



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88108833.1

[51]Int.Cl⁵

C11D 3/386

[45]授权公告日 1994年10月5日

[24]颁证日 94.7.19

[21]申请号 88108833.1

[22]申请日 88.11.19

[30]优先权

[32]87.11.19[33]GB[31]8727081

[73]专利权人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

共同专利权人 洛沃-诺迪斯克有限公司

[72]发明人 德克·艾伯特·马格丽塔·迪马泰利

C11D 3/12

保罗·艾力克·詹森

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含纤维素酯颗粒的洗涤组合物

[57]摘要

要求洗涤和柔软织物的洗涤组合物,其中加入含有一种不溶于水的钙盐,最好是碳酸钙的纤维素酶颗粒对柔软织物和对织物外观都有非常好的效果。

也要求纤维素酶颗粒本身。

权利要求书

1.一种用于洗涤和柔软织物的颗粒状组合物,含有 1-50% (重) 的一种表面活性剂, 1-20% (重) 的一种柔软织物的粘土材料, 和 1-50% (重) 的纤维素酶颗粒, 所述纤维素酶颗粒是具有最佳 pH 值为 5-9.5 之间的细菌纤维素酶或真菌纤维素酶, 为该组合物提供 5-1360 CMCasc 活度单位/克组合物的纤维素酶活度, 其特征在于该纤维素酶颗粒中含有占该颗粒重量 1-50% 的碳酸钙。

2.按照权利要求 1 的组合物, 其中碳酸钙含量为纤维素酶颗粒重量的 5-15%。

3.按照权利要求 1 的组合物, 其中所述碳酸钙是包覆在纤维素酶颗粒上。

4.按照权利要求 1 的组合物, 该组合物的 pH 值为 6.5-9.5。

5.按照权利要求 1 的组合物, 其中纤维素酶颗粒含量为 1.5-10% (重量), 柔软织物的粘土材料含量为 2-10% (重量)。

6.按照权利要求 1 的组合物, 其中柔软织物的粘土材料是膨润土粘土。

7.按照权利要求 1 的组合物, 其中纤维素酶颗粒中不含二氧化钛和硅酸镁。

本发明涉及粒状洗涤组合物, 它用来清洗和柔软织物, 有其它保护织物例如外观改善和使其复新的好处。

本发明组合物含有柔软织物的粘土物质和含碳酸钙的颗粒状的纤维素酶。

许多洗涤剂生产的目的是配制具有所希望的好好的洗涤性能又能保护织物 (包括软化) 的洗涤组合物。

这种洗涤组合物的代表是英国专利 1, 514, 275-1, 400, 898 或 EPA0026528 中公开的洗涤组合物。

由于纤维素酶有洗涤能力, 已经在洗涤组合物中使用纤维素酶, 如英国专利申请 GB-A2, 095, 275, GB-2, 094, 826 或日本专利 57108-199 中所公开的。

人们还发现纤维素酶能柔软织物, 如 U.S.4, 435, 307 中所公开的。

EP-A0120528 指出碱性软化洗涤组合物含不溶于水的 C₁₀-C₂₆ 的叔胺和纤维酶的协同混合物。

EP-A0177165 公开了碱性软化洗涤组合物中含有绿土粘土和纤维素酶的混合物。

EP-A0220016 指出洗涤剂中使用纤维素酶可得到使织物色彩清晰的作用。

当这种洗涤和 / 或软化组合物为颗粒状时, 纤维素酶通常以酶制造厂提供的颗粒形式, 也可是 (marume) 或小球的形式加入组合物。

U.S.4, 435, 307 阐述了用于洗涤组合物的硬度降低剂, 公开了使用纤维素酶颗粒, 并叙述了为达到例如无灰和无颜色的目的, 在制作时在颗粒中加入某些组分。

但是, 已经发现当含有这些组分的纤维素酶颗粒加入到洗涤组合物中时, 这些组分中的一些对洗涤组合物的柔软 / 保护织物的性能是有害的。

当寻找这些不理想组分的替换物时, 现在发现不溶于水的钙盐能意想不到地显著提高含酶颗粒的洗涤组合物的柔软 / 保护织物的性能。

因而本发明的目的是提供洗涤组合物, 由于使用了含不溶于水的钙盐的纤维素酶颗粒, 使其具有良好的柔软 / 保护织物的性能。

本发明涉及粒状洗涤组合物, 它含有柔软织物的粘土材料和含占颗粒 1-50% (重量), 最好含 5-15% (重量) 的碳酸钙的纤维素酶颗粒。

碳酸钙最好包在纤维素酶颗粒上。

本发明还涉及上述纤维素酶颗粒本身。

本发明的组合物可以洗涤和柔软处理过的织物, 以及有使织物外观改善和复新的好处。

这种效果是由于在颗粒状组合物中存在表面活性剂、柔软织物的粘土材料和含碳酸钙的纤维素酶颗粒得到的。

下面详细叙述这些必要的以及可选择的组分。

纤维素酶

本发明适用的纤维素酶可以是具有最佳 pH 值为 5 到 9.5 之间的细菌或真菌的纤维素酶。

在 U.S.4, 435, 307, GB-A-2, 095, 275, DE-05-2, 247, 832 和 EP-A0220016 中公开了适用的纤维素酶。

这些纤维素酶的例子有由 *Humicola insolens* (*Eumicola grisea* var. *thermoidea*) 菌株生产的, 特别是用 *Humicola* 菌株 DSM1800 生产的纤维素

酶和用 *Bacillus N* 的真菌或属于 *Aeromonas* 属的生产纤维素酶 212 的真菌生产的纤维素酶以及从海洋软体动物 (*Dolabella Auricula Solander*) 的肝胰腺提取的纤维素酶。

根据羧甲基纤维素的水解来确定纤维素酶的活性。如 W.S.Hoffman 在 "J.Biol.Chem." 120, 51 (1973) 中所叙述的, 依靠亚铁氰化物反应用比色法测定产生的低分子还原碳水化合物。培育的关键条件是 pH=7.0, 温度为 40℃, 培育时间为 20 分钟。

一个 CMCase 单位定义为在上述条件下每分钟形成相当于 10^{-6} 摩尔葡萄糖的还原碳水化合物量的酶的量。

在本发明范围内, 有用的纤维素酶活度范围是 5 到 1360, 最好是 60 到 140CMCase 活度单位/克洗涤组合物。

纤维素酶颗粒

在粒状洗涤组合物中使用的纤维素酶的典型形状是以颗粒, 如小丸 (marumes) 或小球的形式得到。

这些颗粒含大量天然纤维素酶, 在一起的还有附加组分, 例如聚乙二醇 (一般含量为 5~7%) 和纤维素 (一般含量约为 10%)。其中使用的聚乙二醇分子量范围为 500~8000。

颗粒中纤维素酶的量由组合物中纤维素酶的总活度确定, 它必须在上述限制之内。

已经发现某些被酶制品厂用来作为防尘剂和漂白剂的物质, 二氧化钛和硅酸镁, 与组合物的柔软作用相抵触。

所以, 本发明的组合物最好不含二氧化钛和硅酸镁。

现在已经发现, 当碳酸钙添加到纤维素酶颗粒中时, 碳酸钙具有防尘作用。如下文所述, 它还有意想不到的柔软/保护织物的益处。

碳酸钙在纤维素酶颗粒中, 含量占颗粒的 1~50% (重量), 最好是 5~15% (重量)。

已经发现, 颗粒大小为 1 到 10 微米的碳酸钙特别适合本发明的目的。

这里使用的碳酸钙可以是或在包层中, 典型地是用硬脂酸包覆。在本发明较好的实施例中, 碳酸钙或者是这样, 或者先用例如硬脂酸包覆, 再包覆到纤维素酶颗粒上。

纤维素酶颗粒可以用许多不同的方法制备, 例如用英国专利 1, 362, 365 号和 1, 361, 387 号中叙述的 "Marumerizer" 或者用在 Aufbereitungs-Technik 3 号/1970, 147~153 页和 5 号/1970, 262~278 页中叙述的粒化机, 或者用比利时专利说明书 760, 135 号叙述的粒化法制备。在各种情况下, 颗粒必须有低的成粉性。

这里用的碳酸钙或是在制作颗粒时同其它组分混合, 或是在粒化前同纤维素酶混合, 或者更好的是按照传统的包覆方法包覆在如上所述制备的颗粒上。

本发明的纤维素酶颗粒含量占洗涤组合物的 1~50% (重量), 最好占 1.5~10% (重量)。

表面活性剂

用在这里的表面活性剂可选阴离子型、非离子型和两性离子表面活性剂, 其含量占组合物的 1~50% (重量), 最好 10~30%。

合适的阴离子表面活性剂是水溶性的烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基聚乙氧基醚硫酸盐、链烷烃磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐、 α -磺羧酸盐及其酯、烷基甘油醚磺酸盐、脂肪酸单酸甘油酯硫酸盐和脂肪酸单酸甘油酯磺酸盐、烷基酚聚乙氧基醚硫酸盐、2-酰氧基-链烷烴-1-磺酸盐和 β -烷氧基链烷烴磺酸盐。

最好是在直链或支链烷基链上有 9 到 15 个碳原子, 特别是有 11 到 13 个碳原子的烷基苯磺酸盐。合适的烷基硫酸盐在烷基链上有 10 到 22 个碳原子, 特别是 12 到 18 个碳原子。合适的烷基聚乙氧基醚硫酸盐在烷基链上有 10 到 18 个碳原子, 每个分子平均有 1 到 12 个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基团, 特别是在烷基链上有 10 到 16 个碳原子, 每个分子平均有 1 到 6 个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基团。

合适的链烷烴磺酸盐基本上是直链的并含 8 到 24 个碳原子, 特别是含 14 到 18 个碳原子。合适的 α -烯烴磺酸盐有 10 到 24 个碳原子, 特别是有 14 到 16 个碳原子; α -烯烴磺酸盐可以由三氧化硫反应后, 接着在任何存在磺酸内酯水解成相应的羧基链烷烴磺酸盐的条件下中和制得。合适的 α -磺羧酸盐含有 6 到 20 个碳原子, 这里不仅包括 α -磺化脂肪酸而且有与含 1 到 14 个碳原子的醇所成的酯。

合适的烷基甘油醚硫酸盐是含 10 到 18 个碳

原子醇的醚，特别是从椰子油和动物脂得来的那些。合适的烷基酚聚乙氧基醚硫酸盐在烷基链上有 8 到 12 个碳原子且每个分子平均有 1 到 6 个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基团。合适的 2-酰氧基链烷烃-1-磺酸盐在酰基上含 2 到 9 个碳原子，在链烷部分含 9 到 23 个碳原子。合适的 β -烷氧基链烷烃磺酸盐在烷基上含 1 到 3 个碳原子，在链烷部分含 8 到 20 个碳原子。

上述阴离子表面活性剂的烷基链可以从天然原料，例如从椰子油到动物脂获得，或者合成得到，例如使用 Ziegler 或 Oxo 工艺。水溶性可以靠使用碱金属、铵或链烷醇胺阳离子得到，而最好是使用钠。本发明注意到了阴离子表面活性剂的混合物；满意的混合物含有在烷基基团上有 11-13 个碳原子的烷基苯磺酸盐和在烷基基团中有 12 到 18 个碳原子的烷基硫酸盐。

加到本发明组合物中的合适的非离子型表面活性剂是 HLB 为 11.5~17.0 的水溶性乙氧基化物质和包括（但不限于） C_{10} - C_{20} 的伯醇和仲醇乙氧基化物和 C_6 - C_{10} 烷基酚乙氧基化物。最好是由每摩尔 C_{14} - C_{18} 直链伯醇与 7-30 摩尔环氧乙烷缩合得到，例如 C_{14} - C_{15} (EO)₇， C_{16} - C_{18} (EO)₂₅，特别是 C_{16} - C_{18} (EO)₁₁。

可以使用的阳离子辅助表面活性剂包括 $\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{N}^+\text{X}^-$ 形式的水溶性季铵化合物，其中 R_4 有 10 到 20 个碳原子，特别是有 12-18 个碳原子的烷基， R_5 、 R_6 和 R_7 均是 C_1 到 C_7 的烷基，最好是甲基； X^- 是阴离子，例如氯离子。这些三甲胺化合物的例子包括氯化 C_{12} - C_{14} 烷基三甲胺和可可烷基三甲胺硫酸铵 (cocoalkyl trimethyl ammonium methosulfate)。

本发明组合物基本上不含不溶于水的长链烷基胺柔软剂及其衍生物，这是由于已经发现在本发明 pH 值条件下它们与纤维素酶有抵触作用。胺柔软剂的衍生物包括相应的胺化合物。例如在 EP.A0, 026, 528 和 EP. A0, 120, 528 中公开了这些胺柔软剂，特别是包括式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ 的胺，式中 R_1 和 R_2 是 C_6 到 C_{20} 的烷基链， R_3 是 C_1 到 C_{10} 的烷基链或氢。

本发明组合物按 pH 值范围 6.5 到 9.5 来配制。pH 值是按该组合物在蒸馏水中的 1% 溶液测定的。在这个 pH 值范围内，使用的纤维素酶有最

佳的性能。

柔软织物的粘土材料

本发明组合物必须含粘土柔软剂。

这些粘土柔软剂在洗涤类专利文献中已被人们所熟知，并在欧洲和美国都广泛地用在工业中。这些粘土柔软剂包括各种热处理过的高岭土和各种多层绿土。优选的粘土柔软剂是德国专利文献 2334899 和英国专利 1, 400, 898 中叙述的绿土柔软剂粘土，这些文献可提供细节。

最好的粘土织物柔软材料包括那些以膨润土为原料的材料，膨润土最初是带各种杂质的蒙脱石型粘土，其等级和性质取决于粘土材料的来源。在较好的组合物中，使用的柔软剂粘土的量最好至少 1%。一般为 1-20%，最好是 2-10%。

任选的组分

除基本组分外，本发明组合物可以含一些任选的组分。

例如，经洗涤洗涤剂组合物最好含洗涤助洗剂和 / 或金属离子多价螯合剂。作为在技术中熟知的和能分为洗涤助洗剂的化合物包括次氨基三乙酸酯、羧酸酯、柠檬酸酯、水溶性磷酸盐，例如三聚磷酸盐、正磷酸钠，焦磷酸钠及其混合物。金属离子多价螯合剂包括上述所有的化合物，加上像乙二胺四乙酸盐、氨基聚磷酸盐和其它各种多官能有机酸和盐的物质，由于太多不能详细叙述。在各种洗涤组合物中使用这些物质的典型例子见美国专利 3, 579, 454。优选使用的多官能有机酸类是柠檬酸、乙二胺四亚甲基磷酸和二亚乙基三胺五亚甲基磷酸。

本发明使用的洗涤助洗剂物质的其它种类是难溶的硅铝酸钠。德国专利 24.22.655 公开的大小为 1-10 微米的沸石（例如沸石 A）助洗剂在低磷酸盐或非磷酸盐组合物中使用最好。一般，助洗剂 / 多价螯合剂占组合物 0.5% 到 45%。

本发明组合物也可含有饱和的或不饱和的脂肪酸和相应的皂。合适的饱和或不饱和脂肪酸在烷基链上有 10 到 18 个碳原子。较好的是在烷基链上有 14 到 18 个碳原子的不饱和酸，最好是油酸。相应的皂也可以使用。所用的任选的脂肪酸 / 皂的含量可高达 20%。

本发明组合物也可含通式为 $\text{R}-\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2(\text{COOH})$ 的化合物，即琥珀酸的

衍生物，式中 R 是 C₁₀-C₂₀ 的烷基或链烯基，最好是 C₁₂-C₁₆，或者式中 R 用羟基、磺基、亚磺基 (sulfoxy) 或砒取代物取代。

琥珀酸酯助洗剂最好使用其水溶性盐，包括钠、钾、铵和链烷醇铵盐。

琥珀酸酯助洗剂的特殊例子包括：琥珀酸月桂酯、琥珀酸肉豆蔻酯、琥珀酸棕榈酯、2-十二碳烯基琥珀酸酯 (最好)、2-十五碳烯基琥珀酸酯及类似物。

在本发明范围内使用的助洗剂是美国专利 4, 663, 071 描述的化合物，即酒石酸 (酯) 单琥珀酸和酒石酸 (酯) 双琥珀酸的混合物。单琥珀酸对双琥珀酸的重量比为 97:3 到 20:80，最好是 95:5 到 40:60。

另一种可选择的组分是漂白剂，最好是过氧化物漂白剂，例如过硼酸钠，商业出售的是单水合物和四水合物形式的过硼酸钠、碳酸钠过氧水合物、焦磷酸钠过氧水合物和脲过氧水合物。

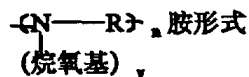
漂白活化剂可以同上述过氧化物漂白剂合用。漂白活化剂的种类包括酯、酰亚胺、咪唑、脲和碳酸盐。其中优选的物质包括邻-乙酰基苯甲酸甲酯，对-乙酰基苯磺酸钠，例如 4-辛酰氧基苯磺酸钠和 4-癸酰氧基苯磺酸钠；双酚二乙酸酯；四乙酰乙二胺；四乙酰六亚甲基二胺；四乙酰亚甲基二胺。

美国专利 4, 483, 778 和 4, 539, 130 中公开的其它最好的过氧化物漂白活化剂是 α -取代烷基或链烯基酯，例如 4 (2-氯辛酰氧基) 苯磺酸钠、4- (3, 5, 5-三甲基己酰氧基) 苯磺酸钠。合适的过氧酸也是过氧化物漂白活化剂，例如公开的欧洲专利申请 0166571 中所述的，即一般为 RXA₂OOH 和 RXAL 类型的化合物，式中 R 是烃基基团，X 是杂原子，A 是碳基桥链基团，L 是离去基团，特别是羧基磺酸盐。

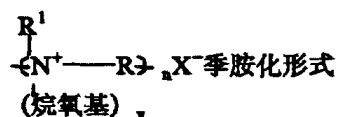
除纤维素酶以外的酶，例如蛋白酶、淀粉分解酶或脂解酶，除纤维素酶外也可以使用。

土分离剂/土悬浮剂也可存在于本发明组合物中，一般含量为 0.1~10% (重量)。特别是可以使用适于作粘土-土去除剂/抗再沉积剂的烷氧基聚胺。在 EP-PA0112593 中公开了这些化合物及其制备，这些公开的内容，在这里作为参考结合使用。

可以理解，这里使用的术语“聚胺”在种属上表示胺形式的和季胺化形式的烷氧基聚胺。这样的物质通常用有重复单元的经验结构的分子表示：

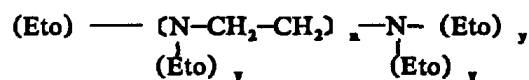


和



式中 R 是烃基基团，通常有 2-6 个碳原子；R¹ 可以是 C₁-C₂₀ 的烃；烷氧基团是乙氧基、丙氧基及其类似物。Y 等于 2-30，最好为 10-20；n 是至少等于 2 的整数，2-20 较好，最好为 3-5；X⁻ 是一个阴离子，例如由季胺化反应产生的卤化物或硫酸二甲酯。

所用的最优的聚胺是所谓的乙氧基化聚乙烯亚胺，即环氧乙烷同乙灵亚胺聚合反应的产物，通式为：



式中 n 是 3 到 5 的整数，y 是 10 到 20 的整数。

土悬浮剂也可以选自聚乙二醇，分子量为 400 到 1000，聚丙烯酸酯或丙烯酸和马来酞/酸的共聚物。

本发明的洗涤组合物最好不含羧甲基纤维素。

此外，除已叙述的组分外，本发明组合物可以含各种在商品中通常使用的其它任选的组分，以得到艺术效果或其它好的产品性能。典型的组分包括 pH 调整剂、香料、染料、任选的增白剂、水溶助长剂和凝胶控制剂、冻熔稳定剂、杀菌剂、防腐剂、泡沫控制剂、漂白稳定剂。

实验部分

按下表制备粒状洗涤组合物

组分	重量%
直链 C ₁₂ 烷基苯磺酸钠	11.0
动物脂烷基磺酸钠	5.0
动物脂醇乙氧基化物 (Eoll)	0.3
三聚磷酸钠	24.0
膨润土粘土	8.5
土悬浮剂*	2.0
蛋白酶	0.9

硫酸钠、水、其它非重要成份 直至平衡
*丙烯酸和马来酸的共聚物，分子量 60,000
(钠盐)。

由上述基本组合物制备两种组合物：

组合物 A 用作参比，其中纤维素酶颗粒（占组合物总重 1.79%）含天然纤维素酶和纤维素，将它同组合物的其它组分干混合。

组合物 B，本发明的组合物，其中纤维素酶颗粒（占组合物总重 1.79%）含天然纤维素酶、纤维素和聚乙二醇（占颗粒重量的 5%，分子重量为 1500）覆层和碳酸钙（占颗粒重量的 10%）的覆层。

在组合物 A 和组合物 B 中，纤维素酶均是 U.S.4, 435, 307 中叙述的类型，它的量要能给出 68 CMCase 活度单位 / 克组合物的活度。

比较组合物 A 和 B 的柔软 / 和保护织物的性能。

实验这样设计以比较纺织品片洗 4、8 和 12 次（多次循环）后纺织品片的柔软性，每次都分别用本发明的和参比组合物洗涤。

实验条件如下：

—产品使用：92 克 = 0.75% 浓度

—洗涤温度：40℃

—18 粒 / 加仑（0.31 克 / 升），水硬度（Ca / Mg 比为 3 : 1）

由两个独立工作的有两个专家鉴定人的专门小组用 9 点 Schelle 尺成对比较技术来比较洗涤后晾干的布片，用评审计数单位（PSU）来记录差别，正表示性能较好。（*）表示重要的结果，用 95% 的可信度推算最小的有效差别（LSD）。

实验结果如下：

a)柔软性	循环数	组合物 B 与组合物 A 比较
(浴巾)	4	+0.38 PSU
	8	+1.00* PSU
	12	+0.75* PSU

b) 织物外观（改善颜色和抗起球性）

（主要为棉织品的平均值）

循环数	组合物 B 与组合物 A 比较
4	+0.69* PSU
8	+0.75* PSU
12	+0.75* PSU

还测定了单独的聚乙二醇层的作用，结果表明

有负的效果。这证明对柔软性和织物外观起正作用的是由于碳酸钙的存在。