



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104364364 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201380030796. 9

*C11D 3/12* (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 11

*C11D 3/382* (2006. 01)

(30) 优先权数据

12171551. 0 2012. 06. 11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/045070 2013. 06. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/188331 EN 2013. 12. 19

(71) 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 S·G·帕特森 P·F·苏特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈文青

(51) Int. Cl.

*C11D 3/386* (2006. 01)

*C11D 3/04* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

洗涤剂组合物

(57) 摘要

本发明描述了洗涤剂组合物以及制备和使用此类洗涤剂的方法,所述组合物具有多于一种的酶,尤其具有多酶共颗粒。所述组合物还具有低含量的沸石和磷酸盐助洗剂以及吸水剂,以使酶之间的相互作用最小化。

1. 一种洗涤剂组合物,其包含:
  - (a) 多酶共颗粒;
  - (b) 小于 10 重量%的沸石(无水基);
  - (c) 小于 10 重量%的磷酸盐(无水基),其中所述酶共颗粒包含 10 至 98 重量%的水分吸收组分;
  - (d) 并且所述组合物还包含 20 至 80 重量%的洗涤剂水分吸收组分。
2. 根据权利要求 1 所述的洗涤剂组合物,其中所述多酶共颗粒包含(a) 一种或多种酶,所述酶选自第一洗涤脂肪酶、清洁纤维素酶、木葡聚糖酶、过水解酶、过氧化物酶、脂氧合酶、漆酶以及它们的混合物;和(b) 一种或多种酶,所述酶选自半纤维素酶、蛋白酶、护理纤维素酶、纤维二糖脱氢酶、木聚糖酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、甘露聚糖酶、果胶酸裂解酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、木质酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、地衣多糖酶、葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、淀粉酶、以及它们的混合物。
3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的洗涤剂组合物,其中所述多酶共颗粒包含蛋白酶。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述多酶共颗粒包含脂肪酶。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述多酶共颗粒包含重量比为至少 2:5 至至多 5:2,优选 2:5 至 1:1 的脂肪酶和蛋白酶。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述洗涤剂水分吸收组分包含能够水合的盐,优选硫酸钠。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,所述组合物包含含量为至少 25 重量%,或甚至至少 30 重量%的洗涤剂水分吸收组分。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述水分吸收组分与所述总活性酶以 4:1 或 6:1 或 8:1 或 10:1 至至多 100:1 或 60:1 或 40:1 的重量比存在于所述多酶共颗粒中。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述多酶共颗粒包含涂层,所述涂层选自二氧化钛、聚乙烯醇、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、聚羧酸酯、高岭土、聚乙二醇以及它们的混合物。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述水分吸收组分选自:碳酸钠,优选无水碳酸钠,干燥粘土,优选包含 0.1 至 15 重量%游离水,更优选 0.1 至 10% 游离水的干燥粘土;硫酸钠,优选无水硫酸钠;氯化钠,优选无水氯化钠;包含 0 或 0.1 至 15% 或 10% 游离水的生物填料以及它们的混合物。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,所述组合物还包含染料转移抑制剂。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,所述组合物还包含织物着色染料,诸如溶剂或分散染料,或酸性染料或直接染料或它们的混合物,和/或颜料或它们的混合物。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物,所述组合物包含以下助剂中的一种或多种:

- (a) 包含香料的包封物,所述包封物优选包含香料微胶囊;
- (b) 表面活性剂体系,所述表面活性剂体系优选包含重量比优选为 20:1 至 1:10 或 1:1 的阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂;
- (c) 硅酸盐,所述硅酸盐优选包含选自以下的材料:硅酸钠、硅酸钾以及它们的混合物;
- (d) 羧酸盐聚合物,所述羧酸盐聚合物优选包含选自以下的材料:马来酸盐/丙烯酸盐无规共聚物、或聚丙烯酸盐均聚物以及它们的混合物;
- (e) 去垢性聚合物,所述去垢性聚合物优选包含选自以下的材料:对苯二甲酸酯共聚物以及它们的混合物;
- (f) 纤维素聚合物,所述纤维素聚合物优选包含选自以下的材料:烷基纤维素、烷基烷氧基烷基纤维素、羧基烷基纤维素、烷基羧基烷基纤维素以及它们的混合物;
- (g) 螯合剂,所述螯合剂优选包含选自以下的材料:DTPA(二亚乙基三胺五乙酸)、HEDP(羟基乙烷二磷酸)、DTPMP(二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸))、乙二胺二琥珀酸(EDDS)、1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸二钠盐水合物、所述螯合剂的衍生物;以及
- (h) 它们的混合物。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,所述组合物还包含至少 2.5 重量%,优选至少 5 重量%至至多 35 重量%的过碳酸钠,所述过碳酸钠任选地被涂覆以防潮,所述组合物还任选地包含一种或多种漂白剂颗粒,所述漂白剂颗粒选自:

- (a) 漂白催化剂,所述漂白催化剂优选包含选自以下的材料:亚胺~~鎓~~阳离子、亚胺~~鎓~~聚离子;亚胺~~鎓~~两性离子;改性的胺;改性的氧化胺;N-磺酰基亚胺;N-磷酰基亚胺;N-酰基亚胺;噻二唑二氧化物;全氟亚胺;环状糖酮、和过渡金属催化剂或形成它们的配体、或它们的混合物;
- (b) 漂白活性剂,所述漂白活性剂优选包含选自以下的材料:十二烷酰氧基苯磺酸盐、癸酰氧基苯磺酸盐、癸酰氧基苯甲酸或其盐、3,5,5-三甲基己酰氧基苯磺酸盐、四乙酰基乙二胺(TAED)、壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)以及它们的混合物;
- (c) 金属催化剂;
- (d) 光漂白剂,优选酞菁锌和/或酞菁铝化合物、食品红、食用樱桃红和/或孟加拉玫瑰红;以及
- (e) 它们的混合物。

15. 一种处理和/或清洁表面的方法,优选织物表面,所述方法包括以下步骤:(i) 在含水洗涤液体中使所述表面与根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的组合物接触,(ii) 漂洗和/或干燥所述表面,所述含水液体的温度优选为 5-25°C,并且所述含水液体优选包含 0.1g/L 至 3g/L 的表面活性剂。

## 洗涤剂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含多于一种酶的洗涤剂组合物以及制备和使用此类洗涤剂的方法。

### 背景技术

[0002] 对天然资源,尤其是能量和水的压力日益增加,并且对使用石油化学产品的需求持续增加。包含酶的洗涤剂组合物是多年来已知的,并且尤其在少水和/或低温洗涤中,由洗涤剂提供递送显著清洁、护理和清新有益效果的良机,同时降低如此严重依赖于石油化学基材料的需要。此类配制方法确实伴有相当大的挑战,所述挑战涉及如何以便宜的方式,由需要数月架藏稳定的产品递送一致的显著清洁效果。该问题在世界上较温暖的地区是尤其严重的。

[0003] 在 IP.com 公开 IPCOM000200739D 中公开通过掺入混合于一个共颗粒内的两种或更多种酶,可改善酶颗粒的均匀分布。随后每种酶将存在于更多颗粒中,确保洗涤剂中更均匀的酶分布。这还降低了由于不同的颗粒尺寸而导致的不同酶的物理离析。然而,对于高温和/或高湿条件下储存的洗涤剂组合物,酶共颗粒中酶之间的相互作用可造成酶活性丧失,尤其是当酶中的一种为蛋白酶时。在包含少量典型强助洗剂即沸石和磷酸盐助洗剂的洗涤剂组合物中,该问题尤其严重。

### 发明内容

[0004] 本发明涉及洗涤剂组合物,所述组合物包含 (a) 多酶共颗粒;(b) 小于 10 重量%的沸石(无水基);和 (c) 小于 10 重量%的磷酸盐(无水基),其中所述酶共颗粒包含 10 至 98 重量%的水分吸收组分,并且所述组合物还包含 20 至 80 重量%的洗涤剂水分吸收组分。

[0005] 本发明还涉及处理和/或清洁表面(优选织物表面)的方法,所述方法包括以下步骤:(i) 在含水洗涤液体中使所述表面与受权利要求书保护和描述的洗涤剂组合物接触,(ii) 漂洗和/或干燥所述表面。优选地,所述含水液体的温度为 5-25°C,并且所述含水液体优选包含 0.1g/L 至 3g/L 的表面活性剂。

### 具体实施方式

#### [0006] 定义

[0007] 如本文所用,“洗涤剂组合物”是指消费产品和机构用品,包括但不限于清洁和/或处理组合物(尤其是用于衣物洗涤的清洁组合物)、盘碟洗涤和硬质表面清洁产品、其它清洁剂、和均用于非生物表面护理和清洁的清洁体系、以及织物调理剂产品和专门旨在用于织物护理和保养的其它产品。此类洗涤剂组合物一般旨在以其出售的形式使用或消费。此类产品包括衣物洗涤和漂洗添加剂和/或护理剂、硬质表面清洁和/或处理剂(包括地板和抽水马桶清洁剂)。本发明组合物优选为衣物洗涤剂或盘碟洗涤剂,最优选衣物洗涤剂。本发明组合物通常为固体,即颗粒或粉末形式,其可被任选掺入到单位剂量洗涤剂组合物

如片剂或小袋中,所述小袋可为单隔室或多隔室的。然而,它们可为液体、凝胶或糊剂形式。在小袋中,本发明组合物将存在于水溶性膜中。在所述小袋是多隔室情况下,本发明组合物将存在于一个或多个隔室中。可在多隔室小袋中的一个或多个其它隔室中提供非根据本发明的其它组合物。可应用的所有此类产品可为标准品、浓缩的或甚至高度浓缩的形式,甚至到此类产品可在某个方面为非水性的程度。

[0008] 如本文所用,当用于权利要求中时,冠词诸如“一个”和“一种”被理解为是指一种或多种受权利要求书保护的或所述的物质。如本文所用,术语“包括”、“包含”和“含有”旨在为非限制性的。如本文所用,术语“固体”包括颗粒、粉末、棒状和片剂产品形式。除非另外指明,否则所有组分或组合物含量均是关于该组分或组合物的活性物质部分,不包括可能存在于这些组分或组合物的市售来源中的杂质,例如残余溶剂或副产物。除非另外指明,否则所有百分比和比率均按重量计算。除非另外指明,否则所有百分比和比率均基于总组合物计算。

#### [0009] 多酶共颗粒

[0010] 多酶共颗粒包含至少两种酶,或至少三种或四种或更多种酶,优选选自第一洗涤脂肪酶、清洁纤维素酶、木葡聚糖酶、过水解酶、过氧化物酶、脂氧合酶、漆酶、半纤维素酶、蛋白酶、护理纤维素酶、纤维二糖脱氢酶、木聚糖酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、甘露聚糖酶、果胶酸裂解酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、木质酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、地衣多糖酶、葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、淀粉酶、以及它们的混合物。所述共颗粒优选包含(a)一种或多种酶,所述酶选自第一洗涤脂肪酶、清洁纤维素酶、木葡聚糖酶、过水解酶、过氧化物酶、脂氧合酶、漆酶以及它们的混合物。组(a)中优选的酶为第一洗涤脂肪酶。此外,所述共颗粒还优选包含(b)一种或多种酶,所述酶选自半纤维素酶、蛋白酶、护理纤维素酶、纤维二糖脱氢酶、木聚糖酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、甘露聚糖酶、果胶酸裂解酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、木质酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、地衣多糖酶、葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、淀粉酶、以及它们的混合物。所述共颗粒优选包含蛋白酶。

[0011] 所述共颗粒可包含例如至少两种酶,包括例如:(i)蛋白酶和淀粉酶;(ii)蛋白酶和纤维素酶;(iii)蛋白酶和第一洗涤脂肪酶;(iv)纤维素酶和第一洗涤脂肪酶;(v)淀粉酶和纤维素酶;或(vi)淀粉酶和第一洗涤脂肪酶。另选地,所述共颗粒可包含至少三种酶,包括例如(i)蛋白酶、第一洗涤脂肪酶和纤维素酶;(ii)蛋白酶、淀粉酶和纤维素酶;(iii)蛋白酶、淀粉酶和第一洗涤脂肪酶;(iv)第一洗涤脂肪酶、淀粉酶和纤维素酶。另选地,所述共颗粒可包含至少四种酶,包括例如(i)蛋白酶、淀粉酶、第一洗涤脂肪酶和纤维素酶;(ii)蛋白酶、淀粉酶、第一洗涤脂肪酶和甘露聚糖酶。

[0012] 掺入到共颗粒中的总活性酶蛋白的量通常在洗涤剂组合物中递送0.2至1.0重量%的活性酶。

#### [0013] 水分吸收组分

[0014] 水分吸收组分以共颗粒的10至99重量%的量存在于所述共颗粒中。本文所述水分吸收材料优选理解为其无水形式的材料,所述材料可吸收水变成水合物,并且当将它放置于烘干机或较高温环境中时,可易于释出水合水。用于本发明组合物中的水分吸收材料在无水形式和水合形式之间优选具有至少0.8g/cm<sup>3</sup>,更优选至少1g/cm<sup>3</sup>,还尤其至少

1. 2g/cm<sup>3</sup> 的密度差。所述密度差提供破坏颗粒：颗粒晶桥机制，所述晶桥当粉末温度降低于与该粉末相关联的露点时水冷凝而形成。当冷却一段时间后温度上升时（在温度循环中），颗粒间形成晶桥的水合材料恢复成无水（或低水合）形式。与无水（或低水合）形式相关联的更高晶体密度提供因晶体体积缩小而破坏这些晶桥的机制。这使得一段低温时间不会不利且长期影响粉末结构，并且有助于良好的组合物处理特性。

[0015] 优选地，基于所述共颗粒计，所述水分吸收组分以所述共颗粒的 30、50、或甚至 60 重量%，至至多 90 或 95 重量%的量存在。适宜的水分吸收组分的例子能够吸收水分。适宜的水分吸收组分优选选自 (a) 能够水合的盐，(b) 干燥粘土，(c) 生物填料，和 (d) 它们的混合物。可用作能够水合的盐的通常为钠盐、钙盐、镁盐，优选碳酸钠盐、氯化钠盐、柠檬酸钠盐和硫酸钠盐以及它们的混合物。无水碳酸钠可为优选的。轻质碳酸钠可为优选的。

[0016] 适宜的粘土的例子为滑石、方解石、高岭土、白云石和膨润土。优选的干燥粘土具有 0.1 至 20 重量%游离水，更优选 0.1 至 15，或甚至 0.1 至 10，或甚至 5 重量%游离水的含水量；

[0017] 适用作生物填料的为任何水溶性或水不溶性农业副产品。水不溶性农业副产品的例子描述于 WO2007/147698 中。优选的生物填料具有 0.1 至 20 重量%游离水，更优选 0.1 至 15，或甚至 0.1 至 10 重量%，或甚至 5 重量%游离水的含水量；

[0018] 优选所述水分吸收组分的粒度，使得至少 90 重量%的水分吸收组分颗粒具有小于 700，或甚至小于 500 或 300 或 250 微米，或甚至小于 100 微米的直径。

[0019] 所述共颗粒中水分吸收组分与活性酶蛋白的重量比优选为 10:1 或 20:1 或 50:1 或 10:1，至至多 100:1 或 90:1 或 75:1。

#### [0020] 酶共颗粒

[0021] 适用于本文的酶共颗粒包括根据以下技术中任一个形成的那些：

[0022] a) 喷雾干燥的产品，其中包含液体酶的溶液在喷雾干燥塔中被雾化以形成小液滴，所述小液滴在它们沿干燥塔下降期间干燥，形成包含酶的颗粒物质。如此可制备极小的颗粒 (Michael S. Showell (编辑)；“Powdered detergents; Surfactant Science Series”；1998；第 71 卷；第 140-142 页；Marcel Dekker)。

[0023] b) 层状产品，其中将所述酶作为围绕预成型惰性芯颗粒的层进行涂覆，其中通常在使预成型芯颗粒流化的流化床设备中将包含酶的溶液雾化，并且使包含酶的溶液附着在所述芯颗粒上并且干燥，直至在所述芯颗粒表面上留下干燥酶层。如果可找到具有所期望尺寸的可用芯颗粒，则可如此获得具有所期望尺寸的颗粒。该产品描述于例如 WO 97/23606 中。

[0024] c) 吸收芯颗粒，其中所述酶被吸收到所述芯的表面之上和 / 或之中，而不是涂覆酶以作为围绕芯的层。此类方法描述于 WO 97/39116 中。

[0025] d) 挤出或成粒产品，其中将包含酶的糊剂压成粒料，或在压力下通过小孔口挤出并且切成颗粒，然后将其干燥。此类颗粒由于制造挤出孔口的材料（通常是具有钻孔的板）对挤出孔口上的允许压降设定了限制，所以通常具有相当大的尺寸。而且，当使用一个小孔口时，非常高的挤出压力增加了在酶糊剂中产生的热量，这对于酶是有害的。(Michael S. Showell (编辑)；“Powdered detergents; Surfactant Science Series”；1998；第 71 卷；第 140-142 页；Marcel Dekker)

[0026] e) 粒化产品或,其中酶粉末悬浮于熔融蜡中,并且通过例如转盘雾化器将悬浮液喷雾到冷却室中,在其中液滴迅速凝固 (Michael S. Showell(编辑);“Powdered detergents;Surfactant Science Series”;1998;第71卷;第140-142页;Marcel Dekker)。所得产品是其中酶均匀分布在整個惰性材料中而不是集中在其表面上的产品。US 4,016,040 和 US 4,713,245 也是涉及该工艺的文献。

[0027] f) 混合器制粒产品,其中将包含酶的液体添加到常规制粒组分的干粉组合中。以合适的比例混合所述液体和粉末,并且由于液体的水分被吸入干粉中,干粉的组分将开始附着和凝聚,并且将构建颗粒,形成包含酶的颗粒。此类方法描述于 US 4,106,991 (NOVO NORDISK) 和相关文献 EP 170360 B1、EP 304332 B1、EP 304331、WO 90/09440 和 WO 90/09428 中。在其中各种高剪切混合器可用作制粒机的该方法的一个具体产品中,由酶、填料和粘合剂等组成的颗粒与纤维素纤维混合以使颗粒强化,获得所谓的 T-颗粒。强化的颗粒更稳健,释放很少的酶尘。

[0028] 优选用于本发明组合中的酶共颗粒具有芯/壳结构。在优选的芯/壳实施例中,所述芯包含优选不含酶的核心部分,和包含酶的外围层,所述壳包含多个层,最外层为保护层。在优选的实施例中,所述芯的核心部分和所述壳中的至少一个层包含吸水材料。所述芯的核心部分按所述总颗粒的重量计优选占 1%至 60%,更优选 3%至 50%,还尤其 5%至 40%。包含吸水材料的层按所述总颗粒的重量计优选占 0.5%至 40%,更优选 1%至 30%,还尤其 3%至 20%。所述最外层优选包含聚乙烯醇,更优选包含氧化钛(美观原因),还尤其包含它们的组合。所述保护层按所述总颗粒的重量计优选占 0.05%至 20%,更优选 0.1%至 15%,还尤其 1%至 3%。所述酶颗粒还可包含助剂材料诸如抗氧化剂、染料、活化剂、增溶剂、粘合剂等。根据该实施例所述的酶可由流化床层化方法制得,所述方法与 US 5,324,649、US 6,602,841 B1 和 US2008/0206830A1 中所述相类似。

[0029] 根据该实施例所述的酶还可由方法的组合制得。此类酶共颗粒围绕可不含酶或包含酶(优选包含吸水材料,更优选硫酸钠)的芯构建,可采用多种方法,包括使用混合器制粒机或挤出机。然后在流化床工艺中处理所述芯,其中将酶喷雾在所述芯上。然后将所述芯涂覆优选包含吸水材料,还更优选包含硫酸钠的层,最后涂覆聚合物,所述聚合物选自羟丙基甲基纤维素和/或聚乙烯醇及其衍生物,任选还包含另外的二氧化钛、聚乙二醇和/或高岭土、或它们的任何混合物。适于制备酶颗粒以用于本文的方法描述于 US 6,348,442 B2、US 2004/0033927 A1、USP 7,273,736、WO 00/01793、US 6,268,329 B1 和 US2008/0206830A1 中。所述颗粒优选包含按所述颗粒的重量计约 30%至约 75%,优选约 40 至约 50%的吸水材料,所述吸水材料选自硫酸钠、柠檬酸钠以及它们的混合物,优选硫酸钠。

[0030] 所述酶共颗粒优选具有约 200  $\mu\text{m}$  至约 1200  $\mu\text{m}$ ,更优选约 300  $\mu\text{m}$  至约 1000  $\mu\text{m}$ ,还尤其约 400  $\mu\text{m}$  至约 600  $\mu\text{m}$  的几何重均粒度。

[0031] 除了所述共颗粒以外,本发明组合包含小于 10 重量%的沸石(无水基),更优选小于 7 或 5,或甚至低于 3 重量%的沸石。沸石可甚至完全不存在于本发明的洗涤剂组合中。

[0032] 除了所述共颗粒以外,本发明组合还包含小于 10 重量%的磷酸盐(无水基),更优选小于 7 或 5,或甚至低于 3 重量%的磷酸盐。磷酸盐可甚至完全不存在于本发明的洗涤

剂组合物中。

[0033] 此外,本发明的组合物还包含 20 至 80 重量%的洗涤剂吸水剂,优选 25 或 30 或 35 或 40 重量%至 75 重量%的洗涤剂吸水剂。适宜的洗涤剂水分吸收组分能够吸收水分,并且选自 (a) 能够水合的硫酸盐,(b) 干燥粘土,(c) 生物填料,和 (d) 它们的混合物。可用的盐通常为能够水合的硫酸钠盐、硫酸钙盐、硫酸镁盐、以及它们的混合物。硫酸钠是尤其优选的,最优选其无水形式。轻质盐也可是优选的。

[0034] 适宜粘土的例子为滑石、方解石、高岭土、白云石和膨润土。优选的干燥粘土具有 0.1 至 20 重量%游离水,更优选 0.1 至 15,或甚至 0.1 至 10,或甚至 5 重量%游离水的含水量。

[0035] 适用作生物填料的为任何水溶性或水不溶性农业副产品。水不溶性农业副产品的例子描述于 W02007/147698 中。优选的生物填料具有 0.1 至 20 重量%游离水,更优选 0.1 至 15,或甚至 0.1 至 10 重量%,或甚至 5 重量%游离水的含水量。

[0036] 硫酸钠是最优选的洗涤剂水分吸收组分。

[0037] 洗涤剂水分吸收组分可干添加到其它洗涤剂助剂成分中,或可经由预成型颗粒如凝聚物或吹塑粉末(由喷雾干燥方法形成的颗粒)掺入到洗涤剂组合物中,或可经由这些途径的混合掺入。在优选的组合物中,所述洗涤剂水分吸收组分作为干添加颗粒组分掺入到洗涤剂组合物中,所述干添加颗粒组分包含至少 80 重量%,或甚至至少 90 重量%,或甚至至少 95 重量%的洗涤剂吸水剂,此外经由吹塑粉末掺入到洗涤剂组合物中,所述吹塑粉末包含基于所述吹塑粉末计 15 至 70 重量%,或 20 至 60 重量%的洗涤剂水分吸收组分。通常,在所述水分吸收组分经由凝聚物颗粒和/或吹塑粉末颗粒掺入的情况下,此类颗粒将包含基于所述颗粒的重量计至少 10 重量%的表面活性剂。在尤其优选的本发明组合物中,所述组合物包含干添加的硫酸钠和吹塑粉末和/或凝聚物,优选包含硫酸钠的吹塑粉末。

[0038] 根据本发明的优选方面,所述洗涤剂组合物还包含染料转移抑制剂和/或织物调色剂。

[0039] 助剂材料

[0040] 本发明的洗涤剂组合物可包含一种或多种(洗涤剂)助剂材料。这些可例如增强清洁性能,处理待清洁的基底,或改善组合物的美观性,与香料、斑粒、着色剂、染料等的情况一样。掺入到本发明任何织物护理和家庭护理产品组合物中的任何此类助剂的量是对上文掺入中所提及任何材料的补充。这些附加组分的精确实质,和它们的掺入水平将取决于所述消费产品的物理形式和对于其将被使用的清洁操作的实质。合适的助剂材料包括但不限于表面活性剂、助洗剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、酶和酶稳定剂、催化材料、漂白活性剂、过氧化氢、过氧化氢源、预成型的过酸、聚合物分散剂、粘土污垢去除/抗再沉积剂、增白剂、抑泡剂、染料、调色染料、香料、香料递送体系、结构增弹剂、织物软化剂、载体、助水溶剂、加工助剂、溶剂和/或颜料。合适的助剂的例子描述于下文中。除了以下公开内容外,此类其它助剂的合适例子和用量还存在于美国专利 5,576,282、6,306,812 B1 和 6,326,348 B1 中,所述文献以引用方式并入本文中。

[0041] 织物调色剂:组合物可包含织物调色剂。合适的织物调色剂包括染料、染料-粘土缀合物以及颜料。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:属于直接蓝、直接红、直接紫、酸性蓝、酸性红、酸性紫、碱性蓝、碱性紫



和碱性红、或它们的混合的颜色索引 (C. I.) 类别的染料。

[0042] 在另一方面,合适的小分子染料包括选自以下的小分子染料:颜色索引 (Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK) 号直接紫 9、直接紫 35、直接紫 48、直接紫 51、直接紫 66、直接紫 99、直接蓝 1、直接蓝 71、直接蓝 80、直接蓝 279、酸性红 17、酸性红 73、酸性红 88、酸性红 150、酸性紫 15、酸性紫 17、酸性紫 24、酸性紫 43、酸性红 52、酸性紫 49、酸性蓝 15、酸性蓝 17、酸性蓝 25、酸性蓝 29、酸性蓝 40、酸性蓝 45、酸性蓝 75、酸性蓝 80、酸性蓝 83、酸性蓝 90 和酸性蓝 113、酸性黑 1、碱性紫 1、碱性紫 3、碱性紫 4、碱性紫 10、碱性紫 35、碱性蓝 3、碱性蓝 16、碱性蓝 22、碱性蓝 47、碱性蓝 66、碱性蓝 75、碱性蓝 159 以及它们的混合物。在另一方面,合适的小分子染料包括选自以下的小分子染料:颜色索引 (Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK) 号酸性紫 17、酸性紫 43、酸性红 52、酸性红 73、酸性红 88、酸性红 150、酸性蓝 25、酸性蓝 29、酸性蓝 45、酸性蓝 113、酸性黑 1、直接蓝 1、直接蓝 71、直接紫 51 以及它们的混合物。在另一方面,合适的小分子染料包括选自以下的小分子染料:颜色索引 (Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK) 号酸性紫 17、直接蓝 71、直接紫 51、直接蓝 1、酸性红 88、酸性红 150、酸性蓝 29、酸性蓝 113 或它们的混合物。

[0043] 合适的聚合物染料包括选自以下的聚合物染料:包含共轭色原体(染料-聚合物共轭物)的聚合物、色原体共聚合到聚合物主链的聚合物以及它们的混合物。

[0044] 在另一个方面,合适的聚合物染料包括选自以下的聚合物染料:以名称 **Liquitint**<sup>®</sup> (Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA) 销售的织物-实体着色剂、由至少一种活性染料形成的染料-聚合物缀合物、以及选自包括以下的聚合物的聚合物:羟基部分、伯胺部分、仲胺部分、硫醇部分、以及它们的混合物。在另一方面,合适的聚合物染料包括选自下列的聚合物染料:**Liquitint**<sup>®</sup> (Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA) Violet CT、与活性蓝共轭的羟甲基纤维素 (CMC)、活性紫或活性红染料诸如与 C. I. 活性蓝 19 共轭的 CMC, 由 Megazyme, Wicklow, Ireland 以产品名 AZO-CM-CELLULOSE, 产品代码 S-ACMC 出售的、烷氧基化的三苯甲烷聚合着色剂、烷氧基化的噻吩聚合物着色剂以及它们的混合物。

[0045] 合适的染料粘土缀合物包括选自以下的染料粘土缀合物:至少一种阳离子/碱性染料和绿土粘土、以及它们的混合物。在另一个方面,合适的染料粘土缀合物包括选自以下的染料粘土:一种阳离子/碱性染料,所述阳离子/碱性染料选自 C. I. 碱性黄 1 至 108、C. I. 碱性橙 1 至 69、C. I. 碱性红 1 至 118、C. I. 碱性紫 1 至 51、C. I. 碱性蓝 1 至 164、C. I. 碱性绿 1 至 14、C. I. 碱性褐 1 至 23、CI 碱性黑 1 至 11, 以及选自蒙脱石粘土、锂蒙脱石粘土、皂石粘土、以及它们的混合物的粘土。在另一方面,合适的染料粘土缀合物包括选自以下的染料粘土缀合物:蒙脱石碱性蓝 B7 C. I. 42595 共轭物,蒙脱石碱性蓝 B9 C. I. 52015 共轭物,蒙脱石碱性紫 V3 C. I. 42555 共轭物,蒙脱石碱性绿 G1 C. I. 42040 共轭物,蒙脱石碱性红 R1 C. I. 45160 共轭物,蒙脱石 C. I. 碱性黑 2 共轭物,锂蒙脱石碱性蓝 B7 C. I. 42595 共轭物,锂蒙脱石碱性蓝 B9 C. I. 52015 共轭物,锂蒙脱石碱性紫 V3 C. I. 42555 共轭物,锂蒙脱石碱性绿 G1 C. I. 42040 共轭物,锂蒙脱石碱性红 R1 C. I. 45160 共轭物,锂蒙脱石 C. I. 碱性黑 2 共轭物,皂碱性蓝 B7 C. I. 42595 共轭物,皂碱性蓝 B9 C. I. 52015 共轭物,皂碱性紫 V3 C. I. 42555 共轭物,皂碱性绿 G1 C. I. 42040 共轭物,皂碱性红 R1 C. I. 45160 共轭物,皂

石 C. I. 碱性黑 2 共轭物以及它们的混合物。

[0046] 合适的颜料包括选自以下的颜料：黄烷士酮、靛蒽醌、包含 1 至 4 个氯原子的氯化靛蒽醌、皮蒽酮、二氯皮蒽酮、一溴二氯皮蒽酮、二溴二氯皮蒽酮、四溴皮蒽酮、二萘嵌苯-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺，其中所述酰亚胺基团可为未取代的或被 C1-C3 烷基或苯基或杂环基团取代的，并且其中所述苯基和杂环基团可附加地带有不赋予水中溶解度的取代基、蒽素嘧啶羧酸酰胺、蒽酮紫、异蒽酮紫、二嗪颜料、每个分子可包含至多 2 个氯原子的铜酞菁、多氯铜酞菁或每个分子包含至多 14 个溴原子的多溴氯铜酞菁、以及它们的混合物。

[0047] 在另一个方面，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。

[0048] 可结合地使用前述织物调色剂（可使用织物调色剂的任何混合物）。合适的织物调色剂可购自 Aldrich (Milwaukee, Wisconsin, USA) ;Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland) ;BASF (Ludwigshafen, Germany) ;Dayglo Color Corporation (Mumbai, India) ;Organic Dyestuffs Corp. (East Providence, Rhode Island, USA) ;Dystar (Frankfurt, Germany) ;Lanxess (Leverkusen, Germany) ;Megazyme (Wicklow, Ireland) ;Clariant (Muttentz, Switzerland) ;Avecia (Manchester, UK) 和 / 或根据本文包含的实例制备。合适的调色剂更详细地描述于 US 7,208,459 B2 中。

[0049] 包封物：所述组合物可包含包封物。在一个方面，包封物包含芯，具有内表面和外表面的壳，所述壳包封所述芯。

[0050] 在所述包封物的一个方面，所述芯可包含选自以下的材料：香料；增白剂；染料；驱虫剂；硅氧烷；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；并且所述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，在一个方面所述氨基塑料可包含聚脲、聚氨酯、和 / 或聚脲氨酯，在一个方面所述聚脲可包括聚甲醛脲和 / 或三聚氰胺甲醛；聚烯烃；多糖，在一个方面所述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。在所述包封物的一个方面，所述芯可包含香料。在所述包封物的一个方面，所述外壳可包含三聚氰胺甲醛和 / 或交联的三聚氰胺甲醛。

[0051] 在一个方面，本发明公开了可包含芯材料和外壳的适合的包封物，所述外壳至少部分地围绕所述芯材料。至少 75%，85% 或甚至 90% 的所述包封物可具有约 0.2MPa 至约 10MPa，约 0.4MPa 至约 5MPa，约 0.6MPa 至约 3.5MPa，或甚至约 0.7MPa 至约 3MPa 的破裂强度；以及 0% 至约 30%，0% 至约 20%，或甚至 0% 至约 5% 的有益剂渗漏。在一个方面，至少 75%、85% 或甚至 90% 的所述包封物可具有约 1 微米至约 80 微米，约 5 微米至 60 微米，约 10 微米至约 50 微米，或甚至约 15 微米至约 40 微米的粒度。在一个方面，至少 75%、85% 或甚至 90% 的所述包封物可具有约 30nm 至约 250nm，约 80nm 至约 180nm，或甚至约 100nm 至约 160nm 的颗粒壁厚。

[0052] 在一个方面中，所述包封物的芯材料可包含选自以下的材料：香料原料和 / 或任选的物质，所述任选的物质选自：植物油（包括纯植物油和 / 或混合的植物油），包括蓖麻子油、椰油、棉籽油、葡萄油、油菜籽、大豆油、玉米油、棕榈油、亚麻籽油、红花油、橄榄油、花生油、椰子油、棕榈仁油、蓖麻油、柠檬油以及它们的混合物；植物油的酯、酯，包括己二酸二

丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、己二酸苄基丁酯、己二酸辛基苄酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯以及它们的混合物；直链或支化的烃，包括具有沸点大于约 80°C 的那些直链或支链烃；部分氢化的三联苯、邻苯二甲酸二烷基酯、烷基联苯（包括单异丙基联苯）、烷基化萘（包括二丙基萘）、石油溶剂油（包括煤油、矿物油）以及它们的混合物；芳族溶剂，包括苯、甲苯以及它们的混合物；硅油；以及它们的混合物。

[0053] 在一个方面，所述包封物的外壳材料可包含合适的树脂，所述树脂包括醛和胺的反应产物，合适的醛包括甲醛。合适的胺包括三聚氰胺、脲、苯胍胺、甘脲以及它们的混合物。合适的三聚氰胺包括羟甲基三聚氰胺、甲基化羟甲基三聚氰胺、亚氨基三聚氰胺以及它们的混合物。合适的脲包括二羟甲基脲、甲基化二羟甲基脲、脲-间苯二酚、以及它们的混合物。

[0054] 在一个方面，合适的甲醛清除剂可被用于所述包封物，例如，加入胶囊浆液中和/或在所述包封物被添加到消费产品之前、期间或之后添加到消费产品中。

[0055] 合适的胶囊剂能够按照 USPA 2008/0305982 A1 和 / 或 USPA 2009/0247449 A1 的教导制得。另选地，合适的胶囊剂可购自 Appleton Papers Inc. (Appleton, Wisconsin USA)。

[0056] 此外，用于制备前述包封物的材料可购自 Solutia Inc. (St Louis, Missouri U. S. A.)、Cytec Industries (West Paterson, New Jersey U. S. A.)、sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri U. S. A.)、CP Kelco Corp. (San Diego, California, USA)、BASF AG (Ludwigshafen, Germany)、Rhodia Corp. (Cranbury, New Jersey, USA)、Hercules Corp. (Wilmington, Delaware, USA)、Agrium Inc. (Calgary, Alberta, Canada)、ISP (New Jersey U. S. A.)、Akzo Nobel (Chicago, IL, USA)、Stroever Shellac Bremen (Bremen, Germany)、Dow Chemical Company (Midland, MI, USA)、Bayer AG (Leverkusen, Germany)、Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, Missouri, USA)。

[0057] 聚合物：消费产品可包含一种或多种聚合物。例子为羧甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡啶-N-氧化物)、聚(乙烯基咪唑)、聚羧酸酯诸如聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物。

[0058] 所述消费产品可包含一种或多种两亲性清洁聚合物，诸如具有下列通式结构的化合物：双((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>)(CH<sub>3</sub>)-N<sup>+</sup>-C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>-N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)-双((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>)，其中 n = 20 至 30，并且 x = 3 至 8，或其硫酸化或磺酸化变体。

[0059] 所述消费产品可包含两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物，所述聚合物具有平衡的亲水性和疏水性，使得它们从织物和表面去除油脂颗粒。本发明的两亲性烷氧基化的油脂清洁聚合物的具体实施例包括芯结构和连接到该芯结构的多个烷氧基化物基团。这些可包括烷氧基化的聚亚烷基亚胺，优选地具有内聚环氧乙烷嵌段和外聚环氧丙烷嵌段。

[0060] 羧酸盐聚合物 - 本发明的洗涤剂组合物还可包含一种或多种羧酸盐聚合物，诸如马来酸盐/丙烯酸盐无规共聚物或聚丙烯酸酯均聚物。在一个方面，所述羧酸盐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。

[0061] 去垢性聚合物 - 本发明的洗涤剂组合物还可包含一种或多种去垢性聚合物，其具有由以下结构 (I)、(II) 或 (III) 中的一个所定义的结构：

[0062] (I) - [(OCHR<sup>1</sup>-CHR<sup>2</sup>)<sub>a</sub>-O-OC-Ar-CO-]<sub>d</sub>

[0063] (II) - [(OCHR<sup>3</sup>-CHR<sup>4</sup>)<sub>b</sub>-O-OC-sAr-CO-]。<sub>e</sub>

[0064] (III) - [(OCHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>)<sub>c</sub>-OR<sup>7</sup>]<sub>f</sub>

[0065] 其中：

[0066] a、b 和 c 为 1 至 200；

[0067] d、e 和 f 为 1 至 50；

[0068] Ar 为 1, 4- 取代的亚苯基；

[0069] sAr 为在 5 位用 SO<sub>3</sub>Me 取代的 1, 3- 取代的亚苯基；

[0070] Me 为 Li、K、Mg/2、Ca/2、Al/3、铵、一烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵，其中所述烷基基团为 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 羟烷基、或它们的混合物；

[0071] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 独立地选自 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 正烷基或异烷基；并且

[0072] R<sup>7</sup> 为直链或支化的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，或直链或支化的 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 烯基，或具有 5 至 9 个碳原子的环烷基基团，或 C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> 芳基基团，或 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳烷基基团。

[0073] 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 Clariant 供应的 Texcare SRA100, SRA300, SRN100, SRN170, SRN240, SRN300 和 SRN325。其他合适的去垢性聚合物为 Marloquest 聚合物，诸如由 Sasol 供应的 Marloquest SL。

[0074] 纤维素聚合物 - 本发明的洗涤剂组合物还可包含一种或多种纤维素聚合物，所述纤维素聚合物包括选自烷基纤维素、烷基烷氧基烷基纤维素、羧甲基纤维素、烷基羧甲基纤维素的那些。在一个方面，所述纤维素聚合物选自包含以下各项的组：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，所述羧甲基纤维素具有 0.5 至 0.9 的羧甲基取代度和 100,000Da 至 300,000Da 的分子量。

[0075] 酶：除了存在于共颗粒中的酶以外，所述洗涤剂组合物还可包含一种或多种附加酶，所述附加酶提供清洁性能和 / 或织物护理有益效果。合适的酶的例子包括但不限于半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、纤维素酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、甘露聚糖酶、果胶裂解酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木素酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、麦拉宁酶、β-葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶和淀粉酶、或它们的混合物。典型的组合是可包含例如与淀粉酶结合的蛋白酶和脂肪酶的酶混合物。当存在于本发明的洗涤剂组合物中时，前述附加酶可以按所述消费产品重量计约 0.00001% 至约 2%，约 0.0001% 至约 1%，或甚至约 0.001% 至约 0.5% 含量的酶蛋白存在。下文给出的详细信息涉及酶，所述酶适于掺入到共颗粒中，或更普遍掺入到洗涤剂组合物中，而不是经由共颗粒掺入。

[0076] 在一个方面，优选的酶可包括蛋白酶。合适的蛋白酶包括金属蛋白酶和丝氨酸蛋白酶，包括中性或碱性微生物丝氨酸蛋白酶，如枯草杆菌蛋白酶 (EC 3.4.21.62)。合适的蛋白酶包括动物、植物或微生物起源的那些。在一个方面，此类合适的蛋白酶可为微生物起源的。合适的蛋白酶包括化学或基因改性的前述适宜蛋白酶的突变体。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。适宜中性或碱性蛋白酶的例子包括：

[0077] (a) 枯草杆菌蛋白酶 (EC 3.4.21.62)，包括来源于芽孢杆菌属 (Bacillus) 的那

些,诸如 US 6,312,936 B1、US 5,679,630、US 4,760,025、US7,262,042 和 W009/021867 中所述的迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus 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 (*Bacillus pumilus*) 和吉氏芽孢杆菌 (*Bacillus gibsonii*)。

[0078] (b) 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),包括 W0 89/06270 中所述的镰孢属 (*Fusarium*) 蛋白酶,以及 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。

[0079] (c) 金属蛋白酶,包括 W0 07/044993A2 中所述的来源于解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*) 的那些。

[0080] 优选的蛋白酶包括来源于吉氏芽孢杆菌 (*Bacillus gibsonii*) 或迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus Lentus*) 的那些。

[0081] 合适的可商购获得的蛋白酶包括以商品名 **Alcalase<sup>®</sup>**、**Savinase<sup>®</sup>**、**Primase<sup>®</sup>**、**Durazym<sup>®</sup>**、**Polarzyme<sup>®</sup>**、**Kannase<sup>®</sup>**、**Liquanase<sup>®</sup>**、**Liquanase Ultra<sup>®</sup>**、**Savinase Ultra<sup>®</sup>**、**Ovozyme<sup>®</sup>**、**Neutrase<sup>®</sup>**、**Everlase<sup>®</sup>** 和 **Esperase<sup>®</sup>** 由 Novozymes A/S(Denmark) 出售的那些,以商品名 **Maxatase<sup>®</sup>**、**Maxacal<sup>®</sup>**、

**Maxapem<sup>®</sup>**、**Properase<sup>®</sup>**、**Purafect<sup>®</sup>**、**Purafect Prime<sup>®</sup>**、**Purafect Ox<sup>®</sup>**、**FN3<sup>®</sup>**、**FN4<sup>®</sup>**、**Excellase<sup>®</sup>** 和 **Purafect OXP<sup>®</sup>** 由 Genencor International 出售的那些,以商品名 **Opticlean<sup>®</sup>** 和 **Optimase<sup>®</sup>** 由 Solvay Enzymes 出售的那些,购自 Henkel/Kemira 的那些即 BLAP(序列示于 US 5,352,604 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)-均得自 Henkel/Kemira;和得自 Kao 的 KAP(具有突变 A230V+S256G+S259N 的嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶)。

[0082] 合适的  $\alpha$ -淀粉酶包括源自细菌或真菌的淀粉酶。包括化学或基因修饰的突变体(变体)。优选的碱性  $\alpha$ -淀粉酶来源于芽孢杆菌属 (*Bacillus*) 菌株,诸如地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*)、解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*)、嗜热脂肪芽孢杆菌 (*Bacillus stearothermophilus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、或其它芽孢杆菌属诸如芽孢杆菌属 NCIB 12289、NCIB 12512、NCIB 12513、DSM 9375(USP 7,153,818)、DSM 12368、DSMZ no.12649、KSM AP1378(WO 97/00324)、KSM K36 或 KSM K38(EP 1,022,334)。优选的淀粉酶包括:

[0083] (a) W0 94/02597、W0 94/18314、W096/23874 和 W0 97/43424 中所述的变体,尤其是相对于 W0 96/23874 中 SEQ ID NO :2 所列的酶,在下列位置中的一个或多个具有取代基的变体:15,23,105,106,124,128,133,154,156,181,188,190,197,202,208,209,243,264,304,305,391,408 和 444。

[0084] (b) 描述于 USP 5,856,164 以及 W099/23211、W0 96/23873、W000/60060 和 W0 06/002643 中的变体,尤其是相对于 W0 06/002643 中 SEQ ID No. 12 所列的 AA560 酶,在下

列位置具有一个或多个取代基的变体：

[0085] 26、30、33、82、37、106、118、128、133、149、150、160、178、182、186、193、203、214、231、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，优选还包含 D183\* 和 G184\* 缺失的变体。

[0086] (c) 与 W006/002643 中的 SEQ ID No. 4 表现出至少 90% 同一性的变体，来自芽孢杆菌属 SP722 的野生型酶，尤其是在位置 183 和 184 具有缺失的变体，以及 W0 00/60060 中描述的变体，所述文献以引用方式并入本文。

[0087] (d) 表现出与来自芽孢杆菌属 707 (*Bacillus* sp. 707) 的野生型酶 (US 6, 093, 562 中的 SEQ ID NO:7) 至少 95% 的同一性的至少 95% 的同一性，尤其是包含以下突变中的一个或多个：M202、M208、S255、R172 和 / 或 M261 的那些。优选地，所述淀粉酶包含 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。

[0088] 合适的可商购获得的  $\alpha$ -淀粉酶包括 **DURAMYL<sup>®</sup>**、**LIQUEZYME<sup>®</sup>**、

**TERMAMYL<sup>®</sup>**、**TERMAMYL ULTRA<sup>®</sup>**、**NATALASE<sup>®</sup>**、**SUPRAMYL<sup>®</sup>**、**STAINZYME<sup>®</sup>**、**STAINZYME PLUS<sup>®</sup>**、**FUNGAMYL<sup>®</sup>** 和 **BAN<sup>®</sup>** (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark)、**KEMZYM<sup>®</sup>** AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlstrasse 27b A-1200 Wien Austria、**RAPIDASE<sup>®</sup>**、**PURASTAR<sup>®</sup>**、**ENZYSIZE<sup>®</sup>**、**OPTISIZE HT PLUS<sup>®</sup>** 和 **PURASTAR OXAM<sup>®</sup>** (Genencor International Inc., Palo Alto, California) 和 **KAM<sup>®</sup>** (Kao, 14-10Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japan)。在一个方面，合适的淀粉酶包括 **NATALASE<sup>®</sup>**、**STAINZYME<sup>®</sup>** 和 **STAINZYME PLUS<sup>®</sup>** 以及它们的混合物。

[0089] 在一个方面，此类酶可选自：脂肪酶，包括“第一洗涤脂肪酶”，诸如在美国专利 6, 939, 702 B1 和美国专利申请 2009/0217464 中所述的那些。在一个方面，所述脂肪酶为第一洗涤脂肪酶，优选包含 T231R 和 N233R 突变的疏棉状嗜热丝孢菌 (*Thermomyces lanuginosus*) 的野生型脂肪酶变体。野生型序列是 Swissprot 登录号为 Swiss-Prot 059952 (来源于疏棉状嗜热丝孢菌 (*Thermomyces lanuginosus*) (柔毛腐质霉 (*Humicola lanuginosa*))) 的 269 种氨基酸 (氨基酸 23-291)。优选的脂肪酶包括以商品名 **Lipex<sup>®</sup>** 和 **Lipolex<sup>®</sup>** 出售的那些。

[0090] 在一个方面，其它优选的酶包括源自微生物的内切葡聚糖酶，其表现出内切- $\beta$ -1, 4-葡聚糖酶活性 (E. C. 3. 2. 1. 4)，包括内源于芽孢杆菌属成员的细菌多肽，其具有与 7, 141, 403B2 中氨基酸序列 SEQ ID NO:2 至少 90%、94%、97% 和甚至 99% 同一性的序列)，以及它们的混合物。合适的内切葡聚糖酶以商品名 **Celluclean<sup>®</sup>** 和 **Whitezyme<sup>®</sup>**

(Novozymes A/S(Bagsvaerd, Denmark)) 出售。

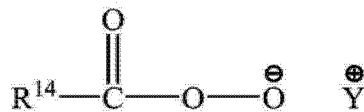
[0091] 其它优选的酶包括以商品名 **Pectawash**<sup>®</sup>、**Pectaway**<sup>®</sup>、**Xpect**<sup>®</sup> 出售的果胶酸裂合酶和以商品名 **Mannaway**<sup>®</sup> 出售的甘露聚糖酶 (均得自 Novozymes A/S(Bagsvaerd, Denmark)), 和以商品名 **Purabrite**<sup>®</sup> 出售的甘露聚糖酶 (Genencor International Inc. (Palo Alto, California))。

[0092] 漂白剂: 本发明的洗涤剂组合物可包含一种或多种漂白剂。不同于漂白催化剂的合适漂白剂包括光漂白剂、漂白活性剂、过氧化氢、过氧化氢源、预成型过酸以及它们的混合物。一般来讲, 当使用漂白剂时, 本发明的洗涤剂组合物可包含按所述主题消费产品的重量计约 0.1% 至约 50%, 或甚至约 0.1% 至约 25% 的漂白剂。合适漂白剂的例子包括:

[0093] (1) 光漂白剂, 例如磺化酞菁锌、磺化酞菁铝、咕吨类染料以及它们的混合物;

[0094] (2) 预成型过酸: 合适的预成型过酸包括但不限于选自以下的化合物: 过羧酸及其盐、过碳酸及其盐、过亚胺酸及其盐、过一硫酸及其盐如 **Oxone**<sup>®</sup>、以及它们的混合物。合适的过羧酸包括具有式 R-(C=O)O-O-M 结构的疏水性和亲水性过酸, 其中 R 为烷基基团, 任选支化的烷基, 当过酸为疏水性时, 其具有 6 至 14 个碳原子或者 8 至 12 个碳原子, 而当过酸为亲水性时, 其具有小于 6 个碳原子或者甚至小于 4 个碳原子; 并且 M 为抗衡离子, 例如钠、钾或氢。预成型的过氧酸或其盐优选地是过氧羧酸或其盐, 通常具有对应于以下化学式的化学结构:

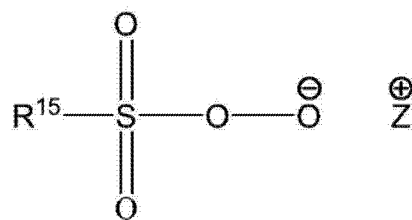
[0095]



[0096] 其中: R<sup>14</sup> 选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基、或杂环基; R<sup>14</sup> 基团可以是直链或支化的, 取代或未取代的; 并且 Y 为获得电中性的任何适宜的抗衡离子, Y 优选选自氢、钠或钾。R<sup>14</sup> 优选地为直链或支化的、取代或未取代的 C<sub>6-14</sub> 烷基。当所述过酸为疏水性时, R<sup>14</sup> 优选具有 6 至 14 个碳原子, 或 8 至 12 个碳原子, 并且当所述过酸为亲水性时, R<sup>14</sup> 优选具有小于 6 个碳原子, 或甚至小于 4 个碳原子。优选地, 过氧酸或其盐选自过氧己酸、过氧庚酸、过氧辛酸、过氧壬酸、过氧癸酸、它们的任何盐, 或它们的任何组合。尤其优选的过氧酸为苯二甲酰亚氨基过氧链烷酸, 具体地 ε-苯二甲酰亚氨基过氧己酸 (PAP)。优选地, 所述过氧酸或其盐具有 30°C 至 60°C 范围内的熔点。

[0097] 预成型的过氧酸或其盐也可为过氧磺酸或其盐, 通常具有对应于下列化学式的化学结构:

[0098]



[0099] 其中: R<sup>15</sup> 选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基; R<sup>15</sup> 基团可以是直链或支化的,

取代或未取代的；并且 Z 为获得电中性的任何适宜的抗衡离子，Z 优选地选自氢、钠或钾。优选地，R<sup>15</sup> 为直链或支化的、取代或未取代的 C<sub>6-9</sub> 烷基。优选地，此类漂白剂组分可以 0.01 至 50%，最优选 0.1% 至 20% 的量存在于本发明的组合物中。

[0100] (3) 过氧化氢源，例如无机过氧化氢合物盐，包括下列碱金属盐的诸如钠盐：过硼酸盐（通常为一水合物或四水合物）、过碳酸盐、过硫酸盐、过磷酸盐、过硅酸盐以及它们的混合物。在本发明的一个方面，无机过氧化氢合物盐选自：过硼酸钠盐、过碳酸钠盐以及它们的混合物。当被使用时，无机过氧化氢合物盐通常以总的织物和家居护理产品的 0.05 重量% 至 40 重量%、或 1 重量% 至 30 重量% 的量存在，并且通常以可以被包被的结晶固体形式被掺入此类织物和家居护理产品中。合适的涂层包括：无机盐诸如碱金属硅酸盐、碳酸盐或硼酸盐或它们的混合物，或有机材料诸如水溶性或可分散聚合物、蜡、油或脂肪皂；和

[0101] (4) 具有 R-(C=O)-L 结构的漂白活性剂，其中 R 为烷基基团，任选支化的烷基，当漂白活性剂为疏水性时，其具有 6 至 14 个碳原子或者 8 至 12 个碳原子，而当漂白活性剂为亲水性时，其具有小于 6 个碳原子或者甚至小于 4 个碳原子；并且 L 为离去基团。合适的离去基团的例子为苯甲酸及其衍生物—尤其是苯磺酸盐。合适的漂白活性剂包括十二烷酰基氧基苯磺酸盐、癸酰基氧基苯磺酸盐、癸酰基氧基苯甲酸或其盐、3,5,5-三甲基己酰基氧基苯磺酸盐、四乙酰基乙二胺 (TAED) 和壬酰基氧基苯磺酸盐 (NOBS)。合适的漂白活性剂还公开于 WO 98/17767 中。尽管可采用任何适宜的漂白活性剂，但在本发明的一个方面中，本主题消费产品可包含 NOBS、TAED 或它们的混合物。

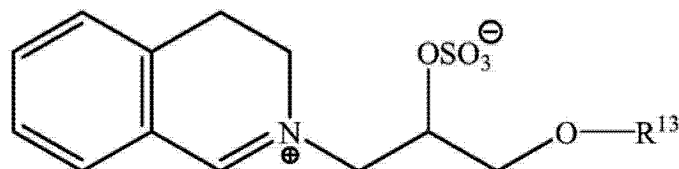
[0102] 当存在时，过酸和 / 或漂白活性剂在所述消费产品中的含量基于织物和家居护理产品的重量计通常为约 0.1 重量% 至约 60 重量%，约 0.5 重量% 至约 40 重量%，或甚至约 0.6 重量% 至约 10 重量%。一种或多种疏水过酸或其前体可与一种或多种亲水过酸或其前体结合使用。

[0103] 可选择过氧化氢源与过酸或漂白活性剂的量，使得可用氧（来自过氧化物源）与过酸的摩尔比为 1:1 至 35:1，或甚至 2:1 至 10:1。

[0104] (5) 有机漂白催化剂—本发明的洗涤剂组合物还可包含一种或多种能够接纳来自过氧酸和 / 或其盐的氧原子并且将所述氧原子传递至可氧化基质的漂白催化剂。适用的漂白催化剂包括但不限于：亚胺鎓阳离子和聚离子；亚胺鎓两性离子；改性的胺；改性的氧化胺；N-磺酰基亚胺；N-磷酰基亚胺；N-酰基亚胺；噻二唑二氧化物；全氟亚胺；环状糖酮以及它们的混合物，如 USPA 2007/0173430A1 中所述。

[0105] 在一个方面，所述漂白催化剂具有对应于下列通式的结构：

[0106]



[0107] 其中 R<sup>13</sup> 选自：2-乙基己基、2-丙基庚基、2-丁基辛基、2-戊基壬基、2-己基癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基、异壬基、异癸基、异十三烷基和异十五烷基。

[0108] (6) 金属基漂白催化剂—所述漂白剂组分可由催化金属配合物提供。一种类型的



包含金属的漂白催化剂为包含限定漂白催化活性的过渡金属阳离子（诸如铜、铁、钛、钨、钨、钼或锰阳离子）、具有很低或没有漂白催化活性的辅助金属阳离子（诸如锌或铝阳离子）、和对于催化剂和辅助金属阳离子具有限定稳定性常数的螯合剂（尤其是乙二胺四乙酸、乙二胺四（亚甲基膦酸）以及它们的水溶性盐）的催化剂体系。此类催化剂被公开于 U. S. 4, 430, 243 中。在 W009/839406, US6218351 和 W000/012667 中描述了优选的催化剂。因此特别优选的是过渡金属催化剂或配体，其是跨桥接多配位 N- 供体配体。

[0109] 如果需要，本文的组合物可使用锰化合物来催化。此类化合物和用量是本领域熟知的，并且包括例如公开于 U. S. 5, 576, 282 中的基于锰的催化剂。

[0110] 用于本文的钴漂白催化剂是已知的并且被描述于例如 U. S. 5, 597, 936 ; U. S. 5, 595, 967 中。此类钴催化剂易于通过已知的方法制备，诸如 US5, 597, 936 和 US 5, 595, 967 中所提出。

[0111] 本文的组合物也可适当地包括过渡金属络合物的配体诸如双吡啶酮 (bispidones) (US 7, 501, 389) 和 / 或大多环刚性配体 - 缩写为“MRLs”。作为一个实际问题，而不是通过限制的方式，本发明的组合物和方法可以被调整，以在含水洗涤液体中提供大约至少一亿分之一的活性 MRL 物质，并将通常在所述洗涤液体中提供约 0.005ppm 至约 25ppm, 约 0.05ppm 至约 10ppm, 或甚至约 0.1ppm 至约 5ppm 的 MRL。

[0112] 本发明过渡金属漂白催化剂中合适的过渡金属包括例如锰、铁和铬。合适的 MRL 包括 5, 12- 二乙基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷。

[0113] 由已知方法易于制备合适的过渡金属 MRL, 诸如 U. S. 6, 225, 464 和 WO 00/32601 中的例子所提出。

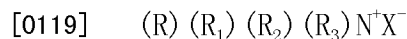
[0114] 表面活性剂：根据本发明的洗涤剂组合物可包含表面活性剂或表面活性剂体系，其中所述表面活性剂可选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、半极性非离子表面活性剂以及它们的混合物。当存在时，表面活性剂通常按主题消费产品的重量计以约 0.1% 至约 60%，约 1% 至约 50% 或甚至约 5% 至约 40% 的含量存在。

[0115] 合适的阴离子去污表面活性剂包括硫酸盐和磺酸盐去污表面活性剂。合适的磺酸盐去污表面活性剂包括烷基苯磺酸盐，在一个方面，C<sub>10-13</sub> 烷基苯磺酸盐。适宜的烷基苯磺酸盐 (LAS) 可通过使可商购获得的直链烷基苯 (LAB) 磺化而获得；适宜的 LAB 包括低级 2- 苯基 LAB, 诸如以商品名 **Isochem**<sup>®</sup> 由 Sasol 供应的那些，或以商品名 **Petrelab**<sup>®</sup> 由 Petresa 供应的那些，其它适宜的 LAB 包括高级 2- 苯基 LAB, 诸如以商品名 **Hyblene**<sup>®</sup> 由 Sasol 供应的那些。适宜的阴离子去污表面活性剂是烷基苯磺酸盐，其通过 DETAL 催化方法获得，然而其它合成途径诸如 HF 也是适宜的。适宜的硫酸盐去污表面活性剂包括烷基硫酸盐，在一个方面，C<sub>8-18</sub> 烷基硫酸盐，或主要为 C<sub>12</sub> 烷基硫酸盐。其它合适的硫酸盐去污表面活性剂为烷基烷氧基化的硫酸盐，在一个方面，烷基乙氧基化的硫酸盐，在一个方面，C<sub>8-18</sub> 烷基烷氧基化的硫酸盐，在另一方面，C<sub>8-18</sub> 烷基乙氧基化的硫酸盐，通常所述烷基烷氧基化的硫酸盐具有 0.5 至 20, 或 0.5 至 10 的平均烷氧基化度，通常所述烷基烷氧基化的硫酸盐为 C<sub>8-18</sub> 烷基乙氧基化的硫酸盐，其具有 0.5 至 10, 0.5 至 7, 0.5 至 5 或甚至 0.5 至 3 的平均乙氧基化度。所述烷基硫酸盐、烷基烷氧基化硫酸盐和烷基苯磺酸盐可为直链或支化的，取代或未取代的。

[0116] 所述去污表面活性剂可为中链支化的去污表面活性剂,在一个方面,中链支化的阴离子去污表面活性剂,在一个方面,中链支化的烷基硫酸盐和 / 或中链支化的烷基苯磺酸盐,例如中链支化的烷基硫酸盐。在一个方面,中支链为  $C_{1-4}$  烷基基团,通常为甲基和 / 或乙基基团。

[0117] 合适的非离子去污表面活性剂选自: $C_8-C_{18}$  烷基乙氧基化物,诸如得自 Shell 的 NEODOL<sup>®</sup> 非离子表面活性剂; $C_6-C_{12}$  烷基苯酚烷氧基化物其中所述烷氧基化物单元可为乙烯氧基单元,丙烯氧基单元或它们的混合物; $C_{12}-C_{18}$  醇和  $C_6-C_{12}$  烷基酚与环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段聚合物的缩合物,诸如得自 BASF 的 Pluronic<sup>®</sup>;  $C_{14}-C_{22}$  中链支化的醇; $C_{14}-C_{22}$  中链支化的烷基烷氧基化物,通常其具有 1 至 30 的平均烷氧基化度;烷基多糖,在一个方面,烷基糖苷;多羟基脂肪酸酰胺;醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂;以及它们的混合物。适宜的非离子去污表面活性剂包括烷基多葡萄糖苷和 / 或烷基烷氧基化醇。在一个方面,非离子去污表面活性剂包括烷基烷氧基化醇,在一个方面  $C_{8-18}$  烷基烷氧基化醇,例如  $C_{8-18}$  烷基乙氧基化醇,所述烷基烷氧基化醇可具有 1 至 50, 1 至 30, 1 至 20, 或 1 至 10 的平均烷氧基化度。在一个方面,所述烷基烷氧基化醇可为  $C_{8-18}$  烷基乙氧基化醇,其可具有 1 至 10, 1 至 7, 更多的 1 至 5 或 3 至 7 的平均乙氧基化度。所述烷基烷氧基化醇可以是直链或支化的,并且是取代或未取代的。

[0118] 适宜的阳离子去污表面活性剂包括烷基吡啶~~鎓~~化合物、烷基季铵化合物、烷基季铵~~鎓~~化合物、烷基三元𬝐化合物、以及它们的混合物。适宜的阳离子去污表面活性剂为由以下通式表示的季铵化合物:



[0120] 其中,R 为直链或支化的、取代或未取代的  $C_{6-18}$  烷基或烯基部分, $R_1$  和  $R_2$  独立地选自甲基或乙基部分, $R_3$  为羟基、羟甲基或羟乙基部分,X 为提供电中性的阴离子,适宜的阴离子包括:卤化物,例如氯化物;硫酸根;和磺酸根。适宜的阳离子去污表面活性剂为单  $C_{6-18}$  烷基单羟乙基二甲基氯化铵。高度适宜的阳离子去污表面活性剂是单  $-C_{8-10}$  烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物,单  $-C_{10-12}$  烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物和单  $-C_{10}$  烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物。

[0121] 螯合剂:本文的洗涤剂组合物可包含螯合剂。合适的螯合剂包括铜、铁和 / 或锰螯合剂以及它们的混合物。当使用螯合剂时,主题消费产品可包含按所述主题消费产品重量计约 0.005% 至约 15% 或甚至约 3.0% 至约 10% 的螯合剂。适合的螯合剂包括 DTPA(二亚乙基三胺五醋酸)、HEDP(羟基乙烷二磷酸)、DTPMP(二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸))、1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸二钠盐水合物、乙二胺、二亚乙基三胺、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-羟乙基亚胺二乙酸(HEIDA)、二羟乙基甘氨酸(DHEG)、乙二胺四丙酸(EDTP) 以及它们的衍生物。

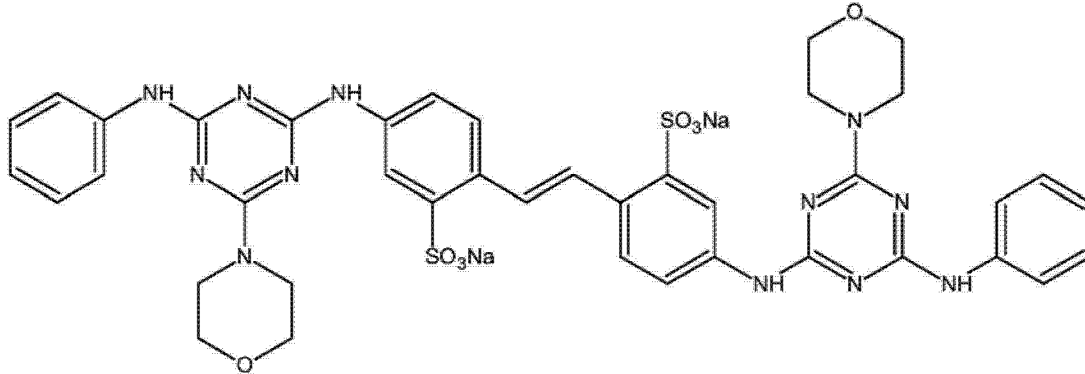
[0122] 染料转移抑制剂:本发明的洗涤剂组合物还可包含一种或多种染料转移抑制剂。合适的聚合物染料转移抑制剂包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基~~咪~~唑烷酮和聚乙烯基咪唑或它们的混合物。当存在于主题消费产品中时,所述染料转移抑制剂按所述消费产品的重量计

可以约 0.0001% 至约 10%，约 0.01% 至约 5% 或甚至约 0.1% 至约 3% 的含量存在。

[0123] 增白剂：本发明的洗涤剂组合物还可包含可将所清洁制品着色的附加组分，诸如荧光增白剂。

[0124] 所述组合物可包含  $\alpha$ -结晶型的 C. I. 荧光增白剂 260，其具有以下结构：

[0125]



[0126] 在一个方面，所述增白剂是冷水可溶的增白剂，诸如  $\alpha$ -结晶型的 C. I. 荧光增白剂 260。

[0127] 在一个方面，所述增白剂主要为  $\alpha$ -结晶型，其是指通常至少 50 重量%、至少 75 重量%、至少 90 重量%、至少 99 重量%、或甚至基本上全部的 C. I. 荧光增白剂 260 是  $\alpha$ -结晶型。所述增白剂通常为微粉化的颗粒形式，其具有 3 微米至 30 微米，3 微米至 20 微米，或 3 微米至 10 微米的重均原生粒度。

[0128] 所述组合物可包含  $\beta$ -结晶型的 C. I. 荧光增白剂 260，并且：(i)  $\alpha$ -结晶型的 C. I. 荧光增白剂 260 与 (ii)  $\beta$ -结晶型的 C. I. 荧光增白剂 260 的重量比可为至少 0.1，或至少 0.6。BE680847 涉及用于制备呈  $\alpha$ -结晶型的 C. I. 荧光增白剂 260 的方法。

[0129] 合适的荧光增白剂含量包括约 0.01 重量%、约 0.05 重量%、约 0.1 重量%、或甚至约 0.2 重量%的较低含量至 0.5 重量%或甚至 0.75 重量%的较高含量。

[0130] 硅酸盐 - 本发明的洗涤剂组合物还可包含硅酸盐，诸如硅酸钠或硅酸钾。所述组合物可包含 0 重量% 至小于 10 重量% 的硅酸盐，至 9 重量%，或至 8 重量%，或至 7 重量%，或至 6 重量%，或至 5 重量%，或至 4 重量%，或至 3 重量%，或甚至至 2 重量%，以及优选高于 0 重量%，或 0.5 重量%，或甚至 1 重量% 的硅酸盐。适宜的硅酸盐为硅酸钠。

[0131] 分散剂 - 本发明的洗涤剂组合物还可包含分散剂。合适的水溶性有机物包括均聚或共聚酸或其盐，其中多元羧酸包含至少两个相隔不超过两个碳原子的羧基。

[0132] 酶稳定剂 - 用于所述洗涤剂组合物中的酶可由各种技术稳定。本文使用的酶可由最终的织物和家居护理产品中存在的钙和 / 或镁离子的水溶性来源来稳定，所述水溶性来源将此类离子提供给酶。在洗涤剂组合物包含蛋白酶的情况下，可添加可逆蛋白酶抑制剂如硼化合物或诸如甲酸钙、甲酸钠和 1,2-丙烷二醇的化合物，以进一步改善稳定性。

[0133] 溶剂 - 合适的溶剂包括水和其它溶剂诸如亲脂性流体。合适的亲脂性流体的例子包括硅氧烷、其它有机硅、烃、乙二醇醚、甘油衍生物诸如甘油醚、全氟化胺、全氟化和氢氟醚溶剂、低挥发性非氟化有机溶剂、二醇溶剂、其它环境友好的溶剂以及它们的混合物。

[0134] 制备所述洗涤剂组合物的方法

[0135] 本发明的洗涤剂组合物优选为颗粒形式，任选将所述颗粒掺入到如上所述的单位

剂量洗涤剂组合物中。

[0136] 使用方法

[0137] 本发明包括处理和 / 或清洁表面（优选织物表面）的方法，所述方法包括以下步骤：(i) 在含水洗涤液体中使所述表面与根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的组合物接触，(ii) 漂洗和 / 或干燥所述表面，所述含水液体的温度优选为 5 - 25℃，并且所述含水液体优选包含 0.1g/L 至 3g/L 的表面活性剂。

[0138] 共颗粒实例 1

[0139] 根据 US2008/0206830A1 的实例 1 中所述的方法制备酶共颗粒，然而所述颗粒各自以下文制剂实例中的重量比包含所述的酶。因此，所述酶颗粒包含具有酶、蔗糖 / 淀粉和七水合硫酸镁的芯（相对重量比约为 6:68:27），和含有聚乙烯醇、二氧化钛和非离子表面活性剂的涂层（相对重量比约为 40:50:10）。所述颗粒中的酶浓度为约 40g/kg。

[0140] 制剂实例 1-7

[0141] 颗粒状衣物洗涤组合物设计用于手洗或顶部加载的洗衣机。

[0142]

	1 (重量%)	2 (重量%)	3 (重量%)	4 (重量%)	5 (重量%)	6 (重量%)	7 (重量%)
直链烷基苯磺酸盐	18	20	22	20	15	20	20
C <sub>12-14</sub> 二甲基羟乙基 氯化铵	0.5	0.7	0.2	1	0.6	0.0	0

[0143]

AE3S	1.0	0.9	1	0.9	0.0	0.5	0.9
AE7	2.0	0.0	0.0	0.0	1	0.0	3
三聚磷酸钠	5	5	0.0	4	9	2	0.0
沸石 A	0	0.0	1	0.0	1	4	1
1.6R 硅酸盐 (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O 比率 1.6:1)	6	7	5	2	3	3	5
碳酸钠	26	25	20	25	17	18	19
聚丙烯酸酯, 分子量为 4500	1	1	0.6	1	1	1.5	1
无规接枝共聚物 <sup>1</sup>	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
羧甲基纤维素	0.7	1	0.3	1	1	1	1
纤维素酶 (15.6mg 活性 物质/g) *	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
蛋白酶 (32.89mg 活性物 质/g) *	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1
淀粉酶 (8.65mg 活性物 质/g) *	0.05	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
第一洗涤脂肪酶 (18mg 活性物质/g) *	0.03	0.03	0.07	0.3	0.1	0.07	0.4
荧光增白剂 1	0.05	0.06	0.0	0.06	0.18	0.06	0.06
荧光增白剂 2	0.1	0.1	0.06	0.1	0.0	0.1	0.1
DTPA	0.7	0.6	0.8	0.6	0.25	0.6	0.6
MgSO <sub>4</sub>	1.2	1	1	1	0.5	1	1
过碳酸钠	4.6	0.0	5.2	0.1	0.0	0.0	0.0
过硼酸钠 一水合物	0	4.4	0.0	3.85	2.09	0.78	3.63
NOBS	1.5	1.9	0.0	1.66	0.0	0.33	0.75
TAED	0.6	0.58	1.2	0.51	0.0	0.015	0.28
磺化酞菁锌	0.002	0.0030	0.0	0.0012	0.0030	0.0021	0.0
CMC	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.06	0.0
直接紫 9/99/66	0.0001	0.0	0.0	0.0003	0.0005	0.0003	0.0
酸性蓝 29	0.0001	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0003
颜料紫 23	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
溶剂紫 13	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
无水硫酸钠	25.0	26.0	30.0	36.0	40.0	45.0	57.0
水分和杂项	余量						

[0144] \* 经由共颗粒实例 1 中的共颗粒添加的酶。

[0145] 实例 8-13

[0146] 颗粒状衣物洗涤组合物设计用于前加载式自动洗衣机。

[0147]

	8 (重量%)	9 (重量%)	10 (重量%)	11 (重量%)	12 (重量%)	13 (重量%)
直链烷基苯磺酸盐	8	7.1	7	6.5	7.5	7.5
AE3S	0	4.8	0	5.2	4	4
C12-14 烷基硫酸盐	1	0	1	0	0	0
AE7	2.2	0	3.2	0	0	0
C <sub>10-12</sub> 二甲基羟乙基氯化铵	0.75	0.94	0.98	0.98	0	0
结晶层状硅酸盐 ( $\delta$ -Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.1	0	4.8	0	0	0
沸石 A	5	0	5	0	2	2
柠檬酸	3	5	3	4	2.5	3
碳酸钠	15	20	14	20	23	20
硅酸盐 2R (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O 比率为 2:1)	0.08	0	0.11	0	0	0
去垢剂	0.75	0.72	0.71	0.72	0	0
丙烯酸/马来酸共聚物	1.1	3.7	1.0	3.7	2.6	3.8
羧甲基纤维素	0.15	1.4	0.2	1.4	1	0.5
蛋白酶 (84mg 活性物质/g) *	0.2	0.2	0.3	0.15	0.12	0.13
淀粉酶 (20mg 活性物质/g) *	0.2	0.15	0.2	0.3	0.15	0.15
第一洗涤脂肪酶 (18.00mg 活性物质/g)*	0.05	0.15	0.1	0	0	0
淀粉酶 (8.65mg 活性物质/g) *	0.1	0.2	0	0	0.15	0.15
纤维素酶 (15.6mg 活性物质/g) *	0	0	0	0	0.1	0.1
TAED	3.6	4.0	3.6	4.0	2.2	1.4
过碳酸盐	13	13.2	13	13.2	16	12
EDDS	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
HEDP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MgSO <sub>4</sub>	0.42	0.42	0.42	0.42	0.4	0.4
香料	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6
抑泡剂凝聚物	0.05	0.1	0.05	0.1	0.06	0.05
皂	0.45	0.45	0.45	0.45	0	0
磺化酞菁锌 (活性物质)	0.0007	0.0012	0.0007	0	0	0
CMC	0.01	0.01	0	0.01	0	0
直接紫 9/99/66 和/或溶剂紫 13 (活性物质)	0	0	0.0001	0.0001	0	0
无水硫酸钠	27	30	30	32	26	35
水&杂项	余量					

[0148] 标注:所有酶含量均表示为酶原材料%

[0149] \* 经由共颗粒实例 1 中的共颗粒添加的酶。

[0150] 在 20-90℃下,以 7000 至 10000ppm 的水溶液浓度,以及 5:1 的水:布料的比率,使用上述组合物中的任一种来洗涤织物。典型的 pH 为约 10。然后干燥织物。在一个方面,使用烘干机主动干燥织物。在一个方面,使用熨斗主动干燥织物。在另一方面,仅使织物在绳子上干燥,其中它们暴露于空气和任意的阳光。

[0151] 用于组合物实例 1 至 20 的原材料和说明

[0152] 烷基苯磺酸盐,平均脂族碳直链链长  $C_{11}-C_{12}$ 。

[0153] AE3S 为  $C_{12-15}$  烷基乙氧基 (3) 硫酸盐。

[0154] AE7 为  $C_{12-15}$  醇乙氧基化物,平均乙氧基化度为 7。

[0155] AE9 为  $C_{12-13}$  醇乙氧基化物,平均乙氧基化度为 9。

[0156] HSAS 为中间支化的伯烷基硫酸盐,其具有约 16-17 的碳链长度

[0157] 螯合剂可为二亚乙基四胺五乙酸 (DTPA)、羟乙烷二膦酸钠 (HEDP)、或乙二胺 -N, N- 二琥珀酸钠 (S, S) 异构体 (EDDS)

[0158] **Savinase<sup>®</sup>**、**Natalase<sup>®</sup>**、**Stainzyme<sup>®</sup>**、**Lipex<sup>®</sup>**、**Celluclean<sup>™</sup>**、**Mannaway<sup>®</sup>** 和 **Whitezyme<sup>®</sup>** 全部是 Novozymes, Bagsvaerd, Denmark 的产品。

[0159] 荧光增白剂 1 为 **Tinopal<sup>®</sup> AMS**, 荧光增白剂 2 为 **Tinopal<sup>®</sup> CBS-X**, 磺化酞菁锌

[0160] NOBS 为壬酰氧基苯磺酸钠。

[0161] TAED 为四乙酰基乙二胺。

[0162] 去垢剂是 **Repel-o-tex<sup>®</sup> PF**, 由 Rhodia (Paris, France) 供应

[0163] 丙烯酸 / 马来酸共聚物分子量为 70,000, 并且丙烯酸根:马来酸根比率为 70:30。

[0164] HSAS 是中间支化的烷基硫酸盐,公开于 US 6,020,303 和 US 6,060,443 中。

[0165] **Liquitint<sup>®</sup> Violet CT** 由 Milliken (Spartanburg, South Carolina, USA) 供应

[0166] 无规接枝共聚物为聚乙烯乙酸酯接枝的聚环氧乙烷共聚物,所述共聚物具有聚环氧乙烷主链和多个聚乙烯醋酸酯侧链(分子量为约 6000, 聚环氧乙烷与聚乙酸乙烯酯的重量比为约 40 比 60)。

[0167] 本文所公开的量纲和值不可理解为严格限于所引用的精确值。相反,除非另外指明,否则每个这样的量纲旨在表示引用的值以及围绕该值功能上等等的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约 40mm”。