



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117157382 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 01

(21) 申请号 202280028218.0

(22) 申请日 2022.05.04

(30) 优先权数据

21172342.4 2021.05.05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/027561 2022.05.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/235720 EN 2022.11.10

(71) 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 N·J·兰特

纳扎尔穆罕默德·古拉姆侯赛因·穆明

安娜·L·莫拉莱斯加西亚

凯瑟琳·琼斯

威廉·G·T·维拉特斯

哈米什·春兰·邱

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 吴小明 贺卫国

(51) Int. Cl.

G11D 11/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书26页 附图1页

(54) 发明名称

制备清洁组合物及检测污垢的方法

(57) 摘要

本发明鉴定表面上的残留物中的残留组分，包括使用选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的分子探针。残留组分可以是污垢或表面处理组分。该方法可用于制备或改善清洁或处理组合物或过程。

1. 一种鉴定表面上的残留物和/或残留物中的残留组分的方法,所述方法包括(i)在第一步骤中,使所述残留物与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少三种分子探针接触;(ii)在第二步骤中,检测来自一种或多种探针的阳性应答,来自所述至少三种分子探针的集体应答提供关于所述残留物和/或所述残留物中的残留组分的鉴定结果的信息。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中使所述残留物与所述三种或更多种分子探针在所述表面上原位接触。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(i)之前,在残留物提取步骤中从所述表面提取所述残留物。

4. 一种鉴定表面上的残留物和/或残留物中的残留组分的方法,所述方法包括(i)在提取步骤中从所述表面提取所述残留物,(ii)将所提取的残留物固定在支持表面上,(iii)使所提取的残留物与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少两种分子探针接触;(iv)检测来自一种或多种探针的阳性应答,所述应答提供关于所述残留物和/或其组成残留组分的鉴定结果的信息。

5. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述残留物包括污垢。

6. 一种制备清洁组合物的方法,所述方法包括(1)鉴定表面上的残留物和/或残留物中的残留组分,其包括(i)在第一步骤中,使所述残留物与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少三种分子探针接触;(ii)在第二步骤中,检测来自一种或多种探针的阳性应答,来自所述至少三种分子探针的集体应答提供关于所述残留物和/或所述残留物中的残留组分的鉴定结果的信息,以及(2)基于由所述应答提供的所述信息,选择能够促进去除所述残留物和/或残留组分的第一清洁组分,以及(3)将所述第一清洁组分与清洁助剂混合,以形成清洁组合物。

7. 一种制备清洁组合物的方法,所述方法包括(1)用任选地包含清洁组合物或其组分的含水洗涤液洗涤脏污表面,以从所述表面部分地去除污垢残留物,并任选地干燥所述表面,(2)通过以下步骤鉴定所述表面上的剩余污垢中的残留物和/或残留组分:(i)在第一步骤中,使所述残留物与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少三种分子探针接触;(ii)在第二步骤中,检测来自一种或多种探针的阳性应答,来自所述至少三种分子探针的集体应答提供关于所述残留物和/或所述残留物中的残留组分的鉴定结果的信息,

(3)基于由所述应答提供的信息,选择能够促进去除所述残留组分的第一清洁组分,以及(4)将所述第一清洁组分与清洁助剂混合,以形成清洁组合物。

8. 一种制备清洁组合物的方法,所述方法包括(1)通过以下步骤鉴定表面上的污垢中的残留物和/或残留组分:(i)在提取步骤中从所述表面提取所述污垢,(ii)将所提取的污垢固定在支持表面上,(iii)使所提取的污垢与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少两种分子探针接触,(iv)检测来自一种或多种探针的阳性应答,所述应答提供关于所述污垢中的所述残留物和/或残留组分的鉴定结果的信息;(2)基于由所述应答提供的信息,选择能够促进去除所述残留组分的第一清洁组分,然后(3)将所述第一清洁组分与清洁助剂混合,以形成清洁组合物。

9. 根据任一权利要求8所述的方法,其中在步骤(1)或步骤(i)之前的步骤中,所述表面

已经经历清洁步骤或处理步骤,优选清洁步骤,任选地包含清洁组合物。

10. 一种制备清洁组合物的方法,所述方法包括 (1) 用任选地包含清洁组合物或清洁组分的含水洗涤液洗涤脏污表面,以从所述表面部分地去除污垢残留物,并任选地干燥所述表面, (2) 通过以下步骤鉴定所述表面上的剩余污垢中的所述污垢残留物和/或残留组分: (i) 在提取步骤中从所述表面提取所述剩余污垢以获取提取的污垢, (ii) 将所述提取的污垢固定在支持表面上, (iii) 使所述提取的污垢与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少两种分子探针接触, (iv) 检测来自一种或多种探针的阳性应答,所述应答提供关于所述剩余污垢中的污垢残留物和/或残留组分的鉴定结果的信息; (3) 基于由所述应答提供的信息,选择能够促进去除所述污垢残留物和/或残留组分的第一清洁组分,然后 (4) 将所述第一清洁组分与清洁助剂混合,以形成清洁组合物。

11. 根据权利要求7或权利要求10所述的方法,其中所述含水洗涤液包含清洁组合物或清洁组分。

12. 根据权利要求7、10或11所述的方法,所述方法用于改善清洁组合物的清洁性能,所述方法包括在步骤 (1) 中用包含第一清洁组合物的含水洗涤液洗涤脏污表面,并且其中在步骤 (4) 中所述清洁助剂包含所述第一清洁组合物。

13. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述分子探针包括在结合时提供比色响应的分子探针。

14. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述支持表面包括带电表面,优选地包括膜,优选包括纤维素基底的膜,最优选包括硝化纤维的膜。

15. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所提取的残留物以阵列、优选微阵列的形式存在于所述支持表面上。

16. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中鉴定的残留物或残留组分是酶的底物。

17. 根据权利要求7至16中任一项所述的方法,其中所述第一清洁组分包含酶或酶前体。

18. 一种确定相对性能或改善清洁过程或清洁组合物的方法,所述方法包括 (i) 在清洁过程中,任选地在存在清洁组合物或处理组合物的情况下,清洁脏污表面以提供清洁的表面; (ii) 根据权利要求1至17中任一项鉴定和/或定量剩余在所述清洁的表面上的残留物和/或残留组分, (iii) 改变洗涤时间、温度、洗涤步骤的数量或顺序、洗涤水体积和/或其他物理条件和/或清洁组合物和/或清洁组合物组分在预洗涤、洗涤和/或漂洗步骤中的添加顺序,以提供第二清洁过程; (iv) 在所述第二清洁过程中清洁所述脏污表面; (v) 在所述第二清洁过程之后鉴定和/或定量所述残留物和/或残留组分以确定所述过程或组合物的所述相对性能和/或减少所述残留组分的过程或组合物。

19. 一种确定相对性能或改善表面处理组合物和/或过程的方法,所述过程包括将表面处理组分沉积到表面上,所述方法包括 (i) 用表面处理组分或组合物处理表面, (ii) 使用根据权利要求1至17中任一项所述的分子探针鉴定和/或定量剩余在所述表面上的作为表面处理组分的残留物和/或残留组分, (iii) 改变温度、洗涤、漂洗和/或处理步骤的数量或顺序、洗涤水或漂洗水体积和/或其他物理条件和/或表面处理组合物和/或表面处理组分在预洗涤、洗涤和/或漂洗步骤中的添加顺序,以提供第二表面处理过程, (iv) 根据所述第二表面处理过程处理所述表面, (v) 在所述第二表面处理过程之后鉴定和/或定量所述残留

物和/或残留组分以确定所述组合物和/或过程的所述相对性能或确定增加沉积的过程或组合物。

20. 根据任一前述权利要求所述的方法,所述方法包括另外定量所述残留组分。

制备清洁组合物及检测污垢的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及确定表面上、特别是织物或硬质表面上的残留物中的组分的方法。残留物可以是表面上的污垢或者可以是沉积在表面上的表面处理组合物或它们的混合物。残留物通常是复杂的多组分残留物。本发明还涉及制备清洁和/或处理组合物的方法和使用清洁和/或处理组合物的方法、以及确定清洁和/或处理过程和/或组合物和/或其组分的功效的方法。

背景技术

[0002] 在清洁和处理应用中,提供改善的功效一直是个挑战。由于对提供有效的清洁过程和组合物(根据使用的化学品,该清洁过程和组合物也是环保的)的需求增加、更多地利用低洗涤温度(例如,冷水)、更短的洗涤时间和更低的洗涤水体积(以上都可能导致功效降低),该挑战变得复杂化。

[0003] 因此,本发明的一个目的是能够制备清洁和处理组合物以使功效最大化,具有针对当今清洁和处理挑战的目标性能。本发明人已经发现,通过改善对表面上的残留物的理解,可以解决这些挑战。然而,表面残留物可能是极其复杂的,特别是随着时间的推移,在老化时发生化学反应,从而改变残留物的性质并且增加其复杂性。传统的分析工具可能需要分离组分和/或可能无法区分残留物中的不同组分,尤其是复杂混合物中的不同组分,以及尤其是在残留物包含多种聚合物组分的情况下。因此仍然需要表征包含复杂混合物的表面残留物,特别是包含多种聚合物组分的那些,以使得能够开发有效的清洁和处理组合物以及方法。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种鉴定表面上的残留物和/或残留物中的残留组分的方法,该方法包括(i)在第一步骤中,使残留物与选自抗体、affimer、适体(apramer)、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少三种分子探针接触;(ii)在第二步骤中,检测来自一种或多种探针的肯定应答,来自所述至少三种分子探针的集体应答提供关于残留物和/或残留物中的残留组分的鉴定结果以及任选的定量结果的信息。残留物可包括污垢。

[0005] 本发明还提供一种制备清洁组合物的方法,该方法包括(i)在第一步骤中,使表面上的残留物和/或残留物中的残留组分与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少三种分子探针接触;(ii)在第二步骤中,检测来自一种或多种探针的肯定应答,来自所述至少三种分子探针的集体应答提供关于残留物和/或残留物中的残留组分的鉴定结果的信息,用于提供鉴定的残留物和/或鉴定的残留组分;以及(iii)选择能够促进去除鉴定的残留物和/或鉴定的残留组分的第一清洁组分,以及(iv)将第一清洁组分与清洁助剂混合,以形成清洁组合物。

[0006] 鉴定的残留物或残留组分优选地为酶的底物,并且第一清洁组分包含酶或所述底物的酶前体。

[0007] 本发明还提供了一种确定相对性能以及任选地改善清洁过程或清洁组合物的方法,该方法包括(i)在第一清洁过程中清洁脏污表面,所述第一清洁过程具有选自以下列表的一个或多个清洁条件:洗涤时间、温度、洗涤步骤的数量或顺序、洗涤水体积和/或其他物理条件和/或清洁组合物和/或其浓度、和/或清洁组合物组分在预洗涤、洗涤和/或漂洗步骤中的添加顺序,以提供清洁的表面;(ii)如上所述鉴定剩余在清洁表面上的残留物和/或残留组分,(iii)任选地定量此类残留物和/或残留组分;(iv)改变一个或多个清洁条件以提供第二清洁过程;(v)清洁在所述第二清洁过程中的脏污表面(vi)如上所述鉴定剩余在清洁表面上的残留物和/或残留组分;(vii)任选地在所述第二清洁过程之后定量此类残留物和/或残留组分;(viii)比较在第一清洁过程之后和在第二清洁过程之后剩余的残留物和/或残留组分以及任选的它们的量,以确定其中使用的第一清洁过程和/或清洁组合物与其中使用的第二清洁过程和/或清洁组合物的相对性能,从而能够确定最有效的清洁过程。

[0008] 本发明还提供一种确定相对性能或改善表面处理组合物和/或过程的方法,该过程包括将表面处理组分沉积到表面上,该方法包括(i)在第一表面处理过程中处理表面,该第一表面处理过程具有选自以下的一个或多个处理条件:温度、处理步骤的数量或顺序、洗涤和/或漂洗步骤的数量或顺序、洗涤水和/或漂洗水的体积和/或其他物理条件、和/或表面处理组合物及其浓度、和/或表面处理组分在预洗涤、洗涤和/或漂洗步骤中的添加顺序,(ii)如上所述鉴定和/或定量残留物和/或残留组分,其是剩余在表面上的表面处理组分,(iii)改变处理条件中的至少一者以提供第二表面处理过程,(iv)用第二处理过程处理表面,(v)鉴定和/或定量在第二表面处理过程之后的残留物和/或残留组分,(vi)比较在第一处理过程之后和在第二处理过程之后剩余的残留物和/或残留组分以及任选的它们的量,以确定第一处理过程和/或第二处理过程的相对性能。

[0009] 本发明的方法可包括定量残留物和/或残留组分的附加步骤。优选地,分子探针包括在结合时提供比色响应的分子探针。优选地,表面,尤其是支持表面,是微阵列的形式。

[0010] 因此,本发明提供了一种鉴定表面上的残留物和/或残留物中的残留组分的方法,该方法包括(i)在第一步骤中,使残留物与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少三种分子探针接触;(ii)在第二步骤中,检测来自一种或多种探针的肯定应答,来自所述至少三种分子探针的集体应答提供关于残留物和/或残留物中的残留组分的鉴定结果的信息。本发明还可用于比较例如在不同的污染和/或处理和/或老化步骤之后,在表面上的不同残留物和/或残留组分。

[0011] 残留物可与三种或更多种分子探针在表面上原位接触。另选地,在与至少三种分子探针接触之前,在残留物提取步骤中从表面提取残留物。

[0012] 本发明特别用于鉴定/表征复杂污垢残留中的残留物和/或残留组分,优选地包含多于一种聚合物残留组分。特别地,本发明提供了一种表征残留物和/或残留组分而不需要分离残留组分的方法。

[0013] 本发明还特别用于鉴定/表征以相对低的水平存在于残留物中的残留组分,例如基于残留物的总重量百分比以低于10重量%或低于5重量%或低于2重量%或低于1重量%或甚至低于0.5重量%的量存在。这是有用的,因为某些残留组分,特别是聚合物组分,尽管以低水平存在于残留物中,但仍可强效参与粘附污垢残留物。

[0014] 本发明包括提供一种制备清洁组合物的方法,该方法包括(1)鉴定表面上的残留

物和/或残留物中的残留组分,其包括(i)在第一步骤中,使残留物与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少三种分子探针接触;(ii)在第二步骤中,检测来自一种或多种探针的肯定应答,来自所述至少三种分子探针的集体应答提供关于残留物和/或残留物中的残留组分的鉴定结果的信息,以及(2)基于由应答提供的信息,选择能够促进去除残留物和/或残留组分的第一清洁组分,以及(3)将第一清洁组分与清洁助剂混合,以形成清洁组合物。

[0015] 在一种制备清洁组合物的优选方法中,该方法包括(1)用任选地包含清洁组合物或其组分的含水洗涤液洗涤脏污表面,以从表面部分地去除污垢残留物,并任选地干燥表面,(2)通过以下步骤鉴定表面上的剩余污垢中的残留物和/或残留组分:(i)在第一步骤中,使残留物与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少三种分子探针接触;(ii)在第二步骤中,检测来自一种或多种探针的肯定应答,来自所述至少三种分子探针的集体应答提供关于残留物和/或残留物中的残留组分的鉴定结果的信息,(3)基于由应答提供的信息,选择能够促进去除残留组分的第一清洁组分,以及(4)将第一清洁组分与清洁助剂混合,以形成清洁组合物。

[0016] 本发明还包括提供确定清洁组分、组合物或过程的相对性能的方法,该方法包括(i)在第一清洁过程中,任选地在存在清洁组合物(组分)或处理组合物(组分)的情况下,在清洁过程中清洁脏污表面以提供清洁的表面;(ii)如上所述鉴定和/或定量剩余在清洁表面上的残留物和/或残留组分,(iii)改变洗涤时间、温度、洗涤步骤的数量或顺序、洗涤水体积和/或其他物理条件和/或清洁组合物和/或清洁组分和/或在预洗涤、洗涤和/或漂洗步骤中添加清洁组合物和/或组分的步骤或顺序,以提供第二清洁过程,(iv)在第二清洁过程中清洁脏污表面,(v)在第二清洁过程之后鉴定和/或定量残留物和/或残留组分,以及(vi)比较在第一洗涤过程和第二洗涤过程之间的残留物和/或一种或多种残留组分的减少程度,以确定该过程或清洁组合物或清洁组分的相对性能。

[0017] 本发明包括提供用于通过执行这些步骤来改善清洁过程、清洁组合物和/或清洁组分的方法,以及选择产生最大的残留物去除和/或一种或多种残留组分去除的过程、组合物和/或组分。

[0018] 本发明包括提供确定相对性能或改善表面处理组合物、组分和/或过程的方法,该过程包括将表面处理组合物或组分沉积到表面上,该方法包括(i)在第一处理过程中利用表面处理过程、组分或组合物处理表面,(ii)使用如上所述的分子探针鉴定和/或定量残留物和/或残留组分,其是剩余在表面上的表面处理组分,(iii)改变温度、洗涤、漂洗和/或处理步骤的数量或顺序、洗涤水或漂洗水体积和/或其他物理条件和/或表面处理组合物和/或表面处理组分和/或在预洗涤、洗涤和/或漂洗步骤中的添加顺序,以提供第二表面处理过程,(iv)根据第二表面处理过程处理该表面,(iv)在第二表面处理过程之后鉴定和/或定量残留物和/或残留组分,以及(vi)比较在第一过程和第二过程之间的残留物和/或一种或多种残留组分,以确定表面处理过程步骤和/或组合物或表面处理组分的相对性能。

[0019] 本发明包括提供用于通过执行这些步骤来改善表面处理过程、组合物和/或组分的方法,以及选择产生最有效表面处理的过程、组合物和/或组分。

[0020] 本发明的方法可通过鉴定表面上的残留物和/或残留物中的残留组分来进行,包括(i)在提取步骤中从表面提取残留物,(ii)将提取的残留物固定在支持表面上,(iii)使

提取的残留物与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少两种分子探针接触；(iv) 检测来自一种或多种探针的肯定应答，所述应答提供关于残留物中的残留组分的鉴定结果的信息。

[0021] 优选地，残留物包括污垢。优选地，表面包括织物表面、硬质表面或者皮肤、牙齿或毛发的表面，优选织物表面或硬质表面。优选地，在步骤(i)之前，在残留物去除步骤中从表面提取残留物。

[0022] 制备清洁组合物的方法可包括(1)通过以下步骤鉴定表面上的污垢中的残留物和/或残留组分：(i)在提取步骤中从表面提取污垢，(ii)将提取的污垢固定在支持表面上，(iii)使提取的污垢与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少两种分子探针接触，(iv)检测来自一种或多种探针的肯定应答，所述应答提供关于污垢中的残留物和/或残留组分的鉴定结果的信息；(2)基于由应答提供的信息，选择能够促进去除残留物和/或残留组分的第一清洁组分，然后(3)将第一清洁组分与清洁助剂混合，以形成清洁组合物。

[0023] 在用于制备清洁组合物的优选方法中，该方法包括(1)用任选地包含清洁组合物或组分的含水洗涤液洗涤脏污表面，以从该表面部分地去除污垢残留物，并任选地干燥该表面，(2)通过以下步骤鉴定表面上的剩余污垢中的残留物和/或残留组分：(i)在提取步骤中从表面提取剩余污垢以获取提取的污垢，(ii)将提取的污垢固定在支持表面上，(iii)使提取的污垢与选自抗体、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物的至少两种分子探针接触，(iv)检测来自一种或多种探针的肯定应答，所述应答提供关于剩余污垢中的残留物和/或残留组分的鉴定结果的信息；(3)基于由应答提供的信息，选择能够促进去除残留物和/或残留组分的第一清洁组分，然后(4)将第一清洁组分与清洁助剂混合，以形成清洁组合物。

[0024] 本发明的方法还可用于定量残留物和/或一种或多种残留组分。定量信息可以是绝对的或相对的。本发明还可用于确定表面清洁过程或处理过程、组合物和/或组分的功效。

附图说明

[0025] 图1示出反映在环境室温下，在连续提取步骤后通过分子探针分析揭示的感兴趣的样品(脏污和未脏污的棉)中鉴定的污垢残留物的相对丰度的热图。

具体实施方式

[0026] 表面残留物通常是复杂的混合物。其可包括例如在脏污表面上的污垢、和/或在先前处理步骤中已经沉积的、用于赋予表面有益效果的表面沉积组合物或其组分。具体地讲，表面残留物包括在脏污表面上的复合污垢。

[0027] 该表面可以是例如织物表面、硬质表面或者皮肤、牙齿或头发的表面，优选织物或硬质表面，特别是织物表面。任何织物表面都是合适的，例如包括天然织物诸如棉或纤维素(包括纸)、丝、羊毛或合成或混合织物诸如尼龙、聚酯、涤棉或聚氨酯诸如Lycra™的织物。硬质表面是指用于在家中清洁的表面，诸如地板、墙壁、浴室和厨房中的表面诸如瓷砖表面和柜台，特别是盘碟洗涤表面。因此，本发明特别可用于解决去除复杂污垢的挑战，该复杂污

垢可包含例如身体分泌物诸如皮脂、和/或偶然的污渍诸如食物、以及来自使用和/或处理的粒状污垢。此类污垢难以去除,尤其是老化的污垢可能是特别具有挑战性的,因为随着时间推移,污垢中的组分可能经历化学反应,诸如氧化、水解、聚合和缩合,它们增加了存在的复杂组分,包括趋于将污垢更牢固地粘附到表面上的聚合物。

[0028] 分子探针是对特定底物或聚合物的表位或残留物中的其他组分(包括非聚合物组分)具有亲和力的分子。特定探针是否结合、以及任选地特定探针的结合程度提供关于残留物内存在某些化学基团或键的特定信息,探针的集体应答揭示关于残留物和/或残留物内的残留组分的鉴定结果的信息。如本文所用,“鉴定”或“表征”(在本文中可互换使用)是指提供关于残留物或残留组分的鉴定结果的信息,例如涉及化学的信息,即,残留组分内的化学基团或键。该信息可提供残留组分的化学类型/类别、或残留物中残留组分的构型/结构或基序以及此类化学基团、键和/或类别、构型/结构和/或基序的量或相对量的指示。集体结合模式称为谱,并且它们对于包含一种或多种残留组分/污垢组分的给定残留物/污垢是不同的。探针的集体应答对于鉴定在清洁中特别难以从表面去除的聚合物组分特别有用。例如,多种探针可以检测果胶(诸如高聚半乳糖醛酸、阿拉伯聚糖、半乳聚糖、木糖半乳糖醛酸聚糖部分)、非纤维素聚合物(诸如木聚糖、甘露聚糖、木葡聚糖、混联葡聚糖部分)、包括糖蛋白的蛋白质(诸如阿拉伯半乳聚糖蛋白、富含羟基脯氨酸的蛋白)、纤维素聚合物(诸如碳水化合物结合组件)和核酸。

[0029] 探针使得当该探针与底物结合时提供可检测的信号,使得能够进行检测并且任选地提供关于作为该分子探针的底物的残留组分的量或相对量的信息。在定量信息是相对的情况下,将其与响应于不同分子探针的残留物或第二化学基团中的第二残留组分和/或由于使用不同清洁过程、组合物或组分而产生的残留物和/或残留组分的量进行比较。标准分子探针检测技术是合适的。一种优选的可检测信号由与分子探针缀合的化学标签提供。例如,标签本身可提供可检测的变化或可赋予另一种可检测底物的变化,诸如比色或荧光变化。本发明考虑了允许检测结合伴侣的任何标签。相关标签包括在分子探针中常用的所有标签,例如在用于检测基因或表达模式的微阵列、免疫测定、酶联免疫吸附测定、荧光探针、放射性标记等中常用的那些标签。在分子探针与残留物接触之后,可能需要使分子探针-残留物介质与结合分子探针的二抗接触,以使能够检测指示分子探针的结合和/或结合程度的信号。

[0030] 优选在与底物或表位结合时提供比色响应的分子探针。

[0031] 探针与底物的结合的检测和底物的任选定量也可以使用表面等离子体共振来完成。

[0032] 合适的分子探针选自抗体(包括单克隆抗体和多克隆抗体)、affimer、适体、凝集素、碳水化合物结合组件以及它们的混合物,并且是商业上可获得的,或者可以被设计和制备以检测特定基团。

[0033] 分子探针可包括用于蛋白质、碳水化合物、核苷酸、核酸、肽、氨基酸、抗生素、有机或无机化合物或离子(其可为高分子量(例如高于900道尔顿)或低分子量(例如低于900道尔顿))、脂质、小分子、细菌和/或病毒的分子探针。如上所述,分子探针对特异性底物或其表位具有亲和力。优选地,在本发明的方法中,分子探针包括用于蛋白质、碳水化合物和/或核酸的探针。优选使用大于3种、或大于4种、或大于5种、或大于6种、或大于7种、或大于8种、

或大于9种、或大于10种、或大于15种、或大于20种、或大于25种、或大于30种或更多种分子探针,这取决于待分析的残留物的复杂性。

[0034] 表1提供了适用于本发明的市售探针的示例。

[0035] 表1

分子探针	特异性	源
BAM1-4	藻类细胞壁多糖	SeaProbes
BAM6-11	海藻酸盐	SeaProbes
BS-400-2	β -葡聚糖 (胍胍糖)	Biosupplies
BS-400-4	B-1,4-D-甘露聚糖	Biosupplies
CBM27a	B-1,4-D-甘露聚糖	NZYTech
[0036] DNA-光产物 (6'-4)	DNA	Absolute antibody
发夹-DNA	DNA	Absolute antibody
JIM1	膜糖蛋白	Kerafast/Megazyme
JIM4, 8, 11-16, 20-21	蛋白聚糖	Kerafast/Megazyme
JIM5, 7	果胶多糖	Kerafast/Megazyme
LM1-2, 14, 30	蛋白聚糖	Kerafast/Megazyme
LM5-9, 13, 16, 18-20	果胶多糖	Kerafast/Megazyme
LM10, 27-28	木聚糖	Kerafast/Megazyme
[0037] LM15, 24-25	木葡聚糖	Kerafast/Megazyme
Z-DNA[Z22]	DNA	Absolute antibody

[0038] 残留物可以直接在脏污或处理过的表面上进行分析。例如,当残留物在织物表面上时,织物可以直接与分子探针接触。优选地,从表面提取残留物用于分析。提取步骤可包括液体提取、沉淀提取或物理提取。提取步骤可以包括以下每个步骤中的一个或多个:(i) 酸提取,(ii) 碱提取,(iii) 螯合剂提取(iv) 酶提取,(v) 盐提取,(vi) 溶剂提取,和/或(vi) 物理提取步骤;优选地,提取步骤是具有两个或更多个这些步骤的组合的多步骤连续提取。优选的多步骤提取包括两个或更多个提取步骤,其选自:优选使用水作为溶剂的溶剂提取、螯合剂提取、碱提取、盐提取和酶提取,优选地以该顺序进行。

[0039] 酸提取步骤包括使包含残留物的表面与含水酸性组合物接触并任选地搅拌。可使用任何酸,例如草酸铵、乙酸、柠檬酸、盐酸、硫酸、磷酸。

[0040] 碱提取步骤包括使包含残留物的表面与含水碱性组合物接触并任选地搅拌。可使用任何碱,例如氢氧化钠、碳酸钠。优选地,含水碱性组合物还包含硼氢化钠。

[0041] 螯合剂提取步骤包括使包含残留物的表面与包含螯合剂的含水组合物接触并任选地搅拌。可使用任何螯合剂。合适的螯合剂是例如CDTA(反式-1,2-二氨基环己烷-N,N,N',N'-四乙酸一水合物或其盐)、EDTA(乙二胺四乙酸或其盐)、MGDA(甲基甘氨酸二乙酸或其盐)、GLDA(N,N-二羧甲基谷氨酸或其盐)。CDTA和EDTA是特别优选的。

[0042] 酶提取步骤包括使包含残留物的表面与包含一种或多种酶的含水组合物一起或依次接触。

[0043] 盐提取步骤包括使包含残留物的表面与盐溶液接触,优选地处于高盐浓度,诸如大于2摩尔/升,或大于2.5摩尔/升。可以使用任何盐,例如氯化钠和硫酸铵。

[0044] 优选的溶剂提取包括在任选的搅拌下使包含残留物的表面与去离子水接触。可以使用其他溶剂,例如丙酮、氯仿、甲醇、镉乙二胺饱和水溶液(cadoxen)。

[0045] 在物理提取步骤中,例如通过从表面上刮擦来物理地去除残留物。对于来自硬质表面的残留物,物理提取步骤是特别优选的。然后通过将残留物置于水中并任选地搅拌来制备含水液体。

[0046] 可选择提取步骤以至少部分地降解表面,从而增加残留物从表面的释放用于分析。因此,例如,特别是当表面是纤维素表面时,纤维素酶可以是特别优选的,特别是当残留物在聚酯表面上时,聚酯酶可以是特别优选的。

[0047] 在提取步骤中,将残留物至少部分地从表面去除,产生包含溶剂(优选水,但如上所述,可使用其他溶剂)和残留组分的残留物提取物液体。

[0048] 然后使残留提取物与分子探针接触。当进行多于一个提取步骤时,可将来自每个提取步骤的包含溶剂和残余组分的液体混合在一起,并使混合的液体与分子探针接触;或者优选地,来自单独的提取步骤的含溶剂和残留物的液体各自分别与分子探针接触。

[0049] 可通过将含残留物的液体(其优选含水的液体)的样品与在含水介质中的分子探针直接混合来使残留物与分子探针接触。

[0050] 在用于使残留物与探针接触的优选方法中,通过将含残留物的液体印刷到诸如膜或玻片的表面上而将残留物固定/沉积到微阵列形式的表面上。合适的表面包括氧化聚苯乙烯(例如MaxiSorp Slides,Willats2002(Willats,Rasmussen等人,2002))、硝化纤维素涂覆的玻璃(例如Fast Slides,Schleicher&Schuell,Wang2002(Wang,Liu等人,2002))和纳米多孔膜诸如硝化纤维素膜。

[0051] 沉积或印刷可通过用于制备微阵列的任何常规方法完成,优选地使用非接触系统例如喷墨印刷,优选地使用高通量印刷系统。其他非接触印刷技术包括基于光化学的技术、激光刻绘和电喷雾沉积。也可使用接触印刷技术,诸如针印和微压印。也可以使用基于针的系统,其中将针浸入问题污垢的溶液中,然后与固定的底物接触。印刷的优选形式是非接触喷墨压电印刷。样品优选地并排打印在阵列上,从而允许同时分析多个样品。

[0052] 然后通过使微阵列与通常在水性溶液中的每种分子探针接触来分析微阵列,任选地搅拌足够的接触时间以允许任何结合发生。如果必要,随后将微阵列置于溶液中和/或经历相关的一个或多个处理步骤以提供结合程度的视觉指示,这取决于所使用的特定探针。这可涉及例如与第二抗体一起孵育。

[0053] 然后分析关于在与残留物溶液接触时已经结合到底物上的分子探针的数据,并且优选地还分析关于结合程度的信息。例如,可以使用灰度设置用平板台式扫描仪单独扫描阵列,并用软件例如ImaGene或Array-Pro Analyser分析扫描的图像。斑点可例如使用半自动网格并将斑点数据转化成色度热图来定量,其中色度与溶液中残留组分的相对水平成比例。取决于结合强度,探针的结合信号可由较亮或较暗的斑点表示。较暗的斑点指示较高的特异性表位或化学基团的相对量。如果样品中不存在特异性分子探针的表位或化学基团,则不存在结合并且不能看到斑点。来自不同提取步骤的各残留物溶液中的特定分子探针的数据也可以是有用的。

[0054] 使用用于使残留物与分子探针接触的优选微阵列,可以使用非常少量的残留物和/或小体积的残留物提取物同时测定数百个化学基团、键等和/或分子的相对丰度。本发明的方法提供(i)鉴定织物上的污垢和其他残留物,甚至在清洁步骤之后的织物上的残留污垢,(ii)鉴定硬质表面(包括盘碟)上的污垢和其他残留物,甚至在清洁步骤之后的残留

污垢, (iii) 鉴定皮肤上的污垢和其他残留物, 甚至在清洁步骤之后的皮肤上的残留污垢, (iv) 鉴定毛发上的污垢和其他残留物, 甚至在清洁步骤之后的毛发上的残留污垢; 以及 (v) 开发清洁组合物。使用分子探针的分析可以与其他常规分析工具组合。

[0055] 本发明还提供制备清洁组合物的方法, 该方法包括 (i) 鉴定如上所述的残留物和/或残留组分, (ii) 基于由应答提供的信息选择能够促进例如通过分解或破坏残留组分而去除的第一清洁组分, 然后 (iii) 将第一清洁组分与清洁助剂混合。

[0056] 根据所鉴定的残留组分, 选择第一清洁组分并与清洁助剂混合以制备清洁组合物。如上所述, 第一清洁组分促进残留物和/或残留组分去除的能力可通过使用分子探针比较在具有和不具有第一清洁组分的清洁步骤之后剩余在表面上的残留物或残留组分的存在和/或量/相对量来确定。另选地, 在鉴定残留物或残留组分的化学基团、键、基序等时, 可基于所选择的以常规方式破坏或破裂此类基团、键、基序、结构等的组分或组分混合物来选择第一清洁组分。此类选择的功效可以使用本文所述的方法来确认。例如, 如果鉴定出特定的脂质, 则可筛选表面活性剂或脂肪酶以找到该脂质的合适的第一清洁组分。

[0057] 当鉴定的残留物或残留组分是酶的底物时, 本发明是特别有用的。然后优选地从适于所鉴定的底物的该类酶中选择一种酶作为第一组分。然后还可任选地进行酶筛选以从该类酶或酶的混合物中鉴定促进最多/最有效地去除该残留物和/或残留组分的酶。可使用本发明的方法进行酶筛选, 比较来自该类酶的备选酶的性能/功效。优选的第一清洁组分包含酶、或酶前体、孢子、细菌或它们的组合。

[0058] 适用作第一清洁组分的酶包括选自以下的酶: 氨基肽酶、淀粉酶、糖酶、羧肽酶、过氧化氢酶、纤维素酶、壳多糖酶、角质酶、环糊精糖基转移酶、脱氧核糖核酸酶、酯酶、 α -半乳糖苷酶、 β -半乳糖苷酶、葡糖淀粉酶、 α -葡糖苷酶、 β -葡糖苷酶、卤素过氧化物酶、转化酶、漆酶、脂肪酶、甘露聚糖酶、甘露糖苷酶、氧化酶、果胶酶、肽谷氨酰胺酶、过氧化物酶、植酸酶、多酚氧化酶、蛋白水解酶、核糖核酸酶、转谷氨酰胺酶、木聚糖酶、黄原胶裂解酶、黄原胶酶、内切- β -1,3-葡聚糖酶以及它们的混合物。一种或多种酶可例如由属于曲霉属 (*Aspergillus*) 的微生物产生, 例如棘孢曲霉 (*Aspergillus aculeatus*)、泡盛曲霉 (*Aspergillus awamori*)、臭曲霉 (*Aspergillus foetidus*)、烟曲霉 (*Aspergillus fumigatus*)、日本曲霉 (*Aspergillus japonicus*)、构巢曲霉 (*Aspergillus nidulans*)、黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 或米曲霉 (*Aspergillus oryzae*); 由属于镰刀霉属 (*Fusarium*) 的微生物产生, 例如杆孢状镰孢 (*Fusarium bactridioides*)、禾谷镰孢 (*Fusarium cerealis*)、克地镰刀菌 (*Fusarium crookwellense*)、大刀镰孢 (*Fusarium culmorum*)、禾谷镰刀菌 (*Fusarium graminearum*)、禾赤镰孢 (*Fusarium graminum*)、异孢镰孢菌 (*Fusarium heterosporum*)、合欢木镰孢 (*Fusarium negundi*)、尖孢镰孢菌 (*Fusarium oxysporum*)、多枝镰孢 (*Fusarium reticulatum*)、粉红镰孢 (*Fusarium roseum*)、接骨木镰孢 (*Fusarium sambucinum*)、肤色镰孢 (*Fusarium sarcochroum*)、硫色镰刀菌 (*Fusarium sulphureum*)、*Fusarium toruloseum*、拟丝孢镰刀菌 (*Fusarium trichothecioides*)、或镰孢霉 (*Fusarium venenatum*); 由属于腐质霉属 (*Humicola*) 的微生物产生, 例如特异腐质霉 (*Humicola insolens*) 或 *Humicola lanuginosa*; 或由属于木霉属 (*Trichoderma*) 的微生物产生, 例如哈茨木霉 (*Trichoderma harzianum*)、康宁木霉 (*Trichoderma koningii*)、长梗木霉 (*Trichoderma longibrachiatum*)、里氏木霉 (*Trichoderma reesei*) 或绿色木霉

(*Trichoderma viride*)。

[0059] 以下细菌中的任何一种、或来自以下属的孢子可用作第一清洁组分:醋线菌属(*Acetonema*)、碱芽孢杆菌(*Alkalibacillus*)、嗜氨菌属(*Ammoniphilus*)、双芽孢杆菌属(*Amphibacillus*)、厌氧杆菌属(*Anaerobacter*)、*Anaerospora*、解硫胺素芽孢杆菌属(*Aneurinibacillus*)、无氧芽孢杆菌属(*Anoxybacillus*)、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、短芽孢杆菌(*Brevibacillus*)、热厌氧杆形菌属(*Caldanaerobacter*)、喜热菌属(*Caloramator*)、热水口胞菌属(*Caminicella*)、樱桃样芽孢杆菌属(*Cerasibacillus*)、梭菌属(*Clostridium*)、嗜盐梭菌属(*Clostridiisalibacter*)、*Cohnella*、树孢杆菌属(*Dendrosporobacter*)、脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum*)、*Desulfosporomusa*、脱硫弯曲孢菌属(*Desulfosporosinus*)、脱硫细枝菌属(*Desulfoviregula*)、*Desulfunispora*、脱硫生孢菌属(*Desulfurispora*)、产线菌属(*Filifactor*)、线芽孢杆菌属(*Filobacillus*)、吉尔菌属(*Gelria*)、地芽孢杆菌属(*Geobacillus*)、地生孢杆菌属(*Geosporobacter*)、纤细芽孢杆菌属(*Gracilibacillus*)、盐碱菌属(*Halonatronum*)、螺旋杆菌属(*Heliobacterium*)、嗜阳光菌属(*Heliophilum*)、莱西式菌属(*Laceyella*)、慢生芽孢杆菌属(*Lentibacillus*)、赖氨酸芽孢杆菌属(*Lysinibacillus*)、马氏菌属(*Mahella*)、*Metabacterium*、穆尔氏菌属(*Moorella*)、喜碱菌属(*Natroniella*)、大洋芽孢杆菌属(*Oceanobacillus*)、奥芮氏菌属(*Orenia*)、鸟氨酸芽孢杆菌属(*Ornithinibacillus*)、嗜草酸菌属(*Oxalophagus*)、产醋杆菌属(*Oxobacter*)、类芽孢杆菌属(*Paenibacillus*)、海境芽孢杆菌属(*Paraliobacillus*)、淤泥孢菌属(*Pelospora*)、暗色厌氧香肠状菌属(*Pelotomaculum*)、鱼芽孢杆菌属(*Piscibacillus*)、扁平丝菌属(*Planifilum*)、海芽孢杆菌属(*Pontibacillus*)、丙酸孢菌属(*Propionispora*)、盐渍芽孢杆菌属(*Salinibacillus*)、栖盐水芽孢杆菌属(*Salsuginibacillus*)、清野氏菌属(*Seinonella*)、岛津氏菌属(*Shimazuella*)、生孢产醋杆状菌属(*Sporacetigenium*)、*Sporoanaerobacter*、生孢菌属(*Sporobacter*)、生孢杆菌属(*Sporobacterium*)、生孢盐杆菌属(*Sporohalobacter*)、芽孢乳杆菌属(*Sporolactobacillus*)、鼠孢菌属(*Sporomusa*)、芽孢八叠球菌属(*Sporosarcina*)、芽孢棒状菌属(*Sporotalea*)、香肠状芽孢菌属(*Sporotomaculum*)、共养单胞菌属(*Syntrophomonas*)、共养生孢菌属(*Syntrophospora*)、细纤芽孢杆菌属(*Tenuibacillus*)、温暖杆菌属(*Tepidibacter*)、土地芽孢杆菌属(*Terribacillus*)、深海芽孢杆菌属(*Thalassobacillus*)、*Thermoacetogenium*、高温放线菌属(*Thermoactinomyces*)、热碱芽孢杆菌属(*Thermoalkalibacillus*)、热厌氧杆状菌属(*Thermoanaerobacter*)、热厌氧单胞菌属(*Thermoanaeromonas*)、热芽孢杆菌属(*Thermobacillus*)、热黄微菌属(*Thermoflavimicrobium*)、热叉菌属(*Thermovenabulum*)、肿块芽孢杆菌属(*Tuberibacillus*)、枝芽孢杆菌属(*Virgibacillus*)和/或*Vulcanobacillus*。

[0060] 优选地,可形成孢子的细菌来自芽孢杆菌科,诸如以下属的菌种:好氧芽孢杆菌属(*Aeribacillus*)、*Aliibacillus*、碱芽孢杆菌属(*Alkalibacillus*)、*Alkalicoccus*、*Alkalihalobacillus*、*Alkalilactibacillus*、别样芽孢杆菌属(*Allobacillus*)、交替芽孢杆菌属(*Alteribacillus*)、*Alteribacter*、双芽孢杆菌属、厌氧芽孢杆菌属(*Anaerobacillus*)、无氧芽孢杆菌属、水芽孢杆菌(*Aquibacillus*)、居盐水芽孢杆菌属(*Aquisalibacillus*)、*Aureibacillus*、芽孢杆菌属、热碱芽孢杆菌属

(*Caldalkalibacillus*)、热芽孢杆菌属(*Caldibacillus*)、*Calditerricola*、*Calidifontibacillus*、*Camelliibacillus*、樱桃样芽孢杆菌属、堆肥芽孢杆菌属(*Compostibacillus*)、*Cytobacillus*、*Desertibacillus*、房间芽孢杆菌属(*Domibacillus*)、*Ectobacillus*、*Evansella*、*Falsibacillus*、*Ferdinandcohnia*、*Fermentibacillus*、*Fictibacillus*、线芽孢杆菌属、地芽孢杆菌属、*Geomicrobium*、*Gottfriedia*、纤细芽孢杆菌属、喜盐碱芽孢杆菌属(*Halalkalibacillus*)、喜盐芽孢杆菌属(*Halobacillus*)、盐乳杆菌属(*Halolactibacillus*)、*Heyndrickxia*、解氢芽孢杆菌属(*Hydrogenibacillus*)、*Lederbergia*、慢生芽孢杆菌属、*Litchfieldia*、*Lottiidibacillus*、*Margalitia*、海球菌属(*Marinococcus*)、*Melghiribacillus*、*Mesobacillus*、*Metabacillus*、*Microaerobacter*、高钠芽孢杆菌属(*Natribacillus*)、嗜碱芽孢杆菌属(*Natronobacillus*)、*Neobacillus*、*Niallia*、大洋芽孢杆菌属、鸟氨酸芽孢杆菌属、*Parageobacillus*、海境芽孢杆菌属、*Paralkalibacillus*、少盐芽孢杆菌属(*Paucisalibacillus*)、*Pelagirhabdus*、*Peribacillus*、鱼芽孢杆菌属、*Polygonibacillus*、海芽孢杆菌属、*Pradoshia*、*Priestia*、假纤细芽孢杆菌属(*Pseudogracidibacillus*)、*Pueribacillus*、*Radiobacillus*、*Robertmurraya*、*Rossellomorea*、糖球菌属(*Saccharococcus*)、*Salibacterium*、盐渍微菌属(*Salimicrobium*)、盐渍芽孢杆菌属、*Salipaludibacillus*、盐棍状菌属(*Salirhabdus*)、*Salisediminibacterium*、居盐土芽孢杆菌属(*Saliterribacillus*)、栖盐水芽孢杆菌属、沉积物杆菌属(*Sediminibacillus*)、*Siminovitchia*、中华芽孢杆菌属(*Sinibacillus*)、中华球形菌属(*Sinobaca*)、易弯盐芽孢杆菌属(*Streptohalobacillus*)、*Sutcliffiella*、*Swionibacillus*、细纤芽孢杆菌属、微温芽孢杆菌属(*Tepidibacillus*)、土地芽孢杆菌属、*Terrilactibacillus*、德斯科科芽孢杆菌属(*Texcoconibacillus*)、深海芽孢杆菌属、*Thalassorhabdus*、高温长型芽孢杆菌(*Thermolongibacillus*)、枝芽孢杆菌属、绿芽孢杆菌属(*Viridibacillus*)、火山芽孢杆菌属(*Vulcanibacillus*)、魏茨曼氏菌属(*Weizmannia*)。在各种示例中,细菌可以是以下芽孢杆菌属菌株:酸居芽孢杆菌(*Bacillus acidicola*)、喜空芽孢杆菌(*Bacillus aeolius*)、空气芽孢杆菌(*Bacillus aerius*)、嗜气芽孢杆菌(*Bacillus aerophilus*)、白色芽孢杆菌(*Bacillus albus*)、高地芽孢杆菌(*Bacillus altitudinis*)、香鱼海槽芽孢杆菌(*Bacillus alveayuensis*)、*Bacillus amyloliquefaciense*x、炭疽芽孢杆菌(*Bacillus anthracis*)、黄水芽孢杆菌(*Bacillus aquiflavi*)、萎缩芽孢杆菌(*Bacillus atrophaeus*)、南中国海芽孢杆菌(*Bacillus australimaris*)、栗褐芽孢杆菌(*Bacillus badius*)、食苯芽孢杆菌(*Bacillus benzoovorans*)、卡氏芽孢杆菌(*Bacillus cabrialesii*)、卡纳维拉尔芽孢杆菌(*Bacillus canaveralius*)、*Bacillus capparidis*、嗜碳芽孢杆菌(*Bacillus carboniphilus*)、蜡样芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)、长安芽孢杆菌(*Bacillus chungangensis*)、科阿韦拉芽孢杆菌(*Bacillus coahuilensis*)、细胞毒素芽孢杆菌(*Bacillus cytotoxicus*)、腐叶芽孢杆菌(*Bacillus decisifrondis*)、*Bacillus ectoiniformans*、结束芽孢杆菌(*Bacillus enclensis*)、封丘芽孢杆菌(*Bacillus fengquiensis*)、*Bacillus fungorum*、大豆发酵芽孢杆菌(*Bacillus glycinifermentans*)、戈壁芽孢杆菌(*Bacillus gobiensis*)、耐盐芽孢杆菌(*Bacillus halotolerans*)、海内氏芽孢杆菌(*Bacillus haynesii*)、花园芽孢杆菌(*Bacillus horti*)、*Bacillus inaquosorum*、婴儿芽孢杆菌(*Bacillus infantis*)、下层芽

孢杆菌 (*Bacillus infernus*)、伊氏芽孢杆菌 (*Bacillus isabeliae*)、*Bacillus kexueae*、地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*)、泥芽孢杆菌 (*Bacillus luti*)、*Bacillus manusensis*、*Bacillus marinisedimentorum*、*Bacillus mesophilus*、甲醇芽孢杆菌 (*Bacillus methanolicus*)、运动芽孢杆菌 (*Bacillus mobilis*)、莫海威芽孢杆菌 (*Bacillus mojavenis*)、蕈状芽孢杆菌 (*Bacillus mycoides*)、*Bacillus nakamurai*、*Bacillus ndiopicus*、硝酸盐还原芽孢杆菌 (*Bacillus nitratireducens*)、*Bacillus oleivorans*、太平洋芽孢杆菌 (*Bacillus pacificus*)、巴基斯坦芽孢杆菌 (*Bacillus pakistanensis*)、副地衣芽孢杆菌 (*Bacillus paralicheniformis*)、副蕈状芽孢杆菌 (*Bacillus paramycoides*)、副炭疽芽孢杆菌 (*Bacillus paranthracis*)、佩尔瓦格芽孢杆菌 (*Bacillus pervagus*)、*Bacillus piscicola*、解蛋白芽孢杆菌 (*Bacillus proteolyticus*)、假真菌芽孢杆菌 (*Bacillus pseudomycoides*)、短小芽孢杆菌 (*Bacillus pumilus*)、沙福芽孢杆菌 (*Bacillus safensis*)、*Bacillus salacetis*、*Bacillus salinus*、*Bacillus salitolerans*、西岸芽孢杆菌 (*Bacillus seohaeanensis*)、*Bacillus shivajii*、暹罗芽孢杆菌 (*Bacillus siamensis*)、史氏芽孢杆菌 (*Bacillus smithii*)、土壤红树芽孢杆菌 (*Bacillus solimangrovi*)、宋克伦芽孢杆菌 (*Bacillus songklensis*)、索诺拉沙漠芽孢杆菌 (*Bacillus sonorensis*)、*Bacillus spizizenii*、*Bacillus spongiae*、*Bacillus stercoris*、同温层芽孢杆菌 (*Bacillus stratosphericus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、*Bacillus swezeyi*、台湾芽孢杆菌 (*Bacillus taeanensis*)、*Bacillus tamaricis*、特基拉芽孢杆菌 (*Bacillus tequilensis*)、热阴沟芽孢杆菌 (*Bacillus thermocloacae*)、耐热芽孢杆菌 (*Bacillus thermotolerans*)、苏云金芽孢杆菌 (*Bacillus thuringiensis*)、天神氏芽孢杆菌 (*Bacillus tianshenii*)、*Bacillus toyonensis*、热带芽孢杆菌 (*Bacillus tropicus*)、死谷芽孢杆菌 (*Bacillus vallismortis*)、贝莱斯芽孢杆菌 (*Bacillus velezensis*)、维德曼芽孢杆菌 (*Bacillus wiedmannii*)、五大连池芽孢杆菌 (*Bacillus wudalianchiensis*)、厦门芽孢杆菌 (*Bacillus xiamenensis*)、*Bacillus xiapuensis*、漳州芽孢杆菌 (*Bacillus zhangzhouensis*)、或它们的组合。

[0061] 在一些示例中,形成孢子的细菌菌株可以是芽孢杆菌属菌株,包括:芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) 菌株SD-6991;芽孢杆菌菌株SD-6992;芽孢杆菌菌株NRRL B-50606;芽孢杆菌菌株NRRL B-50887;短小芽孢杆菌菌株NRRL B-50016;解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*) 菌株NRRL B-50017;解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7792(先前被分类为萎缩芽孢杆菌);解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7543(先前被分类为萎缩芽孢杆菌);解淀粉芽孢杆菌菌株NRRL B-50018;解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7541;解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7544;解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7545;解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7546;枯草芽孢杆菌菌株PTA-7547;解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7549;解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7793;解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7790;解淀粉芽孢杆菌菌株PTA-7791;枯草芽孢杆菌菌株NRRL B-50136(也称为DA-33R, ATCC保藏号55406);解淀粉芽孢杆菌菌株NRRL B-50141;解淀粉芽孢杆菌菌株NRRL B-50399;地衣芽孢杆菌菌株NRRL B-50014;地衣芽孢杆菌菌株NRRL B-50015;解淀粉芽孢杆菌菌株NRRL B-50607;枯草芽孢杆菌菌株NRRL B-50147(也称为300R);解淀粉芽孢杆菌菌株NRRL B-50150;解淀粉芽孢杆菌菌株NRRL B-50154;巨大芽孢杆菌 (*Bacillus megaterium*) PTA-3142;解淀粉芽孢杆菌菌株ATCC保藏号55405(也称为300);解淀粉芽孢杆

菌菌株ATCC保藏号55407(也称为PMX);短小芽孢杆菌NRRL B-50398(也称为ATCC 700385;PMX-1和NRRL B-50255);蜡样芽孢杆菌ATCC保藏号700386;苏云金芽孢杆菌ATCC保藏号700387(上述菌株全部可从Novozymes, Inc., USA获得);解淀粉芽孢杆菌FZB24(例如,来自Novozymes的分离物NRRL B-50304和NRRL B-50349TAEGRO[®])、枯草芽孢杆菌(例如,来自Bayer CropScience的RHAPSODY[®]、SERENADE[®]MAX和SERENADE[®]AS0中分离物NRRL B-21661)、短小芽孢杆菌(例如,来自Bayer CropScience的分离物NRRL B-50349)、解淀粉芽孢杆菌TrigoCor(也称为“TrigoCor1448”;例如,来自Cornell University, USA的分离物Embrapa Trigo保藏号144/88.4Lev、Cornell保藏号Pma007BR-97和ATCC保藏号202152)、以及它们的组合。合适的可商购获得的芽孢杆菌属孢子共混物包括但不限于:Freshen Free[™]CAN(10X),其可从Novozymes Biologicals, Inc.获得;Evogen[®]Renew Plus(10X),其可从Genesis Biosciences, Inc.获得;和Evogen[®]GT(10X、20X和110X),全部可从Genesis Biosciences, Inc.获得。在前述列表中,括号注释(10X、20X和110X)指示芽孢杆菌属孢子的相对浓度。

[0062] 第一清洁组分可选自下述清洁助剂。第一清洁组分可以是一种化学品或化学品的混合物。然而,如上所述,为了提供第一清洁组分,基于第一清洁组分能够促进基于分子探针的应答鉴定的残留物和/或残留组分的去除来选择第一清洁组分;或者基于处理组分能够提供的有效表面处理来选择处理组分。

[0063] 然后可通过将第一清洁组分与清洁助剂混合来制备清洁组合物。

[0064] 清洁助剂可选自:表面活性剂、助洗剂、漂白成分、着色剂、螯合剂、染料转移剂、沉积助剂、分散剂、酶和酶稳定剂、催化材料、任选的增白剂、光活化剂、荧光剂、织物调色剂(色调染料)、织物调理剂、预成形过酸、聚合物分散剂、粘土污垢去除/抗再沉积剂、填料盐、水溶助长剂、增白剂、抑泡剂、结构增弹剂、织物软化剂、防腐剂、抗氧化剂、抗收缩剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗变色剂、抗腐蚀剂、碱度来源、增溶剂、载体、加工助剂、颜料、染料、香料和pH控制剂、包封物、聚合物以及它们的混合物。例如,这些可包括:漂白成分诸如漂白活化剂;漂白增效剂诸如亚胺漂白增效剂;漂白催化剂;过氧化氢;过氧化氢源诸如过碳酸盐和/或过硼酸盐,特别是涂覆有诸如碳酸盐和/或硫酸盐、硅酸盐、硼硅酸盐以及它们的任何混合物的材料的过碳酸盐;预形成的过酸,包括包封形式的预形成的过酸;过渡金属催化剂;抑泡剂或抑泡体系,诸如基于有机硅的抑泡剂和/或基于脂肪酸的抑泡剂;织物软化剂,诸如粘土、硅氧烷和/或季铵化合物;絮凝剂,诸如聚环氧乙烷;染料转移抑制剂,诸如聚乙烯吡咯烷酮、聚4-乙烯基吡啶N-氧化物和/或乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的共聚物;织物完整组分,诸如通过咪唑和表氯醇缩合生成的低聚物;污垢分散剂和污垢抗再沉积助剂诸如烷氧基化的聚胺和乙氧基化的乙烯亚胺聚合物;抗再沉积组分,诸如聚酯;羧酸盐聚合物,诸如马来酸聚合物或马来酸和丙烯酸的共聚物;香料,诸如香料微胶囊、淀粉包封调和物、香料喷雾;皂环;美观颗粒;美观染料;填料,诸如硫酸钠和/或柑橘纤维,但是该组合物可优选地基本上不含填料;硅酸盐,诸如硅酸钠(包括1.6R和2.0R硅酸钠)或偏硅酸钠;二羧酸和二醇的共聚酯;纤维素聚合物,诸如甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟基乙氧基纤维素、或其他烷基或烷基烷氧基纤维素;溶剂,诸如1,2-丙二醇、单乙醇胺;二甘醇、乙醇、以及它们的任何混合物;水溶助长剂,诸如异丙基苯磺酸钠、二甲苯磺酸钠、甲苯磺酸钠、以及任何混合

物;有机酸及其盐,诸如柠檬酸/柠檬酸盐、水;以及它们的任何组合。优选地,清洁助剂包含至少一种非水清洁助剂。该组合物优选地包含表面活性剂和任选的一种或多种清洁助剂,该清洁助剂选自:(i) 香料微胶囊;(ii) 织物调色剂;(iii) 蛋白酶;(iv) 淀粉酶;(v) 脂肪酶;(vi) 纤维素酶;(vii) 核酸酶;(viii) 两亲性清洁聚合物;(ix) 去垢性聚合物;或(x) 它们的混合物。

[0065] 优选地,该组合物包含表面活性剂,其量通常为组合物的1重量%至60重量%。任何表面活性剂都可以是合适的,诸如阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂或两性离子表面活性剂。

[0066] 优选的阴离子表面活性剂为磺酸盐和硫酸盐表面活性剂,优选地为烷基苯磺酸盐和/或(任选地烷氧基化的)烷基硫酸盐。尤其优选的阴离子表面活性剂包括直链烷基苯磺酸盐(LAS)。优选的烷基硫酸盐包括烷基醚硫酸盐,特别是C-9-15醇醚硫酸盐(特别是具有0.5至7、优选地1至5的平均乙氧基化度的那些)、C8-C16酯硫酸盐和C10-C14酯硫酸盐(诸如单十二烷基酯硫酸盐)。在优选的组合物中,阴离子表面活性剂包括烷基苯磺酸盐和任选地除此之外乙氧基化烷基硫酸盐,优选地具有0至7、更优选地0.5至3的乙氧基化度。LAS的异构体、支链烷基苯磺酸盐(BABS)、苯基链烷磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐(AOS)、聚烯烴磺酸盐、单烯烴磺酸盐、链烷-2,3-二基双(硫酸盐)、羟烷基磺酸盐和二磺酸盐,烷基硫酸盐(AS),诸如十二烷基硫酸钠(SDS)、脂肪醇硫酸盐(FAS)、伯醇硫酸盐(PAS)、醇醚硫酸盐(AES或AEOS或FES,也称为醇乙氧基硫酸盐或脂肪醇醚硫酸盐),仲烷基磺酸盐(SAS)、石蜡磺酸盐(PS)、酯磺酸盐、磺化脂肪酸甘油酯、 α -磺基脂肪酸甲酯(α -SFMe或SES)(包括甲酯磺酸盐(MES))、烷基琥珀酸或烯基琥珀酸、十二烷基/十四烷基琥珀酸(DTSA)、氨基酸的脂肪酸衍生物、磺基琥珀酸的二酯和单酯或脂肪酸的盐(皂)、以及它们的组合也是合适的阴离子表面活性剂。

[0067] 优选地将阴离子表面活性剂以盐的形式添加到清洁组合物。优选的阳离子为碱金属离子,诸如钠和钾。然而,阴离子表面活性剂的盐形式可通过使用碱(诸如氢氧化钠或胺如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺)中和表面活性剂的酸形式而原位形成。组合物优选地包含组合物的1重量%至60重量%、或1重量%至50重量%、或2重量%或5重量%至40重量%的阴离子表面活性剂。该表面活性剂优选地包括表面活性剂体系,该表面活性剂体系包含阴离子表面活性剂和除此之外,一种或多种附加表面活性剂的混合物,一种或多种附加表面活性剂可为非离子的(包括半极性的)和/或阳离子的和/或两性离子的和/或两性的和/或具两性的和/或半极性非离子的和/或它们的混合物。优选的表面活性剂可包含阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。

[0068] 合适的非离子表面活性剂包括醇乙氧基化物(AE)、醇丙氧基化物、丙氧基化脂肪醇(PFA)、烷氧基化脂肪酸烷基酯,诸如乙氧基化和/或丙氧基化脂肪酸烷基酯、烷基酚乙氧基化物(APE)、壬基酚乙氧基化物(NPE)、烷基多苷(APG)、烷氧基化胺、脂肪酸单乙醇酰胺(FAM)、脂肪酸二乙醇酰胺(FADA)、乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺(EFAM)、丙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺(PFAM)、多羟基烷基脂肪酸酰胺、或葡糖胺的N-酰基N-烷基衍生物(葡糖酰胺,GA或脂肪酸葡糖酰胺,FAGA)、以及可以商品名SPAN和TWEEN购得的产品、以及它们的组合。尤其优选的是醇乙氧基化物,其优选地具有C9-18或优选地C12-15烷基链,并且优选地具有3至9、更优选地3至7的平均乙氧基化度。可商购获得的非离子表面活性剂清洁包括得自BASF的PlurafacTM、lutensolTM和pluronicTM,得自Cognis的DehyponTM系列,和得自Clariant的

Cognis和genapol™系列。

[0069] 清洁组合物可包含0.5重量%至约40重量%的非离子表面活性剂。

[0070] 优选地,组合物包含蛋白酶或多种蛋白酶的混合物、脂肪酶或多种脂肪酶的混合物、过氧化物酶或多种过氧化物酶的混合物、一种或多种淀粉分解酶,例如 α -淀粉酶、葡糖淀粉酶、麦芽糖淀粉酶和/或纤维素酶或它们的混合物。

[0071] 一般来讲,所选择酶的特性通常将与所选择的洗涤剂相容(即最适pH、与其他酶或非酶成分相容等),并且该酶应当以有效量存在。优选地,本发明的产品包含至少0.01mg、优选地约0.05mg至约10mg、更优选地约0.1mg至约6mg、特别是约0.2mg至约5mg另外的活性酶/g组合物。

[0072] 蛋白酶:本发明的组合物优选地包含蛋白酶。两种或更多种蛋白酶的混合物可有助于在更宽的温度、循环持续时间和/或底物范围内增强清洁。合适的蛋白酶包括金属蛋白酶和丝氨酸蛋白酶,丝氨酸蛋白酶包括中性或碱性微生物丝氨酸蛋白酶,诸如枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62)。合适的蛋白酶包括动物源、植物源或微生物源的那些。在一个方面,此类合适的蛋白酶可为微生物源。合适的蛋白酶包括前述合适蛋白酶的经化学修饰或基因修饰的突变体。在一个方面,合适的蛋白酶可为丝氨酸蛋白酶,诸如碱性微生物蛋白酶或/和胰蛋白酶型蛋白酶。合适的中性或碱性蛋白酶的示例包括:

[0073] 枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62),特别是W02004067737、W02015091989、W02015091990、W02015024739、W02015143360、US 6,312,936B1、US 5,679,630、US 4,760,025、DE102006022216A1、DE102006022224A1、W02015089447、W02015089441、W02016066756、W02016066757、W02016069557、W02016069563、W02016069569和W02016174234中所述的来源于芽孢杆菌(*Bacillus*) (诸如芽孢杆菌属、迟缓芽孢杆菌(*B. lentus*)、嗜碱芽孢杆菌(*B. alkalophilus*)、枯草芽孢杆菌(*B. subtilis*)、解淀粉芽孢杆菌(*B. amyloliquefaciens*)、短小芽孢杆菌(*B. pumilus*)、吉氏芽孢杆菌(*B. gibsonii*)和秋叶氏芽孢杆菌(*B. akibaii*))的那些。具体地为突变S9R、A15T、V66A、A188P、V199I、Q239R、N255D(savinase编号体系)。

[0074] 胰蛋白酶型或胰凝乳蛋白酶型蛋白酶,诸如胰蛋白酶(例如源自猪或牛的胰蛋白酶),包括W0 89/06270中所述的镰孢菌蛋白酶和W0 05/052161和W0 05/052146中所述的来源于纤维单胞菌属(*Cellulomonas*)的胰凝乳蛋白酶。

[0075] 金属蛋白酶,特别是W007/044993A2中所述的来源于解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)、W02014194032、W02014194054和W02014194117中所述的来源于芽孢杆菌(*Bacillus*)、短芽孢杆菌(*Brevibacillus*)、嗜热放线菌(*Thermoactinomyces*)、土芽孢杆菌(*Geobacillus*)、类芽孢杆菌(*Paenibacillus*)、赖氨酸杆菌(*Lysinibacillus*)或链霉菌(*Streptomyces* spp.)、W02015193488中描述的来源于*Kribella alluminosa*以及W02016075078中描述的来源于链霉菌(*Streptomyces*)和溶杆菌(*Lysobacter*)的那些。

[0076] 与在W092/17577(Novozymes A/S)中所述的来自芽孢杆菌属TY145,NCIMB 40339的枯草杆菌酶具有至少90%同一性的蛋白酶,包括W02015024739和W02016066757中所述的该芽孢杆菌属TY145枯草杆菌酶的变体。

[0077] 用于本发明的清洁组合物的特别优选的蛋白酶是与来自迟缓芽孢杆菌的野生型酶具有至少90%、优选地至少95%、更优选地至少98%、甚至更优选地至少99%、特别是

100%的同一性的多肽,使用如W000/37627(其以引用方式并入本文)中所示的BPN'编号系统和氨基酸缩写,多肽在下列一个或多个、优选两个或更多个、更优选三个或更多个位置包含突变:S9R、A15T、V68A、N76D、N87S、S99D、S99SD、S99A、S101G、S101M、S103A、V104N/I、G118V、G118R、S128L、P129Q、S130A、Y167A、R170S、A194P、V205I、Q206L/D/E、Y209W、M222S、Q245R和/或M222S。

[0078] 最优选地,蛋白酶选自相对于PB92野生型(WO 08/010925中的SEQ ID NO:2)或枯草杆菌蛋白酶309野生型(按照PB92主链的序列,不同的是包含自然变异N87S)包含下列突变(BPN'编号系统)的组。

[0079] (i)G118V+S128L+P129Q+S130A

[0080] (ii)S101M+G118V+S128L+P129Q+S130A

[0081] (iii)N76D+N87R+G118R+S128L+P129Q+S130A+S188D+N248R

[0082] (iv)N76D+N87R+G118R+S128L+P129Q+S130A+S188D+V244R

[0083] (v)N76D+N87R+G118R+S128L+P129Q+S130A

[0084] (vi)V68A+N87S+S101G+V104N

[0085] (vii)S99AD

[0086] (viii)S9R+A15T+V68A+N218D+Q245R

[0087] 合适的可商购获得的蛋白酶包括以商品名 **Alcalase[®]**、**Savinase[®]**、**Primase[®]**、**Durazym[®]**、**Polarzyme[®]**、**Kannase[®]**、**Liquanase[®]**、**Liquanase Ultra[®]**、**Savinase Ultra[®]**、**Ovozyme[®]**、**Neutrase[®]**、**Everlase[®]**、**Coronase[®]**、**Blaze[®]**、**Blaze Ultra[®]**和**Esperase[®]**由Novozymes A/S(Denmark)出售的那些;以商品名 **Maxatase[®]**、**Maxacal[®]**、**Maxapem[®]**、**Properase[®]**、**Purafect[®]**、**Purafect Prime[®]**、**Purafect Ox[®]**、**FN3[®]**、**FN4[®]**、**Excellase[®]**、**Ultimase[®]**和**Purafect OXP[®]**由Dupont出售的那些;以商品名**Opticlean[®]**和**Optimase[®]**由Solvay Enzymes出售的那些;以及可从Henkel/Kemira获得的那些,即BLAP(序列示于US US 5,352,604的图29中,具有下列突变S99D+S101R+S103A+V104I+G159S,下文称为BLAP)、BLAP R(具有S3T+V4I+V199M+V205I+L217D的BLAP)、BLAP X(具有S3T+V4I+V205I的BLAP)和BLAP F49(具有S3T+V4I+A194P+V199M+V205I+L217D的BLAP);以及来自Kao的KAP(具有突变A230V+S256G+S259N的嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶)。

[0088] 特别优选用于本文的是选自以下的商业蛋白酶:**Properase[®]**、**Blaze[®]**、**Ultimase[®]**、**Everlase[®]**、**Savinase[®]**、**Excellase[®]**、**Blaze Ultra[®]**、BLAP和BLAP变体。

[0089] 本发明产品中蛋白酶的优选含量包括约0.05mg至约10mg、更优选地约0.5mg至约7mg并且特别是约1mg至约6mg活性蛋白酶/g组合物。

[0090] 脂肪酶:组合物优选地包含脂肪酶。油和/或油脂的存在可进一步增加包含甘露聚糖和其它多糖的污渍的回弹力。因此,脂肪酶在酶包装中的存在可进一步改善此类污渍的去除。合适的脂肪酶包括源自细菌或真菌或合成的那些。包括经化学修饰或蛋白质工程化

的突变体。可用脂肪酶的示例包括来自腐质霉属(同义词嗜热真菌属(*Thermomyces*))的脂肪酶,例如来自柔毛腐质霉(*H. lanuginosa*) (疏绵状嗜热丝孢菌(*T. lanuginosus*))或来自特异腐质霉的脂肪酶,假单胞菌属脂肪酶(*Pseudomonas lipase*),例如来自产碱假单胞菌(*P. alcaligenes*)或类产碱假单胞菌(*P. pseudoalcaligenes*)、洋葱假单胞菌(*P. cepacia*)、施氏假单胞菌(*P. stutzeri*)、荧光假单胞菌(*P. fluorescens*)、假单胞菌属(*Pseudomonas sp.*)菌株SD 705,威斯康星假单胞菌(*P. wisconsinensis*)的脂肪酶,芽孢杆菌属脂肪酶,例如来自枯草芽孢杆菌的脂肪酶(Dartois等人(1993年)《生物化学与生物物理学报》(*Biochemica et Biophysica Acta*),第1131卷,第253-360页),嗜热脂肪芽孢杆菌(*B. stearothermophilus*)或短小芽孢杆菌。

[0091] 脂肪酶可为“第一循环脂肪酶”,诸如美国专利6,939,702 B1和美国专利2009/0217464中所述的那些。在一个方面,脂肪酶为第一洗涤脂肪酶,优选地为来自包含T231R和N233R突变的疏棉状嗜热丝孢菌(*Thermomyces lanuginosus*)的野生型脂肪酶的变体。野生型序列是Swissprot登录号为Swiss-Prot 059952(来源于疏绵状嗜热丝孢菌(棉毛状腐质霉(*Humicola lanuginosa*)))的269个氨基酸(氨基酸23-291)。优选的脂肪酶包括以商品名Lipex[®]、Lipolex[®]和Lipoclean[®]出售的那些。

[0092] 其他合适的脂肪酶包括:Lipr1 139,例如如W02013/171241中所述;TfuLip2,例如如W02011/084412和W02013/033318中所述;施氏假单胞菌(*Pseudomonas stutzeri*)脂肪酶,例如如W02018228880中所述;耐热微泡菌(*Microbulbifer thermotolerans*)脂肪酶,例如如W02018228881中所述;嗜酸硫化芽孢杆菌(*Sulfobacillus acidocaldarius*)脂肪酶,例如如EP3299457中所述;LIP062脂肪酶,例如如W02018209026中所述;PinLip脂肪酶,例如如W02017036901中所述,以及犁头霉(*Absidia sp.*)脂肪酶,如W02017005798中所述。

[0093] 合适的脂肪酶是SEQ ID NO:5的变体,其包含:

[0094] (a) 取代T231R

[0095] 以及

[0096] (b) 取代N233R或N233C

[0097] 以及

[0098] (c) 至少三个选自E1C、D27R、N33Q、G38A、F51V、G91Q、D96E、K98L、K98I、D111A、G163K、H198S、E210Q、Y220F、D254S、I255A和P256T的另外的置换;

[0099] 其中该位置对应于SEQ ID NO:5的位置,并且其中脂肪酶变体与具有SEQ ID NO:5的氨基酸序列的多肽具有至少90%但小于100%的序列同一性,并且其中变体具有脂肪酶活性。

[0100] 一种优选的脂肪酶是包含下列取代的SEQ ID NO:5的变体:T231R、N233R、D27R、G38A、D96E、D111A、G163K、D254S和P256T。

[0101] 一种优选的脂肪酶是包含下列取代的SEQ ID NO:5的变体:T231R、N233R、N33Q、G91Q、E210Q、I255A。

[0102] 合适的脂肪酶可从Novozymes,例如以Lipex Eivity 100L、Lipex Eivity 200L(两种液体原料)和Lipex Eivity 105T(颗粒)商购获得。这些脂肪酶与在本发明范围之外的产品Lipex 100L、Lipex 100T和Lipex Eivity 100T相比具有不同的结构。

[0103] 纤维素酶:合适的纤维素酶包括源自细菌或真菌的那些。包括经化学修饰或蛋白

质工程化的突变体。合适的纤维素酶包括来自芽孢杆菌属、假单胞菌属、腐质霉属、镰孢霉属、草根霉属(*Thielavia*)、支顶孢属(*Acremonium*)的纤维素酶,例如,在US 4,435,307、US 5,648,263、US 5,691,178、US 5,776,757和US 5,691,178中所公开的由特异腐质霉、嗜热毁丝菌(*Myceliophthora thermophila*)和尖孢镰孢菌制得的真菌纤维素酶。

[0104] 在一个方面,优选的酶包括源自微生物的内切葡聚糖酶,其表现出内切- β -1,4-葡聚糖酶活性(E.C.3.2.1.4),优选地选自以下物质:

[0105] (a) 芽孢杆菌属成员的内源性细菌多肽,其具有与US 7,141,403B2中的氨基酸序列SEQ ID NO:2有至少90%、94%、97%和甚至99%的同一性的序列,优选的置换包含对应于SEQ ID NO:2的成熟多肽的位置292、274、266、265、255、246、237、224和221中的一个或多个位置,并且变体具有纤维素酶活性;

[0106] (b) 糖基水解酶,其具有对木葡聚糖和非晶形纤维素底物的酶活性,其中该糖基水解酶选自GH第5、7、12、16、44或74家族;

[0107] (c) 糖基水解酶,其具有与W009/148983中的氨基酸序列SEQ ID NO:3有至少90%、94%、97%和甚至99%的同一性的序列;

[0108] (d) 变体,其表现出与W02017106676中的SEQ ID NO:5至少70%的同一性。优选的置换包含对应于以下位置中的一个或多个位置:4、20、23、29、32、36、44、51、77、80、87、90、97、98、99、102、112、116、135、136、142、153、154、157、161、163、192、194、204、208、210、212、216、217、221、222、225、227和232;

[0109] (e) 以及它们的混合物。

[0110] 合适的内切葡聚糖酶以商品名 **Celluclean[®]**和 **Whitezyme[®]** (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark) 出售。示例包括 **Celluclean[®] 5000L**、**Celluclean[®] Classic 400L**、**Celluclean[®] Classic 700T**、**Celluclean[®] 4500T**、**Whitezyme[®] 1.5T**、**Whitezyme[®] 2.0L**。

[0111] 其他可商购获得的纤维素酶包括 **Celluzyme[®]**、**Carezyme[®]**、**Carezyme[®] Premium** (Novozymes A/S)、**Clazinase[®]**、**Puradax HA[®]**、**Revitalenz[®] 1000**、**Revitalenz[®] 2000** (Genencor International Inc.)、**KAC-500(B)[®]** (Kao Corporation)、**Biotouch[®] FCL**、**Biotouch[®] DCL**、**Biotouch[®] DCC**、**Biotouch[®] NCD**、**Biotouch[®] FCC**、**Biotouch[®] FLX1** (AB Enzymes)。

[0112] 合适的葡聚糖酶包括内切- β -1,3-葡聚糖酶,优选地来自E.C.3.2.1.39类,优选地得自类芽孢杆菌属、食半乳聚糖卓贝尔氏黄杆菌、栖热孢菌或木霉属微生物,优选地类芽孢杆菌属或食半乳聚糖卓贝尔氏黄杆菌,最优选地类芽孢杆菌属。

[0113] 淀粉酶:优选地,本发明的组合物包含淀粉酶。合适的 α -淀粉酶包括源自细菌或真菌的那些。包括经化学修饰或基因修饰的突变体(变体)。优选的碱性 α -淀粉酶来源于芽孢杆菌的菌株,诸如地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)、解淀粉芽孢杆菌、嗜热脂肪芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌或其他芽孢杆菌属(*Bacillus* sp.),诸如芽孢杆菌属NCBI 12289、NCBI 12512、NCBI 12513、DSM 9375(USP 7,153,818)、DSM 12368、DSMZ 12649、KSM AP1378(WO 97/00324)、KSM K36或KSM K38(EP 1,022,334)。优选的淀粉酶包括:

[0114] (a) USP 5,856,164和W099/23211、W0 96/23873、W000/60060、W006/002643和W02017/192657中所述的变体,特别是相对于W0 06/002643中如SEQ ID No.12所列的AA560酶在以下位置具有一个或多个置换的变体:

[0115] 26、30、33、82、37、106、118、128、133、149、150、160、178、182、186、193、202、214、231、246、256、257、258、269、270、272、283、295、296、298、299、303、304、305、311、314、315、318、319、339、345、361、378、383、419、421、437、441、444、445、446、447、450、461、471、482、484,这些变体优选地还包含D183*和G184*缺失。

[0116] (b) 表现出与W006/002643中的SEQ ID No.4至少85%,优选地90%同一性的变体,来自芽孢杆菌属SP722的野生型酶,尤其是在第183和184位置具有缺失的变体,以及W0 00/60060、W02011/100410和W02013/003659中所述的变体,尤其是相对于W006/002643的SEQ ID No.4在以下位置具有一个或多个置换的那些变体,所述文献以引用方式并入本文:

[0117] 51、52、54、109、304、140、189、134、195、206、243、260、262、284、347、439、469、476和477。

[0118] (c) 表现出与来自芽孢杆菌属707的野生型酶(US 6,093,562中的SEQ ID NO:7)至少90%的同一性的变体,特别是包含以下突变中的一个或多个突变的那些:M202、M208、S255、R172和/或M261。优选地,淀粉酶包含M202L、M202V、M202S、M202T、M202I、M202Q、M202W、S255N和/或R172Q中的一个或多个。尤其优选的是包含M202L或M202T突变的那些。基于SP707主链的另外的相关突变/缺失包含W48、A51、V103、V104、A113、R118、N125、V131、T132、E134、T136、E138、R142、S154、V165、R182、G182、H183、E190、D192、T193、I206、M208、D209、E212、V213、V214、N214、L217、R218、N219、V222、T225、T227、G229、I235、K242、Y243、S244、F245、T246、I250、S255、A256、H286、V291、T316、V317、V318、N417、T418、A419、H420、P421、I428、M429、F440、R443、N444、K445、Q448、S451、A465、N470、S472。

[0119] (d) 在W0 09/149130中描述的变体,优选表现出与W0 09/149130中的SEQ ID NO:1或SEQ ID NO:2(来自嗜热脂肪芽孢杆菌(*Geobacillus Stearothermophilus*)的野生型酶或其截短型式)至少90%的同一性的那些。

[0120] (e) 在W010/115021中描述的变体,特别是表现出与W010/115021中的SEQ ID NO:2(来源于芽孢杆菌属TS-23的 α -淀粉酶)具有至少75%,或至少85%,或至少90%,或至少95%的那些。

[0121] (f) 表现出与W02016091688中的SEQ ID NO:1至少89%的同一性的变体,特别是在位置H183+G184处包含缺失并且还在第405位、第421位、第422位和/或第428位处包含一个或多个突变的那些。

[0122] (g) W02014099523中描述的变体,特别是表现出与来自解凝乳类芽孢杆菌(*Paenibacillus curdlanolyticus*)YK9的“PcuAmyl α -淀粉酶”(W02014099523中的SEQ ID NO:3)至少60%的氨基酸序列同一性的那些。

[0123] (h) W02014099523中描述的变体,特别是表现出与来自噬细胞菌属(*Cytophaga* sp.)的“CspAmy2淀粉酶”(W02014164777中的SEQ ID NO:1和6)至少60%的氨基酸序列同一性的那些。特别是包含基于W02014164777中SEQ ID NO:1的下列缺失和/或突变中的一个或多个缺失和/或突变的那些:R178*、G179*、T38N、N88H、N126Y、T129I、N134M、F153W、L171R、T180D、E187P、I203Y、G476K、G477E、Y303D。

[0124] (i) 表现出与来自枯草芽孢杆菌的AmyE (W02009149271中的SEQ ID NO:1) 至少85% 的同一性的变体。

[0125] (j) 表现出与来自芽孢杆菌属KSM-K38的野生型淀粉酶(登录号AB051102) 至少90% 的同一性的变体。

[0126] (k) W02016180748中所述的变体,特别是表现出与来自W02016180748中的SEQ ID NO:7中的芽孢杆菌属的AAI10的成熟氨基酸序列至少80% 的同一性的那些;表现出与W02016180748中的SEQ ID NO:8中的脂环酸芽孢杆菌属(*Alicyclobacillus* sp) 淀粉酶的成熟氨基酸序列至少80% 的同一性的那些,以及表现出与W02016180748中的SEQ ID NO:13的成熟氨基酸序列至少80% 的同一性的那些,特别是包含下列突变中的一者或多者的那些:H*、N54S、V56T、K72R、G109A、F113Q、R116Q、W167F、Q172G、A174S、G184T、N195F、V206L、K391A、P473R、G476K。

[0127] (l) W02018060216中描述的变体,特别是表现出与W02018060216中的SEQ ID NO:4的成熟氨基酸序列(解淀粉芽孢杆菌和地衣芽孢杆菌的融合分子) 至少70% 的同一性的那些。特别是在位置H1、N54、V56、K72、G109、F113、R116、T134、W140、W159、W167、Q169、Q172、L173、A174、R181、G182、D183、G184、W189、E194、N195、V206、G255、N260、F262、A265、W284、F289、S304、G305、W347、K391、Q395、W439、W469、R444、F473、G476和G477处包含一个或多个置换的那些。

[0128] 优选的淀粉酶为工程化酶,其中易于漂白氧化的氨基酸中的一个或多个已被不太易于氧化的氨基酸取代。具体地,优选的是甲硫氨酸残基被任何其他氨基酸取代。具体地,优选的是最易于氧化的甲硫氨酸被取代。优选地,SEQ ID NO:11中等同于202的位置处的甲硫氨酸被取代。优选地,该位置处的甲硫氨酸被苏氨酸或亮氨酸、优选亮氨酸取代。

[0129] 合适的可商购获得的 α -淀粉酶包括 DURAMYL[®]、LIQUEZYME[®]、TERMAMYL[®]、TERMAMYLULTRA[®]、NATALASE[®]、SUPRAMYL[®]、STAINZYME[®]、STAINZYME PLUS[®]、FUNGAMYL[®]、ATLANTIC[®]、ACHIEVE ALPHA[®]、AMPLIFY[®] PRIME、INTENSA[®]和BAN[®] (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark)、KEMZYM[®] AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlistrasse 27b A-1200 Wien Austria、RAPIDASE[®]、PURASTAR[®]、ENZYSIZE[®]、OPTISIZE HT PLUS[®]、POWERASE[®]、PREFERENZ S[®]系列(包括PREFERENZ S1000[®]和PREFERENZ S2000[®])、PURASTAR OXAM[®] (DuPont., Palo Alto, California)和KAM[®] (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japan)。

[0130] 优选地,组合物包含至少0.01mg、优选地约0.05mg至约10mg、更优选地约0.1mg至约6mg、特别是约0.2mg至约5mg活性淀粉酶/g组合物。

[0131] 过氧化物酶/氧化酶:合适的过氧化物酶/氧化酶包括源自植物、细菌或真菌的那些。包括经化学修饰或蛋白质工程化的突变体。可用的过氧化物酶的示例包括来自鬼伞属(*Coprinus*) (例如来自灰盖鬼伞(*C. cinereus*))的过氧化物酶及它们的变体,如W0 93/24618、W0 95/10602和W0 98/15257中所述的那些。

[0132] 可商购获得的过氧化物酶包括**GUARDZYME**[®] (Novozymes A/S)。

[0133] 果胶酸裂解酶：合适的果胶酸裂解酶包括以商品名**Pectawash**[®]、**Pectaway**[®]、**X-Pect**[®] (均得自Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark)、**Preferenz**[®] F1000 (DuPont Industrial Biosciences) 出售的那些。

[0134] 甘露聚糖酶。该组合物优选地包含一种或多种甘露聚糖酶。如本文所用，术语“甘露聚糖酶”或“半乳甘露聚糖酶”表示以下甘露聚糖酶：其根据本领域已知定义为甘露聚糖内切-1,4- β -甘露糖苷酶，并且具有别名 β -甘露聚糖酶和内切-1,4-甘露聚糖酶并催化甘露聚糖、半乳甘露聚糖、葡甘露聚糖和半乳葡甘露聚糖中的1,4- β -D-甘露糖苷键的水解。甘露聚糖酶根据酶命名法分类为EC 3.2.1.78并且属于糖基水解酶家族5、26和113。许多合适的甘露聚糖酶属于糖基水解酶家族5。可商购获得的甘露聚糖酶包括所有以商品名**Mannaway**[®] (Novozymes A/S) 诸如**Mannaway**[®] 200L和**Mannaway** Evity 4.0T出售的那些。其他可商购获得的甘露聚糖酶包括**Effectenz**[®] M1000、**Mannastar**[®] 375、**Preferenz** M100和**Purabrite**[®] (均得自DuPont Industrial Biosciences) 及**Biotouch** M7 (AB Enzymes)。其他合适的甘露聚糖酶属于糖基水解酶家族26，包括W02018191135、W02015040159、W02017021515、W02017021516、W02017021517和W02019081515中描述的那些。甘露聚糖酶的合适混合物包括W02019081515中描述的糖基水解酶家族5和糖基水解酶家族26甘露聚糖酶的组合。

[0135] 黄原胶降解酶：该组合物可包含一种或多种黄原胶降解酶。用于降解基于黄原胶的污渍的合适酶包括黄原胶内切葡聚糖酶，任选地与黄原胶裂解酶结合。如本文所用，术语“黄原胶内切葡聚糖酶”表示表现出内切- β -1,4-葡聚糖酶活性的酶，该酶能够任选地与合适的黄原胶裂解酶结合催化黄原胶的1,4-连接的 β -D-葡萄糖聚合物主链的水解。合适的黄原胶内切葡聚糖酶在W02013167581、W02015181299、W02015181292、W02017046232、W02017046260、W0201837062、W0201837065、W02019038059和W02019162000中有所描述。如本文所用，术语“黄原胶裂解酶”表示裂解黄原胶的 β -D-甘露糖基- β -D-1,4-葡糖醛酸键的酶。此类酶属于E.C.4.2.2.12。合适的黄原胶裂解酶在W02015001017、W02018037061、W0201837064、W02019038060、W02019162000和W02019038057中有所描述。

[0136] 核酸酶：优选地，该组合物包含核酸酶，诸如RNA酶或DNA酶或它们的混合物。核酸酶是能够裂解核酸的核苷酸亚单位之间的磷酸二酯键的酶。本文的核酸酶优选地为脱氧核糖核酸酶或核糖核酸酶或它们的功能性片段。所谓的功能性片段或部分是指核酸酶的催化DNA主链中磷酸二酯键的裂解的部分，并且因此是保留催化活性的核酸酶蛋白的区域。因此，它包括酶和/或变体和/或衍生物和/或同源物的功能得以维持的截短但功能性形式。

[0137] 优选地，核酸酶是脱氧核糖核酸酶，优选地选自以下类中的任一种：E.C.3.1.21.x，其中x=1、2、3、4、5、6、7、8或9，E.C.3.1.22.y，其中y=1、2、4或5，E.C.3.1.30.z，其中z=1或2，E.C.3.1.31.1以及它们的混合物。

[0138] DNA酶：合适的DNA酶包括由W02017162836 (Novozymes) 中的SEQ ID NO:1、2、3、4、5、6、7、8和9定义的DNA酶的野生型和变体，和包括W02018011277 (Novozymes) 中所述的那些在内的食物芽孢杆菌 (*Bacillus cibi*) DNA酶的变体，上述文献以引用方式并入本文。优选

的DNA酶如共同未决的欧洲专利申请EP18202967中所述。

[0139] RNA酶:合适的RNA酶包括由W02018178061 (Novozymes) 中的SEQ ID NO:3、6、9、12、15、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、72和73定义的DNA酶的野生型和变体,上述文献以引用方式并入本文。

[0140] 氨基己糖苷酶:该组合物可包含一种或多种氨基己糖苷酶。术语氨基己糖苷酶包括“分散蛋白”和缩写“Dsp”,其是指具有氨基己糖苷酶活性的多肽,EC 3.2.1.-该酶催化存在于微生物源污渍中的N-乙酰基-葡萄糖胺聚合物的 β -1,6-糖苷键的水解。术语氨基己糖苷酶包括具有N-乙酰葡萄糖胺糖苷酶活性和 β -N-乙酰葡萄糖胺糖苷酶活性的多肽。可根据W02018184873中所述的测定法II来确定氨基己糖苷酶活性。合适的氨基己糖苷酶包括W02017186936、W02017186937、W02017186943、W02017207770、W02018184873、W02019086520、W02019086528、W02019086530、W02019086532、W02019086521、W02019086526、W02020002604、W02020002608、W02020007863、W02020007875、W02020008024、W02020070063、W02020070249、W02020088957、W02020088958和W02020207944中公开的那些。由W02020207944的SEQ ID NO:1定义的嗜糖土地芽孢杆菌氨基己糖苷酶的变体可为优选的,特别是该公布中公开的具有改善的热稳定性的变体。

[0141] 半乳聚糖酶:优选地,组合物包含半乳聚糖酶,即包含内切- β -1,6-半乳聚糖酶的细胞外聚合物降解酶。术语“内切- β -1,6-半乳聚糖酶”或“具有内切- β -1,6-半乳聚糖酶活性的多肽”是指催化聚合度(DP)高于3的1,6-3-D-低聚半乳糖水解裂解的来自糖苷水解酶家族30的内切- β -1,6-半乳聚糖酶活性(EC 3.2.1.164),以及它们在非还原末端具有4-O-甲基葡萄糖醛酸或葡萄糖醛酸酯基团的酸性衍生物。出于本公开的目的,内切- β -1,6-半乳聚糖酶活性根据W0 2015185689中的测定法I中所述的过程测定。来自EC 3.2.1.164的合适的示例描述于W0 2015185689中,诸如成熟多肽SEQ ID NO:2。可通过添加包含一种酶的单独酶添加剂或者存在于该组合物中的两种或若干种或所有酶的组合酶添加剂来将任何酶包括在清洁组合物中。这种酶添加剂可呈颗粒、液体或浆液的形式,优选地另外包含酶稳定剂。

[0142] 优选地,基于该组合物的重量计,该酶或每种酶将以至少0.0001重量%至约0.1重量%的纯活性酶蛋白诸如约0.0001%至约0.01%、约0.001%至约0.01%或约0.001%至约0.01%的量存在于该组合物中。

[0143] 织物调色剂。组合物可包含织物调色剂(有时被称为遮光剂、上蓝剂或美白剂/染料)。调色剂通常向织物提供蓝色或紫色色调。调色剂能够单独使用或组合使用,以产生特定的调色调和/或对不同的织物类型调色。这可例如通过将红色和蓝绿色染料混合以产生蓝色或紫色色调来提供。调色剂可选自任何已知化学类别的染料,包括但不限于吡啶、蒽醌类(包括多环醌类)、吡嗪、偶氮(例如,单偶氮、双偶氮、三偶氮、四偶氮、多偶氮)、包括预金属化偶氮、苯并二咪唑和苯并二咪唑酮、类胡萝卜素、香豆素、花菁、二氮杂半花菁、二苯甲烷、甲贖、半花菁、靛蓝类、甲烷、萘酰亚胺、萘醌、硝基和亚硝基、噁嗪、酞菁、吡唑类、二苯乙烯、苯乙烯基、三芳基甲烷、三苯甲烷、氧杂蒽以及它们的混合物。优选的是偶氮染料,特别是单或双偶氮染料、三芳基甲烷染料和蒽醌染料。

[0144] 合适的织物调色剂包括染料、染料-粘土缀合物、以及有机颜料和无机颜料。合适的染料包括小分子染料和聚合物染料。合适的小分子染料包括选自以下的小分子染料:落入颜色索引(C.I.)分类的直接染料、碱性染料、活性染料或水解活性染料、溶剂染料或分散

染料的染料。合适小分子染料的示例包括例如选自以下颜色索引(Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK) 编号的小分子染料:直接紫染料诸如9、35、48、51、66和99,直接蓝染料诸如1、71、80和279,酸性红染料诸如17、73、52、88和150,酸性紫染料诸如15、17、24、43、49、50和51,酸性蓝染料诸如15、17、25、29、40、45、75、80、83、90和113,酸性黑染料诸如1,碱性紫染料诸如1、3、4、10和35,碱性蓝染料诸如3、16、22、47、66、75和159,诸如EP1794275或EP1794276中所述的分散染料或溶剂染料、或如US 7,208,459 B2中所公开的染料、以及它们的混合物。

[0145] 优选的聚合物染料包括选自以下的聚合物染料:含有共价结合(有时被称为缀合)的色原体的聚合物(染料-聚合物缀合物)(例如具有共聚至该聚合物主链中的色原体的聚合物)以及它们的混合物。聚合物染料包括W02011/98355、W02011/47987、US2012/090102、W02010/145887、W02006/055787和W02010/142503中所述的那些。

[0146] 优选的聚合物染料包括烷氧基化的,优选地乙氧基化的偶氮、蒽醌或三芳基甲烷染料。特别优选的是乙氧基噻吩含氮染料,例如选自以下的聚合物染料:以商品名 **Liquitint[®]** (Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA) 销售的织物直接着色剂,由至少一种活性染料形成的染料-聚合物缀合物,以及选自包含以下部分的聚合物的聚合物,该部分选自:羟基部分、伯胺部分、仲胺部分、硫醇部分、以及它们的混合物。合适的聚合物染料包括选自以下的聚合物染料: **Liquitint[®]** 紫CT,与活性蓝、活性紫或活性红染料共价结合的羧甲基纤维素(CMC),诸如与C.I.活性蓝19缀合的CMC由Megazyme, Wicklow, Ireland以产品名AZO-CM-CELLULOSE,产品代码S-ACMC销售、烷氧基化的三苯基-甲烷聚合着色剂、烷氧基化的噻吩聚合着色剂、以及它们的混合物。

[0147] 优选的调色染料包括存在于US2008/0177090中的烷氧基化噻吩偶氮增白剂,其可任选地为阴离子的,诸如选自W02011/011799的表5中的实施例1至42的那些。其他优选的染料公开于US 8138222中。

[0148] 合适的颜料包括选自以下的颜料:群青蓝(C.I.颜料蓝29)、群青紫(C.I.颜料紫15)以及它们的混合物。出于美观原因,还可添加颜料和/或染料以增添颜色。优选的为有机蓝色、紫罗兰和/或绿色颜料。

[0149] 助洗剂:清洁组合物还可包含助洗剂,诸如基于碳酸盐、碳酸氢盐或硅酸盐的助洗剂,硅酸盐的助洗剂可为沸石,如沸石A、沸石MAP(高铝类型P)。可用于衣物洗涤的沸石优选地具有式 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 并且沸石A的粒度通常在 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之间,并且沸石MAP的粒度通常在 $0.7\mu\text{m}$ 至 $2\mu\text{m}$ 之间。其他助洗剂是偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)强碱并优选地用于盘碟洗涤。在优选的实施方案中,洗涤剂助洗剂的量可高于5%、高于10%、高于20%、高于30%、高于40%或高于50%,并且可低于80%、65%。在盘碟洗涤剂中,助洗剂的含量通常为40%至65%,尤其是50%至65%或甚至75%至90%。

[0150] 包封物:组合物可包含包封的有益剂,所述有益剂包含芯和具有内表面和外表面的壳,所述壳包封所述芯。芯可包含选自以下的材料:香料;增白剂;染料;驱虫剂;有机硅;蜡;风味剂;维生素;织物软化剂;皮肤护理剂,在一个方面,石蜡;酶;抗菌剂;漂白剂;感觉剂;以及它们的混合物。壳可包含选自以下的材料:聚乙烯;聚酰胺;聚苯乙烯;聚异戊二烯;聚碳酸酯;聚酯;聚丙烯酸酯;氨基塑料,在一个方面该氨基塑料可包含聚脲、聚氨酯、和/或

聚脲氨酯,在一个方面该聚脲可包括聚甲醛脲和/或三聚氰胺甲醛树脂;聚烯烃;多糖,在一个方面该多糖可包括藻酸盐和/或脱乙酰壳多糖;明胶;紫胶;环氧树脂;乙烯基聚合物;水不溶性无机物;硅氧烷;以及它们的混合物。优选的包封物包含含有香料的芯。此类包封物为香料微胶囊。

[0151] 酶稳定剂:所述组合物可包含酶稳定剂。合适的酶稳定剂可选自:(a)无机盐,该无机盐选自钙盐、镁盐以及它们的混合物;(b)碳水化合物,该碳水化合物选自低聚糖、多糖以及它们的混合物和糖或糖醇;(c)质量有效的可逆蛋白酶抑制剂,该质量有效的可逆蛋白酶抑制剂选自:苯硼酸及其衍生物,例如芳族硼酸酯,或苯硼酸衍生物诸如4-甲酰基苯硼酸,或肽醛诸如二肽、三肽或四肽醛或醛类似物(形式B1-B0-R之一,其中R是H、CH₃、CX₃、CHX₂或CH₂X(X=卤素),B₀是单一氨基酸残基(优选地具有任性地取代的脂族或芳族侧链);并且B₁由一个或多个氨基酸残基(优选地一个、两个或三个)组成,任性地包含N-末端保护基团,或如W009118375、W098/13459中所述);和(d)可逆蛋白酶抑制剂,诸如含硼化合物;(e)多元醇,诸如丙二醇或甘油1-2丙二醇;(f)甲酸钙和/或甲酸钠;(g)蛋白质类型的蛋白酶抑制剂,诸如RASI、BASI、WASI(稻、大麦和小麦的双功能 α -淀粉酶/枯草杆菌蛋白酶抑制剂)或CI2或SSI,以及(h)它们的任何组合。

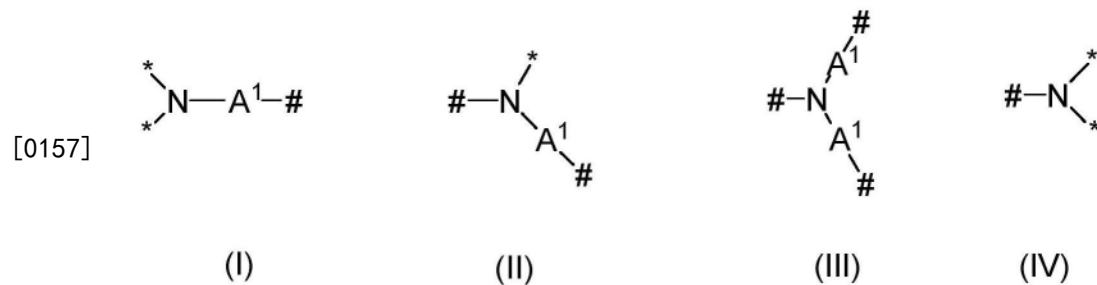
[0152] 结构剂:在一个方面,组合物可包含选自以下的结构剂:甘油二酯和甘油三酯、乙二醇二硬脂酸酯、微晶纤维素、基于纤维素的材料、微纤维纤维素、生物聚合物、黄原胶、结冷胶、以及它们的混合物。

[0153] 聚合物:组合物优选地包含一种或多种聚合物。优选的示例为羧甲基纤维素、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡啶-N-氧化物)、聚(乙烯基咪唑)、聚羧酸酯如聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物和两亲性聚合物以及它们的混合物。

[0154] 两亲性清洁聚合物:优选地,两亲性清洁聚合物是具有以下通式结构的化合物:双((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-双((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n),其中n=20至30,并且x=3至8,或它们的硫酸化或磺酸化变体。

[0155] 本发明的两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物是指具有平衡的亲水特性和疏水特性的任何烷氧基化聚合物,使得它们能够从织物和表面去除油脂颗粒。本发明的两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物的具体实施方案包含核结构和连接到该核结构的多个烷氧基化物基团。这些可包括烷氧基化的聚烯亚胺,优选地具有内部聚环氧乙烷嵌段和外部聚环氧丙烷嵌段。

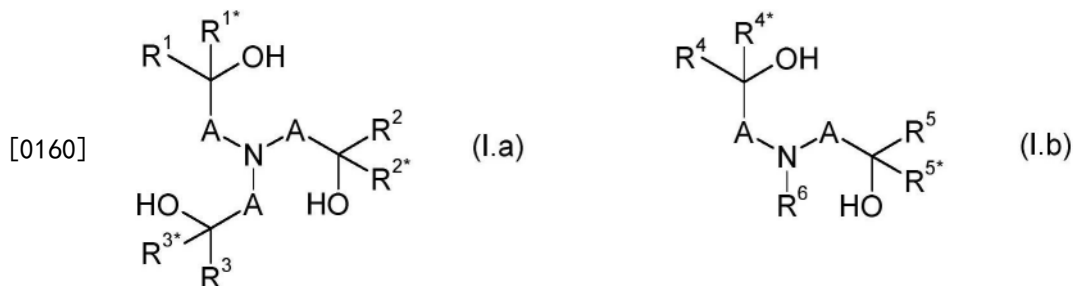
[0156] 芯结构可包含聚亚烷基亚胺结构,该聚亚烷基亚胺结构以缩合形式包含式(I)、(II)、(III)和(IV)的重复单元:



[0158] 其中在每种情况下,#表示两个相邻的式(I)、(II)、(III)或(IV)的重复单元的氮

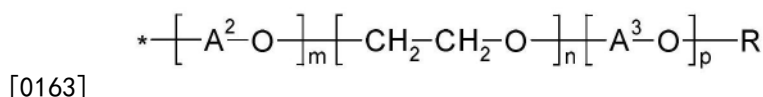
原子和基团A1的自由结合位置之间的键的二分之一;在每种情况下,*表示与烷氧基化物基团中的一个基团连接的键的二分之一;并且A1独立地选自直链或支链C2-C6-亚烷基;其中聚亚烷基亚胺结构由1个式(I)的重复单元、x个式(II)的重复单元、y个式(III)的重复单元和y+1个式(IV)的重复单元组成,其中在每种情况下,x和y具有0至约150范围内的值;其中,聚亚烷基亚胺芯结构的平均重均分子量Mw为约60g/mol至约10,000g/mol范围内的值。

[0159] 芯结构可另选地包含至少一种选自式(I.a)和/或(I.b)的N-(羟烷基)胺的化合物的缩合产物的聚链烷醇胺结构,



[0161] 其中A独立地选自C1-C6-亚烷基;R1、R1*、R2、R2*、R3、R3*、R4、R4*、R5和R5*独立地选自氢、烷基、环烷基或芳基,其中最后三个提及的基团可任选地被置换;并且R6选自氢、烷基、环烷基或芳基,其中最后三个提及的基团可任选地被置换。

[0162] 连接到芯结构的所述多个亚烷氧基基团独立地选自式(V)的亚烷氧基单元

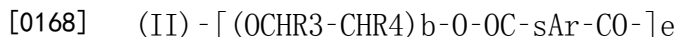
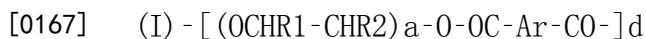


(V)

[0164] 其中在每种情况下,*表示与式(I)、(II)或(IV)的重复单元的氮原子连接的键的二分之一;在每种情况下,A2独立地选自1,2-亚丙基、1,2-亚丁基和1,2-亚异丁基;A3为1,2-亚丙基;在每种情况下,R独立地选自氢和C1-C4-烷基;m具有在0至约2范围内的平均值;n具有在约20至约50范围内的平均值;并且p具有在约10至约50范围内的平均值。

[0165] 羧酸酯聚合物:组合物还优选地包含一种或多种羧酸酯聚合物,诸如马来酸酯/丙烯酸酯无规共聚物或聚丙烯酸酯均聚物。在一个方面,羧酸酯聚合物为聚丙烯酸酯均聚物,其具有4,000Da至9,000Da,或6,000Da至9,000Da的分子量。

[0166] 去垢性聚合物:组合物还优选地包含一种或多种去垢性聚合物,该去垢性聚合物具有由以下结构(I)、(II)或(III)中的一个结构定义的结构:



[0170] 其中:

[0171] a、b和c为1至200;

[0172] d、e和f为1至50;

[0173] Ar为1,4-取代的亚苯基;

[0174] sAr为在位置5被SO₃Me取代的1,3-取代的亚苯基;

[0175] Me为Li、K、Mg/2、Ca/2、Al/3、铵、单烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵,其中

烷基基团为C1-C18烷基或C2-C10羟烷基、或它们的混合物；

[0176] R1、R2、R3、R4、R5和R6立地选自H或C1-C18正烷基或C1-C18异烷基；并且

[0177] R7为直链或支链的C1-C18烷基、或线性或支链的C2-C30烯基、或具有5至9个碳原子的环烷基基团、或C8-C30芳基基团、或C6-C30芳基烷基基团。

[0178] 合适的去垢性聚合物为聚酯去垢性聚合物，诸如Repel-o-tex聚合物，包括由Rhodia供应的Repel-o-tex SF、SF-2和SRP6。其他合适的去垢性聚合物包括Texcare聚合物，包括由科莱恩公司(Clariant)供应的Texcare SRA100、SRA300、SRN100、SRN170、SRN240、SRN300和SRN325。其它合适的去垢性聚合物为Marloquest聚合物，诸如由Sasol提供的Marloquest SL。

[0179] 纤维素聚合物：组合物还优选地包含一种或多种纤维素聚合物，包括选自下列的那些：烷基纤维素、烷基烷氧基烷基纤维素、羧烷基纤维素、烷基羧烷基纤维素。在一个方面，纤维素聚合物选自羧甲基纤维素、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基羧甲基纤维素、以及它们的混合物。在一个方面，羧甲基纤维素具有0.5至0.9的羧甲基取代度和100,000Da至300,000Da的分子量。

[0180] 漂白体系：组合物可含有漂白体系，该漂白体系例如包含H2O2源（诸如过硼酸盐或过碳酸盐），其可与形成过酸的漂白活化剂诸如四乙酰乙二胺或壬酰氧基苯磺酸盐混合。另选地，漂白体系可包含过氧酸（例如酰胺、酰亚胺、或矾类过氧酸）。一般来讲，当使用漂白剂时，本发明的组合物可包含按主题清洁组合物的重量计约0.1%至约30%或甚至约0.1%至约25%的漂白剂。

[0181] 螯合剂：组合物优选地包含螯合剂，优选地螯合剂的量为按组合物的重量计0.005%至约15%或甚至约3.0%至约10%。合适的螯合剂包括铜、铁和/或锰螯合剂、以及它们的混合物。优选的螯合剂（络合剂）包括：DTPA（二亚乙基三胺五醋酸）、HEDP（羟乙烷二膦酸酯）、DTPMP（环丁烷三胺五（亚甲基膦酸））、1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸二钠盐合物、乙二胺、环丁烷三胺、乙二胺二琥珀酸（EDDS）、N-羟乙基乙二胺三乙酸（HEDTA）、三亚乙基四胺六乙酸（TTHA）、N-羟乙基亚氨基二乙酸（HEIDA）、二羟乙基甘氨酸（DHEG）、乙二胺四丙酸（EDTP）、甲基甘氨酸-二乙酸（MGDA）、谷氨酸-N,N-二乙酸（GLDA）、亚氨基二琥珀酸（IDS）、羧甲基菊粉；以及它们的盐衍生物和它们的混合物。优选的螯合剂选自甲基甘氨酸二乙酸（MGDA）及其盐和衍生物、谷氨酸二乙酸四钠（GLDA）及其盐和衍生物、亚氨基二琥珀酸四钠（IDS）及其盐和衍生物、羧甲基菊粉及其盐和衍生物、以及它们的混合物。特别优选MGDA及其盐，尤其是包含MGDA的三钠盐。

[0182] 组合物还可包含其他常规洗涤剂成分（诸如织物调理剂），包括粘土、泡沫促进剂、抑泡剂、防锈剂、污垢悬浮剂、抗污垢再沉积剂、染料、杀菌剂、荧光增白剂、水溶助长剂、变色抑制剂、有机溶剂（诸如乙醇）、或香料。

[0183] 该组合物可以是用于主洗涤步骤中的组合物的形式，或者作为预处理或添加漂洗的清洁组合物用于消费者或机构使用。

[0184] 清洁助剂通常将包含混合物，该混合物包含多于一种上述清洁助剂材料，并且其量使得第一清洁组分的量和清洁助剂的量形成总清洁组合物。

[0185] 实施例

[0186] 实施例1

[0187] 脏污和未脏污的棉织物的综合微阵列聚合物谱

[0188] 用4个不同的提取步骤从脏污的和未脏污的棉织物中提取污垢残留物:用水提取、螯合剂提取、碱提取、高盐提取步骤的顺序进行。

[0189] 所有样品使用相同的织物重量对提取剂的比率。提取步骤需要将样品依次与各自的提取剂、连同4-5个硼硅酸盐玻璃珠一起孵育1小时-2小时,并进行物理搅拌。通过离心获得含污垢残留物的上清液。

[0190] 将这些上清液提取物打印到硝酸纤维素微阵列上,用感兴趣的分子探针探测并如Vidal-Melgosa等人,2015(PMID 25657012)所述进行分析。

[0191] 图1. 示出反映在连续提取步骤后通过分子探针分析揭示的感兴趣的样品(脏污和未脏污的棉)中鉴定的污垢残留物的相对丰度的热图,该连续提取步骤使用i) 水;ii) 50mM 环己烷-二胺-四乙酸(CDTA) pH 7.5;iii) 4M氢氧化钠(NaOH), 0.1% (w/v) 硼氢化钠(NaBH₄);iv) 3M氯化钠(NaCl);在环境室温下进行。

[0192] 用于该筛选的分子探针的列表在上表1中给出。

[0193] 通过三次独立重复对这些样品进行的分析显示每次相似的底物谱。在分析的样品中,在脏污棉样品中检测到甘露聚糖残留物,其不存在于未脏污的棉中。然后通过向洗涤剂组合物中添加甘露聚糖酶来制备用于改善污垢去除的洗涤剂组合物,从而提供改善的污垢去除。

[0194] 本文所公开的量纲和值不应理解为严格限于所引用的精确数值。相反,除非另外指明,否则每个此类量纲旨在表示所述值以及围绕该值功能上等同的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约40mm”。

分子探针 特异性	糖苷类				DNA				果胶多糖				印迹糖蛋白				木聚糖				对照物				相对丰度(%)	
	海藻酸盐	甘露聚糖	果胶多糖	印迹糖蛋白	DNA	甘露聚糖	果胶多糖	印迹糖蛋白	蛋白聚糖	木聚糖	对照物	海藻酸盐	甘露聚糖	果胶多糖	印迹糖蛋白	蛋白聚糖	木聚糖	对照物	海藻酸盐	甘露聚糖	果胶多糖	印迹糖蛋白	蛋白聚糖	木聚糖		对照物
H2O	A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CDTA	A	1.1	1.0	0.8	1.2	1.0	0.0	1.4	0.14	28	0.2	0.0	0.1	0.0	1.1	1.0	0.0	1.1	1.0	0.0	1.1	1.0	0.0	1.0	1.0	0.1
	B	0.0	1.0	2.1	2.3	1.1	0.0	0.2	1.2	0.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.4	1.0	0.0	1.1	1.0	0.0	1.1	1.0	0.0	1.1	1.0	1.0
NaOH	A	2.1	1.1	1.1	2.1	2.1	0.1	3.3	0.1	22	1.47	0.0	1.1	0.7	1.1	2.2	3.1	2.2	1.0	6.1	1.1	1.7	1.1	2.6	1.7	1.1
	B	1.0	1.1	2.7	0.2	2.6	0.1	3.2	1.1	1.1	1.12	0.1	1.1	1.1	2.1	2.2	2.1	1.1	2.0	6.17	1.1	0.0	1.2	3.15	1.23	1.1
NaCl	A	2.0	2.0	2.1	0.1	2.0	0.0	3.1	1.5	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	2.2	0.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	B	2.4	0.1	0.1	1.1	1.0	0.1	0.1	0.1	2.2	0.0	2.5	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
H2O	A	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.1	1.0	1.0	0.0	1.0	0.1	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CDTA	A	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.0	0.1	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NaOH	A	0.1	1.4	1.0	0.0	1.1	0.0	0.17	0.51	72	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.1	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.7	14	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NaCl	A	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.0	1.0	1.0	1.1	0.0	0.0	1.0	0.0	1.3	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H2O	A	0.0	1.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.0	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CDTA	A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NaOH	A	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NaCl	A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

A, 脏污的污渍; B, 未脏污的棉花。

图1