(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 555 258 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.04.1996 Patentblatt 1996/17

(21) Anmeldenummer: **91918230.3**

(22) Anmeldetag: **25.10.1991**

(51) Int Cl.[6]: **C11D 3/386**, C11D 1/66, C11D 10/04

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP91/02022

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 92/07930 (14.05.1992 Gazette 1992/11)

(54) **ENZYMATISCHES FLÜSSIGWASCHMITTEL**

ENZYMATIC LIQUID DETERGENT

DETERGENT ENZYMATIQUE LIQUIDE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL

(30) Priorität: **02.11.1990 DE 4034840**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.1993 Patentblatt 1993/33

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
D-40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **SCHWADTKE, Karl**
  D-5090 Leverkusen (DE)
- **SUNG, Eric**
  D-4019 Monheim (DE)
- **SMULDERS, Eduard**
  D-4010 Hilden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 162 033
EP-A- 0 405 901
WO-A-86/05187
WO-A-90/15855
DE-A- 3 910 974
GB-A- 2 079 305

- **TENSIDE DETERGENTS Bd. 21, Nr. 1, 1984, MüNCHEN Seiten 36 - 37; F.W.J.L. MAASE: 'Enzymes for liquid detergents'**
- **WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89375637**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 555 258 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Flüssigwaschmittel, das Enzyme enthält und weitgehend aus Tensiden aufgebaut ist, die aus nativen Rohstoffen gewonnen werden.

Die Stabilisierung von Enzymen in Flüssigwaschmitteln stellt ein Problem dar, das bisher nicht generell gelöst werden konnte. Unbestritten ist jedoch, daß die Wahl des Lösungsmittels einen wesentlichen Faktor darstellt. So beschreibt die internationale Patentanmeldung WO-A-86/05187 Flüssigwaschmittel, die Alkylpolyglykoside als nichtionische Tenside, Enzyme sowie als Lösungsmittel Wasser und niedere monofunktionelle Alkohole mit 1 bis 3 C-Atomen oder Glykole wie 1,2-Propandiol enthalten. Dabei wirkt die alkoholische Lösungsmittelkomponente als Enzymstabilisator.

Aus der deutschen Patentanmeldung De-A-31 25 533 sind Flüssigwaschmittel mit Enzymen bekannt, wobei als Enzymstabilisatoren Polyole und Borsäure oder deren Boräquivalent eingesetzt werden. Geeignete Polyole sind Diole, wie 1,2-Propandiol oder Ethylenglykol, und Glycerin.

Die deutsche Patentanmeldung DE-A-39 10 947 beschreibt ein enzymatisches Flüssigwaschmittel, das anionische Tenside wie Fettalkylsulfat und Seife sowie als Lösungsmittel Wasser und eine Mischung aus mono- und polyfunktionellen Alkoholen enthält. Dabei besteht der monofunktionelle Alkohol aus Ethanol, während als polyfunktioneller Alkohol 1,2-Propandiol eingesetzt wird.

Die ältere, jedoch nicht vorveröffentlichte Patentanmeldung EP-A-0 405 901 A1 offenbart Flüssigwaschmittelrezepturen, die Glycerin, Ethanol, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Fettalkylsulfat und Enzym enthalten.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß Enzyme in einem Flüssigwaschmittel, das bestimmte Aniontenside und Alkylglykoside enthält, durch Glycerin in stärkerem Ausmaß stabilisiert werden als durch 1,2-Propandiol.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein enzymatisches Flüssigwaschmittel, das anionische Tenside sowie als Lösungsmittel Wasser und eine Mischung aus mono- und polyfunktionellen Alkoholen enthält und das dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Aniontenside Fettalkylsulfate in Form der Natriumsalze und Seifen, bestehend aus Salzen ethylenisch ungesättigter C_{12}- bis C_{18}-Fettsäuren und gesättigter C_{12}- bis C_{18}-Fettsäuren im Gewichtsverhältnis von 3 : 1 bis 1 : 3, als organisches Lösungsmittel eine Hischung aus Ethanol und Glycerin, 1 bis 10 Gew.-% Alkylglucoside der allgemeinen Formel $R0(G)_x$, wobei R einen Fettalkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glucoseeinheit und x eine Zahl zwischen 1 und 10 darstellt, und Enzyme aus der Gruppe der Proteasen, Amylasen, Lipasen und Gemische aus diesen enthält.

Als Fettalkylsulfate eignen sich die Schwefelsäuremonoester der C_{12}- bis C_{18}-Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristyl- oder Cetylalkohol, und der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl sowie Talg gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z. B. Oleylalkohol, enthalten können. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen die Anteile der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C12, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C_{14}, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C_{16}, unter 3 Gew.-% auf C_{10} und unter 10 Gew.-% auf C_{18} verteilt sind. Der Anteil an Fettalkylsulfaten in den Mitteln beträgt vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 16 Gew.-%.

Als Seifen sind die Salze von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit C_{12}- bis C_{18}-Kettenlängen in Form ihrer Gemische geeignet. Ein bevorzugt verwendetes Seifengemisch wird aus Natriumoleat und den Natriumsalzen der gesättigten C12-C16-Fettsäuregemische gebildet. Der Anteil an C_{12}-C_{14}-Fettsäuren in der gesättigten Seifenkomponente beträgt zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% (gerechnet als Fettsäure). Geeignet hierfür sind z. B. Kokosfettsäuren, von denen die Anteile mit 10 und weniger C-Atomen weitgehend abgetrennt sind. Wie bei technischen Fettsäureschnitten üblich, können die Ölsäure sowie die Kokosfettsäure noch gewisse Anteile an Stearinsäure enthalten, jedoch soll deren Anteil, bezogen auf seifenbildende Fettsäuren, höchstens 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% betragen. Ebenso bevorzugt ist ein Seifengemisch aus Natriumoleat und dem Natriumsalz der Laurinsäure. Das Gewichtsverhältnis von ungesättigten Seifen zu gesättigten Seifen beträgt vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere 1 : 1 bis 1 : 1,5. Der Anteil der Seifen in den Mitteln beträgt vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% und insbesondere 12 bis 20 Gew.-%.

Die vorzugsweise buildersubstanzfreien Mittel enthalten als Lösungsmittel Wasser und eine Mischung aus Ethanol und Glycerin. Der Anteil der organischen Lösungsmittel beträgt vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 7 bis 17 Gew.-%. Das Gewichtsverhältnis von Ethanol zu Glycerin beträgt vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 3 und insbesondere 2 : 1 bis 1 : 1,5. Überraschenderweise bewirkt eine Mischung aus Ethanol und Glycerin mit einem vorgegebenen Gewichtsverhältnis Ethanol : Glycerin eine höhere Enzymstabilität als gleiche Mengen einer Mischung aus Ethanol und 1,2-Propandiol mit demselben, vorgegebenem Gewichtsverhältnis Ethanol : 1,2-Propandiol. Zudem wird Glycerin aus nativen und nicht aus petrochemischen Rohstoffen gewonnen. Der Einsatz von Glycerin im erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel erscheint daher auch aus ökologischer Sicht besonders vorteilhaft. Der Anteil des Wassers wird so gewählt, daß nicht-gelierende Lösungen entstehen, die stabil gegen Entmischung sind, wozu im allgemeinen 45 - 55 Gew.-% Wasser ausreichen. Ein stärkeres Verdünnen der Mittel mit Wasser bringt wegen des größeren Verpackungsbedarfs keine Vorteile.

Bevorzugte Enzyme sind Proteasen, insbesondere Gemische aus Protease und Amylase, wobei das Gewichtsverhältnis Protease : Amylase vorteilhafterweise zwischen 15 : 1 und 5 : 1 liegt. Der Anteil der Enzyme insgesamt beträgt

vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 0,8 Gew.-%.

Desweiteren enthalten die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel 1 bis 10 Gew.-% Alkylglucoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, wobei R einen Fettalkylrest, G eine Glucoseeinheit und x eine Zahl zwischen 1 und 10 darstellt. Als Fettalkylglucoside eignen sich Glucoside mit einem C_8- bis C_{22}-Alkylrest. Die höheren Fettalkohole werden vorzugsweise durch Reduktion natürlicher Fette gewonnen, so daß im Rahmen dieser Offenbarung der Begriff Alkyl in Alkylglucosid gesättigte und ethylenisch ungesättigte Reste und deren Gemische einschließlich solcher mit verschiedenen Kettenlängen im Gemisch umfaßt. Ein bevorzugter Alkylrest ist ein im wesentlichen aus C_{12} bis C_{18} bestehender Alkylrest, der sich von Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- und Stearylalkohol sowie von technischen Fraktionen, die vorzugsweise gesättigte Alkohole enthalten, ableitet. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Alkylglucosiden, deren Alkylrest zu 50 - 70 Gew.-% C_{12} und 18 - 30 Gew.-% C_{14} enthält. Die Indexzahl x ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; sie gibt den Oligomerisierungsgrad, d. h. die Verteilung von Monoglucosiden und Oligoglucosiden an. Während x in einer gegebenen Verbindung immer eine ganze Zahl sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 - 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein spezielles Produkt eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise hat der mittlere 0ligomerisierungsgrad x einen Wert von 1,1 - 3,0 und insbesondere von deutlich kleiner als 1,5. Besonders bevorzugt ist ein Oligomerisierungsgrad zwischen 1,1 und 1,4.

Die klarflüssigen Mittel können in einer besonders bevorzugten Ausführungsform zusätzlich zu Alkylglucosid weitere nichtionische Tenside vom Typ der Anlagerungsprodukte von 1 - 10 Mol Ethylenoxid an primäre C_{12}- bis C_{18}-Fettalkohole und deren Gemische wie Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohole enthalten. Oxoalkohole (nach der Methode der Oxosynthese bzw. Hydroformylierung hergestellte Alkohole) sind gleichfalls geeignet, jedoch aufgrund ihrer Herkunft aus fossilen Rohstoffen weniger bevorzugt. Der Anteil der Fettalkoholethoxylate in den Mitteln kann 0 - 17 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 14 Gew.-%, betragen.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel beträgt im allgemeinen 7 bis 10,5, vorzugsweise 7 bis 9,5. Dabei können die Mittel geringe Mengen an freier Natronlauge enthalten, die zur Einstellung höherer pH-Werte zwischen 8,5 und 10,5 erforderlich sind.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze der Citronensäure in Mengen von 0,1 - 2, vorzugsweise 0,3 - 1 Gew.-% (berechnet als freie Säure), Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, weitere Enzymstabilisatoren, Füllsalze sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Salze von gegebenenfalls vorhandenen Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat in Mengen von 0,1 - 1,5 Gew.-% verwendet. Vorzugsweise beträgt der Phosphor-Gesamtanteil in den Mitteln weniger als 0,5 %.

Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z. B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel 5 bis 15 Gew.-% Fettalkylsulfat, 10 bis 20 Gew.-% Seifen, bestehend aus dem Salz der Ölsäure und dem Salz gesättigter C_{12}- bis C_{16}-Fettsäuren oder deren Gemischen im Gewichtsverhältnis 0leat zu gesättigter Seife wie 2 : 1 bis 1 :2, 1 bis 5 Gew.-% Fettalkylglucosid, 12 bis 17 Gew.-% Ethanol und Glycerin, 1 bis 10 Gew.-% Alkylglucoside, 0,5 bis 1 Gew.-% Protease sowie 0,2 bis 1 Gew.-% Salz der Citronensäure (bezogen auf freie Säure).

Besonders vorteilhaft sind Flüssigwaschmittel, die 3 bis 8 Gew.-% Fettalkylsulfat, 12 bis 20 Gew.-% Seifen, bestehend aus Natriumoleat und dem Natriumsalz von gesättigten C_{12}- bis C_{16}-Fettsäuren oder deren Gemischen im Gewichtsverhältnis Oleat zu gesättigter Seife wie 2 : 1 bis 1 : 2, 0 bis 3 Gew.-% Fettalkylglucosid, 8 bis 14 Gew.-% Fettalkohol mit 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, 8 bis 12 Gew.-% Ethanol und Glycerin im Gewichtsverhältnis 2 : 1 bis 1 : 1,5, 1 bis 10 Gew.-% Alkylglucoside, 0,5 bis 1 Gew.-% Protease oder einer Mischung aus Protease und Amylase sowie 0 bis 1 Gew.-% Salz der Citronensäure (bezogen auf freie Säure) enthalten.

Ebenso bevorzugt ist die Verwendung von Mitteln, enthaltend 5 bis 12 Gew.-% Fettalkylsulfat, 10 bis 18 Gew-% Seifen, bestehend aus Natriumoleat und dem Natriumsalz von gesättigten C_{12}- bis C_{16}-Fettsäuren oder deren Gemischen im Gewichtsverhältnis Oleat zu gesättigter Seife wie 2 : 1 bis 1 : 1, 1 bis 4 Gew.-% Fettalkylglucosid, 2 bis 5 Gew.-% Fettalkohole mit 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, 10 - 17 Gew.-% Ethanol und Glycerin, 1 bis 10

Gew.-% Alkylglucoside, 0,3 - 1 Gew.-% Salz der Citronensäure (berechnet als freie Säure), 0,3 bis 1 Gew.-% Enzym sowie 0,5 bis 1,5 Gew.-% Borsäure.

Die Mittel zeichnen sich durch eine gute Konfektionierbarkeit, Lagerstabilität insbesondere auch bei tiefen Temperaturen zwischen +5°C und -5°C und leichte Vermischbarkeit mit Wasser aus. Bei der Verwendung in maschinellen Waschverfahren zeigen sie zudem ein gutes Einspülverhalten.

Die Flüssigwaschmittel können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Vorzugsweise werden die Ölsäure und die C_{12}- bis C_{16}-Fettsäure bzw. das C_{12}-C_{16}-Fettsäuregemisch und ggf. Citronensäure zunächst in einer auf 50 - 80 °C vorgewärmten Mischung, die Wasser, Natriumhydroxid und Glycerin enthält, unter Rühren gelöst und in ihre Salze überführt. Die übrigen Bestandteile des Flüssigwaschmittels können in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Vorteilhafterweise erfolgt die Zugabe von Alkylsulfat vor der Zugabe von Alkylglucosid und Fettalkoholethoxylat. Das Enzym bzw. das Enzymgemisch wird als letzte Komponente, vorzugsweise bei Raumtemperatur in das Flüssigwaschmittel eingerührt.

Beispiele

Erfindungsgemäße Flüssigwaschmittel können aus den in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten zusammengesetzt sein, wobei im einzelnen bedeutet:

(A) Natriumfettalkylsulfat mit einer C-Kettenverteilung von 1 Gew.-% C_{10}, 62 Gew.-% C_{12}, 23 Gew.-% C_{14}, 11 Gew.-% C_{16}, 3 Gew.-% C_{18}; der Gehalt an freiem Fettalkohol im Fettalkoholsulfat betrug weniger als 1 Gew.-%.
(B1) Ölsäure, technisch
(B2) Kokosfettsäure (C_{12}-C_{18})

Das Fettsäuregemisch (B1 + B2) enthielt insgesamt 10 Gew.-% Stearinsäure, bezogen auf das Fettsäuregemisch; technische Ölsäure bestand zu 12 Gew.-% aus Palmitinsäure.

(C) C_{12}-C_{14}-Alkylglucosid (native Basis); Oligomerisierungsgrad x = 1,4
(D) Natriumhydroxid
(E) C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit 7 Ethylenoxidgruppen (E0)
(F1) Ethanol
(F2) Glycerin
(G) Citronensäure (berechnet als freie Säure)
(H) Protease

Die Mittel wurden in der Weise hergestellt, daß zunächst eine Mischung aus Wasser, Natriumhydroxid (D) und Glycerin (F2) auf 70 °C erwärmt wurde. In die warme Lösung wurden die Fettsäuren (B1) und (B2) und ggf. Citronensäure (G) eingerührt. Die Zugabe von Fettalkylsulfat (A), Alkylglucosid (C) und Fettalkoholethoxylat (E) erfolgte in der angegebenenen Reihenfolge unter ständigem Rühren. Nach Abkühlung auf 35 °C wurde der klaren Lösung Ethanol (F1) zugefügt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Zugabe von Enzym sowie von Farb- und Duftstoffen, die zu den restlichen Bestandteilen gehören.

Tabelle 1

Mittel 1 bis 3 in Gew.-%			
Bestandteile	1	2	3
(A)	12	8	5
(B1)	7	9	8
(B2)	9	9	6
(C)	3	1,5	2
(E)	-	-	10
(F1)	8	6	6
(F2)	5	8	6
(D)	3	4	2,5
(G)	0,5	-	0,5
(H)	0,5	0,5	0,5
Wasser und restliche Bestandteile	Bilanz zu 100		

Weitere erfindungsgemäße Mittel werden erhalten, wenn das Fettalkylsulfat in der obigen Zusammensetzung teilweise oder ganz durch Lauryl-, Myristyloder Cetylsulfat, durch das Sulfatierungsprodukt von Oleylalkohol oder durch die Sulfatierungsprodukte von aus Palm- und Palmkernöl und Talg gewonnenen Fettalkoholgemischen sowie durch Mischungen von diesen ersetzt wird.

Weitere erfindungsgemäße Mittel werden auch erhalten, wenn die in der obigen Zusammensetzung angegebenen seifenbildenden gesättigten Fettsäuren (B2) teilweise oder ganz durch Laurin-, Myristin- oder Palmitinsäure oder durch natürliche Fettsäuregemische wie hydriertem Talg sowie durch Mischungen von diesen ersetzt werden.

Ebenso werden weitere erfindungsgemäße Mittel dadurch erhalten, daß das in den obigen Mitteln eingesetzte Fettalkoholethoxylat ganz oder teilweise durch reinen C_{12}-, C_{14}-, C_{16}-, gesättigten und ungesättigten C_{18}-Fettalkohol mit 1 - 10 Ethylenoxidgruppen (E0) oder anderen nativen Fettalkoholmischungen, die beispielsweise aus Palm-, Palmkernöl oder Talgfett gewonnen werden, durch C_{12}-C_{14}-Fettalkohol mit 3 E0, C_{12}-C_{14}-Fettalkohol mit 4 E0, C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit 3 E0, C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit 5 E0, durch ein Gemisch von C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit 5 E0 und C_{12}-C_{14}-Fettalkohol mit 3 E0, durch Cetyloleylalkohol (Jodzahl 50 - 55) mit 2 EO, Cetyloleylalkohol (Jodzahl 50 - 55) mit 7 E0, Cetyloleylalkohol (Jodzahl 50 - 55) mit 50 % E0, durch ein Gemisch von Cetyloleylalkohol mit 5 E0 und Cetyloleylalkohol mit 10 E0 oder durch Mischungen von diesen ersetzt wird.

Ebenfalls erfindungsgemäße Produkte werden erhalten, wenn das in der obigen Zusammensetzung angegebene Alkylglucosid ganz oder teilweise durch C_{12}-Alkylglucosid mit x = 1,1 - 3, C_{14}-Alkylglucosid mit x = 1,1 - 3, C_{16}-Alkylglucosid mit x = 1,1 - 3, C_{18}-Alkylglucosid mit x = 1,1 - 3 sowie Alkylglucosiden mit x = 1,1 - 3, deren Fettalkylrest sich von anderen technischen Fraktionen ableitet, die im wesentlichen gesättigte Fettalkohole enthalten, ableitet, ersetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hautfreundliche Tensidkombination aus, die sehr gut biologisch abbaubar ist.

Zur Ermittlung der enzymatischen Stabilität wurde die Proteaseaktivität der Mittel 1 bis 3 nach 1 Stunde bei 50 °C durch Extinktionsmessung (Cenco-Autoanalyzer) bei 420 nm relativ zu einem bekannten Standard bestimmt. Die absolute Aktivität des Standards wurde nach einer zweiten Methode bestimmt ("Zur Bestimmung der proteolytischen Aktivität in Enzymkonzentraten und enzymhaltigen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel", H. G. van Raay, H. Saran, H. Verbeek, Tenside Detergents, 7. Jahrgang, Seiten 125 bis 132, 1970). Die Proteaseaktivität der Mittel 1 bis 3 lag nach 1 Stunde zwischen 79 und 83 %, jeweils bezogen auf den Anfangswert. Zum Vergleich wurde die Proteaseaktivität der Mittel V1 bis V3 gemessen, die sich von 1 bis 3 nur darin unterschieden, daß sie (F2) 1,2-Propandiol statt Glycerin enthielten. Die Proteaseaktivität lag in den Mitteln V1 bis V3 nach 1 Stunde zwischen 68 und 73 %, jeweils bezogen auf den Anfangswert. Die Enzymstabilität ist in den erfindungsgemäßen Mitteln 1 bis 3 somit signifikant höher als in den Vergleichsmitteln V1 bis V3.

Patentansprüche

1. Enzymatisches Flüssigwaschmittel, enthaltend anionische Tenside sowie als Lösungsmittel Wasser und eine Mischung aus mono- und polyfunktionellen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aniontenside Fettalkylsulfate in Form der Natriumsalze und Seifen, bestehend aus Salzen ethylenisch ungesättigter C_{12}- bis C_{18}-Fettsäuren und gesättigter C_{12}- bis C_{18}-Fettsäuren im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3, als organisches Lösungsmittel eine Mischung aus Ethanol und Glycerin, 1 bis 10 Gew.-% Alkylglucoside der allgemeinen Formel $R0(G)_x$, wobei R einen Fettalkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glucoseeinheit und x eine Zahl zwischen 1 und und 10 darstellt, und Enzyme aus der Gruppe der Proteasen, Amylasen, Lipasen oder Gemische aus diesen enthält.

2. Mittel nach Anpruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 3 - 20 Gew.-% Fettalkylsulfate in Form der Natriumsalze, 10 bis 25 Gew.-% Seifen, bestehend aus Salzen ethylenisch ungesättigter C_{12}- bis C_{18}-Fettsäuren und gesättigter C_{12}- bis C_{18}-Fettsäuren im Gewichtsverhältnis von 3 : 1 bis 1 : 3, 5 bis 20 Gew.-% einer Mischung aus Ethanol und Glycerin im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3 und 0,2 bis 1 Gew.-% Enzyme aus der Gruppe der Proteasen, Amylasen, Lipasen und Gemische aus diesen enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Fettalkylsulfat enthält, in dem die Anteile der Alkylreste wie folgt verteilt sind: 50 - 70 Gew.-% C_{12}, 18 - 30 Gew.-% C_{14}, 5 - 15 Gew.-% C_{16}, unter 3 Gew.-% C_{10} und unter 10 Gew.-% C_{18}.

4. Mittel nach einem der Ansrpüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Seifengemisch aus Natriumoleat und dem Natriumsalz der Laurinsäure oder einen gesättigten C_{12}-C_{16}-Fettsäuregemisches besteht, wobei das Gewichtsverhältnis Oleat zu gesättigter Seife 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol

Ethylenoxid an primäre C_{12}- bis C_{18}-Fettalkohole und deren Gemische enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Fettalkoholethoxylate bis zu 17 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 14 Gew.-% beträgt.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 7 bis 17 Gew.-% organische Lösungsmittel, bestehend aus Ethanol und Glycerin in einem Gewichtsverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 1,5, und als Enzym Protease oder ein Gemisch aus Protease und Amylase enthält.

Claims

1. An enzymatic liquid detergent containing anionic surfactants and, as solvent, water and a mixture of monohydric and polyhydric alcohols, characterized in that it contains fatty alkyl sulfates in the form of the sodium salts and soaps consisting of salts of ethylenically unsaturated C_{12-18} fatty acids and saturated C_{12-18} fatty acids in a ratio by weight of 3:1 to 1:3 as anionic surfactants, a mixture of ethanol and glycerol as organic solvent, 1 to 10% by weight of alkyl glucosides corresponding to the general formula $RO(G)_X$, where R is a C_{8-22} fatty alkyl radical, G is a glucose unit and x is a number of 1 to 10, and enzymes from the group of proteases, amylases, lipases or mixtures thereof.

2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it contains 3 to 20% by weight of fatty alkyl sulfates in the form of the sodium salts, 10 to 25% by of weight soaps consisting of salts of ethylenically unsaturated C_{12-18} fatty acids and saturated C_{12-18} fatty acids in a ratio by weight of 3:1 to 1:3, 5 to 20% by weight of a mixture of ethanol and glycerol in a ratio by weight of 3:1 to 1:3 and 0.2 to 1% by weight of enzymes from the group of proteases, amylases, lipases and mixtures thereof.

3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains a fatty alkyl sulfate in which the alkyl radicals have the following distribution: C_{12} 50 to 70% by weight, C_{14} 18 to 30% by weight, C_{16} 5 to 15% by weight, C_{10} below 3% by weight and C_{18} below 10% by weight.

4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the soap mixture consists of sodium oleate and the sodium salt of lauric acid or a saturated C_{12-16} fatty acid mixture, the ratio by weight of oleate to saturated soap being 2:1 to 1:2.

5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains adducts of 1 to 10 moles of ethylene oxide with primary C_{12-18} fatty alcohols and mixtures thereof.

6. A detergent as claimed in claim 5, characterized in that the percentage content of the fatty alcohol ethoxylates is up to 17% by weight and preferably up to 14% by weight.

7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that it contains 7 to 17% by weight of organic solvents consisting of ethanol and glycerol in a ratio by weight of 2:1 to 1:1.5 and, as enzyme, protease or a mixture of protease and amylase.

Revendications

1. Produit de lavage enzymatique, contenant des tensioactifs anioniques ainsi que de l'eau comme solvant et un mélange de mono- et polyalcools, caractérisé en ce qu'il contient comme tensioactifs anioniques des alkylsulfates gras sous forme de sels de sodium et de savons, constitués de sels d'acides gras éthyléniquement insaturés en C_{12} à C_{18} et d'acides gras saturés en C_{12} à C_{18} en rapport pondéral 3:1 à 1:3, comme solvant organique un mélange d'éthanol et de glycérol, 1 à 10 % en poids d'alkyl-glucosides de formule générale $RO(G)_x$, où R est un radical alkyle gras de 8 à 22 atomes de C, G une unité glucose et x un nombre compris entre 1 et 10, et des enzymes du groupe des protéases, amylases, lipases ou leurs mélanges.

2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient 3-20 % en poids d'alkylsulfates gras sous forme de sels de sodium, 10 à 25 % en poids de savons constitués de sels d'acides gras éthyléniquement insaturés en C_{12} à C_{18} et d'acides gras saturés en C_{12} à C_{18} en rapport pondéral de 3:1 à 1:3, 5 à 20 % en poids d'un mélange d'éthanol et de glycérol en rapport pondéral 3:1 à 1:3 et 0,2 à 1 % en poids d'enzyme du groupe des protéases,

amylases, lipases et leurs mélanges.

3. Agent selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient un alkylsulfate gras, où les concentrations des radicaux alkyle sont réparties de la manière suivante : 50-70 % en poids de C_{12}, 18-30 % en poids de C_{14}, 5-15 % en poids de C_{16}, moins de 3 % en poids de C_{10} et moins de 10 % en poids de C_{18}.

4. Agent selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange de savons est constitué d'oléate de sodium et du sel sodique d'acide laurique ou d'un mélange d'acide gras saturés en C_{12}-C_{16}, le rapport pondéral d'oléate aux savons saturés étant de 2:1 à 1:2.

5. Agent selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient des produits d'addition de 1 à 10 moles d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras primaires en C_{12} à C_{18} et leurs mélanges.

6. Agent selon la revendication 5, caractérisé en ce que la teneur en éthoxylates d'alcool gras représente jusqu'à 17 % en poids, de préférence jusqu'à 14 % en poids.

7. Agent selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient 7 à 17 % en poids de solvants organiques, constitués d'éthanol et de glycérol en un rapport pondéral de 2:1 à 1:1,5 et comme enzyme une protéase ou un mélange de protéase et d'amylase.