(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116710543 A
(43)申请公布日 2023.09.05

(21)申请号 202180084969.X
(22)申请日 2021.12.10
(30)优先权数据
20214880.5 2020.12.17 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2021/085175 2021.12.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/128781 EN 2022.06.23
(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 N·J·布朗比尔
C·J·费尔格里夫 N·J·帕里
P·S·史蒂文森
(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 1/94(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

清洁组合物

(57)摘要

本发明涉及一种清洁组合物,其包含:a)1至30重量%的伯烷基硫酸盐表面活性剂;b)1至10重量%的选自甜菜碱类、葡糖酰胺类和磺基甜菜碱类的两性表面活性剂;和c)1至10重量%的鼠李糖脂生物表面活性剂;其中伯烷基硫酸盐表面活性剂与生物表面活性剂的比率为8:1至1:10;且其中伯烷基硫酸盐表面活性剂与两性表面活性剂的比率为8:1至1:10;其中伯烷基硫酸盐是C_{10}-C_{20}烷基硫酸盐;涉及一种处理基材的方法;涉及一种处理纺织品的方法;以及涉及生物表面活性剂和两性表面活性剂的组合用于改善含伯烷基硫酸盐的制剂的冷储存稳定性的用途。

CN 116710543 A

1.一种清洁组合物,其包含:

a)1至30重量%的伯烷基硫酸盐表面活性剂;

b)1至10重量%的选自甜菜碱类、葡糖酰胺类和磺基甜菜碱类的两性表面活性剂;以及

c)1至10重量%的鼠李糖脂生物表面活性剂;

其中伯烷基硫酸盐表面活性剂与鼠李糖脂表面活性剂的比率为8:1至1:10,优选7:1至1:5,更优选6:1至1:2,甚至更优选6:1至1:1;且

其中伯烷基硫酸盐表面活性剂与两性表面活性剂的比率为8:1至1:10,优选7:1至1:5,更优选6:1至1:2,甚至更优选6:1至1:1;

其中所述伯烷基硫酸盐是C_{10}-C_{20}烷基硫酸盐。

2.如权利要求1所述的组合物,其中所述清洁组合物为流体清洁组合物,更优选地为水性清洁组合物。

3.如权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中所述清洁组合物包含1至25重量%,优选2.5至20重量%,最优选2.5至15重量%的伯烷基硫酸盐。

4.如前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述伯烷基硫酸盐为C_{10}-C_{20}烷基硫酸钠、钾或铵,甚至更优选C_{10}-C_{20}烷基硫酸钠,最优选月桂基硫酸钠。

5.如前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述清洁组合物包含1至9重量%,优选1至8重量%,最优选1.5至6重量%的鼠李糖脂生物表面活性剂。

6.如前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述鼠李糖脂包含至少50重量%的单鼠李糖脂,更优选至少60重量%的单鼠李糖脂,甚至更优选70重量%的单鼠李糖脂,最优选至少80重量%的单鼠李糖脂,或者其中所述鼠李糖脂包含至少50重量%的二鼠李糖脂,更优选至少60重量%的二鼠李糖脂,甚至更优选70重量%的二鼠李糖脂,最优选至少80重量%的二鼠李糖脂。

7.如前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述鼠李糖脂是下式的二鼠李糖脂:Rha2$C_{8-12}C_{8-12}$,其中烃基链可以是饱和或不饱和的。

8.如前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述清洁组合物包含1至9%重量,优选1至8%重量,最优选1.5至6%重量的选自甜菜碱类、葡糖酰胺类和磺基甜菜碱类的两性表面活性剂。

9.如前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述两性表面活性剂选自椰油酰胺丙基甜菜碱和月桂基羟基磺基甜菜碱,最优选所述两性表面活性剂为月桂基羟基磺基甜菜碱。

10.如前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述组合物为家庭护理清洁组合物,并且还包含一种或多种选自脂肪酶、蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶及其混合物的酶。

11.如前述任一项权利要求所述的组合物,其中所述洗涤剂组合物在以4g/L、293K下溶解在去矿物质水中时具有4至11,更优选5至10,甚至更优选5至9的pH。

12.一种处理基材的方法,所述方法包括以下步骤:

a)用如权利要求1至11中任一项所定义的清洁组合物的水溶液处理所述基材;以及

b)漂洗和干燥所述基材。

13.如权利要求12所述的方法,其中所述基材选自餐具、陶器、玻璃器皿、塑料和金属。

14.一种处理纺织品的方法,所述方法包括以下步骤:

a)用如权利要求1至11中任一项所定义的清洁组合物的1g/L水溶液处理纺织品;以及

b)使所述水溶液与所述纺织品保持接触10分钟至2天的时间,然后漂洗并干燥所述纺织品。

15.鼠李糖脂生物表面活性剂和选自甜菜碱类、葡糖酰胺类和磺基甜菜碱类的两性表面活性剂的组合改善含伯烷基硫酸盐的制剂在低于11℃的温度下,更优选在低于10℃的温度下,更优选在低于5℃的温度下的冷储存稳定性的用途。

清洁组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含伯烷基硫酸盐表面活性剂、两性表面活性剂和生物表面活性剂的清洁组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 伯烷基硫酸盐是可用于清洁目的的阴离子表面活性剂。这些表面活性剂在冷稳定性方面存在问题。这些材料的Krafft点高于理想值，例如月桂基硫酸钠的Krafft点约为16℃。低于此点，含有这些材料的制剂经历从可溶到不可溶的相变，并且制剂在外观上变成非各向同性和乳样的。这对于消费者是不可接受的。

[0004] 本发明寻求克服含伯烷基硫酸盐表面活性剂的组合物的冷稳定性问题。

发明内容

[0005] 我们已经发现，通过包含两性表面活性剂和鼠李糖脂表面活性剂的组合，含有伯烷基硫酸盐表面活性剂的清洁组合物在低温下具有改善的稳定性。

[0006] 在第一方面，本发明涉及清洁组合物，其包含：

[0007] a)1至30重量％的伯烷基硫酸盐表面活性剂；

[0008] b)1至10重量％的选自甜菜碱类、葡糖酰胺类和磺基甜菜碱类的两性表面活性剂；和

[0009] c)1至10重量％的鼠李糖脂生物表面活性剂；

[0010] 其中伯烷基硫酸盐表面活性剂与生物表面活性剂的比率为8:1至1:10，优选7:1至1:5，更优选6:1至1:2，甚至更优选6:1至1:1；且

[0011] 其中伯烷基硫酸盐表面活性剂与两性表面活性剂的比率为8:1至1:10，优选7:1至1:5，更优选6:1至1:2，甚至更优选6:1至1:1；

[0012] 其中伯烷基硫酸盐是C_{10}-C_{20}烷基硫酸盐。

[0013] 优选地，清洁组合物是流体清洁组合物，更优选地是水性清洁组合物。

[0014] 优选地，清洁组合物包含1至25重量％，优选2.5至20重量％，最优选2.5至15重量％的伯烷基硫酸盐。

[0015] 优选地，伯烷基硫酸盐是C_{10}-C_{20}烷基硫酸钠、钾或铵，甚至更优选C_{10}-C_{20}烷基硫酸钠，最优选月桂基硫酸钠。

[0016] 优选地，清洁组合物包含1至9重量％，优选1至8重量％，最优选1.5至6重量％的鼠李糖脂生物表面活性剂。

[0017] 优选地，鼠李糖脂生物表面活性剂包含至少50重量％的单鼠李糖脂，更优选至少60重量％的单鼠李糖脂，甚至更优选70重量％的单鼠李糖脂，最优选至少80重量％的单鼠李糖脂，或者其中鼠李糖脂包含至少50重量％的二鼠李糖脂，更优选至少60重量％的二鼠李糖脂，甚至更优选70重量％的二鼠李糖脂，最优选至少80重量％的二鼠李糖脂。

[0018] 优选地，鼠李糖脂生物表面活性剂是下式的二鼠李糖脂：Rha2$C_{8-12}C_{8-12}$，其中烃基链可以是饱和的或不饱和的。

[0019] 优选地，清洁组合物包含1至9重量％，优选1至8重量％，最优选1.5至6重量％的选自甜菜碱类、葡糖酰胺类和磺基甜菜碱类的两性表面活性剂。

[0020] 优选地，两性表面活性剂选自椰油酰胺基丙基甜菜碱和月桂基羟基磺基甜菜碱，最优选两性表面活性剂是月桂基羟基磺基甜菜碱。

[0021] 优选地，该组合物是家庭护理清洁组合物。

[0022] 优选地，组合物还包含一种或多种选自脂肪酶、蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶及其混合物的酶。

[0023] 优选地，当以4g/L，293K下溶解在去矿物质水中时，洗涤剂组合物具有4至11，更优选5至10，甚至更优选5至9的pH。

[0024] 优选地，清洁组合物为洗衣洗涤剂组合物，更优选地为液体洗衣洗涤剂或粉末洗涤剂。优选地，当为液体洗涤剂时，洗衣洗涤剂组合物以4g/L，293K下溶解于去矿物质水中时具有6至11，更优选7至9的pH。

[0025] 在第二方面，本发明进一步涉及一种清洁基材的方法，该方法包括以下步骤：

[0026] a)用如第一方面中所限定的清洁组合物的水溶液处理所述基材；和

[0027] b)漂洗和干燥基材。

[0028] 优选地，基材选自餐具、陶器、玻璃器皿、塑料和金属。

[0029] 在第三方面，本发明进一步涉及一种处理纺织品的家用方法，该方法包括以下步骤：

[0030] a)用如第一方面中所定义的清洁组合物的1g/L水溶液处理纺织品；和

[0031] b)使所述水溶液与纺织品保持接触10分钟至2天的时间，然后漂洗并干燥纺织品。

[0032] 在第四方面，本发明还涉及鼠李糖脂生物表面活性剂和选自甜菜碱类、葡糖酰胺类和磺基甜菜碱类的两性表面活性剂的组合用于改善含伯烷基硫酸盐的制剂在低于11℃的温度下，更优选在低于10℃的温度下，更优选在低于5℃的温度下的冷储存稳定性的用途。

[0033] 意图是本文描述的任何优选主题可以与任何其他主题组合，特别是组合2个或更多个优选主题。

具体实施方式

[0034] 伯烷基硫酸盐

[0035] 清洁组合物包含1至30重量％，优选1至25重量％，优选2.5至20重量％，最优选2.5至15重量％的伯烷基硫酸盐。

[0036] 伯烷基硫酸盐是C_{10}-C_{20}烷基硫酸盐，优选月桂基硫酸盐。

[0037] 伯烷基硫酸盐优选为具有抗衡离子的形式，更优选抗衡离子为钠、钾或铵离子。

[0038] 优选材料的实例包括C_{10}-C_{20}烷基硫酸钠，最优选月桂基硫酸钠。

[0039] 伯烷基硫酸盐不包括烷氧基化硫酸盐，即术语伯烷基硫酸盐不包括伯醚硫酸盐。

[0040] 伯烷基硫酸盐表面活性剂与生物表面活性剂，优选微生物来源的生物表面活性剂，最优选鼠李糖脂生物表面活性剂的比率为8:1-1:10，优选7:1-1:5，更优选6:1-1:2，甚至更优选6:1-1:1。

[0041] 伯烷基硫酸盐表面活性剂与两性表面活性剂的比率为8:1-1:10，优选7:1-1:5，更

优选6:1-1:2,甚至更优选6:1-1:1。

[0042] 伯烷基硫酸盐表面活性剂与两性表面活性剂的比率和伯烷基硫酸盐表面活性剂与生物表面活性剂,优选微生物来源的生物表面活性剂,最优选鼠李糖脂生物表面活性剂的比率可以各自单独地或一起地还优选为5:1至1:1,优选4:1至1:1,更优选3:1至1:1,最优选2.75:1至1:1,或甚至2.5至1:1。

[0043] 生物表面活性剂

[0044] 优选地,鼠李糖脂生物表面活性剂以1至9重量%,更优选1至8重量%,最优选1.5至6重量%存在于制剂中。

[0045] 生物表面活性剂是鼠李糖脂。这些是一类糖脂。它们由与β-羟基脂肪酸组合的鼠李糖构成。鼠李糖是糖。脂肪酸在动物和植物中普遍存在。

[0046] 鼠李糖脂由E.Deziel等在Applied Microbiology and Biotechnology(2010)86:1323-1336中讨论。鼠李糖脂由Evonik、Stepan、Glycosurf、AGAE Technologies和Urumqi Unite Bio-Technology Co.,Ltd生产。鼠李糖脂可以由细菌铜绿假单胞菌(Pseudomonas Aeruginosa)的菌株产生。有两个主要的鼠李糖脂组:单鼠李糖脂和二鼠李糖脂。

[0047] 单鼠李糖脂具有单鼠李糖糖环。由铜绿假单胞菌产生的典型的单鼠李糖脂是L-鼠李糖基-β-羟基癸酰基-β-羟基癸酸酯(Rha$C_{10}C_{10}$)。其可被称为Rha-C_{10}-C_{10},具有式$C_{26}H_{48}O_9$。单鼠李糖脂具有单个鼠李糖糖环。

[0048] IUPAC名称为3-[3-[(2R,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-三羟基-6-甲基氧杂环己-2-基]氧基癸酰氧基]癸酸。

[0049] 二鼠李糖脂具有两个鼠李糖糖环。典型的二鼠李糖脂是L-鼠李糖基-L-鼠李糖基-β-羟基癸酰基-β-羟基癸酸酯(Rha2$C_{10}C_{10}$)。其可被称为Rha-Rha-C-$_{10}$-C-$_{10}$,具有式$C_{32}H_{58}O_{13}$。

[0050] IUPAC名称是3-[3-[4,5-二羟基-6-甲基-3-(3,4,5-三羟基-6-甲基氧杂环己-2-基)氧基氧杂环己-2-基]氧基癸酰氧基]癸酸。

[0051] 在实践中,取决于碳源和细菌菌株,具有不同烷基链长组合的多种其它微量组分与上述更常见的鼠李糖脂组合存在。单鼠李糖脂和二鼠李糖脂的比率可以通过生产方法控制。一些细菌仅产生单鼠李糖脂,参见US 5767090:实施例1,一些酶可以将单鼠李糖脂转化为二鼠李糖脂。

[0052] 在各种公开出版物中,单鼠李糖脂具有标记Rha-,其可缩写为Rh或RL2。类似地,二鼠李糖脂具有标记Rha-Rha或Rh-Rh-或RL1。出于历史原因,“鼠李糖脂2李是单鼠李糖脂并且“鼠李糖脂1李是二鼠李糖脂。这导致文献中“二鼠李糖和“二鼠李糖的使用中的一些不明确性。

[0053] 在本专利说明书中,我们使用术语单-和二-鼠李糖脂以避免这种可能的混淆。然而,如果使用缩写,则R1是单-鼠李糖脂且R2是二-鼠李糖脂。关于现有技术中术语混淆的更多信息参见US 4814272的引言。

[0054] 已经检测如由以下细菌产生的以下鼠李糖脂:(C12:1,C14:1表示具有双键的脂肪酰基链)。

[0055] 由铜绿假单胞菌产生的鼠李糖脂(单鼠李糖脂):

[0056] Rha-C8-C10、Rha-C10-C8、Rha-C-10-C10、Rha-C10-C12、Rha-C10-C12:1、Rha-C12-C10、Rha-C12:1-C10。

[0057] 由铜绿假单胞菌产生的鼠李糖脂(二鼠李糖脂)：

[0058] Rha-Rha-C8-C10、Rha-Rha-C8-C12:1、Rha-Rha-C10-C8、Rha-Rha-C10-C10、Rha-Rha-C10-C12:1、Rha-Rha-C-10-C-12、Rha-Rha-C-12-C-10、Rha-Rha-C-12:1-C-12、Rha-Rha-C-10-C14:1。

[0059] 由铜绿假单胞菌产生的鼠李糖脂(未鉴定为单-或二-鼠李糖脂)：

[0060] C8-C8、C8-C10、C10-C8、C8-C12:1、C12:1-C8、C10-C10、C12-C10、C12:1-C10 C12-C12、C12:1-C12、C14-C10、C14:1-C10、C14-C14。

[0061] 由绿针假单胞菌(P.chlororaphis)产生的鼠李糖脂(仅单鼠李糖脂)：

[0062] Rha-C10-C8、Rha-C10-C10、Rha-C12-C10、Rha-C12:1-C10、Rha-C12-C12、Rha-C12:1-C12、Rha-C14-C10.Rha-C-14:1-C-10。

[0063] 由类鼻疽伯克霍尔德菌(Burkholdera pseudomallei)产生的鼠李糖脂(仅二鼠李糖脂)：

[0064] Rha-Rha-C14-C14。

[0065] 由植物伯克霍尔德菌(Burkholdera plantarii)(假单胞菌)产生的鼠李糖脂(仅二鼠李糖脂)：

[0066] Rha-Rha-C14-C14。

[0067] 在美国典型培养物保藏中心(ATCC)存在超过100个存档的铜绿假单胞菌菌株。还有许多菌株仅可用于商业鼠李糖脂制造商。此外，可能存在由全世界各研究机构分离的数千种菌株。一些工作已经将它们分类成组。每种菌株具有不同的特征，包括产生了多少鼠李糖脂，产生了哪种类型的鼠李糖脂，其代谢了什么，以及其生长的条件。只有一小部分菌株被广泛研究。

[0068] 通过评价和选择，可以分离铜绿假单胞菌以更高浓度和更有效地产生鼠李糖脂。还可以选择产生较少副产物和代谢不同原料或污染物的菌株。这种生产极大地受到细菌生长的环境的影响。

[0069] 典型的二鼠李糖脂是L-鼠李糖基-L-鼠李糖基-β-羟基癸酰基-β-羟基癸酸酯(具有式$C_{32}H_{58}O_{13}$的$Rha_2C_{10}C_{10}$)。

[0070] 在实践中，取决于碳源和细菌菌株，具有不同烷基链长组合的多种其它微量组分与以上更常见的鼠李糖脂组合存在。单鼠李糖脂和二鼠李糖脂的比率可以通过生产方法控制。一些细菌仅产生单鼠李糖脂，参见US 5767090:实施例1，一些酶可以将单鼠李糖脂转化为二鼠李糖脂。

[0071] 优选地，鼠李糖脂选自：

[0072] -由铜绿假单胞菌产生的鼠李糖脂(单鼠李糖脂)：

[0073] Rha-C8-C10、Rha-C10-C8、Rha-C10-C10、Rha-C10-C12、Rha-C10-C12:1、Rha-C12-C10、Rha-C12:1-C10。

[0074] -由绿针假单胞菌产生的鼠李糖脂(仅单鼠李糖脂)：

[0075] Rha-C10-C8、Rha-C10-C10、Rha-C12-C10、Rha-C12:1-C10、Rha-C12-C12、Rha-C12:1-C12、Rha-C14-C10、Rha-C14:1-C10。

[0076] -单鼠李糖脂还可以通过引入来自铜绿假单胞菌的基因rhIA和rhIB从恶臭假单胞菌(P.putida)产生[Cha等Bioresour Technol.2008.99(7):2192-9]。

[0077] -由铜绿假单胞菌产生的鼠李糖脂(二鼠李糖脂):

[0078] Rha-Rha-C8-C10、Rha-Rha-C8-C12:1、Rha-Rha-C10-C8、Rha-Rha-C10-C10、Rha-Rha-C10-C12:1、Rha-Rha-C10-C12、Rha-Rha-C12-C10、Rha-Rha-C12:1-C12、Rha-Rha-C10-C14:1

[0079] -由类鼻疽伯克霍尔德菌产生的鼠李糖脂(仅二鼠李糖脂):

[0080] Rha-Rha-C14-C14。

[0081] -由植物伯克霍尔德菌(假单胞菌)产生的鼠李糖脂(仅二鼠李糖脂):

[0082] Rha-Rha-C14-C14。

[0083] -由铜绿假单胞菌产生的鼠李糖脂,其最初未鉴定为单-或二-鼠李糖脂:

[0084] C8-C8、C8-C10、C10-C8、C8-C12:1、C12:1-C8、C10-C10、C12-C10、C12:1-C10、C12-C12、C12:1-C12、C14-C10、C14:1-C10、C14-C14。

[0085] 最优选地,鼠李糖脂是由铜绿假单胞菌产生的L-鼠李糖基-β-羟基癸酰基-β-羟基癸酸酯(具有式$C_{26}H_{48}O_9$的Rha$C_{10}C_{10}$)。

[0086] 优选地,鼠李糖脂包含至少50重量%单鼠李糖脂,更优选至少60重量%单鼠李糖脂,甚至更优选70重量%单鼠李糖脂,最优选至少80重量%单鼠李糖脂;或者,其中鼠李糖脂包含至少50重量%的二鼠李糖脂,更优选至少60重量%的二鼠李糖脂,甚至更优选70重量%的二鼠李糖脂,最优选至少80重量%的二鼠李糖脂。

[0087] 优选地,鼠李糖脂是下式的二鼠李糖脂:Rha2$C_{8-12}C_{8-12}$。优选的烷基链长为C_8-C_{12}。烃基链可以是饱和的或不饱和的。

[0088] 两性表面活性剂

[0089] 表面活性剂组合包含1至10重量%的两性(也被称为两性离子)表面活性剂。

[0090] 优选地,清洁组合物包含1至9重量%,优选1至8重量%,最优选1.5至6重量%的两性表面活性剂。

[0091] 两性表面活性剂选自甜菜碱类、葡糖酰胺类和磺基甜菜碱类,优选选自椰油酰胺基丙基甜菜碱和月桂基羟基磺基甜菜碱,最优选两性表面活性剂是月桂基羟基磺基甜菜碱。

[0092] 清洁组合物

[0093] 组合物是清洁组合物,其可用于清洁基材,例如表面,包括用于家庭和个人护理目的。该组合物优选为流体清洁组合物,更优选为水性清洁组合物。

[0094] 优选地,清洁组合物是家庭护理组合物。

[0095] 这样的组合物可用于例如手洗餐具洗涤,以清洁基材如餐具、陶器、玻璃器皿、塑料和金属。

[0096] 这样的组合物可用于例如洗衣目的,以洗涤纺织品。

[0097] 优选地,清洁组合物为洗衣洗涤剂组合物,更优选地为液体洗衣洗涤剂或粉末洗涤剂。

[0098] pH

[0099] 优选地,当以4g/L,293K溶解在去矿物质水中时,洗涤剂组合物具有4至11,更优选5至10,甚至更优选5至9的pH。

[0100] 优选地,当为液体洗衣洗涤剂时,洗衣洗涤剂组合物在以4g/L,293K溶解于去矿物

质水中时具有6至11,更优选6至9的pH。

[0101] 另外的表面活性剂

[0102] 另外的表面活性剂可以存在于组合物中。

[0103] 优选地,清洁组合物包含0至20重量%,更优选0至10重量%的另外的表面活性剂。

[0104] 这些优选选自阴离子和非离子表面活性剂。

[0105] 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Schwartz&Perry的"Surface Active Agents"Vol.1,Interscience1949,Schwartz,Perry&Berch的Vol.2,Interscience 1958,由Manufacturing Confectioners Company出版的当前版本的"McCutcheon's Emulsifiers and Detergents"或"Tenside-Taschenbuch",H.Stache,2nd Edn,Carl Hauser Verlag,1981。优选地,使用的表面活性剂是饱和的。

[0106] 可以使用的优选的非离子洗涤剂化合物包括具有疏水基团和反应性氢原子的化合物(例如脂族醇、酸、酰胺)与环氧烷(特别是单独的环氧乙烷或与环氧丙烷一起的环氧乙烷)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,一般为5-40EO,优选7EO-9EO。

[0107] 可使用的优选阴离子洗涤剂化合物通常是具有含约8至约22个碳原子的烷基的有机硫酸和磺酸的水溶性碱金属盐,术语烷基用于包括高级酰基的烷基部分。合适的合成阴离子洗涤剂化合物的实例是烷基C_{10}-C_{20}苯磺酸钠和钾,特别是直链仲烷基C_{10}-C_{15}苯磺酸钠;和烷基甘油醚硫酸钠,特别是衍生自牛油或椰子油的高级醇和衍生自石油的合成醇的那些醚。优选的阴离子洗涤剂化合物是C_{11}-C_{15}烷基苯磺酸钠。还可应用的是如EP-A-328177(Unilever)中描述的那些的表面活性剂(其显示出盐析抗性)、EP-A-070074中描述的烷基多糖苷表面活性剂和烷基单糖苷。

[0108] 优选的表面活性剂体系是阴离子与非离子洗涤剂活性物质的混合物。

[0109] 优选地,另外的表面活性剂按重量计主要是阴离子表面活性剂。

[0110] 清洁增强剂

[0111] 清洁增强剂可优选存在于组合物中。

[0112] 组合物优选地包含0.5重量%至15重量%,更优选地0.75重量%至15重量%,甚至更优选地1重量%至12重量%,最优选地1.5重量%至10重量%的清洁增效剂,其选自抗再沉积聚合物;去污聚合物;如WO2019/008036和WO2019/007636中所述的烷氧基化多羧酸酯;及其混合物。

[0113] 抗再沉积聚合物

[0114] 优选的抗再沉积聚合物包括烷氧基化聚胺。

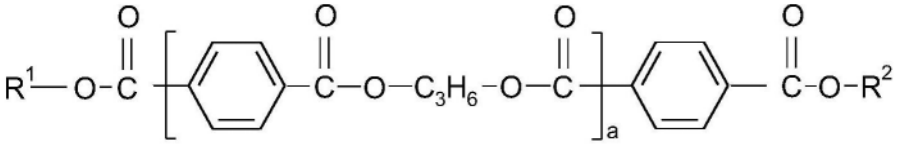
[0115] 优选的烷氧基化聚胺包括烷氧基化聚乙烯亚胺和/或烷氧基化聚丙烯亚胺。聚胺可以是线性或分支的。它可以支化到它是树状聚合物的程度。烷氧基化通常可以是乙氧基化或丙氧基化,或两者的混合。当氮原子被烷氧基化时,优选的平均烷氧基化度为10-30,优选15-25。优选的材料是乙氧基化聚乙烯亚胺,其平均乙氧基化度为10-30,优选15-25,其中氮原子被乙氧基化。

[0116] 去污聚合物

[0117] 优选地,去污聚合物是聚酯去污聚合物。

[0118] 优选的去污聚合物包括WO2014/029479和WO2016/005338中所述的那些。

[0119] 优选地，聚酯基去污聚合物是根据下式(I)的聚酯：

[0120] 

(I)

[0121] 其中

[0122] 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}烷基且优选为甲基，-(OC_2H_4)基团和-(OC_3H_6)基团逐嵌段排列，且由-(OC_3H_6)基团组成的嵌段与COO基团结合或为HO-(C_3H_6)，且优选地彼此独立地为X-$(OC_2H_4)_n$-$(OC_3H_6)_m$，

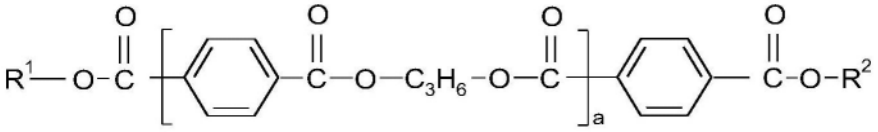
[0123] n是基于12-120，优选40-50的摩尔平均数，

[0124] m是基于1-10，优选1-7的摩尔平均数，和

[0125] a是基于4-9的摩尔平均数。

[0126] 优选地，作为活性共混物提供的聚酯包含：

[0127] A)45至55重量％的一种或多种根据下式(I)的聚酯的活性共混物

[0128] 

(I)

[0129] 其中

[0130] 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}烷基且优选为甲基，-(OC_2H_4)基团和-(OC_3H_6)基团逐嵌段方式排列，且由-(OC_3H_6)基团组成的嵌段与COO基团结合或者为HO-(C_3H_6)，且优选彼此独立地为X-$(OC_2H_4)_n$-$(OC_3H_6)_m$，

[0131] n是基于12-120，优选40-50的摩尔平均数，

[0132] m是基于1-10，优选1-7的摩尔平均数，和

[0133] a是基于4至9的摩尔平均数

[0134] B)按所述活性共混物的重量计10％至30％的一种或多种醇，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-丁二醇和丁基乙二醇，和

[0135] C)按所述活性共混物的重量计24％至42％的水。

[0136] 烷氧基化多羧酸酯

[0137] 烷氧基化多羧酸酯可如下获得：首先使含有至少三个羧酸单元或由其衍生的酸酐的芳族多羧酸，优选含有三个或四个羧酸单元或由其衍生的酸酐的芳族多羧酸，更优选含有三个羧酸单元或由其衍生的酸酐的芳族多羧酸，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，并在第二步中使所得产物与醇或醇混合物，优选与C16/C18醇反应。

[0138] 进一步的成分

[0139] 清洁组合物可包含任何这些进一步优选的成分。

[0140] 如果清洁组合物是家庭护理组合物，特别是如果它是用于手洗餐具或洗衣目的，这些进一步成分中的一种或多种是特别有用的。

[0141] 助洗剂或络合剂

[0142] 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)它们的混合物。

[0143] 钙螯合剂助洗剂的实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。

[0144] 沉淀助洗剂材料的实例包括正磷酸钠和碳酸钠。

[0145] 钙离子交换助洗剂材料的实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-0384070中所述的P型沸石。

[0146] 组合物还可含有0-65％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、烷基-或烯基琥珀酸、次氮基三乙酸或下文提及的其它助洗剂。许多助洗剂由于其络合金属离子的能力也是漂白稳定剂。

[0147] 沸石和碳酸盐(包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐)是优选的助洗剂。

[0148] 该组合物可含有结晶硅铝酸盐作为助洗剂，优选碱金属硅铝酸盐，更优选硅铝酸钠。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：

[0149] $0.8\text{-}1.5M_{20}.Al_2O_3.0.8\text{-}6SiO_2$

[0150] 其中M是一价阳离子，优选钠。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SiO_2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，如文献中充分描述的。表面活性剂与铝硅酸盐(当存在时)的比率优选大于5:2，更优选大于3:1。

[0151] 作为对铝硅酸盐助洗剂的替代或补充，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。其它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)。

[0152] 优选地，洗衣洗涤剂制剂包含小于1重量％的磷酸盐。如果包含助洗剂，则优选地洗衣洗涤剂制剂为碳酸盐助洗的。

[0153] 荧光剂

[0154] 组合物优选包含荧光剂(荧光增白剂)。

[0155] 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0.01至0.1重量％。荧光剂的优选种类是：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-吗啉代-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。

[0156] 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，其优选在0.0001g/l至0.1g/l，优选0.001至0.02g/l的范围内。

[0157] 染料

[0158] 组合物优选包含染料。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。

[0159] 优选的染料发色团是偶氮、吖嗪、蒽醌、酞菁和三苯基甲烷。

[0160] 偶氮、蒽醌、酞菁和三苯基甲烷染料优选携带净阴离子电荷或不带电。吖嗪染料优选携带净阴离子或阳离子电荷。

[0161] 优选的非调色染料选自蓝色染料，最优选带有磺酸酯基的蒽醌染料和带有磺酸酯基的三苯基甲烷染料。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吸引人的颜色。

[0162] 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。在这点上，染料赋予白色布蓝色或紫色，色调角为240至345，更优选260至320，最优选270至300。该测试中使用的白色布是漂白的非丝光纺织棉片。

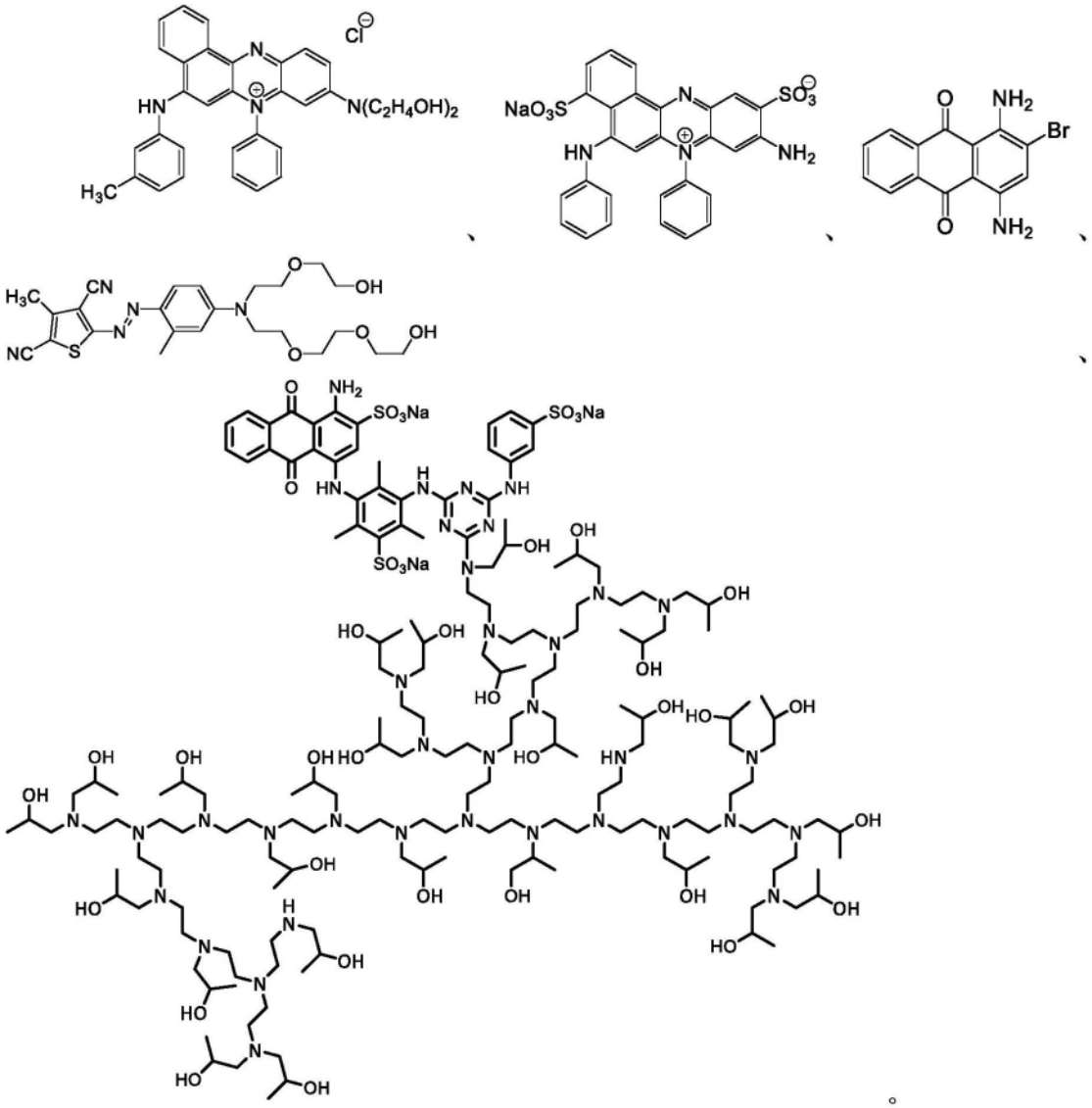
[0163] 调色染料讨论于WO 2005/003274、WO 2006/032327(Unilever)、WO 2006/032397(Unilever)、WO 2006/045275(Unilever)、WO 2006/027086(Unilever)、WO 2008/017570(Unilever)、WO 2008/141880(Unilever)、WO 2009/132870(Unilever)、WO 2009/141173(Unilever)、WO 2010/099997(Unilever)、WO 2010/102861(Unilever)、WO 2010/148624(Unilever)、WO 2008/087497(P&G)、WO 2011/011799(P&G)、WO 2012/054820(P&G)、WO 2013/142495(P&G)和WO 2013/151970(P&G)中。

[0164] 可以使用调色染料的混合物。

[0165] 调色染料发色团最优选选自单偶氮、双偶氮、蒽醌和吖嗪。

[0166] 单偶氮染料优选含有杂环，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下不带电荷或带阴离子电荷。烷氧基化噻吩染料在WO 2013/142495和WO 2008/087497中讨论。

[0167] 最优选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：

[0168] 

[0169] 香料

[0170] 优选地,组合物包含香料。香料优选为0.001至3重量%的范围内,最优选0.1至1重量%。在由CFTA Publications出版的CTFA(Cosmetic,Toiletry and Fragrance Association)1992International Buyers Guide和由Schnell Publishing Co.出版的OPD 1993Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition中提供了许多合适的香料实例。

[0171] 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。

[0172] 在香料混合物中,优选地15-25重量%是头香。头香由Poucher(Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80[1955])定义。优选的头香选自柑橘油、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。

[0173] 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。

[0174] 聚合物

[0175] 组合物可以包含一种或多种另外的聚合物。实例是羧甲基纤维素、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(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯基吡啶-N-

氧化物)和聚(乙烯基咪唑)。

[0176] 酶

[0177] 当实施本发明的方法时,一种或多种酶优选存在于本发明的清洁组合物中。

[0178] 优选地,本发明组合物中每种酶的含量为0.0001重量%至0.1重量%的蛋白质。

[0179] 特别考虑的酶包括蛋白酶、α-淀粉酶、纤维素酶、脂肪酶、过氧化物酶/氧化酶、果胶酸裂解酶和甘露聚糖酶,或其混合物。

[0180] 合适的脂肪酶包括细菌或真菌来源的那些脂肪酶。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腐质霉属(Humicola)(同义词嗜热真菌属(Thermomyces))的脂肪酶,例如来自柔毛腐质霉(H.lanuginosa)(疏绵状嗜热丝孢菌(T.lanuginosus))(如EP 258068和EP 305216中所述)或来自特异腐质霉(H.insolens)(如WO96/13580中所述),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(Pseudomonas sp.)菌株SD 705(WO 95/06720和WO 96/27002)、威斯康星假单胞菌(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)。

[0181] 其它实例是脂肪酶变体,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。

[0182] 优选的市售脂肪酶包括Lipolase™和Lipolase Ultra™、Lipex™和lipoclean™(Novozymes A/S)。

[0183] 本发明的方法可以在分类为EC3.1.1.4和/或EC3.1.1.32的磷脂酶的存在下进行。如本文所用,术语磷脂酶是对磷脂具有活性的酶。

[0184] 磷脂,例如卵磷脂或磷脂酰胆碱,由在外部(sn-1)和中间(sn-2)位置用两个脂肪酸酯化并且在第三位置用磷酸酯化的甘油组成;磷酸又可以与氨基醇酯化。磷脂酶是参与磷脂水解的酶。可以区分几种类型的磷脂酶活性,包括水解一个脂肪酰基(分别在sn-1和sn-2位)以形成溶血磷脂的磷脂酶A1和A2;和溶血磷脂酶(或磷脂酶B),其可以水解溶血磷脂中剩余的脂肪酰基。

[0185] 磷脂酶C和磷脂酶D(磷酸二酯酶)分别释放二酰基甘油或磷脂酸。

[0186] 酶和光漂白剂可以显示一些相互作用,并且应当选择为使得该相互作用不是负面的。通过在产品内包封酶或光漂白剂中的一种或另一种和/或通过其它隔离,可以避免一些负面相互作用。

[0187] 合适的蛋白酶包括动物、植物或微生物来源的那些。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。蛋白酶可以是丝氨酸蛋白酶或金属蛋白酶,优选碱性微生物蛋白酶或胰蛋白酶样蛋白酶。优选的市售蛋白酶包括Alcalase™、Savinase™、Primase™、Duralase™、Dyrazym™、Esperase™、Everlase™、Polarzyme™、and Kannase™、(Novozymes A/S)、Maxatase™、Maxacal™、Maxapem™、Properase™、Purafect™、Purafect

OxP™、FN2™和FN3™(Genencor International Inc.)。

[0188] 本发明的方法可以在分类于EC3.1.1.74中的角质酶的存在下进行。根据本发明使用的角质酶可以是任何来源的。

[0189] 优选角质酶是微生物来源的,特别是细菌、真菌或酵母来源的。

[0190] 合适的淀粉酶(α和/或β)包括细菌或真菌来源的那些。

[0191] 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,从芽孢杆菌属(Bacillus)获得的α-淀粉酶,例如,在GB 1296839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。市售淀粉酶是Duramyl™、Termamyl™、Termamyl Ultra™、Natalase™、Stainzyme™、Fungamyl™and BAN™(Novozymes A/S)、Rapidase™和Purastar™

[0192] (来自Genencor International Inc.)。

[0193] 合适的纤维素酶包括细菌或真菌来源的那些纤维素酶。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,例如由US 4,435,307、US 5,648,263、US 5,691,178、US 5,776,757、WO 89/09259、WO 96/029397和WO 98/012307中公开的特异腐质霉(Humicola insolens)、土生梭孢壳(Thielavia terrestris)、嗜热毁丝霉(Myceliophthora thermophila)和尖孢镰刀菌(Fusarium oxysporum)产生的真菌纤维素酶。

[0194] 市售的纤维素酶包括Celluzyme™、Carezyme™、Celluclean™、Endolase™、Renozyme™(Novozymes A/S)、Clazinase™and Puradax HA™(Genencor International Inc.)和KAC-500(B)™(Kao Corporation)。

[0195] 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。

[0196] 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实例包括来自鬼伞属(Coprinus)的过氧化物酶,例如来自灰盖鬼伞(C.cinereus),及其变体,如WO 93/24618、WO 95/10602和WO 98/15257中所述的。

[0197] 市售的过氧化物酶包括Guardzyme™和Novozym™ 51004(Novozymes A/S)。

[0198] WO 2009/087524、WO 2009/090576、WO 2009/107091、WO 2009/111258和WO 2009/148983中讨论了适用的其它酶。

[0199] 酶稳定剂

[0200] 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。

[0201] 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。烷基优选是直链或支链的,最优选是直链的。

[0202] 除非另有说明,本文使用的不定冠词“一”或“一个”及其相应的定冠词“该”是指至少一个,或一个或多个。

[0203] 将通过以下非限制性实施例进一步描述本发明。

[0204] 实施例

[0205] 实施例1

[0206] 用以下成分制备模型清洁组合物-参见表1。该制剂的pH为6.0。

[0207]

成分	模型(重量%)
去矿物质水	至 100
PAS -伯烷基硫酸盐[月桂基硫酸钠(SLS)]	根据需要

[0208]

NaOH	0.338
柠檬酸	0.350
氯化钠	0.075
鼠李糖脂(RL)-(R1 或 R2)	根据需要
月桂基羟基磺基甜菜碱(HS)	根据需要

[0209] 表1-模型清洁组合物

[0210] 鼠李糖脂表面活性剂是单鼠李糖脂(R1)或二鼠李糖脂(R2)。

[0211] 对于该模型,根据表2制备了包含17重量%总表面活性剂的清洁组合物。

[0212]

成分	水平(重量%)	PAS:HS 比率	PAS:RL 比率	Krafft 点 °C
PAS	19	-	-	16
PAS	17	-	-	16
PAS	8	-	-	16
PAS:HS	14:3	4.67:1	-	14
PAS:R2	14:3	-	4.67:1	16
PAS:R1	14:3	-	4.67:1	12
PAS:HS:R2	11:3:3	3.67:1	3.67:1	9
PAS:HS:R1	11:3:3	3.67:1	3.67:1	7
PAS:HS:R2	8:4.5:4.5	1.78:1	1.78:1	-1
PAS:HS:R1	8:4.5:4.5	1.78:1	1.78:1	-2

[0213] 表2-显示清洁组合物的表面活性剂混合物

[0214] 结果清楚地表明,通过以特定比率加入两性表面活性剂和鼠李糖脂的组合,伯烷基硫酸盐的Krafft点成功地降低。

[0215] 实施例2

[0216] 进行了使用17重量%总表面活性剂含量的进一步实施例。

[0217]

成分	水平(重量%)	PAS:HS 比率	PAS:RL 比率	Krafft 点 °C
PAS:HS:R2	12.58:2.21:2.21	5.70:1	5.70:1	10.5
PAS:HS:R2	8.16:4.42:4.42	1.85:1	1.85:1	-2

[0218] 结果清楚地表明,通过以特定比例加入两性表面活性剂和鼠李糖脂的组合,伯烷基硫酸盐的Krafft点成功地降低。

[0219] 实施例3

[0220] 使用约10重量%总表面活性剂水平的进一步实例使用不同的两性表面活性剂进行。

[0221] 该实施例使用椰油酰胺基丙基甜菜碱(CAPB)作为两性表面活性剂。

[0222]

成分	水平(重量%)	PAS:CAPB 比率	PAS:RL 比率	Krafft 点 °C
PAS:CAPB:R2	6.25:1.79:2	3.49:1	3.25:1	< 0.

[0223] 该实施例表明,使用椰油酰胺基丙基甜菜碱作为表面活性剂混合物中的两性表面活性剂可以看到类似的结果。