

Dette er første artikel i en serie om vaskemidler anno 2005. Serien bringes i dette og de følgende numre af Dansk Kemi på midteropslaget. Det overordnede formål er at gøre unge kolleger, elever og lærere opmærksomme på, at det er et interessant og udfordrende fagområde. Serien vil bl.a. beskrive følgende emner: Vaskemiddelmarkedet, vaskemidler i dag, kemien i blegesystemer, de overfladeaktive stoffer, øvrige ikke-enzymatiske ingredienser og udviklingen af enzymer til vaskemidler. De første to artikler omhandler vaskemidler generelt.

Vaskemidler anno 2005

– dagligprodukter, hvor stofkemi mødes med overfladevidenskab og bioteknologi I. Hvordan ser vaskemidler ud rundt om i verden, og hvordan bruges de?

Af Ture Damhus, *Detergent Applications II*, Novozymes A/S

Formentlig er det få forbrugere, der gør sig klart, hvor forskningstungt et produkt de står med i hånden, når de hælder flydende vaskemiddel op i vaskebølden, inden det kulørte skal have en tur i maskinen, eller smider en tablet med flere farvestrålende lag i opvasken og lukker lågen for at lade kemien tage sig af fedt, stivelse og protein.

Siden *Persil* (der ud over sæbe og soda bestod af *perborat* og *silicat*) blev lanceret af den tyske producent Henkel i 1907, er der sket en række mindre revolutioner i sammensætning og produktformer af tøjvaskemidler, og maskinopvaskemidler er kommet til som en ny og vigtig produktkategori blandt *detergenterne* (jf. boks 1, terminologi). Listen over ingredienser anvendt i moderne vaskemidler er lang (boks 2), og der står både organiske og uorganiske kemikere og polymerkemikere bag. Der er tænkt fysisk kemi og overflader; der er tænkt på tværs, så ingredienserne gennemgående er indbyrdes kompatible; og så har der de sidste ca. 40 år typisk også været enzymer i. Novozymes har således – sammen med en lang række andre virksomheder af mere traditionelt kemisk tilsnit – fornøjelsen af at være leverandør til vaskemiddelindustrien, og vi er nødt til at have en god forståelse for alle de øvrige ingredienser og samspillet mellem dem og enzymerne.

På denne baggrund har vi fået spaltepads til fortælle om dette spændende forskningsområde inden for teknisk kemi og bioteknologi.

I artikel 1 og 2 beskrives vaskemiddelmarkedet og vaskemidlerne, som de er i dag, og hovedlinjerne i den historiske udvikling, set fra et teknisk-kemisk synspunkt (der er en årstalsoversigt i boks 4 i artikel 2).

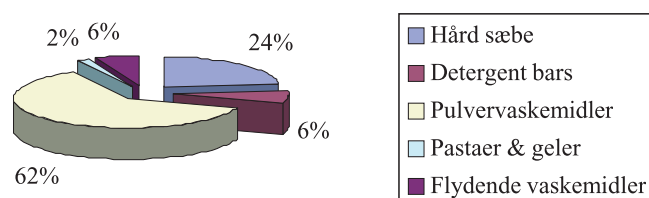
Litteratur

De fleste af de emner, der berøres i artikel 1 og 2, er behandlet i monografierne nævnt i litteraturlisten sidst i artikel 2, hvor de nummererede referencer også findes. Artikel 2 bringes i Dansk Kemi nr. 9.

Det globale marked

Det globale marked for vaskemidler kan mønstre nogle svimlende tonnager. Forbruget svarer til, at hvert eneste menneske på jorden årligt bruger omkring 4,5 kg vaskemidler (figur 1). Der er naturligvis en stærk geografisk og demografisk spredning fra Kinas og Brasiliens 2,3 kg til Italien-Frankrig-Spaniens 12-13 kg. Men mængderne alene, kombineret med de medfølgende mængder emballage, gør det indlysende, at der er vigtige miljø- og ressourceaspekter forbundet med producenternes formulering af og forbrugernes valg af vaskemidler.

Den globale produktion af vaskemidler
(årstotal: ca. 2.1×10^7 t)



Figur 1. Den globale produktion af vaskemidler i 1996 efter Tai (2000). Opgørelser i forskellige kilder er lidt forskellige, men ret overensstemmende mht. totalmængden.

Et andet aspekt er *værdien* af markedet, der på verdensbasis er omkring 200 mia. kr. for tøj- + maskinopvask [1]. Halvdelen af dette salg står de to gigantiske koncerner P&G (Procter & Gamble) og Unilever for. Resten fordeler sig på et par håndfulde mellemstore producenter og et meget stort antal små producenter [1]. Konkurrencen er hård og styres af mange faktorer, der kan være ret frustrerende for os, der lægger en forskningsindsats i produkter til dette marked. Mange forbrugere går efter pris og efter den rigtige parfume, uafhængigt af produktens tekniske kvaliteter. Familiernes loyalitet over for bestemte mærker er også vigtig i mange lande.

Supermarkedernes beslutning om produktsortiment og fordeling af produkter på hylderne er en meget vigtig faktor, og producenterne må på det nærmeste stå skoleret over for f.eks. Wal-Mart i USA.

Boks 1

Terminologi

Ordet *detergent* kommer af latin *detergere*, at rense, vaske, og har en generel betydning som rengøringsmiddel, vaskemiddel. Denne betydning er den alment accepterede i vaskemiddelindustrien. De vaskemidler til tøj og maskinopvask, vi koncentrerer os om her, falder specielt i denne kategori. Desværre (thi det er en kilde til forvirring) har detergent også en snævrere betydning (stadfæstet af IUPAC [8]), som synonym for *overfladeaktivt stof*. Sidstnævnte kategori har mange navne: *overfladeaktive stoffer*, *vaskeaktive stoffer*, *tensider* og *amfifiler*, som etymologisk ikke alle betyder det samme, men som i praksis i øjeblikket dækker de samme forbindelser. Det er derfor ikke nødvendigt også at blande ordet detergent ind. (Vi har her valgt helt at ignorere de uskønne og overflødige forsøg på at overføre det engelske ord 'surfactant' uændret til dansk.)

Vaskebetingelser, vaskemidler og forbrugeradfærd verden rundt

Af kemisk interesse er de meget forskellige betingelser, som vask foregår under verden over.

Uanset om man bruger vand i floder og søer eller ledningsvand til tøjvask, er *vandhårdheden* (boks 3) og indholdet af overgangsmetalioner af betydning for vaskeprocesserne. Det har decideret snarere og mikrobiologisk forurening i vandet naturligtvis også. En overordentlig vigtig parameter fra et enzym-synspunkt er indholdet af oxiderende chlorforbindelser, hvis ledningsvandet chloreres.

Det er vigtigt at gøre sig klart, at vandhårdheden i grundvand varierer utroligt fra stort set ingen hårdhed (dvs. helt blødt vand) til omkring 6 mm calcium(2+)-ækvivalenter i kalkrige regioner i f.eks. Tyskland. Også forholdet mellem calcium og magnesium viser store udsving.

Proceduren ved tøjvask varierer også kolossalt. I Asien og Stillehavsregionen er grundig indgnidning med en håndsæbelignende vaskemiddelblok (en *detergent bar*, jf. figur 1) og efterfølgende skylning i floden eller en balje vand udbredt. I det omfang, tøjvask og opvask andre steder foregår i dertil indrettede maskiner, varierer betingelserne fra stort set koldt vand til vasketemperaturer mellem 10 og 25 °C i Kina og Japan, over vand fra den varme hane i en »hot wash« i USA til den europæiske vaskemaskines gradvise opvarmning af koldt ledningsvand til 40 eller 60 °C (og i gamle dage til 95 °C, men det er sjældent nu). Forudgående iblødsætning i indledningsvis varmt (bade)vand er en traditionel fremgangsmåde i Japan. Amerikanske forbrugere ynder til gengæld at forbehandle pletter på ▶

fortsættes side 4



Figur 2. Laborant Marianne Valente, Novozymes, ved en nordamerikansk vaskemaskine af top loader- (eller vertikal-akse-)typen. En maskine af denne type tager omkring 60 L vand ind i programmet til »medium load« (op til 5 kg tøj). Der er ikke noget varmelegeme i maskinen, så den kan køre med husets kolde vand, husets varme vand eller en blanding. Bemærk det lille trekantede rum forrest til højre. Det er til »chlorine bleach«, dvs. hypochlorit (se senere artikel om blegemidler).

Et fuldskala-vaskeforsøg er her under forberedelse med en hvid T-shirt påsat en række standardiserede fødevarebesmudsninger karakteristiske for det nordamerikanske marked (salatdressinger, barbecuesaucer, chokoladebudding osv., alle indeholdende stivelse eller kemiske derivater af stivelse og dermed følsomme over for amylaser, jf. enzymartiklen sidst i serien).

Foto: Leigh Murphy.

Boks 2

Almindelige ingredienser i vaskemidler ved indgangen til det 21. århundrede

med de mest anvendte betegnelser og akronymer, normalt baseret på mere eller mindre korrekte engelske navne, i parentes

Mange af disse ingredienser er som tekniske produkter blandinger, f.eks. af isomerer eller homologer, og det er derfor ikke muligt at navngive dem ved brug af systematisk nomenklatur.

Der er ret vide grænser for indholdet af de enkelte komponenter i formuleringer fra forskellige producenter og på forskellige markeder. Hovedkomponenterne er tensider og buildere, i traditionelle pulvere desuden natriumsulfat og i flydende vaskemidler vand (!).

Anioniske tensider¹⁾

lineære alkylbenzensulfonater (LAS, LABS)

sekundære alkansulfonater (SAS)

α-olefinsulfonater²⁾ (AOS)

alkylsulfater (AS, FAS)

methylestersulfonater³⁾ (MES, α-FAMES)

alkoholethersulfater^{4,5)} (AES, AEOS, FES)

sæber (alkalimetalsalte af FA, fedtsyrer)

Nonioniske tensider¹⁾

alkoholethoxylater^{5,6)} (AE, AEO)

alkylphenoethoxylater⁷⁾ (APE)

alkylpolyglucosider⁸⁾ (APG)

N-alkylerede fedtsyreamider og ethoxylerede derivater heraf

(bl.a. FADA⁹⁾, FAMA¹⁰⁾)

trialkylaminoxider¹¹⁾

Kationiske tensider¹⁾

kvaternære alkylarylammoniumsalte

»ester quats« (EQ), f.eks. bis(acyloxyalkyl)(2-hydroxyethyl)-methylammoniumsalte

Zwitterioniske tensider^{1,12)}

alkylbetainer, f.eks. N-alkyl-N-dimethylammonioacetat

»Buildere«/komplexbindere/puffersubstanser¹³⁾

di- og triphosphater, især pentanatriumtriphosphat (STP, »STPP«)

natriumcarbonat

natriumhydrogencarbonat

opløselige silicater

uopløselige silicatpartikler (zeolitter)

citronsyre/citrater

2-aminoethan-1-ol, »monoethanolamin« (MEA)

2,2',2''-nitritotris(ethan-1-ol), »triethanolamin« (TEA)

salte af aminopolycarboxylsyrer af EDTA-type¹⁴⁾

»phosphonater«, f.eks. 1-hydroxyethan-1,1-diylbis(phosphonsyre) (HEDP) og salte af phosphonsyreanaloger til EDTA

Fyldstoffer, proces- og formuleringshjælpemidler

natriumsulfat, natriumchlorid

Blegesystemer¹⁵⁾

peroxidkilder (natriumperborater, natriumpercarbonat)

blegeaktivatorer

(tetraacetylenhydramin, TAED, eller

natriumnonanoyloxybenzensulfonat, (S)NOBS)

fotoblegemidler

Polymere af forskellige slags¹³⁾, herunder

carboxymethylcellulose (CMC) – forhindrer genafsætning af smuds

polyacrylater, copolymerer af acrylsyre og f.eks. maleinsyre

poly(vinylpyrrolidon) (PVP) – forhindrer genafsætning af udblødte tekstilfarver

Figur 3. Forskellige typer af vaskemiddelprodukter.

1 = Japansk unit dose-produkt bestående af pastaformigt vaskemiddel indpakket i »kuverter« af et vandopløseligt materiale (2 ark à 2 sådanne kuverter ses oven på pakningen).

2 = Dansk pulvervaskemiddel som enkeltindpakkede tabletter (et par ses foran pakningen).

3 = Iblødsætningsmiddel fra England i form af trelags-tabletter (der ses én foran pakningen).

4 = Dansk maskinopvaskemiddel i form af tolags-tabletter. Der ses en lige til højre for trelags-tabletten (det øverste lag er skåret fra, hvilket er nødvendigt ved særskilt af analyse af de to lag).

5 = Dansk tøjvaskemiddel i form af homogene tabletter. Der ligger én på den netpose, der medfulgte til indføring af tabletten direkte i vaskemaskinen.

6 = Tide with bleach, det første amerikanske pulvervaskemiddel med blegemiddel inkorporeret. Foran ses noget af vaskemidlet i det medfølgende målebæger og en del mindre portioner af forskellig størrelse i tilsvejsede plastposer. For at kunne udføre pålidelige forsøg med pulvervaskemidler neddelers man oftest hele en pakkes (efter transporten uvægerligt stærkt inhomogene) indhold i små repræsentative prøver, så snart den er åbnet.

7, 8 og 9 = Flydende vaskemidler. Bemærk, at der på flasken til højre står Tide with bleach alternative. Betegnelsen dækker blot over en effektiv udgave af et flydende vaskemiddel med protease og optisk hvidt. Det er hidtil ikke lykkedes at kommercialisere flydende tøjvaskemidler med egentlige blegemidler (pga. vanskeligheder med at lave et stabilt produkt). Der er til gengæld gået inflation i betegnelsen »with bleach alternative«, som i dag bruges af snart sagt enhver producent af flydende vaskemidler i USA.

10 = Ekstruderet vaskepulver fra Tyskland. Pulveret består af meget ensartede og ret store partikler.

11 = Amerikansk unit dose-maskinopvaskemiddel: såvel et pulvervaskemiddel som et flydende vaskemiddel er lukket inde i en vandopløselig hinde. Hele konstruktionen lægges ind i maskinen.

Foto: Leigh Murphy.



soil-release-polymerer (SRP)

ethylenoxid-propylenoxid-blokkopolymerer (EO/PO)

Alkoholer (opløsningsmidler for de faste ingredienser i flydende vaskemidler), især

glycerol

ethanol

propan-2-ol

propan-1,2-diol (MPG)

Hydrotrøper¹⁶⁾, f.eks. STS, SXS og SCS (natriumsalte af hhv. methylbenzen-, dimethylbenzen- og propan-2-ylbenzensulfonsyrer)

Skumreguleringsmidler¹⁷⁾

sæbe

siliconeolier

paraffiner

Enzymer m.v.¹⁸⁾

proteaser, amylaser, lipaser, cellulaser

enzymstabilisatorer

Vand¹⁹⁾

Diverse²⁰⁾

optisk hvidt (OB eller FWA)

desintegrationsmidler (herunder gasudviklere og sprængmidler)

²¹⁾

parfumer

farvestoffer

matteringsmidler

korrosionsinhibitorer

konserveringsmidler

sofiltere (!?)

Noter

¹⁾ Omtales i en senere artikel.

²⁾ Denne lidt misvisende betegnelse dækker over sulfoneringsprodukter af alk-1-ener (»α-olefiner«). Produkterne omfatter alken-2-sulfonater og hydroxyalkan-1-sulfonater.

³⁾ Betegnelsen dækker over 1-(methoxycarbonyl)alkan-1-sulfonsyrer.

⁴⁾ Også »alkylethersulfater«. Den generelle formel (for et natriumsalt) er $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_n[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_m\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$.

⁵⁾ Det gennemsnitlige antal oxyethylengrupper $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ angives ofte ved brug af forkortelsen EO, altså f.eks. '7 EO'.

⁶⁾ Den generelle formel er $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_n[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_m\text{OH}$.

⁷⁾ Den generelle formel er $\text{RC}_6\text{H}_4[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_m\text{OH}$, hvor R typisk er en forgrenet alkylgruppe, f.eks. C_6H_5 .

⁸⁾ Skal forstås som O-alkylderivater af glucoseoligomere.

⁹⁾ »Fatty amide diethanolamides«, dvs. N,N'-bis(2-hydroxyethyl)fedtsyreamider.

¹⁰⁾ »Fatty amide monoethanolamides«, dvs. N-(2-hydroxyethyl)fedtsyreamider.

¹¹⁾ Formlen kan skrives $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+\text{O}^-$ eller $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$. Kunne derfor også klassificeres som zwitterioniske.

¹²⁾ Ofte misvisende kaldet »amfotere tensider«.

¹³⁾ Nærmere om denne gruppe ingredienser i en senere artikel i serien.

¹⁴⁾ F.eks. EDTA, ethylendiamintetraeddikesyre eller N,N'-ethan-1,2-diylbis-[N-(carboxymethyl)glycin]; eller NTA = 2,2',2''-nitrilotrieddikesyre.

¹⁵⁾ Mere om disse i en senere artikel i serien.

¹⁶⁾ Dvs. hjælpestoffer, som øger opløseligheden af andre komponenter.

Anvendes ved formulering af flydende vaskemidler.

¹⁷⁾ Disse kan enten fremme skumdannelse eller virke skumdæmpende. I maskinopvask og europæisk tøjvask i maskine er det skumdæmpere, der er bud efter, og de tre eksempler her virker alle som sådanne.

¹⁸⁾ Mere herom i den sidste artikel i serien.

¹⁹⁾ Der er altid en vis mængde vand i detergenter, selv i pulverdetergenter. De tyndeste flydende vaskemidler indeholder over 90 % vand!

²⁰⁾ Nærmere om nogle af disse ingredienser i senere artikler.

²¹⁾ I tabletter. Gasudviklere kan f.eks. være carbonater + en syre som kendt fra brusetabletter. Sprængmidler er forbindelser, der kvælder op eller bare går meget hurtigt i opløsning og derved hjælper med at sprænge tabletten, når den kommer i vand. Men den japanske producent Kao har også lanceret et finkornet pulver angiveligt med en luftboble i hver eneste partikel. Man kan så kalde den ekspanderende luft for et sprængmiddel.

Boks 3

Vandhårdhed

Herved forstås vandets indhold af metalioner, især calcium(2+) og magnesium(2+), og modsvarende anioner, navnlig hydrogencarbonat og sulfat, som giver anledning til udfældninger af carbonater i rør og kedler og kalksæber (calciumsalte af fede syrer) og andre tungtopløselige calcium- og magnesiumforbindelser under vaskeprocesser. Ledningsvand indeholder også ofte, afhængigt af den naturlige kilde, behandling på vandværket og opholdstid i diverse rørsystemer, forskellige overgangsmetalioner, især jern(2+)/jern(3+) og kobber(2+), dog normalt i langt lavere koncentrationer end calcium og magnesium.

Den forbigående hårdhed eller carbonathårdheden kan fjernes ved kogning af vandet, hvorved reaktionen



drives mod højre. Den resterende del, bestående af især sulfat og dertil svarende koncentrationer af Ca^{2+} + Mg^{2+} , kaldes så den *blivende hårdhed*.

Vandhårdhed er udmærket stof ved undervisning i uorganisk kemi og inviterer til simple forsøg med f.eks. syretitrering af (hydrogen)carbonatindholdet og bestemmelse af

indholdet af calcium(2+) og magnesium(2+) ved EDTA-titreringer med enten farveindikator eller registrering med »calciumselektiv« elektrode. Simple kits kan også anskaffes til kvalitativ eller semikvantitativ bestemmelse. Indholdet af jern- og kobberioner i ledningsvand bestemmes typisk ved atomabsorptionsspektrometri, men man kunne godt tage det som en udfordring at finde egnede fotometriske metoder.

Diskussionen af vandhårdhed er plaget af mangel på standardisering, når det gælder valg af enheder. Det giver til gengæld mulighed for utallige »sunde« regneopgaver, når der skal omsættes fra det ene hårdhedsmål til det andet. Eksempelvis er en *tyisk hårdhedsgrad* (deutscher Härtegrad, °dH eller blot °d) – den enhed, der typisk anvendes på vaskemiddelpakninger herhjemme – defineret som den vandhårdhed, der støkiometrisk modsvarer en tænkt udfældning af 10 mg calciumoxid (CaO) pr. liter vand. Deraf følger, at 1 °dH svarer til ca. 0.17 mM M^{2+} (enheden implikerer ikke noget om forholdet mellem Ca^{2+} og Mg^{2+}). Der er andre enheder (engelske, amerikanske og franske hårdhedsgrader samt diverse angivelser af typen »ppm $CaCO_3$ «), jf. standardværkerne [f.eks. Falbe (1987), Smulders *et al.* (2002)].

tøjet med flydende vaskemiddel. Vandmængden pr. kg tøj er 5-8 gange højere i en typisk USA-vaskemaskine end i en moderne europæisk maskine, mens vaskemiddeldoseringen pr. kg tøj er nogenlunde den samme. Dvs. at vaskemiddelkomponenterne optræder i meget lavere koncentrationer i vaskevæskens under USA-vasken. I den klassiske amerikanske vertikal-akse-vaskemaskine (en *top loader*, figur 2) hælder forbrugeren selv vaskemidlet direkte ned på tøjet, og man er derfor meget fokuseret på hurtig og fuldstændig opløsning af vaskemidlet. I den traditionelle europæiske horisontal-akse-vaskemaskine kører tromlen rundt i et kar, som vaskemidlet skylles ned i ved starten af vasken – hvis det da ikke introduceres i tromlen sammen med tøjet vha. en vaskebold eller som en tablet eller anden form for *unit dose*-vaskemiddel.

Typiske besmudsninger og de tekstiler, de forekommer på, er også helt forskellige på forskellige geografiske lokaliteter. Læseren kan selv prøve at gætte, hvor besmudsninger som karrysovs, hamburgerfedt og gødvin eller hvor hvide bomuldsskjorter, kulørte kunststofbluser, cowboybukser osv. dominerer vasketøjsskurvene.

Disse forskelle nødvendiggør nogle radikale regionale forskelle i udbuddet af vaskemiddeltyper og -formuleringer. Til dette tekniske forhold kommer, at forbrugerpræferencer også varierer, nogle gange på uigennemskuelig måde. Amerikanske og britiske forbrugere sværger f.eks. i stor stil til flydende tøjvaskemidler, som udgør en stærkt stigende andel af markedet dér, nogle europæiske lande og Japan har et marked for tabletter til samme formål, mens mange forbrugere i Europa, Sydamerika og Asien helst bruger (eller kun tilbydes) pulvervaskemidler, mange endda helst den gammeldags voluminøse type fra før kompakteringens tid (se nedenfor).

Produktion af vaskemidler

Vi kommer ikke ret meget ind på produktionsmetoder for vaskemidler, som ellers er et interessant teknisk emne [Showell (1997), Smulders (2002), Wagner (2005)]. Det er f.eks. ikke

trivielt at få et flydende vaskemiddel til at hænge sammen, dvs. at fremstille en homogen hældbar blanding af ingredienserne, som er fysisk stabil over længere tid (den *kemiske* stabilitet ufortalt).

For pulvervaskemidler involverede den klassiske proces først fremstilling af et »tårnpulver« i et spraytørringstårn af de ingredienser, der kunne opslemmes, og som kunne tåle procesbetingelserne. Derefter iblandedes sartere ingredienser som ble-gemidler og enzymer. Vaskepulvere fremstillet på den måde havde et højt indhold af fyldstof, oftest natriumsulfat, og en densitet på typisk 0.50-0.65 kg dm⁻³. I begyndelsen af 80'erne begyndte man at fremstille *kompakte* vaskemidler (densitet 0.6-0.9 kg dm⁻³) uden dette høje indhold af natriumsulfat. I første omgang ved formaling eller aggregering af tårnpulvere, senere ved helt nye processer, f.eks. ekstrudering. De nye processer muliggjorde endnu højere densiteter (*superkompakte* vaskemidler, 0.8-1.0 kg dm⁻³). Ved ekstrudering er det endvidere muligt at opnå en meget snæver partikelstørrelsesfordeling, hvilket igen har betydning for at mindske *segregering* af vaskepulveret (afblanding af ingredienserne som følge af transportrystelser) og dermed forbedre forbrugernes mulighed for at udtage repræsentative delprøver fra æsken eller posen senere hen.

Den ultimative kompaktering er tablettering, der startede med maskinopvaskemidler i begyndelsen af 90'erne og senere også blev anvendt til tøjvaskemidler. Det er dog navnlig i førstnævnte produktkategori, at tabletterne er blevet en succes. For tabletter kan man komme op på densiteter > 1.2 kg dm⁻³.

E-mail-adresse
Ture Damhus: tda@novozymes.com