(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102378810 B
(45)授权公告日 2013.07.31

(21)申请号 201080015277.1
(22)申请日 2010.03.25
(30)优先权数据
2009-091322 2009.04.03 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.09.30
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2010/055157 2010.03.25
(87)PCT申请的公布数据
WO2010/113734 JA 2010.10.07
(73)专利权人 松本油脂制药株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 寺英实 土手裕幸 勘藤芳弘
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 程金山
(51)Int.Cl.
C11D 10/02(2006.01)
C11D 1/10(2006.01)
C11D 3/386(2006.01)
D06L 1/00(2006.01)

(56)对比文件
JP 特開 2002138365 A,2002.05.14, 说明书第 0015 段和实施例 .
US 5512060 A,1996.04.30, 说明书第 0014 段和实施例 .
WO 9824965 A1,1998.06.11, 实施例 .
WO 2006009203 A1,2006.01.26, 实施例部分 .

审查员 卢立明

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

洗涤剂组合物及使用其的清洁方法

(57)摘要

本发明的目的是提供一种洗涤剂组合物及使用其的清洁方法。所述洗涤剂组合物包含至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶(A),及一种具有良好浸透和润湿性能并且不抑制酶活性的阴离子表面活性剂,该洗涤剂组合物保持良好的工作环境,并且具有良好的浸透、润湿和清洁性能。本发明涉及一种洗涤剂组合物,所述洗涤剂组合物包含至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶(A),和一种通过将 C_8-C_{18}脂族胺的环氧烷加合物阴离子化而制备的阴离子表面活性剂(B)。

CN 102378810 B

1. 一种洗涤剂组合物，所述洗涤剂组合物包含至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶 (A)，和通过将 C_8-C_{18} 脂族胺的（聚）环氧烷加合物阴离子化而制备的阴离子表面活性剂 (B)；

所述阴离子表面活性剂 (B) 是向（聚）环氧烷加合物的分子中引入羧基而形成的氨基醚羧酸型阴离子表面活性剂和 / 或向（聚）环氧烷加合物的分子中引入磷酸基而形成的氨基醚磷酸型阴离子表面活性剂，

其中所述酶 (A) 与阴离子表面活性剂 (B) 的重量比 (A/B) 在 20/80 至 90/10 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的洗涤剂组合物，其中所述阴离子表面活性剂 (B) 为由下述化学式 (1) 表示的化合物：

$RN[(AO)_m(CH_2)_pCOOM][(AO)_nX]$ (1)

其中“R”表示 C_8-C_{18} 脂族烃基，“AO”表示至少一种选自由环氧乙烷基团 (EO) 和环氧丙烷基团 (PO) 组成的组中的环氧烷基团，并可以形成嵌段共聚物部分、交替共聚物部分或无规共聚物部分中的任何一种，“X”表示 $(CH2)_pCOOM$ 基团或氢原子，“M”表示氢原子或碱性基团，“m”和“n”各自表示在 1 至 50 范围内的整数，并且“p”表示在 1 至 3 范围内的整数。

3. 根据权利要求 2 所述的洗涤剂组合物，其中，在表示所述阴离子表面活性剂 (B) 的所述化学式 (1) 中，“R”为 C_{10}-C_{16} 脂族烃基，“AO”为环氧乙烷基团 (EO)，并且“m”和“n”中的每一个为在 2 至 10 范围内的整数。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的洗涤剂组合物，其中所述酶 (A) 与阴离子表面活性剂 (B) 之和在所述洗涤剂组合物的全部非挥发性组分中的重量比在 10-100 重量％的范围内。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的洗涤剂组合物，所述洗涤剂组合物还包含非离子表面活性剂 (C)，其中所述非离子表面活性剂 (C) 在所述洗涤剂组合物的全部非挥发性组分中的重量比在 1-90 重量％的范围内，且所述酶 (A) 与阴离子表面活性剂 (B) 之和在所述洗涤剂组合物的全部非挥发性组分中的重量比在 10-99 重量％的范围内。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的洗涤剂组合物，制备所述洗涤剂组合物用于精练织物。

7. 一种清洁方法，所述清洁方法包括使用根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的洗涤剂组合物清洁待清洁物的步骤。

8. 根据权利要求 7 所述的清洁方法，其中所述待清洁物为织物，并且所述步骤为使用所述用于精练织物的洗涤剂组合物来精练所述织物的步骤。

9. 一种清洁方法，所述清洁方法包括同时使用至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶 (A)，和通过将 C_8-C_{18} 脂族胺的（聚）环氧烷加合物阴离子化而制备的阴离子表面活性剂 (B) 清洁待清洁物的步骤；

所述阴离子表面活性剂 (B) 是向（聚）环氧烷加合物的分子中引入羧基而形成的氨基醚羧酸型阴离子表面活性剂和 / 或向（聚）环氧烷加合物的分子中引入磷酸基而形成的氨基醚磷酸型阴离子表面活性剂，

其中所述酶 (A) 与阴离子表面活性剂 (B) 的重量比 (A/B) 在 20/80 至 90/10 的范围内。

10. 根据权利要求 9 所述的清洁方法，其中所述阴离子表面活性剂 (B) 为由下述化学式 (1) 表示的化合物：

$RN[(AO)_m(CH_2)_pCOOM][(AO)_nX]$ (1)

其中“R”表示 C_8-C_{18} 脂族烃基，“AO”表示至少一种选自由环氧乙烷基团 (EO) 和环氧丙烷基团 (PO) 组成的组中的环氧烷基团，并可以形成嵌段共聚物部分，交替共聚物部分或无规共聚物部分中的任何一种，“X”表示 $(CH_2)_pCOOM$ 基团或氢原子，“M”表示氢原子或碱性基团，“m”和“n”中的每一个表示在 1 至 50 范围内的整数，并且“p”表示在 1 至 3 范围内的整数。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的清洁方法，其中所述待清洁物为织物，并且所述步骤为使用所述酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 来精练所述织物的步骤。

12. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的洗涤剂组合物，其中相对于所述酶 (A) 的量，包含 1 重量％以下的量的阴离子表面活性剂 (D)，或者不含阴离子表面活性剂 (D)，并且所述阴离子表面活性剂 (D) 是选自由下列各项组成的组中的至少一种 ：脂族单羧酸盐、聚氧化烯癸基醚乙酸盐、链烷磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、聚氧化烯烷基醚硫酸盐、脂肪酸硫酸盐、烷基磷酸盐、聚氧化烯烷基醚磷酸盐以及聚氧化烯烷基苯基醚磷酸盐。

13. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的洗涤剂组合物，其中所述组合物中的非挥发性组分的浓度在 0.1 至 20g/L 的范围内，并且在所述洗涤剂组合物的全部所述非挥发性组分中苛性苏打的重量比为 0.1 重量％以下。

14. 根据权利要求 5 所述的洗涤剂组合物，其中所述非离子表面活性剂 (C) 在所述洗涤剂组合物的全部所述非挥发性组分中的重量比在 1-25 重量％的范围内。

洗涤剂组合物及使用其的清洁方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种洗涤剂组合物及一种使用其的清洁方法，所述洗涤剂组合物包含至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶，和一种不抑制酶活性的特定阴离子表面活性剂。

技术背景

[0002] 例如表面活性剂、漂白剂和酶这些洗涤剂组分被掺入洗涤剂组合物中以实现去除例如衣服和餐具这些待洗物上的污垢和污斑的目的。那些酶包括，例如淀粉酶、纤维素酶、蛋白酶和脂肪酶。

[0003] 特别是淀粉酶经常被掺入衣物洗涤剂和餐具洗涤中以提高其去除衣服和餐具上淀粉基污斑的性能。淀粉酶因其卓越的去除淀粉基污斑的性能也曾长时间被应用于纺织工业。

[0004] 在天然纤维中，纤维素纤维包含粗纤维中固有的蜡类和树脂，而这些纤维的织物包含包括丙烯酸酯树脂、聚乙烯醇、淀粉和蜡类的浆料组分杂质。为去除这些物质，织物会经过精练操作的处理（包括退浆和去除杂质，如粗纤维中固有的蜡类和树脂）。对纤维素织物进行的精练处理，其包括使用具有卓越淀粉去除性能的 α－淀粉酶精练的酶精练和精练中加入碱的氧化精练。

[0005] 由于加入的碱，氧化精练对于工作环境不是优选的，且精练产生的废水需被中和。另外，精练操作将纤维素纤维部分地转化为可能使纤维变脆或导致非均匀染色纤维的氧化纤维素。为保持良好的工作环境、操作效率和织物质量，酶精练比使用碱的氧化精练更为适宜。

[0006] 在酶精练中，α－淀粉酶因其去除淀粉基上浆剂的功能而被传统地使用，但酶不能充分去除纤维中固有的蜡类和类蜡物质。为促进酶精练剂的功能，需加入具有高浸透和润湿性能的表面活性剂。如专利文献 1 中所公开，具有高浸透和润湿性能的阴离子表面活性剂倾向于抑制酶活性，并推 荐将不会抑制酶活性的非离子表面活性剂加入酶精练剂中。因此，没有这样的洗涤剂：包含象淀粉酶这样的酶和具有高浸透和润湿性能且不抑制酶活性的阴离子表面活性剂，并达到高精练性能（退浆和清洁性能）。

[0007] 所述情况不但适用于织物洗涤剂也适用于用来清洁其它物品的洗涤剂。那些含酶洗涤剂同样需要高浸透和润湿性能的表面活性剂来促进其功能，但是没有包含象淀粉酶这样的酶和具有高浸透和润湿性能且不抑制酶活性的阴离子表面活性剂、并具有高清洁性能的洗涤剂组合物。

[0008] ［现有技术文献］

[0009] ［专利文献］

[0010] ［专利文献 1］JP A 2004-218180

[0011] 发明公开内容

[0012] 技术问题

[0013] 本发明的目的是提供一种洗涤剂组合物，其包含至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶，和一种具有高浸透和润湿性能并且不抑制酶活性的阴离子表面活性剂，其保持良好的工作环境，具有良好的浸透、润湿和清洁性能；并且提供一种使用所述洗涤剂组合物的清洁方法。

[0014] 技术解决方案

[0015] 本发明的发明人为解决所述问题不懈研究并发现一种特定的既具有高浸透性和润湿性能又不抑制酶活性的阴离子表面活性剂，以及一种保持良好的工作环境并具有卓越的清洁性能的洗涤剂组合物，所述洗涤剂组合物包含所述阴离子表面活性剂和至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶的组合。

[0016] 因此本发明涉及一种洗涤剂组合物，其包含至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶 (A)，和一种通过将 C_8-C_{18} 脂族胺的（聚）环氧烷加合物阴离子化而制备的阴离子表面活性剂 (B)。

[0017] 所述阴离子表面活性剂 (B) 优选应当为由下示化学式 (1) 表示的化合物：

[0018] $RN[(AO)_m(CH_2)_pCOOM][(AO)_nX]$ (1)

[0019] （其中“R”是 C_8-C_{18} 的脂族烃基，“AO”是至少一种选自由下列各项组成的组中的环氧烷基团：环氧乙烷基团 (EO) 和环氧丙烷基团 (PO)，并可形成嵌段共聚物部分，交替共聚物部分和无规共聚物部分中的任何一种，“X”是 $(CH_2)_pCOOM$ 基团或氢原子，“M”是氢原子或碱性基团，“m”和“n”中的每一个表示从 1 至 50 范围内的整数，并且“p”表示从 1 至 3 范围内的整数。）

[0020] 在表示阴离子表面活性剂 (B) 的化学式 (1) 中，“R”应优选地为 C_{10}-C_{16} 脂族烃基，“AO”应优选地为环氧乙烷基团 (EO)，并且“m”和“n”应优选地在 2 至 10 范围内。

[0021] 酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 的重量比 (A/B) 应优选地在 5/95 至 99/1 范围内，且酶 (A) 与阴离子表面活性剂 (B) 之和在洗涤剂组合物的全部非挥发性组分中的重量比应优选地在 10-100 重量％范围内。

[0022] 本发明所述洗涤剂组合物除包含上述组分外应优选地包含非离子表面活性剂 (C)，且非离子表面活性剂 (C) 在洗涤剂组合物的全部非挥发性组分中的重量比应优选地在 1-90 重量％范围内。相应的，酶 (A) 与阴离子表面活性剂 (B) 之和在洗涤剂组合物的全部非挥发性组分中的重量比应优选地在 10-99 重量％范围内。

[0023] 本发明的洗涤剂组合物应优选地用于精练织物。

[0024] 本发明的清洁方法包括使用所述洗涤剂组合物清洁待清洁物的步骤。所述待清洁物应优选地为织物，而所述步骤应优选地为使用所述用于精练织物的洗涤剂组合物精练织物的步骤。

[0025] 本发明也包括在本发明清洁方法中被精练的织物。

[0026] 本发明的清洁方法包括使用至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶 (A)，和一种通过将 C_8-C_{18} 脂族胺的（聚）环氧烷加合物阴离子化而制备的阴离子表面活性剂 (B) 清洁待清洁物的步骤。换而言之，酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 可同时被用于清洁待清洁物，或可分别被用于清洁待清洁物。

[0027] 所采用的阴离子表面活性剂 (B) 应优选地为由上述化学式 (1) 表示的化 合物。待清洁物应优选地为为织物，且所述步骤应优选地为使用酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 来

精练织物的步骤。

[0028] 本发明包括在所述清洁方法中被精练的织物。

[0029] 有利效果

[0030] 所述洗涤剂组合物因其中结合了下列组分而保持良好的工作环境并具有高浸透、润湿和清洁性能：至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶 (A)，和一种具有高浸透和润湿性能并且不抑制酶活性的阴离子表面活性剂 (B)。

[0031] 实施本发明的方式

[0032] 本发明涉及一种洗涤剂组合物，其包含至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶 (A)，和一种通过将 C_8-C_{18} 脂族胺的（聚）环氧烷加合物阴离子化而制备的阴离子表面活性剂 (B)。对所述组合物详细描述如下。

[0033] [酶]

[0034] 本发明的洗涤剂组合物必须包含至少一种选自由淀粉酶、纤维素酶和果胶酶组成的组中的酶 (A)，且可包含所述酶中的一种或者所述酶中至少两种酶的组合。淀粉酶提高从诸如餐具或衣物这样的待洗物上去除淀粉基污斑或淀粉基浆料组分的性能。纤维素酶提高从含纤维素的衣物去除污斑或从纤维素织物上去除污斑的性能。果胶酶提高从诸如衣物或餐具这样的待洗物上去除如水果汁这样的污斑，或从纤维素织物上去除污斑的性能。洗涤剂中包含的这些酶 (A) 提高其去除各类污斑的性能，且所述酶中至少两种的组合使其能够更为有效去除污斑和 / 或淀粉基浆料组分。用于精练织物的洗涤剂组合物应优选地包含淀粉酶作为必要组分以达到去除淀粉基浆料组分的目的。

[0035] 洗涤剂组合物中酶 (A) 的浓度不受特别限制并且可确定为对于待处理衣物、餐具和织物的种类和状态最适宜的程度。酶 (A) 在洗涤剂组合物中 的浓度应优选地在 1 至 2000units/ml 范围内，更优选地从 10 至 1000units/ml，还更优选地从 20 至 500units/ml。

[0036] 任何已知淀粉酶，诸如 α - 淀粉酶、β - 淀粉酶和 γ - 淀粉酶均可使用。在那些优选淀粉酶中，α - 淀粉酶为更优选。

[0037] 使用淀粉酶的情况下，淀粉酶在洗涤剂组合物中的浓度不受特别限制并且可确定为对于待处理衣物、餐具或织物的种类和状态最适宜的程度。对于精练机织物 (woven fabric)，淀粉酶在精练剂中的浓度应优选地在 1 至 2000units/ml 范围内，更为优选地从 10 至 1000units/ml，且还更优选地从 20 至 500units/ml。

[0038] 在使用纤维素酶的情况下，洗涤剂组合物中纤维素酶的浓度不受特别限制并且可确定为对于待处理衣物、餐具或织物的种类和状态最适宜的程度。对于精练棉质机织物，纤维素酶在精练剂中的浓度应优选地在 1 至 2000units/ml 范围内，更为优选地从 10 至 1000units/ml，且还更优选地从 20 至 500units/ml。

[0039] 任何已知果胶酶，诸如果胶甲基酯酶、果胶解聚酶及原果胶酶均可使用。在那些优选果胶酶中，原果胶酶为更优选。

[0040] 在使用果胶酶的情况下，洗涤剂组合物中果胶酶的浓度不受特别限制并且可确定为对于待处理衣物、餐具或织物的种类和状态最佳的程度。对于在使用原果胶酶的情况下精练棉质机织物，原果胶酶在精练剂中的浓度应优选地在 1 至 2000units/ml 范围内，更为优选地从 10 至 1000units/ml，且还更优选地从 20 至 500units/ml。

[0041] [阴离子表面活性剂]

[0042] 除酶 (A) 外，本发明的洗涤剂组合物必须包含一种通过将 C_8-C_{18} 脂族胺的（聚）环氧烷加合物阴离子化而制备的阴离子表面活性剂 (B)。阴离子表面活性剂 (B) 应具有卓越的浸透和润湿性能，并且不应抑制酶的活性。本发明的洗涤剂组合物既包含酶 (A) 又包含阴离子表面活性剂 (B)，以保持良好的工作环境和具有卓越的浸透，润湿和清洁性能。阴离子表面活性剂 (B)，即便将其长时间与酶混合也不会恶化或抑制酶的活性，换言之，表面活性剂对洗涤剂组合物的长期稳定性做出贡献。

[0043] 在阴离子表面活性剂 (B) 中，如果脂族胺包含少于 8 个碳原子，则此类阴离子表面活性剂不能充分去除润滑剂及阻止其再沉淀。另一方面，包含多于 18 个碳原子的脂族胺导致所得阴离子表面活性剂 (B) 浸透性能不足和清洁效果不足。

[0044] 此处提及的 C_8-C_{18} 脂族胺的（聚）环氧烷加合物是通过将至少一种选自由环氧乙烷基团 (EO)、环氧丙烷基团 (PO) 及环氧丁烷 (BO) 组成的组中的（聚）环氧烷基团添加到 C_8-C_{18} 伯胺或仲胺上而制得。所述加合物可形成为嵌段共聚物加合物，交替共聚物加合物或无规共聚物加合物。

[0045] 此处提及的阴离子化意指通过诸如加成反应、取代反应或缩合反应这样的化学反应在所述加合物分子中引入如羧基、磷酸基团、磺酸基团和硫酸根基团这样的阴离子基团。在那些由阴离子化而制得的阴离子表面活性剂中，通过向上述（聚）环氧烷加合物分子中引入羧基而形成的氨基醚羧酸型阴离子表面活性剂和通过向上述（聚）环氧烷加合物分子中引入磷酸基团而形成的氨基醚磷酸型阴离子表面活性剂是优选的，且氨基醚羧酸型阴离子表面活性剂是更优选的。

[0046] 在以上提及的那些化合物中，由化学式 (1) 表示的化合物对本发明的阴离子表面活性剂 (B) 而言是优选的。在化学始 (1) 中，“R”表示 C_8-C_{18} 脂族烃基。脂族烃基可为饱和或不饱和基团，且可为直链或支链基团。支链脂族烃基因其良好的浸透性能和生物降解能力而是优选的。脂族烃基的碳数应优选地在 8 至 16 的范围内，更优选地从 10 至 16，且还更优选地从 10 至 14。

[0047] 脂族烃基团包括，例如，正辛基、2- 乙基己基、正壬基、正癸基、异癸基、正十一烷基、正十二烷基、异十二烷基、十三烷基、异十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基。在那些脂族烃基中，支链脂族烃基因其良好的浸透性能和生物降解能力而优选，且异癸基和异十三烷基更为优选。

[0048] 在化学式 (1) 中，“AO”表示至少一种选自由下列各项组成的组中的环氧烷基团：环氧乙烷基团 (EO) 和环氧丙烷基团 (PO)。“AO”可仅由 EO 或 PO 组成，并且可形成嵌段共聚物部分、交替共聚物部分或无规共聚物部分中的任何一种。在那些基团中，环氧乙烷基团 (EO) 对于“AO”是优选的。

[0049] 在化学式 (1) 中，“X”表示 $(CH_2)_pCOOM$ 基团或氢原子，且 $(CH_2)_pCOOM$ 基团因良好的浸透性而优选。

[0050] 在化学式 (1) 中的“M”以及“X”表示氢原子或碱性基团。所述碱性基团包括象 Li、Na 和 K 这样的碱金属；象 Ca 和 Mg 这样的碱土金属；铵盐、胺盐和季铵盐。所述季铵盐包括，例如氯化烷基三甲基铵和氯化二烷基二甲基铵。“M”也包括上述物质中任何物质的混合物。在那些物质中，碱金属对于“M”是优选的，且 Na 和 K 更为优选。

[0051] 在化学式 (1) 中，“m”和“n”独立表示范围在 1 至 50 内的整数。所述整数对于“m”

和“n”应优选地在从 1 至 20，更优选地从 2 至 10 并且还更优选地从 3 至 7 的范围内。

[0052] 在化学式 (1) 中，“p”表示范围在 1 至 3 内的整数，且 2 对于“p”是优选的。

[0053] 在本发明中酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 的重量比 (A/B) 优选地在5/95至99/1范围内。小于 5/95 的重量比 (A/B) 可能导致酶去除污斑的不充分，而大于 99/1 的重量比 (A/B) 可能导致浸透性能不足。重量比 (A/B) 应优选地在从 20/80 至 90/10，更优选地从 30/70 至 80/20 且还更优选地从 40/60 至 70/30 的范围内。

[0054] 本发明的阴离子表面活性剂 (B) 的制备方法可选自本领域的技术人员已知的方法；例如，作为非离子表面活性剂的 C_8-C_{18} 脂族胺的环氧乙烷加合物与丙烯酸盐的加成反应；以及 C_8-C_{18} 脂族胺的环氧乙烷加合物与一氯代乙酸的醚 - 羧酸化反应。

[0055] [非离子表面活性剂]

[0056] 本发明的洗涤剂组合物除包含上述组分外应优选地包含非离子表面活性剂 (C) 用以防止去除的污斑特别是润滑剂的再沉淀。

[0057] 非离子表面活性剂 (C) 可以是本领域技术人员所熟知的用于衣物洗涤剂，餐具洗涤剂及精练剂的那些，并且包括，例如，聚氧化烯直链烷基醚，如聚氧乙烯己基醚、聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯癸基醚、聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯 - 聚氧丙烯十二烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯十八烷基醚和聚氧乙烯 - 聚氧丙烯油烯基醚；聚氧化烯支链一级烷基醚，如聚 氧乙烯 2- 乙基己基醚、聚氧乙烯异十六烷基醚和聚氧乙烯异十八烷基醚；聚氧化烯支链二级烷基醚，如聚氧乙烯 1- 己基己基醚、聚氧乙烯 1- 辛基己基醚、聚氧乙烯 1- 己基辛基醚、聚氧乙烯 1- 戊基庚基醚和聚氧乙烯 1- 庚基戊基醚；聚氧化烯烯基醚，如聚氧乙烯油烯基醚；聚氧化烯烷基芳基醚，如聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚和聚氧乙烯十二烷基苯基醚；聚氧化烯芳基醚；聚氧化烯烷基胺、脂族烷醇酰胺和聚氧化烯脂肪酸酰胺；多羟基醇的脂肪酸酯 (甘油脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯和蔗糖脂肪酸酯)；脂肪酸聚氧化烯脱水山梨糖醇如聚氧化烯二醇、脂肪酸聚乙二醇、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单十八酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇十二酸酯和聚氧乙烯脱水山梨糖醇辛酸酯；聚氧化烯蓖麻油醚，如聚氧乙烯蓖麻油醚；聚氧化烯氢化蓖麻油醚，如聚氧乙烯氢化蓖麻油醚；氧乙烯 - 氧丙烯嵌段或无规共聚物；末端烷基 - 醚化的氧乙烯 - 氧丙烯嵌段或无规共聚物；以及末端蔗糖 - 醚化的氧乙烯 - 氧丙烯嵌段或无规共聚物。那些非离子表面活性剂中的一种或者至少两种的组合可被用作非离子表面活性剂 (C)。

[0058] 在那些非离子表面活性剂中，聚氧化烯烷基醚、脂肪酸聚亚烷基二醇和脂肪酸烷醇酰胺对于提高在待清洁物上的浸透和润湿性能以及防止已去除的润滑剂的再沉淀是优选的。

[0059] 非离子表面活性剂 (C) 的通过 Griffin 方法测定的 HLB 应优选在 8 至 18 范围内以防止污斑再沉淀，且更优选地从 12 至 15 以达到更好的清洁性能。

[0060] [其它组分]

[0061] 本发明的洗涤剂组合物可以包含其它组分，只要它们不抑制本发明效果，特别是酶的活性即可。其它组分包括一般退浆剂、精练剂、洗涤剂用 pH 缓冲；螯合剂；消泡剂如聚氧化烯醚类、硅氧烷油类、矿物油类和天然脂肪酸盐 (椰子脂肪酸钾盐等)；酶稳定剂，以及酶活化剂。

[0062] 在需要液体洗涤剂时，本发明所述洗涤剂组合物可通过将酶 (A)、阴离子表面活性剂 (B)、以及任选的非离子表面活性剂 (C) 溶解在象水、醇和聚乙二醇这样的溶剂中而制得。考虑到安全、制造成本和环境影响，水为优选溶剂。对于本发明，纯水、蒸馏水、精制水 (refined water)、软水、去离子水及自来水中的任何一种均可使用。用作溶剂的聚乙二醇应优选为分子量为 600 或更低的常温下的液体。分子量应更优选地在 200 至 600 的范围内，且进一步更优选地从 200 至 400。

[0063] 本发明所述洗涤剂组合物的粉末形态可通过将酶 (A)、阴离子表面活性剂 (B)、以及任选的非离子表面活性剂 (C) 与分子量高于 600 的聚乙二醇相混合而制得。聚乙二醇分子量应优选地在 1000 至 20000，更优选地从 1000 至 10000，进一步优选地从 2000 至 8000，及更进一步优选地从 4000 至 6000 的范围内。

[0064] 本发明所述洗涤剂组合物应不包含用于氧化精练的苛性苏打，因为苛性苏打使酶变性。具体的，在洗涤剂组合物的全部非挥发性成分中的苛性苏打的量应优选地为 1 重量％以下，更优选地为 0.1 重量％以下，并且进一步更优选地为 0.01 重量％以下。

[0065] 本发明的洗涤剂组合物应当基本上不包含抑制酶活性的阴离子表面活性剂 (D)、重金属及其离子，以及其它酶抑制剂。具体地，那些酶抑制剂的量相对于酶 (A) 应优选地为 1 重量％以下，更优选地为 0.1 重量％以下，及进一步更优选地为 0.01 重量％以下。

[0066] 抑制酶活性的阴离子表面活性剂 (D) 包括脂族单羧酸盐、聚氧化烯癸基醚乙酸盐、链烷磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、聚氧化烯烷基醚硫酸盐、脂肪酸硫酸盐、烷基磷酸盐、聚氧化烯烷基醚磷酸盐以及聚氧化烯烷基苯基醚磷酸盐。抑制酶活性的重金属离子包括 Hg^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+} 和 Al^{3+}。抑制酶活性的酶抑制剂包括香兰素和鞣酸。

[0067] [洗涤剂组合物]

[0068] 本发明的洗涤剂组合物应优选地以上文提及的重量比 (A/B) 包含酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B)。酶 (A) 与阴离子表面活性剂 (B) 之和在所述洗涤剂组合物的全部非挥发性组分中的重量比应优选地在 10-100 重量％，更优选地 10-99 重量％，进一步优选地 25-99 重量％，更进一步优选地 50-95 重量％，及最优选地 75-90 重量％的范围内。此处所提及非挥发性组分 (固态组分) 意指在进行下述顺序步骤后所得到的残留物，这些步骤包括将预定量 样品铺展 (spreading) 在铝片上，以及将样品在红外照射下在 110℃干燥直至在 150 秒内挥发性组分重量的变化范围降至 0.15 重量％。

[0069] 如果本发明的洗涤剂组合物除上述组分外还包含非离子表面活性剂 (C)，则非离子离子表面活性剂 (C) 在所述洗涤剂组合物的全部非挥发性组分中的重量比应优选地在 1-90 重量％，更优选地 1-85 重量％，进一步优选地 1-75 重量％，更进一步优选地 5-50 重量％，及最优选地 10-25 重量％的范围内。

[0070] 在本发明的洗涤剂组合物中的非挥发性组分的浓度应优选地在 0.1-20g/L，更优选地从 0.5 至 15g/L，及进一步更优选地从 1 至 10g/L 的范围内。

[0071] 本发明的洗涤剂组合物可被用于家用或工业用衣物洗涤用洗涤剂组合物、家用或工业用洗熨用洗涤剂 (laundry detergent) 组合物、餐具洗涤用洗涤剂组合物、及为将织物退浆和去除纤维中固有包含的包括树脂类和蜡类的杂质所采用的精练织物用洗涤剂组合物 (精练剂)。

[0072] 在那些洗涤剂组合物的用途中，本发明所述洗涤剂组合物优选地用于精练织物，

且更优选地用于将织物退浆。

[0073] 本发明的洗涤剂组合物的配制方法不受特别限制，且混合或添加酶 (A)、阴离子表面活性剂 (B)、非离子表面活性剂 (C)、水和溶剂的顺序和方法可在使组分均匀混合的前提下选用本领域技术人员已知的任何方法。

[0074] [清洁方法]

[0075] 本发明的清洁方法包括使用上文提及的洗涤剂组合物清洁待清洁物的步骤。本发明的清洁方法也可包括用上文提及的酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 清洁待清洁物的步骤。换言之，酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 可同时被用于洗涤待清洁物，或可分别被用于洗涤待清洁物，这是通过将它们先在包含酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 之一的液剂中洗涤然后在包含另一个的液剂中洗涤而实现的。同时使用酶 (A) 和阴离子表面活性剂 (B) 洗涤待清洁物对于本发明的清洁方法是优选的。

[0076] 待洗物包括将被洗涤或被商业化洗熨 (commercially launder) 的衣物、餐具及供纺织产品制造步骤的织物。

[0077] 包括棉花、苎麻和羊毛的天然纤维包含象树脂和蜡类这样固有地包含在纤维中的杂质。象聚酯、尼龙、人造丝和三乙酸酯的合成纤维的织物，那些纤维的混纺织物和复合织造物 (combined weaves) 以及它们与天然纤维的混纺包含浆料组分，所述浆料组分包括编织操作中使用的上浆润滑剂和上浆剂。那些杂质和 / 或浆料组分必须在精练步骤中完全去除，因为它们在漂白、染色和软化等后续织物处理步骤中造成麻烦。进料到纺织产品制造步骤的织物为包含杂质和 / 或浆料组分的织物，其将在去除那些杂质和 / 或浆料组分的精练步骤中收到处理。本发明所述清洁方法对于清洁含浆料组分的织物、以及对于清洁含有源自于纤维的树脂和蜡类的棉或苎麻的纤维及棉或苎麻与其它纤维的混纺织物和复合织造物是特别优选的。

[0078] 通常包含在上文提及的织物中的浆料组分包括聚乙烯醇、淀粉类 (玉米淀粉、小麦淀粉等)，改性淀粉、羧基甲基纤维素及其衍生物、丙烯酸酯树脂类和蜡类 (石蜡、氢化油、巴西棕榈蜡等)。上文提及的源自于纤维并且粘附在织物上的树脂和蜡类的实例分别为果胶和棉蜡。

[0079] 本发明使用洗涤剂组合物洗涤或洗熨衣物的清洁方法包括下列步骤。

[0080] 在手洗和机洗中，都将衣物和其它待洗物浸入水溶液 (洗涤液剂) 中或用水溶液 (洗涤液剂) 浸渍，所述水溶液 (洗涤液剂) 包含取决于待洗物上污斑程度的量的洗涤剂组合物。

[0081] 待洗物可在洗涤液剂中保持浸泡或可磨擦或敲打用以物理地促进污斑去除。虽然洗涤可在常温洗涤液剂中进行，但是为了有效去除污斑，对商业洗熨洗涤液剂适宜的是高温，优选地高于 40℃。洗涤液剂的 pH 值应优选地在 4 至 10、并且更优选地从 5 至 9 的范围内以避免抑制酶活性。在洗涤液剂中洗涤后，在冷水或温水中进行洗涤以去除污斑和洗涤液剂。

[0082] 非挥发性组分在洗涤液剂中的浓度不受具体限制，且可根据待洗织物的种类和状态选择。例如在用于洗涤内衣的洗涤液剂中非挥发性组分的浓度应优选地在 0.1 至 20g/L，更优选地从 0.5 至 15g/L，及进一步更优选地从 1 至 10g/L 的范围内。

[0083] 将本发明的洗涤剂组合物用于洗涤餐具的清洁方法包括下述实例。

[0084] 对于使用洗碗机清洁餐具，按常规方法使用包含本发明所述洗涤剂组合物的水溶液（洗涤液剂）。可将待洗餐具提前浸入洗涤液剂中。为了从餐 具上有效去除污斑，热洗涤液剂更为适宜：特别是 40℃或更高温度的洗涤液剂，并且优选地 60℃或更高温度的洗涤液剂。洗涤液剂的 pH 值应优选地在 4 至 10 范围内，而更优选地从 5 至 9 以避免抑制酶活性。非挥发性组分在洗涤液剂中的浓度不受具体限制，且可根据被餐具的种类和状态选择。例如，浓度应优选地在 0.1 至 20g/L，更优选地从 0.5 至 15g/L，及进一步更优选地从 1 至 10g/L 的范围内。

[0085] 对于手动餐具洗涤，餐具上的污斑可用海绵、刷子或被含有洗涤剂组合物的水溶液（洗涤液剂）或其稀释物浸湿的洗碗布去除。可将待洗餐具提前浸入洗涤液剂中。非挥发性组分在洗涤液剂中的浓度应优选地在 0.1 至 20g/L，更优选地从 0.5 至 15g/L，及进一步更优选地从 1 至 10g/L 的范围内。

[0086] 用本发明的洗涤剂组合物清洁进料到纺织产品制造步骤的织物的清洁方法（有时称作精练处理）包括下述那些实例。精练处理包括将织物退浆和 / 或去除固有地包含在纤维中的树脂和蜡类的步骤。

[0087] 精练可用间歇系统或连续系统的普通精练机进行。在使用间歇式精练机的精练操作中，将含有浆料组分和 / 或纤维中固有包含的树脂和蜡类（此后统称为浆料组分等）的织物浸入将在其中进行清洁的含有所述洗涤剂（精练剂）组合物的水溶液（洗涤液剂）中，且随后在热水和 / 或冷水中洗涤以充分去除洗涤液剂和浆料组分等。连续式精练机主要包含处理容器（在连续系统中通常叫做饱和器）、装有压浆辊和多级辊的蒸化机箱 (steamer box)、热水洗涤浴和 / 或冷水洗涤浴。在使用连续式精练机的精练操作中，将饱和器用洗涤液剂填充，并且将含浆料组分等的织物浸入其中并通过辊和蒸化机箱，在所述蒸化机箱将洗涤液剂和浆料组分等去除。随后将洗涤液剂和浆料组分等在热水洗涤浴和 / 或冷水洗涤浴中完全去除。

[0088] 精练温度取决于织物种类，且通常在 20-140℃。为了充分去除污迹，象 50-110℃这样的高精练温度为优选的。对于间歇式系统精练温度应优选地为至少 80℃，且在连续式系统中蒸化机箱的精练温度应优选地为至少 90℃，且更优选地至少 95℃。

[0089] 精练时间取决于织物上浆料组分等的种类和量，并且间歇式精练机的精练时间应优选地为至少 5 分钟，更优选地至少 10 分钟，并且进一步更 优选地至少 20 分钟。然而，进行超过 120 分钟的间歇式系统精练不是一种有效的操作，而且织物应在除去浆料组分等后立刻被转入热水洗涤和 / 或冷水洗涤。在使用连续式精练机的精练中，汽蒸时间应优选地为至少 1 分钟，更优选地至少 3 分钟及进一步更优选地至少 10 分钟。然而，进行超过 60 分钟的连续系统精练不是一种有效的操作，而且织物应在除去浆料组分等后立刻被转入热水洗涤和 / 或冷水洗涤。

[0090] 非挥发性组分在洗涤液剂中的浓度应优选地在 0.1 至 20g/L，更优选地从 0.5 至 15g/L，及进一步更优选地从 1 至 10g/L 的范围内。洗涤液剂的 pH 值应优选地在 4 至 10 并且更优选地从 5 至 9 的范围内以避免抑制酶活性。

[0091] 根据其目的用途，已精练织物进一步经过包括漂白、染色和软化的常规工艺处理，并加工成为纺织产品。

实施例

[0092] 本发明通过下列实施例具体地描述，尽管本发明不局限于那些实施例的范围。在实施例中，“份”和“％”分别表示“重量份”和“重量％”。

[0093] [阴离子表面活性剂 (B1) 的制备]

[0094] 在配备有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 1 升反应器中装入 500g 的由下式 (2)(其中“R”为异癸基，且 m+n 等于 7) 表示的聚氧乙烯 (7mol) 异癸基氨基醚 (b1)、155g 的丙烯酸乙酯和 10g 的甲醇钠 (24 重量％浓度)。将所述材料搅拌加热并在 60℃反应 2 小时。随后加入 40g 的氢氧化钠和 250g 的软水并使所述混合物在 90℃进一步反应 2 小时。将所得产物用盐酸中和并脱盐，以制得淡黄色透明氨基醚羧酸，即阴离子表面活性剂 (B1)。

[0095] $RN[(AO)_mH][(AO)_nH]$ (2)

[0096] [阴离子表面活性剂 (B2 至 B10) 的制备]

[0097] 作为氨基醚羧酸的阴离子表面活性剂 (B2 至 B10)，通过与制备阴离子表面活性剂 (B1) 的方法相同的方式制备，不同之处在于聚氧乙烯 (7mol) 异癸基氨基醚 (b1) 被下述物质中的每一个替代。

[0098] 聚氧乙烯 (2mol) 异癸基氨基醚 (b2)

[0099] 聚氧乙烯 (10mol) 异癸基氨基醚 (b3)

[0100] 聚氧乙烯 (20mol) 异癸基氨基醚 (b4)

[0101] 聚氧乙烯 (50mol) 异癸基氨基醚 (b5)

[0102] 聚氧乙烯 (7mol)2- 乙基己基氨基醚 (b6)

[0103] 聚氧乙烯 (7mol) 正癸基氨基醚 (b7)

[0104] 聚氧乙烯 (7mol) 异十三烷基氨基醚 (b8)

[0105] 聚氧乙烯 (7mol) 十四烷基氨基醚 (b9)

[0106] 聚氧乙烯 (7mol) 十八烷基氨基醚 (b10)

[0107] [阴离子表面活性剂 (B11) 的制备]

[0108] 在配备有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 1 升反应器中装入 500g 的聚氧乙烯 (7mol) 异癸基氨基醚 (b1)，并且搅拌加热，并将 100g 磷酸酐逐渐加入。将混合物在 90℃反应 2 小时。随后加入 40g 氢氧化钠和 300g 软水并使混合物在 90℃进一步反应 2 小时。将所得产物用盐酸中和并脱盐，以制得淡黄色透明氨基醚磷酸盐，即阴离子表面活性剂 (B11)。

[0109] 实施例 1

[0110] 制备洗涤剂组合物，其为包含 0.1 重量％的 α- 淀粉酶 (A1)(由 Wako Pure Chemical Co.Ltd. 提供) 和 0.1 重量％的阴离子表面活性剂 (B1) 的水溶液。将所述洗涤剂组合物与包含 2 重量％淀粉的水溶液按 1 ： 1 比例混合以制得包含 α- 淀粉酶 (A1) 和阴离子表面活性剂 (B1) 各 0.05 重量％，及 1 重量％淀粉的溶液。制备后立刻，用 0.02 重量％的 0.02-N 碘溶液确定使溶液颜色变为蓝色。将包含 α- 淀粉酶 (A1) 和阴离子表面活性剂 (B1) 各 0.05 重量％，及 1 重量％淀粉的相同溶液在 40℃下储存 10 分钟，随后加入 0.02 重量％的 0.02-N 碘溶液。溶液颜色因淀粉 - 碘反应变为琥珀色表明溶液中的淀粉被分解。结果见表 1。

[0111] [洗涤剂组合物的酶活性 (储存后)]

[0112] 将储存后的洗涤剂组合物的酶活性用与上述方法相同的方式试验，不 同之处在

于用下述储存后的洗涤剂组合物替换所述洗涤剂组合物。结果显示在表 1 中题为“酶活性（储存后）”的栏内。

[0113] 洗涤剂组合物（储存后）：包含 25 重量％的 α－淀粉酶 (A1) 和 25 重量％的阴离子表面活性剂 (B1) 的水溶液在 30℃静置 30 天，并用软水稀释至其体积的 250 倍。

[0114] 实施例 2 至 12、比较例 1 至 6 及参考例 1

[0115] 实施例 2-12、比较例 1 至 6 及参考例 1（不含阴离子表面活性剂）的洗涤剂组合物用与实施例 1 中相同的方式制备和试验，不同之处在于将阴离子表面活性剂 (B1) 及其用量替换为表 1 所示表面活性剂及用量。结果见表 1。储存后的比较例 1-6 的洗涤剂组合物酶活性未试验。表 1 至 3 中描述的非离子活性剂 (C1) 表示聚氧乙烯 (15mol) 十八烷基醚。

[0116] 如表 1 所示，实施例中阴离子表面活性剂 (B1 至 B11) 不会抑制 α－淀粉酶的酶活性。那些阴离子表面活性剂即便在其与 α－淀粉酶长时间混合后，也既不抑制 α－淀粉酶的酶活性也不使 α－淀粉酶失活。

[0117] 测得实施例 1 至 12 中洗涤剂组合物的 pH 值（在 20℃）在 6.0-6.5 范围内。结果表明本发明的洗涤剂组合物保持了良好的工作环境。

[0118] 表 1

[0119]

		洗涤剂组合物中的表面活性剂		酶活性	酶活性(储存后)
		种类	浓度(重量％)		
参考例 1		-	-	(-)	(-)
实施例	1	阴离子表面活性剂(B1)	0.1	(-)	(-)
	2	阴离子表面活性剂(B1) 非离子表面活性剂(C1)	0.05 0.05	(-)	(-)
	3	阴离子表面活性剂(B2)	0.1	(-)	(-)
	4	阴离子表面活性剂(B3)	0.1	(-)	(-)
	5	阴离子表面活性剂(B4)	0.1	(-)	(-)
	6	阴离子表面活性剂(B5)	0.1	(-)	(-)
	7	阴离子表面活性剂(B6)	0.1	(-)	(-)
	8	阴离子表面活性剂(B7)	0.1	(-)	(-)
	9	阴离子表面活性剂(B8)	0.1	(-)	(-)
	10	阴离子表面活性剂(B9)	0.1	(-)	(-)

[0120]

	11	阴离子表面活性剂(B10)	0.1	(-)	(-)
	12	阴离子表面活性剂(B11)	0.1	(-)	(-)
比较例	1	非离子表面活性剂(C1)	0.1	(-)	
	2	聚氧乙烯癸基醚乙酸盐	0.1	(+)	
	3	十二烷基硫酸钠	0.1	(+)	
	4	十二烷基磺酸钠	0.1	(+)	
	5	聚氧乙烯异癸基醚磷酸盐	0.1	(+)	
	6	聚氧乙烯癸基醚乙酸盐 非离子表面活性剂(C1)	0.05 0.05	(+)	

[0121] (+):显示碘-淀粉反应

[0122] (-):未显示碘-淀粉反应

[0123] 实施例 13

[0124] 制备洗涤剂组合物,其为包含 0.1 重量%的纤维素酶 (A2)(由 Wako Pure Chemical Co.Ltd. 提供)和 0.1 重量%的阴离子表面活性剂 (B1) 的水溶液。将所述洗涤剂组合物与包含 2 重量%羧甲基纤维素的水溶液按 1 : 1 比例混合以制得包含纤维素酶 (A2) 和阴离子表面活性剂 (B1) 各 0.05 重量%,及 1 重量%羧甲基纤维素的溶液。制备后立刻用布鲁克菲尔德粘度计测量溶液在 20℃的粘度,并且结果为 400mPa·s。将该溶液在 40℃静置 10 分钟,静置后立刻测量溶液的粘度,并且结果为 30mPa·s。粘度降低暗示了酶的活性。结果见表 2。

[0125] [储存后的洗涤剂组合物的酶活性]

[0126] 储存后的洗涤剂组合物的酶活性用与上述方法相同的方法试验,不同之处在于将所述洗涤剂组合物替换为下述储存后的洗涤剂组合物。结果显示在表 1 中题为"酶活性(储存后)"的栏内。

[0127] 洗涤剂组合物(储存后):包含 25 重量%的纤维素酶 (A2) 和 25 重量%的阴离子表面活性剂 (B1) 的水溶液在 30℃静置 30 天,并用软水稀释至其体积的 250 倍。

[0128] 实施例 14-24、比较例 7 至 12,及参考例 2

[0129] 实施例 14-24、比较例 7 至 12,及参考例 2(不含阴离子表面活性剂)的洗涤剂组合物用与实施例 13 中相同的方式制备并试验,不同之处在于 将阴离子表面活性剂 (B1) 及其量替换为表 2 中所示的表面活性剂及量。结果见表 2。储存后的比较例 7-12 的洗涤剂组合物的酶活性未试验。

[0130] 如表 2 所示,实施例中阴离子表面活性剂 (B1 至 B11) 不抑制纤维素酶的酶活性。那些阴离子表面活性剂即便在其与纤维素酶长时间混合后,也既不抑制纤维素酶的酶活性也不使纤维素酶失活。

[0131] 测得实施例 13 至 24 的洗涤剂组合物的 pH 值(在 20℃)在 6.0-6.50 范围内。结果表明本发明的洗涤剂组合物保持了良好的工作环境。

[0132] 表 2

[0133]

		洗涤剂组合物中的表面活性剂		粘度 (mPa·s)	粘度 (mPa·s，储存后)
		变量	浓度(重量%)		
参考例 2		-	-	50	50
实施例	13	阴离子表面活性剂(B1)	0.1	30	30
	14	阴离子表面活性剂(B1) 非离子表面活性剂(C1)	0.05 0.05	45	46
	15	阴离子表面活性剂(B2)	0.1	35	35
	16	阴离子表面活性剂(B3)	0.1	37	36
	17	阴离子表面活性剂(B4)	0.1	41	40
	18	阴离子表面活性剂(B5)	0.1	45	45
	19	阴离子表面活性剂(B6)	0.1	32	33
	20	阴离子表面活性剂(B7)	0.1	42	43
	21	阴离子表面活性剂(B8)	0.1	33	33
	22	阴离子表面活性剂(B9)	0.1	44	44
	23	阴离子表面活性剂(B10)	0.1	46	47
	24	阴离子表面活性剂(B11)	0.1	40	41
比较例	7	非离子表面活性剂(C1)	0.1	50	
	8	聚氧乙烯癸基醚乙酸盐	0.1	400	
	9	十二烷基硫酸钠	0.1	400	
	10	十二烷基磺酸钠	0.1	400	
	11	聚氧乙烯异癸基醚磷酸盐	0.1	400	
	12	聚氧乙烯癸基醚乙酸盐 非离子表面活性剂(C1)	0.05 0.05	400	

[0134] 实施例 25

[0135] 制备 100g 量的洗涤剂组合物，其为包含 0.1 重量%的果胶酶 (A3)（由 Wako Pure Chemical Co.Ltd. 提供）和 0.1 重量%的阴离子表面活性剂 (B1) 的水溶液。将所述洗涤剂组合物与 100g 的包含 10g 由 20- 棉支数 (cotton count) 经纱和纬纱组成的棉织物的水混合，以制得 200g 包含果胶酶 (A3) 和阴离子表面活性剂 (B1) 各 0.05 重量%，及 10g 棉织物的溶液。溶液在 40℃静置 10 分钟。随后将棉织物取出，在水中充分洗涤，并在 90℃干燥 60 分钟以完成成为已精练织物。

[0136] 所述洗涤剂组合物的酶活性用如下确定的去除果胶的比例评价。将未精练棉织物和已精练织物中的每一个分别按织物与溶液比例为 1 ： 20 浸入包含 0.5 重量%的苛性苏打和 0.1 重量%的聚氧乙烯 (15mol) 十八烷基醚的溶液中。随后煮沸每份溶液以将织物样品上的果胶分解为半乳糖醛酸且半乳糖醛酸的量通过测量其在 235nm 波长的吸收率而确定。结果见表 3。

[0137] 去除果胶的比例（%）=（未精练织物上半乳糖醛酸的量 - 已精练织物上半乳糖醛酸的量）/ 未精练织物上半乳糖醛酸的量 ×100

[0138] [储存后的洗涤剂组合物的酶活性]

[0139] 储存后的所述洗涤剂组合物的酶活性用与上述方法相同的方式试验，不同之处在

于将所述洗涤剂组合物替换为下述储存后的洗涤剂组合物。结果显示在表 1 中题为“去除果胶的比例（储存后）”的栏内。

[0140] 洗涤剂组合物（储存后）：包含 25 重量％的果胶酶 (A3) 和 25 重量％的阴离子表面活性剂 (B1) 的水溶液在 30℃静置 30 天并用软水稀释至其体积的 250 倍。

[0141] 实施例 26 至 36、比较例 13 至 18，及参考例 3

[0142] 实施例 26 至 36、比较例 13 至 18，及参考例 3（不含阴离子表面活性剂）的洗涤剂组合物用与实施例 25 中相同的方式制备并试验，不同之处在于将阴离子表面活性剂 (B1) 及其量替换为表 3 中所示表面活性剂和量。结果见表 3。储存后的比较例 13 至 18 的洗涤剂组合物的酶活性未试验。

[0143] 如表 3 所示，实施例中阴离子表面活性剂 (B1 至 B11) 不抑制果胶酶的酶活性。那些阴离子表面活性剂即便在其与果胶酶长时间混合后，也既不抑制果胶酶的酶活性也不使果胶酶失活。

[0144] 测得实施例 25 至 36 的洗涤剂组合物的 pH 值（在 20℃）在 6.0-6.5 范围内。结果表明本发明的洗涤剂组合物保持了良好的工作环境。

[0145] 表 3

[0146]

		洗涤剂组合物中的表面活性剂		去除果胶的比例(%)	去除果胶的比例(%，储存后)
		种类	浓度(重量%)		
参考例 3		-	-	56	56
实施例	25	阴离子表面活性剂(B1)	0.1	62	61
	26	阴离子表面活性剂(B1) 非离子表面活性剂(C1)	0.05 0.05	60	60
	27	阴离子表面活性剂(B2)	0.1	61	61
	28	阴离子表面活性剂(B3)	0.1	60	61
	29	阴离子表面活性剂(B4)	0.1	58	58
	30	阴离子表面活性剂(B5)	0.1	57	56
	31	阴离子表面活性剂(B6)	0.1	61	62
	32	阴离子表面活性剂(B7)	0.1	59	59
	33	阴离子表面活性剂(B8)	0.1	61	61
	34	阴离子表面活性剂(B9)	0.1	58	57
	35	阴离子表面活性剂(B10)	0.1	57	58
	36	阴离子表面活性剂(B11)	0.1	57	56
比较例	13	非离子表面活性剂(C1)	0.1	55	
	14	聚氧乙烯癸基醚乙酸盐	0.1	10	
	15	十二烷基硫酸钠	0.1	8	
	16	十二烷基磺酸钠	0.1	8	
	17	聚氧乙烯异癸基醚磷酸盐	0.1	9	
	18	聚氧乙烯癸基醚乙酸盐 非离子表面活性剂(C1)	0.05 0.05	15	

[0147] 实施例 37

[0148] 采用 20 棉支数的棉 / 聚酯混纺纱（按重量百分数计为 65 ： 35 混纺）的平纹织物 (70 经纱 (warp ends) / 英寸和 55 纬纱 (picks) / 英寸）作为试验用样品。织物样品包含 1.06 重量%的包括蜡和棉蜡的类脂物以及 11.50 重量%的包括聚乙烯醇、淀粉和丙烯酸酯树脂的浆料组分。

[0149] 将织物样品洗涤（精练）如下。制备 150g 的洗涤剂（精练剂）组合物，其为包含 0.5 重量%的 α - 淀粉酶 (A1) 和 0.5 重量%的阴离子表面活性剂 (B1) 的水溶液，并将所述洗涤剂组合物填装到装配于下述精练用机器上的罐中。随后将 10g 织物样品放入罐中并在 80℃用以下条件和参数精练 5 分钟。将已精练的织物样品在水中充分洗涤并在 90℃烘箱中干燥 60 分钟。测量已精练且干燥的织物样品的再润湿性能和残留蜡及浆料组分的比例。结果见表 4。

[0150] [精练条件及参数]

[0151] 试验机器 :旋转罐染色机 (12EL)，由 Texam Giken Kabushiki Kaisha 制造

[0152] 织物样品量 :10g

[0153] 洗涤剂浓度 :0.5 重量%的 α - 淀粉酶 (A1) 和 0.5 重量%的阴离子表面活性

[0154] 剂 (B1)

[0155] 精练浴 :包含 99 重量%的作为溶剂的自来水

[0156] 精练温度及时间 :80℃,历时 5 分钟

[0157] 织物与浴之比 :1 ∶ 15

[0158] 在水中洗涤时间 :60 秒

[0159] 干燥 :90℃,历时 60 分钟

[0160] 罐的转速 :50rpm

[0161] 实施例和比较例的洗涤剂组合物试验如下。

[0162] [残留蜡]

[0163] 已精练织物样品上的残留蜡的比例通过在索氏提取器中用己烷提取织物样品而测定。在此试验中所测定残留蜡的比例应优选地为 0.25%或更低。

[0164] [残留浆料]

[0165] 将测定残留蜡的比例后的织物样品在包含 1.5 重量%氢氧化钠、0.1 重量%聚氧乙烯 (10mol) 十二烷基醚和 0.1 重量%十二烷基硫酸钠的溶液中煮沸 1 小时并在水中洗涤。残留浆料组分的比例由处理前后织物样品的重量差来计算。在此试验中所测定的残留浆料组分的比例应优选地为 3%或更低。

[0166] [浸透性能]

[0167] 将原坯棉高密度斜纹织物 (99 经纱 (棉双合股线 (30 棉支数))/ 英寸 ;88 纬纱 (棉单股线 (10 棉支数))/ 英寸) 切成 1.5-cm 方块。在 30℃将 5 块织物中的每 1 块放在洗涤剂组合物表面上,并测量 5 块中每块在放置后沉入组合物中所需的时间。在此试验中所测定的表示所述洗涤剂组合物的浸透性能的时间应优选地为 140 秒或更短。

[0168] [再润湿性能]

[0169] 已精练织物的再润湿性能通过以下方法测定 :将 0.1ml 包含 5g/L 直接染料 (Sumilight Supra Turquoise Blue G conc.) 的染料溶液滴在已精练织物样品上并检查染料溶液在织物样品上的外观,染料溶液广泛且均匀地在经纬方向上扩展表示织物样品良好的再润湿性能。

[0170] ◎ :良好的再润湿性能 (染料溶液在经纬方向上充分扩展成大圆形)

[0171] ○ :中等再润湿性能 (染料溶液在经纬方向上广泛扩展,但是成为不规则形状)

[0172] △ :差的再润湿性能 (染料溶液在经纬方向上扩展成为小且不规则的形状)

[0173] × :没有润湿

[0174] 实施例 38 至 58 和比较例 19 至 25

[0175] 实施例 38 至 58 和比较例 19 至 25 中的试验按照与实施例 37 中相同的方式进行,不同之处在于将实施例 37 中的洗涤剂组合物替换为表 4 至 6 中所示洗涤剂组合物。结果见表 4 至 6。表 4 至 6 中描述的非离子表面活性剂 (C1-C4) 代表以下表面活性剂。

[0176] 非离子表面活性剂 (C1) :聚氧乙烯 (15mol) 十八烷基醚

[0177] 非离子表面活性剂 (C2) :聚氧乙烯 (10mol) 十八烷基醚

[0178] 非离子表面活性剂 (C3) :聚氧乙烯 (15mol) 油烯基醚

[0179] 非离子表面活性剂 (C4) :聚氧乙烯 (10mol) 十二烷基醚

[0180] 如表 4 至 6 中所示,本发明的洗涤剂组合物在去除蜡和退浆、浸透和润湿织物方面

具有卓越性能，且使用所述洗涤剂组合物精练的织物具有良好的再润湿性能。

[0181] 实施例 38 至 58 中所述洗涤剂组合物的 pH 值（在 20℃）在 6.0-6.5 范围内。结果表明本发明的洗涤剂组合物保持了良好的工作环境。

[0182] 表 4

[0183]

		洗涤剂组合物	浸透性能(秒)	再润湿性能	残留蜡(%)	残留浆料(%)
实施例	37	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.5 重量% 水 99 重量%	45	◎	0.14	2.38
	38	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B4)0.5 重量% 水 99 重量%	47	◎	0.15	2.39
	39	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B6)0.5 重量% 水 99 重量%	42	◎	0.15	2.40
	40	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B7)0.5 重量% 水 99 重量%	46	◎	0.16	2.40
	41	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B9)0.5 重量% 水 99 重量%	47	◎	0.15	2.41
	42	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B10)0.5 重量% 水 99 重量%	48	◎	0.14	2.43
	43	α-淀粉酶(A1)0.45 重量% 纤维素酶(A2)0.05 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.5 重量% 水 99 重量%	45	◎	0.14	2.36
	44	α-淀粉酶(A1)0.45 重量% 果胶酶(A3)0.05 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.5 重量% 水 99 重量%	45	◎	0.14	2.37
	45	α-淀粉酶(A1)0.40 重量% 纤维素酶(A2)0.05 重量% 果胶酶(A3)0.05 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.5 重量% 水 99 重量%	45	◎	0.13	2.35

[0184] 表 5

[0185]

		洗涤剂组合物	浸透性能(秒)	再润湿性能	残留蜡(%)	残留浆料(%)
实施例	46	α-淀粉酶(A1)0.8 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.2 重量% 水 99 重量%	50	◎	0.17	2.47
	47	α-淀粉酶(A1)0.9 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.1 重量% 水 99 重量%	56	◎	0.18	2.59
	48	α-淀粉酶(A1)0.3 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.7 重量% 水 99 重量%	37	◎	0.18	2.50
	49	α-淀粉酶(A1)0.2 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.8 重量% 水 99 重量%	33	◎	0.21	2.75
	50	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.25 重量% 非离子表面活性剂(C1)0.25 重量% 水 99 重量%	49	◎	0.13	2.35
	51	α-淀粉酶(A1)0.45 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.45 重量% 非离子表面活性剂(C1)0.1 重量% 水 99 重量%	46	◎	0.12	2.33
	52	α-淀粉酶(A1)0.39 重量% 纤维素酶(A2)0.03 重量% 果胶酶(A3)0.03 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.45 重量% 非离子表面活性剂(C1)0.1 重量% 水 99 重量%	46	◎	0.12	2.30
	53	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.25 重量% 非离子表面活性剂(C2)0.25 重量% 水 99 重量%	47	◎	0.13	2.36
	54	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.25 重量% 非离子表面活性剂(C3)0.25 重量% 水 99 重量%	48	◎	0.13	2.37

[0186] 表 6

[0187]

		洗涤剂组合物	浸透性能(秒)	再润湿性能	残留蜡(%)	残留浆料(%)
实施例	55	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.25 重量% 非离子表面活性剂(C4)0.25 重量% 水 99 重量%	44	◎	0.13	2.36
	56	α-淀粉酶(A1)0.8 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.1 重量% 非离子表面活性剂(C1)0.1 重量% 水 99 重量%	60	◎	0.25	2.80
	57	α-淀粉酶(A1)0.09 重量% 阴离子表面活性剂(B1)0.01 重量% 非离子表面活性剂(C1)0.9 重量% 水 99 重量%	48	◎	0.22	2.98
	58	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 阴离子表面活性剂(B11)0.5 重量% 水 99 重量%	60	◎	0.26	2.89
比较例	19	阴离子表面活性剂(B1)0.5 重量% 非离子表面活性剂(C1)0.5 重量% 水 99 重量%	29	△	0.61	4.42
	20	聚氧乙烯癸基醚乙酸盐 0.5 重量% 非离子表面活性剂(C1)0.5 重量% 水 99 重量%	30	△	0.62	4.40
	21	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 聚氧乙烯癸基醚乙酸盐 0.25 重量% 非离子表面活性剂(C1)0.25 重量% 水 99 重量%	50	△	0.58	4.41
	22	α-淀粉酶(A1)0.5 重量% 非离子表面活性剂(C1)0.5 重量% 水 99 重量%	76	○	0.64	3.56
	23	水 100 重量%(热水洗涤)	172	×	0.99	4.91
	24	α-淀粉酶(A1)1.0 重量% 水 99 重量%	161	△	0.71	3.04
	25	阴离子表面活性剂(B1)1.0 重量% 水 99 重量%	24	△	0.60	4.50

[0188] 实施例 59

[0189] 将 20g 煮熟的米饭在陪替氏培养皿内铺展成直径 4cm 的圆，其上滴 5ml 包含 20 重量%咖喱酱的溶液并将米饭放置 2 小时。以制得食物－污斑样品。所述样品随后按下列方式洗涤。

[0190] 在桶中制备 1kg 的洗涤剂组合物，所述洗涤剂组合物为包含 0.1 重量%的 α－淀粉酶 (A1) 和 0.1 重量%的阴离子表面活性剂 (B1) 的水溶液，并将样品轻轻浸入所述组合物，在 40℃历时 20 分钟。随后取出样品以 45 度角安置，并将 100ml 温水 (40℃) 倾倒在样

品上。倒水后残存污斑经目视检查并用下列标准评价。结果见表 7。

[0191] ○ :良好（无污斑残存）

[0192] △ :中等（轻微污斑残存）

[0193] × :差（显著污斑残存）

[0194] 实施例 60 至 70，比较例 26 至 31 及参考例 4

[0195] 实施例 60 至 70，比较例 26 至 31 及参考例 4（无阴离子表面活性剂）中的洗涤剂组合物按照与实施例 59 中相同的方式制备和试验，不同之处在于将实施例 59 中洗涤剂组合物中的阴离子表面活性剂 (B1) 及其含量替换为表 7 中所示的表面活性剂和量。结果见表 7。

[0196] 如表 7 所示，本发明的洗涤剂组合物具有卓越的污斑去除性能。

[0197] 表 7

[0198]

		洗涤剂组合物中的表面活性剂		污斑去除性能
		种类	浓度(重量%)	
参考例 4		-	-	×
实施例	59	阴离子表面活性剂(B1)	0.1	○
	60	阴离子表面活性剂(B1) 非离子表面活性剂(C1)	0.05 0.05	○
	61	阴离子表面活性剂(B2)	0.1	○
	62	阴离子表面活性剂(B3)	0.1	○
	63	阴离子表面活性剂(B4)	0.1	○
	64	阴离子表面活性剂(B5)	0.1	○
	65	阴离子表面活性剂(B6)	0.1	○
	66	阴离子表面活性剂(B7)	0.1	○
	67	阴离子表面活性剂(B8)	0.1	○
	68	阴离子表面活性剂(B9)	0.1	○
	69	阴离子表面活性剂(B10)	0.1	○
	70	阴离子表面活性剂(B11)	0.1	○
比较例	26	非离子表面活性剂(C1)	0.1	△
	27	聚氧乙烯癸基醚乙酸盐	0.1	×
	28	十二烷基硫酸钠	0.1	×
	29	十二烷基磺酸钠	0.1	×
	30	聚氧乙烯异癸基醚磷酸盐	0.1	×
	31	聚氧乙烯癸基醚乙酸盐 非离子表面活性剂(C1)	0.05 0.05	×

[0199] 工业适用性

[0200] 本发明所述洗涤剂组合物包含酶和特定的不抑制酶活性的阴离子表面活性剂。本发明的洗涤剂组合物特别适合满足对含酶洗涤剂需保持良好工作环境并具有良好浸透、润湿及清洁性能的要求。