



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113698998 B

(45) 授权公告日 2023.10.13

(21) 申请号 202111132531.2	C11D 3/16 (2006.01)
(22) 申请日 2021.09.26	C11D 3/33 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C11D 3/37 (2006.01)
申请公布号 CN 113698998 A	C11D 3/386 (2006.01)
(43) 申请公布日 2021.11.26	C11D 3/48 (2006.01)
(73) 专利权人 广州立白企业集团有限公司	(56) 对比文件
地址 510000 广东省广州市荔湾区陆居路	CN 1075331 A, 1993.08.18
二号	US 2021189292 A1, 2021.06.24
(72) 发明人 江丹 李淑钰 钟美 刘艳珍	US 2021261887 A1, 2021.08.26
邱振名 黄亮 张利萍 沈兵兵	US 5472628 A, 1995.12.05
(74) 专利代理机构 深圳市精英专利事务所	WO 9219708 A1, 1992.11.12
44242	审查员 陈伊诺
专利代理师 于建	
(51) Int. Cl.	
C11D 1/83 (2006.01)	

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

一种稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,涉及日用化工技术领域。本发明的稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,按质量百分比计,包含0.3%至1.1%稳定促进体系,所述稳定促进体系具有以下特征:稳定促进体系为组分A1和组分A2的混合物;组分A1选自氨基酸络合剂;组分A2选自含有硼元素的化合物;洗涤剂组合物中组分A1含量为0.05%至0.15%,组分A2含量为0.2%至1%。本发明的稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,提供的稳定促进体系既能保证洗涤剂组合物具有良好的抵抗微生物污染的能力,大幅降低微生物污染带来的风险,又能维持洗涤剂组合物良好的蛋白酶稳定性和防腐剂稳定性,维持洗涤剂组合物良好的外观稳定性和气味稳定性。

1. 一种稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,其特征在于,按质量百分比计,包含0.3%至1.1%稳定促进体系,所述稳定促进体系具有以下特征:

稳定促进体系为组分A1和组分A2的混合物;

组分A1选自氨羧类络合剂;

组分A2选自含有硼元素的化合物;

洗涤剂组合物中组分A1含量为0.05%至0.15%,组分A2含量为0.2%至1%;

所述的氨羧类络合剂选自乙二胺四乙酸盐、环己二胺四乙酸盐、乙二醇二乙醚二胺四乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、二乙撑三胺五乙酸盐、三乙撑四胺六乙酸盐或2-羟乙基乙二胺三乙酸盐的一种或多种的混合物;所述盐的阳离子部分选自钠离子、钾离子、铵根离子及有机胺形成的铵根离子;

所述的含有硼元素的化合物中,

(1) 硼元素含量占含有硼元素的化合物的分子量10%及以上,

(2) 含有硼元素的化合物在25℃,100g纯水中溶解度大于5g;

所述含有硼元素的化合物选自偏硼酸盐、正硼酸盐或多硼酸盐,所述盐的阳离子部分选自钠离子、钾离子、铵根离子及有机胺形成的铵根离子;或满足化学式(1)的一种或多种的混合物;



R_x : 由C、H元素和O、N、S元素的一种或多种组成的基团;

M^+ : 钠离子、钾离子、铵根离子及有机胺形成的铵根离子;

还包括以下成分:

4%~15%磺酸型表面活性剂;

10%~20%其它表面活性剂;

0.01%~5%酶制剂;

0.001%~2%防腐剂;

0.01%~15%助剂;

余量为溶剂;

所述的磺酸型表面活性剂选自烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、脂肪酸烷基酯磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、烷基醇聚氧乙烯醚磺酸盐、脂肪酸的磺基烷基酯或脂肪酸的磺基烷基酰胺;所述磺酸型表面活性剂的烷基碳数为6至24,选自直链的烷基和支链的烷基,为饱和的烷基或是含有一个或多个不饱和双键的烷基;所述盐的阳离子部分选自钠离子、钾离子、铵根离子及有机胺形成的铵根离子;

所述的其它表面活性剂选自C8至C18的烷基硫酸盐、C8至C18的乙氧基化脂肪醇硫酸盐、C8至C18的脂肪酸盐、乙氧基化脂肪醇醚羧酸盐、脂肪醇烷氧基化物、烷基糖苷、脂肪酸烷氧基化物、脂肪酸烷基醇酰胺、脂肪酸甲酯乙氧基化物或聚醚型表面活性剂的一种或多

种的混合物。

2. 根据权利要求1所述的稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,其特征在于,所述的酶制剂包括蛋白酶和淀粉酶的一种和多种的混合物。

3. 根据权利要求2所述的稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,其特征在于,所述酶制剂还包括纤维素酶、脂肪酶、果胶酶或甘露聚糖酶的一种或多种的混合物。

4. 根据权利要求3所述的稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,其特征在于,所述的防腐剂,选自甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮、苯并异噻唑啉酮,和苯氧基醇、苯甲酸钠、对羟基苯甲酸酯的一种或多种的混合物。

5. 根据权利要求4所述的稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,其特征在于,所述的助剂选自聚合物、无机盐、粘度调节剂、抗抑菌剂、着色剂、香精、酸碱调节剂的一种或多种的混合物;溶剂为水和/或有机溶剂,有机溶剂选自多元醇或多元醇醚。

6. 根据权利要求1所述的稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,其特征在于:

(1) 所述洗涤剂组合物的抗菌率大于99.9%;

(2) 经历老化测试后,所述洗涤剂组合物的酶制剂保持率老化4周后大于80%,且老化8周后大于65%;所述洗涤剂组合物的防腐剂保持率大于80%;所述洗涤剂组合物的气味,外观不发生明显改变;

(3) 经历微生物污染测试后,所述洗涤剂组合物的气味、外观、防腐剂含量不发生明显改变。

一种稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及日用化工技术领域,特别是涉及一种稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物。

背景技术

[0002] 液体洗涤剂中含有大量的水以及有机物质,为微生物的生长提供了良好的营养来源;同时,这类产品一般属于中性、非氧化还原性产品,因此比较容易受到微生物的污染。日化液体洗涤剂产品生产工艺也较为简单,一般没有像食品和药品生产时必须经过灭菌或除菌工艺,而且日化洗涤产品是一种多次重复使用的商品,因此其受到微生物污染而导致的变质的风险比较高。当前市面上有不少宣称具有抗菌、抑菌效能的洗涤剂产品。这些产品虽然添加了抗抑菌成分,但是往往会存在抗菌谱,抑菌谱单一的情况,因此也存在被微生物污染而导致变质的风险。

[0003] 为了保证洗涤剂在生产,运输,销售和使用等不同场景下的效能的稳定性,日化行业多采取防腐挑战测试来评估液体洗涤剂产品对微生物污染的耐受能力。目前,国际上没有适用于洗涤产品的标准化测试方法。国际上大多采用防腐挑战测试来筛选防腐体系。这种方法主要评估的是洗涤产品对于游离态细菌和真菌的污染的耐受能力。

[0004] 专利CN111304281A中提到液体洗涤产品的污染主要来自于细菌,因此液体洗涤产品对细菌的防腐功效尤为重要。李龙杰等在含异噻唑啉酮类防腐剂的腐败变质样品中分离筛选了一株细菌,发现该细菌具有产生物膜的特性。[李龙杰,周刚,施庆珊,等.产生物膜菌株的分离鉴定及其产膜特性分析[J].中国生物工程杂志,2013,33(11):38-43.]Bridier等综述他人的研究成果时指出,生物膜对消毒剂的抗性明显强于游离细菌。[Bridier A, Briandet R, Thomas V, et al. Resistance of bacterial biofilms to disinfectants: a review[J]. Biofouling, 2014, 27(9): 1017-1032]一方面,因为杀菌剂通常是具有高度化学反应的分子,蛋白质、核酸、多糖等有机物的存在会极大的削弱他们的功效;另一方面,杀菌剂要与细菌直接接触才能发挥作用,而生物膜中的胞外多聚物成为杀菌剂的运输限制因素。如季铵盐类阳离子杀菌剂因为电荷吸引很难穿透带负电荷的生物膜。在铜绿假单胞菌的生物膜中,苯扎氯铵的碳链长度越长,生物膜对其抗性越强。过氧化氢也只能穿透并部分杀死由缺乏过氧化氢酶形成的生物膜中的细胞。同时,生物膜对杀菌剂的扩散渗透限制也可能导致生物膜较深区域中抗微生物剂的暴露水平较低,因此生物膜内细胞会对消毒剂的亚致死浓度产生适应性。第三个方面,从细胞附着到三维结构的发展,生物膜的生长与细胞的生理适应有关,这可能也导致对杀菌剂的抗性增加。US20150342848A1也提到生物膜中的细菌细胞比浮游生物细胞对某些抗微生物剂的抗性高达500倍。

[0005] 生物膜中细菌以聚集态的形式存在,该存在形式赋予细菌明显区别于游离态的生理特征。聚集态形式的细菌能够抵御苛刻的环境,具有较高的抗药性和活性,代谢行为也和游离态微生物有一定差异。一旦细菌以聚集态形式在液体产品中存活繁殖,会在较短时间内导致液体产品的效能产生明显变化;例如气味改变产生异味,外观改变产生浑浊,防腐剂

被消耗殆尽。

[0006] 综上所述,液体产品耐受微生物污染的评价测试,既应该考虑游离态的细菌,也应该考虑聚集态的细菌。尽管专利CN111304281A提供了一种利用生物膜评价液体洗涤产品对生物膜抑制功效的评价方法,但没有给出开发抗生物膜的液体洗涤剂的思路和方向。

[0007] 螯合剂和含硼化合物对于生物膜具有分解和抑制作用。US20150342848A1公开了使用螯合剂和转运增强剂(MSM或DMSO)来抑制活体上生物膜的形成。CN108774600B公开了一种内镜清洗保湿剂,其生物水解酶用于水解生物膜中的蛋白质、胞外多糖等物质,配合阳离子杀菌剂的作用,共同瓦解生物膜,其保湿剂中的硼酸酯化合物用于稳定水解酶,并促进蛋白酶对蛋白质污染物的分解作用。US20200296971A1公开了一种抑制和/或分散生物膜的方法,该方法是向生物膜施用溶解在溶剂中的硼酸。W02012137166A1公开了一种氧代硼烷化合物,该化合物能减少或防止在基材中或基材上形成生物膜和/或破坏生物膜。

[0008] 值得注意的是上述专利采用螯合剂和含硼化合物单独使用,并没考虑两者复配的影响,另一方面,无论是螯合剂或是含硼化合物,这些专利报道的是利用这些物质产生一种瞬时的分解或者抑制生物膜的效果。而且上述的作用对象为生物活体或离体的硬表面。上述作用对象和液体洗涤剂产品的应用环境差异非常大,后者是需要一种能持续抑制的分解或者抑制生物膜的效能。对于液体洗涤剂产品长达2至3年的货架期和数月的使用期来讲,如何保证储存和使用过程中,如何保证产品的气味,外观,微生物数量不发生明显改变才是关键。

[0009] 必须注意到,螯合剂的使用对液体洗涤剂的影响有利有弊。洗涤剂中的组分,如蛋白酶,防腐剂往往需要二价金属来稳定。US8691743报道了使用钙离子来稳定液体洗涤剂中的蛋白酶。US3870795B,US4067878B报道了使用二价金属离子来稳定防腐剂中异噻唑啉酮类化合物。本发明人也在前期工作中发现,特定的浓度范围下,磺酸盐表面活性剂和洗涤用水中的钙离子,镁离子能形成复合物,对某些细菌具有良好的杀灭或抑制作用。洗涤剂组合中的螯合剂对于二价阳离子的螯合作用可能会导致酶制剂,防腐剂的降解,以及其它效能的下降。因此,螯合剂的不当使用可能会引发组分相容性的严重问题。含硼化合物的低温溶解性也是值得关注的地方,如果这类物质在组合物中不能良好溶解,便会析出而导致不愉悦的外观改变。

[0010] 因此,亟需开发一种稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,一方面能耐受微生物的污染而维持自身性质(外观,气味,组分含量)的稳定性,另一方面具有良好的抗菌,洗涤去污效能。

发明内容

[0011] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种具有良好的酶制剂稳定性,良好的防腐剂稳定性和良好的抗菌效能的洗涤剂组合物。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种赋予洗涤剂组合物良好稳定性的方法。

[0014] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0015] 本发明提供一种稳定的,具有抗菌功效的洗涤剂组合物,包含以下重量百分比的组分:

- [0016] (1) 0.3%~1.1%稳定促进体系,所述稳定促进体系具有以下特征;
- [0017] (1-1) 稳定促进体系为组分A1和组分A2的混合物;
- [0018] (1-2) 组分A1选自氨基酸类络合剂;
- [0019] (1-3) 组分A2选自含有硼元素的化合物;
- [0020] (1-4) 洗涤剂组合物中组分A1含量为0.05%~0.15%,组分A2含量为0.2%~1%;
- [0021] (2) 4%~15%磺酸型表面活性剂;
- [0022] (3) 10%~20%其它表面活性剂;
- [0023] (4) 0.01%~5%酶制剂;
- [0024] (5) 0.001%~2%防腐剂;
- [0025] (6) 0.01%~15%助剂;
- [0026] (7) 余量为溶剂。

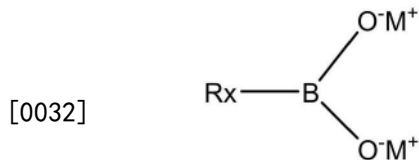
[0027] 氨基酸类络合剂(A1),选自乙二胺四乙酸盐、环己二胺四乙酸盐、乙二醇二乙醚二胺四乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、二乙撑三胺五乙酸盐、三乙撑四胺六乙酸盐或2-羟乙基乙二胺三乙酸盐的一种或多种的混合物;所述盐的阳离子部分选自钠离子、钾离子、铵根离子及有机胺形成的铵根离子。

[0028] 含有硼元素的化合物(A2)中,其特征在于:

[0029] (1) 硼元素含量占含有硼元素的化合物(A2)的分子量10%及以上,

[0030] (2) 含有硼元素的化合物(A2)在25℃,100g纯水中溶解度大于5g。

[0031] 其进一步的技术方案为,含有硼元素的化合物(A2),选自偏硼酸盐、正硼酸盐、多硼酸盐;所述盐的阳离子部分,选自钠离子、钾离子、铵根离子及有机胺形成的铵根离子,或满足化学式(1)的一种或多种的混合物;



(1)

[0033] R_x : 由C,H元素和O,N,S元素的一种或多种组成的基团;

[0034] M^+ : 钠离子,钾离子,铵根离子,及有机胺形成的铵根离子。

[0035] 磺酸型表面活性剂,选自烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、脂肪酸烷基酯磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、烷基醇聚氧乙烯醚磺酸盐、脂肪酸的磺基烷基酯、脂肪酸的磺基烷基酰胺;所述磺酸型表面活性剂的烷基碳数为6至24,选自直链的烷基和支链的烷基,为饱和的烷基或是含有一个或多个不饱和双键的烷基;所述盐的阳离子部分,选自钠离子、钾离子、铵根离子及有机胺形成的铵根离子。

[0036] 其它表面活性剂,选自C8至C18的烷基硫酸盐、C8至C18的乙氧基化脂肪醇硫酸盐、C8至C18的脂肪酸盐、乙氧基化脂肪醇醚羧酸盐、脂肪醇烷氧基化物、烷基糖苷、脂肪酸烷氧基化物、脂肪酸烷基醇酰胺、脂肪酸甲酯乙氧基化物、聚醚型表面活性剂的一种或多种的混合物。

[0037] 酶制剂包括蛋白酶和淀粉酶的一种和多种的混合物;所述酶制剂还包括纤维素酶、脂肪酶、果胶酶或甘露聚糖酶的一种或多种的混合物。

[0038] 防腐剂,选自异噻唑啉酮衍生物包括甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮、苯并异噻唑啉酮,和苯氧基醇、苯甲酸钠、对羟基苯甲酸酯的一种或多种的混合物。

[0039] 助剂,选自聚合物、无机盐、粘度调节剂、抗抑菌剂、着色剂、香精、酸碱调节剂的一种或多种的混合物;

[0040] 溶剂为水和有机溶剂,有机溶剂选自多元醇或多元醇醚。

[0041] 所述的稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,其特征在于:

[0042] (1)所述洗涤剂组合物的抗菌率大于99.9%;

[0043] (2)经历老化测试后,所述洗涤剂组合物的酶制剂保持率老化4周后大于80%,且老化8周后大于65%;所述洗涤剂组合物的防腐剂保持率大于80%;所述洗涤剂组合物的气味,外观不发生明显改变;

[0044] (3)经历微生物污染测试后,所述洗涤剂组合物的气味,外观,防腐剂含量不发生明显改变。

[0045] 本发明的稳定的具有抗菌功效的洗涤剂组合物,提供的稳定促进体系既能保证洗涤剂组合物具有良好的抵抗微生物污染的能力,大幅降低微生物污染带来的风险,又能维持洗涤剂组合物良好的蛋白酶稳定性和防腐剂稳定性,维持洗涤剂组合物良好的外观稳定性和气味稳定性。

具体实施方式

[0046] 为了更充分的理解本发明的技术内容,下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步介绍和说明。

[0047] 除非另外指明,所有百分比、分数和比率都是按本发明组合物的总重量计算的。除非另外指明,有关所列成分的所有重量均给予活性物质的含量,因此它们不包括在可商购获得的材料中可能包含的溶剂或副产物。本文术语“重量百分比含量”可用符号“%”表示。

[0048] 除非另外指明,在本文中所有的分子量都是以道尔顿为单位表示的重均分子量。

[0049] 除非另外指明,在本文中所有配制和测试发生在25℃的环境。

[0050] 本文中“包括”、“包含”、“含”、“含有”、“具有”或其它变体意在涵盖非封闭式包括,这些术语之间不作区分。术语“包含”是指可加入不影响最终结果的其它步骤和成分。术语“包含”还包括术语“由...组成”和“基本上由...组成”。本发明的组合物和方法/工艺包含、由其组成和基本上由本文描述的必要元素和限制项以及本文描述的任一的附加的或任选的成分、组分、步骤或限制项组成。本文中术语“效能”、“性能”、“效果”、“功效”之间不作区分。术语“改变”“变化”之间不作区分。术语“螯合”,“络合”之间不作区分。术语“螯合剂”,“络合剂”之间不作区分。本文中“不含有”是指不人为添加,具体指重量百分含量在0.01%以下。

[0051] 液体洗涤剂组合物

[0052] 本发明的液体洗涤剂组合物通过和需要接触的底物(如织物制品、餐具等)在水中相接触,从而将底物表面的污渍去除,达到清洁底物表面的目的。

[0053] 液体洗涤剂组合物一般包含表面活性剂体系和其它助剂,包括但不限于粘度调节剂、聚合物,抗再沉积剂、水软化剂、酶制剂、着色剂、防腐剂、香精、色素等。本发明中洗涤剂、液体洗涤剂、组合物、液体组合物均是指液体洗涤剂组合物。液体洗涤剂包括但不限于

以下产品:洗衣液,衣物护理剂,衣物芳香剂,衣物柔顺剂,手工餐具清洁剂,果蔬清洁剂,油烟机清洁剂,洗衣凝珠,自动洗碗机餐具清洁剂,厨房清洁剂等以及其它均匀或多相的清洁产品形式。

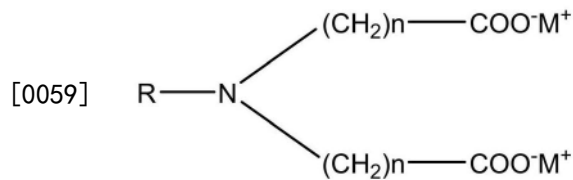
[0054] 稳定促进体系

[0055] 本发明所述的稳定促进体系赋予洗涤剂组合物以下的有益效果:(1)耐受微生物污染的效能,组合物不因为微生物污染而发生气味,外观,防腐剂含量的明显改变。(2)维持组合物的抗菌效能,综合稳定性能。添加稳定剂促进体系后,组合物的抗菌效能,综合稳定效能仍然能维持和添加前相当的水平,上述效能不发生明显的下降。

[0056] 本发明所述的稳定促进体系为组分A1和组分A2的混合物,组分A1选自氨基羧类络合剂;组分A2选自含有硼元素的化合物。稳定促进体系重量百分比含量为0.3%至1.1%,组分A1重量百分比含量为0.05%至0.15%,组分A2重量百分比含量为0.2%至1%。

[0057] 氨基羧类络合剂

[0058] 本领域中已知,络合剂的作用是结合金属离子并且由此降低在水性系统中游离金属离子的浓度。本发明所述的氨基羧类络合剂符合以下化学通式:



[0060] R为由C,H,O,S,N等元素组成的基团,

[0061] n为1,2,3,.....等正整数,

[0062] M⁺为盐的阳离子部分,选自钠离子,钾离子,铵根离子,及有机胺形成的铵根离子。

[0063] 在发明人的前期研究中发现,并非所有的氨基羧类络合剂均可以作为稳定促进体系的组分A1使用。只有和钙离子的稳定常数(log K)大于8.0且小于15.0的氨基羧类络合剂才能作为稳定促进体系的组分A1使用。表1是本发明人前期测试的氨基羧类络合剂和钙离子的稳定常数。测试条件为25℃,离子强度为0.1mol/L,金属离子为钙离子,稳定常数以logK表示。

[0064] 表1螯合剂对钙离子的稳定常数logK

[0065]	螯合剂	乙二胺四乙酸 EDTA	谷氨酸二乙酸盐 GLDA	甲基甘氨酸二乙酸盐 MGDA	乙二胺邻苯二甲酸盐 EDDH A	二乙撑三胺五乙酸盐 DTPA	2-羟乙基乙二胺三乙酸盐 HEDTA A	环己二胺四乙酸盐 DCTA	乙二醇二乙醚二胺四乙酸盐 EGTA	三乙撑四胺六乙酸盐 TTHA
	Ca ²⁺	10.6	6.4	7.0	21.3	10.8	8.1	13.2	10.97	10.5
	是否符合稳定	符合	不符合	不符合	不符合	符合	符合	符合	符合	符合
[0066]	促进体系组分A1的要求									

[0067] 满足上述条件的氨基酸类络合剂即为稳定促进体系的组分A1,具体是指乙二胺四乙酸盐(EDTA)、环己二胺四乙酸盐(DCTA)、乙二醇二乙醚二胺四乙酸盐(EGTA)、乙二胺四丙酸盐(EDTP)、二乙撑三胺五乙酸盐(DTPA)、三乙撑四胺六乙酸盐(TTHA)或2-羟乙基乙二胺三乙酸盐(HEDTA)的一种或多种的混合物。

[0068] 含有硼元素的化合物

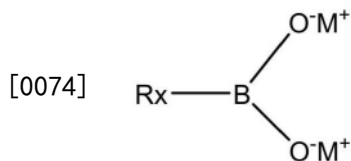
[0069] 作为稳定促进体系的组分A2,是指满足以下条件的含硼化合物:

[0070] (1) 硼元素含量占组分A2的分子量10%及以上,

[0071] (2) 组分A2在25℃,100g纯水中溶解度大于5g。

[0072] 所述组分A2的分子量按照去除结晶水后的化合物分子量计算。

[0073] 进一步地,组分A2选自偏硼酸盐,正硼酸盐,多硼酸盐,所述盐的阳离子部分选自钠离子,钾离子,铵根离子,及有机胺形成的铵根离子;或满足以下化学式的一种或多种的混合物;



[0075] R_x:由C,H元素和O,N,S元素的一种或多种组成的基团;

[0076] M⁺:钠离子,钾离子,铵根离子,及有机胺形成的铵根离子。

[0077] 组分A2的合适例子是偏硼酸钠(硼元素含量为13.22%,按不含结晶水的化合物计算;溶解性为18g/100g纯水),四硼酸钠(硼元素含量为21.49%,按不含结晶水的化合物计算;溶解性为26g/100g纯水),五硼酸铵(硼元素含量为27.01%,按不含结晶水的化合物计算;溶解性为10g/100g纯水)。

[0078] 苯硼酸(硼元素含量为8.87%,按不含结晶水的化合物计算;溶解性为10g/100g纯水),4-甲酰基苯硼酸(硼元素含量为7.21%,按不含结晶水的化合物计算;溶解性小于为5g/100g纯水)不满足组分A2的要求,不能作为组分A2使用。

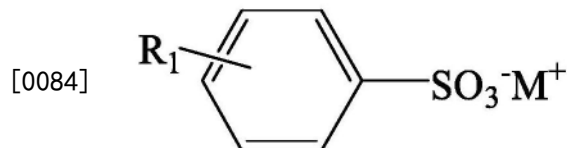
[0079] 在发明人的前期研究中发现,含硼化合物的溶解性能和洗涤剂组合物的外观稳定性有较大的联系。在本发明的技术方案中采用的含硼化合物的溶解性需大于5g/100g纯水。此外,硼元素含量较低的化合物对于提升洗涤剂组合物的耐受微生物污染的能力提升并不明显,因此本发明的技术方案中采用的含硼化合物的含硼量大于10%。

[0080] 磺酸型表面活性剂

[0081] 本发明所述的磺酸型表面活性剂选自烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、脂肪酸烷基酯磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、烷基醇聚氧乙烯醚磺酸盐、脂肪酸的磺基烷基酯或脂肪酸的磺基烷基酰胺;所述磺酸型表面活性剂的烷基碳数为6至24,选自直链的烷基和支链的烷基,为饱和的烷基,或是含有一个或多个不饱和双键的烷基;所述盐的阳离子部分选自钠离子、钾离子、铵根离子及有机胺形成的铵根离子。

[0082] 本发明人在前期工作中发现,磺酸型表面活性剂和钙离子,镁离子等二价硬水离子的松散结合能赋予洗涤剂组合物良好的抗菌效能。硬水离子不专门添加,只需洗涤体系的洗涤用水硬度在50ppm以上就能发挥作用。磺酸型表面活性剂在洗涤剂组合物中的重量百分比含量为4%至15%。

[0083] 所述烷基苯磺酸盐满足下式:



[0085] R_1 为碳数为6至24的烷基, M^+ 为阳离子部分。合适的例子是十二烷基苯磺酸钠。

[0086] 所述烷基磺酸盐,烷基链段为直链,或为支链的;为饱和的烷基,或是含有一个或多个不饱和双键的烷基。优选烷基碳数为6至24的烷基磺酸盐,进一步优选碳数为8至18的烷基磺酸盐。合适的例子是十二烷基磺酸钠、 α -烯基磺酸钠。

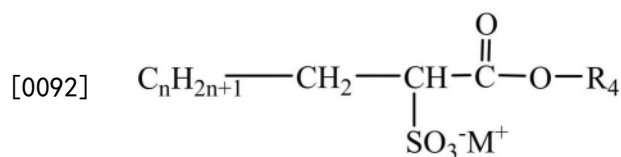
[0087] 所述烷基磺酸盐满足下式:



[0089] R_2 碳数为12至20的饱和或不饱和烷基,优选为13至17的饱和或不饱和烷基, M^+ 为阳离子部分。合适的例子是十六烷基磺酸钠。

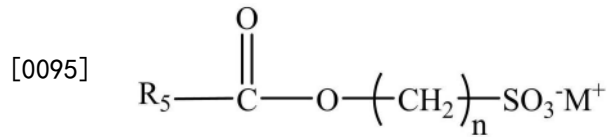
[0090] 所述烷基醇聚氧乙烯醚磺酸盐满足下式:

[0091] 所述脂肪酸烷基酯磺酸盐满足下式:



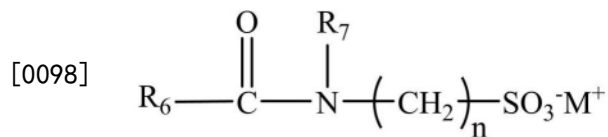
[0093] R₄为甲基、乙基、丙基、丁基等短链烷基。n为1,2,3,……等正整数。n优选10至24的正整数,进一步优选为16,18。合适的例子是十六烷基酸甲酯磺酸钠、十八烷基酸甲酯磺酸钠。

[0094] 所述脂肪酸的磺基烷基酯满足下式:



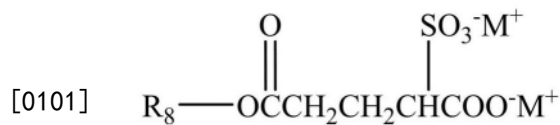
[0096] R₅碳数为10至20的饱和或不饱和烷基,优选为16至18的饱和或不饱和烷基,M⁺为阳离子部分。n为1,2,3,……等正整数。n优选为2。合适的例子是油酸和羟乙基磺酸钠形成的酯,即油酰氧基乙磺酸钠。

[0097] 所述脂肪酸的磺基烷基酰胺满足下式:

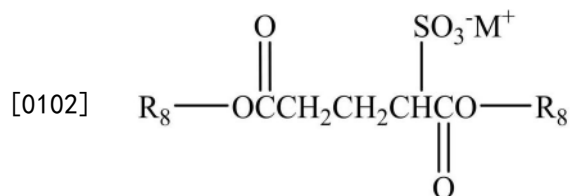


[0099] R₆碳数为10至20的饱和或不饱和烷基,优选为16至18的饱和或不饱和烷基,M⁺为阳离子部分。n为1,2,3,……等正整数。n优选为2。R₇为甲基、乙基、丙基、丁基等短链烷基,优选为甲基。合适的例子是油酸和N-甲基磺酸钠形成的酰胺,即N-油酰基-N-甲基牛磺酸钠。

[0100] 所述琥珀酸酯磺酸盐满足下式



或



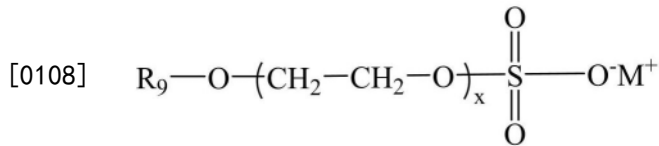
[0103] R₈碳数为10至20的饱和或不饱和烷基,优选为12至18的饱和或不饱和烷基,M⁺为阳离子部分。合适的例子是磺基琥珀酸月桂酯的钠盐。

[0104] 其它表面活性剂

[0105] 其它表面活性剂,选自C8至C18的烷基硫酸盐,C8至C18的乙氧基化脂肪醇硫酸盐、C8至C18的脂肪酸盐、乙氧基化脂肪醇醚羧酸盐、脂肪醇烷氧基化物、烷基糖苷、脂肪酸烷氧基化物、脂肪酸烷基醇酰胺、脂肪酸甲酯乙氧基化物、聚醚型表面活性剂的一种或多种的混合物。其它表面活性剂在洗涤剂组合物中的含量为10%至20%。

[0106] 所述的烷基硫酸盐,烷基链段可以为直链,也可以为支链的,可以是饱和的烷基,也可以是含有一个或多个不饱和双键的烷基。烷基碳数为8至18的烷基硫酸盐。合适的例子是十二烷基硫酸钠。

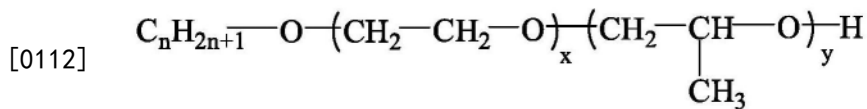
[0107] 所述的乙氧基化脂肪醇硫酸盐是乙氧基化物脂肪醇的衍生物,满足下式:



[0109] R₉是碳数为6至24的烷基；x为0.5至30；其中M⁺为阳离子，例如钾离子、钠离子、铵离子等。R₁可以是直链的烷基，也可以是支链的烷基；可以是饱和的烷基，也可以是含有一个或多个不饱和双键的烷基。合适例子是BASF公司的Texapon N70。

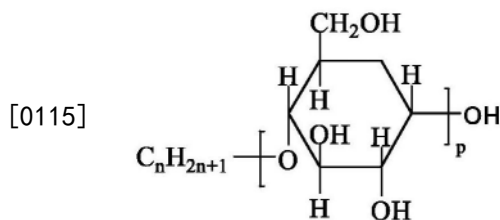
[0110] 所述的脂肪酸盐，是碳数为8个至18个的脂肪酸盐。脂肪酸的烷基链段可以为直链，也可以为支链的，可以是饱和的烷基，也可以是含有一个或多个不饱和双键的烷基。脂肪酸盐可以是单一组成，也可以是多种脂肪酸组成的混合物。合适的例子是油酸钠，月桂酸钠。所述脂肪酸盐还包含乙氧基化脂肪醇醚羧酸盐，脂肪醇的碳数优选8个至18个，平均乙氧基化程度优选为2.0至5.0。

[0111] 所述脂肪醇烷氧基化物具有以下通式：



[0113] n为6至24；x为0.5至30，y为0至10。所述的脂肪醇烷氧基化物是脂肪醇和环氧烷烃在碱性催化剂作用下开环聚合的产物，基本上是混合物。脂肪醇包括直链醇或支链的异构醇。烷氧基团包括乙氧基团和丙氧基团。脂肪醇优选碳数为8至18的脂肪醇，优选的醇包括但不限制于己醇、辛醇、癸醇、2-乙基己醇，3-丙基庚醇、月桂醇、异三癸醇、十三烷醇、十四烷醇、十六烷醇、棕榈油醇、硬脂醇、异硬脂醇、油醇、亚油醇、亚麻醇的一种及其混合物。平均乙氧基化程度x优选2至12。优选例子是SHELL公司NEODOL系列直链脂肪醇乙氧基化物产品，DOW公司ECOSURF EH系列乙氧基化和丙氧化2-乙基己醇产品，BASF公司Lutensol XL系列乙氧基化和丙氧化3-丙基庚醇产品和BASF公司Lutensol XP系列乙氧基化3-丙基庚醇产品。

[0114] 所述烷基糖苷，具有以下通式：

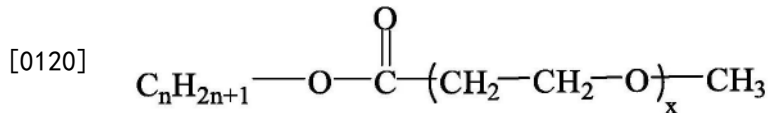


[0116] n为6至24，p为1.1至3。优选n为8至16。合适的烷基糖苷如BASF公司Glucopon系列烷基糖苷产品。

[0117] 所述脂肪酸烷氧基化物，优选自乙氧基化C₈至C₁₈脂肪酸酯，平均乙氧基化程度为2至10。可以含有乙氧基化失水山梨醇烷基酯，烷基碳数为6至18，平均乙氧化程度为4至20；合适的例子是Corda公司Tween系列产品。

[0118] 所述有脂肪酸烷基醇酰胺，脂肪酸的碳数为6至24，可以是直链的脂肪酸，也可以是支链的脂肪酸，可以是饱和的脂肪酸，也可以是不饱和的脂肪酸；烷基醇数目为0至2。优选脂肪酸碳数为8至18的单乙醇酰胺、二乙醇酰胺、异丙醇酰胺，合适的例子是椰子油酸二乙醇酰胺。

[0119] 所述脂肪酸甲酯乙氧基化物,如下式:



[0121] n为6至24;x为2至20。优选n为8至18,x为0.5至30。优选x为4至10。合适例子是LION公司MEE产品。

[0122] 所述聚醚型表面活性剂。聚醚型表面活性剂是一种聚合物,含有氧化乙撑和/或氧化丙撑重复单元的非离子表面活性剂,合适的例子如BASF公司Pluronic系列产品。

[0123] 酶制剂

[0124] 本发明所述的酶制剂为蛋白酶和淀粉酶的一种或多种的混合物,还可以含有脂肪酶、纤维素酶、甘露聚糖酶,果胶酶中的一种或者多种。所述酶制剂的重量百分含量为洗涤剂组合物的0.01%至5%,或优选为0.1%至2%。合适的蛋白酶例子是诺维信公司的商品化蛋白酶(Savinase系列蛋白酶、Progress Uno系列蛋白酶),或杜邦公司的商品化蛋白酶(Effectenz系列蛋白酶、Preferenz系列蛋白酶),或巴斯夫公司的商品化蛋白酶(Lavergy系列蛋白酶)。

[0125] 防腐剂

[0126] 本发明所述的防腐剂,用于提供洗涤剂组合物的防腐性能,其重量百分含量为洗涤剂组合物的0.001%至2%,优选为0.001%至0.05%。选自甲基异噻唑啉酮,甲基氯异噻唑啉酮、苯并异噻唑啉酮、苯氧基醇、苯甲酸钠、对羟基苯甲酸酯的一种或多种的混合物。

[0127] 助剂

[0128] 本发明所述的助剂,选自聚合物、无机盐、粘度调节剂,抗抑菌剂、着色剂、香精、酸碱调节剂的一种或多种的混合物。

[0129] 抗抑菌剂

[0130] 本发明涉及的洗涤剂组合物可以进一步包含抗抑菌剂。抗抑菌剂选自但不限于:次氯酸及其盐、对氯间苯二甲酚、对氯间苯甲酚、羟基二氯二苯醚、羟基三氯二苯醚、三氯卡班、邻苯基苯酚、十二烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、双十烷基二甲基氯化铵、聚六亚甲基双胍盐酸盐、1-十六烷基吡啶氯化物、吡啶硫酮锌、吡啶酮乙醇胺盐。

[0131] 酸碱调节剂

[0132] 本发明所述酸碱调节剂包括酸度调节剂和碱度调节剂。其中,酸度调节剂选自日用化工产品行业所熟知的有机酸、无机酸以及强酸弱碱盐,优选自柠檬酸、琥珀酸、硼酸,更优选为柠檬酸。碱度调节剂,选自日用化工产品行业所熟知的有机碱、无机碱以及强碱弱酸盐,优选自有机胺、碱金属的氢氧化物以及碱金属的碳酸盐。合适的例子如氢氧化钠、氢氧化钾、三乙醇胺。

[0133] 聚合物

[0134] 本发明所述的聚合物包括但不限于:丙烯酸的均聚物的盐,丙烯酸的共聚物的盐;纤维素衍生物,例如羧甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素、甲基纤维素;乙烯基吡咯烷酮的均聚物和共聚物,例如直链聚乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物;聚

乙烯基亚胺衍生物,例如乙氧化聚乙烯基亚胺、聚对苯二甲酸酯乙二醇酯及其衍生物、聚乙二醇及其衍生物。所述的聚合物赋予洗涤剂组合物抗污垢再沉积的效能,或促进污垢从底物表面解离,又或提升洗涤剂组合物外观等有益效果。

[0135] 本发明的术语“溶剂”是指水和有机溶剂。有机溶剂选自多元醇、多元醇醚;合适的例子如丙二醇、甘油。除了上述成分,本发明涉及的洗涤剂组合物可包含助溶剂、增溶剂、结构化剂、促泡剂、抑泡剂、织物软化剂、漂白体系、抗皱剂等各种普通的和常规的添加剂。这些添加剂和相关使用方法都是本领域技术人员所熟知的,其具体的类型和用量的选择可以根据实际需要进行调整。

[0136] 耐受微生物污染的效能和变质

[0137] 本发明的术语“耐受微生物污染的效能”,“耐受微生物污染的能力”,“耐受微生物挑战的能力”,“防腐效能”,“防腐性能”,之间不作区分。“耐受微生物污染的效能”是指组合物抵抗微生物感染,而不产生明显的气味变化,外观变化,防腐剂含量变化的能力。本发明将组合物在感染微生物后产生明显的气味变化,外观变化,防腐剂含量变化的现象称为“变质”。

[0138] 耐受微生物污染效能的评价方法和评价等级

[0139] 本发明中耐受微生物污染效能的评价方法涉及的微生物为细菌。具体是指聚集态的细菌。本发明采用“微生物聚集法”,以细菌菌苔对组合物进行微生物感染,通过组合物的外观变化,气味变化,防腐剂含量变化等手段评价样品抵抗微生物感染的能力。

[0140] 样品不耐受微生物污染导致的外观改变是指,细菌菌苔作为微生物感染源,感染样品后,样品在一定温度下培养若干时间后出现菌苔尺寸变大,容器中样品颜色改变,容器内壁出现生物膜等现象。

[0141] 样品不耐受微生物污染导致的气味改变是指,细菌菌苔作为微生物感染源,感染样品后,样品在一定温度下培养若干时间后出现可感知的,不令人愉悦的,和感染前样品气味差异明显的臭味。

[0142] 样品不耐受微生物污染导致的防腐剂含量改变是指,细菌菌苔作为微生物感染源感染样品后,样品在一定温度下培养若干时间后出现防腐剂含量的明显变化。

[0143] 所述“微生物聚集法”是指用菌苔取样器采集并固定细菌菌苔,将其作为微生物感染源感染样品。所述菌苔取样器是为上下贯通开口的空心圆锥体,且上开口具有斜切面。所述菌苔取样器的上开口用于采集菌苔,并固定菌苔使菌苔繁殖;下开口与上开口贯通可保证取样器在液体中浮在液体表面,菌苔得以获得足够的氧气进行生长繁殖。菌苔取样器上开口的斜切面为S1,S1为椭圆形;下开口为圆形;所述菌苔取样器上内壁和外壁直径差为1至2毫米。

[0144] 耐受微生物污染效能的评价方法具体步骤如下:

[0145] 步骤1:在胰蛋白胨大豆琼脂培养基(TSA)平板上涂布细菌,于36℃培养24小时得到菌苔平板;

[0146] 步骤2:选取新鲜培养或在或4℃冰箱保藏不超过7天的菌苔平板,用菌苔取样器刮取平板上菌苔,菌苔须覆盖取样器的上斜面S1;每个取样器上采集的菌苔活菌数为 5×10^9 CFU/个至 5×10^{10} CFU/个;

[0147] 步骤3:将样品置于无菌容器中,加入步骤2的带有菌苔的取样器,将无菌容器封

闭,置于36℃培养28天,过程中尽量保持容器静置;

[0148] 步骤4:按如下办法评价样品的耐受微生物污染效能。

[0149] (1) 目视法

[0150] 目视法的结果判定步骤如下:若所述无菌容器中菌苔生长明显或尺寸增加,容器中样品颜色改变,容器内壁出现生物膜等现象,则判定样品为“目视判定不通过”;若所述无菌容器中菌苔生长不明显或尺寸减少,且颜色无改变,内壁无生物膜则判断为“目视判定通过”。每个样品进行5个平行测试。按以下公式计算样品的目视判定总通过率A(%)。

$$[0151] \quad \text{目视判定总通过率}A(\%) = \frac{\text{目视判定通过的平行测试数}}{5} \times 100\%$$

[0152] (2) 嗅觉法

[0153] 嗅觉法的结果判定步骤如下:使用专家小组感官评价培养后、盛载样品的容器内的气味。所述专家小组是指由最少3人,最多7人组成的,经过培训的,对异味的浓淡有明显区分能力的感官评价小组。所述感官评价是指由专家小组(人数为3至7人)采用按下表2对异味强度进行评分。最终将专家小组各位成员的分值加和,按人数计算平均值,结果保留1位小数。分值越高,说明异味越浓烈。

[0154] 每个样品进行5个平行测试,只保留异味强度最大的单个平行样的结果。

[0155] 表2异味强度评价表

感受	无臭	勉强可感觉出的气味	易感觉出的气味	较强的气味(强臭)	强烈的气味(剧臭)
异味强度	1	2	3	4	5

[0157] (3) 微生物感染导致的防腐剂含量变化

[0158] 微生物感染导致的防腐剂含量变化的测试方法如下:使用色谱法检测样品经历微生物感染前后的防腐剂含量,用防腐剂保留率 R_m 评价组分含量变化程度。下标 m 代表微生物引起的防腐剂含量变化。 R_m 小于等于80%,则判断为“防腐剂含量明显改变”。 R_m 大于80%则判断为“防腐剂含量无明显改变”。

$$[0159] \quad R_m = \frac{R_{ii}}{R_i} \times 100\%$$

[0160] R_i : 经历微生物感染前样品的防腐剂含量,以重量百分比表示;

[0161] R_{ii} : 经历微生物感染后样品的防腐剂含量,以重量百分比表示;

[0162] R_m : 防腐剂保留率, %。

[0163] 当组合物中存在多于一种防腐剂时,按下式计算防腐剂保留率 R_m 。

$$[0164] \quad R_m = \frac{\sum Ra_{ii} + Rb_{ii} \dots Rn_{ii}}{\sum Ra_i + Rb_i \dots Rn_i} \times 100\%$$

[0165] Ra_i : 经历微生物感染前样品的防腐剂a含量,以重量百分比表示;

[0166] Rb_i : 经历微生物感染前样品的防腐剂b含量,以重量百分比表示;

[0167]

[0168] Rn_i : 经历微生物感染前样品的防腐剂n含量,以重量百分比表示;

- [0169] $R_{a_{ii}}$:经历微生物感染后样品的防腐剂a含量,以重量百分比表示;
- [0170] $R_{b_{ii}}$:经历微生物感染后样品的防腐剂b含量,以重量百分比表示;
- [0171]
- [0172] $R_{n_{ii}}$:经历微生物感染后样品的防腐剂n含量,以重量百分比表示;
- [0173] R_m :防腐剂保留率,%。
- [0174] 结合目视法,嗅觉法,防腐剂保留率的结果对样品耐受微生物污染效能进行评价,具体如表3所示。
- [0175] 表3耐受微生物污染效能的评价标准

目视法	嗅觉法	防腐剂保留率 $R_m(\%)$	评价等级	描述
总通过率 A (%)	异味强度			
小于 100%	不需测试	不需测试	不通过	变质
等于 100%	异味强度大于 3.0	不需测试	不通过	
[0176] 等于 100%	异味强度小于等于 3.0	小于等于 80%	不通过	
等于 100%	异味强度小于等于 3.0 且大于 2.0	大于 80%	通过	具有良好的耐受微生物污染的能力
等于 100%	异味强度小于等于 2.0	大于 80%	优秀通过	

- [0177] 抗菌性能测试方法及评价等级
- [0178] 本发明的术语“抗菌”,“杀菌”,“除菌”之间不作区分。术语“抗菌性能”,“杀菌性能”,“除菌效能”之间不作区分。“抗菌率”,“杀菌率”,“除菌率”之间不作区分。
- [0179] 本发明中抗菌性能是指织物洗涤剂组合物对微生物的杀灭能力,参照QB/T 2738-2012《日化产品抗菌抑菌效果的评价方法》进行。作用浓度为1%;作用时间20分钟;作用菌种:金黄色葡萄球菌ATCC6538。本发明中以杀菌率表述抗菌性能。
- [0180] 抗菌性能评价标准
- [0181] 按以下公式计算出样品的杀菌率:
- [0182] 杀菌率(%) = (对照样品的活菌数 - 试验样品的活菌数) / 对照样品的活菌数 × 100%
- [0183] 当杀菌率 < 90% 时,评价等级为“不具有抗菌性”;杀菌率 ≥ 90% 时,评价等级为“具有抗菌性”。杀菌率大于99.9% 时,评价等级为“具有良好的抗菌性能”。杀菌率越高,抗菌作用越强。
- [0184] 综合稳定性能
- [0185] 本发明的术语“综合稳定性能”是指样品经历老化测试后,而不产生明显的气味变

化,外观变化,组分含量变化的能力。本发明将产品在老化测试后产生明显的气味变化,外观变化,组分含量变化称为“不稳定”。反之,称为“稳定”或“具有良好的稳定性能”。

[0186] 本发明的术语“综合稳定性能”包括“组分稳定性能”和“感官稳定性能”。

[0187] 组分稳定性能

[0188] 组分稳定性能,具体是指样品经历老化测试后,酶制剂含量的变化和防腐剂含量的变化。酶制剂和防腐剂含量变化越少,说明样品的组分稳定性能越好。

[0189] 酶制剂的稳定性能:用酶活保持率E来定量表征组分中酶制剂经历老化测试前后的稳定性能。酶制剂的老化测试具体是指将样品置于密闭容器中,在 $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下恒温存储一段时间4周和8周后,残余的酶活力(U1)与未经上述特定条件存储的初始酶活力(U0)之比。按照酶活力测试方法进行测试。酶活力的测试采用比色法,根据酶反应的产物与特定的化学试剂反应而生成稳定的有色复合物,且复合物颜色的深浅与产物的浓度在一定的范围内呈线性关系,从而测定酶活力。按下式计算酶活保持率E。老化4周酶活保持率大于80%且老化8周酶活保持率大于65%,判定为“酶制剂无明显变化”。老化4周酶活保持率大于80%且老化8周酶活保持率小于等于65%,判定为“酶制剂明显变化”。老化4周酶活保持率小于等于80%判定为“酶制剂明显变化”。“酶制剂无明显变化”说明具有良好的酶制剂稳定性能。

[0190] $E(\%) = (U1/U0) * 100\%$

[0191] U0:未经历酶制剂的老化测试前,样品的初始酶活力;

[0192] U1:经历酶制剂的老化测试后,样品残余的酶活力;

[0193] E:酶活保持率,%。

[0194] 当组合物中含有多于一种酶制剂时,对每种酶制剂分别计算E,仅取保持率最低的一种酶制剂的E结果作为总酶制剂的酶活保持率。

[0195] 防腐剂的稳定性能:使用色谱法检测样品经历老化测试前后的防腐剂含量,用防腐剂保持率Ra评价组分含量变化程度。下标a代表老化测试引起的防腐剂含量变化。防腐剂的老化测试是指将样品置于密闭容器内,放置于 $45\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境,恒温4周后恢复至室温 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。Ra大于80%,则判断为“防腐剂含量无明显改变”。Ra小于等于80%则判断为“防腐剂含量明显改变”。“防腐剂含量无明显改变”说明具有良好的防腐剂稳定性能。

[0196] $Ra = \frac{R_{iv}}{R_{iii}} \times 100\%$

[0197] R_{iii} :经历防腐剂的老化测试前样品的防腐剂含量;

[0198] R_{iv} :经历防腐剂的老化测试后样品的防腐剂含量;

[0199] Ra:经历老化测试后防腐剂保持率,%。

[0200] 当组合物中存在多于一种防腐剂时,按下式计算防腐剂保持率Ra。

[0201] $Ra = \frac{\sum Ra_{iv} + Rb_{iv} \dots Rn_{iv}}{\sum Ra_{iii} + Rb_{iii} \dots Rn_{iii}} \times 100\%$

[0202] Ra_{iii} :经历微生物感染前样品的防腐剂a含量,以重量百分比表示;

[0203] Rb_{iii} :经历微生物感染前样品的防腐剂b含量,以重量百分比表示;

[0204]

[0205] Rn_{iii} :经历微生物感染前样品的防腐剂n含量,以重量百分比表示;

- [0206] Ra_{iv} :经历微生物感染后样品的防腐剂a含量,以重量百分比表示;
- [0207] Rb_{iv} :经历微生物感染后样品的防腐剂b含量,以重量百分比表示;
- [0208]
- [0209] Rn_{iv} :经历微生物感染后样品的防腐剂n含量,以重量百分比表示;
- [0210] Ra :经历老化测试后防腐剂保持率,%。
- [0211] 感官稳定性能
- [0212] 感官稳定性能,具体是指样品经历老化测试后,外观的变化和气味的变化。外观和气味的变化越少,说明样品的感官稳定性能越好。
- [0213] 感官稳定性能的老化测试方法:
- [0214] 高温稳定性:将样品置于密闭容器中,置于 $45 \pm 2^\circ\text{C}$,恒温一个月,恢复至室温 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 的环境下观察外观,开盖评价气味。对对照为未经老化测试的样品。
- [0215] 低温稳定性:将样品置于密闭容器中,置于 $0 \pm 2^\circ\text{C}$,恒温一个月,恢复至室温 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 的环境下观察外观,开盖评价气味。对对照为未经老化测试的样品。
- [0216] 常温稳定性:组合物瓶装密封后,置于 $25 \pm 5^\circ\text{C}$,保持一个月,直接观察外观,开盖评价气味。对对照为未经老化测试的样品。
- [0217] 感官稳定性评价标准
- [0218] 用“-”表示老化测试后样品的外观和气味均无明显差异;和对照样相比。“-”说明样品具有良好的感官稳定性能。
- [0219] 用“+”表示外观或气味有轻微改变,和对照样相比。用“++”表示外观或气味有明显改变,和对照样相比。用“+++”表示外观或气味有强烈改变,和对照样相比。“+”,“++”,“+++”,说明样品不稳定。
- [0220] 综合稳定性能的评价标准
- [0221] 按表4对样品的综合稳定性能进行评价。只有同时满足以下条件的样品,其综合稳定性能被判定为“良好”。所述性能包括:
- [0222] 酶活保持率E:老化4周后大于80%,且老化8周后大于65%。
- [0223] 防腐剂保持率 Ra :老化4周后大于80%。
- [0224] 高温稳定性,气味和外观均为“无明显改变”。
- [0225] 低温稳定性,气味和外观均为“无明显改变”。
- [0226] 常温稳定性,气味和外观均为“无明显改变”。
- [0227] 表4综合稳定性能的评价标准

[0228]

感官稳定性能						组分稳定性能			综合稳定性能
高温稳定性		低温稳定性		常温稳定性		防腐剂保持率 Ra	酶活保持率 E		
外观	气味	外观	气味	外观	气味	老化 4 周	老化 4 周	老化 8 周	

[0229]	-	-	-	-	-	-	大于 80%	大于 80%	大于 65%	良好
	-	-	-	-	-	-	小于等于 80%	不需测试	不需测试	不稳定
	-	-	-	-	-	-	大于 80%	小于等于 80%	不需测试	不稳定
	-	-	-	-	-	-	大于 80%	大于 80%	小于等于 65%	不稳定
	任一不为“-”		-	-	-	-	不需测试	不需测试	不需测试	不稳定
	-	-	任一不为“-”		-	-	不需测试	不需测试	不需测试	不稳定
	-	-	-	-	任一不为“-”		不需测试	不需测试	不需测试	不稳定

[0230] 洗涤去污性能测试方法

[0231] 洗涤去污性能测试参照GB/T 13174-2008进行。采用皮脂,蛋白,炭黑三种污布,使用北京康光光学仪器有限公司WSD-3U荧光白度计测量三种污布洗前白度W1。按GB/T 13174-2008配制硬度为250ppm的洗涤用水,其中钙镁离子摩尔比例为3:2。

[0232] 洗涤剂组合物用250ppm的洗涤用水配制成0.2%的溶液,以符合按GB/T 13174-2008的标准洗衣液作为对照。用中国日用化学工业研究所RHLQ型立式去污机完成1次洗涤,洗涤时间20min,洗涤温度为30℃,搅拌速度120转/分钟,将三种污布漂洗,干燥,用WSD-3U荧光白度计测量三种污布洗后白度W2。白度差值 ΔW计算如下:

[0233] $\Delta W = W2 - W1$

[0234] W2:污布的洗后白度,

[0235] W1:污布的洗前白度。

[0236] ΔW值越小,说明污布洗前洗后白度差值越小,洗涤剂组合物的洗涤效能越差。

[0237] 以对照的 ΔW值为基准,按下式计算洗涤剂组合物的去污比值P,结果保留两位小

数。

[0238] $P = \Delta W_i / \Delta WI$

[0239] ΔW_i :洗涤剂组合物的白度差值;

[0240] ΔWI :对照的白度差值。

[0241] P值小于1,说明洗涤剂组合物的去污能力小于对照,P值大于1,说明洗涤剂组合物的去污能力大于对照。P值越大,说明洗涤剂组合物的去污能力越强。当P值 ≥ 1.10 ,洗涤剂组合物具有良好的洗涤去污性能。

[0242] 配制和使用方法

[0243] 本发明涉及的洗涤剂组合物的使用方法是本领域技术人员所熟知的,典型的使用方法是具体的洗涤剂组合物实施方案以不稀释的方式或稀释在水中的方式,和被洗涤物件的表面接触,然后漂洗被洗涤物件的表面。优选地,被洗涤物件在上述接触步骤和漂洗步骤之间进行洗涤步骤。洗涤步骤包括但不限于擦洗和机械搅拌。被洗涤物件包括织物和餐具。所述洗涤剂组合物在水中浓度约为500ppm至10000ppm,水温优选为5℃至约60℃。水与被洗涤物件的比率优选为约1:1至约20:1。

[0244] 无需进一步详细说明,相信本领域技术人员使用以上所述即可最大限度地使用本发明。下面的实施例目的在于进一步介绍和展示在本发明范围内的具体实施方案。因此,实施例应理解为仅用于更详细地展示本发明,而不以任何方式限制本发明的内容。

[0245] 以下实施例中,除非另外指明,所有的含量均是重量百分含量,有关所列成分的含量是经过换算的活性物质的含量。

[0246] EDTA:乙二胺四乙酸盐,所属类别为组分A1,

[0247] DTPA:二乙撑三胺五乙酸盐,所属类别为组分A1,

[0248] DCTA:环己二胺四乙酸盐,所属类别为组分A1,

[0249] EDDHA,乙二胺二邻苯基乙酸盐,不符合本技术方案的络合剂,

[0250] MGDA:甲基甘氨酸二乙酸盐,不符合本技术方案的络合剂,

[0251] GLDA:谷氨酸二乙酸盐,不符合本技术方案的络合剂,

[0252] 偏硼酸钠,所属类别为组分A2,

[0253] 四硼酸钠,所属类别为组分A2,

[0254] 五硼酸铵,所述类别为组分A2。

[0255] 苯硼酸,不符合本技术方案的含硼化合物,

[0256] 4-甲酰基苯硼酸,不符合本技术方案的含硼化合物

[0257] LAS:C10-C13直链烷基苯磺酸钠,所属类别为磺酸盐型表面活性剂,

[0258] MES:C16-C18脂肪酸甲酯磺酸钠,所属类别为磺酸盐型表面活性剂,

[0259] AEO:乙氧基化脂肪醇,平均乙氧化程度为7至9,所属类别为其它表面活性剂。

[0260] APG:C8-C14烷基糖苷,所属类别为其它表面活性剂,

[0261] CAB:椰子油酰胺丙基甜菜碱,所属类别为其它表面活性剂。

[0262] 蛋白酶:Novozymes公司市售产品。

[0263] 淀粉酶:Novozymes公司市售产品。

[0264] 防腐剂A:甲基异噻唑啉酮和氯甲基异噻唑啉酮混合物。

[0265] 防腐剂B:甲基异噻唑啉酮和苯氧乙醇的混合物。

[0266] 有机溶剂:甘油、丙二醇的混合物

[0267] 液体洗涤剂组合物的制备方法:

[0268] (1) 向配置罐中加入部分去离子水;

[0269] (2) 开启搅拌,升温至50至60℃,在碱性条件下将酸形式的磺酸型表面活性剂转化为对应的盐,搅拌至溶解完全;

[0270] (3) 加入其它表面活性剂,搅拌至溶解完全;

[0271] (4) 停止加热,向配置罐中加入余量去离子水,加速降温;

[0272] (5) 温度降至40℃以下,加入稳定促进体系的组分A1和组分A2、酶制剂、香精、防腐剂,聚合物和其他组分,搅拌至溶解完全;

[0273] (6) 加入粘度调节剂,搅拌至溶解完全,调节pH值和粘度,检测合格后出料。

[0274] 按照上述制备方法,制备了实施例1至4,和对比例1。具体组成见下表5。

[0275] 表5实施例1至实施例4,对比例1的组成

类别	组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1
		用量 (%)	用量 (%)	用量 (%)	用量 (%)	用量 (%)
组分 A1	EDTA	0.05	0	0	0	0
	DTPA	0	0	0.1	0.05	0
	DCTA	0	0.07	0	0.05	0
组分 A2	四硼酸钠	0.5	0.4	0.2	0.5	0
磺酸型表面活性剂	LAS	6	6	5	6	6
	MES	0	0	1	0	0
其它表面活性剂	AEO	7	7	5.5	7	7
	AES	7	7	7	7	7
	APG	0	0	1.5	0	0
酶制剂	蛋白酶	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	淀粉酶	0.1	0	0.1	0.1	0.1
防腐剂	防腐剂 A	0.01	0.005	0.001	0.01	0.015
	防腐剂 B	0	0.002	0	0	0
聚合物	聚丙烯酸钠	1	1	1	1	1
溶剂	去离子水	余量	余量	余量	余量	余量

[0276] [0277] 按照上述制备方法1制备了实施例5至实施例7,对比例2至对比例9。表6对区别点进行明确标示。

[0278] 表6实施例5至实施例7,对比例2至对比例9的异同点

[0279]	对比例和实施例的异同	
	相似的技术方案	区别点
实施例 5	实施例 1	组分 A2 四硼酸钠替换为五硼酸铵, 用量为 0.3%
实施例 6	实施例 1	组分 A2 四硼酸钠替换为偏硼酸钠, 用量为 0.5%
实施例 7	实施例 1	组分 A2 四硼酸钠, 用量为 1%
对比例 2	实施例 1	不使用组分 A1, 使用 MGDA, 用量 0.05%
[0280]	对比例 3	实施例 1 不使用组分 A1, 使用 GLDA, 用量 0.05%
对比例 4	实施例 1	不使用组分 A2, 使用苯硼酸, 用量为 0.5%
对比例 5	实施例 1	不使用组分 A2, 使用 4-甲酰基苯硼酸, 用量为 0.5%
对比例 6	实施例 1	组分 A1 用量为 0.05%, 且不使用组分 A2
对比例 7	实施例 1	组分 A2 用量为 0.5%, 且不使用组分 A1
对比例 8	实施例 1	组分 A1 用量为 0.02%, 且组分 A2 用量为 0.5%
对比例 9	实施例 1	组分 A1 用量为 0.05%, 且组分 A2 用量为 0.2%

[0281] 实施例1至7和对比例1至9的耐受微生物污染效能

[0282] 按照前述的耐受微生物污染效能的评价方法对实施例1至7,对比例1至9进行测试,结果见表7。

[0283] 表7实施例1至实施例7,对比例1至对比例9的耐受微生物污染效能

[0284]

技术方案	耐受微生物污染效能的 评价指标			评价等级	描述
	目视法	嗅觉 法	防腐剂 保留率		
	总通过 率 (%)	异味 强度	Rm (%)		
实施例 1	100	1.8	88	优秀通过	具有良好的耐受微生物污 染效能
实施例 2	100	1.5	85	优秀通过	具有良好的耐受微生物污 染效能
实施例 3	100	1.5	90	优秀通过	具有良好的耐受微生物污 染效能

	实施例 4	100	1.2	90	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能
	实施例 5	100	1.5	82	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能
	实施例 6	100	1.5	86	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能
	实施例 7	100	1.6	90	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能
[0285]	对比例 1	0	4.0	0	不通过	变质
	对比例 2	0	4.5	0	不通过	变质
	对比例 3	0	4.0	0	不通过	变质
	对比例 4	0	3.9	0	不通过	变质
	对比例 5	0	4.0	0	不通过	变质
	对比例 6	0	4.3	0	不通过	变质
	对比例 7	20	4.7	0	不通过	变质
	对比例 8	40	3.8	0	不通过	变质
	对比例 9	60	4.0	0	不通过	变质

[0286] 从数据可见,本发明的实施例1至实施例7都具有良好的耐受微生物污染效能。而对比例1至对比例9都不能通过耐受微生物污染的效能测试,产生肉眼可见的外观变化和非常强烈的异味。分析可知,对比例1的防腐剂用量(150ppm)是实施例3的防腐剂含量(10ppm)的15倍,却完全不能通过耐受污染测试。对比例1的全部平行测试样品无一例外发生变质,防腐剂被微生物分解殆尽,产生浓烈的臭味。这是由于耐受微生物效能测试中采用的微生物是以聚集态形式存在的,能有效抵抗防腐剂的作用。而本发明的技术方案提供的稳定促进体系能有效地瓦解聚集态形式的微生物,从而赋予洗涤剂组合物耐受微生物污染而不变质,保持外观、气味、防腐剂含量稳定的效能。

[0287] 对比例2和对比例3采用了MGDA, GLDA两种不符合本发明要求的氨羧类络合剂。MGDA, GLDA对钙离子的稳定常数 $\log K$ 均小于8.0。对比例4和对比例5采用苯硼酸和4-甲酰基苯硼酸两种不符合本发明要求的含硼化合物。苯硼酸和4-甲酰基苯硼酸的硼元素含量低于10%。对比例2至对比例5都不能通过耐受微生物污染的效能测试,产生肉眼可见的外观变化和非常强烈的异味,并导致防腐剂被微生物降解。而本发明提供的稳定促进体系采用合适的氨羧类络合剂和含硼化合物,能有效耐受微生物的污染,优秀通过测试。

[0288] 对比例6和对比例7分别是组分A1和组分A2单独使用,是不符合本发明的技术方案。对比例8和对比例9是组分A1和组分A2的组合物,但用量低于本发明的技术方案。对比例

6至对比例9都不能通过耐受微生物污染的效能测试。本发明提供的稳定促进体系提供了合理的组分和配比,能有效耐受微生物的污染,优秀通过测试。

[0289] 实施例1至7和对比例10的抗菌效能

[0290] 按照同样方法制备了对比例10。表8对区别点进行明确标示。

[0291] 表8对比例10的异同点

	对比例和实施例的异同	
[0292]	相似的技术方案	区别点
	对比例 10	实施例 4
		LAS 用量为 3.5%

[0293] 按照前述的耐受微生物污染效能的评价方法和抗菌效能评价方法对实施例1至7,对比例10进行测试,结果见表9。

[0294] 表9实施例1至实施例7,对比例10的耐受微生物污染效能和抗菌效能

技术方案	耐受微生物污染效能			抗菌效能			
	评价指标			描述	评价等级	抗菌率 (%)	评价等级
	目视法	嗅觉法	防腐剂保留率				
[0295]	总通过率 (%)	异味强度	Rm (%)				
实施例 1	100	1.8	88	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能	大于 99.9	具有良好的抗菌性能

[0296]	实施例 2	100	1.5	85	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能	大于99.9	具有良好的抗菌性能
	实施例 3	100	1.5	90	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能	大于99.9	具有良好的抗菌性能
	实施例 4	100	1.2	90	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能	大于99.9	具有良好的抗菌性能
	实施例 5	100	1.5	82	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能	大于99.9	具有良好的抗菌性能
	实施例 6	100	1.5	86	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能	大于99.9	具有良好的抗菌性能
	实施例 7	100	1.6	90	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能	大于99.9	具有良好的抗菌性能
	对比例 10	100	1.8	88	优秀通过	具有良好的耐受微生物污染效能	60	不具有抗菌性

[0297] 从数据可见,本发明的实施例1至实施例7抗菌率 $>99.9\%$ 时,评价等级为“具有良好的抗菌性能”。

[0298] 对比例10具有良好的耐受微生物污染效能,但抗菌率 $<90\%$,评价等级为“不具有抗菌性”。对比例10中磺酸型表面活性剂用量低于本发明的技术方案的要求,其抗菌效能不能满足本发明的技术效果。

[0299] 实施例1至7和对比例11至13的综合稳定性能

[0300] 按照同样方法制备了对比例11至13。表10对区别点进行明确标示。

[0301] 表10对比例11至13的异同点

对比例和实施例的异同		
	相似的技术方案	区别点
[0302]	对比例 11	实施例 3
	对比例 12	实施例 3
	对比例 13	实施例 3

[0303] 按照前述的综合稳定性能的评价方法对实施例1至7,对比例11至13进行测试,结果见表11。

[0304] 表11实施例1至7,对比例11至13的综合稳定性能

技术方案	组分稳定性能			感官稳定性能						综合稳定性能
	酶活保持率 E (%)		防腐剂保持率 Ra (%)	高温稳定性		低温稳定性		常温稳定性		
	老化 4 周	老化 8 周		外观	气味	外观	气味	外观	气味	
实施例 1	85	70	91	-	-	-	-	-	-	良好
实施例 2	83	70	86	-	-	-	-	-	-	良好
实施例 3	85	72	82	-	-	-	-	-	-	良好
实施例 4	88	75	84	-	-	-	-	-	-	良好
实施例 5	90	76	85	-	-	-	-	-	-	良好
实施例 6	89	74	85	-	-	-	-	-	-	良好
实施例 7	85	78	88	-	-	-	-	-	-	良好
对比例 11	84	71	84	++	-	+	-	+	-	不稳定
对比例 12	70	57	85	-	-	-	-	-	-	不稳定
对比例 13	72	62	85	-	-	-	-	-	-	不稳定

[0306] 从数据可见,本发明的实施例1至实施例7的综合稳定性能的等级为“良好”。本发明的实施例具有良好的组分稳定性能和感官稳定性能。经历不同的老化测试后,酶活保持率E,防腐剂保持率Ra,以及组合物的外观和气味都能保持稳定。

[0307] 对比例11至13的综合稳定性能的等级为“不稳定”。具体地说,对比例11在老化测试后,外观出现浑浊,不能通过感官稳定性能测试;这可能是其中含硼化合物含量高于本发明的要求所导致的。对比例12在8周老化测试后,酶活保持率E降低至65%以下;不满足本发明对洗涤剂组合物的要求。可能是由于对比例12中使用的EDDHA对钙离子螯合常数过大,不满足本发明对组分A1的性能要求。对比例13在8周老化测试后,酶活保持率E降低至65%以下;不满足本发明对洗涤剂组合物的要求。可能是由于对比例13中使用的组分A1超过本发

明要求的范围导致的。

[0308] 实施例1至7的洗涤去污效能

[0309] 按照前述的洗涤去污效能的评价方法对实施例1至7进行测试,结果见表12。

[0310] 表12实施例1至7的洗涤去污效能

[0311]

技术方案	皮脂P1值	蛋白P2值	炭黑P3值
实施例1	1.15	2.10	1.16
实施例2	1.20	2.00	1.13
实施例3	1.12	2.15	1.15
实施例4	1.19	2.30	1.12
实施例5	1.13	2.50	1.15
实施例6	1.17	2.07	1.18
实施例7	1.14	2.00	1.14

[0312] 从数据可见,本发明的实施例1至实施例7对三种污垢的P值均大于1.10,评价等级为“具有良好的洗涤去污效能”。

[0313] 以上所述仅以实施例来进一步说明本发明的技术内容,以便于读者更容易理解,但不代表本发明的实施方式仅限于此,任何依本发明所做的技术延伸或再创造,均受本发明的保护。