



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108779416 B

(45) 授权公告日 2021.01.05

-
- | | |
|---|---------------------------------|
| (21) 申请号 201780019398.5 | (73) 专利权人 荷兰联合利华有限公司 |
| (22) 申请日 2017.02.20 | 地址 荷兰鹿特丹 |
| (65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108779416 A | (72) 发明人 S·N·巴切洛尔 J·M·伯德 |
| (43) 申请公布日 2018.11.09 | (74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256 |
| (30) 优先权数据
16164561.9 2016.04.08 EP | 代理人 吴亦华 袁元 |
| (85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.09.21 | (51) Int.Cl. |
| (86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/053799 2017.02.20 | <i>C11D 1/83</i> (2006.01) |
| (87) PCT国际申请的公布数据
W02017/174251 EN 2017.10.12 | <i>C11D 3/37</i> (2006.01) |
| | <i>C11D 1/06</i> (2006.01) |
| | <i>C11D 1/22</i> (2006.01) |
| | <i>C11D 1/29</i> (2006.01) |
| | <i>C11D 1/72</i> (2006.01) |
| | 审查员 侯彦秋 |

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

洗衣洗涤剂组合物

(57) 摘要

本发明提供了用于家庭洗衣的烷氧化聚
乙烯亚胺聚合物和表面活性剂制剂。

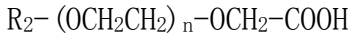
1. 水性液体洗衣洗涤剂组合物,其包含:

(i) 2至12重量%的直链烷基苯阴离子磺酸盐表面活性剂;

(ii) 0.5至8重量%的乙氧基化醇非离子表面活性剂;

(iii) 1至8重量%的烷氧基化聚乙烯亚胺;

(iv) 1至10重量%的具有以下结构的烷基醚羧酸阴离子表面活性剂:



其中:

R_2 选自饱和和单不饱和 C_{10} 至 C_{26} 直链或支链烷基链,并且其中 n 选自2至20;

(v) 0至4重量%的对苯二甲酸酯聚酯去污聚合物;

(vi) 0.0至6重量%的烷基醚硫酸盐,其具有每表面活性剂分子1至4.5摩尔乙氧基化的摩尔平均数,其中烷基醚硫酸盐/非离子表面活性剂的重量分数小于1。

2. 根据权利要求1所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中乙氧基化醇非离子表面活性剂/直链烷基苯阴离子磺酸盐表面活性剂的重量分数为0.4-1.6。

3. 根据权利要求1或2所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中所述组合物包含2至4重量%的所述乙氧基化醇非离子表面活性剂。

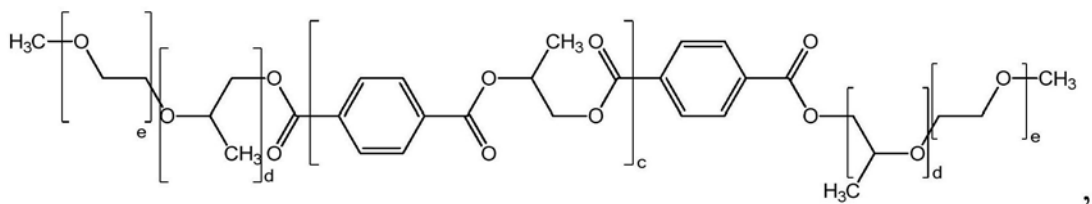
4. 根据权利要求1或2所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中所述组合物包含2至6重量%的所述烷基醚羧酸阴离子表面活性剂。

5. 根据权利要求1或2所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中所述组合物包含4至8重量%的所述直链烷基苯阴离子磺酸盐表面活性剂。

6. 根据权利要求1或2所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中所述烷氧基化聚乙烯亚胺是乙氧基化聚乙烯亚胺。

7. 根据权利要求1或2所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中所述组合物包含0.5至1.5重量%的所述对苯二甲酸酯聚酯去污聚合物。

8. 根据权利要求7所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中所述对苯二甲酸酯聚酯去污聚合物是:



其中 c 是4至9; d 是1至3; e 是40至50。

9. 根据权利要求1或2所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中 n 选自7至13,并且 R_2 选自饱和和单不饱和 C_{16} 至 C_{18} 直链烷基链。

10. 根据权利要求1或2所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中所述乙氧基化醇非离子表面活性剂是 C_{12} 至 C_{15} 脂族伯醇,其具有每摩尔醇7至9摩尔的环氧乙烷。

11. 根据权利要求1或2所述的水性液体洗衣洗涤剂组合物,其中所述烷氧基化聚乙烯亚胺在未取代的聚乙烯亚胺骨架中的每个可用NH的烷氧基化(AO)的平均摩尔数为16至26,并且所述未取代的聚乙烯亚胺骨架的分子量为500至800。

12. 一种处理纺织品的家用方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 用1g/L以上的前述权利要求中任一项所定义的洗衣洗涤剂组合物的水溶液处理纺织品;和,

(ii) 使所述水性洗衣洗涤剂溶液与所述纺织品保持接触10分钟至2天,然后漂洗和干燥所述纺织品。

洗衣洗涤剂组合物

技术领域

[0001] 本发明提供了用于家庭洗衣的烷氧基化聚乙烯亚胺聚合物和表面活性剂制剂。

背景技术

[0002] 含有直链烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂与高含量的乙氧基化醇非离子表面活性剂的家用水性洗衣液体洗涤剂制剂无处不在。为了增强清洗性能，加入烷氧基化聚乙烯亚胺聚合物，优选与聚对苯二甲酸乙二醇酯去污聚合物组合。加入这些聚合物大大降低了制剂的粘度。增加制剂粘度的有效方法是必需的，其优选增强清洁性能。

[0003] W02013/087286 (Unilever) 公开了含有烷基醚羧酸，甜菜碱，阴离子表面活性剂，非离子表面活性剂的液体制剂，用于提供软化有益效果。

[0004] W02014/060235 (Unilever) 公开了洗衣洗涤剂组合物，其包含 (a) 非离子表面活性剂，(b) 阴离子表面活性剂，(c) 烷基醚羧酸或其羧酸盐，和 (d) 聚氨基葡萄糖或者氨基葡萄糖与N-乙酰氨基葡萄糖的共聚物；及其软化织物的用途。

发明内容

[0005] 我们发现添加烷基醚羧酸阴离子表面活性剂增加了制剂的粘度。

[0006] 在一个方面，本发明提供了一种水性液体洗衣洗涤剂组合物，其包含：

[0007] (i) 2至12重量%，优选4至8重量%的直链烷基苯阴离子磺酸盐表面活性剂；

[0008] (ii) 0.5至8重量%，优选2至4重量%的乙氧基化醇非离子表面活性剂，优选选自：用平均每摩尔醇6至10摩尔环氧乙烷乙氧基化的C10至C16脂族伯和仲醇，最优选具有每摩尔醇7至9摩尔环氧乙烷的C12至C15脂族伯醇，优选乙氧基化醇非离子表面活性剂/直链烷基苯阴离子磺酸盐表面活性剂的重量分数为0.4至1.6，更优选0.5至1.0；

[0009] (iii) 1至8重量%，优选2至5重量%的烷氧基化聚乙烯亚胺，优选乙氧基化聚乙烯亚胺；

[0010] (iv) 1至10重量%，优选2至6重量%，最优选3至5重量%的具有以下结构的烷基醚羧酸阴离子表面活性剂：

[0011] $R_2-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2-COOH$,

[0012] 其中：

[0013] R_2 选自饱和和单不饱和C10至C26直链或支链烷基链，优选C12至C20直链烷基链，最优选C16至C18直链烷基链，并且其中n选自：2至20，优选7至13，更优选8至12，最优选9.5至10.5；

[0014] (v) 0至4重量%，优选0.1至3重量%，更优选0.5至1.5重量%的对苯二甲酸酯聚酯去污聚合物；

[0015] (vi) 0.0至6重量%，优选2至5重量%的烷基醚硫酸盐，其具有每表面活性剂分子1至4.5摩尔，优选2至4摩尔乙氧基化的摩尔平均数，其中烷基醚硫酸盐/非离子表面活性剂的重量分数小于1，优选小于0.4。

[0016] 另一方面,本发明提供一种处理纺织品的家用方法,所述方法包括以下步骤:

[0017] (i) 用1g/L以上的洗衣洗涤剂组合物的水溶液处理纺织品;和,

[0018] (ii) 使所述水性洗衣洗涤剂溶液与所述纺织品保持接触10分钟至2天,然后漂洗和干燥所述纺织品。

[0019] 在本发明的方法方面,所用表面活性剂优选为如本发明的组合物方面所优选的。

[0020] 家用方法优选在家用洗衣机中或通过手洗进行。洗涤温度优选为285至333K。主洗时间优选为10至60分钟。

[0021] 纺织品优选是衣服、床上用品或桌布的物品。优选的衣服物品是含棉衬衫、裤子、内衣和套头衫。

具体实施方式

[0022] 直链烷基苯磺酸盐

[0023] 直链烷基苯磺酸盐的重量计算为质子化形式。直链烷基苯磺酸盐的烷基链长为C8至C15,优选C12至C14。

[0024] 直链烷基苯磺酸盐(LAS)可以通过磺化可商购直链烷基苯(LAB)而得到;合适的LAB包括低级2-苯基LAB,例如由Sasol以商品名**Isochem®**提供的那些或由Petresa以商品名**Petrelab®**提供的那些,其他合适的LAB包括高级2-苯基LAB,例如由Sasol以商品名**Hyblene®**提供的那些。另一种合适的途径是通过DETAL催化方法获得的烷基苯磺酸盐,优选具有8至15个碳原子。其他合成路线,例如HF,也可以是合适的。

[0025] 非离子表面活性剂

[0026] 水性液体洗衣洗涤剂包含乙氧基化醇非离子表面活性剂,优选选自:用平均每摩尔醇6至10摩尔环氧乙烷乙氧基化的C10至C15脂族伯和仲醇,最优选具有每摩尔醇7至9摩尔环氧乙烷的C12至C15脂族伯醇,其中乙氧基化醇非离子表面活性剂/直链烷基苯阴离子磺酸盐表面活性剂的重量分数为0.4至1.6,更优选0.5至1.0,最优选0.6至0.9。

[0027] 烷基醚羧酸

[0028] 烷基醚羧酸的重量计算为质子化形式, $R_2-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2COOH$ 。这些可以以盐形式使用,例如钠盐或胺盐。

[0029] 烷基链可以是直链或支链的,优选其是直链的。

[0030] 烷基链可以是脂族的或含有一个顺式或反式双键。

[0031] 烷基链优选选自 $CH_3(CH_2)_{11}$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}$ 、和 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8$ 。

[0032] 烷基醚羧酸最优选具有以下结构:

[0033] $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8(OCH_2CH_2)_{10}OCH_2COOH$ 。

[0034] 烷基醚羧酸可从**Kao(Akypo®)**、**Huntsman(Empicol®)**和**Clariant(Emulsogen®)**获得。可以使用烷基醚羧酸的钠盐。

[0035] 烷氧基化聚乙烯亚胺

[0036] 烷氧基化聚乙烯亚胺包含聚乙烯亚胺骨架,其中聚乙烯亚胺骨架的改性旨在使聚合物不经季铵化。这样的材料可以表示为PEI(X)YAO,其中X表示未改性的PEI的分子量,Y表示未取代的聚乙烯亚胺骨架中每个可用NH的烷氧基化(AO)的平均摩尔数。Y优选为7至40,

更优选为16至26,最优选为18至22.X选自300至约10000重均分子量,优选为500至800。

[0037] 烷氧基化优选选自乙氧基化或丙氧基化,或两者的组合,最优选乙氧基化。烷氧基链可以用选自以下的基团封端:H;CH₃;SO₃⁻;CH₂COO⁻;PO₃²⁻;C₂H₅;正丙基,异丙基;正丁基;叔丁基;和磺基琥珀酸盐,最优选H。

[0038] 最优选地,烷氧基化PEI是PEI (600) 20E0。

[0039] 进一步的实例是PEI (600) 10E07P0;PEI (1600) 19E0;和,PEI80024E016P0。

[0040] 为了增强性能,可以加入可通过重量比为5:1至1:5的带有取代基磺酸盐基团的烯烃与带有聚氧化烯链的烯烃和带有羧基取代基的烯烃的聚合得到的共聚物与烷氧基化聚乙烯亚胺。优选地,共聚物可通过5-15重量%的3-烯丙氧基-2-羟基丙烷磺酸盐与30-5重量%的已与20-40摩尔的环氧乙烷反应的3-甲基丁-3-烯-1-醇;和25-55%的丙烯酸或其盐的聚合获得。这样的聚合物描述于W02016/045518 (Nippon Shokubai) 中。

[0041] 对苯二甲酸酯聚酯去污聚合物

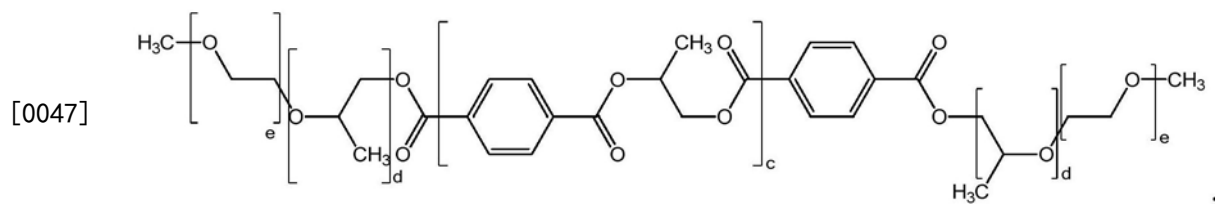
[0042] 对苯二甲酸酯聚酯去污聚合物包括芳族二羧酸和亚烷基二醇的聚合物(包括含有聚亚烷基二醇的聚合物),如W02009/153184,EP2692842和W02014/019903中所述。

[0043] 对苯二甲酸酯聚酯去污聚合物的实例是由Rhodia提供的**REPEL-O-TEX®**聚合物系列,包括**REPEL-O-TEX®SRP6**和**REPEL-O-TEX®SF-2**。其他合适的去污聚合物包括**TexCare®**聚合物,包括**TexCare®SRA-100**,**TexCare®SRA-300**,**TexCare®SRN-100**,**TexCare®SRN-170**,**TexCare®SRN-240**,**TexCare®SRN-300**和**TexCare®SRN-325**,全部由Clariant提供。

[0044] 优选的结构是-(Z)_a-O-OC-Ar-CO-]_b和(Z)_a-O-OC-[Ar-CO-O-C₃H₆-O-OC]_b-Ar-CO-O-(Z)_a,其中Ar选自1,4-取代的亚苯基和1,3-取代的亚苯基,其在5位被磺酸盐(SO₃⁻)基团取代;Z选自乙氧基;丙氧基;和乙氧基和丙氧基的混合物;a为5至100,b为2至40。C₃H₆是异丙基。

[0045] 烷氧基链用选自以下的基团封端:H;CH₃;SO₃⁻;CH₂COO⁻;PO₃²⁻;C₂H₅;正丙基,异丙基;正丁基;叔丁基;和磺基琥珀酸盐。

[0046] 最优选地,对苯二甲酸酯聚酯去污聚合物是:



[0048] 其中c是4至9;d是1至3;e是40至50。

[0049] 烷基醚硫酸盐

[0050] 烷基醚硫酸盐的重量计算为质子化形式,R₁-(OCH₂CH₂)_m-OSO₃H。优选R₁是C₁₀-C₂₂饱和或不饱和直链烷基链,更优选饱和C₁₂-C₁₆直链烷基链,最优选C₁₂直链烷基链(月桂基)。每摩尔表面活性剂的平均乙氧基化摩尔数为m,m优选为2至4,最优选为2.5至3.5。

[0051] 另外的表面活性剂

[0052] 水性液体洗衣洗涤剂可包含0至4重量%的另外的表面活性剂,例如,Helmut W.Stache编辑的Anionic Surfactants:Organic Chemistry (Marcel Dekker1996)中所述

的那些。

[0053] 合适的另外的阴离子洗涤剂化合物的实例是烷基硫酸盐,特别是通过硫酸化直链或支链C₈-C₁₈醇得到的那些;皂;烷基(优选甲基)酯磺酸盐,及其混合物。特别优选皂,优选0.5至2重量%。

[0054] 支化表面活性剂优选甲基或乙基支化。

[0055] 两性离子表面活性剂含有表面活性剂分子内的直链C₈至C₁₆脂族烷基链和形式上带正电荷和形式上带负电荷的原子。两性离子表面活性剂的实例是甜菜碱。两性离子表面活性剂优选以低于0.2重量%的含量存在,最优选低于0.05重量%的含量,甚至更优选不存在于制剂中。

[0056] 制剂中优选不存在肌氨酸盐,甘氨酸盐,牛磺酸盐。

[0057] 聚合物

[0058] 组合物可包含一种或多种另外的聚合物。实例是羧甲基纤维素,聚醚胺,聚(乙二醇),聚(乙烯醇),聚羧酸盐如聚丙烯酸盐,马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物。可以存在W02014/082955(Unilever)中描述的共聚物。

[0059] 可存在于防止染料沉积的聚合物,例如聚(乙烯基吡咯烷酮),聚(乙烯基吡啶-N-氧化物)和聚(乙烯基咪唑)。优选无规接枝共聚物,优选聚乙酸乙烯酯接枝的聚环氧乙烷共聚物,最优选多个聚乙酸乙烯酯侧链接枝的分子量为4000-8000的聚环氧乙烷骨架,使得聚乙烯骨架与聚乙酸乙烯酯的重量比为35比65并且每50个环氧乙烷单体单元不超过1个接枝点。这可以商品名Sokalan **PG101**[®](BASF)购得。

[0060] 这样的聚合物优选以低于0.5重量%的含量存在。

[0061] 组合物优选不含硅酮聚合物和带有季铵化N基团的聚合物。

[0062] 助洗剂和螯合剂

[0063] 洗涤剂组合物还可任选含有相对低含量的有机洗涤剂助洗剂或螯合剂材料。实例包括碱金属,柠檬酸盐,琥珀酸盐,丙二酸盐,羧甲基琥珀酸盐,羧酸盐,多羧酸盐和聚乙酰基羧酸盐。具体实例包括氧二琥珀酸、苯六甲酸(mellitic acid)、苯多羧酸、乙二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸、烷基或烯基琥珀酸、次氨基三乙酸和柠檬酸的钠、钾和锂盐。其他实例是由Monsanto销售的有机膦酸盐型螯合剂DEQUEST[™],和烷烃羟基膦酸盐。

[0064] 其它合适的有机助洗剂包括已知具有助洗剂性质的较高分子量聚合物和共聚物。例如,这样的材料包括合适的聚丙烯酸,聚马来酸和聚丙烯酸/聚马来酸共聚物及其盐,例如由BASF以商品名SOKALAN[™]销售的那些。

[0065] 水性液体洗涤剂组合物优选含有0.0%至2.0%重量的助洗剂和螯合剂材料。柠檬酸盐是最优选的。

[0066] 水性液体洗涤剂组合物的pH优选为6.5至8.5,最优选6.8至7.5。pH可通过添加碱,例如NaOH,KOH,三烷基胺,烷醇胺及其混合物获得。

[0067] 调色染料

[0068] 染料在Color Chemistry Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments(H Zollinger,Wiley VCH,Zürich,2003)和Industrial Dyes Chemistry, Properties Applications(K Hunger(ed),Wiley-VCH Weinheim 2003)中描述。

[0069] 用于洗衣洗涤剂的调色染料优选在可见范围(400-700nm)中的最大吸收处具有大于 $5000\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 优选大于 $10000\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的消光系数。染料的颜色是蓝色或紫色。

[0070] 优选的调色染料发色团是偶氮, 吡嗪, 蒽醌和三苯甲烷。优选的单偶氮染料含有杂环, 最优选噻吩染料。单偶氮染料优选被烷氧基化, 并且优选在 $\text{pH}=7$ 时不带电荷或带阴离子电荷。烷氧基化噻吩染料在W0/2013/142495和W0/2008/087497中讨论。

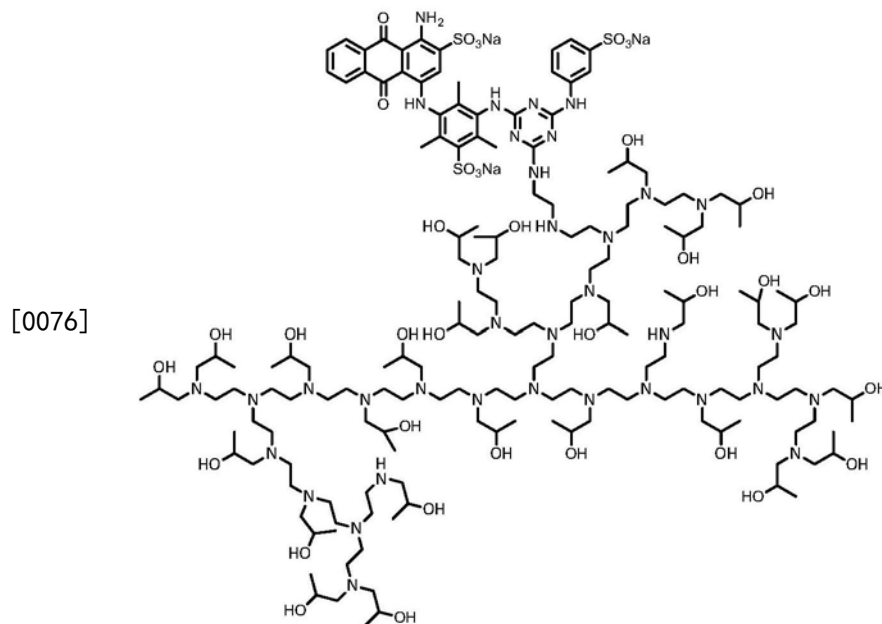
[0071] 吡嗪染料优选选自磺化吩嗪染料和阳离子吩嗪染料。优选的实例是酸性蓝98, 酸性紫50, 具有CAS-No 72749-80-5的染料, 酸性蓝59。

[0072] 调色染料以0.0001至0.5重量%、优选0.001至0.1重量%的范围存在于组合物中。取决于调色染料的性质, 存在取决于调色染料的效力的优选范围, 所述调色染料的效力取决于类别和任何特定类别内的具体效力。如上所述, 调色染料是蓝色或紫色调色染料。

[0073] 可以使用调色染料的混合物。

[0074] 调色染料最优选是与烷氧基化聚乙烯亚胺共价连接的活性蓝蒽醌染料。烷氧基化优选选自乙氧基化和丙氧基化, 最优选丙氧基化。优选地, 通过丙氧基化将聚乙烯亚胺中80至95摩尔%的N-H基团替换为异丙醇基团。优选地, 在与染料反应和丙氧基化之前, 聚乙烯亚胺的分子量为600至1800。

[0075] 共价连接到丙氧基化聚乙烯亚胺的优选活性蒽醌的实例结构是:



[0077] 优选的活性蒽醌染料是: 活性蓝1, 活性蓝2, 活性蓝4, 活性蓝5, 活性蓝6, 活性蓝12, 活性蓝16, 反应性蓝19, 活性蓝24, 活性蓝27, 活性蓝29, 活性蓝36, 活性蓝44, 活性蓝46, 活性蓝47, 活性蓝49, 活性蓝50, 活性蓝53, 活性蓝55, 活性蓝61, 活性蓝66, 活性蓝68, 活性蓝69, 活性蓝74, 活性蓝86, 活性蓝93, 活性蓝94, 活性蓝101, 活性蓝103, 活性蓝114, 活性蓝117, 活性蓝125, 活性蓝141, 活性蓝142, 活性蓝145, 活性蓝149, 活性蓝155, 活性蓝164, 活性蓝166, 活性蓝177, 活性蓝181, 活性蓝185, 活性蓝188, 活性蓝189, 活性蓝206, 活性蓝208, 活性蓝246, 活性蓝247, 活性蓝258, 活性蓝261, 活性蓝262, 活性蓝263和活性蓝172。

[0078] 染料根据颜色指数(Society of Dyers and Colourists/American Association of Textile Chemists and Colorists)分类列出。

[0079] 本发明的制剂减少了染料与织物未掺水接触 (neat contact) 时的染色。

[0080] 蛋白酶

[0081] 优选地,组合物包含0.002-0.05重量%纯蛋白质的含量的蛋白酶。蛋白酶和烷基醚羧酸盐的组合协同地增强了清洁。蛋白酶水解肽和蛋白质内的键,在洗衣环境中,这导致对含有蛋白质或肽的污渍的去除增强。合适的蛋白酶家族的实例包括天冬氨酸蛋白酶,半胱氨酸蛋白酶,谷氨酸蛋白酶,天冬酰胺 (asparagine) 肽裂解酶,丝氨酸蛋白酶和苏氨酸蛋白酶。这样的蛋白酶家族在MEROPS肽酶数据库 (<http://merops.sanger.ac.uk/>) 中描述。丝氨酸蛋白酶是优选的。枯草杆菌酶 (subtilase) 型丝氨酸蛋白酶是更优选的。根据Siezen等,Protein Engng. 4 (1991) 719-737和Siezen等,Protein Science 6 (1997) 501-523,术语“枯草杆菌酶”是指丝氨酸蛋白酶的亚组。丝氨酸蛋白酶是特征在于在活性位点具有丝氨酸的蛋白酶的亚组,该丝氨酸与底物形成共价加合物。枯草杆菌酶可以分为6个亚分类,即枯草杆菌蛋白酶 (Subtilisin) 家族,嗜热蛋白酶 (Thermitase) 家族,蛋白酶K家族,羊毛硫氨酸抗生素 (Lantibiotic) 肽酶家族,Kexin家族和Pyrolysin家族。

[0082] 枯草杆菌酶的实例是源自芽孢杆菌例如在US7262042和W009/021867中描述的迟缓芽孢杆菌,嗜碱芽孢杆菌,枯草芽孢杆菌,解淀粉芽孢杆菌,短小芽孢杆菌和吉氏芽孢杆菌的那些,以及在W089/06279中描述的迟缓枯草杆菌蛋白酶 (subtilisin lentus),枯草杆菌蛋白酶Novo,枯草杆菌蛋白酶Carlsberg,地衣芽孢杆菌,枯草杆菌蛋白酶BPN', 枯草杆菌蛋白酶309,枯草杆菌蛋白酶147和枯草杆菌蛋白酶168,以及在W093/18140中描述的蛋白酶PD138。其它有用的蛋白酶可以是W092/175177, W001/016285, W002/026024和W002/016547中描述的那些。胰蛋白酶样蛋白酶的实例是W089/06270, W094/25583和W005/040372中描述的胰蛋白酶 (例如,猪或牛来源的) 和镰刀菌蛋白酶,以及在W005/052161和W005/052146中描述的源自纤维单胞菌属 (Cellulomonas) 的糜蛋白酶。

[0083] 有用的蛋白酶的另一些实例是在W092/19729, W096/034946, W098/20115, W098/20116, W099/011768, W001/44452, W003/006602, W004/03186, W004/041979, W007/006305, W011/036263, W011/036264中描述的变体,特别是具有在使用BNP' 编号的以下位置的一个或多个中的置换的变体:3,4,9,15,27,36,57,68,76,87,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,106,118,120,123,128,129,130,160,167,170,194,195,199,205,206,217,218,222,224,232,235,236,245,248,252和274。更优选的枯草杆菌酶变体可以包含以下突变:S3T, V4I, S9R, A15T, K27R, *36D, V68A, N76D, N87S, R, *97E, A98S, S99G, D, A, S99AD, S101G, M, R S103A, V104I, Y, N, S106A, G118V, R, H120D, N, N123S, S128L, P129Q, S130A, G160D, Y167A, R170S, A194P, G195E, V199M, V205I, L217D, N218D, M222S, A232V, K235L, Q236H, Q245R, N252K, T274A (使用BNP' 编号)。

[0084] 最优选地,蛋白酶是枯草杆菌蛋白酶 (EC 3.4.21.62)。

[0085] 枯草杆菌酶的实例是源自芽孢杆菌例如在US7262042和W009/021867中描述的迟缓芽孢杆菌,嗜碱芽孢杆菌,枯草芽孢杆菌,解淀粉芽孢杆菌,短小芽孢杆菌和吉氏芽孢杆菌的那些,以及在W089/06279中描述的迟缓枯草杆菌蛋白酶,枯草杆菌蛋白酶Novo,枯草杆菌蛋白酶Carlsberg,地衣芽孢杆菌,枯草杆菌蛋白酶BPN', 枯草杆菌蛋白酶309,枯草杆菌蛋白酶147和枯草杆菌蛋白酶168,以及在W093/18140中描述的蛋白酶PD138。优选地,枯草杆菌蛋白酶源自芽孢杆菌,优选迟缓芽孢杆菌,嗜碱芽孢杆菌,枯草芽孢杆菌,解淀粉芽孢

杆菌,短小芽孢杆菌和吉氏芽孢杆菌,如US 6,312,936 B1,US 5,679,630,US 4,760,025,US7,262,042和W009/021867中所述。最优选地,枯草杆菌蛋白酶源自吉氏芽孢杆菌或迟缓芽孢杆菌。

[0086] 合适的可商购蛋白酶包括以商品名 **Alcalase®**, **Blaze®**, **Duralase™**, **Durazym™**, **Relase®**, **Relase®Ultra**, **Savinase®**, **Savinase®Ultra**, **Primase®**, **Polarzyme®**, **Kannase®**, **Liquanase®**, **Liquanase®Ultra**, **Ovozyme®**, **Coronase®**, **Coronase®Ultra**, **Neutrase®**, **Everlase®** 和 **Esperase®** 销售的那些,所有都可作为 **Ultra®** 或 **Evity®** (Novozymes A/S) 销售。

[0087] 由 Genencor International 以商品名 **Maxatase®**, **Maxacal®**, **Maxapem®**, **Properase®**, **Purafect®**, **Purafect Prime®**, **Purafect Ox®**, **FN3®**, **FN4®**, **Excellase®** 和 **Purafect OXP®** 销售的那些。

[0088] 以商品名 **Maxatase®**, **Maxacal®**, **Maxapem®**, **Purafect®**, **Purafect Prime®**, **Preferenz™**, **Purafect MA®**, **Purafect Ox®**, **Purafect OxP®**, **Puramax®**, **Properase®**, **Effectenz™**, **FN2®**, **FN3®**, **FN4®**, **Excellase®**, **Opticlean®** 和 **Optimase®** (Danisco/DuPont), **Axapem™** (Gist-Brocades N.V.) 销售的那些。

[0089] 可获自 Henkel/Kemira 的那些,即 BLAP (在 US 5,352,604 附图 29 中示出的序列,具有以下突变:S99D+S101R+S103A+V104I+G159S;在下文中称为 BLAP), BLAP R (具有 S3T+V4I+V199M+V205I+L217D 的 BLAP), BLAP X (具有 S3T+V4I+V205I 的 BLAP) 和 BLAP F49 (具有 S3T+V4I+A194P+V199M+V205I+L217D 的 BLAP), 所有都来自 Henkel/Kemira; 以及 KAP (具有 A230V+S256G+S259N 突变的嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶), 来自 Kao。

[0090] 在制剂中包含蛋白酶增强清洁。

[0091] 另外的酶

[0092] 一种或多种另外的酶优选存在于本发明的洗衣组合物中和当实施本发明的方法时。

[0093] 优选地,本发明的洗衣组合物中每种酶的含量为 0.0001 重量% 至 0.1 重量% 蛋白质。

[0094] 优选地,另外的酶选自:α-淀粉酶;脂肪酶;和纤维素酶。

[0095] 合适的脂肪酶包括具有细菌或真菌来源的那些。包括化学修饰的或蛋白质工程化的突变体。有用的脂肪酶的实例包括来自以下的脂肪酶:腐质霉 (*Humicola*) (同义词嗜热真菌 (*Thermomyces*)), 例如来自 EP 258 068 和 EP 305 216 中所述的 *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) 或来自 WO 96/13580 中所述的 *H. insolens*; 假单胞菌脂肪酶,例如来自产碱假单胞菌 (*P. alcaligenes*) 或假产碱假单胞菌 (*P. pseudoalcaligenes*) (EP 218 272)、洋葱假单胞菌 (*P. cepacia*) (EP 331 376)、施氏假单胞菌 (*P. stutzeri*) (GB 1,372,034)、荧光假单胞菌 (*P. fluorescens*), 假单胞菌菌株 SD 705 (WO 95/06720 和 WO 96/27002)、*P. wisconsinensis* (WO 96/12012); 芽孢杆菌脂肪酶,例如来自枯草芽孢杆菌 (*B. subtilis*) (Dartois 等 (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360)、嗜热脂肪芽孢杆菌

(*B.stearothermophilus*) (JP 64/744992) 或短小芽孢杆菌 (*B.pumilus*) (WO 91/16422)。

[0096] 其他实例是脂肪酶变体,例如在WO 92/05249、WO 94/01541、EP 407 225、EP 260 105、WO 95/35381、WO 96/00292、WO 95/30744、WO 94/25578、WO 95/14783、WO 95/22615、WO 97/04079和WO 97/07202、WO 00/60063中描述的那些。

[0097] 优选的可商购脂肪酶包括LipolaseTM和Lipolase UltraTM、LipexTM和LipocleanTM (Novozymes A/S)。

[0098] 合适的淀粉酶(α 和/或 β)包括具有细菌或真菌来源的那些。包括化学修饰的或蛋白质工程化的突变体。淀粉酶包括例如获自芽孢杆菌,如在GB 1,296,839中更详细描述的地衣芽孢杆菌的特殊菌株,或在WO 95/026397或WO 00/060060中公开的芽孢杆菌菌株的 α -淀粉酶。可商购的淀粉酶是DuramylTM、TermamylTM、Termamyl UltraTM、NatalaseTM、StainzymeTM、FungamylTM和BANTM (Novozymes A/S)、RapidaseTM和PurastarTM (来自Genencor International Inc.)。

[0099] 另外的适用的酶在WO2009/087524、WO2009/090576、WO2009/107091、WO2009/111258和WO2009/148983中讨论。

[0100] 酶稳定剂

[0101] 存在于组合物中的任何酶可以使用常规的稳定剂稳定化,例如多元醇,如丙二醇或甘油;糖或糖醇;乳酸;硼酸或硼酸衍生物,例如芳族硼酸酯,或苯基硼酸衍生物,如4-甲酰基苯基硼酸,并且组合物可以如例如WO 92/19709和WO 92/19708中所述配制。

[0102] 当烷基足够长以形成支链或环状链时,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,更优选直链的。

[0103] 荧光剂

[0104] 组合物优选包含荧光剂(光亮剂)。荧光剂是众所周知的,并且许多这样的荧光剂是可商购的。通常,这些荧光剂以其碱金属盐,例如钠盐的形式提供和使用。

[0105] 荧光剂的优选类别是:二苯乙烯基联苯化合物,如Tinopal (商标) CBS-X,二胺芪二磺酸化合物,如Tinopal DMS pure Xtra和Blankophor (商标) HRH,以及吡唑啉化合物,如Blankophor SN。

[0106] 优选的荧光剂是:2-(4-苯乙烯基-3-磺基苯基)-2H-萘并(naphthol) [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}芪-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}芪-2-2'-二磺酸二钠以及4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠。

[0107] 组合物中使用的一种或多种荧光剂的总量优选为0.0001至0.5重量%,更优选0.005至2重量%,最优选0.05至0.25重量%。

[0108] 优选的是方法中使用的水溶液具有荧光剂存在。当荧光剂存在于方法中使用的水溶液中时,其优选在0.0001g/L至0.1g/L,优选0.001至0.02g/L的范围内。

[0109] 香料

[0110] 组合物最优选包含香料。香料优选为0.001至3重量%,更优选0.05至0.5重量%,最优选0.1至1重量%。在由CFTA Publications出版的CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide和由Schnell Publishing Co.出版的OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition中提供了香料的

许多合适实例。

[0111] 优选地,香料包含以下的至少一种香型 (note) (化合物): α -异甲基紫罗酮,水杨酸苄酯;香茅醇;香豆素;己基肉桂醛;芳樟醇;2-甲基戊酸乙基酯;辛醛;乙酸苄酯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇3-乙酸酯;2-(1,1-二甲基乙基)-环己醇1-乙酸酯; δ -大马酮 (damascone); β -紫罗酮;乙酸三环癸烯酯 (verdyl acetate);十二醛;己基肉桂醛 (hexyl cinnamic aldehyde);环十五内酯;苯乙酸2-苯基乙基酯;水杨酸戊酯; β -石竹烯;十一碳烯酸乙酯;邻氨基苯甲酸香叶酯; α -鸢尾酮; β -苯基乙基苯甲酸酯; α -檀香醇;雪松醇;乙酸柏木酯;甲酸柏木酯 (cedry formate);水杨酸环己酯; γ -十二内酯,和 β -苯乙基苯基乙酸酯。

[0112] 香料的可用组分包括天然和合成来源二者的材料。它们包括单一化合物和混合物。这样的组分的具体实例可见于现有文献,例如,Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients,1975,CRC Press;Synthetic Food Adjuncts,1947,M.B.Jacobs著,Van Nostrand编辑;或Perfume and Flavor Chemicals,S.Arctander著,1969,Montclair,N.J.(USA)中。

[0113] 在制剂中存在多种香料组分是常见的。在本发明的组合中,设想将存在四种或更多种、优选五种或更多种、更优选六种或更多种、或甚至七种或更多种不同的香料组分。

[0114] 国际日用香精香料协会已在2011年发布了香氛成分(香料)的清单。(http://www.ifraorg.org/en-us/ingredients#.U7Z4hPldWzk)。

[0115] 国际日用香料研究所提供了具有安全性信息的香料(香氛)数据库。

[0116] 优选的是洗衣处理组合物不含过氧漂白剂,例如过碳酸钠,过硼酸钠和过酸。

[0117] 除非另有规定,否则如本文中用不定冠词“一个/种(a或an)”及其对应的定冠词“所述/该(the)”指的是至少一个/种,或一个/种或多个/种。

[0118] 被2至3个OH基团取代的基于乙烷或丙烷的醇,优选选自甘油和丙二醇,优选以1至5重量%的含量存在于制剂中。

[0119] 试验

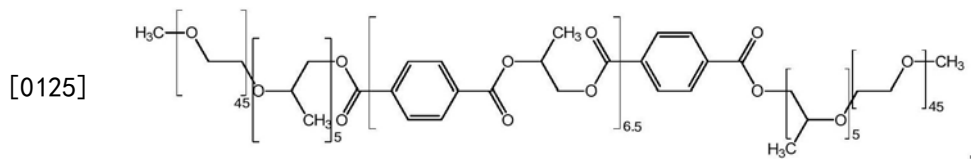
[0120] 制备以下制剂。

成分	重量%	
	对照	本发明
直链烷基苯磺酸盐。	5.8	5.8
C12-C15 直链脂族醇, 具有 7 摩尔乙氧基化	4.4	4.4
油基醚羧酸盐	0.0	4.3
[0121] C12 烷基醚硫酸盐, 具有 3 摩尔当量的乙氧基化	4.4	4.4
SRP	1.0	1.0
EPEI	3.1	3.1
三乙胺	8.8	8.8
螯合剂 Dequest™ 2010	1.5	1.5

	丙二醇	2.0	2.0
	脂肪酸 (Prifac™ 5908)	0.9	0.9
	丙烯酸/丙烯酸酯共聚物	0.7	0.7
	香料	0.4	0.4
[0122]	柠檬酸	1.0	1.0
	防腐剂	0.2	0.2
	荧光剂 (Tinopal 5BMG-X, 来自 BASF)	0.2	0.2
	去矿物质水	余量	

[0123] 所用的EPEI (乙氧基化聚乙烯亚胺) 是600分子量的PEI, 具有20摩尔乙氧基化物/基础PEI上的NH; 它可以作为Sokalan HP20从BASF获得。

[0124] 所用的SRP (去污聚合物) 是:



[0126] SRP如W02014/019903 (Unilever) 中所述。

[0127] 使用Paar Physica MCR300测量制剂的粘度, 其是商业应力流变仪。值以厘泊cP给出。

[0128] 具有不同乙氧基化水平的油基醚羧酸盐制备的本发明制剂和对照制剂的结果列于下表中。

[0129]	制剂	粘度/CP
	对照	146
	具有2摩尔乙氧基化的油基醚羧酸盐	291
	具有5摩尔乙氧基化的油基醚羧酸盐	346
	具有8摩尔乙氧基化的油基醚羧酸盐	286
	具有10摩尔乙氧基化的油基醚羧酸盐	343

[0130] 含有烷基醚羧酸的本发明制剂具有比对照更高的粘度。