

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C11D 3/386 (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03123858.0

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100487098C

[22] 申请日 2003.6.5 [21] 申请号 03123858.0

[73] 专利权人 柯积发

地址 524531 广东省吴川市农药厂（长岐）

[72] 发明人 柯积发

[56] 参考文献

CN1314462A 2001.9.26

US5364550A 1994.11.15

审查员 赵小凌

[74] 专利代理机构 北京科龙寰宇知识产权代理有限公司

代理人 孙皓晨

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

纳米除菌无磷洗衣粉

[57] 摘要

本发明涉及一种酶洗衣粉，特别涉及一种纳米除菌无磷多种酶洗衣粉，该酶洗衣粉包括纳米抗菌剂、复合酶和非离子表面活性剂及阴离子表面活性剂配制而成。本发明具有除菌强、去污力强、易漂洗、对皮肤无刺激、不损织物、对环境无污染的优点。

1、一种酶洗衣粉，由以下重量份的组分组成：纳米抗菌剂 0.05—0.5、十二脂肪醇聚氧乙烯醚 3—9、聚丙烯酸钠 1—5、十二烷基苯磺酸钠 2—8、碳酸钠 20—30、倍半碳酸钠 6—12、硅酸钠 16—24、羧甲基纤维素钠 0.05—5、硫酸钠 1—5、沸石 18—26、荧光增白剂 0.05—0.5、香料适量、复合酶剂 0.1—1.5、去离子水 1—7；其中纳米抗菌剂为无机纳米抗菌剂；

复合酶剂为工业酶的复合酶剂，所述工业酶为蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶、胰酶，其复合的配比为脂肪酶：蛋白酶：淀粉酶或胰酶的重量比为 (0.5—5):(0.5—5):(0.5—3)。

2、根据权利要求 1 所述的酶洗衣粉，其中所述无机纳米抗菌剂选自纳米氧化锌、纳米二氧化钛，其纳米的粒度范围 \leq 30nm。

3、根据权利要求 1 述的酶洗衣粉，其中所述脂肪酶：蛋白酶：淀粉酶或胰酶的重量比为 3: 1: 1 或 1: 3: 1。

4、根据权利要求 1—3 任一项的酶洗衣粉，其特征在于，所述洗衣粉由以下重量份的组分组成：纳米抗菌剂 0.1—0.3 份、十二脂肪醇聚氧乙烯醚 5—7 份、聚丙烯酸钠 2—4 份、十二烷基苯磺酸钠 4—6 份、碳酸钠 23—27 份、倍半碳酸钠 8—10 份、硅酸钠 18—22 份、羧甲基纤维素钠 1—3 份、硫酸钠 2.5—3.5 份、沸石 20—24 份、荧光增白剂 0.1—0.2 份、香料 0—0.05 份、复合酶剂 0.1—1.0 份、去离子水 3—5 份。

5、根据权利要求 1—3 任一项的酶洗衣粉，其特征在于，所述洗衣粉由以下重量份的组分组成：纳米抗菌剂 0.2 份、十二脂肪醇聚氧乙烯醚 6 份、聚丙烯酸钠 3 份、十二烷基苯磺酸钠 5 份、碳酸钠 25 份、倍半碳酸钠 9 份、硅酸钠 20 份、羧甲基纤维素钠 2 份、硫酸钠 3 份、4A 沸石 22 份、荧光增白剂 0.15 份、香料 0.01 份、复合酶剂 0.5 份、去离子水 3—5 份。

6、权利要求 1—5 所述的酶洗衣粉的制备方法，包括以下步骤：

荧光增白剂中加入十二脂肪醇聚氧乙烯醚，再加入去离子水、聚丙烯酸钠、十二烷基苯磺酸钠、碳酸钠、倍半碳酸钠、羧甲基纤维素钠、硫酸钠，搅拌均匀；再加入硅酸钠和沸石搅拌，然后加入纳米光催化抗菌剂、香料、复合酶剂制成混合物，过筛，即得。

纳米除菌无磷洗衣粉

技术领域

本发明涉及一种酶洗衣粉，特别涉及一种纳米除菌无磷多种酶洗衣粉，尤其涉及一种纳米除菌无磷多种酶洗衣粉。

背景技术

由于含磷酸盐的洗衣粉大量使用下，大量含磷洗涤废水排入江、河、湖、海，破坏水质，导致生态失去平衡，对生态环境破坏极大，给自然环境产生巨大威胁，而高磷洗衣粉刺激皮肤，而洗后晾干的衣服仍会令人产生痕痒。

日常生活中，形形色色的细菌如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌和黑曲霉菌依附滋生在人们的衣物上，普通洗涤剂不能有效抑制杀灭多种细菌，易在洗涤时造成交叉感染，严重威胁着人们的健康。普通洗涤剂在低温下去污力易失效，不能有效地去除污渍，令人烦恼；而且普通洗衣粉不能达到去除细菌的目的，如冬天气温偏低，普通洗衣粉的效果大大降低，不能有效去除衣物上的污渍，尤其是脂肪类污渍。

发明内容

本发明的目的是提供一种酶洗衣粉，特别提供一种纳米除菌无磷多种酶洗衣粉，尤其涉及一种纳米除菌无磷多种酶洗衣粉。克服了目前洗衣粉除菌效果差、去污力欠佳、不易漂洗、对皮肤有刺激、损坏

织物、对环境造成污染的缺点。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的：

一种酶洗衣粉，属于一种非离子表面活性强的无磷配方，包括以下组分：纳米抗菌剂、复合酶剂和非离子表面活性剂及阴离子表面活性剂；

所述纳米抗菌剂选自无机纳米抗菌剂和有机纳米抗菌剂，尤其无机纳米光催化抗菌剂，所述无机纳米光催化抗菌剂可选自纳米氧化锌(nmZnO)、纳米二氧化钛等，其纳米的粒度范围≤30nm。

所述复合酶剂选自工业酶，如蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶、胰酶等，所述复合酶剂中多种酶剂的配比比例尤其为脂肪酶：蛋白酶：其它工业酶为(0.5—5)：(0.5—5)：(0.5—3)，尤其为3：1：1或1：3：1，所述其它工业酶选自淀粉酶、胰酶。

常温下蛋白酶在其余二种酶的配合下，能达到最佳去污效果，脂肪酶的特点是使洗涤剂在低温时也能达到对脂肪的优良去除能力，因而以脂肪酶为主的复合酶剂在配方中能有效加强本配方的去污力。

所述洗衣粉，包括以下重量份组分：纳米抗菌剂0.05—0.5、十二脂肪醇聚氧乙烯醚3—9、聚丙烯酸钠1—5、十二烷基苯磺酸钠2—8、碳酸钠20—30、倍半碳酸钠6—12、硅酸钠16—24、羧甲基纤维素钠0.05—5、硫酸钠1—5、沸石18—26、荧光增白剂0.05—0.5、香料适量、复合酶剂0.1—1.5、去离子水1—7；

尤其为以下重量份组分：纳米抗菌剂0.1—0.3、十二脂肪醇聚氧乙烯醚5—7、聚丙烯酸钠2—4、十二烷基苯磺酸钠4—6、碳酸钠

23—27、倍半碳酸钠 8—10、硅酸钠 18—22、羧甲基纤维素钠 1—3、硫酸钠 2.5—3.5、沸石 20—24、荧光增白剂 0.1—0.2、香料 0—0.05、复合酶剂 0.1—1.0、去离子水 3—5；

最好为以下重量份组分：纳米抗菌剂 0.2、十二脂肪醇聚氧乙烯醚 6、聚丙烯酸钠 3、十二烷基苯磺酸钠 5、碳酸钠 25、倍半碳酸钠 9、硅酸钠 20、羧甲基纤维素钠 2、硫酸钠 3、4A 沸石 22、荧光增白剂 0.15、香料 0.01、复合酶剂 0.5、去离子水 3—5。

本发明洗衣粉，可加入工业可用任何辅料，可以制备为工业用任何剂型，如粉剂、液体制剂、片剂等。

本发明洗衣粉的机理基于以下主要原料及其性能而制备的：

1、本发明以纳米除菌剂为主，复合酶佐之，协同作用达到洗衣粉的除菌效果。

2、本发明纳米除菌无磷洗衣粉的除菌剂，如无机纳米二氧化钛常温下受阳光和紫外线的照射时，还原势极高，能使周围的空间产生原子氧，具有抗菌作用，能在水中和空气存在的体系中，自由分解出移动的电子，同时留下带正电的空穴，逐步产生反应生成的羟基自由基，与细菌及细菌分泌的毒素发生反应，从而将细菌和毒素杀灭，当细菌被杀灭后， Ag^+ 又激离出来，与其它菌落进行下一轮杀灭，并可保持在长达 90 天内无新菌繁衍。

进行纳米氧化锌的定量杀菌试验，当纳米氧化锌的深度为 1% 时，在 5 分钟后，对金黄色葡萄球菌的杀菌率为 98.86%，对大肠杆菌的杀菌率为 99.93%，而复合酶与 4A 沸石的配合下，有效提高了本发

明的去污力，它的显着特点是使洗涤剂在低温时也能达到对各种污垢的有效去污。

3、已知纳米抗菌剂，尤其是无机纳米催化抗菌剂，特别是纳米氧化锌、纳米二氧化钛等无机纳米光催化抗菌剂，具有热稳定性强，功能持久，安全可靠的特点，有极强的化学活性，能与多种有机物质，如污迹、以及细菌内的有机物及其分泌的毒素发生反应，从而消除污迹，将细菌、残骸和毒素杀灭。

十二脂肪醇聚氧乙烯醚，商品名“平平加”，分子式 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ ，常温下为白色膏体，是一种非离子型表面活性剂，具有良好的渗透、湿润性能、乳化及去污作用。

聚丙烯酸钠（PAAS）为低分子量为无色或黄色粘稠液体，结构式 $(\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{COON})_n$ ，主要用于絮凝剂，是一种高效的阻垢分散剂。

十二烷基苯磺酸钠，即线型烷基苯磺酸钠，分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{SN}_a$ ，白色至淡黄色粉状固体，商品多为白色浆状水溶液，易溶于水，对碱、稀酸稳定，具有良好的去污、发泡、润湿、分散等性能，生物降解度大于 90%。

碳酸钠，又称纯碱，俗称苏打、洗粉，分子式 Na_2CO_3 ，分子量 106.00 是白色的非结晶物，天然的产于湖泊及温泉中。具有一定的去污力，与脂肪污垢皂化而将污垢除去，并有较好的吸附性能和促进泡沫生成作用，与硅酸钠合用可减少对织物的损害。

倍半碳酸钠，分子式 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，白色针状晶体，主要

用于配制洗涤和鞣剂等。

硅酸钠，又称泡花碱，分子式 Na_2SiO_4 ，分子量 122.14。白色粉状，主要用洗涤剂，金属洗涤的助剂，起软化硬水作用。

羧甲基纤维素钠(CMC)，聚合度 n 大于 200，分子式 $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{COH}_2)_n \text{OCH}_2\text{COONa}$ ，是白色粉末。

硫酸钠，其 Na_2SO_4 的 10 水物为无色单斜晶系大棱晶，白色粉状的无水硫酸钠，分子量 142，用作洗衣粉的助剂。由于反离子浓度增加，起到压缩离子型表面活性剂扩散双电层的作用，使表面吸附量增加，在溶液中易形成胶团，因而降低洗涤液的表面张力和 CMC，有利于润湿、去污等作用。

沸石如 4A 沸石，又称泡沫石、分子筛，具有筛分分子作用，是含水的钙、钠以及钡、锶钾的铝硅酸盐、矿物的总称。一般浅色，在溶液中呈碱性，有缓冲作用，有分散性和抗再沉积性能，与纳米除菌催光剂合用，有效增强杀灭细菌的作用，同表面活性剂有协调作用，对鱼类、藻类、人安全无毒。

荧光增白剂，如 CBS-X、VBL、3D-3、3D-4 型，CBS-X 是苯乙烯联苯型衍生物。外观为淡黄色绿色粉末，可溶于水，在室温下对纤维素纤维、聚酰胺、蛋白纤维均有良好的增白和增艳效果，并具有良好的微青色调和溶解分散性，由于分子中不含氮，故极耐氯漂、氧漂剂及强酸碱，经反复洗涤后不会使织物泛黄或变绿，在水中一部分被生物降解，另一部分被日光分解，对人体极安全。

香料，工业香料，能带给人芳香气味，香型多种香精，如人造香

茅油(香草油),以及含有浓郁香气柠檬香精以及现有的果味香精等。

复合酶剂,如蛋白酶、脂肪酶及淀粉酶的复合制剂。

①蛋白酶,蓝绿色颗粒,是合成洗涤专用酶,其主要成份是2709碱性蛋白酶。

②脂肪酶,它的显着特点是使洗涤剂在低温时也能达到对脂肪的优良去除能力。其去污能力可以随着对洗涤次数的增加而表现得更明显。

③淀粉酶,是可将淀粉水解,变成糊精或麦芽糖的酶,能去除巧克力、土豆泥、面条、粥等的污垢。

以上酶剂经加工处理后,能共存,利用多种酶制剂的协同作用,能大大提高对衣物的去污效果。

本发明所述酶洗衣粉,尤其纳米除菌无磷多种酶洗衣粉的制备方法,可采用现有制备技术制备,如附聚成型工艺,所述附聚成型法是用附聚成型法制造粉状况洗涤剂,是近20年发展起来的新技术,所谓附聚是指固体物料和液体物料在特定条件下相互聚集,成为一定的颗粒状产品的一种工艺。

具体包括以下步骤:

先将配方中在荧光增白剂中加入十二脂肪醇聚氧乙烯醚,再加入去离子水、聚丙烯酸钠、十二烷基苯磺酸钠、碳酸钠、倍半碳酸钠、羧甲基纤维素钠、硫酸钠,搅拌均匀,所述搅拌最好为每加一种原料搅拌均匀后再加下一种原料;再加入硅酸钠和4A沸石搅拌,然后加入纳米光催化抗菌剂、香料、复合酶剂制成成混合物,过筛,所述过

筛最好为 8 目以上过筛，尤其 10 目过筛，即得。

本发明具有以下优点：

- 1、本发明洗衣粉去污力强，尤具在低温下去污效果显著。
- 2、利用多种酶制剂合抗菌剂的协同作用，能大大提高对衣物的去污效果；利用纳米抗菌剂的化学活性，能有效地消除污迹，将细菌、残骸和毒素杀灭。
- 3、本发明还具有除菌效果好、易漂洗、对皮肤无刺激、损坏织物、不含磷对环境无污染的优点。

具体实施方式

实施例 1

称取以下组分（千克）：15nm 纳米氧化锌 0.1、十二脂肪醇聚氧乙烯醚 6、聚丙烯酸钠 3、十二烷基苯磺酸钠 5、碳酸钠 25、倍半碳酸钠 9、硅酸钠 20、羧甲基纤维素钠 2、硫酸钠 3、4A 沸石 22、CBS-X 0.1、柠檬香精 0.01、复合酶剂 0.5、去离子水 4；

所述复合酶剂为脂肪酶：蛋白酶：淀粉酶为 3：1：1；

制备方法为：先将配方中的 CBS-X 中加入十二脂肪醇聚氧乙烯醚，再加入去离子水、聚丙烯酸钠、十二烷基苯磺酸钠、碳酸钠、倍半碳酸钠、羧甲基纤维素钠、硫酸钠，搅拌均匀，搅拌时为每加一种原料搅拌均匀后再加下一种原料；再加入硅酸钠和 4A 沸石搅拌，然后加入纳米氧化锌、柠檬香精、复合酶剂制成混合物，过筛 10 目，包装即得。

本发明洗衣粉用于洗涤衣物，尤其高温季节使用，如夏天气温高，

脂肪酶为主的复合酶的比例达到最好的去污抗菌效果。

实施例 2

称取以下组分（千克）：8nm 纳米氧化锌 0.05、十二脂肪醇聚氧乙烯醚 3、聚丙烯酸钠 1、十二烷基苯磺酸钠 2、碳酸钠 20、倍半碳酸钠 6、硅酸钠 16、羧甲基纤维素钠 0.05、硫酸钠 1、沸石 18、VBL 0.05、香料 0.5、复合酶剂 0.1、去离子水 1；

所述复合酶剂为脂肪酶：蛋白酶：淀粉酶为 1：3：1；

制备方法为：先将配方中在 VBL 中加入十二脂肪醇聚氧乙烯醚，再加入去离子水、聚丙烯酸钠、十二烷基苯磺酸钠、碳酸钠、倍半碳酸钠、羧甲基纤维素钠、硫酸钠，搅拌均匀，搅拌时为每加一种原料搅拌均匀后再加下一种原料；再加入硅酸钠和 4A 沸石搅拌，然后加入纳米氧化锌、柠檬香精、复合酶剂制成混合物，过筛 20 目，包装即得。

本发明洗衣粉用于洗涤衣物，尤其低温季节使用，如冬季气温低，蛋白酶为主的复合酶的比例达到最好的去污抗菌效果。

实施例 3

称取以下组分（千克）：15 纳米二氧化钛 0.5、十二脂肪醇聚氧乙烯醚 9、聚丙烯酸钠 5、十二烷基苯磺酸钠 8、碳酸钠 30、倍半碳酸钠 12、硅酸钠 24、羧甲基纤维素钠 5、硫酸钠 5、沸石 26、CBS-X 0.5、香草油 0.2、复合酶剂 1.5、去离子水 7；

所述复合酶剂为脂肪酶：蛋白酶：淀粉酶为 5: 5: 3;

制备方法为：先将配方中在 CBS-X 中加入十二脂肪醇聚氧乙烯醚，再加入去离子水、聚丙烯酸钠、十二烷基苯磺酸钠、碳酸钠、倍半碳酸钠、羧甲基纤维素钠、硫酸钠，搅拌均匀，搅拌时为每加一种原料搅拌均匀后再加下一种原料；再加入硅酸钠和 4A 沸石搅拌，然后加入纳米二氧化钛、香草油、复合酶剂制成混合物，过筛 20 目，包装即得。

实施例 4

称取以下组分（千克）：2nm 纳米氧化锌 0.1、十二脂肪醇聚氧乙烯醚 5、聚丙烯酸钠 2、十二烷基苯磺酸钠 4、碳酸钠 23、倍半碳酸钠 8、硅酸钠 18、羧甲基纤维素钠 1、硫酸钠 2.5、沸石 20、CBS-X 0.1、苹果香精 0.02、复合酶剂 0.2、去离子水 3；

所述复合酶剂为脂肪酶：蛋白酶：淀粉酶为 0.6: 0.5: 1;

制备方法同实施例 1。

实施例 5

本发明液体制剂

配料和方法同实施例 1，所述方法混合物加入水至 1000ml。