[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C11D 3/386
C11D 3/22

# [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191961.2

[45]授权公告日 2002 年 6 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1086733C

[22]申请日 1996.2.6
[21]申请号 96191961.2
[30]优先权
[32]1995.2.15 [33]GB [31]9502914.6
[86]国际申请 PCT/US96/01646 1996.2.6
[87]国际公布 WO96/25478 英 1996.8.22
[85]进入国家阶段日期 1997.8.15
[73]专利权人 普罗格特－甘布尔公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 G·M·拜勒利 N·E·古迪拉
R·G·哈尔
[56]参考文献

| | | |
|---|---|---|
| US 4519934 | 1985. 5.28 | C11D7/42<br>3/386 |
| US4136038 | 1979. 1.23 | D06M13/34 |
| US4136038 | 1979. 1.23 | D06M13/34 |

审查员 刘俊香
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邰 红 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 包含淀粉酶和非离子多糖醚的洗涤剂组合物

[57]摘要

本发明涉及一种洗涤剂组合物，它包含淀粉酶和非离子多糖醚，用于改善其去污性能。

ISSN1008-4274

01.11.19

# 权　利　要　求　书

1. 一种洗涤剂组合物，它包含:

(a) 1-80 重量%的表面活性剂;

(b) 0.01-10 重量%的分子量超 10000 的非离子多糖醚;

(c) 一定量的淀粉酶，其中淀粉酶的活性为至少每克 0.001 KNU（Kilo Novo Units）或至少每克 0.01 FAU（真菌α-淀粉酶单元）；和

(d) 1-40 重量%的漂白剂。

2. 根据权利要求 1 的洗涤剂组合物，其中该淀粉酶为细菌淀粉酶，所述酶的活性为使得该洗涤剂组合物每克具有活性 0.001 KNU ~ 1000 KNU。

3. 根据权利要求 1 或 2 的洗涤剂组合物，其中该淀粉酶为α-淀粉酶。

4. 根据上述权利要求中任一项的洗涤剂组合物，其中该非离子多糖醚取代度为 0.5 ~ 2.8。

5. 根据上述权利要求中任一项的洗涤剂组合物，其中该非离子多糖类是纤维素醚、淀粉醚、葡聚糖醚或它们的混合物。

6. 根据上述权利要求中任一项的洗涤剂组合物，其中所述非离子多糖醚选自非离子 $C_1$ - $C_4$ 烷基、$C_1$ - $C_4$ 羟烷基、$C_1$ - $C_4$ 烷基羟烷基多糖醚及其混合物。

7. 根据上述权利要求中任一项的洗涤剂组合物，其中该非离子多糖醚是甲基纤维素醚。

8. 根据上述权利要求 2 ~ 6 中任一项的洗涤剂组合物，其中该细菌淀粉酶（KNU）对该非离子多糖醚（g）的比例为 10000 : 1 ~ 1 : 10。

9. 根据上述权利要求 2 ~ 7 中任一项的洗涤剂组合物，其中该淀粉酶活性为每克洗涤剂组合物 0.01 KNU ~ 100 KNU。

10. 根据上述权利要求中任一项的洗涤剂组合物，其中洗涤剂组合物包含 0.01 % ~ 10 % 的该非离子多糖醚。

11. 根据上述权利要求中任一项的洗涤剂组合物，包含 5 % ~ 50 % 表面活性剂体系，其中所述表面活性剂选自阴离子、非离子、两性离子、两性表面活性剂及其混合物。

12. 根据权利要求 11 的洗涤剂组合物，其中该漂白化合物包含过碳

酸盐或疏水漂白剂或它们的混合物。

13. 一种处理织物的方法，包括将织物与一种水溶液接触的步骤，该水溶液包含 1ppm ~ 500ppm 的权利要求 1 的洗涤用洗涤剂组合物。

# 说　明　书

## 包含淀粉酶和非离子多糖醚的洗涤剂组合物

发明领域

本发明涉及包含淀粉酶和非离子多糖醚的洗涤剂组合物，它提供改进的去污性能。

发明背景

淀粉酶可加入到洗涤剂组合物中以改善对淀粉基质诸如巧克力、烧烤酱汁和芥末类污垢的去除效果，这在本领域中已是众所周知的，例如JP－57028197、PCT/US93/06302和PCT/US93/06877。另外，EPO申请号：94870041.4（欧洲专利公约第54条第（3）项的法律状态）公开的洗涤剂组合物包含特定比例的过碳酸盐和0.1％～0.6％的淀粉酶，以改善去污效果。EPO申请号：94302880.3（欧洲专利公约第54条第（3）项的法律状态）公开的洗涤剂组合物包含0.05％～1.5％淀粉酶、聚合染料转移抑制剂和分散剂。EPO申请号：94302878.7（欧洲专利公约第54条第（3）项的法律状态）公开的洗涤剂组合物包含0.1％～0.5％特殊真菌的淀粉酶。

通常，淀粉酶对淀粉基质污垢的去除效果与其在洗涤剂中的浓度直接相关，因此淀粉酶量上的增加提高其去污效果。但是现已观察到，在强化条件（stressed condition）下，诸如短洗涤周期、低温或存在甚脏基底的情况下，淀粉酶的最佳效果在某一水平可达到。在此量以上再增加淀粉酶的水平并不能改善去污效果，特别是在漂白剂的存在下，尤其是过碳酸盐和高pH水平的情况下，更是如此。

现在发现，当淀粉酶与非离子多糖醚结合使用时，在强化条件下它对淀粉污垢的去除效果可得到意想不到的改善。

本发明进一步的优点在于，它在去除淀粉基脏物方面的优点在仅一个洗涤周期完成后即可观察到。这与涉及非离子多糖醚的脱污和/或抗再沉淀的益处形成对比，后者需要多周期应用才能看到这些好处。

非离子多糖醚作为脱污剂的应用，在本领域中已有叙述。例如US 4136038公开了纤维整理组合物，它含分子量3000～10000、取代度1.8～2.7的非离子纤维素醚作为脱污剂。此组合物可任选地包含0.05％～2％

的选自蛋白酶、脂酶、淀粉酶及其混合物的脱垢酶。淀粉酶和非离子纤维素酶的组合未被公开和示例。

EPO 495257 公开了包含高活性纤维素酶的紧密型洗涤剂组合物。抗再沉淀剂包括阴离子和非离子的纤维素衍生物，特别是甲基纤维素、羧甲基纤维素（ CMC ）和羟乙基纤维素，这些已公开，但它们的聚合度和取代度值未公开。其它酶，包括淀粉酶已公开，但淀粉酶水平未公开和示例。

EPO 320296 公开了用于洗涤剂组合物的纤维柔软添加剂，它包含水溶性的非离子乙基羟乙基纤维素，其 HLB 值为 3.3 ~ 3.8，聚合度 50 ~ 1200，取代度 1.9 ~ 2.9。其中公开了包括淀粉酶的酶，但其含量未公开和示例。

EPO 213730 公开了有使纤维柔软的洗涤剂组合物，它包含非离子取代的纤维素醚衍生物，取代度为 1.9 ~ 2.9，聚合度 50 ~ 1200， HLB 值 3.1 ~ 3.8，它被用作抗再沉淀剂。酶，诸如淀粉酶被提到，但未提到其量。纤维素醚与淀粉酶的组合未示例。

然而上述所有先有技术文献中均未公开淀粉酶与非离子多糖醚结合带来的性能优点，而这正是本发明所具有的。

发明概述

本发明是一种洗涤剂组合物，它包含至少 1 % 的表面活性剂，其特征在于该洗涤剂组合物结合包含非离子多糖醚与淀粉酶，其中非离子多糖醚分子量超过 10000，淀粉酶选自细菌淀粉酶、真菌淀粉酶或它们的混合物，使得这种洗涤剂组合物活性为至少每克 0.001 KNU（ Kilo Novo Unit ）或至少每克 0.01 FAU（真菌α淀粉酶单位）。

除非另外标明，所有量、水平和百分比均以洗涤剂组合物的重量百分数表示。

发明详述

根据本发明的洗涤剂组合物包含淀粉酶与非离子多糖醚的组合，前者作为基本组分。它提供改善的去污性能。

淀粉酶

合适的淀粉酶包括内淀粉酶，例如，得自于特种 B. 地衣形菌菌株的α - 淀粉酶，在 GB - 1296, 839 （ Novo ）中有更详细的叙述。优选的

商用淀粉酶包括例如由 International Biosynthetics Inc. 销售的 Rapidase 和由 Novo Nordisk A/S 销售的 Termamyl。其它合适的淀粉酶是真菌淀粉酶类诸如 Fungamyl，由 Novo Nordisk A/S 商业供应。

其它可应用于本文的淀粉酶包括外淀粉酶，例如得自植物或微生物的β－淀粉酶和χ－淀粉酶。

根据本发明，细菌淀粉酶存在于洗涤剂组合物中的量为使得该组合物活性至少为 0.001 KNU，优选地为 0.001 KNU ~ 1000 KNU，更优选地为 0.1 KNU ~ 100 KNU，最优选地为每克洗涤剂组合物为 0.01 KNU ~ 10 KNU。

当诸如 Fungamyl 的真菌淀粉酶被应用时，其水平应足以使洗涤剂组合物的活性在此范围：每克洗涤剂至少 0.01 FAU，优选地为 0.01 FAU ~ 10000 FAU，更优选地为 0.1 FAU ~ 1000 FAU，最优选地为 1 FAU ~ 100 FAU（FAU 是真菌α淀粉酶单位，Fungal Alpha Amylate Unit）。

非离子多糖醚

根据本发明，洗涤剂组合物的另一基本组分是非离子多糖醚，其分子量超过 10000。从化学上分析，多糖由戊糖或己糖组成。用于此处的合适多糖醚选自纤维素醚、淀粉醚、葡聚糖或它们的混合物。优选的该非离子多糖醚为纤维素醚。纤维素醚通常得自植物组织和纤维，包括棉花和木浆。

纤维素中葡萄糖苷单元的羟基可与不同试剂反应，因而羟基上的氢被其它化学基团取代。不同的烷基化和羟烷基化试剂可与纤维素醚反应，生成烷基、羟烷基或烷基羟烷基纤维素醚或者它们的混合物。用于本发明的最优选纤维素醚为 $C_1$－$C_4$烷基纤维素醚或 $C_1$－$C_4$羟烷基纤维素醚或 $C_1$－$C_4$烷羟基烷基纤维素醚或其混合物。本发明的多糖类优选地取代度为 0.5 ~ 2.8，更优选地为 1 ~ 2.5，最优选地为 1.5 ~ 2。

合适的非离子纤维素醚包括甲基纤维素醚、羟丙基甲基纤维素醚、羟乙基甲基纤维素醚、羟丙基纤维素醚、羟丁基甲基纤维素醚、乙羟基乙基纤维素醚、乙基纤维素醚和羟乙基纤维素醚。最优选的该多糖为甲基纤维素醚。该试剂有商业供应，如 Methocel（Dow Chemicals）。

根据本发明，该多糖醚分子量为 10000 ~ 200000，最优选地为 30000 ~ 150000。该重量平均分子量由《聚合物手册》中所述标准分析

方法得到。优选的方法是最初由 Debye 确定的聚合物溶液光散射法。

本发明的组合物包含该非离子多糖醚的量为 0.01 % ~ 10 %，优选地为 0.01 % ~ 3 %，最优选地为 0.1 % ~ 2 %。

根据本发明的洗涤剂组合物优选地包含该细菌淀粉酶和该多糖醚，其比例为 10000 : 1 ~ 1 : 10，优选地为 1000 : 1 ~ 1 : 1。淀粉酶量表示为 KNU，非离子多糖醚的量表示为克。当依据本发明使用真菌淀粉酶时，该真菌淀粉酶与该多糖醚的比例为 1000 : 1 ~ 1 : 1000，优选地为 100 : 1 ~ 1 : 100，其中真菌淀粉酶的量以 FAU 表示，而多糖醚的量以克表示。

去污性表面活性剂

根据本发明的洗涤剂组合物包含至少 1 % 的表面活性剂体系。在此有用的表面活性剂包括常规 $C_{11}$ - $C_{18}$ 烷基苯磺酸盐（“LAS”）和伯烷基、支链及无规 $C_{10}$ - $C_{20}$ 烷基硫酸盐（“AS”），化学式为 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ 和 $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ 的 $C_{10}$ - $C_{18}$ 仲（2,3）烷基硫酸盐，其中 x 和（y+1）为整数，至少约为 7，优选地为至少约 9，M 为水溶性阳离子，尤其是钠离子。不饱和硫酸盐，如油基硫酸盐，$C_{10}$ - $C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐（“$AE_xS$”；尤其是 EO 1 - 7 乙氧基硫酸盐），$C_{10}$ - $C_{18}$ 烷基烷氧基羧酸酯（尤其是 EO 1 - 5 乙氧基羧酸酯），$C_{10}$ - $C_{18}$ 甘油醚，$C_{10}$ - $C_{18}$ 烷基聚苷及其相应的硫酸盐化的聚苷，和 $C_{12}$ - $C_{18}$ α - 磺化的脂肪酸酯。

如果期望的话，常规非离子和两性表面活性剂如包含被称为窄峰烷基乙氧基化物的 $C_{12}$ - $C_{18}$ 烷基乙氧基化物（“AE”）和 $C_6$ - $C_{12}$ 烷基苯酚烷氧基化物（尤其是乙氧基化物和乙氧基/丙氧基化物的混合）、$C_{12}$ - $C_{18}$ 甜菜碱和磺基甜菜碱、$C_{10}$ - $C_{18}$ 胺氧化物，诸如此类，也可包括在总组合物中。$C_{10}$ - $C_{18}$ N - 烷基多羟基脂肪酸酰胺也可被使用。典型实例包括 $C_{12}$ - $C_{18}$ N - 甲基葡糖酰胺。见 WO 9206154。其它糖类表面活性剂包括 N - 烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，如 $C_{10}$ - $C_{18}$ N -（3 - 甲氧基丙基）葡糖酰胺。N - 丙基至 N - 己基 $C_{12}$ - $C_{18}$ 葡糖酰胺可被用于低度起泡。亦可使用 $C_{10}$ - $C_{20}$ 常规皂。如果希望高度起泡，可以使用支链 $C_{10}$ - $C_{16}$ 皂。非离子和阴离子表面活性剂的混合物特别有用。其它常规性的有用表面活性剂，如阳离子表面活性剂见列于标准教材。

根据本发明的组合物含表面活性剂的量为 1 % ~ 80 %，优选为 5% ~ 50 %，最优选为 10 ~ 40 %。此处应用的优选表面活性剂为线型烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐和烷基烷氧基化的非离子物或它们的混合物。

任选组分

根据本发明的洗涤剂组合物可以包含大量的任选常规洗涤添加剂，诸如助洗剂、螯合剂、聚合物、抗再沉积剂等等。

助洗剂

洗涤剂助洗剂可任选地包括在此处组合物中，以帮助控制矿物硬度。无机的与有机的助洗剂一样可被使用。助洗剂典型应用于纤维清洗组合物中，以助于微粒状污物的去除。

助洗剂的含量可在很宽范围内变化，它依赖于组合物的最终使用和其目标物理形状。存在助洗剂时，它在组合物中典型的含量为至少 1 %。液态组合物典型地包含洗涤剂助洗剂的重量为 5 % ~ 50 %，更典型地约 5 % ~ 30 %。粒状组合物典型地包含洗涤剂助洗剂的重量为 10 % ~ 80%，更典型地为 15 % ~ 50 %。但是，助洗剂更低或更高含量并不意味着被排除。

无机的或含 P （磷）洗涤剂助洗剂包括但不限于：碱金属、铵和链烷醇铵的多磷酸盐（例如三磷酸盐、焦磷酸盐、正磷酸盐和玻璃状聚合偏磷酸盐）、膦酸盐、肌醇六磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐）、硫酸盐和硅铝酸盐（见，例如美国专利 3159581；3213030；3422021；3400148 和 3422137）。

但是，某些场合需要非磷酸盐助洗剂。重要地是，即使在被称为“弱”助洗剂（与磷酸盐比较）如柠檬酸盐存在下，或在使用沸石或者层化硅酸盐助洗剂时的被称为“欠助洗（underbuilt）”情况下，本发明的组合物仍表现出令人惊讶的优良性能。

硅酸盐助洗剂的实例为碱金属硅酸盐，特别是那些 $Si_2O$ : $Na_2O$ 的比为 1.6 : 1 ~ 3.2 : 1 的层化硅酸盐，如层化硅酸钠，叙述于美国专利 4664839，此专利于 1987 年 12 月授权于 H. P. Rieck。NaSKS - 6 是由 Hoechst 推入市场的晶体状层化硅酸盐的商标（通常缩写为“SKS - 6”）。不象沸石助洗剂，NaSKS - 6 硅酸盐助洗剂不含铝。NaSKS - 6 有层化硅酸盐的δ - $Na_2Si_2O_5$ 形态。它可用德国 DE - A - 3417649 和 DE - A - 3742043 中所述的那些方法制备。SKS - 6 是用于此处的高

度优选的层化硅酸盐，但其它层化硅酸也能在此处使用，例如那些具有通式 $NaMSi_xO_{2X+1} \cdot yH_2O$ 的硅酸盐，其中 M 为钠或氢，x 为 1.9 ~ 4，优选地为 2，y 为 0 ~ 20，优选地为 0。由 Hoechst 提供的不同的其它硅酸盐包括 NaSKS - 5、NaSKS - 7 和 NaSKS - 11，为α、β和γ形态。如上指出的那样，δ - $Na_2Si_2O_5$（NaSKS - 6 形态）为此处使用的最优选择。其它硅酸盐也可用，例如硅酸镁，它可以用作粒状组合物的定型剂、作为氧化漂白的稳定化剂和作为泡沫控制系统的一种组分。

碳酸盐助洗剂的实例为碱土和碱金属的碳酸盐，如出版于 1973 年 11 月 15 日的德国专利申请号 2321001 中所公开的那样。

硅铝酸盐助洗剂在本发明中有用。在大部分时下销售的重负荷粒状洗涤剂组合物中，硅铝酸盐助洗剂是相当重要的组分，它也可是液态洗涤剂组合物中的有效助洗组分。硅铝酸盐助洗剂包括那些具有经验式：

$$M_z[(SiO_2)_w(zAlO_2)_y] \cdot xH_2O$$

的物质，其中 w、z 和 y 是至少为 6 的整数，z 对 y 的摩尔比为 1.0 ~ 约 0.5，x 是约 15 ~ 约 264 的整数。

有用的硅酸酸盐离子交换材料有商业供应。这些硅铝酸盐在结构上可为晶形或无定形，它们可以是天然存在的硅铝酸盐或者是合成得到的。美国专利 3985669 里公开了一种制造硅铝酸盐离子交换材料的方法，该专利于 1976 年 10 月 12 日颁给 Krummel 等。在此有用的优选合成的晶体硅铝酸盐离子交换材料在性能上是可靠的，命名为沸石 A、沸石 P（B）、沸石 MAP 和沸石 X。在一特别优选实施方案中，晶体硅铝酸盐离子交换材料化学式为：

$$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$$

其中 x 为约 20 ~ 约 30，特别地为约 27。此材料以沸石 A 为众所熟知。脱水沸石（x = 0 ~ 10）也可用于此处。优选地，硅铝酸盐颗粒尺寸为直径约 0.1 ~ 10 微米。

适合于本发明目的的有机洗涤剂助洗剂包括各种多羧基化合物，但不限于此。当用于此处时，“多羧基化合物”指有多个羧基的化合物，优选地含至少 3 个羧基。多羧基化合物助洗剂通常可以酸形式加入组合物中，但也可以被中和的盐形式添加。当以盐形式应用时，碱金属如钠、钾和锂或链烷醇铵的盐是优选的。

包括在多羧基化合物助洗剂中的是各类有用材料。一类重要的多羧基化合物助洗剂是围绕醚多羧基化合物的，包括氧化丁二酸氢盐，如美国专利3128287中所公开的，该专利于1964年4月7日颁给Berg；和Lamberti等的美国专利3635830，该专利于1972年1月18日授权。还可参见美国专利4663071的“TMS/TDS”，1987年5月5日授给Bush等。合适的醚多羧基化合物还包括环化物，尤其是脂环化合物，诸如美国专利3923679、3835163、4158635、4120874和4102903中所叙述的那些化合物。

其它有用的洗涤助洗剂包括醚羟多羧基化合物、马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物、1,3,5－三羟基苯－2,4,6－三磺酸和羧甲基氧化丁二酸，包括各种碱金属、铵和取代铵的聚乙酸盐，如乙二胺四乙酸和次氮基三乙酸，还包括多羧基化合物，如苯六甲酸、丁二酸、氧化丁二酸、聚马来酸、1,3,5－苯三甲酸、羧甲基氧化丁二酸及它们的可溶盐。

柠檬酸助洗剂，如柠檬酸和其可溶盐（特别是钠盐），是重型液态洗涤剂组合物的特别重要的多羧基化合物助洗剂，因为它们得自于可再生资源的可用性和其生物降解能力。柠檬酸也可用于粒状组合物，尤其是与沸石和/或层化硅酸盐助洗剂结合使用。氧化丁二酸氢盐在此组合物中也是特别有用的。

本发明的洗涤剂组合物中同样适用的有3,3－二羧基－4－氧杂－1,6－己二酸盐及其相关化合物，公开于美国专利4 566 984（1986年1月28日授权于Bush）。有用丁二酸助洗剂包括$C_5$－$C_{20}$烷基和烯基丁二酸及其盐。这种型式的一种特别优选化合物是十二碳烯基丁二酸。丁二酸盐助洗剂的特殊实例包括：月桂基丁二酸盐、肉豆蔻基丁二酸盐、棕榈基丁二酸盐、2－十二碳烯基丁二酸盐（优选的）、2－十五碳烯基丁二酸盐，等等。月桂基丁二酸盐是此组中优选助洗剂，叙述于欧洲专利申请86200690.5/0200263中，1986年11月5日出版。

其它合适多羧基化合物公开于美国专利4 144 226，Crutchfield等，1979年3月13日授权；和美国专利3 308 067，Diehl，1967年3月7日授权。还可见Diehl的美国专利3 723 322。

脂肪酸，如$C_{12}$－$C_{18}$一元羧酸，也可单独加入组合物中，或与上述

助洗剂组合，尤其是与柠檬酸和/或丁二酸盐助洗剂组合，以达到额外的助洗活性。脂肪酸的此种使用通常将导致起泡的减少，这是配方师所应注意的。

螯合剂

此处的洗涤剂组合物也可任选地包含一种或多种铁和/或镁螯合剂。此螯合剂可选自氨基羧酸盐、氨基膦酸盐、多官能团取代的芳香螯合剂和它们的混合物，全部如下文定义。虽不应受理论约束，但据信这些材料的优点部分归因于它们通过可溶性螯合物的形成从洗涤溶液中去除铁和镁离子的优异能力。

用作可选螯合剂的氨基羧酸盐包括乙二胺四乙酸盐、N－羟乙基乙二胺三乙酸盐、次氮基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐和乙醇二甘氨酸，其碱金属、铵和取代铵的盐和其混合物。

当至少低含量的总磷允许加入洗涤剂组合物中时，氨基膦酸盐也适合于作本发明组合物的螯合剂，它包括乙二胺四（亚甲基膦酸盐）作为减搜索剂（DEQUEST）。优选地，这些氨基膦酸盐不含多于6个碳原子的烷基、烯基。

多官能团取代的芳香螯合剂在此组合物中也是有用的。见美国专利3812044，此专利1974年5月21日授权于Connor等。这种类型酸形式的优选化合物为二羟基二磺基苯，如1,2－二羟基－3,5－二磺基苯。

用于此处的一种优选可生物降解螯合剂为乙二胺丁二酸氢盐（“EDDS”），尤其是[S, S]异构体，叙述于美国专利4 704 233，它于1987年11月3日授权于Hartman和Perkins。

如果使用，这些螯合剂的量通常为该组合物重量的0.1％～10％，更优选地0.1％～3.0％。

聚合脱污剂

为本领域的技术人员所熟知的任何聚合脱污剂均可任选地用于本组合物和本发明的方法中。聚合脱污剂以同时含有亲水部分和疏水部分为特征，前者使疏水纤维表面亲水，如聚酯和尼龙；后者使其沉积于疏水纤维表面并保持粘合直到洗涤和漂清周期完成，因而用作亲水段的固定手段。它能使污物在用脱污剂处理之后出现，使在后面洗涤过程中更易清洁。

此处有用的聚合脱污剂特别地包括那些含如下组分的脱污剂：（a）一种或多种非离子亲水组分，它基本上由如下部分组成：（i）聚氧乙烯部分，其聚合度至少为2，或（ii）氧化丙烯或聚合度为2～10的聚氧化丙烯段，其中该亲水段除了在各末端通过醚键与紧邻部分结合以外，不含任何氧化丙烯单元，或（iii）包含氧乙烯和1～约30氧化丙烯单元的氧化烯单元的混合物，其中该混合物含足够量的氧乙烯单元，使得亲水组分有足够的亲水性，提高常规聚酯合成纤维表面的亲水性，使脱污剂沉积于该表面上，该亲水段优选地包含至少约25％的氧乙烯单元和更优选地，特别是对此组分来说，有约20～30个氧化丙烯单元，至少含约50％氧乙烯单元；或（b）一种或多种疏水组分，包含（i）$C_3$氧化烯对苯二甲酸酯部分，其中，如果该疏水组分也包含氧乙烯对苯二酸酯，那么氧乙烯对苯二酸酯；$C_3$氧化烯对苯二酸酯单元的比约为2：1或更低，（ii）$C_4$－$C_6$烯烃或氧化$C_4$－$C_6$烯烃部分，或它们的混合物，或（iii）聚（乙烯基酯）部分，优选地为聚乙烯基乙酸酯，其聚合度至少为2。

典型地，（a）（i）的聚氧乙烯部分聚合度将约为200，尽管更高水平的能使用，但优选地为3～约150，更优选地为6～约100。合适的氧化$C_4$－$C_6$烯烃疏水部分包括，但不限于：聚合脱污剂的封端，如$MO_3S(CH_2)_nOCH_2CH_2O$－，其中M为Na，n为4～6的整数，如美国专利4 721 580所公开的，1988年1月26日授权于Gosselink。

本发明中有用的聚合脱污剂还包括对苯二甲酸乙二酯或对苯二甲酸丙二酯与聚环氧乙烷或聚亚丙基氧对苯二甲酸酯的共聚嵌段，等。

以聚（乙烯基酯）疏水段为特征的聚合脱污剂包括聚（乙烯基酯）的接枝共聚物，例如$C_1$－$C_6$乙烯基酯，优选地为聚（乙烯基乙酸酯）接枝到聚烯化氧骨架上，如聚乙烯氧骨架。见欧洲专利申请0 219 048，1987年4月22日由Kud等出版。此类商业可用脱污剂包括Sokalan型的材料，如Sokalan HP－22，BASF（德国）提供。

一类优选的脱污剂为一种共聚物，它有对苯二酸乙二酯和聚氧化乙烯（PEO）对苯二酸酯的无规嵌段。此种聚合脱污剂的分子量为约25000～约55000。见美国专利3959230，1976年5月25日授权于Hays，和美国专利3893929，1987年10月27日授权于Basadur。

另一类优选的脱污剂是得自平均分子量300－5,000的聚氧亚乙基二

醇的聚酯，其中对苯二甲酸乙二酯重复单元占 10 - 15 %（重量），同时有 90 - 80 %（重量）的聚氧化乙烯对苯二甲酸酯单元。此类聚合物的例子包括商用材料 ZELCON 5126（ Dupont ）及 MILEASE（ ICI ）。亦参见 1987 年 10 月 27 日授权于 Gosselink 的美国专利 4, 702, 857 。

另一优选聚合脱污剂为一基本直链酯低聚物的磺化产品，包含对苯二酰的低聚酯主链和氧亚乙基氧重复单元，该重复单元末端部分共价地与主链结合。这些脱污剂充分叙述于美国专利 4968451 中，它于 1990 年 11 月 6 日授权于 J. J. Scheibel 和 E. P. Gosselink 。其它合适的聚合脱污剂包括美国专利 4711730 的对苯二酸酯，它于 1987 年 12 月 8 日授权于 Gosselink 等，美国专利 4721580 的阴离子封端低聚酯，它于 1988 年 1 月 26 日授权于 Gosselink ，和美国专利 4702857 的嵌段聚酯的低聚化合物，它于 1987 年 10 月 27 日授权于 Gosselink 。

优选的聚合脱污剂还包括美国专利 4877896 的脱污剂，它于 1989 年 10 月 31 日授权于 Maldonado 等，它公开了阴离子，尤其是磺基芳羟基封端的对苯二酸酯。

如使用，脱污剂通常将含其洗涤剂组合物重量的约 0.01 ~ 约 10.0%，典型地为约 0.1 % ~ 约 5 %，优选地为约 0.2 % ~ 约 3.0 % 。

另一个优选的脱污剂是一种低聚物，它的重复单元有对苯二酰单元、磺基异对苯二酰单元、氧亚乙基氧和氧 - 1, 2 - 亚丙基单元。该重复单元形成了低聚物的主链，优选地用改性羟乙磺酸盐封端物来终止链。这种型式的一特别优选脱污剂包含 1 个磺基异对苯二酰单元、 5 个对苯二酰单元，氧亚乙基氧和氧 - 1, 2 - 亚丙基单元的比为约 1.7 ~ 约 1.8，和 2 个 2 -（ 2 - 羟乙氧基）- 乙磺酸钠封端单元。该脱污剂还包含低聚物重量约 0.5 % ~ 约 20 % 的减少晶体稳定化剂，优选地选自二甲苯磺酸盐、枯烯磺酸盐、甲苯磺酸盐和它们的混合物。

漂白化合物 - 漂白剂和漂白活化剂

在这里洗涤剂组合物可以任选地包含漂白剂或漂白组合物，该漂白组合物含一种漂白剂和一种或多种漂白活化剂。当存在时，漂白剂在洗涤剂组合物中的含量将典型地为 1 % ~ 40 %，更典型地将为 5 % ~ 30%，尤其是对纤维洗涤来说。如果存在，漂白活化剂的量将典型地占漂白组合物的 0.1 ~ 60 %，更典型地将占 0.5 % ~ 40 %，其中，该漂白组合物包含漂白剂加漂白活化剂。

此处使用的漂白剂可以是可用于洗涤剂组合物的任何一种漂白剂，该组合物用于纺织品清洗、硬表面清洗或其它已知或可能的清洗目的。这些包括氧漂白剂和其它漂白剂。

过氧漂白剂也可以被使用。合适的过氧漂白剂化合物包括过氧水合碳酸钠和等价“过碳酸盐”漂白剂、过氧水合焦磷酸钠、过氧水合脲和过氧化钠。过硫酸盐漂白剂（如 OXONE，由 DuPont 商业生产）也可使用。

一种优选的过碳酸盐漂白剂包含平均粒径为约 500 微米～约 1000 微米的干燥颗粒，不超过约 10 % 重量的该颗粒小于约 200 微米，且不超过约 10 % 重量的该颗粒小于约 200 微米，且不超过约 10 % 重量的该颗粒大于约 1250 微米。任选地，该过碳酸盐可以用硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂涂盖。优选涂层是基于碳酸盐/硫酸盐混合物。过碳酸盐可由不同商业来源得到，如 FMC. Solvay 和 Tokai Denka。

可不受限制地使用的另一类漂白剂包含过羧酸漂白剂及其盐。这类漂白剂的合适实例包括六水合单过氧苯二甲酸镁、间－氯过苯甲酸的镁盐、4－壬基氨基－4－氧化过氧丁酸和二过氧十二烷二酸。此漂白剂公开于美国专利 4 483 781，Harfman，1984 年 11 月 20 日授权；美国专利申请 740 446，Burns 等，1985 年 6 月 3 日申请，欧洲专利申请 0 133 354，Banks 等，1985 年 2 月 20 日出版，和美国专利 4 412 934，Chung 等，1983 年 11 月 1 日授权。高度优选的漂白剂还包括 6－壬基氨基－6－氧过氧己酸，公开于美国专利 4 634 551，1987 年 1 月 6 日授权于 Burns 等。

漂白剂混合物也可使用。过氧漂白剂、过硼酸盐如过硼酸钠（如，一或四水合的）、过碳酸盐等，优选地与漂白活化剂结合，它们导致与漂白活化剂相对应的过氧酸水溶液就地（即，在洗涤过程中）生成。活化剂的各种非限制性实例公开于美国专利 4 915 854，1990 年 4 月 10 日授予 Mao 等，和美国专利 4 412 934 中。壬酰氧苯磺酸酯（NOBS）和四乙酰乙二胺（TAED）活化剂比较典型，它们的混合物也可使用。在此有用的其它漂白剂和活化剂还可参见美国专利 4 634 551。

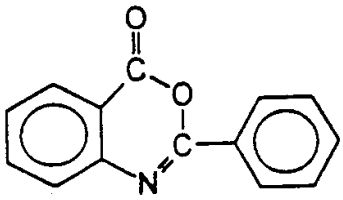
高度优选的酰基衍生物漂白活化剂有通式：

$$R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L \text{ 或 } R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$$

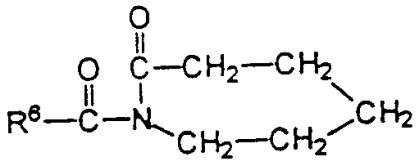
其中 $R^1$ 为含约 6 ~ 约 12 个碳原子的烷基，$R^2$ 为含 1 ~ 约 6 个碳原子的链烯基，$R^5$ 为 H 或含约 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基，L 是任意合适的离去基团。离去基团是由于漂白活化剂上亲核进攻，结果被过羟基阴离子从漂白活化剂上取代的任何基团。一种优选的离去基团是羟基苯磺酸盐。

具有上述化学式的漂白活化剂的优选实例包括（6 - 辛酰基 - 己酰）氧苯磺酸盐、（6 - 壬酰基己酰）氧苯磺酸盐、（6 - 癸酰基己酰）氧苯磺酸盐和它们的混合物，如美国专利 4634551 中所述，并入此处，引为参考。

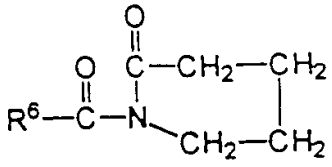
另一类漂白活化剂包含苯并噁嗪型活化剂，Hodge 等在美国专利 4966723 里公开，1990 年 10 月 30 日授权，并入此处，引为参考。苯并噁嗪型的一种高度优选活化剂为：



又一类优选漂白活化剂包括酰基内酰胺活化剂，尤其是酰基己内酰胺和酰基戊内酰胺，化学式为：



，



共中，$R^6$ 是 H 或含 1 ~ 约 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧芳基或烷芳基。高度优选的内酰胺活化剂包括苯甲酰己内酰胺、辛酰己内酰胺、3, 5, 5 - 三甲基己酰己内酰胺、壬酰己内酰胺、癸酰己内酰胺、十一碳烯酰己内酰胺、苯甲酰戊内酰胺、辛酰戊内酰胺、癸酰戊内酰胺、十一碳烯酰戊内酰胺、壬酰戊内酰胺、3, 5, 5 - 三甲基己酰戊内酰胺及其混合物。还可参见美国专利 4 545 784，1985 年 10 月 8 日授予 Sanderson，并入此处，引为参考。它公开了酰基己内酰胺被吸收进过硼酸钠里。其它优选活化剂为阳离子漂白活化剂。

氧漂白剂除外的漂白剂也为本领域所熟知，可以用于此处。特别令人感兴趣的一类非氧漂白剂包括光敏化漂白剂，诸如磺化锌和/或铝酞菁。见美国专利4 033 718， 1977年7月5日授权于Holcombe等。如果使用，洗涤剂组合物将典型地包含0.025 % ~ 1.25 %重量的该漂白剂，尤其是磺酸锌酞菁。

如果有要求，漂白化合物可以用锰化合物催化。该化合物在本领域中是众所周知的，它包括，例如锰基催化剂，公开于美国专利5246621，美国专利5244594、美国专利5194416、美国专利5114606和欧洲专利申请出版号549271A1、549272A1、544440A2和544490A1。这些催化剂的优选实例包括$Mn^{IV}_2(u\text{-}O)_3$(1, 4, 7 - 三甲基 - 1, 4, 7 - 三氮杂环壬烷)$_2(PF_6)_2$、$Mn^{III}_2(u\text{-}O)_1(u\text{-}OAc)_2$(1, 4, 7 - 三甲基 - 1, 4, 7 - 三氮杂环壬烷)$_2(ClO_4)_2$、$Mn^{IV}_4(u\text{-}O)_6$(1, 4, 7 - 三氮杂环壬烷)$_4(ClO_4)_4$、$Mn^{III}Mn^{IV}_4(u\text{-}O)_1((u\text{-}OAc)_2$(1, 4, 7 - 三甲基 - 1, 4, 7 - 三氮杂环壬烷)$_2(ClO_4)_3$、$Mn^{IV}$(1, 4, 7 - 三甲基 - 1, 4, 7 - 三氮杂环壬烷) - $(OCH_3)_3(PF_6)$和它们的混合物。其它金属基漂白剂催化剂包括美国专利4430243和美国专利5114611中所公开的那些。锰与各种配体的使用以提高漂白性，这也在下列美国专利中有报导：4728455、5284944、5246612、5256779、5280117、5274147、5153161、5227084。

聚合分散剂

聚合分散剂可以在此组合物中的重量含量为0.1 % ~ 7 %时使用较有利，尤其是在沸石和/或层化硅酸盐助洗剂存在下。合适的聚合分散剂包括聚合的多羧基化合物和聚乙烯醇，尽管本领域中熟知的其它试剂也可使用。虽不应拘泥于理论，但据信聚合分散剂提高了总洗涤助洗剂的性能，当它借助于晶体生长抑制作用、粒状脱污胶溶作用和抗再沉积作用与其它助洗剂（包括低分子量的多羧酸盐）结合使用时。

聚合的多羧酸盐材料可以由合适的不饱和单体优选地以酸的形式聚合或共聚合制得。可以聚合形成合适的聚合多羧基化合物的不饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸（或马来酸酐）、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、棕康酸和亚甲基丙二酸。此处多羧基化合物聚合物中，存在不含羧基的单体部分如乙烯基甲醚、苯乙烯、乙烯等是合适的，但条件是该类单体部分含量不超过约40 %（重量）。

特别合适的聚合多羧酸盐可由丙烯酸得到。此处有用的该丙烯酸基聚合物为聚合丙烯酸的水溶性盐。该酸形式的聚合物平均分子量优选地为约 2000 ~ 10000，更优选地为约 4000 ~ 7000，最优选地为约 4000 ~ 5000。该丙烯酸聚合物的水溶性盐可以包括，例如，碱金属、铵和取代铵盐。这种型式的可溶性聚合物是熟知材料。此类聚丙烯酸盐在洗涤剂组合物中的应用已经公开，例如，在 Diehl 的美国专利 3308067 中，1967 年 3 月 7 日授权。

丙烯酸/马来酸基共聚物也可用作分散/抗再沉积剂的优选组分。该材料包括丙烯酸和马来酸的共聚物的水溶性盐。酸形式的该共聚物的平均分子量优选地为约 2000 ~ 100000，更优选地为约 5000 ~ 90000，更优选地为约 7000 ~ 80000。在该共聚物中丙烯酸盐对马来酸盐部分的比通常将为约 30 : 1 ~ 约 1 : 1，更优选地将为约 70 : 30 ~ 30 : 70。该丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐可以包括，例如，碱金属、铵和取代铵的盐。此类可溶性丙烯酸盐/马来酸盐共聚物是熟知的材料，叙述于欧洲专利申请号 66915 中，1982 年 12 月 15 日出版，以及欧洲专利 193360 中，1986 年 9 月 3 日出版，它还叙述了该共聚物包含羟丙基丙烯酸盐。另一有用的分散剂包括马来酸/丙烯酸/乙烯醇或乙烯基乙酸酯三元共聚物。此材料也公开于 EP193360 中，包括，例如，45/45/10 的丙烯酸/马来酸/乙烯醇三元共聚物。

可被包括的另一聚合材料为聚乙烯醇（PEG）。PEG 可具有分散剂性能，还可用作泥污去除 - 抗再沉积剂。用于此目的的典型分子量为约 500 ~ 约 100000，优选地为约 1000 ~ 约 50000，更优选地为约 1500 ~ 约 10000。

聚氨基酸分散剂，诸如聚天冬氨酸酯盐和聚谷氨酸酯盐，也可使用，尤其是与沸石助洗剂结合使用。分散剂如聚天冬氨酸优选地有平均分子量约 10000。

泥污去除/抗再沉积剂

本发明的组合物还可任选地包含水溶性乙氧化胺，它有泥污去除和抗再沉积性能。含这些化合物的粒状洗涤剂组合物典型地含约 0.01 % ~ 约 10.0 % 重量的水溶性乙氧化胺，液体洗涤剂组合物典型地含约 0.01% ~ 约 5 %。

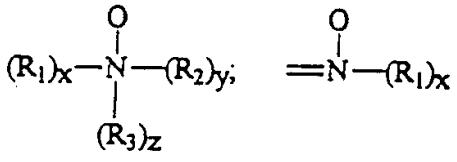
最优选的脱污和抗再沉积剂是乙氧化四亚乙基戊胺。典型的乙氧化胺进一步叙述于美国专利4597898，VanderMeer，1986年7月1日授权。另一组优选的泥污去除－抗再沉积剂是阳离子化合物，公开于欧洲专利申请111965中，Oh和Gosselink，出版于1984年6月27日。其它可用的泥污去除/抗再沉积剂包括乙氧化胺聚合物，公开于欧洲专利申请111984中，Gosselink，出版于1984年6月27日；两性离子聚合物，公开于欧洲专利申请112592中，Gosselink，出版于1984年7月4日；和胺氧化物，公开于美国专利4548744中，Connor，1985年10月22日授权。本领域中其它熟知的泥污去除和/或抗再沉积剂也可应用在此组合物中。另一类优选的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素（CMC）材料。这些材料在本领域中是众所周知的。

染料迁移抑制剂

本发明的组合物也可以包括一种或多种材料，它们能有效地抑制染料在清洗过程中从一种织物向另一织物迁移。通常，该染料迁移抑制剂包括聚乙烯基吡咯烷酮聚合物、多胺N－氧化物聚合物、N－乙烯基吡咯烷酮与N－乙烯基咪唑的共聚物、锰酞菁、过氧化酶和它们的混合物。如果使用，这些试剂典型地占组合物重量的0.01％～10％，优选地占0.01％～5％，更优选地为0.05％～2％。

更特殊地，在此处优选使用的多胺N－氧化物聚合物包含具有下述结构式的单元：R－$A_x$－P；其中P是可聚合单元，N－O基可以连到其上或N－O基可以形成可聚合单元的一部分或N－O基可以同时连到两单元上；A是下述结构的一种：－NC(O)－、－C(O)O－、－S－、－O－、－N＝；x是0或1；R是脂族基团、乙氧化脂基、芳香基、杂环基或脂环基或它们的任意结合，N－O基的N可以连到其上或N－O基是这些基团的一部分。优选的多胺N－氧化物是那些其中R为杂环基的化合物，诸如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯啉、哌啶和它们的衍生物。

N－O基团可以由下述通式结构表示：



其中，$R_1$、$R_2$、$R_3$是脂族基、芳香基、杂环基或脂环基或它们的结合；x、y和z是0或1；N－O基团的N可以连到任何前述基团上或形成其一部分。多胺N－氧化物的胺氧化物单元pKa＜10，优选地pKa＜7，更优选的为pKa＜6。

可以使用任何聚合物主链，只要形成的胺氧聚合物是水溶性的且具有染料迁移抑制性能。合适的聚合主链实例为聚乙烯类、聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸及其混合物。这些聚合物包括无规的或嵌段共聚物，其一种单体类型为胺N－氧化物，另一单体类型为N－氧化物。胺N－氧化物聚合物中胺对胺N－氧化物的比典型地为10：1～1：1000000。但是，存在于此多胺氧聚合物中的胺氧基的数目可以根据适当共聚或适当的N－氧化度而变化。多胺氧化物可以在几乎任何聚合度下得到。典型地，平均分子量在500～1000000范围内；更优选的1000～500000；最优选的5000～100000。此优选类材料可以称之为“PVNO”。

此处洗涤剂组合物中有用的最优选的多胺N－氧化物为聚（4－乙烯基吡啶－N－氧化物），其平均分子量约为50000，胺对胺N－氧化物的比约1：4。

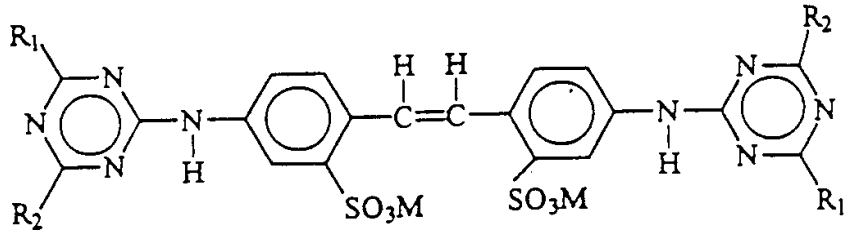
N－乙烯基吡咯烷酮与N－乙烯基咪唑聚合物的共聚物（称之为“PVPVI”类）也优选地用于此处。优选地，PVPVI平均分子量为5000～1000000，更优选地为5000～200000，最优选地为10000～20000。（平均分子量范围由光散射测定，如Barth等的化学分析卷113中的“聚合物表征的现代方法”中所叙述的那样，它所公开的内容并入此处，引为参考。）PVPVI共聚物典型地具有N－乙烯基咪唑对N－乙烯基吡咯烷酮的摩尔比为1：1～0.2：1，更优选地为0.8：1～0.3：1，最优选地为0.6：1～0.4：1。这些共聚物既可以是线型的，也可以是支链的。

本发明组合物也可使用聚乙烯基吡咯烷酮（“PVP”），其平均分子量为约5000～约400000，优选地为约5000～约200000，更优选地为约5000～约50000。PVP为洗涤剂领域中的技术人员所熟知，参见，例如，EP－A－262897和EP－A－256696，并入此处，引为参考。含PVP的组合物也可包含聚乙烯醇（“PEG”），其平均分子量为约500～约100000，优选地为约1000～约10000。优选地，在洗涤溶液中

以 ppm 表示供给的 PEG 对 PVP 的比为约 2：1 ~ 约 50：1，更优选地为约 3：1 ~ 约 10：1。

此处洗涤剂组合物也可任选地包含重 0.005 % ~ 5 % 的普通类型亲水荧光增白剂，它也提供染料迁移抑制作用。如果使用，此组合物将优选地包含重 0.01 % ~ 1 % 的该荧光增白剂。

本发明中有用的荧光增白剂具有结构式：




其中，$R_1$ 选自苯胺基、N - 2 - 双 - 羟乙基和 NH - 2 - 羟乙基；$R_2$ 选自 N - 2 - 双 - 羟乙基、N - 2 - 羟乙基 - N - 甲氨基、吗啉代、氯和氨基；M 是盐形式的阳离子，诸如钠或钾离子。

当在以上化学式中 $R_1$ 为苯胺基、$R_2$ 为 N - 2 - 双 - 羟乙基和 M 为诸如钠的阳离子时，该增白剂为 4, 4′ - 双 [（4 - 苯胺基 - 6 -（N - 2 - 双 - 羟乙基）- 均三嗪 - 2 - 基）氨基] 2, 2′ - 芪二磺酸二钠盐。这种特殊增白剂物质有商业产品，由 Ciba - Geigy 公司以商标名 Tinopal 5BM - GX 销售。Tinopal - UNPA - GX 是可用于本发明洗涤剂组合物的优选亲水荧光增白剂。

当上式中 $R_1$ 是苯胺基，$R_2$ 是 N - 2 - 羟乙基 - N - 2 - 甲氨基且 M 是如钠离子的阳离子时，该增白剂是 4, 4′ - [（4 - 苯氨基 - 6 -（N - 2 - 羟乙基 - N - 甲氨基）- 均三嗪 - 2 - 基）氨基] 2, 2′ - 芪二磺酸二钠盐。这一特定类型增白剂由 Ciba - Geigy 公司以 Tinopal 5BM - GX 商名商售。

当在上述化学式中 $R_1$ 为苯胺基、$R_2$ 为吗啉代且 M 为诸如钠的阳离子时，该增白剂为 4, 4′ - 双 [（4 - 苯胺基 - 6 - 吗啉代 - 均三嗪 - 2 - 基）氨基] 2, 2′ - 芪二磺酸，钠盐。此特殊增白剂物质有商业产品，由 Ciba - Geigy 公司以商标名 Tinopal AMS - GX 销售。

选择用于本发明的特殊荧光增白剂物质，当与上文所述的经选择的聚合染料迁移抑制剂结合使用时，将提供特别有效的染料迁移抑制性能

优点。该被选择的聚合物材料（例如， PVNO 和/或 PVPVI ）与该被选择的荧光增白剂（例如， Tinopal UNPA - GX 、 Tinopal 5BM - GX 和/或 Tinopal AMS - GX ）的结合，在洗涤水溶液中提供的染料迁移抑制性大大优于这两种洗涤剂组合物组分中任何一种单独使用时的性能。虽不应 受理论约束，但据信，该增白剂如此工作是因为它们在洗涤溶液中与织物有高度亲和力，因而可以相当快速地沉积在这些织物上。在洗涤溶液中，增白剂沉积在 织物 上的量度由被称之为“消耗系数”的参数来定义。消耗系数通常表示为： a ）沉积在织物上的增白剂材料；对 b ）洗涤溶液中初始增白剂浓度的比例。在本发明的这一点上，具有相当高消耗系数的增白剂是最适于抑制染料迁移的。

当然，应当理解，其它常规荧光增白剂类型的化合物可以任选地用于本发明组合物中，以对常规织物提供“增白”益处，而非真实染料迁移抑制效果。该应用是常规的，且对洗涤剂组合物来说是众所周知的。

根据本发明，洗涤剂组合物可以包含任何其它较普通地用于常规洗涤剂组合物中的配料，诸如皂类、泡沫抑制剂、柔软剂、增白剂、辅助酶和酶稳定剂。

非离子多糖醚和淀粉酶的结合物的应用

本发明的组合物可被用于洗衣洗涤剂组合物、织物处理组合物和织物柔软剂组合物，也可用作硬表面清洁剂。该组合物可以普通颗粒状、条状、糊状、粉末状或液体形式配制。洗涤剂组合物以常规方法制造，例如在粉末洗涤剂组合物情况下，喷雾干燥或喷雾混合方法可以被使用。

本发明的多糖醚和淀粉酶组合在洗涤水溶液中的浓度为 1 ppm ~ 500 ppm ，优选地为 5 ppm ~ 300 ppm ， pH 值优选为 7 ~ 11 ，更优选地为 9 ~ 10.5 。

本发明也涉及织物洗涤的方法，它包含将该纤维制品与水相洗衣液接触，该洗衣液除含此处所述的常规洗涤组分以外，还有本发明的淀粉酶和非离子多糖醚。在优选方法中，使用聚酯与聚酯 - 棉混纺织物。

## 实施例

### 实施例中使用的缩写

在洗涤剂组合物中，缩写标识的组分具有下述意义：

XYAS：　$C_{1X}$ - $C_{1Y}$烷基硫酸钠

25EY：　与平均 Y 摩尔氧化乙烯缩合的主要为线型的 $C_{12-15}$ 伯醇

XYEZ：　与平均 Z 摩尔氧化乙烯缩合的主要为线型的 $C_{1X}$ - $C_{1Y}$伯醇

XYEZS：　每摩尔与平均 Z 摩尔氧化乙烯缩合的 $C_{1X}$ - $C_{1Y}$烷基磺酸钠

TFAA：　$C_{16}$ - $C_{18}$烷基 N - 甲基葡糖酰胺

硅酸盐：　无定形硅酸钠（ $SiO_2$ : $Na_2O$ 比 = 2.0 ）

NaSKS-6：　化学式为δ - $Na_2Si_2O_5$的晶体层化硅酸盐

碳酸盐：　无水碳酸钠

MA/AA：　30 : 70 的马来酸/丙烯酸共聚物，平均分子量约 70000

沸石 A：　化学式为 $Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$ 的水合铝硅酸钠，主要颗粒尺寸范围为 1 ~ 10 微米

柠檬酸盐：　二水合柠檬酸三钠

过碳酸盐：　无水过碳酸钠漂白剂，用硅酸钠涂层涂盖（ $Si_2O$ : $Na_2O$ 比 = 2 : 1 )过碳酸盐对硅酸钠的重量比为 39 : 1

CMC：　羧甲基纤维素钠

DETPMP：　二亚乙基三胺戊（亚甲基膦酸），由 Monsanto 以商标名 Dequest 2060 销售

PVNO：　乙烯基咪唑与乙烯基吡咯烷酮的聚（ 4 - 乙烯基吡啶）- N - 氧化物共聚物，平均分子量 10000

绿土粘土：　钙蒙脱土，例子，Colin Stewart Minchem 有限公司

粒状抑泡剂：　12 % 硅氧烷/二氧化硅、18 % 十八烷醇、70 % 淀粉，以颗粒状形式存在

LAS：　线型 $C_{12}$烷基苯磺酸钠

TAS：　牛脂烷基硫酸钠

| | |
|---|---|
| SS： | 化学式 2 - 丁基辛酸的辅助皂表面活性剂 |
| 磷酸盐: | 三聚磷酸钠 |
| TAED： | 四乙酰乙二胺 |
| PVP： | 聚乙烯基吡咯烷酮聚合物 |
| HMWPEO： | 高分子量的聚氧化乙烯 |
| MC1： | 甲基纤维素醚，分子量 110000 ~ 130000，可由 Shin Etsu Chemicals 得到，商标名 Metolose |
| MC2： | 纤基乙酸钠 MH50，由 Hoechst 提供，分子量>10000 |
| MC3： | Methocel F50，由 Dow Chemicals 提供，分子量 > 10000 |
| 淀粉酶: | 淀粉酶，由 Novo Nordisk A/S 以 Termamyl 为商标名销售，活性为 60 KLU/g |
| TAE25： | 牛脂醇乙氧基化物（25） |
| ACOBS： | $C_9/C_{10}$ 6 - 壬酰基己酰氧苯磺酸盐 |

## 实施例 1

下述洗衣洗涤剂组合物 A、B、C、D 和 E 被制得。实例 C、D、E 和 F 代表本发明的实施方案。

| | A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 45AS/25AS(3 : 1) | 9.1 | 9.1 | 9.1 | 9.1 | 9.1 | 9.1 |
| 35AE3S | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 |
| 24E5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| TFAA | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 沸石 A | 10.2 | 10.2 | 10.2 | 10.2 | 10.2 | 10.2 |
| 淀粉酶 | 0 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 |
| MC1 | 0 | 0 | 0.5 | 1 | 0 | 0 |
| MC2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 0.5 |
| Na SKS-6/柠檬酸(79:21) | 10.6 | 10.6 | 10.6 | 10.6 | 10.6 | 10.6 |
| 碳酸盐 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.6 |
| TAED | 5 | 6.67 | 6.67 | 6.67 | 6.67 | 3 |
| 过碳酸盐 | 22.5 | 22.5 | 22.5 | 22.5 | 22.5 | 22.5 |
| DETPMP | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 蛋白酶 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| 多羧基化合物 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 |
| CMC | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| PVNO | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| 粒状抑泡剂 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| ACOBS | - | - | - | - | - | 3 |
| 次要的/杂项的，至总量为 100 % | | | | | | |

污物去除试验，使用 Miele 洗衣机，短周期，40 ℃，Newcastle 域的水，使用单剂量（75g 洗涤剂）。织物样品用巧克力*或可可**污染。巧克力用刷子均匀地铺在织物上，在实验台上放置过夜使其干燥。可可细切并混入牛奶中，形成均相混合物。混合物用刷子均匀地铺在织物上并干燥过夜。

油脂污物去除性能的差异记录为小组评分单位（ panel score unit，PSU ），正值表示此参考产品有更好的性能， S 指观察到的差异是显著的，可信度 95 %。使用下述评分等级（ PSU 等级）：

0 = 相等

1 = 我想这个较好

2 = 我知道这个稍好

3 = 这个好得多

4 = 这个最好

评分在控光条件下由专家评分员完成。此试验中使用的重复样品数为 6 。

| 小组评分单位 | 洗涤剂组合物 A | 洗涤剂组合物 B | 洗涤剂组合物 C |
|---|---|---|---|
| 棉布上的普通淀粉污染 | 0 | + 0.4 | + 1.0s |
| 巧克力* | 0 | + 0.3 | + 1.1s |
| 可可** | 0 | + 0.5 | + 0.9 |
| 聚棉(polycotton)上的普通污染 | 0 | + 1.2 | + 2.0s |
| 巧克力* | 0 | + 0.8 | + 1.8 |
| 可可** | 0 | + 1.6s | + 2.2s |

巧克力* ： Heinz 婴儿巧克力布丁。

可可**: Rowntrees 可可在全脂肪畜牧产牛奶中。

实施例 2

根据本发明的颗粒状织物洗涤组合物制备如下:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| 淀粉酶 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| MC1 | 0.75 | - | - |
| MC2 | - | 0.75 | - |
| MC3 | - | - | 0.75 |
| LAS | 22.0 | 22.0 | 22.0 |
| 磷酸盐 | 23.0 | 23.0 | 23.0 |
| 碳酸盐 | 23.0 | 23.0 | 23.0 |
| 硅酸盐 | 14.0 | 14.0 | 14.0 |
| 沸石 A | 8.2 | 8.2 | 8.2 |
| DETPMP | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 硫酸钠 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| 水/次要成分 | 最高达 | 100 % | |

实施例 3

根据本发明的颗粒状织物洗涤组合物制备如下:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| LAS | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| 沸石 A | 26.0 | 26.0 | 26.0 |
| SS | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| 24AS | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 柠檬酸盐 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 硫酸钠 | 17.0 | 17.0 | 17.0 |
| 过硼酸盐 | 16.0 | 16.0 | 16.0 |
| TAED | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| MC2 | - | 0.5 | - |
| MC1 | 0.5 | - | - |
| MC3 | - | - | 0.5 |
| 淀粉酶 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 水/次要组分 | 最高达 | 100 % | |

## 实施例 4

尤其适用于洗涤有色织物的根据本发明的颗粒状织物洗涤组合物制备如下:

| | I | II | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| LAS | 11.4 | 10.7 | 11.4 | 10.7 | - | - |
| TAS | 1.8 | 2.4 | 1.8 | 2.4 | - | - |
| TFAA | - | - | - | - | 4.0 | 4.0 |
| 45AS | 3.0 | 3.1 | 3.0 | 3.1 | 10.0 | 10.0 |
| 45E7 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | - | - |
| 25E3S | - | - | - | - | 3.0 | 3.0 |
| 68E11 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | - | - |
| 25E5 | - | - | - | - | 8.0 | 8.0 |
| 柠檬酸盐 | 14.0 | 15.0 | 14.0 | 15.0 | 7.0 | 7.0 |
| 碳酸盐 | - | - | - | - | 10 | 10 |
| 柠檬酸 | 3.0 | 2.5 | 3.0 | 2.5 | 3.0 | 3.0 |
| 沸石 A | 32.5 | 32.1 | 32.5 | 32.1 | 25.0 | 25.0 |
| Na-SKS-6 | - | - | - | - | 9.0 | 9.0 |
| MA/AA | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| DETPMP | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.2 | 0.8 | 0.8 |
| MC2 | - | - | 0.75 | 0.75 | 0.75 | - |
| MC1 | 0.5 | 0.5 | - | - | - | 0.75 |
| 淀粉酶 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.7 | 0.7 |
| 硅酸盐 | 2.0 | 2.5 | 2.0 | 2.5 | - | - |
| 硫酸盐 | 3.5 | 5.2 | 3.5 | 5.2 | 3.0 | 3.0 |
| PVP | 0.3 | 0.5 | 0.3 | 0.5 | - | - |
| 聚(4-乙烯基吡啶)-N-氧化物/乙烯基咪唑与乙烯基吡咯烷酮的共聚物 | - | - | - | - | 0.2 | 0.2 |
| 过硼酸盐 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | - | - |
| 羟基苯磺酸盐 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | - | - |
| 水/次要组分 | | 最高 | 达 | 100 % | | |

## 实施例 5

根据本发明的颗粒状织物洗涤组合物制备如下:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| LAS | 6.5 | 8.0 | 8.0 |
| 硫酸盐 | 15.0 | 18.0 | 18.0 |
| 沸石 A | 26.0 | 22.0 | 22.0 |
| 次氮基三乙酸钠 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| PVP | 0.5 | 0.7 | 0.7 |
| TAED | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 硼酸 | 4.0 | - | - |
| 过硼酸盐 | 0.5 | 1.0 | 1.0 |
| 羟基苯磺酰盐 | 0.1 | - | - |
| MC2 | 0.5 | - | - |
| MC1 | - | 0.75 | - |
| MC3 | - | - | 0.5 |
| 淀粉酶 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 硅酸盐 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 碳酸盐 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| 水/次要组分 | 最高达 | 100 % | |

## 实施例 6

提供“洗涤时软化”能力的，根据本发明的颗粒状织物洗涤组合物制备如下:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| 45AS | - | - | 10.0 | 10.0 |
| LAS | 7.6 | 7.6 | - | - |
| 68AS | 1.3 | 1.3 | - | - |
| 45E7 | 4.0 | 4.0 | - | - |
| 25E3 | - | - | 5.0 | 5.0 |
| 可可-烷基-二甲基羟基-乙基氯化铵 | 1.4 | 1.4 | 1.0 | 1.0 |
| 柠檬酸盐 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 3.0 |
| Na-SKS-6 | - | - | 11.0 | 11.0 |
| 沸石 A | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| MA/AA | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| DETPMP | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 过硼酸盐 | 15.0 | 15.0 | - | - |
| 过碳酸盐 | - | - | 15.0 | 15.0 |
| TAED | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 绿土粘土 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| HMWPEO | - | - | 0.1 | 0.1 |
| MC2 | - | 0.5 | - | 0.5 |
| MC1 | 0.5 | - | 0.5 | - |
| 淀粉酶 | 0.5 | 0.5 | 1 | 1 |
| 硅酸盐 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 |
| 碳酸盐 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 粒状抑泡剂 | 1.0 | 1.0 | 4.0 | 4.0 |
| CMC | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| 水/次要组分 | 最高达 | 100 % | | |

## 实施例 7

根据本发明的液态织物洗涤组合物制备如下:

| | I | II |
|---|---|---|
| 25AS | 16.5 | - |
| 25AE3S | 3.00 | 18.00 |
| TFAA | 5.50 | 4.50 |
| 24E5 | 5.63 | 2.00 |
| 脂肪酸/油酸 | 7.50 | 2.00 |
| 柠檬酸 | 1.00 | 3.00 |
| 乙醇 | 1.37 | 3.49 |
| 丙二醇 | 11.75 | 7.50 |
| MEA | 8.00 | 1.00 |
| NaCS | - | 2.50 |
| Na/Ca 甲酸盐 | - | 0.09 |
| NaOH | 1.00 | 3.11 |
| 脂肪酶 | 0.13 | 0.12 |
| 蛋白酶 | 0.48 | 0.88 |
| 纤维素酶 | 0.03 | 0.05 |
| 淀粉酶 | 0.13 | 0.120 |
| 硼酸（硼砂）/Ca 甲酸盐 | 3.25 | 3.50 |
| 增白剂 | 0.15 | 0.05 |
| MA/AA | 0.22 | 1.18 |
| DETPMP | 0.94 | - |
| MC1 | 0.5 | 0.5 |
| 水及杂物 | 最高达 | 100 % |