



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92115305.8

[51] Int.Cl⁵

C11D 1/02

[43] 公开日 1993年8月18日

[22] 申请日 92.12.4

[30] 优先权

[32] 91.12.4 [33] US [31] 803,310

[71] 申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 S. L. 波耶

T. J. 法韦克

[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

C11D 1/66 C11D 3/386

说明书页数: 23

附图页数:

[54] 发明名称 抑制蛋白水解酶的含纤维素酶的洗衣用液体洗涤剂

[57] 摘要

洗衣用液体洗涤剂组合物含有阴离子或非离子表面活性剂、柠檬酸或其可溶于水的盐、蛋白水解酶、纤维素酶,以及1,2-丙二醇与硼酸或其衍生物的混合物。该组合物的制备是在加入柠檬酸/盐之前,先将二醇和硼酸加入到组合物中。这种加入顺序改进了纤维素酶的稳定性。

<22>

权 利 要 求 书

1、一种洗衣用液体洗涤剂组合物,其特征在于含有(按重量计):

a、约5~50%的阴离子或非离子表面活性剂,其中至少约25%的乙氧基表面活性剂或糖基表面活性剂;

b、约1~10%的柠檬酸,或其可溶于水的盐;

c、约1~20%的1,2-丙二醇;

d、约0.5~5%的硼酸或它的衍生物;

e、约0.0001~1.0%的活性蛋白水解酶;

f、约0.0001~1.0%的活性纤维素酶;

g、约10~75%的水;

其中所说的组合物是这样制备的:在将柠檬酸或是它的盐加入组合物之前先将1,2-丙二醇和硼酸或它的衍生物加入到组合物中。

2、按照权利要求1所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于含有约10~40%上述阴离子或非离子表面活性剂,其中至少约50%是乙氧基化或糖基化表面活性剂。

3、按照权利要求2所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于所说的阴离子表面活性剂是 C_{12} - C_{18} 烷基硫酸盐,每摩尔烷基硫酸盐用平均约1-6摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C_{12} - C_{18} 烷基硫酸盐,或 C_{11} - C_{13} 直链烷基苯磺酸盐,或它们的混合物,所说的非离子表面活性剂是由 C_{10} - C_{18} 醇和每摩尔醇2~20摩尔环氧乙烷的缩合产物,或是一种多羟基 C_{12} - C_{18} 脂肪酸酰胺。

4、按照权利要求3所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于含

有约12~30%上述的阴离子或非离子表面活性剂,其中至少约75%是乙氧基化或糖基化表面活性剂。

5、按照权利要求4所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于含有约1.5~8%柠檬酸或其可溶于水的盐。

6、按照权利要求5所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于含有约3~15%1,2丙二醇和约1~4%硼酸或其衍生物。

7、按照权利要求6所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于含有约5~12%1,2丙二醇和约1.5~3%硼酸或其衍生物。

8、按照权利要求1所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于1,2-丙二醇与硼酸或其衍生物的重量比约为2:1~10:1。

9、按照权利要求1所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于含有大约0.0005~0.3%(重量)的活性蛋白水解酶。

10、按照权利要求6所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于含有大约0.002~0.1%重量的活性蛋白水解酶。

11、按照权利要求10所述的液体洗涤剂组合物,其特征在于含有大约0.0002~0.5%(重量)的活性纤维素酶。

12、按照权利要求1所述的洗衣用液体洗涤剂组合物,其特征在于纤维素基本上由对抗体有免疫活性的同质内葡聚糖酶成分组成,这种抗体抵抗来源于Humicola insolens, DSM 1800的高纯度的大约43KD的内葡聚糖酶;或者其是与所说的约43KD内葡聚糖酶是同系的。

13、按照权利要求12所述的洗衣用液体洗涤剂组合物,其特征在于内葡聚糖酶组分的内葡聚糖酶活性至少50CMC—内酶单元/mg蛋白质。

14、按照权利要求13所述的洗衣用液体洗涤剂组合物,其特征在于内葡聚糖酶组分的等电点大约是5.1。

15、按照权利要求11所述的洗衣用液体洗涤剂组合物,其特征在于纤维素酶基本上由对抗体有免疫活性的同质内葡聚糖酶成分组成,这种抗体抵抗来源于Humicola insolens, DSM1800的高纯度的大约43KD的内葡聚糖酶,或者其与约43kD内葡聚糖酶同系的。

16、按照权利要求15所述的洗衣用液体洗涤剂组合物,其特征在于内葡聚糖酶组分的内葡聚糖酶活性至少50CMC—内酶单元/mg蛋白质。

17、按照权利要求16所述的洗衣用液体洗涤剂组合物,其特征在于内葡聚糖酶组分的等电点大约是5.1。

18、按照权利要求17所述的洗衣用液体洗涤剂组合物,其特征在于10%水溶液在20℃的PH值约为7.0~9.5。

抑制蛋白水解酶的含纤维
素酶的洗衣用液体洗涤剂

本发明涉及洗衣用液体洗涤剂组合物,该组合物含有阴离子或非离子表面活性剂、柠檬酸或其水溶的盐、蛋白水解酶、纤维素酶、1,2-丙二醇(下文也称为二醇)以及硼酸或其衍生物(下文也称为硼酸)。该组合物的制备是在加入柠檬酸/柠檬酸盐之前,先将二醇和硼酸加入到组合物中。这种加入顺序改进了在有蛋白水解酶存在的情况下纤维素酶的稳定性。

对于含蛋白酶的液体洗涤剂来说,通常遇到的问题是因蛋白水解酶的影响而使组合物中其它酶发生降解。在贮藏过程中其他酶的稳定性以及其性能可被蛋白水解酶削弱。

已知硼酸和含硼的酸能够可逆地抑制蛋白水解酶。在 Philipp, M. 和 Bender, M. L 的“Kinetics of Subtilisin and Thiolsubtilisin”(枯草溶菌素和硫羧枯草溶菌素的动力学)(Molecular & Cellular Biochemistry(分子和细胞生物化学), 51 卷 5—32 页(1983 年))中讨论了含硼酸对一种丝氨酸蛋白酶、枯草溶菌素的抑制作用。

一类含硼酸、肽含硼酸特别在医药品中,作为类似胰蛋白酶的丝氨酸蛋白酶的抑制剂,在 Kettner 等人的欧洲专利申请 0293881(1988 年 12 月 7 日公开)中进行了讨论。

在由柠檬酸或其水溶的盐组成的液体洗涤剂中硼酸似乎是与柠檬酸/柠檬酸盐络合。相信这会不利地影响硼酸起蛋白水解

酶抑制剂的作用。这样蛋白水解酶可以自由地降解组合物中的纤维素酶,使纤维素酶的作用减小。至于柠檬酸/柠檬酸盐和硼酸衍生物络合的程度认为是组合物中所使用的那种类型衍生物的作用。

硼酸作为蛋白水解酶的抑制剂的效果,可以通过添加 1,2 丙二醇来得到提高。不考虑理论上的限制,认为占优势的 1:1 摩尔的含硼酸/二醇络合物已经形成了,它可以束缚在蛋白水解酶中的活性部位(丝氨酸)并且抑制它。

然而,已经发现向含有柠檬酸/柠檬酸盐和 1,2 丙二醇的液体洗涤剂中添加硼酸,并不能在有蛋白酶存在的情况下显著地提高纤维素酶的稳定性,除非硼酸和二醇先于柠檬酸加入到组合物中。使用这个添加顺序,含硼酸二醇混合物是一种有效的蛋白酶抑制剂,即使有柠檬酸或它的盐存在也是一样。这样就使得蛋白水解酶对纤维素酶的降解减至最小程度。在水中被稀释后,例如在一般的洗涤条件下,蛋白水解酶不再被抑制而是可以起到把敏感的蛋白酶污点从纤维制品上除去的作用。在加入柠檬酸/柠檬酸盐之前先将硼酸和二醇加入到含有蛋白水解酶和纤维素酶的液体洗涤剂组合物中的重要性没有被现有技术所揭示。特别使人惊奇的是柠檬酸/柠檬酸盐不会由于时间原因而使含硼酸/二醇络合物对蛋白酶的抑制作用失效。

在 Aronson 等人的欧洲专利申请 0381262 中(1990 年 8 月 8 日公开)揭示了在液体介质中的蛋白水解酶和脂肪分解酶的混合物。说到脂肪分解酶的稳定性是通过添加稳定剂体系来提高的,稳定剂体系包括硼化合物和可以和硼化合物反应的多羟基化合物,因此,多羟基化合物对于硼化合物的第一结合常数至少为 $500l/mole$,第二结合常数至少为 $1000l^2/mole^2$ 。

在 1990 年 6 月 28 日公开的 Weiss 等人申请的德国专利 3918761 中揭示了液体酶浓缩物,其中说到这种浓缩物可被用作制备液体洗涤剂和其它类似物的原料溶液。这种浓缩物含有水解酶、丙二醇和硼酸或它的可溶盐。

在 1990 年 2 月 13 日发布的 Ramachandran 等人的美国专利 4,900,475 中揭示了稳定的含酶的洗涤剂,其中含有表面活性剂、助洗剂盐和有效量的酶或含有蛋白酶和 α -淀粉酶的酶混合物。组合物中还含有一个稳定体系,包括甘油、硼化合物和有 2—8 个碳原子的羧基化合物。

在 1985 年 8 月 27 日发布的 Severson, Jr. 的美国专利 4,537,707 中描述了重垢液体洗涤剂,其中含有阴离子表面活性剂、脂肪酸、助洗剂、蛋白水解酶、硼酸、钙离子和甲酸盐。硼酸和甲酸盐的混合物提高了蛋白水解酶在组合物中的稳定性。

在 1983 年 6 月 1 日公开的 Boskamp 等人的欧洲专利申请 0080223 中描述了含水的酶催洗涤剂组合物,其中含有硼酸或碱金属硼酸盐、多官能氨基化合物或多羟基化合物,以及还原性的碱金属盐。

同样,在 1982 年 1 月 20 日公开的 Boskamp 的英国专利 2079305 中揭示了当液体洗涤剂组合物由重量比大于 1:1 的硼酸和多羟基化合物的混合物以及交联的中性聚丙烯酸酯聚合物组合成时则可以得到被增强的酶稳定性。

本发明是关于洗衣用液体洗涤剂组合物,包括(按重量计):

- a、约 5~50% 的阴离子或非离子表面活性剂,其中至少约 25% 是乙氧基表面活性剂或糖基表面活性剂;
- b、约 1~10% 的柠檬酸,或其水溶性盐;
- c、约 1~20% 的 1,2-丙二醇;

- d、约 0.5~5%的硼酸或它的衍生物；
- e、0.0001~1.0%的活性蛋白水解酶；
- f、约 0.0001~1.0%的活性纤维素酶；
- g、约 10~75%的水。

这里所说的组合物是这样制备的：在加入柠檬酸或是它的盐之前先将1,2-丙二醇和硼酸或它的衍生物加入到组合物中。

该洗衣用液体洗涤剂组合物含有阴离子或非离子表面活性剂、或它们二者的混合物，柠檬酸或其水溶性盐、1,2-丙二醇、硼酸或它的衍生物、蛋白水解酶、纤维素酶和水。这种组合物的制备是在加入柠檬酸或柠檬酸盐之前，先将1,2-丙二醇和硼酸或它的衍生物加入到组合物中。这种添加顺序显著提高了纤维素酶在蛋白水解酶存在情况下的稳定性。

表面活性剂：

本发明的组合物包含约 5~50%，优选约 10~40%，最优选约 12~30%（重量）的阴离子或非离子表面活性剂。这些表面活性剂的混合物也是所期望的。这其中最好是除阴离子和非离子表面活性剂以外不包括有效量的其他表面活性剂。

这里优先选用的纤维素酶是被烷基硫酸盐和直链烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂变性的纤维素酶。乙氧基化的和糖基化的表面活性剂阻止纤维素酶的这种变性。因此，表面活性剂中乙氧基化和/或糖基化阴离子或非离子表面活性剂优选至少占 25%，比较优选至少占 50%，最优选至少占 75%（重量）。

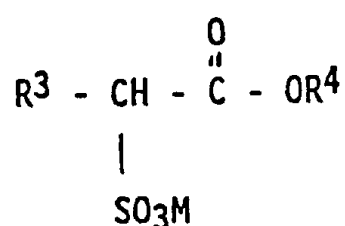
这里优选的阴离子表面活性剂包括： C_{12} — C_{18} 烷基硫酸盐和 C_{11} — C_{13} 直链烷基苯磺酸盐，这些表面活性剂有好的清洗效能，以及每摩尔烷基硫酸盐平均有约 1~6 摩尔环氧乙烷的乙氧基

化的 C₁₂—C₁₈烷基硫酸盐,这些表面活性剂有好的洗净效果同时使得烷基硫酸盐和烷基苯磺酸盐表面活性剂对纤维素酶的变性程度下降到最低值。优选的非离子表面活性剂是一种由 C₁₀—C₁₈醇和每摩尔醇 2—20(优选的是 5—12)摩尔环氧乙烷形成的缩合产物,或是一种多羟基 C₁₂—C₁₈(优选的是 C₁₁—C₁₅)的脂肪酸酰胺。上述的以及其它实用的表面活性剂将在下面做更详细的描述。

阴离子表面活性剂:

烷基酯磺酸盐表面活性剂可以用于本发明中。之所以希望使用它们,是因为它们可以用可再生的非石油资源来制得。烷基酯磺酸盐表面活性剂组分的制备可按照技术文献中描述的已知方法进行。例如,C₈—C₂₀羧酸的直链酯可以按照“*The Journal of the American Oil Chemists Society*”,52(1975),pp. 323—329 中描述的方法用气态的 SO₂ 进行磺化。适用的原材料包括天然脂肪物质、例如来源于动物脂、棕榈,和椰子油等。

优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂的结构式如下:



式中 R³ 是 C₈—C₂₀烃基、优选的是烷基,或是其结合物(combination)R⁴ 是 C₁—C₆ 烃基、优选的是烷基,或是其结合物(combination),M 是可溶的成盐阳离子。适用的盐包括金属盐、例如钠、钾和锂盐,以及取代的或未取代的铵盐、例如甲基—、二甲基—、三甲基铵、和季铵阳离子,例如四甲基铵和二甲基吡啶鎓和来源

于链烷醇胺,例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的阳离子。优选的 R^3 是 $C_{10}-C_{16}$ 烷基, R^1 是甲基、乙基或异丙基。特别优选的是甲基酯磺酸盐其中 R^3 是 $C_{14}-C_{16}$ 烷基。

烷基硫酸盐表面活性剂是可用于本发明的另一种类型的阴离子表面活性剂。包括通式 $ROSO_3M$ 的酸或水溶性盐,式中 R 是 $C_{10}-C_{24}$ 烷基,优选的是烷基或带有 $C_{10}-C_{20}$ 烷基部分的羟烷基,较优选的是 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟烷基, M 是氢或阳离子、例如碱金属阳离子(如钠、钾、锂),取代的或未取代的铵阳离子,例如甲基、二甲基和三甲基铵以及季铵阳离子,例如四甲基铵和二甲基哌啶鎓,和来源于链烷醇胺(例如,乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺以及它们的混合物等等)的阳离子。通常,优选 $C_{12}-C_{16}$ 的烷基链适用于较低的洗涤剂温度(例如,低于约 50°C),优选 $C_{16}-C_{18}$ 烷基链适合于较高的洗涤温度(例如,高于约 50°C)。

烷基烷氧基化的硫酸盐表面活性剂是另一类有效的阴离子表面活性剂。这些表面活性剂是通式为 $RO(A)_mSO_3M$ 的水溶性盐或酸,式中 R 是未取代的 $C_{10}-C_{24}$ 烷基或是有 $C_{10}-C_{24}$ 烷基部分的羟烷基,优选的是 $C_{12}-C_{20}$ 烷基或羟烷基,较优选的是 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟烷基, A 是乙氧基(优选)或丙氧基单元, m 大于零,通常约为 $0.5-20$,较优选的是大约 $1-4$, M 是 H 或阳离子,例如可是金属阳离子(例如钠、钾、锂、钙、镁等)、铵或取代铵的阳离子。取代铵阳离子的具体例子包括甲基、二甲基、三甲基铵和季铵阳离子,例如四甲基铵、二甲基哌啶鎓和来源于链烷醇胺例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺以及它们的混合物的阳离子。典型的表面活性剂是 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化(1.0)硫酸盐, $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化(2.25)硫酸盐, $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化(3.0)硫酸盐和 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化(4.0)硫酸盐,

其中 M 适宜的是选自钠和钾。

本发明的烷基乙氧基羧酸盐表面活性剂的化学式是： $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^-M^+$ ，式中 R 是 C_8-C_{18} （优选的是 $C_{12}-C_{18}$ ）烷基，x 是大约从 1 至 15 的平均值（优选的是 2-6），M 是碱金属或碱土金属阳离子（优选的是钠或钾）。含有大约 8-18 个碳原子的烷基链可以从脂肪醇、链烯烃等得到。通常的和优选的烷基链是烷基链的混合物。然而，也可以使用纯烷基链。烷基链希望是直链饱和烷基链，但是也可以是有支链的和/或未饱和的烷基链。这些表面活性剂和它们的制备方法在 1990 年 11 月 28 日公开的欧洲专利申请 903054682 中有所描述，这里引用作为参考。

在本发明组合物中可以包括的其它阴离子表面活性剂是皂盐（包括，例如，钠、钾、铵和取代铵盐，例如单、二和三乙醇胺盐） C_9-C_{20} 直链烷基苯磺酸盐， C_8-C_{22} 伯或仲链烷烃磺酸盐， C_8-C_{24} 链烯烃磺酸盐，磺化的多羧酸，它们的制备是通过碱土金属柠檬酸盐的热解产物的磺化进行的，例如，像英国专利说明书 1082179 中所描述的，烷基甘油磺酸盐，脂肪酰基甘油磺酸盐，脂肪油酰甘油硫酸盐，烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐，石蜡磺酸盐，烷基磷酸盐，异硫代硫酸盐，例如酰基异硫代硫酸盐，N-酰基牛磺酸盐，甲基牛磺酰胺的脂肪酸酰胺，烷基琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酸盐，磺基琥珀酸的单酯（特别是饱和的和未饱和的 $C_{12}-C_{18}$ 单酯）、磺基琥珀酸的双酯（特别是饱和的和未饱和的 C_6-C_{14} 双酯），N-酰基肌氨酸盐，烷基多糖化物的硫酸盐，例如多葡萄糖苷的硫酸盐（非离子的非硫酸盐化合物在以下描述），支链的伯烷基硫酸盐，被羟乙磺酸酯化了的和被氢氧化钠中和了的脂肪酸。树脂酸和氢化了的树脂酸也是适用的，例如松香、氢化松香，存

在于或是来源于木浆浮油的树脂酸和氯化树脂酸。在“Surface Active Agents and Detergents”(Vol. I and II by Schwartz, Perry and Berch)中给出了更多的实例。各种表面活性剂在 1975 年 12 月 30 日发布的 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678 中第 23 栏第 58 行至第 29 栏第 23 行中做了一般地描述(此处引入作为参考)。

非离子表面活性剂

在 1975 年 12 月 30 日发布的 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678 中第 13 栏第 14 行到第 16 栏第 6 行一般地揭示了适宜的非离子洗涤剂表面活性剂,该专利在此引入作为参考。作为例子,在下面列出了有用的非离子表面活性剂,但并不限于这些。

1、烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷缩合物。通常优先选用聚环氧乙烷缩合物。这些化合物包括具有约 6—12 个碳原子的直链或支链构型烷基的烷基酚与环氧乙烷的缩合产物。在优选的实施方案中环氧乙烷的量是每摩尔烷基酚大约 5 至 25 摩尔的环氧乙烷。市场上可以买到的这种类型的非离子表面活性剂包括由 GAF Corporation 销售的 Igepal™ CO—630,以及全部由 Rohm 和 Haas Company 销售的 Triton™ X—45, X—114, X—100 和 X—102。这些化合物通常被称作烷基酚烷氧基化物(例如,烷基酚乙氧基化物)。

2、脂族醇与约 1—25 摩尔环氧乙烷的缩合产物。脂族醇的烷基链可以是直链或者是支链,伯的或仲的,并且一般含有大约 8—22 个碳原子。特别优选的是含有 10~20 个碳原子烷基的醇与每摩尔醇大约 2—18 摩尔环氧乙烷的缩合产物。市场上可以买到的这种类型的非离子表面活性剂的例子包括 Tergitol™ 15—S—3(C₁₁—C₁₅直链仲醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合物)、

Tergitol™ 24-L-6 NMW (C_{12} - C_{14} 伯醇与 6 摩尔分子量分布狭窄的环氧乙烷的缩合物),这两种都由 **Union Carbide Corporation** 销售;**Neodol™ 45-9** (C_{14} - C_{15} 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合物),**Neodol™ 23-6.5** (C_{12} - C_{13} 直链醇与 6.5 摩尔环氧乙烷的缩合物),**Neodol™ 45-7** (C_{14} - C_{15} 直链醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合物),**Neodol™ 45-4** (C_{14} - C_{15} 直链醇与 4 摩尔环氧乙烷的缩合物),这些由 **Shell Chemical Company** 销售,以及 **Kyro™ EOB** (C_{13} - C_{15} 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合物),由 **Procter & Gamble Company** 销售。这类非离子型表面活性剂通常被称为“烷基乙氧基化物”。

3、环氧乙烷与由氧化丙烯和丙二醇缩合形成的疏水碱的缩合物。这些化合物的疏水部优选的分子量是大约 1500—1800,并且表现出对水的不可溶性。向该疏水部分加入聚氧乙烯部分会增加分子整体对水可溶性,产物的液体特性可以一直被保持到聚氧乙烯的含量占缩合物总重量的大约 50%,这相当于直到与大约 40 摩尔的环氧乙烷进行缩合。这类化合物的例子包括一些可从市场上买到的 **Pluronic™** 表面活性剂,由 **BASF** 销售。

4、环氧乙烷与由氧化丙烯和 1,2-乙二胺反应得到的产物的缩合物。这些产物的疏水部分由 1,2-乙二胺和过量的氧化丙烯的反应产物组成,而且通常具有大约 2500—3000 的分子量。将这疏水部分与环氧乙烷缩合到这样的程度,就是使缩合物中含有大约 40—80% (按重量计)的聚氧乙烯并且具有大约 5000~11,000 的分子量。这类非离子型表面活性剂的例子包括可以从市场上买到的一些 **Tetronic™** 化合物,由 **BASF** 销售。

5、半极性非离子表面活性剂,包括可溶于水的氧化胺,其中

含有一个烷基部分、大约有 10 到 18 个碳原子,还含有二个选自含有烷基和羟烷基的部分,其中含有大约 1—3 个碳原子。优选的氧化胺表面活性剂是 C_{10} — C_{18} (最优选的是 C_{12} — C_{16})烷基二甲基氧化胺。

6、糖基非离子表面活性剂,例如在 1986 年 1 月 21 日公布的 Llenado 的美国专利 4,565,647 中揭示的烷基聚糖类,具有一个约含 6~30 个碳原子,优选的是约 10—16 个碳原子的疏水基团,还含有一个聚糖化物,例如聚苷,含有约 1~10,优选的是约 1.3~3 个糖化物单元的亲水基。任何还原的含有 5 或 6 个碳原子的糖化物都可以被使用,例如用葡萄糖、半乳糖和半乳糖基部分可替代葡糖基部分(可疏水基被任意连接在 2—、3—、4—,等位置给出葡萄糖或半乳糖而不是葡糖苷或半乳糖苷)。糖化物内部的结合键可以例如在加入糖化物单元的 1 位和在上述糖化物单元的 2、3、4 和/或 6 位之间的键。

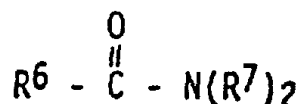
可选择地,较少期望地,那就是可能存在连接疏水部分和聚糖化物部分的聚烯化氧链。优选的烯化氧是环氧乙烷。典型的疏水基包括烷基,它们可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的,其中含有约 8—18 个,优选的含有约 10—16 个碳原子。优选的烷基是直链的饱和烷基。烷基可以含最多达大约 3 个羟基,和/或聚烯化氧链,其可含最多达大约 10 个,优选少于 5 个烯化氧部分。适宜的烷基聚糖化物是辛烷基、壬烷基、癸烷基、十一烷基、十二烷基,十三烷基,十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基,十八烷基,二、三、四、五和六葡糖苷、半乳糖苷、乳糖苷、葡萄糖、果糖苷、果糖和/或半乳糖。适合的混合物包括椰子烷基二、三、四、和五葡糖苷,以及牛脂烷基四、五和六葡糖苷。

优选的烷基聚苷的化学通式为:



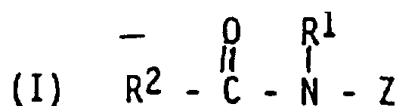
式中 R^2 选自烷基、烷基苯基、羟基烷基、羟基烷基苯基和它们的混合物，其中烷基含有大约 10—18、优选约 12—14 个碳原子； n 是 2 或 3，优选的是 2； t 是 0—约 10，优选的是 0； x 是大约 1—10，优选的是大约 1.3~3。糖基优选来源于葡萄糖。为了制备这些化合物，首先要生成醇或烷基聚乙氧基醇，然后与葡萄糖或葡萄糖源反应，以形成葡糖苷（在 1 位连接）。然后，另外的糖基连接在其 1-位和上述糖基单元 2, 3, 4 和/或 6 位之间，优选主要在 1 位和 2 位之间。

7、脂肪酸酰胺表面活性剂，具有下述通式：



式中 R^6 是含有大约 7—21（优选的是大约 9~17）个碳原子的烷基，每个 R^7 是选自氢、 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 羟烷基和 $(C_2H_4O)_xH$ ，其中 x 是大约 1—3。优选的酰胺是 $C_8 - C_{20}$ 酰胺，单乙醇酰胺，二乙醇酰胺和异丙醇酰胺。

8、多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂，具有下述的化学结构式：



式中 R^1 是 H 、 $C_1 - C_4$ 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基或是它们的混合物，优选的是 $C_1 - C_4$ 烷基，更优选的是 C_1 或 C_2 烷基，最优选的是 C_1 烷基（即甲基）； R^2 是 $C_5 - C_{31}$ 烷基，优选的是直链 $C_7 - C_{19}$ 烷基或链烯基，更优选的是直链 $C_9 - C_{17}$ 烷基或链烯基，最优

选的是直链 $C_{11}-C_{15}$ 烷基或链烯基,或是它们的混合物,Z 是至少带有三个羟基的直链烃基的多羟基烃基,这三个羟基直接与烃基链相连接,或是它们的烷氧基化的(优选的是乙氧基化的或丙氧基化的)衍生物。Z 优选是来源于还原的胺化反应的一种还原糖;更优选是 Z 应是缩水甘油基。适合的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖。作为原料,高右旋糖玉米浆、高果糖玉米浆和高麦芽糖玉米浆,以及上面列举出来的各种单独的糖可以被使用。这些玉米浆可以产生用于 Z 的混合糖组分。当然,这决不意味着排除其他适合的原料。Z 优选应选自 $-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$ 、 $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$ 、 $-CH_2-(CHOH)_2(CHOR^1)(CHOH)-CH_2OH$ 以及它们的烷氧基化的衍生物,其中 n 是 3 到 5 的整数, R^1 是 H 或环状的或脂族的单糖化物。最优选的是缩水甘油基,其中 n 是 4,尤其是一 $-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$ 。

上述化学式中, R^1 可以是,例如,N-甲基,N-乙基、N-丙基、N-异丙基、N-丁基、N-2-羟乙基或 N-2-羟丙基。

R^2-CO-N 可以是,例如,柯卡酰胺(cocamide)、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酸酰胺、牛油酰胺等。

Z 可以是 1-脱氧葡萄糖基,2-脱氧果糖基、1-脱氧麦芽糖基、1-脱氧乳糖基、1-脱氧半乳糖基、1-脱氧甘露糖基,1-脱氧麦芽三糖基等。

制备多羟基脂肪酸酰胺的方法在现有技术中已公知。一般,可用下述方法制备:通过烷基胺与还原糖的还原胺化反应生成相应的 N-烷基多羟基胺,然后使 N-烷基多羟基胺与脂肪脂族酯或甘油三酯在缩合/酰胺化工序中反应,以生成 N-烷基,

N-多羟基脂肪酸酰胺产物。制备含有多羟基脂肪酸酰胺的组合物的方法在下述专利文献中被揭示,例如英国专利说明书809060(1959年2月18日公布的),美国专利2,965,576(1960年12月20日颁发给E. R. Wilson),美国专利2,703,798(1955年3月8日颁发给Anthony M. Schwartz),美国专利1,985,424(1934年12月25日颁发给Piggott),这里引入上述各专利作为参考。

柠檬酸

本发明组合物还含有约1—10(重量)%,优选约1.5~8(重量)%的柠檬酸。柠檬酸的水溶性盐(特别是钠盐)也适合于本发明的液体洗涤剂组合物。

二醇/硼酸的混合物

本发明的液体洗涤剂组合物含有1,2-丙二醇和硼酸或它的衍生物的混合物。液体洗涤剂组合物中硼酸或是它的衍生物的最后浓度是大约0.5—5(重量)%,1,2-丙二醇的最后浓度大约为1—20(重量)%。硼酸或它的衍生物在该组合物中的浓度更优选是约1—4(重量)%,最优选的是约1.5—3(重量)%。二醇在组合物中的浓度优选的是约3—15(重量)%,最优选的是约5—12(重量)%。

二醇/硼酸重量比优选的是约1:1—20:1,更优选的是约2:1—10:1。这可保证有足够量的二醇生成优选的1:1摩尔二醇/硼酸络合物,同时提供了额外的二醇也有助于在配制和储藏期间溶解其他组分。

适宜的硼酸衍生物包括硼砂,氧化硼,多硼酸盐,原硼酸盐,焦硼酸盐和偏硼酸盐,或它们的混合物。优选的化合物是硼酸的碱金属盐,例如硼酸钠,和它们的胺盐,例如硼酸的单乙醇盐。可

以用适当的碱或胺通过在现场中和磷酸按配方来生成这些盐。

蛋白水解酶

本发明的液体洗涤剂组合物还包括大约 0.0001~1.0(重量)%, 优选约 0.0005~0.3(重量)%, 最优选约 0.002~0.1(重量)% 的活性蛋白水解酶。也包括蛋白水解酶的混合物。蛋白水解酶可以来源于动物、植物或微生物(优先选用的)。更优选的是来源于细菌的丝氨酸蛋白水解酶。经过纯化的或未纯化的这种形式的酶都可被使用。包括用化学方法或遗传学方法改性的突变株产生的蛋白水解酶。特别优选的是自枯草杆菌和/或 Bacillus licheniformis 得到的细菌丝氨酸蛋白水解酶。

适合的蛋白水解酶包括 Alcalase^R、Esperase^R、Savinase^R、Maxatase^R、Maxacal^R、Maxapem15^R、以及枯草溶菌素 BPN 和 BPN', 这些都是市场上可买到的。优先被选用的蛋白水解酶也是被改性的细菌丝氨酸蛋白酶, 例如, 在 1987 年 4 月 28 日申请的欧洲专利申请 87303761.8 中所描述的那些(特别是第 17, 24 和 98 页)尤其是其中的“蛋白酶 B”, 以及在 1986 年 10 月 29 日公开的 Venegas 的欧洲专利申请 199,404 中所描述的有关被称为“蛋白(分解)酶 A”的一种改性的细菌丝氨酸蛋白水解酶。

纤维素酶

本发明液体组合物中的第三个基本组分是纤维素酶。它可以是一种细菌或真菌纤维素酶。

用于组合物的纤维素酶的量是随着纤维素酶的类型和预期用途而变化的。通常, 按占活性基质大约 0.0001~1.0(重量)%, 更优选的是大约 0.0002~0.5(重量)% 的纤维素酶被使

用。纤维素酶优选的 PH 值是 5~9.50。纤维素酶的含量应使其在洗涤溶液中能提供的酶蛋白质量优选 0.005~40 毫克/升洗涤溶液,更优选为 0.01~10 毫克/升洗涤溶液。

适合的纤维素酶在 1984 年 3 月 6 日颁布的 Barbesgaard 等人的美国专利 4,435,307 中被揭示,该文揭示了由 Humicola insolens 产生的真菌纤维素酶,该专利在这里引用作为参考。适宜的纤维素酶在 GB-A-2,075,028,GB-A-2,095,275 和 DE-OS-2,247,832 中也被揭示了,这些专利在这里引用均作为参考。

这种纤维素酶的实例是:由 Humicola insolens (Humicola grisea var. thermoidea) 的菌株,特别是 Humicola 菌株 DSM1800 产生的纤维素酶,由 Bacillus 真菌或者属于 genus 气单胞菌属 生产纤维素酶 212 的真菌产生的纤维素酶,以及从海生软体动物 (Dolabella Auricula Solander) 的肝胰腺提取出的纤维素酶。

这里的纤维素酶的活性测定是基于羧基甲基纤维素的水解作用。通过亚铁氰化物反应用比色法测定产生的还原糖类,正如在 W. S. Hoffman 的“J. Biol. Chem.”120,51(1973)中所描述的那样。保温的关键条件是 PH=7.0,温度 40℃以及保温时间 20 分钟。

一个羧基甲基纤维素酶(CMC_{max})单元被定义为在上述条件下每分钟生成的还原糖类等于 10⁻⁶摩尔葡萄糖的量。

在本发明的范围内,纤维素酶活性的实用范围是 0.01~1360,优选的是 0.1~140CM_{max}活性单元/每克洗涤剂组合物。

这里优选的纤维素酶基本上由对抗体有免疫活性的同质的内葡聚糖酶成分组成,这种抗体抵抗来源于 Humicolainsolens. DSM 1800 的高纯度的大约 43KD 的内葡聚糖酶,或是与所说的

大约43KD的内葡聚糖是同系的。内葡聚糖酶组分优选含有内葡聚糖酶活性至少50/CMC—内酶单元/mg蛋白质,更优选的至少含有60CMC—内酶单元/mg蛋白质,特别是至少含有90CMC—内酶单元 /mg蛋白质,最优选至少含有100CMC—内酶单元/mg蛋白质。内葡聚糖酶组分优选的等电点是大约5.1。

这样的纤维素酶和它们的制备方法,在1991年11月14日公布的PCT国际公开WO91/17243号中有所描述,这里引用作为参考。

水

本发明的组合物中含水大约10~75%(重量),优选的是大约25~60%(重量)。

可选择组分

其它助洗剂

除了以上所述的柠檬酸/盐之外,组合物中还可以含有0—约50%(重量),更优选约2—30%(重量),最优选约3~15%的其他助洗剂。无机的以及有机的助洗剂都可以被使用。

无机助洗剂包括但不限于:多磷酸的碱金属、铵和链烷醇铵盐(做为例子有:三聚磷酸盐、焦磷酸盐和玻璃状的聚合偏磷酸盐),磷酸盐,肌醇六磷盐,硅酸盐,碳酸盐(包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐),硫酸盐和硅铝酸盐。

用于本发明的优选的有机助洗剂包括各种各样的多羧酸盐化合物。如这里使用的“多羧酸盐”指的是具有多个羧酸盐基团,优选的是至少二个羧酸盐基团的化合物。

多羧酸盐助洗剂通常可以以酸的形式加入到组合物中,但是也可以用中性盐的形式加入。当以盐的形式使用时,碱金属,

例如钠、钾和锂或链烷醇铵盐是优先被选用的。

包括在多羧酸盐助洗剂中的有很多种有效物质。多羧酸盐助洗剂中重要的一类包括醚多羧酸盐。有许多醚多羧酸盐被揭示用于助洗剂。做为例子，有用的醚多羧酸盐包括氧化丁二酸氢盐 (oxydisuccinate)，正如在1964年4月7日颁布的 Bery 的美国专利3,128,287以及1972年1月18日颁布的 Lamberti 等人的美国专利3,635,830。中所揭示的，两者都在这里引用作为参考。

还有其它的醚多羧酸盐，包括：马来酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物，1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸，以及羧甲基氧代丁二酸。

有机多羧酸盐助洗剂还包括多乙酸的各种碱金属、铵和取代铵盐。做为例子包括乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的钠、钾、锂、铵、取代铵盐。

还包括的多羧酸盐是，例如，苯六甲酸、琥珀酸、氧代琥珀酸盐 (oxydisuccinic acid)、聚马来酸、苯1,3,5-三羧酸、羧甲基氧代琥珀酸以及它们的可溶性盐。

其他的羧酸盐助洗剂包括羧酸盐化的糖类，这在1973年3月28日颁布的 Diehl 的美国专利3,723,322中被揭示了，这里引用作为参考。

适合于本发明洗涤剂组合物的助洗剂还有3,3-二羧基-4-氧杂)-1,6-己二酸盐以及相关的化合物，这在1986年1月28日颁布的 Bush 的美国专利4,566,984中被揭示了，这里引用作为参考。有用的琥珀酸助洗剂包括 C₅-C₂₀烷基琥珀酸 和它的盐。特别优选的这种类型的化合物是十二碳烯基琥珀酸。烷基琥珀酸有代表性的化学通式是 R-CH(COOH)CH₂(COOH)，即琥珀酸的衍生物，式中 R 是烃基，例如 C₁₀-C₂₀烷基或链烯基，优

选的是 $C_{12}-C_{16}$ 或者 R 可以被羟基、磺基、磺氧基 (sulfoxy) 或砷取代基取代, 这些都在以上所提到的专利中有所描述。

琥珀酸盐助洗剂, 优选以其水可溶性盐的形式来使用, 包括钠、钾、铵以及链烷醇铵盐。

琥珀酸盐助洗剂的具体例子包括: 月桂基琥珀酸盐、肉豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐 (优选的)、2-十五碳烯基琥珀酸盐, 等等。月桂基琥珀酸盐在这一组助洗剂中是优选的, 这在1986年11月5日公开的欧洲专利申请 86200690. 5/0200263 中有所描述。

有效助洗剂的例子还包括羧甲氧基丙二酸、羧甲氧基丁二酸、顺式-环己烷-六羧酸、顺式-环戊烷-四羧酸、可溶于水的聚丙烯酸 (分子量高达大约2000 以上的那些聚丙烯酸盐也可被有效的用作分散剂), 以及马来酐与乙烯基甲基醚或乙烯的共聚物的钠和钾盐。

其它适合的多羧酸盐是聚乙缩醛羧酸盐, 这在1979年3月13日颁布的, Crutchfield 等人的美国专利 4, 144, 226 中被揭示了, 这里引用作为参考。制备这些聚乙缩醛羧酸盐 可以通过在聚合条件下乙醛酸盐和聚合引发剂放在一起来完成。然后把反应得到的聚乙缩醛羧酸盐 连接到化学性能稳定的端基上, 这样来稳定聚乙缩醛羧酸盐, 抑制它在碱溶液中快速的解聚作用, 这样就可以转化成相应的盐, 然后加入到表面活性剂中。

聚羧酸盐助洗剂在1967年3月7日颁布的 Diehl 的 3, 308, 067 中也被揭示了, 这里引用作为参考。这些物质包括脂族羧酸 (例如, 马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、乌头酸、柠康酸和亚甲基丙二酸) 的均聚物和共聚物的水溶性盐。

这里使用的优选的聚羧酸盐助洗剂具有下述化学通式:

$\text{CH}(\text{A})(\text{COOX}) - \text{CH}(\text{COOX}) - \text{O} - \text{CH}(\text{COOX}) - \text{CH}(\text{COOX})(\text{B})$, 式中 A 是羟基, B 是氢或 $-\text{O}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2(\text{COOX})$; X 是氢或成盐的阳离子。如果 B 是氢, 那么该化合物是酒石酸单琥珀酸(TMS)和它的可溶于水的盐。将上述 α 羟基酸(TMS)与用上述化学结构式[其中 A 是 H, B 是 $-\text{O}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2(\text{COOX})$]表示的酒石酸(盐)二琥珀酸盐(TDS)相混合是优选的。特别优选的 TMS 和 TDS 混合物中 TMS 和 TDS 的重量比是大约从 97:3 到大约 20:80, 最优选的是 80:20。这些助洗剂在 1987 年 5 月 5 日发布的 Bush 等人的美国专利 4,663,071 中被揭示了。

在现有技术中已知的其它有机助洗剂也可以使用。例如, 含有长链烃基的一元羧酸和其可溶盐都可以使用。这些物质中应含有一般被称做“皂”的物质, 一般使用链长度 $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ 的。烃基可以是饱和的或未饱和的。

其它可选择的组分

洗涤剂中的其它各种有用成分可用于本洗涤剂组合物的包括: 其它活性组分, 其他酶, 去污剂、污垢悬浮剂、增白剂、抑泡剂、载体, 水溶助长剂、操作助剂、染料或颜料、溶剂, 漂白剂(bleaches), 漂白活化剂等。

液体洗涤剂组合物可含有其他溶剂, 例如, 低分子量的伯醇或仲醇, 如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇。一元醇用于溶解表面活性剂是被优先选用的, 但是多元醇, 例如, 那些含有 2—约 6 个碳原子和 2—约 6 个羟基的醇(例如, 1,2—乙二醇和甘油)也可以被使用。

本发明的洗衣用液体洗涤剂组合物, 优选的配方是使其 10% 水溶液在 20℃ 的 PH 值约为 6.5~11.0, 优选 PH 值约为 7.0

~9.5。在推荐的用量下调节 PH 值的方法包括使用缓冲剂、碱、酸等，这对于技术领域熟练的人员来说都是公知的。

这里优先选用的是浓缩的液体洗涤剂组合物。“浓缩的”是指减少用量条件下也能提供相同量的活性组分用于洗涤。重垢型液体洗涤剂的标准常规用量在美国是118毫升(约1/2杯)，在欧洲是180毫升。

浓缩的重垢液体洗涤剂比常规的重垢型液体洗涤剂所含的活性组分要多大约10~100%(重量)，投放的剂量少于1/2杯(由其活性含量确定)。本发明的浓缩的制剂变得更加有用，这是因为受酶特性影响有更高的活性。优选的重垢型洗衣用液体洗涤剂组合物含有约30~90%(重量)，更优选的是40—80%(重量)，最优选是50—70%(重量)的活性组分。

下面用实施例说明本发明组合物。本发明中使用的部分、百分数和比率，除了另有说明外都是按重量计。

实施例1—6

下述洗衣用液体洗涤剂组合物是通过按照列举的顺序将各组分混合而制备的。实施例2—6是本发明的组合物。比较例1不同于实施例2的地方在于硼酸是在柠檬酸之后加入到实施例1组合物中去的。在表中使用了下述缩写。

$C_{15}E_{2.25}S$ 是 C_{14-15} 烷基聚乙氧基化(2.25)磺酸

$C_{23}E_{6.5}T$ 是局部除去了未乙氧基化的醇和单乙氧基化的醇的 C_{12-13} 烷基乙氧基化物(6.5)。

MEA 是单乙醇胺

C_{21} 葡萄糖酰胺是 C_{12-14} 烷基 N—甲基葡萄糖酰胺

TEPA— E_{15-18} 是在每个氮上的每个氢位置上用15—18摩尔(平均值)环氧乙烷乙氧基化的四亚乙基五胺。

脂肪酸是 C₁₂₋₁₄脂肪酸

NaTS 是酒石酸钠单 和二琥珀酸盐(80:20混合物)

Na 甲酸盐是甲酸钠

Ca 甲酸盐是甲酸钙

蛋白酶是如上所述的蛋白酶 B(34g/L)

纤维素酶基本上是由43KD 内葡聚糖酶(12g/L)组成(这在 PCT 国际公开 WO91/17243(12g/L)中有所描述)

SRP 是美国专利4968451中的去污聚合物

组分	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
C ₁₅ E _{2.25} S	14.92	14.92	16.90	16.40	19.90	21.00
乙醇	3.60	3.50	3.60	2.88	3.60	5.00
C ₂₁ E _{1.0} T	0.85	0.85	2.00	1.64	0.85	0.00
MEA	2.80	2.80	3.50	2.80	2.30	3.50
Na 甲酸盐	0.24	0.24	0.30	0.24	0.24	0.45
增白剂	0.10	0.10	0.10	0.076	0.10	0.12
C ₂₁ 苜蓿酰胺	4.98	4.98	3.20	0.00	0.00	7.00
1,2丙二醇	10.00	10.00	10.00	3.00	10.00	7.00
NaTS	3.06	3.06	2.10	1.60	3.06	4.00
硼酸	2.50*	2.50	2.50	2.00	2.50	2.00
NaOH	2.80	2.80	2.51	2.91	2.80	3.10
脂肪酸	2.30	2.30	1.25	2.00	2.30	3.00
柠檬酸	2.91	2.91	2.60	2.08	2.91	3.80
Ca 甲酸盐	0.09	0.09	0.09	0.07	0.09	0.00
TEPA-E ₁₅₋₂₈	1.14	1.14	1.14	0.91	11.14	1.50
SRP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50
水	47.11	47.11	47.52	56.49	47.11	37.00
染料	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.00
香料	0.25	0.25	0.25	0.20	0.25	0.00
蛋白酶	0.60	0.60	0.50	0.40	0.60	0.80
纤维素酶	0.50	0.50	0.25	0.20	0.50	0.25
10%溶液的 PH	8.55	8.55	8.55	8.55	8.55	8.20

值

* 在实施例1中硼酸是在柠檬酸之后加入的。

实施例1,2,3和5的组合物用来评价纤维素酶的稳定性,在给定的温度和时间储存之后,测定由组合物中纤维素酶提供的初始性能的百分比。在该评定过程中,将用过的棉织物用试验组合物洗涤,在自动干燥机中滚动干燥(在管线中干燥优选),为恢复纤维的外观在反复的洗涤/干燥循环之后由专家小组用肉眼评定等级。得到的结果如下:

剩余的纤维素酶性能的百分比

		<u>温度</u>	
		21.1℃	32.2℃
		<u>储存时间(周)</u>	
实施例1	2	50%	50%
	5	10%	10%
实施例2	2	—	90%
	4	80%	50%
实施例5	8	75%	75%
	2	75%	—
实施例3 * *	4	80%	65%
	8	100	65%
	4	—	40%

* * 比实施例1,2和5的用量大得多。

从以上数据可看到,在加入柠檬酸之前,先将硼酸和1,2丙二醇加入实施例2和5的组合物中对照比较实施例1明显地改进了纤维素酶的稳定性。实施例3同样也得到了改进纤维素酶稳定

性的。