Verbindungen mit einem Durchschnitt von etwa 16 Kohlenstoffatomen.

Eine andere Klasse wertvoller anionischer Tenside ist die der höheren Paraffinsulfonate. Diese können primäre Paraffinsulfonate sein, die durch Umsetzung langkettiger  $\alpha$ -Olefine mit Bisulfiten, z. B. Natriumbisulfit, erhalten wurden, oder Paraffinsulfonate, bei denen die Sulfonatgruppen entlang der Paraffinkette verteilt sind, wie bei den Produkten, die man durch Umsetzung eines langkettigen Paraffins mit Schwefeldioxid und Sauerstoff unter ultraviolettem Licht und anschließender Neutralisation mit Natriumhydroxid oder einer anderen geeigneten Base erhält (wie in den US-PS 2 503 280, 2 507 088, 3 260 741, 3 372 188 und in DE-PS 735 096 beschrieben). Die Paraffinsulfonate enthalten vorzugsweise 13 bis 17 Kohlenstoffatome und sind normalerweise das Monosulfonat, gegebenenfalls können es jedoch die di-, tri- oder höheren Sulfonate sein. Meist werden die di- und Polysulfonate in Mischung mit einem entsprechenden Monosulfonat angewandt, z. B. als Mischung von Mono- und Disulfonaten, die bis zu etwa 30 % des Disulfonats enthält. Der Kohlenwasserstoffsubstituent desselben ist bevorzugt linear, gegebenenfalls können jedoch verzweigt-kettige Paraffinsulfonate angewandt werden, obwohl sie, was die Bioabbaubarkeit betrifft, unterlegen sind.

Andere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte höhere Fettalkohole der Formel  $RO(C_2H_4O)_mSO_3M$ , worin R ein Fettalkyl mit 10 bis 18 oder 20 Kohlenstoffatomen ist,  $m = 2$  bis 6 oder 8 (wobei ein Wert von etwa 1/5 bis 1/2 der Zahl der Kohlenstoffatome in R bevorzugt ist) und M ein solubilisierendes salzbildendes Kation, wie ein Alkalimetall, Ammonium, niedrig Alkylamino oder niedrig Alkanolamino, bedeutet, oder ein höheres Alkylbenzolsulfonat, in dem der höhere Alkylrest 10 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist.

Ethylenoxid ist das bevorzugte niedrige Alkylenoxid des anionischen Alkoxytensids, der Anteil desselben in dem polyethoxylierten höheren Alkanolsulfonat beträgt vorzugsweise 2 bis 5 Mole an Ethylenoxidgruppen pro Mol anionischem Tensid, wobei 3 Mole besonders bevorzugt sind, vor allem wenn das höhere Alkanol 11 oder 12 bis 15 Kohlenstoffatome besitzt. Um das erwünschte hydrophil-lipophile-Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, wenn sich die Menge an Kohlenstoffatomen in der Alkylkette in dem unteren Teil des 10 bis 18 Kohlenstoffatombereichs befindet, kann der Ethylenoxidgehalt des Tensids auf etwa 2 Mole pro Mol verringert werden, wogegen, wenn das höhere Alkanol 16 bis 18 Kohlenstoffatome entsprechend dem höheren Teil des Bereichs aufweist, die Zahl der Ethylenoxidgruppen auf 4 oder 5 und in manchen Fällen sogar auf 8 oder 9 erhöht werden kann. Entsprechend kann auch zur Erzielung der besten Löslichkeit ein anderes Kation gewählt werden. Das kann jedes geeignete solubilisierende Metall oder jeder geeignete Rest sein, ist jedoch meistens

Alkalimetall, z. B. Natrium oder Ammonium. Wenn niedrige Alkylamin- oder Alkanolamingruppen angewandt werden, enthalten die Alkyle und Alkanole im allgemeinen 1 bis 4 Kohlenstoffatome, und die Amine und Alkanolamine können mono-, di- und trisubstituiert sein, wie in Monoethanolamin, Diisopropanolamin und Trimethylamin.

5 Die Poly-niedrig alkoxy-höheren Alkanolsulfate können zur Erzielung einer optimalen Reinigungswirkung in Kombination mit anderen bevorzugten anionischen Tensiden, wie z. B. den höheren Alkylbenzolsulfonaten, in den erfindungsgemäßen Builder enthaltenden Flüssigwaschmitteln verwendet werden. Ein bevorzugtes polyethoxyliertes Alkoholsulfattensid wird von der Shell Chemical Company unter dem Handelsnamen Neodol 25-3S verkauft.

10 Beispiele für die höheren Alkoholpolyethoxysulfate, die in den Flüssigwaschmitteln der Erfindung angewandt werden können, sind gemischtes C<sub>12-15</sub> normales oder primäres Alkyltriethoxysulfat, Natriumsalz; Myristyltriethoxysulfat, Kaliumsalz; n-Decyldiethoxysulfat, Diethanolaminsalz; Lauryldiethoxysulfat, Ammoniumsalz; Palmityltetraethoxysulfat, Natriumsalz; gemischtes C<sub>14-15</sub> normales primäres Alkyl gemischtes tri- und tetra-Ethoxysulfat, Natriumsalz; Stearyl-pentaethoxysulfat, Trimethylaminsalz; und gemischtes C<sub>10-18</sub> normales primäres Alkyltriethoxysulfat, Kaliumsalz.

15 Andere wertvolle anionische Tenside sind beispielsweise die höheren Acylsarcosinate, z. B. Natrium N-Lauroylsarkosinat; höhere Fettalkoholsulfate, wie Natriumlaurylsulfat und Natriumtalgalkoholsulfat; sulfatierte Öle; Sulfate von Mono- oder Diglyceriden höherer Fettsäuren, z. B. Stearinmonoglyceridmonosulfat; obwohl sich von diesen die höheren Alkoholsulfate gegenüber den polyethoxylierten Sulfaten hinsichtlich ihrer  
20 Reinigungswirkung als unterlegen erwiesen haben; aromatische Poly(niedrig alkenoxy)Ethersulfate, wie die Sulfate der Kondensationsprodukte von Ethylenoxid und Nonylphenol (die gewöhnlich 1 bis 20 Oxyethylengruppen pro Molekül, vorzugsweise 2 bis 12 aufweisen; polyethoxy-höhere Alkoholsulfate und Alkylphenol-polyethoxysulfate mit einem niedrigen Alkoxy (mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. Methoxy)-Substituenten an einem Kohlenstoffatom nahe dem Kohlenstoffatom, das die Sulfatgruppe trägt, z.B. das Monomethyl-  
25 ethermonosulfat eines langkettigen vicinalen Glykols, z. B. eine Mischung vizinaler Alkandiole mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen in einer geraden Kette; Acylester von Isethionsäure, z. B. Oleylisethionate; Acyl-N-methyltauride, z. B. Kalium-N-methylauroyl- oder Oleyltauride; höhere Alkylphenylpolyethoxysulfonate; höhere Alkylphenyldisulfonate, z. B. Pentadecylphenyldisulfonat; und höhere Fettsäureseifen, z. B. gemischte Kokos-  
30 nußöl- und Talgseifen in einem 1 : 4-Verhältnis.

Unter den oben erwähnten Typen anionischer Tenside sind im allgemeinen die Sulfate und Sulfonate bevorzugt, jedoch können auch die entsprechenden organischen Phosphate und Phosphonate angewandt werden, wenn gegen den Phosphorgehalt derselben keine Einwendungen bestehen. Im allgemeinen sind die wasserlöslichen anionischen Tenside (einschließlich Seifen) Salze von Alkalimetallionen, wie von Kalium, Lithium und insbesondere von Natrium, obwohl Salze von Ammonium und substituierte Ammoniumkationen wie die  
35 oben beschriebenen, z. B. Triethanolamin, Triisopropylamin, ebenfalls verwendet werden können.

Gegebenenfalls kann ein nichtionisches Tensid in geringeren Mengen zur Ergänzung des anionischen Tensids in den erfindungsgemäßen builderhaltigen Flüssigwaschmitteln eingesetzt werden. Bei Anwendung in einer solchen Kombination mit einem anionischen Tensid ist die Menge an nichtionischem Tensid im allgemeinen unter etwa 10 % und vorzugsweise unter etwa 5 %, bezogen auf das Gewicht des Gesamtgemischs.

40 Die nichtionischen Tenside sind gewöhnlich polyniedrigalkoxylierte Lipophile, in denen das gewünschte hydrophil-lipophile Gleichgewicht durch Hinzufügen einer hydrophilen poly-niedrig Alkoxygruppe zu einem lipophilen Anteil erhalten wird. Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist das angewandte nichtionische Tensid vorzugsweise ein poly-niedrig-alkoxyliertes höheres Alkanol, in dem das Alkanol 10 bis 18 Kohlenstoffatome besitzt und in dem die Anzahl der Mole an niedrigem Alkylenoxid (mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen) 3 bis 12 beträgt. Von diesen Materialien werden vorzugsweise jene angewandt, in denen das höhere Alkanol ein höherer Fettalkohol mit 11 oder 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ist und die 5 bis 8 oder 5 bis 9 niedrige Alkoxygruppen pro Mol enthalten. Vorzugsweise ist das niedrige Alkoxy Ethoxy, in manchen Fällen ist es jedoch in erwünschter Weise mit Propoxy gemischt, wobei das letztere, falls es anwesend ist, im  
50 allgemeinen der in geringerer Menge (weniger als 50 %) vorliegende Bestandteil ist. Beispiele für solche Verbindungen sind die, in denen das Alkanol 12 bis 15 Kohlenstoffatome besitzt und die etwa 7 Ethylenoxidgruppen pro Mol enthalten, z. B. Neodol 25-7 und Neodol 23-6.5, die von der Shell Chemical Company, Inc. hergestellt werden. Das erstere ist ein Kondensationsprodukt eines Gemischs höherer Fettalkohole mit durchschnittlich etwa 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und mit etwa 7 Molen Ethylenoxid, und das letztere ist ein entsprechendes Gemisch, in dem die Zahl der Kohlenstoffatome des höheren Fettalkohols 12 bis 13 ist und die  
55 Zahl der Ethylenoxidgruppen pro Mol durchschnittlich etwa 6,5 beträgt. Die höheren Alkohole sind primäre Alkohole. Andere Beispiele für derartige Tenside sind beispielsweise Tergitol 15-S-7 und Tergitol 15-S-9, die beide lineare sekundäre Alkoholethoxylate der Union Carbide Corporation sind. Das erstere ist ein gemischtes Ethoxylierungsprodukt eines 11 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisenden linearen sekundären Alkanols mit 7 Molen Ethylenoxid, und das letztere ist ein ähnliches Produkt, das jedoch mit 9 Molen Ethylenoxid umgesetzt  
60 ist.

Wertvoll für die erfindungsgemäßen Waschmittel sind auch höhermolekulare nichtionische Substanzen, wie Neodol 45-11, die ähnliche Ethylenoxidkondensationsprodukte höherer Fettalkohole sind, wobei der höhere Fettalkohol 14 bis 15 Kohlenstoffatome enthält und die Zahl der Ethylenoxidgruppen pro Mol etwa 11 ist. Diese Produkte werden ebenfalls von der Shell Chemical Company hergestellt. Andere wertvolle nichtionische Verbindungen sind beispielsweise Plurafac B-26 (BASF Chemical Company), die das Reaktionsprodukt eines höheren linearen Alkohols und eines Gemischs von Ethylen und Propylenoxiden sind.

Bei den bevorzugten polyniedrigalkoxylierten höheren Alkanolen erhält man das beste Gleichgewicht zwischen den hydrophilen und lipophilen Anteilen, wenn die Zahl der Niedrigalkoxygruppen etwa 40 bis 100 % der Zahl der Kohlenstoffatome des höheren Alkohols ausmacht, vorzugsweise 40 bis 60 % derselben. Das nichtionische Tensid besteht vorzugsweise zumindestens zu 50 % aus den bevorzugten ethoxylierten Alkanolen. Alkanole mit höherem Molekulargewicht und verschiedene andere, normalerweise feste, nichtionische Tenside und waschaktive Substanzen können zur Gelbildung des Flüssigwaschmittels beitragen und werden infolgedessen bei den erfindungsgemäßen Waschmitteln normalerweise weggelassen oder mengenmäßig beschränkt, obwohl geringe Mengen desselben wegen ihrer Reinigungseigenschaften etc. verwendet werden können. Sowohl bei den bevorzugten als auch bei den weniger bevorzugten nichtionischen Tensiden sind die darin anwesenden Alkylgruppen vorzugsweise linear, obwohl ein geringes Maß einer geringen Verzweigung toleriert werden kann, wie z. B. an einem Kohlenstoffatom, das dem endständigen Kohlenstoffatom der geraden Kette benachbart oder zwei Kohlenstoffatome davon weg und von der Ethoxykette entfernt ist, unter der Bedingung, daß eine solche Alkylverzweigung nicht länger als drei Kohlenstoffatome ist. Normalerweise ist die Menge an Kohlenstoffatomen in einer derartigen verzweigten Konfiguration gering und überschreitet selten 20 % des gesamten Kohlenstoffatomgehalts des Alkyls. In ähnlicher Weise kann eine in der Mitte liegende oder sekundäre Vereinigung mit dem Ethylenoxid in der Kette vorkommen, obwohl lineare Alkyle, die endständig mit den Ethylenoxidketten verbunden sind, am meisten bevorzugt sind und als optimale Kombination für Reinigungskraft, Bioabbaubarkeit und nicht gelbildenden Eigenschaften angesehen werden. In einem solchen Fall ist es gewöhnlich nur ein geringer Teil dieser Alkyle, im allgemeinen weniger als 20 %, kann jedoch wie im Fall der oben erwähnten Tergitole größer sein. Ferner wird Propylenoxid, wenn es in der niedrigen Alkylenoxidentkette anwesend ist, gewöhnlich weniger als 20 % derselben und vorzugsweise weniger als 10 % derselben ausmachen.

Die phosphatfreien Buildersalze werden in den erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengen im allgemeinen von 5 bis 25 Gew.% und vorzugsweise von 10 bis 20 Gew.% angewandt. Spezielle Beispiele nicht phosphorhaltiger, wasserlöslicher, anorganischer Builder sind wasserlösliche anorganische Carbonat-, Bicarbonat- und Silikatsalze. Erfindungsgemäß sind die Alkalimetall-, wie z. B. Natrium und Kaliumcarbonate, -Bicarbonate und Silikate, besonders wertvoll.

Wasserlösliche organische Builder, wie Alkali-, Ammonium- und substituierte Ammoniumpolyacetate, Carboxylate, Polycarboxylate und Polyhydroxysulfate, sind ebenfalls verwendbar. Spezielle Beispiele für Polyacetat- und Polycarboxylatbuilder sind Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze von Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Benzolpolycarbon (z. B. penta- und tetra-)säuren, Carboxymethoxybernsteinsäure und Zitronensäure.

Der Prozentsatz an Wasser, dem Hauptlösungsmittel bei den erfindungsgemäßen Waschmitteln, liegt im allgemeinen bei 25 bis 75 %, bevorzugt 40 bis 60 %, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels.

Die in den Flüssigwaschmitteln der Erfindung angewandten optischen Aufheller oder Weißmacher sind wichtige Bestandteile moderner Waschmittel, die der gewaschenen Wäsche und den gewaschenen Textilien ein leuchtendes Aussehen verleihen, so daß die Wäsche nicht nur rein ist, sondern auch rein erscheint. Obwohl es möglich ist, für einen speziell bestimmten Zweck einen einzigen Aufheller in den Flüssigwaschmitteln der Erfindung einzusetzen, ist es im allgemeinen erwünscht, Aufhellermischungen zu verwenden, die gute Aufhellerwirkungen bei Baumwolle, Nylon, Polyester und Mischungen derartiger Materialien erzielen und die auch bleichbeständig sind. Eine gute Beschreibung derartiger optischer Aufheller findet sich in dem Artikel von A. E. Siegrist "The Requirements of Present Day Detergent Fluorescent Whitening Agents" in J. Am. Oil Chemists Soc., January 1978 (Band 55). Dieser Artikel und die US-PS 3 812 041 auf die beide hiermit Bezug genommen wird, enthalten detaillierte Beschreibungen einer großen Vielzahl geeigneter optischer Aufheller.

Für die erfindungsgemäßen Waschmittel verwendbare Aufheller sind beispielsweise: Calcofluor 5BM (American Cyanamid); Calcofluor White ALF (American Cyanamid); SOF A-2001 (Ciba); CDW (Hilton-Davis); Phorwite RKH, Phorwite BBH und Phorwite BHC (Verona); CSL, Pulver, sauer (American Cyanamid); FB 766 (Verona); Blancophor PD (GAF); UNPA (Geigy); Tinopal RBS 200 (Geigy).

In den Flüssigwaschmitteln können Hilfsstoffe anwesend sein, um zusätzliche Eigenschaften zu gewährleisten, sowohl funktionale als auch ästhetische. Derartige wertvolle Hilfsstoffe sind schmutztragende oder anti-Antiwiederausfällungsmittel, wie Polyvinylalkohol, Natriumcarboxymethylzellulose, Hydroxypropylmethylzellulose; Verdicker, z. B. Gummen, Alginate, Agar Agar, Schaumverbesserer, z. B. Laurinmyristindithanolamid; Schaumvernichter, z. B. Silicone; Bactericide, z. B. Tribromsalicylanilid, Hexachlorphen; Farbstoffe; Pigmente (in Wasser dispergierbar); Schutzstoffe; Ultraviolettabsorber; Textilweichmacher; trübmachende Mittel, z. B. Polystyrolsuspensionen; und Duftstoffe. Natürlich werden diese Materialien nach den erwünschten Eigenschaften des fertigen Produkts, ihrer Verträglichkeit mit den anderen Bestandteilen und ihrer

Löslichkeit in dem Flüssigwaschmittel ausgewählt.

Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel sind wirksam und leicht anwendbar. Verglichen mit pulverförmigen Grobwaschmitteln zum Waschen von Wäsche werden zur Erzielung vergleichbarer Reinigung der verschmutzten Wäsche viel geringere Volumina von den erfindungsgemäßen Waschmitteln verwendet. Bei Anwendung einer typischen bevorzugten Formulierung der Erfindung sind beispielsweise nur etwa 132 g oder 1/2 Becher an Flüssigkeit für einen vollen Waschbottich in einer von oben zu beladenden automatischen Waschmaschine erforderlich, in der das Wasservolumen 55 bis 75 Liter ausmacht, und für von der Seite bzw. vorne füllende Maschinen ist die erforderliche Menge sogar geringer. So ist die Konzentration des Flüssigwaschmittels in dem Waschwasser in der Größenordnung von etwa 0,2 %. Im allgemeinen liegt das Flüssigwaschmittel in der Waschlösung in einer Menge von etwa 0,05 bis 0,3 %, bevorzugt von 0,15 bis 0,25 %, vor. Die Mengenanteile der verschiedenen Bestandteile des Flüssigwaschmittels können dementsprechend variieren. Durch Anwendung größerer Mengen einer verdünnten Formulierung können gleichwertige Ergebnisse erzielt werden, jedoch erfordert die größere benötigte Menge zusätzliche Verpackung und ist im allgemeinen für den Gebrauch weniger zweckmäßig.

Beispiel 1:

Es wurden Enzym und aufweisende Flüssigwaschmittel A-E formuliert wie in der Tabelle 1 gezeigt. Die angegebenen Prozentsätze sind Gewichtsprozent.

Tabelle I

	A	B	C	D	E
Natriumdodecylbenzolsulfonat	7 %	7 %	7 %	7 %	7 %
Ethoxyliertes C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholsulfat (3 Mol EO/Mol-Alkohol) <sup>(1)</sup>	7	7	7	7	7
Aufheller	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Natriumnitilotriacetat	15	15	15	15	15
PBB <sup>(2)</sup>	1	1	1	1	1
Duftstoff	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Proteaseenzym <sup>(3)</sup>	1	1	1	1	1
Propylenglykol	---	20	20	20	20
Borax	---	---	1	2	3
Wasser	----- Rest -----				
<hr/>					
Prozent aktives Enzym nach					
(a) 4 Tagen bei 43,3 °C	---	---	---	---	98 %
(b) 6 Tagen bei 43,3 °C	0	15	61	86	88

(1) Neodol 25-3S der Shell Oil Company

(2) Polares Brilliantblau, 1 %ige aktive Farbstofflösung

(3) "Esperase" der Novo Industries aus 5 % Enzym, 75 % Propylenglykol und als Rest Wasser mit einer Aktivität von 8,0 KNPU/g (Kilo Novo Protease-Einheit/g).

Die Enzymaktivitäten der Waschmittel A-E wurden nach 6 Tagen Lagerung bei 43,3 °C getestet, wobei die prozentuale Aktivität in bezug auf den in Tabelle I angegebenen Anfangswert angegeben wurde. Die Aktivität nach 4 Tagen wurde nur bei der Probe E bestimmt. Die Gemische A und B waren die einzigen Zusammensetzungen, die kein Enzymstabilisierungssystem gemäß der Erfindung enthielten, sie zeigten einen völligen (Waschmittel A) oder beinahe völligen (Waschmittel B) Verlust an Enzymaktivität nach 6 Tagen. Die Waschmittel C, D und E spiegeln die beachtliche Verbesserung der Enzymstabilität aufgrund der Einverleibung von Propylenglykol und Borax in die Waschmittelmischung wider.

Die Gemische B bis E waren alles klare, einphasige, homogene Lösungen, die ihre physikalische Stabilität und Klarheit nach 6 Monaten Lagerung sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 43,3 °C beibehielten. Die Mischung A, die nicht gemäß der Erfindung zusammengesetzt war, war physikalisch instabil aufgrund der Abwesenheit von Propylenglykol, das zusätzlich zu seiner enzymstabilisierenden Wirkung (in Verbindung mit der oben erwähnten Borverbindung) die Löslichkeit der anionischen Tenside und des NTA-Builders in dem wäßrigen Gemisch fördert.

#### Beispiel 2

Es wurden Enzym und Builder aufweisende, flüssige Waschmittelgemische F und G formuliert, die den Mischungen A bis E ähnlich waren, mit der Ausnahme, daß Natriumcitrat anstelle von Natrium-NTA als Buildersalz verwendet wurde. Die Zusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle II gezeigt.

Tabelle II

	<u>L</u>	<u>G</u>
Natriumdodecylbenzolsulfonat	7 %	7 %
Ethoxyliertes C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholsulfat (3 Mole EO/Mol-Alkohol)	7	7
Aufheller	0,2	0,2
Natriumzitrat	12	12
PBB <sup>(1)</sup>	1	1
Duftstoff	0,3	0,3
Proteaseenzym <sup>(2)</sup>	1	1
Propylenglykol	20	20
Borax	---	2
Wasser		
Prozent aktives Enzym nach 4 Tagen bei 43,3 °C	20	95

(1) Polares Brilliantblau, 1 %ige aktive Farbstofflösung.

(2) "Esperase" der Novo Industries, enthaltend 5 % Enzym, 75 % Propylenglykol und als Rest Wasser, mit einer Aktivität von 8,0 KNPU/g. (Kilo Novo Protease-Einheiten/g)

Die Zusammensetzung G gemäß der Erfindung zeigte nach 4 Tagen eine Enzymaktivität von 95 %, wogegen die Zusammensetzung F, die keine Borverbindung enthielt, mehr als 3/4 ihrer ursprünglichen Enzymaktivität verlor.

Beide Zusammensetzungen waren klare einphasige Lösungen, die nach 6 Monaten Lagerung sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 43,3 °C beständig blieben.

Beispiel 3

Es wurden Enzym und Builder enthaltende, flüssige Waschmittelzusammensetzungen H, I und J formuliert, die im wesentlichen den Zusammensetzungen F und G in Beispiel 2 ähnlich waren, mit der Ausnahme, daß sie ein Gemisch von Protease und  $\alpha$ -Amylaseenzymen enthielten anstelle eines einzigen Proteaseenzym. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle III gezeigt.

Tabelle III

	H	I	J
Natriumdodecylbenzolsulfonat	7 %	7 %	7 %
Ethoxyliertes C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkoholsulfat (3 Mole EO/Mol-Alkohol)	7	7	7
Aufheller	0,2	0,2	0,2
Natriumzitat	12	12	12
PBB <sup>(1)</sup>	1	1	1
Duftstoff	0,3	0,3	0,3
Proteaseenzym <sup>(2)</sup>	1	1	1
$\alpha$ -Amylaseenzym <sup>(3)</sup>	0,4	0,4	0,4
Propylenglykol	20	20	20
Borax	---	1	3
Wasser	----- Rest -----		
Prozent aktives Enzym nach 4 Tagen bei 43,3 °C			
$\alpha$ -Amylaseenzym	50 %	67 %	87 %
Proteaseenzym	30	73	94

(1) Polares Brilliantblau, 1 %ige aktive Farbstofflösung

(2) "Esperase" der Novo Industries, enthaltend 5 % Enzym, 75 % Propylenglykol und als Rest Wasser, mit einer Aktivität von 8,0 KNPU/g. (Kilo Novo Protease-Einheiten/g).

(3) "Termamyl" der Novo Industries, enthaltend 5 % Enzym, 18 % NaCl und als Rest Wasser mit einer Aktivität von 120000 Novo-Amylase-Einheiten pro Gramm.

Die Zusammensetzungen I und J gemäß der Erfindung zeigten eine deutlich beständigere Enzymaktivität nach 4 Tagen sowohl für die Protease als auch für die Amylaseenzyme, im Vergleich mit der Zusammensetzung H, die keine Borverbindung enthielt und infolgedessen 1/2 ihrer anfänglichen amylolytischen Aktivität und etwa 1/3 ihrer anfänglichen proteolytischen Aktivität während der Lagerzeit von 4 Tagen verlor.

Alle drei Zusammensetzungen waren klare einphasige Lösungen, die nach 6 Monaten Lagerung physikalisch beständig blieben.

5

## PATENTANSPRÜCHE

- 10 1. Stabilisiertes, klares, einphasiges, Builder und Enzym enthaltendes Flüssigwaschmittel auf der Basis von anionischen Tensiden in Wasser, bestehend aus
- (a) 8 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer Tenside,  
(b) 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, eines wasserlöslichen phosphatfreien Buildersalzes,  
15 (c) eine wirksame Menge an einem Enzym oder Enzymgemisch aus der Gruppe alkalische Protease-Enzyme und  $\alpha$ -Amylaseenzyme,  
(d) einem Enzym stabilisierenden System und  
(e) 25 bis 75 Gew.-% Wasser, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente (d) aus, bezogen auf das  
Gewicht des Waschmittels, (i) 12 bis 25 Gew.-% Propylenglykol und (ii) 1 bis 5 Gew.-% einer Borver-  
20 bindung aus der Gruppe Borsäure, Boroxid und Alkaliborate besteht und das Waschmittel von vernetzten Polyacrylatpolymeren praktisch frei ist.
2. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Buildersalz Natriumcitrat ist.
- 25 3. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Buildersalz Natriumnitritotriacetat ist.
4. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es im wesentlichen kein Phosphatbuildersalz enthält.
- 30 5. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 15 bis 20 Gew.-% Propylenglykol und 1 bis 3 Gew.-% der Borverbindung enthält.
6. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Borverbindung Borax ist.
- 35 7. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das anionische Tensid ein Gemisch aus einem  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkylbenzolsulfonat und einem polyethoxylierten  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkoholsulfat ist.