



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **147557 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 4824/77

(51) Int.Cl.³: **C 11 D 3/386**
C 11 D 7/42

(22) Indleveringsdag: 31 okt 1977

(41) Alm. tilgængelig: 02 maj 1978

(44) Fremlagt: 01 okt 1984

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 nov 1976 GB 45345/76

(71) Ansøger: *UNILEVER N.V.; Rotterdam, NL.

(72) Opfinder: Jiri *Hora; NL, Gerardus Adrianus Antonius *Kivits; NL.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) **Vandigt, enzymholdigt, flydende detergent-
produkt**

DK 147557 B

Den foreliggende opfindelse angår et vandigt enzymholdigt, flydende detergentprodukt med forbedret opbevaringsstabilitet.

Flydende detergentprodukter er velkendte, og efter fornyet interesse for enzymer til inkorporering i detergentprodukter er der fremkommet adskillige forslag om enzymholdige, flydende detergentprodukter.

Til trods for disse forslag er der ikke i nogen kendelig grad kommet sådanne enzymholdige flydende detergentprodukter på markedet, først og fremmest på grund af de alvorlige problemer med hensyn til manglende stabilitet, som man i praksis støder på ved inkorporering af enzymer i flydende detergentprodukter. Disse problemer er alment erkendt, og det har f.eks. været foreslået at formindske enzyms ustabi-

litet i flydende detergentprodukter ved inkorporering af forskellige stabiliseringssystemer deri. Sådanne forslag omfatter anvendelse af polyoler såsom glycerol og sorbitol, samt calciumsalte, alkoxyalkoholer, dialkylglycolethere og blandinger af polyvalente alkoholer med polyfunktionelle aliphatiske aminer. Disse systemer er imidlertid først og fremmest tænkt inkorporeret i enzymholdige flydende produkter med en pH-værdi fra forholdsvis sur til svagt alkalisk.

Det har nu vist sig, at opbevaringsstabiliteten for vandige enzymholdige flydende produkter kan forbedres betydeligt ved, at der deri inkorporeres en effektiv mængde af et stabiliseringssystem omfattende en polyfunktionel aminoforbindelse og borsyre eller en dermed ækvivalent borforbindelser.

I overensstemmelse hermed er detergentproduktet ifølge opfindelsen ejendommeligt ved, at det indeholder et stabiliserings-system omfattende

- (a) 2-25 vægtprocent, beregnet på det endelige produkt, af en aliphatisk polyfunktionel aminoforbindelse indeholdende mindst én aminogruppe og mindst to hydroxylgrupper og
- (b) 0,25-15 vægtprocent, beregnet på det endelige produkt, af borsyre, bortrioxid eller alkalimetall-ortho-, -meta- eller tetraborat, herunder borax.

Det vil forstås, at kvaternære ammoniumforbindelser ikke er omfattet af betegnelsen "polyfunktionelle aminoforbindelser".

Typiske eksempler på anvendelige polyfunktionelle aminoforbindelser i detergenten er polyalkanolaminerne såsom diethanolamin, triethanolamin, diisopropanolamin og triisopropanolamin, samt tris(hydroxymethyl)aminomethan.

Den anvendte mængde af den polyfunktionelle aminoforbindelse udgør 2-25 og fortrinsvis 4-15 vægtprocent af produktet, og triethanolamin er den foretrukne polyfunktionelle aminoforbindelse til proteaseholdige væsker.

Borsyren eller alkalimetallborater som f.eks. natrium-ortho-, -meta- og tetraborat, herunder borax, der er i stand til at reagere med den polyfunktionelle aminoforbindelse, anvendes i en mængde på 0,25-15 vægtprocent af produktet, idet borforbindelsen beregnes som borsyre. Fortrinsvis er mængden således, at vægtforholdet mellem

den polyfunktionelle aminosforbindelse og borsyren eller den dermed ækvivalente borforbindelse (beregnet som borsyre) varierer fra 10:1 til 1:2, fortrinsvis fra 7:1 til 2:1.

Stabiliseringssystemet omfattende den polyfunktionelle aminosforbindelse og borsyren eller den dermed ækvivalente borforbindelse kan inkorporeres i det flydende enzymsystem enten ved, at bestanddelene som sådanne sættes til væsken, eller ved, at der tilsættes det særskilt fremstillede stabiliseringssystem, f.eks. som reaktionsproduktet af den polyfunktionelle aminosforbindelse med borsyre eller den dermed ækvivalente borforbindelse. Blandinger af forskellige polyfunktionelle aminosforbindelser kan også anvendes lige så vel som blandinger af en polyfunktionel aminosforbindelse med en polyhydroxyforbindelse, som ikke indeholder nogen aminogruppe, f.eks. cis-3,4-dihydroxytetrahydrofuran. Det har endvidere vist sig, at inkorporering af op til 10 vægtprocent saccharose vil forbedre opbevaringsstabiliteten yderligere.

De inkorporerede enzymer kan være proteolytiske, amylolytiske og cellulolytiske enzymer såvel som blandinger deraf, og de kan være af en hvilken som helst passende oprindelse, f.eks. af vegetabilsk, animalsk, bakteriel og fungal oprindelse, f.eks. stammende fra gær. Imidlertid bestemmes valget af dem af flere faktorer såsom optima for pH-aktivitet og/eller stabilitet, samt termostabilitet og stabilitet overfor aktive detergenter og builderstoffer, og i denne henseende er bakterie- eller svampe-enzymen at foretrække, f.eks. bakterielle amylaser og proteaser og fungale cellulaser. Da detergentproduktet ifølge opfindelsen fortrinsvis har et pH på over 7,5, er det af særlig betydning at enzymets og herunder især bakterielle proteasers hvilke pH-optimum ligger i området 8,5-10,5, men enzymer med et noget lavere eller højere pH-optimum kan dog også med fordel anvendes i detergentproduktet ifølge opfindelsen.

Eksempler på sådanne egnede proteaser er de subtilisiner, som fås fra forskellige stammer af *B. subtilis* og *B. licheniformis*, f.eks. de i handelen værende subtilisiner "Maxatase"® (fra Gist-Brocades N.V., Delft, Holland) og "Alcalase"® (fra Novo Industri A/S, København, Danmark).

Som nævnt ovenfor har det for enzymholdige, flydende detergenter ifølge opfindelsen særlig betydning, at der indgår enzymer med optima for pH-aktivitet og stabilitet ved over 8,5, hvilke enzymer almindeligvis betegnes som høj-alkaliske enzymer og er de mest effektive over for proteinøse tilsmudsninger.

Særlig velegnet er en protease, der fås fra en Bacillus-stamme og har maksimum-aktivitet gennem hele pH-området 8-12, og som er udviklet og forhandlet af Novo Industri A/S under betegnelsen "Esperase"®. Fremstillingen af dette enzym og analoge enzymer findes beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.243.784.

Høj-alkaliske amylaser og cellulaser kan også anvendes, således f.eks. α -amylaser fra en speciel stamme af B. licheniformis som beskrevet detaljeret i britisk patentskrift nr. 1.296.939.

Den mængde enzymer, der findes i det flydende produkt, kan variere fra 0,001 til 10 vægt% og er fortrinsvis fra 0,01 til 5 vægt%, men denne mængde vil selvfølgelig være stærkt afhængig af det anvendte enzyms aktivitet.

Det flydende detergentprodukt ifølge opfindelsen omfatter som en yderligere essentiel funktionel bestanddel et tensid, der kan være anionogent, ikke-ionogent, kationogent, zwitter-ionogent eller amphotert.

Eksempler på anionogene syntetiske tensider er salte (indbefattende natrium-, kalium-, ammonium- og substituerede ammonium-salte såsom mono-, di- og triethanolamin-salte) af C_9 - C_{20} -alkylbenzen-sulfonater, primære eller sekundære C_8 - C_{22} -alkansulfonater, C_8 - C_{24} -olefinsulfonater og sulfonerede polycarboxylsyrer fremstillet ved sulfonering af det pyrolyserede produkt af jordalkalimetal-citrater f.eks. som beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.082.179, samt C_8 - C_{22} -alkylsulfater og C_8 - C_{24} -alkylpolyglycolethersulfater (indeholdende op til 10 mol ethylenoxid). Yderligere eksempler findes beskrevet i "Surface Active Agents and Detergents" (bind I og II af Schwartz, Perry og Berch).

Eksempler på ikke-ionogene tensider er kondensationsprodukterne af ethylenoxid, propylenoxid og/eller butylenoxid med C_8 - C_{18} -alkylphenoler, primære eller sekundære aliphatiske C_8 - C_{18} -alkoholer og C_8 - C_{18} -fedtsyreamider. Yderligere eksempler på ikke-ionogene stoffer omfatter tertiære aminoxider med én C_8 - C_{18} -alkylkæde og to C_1 - C_3 -alkylkæder. I det ovenfor nævnte værk er der også beskrevet yderligere eksempler på ikke-ionogene tensider.

Det gennemsnitlige antal mol af ethylenoxid og/eller propylenoxid i de ovenfor nævnte ikke-ionogene tensider varierer fra 1 til 30, og blandinger af forskellige ikke-ionogene stoffer, indbefattende blandinger af ikke-ionogene stoffer med lavere og højere alkoxyleringsgrad, kan også anvendes.

Eksempler på kationogene tensider er de kvaternære ammoniumforbindelser såsom alkyltrimethylammoniumhalogenider, men sådanne kationogene stoffer er mindre foretrukne til inkorporering i enzymholdige detergentprodukter.

Eksempler på amphotere eller zwitterionogene detergenter er N-alkylaminosyrer, sulfobetainer og kondensationsprodukter af fedtsyrer med proteinhydrolysater, men på grund af deres forholdsvis høje pris anvendes disse stoffer sædvanligvis i kombination med et anionogent eller et ikke-ionogent detergent.

Blandinger af de forskellige typer af aktive detergenter kan også anvendes, og især blandinger af et anionogent og et ikke-ionogent detergent er at foretrække. Endvidere kan der anvendes sæber (i form af deres natrium-, kalium- og substitueret ammoniumsalte såsom triethanolaminsalte) af C_8 - C_{22} -fedtsyrer samt af polymeriserede fedtsyrer, og sådanne bestanddele kan have en gunstig indflydelse på det endelige produkts skumningsegenskaber.

Mængden af tensidet kan variere fra 10 til 60 vægtprocent, og når der anvendes blandinger af f.eks. anionogene og ikke-ionogene stoffer, varierer vægtforholdene derimellem fra 1:1 til 1:10. Når der også inkorporeres en sæbe, er mængden heraf 1-40 vægt%.

Selv om væskerne kan indeholde op til 40 vægt% af et passende builderstof såsom natrium-, kalium- og ammonium- eller substitueret ammonium-pyro- og -tripolyphosphater, nitrilotriacetater, etherpolycarboxylater, citrater, carbonater, orthophosphater og polyelektrolytter såsom polyvinylmethylether/maleinsyreanhydrid-copolymerer, frembyder flydende detergenter ifølge opfindelsen, der ikke indeholder builderstoffer, særlige fordele.

Mængden af vand i detergentproduktet ifølge opfindelsen kan variere fra 5 til 70 vægtprocent.

I det flydende detergentprodukt ifølge opfindelsen kan også findes andre sædvanlige materialer som f.eks. smudssuspenderende midler, hydrotroper, korrosionsinhibitorer, farvestoffer, parfumer, silicater, optiske klaringsmidler, skumfremmere, skumdepressanter, germicider, antipletningsmidler, klaringsmidler, stofblødgørende midler og oxygenfrigivende blegemidler såsom natriumperborat eller -percarbonat sammen med eller uden blegeprecursors, samt puffere og andre sædvanlige tilsætninger.

Slutproduktets pH-værdi ligger fortrinsvis i området 7,5-11,0 og indstilles, om nødvendigt på en værdi i dette område ved tilsætning af et passende surt eller basisk materiale.

De følgende eksempler skal tjene til nærmere illustrering af opfindelsen. I eksemplerne er alle procentmængder efter vægt, og forlængelsesfaktoren for enzymhalveringstiden er bestemt på følgende måde:

En kontinuerligt udtaget prøve fra den opløsning, der undersøges, fortyndes kontinuerligt (1:200) og prøves kontinuerligt for enzymatisk aktivitet (til proteolytisk aktivitet anvendes casein som substrat). Logaritmen til rest-aktiviteten afsluttes derefter som funktion af tiden og hastighedskonstanten af første orden K_1 beregnes.

Forlængelsesfaktoren for enzymhalveringstiden (F_t) er defineret som

$$F_t = \frac{K_1 \text{ (uden stabiliseringssystem)}}{K_1 \text{ (med stabiliseringssystem)}} = \frac{t_{y/2} \text{ (med stabiliseringssystem)}}{t_{y/2} \text{ (uden stabiliseringssystem)}}$$

hvor $t_{y/2}$ er det tidspunkt, hvor den enzymatiske aktivitet (y) er halvdelen af den enzymatiske aktivitet i begyndelsen.

Eksempel 1

Der udføres en række forsøg med en bakteriel protease af subtilisin-typen ("Alcalase" [®], aktivitet 10,6 AU/g) i et vandigt system omfattende pr. liter

0,2 M pentanatriumtripolyphosphat

0,12 M dimethylglycin

1,7 g "Alcalase" [®].

Dette systems pH-værdi er 10,0, og temperaturen er 57°C. Hastigheden for tab af enzym-aktivitet måles i dette system med og uden stabiliseringssystemet, og forlængelsesfaktoren for enzymhalveringstiden (F_t) bestemmes med følgende resultat:

Nr.	Additiv (i vægt%)	F _t -værdi
1	6% tris(hydroxymethyl)aminomethan + 6,2% borax	7,5
2	6% tris(hydroxymethyl)aminomethan + 9,4% borax	13,7
3	10% tris(hydroxymethyl)aminomethan + 15,7% borax	23,5
4	5% tris(hydroxymethyl)aminomethan + 5% cis-3,4-dihydroxytetrahydrofuran + 12,4% borax	18,6
5	10% triisopropanolamin + 8,4% borax	12,4
6	triethanolaminorthoborat (fremst. ud fra 10% triethanolamin og 12,8% borax)	5,2
7	6% diethanolamin + 5,4% borax	2,5

Eksempel 2

På samme måde som i eksempel 1 udføres forsøg med en bakteriel protease "Esperase" [®], aktivitet 41,5 KNPu/g) i det samme system, men ved 60°C.

Et kontrolprodukt med 8,8% borax alene har en F_t-værdi på 0,7, og med 2,5, 7,5 og 12,5% triethanolamin alene opnås F_t-værdier på henholdsvis 1,0, 1,1 og 1,0.

Med detergenter ifølge opfindelsen opnås følgende resultat:

Nr.	Additiv (i vægt%)	F _t -værdi
8	12% triethanolaminorthoborat	5,9
9	12% triethanolaminorthoborat (fremstillet in situ med H ₃ BO ₃)	4,8
10	10% triethanolaminorthoborat	4,3
11	8% triethanolaminorthoborat	3,0
12	6% triethanolaminorthoborat	2,1
13	4% triethanolaminorthoborat	2,0
14	2% triethanolaminorthoborat	1,6
15	8% triethanolamin + 5,6% borax	2,6
16	8% triethanolamin + 6,8% borax	3,4
17	8% triethanolamin + 8,6% borax	3,4
18	8% triethanolamin + 10,2% borax	3,2
19	6% diethanolamin + 5,4% borax	3,2
20	8% tris(hydroxymethyl)aminomethan + 7,7% borax	1,7

Eksempel 3

Der udføres en række forsøg på samme måde som i eksempel 1 med en bakteriel amylase ("Thermamyl"®) i et vandigt system omfattende pr. liter

0,12 M pentanatriumtripolyphosphat

0,1 M glycin

0,5 g "Thermamyl" (aktivitet 450 KNU/g).

pH-Værdien var 9,95, og temperaturen 59,3°C.

Der opnås følgende resultater

Nr.	Additiv (i vægt%)	F _t -værdi
21	2% tris(hydroxymethylamino)methan + 3,15% borax	1,4
22	6% tris(hydroxymethylamino)methan + 9,45% borax	2,4
23	10% tris(hydroxymethylamino)methan + 15,75% borax	4,6
24	6,28% triethanolaminorthoborat	1,4

Eksempel 4

De i følgende tabel anførte vandige, enzymholdige, flydende detergentprodukt fremstilles ved, at der til de anførte sammensætninger sættes 0,5% af en enzym-opslæmning ("Maxatase"®) 500.000, en bakteriel protease af subtilisin-typen fra Gist-Brocades, Holland, med en aktivitet på 500.000 Delft-enheder/g), og produkternes opbevaringsstabilitet ved 37°C bestemmes.

	Vægt%			
	Nr. A	B	C	D
lineær C ₁₆ -C ₁₈ -alkohol, kond. m. 18 mol ethylenoxid	21	21	21	21
lineær C ₉ -C ₁₁ -alkohol kond. m. 8 mol ethylenoxid	7	7	7	7
natriumxylensulfonat	3	3	3	3
dimeriseret oliesyre	6,5	6,5	6,5	6,5
triethanolamin	10	10	10	10
laurylalkohol, kond. m. 2 mol ethylenoxid	7	7	7	7
monoethylether af diethylenglycol	10	10	10	10
vand	30,5	25,5	20,5	15,5
stabiliseringssystem af borsyre og triethanolamin i vægtforholdet 2:3, fremst. særskilt	5	10	15	20
pH-værdi	9	9	9	9
halveringstiden for den enzymatiske aktivitet blev nået efter	6 1/2 uger	8 1/2 uger	efter 11 uger stadig en restaktivitet på over 50%	
enzymatisk restaktivitet efter 11 uger	32%	35%	60%	70%

Eksempel 5

Ved gentagelse af eksempel 4, men med anvendelse af 0,5% af den bakterielle protease "Esperase"® (aktivitet 9 KNPu) i stedet for "Alcalase" får væskerne en pH-værdi på 9,0 og giver det resultat, at produkterne A-D efter 9 ugers opbevaring stadig har en proteolytisk rest-aktivitet på godt over 50% af begyndelsesaktiviteten. Restaktiviteterne er henholdsvis 60, 60 og 85%.

Eksempel 6

Eksempel 5 gentages, idet dog opbevaringsprøven nu udføres ved 50°C. Produkterne A, B og C når den halve enzym-aktivitet efter henholdsvis 3 1/2, 4 og 10 ugers opbevaring. Produktet D har efter 7 uger en rest-enzymaktivitet på 88%.

Eksempel 7

Vandige systemer indeholdende "Esperase"® (20.000 G.U./ml) opbevares ved 37°C, og halveringstiden bedømmes i døgn under anvendelse af systemer med additiver som anført nedenfor. Resultaterne er følgende:

	pH- [*] værdi	Halveringstid i døgn
+ 24,8 g/l borsyre	10,5	6
+ 24,8 g/l borsyre + 10% saccharose	10,5	8
+ 24,8 g/l borsyre + 5% triethanolamin	10,5	9
10% saccharose + 5% triethanolamin	10,2	6
24,8 g/l borsyre + 5% triethanolamin + 10% saccharose	10,5	20

^{*} pH-værdien indstillet med NaOH.

P a t e n t k r a v .

1. Vandigt, enzymholdigt, flydende detergentprodukt med forbedret opbevaringsstabilitet, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder et stabiliseringssystem omfattende
 - (a) 2-25 vægtprocent, beregnet på det endelige produkt, af en aliphatisk polyfunktionel aminoforbindelse indeholdende mindst én aminogruppe og mindst to hydroxylgrupper og
 - (b) 0,25-15 vægtprocent, beregnet på det endelige produkt, af borsyre, bortrioxid eller alkalimetall-ortho-, -meta- eller tetraborat, herunder borax.
2. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 4-15 vægtprocent af (a) og 0,5-10 vægtprocent af (b).
3. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den polyfunktionelle aminoforbindelse er en polyalkanolamin.
4. Produkt ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at polyalkanolaminen er diethanolamin, triethanolamin, diisopropanolamin, triisopropanolamin eller tris(hydroxymethyl)aminomethan.
5. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder op til 10 vægtprocent saccharose.
6. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 0,001-10 vægtprocent proteaser, amylaser eller cellulaser, 10-60 vægtprocent af et aktivt detergentmateriale og 5-70 vægtprocent vand.
7. Produkt ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det har en pH-værdi på 7,5-11.

Fremdragne publikationer:
