

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C11D 3/50

C11D 3/386

//C07C69/738, C07

C69/716

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198758.0

[43]公开日 1999 年 10 月 27 日

[11]公开号 CN 1233284A

[22]申请日 97.8.19 [21]申请号 97198758.0

[30]优先权

[32]96.8.19 [33]US [31]60/024,117

[86]国际申请 PCT/US97/14664 97.8.19

[87]国际公布 WO98/07814 英 98.2.26

[85]进入国家阶段日期 99.4.13

[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 J·C·斯芬斯 M·R·斯维克

J·B·科斯塔 F·A·哈特曼

J·P·摩尔利

[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 王其灏

权利要求书 5 页 说明书 57 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于液体洗涤剂组合物的香味传递体系

[57]摘要

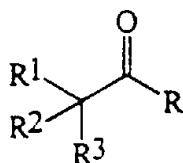
本发明涉及用于液体洗衣洗涤剂组合物中的香料传递体系,其给织物提供长时间持续的“清新”或“清洁”香味。本文描述的组合物在洗涤过程中给织物表面提供了高织物亲和性的香料前体,其中香料前体能经过长时间释放它们的香味原料,这取决于所选择的特定香料前体。本发明还涉及给织物提供宜人香味的方法,通过将织物与包含释放香味的香料前体的洗衣洗涤剂组合物接触使织物具有持续的清新质量。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种液体洗涤剂组合物, 其包含:

- 5 a) 至少约 0.01%, 优选约 0.01% - 15%, 更优选约 1% - 5%, 最优选约 0.1% - 1% 重量的具有下式的 β -酮酯:

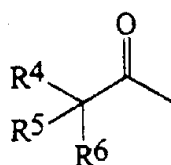


10

15

20

其中 R 是得自香味醇原料的烷氧基; R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环状烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的芳基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ 取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物; 条件是至少一个 R^1 、 R^2 或 R^3 是具有下式的单元:



25

30

其中 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环状烷氧基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环状烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的亚烷基芳基; 或 R^4 、 R^5 和 R^6 可以结合起来形成 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的芳基; 和其混合物;

- b) 至少约 0.01%, 优选约 0.1% - 60%, 更优选约 0.1% - 30% 重量

去污表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物，优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂；

c)平衡量的载体和附加组分；

5 其中所说的洗衣组合物当按在水中的 10 % 溶液测定时， pH 为约 7.2-8.9。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中 R^1 具有下式：



R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各是氢； R^6 是氢、 $C_1 - C_{16}$ 取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{16}$ 取代或未取代的支链烷基，和它们的混合物。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其中 R^1 具有下式：



20 R^2 和 R^3 各是氢， R^4 、 R^5 和 R^6 结合形成 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的苯基、萘基，和它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 的组合物，其中所说的 β -酮酯选自：3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯、2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸酯、2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-(4-硝基苯基)-3-氧代-丙酸酯、2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸酯、(α, α -4-三甲基-3-环己烯基)甲基3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(α -萘基)-3-氧代-丙酸酯、顺式3-己烯-1-基3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯、9-癸烯-1-基3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(壬基)-3-氧代-丙酸酯、2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-(壬基)-3-氧代-丙酸酯、2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-氧代-丁酸酯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-氧代丁酸酯、2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-(β -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸酯、3,7-二甲基-1,6-

25

30

辛二烯-3-基3-(β -萘基)-3-氧代-2,2-二甲基丙酸酯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(β -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸酯、3,7-二甲基-2,6-辛二烯基3-(β -萘基)-3-氧代丙酸酯、3,7-二甲基-2,6-辛二烯基 3-庚基-3-氧代丙酸酯, 和它们的混合物。

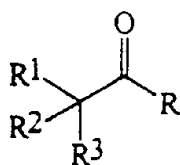
5 5.根据权利要求1的组合物, 其还包含至少约0.001%蛋白酶, 其中所说的蛋白酶选自由解淀粉芽孢杆菌得到的蛋白酶A、由解淀粉芽孢杆菌得到的蛋白酶B、由解淀粉芽孢杆菌得到的蛋白酶D、由缓慢芽孢杆菌得到的枯草杆菌蛋白酶309的变体, 和它们的混合物。

10 6. 根据权利要求1的组合物, 其中附加组分选自: 助洗剂、荧光增白剂、漂白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

15 7.一种给织物提供持久香味的方法, 包括使织物与洗衣洗涤剂组合物接触的步骤, 所说的洗衣洗涤剂组合物包含:

a)至少约0.01%, 优选约0.01% - 15%, 更优选约1% - 5%, 最优选约0.1% - 1%重量的具有下式的 β -酮酯:

20

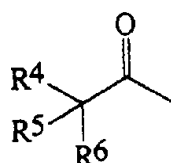


25

其中R是得自香味醇原料的烷氧基; R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环状烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的芳基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ 取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物; 条件是至

30

少一个 R^1 、 R^2 或 R^3 是具有下式的单元:



其中 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $C_1 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环状烷氧基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环状烯基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的亚烷基芳基; 或 R^4 、 R^5 和 R^6 可以结合起来形成 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的芳基; 和其混合物;

b) 至少约 0.01 %, 优选约 0.1 % - 60 %, 更优选约 0.1 % - 30 % 重量去污表面活性剂, 其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物, 优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂; 和

c) 平衡量的载体和附加组分。

其中所说的洗衣组合物当按在水中的 10 % 溶液测定时, pH 为约 7.2-8.9。

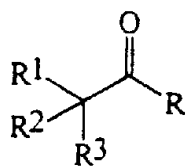
8. 一种非水基的液体洗涤剂组合物, 其包含:

a) 约 49 % - 99.95 %, 优选约 55 % - 98.9 % 重量的结构化的含表面活性剂液相, 所说的液相由以下组分组合而成:

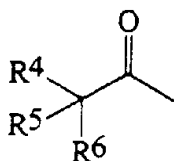
i) 占所说液相重量约 1 % - 80 % 的一种或多种非水基有机稀释剂; 和

ii) 占所说液相重量约 20 % - 99 % 的表面活性剂, 其选自阴离子型、非离子型、阳离子型和它们的混合物;

b) 至少约 0.01 %, 优选约 0.01 % - 15 %, 更优选约 1 % - 5 %, 最优选约 0.1 % - 1 % 重量的具有下式的 β -酮酯:



其中 R 是得自香味醇原料的烷氧基； R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环状烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的芳基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ 取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物；条件是至少一个 R^1 、 R^2 或 R^3 是具有下式的单元：



其中 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环状烷氧基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的环状烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的亚烷基芳基；或 R^4 、 R^5 和 R^6 可以结合起来形成 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 取代或未取代的芳基；和其混合物；

c) 平衡量的基本上不溶于所说的液相中的附加组分，所说的附加组分包括具有粒度约 0.1 微米 - 约 1500 微米的颗粒物质，其中所说的组分优选选自过氧漂白剂、漂白活化剂、有机洗涤助洗剂、碱性源和它们的混合物。

说明书

用于液体洗涤剂组合物的香味传递体系

5

交叉参考文献

该申请根据美国法典 119 (e) 标题 35, 要求 1996 年 8 月 19 日提交的临时申请序号 60/024117 的优先权。

发明领域

10

本发明涉及用于手洗织物的液体洗衣洗涤剂组合物, 其包含一种或多种释放香味原料醇、酮和它们的混合物的 β -酮酯香料前体化合物, 由此给织物提供了“清新”或“清洁”的香味。本发明还涉及通过将带污垢的织物与本文描述的洗衣洗涤剂组合物接触, 从而给被洗涤的织物提供香味的方法。

15

发明背景

除了从织物上去除污渍、脏垢、污垢、尘垢和油腻之外, 洗衣洗涤剂的配方师还尝试给被洗涤的衣服赋予“清新”或“清洁”的气味, 以提供嗅觉美感的作用和起产品是有效的信号作用。洗衣洗涤剂组合物, 包括漂洗时加入的织物柔软剂和加入干燥器的基质, 通常配有香料和香味组分, 它们使消费者有愉快的美感并且它们试图给经过自动设备洗涤的织物提供长时间的“芳香”或“宜人的气味”。

20

液体洗衣洗涤剂组合物一般用设计和配制在高或低密度液体洗衣洗涤剂组合物中的附加物质来配制。例如颗粒洗衣洗涤剂组合物中包含的某些酶、漂白剂、污垢解脱剂和分散剂可能与液体洗衣洗涤剂配方不相容。因此, 液体洗衣洗涤剂包含特别设计以满足液体组合物特殊要求的附加物质。

25

人们已尝试由液体洗衣洗涤剂组合物传递香味组分, 特别是具有持久香味的香味醇和酮原料。加入香料组分中的香味和香料原料的混合物然后加入液体洗衣组合物中, 然而, 它们可以提供短时的香味作用, 这些物质一般不能给织物提供持续的香味作用。

30

因此, 在本领域保持对香料传递体系的需求, 其中香味原料由液体洗衣洗涤剂组合物方式传递给织物, 该组合物包含具有高度亲和性和水分散性的一种或多种香料前体或匹配前体化合物, 其使得被清洗的衣服或织物在洗涤后具有长时间的“清新”或“清洁”的气味。上述的洗衣

洗涤剂组合物一般是颗粒洗涤剂或洗衣条。

背景技术

以下涉及香料组分主题：1997年5月6日授权的 Suffis 等的美国专利 5626852；1996年8月3日授权的 Trinh 等的美国专利 5232612；1996年4月9日授权的 McDermott 等的美国专利 5506201；1995年1月3日授权的 Suffis 等的美国专利 5378468；1993年11月30日授权的 Grub 等的美国专利 5266592；1992年1月14日授权的 Akimoto 等的美国专利 5081111；1991年2月19日授权的 Wells 的美国专利 4994266；1985年6月18日授权的 Yemoto 等的美国专利 4524018；1974年11月19日授权的 Jagers 等的美国专利 3849326；1973年12月18日授权的 Jagers 等的美国专利 3779932；1995年7月18日公开的 JP07-179328；1993年9月7日公开的 JP05-230496；1996年5月23日公开的 WO96/14827；1995年2月16日公开的 WO95/04809；和1995年6月22日公开的 WO95/16660。此外，P.M.Muller, D.Lamparsky 香料技术科学和工艺 Blackie Academic & Professional, (New York, 1994) 包括在本发明中作参考。

发明概述

本发明满足了上述需求，令人吃惊地发现香味原料可通过香料传递体系“在洗涤过程中”传递给织物，所说的香料传递体系由具有高织物亲和性的单一香料前体或匹配前体化合物组成，这些化合物释放香味原料，由此赋予织物“清新”或“清洁”的美感气味。根据本发明的香料前体或匹配前体，除了具有短时间的宜人气味作用外，还能持续释放它们的香味原料，根据香料前体的结构释放可长达几周。

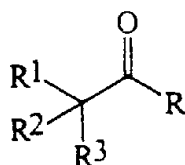
本文描述的香料前体和匹配前体包含处于稳定的可释放的 β 酮酯形式中的香味醇原料。本发明含有香料前体的液体洗衣洗涤剂组合物可包含任何数目的香料前体，当它们结合在一起时，能够释放混合的香料香味。但是，本发明的作为匹配前体（pro-accords）的 β 酮酯能够经历化学转化并由此释放除了用于制备原母体匹配前体的香味醇原料之外的一种或多种香味原料。此外，本发明的香料前体和匹配前体适合于提供配方师所需的任何类型的香料“特性”。

本发明的首要方面涉及给织物提供增加的香味耐久性的液体洗衣洗

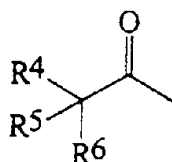
5 5000-10

洗涤剂组合物其包含:

a)至少约 0.01%, 优选约 0.01 % - 15 %, 更优选约 1 % - 5 %, 最优选约 0.1 % - 1 % 重量的具有下式的 β -酮酯:



10 其中 R 是得自香味醇原料的烷氧基; R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环烯基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的芳基、 $C_2 - C_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧基、 $C_3 - C_{20}$ 取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $C_7 - C_{20}$ 取代或未取代的亚烷基芳基、 $C_6 - C_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物; 条件是至少一个 R^1 、 R^2 或 R^3 是具有下式的单元:



20 其中 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $C_1 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环状烷氧基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环烯基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的亚烷基芳基、 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的芳基; 或 R^4 、 R^5 和 R^6 可以结合起来形成 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的芳基; 和其混合物;

25 30 b)至少约 0.01 %, 优选约 0.1 % - 60 %, 更优选约 0.1% - 30% 重量去污表面活性剂, 其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、

两性表面活性剂和其混合物，优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂；

c)平衡量的载体和附加组分，所说的附加组分选自助洗剂、荧光增白剂、漂白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物；

其中所说的洗衣组合物当按在水中的 10 % 溶液测定时，pH 为约 7.2-8.9。

本发明还一方面涉及给织物提供延长的“清新”和“清洁”气味作用的方法，包括在包含一种或多种本文描述的 β -酮酯香料前体的液体洗衣洗涤剂组合物在水溶液中洗涤织物的步骤。

本发明还一方面涉及非水基的液体洗涤剂组合物。通过阅读以下的详细描述和所附的权利要求，对于本领域的普通技术人员来说，这些和其它目的、特征和优点是显而易见的。

除非另外说明，本文所有百分数、比例和比率是按重量计。除非另外说明，所有温度是指摄氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）。引用的所有文献的相关部分在本文引用作参考。

发明详述

本发明包括含有香料传递体系的液体洗衣洗涤剂组合物，该香料传递体系包含一种或多种适用于给织物提供延长的香味作用的 β -酮酯香料前体或匹配前体。该液体洗衣洗涤剂组合物可任选地包含漂白物质或该组合物可以是非水基的液体洗涤剂。由此本发明包含以下的优选配方。

本发明优选的液体洗衣洗涤剂组合物包含：

a)至少约 0.01%，优选约 0.01 % - 15 %，更优选约 1 % - 5 %，最优选约 0.1 % - 1 % 重量的本文下述的 β -酮酯香料前体；

b)至少约 0.01 %，优选约 0.1 % - 60 %，更优选约 0.1% - 30%重量去污表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物，优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂；

c)至少约 0.001%重量的蛋白酶,其选自蛋白酶 A、蛋白酶 B、蛋白酶 D、枯草杆菌蛋白酶 309 变异体和它们的混合物;和

d)平衡量的载体和附加组分,所说的附加组分选自助洗剂、荧光增白剂、漂白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

其中所说的洗衣组合物当按在水中的 10 % 溶液测定时, pH 为约 7.2-8.9。

根据本发明另外优选的液体洗衣洗涤剂组合物包含:

a)至少约 0.01%, 优选约 0.01 % - 15 %, 更优选约 1 % - 5 %, 最优选约 0.1 % - 1 % 重量的本文下述的 β -酮酯香料前体;

b)至少约 0.01 %, 优选约 0.1 % - 60 %, 更优选约 0.1%- 30%重量的阴离子去污表面活性剂;

c)至少约 0.01 %, 优选约 0.1 % - 60 %, 更优选约 0.1%- 30%重量的非离子去污表面活性剂;

d)至少约 0.001%重量的蛋白酶,其选自蛋白酶 A、蛋白酶 B、蛋白酶 D、枯草杆菌蛋白酶 309 变异体和它们的混合物;和

e)平衡量的载体和附加组分,所说的附加组分选自助洗剂、荧光增白剂、漂白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

其中所说的洗衣组合物当按在水中的 10 % 溶液测定时, pH 为约 7.2-8.9。

根据本发明另外优选的液体洗衣洗涤剂组合物包含:

a)至少约 0.01%, 优选约 0.01 % - 15 %, 更优选约 1 % - 5 %, 最优选约 0.1 % - 1 % 重量的本文下述的 β -酮酯香料前体;

b)至少约 0.01 %, 优选约 0.1 % - 60 %, 更优选约 0.1%- 30%重量

的阴离子去污表面活性剂，其选自烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐和它们的混合物；

c) 至少约 0.01 %，优选约 0.1 % - 60 %，更优选约 0.1% - 30%重量的非离子去污表面活性剂；

5 d) 至少约 0.001%重量的蛋白酶，其选自蛋白酶 A、蛋白酶 B、蛋白酶 D、枯草杆菌蛋白酶 309 变异体和它们的混合物；

e) 至少约 0.1%，优选约 0.1%-10%，更优选约 0.5% - 5 % 重量的改性或未改性的聚亚烷基亚胺分散剂；

f) 任选地至少约 0.1 % 重量的漂白剂；和

10 g) 平衡量的载体和附加组分，所说的附加组分选自助洗剂、荧光增白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

15 其中所说的洗衣组合物当按在水中的 10 % 溶液测定时，pH 为约 7.2-8.9。

根据本发明，优选的非水基的液体洗涤剂组合物包含：

20 a) 约 49 % - 99.95%，优选约 55 % - 98.9 % 重量的含表面活性剂结构化的液相，所说的液相由混合以下组分形成：

i) 占所说液相重量约 1 % - 80 % 的一种或多种非水基有机稀释剂；和

ii) 占所说液相重量约 20 % - 99 % 的表面活性剂，其选自阴离子型、非离子型、阳离子型表面活性剂和它们的混合物；

25 b) 至少约 0.01%，优选约 0.01 % - 15 %，更优选约 1 % - 5 %，最优选约 0.1 % - 1 % 重量的本文下述的 β -酮酯香料前体；和

30 c) 平衡量的基本上不溶于所说的液相中的附加组分，所说的附加组分包括具有粒度约 0.1 微米 - 约 1500 微米的颗粒物质，其中所说的组分优先选自过氧漂白剂、漂白活化剂、有机洗涤助洗剂、碱性源和它们的混合物。

本发明优选的液体洗衣洗涤剂组合物包含某些阴离子和非离子表面

活性剂、酶和分散剂，当它们用于与本发明的 β -酮酯香料前体组合使用时，对所有织物提供了改善的清洗和清新好处。本发明的液体洗衣洗涤剂组合物包含以下组分。

5 本发明的 β -酮酯香料匹配前体还适用于液体洗餐具洗涤剂，基本类型的该液体洗餐具洗涤剂包含：

- a) 至少约 0.01%，优选约 0.01 % - 15 %，更优选约 1 % - 5 %，最优选约 0.1 % - 1 % 重量的本文所述的 β -酮酯；
- b) 至少约 0.01 %，优选约 0.1 % - 60 %，更优选约 0.1% - 30%重量的阴离子去污表面活性剂；
- 10 c) 至少约 0.01 %，优选约 0.1 % - 60 %，更优选约 0.1% - 30%重量的非离子去污表面活性剂；
- d) 平衡量的载体和附加组分，所说的载体优选是水。

香料传递体系

15 本发明洗衣洗涤剂组合物包含一种香料传递体系，其在洗衣洗涤循环过程中向织物表面放出一种或多种“香料前体”化合物，该香料前体化合物能够释放香味醇原料或在“匹配前体”的情况下，它们能够释放香味原料的混合物。本发明 β -酮酯香料前体或匹配前体具有的主要优点包括在最终产品基体中的化学稳定性，容易配制到产品基体中和高度合乎需要的香味醇原料释放速度。

20 当织物接触洗衣水溶液时，本发明的 β -酮酯香料前体和匹配前体开始向织物表面释放香味原料。对于本发明目的而言，术语“香料前体”被定义为“释放香味醇原料的 β -酮酯”，而“匹配前体”被定义为“释放两种或多种香味原料的 β -酮酯”。但对于本发明目的而言，在一实施方案中，作为“香料前体”的物质在不同的实施方案中可作为“匹配前体”，术语“香料前体”与术语“匹配前体”可互换使用，这两种术语
25 之一可很好地用于等同表示 β -酮酯香料前体分子、 β -酮酯匹配分子或这两者。这些“香料前体”化合物由于其具有高的织物亲和性而快速地沉积到织物表面，一旦沉积，其在洗涤和干燥过程中开始释放香味醇原料。由于本发明的 β -酮酯“香料前体”一般比未组合的香味醇原料具有更高的分子量，因此，它们是低挥发性的。本发明的“香料前体”是指即使
30 经过使用自动干燥器的长时间加热，仍能给织物表面有效释放香味原料

的一种物质。一旦洗涤循环结束，即衣服或织物被干燥并备用，“香料前体”继续释放香味醇原料，由于物质的这种释放是延时的，因此织物保持更长时间的“清新”和“清洁”气味。

对于本发明目的而言，“香味原料”在本文被定义为分子量至少为约 100g/mol 的醇和酮，其单独使用或与其它“香味原料醇和酮”组合用以产生香气、香味。

包含本发明 β -酮酯“香料前体”的大多数香味醇原料由于溶解性因素（在液体洗衣水溶液中不能足够地溶解）、亲和性因素（不能足够地附着在织物表面），或挥发性因素（在储存过程中蒸发），它们不能通过洗涤循环作为单个的化合物释放到织物上。因此，本文描述的香料前体是向织物释放某些香味原料的一种物质，它们不能事先被有效地释放。

β -酮酯香料前体

根据本发明的组合物，其包含一种或多种具有下式的 β -酮酯：



其中 R 是由香味醇原料得到的烷氧基。优选的香味醇原料的非限制实例包括 2,4 二甲基-3-环己烯-1-甲醇（Floralol）、2,4-二甲基环己烷甲醇（Dihydro floralol）、5,6-二甲基-1-甲基乙烯基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲醇（Arbozol）、 α,α -4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇（ α -蒎品醇）、2,4,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醇（异环香叶醇）、4-(1-甲基乙基)环己烷甲醇（Mayol）、 α -3,3-三甲基-2-降冰片烷甲醇、1,1-二甲基-1-(4-甲基环己-3-烯基)甲醇、2-苯基乙醇、2-环己基乙醇、2-(邻甲基苯基)乙醇、2-(间甲基苯基)乙醇、2-(对甲基苯基)乙醇、6,6-二甲基双环-[3.1.1]庚-2-烯-2-乙醇（诺卜醇）、2-(4-甲基苯氧基)乙醇、3,3-二甲基 Δ^2 - β -降冰片烷乙醇（patchomint）、2-甲基-2-环己基乙醇、1-(4-异丙基环己基)乙醇、1-苯基乙醇、1,1-二甲基-2-苯基乙醇、1,1-二甲基-2-(4-甲基苯基)乙醇、1-苯基丙醇、3-苯基丙醇、2-苯基丙醇（增溶性的醇）、2-(环十二烷基)丙-1-醇（羟基 ambran）、2,2-二甲基-3-(3-甲基苯基)丙-1-醇（majantol）、2-甲基-3-苯基丙醇、3-苯基-2-丙烯-1-醇（肉桂醇）、2-甲基-3-苯基-2-

- 丙烯-1-醇(甲基肉桂醇)、 α -正戊基-3-苯基-2-丙烯-1-醇(α -戊基肉桂醇)、3-羟基-3-苯基丙酸乙酯、2-(4-甲基苯基)-2-丙醇、3-(4-甲基环己-3-烯)丁醇、2-甲基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)丁醇、2-乙基-4-(2,2,3-三甲基环戊-3-烯基)-2-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇(prenol)、
- 5 2-甲基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-2-丁烯-1-醇、3-羟基丁酸乙酯、4-苯基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-4-苯基丁-2-醇、4-(4-羟基苯基)丁-2-酮、4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丁-2-酮、3-甲基-戊醇、3-甲基-3-戊烯-1-醇、1-(2-丙烯基)环戊-1-醇(plinol)、2-甲基-4-苯基戊醇(Pamlefleur)、3-甲基-5-苯基戊醇(Phenoxanol)、2-甲基-5-苯基戊醇、2-甲基-5-(2,3-
- 10 二甲基三环[2.2.1.0^(2,6)]庚-3-基)-2-戊烯-1-醇(檀香醇)、4-甲基-1-苯基-2-戊醇、5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯基)-3-甲基戊-2-醇(sandalore)、(1-甲基双环[2.1.1]庚烯-2-基)-2-甲基戊-1-烯-3-醇、3-甲基-1-苯基戊-3-醇、1,2-二甲基-3-(1-甲基乙烯基)环戊-1-醇、2-异丙基-5-甲基-2-己醇、顺-3-己烯-1-醇、反式-2-己烯-1-醇、2-异丙烯基-4-甲基-4-己烯-1-醇
- 15 (Lavandulol)、2-乙基-2-异戊烯基-3-己醇、1-羟基甲基-4-异丙烯基-1-环己烯(二氢枯茗醇)、1-甲基-4-异丙烯基环己-6-烯-2-醇(香芹烯醇)、6-甲基-3-异丙烯基环己-1-醇(二氢香芹烯醇)、1-甲基-4-异丙烯基环己-3-醇、4-异丙基-1-甲基环己-3-醇、4-叔丁基环己醇、2-叔丁基环己醇、2-叔丁基-4-甲基环己醇(rootanol)、4-异丙基环己醇、4-甲基-1-(1-甲
- 20 基乙基)-3-环己烯-1-醇、2-(5,6,6-三甲基-2-降冰片基)环己醇、异冰片基环己醇、3,3,5-三甲基环己醇、1-甲基-4-异丙基环己-3-醇、1-甲基-4-异丙基环己-8-醇(二氢蒎品醇)、1,2-二甲基-3-(1-甲基乙基)环己烷-1-醇、庚醇、2,4-二甲基庚-1-醇、6-庚基-5-庚烯-2-醇(异芳樟醇)、2,4-二甲基-2,6-庚二烯醇、6,6-二甲基-2-氧甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯(桃金娘烯醇)、
- 25 4-甲基-2,4-庚二烯-1-醇、3,4,5,6,6-五甲基-2-庚醇、3,6-二甲基-3-乙烯基-5-庚烯-2-醇、6,6-二甲基-3-羟基-2-亚甲基双环[3.1.1]庚烷、1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-2-醇、2,6-二甲基庚-2-醇(dimetol)、2,6,6-三甲基双环[1.3.3]庚-2-醇、辛醇、2-辛烯醇、2-甲基辛-2-醇、2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯-2-醇(月桂烯醇)、7-甲基辛-1-醇、3,7-二甲基-6-辛烯醇、3,7-二
- 30 甲基-7-辛烯醇、3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇(香茅醇)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(香叶醇)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(橙花醇)、3,7-二甲

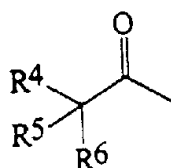
- 基-7-甲氧基辛-2-醇 (osyrol)、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇)、
3,7-二甲基辛-1-醇(天竺葵醇)、3,7-二甲基辛-3-醇(四氢芳樟醇)、
2,4-辛二烯-1-醇、3,7-二甲基-6-辛烯-3-醇(二氢芳樟醇)、2,6-二甲基-
7-辛烯-2-醇(二氢月桂烯醇)、2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇、4,7-二甲基
5 -4-乙基-6-辛烯-3-醇、3-甲基辛-3-醇、2,6-二甲基辛-2-醇、2,6-二甲基
辛-3-醇、3,6-二甲基辛-3-醇、2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇、2,6-二甲基-3,5-
辛二烯-2-醇(别罗勒烯醇)、3-甲基-1-辛烯-3-醇、7-羟基-3,7-二甲基辛
醛、3-壬醇、2,6-壬二烯-1-醇、顺-6-壬烯-1-醇、6,8-二甲基壬-2-醇、
3-(羟基甲基)-2-壬酮、2-壬烯-1-醇、2,4-壬二烯-1-醇、3,7-二甲基-1,6-
10 壬二烯-3-醇、癸醇、9-癸醇、2-苄基-M-二氧杂-5-醇、2-癸烯-1-醇、2,4-
癸二烯-1-醇、4-甲基-3-癸烯-5-醇、3,7,9-三甲基-1,6-癸二烯-3-醇(异丁
基芳樟醇)、十一烷醇、2-十一碳烯-1-醇、10-十一碳烯-1-醇、2-十二
碳烯-1-醇、2,4-十二碳二烯-1-醇、2,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇
(法尼醇)、3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇(橙花叔醇)、
15 3,7,11,15-四甲基十六碳-2-烯-1-醇(植醇)、3,7,11,15-四甲基十六碳-1-
烯-3-醇(异植醇)、苜蓿醇、对甲氧基苜蓿醇(茴香醇)、对伞花-7-醇(枯
茗醇)、4-甲基苜蓿醇、3,4-亚甲基二氧代苜蓿醇、水杨酸甲酯、水杨酸
苜蓿酯、水杨酸顺-3-己烯酯、水杨酸正戊酯、水杨酸2-苄基乙酯、水杨酸
正己酯、2-甲基-5-异丙基苯酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、4-烯丙基-2-甲氧
20 基苯酚(丁子香酚)、2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚(异丁子香酚)、4-
烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚、4-叔丁基苯酚、2-乙氧基-4-甲基苯酚、2-甲
基-4-乙基苯酚、2-异丙基-5-甲基苯酚(百里酚)、邻羟基苯甲酸戊酯、
2-羟基苯甲酸乙酯、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯、3-羟基-5-甲氧
基-1-甲基苯、2-叔丁基-4-甲基-1-羟基苯、1-乙氧基-2-羟基-4-丙烯基苯、
25 4-羟基甲苯、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛、2-乙氧基-4-羟基苯甲醛、十氢-2-
萘酚、2,5,5-三甲基八氢-2-萘酚、1,3,3-三甲基-2-降冰片烷醇(小茴香
醇)、3a,4,5,6,7,7a-六氢-2,4-二甲基-4,7-甲醇-1H-茛-5-酚、3a,4,5,6,7,7a-
六氢-3,4-二甲基-4,7-甲醇-1H-茛-5-酚、2-甲基-2-乙基-5-(1-羟基-1-甲
基乙基)四氢呋喃、β石竹烯醇、香草醛、乙基香草醛和它们的混合物。
30 更优选，香味醇原料选自：顺-3-己烯-1-醇、hawthanol[2-(邻甲基苯
基)乙醇、2-(间甲基苯基)乙醇和2-(对甲基苯基)乙醇的混合物]、庚-1-醇、

Figure 1 consists of two scatter plots. The left plot shows a positive correlation between the number of children (x-axis) and the number of adults (y-axis). The data points are scattered, and a regression line is drawn through them, showing a positive slope. The right plot shows a negative correlation between the number of children (x-axis) and the number of adults (y-axis). The data points are scattered, and a regression line is drawn through them, showing a negative slope.

[illegible]

癸-1-醇、2,4-二甲基环己烷甲醇、4-甲基丁-1-醇、2,4,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醇、4-(1-甲基乙基)环己烷甲醇、3-(羟基甲基)-2-壬酮、辛-1-醇、3-苯基丙醇、Rhodinol 70[3,7-二甲基-7-辛烯醇、3,7-二甲基-6-辛烯醇的混合物]、9-癸烯-1-醇、 α -3,3-三甲基-2-降冰片烷甲醇、3-环己基丙-1-醇、4-甲基-1-苯基-2-戊醇、3,6-二甲基-3-乙烯基-5-庚烯-2-醇、苯基乙基甲醇、丙基苄基甲醇、1-甲基-4-异丙烯基环己-3-醇、4-异丙基-1-甲基环己-3-醇(薄荷醇)、4-叔丁基环己醇、2-叔丁基-4-甲基环己醇、4-异丙基环己醇、反式十氢- β -萘酚、2-叔丁基环己醇、3-苯基-2-丙烯-1-醇、2,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(香叶醇)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(橙花醇)、4-甲氧基苄醇、苄醇、4-烯丙基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚、香草醛和它们的混合物。

15 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环状链烯基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的芳基、 $C_2 - C_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧基、 $C_3 - C_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧烷基、 $C_7 - C_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基芳基、 $C_6 - C_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物；条件是至少一个 R^1 、 R^2 或 R^3 是具有下式的单元：



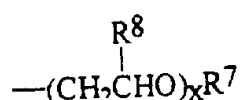
其中 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $C_1 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环状烷氧基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环状链烯基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未

取代的支链炔基、C₆ - C₃₀取代或未取代的亚烷基芳基、C₆ - C₃₀取代或未取代的芳基；或R⁴、R⁵和R⁶可以结合起来形成C₆ - C₃₀取代或未取代的芳基；和其混合物；

在一种优选的实施方案中，R²或R³中的至少两个单元是氢，和R⁴、R⁵和R⁶单元各自是氢。在另一优选的实施方案中，R⁴、R⁵和R⁶中的两个单元是氢，其余的单元是C₁ - C₂₀取代或未取代的直链烷基、C₃ - C₂₀取代或未取代的支链烷基、C₃ - C₂₀取代或未取代的环烷基；更优选己基、庚基、辛基、壬基、ω-己烯基、ω-庚烯基、ω-辛烯基、ω-壬烯基和它们的混合物。还优选R⁴、R⁵和R⁶结合起来形成C₆ - C₃₀取代或未取代的芳基单元，优选取代或未取代的苯基和萘基。还优选的实施方案包括提供R²和R³部分的化合物，其使织物的亲和性增加或促进了香味原料的释放速度。

对于本发明目的而言，应用在直链烷基、支链烷基、环烷基、直链链烯基、支链链烯基、环状链烯基、支链烷氧基、环状烷氧基、炔基和支链炔基单元上的术语“取代的”被定义为“包含非碳链支化的取代基的碳链”，例如非烷基单元的支化（例如异丙基、异丁基）。“取代基”的非限制实例包括羟基、C₁ - C₁₂烷氧基，优选甲氧基；C₃ - C₁₂支链烷氧基、优选异丙氧基；C₃ - C₁₂环烷氧基；次氮基；卤素，优选氯和溴，更优选氯；硝基；吗啉基；氰基；羧基，其非限制实例是：-CHO；-CO₂⁻M⁺、-CO₂R⁹、-CONH₂、-CONHR⁹、-CONR⁹₂，其中R⁹是C₁ - C₁₂直链或支链烷基；-SO₃⁻M⁺、-OSO₃⁻M⁺、N(R¹⁰)₂和N⁺(R¹⁰)₃X⁻，其中每个R¹⁰独立地为氢或C₁ - C₄烷基；和它们的混合物；其中M是氢或水溶性阳离子；X是氯、溴、碘或其它的水溶性阴离子。

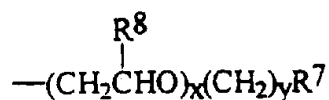
对于本发明目的而言，取代或未取代的亚烷氧基单元被定义为具有下式的链段：



其中R⁷是氢；R⁸是氢、甲基、乙基和它们的混合物；下标x是1 - 约10。

对于本发明目的而言，取代或未取代的亚烷基氧烷基单元被定义为

具有下式的链段:

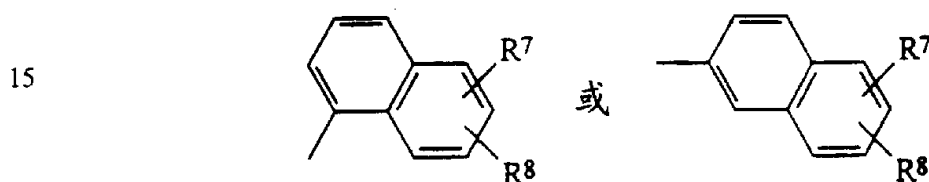


- 5 其中 R^7 是氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷氧基和其混合物; R^8 是氢、甲基、乙基和它们的混合物; 下标 x 是 1 - 约 10, 下标 y 是 2 - 约 18。

对于本发明目的而言, 取代或未取代的芳基单元被定义为具有下式的苯基部分:

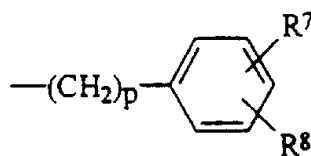


或具有下式的 α 和 β -萘基部分:



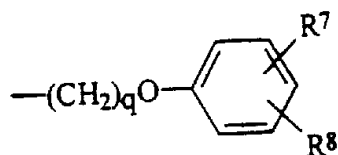
- 其中 R^7 和 R^8 可单独或相结合取代在环上, R^7 和 R^8 各自独立地为氢、羟基、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ 链烯基、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_6$ 支链烷氧基、次氨基、卤素、硝基、吗啉基、氰基、羧基 ($-\text{CHO}$; $-\text{CO}_2\text{M}^+$, $-\text{CO}_2\text{R}^9$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{CONHR}^9$; $-\text{CONR}_2$, 其中 R^9 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 直链或支链烷基), $-\text{SO}_3\text{M}^+$, $-\text{OSO}_3\text{M}^+$, $\text{N}(\text{R}^{10})_2$ 和 $\text{N}^+(\text{R}^{10})_3\text{X}^-$, 其中每个 R^{10} 独立地为氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或其混合物; 和它们的混合物, R^7 和 R^8 优选是氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基、 $-\text{CO}_2\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^+$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}^+$ 和它们的混合物; 更优选 R^7 或 R^8 是氢, 其它部分基团是 $\text{C}_1 - \text{C}_6$; 其中 M 是氢或水溶性阳离子, X 是氯、溴、碘或其它的水溶性阴离子。其它水溶性阴离子的实例包括有机物种例如富马酸根、琥珀酸根、酒石酸根、草酸根等, 无机物种包括硫酸根、硫酸氢根、磷酸根等。

- 30 对于本发明目的而言, 取代或未取代的亚烷基芳基单元被定义为具有下式的部分:



- 5 其中 R^7 和 R^8 各自独立地为氢、羟基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、次氨基、卤素、硝基、羧基 ($-\text{CHO}$; $-\text{CO}_2\text{M}^+$, $-\text{CO}_2\text{R}^9$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{CONHR}^9$; $-\text{CONR}^9_2$, 其中 R^9 是 $C_1 - C_{12}$ 直链或支链烷基)、氨基、烷基氨基和它们的混合物, p 是 1 - 约 14; M 是氢或水溶性阳离子。

对于本发明目的而言, 取代或未取代的亚烷基氧芳基单元被定义为
10 具有下式的部分:



- 15 其中 R^7 和 R^8 各自独立地为氢、羟基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、次氨基、卤素、硝基、羧基 ($-\text{CHO}$; $-\text{CO}_2\text{M}^+$, $-\text{CO}_2\text{R}^9$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{CONHR}^9$; $-\text{CONR}^9_2$, 其中 R^9 是 $C_1 - C_{12}$ 直链或支链烷基)、氨基、烷基氨基和它们的混合物, q 是 1 - 约 14; M 是氢或水溶性阳离子。

通过本发明的香料传递体系的匹配前体释放的酮的非限制实例是:

- 20 α -二氢大马酮、 β -二氢大马酮、 δ -二氢大马酮、 β -大马酮、麝香酮、3,3-二甲基丁酮、甲基苯基酮 (苯乙酮)、4-苯基丁-2-酮 (苄基丙酮)、2-乙酰基-3,3-二甲基降冰片烷 (camek dh)、6,7-二氢-1,1,2,3,3-五甲基-4(5H)茛满酮 (cashmeran)、4-(1,3)-苯并二氧-5-基 3-丁烯-2-酮 (cassione)、4-(3,4-亚甲基二氧代苯基)-2-丁酮 (dulcinyll)、3-辛酮、
25 6-乙酰基-1,2,3,4-四氢萘酮 (florantone t)、2-正己基乙酰乙酸乙酯 (gelsone)、2,6-二甲基十一碳-2,6-二烯-10-酮、6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮、3,3-二甲基环己基甲基酮 (herbac)、4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 (β -紫罗兰酮)、4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 (α -紫罗兰酮)、3-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 (δ -甲基紫罗兰酮)、4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-甲基-3-丁烯-2-酮 (γ -甲基紫罗兰酮)、3-甲基-4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯
- 30



-1-基)-3-丁烯-2-酮 (irisantheme)、4-(2,3,5-三甲基-4-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 (埃里酮)、4-甲基-(2,5,6,6-四甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 (α -紫罗兰酮)、1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-2,3,8,8-四甲基-2-乙酰萘酮 (异cyclomone e)、7-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,1,6,7-四

5 甲基萘 (Iso E Super^R)、乙酰基二异戊烯 (Koavone^R)、甲基戊基酮、2-乙酰萘酮柏木-8-烯基甲基酮 (甲基柏木酮)、2,3,6-三甲基环己烯-4-基-1-甲基酮 (甲基环香茅酮)、六氢乙酰苯酮 (甲基环己基酮)、6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-辛酮、3-(羟甲基)-2-壬酮、4-乙酰基-1,1-二甲基-6-叔丁基茛满 (麝香茛满酮)、2,6-二硝基-3,5-二甲

10 基-4-乙酰基-叔丁基苯 (麝香酮)、1-对薄荷烯-6-基丙酮 (橙花酮)、对甲氧基乙酰苯酮 (乙酰茴香醚)、6-乙酰基-1,1,2,3,3,5-六甲基-1,2-二氢化茛 (Phantolid^R)、7-乙酰基-1,1,3,4,4,6-六甲基-1,2,3,4-四氢化萘 (Tonalid^R, Musk Plus^R)、5-乙酰基-3-异丙基-1,1,2,6-四甲基-1,2-二氢化茛 (Traseolide 70^R)、甲基-2,6,10-

15 三甲基-2,5,9-环十二碳三烯-1-基酮 (Trimofix O^R)、甲基柏木酮 (Vertofix Coeur^R)、4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丁酮、顺式茉莉酮、二氢茉莉酮、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、二氢- β -紫罗兰酮、4-(4-羟基苯基)丁-2-酮、1-香芹酮、5-环十六碳烯-1-酮、decatone、2-[2-(4-甲基-3-环己烯-1-基)丙基]环戊-2-酮、2-仲-丁基环己酮、烯丙基紫罗兰酮、甲基-

20 α -紫罗兰酮、香叶基丙酮、1-(2-甲基-5-异丙基-2-环己烯基)-1-丙酮、乙酰基二异戊烯、甲基环香茅酮、4-叔-戊基环己酮、对叔丁基环己酮、邻叔丁基环己酮、薄荷酮、甲基-7,3-二氢-2H-1,5-苯并 dioxepine-3-酮、小茴香酮、甲基羟基萘基酮和其混合物。

根据本发明，无论是香料前体或被释放的香味原料形式的所有香味

25 原料异构体都适合用于本发明。当可能存在旋光异构体时，香味原料可以以分离的化学异构体或混合的外消旋混合物形式包括在本发明中。例如 3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇，即本领域普通技术人员一般公知的 β -香茅醇或 cephol，其包含一对旋光异构体，R-(+)- β -香茅醇和 S-(-)- β -香茅醇。这些物质的每一种异构体或作为一对外消旋体都适合用作本发明的香味

30 原料。但是，香料领域的技术人员，在应用本发明时，应当考虑各个旋光异构体、旋光异构体的混合物或位置异构体具有的嗅觉差异。例如，

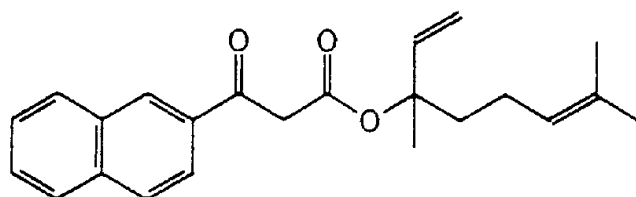
香芹酮，即 2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-酮，存在两种异构体：

d-香芹酮和 *l*-香芹酮。在蒿子油中发现的 *d*-香芹酮与在薄荷油中发现的 *l*-香芹酮给出完全不同的香味。根据本发明，释放 *d*-香芹酮的香料前体比释放 *l*-香芹酮的香料前体将得到不同的香味。这同样适合于 *l*-香芹酮。此外，例如顺式/反式异构体，例如橙花醇（3,7-二甲基-顺式-2,6-辛二烯-1-醇）和香叶醇（3,7-二甲基-反式-2,6-辛二烯-1-醇）都是香料领域的技术人员公知的，这两种萜烯醇（一般是作为混合物出现）具有不同的香味特征。

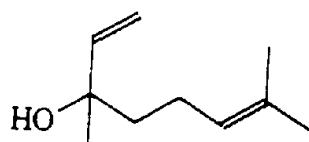
因此，当配制包含异构体的混合物例如橙花醇/香叶醇的香味原料时，

配方师还必须考虑原料的不同来源是否具有不同比例的异构体。

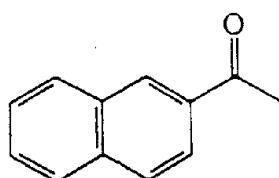
优选的香料前体的实例是具有下式的 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基 3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯：



其至少释放具有下式的香味醇原料，芳樟醇：

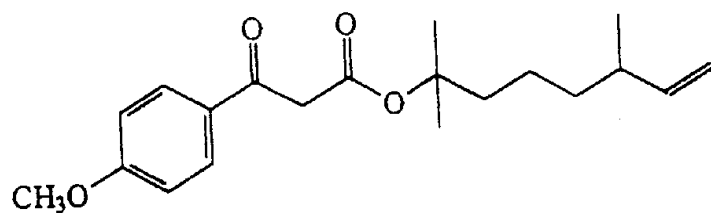


和具有下式的香味酮原料，甲基萘基酮：

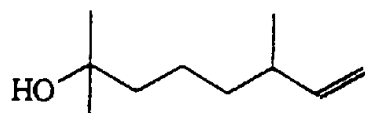


优选的香料前体的另外实例包括具有下式的 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基

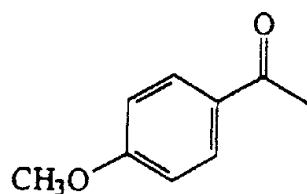
3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸酯：



5 其至少释放具有下式的香味醇原料，二氢月桂烯醇：

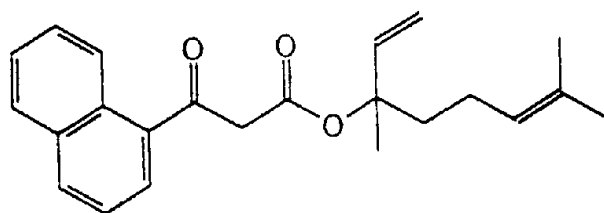


10 和具有下式的香味酮原料，甲基 4-甲氧基苯基酮：



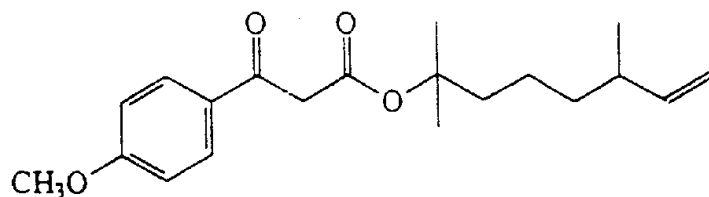
15

优选的香料前体的另外非限制实例包括具有下式的 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基 3-(α -萘基)-3-氧代-丙酸酯，[(1-萘酰)乙酸芳樟酯]：



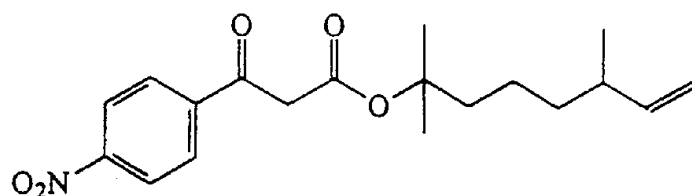
20

具有下式的 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基 3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸酯，[3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸二氢月桂烯酯]：



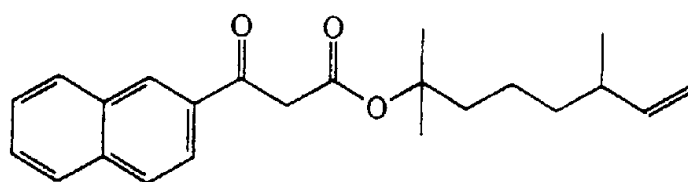
25

30 具有下式的 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基 3-(4-硝基苯基)-3-氧代-丙酸酯，[3-(4-硝基苯基)-3-氧代-丙酸二氢月桂烯酯]：



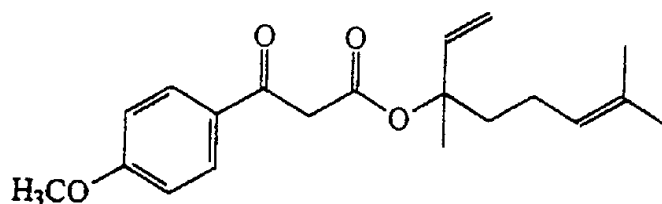
5

具有下式的 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基 3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯, [(2-萘酰) 乙酸二氢月桂烯酯]:



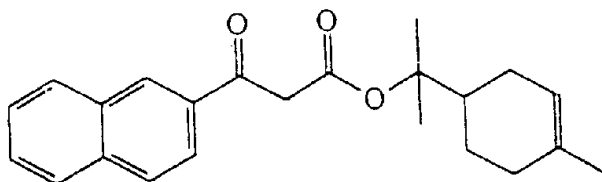
10

具有下式的 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基 3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代丙酸酯, [3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代丙酸芳樟酯]:



15

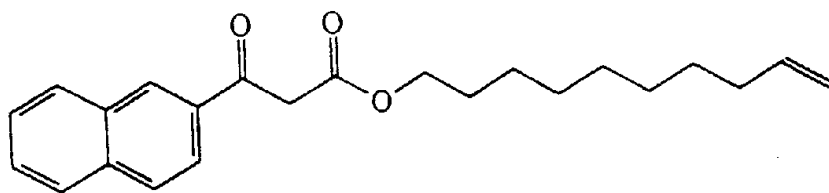
20 具有下式的(α , α -4-三甲基-3-环己烯基)甲基 3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯, [(2-萘酰) 乙酸 α -松油酯];



25

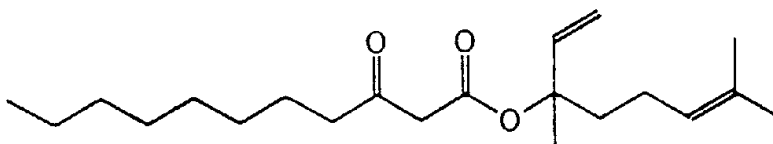
具有下式的 9-癸烯-1-基 3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯, [9-癸烯-1-基(2-萘酰) 乙酸酯, 另外还称为 rosalva 2'-萘乙酮:

30



5

具有下式的 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基 3-(壬基)-3-氧代-丙酸酯, [(壬酰基) 乙酸芳樟酯, 另外称为辛基[(芳樟基) α -乙酰基]酮:



10

在本发明香料传递体系中包含的优选的香料前体的另外非限制实例包括: 顺式 3-己烯-1-基 3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯、2,6-二甲基-7-辛烯-2-基 3-(壬基)-3-氧代-丙酸酯、2,6-二甲基-7-辛烯-2-基 3-氧代-丁酸酯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基 3-氧代-丁酸酯、2,6-二甲基-7-辛烯-2-基 3-(β -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸酯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基 3-(β -萘基)-3-氧代-2,2-二甲基丙酸酯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基 3-(β -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸酯、3,7-二甲基-2,6-辛二烯 3-(β -萘基)-3-氧代丙酸酯、3,7-二甲基-2,6-辛二烯 3-庚基-3-氧代丙酸酯和它们的混合物。

15

20

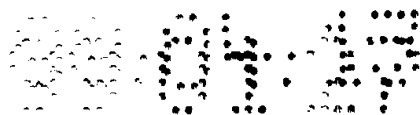
配方师不限于一种类型香料的传递, 例如顶香型、中香型、基本香型的香味原料。作为代替顶香型的混合物, 可以任何适合的比例传递顶香型和中香型的混合物或顶香、中香型和基本香型的任何混合物。

25

如本文上述的, 制备含香料组合物的领域的技术人员根据香料的相对挥发性将其分类成三种类型: 顶香型、中香型、基本香型。此外, 香料由它们产生的气味进行分类; 这些描述信息中的一些是广泛的, 其它的是相对具体的。例如, “花香”是指与花有关香味的术语, 而术语“丁香”就更具体。香料领域的技术人员使用的描述尤其是“玫瑰香”、“花香”、“青香”、“柑桔香”、“药香”、“蜜香”和“麝香”。这些香型的来源不限于化学类的物质; 醇可产生“玫瑰香”、“青香”和“麝香”香味, 而“玫瑰香”香味可包含醇、酮、萜烯、醛等。

30

顶香型、中香型和基本香型在香料的复配中各起不同的作用, 当适

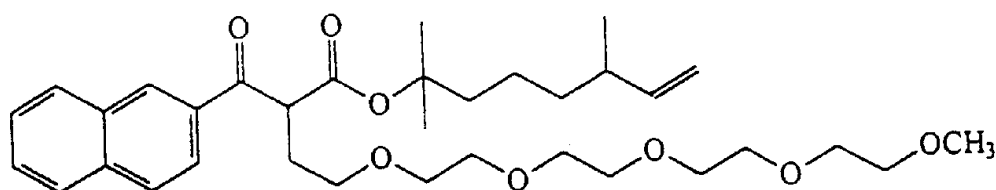


当配制时能产生“平衡香味”的组合物。根据挥发性，这些香型由本领域的技术人员描述为：基本香型具有持续最长的香味；中香型具有中等的挥发性；顶香型最易挥发。本文以下描述的组合物以及配方师选择的其它组合物包含使用本发明的香料前体的香料传递体系，以成功地提供“平衡的香味”分布。

本领域的技术人员还认识到涉及美感的描述例如“顶香型”、“中香型”、“基本香型”是相对的术语。由一类配方师分类为顶香型的香味原料通常与大多数其他香料师所分的类别相同。对于中香型和基本香型也是同样，但是，偶尔配方师可能将给定的香味原料分类为中香型，而不是顶香型，或反之，但这一事实不能削弱给定化合物的用途或其绝对的本性。顶香型、中香型和基本香型现以可再现的方式混合，以生产用于皮肤的香水、科隆香水、剃须后的护肤蜜、化妆水等，它们具有独特的和宜人的气味特征。除了这种宜人的香味之外，用于给洗衣洗涤剂组合物提供香味的香料传递体系还必须满足许多技术要求。它们必须是足够强的、必须是耐久的，并且在其蒸发周期的全过程中它们必须保持其“基本特征”和释放香味原料。

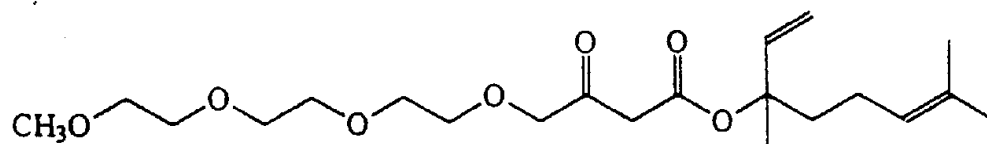
除了改善本发明的香料传递体系提供的香味分布目的而对香料前体分子所作的改变之外，为了增加该物质的亲和性，还可对这些香料前体作一些改变。配方师通过选择适合的 R^1 、 R^2 和 R^3 单元，或根据选择 R^4 、 R^5 和 R^6 可影响香料前体在织物或其它表面上的沉积程度和速度。配制洗涤剂组合物领域的技术人员会认识到术语“亲和性”是指化合物附着、连接或沉积在表面，优选织物表面的性质。因此，亲和性越强的化合物，越容易附着在织物表面。但是，亲和性的化合物一般不与它们沉积的表面起反应。

被修饰以提供更高的织物亲和性的香料前体的实例是，具有下式的 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基 3-(β -萘基)-2-(甲氧基五亚乙基氧基)-3-氧代丙酸酯，[(2-萘酰)(2- E_5 甲氧基)乙酸二氢月桂烯酯]；



除了在 α -碳原子上的取代之外，还可在匹配前体分子的其它位置上进行取代，例如具有下式的3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基 3-(甲氧基三亚乙基氧基)-3-氧代丁酸酯，[(甲氧基E₃)乙酸芳樟酯]：

5



是被修饰以增加织物的亲和性的香料前体。

表面活性剂体系

10

本发明液体洗衣洗涤剂组合物可含有至少约 0.01 % 重量的表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性和两性离子表面活性剂。优选表面活性剂的含量，按组合物的重量计，为约 0.1%-60%，更优选 0.1 % - 约 30 %。

15

适用于本发明的表面活性剂的非限制实例一般含量为约 1 % - 55 % (重量)，包括常规的 C₁₁ - C₁₈ 烷基苯磺酸盐(“LAS”)，其是优选的表面活性剂，和直链的，支链的和无规 C₁₀ - C₂₀ 烷基硫酸盐(“AS”)，式 CH₃(CH₂)_x(CHOSO₃⁻M⁺)CH₃ 和 CH₃(CH₂)_y(CHOSO₃⁻M⁺)CH₂CH₃ 的 C₁₀ - C₁₈ 仲 (2,3) 烷基硫酸盐，其中 x 和 (y+1) 是至少约 7 的整数，优选至少约 9，M 是水溶性的阳离子，特别是钠，未饱和硫酸盐例如油基硫酸盐，C₁₀ - C₁₈ 烷基烷氧基硫酸盐(“AE_xS”)；特别是 EO 1 - 7 乙氧基硫酸盐)，C₁₀ - C₁₈ 烷基烷氧基羧酸盐(特别是 EO1 - 5 乙氧基羧酸盐)，

20

C₁₀ - C₁₈ 甘油醚，C₁₀ - C₁₈ 烷基多苷和它们相应的硫酸化多苷，和 C₁₂ - C₁₈ α -磺化的脂肪酸酯。如果需要的话，在本发明所有组合物中还可包括常规的非离子和两性表面活性剂例如 C₁₂ - C₁₈ 烷基乙氧基化物(“AE”)，包括所谓窄峰分布的烷基乙氧基化物和 C₆ - C₁₂ 烷基酚烷氧基化物(特别是乙氧基化物和混合的乙氧基化物/丙氧基化物)，C₁₂ - C₁₈ 甜菜碱和磺基甜菜碱，C₁₀ - C₁₈ 氧化胺等。C₁₀ - C₁₈N-烷基多羟基脂肪酸酰胺是最优选的，特别是 C₁₂ - C₁₈N - 甲基葡萄糖酰胺。参见 WO9,206,154。其它糖衍生的表面活性剂包括 N - 烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，例如 C₁₀ - C₁₈N-(3-甲氧基丙基)葡萄糖酰胺。当需要低发泡时，可使用 N-丙基至 N-己基 C₁₂ - C₁₈ 葡萄糖酰胺。也可使用 C₁₀ - C₂₀ 常规皂。如果需要高发泡

25

30

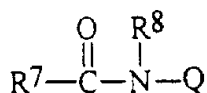
上述的仲烷基硫酸盐是通过 H_2SO_4 与烯烃加成制备的。使用 α -链烯烃和硫酸的一般合成方法公开在 1966 年 2 月 8 日授权的 Morris 的美国专利 3234258 或 1991 年 12 月 24 日授权的 Lutz 的美国专利 5075041 中。还参见 Lutz 等的 1994 年 9 月 20 日授权的美国专利 5349101；Prieto 的 1995 年 2 月 14 日授权的美国专利 5389277。

本发明优选的表面活性剂是阴离子表面活性剂，但以下也描述了本文适用的其它表面活性剂。

本发明组合物还包含至少约 0.01 %，优选至少 0.1 %，更优选约 1 % - 30 % 的非离子去污表面活性剂。优选的非离子表面活性剂例如 C₁₂ - C₁₈ 烷基乙氧基化物(“AE”),包括所谓窄峰分布的烷基乙氧基化物和 C₆ - C₁₂ 烷基酚烷氧基化物(特别是乙氧基化物和混合的乙氧基化物/丙氧基化物),C₆ - C₁₂ 烷基酚的嵌段氧化烯缩合物, C₈ - C₂₂ 烷醇的氧化烯缩合物和环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物 (Pluronic™-BASF 公司), 以及半极性非离子表面活性剂 (例如氧化胺和氧化膦) 都可用于本发明。这些类型的表面活性剂的详细描述见于 1975 年 12 月 30 日授权的 Laughlin 的美国专利 3929678 中, 该文献在本文引用作参考。

例如在 Llenado 的美国专利 4565647 (本文引用作参考) 中公开的烷基多糖也是本发明组合物优选的非离子表面活性剂。

更优选的非离子表面活性剂是具有下式的多羟基脂肪酸酰胺:



其中：R⁷ 为 C₅-C₃₁ 烷基，优选直链 C₇-C₁₉ 烷基或链烯基，更优选直链 C₉-C₁₇ 烷基或链烯基，最优选直链 C₁₁-C₁₅ 烷基或链烯基或其混合物；R⁸ 选自氢、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 羟烷基，优选甲基或乙基，更优选甲基。Q 为具有直接连接至少 3 个羟基的直链烷基链的多羟基烷基部分，或其烷氧基化衍生物，优选烷氧基是乙氧基或丙氧基，和其混合物。优选 Q 在还原胺化反应中由还原糖衍生得到；更优选 Q 为糖基部分。适宜的还原糖包括葡萄糖，果糖，麦芽糖，乳糖，半乳糖，甘露糖和木糖。作为原料，和以上所列的单个糖一样，可以使用高葡萄糖玉米糖浆，高果糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆。这些玉米糖浆可得到作为 Q 的糖组分混合

物。应当认识到这里绝对没有打算排除其它适宜的原料。Q 更优选选自 $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ ， $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$ ， $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$ ，和其烷氧基化衍生物，其中 n 为 3 至 5 的整数，包括 3 和 5，R' 是 H 或环状的或脂族的单糖化物。Q 部分最

5 优选的取代基是 n 为 4 的糖基，特别是 $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 。
 $\text{R}^7-\text{CO}-\text{N}<$ 可以是例如椰子油酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酰胺、牛油酰胺等。

R^8 可以是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、2-羟乙基或 2-羟丙基。

10 Q 可以是 1-脱氧葡萄糖基、2-脱氧果糖基、1-脱氧麦芽糖基、1-脱氧乳糖基、1-脱氧半乳糖基、1-脱氧甘露糖、1-脱氧麦芽三糖基等。

用于本发明组合物中特别合乎需要的这种类型的表面活性剂是烷基-N-甲基葡萄糖酰胺，即其中 R^7 是烷基（优选 $\text{C}_{11}-\text{C}_{17}$ ）， R^8 是甲基和 Q

15 是 1-脱氧葡萄糖基的上式化合物。
 其它糖衍生的表面活性剂包括 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，例如 $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}\text{N}-(3\text{-甲氧基丙基})$ 葡萄糖酰胺。当需要低发泡时，可使用 N-丙基至 N-己基 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 葡萄糖酰胺。也可使用 $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ 常规皂。如果需要高发泡，可使用支链 $\text{C}_{10}-\text{C}_{16}$ 皂。

20 酶

蛋白酶

根据本发明优选的液体洗衣洗涤剂组合物还包含至少约 0.001% 重量的蛋白酶。但蛋白酶的有效数量应对用于本文描述的液体洗衣洗涤剂组合物是足够的。术语“有效量”是指对底物例如织物能够产生清洗、去

25 污渍、去污垢、增白、脱臭或翻新改善效果的任何数量。在目前商业制剂的实际情况下，每克洗涤剂组合物的活性酶的一般数量是高达约 5 毫克重量，更典型的是 0.01 毫克至 3 毫克。换句话说，本文中的组合物一般包括 0.001% 至 5%，优选 0.01% - 1%（重量）商业酶制剂。本发明的蛋白酶通常以足以提供每克组合物 0.005 至 0.1 Anson 单位（AU）的活

30 性的含量存在于这种商品制剂中。

本发明优选的液体洗衣洗涤剂组合物包含由解淀粉芽孢杆菌、缓慢

芽孢杆菌得到的改性的蛋白酶。对于本发明目的而言，由解淀粉芽孢杆菌得到的蛋白酶还称为“枯草杆菌蛋白酶 BPN'”，也称为“蛋白酶 A”，由缓慢芽孢杆菌得到的蛋白酶还称为“枯草杆菌蛋白酶 309”。对于本发明目的而言，如在 A. Baeck 等的专利申请，美国序列申请号 08/322676，
5 题目为“含蛋白酶的清洗组合物”中描述的，解淀粉芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶的编号是作为枯草杆菌蛋白酶 BPN'和枯草杆菌蛋白酶 309 的氨基酸序列编码系统。

解淀粉芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶-BPN'的衍生物

漂白稳定的 BPN'变异体（蛋白酶 A-BSV）

10 用于本发明优选的蛋白酶是漂白稳定的蛋白酶 A 变异体（BPN'）。该漂白稳定的 BPN'变异体是非天然存在的羧基水解酶变异体，其与得到该变异体的氨基酸序列的羧基水解酶前体相比具有不同的解蛋白活度、稳定性、基质的特异性、pH 范围和/或性能特征。该 BPN'的漂白稳定的变异体公开在 1985 年 1 月 9 日的 EP130756A 中。具体而言，蛋白酶
15 A-BSV 是其中在 166 位置的 Gly 被 Asn、Ser、Lys、Arg、His、Gln、Ala 或 Glu 取代；在 169 位置的 Gly 被 Ser 取代；在 222 位置的 Met 被 Gln、Phe、Cys、His、Asn、Glu、Ala 或 Thr 取代；或另外在 166 位置的 Gly 被 Lys 取代，在 222 位置的 Met 被 Cys 取代；或另外在位置 169 的 Gly 被 Ala 取代，在位置 222 的 Met 被 Ala 取代的 BPN'。

蛋白酶 B

20 用于本发明优选的蛋白酶是蛋白酶 B。蛋白酶 B 是非天然存在的羧基水解酶变异体，其与得到该变异体的氨基酸序列的羧基水解酶前体相比具有不同的解蛋白活度、稳定性、基质的特异性、pH 范围和/或性能特征。蛋白酶 B 是 BPN'的变异体，其中在 + 217 位置的酪氨酸被亮氨酸
25 取代，如进一步公开在 EP303761A，1987 年 4 月 28 日和 EP130756A，1985 年 1 月 9 日。

漂白稳定的蛋白酶 B 的变异体（蛋白酶 B-BSV）

用于本发明优选的蛋白酶是漂白稳定的蛋白酶 B 变异体。具体而言，蛋白酶 B-BSV 是其中在 166 位置的 Gly 被 Asn、Ser、Lys、Arg、His、
30 Gln、Ala 或 Glu 取代；在 169 位置的 Gly 被 Ser 取代；在 222 位置的 Met 被 Gln、Phe、Cys、His、Asn、Glu、Ala 或 Thr 取代；或另外

在 166 位置的 Gly 被 Lys 取代, 在 222 位置的 Met 被 Cys 取代; 或另外在位置 169 的 Gly 被 Ala 取代, 在位置 222 的 Met 被 Ala 取代的变异体。

蛋白酶 B 的表面活性变异体

优选的蛋白酶 B 的表面活性变异体包括 BPN' 野生型氨基酸序列, 其中在 + 217 位置的酪氨酸被亮氨酸取代, 其中野生型氨基酸序列在以下一个或多个位置处被取代: 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, , 211, 212, 213, 214, 215, 216, 218, 219 或 220; 其中 BPN' 变异体与野生型枯草杆菌蛋白酶 BPN' 相比降低了对不溶性载污体的吸附和增加了对不溶性载污体的水解。优选, 被取代的氨基酸位置是 199, 200, 201, 202, 205, 207, 208, 209, 210, , 211, 212 或 215; 更优选 200、201、202、205 或 207。

还优选的由解淀粉芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶得到的蛋白酶是通过突变编码酶的各种核苷酸序列, 由此修饰了酶的氨基酸序列而被修饰的枯草杆菌蛋白酶 BPN'。这些被修饰的枯草杆菌蛋白酶与野生型枯草杆菌蛋白酶相比降低了对不溶性载污体的吸附和增加了对不溶性载污体的水解。还适合的是编码这种 BPN' 变异体的突变体基因。

枯草杆菌蛋白酶 309 的衍生物

用于本发明另外优选的蛋白酶还包括“枯草杆菌蛋白酶 309”变异体。这些蛋白酶包括本文下述的几类枯草杆菌蛋白酶 309 变异体。

蛋白酶 D

用于本发明优选的蛋白酶是蛋白酶 D。蛋白酶 D 是由缓慢芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶得到的具有自然界中没有发现的氨基酸序列的羧基水解酶变异体, 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杆菌蛋白酶的编号, 用不同的氨基酸取代在所述羧基水解酶中相当于位置 + 76 处的氨基酸残基, 也优选结合取代相当于选自 + 99, + 101, + 103, + 104, + 107, + 123, + 27, + 105, + 109, + 126, + 128, + 135, + 156, + 166, + 195, + 197, + 204, + 206, + 210, + 216, + 217, + 218, + 222, + 260, + 265, 和/或 + 274 位置处的一个或多个氨基酸残基, 如在 Genencor International 的 1995 年 4 月 20 日公布的 WO95/10615 中公开的。

A. 环区6的取代变异体

这些枯草杆菌蛋白酶309型的变异体具有对枯草杆菌蛋白酶309野生型氨基酸序列进行修饰的氨基酸序列，其中被修饰的氨基酸序列包括在以下一个或多个位置的取代：193、194、195、196、197、199、200、201、202、203、204、205、206、207、208、209、210、211、212、213或214；由此枯草杆菌蛋白酶309变异体与野生型枯草杆菌蛋白酶309相比降低了对不溶性载污体的吸附和增加了对不溶性载污体的水解。优选这些蛋白酶在193、194、195、196、199、201、202、203、204、205、206或209位置有氨基酸取代；更优选在194、195、196、199或200位置有氨基酸取代。

B. 多环区的取代变异体

这些枯草杆菌蛋白酶309的变异体也可以具有对枯草杆菌蛋白酶309野生型氨基酸序列进行修饰的氨基酸序列，其中被修饰的氨基酸序列包括在第一、第二、第三、第四或第五环区中的一个或多个环区中的一个或多个位置处的取代；由此枯草杆菌蛋白酶309变异体与野生型枯草杆菌蛋白酶309相比降低了对不溶性载污体的吸附和增加了对不溶性载污体的水解。

C. 在非环区位置处的取代

除此之外，野生型枯草杆菌蛋白酶309的一个或多个取代可发生在非环区的位置处，例如在位置74处。若对枯草杆菌309的另外取代发生在单独的74位置处，则该取代优选是用Asn、Asp、Glu、Gly、His、Lys、Phe或Pro，优选His或Asp。但可对一个或多个环区以及位置74进行修饰，例如残基97、99、101、102、105和121。

枯草杆菌蛋白酶BPN'变异体和枯草杆菌蛋白酶309变异体还描述在WO95/29979，WO95/30010和WO95/30011中，所有这些文献都公开于1995年11月9日，它们在文本引用作参考。

用于与本发明的改性的聚胺组合使用的另外优选的蛋白酶是由Novo得到的ALCALASE^R。另一种适当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，下文中称为“Novo”，开发并以ESPERASE[®]销售。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。其他适当的蛋白酶包括来

自Novo的SAVINASE®和来自荷兰的International Bio - Synthetics, Inc.的MAXATASE®; 同时参见描述在Novo的WO 9318140A中的来自杆菌菌种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酶洗涤剂描述在Novo的WO 9203529A中。其他优选的蛋白酶包括描述在P&G公司的WO9510591A的那些蛋白酶。当需要时, 如在P&G公司的WO 9507791中描述的, 可以得到具有降低吸附和增加水解的蛋白酶。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WO 9425583中。

除了上述的蛋白酶之外, 适用于本发明洗衣洗涤剂组合物的其它酶还描述在下文中。

其它的酶

除了蛋白酶之外的酶也可包括在本发明洗涤剂组合物中以达到各种目的, 包括从例如织物表面上除去蛋白质基、碳水化合物基或甘油三酯基污渍, 以及为了避免例如在洗涤过程中脱落的染料迁移, 和为了织物的复原。适当的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶, 过氧化物酶, 以及它们的混合物, 它们可以有任何适当的来源, 例如植物、动物、细菌、霉菌和酵母源。它们优选的选择受某些因素影响, 如pH - 活性和/或稳定性最佳值、热稳定性、和对活性洗涤剂 and 助洗剂等等的稳定性。在该方面, 细菌或霉菌酶是优选的, 如细菌淀粉酶和蛋白酶, 和霉菌纤维素酶。

本文中使用的“洗涤酶”指在液体洗衣、硬表面清洗或个人护理洗涤剂组合物中具有洗涤、去污渍或其它有益效果的任何酶。优选的洗涤酶是水解酶如蛋白酶, 淀粉酶和脂肪酶。优选的用于液体洗衣用途的酶包括, 但不局限于, 蛋白酶, 纤维素酶, 脂肪酶和过氧化物酶。

在洗涤剂或洗涤添加剂组合物中通常掺入足够量的酶以提供“有效清洗量”。术语“有效清洗量”指能够对底物如织物产生清洗、去除污渍、去污垢, 增白, 除臭或翻新改善效果的任何数量。在目前商业制剂的实施中, 每克洗涤剂组合物的活性酶的一般数量是高达约5毫克重量, 更典型的是0.01毫克至3毫克。换句话说, 本文中的组合物一般包括0.001%至5%, 优选0.01% - 1% (重量) 商业酶制剂。蛋白酶通常以在每克组合物中足以提供0.005至0.1Anson单位 (AU) 的活性的含量存在于这种商品

适于本发明的淀粉酶包括，例如在Novo的英国专利说明书GB1296839中描述的 α -淀粉酶；International Bio-Synthetics, Inc.的RAPIDASE®和Novo的TERMAMYL®。来自Novo的FUNGAMYL®是特别有用的。改善稳定性，例如氧化稳定性的酶工程是已知的。参见，例如《生物化学杂志》，第260卷，第11期，1985年6月，第6518-6521页。

本发明组合物的某些优选的实施方案可以利用在洗涤剂中具有改善稳定性的淀粉酶，尤其是针对1993年在商业中使用的TERMAMYL®的参照点测定的具有改善的氧化稳定性的淀粉酶。本发明中这些优选的淀粉酶具有“稳定性增强”的淀粉酶的特征，与上面确定的参照点淀粉酶相比，其特征至少在于具有一种或多种可测得的改进：氧化稳定性，例如，在pH9-10的缓冲溶液中对过氧化氢/四乙酰基乙二胺的稳定性；热稳定性，例如，在通常的洗涤温度下如约60℃的温度下；或碱稳定性，例如在pH从约8至约11下。稳定性可以使用现有技术中公开的任何实验技术测定。参见，例如在WO 9402597中公开的参考文献。稳定性增强的淀粉酶可以从Novo或从Genencor International得到。本发明中一类非常优选的淀粉酶具有一共性，即使用定点诱变方法从一种或多种杆菌淀粉酶，尤其是杆菌α-淀粉酶衍生得到，而不论是否有一种，两种或多种淀粉酶菌株是否是直接前体。与上面确定的参考淀粉酶相比的氧化稳定性增强的淀粉酶被优选用于本发明洗涤剂组合物中，尤其是用于本发明的漂白洗涤剂组合物，更优选是在与氯漂白洗涤剂不同的氧漂白洗涤剂组合物中。这种优选的淀粉酶包括（a）上文中引用的Novo的1994年2月3日的WO9402597中的淀粉酶，其可通过突变株被进一步说明，其中使用丙氨酸或苏氨酸，优选苏氨酸取代位于地衣型芽胞杆菌α-淀粉酶的197位置的蛋氨酸残基，被称为TERMAMYL®，或者是类似的母体淀粉酶，如解淀粉芽胞杆菌，枯草芽胞杆菌，或脂肪嗜热杆菌的同源位置变异体；（b）由Genencor International描述的稳定性增强的淀粉酶，该淀粉酶由C. Mitchinson在1994年3月13-17日举行的第207次美国化学会全国会议上以题目为“抗氧化的α-淀粉酶”的文章公布。其中值得注意的是自动

洗餐具洗涤剂中的漂白剂使 α -淀粉酶失活，但改善氧化稳定性的淀粉酶已经由Genencor从地衣型芽胞杆菌NCIB8061得到。蛋氨酸(Met)被确定为最可能被修饰的残基。Met每次取代一个，取代位置在8, 15, 197, 256, 304, 366和438位，得到特殊的突变体，特别重要的是M197L和M197T，其中M197T变异体是最稳定的被表达的变异体。测量了CASCADE[®]和SUNLIGHT[®]稳定性；(c)本发明中特别优选的淀粉酶包括如在WO 9510603A中描述的在直接母体中具有其他修饰的淀粉酶变异体，其可以从Novo受让人处以DURAMYL[®]买到。其他特别优选的氧化稳定性增强的淀粉酶包括在Genencor International的WO 9418314和Novo的WO 9402597中描述的那些淀粉酶。可以使用任何其他的氧化稳定性增强的淀粉酶，例如，通过定点诱变从可以买到的淀粉酶的已知嵌合的，混合的或简单的突变株母体形式衍生得到。其他优选的酶修饰是可以接受的。参见Novo的WO 9509909A。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌类型的纤维素酶，优选它们具有5 - 9.5的最佳pH范围。Barbesgaard等人的1984年3月6日授权的美国专利US4435307公开了来自Humicola insolens或腐植霉菌株DSM1800的适宜的霉菌纤维素酶或者属于气单胞菌属的霉菌产生的纤维素酶212，和由海生软体动物Dolabella Auricula Solander的肝胰腺中提取的纤维素酶。适宜的纤维素酶也公开在GB-A-2075028；GB-A-2095275和DE-OS-2247832中。CAREZYME[®](Novo)是特别有用的。也参见Novo的WO 9117243。

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GB-1372034中的那些。也参见在1978年2月24日特许公开的日本专利申请53-20487中的脂肪酶。这种脂肪酶可从Amano Pharmaceutical Co.Ltd. Nagoya, Japan 买到，商品名为脂肪酶P “Amano”或“Amano-P”。其他适当的商业脂肪酶包括Amano-CES，由色素杆菌viscosum得到的脂酶，例如，色素杆菌viscosum变异的lipolyticum NRRLB 3673，它们来自Toyo Jozo Co., Tagata, Japan；色素杆菌viscosum脂酶，来自U. S. Biochemical Corp., U.S.A., 和荷兰的Disoynth Co., 和由唐菖蒲假单胞菌(Pseudomonas gladioli)得到的脂酶。由腐植菌属胎毛菌(Humicola

lanuginosa) 衍生得到并且在商业上可由Novo (同样参见EP341947) 买到的LIPOLASE®酶是本文中优选使用的脂肪酶。对过氧化物酶稳定的脂肪酶和淀粉酶变种描述在Novo的WO 9414951A中。也参见WO 9205249和RD 94359044。

5 适用于本发明的角质酶描述在Genencor的WO 88809367A中。

过氧化物酶可以与氧源, 例如, 过碳酸盐、过硼酸盐、过氧化氢等结合使用, 它们用于“溶液漂白”或避免在洗涤过程中从基物中脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中存在的其它基物上。已知的过氧化物酶包括辣根过氧化物酶、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Novo的1989年10月19日公开的WO 89099813A和Novo的WO 8909813A中。

10 各种的酶物质和将它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法还公开在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, 被公开在 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 日公开的 Venegas 的欧洲专利 EP200586 中。酶稳定化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菌种 AC13 描述在 Novo 的 WO 9401532A 中。

25 酶稳定体系

本发明包括但不限于此的含酶液体组合物可含有约 0.001 % 至约 10 %, 优选约 0.005 % 至约 8 %, 最优选约 0.01 % 至约 6 % (重量) 的酶稳定体系。酶稳定体系可以是与洗涤酶相容的任何稳定体系。该体系可以由其他配方活性物本身提供, 或者由例如配方师或洗涤剂备用酶的生产商单独加入。这种稳定体系可以含有, 例如钙离子, 硼酸, 丙二醇, 短链

30

羧酸，硼酸和它们的混合物，并且根据洗涤剂组合物的类型和物理形式而设计以用于解决各种稳定化问题。

一种稳定化方法是在成品组合物中使用水溶性钙和/或镁离子物源，它给酶提供这些离子。钙离子通常比镁离子更有效，如果只使用一种类型的阳离子，本文优选使用钙离子。典型的洗涤剂组合物，尤其是液体洗涤剂组合物，每升成品洗涤剂组合物中含有约1至约30，优选约2至约20，更优选约8至约12毫摩尔的钙离子，尽管可以根据被掺入的酶的种类多样性，类型和含量等因素该含量可以变化。优选使用水溶性钙或镁盐，包括例如氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙、苹果酸钙、马来酸钙、氢氧化钙和乙酸钙，更通常的是，可以使用硫酸钙或相应于所列举的钙盐的镁盐。进一步增加钙和/或镁的含量当然是有用的，例如促进了某些类型的表面活性剂的去脂作用。

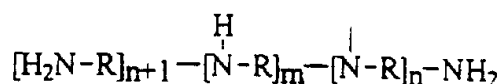
另一稳定方法是使用硼酸盐物质。参见 Severson 的美国专利 US4537706。当使用时，硼酸盐稳定剂的含量可以是高达组合物的 10 % 或更多，但更通常的是高达约 3 % (重量) 含量的硼酸或其他硼酸盐化合物如硼砂或原硼酸盐适合于液体洗涤剂。取代的硼酸如苯基硼酸，丁基硼酸，对-溴苯基硼酸等可以用于代替硼酸，虽然使用了这种取代的硼衍生物，但是仍然可能降低洗涤剂组合物中的总硼含量。

某些清洗组合物的稳定体系还可以包含0至约10%，优选约0.01%至约6% (重量) 的氯漂白剂清除剂，其加入是为了避免许多水源中存在的氯漂白剂物质对酶的破坏和使酶失活，尤其是在碱性条件下。在水中的氯的含量可能是很小的，一般是在约0.5ppm至约1.75ppm范围内，而在例如洗涤织物时与酶接触的总积水中的可存在的氯可能是相对大量的；因此，在实际使用中有时氯对酶稳定性会出现问题。由于过硼酸盐或过碳酸盐具有与氯漂白剂反应的能力，它们可以以针对稳定体系单独计算的数量存在于某些本发明组合物中，最通常不必使用附加的抗氯的稳定剂，尽管使用它们可以得到改善的结果。适合的氯清除剂阴离子物是公知的并且容易得到，如果使用的话，它们可以是含有铵阳离子的亚硫酸盐，亚硫酸氢盐，硫代亚硫酸盐，硫代硫酸盐，碘化物等。也可以使用抗氧化物如氨基甲酸酯，抗坏血酸盐等，有机胺如乙二胺四乙酸 (EDTA) 或其碱金属盐，单乙醇胺 (MEA)，和它们的混合物。同样，可以掺入

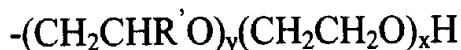
特殊的酶抑制体系以使不同的酶具有最大的相容性。如果需要的话，可以使用其他常规的清除剂如硫酸氢盐，硝酸盐，氯化物，过氧化氢源如过硼酸钠四水合物，过硼酸钠单水合物和过碳酸钠，以及磷酸盐，缩合磷酸盐，乙酸盐，苯甲酸盐，柠檬酸盐，甲酸盐，乳酸盐，苹果酸盐，酒石酸盐，水杨酸盐等，以及它们的混合物。通常，由于分别所列的具有更好的确认功能的组分可以起到氯清除剂的作用，（例如，过氧化氢源），因此并不绝对需要单独加入氯清除剂，除非本发明含酶的实施方案中缺少具有达到所需程度的这种作用的化合物；即使如此，加入氯清除剂仅仅是为了得到最佳的结果。另外，配方师也会根据化学中的普通常识，在配制时避免使用与其他活性组分（如果使用）大部分不相容的任何酶清除剂或稳定剂。涉及使用铵盐时，该盐可以简单地与洗涤剂组合物混合，但是在贮存过程中它们往往会吸水和/或释放出氨。因此，如果存在这类物质的话，它们需要被保护于颗粒中，如在Baginski等人的美国专利US4652392中描述的。

分散剂

本发明组合物还可任选地包含至少约0.1%重量，优选约0.1% - 10%，更优选约0.5% - 5%重量的水溶性的、取代或未取代的、改性或未改性的聚亚烷基亚胺分散剂，所说的分散剂包含下式的聚胺主链，所说的聚胺主链优选具有分子量为约100 - 3000道尔顿：



其中R优选是C₂ - C₆亚烷基，m是约3 - 70，n是0 - 约35，该聚胺主链N-H单元上的一个或多个氢原子被“取代”，即被增加所说聚胺疏水或亲水分散性的取代基所取代，优选一个或多个主链氢，更优选所有的氢被具有下式的亚丙基氧/亚乙基氧单元取代：



其中R'是甲基或乙基，x和y优选是约0 - 50，条件是x+y至少为1；另外其中聚亚烷基亚胺主链中包含的每个氮原子可以任选地通过季铵化或通过氧化成N-氧化物“被改性”。

聚亚烷基亚胺分散剂的进一步描述见于1986年7月1日授权的VanderMeer的美国专利4597898；1984年6月27日公布的Oh和

Gosselink 的欧洲专利申请 111965； 1984 年 6 月 27 日公布的 Gosselink 的欧洲专利申请 111984； 1984 年 6 月 4 日公布的 Gosselink 的欧洲专利申请 112592； 1985 年 10 月 22 日授权的 Connor 的美国专利 4548744 和 1996 年 10 月 15 日授权的 Watson 等的美国专利 5565145；所有这些文献包括在本文中作参考。

载体

本发明的液体洗衣洗涤剂组合物包含液体载体。适合的液体载体是水、乙醇、甲醇、异丙醇、聚乙二醇等。本发明优选的载体是水。所使用的水可以是蒸馏水、去离子水或自来水。

附加组分

以下是适用于本发明液体洗涤剂组合物中的附加组分的非限制实例，所说的附加组分包括：助洗剂、荧光增白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

助洗剂

助洗剂可选择性地包含在本发明的组合物中以有助于控制矿物硬度。可以使用无机和有机助洗剂。助洗剂一般用于织物洗涤组合物中以有助于除去颗粒污垢。

助洗剂的含量根据组合物的最终用途和其所需的物理形式可以在宽范围内变化。当使用助洗剂时，组合物中一般含有至少约1%的助洗剂。制剂一般包含约5%至约50%，更典型地包含约5%至约30%（重量）的助洗剂。

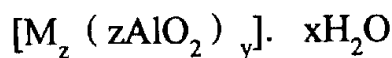
无机或含磷助洗剂包括，但不局限于此，以下的碱金属，铵和烷醇铵盐：聚磷酸盐（例如三聚磷酸盐，焦磷酸盐，和玻璃状聚合的偏磷酸盐）、膦酸盐、肌醇六磷酸、硅酸盐、碳酸盐（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐）、硫酸盐和硅铝酸盐。对于本发明目的而言，磷酸盐助洗剂是优选的助洗剂之一。但是，在某些地区需要非磷助洗剂。重要的是，甚至在所谓的“弱”助洗剂（与磷酸盐比较）如柠檬酸盐存在下，或在所谓

的“低助洗”情况下（这种情况在使用沸石或层状硅酸盐助洗剂时会发生）本发明组合物的性能出乎意料地好。

硅酸盐助洗剂的实例是碱金属硅酸盐，特别是那些具有 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 的比率在1.6: 1至3.2: 1范围内的硅酸盐和层状硅酸盐，如在1987年5月12日授权的H.P.Rieck的美国专利US4664839中描述的层状硅酸钠。NaSKS-6是由Hoechst销售的层状结晶硅酸盐的商标（在本文中通常缩写为“SKS-6”）。不象沸石助洗剂，NaSKS-6硅酸盐助洗剂不含铝。NaSKS-6是具有 $\delta - \text{Na}_2\text{SiO}_5$ 形态学形式的层状硅酸盐。其可以通过如在DE-A-3417649和DE-A-3742043中描述的方法制备。SKS-6是本文中使用的非常优选的层状硅酸盐，但本发明可以使用其它的层状硅酸盐，如那些具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的层状硅酸盐，其中M为钠或氢，x为1.9至4的数值，优选为2，y为0至20的数值，优选为0。从Hoechst购得的各种其它层状硅酸盐包括NaSKS-5，NaSKS-7，和NaSKS-11，它们以 α 、 β 和 γ 形式。正如上面所提到的， $\delta - \text{Na}_2\text{SiO}_5$ （NaSKS-6形式）是本文中最优选使用的。其它的硅酸盐也是有用的，例如硅酸镁可作为氧漂白剂的稳定剂和控泡体系的组分。

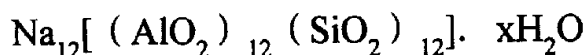
碳酸盐助洗剂的实例是在1973年11月15日公开的德国专利申请2321001中的碱土金属和碱金属碳酸盐。

硅铝酸盐助洗剂在本发明中是有用的。硅铝酸盐助洗剂在本发明液体洗涤剂配方中也可以是重要的助洗剂成分。硅铝酸盐助洗剂包括具有下列经验式的助洗剂：



其中z和y为至少是6的整数，z与y的摩尔比在1.0至约0.5的范围内，x是约15至约264的整数。

有用的硅铝酸盐离子交换材料是商业上可购买的。这些硅铝酸盐可以是结晶或无定形结构，并且可以是天然存在的硅铝酸盐或是合成得到的。制备硅铝酸盐离子交换材料的方法揭示于1976年10月12日授权的Krummel等人的美国专利US3985669中。用于本文的优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以按注册商标为Zeolite A、Zeolite P(B)、Zeolite MAP和Zeolite X购买到。在特别优选的实施方案中，结晶硅铝酸盐离子交换材料具有下式：



其中x为约20至约30，尤其是约为27。该物质称为Zeolite A。脱水沸石(x = 0 - 10)也可以在本文中使用。硅铝酸盐优选具有直径约为0.1 - 10微米的颗粒度。

5 适合本发明用途的有机助洗剂包括，但不局限于此：各种多羧酸盐化合物。本文中所使用的"多羧酸盐"指的是具有许多个羧酸盐基团，优选至少3个羧酸盐基团的化合物。多羧酸盐助洗剂通常可以以酸形式加入组合物中，但也可以以中和盐的形式加入。当以盐的形式使用时，碱金属，如钠、钾和锂或烷醇铵盐是优选的。

10 在多羧酸盐助洗剂中包括多种有用的材料。一种重要类型的多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐，包括氧二琥珀酸盐，如在1964年4月7日授权的Berg的美国专利US3128287和1972年1月18日授权的Lamberti等人的美国专利US3635830中公开的那些。也参见1987年5月5日授权的Bush等人的美国专利US4663071中的"TMS/TDS"助洗剂。适合的醚多羧酸盐也包括环
15 状化合物，特别是脂环族化合物，如在美国专利US3923679; US3835163; US4158635; US4120874和US4102903中所描述的那些。

其他有用的助洗剂包括醚羟基多羧酸盐，马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物，1, 3, 5 - 三羟基苯 - 2, 4, 6 - 三磺酸，和羧基甲氧基琥珀酸，各种多乙酸，如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的碱金属、铵
20 和取代铵盐，以及多羧酸如苯六甲酸，琥珀酸，氧二琥珀酸，聚马来酸，苯 - 1, 3, 5 - 三羧酸，羧甲氧基琥珀酸和它们的水溶性盐。

柠檬酸盐助洗剂，例如，柠檬酸和其水溶性盐（特别是钠盐）是重垢液体洗涤剂制剂中特别重要的多羧酸盐助洗剂，原因是它们可由再生资源得到和它们的生物降解能力。

25 适合在本发明洗涤剂组合物中使用的还有在1986年1月28日授权的Bush的美国专利US4566984中公开的3, 3 - 二羧基 - 4 - 氧杂 - 1, 6 - 己二酸盐以及有关的化合物。有用的琥珀酸助洗剂包括C₅ - C₂₀烷基和链烯基琥珀酸和它们的盐。这种类型中特别优选的化合物是十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂的具体实例包括：月桂基琥珀酸盐，肉豆蔻基琥珀
30 酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2 - 十二碳烯基琥珀酸盐（优选），2 - 十五碳

烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐是该组中优选的助洗剂，并被描述在1986年11月5日公开的欧洲专利申请86200690.5/0200263中。

其他适合的多羧酸盐公开在1979年3月13日授权的Crutchfield等人的美国专利US4144226和1967年3月7日授权的Diehl的美国专利US3308067
5 中。也参见美国专利US3723322。

脂肪酸，例如 $C_{12}-C_{18}$ 单羧酸，也可以单独地掺入组合物中，或与前述的助洗剂，尤其是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂结合掺入组合物中，以提供额外的助洗剂活性。使用脂肪酸一般会导致起泡性降低，这是配方师应当考虑的。

10 在可以使用含磷助洗剂的情况下，尤其是在用于手洗操作的条块制品中，可以使用各种碱金属磷酸盐如公知的三聚磷酸盐、焦磷酸钠和正磷酸钠。也可以使用膦酸盐助洗剂如乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸盐和其他公知的膦酸盐(参见，例如，美国专利US3159581; 3213030; 3422021; 3400148和3422137)。

15 污垢解脱剂

本发明组合物中适合的SRA's典型地具有使疏水纤维如聚酯和尼龙的表面亲水化的亲水链段，和沉积在疏水纤维上并且在整个洗涤和漂洗过程中保持与之连接的疏水链段，因此其作为亲水链段的固定物。这可以使得用SRA处理的随后产生的污渍在后来的洗涤过程中更容易被清
20 洗。

SRA's可以包括各种带电荷的，如阴离子或者甚至是阳离子单体单元，参见1990年9月11日授权的Gosselink等的US4956447，以及不带电的单体单元，它们的结构可以是直链，支链或者甚至是星形的。它们可以包括封端部分，该部分对控制分子量或选择物理或表面活性是特别有效
25 的。可以调节结构和电荷分布以适用于不同的纤维或织物类型和各种洗涤剂或洗涤添加剂产品。

SRA's包括齐聚的对苯二酸酯，其一般通过包括至少一种酯交换/齐聚反应的方法制备，通常在金属催化剂如烷醇钛(IV)下进行。该酯可以使用能够通过一，二，三，四或更多的位置加入酯结构的其他单体制备，
30 当然，不形成致密的全交联结构。

适合的SRA's包括基本上是直链的酯齐聚物的磺化产物,其含有对苯二酰基的齐聚酯骨架和氧亚烷基氧重复单元和与骨架共价连接的烯丙基衍生的磺化末端部分,例如如在1990年11月6日授权的J. J. Scheibel和E. P. Gosselink的美国专利US4968451中所描述的那样。该酯齐聚物可以通过下列步骤制备: (a) 乙氧基化烯丙基醇; (b) 在两步酯交换/齐聚方法中将(a)的产物与对苯二酸二甲酯("DMT")和1,2-丙二醇("PG")反应; 和(c)在水中将(b)的产物与偏亚硫酸氢钠反应; 其它的SRA's包括1987年12月8日授权的Gosselink等人的美国专利US4711730中的非离子封端的1,2-亚丙基/聚氧乙烯对苯二酸聚酯,例如通过聚(乙二醇)甲醚, DMT, PG和聚(乙二醇)("PEG")的酯交换/齐聚化制备的产物; SRA's的其它实例包括1988年1月26日授权的Gosselink的美国专利4721580中的部分和全部阴离子封端的齐聚酯,如得自乙二醇("EG"), PG, DMT和3,6-二氧杂-8-羟基辛烷磺酸钠的齐聚物; 1987年10月27日授权的Gosselink的美国专利4702857中的非离子封端嵌段聚酯齐聚化合物,例如由DMT, 甲基(Me)-封端的PEG和EG和/或PG制备的,或者由DMT, EG和/或PG, Me-封端的PEG和二甲基-5-磺基间苯二酸钠的混合物制备的产物; 和1989年10月31日授权的Maldonado, Gosselink等人的美国专利US4877896中的阴离子,尤其是磺基芳酰基封端的对苯二酸酯,后者是典型的在液体洗衣和织物调理产品中都有用的SRA's,一实例是由间-磺基苯甲酸单钠盐, PG和DMT制备的酯组合物,任选地但是优选地还含有加入的PEG, 例如, PEG3400。

SRA's还包括: 对苯二酸乙二醇酯或对苯二酸丙二醇酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷对苯二酸酯的简单的共聚嵌段物, 参见1976年5月25日的Hays的美国专利US3959230和1975年7月8日的Basadur的美国专利US3893929; 按METHOCEL从Dow买到的纤维素衍生物如羟基醚纤维素聚合物; C₁-C₄烷基纤维素和C₄羟基烷基纤维素, 参见1976年12月28日的Nicol等人的美国专利US4000093; 和甲基纤维素醚, 其每个葡萄糖酐单元具有平均取代(甲基)度为约1.6-2.3, 按2%的水溶液在20℃下测定的溶液粘度为约80-120厘泊。这种物质可按METOLOSE SM100和METOLOSE SM200购得, 它们是由Shin-etsu Kagaku Kogyo KK生产的甲基纤维素醚的商品名。

特征在于聚(乙烯基酯)疏水链段的适合的SRA's包括聚(乙烯基酯)接枝共聚物,例如,C₁-C₆烯基酯,优选聚(乙酸乙烯基酯),它们被接枝在聚氧化烯骨架上。参见1987年4月22日出版的Kud等人的欧洲专利申请EP0219048。可商业购买的实例包括SOKALAN SRA's如SOKALAN HP-22,其可以从德国的BASF公司买到。其他的SRA's是带有含有10-15%(重量)对苯二酸乙二醇酯和80-90%(重量)聚氧乙烯对苯二酸酯重复单元的聚酯,其由平均分子量为300-5000的聚氧乙二醇衍生得到。商品实例包括来自杜邦公司的ZELCON 5126和来自ICI的MILEASE。

另一类SRA's包括:(I)使用二异氰酸酯偶合剂与聚酯结构连结的非离子对苯二酸酯,参见Violland等人的美国专利US4201824和Lagasse等人的美国专利US4240918;和(II)带有羧酸盐端基的SRA's,其通过将偏苯三酸酐加入已知的SRA's中转化端羟基成偏苯三酸酯制备。通过适当选择催化剂,偏苯三酸酐形成与聚合物的端基连结的键,这是通过偏苯三酸酐的隔离的羧酸酯而不是通过打开酐键。非离子或阴离子SRA's都可以用作起始原料,只要它们具有可以被酯化的羟基端基,参见Tung等人的美国专利US4525524;(III)连结尿烷类的基于阴离子对苯二酸酯的SRA's,参见Violland等人的美国专利US4201824;(IV)聚(乙烯基己内酰胺)和相关的与单体如乙烯基吡咯烷酮和/或甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯的共聚物,包括非离子和阳离子聚合物,参见Ruppert等人的美国专利US4579681;(V)接枝共聚物,此外还有来自BASF公司的通过在磺化聚酯上接枝丙烯酸单体制备的SOKALAN类型。这些SRA被认为具有类似于已知纤维素醚的解脱污垢和抗再沉积活性;参见罗纳普朗克公司的1988年的EP279134A;(VI)乙烯基单体如丙烯酸和乙酸乙烯基酯在蛋白如酪蛋白上的接枝物,参见BASF公司的EP457205A(1991);(VII)通过缩合己二酸,己内酰胺,和聚乙二醇制备的聚酯-聚酰胺SRA's,尤其是用于处理聚酰胺纤维,参见1974年的Unilever N. V.的DE2335044。其他有用的SRA's描述在美国专利US4240918,US4787989和US4525524中。

其它组分

在本发明组合物中可以包括在洗涤剂组合物中有用的各种其它组分,包括其它活性组分,载体,水溶助长剂,加工助剂,染料或颜料,条组合物的固体填料等。其它的任选组分包括酶、漂白剂、漂白活化剂、

漂白催化剂、光活化剂、染料、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、荧光增白剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、污垢解脱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂。如果需要高泡沫，则可以在该组合物中掺入增泡剂如C₁₀-16链烷醇酰胺，其含量一般为1%-10%。C₁₀-14单乙醇和二乙醇酰胺是该类增泡剂的典型实例。将这类增泡剂与高泡辅助表面活性剂，如上述氧化胺，甜菜碱，磺基甜菜碱一起使用也是有利的。如果需要的话，也可以加入如MgCl₂，MgSO₄等的可溶性镁盐以得到更多的泡沫和增强除油脂性能，它们的使用量一般为0.1%-2%。

本发明组合物中使用的各种洗涤组分还可以选择性地通过将所说的组分吸附在多孔疏水性基质上，然后再用疏水性涂覆材料将该基质涂覆以进一步使其稳定化。优选在用多孔基质进行吸附之前，将该洗涤组分与表面活性剂混合。在使用过程中，该洗涤组分从基质释放到洗涤水溶液中，并在该洗涤溶液中完成其预期的洗涤功效。

使用方法

本发明还涉及给织物提供持久香味作用的方法，包括使织物与洗衣洗涤剂组合物的含水介质接触的步骤，所说的洗衣洗涤剂组合物包含：

a)至少约0.01%，优选约0.01%-15%，更优选约1%-5%，最优选约0.1%-1%重量的本文描述的一种或多种β-酮酯香料前体；

b)至少约0.01%，优选约0.1%-60%，更优选约0.1%-30%重量去污表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物，优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂；

c)至少约0.001%重量的蛋白酶，其选自蛋白酶A、蛋白酶B、蛋白酶D、枯草杆菌蛋白酶309变异体和它们的混合物；和

d)平衡量的载体和附加组分，所说的附加组分选自助洗剂、荧光增白剂、漂白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

其中所说的洗衣组合物当按在水中的 10 % 溶液测定时, pH 为约 7.2-8.9。

非水基组合物

使用 β -酮酯香料传递体系的本发明非水基液体洗涤剂组合物包含以下非限制性组分。

含表面活性剂的液相

含表面活性剂的非水液相一般占洗涤剂组合物重量的约 49 % - 99.95 %。更优选该液相是结构化的表面活性剂, 其占组合物重量的约 52 % - 98.9%。更优选该非水液相占组合物重量的约 55 % - 70 %。一般, 含表面活性剂的液相的密度是约 0.6-1.4g/cc, 优选约 0.9-1.3g/cc。由一种或多种非水有机稀释剂制得洗涤剂组合物的液相, 其中表面活性剂结构剂被混入有机稀释剂中, 表面活性剂结构剂优选是含特定类型的阴离子表面活性剂的粉末。

非水有机稀释剂

可用于构成本发明非水基组合物的液相的适合的非水基表面活性剂液体的非限制实例包括, 尤其是烷氧基化醇、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合物、多羟基脂肪酸酰胺、烷基多苷。一般, 液体表面活性剂是具有 HLB 在 10 - 16 范围的那些表面活性剂。优选的表面活性剂液体是醇烷氧基化物表面活性剂。

非表面活性剂非水有机溶剂

本发明洗涤剂组合物的液相还可包含一种或多种非表面活性剂、非水的有机溶剂。这种非表面活性剂非水液体优选是低极性的。对于本发明目的而言, “低极性” 液体是没有倾向 (如果有也很少) 溶解用于本发明组合物中的优选类型的颗粒附加组分之一的这些有机溶剂。这些附加组分包括, 特别是过氧漂白剂例如过硼酸钠或碳酸钠。本发明优选不使用相对极性的溶剂例如乙醇。适合用于本发明非水基实施方案中的低极性溶剂包括, 但不限于: 非连位的 $C_4 - C_8$ 亚烷基二醇、亚烷基二醇单低级烷基醚、低分子量聚乙二醇、低分子量甲基酯和酰胺。优选的溶剂包括, 特别是己二醇 (4-甲基-2,4-戊二醇), 1,6-己二醇、1,3-丁二醇和 1,4-丁二醇。

颗粒物质

适合用于本发明的颗粒物质包括过氧漂白剂、无机助洗剂、碱源、螯合剂和它们的混合物。这些物质的实例参见1984年11月20日授权的Hartman的美国专利4483781；1987年1月6日授权的Burns等的美国专利4634551，这两篇文献在文本引用作参考。

5 以下实施例说明了本发明的 β -酮酯和组合物，但不意味着限制于它们。

实施例1

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯的制备

10 将二异丙基胺基锂（101.0ml的2.0M溶液，0.202mol）加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被放在干冰-丙酮浴中。将数量为18.66g,0.095mol的3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基乙酸酯（乙酸芳樟酯）溶解在THF（5ml）中，得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时，再搅拌混合物15分钟，然后用溶解在THF（25ml）中的数量为17.43g,0.090mol的2-萘甲酰氯溶液处理30
15 分钟。温热混合物至-20℃，在该温度下搅拌18小时。在温热至0℃后，用20% HCl（53ml）骤冷混合物。将混合物倒入含有乙醚（150ml）和水（250ml）的分液漏斗中。用乙醚（150ml）萃取水层。用饱和的NaHCO₃溶液（2×100ml）、水（2×150ml）和盐水（150ml）洗涤合并的有机层，用MgSO₄干燥，并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂，得到橙/红色油。该油通过柱色
20 谱提纯（用溶解在石油醚中的5%乙酸乙酯洗脱），得到一种油体。经薄层色谱和GC分析测定该产品的纯度，由质谱，¹H和¹³C NMR确定结构。

实施例2

2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸酯的制备

25 将N-异丙基环己基胺（25.00g,0.177mol）和200ml的THF加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的1000ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被放在冰-甲醇浴中，冷却至-5℃，用数量为70.8ml的2.50M溶液，0.177mol的正丁基锂处理内容物。该混合物被搅拌20分钟，然后冷却至-78℃。将数量为17.55g,0.089mol的2,6-二甲基-7-辛烯-2-基乙酸酯（乙酸二氢月桂烯酯）溶解在THF（10ml）中，得到的溶液经45分钟加入烧
30 瓶中。当添加完成时，再搅拌混合物15分钟，然后用溶解在THF（25ml）中的数量为15.10g,0.090mol的对甲氧基苯甲酰氯溶液处理30分钟，然后搅

拌1小时。混合物被温热至0℃，1小时后用90ml的20% HCl处理。将混合物倒入含有乙醚（100ml）和水（200ml）的分液漏斗中。用乙醚（100ml）萃取水层。用饱和的NaHCO₃溶液（2×100ml）、水（2×100ml）和盐水（100ml）洗涤合并的有机层，用MgSO₄干燥，并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂，得到橙/红色油。该油通过柱色谱提纯（用溶解在石油醚中的5% 乙酸乙酯洗脱），得到一种油体。经薄层色谱测定该产品的纯度，由¹H和¹³C NMR确定结构。

实施例3

2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-(4-硝基苯基)-3-氧代-丙酸酯的制备

10 将二异丙基胺基锂（121.0ml的2.0M溶液，0.243mol）加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被放在干冰-丙酮浴中。将2,6-二甲基-7-辛烯-2-基乙酸酯（22.66g,0.114mol）溶解在THF（5ml）中，得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时，再搅拌混合物15分钟，然后用溶解在THF（25ml）
15 中的4-硝基苯甲酰氯（20.00g,0.108mol）溶液处理30分钟。温热混合物至-20℃，在该温度下搅拌18小时。在温热至0℃后，用20% HCl（70ml）骤冷混合物。将混合物倒入含有乙醚（150ml）和水（250ml）的分液漏斗中。用乙醚（150ml）萃取水层。用饱和的NaHCO₃溶液（2×100ml）、水（2×150ml）和盐水（150ml）洗涤合并的有机层，用MgSO₄干燥，并
20 过滤。通过旋转蒸发除去溶剂，得到橙/红色油。该油通过柱色谱提纯（用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱），得到一种无色油体，其具有与所需的产品一致的¹H和¹³C NMR谱。

实施例4

2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-(β-萘基)-3-氧代-丙酸酯的制备

25 将数量为100.0ml的2.0M溶液，0.201mol的二异丙基胺基锂加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将数量为18.75g,0.095mol的2,6-二甲基-7-辛烯-2-基乙酸酯溶解在THF（5ml）中，得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时，再搅拌混合物15分钟，然后用溶解在THF（25ml）中的数量
30 量为17.00g,0.089mol的2-萘酰氯溶液处理30分钟。温热混合物至-20℃，在该温度下搅拌18小时。在温热至0℃后，用20% HCl（55ml）骤冷混合

物。将混合物倒入含有乙醚（150ml）和水（250ml）的分液漏斗中。用乙醚（150ml）萃取水层。用饱和的NaHCO₃溶液（2×100ml）、水（2×150ml）和盐水（150ml）洗涤合并的有机层，用MgSO₄干燥，并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂，得到橙/红色油。该油通过柱色谱提纯（用溶解在石油醚中的2%乙酸乙酯洗脱），得到一种油。经薄层色谱测定该产品的纯度，由¹H和¹³C NMR确定结构。

实施例5

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸酯的制备

将二异丙基胺基锂（119.0ml的2.0M溶液，0.238mol）加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基乙酸酯（22.04g,0.112mol）溶解在THF（5ml）中，得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时，再搅拌混合物15分钟，然后用溶解在THF（30ml）中的对茴香酰氯（35.00g,0.106mol）溶液处理30分钟。温热混合物至-20℃，在该温度下搅拌18小时。在温热至0℃后，用20% HCl（80ml）骤冷混合物。将混合物倒入含有乙醚（150ml）和水（250ml）的分液漏斗中。用乙醚（150ml）萃取水层。用饱和的NaHCO₃溶液（2×100ml）、水（2×150ml）和盐水（150ml）洗涤合并的有机层，用MgSO₄干燥，并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂，得到橙/红色油。该油通过柱色谱提纯（用2%乙酸乙酯/石油醚洗脱），得到一种无色油体，其具有与所需的产品一致的¹H和¹³C NMR谱。

实施例6

(α,α -4-三甲基-3-环己烯基)甲基3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯的制备

将二异丙基胺基锂（171.0ml的2.0M溶液，0.342mol）加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的1000ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将(α,α -4-三甲基-3-环己烯基)甲基乙酸酯（30.00g,0.153mol）溶解在THF（10ml）中，得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时，再搅拌混合物15分钟，然后用溶解在THF（50ml）中的2-萘酰氯（29.00g,0.152mol）溶液处理30分钟。温热混合物至-20℃，在该温度下搅拌18小时。在温热至0℃后，用20% HCl（105ml）骤冷混合物。将混合物倒入含有乙醚（150ml）和水（250ml）的分液漏斗中。用

乙醚 (150ml) 萃取水层。用饱和的 NaHCO_3 溶液 ($2 \times 100\text{ml}$)、水 ($2 \times 150\text{ml}$) 和盐水 (150ml) 洗涤合并的有机层, 用 MgSO_4 干燥, 并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂, 得到一种油体。该油通过柱色谱提纯 (用 2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱), 得到一种半白色固体, 在冷的正戊烷中研制, 得到白色粉末, 其具有与所需的产品一致的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱。

实施例7

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(α -萘基)-3-氧代-丙酸酯的制备

将二异丙基胺基锂 (96.3ml 的 2.0M 溶液, 0.193mol) 加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的 500ml 三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至 -78°C 。将 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基乙酸酯 (17.81g, 0.091mol) 溶解在 THF (5ml) 中, 得到的溶液经 45 分钟加入烧瓶中。当添加完成时, 再搅拌混合物 15 分钟, 然后用溶解在 THF (25ml) 中的 1-萘酰氯 (16.82g, 0.086mol) 溶液处理 30 分钟。温热混合物至 -20°C , 在该温度下搅拌 18 小时。在温热至 0°C 后, 用 20% HCl (53ml) 骤冷混合物。将混合物倒入含有乙醚 (150ml) 和水 (250ml) 的分液漏斗中。用乙醚 (150ml) 萃取水层。用饱和的 NaHCO_3 溶液 ($2 \times 100\text{ml}$)、水 ($2 \times 150\text{ml}$) 和盐水 (150ml) 洗涤合并的有机层, 用 MgSO_4 干燥, 并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂, 得到一种油体。该油通过柱色谱提纯 (用 2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱), 得到一种无色油体, 其具有与所需的产品一致的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱。

实施例8

顺式3-己烯-1-基3-(β -萘基)-3-氧代-丙酸酯的制备

将二异丙基胺基锂 (133.0ml 的 2.0M 溶液, 0.266mol) 加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的 500ml 三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至 -78°C 。将顺式3-己烯基乙酸酯 (17.80g, 0.125mol) 溶解在 THF (10ml) 中, 得到的溶液经 45 分钟加入烧瓶中。当添加完成时, 再搅拌混合物 15 分钟, 然后用溶解在 THF (30ml) 中的 2-萘酰氯 (22.51g, 0.118mol) 溶液处理 30 分钟。温热混合物至 -20°C , 在该温度下搅拌 18 小时。在温热至 0°C 后, 用 20% HCl (70ml) 骤冷混合物。将混合物倒入含有乙醚 (150ml) 和水 (250ml) 的分液漏斗中。用乙醚 (150ml) 萃取水层。用饱和的 NaHCO_3 溶液 ($2 \times 100\text{ml}$)、水 ($2 \times 150\text{ml}$) 和盐水

(150ml)洗涤合并的有机层,用MgSO₄干燥,并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂,得到一种橙/红色油体。该油通过柱色谱提纯(用2%乙酸乙酯/石油醚洗脱),得到一种无色油体,其具有与所需的产品一致的¹H和¹³C NMR谱。

5 实施例9

9-癸烯-1-基3-(β-萘基)-3-氧代-丙酸酯的制备

将二异丙基胺基锂(79.8ml的2.0M溶液,0.160mol)加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的250ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将9-癸烯-1-基乙酸酯(14.91g,0.075mol)溶解在THF(5ml)中,得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时,再搅拌混合物15分钟,然后用溶解在THF(25ml)中的2-萘酰氯(13.80g,0.071mol)溶液处理30分钟。温热混合物至-20℃,在该温度下搅拌18小时。在温热至0℃后,用20% HCl(47ml)骤冷混合物。将混合物倒入含有乙醚(150ml)和水(250ml)的分液漏斗中。用乙醚(150ml)萃取水层。用饱和的NaHCO₃溶液(2×100ml)、水(2×150ml)和盐水(150ml)洗涤合并的有机层,用MgSO₄干燥,并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂,得到一种橙/红色油体。该油通过柱色谱提纯(用2%乙酸乙酯/石油醚洗脱),得到一种无色油体,其具有与所需的产品一致的¹H和¹³C NMR谱。

实施例10

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(壬基)-3-氧代-丙酸酯的制备

将二异丙基胺基锂(133.7ml的2.0M溶液,0.267mol)加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基乙酸酯(24.73g,0.126mol)溶解在THF(40ml)中,得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时,再搅拌混合物15分钟,然后用壬酰氯溶液(21.88g,0.119mol)处理30分钟。温热混合物至-20℃,在该温度下搅拌18小时。在温热至0℃后,用20% HCl(60ml)骤冷混合物。将混合物倒入含有乙醚(150ml)和水(250ml)的分液漏斗中。用乙醚(150ml)萃取水层。用饱和的NaHCO₃溶液(2×100ml)、水(2×150ml)和盐水(150ml)洗涤合并的有机层,用MgSO₄干燥,并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂,

得到一种橙/红色油体。该油通过柱色谱提纯（用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱），得到一种无色油体，其具有与所需的产品一致的¹H和¹³C NMR谱。

实施例11

2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-(壬基)-3-氧代-丙酸酯的制备

5 将二异丙基胺基锂（75.7ml的2.0M溶液，0.151mol）加入装有磁性搅拌棒、内置温度计、氩气导入管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将2,6-二甲基-7-辛烯-2-基乙酸酯（14.14g,0.071mol）溶解在THF（20ml）中，得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时，再搅拌混合物15分钟，然后用壬酰氯溶液（12.38g,0.067mol）处理30
10 分钟。温热混合物至-20℃，在该温度下搅拌18小时。在温热至0℃后，用20% HCl（55ml）骤冷混合物。将混合物倒入含有乙醚（150ml）和水（250ml）的分液漏斗中。用乙醚（150ml）萃取水层。用饱和的NaHCO₃溶液（2×100ml）、水（2×150ml）和盐水（150ml）洗涤合并的有机层，用MgSO₄干燥，并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂，得到一种橙/红色油体。该油通
15 过柱色谱提纯（用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱），得到一种无色油体，其具有与所需的产品一致的¹H和¹³C NMR谱。

实施例12

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-氧代丁酸酯的制备

将在装有冷凝器、氩气导入管、加料漏斗、磁性搅拌棒和内置温度
20 计的500ml三颈圆底烧瓶中的芳樟醇（100g，0.648mol）和4-二甲基氨基吡啶（0.40g,3.20mmol）的混合物加热至55℃。经30分钟滴加入二乙烯酮（54.50g,0.648mol）。该混合物略有放热，在该时间内，其由黄色转变为红色。在50℃下再搅拌1小时后，该混合物被冷却至室温。此时，NMR分析表明反应完全。该批得到的物质被转入下一步骤。由快速色谱提纯
25 该路线得到的初步样品（用二氯甲烷洗脱），得到所需的产品，92%的收率，其近乎是无色的。

实施例13

2,6-二甲基-7-辛烯-2-基3-氧代丁酸酯的制备

将在装有冷凝器、氩气导入管、加料漏斗、磁性搅拌棒和内置温度
30 计的100ml三颈圆底烧瓶中的二氢月桂烯醇（37.88g，0.240mol）和4-二甲基氨基吡啶（0.16g,1.30mmol）的混合物加热至50-60℃。经15分钟滴

加入二乙烯酮 (20.16g, 0.240mol)。该混合物略有放热, 在该时间内, 其由黄色转变为红色。在50℃下再搅拌1小时后, 该混合物被冷却至室温。此时, NMR分析表明反应完全。由快速色谱提纯产品混合物 (用二氯甲烷洗脱), 得到所需的产品, 95%的收率, 其近乎是无色的油体。

实施例14

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(β-萘基)-3-氧代-丙酸酯的制备

将以上粗制的3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-氧代丁酸酯 (154.51, 0.648mol) 放入装有冷凝器、氩气导入管、加料漏斗、磁性搅拌棒和内置温度计的3000ml三颈圆底烧瓶中。该物质被溶解在350ml二氯甲烷中并用粉状氢氧化钙 (50.44g, 0.681mol) 处理。在30℃下搅拌该混合物30分钟, 然后加热至40℃。将溶解在20ml二氯甲烷中的2-萘酰氯

(142.12g, 0.746mol) 在15分钟内滴加入。在该温度下, 继续加热该混合物。将溶解在250ml水中的氯化铵 (36.41g, 0.681mol) 加入反应混合物中, 用28%氢氧化铵调节pH至约9。在35℃下搅拌30分钟后, 用20% HCl调节pH至约1。该混合物被转至含有二乙基醚 (500ml) 和水 (500ml) 的分液漏斗中。分离层, 用饱和NaHCO₃溶液 (2 × 500ml) 洗涤有机相, 用MgSO₄干燥, 过滤并通过旋转蒸发浓缩, 得到一种黄红色油体。此时, 从混合物中沉淀出淡黄色固体。加入等体积的己烷, 经过滤收集固体并干燥。

NMR分析表明该固体是2-萘甲酸。再通过旋转蒸发浓缩洗脱液, 得到红色油体。该油体溶解在等体积的二氯甲烷中, 经过硅胶 (400g) 管塞并用二氯甲烷洗脱。通过旋转蒸发浓缩该混合物, 并通过Kugerohr蒸馏进行汽提 (40℃, 0.10mmHg, 30分钟), 得到173.26g (76.3%) 为红色油状的产品; 该产品是乙酰乙酸芳樟酯与(2-萘酰)乙酸芳樟酯1:10摩尔的混合物。部分该物质通过柱色谱提纯 (用2.5%在己烷中的乙酸乙酯洗脱), 得到为淡黄色油体的所需产品。

实施例15

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(β-萘基)-3-氧代-2,2-二甲基丙酸酯的制备

将氢氧化钠 (2.30g, 0.057mol, 60%) 和四氢呋喃 (50ml) 放入装有磁性搅拌棒、冰浴、加料漏斗、内置温度计和氩气导入管的250ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶中的物质被冷却至0℃。将溶解在50ml四氢呋喃中的3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(β-萘基)-3-氧代丙酸酯 (8.94g, 0.025mol) 经30分

钟滴加入烧瓶中。在滴加过程中，混合物放出气体。在搅拌1小时后，向反应混合物中加入甲基碘（7.24g,0.051mol）。在0℃下继续搅拌2小时，然后在室温下搅拌18小时。用20% HCl中和混合物，并用乙醚萃取。有机层用饱和NaHCO₃溶液、水洗涤，用MgSO₄干燥，过滤并通过旋转蒸发浓缩，经快速色谱提纯得到所需的产品。由¹H和¹³C NMR确定结构。

实施例16

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(β-萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸酯的制备

将氢氧化钠（3.92g,0.098mol,60%）和四氢呋喃（100ml）放入装有磁性搅拌棒、冰浴、加料漏斗、内置温度计和氩气导入管的250ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶中的物质被冷却至0℃。将溶解在50ml四氢呋喃中的3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(β-萘基)-3-氧代丙酸酯（15.28g,0.044mol）经30分钟滴加入烧瓶中。在滴加过程中，混合物放出气体。在搅拌1小时后，向反应混合物中加入甲基碘（10.65g,0.075mol）。在0℃下继续搅拌2小时，然后在室温下搅拌18小时。用20% HCl中和混合物，并用乙醚萃取。有机层用饱和NaHCO₃溶液、水洗涤，用MgSO₄干燥，过滤并通过旋转蒸发浓缩，经快速色谱提纯得到所需的化合物。由¹H和¹³C NMR确定结构。

实施例17

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-(己基)-3-氧代-丙酸酯的制备

将3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-氧代丁酸酯（30.00g,0.126mol）、二氯甲烷（50ml）和甲基乙基酮（10ml）混合在装有内置温度计、加料漏斗、冷凝器和氩气导入管的500ml三颈圆底烧瓶中。向该烧瓶中加入氢氧化钙（9.80g,0.132mol,粉状），搅拌该悬浮液1小时。将在10ml二氯甲烷中的庚酰氯（17.84g,0.120mol）经15分钟加入烧瓶中，以保持反应温度在35-40℃之间。反应在35-40℃下继续搅拌2小时。将溶解在20ml水中的氯化铵（7.06g,0.132mol）加入烧瓶中。在20分钟后，将浓氢氧化铵加入混合物中，以调节pH至约9.0。1小时后，加入20% HCl溶液将pH调至约1.0。1小时后，将混合物倒入300ml二氯甲烷中。层分离，用100ml二氯甲烷萃取水相。用饱和NaHCO₃溶液、水洗涤合并的有机层，用MgSO₄干燥，过滤并通过旋转蒸发浓缩，经快速色谱提纯得到所需的化合物。由¹H和¹³C NMR确定结构。

实施例18

3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-氧代-2-苄基丁酸酯的制备

将碳酸钾 (3.92g, 0.028mol)、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基3-氧代丁酸酯 (4.80g, 0.030mol)、苄基氯 (4.80g, 0.038mol) 和丙酮 (15ml) 加入装有磁性搅拌棒、冷凝器和氩气导入管的50ml圆底烧瓶中。该混合物被回流加热18小时。过滤冷却的混合物并通过旋转蒸发浓缩。得到的油体经硅胶提纯, 得到所需的化合物。由薄层色谱和¹H和¹³C NMR确定结构。

以下描述了本发明的重垢液体洗涤剂组合物。

表I

组分	重量 %			
	19	20	21	22
多羟基椰子油脂肪酸酰胺	2.50	2.50	-	-
C ₁₂ - C ₁₃ 醇乙氧基化物 E ₉	-	-	3.65	0.80
C ₁₂ - C ₁₅ 醇硫酸钠	-	-	6.03	2.50
C ₁₂ - C ₁₅ 醇乙氧基化 E _{1.8} 硫酸钠	20.15	20.15	-	-
C ₁₄ - C ₁₅ 醇乙氧基化 E _{2.25} 硫酸钠	-	-	18.00	18.00
烷基 N-甲基葡糖酰胺	-	-	4.50	4.50
C ₁₀ 酰氨基丙基胺	0.50	0.50	1.30	-
柠檬酸	2.44	3.00	3.00	3.00
脂肪酸 (C ₁₂ - C ₁₄)	-	-	2.00	2.00
NEODOL 23 - 9 ¹	0.63	0.63	-	-
乙醇	3.00	2.81	3.40	3.40
单乙醇胺	1.50	0.75	1.00	1.00
丙二醇	8.00	7.50	7.50	7.00
硼酸	3.50	3.50	3.50	3.50
乙氧基化四亚乙基五胺 ²	0.50	-	-	-
四亚乙基五胺	-	1.18	-	-
甲苯磺酸钠	2.50	2.25	2.50	2.50

NaOH	2.08	2.43	2.62	2.62
蛋白酶 ³	0.78	0.70	-	-
蛋白酶 ⁴	-	-	0.88	-
ALCALASE ⁵	-	-	-	1.00
分散剂 ⁶	0.50	0.50	2.00	1.00
香料前体 ⁷	1.00	1.25	1.50	2.00
水 ⁸	平衡	平衡	平衡	平衡

- 1.由 Shell Oil 公司出售的 E₉ 乙氧基化醇。
- 2.根据 1986 年 7 月 1 日授权的 Vander Meer 的美国专利 4597898 的乙氧基化四亚乙基五胺 (PEI 189E₁₅ - E₁₈) 。
- 3.在 1985 年 1 月 9 日公开的 EP130756A 中叙述的漂白稳定的 BPN' 变异体 (蛋白酶 A-BSV) 。
- 5 4.枯草杆菌蛋白酶 309 环区 6 的变异体。
- 5.由 Novo 出售的蛋白水解酶。
- 6.根据 1996 年 10 月 15 日授权的 Watson 等的美国专利 5565145 的 PEI 1800E₇ 。
- 10 7.根据实施例 1 的香料前体。
8. 平衡至 100% 的物质, 例如可以包括少量物质如荧光增白剂、香料、抑泡剂、污垢分散剂、螯合剂、染料转移抑制剂、额外的水, 和填料包括 CaCO₃、滑石粉、硅酸盐等。

表 II

组分	重量 %			
	23	24	25	26
多羟基椰子油脂肪酸酰胺	3.65	3.50	-	-
C ₁₂ - C ₁₃ 醇乙氧基化物 E ₉	3.65	0.80	-	-
C ₁₂ - C ₁₅ 醇硫酸钠	6.03	2.50	-	-
C ₁₂ - C ₁₅ 醇乙氧基化 E _{2.5} 硫酸钠	9.29	15.10	-	-
C ₁₄ - C ₁₅ 醇乙氧基化 E _{2.25} 硫酸钠	-	-	18.00	18.00

烷基 N-甲基葡糖酰胺	-	-	4.50	4.50
C ₁₀ 酰氨基丙基胺	-	1.30	-	-
柠檬酸	2.44	3.00	3.00	3.00
脂肪酸 (C ₁₂ - C ₁₄)	4.23	2.00	2.00	2.00
NEODOL 23 - 9 ¹	-	-	2.00	2.00
乙醇	3.00	2.81	3.40	3.40
单乙醇胺	1.50	0.75	1.00	1.00
丙二醇	8.00	7.50	7.50	7.00
硼酸	3.50	3.50	3.50	3.50
四亚乙基五胺	-	1.18	-	-
甲苯磺酸钠	2.50	2.25	2.50	2.50
NaOH	2.08	2.43	2.62	2.62
蛋白酶 ²	0.78	0.70	-	-
蛋白酶 ³	-	-	0.88	-
ALCALASE ⁴	-	-	-	1.00
分散剂 ⁵	0.50	0.50	2.00	1.00
香料前体 ⁶	2.00	1.50	1.50	2.50
水 ⁷	平衡	平衡	平衡	平衡

1.由 Shell Oil 公司出售的 E₉ 乙氧基化醇。

2.在 1985 年 1 月 9 日公开的 EP130756A 中叙述的漂白稳定的 BPN' 变异体 (蛋白酶 A-BSV) 。

3.枯草杆菌蛋白酶 309 环区 6 的变异体。

5 4.由 Novo 出售的蛋白水解酶。

5.根据 1996 年 10 月 15 日授权的 Watson 等的美国专利 5565145 的 PEI 1200E₇。

6.根据实施例 7 的棉污垢解脱聚合物 (PEI 600E20) 。

7.根据实施例 4 的香料前体。

10 8. 平衡至 100 % , 例如可以包括少量物质如荧光增白剂、香料、抑泡剂、污垢分散剂、螯合剂、染料转移抑制剂、额外的水, 和填料包括 CaCO₃、滑石粉、硅酸盐等。

表III

组分	27	28	29	30
C ₁₄ - C ₁₅ 醇乙氧基化 E _{2.25} 硫酸钠	13.00	-	-	8.43
C ₁₂ - C ₁₅ 醇乙氧基化 E _{2.5} 硫酸钠	-	18.00	13.00	-
C ₁₂ - C ₁₃ 直链烷基苯磺酸 钠	9.86	-	-	8.43
脂肪酸 (C ₁₂ - C ₁₄)	-	2.00	2.00	2.95
C ₁₂ - C ₁₃ 醇乙氧基化物 E ₉	-	-	-	3.37
C ₁₀ 酰氨基丙基胺	-	-	0.80	-
NEODOL 23 - 9 ¹	2.22	2.00	1.60	-
烷基 N-甲基葡糖酰胺	-	5.00	2.50	-
柠檬酸	7.10	3.00	3.00	3.37
乙醇	1.92	3.52	3.41	1.47
单乙醇胺	0.71	1.09	1.00	1.05
丙二醇	4.86	8.00	6.51	6.00
硼酸	2.22	3.30	2.50	-
乙氧基化四亚乙基五胺	1.18	1.18	-	1.48
异丙基苯磺酸钠	1.80	3.00	-	3.00
甲苯磺酸钠	-	-	2.50	-
NaOH	6.60	2.82	2.90	2.10
十二烷基三甲基氯化铵	-	-	-	0.51
酒石酸单和二琥珀酸钠	-	-	-	3.37
甲酸钠	-	-	-	0.32
蛋白酶 D ²	0.88	0.88	-	-
枯草杆菌蛋白酶 309 变异 体 ³	-	-	0.78	0.56
分散剂 ⁴	0.50	2.00	2.00	3.00

香料前体 ⁵	1.00	1.00	1.25	1.50
水 ⁶	平衡	平衡	平衡	平衡

- 1.由 Shell Oil 公司出售的 E₉ 乙氧基化醇。
- 2.BPN'的蛋白酶 B 变异体, 其中 Tyr 217 被 Leu 取代。
- 3.具有修饰的枯草杆菌蛋白酶 309 野生型氨基酸序列的枯草杆菌蛋白酶 309 变异体, 其中取代发生在 194、195、196、199 或 200 的一个或多个位置处。
- 4.根据 1996 年 10 月 15 日授权的 Watson 等的美国专利 5565145 的 PEI 1800E₇。
- 5.根据实施例 6 的香料前体。
6. 平衡至 100%, 例如可以包括少量物质如荧光增白剂、香料、抑泡剂、污垢分散剂、螯合剂、染料转移抑制剂、额外的水, 和填料包括 CaCO₃、滑石粉、硅酸盐等。

表IV

组分	31	32	33	34
C ₁₄ - C ₁₅ 醇乙氧基化 E _{2.25} 硫酸钠	13.00	-	-	8.43
C ₁₂ - C ₁₅ 醇乙氧基化 E _{2.5} 硫酸钠	-	18.00	13.00	-
C ₁₂ - C ₁₃ 直链烷基苯磺酸钠	9.86	-	-	8.43
脂肪酸 (C ₁₂ - C ₁₄)	-	2.00	2.00	2.95
C ₁₂ - C ₁₃ 醇乙氧基化物 E ₉	-	-	-	3.37
C ₁₀ 酰氨基丙基胺	-	-	0.80	-
NEODOL 23 - 9 ¹	2.22	2.00	1.60	-
烷基 N-甲基葡糖酰胺	-	5.00	2.50	-
柠檬酸	7.10	3.00	3.00	3.37
乙醇	1.92	3.52	3.41	1.47
单乙醇胺	0.71	1.09	1.00	1.05
丙二醇	4.86	8.00	6.51	6.00

硼酸	2.22	3.30	2.50	-
乙氧基化四亚乙基五胺	1.18	1.18	-	1.48
异丙基苯磺酸钠	1.80	3.00	-	3.00
甲苯磺酸钠	-	-	2.50	-
NaOH	6.60	2.82	2.90	2.10
十二烷基三甲基氯化铵	-	-	-	0.51
酒石酸单和二琥珀酸钠	-	-	-	3.37
甲酸钠	-	-	-	0.32
蛋白酶 D ²	0.88	0.88	-	-
枯草杆菌蛋白酶 309 变异体 ³	-	-	0.78	0.56
分散剂 ⁴	0.50	2.00	2.00	3.00
香料前体 ⁵	1.50	2.00	2.00	2.50
水 ⁶	平衡	平衡	平衡	平衡

1.由 Shell Oil 公司出售的 E₉ 乙氧基化醇。

2.BPN'的蛋白酶 B 变异体，其中 Tyr 217 被 Leu 取代。

3.具有修饰的枯草杆菌蛋白酶 309 野生型氨基酸序列的枯草杆菌蛋白酶 309 变异体，其中取代发生在 194、195、196、199 或 200 的一个或多个位置处。

4.根据 1986 年 7 月 1 日授权的 Vander Meer 的美国专利 4597898 的 PEI 189 E₁₅-E₁₈。

5.根据实施例 12 的香料前体。

6. 平衡至 100%，例如可以包括少量物质如荧光增白剂、香料、抑泡剂、污垢分散剂、螯合剂、染料转移抑制剂、额外的水，和填料包括 CaCO₃、滑石粉、硅酸盐等。

表V

组分	35	36	37	38	39
多羟基椰子油脂肪酸酰胺	3.50	3.50	3.15	3.50	3.00
NEODOL 23 - 9 ¹	2.00	0.60	2.00	0.60	0.60
C ₂₅ 烷基乙氧基化硫酸盐	19.00	19.40	19.00	17.40	14.00
C ₂₅ 烷基硫酸盐	-	-	-	2.85	2.30
C ₁₀ 氨基丙基酰胺	-	-	-	0.75	0.50
柠檬酸	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
牛油脂肪酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
乙醇	3.41	3.47	3.34	3.59	2.93
丙二醇	6.22	6.35	6.21	6.56	5.75
单乙醇胺	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50
氢氧化钠	3.05	2.40	2.40	2.40	2.40
对甲苯磺酸钠	2.50	2.25	2.25	2.25	2.25
硼砂	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
蛋白酶 ²	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
Lipolase ³	0.04	0.12	0.12	0.12	0.12
Duramyl ⁴	0.10	0.10	0.10	0.10	0.40
CAREZYME	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053
荧光增白剂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
香料前体 ⁵	-	1.25	1.50	-	1.50
香料前体 ⁶	1.00	-	-	1.50	-
烘制的二氧化硅	0.119	0.119	0.119	0.119	0.119
少量、美学成分、水	平衡	平衡	平衡	平衡	平衡

1.由 Shell Oil 公司出售的 C₁₂ - C₁₃ 烷基 E₉ 乙氧基化物。

2.Genencor International 的 1995 年 4 月 20 日公布的 WO95/10615 中描述的解淀粉芽孢杆菌蛋白酶。

5 3.由腐质菌 lanuginosa 得到的并由 Novo 商售。

4.公开在 WO9510603A 中并由 Novo 得到。

5.根据实施例 13 的香料前体。

6.根据实施例 6 的香料前体。

以下是根据本发明的非水基洗涤剂组合物的实例。

表 VI

重量 %

组分	40	41
C ₁₂ - C ₁₃ 直链烷基苯磺酸钠	16.0	16.0
C ₁₂ - C ₁₄ 醇乙氧基化物 E ₅	22.0	22.0
丁氧基丙氧基丙醇	19.0	19.0
柠檬酸钠二水合物	3.0	3.0
漂白活化剂	5.9	5.9
碳酸钠	9.0	9.0
马来酸-丙烯酸共聚物	3.0	3.0
乙二胺-N,N'-二琥珀酸	1.0	1.0
纤维素酶粒	0.12	0.12
淀粉酶粒	0.4	0.4
季铵化的乙氧基化己二胺 ¹	1.25	1.25
过硼酸钠	15.0	15.0
增稠剂	0.4	0.4
抑泡剂	0.04	0.04
香料前体 ²	0.48	-
香料前体 ³	-	0.56
二氧化钛	0.5	0.5
荧光增白剂	0.2	0.2
硫酸盐	2.31	2.23
总计	100.0	100.0

1.根据 1985 年 10 月 22 日授权的 Connor 的美国专利 4548744 中的分散剂。

2.根据实施例 10 的香料前体。

3.根据实施例 1 的香料前体。