



(11) FREMLÆGGESESSKRIFT 141938

DANMARK



(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 11 D 7/42  
D 06 L 3/02

(21) Ansøgning nr. 4517/73 (22) Indleveret den 16. aug. 1973

(23) Løbedag 6. mar. 1969

(44) Ansøgningen fremlagt og  
fremlæggesesskriftet offentliggjort den 21. jul. 1980

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den  
7. mar. 1968, 711203, US  
3. maj 1968, 726571, US

---

(71) COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, 300 Park Avenue, New York, New York 10022, US.

(72) Opfinder: Frederick William Gray, 14 Stockton Road, Summit, Union County, New Jersey, US.

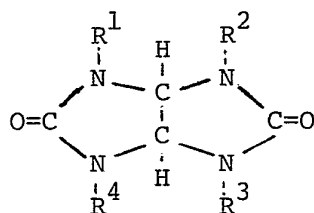
(74) Fuldmægtig under søgens behandling:  
Firmaet Chas. Hude.

---

(54) Vaskemiddel til fjernelse af pletter fra stoffer.

Den foreliggende opfindelse angår et vaskemiddel til fjernelse af pletter fra tekstilstoffer indeholdende en perforbindelse, en aktivator for perforbindelsen og et enzym.

Fra beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 6382/68 kendes vaskemidler indeholdende perforbindelser og aktivatorer for perforbindelser, som er glykoluriler med formlen



Disse vaskemidler siges at kunne indeholde proteolytiske enzymer, og der gives et eksempel på en blanding indeholdende 5% enzym, uden at enzymet dog er defineret.

Når man anvender et proteolytisk enzym sammen med et perborat og en aktivator for perboratet, kan man i almindelighed forvente, at enzymaktiviteten skades kraftigt af oksydationsprocesser. Det er derfor overraskende, at det ifølge opfindelsen har vist sig, at man ved hjælp af en speciel kombination af perforbindelse, aktivator herfor og et enzym, der er følsomt for oksydation, kan opnå en udmærket forbedring af fjernelsen af proteinholdige pletter fra tekstilstoffer selv ved korte vaskeperioder på 10 minutter ved moderate temperaturer.

Vaskemidlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at enzymet er en protease, som er følsom for oxidation, og som findes i en mængde på 0,001-4 vægt%. Perforbindelsen findes i en mængde, som giver ca. 1 til 40 p.p.m. tilgængelig oxygen i vaskevandet, hvorhos aktivatoren er triacetylcyanurat, der findes i en mængde, der er effektiv til at om-danne perforbindelsen til den tilsvarende percarboxylsyre.

De proteolytiske enzymer, som anvendes ifølge opfindelsen, er aktive overfor proteinstof og katalyserer udrådning eller nedbrydning af sådant stof, således som det forefindes på tekstilmaterialer, ved en hydrolysereaktion. Enzymerne er effektive ved en pH-værdi på 4-12, således som det i reglen haves ved renseprocesser. Desuden kan de være effektive selv ved moderat høje temperaturer, når blot temperaturen ikke nedbryder dem. Nogle proteolytiske enzymer er effektive ved op til 80°C og højere. De er også effektive ved omgivelsernes temperatur og lavere til 10°C. Specielle eksempler på proteolytiske enzymer, der kan anvendes ifølge opfindelsen, er pepsin, trypsin, kymotrypsin, papain, bromelin, collagenase, keratinase, karboksylase, aminopeptidase, elastase, subtilisia og aspergillopeptidase A og B. Foretrukne enzymer er subtilisia enzymer fremstillet og dyrket af specielle stammer af sporedannende bakterier, især *Bacillus subtilis*.

Metalloproteaser, der indeholder divalente ioner, såsom kalcium, magnesium eller zink, bundet til deres proteinkæder, har særlig interesse.

Enzympræparaterne er i almindelighed yderst fine, ofte i det væsentlige uhåndterlige pulvere. I et typisk pulverformet enzympræparat er partikeldiameteren i hovedsagen under 0,15 mm, i reglen over 0,01 mm, f.eks. ca. 0,1 mm. F.eks. kan så meget som 75% af materialet være 0,149 mm eller mindre. På den anden side er de sprøjtetørrede korn i reglen af meget større partikelstørrelse, idet størstedelen af korne-  
ne er mindst ca. 0,2 mm i diameter, f.eks. ca. 0,3 eller 0,4 eller endog 0,5, 1 eller 2 mm.

Enzympræparaterne fortyndes i almindelighed med salte, såsom kalcium-sulfat og indifferente materialer. Kemisk set er de typisk stabile i pH-intervallet 5 til 10, og ved en alkalisk pH-værdi på 8,5 til 9 kan de modstå temperaturer på 49°C til 77°C med forholdsvis ringe dekomponering i perioder varierende fra 2 timer ved de højere temperaturer til mere end 1 dag ved de lavere temperaturer. Forskellige proteolytiske enzymer har forskellige grader af effektivitet ved fjernelse af pletter fra tekstilmaterialer og linned.

Perborataktivatorerne er en velkendt klasse stoffer, der f.eks. er beskrevet i en række artikler af Gilbert i *Detergent Age*, Juni, 1967, side 18-20, juli 1967, side 30-33 og august 1967, side 26, 27 og 67. Perborataktivatoren der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, er triacetylcyanurat.

Mængdeforholdene af perforbindelse, aktivator og enzym påvirkes af de fysiske og kemiske egenskaber af disse bestanddele, tiden og temperaturen for blegningen eller vasken og den grad af blegning, som ønskes.

Det anvendte interval for mængden af perborat er det, som giver en koncentration af perforbindelse i vaskevandet ækvivalent med 1-40 dele pr. million dele, fortrinsvis 4-25 dele pr. million dele, f.eks. 8-20 dele pr. million dele, af tilgængelig oxygen. 20 dele pr. million dele har hidtil givet de bedste resultater. I natriumperborat tetrahydrat ( $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) er indholdet af tilgængelig oxygen (eller peroksy-oxygenindholdet) ca. 10%, dvs. at der et atom tilgængelig oxygen pr. molekyle perborat. Mængderne af perborat til brug i rensemidlet kan derfor let beregnes, hvis man ved, hvor meget af det samlede præparat

der skal sættes til vaskevandet. Industrielle rensemidler sammensættes ofte til brug i mængdeforhold i intervallet 0,1-0,2% i vaskevandet (f.eks. med en koncentration på 0,15%), og et foretrukket rensemiddel indeholdende natriumperborat tetrahydrat beregnet til brug i en koncentration på 0,15% i vaskevandet vil derfor indeholde ca. 5 til 15% af den forbindelse svarende groft til 8 til 20 dele pr. million dele af tilgængelig oxygen.

Da de enkelte aktivatorer kan variere i struktur og molekylvægt og i virkning, er det bekvemt at sætte den mængde aktivator, som skal anvendes, i relation til den ønskede tilgængelige oxygen, der findes i den særlige perforbindelse, der benyttes.

Enzymkoncentrationen er 0,001 til 4 vægt% af det samlede rensemiddel, fortrinsvis i intervallet 0,05 til 1% og bedst i intervallet 0,1 til 0,5%. Den optimale mængde enzym til anvendelse i et rensemiddel indeholdende perforbindelse og aktivator vil naturligvis afhænge af det effektive enzymindhold i enzympræparatet. Som med indholdet af perforbindelse vil mængden af enzym, der skal anvendes til pletter, der er følsomme for enzymvirkning, afhænge af et antal faktorer, især tiden, temperaturen og mængderne af perforbindelse og aktivator. For et enzym med en aktivitet på ca. 1,5 Anson enheder pr. gram er et foretrukket mængdeinterval et, som giver 1 til 40 dele pr. million dele, fortrinsvis 2 til 3 dele pr. million dele af enzymet i vaskevandet. Denne koncentration på 2 til 8 dele pr. million dele svarer til 0,003 til 0,012 Anson enheder pr. liter vaskevand eller i et rensemiddel beregnet til brug i en koncentration på 1,5 g pr. liter vaskevand ca. 0,002 til 0,008 Anson enheder pr. g rensemiddel.

Enzymet, perboratet og aktivatoren kan anvendes sammen f.eks. i vandet, der anvendes til forud skylning af snavset tøj, uden at der er noget overfladeaktivt middel til stede, det er dog at foretrække, at blande disse bestanddele i et middel indeholdende overfladeaktivt rensemiddel, såsom et kraftigt virknede kornet rensemiddel indeholdende builder salte.

Det overfladeaktive middel, der kan anvendes, kan være enhver almindeligt anvendt forbindelse, som har overfladeaktive eller rensende egenskaber. Mest foretrukket er de vandopløselige overfladeaktive forbindelser, som har anioniske eller ikke ioniske egenskaber. Anioniske overfladeaktive midler indbefatter de overfladeaktive eller rensende

forbindelser, som indeholder en organisk hydrofob gruppe og en anionisk opløseliggørende gruppe. Typiske eksempler på anionisk opløseliggørende grupper er sulfonat, sulfat, karboksylat og fosfat. Eksempler på egnede anioniske rensemidler, der kan anvendes ifølge opfindelsen, er sæberne, såsom de vandopløselige salte af højere fedtsyrer eller kolofoniumsyrer, således som de kan fås af fedtstoffer, olier og voksarter af dyrisk, vegetabilsk eller marin oprindelse, f.eks. natriumsæberne af talg, fedt, kokosolie, tallolie og blandinger deraf, og de sulfaterede og sulfonerede syntetiske rensemidler, især de, der har 8 til 26 og fortrinsvis 12 til 22 kulstofatomer i molekylet.

Som eksempler på egnede syntetiske anioniske rensemidler kan nævnes de énkerne høje alkyarylsulfonater, såsom de høje alkylbenzolsulfonater indeholdende fra 10 til 16 kulstofatomer i alkylgruppen i en lige eller forgrenet kæde, f.eks. natriumsaltene af decyl-, undecyl-, dodecyl (lauryl)-, tridecyl-, tetradecyl-, pentadecyl- eller heksadecylbenzolsulfonat og de høje alkyltoluol-, xylol- og fenolsulfonater, alkylnaftalinsulfonater, ammoniumdiamylnaftalinsulfonat og natriumdionylnaftalinsulfonat, sulfaterede alifatiske alkoholer, såsom natriumlauryl- og heksadecylsulfater, trietanolaminlaurylsulfat og natriumoleylsulfat, sulfaterede alkoholætere, såsom lauryl-, tridecyl- eller tetradecylsulfater indeholdende 2 til 4 ætylenoksyddelen, sulfaterede og sulfonerede fede olier, syrer eller estere, såsom natriumsaltene af sulfoneret ricinusolie og sulfateret rød olie, sulfaterede hydroksyamider, såsom sulfateret hydroksyætyllauramid, natriumsalt af laurylsulfoacetat, natriumsalt af dioktylsulfosuccinat og natriumsaltet af oleylmetyltaurid.

Andre anioniske overfladeaktive midler, der kan anvendes ifølge opfindelsen, indbefatter olefinsulfonater, der typisk indeholder 8 til 25 kulstofatomer.

Det ligger også indenfor opfindelsens rammer at anvende svovlsyreestere af polyvalente alkoholer, der er ufuldstændigt forestret med høje fedtsyrer, f.eks. kokosolienoglyceridmonosulfat, talgdiglyceridmonosulfat og hydroksysulfonerede høje fedtsyreestere, såsom de høje fedtsyreestere af lavmolekulære alkylolsulfonsyrer, f.eks. olie-syreester af isætionsyre.

Ikke ioniske overfladeaktive midler er de overfladeaktive eller rensende forbindelser, som indeholder en organisk hydrofob gruppe og en hydrofil gruppe, som er et reaktionsprodukt af en opløseliggørende

gruppe, såsom karboksyl, hydroksyl, amido eller amino, med ætylenoksyd eller med polyhydratiseringsproduktet deraf, polyætylenglykol.

Som eksempler på ikke ioniske overfladeaktive midler kan nævnes kondensationsprodukterne af alkylfenoler med ætylenoksyd, f.eks. reaktionsproduktet af isooktylphenol med 6 til 30 ætylenoksydenheder, kondensationsprodukter af alkyltiofenoler med 10 til 15 ætylenoksydenheder, kondensationsprodukter af højere fedtalkoholer, såsom tridecylalkohol med ætylenoksyd, ætylenoksydadditionsprodukter af monoestere af heksavalente alkoholer og indre ætere deraf, såsom sorbitanmonolaurat, sorbitmonooleat og mannitanmonopalmitat, og kondensationsprodukterne af polypropylenglykol med ætylenoksyd.

Kationiske overfladeaktive midler kan også anvendes. Disse midler er de overfladeaktive rensende forbindelser, som indeholder en organisk hydrofob gruppe og en kationisk opløseliggørende gruppe. Typiske kationiske opløseliggørende grupper er amingrupper og kvaternære grupper.

Som eksempler på egnede syntetiske kationiske rensemidler kan nævnes diaminerne, såsom de af typen  $RNHC_2H_4NH_2$ , hvor R er en alkylgruppe med 12 til 22 kulstofatomer, såsom N-aminoætylstearylamin og N-aminoætylmyristylamin, amidbundne aminer, såsom de af typen  $R'CONHC_2H_4NH_2$ , hvor R' er en alkylgruppe med 12 til 18 kulstofatomer, såsom N-aminoætylstearylamid og N-aminoætylmyristylamid, kvaternære ammoniumforbindelser, hvori typisk en af grupperne bundet til kvælstofatomet er en alkylgruppe med 12 til 18 kulstofatomer, og tre af grupperne bundet til kvælstofatomet er alkylgrupper, som indeholder 1 til 3 kulstofatomer, deri indbefattet sådanne alkylgrupper med 1 til 3 kulstofatomer, som bærer indifferente substituentter såsom fenylgrupper, og hvor der findes en anion, såsom et halogen, acetat og metosulfat. Typiske kvaternære ammoniumrensemidler er ætyldimetylstearylammmoniumklorid, benzyldimetylstearylammmoniumklorid, trimetylstearylammmoniumklorid, trimetylcetylammmoniumbromid, metylætyldilaurylammmoniumklorid, dimetylpropylmyristylammmoniumklorid og de tilsvarende metosulfater og acetater.

De overfladeaktive forbindelser, som anvendes i de foretrukne udførelsesformer er de, der har anioniske eller ikke ioniske egenskaber. De mest foretrukne vandopløselige anioniske rensende forbindelser er ammoniumsaltene og de substituerede ammoniumsalte (såsom mono-, di- og triætanolamin), alkalimetalsaltene (såsom natrium og kalium) og

jordalkalimetalsaltene (såsom kalций og magnium) af de højere alkylbenzolsulfonater, de højere alkylsulfater og de højere fedtsyremono- glyceridsulfater. Det særlige salt vælges på passende måde afhængende af den særlige sammensætning og mængdeforholdene deri.

Det overfladeaktive middel findes typisk i en mængde på 5 til 95 vægt% af rensemidlet, fortrinsvis 10 til 25 vægt%.

Enzymet kan findes i pulveriseret form blandet i rensemidlet.

Foruden de ovenfor beskrevne materialer kan rensemidlet ifølge opfindelsen indeholde en builder for det syntetiske rensemiddel. Builderen kan være ethvert af de vandopløselige uorganiske buildersalte, der er almindeligt kendt, eller den kan være et vandopløseligt organisk kompleksdannende middel, såsom natriumnitrilotriacetat eller blanding deraf.

De vandopløselige uorganiske buildersalte kan hensigtsmæssigt være alkalimetalsalte, jordalkalimetalsalte eller tunge metalsalte eller kombinationer deraf. Ammoniumsalt eller et ætanolammoniumsalt i en passende mængde kan også tilsættes, men i almindelighed foretrækkes natrium- og kaliumsaltene. Eksempler er de vandopløselige natrium- og kaliumfosfater, silikater, karbonater, bikarbonater, borater, sulfater og klorider. Særligt foretrukne buildersalte er de alkaliske buildersalte, såsom polyfosfater, silikater og borater.

I de vandopløselige blandinger af uorganisk buildersalt, der anvendes i rensemidlerne, foretrækkes det ofte at have en blanding af natriumtripolyfosfat og natrium- eller kaliumbikarbonat, såsom en kombination eller blanding af salte, hvori forholdet mellem bikarbonat og tripolyfosfat ligger i intervallet 1:1 til 3:1.

Både natriumtripolyfosfat af fase I og af fase II og blandinger deraf kan med godt resultat anvendes i rensemidlerne. Det sædvanlige industrielle tripolyfosfat består hovedsagelig af fase II materiale. Det industrielle tripolyfosfat er i reglen i det væsentlige tripolyfosfat, f.eks. 87 til 95%, med en mindre mængde, f.eks. 4 til 13% andre fosfater, f.eks. pyrofosfat og ortofosfat. Natriumtripolyfosfat i sin hydratiserede form kan også anvendes. Trinatriumortofosfat kan anvendes i de viste mængder.

Natrium- eller kaliumbikarbonatet er en effektiv pH stødpude. Bikarbonatet kan inkorporeres direkte som vandfri bikarbonat eller i form af sesquikarbonat, et hydrat indeholdende både bikarbonat og karbonat.

Andre egnede buildersalte, der kan findes, indbefatter de vandopløselige natrium- og kaliumsilikater, karbonater, borater, klorider og sulfater.

Når der anvendes et buildersalt, findes det i almindelighed i en mængde i intervallet 20 til 90%, fortrinsvis mindst 25% (f.eks. 35 til 80%) af rensemidlet.

Midlet kan også indeholde polymere additiver, såsom natriumkarboksymetylcellulose eller polyvinylalkohol (f.eks. i en mængde på 0,1 til 5%) eller andre polymere additiver for at hindre genaflejring af snavs. Mindre mængder af optiske klaringsmidler kan findes f.eks. i mængder i intervallet 0,01 til 0,15%. Eksempler på sådanne klaringsmidler er stilbenforbindelserne, såsom natrium-2-sulfo-4-(2-nafto-1,2-triazol) stilben, dinatrium-4,4<sup>1</sup>-bis(4-anilino-6-morfolino-s-triazin-2-yl-amino) stilbendisulfonat eller dinatrium-4,4<sup>1</sup>-bis(4,6-dianilino-s-triazin-2-yl-amino) stilbendisulfonat og oksazolklaringsmidler, der f.eks. har en 1-fenyl-2-benzoksazolætylenstruktur. Parfumer, farvende stoffer og konserveringsmidler kan også tilsættes.

Aktivatoren, enzymet og perboratet kan tilsættes i pulverform til rensemidlet og blandes dermed f.eks. ved tør blanding. For at forbedre stabiliteten af præparaterne kan en eller flere af disse bestanddele beskyttes mod atmosfæren eller mod berøring med andre bestanddele.

Midlerne ifølge opfindelsen kan anvendes til vask i korte perioder, f.eks. 5 til 45 minutter, i lunkent vand, f.eks. ved 26,7 til 37,8°C, eller i varmt eller meget varmt vand, f.eks. 43, 49, 60 eller 71°C, eller endog i nærheden af kogepunktet. Hvis det ønskes, kan de også anvendes til længere tids blødgøring ved stuetemperatur eller i varmt vand, f.eks. til blødgøring flere timer eller natten over.

Det følgende eksempel illustrerer opfindelsen nærmere. I eksemplet som i resten af beskrivelsen er alle de anførte mængder vægtmængder, medmindre andet er anført.

Eksempel 1

(C) et rensemiddel indeholder følgende bestanddele: 10% ikke ionisk syntetisk rensemiddel bestående af en primær alkanol med gennemsnitlig 14 til 15 kulstofatomer ætoksileret med gennemsnitlig 11 mol ætylenoksyd pr. mol alkanol (Shell "Neodol 45-11"), 30% vandfri penta-natriumtripolyfosfat (nedenfor betegnet "TPP"), 5% trinatriumnitriloacetat monohydrat (nedenfor betegnet "NTA"), 0,5% natriumkarboksymethylcellulose (nedenfor betegnet "CMC"), 0,8% af det industrielle proteolytiske subtilisinenzympræparat, der betegnes "Alcalase"<sup>®</sup>, 13,3% triacetylcyanurat, idet resten er natriumsulfat.

Til sammenligning anvendes også midler (D), der ikke indeholder nogen aktivator, og (E), der ikke indeholder aktivator eller perborat.

Midlerne anvendes til iblødsætning af standardstoffer med kakaopletter og kaffe- og tepletter, idet der anvendes 1 g af midlet pr. liter vand. Vandet er fra begyndelsen ved 49°C og afkøles til stuetemperatur (ca. 24°C) under iblødsætningsperioden, som fortsætter i 18 timer. Forsøgsstofferne fjernes og tørres, og  $\Delta R_d$ -værdierne bestemmes.

Resultaterne er anført nedenfor:

| <u>Middel</u>                   | <u>C</u> | <u>D</u>        | <u>E</u> |
|---------------------------------|----------|-----------------|----------|
| Syntetisk rensemiddel           | 10%      | 10%             | 10%      |
| TPP                             | 30%      | 30%             | 30%      |
| NTA                             | 5%       | 5%              | 5%       |
| CMC                             | 0,5%     | 0,5%            | 0,5%     |
| Subtilisin enzym (Alcalase)     | 0,8%     | 0,8%            | 0,8%     |
| Perborat                        | 16%      | 16%             | -        |
| Perborat: Aktivator molforhold  | 2:1      | ingen aktivator |          |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | rest     | rest            | rest     |

 $\Delta R_d$ 

|                          |       |      |       |
|--------------------------|-------|------|-------|
| For kakaoplettet tøj     | +13,2 | +5,2 | +10,2 |
| For kaffe/te-plettet tøj | + 6,5 | +1,7 | + 2,7 |

Resultaterne viser, at tilsætning af perborat til et enzymholdigt middel ved iblødsætningsprøven giver dårligere resultater både for den proteinholdige plet og for kaffe+te-pletten, end når perborat ikke er

til stede. Tilsætning af aktivator forbedrer pletfjernelsen ikke blot for kaffe/te-pletten, men også for proteinpletten.

Opfindelsen er mest anvendelig, når der benyttes natriumperborat, men andre perborater (såsom  $\text{LiBO}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KBO}_3$ ,  $1/2\text{H}_2\text{O}$  eller barium- eller calciumperborater) kan anvendes i stedet for natriumperboratet helt eller delvis. Også andre midler, der omdanner den normalt stabile aktivator til en percarboxylsyre (eller et salt deraf) i vaskevandet, kan anvendes i stedet for perboratet, f. eks. percarbonater eller perfosfater.

Specielt til brug i områder, hvor vandet har et forholdsvis højt indhold af tungt metal, kan det ofte være ønskeligt, at der er en forbindelse til stede, der virker som stabiliseringsmiddel mod en uønsket type dekomponering af perboratet. Blandt disse forbindelser er natriumsaltene af diætylentriaminpentaeddikesyre, ætylendiamintetraeddikesyre, hydroksyætylendiamintetraeddikesyre eller nitrilotetraeddikesyre. Magnesiumsilikat kan også være til stede for at bidrage til den stabiliserende virkning. Mindre mængder af disse midler, f.eks. 5%, 1% eller mindre, er effektive.

#### P a t e n t k r a v.

-----

Vaskemiddel til fjernelse af pletter fra tekstilstoffer indeholdende en perforbindelse, en aktivator for perforbindelsen og et enzym, k e n d e t e g n e t ved, at enzymet er en protease, som er følsom for oxidation, og som findes i en mængde på 0,001-4 vægt%, perforbindelsen findes i en mængde, som giver ca. 1 til 40 p.p.m. tilgængelig oxygen i vaskevandet, hvorhos aktivatoren er triacetylcyanurat, der findes i en mængde, der er effektiv til at omdanne perforbindelsen til den tilsvarende percarboxylsyre.

#### Fremdragne publikationer:

Dansk patent nr. 92160

Danske ans.nr. 2191/67 (patent nr.128820), 6382/68 (patent nr.130474)

USA patent nr. 2287064

Stig Veibel: Organisk Kemi, København 1951, side 483.