

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 537 597

(21) N° d'enregistrement national : 83 19948

(51) Int Cl³ : C 11 D 1/86, 3/386; D 06 L 1/12.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 13 décembre 1983.

(30) Priorité US, 13 décembre 1982, n° 449,326.

(71) Demandeur(s) : Société dite : COLGATE-PALMOLIVE
COMPANY. — US.

(72) Inventeur(s) : Michael Christopher Crossin.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 24 du 15 juin 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Lavoix.

(54) Composition détergente liquide contenant un mélange d'enzymes et procédé de lavage du linge l'utilisant.

(57) Composition détergente liquide contenant un mélange d'enzymes et procédé de lavage du linge l'utilisant; la composi-
tion comprend :

a. 5 à 75 % d'un ou plusieurs agents tensio-actifs déter-
gents, de préférence 10 à 60 % d'un composé détergent non
ionique qui est un alcool (C₁₀-C₁₈) alcoxylé (C₂-C₃);

b. 25 à 85 % d'eau; et

c. Un mélange d'enzymes constitué essentiellement d'une
protéase alcaline et d'une α -amylase dans des proportions
relatives telles que le rapport des activités enzymatiques dans
ledit mélange soit d'environ 4 000 à environ 80 000 unités
d'amylase Novo d' α -amylase par unité Anson de protéase,
ladite protéase étant présente en une quantité apportant envi-
ron 0,25 à environ 2,5 unités Anson pour 100 g de composi-
tion détergente.

FR 2 537 597 - A1

D

La présente invention concerne une composition détergente liquide contenant un mélange d'enzymes et un procédé de lavage du linge l'utilisant.

De façon générale, l'invention concerne des 5 compositions détergentes liquides contenant des enzymes qui conviennent pour le lavage ou le prétrempage du linge. Plus particulièrement, l'invention concerne des compositions détergentes contenant des mélanges d'enzymes protéasiques et amylasiques dans des proportions définies qui assurent 10 une élimination particulièrement efficace de la saleté des taches lors du lavage du linge.

On s'est beaucoup intéressé dans l'art antérieur aux compositions détergentes liquides contenant des enzymes. Il est souhaitable d'incorporer des enzymes aux compositions 15 détergentes, principalement en raison de l'efficacité que possèdent les enzymes protéolytiques et amylolytiques à décomposer les matières protéiques et amylacées présentes sur les tissus salis pour faciliter l'élimination de taches, telles que des taches de sauce, de sang, de chocolat et 20 autres, lors du lavage. Cependant, les matières enzymatiques appropriées aux compositions de lavage, en particulier les enzymes protéolytiques, sont relativement coûteuses. De fait, ce sont généralement les constituants les plus coûteux d'une composition détergente liquide typique du commerce même lors- 25 qu'elles sont présentes en quantité relativement faible. De plus, un excès d'enzymes est généralement nécessaire dans la composition détergente. En raison de l'instabilité connue des enzymes dans les compositions aqueuses, on ajoute généralement un excès d'enzymes à la composition pour compenser 30 la perte prévue de l'activité enzymatique pendant des périodes prolongées de stockage. Par conséquent, le coût de l'utilisation d'enzymes dans les compositions détergentes liquides a jusqu'à présent notablement freiné la généralisation de leur emploi commercial.

35 Des compositions détergentes contenant des mélan-

ges d'enzymes, par exemple de protéases et d'amylases ont été abondamment décrites dans l'art antérieur. Par exemple, le brevet US 3 630 930 décrit une composition détergente granulaire contenant d'environ 0,5 à 20 % de granules porteurs d'enzymes, les granules d'enzymes étant constitués d'environ 0,001 à 10 % de mélanges d'enzymes protéase et amylase dans un rapport pondéral de la protéase à l'amylase de 50/1 à 1/5. Le brevet britannique 1 240 058 décrit une composition détergente granulaire contenant un mélange d'enzymes protéase et amylase dans un rapport pondéral de la protéase à l'amylase de 30/1 à 3/1, le pourcentage pondéral de l'amylase dans la composition étant de 0,0003 à 3 %. Le brevet US 3 931 034 décrit une composition détergente granulaire contenant un mélange d'enzymes protéase alcaline et α -amylase dans un rapport d'activité variant entre 100 000 et 400 000 unités d'amylase Novo de l'amylase par unité Anson de protéase.

Par conséquent, bien que l'utilisation de mélanges d'enzymes dans des compositions détergentes granulaires soit décrite de façon générale dans la littérature relative aux brevets, leurs mélanges sont, dans la plupart des cas, décrits de façon si générale qu'on englobe par exemple des mélanges dans lesquels le pourcentage de protéase peut varier de 5 ordres de grandeur (brevet britannique 1240058) ou le pourcentage d'amylase peut varier de 5 ordres de grandeur (brevet US 3 630 930), ce qui incite à penser que dans ces gammes étendues, plus la quantité d'enzymes utilisée est importante, plus l'élimination des taches obtenue est efficace. De plus, les brevets précités, de même que le brevet US 3 931 034, concernent strictement des compositions granulaires et par conséquent n'apportent aucun enseignement relatif à l'utilisation de mélanges d'enzymes dans des compositions liquides.

L'invention fournit une composition détergente liquide contenant des enzymes comprenant :

(a) environ 5 à environ 75 % en poids d'un ou plusieurs agents tensio-actifs détergents choisis parmi les composés détergents anioniques, non ioniques, cationiques, ampholytiques et zwitterioniques ;

5 (b) environ 25 à 85 % d'eau ; et

(c) un mélange d'enzymes constitué essentiellement d'une protéase alcaline et d'une α -amylase dans des proportions relatives telles que le rapport des activités enzymatiques soit d'environ 4 000 à environ 80 000 unités d'amylase Novo de l' α -amylase par unité Anson de la protéase, ladite protéase étant présente en une quantité apportant environ 0,25 à environ 2,5 unités Anson pour 100 g de composition détergente.

Selon le procédé de l'invention, on lave des articles tachés et/ou salis par contact de ces articles avec une solution aqueuse de la composition détergente liquide définie ci-dessus.

L'invention repose sur la découverte que la quantité d'enzyme protéase alcaline qui est normalement nécessaire pour éliminer les taches protéiques peut être nettement réduite par combinaison avec une quantité d'enzyme amylase selon l'invention de façon à fournir une composition détergente ayant des capacités d'élimination des taches équivalentes ou améliorées mais considérablement moins coûteuses. Contrairement aux descriptions de l'art qui recommandent de mélanger les protéases et les amylases dans des gammes étendues dans les compositions détergentes, les mélanges d'enzymes décrits ici sont caractérisés par une interaction synergique de protéase et d'amylase et ne couvrent que des mélanges dont le rapport des activités est étroitement défini.

Les activités des enzymes protéase alcaline et α -amylase sont exprimées respectivement en unités Anson pour la protéase et en unités d'amylase Novo pour l'amylase.

35 Ce sont des unités couramment utilisées dans l'art pour

décrire l'activité, dans les conditions ordinaires, de compositions enzymatiques contenant des enzymes protéasiques ou amylasiques.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les mélanges d'enzymes contiennent des quantités relatives de protéase alcaline et d' α -amylase apportant environ 10 000 à 50 000 unités d'amylase Novo de l' α -amylase par unité Anson de la protéase, un rapport d'activité d'environ 15 000 à 40 000 étant même préféré et un rapport d'environ 30 000 à 40 000 étant particulièrement souhaitable.

La quantité de mélange d'enzymes présent dans la composition détergente liquide dépend bien sûr dans une certaine mesure de la quantité de composition qu'on ajoute à la solution de lavage. Pour des compositions détergentes destinées à être utilisées à des concentrations d'environ 0,15 % dans la solution de lavage d'une machine à laver le linge automatique domestique, une quantité appropriée de mélange apporte environ 0,25 à environ 2,5 unités Anson de protéase pour 100 g de composition détergente, un rapport d'environ 0,5 à 2,0 étant préféré, et environ 1,5 unité Anson/100 g de composition étant une concentration en protéase particulièrement préférée.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

L'activité de l'enzyme protéase alcaline est comme indiqué ci-dessus mesurée en unités Anson. La méthode à l'hémoglobine d'Anson pour la mesure de l'unité d'activité Anson est une technique bien connue dans l'art pour déterminer l'activité des enzymes protéolytiques et elle figure dans "Journal of General Physiology", volume 22, pages 79-89 (1939). La méthode à l'hémoglobine d'Anson modifiée peut également être utilisée pour mesurer l'activité protéolytique, cette méthode modifiée étant décrite dans l'article "Alkali-Resistant Enzyme for Detergents", de S.R. Green, Soap and Chemical Specialities, pages 86, 88, 90, 94 et 133,

Mai 1968. En principe, la méthode utilise l'enzyme protéase alcaline pour digérer un substrat constitué d'hémoglobine dénaturée dans des conditions standards dans un milieu aqueux tamponné au pH choisi, et la quantité de matière digérée est déterminée par une réaction colorée avec un réactif phénolique.

L'activité de l'enzyme α -amylase est, comme précédemment indiqué, mesurée en unités d'amylase Novo. La technique standard de mesure de ces unités Novo est une modification de la méthode SKB (Sandstedt, Kneen & Blish, Cereal Chemistry 16, 712, (1939)) sans addition de β -amylase. Dans cette technique, on mesure dans un tube à essai (diamètre 24 mm, longueur 190 mm) 20 ml d'une solution d'amidon tamponnée (préparée selon la méthode décrite ci-dessous) et on place dans un bain-marie thermostaté à 37°C. Après quelques minutes de préchauffage, on ajoute 10 ml de la solution d'amylase à analyser (ou v ml de solution d'amylase + (10 - v) ml d'eau). On mélange soigneusement le contenu du tube et en même temps, on déclenche un chronomètre. À des intervalles appropriés, on ajoute 1 ml du mélange réactionnel à 5 ml d'une solution d'iode diluée (préparée selon la méthode décrite ci-dessous), on agite et on transfère dans un tube de comparaison et on compare la couleur avec la couleur standard. Si on atteint la coloration finale en moins de 10 minutes, on utilise une solution d'amylase plus diluée ou un volume plus faible de solution d'amylase.

Comme colorimètre, on utilise le Comparator 607 Hellige avec le standard de verre d' α -amylase (cf. Redfern 30 Methods for determination of α -amylase, Cereal Chemistry 24, 259, (1947)). L'activité d' α -amylase de l'échantillon peut être calculée avec la formule suivante :

$$A = \frac{1}{t} \frac{430 \times V}{a \times v} \text{ dans laquelle :}$$

35 A = activité d' α -amylase en unités d'amylase Novo par gramme

t = temps nécessaire pour obtenir la couleur finale (minutes)

a = poids de l'échantillon en grammes

V = volume auquel l'échantillon est dilué (ml)

v = volume de la solution d'amylase utilisée (ml)

5 Le facteur "1 430" n'est pas rigoureusement constant, mais dépend dans une certaine mesure de la qualité de l'amidon utilisé. Pour les déterminations exactes, la valeur du facteur doit être calculée au moyen d'une préparation standard d'amylase du commerce ayant une activité connue.

10 La "solution diluée d'iode" précédemment mentionnée est préparée par dissolution de 1 ml de "solution mère d'iode" et 20 g d'iodure de potassium dans suffisamment d'eau pour que le volume soit de 500 ml ; on prépare la "solution mère d'iode" par dissolution de 11 g de cristaux 15 d'iode et 22 g d'iodure de potassium dans suffisamment d'eau pour que le volume soit de 500 ml.

On prépare la "solution d'amidon tamponnée" mentionnée ci-dessus de la façon suivante : on met en suspension avec un peu d'eau 10 g d'amidon soluble (par exemple 20 Merck, Amylum soluble, Soluble Starch, Erg. B.6) calculé en matière sèche. On ajoute la suspension à environ 200 ml d'eau bouillante. Lorsque l'amidon est totalement dissous, on refroidit la solution, on transfère dans une fiole jaugée de 1 litre et on ajuste au repère avec de l'eau.

25 La solution d'amidon (préparée par dissolution de 9,36 g de NaCl, 69,00 g de KH_2PO_4 , 4,80 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans suffisamment d'eau pour que le volume soit de 1 litre). Finalement, on sature la solution avec du toluène. Le pH de la solution d'amidon tamponnée finale doit être de 5,7.

30 La solution d'amidon doit être aussi fraîchement préparée qu'il est possible, mais on peut la conserver au réfrigérateur au plus 24 heures. Dans tous les cas, on utilise de l'eau distillée.

En pratique, on détermine ordinairement l'activité enzymatique des préparations d'enzymes protéolytiques

et amylolytiques sans effectuer les opérations de dosage décrites ci-dessus. Pour la majorité des préparations enzymatiques liquides du commerce contenant des enzymes protéase ou amylase l'activité enzymatique est mentionnée par le 5 fabricant et est exprimée en unités Anson ou en unités d'amylase Novo (ou en unités qui leur sont directement proportionnelles). Sinon l'activité d'une préparation enzymatique donnée peut être facilement déterminée par analyse selon une technique dans laquelle la réactivité de l'enzyme 10 vis-à-vis d'un substrat de protéine ou d'amidon, selon le cas, est mesurée dans des conditions standards puis comparée à la réactivité de préparations enzymatiques de référence d'activité connue. Dans une telle technique analytique, la réactivité enzymatique peut être exprimée de façon pratique 15 par la densité optique d'une solution d'essai contenant la préparation enzymatique et le substrat de protéine ou d'amidon mesurée dans des conditions standards, l'activité croissant avec la densité optique.

Les enzymes protéolytiques alcalines appropriées 20 comprennent les diverses préparations enzymatiques liquides du commerce qui ont été adaptées à l'utilisation dans des compositions détergentes, les préparations enzymatiques en poudre étant également utiles, bien qu'en règle générale, elles soient moins pratiques à incorporer aux compositions 25 détergentes liquides de l'invention. Donc des préparations enzymatiques liquides appropriées comprennent l'"Alcalase" et l'"Esperase" vendues par Novo Industries, Copenhague, Danemark, et la "Maxatase" et l'"AZ-Protease" vendues par Gist-Brocades, Delft, Pays-Bas. L'"Alcalase" est particulièrem 30 lièrement préférée dans les compositions de l'invention.

Parmi les préparations enzymatiques liquides d' α -amylase appropriées, figurent celles vendues par Novo Industries et Gist-Brocades sous les noms de marque respectivement de "Termamyl" et "Maxamyl".

35 On utilise de préférence un solvant organique en

combinaison avec l'eau servant de solvant à la composition détergente liquide. Le solvant organique préféré est un alcool inférieur de 1 à 4 atomes de carbone ayant 1 à 3 groupes hydroxy, de préférence 1 ou 2. De façon particuliè-
5 rement préférable, l'alcool inférieur est l'éthanol ou un mélange d'éthanol et d'isopropanol, les monoalcools infé-
rieurs tels que le propanol et le butanol et les polyols inférieurs ayant 2 ou 3 atomes de carbone, tels que l'éthy-
lèneglycol et le propylèneglycol étant utiles bien que
10 moins préférés.

L'emploi de butanol primaire, secondaire ou ter-
tiaire ou de n-propanol comme alcool inférieur, est généra-
lement limité aux mélanges de ceux-ci avec l'éthanol, l'étha-
nol constituant de préférence au moins 80 à 90 % de ces mé-
15 langes. On préfère de beaucoup utiliser l'éthanol comme
seul alcool et solvant organique. Dans les mélanges d'étha-
nol et d'isopropanol, on préfère que l'éthanol soit le
composant principal, l'éthanol constituant généralement
60 à 90 % du mélange et de préférence environ 75 % (c'est-
20 à-dire un rapport de 3/1). Bien entendu, on peut utiliser
d'autres mélanges des divers alcanols, tels que l'éthanol
et le propylèneglycol, et, dans ces mélanges, on préfère
également que l'éthanol soit le composant principal.

Les compositions de l'invention contiennent un
25 ou plusieurs agents tensio-actifs choisis parmi le groupe
des composés détergents anioniques, non ioniques, cationi-
ques, ampholytiques et zwitterioniques. Les détergents or-
ganiques synthétiques utilisés dans la pratique de l'inven-
tion peuvent être l'un quelconque de ces nombreux composés
30 divers qui sont bien connus et décrits en détail dans le
texte Surface Active Agents, Vol. II, par Schwartz, Perry
et Berch, publié en 1958 par Interscience Publishers.

Les détergents non ioniques sont généralement
des composés lipophiles polyalcoxyrés par des groupes alcoxy
35 inférieurs dans lesquels l'équilibre hydrophile-lipophile

désiré est obtenu par addition d'un groupe polyalcoxy inférieur hydrophile à un fragment lipophile. Dans les compositions de l'invention, le détergent non ionique utilisé est de préférence un alcanol supérieur polyalcoxyisé par des 5 groupes alcoxy inférieurs dans lequel l' alcanol a 10 à 18 atomes de carbone et dont le nombre des moles d'oxyde d' alkylène inférieur (de 2 ou 3 atomes de carbone) est de 3 à 12. Parmi ces matières, on préfère utiliser celles dans les- quelles l' alcanol supérieur est un alcool gras supérieur 10 de 11 ou 12 à 15 atomes de carbone et qui contient de 5 à 8 ou 5 à 9 groupes alcoxy inférieurs par mole. De préférence, l' alcoxy inférieur est un éthoxy mais dans certains cas, il peut être de façon souhaitable mélangé à un propoxy, ce dernier, lorsqu'il est présent, étant généralement un 15 constituant mineur (moins de 50 %). Des exemples de tels composés sont ceux dans lesquels l' alcanol a 12 à 15 atomes de carbone et qui contiennent environ 7 groupes oxyde d' éthylène par mole, par exemple le Neodol^(R) 25-7 et le Neodol 23-6.5, ces produits étant fabriqués par Shell Chemical 20 Company, Inc. Le premier est un produit de condensation d'un mélange d' alcools gras supérieurs ayant en moyenne environ 12 à 15 atomes de carbone avec environ 7 moles d' oxyde d' éthylène et le second est un mélange correspon- dant dans lequel l' alcool gras supérieur contient 12 à 13 25 atomes de carbone et le nombre moyen de groupes oxyde d' éthylène par mole est d' environ 6,5. Les alcools supérieurs sont des alcanols primaires. D'autres exemples de ces déter- gents comprennent le Tergitol^(R) 15-S-7 et le Tergitol 15-S-9 qui sont tous deux des éthoxylats d' alcool secondaire li- 30 néaire fabriqués par Union Carbide Corporation. Le premier est un produit d' éthoxylation mixte d' un alcanol secondaire linéaire de 11 à 15 atomes de carbone avec 7 moles d' oxyde d' éthylène et le second est un produit semblable mais dans lequel 9 moles d' oxyde d' éthylène ont réagi.

35 Les composés non ioniques de poids moléculaire

plus élevé, tels que le Neodol 45-11, sont également utiles dans les compositions de l'invention et ce sont des produits semblables de condensation de l'oxyde d'éthylène et d'alcools gras supérieurs, l'alcool gras supérieur ayant 14 à 5 15 atomes de carbone et le nombre de groupes oxyde d'éthylène par mole étant d'environ 11. Ces produits sont également fabriqués par Shell Chemical Company. D'autres composés non ioniques utiles sont représentés par le Plurafac B-26 (BASF Chemical Company) qui est le produit de la réaction 10 d'un alcool linéaire supérieur et d'un mélange d'oxydes d'éthylène et de propylène.

Dans les alcanols supérieurs polyalcoxyrés par des groupes alcoxy inférieurs préférés, on obtient le meilleur équilibre des fragments hydrophiles et lipophiles lorsque 15 le nombre des alcoxy inférieurs est compris entre environ 40 % et 100 % du nombre des atomes de carbone de l'alcool supérieur, de préférence entre 40 et 60 %. Le détergent non ionique est de préférence constitué d'au moins 50 % des alcanols éthoxylés préférés. Des alcanols de poids moléculaire plus élevé et divers autres composés détergents et tensio-actifs non ioniques normalement solides peuvent contribuer à la gélification de la composition détergente liquide et par conséquent sont normalement exclus ou ne sont présents qu'en quantité limitée dans les compositions de 20 l'invention, bien qu'on puisse en utiliser de petites proportions en raison de leurs propriétés de nettoyage, etc. En ce qui concerne les détergents non ioniques préférés et moins préférés, les groupes alkyles qui y sont présents sont de préférence linéaires bien qu'un petit degré de ramification légère puisse être toléré, par exemple sur un 25 carbone contigu ou éloigné de deux carbones de l'atome de carbone terminal de la chaîne droite et loin de la chaîne éthoxy, sous réserve que cet alkyle ramifié n'ait pas une longueur supérieure à trois carbones. Normalement, la proportion 30 d'atomes de carbone dans une telle configuration 35

ramifiée doit être faible et dépasser rarement 20 % de la teneur totale en atomes de carbone de l'alkyle. De façon semblable, bien que des alkyles linéaires unis en position terminale aux chaînes d'oxyde d'éthylène soient très préférés et qu'on considère qu'ils produisent la combinaison optimale des caractéristiques de détergence, de biodégradabilité et de non gélification, il peut exister une union médiane ou secondaire à l'oxyde d'éthylène dans la chaîne. Dans ce cas, elle n'existe généralement que sur une faible proportion de ces alkyles, généralement moins de 20 %, mais elle peut être supérieure comme c'est le cas des Tergitol précités. Également lorsque l'oxyde de propylène est présent dans la chaîne d'oxyde d'alkylène inférieur, il en constitue généralement moins de 20 % et de préférence moins de 10 %.

Avec le détergent non ionique, qui est le détergent organique synthétique principal des compositions détergentes liquides de l'invention, on peut utiliser un détergent anionique. Les composés détergents anioniques que l'on préfère particulièrement sont les sels de type alkyl supérieur (10 à 18 ou 20 atomes de carbone) benzènesulfonate dont le groupe alkyle contient de préférence 10 à 15 atomes de carbone et mieux est un radical alkyle à chaîne droite de 12 ou 13 atomes de carbone. De préférence, un tel alkylbenzène-sulfonate a une teneur élevée en isomères 3- (ou plus) phényl et de façon correspondante une faible teneur (généralement bien inférieure à 50 %) en isomères 2- (ou moins) phényl ; en d'autres termes, le cycle benzène est de préférence fixé dans une grande mesure à la position 3, 4, 5, 6 ou 7 du groupe alkyle et la teneur des isomères dans lesquels le noyau benzène est fixé en la position 1 ou 2 est de façon correspondante faible. Des alkylbenzènesulfonates constituant des agents tensio-actifs typiques sont décrits dans le brevet US 3 320 174. Bien entendu, on peut utiliser des alkylbenzènesulfonates plus fortement ramifiés, mais géné-

ralement on ne les préfère pas en raison de leur manque de biodégradabilité.

D'autres détergents anioniques qui sont utiles sont les sels de type oléfinesulfonate. Généralement, ils 5 contiennent des alcénylsulfonates à chaîne longue ou des hydroxyalcanesulfonates à chaîne longue (dont l'hydroxy est sur un atome de carbone qui n'est pas directement fixé à l'atome de carbone portant le groupe $-SO_3H$). Le détergent de type oléfinesulfonate est généralement constitué d'un 10 mélange de tels composés en des quantités variables souvent avec des disulfonates ou des sulfate-sulfonates à chaîne longue. De tels oléfinesulfonates sont décrits dans de nombreux brevets tels que les brevets US 2 061 618, 3 409 637, 3 332 880, 3 420 875, 3 428 654 et 3 506 580 et 15 le brevet britannique 1 129 158. L'oléfinesulfonate a généralement un nombre d'atomes de carbone dans la gamme de 10 à 25, plus généralement de 10 à 18 ou 20, et par exemple constitué de mélanges principalement en C_{12} , C_{14} et C_{16} ayant en moyenne environ 14 atomes de carbone ou d'un mélange principalement en C_{14} , C_{16} et C_{18} ayant en moyenne 20 environ 16 atomes de carbone.

Une autre catégorie de détergents anioniques utiles est celle des paraffinesulfonates supérieurs. Ce peut être des paraffinesulfonates primaires préparés par réaction 25 d' α -oléfines à chaîne longue et de bisulfites, par exemple de bisulfite de sodium, ou des paraffinesulfonates dont les groupes sulfonates sont répartis le long de la chaîne paraffinique tels que les produits préparés par réaction d'une paraffine à chaîne longue avec du bioxyde de soufre et de 30 l'oxygène en présence de lumière ultraviolette puis neutralisation avec de l'hydroxyde de sodium ou une autre base appropriée (comme dans les brevets US 2 503 280, 2 507 088, 3 260 741 et 3 372 188 et le brevet allemand 735 096). Les 35 paraffinesulfonates contiennent de préférence de 13 à 17 atomes de carbone et sont normalement des monosulfonates

mais si on le désire, ils peuvent être des di- ou des tri-sulfonates ou des polysulfonates supérieurs. De façon typique, les di- et polysulfonates sont utilisés en mélange avec un monosulfonate correspondant, par exemple sous forme

5 d'un mélange de mono- et disulfonates contenant jusqu'à environ 30 % du disulfonate. Leur substituant hydrocarboné est de préférence linéaire, mais si on le désire on peut utiliser des paraffinesulfonates ramifiés bien qu'ils ne soient pas aussi bons en ce qui concerne la biodégradabilité.

10 D'autres détergents anioniques appropriés sont les alcools gras supérieurs sulfatés éthoxylés de formule $RO(C_2H_4O)_mSO_3M$, dans laquelle R est un alkyle gras de 10 à 18 ou 20 atomes de carbone, m a une valeur de 2 à 6 ou 8 (de préférence une valeur d'environ 1/5 à 1/2 du nombre des 15 atomes de carbone de R) et M est un cation salifiant solubilisant, tel qu'un métal alcalin, un ammonium, un alkylamino inférieur ou un alcanolamino inférieur, ou un alkylbenzène-sulfonate supérieur dont l'alkyle supérieur à 10 à 15 atomes de carbone. Comme dans le cas du détergent non ionique pré- 20 féré, on préfère que l'alkyle du détergent constitué d'un alcoxylat anionique soit un mélange comportant des longueurs de chaîne différentes telles que des chaînes de 11, 12, 13, 14 et 15 atomes de carbone ou des chaînes de 12 et 13 atomes de carbone plutôt qu'un composé ne comportant qu'une seule 25 longueur de chaîne.

L'oxyde d'éthylène est l'oxyde d'alkylène inférieur préféré du détergent constitué d'un alcoxylat anionique comme c'est le cas pour le détergent non ionique et ses proportions dans l'alcanolsulfate supérieur polyéthoxylé 30 sont de préférence de 2 à 5 moles de groupe oxyde d'éthylène par mole de détergent anionique, trois moles étant particulièrement préférées notamment lorsque l'alcanol inférieur a 11 ou 12 à 15 atomes de carbone. Pour maintenir l'équilibre hydrophile-lipophile désiré, lorsque la teneur en atomes de 35 carbone de la chaîne alkyle est dans la portion inférieure

de la gamme de 10 à 18 atomes de carbone, la teneur en oxyde d'éthylène du détergent peut être réduite à environ 2 moles par mois tandis que lorsque l'alcanol inférieur comporte 16 à 18 atomes de carbone, ce qui se situe dans la partie supérieure de la gamme, le nombre des groupes oxyde d'éthylène peut être porté à 4 ou 5 et dans certains cas atteindre 8 ou 9. De façon semblable, le cation salifiant peut être modifié pour qu'on obtienne la meilleure solubilité. Ce peut être un métal ou un radical solubilisant approprié quelconque 5 mais on préfère tout particulièrement un métal alcalin, par exemple le sodium ou l'ammonium. Si on utilise des groupes alkylamines ou alcanolamines inférieurs, les alkyles et les alcanols contiennent généralement de 1 à 4 atomes de carbone et les amines et alcanolamines peuvent être mono-, di- et 10 15 tri-substituées comme c'est le cas de la monoéthanolamine, de la diisopropanolamine et de la triméthylamine.

On peut utiliser les polyalcoxy (inférieur) alcanol (supérieur) sulfates au lieu des autres détergents préférés tels que les alkylbenzènesulfonates supérieurs ou en combinaison avec eux pour compléter le détergent non ionique dans les compositions détergentes liquides de l'invention. Un détergent préféré de type alcoolsulfate polyéthoxylé est fourni 20 par Shell Chemical Company et commercialisé sous le nom de Neodol 25-3S.

Des exemples des alcoolsulfates supérieurs polyéthoxylés que l'on peut utiliser dans les compositions détergentes liquides de l'invention, comprennent : le sel de sodium d'un alkylsulfate triéthoxylé comportant des radicaux alkyles mixtes normaux ou primaires en $C_{12}-C_{15}$; le sel de potassium du myristylsulfate triéthoxylé ; le sel de diéthanolamine du n-décylsulfate diéthoxylé ; le sel d'ammonium du laurylsulfate diéthoxylé ; le sel de sodium du palmitylsulfate tétraéthoxylé ; le sel de sodium d'alkylsulfate tri- et tétraéthoxylé à radicaux alkyles mixtes normaux polymères 30 35 en C_{14-15} ; le sel de triméthylamine du stéarylsulfate pent-

éthoxylé ; et le sel de potassium d'alkylsulfate triéthoxylé à radicaux alkyles mixtes normaux primaires en C_{10-18} .

D'autres détergents anioniques utiles comprennent les acylsarcosinates supérieurs, par exemple le N-lauroyl-5 sarcosinate de sodium ; les alcoolsulfates gras supérieurs tels que le laurylsulfate de sodium et l'alcool de suif-sulfate de sodium ; les huiles sulfatées ; les sulfates de mono- ou diglycérides d'acides gras supérieurs, par exemple le monosulfate de monoglycéride stéarique ; bien que parmi 10 eux les alcoolsulfates de sodium supérieurs se soient révélés inférieurs aux sulfates polyéthoxylés par la détergence ; les poly(alcényloxy inférieur)éthersulfates aromatiques, tels que les sulfates des produits de la condensation de l'oxyde d'éthylène et du nonylphénol (ayant généralement 10 à 20 groupes oxyéthylène par molécule, de préférence 2 à 12), les polyéthoxyalcoolsulfates supérieurs et les polyéthoxyalkylphénolsulfates ayant un substituant alcoxy inférieur (de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple un méthoxy) sur un carbone proche de celui portant le groupe 15 sulfate, tel qu'un éther monométhylique-monosulfate d'un glycol vicinal à chaîne longue, par exemple un mélange d'alcaneadiols vicinaux ayant 16 à 20 atomes de carbone dans une chaîne droite ; les esters acyliques de l'acide iséthionique, par exemple les iséthionates d'oléyle ; les N-méthyl-20 acyltaurides, par exemple les N-méthyllauroyl- ou oléyltaurides de potassium ; les alkylphénylpolyéthoxysulfonates supérieurs ; les alkylphényldisulfonates supérieurs, par exemple le phényldisulfonate de pentadécyle ; et les savons d'acide gras supérieur, par exemple les savons mixtes d'huile de coprah et de suif dans un rapport de 1/4.

Parmi les types précités de détergents anioniques, on préfère généralement les sulfates et les sulfonates, mais on peut également utiliser les phosphates et phosphonates organiques correspondants lorsque leurs teneurs en phosphore 35 ne sont pas indésirables. Généralement, les détergents orga-

niques synthétiques anioniques solubles dans l'eau (y compris les savons) comme précédemment indiqué, sont des sels de cations de métaux alcalins tels que le potassium, le lithium et particulièrement le sodium, bien qu'on puisse 5 également utiliser des sels de cations ammonium et ammonium substitué tels que ceux précédemment décrits, par exemple de triéthanolamine et de triisopropylamine. Dans les exemples ci-dessus de détergents anioniques solubles dans l'eau, on doit considérer que les sels de sodium, de potassium, d'ammonium et d'alcanolammonium sont chacun énumérés pour chaque 10 détergent.

Les détergents ampholytiques peuvent être utilisés dans les compositions de l'invention en petites proportions en remplacement du détergent anionique ou d'une partie 15 de celui-ci ou en remplacement d'une partie du détergent non ionique. Les détergents ampholytiques comprennent les carboxylates, phosphates, sulfates ou sulfonates gras supérieurs, qui contiennent un substituant cationique tel qu'un groupe amino, qui peut être quaternisé, par exemple avec un groupe 20 alkyle inférieur ou dont la chaîne peut être allongée sur le groupe amino par condensation avec un oxyde d'alkylène inférieur, par exemple l'oxyde d'éthylène. Généralement, les compositions contenant de tels détergents ampholytiques ou cationiques ne sont pas aussi efficaces et peuvent avoir 25 plus tendance à se gélifier ou à épaissir au repos. Donc, on les évite souvent. Cependant, si de telles propriétés ne sont pas gênantes, on peut utiliser de petites proportions d'agents ampholytiques tels que le Miranol C2M vendu par Miranol Chemical Company, ou le Deriphate 151, qui est 30 un N-coco β -aminepropionate de sodium, vendu par General Mills, Inc. Un détergent cationique qui peut parfois être utile est le chlorure de distéaryltriméthylammonium (qui a une activité d'assouplissement des textiles) et les oxydes d'amines grasses supérieures tels que l'oxyde de bis(2-hydroxyéthyl)octadécyamine. 35

L'agent d'ajustement de la viscosité utilisé pour maintenir la viscosité désirée de la composition détergente liquide, éviter la gélification aux températures basses et permettre une diminution de la teneur en solvant constitué 5 d'un alcool inférieur, est de préférence un formiate soluble dans l'eau. On préfère le formiate de sodium, mais on peut utiliser des formiates de métaux alcalins par exemple le formiate de potassium et divers autres formiates solubles dans l'eau y compris l'acide formique que l'on peut ajouter 10 à la composition détergente liquide dans laquelle il se dissout, s'ionise et/ou réagit pour produire essentiellement le même type de détergent liquide que celui qui résulte de l'addition du formiate de métal alcalin sous la forme d'un sel. D'autres formiates que l'on peut utiliser sont ceux 15 des cations solubles dans l'eau, tels que ceux précédemment décrits comme cations salifiants pour les détergents anioniques. Bien qu'on préfère utiliser un formiate comme agent d'ajustement de la viscosité, on a découvert que divers sels de diacides peuvent être également utilisés avec succès, 20 parmi lesquels les meilleurs semblent être l'adipate de di-sodium qu'on appelle ici adipate de sodium. D'autres sels de diacides de formule $(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ dans laquelle n a une valeur de 1 à 6, peuvent également être utilisés et dans certains cas les sels d'acides mono-insaturés de même longueur 25 de chaîne et de même configuration peuvent être utilisés. Cependant, on préfère de beaucoup utiliser les composés à chaîne aliphatique droite saturée à carboxylation terminale. On préfère surtout utiliser ceux dans lesquels n a une valeur de 3 à 5 et mieux de 4 et l'acide est entièrement neutralisé, mais les sels acides peuvent également être utilisés. 30

Parmi les diacides que l'on peut utiliser soit sous forme de monosels ou de disels, figurent les acides malonique, succinique, glutarique, adipique et pimélique. 35 Un diacide insaturé, l'acide maléique, peut également être

utilisé au moins partiellement. Les acides peuvent être utilisés sans neutralisation préalable ou peuvent être utilisés sous forme de leurs sels tels que le malonate de disodium, le succinate de monopotassium, le glutarate de di-triéthanol-amine, l'adipate de disodium et le pimélate de monosodium.

5 Pour favoriser la solubilisation des détergents et des azurants optiques qui peuvent être présents dans les compositions détergentes liquides, on incorpore souvent aux composition de l'invention une petite proportion d'une matière alcaline ou d'un mélange de telles matières. Les matières alcalines appropriées comprennent les mono-, di- et trialcanolamines, les alkylamines et l'hydroxyde d'ammonium. Parmi ces matières, on préfère les alcanolamines et mieux les trialcanolamines et plus particulièrement la triéthanol-amine. Le pH de la composition détergente liquide finale contenant une telle matière basique est généralement neutre ou légèrement basique. Des gammes satisfaisantes du pH sont comprises entre 7 et 10, de préférence entre environ 7,5 et 9 et mieux entre environ 7,5 et 8,5.

20 Les agents fluorescents d'azurage optique ou d'avivage utilisés dans les compositions détergentes liquides sont des constituants importants des compositions détergentes modernes qui donnent au linge et aux articles lavés un aspect brillant si bien que le linge est non seulement propre mais également apparaît propre. Bien qu'il soit possible d'utiliser un seul azurant pour une utilisation particulière dans le détergent liquide de l'invention, il est généralement souhaitable d'utiliser des mélanges d'azurants ayant de bons effets d'azurage sur le coton, les nylons, 25 les polyesters et les mélanges de ces matières et qui sont également stables au blanchiment. Une bonne description de ces types d'azurants optiques figure dans l'article "The Requirements of Present Day Detergent Fluorescent Whitening Agents" par A.E. Siegrist, J. Am. Oil Chemists Soc., Janvier 30 1978 (vol. 55). Cet article et le brevet US 3 812 041 con-

tiennent des descriptions détaillées d'une grande diversité d'azurants optiques appropriés.

Parmi les agents d'azurage qui sont utiles dans les compositions détergentes liquides de l'invention figurent : le Calcofluor 5BM (American Cyanamid) ; le Calcofluor White ALF (American Cyanamid) ; le SOF A-2001 (Ciba) ; le CDW (Hilton-Davis) ; les Phorwite RKH, Phorwite BBH et Phorwite BHC (Verona) ; le CSL, poudre, acide (American Cyanamid) ; le FB 766 (Verona) ; le Blancophor PD (Gaf) ; l'UNPA (Geigy) ; et le Tinopal RBS 200 (Geigy). Les formes acides ou "non ioniques" des azurants tendent à être solubilisées par les alcools des compositions de l'invention tandis que les sels tendent à être solubles dans l'eau.

Des adjuvants peuvent être présents dans la composition détergente liquide pour lui conférer des propriétés additionnelles fonctionnelles ou esthétiques. Parmi les adjuvants utiles figurent les agents de suspension de la saleté ou d'antiredéposition tels que l'alcool polyvinyle, la carboxyméthylcellulose sodique, l'hydroxypropylméthylcellulose ; les épaississants par exemple les gommes, les alginates, l'agar-agar ; les agents améliorant la mousse, par exemple le diéthanolamide laurique-myristique ; les antimousses, par exemple les silicones ; les bactéricides, par exemple le tribromosalicylanilide, l'hexachlorophène ; les colorants ; les pigments (dispersibles dans l'eau) ; les conservateurs ; les absorbants des ultraviolets ; les assouplisseurs de textiles ; les agents opacifiants, par exemple les suspensions de polystyrène ; et les parfums. On doit bien entendu choisir ces matières selon les propriétés désirées du produit fini et elles doivent être compatibles avec les autres constituants du produit. D'autres adjuvants que l'on peut utiliser sont les di- ou trialcools inférieurs qui, en plus de leur caractère solvant et de l'abaissement du point d'éclair du produit qu'ils provoquent, peuvent se comporter comme des constituants antigels et

peuvent améliorer les compatibilités du système solvant avec les composants particulaires du produit. Parmi ces composés, le groupe particulièrement préféré est constitué des polyols inférieurs ayant 2 à 3 atomes de carbone, par exemple l'éthylèneglycol, le propylèneglycol et le glycérol, mais les dérivés de type éther alkyllique inférieur (C_1-C_4) de ces composés connus sous le nom de Cellosolve^(R) peuvent également être utilisés. Les proportions de ces agents remplaçant les alcanols inférieurs sont limitées et normalement 10 ne dépassent pas plus de 20 % de la teneur totale en alcool du détergent liquide.

Une autre catégorie d'additifs utiles sont les hydrotropes qui servent à accroître la solubilité dans la solution aqueuse des composants qui ont sinon une solubilité 15 limitée dans l'eau. Des hydrotropes utiles sont les sels de métaux alcalins d'ammonium et d'éthanolamine des acides suivants : (1) les acides arylsulfoniques tels que l'acide benzènesulfonique et les acides benzènesulfoniques substitués par un alkyle en C_1-C_3 , par exemple l'acide toluène-20 sulfonique et l'acide xylènesulfonique ; et (2) les acides alkylsulfuriques en C_5-C_6 tels que l'acide hexylsulfurique.

Les proportions des divers composants des compositions détergentes liquides de l'invention sont importantes pour la fabrication d'un produit uniforme de viscosité souhaitable et d'effet blanchissant puissant acceptable, ne se gélifiant pas à basse température ou par repos dans un récipient ouvert à la température ordinaire.

Pour accroître la solubilité des agents fluorescents d'azurage et des autres constituants dans la composition détergente et pour obtenir un produit liquide limpide homogène et facile à verser, environ 10 à 60 % de la totalité du concentré détergent liquide doivent être constitués de détergents non ionique. De préférence, en particulier lorsqu'un détergent anionique est présent dans le produit 35 liquide, la proportion du détergent non ionique est de 20 à

40 % et mieux de 30 à 40 %, la meilleure composition connue actuellement en comprenant environ 32 %. La proportion du détergent anionique est généralement dans la gamme de 3 à 15 %, de préférence de 4 à 12 % et mieux de 6 à 10 %, la meilleure composition connue actuellement en contenant environ 7 %. Le rapport de la totalité du détergent non ionique au détergent anionique est normalement de 15/1 à 1/1, mieux de 8/1 à 2/1 et tout particulièrement de 5/1 à 3/1.

L'alcanol inférieur dans les compositions détergentes liquides est généralement présent en une quantité suffisante pour faciliter la dissolution et/ou la stabilisation des divers constituants dans le produit final. Les proportions de l'alcanol inférieur utilisé sont normalement d'environ 3 à 15 %, de préférence de 4 à 12 % et mieux de 4 à 8 % et actuellement tout particulièrement d'environ 5 %.

L'agent d'ajustement de la viscosité utilisé ou un mélange de tels agents constitue normalement environ 0,5 % à 5 % de la composition détergente liquide finale, de préférence d'environ 0,5 % à 3 % et mieux d'environ 1 %.

Le pourcentage d'eau qui est le solvant principal des compositions de l'invention est généralement d'environ 25 à 85 %, de préférence de 35 à 65 % et mieux d'environ 40 à 55 % du poids de la composition liquide. Les compositions que l'on préfère particulièrement contiennent environ 45 à 50 % d'eau.

La teneur de l'additif alcalin tel que la triéthanolamine dans la composition liquide est généralement d'environ 0,1 % à 5 % de la composition et de préférence de 1 à 3 % de son poids. La proportion totale de l'azurant optique est normalement d'environ 0,05 à 1,5 %, de préférence d'environ 0 à 1 % et mieux d'environ 0,2 à 0,5 %.

Les compositions détergentes liquides de l'invention peuvent être préparées selon des techniques de fabrication simples. Dans un procédé de fabrication typique, on met les azurants optiques en suspension dans le mono-

alcool puis on ajoute de l'eau à la suspension avec une petite quantité d'une base telle que la triéthanolamine contribuant à dissoudre partiellement la matière précédemment en suspension. L'addition du composé détergent anionique provoque généralement la dissolution du reste de l'azurant avec formation d'une solution limpide. On ajoute ensuite l'agent d'ajustement de la viscosité sous forme de l'acide, du sel acide ou du sel totalement neutralisé, de préférence du sel de sodium ou de potassium et on poursuit 5 l'agitation jusqu'à ce que la solution se clarifie, ce qui nécessite environ 5 à 10 minutes. A ce moment, on ajoute le détergent principal, le détergent non ionique, avec une petite quantité d'acide pour l'ajustement du pH, le pH étant généralement ajusté à une valeur à laquelle l'enzyme 10 protéolytique utilisée est la plus stable. Ceci est suivi 15 de l'agitation de la solution et de l'addition des adjuvants, tels que le parfum et le colorant, qui confèrent les propriétés désirées finales au produit. On ajoute ensuite les préparations d'enzymes protéase et α -amylase à 20 la solution et on mélange comme stade final pour produire la composition détergente liquide. Si on le désire, on peut incorporer l'additif d'ajustement de la viscosité plus tôt dans l'opération.

Les opérations ci-dessus peuvent être réalisées 25 à la température ordinaire bien que des températures appropriées comprises dans la gamme de 20 à 50°C puissent être utilisées si on le désire sous réserve que dans le cas où on ajoute des matières volatiles telles qu'un parfum, la température doit être suffisamment basse pour ne pas provoquer 30 des pertes inacceptables. Le produit obtenu a généralement un pH compris dans la gamme de 7 à 10 et une densité comprise dans la gamme de 0,9 à 1,1, de préférence de 0,95 à 1,05. La viscosité du produit final à 24°C est dans la 35 gamme de 60 à 150 centipoises, de préférence d'environ 80 à 140 centipoises et mieux d'environ 115 à 135 centipoises,

la mesure étant effectuée avec un viscosimètre Brookfield à la température ordinaire.

Les compositions liquides de l'invention sont efficaces et faciles à utiliser. Par rapport aux poudres 5 détergentes puissantes de lavage, on utilise des volumes bien moindres des liquides de l'invention pour obtenir un nettoyage comparable du linge sale. Par exemple, lorsqu'on utilise une composition typique préférée de l'invention, environ 60 g ou un quart de gobelet de liquide suffisent 10 pour une cuve de lavage pleine dans une machine à laver automatique à chargement par le dessus contenant 55 à 75 litres d'eau et une quantité encore moindre (la moitié environ) suffit pour les machines à chargement latéral. Donc la concentration de la composition détergente liquide 15 dans l'eau de lavage est de l'ordre d'environ 0,1 %. Généralement, la proportion de la composition liquide dans la solution de lavage est comprise dans la gamme d'environ 0,05 à 0,3 %, de préférence de 0,08 à 0,2 % et mieux d'environ 0,1 à 0,15 %. Les proportions des divers constituants 20 de la composition liquide varient de façon correspondante. On peut obtenir des résultats équivalents par emploi de proportions accrues d'une composition plus diluée mais la quantité plus importante nécessaire exige des récipients plus volumineux et généralement moins pratiques pour l'utilisateur. 25 Egalement, les produits plus fortement dilués ont tendance à geler par temps froid et peuvent être plus sensibles à l'hydrolyse et aux variations chimiques au stockage.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

30 Exemple 1.

On prépare une composition détergente liquide (ne contenant pas d'enzyme) appelée composition "A" à la température ordinaire par mélange des composants suivants dans les proportions indiquées :

	<u>Composants</u>	<u>% pondéral</u>
	Alcool primaire en C ₁₂ -C ₁₅ éthoxylé (7 moles de OE/mole d'alcool)	32,0
	Dodécylbenzènesulfonate de sodium	7,0
5	Triéthanolamine	2,8
	Ethanol	5,0
	Formiate de sodium	1,0
	H ₂ SO ₄ (concentré)	0,7
	Azurants optiques ⁽¹⁾	0,27
10	Colorant ⁽²⁾	0,01
	Parfum	0,35
	Eau	complément
	(1) Un mélange des azurants Phorwite RKH et Phorwite BHC fabriqués par Verona.	
15	(2) Polar Brilliant Blue (PBB) fabriqué par Ciba-Geigy.	

On prépare les compositions détergentes liquides contenant des enzymes B-U par addition de diverses quantités d'enzymes protéase et α -amylase à la composition A décrite ci-dessus. La concentration des enzymes dans chacune des 20 compositions détergentes figure dans le tableau 1 où elle est exprimée en pourcentage de préparation enzymatique par rapport au poids de la composition. L'enzyme protéase utilisée est une composition enzymatique liquide vendue sous le nom de "Alcalase" par Novo Industries de Copenhague, 25 Danemark, ayant une concentration de 2,5 unités Anson par gramme de préparation enzymatique. L'enzyme α -amylase utilisée est une préparation enzymatique liquide vendue sous le nom de "Termamyl" par Novo Industries ayant une concentration de 120 000 unités d'amylase Novo par gramme de pré- 30 paration enzymatique liquide.

Protocole d'essai.

On place au total 6 coupons de coton, 3 tachés avec du sang de foie de boeuf et 3 tachés d'herbe dans chacun de 4 baquets d'un récipient Tergotometer fabriqué 35 par U.S. Testing Company. On effectue une série d'essais

de lavage avec une composition détergente liquide différente constituée des compositions A à U dans chaque baquet du Tergotometer dans les conditions d'essai suivantes :

Concentration en détergent liquide 0,09 %

5 Agitation 100 tr/min

Durée d'agitation 10 minutes

Température de l'eau 49°C

Dureté de l'eau environ 150 ppm en carbonate de calcium

10 A la fin du lavage, on rince les coupons d'essai dans de l'eau du robinet puis on sèche. On mesure le pourcentage d'élimination des taches par détermination des facteurs de réflexion de chaque coupon d'essai taché avant et après le lavage avec un colorimètre Gardner XL-20 et on

15 calcule comme suit le pourcentage d'élimination des taches (% E.T.) :

$$\% \text{ E.T.} = \frac{(\text{valeur après lavage}) - (\text{valeur avant lavage})}{(\text{valeur avant formation des taches}) - (\text{valeur avant lavage})}$$

20 dans laquelle "valeur avant lavage" est la valeur après formation des taches.

On établit la moyenne des valeurs des pourcentages d'élimination des taches calculés pour chacun des trois coupons d'essai portant le même type de tache pour chaque

25 composition détergente liquide étudiée. Les résultats figurent dans le tableau qui montre les pourcentages d'élimination des taches pour chacune des compositions détergentes liquides étudiées (compositions A-U) et la concentration enzymatique de ces compositions détergentes.

TABLEAU

Elimination comparative des taches avec des compositions
déttergentes contenant des enzymes

5	Compo- sition	% en poids de protéase ⁽¹⁾	% en poids d' α-amylase ⁽²⁾	% d'élimination des taches	
				Sang de foie de boeuf	Herbe
	A	0,0	0,0	42,0	31,5
	B	0,2	0,0	50,8	37,6
10	C	0,4	0,0	52,8	36,7
	D	0,6	0,0	53,9	36,8
	E	0,8	0,0	55,5	36,1
	F	0,0	0,2	44,2	37,6
15	G	0,2	0,2	55,3	42,4
	H	0,4	0,2	58,4	44,8
	I	0,6	0,2	60,6	44,5
	J	0,8	0,2	60,5	44,1
	K	0,0	0,4	47,1	38,3
	L	0,2	0,4	56,2	43,4
20	M	0,4	0,4	58,6	45,0
	N	0,6	0,4	63,3	44,8
	O	0,8	0,4	63,2	45,0
25	P	0,0	0,6	47,7	37,6
	Q	0,2	0,6	55,4	41,3
	R	0,4	0,6	57,5	42,1
	S	0,6	0,6	60,9	43,7
30	T	0,8	0,6	62,0	44,5
	U	0,0	0,8	47,7	36,5

(1) L'activité protéolytique de l'Alcalase est de 2,5 unités Anson par gramme. Donc une concentration par exemple de

0,2 % d'Alcalase dans la composition détergente liquide correspond à une activité de l'enzyme protéase de 0,5 unité Anson ($0,2 \times 2,5$) pour 100 grammes de composition détergente.

(2) L'activité amylolytique du Termamyl est de 120 000 unités d'amylase Novo par gramme. Donc une concentration de 0,2 % de Termamyl dans la composition détergente liquide correspond à une activité de l'enzyme α -amylase de 24 000 unités d'amylase Novo ($0,2 \times 120\ 000$) pour 100 grammes de composition détergente.

10 Comme l'indique le tableau, le pourcentage d'élimination des taches (E.T.) obtenu avec la composition A représente l'E.T. obtenu en l'absence d'enzyme dans la composition détergente. En ce qui concerne les valeurs de l'E.T. pour les taches de sang de foie de boeuf, une com-

15 paraison des E.T. obtenus avec les compositions F, K, P et U qui contiennent toutes l'enzyme amylase mais non l'enzyme protéase et qui par conséquent ne sont pas conformes à l'invention, montre que la composition P contenant 0,6 % en poids d' α -amylase produit l'amélioration maximale de l'E.T.

20 (47,7 %) que l'on peut obtenir avec l'enzyme amylase, c'est-à-dire un accroissement d'environ 5,7 % par rapport à la valeur de l'E.T. de 42,0 % pour la composition A ne contenant pas d'enzyme. De façon semblable, une comparaison des E.T. obtenus avec les compositions B, C, D et E qui

25 contiennent toutes l'enzyme protéase mais non l'enzyme amylase, montre que la composition E contenant 0,8 % de protéase produit l'amélioration maximale de l'E.T. (55,5 %) avec l'enzyme protéase, c'est-à-dire un accroissement d'environ 13,5 % par rapport à l'E.T. de 42 % obtenu avec la

30 composition A ne contenant pas d'enzyme.

L'interaction synergique des enzymes protéase et amylase dans l'élimination des taches protéiques ressort de façon évidente du tableau. Ainsi par exemple, la composition G contenant 0,2 % en poids de l'enzyme protéase et 35 0,2 % en poids de l'enzyme amylase (ce qui correspond à un

rapport des activités enzymatiques amylase/protéase de 24 000 unités d'amylase Novo pour 0,5 unité Anson) assure presque la même amélioration de l'E.T. (par rapport à la composition A ne contenant pas d'enzyme) que celle obtenue 5 avec 0,8 % en poids de protéase dans la composition E. Du point de vue économique, l'emploi de la composition G contenant un mélange d'enzymes selon l'invention assure une diminution notable de la quantité nécessaire de l'enzyme protéase relativement coûteuse par rapport à la composition 10 E.

Le pourcentage maximal d'élimination des taches est obtenu avec la composition N. Plus particulièrement, la combinaison de 0,6 % en poids de protéase et de 0,4 % en poids d'amylase dans la composition N assure un accroissement 15 du pourcentage d'E.T. supérieur à 21 % pour les taches de sang par rapport à la composition A sans enzyme. Donc, l'E.T. de 63,3 % obtenu avec cette composition N est nettement supérieur à l'E.T. maximal qu'on pourrait obtenir 20 avec les compositions détergentes contenant l'enzyme protéase en l'absence d' α -amylase. Le rapport d'activité enzymatique amylase/protéase de cette composition N est de 48 000 unités d'amylase Novo pour 1,5 unité Anson.

L'interaction synergique des enzymes protéase et α -amylase ressort de façon évidente des valeurs de l'E.T. 25 relatives aux taches d'herbe. Ainsi par exemple, la composition E contenant 0,2 % d'enzyme amylase et 0,4 % d'enzyme protéase assure un E.T. nettement supérieur à celui qu'on pourrait obtenir avec des compositions détergentes contenant soit de la protéase soit de l'amylase comme enzymes individuelles dans la composition. 30

REVENDICATIONS

1. Composition détergente liquide contenant des enzymes comprenant :

- (a) environ 5 à environ 75 % en poids d'un ou 5 plusieurs agents tensio-actifs détergents choisis parmi les composés détergents anioniques, non ioniques, cationiques, ampholytiques et zwitterioniques ;
- (b) environ 25 à 85 % d'eau ; et
- (c) un mélange d'enzymes constitué essentiellement 10 d'une protéase alcaline et d'une α -amylase dans des proportions relatives telles que le rapport des activités enzymatiques respectives dans ledit mélange soit d'environ 4 000 à environ 80 000 unités d'amylase Novo de l' α -amylase par unité Anson de la protéase, ladite protéase étant présente 15 en une quantité apportant environ 0,25 à environ 2,5 unités Anson pour 100 grammes de composition détergente.

2. Composition détergente selon la revendication 1, dans laquelle le rapport des activités enzymatiques dans ledit mélange d'enzymes est d'environ 15 000 à environ 20 40 000 unités d'amylase Novo d' α -amylase par unité Anson de protéase et ladite protéase est présente en une quantité apportant environ 0,5 à environ 2,0 unités Anson pour 100 g de composition détergente.

3. Composition détergente selon la revendication 25 2, dans laquelle ledit rapport des activités enzymatiques est d'environ 30 000 à environ 40 000 unités d'amylase Novo d' α -amylase par unité Anson de protéase.

4. Composition détergente selon la revendication 1, dans laquelle lesdits agents tensio-actifs détergents 30 sont constitués essentiellement d'environ 20 % à environ 40 % en poids d'un détergent non ionique constitué d'un alcanol ($C_{10}-C_{18}$) alcoxylé (C_2-C_3) soluble dans l'eau et d'environ 4 à 12 % en poids d'un détergent anionique constitué d'un sel soluble dans l'eau de type alkyl($C_{10}-C_{15}$)-35 benzènesulfonate ; et qui contient en plus environ 3 à 15 %

en poids d'un alcanol inférieur choisi dans le groupe constitué par un monoalcool inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone, un polyol inférieur ayant 2 à 3 atomes de carbone et leurs mélanges.

5 5. Composition détergente selon la revendication 1, qui contient en plus environ 0,5 à 5 % en poids d'un agent d'ajustement de la viscosité choisi parmi les sels de type formiate solubles dans l'eau et les diacides de formule $(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ dans laquelle n a une valeur de 1 à 6.

10 6. Composition détergente liquide contenant des enzymes constituée essentiellement de :

(a) environ 20 à environ 40 % en poids d'un composé détergent non ionique constitué essentiellement d'un alcanol ($\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$) alcoxylé (C_2-C_3) soluble dans l'eau ;

15 (b) environ 4 à environ 12 % en poids d'un composé détergent anionique constitué essentiellement d'un sel soluble dans l'eau de type alkyl($\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$)benzènesulfonate ;

(c) environ 3 à 15 % en poids d'un alcanol inférieur choisi parmi un monoalcool inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone, un polyol inférieur ayant 2 à 3 atomes de carbone et leurs mélanges ;

(d) environ 0,5 % à 5 % en poids d'un agent d'ajustement de la viscosité constitué essentiellement d'un formiate soluble dans l'eau ;

25 (e) environ 35 % à 65 % en poids d'eau ; et

(f) un mélange d'enzymes constitué essentiellement d'une protéase alcaline et d'une α -amylase dans des proportions relatives telles que le rapport des activités enzymatiques respectives dans ledit mélange soit d'environ 30 4 000 à environ 80 000 unités d'amylase Novo d' α -amylase par unité Anson de protéase, ladite protéase étant présente en une quantité apportant environ 0,25 à environ 2,5 unités Anson pour 100 g de composition détergente.

7. Composition détergente selon la revendication 35 6, qui contient de plus de 0,1 à 5 % en poids d'une alcanol-

amine.

8. Composition détergente selon la revendication 6, dans laquelle le rapport des activités enzymatiques dans ledit mélange d'enzymes est d'environ 15 000 à environ 5 40 000 unités d'amylase Novo d' α -amylase par unité Anson de protéase et ladite protéase est présente en une quantité apportant environ 0,5 à environ 2,0 unités Anson pour 100 g de composition détergente.

9. Composition détergente selon la revendication 10 8, dans laquelle ledit rapport des activités enzymatiques est d'environ 30 000 à environ 40 000 unités d'amylase Novo d' α -amylase par unité Anson de protéase.

10. Composition détergente selon la revendication 6, dans laquelle ledit composé détergent non ionique est un 15 alcanol ($C_{12}-C_{15}$) polyéthoxylé ayant 3 à 12 groupes oxyde d'éthylène par mole ; ledit détergent anionique est un alkyl(C_{12} ou C_{13})benzènesulfonate ; ledit alcanol inférieur est l'éthanol ou un mélange d'éthanol et d'isopropanol ; et ledit agent d'ajustement de la viscosité est le formiate de 20 sodium.

11. Un procédé de lavage comprenant le contact de linge à laver taché et/ou sali avec une composition détergente liquide contenant des enzymes comprenant :

- (a) environ 5 à environ 75 % en poids d'un ou 25 plusieurs agents tensio-actifs détergents choisis parmi les composés détergents anioniques, non ioniques, cationiques, ampholytiques et zwitterioniques ;
- (b) environ 25 à 85 % d'eau ; et
- (c) un mélange d'enzymes constitué essentiellement d'une protéase alcaline et d'une α -amylase dans des proportions relatives telles que le rapport des activités enzymatiques respectives dans ledit mélange soit d'environ 30 4 000 à environ 80 000 unités d'amylase Novo d' α -amylase par unité Anson de protéase, ladite protéase étant présente 35 en une quantité apportant environ 0,25 à environ 2,5 unités

Anson pour 100 g de composition détergente.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le rapport des activités enzymatiques dans ledit mélange d'enzymes est d'environ 15 000 à environ 40 000 unités d'amylase Novo d' α -amylase par unité Anson de protéase et ladite protéase est présente en une quantité apportant environ 0,5 à environ 2,0 unités Anson pour 100 g de composition détergente.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ladite composition détergente liquide est constituée essentiellement de :

(a) environ 20 à environ 40 % en poids d'un composé détergent non ionique constitué essentiellement d'un alcool ($C_{10}-C_{18}$) alcoxylique (C_2-C_3) soluble dans l'eau ;

15 (b) environ 4 à environ 12 % en poids d'un composé détergent anionique constitué essentiellement d'un sel soluble dans l'eau de type alkyl($C_{10}-C_{15}$)benzènesulfonate ;

(c) environ 3 à 15 % en poids d'un alcool inférieur choisi dans le groupe constitué par un monoalcool inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone, un polyol inférieur ayant 2 à 3 atomes de carbone et leurs mélanges ;

20 (d) environ 0,5 à 5 % en poids d'un agent d'ajustement de la viscosité constitué essentiellement d'un formiate soluble dans l'eau ;

25 (e) environ 35 à 65 % en poids d'eau ; et

(f) un mélange d'enzymes constitué essentiellement d'une protéase alcaline et d'une α -amylase en des proportions relatives telles que le rapport des activités enzymatiques respectives dans ledit mélange soit d'environ 4 000 à environ 80 000 unités d'amylase Novo d' α -amylase par unité Anson de protéase, ladite protéase étant présente en une quantité apportant environ 0,25 à environ 2,5 unités Anson pour 100 g de composition détergente.