

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C12N 9/10

D06M 16/00 C11D 3/386

C12N 15/62

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808136.1

[43] 公开日 2001 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 1308672A

[22] 申请日 1999.4.30 [21] 申请号 99808136.1
[30] 优先权
[32] 1998.5.1 [33] US [31] PCT/US98/08905
[86] 国际申请 PCT/US99/09480 1999.4.30
[87] 国际公布 WO99/57254 英 1999.11.11
[85] 进入国家阶段日期 2000.12.29
[71] 申请人 宝洁公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 J·斯梅茨 M·V·巴纳巴斯
M·S·肖维尔 S·L·波耶尔
A·C·康文茨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 钟守期

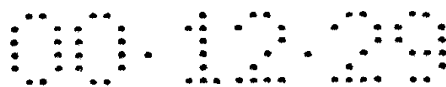
权利要求书 3 页 说明书 81 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 包含修饰的转移酶的洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种修饰酶,其包含转移酶的催化活性的氨基酸序列,该序列与包含纤维素结合结构域(CBD)的氨基酸序列连接。本发明还涉及包含这种修饰酶的用于改善织物护理和清洗作用的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种修饰酶，其包含转移酶的催化活性的氨基酸序列，该序列与包含纤维素结合结构域的氨基酸序列连接。

2. 根据权利要求 1 的修饰酶，其中所述催化活性的氨基酸序列得自转移酶，该转移酶选自糖基转移酶（EC2.4）或突变型糖基转移酶。

3. 根据权利要求 2 的修饰酶，其中所述糖基转移酶选自转葡萄糖苷酶（EC2.4.1.24）、环麦芽糖糊精葡聚糖（glucano）转移酶（EC2.4.1.19）、木糖葡萄糖内切（endoxyloglucan）转移酶、葡聚糖蔗糖酶（glucansucrase）、交替蔗糖酶（alternansucrase）（EC2.4.1.140）和/或其混合物。

4. 根据权利要求 3 的修饰酶，其中所述葡聚糖蔗糖酶是葡聚糖蔗糖酶（EC2.4.1.5）。

5. 根据权利要求 1 的修饰酶，其中所述催化活性的氨基酸序列得自酰基转移酶（EC2.3）。

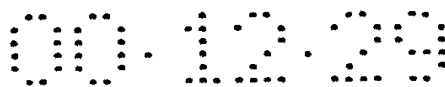
6. 根据权利要求 6 的修饰酶，其中所述酰基转移酶是氨基酰基转移酶（EC2.3.2），优选谷氨酰胺转移酶（transglutominase）（EC2.3.2.13）。

7. 根据权利要求 1 的修饰酶，其中所述催化活性的氨基酸序列得自转移酶，该转移酶选自木糖葡聚糖内切糖基转移酶（xyloglucan endo transglycosylase）（XET）、木糖葡聚糖内切（endo-xyloglucan）转移酶（EXGT）和/或其混合物。

8. 根据任意上述权利要求的修饰酶，其在 10℃ - 50℃ 下具有的活性是其最大活性的至少 50%。

9. 根据任意上述权利要求的修饰酶，其是碱性的。

10. 根据任意上述权利要求的修饰酶，其中所述纤维素结合结构域选自得自粪肥纤维单胞（*Cellulomonas fimi*）菌的 CBD CenC，CenA 和 Cex，得自 *Trichoderma reesei* 的 CBD CBH1，得自噬纤维梭菌（*Clostridium cellulovorans*）的 CBD Cellulozome，得自褐色热单胞（*Thermonospora fusca*）的 CBD E3，得自粪堆梭菌（*Clostridium stecorarium*）XynA 的 CBD-二聚体，得自 *Bacillus agaradherens* 的 CBD，得自 *Humicola insolens* 的 CBD45 类和/或其混合物。



11. 根据权利要求 10 的修饰酶，其中所述纤维素结合结构域选自得自 *Humicola insolens* 的 CBD45 类，得自粪肥纤维单胞菌的 CBD CenC 和/或得自噬纤维梭菌的 CBD Cellulozome。

12. 根据任意上述权利要求的修饰酶，其还包含位于转移酶的催化活性的氨基酸序列和包含纤维素结合结构域的氨基酸序列之间的连接区。

13. 根据权利要求 12 的修饰酶，其中连接区是氨基酸连接区。

14. 根据权利要求 12 的修饰酶，其中连接区是非氨基酸连接区，优选选自以下的聚合物：PEG (NPC) 2, (NH₂)₂-PEG, 叔 BOC-NH-PEG-NH₂, MAL-PEG-NHS 和/或 VS-PEG-NHS 聚合物

15. 一种洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物，其包含洗衣洗涤剂和/或织物护理组份和根据权利要求 1-14 的修饰酶。

16. 根据权利要求 15 的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，其中所述修饰酶的含量，按组合物的重量计，为 0.0001% - 10%，优选 0.0005% - 5%，更优选 0.001% - 1% 纯修饰酶。

17. 根据权利要求 15-16 的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，其还包含用于所述酶的底物。

18. 根据权利要求 17 的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，其中所述底物的含量，按组合物总重量计，为 0.01% - 30%，优选 0.1% - 20%，更优选 1% - 10% 重量。

19. 根据权利要求 17-18 的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，其中所述底物是糖苷二聚体、低聚物和/或聚合物，优选选自淀粉、木糖葡聚糖 (xyloglucan)、环糊精、蔗糖和/或麦芽糖。

20. 根据权利要求 17-18 的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，其中所述底物是氨基酸、二/三/多肽和/或蛋白质。

21. 根据权利要求 15-20 的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，其还包含至少 5% 重量阴离子表面活性剂，优选烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐和/或直链亚烷基磺酸盐。

22. 根据权利要求 15-21 的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，其还包含至少 2% 烷基乙氧基非离子表面活性剂。

23. 根据权利要求 15-22 的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，其还包含洗衣洗涤剂和/或织物护理组份，其选自阳离子表面活性剂，优

选包含两个长链烷基的阳离子表面活性剂，阴离子表面活性剂，洗涤剂酶，优选选自蛋白酶、纤维素酶、脂肪酶、淀粉酶和/或其混合物，漂白剂、染料转移抑制剂、分散剂、绿土和/或其混合物。

24. 根据权利要求 15-23 的洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物，其是添加剂、预处理、后处理、浸泡处理和/或漂清处理组合物形式。

25. 根据权利要求 15-24 的洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物，其是喷剂和/或泡沫体形式。

26. 根据权利要求 15-24 的洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物，其是颗粒组合物，按组合物总重量计，含有不多于 15% 无机填料盐。

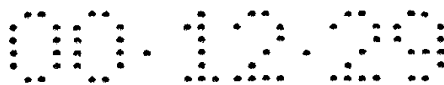
27. 根据权利要求 15-24 的洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物，其是液体组合物，按组合物总重量计，含有不多于 40%，优选少于 30%，更优选少于 20% 的水。

28. 包含将织物与根据权利要求 15-27 的洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物接触步骤的方法。

29. 根据权利要求 28 的方法，其中用酶底物处理织物。

30. 根据权利要求 28-29 的方法，其中所述织物用洗衣和/或织物护理预处理和/或后处理组合物处理。

31. 根据权利要求 15-27 的洗衣洗涤剂 and/或织物组合物的用途，其给织物提供了护理，包括提供、修整或恢复抗拉强度、抗起皱、抗起球和抗收缩性质以及提供了静电控制、柔软织物、鲜艳外观和/或织物抗磨损性质和作用。



说明书

包含修饰的转移酶的洗衣洗涤剂 和/或织物护理组合物

5

发明领域

本发明涉及包含修饰的酶的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，该修饰酶包含转移酶的催化活性的氨基酸序列，该序列与包含纤维素结合结构域（CBD）的氨基酸序列连接。

发明背景

10

洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物现今包括以下能实现某些特定需要的活性组份的复杂组合物：表面活性剂体系、提供清洗和护理织物效果的酶、漂白剂、助洗剂、抑泡剂、污垢悬浮剂、污垢解脱剂、荧光增白剂、柔软剂、分散剂、抑制染料转移的化合物、磨料、杀菌剂、香料，并且经过数年，它们的总体性能确实得到改善。

15

然而，通常在枕垫、圆领衬衫、衣领和短袜上发现的日常“人体”污垢的复杂性质给洗涤剂提供了一种连续彻底的清洗的难题。这些污垢难以完全地去除，并且通常残留物在织物上积聚，导致灰暗和泛黄。此外，由洗涤剂去除由植物、木材、基于泥土的污垢和水果滋生的污渍是最顽固的清洗难题之一，特别是在接近低洗涤温度和较短的洗涤周期的趋势下。这些污渍一般含有主要基于碳水化合物和它们的衍生物的纤维状物质、纤维和细胞壁组份的复杂混合物。这种污渍一般伴随有直链淀粉、糖和它们的衍生物。

20

近年来，消费者对织物调理组合物的需求力已上升。织物柔软组合物给处理的衣服赋予了几种所需的性质，包括柔软性和对静电的控制。被洗涤的衣服的织物柔软性一般是通过给织物的表面提供季铵化合物来实现。

25

消费者对耐久性压烫的织物衣服，特别是棉织物衣服的需求力也上升。耐久性压烫的衣服包括在穿戴和洗涤过程中抗织物起皱的那些衣服。耐久性压烫的衣服可大大减少与洗涤相关的手工操作，减少了抑制衣服起皱所需的熨烫次数。然而，在大多数商购的耐久性压烫的织物中，由于衣服重复穿戴和洗涤，织物抗起皱的能力随着时间而降低。

30

另外，有色衣服倾向于磨损并且外观有损失。这种颜色损失的部分

原因是归因于在洗涤过程中的摩擦，特别是在自动洗衣机和自动洗衣干燥器中。

另外，织物由于在使用/穿戴或洗涤引起的不可避免的机械/化学作用的结果而表现出抗拉强度损失。

5 如上所述，持续需要一种洗衣洗涤剂组合物，其能提供清洗织物和/或去除织物污渍，特别是人体污垢和基于植物的污渍和/或保持织物的白度和/或织物鲜艳外观和/或抑制染料转移。

此外，继续需要一种洗衣洗涤剂组合物和/或织物护理组合物，其可给织物提供、修整或恢复抗拉强度、抗起皱、抗起球和抗收缩性质以及提供静电控制、柔软织物、鲜艳外观和织物抗磨损性质和作用。

以上目的由配制包含修饰酶的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物来满足，该修饰酶包含转移酶的催化活性的氨基酸序列，该序列与包含纤维素结合结构域（CBD）的氨基酸序列连接。

在现有技术中已描述了转移酶：在 EP560982 中公开了一种使用糖链转移酶例如环糊精糖基转移酶或 α -淀粉酶制备分离和高纯度形式的有确定链长的糖类例如麦芽糖和麦芽低聚糖的方法，其用于医药领域。US5516689 描述了一种包含转葡萄糖苷酶和/或果胶酶的酶组合物和降低沾污蜜露的棉线粘性的方法，以避免在棉线的缩绒过程中引起的严重问题。W096/06931 中已描述了微生物谷氨酰胺转移酶、它们的生产

15 和它们在各种工业中的用途。JP7-107971 涉及属于杆菌类并能产生耐碱性的环糊精葡聚糖转移酶的微生物，其可用于洗餐具，其中证实了它能分解和去除食物污垢并且产生的环糊精起到了遮盖、脱臭剂的作用，和其改善了发泡性质和污垢的乳化作用。含有具有清洗作用和脱臭效果的环糊精葡聚糖转移酶的洗餐具洗涤剂组合物描述在 JP7-

20 109488 中。

连接纤维素结合结构域的酶也描述在现有技术中：W091/10732 描述了将由杆菌类菌株，NICMB 40250 产生的葡聚糖内切酶衍生的核区与由另一种纤维素酶衍生的 CBD 结合或将由另一种纤维素酶衍生的核区与由所述的葡聚糖内切酶衍生的 CBD 结合的纤维素酶新衍生物，其具有改善的结合性质。W094/07998 描述了分类到 45 类中的纤维素酶的纤维素酶变异体，其包含 CBD，催化活性的结构域（CAD）和将 CBD 与 CAD 连接的区，其中添加、删除或取代了一种或多种氨基酸残基，

30

和/或在 CAD 的对立端加入了另一种 CBD。W095/16782 涉及在包含具有几个 CBD 的不同核区的 *Trichoderma longibrachiatum* 中克隆和高量表达新的截断的纤维素酶蛋白质。W097/01629 描述了纤维素酶的制备，其中通过吸附到不溶性或可溶性载体上降低了纤维素酶组份的活性，例如通过存在或新加入的 CBD。W097/28243 描述了从纤维素织物上去除或漂白污垢或污渍的方法，其中将织物与含有修饰酶的含水介质接触，该修饰酶包含选自淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶、果胶酶和氧化还原酶的非纤维素酶的催化活性的氨基酸序列，该序列与包含纤维素结合结构域的氨基酸序列连接，和包含这种修饰酶和表面活性剂的洗涤剂组合物。

尽管如此，这些文献中没有一篇公开包含修饰酶的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，所述修饰酶包含转移酶的催化活性的氨基酸序列，该序列与包含纤维素结合结构域的氨基酸序列连接。

发明概述

本发明涉及修饰的酶，其包含转移酶的催化活性的氨基酸序列，该序列与包含纤维素结合结构域（CBD）的氨基酸序列连接。

在第二个实施方案中，本发明涉及包含这种修饰的转移酶的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物，其有改善的织物护理和清洗作用。

在第三个实施方案中，本发明涉及一种方法，其包括将织物与上述洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物接触的步骤。

发明详述

本发明涉及修饰的酶（杂合酶），其包含转移酶的催化活性的氨基酸序列，该序列与包含纤维素结合结构域（CBD）的氨基酸序列连接。

转移酶和底物

转移酶催化功能化合物向一定范围的底物转移。特别是，本发明的转移酶有可能从小底物转移化学基团，例如甲基或糖基，形成低聚合的分子或拉长聚合化合物。在使用小底物下，酶通过结合官能团如甲基、羟甲基、甲酰基、羧基、醛、酮、酰基、氨基和亚磷官能团和/或通过将糖基转移至衣服的表面而改善衣服的性质。改善的衣服性质包括给织物提供了抗拉强度、抗皱、抗起球和抗收缩性质、静电控制、织物柔软性、鲜艳外观和织物抗磨损性质和作用。当转移酶的含量高，底物的浓度低时，官能团被转移至水分子中，提供清洗作用。

不希望受理论的限制，相信将纤维素结合结构域添加到转移酶上，允许在织物上沉积高浓度的转移酶，即更接近和/或更持续地接触，得到更有效的酶活性。这种修饰的转移酶（相对未修饰的酶）提高了对结合纤维素织物或纺织品的亲和力。已令人吃惊地发现所述转移酶当连接 CBD 时，提供了改善的优异的对织物的清洗和/或去织物污渍，特别是对人体污垢和基于植物的污渍和/或保持织物的白度和/或织物鲜艳外观和/或抑制染料转移。此外，这种修饰酶增强了织物护理，即它们给织物提供、修整或恢复抗拉强度、抗起皱、抗起球和抗收缩性质以及提供增强的静电控制、柔软织物、鲜艳外观和织物抗磨损性质和作用。

本发明适合的转移酶的代表例为 EC2.1 转移一碳基团的酶，EC2.2 转移醛或酮残基的酶，EC2.3 酰基转移酶，EC2.4 糖基转移酶，EC2.5 转移非甲基的烷基或芳基的酶，EC2.6 转移含氮基团的酶和 EC2.7 转移含磷基团的酶。

适合的转移酶的实例是：

EC2.1.1.15 脂肪酸 O-甲基转移酶

EC2.1.1.18 多糖 O-甲基转移酶

EC2.1.2.1 氨基乙酸羟甲基转移酶

EC2.1.2.4 氨基乙酸亚胺甲基转移酶

EC2.2.1.3 甲醛转羟乙醛酶

EC2.3.1.3 葡萄糖胺 N-乙酰转移酶

EC2.3.1.18 半乳糖苷乙酰基转移酶

EC2.3.1.57 二胺 N-乙酰基转移酶

EC2.3.1.75 长链醇 O-脂肪酰基转移酶

EC2.3.1.79 麦芽糖 O-乙酰基转移酶

EC2.3.1.84 醇 O-脂肪乙酰基转移酶

EC2.3.1.88 肽 α -N-乙酰基转移酶

EC2.3.1.96 糖蛋白 N-棕榈酰基转移酶

EC2.3.1.142 糖蛋白 O-脂肪酰基转移酶

EC2.5.1.10 香叶基转移酶

EC2.5.1.20 橡胶顺式聚 premyl 顺式转移酶

EC2.6.1 氨基转移酶。

对于特定的应用，优选的转移酶证实了它们中的一些/大多数在碱性条件下有活性，即在 pH 为 7-12，优选 10.5 下具有的酶活性是它们最大活性的至少 10%，优选至少 25%，更优选至少 40% 的酶。更优选的转移酶是在 pH7-12，优选 10.5 下具有最大活性的酶。其他优选的转移酶是在 10℃-50℃ 之间具有的活性是它们最大活性的至少 50% 的酶。

用于本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物的优选的转移酶包括在酰基转移酶 (EC2.3) 和糖基转移酶 (EC2.4) 类中。

特别有利的是一组酰基转移酶，特别是氨基酰基转移酶 (EC2.3.2)。这些是从供体向受体转移氨基的酶，供体一般是氨基酸。甚至更优选的是蛋白质-谷氨酸盐 γ -谷氨酰转移酶 (EC2.3.2.13)，还可以名称转谷氨酰胺酶购得。不希望受理论的限制，相信氨基酸、二/三/多肽和/或蛋白质的酶交联将发生在织物上，导致抗拉强度增加和改善外观。另外，通过氨基酰基转移酶水解存在于污垢/污渍中的所述底物将提供清洗作用。

特别有利的还有一组糖基转移酶。这些酶的一般性质是将糖从低聚糖转移至作为受体的另一种碳水化合物中。己糖基转移酶和戊糖基转移酶均可用于本发明。糖基转移酶在与低聚糖在保温过程中催化了水解和转移反应。由于酶活性的结果，低聚糖转变成新一类的多糖。已吃惊地发现，与纤维素结合结构域连接的糖基转移酶改善了抗拉强度和织物的外观，例如降低了织物起皱。不希望受任何理论的限制，确实相信由于糖基转移酶的活性，低聚糖被结合到棉织物的纤维素聚合物上，导致改善了抗拉强度和证实了特别是在多次的洗涤周期后的外观效果。

不希望受理论的限制，相信糖基转移酶活性具有 3 种可能的提供织物护理效果的作用方式：

- 酶缝合作用，其中认为酶将低聚糖结合到抗拉强度降低了的纤维素纤维上；
- 酶交联作用，其中认为糖基转移酶结合了抗拉强度降低了的纤维素纤维；和
- 酶聚合物连接作用，其中聚合物被连接到抗拉强度降低了的纤维素纤维上。

此外，在存在低含量底物和高含量糖基转移酶下，糖基被转移至水分子中，由此提供清洗作用。

例如，转葡萄糖苷酶是能催化在含有 α -D-葡萄糖低聚糖的溶液中的水解和转移反应的酶。由于转葡萄糖苷酶的酶反应结果，麦芽-低聚糖被转化
5 成异麦芽-低聚糖，得到了新一类的多糖，其特征不在于由非还原端由 α -D-1,6 键连接的较高比例的糖类。

发现这些转葡萄糖苷酶提供了护理织物性能。相信这种改善的抗拉强度、降低起皱和较好的外观是由于低聚糖结合到棉的纤维素聚合物纤维上。

10 适合的糖基转移酶的实例是半乳糖基转移酶和果糖基转移酶，例如 1,4- β -半乳糖基转移酶；1,3- α -果糖基转移酶；2,3-唾液酸基(sialyl)转移酶；环糊精糖基转移酶；N-乙酰基葡萄糖-或半乳糖胺基转移酶；和

EC2.4.1.2	1,4- α -D-葡聚糖；1,6- α -D-葡聚糖 6- α -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.4	蔗糖：1,4- α -D-葡聚糖 4- α -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.5	蔗糖：1,6- α -D-葡聚糖 6- α -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.9	蔗糖：2,1- β -D-果聚糖 1- β -D-果糖基转移酶
EC2.4.1.10	蔗糖：2,6- β -D-果聚糖 6- β -D-果糖基转移酶
EC2.4.1.11	UDP 葡萄糖：糖原 4- α -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.12	UDP 葡萄糖：1,4- β -D-葡聚糖 4- β -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.13	UDP 葡萄糖：D-果糖 2- α -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.16	UDP-N-乙酰基葡萄糖胺：角素 4- β -N-乙酰基葡萄糖胺基转移酶
EC2.4.1.18	1,4- α -D-葡聚糖：1,4- α -D-葡聚糖 6- α -D-(1,4- α -D-葡聚糖)-转移酶
EC2.4.1.19	1,4- α -D-葡聚糖 4- α -D-(1,4- α -D-葡聚糖)-转移酶(环化)
EC2.4.1.21	ADP 葡萄糖：1,4- α -D-葡聚糖 4- α -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.24	1,4- α -D-葡聚糖：1,4- α -D-葡聚糖(D-葡萄糖)6- α -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.25	1,4- α -D-葡聚糖：1,4- α -D-葡聚糖 4- α -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.29	GDP 葡萄糖：1,4- β -D-葡聚糖 4- β -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.34	1,3- β -葡聚糖合成酶
EC2.4.1.35	UDP 葡萄糖：苯酚 β -D-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.49	1,4- β -D-低-D-葡聚糖：正磷酸盐 α -d-葡萄糖基转移酶
EC2.4.1.67	1- α -D-半乳糖基-肌-纤维糖：蜜三糖半乳糖基转移酶

- EC2. 4. 1. 71 UPD 葡萄糖: 芳基胺 N-D-葡糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 75 UDP 半乳糖醛酸酯 β -D-半乳糖醛酸糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 82 1- α -D-半乳糖基-肌-纤维糖: 蔗糖 6- α -D-半乳糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 90 UDP 半乳糖:N-乙酰基-D-葡糖胺 4- β -半乳糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 93 菊粉 D-果糖基-D-果糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 99 蔗糖: 1F-果糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 100 1, 2- β -D-果聚糖: 1, 2- β -D-果聚糖 1- β -D-果糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 113 ADP 葡萄糖: 蛋白质 4- α -D-葡糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 121 UDP 葡萄糖: 吡啶-3-乙酸酯 β -D-葡糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 125 蔗糖: 1, 6- α -D-葡聚糖 3 (6) - α -D-葡萄糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 140 蔗糖: 1, 6- (1, 3) - α -D-葡聚糖 6 (3) - α -D-葡萄糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 161 1, 4- α -D-葡聚糖: 1, 4- α -D-葡聚糖 4- α -D-葡萄糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 168 UDP 葡萄糖: 木糖葡萄糖 1, 4- β -D-葡萄糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 169 UDP-D-木糖: 木糖葡萄糖 1, 6- β -D-木糖基转移酶
- EC2. 4. 1. 183 UDP 葡萄糖: α -D- (1, 3) -葡聚糖 3- α -D-葡萄糖转移酶

特别有利的是 EC2. 4. 1. 24 1, 4- α -D-葡聚糖: 1, 4-a-D-葡聚糖 (D-葡萄糖) 6- α -D-葡糖基转移酶。这种特定的酶是按名称转葡糖苷酶 L-500 商购。

5 除了上述的糖基转移酶外, 发现突变型糖基转移酶和/或突变型糖苷酶改善了织物的抗拉强度和外观, 例如降低了织物起皱、增强了形状的保持和降低了收缩, 这些酶的实例描述在 PCT 申请 W097/21822, 它的加拿大同族专利 2165041 和它的美国同族专利 5716812 中, 它们都授予 S.G. Withers 等。突变体形式的糖基转移酶和/或糖苷酶提供了如上

10 文更详细描述酶缝合作用、酶交联和酶聚合物连接作用。

突变型糖基转移酶和/或突变型糖苷酶在其活性部位只有一个亲核的氨基酸, 而不象非突变型糖基转移酶和/或非突变型糖苷酶, 它们分别有两个亲核氨基酸。换句话说, 制成的突变型糖基转移酶和/或突变型糖苷酶, 其中在活性部位内的一个正常的亲核氨基酸被转变成非亲核氨基酸。结果, 突变型糖基转移酶和/或突变型糖苷酶仅表现转移酶

15 活性; 突变型糖基转移酶和突变型糖苷酶都不表现出水解活性。因此, 不象非突变形糖基转移酶和/或非突变型糖苷酶, 突变型糖基转移酶和

/或突变型糖苷酶将低聚糖转化成新一类多糖，而没有该新一类多糖破坏性水解返回至低聚糖的作用或没有产生作为转移反应受体的水。

5 这些突变型糖基转移酶和/或突变型糖苷酶可从植物、酵母、细菌或其他微生物体中提取。突变型糖基转移酶和/或突变型糖苷酶的 DNA 可克隆和表达在细菌、酵母或真菌中并用此方法得到。

这些突变型糖基转移酶和/或突变型糖苷酶可掺入重垢液体洗涤剂、重垢颗粒洗涤剂、织物护理组合物等中。

10 突变型糖基转移酶和/或突变型糖苷酶的新特征和性质使得它们高度适用于洗衣洗涤剂和织物护理组合物，因为不存在水解活性意味着织物抗拉强度没有损失，甚至在转移酶反应中不存在供体的情况下。

当突变型糖基转移酶和/或突变型糖苷酶存在于本发明组合物中时，理想地是糖类在组合物中的浓度，按总组合物的重量计，是约 0.01 % - 30 %，更优选 1 % - 10 %。另外，本发明组合物中可加入具有高分子量的糖类以得到上述效果。

15 特别有利的另一种酶是木糖葡萄糖内切转移酶（“EXT”），其描述在 J. Plant Res. 108, 137 - 148, 1995, Nishitani, Kagoma 大学，现在国际细胞学综述（Int. Review of Cytology），第 173 卷，第 157 页中称作“EXGT”，1997, Nishitani, Kagoma 大学，和木糖葡萄糖内切糖基转移酶（“XET”），其描述在 Novo Nordisk 的专利申请 W097/23683 中。

同上述的突变型糖基转移酶一样，木糖葡萄糖内切转移酶改善了织物的抗拉强度和外观，例如降低了织物起皱、增强了形状的保持和降低了收缩。木糖葡萄糖内切转移酶缝合了纤维素的原纤维。该酶对纤维素原纤维的这些缝合性质提供了上述效果。

25 木糖葡萄糖内切转移酶负责重新接合微纤维素间的木糖葡萄糖链，在植物细胞壁形成过程中的纤维素微纤维间的木糖葡萄糖链。通过木糖葡萄糖的连接重新接合了纤维素的微纤维，纤维素结构获得了改善的纤维强度。因为织物的结构是纤维素性质的，酶对微纤维具有缝合活性。由酶的缝合性质还可解释形状的保持、抗收缩和抗皱作用。

30 木糖葡萄糖内切转移酶的活性不同于木糖葡萄糖内切糖基转移酶（“XET 转移酶”），其描述在 Novo Nordisk A/S 的 W097/23683 中。其区别是木糖葡萄糖内切糖基转移酶表现出转移酶活性和水解酶活性。相

反，木糖葡萄糖内切转移酶仅表现出转移酶活性。木糖葡萄糖内切转移酶没有表现出水解酶活性。因此，不象木糖葡萄糖内切糖基转移酶，木糖葡萄糖内切转移酶将低聚糖转化成新一类多糖，没有该新一类多糖破坏性水解返回至低聚糖的作用。

5 另外，木糖葡萄糖内切转移酶对高 Mr（分子量）木糖葡萄糖聚合物表现出严格的供体特异性，对木糖葡萄糖低聚体不起作用。

木糖葡萄糖内切转移酶的新特征和性质使得其高度适用于洗衣洗涤剂 and 织物护理组合物，这是因为不存在水解活性意味着织物的抗拉强度没有损失，甚至在转移酶反应中不存在供体的情况下。另外，可使用较
10 低量的底物供体。不希望被限制，相信若木糖葡萄糖内切转移酶应用织物中的棉纤维初生胞壁の木糖葡萄糖，即使不存在供体底物，也可得到高效果。

木糖葡萄糖内切转移酶可从植物和其他微生物中提取。木糖葡萄糖内切转移酶可从大量植物得到，包括，但不限于 *A. thaliana* 和
15 *V. angularis*。另外，该酶的 DNA 可克隆和表达在细菌、酵母或真菌中并用此方法得到。

木糖葡萄糖内切转移酶可掺入重垢液体洗涤剂、重垢颗粒洗涤剂、织物护理组合物等中。

当木糖葡萄糖内切转移酶存在于本发明组合物中时，理想地是木糖
20 葡萄糖在组合物中的浓度，按总组合物的重量计，是约 0.01% - 30%，更优选 1% - 10%。另外，本发明组合物中可加入具有高分子量的木糖葡萄糖聚合物以得到上述效果。

还有一种特别有利的酶是环麦芽糖糊精葡聚糖转移酶（“CGT-酶”）（EC2.4.1.19），其可从 Amano 和 Novo Nordisk A/S 商购。

25 用转移酶将碳水化合物、低聚和多糖共价连接到诸如织物的棉布表面上，提供了诸如抗起皱、保持颜色、固定染料和排斥污垢的作用。与转移酶就地（或其他）产生的聚合物的物理吸附相比，葡萄糖单元共价连接到纤维素表面上使观察到的效果持久。

环麦芽糖糊精葡聚糖转移酶是对淀粉表现出几种不同作用的转移
30 酶。其由 α ， β 和 γ 环糊精淀粉产生，水解淀粉并交联淀粉。在这些类型的反应中， α 糖对转移酶反应既是供体，又是受体。至今，不清楚是否这些转移酶能将糖单元共价连接到棉织物上。

令人吃惊地，已发现环麦芽糖糊精葡聚糖转移酶可将 α -环糊精的葡萄糖单元共价连接到棉织物表面的纤维素聚合物的非还原端上。因此，环麦芽糖糊精葡聚糖转移酶具有使上述效果更持久的能力。

如上所述，已知用交联剂共价连接纤维素聚合物给织物提供了一些效果，例如抗皱效果，但抗皱效果还可通过棉织物表面对聚合物的物理吸附得到。现可使得聚合物对棉织物表面的物理吸附更持久，因为聚合物单元中的一种是通过环麦芽糖糊精葡聚糖转移酶的作用共价连接到棉织物表面上。由于这些更持久的效果是酶作用产生的，共价连接发生在相当低的温度下，因此，与常规洗涤周期相比，在洗涤周期中使用相当低的温度是可行的。此外，用于纺织工业中的常规交联的化学品（它们中的一些可能有毒性），不适合于洗涤周期中的较低温度。

其他效果，例如固定染料和改善污垢的去除，是通过向棉织物表面共价掺入阳离子或阴离子葡萄糖单元得到。

因此，环麦芽糖糊精葡聚糖转移酶在洗衣洗涤剂 and 织物护理组合物中的应用给织物提供了改善的抗皱、保持形状、抗收缩、固定染料、排斥污垢和抗拉强度作用。

环麦芽糖糊精葡聚糖转移酶可掺入重垢液体洗涤剂、重垢颗粒洗涤剂、织物护理组合物等中。

当环麦芽糖糊精葡聚糖转移酶存在于本发明组合物中时，理想地是淀粉在组合物的浓度，按总组合物的重量计，是约 0.01% - 30%，更优选 1% - 10%。另外，本发明组合物可加入环糊精或淀粉和蔗糖类以得到上述效果。

还有另一组特别有利的酶是葡聚糖蔗糖酶，其中的例子是右旋糖苷蔗糖酶（EC2.4.1.5）和糖基转移酶。适用于本文描述的组合物其他葡聚糖蔗糖酶包括，但不限于各种右旋糖苷蔗糖酶和交替蔗糖酶（alternansucrase）和果聚糖蔗糖酶，其从 Genencor 商购。

右旋糖苷蔗糖酶可从本领域已知的任何适合的源得到，并可与适当的底物（蔗糖+/-麦芽糖）结合使用。右旋糖苷蔗糖酶催化了糖残基从一个多糖向另一个多糖的转移反应。作为右旋糖苷蔗糖酶反应的结果，在织物表面产生了高分子量右旋糖苷。在右旋糖苷中，葡萄糖残基由 1-6- α 键连接。用碳水化合物、低聚和多糖修饰棉纤维提供了多种效果，例如抗皱、保持颜色、固定染料和排斥污垢。共价连接低聚糖是这些效

果持久性所要求的。

已发现右旋糖苷蔗糖酶可将低聚糖结合到棉织物的纤维素聚合物上。作为由右旋糖苷蔗糖酶催化的转移反应的这种结合的结果，提供了改善的织物外观效果，即改善的抗皱、保持形状、抗收缩、固定染料、污垢排斥和抗拉强度效果。当反应产物被结合（可以是或不是共价连接）到棉织物上时，它们改善了棉织物表面和原纤维，其又提供了上述的护理织物作用。右旋糖苷蔗糖酶与蔗糖还提供了改善的白度效果（来自其他颜色衣服的染料不沉积在白色织物上）。右旋糖苷蔗糖酶/蔗糖结合体形成了高分子量右旋糖苷（和较小的低聚物，当其他糖类例如麦芽糖、纤维二糖等存在时）。

另外，已发现反应产物在织物上的沉积效力高，并且反应产物在接下来的洗涤周期中不都被洗掉。

当葡聚糖蔗糖酶存在于本发明组合物中时，理想地是底物（一般是蔗糖或其他二糖）在组合物中的浓度，按总组合物的重量计，是约 0.01% - 30%，更优选 1% - 10%。另外，本发明组合物可加入较小的多糖，例如蔗糖、麦芽糖、麦芽糊精、纤维糖类和淀粉类以得到上述效果。

这些修饰的转移酶在本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中的掺入量，按总组合物的重量计，优选为 0.0001% - 10% 纯修饰酶，更优选 0.0005% - 5% 纯修饰酶，最优选 0.001% - 1% 纯修饰酶。

在存在或不存在相应的天然酶底物的情况下，通过本发明的洗衣和/或织物护理组合物可得到护理织物和/或清洗效果。一般，酶命名的第一部分表示酶反应的底物，第二部分是接受转移基团的受体。转移酶的底物可以是在任何处理，包括纺织工业和/或任何洗涤和/或护理织物过程中的预处理或后处理中加入的织物纤维本身，污渍和/或污垢，和/或与含转移酶的组合物一起加入的织物纤维本身、污渍和/或污垢。

用于以上所列的一些转移酶的底物的例子是 S-腺苷基-L-蛋氨酸，5,10-亚甲基四氢叶酸或亚胺甲基四氢叶酸（羟甲基或甲酰基转移至甘氨酸上）、甲醛、乙酰基 Co A，甲基- α , ω -二胺，棕榈基 Co A，香叶酰基二磷酸酯。

特别是，用于氨基酰基转移酶的底物是含氨基的化合物，例如氨基

酸、二/三/多肽和/或蛋白质。

在糖基转移酶中，尽管转移基团是糖基，每个酶的特定底物是由命名的第一部分得到。特别是对于糖基转移酶，天然底物可以是选自二聚体、低聚体和/或聚合物形式的淀粉物质的任何 α -糖基糖类。这些例子
5 优选是不同形式的淀粉（胶质化的、液化的、加溶的）、部分淀粉水解产物，更优选麦芽-低聚糖，最优选麦芽糖。还有利的是取代的淀粉/糖底物，其含有甲基化和羧基化的取代。另外，以下底物可用于上述的糖基转移酶：糊精、蔗糖、蜜三糖、果糖基聚合物、UDP 葡萄糖、木糖葡聚糖、GDP 葡萄糖、芳基胺、UDP 半乳糖醛酸酯、ADP 葡萄糖、吡啶-3-
10 乙酸酯、 α -D-葡聚糖、UDP-木聚糖。

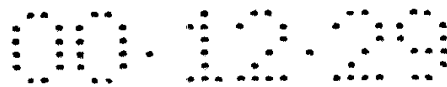
转移酶底物在本发明组合物中的掺入量，按总组合物的重量计，优选为 0.01% - 30%，更优选 0.1% - 20%，最优选 1% - 10%。

上述的酶可以来自任何适宜的源，例如植物、动物、细菌、真菌和酵母源。源还可以是嗜温和状态的或嗜特殊条件（extremophilic）
15 （好寒性的、适冷的、嗜热的、嗜压的、嗜碱的、嗜酸的、嗜盐的等）。可使用这些酶的纯化或非纯化形式。当今，通常的作法是通过蛋白质/遗传工程技术修饰野生型酶，以便使它们在本发明清洗组合物中的性能效力最好。例如，可设计一些变体，使得酶与这种组合物中通常遇到的组份的相容性增加。另外，可设计一些酶变体使得它们的最佳 pH、
20 漂白和/或螯合剂稳定性、催化活性等适合于特定的织物调理和/或清洗应用。

特别是，在漂白稳定性的情况下，应将注意力集中在对氧化敏感的氨基酸上，和考虑表面活性剂相容性时，应将注意力集中在表面电荷上。这些酶的等电点可通过取代一些带电荷的氨基酸来改变，例如增加等电
25 点可有助于改善与阴离子表面活性剂的相容性。酶稳定性还可通过产生例如附加的盐桥键和强化钙的结合部位以增加螯合剂的稳定性得到增强。

转移酶的催化活性的氨基酸序列可包含以下、或全部由以下组成、或基本上由以下组成：所述成熟酶的完整氨基酸序列，或其可由与完整
30 序列保持基本相同的催化（酶）性质的完整序列中的一部分组成。

所述类型的修饰酶（杂合酶）以及它们制备和纯化的详细描述是现有技术已知的[参见例如 W090/00609，W094/24158 和 W095/16782，以



及 Greenwood 等, 生物技术和生物工程 44 (1994), 第 1295 - 1305].

杂合酶的制备公开在 W091/10732 中, 其中构造了纤维素酶的新衍生物, 其将由杆菌 NICB 40250 葡聚糖内切酶衍生的核区与由另一种纤维素酶衍生的 CBD 结合或将由另一种纤维素酶衍生的核区与由杆菌 NICB 40250 葡聚糖内切酶衍生的 CBD 结合。W095/16782 描述了不同核区与几种 CBD 的组合, 和在 *Trichoderma longibrachiatum* 中克隆和高量表达这些新的缩短的纤维素酶蛋白质或其衍生物。

它们的制备例如可通过将 DNA 结构物转化到宿主细胞中, 该 DNA 结构物包含编码纤维素结合结构域的 DNA 中的至少一个片段, 在有或没有衔接物下, 其与编码有益酶的 DNA 序列连接, 并培育转化的宿主细胞以表达融合基因。此方面得到的一种相关的, 但非限制类型的重组产品 (杂合酶), 通常在本领域称为“融合蛋白质”, 其可用以下通式之一描述:

A-CBD-MR-X-B

A-X-MR-CBD-B

在后一式中, CBD 是包含至少纤维素结合结构域 (CBD) 本身的氨基酸序列。

MR (中间区; 连接区) 可以是键, 包含 1 - 约 100 个氨基酸残基, 特别是 2 - 40 个氨基酸残基的连接基, 例如 2 - 15 个氨基酸残基。MR 可以主要, 另外是非氨基酸的衔接物 (参见下文)。

X 是氨基酸序列, 其包含上述的由编码有益转移酶的 DNA 序列编码的多肽的催化 (酶) 活性氨基酸残基序列。

A 和 B 部分是独立任选的。当存在时, A 或 B 部分构成了 CBD 或 X 部分的端延伸部分, 并通常包含一个或多个氨基酸残基。

由此, 尤其由上述, 显而易见所述类型杂合酶中的 CBD 可以位于该杂合酶的 C-端、N-端或内部。相应地, 所述类型杂合酶内的 X 部分可位于该杂合酶的 N-端、C-端或内部。

本发明有益的杂合酶包含多于一个 CBD, 例如两个或多个 CBD 彼此直接连接, 或通过间隔基或衔接序列 (一般由适当长度的氨基酸残基序列组成) 彼此分隔开。在所述类型杂合酶中的两个 CBD 例如还可以通过以上定义的 -MR-X- 部分彼此分隔开。一个或多个纤维素结合结构域可与纤维素酶的核区的 N-端和/或 C-端部分连接。CBD 的任何部分可

被选择、修饰、截断等。

优选，在所述类型的杂合酶的构成方面，将注意力投放到获得对蛋白降解的稳定性。两个和多个结构域的蛋白质对连接该结构域的衔接区的蛋白分解特别敏感。引起这种分解的蛋白酶可以是，例如枯草杆菌蛋白酶，已知其通常表现出宽的底物特异性[参见例如：Gron 等，生物化学，31，(1992)，第 6011 - 6018；Teplyakov 等，蛋白质工程，5(1992)，第 413 - 420]。在真核生物中的衔接物残基的糖基化是抑制蛋白降解的一种天然方法。另一种方法是使用周围蛋白酶不太亲赖的氨基酸。衔接物的长度也对蛋白酶的可接近性起作用。根据杂合酶起作用的环境，来确定哪个“方案”是最佳的。当构造新的杂合酶分子时，优选将注意力投放到衔接物的稳定性上。

质粒

制备能表达融合蛋白质的质粒的方法是现有技术已知的，所述融合蛋白质具有从多于一个多肽的片段衍生的氨基酸序列（参见，例如，W090/00609 和 W095/16782）。表达盒可包括在复制系统中，以便以游离形式保持在适当的细胞宿主中或可在没有复制系统下提供，在这种情况下其可结合到宿主基因组中。可根据已知技术将 DNA 加入该宿主中，例如转化、显微注射等。

一旦融合的基因加入适当的宿主中，宿主可生长，以表达融合的基因。通常，最好另外加入信号序列，使融合的基因分泌。有用基因的典型实例是：

1) 信号序列 - (肽前体) - 碳水化合物结合结构域 - 衔接物 - 有益的酶序列，或

2) 信号序列 - (肽前体) - 有益的酶序列 - 衔接物 - 碳水化合物结合结构域，

其中肽前体序列通常含有 5 - 100，例如 5 - 25 个氨基酸残基。重组产物可被糖基化或不被糖基化。

纤维素结合结构域 (CBD)

在本发明中，术语“包含 CBD 的氨基酸序列或纤维素结合结构域或 CBD”意思是表示能够影响纤维素酶结合纤维素底物的氨基酸序列（例如，如 P.Kraulis 等中描述的，对由 *Trichoderma reesei* 得到的纤维素二糖水解酶的 C 端结构域的三维结构的测定。应用核磁共振和模拟的动

力学杂交距离几何学退火的研究。生物化学 28: 7241 - 7257, 1989)。纤维素结合结构域的分类和性质描述在 P.Tomme 等的论文集“不溶性的多糖的酶降解”中 (ACS 论文集丛书 618, 由 J.N. Saddler 和 M.H. Penner, ACS 编辑, 1995)。

纤维素结合 (和其他碳水化合物结合) 结构域是多肽氨基酸序列, 其作为较大多肽的完整部分存在或作为由两个或多个多肽氨基酸序列区组成的蛋白质的完整部分存在, 特别是在水解酶中, 其一般包含含有对底物水解活性部位的催化结构域和用于结合所述碳水化合物底物的碳水化合物结合结构域。这种酶可包含多于一个的催化结构域和一个、两个或三个碳水化合物结合结构域, 它们还可包含一个或多个连接具有催化结构域的碳水化合物结合结构域的多肽氨基酸序列区, 后者类型的区域通常表示为“衔接物”。

包含纤维素结合结构域的水解酶的实例是纤维素酶、木聚糖酶、甘露聚糖酶、阿拉伯呋喃糖酶、乙酰酯酶和壳多糖酶。“纤维素结合结构域”还在海藻例如在红海藻 *porphyra purpurea* 中发现, 其是结合非水解多糖的蛋白质形式 [参见 P.Tomme 等, 纤维素结合结构域 - 分类和不溶性碳水化合物的酶降解性质, John N.Saddler 和 Michael H.Penner (编辑), ACS 论文集丛书, No. 618 (1996)]。然而, 大多数已知的 CBD (被 P.Tomme 等 (op.cit.) 分类和称为“纤维素结合结构域”) 衍生自纤维素酶和木聚糖酶。

在本发明中, 术语“纤维素结合结构域”是按与后者参考文献中的同样方式理解 (P.Tomme 等, op.cit.)。P.Tomme 等参考文献将 120 多种“纤维素结合结构域”分类成 10 类 (I-X), 关于结合底物的机理, 它们具有不同的功能或作用。然而, 预期新一类的代表物和其他类将在未来出现。

在存在 CBD 的蛋白质/多肽 (例如酶, 一般是水解酶, 例如纤维素酶) 中, CBD 可以位于 N 或 C 端或内部位置中。

构成 CBD 本身的一部分多肽或蛋白质 (例如水解酶) 一般由多于约 30 个和少于约 250 个氨基酸残基组成。例如, 根据 P.Tomme 等 (op.cit.), 分类和列在类 I 中的那些 CBD 由 33 - 37 个氨基酸残基组成, 分类和列在类 IIa 中的那些由 95 - 108 个氨基酸残基组成, 分类和列在类 VI 中的那些由 85 - 92 个氨基酸残基组成, 而分类和列在类 VII 中的一个 CBD

(由得自嗜热纤维梭状芽孢杆菌的纤维素酶衍生的)由 240 个氨基酸残基组成。因此,构成 CBD 本身的氨基酸序列的分子量一般为约 4kD - 40kD,通常低于约 35kD。

由 H. Stalbrand 等的适用和环境微生物学 (Applied and Environmental Microbiology), 1995 年 3 月,第 1090 - 1097 页; E. Brun 等, (1995) Eur. J. Biochem, 231, 第 142 - 148 页; J. B. Coutinho 等, (1992), 分子微生物 (Molecular Microbiology) 6 (9), 第 1243 - 1252 页中描述的重组技术可制备纤维素结合结构域。

为了分离例如纤维素酶的纤维素结合结构域,可使用几种遗传工程方法。一种方法是使用限定酶除去部分基因,然后将其余的基因-媒介物片段融合在码组中,得到突变基因,其编码了一个特定基因片段的截断蛋白质。另一种方法包括使用核酸外切酶例如 Ba131 从 DNA 的 5'和 3'端的外部系统地删除核苷或从基因内的限定裂从内部删除核苷。这些基因删除法得到了突变基因,其编码了缩短的基因分子,它的表达产物然后可用来评价结合底物(例如结合纤维素)的能力。用于评价该结合能力的适当底物包括纤维素物质,例如 Avicel™ 和棉纤维。其他方法包括使用选择的和特定的蛋白酶,其能够分裂所述蛋白质的多肽链的其余部分的 CBD,例如端 CBD。

如已描述的(见上文),一旦编码结合底物(结合碳水化合物)区的核苷序列被识别为 cDNA 或染色体 DNA,则其可用各种方法操作,将其融合到编码有益的酶或酶活性氨基酸序列的 DNA 序列中。编码结合碳水化合物的氨基酸序列的 DNA 片段和编码有益的酶或酶活性氨基酸序列的 DNA 然后经过或不经过衔接部分进行结合。得到的相结合的 DNA 然后可用各种方法操作,以获得表达。优选的微生物表达宿主包括某些曲霉种(例如黑色曲霉或米曲霉),芽孢杆菌种,和有机物例如大肠埃希氏杆菌或啤酒糖酵母。

用于本发明目的的优选的 CBD 选自:得自 *Trichoderma reesei* 的 CBDs CBH11,得自粪肥纤维单胞菌的 CBDs CenC, CenA 和 Cex,得自 *Trichoderma reesei* 的 CBD CBH1,得自噬纤维梭菌的 CBD Cellulozome,得自褐色热单胞的 CBD E3,得自粪堆梭菌 (NCIMB 11754) XynA 的 CBD-二聚体,得自 *Bacillus agaradherens* (NCIMB40482) 的 CBD 和/或得自 *Humicola insolens* 的 CBD45 类。用于本发明目的更优选的 CBD 是得

自粪肥纤维单胞菌的 CBD CenC, 得自噬纤维梭菌的 CBD Cellulozyme, 和/或源于由 Novo Nordisk A/S 以商品名 “Carezyme” 销售的真菌 *Humicola insolens* 纤维素酶的 CBD. Carezyme 是由 *Humicola insolens* DSM1800 衍生的 45 类得到的葡聚糖内切酶, 其分子量为约 43kDa 并表现出纤维水解活性。

连接区

术语“衔接物”或“连接区”或“中间区-MR”意思是表示可能邻接 CBD 和将其连接到转移酶的催化活性的氨基酸序列上的区域。当存在时, 这种连接可通过化学或重组技术获得。

描述用不同源的 CBD 表达的酶的重组技术的实例描述在 S. Karita 等的 (1996) 发酵和生物工程杂志 (Journal of Fermentation and Bioengineering), 第 81 卷, No.6, 第 553-556 页中。优选的连接区是氨基酸连接区 (肽), 它的一些实例描述在 N.R. Gilkes 等, 微生物综述 (Microbiol. Rev.), 55, 1991, 第 303-315 中。连接区可包含 1-约 100 个氨基酸残基, 特别是 2-40 个氨基酸残基, 例如 2-15 个氨基酸残基。如上述, 优选使用周围蛋白酶不太亲赖的氨基酸。适合的氨基酸连接区是 *Humicola insolens* 45 类纤维素酶衔接物, *Klebsiella pneumoniae*-CiP 的 NifA 基因的衔接物, *E. coli* OmpA 基因-CiP 衔接物, E3 纤维素酶褐色高温单孢菌衔接物和 CenA 纤维素酶衔接物; 优选 *Humicola insolens* 45 类纤维素酶衔接物和 E3 纤维素酶褐色高温单孢菌衔接物。

非氨基酸/蛋白化合物, 称为“非氨基酸”也可用于将催化活性的氨基酸序列与 CBD 连接:

1) 适合的非氨基酸连接区是描述在 Shearwater polymers, Inc. 目录 (1996 年 1 月) 中的聚乙二醇衍生物, 例如亲核 PEGs, 羧基 PEGs, 亲电活化的 PEGs、氢硫基-选择性的 PEGs, 杂官能的 PEGs, 生物素 PEGs、乙烯基衍生物、PEG 硅烷和 PEG 磷脂。特别适合的非氨基酸连接区是由 Shearwater 得到的杂官能的 PEG, (X-PEG-Y) 聚合物, 例如 PEG (NPC)₂, PEG-(NH₂)₂, 叔 BOC-NH-PEG-NH₂, 叔-BOC-NH-PEG-CO₂NHS, OH-PEG-NH-叔 BOC, Fmoc-NH-PEG-CO₂NHS 或 PEG (NPC)₂, MW3400, 其得自 Sigma, 由 Aldrich 得到的戊二醛的 50% 重量水溶液, 由 Sigma 得到的辛二酸二琥珀酰亚胺酯 (DSS), 由 Sigma 得到的 γ -马来酰亚胺丁酸 N-羟基琥珀

珀酰亚胺酯 (GMBS), 由 Sigma 得到的 1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳化二亚胺盐酸盐 (EDC) 和由 Sigma 得到的二甲基 suberimidate 盐酸盐 (DMS)。

2) 其他适合的非氨基酸连接区是 1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳化二亚胺, N-乙基-5-苯基 isoaxolium-3-磺酸盐, 1-环己基-3-(2-吗啉代乙基) 碳化二胺 (carbodiide) 甲基 (metho)-对-甲苯磺酸盐, N-乙氧基羰基-2-乙氧基 1,2-二氢喹啉或戊二醛。

3) 还适合的是描述在 Pierce 公司的 1999/2000Pierce 产品目录, 标题“交联试剂”下的交联剂: SMPH, SMCC, LC-SMCC 化合物, 优选磺基-KMUS 化合物。

优选的化学连接区是由 Shearwater 得到的 PEG (NPC) 2, (NH₂) 2-PEG, 叔 BOC-NH-PEG-NH₂, MAL-PEG-NHS, VS-PEG-NHS 聚合物和/或从 Pierce 得到的磺基-KMUS 化合物。

洗涤剂组分

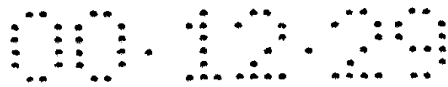
15 本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物必须含有至少一种其他洗涤剂和/或织物护理组分。这些其他组分的准确性质和其掺入量将取决于组合物的物理形式和其用于的清洗操作的类别。

20 本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物优选还包含选自以下的一种洗涤剂组份: 选自非离子和/或阴离子和/或阳离子和/或其混合物的表面活性剂, 另一种洗涤剂酶、漂白剂、抑制染料转移的聚合物、分散剂和/或绿土。

根据本发明的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物可以是液体、膏、凝胶、条、片、喷剂、泡沫体、粉末或颗粒形式。颗粒组合物还可以是“密实”形式, 液体组合物还可以是“浓缩”形式。

25 本发明组合物例如可配制为手洗和机器用洗衣洗涤剂组合物, 其包括洗衣添加剂组合物和适用于浸泡/预处理脏织物的组合物、漂洗时加入的织物柔软剂组合物。对织物的预处理或后处理包括凝胶、喷射和液体织物护理组合物。存在或不存在柔软剂的漂清阶段也被考虑使用。

30 当配制成适合用于洗衣机洗涤方法中的组合物时, 本发明组合物优选含有表面活性剂和助洗剂化合物这两种组分和附加的一种或多种洗涤剂组分, 该洗涤剂组分优选选自有机聚合化合物、漂白剂、辅助酶、抑



泡剂、分散剂、钙皂分散剂、污垢悬浮剂和抗再沉积剂和腐蚀抑制剂。洗衣组合物还可含有柔软剂，其作为附加的洗涤剂组分。

本发明组合物还可用作固体或液体形式的洗涤剂添加剂产品。这种添加剂产品是用来补充或促进常规洗涤剂组合物的性能并可在清洗过程的任何阶段加入。

如果需要的话，本发明洗衣洗涤剂组合物在 20℃ 下测定的密度为 400 - 1200g/l，优选 600 - 950g/l 组合物。

本发明组合物的“密实”形式由密度和就组成而言，由无机填料盐的量得以最好地反应。无机填料盐是粉状洗涤剂组合物的常规组分。在常规洗涤剂组合物中，填料盐是以大量存在，一般为总组合物重量的 17 - 35%。在密实组合物中，填料盐的含量不超过总组合物的 15%，优选不超过 10%，最优选不超过组合物重量的 5%。无机填料盐，例如在本发明组合物中意思是选自碱金属和碱土金属硫酸盐和氯化物。优选的填料盐是硫酸钠。

根据本发明的液体洗涤剂组合物还可以是“浓缩形式”，在这种情况下，根据本发明的液体洗涤剂组合物比常规液体洗涤剂将含有更低量的水。一般浓缩液体洗涤剂的水含量，按洗涤剂组合物重量计，优选少于 40%，更优选少于 30%，最优选少于 20%。

表面活性剂体系

优选，本发明的洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物还包含表面活性剂体系，其中表面活性剂可选自非离子型和/或阴离子型和/或阳离子型表面活性剂。

令人吃惊地发现，经修饰的酶与至少 5% 阴离子表面活性剂，特别是烷基硫酸盐，烷基乙氧基硫酸盐和直链亚烷基磺酸盐和/或至少 2% 烷基乙氧基化物类型的非离子表面活性剂和/或在阴离子表面活性剂存在下，与阳离子表面活性剂的组合给织物提供了修整或恢复改善的抗拉强度、增强抗皱、抗收缩和抗起球性质以及提供良好的静电控制、柔软织物、鲜艳外观和织物抗磨损性质和作用。此外，所述组合还获得了改善的清洗作用。

表面活性剂一般含量为 0.1% 至 60% 重量，更优选的掺入量为本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物重量的 1% 至 35%，最优选 1% - 30%。

优选所配制的表面活性剂是与组合物中存在的酶组分相容。在液体或凝胶组合物中，最优选所配制的表面活性剂使得其促进或至少不降低这些组合物中任何酶的稳定性。

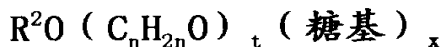
烷基酚的聚氧乙烯、聚氧丙烯和聚氧丁烯的缩合产物适合用作本发明表面活性剂体系中的非离子型表面活性剂，优选的是聚氧乙烯缩合物。这些化合物包括具有含约 6 至约 14 个碳原子，优选约 8 至约 14 个碳原子的为直链或支链构型的烷基的烷基酚与氧化烯的缩合产物。在优选的实施方案中，每摩尔烷基酚中存在的氧乙烯的量等于约 2 至约 25 摩尔，更优选约 3 至约 15 摩尔。商业上可购得的这种类型的非离子表面活性剂包括 Igepal™ CO-630，是由 GAF Corporation 出售的；和 Triton™ X-45，X-114，X-100 和 X-102，它们都是由 Rohm&Haas 公司出售的。这些表面活性剂通常称为烷基酚烷氧基化物（例如烷基酚乙氧基化物）。

伯和仲脂肪醇与约 1 至约 25 摩尔环氧乙烷的缩合产物适合用作本发明非离子表面活性剂体系中的非离子表面活性剂。脂肪醇的烷基链既可以是直链的也可以是支链的，可以是伯醇或仲醇，并一般含有约 8 至约 22 个碳原子。优选的是按每摩尔醇计，醇与约 2 至约 10 摩尔环氧乙烷的缩合产物，其中醇的烷基含有约 8 至约 20 个碳原子，更优选约 10 至约 18 个碳原子。在所述缩合产物中相对每摩尔醇存在约 2 至约 7 摩尔氧乙烯，最优选 2 至 5 摩尔氧乙烯。商业上可购得的这种类型的非离子表面活性剂包括 Tergitol™ 15-S-9 (C_{11} - C_{15} 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Tergitol™ 24-L-6 NMW (C_{12} - C_{14} 伯醇与 6 摩尔环氧乙烷的缩合产物，并具有窄的分子量分布)，两种均由 Union Carbide Corporation 出售；还有 Shell Chemical Company 出售的 Neodol™ 45-9 (C_{14} - C_{15} 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，Neodol™ 23-3 (C_{12} - C_{13} 直链醇与 3.0 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，Neodol™ 45-7 (C_{14} - C_{15} 直链醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，Neodol™ 45-5 (C_{14} - C_{15} 直链醇与 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；由 Procter&Gamble Company 出售的 Kryo™ EOB (C_{13} - C_{15} 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；和由 Hoechst 出售的 Genapol LA030 或 LA 050 (C_{12} - C_{14} 醇与 3 或 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)。这些产物优选的 HLB 范围是 8-11，最优选 8-10。

还适合用作本发明表面活性剂体系中的非离子表面活性剂的是在

1986 年 1 月 21 日颁发给 Llenado 的美国专利 US 4,565,647 中公开的烷基多糖，其具有约 6 至约 30 个碳原子，优选约 10 至约 16 个碳原子的一个疏水基团和一个多糖例如多苷亲水基团，该亲水基团含有约 1.3 至约 10，优选约 1.3 至约 3，最优选约 1.3 至约 2.7 个糖单元。可以使用任何含有 5 或 6 个碳原子的还原糖，例如可用葡萄糖、半乳糖和半乳糖基部分取代糖基部分（疏水基任选地连接在 2-、3-、4-等位置上，从而得到与葡萄糖苷或半乳糖苷相反的葡萄糖或半乳糖）。糖间键可以是例如在前一个糖单元的 2-、3-、4-和/或 6-位与另一个糖单元的一个位置之间。

10 优选的烷基多苷具有下式：



其中 R^2 选自烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基和其混合物，其中烷基含有约 10 至约 18 个碳原子，优选约 12 至约 14 个碳原子； n 是 2 或 3，优选 2； t 是 0 至约 10，优选 0； x 是约 1.3 至约 10，优选约 1.3 至约 3，最优选约 1.3 至约 2.7。糖基优选是由葡萄糖衍生的。为制备这些化合物，首先制得醇或烷基聚乙氧基醇，然后与葡萄糖或葡萄糖源反应形成葡萄糖苷（在 1 位连接）。然后可将另一个糖基单元的 1 位与前一个糖基单元的 2-、3-、4-和/或 6-位，优选主要在 2 位之间进行连接。

20 环氧乙烷与通过环氧丙烷与丙二醇缩合形成的疏水基的缩合产物也适合用作本发明附加的非离子表面活性剂体系。这些化合物的疏水部分优选具有分子量约 1500 至约 1800，并表现出水不溶解性。往该疏水部分上加成聚氧乙烯部分倾向于增加总体分子的水溶性，并且产物的液体特征被维持到聚氧乙烯的含量为缩合产物总重量的约 50% 这一点处，这相当于与多至约 40 摩尔环氧乙烷缩合。这种类型化合物的实例包括一些商业上可购得的 Plurafac™ LF404 和 Pluronic™ 表面活性剂，它由 BASF 出售。

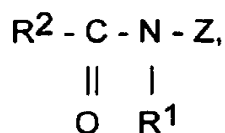
30 也适合用作本发明非离子表面活性剂体系中的非离子表面活性剂的是环氧乙烷与由环氧丙烷和乙二胺反应得到的产物进行缩合的产物。这些产物的疏水部分由乙二胺与过量的环氧丙烷的反应产物构成，并且一般具有约 2500 至约 3000 分子量。该疏水部分与环氧乙烷缩合到一定程度，即缩合产物含有约 40% 至约 80% 重量聚氧乙烯，并且具有约 5000

至约 11000 分子量。这种类型非离子表面活性剂的实例包括一些商业上可购得的 Tetronic™ 化合物，由 BASF 出售。

5 优选的用作本发明表面活性剂体系中的非离子表面活性剂的是烷基酚的聚氧乙烯缩合物、伯和仲脂肪醇与约 1 至约 25 摩尔环氧乙烷的缩合产物、烷基聚糖和其混合物。最优选的是具有 3 至 15 个乙氧基的 C₈ - C₁₄ 烷基酚乙氧基化物和具有 2 至 10 个乙氧基的 C₈ - C₁₈ 醇乙氧基化物（优选 C₁₀ 平均），和其混合物。

高度优选的非离子表面活性剂是下式的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂：

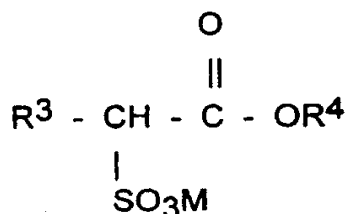
10



15 其中 R¹ 是 H，或 R¹ 是 C₁₋₄ 烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或其混合物，R² 是 C₅₋₃₁ 烷基，Z 是具有直接连有至少 3 个羟基的直链烷基链的多羟基烷基，或其烷氧基化的衍生物。优选 R¹ 是甲基，R² 是直链 C₁₁₋₁₅ 烷基或 C₁₆₋₁₈ 烷基或链烯基例如椰子油烷基或其混合物，Z 是由在还原胺化反应中的还原糖例如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖得到。

20 适合使用的阴离子表面活性剂是直链烷基苯磺酸盐、烷基酯磺酸盐表面活性剂，包括按照“美国油化学家学会杂志”（“The Journal of the American Oil Chemists Society”），52（1975），第 323 - 329 页的方法用气态 SO₃ 磺化的直链 C₈ - C₂₀ 羧酸（即脂肪酸）酯。适合的原料包括天然的脂肪类物质如由牛油、棕榈油等衍生的物质。

特别用于洗衣应用的优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂包括具有以下结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂：



25

其中 R^3 是 $C_8 - C_{20}$ 烃基, 优选烷基, 或其混合物, R^4 是 $C_1 - C_6$ 烃基, 优选烷基, 或其混合物, M 是阳离子, 其与烷基酯磺酸根形成水溶性盐。适合的成盐阳离子包括金属例如钠、钾和锂, 以及取代或未取代的铵阳离子例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。优选 R^3 是 $C_{10} - C_{16}$ 烷基, R^4 是甲基、乙基或异丙基。特别优选的是甲基酯磺酸盐其中 R^3 是 $C_{10} - C_{16}$ 烷基。

其它适合的阴离子表面活性剂包括烷基硫酸盐表面活性剂, 其是式 $ROSO_3M$ 的水溶性盐或酸, 其中 R 优选是 $C_{10} - C_{24}$ 烃基, 优选具有 $C_{10} - C_{20}$ 烷基部分的烷基或羟烷基, 更优选 $C_{12} - C_{18}$ 烷基或羟烷基, M 是 H 或阳离子, 例如碱金属阳离子 (例如钠、钾、锂), 或铵或取代铵 (例如甲基、二甲基和三甲基铵阳离子和季铵阳离子例如四甲基铵和二甲基吡啶鎓阳离子, 以及由烷基胺例如乙胺、二乙胺、三乙胺和其混合物衍生的季铵阳离子等)。一般对于较低的洗涤温度 (例如低于约 $50^\circ C$), 优选 $C_{12} - C_{16}$ 烷基链, 而对较高的洗涤温度 (例如高于约 $50^\circ C$), 优选 $C_{16} - C_{18}$ 烷基链。

其它可用于洗涤目的的阴离子表面活性剂也可被包括在本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中。这些可包括皂的盐 (包括例如钠、钾、铵和取代的铵盐例如单、二和三乙醇胺盐)、 $C_8 - C_{22}$ 伯或仲烷烃磺酸盐、 $C_8 - C_{24}$ 链烯烃磺酸盐、通过磺化碱土金属柠檬酸盐的热解产物制得的磺化的多羧酸, 例如在英国专利说明书 No. 1, 082, 179 中所描述的; $C_8 - C_{24}$ 烷基聚乙二醇醚硫酸盐 (含有多至 10 摩尔氧乙烯); 烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油酰基甘油磺酸盐、烷基酚氧乙烯醚硫酸盐、石蜡烃磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙磺酸盐例如酰基羟乙磺酸盐、 N -酰基牛磺酸盐、烷基琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸单酯 (特别是饱和和不饱和的 $C_{12} - C_{18}$ 单酯) 和磺基琥珀酸二酯 (特别是饱和和不饱和的 $C_6 - C_{12}$ 二酯)、酰基肌氨酸盐、烷基多糖的硫酸盐例如烷基多葡萄糖苷硫酸盐 (下文描述的非离子性的非硫酸化的化合物)、支链的伯烷基硫酸盐和烷基聚乙氧基羧酸盐例如那些具有式 $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^-M^+$ 的盐, 其中 R 是 $C_8 - C_{22}$ 烷基, k 为 1 至 10 的整数, M 是形成可溶性盐的阳离子。树脂酸和氢化树脂酸也是适用的, 例如松香、氢化松香, 以及存在于松浆油或由松浆油衍生的树脂酸和氢化树脂酸。

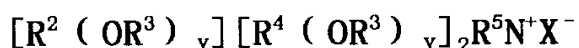
其它例子被描述在“表面活性剂和洗涤剂”(第 I 和 II 卷, 由 Schwartz, Perry 及 Berch 编著) 书中。各种这样的表面活性剂也一般性地公开在 1975 年 12 月 30 日授予 Laughlin 等人的美国专利 US 3,929,678, 第 23 栏 58 行至 29 栏 23 行中(本文引用作参考)。

5 当含有它们时, 本发明洗衣洗涤剂组合物典型地含有约 1% 至约 40%, 优选约 3% 至约 20% 重量这种阴离子表面活性剂。

高度优选的阴离子表面活性剂包括烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂, 其是式 $RO(A)_mSO_3M$ 的水溶性盐或酸, 其中 R 是未取代的 $C_{10}-C_{24}$ 烷基或具有 $C_{10}-C_{24}$ 烷基部分的羟烷基, 优选 $C_{12}-C_{20}$ 烷基或羟烷基, 10 更优选 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟烷基, A 是乙氧基或丙氧基单元, m 值大于 0, 一般在约 0.5 至约 6 之间, 更优选在约 0.5 至约 3 之间, M 是 H 或阳离子, 其可以是例如金属阳离子(例如钠、钾、锂、钙、镁等)、铵或取代的铵阳离子。烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐是本发明预期使用的。取代的铵阳离子的具体实例包括甲基、二甲基、三 15 甲基铵阳离子和季铵阳离子例如四甲基铵和二甲基吡啶鎓阳离子, 以及那些由烷基胺例如乙胺、二乙胺、三乙胺和其混合物衍生的阳离子等。例举的表面活性剂有 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物(1.0)硫酸盐($C_{12}-C_{18}E(1.0)M$), $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物(2.25)硫酸盐($C_{12}-C_{18}E(2.25)M$), $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物(3.0)硫酸盐($C_{12}-C_{18}E(3.0)M$) 20 和 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物(4.0)硫酸盐($C_{12}-C_{18}E(4.0)M$), 其中 M 适宜选自钠和钾。

本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物还可含有阳离子、两性、两性离子和半极性表面活性剂, 以及非本文已述的非离子和/或阴离子表面活性剂。

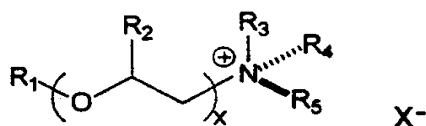
25 适合用于本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中的阳离子去污表面活性剂是那些具有一个长链烃基的表面活性剂。这种阳离子型表面活性剂的实例包括铵盐表面活性剂例如烷基三甲基卤化铵, 以及具有下式的那些表面活性剂:



30 其中 R^2 是在其烷基链中含有约 8 至约 18 个碳原子的烷基或烷基苄基, 每个 R^3 选自 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 和其混合物; 每个 R^4 选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 羟烷基、由连接两个 R^4

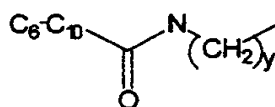
- 基团形成的苺基环结构、 $-\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CHOHCO}R^6\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ ，其中 R^6 是分子量小于约 1000 的任何己糖或己糖聚合物基团，以及氢（当 y 不为 0 时）； R^5 是同 R^4 相同的基团，或者是烷基链，其中 R^2 加 R^5 的碳原子总数不多于约 18 个；每个 y 是 0 至约 10，并且 y 值总和为 0 至约 15； X 是任何一种相容的阴离子。

适用于本发明的季铵表面活性剂具有式 (I)：



式 I

- 10 其中 R_1 是短链长的烷基 (C6 - C10)，或式 (II) 的烷基酰氧基烷基：



式 II

y 是 2 - 4，优选 3。

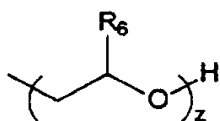
- 15 其中 R_2 是 H 或 C1 - C3 烷基，

其中 x 是 0 - 4，优选 0 - 2，最优选 0，

其中 R_3 、 R_4 和 R_5 是相同或不同的，可以是短链的烷基 (C1 - C3)，或式 III 的烷氧基化烷基，

其中 X^- 是反离子，优选卤离子，例如氯或甲基硫酸根，

20



式 III

R_6 是 $C_1 - C_4$ ， z 是 1 或 2。

优选的季铵表面活性剂是式 I 所定义的那些：其中

R_1 是 C_8 、 C_{10} 或其混合物, $x=0$,

R_3 、 $R_4 = CH_3$, $R_5 = CH_2CH_2OH$.

适用于本发明组合物的高度优选的阳离子型表面活性剂是水溶性季铵盐化合物, 其具有下式:



其中 R_1 是 $C_8 - C_{16}$ 烷基, 每个 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 羟烷基、苄基和 $-(C_2H_4O)_xH$, 其中 x 值为 2 至 5, X 是阴离子。 R_2 、 R_3 、 R_4 中是苄基的应当不能多于一个。

R_1 优选的烷基链长是 $C_{12} - C_{15}$, 特别是当烷基是由椰子或棕榈仁脂肪衍生的链长的混合物, 或者通过链烯烃或羰基合成醇合成得到的时。 R_2 、 R_3 和 R_4 优选的基团是甲基和羟乙基, 并且阴离子 X 可选自卤化物、甲基硫酸根、乙酸根和磷酸根离子。

用于本发明的式 (i) 的适合季铵盐化合物的实例是:

椰子油三甲基氯化铵或溴化铵;

15 椰子油甲基二羟乙基氯化铵或溴化铵;

癸基三乙基氯化铵;

癸基二甲基羟乙基氯化铵或溴化铵;

$C_{12} - C_{15}$ 二甲基羟乙基氯化铵或溴化铵;

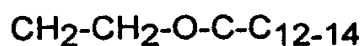
椰子油二甲基羟乙基氯化铵或溴化铵;

20 肉豆蔻基三甲基甲基硫酸铵;

月桂基二甲基苄基氯化铵或溴化铵;

月桂基二甲基(氧乙烯)₄氯化铵或溴化铵;

胆碱酯(式(i)的化合物, 其中 R_1 是



25

烷基, 和 R_2 、 R_3 、 R_4 是甲基);

二烷基咪唑啉[式(i)的化合物]。

本发明有用的其它阳离子表面活性剂还描述在 1980 年 10 月 14 日授予的 Cambre 的美国专利 US 4,228,044 和欧洲专利申请 EP 000,224

中。

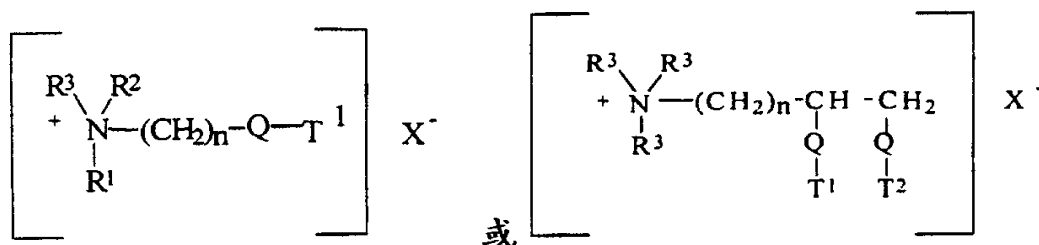
典型的阳离子织物柔软组分包括水不溶性的季铵织物柔软活性物或它们相应的胺前体，最通常使用的是氯化或甲基硫酸化双长链烷基铵。

5 其中优选的阳离子柔软剂包括以下：

- 1) 氯化二牛油基二甲基铵 (DTDMAC)；
- 2) 氯化二氢化牛油基二甲基铵；
- 3) 甲基硫酸化二氢化牛油基二甲基铵；
- 4) 氯化二硬脂基二甲基铵；
- 10 5) 氯化二油基二甲基铵；
- 6) 氯化二棕榈基羟乙基甲基铵；
- 7) 氯化硬脂基苳基二甲基铵；
- 8) 氯化牛油基三甲基铵；
- 9) 氯化氢化牛油基三甲基铵；
- 15 10) 氯化 C_{12-14} 烷基羟乙基二甲基铵；
- 11) 氯化 C_{12-18} 烷基二羟乙基甲基铵；
- 12) 氯化二(硬脂酰氧基乙基)二甲基铵 (DSOEDMAC)；
- 13) 氯化二(牛油基氧基乙基)二甲基铵；
- 14) 甲基硫酸化二牛油基咪唑啉鎓；
- 20 15) 甲基硫酸化 1-(2-牛油酰氨基乙基)-2-牛油基咪唑啉鎓。

生物可降解的季铵化合物已作为传统使用的氯化或甲基硫酸化双长链烷基铵的替代物而存在。这种季铵化合物含有由官能基团例如羧基间隔的长链链烯基基团。所述物质和含有它们的织物柔软组合物在许多出版物，例如 EP-A-0040562 和 EP-A-0239910 中公开。

25 本发明的季铵化合物和胺前体具有如下的式 (I) 或 (II)：





其中 Q 选自 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-O-$ 、 $-NR^4-C(O)-$ 、 $-C(O)-NR^4-$;

R^1 是 $(CH_2)_n-Q-T^2$ 或 T^3 ;

R^2 是 $(CH_2)_m-Q-T^4$ 或 T^5 或 R^3 ;

5 R^3 是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟烷基或 H;

R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟烷基;

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^5 独立地是 $C_{11}-C_{22}$ 烷基或链烯基;

n 和 m 是 1-4 的整数; 和

10 X^- 是柔软剂相容的阴离子。与柔软剂相容的阴离子的非限制性实例包括氯离子或甲基硫酸根。

烷基或烯基链 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^5 必须含有至少 11 个碳原子, 优选至少 16 个碳原子。该链可以是直链或支链。牛油是长链烷基和链烯基物质的方便和廉价来源。其中 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^5 表示典型的牛油混合长链的化合物是特别优选的。

15 适用于本发明含水织物柔软组合物的季铵化合物的具体实例包括:

1) N,N-二(牛油酰氧基乙基)-N,N-二甲基氯化铵;

2) N,N-二(牛油酰氧基乙基)-N-甲基, N-(2-羟乙基) 甲基硫酸铵;

3) N,N-二(2-牛油酰氧基-2-氧基乙基)-N,N-二甲基氯化铵;

20 4) N,N-二(2-牛油酰氧基-乙基羰基氧基乙基)-N,N-二甲基氯化铵;

5) N-(2-牛油酰氧基-2-乙基)-N-(2-牛油酰氧基-2-氧基乙基)-N,N-二甲基氯化铵;

6) N,N,N-三(牛油酰氧基-乙基)-N-甲基氯化铵;

25 7) N-(2-牛油酰氧基-2-氧基乙基)-N-牛油酰基-N,N-二甲基氯化铵; 和

8) 1,2-二牛油酰氧基-3-三甲基铵丙烷氯化物;

和任何上述物质的混合物。

30 当包含它们时, 本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物典型地含有 0.2% 至约 25%, 优选约 1% 至约 8% 重量这种阳离子表面活性剂。

常规洗涤剂酶

本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物除了含有修饰的转移酶之

外, 还可含有提供清洗性能、护理织物和/或消毒作用的一种或多种酶。

还令人吃惊地发现修饰转移酶与洗涤剂酶 - 特别是蛋白酶、纤维素酶、脂肪酶和/或淀粉酶的组合给织物提供了修整或恢复改善的抗拉强度、增强抗皱、抗收缩、抗起球性质以及提供良好的静电控制、柔软织
5 物、鲜艳外观和织物抗磨损性质和作用。此外, 所述组合还获得了改善的清洗作用。

所说的酶包括选自以下的那些酶: 纤维素酶、半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、葡糖-淀粉酶、淀粉酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧
10 合酶、木质素酶、支链淀粉酶、单宁酶、戊聚糖酶、苹果酸酶(malanase)、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酶、软骨素酶、漆酶和它们的混合物。

优选的组合是含有常规适用酶如蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、角质酶和/或纤维素酶与一种或多种植物细胞壁降解酶结合的混合酶的洗衣洗
15 涤剂和/或织物护理组合物。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌纤维素酶。优选它们具有最佳pH范围5-12和比活度高于50CEVU/mg(纤维素粘度单位)。适宜的纤维素酶公开在Barbesgoard等人的美国专利US4, 435, 307, J61078384和W096/02653中, 其公开了分别由腐质霉属insolens、木霉属、草根霉
20 属和孢子丝菌属产生的霉菌纤维素酶。EP739982描述了从新的杆菌种分离出的纤维素酶。适宜的纤维素酶还公开在GB-A-2075028; GB-A-2095275; DE-OS-2247832和W095/26398中。

这种纤维素酶的实例是由腐质霉属insolens(灰色腐质霉变异的thermoidea)菌株, 特别是腐质霉属菌株DSM1800产生的纤维素酶。

其它适合的纤维素酶是来源于腐质霉属insolens、具有分子量约50KDa、等电点为5.5并含有415个氨基酸的纤维素酶, 和由腐质霉属insolens, DSM1800衍生的具有纤维素酶活性的~43kD的葡聚糖内切酶; 优选的葡聚糖内切酶组分具有在PCT申请W091/17243中公开的氨基酸序列。还适合的纤维素酶是由木霉属longibrachiatum得到的
30 EGI III 纤维素酶, 其描述在1994年9月29日公开的Genencor的W094/21801中。特别适合的纤维素酶是具有护理颜色作用的纤维素酶。这种纤维素酶的实例是在1991年11月6日提交的欧洲专利申请

No. 91202879.2中描述的那些纤维素酶。Carezyme和Celluzyme (Novo Nordisk A/S) 是特别适用的。还参见W091/17244和W091/21801。具有护理织物和/或清洗性质的其它适合的纤维素酶描述在W096/34092、W096/17994和W095/24471中。

5 所述纤维素酶一般在该洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中的掺入量为洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物重量的0.0001% - 2% 纯酶。

过氧化物酶是与氧源例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等和与酚底物作为增强漂白的分子结合使用。它们用于“漂白溶液”，即抑制在洗涤过程中从底物上脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中的其它底物上。过氧化物酶在本技术领域是已知的，包括例如，辣根过氧化物酶、木质素酶，和卤代过氧化物酶，如氯代或溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在，例如PCT国际申请 W0 10 89/099813、W089/09813中和1991年11月6日提交的欧洲专利申请 No. 91202882.6中和1996年2月20日提交的EP96870013.8中。还适合的是漆酶。

15 增效剂一般占总组合物重量的0.1% - 5%。优选的增效剂是取代的吩噻嗪和吩噻吡，10-吩噻嗪丙酸 (PPT)，10-乙基吩噻嗪-4-羧酸 (EPC)，10-吩噻嗪丙酸 (POP) 和10-甲基吩噻嗪 (描述在W094/12621) 和取代的丁香酯 (C3 - C5取代的烷基丁香酯) 和苯酚。过碳酸钠或过硼酸钠是20 优选的过氧化氢源。

所述过氧化物酶一般在该洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中的掺入量为洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物重量的0.0001% - 2% 纯酶。

25 本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物可包括的其它优选酶包括脂肪酶。洗涤剂可使用的适宜脂肪酶包括由假单胞菌属族中的微生物，如司徒茨氏 (stutzeri) 假单胞菌 ATCC 19.154 产生的那些脂肪酶，如公开在英国专利1372034中。适合的脂肪酶包括由微生物荧光假单胞菌 IAM 1057产生的与脂肪酶的抗体表现出阳性免疫交叉反应的那些脂肪酶。这种脂肪酶可由Amano Pharmaceutical 有限公司，Nagoya，日本买到，商品名为脂肪酶P “Amano”，下文称之为“Amano-P”。其他适合的30 的商业脂肪酶包括Amano-CES，由粘稠色杆菌 (Chromobacter viscosum) 得到的脂酶，例如由Toyo Jozo公司，Tagata，日本得到的粘稠色杆菌变异的lipolyticum NRRLB 3673,; 由U. S. Biochemical公司，U. S. A.

和荷兰的Disoynth公司得到的粘稠色杆菌脂酶和由唐菖蒲假单胞菌（*Pseudomonas gladioli*）得到的脂酶。特别适合的脂肪酶是诸如M1 Lipase^R和Lipomax^R（Gist-Brocades）和Lipolase^R和Lipolase Ultra^R（Novo）的脂酶，已发现当它们与本发明组合物组合使用时是非常有效的。还适合的是由Novo Nordisk描述在EP258068、W092/05249和W095/22615和由Unilever描述在W094/03578、W095/35381和W096/00292中的脂解酶。

还适合的酶是角质酶[EC 3.1.1.50]，其被认为是一种特殊种类的脂肪酶，称为不需要界面活化的脂肪酶。在洗涤剂组合物中加入角质酶已被描述在例如W0-A-88/09367（Genencor）；W090/09446（Plant Genetic System）和W094/14963和W094/14964（Unilever）中。

脂肪酶和/或角质酶一般在该洗衣洗涤剂 and /或织物护理组合物中的掺入量为该洗衣洗涤剂 and /或织物护理组合物重量的0.0001% - 2% 纯酶。

适宜的蛋白酶为枯草杆菌蛋白酶，它是由枯草芽胞杆菌和地衣型芽胞杆菌的特殊菌株得到（枯草杆菌蛋白酶BPN和BPN'）。一种适合的蛋白酶是由杆菌菌株得到，它在pH8 - 12范围内具有最大活性，它由丹麦的Novo Industries A/S公司开发并以ESPERASE[®]销售，下文中称为“Novo”。这种酶和类似酶的制备描述在Novo公司的英国专利说明书GB1243784中。其他适合的蛋白酶包括来自Novo的ALCALASE[®]、DURAZYM[®]和SAVINASE[®]，和来自Gist-Brocades的MAXATASE[®]、MAXACAL[®]、PROPERASE[®]和MAXAPEM[®]（蛋白质工程的Maxacal）。蛋白水解酶还包括改性的细菌丝氨酸蛋白酶，例如在1987年4月28日提交的欧洲专利申请序列号为87303761.8中（特别是第17、24和98页）描述的那些，其在本文被称为“蛋白酶B”，和在1986年10月29日公开的Venegas的欧洲专利申请199404中描述的那些，它们是改性的细菌丝氨酸蛋白水解酶，在本文被称为“蛋白酶A”。适合的是在本文被称为“蛋白酶C”的蛋白酶，它们是由杆菌得到的碱性丝氨酸蛋白酶的变体，其中赖氨酸取代27位置的精氨酸，酪氨酸取代104位置的缬氨酸、丝氨酸取代123位置的天冬酰胺，和丙氨酸取代274位置的苏氨酸。蛋白酶C描述在EP90915958: 4中，其相应于1991年5月16日公开的W091/06637。特别是蛋白酶C的遗传修饰的变体也包括在本发明中。

被称为“蛋白酶D”的优选蛋白酶是具有在自然界中没有发现的氨基酸序列的羧基水解酶变体，它从羧基水解酶前体衍生得到，这种衍生是根据解淀粉芽孢杆菌枯草菌溶素的编号，在所述羧基水解酶中相当于+76的位置处，也优选结合相当于选自+99，+101，+103，+104，+107，
 5 +123，+27，+105，+109，+126，+128，+135，+156，+166，+195，+197，+204，+206，+210，+216，+217，+218，+222，+260，+265，和/或+274的一种或多种氨基酸残基位置处，用不同的氨基酸取代所说位置的多个氨基酸残基，如在W095/10591和1994年10月13日提交的C. Ghosh等人的美国专利申请系列号08/322677，题目为“含有蛋白酶的漂白组合物”
 10 的专利申请中描述的。还适合的是在W095/10591中描述的蛋白酶的羧基水解酶变体，其氨基酸序列是通过取代前体酶中相应于+210位置的多个氨基酸残基并结合以下一个或多个残基的取代得到的：+33，+62，+67，+76，+100，+101，+103，+104，+107，+128，+129，+130，+132，+135，+156，+158，+164，+166，+167，+170，+209，+215，+217，+218和+222，
 15 这里编号的位置对应于由解淀粉芽孢杆菌得到的天然产生的枯草溶菌素或在其他羧基水解酶或枯草溶菌素例如缓慢芽孢杆菌枯草溶菌素（1997年6月4日申请的现未结案的美国专利申请序号60/048550）中的等等的氨基酸残基。

还优选的蛋白酶是多取代的蛋白酶变体。这些蛋白酶变体包括用另
 20 一种天然产生的氨基酸残基取代对应于解淀粉芽孢杆菌枯草溶菌素的103位置的氨基酸残基，同时结合对应于解淀粉芽孢杆菌枯草溶菌素的以下位置的氨基酸残基的取代：

1, 3, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 27, 33, 37, 38, 42, 43, 48, 55, 57, 58, 61, 62, 68, 72, 75, 76, 77, 78, 79, 86, 87, 89, 97, 98, 99, 101, 102, 104, 106, 107, 109, 111, 114, 116, 117, 119, 121, 123, 126, 128, 130, 131, 133, 134, 137, 140, 141, 142, 146, 147, 158, 159, 160, 166, 167, 170, 173, 174, 177, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 192, 194, 198, 203, 204, 205, 206, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 222, 224, 227, 228, 230, 232, 236, 237, 238, 240, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 265, 268, 269, 270, 271, 272, 274
 和 275

；其中当所述蛋白酶变体包括对应于103和76位置的氨基酸残基的取代时，还存在非对应于解淀粉芽孢杆菌枯草溶菌素的27、99、101、104、107、109、123、128、166、204、206、210、216、217、218、222、260、265或274氨基酸残基位置的一个或多个氨基酸残基位置处的氨基酸残基的取代，和/或多取代的蛋白酶变体包括用另一种天然产生的氨基酸残基取代对应于解淀粉芽孢杆菌枯草溶菌素的62、212、230、232、252和257中的一个或多个氨基酸残基位置处的氨基酸残基，如Procter & Gamble 公司在1998年10月23日申请的PCT申请号PCT/US98/22588，PCT/US98/22482和PCT/US98/22486中所述。

还适合于本发明的是描述在专利申请 EP251446 和 W091/06637 中的蛋白酶、描述在 W091/02792 中的蛋白酶 BLAP[®]和描述在 W095/23221 中的它们的变体。

还参见描述在 Novo 的 W0 93/18140A 中的得自杆菌 NCIMB 40338 的高 pH 蛋白酶。含有蛋白酶，一种或多种其他酶，和可逆蛋白酶抑制剂的加酶洗涤剂描述在 Novo 的 W0 92/03529A 中。当需要时，如在 Procter & Gamble 的 W0 95/07791 中描述的，可以得到吸附降低和水解提高的蛋白酶。适合于本发明洗涤剂的类似胰蛋白酶的重组体蛋白酶描述在 Novo 的 W0 94/25583 中。其它适合的蛋白酶描述在 Unilever 的 EP516200 中。

蛋白水解酶在本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物中的掺入量，按该组合物的重量计，为0.0001% - 2%，优选0.001% - 0.2%，更优选0.005%-0.1%纯酶。

可包括淀粉酶（ α 和/或 β ）用于去除基于碳水化合物的污渍。1994年2月3日公布的Novo Nordisk A/S的W0/94/02597描述了掺入突变体淀粉酶的清洗组合物。还参见1995年4月20日公布的Novo Nordisk A/S的W095/10603。用于清洗组合物中的其它公知的淀粉酶包括 α -和 β -淀粉酶。 α -淀粉酶是现有技术已知的，包括在US5003257；EP252666；W091/00353；FR 2676456；EP285123；EP525610；EP368341和英国专利说明书1296839（Novo）中公开的那些淀粉酶。其它适合的淀粉酶是稳定性增强的淀粉酶，其描述在1994年8月18日公布的W094/18314和在1996年2月22日公布的Genencor的W096/05295中；和在95年4月公布的W095/10603中公开的从Novo Nordisk A/S购得的对直接母体进行附加修

饰得到的淀粉酶变异体。还适合的是描述在EP277216、W095/26397和W096/23873（都由Novo Nordisk申请的）中的淀粉酶。

商业 α -淀粉酶产品的实例是从Genencor购得的Purafect Ox Am[®]和Termamyl[®], Ban[®], Fungamyl[®]和Duramyl[®], 它们都可从Novo Nordisk A/S 5 丹麦购得。W095/26397描述了其它适合的淀粉酶: α -淀粉酶, 其特征在于通过Phadebas[®] α -淀粉酶活性实验测定, 在25℃ - 55℃温度和pH值在8 - 10范围下具有比活度大于Termamyl[®]的比活度至少25%。适合的是描述在W096/23873 (Novo Nordisk) 中的以上酶的变体。具有改善的关于活性量和热稳定性与更高活性量组合性质的其它淀粉分解酶描述在 10 W095/35382中。

淀粉分解酶在本发明洗衣洗涤剂 and / 或织物护理组合物中的掺入量, 按该组合物的重量计, 为0.0001% - 2%, 优选0.00018% - 0.06%, 更优选0.00024% - 0.048% 纯酶。

上述酶可以来自任何适宜的来源, 如植物、动物、细菌、霉菌和酵母源。该源还可以是嗜温和状态的或嗜特殊条件 (extremophilic) (好 15 寒性的、适冷的、嗜热的、嗜压的、嗜碱的、嗜酸的、嗜盐的等)。可使用这些酶的纯化或非纯化形式。当今, 通常的作法是通过蛋白质/遗传工程技术修饰野生型酶, 以便使它们在本发明清洗组合物中的性能效力最好。例如, 可设计一些变体, 使得该酶与这种组合物中通常遇到的 20 组份的相容性增加。另外, 可设计一些酶变体使得它们的最佳 pH、漂白或螯合剂稳定性、催化活性等适合于特定的清洗应用。

特别是, 在漂白稳定的情况下, 应将注意力集中在对氧化敏感的氨基酸上, 和在考虑表面活性剂的相容性时, 应将注意力集中在表面 25 电荷上。这种酶的等电点可通过取代一些带电荷的氨基酸来改变, 例如增加等电点可有助于改善与阴离子表面活性剂的相容性。酶稳定性还可通过产生例如附加的盐桥键和强化钙的结合部位以增加螯合剂的稳定性得到增强。必须特别注意纤维素酶, 因为大多数纤维素酶具有不同的结合结构域 (CBD)。这种酶的性质可通过对这些结构域的修饰来改变。

30 所述酶一般在该洗衣洗涤剂 and / 或织物护理组合物中的掺入量为洗衣洗涤剂 and / 或织物护理组合物重量的0.0001%至2% 纯酶。该酶可作为

独立的单一组分加入（含有一种酶的丸、粒、稳定的液体等…）或作为两种或多种酶的混合物加入（例如复合颗粒）。

可加入的其它适合的洗涤剂组分是酶氧化清除剂，其被描述在1992年1月31日提交的现未结案的欧洲专利申请92870018.6中。这种酶氧化清除剂的实例是乙氧基化的四亚乙基聚胺。

各种的酶物质和将它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法也公开在 Genencor International 的 WO 9307263A 和 WO 9307260A, Novo 的 WO 8908694A, 和 1971 年 1 月 5 日授权的 McCarty 等人的美国专利 US3553139 中。一些酶还公开在 1978 年 7 月 18 日授权的 Place 等人的美国专利 US4101457 和 1985 年 3 月 26 日授权的 Hughes 的美国专利 US4507219 中。用于液体洗涤剂配方的酶物质和它们掺入到这些配方中的方法公开在 1981 年 4 月 14 日授权的 Hora 等人的美国专利 US4261868 中。用于洗涤剂中的酶可用各种技术使其稳定化。酶稳定化技术公开并举例说明在 1971 年 8 月 17 日授权的 Gedge 等人的美国专利 US3600319, EP199405 和 1986 年 10 月 29 日的 Venegas 的 EP200586 中。酶稳定体系也描述在例如美国专利 US3519570 中。产生蛋白酶、木聚糖酶和纤维素酶的有用的杆菌 AC13 描述在 Novo 的 WO 9401532A 中。

漂白剂

本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物除了包含修饰的转移酶外，还可包含漂白剂。

还令人吃惊地发现修饰的转移酶与漂白剂的组合使织物获得了改善的白度，提供了修整或恢复改善的抗拉强度、增强抗皱、抗收缩和抗起球性质以及提供了更好的静电控制、柔软织物、鲜艳外观和织物抗磨损性质和作用，特别是增强了织物手感性质。此外，所述组合还获得了改善的清洗作用。

漂白剂包括例如过氧化氢、PB1、PB4和具有粒度400-800微米的过碳酸盐。这些漂白剂组分可包括一种或多种氧漂白剂，和根据所选择的漂白剂的一种或多种漂白活化剂。当存在氧漂白化合物时，其一般以约1%-25%含量存在。

用于本发明的漂白剂组分可以是任何一种适用于清洗组合物的漂白剂，包括氧漂白剂和本技术领域中公知的其它漂白剂。适用于本发明的漂白剂可以是活化的或非活化的漂白剂。

一类可使用的氧漂白剂包括过羧酸漂白剂和它的盐。这类漂白剂的适合例子包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物，间氯过苯甲酸镁，4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸和二过氧十二烷二酸。这些漂白剂公开在美国专利US4483781，美国专利申请740446，欧洲专利申请0133354和美国专利US4412934中。高度优选的漂白剂还包括如在美国专利US4634551中描述的6-壬基氨基-6-氧代过氧己酸。

另一类可使用的漂白剂包括卤素漂白剂。次卤酸盐漂白剂的实例包括例如三氯异氰脲酸、二氯异氰脲酸钠和钾和N-氯代和N-溴代烷磺酰胺。这种物质一般加入量为成品重量的0.5-10%，优选1-5%重量。

过氧化氢释放剂可以和漂白活化剂例如四乙酰基乙二胺(TAED)、壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS，被描述于US 4,412,934中)、3,5-三甲基己醇氧基苯磺酸盐(ISONOBS，被描述于EP 120,591中)、五乙酰基葡萄糖(PAG)或N-壬酰基-6-氨基己酸的酚磺酸酯(NACA-OBS，描述在W094/28106中)结合起来使用，这些漂白活化剂被过水解形成过酸，作为活性的漂白物，从而导致改善的漂白效果。还适合的活化剂是酰化的柠檬酸酯，例如在未结案的欧洲专利申请No. 91870207.7中公开的那些。

用于本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中的适用的漂白剂，包括过氧酸，和包含漂白活化剂和过氧漂白化合物的漂白体系描述于我们未结案的申请USSN 08/136,626、PCT/US95/07823，W095/27772、W095/27773、W095/27774和W095/27775中。

过氧化氢也可通过加入一种酶催体系(即酶和相应的底物)来提供，该酶催体系在洗涤和/或漂洗过程的开始或过程中能够产生过氧化氢。这种酶催体系公开在1991年10月9日申请的EP专利申请91202655.6中。

用于漂白组合物中的含金属的催化剂包括含钴的催化剂，例如五胺乙酸钴(III)盐和含锰的催化剂，例如在EPA549271、EPA549272；EPA458397；US5246621；EPA458398；US5194416和US5114611中描述的那些。含有过氧化物、含锰的漂白催化剂和螯合剂的漂白组合物描述在专利申请94870206.3中。

除了氧漂白剂之外的漂白剂也是本领域公知的，并且可以用在本发明中。一类特别好的非氧漂白剂包括光敏化漂白剂如磺化的酞菁锌和/

或铝。这些物质在洗涤过程中能沉积在底物上。在氧存在的条件下，当被光照射时，例如把衣服晾在室外在日光下干燥时，磺化的酞菁锌被活化，结果底物被漂白。优选的酞菁锌和光敏化的漂白方法描述于美国专利US4033718中。洗衣洗涤剂 and/或 织物护理组合物一般含有约0.025%至约1.25%（重量）的磺化的酞菁锌。

染料转移抑制作用

本发明洗衣洗涤剂和/或 织物护理组合物优选还包括用于抑制在包括带色织物的洗涤织物操作过程中碰到的溶解的和悬浮的染料从一种织物上转移至另一种织物上的化合物。

还令人吃惊地发现修饰的转移酶与染料转移抑制剂的组合给织物提供了修整或恢复改善的抗拉强度、增强抗皱、抗收缩、抗起球性质以及提供了良好的静电控制、柔软织物、鲜艳外观和织物抗磨损性质和作用。此外，所述组合还获得了改善的清洗作用。

聚合染料转移抑制剂

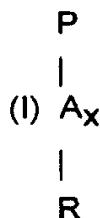
本发明洗衣洗涤剂和/或 织物护理组合物还可包含0.001%至10%，优选0.01%至2%，更优选0.05%至1% 重量聚合染料转移抑制剂。通常将所述的聚合染料转移抑制剂掺入洗衣洗涤剂和/或 织物护理组合物中是为了抑制染料从带色织物上转移至同时洗涤的织物上。从带色织物洗涤下来的短效染料在有机会附着在洗涤中的其它物品之前，这些聚合物具有将其螯合或吸附的能力。

特别适合的聚合染料转移抑制剂是聚胺N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮聚合物、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑或它们的混合物。

加入这种聚合物还能增强本发明酶的性能。

a) 聚胺N-氧化物聚合物

适用的聚胺N-氧化物聚合物含有以下结构式单元：

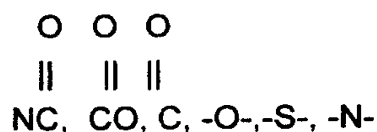


其中P是可聚合的单元，R-N-O基团可连接在其上或其中R-N-O基团构成该可聚合单元的一

部分或这两者的混合形式。

A是

5

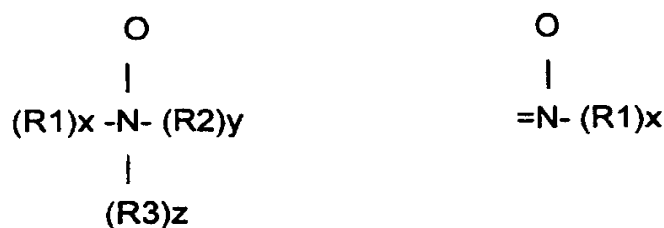


; x是0或1;

R是脂族、乙氧基化脂族、芳族、杂环或脂环基团或它们的任何组合，其中N-O基团的氮原子可连接在其上或其中N-O基团的氮原子是这些基团的一部分。

10

N-O基团可由以下一般结构式来表示:



其中R₁、R₂和R₃是脂族基团、芳族、杂环或脂环基团或它们的混合物，x或/和y或/和z是0或1，其中N-O基团的氮原子可连接在其上或其中N-O基团的氮原子是这些基团的一部分。

15

N-O基团是可聚合单元(P)的一部分或可连接在聚合的主链上或这两者的混合形式。

N-O基团构成可聚合单元的一部分的适合的聚胺N-氧化物包括其中R选自脂族、芳族、脂环或杂环基团的聚胺N-氧化物。

20

一类所说的聚胺N-氧化物包括其中N-O基团的氮原子构成R基团的一部分的聚胺N-氧化物。优选的聚胺N-氧化物是其中R是杂环基团例如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶、喹啉、吡啶和它们的衍生物的那些聚胺N-氧化物。

另一类所说的聚胺N-氧化物包括其中N-O基团的氮原子连接在R基团上的聚胺N-氧化物。

其它适合的聚胺N-氧化物是其中N-O基团连接在可聚合单元上的聚胺氧化物。

5 这些聚胺N-氧化物中优选的一类是具有通式(I)的聚胺N-氧化物, 其中R是芳族、杂环或脂环基团, 其中N-O官能团的氮原子是所说的R基团的一部分。

这些类的实例是其中R是杂环化合物例如吡啶、吡咯、咪唑和它们的衍生物的聚胺氧化物。

10 另一类优选的聚胺N-氧化物是具有通式(I)的聚胺氧化物, 其中R是芳族、杂环或脂环基团, 其中N-O官能团的氮原子连接在所说的R基团上。

这些类型的实例是其中R基团是芳族基团例如苯基的聚胺氧化物。

15 可使用任何聚合物主链, 只要形成的氧化胺聚合物是水溶性的并具有抑制染料转移的性质。适合的聚合主链的实例是聚乙烯基、聚亚烷基、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸盐和它们的混合物。

20 本发明的胺N-氧化物聚合物典型地具有胺与胺N-氧化物的比率为10:1至1:1000000。然而, 存在于聚胺氧化物聚合物中的氧化胺基团的数量可通过适当的共聚或适当的N-氧化度而变化。优选胺与胺N-氧化物的比率为2:3至1:1000000, 更优选1:4至1:1000000, 最优选1:7至1:1000000。本发明聚合物实际上包括无规和嵌段共聚物, 其中一种类型单体是胺N-氧化物, 另一类型单体是胺N-氧化物或不是。聚胺N-氧化物中的氧化胺单元具有 $PK_a < 10$, 优选 $PK_a < 7$, 更优选 $PK_a < 6$ 。

25 可几乎得到任何聚合度的聚胺氧化物。聚合度不是关键的, 只要该物质具有要求的水溶性和悬浮染料的能力。

典型地, 其平均分子量为500至1000,000; 优选1000至50000, 更优选2000至30000, 最优选3000至20000。

b) N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物

30 用于本发明的N-乙烯基咪唑N-乙烯基吡咯烷酮聚合物具有平均分子量为5000-1,000,000, 优选5,000-200,000。

高度优选的用于本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中的聚合物包括选自N-乙烯基咪唑N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的聚合物, 其中所

说的聚合物具有平均分子量5,000至50,000,更优选8,000至30,000,最优选10,000至20,000。

该平均分子量是通过例如在Barth H. G. 和 Mays J. W. 化学分析 (Chemical Analysis) 第113卷,“聚合物表征的现代方法”(Modern
5 Methods of Polymer Characterization) 中描述的光散射方法测定的。

高度优选的N-乙烯基咪唑N-乙烯基吡咯烷酮共聚物具有平均分子量5,000至50,000,更优选8,000至30,000,最优选10,000至20,000。

特征在于具有所说的平均分子量范围的N-乙烯基咪唑N-乙烯基吡
10 咯烷酮共聚物提供了极好的抑制染料转移的性质,同时对所配制的洗衣洗涤剂 and /或织物护理组合物的清洗性能没有相反的影响。

本发明的N-乙烯基咪唑N-乙烯基吡咯烷酮共聚物具有N-乙烯基咪唑与N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比率为1至0.2,更优选0.8至0.3,最优选0.6至0.4。

15 c) 聚乙烯吡咯烷酮

本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物还可使用具有平均分子量约2,500至约400,000,优选约5,000至约200,000,更优选约5,000至约50,000,最优选约5,000至约15,000的聚乙烯吡咯烷酮(“PVP”)。适合的聚乙烯吡咯烷酮在商业上可从ISP公司,纽约, NY和Montreal,加拿
20 大,按产品名称PVP K-15(粘度分子量为10,000); PVP K-30(平均分子量40,000); PVP K-60(平均分子量160,000)和PVP K-90(平均分子量360,000)购得。在商业上可由BASF公司购得的其它适合的聚乙烯吡咯烷酮包括Sokalan HP 165和Sokalan HP 12; 洗涤剂领域的技术人员公知的聚乙烯吡咯烷酮(参见例如EP-A-262,897和EP-A-256,
25 696)。

d) 聚乙烯噁唑烷酮

本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物还可使用聚乙烯噁唑烷酮作为聚合染料转移抑制剂。所说的聚乙烯噁唑烷酮具有平均分子量约2,500至约400,000,优选约5,000至约200,000,更优选约5,000至约50,000,最优选约5,000至约15,000。
30

e) 聚乙烯咪唑

本发明洗衣洗涤剂 and/或 织物护理组合物还可使用聚乙烯咪唑作为聚合染料转移抑制剂。所说的聚乙烯咪唑具有平均分子量约 2,500 至约 400,000, 优选约 5,000 至约 200,000, 更优选约 5,000 至约 50,000, 最优选约 5,000 至约 15,000。

5 f) 交联的聚合物

交联聚合物是其骨架互连至一定程度的聚合物; 这些键可以是化学或物理性的, 在骨架上或在支链上可具有活性基团。交联聚合物已被描述在聚合物科技杂志, 第 22 卷, 第 1035 - 1039 页。

10 在一种实施方案中, 交联聚合物是以这样的方法制备的, 即它们形成三维的刚性结构, 其能将染料捕集在由三维结构形成的孔中。在另一实施方案中, 交联聚合物通过隆起捕集染料。

这种交联聚合物被描述在待审的专利申请 94870213.9 中。

分散剂

15 本发明洗衣洗涤剂 and/或 织物护理组合物还可含有分散剂。还令人吃惊地发现修饰的转移酶与分散剂的组合给织物提供了修整或恢复改善的抗拉强度、增强抗皱、抗收缩和抗起球性质以及提供了良好的静电控制、柔软织物、鲜艳外观和织物抗磨损性质和作用。此外, 所述组合还获得了改善的清洗作用。

20 适合的水溶性有机盐是均聚或共聚合的酸或其盐, 其中多羧酸包括被不多于 2 个碳原子彼此分开的至少两个羧基。

这种类型的聚合物公开在 GB-A-1596756 中。这种盐的实例是 MW2000 - 5000 的聚丙烯酸盐, 和它们与马来酸酐的共聚物, 这种聚合物具有分子量 1000 - 100000。

25 尤其是丙烯酸盐和异丁烯酸盐的共聚物, 例如分子量 4000 的 480N, 按组合物的重量计, 其可以 0.5%-20% 重量加入本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物中。

30 本发明组合物可含有钙皂胶溶剂化合物, 其优选具有分散钙皂的能力 (LSDP), 如下文定义的分散钙皂的能力 LSDP 不超过 8, 优选不超过 7, 最优选不超过 6。钙皂胶溶剂化合物的含量优选为 0% - 20% 重量。

钙皂胶溶剂功效的数值量度由钙皂分散剂的能力 (LSDP) 给出, 所述钙皂分散剂的能力是使用 H.C. Borghetty 和 C.A. Bergman, J. Am.

在油化学协会 (Oil. Chem. Soc.) 第 27 卷, 第 88-90 页 (1950) 的文章中描述的钙皂分散剂实验测定。该钙皂分散实验方法被本技术领域的专业人员广泛使用, 参考例如, 以下的综述文章; W.N. Linfield, 表面活性剂科技系列 (Surfactant Science Series), 第 7 卷, 第 3 页;
 5 W.N. Linfield, 表面活性剂洗涤剂 (Tenside Surf. Det.), 第 27 卷, 第 159-163 页 (1990); 和 M. K. Nagarajan, W.F. Masler, 化妆品和盥洗用品 (Cosmetic and Toiletries), 第 104 卷, 第 71-73 页 (1989)。LSDP 是分散钙皂沉积物需要的分散剂与油酸钠的重量%比值, 所说的钙皂沉积物是由 0.025g 油酸钠在 30ml 的 333ppm CaCO_3 ($\text{Ca:Mg}=3:2$) 当
 10 量硬度水中形成的。

具有良好的钙皂溶胶剂能力的表面活性剂包括某些氧化胺、甜菜碱、磺基甜菜碱、烷基乙氧基硫酸盐和乙氧基化醇。

用于本发明的具有 LSDP 不超过 8 的表面活性剂示例包括 $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ 二甲基氧化胺、具有平均乙氧基化度 1-5 的 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 烷基乙氧基硫酸盐、
 15 特别是具有乙氧基化度为 3 (LSDP = 4) 的 $\text{C}_{12}-\text{C}_{15}$ 烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂、和具有平均乙氧基化度为 12 (LSDP = 6) 或 30 的 $\text{C}_{14}-\text{C}_{15}$ 乙氧基化醇, 由 BASF GmbH 分别按商品名 Lutensol A012 和 Lutensol A030 出售。

适用于本发明的聚合的钙皂溶胶剂描述在 M. K. Nagarajan, W.F. Masler 的文章中, 见化妆品和盥洗用品 (Cosmetic and Toiletries),
 20 第 104 卷, 第 71-73 页 (1989)。

疏水漂白剂例如 4-[N-辛酰基-6-氨基己酰基]苯磺酸盐, 4-[N-壬酰基-6-氨基己酰基]苯磺酸盐, 4-[N-癸酰基-6-氨基己酰基]苯磺酸盐和它们的混合物; 和壬酰基氧苯磺酸盐与亲水/疏水漂白剂制剂的组合
 25 也可作为该皂溶胶剂组分。

护理颜色和护理织物作用

还可包括提供一种护理颜色作用的技术。这些技术的实例是用于保持颜色的金属催化剂。这种金属催化剂被描述在未结案的欧洲专利申请 No. 92870181.2 中。护理颜色/护理织物技术的另外实例是染料固定剂、
 30 用于抗皱的聚烯烃分散剂和改善的水吸附性、香料和用于护理颜色处理的氨基官能团聚合物和香料的亲和性, 其描述在 1996 年 11 月 7 日提交的未结案的专利申请 No. 96870140.9 中。

织物柔软剂也可掺入本发明洗衣洗涤剂 and / 或织物护理组合物中。这些柔软剂可为无机或有机类型。无机柔软剂的示例有公开在 GB - A - 1400898 和 USP 5, 019, 292 中的绿土类。有机织物柔软剂包括如公开在 GB - A 1 514 276 和 EP - B 0 011 340 中的水不溶性叔胺和公开在 EP - B - 0 026 527 和 EP - B - 0 026 528 中前者叔胺与单 C12 - C14 季铵盐的混合物, 以及如公开在 EP - B - 0242 919 中的双长链酰胺。用于织物柔软剂体系的其它适合的有机组分包括公开在 EP - A - 0299 575 和 0 313 146 中的高分子量聚氧乙烯材料。

优选, 本发明洗衣洗涤剂 and / 或织物护理组合物除了包含修饰的转移酶外, 还包含绿土。还令人吃惊地发现修饰的转移酶与绿土的组合物给织物提供了修整或恢复改善的抗拉强度、增强抗皱、抗收缩、抗起球性质以及提供了良好的静电控制、柔软织物、鲜艳外观和织物抗磨损性质和作用。此外, 所述组合还获得了改善的清洗作用。

绿土的含量通常为 2% 至 20%, 更优选 5% 至 15% 重量, 该物质是作为干混组分加入到配方的其余组分中。有机织物柔软剂例如水不溶性叔胺或双长链酰胺物质的掺入量是 0.5% 至 5% 重量, 通常是 1% 至 3% 重量, 而高分子量聚氧乙烯物质和水溶性阳离子物质的加入量是 0.1% 至 2%, 通常是 0.15% 至 1.5% 重量。虽然在某些情况下这些物质作为干混颗粒加入或将它们作为熔融液体喷到组合物的其它固体组分上可能更为方便, 但通常将它们加入组合物的喷雾干燥的部分中。

其他表面活性剂

两性表面活性剂也适用于本发明洗衣洗涤剂 and / 或织物护理组合物中。这些表面活性剂可广义地被描述为仲或叔胺的脂肪族衍生物, 或者杂环仲或叔胺的脂肪族衍生物, 其中脂族基可以是直链或支链的。一种脂族取代基含有至少约 8 个碳原子, 典型地约 8 至约 18 个碳原子, 并且至少有一个脂族取代基含有增溶于水的阴离子基团, 例如羧基、磷酸根、硫酸根。参见 1975 年 12 月 30 日授予 Laughlin 等的美国专利 US3, 929, 678, 第 19 栏 18 - 35 行有关两性表面活性剂的实例。

当包含它们时, 本发明洗衣洗涤剂 and / 或织物护理组合物典型地含有 0.2% 至约 15%, 优选约 1% 至约 10% 重量这种两性表面活性剂。

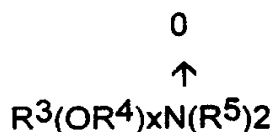
两性离子表面活性剂也适用于洗衣洗涤剂 and / 或织物护理组合物中。这些表面活性剂可广义地被描述为仲或叔胺的衍生物、杂环仲或叔

胺的衍生物，或季铵盐、季磷𨾏或叔𨾏化合物的衍生物。参见 1975 年 12 月 30 日授予 Laughlin 等的美国专利 US3,929,678，第 19 栏 38 行至 22 栏 48 行有关两性离子表面活性剂的实例。

当包含它们时，本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物典型地含有 0.2% 至约 15%，优选约 1% 至约 10% 重量这种两性离子表面活性剂。

半极性非离子表面活性剂是特殊的一类非离子表面活性剂，其包括水溶性氧化胺，其包含一个约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和 2 个选自含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基部分；水溶性氧化膦，其包含一个约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和 2 个选自含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基部分；和水溶性亚砷，其包含一个约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和一个选自含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基部分。

半极性非离子洗涤剂表面活性剂包括具有下式的氧化胺表面活性剂：



其中 R^3 是含有约 8 至约 22 个碳原子的烷基、羟烷基或烷基苯基、或它们的混合物； R^4 是含有约 2 至约 3 个碳原子的亚烷基或羟亚烷基或它们的混合物； x 为 0 至约 3；每个 R^5 是含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基或羟烷基或含有约 1 至约 3 个氧乙烯基团的聚氧乙烯基团。 R^5 基团可彼此连接，例如通过氧或氮原子连接形成环状结构。

这些氧化胺表面活性剂特别是包括 C_{10} - C_{18} 烷基二甲基氧化胺和 C_8 - C_{12} 烷氧基乙基二羟乙基氧化胺。

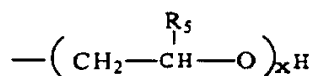
当包含它们时，本发明清洗组合物典型地含有 0.2% 至约 15%，优选约 1% 至约 10% 重量这种半极性非离子表面活性剂。

本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物还可包含选自伯或叔胺的辅助表面活性剂。

用于本发明的适合的伯胺包括式 R_1NH_2 的胺，其中 R_1 是 $C_6 - C_{12}$ ，优选 $C_6 - C_{10}$ 烷基链，或 $R_4X(CH_2)_n$ ， X 是 $-O-$ ， $-C(O)NH-$ 或 $-NH-$ ， R_4 是 $C_6 - C_{12}$ 烷基链， n 是 1-5，优选 3。 R_1 烷基链可以是直链或支链，并且可间隔多至 12 个，优选少于 5 个氧乙烯部分。

5 根据上式，优选的胺是正烷基胺。用于本发明适合的胺可选自 1-己胺、1-辛胺、1-癸胺和月桂胺。其它优选的伯胺包括 $C_8 - C_{10}$ 氧丙胺、辛氧基丙基胺、2-乙基己基氧丙基胺、月桂基酰氨基丙基胺和酰氨基丙基胺。

10 用于本发明适合的叔胺包括式 $R_1R_2R_3N$ 的叔胺，其中 R_1 和 R_2 是 $C_1 - C_8$ 烷基链或

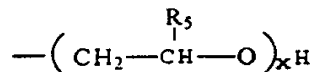


15 R_3 是 $C_6 - C_{12}$ ，优选 $C_6 - C_{10}$ 烷基链，或 R_3 是 $R_4X(CH_2)_n$ ，其中 X 是 $-O-$ ， $-C(O)NH-$ 或 $-NH-$ ， R_4 是 $C_4 - C_{12}$ ， n 是 1-5，优选 2-3， R_5 是 H 或 $C_1 - C_2$ 烷基， x 是 1-6。

R_3 和 R_4 可以是直链或支链； R_3 烷基链可间隔多至 12 个，优选少于 5 个氧乙烯部分。

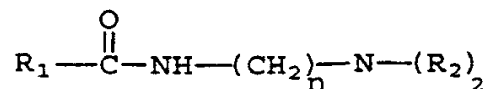
优选的叔胺是 $R_1R_2R_3N$ ，其中 R_1 是 $C_6 - C_{12}$ 烷基链， R_2 和 R_3 是 $C_1 - C_3$ 烷基或

20



其中 R_5 是 H 或 CH_3 ， $x=1-2$ 。

还优选的是下式的酰氨基胺：



25

其中 R_1 是 $C_6 - C_{12}$ 烷基； n 是 2-4，

优选 n 是 3; R_2 和 R_3 是 $C_1 - C_4$ 。

本发明最优选的胺包括 1-辛胺、1-己胺、1-癸胺、1-十二烷基胺、C8-C10 氧丙基胺、N-椰子油 1-3 二氨基丙烷、椰子油烷基二甲基胺、月桂基二甲基胺、月桂基二(羟乙基)胺、椰子油二(羟乙基)胺、2 摩尔丙氧基化的月桂胺、2 摩尔丙氧基化的辛胺、月桂基酰氨基丙基二甲基胺、C8-C10 酰氨基丙基二甲基胺和 C10 酰氨基丙基二甲基胺。

用于本发明组合物最优选的胺是 1-己胺、1-辛胺、1-癸胺、1-十二烷基胺。特别适合的是正十二烷基二甲基胺和二羟乙基椰子油烷基胺和 7 摩尔乙氧基化的油胺、月桂基酰氨基丙基胺和椰子油酰氨基丙基胺。

助洗剂体系

本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物还可包含助洗剂体系。

任何常规的助洗剂体系都适用于本发明，包括铝硅酸盐物质、硅酸盐、多羧酸盐、烷基或链烯基琥珀酸和脂肪酸、诸如乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五亚甲基乙酸盐材料、金属离子螯合剂例如氨基聚膦酸盐，特别是乙二胺四亚甲基膦酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸。磷酸盐助洗剂也可用于本发明。

适合的助洗剂可以是无机离子交换物质，通常是无机水合的铝硅酸盐物质，更具体地是水合的合成沸石例如水合的沸石 A、X、B、HS 或 MAP。

另一种适合的无机助洗剂物质是层状硅酸盐，例如 SKS-6 (Hoechst)。SKS-6 是一种由硅酸钠构成的结晶层状硅酸盐 ($Na_2Si_2O_5$)。

适合的含有一个羧基的多羧酸盐包括乳酸、羟基乙酸和它们的醚衍生物，如公开于比利时专利 Nos. 831, 368、821, 369 和 821, 370 中。含有两个羧基的多羧酸盐包括琥珀酸、丙二酸、(亚乙基二氧)二乙酸、马来酸、二乙醇酸、酒石酸、羟基丙二酸和富马酸的水溶性盐，以及描述于德国专利 2, 446, 686 和 2, 446, 687 和美国专利 US 3, 935, 257 中的醚羧酸盐，以及比利时专利 840, 623 中描述的亚硫酰基羧酸盐。含有三个羧基的多羧酸盐包括特别是水溶性的柠檬酸盐、乌头酸盐和柠康酸盐，以及琥珀酸盐衍生物例如描述于英国专利 1, 379, 241 中的羧甲氧基琥珀酸盐、描述于荷兰专利申请 7205873 中的乳酰氧基琥珀酸盐，和氧多羧酸

盐物质例如描述于英国专利No. 1, 387, 447中的2-氧杂-1, 1, 3-丙烷三羧酸盐。

含有四个羧基的多羧酸盐包括英国专利No. 1, 261, 829中公开的氧联二琥珀酸盐、1, 1, 2, 2-乙烷四羧酸盐、1, 1, 3, 3-丙烷四羧酸盐和1, 1, 2, 3-丙烷四羧酸盐。含有磺基取代基的多羧酸盐包括公开于英国专利Nos. 1, 398, 421和1, 398, 422和美国专利US3, 936, 448中的磺基琥珀酸盐衍生物，和英国专利No1, 082, 179中描述的磺化的热解柠檬酸盐，而含有膦取代基的多羧酸盐公开在英国专利No. 1, 439, 000中。

脂环和杂环的多羧酸盐包括环戊烷-顺、顺、顺-四羧酸盐、环戊二烯五羧酸盐、2, 3, 4, 5-四氢呋喃-顺、顺、顺-四羧酸盐、2, 5-四氢呋喃-顺二羧酸盐、2, 2, 5, 5-四氢呋喃四羧酸盐、1, 2, 3, 4, 5, 6-己烷六羧酸盐和多元醇例如山梨醇、甘露醇和木糖醇的羧甲基衍生物。芳香族多羧酸盐包括英国专利No. 1, 425, 343中公开的蜜石酸、1, 2, 4, 5-苯四酸和邻苯二甲酸的衍生物。

以上这些化合物中，优选的多羧酸盐是每个分子中含有多至三个羧基的羟基羧酸盐，更具体地是柠檬酸盐。

用于本发明组合物中的优选的助洗剂体系包括水不溶性铝硅酸盐助洗剂例如沸石A或层状硅酸盐（SKS-6）和水溶性羧酸盐螯合剂例如柠檬酸的混合物。

优选的助洗剂体系包括水不溶性铝硅酸盐助洗剂例如沸石A与水溶性羧酸盐螯合剂例如柠檬酸的混合物。用于本发明液体洗衣洗涤剂 and / 或织物护理组合物中的优选的助洗剂体系是皂和多羧酸盐。

可构成用于颗粒组合物中的助洗剂体系的一部分的其它助洗剂材料包括无机材料例如碱金属碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐和有机材料例如有机膦酸盐、氨基聚亚烷基膦酸盐和氨基多羧酸盐。

其它适合的水溶性有机盐是均聚或共聚的酸或它们的盐，其中聚羧酸包含被不多于两个碳原子彼此分开的至少两个羧基。

这种类型的聚合物公开在GB-A-1, 596, 756中。这类盐的实例是具有MW2000-5000的聚丙烯酸盐，以及它们与马来酸酐的共聚物，这种共聚物具有分子量20,000至70,000，特别是约40,000。

洗涤助洗剂盐一般含量是组合物重量的5%至80%，优选10%至70%，最通常是30%至60%。

螯合剂

本发明的洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物还可以任选地含有一种或多种铁和/或锰螯合剂。这类螯合剂可选自氨基酸酸盐，氨基膦酸盐，多官能取代的芳族螯合剂及其混合物，所有的螯合剂如在下文中定义。

5 不受理论的制约，人们认为这些物质的优点部分在于它们具有通过形成可溶性螯合物而从洗涤溶液中除去铁和锰的其超凡能力。

10 用作任选的螯合剂的氨基酸酸盐包括乙二胺四乙酸盐，N-羟乙基乙二胺三乙酸盐，次氨基三乙酸盐，乙二胺四丙酸盐，三亚乙基四胺六乙酸盐，二亚乙基三胺五乙酸盐和乙醇二甘氨酸，它们的碱金属盐，铵盐和取代铵盐以及它们的混合物。

当在洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中允许存在至少低的总磷含量时，氨基膦酸盐也适合用作本发明组合物的螯合剂，其中包括：乙二胺四（亚甲基膦酸盐）为DEQUEST。这些氨基膦酸盐优选不含超过约6个碳原子的烷基或链烯基。

15 在本发明组合物中还可以使用多官能取代的芳族螯合剂。参见1974年5月21日授权的Connor等人美国专利US3812044。优选这类酸形式的化合物是二羟基二磺基苯如1，2-二羟基-3，5-二磺基苯。

20 在本发明中优选使用的可生物降解的螯合剂是乙二胺二琥珀酸盐（“EDDS”），尤其是如在1987年11月3日授予Hartman和Perkins的美国专利US4704233中描述的其[S，S]异构体。

本发明组合物还可含有水溶性的甲基甘氨酸二乙酸（MGDA）盐（或酸形式）作为螯合剂，或作为与例如不溶性的助洗剂如沸石、层状硅酸盐等一起使用的辅助助洗剂。

25 如果使用螯合剂，则其用量一般为本发明洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物重量的约0.1% - 15%。如果使用螯合剂，更优选其用量是该组合物重量的约0.1% - 3.0%。

抑泡剂

30 另一种任选的组分是抑泡剂，实例有聚硅氧烷和二氧化硅-聚硅氧烷混合物。聚硅氧烷一般代表物有烷基化的聚硅氧烷物质，而二氧化硅一般是以细粉的形式使用，实例有二氧化硅气凝胶和干凝胶和各种类型的疏水二氧化硅。这些物质可以颗粒的形式掺入，其中抑泡剂被掺入水溶性或水可分散性的、基本非表面活性的洗涤剂不渗透的载体中，且能

有利地释放。另外，抑泡剂可溶解或分散到液体载体中或通过喷洒施加到一种或多种其它组分上。

优选的聚硅氧烷泡沫控制剂被公开在Bartollota等人的美国专利3,933,672中。其它特别有用的抑泡剂是自乳化聚硅氧烷抑泡剂，其描述于1977年4月28日公开的德国专利申请DTOS 2,646,126中。这种化合物的实例是DC-544，商业上可由Dow corning购得，其是一种硅氧烷-乙二醇共聚物。尤其优选的泡沫控制剂是包含硅氧烷油和2-烷基烷醇的混合物的抑泡剂体系。适合的2-烷基烷醇是2-丁基辛醇，其在商业上可按商品名Isofol 12 R购得。

这种抑泡剂体系描述于1992年11月10申请的未结案的欧洲专利申请No. 92870174.7中。

特别优选的聚硅氧烷泡沫控制剂被描述于未结案的欧洲专利申请No. 92201649.8中。该组合物可包含与烘制的无孔隙二氧化硅例如Aerosil^R组合使用的聚硅氧烷/二氧化硅混合物。

上述的抑泡剂一般使用量为组合物重量的0.001%至2%，优选0.01%至1%。

防腐剂

本文洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物还可任选地含有一种或多种防腐剂。防腐剂的作用是抑制在该洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物中和在用本发明组合物处理过的织物上繁殖和生长有机体/微生物。在不存在这种防腐剂的情况下，有机体/微生物会在用本文洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物处理过的织物上生长，这是因为大量碳水化合物/糖可能保留在处理后的织物上。

织物的消毒可通过含有抗菌物质的本发明组合物来实现，所述的抗菌物质例如为抗菌卤化化合物、季铵化合物和酚类化合物。

用于本发明适合的防腐剂包括，但不限于以下。

优选使用广谱的防腐剂，例如对细菌（革兰氏阳性和革兰氏阴性两种）和真菌两种都有效的一种防腐剂。有限范围的防腐剂，例如仅对单组的微生物例如真菌有效的那种，可与广谱防腐剂或具有满意和/或辅助活性的其它有限范围的防腐剂结合使用。也可使用广谱防腐剂的混合物。在具体的一组微生物污染物需要解决的情况下（例如革兰氏阴性），可单独使用氨基酸盐螯合剂或氨基酸盐螯合剂作为促进剂与

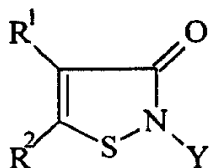
其它防腐剂结合使用。这些螯合剂包括例如乙二胺四乙酸 (EDTA)、羟亚乙基二胺三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸和其它氨基酸盐螯合剂, 和它们的混合物, 和它们的盐, 和它们的混合物, 它们可增加对革兰氏-阴性细菌, 特别是假单胞菌种的防腐效果。

- 5 用于本发明的抗菌防腐剂包括杀生物化合物, 例如杀死微生物的物质, 或抑制生物的化合物, 即抑制和/或调节微生物生长的物质。

(1) 有机硫化合物

用于本发明优选的水溶性防腐剂是有机硫化合物。适用于本发明的有机硫化合物的一些非限制实例是:

- 10 (a) 3-异噻唑酮化合物 - 优选的防腐剂是含具有下式的 3-异噻唑酮基团的抗菌有机防腐剂:



- 15 其中 Y 是具有约 1-18 个碳原子的未取代的烷基、链烯基或炔基, 具有约 3-6 个碳的环和多至 12 个碳原子的未取代或取代的环烷基, 具有多至约 10 个碳原子的未取代的或取代的芳烷基, 或具有多至约 10 个碳原子的未取代的或取代的芳基;

R^1 是氢、卤原子或 (C_1-C_4) 烷基; 和

R^2 是氢、卤原子或 (C_1-C_4) 烷基。

- 20 优选当 Y 是甲基或乙基时, R^1 和 R^2 应当不都是氢。这些化合物与酸例如盐酸、硝酸、硫酸等反应形成的盐也是适合的。

- 这类化合物公开在 1981 年 5 月 5 日授权的 Lewis 等的美国专利 US4265899 中, 其在本文引用作参考。所述化合物的实例是 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮; 2-正丁基-3-异噻唑啉-3-酮; 2-苄基-3-异噻唑啉-3-酮; 2-苯基-3-异噻唑啉-3-酮; 2-甲基-4,5-二氯异噻唑啉-3-酮; 5-氯-2-甲基-3-异噻唑啉-3-酮; 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮, 和它们的混合物。优选的防腐剂是 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的水溶性混合物, 更优选约 77% 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和约 23% 2-甲基-4-
- 25

异噻唑啉-3-酮的混合物，即一种广谱的防腐剂，可从 Rhom 和 Hass 公司以商品名 Kathon®CG 购得，为 1.5% 的水溶液。

当 Kathon®用作本发明的防腐剂时，按组合物的重量计，其含量为约 0.0001% - 0.01%，优选约 0.0002% - 0.005%，更优选约 0.0003% - 0.003%，最优选约 0.0004% - 0.002%。

其它的异噻唑啉包括 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮，可按商品名 Proxel®产品购得；和 2-甲基-4,5-三亚甲基-4-异噻唑啉-3-酮，可按商品名 Promexal®购得。Proxel 和 Promexal 都可从 Zeneca 购得。它们在宽范围的 pH（即 4-12）下都稳定。两者都不是含活性氢和释放甲醛的防腐剂。Proxel 和 Promexal 当按使用组合物的重量计，以约 0.001% - 0.5%，优选约 0.005% - 0.05%，最优选约 0.01% - 0.02% 的量使用时都能有效地抗一般的革兰氏阴性和阳性细菌、真菌和酵母。

(b) 羟基吡啶硫酮钠 - 另一优选的有机硫防腐剂是羟基吡啶硫酮钠，其水溶解度为约 50%。当羟基吡啶硫酮钠用作本发明的防腐剂时，按使用组合物的重量计，其一般含量为约 0.0001% - 0.01%，优选约 0.0002% - 0.005%，更优选约 0.0003% - 0.003%。

优选的有机硫化合物的混合物也可用作本发明的防腐剂。

(2) 卤化物

用于本发明的优选防腐剂是卤化物。适用于本发明的卤化物的一些非限制实例是：

5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷，可按商品名 Bronidox L®从 Henkel 购得。Bronidox L®在水中的溶解度为约 0.46%。当 Bronidox 用作本发明的防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.0005% - 0.02%，优选约 0.001% - 0.01%。

25 2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇，可按商品名 Bronopol®从 Inolex 购得，其可用作本发明的防腐剂。Bronopol 在水中的溶解度为约 25%。当 Bronopol 用作本发明的防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.002% - 0.1%，优选约 0.005% - 0.05%。

30 1,1'-六亚甲基双（5-（对氯苯基）双胍），通常称为洗必太，和它的盐，例如与乙酸和葡萄糖酸的盐，可用作本发明的防腐剂。该二葡萄糖酸盐是高度水溶性的，在水中溶解度为约 70%，该二乙酸盐在水中的溶解度为约 1.8%。当洗必太用作本发明的防腐剂时，按使用组合

物的重量计，一般其含量为约 0.0001% - 0.04%，优选约 0.0005% - 0.01%。

1,1,1-三氯-2-甲基丙-2-醇，通常称为氯丁醇，其水溶解度为约 0.8%；按使用组合物的重量计，氯丁醇的一般有效量是约 0.1% - 0.5%。

4,4'-(三亚甲基二氧)二(3-溴代苄脒)二羟乙磺酸盐，或二溴代二脒二苄氧基丙酸烷，其水溶解度为约 50%；当二溴代二脒二苄氧基丙酸烷用作本发明的防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.0001% - 0.05%，优选约 0.0005% - 0.01%。

优选的卤化物的混合物也可用作本发明的防腐剂。

(3) 环状有机氮化合物

用于本发明优选的水溶性防腐剂是环状有机氮化合物。适用于本发明的环状有机氮化合物的一些非限制实例是：

(a) 咪唑烷二酮(imidazolidinedione)化合物

用于本发明优选的防腐剂是咪唑烷酮化合物。适用于本发明的咪唑烷二酮化合物的一些非限制实例是：

1,3-二(羟甲基)-5,5-二甲基-2,4-咪唑烷二酮，通常称为二羟甲基二甲基乙内酰脲，或 DMDM 乙内酰脲，可从 Lonza 按例如 Glydant® 购得。DMDM 乙内酰脲在水中的水溶解度大于 50%，并主要是对细菌有效。当使用 DMDM 乙内酰脲时，优选其与广谱防腐剂例如 Kathon CG® 或甲醛结合使用。优选的混合物是 DMDM 乙内酰脲与 3-丁基-2-碘代丙炔基氨基甲酸酯以约 95:5 的混合物，可从 Lonza 按商品名 Glydant Plus® 购得。当 Glydant Plus® 用作本发明的防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.005% - 0.2%。

N-[1,3-二(羟甲基)-2,5-二氧-4-咪唑烷基]-N,N'-二(羟甲基)脲，通常称为二唑烷脲，可从 Sutton Laboratories, Inc. (Sutton) 按商品名 Germall II® 购得，其可用作本发明的防腐剂。当 Germall II® 用作本发明的防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.01% - 0.1%。

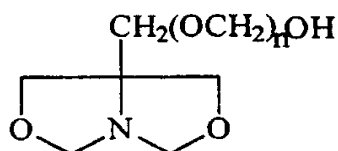
N,N'-亚甲基二{N'-[1-(羟甲基)-2,5-二氧-4-咪唑烷基]脲}，通常称为咪唑烷基脲，例如可从 3V-Sigma 按商品名 Abiol®，从 Induchem 按商品名 Unicide U-13®，从 (Sutton) 按商品名 Germall 115® 购得，

其可用作本发明的防腐剂。当咪唑烷基脲用作防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.05% - 0.2%。

优选的咪唑烷二酮化合物的混合物也可用作本发明的防腐剂。

(b) 聚甲氧基双环咪唑烷

- 5 另一优选的水溶性环状有机氮防腐剂是具有以下通式的聚甲氧基双环咪唑烷：



- 10 其中 n 值为约 0 - 5，可从 Huls America 按商品名 Nuosept®C 购得。当 Nuosept®C 用作防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.005% - 0.1%。

优选的环状有机氮化合物的混合物也可用作本发明的防腐剂。

(4) 低分子量醛

(a) 甲醛

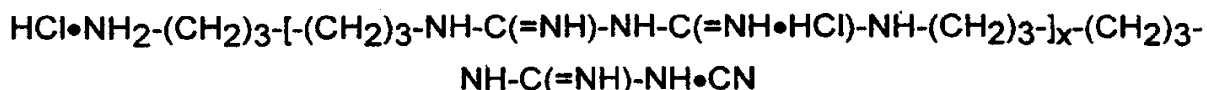
- 15 用于本发明优选的防腐剂是甲醛。甲醛是一种广谱防腐剂，其通常按福尔马林购得，其是甲醛的 37% 的水溶液。当甲醛用作本发明的防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.003% - 0.2%，优选约 0.008% - 0.1%，更优选约 0.01% - 0.05%。

(b) 戊二醛

- 20 用于本发明优选的防腐剂是戊二醛。戊二醛是水溶性的广谱防腐剂，通常购得的是 25% 或 50% 的水溶液。当戊二醛用作本发明的防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.005% - 0.1%，优选约 0.01% - 0.05%。

(5) 季胺化合物

- 25 用于本发明优选的防腐剂是阳离子和/或季胺化合物。这种化合物包括聚氨基丙基双胍，还称为聚六亚甲基双胍，其具有通式：



聚氨基丙基双胍是水溶性的广谱防腐剂，可购得的是 20% 的水溶液，可从 ICI, Americas, Inc. 按商品名 Cosmocil CQ® 或从 Brook, Inc. 按商品名 Mikrokill® 购得。

氯化 1-(3-氯烯丙基)-3,5,7-三氮杂-1-氮杂金刚烷，例如可从 Dow Chemical 按商品名 Dowicil 200 购得，其是有效的季铵盐防腐剂；其容易溶解于水；但其有褪色（变黄）的趋势，因此不是最优选的。

优选的季铵化合物的混合物也可用作本发明的防腐剂。

当季铵化合物用作本发明的防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其含量为约 0.0005% - 0.2%，优选约 0.01% - 0.1%。

(6) 脱氢乙酸

用于本发明优选的防腐剂是脱氢乙酸。脱氢乙酸是广谱防腐剂，优选为钠或钾盐的形式，以便其是水溶性的。该防腐剂比杀生物防腐剂更可作为抑制生物的防腐剂。当脱氢乙酸用作防腐剂时，按使用组合物的重量计，一般其用量为约 0.005% - 0.2%，优选约 0.008% - 0.1%，更优选约 0.01% - 0.05%。

(7) 苯基和苯酚类化合物

适用于本发明的苯基和苯酚类化合物的一些非限制实例是：

4,4'-二脒- α , ω -二苯氧基丙烷二羟乙磺酸盐，通常称为丙脒羟乙磺酸盐，其水溶解度为约 16%；和 4,4'-二脒- α , ω -二苯氧基己烷二羟乙磺酸盐，通常称为己脒羟乙磺酸盐。按使用组合物的重量计，这些盐的一般有效量是约 0.0002% - 0.05%。

其它实例是苜醇，其水溶解度为约 4%；2-苯基乙醇，其水溶解度为约 2%；和 2-苯氧基乙醇，其水溶解度为约 2.67%；按使用组合物的重量计，这些苯基和苯氧基醇的一般有效量为约 0.1% - 0.5%。

(8) 其混合物

优选本发明组合物中不有意加入或基本上不有意加入挥发性的低分子量一元醇例如乙醇和/或异丙醇，因为这些挥发性的有机化合物会促使易燃问题和环境污染问题。若由于向这种组合物中加入低分子量一元

醇作为香料和作为一些防腐剂的稳定剂而在本发明组合物中存在少量低分子量一元醇，则优选一元醇的含量低于约 5%，优选低于约 3%，更优选低于约 1%。

(9) 其混合物

5 本发明防腐剂可以混合物形式使用，以便控制广泛的微生物。

对于含水的组合物，通过调节组合物的 pH 至酸性 pH，例如低于约 pH4，优选低于约 pH3，或碱性 pH，例如大于约 10，优选大于约 11，有时可得到抑制细菌的效果。

(10) 优选的防腐剂

10 优选本发明组合物中使用的防腐剂选自异噻唑酮；溴硝丙二醇；乙内酰脲；噁唑烷；戊二醛；羟乙磺酸盐；quats（苯甲烃铵）；和其混合物。

其它

15 可使用其它组分，例如污垢悬浮剂、污垢解脱剂、荧光增白剂、磨料、杀菌剂、晦暗抑制剂、着色剂、和/或包封的或非包封的香料。

特别适合的包封材料是水溶性的胶囊，其由例如描述于GB1,464,616中的多糖和多羟基化合物的基质构成。

其它适合的水溶性包封材料包括例如US3,455,838中描述的由取代的二羧酸的非凝胶化的淀粉酸-酯衍生的糊精。这些酸-酯糊精优选是由这种淀粉例如蜡质玉米、蜡质高粱、西谷米、木薯淀粉和马铃薯制备。20 所说的包封材料的适合例子包括由National Starch生产的N-Lok。该N-Lok包封材料由改性的玉米淀粉和葡萄糖构成。该淀粉是通过加入单官能取代的基团例如辛烯基琥珀酸苄被改性。

25 本发明适用的抗再沉积剂和污垢悬浮剂包括纤维素衍生物例如甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、和均聚或共聚的多羧酸或它们的盐。这种类型的聚合物包括前面提到的作为助洗剂的聚丙烯酸盐和马来酸酐与丙烯酸共聚物、以及马来酸酐与乙烯、甲基乙烯基醚或异丁烯酸的共聚物、马来酸酐占共聚物的至少20%（摩尔）。这些物质通常用量为组合物重量的0.5%至10%，更优选0.75%至8%，最优选1%至6%。30

优选的荧光增白剂是阴离子型的，其实例有4,4'-二（2-乙醇氨基-4-苯胺基-s-三嗪-6-基氨基）芪-2:2'-二磺酸二钠、4,4'-二（2-吗啉代-

4-苯胺基-s-三嗪-6-基氨基) 芪-2:2'-二磺酸二钠、4,4'-二(2,4-二苯胺基-s-三嗪-6-基氨基) 芪-2:2'-二磺酸二钠、4',4''-二(2,4-二苯胺基-s-三嗪-6-基氨基) 芪-2'-磺酸二钠、4,4'-二(2-苯胺基-4-(N-甲基-N-2-羟乙基氨基)-s-三嗪-6-基氨基) 芪-2,2'-二磺酸二钠、4,4'-双(4-苯基-2,1,3-三唑-2-基) 芪-2,2'-二磺酸二钠、4,4'-双(2-苯胺基-4-(1-甲基-2-羟乙基氨基)-s-三嗪-6-基氨基) 芪-2,2'-二磺酸二钠、2-(芪基-4''-(萘并-1',2',4,5)-1,2,3-三唑-2''-磺酸钠和4,4'-二(2-硫代苯乙烯基) 联苯。高度优选的增白剂是未结案的欧洲专利申请号95201943.8中的特定增白剂。

其它有用的聚物质是聚乙二醇，特别是那些分子量为1000-10000，更优选的是分子量为2000-8000，最优选的是分子量约4000的聚乙二醇。这些物质的用量为0.20%至5%，更优选0.25%至2.5%重量。这些聚合物和前述的均聚或共聚的聚羧酸盐在过渡金属杂质存在的条件下对于改善白度的保持、织物灰尘的沉积和对土类、蛋白质类的和可氧化的污垢的清洗性能方面都是有价值的。

用于本发明组合物中的污垢解脱剂通常是对苯二甲酸与乙二醇和/或丙二醇单元以各种排列方式形成的共聚物或三元共聚物。这种共聚物的实例公开在共同被指定的美国专利4116885和4711730以及欧洲公开专利申请No, 0 272 033中。根据EP-A-0272033，一种特别优选的聚合物具有式：

$$(\text{CH}_3(\text{PEG})_{43})_{0.75}(\text{POH})_{0.25}(\text{T-PO})_{2.8}(\text{T-PEG})_{0.4})\text{T}(\text{POH})_{0.25}((\text{PEG})_{43}\text{CH}_3)_{0.75}$$

其中PEG是 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{O}-$ ，PO是 $(\text{OC}_3\text{H}_6\text{O})$ ，T是 $(\text{pOC}_6\text{H}_4\text{CO})$ 。

还非常有用的是改性的聚酯，如对苯二甲酸二甲酯、磺基间苯二甲酸二甲酯、乙二醇和1,2-丙二醇的无规共聚物，其端基主要由磺基苯甲酸酯和其次由乙二醇和/或丙二醇的单酯组成。目的是得到一种两端都由磺基苯甲酸酯基封端的聚合物。在本文中的“主要”意思是这里大多数所说的共聚物都由磺基苯甲酸酯基封端。但是，一些共聚物没有完全被封端，因此它们的端基可由乙二醇和/或1,2-丙二醇的单酯组成，其是这类物质的“次要”组成。

本文选择的聚酯含有约46%重量对苯二甲酸二甲酯，约16%重量1,2-丙二醇，约10%重量乙二醇，约13%重量磺基苯甲酸二甲酯和约15

%重量磺基间苯二甲酸，其分子量为约3000。该聚酯和其制备方法详细地描述在EPA311342中。

本领域已知在自来水中的游离氯能使洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中包含的酶快速失活。因此，在配方中使用占总组合物重量高于0.1 % (重量) 的氯清除剂例如过硼酸盐、硫酸铵、亚硫酸钠或聚亚乙基亚胺将在洗涤的全过程给洗涤剂酶提供改善的稳定性。包含氯清除剂的组合物描述在1992年1月31日申请的欧洲专利申请92870018.6中

烷氧基化聚羧酸盐，例如由聚丙烯酸盐制备的那些，也适用于本发明以提供额外的去油脂性能。这类物质被描述在W091/08281和PCT90/01815，第4页以及后面等页，本文引用作参考。从化学上说，这些物质包括每7-8个丙烯酸根单元有一个乙氧基侧链的聚丙烯酸盐。侧链具有式： $-(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$ ，其中m是2-3，n是6-12。该侧链通过酯键与聚丙烯酸盐“骨架”连接，得到“梳状”结构类型的聚合物，其分子量可以变化，但一般在约2000-50000范围。这种烷氧基化聚羧酸盐可占本发明组合物重量的约0.05% - 10%。

洗涤方法

本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物基本上可用于任何洗涤、清洗和/或护理织物方法中，包括浸泡法、预处理法、带有漂清步骤的方法，该方法中可加入单独的助漂清的组合物，和后处理方法。

预处理的例子由用预处理组合物处理织物的步骤组成，该预处理组合物包含转移酶和/或其相应的酶底物。该步骤可在洗衣机或在盆中完成或该预处理组合物可喷到织物上。任选地，干燥预处理过的织物，然后用常规洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物（不包含本发明转移酶，也不包含本发明的底物）处理。后处理的例子由用常规洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物（不包含本发明转移酶，也不包含本发明的底物）洗涤/处理织物的步骤组成。任选地，干燥织物。然后织物用包含转移酶和/或其相应酶底物的后处理组合物处理。转移酶和/或其相应的酶底物还可掺入洗涤循环末段使用的漂清组合物中。

在另一个实例中，酶和底物可包括在不同的组合物中和/或在不同步骤加入。例如，预处理或后处理组合物只包括转移酶或其相应酶底物，常规洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物只包括相应的酶底物或转移酶。

本文描述的方法包括用洗衣溶液按通常方式和下文示例说明的方式接触织物。本发明方法可方便地在清洗过程中完成。该清洗方法优选在 $5^{\circ}\text{C} - 95^{\circ}\text{C}$ ，特别是在 $10^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ 下进行。处理溶液的 pH 优选为 7 - 12。

5 以下实施例是用于说明本发明的组合物，而不意味必然限制或另外定义本发明的范围。

在洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中，酶的含量是按纯酶占总组合物重量来表示，除非另外说明，洗涤剂组分按占总组合物重量来表示。其中简写的组分符号具有以下定义：

LAS	: 直链 C_{11-13} 烷基苯磺酸钠
TAS	: 牛油烷基硫酸钠
C_{xy}AS	: $\text{C}_{1x} - \text{C}_{1y}$ 烷基硫酸钠
C_{xy}SAS	: $\text{C}_{1x} - \text{C}_{1y}$ 仲 (2, 3) 烷基硫酸钠
C_{xy}E_z	: 缩合平均 z 摩尔环氧乙烷的主要是直链的 $\text{C}_{1x} - \text{C}_{1y}$ 伯醇
$\text{C}_{xy}\text{E}_z\text{S}$	: 缩合平均 z 摩尔环氧乙烷的 $\text{C}_{1x} - \text{C}_{1y}$ 烷基硫酸钠
QAS	: $\text{R}_2 \cdot \text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$, $\text{R}_2 = \text{C}_{12} - \text{C}_{14}$
QAS1	: $\text{R}_2 \cdot \text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$, $\text{R}_2 = \text{C}_8 - \text{C}_{11}$
APA	: C_{8-10} 酰氨基丙基二甲基胺
皂	: 由牛油和椰子油脂肪酸的80/20的混合物得到的直链烷基羧酸钠
STS	: 甲苯磺酸钠
CFAA	: $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$ 烷基N-甲基葡萄糖酰胺
TFAA	: $\text{C}_{16} - \text{C}_{18}$ 烷基N-甲基葡萄糖酰胺
TPKFA	: C12 - C14脂肪酸拔顶全馏分
DEQA	: 氯化二(牛油氧基乙基)二甲基铵
DEQA (2)	: 二(软牛油酰氧基乙基)羟乙基甲基铵甲基硫酸盐
DTDMAMS	: 二牛油二甲基铵甲基硫酸盐
SDASA	: 1:2的硬脂基二甲基胺: 三压硬脂酸
硅酸盐	: 无定形硅酸钠 ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=1.6 - 3.2$)
沸石A	: 式 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 的水合硅铝酸钠, 初级粒度为0.1至10微米 (按无水基表示的重量)
NaSKS-6	: 式 $\delta - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的结晶层状硅酸盐
柠檬酸盐	: 柠檬酸三钠二水合物, 活度为86.4%, 粒度分布在425 - 850微米

柠檬酸	: 无水柠檬酸
硼酸盐	: 硼酸钠
碳酸盐	: 粒度在200 - 900微米之间的无水碳酸钠
碳酸氢盐	: 粒度分布在400 - 1200微米之间的无水碳酸氢钠
硫酸盐	: 无水硫酸钠
硫酸镁	: 无水硫酸镁
STPP	: 三聚磷酸钠
TSPP	: 焦磷酸四钠
MA/AA	: 4:1丙烯酸盐/马来酸盐无规共聚物, 平均分子量约70000 - 80000
MA/AA1	: 6:4丙烯酸盐/马来酸盐无规共聚物, 平均分子量约10000
AA	: 平均分子量4500的聚丙烯酸钠聚合物
PB1	: 标准式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过硼酸钠一水合物
PB4	: 标准式 $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的过硼酸钠四水合物
过碳酸盐	: 标准式为 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过碳酸钠
TAED	: 四乙酰乙二胺
NOBS	: 钠盐形式的壬酰基氧苯磺酸盐
NACA - OBS	: (6-壬酰氨基己酰基)氧苯磺酸盐
DTPA	: 二亚乙基三胺五乙酸
HEDP	: 1,1-羟乙烷二膦酸
DETPMP	: 由Monsanto以商品名Dequest 2060出售的二乙基三胺五(亚甲基)膦酸盐
EDDS	: 钠盐形式的乙二胺-N,N'-二琥珀酸, (S,S) 异构体
光敏化的漂白剂	: 用可溶性的糊精聚合物包封的磺化酞菁锌
光敏化的漂白剂1	: 用可溶性的糊精聚合物包封的磺化酞菁铝
蛋白酶	: 由Novo Nordisk A/S以商品名Savinase、Alcalase、Durazym和由Gist Brocades以商品名Maxacal、Maxapem出售的蛋白水解酶, 和在专利W091/06637和/或W095/10591和/或EP251446中描述的蛋白酶
淀粉酶	: 在W094/18314、W096/05295中描述的由Genencor按商品名Purafact Ox Am [®] 和由Novo Nordisk A/S以商品名Termamyl [®] 、Fungamyl [®] 和Duramyl [®] 出售的淀粉分解酶, 和在W095/26397中描述的那些淀粉分解酶
脂肪酶	: 由Novo Nordisk A/S以商品名Lipolase、Lipolase Ultra和由Gist

Brocades以商品名Lipomax出售的脂解酶

- CBD-转移酶 : 由Sigma以商品名葡聚糖蔗糖酶出售的转移酶EC2.4.1.5; 从Novo Nordisk A/S以商品名谷氨酰胺转移酶购得的转移酶EC2.3.2.13和/或由Novo Nordisk A/S以商品名Toruzyne出售的转移酶EC2.4.1.19; 连接由Sigma得到的PEG (NPC)₂MW3400的由噬纤维梭菌得到的CBD Cellulozome, 其由Sigma以商品名纤维素结合结构域出售; 和/或由Sigma以商品名葡聚糖蔗糖酶出售的转移酶EC2.4.1.5, 其被Humicola insolens的45类纤维素酶的衔接物连接到纤维素酶的CBD上, 其由Novo Nordisk A/S以商品名Carezyme出售。
- 底物 : 麦芽糖, 例如由Sigma出售的Maltose M5885和/或淀粉, 例如由Sigma出售的YES2760; 氨基酸, 二/三/多肽和/或蛋白质和/或环糊精(α , β , γ)和/或蔗糖。
- 纤维素酶 : 由Novo Nordisk A/S以商品名Carezyme、Celluzyne和/或Endolase出售的纤维素酶
- CMC : 羧甲基纤维素钠
- PVP : 聚乙烯基聚合物, 平均分子量为60000
- PVNO : 聚乙烯基吡啶-N-氧化物, 平均分子量50000
- PVPVI : 乙烯基咪唑和乙烯基吡咯烷酮的共聚物, 平均分子量为20000
- 增白剂1 : 4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠
- 增白剂2 : 4,4'-双(4-苯氨基-6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2-基)芪-2:2'-二磺酸二钠
- 聚硅氧烷消泡剂 : 聚二甲基硅氧烷控泡剂与作为分散剂的硅氧烷-氧化烯共聚物的混合物, 所述控泡剂与所述分散剂的重量比为10:1-100:1
- 抑泡剂 : 12%聚硅氧烷/二氧化硅, 18%硬脂醇, 70%颗粒状淀粉
- 遮光剂 : 水基的单苯乙烯胶乳混合物, 由BASF Aktiengesellschaft按商品名Lytron 621出售
- SRP1 : 阴离子基团封端的聚酯
- SRP2 : 二乙氧基化的聚(对苯二甲酸1,2-亚丙酯)短嵌段聚合物
- QEA : 二((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C₆H₁₂-N⁺-(CH₃)二((C₂H₅O)-(C₂H₄O))_n, 其中n=20-30
- PEI : 聚亚乙基亚胺, 平均分子量为1800, 平均乙氧基化度为每个氮7个氧

乙烯残基

SCS	: 枯烯磺酸钠
HMWPEO	: 高分子量聚氧乙烯
PEG _x	: 聚乙二醇, 分子量为x
PEO	: 聚氧乙烯, 平均分子量为5000
TEPAE	: 四亚乙基五胺乙氧基化物

实施例1

根据本发明制备以下高密度洗衣洗涤剂组合物:

	I	II	III	IV	V	VI
LAS	8.0	8.0	8.0	2.0	6.0	6.0
TAS	-	0.5	-	0.5	1.0	0.1
C46(S)AS	2.0	2.5	-	-	-	-
C25AS	-	-	-	7.0	4.5	5.5

	I	II	III	IV	V	VI
C68AS	2.0	5.0	7.0	-	-	-
C25E5	-	-	3.4	10.0	4.6	4.6
C25E7	3.4	3.4	1.0	-	-	-
C25E3S	-	-	-	2.0	5.0	4.5
QAS	-	0.8	-	-	-	-
QAS 1	-	-	-	0.8	0.5	1.0
沸石 A	18.1	18.0	14.1	18.1	20.0	18.1
柠檬酸	-	-	-	2.5	-	2.5
碳酸盐	13.0	13.0	27.0	10.0	10.0	13.0
Na-SKS-6	-	-	-	10.0	-	10.0
硅酸盐	1.4	1.4	3.0	0.3	0.5	0.3
柠檬酸盐	-	1.0	-	3.0	-	-
硫酸盐	26.1	26.1	26.1	6.0	-	-
硫酸镁	0.3	-	-	0.2	-	0.2
MA/AA	0.3	0.3	0.3	4.0	1.0	1.0
CMC	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4
PB4	9.0	9.0	5.0	-	-	-
过碳酸盐	-	-	-	-	18.0	18.0
TAED	1.5	0.4	1.5	-	3.9	4.2
NACA-OBS	-	2.0	1.0	-	-	-
DETPMP	0.25	0.25	0.25	0.25	-	-
SRP 1	-	-	-	0.2	-	0.2
EDDS	-	0.25	0.4	-	0.5	0.5
CFAA	-	1.0	-	2.0	-	-
HEDP	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4
QEA	-	-	-	0.2	-	0.5
转移酶	1.0	0.1	0.05	0.02	0.1	0.5
底物	0.1	-	5.0	-	10.0	15.0
蛋白酶	0.009	0.009	0.01	0.04	0.05	0.03
淀粉酶	0.002	0.002	0.002	0.006	0.008	0.008
纤维素酶	0.0007	-	-	0.0007	0.0007	0.0007
脂肪酶	0.006	-	-	0.01	0.01	0.01
光敏化漂白剂 (ppm)	15	15	15	-	20	20
PVNO/PVPVI	-	-	-	0.1	-	-

	I	II	III	IV	V	VI
增白剂 1	0.09	0.09	0.09	-	0.09	0.09
香料	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
聚硅氧烷消泡剂	0.5	0.5	0.5	-	0.3	0.3
密度 g/升	850	850	850	850	850	850
其他和次要组分	至 100%					

实施例2

根据本发明制备以下特别适用于欧洲洗衣机条件的粒状洗衣洗涤剂

5 组合物:

	I	II	III	IV	V	VI
LAS	5.5	7.5	5.0	5.0	6.0	7.0
TAS	1.25	1.9	-	0.8	0.4	0.3
C24AS/C25AS	-	2.2	5.0	5.0	5.0	2.2
C25E3S	-	0.8	1.0	1.5	3.0	1.0
C45E7	3.25	-	-	-	-	3.0
TFAA	-	-	2.0	-	-	-
C25E5	-	5.5	-	-	-	-
QAS	0.8	-	-	-	-	-
QAS 1	-	0.7	1.0	0.5	1.0	0.7
STPP	19.7	-	-	-	-	-
沸石 A	-	19.5	25.0	19.5	20.0	17.0
NaSKS-6/ 柠檬酸 (79:21)	-	10.6	-	10.6	-	-
Na-SKS-6	-	-	9.0	-	10.0	10.0
碳酸盐	6.1	21.4	9.0	10.0	10.0	18.0
碳酸氢盐	-	2.0	7.0	5.0	-	2.0
硅酸盐	6.8	-	-	0.3	0.5	-
柠檬酸盐	-	-	4.0	4.0	-	-
硫酸盐	39.8	-	-	5.0	-	12.0
硫酸镁	-	-	0.1	0.2	0.2	-
MA/AA	0.5	1.6	3.0	4.0	1.0	1.0
CMC	0.2	0.4	1.0	1.0	0.4	0.4

	I	II	III	IV	V	VI
PB4	5.0	12.7	-	-	-	-
过碳酸盐	-	-	-	-	18.0	15.0
TAED	0.5	3.1	-	-	5.0	-
NACA-OBS	1.0	3.5	-	-	-	2.5
DETPMP	0.25	0.2	0.3	0.4	-	0.2
HEDP	-	0.3	-	0.3	0.3	0.3
QEA	-	-	1.0	1.0	1.0	-
CBD-	0.02	1.5	0.1	0.5	0.0008	0.02
转移酶						
底物	-	0.1	5.0	10.0	12.0	0.1
蛋白酶	0.009	0.03	0.03	0.05	0.05	0.02
脂肪酶	0.003	0.003	0.006	0.006	0.006	0.004
纤维素酶	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005	0.0007	0.0007
淀粉酶	0.002	0.002	0.006	0.006	0.01	0.003
PVNO/PVPVI	-	-	0.2	0.2	-	-
PVP	0.9	1.3	-	-	-	0.9
SRP 1	-	-	0.2	0.2	0.2	-
光敏化的漂白剂 (ppm)	15	27	-	-	20	20
光敏化的漂白剂 1 (ppm)	15	-	-	-	-	-
增白剂 1	0.08	0.2	-	-	0.09	0.15
增白剂 2	-	0.04	-	-	-	-
香料	0.3	0.5	0.4	0.3	0.4	0.3
聚硅氧烷	0.5	2.4	0.3	0.5	0.3	2.0
消泡剂						
密度 g/升	750	750	750	750	750	750
其他和次要组分				至 100%		

实施例3

根据本发明制备以下特别适用于欧洲洗衣机条件的洗涤剂组合物:

	I	II	III	IV
吹制的粉末				
LAS	6.0	5.0	11.0	6.0
TAS	2.0	-	-	2.0
沸石 A	24.0	-	-	20.0
STPP	-	27.0	24.0	-
硫酸盐	4.0	6.0	13.0	-
MA/AA	1.0	4.0	6.0	2.0
硅酸盐	1.0	7.0	3.0	3.0
CMC	1.0	1.0	0.5	0.6
增白剂 1	0.2	0.2	0.2	0.2
聚硅氧烷消泡剂	1.0	1.0	1.0	0.3
DETPMP	0.4	0.4	0.2	0.4
喷上				
增白剂	0.02	-	-	0.02
C45E7	-	-	-	5.0
C45E2	2.5	2.5	2.0	-
C45E3	2.6	2.5	2.0	-
香料	0.5	0.3	0.5	0.2
聚硅氧烷消泡剂	0.3	0.3	0.3	-
干添加剂				
QEA	-	-	-	1.0
EDDS	0.3	-	-	-
硫酸盐	2.0	3.0	5.0	10.0
碳酸盐	6.0	13.0	15.0	14.0
柠檬酸	2.5	-	-	2.0
QAS 1	0.5	-	-	0.5
Na-SKS-6	10.0	-	-	-
过碳酸盐	18.5	-	-	-
PB4	-	18.0	10.0	21.5
TAED	2.0	2.0	-	2.0
NACA-OBS	3.0	2.0	4.0	-
CBD- 转移酶	0.005	1.0	0.1	0.2
底物	-	0.1	10.0	10.0
蛋白酶	0.03	0.03	0.03	0.03
脂肪酶	0.008	0.008	0.008	0.004

	I	II	III	IV
淀粉酶	0.003	0.003	0.003	0.006
增白剂 1	0.05	-	-	0.05
其他和次要组分	至 100%			

实施例4

根据本发明制备以下粒状洗涤剂组合物:

	I	II	III	IV	V	VI
吹制的粉末						
LAS	23.0	8.0	7.0	9.0	7.0	7.0
TAS	-	-	-	-	1.0	-
C45AS	6.0	6.0	5.0	8.0	-	-
C45AES	-	1.0	1.0	1.0	-	-
C45E35	-	-	-	-	2.0	4.0
沸石 A	10.0	18.0	14.0	12.0	10.0	10.0
MA/AA	-	0.5	-	-	-	2.0
MA/AA 1	7.0	-	-	-	-	-
AA	-	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0
硫酸盐	5.0	6.3	14.3	11.0	15.0	19.3
硅酸盐	10.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
碳酸盐	15.0	20.0	10.0	20.7	8.0	6.0
PEG 4000	0.4	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0
DTPA	-	0.9	0.5	-	-	0.5
增白剂 2	0.3	0.2	0.3	-	0.1	0.3
喷上						
C45E7	-	2.0	-	-	2.0	2.0
C25E9	3.0	-	-	-	-	-
C23E9	-	-	1.5	2.0	-	2.0
香料	0.3	0.3	0.3	2.0	0.3	0.3
附聚物						
C45AS	-	5.0	5.0	2.0	-	5.0
LAS	-	2.0	2.0	-	-	2.0
沸石 A	-	7.5	7.5	8.0	-	7.5

		I	II	III	IV	V	VI
	碳酸盐	-	4.0	4.0	5.0	-	4.0
	PEG 4000	-	0.5	0.5	-	-	0.5
	其他(水等)	-	2.0	2.0	2.0	-	2.0
干添加剂							
	QAS	-	-	-	-	1.0	-
	柠檬酸	-	-	-	-	2.0	-
	PB4	-	-	-	-	12.0	1.0
	PB1	4.0	1.0	3.0	2.0	-	-
	过碳酸盐	-	-	-	-	2.0	10.0
	碳酸盐	-	5.3	1.8	-	4.0	4.0
	NOBS	4.0	-	6.0	-	-	0.6
	甲基纤维素	0.2	-	-	-	-	-
	Na-SKS-6	8.0	-	-	-	-	-
	STS	-	-	2.0	-	1.0	-
	枯烯磺酸	-	1.0	-	-	-	2.0
CBD-							
	转移酶	0.025	0.8	0.5	0.01	0.025	0.8
	底物	-	0.1	10.0	5.0	0.02	-
	蛋白酶	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
	脂肪酶	0.004	-	0.004	-	0.004	0.008
	淀粉酶	0.003	-	0.002	-	0.003	-
	纤维素酶	0.0005	0.0005	0.0005	0.0007	0.0005	0.0005
	PVPVI	-	-	-	-	0.5	0.1
	PVP	-	-	-	-	0.5	-
	PVNO	-	-	0.5	0.3	-	-
	QEA	-	-	-	-	1.0	-
	SRP 1	0.2	0.5	0.3	-	0.2	-
	聚硅氧烷消泡剂	0.2	0.4	0.2	0.4	0.1	-
	硫酸镁	-	-	0.2	-	0.2	-
	其他和次要组分				至 100%		

实施例 5

根据本发明制备以下特别用于洗涤有色衣服的不含漂白剂的洗涤剂

5 组合物:

		I	II	III
吹制的粉末				
	沸石 A	15.0	15.0	-
	硫酸盐	-	5.0	-
	LAS	3.0	3.0	-
	DETPMP	0.4	0.5	-
	CMC	0.4	0.4	-
	MA/AA	4.0	4.0	-
附聚物				
	C45AS	-	-	11.0
	LAS	6.0	5.0	-
	TAS	3.0	2.0	-
	硅酸盐	4.0	4.0	-
	沸石 A	10.0	15.0	13.0
	CMC	-	-	0.5
	MA/AA	-	-	2.0
	碳酸盐	9.0	7.0	7.0
喷上				
	香料	0.3	0.3	0.5
	C45E7	4.0	4.0	4.0
	C25E3	2.0	2.0	2.0
干添加剂				
	MA/AA	-	-	3.0
	Na-SKS-6	-	-	12.0
	柠檬酸盐	10.0	-	8.0
	碳酸氢盐	7.0	3.0	5.0
	碳酸盐	8.0	5.0	7.0
	PVPVI/PVNO	0.5	0.5	0.5
CBD-	转移酶	0.001	1.0	0.01
	底物	0.1	-	5.0
	蛋白酶	0.03	0.02	0.05
	脂肪酶	0.008	0.008	0.008

	I	II	III
淀粉酶	0.01	0.01	0.01
纤维素酶	0.001	0.001	0.001
聚硅氧烷消泡剂	5.0	5.0	5.0
硫酸盐	-	9.0	-
密度 (g/升)	700	700	700
其他和次要组分		至 100%	

实施例 6

根据本发明制备以下洗涤剂组合物:

	I	II	III	IV
基本颗粒				
沸石 A	30.0	22.0	24.0	10.0
硫酸盐	10.0	5.0	10.0	7.0
MA/AA	3.0	-	-	-
AA	-	1.6	2.0	-
MA/AA 1	-	12.0	-	6.0
LAS	14.0	10.0	9.0	20.0
C45AS	8.0	7.0	9.0	7.0
C45AES	-	1.0	1.0	-
硅酸盐	-	1.0	0.5	10.0
皂	-	2.0	-	-
增白剂 1	0.2	0.2	0.2	0.2
碳酸盐	6.0	9.0	10.0	10.0
PEG 4000	-	1.0	1.5	-
DTPA	-	0.4	-	-
喷上				
C25E9	-	-	-	5.0
C45E7	1.0	1.0	-	-
C23E9	-	1.0	2.5	-
香料	0.2	0.3	0.3	-
干添加剂				
碳酸盐	5.0	10.0	18.0	8.0
PVPVI/PVNO	0.5	-	0.3	-

		I	II	III	IV
CBD-	转移酶	1.0	0.01	0.5	0.1
	底物	0.1	-	10.0	10.0
	蛋白酶	0.03	0.03	0.03	0.02
	脂肪酶	0.008	-	-	0.008
	淀粉酶	0.002	-	-	0.002
	纤维素酶	0.0002	0.0005	0.0005	0.0002
	NOBS	-	4.0	-	4.5
	PB1	1.0	5.0	1.5	6.0
	硫酸盐	4.0	5.0	-	5.0
	SRP 1	-	0.4	-	-
	抑泡剂	-	0.5	0.5	-
其他和次要组分			至	100%	

实施例 7

根据本发明制备以下粒状洗涤剂组合物:

		I	II	III
吹制的粉末	沸石 A	20.0	-	15.0
	STPP	-	20.0	-
	硫酸盐	-	-	5.0
	碳酸盐	-	-	5.0
	TAS	-	-	1.0
	LAS	6.0	6.0	6.0
	C68AS	2.0	2.0	-
	硅酸盐	3.0	8.0	-
	MA/AA	4.0	2.0	2.0
	CMC	0.6	0.6	0.2
	增白剂 1	0.2	0.2	0.1
	DETPMP	0.4	0.4	0.1
	STS	-	-	1.0
喷上	C45E7	5.0	5.0	4.0

	I	II	III
聚硅氧烷消泡剂	0.3	0.3	0.1
香料	0.2	0.2	0.3
干添加剂			
QEA	-	-	1.0
碳酸盐	14.0	9.0	10.0
PB1	1.5	2.0	-
PB4	18.5	13.0	13.0
TAED	2.0	2.0	2.0
QAS	-	-	1.0
光敏化的漂白剂	15 ppm	15 ppm	15 ppm
Na-SKS-6	-	-	3.0
CBD- 转移酶	0.001	1.0	0.01
底物	-	-	5.0
蛋白酶	0.03	0.03	0.007
脂肪酶	0.004	0.004	0.004
淀粉酶	0.006	0.006	0.003
纤维素酶	0.0002	0.0002	0.0005
硫酸盐	10.0	20.0	5.0
密度 (g/升)	700	700	700
其他和次要组分		至 100%	

实施例 8

根据本发明制备以下洗涤剂组合物:

	I	II	III
吹制的粉末			
沸石 A	15.0	15.0	15.0
硫酸盐	-	5.0	-
LAS	3.0	3.0	3.0
QAS	-	1.5	1.5
DETPMP	0.4	0.2	0.4
EDDS	-	0.4	0.2

		I	II	III
	CMC	0.4	0.4	0.4
	MA/AA	4.0	2.0	2.0
附聚物				
	LAS	5.0	5.0	5.0
	TAS	2.0	2.0	1.0
	硅酸盐	3.0	3.0	4.0
	沸石 A	8.0	8.0	8.0
	碳酸盐	8.0	8.0	4.0
喷上				
	香料	0.3	0.3	0.3
	C45E7	2.0	2.0	2.0
	C25E3	2.0	-	-
干添加剂				
	柠檬酸盐	5.0	-	2.0
	碳酸氢盐	-	3.0	-
	碳酸盐	8.0	15.0	10.0
	TAED	6.0	2.0	5.0
	PB1	14.0	7.0	10.0
	PEO	-	-	0.2
	膨润土	-	-	10.0
	CBD- 转移酶	0.025	0.5	0.1
	底物	0.01	-	12.0
	蛋白酶	0.03	0.03	0.03
	脂肪酶	0.008	0.008	0.008
	纤维素酶	0.001	0.001	0.001
	淀粉酶	0.01	0.01	0.01
	聚硅氧烷消泡剂	5.0	5.0	5.0
	硫酸盐	-	3.0	-
密度 (g/升)		850	850	850
其他和次要组分			至 100%	

实施例 9

根据本发明制备以下洗涤剂组合物:

	I	II	III	IV
LAS	18.0	14.0	24.0	20.0
QAS	0.7	1.0	-	0.7
TFAA	-	1.0	-	-
C23E56.5	-	-	1.0	-
C45E7	-	1.0	-	-
C45E3S	1.0	2.5	1.0	-
STPP	32.0	18.0	30.0	22.0
硅酸盐	9.0	5.0	9.0	8.0
碳酸盐	11.0	7.5	10.0	5.0
碳酸氢盐	-	7.5	-	-
PB1	3.0	1.0	-	-
PB4	-	1.0	-	-
NOBS	2.0	1.0	-	-
DETPMP	-	1.0	-	-
DTPA	0.5	-	0.2	0.3
SRP 1	0.3	0.2	-	0.1
MA/AA	1.0	1.5	2.0	0.5
CMC	0.8	0.4	0.4	0.2
PEI	-	-	0.4	-
硫酸盐	20.0	10.0	20.0	30.0
硫酸镁	0.2	-	0.4	0.9
CBD- 转移酶	0.001	0.5	0.01	0.5
底物	-	0.05	5.0	10.0
蛋白酶	0.03	0.03	0.02	0.02
淀粉酶	0.008	0.007	-	0.004
脂肪酶	0.004	-	0.002	-
纤维素酶	0.0003	-	-	0.0001
光敏化的漂白剂	30 ppm	20 ppm	-	10 ppm
香料	0.3	0.3	0.1	0.2
增白剂 1/2	0.05	0.02	0.08	0.1
其他和次要组分		至 100%		

实施例 10

根据本发明制备以下液体洗涤剂配方（含量是按重量份数给出，酶是按纯酶表示）：

	I	II	III	IV	V
LAS	11.5	8.8	-	3.9	-
C25E2.5S	-	3.0	18.0	-	16.0
C45E2.25S	11.5	3.0	-	15.7	-
C23E9	-	2.7	1.8	2.0	1.0
C23E7	3.2	-	-	-	-
CFAA	-	-	5.2	-	3.1
TPKFA	1.6	-	2.0	0.5	2.0
柠檬酸 (50%)	6.5	1.2	2.5	4.4	2.5
甲酸钙	0.1	0.06	0.1	-	-
甲酸钠	0.5	0.06	0.1	0.05	0.05
SCS	4.0	1.0	3.0	1.2	-
硼酸盐	0.6	-	3.0	2.0	2.9
氢氧化钠	5.8	2.0	3.5	3.7	2.7
乙醇	1.75	1.0	3.6	4.2	2.9
1,2 丙二醇	3.3	2.0	8.0	7.9	5.3
单乙醇胺	3.0	1.5	1.3	2.5	0.8
TEPAE	1.6	-	1.3	1.2	1.2
CBD- 转移酶	0.001	0.01	1.0	0.05	0.5
底物	0.1	-	0.01	-	10.0
蛋白酶	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02
脂肪酶	-	-	0.002	-	-
淀粉酶	-	-	-	0.002	-
纤维素酶	-	-	0.0002	0.0005	0.0001
SRP 1	0.2	-	0.1	-	-
DTPA	-	-	0.3	-	-
PVNO	-	-	0.3	-	0.2
增白剂 1	0.2	0.07	0.1	-	-
聚硅氧烷消泡剂	0.04	0.02	0.1	0.1	0.1
其他和水					

实施例 11

根据本发明制备以下液体洗涤剂配方（含量是按重量份数给出，酶是按纯酶表示）：

	I	II	III	IV
LAS	10.0	13.0	9.0	-
C25AS	4.0	1.0	2.0	10.0
C25E3S	1.0	-	-	3.0
C25E7	6.0	8.0	13.0	2.5
TFAA	-	-	-	4.5
APA	-	1.4	-	-
TPKFA	2.0	-	13.0	7.0
柠檬酸	2.0	3.0	1.0	1.5
十二碳烯基/十四碳烯基琥珀酸	12.0	10.0	-	-
菜子脂肪酸	4.0	2.0	1.0	-
乙醇	4.0	4.0	7.0	2.0
1,2 丙二醇	4.0	4.0	2.0	7.0
单乙醇胺	-	-	-	5.0
三乙醇胺	-	-	8.0	-
TEPAE	0.5	-	0.5	0.2
DETPMP	1.0	1.0	0.5	1.0
CBD- 转移酶	0.01	0.01	0.01	0.001
底物	5.0	-	5.0	0.1
蛋白酶	0.02	0.02	0.01	0.008
脂肪酶	-	0.002	-	0.002
淀粉酶	0.004	0.004	0.01	0.008
纤维素酶	-	-	-	0.002
SRP 2	0.3	-	0.3	0.1
硼酸	0.1	0.2	1.0	2.0
氯化钙	-	0.02	-	0.01
增白剂 1	-	0.4	-	-
抑泡剂	0.1	0.3	-	0.1
遮光剂	0.5	0.4	-	0.3
NaOH 至 pH	8.0	8.0	7.6	7.7
其他和水				

实施例 12

根据本发明制备以下液体洗涤剂组合物（含量是按重量份数给出，

5 酶是按纯酶表示）：

	I	II	III	IV
LAS	25.0	-	-	-
C25AS	-	13.0	18.0	15.0
C25E3S	-	2.0	2.0	4.0
C25E7	-	-	4.0	4.0
TFAA	-	6.0	8.0	8.0
APA	3.0	1.0	2.0	-
TPKFA	-	15.0	11.0	11.0
柠檬酸	1.0	1.0	1.0	1.0
十二碳烯基/十四碳烯基琥珀酸	15.0	-	-	-
芥子脂肪酸	1.0	-	3.5	-
乙醇	7.0	2.0	3.0	2.0
1,2 丙二醇	6.0	8.0	10.0	13.0
单乙醇胺	-	-	9.0	9.0
TEPAE	-	-	0.4	0.3
DETPMP	2.0	1.2	1.0	-
CBD- 转移酶	0.01	1.0	0.05	0.5
底物	5.0	0.01	-	10.0
蛋白酶	0.08	0.02	0.01	0.02
脂肪酶	-	-	0.003	0.003
淀粉酶	0.004	0.01	0.01	0.01
纤维素酶	-	-	0.004	0.003
SRP 2	-	-	0.2	0.1
硼酸	1.0	1.5	2.5	2.5
膨润土	4.0	4.0	-	-
增白剂 1	0.1	0.2	0.3	-
抑泡剂	0.4	-	-	-
遮光剂	0.8	0.7	-	-
NaOH 至 pH	8.0	7.5	8.0	8.2
其他和水				

实施例 13

根据本发明制备以下液体洗涤剂组合物（含量是按重量份数给出，

5 酶是按纯酶表示）：

	I	II
LAS	27.6	18.9
C45AS	13.8	5.9
C13E8	3.0	3.1
油酸	3.4	2.5
柠檬酸	5.4	5.4
氢氧化钠	0.4	3.6
甲酸钙	0.2	0.1
甲酸钠	-	0.5
乙醇	7.0	-
单乙醇胺	16.5	8.0
1,2 丙二醇	5.9	5.5
二甲苯磺酸	-	2.4
TEPAE	1.5	0.8
蛋白酶	0.05	0.02
CBD- 转移酶	0.05	0.5
底物	-	10.0
PEG	-	0.7
增白剂 2	0.4	0.1
香料	0.5	0.3
水和次要组分		

实施例 14

根据本发明制备在洗涤全过程提供柔软性能的以下粒状织物洗涤剂

5 组合物:

	I	II
C45AS	-	10.0
LAS	7.6	-

	I	II
C68AS	1.3	-
C45E7	4.0	-
C25E3	-	5.0
氯化椰子油烷基二甲基羟乙基铵	1.4	1.0
柠檬酸盐	5.0	3.0
Na-SKS-6	-	11.0
沸石 A	15.0	15.0
MA/AA	4.0	4.0
DETPMP	0.4	0.4
PB1	15.0	-
过碳酸盐	-	15.0
TAED	5.0	5.0
绿土	10.0	10.0
HMWPEO	-	0.1
CBD- 转移酶	0.001	0.01
底物	-	5.0
蛋白酶	0.02	0.01
脂肪酶	0.02	0.01
淀粉酶	0.03	0.005
纤维素酶	0.001	-
硅酸盐	3.0	5.0
碳酸盐	10.0	10.0
抑泡剂	1.0	4.0
CMC	0.2	0.1
其他和次要组分	至	100%

实施例 15

根据本发明制备以下漂洗时添加的织物柔软剂组合物:

DEQA (2)	20.0
CBD- 转移酶	0.5
底物	0.1

纤维素酶	0.001
HCL	0.03
消泡剂	0.01
蓝染料	25ppm
CaCl ₂	0.20
防腐剂	0.05
香料	0.90
其他和水	至 100%

实施例 16

根据本发明制备以下织物柔软剂和干燥器填加的织物调理剂组合

5 物:

	I	II	III	IV	V
DEQA	2.6	19.0	-	-	-
DEQA(2)	-	-	-	-	51.8
DTMAMS	-	-	-	26.0	-
SDASA	-	-	70.0	42.0	40.2
IV=0 的硬脂酸	0.3	-	-	-	-
Neodol 45-13	-	-	13.0	-	-
盐酸	0.02	0.02	-	-	-
乙醇	-	-	1.0	-	-
CBD- 转移酶	0.001	0.5	0.01	0.1	0.001
底物	-	0.1	5.0	5.0	1.0
香料	1.0	1.0	0.75	1.0	1.5
Glycoperse S-20	-	-	-	-	15.4
甘油单硬脂酸酯	-	-	-	26.0	-
二香叶基琥珀酸酯	-	-	0.38	-	-
聚硅氧烷消泡剂	0.01	0.01	-	-	-
电解质	-	0.1	-	-	-
粘土	-	-	-	3.0	-
防腐剂	0.05	0.05	-	-	-
染料	10ppm	25ppm	0.01	-	-
水和次要组分	100%	100%	-	-	-

实施例 17

根据本发明制备以下洗衣条洗涤剂组合物（含量是按重量份数给出，酶是按纯酶表示）：

	I	II	III	VI	V	III	VI	V
LAS	-	-	19.0	15.0	21.0	6.75	8.8	-
C28AS	30.0	13.5	-	-	-	15.75	11.2	22.5
月桂酸钠	2.5	9.0	-	-	-	-	-	-
沸石 A	2.0	1.25	-	-	-	1.25	1.25	1.25
碳酸盐	20.0	3.0	13.0	8.0	10.0	15.0	15.0	10.0
碳酸钙	27.5	39.0	35.0	-	-	40.0	-	40.0
硫酸盐	5.0	5.0	3.0	5.0	3.0	-	-	5.0
TSP	5.0	-	-	-	-	5.0	2.5	-
STPP	5.0	15.0	10.0	-	-	7.0	8.0	10.0
膨润土	-	10.0	-	-	5.0	-	-	-
粘土								
DETPMP	-	0.7	0.6	-	0.6	0.7	0.7	0.7
CMC	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0
Talc	-	-	10.0	15.0	10.0	-	-	-
硅酸盐	-	-	4.0	5.0	3.0	-	-	-
PVNO	0.02	0.03	-	0.01	-	0.02	-	-
MA/AA	0.4	1.0	-	-	0.2	0.4	0.5	0.4
SRP 1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CBD-	0.001	0.05	0.5	0.01	0.00	0.05	0.5	0.01
转移酶					1			
底物	0.1	5.0	8.0	5.0	-	0.1	2.0	5.0
淀粉酶	-	-	0.01	-	-	-	0.002	-
蛋白酶	-	0.004	-	0.003	0.00	-	-	0.003
					3			
脂肪酶	-	0.002	-	0.002	-	-	-	-
纤维素酶	-	.0003	-	-	.000	.0002	-	-
					3			
PEO	-	0.2	-	0.2	0.3	-	-	0.3

	I	II	III	VI	V	III	VI	V
香料	1.0	0.5	0.3	0.2	0.4	-	-	0.4
硫酸镁	-	-	3.0	3.0	3.0	-	-	-
增白剂	0.15	0.1	0.15	-	-	-	-	0.1
光敏化的漂白剂 (ppm)	-	15.0	15.0	15.0	15.0	-	-	15.0

实施例 18

根据本发明制备以下预处理或后处理组合物:

	I	II	III	IV	V	VI
DEQA (2)	-	-	20.0	-	20.0	20.0
CBD- 转移酶	0.8	0.05	0.05	0.005	0.05	0.15
底物	-	10.0	10.0	1.0	0.1	5.0
纤维素酶	-	-	0.001	-	0.001	0.001
HCL	-	-	0.03	-	0.03	0.03
消泡剂	-	-	0.01	-	0.01	0.01
蓝色染料	25ppm	25ppm	25ppm	25ppm	25ppm	25ppm
CaCl ₂	-	-	0.20	-	0.20	0.20
防腐剂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
香料	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
水/次要组分				至 100%		