

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780025728.8

[43] 公开日 2009 年 7 月 15 日

[11] 公开号 CN 101484567A

[22] 申请日 2007.7.5

[21] 申请号 200780025728.8

[30] 优先权

[32] 2006.7.7 [33] US [31] 60/819,155

[86] 国际申请 PCT/IB2007/052651 2007.7.5

[87] 国际公布 WO2008/007319 英 2008.1.17

[85] 进入国家阶段日期 2009.1.7

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 N·J·兰特 G·S·米拉克尔

P·F·苏特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吕彩霞 李炳爱

权利要求书 6 页 说明书 24 页 序列表 8 页

[54] 发明名称

包含纤维素酶和漂白催化剂的组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种组合物,所述组合物包含(i)细菌碱性酶,和(ii)漂白催化剂,其中所述细菌碱性酶表现出内-β-1,4-葡聚糖酶活性(E.C.3.2.1.4),并且所述漂白催化剂能够从过氧酸接受氧原子并将所述氧原子转移到可氧化底物上。

1. 一种组合物, 所述组合物包含:

(a) 细菌碱性酶, 所述细菌碱性酶表现出内- β -1,4-葡聚糖酶活性 (E.C. 3.2.1.4); 和

(b) 漂白催化剂, 所述漂白催化剂能够从过氧酸接受氧原子并将所述氧原子转移到氧化底物上。

2. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中酶为由杆状菌属成员内生的细菌多肽。

3. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述酶为多肽, 所述多肽包含 (i) 至少一种第 17 家族碳水化合物结合结构模块和/或 (ii) 至少一种第 28 家族碳水化合物结合结构模块。

4. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述酶包括由下述杆状菌菌种中的一种内生的多肽, 所述杆状菌菌种选自由下列组成的组: AA349 (DSM 12648)、KSM S237、1139、KSM 64、KSM N131、KSM 635 (FERM BP 1485)、KSM 534 (FERM BP 1508)、KSM 53 (FERM BP 1509)、KSM 577 (FERM BP 1510)、KSM 521 (FERM BP 1507)、KSM 580 (FERM BP 1511)、KSM 588 (FERM BP 1513)、KSM 597 (FERM BP 1514)、KSM 522 (FERM BP 1512)、KSM 3445 (FERM BP 1506) 或 KSM 425 (FERM BP 1505)。

5. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述酶选自由下列组成的组:

(i) 内葡聚糖酶, 所述内葡聚糖酶具有序列标识号: 1 中位置 1 至位置 773 的氨基酸序列;

(ii) 内葡聚糖酶, 所述内葡聚糖酶在采用 3.0 的 GAP 产生罚分和 0.1 的 GAP 拓展罚分由所述 GCG 程序中提供的 GAP 来确定同一性时, 具有与序列标识号: 1 中位置 1 至位置 773 的氨基酸序列至少 90% 的同一性; 或其片段具有内- β -1,4-葡聚糖酶活性; 和

(iii) 它们的混合物。

6. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述酶为碱性内葡聚糖酶变异性, 所述碱性内葡聚糖酶变异性通过在序列标识号: 2 中 (a) 位置 10、(b) 位置 16、(c) 位置 22、(d) 位置 33、(e) 位置 39、(f) 位置 76、(g) 位置 109、(h) 位置 242、(i) 位置 263、(j) 位置 308、(k) 位置 462、(l) 位置 466、(m) 位置 468、(n) 位置 552、(o) 位置 564、

和/或 (p) 序列标识号: 2 中位置 608 和/或与其对应的位置用另一氨基酸取代纤维素酶的氨基酸残基而获得, 所述纤维素酶的氨基酸序列与由序列标识号: 2 代表的氨基酸序列具有至少 90% 的同一性。

7. 如权利要求 5 所述的组合物, 其中所述酶的特征在于至少一种以下取代:

- (a) 在位置 10: 谷氨酰胺、丙氨酸、脯氨酸或甲硫氨酸;
- (b) 在位置 16: 天冬酰胺或精氨酸;
- (c) 在位置 22: 脯氨酸;
- (d) 在位置 33: 组氨酸;
- (e) 在位置 39: 丙氨酸、苏氨酸或酪氨酸;
- (f) 在位置 76: 组氨酸、甲硫氨酸、缬氨酸、苏氨酸或丙氨酸;
- (g) 在位置 109: 异亮氨酸、亮氨酸、丝氨酸或缬氨酸;
- (h) 在位置 242: 丙氨酸、苯基丙氨酸、缬氨酸、丝氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、酪氨酸、苏氨酸、甲硫氨酸或甘氨酸;
- (i) 在位置 263: 异亮氨酸、亮氨酸、脯氨酸或缬氨酸;
- (j) 在位置 308: 丙氨酸、丝氨酸、甘氨酸或缬氨酸, 优选丙氨酸;
- (k) 在位置 462: 苏氨酸、亮氨酸、苯基丙氨酸或精氨酸;
- (l) 在位置 466: 亮氨酸、丙氨酸或丝氨酸;
- (m) 在位置 468: 丙氨酸、天冬氨酸、甘氨酸或赖氨酸;
- (n) 在位置 552: 甲硫氨酸;
- (o) 在位置 564: 缬氨酸、苏氨酸或亮氨酸; 和/或
- (p) 在位置 608: 异亮氨酸或精氨酸。

8. 如权利要求 6 所述的组合物, 其中所述酶选自由下列内葡聚糖酶变异体组成的组: Egl-237、Egl-1139、Egl-64、Egl-N131b 以及它们的混合物。

9. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述酶为碱性纤维素酶 K, 所述碱性纤维素酶 K 具有以下物理和化学特性:

(1) 活性: 具有作用于羧甲基纤维素的 C_x 酶活性以及弱 C₁ 酶活性和弱 β-葡萄糖氧化酶活性;

(2) 对基质的专一性: 作用于羧甲基纤维素 (CMC)、结晶纤维素、Avicell、纤维二糖和对硝基苯基纤维二糖 (PNPC);

(3) 具有 4 至 12 范围内的工作 pH 和 9 至 10 范围内的最佳 pH;

(4) 当允许在 40°C 下分别静置 10 分钟和 30 分钟时, 分别具有 4.5 至 10.5 以及 6.8 至 10 的稳定 pH 值;

(5) 可在 10°C 至 65°C 的宽温度范围内工作, 并且约 40°C 被认可为最佳温度;

(6) 螯合剂的影响: 乙二胺四乙酸 (EDTA)、乙二醇-二-(β -氨基乙基醚) N,N,N',N''-四乙酸 (EGTA)、N,N-二(羧甲基)甘氨酸(氨三乙酸) (NTA)、三聚磷酸钠 (STPP) 和沸石不妨碍所述活性;

(7) 表面活性试剂的影响: 活性几乎不受表面活性试剂的抑制, 表面活性试剂为例如直链烷基苯磺酸钠 (LAS)、烷基硫酸钠 (AS)、聚氧乙烯烷基硫酸钠 (ES)、 α -烯烴磺酸钠 (AOS)、 α -磺酸钠脂族酸酯 (α -SFE)、烷基磺酸钠 (SAS)、聚氧乙烯仲烷基醚、脂肪酸盐 (钠盐) 和二甲基二烷基氯化铵;

(8) 对蛋白酶具有强抗性; 和

(9) 分子量 (由凝胶色谱法测定): 在 180,000 $\pm$ 10,000 处具有最大峰。

10. 如权利要求 9 所述的组合物, 其中所述碱性纤维素酶 K 通过从芽孢杆菌 KSM-635 培养产物中分离获得。

11. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述酶选自由下列组成的组:

衍生自 KSM 534 (FERM BP 1508) 的碱性纤维素酶 K-534,

衍生自 KSM 539 (FERM BP 1509) 的碱性纤维素酶 K-539,

衍生自 KSM 577 (FERM BP 1510) 的碱性纤维素酶 K-577,

衍生自 KSM 521 (FERM BP 1507) 的碱性纤维素酶 K-521,

衍生自 KSM 580 (FERM BP 1511) 的碱性纤维素酶 K-580,

衍生自 KSM 588 (FERM BP 1513) 的碱性纤维素酶 K-588,

衍生自 KSM 597 (FERM BP 1514) 的碱性纤维素酶 K-597,

衍生自 KSM 522 (FERM BP 1512) 的碱性纤维素酶 K-522,

衍生自 KSM 522 (FERM BP 1512) 的碱性纤维素酶 E-II,

衍生自 KSM 522 (FERM BP 1512) 的碱性纤维素酶 E-III,

衍生自 KSM 344 (FERM BP 1506) 的碱性纤维素酶 K-344,

衍生自 KSM 425 (FERM BP 1505) 的碱性纤维素酶 K-425、以及它们的混合物。

12. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述酶选自由下列组成的组: 衍生自杆状菌菌种 KSM-N 的内葡聚糖酶。

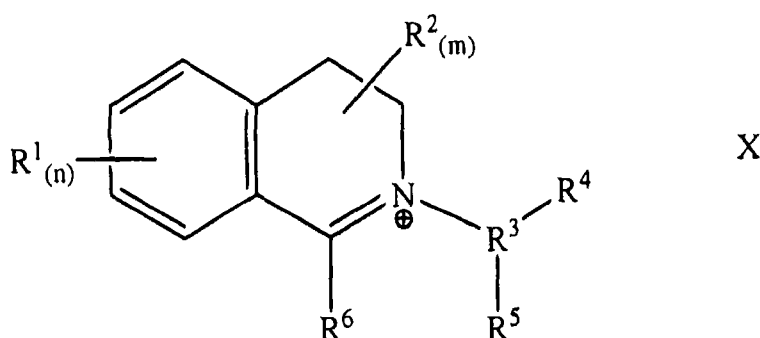
13. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中表现出内- β -1,4-葡聚糖酶活性的所述细菌碱性酶的含量按纯酶的重量计为约 0.00005% 至约 0.15%。

14. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述漂白催化剂的含量按所述组合物的重量计为约 0.0005% 至约 0.2%。

15. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述漂白催化剂包含亚胺和/或羰基官能团。

16. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述漂白催化剂包含过氧亚胺正离子和/或双环氧乙烷官能团和/或能够在接受氧原子后形成过氧亚胺正离子和/或双环氧乙烷官能团。

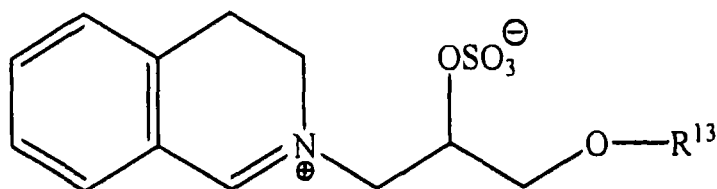
17. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述漂白催化剂具有与所述化学式相应的化学结构:



其中: n 和 m 独立地为 0 至 4; 每个 R^1 独立地选自取代或未取代的基团, 所述基团选自由下列组成的组: 氢、烷基、环烷基、芳基、稠合的芳基、杂环、稠合的杂环、硝基、卤素、氰基、磺酸根、烷氧基、酮基、羧基, 和烷氧羰基, 并且任何两种邻近的 R^1 取代基可结合形成稠合的芳基、稠合的碳环或稠合的杂环; 每个 R^2 独立地选自取代或未取代的基团, 所述基团独立地选自由下列组成的组: 氢、羟基、烷基、环烷基、烷芳基、芳基、芳烷基、亚烃基、杂环、烷氧基、芳羰基、羧甲基和氨基; 任何 R^2 可与任何其它 R^2 相连接以形成公共环部分; 任何偕 R^2 可结合以形成羰基; 并且其中任何两种 R^2 可结合以形成取代或未取代的稠合不饱和部分; R^3 为 C_1 至 C_{20} 取代或未取代的烷基;

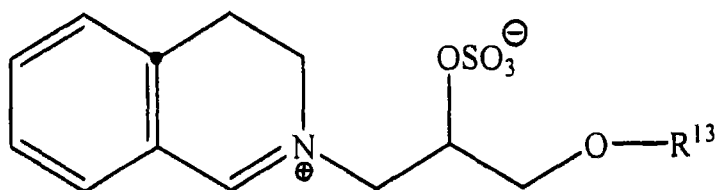
R^4 为氢或所述 Q_t-A 部分, 其中: Q 为支化或未支化的亚烷基, $t=0$ 或 1, 并且 A 为阴离子基团, 所述阴离子基团选自由下列组成的组: OSO_3^- 、 SO_3^- 、 CO_2^- 、 OCO_2^- 、 OPO_3^{2-} 、 OPO_3H^- 和 OPO_2^- ; R^5 为氢或 $-CR^{11}R^{12}-Y-G_b-Y_c-[(CR^9R^{10})_y-O]_k-R^8$ 部分, 其中: 每个 Y 独立地选自由下列组成的组: O 、 S 、 $N-H$ 或 $N-R^8$; 并且每个 R^8 独立地选自由下列组成的组: 烷基、芳基和杂芳基, 所述部分为取代或未取代的, 并且无论取代或未取代, 所述部分具有的碳原子均小于 21; 每个 G 独立地选自由下列组成的组: CO 、 SO_2 、 SO 、 PO 和 PO_2 ; R^9 和 R^{10} 独立地选自由下列组成的组: 氢和 C_1-C_4 烷基; R^{11} 和 R^{12} 独立地选自由下列组成的组: 氢和烷基, 或者当结合在一起时, 它们可形成羰基; $b=0$ 或 1; c 可以 $=0$ 或 1, 但是如果 $b=0$, 则 C 必须 $=0$; y 为 1 至 6 的整数; k 为 0 至 20 的整数; R^6 为 H 或烷基、芳基或杂芳基部分; 所述部分为取代或未取代的; 并且如果 X 存在的话, 它是合适的电荷平衡抗衡离子。

18. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述漂白催化剂具有与下述化学式相应的化学结构:



其中 R^{13} 为包含 3 至 24 个碳原子的支链烷基, 或为包含 1 至 24 个碳原子的直链烷基。

19. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述漂白催化剂具有与下述化学式相应的化学结构:



其中 R^{13} 选自由下列组成的组: 2-丁基辛基、2-戊基壬基、2-己基癸基、

异-十三烷基和异-十五烷基。

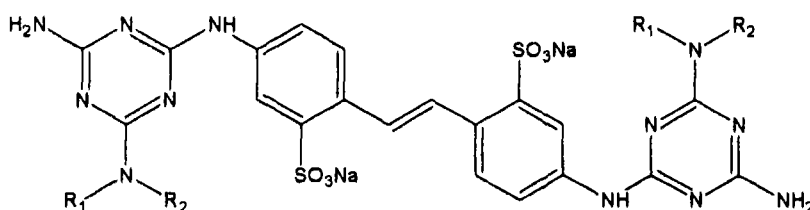
20. 如权利要求 1 所述的组合物, 所述组合物还包含过酸源, 所述过酸源选自由下列组成的组: 包含漂白活化剂和过氧化物源的活化漂白剂体系; 预成形过酸; 具有脂肪酶的二酰基过氧化物和/或四酰基过氧化物; 以及它们的混合物。

21. 如权利要求 20 所述的组合物, 其中所述活化漂白剂体系包含羟基苯磺酸盐漂白活化剂和过氧源。

22. 如权利要求 21 所述的组合物, 其中所述组合物包含预成形的过氧酸。

23. 如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物, 所述组合物包含约 0.01% 重量至约 10% 重量的螯合剂。

24. 如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物, 所述组合物包含具有以下结构的荧光增白剂, 其中 R_1 和 R_2 与连接它们的氮原子合在一起形成未取代或 C_1 - C_4 烷基取代的咪啉、哌啶或吡咯烷环:



25. 如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物, 所述组合物还包含脂肪酶 (E.C.3.1.1.3)。

26. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述组合物包含:

- (a) 按所述组合物的重量计小于约 5% 的沸石助洗剂;
- (b) 任选地, 按所述组合物的重量计小于约 5% 的磷酸盐助洗剂;

和

- (c) 任选地, 按所述组合物的重量计小于约 5% 的硅酸盐。

包含纤维素酶和漂白催化剂的组合物

发明领域

本发明涉及包含细菌碱性酶和漂白催化剂的组合物，所述细菌碱性酶表现出内- β -1,4-葡聚糖酶活性 (E.C. 3.2.1.4)。更具体地讲，本发明涉及包含此类内葡聚糖酶和漂白催化剂的组合物，所述漂白催化剂能够从过氧酸接受氧原子并将所述氧原子转移到可氧化底物上。本发明的组合物通常适于用作衣物洗涤剂组合物。

发明背景

纤维素酶由于它们已知的除毛、软化和颜色护理有益效果，而迄今为止已被用于洗涤剂组合物中多年。然而，大多数纤维素酶的使用已受到限制，这是由于纤维素酶可能经由水解结晶纤维素而对织物纤维的拉伸强度具有不利的影响。近年来，已研发出对非晶形纤维素具有高度专一性的纤维素酶来开发纤维素酶的清洁潜能，同时避免不利的拉伸强度降低。尤其已研发出碱性内葡聚糖酶以更适用于碱性洗涤剂条件中。

例如，Novozymes 在 WO02/099091 中公开了一种由菌株芽孢杆菌 (DSM 12648) 内生的表现出内- β -葡聚糖酶活性 (EC 3.2.1.4) 的新型酶以用于洗涤剂 and 纺织物应用中。Novozymes 还在 WO04/053039 中描述了洗涤剂组合物，所述组合物包含抗再沉淀的内葡聚糖酶及其与某些纤维素酶的组合。所述纤维素酶对阴离子表面活性剂和/或其它具体酶具有提高的稳定性。Kao 的 EP 265 832 描述了通过从芽孢杆菌 KSM-635 培养产物中分离获得的新型碱性纤维素酶 K、CMCase I 和 CMCase II。Kao 还在 EP 1 350 843 中描述了碱性纤维素酶，所述纤维素酶可有利地作用于碱性环境中，并且由于具有高度的分泌性能或具有增强的特定活性而易于被大量生产。

洗涤剂制造商也已经尝试过将漂白催化剂（尤其是过氧亚胺正离子或形成过氧亚胺正离子的漂白催化剂）掺入到他们的洗涤剂产品中来提供更好的漂白性能。EP 0 728 181, EP 0 728 182, EP 0 728 183, EP 0 775 192, US 4,678,792, US 5,045,223, US 5,047,163, US 5,360,568,

US 5,360,569, US 5,370,826, US 5,442,066, US 5,478,357, US 5,482,515, US 5,550,256, US 5,653,910, US 5,710,116, US 5,760, 222, US 5,785,886, US 5,952,282, US 6,042,744, WO95/13351, WO95/13353, WO97/10323, WO98/16614, WO00/42151, WO00/42156, WO01/16110, WO01/16263, WO01/16273, WO01/16274, WO01/16275, WO01/16276, WO01/16277 涉及包含一种过氧亚胺正离子的和/或形成过氧亚胺正离子的漂白催化剂的洗涤剂组合物。

本发明人已发现, 细菌碱性内葡聚糖酶与某些形成过氧亚胺正离子的漂白催化剂的组合可导致清洁和洁白性能产生令人惊奇地改善。不受理论的约束, 据信以下机制可能产生这些有益效果: 内葡聚糖酶水解存在于棉质表面上的无定形纤维素, 打开织物孔结构, 使其更易被形成过氧亚胺正离子的漂白化合物接近。此外, 通过移除(细菌碱性内葡聚糖酶)和漂白(形成过氧亚胺正离子的漂白剂)来作用于黄色污垢可在清洁感方面获得改善。还据信, 形成过氧亚胺正离子的漂白化合物与细菌碱性内葡聚糖酶的组合, 通过移除污垢可致使荧光增白剂的性能得到增强, 否则所述污垢将抑制这些物质的沉积和/或荧光效应。

本发明人已发现, 适当选择细菌碱性内葡聚糖酶和形成过氧亚胺正离子的漂白剂能够使有益效果最大化并且最大程度地减小不利的交互作用, 例如洗涤过程期间或储存期间纤维素酶的氧化性分解。

发明概述

本发明提供了一种组合物, 所述组合物包含: (i) 细菌碱性酶和(ii) 漂白催化剂, 所述细菌碱性酶表现出内- β -1,4-葡聚糖酶活性(E.C. 3.2.1.4), 所述漂白催化剂能够从过氧酸接受氧原子并将所述氧原子转移到可氧化底物上。

序列列表

序列标识号: 1 显示了衍生自芽孢杆菌 AA349 的内葡聚糖酶的氨基酸序列。

序列标识号: 2 显示了衍生自芽孢杆菌 KSM-S237 的内葡聚糖酶的氨基酸序列。

发明详述

组合物

所述组合物包含：(i) 细菌碱性酶；和 (ii) 0.0005% 至 0.1% 的漂白催化剂，所述细菌碱性酶表现出内- β -1,4-葡聚糖酶活性 (E.C. 3.2.1.4)，并且所述漂白催化剂能够从过氧酸接受氧原子并将所述氧原子转移到可氧化底物上。

本发明的组合物优选包含过酸源。此类过酸源可已存在于洗涤载体上或经由例如添加剂或预处理而存在于洗涤溶液中。过酸源可为包含漂白活化剂和过氧化物源的活化漂白剂体系形式，或为预成形过酸形式，或为二酰基过氧化物/脂肪酶漂白剂体系形式，和/或四酰基过氧化物/脂肪酶漂白剂体系形式。

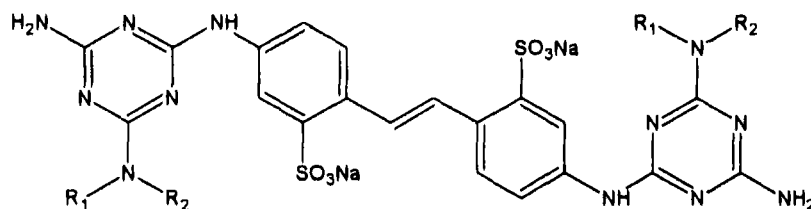
优选的活化漂白剂体系包含 (i) 按所述组合物的重量计从 0%、或从 1%、或从 1.5% 至小于 15%、优选至 7%、或至 4% 的四乙酰基乙二胺和/或羟基苯磺酸盐漂白活化剂；和 (ii) 按所述组合物的重量从 0%、或从 1%、或从 2% 至小于 40%、优选至 15%、或至 4% 的过氧化物源，例如过碳酸钠、过硼酸钠一水合物或过硼酸四水合物。

优选的预成形过酸漂白剂体系包含 0% 至 10%，最优选 0.2% 至 3% 的一种或多种以下物质：(i) 其三聚盐形式的过氧化单硫酸钾 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Oxone[®])，(ii) ϵ -邻苯二甲酰亚氨基过氧己酸，和 (iii) 单过氧化酞酸镁。

二酰基过氧化物漂白剂体系优选包含 0% 至 3%、最优选 0% 至 2% 的二酰基过氧化物和 0% 至 0.02%、最优选 0% 至 0.001% 的纯酶脂肪酶，其中所述脂肪酶优选为 Novozymes (Bagsvaerd, Denmark) 的产品 Lipex[®]。

本发明的组合物还包含如下所述的洗涤剂成分。优选的是螯合剂，尤其是羟乙烷-二亚甲基-膦酸 (HEDP)、2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸 (PBTC) 和/或 4,5-二羟基间苯二磺酸二钠盐 (Tiron[®])。实际上据信，本发明内葡聚糖酶和漂白催化剂与这些螯合剂的组合，通过有助于污垢移除，尤其是饮料、水果和颗粒污垢，并且（在 HEDP 和 PBTC 的情况下）减少纤维上碳酸钙晶体的形成，可改善织物表面上漂白催化剂和内葡聚糖酶的清洁性能，否则所述碳酸钙晶体将对漂白剂和内葡

聚糖酶的作用产生妨碍。另一种优选的成分为荧光增白剂，尤其是以下这些：



其中 R1 和 R2 与连接它们的氮原子合在一起形成未取代或 C1-C4 烷基取代的吗啉、哌啶或吡咯烷环。实际上据信，本发明内葡聚糖酶和漂白催化剂与这些荧光增白剂的组合，通过移除或漂白污垢可增强织物洁白效果，否则所述污垢将妨碍荧光增白剂的沉积或荧光性。

所述组合物适用作衣物洗涤剂组合物、洗涤添加剂组合物、盘碟洗涤组合物、或硬质表面清洁组合物。所述组合物通常为洗涤剂组合物。所述组合物可以为织物处理组合物。所述组合物优选地为衣物洗涤组合物。

组合物可以为例如液体或固体的任何形式，虽然它优选固体形式。通常，组合物以颗粒形式存在，例如附聚物、喷雾干燥的粉末、挤出物、薄片、针状物、条状物、小珠、或它们的任何组合。所述组合物可为致密颗粒状形式，例如片剂或棒状物形式。所述组合物可为某些其它单位剂型如小袋形式，其中所述组合物通常至少部分地、优选基本上完全地被水溶性薄膜如聚乙烯醇包封。优选地，所述组合物为自由流动的颗粒形式。自由流动的颗粒形式典型是指所述组合物为单独的离散颗粒形式。所述组合物可由任何适宜的方法制得，所述方法包括附聚、喷雾干燥、挤出、搅拌、干混、液体喷雾、辊压、滚圆、压片、或它们的任何组合。

所述组合物通常具有 350g/L 至 1,000g/L 的堆积体积密度，优选的低堆积体积密度的洗涤剂组合物具有 550g/L 至 650g/L 的堆积体积密度，而优选的高堆积体积密度的洗涤剂组合物具有 750g/L 至 900g/L 的堆积体积密度。所述组合物还可具有 650g/L 至 750g/L 的堆积体积密度。在洗涤过程期间，所述组合物通常与水接触，获得 pH 为大于 7 至小于 13，优选大于 7 至小于 10.5 的洗涤液体。这是提供良好清洁性能、同

时还确保良好织物护理特性的最佳的 pH。

优选地，所述组合物包含按所述组合物的重量计从 0% 或从 1%，或从 2%，或从 3%，或从 4%，或从 5%，至 30%，或至 20%，或至 10% 的碳酸阴离子源。上述碳酸阴离子源的含量保证所述组合物具有良好的总体清洁性能和良好的漂白性能。

所述组合物可包含染料转移抑制剂。适用的染料转移抑制剂选自下列物质组成的组：聚乙烯吡咯烷酮，优选具有 (40,000Da) 至 (80,000Da)，优选 (50,000Da) 至 (70,000Da) 的重均分子量；聚乙烯基咪唑，优选具有 (10,000Da) 至 (40,000Da)，优选 (15,000Da) 至 (25,000Da) 的重均分子量；聚乙烯基吡啶 N-氧化物聚合物，优选具有 (30,000Da) 至 70,000Da)，优选 (40,000Da) 至 (60,000Da) 的重均分子量；聚乙烯吡咯烷酮和乙烯基咪唑的共聚物，优选具有 (30,000Da) 至 (70,000Da)，优选 (40,000Da) 至 (60,000Da) 的重均分子量；以及它们的任何组合。

所述组合物可包含按所述组合物的重量计从 0% 至小于 5%，优选至 4%，或至 3%，或至 2%，或甚至至 1% 的沸石助洗剂。虽然所述组合物可包含 5% 重量或更高含量的沸石助洗剂，但是所述组合物优选包含小于 5% 重量的沸石助洗剂。所述组合物优选基本上不含沸石助洗剂。“基本上不含沸石助洗剂”通常是指没有沸石助洗剂被有意掺入所述组合物中。当所述组合物为固体衣物洗涤剂组合物并且期望所述组合物非常易溶时，尤其优选使水不溶性残余物（例如，其可沉积在织物表面上）的量最小，并且当高度期望得到透明洗涤液体时也是如此。适用的沸石助洗剂包括沸石 A、沸石 X、沸石 P 和沸石 MAP。

所述组合物可包含按所述组合物的重量计从 0% 至小于 40%，或小于 20%，优选至 4%，或至 3%，或至 2%，或甚至至 1% 的磷酸盐助洗剂。虽然所述组合物可包含 20% 重量或更高含量的磷酸盐助洗剂，但是所述组合物优选包含小于 20% 重量的磷酸盐助洗剂。所述组合物甚至优选基本上不含磷酸盐助洗剂。“基本上不含磷酸盐助洗剂”通常是指所述组合物不包含有意添加的磷酸盐助洗剂。如果期望该组合物具有非常好的环境特性，则这是尤其优选的。适用的磷酸盐助洗剂包括三聚磷酸钠。

所述组合物可包含按所述组合物的重量计从 0% 至小于 5%，或优

选至 20%，或至 3%，或甚至至 2%，或至 1% 的硅酸盐。虽然所述组合物可包含 10% 重量或更高含量的硅酸盐，但是所述组合物优选包含小于 5% 重量的硅酸盐。所述组合物甚至优选基本上不含硅酸盐。“基本上不含硅酸盐”通常是指所述组合物不包含有意添加的硅酸盐。当所述组合物为固体衣物洗涤剂组合物，并且期望确保所述组合物具有良好的分配和溶解特征以及确保所述组合物溶解于水后提供澄清的洗涤液体时，这是尤其优选的。硅酸盐包括水不溶性硅酸盐。硅酸盐也包括无定形硅酸盐和结晶的层状硅酸盐（如 SKS-6）。硅酸盐包括硅酸钠。

所述组合物通常包含辅助成分，这些辅助成分包括：去污表面活性剂，例如阴离子去污表面活性剂、非离子去污表面活性剂、阳离子去污表面活性剂、两性离子去污表面活性剂、两性去污表面活性剂；优选的阴离子去污表面活性剂为烷氧基化阴离子去污表面活性剂，如平均烷氧基化度为 1 至 30，优选 1 至 10 的直链或支链、取代或未取代的 C_{12-18} 烷基烷氧基化硫酸盐，更优选平均乙氧基化度为 1 至 10 的直链或支链、取代或未取代的 C_{12-18} 烷基乙氧基化硫酸盐，最优选平均乙氧基化度为 3 至 7 的直链未取代 C_{12-18} 烷基乙氧基化硫酸盐，其它优选的阴离子去污表面活性剂为烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基膦酸盐、烷基羧酸盐，或它们的任何混合物，优选的烷基硫酸盐包括直链或支链的、取代或未取代的 C_{10-18} 烷基硫酸盐，另一种优选的阴离子去污表面活性剂为 C_{10-13} 直链烷基苯磺酸盐；优选的非离子去污表面活性剂为平均烷氧基化度为 1 至 20，优选 3 至 10 的 C_{8-18} 烷基烷氧基化醇，最优选平均烷氧基化度为 3 至 10 的 C_{12-18} 烷基乙氧基化醇；优选的阳离子去污表面活性剂为一- C_{6-18} 烷基一羟乙基二甲基氯化季铵，更优选一- C_{8-10} 烷基一羟乙基二甲基氯化季铵、一- C_{10-12} 烷基一羟乙基二甲基氯化季铵和一- C_{10} 烷基一羟乙基二甲基氯化季铵；过氧源，如过碳酸盐和/或过硼酸盐，优选过碳酸钠，所述过氧源优选被涂层成分至少部分涂布，优选被涂层成分完全涂布，所述涂层成分例如碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐、硼硅酸盐，或混合物，包括它们的混合盐；漂白活化剂，如四乙酰基乙二胺、羟苯磺酸盐漂白活化剂如壬酰羟苯磺酸盐、己内酰胺漂白活化剂、酰亚胺漂白活化剂如 N-壬酰基-N-甲基乙酰胺；酶，如淀粉酶、阿拉伯糖酶、木聚糖酶、半乳糖酶、

葡聚糖酶、糖酶、其它纤维素酶、漆酶、氧化酶、过氧化物酶、蛋白酶、葡聚糖酶、果胶酸裂解酶和甘露聚糖酶，尤其优选蛋白酶；抑泡体系，如硅氧烷基抑泡剂；荧光增白剂；光漂白剂；填充剂盐，如硫酸盐，优选硫酸钠；织物软化剂，如粘土、硅氧烷和/或季铵化合物，尤其优选任选地与硅氧烷组合使用的蒙脱石粘土；絮凝剂，如聚环氧乙烷；染料转移抑制剂，如聚乙烯吡咯烷酮、聚 4-乙烯基吡啶 N-氧化物和/或乙烯基吡咯烷酮与乙烯基咪唑的共聚物；织物完整组分，如疏水改性纤维素和由咪唑和氯环氧丙烷缩合而制得的低聚物；污垢分散剂和污垢抗再沉淀助剂，如烷氧基化聚胺和乙氧基化次乙亚胺聚合物；抗再沉淀组分，如羧甲基纤维素和聚酯；香料；氨基磺酸或其盐；柠檬酸或其盐；碳酸盐，尤其优选碳酸钠；和染料，例如橙色染料、蓝色染料、绿色染料、紫色染料、粉红色染料、或它们的任何混合物。

内葡聚糖酶

所述组合物包含一种或多种表现出内- β -1,4-葡聚糖酶活性 (E.C. 3.2.1.4) 的细菌碱性酶。所述内葡聚糖酶与漂白催化剂的组合在储存期间和洗涤过程期间可显著改善清洁和洁白性能，同时保持良好的酶稳定性。

如本文所用，术语“碱性内葡聚糖酶”应指具有高于 7 的最适宜 pH 并且可在 pH10 下保持其最佳活性 70% 以上的内葡聚糖酶。所述内葡聚糖酶在所述洗涤剂组合物中的含量按纯酶的重量计通常为 0.00005% 至 0.15%，0.0002% 至 0.02%，或甚至 0.0005% 至 0.01%。

优选地，所述内葡聚糖酶为由杆状菌属成员内生的细菌多肽。

更优选地，表现出内- β -1,4-葡聚糖酶活性 (E.C. 3.2.1.4) 的所述碱性酶为多肽，所述多肽包含 (i) 至少一种第 17 家族碳水化合物结合结构模块 (第 17 家族 CBM) 和/或 (ii) 至少一种第 28 家族碳水化合物结合结构模块 (第 28 家族 CBM)。对于 CBM 的定义和分类，请参见例如：Y. Bourne 和 B. Henrissat 在 “Current Opinion in Structural Biology” (2001 年 593 至 600 页) 中题目为 “Glycoside hydrolases and glycosyltransferases: families and functional modules” 的文章。此外，对于第 17 和第 28 家族 CBM 的特性，请参见 A.B. Boraston 等人在 “Biochemical Journal” (2002 年，第 361 卷第 35 至 40 页) 中题目为 “Identification and glucan-binding properties of a new

carbohydrate-binding module family”的文章。

在更优选的实施方案中，所述酶包括由以下一种杆状菌菌种内生的多肽（或其变异体）：

芽孢杆菌	如下列文献中所述：
AA349(DSM 12648)	WO 2002/099091A (Novozymes)，第2页，第25行 WO 2004/053039A (Novozymes)，第3页，第19行
KSM S237	EP 1350843A (Kao)，第3页，第18行
1139	EP 1350843A (Kao)，第3页，第22行
KSM 64	EP 1350843A (Kao) 第3页，第24行
KSM N131	EP 1350843A (Kao) 第3页，第25行
KSM 635, FERM BP 1485	EP 265 832A (Kao)，第7页，第45行
KSM 534, FERM BP 1508	EP 0271044 A (Kao)，第9页，第21行
KSM 539, FERM BP 1509	EP 0271044 A (Kao)，第9页，第22行
KSM 577, FERM BP 1510	EP 0271044 A (Kao)，第9页，第22行
KSM 521, FERM BP 1507	EP 0271044 A (Kao)，第9页，第19行
KSM 580, FERM BP 1511	EP 0271044 A (Kao)，第9页，第20行
KSM 588, FERM BP 1513	EP 0271044 A (Kao)，第9页，第23行
KSM 597, FERM BP 1514	EP 0271044 A (Kao)，第9页，第24行
KSM 522, FERM BP 1512	EP 0271044 A (Kao)，第9页，第20行
KSM 3445, FERM BP 1506	EP 0271044 A (Kao)，第10页，第3行
KSM 425, FERM BP 1505	EP 0271044 A (Kao)，第10页，第3行

适用于本发明组合物中的内葡聚糖酶为：

1) 表现出内- β -1,4-葡聚糖酶活性 (E.C. 3.2.1.4) 的酶，所述酶在采用 3.0 的 GAP 产生罚分和 0.1 的 GAP 拓展罚分由 GCG 程序中提供的 GAP 来确定同一性时，具有与序列标识号：1 (相应于 WO02/099091 中的序列标识号：2) 中 1 位至 773 位的氨基酸序列至少 90%、优选 94%、更优选 97%、并且甚至更优选 99%、100% 的同一性；或者其片段具有内- β -1,4-葡聚糖酶活性。所述酶以及相应的生产方法泛述于由 Novozymes A/S 在 2002 年 12 月 12 日公布的专利申请 WO02/099091 中。

请参见发明详述第4页至17页以及实施例第20页至26页。一种此类酶可以商品名 Celluclean™ 从 Novozymes A/S 商购获得。

GCG 涉及由 Accelrys (San Diego, CA, USA) 提供的序列分析软件包。这并入了称为 GAP 的程序, 其采用 Needleman 和 Wunsch 运算法则来发现匹配数最大并且空位数最小的两个完整序列对。

2) 还适宜的是由 Kao 公司于 2003 年 10 月 8 日公布的 EP 1 350 843A 中所描述的碱性内葡聚糖酶。关于酶及其制备的详细描述, 请参见发明详述[0011]至[0039]和实施例 1 至 4, [0067]至[0077]。所述碱性纤维素酶变异体通过在序列标识号: 2 中 (a) 位置 10、(b) 位置 16、(c) 位置 22、(d) 位置 33、(e) 位置 39、(f) 位置 76、(g) 位置 109、(h) 位置 242、(i) 位置 263、(j) 位置 308、(k) 位置 462、(l) 位置 466、(m) 位置 468、(n) 位置 552、(o) 位置 564 或 (p) 位置 608 或者与其对应的位置用另一氨基酸残基来取代纤维素酶中的氨基酸残基而获得, 所述纤维素酶的氨基酸序列与由序列标识号: 2 代表氨基酸序列 (相应于 EP 1 350 843 第 11 至 13 页中的序列标识号: 1) 具有至少 90%、优选 95%、更优选 98%、100% 的同一性。

“具有由序列标识号: 2 代表的氨基酸序列的碱性纤维素酶”的实例包括 Eg1-237[衍生自芽孢杆菌菌株 KSM-S237 (FERM BP-7875), Hakamada 等人, “Biosci. Biotechnol. Biochem.”, 64, 2281-2289, 2000]。

“具有表现出与由序列标识号: 2 代表的氨基酸序列至少 90% 同源性的氨基酸序列的碱性纤维素酶”的实例包括具有表现出与由序列标识号: 2 代表的氨基酸序列优选至少 95% 同源性, 更优选至少 98% 同源性的氨基酸序列的碱性纤维素酶。具体实例包括衍生自芽孢杆菌菌株 1139 (Eg1-1139) 的碱性纤维素酶 (Fukumori 等人, “J. Gen. Microbiol.”, 132, 2329-2335) (91.4%同源性)、衍生自芽孢杆菌菌株 KSM-64 (Eg1-64) 的碱性纤维素酶 (Sumitomo 等人, “Biosci. Biotechnol. Biochem.”, 56, 872-877, 1992) (同源性: 91.9%) 和衍生自芽孢杆菌菌株 KSM-N131 (Eg1-N131b) 的纤维素酶 (日本专利申请 2000-47237) (同源性: 95.0%)。

所述氨基酸优选地被以下物质取代: 谷氨酰胺、丙氨酸、脯氨酸或甲硫氨酸 (尤其是谷氨酰胺) 优选在位置 (a) 处, 天冬酰胺或精氨酸 (尤其是天冬酰胺) 优选在位置 (b) 处, 脯氨酸优选在位置 (c)

处, 组氨酸优选在位置 (d) 处, 丙氨酸、苏氨酸或酪氨酸 (尤其是丙氨酸) 优选在位置 (e) 处, 组氨酸、甲硫氨酸、缬氨酸、苏氨酸或丙氨酸 (尤其是组氨酸) 优选在位置 (f) 处, 异亮氨酸、亮氨酸、丝氨酸或缬氨酸 (尤其是异亮氨酸) 优选在位置 (g) 处, 丙氨酸、苯基丙氨酸、缬氨酸、丝氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、酪氨酸、苏氨酸、甲硫氨酸或甘氨酸 (尤其是丙氨酸、苯基丙氨酸或丝氨酸) 优选在位置 (h) 处, 异亮氨酸、亮氨酸、脯氨酸或缬氨酸 (尤其是异亮氨酸) 优选在位置 (i) 处, 丙氨酸、丝氨酸、甘氨酸或缬氨酸 (尤其是丙氨酸) 优选在位置 (j) 处, 苏氨酸、亮氨酸、苯基丙氨酸或精氨酸 (尤其是苏氨酸) 优选在位置 (k) 处, 亮氨酸、丙氨酸或丝氨酸 (尤其是亮氨酸) 优选在位置 (l) 处, 丙氨酸、天冬氨酸、甘氨酸或赖氨酸 (尤其是丙氨酸) 优选在位置 (m) 处, 甲硫氨酸优选在位置 (n) 处, 缬氨酸、苏氨酸或亮氨酸 (尤其是缬氨酸) 优选在位置 (o) 处, 以及异亮氨酸或精氨酸 (尤其是异亮氨酸) 优选在位置 (p) 处。

通过使用已知的运算法则例如 Lipman-Pearson 方法中的运算法则, 并且对每种碱性纤维素酶氨基酸序列中的多个相似区域给出最大相似性得分来比对氨基酸序列可确定“与之相应位置处的氨基酸残基”。通过以此种方式排列纤维素酶的氨基酸序列 (EP 1 350 843 中的图 1) 可确定每种纤维素酶序列中同源氨基酸残基的位置, 而不考虑氨基酸序列中存在的插入或缺失。可推测, 同源位置存在于三维相同的位置处, 并且它在目标纤维素酶的特定功效方面产生类似的效果。

对于具有表现出与序列标识号: 2 至少 90% 同源性的氨基酸序列的另一种碱性纤维素酶而言, 相应于由序列标识号: 2 表示的碱性纤维素酶 (Eg1-237) 中 (a) 位置 10、(b) 位置 16、(c) 位置 22、(d) 位置 33、(e) 位置 39、(f) 位置 76、(g) 位置 109、(h) 位置 242、(i) 位置 263、(j) 位置 308、(k) 位置 462、(l) 位置 466、(m) 位置 468、(n) 位置 552、(o) 位置 564 和 (p) 位置 608 的位置以及这些位置处氨基酸残基的具体实例将示于下文中:

	Egl-237	Egl-1139	Egl-64	Egl-N131b
(a)	10Leu	10Leu	10Leu	10Leu
(b)	16Ile	16Ile	16Ile	无与之相对应
(c)	22Ser	22Ser	22Ser	无与之相对应
(d)	33Asn	33Asn	33Asn	19Asn
(e)	39Phe	39Phe	39Phe	25Phe
(f)	76Ile	76Ile	76Ile	62Ile
(g)	109Met	109Met	109Met	95Met
(h)	242Gln	242Gln	242Gln	228Gln
(i)	263Phe	263Phe	263Phe	249Phe
(j)	308Thr	308Thr	308Thr	294Thr
(k)	462Asn	461Asn	461Asn	448Asn
(l)	466Lys	465Lys	465Lys	452Lys
(m)	468Val	467Val	467Val	454Val
(n)	552Ile	550Ile	550Ile	538Ile
(o)	564Ile	562Ile	562Ile	550Ile
(p)	608Ser	606Ser	606Ser	594Ser

3) 还适宜的是由 Kao 于 1988 年 5 月 4 日公布的 EP 265 832A 中所描述的碱性纤维素酶 K。关于酶及其制备的详细描述, 请参见说明书第 4 页第 35 行至第 12 页第 22 行和第 19 页上的实施例 1 和 2。所述碱性纤维素酶 K 具有以下物理和化学特性:

- (1) 活性: 具有作用于羧甲基纤维素的 C_x 酶活性以及弱 C₁ 酶活性和弱 β -葡萄糖氧化酶活性;
- (2) 对基质的专一性: 作用于羧甲基纤维素 (CMC)、结晶纤维素、Avicell、纤维二糖和对硝基苯基纤维二糖 (PNPC);
- (3) 具有 4 至 12 范围内的工作 pH 和 9 至 10 范围内的最佳 pH;
- (4) 当允许在 40℃ 下分别静置 10 分钟和 30 分钟时, 分别具有 4.5 至 10.5 以及 6.8 至 10 的稳定 pH 值;
- (5) 可在 10℃ 至 65℃ 的宽温度范围内工作, 并且约 40℃ 被

认可为最佳温度;

- (6) 螯合剂的影响: 乙二胺四乙酸 (EDTA)、乙二醇-二-(β -氨基乙基醚) N,N,N',N''-四乙酸 (EGTA)、N,N-二(羧甲基)甘氨酸(氨三乙酸)(NTA)、三聚磷酸钠(STPP)和沸石不妨碍所述活性;
- (7) 表面活性试剂的影响: 活性几乎不受表面活性试剂的抑制, 表面活性试剂例如直链烷基苯磺酸钠(LAS)、烷基硫酸钠(AS)、聚氧乙烯烷基硫酸钠(ES)、 α -烯烴磺酸钠(AOS)、 α -磺酸钠脂族酸酯(α -SFE)、烷基磺酸钠(SAS)、聚氧乙烯仲烷基醚、脂肪酸盐(钠盐)和二甲基二烷基氯化铵;
- (8) 对蛋白酶具有强抗性; 和
- (9) 分子量(由凝胶色谱法测定): 在 $180,000 \pm 10,000$ 处具有最大峰。

优选地, 通过从芽孢杆菌 KSM-635 的培养产品中分离可获得此类酶。

纤维素酶 K 可从 Kao 公司商购获得: 例如, 称为 KAC[®] 的纤维素酶制剂 Eg-X 为均来自芽孢杆菌 KSM-635 细菌的 E-H 和 E-L 混合物。纤维素酶 E-H 和 E-L 已被描述于 S. Ito 的 "Extremophiles" (1997 年, 第 1 卷第 61 至 66 页) 和 S. Ito 等人的 "Agric Biol Chem" (1989 年第 53 卷第 1275 至 1278 页) 中。

4) 由 Kao 于 1988 年 6 月 15 日公布的 EP 271 004A 中描述的碱性细菌内葡聚糖酶也适用于本发明目的。关于酶及其制备的详细描述, 请参见说明书第 9 页第 15 行至第 23 页第 17 行以及第 31 页第 1 行至第 33 页第 17 行。它们为:

衍生自 KSM 534 (FERM BP 1508) 的碱性纤维素酶 K-534,
衍生自 KSM 539 (FERM BP 1509) 的碱性纤维素酶 K-539,
衍生自 KSM 577 (FERM BP 1510) 的碱性纤维素酶 K-577,
衍生自 KSM 521 (FERM BP 1507) 的碱性纤维素酶 K-521,
衍生自 KSM 580 (FERM BP 1511) 的碱性纤维素酶 K-580,
衍生自 KSM 588 (FERM BP 1513) 的碱性纤维素酶 K-588,
衍生自 KSM 597 (FERM BP 1514) 的碱性纤维素酶 K-597,
衍生自 KSM 522 (FERM BP 1512) 的碱性纤维素酶 K-522,

衍生自 KSM 522 (FERM BP 1512) 的碱性纤维素酶 E-II,
衍生自 KSM 522 (FERM BP 1512) 的碱性纤维素酶 E-III,
衍生自 KSM 344 (FERM BP 1506) 的碱性纤维素酶 K-344, 和
衍生自 KSM 425 (FERM BP 1505) 的碱性纤维素酶 K-425。

5) 最后, 由 Kao 于 2005 年 10 月 20 日公布的 JP2005287441A 中描述的衍生自杆状菌菌种 KSM-N 的碱性内葡聚糖酶也适用于本发明目的。关于酶及其制备的详细描述, 请参见说明书第 4 页第 39 行至第 10 页第 14 行。此类碱性内葡聚糖酶的实例为:

衍生自芽孢杆菌 KSM-N546 的碱性纤维素酶 Egl-546H

衍生自芽孢杆菌 KSM-N115 的碱性纤维素酶 Egl-115

衍生自芽孢杆菌 KSM-N145 的碱性纤维素酶 Egl-145

衍生自芽孢杆菌 KSM-N659 的碱性纤维素酶 Egl-659

衍生自芽孢杆菌 KSM-N440 的碱性纤维素酶 Egl-640

还包括在本发明中的为经由本领域技术人员已知的各种技术例如定向进化获得的上述酶的变异体。

漂白催化剂

漂白催化剂能够从过氧酸和/或其盐接受氧原子并将氧原子转移到氧化底物上。适用的漂白催化剂包括但不限于: 亚胺阳离子和聚离子、亚胺两性离子、改性的胺、改性的氧化胺、N-磺酰亚胺、N-膦酰亚胺、N-酰基亚胺、噻二唑二氧化物、全氟亚胺; 环状糖酮; 以及它们的混合物。

所述漂白催化剂在所述洗涤剂组合物中的含量按重量计通常为 0.0005% 至 0.2%, 0.001% 至 0.1%, 或甚至 0.005% 至 0.05%。

适宜的亚胺阳离子和聚离子包括但不限于 N-甲基-3,4-二氢异喹啉鎓四氟硼酸盐, 按描述于 Tetrahedron (1992), 49(2), 423-38 中的方法制备 (参见例如化合物 4, p. 433); N-甲基-3,4-二氢异喹啉鎓对甲苯磺酸盐, 按描述于美国专利 5,360,569 中的方法制备 (参见例如第 11 列, 实施例 1); 和 N-辛基-3,4-二氢异喹啉鎓对甲苯磺酸盐, 按描述于美国专利 5,360,568 中的方法制备 (参见例如第 10 列, 实施例 3)。

适用的亚胺两性离子的包括但不限于 N-(3-磺基丙基)-3,4-二氢异喹啉鎓内盐, 按描述于美国专利 5,576,282 中的方法制备 (参见例如第 31 列, 实施例 II); N-[2-(磺氧基)十二烷基]-3,4-二氢异喹啉鎓内盐, 按

描述于美国专利 5,817,614 中的方法制备 (参见例如第 32 列, 实施例 V); 2-[3-[(2-乙基己基)氧代]-2-(磺氧基)]-3,4-二氢异喹啉鎓内盐, 按描述于 WO05/047264 中的方法制备 (参见例如第 18 页, 实施例 8) 和 2-[3-[(2-丁基辛基)氧代]-2-(磺氧基)丙基(酯)]-3,4-二氢异喹啉鎓内盐。

适宜的改性的胺氧转移催化剂包括但不限于 1,2,3,4-四氢-2-甲基-1-羟基异喹啉, 其可依照描述于 Tetrahedron Letters (1987 年), 28(48), 6061-6064 中的方法制备。适宜的改性的氧化胺氧转移催化剂包括但不限于 1-羟基-N-氧代-N-[2-(磺氧基)癸基]-1,2,3,4-四氢异喹啉钠。

适宜的 N-磺酰基亚胺氧转移催化剂包括但不限于 3-甲基-1,2-苯并异噻唑-1,1-二氧化物, 依照描述于 Journal of Organic Chemistry (1990), 55(4), 1254-61 中的方法制备。

适宜的 N-膦酰基亚胺氧转移催化剂包括但不限于 [R-(E)]-N-[(2-氯-5-硝基苯基)亚甲基]-对苯基-对-(2,4,6-三甲基苯基)次膦酸酰胺, 其可依照描述于 Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1994), (22), 2569-2570 中的方法制备。

适宜的 N-酰基亚胺氧转移催化剂包括但不限于 [N(E)]-N-(苯基亚甲基)乙酰胺, 其可依照描述于 Polish Journal of Chemistry (2003 年), 77(5), 577-590 中的方法制备。

适宜的噻二唑二氧化物氧转移催化剂包括但不限于 3-甲基-4-苯基-1,2,5-噻二唑 1,1-二氧化物, 其可依照描述于美国专利 5,753,599 (第 9 列, 实施例 2) 中的方法制备。

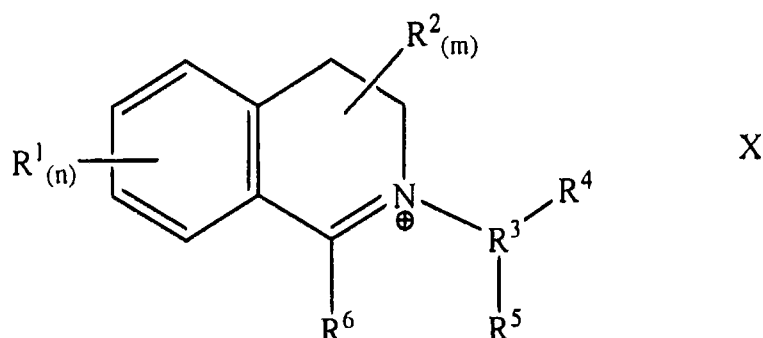
适宜的全氟亚胺氧转移催化剂包括但不限于 (Z)-2,2,3,3,4,4,4-七氟-N-(壬氟丁基)丁酰亚胺氟化物, 其可根据 Tetrahedron Letters (1994), 35(34), 6329-30 中所述的方法制备。

适宜的环状糖酮氧转移催化剂包括但不限于如按美国专利 6,649,085 (第 12 列, 实施例 1) 中的方法制备的 1,2:4,5-二-O-异亚丙基-D-赤-2,3-hexodiuro-2,6-吡喃糖。

所述漂白催化剂优选包含亚胺和/或羰基官能团, 并且所述漂白活性剂通常能够在接受氧原子之后形成过氧亚胺正离子和/或双环氧乙烷官能团, 尤其是从过氧酸和/或其盐接受氧原子。所述漂白催化剂优选包含过氧亚胺正离子官能团和/或所述漂白催化剂能够在接受氧原子之后形成过氧亚胺正离子官能团, 尤其是从过氧酸和/或其盐接受氧原子。

所述漂白催化剂优选包含环状亚胺官能团，优选其中环状部分具有五个至八个原子（包括氮原子），优选六个原子。漂白催化剂优选包含芳香亚胺官能团，优选二环芳香亚胺官能团，优选 3,4-二氢异喹啉官能团。所述亚胺官能团通常为季亚胺官能团，并且通常能够形成接受氧原子的季过氧亚胺正离子官能团，尤其是从过氧酸和/或其盐接受氧原子。

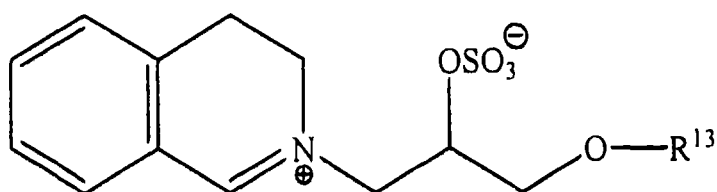
所述漂白催化剂优选具有与下述化学式相应的化学结构：



其中：n 和 m 独立地为 0 至 4，优选 n 和 m 均为 0；每个 R^1 独立地选自取代或未取代的基团，所述基团选自由下列组成的组：氢、烷基、环烷基、芳基、稠合的芳基、杂环、稠合的杂环、硝基、卤素、氰基、磺酸根、烷氧基、酮基、羧基，和烷氧羰基；并且任何两个邻近的 R^1 取代基可结合形成稠合的芳基、稠合的碳环或稠合的杂环；每个 R^2 独立地选自取代或未取代的基团，所述基团独立地选自由下列组成的组：氢、羟基、烷基、环烷基、烷芳基、芳基、芳烷基、亚烷基、杂环、烷氧基、芳羰基、羧甲基和氨基；任何 R^2 可以与任何其它 R^2 相连接以形成公共环部分；任何偕 R^2 可结合以形成羰基；并且其中任何两种 R^2 可结合以形成取代或未取代的稠合不饱和部分； R^3 为 C_1 至 C_{20} 取代或未取代的烷基； R^4 为氢或所述 Q_t-A 部分，其中：Q 为支化或未支化的亚烷基，t = 0 或 1，并且 A 为阴离子基团，所述阴离子基团选自由下列组成的组： OSO_3^- 、 SO_3^- 、 CO_2^- 、 OCO_2^- 、 OPO_3^{2-} 、 OPO_3H^- 和 OPO_2^- ； R^5 为氢或 $-CR^{11}R^{12}-Y-G_b-Y_c-[(CR^9R^{10})_y-O]_k-R^8$ 部分，其中：每个 Y 独立地选自由下列组成的组：O、S、N-H 或 N- R^8 ；并且每个 R^8 独立地选自由下列组成的组：烷基、芳基和杂芳基，所述部分为取代或未取代的，并且无论取代或未取代，所述部分具有的碳原子均小

于 21; 每个 G 独立地选自由下列组成的组: CO、SO₂、SO、PO 和 PO₂; R⁹ 和 R¹⁰ 独立地选自由下列组成的组: H 和 C₁-C₄ 烷基; R¹¹ 和 R¹² 独立地选自由下列组成的组: H 和 烷基, 或者当结合在一起时, 它们可形成羰基; b = 0 或 1; c 可以 = 0 或 1, 但是如果 b = 0, 则 C 必须 = 0; y 为 1 至 6 的整数; k 为 0 至 20 的整数; R⁶ 为 H 或 烷基、芳基或 杂芳基部分; 所述部分为取代或未取代的; 并且如果 X 存在的话, 它是一种合适的电荷平衡抗衡离子, 当 R⁴ 为 氢时 X 优选存在, 合适的 X 包括但不限于氯离子、溴离子、硫酸根、甲酯硫酸根、磺酸根、对甲苯磺酸根、四氟化硼和磷酸根。

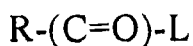
在本发明的一个实例中, 所述漂白催化剂具有符合下文通式的结构:



其中 R¹³ 为包含 3 个至 24 个碳原子 (包括所述支链碳原子) 的支链烷基或包含一个至 24 个碳原子的直链烷基; R¹³ 优选为包含 8 个至 18 个碳原子的支链烷基或包含 8 个至 18 个碳原子的直链烷基; R¹³ 优选地选自由下列组成的组: 2-丙基庚基、2-丁基辛基、2-戊基壬基、2-己基癸基、正十二烷基、正十四烷基、正己基癸基、正十八烷基、异壬基、异癸基、异十三烷基和异十五烷基; R¹³ 优选地选自由下列组成的组: 2-丁基辛基、2-戊基壬基、2-己基癸基、异十三烷基和异十五烷基。

羟基苯磺酸盐和/或羟苯甲酸漂白活化剂

在另一个实施方案中, 所述组合物还可包含 (i) 羟基苯磺酸盐漂白活化剂和/或羟苯甲酸漂白活化剂, 和 (ii) 过氧源。通常羟苯甲酸漂白活化剂以其盐的形式存在。羟基苯磺酸盐漂白活化剂优选地包括具有以下通式的漂白活化剂:



其中 R 为任选支链的烷基。当漂白活化剂为疏水性时，它具有 6 至 14 个碳原子或 8 至 12 个碳原子，并且 L 为离去基团。合适的离去基团的实例为苯甲酸及其衍生物，尤其是它们的盐。另一种尤其优选的离去基团为羟基苯磺酸盐。合适的漂白活化剂包括十二烷酰基羟基苯磺酸盐、癸酰基羟基苯磺酸盐、癸酰基羟苯甲酸盐、3,5,5-三甲基己酰氧基苯磺酸盐、壬酰氨基己酰基羟基苯磺酸盐和壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)。合适的漂白活化剂还公开于 WO 98/17767 中。当洗涤剂组合物包含低含量的或沸石助洗剂和磷酸盐助洗剂时，这些漂白活化剂掺入所述组合物是尤其优选的。

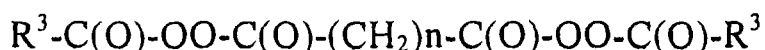
二酰基过氧化物

在另一个实施例中，所述组合物还包含：(i) 脂肪酶；和 (ii) 二酰基和/或四酰基过氧化物，以在洗涤过程期间生成过酸。二酰基过氧化物漂白剂优选地选自以下通式的二酰基过氧化物：



其中 R^1 代表 C_6-C_{18} 烷基，优选 C_6-C_{12} 烷基，所述烷基包含至少 5 个碳原子的直链并且任选地包含一个或多个取代基（例如 $-N^+(CH_3)_3$ ， $-COOH$ 或 $-CN$ ）和/或一个或多个插入部分（例如 $-CONH-$ 或 $-CH=CH-$ ），插入到烷基的相邻碳原子之间， R^2 代表与过氧化物部分相容的脂族基团， R^1 和 R^2 共包含 8 至 30 个碳原子。在一个优选的方面 R^1 和 R^2 为直链未取代的 C_6-C_{12} 烷基链。 R^1 和 R^2 最优选彼此相同。尤其优选二酰基过氧化物，其中 R^1 和 R^2 为 C_6-C_{12} 烷基。优选至少其中一个，最优选只有其中一个 R 基团 (R_1 或 R_2) 在 α 位点不包含支环或侧环，或优选在 α 和 β 位点都不包含支环或侧环，或最优选在 α 、 β 和 γ 位点都不包含支环或侧环。在一个更优选的实施方案中，DAP 可以是不对称的，以使得 R^1 酰基优选地迅速水解以产生过酸，但是 R^2 酰基的水解较慢。

四酰基过氧化物漂白物质优选地选自以下通式的四酰基过氧化物：



其中 R^3 代表 C_1-C_9 烷基，优选 C_3-C_7 ，基团并且 n 代表 2 至 12 的整

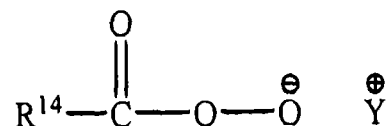
数, 优选包括 4 至 10 的整数。

优选地, 二酰基和/或四酰基漂白物质的量足以提供按所述洗涤液体重量计至少 0.5ppm, 更优选地至少 10ppm, 甚至更优选地至少 50ppm。在一个优选的实施例中, 所述漂白物质的量足以提供按所述洗涤液体重量计约 0.5 至约 300ppm, 更优选约 30 至约 150ppm。

预成形的过氧酸

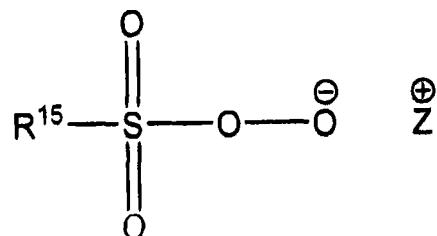
预成形的过氧酸或其盐通常是过氧羧酸或其盐, 或者过氧磺酸或其盐。

预成形的过氧酸或其盐优选地为过氧羧酸或其盐, 通常具有与下述化学式相应的化学结构:



其中: R^{14} 选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基团; R^{14} 基团可以为直链或支链的、取代或未取代的; 并且 Y 为任何合适的抗衡离子用以达到电中性, Y 优选地选自氢、钠或钾。 R^{14} 优选地为直链或支链的、取代或未取代的 C_{6-9} 烷基。优选地, 过氧酸或其盐选自过氧己酸、过氧庚酸、过氧辛酸、过氧壬酸、过氧癸酸、它们的任何一种盐, 或它们的任何组合。优选地, 过氧酸或其盐具有在 30°C 至 60°C 范围内的熔点。

预成形的过氧酸或其盐也可以为过氧磺酸或其盐, 通常具有与下述化学式相应的化学结构:



其中: R^{15} 选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基团; R^{15} 基团可以为直链或支链的、取代或未取代的; 并且 Z 为任何合适的抗衡离子

用以达到电中性，Z 优选地选自氢、钠或钾。R¹⁵ 优选地为直链或支链的、取代或未取代的 C₆₋₉ 烷基。

优选的预成形过酸漂白剂体系包含 0% 至 10%、最优选 0.2% 至 3% 的一种或多种以下物质：(i) 其三聚盐形式的过氧化单硫酸钾 2KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄ (Oxone®)，(ii) ε-邻苯二甲酰亚氨基过氧乙酸，和 (iii) 单过氧化酞酸镁。

实施例

实施例 1: 制备硫酸单-[2-(3,4-二氢异喹啉-2-基)-1-(2-乙基己氧基甲基)乙基]酯内盐

制备 2-乙基己基缩水甘油醚：向配备装有环氧氯丙烷 (15.62g, 0.17 摩尔) 的加料漏斗的火焰干燥的、500mL 圆底烧瓶添加 2-乙基己醇 (16.5g, 0.127 摩尔) 和氯化锡 (0.20g, 0.001 摩尔)。使反应保持在氩气氛中，并且使用油浴加热至 90°C。将环氧氯丙烷用 60 分钟时间滴入搅拌的溶液中，之后在 90°C 下搅拌 18 小时。将所述反应用真空蒸馏头装配，并且 1-氯-3-(2-乙基己氧基)丙-2-醇在 0.2mmHg 下蒸馏。将所述 1-氯-3-(2-乙基己氧基)丙-2-醇 (4.46g, 0.020 摩尔) 溶解于四氢呋喃 (50mL) 并在室温下氩气氛中搅拌。向搅拌的溶液中加入叔丁醇钾 (2.52g, 0.022 摩尔)，并将悬浮液在室温下搅拌 18 小时。接着将反应蒸发至干，将剩余物溶解于己烷中并且用水 (100mL) 洗涤。分出己烷相，用 Na₂SO₄ 干燥，过滤并蒸发至干，得到粗制的 2-乙基己基缩水甘油醚，其可通过真空蒸馏来进一步纯化。

制备硫酸单-[2-(3,4-二氢异喹啉-2-基)-1-(2-乙基己氧基甲基)乙基]酯内盐：向一个火焰干燥的 250mL 三颈圆底烧瓶 (配备有冷凝管、干燥氩气入口、磁力搅拌棒、温度计和加热浴) 中，加入 3,4-二氢异喹啉 (0.40 摩尔，依照 U.S. 5,576,282 实施例 I 中所述制备)、2-乙基己基缩水甘油醚 (0.38 摩尔，依照上文所述制备)、SO₃-DMF 复合物 (0.38 摩尔) 和乙腈 (500mL)。将反应升温至 80°C 并且在该温度下搅拌 72 小时。将反应冷去至室温，蒸发至干，并使残留物从乙酸乙酯和/或乙醇中重结晶出来，得到所需的产物。可用其它溶液来替换溶剂乙腈，包括但不限于 1,2-二氯乙烷。

实施例 2: 制备硫酸单硫酸单-[2-(3,4-二氢异喹啉-2-基)-1-(2-丁基辛氧

基甲基)乙基]酯内盐

依照实施例 1 制备所需产物,但是用 2-丁基辛醇替代 2-己基辛醇。

实施例 3: 衣物洗涤剂组合物

以下的衣物洗涤组合物 A、B、C 和 D 适用于本发明。它们适用于前加载式自动洗衣机中。

成分	A 重量%	B 重量%	C 重量%	D 重量%
根据实施例 1 或 2 制造的漂白催化剂	0.1	0.05	0.03	0.05
内葡聚糖酶†(5.6mg/g 活性物质)	0.2	0.1	0.3	0.05
Savinase* 32.89mg/g	0.1	0.2	0.3	0.16
Natalase* 8.65mg/g	0.2	-	0.1	0.16
Lipex* 18mg/g	0.1	-	-	-
直链 C ₁₂₋₁₃ 烷基苯磺酸钠。	9.0	8	7.5	7.0
牛油烷基硫酸盐(TAS)	1.0	1.0	-	-
平均乙氧基化度为 7(AE7)的 C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基化的醇	2.5	-	-	-
平均乙氧基化度为 3(AE3S)的 C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基化的硫酸醇	-	4.0	3.0	2.5
一-C ₁₂₋₁₄ 烷基一羟乙基二甲基季铵氯化物	1.5	1.0	-	-
沸石 4A	15.0	12.5	-	-
柠檬酸	3.0	2.0	3.0	3.0
过碳酸钠	20	15	17.5	14
TAED (四乙酰基乙二胺)	2.5	3.0	2.3	1.6
NOBS (壬酰氧基苯磺酸盐)	-	1.0	-	1.5
碳酸钠	20	25	20	25
聚羧酸盐 Sokalan® CP5, 得自 BASF	2.0	1.5	3.0	2.5
具有以下通用结构的化合物: 二 ((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃) -二((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), 其中 n = 20 至 30, 而 x = 3 至 8, 或其硫酸盐化或磺化的变体	1.0	0.5	0.75	1.0

羧甲基纤维素	-	-	1.5	1.0
乙二胺二琥珀酸	0.5	0.1	0.2	0.25
硫酸镁	0.75	0.5	1.0	0.5
羟乙烷二(亚甲基膦酸)	0.5	0.25	0.2	0.4
荧光增白剂	0.2	0.1	0.15	0.25
硅氧烷抑泡剂	0.1	0.05	0.1	0.1
皂	0.5	0.25	-	0.3
光漂白剂	0.01	0.0001	0.0005	0.0015
香料	1.0	0.5	0.75	0.5
硫酸钠	13	15	30	30
水和杂项	至 100%	至 100%	至 100%	至 100%

以下的衣物洗涤组合物 E、F、G 和 H 适用于本发明。它们也适用于前加载式洗衣机中。

成分	E 重量%	F 重量%	G 重量%	H 重量%
根据实施例 1 或 2 制造的漂白催化剂	0.0074	0.02	0.01	0.05
二酰基过氧化物 ***	2	1	0.5	1
内葡聚糖酶†(5.6mg/g 活性物质)	0.2	0.1	0.3	0.05
Savinase* 32.89mg/g	0.1	0.2	0.3	0.5
Natalase* 8.65mg/g	0.2	-	0.1	-
Lipex* 9mg/g	0.5	0.3	-	0.1
直链 C ₁₂₋₁₃ 烷基苯磺酸钠。	8.0	5.0	7.5	7.0
平均乙氧基化度为 3(AE3S)的 C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基化的硫酸醇	5.0	2.5	3.5	6.0
柠檬酸	3.0	2.0	5.0	2.5
碳酸钠	20	25	22.5	25
聚羧酸盐	2.0	3.5	3.5	2.5
具有以下通用结构的化合物：二 ((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)- 二((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), 其中 n = 20 至 30, 而 x = 3 至 8, 或其硫酸盐化或磺化的变体	1.0	0.5	0.75	1.0

过碳酸钠	-	15	17.5	14
TAED (四乙酰基乙二胺)	-	3	2.3	1.6
羧甲基纤维素	0.5	1.0	1.5	1.0
乙二胺二琥珀酸	0.05	0.1	0.2	0.15
硫酸镁	0.35	0.1	1.0	0.25
羟乙烷二(亚甲基膦酸)	0.1	0.25	0.2	0.5
荧光增白剂	0.2	0.1	0.15	0.25
硅氧烷抑泡剂	0.1	0.05	0.1	0.2
皂	0.5	0.25	1.0	0.5
光漂白剂	0.01	0.0001	0.0005	0.0015
香料	1.0	0.5	0.75	0.5%
硫酸钠	45	30	20	22
水和杂项	至 100%	至 100%	至 100%	至 100%

以下的衣物洗涤剂组合物 I、J、K 和 L 适用于本发明。它们也适用于前加载式洗衣机中。

成分	I	J	K	L
根据实施例 1 或 2 制造的漂白催化剂	0.15	0.10	0.01	0.05
内葡聚糖酶†(5.6mg/g 活性物质)	0.2	0.1	0.3	0.05
Savinase* 32.89mg/g	0.1	0.2	0.3	0.5
Natalase* 8.65mg/g	0.2	-	0.1	-
Lipex* 9mg/g	0.5	0.3	-	0.1
直链 C ₁₂₋₁₃ 烷基苯磺酸钠。	15	17.5	20	10.0
平均乙氧基化度为 3(AE3S)的 C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基化的硫酸醇	7.0	7.5	5.0	5.0
柠檬酸	7.0	5.0	7.5	3.0
过碳酸钠	20	15	-	14
TAED (四乙酰基乙二胺)	2.5	3	-	1.6
NOBS (壬酰氧基苯磺酸盐)	0.0	2.0	-	-
Oxone®	-	-	3.0	-

碳酸钠	22.5	25	20	10
聚羧酸酯 Sokalan® CP5, 得自 BASF	7.0	7.5	5.0	3.0
具有以下通用结构的化合物: 二 ((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)- 二((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), 其中 n = 20 至 30, 而 x=3 至 8, 或其硫酸盐化或磺化的变体	2.5	1.5	3.0	1.0
羧甲基纤维素	2.5	3.0	1.5	1.0
乙二胺二琥珀酸	0.25	0.1	0.5	0.15
羟乙烷二(亚甲基膦酸)	0.5	0.75	0.25	0.2
荧光增白剂	0.5	0.75	0.25	0.15
硅氧烷抑泡剂	0.05	0.10	0.02	0.02
光漂白剂	0.025	0.050	0.02	0.0015
水、填充剂(包括硫酸钠)和杂项	至 100	至 100	至 100	至 100

由下列制剂举例说明具有颗粒状衣物洗涤剂形式的漂白洗涤剂组合物。在例如顶部加载洗衣机或手洗过程中, 可以 600ppm 至 10000ppm 的水溶液浓度将任何一种以下组合物用于衣物洗涤织物中。

	M	N	O	P	Q	R
直链烷基苯磺酸盐	20	22	20	15	20	20
C ₁₂ 二甲基羟乙基氯化胺	0.7	1	-	0.6	-	0.7
AE3S	0.9	-	0.9	-	-	0.9
AE7	-	0.5	-	1	3	1
三聚磷酸钠	23	30	23	17	12	23
沸石 A	-	-	-	-	10	-
1.6R 硅酸盐	7.0	6.2	7	7	7	7
碳酸钠	15	14	15	18	15	15
聚丙烯酸酯, 分子量为 4500	1	-	3	2	1.5	1
羧甲基纤维素	0.2	0.1	1.0	-	0.2	0.15

内葡聚糖酶†(5.6mg/g 活性物质)	0.1	0.2	0.05	0.1	0.3	0.2
Savinase* 32.89mg/g	0.1	0.07	0.1	0.1	0.1	0.1
Natalase* 8.65mg/g	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1
Lipex* 18mg/g	0.03	0.07	-	0.1	-	-
Tinopal® AMS (得自 Ciba)	0.06	-	0.06	0.18	0.06	0.06
Tinopal® CBS-X (得自 Ciba)	0.1	0.06	0.1	-	0.1	0.1
二亚乙基三胺五乙酸	0.6	0.3	0.6	0.25	0.6	0.6
MgSO ₄	1	1	1	0.5	1	1
过碳酸钠	-	5.2	0.1	-	-	-
光漂白剂	0.0030	0.0015	0.0015	0.0020	0.0045	0.0010
一水合过硼酸钠	4.4	-	3.85	2.09	0.78	3.63
NOBS	1.9	-	1.66	-	0.33	0.75
TAED	0.58	-	0.51	-	0.015	0.28
有机催化剂**	0.0185	0.0185	0.0162	0.0185	0.0111	0.0074
二酰基过氧化物***	-	0.5	-	1.0	-	-
硫酸盐/水分	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%

† 内葡聚糖酶优选为由 Novozymes (Bagsvaerd, Denmark) 提供的 Celluclean®

* 酶由 Novozymes (Bagsvaerd, Denmark) 提供

** 依照实施例 1 或 2 制备的有机催化剂或它们的混合物。

*** 二酰基过氧化物优选的是双壬酰过氧化物。

在发明详述中引用的所有文件都在相关部分中以引用方式并入本文中。对于任何文件的引用不应当解释为承认其是有关本发明的现有技术。

虽然已经举例说明和描述了本发明的特定实施方案，但是对于本领域技术人员来说显而易见的是，在不背离本发明实质和范围的情况下可以做出多个其他改变和变型。因此，权利要求书意欲包括在本发明范围内的所有这样的改变和变型。

<110> The Procter & Gamble Company

<120> 包含纤维素酶和漂白催化剂的组合物

<130> CM3099FPL

<160> 2

<170> PatentIn version 3.3

<210> 1

<211> 773

<212> PRT

<213> 芽孢杆菌属物种 (Bacillus sp.)

<400> 1

Ala Glu Gly Asn Thr Arg Glu Asp Asn Phe Lys His Leu Leu Gly Asn
1 5 10 15

Asp Asn Val Lys Arg Pro Ser Glu Ala Gly Ala Leu Gln Leu Gln Glu
20 25 30

Val Asp Gly Gln Met Thr Leu Val Asp Gln His Gly Glu Lys Ile Gln
35 40 45

Leu Arg Gly Met Ser Thr His Gly Leu Gln Trp Phe Pro Glu Ile Leu
50 55 60

Asn Asp Asn Ala Tyr Lys Ala Leu Ala Asn Asp Trp Glu Ser Asn Met
65 70 75 80

Ile Arg Leu Ala Met Tyr Val Gly Glu Asn Gly Tyr Ala Ser Asn Pro
85 90 95

Glu Leu Ile Lys Ser Arg Val Ile Lys Gly Ile Asp Leu Ala Ile Glu
100 105 110

Asn Asp Met Tyr Val Ile Val Asp Trp His Val His Ala Pro Gly Asp
115 120 125

Pro Arg Asp Pro Val Tyr Ala Gly Ala Glu Asp Phe Phe Arg Asp Ile
130 135 140

Ala Ala Leu Tyr Pro Asn Asn Pro His Ile Ile Tyr Glu Leu Ala Asn

145	150	155	160
Glu Pro Ser Ser Asn Asn Gly Gly Ala Gly Ile Pro Asn Asn Glu	165	170	175
Glu Gly Trp Asn Ala Val Lys Glu Tyr Ala Asp Pro Ile Val Glu Met	180	185	190
Leu Arg Asp Ser Gly Asn Ala Asp Asp Asn Ile Ile Ile Val Gly Ser	195	200	205
Pro Asn Trp Ser Gln Arg Pro Asp Leu Ala Ala Asp Asn Pro Ile Asn	210	215	220
Asp His His Thr Met Tyr Thr Val His Phe Tyr Thr Gly Ser His Ala	225	230	235
Ala Ser Thr Glu Ser Tyr Pro Pro Glu Thr Pro Asn Ser Glu Arg Gly	245	250	255
Asn Val Met Ser Asn Thr Arg Tyr Ala Leu Glu Asn Gly Val Ala Val	260	265	270
Phe Ala Thr Glu Trp Gly Thr Ser Gln Ala Asn Gly Asp Gly Gly Pro	275	280	285
Tyr Phe Asp Glu Ala Asp Val Trp Ile Glu Phe Leu Asn Glu Asn Asn	290	295	300
Ile Ser Trp Ala Asn Trp Ser Leu Thr Asn Lys Asn Glu Val Ser Gly	305	310	315
Ala Phe Thr Pro Phe Glu Leu Gly Lys Ser Asn Ala Thr Asn Leu Asp	325	330	335
Pro Gly Pro Asp His Val Trp Ala Pro Glu Glu Leu Ser Leu Ser Gly	340	345	350
Glu Tyr Val Arg Ala Arg Ile Lys Gly Val Asn Tyr Glu Pro Ile Asp	355	360	365
Arg Thr Lys Tyr Thr Lys Val Leu Trp Asp Phe Asn Asp Gly Thr Lys	370	375	380

Gln Gly Phe Gly Val Asn Ser Asp Ser Pro Asn Lys Glu Leu Ile Ala
 385 390 395 400

Val Asp Asn Glu Asn Asn Thr Leu Lys Val Ser Gly Leu Asp Val Ser
 405 410 415

Asn Asp Val Ser Asp Gly Asn Phe Trp Ala Asn Ala Arg Leu Ser Ala
 420 425 430

Asp Gly Trp Gly Lys Ser Val Asp Ile Leu Gly Ala Glu Lys Leu Thr
 435 440 445

Met Asp Val Ile Val Asp Glu Pro Thr Thr Val Ala Ile Ala Ala Ile
 450 455 460

Pro Gln Ser Ser Lys Ser Gly Trp Ala Asn Pro Glu Arg Ala Val Arg
 465 470 475 480

Val Asn Ala Glu Asp Phe Val Gln Gln Thr Asp Gly Lys Tyr Lys Ala
 485 490 495

Gly Leu Thr Ile Thr Gly Glu Asp Ala Pro Asn Leu Lys Asn Ile Ala
 500 505 510

Phe His Glu Glu Asp Asn Asn Met Asn Asn Ile Ile Leu Phe Val Gly
 515 520 525

Thr Asp Ala Ala Asp Val Ile Tyr Leu Asp Asn Ile Lys Val Ile Gly
 530 535 540

Thr Glu Val Glu Ile Pro Val Val His Asp Pro Lys Gly Glu Ala Val
 545 550 555 560

Leu Pro Ser Val Phe Glu Asp Gly Thr Arg Gln Gly Trp Asp Trp Ala
 565 570 575

Gly Glu Ser Gly Val Lys Thr Ala Leu Thr Ile Glu Glu Ala Asn Gly
 580 585 590

Ser Asn Ala Leu Ser Trp Glu Phe Gly Tyr Pro Glu Val Lys Pro Ser
 595 600 605

Asp Asn Trp Ala Thr Ala Pro Arg Leu Asp Phe Trp Lys Ser Asp Leu
610 615 620

Val Arg Gly Glu Asn Asp Tyr Val Ala Phe Asp Phe Tyr Leu Asp Pro
625 630 635 640

Val Arg Ala Thr Glu Gly Ala Met Asn Ile Asn Leu Val Phe Gln Pro
645 650 655

Pro Thr Asn Gly Tyr Trp Val Gln Ala Pro Lys Thr Tyr Thr Ile Asn
660 665 670

Phe Asp Glu Leu Glu Glu Ala Asn Gln Val Asn Gly Leu Tyr His Tyr
675 680 685

Glu Val Lys Ile Asn Val Arg Asp Ile Thr Asn Ile Gln Asp Asp Thr
690 695 700

Leu Leu Arg Asn Met Met Ile Ile Phe Ala Asp Val Glu Ser Asp Phe
705 710 715 720

Ala Gly Arg Val Phe Val Asp Asn Val Arg Phe Glu Gly Ala Ala Thr
725 730 735

Thr Glu Pro Val Glu Pro Glu Pro Val Asp Pro Gly Glu Glu Thr Pro
740 745 750

Pro Val Asp Glu Lys Glu Ala Lys Lys Glu Gln Lys Glu Ala Glu Lys
755 760 765

Glu Glu Lys Glu Glu
770

<210> 2

<211> 824

<212> PRT

<213> 芽孢杆菌属物种 (Bacillus sp.) KSM-S237

<400> 2

Met Met Leu Arg Lys Lys Thr Lys Gln Leu Ile Ser Ser Ile Leu Ile
1 5 10 15

Leu Val Leu Leu Leu Ser Leu Phe Pro Ala Ala Leu Ala Ala Glu Gly

20	25	30
Asn Thr Arg Glu Asp Asn Phe Lys His Leu Leu Gly Asn Asp Asn Val 35 40 45		
Lys Arg Pro Ser Glu Ala Gly Ala Leu Gln Leu Gln Glu Val Asp Gly 50 55 60		
Gln Met Thr Leu Val Asp Gln His Gly Glu Lys Ile Gln Leu Arg Gly 65 70 75 80		
Met Ser Thr His Gly Leu Gln Trp Phe Pro Glu Ile Leu Asn Asp Asn 85 90 95		
Ala Tyr Lys Ala Leu Ser Asn Asp Trp Asp Ser Asn Met Ile Arg Leu 100 105 110		
Ala Met Tyr Val Gly Glu Asn Gly Tyr Ala Thr Asn Pro Glu Leu Ile 115 120 125		
Lys Gln Arg Val Ile Asp Gly Ile Glu Leu Ala Ile Glu Asn Asp Met 130 135 140		
Tyr Val Ile Val Asp Trp His Val His Ala Pro Gly Asp Pro Arg Asp 145 150 155 160		
Pro Val Tyr Ala Gly Ala Lys Asp Phe Phe Arg Glu Ile Ala Ala Leu 165 170 175		
Tyr Pro Asn Asn Pro His Ile Ile Tyr Glu Leu Ala Asn Glu Pro Ser 180 185 190		
Ser Asn Asn Asn Gly Gly Ala Gly Ile Pro Asn Asn Glu Glu Gly Trp 195 200 205		
Lys Ala Val Lys Glu Tyr Ala Asp Pro Ile Val Glu Met Leu Arg Lys 210 215 220		
Ser Gly Asn Ala Asp Asp Asn Ile Ile Ile Val Gly Ser Pro Asn Trp 225 230 235 240		
Ser Gln Arg Pro Asp Leu Ala Ala Asp Asn Pro Ile Asp Asp His His 245 250 255		

Thr Met Tyr Thr Val His Phe Tyr Thr Gly Ser His Ala Ala Ser Thr
260 265 270

Glu Ser Tyr Pro Ser Glu Thr Pro Asn Ser Glu Arg Gly Asn Val Met
275 280 285

Ser Asn Thr Arg Tyr Ala Leu Glu Asn Gly Val Ala Val Phe Ala Thr
290 295 300

Glu Trp Gly Thr Ser Gln Ala Ser Gly Asp Gly Gly Pro Tyr Phe Asp
305 310 315 320

Glu Ala Asp Val Trp Ile Glu Phe Leu Asn Glu Asn Asn Ile Ser Trp
325 330 335

Ala Asn Trp Ser Leu Thr Asn Lys Asn Glu Val Ser Gly Ala Phe Thr
340 345 350

Pro Phe Glu Leu Gly Lys Ser Asn Ala Thr Asn Leu Asp Pro Gly Pro
355 360 365

Asp His Val Trp Ala Pro Glu Glu Leu Ser Leu Ser Gly Glu Tyr Val
370 375 380

Arg Ala Arg Ile Lys Gly Val Asn Tyr Glu Pro Ile Asp Arg Thr Lys
385 390 395 400

Tyr Thr Lys Val Leu Trp Asp Phe Asn Asp Gly Thr Lys Gln Gly Phe
405 410 415

Gly Val Asn Ser Asp Ser Pro Asn Lys Glu Leu Ile Ala Val Asp Asn
420 425 430

Glu Asn Asn Thr Leu Lys Val Ser Gly Leu Asp Val Ser Asn Asp Val
435 440 445

Ser Asp Gly Asn Phe Trp Ala Asn Ala Arg Leu Ser Ala Asn Gly Trp
450 455 460

Gly Lys Ser Val Asp Ile Leu Gly Ala Glu Lys Leu Thr Met Asp Val
465 470 475 480

Ile Val Asp Glu Pro Thr Thr Val Ala Ile Ala Ala Ile Pro Gln Ser
 485 490 495

Ser Lys Ser Gly Trp Ala Asn Pro Glu Arg Ala Val Arg Val Asn Ala
 500 505 510

Glu Asp Phe Val Gln Gln Thr Asp Gly Lys Tyr Lys Ala Gly Leu Thr
 515 520 525

Ile Thr Gly Glu Asp Ala Pro Asn Leu Lys Asn Ile Ala Phe His Glu
 530 535 540

Glu Asp Asn Asn Met Asn Asn Ile Ile Leu Phe Val Gly Thr Asp Ala
 545 550 555 560

Ala Asp Val Ile Tyr Leu Asp Asn Ile Lys Val Ile Gly Thr Glu Val
 565 570 575

Glu Ile Pro Val Val His Asp Pro Lys Gly Glu Ala Val Leu Pro Ser
 580 585 590

Val Phe Glu Asp Gly Thr Arg Gln Gly Trp Asp Trp Ala Gly Glu Ser
 595 600 605

Gly Val Lys Thr Ala Leu Thr Ile Glu Glu Ala Asn Gly Ser Asn Ala
 610 615 620

Leu Ser Trp Glu Phe Gly Tyr Pro Glu Val Lys Pro Ser Asp Asn Trp
 625 630 635 640

Ala Thr Ala Pro Arg Leu Asp Phe Trp Lys Ser Asp Leu Val Arg Gly
 645 650 655

Glu Asn Asp Tyr Val Ala Phe Asp Phe Tyr Leu Asp Pro Val Arg Ala
 660 665 670

Thr Glu Gly Ala Met Asn Ile Asn Leu Val Phe Gln Pro Pro Thr Asn
 675 680 685

Gly Tyr Trp Val Gln Ala Pro Lys Thr Tyr Thr Ile Asn Phe Asp Glu
 690 695 700

Leu Glu Glu Ala Asn Gln Val Asn Gly Leu Tyr His Tyr Glu Val Lys
705 710 715 720

Ile Asn Val Arg Asp Ile Thr Asn Ile Gln Asp Asp Thr Leu Leu Arg
725 730 735

Asn Met Met Ile Ile Phe Ala Asp Val Glu Ser Asp Phe Ala Gly Arg
740 745 750

Val Phe Val Asp Asn Val Arg Phe Glu Gly Ala Ala Thr Thr Glu Pro
755 760 765

Val Glu Pro Glu Pro Val Asp Pro Gly Glu Glu Thr Pro Pro Val Asp
770 775 780

Glu Lys Glu Ala Lys Lys Glu Gln Lys Glu Ala Glu Lys Glu Glu Lys
785 790 795 800

Glu Ala Val Lys Glu Glu Lys Lys Glu Ala Lys Glu Glu Lys Lys Ala
805 810 815

Val Lys Asn Glu Ala Lys Lys Lys
820