

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C12N 9/38



[12] 发明专利申请公开说明书

C11D 3/386 C11D 3/395

[21] 申请号 96195987.8

[43]公开日 1998年9月2日

[11] 公开号 CN 1192236A

[22]申请日 96.5.17

[30]优先权

[32]95.6.8 [33]EP[31]95303938.5

[86]国际申请 PCT/US96/07205 96.5.17

[87]国际公布 WO96/41867 英 96.12.27

[85]进入国家阶段日期 98.1.26

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 C·A·J·K·托恩

A·D·M·布鲁克 Y·乌布拉希姆

B·S·茨莱迪内

J·杰弗里

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

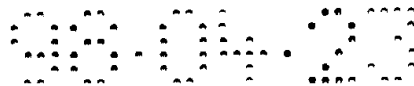
代理人 钟守期 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 31 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有角蛋白酶的清洗组合物

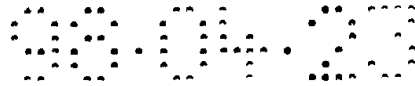
[57]摘要

本发明涉及含有角蛋白酶的清洗组合物，像洗衣组合物。更具体地，本发明涉及含有所述角蛋白酶的致密洗涤剂组合物、颗粒和液体。



权 利 要 求 书

1. 含有角蛋白酶的清洗组合物。
2. 按照权利要求 1 的清洗组合物，其中，以组合物的重量计，该酶以 0.0001 % - 2 % 的活性酶量存在。
- 5 3. 按照权利要求 1 或 2 的清洗组合物，其中该组合物是洗涤剂组合物。
4. 按照权利要求 3 的清洗组合物，其中该洗涤剂组合物含有一种或多种选自下面的组分：非离子、阴离子、阳离子、两性离子、两性(ampholytic)或两性(amphoteric)表面活性剂、漂白剂、附加酶、抑泡剂、分散剂、污垢悬浮和抗再沉积剂、绿土粘土、助洗剂组分等。
- 10 5. 按照权利要求 3 或 4 的清洗组合物，其中该洗涤剂组合物是含有不多于 15 % (重量) 无机填料盐的颗粒洗涤剂组合物。
6. 按照权利要求 3 的清洗组合物，其中该洗涤剂组合物是重垢液体组合物。



说明书

含有角蛋白酶的清洗组合物

发明领域

本发明涉及清洗组合物，包括含有角蛋白酶的洗衣组合物。

5 更具体地，本发明涉及在组合物中含有所述酶的致密洗涤剂组合物、颗粒和液体。

发明背景

10 用于洗涤或清洗方法例如洗衣方法中的洗涤剂产品的性能是从很多因素来判断的，这些因素包括：在洗涤中除去污垢的能力，和防止在制品上污垢或污垢的分解产物再沉积的能力。

包括人体污垢如皮肤的污斑和皮脂基污斑常常难于有效地从脏的被洗物上除去。该被洗物可以是织物，像衣领、袖子、衬衣，但也可以是毛巾、床单或布。

15 已知硫酸角质素存在于皮肤中。人们发现粘多糖（蛋白多糖），例如硫酸角质素和硫酸皮肤素在皮肤中作为润滑剂，其总分子量MW为 $2 \times 10^5 - 2 \times 10^6$ 。它们每分子含有 20 - 60 个多糖链。

人们已知的是角蛋白酶具有降解在硫酸角质素中发现的复合多糖链的能力。在本领域中，角蛋白酶被用于药物或医疗领域。

20 在 EP493533 中公开了硫酸角质素的组合物可以抑制轴突外生长，即体轴生长和神经胶质细胞迁移或侵袭。

角蛋白酶可以破坏或反抗这些化合物的生长抑制功能。

然而，在清洗组合物中使用角蛋白酶的益处是以前没有认识到的。

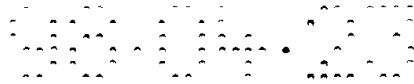
发明概述

25 现在我们已经发现将角蛋白酶加入到清洗组合物中，尤其是以组合物重量的 0.0001 % - 2 % 活性酶的量加入是非常有用的。包括这样的酶提供了除去污斑/污垢的益处。能够除去污垢/污斑，具体地能够除去人体污垢/污斑和/或皮脂基污斑。现在我们已经意想不到地发现：以上述量在清洗组合物中使用角蛋白酶产生了清洗性能的很大提高。

30 本发明的目的是提供含有角蛋白酶的清洗组合物，和具体地，是提供含有所述提供增强的从织物上去除人体污垢的酶的洗衣洗涤剂组合物。

发明详述

35 本发明的清洗组合物的一个基本组分是角蛋白酶。以组合物重量的 0.0001 % - 2 %，优选 0.0005 % - 1.0 %，更优选 0.001 % - 0.2 % 的量将该酶加入到本发明的组合物中。



角蛋白酶，在本文中是指：任何使在例如硫酸角质素中发现的复合多糖链降解（例如水解和/或改性）的酶。

角蛋白酶 Keratanase^a 也称之为内-β-半乳糖苷酶并被分类为 EC 3.2.1.103。

5 关于在本发明洗涤剂组合物中的最佳性能效率，作为本发明的一部分，可以特别设计角蛋白酶的变种，它或者是天然存在的或者是通过遗传工程制备的。例如，可以这样设计变种，它致使提高了该酶与在上述组合物中常遇到组分的相容性。

10 另外，可以这样设计变种，它使得该酶变种的最佳 pH、漂白稳定性、催化活性等适合于特殊洗涤剂的应用。

洗涤剂组分

本发明的洗涤剂组合物也可以含有附加的洗涤剂组分。这些附加组分的确切性质，和其加入量取决于该组合物的物理形式，和将要使用的清洗操作的性质。

15 例如，本发明的组合物可以配制成手洗和机洗洗衣洗涤剂组合物，包括洗衣添加剂组合物和适用于脏织物预处理的组合物，漂洗加入的织物柔软剂组合物，和一般用于家庭硬表面清洗操作的组合物。

20 当配制成适用于机洗方法的组合物时，本发明的组合物优选含有表面活性剂和助洗剂化合物和附加的一种或多种洗涤剂组分，这些组分优选选自：有机聚合化合物、漂白剂、附加酶、抑泡剂、分散剂、污垢悬浮和抗再沉积剂、和腐蚀抑制剂。洗衣组合物也可以含有作为附加洗涤剂组分的柔软剂。

如果需要，本文中的洗衣洗涤剂组合物的密度（在 20 °C 测定）在 550 - 1000g/l 的范围，优选 600 - 950g/l。

25 通过密度和，就组合物而论，通过无机填料盐的量最能反映出本文中组合物的“致密”形式；无机填料盐是粉末形式洗涤剂组合物的常规组分；在常规的洗涤剂组合物中，该填料盐大量存在，一般为总组合物重量的 17 - 35 %。

30 在致密的组合物中，该填料盐存在的量不超过总组合物重量的 15 %，优选不超过 10 %，最优选不超过组合物重量的 5 %。

该无机填料盐（例如本发明组合物所指的）选自碱金属和碱土金属的硫酸盐和氯化物。

优选的填料盐是硫酸钠。

表面活性剂体系

35 按照本发明的洗涤剂组合物含有表面活性剂体系，其中该表面活性

剂可以选自：非离子和/或阴离子和/或阳离子和/或两性离子和/或两性离子和/或半极性表面活性剂。

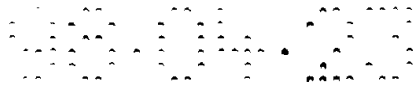
表面活性剂一般的存在量为 0.1% - 60% (重量)。更优选的加入量是按照本发明的洗衣和漂洗加入的织物柔软剂组合物重量的 1% - 35%。

5 优选将表面活性剂配制成与本组合物中的酶组分相容。在液体或凝胶组合物中，最优选这样配制该表面活性剂，致使它提高，或至少不降低在这些组合物中任何酶的稳定性。

用于按照本发明中的优选非烷基苯磺酸盐表面活性剂体系包括一种或多种本文中所述的非离子和/或阴离子表面活性剂作为表面活性剂。

10 烷基苯酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷缩合物适合用作本发明表面活性剂体系的非离子表面活性剂，聚环氧乙烷缩合物是优选的。这些化合物包括：具有含约 6 - 约 14 个碳原子，优选约 8 - 约 14 个碳原子的直链或支链构型烷基的烷基苯酚与烯化氧的缩合产物。在优选的实施方案中，环氧乙烷的存在量等于每摩尔烷基苯酚约 2 - 约 25
15 摩尔，更优选约 3 - 约 15 摩尔的环氧乙烷。可从市场上购得的这类非离子表面活性剂包括：由 GAF Corporation 销售的 Igepal™ CO-630；和由 Rohm & Haas Company 销售的 Triton™ X - 45、X - 114、X - 100 和 X - 102。这些表面活性剂通常被称之为烷基苯酚烷氧基化物（例如，烷基苯酚乙氧基化物）。

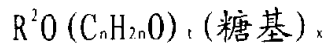
20 伯和仲脂族醇与约 1 - 约 25 摩尔的环氧乙烷缩合产物适合用作本发明非离子表面活性剂体系的非离子表面活性剂。该脂族醇的烷基链可以是直链或支链的、伯或仲的，并且通常含有约 8 - 约 22 个碳原子。优选的是具有含约 8 - 约 20 个碳原子，更优选约 10 - 约 18 个碳原子烷基的醇与每摩尔醇约 2 - 约 10 摩尔环氧乙烷的缩合产物。在所述的缩合产物
25 中每摩尔醇有约 2 - 约 7 摩尔的环氧乙烷和最优选 2 - 5 摩尔环氧乙烷。可从市场上购得的这类非离子表面活性剂包括：由 Union Carbide Corporation 销售的 Tergitol™ 15 - S - 9 (C₁₁ - C₁₅ 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物) 和 Tergitol™ 24 - L - 6 NMW (窄分子量分布的 C₁₂ - C₁₅ 伯醇与 6 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；和由 Shell Chemical
30 Company 销售的 Neodol™ 45 - 9 (C₁₂ - C₁₅ 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 23 - 3 (C₁₂ - C₁₅ 直链醇与 3.0 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 45 - 7 (C₁₂ - C₁₅ 直链醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 45 - 5 (C₁₂ - C₁₅ 直链醇与 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；由 The Procter & Gamble Company 销售的 Kyro™ EOB (C₁₃ - C₁₅
35 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；和由 Hoechst 销售的 Genapol LA 050



(C₁₂ - C₁₄醇与5摩尔环氧乙烷的缩合产物)。这些产品的HLB的优选范围是8 - 11, 最优选8 - 10。

作为本发明表面活性剂体系非离子表面活性剂也有用的是在US4565647 (Llenado, 1986年1月21日颁布)中公开的烷基多糖, 5 该多糖具有含约6 - 约30, 优选约10 - 16个碳原子的疏水基团和含约1.3 - 约10, 优选约1.3 - 约3, 最优选约1.3 - 约2.7个糖单元的多糖(例如多苷)亲水基团。可以使用任何含有5或6个碳原子的还原糖, 例如, 可以用葡萄糖、半乳糖和半乳糖基部分代替葡萄糖基部分(任选地, 在2 -、3 -、4 -等位连接疏水基团从而得到与葡萄糖苷或半乳 10 糖苷相对的葡萄糖或半乳糖)。该内糖键可以在, 例如, 附加糖单元的1位和上述糖单元的2 -、3 -、4 -和/或6 -位之间。

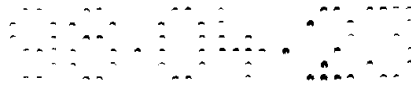
优选的烷基多苷具有下式:



其中R²选自: 烷基、烷基苯基、羟基烷基、羟基烷基苯基和其混合物, 15 其中烷基含有约10 - 约18, 优选约12 - 约14个碳原子; n是2或3, 优选2; t是0 - 约10, 优选0; x是约1.3 - 约10, 优选约1.3 - 约3, 最优选约1.3 - 约2.7。该糖基优选是从葡萄糖衍生的。为了制备这些化合物, 先形成醇或烷基聚乙氧基醇, 然后与葡萄糖或葡萄糖源反应, 形成葡萄糖苷(在1 -位连接)。然后在其1 -位和上述糖基单元 20 的2 -、3 -、4 -和/或6 -位, 优选主要2 -位之间连接上另外的糖基单元。

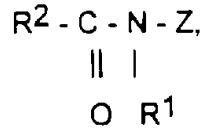
环氧乙烷与通过环氧丙烷与丙二醇缩合形成疏水基的缩合产物也适合用作本发明的附加非离子表面活性剂体系。这些化合物的疏水部分的分子量优选为约1500 - 约1800并显示出水不溶性。将聚氧乙烯部分加 25 成到该疏水部分会增加整个分子的水溶性, 并且保持该产品的液体性质最高到聚氧乙烯含量是该缩合产物总重量的约50%, 它相应于与高达约40摩尔的环氧乙烷缩合。这类化合物的例子包括某些可从市场上购得的由BASF销售的Pluronic™表面活性剂。

也适合用作本发明非离子表面活性剂体系的非离子表面活性剂是环 30 氧乙烷与从环氧丙烷和乙二胺反应得到的产物的缩合产物。这些产物的疏水部分由乙二胺和过量环氧丙烷的反应产物组成, 并且分子量一般是约2500 - 约3000。该疏水部分与环氧乙烷缩合, 其程度为该缩合产物含有约40% - 约80% (重量)的聚氧乙烯并且分子量为约5000 - 约11000。这类非离子表面活性剂的例子包括某些可从市场上购得的由 35 BASF销售的Tetronic™化合物。



5 优选的用作本发明表面活性剂体系的非离子表面活性剂是：烷基苯酚的聚环氧乙烷缩合物、伯和仲脂族醇与约 1 - 约 25 摩尔环氧乙烷的缩合产物、烷基多糖、和其混合物。最优选的是具有 3 - 15 个乙氧基的 C₈ - C₁₄ 烷基苯酚乙氧基化物和具有 2 - 10 个乙氧基的 C₈ - C₁₈ (优选平均为 C₁₀) 醇乙氧基化物。

非常优选的非离子表面活性剂是下式的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂：



10

其中 R¹ 是 H，或 R¹ 是 C₁ - 4 烷基、2 - 羟基乙基、2 - 羟基丙基或其混合物，R² 是 C₅ - 31 烷基，和 Z 是具有直链烷基链、至少 3 个羟基直接连接到该链上的多羟基烷基，或其烷氧基化的衍生物。优选地，R¹ 是甲基，R² 是直链 C₁₁ - 15 烷基或 C₁₆ - 18 烷基或链烯基链，例如椰子烷基或其混合物，

15 和 Z 是在还原胺化反应中从还原糖如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖衍生的。

当其包括在上述洗衣洗涤剂组合物中时，本发明的非离子表面活性剂体系在宽范围洗衣条件下起改进这种洗衣洗涤剂组合物除去油脂/油性污斑的作用。

20

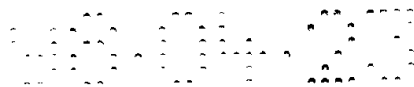
非常优选的阴离子表面活性剂包括烷基烷氧基化的硫酸盐表面活性剂，它是式 RO(A)_mSO₃M 的水溶性盐或酸，其中 R 是未取代的 C₁₁ - C₂₄ 烷基或具有 C₁₀ - C₂₄ 烷基部分的羟基烷基，优选 C₁₂ - C₂₀ 烷基或羟基烷基，更优选 C₁₂ - C₁₈ 烷基或羟基烷基，A 是乙氧基或丙氧基单元，m 大于 0，一般为约 0.5 - 约 6，更优选约 0.5 - 约 3，和 M 是 H 或阳离子，该阳离子可以是：例如金属阳离子（如钠、钾、锂、钙、镁等）、铵或取代铵阳离子。本文中考虑烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐。取代铵阳离子的具体例子包括：甲基 -、二甲基 -、三甲基铵阳离子和季铵阳离子如四甲基铵和二甲基基吡啶鎓阳离子）和从烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺、其混合物衍生的那些阳离子等。举例说明的表面

25 活性剂是：C₁₂ - C₁₈ 烷基聚乙氧基 (1.0) 硫酸盐 (C₁₂ - C₁₈E(1.0)M)、C₁₂ - C₁₈ 烷基聚乙氧基 (2.25) 硫酸盐 (C₁₂ - C₁₈E(2.25)M)、C₁₂ - C₁₈ 烷基聚乙氧基 (3.0) 硫酸盐 (C₁₂ - C₁₈E(3.0)M) 和 C₁₂ - C₁₈ 烷基聚乙氧基 (4.0) 硫酸盐 (C₁₂ - C₁₈E(4.0)M)，其中 M 方便地选自钠和钾。

30

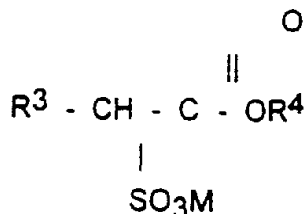
35

适用的阴离子表面活性剂是烷基酯磺酸盐表面活性剂，包括按照“美国油化学会杂志 (The Journal of the American Oil Chemists



Society)”, 52 (1975), pp. 323-329 用气体 SO_3 磺化的 $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$ 羧酸 (即脂肪酸) 的直链酯。合适的原料包括从牛脂、棕榈油等衍生的天然脂肪物质。

5 优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂 (尤其是用于洗衣应用) 包括下面结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂:



10 其中 R^3 是 $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$ 烃基, 优选烷基, 或其组合, R^4 是 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烃基, 优选烷基, 或其组合, 和 M 是与烷基酯磺酸盐形成水溶性盐的阳离子。合适的形成盐的阳离子是金属如钠、钾和锂阳离子, 和取代或未取代的铵阳离子如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。优选地, R^3 是 $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$ 烷基, 和 R^4 是甲基、乙基或异丙基。特别优选的是甲基酯磺酸盐, 其中 R^3 是 $\text{C}_{10} - \text{C}_{15}$ 烷基。

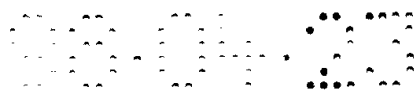
15 其它合适的阴离子表面活性剂包括烷基硫酸盐表面活性剂, 它是式 ROSO_3M 的水溶性盐或酸, 其中 R 优选是 $\text{C}_{10} - \text{C}_{22}$ 烃基, 优选烷基或具有 $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ 烷基部分的羟基烷基, 更优选 $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ 烷基或羟基烷基, 和 M 是 H 或阳离子, 例如碱金属阳离子 (如钠、钾、锂), 或铵或取代铵 (如

20 甲基-、二甲基-和三甲基铵阳离子和季铵阳离子如四甲基铵和二甲基吡啶阳离子和从烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺及其混合物衍生的季铵阳离子等)。一般地, 对于较低的洗涤温度 (例如低于约 50°C), $\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$ 烷基链是优选的, 而对于较高的洗涤温度 (例如高于约 50°C), $\text{C}_{15} - \text{C}_{18}$ 烷基链是优选的。

25 其它对洗涤目的有用的阴离子表面活性剂也可以包括在本发明的洗衣洗涤剂组合物中。它们包括: 皂的盐 (包括, 例如钠、钾、铵和取代的铵盐如单-、二-和三乙醇胺盐)、 $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$ 伯或仲烷烃磺酸盐、 $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$ 烯烃磺酸盐、通过碱土金属柠檬酸盐热解产物的磺化制备的 (例如, 如在英国专利说明书号 1082179 中所述的) 磺化多羧酸、 $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$ 烷基聚乙二醇醚硫酸盐 (含有最多达 10 摩尔的环氧乙烷); 烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油基甘油硫酸盐、烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐、石蜡磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙磺酸盐如酰基羟乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、烷基琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸的单酯 (特别是饱和和不饱和 $\text{C}_{17} - \text{C}_{18}$ 单酯) 和磺基琥珀酸的双酯 (特别是

30 饱和和不饱和 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ 双酯)、酰基肌氨酸盐、烷基多糖的硫酸盐例如烷

35



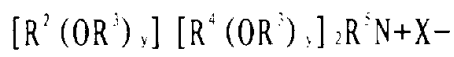
基多昔（下面所述的非离子非硫酸化的化合物）的硫酸盐、支链伯烷基硫酸盐、和烷基聚乙氧基羧酸盐例如式 $RO(CH_2CH_2O)_k-CH_2COO-M^+$ 的那些，其中 R 是 $C_8 - C_{22}$ 烷基，k 是 1 - 10 的整数，和 M 是形成水溶性盐的阳离子。树脂酸和氢化的树脂酸也是合适的，例如存在于或衍生于松浆油的松香、氢化松香、及树脂酸和氢化的树脂酸。

其它例子描述于“表面活性剂和洗涤剂（Surface Active Agents and Detergents）”（Vol. I 和 II，Schwartz、Perry 和 Berch 著）中。通常，各种这样的表面活性剂也公开于 US3929678（Laughlin 等人，1975 年 12 月 30 日颁布）的 23 栏 58 行 - 29 栏 23 行中（该文献引入本文作为参考）。

当其中含有时，本发明的洗衣洗涤剂组合物一般含有约 1% - 约 40%（重量），优选约 3% - 约 20%（重量）的这种阴离子表面活性剂。

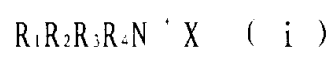
本发明的洗衣洗涤剂组合物也可以含有阳离子、两性、两性离子和半极性表面活性剂，以及除本文已经叙述以外的非离子和/或阴离子表面活性剂。

适用于本发明洗衣洗涤剂组合物中的阳离子洗涤表面活性剂是具有一个长链烷基的那些表面活性剂。这样的阳离子表面活性剂的例子包括铵表面活性剂例如烷基三甲基铵卤化物，和具有下式的那些表面活性剂：

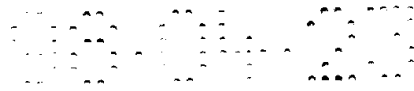


其中 R^2 是在烷基链中具有约 8 - 约 18 个碳原子的烷基或烷基苄基，每个 R^3 选自： $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 和其混合物；每个 R^4 选自： $C_1 - C_3$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 羟基烷基、由两个 R^3 基团连接在一起形成的苄基环结构、 $-CH_2CHOH-CHOHCOR^6CHOHCH_2OH-$ （其中 R^6 是任意己糖或分子量低于约 1000 的己糖聚合物）、和当 y 不是 0 时是氢； R^5 与 R^4 相同或者 R^5 是其中 $R^2 + R^3$ 的碳原子总数不大于约 18 的烷基链；每个 y 是 0 - 约 10 且该 y 值的和是 0 - 约 15；和 X 是任何相容的阴离子。

非常优选的阳离子表面活性剂是具有下式的、在本发明组合物中有用的水溶性季铵化合物：



其中 R_1 是 $C_8 - C_{16}$ 烷基，每个 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地是 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 羟基烷基、苄基、和 $-(C_2H_4O)_xH$ ，其中 x 的值为 2 - 5，和 X 是阴离子。 R_2 、 R_3 或 R_4 中不多于一个应该是苄基。



优选用于 R_1 的烷基链是 $C_{12} - C_{15}$ ，特别地，其中该烷基是从椰子或棕榈仁脂衍生的链长度的混合物，或是通过烯烃合成或 OXO 醇合成来合成衍生的。

5 对于 R_2 、 R_3 和 R_4 ，优选的基团是甲基和羟基乙基，和阴离子 X 可以选自：卤化物、甲硫酸根、醋酸根和磷酸根离子。

用于本文中的合适的式 (i) 季铵化合物的例子是：

椰子基三甲基铵氯化物或溴化物；

椰子基甲基二羟基乙基铵氯化物或溴化物；

癸基三乙基铵氯化物；

10 癸基二甲基羟基乙基铵氯化物或溴化物；

C_{12-15} 二甲基羟基乙基铵氯化物或溴化物；

椰子基二甲基羟基乙基铵氯化物或溴化物；

肉豆蔻基三甲基铵甲基硫酸盐；

月桂基二甲基苄基铵氯化物或溴化物；

15 月桂基二甲基(乙氧基)铵氯化物或溴化物；

胆碱酯(式 (i) 的化合物，其中 R_1 是 $CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_{12-15}$ 烷基和 $R_2R_3R_4$ 是甲基)。

二烷基咪唑啉[式 (i) 的化合物]。

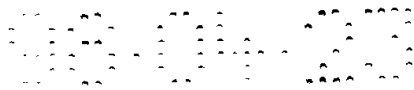
20 其它在本文中有用的阳离子表面活性剂也描述于 US4228044 (Cambre, 1980 年 10 月 14 日颁布) 和欧洲专利申请 EP000224 中。

当其中含有时，本发明的洗衣洗涤剂组合物一般含有 0.2% - 约 25% (重量)，优选约 1% - 约 8% (重量) 的这种阳离子表面活性剂。

25 两性表面活性剂也适用于本发明的洗衣洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可以概括地描述为仲或叔胺的脂族衍生物，或杂环的仲和叔胺的脂族衍生物，其中脂族基团可以是直链或支链的。脂族取代基之一含有至少约 8 个碳原子，一般约 8 - 约 18 个碳原子，和至少一个含有阴离子水增溶基团，例如羧基、磺酸根、硫酸根。两性表面活性剂的例子见 US3929678 (Langhlin 等人, 1975 年 12 月 30 日颁布) 的 19 栏 18 - 35 行。

30 当其中含有时，本发明的洗衣洗涤剂组合物一般含有 0.2% - 约 15% (重量)，优选约 1% - 约 10% (重量) 的这种两性表面活性剂。

两性离子表面活性剂也适用于本发明的洗衣洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可以概括地描述为仲和叔胺的衍生物，或杂环的仲和叔胺的衍生物，或季铵、季磷或叔硫化合物的衍生物。两性离子表面活性剂的例子见 US3929678 (Langhlin 等人, 1975 年 12 月 30 日颁布) 的 19 栏

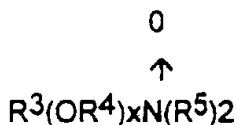


38行 - 22栏 48行。

当其中含有时，本发明的洗衣洗涤剂组合物一般含有 0.2% - 约 15% (重量)，优选约 1% - 约 10% (重量) 的这种两性离子表面活性剂。

5 半极性非离子表面活性剂是一特殊类型的非离子表面活性剂，它包括：含有一个约 10 - 约 18 个碳原子烷基部分和两个选自含有约 1 - 约 3 个碳原子的烷基基团和羟基烷基基团的水溶性氧化胺；含有一个约 10 - 约 18 个碳原子烷基部分和两个选自含有约 1 - 约 3 个碳原子的烷基基团和羟基烷基基团的水溶性氧化磷；和含有一个约 10 - 约 18 个碳原子
10 烷基部分和一个选自含有约 1 - 约 3 个碳原子的烷基和羟基烷基部分的水溶性亚砷。

半极性非离子表面活性剂包括具有下式的氧化胺表面活性剂：



15

其中 R³ 是含有约 8 - 约 22 个碳原子的烷基、羟基烷基、或烷基苯基基团、或其混合物；R⁴ 是含有约 2 - 约 3 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基基团或其混合物；x 是 0 - 约 3；和每个 R⁵ 是含有约 1 - 约 3 个碳原子的烷基或羟基烷基基团，或含有约 1 - 约 3 个环氧乙烷基团的聚环氧乙
20 烷基团。R⁵ 基团可以彼此连接(例如通过氧或氮原子)从而形成环结构。

特别地，这些氧化胺表面活性剂包括 C₁₀ - C₁₈ 烷基二甲基氧化胺和 C₈ - C₁₂ 烷氧基乙基二羟基乙基氧化胺。

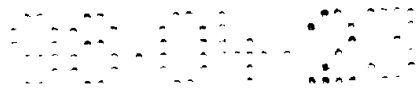
当其中含有时，本发明的洗衣洗涤剂组合物一般含有 0.2% - 约 15% (重量)，优选约 1% - 约 10% (重量) 的这种半极性非离子表
25 面活性剂。

任选的洗涤剂组分：

本发明优选的洗涤剂组合物还可以含有提供清洗性能和/或织物护理益处的酶。所述的酶包括选自下面的酶：纤维素酶、半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、葡糖 - 淀粉酶、淀粉酶、脂酶、角质酶、果胶酶、
30 还原酶、氧化酶、苯酚氧化酶、脂氧合酶、木质素酶、支链淀粉酶、单宁酶、戊聚糖酶、malanases、β - 葡聚糖酶、阿糖苷酶或其混合物。

优选的组合是具有可常规使用酶如蛋白酶、淀粉酶、脂酶、角质酶和/或纤维素酶与按照本发明的角蛋白酶结合的清洗组合物。

用于本发明中的纤维素酶包括细菌或真菌纤维素酶。优选地，它们
35 的最佳 pH 在 5 - 9.5 之间。合适的纤维素酶公开于 US4435307



(Barbesgaard 等人) 中, 它公开了从 *Humicola insolens* 生产的真菌纤维素酶。合适的纤维素酶也公开于 GB-A-2075028; GB-A-2095275 和 DE-OS-2247832 中。

5 这种纤维素酶的例子是通过 *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*), 特别是腐质酶属菌株 DSM 1800 产生的纤维素酶。

其它合适的纤维素酶是源于分子量为约 50KDa、等电点为 5.5 并含有 415 个氨基酸的 *Humicola insolens* 的纤维素酶。特别合适的纤维素酶是具有颜色护理益处的纤维素酶。这样酶的例子是 Novo 在 1991 年 11 月 6 日申请的欧洲专利申请号 91202879.2 中描述的纤维素酶。

10 过氧化物酶与氧源如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等结合使用。它们一般用于“溶液漂白”, 即防止在洗涤操作期间脱离的染料或颜料在溶液中从一个被洗物转移到另一个被洗物。过氧化物酶在本领域是已知的, 并且包括, 例如, 辣根过氧化物酶、木质素酶和卤代过氧化物酶例如氯代和溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开于, 例如 PCT 国际申请 W089/099813 和 1991 年 11 月 6 日申请的欧洲专利申请号 91202882.6 中。

所述的纤维素酶和/或过氧化物酶一般以 0.0001% - 2% 活性酶的量(以洗涤剂组合物重量计)加入到洗涤剂组合物中。

20 优选的可从市场上购得的蛋白酶包括: 由 Novo Nordisk A/S(Denmark)以商品名 Alcalase、Savinase、Primase、Durazym 和 Esperase 销售的那些, 由 Gist-Brocades 以商品名 Maxatase、Maxacal 和 Maxapem 销售的那些, 由 Genencor International 销售的那些, 和由 Solvay Enzymes 以商品名 Opticlean 和 Optimase 销售的那些。在我们未结案申请 USSN 08/136797 中所述的蛋白酶也可以包含在本发明的洗涤剂组合物中。可以以 0.0001% - 2% 活性酶的量(以洗涤剂组合物重量计)将蛋白酶加入到按照本发明的组合物中。

30 可以包括在本发明洗涤剂组合物中的其它优选的酶包括脂酶。用于洗涤剂用途的合适脂酶包括由假单胞菌属, 例如司徒茨氏假单胞菌 ATCC 19.154 产生的那些, 如在英国专利 1372034 中所公开的。合适的脂酶包括由微生物荧光假单胞菌 IAM 1057 产生的、与脂酶抗体显示阳性免疫交叉反应的那些。该酶可从 Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japan 以商品名脂酶 P “Amano” (下文中称之为“ Amano-P ”) 得到。特别合适的脂酶是这些脂酶, 例如 M1 Lipase³ 和 Lipomax³ (Gist-Brocades) 和 Lipolase³ (Novo), 发现它们当与本发明的组合物结合使用时是非常有

效的。

也合适的是被认为是特定类型脂酶（即不需要界面活化的脂酶）的角质酶[EC 3.1.1.50]。将角质酶加入到洗涤剂组合物中已经描述于，例如，WO-A-88/09367(genencor)中。

5 一般以 0.0001 % - 2 % 活性酶的量（以洗涤剂组合物重量计）将脂酶和/或角质酶加入到洗涤剂组合物中。

可以包括淀粉酶（ α 和/或 β ）用于除去碳水化合物基的污斑。合适的淀粉酶是 Termamyl[®] (Novo Nordisk)、Fungamyl[®] 和 BAN[®] (Novo Nordisk)。

10 上述酶可以是任何合适来源的，例如植物、动物、细菌、真菌和酵母来源。

一般以 0.0001 % - 2 % 活性酶的量（以洗涤剂组合物重量计）将所述酶加入到洗涤剂组合物中。

可以加入的其它合适的洗涤剂组分是在 1992 年 1 月 31 日申请的未
15 结案欧洲专利申请 92870018.6 中描述的酶氧化清除剂。这样的酶氧化清除剂的例子是乙氧基化的四亚乙基聚胺。

特别优选的洗涤剂组分与也提供颜色护理益处的技术组合。这些技术的例子是用于保持颜色的金属催化剂。这样的金属催化剂在未结案的欧洲专利申请号 92870181.2 中有描述。

20 可以包括在本发明洗涤剂组合物中的附加任选洗涤剂组分包括漂白剂，例如 PB1、PB4 和粒径为 400 - 800 微米的过碳酸盐。这些漂白剂组分可以包括一种或多种氧漂白剂，并且根据所选择的漂白剂，包括一种或多种漂白活化剂。当其存在时，氧漂白化合物一般以约 1 % - 约
25 % 的量存在。通常，在非液体配方例如颗粒洗涤剂中，漂白化合物是
25 任选组分。

用于本文中的漂白剂可以是任何对洗涤剂组合物有用的漂白剂，包括氧漂白剂以及本领域已知的其它漂白剂。

适用于本发明中的漂白剂可以是活化的或非活化的漂白剂。

30 一类可以使用的氧漂白剂包括过羧酸漂白剂和其盐。这类试剂的合适的例子包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物、间氯过苯甲酸的镁盐、4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸和二过氧十二双酸。这样的漂白剂公开于：US4483781、美国专利申请 740446、欧洲专利申请 0133354 和 US4412934 中。非常优选的漂白剂还包括 6-壬基氨基-6-氧代过氧己酸，如在 US4634551 中所述的。

35 另一类可以使用的漂白剂包括卤漂白剂。例如，次氯酸盐漂白剂的



例子包括三氯异氰尿酸和二氯异氰尿酸钠和钾和 N - 氯代和 N - 溴代烷炔磺酰胺。一般以最终产品重量的 0.5 - 10 % , 优选 1 - 5 % 的量加入这样的材料。

可以将过氧化氢释放剂与漂白活化剂结合使用, 该漂白活化剂是:

- 5 例如四乙酰乙二胺 (TAED)、壬酰氧基苯磺酸盐 (NOBS, 述于 US4412934 中)、 3, 5-三甲基羟己酰氧基苯磺酸盐 (ISONOBS, 述于 EP120591 中) 或五乙酰基葡萄糖 (PAG); 将它们过水解形成过酸作为活性漂白物质, 导致改进的漂白效果。另外, 非常合适的是这些漂白活化剂: C₈(6-辛酰氨基己酰基)氧化苯磺酸盐、 C₉(6-壬酰氨基己酰基)氧化苯磺酸盐和
- 10 C₁₀(6-癸酰氨基己酰基)氧化苯磺酸盐或其混合物。还合适的活化剂是酰化的柠檬酸酯, 例如在未结案的欧洲专利申请号 91870207.7 所公开的。

在我们未结案的申请 USSN 08/136626 中描述了有用的漂白剂, 包括用于按照本发明清洗组合物中的、含有漂白活化剂和过氧漂白化合物的过氧酸和漂白剂体系。

- 15 过氧化氢也可以通过加入能够在洗涤和/或漂洗过程的开始或期间生成过氧化氢的酶体系 (即酶和酶作用物) 而存在。这样的酶体系公开于 1991 年 10 月 9 日申请的 EP 专利申请 91202655.6 中。

- 除了氧漂白剂以外的漂白剂也是本领域已知的并且可以在本发明中使用。特别重要的一类非氧漂白剂包括光活化漂白剂, 例如磺化的锌
- 20 和/或铝酞菁。这些材料可以在洗涤期间沉积在被洗物上。当存在氧时用光照射时, 例如通过将衣服挂出在日光中干燥时, 该磺化的锌酞菁被活化, 结果该被洗物被漂白。优选的锌酞菁和光活化漂白方法描述于 US4033718 中。一般地, 洗涤剂组合物将含有约 0.025 % - 约 1.25 % (重量) 的磺化锌酞菁。

- 25 按照本发明的组合物还可以含有助洗剂体系。任何常规的助洗剂体系适用于本文中, 包括硅铝酸盐材料、硅酸盐、多羧酸盐和脂肪酸、诸如乙二胺四乙酸盐的材料、金属离子多价整合剂例如氨基聚膦酸盐, 尤其是乙二胺四亚甲基膦酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸。尽管由于明显的环境原因较不优选, 但本文中也可以使用磷酸盐。

- 30 合适的助洗剂可以是无机离子交换材料, 一般是无机水合硅铝酸盐材料, 更具体地, 是水合的合成沸石例如水合的沸石 A、X、B、HS 或 MAP。

另一个合适的无机助洗剂材料是层状硅酸盐, 例如 SKS - 6 (Hoechst)。SKS - 6 是由硅酸钠构成的结晶层状硅酸盐 (Na₂Si₂O₇)。

- 35 合适的含有 1 个羧基的多羧酸盐包括: 乳酸、乙醇酸和其醚衍生物,

如在比利时专利号 831368、821369 和 821370 中所公开的。含有 2 个羧基的多羧酸盐包括：琥珀酸、丙二酸、(亚乙二氧基)二乙酸、马来酸、二乙醇酸、酒石酸、丙醇二酸和富马酸的水溶性盐，以及在德国专利 2446686 和 2446687 及 US3935257 中所述的醚羧酸盐，和在比利时专利号 840,623 中所述的亚硫酰基羧酸盐。含有 3 个羧基的多羧酸盐包括：具体地，水溶性柠檬酸盐、乌头酸盐和柠康酸盐以及琥珀酸盐衍生物，例如，在英国专利号 1379241 中所述的羧甲氧基琥珀酸盐、在荷兰申请 7205873 中所述的乳氧基琥珀酸盐、和氧化多羧酸盐材料例如在英国专利号 1387447 中所述的 2-氧杂-1,1,3-丙烷三羧酸盐。

10 含有 4 个羧基的多羧酸盐包括：在英国专利号 1261829 中公开的氧联二琥珀酸盐、1,1,2,2-乙烷四羧酸盐、1,1,3,3-丙烷四羧酸盐和 1,1,2,3-丙烷四羧酸盐。含有磺基取代基的多羧酸盐包括：在英国专利号 1398421 和 1398422 和在 US3936448 中公开的磺基琥珀酸盐衍生物、和在英国专利号 1082179 中所述的磺化热解的柠檬酸盐，同时在英国专利号 1439000 中公开了含有磷取代基的多羧酸盐。

15 脂环和杂环多羧酸盐包括：环戊烷-顺,顺,顺,-四羧酸盐、环戊二烯酰胺五羧酸盐、2,3,4,5-四氢咪喃-顺,顺,顺,-四羧酸盐、2,5-四氢咪喃-顺-二羧酸盐、2,2,5,5-四氢咪喃-四羧酸盐、1,2,3,4,5,6-己烷-六羧酸盐和多元醇如山梨醇、甘露糖醇和木糖醇的羧基甲基衍生物。芳族多羧酸盐包括：在英国专利号 1425343 中公开的苯六甲酸、1,2,3,4,-苯四酸和苯二甲酸衍生物。

在上面的多羧酸盐中，优选的多羧酸盐是每分子含有最多达 3 个羧基的羟基羧酸盐，更具体地是柠檬酸盐。

25 优选的用于本发明组合物中的助洗剂体系包括水溶性硅铝酸盐助洗剂例如沸石 A 或层状硅酸盐 (SKS-6)，和水溶性羧酸盐螯合剂例如柠檬酸的混合物。

包括在本发明洗涤剂组合物中的合适的螯合剂是乙二胺-N,N'-二琥珀酸 (EDDS) 或其碱金属、碱土金属、铵或取代铵盐、或其混合物。优选的 EDDS 化合物是游离酸形式和其钠或镁盐。这样的优选的 EDDS 钠盐的例子包括 Na₂EDDS 和 Na₃EDDS。这样的优选的 EDDS 镁盐的例子包括 MgEDDS 和 Mg₂EDDS。镁盐最优选包括在按照本发明的组合物中。

优选的助洗剂体系包括水溶性硅铝酸盐助洗剂例如沸石 A，和水溶性羧酸盐螯合剂例如柠檬酸的混合物。

35 可以形成用于颗粒组合物中助洗剂体系部分的其它助洗剂材料包括无机材料例如碱金属碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐，和有机材料例如有机

磷酸盐、氨基聚亚烷基磷酸盐和氨基多羧酸盐。

其它合适的水溶性有机盐是均聚或共聚的酸，或其盐，其中该聚羧酸包括至少 2 个被不多于 2 个碳原子彼此分离的羧基。

5 这类聚合物公开于 GB-A-1596756 中。这样盐的例子是 MW 2000 - 5000 的聚丙烯酸盐和其与马来酸酐的共聚物，这样的共聚物的分子量为 20000 - 70000，特别是约 40000。

一般以组合物重量的 10% - 80%，优选 20% - 70% 和最一般 30% - 60% 的量包括洗净助洗剂盐。

10 另一个任选的组分是抑泡剂，例如聚硅氧烷，和二氧化硅 - 聚硅氧烷混合物。聚硅氧烷一般用烷基化的聚硅氧烷材料表示，而二氧化硅一般以细分散的形式（例如二氧化硅气凝胶和干凝胶和各种类型的疏水二氧化硅）使用。这些材料可以作为颗粒加入，其中该抑泡剂以水溶性的或水分散性的、基本上非表面活性洗涤剂不能渗透的载体有利地可释放地加入。另外，该抑泡剂可以溶解在或分散在液体载体中和通过喷雾在
15 一种或多种其它组分上使用。

优选的聚硅氧烷泡沫控制剂公开于 Bartollota 等人的 US3933672 中。其它特别有用的抑泡剂是在 1977 年 4 月 28 日公开的德国专利申请 DTOS 2646126 中所述的自乳化的聚硅氧烷抑泡剂。这样化合物的例子是
20 可从 Dow Corning 购得的 DC - 544，它是硅氧烷 - 二元醇的共聚物。特别优选的泡沫控制剂是包括硅油和 2-烷基-链烷醇混合物的泡沫抑制剂体系。合适的 2-烷基-链烷醇是可以以商品名 Isofol 12 R 购得的 2-丁基-辛醇。

这样的抑泡剂体系叙述于 1992 年 11 月 10 日申请的未结案欧洲专利申请号 92870174.7 中。

25 特别优选的聚硅氧烷泡沫控制剂描述于未结案的欧洲专利申请号 92201649.8 中。所述的组合物可以包括聚硅氧烷/二氧化硅混合物以及锻制的非多孔二氧化硅例如 Aerosil³。

一般以组合物重量的 0.001% - 2%，优选 0.01% - 1% 的量使用上述的抑泡剂。

30 可以使用其它用于洗涤剂组合物中的组分，例如，污垢悬浮剂、污垢解脱剂、荧光增白剂、摩擦剂、杀菌剂、晦暗抑制剂、着色剂和/或包胶或非包胶的香料。

特别合适的包胶材料是由如 GB 1464616 中所述的多糖和多羟基化合物的混合物组成的水溶性胶囊。

35 其它合适的水溶性包胶材料包括从取代二羧酸的未凝胶化淀粉酸酯

衍生的糊精，例如在 US3455838 中所述的。这些酸酯糊精优选是从淀粉制备的，这样的淀粉如蜡状玉米、蜡状高粱、西（谷）米、木薯淀粉和马铃薯。所述包胶材料的合适例子包括由 National Starch 生产的 N-Lok。该 N-Lok 包胶材料是由改性玉米淀粉和葡萄糖组成的。该淀粉是

5

通过加入单功能取代基团例如辛烯基琥珀酸酐改性的。
适合于本文中的抗再沉积和污垢悬浮剂包括：纤维素衍生物例如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素，和均聚或共聚的聚羧酸或其盐。该类聚合物包括：前面提到作为助洗剂的聚丙烯酸酯和马来酸酐-丙烯酸共聚物，以及马来酸酐与乙烯、甲基乙烯基醚或甲基丙烯酸的共聚物，该马来酸酐构成该共聚物的至少 20%（摩尔）。一般以组合物重量的 0.5% - 10%，更优选 0.75% - 8%，最优选 1% - 6% 的量使用这些材料。

10

优选的荧光增白剂是阴离子性的，其例子是：4,4'-双-(2-二乙醇氨基-4-苯胺基-s-三嗪-6-基氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠盐、4,4'-双-(2-吗啉代-4-苯胺基-s-三嗪-6-基氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠、4,4'-双-(2,4-二苯胺基-s-三嗪-6-基氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠、4',4''-双-(2,4-二苯胺基-s-三嗪-6-基氨基)芪-2-磺酸一钠、4',4''-双-(2-苯胺基-4-(N-甲基-N-2-羟乙基氨基)-s-三嗪-6-基氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠、4,4'-双-(4-苯基-2,1,3-三唑-2-基)芪-2:2'-二磺酸二钠、4,4'-双-(2-苯胺基-4-(1-甲基-2-羟乙基氨基)-s-三嗪-6-基氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠、2(芪基-4''-(萘并-1',2':4,5)-1,2,3-三唑)-2''-磺酸钠和 4,4'-双-(2-磺基苯乙烯基)联苯。

15

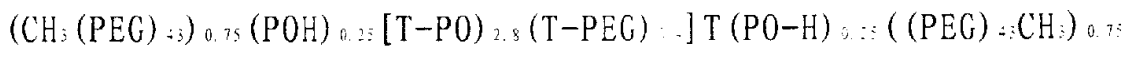
20

其它有用的聚合材料是聚乙二醇，特别是分子量为 1000 - 10000，更优选 2000 - 8000 和最优选约 4000 的那些聚乙二醇。以 0.20% - 5%（重量），更优选 0.25% - 2.5%（重量）的量使用这些材料。这些聚合物和上述均聚或共聚的聚羧酸盐对于改进白度维持、织物灰尘沉积、和存在过渡金属杂质时清洗粘土、蛋白质的和可氧化的污垢是有效的。

25

在本发明组合物中有用的污垢解脱剂一般是对苯二甲酸与以各种排列的乙二醇和/或丙二醇单元的共聚物或三元共聚物。这种聚合物的例子公开于共同转让的 US4116885 和 US4711730 和欧洲公开专利申请号 0272033 中。按照 EP-A-0272033 的特别优选的聚合物具有下式：

30



35

其中 PEG 是 $-(OC_2H_4)_n-$, PO 是 $(OC_3H_6O)_n$ 和 T 是 $(pcOC_6H_4CO)_n$ 。

还非常有用的是改性的聚酯, 它为对苯二酸二甲酯、磺基间苯二酸二甲酯、乙二醇和 1,2-丙二醇的无规共聚物, 该端基主要由磺基苯甲酸酯和次要由乙二醇和/或丙二醇的单酯组成。目的是得到在两端“主要”由磺基苯甲酸酯封端的聚合物, 在本文中, 大部分所述的共聚物是由磺基苯甲酸酯封端的。然而, 某些共聚物封端较不完全, 因此其端基可以由乙二醇和/或 1,2-丙二醇的单酯组成, 但这样的物质仅“次要”地组成其端基。

本文中所选择聚酯含有约 46% (重量) 的对苯二酸二甲酯, 约 16% (重量) 的 1,2-丙二醇, 约 10% (重量) 的乙二醇, 约 13% (重量) 磺基苯甲酸二甲酯和约 15% (重量) 的磺基间苯二酸二甲酯, 并具有约 3000 的分子量。该聚酯和其制备方法详细地描述于 EPA 311342 中。

柔软剂

也可以将织物柔软剂加入到按照本发明的洗衣洗涤剂组合物中。这些试剂在类型上可以是无机或有机的。无机柔软剂的例子是在 GB-A-1400898 和 USP5019292 中公开的绿土粘土。有机织物柔软剂包括如在 GB-A-1514276 和 EP-B 0011340 中公开的水不溶性叔胺, 其与单 C12 - C14 季铵盐的组合公开于 EP-B 0026527 和 EP-B 0026528 中和如在 EP-B 00242919 中所公开的二长链酰胺。织物柔软剂体系的其它有用有机组分包括高分子量的聚环氧乙烷材料, 如在 EP-A-0299575 和 0313146 中所公开的。

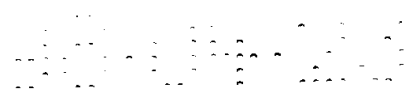
绿土粘土的含量一般在 5% - 15% (重量) 的范围, 更优选 8% - 12% (重量), 作为干混合组分材料加入到配方剩余物中。以 0.5% - 5% (重量), 一般 1% - 3% (重量) 的量加入有机织物柔软剂例如水不溶性叔胺或二长链酰胺材料, 同时以 0.1% - 2% (重量), 一般 0.15% - 1.5% (重量) 的量加入高分子量聚环氧乙烷材料和水溶性阳离子材料。一般将这些材料加入到该组合物的喷雾干燥部分上, 尽管在某些情况下, 作为干混颗粒加入它们可以更方便, 或者作为熔融的液体将它们喷雾到组合物的其它固体组分上。

染料转移抑制

本发明还涉及抑制在包括着色织物的织物洗涤操作期间遇到的溶解和悬浮染料从一个织物转移到另一个织物的方法。

聚合染料转移抑制剂

按照本发明的组合物还包括 0.001% - 10% (重量), 优选 0.01% - 2% (重量), 和更优选 0.05% - 1% (重量) 的聚合染料转移抑制



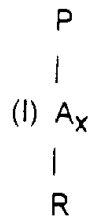
剂。为了抑制染料从着色织物转移到被洗涤的织物上，一般将所述的聚合染料转移抑制剂加入到洗涤剂组合物中。这些聚合物具有在染料有机会在洗涤中附着在其它物品上之前络合或吸附从染色织物洗涤掉的短效染料的能力。

5 特别合适的聚合染料转移抑制剂是聚胺 N - 氧化物聚合物、N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑，或其混合物。

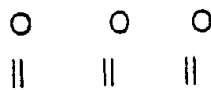
加入这样的聚合物也增强本发明的酶的性能。

a) 聚胺 N - 氧化物聚合物

10 适用的聚胺 N - 氧化物聚合物包含具有下列结构式的单元：



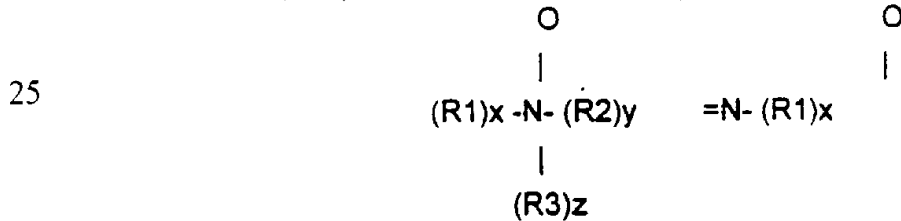
15 其中 P 是可聚合单元，其中可以将 R - N - O 基团连接到可聚合单元上，或其中该 R - N - O 基团形成可聚合单元的一部分，或两者的组合；



A 是 NC, CO, C, -O-, -S-, -N- ; x 是 0 或 1;

20 R 是脂肪族、乙氧基化的脂肪族、芳香族、杂环或脂环基团或其任意组合，该 N - O 基团的氮原子可以连接其上或者其中该 N - O 基团的氮原子是这些基团的一部分。

N - O 基团可以用下面的通式表示：



30 其中 R1、R2 和 R3 是脂肪族、乙氧基化的脂肪族、芳香族、杂环或脂环基团或其任意组合，x 或 / 和 y 或 / 和 z 是 0 或 1 和其中该 N - O 基团的氮原子可以连接其上或者其中该 N - O 基团的氮原子是这些基团的一部分。

该 N - O 基团可以是该可聚合单元 (P) 的一部分，或可以连接到聚合骨架上，或两者的组合。

35 合适的其中 N - O 基团形成可聚合单元一部分的聚胺 N - 氧化物包括其中 R 选自脂族、芳族、脂环族或杂环基团的聚胺 N - 氧化物。

一类所述的聚胺 N - 氧化物包括其中 N - O 基团的氮原子形成该 R - 基团一部分的这类聚胺 N - 氧化物。优选的聚胺 N - 氧化物是这些聚胺 N - 氧化物，其中 R 是杂环基团，例如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶、喹啉、吡啶和其衍生物。

5 另一类所述的聚胺 N - 氧化物包括其中 N - O 基团的氮原子连接到该 R - 基团上的聚胺 N - 氧化物。

其它合适的聚胺 N - 氧化物是该 N - O 基团连接到可聚合单元上的聚胺氧化物。

10 这些聚胺 N - 氧化物的优选类别是具有通式 (I) 的聚胺 N - 氧化物，其中 R 是芳香、杂环或脂环族基团，其中该 N - O 官能团的氮原子是所述 R 基团的一部分。

这类物质的例子是其中 R 是杂环化合物，例如吡啶、吡咯、咪唑和其衍生物的聚胺氧化物。

15 另一类优选的聚胺 N - 氧化物是具有通式 (I) 的聚胺 N - 氧化物，其中 R 是芳香、杂环或脂环族基团，其中该 N - O 官能团的氮原子连接到所述 R 基团上。

这类物质的例子是其中 R 基团可以是芳香基团，例如苯基的聚胺氧化物。

20 可以使用任何聚合物骨架，只要形成的胺氧化物聚合物是水溶性的并且具有染料转移抑制性能。合适的聚合物骨架的例子是聚乙烯类、聚亚烷基类、聚酯类、聚醚类、聚酰胺、聚酰亚胺类、聚丙烯酸酯类及其混合物。

25 本发明的胺 N - 氧化物聚合物的胺与胺 N - 氧化物的比例一般是 10: 1 - 1: 1000000。然而，存在于聚胺氧化物聚合物中的氧化胺基团的数量可以通过适当的共聚合或者通过适当的 N - 氧化度而改变。优选地，胺与胺 N - 氧化物的比例是 2: 3 - 1: 1000000。更优选 1: 4 - 1: 1000000，最优选 1: 7 - 1: 1000000。本发明的聚合物实际上包括其中一种单体类型是胺 N - 氧化物而其他单体类型或者是胺 N - 氧化物或者不是胺 N - 氧化物的无规或嵌段共聚物。聚胺 N - 氧化物的
30 胺氧化物单元的 $PK_a < 10$ ，优选 $PK_a < 7$ ，更优选 $PK_a < 6$ 。

可以以几乎任何聚合度得到聚胺氧化物。聚合度并不是关键性的，只要该材料具有所需要的水溶性和染料悬浮能力就行。

一般地，平均分子量在 500 - 1000,000 的范围；优选 1,000 - 50,000；更优选 2,000 - 30,000；最优选 3,000 - 20,000。

b) N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物

用于本发明中的 N - 乙烯基咪唑 N - 乙烯基吡咯烷酮聚合物的平均分子量范围是 5,000 - 1,000,000, 优选 20,000 - 200,000。

非常优选的用于按照本发明洗涤剂组合物中的聚合物包括选自 N - 乙烯基咪唑 N - 乙烯基吡咯烷酮共聚物的聚合物, 其中所述聚合物的平均分子量在 5,000 - 50,000 的范围, 更优选 8,000 - 30,000, 最优选 10,000 - 20,000。

平均分子量范围是通过如 Barth H. G. 和 Mays J. W. 在化学分析 (Chemical Analysis), Vol 113 “聚合物表征的现代方法 (Modern Methods of Polymer Characterization)”中所述的光散射测定的。

非常优选的 N - 乙烯基咪唑 N - 乙烯基吡咯烷酮共聚物的平均分子量在 5,000 - 50,000 的范围, 更优选 8,000 - 30,000, 最优选 10,000 - 20,000。

该 N - 乙烯基咪唑 N - 乙烯基吡咯烷酮共聚物的特征在于具有所述平均分子量范围的共聚物提供了极好的染料转移抑制性质, 同时对配制的洗涤剂组合物的清洗性能没有不利影响。

本发明的 N - 乙烯基咪唑 N - 乙烯基吡咯烷酮共聚物的 N - 乙烯基咪唑与 N - 乙烯基吡咯烷酮的摩尔比是 1 : 0.2, 更优选 0.8 : 0.3, 最优选 0.6 : 0.4。

c) 聚乙烯吡咯烷酮聚合物

本发明的洗涤剂组合物也可以使用平均分子量为约 2,500 - 约 400,000, 优选约 5,000 - 约 200,000, 和更优选约 5,000 - 约 50,000, 和最优选约 5,000 - 约 15,000 的聚乙烯基吡咯烷酮 (“ PVP ”)。合适的聚乙烯吡咯烷酮可从 ISP Corporation, New York, NY 和 Montreal, Canada 以产品名 PVP K - 15 (粘度分子量为 10,000), PVP K - 30 (平均分子量为 40,000), PVP K - 60 (平均分子量为 160,000), 和 PVP K - 90 (平均分子量为 360,000) 购得。其它合适的可从 BASF Cooperation 购得的聚乙烯吡咯烷酮包括 Sokalan HP 165 和 Sokalan HP 12; 洗涤剂领域的技术人员已知的聚乙烯吡咯烷酮 (见, 例如, EP - A - 262897 和 EP - A - 256696)。

d) 聚乙烯基 噁唑烷酮

本发明的洗涤剂组合物也可以使用聚乙烯基噁唑烷酮作为聚合染料转移抑制剂。所述的聚乙烯基噁唑烷酮的平均分子量为约 2,500 - 约 400,000, 优选约 5,000 - 约 200,000, 更优选约 5,000 - 约 50,000, 和最优选约 5,000 - 约 15,000。

e) 聚乙烯基咪唑

本发明的洗涤剂组合物也可以使用聚乙烯基咪唑作为聚合染料转移抑制剂。所述的聚乙烯基咪唑的平均分子量为约 2,500 - 约 400,000, 优选约 5,000 - 约 200,000, 更优选约 5,000 - 约 50,000, 和最优选约 5,000 - 约 15,000。

洗涤方法

本文中所述的方法包括用常规的方法和下文举例说明的方法将织物与洗涤溶液接触。

一般在清洗过程中进行本发明的方法。该清洗方法优选在 5 - 95 °C, 尤其是 10 - 60 °C 之间进行。处理溶液的 pH 优选 7 - 11, 尤其是 7.5 - 10.5。

下面的实施例是说明本发明组合物的, 但不是对本发明范围的限制或另外的限定。

在洗涤剂组合物中, 缩写的组分符号具有下面意义:

LAS	:	直链 C ₁₂ 烷基苯磺酸钠
TAS	:	牛脂烷基硫酸钠
XYAS	:	C _{1x} - C _{1y} 烷基硫酸钠
SAS	:	钠盐形式的 C ₁₂ - C ₁₄ 仲 (2, 3) 烷基硫酸盐
APG	:	式 C ₁₂ - (糖基) _x 的烷基多苷表面活性剂, 其中 x 是 1.5
AEC	:	式 C ₁₂ 乙氧基 (2) 羧酸盐的烷基乙氧基羧酸盐表面活性剂
SS	:	式 2 - 丁基辛酸的仲皂
25EY	:	主要为 C ₁₂ - C ₁₅ 直链伯醇与平均 Y 摩尔环氧乙烷缩合的产物
45EY	:	主要为 C ₁₅ - C ₁₈ 直链伯醇与平均 Y 摩尔环氧乙烷缩合的产物
XYEYS	:	每摩尔与平均 Z 摩尔环氧乙烷缩合的 C _{1x} - C _{1y} 烷基硫酸钠
非离子表面活性剂	:	由 BASF GmbH 以商品名 Plurafax LF404 销售的平均乙氧基化度为 3.8 和平均丙氧基化度为 4.5 的 C ₁₃ - C ₁₅ 混合乙氧基化/丙氧基化脂肪醇
CFAA	:	C ₁₂ - C ₁₄ 烷基 N - 甲基葡糖酰胺
TFAA	:	C ₁₅ - C ₁₈ 烷基 N - 甲基葡糖酰胺
硅酸盐	:	无定型硅酸钠 (SiO ₂ : Na ₂ O 比 = 2.0)

NaSKS - 6	: 式 $\delta - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的结晶层状硅酸盐
碳酸盐	: 无水碳酸钠
磷酸盐	: 三聚磷酸钠
MA/AA	: 1 : 4 的马来酸/丙烯酸共聚物, 平均分子量为约 80,000
聚丙烯酸酯	: 由 BASF GmbH 以商品名 PA30 销售的平均分子量为 8,000 的聚丙烯酸酯均聚物
沸石 A	: 式 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO})_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 的初级粒径为 1 - 10 微米的水合硅铝酸钠
柠檬酸盐	: 柠檬酸三钠二水合物
柠檬酸	: 柠檬酸
过硼酸盐	: 无水过硼酸钠一水合物漂白剂, 经验式为 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
PB4	: 无水过硼酸钠四水合物
过碳酸盐	: 经验式为 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过硼酸钠漂白剂
TAED	: 四乙酰乙二胺
石蜡	: 由 Wintershall 以商品名 Winog70 销售的石蜡油
角蛋白酶	: 本申请中所述的酶
蛋白酶	: 由 Novo Nordisk A/S 以商品名 Savinase 销售的分解蛋白酶
淀粉酶	: 由 Novo Nordisk A/S 以商品名 Termamyl 销售的淀粉分解酶
脂酶	: 由 Novo Nordisk A/S 以商品名 Lipolase 销售的脂解酶
过氧化物酶	: 过氧化物酶
纤维素酶	: 由 Novo Nordisk A/S 以商品名 Carezyme 或 Celluzyme 销售的纤维素酶
CMC	: 羧甲基纤维素钠
HEDP	: 1,1-羟基乙烷二膦酸
DETPMP	: 由 Monsanto 以商品名 Dequest 2060 销售的二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)
PVP	: 聚乙烯吡咯烷酮聚合物
EDDS	: 乙二胺-N,N'-二琥珀酸, 钠盐形式的 [S, S] 异构体

抑泡剂	:	25 % Mpt 25 °C 的石蜡, 17 % 的疏水二氧化硅, 58 % 的石蜡油
颗粒抑泡剂	:	颗粒形式的 12 % 的硅氧烷/二氧化硅, 18 % 的硬脂醇, 70 % 的淀粉
SCS	:	枯烯磺酸钠
硫酸盐	:	无水硫酸钠
HMWPEO	:	高分子量聚环氧乙烷
PGMS	:	商品名为 Radiesurf 248 的聚甘油单硬脂酸酯
TAE 25	:	牛脂醇乙氧基化物 (25)

角蛋白酶的活性

在 37 °C pH 7.4 时, 1 单位每小时从硫酸角质素释放 1.0 微摩尔的还原糖 (作为半乳糖测定)。

在下面实施例中, 所有列出的酶含量均以组合物重量计的活性酶 % 表示。

实施例 1

按照本发明的颗粒织物清洗组合物制备如下:

	I	II	III	IV
LAS	22.0	22.0	22.0	22.0
磷酸盐	23.0	23.0	23.0	23.0
碳酸盐	23.0	23.0	23.0	23.0
硅酸盐	14.0	14.0	14.0	14.0
沸石 A	8.2	8.2	8.2	8.2
DETPMP	0.4	0.4	0.4	0.4
硫酸钠	5.5	5.5	5.5	5.5
蛋白酶	0.01	0.02	0.01	0.005
角蛋白酶	0.04	0.06	0.1	0.006
脂酶	0.005	0.01	-	-
纤维素酶	0.001	-	-	0.001
淀粉酶	0.01	-	0.01	-
水/次要组分	至 100 %			

实施例 2

按照本发明的颗粒织物清洗组合物制备如下:

	I	II	III	IV
LAS	12.0	12.0	12.0	12.0
沸石 A	26.0	26.0	26.0	26.0
SS	4.0	4.0	4.0	4.0
SAS	5.0	5.0	5.0	5.0
柠檬酸盐	5.0	5.0	5.0	5.0
硫酸钠	17.0	17.0	17.0	28.0
过硼酸盐	16.0	16.0	16.0	-
TAED	5.0	5.0	5.0	-
角蛋白酶	0.20	0.01	0.02	0.008
蛋白酶	0.06	0.03	0.02	0.08
脂酶	0.005	0.01	-	-
纤维素酶	0.001	-	-	0.001
淀粉酶	0.01	-	0.01	-
水/次要组分	至 100 %			

5

10

15

实施例 3

按照本发明的颗粒织物清洗组合物制备如下，该组合物在洗涤着色织物时是特别有用的：

LAS	11.4	10.7	-
TAS	1.8	2.4	-
TFAA	-	-	4.0
45AS	3.0	3.1	10.0
45E7	4.0	4.0	-
25E3S	-	-	3.0
68E11	1.8	1.8	-
25E5	-	-	8.0
柠檬酸盐	14.0	15.0	7.0
碳酸盐	-	-	10
柠檬酸	3.0	2.5	3.0
沸石 A	32.5	32.1	25.0
Na-SKS-6	-	-	9.0
MA/AA	5.0	5.0	5.0
DETPMP	1.0	0.2	0.8
角蛋白酶	0.01	0.05	0.02
蛋白酶	0.02	0.02	0.01
脂酶	0.03	0.04	0.005
淀粉酶	0.03	0.03	0.005
果胶酶	0.01	-	0.01
纤维素酶	0.005	-	0.001
硅酸盐	2.0	2.5	-
硫酸盐	3.5	5.2	3.0
PVP	0.3	0.5	-
聚(4-乙烯基吡啶)-N-氧化物/乙烯基咪唑和乙烯基吡咯烷酮的共聚物	-	-	0.2
过碳酸盐	0.5	1.0	-
过氧化物酶	0.01	0.01	-
苯酚磺酸盐	0.1	0.2	-
水/次要组分	至 100 %		

实施例 4

按照本发明的颗粒织物清洗组合物制备如下:

LAS	6.5	8.0
硫酸盐	15.0	18.0
沸石 A	26.0	22.0
次氨基三乙酸钠	5.0	5.0
PVP	0.5	0.7
TAED	3.0	3.0
硼酸	4.0	-
过硼酸盐	0.5	1.0
苯酚磺酸盐	0.1	0.2
蛋白酶	0.06	0.02
角蛋白酶	0.01	0.02
硅酸盐	5.0	5.0
碳酸盐	15.0	15.0
过氧化物酶	0.1	0.1
脂酶	0.01	-
淀粉酶	0.01	0.01
果胶酶	0.02	-
纤维素酶	0.005	0.002
水/次要组分	至 100 %	

5

10

15

实施例 5

按照本发明的致密颗粒织物清洗组合物制备如下:

45AS	8.0
25E3S	2.0
25E5	3.0
25E3	3.0
TFAA	2.5
沸石 A	17.0
NaSKS-6	12.0
柠檬酸	3.0
碳酸盐	7.0
MA/AA	5.0
CMC	0.4
聚(4-乙烯基吡啶)-N-氧化物/ 乙烯基咪唑和乙烯基吡咯烷酮的共聚物	0.2
角蛋白酶	0.05
蛋白酶	0.05
脂酶	0.005
纤维素酶	0.001
淀粉酶	0.01
TAED	6.0
过碳酸盐	22.0
EDDS	0.3
颗粒抑泡剂	3.5
水/次要组分	至 100 %

5

10

实施例 6

按照本发明的颗粒织物清洗组合物制备如下，该组合物提供了“整个洗涤过程柔软”的能力：

45AS	-	10.0
LAS	7.6	-
68AS	1.3	-
45E7	4.0	-
25E3	-	5.0
椰子烷基二甲基羟基乙基氯化铵	1.4	1.0
柠檬酸盐	5.0	3.0
Na-SKS-6	-	11.0
沸石 A	15.0	15.0
MA/AA	4.0	4.0
DETPMP	0.4	0.4
过硼酸盐	15.0	-
过碳酸盐	-	15.0
TAED	5.0	5.0
绿土粘土	10.0	10.0
HMWPEO	-	0.1
蛋白酶	0.02	0.01
脂酶	0.02	0.01
淀粉酶	0.03	0.005
角蛋白酶	0.03	0.005
纤维素酶	0.02	0.001
果胶酶	0.01	0.02
硅酸盐	3.0	5.0
碳酸盐	10.0	10.0
颗粒抑泡剂	1.0	4.0
CMC	0.2	0.1
水/次要组分	至 100 %	

实施例 7

按照本发明的适用于脏织物预处理, 和适用于机器洗涤方法的重垢液体织物清洗组合物制备如下:

	I	II	III	IV	V
24AS	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
SS	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
柠檬酸盐	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
12E ₃	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
单乙醇胺	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
角蛋白酶	0.02	0.01	0.05	0.001	0.004
蛋白酶	0.005	0.03	0.02	0.04	0.01
脂酶	0.002	0.01	0.02	-	0.004
淀粉酶	0.005	0.005	-	-	0.004
纤维素酶	0.04	-	0.01	-	-
果胶酶	0.02	0.02	-	-	-
水/丙二醇/乙醇(100 : 1 : 1)					

5

10

15

20

实施例 8

按照本发明的重垢液体织物清洗组合物制备如下:

	I	II	III	IV
酸形式的 LAS	-	-	25.0	-
C ₁₂₋₁₄ 链烯基琥珀酸	3.0	8.0	10.0	-
柠檬酸	10.0	15.0	2.0	2.0
酸形式的 25AS	8.0	8.0	-	15.0
酸形式的 25AE2S	-	3.0	-	4.0
25AE7	-	8.0	-	6.0
25AE3	8.0	-	-	-
CFAA	-	-	-	6.0
DETPMP	0.2	-	1.0	1.0
脂肪酸	-	-	-	10.0
油酸	1.8	-	1.0	-
乙醇	4.0	4.0	6.0	2.0
丙二醇	2.0	2.0	6.0	10.0
角蛋白酶	0.05	0.01	0.005	0.02
蛋白酶	0.02	0.02	0.02	0.01
淀粉酶	0.005	0.01	0.005	0.01
纤维素酶	0.005	-	-	-
果胶酶	0.02	-	-	-
椰子烷基二甲基羟乙基氯化铵	-	-	3.0	-
绿土粘土	-	-	5.0	-
PVP	1.0	2.0	-	-
过硼酸盐	-	1.0	-	-
苯酚磺酸盐	-	0.2	-	-
过氧化物酶	-	0.01	-	-
NaOH		至 pH 7.5		
水/次要组分	至 100 %			

实施例 9

按照本发明，制备下面漂洗时加入的织物柔软剂组合物（重量份数）：

柔软剂活性物	24.5
PGMS	2.0
TAE 25	1.5
角蛋白酶	0.001
纤维素酶	0.001
HCL	0.12
抗泡剂	0.019
兰色染料	80ppm
CaCl ₂	0.35
香料	0.90

实施例 10

5 A/ 对角蛋白酶进行典型烧杯实验。用典型被洗物硫酸角质素表示活性。由于这些酶是生物酶，所以在 pH 7 确定活性。在 37 °C 确定角蛋白酶活性。

10 使 0.25g 很脏的衣领受到 1 单位酶的作用。在 pH 7（TRIS 缓冲剂）和 pH 10.5（碳酸氢盐/碳酸盐缓冲剂）和在室温（20 °C）和 37 °C 对两种酶进行实验。还在去离子水中洗涤衣领布样。让布样在溶液中轻度搅拌 1 小时，然后风干。

酶活性：

角蛋白酶的单位定义（Sigma）：在 37 °C pH 7.4 时，1 单位每小时从硫酸角质素中释放 1.0 微摩尔的还原糖（作为半乳糖测定）。

15 B/ 另外，分别在 20 °C 和 37 °C 在常规颗粒和液体洗涤剂的 pH 条件下对未洗涤的衣领污垢进行浸渍实验。

我们还发现：从 20 °C 到 37 °C 增加温度得到改进的益处。

在 pH 10.5，37 °C 下，角蛋白酶比仅在碱性 pH 下具有改进的去除污斑益处。

20

25

实施例 11

使用角蛋白酶与参考酶的性能数据

在下面各处的人体污垢 用角蛋白酶 无角蛋白酶

	<u>PSU</u>	<u>参考</u>
枕头	+ 0.2	55: 45
衣领	+ 0.8s	64 s 36
短袜	+ 0.4	56: 46

所用酶的量是 10 单位/升。

实验方法: 将角蛋白酶放进 1L 水中, 缓冲到 pH 10.4。将脏衣服浸

5 泡在该酶溶液中 40 分钟。

然后将该脏衣服干燥并在无角蛋白酶的 Ariel Futur[®] (得自 P & G) 产品中洗涤。

将参考物浸泡在无酶的溶液 (pH 10.4) 中, 接着在与实验部分相同的条件下用 Ariel Futur[®] (得自 P & G) 洗涤。

10 洗涤中的 Ariel Futur[®] 浓度是 75g/12L 并在 40 °C 用城市供水, Miele 洗衣机和使用短循环进行洗涤。