

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C11D 3/386

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97193999.3

[43]公开日 1999年5月12日

[11]公开号 CN 1216575A

[22]申请日 97.2.19 [21]申请号 97193999.3

[30]优先权

[32]96.2.29 [33]EP [31]96870020.3

[86]国际申请 PCT/US97/02534 97.2.19

[87]国际公布 WO97/31999 英 97.9.4

[85]进入国家阶段日期 98.10.22

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 I·M·A·J·赫博特斯

R·L·默西

A·布施

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨厚昌

权利要求书 2 页 说明书 46 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有内葡聚糖酶的清洗组合物

[57]摘要

本发明涉及含有内葡聚糖酶,优选碱性内葡聚糖酶的清洗组合物,该组合物提供了改进的特定或宽范围的去除污斑性,增强的总清洗性能和所处理表面的卫生性以及异味控制性。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含有内葡聚糖酶的清洗组合物。
2. 根据权利要求 1 的清洗组合物, 其中所述的内葡聚糖酶在 7-11 的 pH 范围具有其最佳活性的至少 10%, 优选至少 25%, 更优选至少 40% 的酶活性。
3. 根据权利要求 1 和 2 的清洗组合物, 其中所述的内葡聚糖酶在 7-11 的 pH 范围具有最佳活性。
4. 根据权利要求 1-3 的清洗组合物, 其中所述的内葡聚糖酶存在量按组合物总重量计为 10^{-6} -1%, 优选 10^{-5} -0.5% 纯酶。
5. 根据前述任一权利要求的清洗组合物, 其还含有选自纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、角质酶或其混合物的酶。
6. 根据权利要求 5 的清洗组合物, 其中所述的酶是蛋白酶。
7. 根据前述任一权利要求的清洗组合物, 其还含有漂白活化剂和漂白剂。
8. 根据权利要求 7 的清洗组合物, 其中所述的漂白剂是过硼酸盐或过碳酸盐。
9. 根据权利要求 7-8 的清洗组合物, 其还含有过氧化物酶和 10-噻吩嗪丙酸作为漂白活化剂。
10. 根据前述任一权利要求的清洗组合物, 其还含有染料转移抑制聚合物。
11. 根据前述任一权利要求的清洗组合物, 其还含有化学卫生洗涤剂。
12. 根据前述任一权利要求的清洗组合物, 其特征在于所述的组合物是液体状、膏体状、凝胶状、条状、片状、粉末状、喷雾状或颗粒状形式的。
13. 一种含有内葡聚糖酶的洗涤剂添加剂。
14. 根据权利要求 13 的洗涤剂添加剂, 其中所述的内葡聚糖酶在 7-11 的 pH 范围具有其最佳活性的至少 10%, 优选至少 25%, 更优选至少 40% 的酶活性。
15. 根据权利要求 13 和 14 的洗涤剂添加剂, 其中所述的内葡聚糖酶在 7-11 的 pH 范围具有最佳活性。
16. 内葡聚糖酶在用于织物清洗和/或织物污渍去除和/或织物白

度维持和/或织物柔软和/或织物彩色外观和/或染料转移抑制和/或织物卫生的清洗组合物中的用途。

17. 内葡聚糖酶在用于清洗和/或卫生硬表面例如地板、墙壁、浴室瓷砖、厕所马桶和碗碟的清洗组合物中的用途。

5 18. 内葡聚糖酶在个人清洗组合物中的用途。

19. 内葡聚糖酶在用于抑制/降低霉菌/细菌发展和/或用于防止异味形成的清洗组合物中的用途。

说明书

含有内葡聚糖酶的清洗组合物

发明领域

5 本发明涉及含有内葡聚糖酶的清洗组合物，包括洗碗碟、硬表面清洗、厕所马桶清洗、洗衣和个人清洗组合物。

发明背景

10 用于洗涤或清洗方法例如洗碗碟、硬表面清洗、厕所马桶清洗、洗衣的清洗产品的总性能是通过很多因素评价的，这些因素包括去除污垢的能力和防止污垢或污垢分解产物再沉积在洗涤物品上的能力。

食品污垢常常是难以从脏的被洗物上有效去除的。来源于水果和/或蔬菜汁的颜色非常深的污垢是特别难以去除的。这样污垢的具体例子包括：橙汁、西红柿、香蕉、茶叶、芒果、菠菜污垢和草。另外，来源于通常混杂有无机化合物象泥土或粘土的植物残余物也是非常难
15 以去除的。该被洗物可以是碗碟、硬表面、厕所马桶、皮肤、头皮、头发或织物。

此外，当老化时，通过在污斑和/或污垢表面上的天然微生物活性产生了络合物和高分子量碳水化合物结构。该络合物和高分子量碳水化合物结构形成物理阻挡层并防止用活性清洗组分从被处理表面上有
20 效地除去污斑和/或污垢。另外，这样的络合物和高分子量碳水化合物结构为进一步的微生物发展形成了理想的底物。这样的络合物和高分子量碳水化合物结构是用葡聚糖表示的，它是具有特征为主要是 α -D(1-6)键的D-葡萄糖骨架的高分子量聚糖。

因此，本发明的目的是提供清洗组合物，该组合物提供了改进的
25 特定或宽范围的去除污斑性，增强的总清洗性能和所处理表面的卫生性以及异味控制性。

现已发现：内葡聚糖酶是改进特定或宽范围污斑去除、提高总清洗性能和通过降解该络合物和高分子量碳水化合物结构提供被处理表面卫生的糖酶。在高分子量碳水化合物的酶降解期间和之后，残余的
30 污斑和/或污垢组分受到其它清洗活性组分的清洗作用。

还已经发现：内葡聚糖酶与选择的清洗组分例如酶、漂白剂和染料转移抑制聚合物组合提供了增强的污斑去除性和改进的总清洗性

能。

另外，已经发现：内葡聚糖酶在各种污斑表面上实现了细菌源的高度粘稠葡萄糖阻挡层的分解从而实现了卫生，并且在洗碗碟和厕所马桶清洗的特定情况下，内葡聚糖酶显示出对在老化污垢碗碟上细菌活性的5 高影响性，使在厕所马桶中的细菌“粘泥状残余物”增溶。

根据本发明的优选实施方案，可以将内葡聚糖酶掺入到个人清洗产品中。通常，用于个人清洗的清洗产品的性能是通过温和清洗作用和卫生性评价的。已经发现：加入内葡聚糖酶提供了温和的卫生作用从而控制了皮肤/头皮上的细菌活性。该温和的卫生作用可以用于降低10 或防止敏感皮肤的发炎，由于在皮肤微孔中的微生物活性从而形成丘疹和斑点和用于温和的伤口清洗。

内葡聚糖酶描述于现有技术中，例如描述于隐型眼镜应用（JP 30196724），清洁组合物（JP 4173070 - JP 1228467），药物应用作为药物载体（DD 255952 - WO 9401136）或用于制备血浆补充剂（US 15 5229277）和生物技术应用（JP 61141899 - JP 6284889 - DE 4216002）中。

葡聚糖酶，包括内葡聚糖酶和外葡聚糖酶通常用于口腔护理。葡聚糖酶通常是包括在牙膏，buccal 组合物，补牙清洗剂，牙粉，口腔洗涤，通过清洗作用的片剂、液体或膏体涂抹剂或口香糖（JP 20 7069854），牙斑抑制（EP 524732 - US 5320830 - EP 411770），周期性疾病治疗（JP 4182419 - EP 243002），防止牙齿损坏（JP 3244377 - JP 6123609）和牙齿维护控制（EP 524732 - SU 1521482 - JP 1034911）中的组分。

然而，在清洗配方中使用内葡聚糖酶的优点还没有被认识到。

25

发明概述

本发明涉及含有内葡聚糖酶，优选碱性内葡聚糖酶的清洗组合物，该组合物提供了改进的特定或宽范围的去除污斑性，增强的总清洗性能和所处理表面的卫生性以及异味控制性。

发明详述

30 本发明清洗组合物的基本组分是内葡聚糖酶。以组合物的总重量计，该酶掺入到组合物中的量是 10^{-6} - 1%，优选 10^{-5} - 0.5% 的纯活性酶。

关于“内葡聚糖酶”本文中指的是降解例如水解和/或改性在葡聚糖
糖基底物中 1,6- α -葡萄糖键的任何酶，葡聚糖是具有特征为主要是 α -
D(1-6)键的 D-葡萄糖骨架的高分子量聚糖。内葡聚糖酶可以是霉菌
例如青霉属物种来源的，或者可以通过本领域已知的克隆技术用任
5 何其它合适宿主微生物表示的。天然出现的源自青霉属 lilacinum 的
内葡聚糖酶特别适用于掺入到中性或颗粒状洗涤剂中。

优选的内葡聚糖酶是碱性内葡聚糖酶。术语“碱性内葡聚糖酶”
指的是在 7-11 的 pH 范围任何具有其最佳活性的至少 10%，优选至少
25%，更优选至少 40% 酶活性的内葡聚糖酶，并且优选包括在 7-11
10 的 pH 范围具有最佳活性的内葡聚糖酶。

在 Agr. Biol. Chem. (1973), 37(11), 2527-33 和 US 3737383
中提供了来自 Brevibacterium 的碱性内葡聚糖酶的产品和性质。具有
增加 pH 稳定性的内葡聚糖酶公开于 Chem. Pharm, Bull. (1975) 23(12),
3223-7 和 Chem. Pharm, Bull. (1974) 22(12), 3941-6 中。

15 本文中的内葡聚糖酶包括天然衍生的内葡聚糖酶和与对天然出现的
的内葡聚糖酶抗体显示出正免疫交叉反应的任何变体。

就在本发明清洗组合物中的性能效力最佳而论，可以特别设计任
何这样的变体。例如，可以这样设计变体致使增加该酶与通常在这样
组合物中遇到组分的相容性。另外，可以这样设计该变体致使酶的最
20 佳 pH、漂白稳定性、催化活性等适合于特定的清洗用途。

特别地，应该把注意力集中在对氧化敏感的氨基酸上（在漂白稳
定性的情况下）和集中在对表面活性剂相容性的表面电荷上。通过取
代一些带电荷的氨基酸可以调节这样酶的等电点，例如提高等电点可
以有助于改进与阴离子表面活性剂的相容性。通过形成例如附加的盐
25 桥和增强钙成键部位以便提高螯合剂稳定性可以进一步增强酶的稳
定性。

内葡聚糖酶可以是得自按照 EC 分类的糖酶：EC 3.2.1.11 并且由
Sigma Chemicals、Fluka Fine Chemicals 和 Novo Nordisk 商品化。

用 Sigma Chemicals Cie 的 Quality Control Test Procedure
30 经葡聚糖酶酶分析法或 J. Janson 和 J Porathin 在 Methods of
Enzymology VIII, 315(1966)中所述的方法，测定内葡聚糖酶的活性。
用葡聚糖酶降解葡聚糖底物（分子量在 200000 - 500000 之间）以便在

30 分钟培育期间形成异麦芽糖，该培育是在 100mM 磷酸钾缓冲溶液中在 pH 6.0 和 37℃ 温度下进行的。该方法的变化包括培育时间、温度和葡聚糖分子量的变化。在 pH 6.0 和 37℃ 温度下使用葡聚糖作为底物每分钟 1DU 单位释放出 1mmol 的异麦芽糖（作为麦芽糖测定）。

5 根据本发明，包含在清洗组合物中的内葡聚糖酶通过降解络合物和高分子量碳水化合物结构提供了处理表面的卫生。

卫生包括由抑制或降低织物和其它表面上的微生物活性得到的所有正效应，例如防止产生异味和细菌/霉菌生长。例如，它提供了防止在储存和穿着过的织物上，在储存的碗碟上，尤其是塑料厨房工具上
10 和在厕所中产生异味。特别地，本发明的组合物将抑制或至少是降低在等待进一步洗衣过程的湿织物上产生细菌和/或霉菌并由此防止形成异味。另外，还防止在硬表面例如瓦管和其硅氧烷接头、卫生设备上细菌和/或霉菌生长。此外，还已经发现：该内葡聚糖酶能够控制人身体上的微生物活性。

15 不受理论限制，据信卫生是通过使微生物的保护性胶囊碳水化合物降解从而使它们暴露于环境和暴露于卫生试剂象表面活性剂和/或暴露于进一步包括在本发明清洗组合物中的化学卫生剂中而发生的。

通过加入化学卫生剂例如 Triclosan 和/或 hexemidine 可以增强本发明清洗组合物的卫生潜力。Parfums Cosmetiques Actualites No
20 125, Nov., 1995, 51-4 描述了合适的化学卫生剂。

通过最小抑制浓度（MIC）可以评价本发明清洗组合物的卫生益处，如在 Tuber. Lung. Dis. 1994 Aug, 75(4): 286-90; J. Clin. Microbiol. 1994 May; 32(5): 1261-7 和 J. Clin. Microbiol. 1992 Oct; 30(10): 2692-7 中所述的。

25 洗涤剂组分

本发明的清洗组合物也可以含有附加的洗涤剂组分。这些附加组分的确切性质和其加入量取决于组合物的物理形式和其将有益于的清洗操作的性质。

例如，本发明的组合物可以配制成手洗和机洗碗碟的组合物，手
30 洗和机洗衣服的洗涤剂组合物包括洗衣添加剂组合物和适用于浸泡和预处理污斑织物的组合物、漂洗加入的织物柔软剂组合物，和用于通常家用硬表面清洗操作包括厕所马桶清洗和边缘块/水箱内块的组合

物。个人清洗组合物也形成了本发明的一部分。含上述内葡聚糖酶的组合物也可以配制成卫生和异味控制产品。

5 根据本发明的清洗组合物可以是液体、膏体、凝胶、条块、片、粉末或颗粒的形式。可以将本发明的组合物加入到喷雾分配器中，如在 US5532023 中所述的，它可以形成工业制品，这可以有助于被处理表面的清洗和卫生。颗粒组合物也可以是“致密”形式，液体组合物也可以是“浓缩”形式。

10 当配制成用于手洗碗碟方法的组合物时，本发明的组合物优选含有表面活性剂和优选选自有机聚合化合物、增强泡沫试剂、II 族金属离子、溶剂、水溶助长剂和附加酶的其他洗涤剂化合物。

15 当配制成洗衣机洗涤方法适用的组合物时，本发明的组合物优选含有表面活性剂和助洗剂化合物以及附加的一种或多种优选选自有机聚合化合物、漂白剂、附加的酶、抑泡剂、分散剂、钙皂分散剂、污垢悬浮和抗再沉淀剂和腐蚀抑制剂的洗涤剂组分。洗衣组合物也可以含有柔软剂作为附加的洗涤剂组分。

本发明的组合物也可以用作洗涤剂添加剂产品。这样的添加剂产品用来补充或增强常规洗涤剂组合物的性能。

20 当配制成洗衣洗涤剂组合物时，含有内葡聚糖酶的上述组合物可以提供织物清洗、污斑去除、维持白度、柔软、颜色外观和染料转移抑制作用。

如果需要的话，本文中的洗衣洗涤剂组合物的密度在 550 - 1000g/l 的范围，优选 600 - 950g/l（在 20℃ 测定）。

25 用密度和用无机填料盐量最能反映本文中组合物的“致密”形式，无机填料盐是粉末形式的洗涤剂组合物的常规组分；在常规洗涤剂组合物中，填料盐以基本量存在，一般按组合物总重量计为 17 - 35%。

在致密的组合物中，按组合物的总重量计，填料盐存在的量不超过总组合物的 15%，优选不超过 10%，更优选不超过 5%。

该无机填料盐（例如在本发明组合物中所指的）选自碱金属和碱土金属的硫酸盐和氯化物。

30 优选的填料盐是硫酸钠。

根据本发明的液体洗涤剂组合物也可以是“浓缩形式”的，在这种情况下，与常规液体洗涤剂相比，根据本发明的液体洗涤剂组合物

含有较少量的水。

以洗涤剂组合物的重量计，浓缩液体洗涤剂的水含量一般少于 40%，更优选少于 30%，最优选少于 20%。

常规洗涤剂酶

5 本发明的优选清洗组合物可以进一步含有一种或多种提供清洗性能和/或织物护理益处的酶。所述的酶包括选自下面的酶：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、酯酶、角质酶、果胶酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、苯酚氧化酶、脂氧合酶、木质素酶、单宁酶、戊聚糖酶、malanases、
10 β -葡聚糖酶、阿糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶或其混合物。

内葡聚糖酶，优选碱性内葡聚糖酶与其它洗涤剂酶的这样组合将通过让其它酶更有效地接近污斑和/或污垢进一步提高清洗性。具体地，是与酸性、中性和碱性蛋白酶、角蛋白酶、水解主要具有 1-3、1-4 和 1-6 键连单体的 α -或 β -构型的支链或直链聚配糖底物的内糖苷
15 酶、 α -和 β -淀粉酶、外-和内-纤维素酶、半纤维素酶、内-和外-木聚糖酶、内-和外-果胶酶、水解糖蛋白底物的透明胶质酶和软骨素酶、水解脂肪和蜡的脂肪酶和蜡-酯酶的组合。

20 优选的组合是具有常规可使用酶象蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、角质酶和/或纤维素酶与一种或多种降解植物细胞壁酶的混合物的清洗组合物。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌或霉菌纤维素酶。优选地，它们具有 5-9.5 的最佳 pH。合适的纤维素酶公开于 Barbesgaard 等的 US4435307 中，该文献公开了由 *Humicola insolens* 生产的霉菌纤维素酶。合适的纤维素酶也公开于 GB-A-2075028；GB-A-2095275 和
25 DE-OS-2247832 中。

这样的纤维素酶的例子是由 *Humicola insolens* 菌株 (*Humicola grisea* var. *thermoidea*)，特别是 *Humicola* 菌株 DSM 1800 生产的霉菌纤维素酶。其它合适的纤维素酶是源于分子量为约 50KDa、等电点为 5.5 并含有 415 个氨基酸的 *Humicola* 菌株的纤维素酶。特别合适的
30 纤维素酶是具有颜色护理益处的纤维素酶。这样的纤维素酶的例子是描述于 1991 年 11 月 6 日申请 (Novo) 的欧洲专利申请号 91202879.2 中的纤维素酶。所述的纤维素酶通常以 0.0001-2% 活性酶 (按清洗组

合物重量计)的含量掺入到清洗组合物中。

内葡聚糖酶, 优选碱性内葡聚糖酶与酶漂白体系的组合对更宽范围的污斑提供了增强的卫生和/漂白性能。

5 过氧化物酶与氧源例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等组合使用。它们用于“溶液漂白”, 即防止在洗涤操作期间从一个被洗物脱离的染料或颜料在溶液中转移到另一个被洗物。过氧化物酶在本领域是已知的, 并且包括, 例如, 辣根过氧化物酶、木质素酶、和卤代过氧化物酶例如氯代和溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开于, 例如 PCT 国际申请 W089/099813 和 1991 年 11 月
10 6 日申请的欧洲专利申请 91202882.6, 和 1996 年 2 月 20 日申请的 EP96870013.8 中。还合适的是漆酶。

优选的增强剂是 10-噻吩嗪丙酸 (PPT)、10-乙基噻吩嗪-4-羧酸 (EPC)、10-吩噻嗪丙酸 (POP) 和 10-甲基吩噻嗪 (描述于 WO 94/12621 中)。过碳酸钠或过硼酸钠是优选的过氧化氢源。

15 所述的过氧化物酶通常优选以 0.0001 - 2% 活性酶 (按清洗组合物重量计) 的含量掺入到清洗组合物中。

已经发现: 内葡聚糖酶, 优选碱性内葡聚糖酶与蛋白酶的组合适提供了增强的特定或宽范围污斑去除性, 改进的总清洗性能和具有异味控制的处理表面的卫生。

20 优选的可购得的蛋白酶包括由 Novo Nordisk A/S (丹麦) 以商标名 Alcalase、Savinase、Primase、Durazym 和 Esperase 销售的那些, 由 Gist-Brocades 以商标名 Maxatase、Maxacal、Maxapem 和 Properase 销售的那些, 由 Genencor International 销售的那些, 和由 Solvay Enzymes 以商标名 Opticlean 和 Optimase 销售的那些。描述于我们的
25 未结案申请 USSN 08/136797 中的蛋白酶也可以以 0.0001 - 2% 活性酶 (按组合物重量计) 的含量掺入到本发明的组合物中。

可以包括在本发明组合物清洗组合物中的其它优选酶包括脂肪酶。用于洗涤剂用途的合适的脂肪酶包括如在英国专利 1372034 中公开的, 由假单胞菌的微生物, 例如司徒茨氏假单胞菌 ATCC 19.154 生
30 产的那些。合适的脂肪酶包括与由微生物假单胞 fluorescens IAM 1057 生产的脂肪酶的抗体显示出正免疫交叉反应的那些脂肪酶。该脂肪酶可从 Amano Pharmaceutical Co. Ltd. Nagoya, Japan, 以商标名 Lipase

P “Amano” (下文称为 “Amano - P”) 得到。特别合适的脂肪酶是这样的脂肪酶例如 M1 Lipase^R 和 Lipomax^R (Gist-Brocades) 和 Lipolase Ultra^R (Novo), 当与本发明的组合物组合使用时发现这些酶是非常有效的。

5 还合适的是角质酶, 它可以认为是特殊种类的脂肪酶, 即不需要界面活性的脂肪酶。将角质酶加入到洗涤剂组合物中已经描述于例如 WO-A-88/09367 (Genencor) 中了。

脂肪酶和/或角质酶通常以 0.0001 - 2% 活性酶 (按清洗组合物重量计) 的含量掺入到清洗组合物中。

10 为了去除碳水化合物基的污斑可以包括淀粉酶 (α 和/或 β)。合适的淀粉酶是 Termamyl^R (Novo Nordisk)、Fungamyl^R 和 BAN^R (Novo Nordisk)。

上述酶可以是任何合适来源的, 例如植物、动物、细菌、霉菌和酵母来源。所述酶通常以 0.0001 - 2% 活性酶 (按清洗组合物重量计) 的含量掺入到清洗组合物中。

15 可以加入的其它合适的洗涤剂组分是描述于 1992 年 1 月 31 日申请的未结案欧洲专利申请 92870018.6 中的酶氧化清除剂。这样的酶氧化清除剂的例子是乙氧基化的四亚乙基聚胺。

漂白体系

20 内葡聚糖酶, 优选碱性内葡聚糖酶与常规的漂白体系的组合对更宽范围的污斑提供了增强的卫生和/漂白性能。

这样的可以包括在本发明清洗组合物中的漂白体系包括漂白剂例如粒径为 400 - 800 微米的 PB1、PB4 和过碳酸盐。这些漂白剂组分可以包括一种或多种氧漂白剂, 并且根据所选择的漂白剂和一种或多种漂白活化剂。当其存在时, 氧漂白化合物一般以约 1 - 约 25% 的含量存在。通常, 漂白化合物在非液体配方中例如颗粒状洗涤剂中是任选组分。

用于本文中的漂白剂组分可以是用于洗涤剂组合物中的任何漂白剂, 包括氧漂白剂以及本领域已知的其它漂白剂。适用于本发明的漂
30 白剂可以是活化的或者非活化的漂白剂。

一类可以使用的氧漂白剂包括过羧酸漂白剂和其盐。这类漂白剂的合适的例子包括: 单过氧邻苯二甲酸镁六水合物、间氯过苯甲酸的

镁盐、4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸和二过氧十二烷双酸。这样的漂白剂描述于美国专利 4483781、美国专利申请 740446。欧洲专利申请 0133354 和美国专利 4412934 中。非常优选的漂白剂还包括如在美国专利 4634551 中所述的 6-壬基氨基-6-氧代过氧己酸。

5 另一类可以使用的漂白剂包括卤漂白剂。例如，次卤酸盐漂白剂的例子包括三氯异氰尿酸和二氯异氰尿酸钠和钾以及 N-氯和 N-溴链烷磺基酰胺。通常以最终产品重量的 0.5 - 10%，优选 1 - 5% 的量加入这样的材料。

过氧化氢释放剂可以与漂白活化剂例如四乙酰基乙二胺 (TAED)、
10 壬酰基氧化苯磺酸盐 (在 US4412934 中所述的 NOBS)、3,5-三甲基己酰基氧化苯磺酸盐 (在 EP120591 中所述的 ISONOBS) 或五乙酰基葡萄糖 (PAG) 组合使用，这些漂白活化剂过水解形成过酸作为活性漂白物质，导致改进的漂白作用。还合适的活化剂是酰基化的柠檬酸酯，例如在未结案的欧洲专利申请 91870207.7 中所述的。

15 用于本发明洗涤剂组合物中的有用的漂白剂，包括过氧酸和含有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 USSN 08/136626、PCT/US95/07823、W095/27772、W095/27773、W095/27774 和 W095/27775 中。

通过加入能够在洗涤和/或漂洗过程的开始或期间形成过氧化氢的
20 酶体系 (即酶和其作用物) 也可以提供过氧化氢。这样的酶体系描述于 1991 年 10 月 9 日申请的欧洲专利申请 91202655.6 中。

用于漂白组合物中的含金属催化剂包括含锰催化剂，例如描述于
EPA 549271、EPA 549272、EPA 458397、US 5246621、EPA 458398、
US 5194416 和 US 5114611 中。包括过氧化物、含锰漂白催化剂和
25 螯合剂的漂白组合物描述于专利申请 94870206.3 中。

除了氧漂白剂的漂白剂在本领域也是已知的并且可以用于本文中。一类特别重要的非氧漂白剂包括光活化的漂白剂例如磺化的锌和/或铝酞菁。在洗涤过程中这些材料可以沉积在被洗物上。当用光照射时，在氧存在下，例如在日光在将衣服挂在外边干燥，该磺化的锌酞菁被活化，接着该被洗物被漂白。优选的锌酞菁和光活化漂白方法
30 描述于美国专利 4033718 中。一般地，洗涤剂组合物含有约 0.025 - 约 1.25% (重量) 的磺化的锌酞菁。

聚合的染料转移抑制剂

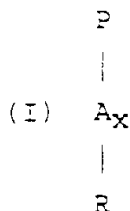
内聚葡酶，优选碱性内聚葡酶与提供染料转移抑制作用的聚合物的组合导致了改进的白度维持性和增强的污垢解脱益处。

因此，本发明的清洗组合物也可以进一步含有 0.001 - 10% (重量)，优选 0.01 - 2% (重量)，更优选 0.05 - 1% (重量) 的聚合的染料转移抑制剂。一般将所述的聚合染料转移抑制剂掺入到清洗组合物中以便抑制染料从彩色织物转移到其中被洗涤的织物上。这些聚合物具有在染料有机会在洗涤中附着在其它物品之前络合或吸附从染色织物洗涤出的短效染料的能力。特别合适的聚合的染料转移抑制剂是：
10 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、聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚乙烯噁唑烷酮和聚乙烯咪唑，或其混合物。加入这些聚合物也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-氧化物聚合物含有下面结构式的单元：

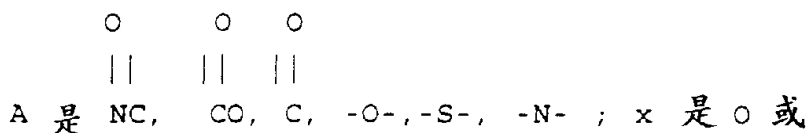
15



20

其中 P 是可聚合单元，其中可以将 R-N-O 基团连接到可聚合单元上，或其中该 R-N-O 基团形成可聚合单元的一部分，或两者的组合；

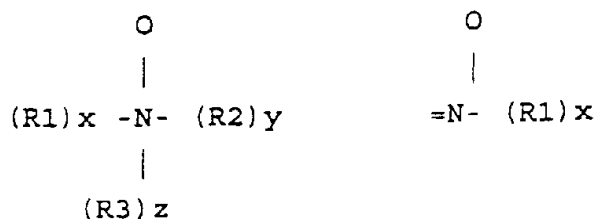
25



30

R 是脂肪族、乙氧基化的脂肪族、芳香族、杂环或脂环基团或其任何结合，该 N-O 基团的氮原子可以连接其上或者其中该 N-O 基团的氮原子是这些基团的一部分。

N-O 基团可以用下面一般结构式表示：



5

其中 R1, R2, 和 R3 是脂肪族、芳香族、杂环或脂环基团或其结合, x 或/和 y 和/或 z 是 0 或 1 和其中该 N-O 基团的氮原子可以连接其上或者其中该 N-O 基团的氮原子是这些基团的一部分。

10 该 N-O 基团可以是该可聚合单元 (P) 的一部分, 或可以连接到聚合骨架上, 或两者的组合。

合适的其中 N-O 基团形成可聚合单元一部分的聚胺 N-氧化物包括其中 R 选自脂族、芳香族、脂环族或杂环基团的聚胺 N-氧化物。一类所述的聚胺 N-氧化物包括其中 N-O 基团的氮原子形成该 R 基团一部分的这类聚胺 N-氧化物。优选的聚胺 N-氧化物是这些聚胺 N-氧化物, 其中 R 是杂环基团, 例如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶、喹啉、丫啶和其混合物。

15

另一类所述的聚胺 N-氧化物包括其中 N-O 基团的氮原子连接到该 R 基团的聚胺 N-氧化物。

20

其它合适的聚胺 N-氧化物是该 N-O 基团连接到可聚合单元上的聚胺氧化物。

这些 N-氧化物的优选的一类是具有通式 (I) 的聚胺 N-氧化物, 其中 R 是芳香、杂环或脂环族基团, 其中该 N-O 官能团的氮原子是所述 R 基团的一部分。这类物质的例子是其中 R 是杂环基团例如吡啶、吡咯、咪唑和其混合物的聚胺氧化物。

25

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 是芳香、杂环或脂环族基团, 其中该 N-O 官能团的氮原子连接到所述 R 基团上。

这类物质的例子是其中 R 可以是芳香基团例如苯基的聚胺氧化物。

30

可以使用任何聚合物骨架, 只要形成的胺氧化物聚合物是水溶性的并且具有染料转移抑制性就行。合适的聚合骨架的例子是聚乙烯类、聚亚烷基类、聚酯类、聚醚类、聚酰胺类、聚酰亚胺类、聚丙烯酸类, 和其混合物。

本发明的胺 N-氧化物聚合物的胺与胺 N-氧化物的比例一般是 10: 1 - 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以通过适当的共聚或者通过适当的 N-氧化度而改变。优选地，胺与胺 N-氧化物的比例一般是 2: 3 - 1: 1000000。更优选 1: 4
5 - 1: 1000000，最优选 1: 7 - 1: 1000000。本发明的聚合物实际上包括其中一种单体类型是胺 N-氧化物和其他单体类型或者是胺 N-氧化物或者不是胺 N-氧化物的无规或嵌段共聚物。聚胺 N-氧化物的胺氧化物单元的 $PKa < 10$ ，优选 $PKa < 7$ ，更优选 $PKa < 6$ 。

可以以几乎任何聚合度得到聚胺氧化物。聚合度并不是关键的，
10 只要该材料具有所需要的水溶性和染料转移抑制能力就行。

一般地，平均分子量在 500 - 1000000 的范围；优选 1000 - 50000；更优选 2000 - 30000；最优选 3000 - 20000。

b) N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物

用于本发明中的 N-乙烯基咪唑 N-乙烯基吡咯烷酮聚合物的平均
15 分子量范围是 5000 - 1000000，优选 5000 - 200000。

用于本发明清洗剂组合物中的非常优选的聚合物包括选自 N-乙烯基咪唑和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的聚合物，其中所述聚合物的平均分子量在 5000 - 50000 的范围，更优选 8000 - 30000，最优选 10000 - 20000。平均分子量范围是通过如 Barth H. G. 和 Mays J. W. 在 Chemical
20 Analysis, Vol 113 "Modern Methods of Polymer Characterization" 中所述的光散射方法测定的。非常优选的 N-乙烯基咪唑 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的平均分子量在 5000 - 50000 的范围，更优选 8000 - 30000，最优选 10000 - 20000。

该 N-乙烯基咪唑 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的特征在于具有所述
25 平均分子量范围的共聚物提供了极好的染料转移抑制性质，同时对其配制的洗涤剂组合物的清洗性能没有不良影响。本发明的 N-乙烯基咪唑 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的 N-乙烯基咪唑与 N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比一般是 1 - 0.2，更优选 0.8 - 0.3，最优选 0.6 - 0.4。

c) 聚乙烯吡咯烷酮

本发明的清洗剂组合物也可以使用平均分子量为约 2500 - 约
30 400000，优选约 5000 - 约 200000，更优选约 5000 - 约 50000，和最优选约 5000 - 约 15000 的聚乙烯基吡咯烷酮 ("PVP")。合适的聚乙烯

吡咯烷酮可从 ISP Corporation, New York, NY 和 Montreal, Canada 以产品名 PVP K-15 (粘度分子量为 10000), PVP K-30 (粘度分子量为 40000), PVP K-60 (粘度分子量为 160000), 和 PVP K-90 (粘度分子量为 360000) 购得。可从 BASF Cooperation 购得的其它合适的
5 聚乙烯吡咯烷酮包括 Sokalan HP 165 和 Sokalan HP 12; 聚乙烯吡咯烷酮对洗涤剂领域的技术人员是已知的 (见, 例如, EP-A-262897 和 EP-A-256696)。

d) 聚乙烯基噁唑烷酮

本发明的清洗剂组合物也可以使用聚乙烯基噁唑烷酮作为聚合的
10 染料转移抑制剂。所述的聚乙烯基噁唑烷酮的平均分子量为约 2500 - 约 400000, 优选约 5000 - 约 200000, 更优选约 5000 - 约 50000, 和最优选约 5000 - 约 15000。

e) 聚乙烯基咪唑

本发明的清洗剂组合物也可以使用聚乙烯基咪唑作为聚合的染料
15 转移抑制剂。所述的聚乙烯基咪唑的平均分子量为约 2500 - 约 400000, 优选约 5000 - 约 200000, 更优选约 5000 - 约 50000, 和最优选约 5000 - 约 15000。

f) 交联的聚合物

交联聚合物是其骨架相互连接到一定程度的聚合物; 这些键可以是
20 化学和物理性的, 在骨架上或在支链上可能带有活性基团; 在 Journal of Polymer Science, Volume 22, 1035-1039 页已介绍了交联聚合物。

在一个实施方案中, 交联的聚合物是以这样一种方法制备的: 即它们形成三维的刚性结构, 其可以在通过该三维结构形成的孔中捕集染料。在另一个实施方案中, 交联的聚合物通过溶胀捕集染料。

25 这样的交联聚合物描述于未结案的专利申请 94870213.9 中。

表面活性剂体系

本发明的清洗组合物通常包括表面活性剂体系, 其中该表面活性剂可以选自非离子和/或阴离子和/或阳离子和/或两性离子和/或两性离子和/或半极性表面活性剂。

30 表面活性剂一般以 0.1 - 60% (重量) 的量存在。按本发明洗衣和漂洗加入的织物柔软剂组合物的重量计, 更优选的加入量是 1 - 40%。

该表面活性剂优选配制成与本发明组合物中的酶组分相容。在液

体或凝胶组合物中，最优选这样配制该表面活性剂致使其促进或至少是不降低这些组合物任何酶的稳定性。

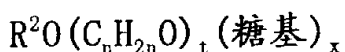
本发明使用的优选的非烷基苯磺酸盐表面活性剂体系包括一种或多种本文中所述的非离子和/或阴离子表面活性剂作为表面活性剂。

5 烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷缩合物适用于作为本发明表面活性剂体系的非离子表面活性剂，聚环氧乙烷缩合物是优选的。这些化合物包括：具有含约 6-约 14 个碳原子，优选约 8-约 14 个碳原子的直链或支链烷基的烷基苯酚与烯化氧的缩合产物。在优选的实施方案中，环氧乙烷的存在量等于每摩尔烷基苯酚约 2-约 25 10 摩尔，更优选约 3-约 15 摩尔的环氧乙烷。可从市场上购得的这类非离子表面活性剂包括：由 GAF Corporation 销售的 Igepal™ CO-630；和由 Rohm & Haas Company 销售的 Triton™ X-45、X-114、X-100 和 X-102。这些表面活性剂通常被称之为烷基酚烷氧基化物（例如，烷基酚乙氧基化物）。

15 伯和仲脂族醇与约 1-约 25 摩尔的环氧乙烷的缩合物适合用作本发明非离子表面活性剂体系的非离子表面活性剂。该脂族醇的烷基链可以是直链或支链的、伯或仲的，并且通常含有约 8-约 22 个碳原子。优选的是具有含约 8-约 20 个碳原子，更优选约 10-约 18 个碳原子 20 烷基的醇与每摩尔醇约 2-约 10 摩尔环氧乙烷的缩合产物。在所述的缩合产物中每摩尔醇有约 2-约 7 摩尔的环氧乙烷和最优选 2-5 摩尔环氧乙烷。可从市场上购得的这类非离子表面活性剂的例子包括：由 Union Carbide Corporation 销售的 Tergitol™ 15-S-9 (C₁₁-C₁₅ 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物) 和 Tergitol™ 24-L-6NMW (窄分子量分布的 C₁₂-C₁₄ 伯醇与 6 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；和由 Shell 25 Chemical Company 销售的 Neodol™ 45-9 (C₁₄-C₁₅ 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 23-3 (C₁₂-C₁₃ 直链醇与 3.0 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 45-7 (C₁₄-C₁₅ 直链醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 45-5 (C₁₄-C₁₅ 直链醇与 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；由 Procter & Gamble Company 销售的 Kyro™ EBO (C₁₃- 30 C₁₅ 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；和由 Hoechst 销售的 Genapol LA 030 或 050 (C₁₂-C₁₄ 醇与 3 或 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)。这些产品的 HLB 的优选范围是 8-11，最优选 8-10。

作为本发明表面活性剂体系的非离子表面活性剂也有用的是在 US4565647 (Llenado, 1986 年 1 月 21 日颁布) 中公开的烷基聚糖, 该聚糖具有含约 6 - 约 30 个碳原子, 优选约 10 - 16 个碳原子的疏水基团, 和聚糖, 例如聚苷具有含约 1.3 - 约 10, 优选约 1.3 - 约 3, 最优选约 1.3 - 2.7 个糖单元的亲水基团。可以使用任何含有 5 或 6 个碳原子的还原糖, 例如, 可以用葡萄糖、半乳糖和半乳糖基部分代替葡萄糖基部分 (任选地, 在 2-, 3-, 4- 等位连接疏水基团从而得到对应于葡萄糖苷或半乳糖苷的葡萄糖或半乳糖)。该糖间键可以在例如, 附加糖单元的某一位和上述糖单元的 2-, 3-, 4- 和/或 6- 位之间。

10 优选的烷基聚苷具有下式:



其中 R^2 选自: 烷基、烷基苯基、羟基烷基、羟基烷基苯基、和其混合物, 其中烷基含有约 10 - 约 18, 优选约 12 - 约 14 个碳原子; n 是 2 或 3, 优选 2; t 是 0 - 约 10, 优选 0; x 是约 1.3 - 约 10, 优选约 1.3 - 约 3, 最优选约 1.3 - 约 2.7。该糖基优选是从葡萄糖衍生的。为了制备这些化合物, 先形成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糖苷 (在 1- 位连接)。然后在其 1- 位和上述糖基单元的 2-, 3-, 4-, 和/或 6- 位, 优选主要在 2- 位之间连接上另外的糖基单元。

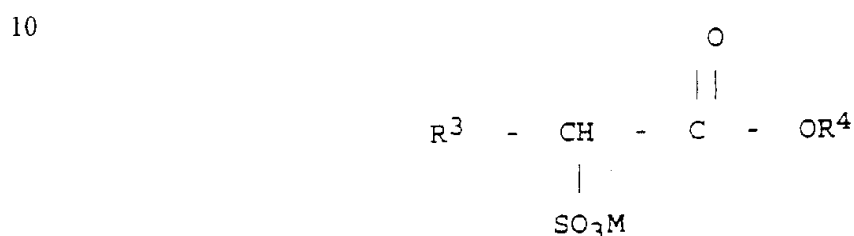
20 环氧乙烷与环氧丙烷和丙二醇缩合形成的疏水基的缩合产物也适合用作本发明的附加非离子表面活性剂体系。这些化合物的疏水部分的分子量优选为约 1500 - 约 1800 并显示出水不溶性。将聚氧乙烯部分加成到该疏水部分会增加整个分子的水溶性, 并且保持该产品的液体性质直至聚氧乙烯含量是该缩合产物总重量的约 50%, 它相应于与约 40 摩尔的环氧乙烷缩合。这类化合物的例子包括某些可从市场上购得的由 BASF 销售的 Pluronic™ 表面活性剂。

也适合用作本发明非离子表面活性剂体系的非离子表面活性剂是环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺反应所得产物的缩合产物。这些产物的疏水部分由乙二胺和过量环氧丙烷的反应产物组成, 并且分子量一般是约 2500 - 约 3000。该疏水部分与环氧乙烷缩合, 其程度为该缩合产物含有约 40 - 约 80% (重量) 的聚氧乙烯并且分子量为约 5000 - 约 11000。这类非离子表面活性剂的例子包括某些可从市场上购得的由

C₁₈E(2.25)M)、C₁₂-C₁₈ 烷基聚乙氧基化物 (3.0) 硫酸盐 (C₁₂-C₁₈E(3.0)M)、C₁₂-C₁₈ 烷基聚乙氧基化物 (4.0) 硫酸盐 (C₁₂-C₁₈E(4.0)M), 其中 M 方便地选自钠和钾。

5 适用的阴离子表面活性剂是烷基酯磺酸盐表面活性剂, 包括按照 “The Journal of the American Oil Chemists Society”, 52 (1975), pp. 323-329 用气态 SO₃ 磺化的 C₈-C₂₀ 羧酸 (即脂肪酸) 的直链酯。合适的原料包括从牛脂、棕榈油等衍生的天然脂肪物质。

优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂 (尤其是用于洗衣用途的) 包括下面结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂:



15 其中 R³ 是 C₈-C₂₀ 烷基, 优选烷基, 或其混合物, R⁴ 是 C₁-C₆ 烷基, 优选烷基, 或其混合物, 和 M 是与烷基酯磺酸根形成水溶性盐的阳离子。合适的形成盐的阳离子包括金属阳离子 (如钠、钾和锂) 和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)。优选地, R³ 是 C₁₀-C₁₆ 烷基, 和 R⁴ 是甲基、乙基或异丙基。特别优选的是甲

20 基酯磺酸盐, 其中 R³ 是 C₁₀-C₁₆ 烷基。

其它合适的阴离子表面活性剂包括: 烷基硫酸盐表面活性剂, 它是式 ROSO₃M 的水溶性盐或酸, 其中 R 优选是 C₁₀-C₂₄ 烷基, 优选烷基或具有 C₁₀-C₂₀ 烷基的羟基烷基, 更优选 C₁₂-C₁₈ 烷基和羟基烷基, 和 M 是 H 或阳离子, 例如碱金属阳离子 (如钠、钾、锂), 或铵或取代铵

25 (如甲基、二甲基、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) 和从烷基胺 (例如乙胺、二乙胺、三乙胺和其混合物) 衍生的季铵阳离子等。一般地, 对于较低的洗涤温度 (例如低于约 50℃), C₁₂-C₁₆ 烷基链是优选的, 而对于较高的洗涤温度 (例如高于约 50℃), C₁₆-C₁₈ 烷基链是优选的。

30 其它对洗涤目的有用的阴离子表面活性剂也可以包括在本发明的洗衣洗涤剂组合物中。它们可以包括: 皂的盐 (包括, 例如钠、钾、铵、和取代的铵如单、二和三乙醇胺盐)、C₈-C₂₂ 伯或仲烷烃磺酸盐、

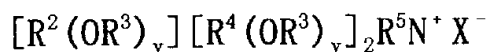
C₈-C₂₄ 烯烃磺酸盐、通过碱金属柠檬酸盐热解产物的磺化制备的（例如，如在英国专利号 1082179 中所述的）磺化的多羧酸、C₈-C₂₄ 烷基聚乙二醇醚磺酸盐（含有最多达 10 摩尔的环氧乙烷）；烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油基甘油磺酸盐、烷基酚环氧乙烷醚磺酸盐、石蜡烃磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙磺酸盐如酰基羟乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、烷基琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸的单酯（特别是饱和或不饱和 C₁₂-C₁₈ 单酯）和磺基琥珀酸的二酯（特别是饱和或不饱和 C₆-C₁₂ 二酯）、酰基肌氨酸盐、烷基聚糖的硫酸盐例如烷基聚葡萄糖苷（下面所述的非离子非硫酸化的化合物）的硫酸盐、支链伯烷基硫酸盐、和烷基聚乙氧基羧酸盐例如那些式 RO(CH₂CH₂O)_k-CH₂COO⁻M⁺ 的盐，其中 R 是 C₈-C₂₂ 烷基，k 是 1-10 的整数，和 M 是形成水溶性盐的阳离子。树脂酸及氢化的树脂酸也是合适的，例如松香酸、氢化松香酸和树脂酸以及存在于或衍生于松浆油的氢化树脂酸。

其它例子描述于“Surface Active Agents and Detergents” (Vol. I and II by Schwartz, Perry and Berch) 中。通常，各种这样的表面活性剂也公开于 US3929678 (Laughlin 等人，1975 年 12 月 30 日颁布) 的 23 栏 58 行-29 栏 23 行中（该文献引入本文作为参考）。

当其包括在其中时，本发明的洗衣洗涤剂组合物一般含有约 1-约 40%（重量），优选约 3-约 20%（重量）的上述阴离子表面活性剂。

本发明的清洗组合物也可以含有阳离子、两性、两性离子、和半极性表面活性剂，以及除本文已经叙述以外的非离子和/或阴离子表面活性剂。

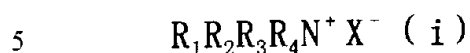
适用于本发明清洗组合物中的阳离子洗涤表面活性剂是有一个长链烷基的那些表面活性剂。这样的阳离子表面活性剂的例子包括铵表面活性剂例如烷基三甲基卤化铵，和具有下式的那些表面活性剂：



其中 R² 是在烷基链中具有约 8-约 18 个碳原子的烷基或烷基苜基，每个 R³ 选自：-CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)-、-CH₂CH(CH₂OH)-、-CH₂CH₂CH₂-、和其混合物；每个 R⁴ 选自：C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 羟基烷基、由两个 R⁴ 连接在一起形成的苜基环结构、-CH₂CHOH-CHOHCOR⁶CHOHCH₂OH-（其中 R⁶ 是己糖或分子量低于约 1000 的己糖聚合物，并且当 y 不是 0 时是氢）；R⁵ 与 R⁴ 相同或是其中 R²+R⁵ 的总碳原

子数不大于约 18 的烷基链；每个 y 是 0 - 约 10 且该 y 值的和是 0 - 约 15；和 X 是任何相容的阴离子。

非常优选的阳离子表面活性剂是具有下式的、在本发明组合中 5 有用的水溶性季铵化合物：



其中 R_1 是 $C_8 - C_{16}$ 烷基，每个 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地是 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 羟基烷基、苄基、和 $-(C_2H_4O)_xH$ ，其中 x 的值为 2 - 5，和 X 是阴离子。不多于 1 个 R_2 、 R_3 或 R_4 是苄基。

用于 R_1 的优选烷基链长度是 $C_{12} - C_{15}$ ，特别地，其中该烷基是从椰子油或棕榈仁脂衍生的链长度的混合物，或是通过烯烃合成或 OXO 醇合成来合成衍生的。 10

用于 R_2 、 R_3 和 R_4 的优选烷基链是甲基和羟基乙基，和阴离子 X 可以选自：卤化物、甲硫酸根、醋酸根和磷酸根离子。

用于本文中的合适的式 (I) 季铵化合物的例子是：

15 椰子基三甲基氯化铵或溴化铵；

椰子基甲基二羟基乙基氯化铵或溴化铵；

癸基三乙基氯化铵；

癸基二甲基羟基乙基氯化铵或溴化铵；

C_{12-15} 二甲基羟基乙基氯化铵或溴化铵；

20 椰子基二甲基羟基乙基氯化铵或溴化铵；

肉豆蔻基三甲基铵甲基硫酸盐；

月桂基二甲基苄基氯化铵或溴化铵；

月桂基二甲基(乙氧基)₄氯化铵或溴化铵；

25 R_3 、 R_4 是甲基)。胆碱酯(式 (i) 的化合物，其中 R_1 是 $CH_2-CH_2-O-\overset{\parallel}{C}-C_{12-14}$ 烷基和 R_2 、
 $\underset{O}{\parallel}$

二烷基咪唑啉[式 (i) 的化合物]。

其它在本文中有用的阳离子表面活性剂也描述于 US4228044 (Cambre, 1980 年 10 月 14 日颁布) 和 EP000224 中。

30 一般的阳离子织物柔软组分包括水不溶的季铵织物柔软活性物，最通常使用的是二 - 长烷基链氯化铵或甲基硫酸盐。

其中优选的阳离子柔软剂包括下面这些：

1) 二牛脂基二甲基氯化铵 (DTDMAC)；

R^3 是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟基烷基或 H;
 R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟基烷基;
 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^5 各自独立地是 $C_{11}-C_{22}$ 烷基或链烯基;
 n 和 m 是 1-4 的整数; 和
5 X^- 是与柔软剂相容的阴离子。
与柔软剂相容的阴离子的非限制性例子包括氯化物或甲基硫酸盐。

该烷基, 或链烯基, 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的。

10 牛脂是长链烷基和链烯基材料的方便和便宜的来源。其中 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^5 表示一般用于牛脂的长链材料混合物的化合物是特别优选的。
适用于本文中含水织物柔软组合物中的季铵化合物的具体例子包括:

- 1) N, N-二(牛脂基-氧化-乙基)-N, N-二甲基氯化铵;
- 15 2) N, N-二(牛脂基-氧化-乙基)-N-甲基, N-(2-羟基乙基)铵的甲基硫酸盐;
- 3) N, N-二(2-牛脂基氧化-2-氧代-乙基)-N, N-二甲基氯化铵;
- 4) N, N-二(2-牛脂基氧化乙基羰基氧代乙基)-N, N-二甲基氯化铵;
- 5) N-(2-牛脂基氧化-2-乙基)-N-(2-牛脂基氧化-2-氧代-乙基)
- 20 -N, N-二甲基铵;
- 6) N, N, N-三(牛脂基-氧化-乙基)-N-甲基氯化铵;
- 7) N-(2-牛脂基氧化-2-氧代乙基)-N-牛脂基-N, N-二甲基铵氯化; 和
- 8) 1, 2-二牛脂基氧化-3-三甲基氨溶丙烷氯化物;
- 25 和上述材料的任意混合物。

当其包括在其中时, 本发明的清洗组合物一般含有 0.2-约 25% (重量), 优选约 1-约 8% (重量) 的上述阳离子表面活性剂。

两性表面活性剂也适用于本发明的清洗组合物中。这些表面活性剂可以概括地描述为仲或叔胺的脂族衍生物, 或杂环的仲或叔胺的脂族衍生物, 其中脂族基团可以是直链或支链的。1 个脂族取代基含有至少约 8 个碳原子, 一般约 8-约 18 个碳原子, 和至少一个含有阴离子水增溶基团, 例如羧基、磷酸根、硫酸根。两性表面活性剂的例子见

US3929678 (Langhlin 等人, 1975 年 12 月 30 日颁布) 的 19 栏 18-35 行。

当其中含有时, 本发明的清洗组合物一般含有 0.2-约 15% (重量), 优选约 1-约 10% (重量) 的上述两性表面活性剂。

5 两性离子表面活性剂也适用于本发明的清洗组合物中。这些表面活性剂可以概括地描述为仲或叔胺的衍生物, 杂环的仲或叔胺的衍生物, 或季铵、季磷或叔铈化合物的衍生物。见 US3929678 (Langhlin 等人, 1975 年 12 月 30 日颁布) 的 9 栏 38 行-22 栏 48 行两性离子表面活性剂的例子。

10 当其中含有时, 本发明的洗衣洗涤剂组合物一般含有 0.2-约 15% (重量), 优选约 1-约 10% (重量) 的上述两性离子表面活性剂。

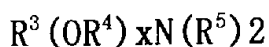
半极性非离子表面活性剂是一特殊类型的非离子表面活性剂, 它包括: 含有 1 个约 10-约 18 个碳原子烷基部分和 2 个选自含有约 1-约 3 个碳原子的烷基或羟基烷基部分的水溶性氧化胺; 含有 1 个约 10-约 18 个碳原子烷基部分和 2 个选自含有约 1-约 3 个碳原子的烷基或羟基烷基部分的水溶性氧化磷; 和含有 1 个约 10-约 18 个碳原子烷基部分和 1 个选自含有约 1-约 3 个碳原子的烷基或羟基烷基部分的水溶性亚砷。

半极性非离子表面活性剂包括具有下式的氧化胺表面活性剂:

20

0

↑



25 其中 R^3 是含有约 8-约 22 个碳原子的烷基、羟基烷基、或烷基苯基, 或其混合物; R^4 是含有约 2-约 3 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基或其混合物; x 是 0-约 3; 和每个 R^5 是含有约 1-约 3 个碳原子的烷基或羟基烷基, 或含有约 1-约 3 个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷基团。

R^5 基团可以彼此连接 (例如通过氧或氮原子) 从而形成环结构。

特别地, 这些氧化胺表面活性剂包括 $C_{10}-C_{18}$ 烷基二甲基氧化胺和 C_8-C_{12} 烷氧基乙基二羟基乙基氧化胺。

30 当其中含有时, 本发明的洗衣洗涤剂组合物一般含有 0.2-约 15% (重量), 优选约 1-约 10% (重量) 的上述半极性非离子表面活性剂。

助洗剂体系

本发明的组合物还可以含有助洗剂体系。任何常规的助洗剂体系都适用于本文中，包括硅铝酸盐材料、硅酸盐、多羧酸盐、烷基或链烯基琥珀酸和脂肪酸、诸如乙二胺四乙酸盐的材料、诸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的金属离子螯合剂。磷酸盐助洗剂也可以用于本文中，尽管由于明显的环境原因它是较不优选的。

合适的助洗剂可以是无机离子交换材料，普通的无机水合硅铝酸盐材料，更具体地是水合合成沸石例如水合沸石 A、X、B、HS 或 MAP。

另一个合适的无机助洗剂材料是层状硅酸盐，例如 SKS-6 (Hoechst)。SKS-6 是由硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) 组成的结晶层状硅酸盐。

合适的含有 1 个羧基的羧酸盐包括：乳酸、乙醇酸和其醚衍生物，如在比利时专利号 831368、821369 和 821370 中所公开的。含有 2 个羧基的多羧酸盐包括：琥珀酸、丙二酸、(亚乙二氧基)二乙酸、马来酸、二乙醇酸、酒石酸、丙醇二酸和富马酸的水溶性盐，以及在德国专利 2446686 和 2446687 及 US3935257 中所述的醚多羧酸盐，和在比利时专利号 840623 中所述的亚硫酰基羧酸盐。含有 3 个羧基的多羧酸盐包括：具体地，水溶性柠檬酸盐、乌头酸盐和柠檬酸盐以及琥珀酸盐衍生物，例如，在英国专利号 1379241 中所述的羧基甲基氧化琥珀酸盐、在荷兰申请 7205873 中所述的乳氧化琥珀酸盐、和氧化多羧酸盐材料例如在英国专利号 1387447 中所述的 2-氧杂-1,1,3-丙烷三羧酸盐。

含有 4 个羧基的多羧酸盐包括：在英国专利号 1261829 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：在英国专利号 1398421 和 1398422 和 US3936448 中公开的磺基琥珀酸盐衍生物、和在英国专利号 1082179 中所述的磺化的热解的柠檬酸盐，同时在英国专利号 1439000 中公开了含有膦取代基的多羧酸盐。

脂环和杂环多羧酸盐包括：环戊烷-顺,顺,顺-四羧酸盐、环戊二烯酞五羧酸盐、2,3,4,5-四氢咪喃-顺,顺,顺-四羧酸盐、2,5-四氢咪喃-顺-二羧酸盐、2,2,5,5-四氢咪喃-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、甘露糖醇和木糖醇）的羧基甲基衍

生物。芳香多羧酸盐包括：在英国专利号 1425343 中公开的苯六甲酸、1, 2, 4, 5, -苯四酸和苯二甲酸衍生物。

在上面的多羧酸盐中，优选的多羧酸盐是每分子含有最多达 3 个羧基的羧基羧酸盐，更具体地是柠檬酸盐。

5 用于本发明组合物中的优选的助洗剂体系包括水不溶性硅铝酸盐例如沸石 A 或层状硅酸盐和水溶性羧酸盐螯合剂例如柠檬酸的混合物。

包括在本发明清洗组合物中的合适的螯合剂是乙二胺-N, N'-二琥珀酸 (EDDS) 或其碱金属、碱土金属、铵或取代铵盐，或其混合物。优选的 EDDS 化合物是酸形式的和其钠或镁盐。这样的优选的 EDDS 钠盐的例子包括 Na_2EDDS 和 Na_4EDDS 。这样的优选的 EDDS 镁盐的例子包括 MgEDDS 和 Mg_2EDDS 。镁盐是最优选包括在本发明组合物中的。

可以形成部分用于颗粒状组合物中助洗剂体系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。

15 其它合适的有机盐是均聚或共聚的酸或其盐，其中聚羧酸包括至少 2 个被不多于 2 个碳原子彼此分离开的羧基。这种类型的聚合物公开于 GB-A-1595756 中。这类盐的例子是 MW 为 2000 - 5000 的聚丙烯酸盐和其与马来酸酐的共聚物，这样共聚物的分子量为 20000 - 70000，特别是约 40000。

20 按组合物的重量计，洗净助洗剂盐的量一般为 10 - 80%，优选 10 - 70%，最优选 10 - 60%。

抑泡剂

另一个任选组分是抑泡剂，例如硅氧烷、和硅石 - 硅氧烷混合物。硅氧烷可以用烷基化的聚硅氧烷材料来表示，而硅石一般以细分散形式使用，例如各种类型的硅石气凝胶和干凝胶和疏水硅石。这些材料25 可以作为颗粒加入，其中抑泡剂有利地可释放地掺入到水溶性或水分散性的、基本上无表面活性的洗涤剂不可渗透的载体中。另外，可以将抑泡剂溶解或分散在液体载体中并通过喷雾在一种或多种其它组份上来涂覆。

30 优选的硅氧烷抑泡剂公开于 Bartollota 等人的 US3933672 中。其它特别有用的抑泡剂是 1977 年 4 月 28 日公开的德国专利申请 DTOS2646126 中所述的自乳化硅氧烷抑泡剂。这样化合物的例子是可

从 Dow Corning 购得的 DC-544, 它是硅氧烷-二元醇共聚物。特别优选的抑泡剂是含有硅油和 2-烷基-链烷醇混合物的抑泡剂体系。合适的 2-烷基-链烷醇是以商标名 Isofol 12 R 购得的 2-丁基-辛醇。这样的抑泡剂体系公开于 1992 年 11 月 10 日申请的未结案的欧洲专利申请
5 92870174.7 中。

特别优选的硅氧烷抑泡剂描述于未结案的欧洲专利申请 92201649.8 中。所述的组合物可以含有与烘制的非多孔硅石例如 Aerosil^R 一起的硅氧烷/硅石混合物。

按组合物的重量计, 一般以 0.001-2%, 优选 0.01-1% 的量使
10 用上述抑泡剂。

颜色护理益处

还可以使用也提供一类颜色护理益处技术的组合。这些技术的例子是用于保持颜色的金属催化剂。这样的金属催化剂描述于欧洲专利 EP0596184 和未结案的欧洲专利申请 94870206.3 中。

其它洗涤剂组分

可以使用在清洗组合物中使用的其它组分, 例如污垢悬浮剂、污垢解脱剂、荧光增白剂、研磨剂、杀菌剂、酶抑制剂、着色剂、和/或胶囊化或非胶囊化的香料。

特别合适的胶囊化材料是由聚糖基质和多羟基化合物组成的水溶性胶囊, 如在 GB 1464616 中所述的。
20

其它合适的水溶性胶囊化材料包括从取代二羧酸的未凝胶的淀粉酸酯衍生的糊精例如在 US3455838 中所述的。这些酸酯糊精优选是从诸如蜡状玉米、蜡状高粱、西米、木薯和马铃薯的淀粉制备的。所述的胶囊化材料的合适例子包括由 National Starch 制造的 N-Lok。该
25 N-Lok 材料由改性的玉米淀粉和葡萄糖组成。该淀粉是通过加上单官能取代基例如辛烯基琥珀酸酐改性的。

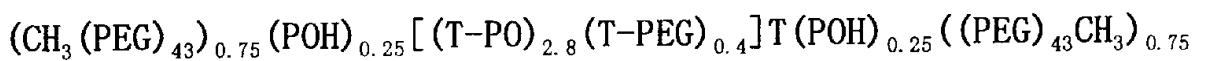
适合于本文中的抗再沉淀和污垢悬浮剂包括纤维素衍生物例如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素, 和均聚或共聚的聚羧酸或其盐。这类聚合物包括: 上述作为助洗剂的聚丙烯酸盐和马来酸酐-丙烯酸共聚物, 以及马来酸酐与乙烯、甲基乙烯醚或甲基丙烯酸的共聚物, 该马来酸酐构成该聚合物的至少 20% (摩尔)。通常以组合物重量的 0.5-10%, 更优选 0.75-8%, 最优选 1-6% 的量使用这些材
30

料。

优选的荧光增白剂是阴离子性的，其例子是：4,4'-双-(2-羟乙基氨基-4-苯胺基-s-三嗪-6-基氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠、4,4'-双-(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'-双-(2,4-二苯胺基-s-三嗪-6-基氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠、4',4''-双-(2,4-二苯胺基-s-三嗪-6-基氨基)芪-2-磺酸一钠、4',4''-双-(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'-双-(2-磺化苯乙烯基)联苯。

其它有用的聚合的材料是聚乙二醇，尤其是分子量为 1000 - 10000，更具体地是 2000 - 8000 和最优选约 4000 的那些。按重量计以 0.20 - 5%，更优选 0.25 - 2.5% 的量使用这些材料。这些聚合物和上述的均聚或共聚的聚羧酸盐对改进白度维持性，织物粉尘沉积和在过渡金属杂质存在下对粘土、蛋白质和可氧化污垢的清洗性能是很重要的。

在本发明中有用的污垢解脱剂是各种排列的对苯二酸与乙二醇和/或丙二醇单元的常规共聚物或三元共聚物。这样聚合物的例子公开于共同受让人的 US4116885 和 US4711730 和欧洲专利申请号 0272033 中。根据 EP-A-0272033 的特别优选的聚合物具有下式：



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

还非常有用的是作为二甲基对苯二酸酯、二甲基磺基间苯二酸酯、乙二醇和 1,2-丙二醇无规共聚物的改性聚酯，该端基主要由磺基苯甲酸酯和次要由乙二醇和/或丙二醇的单酯组成。目的是得到在两端由磺基苯甲酸酯基团封端的聚合物，“主要”在本文中是指本文中所述共聚物的大部分是由磺基苯甲酸基团封端的。然而，某些共聚物比完全封端要少，因此其端基可以由乙二醇和/或丙-1,2-二醇的单酯组成，其“次要”地由这样的物质组成。

本文中选择的聚酯含有约 46% (重量) 的二甲基对苯二酸，约 16% (重量) 的丙-1,2-二醇，约 10% (重量) 的乙二醇，约 13% (重

量)的二甲基磺基苯甲酸和约 15% (重量)的磺基间苯二酸, 并其分子量为约 3000。该聚酯和其制备方法详细地叙述于 EPA311342 中。

柔软剂

也可以将织物柔软剂掺入到本发明的清洗组合物中。这些试剂在类型上可以是无机或有机的。无机柔软剂的例子是在 GB-A-1400898 和 US5019292 中公开的绿土粘土。有机柔软剂包括如在 GB-A-1514276 和 EP-B 0011340 中公开的水不溶性叔胺, 其与单 C12 - C14 季胺盐的组合公开于 EP-B 0026527 和 EP-B 0026528 中, 和二长链酰胺如在 EP-B 00242919 中所公开的。织物柔软剂体系的其它有用有机组份包括高分子量的聚环氧乙烷材料, 如在 EP-A-0299575 和 0313146 中所公开的。

绿土粘土的含量一般在 2 - 20% (重量) 的范围, 更优选 5 - 15% (重量), 作为干混合组份材料加入到配方剩余物中。以 0.5 - 5% (重量), 一般 1 - 3% (重量) 的量加入有机织物柔软剂例如水不溶性叔胺或二长链酰胺材料, 而以 0.1 - 2% (重量), 一般 0.15 - 1.5% (重量) 的量加入高分子量聚环氧乙烷材料和水溶性阳离子材料。尽管在某些情况下作为干混颗粒加入它们可以更方便, 但一般将这些材料喷雾到该组合物的干组份上, 或者作为熔融的液体将它们喷雾到组合物的其它固体组份上。

洗涤方法

本发明的组合物基本上可以用于任何洗涤或清洗方法中, 包括浸泡方法、预处理方法和具有漂洗步骤的方法, 对于该方法可以加入分开的漂洗助剂组合物。

本文中所述的方法包括用通常的方法将织物与洗衣溶液相接触并在下文中举例说明。

本发明的方法在清洗方法的过程中可以方便地进行。清洗方法优选在 5 - 95°C, 尤其是 10 - 60°C 进行。处理溶液的 pH 优选是 7 - 11。

优选的机洗碗碟方法包括: 用具有溶解或分散其中有效量的机洗碗碟或漂洗组合物的含水液体处理污垢制品。机洗碗碟组合物的常规有效量指的是 8 - 60g 的产品溶解或分散于 3 - 10 升的洗涤液体积中。

根据手洗碗碟方法, 用有效量的洗碗碟组合物, 一般 0.5 - 20g (每 25 个被处理的碗碟) 的组合物与污垢碗碟相接触。优选的手洗碗碟方法包括: 将浓溶液涂覆于碗碟的表面或者浸泡在大体积的洗涤剂组合

物稀释溶液中。

下面实施例是举例说明本发明的组合物的，而不是限制或限定本发明范围的。

按组合物总重量计以 $10^{-6}\%$ - 1% ，优选 $10^{-5}\%$ - 0.5% 纯酶的量，
5 将诸如在 Agr. Biol. Chem. (1973), 37(11), 2527-33 和 US3737383 中所述的非碱性内葡聚糖酶和/或碱性内葡聚糖酶加入到下面说明的组合物中。

在清洗组合物中，缩写组份符号具有下面意义：

LAS	: 直链 C_{12} 烷基苯磺酸钠
TAS	: 牛脂烷基硫酸钠
XYAS	: $C_{1X} - C_{1Y}$ 烷基硫酸钠
SAS	: 钠盐形式的 $C_{12} - C_{14}$ 仲(2,3)烷基硫酸盐
APG	: 式 $C_{12} - (\text{糖基})_x$ 的烷基聚糖苷表面活性剂，其中 x 是 1.5
AEC	: 式 C_{12} 乙氧基(2)羧酸盐的烷基乙氧基羧酸盐表面活性剂
SS	: 式 2-丁基辛酸的仲皂表面活性剂
25EY	: 与平均 Y 摩尔环氧乙烷缩合的主要为 $C_{12} - C_{15}$ 的直链伯醇
45EY	: 与平均 Y 摩尔环氧乙烷缩合的主要为 $C_{14} - C_{15}$ 的直链伯醇
XYEZS	: 每摩尔与平均 Z 摩尔环氧乙烷缩合的 $C_{1X} - C_{1Y}$ 烷基硫酸钠
非离子	: 由 BASF GmbH 以商标名 Plurafax LF404 销售的平均乙氧基化度为 3.8 和平均丙氧基化度为 4.5 的 $C_{13} - C_{15}$ 混合乙氧基化/丙氧基化脂肪醇
CFAA	: $C_{12} - C_{14}$ 烷基 N-甲基葡糖酰胺
TFAA	: $C_{16} - C_{18}$ 烷基 N-甲基葡糖酰胺
硅酸盐	: 无定型硅酸钠 ($SiO_2: Na_2O$ 比 = 2.0)
NaSKS-6	: 式 $\delta - Na_2Si_2O_5$ 的结晶层状硅酸盐
碳酸盐	: 无水碳酸钠
磷酸盐	: 三聚磷酸钠
MA/AA	: 1: 4 的马来酸/丙烯酸共聚物，平均分子量约 80000
聚丙烯酸盐	: BASF GmbH 以商标名 PA30 销售的平均分子量为约 8000 的聚丙烯酸盐均聚物
沸石 A	: 式 $Na_{12}(AlO_2SiO)__{12} \cdot 27H_2O$ 的初级粒径为 1-10 微米的水合硅铝酸钠
沸石 MAP	: 硅与铝比不大于 1.33 的沸石 P 型碱金属硅铝酸盐
柠檬酸盐	: 柠檬酸三钠二水合物

柠檬酸	: 柠檬酸
过硼酸盐	: 无水过硼酸钠一水合物漂白剂, 化学式为 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
PB4	: 无水过硼酸钠四水合物
过碳酸盐	: 化学式为 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过硼酸钠漂白剂
TAED	: 四乙酰基乙二胺
石蜡	: 由 Wintershall 以商标名 Winog 70 销售的石蜡油
果胶酶	: 由 Novo Nordisk A/S 以商标名 Pectines 销售的果胶酶
木聚糖酶	: Novo Nordisk A/S 以商标名 Pulpzyme 或者 Lyxasan (Gist-Brocades) 或者 Optipulp 或者 Xylanase (Solvay) 销售的木聚糖分解酶
蛋白酶	: 由 Novo Nordisk A/S 以商标名 Savinase、Alcalase、Maxacal 销售的分解蛋白酶和在 W091/06637 和 US429882 中所述的蛋白酶
淀粉酶	: 由 Novo Nordisk A/S 以商标名 Termamyl 销售的淀粉分解酶
脂肪酶	: 由 Novo Nordisk A/S 以商标名 Lipolase、Lipolase Ultra 销售的脂解酶
过氧化物酶	: 过氧化物酶
纤维素酶	: 由 Novo Nordisk A/S 以商标名 Carezyme 或 Celluzyme 销售的纤维素酶
CMC	: 羧甲基纤维素钠
HEDP	: 1, 1-羟基乙烷二膦酸
DETPMP	: 由 Monsanto 以商标名 Dequest 2060 ^R 销售的二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)
PVP	: 聚乙烯吡咯烷酮聚合物
EDDS	: 乙二胺-N,N'-二琥珀酸钠, [S, S]异构体
抑泡剂	: 25% Mpt 25℃ 的石蜡, 17% 的疏水二氧化硅, 58% 的石蜡油
颗粒抑泡剂	: 颗粒形式的 12% 的硅氧烷/二氧化硅, 18% 的硬脂醇, 70% 的淀粉
SCS	: 枯烯磺酸钠
硫酸盐	: 无水硫酸钠
HMWPEO	: 高分子量聚环氧乙烷
PGMS	: 商标名为 Radiasurf 248 的聚甘油单硬脂酸酯
TAE 25	: 牛脂醇乙氧基化物(25)

实施例 1

根据本发明按重量份数制备下面机洗碗碟洗涤剂组合物。

	I	II	III	IV	V	VI
柠檬酸	24.0	.	.	24.0	24.0	29.0
磷酸盐	.	30.0	46.0	.	.	.
MA/AA	6.0	.	.	6.0	6.0	.
硅酸盐	27.5	.	33.0	27.5	27.5	25.7
碳酸盐	12.5	23.5	.	12.5	12.5	.
过硼酸盐	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	1.9
PB4	8.7
TAED	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.4
苯并三唑	.	0.3	.	.	.	0.3
石蜡	.	0.5	.	.	.	0.5
HEOP	0.5
蛋白酶	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
淀粉酶	.	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
脂肪酶	.	.	0.03	0.03	0.03	.
木聚糖酶	.	.	0.04	.	0.01	0.05
非离子硫酸盐	.	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
35AE3S	1.4	2.4	2.4	12.1	12.1	3.0
35AE3S	.	.	5.0	.	5.0	.
粒状抑泡剂	1.0
水和次要组分	到					
	100%					

当用于机洗碗碟方法中时，该组合物提供了良好的污垢去除性。

实施例 2

根据本发明制备下面液体手洗碗碟洗涤剂组合物。将该组合物的pH调节到7.0-7.4的范围。

	<u>重量%</u>				
	I	II	III	IV	V
LAS	10.0
23AE0.8S	10.0	10.0	6.0	5.0	5.0
23AE3S	3.0	7.0	10.0	15.0	.
SS	.	.	4.0	.	.
C12/14 烷基氧化胺	2.0	1.0	.	1.0	2.0
AEC	.	.	.	5.0	.
C12/14 烷基二甲基甜菜碱	.	1.0	1.5	2.0	.
C12/14 Ampholak(TM)	.	.	1.5	.	.
CFAA	12.0	.	12.0	11.0	.
APG	.	12.0	.	.	.
C10 烷基乙氧基化物(平均: 8)	5.0	5.0	5.0	4.6	5.0
Mg ⁺⁺ ion	.	0.6	0.3	0.3	0.6
Ca ⁺⁺ ion	0.05	0.05	0.3	0.15	0.1
马来酸	.	.	0.2	0.3	.
硼酸	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0
甲酸	1.0	1.0	1.0	.	.
蛋白酶	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03
淀粉酶	.	0.01	.	0.01	0.01
脂肪酶	.	.	0.01	0.02	.
果胶酶	.	.	.	0.01	.
木聚糖酶	.	.	0.02	0.03	.

水和次要组分

到 100%

实施例 3

制备本发明的颗粒状织物清洗组合物如下:

	I	II	III	IV	V
LAS	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
磷酸盐	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0
碳酸盐	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0
硅酸盐	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
沸石A	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
OETPMP	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硫酸钠	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
蛋白酶	0.01	0.02	0.01	0.005	.
脂肪酶	0.005	0.01	.	0.01	.
纤维素酶	0.001	.	.	0.001	.
淀粉酶	0.01	.	0.01	0.006	.
果胶酶	0.02	0.02	0.02	.	.
水/次要组分		到	100%		

实施例 4

制备本发明的颗粒状织物清洗组合物如下:

	I	II	III	IV
LAS	14.0	14.0	14.0	14.0
沸石A	26.0	26.0	26.0	26.0
SS	5.0	5.0	5.0	5.0
SAS	6.0	6.0	6.0	6.0

柠檬酸	5.0	5.0	5.0	5.0
硫酸钠	18.0	18.0	18.0	28.0
过硼酸盐	17.0	17.0	17.0	-
TAED	5.5	5.5	5.5	-
	I	II	III	IV
蛋白酶	0.06	0.03	0.02	0.08
脂肪酶	-	0.01	0.005	0.01
纤维素酶	-	-	0.001	0.001
淀粉酶	-	0.01	0.01	0.005
果胶酶	-	-	0.02	0.01
木聚糖酶	-	-	0.02	-
水/次要组分		到	100%	

实施例 5

制备本发明在彩色织物洗涤方面特别有用的颗粒状织物清洗组合物如下:

	I	II	III	IV
LAS	11.4	10.7	-	-
TAS	1.8	2.4	-	-
TFAA	-	-	4.0	4.0
45AS	3.0	3.1	10.0	10.0
45E7	4.0	4.0	-	-
25E38	-	-	3.0	3.0
68E11	1.8	1.8	-	-
25E5	-	-	8.0	8.0
柠檬酸盐	14.0	15.0	7.0	7.0
碳酸盐	-	-	10	10
柠檬酸	3.0	2.5	3.0	3.0
沸石A	32.5	32.1	25.0	25.0
Na-SKS-8	-	-	9.0	9.0
MA/AA	5.0	5.0	5.0	5.0
DETPMP	1.0	0.2	0.8	0.8

蛋白酶	0.02	0.02	0.01	0.01
脂肪酶	0.03	0.04	0.005	0.005
淀粉酶	.	0.03	0.005	0.005
硅酸盐	2.0	2.5	.	.
	I	II	III	IV
硫酸盐	3.5	5.2	3.0	3.0
PVP	0.3	0.5	.	.
聚(4-乙烯基吡啶)-N-	.	.	0.2	0.2
氧化物/乙烯基咪唑和 乙烯基吡咯烷酮的共聚物
过硼酸盐	0.5	1.0	.	.
过碳酸盐	.	.	0.5	1.0
过氧化物酶	0.01	0.01	0.01	0.01
10-吩噻嗪丙酸	.	0.2	0.1	.
苯酚磺酸盐	0.1	.	.	0.2
水/次要组分		到	100%	

实施例 6

制备本发明的颗粒状织物清洗组合物如下:

	I	II	III
LAS	6.5	8.0	8.0
硫酸盐	15.0	18.0	18.0
沸石A	26.0	22.0	22.0
次氨基三乙酸钠	5.0	5.0	5.0
PVP	0.5	0.7	0.7
TAED	3.0	3.0	3.0
硼酸	4.0	-	-
过硼酸盐	0.5	1.0	1.0
苯酚磺酸盐	0.1	0.2	0.2

10-			0.2
吩噻嗪丙酸			
硅酸盐	5.0	5.0	5.0
碳酸盐	15.0	15.0	15.0
	I	II	III
蛋白酶	0.0	0.0	0.0
过氧化物酶	0.1	0.1	0.1
脂肪酶	0.0	0.0	0.0
淀粉酶	0.0	0.0	0.0
木聚糖酶	0.0	0.0	0.0
纤维素酶	-	0.0	0.0
水/次要组分		到 100%	

实施例 7

制备本发明的致密颗粒状织物清洗组合物如下:

45AS	8.0
25E3S	2.0
25E5	3.0
25E3	3.0
TFAA	2.5
沸石A	17.0
NaSKS-6	12.0
柠檬酸	3.0
碳酸盐	7.0
MA/AA	5.0
CMC	0.4
聚(4-乙烯基吡啶)-N-氧化物/ 乙烯基咪唑和乙烯基吡咯烷酮的共聚物	0.2
蛋白酶	0.05
TAED	6.0
过碳酸盐	22.0

EDDS	0.3
粒状抑泡剂	3.5
水/次要组分	到 100%

实施例 8

制备本发明提供了“通过洗涤柔软”能力的颗粒状织物清洗组合物如下:

	I	II
45AS	-	10.0
LAS	7.6	-
68AS	1.3	-
45E7	4.0	-
25E3	-	5.0
椰子烷基二甲基羟乙基氯化铵	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
过硼酸盐	15.0	-
过碳酸盐	-	15.0
TAED	5.0	5.0
绿土粘土	10.0	10.0
HMWPEO	-	0.1
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	0.02	0.001
硅酸盐	3.0	5.0
碳酸盐	10.0	10.0
粒状抑泡剂	1.0	4.0

CMC	0.2	0.1
水/次要组分	到 100%	

实施例 9

制备本发明的适用于预处理污斑织物和用于机洗洗衣方法的重垢液体织物清洗组合物如下:

	I	II	III	IV	V
24AS	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
SS	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
柠檬酸盐	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
12E ₃	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
单乙醇胺	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硼酸	2.75	2.75	1.5	1.5	1.5
甲酸	.	.	1.0	1.0	1.0
蛋白酶	0.005	0.03	0.02	0.04	0.01
脂肪酶	0.002	0.01	0.02	.	0.004
淀粉酶	0.005	0.005	.	.	0.004
纤维素酶	.	.	0.01	.	0.01
果胶酶	.	0.02	.	.	0.02
木聚糖酶	0.03
水/丙二醇/乙醇	(100:1:1)				

实施例 10

制备本发明的重垢液体织物清洗组合物如下:

	I	II	III	IV
--	---	----	-----	----

LAS 酸形式	-	-	25.0	-
C12-14 链烯基琥珀酸	3.0	8.0	10.0	-
柠檬酸	10.0	15.0	2.0	2.0
25AS 酸形式	8.0	8.0	-	15.0
25AE2S 酸形式	-	3.0	-	4.0
25AE7	-	8.0	-	6.0
	I	II	III	IV
25AE3	8.0	-	-	-
CFAA	-	-	-	6.0
DETPMP	0.2	-	1.0	1.0
脂肪酸	-	-	-	10.0
油酸	1.8	-	1.0	-
乙醇	4.0	4.0	6.0	2.0
丙二醇	2.0	2.0	6.0	10.0
硼酸	2.75	2.75	2.75	2.75
蛋白酶	0.02	0.02	0.02	0.01
脂肪酶	0.01	0.005	-	0.01
淀粉酶	0.005	0.01	-	0.01
纤维素酶	0.005	-	-	-
果胶酶	0.02	-	-	-
木聚糖酶	0.05	-	-	-
过氧化物酶	-	0.01	-	-
椰子烷基二甲基羟基 乙基氯化铵	-	-	3.0	-
绿土粘土	-	-	5.0	-
PVP	1.0	2.0	-	-
过硼酸盐	-	1.0	-	-
苯酚磺酸盐	-	0.2	-	-
NaOH		到	pH 7.5	
水/次要组分		到	100%	

实施例 11

根据本发明制备下面漂洗加入织物柔软剂组合物。

	I	II
柔软剂活性物	24.5	20.0
PGMS	2.0	-
TAE 25	1.5	-
淀粉酶	-	0.001
	I	II
纤维素酶	0.001	0.001
HCL	-	0.03
柠檬酸盐	0.12	-
防沫剂	0.019	0.01
蓝色染料	80ppm	25ppm
CaCl ₂	0.35	0.20
香料	0.90	0.90
水和次要组分		到 100%

实施例 11 (b)

根据本发明制备下面漂洗加入织物柔软剂组合物。

	I	II	III
DEQA	2.6	19.0	-
SDASA	-	-	70.0
IV=0的硬脂酸	0.3	-	-
Neodol 45-13	-	-	13.0
次氯酸	0.02	0.02	-
乙醇	-	-	1.0

PEG	-	0.6	-
香料	1.0	1.0	0.75
琥珀酸二香叶酯	-	-	0.38
硅氧烷防沫剂	0.01	0.01	-
电解质	-	600ppm	-
染料	100ppm	50ppm	0.01
水和次要组分	100%	100%	

实施例 12

根据本发明制备下面硬表面清洗组合物。

	I	II
蛋白酶	0.01	0.02
脂肪酶	-	0.03
淀粉酶	-	0.01
硼酸	2.75	2.75
C ₁₂ 烷基苯磺酸钠	1.95	-
C ₁₂ 烷基硫酸钠	-	2.20
C ₁₂ (乙氧基)* 硫酸钠	-	2.20
C ₁₂ 二甲胺氧化物	-	0.50
枯烯磺酸钠	1.30	-
乙基卡必醇 *	6.30	6.30
水/次要组分**	到	100%

* 二乙二醇单己基醚

** 所有配方都调节到 pH 7

Example 13

实施例 13

根据本发明制备下面用于清洗硬表面和除去家庭霉物的喷雾组合物。

淀粉酶	0.01
脂肪酶	0.01
辛基硫酸钠	2.00
十二烷基硫酸钠	4.00
氢氧化钠	0.80
硅酸盐(Na)	0.04
香料	0.35

水/次要组分

到 100%

实施例 14

根据本发明制备下面条状织物清洗组合物。

蛋白酶	0.03
脂肪酶	0.01
淀粉酶	0.05
C12-C16 烷基硫酸钠	20.0
C12-C14 N-甲基葡糖酰胺	5.0
C11-C13 烷基苯磺酸钠	10.0
碳酸钠	25.0
焦磷酸钠	7.0
三聚磷酸钠	7.0
沸石 A	5.0
羧甲基纤维素	0.2
聚丙烯酸盐 (MW 1400)	0.2
椰子单乙醇酰胺	5.0
增白剂, 香料	0.2
CaSO ₄	1.0
MgSO ₄	1.0
填料*	平衡到 100%

* 可以选自方便的材料, 例如CaCO₃, 滑石, 粘土(高岭土, 绿土), 硅酸盐等。

实施例 15

根据本发明制备下面盥洗室清洗块组合物。

	I	II	III
C16-18 脂肪醇/50EO	80.0	.	.
LAS	.	.	80.0
非离子	.	1.0	.

油酰胺表面活性剂		26.0	
	I	II	III
乙烯基甲基醚和马来酸酐的 部分酯化的共聚物, 粘度0.1-0.5	5.0		
聚乙二醇 MW 8000		39.0	
水溶性聚丙烯酸钾 MW 4000-8000		12.0	
丙烯酰胺 (70%) 和丙烯酸 (30%) 的低分子量水溶性钠共聚物		19.0	
三聚磷酸钠	10.0		
碳酸钠			8.0
染料	2.5	1.0	1.0
香料	3.0		7.0
KOH/HCL 溶液		pH 6-11	

实施例 16

根据本发明制备下面厕所马桶清洗组合物。

	I	II
C14-15 直链醇 7EO	2.0	10.0
柠檬酸	10.0	5.0
DETPMP	-	1.0
染料	2.0	1.0
香料	3.0	3.0
NaOH	pH 6-11	
水和次要组分	到 100%	

实施例 17

根据本发明制备含皂的液体个人清洗组合物。

	I	II
蛋白酶	0.10	-
皂 (K or Na)	15.00	-
30% 月桂酸盐		-
30% 肉豆蔻酸盐		-
25% 棕榈酸盐		-
15% 硬脂酸盐		-
脂肪酸(上述比例)	4.50	-
月桂基肌氨酸钠	6.00	-
月桂醚硫酸钠	0.66	12.0
椰子酰胺基丙基甜菜碱	1.33	3.0
甘油	15.00	-
丙二醇	9.00	-
乙二醇二硬脂酸酯 (EDTA)	1.50	0.38
椰子酰胺 MEA	-	0.2
香料	-	0.6
* 聚铵-7	-	0.08
DMDM 海因	-	0.14
苯甲酸钠	-	0.25
EDTA 四钠二水合物	-	0.11
柠檬酸	-	0.09
对羟苯甲酸丙酯	0.10	-
对羟苯甲酸甲酯	0.20	-
硫酸钙	3	-
乙酸	3	-
水和次要组分	到 100%	
KOH/NaOH (pH 调节)		6-11
* 二甲基二烷基氯化铵和丙烯酰胺的共聚物		

实施例 18

根据本发明制备条状的个人清洗组合物。

椰子基羟乙磺酸钠	47.20	
Cetearyl 硫酸钠	9.14	
石蜡	9.05	
钠皂 (原位形成)	3.67	
羟乙磺酸钠	5.51	
氯化钠	0.45	
二氧化钛	0.4	
EDTA 三钠	0.1	
Etidronate 三钠	0.1	
香料	1.20	
Na ₂ SO ₄	0.87	
蛋白酶	0.10	
水	到	100

实施例 19

根据本发明制备洗发组合物。

	I	II	III	IV	V	VI
月桂醚-3硫酸铵/EDTA	16.0	18.0	10.0	16.0	14.0	18.0
月桂基硫酸铵/EDTA	5.0	6.0	3.0	3.0	4.0	6.0
月桂基羟乙磺酸钠	.	.	2.0	.	.	.
椰子酰胺 MEA	1.0	.	.	1.0	0.6	.
Dimethicone 40/60	0.8	1.0	0.4	3.0	2.0	1.0
聚铵 10	.	.	0.01	.	0.2	.
鲸蜡醇	0.5	0.4	.	0.4	0.4	0.1
硬脂醇	.	0.2	.	0.5	0.1	0.2
全噻吩甲基乙基醚	0.2	.	.	0.2	0.2	0.2
全噻吩甲醇10%	.	0.03	.	0.03	.	.
牛脂	0.5
矿物油	0.5	.
EDTA 四钠	0.09	0.09	0.07	0.09	0.09	0.09

DMDM 海因	0.14	0.14	0.14	0.12	0.14	0.14
苯甲酸钠	0.25	0.25	-	0.25	0.25	0.25
柠檬酸盐	1.0	-	-	1.0	1.0	-
	I	II	III	IV	V	VI
柠檬酸盐	0.1	-	0.3	0.1	-	-
氢氧化钠	-	-	0.3	-	-	-
磷酸钠	-	0.6	-	-	-	0.6
磷酸二钠	-	0.2	-	-	-	0.2
62	1.5	1.5	3.0	1.5	2.0	1.5
氯化钠	-	-	-	-	-	-
PEG-12	-	-	0.15	-	-	0.4
二甲基磺酸铵	0.4	0.4	-	0.4	0.4	0.4
乙二醇二硬脂酸酯	1.0	3.0	1.5	2.0	3.0	0.5
锌 pyrithione	-	-	1.0	-	-	-
香料	0.2	0.6	0.6	0.2	0.4	0.6
水和次要组分				到	100%	