



(10) 申请公布号 CN 116057158 A

(43) 申请公布日 2023.05.02

(21) 申请号 202180053829.6

(22) 申请日 2021.07.26

(30) 优先权数据

20197763.4 2020.09.23 EP

202021032167 2020.07.27 IN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/070828 2021.07.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/023250 EN 2022.02.03

(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 G·S·科利 S·V·梅德帕里

Y·B·S·雷迪 A·特尔卡

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 吴亦华 徐志明

(51) Int.Cl.

C11D 3/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

酶和表面活性剂用于抑制微生物的用途

(57) 摘要

本发明涉及酶和表面活性剂在洗涤剂组合中用于抑制微生物的用途。本发明特别地涉及酶和表面活性剂在洗涤剂组合中用于抗病毒活性的用途。尽管已知pH通常在8至13范围内的洗涤剂组合物赋予去污益处,但不知道它们赋予抗微生物,特别地抗细菌和病毒灭活益处。因此,本发明的目的是在洗衣过程中使用pH为8至13的洗涤剂组合物从制品实现微生物特别地病毒的灭活。我们现已发现,烷基苯磺酸盐表面活性剂、水解酶和碱源的组合在pH为8至13的洗涤剂组合物中用于使纺织品上的微生物灭活的用途。特别是用于细菌和病毒的灭活。

1. 烷基苯磺酸盐表面活性剂、水解酶和碱源的组合在具有于25℃和在去离子水中10%的水溶液浓度下测量的10至13的pH的固体洗涤剂组合物中用于在洗衣过程中使纺织品上的微生物灭活的用途,其中所述水解酶选自蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、淀粉酶、甘露聚糖酶或其组合。

2. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述蛋白酶是丝氨酸蛋白酶。

3. 根据权利要求1所述的用途,其中所述碱源选自碳酸、重碳酸、硅酸、偏硅酸的碱金属或碱土金属盐,或其组合。

4. 根据权利要求1所述的用途,其中具有烷基苯磺酸盐表面活性剂、水解酶和碱源的组合的所述洗涤剂组合物以液体稀释形式,优选地用水稀释以形成洗涤液,应用于待洗涤的所述纺织品。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述微生物是病毒或细菌。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述微生物与所述洗涤剂组合物密切接触至少30分钟,还优选地至少1小时。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述烷基苯磺酸盐表面活性剂,水解酶和碱源的组合针对有包膜和/或无包膜病毒具有病毒灭活效果。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述烷基苯磺酸盐表面活性剂、水解酶和碱源的组合针对选自腺病毒科、 α 疱疹病毒亚科、星状病毒科、乙型疱疹病毒亚科、双RNA病毒科、玻那病毒科、布尼亚病毒科、杯状病毒科、脊椎动物痘病毒亚科、脊椎动物痘病毒亚科、黄病毒科、丙型疱疹病毒亚科、嗜肝DNA病毒科、疱疹病毒科、虹彩病毒科、正粘病毒科、正逆转录病毒科、乳头瘤病毒科、副粘病毒亚科、细小病毒亚科、小RNA病毒科、肺病毒亚科、Romovaviridairidae、多瘤病毒科、冠状病毒科、动脉炎病毒科、海洋病毒科、环曲病毒亚科和杆套病毒科的病毒具有病毒灭活效果。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中当所述接触时间为至少30分钟,还优选地至少1小时时,所述洗涤剂组合物实现所述病毒的log 1至log 5减少。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述烷基苯磺酸盐表面活性剂以2重量%至40重量%的浓度存在于所述洗涤剂组合物中。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中在所述洗衣过程中所述水解酶以0.0001ppm至30ppm的浓度存在于所述洗涤液中。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述洗涤剂组合物还包含漂白剂,优选地所述漂白剂具有过氧化物源。

13. 根据权利要求12所述的用途,其中所述洗涤剂组合物包含漂白剂和漂白活化剂的组合。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述固体洗涤剂组合物为单位剂量产品的形式,其中所述固体洗涤剂组合物至少部分地被水溶性膜包围。

15. 一种灭活来自纺织品的微生物的方法,所述方法包括以下步骤:

i) 将固体洗涤剂组合物施用于所述纺织品,其中所述固体洗涤剂组合物包含烷基苯磺酸盐,选自蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、甘露聚糖酶或其组合的水解酶和碱源的组合,并且所述洗涤剂组合物具有10至13的pH;

ii) 使所述纺织品与所述固体洗涤剂组合物接触至少30分钟,还优选地至少1小时的时

间段。

酶和表面活性剂用于抑制微生物的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及酶和表面活性剂在洗涤剂组合物中用于抑制微生物的用途。本发明特别地涉及酶和表面活性剂在洗涤剂组合物中用于抗病毒活性的用途。

背景技术

[0002] 人类健康受到每天遇到的各种各样微生物的影响。病毒和细菌引起各种各样的疾病和病痛。

[0003] 对皮肤和无生命表面进行消毒或灭菌是确保健康状态的非常重要的方面。确保灭菌的重点领域包括个人使用如手和身体卫生,以及硬表面如门把手和软表面如衣服的卫生。

[0004] 细菌、病毒和原生动物是已知在人和其他哺乳动物中引起疾病的三种常见微生物。清洁皮肤和其他有生命的和无生命的表面以减少微生物种群是清除这些病原体和最小化感染风险的第一防御。存在着可用于针对这些类型的生物体中的每一种进行消毒的组合物。虽然许多抗菌活性物质和组合物是可获得的和广泛使用的,但是杀死病毒是更困难的并且经常需要更苛刻的化学品如氯或醇。

[0005] 病毒是一类主要关注的病原体,且病毒感染是人类发病的最大原因之一。呼吸道的病毒感染通常通过与病毒污染的呼吸道分泌物直接接触而在人与人之间传播。通常,这种接触是与污染表面物理接触或通过吸入空气传播的病毒颗粒的形式。在最初污染后,病毒可以在环境表面上存活数小时,并且如果新污染的手指随后用来揉眼睛或接触鼻粘膜,则感染容易通过手指-手指接触和通过污染的环境表面-手指接触传播。因此,尽量减少将皮肤和环境表面(包括无生命表面和有生命表面)的病毒污染证明可有效降低将感染传播给普通人群的风险。

[0006] 病毒仅在活细胞内繁殖。病毒遇到的主要障碍是获得细胞进入,细胞受到厚度与病毒大小相当的细胞膜的保护。为了穿透细胞,病毒首先必须附着于细胞表面。因此,为了控制病毒感染,重要的是快速杀死接触皮肤的病毒,并且理想地在皮肤或无生命表面上提供持久的抗病毒活性,以控制病毒感染。

[0007] 例如,已知鼻病毒、流感病毒、冠状病毒和腺病毒会引起呼吸道感染。冠状病毒主要感染哺乳动物和鸟类的呼吸道和胃肠道。冠状病毒是具有正义单链RNA基因组和螺旋对称性核衣壳的包膜病毒。冠状病毒感染始于刺突蛋白与其同源细胞受体的附着。希望找到能够灭活病毒特别地是冠状病毒的新方法。

[0008] 病毒控制比细菌控制造成更困难的问题。通过充分减少细菌种群,细菌感染的风险降低到可接受的水平。因此,希望的是快速杀灭细菌。然而,对于病毒,不仅需要快速杀灭,而且还需要持久的抗病毒活性。这种差异是因为仅仅减少病毒种群不足以减少感染。理论上,单一病毒可引起感染。因此,对于有效的抗病毒清洁组合物,需要或至少希望基本上全部且持久的抗病毒活性。

[0009] EP1065265B1 (Kao Corporation) 公开了一种具有6.5至7.5的pH并且其包含蛋白

酶的杀菌洗涤剂组合物。

[0010] W02010/069812A2 (Henkel) 公开了一种通过与具有至少一种水解酶的杀病毒处理溶液接触来消毒纺织品和/或硬表面的方法。

[0011] 尽管已知pH通常在8至13范围内的洗涤剂组合物赋予去污益处,但不知道它们赋予抗微生物,特别地是抗细菌和病毒灭活益处。

[0012] 因此,本发明的目的是在洗衣过程中使用pH为10至13的洗涤剂组合物实现制品的微生物特别地是病毒的灭活。

[0013] 进一步的目的是所述组合物不包含导致可被认为对消费者有害的不期望影响的苛性化学品。

发明内容

[0014] 我们现已发现,烷基苯磺酸盐表面活性剂、水解酶和碱源的组合在pH为8至13的洗涤剂组合物中用于使纺织品上的微生物灭活的用途。特别地是用于细菌和病毒的灭活。

[0015] 在第一方面,本发明涉及烷基苯磺酸盐表面活性剂、水解酶和碱源的组合在pH为10至13(如在25°C和在去离子水中10%的水溶液浓度下测量)的固体洗涤剂组合物中用于在洗衣过程中使纺织品上的微生物灭活的用途,其中所述水解酶选自蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、淀粉酶、甘露聚糖酶或其组合。

[0016] 在第二方面,本发明提供一种从纺织品灭活微生物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0017] i) 使待洗涤的表面与第一方面的固体洗涤剂组合物水性溶液接触;

[0018] ii) 使待洗涤的表面与水性溶液保持紧密接触至少30分钟,还优选地至少60分钟;以及,

[0019] iii) 任选地用水冲洗表面。

[0020] 如本文所用,术语“固体洗涤剂组合物”包括颗粒、粉末、片剂组或条组合物。优选地,组合物是固体洗衣洗涤剂组合物。

具体实施方式

[0021] 除非另有说明,否则本文提及的所有百分比均基于总组合物按重量计算。缩写“wt%”应理解为总组合物的重量%。

[0022] 烷基苯磺酸盐表面活性剂

[0023] 根据本发明的第一方面,提供了烷基苯磺酸盐表面活性剂在洗涤剂组合物中的用途。

[0024] 直链烷基苯磺酸盐或LAS为已被磺化以包括连接到苯环上的酸性磺酸基团以形成母体酸(直链烷基苯磺酸)的直链烷基苯。直链烷基苯磺酸通过使用任何一种碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、氢氧化铵、烷基氢氧化铵、链烷醇胺或本领域技术人员已知的任何化学试剂进行的中和形成水溶性直链烷基苯磺酸盐。

[0025] 该组合物包含烷基苯磺酸盐,优选地直链或支链的,取代或未取代的C₈至C₂₄烷基苯磺酸盐。C₈至C₂₄烷基苯磺酸盐可以是如W099/05243、W099/05242、W099/05244、W099/05082、W099/05084、W099/05241、W099/07656、W000/23549和W000/23548中更详细描述

性烷基苯磺酸盐 (MLAS)。高度优选的 C_8 至 C_{24} 烷基苯磺酸盐是直链 C_{10} 至 C_{16} 烷基苯磺酸盐。特别优选的是直链 C_{10} 至 C_{13} 烷基苯磺酸盐,其可通过,优选地通过磺化可商购的直链烷基苯 (LAB) 获得;合适的LAB包括低级2-苯基LAB,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,如由Sasol以商品名 Hyblene®提供的那些。优选地,所述组合物包含烷基苯磺酸盐,其中所述烷基苯磺酸盐包含至少25重量%的2-苯基异构体。具有该特征的合适的烷基苯磺酸盐通过DETAL合成获得。

[0026] 合适的合成阴离子洗涤剂化合物的示例是钠盐和钾盐,特别地是通过硫酸化醇(例如由牛脂或椰子油产生)获得的那些,烷基 C_{10} 至 C_{20} 苯磺酸钠和钾,特别地是直链仲烷基 C_{10} 至 C_{15} 苯磺酸钠;是 C_{11} 至 C_{15} 烷基苯磺酸钠。

[0027] 优选地,根据本发明的洗涤剂组合物包含2重量%至40重量%的烷基苯磺酸盐表面活性剂。优选地,基于洗涤剂组合物的重量,洗涤剂组合物包含至少6重量%,还优选地至少7重量%,还优选地至少8重量%,最优选地至少10重量%的烷基苯磺酸盐表面活性剂,但在洗涤剂组合物中通常不超过35重量%,还优选地不超过30重量%,更优选地不超过25重量%,最优选地不超过15重量%的烷基苯磺酸盐表面活性剂。

[0028] 优选地,根据本发明的第一方面的用途涉及在通过在水中加入固体洗涤剂组合物制备的洗涤液中灭活微生物,其中烷基苯磺酸盐表面活性剂以40ppm至2000ppm的浓度存在。优选地,洗涤液中的浓度为至少50ppm,还优选地至少100ppm,还优选地至少200ppm,最优选地至少250ppm,但通常不超过1600ppm,还优选地不超过1000ppm,更优选地不超过800ppm,最优选地不超过600ppm。

[0029] 水解酶

[0030] 根据第一方面,本发明公开了水解酶在用于处理纺织品的洗涤剂组合物中灭活微生物的用途。

[0031] 水解酶是在可逆反应中水解裂解酯、醚、肽、糖苷、酸酐或C-C键的水解酶。水解酶催化物质的水解裂解。

[0032] 水解酶选自蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、淀粉酶、甘露聚糖酶或其组合。用于本发明的优选的其他酶包括但不限于糖苷酶、半纤维素酶、木聚糖酶、果胶酶、葡糖苷酶、卡拉胶酶或其组合。优选地,所述酶是蛋白酶。

[0033] 水解酶在本发明的固体洗涤剂组合物中的优选存在水平为0.0001至约1%,更优选地约0.001至约0.5%,尤其是约0.005至约0.6%的活性水解酶。

[0034] 优选地,通过在水中稀释根据本发明的固体洗涤剂组合物制备的洗涤液包含0.0001ppm至30ppm的纯水解酶,还优选地0.0001ppm至20ppm的纯水解酶。优选地,洗涤剂组合物包含至少0.0005ppm,还优选地至少0.001ppm,还优选地至少0.002ppm,最优选地至少0.005ppm,还更优选地0.4ppm,但通常不超过22ppm,优选地不超过20ppm,还优选地不超过15ppm,最优选地不超过10ppm。

[0035] 蛋白酶:

[0036] 优选地,水解酶是蛋白酶。优选地,蛋白酶是碱性蛋白酶,优选地丝氨酸蛋白酶。

[0037] 合适的蛋白酶包括细菌、真菌、植物、病毒或动物来源的蛋白酶,优选地植物或微

生物来源的蛋白酶。优选的是微生物来源。包括化学修饰的或蛋白质工程化的突变体。它可以是碱性蛋白酶,如丝氨酸蛋白酶或金属蛋白酶。丝氨酸蛋白酶可以是例如S1家族,如胰蛋白酶,或S8家族,如枯草杆菌蛋白酶。例如,金属蛋白酶蛋白酶可以是来自例如家族M4的嗜热菌蛋白酶或其他金属蛋白酶如来自M5、M7或M8家族的那些。

[0038] 丝氨酸蛋白酶是包括具有广泛特异性和生物功能的多样化的酶类的羧基水解酶的亚组。术语“枯草杆菌酶”是指根据Siezen等人,1991,Protein Engng.4:719-737和Siezen等人,1997,Protein Science 6:501-523的丝氨酸蛋白酶亚组。丝氨酸蛋白酶是特征在于在与底物形成共价加合物的活性位点中具有丝氨酸的蛋白酶的亚组。枯草杆菌酶可分为6个亚部,即枯草杆菌蛋白酶家族、嗜热蛋白酶家族、蛋白酶K家族、羊毛硫细菌素肽酶家族、Kexin家族和Pyrolysin家族。

[0039] 枯草杆菌酶的示例是源自芽孢杆菌如US7,262,042和W02009/021867中所描述的迟缓芽孢杆菌(*Bacillus lentus*)、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,以及W089/06279中所描述的枯草杆菌蛋白酶*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、枯草杆菌蛋白酶147和枯草杆菌蛋白酶168以及(W093/18140)中所描述的蛋白酶PD138。其他有用的蛋白酶可以是W092/175177、W001/16285、W002/026024、US8753861B2和W002/016547中所描述的那些。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W02005/040372中所描述的镰孢菌蛋白酶,以及W02005/052161和W02005/052146中的所描述的源自纤维单胞菌属(*Cellulomonas*)的胰凝乳蛋白酶。

[0040] 进一步优选的蛋白酶是如例如在W095/23221中所描述的来自迟缓芽孢杆菌DSM 5483的碱性蛋白酶,以及在W092/21760、W095/23221、EP1921147和EP1921148中所描述的其变体。

[0041] 金属蛋白酶的示例是如W02007/044993 (Genencor Int.) 中所描述的中性金属蛋白酶,如源自解淀粉芽孢杆菌的那些。

[0042] 有用的蛋白酶的示例是以下文献中所述的变体:W092/19729、W096/034946、W098/20115、W098/20116、W099/011768、W001/44452、W003/006602、W02004/03186、W02004/041979、W02007/006305、W02011/036263、W02011/036264,尤其是在一个或多个以下位置具有置换的变体: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,使用BPN'编号。更优选地,枯草杆菌酶变体可包含以下突变: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BPN'编号)。

[0043] 合适的市售蛋白酶包括以商品名AlcalaseTM、DuralaseTM、DurazymTM、ReleaseTM、ReleaseTMUltra、SavinaseTM、SavinaseTMUltra、PrimaseTM、PolarzymeTM、KannaseTM、LiquanaseTM、LiquanaseTMUltra、OvozymeTM、CoronaseTM、CoronaseTMUltra、NeutraseTM、EverlaseTM和EsperaseTM(NovozymesA/S)销售的那些酶,以商品名MaxataseTM、MaxacaTM、

MaxapemTM、PurafectTM、Purafect PrimeTM、PreferenzTM、Purafect MATM、Purafect OxTM、Purafect OxPTM、PuramaxTM、ProperaseTM、EffectenzTM、FN2TM、FN3TM、FN4TM、ExcellaseTM、OpticleanTM和OptimaseTM (Danisco/DuPont) 销售的那些酶, AxapemTM (Gist-Brocades N.V.)、BLAP (US5352604图29所示的序列) 及其变体 (Henkel AG) 和来自Kao的KAP {嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶}。

[0044] 脂肪酶:

[0045] 脂肪酶是催化可食用脂肪和油 (即甘油三酯) 的酯键水解成游离脂肪酸、甘油单酯和甘油二酯和甘油的酶。

[0046] 在Jan H.Van Ee, Onno Misset和Erik J.Baas编辑的Enzymes in Detergency (1997Marcel Dekker, New York) 中讨论了清洁脂肪酶。脂肪酶可选自E.C.类3.1、3.2或其组合中的脂肪酶。

[0047] 优选地, 所选择的清洁脂肪酶是三酰基甘油脂肪酶 (E.C.3.1.1.3)。合适的三酰基甘油脂肪酶可选自柔毛腐质霉 (*Humicola lanuginosa*) (疏棉状嗜热丝孢菌) 脂肪酶的变体。其他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或假产碱假单胞菌 (EP218272)、洋葱假单胞菌 (EP331376)、施氏假单胞菌 (GB1,372,034)、荧光假单胞菌、假单胞菌SD705菌株 (W095/06720和W096/27002)、威斯康星假单胞菌25 (W096/12012), 芽孢杆菌脂肪酶, 例如来自枯草芽孢杆菌 (Dartois等人 (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360)、嗜热脂肪芽孢杆菌 (JP 64/744992) 或短小芽孢杆菌 (W091/16422)。

[0048] EC 3.1.1.3脂肪酶的其他示例包括WIP0公开W000/60063、W099/42566、W002/062973、W097/04078、W097/04079和US5,869,438中所描述的那些。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 (*Fusarium oxysporum*)、异孢镰刀菌 (*Fusarium heterosporum*)、米曲霉 (*Aspergillus oryzae*)、卡门柏青霉 (*Penicilium 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, 特别地是疏棉状嗜热丝孢菌。

[0049] 某些优选的脂肪酶由Novozymes提供, 且包括以商品名 **Lipolase®**、**Lipolase Ultra®**、**Lipoprime®**、**Lipoclean®** 和 **Lipex®** (Novozymes的注册商品名) 和 LIPASE P“**AMANO®**”购自日本名古屋的Areario Pharmaceutical Co.Ltd.、以商品名 **AMANO-CES®** 购自日本名古屋的Toyo Jozo Co.的那些; 和来自美国新泽西皮斯卡塔韦的Amersham Pharmacia Biotech. 和荷兰的Diosynth Co.的其他 *Chromobacter viscosum* 脂肪酶, 和其他脂肪酶, 如唐菖蒲假单胞菌 (*Pseudomonas gladioli*)。

[0050] 其他示例是脂肪酶变体, 如EP407225、W092/05249、W094/01541、W094/25578、W095/14783、W095/30744、W095/35381、W095/22615、W096/00292、W097/04079、W097/07202、W000/34450、W000/60063、W001/92502、W007/87508和W009/109500中所描述的那些。

[0051] 优选的商业脂肪酶产品包括LipolaseTM、LipexTM; LipolexTM和LipocleanTM (Novozymes A/S), LumafastTM (最初来自Genencor) 和LipomaxTM (最初来自Gist-

Brocades)。LIPEX[®]是特别优选的,而LIPEX[®] 100TB是进一步特别优选的。

[0052] 其他有用的脂肪酶在WIPO公开W002062973、W02004/101759、W02004/101760和W02004/101763中描述。在一个实施方案中,合适的脂肪酶包括在W000/60063和美国专利6,939,702B1中所描述的“第一循环脂肪酶”,优选地SEQ ID No.2的变体,更优选地包含在3、224、229、231和233的任何位置处用R或K替换电中性或带负电荷的氨基酸的与SEQ ID No.2具有至少90%同源性的SEQ ID No.2的变体,最优选的变体包含T231R和N233R突变,这种最优选的变体以商品名Lipex[®] (Novozymes) 销售。

[0053] 上述脂肪酶可以组合使用(可使用任何脂肪酶混合物)。合适的脂肪酶可购自丹麦巴格斯瓦德的Novozymes;日本名古屋的Areario Pharmaceutical Co.Ltd.;日本Tagata的Toyo Jozo Co.;美国新泽西皮斯卡塔韦的Amersham Pharmacia Biotech.;荷兰奥斯的Diosynth Co.和/或根据本文包含的实施例制备。

[0054] 如W02007/087243中所描述,特别优选的是具有降低的气味产生可能和良好的相对性能的脂肪酶。这些包括lipoclean[®] (Novozyme)。

[0055] 淀粉酶:

[0056] 合适的淀粉酶包括 α -淀粉酶和/或葡糖淀粉酶,并且可以是细菌或真菌来源的。包括化学修饰的或蛋白质工程化的突变体。例如,淀粉酶包括从芽孢杆菌(例如,地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)的特殊菌株,在GB1,296,839中有更详细的描述)获得的 α 淀粉酶。

[0057] 合适的淀粉酶包括具有W095/10603中的SEQ ID NO:2的淀粉酶或与SEQ ID NO:3具有90%序列同一性的其变体。优选的变体在W094/02597、W094/18314、W097/43424和W099/019467的SEQ IDNO:4中描述,例如在一个或多个以下位置处具有置换的变体:15、23、105、106、124、128、133、154、156、178、179、181、188、190、197、201、202、207、208、209、211、243、264、304、305、391、408和444。

[0058] 不同的合适淀粉酶包括具有W002/010355中SEQ ID NO:6的淀粉酶或与SEQ ID NO:6具有90%的序列同一性的其变体。SEQ ID NO:6的优选的变体是在位置181和182处具有缺失和在位置193处具有置换的变体。其他合适的淀粉酶是杂合 α -淀粉酶,其包含W02006/066594的SEQ ID NO:6中所示的源自解淀粉芽孢杆菌的 α -淀粉酶的残基1-33和W02006/066594的SEQ ID NO:4所示的地衣芽孢杆菌 α -淀粉酶的残基36-483,或与其具有90%序列同一性的变体。该杂合 α -淀粉酶的优选的变体是在以下位置的一个或多个中具有置换、缺失或插入的那些:G48、T49、G107、H156、A181、N190、M197、I201、A209和Q264。包含W02006/066594的SEQ ID NO:6中所示的源自解淀粉芽孢杆菌的 α -淀粉酶的残基1-33和SEQ ID NO:4的残基36-483的杂合 α -淀粉酶的最优选的变体是具有以下置换的那些:

[0059] M197T;H156Y+A181T+N190F+A209V+Q264S;或G48A+T49I+G107A+H156Y+A181T+N190F+I201F+A209V+Q264S。

[0060] 其他合适的淀粉酶是具有W099/019467中SEQ ID NO:6的淀粉酶或与SEQ ID NO:6具有90%序列同一性的其变体。SEQ ID NO:6的优选变体是在一个或多个以下位置中具有置换、缺失或插入的那些变体:R181、G182、H183、G184、N195、I206、E212、E216和K269。特别优选的淀粉酶是在R181和G182位或H183和G184位具有缺失的那些淀粉酶。

[0061] 可以使用的其他淀粉酶是具有W096/023873的SEQ ID NO:1、SEQ ID NO:3、SEQ ID NO:2或SEQ ID NO:7的那些淀粉酶或与SEQ ID NO:1、SEQ ID NO:2、SEQ ID NO:3或SEQ ID NO:7具有90%序列同一性的其变体。SEQ ID NO:1、SEQ ID NO:2、SEQ ID NO:3或SEQ ID NO:7的优选变体是在一个或多个以下位置中具有置换、缺失或插入的那些:140、181、182、183、184、195、206、212、243、260、269、304和476,使用W096/023873的SEQ ID NO:2进行编号。更优选的变体是在选自181、182、183和184的两个位置,如181和182、182和183,或183和184位置中具有缺失的变体。SEQ ID NO:1、SEQ ID NO:2或SEQ ID NO:7的最优选的淀粉酶变体是在位置183和184中具有缺失并且在位置140、195、206、243、260、304和476中的一个或多个中具有置换的那些变体。

[0062] 可以使用的其他淀粉酶是具有W008/153815的SEQ ID NO:2、W001/66712中的SEQ ID NO:10或与W008/153815的SEQ ID NO:2具有90%序列同一性或W001/66712的SEQ ID NO:10具有90%序列同一性的其变体的淀粉酶。优选的W001/66712中SEQ ID NO:10的变体是在一个或多个以下位置中具有置换、缺失或插入的变体:176、177、178、179、190、201、207、211和264。

[0063] 其他示例是如在W02011/098531、W02013/001078和W02013/001087中所描述的那些的淀粉酶变体。

[0064] 可商购的淀粉酶是Duramyl™、Termamyl™、Fungamyl™、Stainzyme™、Stainzyme Plus™、Natalase™、Liquozyme X™和BAN™(来自Novozymes AS),以及Rapidase™、Purastar™/Effectenz™、Powerase™、Preferenz S1000™、Preferenz S100™和Preferenz S110™(来自Genencor International Inc./DuPont)。

[0065] 裂解酶:

[0066] 裂解酶可以是源自芽孢杆菌属,特别地地衣芽孢杆菌或粘琼脂芽孢杆菌(*Bacillus agaradhaerens*)的果胶酸裂解酶,或源自这些中任何一种的变体,例如如US6124127、W099/27083、W099/27084、W002/006442、W002/092741、W003/095638中所述的,可商购的果胶酸裂解酶是XPect™;Pectawash™和Pectaway™(NovozymesA/S)。

[0067] 甘露聚糖酶:

[0068] 合适的甘露聚糖酶包括细菌或真菌来源的那些甘露聚糖酶。包括化学或遗传修饰的突变体。甘露聚糖酶可以是家族5或26的碱性甘露聚糖酶。它可以是来自芽孢杆菌或腐质霉的野生型,特别是粘琼脂芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌、耐盐芽孢杆菌(*B. halodurans*)、克劳氏芽孢杆菌或特异腐质霉(*H. insolens*)。合适的甘露聚糖酶在W01999/064619中描述。市售的甘露聚糖酶是Mannaway™(NovozymesA/S)。

[0069] 纤维素酶:

[0070] 合适的纤维素酶包括细菌或真菌来源的纤维素酶。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芽孢杆菌属、假单胞菌属、腐质霉属、镰刀菌属、梭孢壳属、枝顶孢属的纤维素酶,例如US4,435,307、US5,648,263、US5,691,178、US5,776,757、W089/09259、W096/029397和W098/012307中公开的由特异腐质霉、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。

[0071] 可商购的纤维素酶包括Celluzyme™、Carezyme™、Celluclean™、Endolase™、Renozyme™(Novozymes A/S)、Clazinase™和Puradax HA™(Genencor International

Inc.) 和KAC-500 (B)TM (Kao Corporation)。

[0072] 优选地,根据本发明第一方面的用途基本上不含选自脱氧核糖核酸酶、氨基己糖苷酶或其组合的水解酶。术语“基本上不含”是指在组合中没有有意添加的脱氧核糖核酸酶和/或氨基己糖苷酶水解酶,优选地它们的量为0重量%。高度优选的是所有水解酶是去污水解酶。

[0073] 碱源

[0074] 根据第一方面,本发明公开了碱源在用于处理纺织品以灭活微生物的洗涤剂组合物中的用途。

[0075] 碱源的示例包括但不限于碳酸、重碳酸、硅酸、偏硅酸的碱金属或碱土金属盐,或其组合。

[0076] 在优选的实施方案中,碱源是碳酸盐。优选的碳酸盐的示例是碱土金属和碱金属碳酸盐,包括碳酸钠、碳酸氢钠和倍半碳酸钠或其混合物。

[0077] 碳酸盐和碳酸氢盐优选地具有无定形结构。优选地,碳酸盐和碳酸氢盐用涂层材料涂覆。碳酸盐和碳酸氢盐的颗粒可具有250微米或更大,优选地500微米或更大的平均粒度。

[0078] 优选地,碱金属和/或碱土金属的碳酸盐以10重量%至35重量%范围的量存在于本发明的洗涤剂组合物中。术语碳酸盐包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐。

[0079] 优选地,根据本发明的洗涤剂组合物包含10重量%至40重量%的碳酸盐碱源。优选地,基于洗涤剂组合物的重量,洗涤剂组合物包含至少12重量%,还优选地至少15重量%,还优选地至少18重量%,最优选地至少20重量%的碳酸盐碱源,但在固体洗涤剂组合物中通常不超过35重量%,还优选地不超过30重量%,更优选地不超过25重量%的碳酸盐碱源。

[0080] 碱性体系可包括其他组分,如硅酸盐。优选地,硅酸盐以1重量%至10重量%范围的量存在于洗涤剂组合物中。

[0081] 合适的硅酸盐包括具有1.0-2.8的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比率,优选地1.6-2.0的比率,最优选2.0的比率的水溶性硅酸钠。硅酸盐可以是无水盐或水合盐的形式。具有2.0的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比率的硅酸钠是最优选的硅酸盐。优选地硅酸盐具有无定形结构。碱金属过硅酸盐或偏硅酸盐也是本文中合适的硅酸盐来源。

[0082] 本文中使用的优选结晶层状硅酸盐具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$,其中M为钠或氢,x为1.9至4的数且y为0至20的数。这种类型的结晶层状硅酸钠公开在EP-A-0164514中,且它们的制备方法公开在DE-A-3417649和DE-A-3742043中。这里,上述通式中的x优选地具有2、3或4的值,并且优选地为2。最优选的材料是可作为NaSKS-6获自Hoechst AG的 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。

[0083] 优选地,根据本发明的洗涤剂组合物包含10重量%至40重量%的碱源。优选地,洗涤剂组合物包含基于洗涤剂组合物的重量至少12重量%,还优选地至少15重量%,还优选地至少18重量%,最优选地至少20重量%的碱源,但洗涤剂组合物中通常不超过35重量%,还优选地不超过30重量%,更优选地不超过25重量%的碱源。

[0084] 优选地,根据本发明第一方面的用途涉及在通过将固体洗涤剂组合物加入水中制备的洗涤液中灭活微生物,其中碱源以120ppm至2500ppm的浓度存在。优选地,洗涤液中的浓度为至少150ppm,还优选地至少200ppm,还优选地至少500ppm,最优选地至少600ppm,但

通常不超过1800ppm,还优选地不超过1600ppm,更优选地不超过1500ppm和最优选地不超过1000ppm。优选地,碱源选自碳酸钠、硅酸钠或碳酸钠和硅酸钠的组合。

[0085] 洗涤剂组合物

[0086] 根据本发明的烷基苯磺酸盐表面活性剂、选自蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、淀粉酶、甘露聚糖酶或其组合的水解酶和碱源的组合可以用于具有10至13的pH的任何合适的洗涤剂组合物中。

[0087] 如在25℃和在去离子水中10%的水溶液浓度下测量的,优选地,组合物的pH为10.2至13,还优选地10.5至13,还优选地10.2至12,更优选地10.2至11,还更优选地10.2至11,最优选地10.5至约11。可以使用本领域已知的pH调节成分调节组合物的pH。

[0088] 洗涤剂组合物必须适合用于柔软表面,优选地纺织品。

[0089] 洗涤剂组合物可以是任何形式,如固体、颗粒、粉末,或单位剂量产品的形式,其中固体洗涤剂组合物被至少部分地包围在水溶性膜中。

[0090] 颗粒形式的固体洗涤剂组合物可包括团聚物、喷雾干燥的粉末、挤出物、薄片、针、面条、珠或其任何组合。组合物可以是压实的颗粒形式,如片剂或条的形式。那么组合物可以是一些其他单位剂型,例如小袋;通常至少部分地,优选基本上完全地被水溶性膜如聚乙烯醇包围。优选地,所述组合物是自由流动的颗粒形式;自由流动的颗粒形式通常是指组合物为独立的离散颗粒的形式。固体组合物可以通过任何合适的方法制备,包括团聚、喷雾干燥、挤出、混合、干混、液体喷洒、碾压、滚圆、压片或其任何组合。

[0091] 固体洗涤剂组合物通常具有450g/l至1,000g/l的堆积密度,优选的低堆积密度洗涤剂组合物具有550g/l至650g/l的堆积密度,且优选的高堆积密度洗涤剂组合物具有750g/l至900g/l的堆积密度。在洗衣过程中,组合物通常与水接触以得到pH为8至13,优选地8.5至小于11的洗涤液。

[0092] 该组合物可以仅用于在洗衣过程中递送烷基苯磺酸盐表面活性剂\水解酶和碱源,或者它们可以具有另外的功能如清洁。

[0093] 微生物的灭活

[0094] 本发明的第一方面公开了烷基苯磺酸盐、选自蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、淀粉酶、甘露聚糖酶或其组合的水解酶和碱源的组合在固体洗涤剂组合物中用于在洗衣过程中使纺织品表面上的微生物灭活的用途,所述固体洗涤剂组合物具有如在25℃下和在去离子水中10%的水溶液浓度下测量的10至13的pH。

[0095] 术语灭活在本发明的上下文中理解为针对至少一种病毒(抗病毒效果)或细菌物种的活性。

[0096] 抗病毒效果理解为意指病毒滴度和病毒的相关感染性的任何降低,感染性是病毒感染宿主的能力。因此,通过破坏一种或多种病毒,特别是在粘附于宿主细胞和/或将遗传物质引入宿主细胞中和/或在宿主细胞中复制遗传物质的能力方面,有利地实现抗病毒效果。

[0097] 抗微生物活性评估为由抗微生物组合物提供的微生物种群的log减少,或替代地百分比减少。对于特定的接触时间,通常为15秒至5分钟,更优选地接触时间为15秒至至少1小时,优选的是1至3log减少,最优选的是3至5log减少,而最不优选的是小于1log减少。因此,高度优选的抗微生物组合物在短接触时间内对广谱微生物表现出3至5log减少。

[0098] 优选地,根据本发明第一方面的用途提供log 1至log 5,还优选地log 2至log 5的病毒减少。优选地,根据本发明的用途提供至少50%,还优选地至少60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%和特别地优选地约99.999%(对应于至少5log₁₀水平)的病毒滴度降低。优选地,根据第一方面与洗涤剂组合物的含水液体的接触时间为至少30分钟至至少2小时,优选地至少1小时。

[0099] 病毒(单数:一病毒)意指可感染生物细胞的细胞内但非细胞寄生体。病毒含有至少一种核酸(脱氧核糖核酸(DNA)或核糖核酸(RNA))形式的遗传程序(遗传物质)和任选地用于它们增殖和传播的其他辅助成分。病毒可以是有包膜的或无包膜的。

[0100] 根据第一方面的用途提供病毒的灭活,所述病毒可选自腺病毒科、α疱疹病毒亚科、星状病毒科、乙型疱疹病毒亚科、双RNA病毒科、玻那病毒科、布尼亚病毒科、杯状病毒科、脊椎动物痘病毒亚科(Chordopoxoviridae)、Gordopoxoviridae、Chordopoxviridae、脊椎动物痘病毒亚科(Chordopoxoviridae)、嗜肝DNA病毒科、疱疹病毒科、虹彩病毒科、正粘病毒科、正逆转录病毒科、乳头瘤病毒科、副粘病毒亚科、细小病毒科、小RNA病毒科、肺病毒亚科、多瘤病毒科、呼肠孤病毒科、弹状病毒科、Togiviriridae、冠状病毒亚科和Roniviriridae。

[0101] 这尤其包括属于以下属之一的病毒:α乳头瘤病毒属、α逆转录病毒属、甲病毒属、口疮病毒属、水生双RNA病毒属、水生动物呼肠孤病毒属、腺病毒属、禽双RNA病毒属、禽副粘病毒属、β乳头瘤病毒属、β逆转录病毒属、博卡病毒属、博尔纳病毒属、Cardovirusomovirus、大肠病毒属三角洲病毒属、三角洲病毒属、依赖病毒属、埃博拉病毒属、肠病毒属、暂时热病毒属、ε逆转录病毒属、马鼻病毒属、红病毒属、斐济病毒属、黄病毒属、真菌性疣病毒属、γ乳头瘤病毒属、γ逆转录病毒属、汉坦病毒属、亨尼帕病毒属、Hepacivirus Virus、丙型流感病毒属、虹膜病毒属、柯布病毒属、慢病毒属、淋巴隐病毒属、狂犬病毒属、哺乳动物星状病毒属、马尔堡病毒属、哺乳动物腺病毒属、肿大细胞病毒属、麻疹病毒属、Mupapillomavirus、鼠巨细胞病毒属、真菌呼肠孤病毒属、内罗病毒属、诺如病毒属、冠状病毒属、鼠诺如病毒属、牛冠状病毒属、Novirhabapunovirus、Novirhabapvirus、正呼肠孤病毒属、水稻病毒属、副肠孤病毒属、细小病毒属、瘟病毒属、白蛉病毒属、植物呼肠孤病毒属、肺病毒属、多瘤病毒属、呼吸道病毒属、猴病毒属、鼻病毒属和玫瑰疹病毒属。

[0102] 根据本发明的用途包括将固体洗涤剂组合物以液体稀释形式,优选地用水稀释以形成洗涤液体,施加到待洗涤的纺织品上。根据本发明第一方面的用途提供了在可以是硬表面或纺织品表面的纺织品上微生物的灭活。纺织品包括所有类型的织物,包括不同的组成,例如由棉、羊毛、丝、其他天然纤维、聚酯和所有类型的混纺织物制成。优选的纺织品是待洗衣物。这包括所有可洗的纺织品。纺织品可以是纺织的或无纺的。

[0103] 另外的表面活性剂

[0104] 除烷基苯磺酸盐表面活性剂外,洗涤剂组合物可优选地包含其他表面活性剂。

[0105] 使用的去污表面活性剂可以是阴离子型、非离子型、两性离子型、两性型或阳离子型,或者可以包含这些类型的相容混合物。更优选地表面活性剂选自阴离子、非离子、阳离子表面活性剂及其混合物。可用于本发明的洗涤剂表面活性剂描述于1972年5月23日授予Norris的美国专利号3,664,961、1975年12月30日授予Laughlin等人的美国专利号3,919,

678、1980年9月16日授予Cockrell的美国专利号4,222,905和1980年12月16日授予Murphy的美国专利号4,239,659中。优选的是阴离子和非离子表面活性剂。

[0106] 优选地,所述组合物基本上不含烷基磺基琥珀酸盐,其也称为磺基琥珀酸盐或磺基琥珀酸酯,并且其为磺基琥珀酸与醇,优选地脂肪醇,特别地是乙氧基化脂肪醇的单酯和/或二酯。

[0107] 有用的阴离子表面活性剂本身可以是几种不同的类型。例如,高级脂肪酸的水溶性盐,即“皂”。这包括碱金属皂,如钠、钾、铵、有机碱的可溶性盐,如单-、二-或三乙醇胺,和含有约8至约24个碳原子,优选地约12至约18个碳原子的高级脂肪酸的烷基铵盐。皂可以通过脂肪和油的直接皂化或通过游离脂肪酸的中和来制备。皂包括衍生自椰子油和牛脂的脂肪酸混合物的钠盐和钾盐,即钠或钾牛脂和椰油皂。皂包括特别地合适的饱和脂肪酸皂,如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、氢化芥酸和二十二烷酸的盐,特别是源自天然脂肪酸如椰子、棕榈仁或牛脂脂肪酸的皂混合物。

[0108] 优选地,本发明的洗涤剂组合物基本上不含皂。

[0109] 适用于本文的其他非皂阴离子表面活性剂包括分子结构中具有含约10至约20个碳原子的烷基和磺酸或硫酸酯基的有机硫酸反应产物的水溶性盐,优选地碱金属盐和铵盐。(包括在术语“烷基”中的是酰基的烷基部分。)这一组合成表面活性剂的示例是a) 烷基硫酸钠、钾和铵,特别地是那些通过硫酸化高级醇(C_8 至 C_{18} 碳原子)获得的,如那些通过还原牛脂或椰子油的甘油酯产生的;b) 烷基聚乙氧基化硫酸钠、钾和铵,特别地是其中烷基含有10至22个,优选地12至18个碳原子并且其中聚乙氧基化链含有1至15个,优选地1至6个乙氧基化部分的那些;以及c) 烷基苯磺酸钠和钾,其中烷基含有约9至约15个碳原子,呈直链或支链构型,如美国专利号2,220,099和2,477,383中所描述的那些类型。

[0110] 优选的非离子表面活性剂为式 $R^1(OC_2H_4)_nOH$ 的那些,其中 R^1 为 C_{10} - C_{16} 烷基或 C_8 至 C_{12} 烷基苯基,且 n 为3至约80。特别优选的是 C_{12} 至 C_{15} 醇与每摩尔醇约5至约20摩尔环氧乙烷的缩合产物,例如与每摩尔醇约6.5摩尔环氧乙烷缩合的 C_{12} 至 C_{13} 。可以使用的优选的非离子表面活性剂包括具有疏水基团和反应性氢原子的化合物(例如脂肪醇、酸、酰胺)与氧化烯(特别地是氧化乙烯单独或与环氧丙烷一起)的反应产物。具体的非离子洗涤剂化合物是脂族直链或支链伯或仲醇与环氧乙烷的缩合产物,通常5至40EO,优选地7EO至9EO。

[0111] 在本发明的所有方面中,优选地存在另外的阴离子表面活性剂,其可以选自 C_{10} 至 C_{20} 烷基硫酸盐、 C_{10} 至 C_{20} 烷基醚硫酸盐及其混合物。更优选地,另外的阴离子表面活性剂不同于 C_{10} 至 C_{20} 直链烷基苯磺酸盐,并且包括如先前指定的阴离子表面活性剂的混合物。可以使用的优选的另外阴离子表面活性剂通常是具有含约8至约22个碳原子的烷基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。

[0112] 合适的合成阴离子洗涤剂化合物的示例是烷基硫酸钠和钾,特别地是那些通过硫酸化醇获得的,烷基甘油醚硫酸钠,特别地是那些衍生自牛油或椰子油的高级醇和衍生自石油的合成醇的醚。优选的另外阴离子洗涤剂化合物是 C_{12} 至 C_{14} 烷基硫酸钠。还可应用的是如EP-A-328177(Unilever)中所描述的那些的表面活性剂(其显示出抗盐析性)、EP-A-070074中所描述的烷基多糖苷表面活性剂和烷基单糖苷。

[0113] 进一步优选地,另外的表面活性剂可以选自阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂或其组合。

[0114] 通常,表面活性剂体系的非离子和阴离子表面活性剂可以选自“Surface Active Agents”Vol.1,Schwartz&Perry,Interscience 1949,Vol.2,Schwartz,Perry&Berch,Interscience 1958、Manufacturing Confectioners Company出版的“McCutcheon’s Emulsifiers and Detergents”当前版本或“Tenside-Taschenbuch”,H.Stache,2nd Edn,Carl Hauser Verlag,1981中描述的表面活性剂。优选地使用的表面活性剂是饱和的。

[0115] 优选的两性离子表面活性剂包括椰油酰胺基丙基甜菜碱。两性离子表面活性剂的优选含量为0.1至5重量%,优选地0.5至4重量%。

[0116] 进一步优选的成分

[0117] 洗涤剂组合物可包含其他优选的成分,所述成分可包括络合剂、荧光剂、染料、酶稳定剂、其他助洗剂、香料、聚合物、酶稳定剂、选自硫酸盐的填料、漂白剂及其组合。

[0118] 固体洗涤剂组合物优选地包含1至3重量%的水分,还优选地1至2重量%的水分含量。

[0119] 其他助洗剂:

[0120] 助洗剂材料可选自1) 钙螯合剂材料,2) 沉淀材料,3) 钙离子交换材料和4) 其混合物。

[0121] 钙螯合剂助洗剂的示例包括碱金属多磷酸盐,如三聚磷酸钠,和有机螯合剂,如乙二胺四乙酸。

[0122] 沉淀助洗剂材料的示例包括正磷酸钠。

[0123] 钙离子交换助洗剂材料的示例包括各种类型的水不溶性结晶或无定形铝硅酸盐,其中沸石是最公知的代表,例如沸石A、沸石B(也称为沸石P)、沸石C、沸石X、沸石Y以及如EP-A-0,384,070中所述的沸石P类型。

[0124] 所述组合物还可以含有0重量%至65重量%的有机助洗剂或络合剂,例如乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺-五乙酸、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。许多助洗剂凭借其络合金属离子的能力也是漂白稳定剂。

[0125] 沸石、碳酸氢盐和倍半碳酸盐是优选的助洗剂的示例。

[0126] 该组合物可含有结晶硅铝酸盐作为助洗剂,优选地碱金属硅铝酸盐,更优选地硅铝酸钠。这通常以小于15重量%的水平存在。铝硅酸盐是具有以下通式的材料: $0.8-1.5M_{20}.Al_2O_3.0.8-6SiO_2$

[0127] 其中M是一价阳离子,优选地钠。这些材料含有一些结合水,并且需要具有至少50mg CaO/g的钙离子交换容量。优选的铝硅酸钠在上式中含有1.5-3.5个SiO₂单元。它们可以容易地通过硅酸钠和铝酸钠之间的反应制备,正如文献中充分描述的。表面活性剂与铝硅酸盐(当存在时)的比率优选地大于5:2,更优选地大于3:1。

[0128] 作为对铝硅酸盐助洗剂的替代或在此之外,可以使用磷酸盐助洗剂。在本领域中,术语“磷酸盐”包括二磷酸盐、三磷酸盐和膦酸盐种类。其他形式的助洗剂包括硅酸盐,例如可溶性硅酸盐、偏硅酸盐、层状硅酸盐(例如来自Hoechst的SKS-6)。

[0129] 当为洗衣组合物时,优选地洗衣洗涤剂制剂为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。

[0130] 荧光剂:

[0131] 这些材料可特别地用于手洗的液体洗衣洗涤剂组合物中。该组合物优选地包含荧

光剂(荧光增白剂)。

[0132] 荧光剂是公知的,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。用于组合物中的一种或多种荧光剂的总量通常为0.005至2重量%,更优选地0.01至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,二胺二苯乙烯二磺酸化合物,例如Tinopal DMS pure Xtra和Blankophor (商标) HRH,和吡唑啉化合物,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}二苯乙烯-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]二苯乙烯-2-2'二磺酸二钠和4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠。

[0133] 优选的是,该方法中使用的水溶液具有荧光剂存在。当荧光剂存在于用于该方法的水溶液中时,其优选地在0.0001g/l至0.1g/l,优选地0.001至0.02g/l的范围内。

[0134] 染料:

[0135] 该组合物优选地包含染料。染料在K.Hunger(ed).Industrial Dyes:Chemistry, Properties,Applications (Weinheim:Wiley-VCH 2003)中讨论。有机染料列于颜色指数(Society of Dyers and Colourists and the American Association of Textile Chemists and Colorists)中。

[0136] 优选的染料发色团是偶氮、吡嗪、蒽醌、酞菁和三苯基甲烷。

[0137] 偶氮、蒽醌、酞菁和三苯基甲烷染料优选地带有净阴离子电荷或不带电荷。吡嗪染料优选地带有净阴离子或阳离子电荷。

[0138] 优选的非调色染料选自蓝色染料,最优选地带有磺酸盐基团的蒽醌染料和带有磺酸盐基团的三苯基甲烷染料。优选的化合物是酸性蓝80、酸性蓝1、酸性蓝3、酸性蓝5、酸性蓝7、酸性蓝9、酸性蓝11、酸性蓝13、酸性蓝15、酸性蓝17、酸性蓝24、酸性蓝34、酸性蓝38、酸性蓝75、酸性蓝83、酸性蓝91、酸性蓝97、酸性蓝93、酸性蓝93:1、酸性蓝97、酸性蓝100、酸性蓝103、酸性蓝104、酸性蓝108、酸性蓝109、酸性蓝110和酸性蓝213。在溶解时,具有非调色染料的颗粒为洗涤液提供了有吸引力的颜色。

[0139] 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。就这一点而言,染料以240至345、更优选地260至320、最优选地270至300的色调角赋予白色布蓝色或紫色。本试验中使用的白色布是漂白的非丝光纺织棉片。

[0140] 调色染料论述于W02005/003274、W02006/032327(Unilever)、W02006/032397(Unilever)、W02006/045275(Unilever)、W02006/027086(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)中。

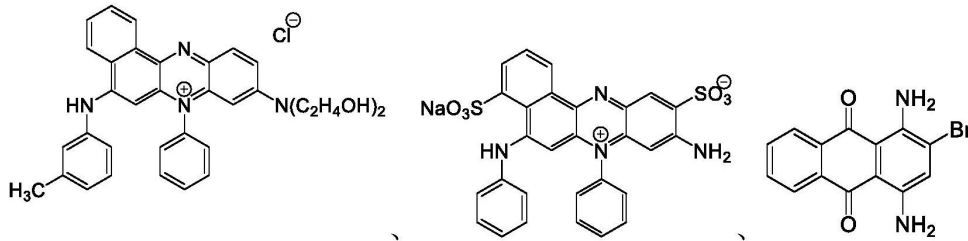
[0141] 可以使用调色染料的混合物。

[0142] 调色染料发色团最优选地选自单偶氮、双偶氮、蒽醌和吡嗪。

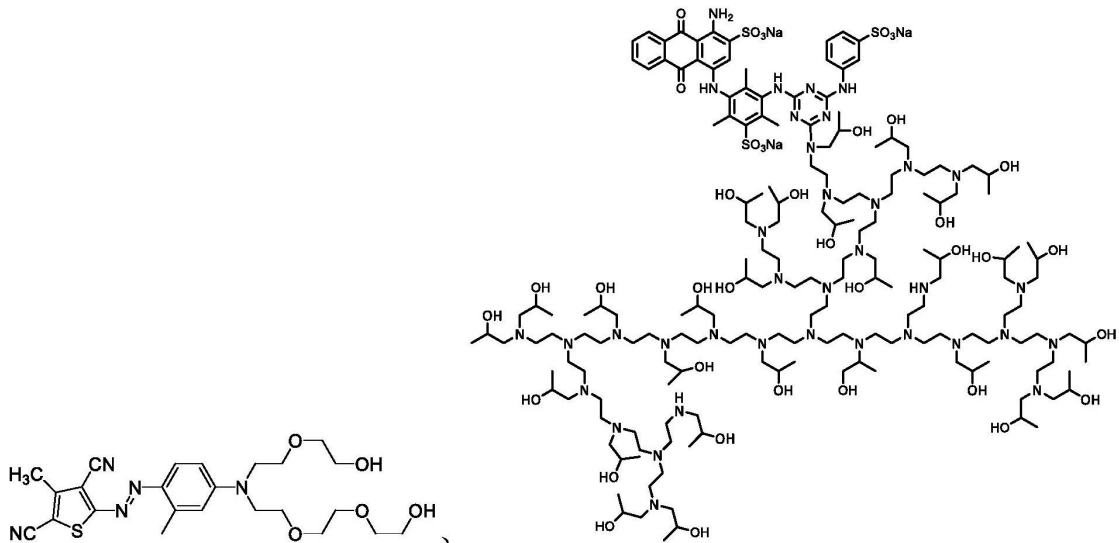
[0143] 单偶氮染料优选地含有杂环,且最优选地为噻吩染料。单偶氮染料优选地是烷氧

基化的,且优选地在pH=7下不带电或带阴离子电荷。烷氧基化噻吩染料在W02013/142495和W02008/087497中讨论。

[0144] 最优的调色染料选自直接紫9、直接紫99、直接紫35、溶剂紫13、分散紫28、以下结构的染料:



[0145]



[0146] 香料:

[0147] 优选地,所述组合物包含香料。香料优选地在0.001至3重量%,最优地0.1至1重量%的范围内。在由CTFA 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中提供了许多合适的香料示例。

[0148] 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,设想存在四种或更多种,优选地五种或更多种,更优选地六种或更多种或甚至七种或更多种不同的香料组分。

[0149] 在香料混合物中,优选地15至25重量%是头香。头香是由Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6 (2):80 [1955]) 定义的。优选的头香选自柑橘油、芳樟醇、乙酸芳樟酯、薰衣草、二氢月桂烯醇、玫瑰醚和顺式-3-己醇。

[0150] 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。

[0151] 聚合物:

[0152] 组合物可以包含一种或多种其他聚合物。示例是羧甲基纤维素、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。制剂中可存在防止染料沉积的聚合物,例如聚(乙烯吡咯烷酮)、聚(乙烯基吡啶-N-氧化物)和聚(乙烯基咪唑)。

[0153] 可包括如阴离子丙烯酸类聚合物的增稠聚合物,示例包括Acusol 1820。

[0154] 酶稳定剂:

[0155] 组合物中存在的任何酶可以使用常规稳定剂稳定,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W092/19709和W092/19708中所描述的配制。

[0156] 当烷基足够长以形成分支或环状链时,烷基涵盖支链、环状和直链烷基链。烷基优选地是直链或支链的,最优选地是直链的。

[0157] 除非另有说明,本文使用的不定冠词“一个/一种”及其相应的定冠词“该”是指至少一个,或者一个或多个。

[0158] 将通过以下非限制性实施例进一步描述本发明。

[0159] 硫酸盐:

[0160] 在本发明中,硫酸盐与酸性分散助剂的比率优选地为12:1至1:1,最优选地11:1-2:1。

[0161] 硫酸盐可以任何形式存在于洗涤剂组合物中,优选地是无机硫酸盐,如硫酸钠、硫酸镁、硫酸铵或各种形式硫酸盐的混合物。硫酸盐优选地是基本上无水的(即通常不大于50重量%,优选地不大于25重量%,更优选地不大于15重量%,最优选地不大于10重量%的硫酸盐含水),优选地它是无水硫酸钠。其优选地与少量硫酸镁组合,优选地组合物重量的0.2%至5%。

[0162] 漂白剂:

[0163] 根据本发明第一方面的用途可优选地包括漂白剂。

[0164] 这种漂白剂包括过氧化氢,或可产生过羟基自由基的物质,如无机或有机过氧化物。通常,过氧漂白化合物或过氧化氢必须被活化。固体洗涤剂组合物优选地包括漂白剂。漂白剂优选地具有过氧化物源。还优选地漂白剂与漂白活化剂一起存在。

[0165] 漂白活化剂的示例是四乙酰基乙二胺(TAED)和壬酰氧基苯磺钠盐(NOBS)。漂白活化剂与在水溶液中由过氧漂白化合物释放的过氧化氢的过氢氧根阴离子(OOH⁻)反应以形成过氧酸,其作为漂白剂比单独的过氧化物漂白剂更具反应性。

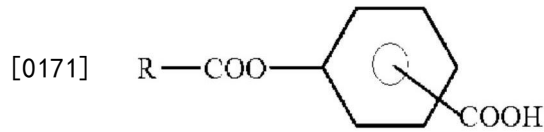
[0166] 过氧化氢源是本领域公知的。过氧化氢来源在Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed (1992, John Wiley & Sons), Vol. 4, pp. 271 - 300 "Bleaching Agents (Survey)" 中详细描述,并且包括过硼酸钠和过碳酸钠的碱金属盐,包括各种涂覆和改性的形式。合适的过氧漂白化合物包括过氧化氢或其任何固体加合物如有机过氧化物示例;过氧化脲和无机过酸盐如碱金属过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硅酸盐和过硫酸盐。两种或更多种此类化合物的混合物也可以是合适的。

[0167] 优选的无机过酸盐是一水和四水过硼酸钠,以及过碳酸钠。过氧化氢在液体清洁组合物中是特别地优选的。

[0168] 过碳酸盐在储存期间是稳定的并且在清洁液中快速溶解,并且是特别地优选的。据信,这种快速溶解导致形成较高水平的过羧酸,并因此增强了基材漂白性能。高度优选的过碳酸盐是未涂覆的或涂覆的形式。优选地未涂覆和涂覆过碳酸盐的平均粒度范围为约400至约1200微米,最优选地约400至约600微米。如果使用涂覆的过碳酸盐,优选的涂层材料包括碳酸盐和硫酸盐的混合物、沸石、沉淀二氧化硅、蜡、硼酸盐、聚合物、柠檬酸盐、硅酸盐、硼硅酸盐或脂肪酸。

[0169] 优选地,所公开的清洁组合物具有4重量%至35重量%的过氧漂白化合物。

[0170] 优选的漂白活化剂包括来自多酰化亚烷基二胺类的化合物,优选地四乙酰基乙二胺(TAED)。再另一种优选的漂白活化剂是式(I)的羟基苯甲酸衍生物



[0172] 其中R是C₈至C₁₂烷基。优选地,漂白活化剂是癸酰氧基苯甲酸(DOBA)及其衍生物。

[0173] 以下非限制性实施例进一步说明本发明的优选实施方案。除非另有说明,否则在实施例和整个说明书中提及的所有百分比均基于总重量以重量计。

[0174] 根据第二方面,公开了一种灭活纺织品的微生物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0175] i) 将固体洗涤剂组合物施用于所述纺织品,其中所述固体洗涤剂组合物包含烷基苯磺酸盐、选自蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、甘露聚糖酶或其组合的水解酶和碱源的组合,并且所述洗涤剂组合物具有10至13的pH;

[0176] ii) 使纺织品与固体洗涤剂组合物接触至少30分钟,还优选地至少1小时的时间。

[0177] 优选地固体洗涤剂组合物以液体稀释形式施用。液体优选地为水。将固体洗涤剂组合物稀释以形成洗涤液。洗涤液优选地包括浓度为40ppm至2000ppm的烷基苯磺酸盐表面活性剂,浓度为0.0001ppm至30ppm的水解酶和浓度为120ppm至2500ppm的碱源。

[0178] 实施例

[0179] 实施例1:使用不同洗涤剂组合物评价病毒灭活。

[0180] 制备如表1所示的固体粉末洗衣洗涤剂组合物并用于评价抑制病毒生长的效果。获取如下表1所示的具有不同含量的LAS表面活性剂的2种不同的固体洗涤剂组合物用于进行评价。

[0181] 表1

成分	Ex 1 (重量%)	Ex 2 (重量%)
LAS (直链烷基苯磺酸盐表面活性剂)	13.2	7.7
SLES/MES/PAS	0	1.644
总AD	13.2	9.34
碳酸钠	30.58	11.6
[0182] 硫酸盐	42.098	68
沸石	2.351	3.11
Savinase 12T (蛋白酶)	0.267	0.14
混杂的 (包括如香料、染料、着色剂、NDOM、水分和其他非微生物灭活成分的成分)	至 100	至 100

[0183] 抗病毒研究:

[0184] 根据下文所述的EN144476标准,使用无菌硬水单独稀释表1中所示的每种洗涤剂组合物,以制备具有4克/升、2克/升和0.4克/升浓度的水性液体。

[0185] 从Ex 1的洗涤剂组合物制备具有如上所述的3种不同浓度的水性液体,并按照欧洲标准方法EN14476:2013+A2:2019(化学消毒剂和抗菌剂-医疗领域杀病毒活性评估的定

量悬浮试验-试验方法和要求(第2阶段/步骤1)测试杀病毒效果。对Ex 2的洗涤剂组合物也遵循相同的程序。

[0186] 实验条件:

[0187] 用上述三种浓度的测试产品溶液进行杀病毒效果测试,并给出60分钟接触时间。测试温度保持在27℃,且干扰条件是具有低水平的有机污垢的清洁。

[0188] 测试受试组合物对腺病毒、鼠诺如病毒、脊髓灰质炎病毒和牛冠状病毒的杀病毒效果,并且最终杀病毒效果表示为log减少。

[0189] 类似地,对于Ex 2制备水性液体并测试,且测试结果提供于表2中。

[0190] 表2

4 GPL 剂量水平的洗涤剂组合物	LAS 表面活性剂(ppm)	蛋白酶(ppm)	碱*源(ppm)	脊髓灰质炎病毒	腺病毒	鼠诺如病毒	牛冠状病毒
	4gpl 液体中的浓度			log 减少			
Ex 1 (pH 10.71)	516	10.8	1233	2.00 ± 0.000	> 5.00 ± 0.000	2.17 ± 0.17	≥4.00 ± 0.000
Ex 2 (pH 10.2)	308	4	464	0.84 ± 0.27	1.57 ± 0.27	1.00 ± 0.28	≥4.67 ± 0.200

[0192] *碱源是碳酸钠

2 GPL 剂量水平的洗涤剂组合物	LAS 表面活性剂(ppm)	蛋白酶(ppm)	碱*源(ppm)	脊髓灰质炎病毒	腺病毒	鼠诺如病毒	牛冠状病毒
	2gpl 液体中的浓度			log 减少			
Ex 1 (pH 10.25)	226	5.4	622	2.00 ± 0.000	1.00 ± 0.000	1 ± 0.25	≥4.00 ± 0.000
Ex 2 (pH 9.63)	154	2	234	0.67 ± 0.28	0.33 ± 0.2	0.84 ± 0.270	≥4.67 ± 0.200

[0194] *碱源是碳酸钠

0.4 GPL 剂量水平的洗涤剂组合物	LAS 表面活性剂(ppm)	蛋白酶(ppm)	碱源(ppm)	脊髓灰质炎病毒	腺病毒	鼠诺如病毒	牛冠状病毒
	0.4 gpl 液体中的浓度			Log 减少			
Ex 1 (pH 9.24)	45	1.08	124	2.00 ± 0.000	0 ± 0.00	0.5 ± 0.27	≥4.00 ± 0.000
Ex 2 (pH 8.15)	30	0.4	46	0.5 ± 0.27	0.33 ± 0.2	0.67 ± 0.200	0.67 ± 0.200

[0197] *碱源是碳酸钠。

[0198] 表2的结果表明,使用pH范围为10至13且具有LAS表面活性剂、碱源和蛋白酶(选自蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、淀粉酶、甘露聚糖酶或其组合的水解酶)的组的固体洗涤剂组

合物对有包膜和无包膜病毒均提供了改善的杀病毒效果(至少1的log杀灭)。

[0199] 实施例2:使用不同洗涤剂组合物的细菌灭活的评价

[0200] 根据下文所述EN1276标准,使用无菌硬水稀释根据表3的洗涤剂组合物以制备具有7.5克/升浓度的水性液体。

[0201] 表3

[0202]	成分	Ex 3(重量%)
	LAS(直链烷基苯磺酸盐表面活性剂)	11.27
	碳酸钠	31.09
	硫酸盐	55
	沸石	2.35
	水解酶	0.3

[0203] 如上所述的水性液体由Ex 3的洗涤剂组合物制备,并根据欧洲标准方法EN1276试验测试抗菌效果。

[0204] 实验条件:

[0205] 用如上所述的7.5克/升浓度的测试产品溶液进行抗菌效果测试,并提供60分钟的接触时间。测试温度保持在27℃,并且干扰条件是低水平的有机污垢的清洁。使用金黄色葡萄球菌(S.aureus)、海氏肠球菌(E.hirae)测试受试组合物的抗菌效果,并且最终抗菌效果表示为log减少。测试结果提供于表4中。

[0206] 表4

	7.5 GPL 剂量水平的洗涤剂组合物	LAS 表面活性剂(ppm)	水解酶 ^{&} (ppm)	碱*源(ppm)	金黄色葡萄球菌	海氏多毛肠球菌
[0207]		7.5gpl 液体中的浓度			log 减少	
	Ex 3 (10.8 pH)	845	22.5	2331	4.8	3.51
	*碱源是碳酸钠 &水解酶是蛋白酶					

[0208] 表4中的结果表明,使用pH范围为10至13且具有LAS表面活性剂、碱源和水解酶(选自蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、淀粉酶、甘露聚糖酶或其组合的水解酶)的组合物对细菌提供了改善的杀菌效果(至少1的log杀灭)。