

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 148268 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 0987/80

(51) Int.Cl.⁴: D 06 M 16/00
D 06 L 1/14

(22) Indleveringsdag: 07 mar 1980

(41) Alm. tilgængelig: 10 sep 1980

(44) Fremlagt: 20 maj 1985

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 09 mar 1979 DE 2909396

(71) Ansøger: *DIAMALT AKTIENGESELLSCHAFT; Muenchen, DE.

(72) Opfinder: Maria *Denkler; DE, Frederic *Braun; FR.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Enzymholdigt afsletningsmiddelkoncentrat og fremgangsmåde til fremstilling deraf

(57) Sammendrag:

987-80

Et til afsletning af bomulds-, rayon- eller PE-blandings-
textiler egnet afsletningsmiddel indeholder en intim blan-
ding af et stivelsesnedbrydende enzym og et ikke-ionisk tensid
fra gruppen af oxalkylerede alkyl- og alkarylforbindelser i vand.
Fortrinsvis indeholder afsletningsmidlet foruden det ikke-
ioniske tensid også en ringere mængde af et anionisk ten-
sid, især et paraffinsulfonat. Det kan indeholde 10 - 40
dele vandigt enzympræparat og 10 - 60 dele tensid. Enzy-
met kan være en amylase, især en højtemperatur-bakterie-
amylase.
Afsletningsmidlet fremstilles ved, at man udrører tensi-
det med vand til en homogen pasta og indemulgerer en-
zymopløsningen.
Ved foreningen af de førnævnte komponenter kan der opnås
en væsentlig forbedring af afsletningen.

DK 148268 B

Opfindelsen angår et enzymholdigt afsletningsmiddel-koncentrat til brug ved fremstilling af vandige afsletnings-flotter og en fremgangsmåde til fremstilling af det enzymholdige afsletningsmiddelkoncentrat.

- 5 Det er kendt at fjerne stivelse og stivelseholdige sletter fra tekstilstoffer ved, at man f.eks. gennemvæder slettede tekstilstoffer med opløsninger af stivelsenedbrydende enzymer, under egnede betingelser frembringer en spaltning af stivelsesletterne til vand-
- 10 opløselige brudstykker og derpå fjerner nedbrydningsprodukterne af stivelsesletterne ved en vaskeproces. Som sådanne stivelsenedbrydende enzymer kan anvendes amylaser fra malt og pancreas eller fra skimmelsvamp- og/eller bakteriekulturer.
- 15 Det er endvidere kendt ved egnet adaptation og selektion af amylaseproducerende bakterier at dyrke stammer, som udmærker sig ved høj temperaturbestandighed. Amylaser fra kulturer af disse stammer lader sig derfor også benytte som afsletningsmiddel endnu ved temperaturer på 100 °C
- 20 og mere. De betegnes som højtemperatur-amylaser (G.B. Madson, B.E. Norman, S. Slott: "Die Stärke", 25, 304 (1973)).

- Til fremme af afsletningen og specielt til bedre gennemvædning af tekstilstoffet med afsletningsopløsningen er det endvidere kendt at tilsætte afsletningsbadet befugtningsmidler (DE patentskrift nr. 849 987 og DE fremlæggelsesskrifterne nr. 1 135 857 og 1 041 468; Process Biochemistry 5 (1970) 8, 17 - 19; Melliand Textilberichte, 1970, 1060 - 1062). Sådanne befugtningsmidler fremmer tekstilstoffets sugeevne, men udfolder som oftest enzymhæmmende
- 25 eller enzymskadelig virkning. Befugtningsmidlerne bringes derfor altid først i berøring med enzymet i afsletningsflotten, for så vidt det ikke lykkes ved bestemte kombinationer at fremstille fritstrømmende pulverpræparater (DE patentskrift nr. 849 987; DE fremlæggelsesskrift nr.
- 30

1 041 468). De fleste tensider, især de anioniske tensider som f. eks. sulfosyrerne har imidlertid vist sig som stærke enzymgifte, som ikke engang er korttidigt brugbare i afsletningsflotten. I almindelighed hæmmer ikke-ioniske
5 tensider afsletningsenzymerne mindre end anioniske tensider.

Det har nu overraskende vist sig, at der kan opnås en væsentlig forbedring af afsletningen, når det stivelsenedbrydende enzym og bestemte ikke-ioniske tensider ikke til-
10 sættes afsletningsbadet hver for sig, men i form af et forberedt afsletningsmiddelkoncentrat, som indeholder det stivelsenedbrydende enzym og tensidet i en homogen vandig blanding, fortrinsvis en emulsion.

Dette opnås med afsletningsmiddelkoncentratet ifølge op-
15 findelsen, som er ejendommeligt ved, at det indeholder en homogen vandig blanding, fortrinsvis en emulsion, af et stivelsenedbrydende enzym, fortrinsvis en højtemperaturbakterieamylase, og et ikke-ionisk tensid i form af en polyoxalkyleret alkanol eller alkylphenol eller en polyoxethyleret fedtsyre.

Særlig overraskende er det, at afsletningsvirkningen kan forbedres endnu mere ved, at der foruden det ikke-ioniske tensid inkluderes en i forhold hertil mindre mængde af et anionisk tensid, fortrinsvis et paraffinsulfonat. Da
25 netop de anioniske tensider er kendte som enzymgifte, er denne virkning særlig overraskende. Som stivelsenedbrydende enzym kan tjene amylaser af dyrisk, plantisk eller bakteriel oprindelse. Fortrinsvis anvendes de tidligere nævnte højtemperatur-amylaser. Amylaserne anvendes i
30 form af vandige opløsninger eller dispersioner.

De egnede ikke-ioniske tensider er som nævnt polyoxalkylerede alkylphenoler, såsom polyoxethyleret nonylphenol, polyoxalkylerede fedtalkoholer, såsom polyoxethyleret laurylalkohol, og polyoxethylerede fedtsyrer.

Polyoxethylerede alkylphenoler foretrækkes.

Egnede anioniske tensider er f.eks. paraffinsulfonater, alkylbenzensulfonater, f.eks. dodecylbenzylsulfonat, og alkalimetalsalte af højere carboxylsyrer. Paraffinsulfonater foretrækkes.

Særlig foretrukken er en kombination af paraffinsulfonat og polyoxethyleret alkylphenol. Især foretrækkes tensidproduktet "Kieralon OL" (forhandlet af BASF), som har følgende sammensætning: 8% paraffinsulfonat-Na-salt (C_{14}/C_{15}), 59% polyoxethyleret alkylphenol (6-7 EO), 32% vand, 1% Na_2SO_4 (67% tørstof).

Afsletningsmiddelkoncentratet ifølge opfindelsen indeholder i almindelighed 10-40 dele af det vandige enzympræparat og 10-60 dele af tensidkomponenten. Inden for tensidkomponenten blandes med fordel 0,5-20 dele anionisk tensid med 10-40 dele ikke-ionisk tensid.

En foretrukken udførelsesform af afsletningsmiddelkoncentratet ifølge opfindelsen indeholder 0,5-20%, fortrinsvis 1-10%, anionisk tensid, fortrinsvis paraffinsulfonat, 10-40%, fortrinsvis 15-25%, ikke-ionisk tensid, fortrinsvis polyoxethyleret alkylphenol, og 10-40%, fortrinsvis 25-40% af det vandige enzympræparat, hvorved resten er vand og eventuelt ringe saltmængder, som kan stamme fra neutralisationen.

Især foretrækkes en sammensætning, som består af 10-40 dele af et vandigt enzympræparat og 10-60 dele af en tensidblanding bestående af 5-15 dele, fortrinsvis 7-9 dele paraffinsulfonat-Na-salt, 50-70 dele, fortrinsvis 55-65 dele, polyoxethyleret alkylphenol og eventuelt vand og en ringemængde salt.

Koncentratet ifølge opfindelsen udviser en synergistisk afsletningsvirkning, som går langt ud over den additive virkning af komponenterne, tilsat afsletningsbadet hver for sig.

- 5 En fremgangsmåde til fremstilling af et koncentrat ifølge opfindelsen ud fra de nævnte komponenter er ejendommelig ved, at man udrører det anioniske og det ikke-ioniske tensid og eventuelt vand til en homogen pasta og emulgerer enzymopløsningen heri. Til tensiderne kan
10 der eventuelt forud for udrøringen sættes en til neutralisering af disse nødvendig mængde natrium- eller kaliumhydroxidopløsning. I den dannede pasta emulgeres kulturopløsningen af højtemperaturbakterieamylase finest muligt.

- 15 Afsletningsmiddelkoncentratet ifølge opfindelsen egner sig især til afsletning af bomulds-, rayon- eller PE-blandingstextiler, som er slettet med nativ eller modificeret stivelse, eventuelt i blanding med CMC,
20 PVA og/eller polyacrylater, samt slettefedtstoffer og -voks. Det udviser en væsentligt højere virkning end et analogt afsletningsbad af lige så store mængder af denævnte komponenter ved adskilt tilsætning.

- 25 Et afsletningsbads virkning afhænger af det anvendte enzyms aktivitet og koncentration og lader sig kvantificere ved enzymaktivitetsangivelser. I det følgende benyttes analytikken ifølge de tekniske forskrifter i kapitel 29.40 af Bruxelles-toldtariffen. Resultaterne udtrykkes derfor i såkaldte toldenheder. Afsletningsvirkningen på tekstilstoffet lader sig direkte karakterisere ved den såkaldte
30 "iodprøvning", som udnytter den kendte farverreaktion iod/stivelse til semikvantitativ bedømmelse. Hertil blev der normeret en "violetskala" (W. Jülicher, Melland 36, 1923 (1955)), som har fundet bred anvendelse inden for tekstilindustrien. Prøvningen af afsletningsgraden foregår der-

ved med iod-kaliumiodid-opløsning og visuel farvesammen-
ligning med trinnene 1 - 9 i den nævnte violetskala. Om
god afsletning kan der i praksis tales ved trin ≥ 6 .

5 De følgende eksempler tjener til nærmere belysning af
opfindelsen.

EKSEMPEL 1

I et blandeapparat med hurtigløbende omrører udrørtes
3,0 kg paraffinsulfonat-Na-salt og 18,1 kg polyoxy-
ethyleret nonylphenol (oxethyleringsgrad 7) med 50 l
10 vand til en homogen pasta. Under hurtig omrøring til-
sattes 35 kg af en højtemperatur-amylaseopløsning. Den
anvendte amylaseopløsning viste en aktivitet på
900 000 enheder, målt efter metoden i de tekniske
forskrifter til toldtariffens kapitel 29.40. Der op-
15 stod en gulligbrun pasta.

En polyester/rayon-køper 34/19-2/2 med 400 g/m² og
en sletning på 16,5% bestående af
7,8% modificeret stivelse
3,9% polyvinylalkohol
20 3,9% carboxymethylcellulose
0,9% polyvoks
blev afslettet med den således fremstillede blan-
ding.

Behandlingen foregik på en bredvaskemaskine, hvorved
25 de enkelte vaskeafdelinger var beskikket som følger:

1. afdeling: 3 g/l af midlet ifølge opfindelsen,
90 -95 °C og pH ca. 7
2. afdeling: 2 g/l af midlet ifølge opfindelsen,
90-95 °C og pH ca. 7
3. afdeling: 1 g/l af midlet ifølge opfindelsen,
90-95 °C og pH ca. 7

- 4. afdeling: 3 g/l sodaopløsning kogende
- 5. afdeling: varmt vand ca. 90 °C
- 6. afdeling: koldt vand ca. 30 °C.

5 Varens gennemløbshastighed var 30 m/min., hvad der gav en kontakttid i enzymbadet på ialt 60 sekunder. Afsletningsgraden, bedømt efter violetskaalen, lå ved trin 8 - 9.

10 I sammenligning med den ovennævnte afsletning blev det samme tekstilstof, under de samme betingelser behandlet med den identiske amylaseopløsning, som blev anvendt til fremstilling af midlet ifølge opfindelsen. Som befugtningsmiddel anvendtes den ovennævnte tensidblanding.

- 1. afdeling: 1,00 g/l kulturopløsning
1,00 g/l befugtningsmiddel,
90-95 °C, pH ca. 7
- 2. afdeling: 0,66 g/l kulturopløsning
0,75 g/l befugtningsmiddel,
90-95 °C, pH ca. 7
- 15. 3. afdeling: 0,33 g/l kulturopløsning
0,50 g/l befugtningsmiddel,
90-95 °C, pH ca. 7
- 4. afdeling: 3 g/l sodaopløsning kogende
- 5. afdeling: varmt vand ca. 90 °C
- 6. afdeling: koldt vand ca. 30 °C.

20 Afsletningsgraden lå dårligere end trin 6. Overraskende blev der altså trods højere kemikalieanvendelse og samme enzymanvendelse fundet en dårligere afsletningsvirkning.

EKSEMPEL 2

25 Et bomuldslærred på 180 g/m² med en sletning på 9% (stivelse, polyvinylalkohol og slettefedt) blev afsluttet med midlet ifølge opfindelsen fra eksempel 1.

Der blev afslettet på en jigger (2 passager, 20 minutter) med 4 g/l af midlet ifølge opfindelsen ved kogetemperatur.

Derpå blev der skyllet i 2 passager varmt og koldt.

5 Den således behandlede vare udviste følgende data:

Afsletningsgrad (violetska):	trin 9
Befugtningsevne (dykkebefugtningsmetode DIN-Norm 54901):	8 s
Hvidhedsgrad (Elrepho):	63
10 (Råvarens hvidhedsgrad):	48)

Sammenligningsforsøget gennemførtes med 1,5 g/l amy-laseopløsning som anvendt i eksempel 1 og 2 g/l tensidblanding fra eksempel 1.

Den opnåede afsletning lå ved:

15 Afsletningsgrad (violetska):	trin 7
Befugtningsevne (dykkebefugtningsmetode):	7 s
Hvidhedsgrad (Elrepho):	60

EKSEMPEL 3

I et rørekar udrørtes

20 6,0 kg dodecylbenzensulfonat-Na-salt og
20,2 kg laurylalkoholethoxylat (oxethyleringsgrad 10) med
45,0 l vand
til en homogen pasta.

25 Derpå blev der indemulgeret 33,0 kg af en højtemperatur-
amylaseopløsning. Der opstod en gulligbrun pasta. Den an-
vendte amylaseopløsning viste en aktivitet på 940 000 en-
heder, målt efter metoden i de tekniske forskrifter til
toldtariffens kapitel 29.40.

Med det således fremstillede afsletningsmiddel behandledes en bomuldsord, som var slettet med en kombination af nativ og modificeret stivelse under fedttilsætning. Slettepåføringen udgjorde 8,0%.

- 5 Der blev arbejdet på et kontinuerligt arbejdende forbehandlingsanlæg med imprægnerings-, dampnings- og vaskeafdelinger. Varen blev imprægneret med 3 g/l af midlet ifølge opfindelsen.

- 10 Badtemperatur: ca. 90 °C
pH-værdi: ca. 7
Udklemningseffekt: 150%.

- 15 Umiddelbart efter befugtningen blev varen i dampningsautoklav udsat for en temperatur på 110 °C under 60 sekunders gennemløbstid. Derpå blev den udvasket under tilsætning af 3 g/l sodaopløsning og 1 g/l kommercielt vaskemiddel. Afsletningsgraden kunne angives med trin 8 (violetskala).

- 20 I sammenligningsforsøget blev varen imprægneret med 1,0 g/l identisk amylaseopløsning og 1,0 g/l af den ovenfor beskrevne tensidblanding dampet og udvasket under iøvrigt samme betingelser.

Der blev trods noget højere forbrug af kemikalier kun opnået en afsletningsvirkning på trin 7.

EKSEMPEL 4

- 25 300 g "Kieralon OL" (handelsprodukt fra firmaet BASF) blev udrørt med 400 l vand til en pasta. Derpå blev der med en Turrax-omrører indemulgeret 300 kg af en højtemperatur-amylaseopløsning i løbet af 10 minutter. Der opstod en gulbrun pasta. Den anvendte amylaseopløsning viste en
- 30 aktivitet på 980 000 enzymenheder, målt efter metoden i de tekniske forskrifter til toldtariffens kapitel 29. 40.

En bomuldscretonne med en slettepåføring på 8,1%, der bestod af 5,5% modificeret stivelse, 2,1% PVA og 0,5% fedt, blev afslettet med midlet ifølge opfindelsen. Der blev arbejdet diskontinuerligt med imprægnering på gasseringsmaskinen og efterfølgende udvaskning på en bredvaskemaskine. I gasseringsmaskinens slukketrug blev varen imprægneret med 5 g/l af midlet ifølge opfindelsen (flottetemperatur 95 °C, pH-værdi 7,5), og presset (110% flottesmedføring) og opviklet. Rullen blev derpå uden opholdstid straks vasket, hvorved de fire vaskeafdelinger af den anvendte bredvaskemaskine var beskikket som følger:

1. afdeling: varmt vand ca. 90 °C
2. afdeling: 3 g/l sodaopløsning og 1 g/l kommercielt vaskemiddel ca. 90 °C
- 15 3. afdeling: varmt vand ca. 90 °C
4. afdeling: koldt vand ca. 35 °C

Det således behandlede tekstilstof viste en afsletnings-effekt på trin 7, bedømt efter violetskalaen.

Sammenligningsforsøget blev gennemført under samme betingelser med 1,6 g/l af den samme amylaseopløsning og 1,5 g/l "Kieralon OL". Afsletningsgraden lå dårligere end trin 6.

P a t e n t k r a v :

-
1. Enzymholdigt afsletningsmiddelkoncentrat til brug ved fremstilling af vandige afsletningsflotter, kendet ved, at det indeholder en homogen vandig blanding, fortrinsvis en emulsion, af et stivelsesnedbrydende enzym, fortrinsvis en højtemperaturbakterieamylase, og et ikke-ionisk tensid i form af en polyoxalkyleret alkanol eller alkylphenol eller en polyoxethyleret fedtsyre.

2. Afsletningsmiddelkoncentrat ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at det foruden det
ikke-ioniske tensid indeholder en i forhold hertil
mindre mængde af et anionisk tensid.
- 5 3. Afsletningsmiddelkoncentrat ifølge krav 2,
k e n d e t e g n e t ved, at det på 0,5-20 dele
anionisk tensid indeholder 10-40 dele ikke-ionisk
tensid.
- 10 4. Afsletningsmiddelkoncentrat ifølge krav 3,
k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 0,5-
20%, fortrinsvis 1-10% paraffinsulfonat, 10-40%,
fortrinsvis 15-25% polyoxetyleret alkylphenol og
10-40%, fortrinsvis 25-40% af et vandigt enzympræpa-
rat, resten vand og eventuelt ringe saltmængder.
- 15 5. Afsletningsmiddelkoncentrat ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at det består af 10-
40 dele af et vandigt enzympræparat og 10-60 dele
af en tensidblanding bestående af 5-15 dele, for-
trinsvis 7-9 dele paraffinsulfonat-Na-salt, 50-70
20 dele, fortrinsvis 55-65 dele polyoxetyleret al-
kylphenol og eventuelt vand og en ringe mængde
salt.
- 25 6. Fremgangsmåde til fremstilling af et enzymholdigt
afsletningsmiddelkoncentrat ifølge ethvert af kravene
2 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man udrører
det anioniske og det ikke-ioniske tensid og eventuelt
vand til en homogen pasta og emulgerer enzymopløsning
gen heri.

Fremdragne publikationer:

DK patent nr. 92297
DE fremlæggelsesskrift nr. 1041468
DE patent nr. 849987
Textil og beklædning nr. 3/76, Enzymatisk afsletning
ved høje temperaturer, side 11-12.