

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1784/84

(51) Int.Cl.⁵ : **C11D 3/386**
C11D 3/20

(22) Anmeldetag: 30. 5.1984

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1991

(45) Ausgabetag: 11. 5.1992

(30) Priorität:

31. 5.1983 US 499649 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 365229 GB-A 2079305

(73) Patentinhaber:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
10022 NEW YORK (US).

(54) STABILISIERTES, KLARES, EINPHASIGES, BUILDER UND ENZYME ENTHALTENDES, WÄSSERIGES FLÜSSIGWASCHMITTEL

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

(a) 3 bis 10 Gew.-% eines nichtionischen Tensids;

(b) 3 bis 15 Gew.-% eines amphoteren Tensids;

(c) 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen, phosphatfreien Buildersalzes;

(d) eine wirksame Menge eines Enzyms oder Enzymgemisches aus der Gruppe alkalische Proteaseenzyme und Alpha-Amylaseenzyme;

(e) 3 bis 15 Gew.-% eines enzymstabilisierenden Systems, das im wesentlichen aus (i) Glycerin und (ii) einer Borverbindung aus der Gruppe Borsäure, Boroxid und Alkalimetallborat, die zur Reaktion mit dem Glycerin befähigt sind besteht;

(f) 30 bis 85 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls

(g) höchstens 5 Gew.-% eines anionischen Tensids.

Das Waschmittel ist von vernetzten Polyacrylatpolymeren praktisch frei.

AT 394 573 B

Die Erfindung betrifft ein stabilisiertes, klares, einphasiges, Builder und Enzyme enthaltendes, wässriges Flüssigwaschmittel bestehend aus

- 5 (a) 3 bis 10 Gew.-% eines nichtionischen Tensids;
- (b) 3 bis 15 Gew.-% eines amphoteren Tensids;
- (c) 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen, phosphatfreien Buildersalzes;
- (d) eine wirksame Menge eines Enzyms oder Enzymgemisches aus der Gruppe alkalische Proteaseenzyme und α -Amylaseenzyme;
- 10 (e) 3 bis 15 Gew.-% eines enzymstabilisierenden Systems,
- (f) 30 bis 85 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls
- (g) höchstens 5 Gew.-% eines anionischen Tensids.

Die Waschmittel zeichnen sich dadurch aus, daß sie physikalisch beständige homogene, flüssige Gemische sind.

Die Formulierung stabiler, Enzym enthaltender Flüssigwaschmittel war bislang das Ziel vieler Bemühungen. Die Einverleibung von Enzymen in Waschmittel ist in erster Linie wegen der Effektivität proteolytischer und amylolytischer Enzyme beim Abbau eiweiß- und stärkehaltiger Materialien erwünscht, die sich an verschmutzten oder verfleckten Textilien finden, wodurch die Entfernung von Flecken, wie von Bratfett, Blut, Schokolade und dergleichen, beim Waschen erleichtert wird. Die für Waschmittel geeigneten enzymatischen Materialien, insbesondere proteolytische Enzyme, sind jedoch verhältnismäßig teuer. Tatsächlich sind sie im allgemeinen der teuerste Bestandteil eines typischen handelsüblichen Flüssigwaschmittels, auch wenn sie in relativ geringer Menge vorliegen. Darüber hinaus sind Enzyme für ihre Instabilität in wäßrigen Gemischen bekannt. Deshalb ist im allgemeinen ein Überschuß an Enzymen in flüssigen Waschmittelformulierungen erforderlich, um den erwarteten Verlust an Enzymaktivität während längerer Lagerzeiten zu kompensieren. Dementsprechend finden sich im Stand der Technik zahlreiche Vorschläge zum Stabilisieren von Enzym enthaltenden Flüssigwaschmitteln, und insbesondere von Flüssigwaschmitteln, die keine Builder enthalten, indem den Waschmitteln verschiedene Materialien einverleibt werden, die als Enzymstabilisatoren dienen.

Wenn die flüssigen Waschmittel einen Builder enthalten, ist das Problem der Enzyminstabilität besonders kritisch. Dies vor allem deshalb, weil Builder eine destabilisierende Wirkung auf Enzyme haben, auch in Mischungen, die Enzymstabilisatoren enthalten, welche ansonsten in builderfreien Formulierungen wirksam sind. Darüber hinaus bringt die Einverleibung eines Builders in ein flüssiges Waschmittel ein zusätzliches Problem, nämlich eine beständige einphasige Lösung zu bilden, da die Löslichkeit z. B. von Natriumtripolyphosphat in wäßrigen Mischungen verhältnismäßig beschränkt ist, insbesondere in Anwesenheit von anionischen und nichtionischen Tensiden. So wurde beispielsweise in der GB-Patentanmeldung 2 079 305 ein wäßriges, Builder und Enzym enthaltendes Flüssigwaschmittel vorgeschlagen, das durch ein Gemisch eines Polyols und einer Borsäure stabilisiert ist. Die in den Beispielen angegebenen Gemische jedoch sind anstelle von beständigen, klaren, einphasigen Lösungen vielmehr trübe Suspensionen, die bei längeren Lagerzeiten einer Produkttrennung oder Phasentrennung unterliegen. Infolgedessen stellen die Enzymstabilität und physikalische Produktstabilität weiterhin Probleme dar, die noch durch Formulierung einer im Handel akzeptierbaren, Builder und Enzym enthaltenden flüssigen Waschmittelzusammensetzung gelöst werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist ein stabilisiertes, klares, einphasiges, Enzym und Builder enthaltendes, wäßriges Flüssigwaschmittel.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Waschmittel der eingangs angegebenen Art vorgeschlagen, bei dem erfindungsgemäß die Komponente (a) im wesentlichen aus (i) Glycerin und (ii) einer Borverbindung aus der Gruppe Borsäure, Boroxid und Alkalimetallborate, die zur Reaktion mit dem Glycerin befähigt sind, besteht und das Waschmittel von vernetzten Polyacrylatpolymeren praktisch frei ist.

Das Waschen von verfleckten oder verschmutzten Materialien erfolgt, indem dieselben mit einer wässrigen Lösung des oben definierten Flüssigwaschmittels in Kontakt gebracht werden. Anders als die bekannten Builder und Enzyme enthaltenden Waschmittel zeichnen sich die erfindungsgemäßen Waschmittel dadurch aus, daß sie klare, einphasige, homogene, während längerer Lagerzeiten und in einem großen Temperaturbereich beständige Lösungen sind.

Die Anwendung eines Gemisches von nichtionischen und amphoteren Tensiden ermöglicht eine ausreichende Solubilisierung dieser Tenside und der phosphatfreien Builder in dem wässrigen Gemisch unter Bildung einer homogenen einphasigen Lösung. Das nichtionische Tensid kann 3 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%, des Waschmittels ausmachen, das amphotere Tensid beträgt im allgemeinen 3 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, desselben.

Die relativen Mengen jedes der erwähnten Tenside werden im allgemeinen durch die Menge des angewandten Buildersalzes bestimmt. Bei Builderkonzentrationen von 5 bis 15 Gew.-% des Waschmittels sind die amphoteren und

nichtionischen Tenside jeweils meist in einer Menge von etwa 4 bis 7 Gew.-% anwesend, wobei das relative Verhältnis oder das Verhältnis zueinander von amphoterem zu nichtionischem Tensid im allgemeinen etwa 1 ist. Bei Builderkonzentrationen in dem Bereich von 15 bis 25 Gew.-% beträgt das amphotere Tensid meist 6 bis 10 Gew.-% und das relative Verhältnis von amphoterem zu nichtionischem Tensid ist vorzugsweise über 1, wobei ein Verhältnis von 1,2 bis zu 7 etwa 1,6 besonders bevorzugt ist. Die höheren Verhältnisse entsprechen im allgemeinen höheren Konzentrationen an Buildersalz.

Das Enzym stabilisierende System der Erfindung ist ein Gemisch aus Glycerin und einer zur Umsetzung mit dem Glycerin geeigneten Borverbindung, wie Borsäure, Boroxid oder Alkalimetallborat. Das Gewicht des stabilisierenden Systems in den erfindungsgemäßen, Builder enthaltenden Waschmitteln beträgt 3 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 10 Gew.-%. Mischungen von Glycerin und Borax sind zur Gewährleistung der Enzymstabilität besonders wertvoll, wobei das Gewichtsverhältnis von Glycerin zu Borax in diesen stabilisierenden Gemischen im allgemeinen etwa 1,2 bis 3 beträgt und wobei ein Verhältnis von 1,5 bis 2,5 bevorzugt ist. Dementsprechend beträgt die bevorzugte Menge an Glycerin in dem Waschmittel 3 bis 7 %, und die bevorzugte Menge an Borax 1 bis 4 %, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels.

Die für die erfindungsgemäßen Waschmittel geeigneten alkalischen proteolytischen Enzyme umfassen die verschiedenen handelsüblichen, flüssigen Enzympräparate, die der Verwendung in Waschmittelgemischen angepaßt wurden, wobei Enzympräparate in Pulverform auch verwendbar sind, obwohl sie, als allgemeine Regel, zum Einbau in die Builder enthaltenden Flüssigwaschmittel weniger zweckmäßig sind. Geeignete flüssige Enzympräparate sind beispielsweise „Alcalase“ und „Esperase“ von der Novo Industries, Kopenhagen, Dänemark, und „Maxatase“ und „AZ-Protease“ von Gist-Brocades, Delft, Niederlande.

Geeignete flüssige α -Amylasepräparate sind die, die von Novo Industries und Gist-Brocades jeweils unter den Handelsnamen „Termamyl“ und „Maxamyl“ verkauft werden.

„Esperase“ ist für die erfindungsgemäßen Waschmittel besonders bevorzugt wegen seiner optimalen Aktivität bei den höheren pH-Werten, die sich bei den erfindungsgemäßen, Builder enthaltenden Waschmitteln ergeben.

Die zur Durchführung der Erfindung angewandten nichtionischen und amphoteren Tenside können irgendeine der zahlreichen derartigen Verbindungen sein, die hinreichend bekannt und ausführlich in „Surface Active Agents“, Band 2 von Schwartz, Perry und Berch, veröffentlicht 1958 durch Interscience Publishers, beschrieben sind, worauf hier Bezug genommen wird.

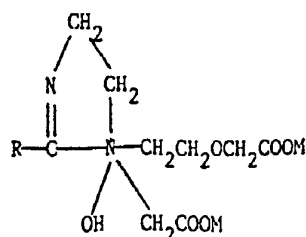
Die nichtionischen Tenside sind im allgemeinen Poly-niedrigalkoxylierte Lipophile, in denen das erwünschte hydrophil-lipophile Gleichgewicht durch Hinzufügen einer hydrophilen Poly-niedrigalkoxygruppe zu einem lipophilen Anteil erhalten wird. Für die erfindungsgemäßen Waschmittel ist das angewandte nichtionische Tensid vorzugsweise ein Poly-niederalkoxyliertes höheres Alkanol, in dem das Alkanol 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist und die Zahl der Mole an niedrigem Alkylenoxid (mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen) 3 bis 12 beträgt. Von diesen Materialien werden bevorzugt jene angewandt, in denen das höhere Alkanol ein höherer Fettalkohol mit 11 oder 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, der 5 bis 8 oder 5 bis 9 niedere Alkoxygruppen pro Mol enthält. Vorzugsweise ist das niedere Alkoxy Ethoxy, in manchen Fällen jedoch kann es erwünschterweise mit Propoxy vermischt sein, wobei das letztere, wenn es anwesend ist, im allgemeinen der kleinere oder geringere (weniger als 50 %) Bestandteil ist. Beispiele für solche Verbindungen sind jene, 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, von der Shell Chemical Company Inc. hergestellte Produkte. Das erstere ist ein Kondensationsprodukt einer Mischung höherer Fettalkohole mit durchschnittlich etwa 12 bis 15 Kohlenstoffatomen mit etwa 7 Molen Ethylenoxid, das letztere ist eine entsprechende Mischung, in der der höhere Fettalkohol 12 bis 13 Kohlenstoffatome besitzt und die Zahl der Ethylenoxidgruppen pro Mol durchschnittlich etwa 6,5 ist. Die höheren Alkohole sind primäre Alkanole. Andere Beispiele für solche Tenside sind Tergitol 15-S-7 und Tergitol 15-S-9, die beide lineare sekundäre Alkoholethoxylate sind und von der Union Carbide Corporation hergestellt werden. Das erste ist ein gemischtes Ethoxylierungsprodukt eines 11 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisenden linearen sekundären Alkanols mit 7 Molen Ethylenoxid, das letztere ist ein ähnliches Produkt, wobei jedoch 9 Mole Ethylenoxid umgesetzt wurden.

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

In den bevorzugten Poly-niedrigalkoxylierten höheren Alkanolen erhält man das beste Gleichgewicht der hydrophilen und lipophilen Anteile, wenn die Zahl der niederen Alkoxygruppen etwa 40 bis 100 % der Zahl der Kohlenstoffatome in dem höheren Alkohol, vorzugsweise 40 bis 60 %, desselben ist. Das nichtionische Tensid besteht zumindest aus 50 % der bevorzugten ethoxylierten Alkanole. Alkanole mit höherem Molekulargewicht und

verschiedene andere, normalerweise feste, nichtionische, waschaktive und grenzflächenaktive Substanzen können zur Gelierung des Flüssigwaschmittels beitragen und werden infolgedessen bei den erfindungsgemäßen Waschmitteln weggelassen oder in ihrer Menge beschränkt, obwohl geringe Mengen derselben wegen ihrer klärenden Eigenschaften (clearing properties) etc. angewandt werden können. Sowohl in den bevorzugten als auch in den weniger bevorzugten nichtionischen Tensiden sind die darin anwesenden Alkylgruppen vorzugsweise linear, obwohl ein geringer Grad an geringfügiger Verzweigung toleriert werden kann, wie z. B. an dem Kohlenstoffatom, das dem endständigen Kohlenstoffatom der geraden Kette am nächsten oder zwei Kohlenstoffatome davon weg sowie entfernt von der Ethoxykette ist, unter der Voraussetzung, daß ein derart verzweigtes Alkyl nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome lang ist. Normalerweise ist der Anteil der Kohlenstoffatome in einer solchen verzweigten Konfiguration gering und überschreitet selten 20 % des Gesamtkohlenstoffatomgehalts des Alkyls. In ähnlicher Weise kann eine mittlere oder sekundäre Verbindung oder Bindung an das Ethylenoxid in der Kette erfolgen, obwohl lineare Alkyle, die endständig mit den Ethylenoxidketten verbunden sind, am meisten bevorzugt sind und als eine optimale Kombination an Waschkraft, Bioabbaubarkeit und nicht gelbildenden Eigenschaften angesehen werden. In einem solchen Fall ist das im allgemeinen nur ein geringer Anteil dieser Alkyle, im allgemeinen weniger als 20 %, kann aber, wie im Fall des oben erwähnten Tergitols, größer sein. Wenn Propylenoxid in der niedrigen Alkylenoxidskette anwesend ist, macht es im allgemeinen ebenfalls weniger als 20 % derselben und vorzugsweise weniger als 10 % derselben aus.

Amphotere Tenside sind beispielsweise die höheren Fett-Carboxylate, Phosphate, Sulfate oder Sulfonate, die einen kationischen Substituenten, wie eine Aminogruppe enthalten, die quaternisiert sein kann, beispielsweise mit einer niedrigen Alkylgruppe, oder an der Aminogruppe durch Kondensation mit einem niedrigen Alkylenoxid, z. B. Ethylenoxid, kettenverlängert sein kann. Beispiele für geeignete amphotere Tenside sind: Alkylbetaminodipropionate, $RN(C_2H_4COOM)_2$; Alkylbetaminopropionate, $RN(H)C_2H_4COOM$; und langkettige Imidazolderivate der allgemeinen Formel



worin in jeder der obigen Formeln R eine acyclische hydrophobe Gruppe mit etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und M ein die Ladung des Anions neutralisierendes Kation ist.

Gegebenenfalls kann auch ein anionisches Tensid in geringen Mengen zur Ergänzung der nichtionischen und amphoteren Tenside in den erfindungsgemäßen Flüssigwaschmitteln eingesetzt werden. Im allgemeinen beträgt die Menge des anionischen Tensids weniger als etwa 5 Gew.-% und vorzugsweise unter etwa 3 Gew.-% des gesamten Waschmittels wegen der begrenzten Löslichkeit derartiger Tenside in den Builder enthaltenden, flüssigen Waschmitteln. Alkylbenzolsulfonate, in denen die Alkylgruppe 10 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, sind hinsichtlich ihrer Löslichkeit in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besonders beschränkt, und es ist daher bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Waschmittel im wesentlichen frei sind von solchen Verbindungen, um eine mögliche Produkttrennung zu vermeiden.

Die zur Verwendung für die erfindungsgemäßen Waschmittel bevorzugten anionischen 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 (vorzugsweise mit einem Wert von etwa $1/5$ bis $1/2$ der Zahl der Kohlenstoffatome in R) und M ein solubilisierendes salzbildendes Kation ist, wie ein Alkalimetall, Ammonium, niedrig Alkylamino oder niedrig Alkanolamino, oder ein höheres Alkylbenzolsulfonat, in dem das höhere Alkyl 10 bis 15 Kohlenstoffatome besitzt.

Ethylenoxid ist das bevorzugte niedrige Alkylenoxid des anionischen Alkoxylattensids, der Anteil desselben in dem polyethoxylierten höheren Alkanolsulfat beträgt vorzugsweise 2 bis 5 Mole an Ethylenoxidgruppen pro Mol anionischem Tensid, wobei 3 Mole am meisten bevorzugt sind, insbesondere wenn das höhere Alkanol 11 oder 12 bis 15 Kohlenstoffatome hat. Um das erwünschte hydrophil-lipophile Gleichgewicht aufrechtzuerhalten, kann, wenn der Kohlenstoffatomgehalt der Alkylkette im unteren Teil des 10 bis 18 Kohlenstoffatombereichs liegt, der Ethylenoxidgehalt des Tensids auf etwa 2 Mole pro Mol verringert werden, wogegen, wenn das höhere Alkanol 16 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist und im höheren Teil des Bereichs liegt, die Zahl der Ethylenoxidgruppen auf 4 oder 5 und in manchen Fällen sogar auf 8 oder 9 erhöht werden kann. In ähnlicher Weise kann das salzbildende

Kation zur Erzielung der besten Löslichkeit geändert werden. Es kann jedes geeignete solubilisierende Metall oder jeder Rest sein, ist aber meist ein Alkalimetall, z. B. Natrium oder Ammonium. Wenn niedere Alkylamin- oder Alkanolaminingruppen verwendet 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 Triethylamin. Ein bevorzugtes polyethoxyliertes Alkoholsulfattensid wird von der Shell Chemical Company verkauft und als Neodol 25-3S bezeichnet.

Die nicht phosphathaltigen Buildersalze werden in den erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengen im allgemeinen von etwa 5 bis 25 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 10 bis 20 Gew.-% angewandt. Spezielle Beispiele nicht phosphorhaltiger, wasserlöslicher, anorganischer Builder sind anorganische Carbonat-, Bicarbonat- und Silikatsalze. Die Alkalimetall-, beispielsweise Natrium- und Kalium-Carbonate, -Bicarbonate und -Silikate sind erfindungsgemäß besonders wertvoll.

Wasserlösliche organische Builder können ebenfalls verwendet werden, beispielsweise die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumpolyacetate, Carboxylate, Polycarboxylate und Polyhydroxysulfonate. Besondere Beispiele von Polyacetat und Polycarboxylatbuildern 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 in den erfindungsgemäßen Gemischen, liegt gewöhnlich bei etwa 30 bis 85 %, bevorzugt bei 45 bis 75 % und besonders bevorzugt bei etwa 60 bis 70 %, bezogen auf das Gewicht des Flüssigwaschmittels.

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 bleichfest 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); Tinopal LPW (Ciba); 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 Antiwiederausfällungsmittel, wie Polyvinylalkohol, Natriumcarboxymethylzellulose, Hydroxypropylmethylzellulose; Verdicker, z. B. Gummen, Alginate, Agar Agar, Schaumverbesserer, z. B. Laurinmyristindihethanolamid; Schaumvernichter, z. B. Silicone; Bactericide, z. B. Tribromsalicylanilid, Hexachlorophen; 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 zu 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 Builder enthaltende Flüssigwaschmittel A-F wie in Tabelle 1 unten angeführt, formuliert. Die angegebenen Prozentsätze sind Gewichtsprozente.

Tabelle 1

5		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
	Ethoxylierter C ₁₂ -C ₁₅ primärer Alkohol (7 Mole EO/Mol Alkohol)	5,5 %	5,5 %	5,5 %	5,5 %	5,5 %	5,5 %
10	Varion CADG ⁽¹⁾	21	21	21	21	21	21
	Aufheller	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
15	Natrium Nitrilotriacetat	15	15	15	15	15	15
	PBB ⁽²⁾	1	1	1	1	1	1
	Duftstoff	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
20	Proteolytisches Enzym ⁽³⁾	1	1	1	1	1	1
	Glycerin	---	5	5	5	5	---
25	Borax	---	1	2	3	---	3
	Wasser	----- Rest -----					
30	Prozent aktives Enzym nach 6 Tagen bei 43 °C (110 °F)	12	62	73	76	21	28

(1) Eine 32 %ige wäßrige Lösung von Koko-Amido-Betain der Sherex Chemical Company.

(2) Polares Brilliantblau, eine 1 %ige Aktivfarbstofflösung.

(3) „Esperase“, verkauft von Novo Industries, enthaltend 5 % Enzym, 75 % Propylenglykol und als Rest Wasser, mit einer Aktivität von 8,0 KNU/g (Kilo Novo Protease units/g).

Es wurden die Enzymaktivitäten der Gemische A-F nach 6 Tagen Lagerung bei 43,3 °C geprüft, wobei die prozentuale Aktivität in bezug auf den Anfangswert in Tabelle 1 angegeben wurde. Nur die Gemische A, E und F enthielten kein erfindungsgemäßes Enzymstabilisierungssystem, sie zeigten einen nahezu völligen Verlust von Enzymaktivität nach 6 Tagen. Die Gemische B, C und D zeigen die deutliche Verbesserung der Enzymstabilität, die auf den Einbau von Glycerin und Borax in das Waschmittelgemisch zurückzuführen ist.

Die Gemische A-F waren alle klare, einphasige, homogene Lösungen, die ihre physikalische Stabilität und Klarheit nach 6 Monaten Lagerung sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 43,3 °C beibehielten.

Beispiel 2

Es wurden Enzym und Builder enthaltende, flüssige Waschmittel G und H formuliert, die den Gemischen A-F im wesentlichen glichen, mit der Ausnahme, das Natriumzitat anstelle von Natrium NTA als Buildersalz verwendet wurde. In Tabelle 2 unten sind die Zusammensetzungen angegeben.

Tabelle 2

5		<u>G</u>	<u>H</u>
	Ethoxylierter C ₁₂ -C ₁₅ primärer Alkohol (7 Mole EO/Mol Alkohol)	5,5 %	5,5 %
10	Varion CADG ⁽¹⁾	21	21
	Aufheller	0,2	0,2
15	Natriumzitat	13	13
	PBB ⁽²⁾	1	1
	Duftstoff	0,3	0,3
20	Proteolytisches Enzym ⁽³⁾	1	1
	Glycerin	---	5
	Borax	---	3
25	Wasser	----- Rest -----	
	Prozent aktives Enzym nach 6 Tagen bei 43,3 °C	26	95
30			

(1) Eine 32 %ige Lösung von Koko-Amido-Betain, das von Sherex Chemical Company verkauft wird.

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

(3) „Esperase“, verkauft von Novo Industries, enthaltend 5 % Enzym, 75 % Propylenglykol, als Rest Wasser, mit einer Aktivität von 8,0 KNPU/g (Kilo Novo Protease units/g).

Das Gemisch H gemäß der Erfindung zeigte nach 6 Tagen eine Enzymaktivität von 95 %, während das Gemisch G, das kein enzymstabilisierendes System enthielt, beinahe 3/4 seiner Enzymaktivität verlor.

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

PATENTANSPRÜCHE

1. Stabilisiertes, klares, einphasiges, Builder und Enzyme enthaltendes, wässriges Flüssigwaschmittel, bestehend aus

(a) 3 bis 10 Gew.-% eines nichtionischen Tensids;

(b) 3 bis 15 Gew.-% eines amphoteren Tensids;

(c) 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen, phosphatfreien Buildersalzes;

- (d) eine wirksame Menge eines Enzyms oder Enzymgemisches aus der Gruppe alkalische Proteaseenzyme und α -Amylaseenzyme;
- (e) 3 bis 15 Gew.-% eines enzymstabilisierenden Systems,
- (f) 30 bis 85 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls
- 5 (g) höchstens 5 Gew.-% eines anionischen Tensids, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente (e) im wesentlichen aus (i) Glycerin und (ii) einer Borverbindung aus der Gruppe Borsäure, Boroxid und Alkalimetallborate, die zur Reaktion mit dem Glycerin befähigt sind, besteht und das Waschmittel von vernetzten Polyacrylatpolymeren praktisch frei ist.
- 10 2. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtionische Tensid ein wasserlösliches C_2 bis C_3 -alkoxyliertes C_{10} bis C_{18} -Alkanol ist.
3. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Buildersalz Natriumzitat ist.
- 15 4. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Buildersalz Natriumnitrilotriacetat ist.
5. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es im wesentlichen kein anionisches C_{10} bis C_{18} -Alkylbenzolsulfonattensid enthält.
- 20 6. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Borverbindung ein Alkalimetallborat ist.
7. Waschmittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es etwa 7 Gew.-% Glycerin und 1 bis 4 Gew.-% Alkalimetallborat enthält.
- 25 8. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es im wesentlichen kein Phosphatbuildersalz enthält.
9. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallborat Borax ist.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55