



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103946359 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201280045017. 8

*C11D 3/382* (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 08. 30

*C11D 3/386* (2006. 01)

(30) 优先权数据

11181392. 9 2011. 09. 15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/066860 2012. 08. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/037643 EN 2013. 03. 21

(71) 申请人 荷兰联合利华有限公司

地址 荷兰鹿特丹

(72) 发明人 A·T·库克 N·J·帕里

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 马慧

(51) Int. Cl.

*C11D 3/37* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

包含表面活性剂和酶的洗涤剂组合物

(57) 摘要

本发明提供含酶洗涤剂组合物,其包含表面活性剂体系、一种或多种酶以及一种或多种木质素化合物的组合。本发明还提供处理基体的方法,包括利用包含表面活性剂体系、一种或多种酶以及一种或多种木质素化合物的组合的含酶洗涤剂组合物处理基体的步骤。

1. 含酶洗涤剂组合物,其包含以下的组合:
  - (iv) 表面活性剂体系;
  - (v) 一种或多种酶;以及
  - (vi) 一种或多种木质素化合物。
2. 根据权利要求1的含酶洗涤剂组合物,其中所述组合物和低温处理的说明书包装在一起,所述低温小于40°C,并且优选小于30°C,并且更优选小于25°C。
3. 根据权利要求1或2的含酶洗涤剂组合物,其包含嗜温或嗜热酶体系。
4. 根据前述任一项权利要求的含酶洗涤剂组合物,其中所述表面活性剂体系包含生物表面活性剂。
5. 根据前述任一项权利要求的含酶洗涤剂组合物,其中所述生物表面活性剂和所述或每种酶为细菌来源的。
6. 处理基体的方法,包括利用权利要求1-5的含酶洗涤剂组合物处理所述基体的步骤。
7. 根据权利要求6的方法,其中所述含酶洗涤剂组合物直接施用于部分或全部的织物上,从而处理所述织物上的一个或多个污渍。
8. 根据权利要求6或7的方法,其中所述基体包含织物。
9. 根据权利要求6-8任一项的方法,其中所述方法的持续时间小于60分钟,优选小于30分钟。
10. 根据权利要求6-9任一项的方法,其中所述方法的洗涤液体温度总是小于40°C,并且优选小于30°C,并且更优选小于25°C。

## 包含表面活性剂和酶的洗涤剂组合物

[0001] 本发明涉及含酶洗涤剂组合物。

[0002] 酶被用于洗涤剂制剂中以帮助清洁和去污。

[0003] 本发明的目的是改善酶在洗涤剂制剂中的性能。

[0004] 在第一方面,本发明提供含酶洗涤剂组合物,其包含以下的组合:

[0005] (i) 表面活性剂体系;

[0006] (ii) 一种或多种酶,

[0007] (iii) 一种或多种木质素化合物。

[0008] 在第二方面,本发明提供清洁基体的方法,其包含利用本发明第一方面的含酶洗涤剂组合物处理基体的步骤。

[0009] 通过本发明,清洁性能得以改善。

[0010] 如本文所使用的术语“基体”包括织物、以及服装和洗衣店项目。因此,优选地,所述方法是用于洗涤织物,也就是从织物去除污渍/污垢。

[0011] 优选地,所述清洁方法发生在含有洗涤液的洗涤容器中,所述洗涤液包含水和含酶洗涤剂组合物。洗涤液可以被施加到基体或基体可以全部或部分地浸没在洗涤液中。

[0012] 清洁方法可替换地包含将含酶洗涤剂组合物(未溶解的,即没有加水)直接施用于织物的部分或全部上,从而直接处理织物上的一个或多个污渍。这种方法优选是预处理方法,从而可以接着利用/在洗涤液中进行处理(例如,作为“主”洗方法)。优选地,所述主洗如本发明的第二方面所述。

[0013] 优选地,所述方法的持续时间小于60分钟,更优选小于30分钟。如果它是预处理方法,预处理步骤优选小于5分钟,并且更优选小于2分钟(但通过如此施用的酶的清洗会在随后的任何洗涤过程中的至少一部分期间继续)。

[0014] 本发明的协同组合显著改善低温下的性能——在低温下清洁油和脂肪的污渍/污垢更成问题。

[0015] 优选地,所述方法的洗涤液温度小于40°C,并且优选小于30°C,并且更优选小于25°C。低温洗涤液是环境和经济有利的。

[0016] 含酶洗涤剂组合物,优选是低温组合物。因此,含酶洗涤剂组合物优选与低温处理的说明书包装在一起,所述低温优选小于40°C,更优选小于30°C,甚至更优选小于25°C。

[0017] 本发明提供油质污垢和/或污渍在低温清洗方法(利用低温洗涤液)中的酶促性能,而无需认真考虑酶的温度敏感性。因此,酶可以在其他考虑因素的基础上更自由地选择。

[0018] 本发明对于一方面需要在低温清洁方法(利用低温洗涤液)中对于酶促清洁油性污垢和/或污渍、但其中组合物必须存储在较高温度下的情况是尤其有利的。嗜冷酶(psychrophilic enzyme)在低温是有效的,但由于其灵活性因而对升高的温度敏感。嗜温(mesophilic)(和嗜热(thermophilic))酶在升高的温度下稳定,但性能降低。本发明提供使用嗜温酶来酶促清洗基体,而无需花费精力去设计可以承受升高的温度的嗜冷酶。

[0019] 因此,酶体系优选地包含嗜温或嗜热酶体系。酶体系甚至可以是嗜温和/或与嗜

热酶体系,而不包含嗜冷酶。

[0020] 酶可以是细菌来源(来源于细菌)或真菌来源(来源于真菌),然而,优选细菌来源的酶。

[0021] 组合物优选包含 1 至 70wt% 的表面活性剂,最优选 10 至 30wt%。

[0022] 优选地,表面活性剂包含至少 1wt% (基于清洁组合物) 的生物表面活性剂。

[0023] 优选地,生物表面活性剂为细菌来源的。

[0024] 优选地,生物表面活性剂和酶为细菌来源的。

[0025] 化学修饰的或蛋白质工程的突变体也包括在本发明中。

[0026] 一种或多种酶可以作为体系提供。

[0027] 优选地,所述一种或多种酶包含脂肪酶。优选的脂肪酶包括来自腐质霉属 (*Humicola*) (也称嗜热真菌属 (*Thermomyces*)) 的脂肪酶,例如来自梳棉状腐质霉 (*H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*)) 或来自特异腐质霉 (*H. insolens*);假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 脂肪酶,例如来自产碱假单胞菌 (*P. alcaligenes*) 或类产碱假单胞菌 (*P. pseudoalcaligenes*)、洋葱假单胞菌 (*P. cepacia*)、斯氏假单胞菌 (*P. stutzeri*)、荧光假单胞菌 (*P. fluorescens*)、假单胞菌菌株 SD705 (W095/06720 和 W096/27002)、威斯康星假单胞菌 (*P. wisconsinensis*);芽孢杆菌属 (*Bacillus*) 脂肪酶,例如来自枯草芽孢杆菌 (*B. subtilis*) (Dartois 等 (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360)、嗜热芽孢杆菌 (*B. stearothermophilus*) (JP64/744992) 或短小芽孢杆菌 (*B. pumilus*) (W091/16422)。

[0028] 市售可得的脂肪酶包括 Lipolase™ 和 Lipolase Mltra™、Lipex™ (Novozymes A/S) 和细菌酶, **Lipomax®** (来自 Genecor)。这是来自细菌的脂肪酶,是产碱假单胞菌的脂肪酶的变体 M21L,其描述在 Gist-Brocades 的 W094/25578 中 (M. M. M. J. Cox, H. B. M. Lenting, L. J. S. M. Mulleners and J. M. van der Laan)。

[0029] 优选的磷脂酶 (EC3. 1. 1. 4 和 / 或 EC3. 1. 1. 32) 包括水解磷脂的酶。它们包括水解一个脂肪酰基 (分别在 sn-1 和 sn-2 位) 以形成溶血磷脂的磷脂酶 A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub>; 和可以水解溶血磷脂中剩余的脂肪酰基的溶血磷脂酶 (或磷脂酶 B); 而且还包括磷脂酶 C 和磷脂酶 D (磷酸二酯酶), 其分别释放二酰基甘油或磷脂酸。

[0030] 本文所用的与本发明的酶有关的术语“磷脂酶 A”意为涵盖具有磷脂酶 A<sub>1</sub> 和 / 或磷脂酶 A<sub>2</sub> 活性的酶。磷脂酶活性也可以通过还具有其他活性的酶 (例如具有磷脂酶活性的脂肪酶) 提供。

[0031] 磷脂酶可以是任何来源的,例如动物来源 (例如哺乳动物),例如来自胰腺 (例如牛或猪胰腺),或者蛇毒或蜂毒。优选地,磷脂酶可以是微生物来源的,例如源自丝状真菌、酵母或细菌,例如曲霉属或种,例如黑曲霉 (*A. niger*);网柄菌属 (*Dictyostelium*),例如盘基网柄菌 (*D. discoideum*);毛霉属 (*Mucor*),例如爪哇毛霉 (*M. javanicus*)、大毛霉 (*M.ucedo*)、细孢毛霉 (*M. subtilissimus*);脉孢菌属 (*Neurospora*),例如粗糙脉孢菌 (*N. crassa*);根毛霉属 (*Rhizomucor*),例如微小根毛霉 (*R. pusillus*);根霉菌属 (*Rhizopus*),例如少根根霉 (*R. arrhizus*)、例日本根霉 (*R. japonicus*)、匍枝根霉 (*R. stolonifer*);核盘菌属 (*Sclerotinia*),例如大豆核盘菌 (*S. libertiana*);毛藓菌属 (*Trichophyton*),例如红色毛藓菌 (*T. rubrum*);维氏核盘菌属 (*Whetzelinia*),

例如 *W. sclerotiorum*; 芽孢杆菌属, 例如巨大芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌; 柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*), 例如弗氏柠檬酸杆菌 (*C. freundii*); 肠杆菌属 (*Enterobacter*), 例如产气肠杆菌 (*E. aerogenes*) 或阴沟肠杆菌 (*E. cloacae*); 爱德华氏菌属 (*Edwardsiella*), 迟钝爱德华氏菌 (*E. tarda*); 欧文氏菌属 (*Erwinia*), 例如草生欧文氏菌 (*E. herbicola*); 埃希氏菌属 (*Escherichia*), 例如大肠杆菌; 克雷伯氏菌属, 例如肺炎克雷伯氏菌 (*K. pneumoniae*); 变形菌属 (*Proteus*), 例如普通变形菌 (*P. vulgaris*); 普罗威登斯菌属 (*Providencia*), 例如斯氏普罗威登斯菌 (*P. stuartii*); 沙门氏菌属, 例如鼠伤寒沙门氏菌 (*S. typhimurium*); 沙雷氏菌属 (*Serratia*), 例如液化沙雷氏菌 (*S. liquefasciens*)、粘质沙雷氏菌 (*S. marcescens*); 志贺氏菌属 (*Shigella*), 例如弗氏志贺氏菌 (*S. flexneri*); 链霉菌属, 例如紫红链霉菌 (*S. violeceoruber*); 或耶尔森氏菌属, 例如小肠结肠炎耶尔森氏菌 (*Y. enterocolitica*)。因此磷脂酶可以源于例如真菌类, 例如核菌 (*Pyrenomycetes*) 类, 如镰孢属 (genus *Fusarium*), 例如大刀镰孢 (*F. culmorum*)、异孢镰孢 (*F. heterosporum*)、腐皮镰孢 (*F. solani*) 的菌株, 或尖镰孢 (*F. oxysporum*) 的菌株。磷脂酶还可以来自曲霉属内的丝状真菌菌株, 例如泡盛曲霉 (*Aspergillus awamori*)、臭曲霉 (*Aspergillus foetidus*)、日本曲霉 (*Aspergillus japonicus*)、黑曲霉或米曲霉 (*Aspergillus oryzae*) 的菌株。

[0032] 优选的磷脂酶是源自腐质霉属的菌株, 尤其是疏棉状腐质霉菌株或变体; 以及是源自镰刀菌的菌株, 尤其是尖镰孢的菌株。磷脂酶可以是源自尖镰孢 DSM2672 的。

[0033] 优选地, 磷脂酶包括磷脂酶 A<sub>1</sub> (EC. 3. 1. 1. 32) 或磷脂酶 A<sub>2</sub> (EC. 3. 1. 1. 4)。

[0034] 市售的磷脂酶的实例包括 LECITASE™ 和 LECITASE™ULTRA、YIELSMAX 或 LIPOPAN F (可购自 Novozymes A/S, 丹麦)。

[0035] 市售可得的蛋白酶包括 Alcalase™、Savinase™、Primase™、Duralase™、Dyrazym™、Esperase™、Everlase™、Polarzyme™ 和 Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™、Maxacal™、Maxapem™、Properase™、Purafect™、Purafect Oxp™、FN2™ 和 FN3™ (Genencor International Inc.)。

[0036] 其它的酶可选自如下: 纤维素酶、酯酶、过氧化物酶 / 氧化酶、氧化还原酶、果胶酶、裂解酶、甘露聚糖酶及其混合物。

[0037] 在本发明中使用的细菌酶为纤维素酶、酯酶、过氧化物酶 / 氧化酶、果胶酶、裂解酶、甘露聚糖酶或其混合物。编码这种酶的细菌基因可以转移到优选的产生表达体的宿主, 其不限于细菌, 以及包括例如其它微生物宿主。本文所用的术语细菌酶包括最初来源于细菌但是被表达的酶。

[0038] 组合物可以包含被归类在 EC3. 1. 1. 74 中的角质酶。细菌角质酶的实例是来自假单胞菌属, 特别是门多萨假单胞菌 (*Pseudomonas mendocina*), 或恶臭假单胞菌 (*Pseudomonas putida*) 的菌株的角质酶。

[0039] 酶可以是被归类为 EC3. 1. 1. 4 和 / 或 EC3. 1. 1. 32 的磷脂酶。如本文所使用的, 术语磷脂酶为对磷脂具有活性的酶。磷脂, 如卵磷脂或磷脂酰胆碱, 其由在外部 (sn-1) 和中间 (sn-2) 的位置被两个脂肪酸酯化并且在第三位置被磷酸酯化的甘油组成; 磷酸进而可以酯化成氨基醇。磷脂酶是参与磷脂水解的酶。可以区分几种类型的磷脂酶活性, 包括磷脂酶 A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub>, 其水解一个脂肪酰基 (分别在 sn-1 和 sn-2 位) 以形成溶血磷脂; 以及溶血

磷脂酶（或磷脂酶 B），其可以水解溶血磷脂中剩余的脂肪酰基。磷脂酶 C 和磷脂酶 D（磷酸二酯酶）分别释放二酰基甘油或磷脂酸。

[0040] 术语磷脂酶包括具有磷脂酶活性的酶，所述磷脂酶活性例如，磷脂酶 A (A<sub>1</sub> 或 A<sub>2</sub>)、磷脂酶 B 活性、磷脂酶 C 活性或磷脂酶 D 活性。本文所用的与本发明的酶有关的术语“磷脂酶 A”意为涵盖具有磷脂酶 A<sub>1</sub> 和 / 或磷脂酶 A<sub>2</sub> 活性的酶。磷脂酶活性也可以通过还具有其他活性的酶（例如具有磷脂酶活性的脂肪酶）提供。磷脂酶活性可以例如来自具有磷脂酶副活性的脂肪酶。在本发明的其它实施方式中，磷脂酶活性是通过基本上仅具有磷脂酶活性并且其中所述磷脂酶活性不是副活性的酶提供。

[0041] 优选地，磷脂酶是细菌来源的：芽孢杆菌属，例如，巨大芽孢杆菌 (*B. megaterium*)、枯草芽孢杆菌 (*B. subtilis*)；柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*)，例如弗氏柠檬酸杆菌 (*C. freundii*)；肠杆菌属 (*Enterobacter*)，例如产气肠杆菌 (*E. aerogenes*) 或阴沟肠杆菌 (*E. cloacae*)；爱德华氏菌属 (*Edwardsiella*)，迟钝爱德华氏菌 (*E. tarda*)；欧文氏菌属 (*Erwinia*)，例如草生欧文氏菌 (*E. herbicola*)；埃希氏菌属 (*Escherichia*)，例如大肠杆菌；克雷伯氏菌属，例如肺炎克雷伯氏菌 (*K. pneumoniae*)；变形菌属 (*Proteus*)，例如普通变形菌 (*P. vulgaris*)；普罗威登斯菌属 (*Providencia*)，例如斯氏普罗威登斯菌 (*P. stuartii*)；沙门氏菌属，例如鼠伤寒沙门氏菌 (*S. typhimurium*)；沙雷氏菌属 (*Serratia*)，例如液化沙雷氏菌 (*S. liquefaciens*)、粘质沙雷氏菌 (*S. marcescens*)；志贺氏菌属 (*Shigella*)，例如弗氏志贺氏菌 (*S. flexneri*)；

[0042] 适宜的纤维素酶尤其是细菌来源的。包括化学修饰或蛋白质工程的突变体。适合的纤维素酶包括来自芽孢杆菌属、假单胞菌属和梭状芽孢杆菌属的纤维素酶。

[0043] 适合的过氧化物酶 / 氧化酶尤其是细菌来源的。包括化学修饰或蛋白质工程的突变体。氧化性细菌的例子是但不限于气单胞菌属 (*Aeromonas sp.*)，氧化酶可以源自于此。

[0044] 果胶酸裂解酶的实例包括由以下不同的细菌属克隆得到的果胶酸裂解酶，例如欧文氏菌属、假单胞菌属、克雷伯氏菌属和黄单胞菌属、以及枯草芽孢杆菌 (Nasser 等，(1993) *FEBS Letts.* 335 :319-326) 和芽孢杆菌属 YA-14 (Kim 等，(1994) *Biosci. Biotech. Biochem.* 58 :947-949)。

[0045] 甘露聚糖酶的实例 (EC3. 2. 1. 78) 包括从几种细菌中分离的那些，包括芽孢杆菌有机体。例如 Talbot 等人的 *Appl. Environ. Microbiol.*，第 56 卷，第 11 期，3505-3510 页 (1990) 描述了来源于嗜热脂肪芽孢杆菌 (*Bacillus Stearothermophilus*) 的  $\beta$ -甘露聚糖酶。Mendoza 等人的 *World J. Microbiol. Biotech.*，第 10 卷，第 5 期，551-555 页 (1994) 描述了来源于枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*) 的  $\beta$ -甘露聚糖酶。JP-A-03047076 公开了来源于芽孢杆菌属的  $\beta$ -甘露聚糖酶。JP-A-63056289 描述了生产碱性的热稳定  $\beta$ -甘露聚糖酶。JP-A-63036775 涉及芽孢杆菌属微生物 FERMP-8856，其产生  $\beta$ -甘露聚糖酶和  $\beta$ -甘露糖苷酶。JP-A-08051975 公开了来自嗜碱芽孢杆菌属 AM-001 的碱性  $\beta$ -甘露聚糖酶。从淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*) 纯化的甘露聚糖酶描述在 W097/11164 中。W091/18974 描述了半纤维素酶，例如具有葡聚糖酶、木聚糖酶或甘露聚糖酶活性的那些。在 W099/64619 的实施例中关注的是芽孢杆菌属的甘露聚糖酶。

[0046] 组合物可以进一步包含细菌来源的其它酶和 / 或非细菌来源的酶。

[0047] 木质素化合物

[0048] 优选的木质素化合物包含木质素聚合物,并且更优选其为改性的木质素聚合物。如本文所使用的“改性的木质素聚合物”旨在表示已经进行化学反应以将化学部分共价连接到木质素上的木质素。连接的化学部分通常是无规取代的。

[0049] 优选的改性的木质素聚合物是被阴离子基团、阳离子基团或烷氧基基团,或其混合物取代的木质素。优选地,取代发生在木质素的脂族部分,并且是无规的。优选地,改性的木质素聚合物被阴离子基团取代,并且优选其为磺酸盐。优选的阳离子基团为季胺。优选的烷氧基基团为具有 5 至 30 个烷氧基部分、优选乙氧基的重复单元的聚环氧烷链。优选地,改性的木质素磺酸盐被阴离子基团或烷氧基基团取代。WO/2010/033743 中讨论了改性的木质素聚合物。最优选地,改性的木质素聚合物为木质素磺酸盐(木素磺酸盐)。木质素磺酸盐可通过 Howard 方法获得。

[0050] 示例性的木质素磺酸盐可从多种来源获得,包括硬木、软木和回收物或流出物流。木质素磺酸盐可以粗或纯的形式进行利用,例如“按原样”或全部液体状态,或者以糖和其他糖类成分已经从其中去除或破坏的纯化的木质素磺酸盐形式,或者无机成分已被部分或全部消除的纯化的木质素磺酸盐形式。木质素磺酸盐可以其盐的形式、包括木质素磺酸钙、木质素磺酸钠、木质素磺酸铵、木质素磺酸钾、木质素磺酸镁及其混合物或掺合物进行利用。

[0051] 木质素磺酸盐优选具有 2000 至 100000 的重均分子量。它们的基本结构单元为苯基丙烷。磺化度优选为每苯基丙烷单元 0.3 至 1.0 个磺酸根基团。

[0052] 市售可得的木质素磺酸盐包括来自 Borregaard LignoTech 的 Ultrazine。其它供应商包括 Georgia-Pacific Corporation、Lenzing AG 和 Tembec Inc。在 Lauten, R. A.、Myrvold, B. O. 和 Gundersen, S. A. 的 (2010) New Developments in the Commercial Utilization of Lignosulfonates 中,在 Surfactants from Renewable Resources (M. Kjellin and I. Johansson 编著), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK 中讨论了木质素磺酸盐。

[0053] 表面活性剂

[0054] 表面活性剂

[0055] a) 细菌来源的生物表面活性剂

[0056] 优选的生物表面活性剂包括鼠李糖脂,其可来源于假单胞菌属。

[0057] 其它的细菌来源的生物表面活性剂可得自“Mapping of Patents in Bioemulsifiers and biosurfactants-review”, 发表在 Journal of Scientific and Industrial Research 第 65 卷, 2006 年, 91 页。细菌产生的生物表面活性剂的定义中,我们包括了其中细菌基因被克隆并且随后从另一生物体进行表达而制造的那些。例如,已经以这种方式从大肠杆菌 (E. coli) 生产了鼠李糖脂。

[0058] b) 来自非细菌来源的生物表面活性剂

[0059] 在本发明范围内的生物表面活性剂也可以来源于自酵母和真菌。

[0060] 来自非细菌微生物来源的生物表面活性剂包括来源于真菌和酵母的那些,例如槐糖脂,其来自假丝酵母属 (Candida sp.) 和球拟酵母属 (Torulopsis sp.) 的蜂生假丝酵母 (Candida apicola)、Candida bombicola、解脂肪假丝酵母 (Candida lipolytica)、Candida bogoriensis。参见: Environmental applications for biosurfactants (生

物表面活性剂的环境应用)-Environmental Pollution, 第 133 卷, 2005, 第 183-198 页, Catherine N. Mulligan。还可以参见, Towards commercial production of microbial surfactants(微生物表面活性剂的商业生产)-Trends in Biotechnology, 第 24 卷, 2006, 第 509-515 页; Soumen Mukherjee, Palashpriya Das, Ramkrishna Sen。

[0061] 甘露糖赤藓糖醇脂通常来自 *Pseudozyma* (以前认为是假丝酵母属) *Antarctica*。纤维二糖脂通常来自玉米黑粉菌 (*Ustilago maydis*)。海藻糖脂通常来自红球菌属 (*Rhodococcus* sp.)。

[0062] 更多信息参见 Production, Characterisation and Application of Biosurfactants Review(生物表面活性剂的生产、表征和应用综述)-Biotechnology- 第 7 卷, 2008, 第 370 页; Pattanathu, Rahman 和 Gakpe。

[0063] 通常不归类为“生物型”的表面活性剂也可以包括于本发明中。

[0064] 非离子型表面活性剂包括, 具体来说, 具有疏水基团和反应性氢原子的化合物(例如脂族醇、酸、酰胺或烷基酚)与环氧烷(尤其是环氧乙烷单独或与环氧丙烷一起)的反应产物。具体的非离子型洗涤剂化合物是  $C_6-C_{22}$  烷基酚-环氧乙烷缩聚物, 通常具有 5 至 25 个 EO, 即每分子 5 至 25 个环氧乙烷单元, 和直链或支链的脂族  $C_8-C_{18}$  伯或仲醇与环氧乙烷的缩聚产物, 其通常具有 5 至 40 个 EO。

[0065] 可以使用的非离子型洗涤剂化合物通常为具有含约 8 至约 22 个碳原子的烷基基团的水溶性有机硫酸和磺酸的碱金属盐, 使用术语烷基以包括高级酰基的烷基部分。适合的合成阴离子型洗涤剂化合物的实例为烷基磺酸钠和钾, 尤其是通过硫酸化高级  $C_8-C_{18}$  醇(例如从牛油或椰子油产生)所获得的那些,  $C_9-C_{20}$  烷基苯磺酸钠和钾, 特别是直链的  $C_{10}-C_{15}$  仲烷基苯磺酸钠; 以及烷基甘油醚硫酸钠, 尤其是衍生自牛油或椰子油的高级醇和衍生自石油的合成醇的那些醚。优选的阴离子型洗涤剂化合物为  $C_{11}-C_{15}$  烷基苯磺酸钠和  $C_{12}-C_{18}$  烷基硫酸钠。还可应用的表面活性剂是例如在 EP-A-328 177 (Unilever) 中描述的那些, 其显示了抗盐析性, 在 EP-A-070 074 中描述的烷基多糖苷表面活性剂, 以及烷基单糖苷。

[0066] 优选的表明活性剂体系为阴离子型和非离子型洗涤剂活性物质的混合物, 特别是在 EP-A-346 995 (Unilever) 中指出的阴离子型和非离子型表面活性剂组类和实例。尤其优选的表面活性剂体系为  $C_{16}-C_{18}$  伯醇硫酸的碱金属盐与  $C_{12}-C_{15}$  伯醇的 3 至 7 个 EO 的乙氧基化物一起的混合物。

[0067] 非离子型洗涤剂优选的存在量大于表面活性体系的 10%, 例如 25 至 90wt%, 阴离子型表面活性剂的存在量可以例如为表面活性体系的约 5% 至约 40wt%。

[0068] 洗涤剂组合物可以包含在洗衣液中通常发现的其他成分。尤其是聚酯亲和性去污聚合物、水溶助长剂、遮光剂、着色剂、香料、其它的酶、其它的表面活性剂, 成分如香料或护理添加剂的微包封物、软化剂、抗污垢再沉积的聚合物、漂白剂、漂白活化剂和漂白催化剂、抗氧化剂、pH 控制剂和缓冲剂、增稠剂、用于流变改性、视觉指示的外部结构剂(具有或不具有嵌入在其中的功能性成分)和本领域技术人员熟知的其他成分。

[0069] 本发明参照下列非限制性实施例作进一步说明。

## 实施例

[0070] 所有的值全部为 wt%。



[0071] 洗涤剂制剂 A

[0072]

成分	重量%
非离子型表面活性剂 Neodol25-7	6.2
阴离子型表面活性剂 LAS 酸	11.8
阴离子型表面活性剂 SLES3E0	6.5
月桂脂肪酸 P5908	5.2
甘油	5.0
单丙二醇	9.0
柠檬酸	3.9
次要成分 (Minors)	2.0
水	加至 100

[0073]

[0074] 其中：

[0075] Neodol25-7(来自 Shell) = C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> 醇 7- 乙氧基化物

[0076] LAS 酸 = C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> 烷基苯磺酸

[0077] SLES = C12-C13 醇 3- 乙氧基化物硫酸 Na 盐 := 月桂基醚硫酸钠 (平均具有 3 个环氧乙烷基团)；

[0078] 脂肪分解酶 (脂肪酶)

[0079] 细菌酶为 **Lipomax®** (来自 Genecor)。这是细菌来源的脂肪酶, 为产碱假单胞菌的脂肪酶变体 M21L, 描述在 Gist-Brocades (M. M. M. J. Cox, H. B. M. Lenting, L. J. S. M. M. J. deniers 和 J. M. van der lann) 的 W094/25578 中。

[0080] 鼠李糖脂

[0081] 鼠李糖脂为来自 Jeneil Biosurfactant Company 的 RBR425 (25% AM)。

[0082] 木质素磺酸盐

[0083] 木质素磺酸盐为来自 Borregaard LignoTech 的 Ultrazine NA。

[0084] 实施例 1

[0085] 在这一实施例中, 测试根据本发明的含酶洗涤剂制剂, 以确定其处理污渍, 即从棉织物去除牛肉脂肪污渍的能力。

[0086] CS61 (来自 CFT B. V. Vlaardingen, 荷兰), 其为在棉上着色的牛肉脂肪污渍, 利用 96 孔织物冲头切成圆片, 并放置在 96 微孔滴板的孔中。在如下不同组合的制剂中洗涤污渍：

[0087] (i) 生物表面活性剂为鼠李糖脂 (RL) 溶液 (水溶剂) 0.9g/L

- [0088] (ii) 木质素磺酸盐 (LS) 溶液 (水溶剂)-3 种浓度 :10g/L、5g/L、2.5g/L
- [0089] (iii) 当加入时, 细菌脂肪酶为 10mg/L :172g 的 lipomax 颗粒加到 50ml 的水中制成 100mg/L 浓度的储备液, 然后将其稀释在孔中, 得到 10mg/L 的最终浓度。
- [0090] (iv) 洗涤剂 A 制剂溶解在水中以得到 6g/L 的储备溶液。
- [0091] 微滴孔布置如下 (孔中总体积 200  $\mu$ l) :
- [0092] 1) 洗涤剂 A100% :-100  $\mu$ l 的洗涤剂 A (6g/L 储备液)、80  $\mu$ l 的水、20  $\mu$ l 的酶 (在没有酶的对照孔中为 20  $\mu$ l 的水)
- [0093] 2) 洗涤剂 A70% & 鼠李糖脂 0.9g/L :-70  $\mu$ l 的 A6g/L 储备液、30  $\mu$ l 的 24g/L 鼠李糖脂 (25% 活性)、80  $\mu$ l 的水、20  $\mu$ l 的酶 (在没有酶的对照中为 20  $\mu$ l 的水)
- [0094] 3) 洗涤剂 A70% & 鼠李糖脂 0.9g/L & 10g/L 木质素磺酸钠 -70  $\mu$ l 的洗涤剂 A6g/L 储备液、30  $\mu$ l 的 24g/L 鼠李糖脂 (25% 活性)、80  $\mu$ l 木质素磺酸钠 25g/L 储备液、20  $\mu$ l 的酶 (在没有酶的对照中为 20  $\mu$ l 的水)
- [0095] 4) 洗涤剂 A70% & 鼠李糖脂 0.9g/L & 5g/L 木质素磺酸钠 -70  $\mu$ l 的洗涤剂 A6g/L 储备液、30  $\mu$ l 的 24g/L 鼠李糖脂 (25% 活性)、80  $\mu$ l 木质素磺酸钠 12.5g/L 储备液、20  $\mu$ l 的酶 (在没有酶的对照中为 20  $\mu$ l 的水)
- [0096] 5) 洗涤剂 A70% & 鼠李糖脂 0.9g/L & 2.5g/L 木质素磺酸钠 -70  $\mu$ l 的洗涤剂 A6g/L 储备液、30  $\mu$ l 的 24g/L 鼠李糖脂 (25% 活性)、80  $\mu$ l 木质素磺酸钠 6.25g/L 储备液、20  $\mu$ l 的酶 (在没有酶的对照中为 20  $\mu$ l 的水)
- [0097] 6) 洗涤剂 A100% & 10g/L 木质素磺酸钠 -100  $\mu$ l 的洗涤剂 A6g/L 储备液、80  $\mu$ l 的木质素磺酸钠 25g/L 储备液、20  $\mu$ l 的酶 (在没有酶的对照中为 20  $\mu$ l 的水)
- [0098] 7) 洗涤剂 A100% & 5g/L 木质素磺酸钠 -100  $\mu$ l 的洗涤剂 A6g/L 储备液、80  $\mu$ l 的木质素磺酸钠 12.5g/L 储备液、20  $\mu$ l 的酶 (在没有酶的对照中为 20  $\mu$ l 的水)
- [0099] 8) 洗涤剂 A100% & 2.5g/L 木质素磺酸钠 -100  $\mu$ l 的洗涤剂 A6g/L 储备液、80  $\mu$ l 的木质素磺酸钠 6.25g/L 储备液、20  $\mu$ l 的酶 (在没有酶的对照中为 20  $\mu$ l 的水)。
- [0100] 在室温下以 1400rpm 在培养摇床中搅拌一小时, 完成洗涤。在所述洗涤操作之后, 织物圆片用 200  $\mu$ l 的去矿质水漂洗两次, 之后在黑暗中在室温下干燥过夜。
- [0101] 洗涤之后, 使用平台反射度 (remission) 分光光度计在 410nm 处测量从织物去除污渍的情况。结果表示为  $\Delta$  反射度, 其是使用 CIEL\*a\*b (CIELAB) 值生成的, 所述 CIEL\*a\*b (CIELAB) 值是利用 Hunterlab Ultrascan VIS 反射度分光光度计生成的。
- [0102] 结果显示在表 1 中 :
- [0103]

		1	2	3	4	5	6	7	8
含有 Lipomax	平均	37.64	44.85	58.04	53.58	49.09	39.66	37.60	37.77
	标准 偏差	0.56	1.35	1.75	1.78	1.63	0.92	0.84	0.42
不含 Lipomax	平均	37.15	36.10	35.86	35.42	35.97	35.67	36.27	36.30
	标准 偏差	1.03	1.13	0.59	0.25	0.87	0.97	1.08	0.45

[0104] 表 1 以图示的方式显示在图 1 中。

[0105] 结果显示,木质素磺酸盐改善了脂肪分解酶(通过 Lipomax 例示)在低温下的去除污渍,在加入生物表面活性剂(通过鼠李糖脂例示)的情况下尤其如此。

#### [0106] 实施例 2

[0107] 在这一实施例中,检验了各种酶/生物表面活性剂/木质素磺酸盐组合物以确定它们去除各种脂肪和油污渍的能力。污渍为(猪油和紫色染料以及颜料植物脂肪污渍-在振荡式涤垢仪中中等规模洗涤条件下)。

[0108] 使用的污渍:

[0109] - 在织棉上的 4×1cm 多种污渍:猪油和紫色染料、肉酱和 5%的葵花籽油、绿咖喱和即食肉汁(仅包括了猪油和紫色染料的结果),污渍来自 Warwick Equest Limited。

[0110] - 在聚酯上的 7×7cm 颜料植物脂肪污渍,来自(来自 CFT B. V. Vlaardingen, 荷兰)。

[0111] 在 20°C(最终温度为 23°C)下在 1L 的振荡式涤垢仪中将污渍与织棉压载物一式两份一起洗涤(全部衣物载荷 20g,衣物与液体重量比率为 1:50)30 分钟,100rpm 搅拌。以如下不同组合的制剂洗涤所述污渍:

[0112] (v) 生物表面活性剂为鼠李糖脂(RL)-添加时为 0.9g/L

[0113] (vi) 木质素磺酸盐(LS)-添加时为 3 种浓度:10、5、2.5g/L

[0114] (vii) 细菌脂肪酶,当添加时为 10mg/L

[0115] (viii) 洗涤剂 A 制剂溶解在水中以给出各种浓度的储备溶液。

[0116] 添加至振荡式涤垢仪中的储备溶液的量如下:

[0117] 1) 洗涤剂 A100%:20ml 的洗涤剂 A(150g/L 的储备溶液)、10ml 的 Lipomax(1g/L) 或对于没有酶的对照溶液为 10ml 的水

[0118] 2) 洗涤剂 A100% & 10g/L 的木质素磺酸盐-20ml 的洗涤剂 A(150g/L 的储备溶液)、10 克木质素磺酸钠以及 10ml 的 Lipomax(用 100 倍稀释的 1g/L 储备液补足)或对于没有酶的对照溶液为 10ml 的水

[0119] 3) 洗涤剂 A70% & 鼠李糖脂 0.9g/L-14ml 的洗涤剂 A 储备液(150g/L)、50ml 的鼠李糖脂储备(72g/L)和 10ml 的 Lipomax(1g/L) 或对于没有酶的对照溶液为 10ml 的水

[0120] 4) 洗涤剂 A70% & 鼠李糖脂 0.9g/L 和 10g/L 的木质素磺酸钠-14ml 的洗涤剂 A 储备液(150g/L)、50ml 的鼠李糖脂储备液(72g/L)、10 克木质素磺酸钠和 10ml 的 Lipomax 储备液(如上)或对于没有酶的对照溶液为 10ml 的水。

[0121] 在室温下以 1400rpm 搅拌一小时,完成洗涤。在所述洗涤操作之后,织物圆片用 200  $\mu$  l 的去矿质水漂洗两次,之后在黑暗中在室温下干燥过夜。

[0122] 在清洗前和之后,使用 Hunterlab Ultrascan VIS 反射度分光光度计在 410nm 处测量污渍的颜色反射度。结果表示为  $\Delta$  反射度,这是使用所生成的 CIEL\*a\*b (CIELAB) 值生成的。

[0123] 表 2 (由图 2 示出)

[0124]

猪油和紫色染料					
		MTS 100%	MTS 100% 10g/L NaL	MTS 70%/ Rham 0.9g/L	MTS 70%/ Rham0.9g/L, 10g/L NaL
含有 Lipomax	平均	18.74	9.58	27.48	36.54
	标准偏差	1.11	2.76	3.01	3.88
对照	平均	12.73	9.56	13.32	12.78
	标准偏差	2.03	2.65	2.35	2.44

[0125] 表 3 (由图 3 示出)

[0126]

		MTS 100%	MTS 100% 10g/L NaL	MTS 70%/ Rham 0.9g/L	MTS 70%/Rham 0.9g/L, 10g/L NaL
含有 Lipomax	平均	72.64	70.59	70.87	74.44
	标准偏差	0.67	1.29	0.79	1.13
		MTS 100%	MTS 100% 10g/L NaL	MTS 70%/ Rham 0.9g/L	MTS 70%/Rham 0.9g/L, 10g/L NaL
不含 Lipomax	平均	63.19	63.45	64.03	65.67
	标准偏差	0.49	0.69	0.77	0.91

[0127] 结果显示木质素磺酸盐改善洗涤剂组合物中脂肪酶的性能,在加入鼠李糖脂的情况下尤其如此。

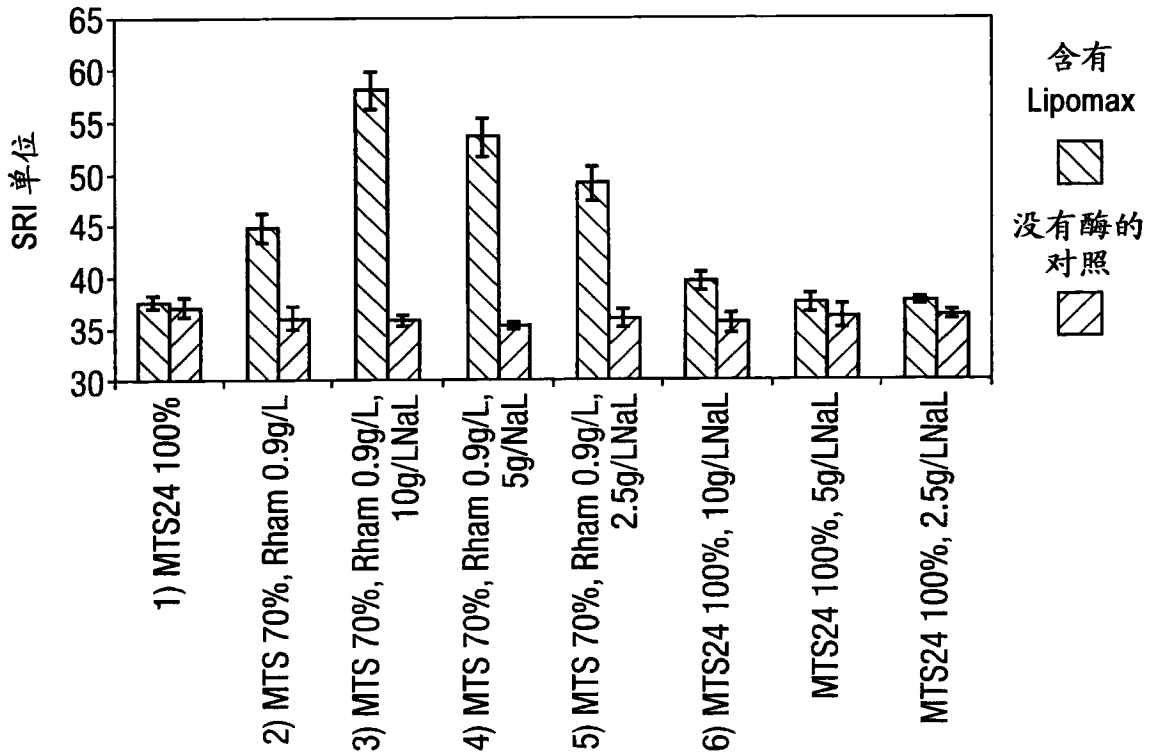


图 1

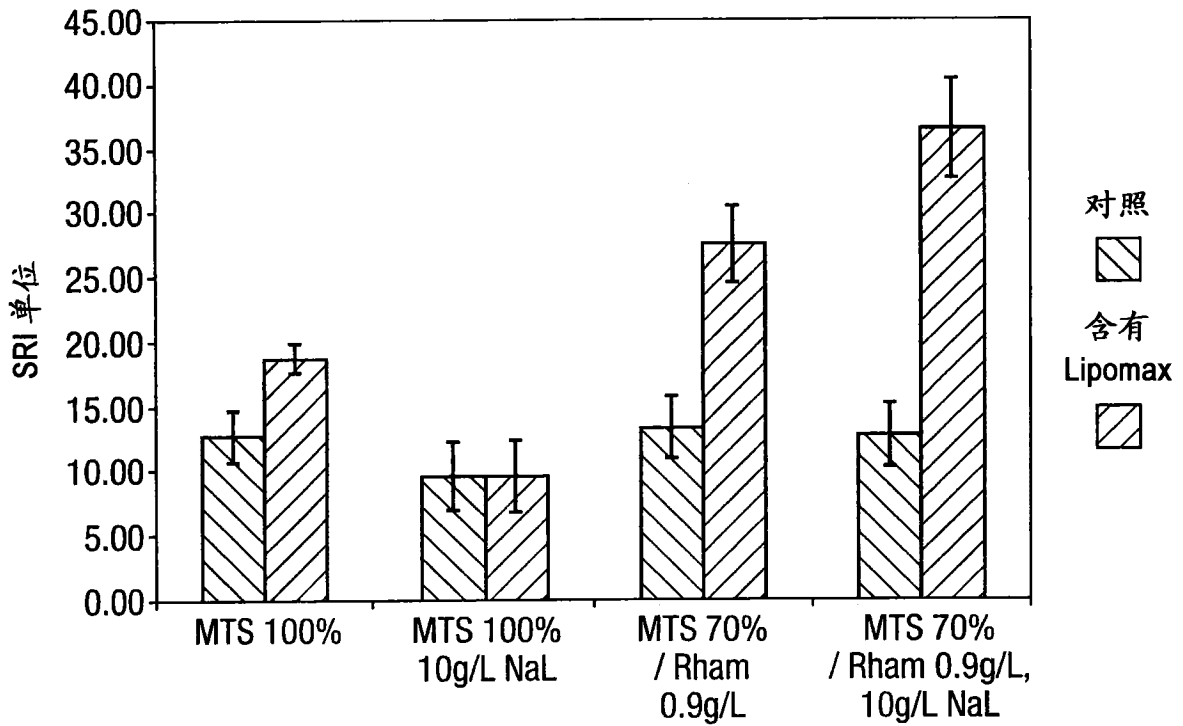


图 2

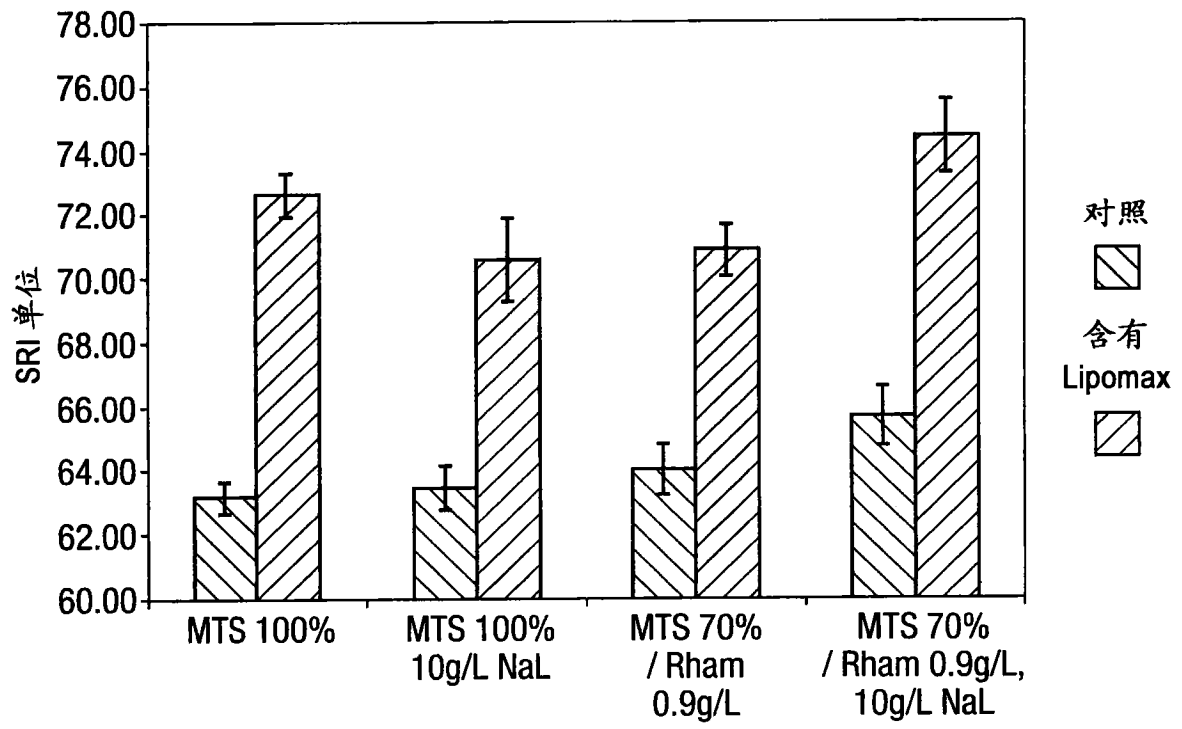


图 3