

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01805281.9

C11D 3/37 (2006.01)
C11D 1/90 (2006.01)
C11D 1/92 (2006.01)
C11D 1/88 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1271192C

[22] 申请日 2001.2.21 [21] 申请号 01805281.9

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 23 [33] US [31] 60/184,250

[86] 国际申请 PCT/US2001/005530 2001.2.21

[87] 国际公布 WO2001/062881 英 2001.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.19

[71] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 K·N·普里斯

审查员 李 伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 郭广迅

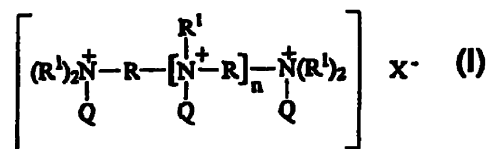
权利要求书 5 页 说明书 48 页

[54] 发明名称

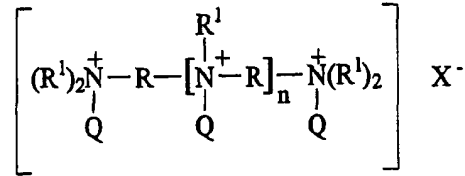
含有疏水性改性的聚胺和非离子表面活性剂的洗衣用洗涤剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及洗衣用洗涤剂组合物, 该组合物含有: A) 约 0.01 重量% 的式 (I) 的疏水性改性的聚胺, 式中 R 是 C₅ - C₂₀ 直链或支链亚烷基及其混合物; R¹ 是亚烷氧基单元, 它具有式: -(R²O)_x-R³, 式中 R² 是 C₂ - C₄ 直链或支链亚烷基及其混合物, R³ 是阴离子单元及其混合物, x 是约 15 - 30, Q 是选自 C₈ - C₃₀ 直链或支链烷基、C₆ - C₃₀ 环烷基、C₇ - C₃₀ 取代或未取代的亚烷基芳基及其混合物的疏水季铵化单元; X 是阴离子, 其量足以提供电中性, n 是 0 - 4; B) 从约 0.01 重量% 起的含一种或多种非离子表面活性剂的表面活性剂体系; C) 余量为载体与添加剂组分。

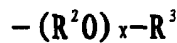


1. 一种洗衣用洗涤剂组合物，该组合物含有：
A) 0.01 - 50 重量%的疏水性改性的聚胺，它具有下式：



5

式中 R 是 C₅-C₂₀ 直链或支链亚烷基及其混合物；R¹ 是亚烷氧基单元，它具有下式：



10 式中 R² 是 C₂-C₄ 直链或支链亚烷基及其混合物，R³ 是阴离子单元及其混合物，x 是 15-30，Q 是选自 C₈-C₃₀ 直链或支链烷基、C₆-C₃₀ 环烷基、C₇-C₃₀ 取代或未取代的亚烷基芳基及其混合物的疏水季铵化单元；X 是阴离子，其量足以提供电中性，n 是 0-4；

B) 0.01 - 80 重量%的表面活性剂体系，它含有一种或多种非离子表面活性剂：

15 C) 余量为载体和添加剂组分。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，该组合物含有 0.1-20 重量%所述的疏水性改性的聚胺。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物，该组合物含有 1-10 重量%所述的疏水性改性的聚胺。

20 4. 根据权利要求 3 所述的组合物，该组合物含有 3-7 重量%所述的疏水性改性的聚胺。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中 R 是 C₆-C₁₀ 亚烷基及其混合物。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物，其中 R 是亚己基。

25 7. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中 R² 是亚乙基、1,2-亚丙基及其混合物。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中 R² 是亚乙基。

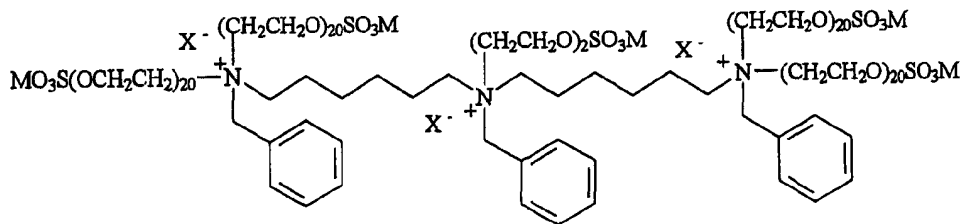
9. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中 R³ 是选自：

- a) $-(\text{CH}_2)_r\text{CO}_2\text{M}$;
 b) $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_r\text{CO}_2\text{M}$;
 c) $-(\text{CH}_2)_r\text{PO}_3\text{M}$;
 d) $-(\text{CH}_2)_r\text{OPO}_3\text{M}$;
 5 e) $-(\text{CH}_2)_r\text{SO}_3\text{M}$;
 f) $-\text{CH}_2(\text{CHSO}_3\text{M})(\text{CH}_2)_r\text{SO}_3\text{M}$;
 g) $-\text{CH}_2(\text{CHSO}_2\text{M})(\text{CH}_2)_r\text{SO}_3\text{M}$;
 h) $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{CO}_2\text{M}$;
 i) $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{NHCH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$;
 10 j) 及其混合物;

式中 M 是氢或能提供电中性的阳离子。

10. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中指数 x 是 15-25。
 11. 根据权利要求 10 所述的组合物, 其中指数 x 是 20。
 12. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 Q 是 C_{12} - C_{18} 直链烷基、 C_7 - C_{12}
 15 取代或未取代亚烷基芳基及其混合物。
 13. 根据权利要求 12 所述的组合物, 其中 Q 是苯甲基。
 14. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中指数 n 是 0 或 1。
 15. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述疏水性改性聚胺具有
 下式:

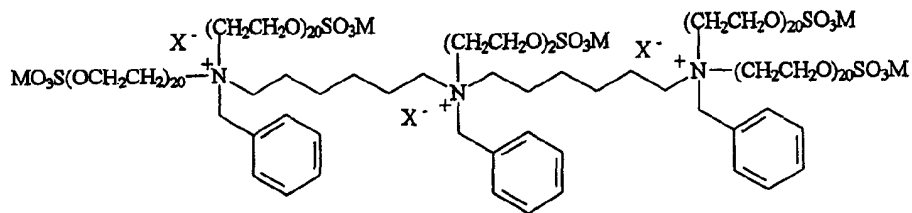
20



式中 X 是水溶性阴离子, 它选自于氯、溴、碘阴离子、硫酸甲酯基及其混合物。

16. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述表面活性剂体系按重
 25 量计含有选自如下一一种或多种表面活性剂:
 i) 85-99.9 重量%的一种或多种非离子表面活性剂;
 ii) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种阴离子表面活性剂;

- iii) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种阳离子表面活性剂;
 iv) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种两性离子表面活性剂;
 v) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种两性表面活性剂; 或
 vi) 其混合物。
- 5 17. 根据权利要求 1 所述的组合物, 该组合物还含有约 1 重量%的助洗剂。
18. 根据权利要求 1 所述的组合物, 该组合物还含有 5-80 重量%的过氧漂白体系, 该体系含有:
- 10 i) 占漂白体系 40-80 重量%的过氧化氢源;
 ii) 任选地占漂白体系 0.1-40 重量%的漂白活性剂;
 iii) 任选地占组合物 1 ppb-99.9 重量%的过渡金属漂白催化剂;
 以及
 iv) 任选地 0.1-10 重量%的预制过氧漂白剂。
19. 一种洗衣用洗涤剂组合物, 该组合物含有:
- 15 A) 0.01-50 重量%的具有下式的疏水性改性的聚胺:

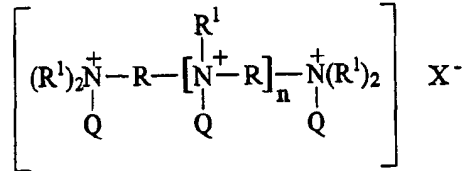


式中 M 是水溶性阳离子; X 是水溶性阴离子, 它选自氯、溴、碘阴离子、硫酸甲酯基及其混合物;

- 20 B) 0.01-80 重量%的表面活性剂体系, 它包括选自如下的一种或多种表面活性剂:
- i) 85-99.9 重量%的一种或多种非离子表面活性剂;
 ii) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种阴离子表面活性剂;
 iii) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种阳离子表面活性剂;
 25 iv) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种两性离子表面活性剂;
 v) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种两性表面活性剂; 或
 vi) 其混合物。
- C) 余量为载体和添加剂组分。

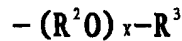
20. 一种洗涤织物的方法，该方法包括使织物制品与含有 0.1 重量 % 或更多的组合物的水溶液接触的步骤，该组合物含有：

A) 0.01 - 50 重量 % 的疏水性改性的聚胺，它具有下式：



5

式中 R 是 C₅-C₂₀ 直链或支链亚烷基及其混合物；R¹ 是亚烷氧基单元，它具有下式：



10 式中 R² 是 C₂-C₄ 直链或支链亚烷基及其混合物，R³ 是选自如下的阴离子单元：

- a) $-(\text{CH}_2)_f\text{CO}_2\text{M}$;
- b) $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_f\text{CO}_2\text{M}$;
- c) $-(\text{CH}_2)_f\text{PO}_3\text{M}$;
- d) $-(\text{CH}_2)_f\text{OPO}_3\text{M}$;
- 15 e) $-(\text{CH}_2)_f\text{SO}_3\text{M}$;
- f) $-\text{CH}_2(\text{CHSO}_3\text{M})(\text{CH}_2)_f\text{SO}_3\text{M}$;
- g) $-\text{CH}_2(\text{CHSO}_2\text{M})(\text{CH}_2)_f\text{SO}_3\text{M}$;
- h) $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{CO}_2\text{M}$;
- i) $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{NHCH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$;
- 20 j) 及其混合物;

其中指数 f 是 0-10；M 是氢或提供电中性的阳离子；x 是 15-30，Q 是选自 C₈-C₃₀ 直链或支链烷基、C₆-C₃₀ 环烷基、C₇-C₃₀ 取代或未取代的亚烷基芳基及其混合物的疏水季铵化单元；X 是阴离子，其量足以提供电中性，n 是 0-4；

25 B) 0.01 - 80 重量 % 的表面活性剂系统，它含有选自如下的一种或多种表面活性剂：

- i) 85-99.9 重量 % 的一种或多种非离子表面活性剂；
- ii) 任选地，0.1-15 重量 % 的一种或多种阴离子表面活性剂；

-
- iii) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种阳离子表面活性剂;
 - iv) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种两性离子表面活性剂;
 - v) 任选地, 0.1-15 重量%的一种或多种两性表面活性剂; 或
 - vi) 其混合物。
- 5 C) 其余为载体和添加剂组分。

含有疏水性改性的聚胺和非离子表面活性剂
的洗衣用洗涤剂组合物

5 相互参照

本申请要求于2000年2月23日提出的美国临时申请60/184 250号的权利。

发明领域

10 本发明涉及含有一种或多种疏水性改性的聚胺和非离子表面活性剂的洗衣用洗涤剂组合物，该组合物提供增强的除去亲水污垢，尤其是粘土的效果。本发明还涉及从穿戴的衣物上除去亲水污垢的方法。

本发明背景

15 织物，尤其是衣服，可被各种外来物质弄脏，这些物质可以从疏水污点(油脂、油)到亲水污点(粘土)的各种物质。除去所述外来物质必需达到的清洁程度，在很大程度上取决于存在的污点量和外来物质沾污织物纤维的程度。青草污点通常涉及与植物的直接粗糙接触，因此产生高度渗透性的污点。尽管在某种情况非常轻微碰到织物纤维，但由于与粘土本身相关的高带电水平，粘土污垢点还是带来了不同类型的去污问题。这种高表面电荷密度可排斥某些洗衣添加剂组
20 分，尤其是粘土分散剂，因此阻碍了任何明显的胶溶作用和粘土分散在洗衣液中。

表面活性剂本身对于除去不要的粘土污垢和污点不总是那么必要。事实上，大多数表面活性剂本身在水中除去织物中的粘土效果令人吃惊地差。不是所有的表面活性剂对所有种类的污点都同样好地发
25 挥作用。除了表面活性剂，将基于聚胺的亲水污垢分散剂添加到洗衣用洗涤剂组合物中，以便从织物表面“带走”粘土污垢，使除去的微粒稳定在溶液中，足以使粘土污垢再次沉积在织物表面上的可能性减到最小。但是，如果一开始不能除去织物上的粘土的话，特别是在亲水织物的情况下，尤其是棉，溶液中就没有什么东西被分散剂结合并
30 使其保持悬浮。

在该技术中一直迫切需要洗衣用洗涤剂组合物，这些组合物能有效地分解并除去织物上嵌入的粘土和其他亲水污垢。另外，当亲水污

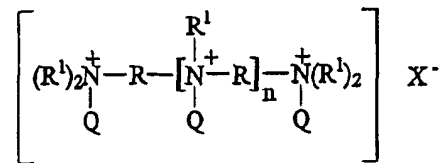
- 垢在洗衣液中的浓度增加时，还需要一种表面活性剂体系，该体系将能够处理更多的污垢量。还一直迫切需要一种粘土污垢的活性添加剂组分，它能优化，以符合特别的洗衣用洗涤剂的实施方案，特别是颗粒，液体，因此能使该组分适应表面活性剂体系。还一直迫切需要一种除去织物上亲水污垢的方法，在织物中，亲水污垢有效地得到胶溶、分散并悬浮在洗衣液中。

发明的简要说明

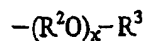
- 现在已令人惊奇地发现含有完全季铵化的聚乙氧基化聚胺的洗衣用洗涤剂组合物，其中所述的聚乙氧基单元用阴离子单元封端，其中聚胺主链由相对疏水的主链间隔基单元构成，所述的聚胺可采用选择的某些季铵化单元进行疏水性改性，以便达到增强除去衣服上的污垢。本发明的洗衣用洗涤剂组合物对于从织物上除去粘土和其他亲水污垢是特别有效的。当本发明疏水性改性的聚胺与合适的表面活性剂体系一起使用时，它能去除曾经据信会毁坏织物，尤其是含有纤维素的织物的污物。

本发明的第一个方面涉及洗衣用洗涤剂组合物，该组合物含有：

- A) 约 0.01 重量%，优选地约 0.1 重量%，更优选地约 1 重量%，最优选地约 3 重量%到约 50 重量%，优选地到约 20 重量%，更优选地到约 10 重量%，最优选地到约 7 重量%的疏水性改性的聚胺，它具有下式：



式中 R 是 C₅-C₂₀ 直链或支链亚烷基及其混合物，R¹ 是下式的亚烷氧基单元：



- 式中 R² 是 C₂-C₄ 直链或支链亚烷基及其混合物；R³ 是阴离子单元及其混合物；x 为约 15-30；Q 是疏水季铵化单元，它选自 C₅-C₃₀ 直链或支链烷基、C₆-C₃₀ 环烷基、C₇-C₃₀ 取代或未取代的亚烷基芳基及其混合物；X 是其量足以提供电中和的阴离子；n 是 0-4；

B) 约 0.01 重量%的表面活性剂体系，它由一种或多种非离子表面活性剂组成；和

C) 其余为载体和添加剂组分。

本发明还涉及一种与高含量非离子表面活性剂去污表面活性剂体系结合的两性离子聚胺。本发明的高非离子表面活性剂体系包括：

- i) 约 85-99.9 重量%的一种或多种非离子表面活性剂；
- ii) 任选地，约 0.1-15 重量%的一种或多种阴离子表面活性剂；
- iii) 任选地，约 0.1-15 重量%的一种或多种阳离子表面活性剂；
- iv) 任选地，约 0.1-15 重量%的一种或多种两性离子表面活性剂；
- v) 任选地，约 0.1-15 重量%的一种或多种两性表面活性剂；或
- vi) 其混合物。

本发明还涉及清洁织物的方法，所述方法包括由织物构成的产品，优选地是布与洗衣用洗涤剂组合物的水溶液接触的步骤，该洗衣用洗涤剂组合物含有疏水性改性的聚胺和本发明的高非离子表面活性剂体系。

通过阅读以下的详细说明书和所附权利要求书，该技术领域的普通技术人员将明白这些目的以及其他一些目的、特点和优点。除非另外指出，这里的所有百分比、比率和比例都以重量计。除非另外说明，所有的温度都以摄氏度(°C)表示。所引用的所有文件都在相关的部分中作为参考文献引用入本文。

本发明的详细说明

本发明涉及疏水性改性的季铵化两性离子聚胺，它们适用于只含有非离子表面活性剂洗衣用洗涤剂组合物，或适用于含有高含量非离子表面活性剂的表面活性剂体系的洗衣用洗涤剂组合物。本发明疏水性改性的两性离子聚胺提供了增强的除去身体污垢和汗水污垢的优点。

已令人惊奇地发现，在处理被人体分泌的油污、汗水等沾污的织物时，疏水性改性的季铵化两性离子聚胺与高含量非离子表面活性剂结合可增加效力。不希望被理论所限，本发明疏水性改性的季铵化两性离子聚胺具有意外的平衡性质，这使得这些化合物能透过织物溶解油脂、油污，同时保持水溶性，并保持直接使灰尘离开织物所需的微粒污垢的悬浮性，从而避免再次沉积。另外，本发明疏水性改性的两

性离子聚胺增强了含有清洁体系的高含量非离子表面活性剂的清洁作用。

对于本发明，正如以下所述，术语“高含量的非离子表面活性剂”定义为“含有约 85-99.9 重量%，优选地约 90-99.9 重量%，更优选地约 95-99.9 重量%的一种或多种非离子表面活性剂的表面活性剂系统”。

当洗衣用洗涤剂组合物中有两性离子聚胺时，它的有效量以所述洗衣用洗涤剂组合物计为从约 0.01 重量%，优选地约 0.1 重量%，更优选地约 1 重量%，最优选地约 3 重量%，至约 50 重量%，优选地至约 20 重量%，更优选地至约 10 重量%，最优选地自约 7 重量%。

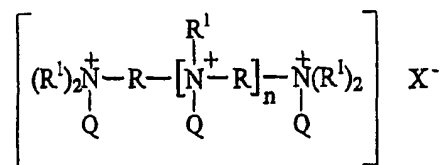
下面详细说明本发明所需要的元素。

疏水性改性的季铵化两性离子聚胺

对于本发明，术语“疏水性改性”本文定义为“含有 2-5 个氮的直链聚胺与每个氮至少一当量季铵化剂的反应，所述聚胺中每个氮的主链氮被一个阴离子单元封端的聚亚烷基氧基单元所取代，该单元含有至少约 15 个亚烷基氧基单元，所述季铵化剂包括有至少 8 个碳原子的直链烷基部分、有至少 6 个碳原子的环烷基、有至少 7 个碳原子的亚烷基芳基单元，特别是苄基，或其混合物。”

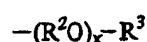
本发明的“聚胺”是“有 6 个以下主链氮原子，并且没有任何支链的胺”，然而对于本发明，含有 5 个以上氮的胺定义为“低聚合的胺”（低聚胺）或“聚合的胺”（聚亚烷基胺或聚亚烷基亚胺）。

本发明疏水性改性的两性离子聚胺具有下式：



25 式中 R 是 C₆-C₂₀ 直链或支链亚烷基及其混合物；优选地 C₆-C₁₀ 直链亚烷基，更优选地 C₆-C₈ 直链亚烷基，最优选地主链单元 R 是亚己基。

R¹ 是亚烷基氧基单元，它具有下式：



5 式中 R^2 是 C_2-C_4 直链或支链亚烷基及其混合物。优选地 R^2 包括亚乙基，1, 2-亚丙基及其混合物，优选地每个 R^2 单元都是亚乙基单元。本发明的一个实施方案提供含有组合物的漂白剂方面有许多优点，该方案涉及疏水性改性的两性离子聚胺，这些聚胺包括首先 1-6 个，优选地首先 1-3 个亚烷氧基单元作为 1, 2-亚丙氧基单元，接着其余是亚乙氧基单元。

R^3 是阴离子单元及其混合物。本发明优选阴离子单元的非限制性实例选自于如下：

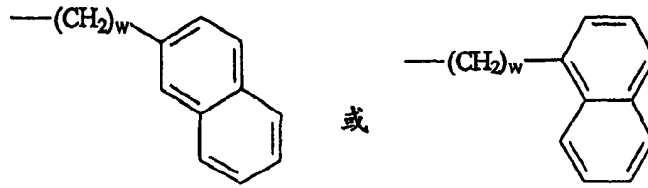
- a) $-(CH_2)_f CO_2M$;
- 10 b) $-C(O)(CH_2)_f CO_2M$;
- c) $-(CH_2)_f PO_3M$;
- d) $-(CH_2)_f OPO_3M$;
- e) $-(CH_2)_f SO_3M$;
- f) $-CH_2(CHSO_3M)(CH_2)_f SO_3M$;
- 15 g) $-CH_2(CHSO_2M)(CH_2)_f SO_3M$;
- h) $-C(O)CH_2CH(SO_3M)CO_2M$;
- i) $-C(O)CH_2CH(CO_2M)NHCH(CO_2M)CH_2CO_2M$;
- j) 及其混合物;

20 式中 M 是氢或能提供电中性的阳离子。对于本发明，所有的 M 单元不管是否与疏水性改性的两性离子聚胺，表面活性剂或添加剂组分结合，它们可以是氢原子或阳离子，这取决于人们所分离的形式，或使用化合物体系的相关 pH。优选阳离子的非限定性实例包括钠、钾、铵及其混合物。指数 f 是约 0-10，优选地 0-2。

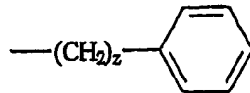
25 指数 x 描述了与主链氮连接的亚烷氧基单元的平均数，它是约 15-30 个，优选地 15-25 个，更优选地 18-23 个，最优选地亚烷氧基单元的平均值是 20 个。配方设计师将认识到，当乙氧基化两性离子聚胺时，仅知道亚烷氧基单元的平均数或统计分布。因此，取决于如何“紧密地”或“严格地”烷氧基化两性离子聚胺，各实施方案的平均值会发生变化。

30 每个 Q 分别是 C_2-C_{30} 直链或支链烷基、 C_6-C_{30} 环烷基、 C_7-C_{30} 取代或未取代的亚烷基芳基及其混合物，优选地是 $C_{12}-C_{18}$ 直链烷基， C_7-C_{12} 取代或未取代的亚烷基芳基及其混合物；优选地，Q 是疏水季铵化单元，它选自 C_7-C_{30} 取代或未取代的亚烷基芳基及其混合物；更优选地是苄基、

取代的苜基、萘基、取代的萘基及其混合物。对于本发明，下式：



- 5 代表术语“萘基”，这取决于是否所述单元包括 α -取代或 β -取代。指数 w 为 0-20。其他的亚烷基芳基单元包括除苜基外的亚烷基芳基单元，它们具有下式：

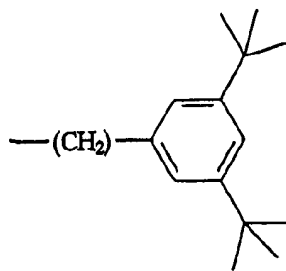


- 10 式中指数 z 是 1-24。

对于本发明，术语“取代的”当应用于适合作为 Q 单元的亚烷基芳基单元时是一种或多种 C_1-C_{12} 直链或支链烷基部分，其条件是包括芳环在内的碳原子总数不超过 30。

本发明取代的亚烷基芳基单元的非限定性实例具有下式：

15

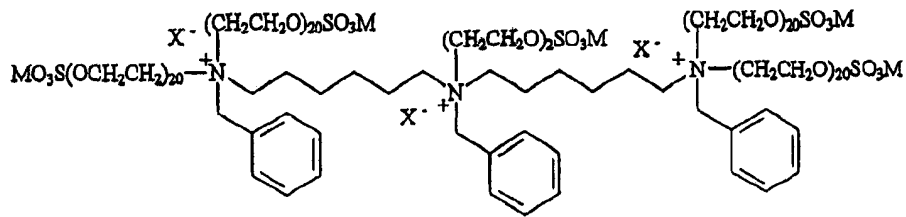


它是 3,5-二-叔丁基苜基部分。

指数 n 表示主链中仲氮的数量。指数 n 是 0-4，优选地 0-2。

- 20 X 是阴离子，其量足以提供电中性。阴离子的非限定性实例是氯、溴、碘、硫酸甲酯基及其混合物。

本发明优选的疏水性改性两性离子聚胺实例具有下式：



式中 X 是水溶性阴离子，它选自于氯、溴、碘阴离子、硫酸甲酯基及其混合物。

5 表面活性剂体系

本发明的洗衣用洗涤剂组合物含有从约 0.01 重量%，优选地约 1 重量%，更优选地约 5 重量%，非常优选地 10 重量% 至约 80 重量%，优选地至约 50 重量%，更优选地至约 30 重量% 的表面活性剂体系，所述的表面活性剂体系由一种或多种非离子表面活性剂组成。

10 本发明的非离子表面活性剂的非限定性实例包括：

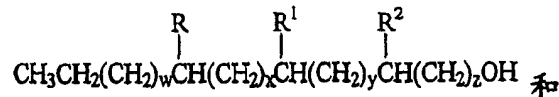
i) C₁₂-C₁₈ 烷基乙氧基化物，特别是 NEODOL[®] 非离子表面活性剂，购自 Shell；

ii) C₆-C₁₂ 烷基酚烷氧基化物，其中烷氧基化物单元是亚乙氧基和亚丙氧基单元的混合物；

15 iii) C₁₂-C₁₈ 醇和 C₆-C₁₂ 烷基酚与环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物的缩合物，特别是 Pluronic[®]，购自 BASF，它在 Laughlin 等人于 1975 年 12 月 30 日出版的 US 8 929 678 中已公开，该专利作为参考文献引用入本文；

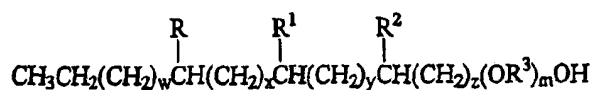
iv) C₁₄-C₂₂ 中部-链支链醇，BA 具有以式：

20



v) C₁₄-C₂₂ 中链支链烷基烷氧基化物，BAEx 具有下式：

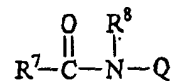
25



5 式中 R、R¹ 和 R² 各自是氢、C₁-C₃ 烷基及其混合物；如果 R、R¹ 和 R² 中至少一个不是氢；优选地 R、R¹ 和 R² 是甲基；优选地 R、R¹ 和 R² 中一个是甲基，其他单元是氢。中链支链烷基硫酸酯和烷基烷氧基硫酸酯表面活性剂中总碳原子数是 14-20；指数 w 是 0-13 的整数；x 是 0-13 的整数；y 是 0-13 的整数；z 是至少为 1 的整数；若 w+x+y+z 是 8-14，并且表面活性剂中的总碳原子数是 14-20；R³ 是 C₁-C₄ 直链或支链亚烷基，优选地亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,4-亚丁基及其混合物。

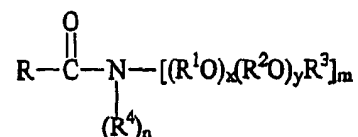
10 vi) 如 Llenado 在 1986 年 1 月 26 日发表的 US 4 565 647 所公开的烷基多糖，该专利作为参考文献引用入本文；

vii) 具有下式的多羟基脂肪酸酰胺：



15 式中 R⁷ 是 C₅-C₃₁ 烷基；R⁸ 选自氢、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 羟基烷基，Q 是有直链烷基链的多羟基烷基部分，其中至少 3 个羟基直接与该链相连，或者它的烷氧基化衍生物，优选的烷氧基是乙氧基或丙氧基或其混合物；优选的 Q 是由还原的胺化反应中的还原性糖得到的，更优选地 Q 是缩水甘油基 (glycityl) 部分；Q 更优选地选自 -CH₂(CHOH)_nCH₂OH、-CH(CH₂OH)(CHOH)_{n-1}CH₂OH、-CH₂(CHOH)₂(CHOR') (CHOH)CH₂OH，及其烷氧基化衍生物，式中 n 是 3-5 的整数，包括 3 和 5，R' 是氢或环状单糖或脂族单糖，它们在 Connor 等人于 1996 年 2 月 6 日出版的 US 5 489 393 和 Murch 等人于 1995 年 10 月 3 日出版的 US 5 45 982 中描述过，这两份专利作为参考文献引用入本文。

25 适用于本发明的非离子表面活性剂的非限定性实例具有下式：



式中 R 是 C₇-C₂₁ 直链烷基、C₇-C₂₁ 支链烷基、C₇-C₂₁ 直链烯基、C₇-C₂₁ 支链烯基及其混合物。

R¹ 是亚乙基；R² 是 C₃-C₄ 直链烷基、C₃-C₄ 支链烷基及其混合物；优选地 R² 是 1, 2-亚丙基。由 R¹ 和 R² 单元构成的非离子表面活性剂优选地含有约 4-12 个亚乙基单元，以及约 1-4 个 1, 2 亚丙基单元。这些单元可以互换，或配方设计师适当以任何组合方式组合在一起。优选地，R¹ 单元与 R² 单元的比率是约 4:1-8:1。优选地，R² 单元（即 1, 2-亚丙基）与氮原子连接，接着其余是含有 4-8 个亚乙基单元的链。

R² 是氢、C₁-C₄ 直链烷基、C₃-C₄ 支链烷基及其混合物；优选地是氢或甲基，更优选地是氢。

R⁴ 是氢、C₁-C₄ 直链烷基、C₃-C₄ 支链烷基及其混合物；优选地是氢。当指数 m 等于 2 时，指数 n 必须等于 0，并且 R⁴ 单元没有，而被-[R¹O], [R²O], R³] 单元所取代。

指数 m 是 1 或 2，指数 n 是 0 或 1，若当 m 等于 1，n 等于 1 时；以及当 m 是 2，n 是 0；优选地 m 等于 1，n 等于 1，导致氮上有一个-[R¹O], [R²O], R³] 单元和 R⁴。指数 x 是约 0-50，优选地约 3-25，更优选地约 3-10。指数 y 是约 0-10，优选地 0，但当指数 y 不等于 0 时，y 是约 1-4。优选地，所有的亚烷氧基单元都是亚乙氧基单元。乙氧基化聚氧化亚烷基烷基酰胺表面活性剂技术中的那些技术人员将认识到，指数 x 和 y 是平均值，并且真值可在几个值之中，这取决于使酰胺烷氧基化时使用的方法。

本发明的组合物还可以含有包括高含量非离子表面活性剂的表面活性剂体系。本发明的体系包括：

- i) 约 85-99.9 重量%的一种或多种非离子表面活性剂；
- ii) 任选地，约 0.1-15 重量%的一种或多种阴离子表面活性剂；
- iii) 任选地，约 0.1-15 重量%的一种或多种阳离子表面活性剂；
- iv) 任选地，约 0.1-15 重量%的一种或多种两性离子表面活性剂；
- v) 任选地，约 0.1-15 重量%的一种或多种两性表面活性剂；或
- vi) 其混合物。

适用于本发明的除非离子表面活性剂外的表面活性剂非限制性实例包括：

- a) C₁₁-C₁₈ 烷基苯磺酸盐 (LAS)

b) C₆-C₁₈ 中链支链芳基磺酸盐 (BLAS);

c) C₁₀-C₂₀ 伯 α 或 ω-支链和任意烷基硫酸盐 (AS);

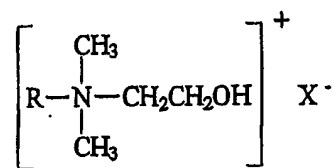
d) C₁₄-C₂₀ 中链支链烷基硫酸盐 (BAS);

5 e) C₁₀-C₁₈ 仲 (2, 3) 烷基硫酸盐, 如 Morris 在 1966 年 2 月 8 日出版的 US 3 234 258; Lutz 于 1991 年 12 月 24 日出版的 US 5 075 041; Lutz 等人于 1994 年 9 月 20 日出版的 US 5 349 101; 和 Prieto 等人于 1995 年 2 月 14 日出版的 US 5 389 277 中描述过, 这些专利作为参考文献引用入本文;

f) C₁₀-C₁₈ 烷基烷氧基硫酸盐 (AES), 其中优选地 x 是 1-7;

10 g) C₁₄-C₂₀ 中链支链烷基烷氧基硫酸盐 (BABxS).

本发明的优选阳离子表面活性剂实例包括具有下式的阳离子表面活性剂:



15 式中 R 是 C₁₂-C₁₄ 烷基, X 是水溶性阳离子.

配方

本发明的组合物可以为任何形式, 特别是液体、颗粒剂和膏剂。取决于洗衣用洗涤剂组合物的特别形式及其预期用途, 配方设计师可使用不同的表面活性剂和添加剂活性组分的组合。

20 优选地, 本发明的高效型颗粒剂组合物包括:

a) 约 0.01 重量%, 优选地约 0.1 重量%, 更优选地 1 重量%, 最优选地 3 重量%, 至约 20 重量%, 优选地至约 10 重量%, 更优选地至约 7 重量%的疏水性改性的聚胺; 和

25 b) 约 0.01 重量%, 优选地约 1 重量%, 更优选地约 5%, 最优选地约 10 重量%, 至约 80 重量%, 优选地至约 50 重量%, 更优选地至约 30 重量%的表面活性剂体系, 所述表面活性剂体系包括:

i) 占表面活性剂体系约 85 重量%, 优选地约 90 重量%, 更优选地约 95 重量%, 至约 99.9 重量%的一种或多种非离子表面活性剂;

ii) 任选地并优选地, 占表面活性剂体系 0.1 重量%, 优选地约 5

重量%，更优选地约 10 重量%，至约 15 重量%的一种或多种阴离子表面活性剂；

- 5 iii) 任选地并优选地，0.1 重量%，优选地约 5 重量%，更优选地约 10 重量%，至约 15 重量%的一种或多种两性离子、阳离子、两性的表面活性剂及其混合物。

HDG 洗衣用洗涤剂组合物除非离子表面活性剂外还典型地含有多种阴离子去污表面活性剂，但是，在本发明一个涉及块状洗涤剂的优选实施方案中，其中表面活性剂用作粘合剂，还发挥去污剂的作用，至少约 50 重量%的 HDG 表面活性剂体系应含有非离子表面活性剂。

10 漂白体系

含有疏水性改性的聚胺、非离子表面活性剂系统的本发明洗衣用洗涤剂组合物，可选择性地包括漂白体系。漂白体系典型地包括“漂白剂”（过氧化氢源）和“引发剂”或“催化剂”。

包括漂白体系的优选的本发明洗衣用洗涤剂组合物含有：

- 15 a) 约 0.01 重量%的本发明疏水性改性的聚胺；
 b) 约 0.01 重量%的表面活性剂体系，它包括：
 i) 占表面活性剂体系约 0-100 重量%的一种或多种阴离子表面活性剂；
 ii) 占表面活性剂体系约 0-100 重量%的一种或多种非离子表面活
20 性剂；
 iii) 任选地，占表面活性剂体系约 0.1-80 重量%的一种或多种阳离子表面活性剂；
 iv) 任选地，占表面活性剂体系约 0.1-80 重量%的一种或多种两性离子表面活性剂；
25 v) 任选地，占表面活性剂体系约 0.1-80 重量%的一种或多种两性表面活性剂；或
 vi) 其混合物；
 c) 占洗衣用洗涤剂组合物约 1 重量%，优选地约 5 重量%至约 80 重量%，优选地至约 50 重量%的过氧漂白体系，包括：
30 i) 占漂白体系约 40 重量%，优选地约 50 重量%，更优选地约 60 重量%至约 100 重量%，优选地至约 95 重量%，更优选地至约 80 重量%的过氧化氢源；

ii) 任选地占漂白体系约 0.1 重量%，优选地约 0.5 重量%至约 60 重量%，优选地至约 40 重量%的漂白引发剂；

iii) 任选地以组合物重量计约 1 ppb (0.0000001%)，更优选地约 100 ppb (0.00001%)，更优选地约 500 ppb (0.00005%)，还更优选地约 1 ppm (0.0001%) 至约 99.9%，优选至 50%，更优选至约 5%，还更优选至约 500ppm (0.05%) 的过渡金属漂白催化剂；

iv) 任选地从约 0.1 重量%起的预制过氧漂白剂；和

d) 其余为载体和其他添加剂组分。

漂白剂-在本文引用的《Kirk Othmer 化学工艺百科全书》(Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)，第 4 版(1992, John Wiley & Sons)，第 4 卷，第 271-300 页“漂白剂 (评述)”中详细描述了过氧化氢源，过氧化氢源包括各种形式的过硼酸钠和过碳酸钠，其中包括各种涂布的和改性的形式。

适合在本发明中组合物中使用的过氧化氢源包括，但不局限于过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐及其混合物。优选的过氧化氢源是一水合过硼酸钠、四水合过硼酸钠、过碳酸钠和过硫酸钠，更优选地是一水合过硼酸钠、四水合过硼酸钠和过碳酸钠。有过氧化氢源时，过氧化氢源的量是占漂白体系约 40 重量%，优选地约 50%，更优选地约 60%至约 100 重量%，优选地至约 95%，更优选地至约 80 重量%。含有预浸渍组合物的漂白实施方案可以含有 5-99% 的过氧化氢源。

优选的过碳酸盐漂白剂含有粒度约 500-1000 微米的干微粒，不大于约 10 重量%所述的微粒小于约 200 微米，并且不大于约 10 重量%所述的微粒大于 1250 微米。任选地，过碳酸盐可以涂布硅酸盐，硼酸盐或水溶的表面活性剂。

漂白活性剂

优选地，在组合物中配制有活性剂(过酸前体)的过氧化氢源(过氧漂白组分)。活性剂的量是组合物的约 0.01 重量%，优选地约 0.5%，更优选地约 1%至约 15 重量%，优选地至约 10%，更优选地至约 8 重量%。另外，漂白活性剂应占漂白体系 0.1-60 重量%。本文描述的漂白体系含有 60 重量%活性剂(最大量)和所述的组合物(漂白组合物，洗衣用洗涤组合物或其他组合物)含有 15 重量%所述活性剂(以重量计最

大量)时,所述组合物应含有 25 重量%漂白体系(其中 60%是漂白活性剂,40 重量%过氧化氢源)。但是,这并不意味使配方设计者局限于活性剂与过氧化氢的比为 60:40。

5 优选地,本发明中过氧漂白化合物(如 AvO)与漂白活性剂的摩尔比一般是至少 1:1,优选地是约 20:1,更优选地约 10:1 至约 1:1,优选地至约 3:1。

10 优选的活性剂选自四乙酰基乙二胺(TAED)、苯甲酰基己内酰胺(BzCL)、4-硝基苯甲酰基己内酰胺、3-氯苯甲酰基己内酰胺、苯甲酸基苯磺酸盐(BOBS)、壬酸基苯磺酸盐(NOBS)、苯甲酸苯酯(PhBz)、癸酸基苯磺酸盐(C₁₀-OBS)、苯甲酰基戊内酰胺(BZVL)、辛酸基苯磺酸盐(C₈-OBS)、全水解的酯及其混合物,非常优选地,苯甲酰基己内酰胺和苯甲酰基戊内酰胺。在 pH8-9.5 范围内特别优选的漂白活性剂是具有 OBS 或 VL 离去基团的所选择的那些漂白活性剂。

15 优选的疏水漂白活性剂包括,但不限于壬酸基苯磺酸盐(NOBS)、4-[N-(壬酰基)氨基己酸基]-苯磺酸钠盐(NACA-OBS),在 US 5 523 434 中描述过它的实施例,十二烷酸基苯磺酸盐(LOBS 或 C₁₂-OBS)、10-十一烷酸基苯磺酸盐(UDOBS 或 C₁₁-OBS)和十二烷酸基苯甲酸(DOBA)。

20 优选的漂白活性剂是 Christie 等人于 1997 年 12 月 16 日出版的 US 5 698 504,Christie 等人于 1997 年 12 月 9 日出版的 US 5 695 679, Willey 等人于 1997 年 11 月 11 日出版的 US 5 686 401, Hartshorn 等人于 1997 年 11 月 11 日出版的 US 5 686 014, Willey 等人于 1995 年 4 月 11 日出版的 US 5 405 412, Willey 等人于 1995 年 4 月 11 日出版的 US 5 405 413, Mitchel 等人于 1992 年 7 月 14 日出版的 US 5 130 045 和 Chung 等人于 1983 年 11 月 1 日出版的 US 4 412 934 以及
25 共同未决的专利申请美国专利申请号 08/709 072, 08/064 564 描述的漂白活性剂;如在 US 5 698 504、US 5 695 679 和 US 5 686 014 中描述的酰基内酰胺活性剂,本文前面列出的每个活性剂都是非常有用的,特别是酰基己内酰胺(例如参见 WO 94-28102A)和酰基戊内酰胺(Willey 等人于 1996 年 4 月 2 日出版的 US 5 503 639),它们都作为
30 参考文献引用入本文。

还可以包括取代的季铵漂白活性剂。本发明的清洁组合物优选地含有取代的季铵漂白活性剂(QSBA)或取代的季铵过酸(QSP);更优选地

是前者。Willey 等人于 1997 年 11 月 11 日出版的 US 5 686 015、Taylor 等人于 1997 年 8 月 5 日出版的 US 5 654 421、Gosselink 等人于 1995 年 10 月 24 日出版的 US 5 460 747、Miracle 等人于 1996 年 12 月 17 日出版的 US 5 584 888 和 Taylor 等人于 1996 年 11 月 26 日出版的 US 5 578 136 中还进一步描述过优选的 QSBA 结构，它们都作为参考文献引用入本文。

本发明使用的非常优选的漂白活性剂是如 US 5 698 504、US 5 695 679 和 US 5 686 014 中描述的酰胺-取代的漂白活性剂，上述专利中每个专利都在前面已提到。这样的漂白活性剂优选实例包括：(6-辛酰胺基辛酰基)氧苯磺酸盐，(6-壬酰胺基辛酰基)氧苯磺酸盐，(6-癸酰胺基辛酰基)氧苯磺酸盐及其混合物。

在本文前面提到的每个专利 US 5 698 504、US 5 695 679 和 US 5 686 014 中，以及 Hodge 等人于 1990 年 10 月 30 日出版的 US 4 966 723 中公开的其他有用活性剂包括苯并 噁类活性剂，例如在 C_6H_4 环 1,2-位稠合-C(O)OC(R¹)=N-部分的 C_6H_4 环。

取决于活性剂和确切应用，采用在使用中的 pH 约 6-13，优选地约 9.0-10.5 的漂白体系，可以得到良好的漂白结果。典型地，例如，在接近中性或低于中性的 pH 范围内，使用具有吸电子部分的活性剂。可以使用碱和缓冲液保证这样的 pH。

20 过渡金属漂白催化剂

本发明的洗衣用洗涤剂组合物选择性地含有漂白体系，该体系含有一种或多种漂白催化剂。选择的漂白催化剂，特别是 5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂-双环[6.6.2]十六烷氯化锰(II)，可以配制成漂白体系，该体系不需要过氧化氢源或过氧漂白剂。该组合物含有以组合物重量计约 1 ppb (0.0000001%)，更优选地约 100 ppb (0.00001%)，更优选地约 500 ppb (0.00005%)，还更优选地约 1 ppm (0.0001%) 至约 99.9%，更优选地约 50%，还更优选地约 5%，更优选至约 500ppm (0.05%) 过渡金属漂白催化剂。

在 Miracle 等人于 1996 年 11 月 19 日出版的 US 5 576 282、Favre 等人于 1993 年 9 月 21 日出版的 US 5 244 594、Jureller 等人于 1993 年 3 月 16 日出版的 US 5 194 416、van Vliet 等人于 1992 年 5 月 19 日出版的 US 5 114 606、Bragg 于 1984 年 2 月 7 日出版的 US 4 430 243、

van Kralingen 于 1992 年 5 月 19 日出版的 US 5 114 611、Rerek 于 1988 年 3 月 1 日出版的 US 4 728 455、Madison 于 1994 年 2 月 8 日出版的 US 5 284 944、van Dijk 等人于 1993 年 9 月 21 日出版的 US 5 246 612、Kerschner 等人于 1993 年 10 月 26 日出版的 US 5 256 779、
5 Kerschner 等人于 1994 年 1 月 18 日出版的 US 5 280 117、Kerschner 等人于 1993 年 12 月 28 日出版的 US 5 274 147、Kerschner 等人于 1992 年 10 月 6 日出版的 US 5 153 161、Martens 等人于 1993 年 7 月 13 日出版的 US 5 227 084 和欧洲专利申请公开号 549 271A1、549 272A1、544 440A2 和 544 490A1 中公开了合适的以锰为主要成分的催
10 化剂的非限制性实例。

在 Perkins 等人于 1997 年 1 月 28 日出版的 US 5 597 936、Miracle 等人于 1997 年 1 月 21 日出版的 US 5 595 967、Perkins 等人于 1997 年 12 月 30 日出版的 US 5 703 030、Diakun 等人于 1989 年 3 月 7 日出版的 US 4 810 410; M. L. Tobe “过渡金属配合物的碱解”，《Adv.
15 Inorg. Bioinorg. Mech.》(1983), 2, 第 1-94 页; 《J. Chem. Ed》(1989), 66(12), 1043-45; 《合成与无机化合物的表征》，W. L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), 第 461-3 页; 《无机化学》，18, 1497-1502 (1979); 《无机化学》，21, 2881-2885 (1982); 《无机化学》，18, 2023-2025 (1979); 《无机合成》，173-176 (1960); 以及
20 《物理化学杂志》，56, 22-25 (1952) 中公开了合适的以钴为主要成分催化剂的非限制性实例。

在 1998 年 9 月 11 日公开的 WO 98/39406A1 中描述了含有大环配位体漂白催化剂的另外实例，该专利作为参考文献引用入本文。这些漂白催化剂的合适实例包括：

- 25 二氯-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II)
二水合-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷六氟磷酸锰 (II)
水合-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷六氟磷酸锰 (III)
30 二水合-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷四氟硼酸锰 (II)
二氯-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷六氟磷

酸锰(III)

二氯-5,12-二-正-丁基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷锰
(II)

5 (II) 二氯-5,12-二苯甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷锰

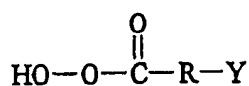
二氯-5-正-丁基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷
锰(II)

二氯-5-正-辛基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷
锰(II)

10 (II) 二氯-5-正-丁基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷
锰(II)

预制的漂白剂

15 本发明的漂白体系还可以任选地含有 0.1%，优选地 1%，更优选地
5%至约 10%，优选地至约 7 重量%的一种或多种预制漂白剂。预制的漂
白材料具有下述通式：



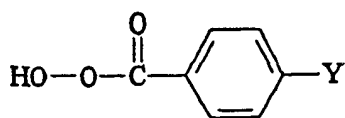
20 式中 R 是 C₁-C₂₂ 亚烷基，C₁-C₂₂ 取代亚烷基，亚苯基，C₆-C₂₂ 取代亚苯
基及其混合物，Y 是氢、卤素、烷基、芳基、-C(O)OH、-C(O)OOH 及其
混合物。

在本发明中可使用的有机过羧酸可以含有一个或两个过氧基团，
可以是脂族或芳族的。有机过羧酸是脂族的时，未取代的酸具有下述
通式：



式中 Y 可以是氢、甲基、氯甲基、羧酸根、过碳酸根，n 是 1-20 中的
整数。

有机过羧酸是芳族的时，未取代的酸具有下述通式：



式中 Y 可以是氢、烷基、氯代烷基、羧酸根、过碳酸根及其混合物。

5 本发明中使用的典型单过氧过羧酸包括烷基过羧酸和芳基过羧酸，例如：

i) 过氧苯甲酸和环-取代的过氧苯甲酸，例如过氧-邻-萘酸；

ii) 脂族，取代脂族和芳烷基单过氧酸，例如过氧月桂酸、过氧硬脂酸和 N, N-邻苯二甲酰基氨基过氧己酸 (PAP)。

10 本发明中使用的典型二过氧过羧酸包括烷基二过氧酸和芳基二过氧酸，例如

iii) 1, 12-二过氧十二烷二酸；

iv) 1, 9-二过氧壬二酸；

v) 二过氧巴西基酸；二过氧癸二酸和二过氧间苯二甲酸；

vi) 2-癸基二过氧丁-1, 4-二酸；

15 vii) 4, 4'-磺酰基双过氧苯甲酸。

非常优选的预制漂白剂的非限制性实例包括如 Brurns 等人于 1987 年 6 月 6 日出版的 US 4 634 551 中描述的 6-壬胺-6-氧代过氧己酸 (NAPAA)，该专利作为参考文献引用入本文。

20 像本文描述的过氧漂白组合物一样，本发明的组合物还可以含有氯-型漂白材料作为漂白剂。这样的漂白剂在该技术中是熟知的，例如包括二氯异氰酸钠 (“NaDCC”)。但是，氯-型漂白材料对于含有酶的组合物是较小优选的。

添加剂组分

25 下面是本发明洗衣用洗涤剂组合物中使用的添加剂组分的非限制性实例，所述的添加剂组分包括酶、酶稳定剂、助洗剂、荧光增白剂、去污聚合物、染料转移剂、分散剂、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、增溶剂、光活性剂、荧光剂、织物调理剂、可水解表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、防腐剂及其混合物。

酶

酶是本发明优选的添加剂组分。酶的选择留给配方设计者，但是本文下面的实例说明酶在本发明液体洗衣用洗涤剂中的应用。

5 本文使用的“洗涤剂酶”是指在硬表面清洁或个人护理用的液体洗衣用洗涤剂组合物中具有清洁、去污或其他有益作用的任何酶。优选的洗涤剂酶是水解酶，例如蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶。液体洗衣用目的的优选酶包括，但不限于，特别是蛋白酶、纤维素酶、脂肪酶和过氧化物酶。

蛋白酶

10 本发明优选的液体洗衣用洗涤剂组合物还含有至少 0.001 重量%蛋白酶。但是，在本文描述的液体洗衣用洗涤剂组合物中使用有效量蛋白酶就足够了。术语“有效量”是指能够对例如织物之类的基体产生清洁、去污、去污垢、增白、脱色或增鲜改进效果的任何量。在目前商品制剂的实际条款中，典型的量是每克洗涤剂组合物为直到约 5
15 毫克，更典型地 0.01-3 毫克活性酶。另外还指出，本发明的组合物典型地含有 0.001-5 重量%，优选地 0.01-1 重量%商品酶制剂。本发明蛋白酶在这样的商品制剂中的量通常足以提供每克组合物为 0.005-0.1 Anson 单位(AU)活性。

20 本发明优选的液体洗衣用洗涤剂组合物含有由 amyloliquefaciens 芽胞杆菌或 lentus 芽胞杆菌得到的改性蛋白酶。对于本发明，由 amyloliquefaciens 芽胞杆菌得到的蛋白酶另外称之“枯草杆菌蛋白酶 BPN'”，也称之“蛋白酶 A”，由 lentus 芽胞杆菌得到的蛋白酶另外称之“枯草杆菌蛋白酶 309”。对于本发明，如在 A. Baeck 等人题为“含有蛋白酶的清洁组合物”的美国专利申请号
25 08/322 676 的专利申请中描述的，amyloliquefaciens 芽胞杆菌枯草杆菌蛋白酶编号方式可用作枯草杆菌蛋白酶 BPN' 和枯草杆菌蛋白酶 309 的氨基酸顺序编号体系。

amyloliquefaciens 芽胞杆菌枯草杆菌蛋白酶-BPN' 酶的衍生物

30 用于本发明的优选蛋白酶是蛋白酶 A (BPN') 的变种，它是非自然存在的羧基水解酶变种，具有与前体羧基水解酶不同的溶解蛋白活性、稳定性、基体特效性、pH 分布图和/或性能特性，由该前体羧基水解酶可得到该变种的氨基酸顺序。这种 BPN' 的变种在 1985 年 1 月 9 日出

版的 EP 130 756A 中已公开过。特别地蛋白酶 A-BSV 是 BPN'，其中在 166 位的 Gly 被 Asn、Ser、Lys、Arg、His、Gln、Ala、或 Glu 取代；在 169 位的 Gly 被 Ser 取代；在 222 位的 Met 被 Gln、Phe、Cys、Asn、Glu、Ala 或 Thr 取代；或选择性地 5 在 166 位的 Gly 被 Lys 取代，以及在 222 位的 Met 被 Cys 取代，或选择性地 169 位的 Gly 被 Ala 取代和在 222 位的 Met 被 Ala 取代。

蛋白酶 B

用于本发明的优选蛋白酶是蛋白酶 B。蛋白酶 B 是非自然存在的羧基水解酶变种，具有与前体羧基水解酶不同的溶解蛋白活性、稳定性、10 基体特效性、pH 分布图和/或性能特性，由该前体羧基水解酶可得到该变种的氨基酸顺序。蛋白酶 B 是 BPN' 的变种，其中在 +217 位的酪氨酸被亮氨酸取代，如在 1987 年 4 月 28 日出版的 EP 303 761A 和 1985 年 1 月 9 日出版的 EP 130 756A 中进一步公开过。

蛋白酶 B 的漂白稳定性变种(蛋白酶 B-BSV)

15 用于本发明的优选蛋白酶是蛋白酶 B 的漂白稳定性变种。特别地，蛋白酶 B-BSV 是变体，其中在 166 位的 Gly 被 Asn、Ser、Lys、Arg、His、Gln、Ala、或 Glu 取代；在 169 位的 Gly 被 Ser 取代；在 222 位的 Met 被 Gln、Phe、Cys、Asn、Glu、Ala 或 Thr 取代；或选择性地 166 位的 Gly 被 Lys 取代，以及在 222 位的 Met 被 Cys 取代，或 20 选择性地 169 位的 Gly 被 Ala 取代和在 222 位的 Met 被 Ala 取代。

蛋白酶 B 的表面活性变种

蛋白酶 B 的优选表面活性变种含有在 217 位酪氨酸被亮氨酸取代的 BPN' 野型氨基酸顺序，其中在 199、200、201、202、203、204、205、206、207、208、209、210、211、212、213、214、215、216、25 217、218、219 或 220 位中一个或多个位的野型氨基酸顺序被取代；其中 BPN' 变种比野型枯草杆菌蛋白酶 BPN' 具有降低的不溶基体吸收或增加的不溶基体水解。优选地，取代氨基酸的位点是 199、200、201、202、205、207、208、209、210、211、212 或 215 位，优选地 200、201、202、205 或 207。

30 由 *amyloliquefaciens* 芽胞杆菌枯草杆菌蛋白酶得到的优选蛋白酶是通过使各种酶编码的核苷酸顺序突变，从而改变酶的氨基酸顺序，所改性的枯草杆菌蛋白酶的 BPN' 酶。这些改性的枯草杆菌蛋白酶

比野型枯草杆菌蛋白酶具有降低的不溶基体吸收或增加的不溶基体水解。另外，这样 BPN' 变体编码的突变体基因也是合适的。

枯草杆菌蛋白酶 309 衍生物

根据本发明，另一个可使用的优选蛋白酶包括“枯草杆菌蛋白酶
5 309”变种。这些蛋白酶包括几类下述的枯草杆菌蛋白酶 309 变种。

蛋白酶 C

在本发明组合物中使用的优选蛋白酶是蛋白酶 C。蛋白酶 C 是由芽
胞杆菌得到的碱性丝氨酸蛋白酶变种，其中在 27 位的赖氨酸被精氨酸
取代，在 104 位的酪氨酸被缬氨酸取代，在 123 位的丝氨酸被天门冬
10 酰胺取代，以及在 274 位的丙氨酸被苏氨酸取代。在 EP 90915958:4，
对应于 1991 年 5 月 16 日公开的 W0 91/06637 中描述过蛋白酶 C。一
般地，改性的变种，特别是蛋白酶 C 的变种也包括在本发明中。

蛋白酶 D

在本发明中使用的优选蛋白酶是蛋白酶 D。蛋白酶 D 是由 lentus
15 芽胞杆菌枯草杆菌蛋白酶得到的羧基水解酶变种，它具有在自然界还
未发现的氨基酸顺序，如 Genencor International 于 1995 年 4 月 20
日公开的 W0 95/10615 中所描述的，这种氨基酸顺序是由前体羧基水
解酶，通过用不同的氨基酸替代在所述羧基水解酶中位点的多个氨基
酸残基得到的，其位点等效于 +76 位的位点，还优选地与一个或多个
20 氨基酸残基位点结合，这些位点等效于选自根据 amyloliquefaciens
芽胞杆菌枯草杆菌蛋白酶编号的 +99、+101、+103、+104、+107、+123、
+27、+105、+109、+126、+128、+135、+156、+166、+195、+204、
+206、+210、+216、+217、+218、+222、+260、+265 和或 +274 位。

A 环区域 6 替代变种-这些枯草杆菌蛋白酶 309-型变种具有枯草杆
25 菌蛋白酶 309-野型氨基酸顺序的改性氨基酸顺序，其中改性氨基酸顺
序含有在 193、194、195、196、197、199、200、201、202、203、
204、205、206、207、208、209、210、211、212、213 或 214 位中
一个或多个位替代；从而枯草杆菌蛋白酶 309 变种比野型枯草杆菌蛋
白酶 309 具有降低的不溶基体吸收或增加的不溶基体水解。优选地，
30 这些蛋白酶具有在 193、194、195、196、199、201、202、203、204、
205、206 或 209 位，更优选地在 194、195、196、199 或 200 位替代
的氨基酸。

B. 多环区域替代变种 - 这些枯草杆菌蛋白酶 309 变种也可以是枯草杆菌蛋白酶 309 野-型氨基酸顺序的改性氨基酸顺序, 其中改性氨基酸顺序在第一个、第二个、第三个、第四个或第五个环区域的一个或多个环区域中, 在一个或多个位点有替代; 从而枯草杆菌蛋白酶 309 变种比野型枯草杆菌蛋白酶 309 具有降低的不溶基体吸收或增加的不溶基体水解。

C. 除环区域外的位点替代 - 另外, 在除环区域位点外的位点, 例如 74 位, 可以进行野型枯草杆菌蛋白酶 309 的一个或多个替代。如果枯草杆菌蛋白酶 309 附加替代仅是在 74 位, 则优选地用 Asn、Asp、Glu、His、Lys、Phe 或 Pro, 更优选地用 His 或 Asp 替代。但是, 可以对一个或多个环位点以及 74 位进行改性, 例如 97、99、101、102、105 和 121 残基。

在 WO 95/29979、WO 95/30010 和 WO 95/30011 中还描述了枯草杆菌蛋白酶 BPN' 变种和枯草杆菌蛋白酶 309 变种, 所有这些申请都于 1995 年 11 月 9 日公开, 它们作为参考文献都引用于本文。

与本发明改性聚胺一起使用的另一个优选蛋白酶是 Novo 的 ALCALASE®。另一种合适的蛋白酶是由芽胞杆菌菌株得到的, 它在 pH8-12 整个范围内具有最大的活性, 发育并由丹麦的 Novo Industries A/S 以 ESPERASE® 销售, 下面称之为“Novo”。Novo 的 GB 1 243 784 描述了这种酶和类似酶的制剂。其他合适的蛋白酶包括 Novo 的 SAVINASE®, 荷兰的 International Bio-Synthetics 公司的 MAXATASE®。还可参见 Novo 的 WO 9318140A 描述的由芽胞杆菌 sp. NCIMB 40338 得到的高 pH 蛋白酶。在 Novo 的 WO 9203529A 中描述了含有蛋白酶、一种或多种其他酶和可逆蛋白酶抑制剂的酶洗涤剂。其他优选的蛋白酶包括 Procter & Gamble 的 WO 9510591A 描述的蛋白酶。希望时, 具有降低吸收和增加水解的蛋白酶是可得到的, 如在 Procter & Gamble 的 W09507791 中所描述的。在 Novo 的 W09425583 中描述了适合本发明洗涤剂的像重组胰蛋白酶的蛋白酶。

其他特别有用的蛋白酶是多替代的蛋白酶变种, 它们包括用其他自然存在的氨基酸残基, 在相应于 amyloliquefaciens 芽胞杆菌枯草杆菌蛋白酶的 103 位的氨基酸残基位点替代的氨基酸残基, 替代的氨基酸残基与其他自然存在的氨基酸残基在一个或多个氨基酸残基位点

结合, 该位点相应于 *amyloliquefaciens* 芽胞杆菌枯草杆菌蛋白酶的 1、3、4、8、9、10、12、13、16、17、18、19、20、21、22、24、27、33、37、38、42、43、48、55、57、58、61、62、68、72、75、76、77、78、79、86、87、89、97、98、99、101、102、104、106、5 107、109、111、114、116、117、119、121、123、126、128、130、131、133、134、137、140、141、142、146、147、158、159、160、166、167、170、173、174、177、181、182、183、184、185、188、192、194、198、203、204、205、206、209、210、211、212、213、214、215、216、217、218、222、224、227、228、230、232、236、10 237、238、240、242、243、244、245、246、247、248、249、251、252、253、254、255、256、257、258、259、260、261、262、263、265、268、269、270、271、272、274 和 275; 其中所述蛋白酶变体包括在相应于 103 和 76 位的位点替代氨基酸残基时, 除相应于 *amyloliquefaciens* 芽胞杆菌枯草杆菌蛋白酶的 27、99、101、104、15 107、109、123、128、166、204、206、210、216、217、218、222、260、265 或 274 位氨基酸残基位点外的一个或多个氨基酸残基位点, 也有替代氨基酸残基, 和/或包括用其他自然存在的氨基酸残基, 在相应于 *amyloliquefaciens* 芽胞杆菌枯草杆菌蛋白酶的 62、212、230、232、252 和 257 位的一个或多个氨基酸残基位点, 替代氨基酸残基的 20 多取代蛋白酶, 如在 Procter & Gamble 公司 (P & G gases 7280 & 7281 & 和 7282L, 分别) 于 1998 年 10 月 23 日提交的 PCT 申请号 PCT/US98/22588、PCT/US98/22482 和 PCT/US98/22486 中所描述的。

也适合于本发明的是专利申请 EP 251 446 和 WO 91/06637 中描述的蛋白酶, 在 WO 91/02792 中描述的蛋白酶 BLAP[®], 以及在 WO 25 95/23221 中描述的它们的变种。

还可参见在 Novo 的 WO 9318140A 中描述的由芽胞杆菌 sp. NCIMB 40338 得到的高 pH 蛋白酶。酶洗涤剂含有蛋白酶, 一种或多种其他的酶, 以及在 Novo 的 WO 92/03529 中描述的可逆蛋白酶抑制剂。希望时, 可利用具有降低吸收和增加水解的蛋白酶, 如在 Procter & Gamble WO 30 95/07791 中所描述的。在 Novo 的 WO 94/25583 中描述了适合本发明洗涤剂的像重组胰蛋白酶的蛋白酶。Unilever 在 EP 516 200 中描述了其他合适的蛋白酶。

知道从市场上可获得本发明使用的蛋白酶，如 ESPERASE[®]、ALCALASE[®]、DURAZYM[®]、SAVINASE[®]、EVERLASE[®]和 KANNASE[®]，这都是丹麦 Novo Nordisk A/S 公司的，还如 MAXATASE[®]、MAXACAL[®]、PROPERASE[®]和 MAXAPEM[®]，这都是 Genencor International (从前荷兰的 Gist-Brocades) 的。

除了上述蛋白酶外，在下面将进一步描述适合本发明液体洗衣用洗涤剂组合物的其他酶。

其他酶

为了各种目的，其中包括从例如纺织品表面除去以蛋白质为基的，以碳水化合物为基的，或以甘油三酯为基的污垢，为了防止染料转移流失，例如在洗涤时，以及为了恢复织物，在本发明的洗涤组合

10 物中可以含有除了蛋白酶外的酶。合适的酶包括淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、过氧化物酶及其任何适当来源酶的混合物，例如植物、动物细菌、真菌和酵母来源酶。影响优选选择的因素例如有 pH-活性和/或

15 稳定最佳性，热稳定性，活性洗涤剂的稳定性，助洗剂等。在这个方面，细菌或真菌酶是优选的，例如细菌淀粉酶和蛋白酶，以及真菌纤维素酶。

酶通常加入洗涤剂或洗涤剂添加剂组合物中，其量足以提供“有效的清洁量”。术语“有效的清洁量”系指能在例如织物的基体上产生清洁、去物、去污垢、增白、脱色或增鲜改进效果的任何量。在

20 目前商品制剂的实际条款中，典型的量是每克洗涤剂组合物为直到约 5 毫克，更典型地 0.01-3 毫克活性酶。另外还指出，本发明的组合物典型地含有 0.001 重量%，优选地 0.01 重量%，至约 5 重量%，优选地约 1 重量%商品酶制剂。蛋白酶在这样的商品制剂中的量通常足以提供每

25 克组合物为 0.005-0.1 Anson 单位 (AU) 活性。对于某些洗涤剂，为了将非催化活性材料总量降至最低，从而改善去斑/成膜或其他结局，那么提高商品制剂中的活性酶含量可能是理想的。在高浓缩的洗涤剂配方中，也可能希望更高的活性水平。

这里适合的淀粉酶包括例如在 Novo 的 GB 1 296 839 中描述的 α -

30 淀粉酶，International Bio-Synthetics 公司的 RAPIDASE[®]、Novo 的 TERMAMYL[®]、Novo 的 FUNGAMYL[®] 都是特别有用的。改善稳定性，例如氧化稳定性的酶工程是已知的。例如参见《J. Biological Chem.》，

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实施方案可以利用具有在洗涤剂中改善稳定性, 特别是改善氧化稳定性的淀粉酶, 其稳定性是以 1993 年商业使用的 TERMAMYL[®] 参比点测量的。这些优选的淀粉酶具有“增强稳定性”的淀粉酶特性, 5 该特性至少可通过可测量的一个或多个特性改进情况表征: 氧化稳定性, 例如在 pH 缓冲液中对过氧化氢/四乙酰基乙二胺的氧化稳定性; 热稳定性, 例如在像约 60℃ 的一般洗涤温度下; 或碱性稳定性, 例如在约 8-11 的 pH 下, 这些稳定性是对上述确定的参比点的淀粉酶测量的。可以采用任何现有公开的工艺试验方法测量稳定性。例如参见在 10 WO 9402597 中公开的参考文献。增强稳定性的淀粉酶可以从 Novo 或 Genencor International 得到。这里一类特别优选淀粉酶具有的共同性是采用一种或多种芽胞杆菌淀粉酶, 特别是芽胞杆菌 α -淀粉酶的位点-定向突变发生得到的, 不管一个、两个或多个淀粉酶菌株是否是中间前体。对上述确定参比淀粉酶的增强氧化稳定性的淀粉酶, 对于使用来说, 与氯漂白不同, 特别是在漂白中, 更优选地在氧漂白中, 本 15 发明的洗涤组合物是优选的。这样的优选淀粉酶包括 (a) 根据前面引用的 1994 年 2 月 3 日出版的 WO 9402597 的淀粉酶, 如通过突变体进一步所说明的, 其中使用丙氨酸或苏氨酸, 优选地苏氨酸, 替代位于 licheniformis 芽胞杆菌 α -淀粉酶(称之 TERMAMYL[®])197 位的蛋氨酸 20 残基, 或类似母体淀粉酶的同源位点变种, 例如 amyloliquefaciens 芽胞杆菌, subtilis 芽胞杆菌或 sterothermophilus 芽胞杆菌; (b) 如 Genencor International 在一篇文章中所描述的增强稳定性的淀粉酶, 该文章标题是“耐氧化的 α -淀粉酶”, 由 C.Mitchinson 于 1994 年 3 月 13-17 日在 207 届美国国家化学学会会议上发表。在那里曾指出, 在自动的洗碗洗涤剂中漂白使 α -淀粉酶失活, 但 Genencor 用 25 licheniformis 芽胞杆菌 NCIB8061 得到改进的氧化稳定性淀粉酶。已确定蛋氨酸 (Met) 为最可能被改性的残基。一旦在某个时间在 8、15、256、304、366 和 438 位的 Met 被替代, 得到特别的突变体, 特别重要的是 M197L 和 M197T, 而 M197T 变种是最稳定的表达变种。在 30 CASCADE[®]和 SUNLIGHT[®]中测量了稳定性; (c) 这里特别优选的淀粉酶包括在中间母体中有附加改性的淀粉酶变种, 如在 WO 9510603A 中描述的, 并且可从受让人, Novo 以 DURAMYL[®]得到。其他特别优选的氧化稳

定性增强淀粉酶包括在 Genencor International 的 WO 9418314 和 Novo 的 WO 9402597 中描述的增强淀粉酶。可以使用任何其他的氧化稳定性增强淀粉酶，例如由得到淀粉酶的已知嵌合、杂交或单突变母体形式通过位点定向突变形成所得到的。其他优选酶改性是可达到的。参见 Novo 的 WO 9509909。

这里可使用的纤维素酶包括细菌和真菌类的，优选地具有 5-9.5 最佳 pH。Barbesgaard 等人于 1984 年 3 月 6 日出版的 US 4 435 307 公开了由 *Humicola insolens* 或 *Humicola* 菌株 DSM1800 得到的合适真菌纤维素酶，或属于 *Aeromonas* 属真菌产生的纤维素酶 212，以及由海洋软体动物 *Dolabella Auricula Salander* 肝胰腺提取的纤维素酶。GB-A-2.075.028、GB-A-2.075.028 和 DE-OS-2.247.832 也公开了合适的纤维素酶。CAREZYME® (Novo) 是特别有用的。还可参见 Novo 的 WO 9117243。

适合洗涤剂应用的脂肪酶包括假单胞菌类微生物产生的脂肪酶，例如 *stutzeri* 假单胞菌 ATCC19.154，如 GB 1 372 034 中公开的。还可参见 1978 年 2 月 24 日公开的日本专利申请 53,20487 中的脂肪酶。这种脂肪酶可从日本，名古屋，Amano Pharmaceutical 公司获得，商品名“Amano”或“Amano-P”脂肪酶 P。其他合适的商品脂肪酶包括 Amano-CES，例如 *Chromobacter viscosum* 的脂肪酶，像日本，tagata，Toyo Jozo 公司的 *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673；美国，US. Biochemical Corp. 以及荷兰，Disoynth 公司的 *Chromobacter viscosum* 脂肪酶，和例如 *Chromobacter gladioli* 的脂肪酶。从市场上可获得 Novo 由 *Humicola lanuginosa* 得到的 LIPOLASE® 酶（也可参见 EP 341 947）是本发明优选使用的脂肪酶。Novo 的 WO 9414951A 描述了脂肪酶和淀粉酶变体对过氧化物酶的稳定作用。也可参见 WO 9205249 和 RD 94359044。

在 Genencor 的 WO 8809367A 中描述了适合在本发明中使用的 Cutinase 酶。

过氧化物酶可以与氧源一起使用，例如过碳酸盐、过硼酸盐、过氧化氢等，用于“溶液漂白”或防止在洗涤时从基体上除去的染料或颜料转移到在洗涤溶液中存在的其他基体上。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，例如氯-或溴-过氧化

物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物已在 Novo 于 1989 年 10 月 19 日出版的 WO 89099813A 和 Novo 的 WO 8909813A 中公开。

在 Genencor International 的 WO 9307263A 和 WO 9307260A, Novo 的 W08908694A 和 McCarty 等人于 1971 年 1 月 5 日出版的 US 3 553 139 中也公开许多酶材料和它们加入合成洗涤剂组合物中的方法。 Place 等人于 1978 年 7 月 18 日出版的 US 4 101 457 和 Hughes 于 1985 年 3 月 26 日出版的 US 4 507 219 中进一步公开了酶。Hora 等人于 1981 年 4 月 14 日出版的 US 4 261 868 公开了液体洗涤剂组合物的有用酶材料, 以及将它们加入这样配方中的方法。可以采用各种技术使洗涤剂中的酶稳定。Gedge 等人于 1971 年 8 月 17 日出版的 US 3 600 319 和 Venega 于 1986 年 10 月 29 日出版的 EP 200 586 公开并列证了酶的稳定技术。例如 US 3 519 570 也公开了酶的稳定系统。Novo 的 WO 940 1532 公开了有用的芽胞杆菌, sp. AC13, 该菌产生蛋白酶、木聚糖酶和纤维素酶。

15 本发明另一个优选的酶是甘露聚糖酶。甘露聚糖酶存在时其量是组合物的约 0.0001 重量%, 优选地 0.0005 重量%, 更优选地约 0.001 重量%, 至约 2 重量%, 优选地至约 0.1 重量%, 更优选地至约 0.02 重量%。

20 优选地, 下述三种甘露聚糖-降解的酶: BC3.2.1.25: β -甘露糖苷酶, EC3.2.1.78: 内-1,4- β -甘露糖苷酶, 下面称之为“甘露聚糖酶”, 和 EC 3.2.1.100: 1,4- β -甘露糖苷酶 (IUPAC 分类-酶命名法, 1992 ISBN 0-12-227165-3, 学术出版社), 都可以用于本发明的组合物。

25 更优选地, 本发明的洗涤组合物含有称之为甘露聚糖酶的 β -1,4-甘露糖苷酶 (EC3.2.1.78), 术语“甘露聚糖酶”或“半乳甘露聚糖酶”表示根据该技术定义的甘露聚糖酶, 正式命名为甘露聚糖内-1,4- β -甘露糖苷酶, 还有另外的名称 β -甘露聚糖酶和内-1,4- β -甘露聚糖酶, 并催化反应: 甘露聚糖、半乳甘露聚糖、葡甘露聚糖和半乳葡甘露聚糖中 1,4- β -D-甘露糖苷键的随机水解。

30 特别地, 甘露聚糖酶 (EC3.2.1.78) 构成多糖的基团, 它降解甘露聚糖, 并表示能劈裂含有甘露糖单元的多糖链的酶, 即能裂解在甘露聚糖、半乳甘露聚糖、葡甘露聚糖和半乳葡甘露聚糖中配糖键的酶。甘露聚糖是具有由 β -1,4-键合甘露糖组成的主链的多糖; 葡甘露聚糖

是具有由或多或少不规则交替改变 β -1, 4-键合甘露糖和葡萄糖组成的主链的多糖；半乳甘露聚糖和半乳葡甘露聚糖是有 α -1, 6-键合的半乳糖侧支链的甘露聚糖和葡甘露聚糖。这些化合物可以乙酰基化。

通过全部或部分除去半乳糖侧支链，促进半乳葡甘露聚糖和半乳葡甘露聚糖降解。通过全部或部分去乙酰基化作用，可促进乙酰基化的甘露聚糖、半乳甘露聚糖、葡甘露聚糖和半乳葡甘露聚糖进一步降解。可以用碱或用甘露聚糖乙酰基酯酶除去乙酰基。通过甘露聚糖酶释放的或通过甘露聚糖酶与 α -半乳糖苷酶和/或甘露聚糖乙酰基酯酶组合从甘露聚糖酶释放的低聚物，可以通过 β -甘露糖苷酶和/或 β -葡萄糖苷酶进一步降解以释放出游离的麦芽糖。

在几种芽胞杆菌微生物中鉴定出甘露聚糖酶。例如 Talbot 等人在《Appl. Environ. Microbiol.》，第 56 卷，第 11 期，第 3505-3510(1990)中描述了由 *stearothermophilus* 芽胞杆菌得到的 β -甘露聚糖酶，为二聚体，分子量 162kDa，最佳 pH5.5-7.5。Mendoza 等人在《World J. Microbiol. Biotech.》，第 10 卷，第 5 期，第 551-555(1994)中描述了由 *subtilis* 芽胞杆菌得到的 β -甘露聚糖酶，其分子量 38 kDa，在 pH5.0 和 55℃有最好的活性，pI4.8。JP-03047076 公开了由芽胞杆菌 sp. 得到的 β -甘露聚糖酶，分子量 373kDa，采用凝胶过滤法测量，最佳 pH8-10，pI5.3-5.4。JP-63056289 描述了生产碱性的热稳定 β -甘露聚糖酶，它水解例如甘露聚糖的 β -1, 4-D-吡喃甘露糖苷键，得到甘露-低聚糖。JP-63036774 涉及 FERM-8856 芽胞杆菌微生物，它在碱性 pH 产生 β -甘露聚糖酶和 β -甘露糖苷酶。JP-08051975 公开了从 *alkalophilic* 芽胞杆菌 sp. AM-001 得到碱性 β -甘露聚糖酶。在 WO 97/11164 中公开了在漂白纸浆和纸时可使用的由 *amyloliquefaciens* 芽胞杆菌得到的纯化甘露聚糖酶及其制备方法。WO91/18974 描述了半纤维素酶，例如葡聚糖酶、木聚糖酶或在极端 pH 和温度下还有活性的甘露聚糖酶。WO 94/25576 公开了由 *aculeatus* 曲霉，CBS 101.43 得到的酶，具有甘露聚糖酶活性，这种活性可以用于降解或改性植物或藻类细胞壁材料。WO 93/24622 公开了从 *Trichoderma reseei* 分离的甘露聚糖酶，它可用于漂白血质纤维素浆。WO 91/18974 描述了能降解含甘露聚糖半纤维素的半纤维素酶，WO97/11164 描述了从 *amyloliquefaciens* 芽胞杆菌获得纯化的甘露

聚糖酶。

优选地，甘露聚糖酶应是如下面确定的碱性甘露聚糖酶，更优选地，来源于细菌源的甘露聚糖酶。特别地，本发明的洗衣用洗涤剂组合物应含有碱性甘露聚糖酶，它们选自来自 agaradherens 芽胞杆菌
5 NICMB 40482 的甘露聚糖酶；来自芽胞杆菌菌株 168 的甘露聚糖酶；yght 基因；由芽胞杆菌 sp. I633 得到的甘露聚糖酶和/或由芽胞杆菌 sp. AAI12 得到的甘露聚糖酶。包含在本发明的洗涤剂组合物中非常优选的甘露聚糖酶是来源于芽胞杆菌 sp. I633 的甘露聚糖酶，如未决申请号 PA 1998 01340 中所描述的。

10 术语“碱性甘露聚糖酶”是指包括在 pH7-12，优选地 7.5-10.5 一定范围内，酶活性为最大活性的至少 10%，优选地至少 25%，更优选地至少 40%的酶。

来自 agaradherens 芽胞杆菌 NICMB 40482 的碱性甘露聚糖酶在未决的 US 专利申请号 09/111 256 中描述过。更优选地，这种甘露聚
15 糖酶是：

i) 用 agaradherens 芽胞杆菌 NICMB 40482 生产的多肽；或

ii) 如在 US 专利申请号 09/111 256 中描述过的在 SEQ ID NO:2 的 32-243 位中所表明的含有氨基酸顺序的多肽，；或

20 iii) i) 或 ii) 中定义的多肽类似物，它是至少 70%与所述多肽同系的，或是它是由上述的多肽通过替代、缺失或加合一个或几个氨基酸得到的，或它是与提高抗所述纯化形式多肽的多克隆抗体免疫反应的。

还包括具有甘露聚糖酶活性的相应分离多肽，它们选自：

25 a) 编码具有甘露聚糖酶活性的多肽的核苷酸分子，包含在 SEQ ID NO:1 中所显示的从核苷酸 97 到核苷酸 1029 的核苷酸顺序，如 US 专利申请号 09/111 256 所说明的；

b) (a) 粒种同系物；

30 c) 编码具有甘露聚糖酶活性的多肽的多核苷酸分子，它至少与氨基酸残基 32 至氨基酸残基 343 中 SEQ ID NO:2 氨基酸顺序相同，如 US 专利申请号 09/111 256 所说明的；

d) 与 (a)、(b) 或 (c) 互补的分子；以及

e) (a)、(b)、(c) 或 (d) 的变性核苷酸顺序。

含有编码所述甘露聚糖酶的多核苷酸分子(DNA 顺序)的质粒 pSJ1678 转换成大肠杆菌菌株, 根据用于专利程序国际认可的微生物寄存的布达佩斯条约, 在 Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (德国微生物和细胞培育公司汇编),
5 Mascheroder Weg 1b, D-38124 Braunschweig, 联邦德国, 发明人于 1998 年 5 月 18 日进行了寄存, 寄存号 DSM 12180.

第二种更优选的酶是由 subtilis 芽胞杆菌菌株 168 得到的甘露聚糖酶, 在未决 US 专利申请号 09/095 163 中描述过。更特别地, 这种甘露聚糖酶是:

- 10 i) 用在 US 专利申请号 09/095 163 说明的在 SEQ ID NO: 5 中表示的 DNA 顺序编码部分或所述顺序类似物编码; 和/或
ii) 含有如在 US 专利申请号 09/095 163 说明的在 SEQ ID NO: 6 中表示的氨基酸顺序的多肽; 或
15 iii) 在 i) 或 ii) 中定义多肽类似物, 它是至少 70% 与所述多肽同系的, 或它是由上述的多肽通过替代、缺失或加合一个或几个氨基酸得到的, 或它是与提高抗所述纯化形式多肽的多克隆抗体免疫反应的。

还包括具有甘露聚糖酶活性的相应分离多肽, 它们选自:

- 20 a) 编码多肽的核苷酸分子, 它具有甘露聚糖酶活性, 包含在 SEQ ID NO: 5 中显示的核苷酸顺序, 如 US 专利申请号 09/111 256 所说明的;
b) (a) 粒种同系物;
c) 编码具有甘露聚糖酶活性的多肽的多核苷酸分子, 它是至少 70% 与 SEQ ID NO: 6 的氨基酸顺序相同, 如 US 专利申请号 09/111 256 所说明的;
25 d) 与 (a)、(b) 或 (c) 互补的分子; 以及
e) (a)、(b)、(c) 或 (d) 的变性核苷酸顺序。

在未决丹麦专利申请号 PA 1998 01340 中描述过第三种优选甘露聚糖酶。更优选地, 这种甘露聚糖酶是

- 30 i) 由芽胞杆菌 sp. I633 产生的多肽;
ii) 含有如在丹麦专利申请号 PA 1998 01340 说明的在 SEQ ID NO: 2 的 33-340 位中表示的氨基酸顺序的多肽; 或
iii) 在 i) 或 ii) 中定义多肽类似物, 它是至少 65% 与所述多肽同

系的，或它是由所述多肽通过替代、缺失或加合一个或几个氨基酸得到的，或它是与提高抗所述纯化形式多肽的多克隆抗体免疫反应的。还包括相应分离的多核苷酸分子，它们选自：

5 a) 编码多肽的核苷酸分子，它具有甘露聚糖酶活性，包含从核苷酸 317 到核苷酸 1243 的 SEQ ID NO:1 中显示的核苷酸顺序，如丹麦专利申请号 PA 1998 01340 所说明的；

b) (a) 粒种同系物；

10 c) 编码多肽的多核苷酸分子，它具有甘露聚糖酶活性，它是至少 65% 与从氨基酸 33 到氨基酸 340 的 SEQ ID NO:2 氨基酸顺序相同，如丹麦专利申请号 PA 1998 01340 所说明的；

d) 与 (a)、(b) 或 (c) 互补的分子；以及

e) (a)、(b)、(c) 或 (d) 的变性核苷酸顺序。

含有编码本发明甘露聚糖酶的多核苷酸分子 (DNA 顺序) 的质粒 pBXM3 转换到大肠杆菌菌株，根据用于专利程序国际认可的微生物寄存的布达佩斯条约，在 Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (德国微生物和细胞培育公司汇编)，Mascheroder Weg 1b, D-38124 Braunschweig, 联邦德国，发明人于 1998 年 5 月 29 日进行了寄存，寄存号 DSM 12197。

20 在未决丹麦专利申请号 PA 1998 01341 中描述过第四种更优选的甘露聚糖酶。更特别地，这种甘露聚糖酶是

i) 由芽胞杆菌 sp. AAI12 产生的多肽；

ii) 含有如在丹麦专利申请号 PA 1998 01341 说明的在 SEQ ID NO:2 的 25-362 位表示的氨基酸顺序的多肽；或

25 iii) 在 i) 或 ii) 中定义多肽类似物，它是至少 65% 与所述多肽的同系物，或它是由所述多肽通过替代、缺失或加合一个或几个氨基酸得到的，或它是与提高抗所述纯化形式多肽的多克隆抗体免疫反应的。

还包括相应分离的多核苷酸分子，它们选自：

30 a) 编码多肽的核苷酸分子，它具有甘露聚糖酶活性，包含从核苷酸 225 到核苷酸 1236 的 SEQ ID NO:1 中显示的核苷酸顺序，如丹麦专利申请号 PA 1998 01341 所说明的；

b) (a) 粒种同系物；

c) 编码多肽的多核苷酸分子，它具有甘露聚糖酶活性，它是至少

65%与从氨基酸 25 到氨基酸 362 的 SEQ ID NO: 2 氨基酸顺序相同, 如丹麦专利申请号 PA 1998 01341 所说明的;

d) 与 (a)、(b) 或 (c) 互补的分子; 以及

e) (a)、(b)、(c) 或 (d) 的变性核苷酸顺序。

5 含有编码本发明甘露聚糖酶的多核苷酸分子 (DNA 顺序) 的质粒 pBXM1 转换到大肠杆菌菌株, 根据用于专利程序国际认可的微生物寄存的布达佩斯条约, Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Mascheroder Weg 1b, D-38124 Braunschweig, 联邦德国, 发明人于 1998 年 10 月 7 日进行了寄存, 寄存号 DSM 12433.

10 本发明的组合物还可以含有木葡聚糖酶。对于本发明, 合适的木葡聚糖酶是具有对木葡聚糖特效的内葡聚糖酶活性的酶。木葡聚糖酶加入本发明组合物的量是纯酶的至少 0.0001 重量%, 更优选地 0.0005 重量%, 非常更优选地 0.001 重量%, 至 2 重量%, 优选地至 0.1 重量%, 更优选地至 0.02 重量%。

15 本发明使用的术语“内葡聚糖酶活性”是指酶水解任何纤维索材料中的 1,4- β -D-配糖键的能力, 纤维索材料例如有纤维素, 纤维素衍生物、地衣淀粉、 β -D-葡聚糖或木葡聚糖。根据该技术中已知的方法可以测定内葡聚糖酶活性, WO 94/14953 及本文后面描述了这些方法实例。一个单位的内葡聚糖酶活性 (例如 CMCU、AVIU、XGU 或 BGU) 定
20 义为从葡聚糖基质产生 1 微摩尔还原糖/分, 葡聚糖基质是例如 CMC (CMCU), 酸性溶胀的 Avicell (AVIU)、木葡聚糖 (XGU) 或谷类 β -葡聚糖 (BGU)。如 WO 94/14953 及本文后面所描述的那样测定还原糖。内葡聚糖酶与基质的比活性定义为单位/毫克蛋白质。

更特别地, 本文使用的术语“对木葡聚糖特效”是指在木葡聚糖
25 基质上具有最高内葡聚糖酶活性的内葡聚糖酶, 在含有其他纤维素的基质上, 例如羧甲基纤维素、纤维素或其他葡聚糖, 优选地小于 75% 活性, 更优选地小于 50% 活性, 非常优选地小于 25% 活性。

优选地, 内葡聚糖酶对木葡聚糖的特效性再定义为在最佳条件下以释放的还原糖所确定的相对活性, 该还原糖是通过分别用木葡聚糖
30 和其他待试验基质培养酶得到的。例如, 特效性可以定义为木葡聚糖与 β -葡聚糖活性 (XGU/BGU), 木葡聚糖与羧甲基纤维素活性 (XGU/CMCU), 或木葡聚糖与酸溶胀 Avicell 活性 (XGU/AVIU), 它优选

地大于 50, 例如 75、90 或 100。

本文使用的术语“由...得到的”不仅系指用 CBS 101.43 菌株产生内葡聚糖酶, 而且还系指采用由 CBS 101.43 菌株分离的 DNA 顺序编码的和在用所述 DNA 顺序转化的宿主生物体中产生的内葡聚糖酶。本文使用的术语“同系物”系指用 DNA 编码的多肽, 它与相同的探针杂交作为在某些特定条件下木葡聚糖的特效内葡聚糖酶编码的 DNA (例如预浸渍在 5xSSC 中, 在 5xSSC、5xDenhardt's 溶液和 50 微克变性经声波处理的小牛胸腺 DNA 的溶液中于-40℃预杂交 1 小时, 接着于-40℃在补充 50 微居里 32-P-dCTP 标记探针的同样溶液中杂交 18 小时, 并于 40℃用 2xSSC, 0.2%SDS 洗涤 3 次达 30 分钟)。更特别地, 意图是该术语用来涉及 DNA 顺序, 该顺序是至少 70%与前面指出的编码对木葡聚糖特效的内葡聚糖酶的任何顺序同源的, 其中包括至少 75%, 至少 80%, 至少 85%, 至少 90%或甚至至少 95%有任何前面指出的顺序。意图是该术语包括前面指出的任何 DNA 顺序修饰, 例如核苷酸替代, 它不会产生用该顺序编码多肽的其他氨基酸顺序, 但它相应于宿主生物体的编码子用到引入含有任何 DNA 顺序的 DNA 构建体中, 或核苷酸替代, 它不会产生不同的氨基酸顺序, 因此可能地, 不同的氨基酸顺序, 因此可能地, 不同的蛋白质结构, 它可能产生具有与自然酶不同性质的内葡聚糖酶突变体。

可能修饰的其他实施例是一个或多个核苷酸插入该顺序, 一个或多个核苷酸加入该顺序任一端, 或在该顺序任一端或在该顺序内缺失一个或多个核苷酸。

在本发明中使用的对木葡聚糖特效的内葡聚糖酶优选地是 XGU/BGU、XGU/CMU 和/或 XGU/AVIU 比(如前面定义)大于 50, 例如 75、90 或 100 的内葡聚糖酶。

此外, 对木葡聚糖特效的内葡聚糖酶优选地是对 β -葡聚糖基本无活性, 和/或对木葡聚糖的活性是 100%时, 具有至多 25%, 例如至多 10%或约 5%对羧甲基纤维素和/或 Avicell 活性。另外, 本发明对木葡聚糖特效的内葡聚糖酶优选地是基本无转移酶活性, 而大多数植物源对木葡聚糖特效的内葡聚糖酶观察到这种活性。

如 W094/14953 中所描述的, 由 *A. aculeatus* 真菌种可以得到对木葡聚糖特效的内葡聚糖酶。在 W094/14953 中也描述了微生物的对木

葡聚糖特效的内葡聚糖酶。还曾描述植物的对木葡聚糖特效的内葡聚糖酶，但这些酶具有转移酶的活性，因此，应该认为比微生物的对木葡聚糖特效的内葡聚糖酶低等些，不论何时木葡聚糖大量降解都是理想的。微生物酶的附加优点是，一般它在微生物宿主内可以产生比其他源的酶更高的量。

5 酶的稳定系统

含有酶的(包括但不限于)液体组合物，在本发明中可以含有约0.001重量%，优选地约0.005重量%，更优选地约0.01重量%，至约10重量%，优选地至约8重量%，更优选地至约6重量%的酶稳定系统。酶稳定系统可以是任何与洗涤剂酶相容的稳定系统。这样的系统可以固有地用其他配方活性剂提供，或例如由配方设计者或由现有洗涤剂酶生产者分开加入。这样的稳定系统例如可以含有钙离子、硼酸、丙二醇、短链羧酸、硼的酸(boronic acid)及其混合物，并根据洗涤剂组合物的类型和物理形态提出不同的稳定性问题。

15 一种稳定方法是在最后组合物中使用水溶的钙和/或镁离子源，为该酶提供这样的离子。钙离子一般比镁离子有效，如果只是使用一种阳离子，在本发明中钙离子是优选的。典型的洗涤剂组合物，特别是液体组合物，每升的产品洗涤剂组合物应含有约1-30，优选地约2-20，更优选地约8-12毫摩尔钙离子，尽管根据包括加入酶的多样性、种类和含量这些因素可能改变其钙离子含量。优选地，使用水溶性的钙或镁盐，其中包括例如氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙、苹果酸钙、马来酸钙、氢氧化钙和醋酸钙；更一般地，可以使用相应于例证性钙盐的硫酸钙或硫酸镁盐。进一步提高钙和/或镁的含量当然可能是有用的，例如促进某些类型的表面活性剂的去油腻作用。

25 另外的稳定方法是使用Severson于1985年8月27日出版的US 4 537 706中公开的硼酸盐类物质。使用硼酸盐稳定剂时，其含量可高到组合物的10重量%或10重量%以上，尽管更典型地，液体洗涤剂使用时的含量可高到约3重量%硼酸或其他硼酸盐化合物，例如硼砂或正硼酸盐是合适的。可以使用取代的硼酸，例如苯基硼酸、丁烷硼酸、对-溴苯基硼酸等，代替硼酸，尽管使用这样的取代硼酸衍生物，但降低洗涤组合物中总硼含量还是可能的。

某些清洁组合物的稳定系统还可以含有0，优选地约0.01重量%

至约 10 重量%，优选地至约 6 重量%的氯漂白清除剂，帮助防止许多自来水中存在的氯漂白物质浸蚀酶并使其失活，特别是在碱性条件下更是如此。水中氯含量低时，典型地约 0.5ppm 至约 1.75ppm，在例如在织物洗涤期间与酶接触的水总体积中的可利用氯可以相对高些；因此，酶对使用中氯的稳定性有时是有问题的。过硼酸盐或过碳酸盐具有与氯漂白剂反应的能力，由于它们在某些即时组合物中存在着总计达到从稳定系统单独计算的量，所以使用针对氯的附加稳定剂可能通常不是重要的，尽管使用它们可获得改进的结果。合适的氯清除剂阴离子是普遍知道的，很容易获得，如果使用，可以是含有铵阳离子与亚磷酸根、亚硫酸氢根、硫代亚硫酸根、硫代硫酸根、碘离子的盐。同样可以使用抗氧化剂，例如氨基甲酸盐，抗坏血酸盐等，有机胺，例如乙二胺四乙酸(EDTA)或其碱金属盐，一乙醇胺(MEA)及其混合物。同样地，特别的酶抑制体系可以如此加入，以致不同的酶有最大的相容性。其他一般清除剂如硫酸氢盐、硝酸盐、氯化物、过氧化氢源如四水合过硼酸钠、一水合过硼酸钠和过碳酸钠，以及磷酸盐、缩合磷酸盐、醋酸盐、苯甲酸盐、柠檬酸盐、甲酸盐、乳酸盐、苹果酸盐、酒石酸盐、水杨酸盐等及其混合物，如果希望都可以使用。一般地，由于可以使用按照更好认知的功能分开列出的组分(例如过氧化氢源)完成氯清除剂的功能，因此绝对不需要添加单个的氯清除剂，除非在所要求的程度上完成那种功能的化合物不存在本发明含酶实施方案中；甚至，添加清除剂只是为了获得最佳的结果。而且，配方设计者会有化学工作者的一般的技能，以避免使用在配制时与其他反应组分大部分是不相容的任何酶净化剂或稳定剂。涉及使用铵盐，这样的盐可以简单地与洗涤剂组合物混合，但它们在储存时易于吸水和/或释放氨。因此，如果有这样的材料，最好采用如 Baginski 等人于 1987 年 3 月 24 日出版的 US 4 652 392 中描述的微粒保护这样的材料。

助洗剂

本发明洗衣用洗涤剂组合物优选地含有一种或多种洗涤剂助洗剂或助洗剂体系。助洗剂存在时，该组合物应典型地含有至少约 1 重量%，优选地约 5 重量%，更优选地约 10 重量%，至约 80 重量%剂，优选地约 50 重量%，更优选地约 30 重量%洗涤剂助洗剂。

助洗剂含量可以变化很宽，这取决于组合物的最终应用与其所要

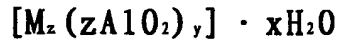
求的形式。助洗剂存在时，该组合物应典型地含有至少约 1 重量%助洗剂。配方典型地含有约 5-50 重量%，更典型地约 5-30 重量%洗涤剂助洗剂。颗粒剂配方典型地含有约 10-80 重量%，更典型地约 15-50 重量%洗涤剂助洗剂。但是，不意味着排除更低或更高的助洗剂含量。

5 无机或含 P 的洗涤剂助洗剂包括，但不限于碱金属、铵和链烷醇铵的多磷酸盐(可用三聚磷酸盐、焦磷酸盐和玻璃态聚合偏磷酸盐例证)、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。但是，在某些地方需要非-磷酸盐助洗剂。重要地，甚至在所谓“弱”助洗剂(与硫酸盐相比)例如柠檬酸盐存在
10 下，或在使用沸石或层状硅酸盐助洗剂可能出现所谓“欠助洗”的情况下，本发明的这些组合物发挥得令人惊奇地好。

硅酸盐助洗剂实例是碱金属硅酸盐，特别是具有 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比为 1.6:1 至 3.2:1 的碱金属硅酸盐，和层状硅酸盐，例如在 Rieck 于 1987 年 5 月 12 日出版的 US 4 664 839 中描述的层状硅酸钠。NaSKS-6 是
15 Hoechst 销售结晶层状硅酸盐的商标(通常本文缩写为“SKS-6”)。与沸石助洗剂不一样，NaSKS-6 硅酸盐助洗剂不含有铝。NaSKS-6 具有层状硅酸盐的 $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ 形态。该硅酸盐可以采用例如德国 DE-A-3 417 649 和 DE-A-3 742 043 中描述的方法制备。NaSKS-6 是本发明使用的非常优选的层状硅酸盐，但本发明可以使用其他的层状硅酸盐，例如
20 具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的层状硅酸盐，式中 M 是钠或氢，x 是 1.9-4 的数，优选地是 2，而 y 是 0-20 的数，优选地是 0。Hoechst 的各种其他层状硅酸盐包括 NaSKS-5 NaSKS-7 和 NaSKS-11，分别为 α 、 β 和 γ 形态。如前面所指出的， $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ (NaSKS-6) 是本发明使用中最优选的。其他的硅酸盐也可以使用，例如像硅酸镁，它可以用作颗粒配方
25 中的勾边剂(crispening)，氧漂白的稳定剂以及泡沫控制体系的组分。

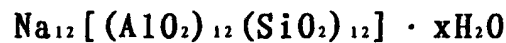
碳酸盐助洗剂的实例是碱土金属或碱金属碳酸盐，如 1973 年 11 月 15 日公开的德国专利申请号 2 321 001 中所公开的。

30 硅铝酸盐助洗剂可用于本发明。硅铝酸盐助洗剂在目前大多数销售的高效型颗粒洗涤剂组合物中是特别重要的，并且在液体洗涤剂配方中也可以是很重要的助洗剂组分。硅铝酸盐助洗剂包括具有下述经验式的助剂：



式中 z 和 y 是至少 6 的整数, z 与 y 的摩尔比是 1.0 至约 0.5, 而 x 是约 15-264 的整数。

- 5 从市场可获得有用的硅铝酸盐离子交换材料。这些硅铝酸盐在结构上可以是结晶的或无定形的, 可以是自然存在的硅铝酸盐或合成方法得到的。在 Krummel 等人于 1976 年 10 月 12 日出版的 US 3 985 669 中公开了一种生产硅铝酸盐离子交换材料的方法。本发明可使用的优选合成硅铝酸盐离子交换材料是以沸石 A、沸石 P(B)、沸石 MAP 和沸石 X 商品名购买的。在特别优选的实施方案中, 结晶的硅铝酸盐离子
- 10 交换材料具有下式:



式中 x 是约 20-30, 特别地约 27。这种材料称之沸石 A。二水合沸石 ($x=0-10$) 也可以用于本发明。优选地, 硅铝酸盐的粒度是直径约 0.1-10 微米。

- 15 适合本发明目的的有机洗涤剂助洗剂包括, 但不限于各种聚羧酸酯化合物。如本发明使用的“聚羧酸酯”系指有多个羧酸酯基团的化合物, 优选地至少 3 个羧酸酯基团。聚羧酸酯助洗剂一般可以酸形式加到组合物中, 但也可以中和盐形式加入。使用盐形式时, 碱金属, 例如钠、钾和锂, 或链烷醇铵盐是优选的。

- 20 在聚羧酸酯助洗剂中包括各种有用的材料。一类重要的聚羧酸酯助洗剂包括聚醚羧酸酯, 其中包括氧代二琥珀酸酯, 如 Berg 于 1964 年 4 月 7 日出版的 US 3 128 287 和 Lamberti 等人于 1972 年 1 月 18 日出版的 US 3 635 830 中公开的。也可参见 Bush 等人于 1987 年 5 月 5 日出版的 US 4 663 071 的“TMS/TDS”助剂。合适的其他聚羧酸
- 25 酯还包括环化合物, 特别是脂环化合物, 例如在 Rapko 于 1975 年 12 月 2 日出版的 US 3 923 679、Crutchfield 等人于 1979 年 6 月 19 日出版的 US 4 158 635、Crutchfield 等人于 1978 年 10 月 17 日出版的 US 4 120 874 和 Crutchfield 等人于 1978 年 7 月 25 日出版的 US 4 102 903 中公开的。

- 30 其他有用的洗涤剂助洗剂包括醚羟基聚羧酸酯, 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, 6-三磺酸和羧甲氧基琥珀酸, 多醋酸的各种碱金属、铵和取代铵盐, 例如乙二胺四乙酸和

次氨基三醋酸, 以及聚羧酸酯, 例如苯六甲酸、琥珀酸、氧代二琥珀酸、聚马来酸、苯-1, 3, 5-三甲酸、羧甲基氧代琥珀酸及其可溶的盐。

5 柠檬酸盐助洗剂, 例如柠檬酸及其可溶性盐(特别是钠盐), 因其可由再生资源得到以及其生物可降解性, 是高效液体洗涤剂配方中特别重要的聚羧酸酯助洗剂。柠檬酸盐也可以用于颗粒剂组合物, 特别是与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂结合使用。氧代二琥珀酸盐在这样的组合物与结合中也是特别有用的。

也适合本发明洗涤剂组合物中的是 Bush 于 1986 年 1 月 28 日出版的 US 4 566 984 公开的 3, 3-二羧基-4-氧杂-1, 6-己二酸盐与相关的化合物。有用的琥珀酸助洗剂包括 C₅-C₂₀ 烷基和烯基琥珀酸及其盐。这类特别优选的化合物是十二烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂特别实例包括琥珀酸月桂酯、琥珀酸肉豆蔻酯、琥珀酸棕榈酯、琥珀酸-2-十二烯酯(优选)、琥珀酸-2-十五烯酯等。琥珀酸月桂酯是这组中优选的助洗剂, 并在 1986 年 11 月 5 日公开的欧洲专利申请 862006690.5/0 200 15 263 中描述过。

Crutchfield 等人于 1979 年 3 月 13 日出版的 US 4 144 226、Diehl 于 1967 年 3 月 7 日出版的 US 3 308 067 中描述过其他合适的聚羧酸酯。还可参见 Diehl 的 US 3 723 322。

20 脂肪酸, 例如 C₁₂-C₁₈ 单羧酸也可以单独加入组合物中, 或与前述的助洗剂, 特别是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂一起加入组合物中, 以便提供附加的助洗剂活性。这样使用脂肪酸一般将造成减少起泡, 配方设计者应该考虑这一点。

在可以使用磷基助剂的情况下, 特别是在配制用于手洗操作的块状时, 可以使用各种碱金属磷酸盐, 例如熟知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。还可以使用膦酸酯助剂, 例如乙烷-1-羟基-1, 1-二膦酸酯和其他已知膦酸酯(例如见 US 3 159 581、3 213 030、3 422 021、3 400 148 和 3 422 137)。

分散剂

30 在 Vander Meer 于 1986 年 7 月 1 日出版的 US 4 597 898、Oh 和 Gosselink 于 1984 年 6 月 27 日公开的欧洲专利申请 111 965、Gosselink 于 1984 年 6 月 27 日公开的欧洲专利申请 111 984、Gosselink 于 1984 年 7 月 4 日公开的欧洲专利申请 112 592、Connor

于1985年10月22日出版的US 4 548 744和Watson等人于1996年10月15日出版的US 5 565 145中发现描述了其他合适的聚亚烷基亚胺分散剂，它可以任选地与本发明的漂白稳定分散剂结合起来，所有这些专利或专利申请都作为参考文献引用于本文中。但是，在本发明的洗衣用洗涤剂组合物中可以使用任何合适的粘土/土壤分散剂或抗再沉积剂。

另外，包括聚合的聚羧酸酯和聚乙二醇在内的聚合物分散剂都适合用于本发明。聚合的聚羧酸酯可以通过将适当的未饱和单体，优选地呈其酸形式的单体聚合或共聚合制备得到。可以聚合生成适当的聚合聚羧酸酯的未饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸(或马来酸酐)、富马酸、衣康酸、乌头酸、中乌头酸、柠康酸和亚甲基丙二酸。不含有任何羧酸酯基团如乙烯基甲基醚、苯乙烯、乙烯等的本发明聚合聚羧酸酯或单体片段的存在是合适的，只要这样的片段不高于约40重量%。

特别合适的聚合聚羧酸酯可以由丙烯酸得到。在本发明中有用的基于丙烯酸的聚合物是水溶性的聚合丙烯酸盐。这种呈酸形式的聚合物的平均分子量优选地是约2000-10000，更优选地约4000-7000，非常优选地约4000-5000。这种水溶性的丙烯酸盐可以包括例如碱金属、铵和取代铵盐。这类可溶聚合物是已知的材料。例如在Diehl于1967年3月7日出版的US 3 308 067中公开了在洗涤剂组合物中使用这类聚丙烯酸盐。

基于丙烯酸/马来酸的共聚物也可以用作分散剂/抗-再沉积剂的优选组分。这样的材料包括丙烯酸和马来酸共聚物的水溶性盐。这样酸形式的共聚物的平均分子量优选地是约2000，更优选地约5000，非常优选地约7000至100 000，更优选地约75 000，非常优选地约65 000。在这样的共聚物中丙烯酸酯和马来酸酯片段之比一般应是约30:1至约1:1，更优选地约10:1至2:1。这样丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐可以包括例如碱金属、铵和取代铵盐。这类可溶丙烯酸酯/马来酸酯共聚物是已知的材料，这些材料在1982年12月15日公开的欧洲专利申请号66915以及在1986年9月3日公开的EP 193 360中描述过，这些专利申请还描述过含有丙烯酸羟基丙酯的聚合物。还有用的其他分散剂包括马来酸/丙烯酸/乙烯醇三聚物。这样的材料在EP 193 360中还描述过，其中包括例如45/45/10的马来酸/丙烯酸/乙烯醇三聚

物。

可以包括的另外聚合物材料是聚乙二醇(PEG)。PEG可以具有分散剂性能以及像粘土去污-抗再沉积剂起作用。为这些目的的典型分子量范围是约 500-100 000, 优选地是约 1 000-50 000, 更优选地约 1 500-10 000。

还可以使用聚天冬氨酸酯和聚谷氨酸酯, 特别是与沸石助洗剂结合使用。例如聚天冬氨酸酯分散剂的分子量(平均)约 10 000。

去污剂

本发明的组合物任选地含有一种或多种去污剂。如果使用, 去污剂一般应含有组合物的约 0.01 重量%, 优选地约 0.1 重量%, 更优选地约 0.2 重量%, 至约 5 重量%, 更优选地约 3 重量%。聚合物去污剂的特征在于它具有亲水片段和疏水片段两种, 亲水片段可使疏水织物, 例如聚酯和尼龙亲水, 而疏水片段沉积在疏水纤维上, 在完成洗涤循环中仍与其粘附, 因此用作亲水片段的锚。这样能使接着用去污剂处理的存在的污点在以后的洗涤程序中比较容易清洗。

本文下面通过参考文献包括的所有内容描述了适用于本发明的去污聚合物。Gosselink 等人于 1998 年 12 月 1 日出版的 US 5 843 878、Rohrbaugh 等人于 1998 年 11 月 10 日出版的 US 5 834 412、Rohrbaugh 等人于 1998 年 3 月 17 日出版的 US 5 728 671、Gosselink 等人于 1997 年 11 月 25 日出版的 US 5 691 298、Pan 等人于 1997 年 2 月 4 日出版的 US 5 599 782、Gosselink 等人于 1995 年 5 月 16 日出版的 US 5 415 807、Morrall 等人于 1993 年 1 月 26 日出版的 US 5 182 043、Gosselink 等人于 1990 年 9 月 11 日出版的 US 4 956 447、Maldonado 等人于 1990 年 11 月 11 日出版的 US 4 976 879、Scheibel 等人于 1990 年 11 月 6 日出版的 US 4 968 451、Borcher, SIK 等人于 1990 年 5 月 15 日出版的 US 4 925 577、Gosselink 等人于 1989 年 9 月 29 日出版的 US 4 861 512、Maldonado 等人于 1989 年 10 月 31 日出版的 US 4 877 896、Gosselink 等人于 1987 年 10 月 27 日出版的 US 4 771 730、Gosselink 等人于 1988 年 1 月 26 日出版的 US 4 721 580、Nicol 等人于 1976 年 12 月 28 日出版的 US 4 000 093、Hayes 于 1976 年 5 月 25 日出版的 US 3 959 230、Basadur 等人于 1975 年 7 月 8 日出版的 US 3 893 929, 以及 Kud 等人于 1987 年 4 月 22 日公开的欧洲专利

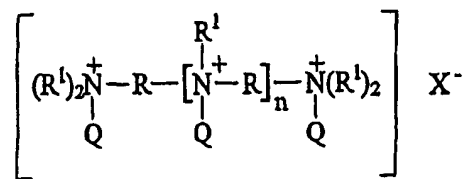
申请 0 219 048.

在 Voilland 等人的 US 4 201 824、Lagasse 等人的 US 4 240 918、Tung 等人的 US 4 525 524、Ruppert 等人的 US 4 579 681、US 4 220 918、US 4 787 989、Rhone-Poulenc Chemie 于 1988 年的 EP 279 134A、5 BASF(1991)的 EP 457 205A 以及 Unilever N. V. 于 1974 年的 DE 2 335 044; 所有专利都作为参考文献引用于本文中。

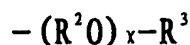
使用方法

本发明还涉及从织物，优选地是布除去疏水污垢，特别是除去身体的油污、汗和其他人体污垢的方法形式，所述方法包括使需要清洁的织物与含有至少 0.01 重量% 洗衣用洗涤剂组合物的水溶液接触的步骤，该组合物含有：

A) 从约 0.01 重量% 起的疏水性改性的聚胺，它具有下式：



15 式中 R 是 C₆-C₂₀ 直链或支链亚烷基及其混合物；R¹ 是亚烷氧基单元，它具有下式：



20 式中 R² 是 C₂-C₄ 直链或支链亚烷基及其混合物。R³ 是阴离子单元及其混合物，x 是约 15-30，Q 是选自 C₈-C₃₀ 直链或支链烷基、C₆-C₃₀ 环烷基、C₇-C₃₀ 取代或未取代的亚烷基芳基及其混合物的疏水季铵化单元；X 是阴离子，其量足以提供电中性，n 是 0-4；

B) 从约 0.01 重量% 起的表面活性剂体系，它含有一种或多种选自如下的表面活性剂：

25 i) 占表面活性剂体系约 85 重量%，优选地约 90 重量%，更优选地约 95 重量%，至约 99.9 重量% 的一种或多种非离子表面活性剂；

ii) 任选或优选地占表面活性剂体系约 0.1 重量%，优选地约 5 重量%，更优选地约 10 重量%，至约 15 重量% 的一种或多种阴离子表面活性剂；

iii) 任选或优选地约 0.1 重量%，优选地约 5 重量%，更优选地约

10 重量%，至约 15 重量%的一种或多种两性离子、阳离子、两性的表面活性剂及其混合物；

C) 其余为载体与添加剂组分。

5 优选地，该水溶液含有至少约 0.01 重量% (100ppm)，优选地至少约 1 重量% (1000ppm) 所述洗衣用洗涤剂组合物。

本发明的组合物可以采用配方设计者选择的任何方法适当地制备得到，这些方法的非限制性实例在下述参考文献中描述过：Nasano 等人于 1997 年 11 月 11 日出版的 US 5 691 297、Welch 等人于 1996 年 11 月 12 日出版的 US 5 574 005、Dinniwell 等人于 1996 年 10 月 29 日出版的 US 5 569 645、Del Greco 等人于 1996 年 10 月 15 日出版的 US 5 565 422、Capeci 等人于 1996 年 5 月 4 日出版的 US 5 516 448、Capeci 等人于 1996 年 2 月 6 日出版的 US 5 489 392、Capeci 等人于 1996 年 1 月 23 日出版的 US 5 486 303，所有专利都作为参考文献引用于本文中。

15 实施例 1

乙氧基化 (E20) 双(六亚甲基)三胺三苯甲基季铵溴化铵的合成

双(六亚甲基)三胺乙氧基化成每个 NH 平均 E20 - 在 2 加仑搅拌不锈钢的配置了温度测量与控制、压力测量、真空和惰性气体净化、取样设备和加入液体环氧乙烷的设备的压力釜中进行乙氧基化。设置缸 20 体积约为 20 磅净环氧乙烷的钢瓶 (ARC)，以使用泵将液体环氧乙烷送到压力釜，钢瓶置于秤上，以致可以检测钢瓶的重量变化。

362 克的双(六亚甲基)三胺 (BHMT) (分子量 215, (Aldrich), 1.68 摩尔)、5.04 摩尔氮、8.4 摩尔可乙氧基化的 (NH) 位点) 加入压力釜中。然后封住压力釜，清扫空间 (抽真空到 28" Hg 柱以下，接着用氮气增压到 250 磅/平方英寸，然后泄到大气压)。压力釜内容物加热到 80℃， 25 同时抽真空。在约 1 小时后，压力釜装氮气达到约 250 磅/平方英寸，同时将压力釜冷却到约 105℃。然后随时间以增量方式加入环氧乙烷，同时仔细地监测压力釜的压力、温度和环氧乙烷的流量。关掉环氧乙烷泵，进行冷却，以限制由任何放热反应造成的任何温度升高。温度 30 保持在 100-110℃，同时让总压力在反应期间逐渐地升高。在总量 370 克环氧乙烷 (8.4 摩尔) 装到压力釜后，温度升到 110℃，压力釜再搅拌 2 小时。这时，抽真空除去未反应的环氧乙烷。

其次，继续抽真空，同时压力釜冷却到约 50℃，并加入 181.5 克的 25% 甲醇钠的甲醇溶液 (0.84 摩尔，达到以可乙氧基化位点官能计 10% 催化剂负载量)。在真空下从压力釜除去甲醇钠溶液，然后压力釜温度控制器设定值增加到 100℃。使用一种设备监测搅拌器消耗的功率。随同温度和压力一起监测搅拌器功率。随着从压力釜中除去甲醇，搅拌器的功率和温度值也逐渐升高，混合物的粘度也增加，并且在约 1.5 小时稳定下来，这表明大部分甲醇已被除去。该混合物继续加热，在真空下再搅拌 30 分钟。

除去真空，压力釜冷却到 105℃，这时装氮气达到 250 磅/平方英寸，然后泄到环境压力。压力釜再装氮气达到 200 磅/平方英寸。再如前面一样，以增量方式往压力釜加环氧乙烷，同时仔细地监测压力釜的压力、温度和环氧乙烷的流量，保持温度 100-110℃，限制因反应放热造成的温度升高。在加入 4180 克环氧乙烷 (95 摩尔，得到每摩尔 BHMT 上可乙氧基化位点为总量 20 摩尔环氧乙烷) 后，温度升高到 110℃，该混合物再搅拌 2 小时。

然后，反应混合物收集在 22 升三颈圆底瓶中，该瓶已用氮气吹扫过。在加热 (100℃) 和机械搅拌下，缓慢加入 80.7 克甲烷磺酸 (0.84 摩尔)，中和强碱性催化剂。然后除去反应混合物中的残留环氧乙烷，再将惰性气体 (氮气或氩气)，通过气体分散玻璃烧结料喷入混合物，而使该混合物脱色，同时搅拌与加热该混合物到 120℃ 达 1 小时。稍微冷却最后的反应产物，并储存在用氮气吹扫过的玻璃容器中。

BHMT E20 季铵化到 90 摩尔 % (每摩尔聚合物为 3 摩尔 N) - 在氩气下，往称重过的 1000 毫升 3 颈圆底瓶中加入 BHMT E020 (522.8 克，0.333 摩尔 N，98% 活性，分子量 4615)，该瓶配置氮气进口、冷凝器、加料漏斗、温度计、机械搅拌和氩气出口 (与起泡器相连)。在搅拌下加热材料达到 80℃，直到熔化。其次，使用加料漏斗在 10 分钟内将苯甲基溴 (61.6 克，0.36 摩尔，Aldrich，分子量 171.04) 缓慢加到熔化的 BHMT E020 中。在 80℃ 搅拌 6 小时后完成反应。将反应混合物溶于 500 克水中，用 1N NaOH 调节到 pH > 7，接着转移到塑料容器中储存。

BHMT E20 硫酸化到 90% - 在氩气下，来自季铵化步骤的反应混合物用冰浴冷却到 5℃ (BHMT E20, 90+ 摩尔 % quat, 0.59 摩尔 OH)。用加料漏斗缓慢加入氯磺酸 (72 克，0.61 摩尔，99%，分子量 -116.52)。

拌器的功率和温度值也逐渐升高，混合物的粘度也增加，并且在约 1.5 小时稳定下来，这表明大部分甲醇已被除去。该混合物继续加热，在真空下再搅拌 30 分钟。

5 除去真空，压力釜冷却到 105℃，这时装氮气达到 250 磅/平方英寸，然后泄到环境压力。压力釜再装氮气达到 200 磅/平方英寸。再如前面一样，以增量方式往压力釜加环氧乙烷，同时仔细地监测压力釜的压力、温度和环氧乙烷的流量，保持温度 100-110℃，限制因反应放热造成的温度升高。在加入 4180 克环氧乙烷(95 摩尔，得到每摩尔 BHMT 上可乙氧基化位点为总量 20 摩尔环氧乙烷)后，温度升高到 110
10 ℃，该混合物再搅拌 2 小时。

然后，反应混合物收集在 22 升三颈圆底瓶中，该瓶已用氮气吹扫过。在加热(100℃)和机械搅拌下，缓慢加入 80.7 克甲烷磺酸(0.84 摩尔)，中和强碱性催化剂。然后除去反应混合物中的残留环氧乙烷，再将惰性气体(氩气或氮气)通过气体分散玻璃烧结料喷入混合物，而
15 使该混合物脱色，同时搅拌与加热该混合物到 120℃达 1 小时。稍微冷却最后的反应产物，并储存在用氮气净化的玻璃容器中。

BHMT E20 季铵化到 90 摩尔% (每摩尔聚合物为 3 摩尔 N) - 在氩气下，往称重过的 1000 毫升 3 颈圆底瓶中加入 BHMT E020(522.8 克，0.333 摩尔 N，98%活性，分子量 4615)，该瓶配置氮气进口、冷凝器、
20 加料漏斗、温度计、机械搅拌和氩气出口(与起泡器相连)。在搅拌下加热材料达到 80℃，直到熔化。其次，使用加料漏斗将苯甲基溴(61.6 克，0.36 摩尔，Aldrich，分子量 171.04)在 10 分钟内缓慢加到熔化的 BHMT E020 中。在 80℃搅拌 6 小时后完成反应。将反应混合物溶于 500 克水中，用 1N NaOH 调节到 pH > 7，接着转移到塑料容器中储存。

25 BHMT E20 硫酸化到 90% - 在氩气下，来自季铵化步骤的反应混合物用冰浴冷却到 5℃ (BHMT E20, 90+摩尔% quat, 0.59 摩尔 OH)。用加料漏斗缓慢加入氯磺酸(72 克，0.61 摩尔，99%，分子量-116.52)。反应混合物的温度不允许上升超过 10℃。取去冰浴，再让反应混合物升高到室温。在 6 小时后，该反应完成。再将反应混合物冷却到 5℃，
30 甲醇钠(264 克，1.22 摩尔，Aldrich，25%甲醇溶液，分子量 54.02)缓慢地加到快速搅拌的混合物中。反应混合物的温度不允许上升超过 10℃。该反应混合物转移到单颈圆底瓶中。往反应混合物加入纯化水

(1300 毫升), 再用旋转蒸发器于 50℃ 蒸去二氯甲烷、甲醇和一些水。清澈透明的黄色溶液转移到瓶中储存。检查最后产物的 pH, 并且如需要, 可用 1N NaOH 或 1N HCl 将 pH 调节到 ~9。

下面是本发明组合物的非限制实例。

5

表 I

重量%

组分	2	3	4	5
C ₁₄ -C ₁₅ 烷基 E1.0 硫酸酯	22.5	22.5	22.5	22.5
直链烷基苯磺双盐	3.0	3.0	3.0	3.0
C ₁₀ 酰胺基丙基 DMA	1.5	1.5	1.5	1.5
C ₁₂ -C ₁₄ 烷基 E7.0	3.0	3.0	3.0	3.0
柠檬酸	2.5	2.5	2.5	2.5
C ₁₂ -C ₁₈ 烷基脂肪酸	3.5	3.5	3.5	3.5
油菜籽脂肪酸	5.0	5.0	5.0	5.0
蛋白酶	0.8	1.57	1.57	1.57
淀粉酶	0.055	0.088	0.088	0.088
纤维素酶	0.188	0.055	0.055	0.055
脂肪酶	0.06	--	--	--
甘露聚糖	0.007	0.0033	0.0033	0.0033
偏硼酸钠	2.0	2.5	2.5	2.5
甲酸钙/CaCl ₂	0.02	0.10	0.10	0.10
改性聚胺 ¹				
漂白催化剂 ²	0.035	0.034	0.034	0.034
疏水分散剂 ³	0.65	0.76	0.76	0.76
去污剂 ⁴	0.147	--	--	--
去污剂 ⁵	--	0.10	0.10	0.10
抑泡剂	0.60	0.60	0.60	0.60
水和少量其他物质	余量	余量	余量	余量

1、根据实施例 1 的疏水性改性的聚胺

10

2、1,5-双(羟基亚甲基)-3,7-二甲基-2,4-双(2-吡啶基)-3,7-二氮杂双环[3.3.1]-壬-9-醇二氯化锰(II) 1/2H₂O。

3、根据 Vander Meer 于 1986 年 7 月 1 日出版的 US 4 597 898 的 PEI 189 E15-18。

4、根据 Gosselink 于 1987 年 10 月 27 日出版的 US 4 702 857 的去污剂。

5 5、根据 Scheibel 等人于 1990 年 11 月 6 日出版的 US 4 968 451 的去污剂。

下面的实施例包括含有添加剂漂白剂的组合物。

表 II

重量%

组分	6	7	8	9
C ₁₁ -C ₁₃ 烷基苯磺酸钠	13.3	13.7	10.4	11.1
C ₁₄ -C ₁₅ 醇硫酸钠	3.9	4.0	4.5	11.2
C ₁₄ -C ₁₅ 醇乙氧基化(0.5) 硫酸钠	2.0	2.0	--	--
C ₁₄ -C ₁₅ 醇乙氧基化钠(6.5)	0.5	0.5	0.5	1.0
牛脂脂肪酸	--	--	--	1.1
三聚磷酸钠	--	41.0	--	--
沸石 A, 水合物(0.1-10 微米大小)	26.3	--	21.3	28.0
碳酸钠	23.9	12.4	25.2	16.1
聚丙烯酸钠(45%)	3.4	--	2.7	3.4
硅酸钠(NaO/SiO ₂ 比 1:6)(46%)	2.4	6.4	2.1	2.6
硫酸钠	10.5	10.9	8.2	15.0
过硼酸钠	1.0	1.0	5.0	--
聚乙二醇, 分子量 ~ 4000(50%)	1.7	0.4	1.0	1.1
柠檬酸	--	--	3.0	--
漂白催化剂 ¹	0.035	0.030	0.034	0.028
漂白活性剂 ²	--	--	5.9	--
去污剂 ³	--	0.10	0.10	0.10
聚胺 ⁴				
抑泡剂	0.60	0.60	0.60	0.60
水和少量其他物质 ⁵	余量	余量	余量	余量

1、1,5-双(羟基亚甲基)-3,7-二甲基-2,4-双(2-吡啶基)-3,7-二氮杂双环[3.3.1]-壬-9-醇二氯化锰(II) $1/2H_2O$ 。

2、对-羟基苯磺酸钠壬酯。

3、根据 Gosselink 等人于 1995 年 5 月 16 日出版的 US 5 415 807 5 的去污剂。

4、根据实施例 1 的疏水性改性的聚胺。

5、达 100% 的余量例如可以包括像少量的荧光增白剂、香料、污垢分散剂、螯合剂、染料转移抑制剂、附加水和填充剂，其中包括 $CaCO_3$ 、滑石、硅酸盐等。

10 下面是没有过氧化氢源的本发明漂白系统非限制性实例。

表 III

重量%

组分	10	11	12	13
$C_{11}-C_{13}$ 烷基苯磺酸钠	13.3	13.7	10.4	11.1
$C_{14}-C_{15}$ 醇硫酸钠	3.9	4.0	4.5	11.2
$C_{14}-C_{15}$ 醇乙氧基化(0.5)硫酸钠	2.0	2.0	--	--
$C_{14}-C_{15}$ 醇乙氧基化钠(6.5)	0.5	0.5	0.5	1.0
牛脂脂肪酸	--	--	--	1.1
三聚磷酸钠	--	41.0	--	--
沸石 A, 水合物(0.1-10 微米大小)	26.3	--	21.3	28.0
碳酸钠	23.9	12.4	25.2	16.1
聚丙烯酸钠(45%)	3.4	--	2.7	3.4
硅酸钠(NaO/SiO_2 比 1:6) (46%)	2.4	6.4	2.1	2.6
硫酸钠	10.5	10.9	8.2	15.0
聚乙二醇, 分子量 -4000 (50%)	1.7	0.4	1.0	1.1
柠檬酸	--	--	3.0	--
漂白催化剂 ¹	0.10	0.07	0.035	0.028
疏水性改性聚胺 ²				
疏水分散剂 ⁵	0.65	0.76	0.76	0.76
去污剂 ⁶	0.147	0.10	0.10	0.10
抑泡剂	0.60	0.60	0.60	0.60
水和少量其他物质 ⁷	余量	余量	余量	余量

1、1,5-双(羟基亚甲基)-3,7-二甲基-2,4-双(2-吡啶基)-3,7-二氮杂双环[3.3.1]-壬-9-醇二氯化锰(II) $1/2H_2O$ 。

2、根据实施例1的疏水性改性的聚胺。

3、亚硫酸钾。

5 4、根据 Vander Meer 于 1986 年 7 月 1 日出版的 US 4 597 898 的 PEI 189 E15-18。

6、根据 Gosselink 等人于 1995 年 5 月 16 日出版的 US 5 415 807 的去污剂。

10 7、达 100% 的余量例如可以包括像少量的荧光增白剂、香料、污垢分散剂、螯合剂、染料转移抑制剂、附加水和填充剂，其中包括 $CaCO_3$ 、滑石、硅酸盐等。

本发明的组合物可以采用配方设计者选择的任何方法适当地制备得到，这些方法的非限制性实例在下述参考文献中描述过：Nasano 等人于 1997 年 11 月 11 日出版的 US 5 691 297、Welch 等人于 1996 年
15 11 月 12 日出版的 US 5 574 005、Dinniwell 等人于 1996 年 10 月 29 日出版的 US 5 569 645、Del Greco 等人于 1996 年 10 月 15 日出版的 US 5 565 422、Capeci 等人于 1996 年 5 月 4 日出版的 US 5 516 448、Capeci 等人于 1996 年 2 月 6 日出版的 US 5 489 392、Capeci 等人于 1996 年 1 月 23 日出版的 US 5 486 303，所有专利都作为参考文献引
20 用于本文中。