[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C11D 3/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99814495.9

[43]公开日 2002年11月20日

[11]公开号 CN 1380900A

[22]申请日 1999.11.30 [21]申请号 99814495.9
[30]优先权
[32]1998.12.16 [33]US [31]09/213044
[86]国际申请 PCT/EP99/09376 1999.11.30
[87]国际公布 WO00/36062 英 2000.6.22
[85]进入国家阶段日期 2001.6.15
[71]申请人 荷兰联合利华有限公司
地址 荷兰鹿特丹
[72]发明人 M·贝-李 F·L·G·苏
D·S·穆菲
K·M·纽泽
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张广育 谭明胜

权利要求书1页 说明书19页 附图0页

[54]发明名称 在透明瓶子中的含有抗氧化剂的透明/半透明液体酶组合物

[57]摘要

在透明瓶子中的含酶的透明/半透明液体重垢洗涤剂,其中液体含有抗氧化剂。

ISSN1008-4274

1、一种在透明瓶子中的透明或半透明的重垢液体组合物，它含有:

(a)10－85％重量的表面活性剂，其选自阴离子，非离子，阳离子，两性，两性离子表面活性剂和其混合物;

(b)0.001－5％重量的酶，其选自蛋白酶，脂肪酶，纤维素酶，氧化酶，淀粉酶和其混合物；和

(c)0.001－3％重量的抗氧化剂;

其中该组合物具有约 50％或更高的透光度，该透光度使用 1cm 的透明小容器，在波长 410－800nm 下测定；和

其中该瓶子在约 410－800nm 波长下具有大于 25％的透光度.

2、根据权利要求 1 的组合物，其中该抗氧化剂是 BHT.

3、根据权利要求 2 的组合物，其中该抗氧化剂是抗坏血酸.

4、根据权利要求 1 的组合物，其中该抗氧化剂是 BHA.

5、一种防止在透明瓶子内透明或半透明液体组合物中酶的酶降解的方法，该方法包括将抗氧化剂加入到所述的组合物中.

在透明瓶子中的含有抗氧化剂的透明/半透明液体酶组合物

发明领域

本发明涉及在透明瓶子中的含有抗氧化剂、含有酶的含水透明或半透明重垢液体洗衣洗涤剂。该氧化剂保护存在于重垢液体（HDL）组合物中的酶免受有害 UV 辐射的损害，由此保持酶的活性。

发明背景

传统的液体洗涤剂在不透明的瓶子中销售。然而，使用透明的瓶子可以从美学上引起消费者的兴趣，因为他们可以看见产品的稠度和悬浮的颗粒（如果存在的话）。可是，使用透明的瓶子会被 UV 光引起不希望的酶活性（即存在于液体组合物中的酶）损失。关于 UV 光是指波长约 250－460 纳米(nm)的光。具体地，UVA 通常在 320－400nm 的范围，UVB 在约 290－320nm，UVC 低于 290nm，低到约 250nm。

现有技术中已知的是可以在透明瓶子的制造期间将 UV 吸收剂加入到瓶子材料中以保护其免得变脆和保护瓶子中的组分。例如，在 GB2228940 中描述了在聚酯瓶子中使用二羧酸酯以保护瓶中物－主要是食品－免受 320－360nm 光的损害。

在 EU0361537A2 中描述了使用膜形成物以便阻挡 UV 辐射通过玻璃瓶。尽管使用这样的组分可以阻挡 UV 光透射过透明瓶，但是包括在瓶子材料中的 UV 吸收剂是昂贵的，并且必须在瓶子材料是热和熔融时加入并有烫伤操纵者的危险。

（Colgate 的）WO 97/26315 公开了具有由 x 和 y 值限定的特定氯化度的透明容器。在液体中使用特定的染料以便与容器相匹配。该参考文献既没有教导也没有建议使用具有本发明抗氧化剂和酶胶囊特定组合的透明液体。

GB1303810公开了清亮的液体介质和悬浮在该介质中的肉眼看清晰的组分。没有公开含抗氧化剂和酶胶囊的洗涤剂组合物。

Verdier 的 US3812042 公开了含有液体与粘度和透明度控制体系的透明包装，该控制体系含有尿素，低级脂肪醇和任选的水溶助长剂。

发明概述

我们已经令人意想不到地发现：相对少量的抗氧化剂，当将其加入到含酶的液体中时，具有极大降低由 UV 光引起的活性损失的能力。其不可预料在于加入的量非常小并且分散在整个液体基质中。使用抗氧化剂的优点是它可以在比用熔融瓶子材料更低的安全温度加入。因此，本发明涉及一种在透明瓶子中的透明或半透明的重垢液体组合物，它含有：

(a)10－85％重量的表面活性剂，其选自阴离子，非离子，阳离子，两性，两性离子表面活性剂和其混合物；

(b)0.001－5％重量的酶，其选自蛋白酶，脂肪酶，纤维素酶，氧化酶，淀粉酶和其混合物；和

(c)0.001－3％重量的抗氧化剂；

其中该组合物具有约 50％或更高的透光度（使用 1cm 的透明小容器，在波长 410－800nm 下测定）；和

其中该瓶子在约 410－800nm 波长下具有大于 25％的透光度。

发明详述

本发明涉及在透明瓶子中的含酶的透明/半透明液体重垢液体，其含有抗氧化剂以防止酶活性的损失（例如，由通过透明瓶子的光照射酶引起的）。

抗氧化剂

在可以使用的优选的抗氧化剂类中包括：生育酚，硫代二丙酸酯，氢醌，二苯基胺，受阻酚和甲酚。抗氧化剂决非限于这些种类。

对于本申请特别有用的抗氧化剂包括：金属螯合剂，抗坏血酸，单或多元酚例如生育酚，丁基化的羟基茴香酚（BHA），丁基化的羟基甲苯（BHT），叔丁基氢醌（TBHQ），丙基培酸酯（PG），2,4,5-三羟基丁基苯酮（THBP）和 4-羟基甲基-2,6-二叔丁基酚。特别优选的抗氧化剂包括：抗坏血酸，BHA，BHT 和其混合物。尽管不受理论的限制，但是抗氧化剂通过抑制引发步骤中自由基的形成延迟了氧化反应。通过起氢给体或自由基接受体的作用这会抑制自由基转移的链反应。

在 McCutcheon 的第 2 卷“功能材料”（North American 编辑，由 Manufacturing Confectioner 出版公司 1997 年出版）中定义了其它可以使用的抗氧化剂，该文献引入本申请作为参考。

抗氧化剂可以以 0.001－3％的量使用，优选 0.005－2％，更优选 0.01－1％.

洗涤剂组合物

洗涤剂活性物

本发明的组合物含有一种或多种表面活性试剂（表面活性剂），其选自：阴离子，非离子，阳离子，两性，两性离子表面活性剂或其混合物.用于本发明中的优选的表面活性剂是阴离子和非离子表面活性剂的混合物，不过应该懂得任何表面活性剂都可以单独或与其它表面活性剂组合使用.表面活性剂应该占组合物的至少 10％重量，例如 11－85％，优选至少为总组合物的 15－70％，更优选 16－65％，最优选 20－65％.

非离子表面活性剂

可以单独或者与其它表面活性剂组合地用于本发明的非离子合成有机洗涤剂描述如下.

如人们所熟知的，非离子洗涤剂的特征在于存在有机疏水基和有机亲水基并且一般是通过有机脂族或烷基芳香族疏水化合物与环氧乙烷（亲水性的）缩合制备的.典型的合适的非离子表面活性剂是在 US4316812 和 US3630929 中描述的那些表面活性剂.

非离子洗涤剂通常是聚烷氧基化的亲油物质，其中理想的亲水亲油平衡值是从将亲水的聚低级烷氧基加成到亲油部分得到的.一类优选的非离子洗涤剂是烷氧基化的链烷醇，其中该链烷醇是 9－18 个碳原子的链烷醇并且其中环氧烷（2 或 3 个碳原子）的摩尔数是 3－12.这样的材料中优选使用其中链烷醇是 9－11 或 12－15 个碳原子的脂肪醇并且每摩尔含有 5－8 或 5－9 个烷氧基团的那些材料.

这样化合物的例子是其中链烷醇是 12－15 个碳原子并且每摩尔含有约 7 个环氧乙烷基团的那些，例如 Neodol 25-7 和 Neodol 23-6.5，它们是由 Shell Chemical Company，Inc 制造的产品.前者是平均约 12－15 个碳原子的高级脂肪醇的混合物与约 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物，后者是其中高级脂肪醇的碳原子数是 12－13 的相应混合物和环氧乙烷平均数为 6.5 的缩合产物.该高级脂肪醇是伯链烷醇.其它有用的非离子是由以商品名 Plurafac 销售的商业上熟知的一类非离子代表的.该 Plurafac 是高级直链醇和环氧乙烷和环氧丙

烷的混合物的反应产物，其含有环氧乙烷和环氧丙烷的混合链，被羟基中止。例子包括与 6 摩尔环氧乙烷和 3 摩尔环氧丙烷缩合的 C_{13-15} 脂肪醇，与 7 摩尔环氧丙烷和 4 摩尔环氧乙烷缩合的 C_{13-15} 脂肪醇，与 5 摩尔环氧丙烷和 10 摩尔环氧乙烷缩合的 C_{13-15} 脂肪醇，或上述的任意混合物。

另一类液体非离子是从 Shell Chemical Company, Inc 以商品名 Dobanol 购得的：Dobanol 91-5 是具有平均 5 摩尔环氧乙烷的乙氧基化的 C_9-C_{11} 脂肪醇，Dobanol 23-7 是每摩尔脂肪醇具有平均 7 摩尔环氧乙烷的乙氧基化的 C_{12}-C_{15} 脂肪醇。

在本发明的组合物中，优选的非离子表面活性剂包括具有在约 7－9 范围的相对窄含量环氧乙烷的 C_{12}－C_{15} 伯脂肪醇，和用约 5－6 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C_9－C_{11} 脂肪醇。

另一类可以用于本发明中的非离子表面活性剂是糖苷表面活性剂。适用于本发明中的糖苷表面活性剂包括下面通式的那些物质：

$$RO-R'O-_y(Z)_x$$

其中 R 是含有约 6－30（优选约 8－18）个碳原子的一价有机基团；R'是含有约 2－4 个碳原子的二价烃基；O 是氧原子；y 是平均值为 0－约 12 的数，但最优选是 0；Z 是从含有 5 或 6 个碳原子还原糖衍生的部分；x 是平均值为约 1－10（优选约 1.5－10）的数。

用于本发明实践中特别优选的一类糖苷表面活性剂包括在上式中 R 是含有约 6－18（特别是约 8－18）个碳原子的一价有机基团（直链或支链）；y 是 0；z 是葡萄糖或从其衍生的部分；x 是平均值为约 1－约 4（优选约 1－4）的数的那些物质。

对于本发明特别有用的非离子表面活性剂包括，但不限于：醇乙氧基化物（例如得自 Shell Chemical Co. 的 Neodol 25-9），烷基酚乙氧基化物（例如得自 Union Carbide Corp. 的 Tergitol NP-9），烷基聚糖苷（例如得自 Henkel Corp. 的 Glucapon 600CS），聚氧乙烯化的聚氧丙二醇（例如得自 BASF Corp. 的 Pluronic L-65），山梨醇酯（例如得自 Henkel Corp. 的 Emsorb 2515），聚氧乙烯化的山梨醇酯（例如得自 Henkel Corp. 的 Emsorb 6900），链烷醇酰胺（例如得自 Rhone-Poulenc Co. 的 Alkamide DC212/SE），和 N－烷基吡咯烷酮（例如得自 ISP Technologies Inc 的 Surfadone LP-

100）。

按重量计，非离子表面活性剂在配方中的用量为约 0－70%，优选在 5－50%之间，更优选 10－40%。

可以使用两种或多种非离子表面活性剂的混合物。

阴离子表面活性剂洗涤剂

可以用于本发明中的阴离子表面活性剂是在其分子结构中含有长链烃疏水基团和亲水基团即水增溶基团例如磺酸根或硫酸根的那些表面活性化合物。该阴离子表面活性剂包括：碱金属（例如钠或钾）水溶性高级烷基苯磺酸盐，烷基磺酸盐，烷基硫酸盐和烷基聚醚硫酸盐。它们也可以包括脂肪酸或脂肪酸皂。优选的阴离子表面活性剂是高级烷基苯磺酸的碱金属、铵或链烷醇酰胺盐，和高级烷基磺酸的碱金属、铵或链烷醇酰胺盐。优选的高级烷基磺酸盐是其中烷基含有 8－26 个碳原子，优选 12－22 个碳原子，更优选 14－18 个碳原子的那些物质。在烷基苯磺酸盐中的烷基含有 8－16 个碳原子，更优选 10－15 个碳原子。特别优选的烷基苯磺酸盐是十二烷基苯磺酸钠或钾，例如直链十二烷基苯磺酸钠。可以通过将长链α-烯烃与亚硫酸盐或亚氢硫酸盐例如亚硫酸氢钠反应来制备伯或仲烷基磺酸盐。也可以通过将长链正石蜡烃与二氧化硫和氧反应制备烷基磺酸盐，从而得到适用作表面活性剂洗涤剂的正或仲高级烷基磺酸盐，如在 US2503280、US2507088、US3372188 和 US3260741 中所述的。

该烷基取代基优选是直链的，即正烷基，然而，也可以使用支链烷基磺酸盐，不过它们在生物降解方面不太好。该烷烃即烷基取代基可以是叔磺化的，或者可以连接到例如链的碳原子上，即可以是仲磺酸盐。在本领域应该懂得，该取代基可以连接到烷基链上的任一个碳上。该高级烷基磺酸盐可以作为碱金属盐例如钠和钾使用。优选的盐是钠盐。优选的烷基磺酸盐是 C_{10}－C_{18}伯、正烷基磺酸钠和钾，C_{10}－C_{15}伯、正烷基磺酸盐是优选的。

可以使用高级烷基苯磺酸盐和高级烷基磺酸盐的混合物以及高级烷基苯磺酸盐和高级烷基聚醚硫酸盐的混合物。

按重量计，可以以 0－70%的量使用该碱金属烷基苯磺酸盐，优选 10－50%，更优选 10－20%。

该碱金属磺酸盐可以用于烷基苯磺酸盐的混合物中，按重量计，

其量为 0－70%，优选 10－50%．

正和支链烷基硫酸盐（例如伯烷基硫酸盐）也可以用作阴离子组分．

用于本发明中的高级烷基聚醚硫酸盐可以是正或支链烷基并且含有低级烷氧基（其可以含有 2 或 3 个碳原子）基团．优选正高级烷基聚醚硫酸盐的原因在于它们具有比支链烷基更高的生物降解性，该低级烷氧基基团优选是乙氧基．

用于本发明中的优选的高级烷基聚乙氧基硫酸盐由下式表示：

$R'-O(CH_2CH_2O)_p-SO_3M$

其中 R'是 C_8－C_{20} 烷基，优选 C_{10}－C_{18}，更优选 C_{12}－C_{15}；P 是 2－8，优选 2－6，更优选 2－4；M 是碱金属例如钠和钾或铵阳离子．

钠和钾盐是优选的．

优选的高级烷基聚乙氧基化的硫酸盐是具有下式的三乙氧基 C_{12}－C_{15} 醇硫酸钠盐：

$C_{12-15}-O-(CH_2CH_2O)_3-SO_3Na$

可以用于本发明中的合适的烷基乙氧基硫酸盐的例子是 C_{12-15} 正或伯烷基四乙氧基硫酸钠；正癸基二乙氧基硫酸钠；C_{12} 伯烷基二乙氧基硫酸铵；C_{12} 伯烷基三乙氧基硫酸钠；C_{15} 伯烷基四乙氧基硫酸钠；混合的 C_{14-15} 正伯烷基混合三和四乙氧基硫酸钠；硬脂基五乙氧基硫酸钠；和混合的 C_{10-18} 正伯烷基三乙氧基硫酸钾．

正烷基乙氧基硫酸盐是容易生物降解的并且是优选的．该烷基聚低级烷氧基硫酸盐可以用于彼此的混合物中和/或用于上面讨论的高级烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐或烷基硫酸盐的混合物中．

该碱金属高级烷基聚乙氧基硫酸盐可以与烷基苯磺酸盐和/或与烷基磺酸盐或硫酸盐一起使用，按组合物总重量计，其量为 0－70%，优选 10－50%，更优选 10－20%．

对于本申请特别有用的的阴离子表面活性剂包括，但不限于：直链烷基苯磺酸盐（例如得自 Vista Chemical Co.的 Vista C-500），烷基硫酸盐（例如得自 Stepan Co.的 Polystep B-5），聚氧乙烯化的烷基硫酸盐（例如得自 Stepan Co.的 Standapol ES-3），α烯烃磺酸盐（例如得自 Witco Corp.的 Witconate AOS），α磺基甲基酯（例如得自 Stepan Co.的α Step MC-48）和羟乙磺酸盐（例如得自

PPG industries Inc.的 JordaponCI）.

按重量计，阴离子表面活性剂在配方中的用量为约 0－60%，优选在 5－40%之间，更优选 8－25%.

阳离子表面活性剂

很多阳离子表面活性剂在本领域是已知的，并且几乎具有至少一个约 10－24 个碳原子的长链烷基的任何阳离子表面活性剂都适合于本发明中．这样的化合物描述于 1970 年 Jungermann 的“阳离子表面活性剂”中，该文献引作参考.

具体可以在本发明中用作表面活性剂的阳离子表面活性剂描述于 US4497718 中，该文献引作参考.

如非离子和阴离子表面活性剂一样，本发明的组合物可以单独地，或者与本领域已知的任何其它表面活性剂组合地使用阳离子表面活性剂．当然，该组合物也可以根本就不含有阳离子表面活性剂.

两性表面活性剂

两性合成洗涤剂可以被概括地描述为脂族的衍生物或杂环仲和叔胺的脂族衍生物，其中该脂族基团可以是直链或支链的并且其中一个脂族取代基含有约 8－18 个碳原子和至少一个含有阴离子水增溶基团例如羧基，磺酸根，硫酸根．落在该定义内的化合物的例子是3(十二烷基氨基)丙酸钠，3-(十二烷基氨基)丙烷-1-磺酸钠，2-(十二烷基氨基)乙基硫酸钠，2-(二甲基氨基)十八酸钠，3-(N-羧基甲基十二烷基氨基)丙烷-1-磺酸二钠，十八烷基亚氨基二乙酸二钠，1-羧基甲基-2-十一烷基咪唑钠，和 N,N-双(2-羟乙基)-2-硫酸根合-3-十二烷氧基丙胺钠．3-(十二烷基氨基)丙烷-1-磺酸钠是优选的.

两性离子表面活性剂可以概括地描述为仲和叔胺的衍生物，杂环仲和叔胺的衍生物，或者季铵，季鳞或叔锍化合物的衍生物．在季化合物中的阳离子原子可以是杂环环的一部分．在所有这些化合物中，有至少一个直链或支链脂族基团含有约 3－18 个碳原子和至少一个脂族取代基含有一个阴离子水增溶基团例如羧基，磺酸根，硫酸根，磷酸根或膦酸根.

可以使用的两性离子表面活性剂的例子描述于 US4062647 中，该文献引作参考.

使用的两性表面活性剂的量可以在 0－50%重量的范围变化，优

选 1－30％重量.

应该指出的是：本发明的组合物优选是各向同性的（关于各向同性通常理解为当宏观观察时是均相）并且是透明或半透明的.

按重量计，使用的表面活性剂的总量必须至少是 10％，优选至少 15％，更优选至少 20％.

助洗剂/电解质

本发明可以使用的助洗剂包括常规的无机或有机碱性洗净助洗剂，按组合物重量计，其使用量可以是约 0－50％，优选 3－约 35％.

如在本文中使用的，术语电解质指的是水溶性盐.

按重量计，组合物优选包括至少 1.0％，更优选至少 5.0％，最优选至少 10.0％的电解质. 该电解质也可以是洗净助洗剂例如无机助洗剂三聚磷酸钠，或者它也可以是非功能性的电解质例如硫酸钠或氯化钠. 该无机助洗剂优选包括所有或部分电解质.

按重量计，组合物可以含有至少约 1％，优选至少 3％，优选 3％到约 50％的电解质.

本发明的组合物能够悬浮颗粒固体，不过特别优选的是那些上述固体实际上处于悬浮状态的的体系. 该固体可以是不溶解的电解质，与溶液中相同或不同，后者是饱和的电解质. 另外，它们可以是基本上不溶于水的材料. 这样基本上不溶材料的例子是硅铝酸盐助洗剂和方解石磨料的颗粒.

可以使用的合适的无机碱性洗净助洗剂的例子是水溶性碱金属磷酸盐，聚磷酸盐，硼酸盐，硅酸盐还有碳酸盐. 这样盐的具体例子是钠和钾三聚磷酸盐，焦磷酸盐，正磷酸盐，六甲基磷酸盐，四硼酸盐，硅酸盐和碳酸盐.

合适的有机碱性洗净助洗剂盐的例子是：（1）水溶性氨基多羧酸盐例如乙二胺四乙酸，次氮基三醋酸和 N-(2 羟乙基)-次氮基二醋酸的钠和钾盐；（2）水溶性的肌醇六磷酸盐例如肌醇六磷酸钠和钾（见 US2379942）；（3）水溶性聚磷酸盐，具体地包括：乙烷-1-羟基-1,1-二磷酸的钠、钾和锂盐；亚甲基二磷酸的钠、钾和锂盐；亚乙基二磷酸的钠、钾和锂盐；乙烷-1,1,2-三磷酸的钠、钾和锂盐. 其它例子包括：乙烷-2-羧基-1,1-二磷酸，羟基甲烷二磷酸，羧基二磷酸，乙烷-1-羟基-1,1,2-三磷酸，乙烷-2-羟基-1,1,2-三磷酸，

丙烷-1,1,3,3-四磷酸，丙烷-1,1,2,3-四磷酸和丙烷-1,2,2,3-四磷酸的碱金属盐；（4）多羧酸聚合物和共聚物的水溶性盐，如在US3308067中所述的.

另外，可以令人满意地使用多羧酸盐助洗剂，包括苯六甲酸，柠檬酸和羧基甲氧基琥珀酸的水溶性盐，衣康酸和马来酸聚合物的盐，酒石酸单琥珀酸盐，酒石酸二琥珀酸盐和其混合物（TMS/TPS）.

可以使用某些沸石和硅铝酸盐.一个在本发明组合物中有用的上述硅铝酸盐是无定型的水不溶的式$Na_x[(AlO_2)_y.SiO_2)$水合化合物，其中x是1.0-1.2的数，y是1，所述的无定型材料的特征还在于其Mg^{++}交换能力为约50mg eq. $CaCO_3$/g，和其粒径为约0.01-5mm. 该离子交换助洗剂更全面地描述于GB1470250中.

第二个本文中有用的水不溶合成硅铝酸盐离子交换材料是晶体性的并具有式$Na_z[(AlO_2)_y.(SiO_2)]_xH_2O$，其中z和y是至少为6的整数，z与y的摩尔比在1.0-0.5的范围，x是约15-264的整数；所述的硅铝酸盐离子交换材料的粒径为约0.1-100mm；按无水基计，钙离子交换能力为约200毫克当量$CaCO_3$硬度/克；按无水基计，钙离子交换速率为至少约2格令/加仑/分钟/克. 这些合成的硅铝酸盐更全面地描述于GB1429143中.

酶

下面更详细地描述可以用于本发明中的酶.

如果使用脂肪酶的话，那么该脂解酶可以是由Humicola lanuginosa和Thermomyces lanuginosus制备的真菌脂肪酶，或者可以是与由微生物粘稠色杆菌解脂亚种NRRL B-3673制备的脂肪酶的抗体显示阳性免疫交叉反应的细菌脂肪酶. 这一微生物已经在Toyo Jozo Kabushiki Kaisha的荷兰专利申请154269中描述了并且已经被Fermentation Research Institute, Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of International Trade and Industry, Tokyo, Japan保藏了，已经以nr. KO Hatsu Ken Kin Ki 137的名称加入到永久收藏目录中并且公众可以nr. NRRL B-3673的名称在United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Northern Utilization and Development Division at Peoria, III., USA得到. 由该微生物制备的脂肪酶可

从 Toyo Jozo Co., Tagata, Japan 购得，它在下文中被称为“TJ 脂肪酶”.这些细菌脂肪酶使用按照 Ouchterlony(Acta. Med. Scan., 133. pages 76-79(1930)）的标准和已知的免疫扩散方法应该与 TJ 脂肪酶抗体显示出阳性免疫交叉反应.

抗血清的制备如下:

将等体积的 0.1mg/ml 抗原和弗氏佐剂（完全的或不完全的）混合直到得到乳液.按照下面方案用 2ml 乳液试样给 2 只雌性兔子注射 45 次:

第 0 天: 在完全弗氏佐剂中的抗原

第 4 天: 在完全弗氏佐剂中的抗原

第 32 天: 在不完全弗氏佐剂中的抗原

第 64 天: 加强剂量的在不完全弗氏佐剂中的抗原

在第 67 天通过凝结血块的离心分离制备含有所需要抗体的血清.

按照 Ouchteriony 方法,通过检查一系列抗原和抗血清稀释度的沉降确定抗 TJ 脂肪酶抗血清的滴度.抗血清的稀释度是用 0.1mg/ml 的抗原浓度仍可产生可观测到沉降的稀释度.

所有与如上所述的 TJ 脂肪酶抗体显示出阳性免疫交叉反应的细菌脂肪酶都适合于本发明实施方案中.其一般性的例子是得自荧光假单胞菌（Pseudomonas fluorescens）IAM 1057 的脂肪酶（可以商品名 Amano-P 脂肪酶从 Amano Pharmaceutical Co., Nagoya, Japan 得到),得自莓实假单胞菌 FERM P 1339 的脂肪酶(可以商品名 Amano B 得到），得自氮还原假单胞菌解脂亚种 PERM 1338 的脂肪酶，得自假单胞菌属种的脂肪酶（可以商品名 Amano CES 得到），得自洋葱假单胞菌的脂肪酶,得自粘稠色杆菌(例如,可从 Toyo Jozo Co., Tagata, Japan 购得的粘稠色杆菌解脂亚种 NRRL B-3673）的脂肪酶; 和其它得自 U. S. Biochemical Corp. USA 和 Diosynth Co., The Netherlands 的粘稠色杆菌脂肪酶以及得自唐昌蒲假单胞菌的脂肪酶.

如上面定义的真菌脂肪酶的例子是: 可以商品名 Amano CE 得到的得自 Humicola lanuginosa 的脂肪酶; 如在上述 EP0258068(NOVO）中所述的得自 Humicola lanuginosa 的脂肪酶，以及通过克隆得自

Humicola lanuginosa 的基因并在米曲霉中表达该基因得到的脂肪酶，其可以商品名“Lipolase”从 NOVO industri A/S 购得．该脂肪酶优选用于本发明中．

尽管上面已经描述了各种具体的脂肪酶，但是应该懂得可以使用任何可以将所需要的脂解活性提供给组合物的脂肪酶并且本发明不打算以任何方式限制脂肪酶的具体选择．

本发明实施方案的脂肪酶以这样的量包括在液体洗涤剂组合物中，它使得当该配方的使用剂量为约 0.1－10 克/升，更优选 0.5－7 克/升，最优选 1－2 克/升时，最终组合物在洗涤循环中的脂解酶活性为 100－0.005LU/ml，优选 25－0.05LU/ml．

脂肪酶单位（LU）是在一 pH 状态时在下面条件下每分钟形成 1/mmol 可滴定脂肪酸的脂肪酶的量：温度 30℃；pH＝9.0；底物是 3.3wt%橄榄油和 3.3％阿拉伯树胶，在 5mmol/l 三羟甲基氨基甲烷缓冲液中存在 13mmol/l Ca^{2+}和 20mmol/l NaCl 的乳液．

自然也可以使用上述脂肪酶的混合物．可以以其非纯化的形式或者以纯化的形式（例如用已知的酸吸附方法如苯基琼脂糖吸附技术纯化）使用脂肪酶．

如果使用蛋白酶的话，那么该蛋白酶可以是植物、动物或微生物来源的．优选是后一来源，它包括酵母，真菌，霉菌和细菌．特别优选的是从例如枯草芽孢杆菌和地衣芽孢杆菌的特定菌株得到的细菌枯草溶菌素型蛋白酶．合适的市售蛋白酶的例子是 Alcalase，Savinase，Esperase，它们都是从 NOVO Industri A/S 购得的；Gist-Brocades 的 Maxatase 和 Maxacal；Showa Denko 的 Kazusase；BPN 和 BPN'蛋白酶等．按最终组合物计，包括在组合物中的蛋白酶的量在 0.05－50000 GU/mg 的范围，优选 0.1－50 GU/mg．自然也可以使用不同蛋白酶的混合物．

尽管上面已经描述了各种具体的蛋白酶，但是应该懂得可以使用任何可以将所需要的蛋白分解活性提供给组合物的蛋白酶并且本发明不打算以任何方式限制蛋白酶的具体选择。

除了脂肪酶或蛋白酶外，应该懂得其它酶例如本领域已知的纤维素酶，氧化酶，淀粉酶，过氧化物酶等也可以用于本发明的组合物中．如果需要的话，这些酶可以与促进酶活性必需的辅因子（cofactors）

一起使用，即它们可以以酶体系的形式使用。还应该懂得，在各种位置有突变的酶（例如为了性能和/或稳定性增强而设计的酶）也是本发明要考虑的。一个经过设计的市售酶的例子是得自 Novo 的 Durazym。

任选组分

除了上述酶之外，还可以使用很多其它任选组分。

可以加入到本发明组合物中的碱性缓冲溶液包括单乙醇胺，三乙醇胺，硼砂，硅酸钠等。

可以加入到本发明组合物中的水溶助长剂包括乙醇，二甲苯磺酸钠，枯烯磺酸钠等。

其它材料例如粘土，特别是水不溶型的，可以是本发明的组合物中有用的添加剂。特别有用的是膨润土。该材料基本上是蒙脱石，它是水合硅酸铝，其中约 6 分之一的铝原子可以被镁原子替代并且通过该原子可以松散地结合不同量的氢，钠，钾，钙等。适合于洗涤剂的更纯形式的膨润土（即没有石英砂，沙子等）含有至少 30% 的蒙脱石，因此其阳离子交换能力是至少约 50－75meg/100g 膨润土。特别优选的膨润土是由 Georgia Kaolin Co. 以 Thixo-jels 1，2，3 和 4 销售的 Wyoming 或 Western U.S. 膨润土。如在 Marriott 的 GB401413 和 Marriott 和 Guam 的 GB461221 中所述的，这些膨润土已知被用于软化织物。

此外，各种其它的洗涤剂添加剂可以存在于洗涤剂产品中以便给出另外所需要的性质，或者是功能性的或者是美学性的。

通过将很小有效量的高级脂肪酸铝盐例如硬脂酸铝加入到组合物可以实现组合物物理稳定性和抗凝结性方面的改进。硬脂酸铝稳定剂的加入量可以为 0－3%，优选 0.1－2.0%，更优选 0.5－1.5%。

还可以包括在配方中的是少量的污垢悬浮或抗再沉积剂，例如聚乙烯醇，脂肪酰胺，羧甲基纤维素钠，羟基丙基甲基纤维素。优选的抗再沉积剂是以商品名 Relatin DM 4050 销售的 CM/MC 比例为 2: 1 的羧甲基纤维素钠。

另一个次要组份是污垢解脱剂，例如抗絮凝聚合物。通常抗絮凝聚合物包括亲水主链和一个或多个疏水侧链。

本发明的抗絮凝聚合物更详细地描述于 Montague 等人的

US5147576 中，该文献引入本申请中作为参考。

当使用时，抗絮凝聚合物通常占组合物的约 0.1－5%，优选 0.1－2%，最优选约 0.5－1.5%。

可以使用用于棉、聚酰胺和聚酯织物的荧光增白剂。合适的荧光增白剂包括 Tinopal，芪，三唑和联苯胺砜组合物，尤其是磺化的取代的三嗪基芪，磺化的萘并三唑芪，联苯砜等，最优选的是芪和三唑组合物。优选的增白剂是芪增白剂 N4，它是二吗啉二苯胺芪磺酸酯。

防沫剂例如硅氧烷化合物如 Silicane L 7604 也可以以小的有效量加入。

可以使用杀菌剂例如四氯 N－水杨酰苯胺和六氯苯，杀真菌剂，染料，颜料（水分散的），防腐剂例如福尔马林，紫外线吸收剂，抗发黄剂例如羧甲基纤维素钠，pH 调节剂和 pH 缓冲溶液，颜色安全漂白剂，香料和染料和蓝色剂例如 Iragon Blue L2D，Detergent Blue 472/372 和群青色。

另外，也可以使用污垢解脱聚合物和阳离子柔软剂。

上面列出的任选组分并不是穷尽的并且没有列出但本领域已知的其它任选组分也可以包括在组合物中。

任选地，本发明组合物可以含有所有或部分下面组分：两性离子表面活性剂（例如得自 Rhone-Poulenc Co. 的 Miratain BET C-30），阳离子表面活性剂（例如得自 Scher Chemicals，Inc. 的 Schercamox DML），荧光染料，抗再沉积聚合物，抗染料转移聚合物，污垢解脱聚合物，蛋白酶，脂肪酶，淀粉酶，纤维素酶，过氧化物酶，酶稳定剂，香料，遮光剂，UV 吸收剂，助洗剂，和粒径在 300－5000 微米范围的悬浮颗粒。

本发明的组合物具有至少 50% 的透光度（使用 1cm 的透明小容器，在波长 410－800nm，优选 570－690nm 下测定，其中该组合物基本上没有染料）。

另外，组合物的透明性可以作为在可见光波长（约 410－800nm）具有低于 0.3 吸收率来表示，其等价于上述使用透明小容器和波长的至少 50% 透光度。对于本发明的目的，只要在可见光范围的波长具有大于 50% 的透光度，它就被认为是透明/半透明的。

在非常低的 UV－B 辐射透射时，作为 UV－损害的结果，可以发

生酶失活.

瓶子材料

本发明可以使用的透明瓶子材料包括，但不限于：聚丙烯（PP），聚乙烯（PE），聚碳酸酯（PC），聚酰胺（PA）和/或聚对苯二甲酸乙二醇酯（PETE），聚氯乙烯（PVC），和聚苯乙烯（PS）.

根据本发明的透明或透光容器在光谱的可见光部分（约 410－800nm）优选具有大于 25％的透光度，较优选大于 30％，更优选大于 40％，最优选大于 50％.

另外，瓶子的吸光性可以作为低于 0.6（约等价于 25％透光度）测定，或者用大于 25％的透光度测定，其中％透光度等于：

$$\frac{1}{10^{\text{吸光性}}} \times 100\%$$

对于本发明的目的，只要在可见光范围的波长具有大于 50％的透光度，该容器就被认为是透明/半透明或透光的.

在非常低的 UV－B 辐射透过容器壁时，作为 UV－损害的结果，可以发生酶失活.

本发明的容器可以是适合于家用目的储存和包装液体的任何形式或尺寸. 例如，该容器可以具有任何尺寸，但通常该容器的最大容积是 0.05－15L，优选 0.1－5L，更优选 0.2－2.5L. 该容器优选适合于容易地使用. 例如，该容器可以有一个手柄或者具有这样大小的零件以便可以容易地用一只手提起来或移位. 该容器优选具有适合于倾倒液体洗涤剂组合物的装置和用于重新关上容器的装置. 该倾倒装置可以是任何尺寸或形式，但优选足够宽以便方便地计量液体洗涤剂组合物. 该关闭装置可以是任何形式或大小的，但通常是在容器上拧或按从而关上容器. 该关闭装置可以是可以从容器上拆下的盖. 另一种方法是无论容器是开启或关闭该盖可以仍然连在容器上. 该关闭装置也可以装在容器上.

下面实施例是用来进一步说明本发明的并不是以任何方式限制本发明：

除非另有说明，所有百分数都是重量百分数.

本说明书和权利要求书中的所有数值范围都是近似的.

最后，在说明书和权利要求书中使用的术语“包括”，并不是排

除没有具体述及的术语，步骤或特征。

方法

吸光性和透光度的测定

仪器：Milton Roy Spectronic 601

方法：

1.打开分光光度计和电源箱开关并让其预热30分钟.

2.设置波长

- 在键盘上键入所需要的波长（即590，640，等等）
- 按[second function]键
- 按“go to λ”[yes]键
- 于是机器准备在所选择的波长读取数据

3.仪器调零

- 按[second function]键
- 按“zero A”[% T/A/C]
- 于是仪器的读数是“XXX NM 0.000 AT”

4.打开盖，将样品垂直地放在传感器之前

5.关上盖并读取数据（ex. 640 NM 0.123 A T）

*注：所有的读数都在“A”模式（吸光模式）下读取

*注：用每个新的波长变化和/或新样品进行仪器调零

两种典型塑料瓶的吸光值		
波长 nm	聚乙烯（HDPE）； 0.960mm厚	聚丙烯（PP）； 0.423mm厚
254（不可见光）	1.612	1.886
310（不可见光）	1.201	0.919
360（不可见光）	0.980	0.441
590（可见光范围）	0.525	0.190
640（可见光范围）	0.477	0.169

合成日光箱

（用于试施例的装置；仅用于UVA和UVB范围）

箱子尺寸和外观：

长4英尺

宽 2 英尺

高 2 英尺

由 3/4"胶合板构成. 将箱子离地约 2 英寸放置以便空气循环流通. 将一小风扇放置在箱子的盖上. 将 4 个灯安装在箱子的长边, 每边 2 个相隔约 6 英寸.

包括风扇是为了在整个试验期间维持内部温度. 这保证了所看到的任何作用仅是紫外光而不是热的结果.

将试样放进开口的容器中并放进箱子中. 使用开口容器是为了限制容器材料对光线的干扰. 也将开口容器的水加到该箱子中. 该水将空气保持在恒定的湿度并且使得从开口试样的蒸发减慢. 在给定的一段时间后, 从箱子中取出试样, 重新考虑水分的蒸发并试验 UV 的作用.

加速老化:

按照"日光, UV 和加速老化"技术公报 LU-0822, QUV 加速老化试验仪形成质量评定专家小组(Q-panel)实验室产品.

日光是损坏塑料, 织物, 涂料和其它有机材料的重要原因. 尽管 UV 光仅构成日光的 5%, 但它是造成大部分光化学损坏的主要原因. 这是因为光的光化学作用随着波长的降低增加. 短波长紫外光被认为导致大部分损坏已经有很久了. 加速老化试验仪被广泛地用于研究开发, 质量控制, 和材料检验. 它们使用各种光源模拟日光和由日光引起的损坏.

为了模拟由日光引起的损坏, 并不需要再现日光的整个光谱. 对于大部分材料, 仅仅需要模拟短波 UV. 对于我们的特定目的, 选择 UVA-340 灯. 该灯的大部分辐射在 UV-A 区域, 少量在 UV-B 区域. 该灯极好地模拟了约 370nm 到太阳光截至的 295nm 的日光.

实施例 1

将含有蛋白酶和脂肪酶的液体洗涤剂样品(述于下面表 1 中)加入到直径 1"的玻璃盘中, 打开顶盖并暴露于 254nm, 110 微瓦/cm^2 的 UV 光中(距光源 28", 5 天). 每 24 小时之后, 称量样品并打开顶盖补充蒸发的水. 使用适当的底物(例如酪蛋白作为蛋白酶底物, 对硝基苯酚戊酸酯作为脂肪酶底物)测定暴露于 UV 光的样品的酶活性. 以样品 UV 照射之前的起始活性为基准计算剩余活性的百分数.

这些样品含有 25mM 的抗坏血酸，2.5mM 的 BHA，或 2.5mM 的 BHA 作为保护剂。这相应于 0.044 wt% 的抗坏血酸，0.045 wt% 的 BHA 和 0.055 wt% 的 BHA。对照样品不含有这样的保护剂。结果如下(表 2a):

表 1 A 洗涤剂配方

作为 100% 活性物的组分	Wt%
Neodol 25-9*	6-8
乙醇乙氧基硫酸盐	12-15
直链烷基苯磺酸盐	6-9
柠檬酸钠，二水合物	3-6
丙二醇	4-8
山梨醇	3-6
四硼酸钠五水合物	2-4
次要添加剂和水	到 100%

*C_{12} - C_{15} 烷氧基化的（9EO）链基团

表 2a 抗氧化剂对 UV - C(254nm)照射下的酶稳定性的作用

样品	酶	24 小时后剩余酶%
基料 + 无抗氧化剂 仅是基料	蛋白酶	62
	脂肪酶	67
基料 + 25mM 抗坏血酸 (0.044wt.%)	蛋白酶	82
	脂肪酶	75
基料 + 2.5mM BHA (0.045wt.%)	蛋白酶	74
	脂肪酶	76
基料 + 2.5mM BHT (0.055wt.%)	蛋白酶	68
	脂肪酶	68

表 2a 表明当使用抗氧化剂时酶稳定性更高。

实施例 2

将含有蛋白酶和脂肪酶的液体洗涤剂样品（上面表 1）加入到直

径 1”的玻璃盘中，打开顶盖并暴露于 254nm，110 微瓦/cm^2 的 UV 光中（距光源 28”，24 小时）。24 小时后，称量样品并打开顶盖补充蒸发的水到开始的重量。使用适当的底物测定暴露于 UV 光的样品的酶活性。以样品 UV 照射之前的起始活性为基准计算剩余活性的百分数（%剩余酶）。这些样品含有 12.5mM 的抗坏血酸，12.5mM 的 BHA，或 12.5mM 的 BHT 作为保护剂。对照样品不含有这样的保护剂。结果如下（表 2b）：

表 2b 抗氧化剂对 UV－C(254nm)照射下的酶稳定性的作用

样品	酶	24 小时后剩余酶%
基料＋无抗氧化剂（仅是基料）	蛋白酶	53
	脂肪酶	67
基料＋12.5mM 抗坏血酸（0.22wt.%）	蛋白酶	79
	脂肪酶	70
基料＋12.5mM BHT（0.23wt.%）	蛋白酶	77
	脂肪酶	70
基料＋12.5mM BHT（0.28wt.%）	蛋白酶	77
	脂肪酶	70

这再一次表明了具有抗氧化剂的组合物在 UV 照射下保护酶的作用。

实施例 3

在与实施例 1 和 2 类似的条件下进行类似的试验，但使用 UV-A/B 室（灯中 UVA＝1.01 mW/cm^2，UVB＝6.17 mW/cm^2）。在该情况下，将含有酶和抗氧化剂保护剂的 HDL 暴露于 UV 光下 4 天。结果如下（表 3）：

表 3 抗氧化剂对 UV－A/B 照射下的酶稳定性的作用

样品	酶	4 天后剩余酶%
基料＋无抗氧化剂（仅是基料）	蛋白酶	22
	脂肪酶	0
基料＋12.5mM 抗坏血酸（0.22wt.%）	蛋白酶	87
	脂肪酶	21
基料＋12.5mM BHA（0.23wt.%）	蛋白酶	73
	脂肪酶	48
基料＋6.25mM 抗坏血酸（0.11wt.%）+6.25mM BHA(0.12wt.%)	蛋白酶	90
	脂肪酶	43

上表说明：如%剩余酶所表明的，存在抗坏血酸，BHA，BHT 提高 UV-A/B 光下蛋白酶和脂肪酶的稳定性．结果也证实了两种抗氧化剂之间的协同作用，如含有抗坏血酸和 BHA 两者的实例所示．