[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C11D 3/39
C11D 3/20 C11D 17/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99816065.2

[43]公开日 2002年2月6日

[11]公开号 CN 1334860A

[22]申请日 1999.12.9 [21]申请号 99816065.2
[30]优先权
[32]1998.12.14 [33]EP [31]98870271.8
[32]1999.10.25 [33]EP [31]99870220.3
[86]国际申请 PCT/US99/29330 1999.12.9
[87]国际公布 WO00/36072 英 2000.6.22
[85]进入国家阶段日期 2001.8.7
[71]申请人 宝洁公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 F·德布扎卡里尼 P·F·德尔普兰克
S·夏拉 O·托蒂尼
A·加格利尔蒂尼

[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

权利要求书2页 说明书30页 附图页数0页

[54]发明名称 漂白组合物

[57]摘要

本发明涉及一种液体漂白组合物,它包括带至少一个芳基的过 氧羧酸和选自有机酸、酸性单体的均聚物或共聚物及其混合物的活 性助剂。

ISSN1008-4274

01-08-07

权 利 要 求 书

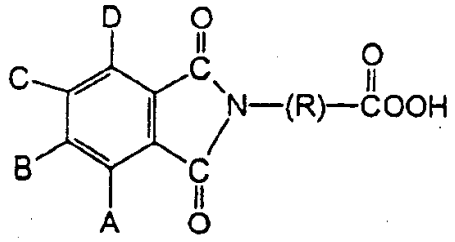
1. 一种包含预形成颗粒状过氧羧酸和活性助剂的液态漂白组合物，所述过氧羧酸含有至少一个芳基，所述活性助剂选自有机酸、酸性单体的均聚物和共聚物及其混合物。

2. 权利要求 1 的液态漂白组合物，其中所述过氧羧酸具有通式:

$$A_m\text{-}Q\text{-}A$$

其中 Q 为芳基；A 为 $P\text{-}(R)_n\text{-}C(O)OOH$，其中 R 是烷基，n 为 1-8，优选为 1-5，P 为 CO-NH 或者 C(O)NC(O)；m 为 0 或 1。

3. 上述权利要求中任何一项的液态漂白组合物，其中所述过氧羧酸具有通式:



其中 R 是 C1-20，A、B、C 和 D 独立为氢或分别选自烷基、羟基、硝基、卤素、胺、铵、氰化物、羧基、硫酸盐、磺酸盐、醛或其混合物的取代基。

4. 上述权利要求中任何一项的液态漂白组合物，其中所述过氧羧酸选自邻苯二甲酰氨基过氧己酸、N,N-对苯二酰基二(6-氨基过羧基己酸)及其混合物。

5. 上述权利要求中任何一项的液态漂白组合物，其中所述有机酸选自柠檬酸、马来酸、草酸、丙二酸、丁二酸、富马酸、酒石酸、氧联二乙酸、羧甲基羟丁二酸、羧甲基丙醇二酸、二丙醇二酸、氧联二丁二酸、酒石酸一丁二酸、酒石酸二丁二酸、guinaldic acid、吡啶甲酸、吡啶二羧酸、C8-C22 的饱和或不饱和脂肪酸、C8-C22 的烷基或链烯基丁二酸、丁烷三和四羧酸及其混合物，优选有机酸选自柠檬酸、草酸、丙二酸、丁二酸及其混合物。

6. 上述权利要求中任何一项的液态漂白组合物，其中所述有机酸应选择其 pKa1 等于或低于组合物的 pH 值的有机酸。

7. 上述权利要求中任何一项的液态漂白组合物，其中(聚合物)均聚物和/或共聚物的单体单元选自丙烯酸、马来酸和聚乙醛酸。

8. 上述权利要求中任何一项的液态漂白组合物，其中所述活性助剂以所述组合物的 0.1%-20%重量的水平存在。

9. 上述权利要求中任何一项的液态漂白组合物，其中所述组合物的 pH 值在 1-6 范围内。

10. 上述权利要求中任何一项的液态漂白组合物，所述组合物还包括表面活性剂，其选自阴离子型、非离子型、酸碱兼性的(amphoteric)、两性离子、阳离子型表面活性剂及其混合物，存在水平为 5%或更低。

11. 权利要求 10 的液态漂白组合物，其中所述表面活性剂是氧化胺，更优选是 C16 氧化胺。

12. 一种液态漂白产品，其包括第一组合物和第二组合物，第一组合物包括含有至少一个芳基的过氧羧酸，第二组合物包含表面活性剂，其中包装产品时将第一组合物和第二组合物彼此分开。

13. 权利要求 12 的液态漂白产品，其中第一组合物的 pH 值为 1-6，第二组合物的 pH 值为 7 或更高。

14. 一种清洗织物的方法，它是通过应用上述权利要求中任何一项的液态组合物并且任选清洗织物来进行的。

15. 权利要求 14 的方法，其中权利要求 1-13 中任何一项的液态漂白组合物和包含表面活性剂的组合物被施用于织物，而不预先混合液态漂白组合物或包含表面活性剂的组合物。

16. 权利要求 15 的方法，其中液态漂白组合物在包含表面活性剂的组合物应用于织物之前、期间或之后施用于织物。

说　明　书

漂白组合物

技术领域

本发明涉及一种可用于漂白各种表面，包括(但不限于)硬表面以及织物、衣服、地毯等的漂白组合物。

发明背景

通常用来除去或清洗织物和/或硬表面上污渍的液态含水清洁剂可以包含漂白剂。在本领域内很多漂白剂是已知的。虽然卤素漂白剂是极为有效的漂白剂，但同时又具有很多缺陷，这使得顾客有时不愿选择含卤素的产品。比如卤素漂白剂，尤其是氯漂白剂，在使用过程中以及使用之后会发出刺激性气味(如在顾客的手上和/或被处理物品的表面)，这使一些顾客觉得不满意。

而且，本领域内人员都知道含卤素漂白剂的组合物(典型的有次氯酸盐)对织物具有相对较强的侵蚀性，当使用浓度相对较高和/或反复使用时可能会损坏织物。特别，顾客可能注意到对织物本身的损伤(如失去拉伸强度)或者对织物颜色亮度的损伤。虽然可使用温和的氧漂白剂，如过氧化氢或生成过氧化氢的漂白剂来减少对颜色和对织物的损伤，但是这类过氧(peroxygen)漂白剂的漂白特性比那些含卤素的漂白剂更不理想。因此，人们开发了包含活化过氧漂白剂的液态含水组合物，它含有活化剂，即可提高过氧漂白效果的化合物。然而这些漂白剂都不如次卤酸盐(hypohalite)的去污能力强。

过氧羧酸(过酸)漂白剂在本领域内为人们所普遍了解。申请人发现在这种情况下，这类漂白剂特别有用，因为它们没有次氯酸盐漂白剂的缺点，并且是比 oxygen 漂白剂更优良的漂白剂。但是，由于过酸过早地开始降解，因而含过酸漂白剂的组合物通常存在稳定性

的问题。人们相信过酸的过早降解是因为配方中存在痕量的金属离子，它们催化过酸的进一步降解。

由此，本发明提供了一种漂白组合物，它是稳定的，对被处理表面无损害，并且当应用于洗衣店和/或家用时具有改进的漂白效果(如硬表面的漂白/消毒)。

进而，人们相信预先形成颗粒的过酸的溶解度受硬度离子水平的影响。“硬度离子”指存在于水中的离子，它可形成在溶液中沉淀的不溶性盐。最主要的硬度离子是钙和镁离子。水可以是用于制备本发明组合物的水，也可以是将本发明组合物分配在其中的洗涤用水。因此，本发明的另一目的是防止或至少减少过酸从组合物沉淀出来。

本发明的组合物可以用在各种洗衣店的应用中，比如洗衣用洗涤剂或洗衣用添加剂，以及作为洗衣的预处理剂。本发明组合物一个特别的好处在于其适用于漂白各种类型的织物，包括天然织物(如棉和亚麻织物)、合成织物如那些由合成源(synthetic origin)的聚合纤维(如聚酰胺-elasthane)制成的织物、以及由天然和合成纤维制成的织物。例如，本发明的漂白组合物可用于合成织物，而不用管长期以来反对将漂白剂用于合成织物的偏见(衣物商标上这一类的警告和市场上买到的漂白组合物如含次氯酸盐的组合物就是证明)。

本发明的漂白组合物的另一好处在于其可在各种条件下被使用，也就是说，可在软水中使用，也可在硬水中使用，可以以纯的状态也可以以稀释的状态使用。更特别地，我们发现本发明的液态含水组合物的优选使用形式是它们以稀释状态用在各种应用尤其是常规的洗衣应用中。的确，本发明组合物一经稀释(典型的稀释水平为 20ml/L 或更大(组合物:水))，其酸性就变小，比如 pH 从大约 1.5 变到大约 6.5 或更高。本发明组合物虽然在纯的状态下被使用时具有有效的漂白效果，但是令人惊奇的是当其在稀释状态下被使用时表现出更好的漂白效果。事实上，“pH 跳跃(jump)”效果使得可以配

制酸性液态含水组合物(即 pH 低于 7，优选低于 3，更优选低于 2)，该组合物经长期储存具有物理和化学稳定性，在稀释使用条件下具有优异的漂白效果。

本发明组合物的还有一个好处是其对于各种污渍包括酶的污渍和/或油污也具有有效的去污功能。

本发明简述

本发明提供了一种包含预形成的颗粒状过氧羧酸和活性助剂的液态洗涤剂组合物，该过氧羧酸含有至少一个芳基，活性助剂选自有机酸、酸性单体的均聚物和共聚物及其混合物。

另一方面，本发明提供了一种液态漂白产品，它包括含有带至少一个芳基的过氧羧酸的第一组合物、包含表面活性剂的第二组合物，其中产品包装时将第一组合物和第二组合物彼此分开。

本发明进一步包括用本发明的组合物漂白表面的方法。

本发明详述

液态漂白组合物

本发明组合物是液态的，优选是含水的。由此优选该组合物中水的含量为组合物重量的 10%-99%，更优选为 30%-95%，更优选为 40%-90%重量。

此处本发明的液态组合物，其 pH 值最好低于 7。本发明组合物的 pH 值优选为 1-6，更优选为 1-5，最优选为 2-4。在酸性 pH 范围内配制本发明的组合物对于本发明组合物的化学稳定性具有决定性的作用。优选组合物的 pH 值低于所用过酸的 pKa。人们相信 pH 值控制/限制在酸性介质中储存时具有不稳定性的高活性物质的形成，从而对组合物在长期储存时的稳定性作出了贡献。

组合物的 pH 值可用本领域技术人员所知道的任何酸或碱性物质来调节。适用的酸性物质的例子是有机酸如柠檬酸、无机酸如硫酸、

磺酸和/或 metane 磺酸。适用的碱性物质的例子是氢氧化钠、氢氧化钾和/或碳酸钠。

已发现本发明组合物相对于没有过氧羧酸和/或活性助剂的同样的组合物而言，前者的漂白效果具有显著提高。事实上已发现可确定协同作用，而这是无法从包含过氧羧酸或活性助剂的组合物的漂白性能数据预见到的。

可以通过以下的对各类可漂白污渍的测试方法来评估本发明组合物的漂白效果。

在稀释条件下用被弄脏的织物来评估该漂白效果的一个合适的测试方法是这样的：将本发明组合物用水进行稀释，典型的稀释水平为 1-100ml/L，优选为 20ml/L(组合物:水)，之后将被弄脏的织物在其中浸泡 20 分钟到 6 小时，再将织物漂净。或者，也可在漂白组合物的稀释水平为 1-100ml/L(组合物:水)下使用洗衣机洗涤。在洗衣机里将被弄脏的织物于 30℃-70℃下洗涤 10-100 分钟，之后将织物漂净。用对比测试中的参考组合物进行同样的处理。被比如茶、咖啡等弄脏的织物/样品可从 E.M.C. Co. Inc.买到。

将用本发明组合物处理的被弄脏织物与那些用参考组合物处理的被弄脏织物并排进行比较，以评估漂白效果，参考组合物比如是不包含漂白剂或包含不同漂白剂的相同组合物。可用外观分级，将其判定为评审单位(panel units) (psu)的 0-4 级范围中的某一级。

本发明组合物的优点在于其在长期储存时具有物理和化学稳定性。

可以通过将组合物在制成之后储存一给定的时间，再测定有效的氧浓度来评估组合物的化学稳定性。“化学稳定”在此处是指包含过酸的本发明组合物在 25℃下经过 1 个月之后，其 AvO 损失不超过 15%，最好不超过 10%。

经过一定时间后，含过酸的组合物的有效氧(AvO)损失量可用含硫酸亚铁铵的溶液还原后通过高锰酸钾滴定来测定。这种稳定性测

试方法在本领域内是广为人知的，并且在如 Curox^R 的技术信息表上有报道，这可从 Interox 获得。或者，也可采用如关于过酸的文献(F. Di Furia 等人发表在 Analyst 1988 年 5 月第 113 卷第 793-795 页上的 Gas-liquid Chromatography Method for Determination of Peracids)中所述的色谱法来测定过酸浓度。

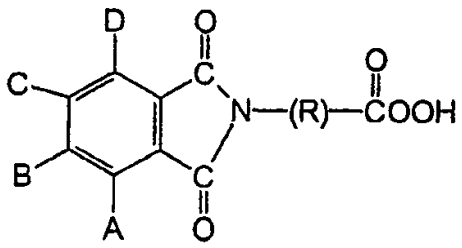
"物理稳定"在此处是指本发明组合物在 50℃下经过 7 天后未发生相分离。

过氧羧酸

本发明的漂白组合物包含预制的颗粒状过氧羧酸(以下称为过酸)，该过氧羧酸含有至少一个芳基。

优选过酸是那些具有通式 A_m-Q-A 的物质，其中 Q 为芳基；A 为 P-$(R)_n$-C(O)OOH，其中 R 是 C1-10 烷基，优选是 C1-4 烷基，n 为 1-8 的数字，优选为 1-5 的数字，P 为 CO-NH 或者 C(O)NC(O)；m 为 0 或 1。

优选过酸是具有下面通式的物质:

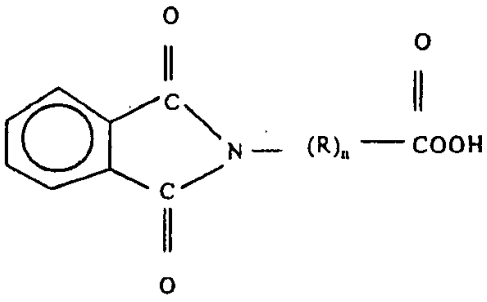


其中 R 是 C1-20 烷基，A、B、C 和 D 是独立的氢或分别选自烷基、羟基、硝基、卤素、胺、铵、氰化物、羧基、硫酸盐、磺酸盐、醛或其混合物的取代基。

在本发明的优选方面，R 是具有 3 到 12 个碳原子的烷基，更优选是具有 5 到 9 个碳原子。优选取代基 A、B、C 和 D 是具有 1 到 5 个碳原子的线性或支化烷基，更优选是氢。

优选过酸选自邻苯二甲酰氨基(Phthaloyl amido)过氧己酸(也称为邻苯二甲酰氨基过己酸(caproic acid))、邻苯二甲酰氨基过氧庚酸、邻苯二甲酰氨基过氧辛酸、邻苯二甲酰氨基过氧壬酸、邻苯二甲酰氨基过氧癸酸及其混合物。

更优选过酸是任何具有下面通式的物质:



其中 R 选自 C1-4 烷基，n 是 1-5 的整数。

本发明特别优选的过酸是通式中 R 为 CH_2，n 为 5，即邻苯二甲酰氨基过氧己酸或 PAP。

过酸最好是作为基本上不溶于水的固体或湿块(wetcake)，可从 Ausimont 以商品名 Euroco 获得。

其它优选过酸包括被称为 TPCAP 的 N,N-对苯二酰二(6-氨基过羧基己酸)。

在本发明的一个特别优选实施方案中，过酸的平均颗粒大小低于 100 微米，更优选是低于 80 微米，最优选是低于 60 微米。此处所用的最优选的 PAP，其平均颗粒大小介于 20 到 50 微米之间。

优选过酸的存在水平为 0.1%-20%，更优选为 1%-10%，最优选为 2%到 4%。在本发明的一个替代实施方案中，过酸的存在水平要高得多，比如 10%-40%，更优选为 15%-30%，最优选为 15%-25%。

活性助剂

本发明的组合物包含活性助剂。此处所用活性助剂是指选自有机酸、酸性单体的均聚或共聚物的化合物及其混合物。

合适的有机酸包括那些分子量低于 4000 的物质，更优选分子量是低于 1000，最优选分子量是低于 500。

在特别优选的实施方案中，有机酸选自柠檬酸、马来酸、草酸、丙二酸、丁二酸、富马酸、酒石酸、氧联二乙酸、羧甲基羟丁二酸、羧甲基丙醇二酸、二丙醇二酸(ditartronic acid)、氧联二丁二酸(oxydisuccinic acid)、酒石酸一丁二酸、酒石酸二丁二酸、guinaldic acid、吡啶甲酸、吡啶二羧酸、C8-C22 的饱和或不饱和脂肪酸、C8-C22 的烷基或链烯基丁二酸、丁烷三和四羧酸，如 1,2,3-丁烷三羧酸和 1,2,3,4-丁烷四羧酸、以及它们的混合物。优选的有机酸是柠檬酸。

更优选有机酸是那些 pKa1 等于或低于组合物 pH 值的物质，该组合物就是有机酸即将配入其中的组合物。因此特别优选的有机酸包括草酸、丙二酸、丁二酸及其混合物。后面这些酸是二羧酸，其 pKa1 分别为 1.23、2.85 和 4.15。更优选有机酸选自草酸或丙二酸。

合适的均聚物的例子包括聚马来酸、聚丙烯酸和聚乙醛酸。合适的共聚物的例子包括马来酸和丙烯酸的共聚物。替代共聚物可以包含两种以上不同的单体单元，比如包含马来酸、丙烯酸和丙烯酰胺或丙烯酸酯的共聚物。

组合物中活性助剂的存在水平为 0.1%-20%，更优选为 1%-10%，最优选为 2%-5%。

任选成分

此处的组合物可以进一步包含各种其它的任选组分，比如表面活性剂、悬浮剂、螯合剂、自由基捕获剂、抗氧化剂、稳定剂、污垢悬浮聚合物、聚合污垢释放剂、pH 控制剂、染料传递抑制剂、溶剂、泡沫控制剂、增泡剂、增亮剂、香料、色素、染料等等。

表面活性剂

本发明组合物可包含表面活性剂作为优选的但也是任选的成

分。此处表面活性剂选自非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂、阳离子型表面活性剂及其混合物。

用于本组合物的优选阴离子型表面活性剂包括式 $ROSO_3M$ 所代表的可溶于水的盐或酸，其中 R 优选是 C_{10}-C_{24} 的烃基，更优选是具有 C_{10}-C_{20} 的烷基成分的烷基或羟烷基，最优选是 C_{12}-C_{18} 的烷基或羟烷基；M 是 H 或阳离子，例如碱金属阳离子(如钠、钾、锂)、或铵或被取代的铵(如甲基、二甲基和三甲基铵的阳离子以及四价铵阳离子，如四甲基铵和二甲基吡啶鎓阳离子以及衍生自烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺及其混合物的四价铵阳离子等)。具有代表性的是C10-16 的烷基链，更进一步而言，C10-14 对于低洗涤温度(如低于约 50℃)是优选的，C16-18 烷基链对于高洗涤温度(如高于约 50℃)是优选的。

其它适合用于本组合物的阴离子型表面活性剂是式 $RO(A)_mSO_3M$ 所代表的可溶于水的盐或酸，其中 R 是具有 C_{10}-C_{24} 烷基成分的未取代 C_{10}-C_{24} 烷基或羟烷基，优选是 C_{12}-C_{20} 的烷基或羟烷基，更优选是 C_{12}-C_{18} 的烷基或羟烷基；A 是乙氧基或丙氧基单元；m 大于 0，典型的是介于大约 0.5 到大约 6 之间，更优选是介于大约 0.5 到大约 3 之间；M 是 H 或阳离子，它可以是例如金属阳离子(如钠、钾、锂、钙、镁等)、铵或被取代的铵阳离子。烷基乙氧基化硫酸盐和烷基丙氧基化硫酸盐在此处都是被人们所期待的。被取代的铵阳离子的具体例子包括甲基、二甲基、三甲基铵和四价铵阳离子，如四甲基铵、二甲基吡啶鎓以及衍生自烷醇胺如乙胺、二乙胺、三乙胺及其混合物的阳离子等。具代表性的表面活性剂是 C_{12}-C_{18} 烷基聚乙氧基(1.0)硫酸盐，C_{12}-C_{18}E(1.0)M)、C_{12}-C_{18} 烷基聚乙氧基(2.25)硫酸盐，C_{12}-C_{18}E(2.25)M)、C_{12}-C_{18} 烷基聚乙氧基(3.0)硫酸盐，C_{12}-C_{18}E(3.0)、C_{12}-C_{18} 烷基聚乙氧基(4.0)硫酸盐，C_{12}-C_{18}E(4.0)M)，其中 M 宜于选自钠和钾。

其它特别适合用于本组合物的阴离子型表面活性剂是烷基磺酸盐，包括式 RSO_3M 所代表的可溶于水的盐或酸，其中 R 是 C_6-C_{22} 线性或支化的、饱和或不饱和烷基，优选是 C_{12}-C_{18} 烷基，更优选是 C_{14}-C_{16} 烷基；M 是 H 或阳离子，例如碱金属阳离子(如钠、钾、锂)、或铵或被取代的铵(如甲基、二甲基和三甲基铵阳离子以及四价铵阳离子，如四甲基铵和二甲基吡啶鎓阳离子以及衍生自烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺及其混合物的四价铵阳离子等)。

适合用于本组合物的烷基芳基磺酸盐包括式 RSO_3M 所代表的可溶于水的盐或酸，其中 R 是芳基，优选是苯甲基，其被 C_6-C_{22} 线性或支化的饱和或不饱和烷基取代，优选被 C_{12}-C_{18} 烷基取代，更优选被 C_{14}-C_{16} 烷基取代；M 是 H 或阳离子，例如碱金属阳离子(如钠、钾、锂、钙、镁等)、铵或被取代的铵(如甲基、二甲基和三甲基铵阳离子以及四价铵阳离子，如四甲基铵和二甲基吡啶鎓阳离子以及衍生自烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺及其混合物的四价铵阳离子等)。

适用于本组合物的烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐包括伯和仲烷基磺酸盐以及伯和仲烷基芳基磺酸盐。“仲 C6-C22 烷基或 C6-C22 烷基芳基磺酸盐”此处是指在上述分子式中，SO_3M 或芳基 SO_3M 基团连接在烷基链的碳原子上，并且被置于所述烷基链的两个其它碳原子之间(仲碳原子)。

例如，C14-C16 烷基磺酸盐可以 Hostapur® SAS 的商品名从 Hoechst 购得，C8 烷基磺酸钠盐可以 Witconate NAS 8®的商品名从 Witco SA 购得。市售获得的烷基芳基磺酸盐的例子是来自 Su.Ma.的十二烷基芳基磺酸盐。特别优选的烷基芳基磺酸盐是以 Nansa®的商品名从 Albright&Wilson 购得的烷基苯磺酸盐。

其它有利于去污目的的阴离子表面活性剂也可被用于本组合物。这些物质可包括肥皂的盐(包括如钠、钾、铵和取代铵盐，如一、二和三乙醇胺盐)、C_8-C_{24} 烯烃磺酸盐、由碱土金属柠檬酸盐的热解产物经磺化生成的磺化聚羧酸，如英国专利说明书第 1,082,179 号所

述、C_8-C_{24}烷基聚乙二醇醚硫酸盐(包含最多 10 摩尔的环氧乙烷)、烷基酯磺酸盐，如 C_{14-16} 甲基酯磺酸盐、酰基甘油磺酸盐、脂肪油酰基甘油硫酸盐、烷基苯酚环氧乙烷醚硫酸盐、石蜡磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙基磺酸盐如酰基羟乙基磺酸盐、N-酰基氨基乙磺酸盐、烷基琥珀酰胺酸盐和磺基丁二酸盐、磺基丁二酸盐的单酯(特别是饱和及不饱和 C_{12}-C_{18} 单酯)、磺基丁二酸盐的二酯(特别是饱和及不饱和 C_6-C_{14} 二酯)、烷基多糖的硫酸盐如烷基聚葡糖苷的硫酸盐(下述的非离子型非硫酸化化合物)、支化伯烷基硫酸盐、烷基聚乙氧基羧酸盐如式 $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO\text{-}M^+$ 所代表的那些物质，其中 R 是 C_8-C_{22} 烷基，k 是 0 到 10 的整数，M 是形成可溶盐的阳离子。树脂酸和氢化树脂酸也是适用的，如松香、氢化松香、存在于松浆油中或者衍生自松浆油的树脂酸和氢化树脂酸。其它的例子由“表面活性剂和去污剂”(Schwartz, Perry 和 Berch 的卷 I 和 II)给出。各种这样的表面活性剂公开在 1975 年 12 月 30 日授权给 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678 的 23 列 58 行到 29 列 23 行中(通过引用结合到本文中).

其它特别适用于本组合物的阴离子型表面活性剂是烷基羧酸盐和烷基烷氧基羧酸盐，其烷基链上有 4 到 24 个碳原子，优选是有 8 到 18 个，最优选是有 8 到 16 个，其中烷氧基是丙氧基和/或乙氧基，优选乙氧基的烷氧基化程度为 0.5-20，更优选为 5-15。优选本组合物所用的烷基烷氧基羧酸盐是 laureth 11 羧酸钠(即 $RO(C_2H_4O)_{10}$-CH_2COONa，其中 R = C12-C14)，其可以 Akyposoft® 100NV 的商品名从 Kao Chemical Gbmh 购得。

适用于本组合物的两性表面活性剂包括氧化胺，其分子式为 $R_1R_2R_3NO$，其中 R1、R2 和 R3 各自独立为饱和的被取代的或未被取代的线性或支化烃链，它拥有 1-30 个碳原子。根据本发明优选使用的氧化胺表面活性剂是分子式为 $R_1R_2R_3NO$ 的氧化胺，其中 R1 是烃链，它含有 1-30 个碳原子，优选为 6-20 个，更优选为 8-16 个，最优选为 8-12 个，R2 和 R3 独立为取代或未被取代的线性或支化烃链，

它包含 1-4 个碳原子，优选为 1-3 个碳原子，更优选为甲基。R1 可以是饱和的、取代或未被取代的线性或支化烃链。用于本组合物的合适的氧化胺的例子是 C8-C10 氧化胺的天然混合物，以及可从 Hoechst 获得的 C12-C16 氧化胺。在特别优选的实施方案中存在的表面活性剂是 C16 氧化胺。

适用于本组合物的两性离子表面活性剂包含阳离子亲水基团，如四价铵基团，以及在相对宽的 pH 值范围内同一分子上具有的阴离子亲水基团。典型的阴离子亲水基团是羧酸盐和磺酸盐，虽然其它的基团如硫酸盐、膦酸盐等也可以使用。所用两性离子表面活性剂的通式为：

R_1-N^+(R_2)(R_3)R_4X^-

其中 R_1 是疏水基团；R_2 是氢、C_1-C_6 烷基、羟基烷基或其它被取代的 C_1-C_6 烷基；R_3 是 C_1-C_6 烷基、羟基烷基或其它被取代的 C_1-C_6 烷基，它可结合到 R_2 上与 N 形成环状结构、或 C_1-C_6 羧酸基团或 C_1-C_6 磺酸基；R_4 是将阳离子型氮原子结合到亲水基上的部分，典型的有亚烷基、羟基亚烷基、或包含 1-10 个碳原子的聚烷氧基；X 是亲水基，它是羧酸盐或磺酸盐基团。

优选疏水基团 R_1 是脂肪族或芳香族的饱和或不饱和的、取代或未被取代的烃链，它可包含连接基团如酰氨基、酯基。更优选 R_1 是包含 1-24 个碳原子的烷基，优选包含 8-18 个，更优选包含 10-16 个。这些简单的烷基在成本和稳定性方面都是优选的。不过，疏水基团 R_1 也可以是分子式 R_a-C(O)-NH-($C(R_b)_2$)$_m$ 所代表的酰氨基团，其中 R_a 是脂肪族或芳香族的、饱和或不饱和的、取代或未被取代的烃链，优选为包含 8-20 个碳原子的烷基，优选最多为 18 个碳原子，更优选最多为 16 个碳原子；R_b 选自氢和羟基；m 是 1-4 的数，优选为 2-3，更优选为 3，并且在任何一个($C(R_b)_2$)部分都不超过一个羟基。

优选 R_2 是氢或 C_1-C_3 的烷基，更优选是甲基；优选 R_3 是 C_1-C_4 羧酸基团或 C_1-C_4 磺酸盐基团，或者 C_1-C_3 的烷基，更优选是甲基；

优选 R_4 是$(CH2)_n$，其中 n 是 1-10 的整数，优选是 1-6，更优选是 1-3。

美国专利第 2,082,275 号、第 2,702,279 号和第 2,255,082 号中描述一些常用的甜菜碱/硫代甜菜碱的例子，它通过引用被结合到本文。

特别适合的烷基二甲基甜菜碱的例子包括椰子-二甲基甜菜碱、月桂基二甲基甜菜碱、癸基二甲基甜菜碱、2-(N-癸基-N,N-二甲基-氨)醋酸盐、2-(N-椰油-N,N-二甲基氨)醋酸盐、十四烷基二甲基甜菜碱、十六烷基二甲基甜菜碱、十六烷基二甲基甜菜碱、十八烷酰二甲基甜菜碱。例如，椰子-二甲基甜菜碱可从 Seppic 的名为 Amonyl 265® 的商品获得。月桂基甜菜碱可从 Albright & Wilson 的名为 Empigen BB/L®的商品获得。

酰氨基甜菜碱的例子包括椰油酰氨基乙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、或者 C10-C14 脂肪族酰基酰氨基丙烯(氢化丙烯)硫代甜菜碱。例如，C10-C14 脂肪族酰基酰氨基丙烯(氢化丙烯)硫代甜菜碱可从 Sherex Company 获得名为“Varion CAS®硫代甜菜碱”的商品。

甜菜碱的进一步的例子是月桂基-immino-二丙酸盐，这可以商品名 Mirataine H2C-HA®从 Rhone-Poulenc 获得。

用于本组合物的合适的阳离子表面活性剂包括四价铵、磷鎓、咪唑鎓盐、有机四价硫化合物的衍生物。用于本组合物的优选阳离子表面活性剂是四价铵化合物，其中连接于氮原子的一个或两个烃基是饱和的线性或支化烷基，它含有 6-30 个碳原子，优选为 10-25 个碳原子，更优选为 12-20 个碳原子，并且其中连接于氮原子的其它烃基(即当一个烃基是如上文中所述的长链烃基时为三个，或者当两个烃基是如上文中所述的长链烃基时为两个)是独立的取代或未被取代的、线性或支化烷基链，它含有 1-4 个碳原子，优选为 1-3 个碳原子，更优选为甲基。适用于本组合物的优选四价铵化合物是非氯化物/非卤素四价铵化合物。用于所述四价铵化合物的抗衡离子与任何过硫酸盐都能相容，它选自甲基硫酸盐、或甲基磺酸盐等。

用于本发明组合物的特别优选的是三甲基四价铵化合物，如十

四烷基三甲基硫酸盐、十六烷基三甲基硫酸盐和/或牛脂三甲基硫酸盐。这样的三甲基四价铵化合物可认商品名 EMPIGEN CM®从 Hoechst 或者 Albright & Wilson 获得。

在非离子型表面活性剂中，烷氧基化非离子型表面活性剂尤其是乙氧基化非离子型表面活性剂是适用于本组合物的。用于本组合物的特别优选非离子型表面活性剂是封端的烷基化非离子表面活性剂，因为它们对于过硫酸盐具有改进稳定性。

适用于本组合物的封端的烷基化非离子型表面活性剂或其混合物由下式表示:

$$R_1(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}(OR_2)_m\text{-}O\text{-}R_3$$

其中 R_1 是 C_8-C_{24} 线性或支化烷基或者链烯基、芳基、烷芳基，优选 R_1 是 C_8-C_{18} 烷基或链烯基，更优选是 C_{10}-C_{15} 烷基或链烯基，最优选是 C_{10}-C_{15} 烷基;

其中 R_2 是 C_1-C_{10} 线性或支化烷基，优选是 C_2-C_{10} 线性或支化烷基;

其中 R_3 是 C_1-C_{10} 烷基或链烯基，优选是 C_1-C_5 烷基，更优选是甲基;

并且 n 和 m 是独立的整数，其变化范围为 1-20，优选为 1-10，更优选为 1-5。

这些表面活性剂可从 BASF 以商品名 Plurafac®获得、从 HOECHST 以商品名 Genapol®获得、或从 ICI 以商品名 Symperonic®获得。上式的优选的封端烷基化非离子型表面活性剂是那些可从 Hoechst 以商品名 Genapol® L2.5 NR 以及从 BASF 以商品名 Plurafac®获得的物质。

特别优选的表面活性剂选自烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基羧酸盐、烷基乙氧基羧酸盐和它们的混合物。

本发明组合物中表面活性剂的水平为组合物重量的 5%或更少，

优选为 0.01%-5%，更优选为 0.1%-4%，最优选为 0.2%-3%。

另一方面，本发明提供了一种包括两种组合物的产品，其中一种组合物包含表面活性剂。该表面活性剂组合物可包括任何先前所讨论的表面活性剂。本组合物中表面活性剂或者表面活性剂的结合占含表面活性剂组合物的 10-40%。

悬浮剂

优选本发明的组合物包含悬浮剂。悬浮剂是一种特别加入到本发明组合物中的成分，目的是为了使组合物的固体颗粒成分悬浮。关于本发明，悬浮剂对于悬浮 PAP 特别有用。

合适的悬浮剂为本领域中已知的悬浮剂。悬浮剂的例子包括树胶类聚合物(如黄原胶)、聚乙烯醇及其衍生物、纤维素及其衍生物、聚羧酸盐聚合物。

在本发明的特别优选实施方案中，悬浮剂选自树胶类聚合物或聚羧酸盐聚合物。

树胶类聚合物可选自多糖水状胶体、黄原胶、瓜尔胶、琥珀酰葡聚糖树胶、纤维素、上述任一种物质的衍生物以及它们的混合物。本发明的优选树胶类聚合物是黄原胶或其衍生物。

优选树胶类聚合物以 0.01%-10%，更优选 0.1%-3%的水平存在。

聚羧酸盐聚合物可以是均聚或共聚物，其单体单元选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、苹果酸、马来酸酐。优选羧酸盐聚合物是 BF Goodrich 出产的 Carbopol。合适的聚合物的分子量为 10 000-10 000 000，更优选为 100 000-10 000 000。

交联聚羧酸盐聚合物的优选以 0.01%-2%，更优选以 0.01%-1%，最优选以 0.1%-0.8%的水平存在。

树胶类聚合物与交联聚羧酸盐聚合物的比率为 100:1 到 1:100，更优选为 10:1 到 1:10。

螯合剂

作为优选的任选成分，本发明组合物可包含螯合剂。合适的螯合剂可以是任何一种本领域技术人员熟知的物质，比如选自膦酸盐螯合剂、氨基羧酸盐螯合剂、其它羧酸盐螯合剂、多官能取代的芳族螯合剂、乙二胺 N,N'-二丁二酸或其混合物的物质。

螯合剂的存在有助于进一步提高组合物的化学稳定性。在本发明组合物中还要求有螯合剂，是由于它能提高本组合物的离子浓度，从而提高对于各种表面的去污能力及漂白效果。

用于本组合物的合适的膦酸盐螯合剂可以包括碱金属乙烷 1-羟基二膦酸盐(HEDP)、亚烷基聚亚烷基膦酸盐，以及氨基膦酸盐化合物，包括氨基氨基三(亚甲基膦酸)(ATMP)、亚硝酸基三亚甲基膦酸盐(NTP)、乙二胺四亚甲基膦酸盐、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐(DTPMP)。膦酸盐化合物可以以酸的形式存在，也可以以在其一些或全部酸官能度上的不同阳离子盐的形式存在。用于本组合物的优选膦酸盐螯合剂是二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐(DTPMP)和乙烷 1-羟基二膦酸盐(HEDP)。这样的膦酸盐螯合剂可从 Monsanto 以商品名 DEQUEST®获得。

多官能取代芳族螯合剂对于本组合物也是有用的。参见 1974 年 5 月 21 日授权给 Connor 等人的美国专利 3,812,044。优选的以酸形式存在的这类化合物是二羟基二硫代苯，如 1,2-二羟基-3,5-二硫代苯。

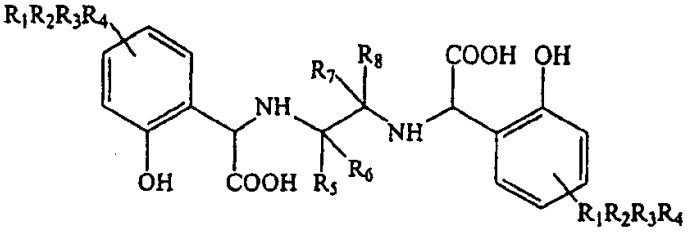
用于本组合物的能进行生物降解的优选螯合剂是乙二胺 N,N'-二丁二酸，或碱金属，或碱土金属、铵或其取代铵盐，或者它们的混合物。在 1987 年 11 月 3 日授权给 Hartman 和 Perkins 的美国专利 4,704,233 中对乙二胺 N,N'-二丁二酸，尤其是(S,S)异构体进行了广泛的描述。乙二胺 N,N'-二丁二酸例如可从 Palmer Research Laboratories 以商品名为 ssEDDS®获得。

用于本组合物的合适的氨基羧酸盐包括乙二胺四乙酸盐、二亚

乙基三胺五乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐(DTPA)、N-羟基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、乙醇二甘氨酸、丙二胺四乙酸(PDTA)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)，都以它们的酸的形式或碱金属、铵及取代铵盐的形式存在。用于本组合物的特别合适的氨基羧酸盐是二亚乙基三胺五乙酸、丙二胺四乙酸(PDTA)，它可从例如 BASF 以商品名 Trilon FS®获得、以及甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)。

用于本组合物的另外的羧酸盐螯合剂包括水杨酸、天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙二酸、或者它们混合物。

用于本组合物的另一螯合剂是由下式所代表的物质:



其中 R_1、R_2、R_3和 R_4分别选自-H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、-Cl、-Br、$-NO_2$、-C(O)R'和$-SO_2R$"，其中 R'选自-H、-OH、烷基、烷氧基、芳基和芳氧基；R"选自烷基、烷氧基、芳基和芳氧基；R_5、R_6、R_7和 R_8分别选自-H 和烷基。

用于本组合物的特别优选螯合剂是氨基氨基三(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五乙酸、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐、1-羟基乙烷二膦酸盐、乙二胺 N,N'-二丁二酸，以及它们的混合物。

典型地，本发明组合物中螯合剂或其混合物的含量占组合物总重的最多 5%，优选为 0.01%-1.5%重量，更优选为 0.01%-0.5%重量。

自由基捕获剂

本发明组合物可包括自由基捕获剂或其混合物。

适用于本组合物的自由基捕获剂包括广为人知的取代单体和二羟基苯以及它们的类似物、烷基和芳基羧酸盐、及其混合物。用于本组合物的优选的这种自由基捕获剂包括二叔丁基羟基甲苯(BHT)、

对苯二酚、二叔丁基对苯二酚、一叔丁基对苯二酚、叔丁基羟基anysole、 苯甲酸、甲苯甲酸、邻苯二酚、叔丁基邻苯二酚、苄胺、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、正丙基棓酸盐或其混合物，高度优选的是二叔丁基羟基甲苯。这样的自由基捕获剂如正丙基棓酸盐可从 Nipa Laboratories 以商品名 Nipanox S1®获得。

当使用自由基捕获剂时，它的典型存在量是组合物总重的最多10%，优选是 0.001%-0.5%重量。

自由基捕获剂的存在有助于本发明漂白组合物的化学稳定性以及本发明组合物的安全模式(safety profile)。

泡沫控制剂

作为优选的任选成分，本发明组合物可进一步包含泡沫控制剂，如 2-烷基链烷醇或其混合物。特别适用于本发明的是 2-烷基链烷醇，其烷基链具有 6-16 个碳原子，优选为 8-12 个碳原子且以羟基结束，所述烷基链在α位置被具有 1-10 个碳原子的烷基链取代，优选是具有 2-8 个碳原子的烷基链，更优选是具有 3-6 个碳原子的烷基链。这类适用的化合物可从例如 Isofol®系列获得，如 Isofol®12(2-丁基辛醇)或 Isofol® 16(2-己基癸醇)。

其它泡沫控制剂可包括碱金属(如钠或钾)脂肪酸、或其肥皂，包含大约 8-大约 24 个碳原子，优选为包含大约 10-大约 20 个碳原子。

脂肪酸包括那些用于制造肥皂的物质，可从天然来源获得，例如，来自植物或动物的甘油酯(如棕榈油、椰子油、巴巴苏仁油、豆油、蓖麻油、牛油、鲸油、鱼油、动物脂油、脂肪、猪油及其混合物)。脂肪酸也可经合成制备(如由石油原料氧化或通过费托法制备)。

碱金属肥皂可通过脂肪和油直接皂化来制备，或者通过中和游离脂肪酸来制备，该游离脂肪酸是由单独的加工工序制备的。特别有用的是来自椰子油和牛脂的脂肪酸混合物的钠和钾盐，即牛脂钠和钾及椰子肥皂。

术语“牛脂”在本组合物中与脂肪酸混合物结合使用，它典型地具有 2.5%C14、29%C16、23%C18、2%棕榈油酸(palmitoleic)、41.5%油酸和 3%亚油酸(所列前三个脂肪酸是饱和的)的近似碳链长度分布。其它具有相似分布的混合物，如衍生自各种动物油脂和猪油的脂肪酸也都被包括在“牛脂”中。也可使牛脂硬化(即氢化)从而部分或全部地将不饱和脂肪酸部分转化成饱和脂肪酸部分。

当本组合物用到术语“椰油”时，它是指脂肪酸混合物，该混合物典型地具有大约 8%C8、7%C10、48%C12、17%C14、9%C16、2%C18、7%油酸和 2%亚油酸(所列前六个脂肪酸是饱和的)的近似碳链长度分布。其它具有相似碳链长度分布的原料，如棕榈核油和巴巴苏仁油也都被包括在椰油中。

其它合适的泡沫控制剂的例子是硅氧烷、二氧化硅-硅氧烷混合物。硅氧烷通常可由烷基化聚硅氧烷材料代表，同时二氧化硅常以粉碎的形态被使用，如二氧化硅气凝胶和干凝胶以及各种类型的疏水二氧化硅。这些物质可以微粒状被结合进来，其中泡沫控制剂被有利地可释放地结合到水溶性的、或在水中可分散的、非表面活性去污剂基本不能渗透的载体中。或者，泡沫控制剂可被溶解或分散于液态载体，并通过喷淋到一种或多种其它组分上得到应用。

在 Bartollota 等人的美国专利 3 933 672 中公开了优选的硅氧烷泡沫控制剂。其它特别有用的泡沫控制剂是自乳化硅氧烷泡沫控制剂，其在 1977 年 4 月 28 日公开的德国专利申请 DTOS 2 646 126 中有描述。这样的化合物的一个例子是可从 Dow Corning 获得的 DC-544，它是一种硅氧烷-乙二醇共聚物。

特别优选的硅氧烷泡沫控制剂在共同未决的欧洲专利申请 N°92201649.8.中有描述。所述组合物可包括与热解法非多孔二氧化硅相结合的硅氧烷/二氧化硅混合物，如 Aerosil^{R}。

特别优选泡沫控制剂是包含硅油与 2-烷基-alcanol 混合物的泡沫控制剂体系。

典型地，本组合物包含的泡沫控制剂或其混合物占组合物总重量的最多 4%，优选为 0.1%-1.5%，最优选为 0.1%-0.8%。

稳定剂

本发明组合物可进一步包含醇，其含量最多占组合物总重量的 10%，优选为占组合物总重量的 2%-4%，醇的分子式为 HO-CR′ R″-OH，其中 R′ 和 R″ 是独立的 H 或 C2-C10 烃链和/或烃环。依照该分子式的优选醇是丙二醇。的确，我们观察到这些醇一般都会提高组合物的化学稳定性，丙二醇尤其能提高组合物的化学稳定性。

其它稳定剂如无机稳定剂也可用于本组合物。无机稳定剂的例子包括锡酸钠和各种碱金属磷酸盐，如广为人知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。

污垢悬浮聚合物

本组合物还可包括本领域技术人员所熟知的其它聚合污垢释放剂。这种聚合污垢释放剂的特点是既有亲水链段又有疏水链段，亲水链段使疏水纤维如聚酯和尼龙的表面亲水，疏水链段沉积在疏水纤维上并且在整个清洗、漂净过程都附着在那儿，因此疏水链段相当于亲水链段的锚。这能使经污垢释放剂处理后形成的污垢在后面的洗涤过程中更易被清洗。

本组合物所用的聚合污垢释放剂特别包括这些污垢释放剂：(a)具有一种或多种非离子亲水组分，它基本上由以下部分构成(i)聚合度至少为 2 的聚氧乙烯链段，或(ii)聚合度为 2-10 的氧化丙烯或聚氧丙烯链段，其中所述亲水链段不包括任何氧化丙烯单元，除非它是通过醚键连接于相邻部分的各端部，或(iii)氧化烯单元的混合物，包括氧化乙烯和 1 到大约 30 的氧化丙烯单元，其中所述混合物包含足够量的氧化乙烯单元以使亲水组分具有足够强的亲水能力，从而当污垢释放剂沉积于传统聚酯合成纤维表面时可增加这种表面的亲水

性，优选所述亲水链段包括至少约 25%氧化乙烯单元，尤其对于具有约 20 到 30 氧化丙烯单元的组分，更优选包括至少约 50%氧化乙烯单元；或者(b)具有一种或多种疏水组分，它包括(i)C_3 氧化烯对苯二酸盐链段，其中，如果所述疏水组分还包括氧化乙烯对苯二酸盐的话，那么氧化乙烯对苯二酸盐与 C_3 氧化烯对苯二酸盐单元的比率为大约 2:1 或更低，(ii)C_4-C_6 亚烷基或氧化 C_4-C_6 亚烷基链段或其混合物，(iii)聚合度至少为 2 的聚乙烯酯链段，优选聚醋酸乙烯酯，或(iv)C_1-C_4 烷基醚或 C_4 羟烷基醚取代物，或其混合物，其中所述取代物以 C_1-C_4 烷基醚或 C_4 羟烷基醚纤维素衍生物或者其混合物的形式存在，这种纤维素衍生物是两亲的，由此它们含有足够水平的 C_1-C_4 烷基醚和/或 C_4 羟烷基醚单元去沉积在传统聚酯合成纤维表面，并且一旦附着于这种传统聚酯合成纤维表面，就保留充足的羟基水平以增加纤维表面的亲水性；或者(a)和(b)的结合。

典型地，(a)(i)的聚氧乙烯链段将具有从大约 1 到大约 200 的聚合度，虽然可采用更高的水平，但优选是从 3 到大约 150，更优选是从 6 到大约 100。如在 1988 年 1 月 26 日授权给 Gosselink 的美国专利 4,721,580 中所公开的，合适的氧化 C_4-C_6 亚烷基疏水链段包括但不限于封端的聚合污垢释放剂，如 $MO_3S(CH_2)_nOCH_2CH_2O$-，其中 M 是钠，n 是 4-6 的整数。

适用于本发明的聚合污垢释放剂还包括纤维素衍生物，如羟基醚纤维素聚合物、对苯二酸亚乙酯或对苯二酸亚丙酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷对苯二酸酯的共聚嵌段等。这样的试剂是市场上买得到的，包括纤维素的羟基醚，如 METHOCEL(Dow)。用于本组合物的纤维素污垢释放剂还包括那些选自 C_1-C_4 烷基和 C_4 羟烷基纤维素的物质，参见 1976 年 12 月 28 日授权给 Nicol 等人的美国专利 4,000,093。

以聚乙烯酯疏水链段为特征的污垢释放剂包括聚乙烯酯的接枝共聚物，如 C_1-C_6 乙烯酯，优选聚醋酸乙烯酯接枝到聚亚烷基氧化物

主链上，如聚环氧乙烷主链。参见 1987 年 4 月 22 日公开的 Kud 等人的欧洲专利申请 0 219 048。市售获得的这类污垢释放剂包括 SOKALAN 类物质，如 BASF(西德)生产的 SOKALAN HP-22。

优选的一类污垢释放剂是含有对苯二酸亚乙酯和聚环氧乙烷(PEO)对苯二酸酯的无规嵌段的共聚物。这类聚合污垢释放剂的分子量范围为约 25,000-约 55,000。参见 1976 年 5 月 25 日授权给 Hays 的美国专利 3,959,230 和 1975 年 7 月 8 日授权给 Basadur 的美国专利 3,893,929。

另一优选聚合污垢释放剂是具有重复对苯二酸亚乙酯单元的聚酯，它含有 10-15%(重量)的对苯二酸亚乙酯单元和 90-80%(重量)的聚氧乙烯对苯二酸酯单元，后者是从分子量为 300-5,000 的聚氧乙烯乙二醇衍生而来的。这种聚合物的例子包括可从市场上买得到的 ZELCON 5126 (杜邦公司生产)和 MILEASE T (ICI 生产)。参见 1987 年 10 月 27 日授权给 Gosselink 的美国专利 4,702,857。

另一优选的聚合污垢释放剂是基本上为线性酯低聚物的磺化产物，该低聚物含对苯二酰的低聚酯主链和氧化烯氧(oxyalkyleneoxy)重复单元以及与主链共价结合的末端部分。在 1990 年 11 月 6 日授权给 J.J. Scheibel 和 E.P. Gosselink 的美国专利 4,968,451 中对这些污垢释放剂作了全面描述。其它合适的聚合污垢释放剂包括 1987 年 12 月 8 日授权给 Gosselink 等人的美国专利 4,711,730 中所述的对苯二酸酯聚酯、1988 年 1 月 26 日授权给 Gosselink 的美国专利 4,721,580 中所述的阴离子封端低聚酯、1987 年 10 月 27 日授权给 Gosselink 的美国专利 4,702,857 中所述的嵌段聚酯低聚化合物。

优选的聚合污垢释放剂还包括 1989 年 10 月 31 日授权给 Maldonado 等人的美国专利 4,877,896 的污垢释放剂，它公开了阴离子，尤其是硫代芳酰基封端的对苯二酸酯。

另外还有一种优选的污垢释放剂是含有重复对苯二酰单元、硫代异构对苯二酰单元、氧乙烯氧(oxyethyleneoxy)和氧化-1,2-丙烯单

元的低聚物。重复单元形成低聚物的主链，并且链端最好是以改性羟乙基磺酸盐(isethionate)封端化合物来结束的。一种特别优选的这类污垢释放剂包含大约 1 个硫代异构邻苯二甲酰单元、5 个对苯二酰单元、比例为约 1.7-约 1.8 的氧乙烯氧和氧化-1,2-丙烯氧(propyleneoxy)单元、以及 2 个 2-(2-羟基乙氧基)-乙烷磺酸钠的封端单元。所述污垢释放剂还包含占低聚物重量大约 0.5%到大约 20%的减低结晶的稳定剂，最好选自二甲苯磺酸盐、异丙基苯磺酸盐、甲苯磺酸盐以及它们的混合物。参见 1995 年 5 月 16 日授权给 Gosselink 等人的美国专利 5,415,807。

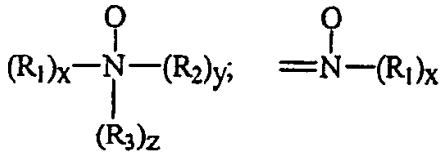
若使用，则污垢释放剂通常将占本洗涤剂组合物重量的 0.01%-10.0%，典型为 0.1%-5%，优选为 0.2%-3.0%。

染料传递抑制剂

本发明组合物也可以包括一种或多种在洗涤过程中能有效抑制染料从一个印染表面传递到另一表面的物质。通常，这样的染料传递抑制剂包括聚乙烯吡咯烷酮聚合物、多元胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯吡咯烷酮与 N-乙烯咪唑的共聚物、酞菁锰、过氧化物酶、以及它们的混合物。若使用，则这些试剂典型地占组合物重量的 0.01%-10%，优选是 0.01%-5%，更优选是 0.05%-2%。

更具体地说，优选用于本组合物的多元胺 N-氧化物聚合物包含具有下述结构式的单元：$R\text{-}A_x\text{-}P$，其中 P 是可聚合单元，且 N-O 基可结合在该单元上，或者 N-O 基可形成该可聚合单元的一部分，或者 N-O 基可结合到上述两种单元上；A 是下述结构之一：-NC(O)-、-C(O)O-、-S-、-O-、-N=；x 是 0 或 1；R 是脂肪族的、乙氧基化脂肪族的、芳香族的、杂环的或脂环烃的基团，或者它们的任意组合，并且 N-O 基上的氮原子可结合到这些基团上，或者 N-O 基是这些基团的一部分。优选多元胺 N-氧化物的 R 是杂环基团，如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶及其衍生物。

N-O 基可由下面的通用结构式代表:



其中 R_1、R_2、R_3 是脂肪族的、芳香族的、杂环的或脂环烃的基团、或者它们的组合; x、y 和 z 是 0 或 1; 并且 N-O 基上的氮原子可结合到任何上述基团上, 或者形成任何上述基团的一部分。多元胺 N-氧化物的氧化胺单元的 pKa <10, 优选为 pKa <7, 更优选为 pKa <6.

可以采用任何聚合物主链, 只要所形成的氧化胺聚合物是水溶性的, 并且具有染料传递抑制特性。合适的聚合主链的例子是聚乙烯、聚亚烷基化合物、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯及其混合物。这些聚合物包括无规或嵌段共聚物, 其中一种单体类型是 N-氧化胺, 其它单体类型是 N-氧化物。N-氧化胺聚合物中胺与 N-氧化胺的比例典型地为 10:1 到 1:1,000,000。不过, 多元胺氧化物聚合物中存在的氧化胺基团的数目可以通过适当的共聚反应改变, 或者被适当程度的 N-氧化所改变。多元胺氧化物可通过几乎是任何程度的聚合而获得。典型地, 其平均分子量在 500-1,000,000 范围内, 更优选是在 1,000 到 500,000 范围内, 最优选是在 5,000 到 100,000 范围内。物质的这种优选类型可称为“PVNO”。对于本洗涤剂组合物而言, 最优选的多元胺 N-氧化物是聚(4-乙烯基吡啶-N-氧化物), 其平均分子量约为 50,000, 胺与 N-氧化胺的比例约为 1:4。

N-乙烯基吡咯烷酮与 N-乙烯基咪唑聚合物的共聚物(称作“PVPVI”类)对于本组合物而言也是优选的。优选 PVPVI 的平均分子量范围为 5,000-1,000,000, 更优选为 5,000-200,000, 最优选为 10,000-20,000.(平均分子量范围由 Barth 等人在 Chemical Analysis 113 卷上发表的“Modern Methods of Polymer Characterization”中所述的光散射来测定, 其公开的内容通过引用被结合到本文中。)PVPVI 共

聚物中 N-乙烯基咪唑与 N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比典型地为 1:1 到 0.2:1，更优选为 0.8:1 到 0.3:1，最优选为 0.6:1 到 0.4:1。这些共聚物可以是线性的，也可以是支化的。

本发明组合物也可以使用聚乙烯基吡咯烷酮(“PVP”)，其平均分子量为 5,000-400,000，优选为 5,000-200,000，更优选为 5,000-50,000。PVP(PVP's)物质为去污剂领域技术人员所熟知，参见例如通过引用被结合到本文的 EP-A-262,897 和 EP-A-256,696。含 PVP 的组合物还可包含聚乙二醇(“PEG”)，其平均分子量为 500-100,000，优选为 1,000-10,000。以 ppm 基准计，洗涤溶液中 PEG 与 PVP 的比例优选为 2:1 到 50:1，更优选为 3:1 到 10:1。

增泡剂

如果需要大量起泡，那么增泡剂如 C_{10}-C_{16} 链烷醇酰胺可被结合进本组合物，含量典型地为 1%-10%。C_{10}-C_{14} 一乙醇和二乙醇酰胺是这种增泡剂的典型例子。使用这样的具有多泡沫的增泡剂附加表面活性剂，如上述的氧化胺、甜菜碱、磺基甜菜碱，也是有利的。如果需要，可溶性镁盐如 $MgCl_2$、$MgSO_4$ 等都可被加进本组合物以增加附加泡沫并提高去除油脂的能力，其含量例如为 0.1%-2%。

增亮剂

当本组合物是为织物处理或洗衣而设计时，本领域技术人员熟知的任何光学增亮剂、荧光增白剂或者别的增亮剂或增白剂都可被结合进这种情况下的组合物，它典型地占本去污组合物重量的大约 0.05%-大约 1.2%。对本发明有用的市售光学增亮剂可被划分成若干子集，包括(但不是必需限定于)均二苯代乙烯的衍生物、吡唑啉、香豆素、羧酸、次甲基菁蓝、硫芴-5,5-二氧化物、吡咯、5 和 6 元杂环增亮剂，这些列出的物质被作为例子举出，并且是没有限制的。这种增亮剂的例子公布在 1982 年纽约 John Wiley & Sons 出版的 M.

Zahradnik 的“The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents”中。

用于本发明组合物的光学增亮剂的特殊例子是那些在 1988 年 12 月 13 日授权给 Wixon 的美国专利 4,790,856 中确定的物质。这些增亮剂包括来自 Verona 的 PHORWHITE 系列增亮剂。其它在该文献中公开的增亮剂包括：可从 Ciba-Geigy 获得的 Tinopal UNPA、Tinopal CBS 和 Tinopal 5BM Tinopal PLC；可从意大利 Hilton-Davis 获得的 Artic White CC 和 Artic White CWD；2-(4-苯乙烯基-苯基)-2H-萘酚[1,2-d]三唑；4,4'-双-(1,2,3-三唑-2-基)-均二苯代乙烯；4,4'-双(苯乙烯基)双苯基；以及氨基香豆素。这些增亮剂的特殊例子包括 4-甲基-7-二乙基-氨基香豆素、1,2-双(-苯并咪唑-2-基)乙烯、2,5-双(苯并噁唑-2-基)噻吩、2-苯乙烯基-napth-[1,2-d]噁唑、以及 2-(均二苯代乙烯-4-基)-2H-萘并-[1,2-d]三唑。同样参见 1972 年 2 月 29 日授权给 Hamilton 的美国专利 3,646,015。阴离子型增亮剂对于本组合物是典型优选的。

pH 控制剂

各种合适的手段都可用来调节本组合物的 pH 值，包括有机或无机酸、链烷醇胺等。最好使用链烷醇胺，特别是一乙醇胺，因为它们还具有调节乳剂粘度的功能，而不会损害其物理稳定性。

次要组分

本组合物还可包括次要组分如色素或染料和香料。

表面处理方法

在本发明中，本发明的液态含水组合物可被用来清洗表面。“表面”在此处指任何无生命的表面。这些无生命的表面包括但不限定于硬表面，它们典型地存在于房间内如厨房、浴室、或汽车内部，例如瓷砖、墙、地板、铬合金、玻璃、光滑乙烯、任何塑料、塑化木、桌面、洗涤池、炊具表面、碗碟、卫生设备如洗涤池、淋浴设

施、浴帘、浴盆、洗手间设施、尤其包括织物，如衣服、窗帘、布帘、被单、浴巾、桌布、睡袋、帐篷、沙发套等，以及地毯。无生命的表面还包括家用器具，包括但不限定于冰箱、冷冻箱、洗衣机、自动烘干机、烤箱、微波炉、洗碗机等等。

"表面处理"在此处是指对所述表面进行漂白和/或消毒，正如本发明组合物包含以过酸化合物或其混合物为基础的漂白剂体系和任选的洗涤剂一样，所述组合物还包含表面活性剂或任何其它传统洗涤剂。

由此，本发明还包括处理特别是漂白作为无生命表面的织物的方法。在该方法中，用本发明组合物处理织物。这样的处理可以以所谓的"预处理方式"进行，也可以以"浸泡方式"或"伴随洗涤方式"进行。"预处理方式"是在织物被清洗之前或者用传统清洗剂洗涤织物之前，先用纯的此处所述液态漂白组合物处理织物，然后再漂净；"浸泡方式"是在最好被清洗之前，先将此处所述液态漂白组合物在水溶液中进行稀释，再将织物投入该溶液中浸泡；"伴随洗涤方式"是将此处所述液态漂白组合物加入典型的洗涤去污剂中进行洗涤。下述两种情况是优选的，即在与所述组合物接触之后将织物进行清洗，以及在所述组合物完全变干之前将织物进行清洗。

本发明的漂白表面尤其是织物的方法除了具有有效的去污效果以外，还具有有效的增白效果。

本发明组合物在使用时最好以液态形式与织物相接触。的确，"液态形式"在此处是指自身以纯净态或以稀释态存在的本发明液态组合物。

本发明组合物在洗衣过程中典型地以稀释态被使用。"以稀释态"在此处是指用于漂白织物的本发明组合物可以被使用者稀释，优选用水稀释。这样的稀释可在如手洗时进行，也可在其它方式如洗衣机中进行。所述组合物最多可被稀释到 500 倍，优选是 5-200 倍，更优选是 10-80 倍。

更具体地说，本发明的漂白织物的方法包括这些步骤：首先将所述织物与稀释态的本发明漂白组合物接触；之后将所述织物与所述组合物的这种接触保持一段足够的时间以漂白所述织物，典型地是保持 1-60 分钟，优选是 5-30 分钟；然后用水漂净所述织物。如果所述织物将被洗涤，也就是用包含至少一种表面活性剂的传统组合物来洗涤，那么进行所述洗涤时最好同时对所述织物进行漂白，这是通过将所述织物与本发明组合物接触并同时与所述传统的包含表面活性剂的去污组合物接触来进行的。在另一种可选择的方法中，也可在用本发明漂白组合物漂白所述织物之前或之后进行所述洗涤。因此，所述本发明方法允许使用者漂白织物，并随意地用包含至少一种表面活性剂的洗涤剂组合物洗涤织物，这可在将所述织物与所述漂白组合物接触的步骤之前进行，和/或在将所述织物与所述漂白组合物接触的步骤中进行，和/或在将所述织物与所述漂白组合物接触的步骤之后进行，并且在清洗步骤之前和/或在清洗步骤之后进行。

在洗涤织物的特别优选方法中，漂白组合物和包含表面活性剂的传统洗衣用洗涤剂组合物被同时应用于织物。虽然在本方法中两种组合物不被预混合是必需的。

在另一实施方案中，本发明还包括处理作为无生命表面的硬表面的方法。在该方法中，将此处所述的组合物与待处理硬表面接触。因此，本发明还包括用此处所述的组合物处理硬表面的方法，其中所述方法包括将所述组合物应用于所述硬表面的步骤，最好该硬表面只是部分弄脏，并且任选清洗所述硬表面。

在本发明处理硬表面的方法中，此处所述的组合物可以以其纯净态或以其稀释态应用于待处理表面，当采用稀释态时，稀释所用的水最多是其重量的 200 倍，优选用水量为其重量的 80-2 倍，更优选为 60-2 倍。

当被用作硬表面漂白/消毒组合物时，本发明组合物容易用水冲

洗，并且会使被处理表面具有极好的光泽。

“硬表面”被认为是此处所提到的任何硬表面，以及碗碟。

液态组合物的包装方式

依据设计的最终用途，可将本组合物装进各种容器中，包括传统的瓶、带有旋螺纹、海绵、刷子或喷射装置的瓶。

在本发明的一个特别优选实施方案中，组合物被装在一个具有两个隔间的容器内，其中此处所述漂白组合物被装在一个隔间内，第二组合物被装在第二隔间内。在特别优选的情况下，第二组合物是传统的洗衣用洗涤剂液态组合物，优选包括各种组分，尤其是对漂白敏感的组分如表面活性剂、酶和香料。

实施例

进一步通过下面的实施例来举例阐述本发明，它显示出通过将过酸漂白剂和柠檬酸结合使用来获得的去污优势。

用来实现本实施例目的过酸是邻苯二甲酰氨基过氧己酸(PAP)，可从供应商(Ausimont)以 70%湿饼(wet cake)的形态获得。在实验室搅拌棒的轻柔搅拌下，将湿饼 PAP 首先分散于蒸馏水中，形成在 100ml 水中包含 2.7g 纯 PAP 分散体。然后准备好 1%的柠檬酸溶液，并用氢氧化钠将其 pH 值调节到 4.0。将 PAP 分散体与柠檬酸溶液混合到一起以获得在柠檬酸溶液中的 PAP 分散体。

所用液态去污剂是 Procter & Gamble 公司销售的 1998 年夏季生产的商品名为 Liquid Tide 的商业产品。推荐使用量为 92ml/洗涤(99克)。

测试用组合物(以克/洗涤表示)是:

-Liquid Tide(99g)

-Liquid Tide(99g) + 1g 柠檬酸

-Liquid Tide(99g) + 2.7g PAP

-Liquid Tide(99g) + PAP/含 1g 柠檬酸 + 2.7g PAP 的柠檬酸分散

体

将 PAP/柠檬酸分散体与液态洗涤剂同时(但是没有预混合)放进洗衣机。使用 4 台同样的 Kenmore 洗衣机，采用平均的美国洗衣条件，洗涤温度为 32C，用 64 升硬度为 1 毫摩尔/升的水进行测试。洗涤 pH 值经测定，4 个处理体系相近(在 7.6-7.9 之间)。将一片总共有 20 处污渍的织物与 1.5kg 的白色压载(ballast load)混合(棉/polycotton)组合物一起放入各个洗涤体系中。通过将 4 种产品混杂(scrambling)经过 4 台洗衣机来进行 4 轮测试；每一轮都使用新的被污染的织物。最后，将四轮洗涤结果平均。

由两名专业分级人员对织物进行外观分级，采用的是 0-4 评审得分单位(Panel Score Unit, psu)等级，其中 0 表示没有差异，4 对应于最大程度的差异。所有的 psu 级别都和 Liquid Tide 对照品有关，正级别意味着相对于 Liquid Tide 的较高程度的去污能力。将结果进行分析以确认其统计上的有效性(95%置信区间)，所有相对于 Liquid Tide 对照品有显著不同的级别都加上后缀“s”以便于鉴别。结果如下所示:

	1	2	3	4
处理:	Tide	Tide+柠檬酸	Tide + PAP	Tide+柠檬酸 + PAP
去污能力(psu)				
污渍:葡萄酒	0.0	+0.1	+0.5	+1.1s
咖啡	0.0	+0.1	+0.6	+0.9s
乌饭树	0.0	+0.2	+0.7	+1.3s
黑醋栗	0.0	+0.5	+0.8	+1.6s
人造月经液体	0.0	-0.2	+0.7s	+0.9s
美国粘土(在聚酯上)	0.0	+0.4	-0.3	+1.2s
全部(20)污渍上的平均	0.0	0.0	+0.3	+0.7s

测试表明在 PAP 与柠檬酸之间存在协同作用，PAP/柠檬酸的组合对于组合物功能的提高超过单独用柠檬酸和单独用 PAP 时所获得的好处的总和。

本配方用来进一步例证本发明，但并不打算以任何方式来限制本发明。

成分	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
	%w/w	%w/w	%w/w	%w/w
PAP	3	3	5	5
黄原胶	0.3	0.3	0.3	0.3
Carbopol	0.2	0.2	0.2	0.2
C16AO	1	-	1	-
C7/9 硫酸盐	3	-	3	-
C12/14E3S	-	3	-	3
Tinopal SOP	0.02	0.02	0.02	0.02
染料/色素	0.01	0.01	0.01	0.01
香料	0.2	0.2	0.2	0.2
草酸	0.1	-	0.1	-
丙二酸	-	0.1	0.1	0.1