

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164745 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3527/86

(51) Int.Cl.5

C 11 D 3/386

(22) Indleveringsdag: 24 jul 1986

(41) Amt. tilgængelig: 27 jan 1987

(44) Fremlagt: 10 aug 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 jul 1985 US 759528

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

(72) Opfinder: Pallascana *Ramachandran; US, Jan Edward *Shulman; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Stabiliseret, enzymholdig og builderholdig flydende vaskemiddelblanding og dens anvendelse

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag: 3527-86

Stabiliseret enzymholdigt flydende resemiddel, som omfatter:

- (a) fra ca. 5 til ca. 20 vægt% af en eller flere overfladeaktive detergentforbindelser valgt blandt anioniske, ikke-ioniske og amfotere detergentforbindelser,
- (b) fra ca. 5 til ca. 30 vægt% af et eller flere buildersalte valgt blandt alkalimetalltripolyphosphater, alkalimetallcarbonater, alkalimetallnitrilotriacetater og polyacetalcarboxylater,
- (c) en effektiv mængde af et enzym eller en enzymblanding valgt blandt alkaliske proteaseensymer og α -amylaseenzymen,
- (d) et enzymstabiliserende system, der på basis af vægten af resemidlet indeholder (i) fra ca. 1% til ca. 10% glycerol, (ii) fra ca. 1% til ca. 8% af en borforbindelse valgt blandt borsyre, boroxid og alkalimetallborater,

DK 164/45 B

fortsættes

3527-86

og (iii) fra ca. 0,5 til ca. 8% af en carboxylsyreforbindelse valgt blandt mono-, di- og/eller polycarboxylsyrer med 1 til 8 carbonatomer og vandoploselige salte deraf, og

- (e) resten omfattende vand og eventuelt parfume og andre hjælpestoffer.

Den foreliggende opfindelse angår stabile, builderholdige og enzymholdige flydende vaskemiddelblandinger, der er egnede til vask af tøj eller til i blødsætning. Nærmere betegnet angår opfindelsen vandige, enzymholdige flydende vaskemiddelblandinger, som indeholder en eller flere tensidbuildere, og som er karakteriseret ved at være fysisk stabile, homogene flydende blandinger.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til vask af tøj under anvendelse af den omhandlede vaskemiddelblanding.

Ved sammensætningen af stabiliserede enzymholdige flydende vaskemiddelblandinger har megen opmærksomhed været rettet mod den kendte teknik. Det ønskelige i at inkorporere enzymer i vaskemiddelblandinger skyldes primært effektiviteten af proteolytiske og amylolytiske enzymer med hensyn til dekomponering af proteinholdige og stivelsesholdige materialer, som findes på forurenede tekstiler, hvorved fjernelsen af pletterlettes, såsomsovsepletter, blodpletter, chokoladepletter og lignende, under tøjvask. Enzymatiske materialer, der er egnede til tøjvaske midler, især proteolytiske enzymer, er imidlertid relativt dyre. I virkeligheden hører de generelt til de dyreste bestanddele i et typisk kommersIELT flydende vaskemiddel, selv om de er indeholdt i relativt små mængder. Enzymer vides endvidere at være ustabile i vandige midler. Det er af denne grund et overskud af enzymer generelt kræves i flydende vaskemidler for at kompensere for det forventede tab af enzymaktivitet under langvarige lagringstider. Den kendte teknik er følgelig fyldt med forslag til stabilisering af enzymholdige flydende vaskemiddelblandinger, og især ikke-builderholdige flydende vaskemiddelblandinger, ved anvendelse af forskellige materialer, der inkorporeres i blandingen for at fungere som enzymstabilisatorer.

I tilfælde af flydende vaskemidler, der indeholder en builder, er problemet med enzymstabilitet særlig akut. Dette skyldes primært, at vaskemiddlebuildere har en destabilisering virk-

ning på enzymer, endog i midler indeholdende enzymstabilisatorer, som i øvrigt er effektive i ikke-builderholdige præparerter. Inkorporering af en builder i et flydende vaskemiddel frembyder endvidere et yderligere problem, nemlig evnen til at danne en stabil enkeltfaset blanding. Opløseligheden af natriumtripolyphosphat er f.eks. relativt begrænset i vandige midler og især i nærværelse af anioniske og ikke-ioniske tensider.

10 I britisk offentliggørelsesskrift nr. 2.079.305 er der omhandlet et vandigt, builderholdigt og enzymholdigt flydende vaskemiddel, som er stabiliseret ved hjælp af en blanding af en polyol og borsyre. Som angivet i eksemplerne i det britiske offentliggørelsesskrift kræves relativt store mængder glycerol
15 til stabilisering af enzymerne i midlet. Som påvist i det følgende i den foreliggende beskrivelse er den enzymstabiliserende effekt, der tilvejebringes ved hjælp af en blanding af glycerol og boraks i et builderholdigt, vandigt flydende vaskemiddel, ikke desto mindre relativt beskedent.

20 I europæisk offentliggørelsesskrift nr. 126.505 er der omhandlet et vandigt, enzymholdigt flydende vaskemiddel indeholdende en enzymstabiliserende blanding, der består af visse dicarboxylsyrer og boraks. Dicarboxylsyrerne anbefales som en erstatning for en polyol, såsom glycerol, i kendte enzymstabiliserende blandinger bestående af glycerol og en borforbindelse.
25 Dicarboxylsyre-boraksblandingerne ifølge dette offentliggørelsesskrift er imidlertid ligesom den ovenfor kendte blanding af glycerol og boraks ude af stand til at tilvejebringe andet end en beskeden stabiliserende virkning i de omhandlede builderholdige flydende vaskemidler. Der foreligger derfor et behov for mærkbart at forbedre enzymstabiliteten i vandige, builderholdige vaskemidler af den her definerede type til niveauer, der ligger langt over den nuværende evne i henhold til den
30 kendte teknik.

Den foreliggende opfindelse angår en stabiliseret enzymholdig og builderholdig flydende vaskemiddelblanding, som omfatter:

(a) 5 - 20 vægt% af en eller flere overfladeaktive tensidforbindelser valgt blandt anioniske, ikke-ioniske og amfotere tensidforbindelser,

5 (b) 5 - 30 vægt% af et eller flere buildersalte valgt blandt alkalimetalltripolyphosphater, alkalimetallcarbonater, alkali metalnitritoltriacetater og polyacetalcarboxylater,

10 (c) en effektiv mængde af en enzym eller en enzymblanding valgt blandt alkaliske proteaseenzymer og α -amylaseenzymer,

(d) et enzymstabiliserende system, og

15 (e) resten vand og eventuelt en mindre mængde hjælpestoffer,

og vaskemiddelblandingen er ejendommelig ved, at det enzymstabiliserende system, baseret på vægten af vaskemiddelblandingen, består af (i) 1 - 10% glycerol, (ii) 1 - 8% af en borforbindelse valgt blandt borsyre, boroxid og alkalimetallborater, og (iii) 0,5 - 8% af en carboxylsyreforbindelse valgt blandt mættede og umættede di- og/eller tricarboxylsyrer med 2 til 8 carbonatomer og vandopløselige salte deraf.

25 I en foretrukken udførelsesform for den flydende vaskemiddelblanding ifølge opfindelsen omfatter denne:

(a) 5 - 15% af et alkalimetalkylenzulfonat, hvori alkylgruppen indeholder 12 til 15 carbonatomer,

30 (b) 2 - 5% af et alkalimetalkylpolyethoxysulfat, hvori alkylgruppen indeholder 10 til 18 carbonatomer, og polyethoxydelen har 3 til 11 ethylenoxidgrupper, idet vægtforholdet mellem (a) og (b) er fra 2:1 til 8:1,

35 (c) 5 - 30% natriumtripolyphosphat,

(d) 1 - 10% natriumcarbonat, idet vægtforholdet mellem (c) og
5 (d) er fra 2:1 til 6:1,

(e) en effektiv mængde af enzymet eller enzymblandingens,

5

(f) idet det enzymstabiliserende system på basis af vægten af
vaskemiddelblanding indeholder (i) 3 - 7% glycerol, (ii)
10 1 - 5% alkalimetabolat og (iii) 0,5 - 4% af carboxylsyre-
forbindelsen, og

10

(g) resten vand og eventuelt hjælpestoffer.

15

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til vask af tøj med den om-
handlede vaskemiddelblanding er ejendommelig ved det i krav
7's kendetegnende del anførte.

Den beskrevne flydende vaskemiddelblanding er et kommersIELT
acceptabelt kraftigt virkende vaskemiddel, der er i stand til
på tilfredsstillende måde at rengøre vasketøjsgenstande inde-
20 holdende både olieagtige og partikelformede forurenninger. Vas-
kemiddelblandingen ifølge opfindelsen kan endvidere anvendes
til forbehandling af stærkt forurenede områder, såsom kraver
og manchetter, på genstande, der skal vaskes.

25

Den foreliggende opfindelse beror på opfindelsen af et trekom-
ponent-enzymstabiliserende system, som det her definerede, der
tilvejebringer en enzymstabiliserende virkning på de flydende
vaskemiddelblandinger ifølge opfindelsen, der ligger langt ud
over, hvad der kan opnås med konventionelle enzymstabilisato-
rer. Den således opnåede enzymstabiliserende effekt afspejler
30 en synergisme blandt de tre komponenter. Ifølge opfindelsen
kan den ved hjælp af en blanding af glycerol og boraks eller
en blanding af boraks og en dicarboxylsyre opnåede enzymstabili-
litet, som den er omhandlet ifølge den kendte teknik, syner-
gistisk forbedres ved anvendelse af det her definerede trekom-
ponent-stabiliseringssystem i de omhandlede flydende vaskemid-
delblandinger med henblik på signifikant forøgelse af niveauet

35

af enzymstabilitet udeover den stabilitet, der tilvejebringes ved hjælp af enten blandingen af glycerol og boraks eller af blandingen af boraks og dicarboxylsyre, når de anvendes uafhængigt af hinanden som enzymstabilisatorer. Til kommercielle formål svarer en ønskelig enzymstabilitet generelt til ca. en halveringstid på en uge ved en temperatur på 43°C.

Det enzymstabiliserende system, som indgår i vaskemiddelblandingerne ifølge opfindelsen, er en blanding af glycerol, en borforbindelse valgt blandt borsyre, boroxid og et alkalimettalborat samt en carboxylsyreforbindelse som heri defineret. Vægten af det stabiliserende system i de omhandlede builderholde flydende vaskemiddelblandinger er generelt 3 - 25 vægt%, fortrinsvis 3 - 15 vægt%. Vægtforholdet mellem glycerol og boraks i de stabiliserende blandinger er generelt fra 1 til 3. Den foretrukne mængde glycerol i blandingen er fra 3 til 7%, den foretrukne mængde borforbindelse er fra 1 til 5%, og den foretrukne mængde carboxylforbindelse er fra 0,5 til 4%, regnet i forhold til blandingens vægt.

Carboxylsyreforbindelserne, der kan anvendes i det enzymstabiliserende system, som indgår i vaskemiddelblandingen ifølge opfindelsen, omfatter mættede såvel som umættede di- og tricarboxylsyrer med 2 til 8 carbonatomer, hvortil hører oxalsyre (HOOCCOOH), malonsyre ($\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$), maleinsyre ($\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$) og ravsyre ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Carboxylsyrerne kan indeholde hydroxy- eller aminosubstituenter, således som eksemplificeret ved æblesyre ($\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH}$), vinsyre (dihydroxyravsyre), asparaginsyre (aminoravsyre) og citronsyre. Foretrukne carboxylsyrer er ifølge opfindelsen ravsyre, maleinsyre, malonsyre og æblesyre. Fra et kommercielt standpunkt er en særlig foretrukken carboxylsyreforbindelse citronsyre og/eller saltene deraf på grund af deres relativt lave pris.

De alkaliske proteolytiske enzymer, der er egnede til de omhandlede blandinger, omfatter de forskellige kommercielle flydende enzympræparerater, der er blevet tilpasset til anvendelse

i vaskemidler. Ensympræparater i pulverform kan også anvendes, selv om de som generel regel er mindre hensigtsmæssige til inkorporering i de builderholdige flydende vaskemidler. Egnede flydende enzympræparater indbefatter således "Alkalase®", "Esperase®", "Mexatase®" og "AZ-Protease".

Til de egnede flydende α -amylase-enzympræparater hører de der sælges under varemærkerne "Termamyl®" og "Maxamyl®".

10 "Esperase®" foretrækkes især til de omhandlede blandinger på grund af dets optimerede aktivitet ved de højere pH-værdier, som gælder for de builderholdige vaskemidler.

De foretrukne tensider til anvendelse i de omhandlede flydende blandinger er de syntetiske anioniske tensidforbindelser og især en blanding af højere alkylbenzensulfonat og alkylpolyethoxysulfat. Selv om andre vandopløselige højere alkylbenzen-sulfonater også kan være til stede i de omhandlede blandinger, såsom kaliumsalte og i nogle tilfælde ammonium- eller alkanol-ammoniumsaltene, når det er hensigtsmæssigt, har det vist sig, at natriumsaltet i høj grad foretrækkes, hvilket også er tilfældet med hensyn til alkylpolyethoxysulfat-tensidforbindelsen. Alkylbenzensulfonat er et sådant, hvori den højere alkylgruppe har 12 til 15 carbonatomer, fortrinsvis 13 carbonatomer. Alkylpolyethoxysulfatet, der også kan betegnes som en sulfateret polyethoxyleret højere lineær alkohol, eller det sulfaterede kondensationsprodukt af en højere fedtalkohol og ethylenoxid eller polyethoxylenglycol, er et sådant, hvori alkylgruppen har 10 til 18 carbonatomer, fortrinsvis 12 til 15 carbonatomer, f.eks. ca. 13 carbonatomer, og som indeholder 3 til 11 ethylenoxidgrupper, fortrinsvis 3 til 7, mere foretrukket 3 til 5 og mest foretrukket 3 ethylenoxidgrupper. Forholdet mellem alkylbenzensulfonat og polyethoxysulfat i tensidblandingen er fortrinsvis fra 2:1 til 8:1 og mest foretrukket fra 3:1 til 5:1 efter vægt. Ved forhold over 5:1 kan produkts fysiske stabilitet blive påvirket på uheldig måde.

Under passende omstændigheder kan andre anioniske tensider, såsom fedtalkoholsulfater, paraffinsulfonater, olefinsulfonater, monoglyceridsulfater, sarcosinater og på lignende måde fungerende tensider, fortrinsvis som alkalimetalsaltene, f.eks. natriumsalte, være til stede, undertiden til delvis erstatning af de tidligere nævnte syntetiske organiske tensider, men hvis de er til stede, er de sædvanligvis til stede ud over sådanne tensider. De supplerende tensider vil normalt være sulfaterede eller sulfonerede produkter (sædvanligvis som natriumsaltene) og vil indeholde langkædede (8 til 20 carbonatomer) lineære alkylgrupper eller fedtalkylgrupper. Foruden eventuelle supplerende anioniske syntetiske organiske tensider kan ikke-ioniske og amfotere materialer også være til stede, såsom "Neodolerne"®, som er kondensationsprodukter af ethylenoxid og højere fedtalkoholer, f.eks. "Neodol"® 23 - 6,5, der er et kondensationsprodukt af en højere fedtalkohol med 12 til 13 carbonatomer med 6,5 mol ethylenoxid. Eksempler på de forskellige nævnte tensider og klasser af tensider kan findes i Surface Active Agents, bind II, af Schwartz, Perry og Berch (Inter-science Publishers, 1958).

Buildersaltkombinationen ifølge opfindelsen, som har vist sig på tilfredsstillende måde at forbedre renseevnen af blandingen af syntetiske anioniske organiske tensider og tilvejebringe den ønskede pH-værdi i den flydende vaskekemiddelblanding og i vaskevandet, er en blanding af natriumtripolyphosphat og natriumcarbonat. Buildersaltene anvendes i de omhandlede blandinger i mængder på generelt fra 5 til 25 vægt%. I den foretrukne buildersaltkombination er natriumtripolyphosphat til stede i en mængde på 5 - 20 vægt%, fortrinsvis 10 til 16 vægt%, og natriumcarbonat er til stede i en mængde på 1 - 10 vægt%, fortrinsvis 3 til 7 vægt%, idet vægtforholdet mellem tripolyphosphat og carbonat i de foretrukne builderblandinger er fra 2:1 til 6:1, mest foretrukket fra 2:1 til 4:1. Som her benyttet skal udtrykket alkalimetal-"carbonater" eller "-carbonat" indbefatte carbonaterne, bicarbonaterne og sesquicarbonaterne af et sådant alkalimetal.

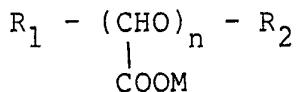
Med henblik på den bedste oparbejdning, lettere blanding og gode endelige brugsegenskaber foretrækkes det, at natriumtripolyphosphatet har et lavt indhold af tripolyphosphat af typen fase I. Indholdet af tripolyphosphat af typen fase I vil således normalt være mindre end 30% af det benyttede tripolyphosphat. Selv om ufuldstændigt neutraliseret tripolyphosphat i nogle tilfælde kan anvendes, kan det benyttede phosphat normalt betragtes som værende pentanatriumtripolyphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. I nogle tilfælde, såsom når kaliumsalte af andre materialer er til stede, kan ionbytning i et vandigt medium selvsagt resultere i andre salte end det natriumtripolyphosphat, som er til stede, men til den foreliggende beskrivelses formål anses natriumtripolyphosphat i form af pentanatriumsaltet som værende det tripolyphosphat, der anvendes som det materiale, der normalt fyldes på blanderen til fremstilling af den omhandlede flydende vaskemiddelblanding.

Andre foretrukne buildersalte, der kan anvendes i stedet for natriumtripolyphosphat og natriumcarbonat eller i tilslutning dertil, indbefatter et polyacetatcarboxylat som her beskrevet og natriumnitriloacetat (NTA). Forskellige blandinger af de nævnte vandopløselige buildersalte kan selvsagt anvendes. Den beskrevne tripolyphosphat-carbonatblanding har ikke desto mindre vist sig at være den mest foretrukne, selv om de andre buildere og blandinger deraf også kan anvendes. Andre buildere, der kan benyttes som supplement foruden mængderne af de ovenfor nævnte buildere, indbefatter andre phosphater, såsom tetranatriumpyrophosphat eller tetrakaliumpyrophosphat, natriumbicarbonat, natriumcitrat, natriumgluconat, natriumsilikat og natriumsesquicarbonat. Til de vandopløselige buildere, som kan anvendes, hører zeolitterne, såsom zeolit A, sædvanligvis i form af dets krystallinske hydrat, selv om amorfze zeolitter også kan anvendes.

Polyacetalcarboxylater er generelt beskrevet i US patentskrifterne nr. 4.144.226 og nr. 4.315.092. US patentskrift nr. 4.146.495 beskriver rensemidler indeholdende polyacetalcarboxylater som buildere.

Polyacetalcarboxylaterne, der her kan anvendes som buildere, kan anses for at være de i US patentskrift nr. 4.144.226 beskrevne, og de kan fremstilles ved hjælp af den deri nævnte fremgangsmåde. Et sådant typisk produkt vil have formlen

5



hvor M er valgt blandt alkalinetal, ammonium, alkylgrupper med 1 til 4 carbonatomer, tetraalkylammoniumgrupper og alkanolamingrupper, begge med 1 til 4 carbonatomer i deres alkylgrupper, n er i gennemsnit mindst 4, og R_1 og R_2 er hvilke som helst kemisk stabile grupper, som stabiliserer polymeren mod hurtig depolymerisation i alkalisk opløsning. Polyacetalcarboxylatet vil fortrinsvis være et, hvori M er alkalinetal, f.eks. natrium, n er fra 50 til 200, R_1 er

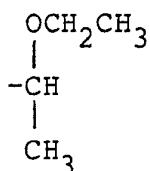
15



20

eller en blanding deraf, R_2 er

25



30

og n er i gennemsnit fra 20 til 200, mere foretrukket fra 30 til 80. Det beregnede vægtgennemsnit af polymerernes molekylvægt vil normalt ligge i intervallet fra 2000 til 20.000, fortrinsvis fra 3.500 til 10.000, og mere foretrukket fra 5.000 til 9.000, f.eks. ca. 8.000.

35

Et særlig foretrukket natriumpolyacetalcarboxylat leveres af Monsanto Company og kendes som Builder U. Det har en beregnet gennemsnitlig molekylvægt på ca. 8.000 og et indhold af aktiv polymer på ca. 80%.

Selv om de foretrukne polyacetalcarboxylater er blevet beskrevet i det foregående, vil det forstås, at de kan være helt eller delvis erstattet af andre sådanne polyacetalcarboxylater eller beslægtede organiske buildersalte, der er beskrevet i beskrivelserne til de ovenfor nævnte patenter på sådanne forbindelser, fremgangsmåder til fremstilling deraf og midler, hvori de anvendes. Også de kædeafsluttende grupper, der er beskrevet i de forskellige patentskrifter, især US patentskrift nr. 4.144.226, kan anvendes, forudsat at de har de ønskede stabiliserende egenskaber, som muliggør depolymeriseringen af de nævnte buildere i sure medier, letter bionedbrydningen deraf i spildevandsstrømme, men bevarer deres stabilitet i alkaliske medier, såsom vaskeopløsninger.

Den eneste anden nødvendige komponent i de omhandlede flydende vaskemiddelblandinger er vand. Normalt vil hårdhedsindholdet i sådant vand være mindre end ca. 300 ppm som CaCO₃, og fortrinsvis vil den være mindre end 150 ppm. Det kan ofte være ønskeligt at anvende deioniseret vand, selv om ledningsvand med et hårdhedsindhold på mindre end 50 eller 100 ppm hyppigt vil være ligeså tilfredsstillende.

Forskellige hjælpestoffer kan være til stede i de flydende vaskemiddelblandinger, såsom fluorescerende klaringsmidler, parfumer og farvemidler. De fluorescerende klaringsmidler indbefatter de velkendte stilbenderivater inklusive bomulds- og nylonglaringsmidlerne, såsom de der sælges under varemærket "Tinopal" (5BM Conc.). De benyttede parfumer indbefatter sædvanligvis essentielle olier, estere, aldehyder og/eller alkoholer, der alle er kendte på parfumeområdet. Farvemidlerne kan indbefatte farvestoffer og vanddispergerbare pigmenter af forskellige typer inklusive ultramarinblåt. Uorganiske fyldstofsalte, såsom natriumsulfat og natriumchlorid kan være til stede, ligesom antigenaflejringsmidler, såsom natriumcarboxymethylcellulose, dispergeringsmidler, såsom natriumpolyacrylat, blegemidler, baktericider, fungicider, anti-skummidler, såsom siliconer, anti-forureningsmidler, såsom copoly-

estere, præserveringsmidler, såsom formalin, skumstabilisatorer, såsom laurinmyristindieethanolamid, og hjælpeopløsningsmidler, såsom ethanol. Normalt vil de individuelle mængder af sådanne hjælpestoffer være mindre end 3%, ofte mindre end 5% og undertiden endog mindre end 0,5%, med undtagelse af eventuelle fyldstoffer og opløsningsmidler samt yderligere detergenter og buildere, hvoraf mængderne undertiden kan være så høje som 10%. Den samlede mængde af hjælpestoffer inklusive ikke-angivne syntetiske detergenter og buildere vil normalt ikke udgøre mere end 20% af produktet og vil hensigtsmæssigt udgøre mindre 10% deraf, mere ønskeligt mindre en 5% deraf. De benyttede hjælpestoffer vil selvsagt blive valgt således, at de ikke genererer det flydende rensemiddels vaskevirkning, og således, at ustabilitet af produktet ved henstand undgås. Hjælpestoffer, der bevirker dannelse af uheldige aflejringer på vasketøjet, skal også undgås.

De omhandlede flydende vaskemiddelblandinger er effektive og lette at anvende. Sammenlignet med kraftigt virkende vaskemiddelpulvere til vasketøj anvendes meget mindre volumener af de omhandlede væsker til opnælelse af tilsvarende rengøring af forurenset vasketøj. Ved anvendelse af en typisk foretrukken vaskemiddelblanding ifølge den foreliggende opfindelse behøves f.eks. kun ca. 132 g eller 1/2 kop væske til en fyldt vaskebromle i en automatisk vaskemaskine med topfyldning, hvori vandvolumenet er 57 til 68 liter, og endnu mindre kræves til maskiner med frontfyldning. Koncentrationen af den flydende vaskemiddelblanding i vaskevandet er således af størrelsen ca. 0,2%. Mængden af den flydende vaskemiddelblanding i vaskevandet vil sædvanligvis ligge i intervallet fra ca. 0,05 til ca. 0,3%, fortrinsvis fra 0,15 til 0,25%. Mængderne af de forskellige bestanddele i den flydende blanding kan variere i overensstemmelse hermed. Tilsvarende resultater kan opnås ved anvendelse af større mængder af en mere fortyndet vaskemiddelblanding, men den nødvendige større mængde vil kræve yderligere emballage og vil generelt være mindre hensigtsmæssig til forbrugeranvendelse og kan også resultere i produktseparation.

Viskositeten af de omhandlede flydende vaskemiddelblandinger ligger normalt i intervallet fra 1000 til 10.000 centipoise, fortrinsvis 2000 - 5000 centipoise, men produkter med andre egnede viskositeter kan også anvendes. Ved de nævnte viskositeter kan den flydende vaskemiddelblanding udhældes og er stabil, ikke-separerende og ensartet. pH-værdien i den flydende vaskemiddelsuspension, der sædvanligvis ligger i intervallet fra 7 til 11,5, fortrinsvis fra 8 til 10,5, viser sig at medvirke til at bevare produktstabilitet og -udhældelighed.

10

De følgende eksempler illustrerer opfindelsen. Med mindre andet er angivet, er alle dele vægtdele, og temperaturer er angivet i °C.

15

Eksempel 1

	<u>Komponent</u>	<u>Procent</u>
	natriumtripolyphospat	15,0
20	natriumcarbonat	5,0
	natrium-lineært tridecylbenzensulfonat	12,2
	AEOS (1)	2,8
	carboxymethylcellulose (CMC)	0,15
	optisk klaringsmiddel	0,4
25	parfume	0,3
	enzym ("Esperase"® 8.0L)(2)	1,0
	glycerol	4,0
	boraks	3,0
	triethanolamin	1,0
30	natriumcitrat	2,0
	vand og hjælpestoffer	resten

(1) Natriumalkylpolyethoxysulfat, hvori alkylgruppen har 12 til 15 carbonatomer og polyethoxydelen har 3 ethoxygrupper.

35

(2) "Esperase"® har en aktivitet på 8,0 KNPU/g.

Den ovenfor viste blanding blev fremstillet ved hjælp af følgende procedure: 32,5 dele deioniseret vand ved 4°C sættes til et egnet blandeapparat, såsom en lodret cylindrisk tank, der er udstyret med omrører. Med omrøreren indstillet til middelkraftig omrøring indføres en blanding bestående af 5,0 dele vandfri calcineret soda og 0,17 dele sodiumcarboxymethylcellulose i vandet. Omrørerhastigheden forøges derpå til maksimal omrøring, og 15,0 dele pentanatriumtripolyphosphat sættes langsomt til blandeapparatet over et tidsrum på 10-15 minutter til dannelse af en mælkeagtigt hvid suspension. Omrørerhastigheden formindskes derpå til en langsom/middelhøj indstilling, medens 19,1 dele af en LTBS-opslæmning med højt AI (ca. 50%) tilsættes. Derefter tilsættes opløsningen af optisk klaringsmiddel/farve bestående af 0,4 dele "Tinopal"® LMS-X, 0,06 dele blåt farvestof og 2,0 dele deioniseret vand. Når først en ensartet blåt farvet opløsning er opnået, tilsættes 0,3 dele parfume til blandingen under omrøring. Dette efterfølges af langsom tilsætning af 4,0 dele glycerol, 3,0 dele boraks og 1,0 del triethanolamin (TEA forbedrer langvarig produktstabilitet) som en trekomponent-opslæmning. Omrøring fortsættes indtil blandingen er ensartet af udseende, og derpå tilsættes langsomt 2,0 dele sodiumci-trat og 4,0 dele vand. Omrøring af blandingen formindskes derpå, medens et blandet AI-detergentgrundmateriale bestående af 5,7 dele LTBS-opslæmning (ca. 50% AI) og 4,7 dele AEOS (ca. 60% AI) sættes til blandingen. Dette efterfølges af langsom tilsætning af 1,0 del proteolytisk enzym under kontinuert omrøring, indtil alle materialer er fuldstændig dispergeret eller opløst.

Eksempel 2

35 Enzymholdige builderholdige flydende vaskemiddelblandinger A til G blev sammensat som anført nedenfor i tabel 1. Viste procenter angiver vægt%. Pilene skal angive det omfang, hvori blandingerne B til G er identiske med blandingen A.

Tabel 1

	<u>Komponent</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
	pentanatriumtripolyphosphat	15%						
5	natriumcarbonat (vandfrit)	5						
	natrium-lineært tridecyl-							
	benzensulfonat	12,2						
	AEOS ⁽¹⁾	2,8						
10	optisk klaringsmiddel ("Tinopal" LMS-X)	0,4						
	parfume	0,3						
	CMC	0,2						
	enzyme ⁽²⁾	1	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	glycerol	-	4	4	4	-	-	4
	boraks	-	-	3	3	-	3	3
15	carboxylsyreforbindelse	-	-	-	-	2	2	2
	vand og hjælpestoffer					resten		

(1) Natriumalkylpolyethoxysulfat, hvori alkylgruppen har 12 til 15 carbonatomer, og polyethoxydelen har 3 ethoxygrupper

(2) "Esperase"® har en aktivitet på 8,0 KNPU/g (kilo Novo-prøteaseenheder/gram).

Blandingerne A til G's enzymaktiviteter blev undersøgt efter 7 dages lagring ved 43°C. Den målte enzymaktivitet er for hver blanding efter denne lagringstid angivet i tabel 2 og tabel 3 som en procent af begyndelsesværdien. De forskellige carboxylsyrer og salte, som er benyttet i sammensætningerne af blandingerne A, B, C, D, E og G, er vist i tabel 2 tillsigemed enzymaktiviteterne svarende til hver blanding.

Tabel 2
Enzymstabilitet

		Procent aktivt enzym efter 7 dage ved 43°C
5	<u>Blanding</u>	
	A (kontrol)	ND*
	B (med glycerol)	ND
	C (med boraks)	ND
10	D (med glycerol og boraks)	45
	<u>Blanding E (med carboxylsyre-forbindelse), hvori carboxylsyreforbindelsen er:</u>	
15	(1) ravsyre	ND*
	(2) malonsyre	"
	(3) æblesyre	"
	(4) oxalsyre	"
20	(5) maleinsyre	"
	(6) vinsyre	"
	(7) asparaginsyre	"
	(8) citronsyre	"
	(9) natriumsuccinat	
25	(10) natriumtartrat	"
	(11) natriumcitrat	"
	(12) natriumglycolat	"
	(13) natriumtetrahydroxysuccinat	"
30	* ND = ikke påviselig (under 10% tilbageværende aktivitet).	

	<u>Middel G (med glycerol/boraks/-carboxylsyreforbindelse), hvori carboxylsyreforbindelsen er:</u>	<u>Procent aktivt enzym efter 7 dage ved 43°C</u>
5	(1) natriumsuccinat	60
	(2) ravsyre	94
	(3) malonsyre	91
	(4) æblesyre	79
	(5) oxalsyre	81
10	(6) maleinsyre	88
	(7) vinsyre	63
	(8) asparaginsyre	84
	(9) citronsyre	62
	(10) natriumtartrat	54
15	(11) natriumcitrat	57
	(12) natriumglycolat	50
	(13) natriumtetrahydroxysuccinat	61

Som det fremgår af tabel 2 udviste blandingen A, kontrolblanding, ligesom blandingerne B og C, der indeholdt henholdsvis glycerol og boraks som individuelle stabilisatorer, næsten ingen enzymaktivitet efter den 7 dages lagringstid ved 43°C. Eftersom enzymaktiviteter under 10% ikke kunne måles præcist, er de betegnet med "ND". Blandingen D indeholdende glycerol/boraks i fravær af en carboxylsyreforbindelse tilvejebragte en forbedring i enzymstabilitet i forhold til blandingerne A, B og C, men mere end 50% af enzymet var deaktiveret. De forskellige blandinger E indeholdende en række forskellige carboxylsyreforbindelser, som anført, udviste absolut ingen forbedring i henseende til enzymstabilitet i forhold til blandingerne A, B og C. Blandingerne G, der er blandinger ifølge den foreliggende opfindelse, udviser imidlertid den uventede og synergistiske forbedring af enzymstabilitet, som opnås ved anvendelse af glycerol/boraks i kombination med en carboxylsyreforbindelse i de omhandlede flydende vaskemiddelblandinger. Det bemærkes, at i hver af de 13 blandinger svarende til blandingen G, som blev afprøvet, var enzymaktiviteten forbedret i forhold til blandingen D (indeholdende glycerol og boraks).

En sammenligning af de enzymaktiviteter, der blev opnæet med blandingerne D (glycerol/boraks) og forskellige blandinger F (boraks/carboxylsyreforbindelse) og G (sammensat ifølge opfindelsen) er vist nedenfor i tabel 3.

5

Tabel 3
Enzymstabilitet

		<u>Procent aktivt enzym efter 7 dage ved 43°C</u>
10	<u>Blanding</u>	
	D (glycerol/boraks)	45
	F (boraks/malonsyre)	13
	G (glycerol/boraks/malonsyre)	91
15	F (boraks/asparaginsyre)	39
	G (glycerol/boraks/asparaginsyre)	84
	F (boraks/citronsyre)	ND*
	G (glycerol/boraks/citronsyre)	62

20 * ND = ikke påviselig (under 10% tilbageværende aktivitet).

Som vist i tabel 3 tilvejebragte de forskellige blandinger G indeholdende et trekomponentstabilisatorsystem ifølge opfindelsen en synergistisk forbedring af enzymstabilitet i forhold til blandingerne D og F, der var fremstillet i overensstemmelse med kendt teknik.

P a t e n t k r a v.

30 1. Stabiliseret enzymholdig og builderholdig flydende vaskemiddelblanding, som omfatter:

- (a) 5 - 20 vægt% af en eller flere overfladeaktive tensidforbindelser valgt blandt anioniske, ikke-ioniske og amfotere tensidforbindelser,
- (b) 5 - 30 vægt% af et eller flere buildersalte valgt blandt alkalimetalkalitripolyphosphater, alkalimetalcarbonater, alka-

limetalnitritilotriacetater og polyacetalcarboxylater,

(c) en effektiv mængde af en enzym eller en enzymblanding valgt blandt alkaliske proteaseenzymer og α -amylaseenzymer,

(d) et enzymstabiliserende system, og

(e) resten vand og eventuelt en mindre mængde hjælpestoffer, kendte gne ved, at det enzymstabiliserende system, baseret på vægten af vaskemiddelblandingen, består af (i) 1 - 10% glycerol, (ii) 1 - 8% af en borforbindelse valgt blandt borsyre, boroxid og alkali metalborater, og (iii) 0,5 - 8% af en carboxylsyreforbindelse valgt blandt mættede og umættede di- og/eller tricarboxylsyrer med 2 til 8 carbonatomer og vandopløselige salte deraf.

2. Vaskemiddelblanding ifølge krav 1, kendte gne ved, at den omfatter:

(a) 5 - 15% af et alkalimetalkylbenzensulfonat, hvori alkylgruppen indeholder 12 til 15 carbonatomer,

(b) 2 - 5% af et alkalimetalkylpolyethoxysulfat, hvori alkylgruppen indeholder 10 til 18 carbonatomer, og polyethoxydelen har 3 til 11 ethylenoxidgrupper, idet vægtforholdet mellem (a) og (b) er fra 2:1 til 8:1,

(c) 5 - 30% natriumtripolyphosphat,

(d) 1 - 10% natriumcarbonat, idet vægtforholdet mellem (c) og (d) er fra 2:1 til 6:1,

(e) en effektiv mængde af enzymet eller enzymblandingen,

(f) idet det enzymstabiliserende system på basis af vægten af vaskemiddelblandingen indeholder (i) 3 - 7% glycerol, (ii)

1 - 5% alkalimetabolat og (iii) 0,5 - 4% af carboxylsyre-forbindelsen, og

(g) resten vand og eventuelt hjælpestoffer.

5

3. Vaskemiddelblanding ifølge krav 2, kendtegnet ved, at alkalimetalketylbenzylsulfonatet er natrium-lineært tridecylbenzensulfonat, og at alkalimetallet i alkalimetalketylpolyethoxysulfatet er natrium, alkylgruppen indeholder 12 til 15 carbonatomer, og polyethoxydelen har ca. 3 ethylenoxidgrupper.

10 4. Vaskemiddelblanding ifølge krav 3, kendtegnet ved, at forholdet mellem tridecylbenzensulfonat og polyethoxysulfat er fra 3:1 til 5:1.

15 5. Vaskemiddelblanding ifølge krav 2, kendtegnet ved, at borforbindelsen er et alkalimetabolat.

20 6. Vaskemiddelblanding ifølge krav 5, kendtegnet ved, at boratet er boraks.

25 7. Fremgangsmåde til vask af tøj, ved hvilken de plettede og/eller forurenede tekstiler, der skal vaskes, bringes i kontakt med en stabiliseret enzymholdig og builderholdig flydende vaskemiddelblanding, som omfatter:

30 (a) 5 - 20 vægt% af en eller flere overfladeaktive tensidforbindelser valgt blandt anioniske, ikke-ioniske og amfotere tensidforbindelser,

(b) 5 - 30 vægt% af et eller flere buildersalte valgt blandt alkalimetalketylbenzylsulfonater, alkalimetalketylbenzylsulfonater og polyacetalcarboxylater,

35 (c) en effektiv mængde af et enzym eller en enzymblanding valgt blandt alkaliske proteaseenzyme og α -amylaseenzyme,

- (d) et enzymstabiliserende system, og
- (e) resten vand og eventuelt parfume og andre hjælpestoffer,

5 k e n d e t e g n e t ved, at det enzymstabiliserende system
består af (i) 1 - 10% glycerol, (ii) 1 - 8% af en borforbind-
else valgt blandt borsyre, boroxid og alkalimetabolater, og
(iii) 0,5 - 8% af en carboxylsyreforbindelse valgt blandt mæt-
tede eller umættede di- og/eller tricarboxylsyrer med 1 til 8
10 carbonatomer og vandopløselige salte deraf.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved,
at den flydende vaskemiddelblanding omfatter:

15 (a) 5 - 15% af et alkalimetalaalkylbenzensulfonat, hvori alkyl-
gruppen indeholder 12 til 15 carbonatomer,

20 (b) 2 - 5% af et alkalimetalaalkylpolyethoxysulfat; hvori al-
kylgruppen indeholder 10 til 18 carbonatomer, og polyetho-
xydelen har 3 til 11 ethylenoxidgrupper, idet vægtforhol-
det mellem (a) og (b) er fra 2:1 til 8:1,

(c) 5 - 20% sodiumtripolyphosphat,

25 (d) 1 - 10% sodiumcarbonat, idet vægtforholdet mellem (c) og
(d) er fra 2:1 til 6:1,

(e) en effektiv mængde af nævnte enzym eller nævnte enzymblan-
ding,

30 (f) hvorhos det enzymstabiliserende system på basis af rense-
midlets vægt indeholder (i) 3 - 7% glycerol, (ii) 1 - 5%
af et alkalimetabolat og (iii) 0,5 - 4% af nævnte carbo-
xylsyreforbindelse, og

35 (g) resten vand og eventuelle mindre mængder hjælpestoffer.

21

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendtegnet ved, at alkali metal alkylbenzensulfonatet er natrium-lineært tridecylbenzensulfonat, og at alkali metallet i nævnte alkali metal polyethoxysulfat er natrium, alkylgruppen indeholder 12 til 15 carbonatomer, og polyethoxydelen har ca. 3 ethylenoxidgrupper.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, kendtegnet ved, at forholdet mellem tridecylbenzensulfonat og polyethoxysulfat er fra 3:1 til 5:1.

10

11. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendtegnet ved, at borforbindelsen er boraks.

15

20

25

30

35