



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113906124 A

(43) 申请公布日 2022.01.07

(21) 申请号 202080040659.3

(22) 申请日 2020.05.28

(30) 优先权数据

19183228.6 2019.06.28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/064853 2020.05.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/259949 EN 2020.12.30

(71) 申请人 联合利华知识产权控股有限公司

地址 荷兰鹿特丹

(72) 发明人 S·N·巴切洛尔 N·S·伯纳姆

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华 徐志明

(51) Int.Cl.

C11D 1/29 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

洗涤剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及洗涤剂组合物,包含:(a) 0.0005-0.5重量%的脂质酯酶;(b) 2-25重量%的式为 $R-(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ 的醇醚硫酸盐,其中n为5-15,优选6-15,更优选7-15,最优选7-12;和(c) 0.2-50重量%的(b)中指定的表面活性剂之外的表面活性剂;本发明还涉及处理纺织品的家用方法;和式 $R-(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ 的醇醚硫酸盐减少洗涤后残留在衣物上的脂肪中的脂肪酶的量用途,其中R是饱和或单不饱和直链C16和/或C18烷基链,并且其中n为7-15,优选8-12。

1. 一种洗涤剂组合物,其包含:
 - a) 0.0005-0.5重量%,优选0.005-0.2重量%的脂质酯酶;
 - b) 2-25重量%,优选3-20重量%,最优选4-15重量%的式 $R-(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ 的醇醚硫酸盐,其中R是饱和或单不饱和的直链C16和C18烷基链,并且其中n为5-15,优选6-15,更优选7-15,最优选7-12;
 - c) 0.2-50重量%,优选1-40重量%,更优选1.5-30重量%,甚至更优选2-25重量%,最优选4-15重量%的(b)中指定的表面活性剂之外的表面活性剂。
2. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中(c)与(b)的重量比率为0.1-10,更优选0.1-5,甚至更优选0.1-2。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的洗涤剂组合物,其中所述脂质酯酶选自三酰基甘油脂肪酶、羧酸酯水解酶、角质酶、甾醇酯酶和蜡-酯水解酶及其混合物。
4. 根据前述权利要求任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述表面活性剂(c)包含一种或多种选自以下的表面活性剂:阴离子、非离子或两性表面活性剂及其混合物,更优选地,所述表面活性剂包含阴离子和非离子表面活性剂。
5. 根据前述权利要求任一项所述的洗涤剂组合物,其包含0.5-10重量%,更优选1-8重量%,甚至更优选1.5-6重量%,最优选2-5重量%的一种或多种非离子表面活性剂,优选地其中所述非离子表面活性剂选自饱和和单不饱和脂族醇乙氧基化物,优选地选自具有摩尔平均5-30个乙氧基化物的 C_{12} - C_{20} 直链伯醇乙氧基化物,更优选地具有摩尔平均5-25个乙氧基化物的 C_{16} - C_{18} 直链伯醇乙氧基化物。
6. 根据前述权利要求任一项所述的洗涤剂组合物,其包含0.5-20重量%,更优选1-16重量%,甚至更优选1.5-14重量%,最优选2-12重量%的阴离子表面活性剂(b)之外的另外的阴离子表面活性剂,其中所述另外的阴离子表面活性剂选自C12-C18烷基醚羧酸盐;C16-C18甘油单酯的柠檬酸酯(citrem)、C16-C18甘油单酯的酒石酸酯(tatem)和C16-C18甘油单酯的二乙酰基酒石酸酯(datem);和具有包含约8至约22个碳原子的烷基基团的有机硫酸和磺酸的水溶性碱金属盐;及其混合物;最优选地,所述阴离子表面活性剂选自C16-C18烷基醚羧酸盐;C16-C18甘油单酯的柠檬酸酯(citrem)、C16-C18甘油单酯的酒石酸酯(tatem)和C16-C18甘油单酯的二乙酰基酒石酸酯(datem)和磺酸盐,例如直链烷基苯磺酸盐;及其混合物。
7. 根据前述权利要求任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述组合物包含0.5-15重量%,优选0.75-15重量%,甚至更优选1-12重量%,最优选1.5-10重量%的清洁增效剂,其选自抗再沉积聚合物;去污聚合物;烷氧基化多羧酸酯及其混合物。
8. 根据权利要求7所述的洗涤剂组合物,其中所述抗再沉积聚合物是烷氧基化聚胺;和/或所述去污聚合物是聚酯去污聚合物。
9. 根据权利要求7或权利要求8所述的洗涤剂组合物,其中所述去污聚合物是聚酯去污聚合物。
10. 根据前述权利要求任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述组合物是洗衣洗涤剂组合物,优选液体洗衣洗涤剂组合物。
11. 根据前述权利要求任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述组合物包含选自以下的一种或多种酶:蛋白酶、 α -淀粉酶、纤维素酶、过氧化物酶/氧化酶、果胶酸裂解酶和甘露聚

糖酶或其混合物,优选蛋白酶、 α -淀粉酶、纤维素酶及其混合物,其中本发明的组合物中每种酶的含量为0.0001重量%至0.1重量%。

12.一种处理纺织品的家用方法,所述方法包括以下步骤:用0.5-20g/L的权利要求1-11任一项所述的洗涤剂组合物的水溶液处理纺织品,并且任选地干燥所述纺织品。

13.式 $R-(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ 的醇醚硫酸盐减少洗涤后残留在衣物上的脂肪中的脂肪酶的量用途,其中R是饱和或单不饱和的直链C16和C18烷基链,并且其中n为5-15,优选6-15,更优选7-15,最优选7-12。

洗涤剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及洗涤剂组合物。更具体地涉及包含C16和/或C18醚硫酸盐表面活性剂的洗涤剂组合物。

背景技术

[0002] 脂质酯酶(脂肪酶)是用于清洁应用例如洗衣以水解脂肪的酶。

[0003] 虽然消费者发现脂肪酶的清洁作用在洗衣环境中很有用,但是消费者希望洗涤后在他们的衣物上残留最少的酶。所述酶可以粘附在洗过的衣物上,但还可以粘附于衣物上保留的任何残留脂肪。

[0004] 因此需要一种使残留在洗涤的衣物上的脂肪酶的量最少的表面活性剂体系,特别是使洗涤后残留在衣物上的脂肪中的脂肪酶的量最少。

[0005] 月桂基(C12)醚硫酸盐通常用作表面活性剂,特别是在洗衣洗涤剂组合物中。

[0006] 令人惊讶的是,用具有7-15个乙氧基化物基团的C16和/或C18醚硫酸盐代替月桂基醚硫酸盐减少洗涤后残留在脂肪中的脂肪酶的量。

发明内容

[0007] 本发明涉及洗涤剂组合物,其包含:

[0008] a) 0.0005-0.5重量%,优选0.005-0.2重量%的脂质酯酶;

[0009] b) 2-25重量%,优选3-20重量%,最优选4-15重量%的式 $R-(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ 的醇醚硫酸盐,其中R是饱和或单不饱和的直链C16和/或C18烷基链,并且其中n为5-15,优选6-15,更优选7-15,最优选7-12;

[0010] c) 0.2-50重量%,优选1-40重量%,更优选1.5-30重量%,甚至更优选2-25重量%,最优选4-15重量%的(b)中指定的表面活性剂之外的表面活性剂。

[0011] 优选地,其中(c)与(b)的重量比率为0.1-10,更优选0.1-5,甚至更优选0.1-2。

[0012] 优选地,所述脂质酯酶选自三酰基甘油脂肪酶、羧酸酯水解酶、角质酶、甾醇酯酶和蜡-酯水解酶及其混合物。

[0013] 优选地,所述表面活性剂(c)包含一种或多种选自以下的表面活性剂:阴离子、非离子或两性表面活性剂及其混合物。更优选地,所述表面活性剂包含阴离子和非离子表面活性剂。

[0014] 优选地,所述非离子表面活性剂选自饱和和单-不饱和脂肪族醇乙氧基化物,优选地选自具有平均5-30个乙氧基化物基团的 $C_{12}-C_{20}$ 直链伯醇乙氧基化物,更优选地具有平均5-25个乙氧基化物基团的 $C_{16}-C_{18}$ 直链伯醇乙氧基化物。优选地,本发明组合物中的非离子表面活性剂的总量为0.5-10重量%,更优选1-8重量%,甚至更优选1.5-6重量%,最优选2-5重量%。

[0015] 优选地,所述阴离子表面活性剂选自C12-C18烷基醚羧酸盐;C16-C18甘油单酯的柠檬酸酯(citrem)、C16-C18甘油单酯的酒石酸酯(tatem)和C16-C18甘油单酯的二乙酰基

酒石酸酯 (datem) ;和具有包含约8至约22个碳原子的烷基基团的有机硫酸和磺酸的水溶性碱金属盐。最优选地,另外的阴离子表面活性剂包含C16-C18烷基醚羧酸盐;C16-C18甘油单酯的柠檬酸酯 (citrem)、C16-C18甘油单酯的酒石酸酯 (tatem) 和C16-C18甘油单酯的二乙酰基酒石酸酯 (datem) 和磺酸盐,例如直链烷基苯磺酸盐。优选地,本发明组合物中的阴离子表面活性剂的总量为0.5-20重量%,更优选1-16重量%,甚至更优选1.5-14重量%,最优选2-12重量%。

[0016] 优选地,所述组合物包含0.5-15重量%,优选0.75-15重量%,甚至更优选1-12重量%,最优选1.5-10重量%的清洁增效剂 (booster),其选自抗再沉积聚合物;去污聚合物;烷氧基化多羧酸酯;及其混合物。

[0017] 优选地,所述抗再沉积聚合物是烷氧基化聚胺;和/或所述去污聚合物是聚酯去污聚合物。

[0018] 优选地,所述洗涤剂组合物是洗衣洗涤剂组合物,优选液体洗衣洗涤剂组合物。

[0019] 优选地,所述洗衣洗涤剂组合物包含一种或多种另外的酶,其选自蛋白酶、淀粉酶和纤维素酶。

[0020] 在第二方面,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:用0.5-20g/L的第一方面的洗涤剂组合物,优选液体洗衣洗涤剂组合物的水溶液处理纺织品。

[0021] 在第三方面,本发明涉及式 $R-(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ 的醇醚硫酸盐减少洗涤后残留在衣物上的脂肪中的脂肪酶的量的用途,其中R是饱和或单不饱和的直链C16和C18烷基链,并且其中n为7-15,优选8-12。

具体实施方式

[0022] 除非另有说明,本文所用的不定冠词“一个”或“一种”及其相应的定冠词“所述”表示至少一个或者一个或多个。

[0023] 所有酶含量均指纯蛋白质。

[0024] 整数n是摩尔平均值。

[0025] 重量%涉及基于组合物总重量按成分重量计的量。对于带电荷的表面活性剂(例如阴离子表面活性剂和鲸蜡硬脂醚硫酸盐 (b)),重量%是基于表面活性剂的质子化形式计算的。

[0026] 制剂可以是任何形式,例如液体、固体、粉末、液体单位剂量。

[0027] 优选地,所述组合物是液体组合物。

[0028] 当在20°C下溶解在脱矿质水中时,所述制剂的pH值优选为4-8,更优选为6.5-7.5,最优选为7。

[0029] 脂质酯酶

[0030] 所述组合物包含0.0005-0.5重量%,优选0.005-0.2重量%的脂质酯酶。

[0031] 术语脂质酯酶和脂肪酶在本文中同义使用。

[0032] 清洁性脂质酯酶在Jan H.Van Ee,Onno Misset和Erik J.Baas编辑的Enzymes in Detergency (1997Marcel Dekker,New York)中论述。

[0033] 清洁性脂质酯酶优选在范围7-11的碱性pH下具有活性,最优选它们在8-10.5的pH范围内具有最大活性。

[0034] 所述脂质酯酶可以选自E.C.类别3.1或3.2中的脂肪酶或其组合。

[0035] 优选地,所述清洁性脂质酯酶选自:

[0036] (1) 三酰基甘油脂肪酶(E.C.3.1.1.3)

[0037] (2) 羧酸酯水解酶(E.C.3.1.1.1)

[0038] (3) 角质酶(E.C.3.1.1.74)

[0039] (4) 甾醇酯酶(E.C.3.1.1.13)

[0040] (5) 蜡-酯水解酶(E.C.3.1.1.50)

[0041] 三酰基甘油脂肪酶(E.C.3.1.1.3)是最优选的。

[0042] 合适的三酰基甘油脂肪酶可以选自绵毛状腐质霉(*Humicola lanuginosa*) (疏棉状嗜热丝孢菌(*Thermomyces lanuginosus*)) 脂肪酶的变体。其它合适的三酰基甘油脂肪酶可以选自假单胞菌脂肪酶的变体,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 331376)、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 (W095/06720和W096/27002)、威州假单胞菌(*P.wisconsinensis*) (W096/12012);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*) (W091/16422)。

[0043] 合适的羧酸酯水解酶可以选自唐菖蒲伯克霍尔德菌(*B.gladioli*)、荧光假单胞菌、恶臭假单胞菌、酸热芽孢杆菌(*B.acidocaldarius*)、枯草芽孢杆菌、嗜热脂肪芽孢杆菌、金羊毛链霉菌(*Streptomyces chrysomallus*)、淀粉酶产色链霉菌(*S.diastatochromogenes*) 和酿酒酵母内源性的羧酸酯水解酶的野生型或变体。

[0044] 合适的角质酶可以选自以下菌株内源性的野生型角质酶或变体:曲霉属的菌株,特别是米曲霉;链格孢属的菌株,特别是芸薹链格孢菌(*Alternaria brassiciola*);镰刀菌属的菌株,特别是腐皮镰刀菌、豌豆腐皮镰刀菌(*Fusarium solani pisi*)、尖孢镰刀菌、洋葱尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum cepa*)、大刀粉红镰刀菌或接骨木粉红镰刀菌(*Fusarium roseum sambucium*);长蠕孢属的菌株,特别是小麦长蠕孢菌(*Helminthosporium sativum*);腐质霉属的菌株,特别是特异腐质霉;假单胞菌属的菌株,特别是门多萨假单胞菌或恶臭假单胞菌;丝核菌属的菌株,特别是立枯丝核菌;链霉菌属的菌株,特别是疮痂病链霉菌;鬼伞属的菌株,特别是灰盖鬼伞;高温双歧菌属(*Thermobifida*) 的菌株,特别是褐色嗜热裂孢菌(*Thermobifida fusca*);大角间座壳属(*Magnaporthe*) 的菌株,特别是灰色大角间座壳菌(*Magnaporthe grisea*);或细基格孢属的菌株,特别是群生细基格孢菌(*Ulocladium consortiale*)。

[0045] 在一个优选实施方式中,所述角质酶选自W02003/076580 (Genencor) 中描述的门多萨假单胞菌角质酶的变体,例如具有在I178M、F180V和S205G的三个置换的变体。

[0046] 在另一个优选实施方式中,所述角质酶是H. Kontkanen等, *App. Environ. Microbiology*, 2009, 第2148-2157页描述的灰盖鬼伞内源性的六种角质酶的野生型或变体。

[0047] 在另一个优选实施方式中,所述角质酶是W02009007510 (VTT) 中描述的里氏木霉内源性的两种角质酶的野生型或变体。

[0048] 在最优选的实施方式中,所述角质酶源自特异腐质霉的菌株,特别是特异腐质霉菌株DSM 1800。特异腐质霉角质酶在W096/13580中描述,其通过引用并入本文。所述角质酶可以是变体,例如W000/34450和W001/92502中公开的变体之一。优选的角质酶变体包含W001/92502的实施例2中列出的变体。优选的商业角质酶包含Novozym 51032(可获自Novozymes,Bagsvaerd,丹麦)。

[0049] 合适的甾醇酯酶可以源自长喙壳属(*Ophiostoma*)的菌株,例如*Ophiostoma piceae*;假单胞菌属的菌株,例如铜绿假单胞菌;或*Melanocarpus*的菌株,例如*Melanocarpus albomyces*。

[0050] 在最优选的实施方式中,所述甾醇酯酶是H.Kontkanen等,Enzyme Microb Technol.,39,(2006),265-273中描述的*Melanocarpus albomyces*甾醇酯酶。

[0051] 合适的蜡-酯水解酶可以源自希蒙得木(*Simmondsia chinensis*)。

[0052] 优选地,所述脂质酯酶选自E.C.类别3.1.1.1或3.1.1.3的脂肪酶或其组合,最优选E.C.3.1.1.3。

[0053] EC 3.1.1.3脂肪酶的示例包括WIPO公开W0 00/60063、W0 99/42566、W0 02/062973、W0 97/04078、W0 97/04079和US 5,869,438中描述的那些。优选的脂肪酶由反射犁头霉(*Absidia reflexa*)、伞枝犁头霉(*Absidia corymbifera*)、米赫根毛霉(*Rhizomucor miehei*)、*Rhizopus deleman*、黑曲霉、塔宾曲霉(*Aspergillus tubigenis*)、尖孢镰刀菌、异孢镰刀菌(*Fusarium heterosporum*)、米曲霉(*Aspergillus oryzae*)、卡门柏青霉(*Penicillium camembertii*)、臭曲霉(*Aspergillus foetidus*)、黑曲霉、疏棉状嗜热丝孢菌(*Thermomyces lanuginosus*) (同义词:绵毛状腐质霉(*Humicola lanuginosa*))和*Landerina penisapora*产生,特别是疏棉状嗜热丝孢菌。某些优选的脂肪酶由Novozymes以商品名Lipolase®、Lipolase Ultra®、Lipoprime®、Lipoclean®和Lipex® (Novozymes的注册商标)提供;以及LIPASE P“AMANO®”,可获自Areario Pharmaceutical Co.Ltd.,名古屋,日本;AMANO-CES®,可购自Toyo Jozo Co.,Tagata,日本;和另外的粘稠色杆菌(*Chromobacter viscosum*)脂肪酶,来自Amersham Pharmacia Biotech.,Piscataway,新泽西,美国和Diosynth Co.,荷兰;和其它脂肪酶,例如唐菖蒲假单胞菌(*Pseudomonas gladioli*)。另外的有用脂肪酶描述于WIPO公开W0 02062973、W0 2004/101759、W0 2004/101760和W0 2004/101763中。在一个实施方式中,合适的脂肪酶包括W0 00/60063和美国专利6,939,702B1中描述的“第一循环脂肪酶(first cycle lipase)”,优选SEQ ID No.2的变体,更优选与SEQ ID No.2具有至少90%同源性的SEQ ID No.2变体,其包含在位置3、224、229、231和233中的任一个处电中性的或带负电荷的氨基酸被R或K的置换,最优选包含T231R和N233R突变的变体,这类最优选的变体以商品名Lipex® (Novozymes)销售。

[0054] 上述脂肪酶可以组合使用(可以使用脂肪酶的任何混合物)。合适的脂肪酶可购自Novozymes,Bagsvaerd,丹麦;Areario Pharmaceutical Co.Ltd.,名古屋,日本;Toyo JozoCo.,Tagata,日本;Amersham Pharmacia Biotech.,Piscataway,新泽西,美国;DiosynthCo.,Oss,荷兰;和/或根据本文包括的实施例制备。

[0055] 如W0 2007/087243中所述,具有降低的气味产生潜力和良好的相对性能的脂质酯

酶是特别优选的。这些包括lipoclean® (Novozyme)。

[0056] 优选的市售脂质酯酶包含Lipolase™和Lipolase Ultra™、Lipex™和Lipoclean™ (Novozymes A/S)。

[0057] C16和/或C18醚硫酸盐

[0058] 醇醚硫酸盐在H.W Stache编辑的Anionic Surfactants:Organic Chemistry (Marcel Dekker, New York 1996)中讨论。

[0059] 所述组合物包含2-25重量%，优选3-20重量%，最优选4-15重量%的C16和/或C18醚硫酸盐。

[0060] C16和/或C18醚硫酸盐是 $R_2-(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ 形式的醚硫酸盐，其中 R_2 是饱和或单不饱和的直链C16和C18烷基，并且其中n为5-15，优选6-15，更优选7-15，最优选7-12。

[0061] 所述单不饱和优选在链的9位，并且双键可以是顺式或反式构型(油基或反油基)。所述顺式或反式醚硫酸盐 $CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_8O-(OCH_2CH_2)_nOSO_3H$ 描述为C18:1(Δ 9)醚硫酸盐。18是链中的碳原子的数量，1是双键的数量，并且 Δ 9是双键在链上的位置。最优选地， R_2 选自直链C16烷基、直链C18烷基、直链C18:1(Δ 9)烷基及其混合物。

[0062] 优选的示例是烷基链选自鲸蜡基(直链C16)和硬脂基(直链C18)的混合物的C16和/或C18醚硫酸盐；油基醚硫酸盐和反油基醚硫酸盐；及其混合物。

[0063] 油基醚硫酸盐具有单不饱和C18链，其在链的9位具有顺式双键。反油基醚硫酸盐具有单不饱和的C18链，其在链的9位具有反式双键。

[0064] 醇醚硫酸盐可通过将烷基醇乙氧基化以形成醇乙氧基化物，然后磺化和用合适的碱中和而合成。

[0065] 醇乙氧基化物的产生涉及乙氧基化反应：

[0066] $R-OH+q$ 个环氧乙烷 $\rightarrow R-O-(CH_2CH_2O)_q-H$

[0067] 这类乙氧基化反应在Non-Ionic Surfactant Organic Chemistry (N.M.van Os ed), Surfactant Science Series Volume 72, CRC Press中描述。

[0068] 优选地，使用NaOH、KOH或 $NaOCH_3$ 对反应进行碱催化。甚至更优选的是提供比NaOH、KOH或 $NaOCH_3$ 更窄的乙氧基分布的催化剂。优选地，这些较窄分布的催化剂包括WO 2007/147866中描述的第II族碱，例如十二烷酸钡；第II族金属醇盐；第II族水滑石(hydrotralcite)。还可以使用镧系元素。这类较窄分布的醇乙氧基化物可获自Azo Nobel和Sasol。

[0069] 乙氧基分布优选地具有大于70重量%，更优选大于80重量%的醇乙氧基化物 $R-O-(CH_2CH_2O)_q-H$ ，其范围为 $R-O-(CH_2CH_2O)_x-H$ 至 $R-O-(CH_2CH_2O)_y-H$ ，其中q为乙氧基化的摩尔平均水平，并且x和y是绝对数，其中 $x=q-q/2$ ，并且 $y=q+q/2$ 。

[0070] 例如当q=10时，则大于70重量%的醇乙氧基化物应该由具有5、6、7、8、9、10、11、12、13、14和15个乙氧基化物基团的乙氧基化物组成。

[0071] 醇醚硫酸盐中的烷基链优选从植物中获得，优选从多种植物中获得。在这种情况下，优选提取油级分，甘油三酯被水解以得到羧酸，所述羧酸被还原得到表面活性剂合成所需的烷基醇。优选地，所述油被氢化以除去多不饱和烷基链，例如亚油酸和亚麻酸。优选的油的植物来源为棕榈、油菜籽、向日葵、玉米(maze)、大豆、棉籽、橄榄油和树木。来自树木的油称为妥尔油。最优选的油来源是油菜籽。可以使用棕榈油，但其不是优选的。

[0072] 油的氢化在A Practical Guide to Vegetable Oil Processing (Gupta M.K.Academic Press 2017)中描述。

[0073] 所述烷基醚硫酸盐表面活性剂可以是盐形式或酸形式,通常是水溶性的钠、钾、铵、镁或单-、二-或三-C2-C3链烷醇铵盐的形式,通常选择钠阳离子。

[0074] 饱和 R_2 (C18醇醚硫酸盐) / (C16醇醚硫酸盐) 的重量比率优选为2-400,更优选8-200,其中烷基醚硫酸盐的重量为质子化形式 $R_2 - (OCH_2CH_2)_n OSO_3H$ 。

[0075] 直链饱和或单不饱和C20和C22醇醚硫酸盐可以存在,优选地其中n(乙氧基化的平均摩尔数)为6-14,优选7-13。优选地,(C18醇醚硫酸盐) / (C20和C22醇醚硫酸盐) 之和的比率大于10。

[0076] (b) 中指定的表面活性剂之外的表面活性剂

[0077] 另外的表面活性剂

[0078] 所述组合物可包含除表面活性剂(a)和(b)之外的另外的表面活性剂,使得比率[重量%另外的表面活性剂] / [(a)和(b)的总重量%]为0-0.5,优选0-0.2,最优选0-0.1。

[0079] 另外的阴离子表面活性剂

[0080] 所述组合物可包含除权利要求的(b)中指定的表面活性剂((b)的C16和/或C18醚硫酸盐)之外的另外的阴离子表面活性剂。

[0081] 可以使用任何阴离子表面活性剂。然而优选的表面活性剂如下所述。可以添加的阴离子表面活性剂是除权利要求的(b)中指定的表面活性剂(鲸蜡硬脂醚硫酸盐)之外的那些表面活性剂。

[0082] 合适的阴离子洗涤剂化合物的示例选自C12-C18烷基醚羧酸盐;C16-C18甘油单酯的柠檬酸酯(citrem)、C16-C18甘油单酯的酒石酸酯(tatem)和C16-C18甘油单酯的二乙酰基酒石酸酯(datem);和具有包含约8至约22个碳原子的烷基基团的有机硫酸和磺酸的水溶性碱金属盐;及其混合物。

[0083] Citrem、tatem和datem在Hasenhuettl, G.L和Hartel, R.W. (Eds) Food Emulsifiers and Their Application.2008 (Springer) 以及在Whitehurst, R.J. (Ed) Emulsifiers in Food Technology 2008 (Wiley-VCH) 中描述。

[0084] 最优选地,另外的阴离子表面活性剂包含C16-C18烷基醚羧酸盐;C16-C18甘油单酯的柠檬酸酯(citrem)、C16-C18甘油单酯的酒石酸酯(tatem)和C16-C18甘油单酯的二乙酰基酒石酸酯(datem)和磺酸盐,例如直链烷基苯磺酸盐。

[0085] 优选地,另外的阴离子表面活性剂的总量为0-100重量%的另外的表面活性剂,优选30-90重量%。

[0086] 优选地,本发明组合物中除阴离子表面活性剂(b)之外的另外的阴离子表面活性剂的总量为0.5-20重量%,更优选1-16重量%,甚至更优选1.5-14重量%,最优选2-12重量%。

[0087] 优选地,这些另外的阴离子表面活性剂以低于烷基醚硫酸盐的含量存在,优选地其他阴离子表面活性剂/烷基醚表面活性剂(b)的重量比率为0-0.4,更优选0-0.1。

[0088] 优选地,所用的表面活性剂是饱和的或单不饱和的。优选地,所述烷基链源自天然来源。

[0089] 非离子表面活性剂

[0090] 可以使用任何非离子表面活性剂,然而,优选的非离子表面活性剂如下所述。

[0091] 非离子表面活性剂优选选自饱和的和单不饱和的脂肪族醇乙氧基化物。

[0092] 用于本发明的脂肪族醇乙氧基化物可合适地选自C₈-C₁₈直链或支链伯或仲醇乙氧基化物,每摩尔醇具有平均2-40摩尔的环氧乙烷。

[0093] 优选地,所述非离子表面活性剂是饱和和单不饱和脂肪族醇乙氧基化物,优选选自具有平均5-30个乙氧基化物的C₁₂-C₂₀直链伯醇乙氧基化物,更优选具有平均5-25个乙氧基化物的C₁₆-C₁₈。优选地,所述烷基链是单不饱和的。

[0094] 还可以使用任何上述材料的混合物。

[0095] 优选地,本发明组合物中的非离子表面活性剂的总量为0.5-10重量%,更优选1-8重量%,甚至更优选1.5-6重量%,最优选2-5重量%。

[0096] 其他优选成分

[0097] 清洁增效剂

[0098] 所述组合物优选包含0.5-15重量%,更优选0.75-15重量%,甚至更优选1-12重量%,最优选1.5-10重量%的清洁增效剂,其选自抗再沉积聚合物;去污聚合物;W0/2019/008036和W0/2019/007636中所述的烷氧基化聚羧酸酯;及其混合物。

[0099] 抗再沉积聚合物

[0100] 优选的抗再沉积聚合物包含烷氧基化聚胺。

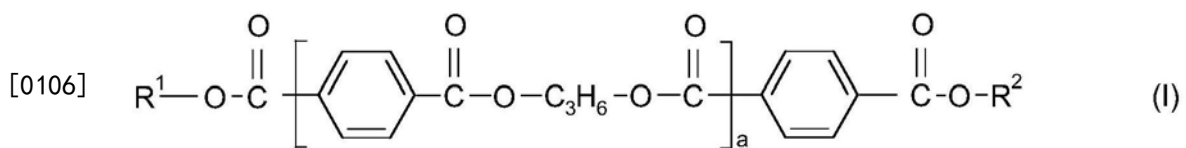
[0101] 优选的烷氧基化聚胺包含烷氧基化聚乙烯亚胺,和/或烷氧基化聚丙烯亚胺。所述聚胺可以是直链或支链的。它可以分支达化到它是树枝状聚合物的程度。烷氧基化通常可以是乙氧基化或丙氧基化,或两者的混合。当氮原子被烷氧基化时,优选的平均烷氧基化度为10-30,优选15-25。优选的材料是乙氧基化聚乙烯亚胺,平均乙氧基化度为10-30,优选15-25,其中氮原子被乙氧基化。

[0102] 去污聚合物

[0103] 优选地,所述去污聚合物是聚酯去污聚合物。

[0104] 优选的去污聚合物包含在W02014/029479和W02016/005338中描述的那些。

[0105] 优选地,所述基于聚酯的去污聚合物是根据下式(I)的聚酯:



[0107] 其中

[0108] R¹和R²彼此独立地为X-(OC₂H₄)_n-(OC₃H₆)_m,其中X为C₁₋₄烷基,并且优选为甲基,所述-(OC₂H₄)_n基团和-(OC₃H₆)_m基团呈嵌段排列并且由-(OC₃H₆)_m基团组成的嵌段与COO基团结合,或为HO(C₃H₆)_m,并且优选地彼此独立地为X-(OC₂H₄)_n-(OC₃H₆)_m,

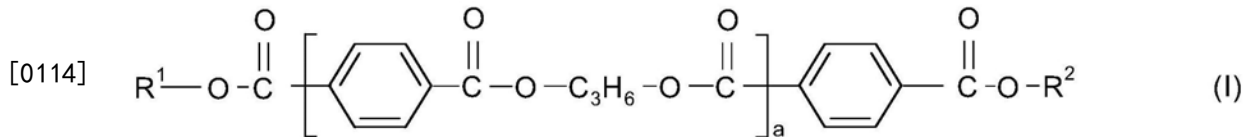
[0109] n是基于12-120的摩尔平均数,并且优选40-50,

[0110] m是基于1-10的摩尔平均数,并且优选1-7,并且

[0111] a是基于4-9的摩尔平均数。

[0112] 优选地,作为活性共混物提供的聚酯包含:

[0113] A) 45-55重量%的一种或多种根据下式(I)的聚酯的活性共混物:



[0115] 其中

[0116] R^1 和 R^2 彼此独立地为 $X-(OC_2H_4)_n-(OC_3H_6)_m$,其中 X 为 C_{1-4} 烷基,并且优选为甲基,所述 $-(OC_2H_4)$ 基团和 $-(OC_3H_6)$ 基团呈嵌段排列并且由 $-(OC_3H_6)$ 基团组成的嵌段与COO基团结合,或为 $HO(C_3H_6)$,并且优选地彼此独立地为 $X-(OC_2H_4)_n-(OC_3H_6)_m$,

[0117] n 是基于12-120的摩尔平均数,并且优选40-50,

[0118] m 是基于1-10的摩尔平均数,并且优选1-7,并且

[0119] a 是基于4-9的摩尔平均数,和

[0120] B) 10-30%重量的一种或多种醇的活性共混物,其选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇和丁二醇(butyl glycol),和

[0121] C) 24-42重量%的水的活性共混物。

[0122] 烷氧基化聚羧酸酯

[0123] 烷氧基化聚羧酸酯通过首先使包含至少三个羧酸单元的芳族聚羧酸或其衍生的酸酐、优选包含三个或四个羧酸单元的芳族聚羧酸或其衍生的酸酐、更优选包含三个羧酸单元的芳族聚羧酸或其衍生的酸酐、甚至更优选偏苯三酸或偏苯三酸酐、最优选偏苯三酸酐,与醇烷氧基化物反应并且在第二步骤中使所得产物与醇或醇的混合物(优选与C16/C18醇)反应获得。

[0124] 其他成分

[0125] 制剂可包含其他成分。

[0126] 助洗剂或络合剂

[0127] 所述组合物可包含助洗剂或络合剂。

[0128] 助洗剂材料可以选自1) 钙螯合剂材料,2) 沉淀材料,3) 钙离子交换材料及4) 其混合物。

[0129] 钙螯合剂助洗剂材料的示例包括碱金属多磷酸盐,例如三聚磷酸钠,和有机螯合剂,例如乙二胺四乙酸。

[0130] 所述组合物还可包含0-10重量%的助洗剂或络合剂,例如乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺-五乙酸、柠檬酸、烷基-或烯基琥珀酸、次氨基三乙酸或下文提及的其他助洗剂。

[0131] 更优选地,洗衣洗涤剂制剂是非磷酸盐助洗的洗衣洗涤剂制剂,即包含小于1重量%的磷酸盐。最优选地,洗衣洗涤剂制剂没有助洗,即包含小于1重量%的助洗剂。

[0132] 如果洗涤剂组合物是水性液体洗衣洗涤剂,优选的是单丙二醇或甘油以1-30重量%,最优选2-18重量%的含量存在,以为制剂提供适宜的、可倾倒的粘度。

[0133] 荧光剂

[0134] 所述组合物优选包含荧光剂(光亮剂)。

[0135] 荧光剂是众所周知的,并且许多这类荧光剂是可市购的。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。

[0136] 组合物中使用的一种或多种荧光剂的总量通常为0.0001-0.5重量%,优选0.005-2重量%,更优选0.01-0.1重量%。荧光剂的优选类别是:二苯乙烯基联苯化合物,例如

Tinopal (商标) CBS-X, 二胺芪二磺酸化合物, 例如 Tinopal DMS pure Xtra 和 Blankophor (商标) HRH, 以及吡啶啉化合物, 如 Blankophor SN. 优选的荧光剂是 CAS-No 3426-43-5; CAS-No 35632-99-6; CAS-No 24565-13-7; CAS-No 12224-16-7; CAS-No 13863-31-5; CAS-No 4193-55-9; CAS-No 16090-02-1; CAS-No 133-66-4; CAS-No 68444-86-0; CAS-No 27344-41-8 的荧光剂。

[0137] 最优的荧光剂是: 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。

[0138] 调色染料

[0139] 在制剂中存在调色染料是有益的。

[0140] 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。

[0141] 用于洗衣洗涤剂的染料优选在可见光范围(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。

[0142] 优选的染料发色团是偶氮、吡啶、蒽醌、酞菁和三苯甲烷。偶氮、蒽醌、酞菁和三苯甲烷染料优选带有净阴离子电荷或不带电荷。吡啶染料优选带有净阴离子或阳离子电荷。

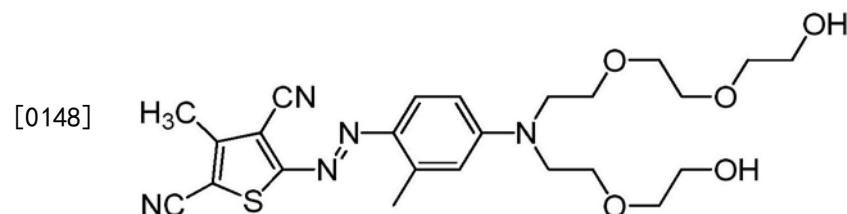
[0143] 蓝色或紫色调色染料是最优选的。在洗涤过程的洗涤或漂洗步骤期间, 调色染料沉积到织物上, 从而为织物提供可见的色调。在这方面, 所述染料向白色布给予色调角 240-345、更优选 260-320、最优选 270-300 的蓝色或紫色。该测试中使用的白色布是经漂白的、非丝光处理的编织棉片。

[0144] 调色染料在 W02005/003274、W02006/032327 (Unilever)、W02006/032397 (Unilever)、W02006/045275 (Unilever)、W006/027086 (Unilever)、W02008/017570 (Unilever)、W02008/141880 (Unilever)、W02009/132870 (Unilever)、W02009/141173 (Unilever)、W02010/099997 (Unilever)、W02010/102861 (Unilever)、W02010/148624 (Unilever)、W02008/087497 (P&G)、W02011/011799 (P&G)、W02012/054820 (P&G)、W02013/142495 (P&G) 和 W02013/151970 (P&G)、W02018/085211 (P&G) 和 W02019/075149 (P&G) 中讨论。

[0145] 可以使用调色染料的混合物。

[0146] 调色染料发色团最优选选自单偶氮、双偶氮和吡啶。

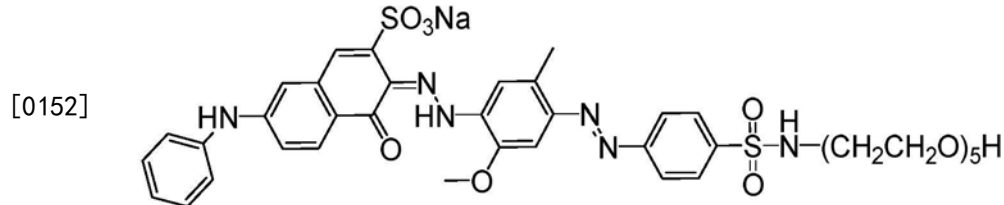
[0147] 单偶氮染料优选含有杂环, 并且最优选是噻吩染料。单偶氮染料优选是烷氧基化的, 并且优选在 pH=7 时不带电荷或带阴离子电荷。烷氧基化噻吩染料在 W0/2013/142495 和 W0/2008/087497 中讨论。噻吩染料的优选示例如下所示:



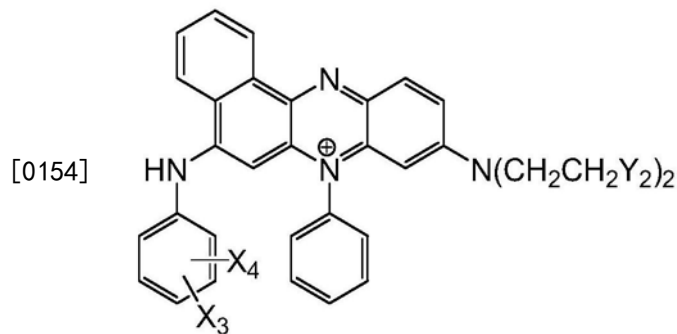
[0149] 双偶氮染料优选为磺化双偶氮染料。磺化双偶氮化合物的优选示例是直接紫7、直接紫9、直接紫11、直接紫26、直接紫31、直接紫35、直接紫40、直接紫41、直接紫51、直接紫66、直接紫99及其烷氧基化形式。

[0150] 在W02012/054058和W02010/151906中讨论了烷氧基化双偶氮染料。

[0151] 烷氧基化双偶氮染料的示例是：



[0153] 吡嗪染料优选选自磺化吩嗪染料和阳离子吩嗪染料。优选的示例是酸性蓝98、酸性紫50、CAS-No 72749-80-5的染料、酸性蓝59,以及选自以下的吩嗪染料：



[0155] 其中：

[0156] X_3 选自：-H；-F；-CH₃；-C₂H₅；-OCH₃；和-OC₂H₅；

[0157] X_4 选自：-H；-CH₃；-C₂H₅；-OCH₃；和-OC₂H₅；

[0158] Y_2 选自：-OH；-OCH₂CH₂OH；-CH(OH)CH₂OH；-OC(O)CH₃；和C(O)OCH₃。

[0159] 可如W02011/047987和W02012/119859中所述使用与乙氧基化物或丙氧基化聚乙烯亚胺共价结合的蒽醌染料。

[0160] 所述调色染料优选以0.0001-0.1重量%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,所述效力取决于类别和任何特定类别内的特定效力。如上所述,所述调色染料优选是蓝色或紫色调色染料。

[0161] 香料

[0162] 所述组合物优选包含香料。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示例。

[0163] 优选地,所述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 (hexylcinnamic 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。

[0164] 香料的有用组分包括天然和合成来源的材料。它们包括单一化合物和混合物。这类组分的具体示例可见于现有文献,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。

[0165] 在制剂中存在多种香料组分是常见的。在本发明的组合物中,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者甚至七种或更多种不同的香料组分。

[0166] 在香料混合物中,优选15-25重量%是头香。头香是由Poucher(Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80[1955])所定义的。优选的头香选自柑桔油、芳樟醇、乙酸芳樟酯、薰衣草、二氢月桂烯醇、玫瑰醚和顺-3-己醇。

[0167] 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)。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。

[0168] 香料头香可用于提示本发明的白度和亮度益处。一些或所有香料可以被包封,有利于包封的典型香料组分包括具有相对低的沸点的那些,优选沸点小于300°C,优选为100-250°C的那些。包封具有低CLog P(即,具有被分配到水中的更高倾向的那些),优选具有小于3.0的CLog P的香料组分也是有利的。这些具有相对低沸点和相对低CLog P的材料被称为“延迟释香(delayed blooming)”的香料成分,并且包含以下材料中的一种或多种:己酸烯丙酯、乙酸戊酯、丙酸戊酯、茴香醛、苯甲醚、苯甲醛、乙酸苄酯、苄基丙酮、苯甲醇、甲酸苄酯、异戊酸苄酯、丙酸苄酯、 β - γ 己烯醇、樟脑胶、左旋-香芹酮、d-香芹酮、肉桂醇、甲酸肉桂酯(cinamyl formate)、顺-茉莉酮、顺-3-己烯基乙酸酯、枯茗醇、cycloal c、二甲基苄基甲醇、二甲基苄基甲醇乙酸酯、乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙基戊基酮、苯甲酸乙酯、丁酸乙酯、乙基己基酮、乙基苯基乙酸酯、桉树脑、丁香酚、乙酸葑酯(fenchyl acetate)、flor acetate(三环癸烯基乙酸酯)、frutene(三环癸烯基丙酸酯)、香叶醇、己烯醇、乙酸己烯酯、乙酸己酯、甲酸己酯、龙葵醇(hydratropic alcohol)、羟基香茅醛、茛酮、异戊醇、异薄荷酮、乙酸异薄荷酯(isopulegyl acetate)、异喹啉酮、女贞醛、芳樟醇、芳樟醇氧化物、甲酸芳樟酯、薄荷酮、薄荷基苯乙酮(menthyl acetphenone)、甲基戊基酮、邻氨基苯甲酸甲酯、苯甲酸甲酯、甲基苄基乙酸酯(methylbenyl acetate)、甲基丁香酚、甲基庚烯酮、甲基庚炔碳酸酯(methyl heptene carbonate)、甲基庚基酮、甲基己基酮、甲基苯基甲基乙酸酯、水杨酸甲酯、甲基-n-甲基邻氨基苯甲酸酯、橙花醇、辛内酯、辛醇、对甲酚、对甲酚甲基醚、对甲氧基苯乙酮、对甲基苯乙酮、苯氧乙醇、苯基乙醛、苯基乙基乙酸酯、苯基乙基醇、苯基乙基二甲基甲醇、乙酸异戊二烯酯、龙脑酸丙酯(propyl bornate)、胡薄荷酮、玫瑰醚、黄樟素、4-萜品烯醇(4-terpinenol)、 α -萜品烯醇和/或苯乙醛二甲醇缩醛(viridine)。多种香料组分存在于制剂中是常见的。在本发明的组合物中,设想将有来自上文给出的延迟释香香料的给定列表的四种或更多种,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存在于香料中。

[0169] 本发明可以应用的另一组香料是所谓的“芳香疗法”材料。这些包括也用于香水中

的许多组分,包括精油如鼠尾草、桉树、天竺葵、薰衣草、肉豆蔻干皮(Mace)提取物、橙花油、肉豆蔻、留兰香、甜紫罗兰叶和缬草的组分。

[0170] 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。

[0171] 聚合物

[0172] 所述组合物可包含一种或多种其他聚合物。示例为羧甲基纤维素、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、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酯/丙烯酸共聚物。

[0173] 在烷基足够长以形成支链或环状链的情况下,烷基包括支链、环状和直链烷基链。所述烷基基团优选是直链或支链的,最优选是直链的。

[0174] 酶

[0175] 优选地,其他酶,例如蛋白酶、 α -淀粉酶、纤维素酶、过氧化物酶/氧化酶、果胶裂解酶和甘露聚糖酶或其混合物可存在于制剂中。

[0176] 如果其他酶存在,则它们优选选自:蛋白酶、 α -淀粉酶、纤维素酶及其混合物。

[0177] 如果存在,则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%。

[0178] 组合物中存在的酶含量优选与作为纯蛋白质的酶的含量相关。

[0179] 蛋白酶水解肽和蛋白质内的键,在洗衣情况中,这导致增强的对含蛋白质或肽的污渍的去除。合适的蛋白酶家族的示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。这类蛋白酶家族在MEROPS肽酶数据库(<http://merops.sanger.ac.uk/>)中描述。丝氨酸蛋白酶是优选的。枯草杆菌酶型丝氨酸蛋白酶是更优选的。术语“枯草杆菌酶”是指根据Siezen等,Protein Engng.4(1991)719-737和Siezen等,Protein Science 6(1997)501-523所述的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。

[0180] 枯草杆菌酶的示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BPN¹、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示例是胰蛋白酶(例如猪或牛来源的)和W089/06270、W094/25583和W005/040372中描述的镰刀菌蛋白酶,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。

[0181] 最优选地,蛋白酶是枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62)。

[0182] 枯草杆菌酶的示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BPN¹、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US6,312,936B1、US5,679,630、US4,760,025、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。

[0183] 合适的可市售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。

[0184] 本发明可以使用分类在EC 3.1.1.74中的角质酶。根据本发明使用的角质酶可以是任何来源。优选地,角质酶是微生物来源的,特别是细菌、真菌或酵母来源。

[0185] 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,例如在GB 1,296,839中更详细描述的地衣芽孢杆菌的特殊菌株,或在W095/026397或W000/060060中公开的芽孢杆菌菌株的 α -淀粉酶。可市购的淀粉酶是Duramyl™、Termamyl™、Termamyl Ultra™、Natalase™、Stainzyme™、Fungamyl™和BAN™(Novozymes A/S)、Rapidase™和Purastar™(来自Genencor International Inc.)。

[0186] 合适的纤维素酶包括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。合适的纤维素酶包括来自以下属的纤维素酶:芽孢杆菌属、假单胞菌属、腐质霉属、镰刀菌属、梭孢壳属、支顶孢属,例如公开于US4,435,307、US5,648,263、US5,691,178、US 5,776,757、W089/09259、W096/029397和W098/012307中的特异腐质霉、太瑞斯梭孢壳霉、嗜热毁丝霉和尖孢镰刀菌产生的真菌纤维素酶。可市购的纤维素酶包括Celluzyme™、Carezyme™、Celluclean™、Endolase™、Renozyme™(Novozymes A/S)、Clazinase™和Puradax HA™(Genencor International Inc.),及KAC-500(B)™(Kao Corporation)。Celluclean™是优选的。

[0187] 合适的过氧化物酶/氧化酶包括植物、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。有用的过氧化物酶的示例包括来自鬼伞属,例如来自灰盖鬼伞的过氧化物酶,及其变体,如在W093/24618、W095/10602和W098/15257中描述的那些。可市购的过氧化物酶包括Guardzyme™和Novozym™ 51004(Novozymes A/S)。

[0188] 其他适用的酶在W02009/087524、W02009/090576、W02009/107091、W02009/111258和W02009/148983中讨论。

[0189] 酶稳定剂

[0190] 存在于组合物中的任何酶可以使用常规稳定剂稳定化,例如多元醇(例如丙二醇或甘油)、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),并且所述组合物可以如例如W092/19709和W092/19708中所述配制。

[0191] 辅助成分

[0192] 所述洗涤剂组合物任选地包含一种或多种洗衣辅助成分。

[0193] 为防止制剂的氧化,抗氧化剂可存在于制剂中。

[0194] 术语“辅助成分”包括:香料、分散剂、稳定剂、pH调节剂、金属离子调节剂、着色剂、增白剂、染料、气味调节剂、前香料、环糊精、香料、溶剂、去污聚合物、防腐剂、抗微生物剂、氯清除剂、防缩水剂、织物挺括剂、去斑剂、抗氧化剂、抗蚀剂、增稠剂(bodying agent)、悬垂及形态调节剂、光滑剂、静电控制剂、褶皱调节剂、卫生处理剂、消毒剂、微生物控制剂、霉控制剂、霉菌控制剂、抗病毒剂、抗菌剂、干燥剂、抗污剂、去污剂、恶臭控制剂、织物清新剂、氯漂白剂气味控制剂、染料固定剂、染料转移抑制剂、调色染料、颜色保持剂、颜色恢复/复原剂、抗退色剂、增白剂、抗磨蚀剂、耐磨剂、织物完整剂、抗磨损剂和漂洗助剂、UV防护剂、光褪色抑制剂、驱虫剂、抗过敏剂、酶、阻燃剂、防水剂、织物舒适剂、水调节剂、抗收缩剂、抗拉伸剂及其组合。如果存在,这类助剂可以以组合物重量的0.1%-5%的含量使用。

[0195] 本发明将通过以下非限制性示例进一步描述。

[0196] 实施例1

[0197] 在pH=7的水中添加或不添加0.01重量%的脂肪酶(来自Novozymes的lipex evity® (EC 3.1.1.3))时,制备含有2.5重量%的烷基醚硫酸盐和2.5重量%的醇乙氧基化物(来自Shell的Neodol 25-7)的洗涤剂产品。

[0198] COOP牌猪油(猪脂肪)购自COOP(英国),储存在家用冰箱中并原样使用。将小部分猪油置于玻璃试管中,并通过将猪油置于一炉热水中使其熔化。将0.070g熔化的猪油置于小的平底玻璃管(28ml的管)中并使其在底部固化成膜。这模拟了衣物表面上的脂肪和衣物硬表面(例如纽扣)上的脂肪污渍。

[0199] 将洗涤剂产品添加到水中以得到10ml的pH=7、20°FH(法国硬度)的洗涤溶液,其含有0.5g/L总表面活性剂和0或1mg/L脂肪酶。将清洁剂溶液添加到管中,并将所述管密封和置于设定为40°C摇动速度为150rpm的恒温箱中1小时。洗涤后,将样品置于冰中30分钟,然后除去洗涤液,并用50ml的24°FH冷水冲洗管两次。该实验一式三份进行。将样品放置过夜(18小时),然后将每管中残留的猪油溶解在5ml的甲苯中,并将溶液用于点在不锈钢MALDI板上。对于每个管,形成2个MALDI沉积点,每个条件给出6个测量。当甲苯蒸发时,使用100%激光功率在Bruker Autoflex上测量MALDI质谱。

[0200] 脂肪酶对猪油的水解通过甘油二酯峰(DG34:1)的相对面积的面积来测量,其是由猪油脂肪甘油三酯的水解形成的。DGx:y是指除甘油基团之外具有x个碳原子和总共y个碳碳双键的甘油二酯。

[0201] RA是每个甘油二酯峰的相对面积,其计算如下

[0202] $RA = \text{甘油二酯面积} / \text{甘油三酯面积的总和} (TG48:1 \text{ 与 } TG54:1)$

[0203] 用于甘油三酯面积的总和的甘油三酯峰为TG48:1、TG50:3、TG50:2、TG50:1、TG50:0、TG51:1、TG51:0、TG52:4、TG52:3、TG52:2、TG52:1、TG52:0、TG53:2、TG53:1、TG53:0、TG54:6、TG54:4、TG54:3、TG54:2和TG54:1。

[0204] TGx:y是指除甘油基团外具有x个碳原子和总共y个碳碳双键的甘油三酯。

[0205] 测量立即进行和洗涤后2周进行。溶液在室温下储存并检查以确保没有蒸发损失。仅在脂肪酶存在的情况下在2周内发生显著的额外水解。

[0206] DG34:1的RA在2周内的增加计算为

[0207] $\Delta RA = 100 * (RA(\text{脂肪酶}2\text{周}) - RA(\text{脂肪酶立即}))$

[0208] 从重复计算95%置信限度。

[0209] 结果列于下表：

	ΔRA	
表面活性剂	DG34:1	95%
水 对比	32.09	5.89
[0210] LES(2EO) 对比	4.08	1.70
SES(2EO) 对比	4.54	1.98
SES(10EO) 本发明	1.21	1.31

[0211] LES是具有2摩尔乙氧基化的月桂基醚硫酸盐。

[0212] SES (10EO) 和SES (2EO) 是具有平均10或2摩尔乙氧基化的硬脂基醚硫酸盐。

[0213] 未配对t检验显示DG34:1SES (10EO) 显著低于SES (2EO) 和LES (2EO) 。

[0214] 两周后,LES (2EO) 和SES (2EO) 中的脂肪酶比SES (10EO) 中的脂肪酶具有更大的作用,这表明脂肪中沉积的酶多于SES (10EO) 。令人惊讶的是,与LES (2EO) 或SES (2EO) 相比,根据本发明的SES (10EO) 制剂在衣物上的残留脂肪中具有更低的脂质酯酶沉积。