



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104220583 B

(45)授权公告日 2018.01.23

(21)申请号 201380016668.9

(22)申请日 2013.02.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104220583 A

(43)申请公布日 2014.12.17

(30)优先权数据
12163026.3 2012.04.03 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/053124 2013.02.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/149753 EN 2013.10.10

(73)专利权人 荷兰联合利华有限公司
地址 荷兰鹿特丹

(72)发明人 S·N·巴彻勒 A·P·查普尔
S·T·科宁利

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈文平

(51)Int.Cl.
C11D 3/04(2006.01)
C11D 3/40(2006.01)
C11D 17/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 102149805 A,2011.08.10,
CN 101600786 A,2009.12.09,
GB 1546139 A,1979.05.16,
WO 2010122051 A1,2010.10.28,
US 4671886 A,1987.06.09,

审查员 朱相融

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

洗衣洗涤剂颗粒

(57)摘要

本发明提供扁豆状或圆盘形洗涤剂颗粒,其包含(i)表面活性剂、(ii)无机盐、和(iii)颜料,其中所述无机盐和所述颜料在所述洗涤剂颗粒上作为涂层存在,而所述表面活性剂作为核存在。所述颗粒表现出减少的染色。

1. 一种涂覆洗涤剂颗粒,其由以下组成:

由表面活性剂和任选地以下至少一种所组成的核:皂、水、荧光剂、香料、羧甲基纤维素、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚乙烯亚胺、乙氧基化聚乙烯亚胺,水溶性聚酯聚合物、聚羧酸酯、聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸月桂基酯/丙烯酸共聚物、酶或酶稳定剂;

和

由无机盐、颜料和任选地以下至少一种所组成的涂层:水、荧光剂、香料、羧甲基纤维素、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚乙烯亚胺、乙氧基化聚乙烯亚胺,水溶性聚酯聚合物、聚羧酸酯、聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸月桂基酯/丙烯酸共聚物、酶或酶稳定剂;

其中所述涂覆洗涤剂颗粒的20至39wt%为所述表面活性剂,其中所述表面活性剂选自阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂;

其中所述涂覆洗涤剂颗粒的10至40wt%为所述无机盐,其中所述无机盐选自碳酸钠和硫酸钠,其中至少5wt%的所述无机盐是碳酸钠;

其中所述涂覆洗涤剂颗粒的0.0001至0.5wt%为所述颜料,其中所述颜料选自有机颜料和无机颜料,

其中所述涂覆洗涤剂颗粒具有正交尺寸x、y和z,并且其中x为0.5至2mm、y为2至8mm、和z为2至8mm。

2. 权利要求1的涂覆洗涤剂颗粒,其中所述颜料选自有机颜料。

3. 根据权利要求1或2的涂覆洗涤剂颗粒,其中所述颜料选自:单偶氮颜料;β-萘酚颜料;萘酚AS颜料;偶氮颜料色淀;苯并咪唑酮颜料;金属络合物颜料;异吡啶酮和异二氢吡啶酮颜料;酞菁颜料;喹吡啶酮颜料;二萘嵌苯颜料;芘酮颜料;二酮基吡咯并吡咯颜料;硫靛颜料;葱醌颜料;葱啉酮颜料;黄烷酮颜料;葱嵌葱醌颜料;二噁嗪颜料;和喹啉酞酮颜料。

4. 根据权利要求1的涂覆洗涤剂颗粒,其中所述颜料选自:颜料绿8;颜料蓝28;颜料黄1;颜料黄3;颜料橙1;颜料红4;颜料红3;颜料红22;颜料红112;颜料红7;颜料棕1;颜料红5;颜料红68;颜料红51;颜料53;颜料红53:1;颜料红49;颜料红49:1;颜料红49:2;颜料红49:3;颜料红64:1;颜料红57;颜料红57:1;颜料红48;颜料红63:1;颜料黄16;颜料黄12;颜料黄13;颜料黄83;颜料橙13;颜料紫23;颜料红83;颜料蓝60;颜料蓝64;颜料橙43;颜料蓝66;颜料蓝63;颜料紫36;颜料紫19;颜料红122;颜料蓝16;颜料蓝15;颜料蓝15:1;颜料蓝15:2;颜料蓝15:3;颜料蓝15:4;颜料蓝15:6;颜料绿7;颜料绿36;颜料蓝29;颜料绿24;颜料红101:1;颜料绿17;颜料绿18;颜料绿14;颜料棕6;颜料蓝27;和颜料紫16。

5. 根据前述权利要求1或2的涂覆洗涤剂颗粒,其中所述颜料的初级颗粒尺寸为0.02至10 μ m。

6. 根据前述权利要求1或2的涂覆洗涤剂颗粒,其中所述颗粒包含1至15wt%的水。

7. 根据权利要求6的涂覆洗涤剂颗粒,其中所述颗粒包含1至5wt%的水。

8. 多个根据前述权利要求中任一项的涂覆洗涤剂颗粒,其中至少90至100%的所述涂覆洗涤剂颗粒中,最大与最小的涂覆洗涤剂颗粒在x、y和z尺寸上的变化在20%以内。

洗衣洗涤剂颗粒

发明内容

[0001] 本发明涉及大的洗衣洗涤剂颗粒。

[0002] 发明背景

[0003] 对有色的固体洗涤剂产品存在需求,但不幸地,发现这样的产品会引起不可接受的染色。

[0004] W09932599描述了制造洗衣洗涤剂颗粒的方法,其为挤出方法,其中将增效剂和表面活性剂(该表面活性剂包含硫酸化或磺酸化的阴离子表面活性剂作为主要组分)进料到挤出机内,在至少40℃,优选至少60℃的温度下机械加工,并通过具有多个挤出孔的挤出头挤出。在大部分实施例中,将表面活性剂与增效剂以超过1份增效剂比2份表面活性剂的重量比一起进料到所述挤出机中。所述挤出物显然需要进一步干燥。在实施例6中,将PAS糊状物干燥并挤出。这样的PAS条状物质(noodle)是现有技术中熟知的。如实施例2所述的,条状物质通常是圆柱形的,并且它们的长度超过它们的直径。

[0005] US7022660公开了制备具有涂层的洗涤剂颗粒的方法。

[0006] W02010/122051公开了涂覆洗涤剂颗粒和染料。

[0007] EP2166 077公开了包含核和染料的颗粒。

[0008] 颜料是有色颗粒,其实际上不溶于含有表面活性剂的水性介质中。颜料因为其悬浮在含有表面活性剂的液体介质中而具有 ζ 电势,所述颜料不同于溶于含有表面活性剂的液体介质中的染料。

[0009] 发明简述

[0010] 令人惊奇地,我们发现在无机盐涂层中用颜料染色的大的涂覆洗衣洗涤剂颗粒具有低水平的染色。本发明还可以提高所述颜料在产品中的储存稳定性。

[0011] 在一个方面,本发明提供涂覆洗涤剂颗粒,其具有正交尺寸x、y和z,其中x为0.5至2mm、y为2至8mm、和z为2至8mm,其中所述颗粒包含:

[0012] (i) 20至39wt%的表面活性剂,其选自阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂;

[0013] (ii) 10至40wt%的无机盐,其选自碳酸钠和/或硫酸钠,其中至少5wt%的无机盐是碳酸钠;和

[0014] (iii) 0.0001至0.5wt%的颜料,其中所述颜料选自有机颜料和无机颜料;和

[0015] 其中所述无机盐和所述颜料在所述洗涤剂颗粒上作为涂层存在,而所述表面活性剂作为核存在。

[0016] 所述涂覆洗涤剂颗粒优选地包含15至40wt%、优选20至35wt%、更优选25至30wt%的选自柠檬酸及其钠盐的活性剂,和2至8wt%、优选3至6wt%的膦酸酯螯合剂。

[0017] 除非另有说明,否则所有wt%是指颗粒中以干重计的总百分比。

[0018] 发明详述

[0019] 形状

[0020] 优选地,所述涂覆的洗衣洗涤剂颗粒是曲面的。

[0021] 涂覆的洗衣洗涤剂颗粒可以是扁豆状的(像完整的干燥小扁豆的形状)扁圆椭球,其中 z 和 y 是赤道直径, x 是极直径;优选 $y=z$ 。

[0022] 涂覆的洗衣洗涤剂颗粒可以成型为盘状。

[0023] 优选地,涂覆洗衣洗涤剂颗粒不具有孔;也就是说,涂覆洗衣洗涤剂颗粒不具有穿过核的通道,即,涂覆洗涤剂颗粒拓扑亏格(topologic genus)为0。

[0024] 核

[0025] 表面活性剂

[0026] 一般而言,表面活性剂体系的非离子和阴离子型表面活性剂可以选自下列文献描述的表面活性剂:Schwartz & Perry的"Surface Active Agents",第1卷,Interscience,1949年,Schwartz,Perry & Berch的第2卷,Interscience,1958年,Manufacturing Confectioners Company出版的现行版"McCutcheon's Emulsifiers and Detergents"或"Tenside-Taschenbuch",H. Stache的第2版,Carl Hauser Verlag,1981年。优选地,使用的表面活性剂是饱和的。

[0027] 阴离子表面活性剂

[0028] 可以使用的合适阴离子型洗涤剂化合物通常是具有含有约8至约22个碳原子的烷基基团的有机硫酸盐和磺酸盐的水溶性碱金属盐,术语烷基用于包括高级酰基的烷基部分。合适的合成阴离子型洗涤剂化合物的实例是烷基硫酸钠和烷基硫酸钾,尤其是通过将产自例如牛脂或椰子油的高级C8-C18醇硫酸化获得的那些;烷基C9-C20苯磺酸钠和钾,特别是直链仲烷基C10-C15苯磺酸钠;和烷基甘油醚硫酸钠,尤其是源自牛脂或椰子油的高级醇和源自石油的合成醇的那些醚。最优的阴离子型表面活性剂是月桂基醚硫酸钠(SLES)(特别优选具有1-3个乙氧基)、C10-C15烷基苯磺酸钠和C12-C18烷基硫酸钠。如EP-A-328177(Unilever)中所述的显示出抗盐析性的那些表面活性剂、在EP-A-070074中所述的烷基多聚糖苷表面活性剂和烷基单糖苷也是合适的。表面活性剂的链可以是支链的或直链的。

[0029] 也可以存在皂。所用的脂肪酸皂优选含有约16至约22个碳原子,优选是直链构造。来自皂的阴离子贡献优选占总阴离子的0-30wt%。

[0030] 非离子表面活性剂

[0031] 具体地,可以使用的合适的非离子型洗涤剂化合物包括具有疏水基和活性氢原子的化合物(例如,脂肪醇、酸、酰胺或烷基酚)与环氧烷(尤其是单独的环氧乙烷或其与环氧丙烷一起)的反应产物。优选的非离子型洗涤剂化合物是C₆-C₂₂烷基酚-环氧乙烷缩合物,一般为5-25E0,即每分子5-25个环氧乙烷单元,以及直链或支链的脂族C₈-C₁₈伯或仲醇与环氧乙烷的缩合产物,一般为5-50E0。优选地,非离子型是10-50E0,更优选20-35E0。特别优选烷基乙氧基化物。

[0032] 优选地,将所有的表面活性剂混合,之后干燥。可以使用常规混合设备。所述洗衣洗涤剂颗粒的表面活性剂核可以通过挤压或碾压形成,接着涂覆无机盐。

[0033] 耐钙的表面活性剂体系

[0034] 在另一方面中,所用的表面活性剂体系是耐钙的,并且这是优选的方面,因为这降低了对增效剂的需求。

[0035] 优选在硬水中达到有效去污力而不需要存在增效剂的表面活性剂混合物。如果它

们通过在下文中列出的测试,将这样混合物称为耐钙表面活性剂混合物。然而,本发明也可以用于使用天然存在的或使用水软化剂制得的软水进行的洗涤。在这种情形中,钙耐受性不再重要,并可以使用除了耐钙混合物以外的混合物。

[0036] 如下测试表面活性剂混合物的钙耐受性:

[0037] 所测试的表面活性剂混合物以每升水0.7g表面活性剂固体的浓度来制备,其含有足量钙离子以使French硬度为40 (4×10^{-3} 摩尔 Ca^{2+})。将其他不含硬度离子的电解质(例如氯化钠、硫酸钠和氢氧化钠)加入溶液中,以将离子强度调节至0.05M且将pH调节至10。在样品制备15分钟后,测量540nm波长光通过4mm样品的吸收。测量十次并计算平均值。产生小于0.08的吸收值的样品被认为是耐钙的。

[0038] 满足上述钙耐受性测试的表面活性剂混合物的实例包括具有LAS表面活性剂主要部分(其自身不是耐钙的)与一种或多种其他耐钙的表面活性剂(助表面活性剂)混合,以产生在与少量增效剂或不与增效剂一起使用并且通过了给定测试的足够耐钙的混合物的那些。合适的耐钙助表面活性剂包括SLES1-7E0,和烷基乙氧基化物非离子型表面活性剂,特别是熔点低于40°C的那些。

[0039] 无机盐

[0040] 水溶性无机盐作为涂层存在于颗粒上。水溶性无机盐优选以将洗衣洗涤剂颗粒的粘度降至颗粒自由流动时的水平存在。

[0041] 本领域技术人员将认识到尽管可以应用相同或不同涂层材料的多层涂层,但为了操作简便,并且使涂层的厚度最大化,优选单层涂层。

[0042] 优选通过水溶性无机盐的水溶液的沉积,将涂层施加于表面活性剂核的表面。或者,涂覆可以使用浆料来进行。水溶液优选包含大于50g/L,更优选大于200g/L的盐。现已发现流化床中的涂层溶液的水性喷涂产生良好的结果,并且在流化过程中还可以产生洗涤剂颗粒的轻微制圆(rounding)。可能需要干燥和/或冷却来完成该方法。

[0043] 颜料

[0044] 在形成颗粒的涂层之前,将颜料加入涂覆浆料/溶液中并搅拌。

[0045] 颜料可选自无机和有机颜料,最优选颜料是有机颜料。

[0046] 颜料描述于G.Buxbaum和G.Pfaff编著的Industrial Inorganic Pigments(第三版,Wiley-VCH 2005)中。合适的有机颜料描述于W.Herbst和K.Hunger编著的Industrial Organic Pigments(第三版,Wiley-VCH 2004)中。颜料列于染色工作者及配色师协会(Society of Dyers and Colourists)和美国纺织化学师与印染师协会2002(American Association of Textile Chemists and Colorists 2002)的国际颜色索引(colour index)中。

[0047] 颜料是几乎不溶的着色颗粒,优选它们具有0.02-10 μm 的初级颗粒尺寸,其中该值表示初级颗粒的最长尺寸。通过扫描电子显微镜来测量初级颗粒大小。最优选地,有机颜料具有0.02-0.2 μm 的初级颗粒大小。

[0048] 几乎不溶的意思是在20°C下,使用10重量%的表面活性剂溶液,水中的溶解度小于万亿分之500(ppt),优选10ppt。

[0049] 有机颜料优选选自单偶氮颜料、 β -萘酚颜料、萘酚AS颜料、苯并咪唑酮颜料、金属络合物颜料、异吲哚啉酮和异吲哚啉颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮颜料、二萘嵌苯和茚酮颜料、

二酮吡咯并吡咯颜料、硫靛颜料、葱醌颜料、葱嘧啶 (anthrapyrimidine) 颜料、磺烷士酮 (flavanthrone) 颜料、葱嵌葱醌颜料、二噁嗪颜料和喹酞酮颜料。

[0050] 偶氮和酞菁颜料是最优选的颜料类型。

[0051] 优选的颜料是颜料绿8、颜料蓝28、颜料黄1、颜料黄3、颜料橙1、颜料红4、颜料红3、颜料红22、颜料红112、颜料红7、颜料棕1、颜料红5、颜料红68、颜料红51、颜料53、颜料红53:1、颜料红49、颜料红49:1、颜料红49:2、颜料红49:3、颜料红64:1、颜料红57、颜料红57:1、颜料红48、颜料红63:1、颜料黄16、颜料黄12、颜料黄13、颜料黄83、颜料橙13、颜料紫23、颜料红83、颜料蓝60、颜料蓝64、颜料橙43、颜料蓝66、颜料蓝63、颜料紫36、颜料紫19、颜料红122、颜料蓝16、颜料蓝15、颜料蓝15:1、颜料蓝15:2、颜料蓝15:3、颜料蓝15:4、颜料蓝15:6、颜料绿7、颜料绿36、颜料蓝29、颜料绿24、颜料红101:1、颜料绿17、颜料绿18、颜料绿14、颜料棕6、颜料蓝27和颜料紫16。

[0052] 颜料可以是任何颜色, 优选颜料是蓝色、紫色、绿色或红色。最优选颜料是蓝色或紫色。

[0053] 涂覆洗衣洗涤剂颗粒

[0054] 优选地, 所述涂覆洗衣洗涤剂颗粒占包装中洗衣洗涤剂制剂的10至100wt%、更优选50至100wt%。

[0055] 所述包装是用于销售给公众的商品制剂, 并且优选在0.01kg至5kg, 优选0.02kg至2kg, 最优选0.5kg至2kg的范围。

[0056] 优选地, 涂覆的洗衣洗涤剂颗粒使得至少90%至100%的涂覆的洗衣洗涤剂颗粒中最大与最小的经涂覆的洗衣洗涤剂颗粒在x、y和z尺寸上的变化在20%以内, 优选10%以内。

[0057] 含水量

[0058] 在293K和50%相对湿度下, 所述颗粒优选地包含0到15wt%的水, 更优选0到10wt%, 最优选1到5wt%的水。这促进了所述颗粒的储存稳定性及其机械性质。

[0059] 其他助剂

[0060] 如下所述的助剂可以存在于所述涂层或核中。这些可以存在于核或涂层中。

[0061] 荧光剂

[0062] 涂覆的洗衣洗涤剂颗粒优选包含荧光剂(荧光增白剂)。荧光剂是熟知的, 许多这样的荧光剂是市售的。通常, 这些荧光剂以其碱金属盐, 例如钠盐的形式来供应和使用。组合物中所用的一种或多种荧光剂的总量通常为0.005-2wt%, 更优选0.01-0.1wt%。适用于本发明中的荧光剂描述于K.Hunger编著的Industrial Pigments, 2003Wiley-VCH ISBN3-527-30426-6的第7章中。

[0063] 优选的荧光剂选自二苯乙烯基联苯类、三嗪氨基均二苯代乙烯类、双(1,2,3-三唑-2-基)均二苯代乙烯类、双(苯并[b]呋喃-2-基)联苯类、1,3-二苯基-2-吡啶啉类和香豆素类(courmarin)。优选荧光剂是磺酸化的。

[0064] 优选的荧光剂类别是: 二苯乙烯基联苯化合物, 例如Tinopal (商标) CBS-X, 二胺均二苯代乙烯二磺酸化合物, 例如Tinopal DMS pure Xtra和Blankophor (商标) HRH, 和吡啶啉化合物, 例如Blankophor SN。优选的荧光剂是: 2-(4-苯乙烯基-3-磺苯基)-2H-萘酚[1,2-d]三唑钠, 4,4'-双{[(4-苯胺基-6-(N甲基-N-2羟乙基)氨基1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}均二

苯代乙烯-2-2' 二磺酸二钠,4,4'-双{[(4-苯胺基-6-吗啉基-1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}均二苯代乙烯-2-2' 二磺酸二钠,和4,4'-双(2-磺酸苯乙烯基)联苯二钠。

[0065] **Tinopal®** DMS是4,4'-双{[(4-苯胺基-6-吗啉基-1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}均二苯代乙烯-2-2' 二磺酸二钠的二钠盐。**Tinopal®** CBS是4,4'-双(2-磺化苯乙烯基)联苯二钠的二钠盐。

[0066] 香料

[0067] 优选地,所述组合物包含香料。香料优选在0.001-3wt%,最优选0.1-2wt%的范围。在CFTA Publications出版的CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide和Schnell Publishing Co.出版的OPD1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition中提供了许多合适的香料实例。

[0068] 在制剂中存在多种香料成分是常见的。在本发明的组合物中,可以存在四种或更多种,优选五种或更多种,更优选六种或更多种或者甚至七种或更多种不同的香料成分。

[0069] 在香料混合物中,优选15-25wt%是头香(top notes)。头香由Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6 (2):80 [1955]) 定义。优选的头香选自柑橘油、里哪醇、醋酸里哪醇酯、薰衣草(Lavender)、二氢月桂烯醇、玫瑰醚和顺-3-己醇。

[0070] 优选涂覆的洗衣洗涤剂颗粒不含过氧漂白剂,例如过碳酸钠,过硼酸钠和过酸。

[0071] 聚合物

[0072] 组合物可以包含一种或多种其他的聚合物。实例是羧甲基纤维素、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚乙烯亚胺、乙氧基化聚乙烯亚胺,水溶性聚酯聚合物聚羧酸酯,如聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂基酯/丙烯酸共聚物。

[0073] 酶

[0074] 在本发明的组合物中优选存在一种或多种酶。

[0075] 优选地,每种酶的水平为基于产品计0.0001wt%至0.5wt%蛋白质。

[0076] 尤其考虑的酶包括蛋白酶、 α -淀粉酶、纤维素酶、脂肪酶、过氧化物酶/氧化酶、果胶酸裂解酶和甘露聚糖酶或者其混合物。

[0077] 合适的脂肪酶包括细菌或者真菌来源的那些。包括化学修饰或者蛋白质工程突变体。有用的脂肪酶的实例包括来自腐质霉属(也称嗜热真菌属)的脂肪酶,例如源自EP258 068与EP305 216描述的疏棉状腐质霉(*H. lanuginosa*; 细毛嗜热霉(*T. lanuginosus*))或者源自W096/13580描述的特异腐质霉(*H. insolens*);假单胞菌属脂肪酶、如源自产碱假单胞菌(*P. alcaligenes*)或类产碱假单胞菌(*P. pseudoalcaligenes*) (EP218 272)、洋葱假单胞菌(*P. cepacia*) (EP331 376)、斯氏假单胞菌(*P. stutzeri*) (GB1,372,034)、荧光假单胞菌(*P. fluorescens*)、假单胞菌属菌株SD705 (W095/06720和W096/27002)、威斯康星假单胞菌(*P. wisconsinensis*) (W096/12012);芽孢杆菌属脂肪酶,如源自枯草芽孢杆菌(*B. subtilis*) (Dartois等, (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360)、嗜热脂肪芽孢杆菌(*B. stearothermophilus*) (JP64/744992)或者短小芽孢杆菌(*B. pumilus*) (W091/16422)。

[0078] 其它的实例为脂肪酶变体,如在W092/05249、W094/01541、EP407225、EP260105、W095/35381、W096/00292、W095/30744、W094/25578、W095/14783、W095/22615、W097/04079和W097/07202、W000/60063、W009/107091和W009/111258中描述的那些。

[0079] 优选的市售的脂肪酶包括LipolaseTM和Lipolase UltraTM、LipexTM (Novozymes A/S) 和LipocleanTM。

[0080] 本发明的方法可以在归类为EC3.1.1.4和/或EC3.1.1.32的磷脂酶存在下进行。如在此所用的,术语磷脂酶是对磷脂具有活性的酶。

[0081] 磷脂,如卵磷脂或磷脂酰胆碱由用两个脂肪酸在一个外部(sn-1)位置和中间(sn-2)位置上酯化并且用磷酸在第三位置上酯化的甘油组成;磷酸进而可以酯化成氨基醇。磷脂酶是参与磷脂水解的酶。可以区分出几种磷脂酶活性的类型,包括磷脂酶A₁和A₂,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(或者磷脂酶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。

[0082] 合适的蛋白酶包括动物、植物或者微生物来源的那些。微生物来源是优选的。包括化学修饰或者蛋白质工程突变体。该蛋白酶可以是丝氨酸蛋白酶或者金属蛋白酶,优选碱性微生物蛋白酶或者类胰蛋白酶。优选的市售蛋白酶包括AlcalaseTM、SavinaseTM、PrimaseTM、DuralaseTM、DyrazymTM、EsperaseTM、EverlaseTM、PolarzymeTM和KannaseTM (Novozymes A/S),MaxataseTM、MaxacalTM、MaxapemTM、ProperaseTM、PurafectTM、Purafect OxPTM、FN2TM和FN3TM (Genencor International Inc.)。

[0083] 本发明的方法可以在归类为EC3.1.1.74的角质酶存在下进行。根据本发明使用的角质酶可以是任何来源的。优选地,角质酶是微生物来源的,特别是细菌、真菌或者酵母来源的。

[0084] 合适的淀粉酶(α 和/或 β)包括细菌或者真菌来源的那些。包括化学修饰或者蛋白质工程突变体。淀粉酶包括,例如,获自芽孢杆菌属(*Bacillus*)的 α -淀粉酶,例如更详细描述于GB1,296,839中的地衣芽孢杆菌(*B.licheniformis*)的特定菌株,或者在W095/026397或W000/060060中公开的芽孢杆菌属(*Bacillus* sp.)菌株。市售的淀粉酶是DuramylTM、TermamylTM、Termamyl UltraTM、NatalaseTM、StainzymeTM、FungamylTM和BANTM (Novozymes A/S),RapidadeTM和PurastarTM (来自Genencor International Inc.)。

[0085] 合适的纤维素酶包括细菌或者真菌来源的那些。包括化学修饰或者蛋白质工程突变体。合适的纤维素酶包括来自芽孢杆菌属(*Bacillus*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)、腐质霉属(*Humicola*)、镰刀霉属(*Fusarium*)、梭孢壳属(*Thielavia*)、枝顶孢属(*Acremonium*)的纤维素酶,例如,由特异腐质霉(*Humicola insolens*)、土生梭孢霉(*Thielaviaterrestris*)、嗜热毁丝霉(*Myceliophthora thermophila*)和尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*)所产生的真菌纤维素酶,其公开在US4,435,307、US5,648,263、US5,691,178、US5,776,757、W089/09259、W096/029397和W098/012307中。市售的纤维素酶包括CelluzymeTM、CarezymeTM、EndolaseTM、RenozymeTM (Novozymes A/S)、ClazinaseTM和Puradax HATM (Genencor International Inc.)和KAC-500 (B)TM (Kao Corporation)。

[0086] 合适的过氧化物酶/氧化酶包括植物、细菌或者真菌来源的那些。包括化学修饰或者蛋白质工程突变体。有用的过氧化物酶的实例包括来自鬼伞属(*Coprinus*)的过氧化物酶,例如来自灰盖鬼伞(*C.cinereus*)及其变体,如W093/24618、W095/10602和W098/15257中所述的那些。市售的过氧化物酶包括GuardzymeTM和NovozymTM51004 (Novozymes A/S)。

[0087] 更多适用的酶公开于W02009/087524、W02009/090576、W02009/148983和W02008/

007318中。

[0088] 酶稳定剂

[0089] 组合物中存在的任何酶可以使用常规的稳定剂来稳定,所述稳定剂例如,多元醇(如丙二醇或甘油),糖或糖醇,乳酸,硼酸或者硼酸衍生物(如芳族硼酸酯)或苯基硼酸衍生物(如4-甲酰基苯基硼酸),并且组合物可以如在W092/19709和W092/19708中所描述进行配制。

[0090] 在烷基基团足够长以形成支链或环状链的情况中,烷基包括支链、环状和直链烷基链。烷基优选是直链或支链的,最优选直链。

[0091] 本文所用的“一”或“一个”及其相应的“所述/该”意思是至少一个,或者一个或多个,除非另外指出。单数包括复数,除非另外指出。

[0092] 螯合剂可以存在于涂覆的洗衣洗涤剂颗粒中。

[0093] 优选地,涂覆的洗涤剂颗粒中核与壳的比率为3至1:1,最优选2.5至1.5:1;最佳的核比壳的比率是2:1。

实施例

[0094] 实施例1:颗粒制造

[0095] 如下制造用颜料蓝15:1(来自BASF的Pigmosol blue 6900)着色的洗衣洗涤剂颗粒。颗粒1在碳酸钠涂层中含有颜料,颗粒2是参照颗粒,其在聚合物-SOKOLAN CP5(约等摩尔的甲基丙烯酸和马来酸酐的共聚物,完全中和以形成钠盐)涂层中含有颜料。所述颗粒是扁椭球体,其具有下述近似尺寸: $x=1.1\text{mm}$, $y=4.0\text{mm}$, $z=5.0\text{mm}$ 。

[0096] 核的制造

[0097] 将表面活性剂原料混合在一起,得到包含85份的阴离子表面活性剂直链烷基苯磺酸盐(Ufasan65,得自Unger)LAS和15份非离子表面活性剂(Slovasol2430,得自Sasol)的67wt%的活性糊状物。将该糊状物预热至进料温度,并进料到转膜蒸发器的顶部以减少含水量,得到固体表面活性剂紧密混合物,其通过耐钙试验。将所述产物冷却并碾碎。

[0098] 所得的碾碎材料是吸湿的,因此将其储存于密封的容器中。将冷却的干燥碾碎组合物进料至配置有成型孔板和切割刀片的双螺杆共转(corotating)挤出机中。还将如下表所示的多种其他成分也定量进料到挤出机中:

组分	[%]
LAS/30 EO Base	40.3%
Dequest 2016	7.7%
柠檬酸	10.6%
柠檬酸钠	32.3%
[0099] 酶	3.5%
去污聚合物	2.8%
香料	1.4%
水分	1.4%
总量	100.0%

[0100] 然后,如下涂覆得到的核颗粒:

[0101] 涂覆

[0102] 通过喷雾,给核颗粒涂覆碳酸钠(颗粒1)或CP5(颗粒2,参照颗粒)。将上述挤出物装入Streal实验室流化床式干燥机(Aeromatic-Fielder AG)的流化室中,并利用顶喷配置,使用涂层溶液进行喷雾涂覆。将涂层溶液经由蠕动泵(Watson-Marlow模型101U/R)进料到Streal的喷嘴。用于涂覆的条件在下表中给出:

[0103]

	颗粒 1 颜料在 Na ₂ CO ₃ 内	颗粒 2 (参照) 颜料在 CP5 内
挤出物质量[g]	800	800
涂层溶液[g]	225 Na ₂ CO ₃ 525 H ₂ O 2.9 荧光剂 0.9 颜料蓝	56.4 CP5 225 H ₂ O 2.9 荧光剂 0.9 颜料蓝
进气温度[°C]	90	75
排气温度[°C]	38	38
涂覆进料速度[g/min]	36	23
涂覆进料温度[°C]	45	45

[0104] 实施例2:沾污性质

[0105] 将每种颗粒25个分散在平放于桌上的 $20 \times 20\text{cm}$ 的湿的白色棉织物片上。所述湿的棉织物已经浸在500mL去离子水中2分钟,移出拧干并用于试验。将所述颗粒在室温下静置40分钟,然后将布漂洗和干燥。计数每片布上可见蓝色染色的数量。明显可见的蓝色染色给予3分。模糊的染色给予1分。然后,如下计算总染色得分:

[0106] 总染色得分 = Σ (得分)

[0107]

	颗粒 1 颜料在 Na_2CO_3 内	颗粒 2 (参照) 颜料在 CP5 内
总染色得分	14	42