

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192635.4

[51]Int.Cl⁶

C12N 9/02

[43]公开日 1996 年 7 月 10 日

[22]申请日 94.5.31

[30]优先权

[32]93.6.29 [33]DK[31]773 / 93

[86]国际申请 PCT / DK94 / 00210 94.5.31

[87]国际公布 WO95 / 01426 英 95.1.12

[85]进入国家阶段日期 95.12.29

[71]申请人 诺沃挪第克公司

地址 丹麦鲍斯韦

[72]发明人 P·施奈德

A·H·皮德森

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 张元忠

D21C 9/10 C11D 3/386

权利要求书 34 页 说明书 34 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 漆酶反应的增强作用

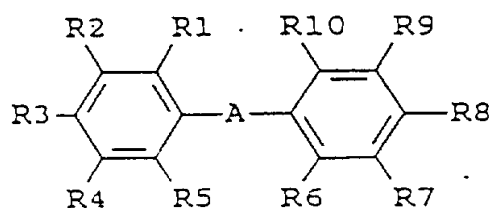
[57]摘要

本发明涉及在漆酶或漆酶的相关酶和增强剂的存在下氧化底物的方法，更具体地说本发明涉及在溶液中漂白染料的方法，涉及几种织物一起在洗涤液中洗涤时抑制织物染料由着色织物向另一织物转移的方法，涉及漂白含木质素材料，特别是漂白纸张生产用纸浆的方法，涉及纸浆制造废水的处理方法，以及涉及木质素或含木质素材料的酶聚合和 / 或改性的方法。

权 利 要 求 书

1. 用酶氧化底物的方法，该酶选自下述一组酶：漆酶、chatechol 氧化酶、单酚单氧酶和胆红素氧化酶，其特征在于存在由至少两个芳环组成的有机化合物作为增强剂，其中所述芳环中至少一个由一个或多个氮、氧和硫原子所取代；以及这些芳环可进一步地是稠合环。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中的增强剂是通式 I 所述化合物：



其中 A 表示单键或下述基团之一： $(-CR^{11}=CR^{15}-)_n$ 、 $(-CR^{11}=N-N=CR^{15}-)$ 、 $(-NR^{11}-)$ 、 $(-CR^{12}=N-)_n$ 、 $(-NR^{11}-CR^{12}=N-N=CR^{15}-)$ 、 $(-NR^{11}-CR^{12}=N-)$ 、 $(-CR^{12}=N-NR^{11})$ 、 $(-NR^{11}-CR^{12}=CR^{13})$ 、 $(-N=N-)$ ，在上述基因中 n 表示 1 至 6 的整数；或者 A 表示碳、羰基、氮、硫、氧、硒或磷，其中碳、磷和氮可以是未取代的或是由取代基 R^{11} 所取代的；

通式中的取代基 R^1 — R^{13} 和 R^{15} 可以相同或不同，各独立地表示下述任一基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基和其酯

和盐、硫烷二基 (sulfandiyl)、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步被一或二个取代基 R^{14} 所取代；其中的苯基可以进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；以及其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，以及可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；

其中的取代基 R^{14} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、硝基、氨基、苯基、氨基烷基、吡啶子基、吡嗪基、吡咯烷基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和的或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任意基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

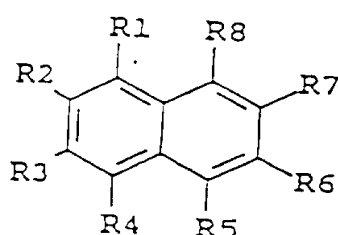
或通式中的 R^5 和 R^6 一起形成基团—B—，而 B 表示单键、基团 $(-CH=CH-)_n$ 或基团 $(-CH=N-)_n$ ，其中 n 表示 1—6 的整数；或者 B 表示碳、氮、硫、氧、硒或碲，其中碳和氮可以是未取代的或由上文定义的取代基 R^{14} 取代；

或通式中的取代基 R^1-R^{10} 之中的二个基团一起形成基团—

C—, C 表示任一下述基团： $(-\text{CHR}^{11}-\text{N}=\text{N}-)$ 、 $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$ 、 $(-\text{CH}=\text{N}-)_n$ ，其中 n 表示 2—4 的整数，以及其中的 R^{11} 为如上文定义的取代基；

或当上式中的 n 为 1 时，通式中的 R^5 和 R^{12} ，和/或 R^6 和 R^{13} 一起形成基团—D—，其中 D 表示下述基团： $(-\text{CHR}^{11}-)$ $(-\text{NR}^{11}-)$ $(-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{15}-)$ $(-\text{CR}^{11}=\text{N}-)$ $(-\text{N}=\text{CR}^{11}-)$ $(-\text{O}-)$ ($>\text{C}=\text{O}$) 或 $(-\text{S}-)$ ，以及其中 R^{11} 和 R^{15} 是如上文定义的取代基。

3. 按照权利要求 1 的方法，其中增强剂是通式 II 所述化合物：



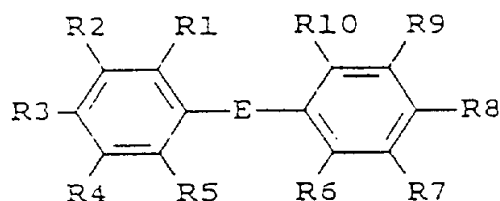
其中取代基 R^1-R^8 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^9 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^9 取代；其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或

不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^9 所取代；

其中取代基 R^9 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，以及可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或通式中取代基 R^1-R^8 之中的二个基团一起形成基团—B—，B 表示下述基团： $(-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 、 $(-N=CR^9-NR^{10}-)$ 或 $(-N=N-CR^9-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整数， R^9 是如上文定义的取代基，以及 R^{10} 定义如 R^9 。

4. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中的增强剂如下通式所述



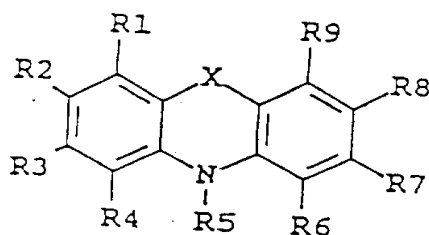
式中的E表示单键、羰基或下述基团之一： $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$ 、 $(-\text{CH}=\text{N}-)_n$ 或 $(-\text{NR}^{11}-)$ ，其中的n表示1至2的整数；取代基 R^1-R^{11} 可以相同或不同，各自独立地表示下述基团之一：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由取代基 R^{14} —取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；以及其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可进一步是饱和的或不饱和的、支链或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；

其中的取代基 R^{14} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可进一步是未取代的或由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基—取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述基团—取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

或该式中的二个取代基 R^5 和 R^6 一起形成基团—B—, B 表示基团: $(-CH=N-)_n$ 、 $(-CH=CH-)$ 或 $(CHR^{14}-)$, 其中 n 表示 1—2 的整数; 以及 R^{14} 是如上文定义的取代基。

5. 按照权利要求 4 的方法, 其中的增强剂是 4—氨基—4'—甲氧基芪、4, 4'—二氨基芪—2, 2'—二磺酸、亚氨基芪、4, 4'—二羟基二苯甲酮、N—亚苄基—4—联苯胺、4, 4'—二氨基二苯胺、4, 4'—二甲氧基—N—甲基—二苯胺、2, 7—二氨基茚、或三苯基胺。

6. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中的增强剂如下式所述:



式中 X 表示下式基团之一: $(-O-)$ 、 $(-S-)$ 、 $(-NR^{15}-)$ 、 $(-CHR^{15}-)$ 、 $(>C=O)$ 、 $(-CH=CH-)$ 、 $(-CH=N-)$ 、 $(-N=N-)$, 取代基 R^{1-9} 和 R^{15} 可相同或不同, 独立地表示任一下述基团: 氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基; 其中氨基甲酰基、氨基磷酰基和氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^{10} —取代或二取代; 其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代 R^{10} 取

代，其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基- C_1-C_5 烷基和芳基- C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{10} 所取代；

其中的取代基 R^{10} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、氨基烷基、吡啶子基、哌嗪基、吡咯烷基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和的或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任一基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

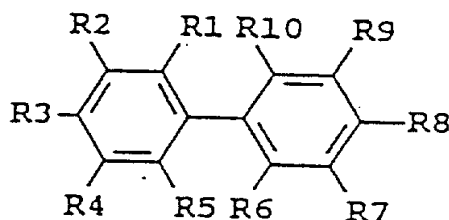
或通式中的取代基 R^1-R^8 中的二个基团一起形成基团—B—，其中 B 表示下述基团： $(-CHR^{10}-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ ，或 $(-N=CR^{10}-NR^{11}-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整数， R^{10} 是如上文定义的取代基和 R^{11} 如 R^{10} 定义。

7. 按照权利要求 6 的方法，其中通式中的 X 是 $(-O-)$ 或 $(-S-)$ ，以及式中的 R^5 是可进一步取代的烷基。

8. 按照权利要求 6 或 7 的方法，其中增强剂是 10—甲基吩噻嗪、10—吩噻嗪丙酸、N—羟基琥珀酰亚胺—10—吩噻嗪丙酸盐、10—乙基—4—吩噻嗪—羧酸、10—乙基吩噻嗪、10—丙基吩噻嗪、10—异丙基吩噻嗪、10—吩噻嗪丙酸甲酯、10—苯基吩噻嗪、10—

烯丙基吩噻嗪、10—(3—(4—甲基—1—哌嗪基)丙基)吩噻嗪、10—(2—吡咯烷基乙基)吩噻嗪、2—乙酰基—10—甲基吩噻嗪、4—羧基—10—吩噻嗪丙酸、10—甲基吩恶嗪、10—乙基吩恶嗪、10—吩恶嗪丙酸、4—羧基—10—吩恶嗪丙酸、10—(2—羟基乙基)吩噻嗪、10—(2—羟基乙基)吩恶嗪或10—(3—羟基丙基)吩噻嗪。

9. 按照权利要求1或2的方法，其中的增强剂是下式的联苯衍生物：



其中取代基 R^1 — R^{10} 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1 — C_{14} 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、羧基— C_1 — C_5 烷基、芳基— C_1 — C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^{11} 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{11} 取代；其中的 C_1 — C_{14} 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、羧基— C_1 — C_5 烷基和芳基— C_1 — C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或

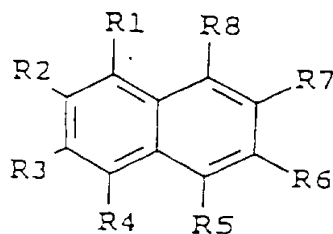
多个取代基 R^{11} 所取代；

其中取代基 R^{11} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，和可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

10. 按照权利要求 9 的方法，其中的增强剂是联苯胺、3, 3' — 二甲基联苯胺、3, 3' — 二甲氧基联苯胺、3, 3', 5, 5' — 四甲基联苯胺、4' — 羟基 — 4 — 联苯羧酸，或 4, 4' — 二羟基联苯。

11. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中的增强剂是 2 — (对氨基苯基) — 6 — 甲基 — 苯并噻唑 — 7 — 磺酸、N — (4 — (二甲氨基) 亚苄基 — 对茴香醛、3 — 甲基 — 2 — 苯并噻唑啉酮 (4 — (二甲氨基) 亚苄基) 脞或香草醛连氮。

12. 按照权利要求 1 或 3 的方法，其中增强剂是下式的萘衍生物：



其中取代基 R^1-R^8 可以相同或不同,各自独立地表示任一下述基团:氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基;其中氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^9 一取代或二取代;其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^9 取代;其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的,和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^9 所取代;

其中取代基 R^9 表示任一下述基团:羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基;其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代;其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代:羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨磺酰基;以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支

链或直链的,以及可进一步由下述基团一取代或二取代的:羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐,以及氨磺酰基;

或通式中取代基 R^1-R^8 之中的二个基团一起形成基团—B—,B表示下述基团: $(-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 、 $(-N=CR^9-NR^{10}-)$ 或 $(-N=N-CR^9-)$, 其中 n 表示 1—3 的整数, R^9 是如上文定义的取代基, 以及 R^{10} 定义如 R^9 。

13. 按照权利要求 12 的方法, 其中的增强剂是 6—羟基—2—萘甲酸、7—甲氧基—萘酚、7—氨基—2—萘磺酸、5—氨基—2—萘磺酸、1, 5—二氨基萘、7—羟基—1, 2—萘并咪唑、5—氨基—2—萘磺酸或 7—甲氧基—2—萘酚。

14. 按照权利要求 1—13 任意一项的方法, 其中所述方法为在溶液中漂白染料的方法。

15. 按照权利要求 1—13 中任意一项的方法, 该方法是在几种织物一起在洗涤液中洗涤时防止织物染料由着色织物向另一织物转移的方法。

16. 按照权利要求 1—13 中任意一项的方法, 该方法是漂白含木质素材料的方法, 特别是漂白造纸生产中的纸浆的方法。

17. 按照权利要求 1—13 中任意一项的方法, 该方法是木质素或含木质素材料的酶聚合和/或改性的方法。

18. 权利要求 17 的方法在生产木材复合材料如粗纸板、纤维板和刨花胶合板中的应用, 或在制造木制层压产品如层压柱或层积胶合板中的应用。

19. 按照权利要求 1—13 中任意一项的方法, 该方法是一种废

水处理方法，特别是制药工业、化学工业如染料制造、纺织工业或纸浆制造中的废水的处理方法。

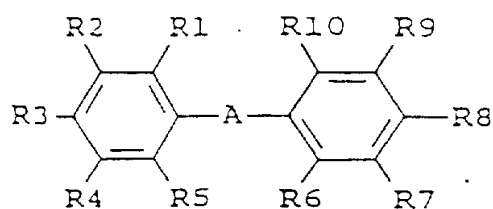
20. 按照权利要求 14—19 中任意一项的方法，其中增强剂在该工艺的开始或在之中加入。

21. 按照权利要求 14—20 中任意一项的方法，其中增强剂的量在 $0.01\text{—}500\mu\text{M}$ 范围内，更优选 $0.1\text{—}250\mu\text{M}$ ，最优选 $0.5\text{—}100\mu\text{M}$ 。

22. 按照权利要求 14—21 任意一项的方法，其中的漆酶是由栓菌属 (*Trametes*) 例如 *T. Versicolor* 或 *T. Villosa*、金钱菌属 (*Collybia*)、层孔菌属 (*Fomes*)、香菇属 (*Lentinus*)、灰侧耳菌属 (*Pleurotus*)、丝核菌属 (*Rhizoctonia*) 如茄属丝核菌 (*R. Solani*)、曲霉属 (*Aspergillus*)、链孢菌属 (*Neurospora*)、束柄菌属 (*Podospora*)、射脉菌属 (*Phlebia*) 毁丝霉属 (*Myceliophthora*) 如 *M. thermophila*、葡萄孢属 (*Botrytis*) 衍生的，或者胆红素氧化酶优选由漆斑菌属 (*Myrothecium*) 如 *M. Verrucaria* 衍生得到的。

23. 洗涤剂添加剂，当几种织物一起在洗涤液中洗涤时，它能抑制织物染料由着色织物向另一织物转移，该洗涤剂添加剂包括具有漆酶活性的酶，其特征在于是与至少由两个芳环组成的有机化合物作为增强剂的存在下，其中所述芳环中至少有一个环是由下述一个或多个原子所取代：氮、氧和硫；以及这些芳环可进一步地是稠合环。

24. 按照权利要求 23 的洗涤剂添加剂，其中的增强剂如通式 I 所述：



其中 A 表示单键或下述基团之一： $(-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{15}-)_n$ 、 $(-\text{CR}^{11}=\text{N}-\text{N}=\text{CR}^{15}-)$ 、 $(-\text{NR}^{11}-)$ 、 $(-\text{CR}^{12}=\text{N}-)_n$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{N}-\text{N}=\text{CR}^{15}-)$ 、 $(-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}=\text{N}-)_n$ 、 $(-\text{CR}^{11}=\text{N}-\text{NR}^{11}-)$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{CR}^{13}-)$ 、 $(-\text{N}=\text{N}-)$ ，在上述基团中 n 表示 1 至 6 的整数；或者 A 表示碳、羰基、氮、硫、氧、硒或碲，其中碳和氮可以是未取代的或是由取代基 R^{11} 所取代的；

通式中的取代基 R^1-R^{13} 和 R^{15} 可以相同或不同，各独立地表示下述任一基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步被一或二个取代基 R^{14} 所取代；其中的苯基是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；以及其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，以及可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；

其中的取代基 R^{14} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其

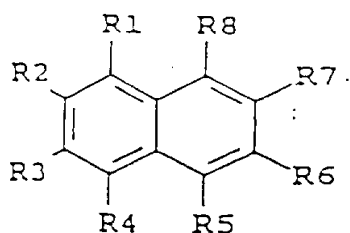
酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、氨基烷基、吡啶子基、吡嗪基、吡咯烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代；羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任意基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或通式中的 R^5 和 R^6 一起形成基团—B—，而 B 表示单键、基团 $(-CH=CH-)_n$ 或基团 $(-CH=N-)_n$ ，其中 n 表示 1—6 的整数；或者 B 表示碳、氮、硫、氧、硒或碲，其中碳和氮可以是未取代的或由上文定义的取代基 R^{14} 取代；

或通式中的取代基 R^1-R^{10} 之中的二个基团一起形成基团—C—，C 表示任一下述基团： $(-CHR^{11}-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ ，其中 n 表示 2—4 的整数，以及其中的 R^{11} 如上文定义；

或当上式中的 n 为 1 时，通式中的 R^5 和 R^{12} ，和/或 R^6 和 R^{13} 一起形成基团—D—，其中 D 表示下述基团： $(-CHR^{11}-)$ $(-NR^{11}-)$ $(-CR^{11}=CR^{15}-)$ $(-CR^{11}=N-)$ $(-N=CR^{11}-)$ $(-O-)$ $(>C=O)$ 或 $(-S-)$ ，以及其中 R^{11} 和 R^{15} 如上文定义取代基。

25. 按照权利要求 23 的洗涤剂添加剂，其中的增强剂如通式 II 所述：



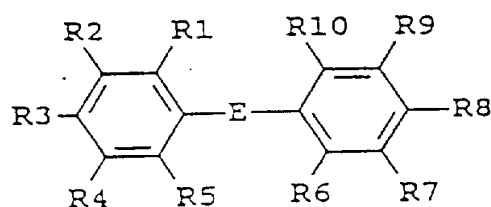
其中取代基 $R^1—R^8$ 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、烷基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 $C_1—C_{14}$ 烷基、 $C_1—C_5$ 烷氧基、羰基— $C_1—C_5$ 烷基、芳基— $C_1—C_5$ 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^9 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由取代基 R^9 一取代或多取代；其中的 $C_1—C_{14}$ 烷基、 $C_1—C_5$ 烷氧基、羰基— $C_1—C_5$ 烷基和芳基— $C_1—C_5$ 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^9 所取代；

其中取代基 R^9 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 $C_1—C_5$ 烷基、 $C_1—C_5$ 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 $C_1—C_3$ 烷基、 $C_1—C_3$ 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯

和年盐以及氨磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，以及可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或通式中取代基 R^1-R^8 之中的二个基团一起形成基团—B—，B 表示下述基团： $(-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 、 $(-N=CR^9-NR^{10}-)$ 或 $(-N=N-CR^9-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整数， R^9 如上文定义的取代基，以及 R^{10} 定义如 R^9 。

26. 按照权利要求 23 或 24 的洗涤剂添加剂，其中的增强剂如下通式所述：



式中的 E 表示单键、羰基或下述基团之一： $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 或 $(-NR^{11}-)$ ，其中的 n 表示 1 至 2 的整数；取代基 R^1-R^{11} 可以相同或不同，各自独立地表示下述基团之一：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷

基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由取代基 R^{14} 一取代或二取代；其苯基可以是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；以及其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可进一步是饱和的或不饱和的、支链或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；

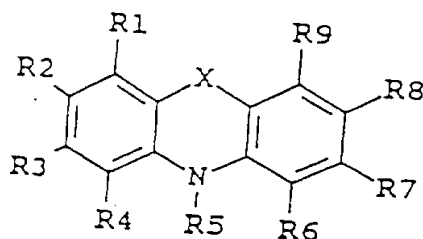
其中的取代基 R^{14} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任意基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

或该式中的 R^5 和 R^6 一起形成基团—B—，B 表示基团： $(-CH=N-)_n$ 、 $(-CH=CH-)$ 或 $(-CHR^{14}-)$ ，其中 n 表示 1 至 2 的整数；以及 R^{14} 是如上文定义的取代基。

27. 按照权利要求 26 的洗涤剂添加剂，其中增强剂是 4—氨基—4'—甲氧基芪、4, 4'—二氨基芪—2, 2—二磺酸、亚氨基芪、4, 4'—二羟基二苯甲酮、N—亚苄基—4—联苯胺、4, 4'—二氨基二苯胺、4, 4'—二甲氧基—N—甲基—二苯胺、2, 7—二氨基茚、

或三苯基胺。

28. 按照权利要求 23 或 24 的洗涤剂添加剂, 其中的增强剂如下式所述:



式中 X 表示下式基团之一: $(-O-)$ 、 $(-S-)$ 、 $(-NR^{15}-)$ 、 $(-CHR^{15}-)$ 、 $(>C=O)$ 、 $(-CH=CH-)$ 、 $(-CH=N-)$ 、, 取代基 R^{1-9} 和 R^{15} 可相同或不同, 独立地表示任一下述基团: 氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基- C_1-C_5 烷基、芳基- C_1-C_5 烷基; 其中氨基甲酰基、氨基磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^{10} 取代或二取代; 其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{10} 取代, 其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基- C_1-C_5 烷基和芳基- C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的, 和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{10} 所取代;

其中的取代基 R^{10} 表示任一下述基团: 羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、二氧磷基、磷

酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、氨基烷基、哌啶子基、哌嗪基、吡咯烷基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和的或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任一基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

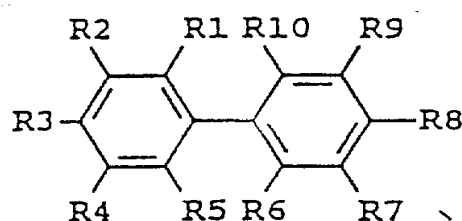
或通式中的取代基 R^1-R^8 中的二个基团一起形成基团—B—，其中 B 表示下述基团： $(-CHR^{10}-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ ，或 $(-N=CR^{10}-NR^{11}-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整数， R^{10} 是如上文定义的取代基和 R^{11} 如 R^{10} 定义。

29. 按照权利要求 28 的洗涤剂添加剂，其中式中的 X 为 $(-O-)$ 或 $(-S-)$ ，以及式中的 R^5 是进一步取代的烷基。

30. 按照权利要求 28 或 29 的洗涤剂添加剂，其中的增强剂是 10—甲基吩噻嗪、N—羟基琥珀酰亚胺—10—吩噻嗪丙酸盐或 10—乙基—4—吩噻嗪—羧酸、10—乙基吩噻嗪、10—丙基吩噻嗪、10—异丙基吩噻嗪、10—吩噻嗪丙酸甲酯、10—苯基吩噻嗪、10—烯丙基吩噻嗪、10—(3—(4—甲基—1—哌嗪基)丙基)吩噻嗪、10—(2—吡咯烷基乙基)吩噻嗪、2—乙酰基—10—甲基吩噻嗪、10—甲基吩恶嗪、10—(2—羟基乙基)吩噻嗪、10—(2—羟基乙基)吩恶嗪或 10—(3—羟基丙基)吩噻嗪。

31. 按照权利要求 23 或 24 的洗涤剂添加剂，其中的增强剂是

下式的联苯衍生物，



其中取代基 R^1 — R^{10} 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1 — C_{14} 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、羰基— C_1 — C_5 烷基、芳基— C_1 — C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^{11} 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{11} 取代；其中的 C_1 — C_{14} 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、羰基— C_1 — C_5 烷基和芳基— C_1 — C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{11} 所取代；

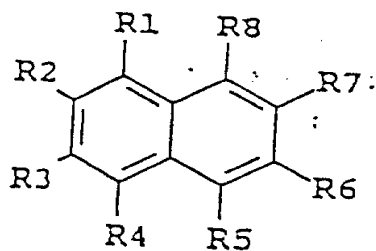
其中取代基 R^{11} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1 — C_5 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1 — C_3 烷基、 C_1 — C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的

苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨基磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，和可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基。

32. 按照权利要求 31 的洗涤剂添加剂，其中的增强剂是联苯胺、3, 3' — 二甲基联苯胺、3, 3' — 二甲氧基联苯胺、3, 3', 5, 5' — 四甲基联苯胺、4' — 羟基 — 4 — 联苯羧酸，或 4, 4' — 二羟基联苯。

33. 按照权利要求 23 或 24 的洗涤剂添加剂，其中的增强剂是 2 — (对氨基苯基) — 6 — 甲基 — 苯并噻唑 — 7 — 磺酸、N — (4 — (二甲氨基) 亚苄基 — 对茴香醛、3 — 甲基 — 2 — 苯并噻唑啉酮 (4 — (二甲氨基) 亚苄基) 脞或香草醛连氮。

34. 按照权利要求 23 或 25 的洗涤剂添加剂，其中的增强剂是下式的萘衍生物：



其中取代基 R^1-R^8 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、烷基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^9 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由取代基 R^9 一取代或多取代；其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^9 所取代；

其中取代基 R^9 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，以及可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或通式中取代基 R^1-R^8 之中的二个基团一起形成基团—B—，B 表示下述基团： $(-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 、 $(-N=CR^9-NR^{10}-)$ 或 $(-N=N-CR^9-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整

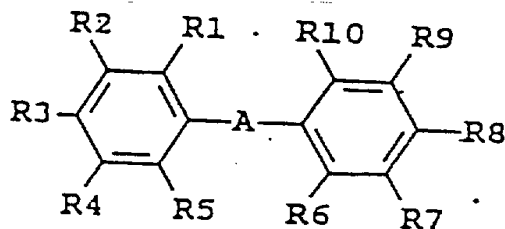
数, R^9 如上文定义的取代基, 以及 R^{10} 定义如 R^9 。

35. 按照权利要求 34 的洗涤剂添加剂, 其中的增强剂是 6—羟基—2—萘甲酸、7—甲氧基—萘酚、7—氨基—2—萘磺酸、5—氨基—2—萘磺酸、1, 5—二氨基萘、7—羟基—1, 2—萘并咪唑、5—氨基—2—萘磺酸或 7—甲氧基—2—萘酚。

36. 按照权利要求 23—25 中任意一项的洗涤剂添加剂, 其形式为颗粒, 优选不起尘颗粒; 液体, 特别是稳定的液体; 浆液; 或者是被保护的酶。

37. 洗涤剂组合物, 当几种织物一起在洗涤液中洗涤时, 它能抑制织物染料由着色织物向另一织物转移, 该洗涤剂组合物包括具有漆酶活性的酶, 其特征是在由至少两个芳环组成的有机化合物作为增强剂的存在下, 其中所述芳环中至少有一个环是由下述一个或多个原子所取代: 氮、氧和硫; 以及这些芳环可进一步地是稠合环。

38. 按照权利要求 37 的洗涤剂组合物, 其中增强剂如通式 I 化合物所述:



其中 A 表示单键或下述基团之一： $(-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{15}-)_n$ 、 $(-\text{CR}^{11}=\text{N}-\text{N}=\text{CR}^{15}-)$ 、 $(-\text{NR}^{11}-)$ 、 $(-\text{CR}^{12}=\text{N}-)_n$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{N}-\text{N}=\text{CR}^{15}-)$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{N}-)$ 、 $(-\text{CR}^{12}=\text{N}-\text{NR}^{11})$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{CR}^{13})$ 、 $(-\text{N}=\text{N}-)$ ，在上述基团中 n 表示 1 至 6 的整数；或者 A 表示碳、羰基、氮、硫、氧、硒或碲，其中碳、磷和氮可以是未取代的或是由取代基 R^{11} 的取代的；

和通式中的取代基 R^1-R^{13} 和 R^{15} 可以相同或不同，各独立地表示下述任一基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步被一或二个取代基 R^{14} 所取代；其中的苯基可以进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；以及其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，以及可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；

其中的取代基 R^{14} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、氨基烷基、哌啶子基、哌嗪基、吡咯烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代；羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基

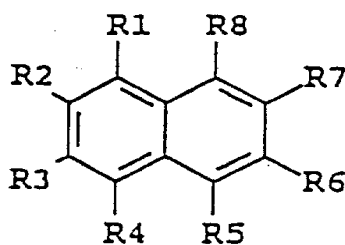
可进一步是饱和或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任意基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氮磺酰基；

或通式中的 R^5 和 R^6 一起形成基团—B—，而 B 表示单键、基团 $(-CH=CH-)_n$ 或基团 $(-CH=N-)_n$ ，其中 n 表示 1—6 的整数；或者 B 表示碳、氮、硫、氧、硒或碲，其中碳和氮可以是未取代的或由上文定义的取代基 R^{14} 取代；

或通式中的取代基 R^1-R^{10} 之中的二个基团一起形成基团—C—，C 表示任一下述基团： $(-CHR^{11}-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ ，其中 n 表示 2—4 的整数，以及其中的 R^{11} 是如上文定义的取代基；

或当上式中的 n 为 1 时，通式中的 R^5 和 R^{12} ，和/或 R^6 和 R^{13} 一起形成基团—D—，其中 D 表示下述基团： $(-CHR^{11}-)(-NR^{11}-)(-CR^{11}=CR^{15}-)(-CR^{11}=N-)(-N=CR^{11}-)(-O-)(>C=O)$ 或 $(-S-)$ ，以及其中 R^{11} 和 R^{15} 如上文定义取代基。

39. 按照权利要求 38 的洗涤剂组合物，其中的增强剂如通式 II 所述：



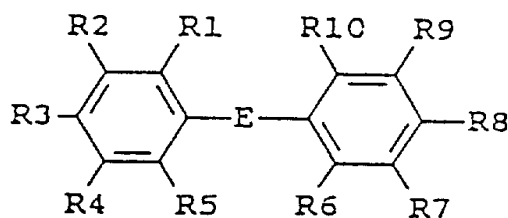
其中取代基 R^1-R^8 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、烷基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^9 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由取代基 R^9 一取代或多取代；其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^9 所取代；

其中取代基 R^9 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，以及可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或通式中取代基 R^1-R^8 之中的二个基团一起形成基团—B—，B 表示下述基团： $(-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 、 $(-N=CR^9-NR^{10}-)$ 或 $(-N=N-CR^9-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整

数, R^9 是如上文定义的取代基, 以及 R^{10} 定义如 R^9 。

40. 按照权利要求 37 或 38 的洗涤剂组合物, 其中的增强剂如下式所述:



式中的 E 表示单键、羰基或下述基团之一: $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 或 $(-NR^{11}-)$, 其中的 n 表示 1 至 2 的整数; 取代基 R^1-R^{11} 可以相同或不同, 各自独立地表示下述基团之一: 氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基; 其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由取代基 R^{14} 一取代或二取代; 其芳基可以是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的; 以及其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可进一步是饱和的或不饱和的、支链或直链的, 和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的;

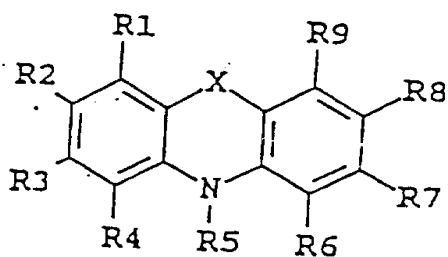
其中的取代基 R^{14} 表示任一下述基团: 羟基、甲酰基、羧基和其

酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代；羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任意基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

或该式中的 R^5 和 R^6 一起形成基团—B—，B 表示基团： $(-CH=N-)_n$ 、 $(-CH=CH-)$ 或 $(-CHR^{14}-)$ ，其中 n 表示 1 至 2 的整数；以及 R^{14} 是如上文定义的取代基。

41. 按照权利要求 40 的洗涤剂组合物，其中的增强剂是 4—氨基—4'—甲氧基芪、4, 4'—二氨基芪—2, 2'—二磺酸、亚氨基芪、4, 4'—二羟基二苯甲酮、N—亚苄基—4—联苯胺、4, 4'—二氨基二苯胺、4, 4'—二甲氧基—N—甲基—二苯胺、2, 7—二氨基苄、或三苯基胺。

42. 按照权利要求 37 或 38 的洗涤剂组合物，其中的增强剂如下式所述：



式中 X 表示下式基团之一： $(-O-)$ 、 $(-S-)$ 、 $(-NR^{15}-)$ 、 $(-CHR^{15}-)$ 、 $(>C=O)$ 、 $(-CH=CH-)$ 、 $(-CH=N-)$ ，取代基 R^{1-9} 和 R^{15} 可相同或不同，独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^{10} —取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代 R^{10} 取代，其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{10} 所取代；

其中的取代基 R^{10} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、氨基烷基、吡啶子基、吡嗪基、吡咯烷基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基—取代或二取代；其中的苯基可一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和的或不饱和的，支链的或直链的，以及可

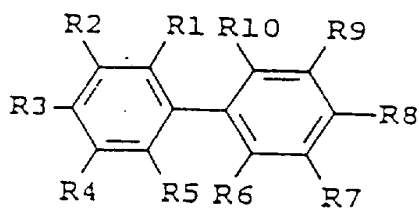
进一步地由下述任一基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或通式中的取代基 R^1-R^8 中的二个基团一起形成基团—B—，其中 B 表示下述基团： $(-CHR^{10}-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ ，或 $(-N=CR^{10}-NR^{11}-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整数， R^{10} 是如上文定义的取代基和 R^{11} 如 R^{10} 定义。

43. 按照权利要求 42 的洗涤剂组合物，其中式中的 X 为 $(-O-)$ 或 $(-S-)$ ，式中的 R^5 是可进一步取代的烷基。

44. 按照权利要求 42 或 43 的洗涤剂组合物，其中的增强剂是 10—甲基吩噻嗪、10—吩噻嗪丙酸、N—羟基琥珀酰亚胺—10—吩噻嗪丙酸盐或 10—乙基—4—吩噻嗪—羧酸、10—乙基吩噻嗪、10—丙基吩噻嗪、10—异丙基吩噻嗪、10—吩噻嗪丙酸甲酯、10—苯基吩噻嗪、10—烯丙基吩噻嗪、10—(3—(4—甲基—1—哌嗪基)丙基)吩噻嗪、10—(2—吡咯烷基乙基)吩噻嗪、2—乙酰基—10—甲基吩噻嗪、10—甲基吩恶嗪、10—(2—羟基乙基)吩噻嗪、10—(2—羟基乙基)吩恶嗪或 10—(3—羟基丙基)吩噻嗪。

45. 按照权利要求 37 或 38 的洗涤剂组合物，其中的增强剂是下式的联苯衍生物：



其中取代基 R^1-R^{10} 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^{11} 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{11} 取代；其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{11} 所取代；

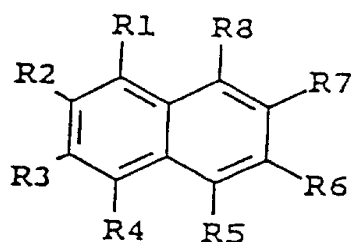
其中取代基 R^{11} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，和可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

46. 按照权利要求 45 的洗涤剂组合物，其中的增强剂是联苯胺、

3, 3' —二甲基联苯胺、3, 3' —二甲氧基联苯胺、3, 3', 5, 5' —四甲基联苯胺、4' —羟基—4—联苯羧酸, 或 4, 4' —二羟基联苯。

47. 按照权利要求 37 或 38 的洗涤剂组合物, 其中的增强剂是 2—(对氨基苯基)—6—甲基—苯并噻唑—7—磺酸、N—(4—(二甲氨基)亚苄基—对茴香醛、3—甲基—2—苯并噻唑啉酮(4—(二甲氨基)亚苄基)脞或香草醛连氮。

48. 根据权利要求 37 或 39 的洗涤剂组合物, 其中的增强剂是下式的萘衍生物:



其中取代基 R^1 — R^8 可以相同或不同, 各自独立地表示任一下述基团: 氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、 C_1 — C_{14} 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、羰基— C_1 — C_5 烷基、芳基— C_1 — C_5 烷基; 其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^9 一取代或二取代; 其中的苯基可以是未取代的或进一步由取代基 R^9 一取代或多取代; 其中的 C_1 — C_{14} 烷基、

C₁—C₅ 烷氧基、羰基—C₁—C₅ 烷基和芳基—C₁—C₅ 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R⁹ 所取代；

其中取代基 R⁹ 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基和其酯和盐、硝基、氨基、苯基、C₁—C₅ 烷基、C₁—C₅ 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、C₁—C₃ 烷基、C₁—C₃ 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨磺酰基；以及其中的 C₁—C₅ 烷基、C₁—C₅ 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，以及可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或通式中取代基 R¹—R⁸ 之中的二个基团一起形成基团—B—，B 表示任一下述基团：(—N=N—)、(—CH=CH—)_n、(—CH=N—)_n、(—N=CR⁹—NR¹⁰—) 或 (—N=N—CR⁹—)，其中 n 表示 1—3 的整数，R⁹ 如上文定义的取代基，以及 R¹⁰ 定义如 R⁹。

49. 按照权利要求 48 的洗涤剂组合物，其中的增强剂是 6—羟基—2—萘甲酸、7—甲氧基—萘酚、7—氨基—2—萘磺酸、5—氨基—2—萘磺酸、1, 5—二氨基萘、7—羟基—1, 2—萘并咪唑、5—氨基—2—萘磺酸或 7—甲氧基—2—萘酚。

50. 按照权利要求 37—49 中任意一项的洗涤剂组合物，其中还含有一种或多种其它的酶，特别是蛋白酶、脂酶、淀粉酶、纤维素酶，和

/或过氧化物酶。

说 明 书

漆酶反应的增强作用

本发明涉及酶的活化，更具体地说，本发明涉及能增强漆酶和相关酶活性的试剂。

本发明还涉及在漆酶以及增强剂存在下氧化底物的方法。更具体地说，本发明涉及在溶液中漂白染料的方法，涉及当几种织物在洗涤液中一起洗涤时能抑制织物染料由着色织物向另一织物转移的方法，涉及含木质素材料的漂白方法，特别是漂白纸张生产用纸浆的方法，涉及纸浆制造中的废水处理方法，以及涉及木质素或含木质素材料的酶聚合和/或改性的方法。

漆酶 (E. C. 1. 10. 3. 2) 是一种能催化底物 (电子或氢质子) 和氧的氧化作用的酶。已知这些酶可来自微生物、植物体或动物体，如真菌。它们是典型的铜蛋白，即其中含有一个或多个铜原子作辅基。

现有人建议将漆酶用于例如纸张生产中纸浆的漂白，用于纸浆生产中废水的处理，用于洗涤剂漂白的改进，用于洗涤中抑制染料的转移，以及用于木质素的改性，例如用于刨花胶合板的生产。

由 Boehringer Mannheim 供应的化合物 2, 2' — 连氨基 — 双 (3 — 乙基苯并噻唑啉 — 6 — 磺酸盐), ABTS 是发色底物，是常用的过氧化物酶和酚氧化酶试剂。这些酶可催化分别由过氧化氢和分子氧进行

的 ABTS 氧化作用，得到绿兰色，此工艺可由光度分析控制。

已知当 ABTS 被漆酶（多酚氧化酶，EC 1. 10. 3. 2）氧化时形成稳定的阳离子团，人们认为其作用为非酚木质素类化合物氧化作用的氧化还原介体（Bourbonnais R. 和 Paice M. G. , FEBS lett, (1990), 267, 99—102)。

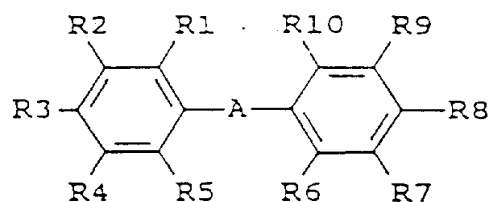
在 ABTS 存在下就漆酶对牛皮纸浆的去甲基作用和去木质作用进行研究表明在 ABTS 存在下漆酶的部分去甲基作用的程度提高了（Bourbonnais, R. and Paice, M. G; Microbiol. Biotechnol. , (1992), 36, 823—827)。

已有报导说某些可氧化的底物如金属离子和酚类化合物如 7—羟基香豆素 (7HCm)、香草醛 (VAN) 和对羟基苯磺酸盐 (PHBS) 能增强漂白作用，可作为加速剂或增强子〔参见例如：WO 92/18683, WO 92/18687, 以及 Kato M 和 Shlmizu S, Plant cell Physiol. , 1985, 26 (7), pp1291—1301 (特别是表 1), 或 Sannders B. C. 等人, Peroxidase, London, 1964, P141ff)。

现出人意料地发现由至少两上芳环组成的有机化合物能够增强漆酶的活性，在上述芳环中至少有一个环由一个或多个氮、氧和硫原子取代，并且所述芳环还可进一步稠合。

相应的，第一方面，本发明提供了增强漆酶活性的试剂，该试剂是由至少两个芳环组成的有机化合物，在所述芳环中至少有一个环由一个或多个氮、氧和硫原子取代；以及所述芳环可进一步的稠合。

就更具体的方面而言，本发明提供了增强漆酶活性的试剂，该试剂是通过 I 的有机化合物：



其中 A 表示单键或下述基团之一： $(-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{15}-)_n$ 、 $(-\text{CR}^{11}=\text{N}-\text{N}=\text{CR}^{15}-)$ 、 $(-\text{NR}^{11}-)$ 、 $(-\text{CR}^{12}=\text{N}-)_n$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{N}-\text{N}=\text{CR}^{15}-)$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{N}-)$ 、 $(-\text{CR}^{12}=\text{N}-\text{NR}^{11})$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{CR}^{13}-)$ 、 $(-\text{N}=\text{N}-)$ ，在上述基团中 n 表示 1 至 6 的整数；或者 A 表示碳、羰基、氮、硫、氧、硒或磷，其中碳、磷和氮可以是未取代的或是由取代基 R^{11} 的取代的；

该通式中的取代基 R^1-R^{13} 和 R^{15} 可以相同或不同，各独立地表示下述任一基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基、硫烷二基 (sulfandiyl)、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步被一或二个取代基 R^{14} 所取代；其中的苯基可以进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；以及其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，以及可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{14} 所取代

的；

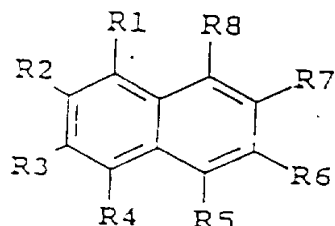
其中的取代基 R^{14} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、硝基、氨基、苯基、氨基烷基、吡啶子基、吡嗪基、吡咯烷基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代；羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和的或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任意基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

或通式中的 R^5 和 R^6 一起形成基团—B—，而 B 表示单键、基团 $(-CH=CH-)_n$ 或基团 $(-CH=N-)_n$ ，其中 n 表示 1—6 的整数；或者 B 表示碳、氮、硫、氧、硒或碲，其中碳和氮可以是未取代的或由上文定义的取代基 R^{14} 取代；

或通式中的取代基 R^1-R^{10} 之中的二个基团一起形成基团—C—，C 表示任一下述基团： $(-CHR^{11}-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ ，其中 n 表示 2—4 的整数，以及其中的 R^{11} 如上文定义；

或当上式中的 n 为 1 时，通式中的 R^5 和 R^{12} ，和/或 R^6 和 R^{13} 一起形成基团—D—，其中 D 表示下述基团： $(-CHR^{11}-)$ $(-NR^{11}-)$ $(-CR^{11}=CR^{15}-)$ $(-CR^{11}=N-)$ $(-N=CR^{11}-)$ $(-O-)$ $(>C=O)$ 或 $(-S-)$ ，以及其中 R^{11} 和 R^{15} 如上文定义的取代基。

本另一具体的方面，本发明提供了增强漆酶活性的试剂，该试剂是通过 II 的有机化合物：



其中取代基 R^1-R^8 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^9 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由取代基 R^9 一取代或多取代；其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^9 所取代；

其中取代基 R^9 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基

一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，以及可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或通式中取代基 R^1-R^8 之中的二个基团一起形成基团—B—，B 表示下述基团： $(-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 、 $(-N=CR^9-NR^{10}-)$ 或 $(-N=N-CR^9-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整数， R^9 如上文定义的取代基，以及 R^{10} 定义如 R^9 。

另一方面，本发明还提供了在氧和有本发明增强剂存在下，用漆酶或漆酶的相关酶氧化底物的方法。

在更具体的方面，本发明提供了在有氧和有发明增强剂存在下通过用漆酶或漆酶的相关酶处理在溶液中漂白染料的方法。

另一具体的方面，当几种织物在一起洗涤时，本发明提供了抑制织物染料由着色织物向另一织物转移的方法，该方法包括在氧和本发明增强剂存在下用漆酶或漆酶的相关酶处理洗涤液。

另一方面，本发明提供了漂白含木质素材料，特别是漂白造纸用纸浆的方法，该方法包括在氧和本发明增强剂存在下用漆酶或漆酶的相关酶处理木质素或含木质素材料。

另一方面，本发明提供了木质素或含本质素材料的酶聚合和/或改性的方法，该方法包括在氧和本发明增强剂的存在下，用漆酶或漆酶的相关酶处理木质素或含木质素材料。

还有一方面，本发明提供了处理废水的方法，特别是医药工业

或化学工业废水，例如染料制造废水，纺织工业或造纸工业废水的处理，该方法包括在氧和本发明增强剂存在下用漆酶或漆酶的相关酶处理废水。

在一个具体方面，本发明提供了一种洗涤剂的添加剂，几种织物一起在洗涤液中洗涤时，该洗涤剂添加剂能抑制织物染料由着色织物向另一织物转移，洗涤剂添加剂含有具有漆酶活性的酶和氧以及本发明的增强剂。

另一方面，本发明提供了洗涤剂添加剂和洗涤剂组合物，当几种织物一起在洗涤剂中洗涤时，它们能抑制织物染料由着色织物向另一织物转移，洗涤剂组合物含有具有漆酶活性的酶和氧以及本发明的增强剂。

通过参照附图进一步说明本发明，其中，

图 1 列出了某些本发明增强剂具体结构式 (I) 6—羟基—2—萘甲酸；(II) 7—甲氧基—2—萘酚；(III) 7—氨基—2—萘磺酸；(IV) 5—氨基—2—萘磺酸；(V) 1, 5—二氨基萘；(VI) 7—羟基—1, 2—萘并咪唑；(VII) 10—甲基吩噻嗪；(VIII) 10—吩噻嗪—丙酸；(IX) N—羟基琥珀酰亚胺—10—吩噻嗪—丙酸；(X) 联苯胺；(XI) 3, 3'—二甲基联苯胺；(XII) 3, 3'—二甲氧基联苯胺；(XIII) 3, 3', 5, 5'—四甲基联苯胺；(XIV) 4'—羟基—4—联苯羧酸；(XV) 4—氨基—4'—甲氧基芪；(XVI) 4, 4'—二氨基芪—2, 2'—二磺酸；(XVII) 4, 4'—二氨基二苯胺；(XVIII) 2, 7—二氨基茚；(XIX) 4, 4'—二羟基联苯；(XX) 三苯胺；(XXI) 10—乙基—4—吩噻嗪羧酸；(XXII) 10—乙基吩噻嗪；(XXIII) 10—丙基吩噻嗪；(XXIV) 10—异丙基吩噻嗪；(XXV) 10—吩噻嗪丙酸甲酯；

(XXVI) 10—苯基吩噻嗪；(XXXII) 10—烯丙烯吩噻嗪；(XXVIII) 10—吩噻嗪丙酸；(XXIX) 10—(3—(4—甲基—1—哌嗪基)丙基)吩噻嗪；(XXX) 10—(2—吡咯烷基乙基)吩噻嗪；(XXXI) 10—甲基吩噻嗪；(XXXII) 亚氨基芪；(XXXIII) 2—(对氨基苯基)—6—甲基苯并噻唑—7—磺酸；(XXXIV) N—亚苄基—4—联苯胺；(XXXV) 5—氨基—2—萘磺酸；(XXXVI) 7—甲基—2—萘酚；(XXXVII) 4, 4'—二羟基二苯甲酮；(XXXVIII) N—(4—(二甲氨基)亚苄基)—对茴香醛；(XXXIX) 3—甲基—2—苯并噻唑啉酮(4—(二甲氨基)亚苄基)脒；(XL) 2—乙酰基—10—甲基吩噻嗪；(XLI) 10—(2—羟乙基)吩噻嗪；(XLII) 10—(2—羟乙基)吩噻嗪；(XLIII) 10—(3—羟丙基)吩噻嗪；(XLIV) 4, 4'—二甲氧基—N—甲基—二苯胺；(XLV) 香草醛连氮 (Vanillin azine)。

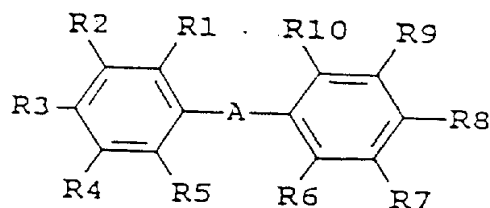
图 2 说明了用胆红素氧化酶和 10—甲基吩噻嗪 (MPT) 漂白直接兰 DB1 ($\square$ 0 μ M MPT; $\blacklozenge$ 2. 5 μ M MPT; $\blacksquare$ 5. 0 μ M MPT; $\blacklozenge$ 10. 0 μ M MPT)。

增强剂

本发明是关于能增强漆酶活性的化合物的应用，本发明提供了在下文称作增强剂 (enhancing agent) 的，能增强漆酶活性的试剂。

本发明的增强剂是由至少二个芳环组成的有机化合物，其中所述芳环中至少有一个芳环被一个或多个氮、氧和/或硫原子取代，以及所述芳环可进一步是稠合环。

在一个更优选的实施方案中，本发明的增强剂是通式 I 的有机化合物：



其中 A 表示单键或下述基团之一： $(-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{15}-)_n$ 、 $(-\text{CR}^{11}=\text{N}-\text{N}=\text{CR}^{15}-)$ 、 $(-\text{NR}^{11}-)$ 、 $(-\text{CR}^{12}=\text{N}-)_n$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{N}=\text{N}=\text{CR}^{15}-)$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{N}-)_n$ 、 $(-\text{CR}^{12}=\text{N}-\text{NR}^{11})$ 、 $(-\text{NR}^{11}-\text{CR}^{12}=\text{CR}^{13})$ 、 $(-\text{N}=\text{N}-)$ ，在上述基团中 n 表示 1 至 6 的整数；或者 A 表示碳、碳基、氮、硫、氧、硒或磷，其中碳、磷和氮可以是未取代的或是由取代基 R^{11} 所取代的；

通式中的取代基 R^1-R^{13} 和 R^{15} 可以相同或不同，各独立地表示下述任一基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、二氧磷基、磷酰基、磷酰氧基、硫烷二基、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步被一或二个取代基 R^{14} 所取代；其中的苯基可进一步是未取代的或被一个或多个取代基 R^{14} 所取代；以及其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，以及可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；

其中的取代基 R^{14} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其

酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、硝基、氨基、苯基、氨基烷基、吡啶子基、吡嗪基、吡咯烷基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和的或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任一基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

或通式中的 R^5 和 R^6 一起形成基团—B—，而 B 表示单键、基团 $(-CH=CH-)_n$ 或基团 $(-CH=N-)_n$ ，其中 n 表示 1—6 的整数；或者 B 表示碳、氮、硫、氧、硒或碲，其中碳和氮可以是未取代的或由上文定义的取代基 R^{14} 取代；

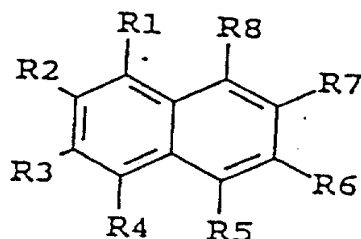
或通式中的取代基 R^1-R^{10} 之中的二个基团一起形成基团—C—，C 表示任一下述基团： $(-CHR^{11}-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ ，其中 n 表示 2—4 的整数，以及其中的 R^{11} 如上文定义的取代基；

或当上式中的 n 为 1 时，通式中的 R^5 和 R^{12} ，和/或 R^6 和 R^{13} 一起形成基团—D—，其中 D 表示下述基团： $(-CHR^{11}-)(-NR^{11}-)(-CR^{11}=CR^{15}-)(-CR^{11}=N-)(-N=CR^{11}-)(-O-)(>C=O)$ 或 $(-S-)$ ，以及其中 R^{11} 和 R^{15} 为如上文定义的取代基。

在一具体实施方案中，增强剂是 2—（对氨基苯基）—6—甲基—苯并噻唑—7—磺酸、N—（4—（二甲氨基）苄基—对茴香醛、

3—甲基—2—苯并噻唑啉酮 (4—(二甲氨基) 亚苄基) 脒或香草醛连氮。

在另一优选实施方案中，本发明的增强剂是通式 II 的有机化合物：



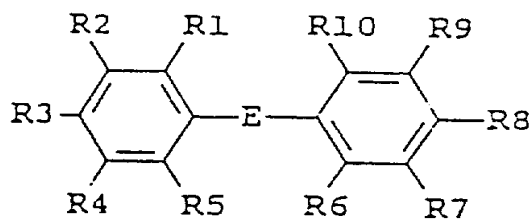
其中取代基 R^1 — R^8 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 C_1 — C_{14} 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、羰基— C_1 — C_5 烷基、芳基— C_1 — C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^9 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^9 取代；其中的 C_1 — C_{14} 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、羰基— C_1 — C_5 烷基和芳基— C_1 — C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^9 所取代；

其中取代基 R^9 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯

基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨基磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，以及可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

或通式中取代基 R^1-R^8 之中的二个基团一起形成基团—B—，B 表示下述基团： $(-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 、 $(-N=CR^9-NR^{10}-)$ 或 $(-N=N-CR^9-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整数， R^9 为如上文定义的取代基，以及 R^{10} 定义如 R^9 。

在更具体的实施方案中，本发明的增强剂是如下通式的有机化合物。



式中的 E 表示单键、羰基或下述基团之一： $(CH=CH-)_n$ 、 $(CH=$

N—) n 或 $(-NR^{11}-)$ ，其中的 n 表示 1 至 2 的整数；取代基 R^1 — R^{11} 可以相同或不同，各自独立地表示下述基团之一：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基、芳基— C_1-C_5 烷基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由取代基 R^{14} —取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；以及其中的 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羰基— C_1-C_5 烷基和芳基— C_1-C_5 烷基可进一步是饱和的或不饱和的、支链或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{14} 所取代的；

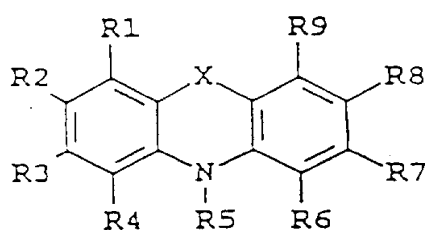
其中的取代基 R^{14} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可进一步是未取代的或由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基—取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和的或不饱和的、支链的或直链的、和进一步由下述基团—取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或该式中的二个取代基 R^5 和 R^6 一起形成—B—，B 表示基团： $(-CH=N-)$ n 、 $(-CH=CH-)$ 或 $(-CHR^{14}-)$ ，其中 n 表示 1 至 2 的整数；以及 R^{14} 是如上文定义的取代基。

在具体实施方案中，增强剂是 4—氨基—4'—甲氧基芪、4，

4'—二氨基芪—2, 2'—二磺酸、亚氨基芪、4, 4'—二羟基二苯甲酮、N—亚苄基—4—联苯胺、4, 4'—二氨基二苯胺、4, 4'—二甲氧基—N—甲基—二苯胺、2, 7—二氨基苄、或三苯基胺。

在另一具体实施方案中，增强剂如下式所述：



式中 X 表示下式基团之一：(—O—)、(—S—)、(—NR¹⁵—)、(—CHR¹⁵—)、(>C=O)、(—CH=CH—)、(—CH=N—)、，取代基 R¹⁻⁹ 和 R¹⁵ 可相同或不同，独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、硝基、氨基、苯基、C₁—C₁₄ 烷基、C₁—C₅ 烷氧基、羰基—C₁—C₅ 烷基、芳基—C₁—C₅ 烷基；其中氨基甲酰基、氨基磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R¹⁰—取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R¹⁰ 取代，其中的 C₁—C₁₄ 烷基、C₁—C₅ 烷氧基、羰基—C₁—C₅ 烷基和芳基—C₁—C₅ 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R¹⁰ 所取代；

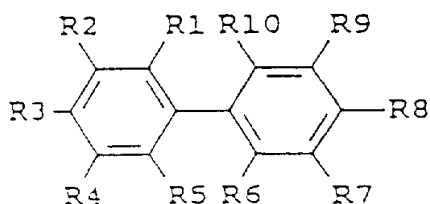
其中的取代基 R^{10} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、氨基烷基、哌啶子基、哌嗪基、吡咯烷基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；其中的 C_1-C_5 烷基和 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和的或不饱和的，支链的或直链的，以及可进一步地由下述任一基团一取代或二取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨磺酰基；

或通式中的取代基 R^1-R^8 中的二个基团一起形成基团—B—，其中 B 表示下述基团： $(-CHR^{10}-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 或 $(-N=CR^{10}-NR^{11}-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整数， R^{10} 是如上文定义的取代基和 R^{11} 如 R^{10} 定义。

在具体实施方案中，增强剂是 10—甲基吩噻嗪、10—吩噻嗪丙酸、N—羟基琥珀酰亚胺—10—吩噻嗪丙酸盐或 10—乙基—4—吩噻嗪—羧酸、10—乙基吩噻嗪、10—丙基吩噻嗪、10—异丙基吩噻嗪、10—吩噻嗪丙酸甲酯、10—苯基吩噻嗪、10—烯丙基吩噻嗪、10—(3—(4—甲基—1—哌嗪基)丙基)吩噻嗪、10—(2—吡咯烷基乙基)吩噻嗪、2—乙酰基—10—甲基吩噻嗪、4—羧基—10—吩噻嗪丙酸、10—甲基吩恶嗪、10—乙基吩恶嗪、10—吩恶嗪丙酸、4—羧基—10—吩恶嗪丙酸、10—(2—羟基乙基)吩噻嗪、10—(2—羟基乙基)吩恶嗪或 10—(3—羟基丙基)吩噻嗪。

在另一具体实施方案中，增强剂是下式的联苯衍生物：

16



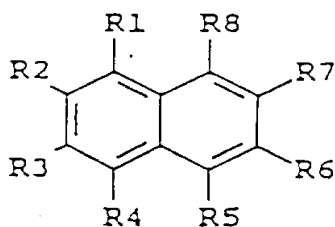
其中取代基 $R^1—R^{10}$ 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 $C_1—C_{14}$ 烷基、 $C_1—C_5$ 烷氧基、羰基— $C_1—C_5$ 烷基、芳基— $C_1—C_5$ 烷基；其中氨基甲酰基、氨磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^{11} 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^{11} 取代；其中的 $C_1—C_{14}$ 烷基、 $C_1—C_5$ 烷氧基、羰基— $C_1—C_5$ 烷基和芳基— $C_1—C_5$ 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^{11} 所取代；

其中取代基 R^{11} 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、 $C_1—C_5$ 烷基、 $C_1—C_5$ 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 $C_1—C_3$ 烷基、 $C_1—C_3$ 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨磺酰基；以及其中的 $C_1—C_5$ 烷基、 $C_1—C_5$ 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，和可进一步由下述基团一取

代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

在具体实施方案中，增强剂是联苯胺、3, 3' — 二甲基联苯胺、3, 3' — 二甲氧基联苯胺、3, 3', 5, 5' — 四甲基联苯胺、4' — 羟基 — 4 — 联苯羧酸，或 4, 4' — 二羟基联苯。

在另一具体实施方案中，增强剂是下式的萘衍生物：



其中取代基 R^1 — R^8 可以相同或不同，各自独立地表示任一下述基团：氢、羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、硝基、氨基、苯基、 C_1 — C_{14} 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、羰基— C_1 — C_5 烷基、芳基— C_1 — C_5 烷基；其中氨基甲酰基、氨基磺酰基、以及氨基可进一步是未取代的或由取代基 R^9 一取代或二取代；其中的苯基可以是未取代的或进一步由一个或多个取代基 R^9 取代；其中的 C_1 — C_{14} 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、羰基— C_1 — C_5 烷基和芳基— C_1 — C_5 烷基可以是饱和的或不饱和的、支链的或直链的，和进一步是未取代的或由一个或多个取代基 R^9 所取代；

其中取代基 R^9 表示任一下述基团：羟基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐、氨基磺酰基、硝基、氨基、苯

基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基；其中的氨基甲酰基、氨基磺酰基和氨基可以是未取代的或进一步由羟基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基一取代或二取代；其中的苯基可进一步由一个或多个下述基团取代：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐以及氨基磺酰基；以及其中的 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基可进一步是饱和或不饱和的、支链或直链的，以及可进一步由下述基团一取代或二取代的：羟基、氨基、甲酰基、羧基和其酯和盐、氨基甲酰基、磺基和其酯和盐，以及氨基磺酰基；

或通式中取代基 R^1-R^8 之中的二个基团一起形成基团—B—，B 表示任一下述基团： $(-N=N-)$ 、 $(-CH=CH-)_n$ 、 $(-CH=N-)_n$ 、 $(-N=CR^9-NR^{10}-)$ 或 $(-N=N-CR^9-)$ ，其中 n 表示 1—3 的整数， R^9 为如上文定义的取代基，以及 R^{10} 定义如 R^9 。

在具体实施方案中，增强剂是 6—羟基—2—萘甲酸、7—甲氧基—萘酚、7—氨基—2—萘磺酸、5—氨基—2—萘磺酸、1, 5—二氨基萘、7—羟基—1, 2—萘并咪唑、5—氨基—2—萘磺酸或 7—甲氧基—2—萘酚。

氧化底物的方法

另一方面，本发明提供了一种在增强剂存在下氧化底物的方法。

增强剂可以游离形式，也可以加成盐的形式存在。

增强剂的浓度可以是 0.01—500 μ M，更优选 0.1—250 μ M，最优选 0.5—100 μ M。

通常存在着有足够量的来自空气的分子氧。

漆酶和相关酶

本发明的增强剂是提高漆酶和漆酶的相关酶的试剂。在本发

明的范围内，漆酶和漆酶的相关酶是指酶分类为 EC 1. 10. 3. 2 中所包括的漆酶，酶分类 EC 1. 10. 3. 1 中包括的 chatechol 氧化酶，以及酶分类为 EC 1. 3. 3. 5 中包括的胆红素氧化酶或者酶分类 EC 1. 14. 99. 1 中包括的单酚单氧酶。

优选的，本发明的方法中所用的漆酶是由真菌例如栓菌属 (*Trametes*) 例如 *T. Versicolor* 或 *T. Villosa*、金钱菌属 (*Collybia*)、层孔菌属 (*Fomes*)、香菇属 (*Lentinus*)、灰侧耳菌属 (*Pleurotus*)、丝核菌属 (*Rhizoctonia*) 如茄属丝核菌 (*R. Solani*)、曲霉属 (*Aspergillus*)、链孢菌属 (*Neurospora*)、束柄菌属 (*Podospora*)、射脉菌属 (*Phlebia*) 如辐射射脉菌 (*P. radiata*) (WO92/01046) 革盖菌属 (*Coriolus*) 例如毛革盖菌 (*C. hirstus*) (JP2-238885)、毁丝霉属 (*Myceliophthora*) 如 *M. thermophila*、葡萄孢属 (*Botrytis*) 衍生的，胆红素氧化酶优选由漆斑菌属 (*Myrothecium*) 如 *M. Verrucaria* 衍生得到。

漆酶或漆酶的相关酶还可以是由下述方法生产的酶，该方法包括在漆酶表达允许条件下的培养介质中培养用重组 DNA 媒介动物转化的宿主细胞，该媒介动物有给所述漆酶编码的 DNA 序列以及使所述编码漆酶的 DNA 序列表达具有编码功能的 DNA 序列，以及从培养液中回收漆酶。

漆酶活性 (LACU) 的测定

漆酶活性在需氧条件下由丁香醛连氮的氧化作用测定。所产生的紫色在 530nm 显色，分析条件是 19 μ M 丁香醛连氮，23. 2mM 乙酸盐缓冲溶液，pH5. 5，30 $^{\circ}$ C，反应时间 1 分钟。

1 单位的漆酶 (LACU) 是指在此条件下，每分钟能使 1. 0 μ M 丁

香醛连氮催化转化的酶的量。

胆红素氧化酶活性 (Sigma Units) 的测定

1σ 单位 (Sigma Unit) 胆红素氧化酶是指在 PH8.4 和 30℃ 下每分钟氧化 1.0μM 胆红素需酶的量。

工业应用

在一优选实施方案中, 发现本发明的方法可用于溶液中染料的漂白。

在另一实施方案中, 发现本发明的方法用于防止染料转移, 例如用于已染色织物的处理 (参见例如 WO92/18687) 或用于洗涤过程中 (参见例如 WO91/05839)。

相应的, 在一具体实施方案中, 当几种织物在洗涤液中一起洗涤时, 本发明提供了一种抑制织物染料由着色织物向另一织物转移的方法, 该方法包括在增强剂存在下用漆酶或与漆酶相关的酶处理洗涤液, 所述织物染料可以是合成染料如偶氮染料, 或是天然的或与天然的相同的染料。

在本发明的第三个实施方案中, 发现本发明的方法可应用于造纸生产中纸浆的漂白。

与此相应, 本发明提供了一种漂白含本质素材料的方法, 特别是漂白造纸生产中的纸浆, 该方法包括在本发明的增强剂存在下用漆酶或漆酶的相关酶处理木质素或含木质素的材料。

在第四个实施方案中, 发现本发明的方法可应用于木质素的改性, 例如用于制造木材复合材料, 如木纤维材料如粗纸板、纤维板, 或刨花胶合板, 或用于制造木制层压产品, 如层压柱和层积胶合板。

相应的, 本发明提供了木质素或含木质素材料的酶聚合方法和

/或改性方法,该方法包括在本发明的增强剂存在下用漆酶或漆酶的相关酶处理木质素或含木质素材料。

在第五个实施方案中,发现本发明的方法应用于废水处理,例如化学工业和医药工业、染料制造业、染厂、纺织工业或纸浆生产中的废水的处理(参见例如 US4,623,465,或 JP—A—2—31887)。

更具体地说,本发明提供了处理染料制造、染厂、纺织工业或纸浆制造中的废水处理方法,该方法包括在本发明增强剂的存在下用漆酶或漆酶的相关酶处理废水。

洗涤剂组合物

按照本发明,增强剂是作为洗涤剂的组分加入的,就此而论,它是以洗涤剂的添加剂形式包括于洗涤剂组合物之中。洗涤剂添加剂以及洗涤剂组合物中另外还可含有一种或多种洗涤剂中常用的其它酶,例如蛋白酶、脂酶、淀粉酶、角质酶(cutinases)、纤维素酶和过氧化物酶。

更具体的方面,本方面提供了洗涤剂添加剂。通过分别加入含有一种或多种酶的各种添加剂或者通过加入包含所有这些酶的合并的添加剂使酶包含于洗涤剂组合物之中。本发明的添加剂,即分别加入或者合并加入的添加剂可制成例如颗粒、液体、浆液等,优选的洗涤剂添加剂剂型是颗粒,特别是不起尘颗粒,液体,特别是稳定化的液体,浆液,或保护的酶。

不起尘的颗粒可按例如 US4,106,991 和 4,661,452(均为 NoVo IndustriA/S 专利)公开的方法生产,并且可按本领域已知的方法随意进行包复,蜡状包复材料的实例是平均分子量为 1000 至 20000 的聚环氧乙烷产品(聚乙二醇,PEG);具有 16 至 50 环氧乙烷单元的

乙氧基化壬基酚；其中醇含有 15 至 20 个碳原子且有 15 至 80 环氧乙烷单元的乙氧基化脂肪醇；脂肪醇；脂肪酸；以及脂肪酸的一、二和三甘油酯。适用于流动床技术的成膜包复材料的实例见英国专利 GB1483591。液体酶制剂例如可按给出的方法加入多羟基化合物如丙二醇、糖或糖醇、乳酸或硼酸稳定化，其它的酶稳定剂是本领域中已知的，保护的酶可按 EP238, 216 公开的方法制备。

本发明的洗涤剂组合物可以是任何常规的形式，如粉末、颗粒、糊剂或液体。液体洗涤剂可以是含水的，通常含有高达 70% 的水和 0—30% 的有机溶剂，或者是无水的。

洗涤剂组合物含有一种或多种表面活性剂，它们之中的每一种可以是阴离子的、非离子的、阳离子的或两性离子。洗涤剂中通常含有 0—50% 阴离子表面活性剂例如直链烷基苯磺酸盐 (LAS)、 α -烯炔磺酸盐 (AOS)、烷基硫酸盐 (脂肪醇硫酸盐) (AS)、醇的乙氧基硫酸盐 (AEOS 或 AES)、仲烷基磺酸盐 (SAS)、 α -磺基脂肪酸甲酯、烷基—或烯基琥珀酸或皂类。还可含有 0—40% 非离子表面活性剂如醇的乙氧基化物 (AEO 或 AE)、羧化醇的乙氧基化物、壬基酚的乙氧基化物、烷基多糖苷、烷基二甲胺氧化物、乙氧基化脂肪酸单乙醇胺、脂肪酸单乙醇胺，或多羟基烷基脂肪酸酰胺 (例如 WO92/06154 中所述)。

洗涤剂组合物中还可以包括一种或多种其它的酶，如淀粉酶、脂酶、角质酶 (cutinases)、蛋白酶、纤维素酶和过氧化物酶。

该洗涤剂可含有 1—65% 洗涤剂助洗剂或配位剂，例如沸石、二磷酸盐、二磷酸盐、膦酸盐、柠檬酸盐、次氨基三乙酸 (NTA)、乙二胺四乙酸 (EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸 (DTMPA)、烷基—或烯

基琥珀酸、可溶性硅酸盐或层状硅酸盐（如 Hoechst 的 SKS—6）。洗涤剂也可是非组合的，也就是说基本不含洗涤剂助洗剂。

该洗涤剂可含有一种或多种聚合物，例如羧甲基纤维素（CMC）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚乙二醇（PEG）、聚乙烯醇（PVA）、聚羧酸酯如聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物和月桂基甲基丙烯酸酯/丙烯酸共聚物。

该洗涤剂可含有漂白系统，它包括诸如过硼酸或过碳酸的 H_2O_2 源，它们可与能形成过酸的漂白活化剂如四乙酰基乙二胺（TAED）或壬酰氧基苯磺酸盐（NOBS）结合使用。另外，漂白系统可包括诸如酰胺、酰亚胺或砜类的过氧酸。

本发明洗涤剂组合物中的酶可用常规稳定剂稳定化，稳定剂例如多羟基化合物如丙二醇或甘油、糖或糖醇、乳酸、硼酸或硼酸衍生物，如芳基硼酸酯，以及该组合物可按例如 WO92/19709 和 WO92/19708 所述的制剂。

该洗涤剂还可含有其它常规的洗涤剂组分，如包括粘土的纤维调理剂、泡沫促进剂、抑泡剂、抗蚀剂、污垢悬浮剂、抗污垢再沉淀剂、染料、抗菌剂、荧光增白剂或香料。

PH 值（在使用条件下的水溶液中测定）通常为中性或碱性，如 7—11。

在本发明范围内洗涤剂组合物的具体形式包括：

- 1) 制成颗粒的洗涤剂组合物，堆积密度至少为 600g/l，它含有：
- | | |
|------------------------------|-------|
| —直链烷基磺酸盐（以酸计） | 7—12% |
| —醇的乙氧基硫酸酯（如 C_{12-18} 醇， | 1—4% |
| 1—2EO）或烷基硫酸盐（如 C_{16-18} ） | |

—醇的乙氧基化物 5—9%

(如 C_{14-15} 醇, 7EO)

—碳酸钠 (为 Na_2CO_3) 14—20%

—可溶性硅酸盐 (为 $Na_2O, 2SiO_2$) 2—6%

—沸石 (为 $NaAlSiO_4$) 15—22%

—硫酸钠 (为 Na_2SO_4) 0—6%

—柠檬酸钠/柠檬酸 (为 $C_6H_5Na_3O_7/C_6H_8O_7$)) 0—15%

—过硼酸钠 (为 $NaBO_3 \cdot H_2O$) 11—18%

—TAED 2—6%

—羧甲基纤维素 0—2%

—聚合物 (如马来酸/丙烯酸共聚物、PVP、PEG) 0—3%

—酶 0—5%

—较小组分 (如抑泡剂、香料、荧光 0—5%

增白剂、光致漂白剂

2) 制成颗粒的洗涤剂组合物, 堆积密度至少为 600g/l, 它含有:

—直链烷基苯磺酸盐 (以酸计) 6—11%

—醇的乙氧基硫酸酯 (如 C_{12-18} 醇, 1—2EO) 1—3%

或烷基硫酸盐 (如 C_{16-18})

—醇的乙氧基化物 (如 C_{14-15} 醇, 7EO) 5—9%

—碳酸钠 (为 Na_2CO_3) 15—21%

—可溶性硅酸盐 ($Na_2O, 2SiO_2$) 1—4%

—沸石 (为 $NaAlSiO_4$) 24—34%

—硫酸钠 (为 Na_2SO_4) 4—10%

—柠檬酸钠/柠檬酸 (为 $C_6H_5Na_3O_7/C_6H_8O_7$)) 0—15%

- 羧甲基纤维素 0—2%
- 聚合物 (如马来酸/丙烯酸共聚物、PVP、PEG) 1—6%
- 酶 0—5%
- 较小组分 (如抑泡剂、香料) 0—5%

3) 制成颗粒的洗涤剂组合物, 堆积密度至少为 600g/l, 它含有:

- 直链烷基苯磺酸盐 (以酸计) 5—9%
- 醇的乙氧基化物 (如 C_{12-15} 醇, 7EO) 7—14%
- 皂, 如脂肪酸 (如 C_{16-22}) 1—3%
- 碳酸钠 (为 Na_2CO_3) 10—17%
- 可溶性硅酸盐 (为 Na_2O , $2SiO_2$) 3—9%
- 沸石 (为 $NaAlSiO_4$) 23—33%
- 硫酸钠 (为 Na_2SO_4) 0—4%
- 过硼酸钠 (为 $NaBO_3 \cdot H_2O$) 8—16%
- TAED 2—8%
- 膦酸盐 (如 EDTMPA) 0—1%
- 羧甲基纤维素 0—2%
- 聚合物 (如马来酸/丙烯酸共聚物、PVP、PEG) 1—3%
- 酶 0—5%
- 较小组分 (如抑泡剂、香料、荧光增白剂) 0—5%

4) 制成颗粒的洗涤剂组合物, 堆积密度至少为 600g/l, 它含有:

- 直链烷基苯磺酸盐 (以酸计) 8—12%
- 醇的乙氧基化物 (如 C_{12-15} 醇, 7EO) 10—25%
- 碳酸钠 (为 Na_2CO_3) 14—22%
- 可溶性硅酸盐 (为 Na_2O , $2SiO_2$) 1—5%

- 沸石 (为 NaAlSiO_4) 25—35%
- 硫酸钠 (为 Na_2SO_4) 0—10%
- 羧甲基纤维素 0—2%
- 聚合物 (如马来酸/丙烯酸共聚物、PVP、PEG) 1—3%
- 酶 0—5%
- 较小组分 (如抑泡剂、香料) 0—5%

5) 含水液体洗涤剂组合物, 它含有: 一直链烷基苯磺酸盐 (以酸计) 15—21%

- 醇的乙氧基化物 (如 C_{12-15} 醇, 7EO
或 C_{12-15} 醇, 5EO) 12—18%
- 皂, 如脂肪酸 (如油酸) 3—13%
- 链烯基琥珀酸 (C_{12-14}) 0—13%
- 氨基乙醇 8—18%
- 柠檬酸 2—8%
- 膦酸盐 0—3%
- 聚合物 (如 PVP、PEG) 0—3%
- 硼酸盐 (为 B_4O_7) 0—2%
- 乙醇 0—3%
- 丙二醇 8—14%
- 酶 0—5%
- 较小组分 (如分散剂, 抑泡剂, 香料, 荧光增白剂) 0—5%

6) 含水结构液体洗涤剂组合物, 包括:

- 直链烷基苯磺酸盐 (以酸计) 15—21%
- 醇的乙氧基化物 (如 C_{12-15} 醇, 7EO)

- 或 C_{12-15} 醇, 5EO) 3—9%
- 皂, 为脂肪酸 (如油酸) 3—10%
- 沸石 ($NaAlSiO_4$) 14—22%
- 柠檬酸钾 9—18%
- 硼酸盐 (为 B_4O_7) 0—2%
- 羧甲基纤维素 0—2%
- 聚合物 (如 PEG, PVP) 0—3%
- 粘合剂聚合物, 如月桂基甲基丙烯酸酯/
丙烯酸共聚物; 摩尔比 25: 1; MW3800 0—3%
- 甘油 0—5%
- 酶 0—5%
- 较小组分 (如分散剂、抑泡剂、香料、
荧光增白剂) 0—5%

7) 制成颗粒的洗涤剂组合物, 堆积密度至少为 600g/l, 它含有:

- 硫酸脂肪醇酯 5—10%
- 乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺 3—9%
- 皂, 为脂肪酸 0—3%
- 碳酸钠 (为 Na_2CO_3) 5—10%
- 可溶性硅酸盐 (为 Na_2O , $2SiO_2$) 1—4%
- 沸石 (为 $NaAlSiO_4$) 20—40%
- 硫酸钠 (为 Na_2SO_4) 2—8%
- 过硼酸钠 (为 $NaBO_4 \cdot H_2O$) 12—18%
- TAED 2—7%
- 聚合物 (如马来酸/丙烯酸共聚物、PEG) 1—5%

- 酶 0—5%
- 较小组分 (如荧光增白剂、抑泡剂、香料) 0—5%

8) 制成颗粒的洗涤剂化合物, 含有:

- 直链烷基苯磺酸盐 (以酸计) 8—14%
- 乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺 5—11%
- 皂, 为脂肪酸 0—3%
- 碳酸钠 (为 Na_2CO_3) 4—10%
- 可溶性硅酸盐 (为 Na_2O , 2SiO_2) 1—4%
- 沸石 (为 NaAlSiO_4) 30—50%
- 硫酸钠 (为 Na_2SO_4) 3—11%
- 柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) 5—12%
- 聚合物 (如 PVP, 马来酸/丙烯酸共聚物、PEG) 1—5%
- 酶 0—5%
- 较小组分 (如抑泡剂、香料) 0—5%

9) 制成颗粒的洗涤剂组合物, 含有:

- 直链烷基苯磺酸盐 (以酸计) 6—12%
- 非离子表面活性剂 1—4%
- 皂, 为脂肪酸 2—6%
- 碳酸钠 (为 Na_2CO_3) 14—22%
- 沸石 (为 NaAlSiO_4) 18—32%
- 硫酸钠 (为 Na_2SO_4) 5—20%
- 柠檬酸钠 (为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) 3—8%
- 过硼酸钠 ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 4—9%
- 漂白活化剂 (如 NOBS 或 TAED) 1—5%

- 羧甲基纤维素 0—2%
- 聚合物（如聚羧酸酯或 PEG） 1—5%
- 酶 0—5%
- 较小组分（如荧光增白剂、香料） 0—5%

10) 含水液体洗涤剂组合物，含有：

- 直链烷基苯磺酸盐（以酸计） 15—23%
- 醇的乙氧基硫酸酯（如 C_{12-15} 醇，2—3EO） 8—15%
- 醇的乙氧基化物（如 C_{12-15} 醇，7EO
或 C_{12-15} 醇，5EO） 3—9%
- 皂，为脂肪酸（如月桂酸） 0—3%
- 氨基乙醇 1—5%
- 柠檬酸钠 5—10%
- 水溶助长剂（如甲苯磺酸钠） 2—6%
- 硼酸盐（为 B_4O_7 ） 0—2%
- 羧甲基纤维素 0—1%
- 乙醇 1—3%
- 丙二醇 2—5%
- 酶 0—5%
- 较小组分（如聚合物、分散剂、香料、
荧光增白剂） 0—5%

11) 含水液体洗涤剂，含有：

- 直链烷基苯磺酸盐（以酸计） 20—32%
- 醇的乙氧基化物（如 C_{12-15} 醇，7EO
或 C_{12-15} 醇，5EO） 6—12%

- 氨基乙醇 2—6%
- 柠檬酸 8—14%
- 硼酸盐 (为 B_4O_7) 1—3%
- 聚合物 (如马来酸/丙烯酸共聚物, 粘合剂
聚合物如月桂基甲基丙烯酸酯/丙烯酸
共聚物和 CMC) 0—3%
- 甘油 3—8%
- 酶 0—5%
- 较小组分 (如水溶助长剂、分散剂、
香料、荧光增白剂) 0—5%

12) 制成颗粒的洗涤剂组合物, 堆积密度至少 600g/l, 含有:

- 阴离子表面活性剂 (直链烷基苯磺
酸盐、烷基硫酸盐、 α -烯烃磺酸
盐、 α -磺基脂肪酸甲酯、烷基
苯磺酸盐、皂类) 25—40%
- 非离子表面活性剂 (如醇的乙氧基化物) 1—10%
- 碳酸钠 (Na_2CO_3) 8—25%
- 可溶性硅酸盐 (Na_2O , $2SiO_2$) 5—15%
- 硫酸钠 (Na_2SO_4) 0—5%
- 沸石 ($NaAlSiO_4$) 15—28%
- 过硼酸钠 ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$) 0—20%
- 漂白活化剂 (TAED 或 NOBS) 0—5%
- 酶 0—5%
- 较小组分 (如香料、荧光增白剂) 0—3%

13) 上述 1) ~12) 的洗涤剂配方, 其中的直链烷基苯磺酸盐的含量, 或其部分含量被烷基硫酸盐 (C_{12} — C_{18}) 代替。

14) 上述 1) ~13) 的洗涤剂配方, 其中含有稳定的或包胶的过酸, 它或者作为附加的组分, 或者作为已有特定漂白系统的替代物。

15) 上述 3)、7)、9) 和 12) 的洗涤剂组合物, 其中过硼酸的含量用过碳酸代替。

16) 配成非水洗涤剂液体的洗涤剂组合物, 含有液体非离子表面活性剂如线性烷氧基化伯醇, 助洗剂系统 (如磷酸盐), 酶和碱。该洗涤剂还可含有阴离子表面活性剂和/或漂白系统。

下面的实施例进一步说明本发明, 并且不以任何形式限制本发明要求保护的范围。

实施例 1

用胆红素氧化酶和 10—甲基吩噻嗪漂白直接兰 1

用由 Sigma 得到的胆红素氧化酶在有或没有 10—甲基吩噻嗪 (MPT) 的情况下漂白直接兰 1 (DB1), 结果见附表 2。使用的条件如下:

最后浓度	
缓冲液	50mM 磷酸盐, PH7
MPT	0, 2.5, 5, 或 10 μ M
DB1	$\approx Ab_{605nm} = 0.6$
胆红素氧化酶	0.027 Sigma 单位/ml

试验由加入酶开始, 在 605nm 测定吸收值 5 分钟, 温度 25 $^{\circ}$ C。没有要求溶解氧保持常量浓度。

图 2 证明随着本发明增强剂浓度的增加漂白作用提高。

实施例 2

直接兰 1 的漂白

胆红素氧化酶：疣孢漆斑菌胆红素氧化酶购自 Sigma (B—0390)。配成含 27 Sigma 单位/ml 的储备液，在使用前储存在冷冻室。

由 *Trametes Villosa* 得到的漆酶：800ml *Trametes Villosa*, CBS678. 70 肉汤培养基用过滤塞过滤得到澄清滤液，将其用 6—8kDa 截止阀 (Cut—off) 通过超滤膜浓缩和洗涤，将 1ml 浓缩过的样品加到用 0.1M 磷酸盐 (PH7) 溶液平衡过的 Q—Sephrose (琼脂糖凝胶) HP 柱 (Pharmacia, Sweden) 上，以 0.25M 左右平缓梯度的 NaCl 洗出漆酶，将 10 次试验的有漆酶活性的馏份合并，用超滤法浓缩至活性达到 500LACU/ml。

增强剂：化学品购自 Sigma—Aldrich, Janssen Chimica, Kodak, Tokyo Kasai Organic Chemicals 或 Dailchi Pure Chemicals Co.。吩噻嗪和吩恶嗪的 N—甲基化衍生物按 Cornel Bodea 和 Ioan Silberg 在 "Recent Advances in the Chemistry of Phenothiazines" (Advances in Heterocyclic Chemistry, 1968, Vol. 9, pp321—460) 中所述用甲基碘甲基化的方法制备。吩噻嗪和吩恶嗪丙酸按 J. Org. Chem, 15, 1950, pp1125—1130) 所述方法制备。吩噻嗪和吩恶嗪的羟乙基和羟丙基衍生物可按 G. Cauquil, Bulletin de le Society Chemique de France, 1960, P1049 所述制备。

由于某些增强剂的溶解度低，在用水稀释前将它们溶在小量乙醇中。

所用条件如下：

最后浓度

400 μ l 50mM Britton—Robison 缓冲液

各自为 PH5.5 和 PH7.0

20mM

200 μ l DB1 $\sim$ 3.0Abs. 单位 (610nm)

0.6 (A_{610nm})

200 μ l 50 μ M 增强剂

10 μ M

200 μ l 酶

将各种试剂在 30℃ 恒温的 1cm 杯中混合，漂白由加入酶开始。

漂白作用以分光光度法在 610nm 测定，610nm 为 DB1 的吸收峰，5 秒钟后开始，追踪测定漂白作用 4 分钟。

由列于下文表 1—2 的结果可知加入本发明的增强剂后与不加增强剂的试验相比漂白作用快得多，所列酶的剂量最后培养混合物中的剂量。

表 1

用如上所述得到的 *Trametes Villosa* 漆酶漂白直接兰 DB1, PH5.5 (0.1 LACV/ml) 和 PH7.0 (1 LACV/ml)

DB1 漂白 4 分钟 (—4mAbs/4min)

增强剂	PH5.5	PH7.0
无增强剂	0	0
10—吩噻嗪丙酸	387	182
10—甲基吩噻嗪	222	22
4'—羟基—4—联苯羧酸	46	34
4, 4'—二氨基芪—2, 2'—二磺酸	3.5	6
6—羟基—2—萘甲酸	12	20
10—甲基吩恶嗪	364	296

10—吩噻嗪丙酸	364	268
10—乙基—4—吩噻嗪丙酸	411	175
10—(2—羟乙基)吩噻嗪	373	184
10—(2—羟乙基)吩恶嗪	429	192
10—(3—羟丙基)吩噻嗪	428	219
4, 4' —二甲氧基—N—甲基二苯胺	210	113
香草醛连氮	118	5

表 2

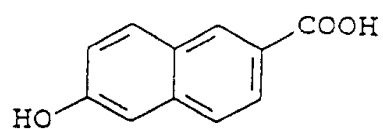
用由上文所述得到的疣孢漆斑菌胆红素氧化酶漂白 DB1, PH5. 5 (0. 00675 Sigma 单位/ml), 和 PH7. 0 (0. 0675 Sigma 单位/ml)。

DB1 漂白 4 分钟 ($-\Delta mAbs/4min$)

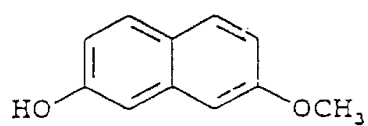
增强剂	PH5. 5	PH7. 0
无增强剂	68	207
10—吩噻嗪丙酸	95	244
10—甲基吩噻嗪	76	250
10—甲基吩恶嗪	143	374
10—吩噻嗪丙酸	96	347
10—乙基—4—吩噻嗪丙酸	103	293

说明书附图

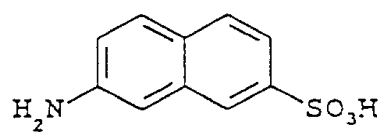
I



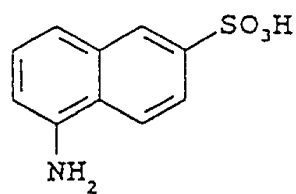
II



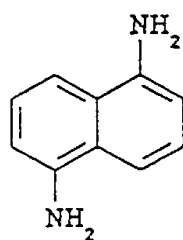
III



IV



V



VI

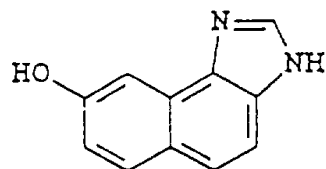
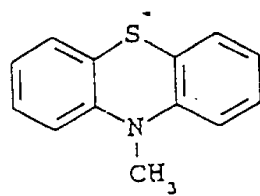
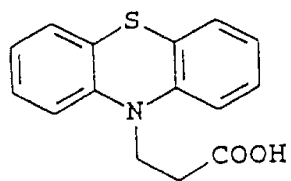


图 1A

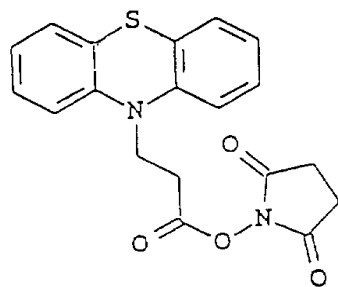
VII



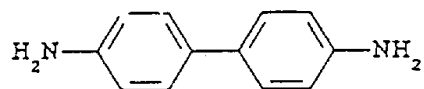
VIII



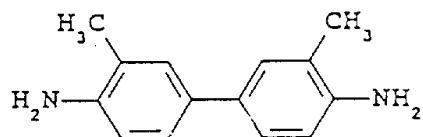
IX



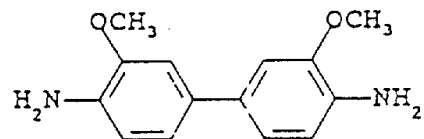
X



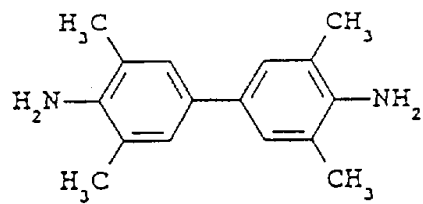
XI



XII



XIII



XIV

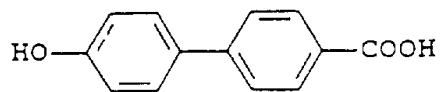
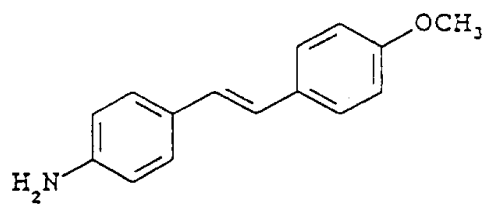
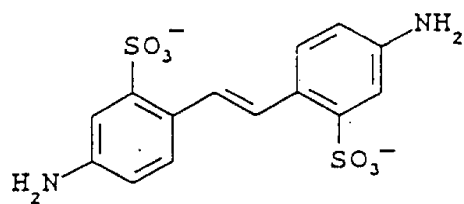


图1B

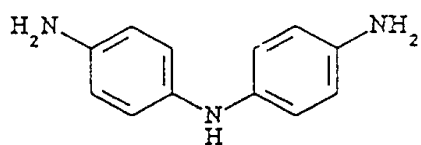
XV



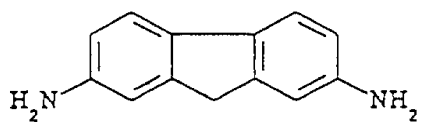
XVI



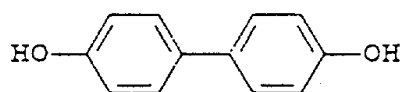
XVII



XVIII



XIX



XX

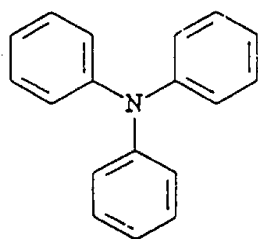


图. 1C

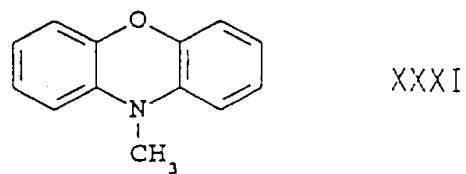
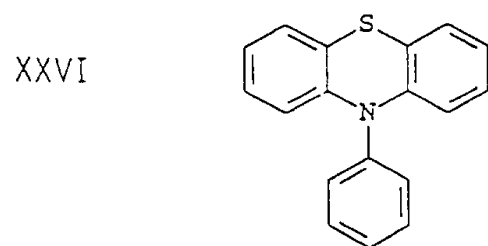
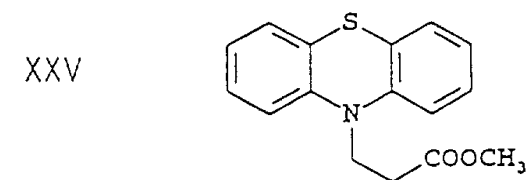
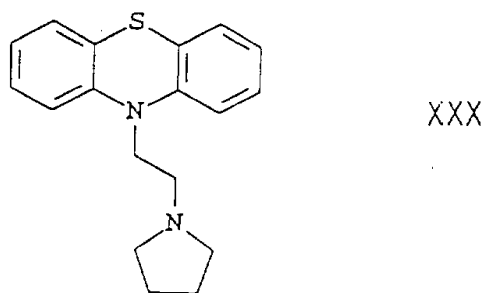
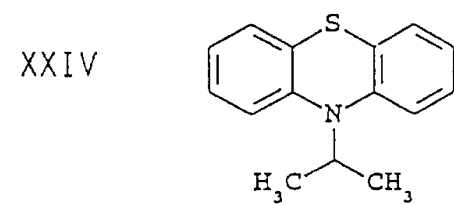
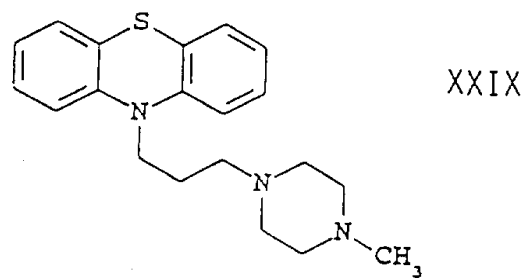
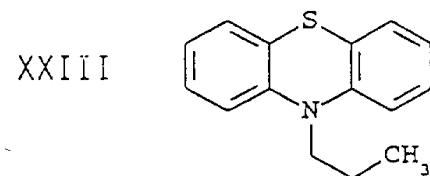
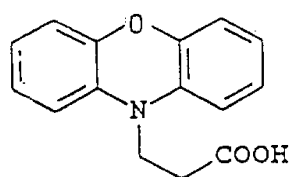
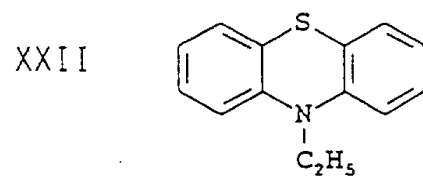
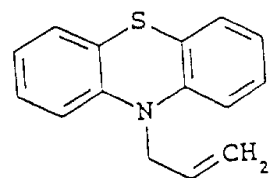
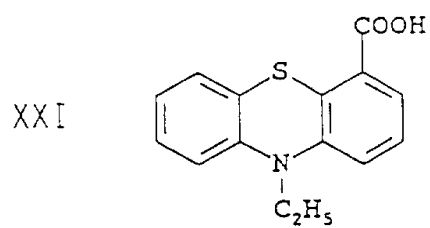
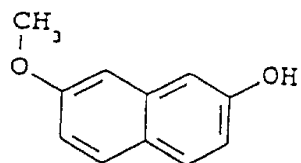
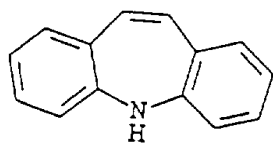


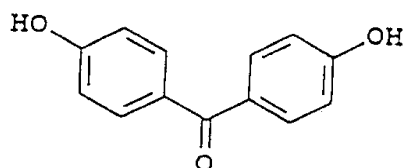
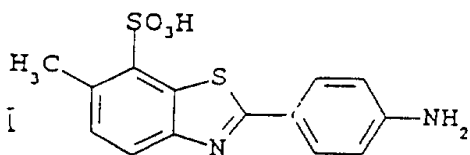
图 1D

XXXII



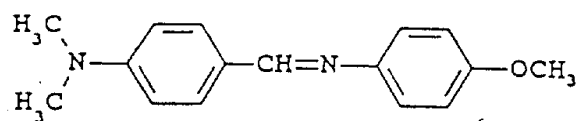
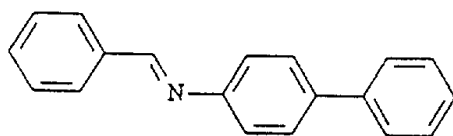
XXXVI

XXXIII



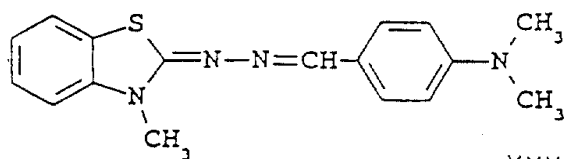
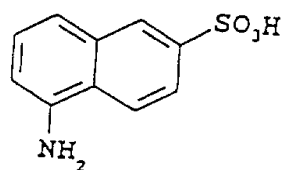
XXXVII

XXXIV



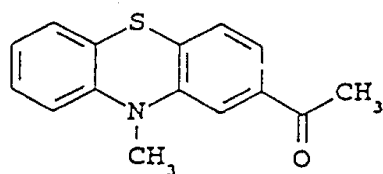
XXXVIII

XXXV

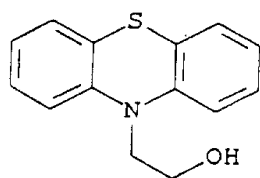


XXXIX

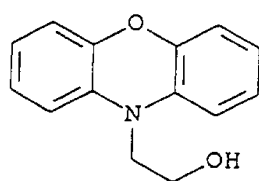
图 1E



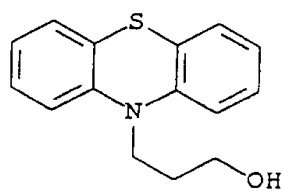
XL



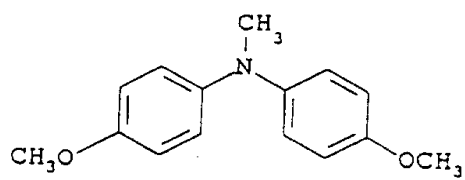
XLI



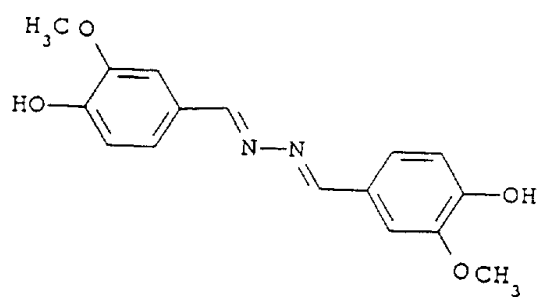
XLII



XLIII



XLIV



XLV

图. 1F

A 605 nm

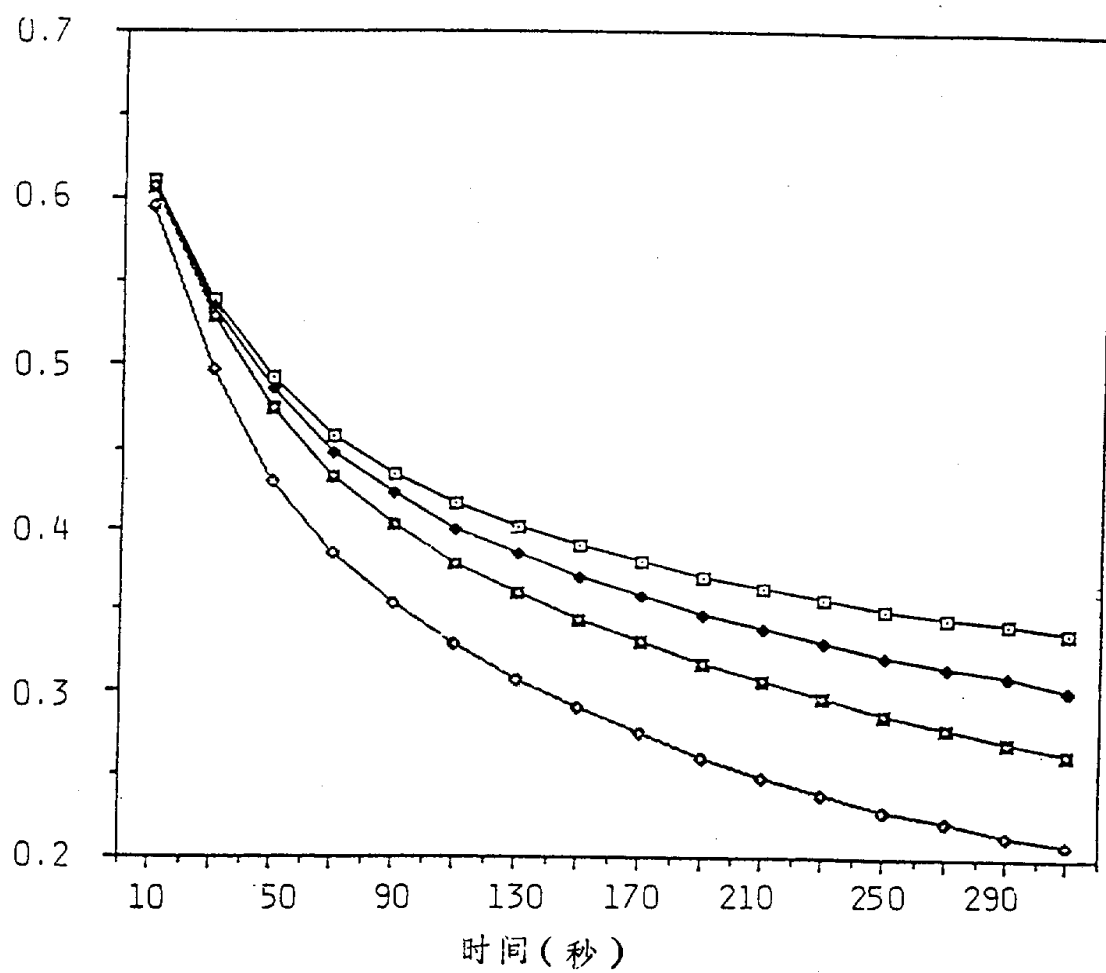


图. 2