



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 167 923** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 11 D 3/39**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98101366/04, 26.06.1996
(24) Дата начала действия патента: 26.06.1996
(30) Приоритет: 27.06.1995 US 60/000,557
14.06.1996 US 08/663,501
(43) Дата публикации заявки: 27.01.2000
(46) Дата публикации: 27.05.2001
(56) Ссылки: EP 03511772 A2, 24.01.1990. EP
0290081 A1, 09.11.1988. US 4107067 A,
15.08.1978. EP 0013886 A1, 06.08.1980. EP
209228 A1, 21.01.1987. RU 2058457 C1,
20.04.1996.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 27.01.1998
(86) Заявка РСТ:
US 96/10938 (26.06.1996)
(87) Публикация РСТ:
WO 97/01624 (16.01.1997)
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,
стр.3, ООО "Городисский и Партнеры",
Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
ДЗЕ ПРОКТЕР ЭНД ГЭМБЛ КОМПАНИ (US)
(72) Изобретатель: Кевин Ли КОТТ (US),
Пэтти Джин КЕЛЛЕТТ (US), Валентина
МАСОТТИ (IT), Стефано СКИАЛЛА (IT), Алан
Дэвид ВИЛЛИ (US)
(73) Патентообладатель:
ДЗЕ ПРОКТЕР ЭНД ГЭМБЛ КОМПАНИ (US)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) **ПЕРОКСИДНЫЕ ОТБЕЛИВАЮЩИЕ СОСТАВЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЗАЩИЩАЮЩИЙ ТКАНЬ АГЕНТ**

(57)
Изобретение относится к способам предварительной обработки тканей для улучшения их сохранности и/или цвета при помощи перекисных отбеливающих составов. На загрязненную ткань наносят водный отбеливающий состав и контактируют до стирки указанной ткани. Состав содержит эффективное количество перекисного отбеливателя и защищающий ткань агент, обладающий константой устойчивости, по крайней мере, $\log K = 3$ для Cu^{2+} , измеренной при температуре 25°C и при ионной силе 0,1,

и концентрацией С, измеренной как массовый процент указанного жидкого отбеливающего состава, рассчитанной по формуле 1. Обеспечивается защита ткани от повреждений и повышается эффективность отбеливания. Защищающий ткань агент выбирают из группы, состоящей из салициловой кислоты и ее производных, включая 5-сульфосалициловую, 5-бромсалициловую, 5-хлорсалициловую, их соответствующие соли сопряженных оснований, их смеси. Обеспечивается защита ткани от повреждений и повышается эффект отбеливания. 2 с. и 6 з.п.ф-лы, 3 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 167 923** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 11 D 3/39**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98101366/04, 26.06.1996
(24) Effective date for property rights: 26.06.1996
(30) Priority: 27.06.1995 US 60/000,557
14.06.1996 US 08/663,501
(43) Application published: 27.01.2000
(46) Date of publication: 27.05.2001
(85) Commencement of national phase: 27.01.1998
(86) PCT application:
US 96/10938 (26.06.1996)
(87) PCT publication:
WO 97/01624 (16.01.1997)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery",
Lebedevoy N.G.

(71) Applicant:
DZE PROKTER EhND GEhMBL KOMPANI (US)
(72) Inventor: Kevin Li KOTT (US),
Pehti Dzhin KELLETT (US), Valentina MASOTTI
(IT), Stefano SKIALLA (IT), Alan Dehvid VILLI
(US)
(73) Proprietor:
DZE PROKTER EhND GEhMBL KOMPANI (US)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **PEROXIDE BLEACHING FORMULATIONS CONTAINING FABRIC-PROTECTION AGENT**

(57) Abstract:
FIELD: textile manufacture. SUBSTANCE:
invention relates to pretreatment of fabrics
to improve their integrity and/or color
using of peroxide bleaching formulations.
Dirty fabric is covered with aqueous
bleaching formulation and held for specified
time prior to be washed. Formulation
contains effective amount of peroxide
bleacher and fabric-protection agent with
constant of stability (log K) equal to at
least 3 for Cu(II) as measured at 25 C and
ionic strength 0.1 M, concentration of which

(C) was measured as oil percent of indicated
bleaching formulation calculated in terms of
formula 1. As the result, damage protection
of fabric and bleaching efficiency are
increased. Fabric-protection agent is
selected from group including salicylic acid
and its derivatives, among them
5-sulfosalicylic acid, 5-bromoosalicylic
acid, 5-chlorosalicylic acid, corresponding
salts with conjugated bases, and their
mixtures. EFFECT: improved damage protection
and bleaching effect. 8 cl, 3 tbl

Область техники

Настоящее изобретение относится к водным содержащим отбеливающее вещество составам, подходящим для применения в качестве средства для предварительной обработки и к способу предварительной обработки, благодаря которому улучшается сохранность ткани и/или сохранность цвета. Отбеливающие составы предпочтительно являются кислыми и содержат пероксидное отбеливающее вещество, предпочтительно пероксид водорода или его источник, и защищающий ткань агент.

Предпосылки изобретения

Отбеливающие составы широко описаны в применениях для стирки белья как моющее средство для стирки, добавки для стирки или даже как средства для предварительной обработки при стирке белья.

Действительно, известно применение таких содержащих отбеливатель составов для предварительной обработки при стирке для ускорения удаления ржавых пятен/загрязнений и трудновыводимых ("проблемных") пятен, таких как жирные пятна, кофе, чай, трава, грязь/земли, содержащие глину, которые особенно трудно удалить иным образом при обычной машинной стирке. Однако недостаток, связанный с такими содержащими отбеливатель составами, состоит в том, что указанные составы могут повреждать ткани, приводя к повреждению красителя и/или потере предела прочности волокон ткани на разрыв, особенно если они применяются для предварительной обработки в напряженных условиях, например, будучи нанесенными непосредственно на ткани и оставленными для оказания действия на указанную ткань в течение продолжительного периода времени перед стиркой указанных тканей, особенно когда подлежащая обработке ткань загрязнена ионами металлов, таких как медь, железо, марганец или хром. Без ограничения какой-либо теорией, считается, что на пероксидный отбеливатель может быть возложена ответственность за повреждение красителя и ткани, связанного с применением данных отбеливающих составов. Далее, считается, что данные ионы металлов на поверхности тканей, особенно на целлюлозных тканях, катализируют разложение пероксидных отбеливателей подобных пероксиду водорода. Таким образом, ускоренное разложение пероксидного отбеливателя может приводить к повреждению ткани и/или красителя.

Когда указанные составы наносят непосредственно на ткани, различные компоненты указанных составов диффундируют или мигрируют, возможно, с различными скоростями через волокна тканей. Данный факт также справедлив для пероксидного отбеливающего компонента отбеливающих составов, предназначенных для предварительной обработки тканей.

Решение проблемы повреждения, являющегося результатом предварительной обработки тканей отбеливающими составами, содержащими пероксидный отбеливатель, обеспечивается добавлением определенных защищающих ткань агентов, которые действуют, чтобы уменьшить повреждение ткани и/или красителя. Было обнаружено, что данные защищающие ткань агенты

значительно уменьшают повреждение, связанное с обработкой тканей содержащими пероксидный отбеливатель составами, особенно если данные ткани загрязнены ионами металлов. Подходящие защищающие ткань агенты характеризуются достаточно высокими константами устойчивости по отношению к ионам металлов, таких как медь или железо, для предотвращения, замедления и/или минимизации разложения пероксидного отбеливателя, катализируемого ионами металлов. Более того, защищающий ткань агент должен обладать достаточно высокой подвижностью, чтобы гарантировать, что защищающие ткань агенты мигрируют вместе с пероксидным отбеливателем, в то время как отбеливатель распространяется или мигрирует сквозь волокна ткани при нанесении отбеливающего состава на ткань.

Соответственно настоящее изобретение решает давнишнюю потребность в эффективном безопасном для красителя отбеливающем составе, подходящем для применения в качестве средства для предварительной обработки, который не способствует повреждению тканей. Кроме того, составы по настоящему изобретению обеспечивают прекрасные характеристики, когда они применяются для других применений, не считая предварительную обработку при стирке, таких как в других применениях при стирке, как моющее средство для стирки или добавки для стирки или даже для чистки твердых поверхностей или для чистки ковров.

Уровень техники

Составы, содержащие пероксидные отбеливающие вещества, всесторонне описаны в данной области. Например, в EP-629691A описаны эмульсии неионогенных поверхностно-активных веществ, содержащие силиконовое соединение и в качестве необязательных ингредиентов пероксид водорода или его водорастворимый источник. В EP-629690A описаны эмульсии неионогенных поверхностно-активных веществ, содержащие полимер на основе терефталата и в качестве необязательных ингредиентов пероксид водорода или его водорастворимый источник. В EP-209228B описаны составы, содержащие источник пероксида, подобный пероксиду водорода. В EP-209228B описана возможность применения составов, содержащих пероксид водорода, в качестве средств для предварительного удаления пятен.

Смотри также патент США N 4891147, выданный 2 января 1990 года, и патент США N 5019289, выданный 28 мая 1991 года.

Краткое описание изобретения.

Настоящее изобретение охватывает водный состав, содержащий пероксидный отбеливатель, такой как пероксид водорода или его источник, и защищающий ткань агент; где указанный защищающий ткань агент обладает коэффициентом подвижности, большим 0,7, как определено ниже; указанный защищающий ткань агент обладает константой устойчивости, по крайней мере, $\log K = 3$ для Cu^{2+} . Далее, минимальная концентрация, C, защищающего ткань агента, измеренная как массовый процент указанного жидкого отбеливающего состава, рассчитывается по следующей формуле:

$\{[C] \cdot [\text{константа устойчивости для}$

$Cu^{2+}] \geq 2,5$. Предпочтительно, защищающие ткань агенты имеют отношение константы устойчивости для меди(2+) к константе устойчивости для кальция (2+), по крайней мере, приблизительно 2:1.

Далее, настоящее изобретение охватывает способ предварительной обработки загрязненных тканей жидким водным составом, содержащим пероксидный отбеливатель и защищающий ткань агент, имеющий коэффициент подвижности выше чем 0,7, измеренный как описано ниже, причем данный способ содержит стадии нанесения данного состава, предпочтительно, в его неразбавленной форме на ткань и предоставление указанному составу оставаться в контакте с указанной тканью, предпочтительно, не давая данному составу высыхать на ткани, до того, как указанную ткань постирают.

Еще в одном способе водный состав наносят на загрязненные ткани до стирки указанных тканей, посредством чего потери предела прочности указанной ткани на разрыв уменьшаются по сравнению с тканями, которые обрабатывали сходными пероксидными отбеливающими составами, но без защищающих ткань агентов по данному изобретению.

Еще в одном способе водный состав наносят на крашенные/цветные ткани до стирки указанных тканей, посредством чего уменьшается повреждение красителя указанной ткани и посредством чего уменьшаются потери предела прочности указанной ткани на разрыв по сравнению с тканями, которые обрабатывали сходными пероксидными отбеливающими составами, но без защищающих ткань агентов по данному изобретению.

Под "предварительной обработкой загрязненных тканей" следует понимать, что водный состав наносят в его неразбавленном виде на загрязненную ткань и оставляют для оказания действия на указанную ткань до стирки указанной ткани. Альтернативно водный состав может быть нанесен на тканевую основу вместе с достаточным для увлажнения ткани количеством воды.

В предпочтительных осуществлениях настоящие водные составы имеют значение pH от выше чем 0 до приблизительно 6 и значение вязкости от 50 сантипуаз или выше, предпочтительно от приблизительно 50 до приблизительно 2000 сантипуаз при 20°C при измерении вискозиметром Брукфилда при 50 об/мин с применением веретена N 3.

Все проценты, отношения и пропорции приводятся в описании по массе, если не указано иначе. Все цитируемые документы включены в описание в качестве ссылок.

Подробное описание изобретения.

Настоящее изобретение охватывает водный состав, содержащий пероксидный отбеливатель, такой как пероксид водорода или его источник, и защищающий ткань агент. Было обнаружено, что данные защищающие ткань агенты значительно уменьшают повреждение, связанное с обработкой тканей содержащими пероксидный отбеливатель составами, особенно те ткани, которые загрязнены ионами металлов, таких как медь, железо, хром и марганец. Подходящие защищающие ткань агенты характеризуются достаточно высокими константами

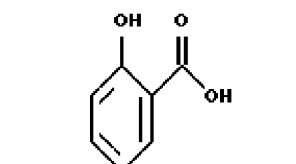
устойчивости по отношению к ионам металлов, таких как медь или железо, для того, чтобы предотвратить разложение пероксидного отбеливателя, катализируемое ионами металлов. Более того, защищающий ткань агент должен обладать достаточно высокой подвижностью, чтобы гарантировать, что защищающие ткань агенты мигрируют вместе с пероксидным отбеливателем, в то время как отбеливатель распространяется или мигрирует сквозь волокна ткани при нанесении отбеливающего состава на ткань.

Защищающие ткань агенты по данному изобретению характеризуются тем, что они обладают коэффициентом подвижности (определенным ниже) выше 0,7, предпочтительно выше чем приблизительно 0,8, более предпочтительно выше чем приблизительно 0,9. В дополнение к этому, указанные защищающие ткань агенты обладают константой устойчивости для меди (2+), по крайней мере, $\log K = 3$, более предпочтительно, по крайней мере, $\log K = 6$, еще более предпочтительно, по крайней мере, $\log K = 9$, при температуре 25°C и ионной силе 0,1. Далее, указанные защищающие ткань агенты предпочтительно обладают константой устойчивости для железа (3+), по крайней мере, $\log K = 6$, более предпочтительно, по крайней мере, $\log K = 9$, еще более предпочтительно, по крайней мере, $\log K = 12$, при температуре 25°C и ионной силе 0,1. В более предпочтительных осуществлениях изобретения защищающие ткань агенты имеют отношение константы устойчивости для меди (2+) к константе устойчивости для кальция (2+), по крайней мере, приблизительно 3:1, более предпочтительно, по крайней мере, приблизительно 4:1. Константы устойчивости дополнительно определяются и методики экспериментального определения включены в Martell, A.E.; Smith, R. M. Critical Stability Constants, Plenum Press: New York, 1974; том 1, и в процитированных там ссылках. Под "константой устойчивости" в описании подразумевают значения $\log K$, также обозначаемого как " $\log K_1$ ", как определено в Martell, указанного выше.

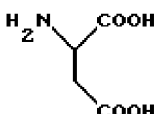
Защищающие ткань агенты по изобретению, предпочтительно, содержат, по крайней мере, две группы, такие как карбоксильная, amino (первичный, вторичный или третичный), амидо, гидроксигруппы и их смеси, способные хелатировать или связывать ионы металлов. Специалистам в данной области известно, что термин "карбоксильный" обозначает либо карбоновую кислоту, либо непротонированный карбоксилат. Очень предпочтительные защищающие ткань агенты данного изобретения могут быть выбраны из группы, состоящей из глицина, салициловой кислоты, 5-сульфосалициловой кислоты, 5-бромсалициловой кислоты, 5-хлорсалициловой кислоты, аспарагиновой кислоты, глутаминовой кислоты, малоновой кислоты, соответствующих солей сопряженных оснований (т.е. первичный кислый глутамат натрия) и их смеси. Структуры данных соединений представляют собой:



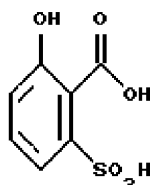
Г ЛИЦИН



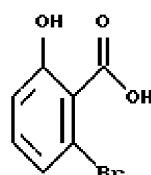
салициловая кислота



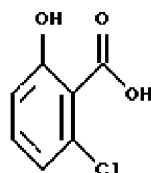
аспарагиновая кислота



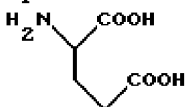
5-сульфосалициловая кислота



5-бромсалициловая кислота



5-хлорсалициловая кислота



глутаминовая кислота



малоновая кислота

В очень предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения защищающие ткань агенты, имеющие отношение константы устойчивости для меди (2+) к таковым для кальция (2+), по крайней мере, приблизительно 4:1, включают агенты, выбранные из группы, состоящей из глицина, салициловой кислоты, 5-сульфосалициловой кислоты, 5-бромсалициловой кислоты, 5-хлорсалициловой кислоты, аспарагиновой кислоты, глутаминовой кислоты, соответствующих солей сопряженных оснований (т.е. первичный кислый глутамат натрия) и их смеси.

Особенно предпочтительное осуществление данных защищающих ткань агентов представляют собой агенты, выбранные из группы, состоящей из салициловой кислоты и ее производных, включая 5-сульфосалициловую кислоту, 5-бромсалициловую кислоту, 5-хлорсалициловую кислоту, соответствующие соли сопряженных оснований и их смеси.

Минимальная концентрация защищающих ткань агентов в отбеливающем составе может быть рассчитана по формуле: $(C) (константа \text{устойчивости для } Cu^{2+}) \approx 2,5$, более

предпочтительно ≈ 5 , где C представляет собой массовый процент защищающего ткань агента в отбеливающем составе. В любом случае, концентрация защищающего ткань агента должна быть менее чем примерно 50% от всего отбеливающего состава. Например, если константа устойчивости для Cu^{2+} для определенного защищающего ткань агента составляет 3, концентрация может быть рассчитана как $(C) (3) \approx 2,5$ или C составляет 0,83% от всего отбеливающего состава.

Так или иначе, предпочтительный интервал защищающего ткань агента будет составлять от приблизительно 0,3% до приблизительно 3%, более предпочтительно от приблизительно 1% до приблизительно 1,5 мас.% от всего отбеливающего состава.

Составы по настоящему изобретению представляют собой водные жидкие очищающие составы. Указанные водные составы должны быть приготовлены в кислой области pH, предпочтительно при значениях pH от выше чем 0 до приблизительно 6 и более предпочтительно при значениях pH от 3 до 5. Приготовление составов по настоящему изобретению в кислой области pH способствует устойчивости указанных составов. Значение pH составов по настоящему изобретению может быть установлено путем применения органических или неорганических кислот или оснований.

Под термином "повреждение ткани" в описании подразумевают степень потери предела прочности ткани на разрыв. Потери предела прочности на разрыв могут быть измерены путем применения испытания на потерю предела прочности на разрыв, методика которого приводится в примере 2 ниже.

Коэффициент подвижности. Коэффициент подвижности представляет собой меру способности защищающего ткань агента мигрировать на целлюлозный субстрат (основу) и экспериментально определяется с помощью испытания по методу тонкослойной хроматографии. Испытание по методу тонкослойной хроматографии проводят следующим образом. Образец подлежащего измерению кандидата в защищающие ткань агенты наносят на тонкослойную пластинку для Baker-flex Cellulose F' indicating, применяя капиллярный аппликатор, и затем проявляют в закрытой камере, применяя 0,001N водную уксусную кислоту : этанол (смесь 50: 50) в качестве элюента. После сушки пластинки проявляли под УФ/видимым светом или подвергали воздействию паров иода. Таким образом, "коэффициент подвижности", как используется в описании, определяют как фактор удерживания (R_f), обычно понимаемый специалистами в данной области как расстояние, в котором образец двигался, деленное на расстояние, в котором фронт растворителя двигался по тонкослойной пластинке.

Таким образом, коэффициент подвижности, равный фактору удерживания, находится в интервале от 0 до 1, причем значение 1 свидетельствует о наивысшей подвижности. По результатам данного испытания на подвижность защищающие ткань агенты по данному изобретению обладают прекрасной подвижностью в целлюлозе. Действительно, очень предпочтительные защищающие ткань агенты

имеют коэффициент подвижности 0,9 или более. Указанные методики проведения тонкослойной хроматографии хорошо известны в данной области и описаны, например, в Touchstone, J. C. Practice of Thin Layer Chromatography, 3rd Edition, John Wiley & Sons: New York, 1992.

Пероксидный отбеливатель.

Существенным элементом составов по настоящему изобретению является пероксидный отбеливатель.

Предпочтительным пероксидным отбеливателем в изобретении является пероксид водорода, или его водорастворимый источник, или их смеси. Наиболее предпочтительным является пероксид водорода. Действительно, присутствие пероксидного отбеливателя, предпочтительно пероксида водорода, обеспечивает сильные очищающие преимущества, которые особенно заметны применительно к стирке. Как используется в описании термин "источник пероксида водорода" относится к любому соединению, которое образует пероксид водорода, когда указанное соединение контактирует с водой.

Подходящие водорастворимые источники пероксида водорода для применения в изобретении включают пергидрат карбоната натрия или эквивалентные перкарбонатные соли, персиликат, пербораты, например перборат натрия (любой гидрат, но предпочтительно моно- или тетрагидрат), пергидрат пироглутамата натрия, пергидрат мочевины, пероксид натрия или их смеси. Альтернативные пероксидные источники включают персульфаты, такие как моноперсульфат, надкислоты, такие как дипероксидодекандиовая кислота (DPDA), магний перфталевая кислота, пербензойная и алкилпербензойные кислоты и их смеси.

"Эффективное количество" пероксидного отбеливателя представляет собой любое количество, способное в известной мере улучшить удаление загрязнений/пятен с загрязненной тканевой основы по сравнению с не содержащим пероксидный отбеливатель составом, когда потребитель стирает загрязненную основу в присутствии щелочи. Обычно составы по настоящему изобретению содержат от 0,5% до 20 мас.% от всего состава указанного пероксидного отбеливателя, предпочтительно от 2% до 15% и более предпочтительно от 1% до 6%.

Необязательные активаторы отбеливателя. Пероксидсодержащие составы по изобретению могут необязательно, но предпочтительно дополнительно содержать активатор отбеливания. Под активатором отбеливания в описании подразумевается соединение, которое взаимодействует с пероксидом водорода с образованием надкислоты. Образовавшаяся таким образом надкислота представляет собой активированный отбеливатель. Особенно предпочтительным является ацетилтриэтилцитрат. Если присутствуют указанные активаторы отбеливания обычно будут составлять от приблизительно 0,5 мас.% до приблизительно 20 мас.%, предпочтительно от 2% до 10%, наиболее предпочтительно от 3% до 7% от всего состава.

Подходящие активаторы отбеливания представляют собой любые известные

активаторы, представленные НОБС (нонаилоксибензолсульфонат), ТАЭД (тетраацетилэтилендиамин) или АТЦ (ацетилтриэтилцитрат). Известно множество других активаторов отбеливания. Смотри, например, активаторы, на которые ссылаются в патенте США 4915854, выданном 10 апреля 1990 года Mao et al., и в патенте США 4412934. О других распространенных традиционных активаторах отбеливания смотри также в патенте США 4634551. Также известны амидопроизводные активаторы отбеливания формулы: $R^1N(R^5C(O)R^2C(O)L$ или $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$, где R^1 представляет собой алкильную группу, содержащую от приблизительно 6 до приблизительно 12 атомов углерода, R^2 представляет собой алкилен, содержащий от 1 до приблизительно 6 атомов углерода, R^5 представляет собой H или алкил, арил или алкарил, содержащий от приблизительно 1 до приблизительно 10 атомов углерода, и L представляет собой любую подходящую уходящую группу. Дополнительные примеры активаторов отбеливания приведенной выше формулы включают (6-октанамидокапроил)оксибензолсульфонат, (6-нонанамидокапроил)оксибензолсульфонат, (6-деканамидокапроил)оксибензолсульфонат и их смеси, как описано в патенте США 4634551. Другой класс активаторов отбеливания содержит активаторы бензоксазинового типа, описанные Hodge et al. в патенте США 4966723, выданном 30 октября 1990 года. Еще один класс активаторов отбеливания включает в себя ациллактамы активаторы, такие как замещенный и незамещенный бензоилкапролактамы, трет-бутилбензоилкапролактамы, н-октаноилкапролактамы, 3,5,5-триметилгексаноилкапролактамы, нонаноилкапролактамы, деканоилкапролактамы, ундеценоилкапролактамы, октаноилвалеролактамы, деканоилвалеролактамы, ундеценоилвалеролактамы, нонаноилвалеролактамы, 3,5,5-триметилгексаноилвалеролактамы, трет-бутилбензоилвалеролактамы и их смеси. Предпочтительные активаторы отбеливания включают активаторы, выбранные из группы, состоящей из ацетилтриэтилцитрата, н-октаноилкапролактамы, 3,5,5-триметилгексаноилкапролактамы, нонаноилкапролактамы, деканоилкапролактамы, н-октаноилвалеролактамы, 3,5,5-триметилгексаноилвалеролактамы, нонаноилвалеролактамы, деканоилвалеролактамы, нитробензоилкапролактамы, нитробензоилвалеролактамы и их смесей. Особенно предпочтительными являются активаторы отбеливания, которые при комнатной температуре представляют собой жидкости или масла. Примерами жидких активаторов отбеливания являются ацетилтриэтилцитрат, н-октаноилкапролактамы, 3,5,5-триметилгексаноилкапролактамы, нонаноилкапролактамы, деканоилкапролактамы и их смеси. Настоящие составы могут необязательно содержать арилбензоаты,

такие как фенолбензоат.

Способ предварительной обработки. Несмотря на то, что предпочтительным применением составов, описанных здесь, является предварительная обработка при стирке, составы по настоящему изобретению могут быть также применены в качестве моющего средства для стирки или в качестве усилителя моющего средства для стирки и в качестве домашнего чистящего средства для ванной или для кухни, для мытья посуды или для чистки ковров.

Указанный состав может оставаться в контакте с тканью обычно в течение промежутка времени от 1 минуты до 24 часов, предпочтительно от 1 минуты до 1 часа и более предпочтительно от 5 минут до 30 минут или около того во избежание высыхания состава на ткани. Необязательно, если ткань загрязнена ржавыми пятнами/грязью, которые было бы относительно трудно удалить иным способом, составы по настоящему изобретению могут быть введены и/или нанесены, например, посредством губки или щетки или путем обычного трения двух участков ткани друг относительно друга.

Под "стиркой" подразумевается простое полоскание в воде либо ткани можно стирать традиционными составами, содержащими, по крайней мере, одно поверхностно-активное вещество, с помощью стиральной машины или просто вручную.

Под термином "в его неразбавленном виде" подразумевается, что составы, описываемые здесь, наносят на ткани, подлежащие предварительной обработке без какого-либо разбавления, т.е. их наносят в виде, описанном выше.

Другие традиционные ингредиенты для очищающих составов. Описываемые здесь водные отбеливающие составы обычно будут содержать другие необязательные традиционные ингредиенты для улучшения или изменения характеристик. Типичные неограничивающие примеры таких ингредиентов описаны далее для удобства изложения.

Органические стабилизаторы. Описываемые здесь составы могут также необязательно содержать органические стабилизаторы для увеличения химической устойчивости состава при условии, что такие соединения совместимы и надлежащим образом приготовлены. Органические стабилизаторы могут быть выбраны из следующей группы: монофенолы, такие как 2,6-ди-трет-бутилфенол или 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол; дифенолы, такие как 2,2'-метиленис(4-метил-6-трет-бутилфенол) или 4,4'-метиленис(2,6-ди-трет-бутилфенол); полифенолы, такие как 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3', 5' -ди-трет-бутил-4-гидроксифенил) бензол; гидрохиноны, такие как 2,5-ди-трет-амилгидрохинон или трет-бутилгидрохинон; ароматические амины, такие как N-фенил-N'-(1,3-диметилбутил)-п-фенилендиамин или N-фенил- α -нафтиламин; дигидрохинолины, такие как 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин; этан-1-гидрокси-1,1-дифосфонат и другие известные фосфонаты (смотри, например, патенты США 3159581; 3213030; 3422021; 3400148 и 3422137) и их смеси.

Обычно органические стабилизаторы применяют в настоящих составах в количестве от 0,01% до 5,0%, более предпочтительно от 0,1% до 0,5%.

5 Составы, содержащие пероксидный отбеливатель по настоящему изобретению, могут дополнительно содержать спирт, отвечающий формуле $\text{HO-CR}^1\text{R}^2\text{-OH}$, где R^1 и R^2 независимо представляют собой H или C_{2-10} углеводородную цепь и/или цикл, в 10 количестве от 0,5 мас.% до 5 мас.%, предпочтительно от 2% до 4% от всего состава. Предпочтительным спиртом, отвечающим данной формуле, является пропандиол.

15 Неорганические стабилизаторы. Примеры неорганических стабилизаторов включают станнат натрия и различные фосфаты щелочных металлов, такие как хорошо известные триполифосфаты натрия, пиродифосфат натрия и ортофосфат натрия.

20 Моющие поверхностно-активные вещества. Поверхностно-активные вещества применяют здесь по причине их чистящей способности, и они могут быть включены в предпочтительные осуществления настоящих составов в обычных эффективных для моющего действия концентрациях. Как правило, 25 поверхностно-активные вещества будут составлять от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 50 мас.%, предпочтительно от приблизительно 1% до приблизительно 30%, более предпочтительно от 30 30 приблизительно 5% до приблизительно 25% от описываемых жидких отбеливающих составов.

Неограничивающие примеры полезных поверхностно-активных веществ включают традиционные

35 C_{11-18} алкилбензолсульфонаты ("LAS") и первичные разветвленные и неупорядоченные C_{10-20} алкилсульфаты ("AS");

40 C_{10-18} вторичные алкилсульфаты формулы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+)\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+)\text{CH}_2\text{CH}_3$, где x и (y+1) представляют собой целые числа, по крайней мере, приблизительно 7, предпочтительно, по крайней мере, 9, и M представляет собой водорастворимый катион, особенно натрий; ненасыщенные сульфаты, такие как олеилсульфат; C_{10-}

45 C_{18} алкилалкоксисульфаты (" AE_xS "), особенно те из них, где x составляет от 1 до приблизительно 7;

50 C_{10-18} алкилалкоксикарбоксилаты (особенно EO 1-5 этоксикарбоксилаты); C_{10-18} сложные эфиры глицерина;

55 C_{10-18} алкилполигликозиды и их соответствующие сульфатированные полигликозиды; и

C_{12-18} альфа-сульфированные эфиры жирных кислот. Моющие

60 поверхностно-активные вещества могут быть смешаны в различных пропорциях для увеличения поверхностной активности, что хорошо известно в данной области. Также необязательно включенными в составы являются традиционные неионогенные и амфотерные поверхностно-активные вещества, такие как C_{12-18} алкилэтоксилаты

("АЕ"), включая так называемые алкилэтоксилаты с узким пиком, и C_6 - C_{12} алкилфенолалкоксилаты (особенно этоксилаты и смешанные этоксилат/пропоксилаты), C_{12} - C_{18} бетаины и сульфобетаины ("сультаины"),

C_{10} - C_{18} аминоксиды и тому подобное. Также могут быть применены амиды C_{10} - C_{18} N-алкилполигидроксижирных кислот. Типичные примеры включают

C_{12} - C_{18} N-метилглюкамиды. См. WO 9206154. Другие сахаропроизводные поверхностно-активные вещества включают амиды N-алкоксиполигидроксижирных кислот, такие как

C_{10} - C_{18} N-(3-метоксипропил)глюкамид. Для низкого пенообразования могут быть применены от N-пропил- до N-гексил- C_{12} - C_{18} -глюкамиды. Также могут быть применены C_{10} - C_{20} традиционные мыла. Если желательно высокое пенообразование, могут быть применены C_{10} - C_{16} мыла с разветвленной цепью. Особенно применимы смеси анионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ.

Модифицирующие добавки.

Модифицирующие моющую способность добавки необязательно могут быть включены в составы по изобретению, чтобы способствовать контролю минеральной жидкости. Могут быть применены неорганические, равно как и органические модифицирующие добавки. Модифицирующие добавки обычно применяют в составах для стирки тканей для способствования удалению загрязнений в виде частиц.

Содержание модифицирующей добавки может варьировать в широких пределах в зависимости от конечного применения состава и желаемого физического состояния. При наличии составы, как правило, будут содержать, по крайней мере, приблизительно 1% модифицирующей добавки. Высокоэффективные составы обычно содержат от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 80 мас.%, более типично от приблизительно 15% до приблизительно 50% модифицирующей моющую способность добавки. Однако не исключены меньшие или большие концентрации модифицирующей добавки.

Органические модифицирующие моющую способность добавки, отвечающие целям настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются, широкий спектр поликарбоксилатных соединений. Как используется в описании, термин "поликарбоксилатный" относится к соединениям, содержащим множество карбоксилатных групп, предпочтительно, по крайней мере, 3 карбоксилата. Поликарбоксилатная модифицирующая добавка обычно может быть добавлена в состав в кислой форме, но также может быть добавлена в форме нейтрализованной соли или в защелаченной ("overbased") форме. Если добавку применяют в форме соли, предпочтительными являются соли щелочных металлов, такие как соли натрия, калия и лития, или алканолламмониевые соли.

В поликарбоксилатные модифицирующие добавки входит множество классов применимых соединений. Один важный класс

поликарбоксилатных модифицирующих добавок включает в себя эфирные поликарбоксилаты, включая оксидисукцинат, как описано в Berg, патент США 3128287, выданный 7 апреля 1964 года, и в Lamberti et al., патент США 3635830, выданный 18 января 1972 года. См. также модифицирующие добавки "TMS/TDS" из патента США N 4663071, выданного Bush et al. 5 мая 1987 г. Подходящие эфирные поликарбоксилаты также включают циклические соединения, особенно алициклические соединения, как, например, описанные в патентах США 3923679; 3835163; 4158635; 4120874 и 4102903.

Другие применимые модифицирующие моющую способность добавки включают эфирные гидроксиполикарбоксилаты, сополимеры малеинового ангидрида с этиленом или винилметилэфиром, 1,3,5-тригидроксибензол-2,4,6-трисульфоновую кислоту карбоксиметилотоксиянтарную кислоту, соли различных щелочных металлов, аммония и замещенного аммония и полиуксусных кислот, таких как нитрилтриуксусная кислота, равно как и поликарбоксилаты, такие как меллитовая кислота, янтарная кислота, оксидиянтарная кислота, полималеиновая кислота, бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота, карбоксиметилотоксиянтарная кислота и их растворимые соли.

Цитратные модифицирующие добавки, например лимонная кислота и ее растворимые соли (особенно натриевая соль), представляют собой особенно важные поликарбоксилатные модифицирующие добавки благодаря возможности их получения из возобновляемых ресурсов и возможности их биологического разрушения. Оксидисукцинаты также особенно применимы в таких составах и комбинациях.

Также подходящими для применения в моющих составах по настоящему изобретению являются

3,3-дикарбокси-4-окса-1,6-гександиоаты и родственные соединения, описанные в патенте США 4566984, Bush, выданном 28 января 1986 года. Применимые янтарнокислые модифицирующие добавки включают C_5 - C_{20} алкильные и алкенильные янтарные кислоты и их соли. Отдельные примеры сукцинатных модифицирующих добавок включают: лаурилсукцинат, миристилсукцинат, пальмитилсукцинат, 2-додеценилсукцинат (предпочтительная), 2-пентадеценилсукцинат и тому подобное. Лаурилсукцинаты являются предпочтительными модифицирующими добавками из данной группы и описаны в заявке на европейский патент 86200690.5/0200263, опубликованной 5 ноября 1986 года.

Другие подходящие поликарбоксилаты описаны в патенте США 4144226, Crutchfield et al., выданном 13 марта 1979 года, и в патенте США 3308067, Diehl, выданном 7 марта 1967 года. См. также патент США 3723322.

Жирные кислоты, например C_{12} - C_{18} монокарбоновые кислоты, также могут быть включены в составы отдельно либо в сочетании с указанными выше модифицирующими добавками, особенно с цитратными и/или с сукцинатными

модифицирующими добавками для обеспечения дополнительной активности модифицирующих добавок. Такое применение жирных кислот будет, как правило, приводить к уменьшению пенообразования в составах для стирки, которое, возможно, необходимо принять в расчет изготовителю состава.

Там, где могут быть применены модифицирующие добавки на основе фосфора и особенно в ручной стирке, могут быть применены фосфаты различных щелочных металлов, такие как хорошо известные триполифосфаты натрия, пиродифосфат натрия и ортофосфат натрия. Также могут быть применены фосфонатные модифицирующие добавки, такие как этан-1-гидрокси-1,1-дифосфонат и другие известные фосфонаты (смотри, например, патенты США 3159581; 3213030; 3422021; 3400148 и 3422137), хотя данные соединения более широко применяют в методах низкого уровня в качестве хелатообразователей или стабилизаторов.

Неорганические или Р-содержащие модифицирующие моющую способность добавки включают, но не ограничиваются, соли щелочных металлов, аммония и алканоламмониевые соли полифосфатов (представленные триполифосфатами, пиродифосфатами и стекловидными полимерными метафосфатами), фосфонаты, фитиновую кислоту, силикаты, карбонаты (включая бикарбонаты и полуторные карбонаты), сульфаты и алюмосиликаты.

Хелатообразователи. Составы по изобретению могут также необязательно содержать вещества, избирательно связывающие переходные металлы, или "хелатообразователи", например агенты, хелатирующие железо, и/или медь, и/или марганец, при условии, что такие вещества совместимы или надлежащим образом приготовлены. Хелатообразователи, подходящие для применения в изобретении, могут быть выбраны из группы, состоящей из аминокарбоксилатов, фосфонатов (особенно аминокислот), полифункционально-замещенные ароматические хелатообразователи и их смеси. Без какого-либо теоретического ограничения считается, что преимущество данных соединений является частично результатом их исключительной способности удалять ионы железа, меди и марганца из моющих растворов путем образования растворимых хелатов; другие преимущества включают предотвращение образования неорганической пленки или подавление образования накипи. Коммерческие хелатообразователи для применения в настоящем изобретении включают серию DEQUEST® и хелатообразователи от фирм Monsanto, DuPont и Nalco, Inc.

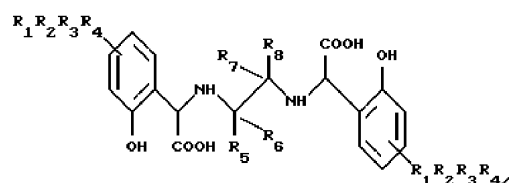
Аминокислоты, полезные в качестве обязательных хелатообразователей, представлены дополнительно этилендиаминтетраацетатами, N-гидроксиэтилэтилендиаминтриацетатами, нитрилтриацетатами, этилендиаминтетрапропионатами, триэтилендиамингексаацетатами, диэтилендиаминпентаацетатами и этанолдиглицинами, их солями, образованными с щелочными металлами, аммонием и замещенным аммонием. В общем

случае, смеси хелатообразователей могут быть применены для сочетания функций, таких как множественный контроль содержания переходных металлов, долгосрочная стабилизация продуктов и/или контроль уровня осаждаемых оксидов и/или гидроксидов переходных металлов.

Полифункционально-замещенные ароматические хелатообразователи также применимы в составах по изобретению. Смотри патент США 3812044, выданный 21 мая 1974 года, Connor et al. Предпочтительные соединения данного типа в кислой форме представляют собой дигидроксидисульфобензолы, такие как 1,2-дигидрокси-3,5-дисульфобензол.

Чрезвычайно предпочтительным биоразлагаемым хелатирующим агентом для применения в изобретении является этилендиаминдисукуцинат ("EDDS"), особенно (но не ограничивается им) [S, S] -изомер, который описан в патенте США 4704233, выданном 3 ноября 1987 года, Hartman и Perkins. Тринатриевая соль является предпочтительной формой, хотя другие формы, такие как соли магния, также могут быть применены.

Другой предпочтительный хелатирующий агент для применения в изобретении представлен формулой:



где R₁, R₂, R₃ и R₄ независимо выбраны из группы, состоящей из -H, алкила, алкокси, арила, арилокси, -Cl, -Br, -NO₂, -C(O)R' и -SO₂R'', где R' выбирают из группы, состоящей из -H, -OH, алкила, алкокси, арила, арилокси; R'' выбирают из группы, состоящей из алкила, алкокси, арила и арилокси; R₅, R₆, R₇ и R₈ независимо выбраны из группы, состоящей из -H и алкила.

Аминофосфонаты также применимы для применения в качестве хелатообразователей в составах по данному изобретению, если допустимы, по крайней мере, низкие содержания общего фосфора в моющих составах, и включают этилендиаминтетраакис (метиленфосфонаты) и диэтилендиаминпентакис (метиленфосфонаты). Предпочтительно, данные аминофосфонаты не содержат алкильных или алкенильных групп, содержащих более чем приблизительно 6 атомов углерода.

При наличии хелатообразователей или веществ, избирательно связывающие переходные металлы, будут составлять, предпочтительно, от приблизительно 0,001 мас.% до приблизительно 10 мас.%, более предпочтительно от приблизительно 0,05% до приблизительно 1% от описываемых составов.

Ферменты. Ферменты могут быть включены в настоящие составы для различных касающихся стирки тканей и другой чистки целей, включая удаление пятен на белковой, углеводной или триглицеридной основе, например, и для предотвращения перехода красителя в раствор, и для

восстановления ткани. Подлежащие включению ферменты включают в себя протеазы, амилазы, липазы, целлюлазы и пероксидазы, равно как и их смеси. Также могут быть включены другие типы ферментов. Они могут быть получены из любого подходящего источника, такого как растительный, животный, бактериальный, грибковый и дрожжевой источник. Однако их выбор обуславливается несколькими факторами, такими как оптимум pH-активности и/или устойчивости, термостойкость, стойкость по отношению к активным детергентам, модифицирующим добавкам и т.д. В данном отношении предпочтительными являются бактериальные или грибковые ферменты, такие как бактериальные амилазы и протеазы и грибковые целлюлазы. На полезные в изобретении ферменты может необязательно быть нанесено покрытие для защиты в водном составе.

Обычно ферменты включают в количестве, достаточном для обеспечения до приблизительно 5 мг по массе, более обычно от приблизительно 0,01 мг до приблизительно 3 мг активного фермента на грамм состава. Иначе говоря, составы будут обычно содержать от приблизительно 0,001 мас. % до приблизительно 5%, предпочтительно 0,01%-1% от коммерческого ферментного препарата. Протеолитические ферменты обычно присутствуют в таких коммерческих препаратах в количестве, достаточном для обеспечения от 0,005 до 0,1 единицы Anson (AU) активности на грамм состава.

Подходящими примерами протеаз являются субтилизины, которые получают из определенных штаммов *B. subtilis* и *B. licheniformis*. Другую подходящую протеазу получают из штамма *Bacillus*, обладающую максимальной активностью в интервале pH 8-12, разработанную и продаваемую фирмой Novo Industries A/S под маркой ESPERASE®. Получение данного фермента и аналогичных ферментов описано в заявке на патент Великобритании N 1243784, поданной Novo. Протеолитические ферменты, подходящие для удаления пятен на белковой основе, которые являются коммерчески доступными, включают те, которые продаются под торговыми марками ALCALASE® и SAVINASE® фирмой Novo Industries A/S (Дания) и MAXATASE® фирмы International Bio-Synthetics, Inc. (Нидерланды). Другие протеазы включают Протеазу А (смотри заявку на европейский патент 130756, опубликованную 9 января 1985 года) и Протеазу В (смотри заявку на европейский патент серийный N 87303761.8, поданную 28 апреля 1987 года, и заявку на европейский патент 130756, Bott et al., опубликованную 9 января 1985 года).

Особенно предпочтительной протеазой, на которую ссылаются как на "Протеазу D", является вариант карбонилгидролазы, имеющий аминокислотную последовательность, не обнаруженную в природе, который получают из предшественника карбонилгидролазы путем замещения множества аминокислотных остатков отличной

аминокислотой в положении в указанной карбонилгидролазе, эквивалентном положению +76 в сочетании с одним или более положений аминокислотных остатков,

эквивалентных таковым, выбранным из группы, состоящей из +99, +101, +103, +107 и +123 в субтилизине *Bacillus amyloliquefaciens*, как описано в заявках на патент A. Baeck, C. K. Ghosh, P.P. Greycar, R.R. Bott и L.J. Wilson, озаглавленных как "Protease-Containing Cleaning Compositions", имеющей U. S. серийный N 08/136797 (дело P&G 5040), и "Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes", имеющей U.S. серийный N 08/136626.

Амилазы включают, например, α -амилазы, описанные в заявке на патент Великобритании N 1296839 (Novo), RAPIDASE®, International Bio-Synthetics, Inc, и TERMAMYL®, Novo Industries.

Целлюлазы, применимые по данному изобретению, включают как бактериальные, так и грибковые целлюлазы. Предпочтительно, они будут обладать pH-оптимум между 5 и 9,5. Подходящие целлюлазы описаны в патенте США 4435307, Barbesgaard et al., выданном 6 марта 1984 года, в котором описана грибковая целлюлаза, полученная из *Humicola insolens* и штамма DSM1800 *Humicola*, или грибок, продуцирующий целлюлазу 212, относящийся к роду *Aeromonas*, и целлюлаза, выделенная из гепатопанкреаса морского моллюска (*Dolabella Auricula Solander*). Походящие целлюлазы также описаны в GB-A-2075028; GB-A- 2095275 и DE-OS-2247832. Особенно применимым является CAREZYME® (Novo).

Подходящие липолитические ферменты для применения в моющих составах включают ферменты, продуцируемые микроорганизмами группы *Pseudomonas*, такими как *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19154, которые описаны в патенте Великобритании 1372034. Смотри также липазы из заявки на патент Японии 5320487, открытую для публичного изучения 24 февраля 1978 года. Данная липаза доступна от фирмы Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japan, под торговой маркой Липаза Р "Amano", на которую далее ссылаются как на "Amano-P". Другие коммерческие липазы включают Amano-CES, липазы из *Chromobacter viscosum*, например из *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, коммерчески доступные от Toyo Jozo Co., Tagata, Japan; и, далее, липазы из *Chromobacter viscosum* от U.S. Biochemical Corp., U.S.A., и Disoynth Co., The Netherlands, и липазы из *Pseudomonas gladioli*. Для применения в изобретении предпочтительной липазой является фермент LIPOLASE®, полученный из *Humicola lanuginosa* и коммерчески доступный от фирмы Novo (смотри также EPO 341947).

Ферменты-пероксидазы могут быть применены в сочетании с источниками кислорода, например перкарбонатом, перборатом, персульфатом, пероксидом водорода и т.д. Они применяются для "отбеливания раствора", т.е. для предотвращения перехода красителей или пигментов, удаленных с субстратов (основ) в процессах стирки на другие субстраты (основы) в стиральном растворе. Ферменты-пероксидазы известны в данной области и включают, например, пероксидазу хрена, лигниназу и галопероксидазу, такую как хлор и бромпероксидазу. Пероксидазусодержащие моющие составы

описаны, например, в международной заявке РСТ WO 89/099813, опубликованной 19 октября 1989 года O. Kirk, переданной Novo Industries A/S.

Широкий спектр ферментных препаратов и способов их включения в синтетические моющие составы также описаны в патенте США 3553139, выданном 5 января 1971 года McCarty et al. Ферменты, кроме того, описаны в патенте США 4101457, Place et al., выданном 18 июля 1978 года, и в патенте США 4507219, Hughes, выданном 26 марта 1985 года. Ферментные материалы, полезные для жидких моющих составов, и их включение в такие составы описаны в патенте США 4261868, Nora et al., выданном 14 апреля 1981 года. Ферменты, применяемые в моющих составах, могут быть стабилизированы различными методами. Методики стабилизации ферментов описаны и проиллюстрированы в патенте США 3600319, выданном 17 августа 1971 года Gedge et al., и в публикации заявки на европейский патент N 0199405, заявка N 86200586.5, опубликованная 29 октября 1986 года, Venegas. Стабилизирующие ферменты системы также описаны, например, в патенте США 3519570.

Полимерный высвобождающий загрязнение агент. В составах и способах по данному изобретению может быть необязательно применен любой известный в данной области полимерный высвобождающий загрязнение агент. Полимерные высвобождающие загрязнение агенты характеризуются тем, что содержат как гидрофильные сегменты для придания гидрофильных свойств поверхности гидрофобных волокон, таких как полиэфирные и нейлоновые, так и гидрофобные сегменты для того, чтобы осаждаться на гидрофобных волокнах и оставаться присоединенными к ним вплоть до окончания циклов стирки и полоскания и, таким образом, служить якорем для гидрофильных сегментов. Это может позволить пятнам, встречающимся после обработки высвобождающим загрязнение агентом, более легко очищаться в процессе дальнейших этапов стирки.

Полимерные высвобождающие загрязнение агенты, применимые в изобретении, в особенности, включают те высвобождающие загрязнение агенты, которые содержат: (а) один или более неионных гидрофильных компонентов, главным образом состоящих из (i) полиоксиэтиленовых сегментов со степенью полимеризации, по крайней мере, 2, или (ii) оксипропиленовых или полиоксипропиленовых сегментов со степенью полимеризации от 2 до 10, где указанный гидрофильный сегмент не охватывает любое оксипропиленовое звено, если оно не связано с соседними радикалами на каждом конце посредством эфирных связей, или (iii) смеси оксиалкиленовых звеньев, содержащих оксиэтилен и от 1 до приблизительно 30 оксипропиленовых звеньев, где указанная смесь содержит достаточное количество оксиэтиленовых звеньев для того, чтобы гидрофильный компонент обладал достаточно большой гидрофильностью для увеличения гидрофильности поверхности типичного полиэфирного синтетического волокна после осаждения высвобождающих загрязнение

агентов на такой поверхности, причем указанные гидрофильные сегменты, предпочтительно, содержат, по крайней мере, приблизительно 25% оксиэтиленовых звеньев и, более предпочтительно, особенно для таких компонентов, содержащих приблизительно от 20 до 30 оксипропиленовых звеньев, по крайней мере, приблизительно 50% оксиэтиленовых звеньев; или (В) один или более гидрофобных компонентов, содержащих (i) C₃ оксиалкиленовые терефталатные сегменты, где, если указанные гидрофобные компоненты также содержат оксиэтилентерефталат, отношение оксиэтилентерефталат:

C₃ оксиалкилентерефталатные звенья составляет приблизительно 2:1 или менее, (ii) C₄-C₆ алкиленовые или окси-C₄-C₆-алкиленовые сегменты или их смеси, (iii) поливинилэфирные сегменты, предпочтительно поливинилацетатные, имеющие степень полимеризации, по крайней мере, 2, или (iv) C₁-C₄ алкилэфирные или C₄ гидроксиалкилэфирные заместители, или их смеси, где указанные заместители представлены в виде C₁-C₄ алкилэфиров или C₄ гидроксиалкилэфирных производных целлюлозы или их смесей, и такие производные целлюлозы являются амфифильными, посредством чего они содержат достаточное количество C₁-C₄ алкилэфирных и/или C₄ гидроксиалкилэфирных звеньев для осаждения на поверхности типичного полиэфирного синтетического волокна и поддержания достаточного количества гидроксильных, связавшихся с поверхностью такого типичного синтетического волокна, для увеличения гидрофильности поверхности волокна, или сочетание (а) и (b).

Как правило, полиоксиэтиленовые сегменты из (а) (i) будут иметь степень полимеризации от приблизительно 1 до приблизительно 200, хотя могут применяться и более высокие значения, предпочтительно от 3 до приблизительно 150, более предпочтительно от 6 до приблизительно 100. Подходящие окси-C₄-C₆-алкиленовые гидрофобные сегменты включают, но не ограничиваются, концевые фрагменты полимерных высвобождающих загрязнение агентов, такие как MO₃S(CH₂)_nOCH₂CH₂O-, где М представляет собой натрий и n представляет собой целое число от 4 до 6, как описано в патенте США 4721580, выданном 26 января 1988 года Gosselink.

Полимерные высвобождающие загрязнение агенты, применимые по данному изобретению, включают также производные целлюлозы, такие как полимеры гидроксиэфиров целлюлозы, блоксополимеры этилентерефталата или пропилентерефталата с полиэтиленоксидом или полипропиленоксидтерефталатом и тому подобное. Такие агенты коммерчески доступны и включают гидроксиэфиры целлюлозы, такие как METHOCEL (Dow). Применимые целлюлозные высвобождающие загрязнение агенты также включают агенты, выбранные из группы, состоящей из C₁-C₄ алкила и C₄ гидроксиалкилцеллюлозы, смотри патент США 4000093, выданный 28

декабря 1976 года Nicol et al.

Высвобождающие загрязнение агенты, характеризующиеся поливинилэфирными гидрофобными сегментами, включают привитые сополимеры поливинилэфира, например C_1-C_6 виниловые эфиры, предпочтительно поливинилацетат, привитые на полиалкиленоксидные каркасы, такие как полиэтиленоксидные каркасы. Смотри заявку на европейский патент 0 219 048, опубликованную 22 апреля 1987 года Kud et al. Коммерчески доступные высвобождающие загрязнение агенты данного типа включают препараты типа SOKALAN, например SOKALAN HP-22, который может быть получен от фирмы BASF (Германия).

Один тип предпочтительного высвобождающего загрязнение агента представляет собой сополимер, содержащий неупорядоченные блоки этилентерефталата и полиэтиленоксид(ПЭО)терефталата. Молекулярная масса данного полимерного высвобождающего загрязнение агента находится в интервале от приблизительно 25000 до приблизительно 55000. Смотри патент США 3959230 Hays, выданный 25 мая 1976 года, и патент США 3893929 Basadur, выданный 8 июля 1975 года.

Другой предпочтительный высвобождающий загрязнение агент представляет собой полиэфир с повторяющимися звеньями этилентерефталата, содержащий 10-15% по массе этилентерефталатных звеньев совместно с 90-80% по массе полиоксизтилентерефталатных звеньев, полученных из полиоксизтиленгликоля со средней молекулярной массой 300-5000. Примеры данного полимера включают коммерчески доступный препарат ZELCON 5126 (от Dupont) и MILEASE T (от ICI). Смотри также патент США 4702857, выданный 27 октября 1987 года Gosselink.

Другой предпочтительный высвобождающий загрязнение агент представляет собой сульфированный продукт олигомера, по существу, линейного сложного эфира, состоящего из олигомерного каркаса сложного эфира терефталоильных и оксиалкиленокси повторяющихся звеньев и концевых радикалов, ковалентно присоединенных к каркасу. Данные высвобождающие загрязнение агенты в полной мере описаны в патенте США 4968451, выданном 6 ноября 1990 года, J.J. Scheibel и E.P. Gosselink. Другие подходящие полимерные высвобождающие загрязнение агенты включают сложные терефталатные эфиры из патента США 4711730, выданном 8 декабря 1987 года Gosselink et al., олигомерные сложные эфиры с анионным концевым фрагментом из патента США 4721580, выданном 26 января 1988 г. Gosselink, и олигомерные соединения сложного блокполиэфира из патента США 4702857, выданного 27 октября 1987 года Gosselink.

Предпочтительные полимерные высвобождающие загрязнение агенты также включают высвобождающие загрязнение агенты из патента США 4877896, выданного 31 октября 1989 года Maldonado et al., в котором описаны анионные, особенно сульфоароильные, сложные эфиры с терефталатным концевым фрагментом.

Еще один предпочтительный высвобождающий загрязнение агент представляет собой олигомер с повторяющимися звеньями из терефталоильных звеньев, сульфоизотерефталоильных звеньев, оксиэтиленокси и окси-1,2-пропиленовых звеньев. Повторяющиеся звенья составляют каркас олигомера и предпочтительно заканчиваются модифицированными изотионатными концевыми фрагментами. Особенно предпочтительный высвобождающий загрязнение агент данного типа содержит приблизительно одно сульфоизотерфталоильное звено, 5 терефталоильных звеньев, оксиэтиленокси и окси-1,2-пропиленокси звеньев в отношении от приблизительно 1,7 до приблизительно 1,8 и два звена концевых фрагментов 2-(2-гидроксиэтокси)этансульфоната натрия. Указанный высвобождающий загрязнение агент также содержит от приблизительно 0,5% до приблизительно 20% по массе от олигомера стабилизатора, уменьшающего кристалличность, предпочтительно, выбранного из группы, состоящей из ксилосулфоната, кумолсульфоната, толуолсульфоната и их смесей. Смотри патент США 5415807, выданный 16 мая 1995 года Gosselink et al. При наличии высвобождающие загрязнение агенты, как правило, будут составлять от приблизительно 0,01 мас.% до приблизительно 10,0 мас. % от описываемых водных составов, обычно от приблизительно 0,1% до приблизительно 5%, предпочтительно от приблизительно 0,2% до приблизительно 3,0%.

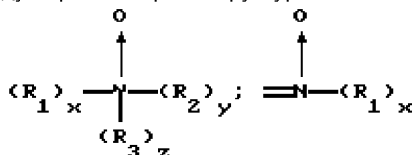
Другие ингредиенты. Моющие компоненты или добавки, необязательно включенные в настоящие составы, могут включать одно или более веществ для способствования или улучшения очищающих характеристик, обработки подлежащего чистке субстрата (основы) или разрабатываются для улучшения эстетических качеств составов. Такие вещества далее проиллюстрированы в патенте США N 3936537, Baskerville et al. Добавки, которые также могут быть включены в составы по настоящему изобретению, в своих типичных устоявшихся в данной области содержаниях (как правило, от 0% до приблизительно 20% моющих компонентов, предпочтительно от примерно 0,5% до примерно 10%) включают другие активные ингредиенты, такие как диспергирующие полимеры от фирмы BASF Corp. или Rohm & Haas; агенты против потускнения и/или антикоррозионные агенты, красители, наполнители, оптические отбеливатели, бактерицидные средства, гидротропные соединения, агенты, стабилизирующие ферменты, ароматизаторы, солюбилизующие агенты, агенты для удаления глинистых загрязнений/предотвращения повторного отложения, носители, способствующие обработке добавки, пигменты, растворители, смягчители тканей, снимающие статическое напряжение агенты и т.д.

Подавляющие переход красителей агенты. Составы по настоящему изобретению могут также включать одно или более веществ, эффективных для подавления перехода красителей с одной окрашенной поверхности на другую в процессе чистки. Как правило,

такие подавляющие переход красителей агенты включают полимеры поливинилпирролидона, полимеры полиамин-N-оксида, сополимеры N-винилпирролидона и N-винилимидазола, фталоцианин марганца, пероксидазы и их смеси. При наличии данные агенты обычно составляют от приблизительно 0,01% до приблизительно 10% по массе от состава, предпочтительно от приблизительно 0,01% до приблизительно 5% и более предпочтительно от приблизительно 0,05% до приблизительно 2%.

Более конкретно, полимеры полиамин-N-оксида, предпочтительные для списываемого в данном изобретении применения, содержат звенья, имеющие следующую структурную формулу: $R-A_x-P$, где Р представляет собой полимеризующееся звено, к которому может быть присоединена группа $N\rightarrow O$, либо группа $N\rightarrow O$ может образовывать часть полимеризующегося звена, либо группа $N\rightarrow O$ может быть присоединена к обоим звеньям; А представляет собой одну из следующих структур: $-NC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-O-$, $-N-$; x равно 0 или 1; а R представляет собой алифатические, этоксилированные алифатические, ароматические, гетероциклические или аlicиклические группы или любые их сочетания, к которым может быть присоединен атом азота группы $N\rightarrow O$, либо группа $N\rightarrow O$ может составлять часть данных групп. Предпочтительные полиамин-N-оксиды представляют собой те из них, где R представляет собой гетероциклическую группу, такую как пиридин, пиррол, имидазол, пирролидин, пиперидин и их производные.

Группа N--->O может быть представлена следующими общими структурами:



где R_1 , R_2 , R_3 представляют собой алифатические, ароматические, гетероциклические или алициклические группы или их сочетания; x , y и z равны 0 или 1; а атом азота группы $N \rightarrow O$ может быть присоединен или может образовывать часть любой из вышеперечисленных групп. Аминоксидное звено полиамин-N-оксидов имеет $pK_a < 10$, предпочтительно $pK_a < 7$, более предпочтительно $pK_a < 6$.

Может быть применен любой полимерный каркас при условии, что образующийся аминокислотный полимер является водорастворимым и обладает подавляющими переход красителя свойствами. Примерами подходящих полимерных каркасов являются поливинилы, полиалкилены, сложные полиэфиры, простые полиэфиры, полиамид, полиимиды, полиакрилаты и их смеси. Данные полимеры включают неупорядоченные или блоксополимеры, где один тип мономера представляет собой амин- N-оксид, а другой тип мономера представляет собой N-оксид. Амин-N- оксидные полимеры обычно имеют отношение амина к амин-N-оксиду от 10:1 до 1:1000000. Однако количество аминокислотных групп, присутствующих в полиаминокислотном

полимере, может варьироваться с помощью подходящей сополимеризации или с помощью подходящей степени N-окисления. Полиаминоксиды могут быть получены почти с любой степенью полимеризации. Обычно средняя молекулярная масса находится в пределах от 500 до 1000000, более предпочтительно от 1000 до 500000, наиболее предпочтительно от 5000 до 100000. На данный предпочтительный класс веществ могут ссылаться как на "PVNO". Наиболее предпочтительным полиамин-N- оксидом, применимым в настоящих моющих составах, является поли(4- винилпиридин-N-оксид), который обладает средней молекулярной массой приблизительно 50000 и отношение амина к амин-N-оксиду составляет приблизительно 1:4.

Сополимеры N-винилпирролидона и N-винилимидазола (на которые ссылаются как на класс "PVPVI") также являются предпочтительными для применения в изобретении. Предпочтительно, PVPVI обладают средней молекулярной массой в интервале от 5000 до 1000000, более предпочтительно от 5000 до 200000 и наиболее предпочтительно от 10000 до 20000. (Интервал средней молекулярной массы определяют по светорассеянию, как описано в Barth et al., Chemical Analysis, том 113. "Modern Methods of Polymer Characterization", описания которых приведены здесь в качестве ссылки). Сополимеры PVPVI обычно имеют молярное отношение N-винилимидазола к N-винилпирролидону от 1: 1 до 0,2:1, более предпочтительно от 0,8:1 до 0,3:1, наиболее предпочтительно от 0,6:1 до 0,4: 1. Данные сополимеры могут быть как линейными, так и разветвленными.

Составы по настоящему изобретению могут также включать в себя поливинилпирролидон ("PVP"), имеющий среднюю молекулярную массу от приблизительно 5000 до приблизительно 400000, предпочтительно от приблизительно 5000 до приблизительно 200000 и более предпочтительно от приблизительно 5000 до приблизительно 50000. PVP известны специалистам в области моющих средств; смотри, например, EP-A-262897 и EP-A-256696, включенные в описание в качестве ссылки. Составы, содержащие PVP, могут также содержать полиэтиленгликоль ("PEG"), имеющий среднюю молекулярную массу от приблизительно 500 до приблизительно 100000, предпочтительно от приблизительно 1000 до приблизительно 10000. Предпочтительно отношение содержания PEG к PVP по частям на миллион, образующееся в стиральных растворах, составляет от приблизительно 2:1 до приблизительно 50:1 и более предпочтительно от приблизительно 3:1 до приблизительно 10:1.

Усилители пенообразования. Если желаемым является высокое пенообразование, в составы могут быть включены усилители пенообразования, такие как C_{10} - C_{16} алканоламиды, обычно в количестве 1%-10%. C_{10} - C_{14} монозтанол- и диэтаноламиды являются примером типичного класса таких усилителей пенообразования. Также выгодно применение таких усилителей пенообразования с сильнопенящимися

дополнительными поверхностно-активными веществами, такими как аминоксиды, бетаины и сультаины, указанные выше. При желании могут быть добавлены растворимые соли магния, такие как $MgCl_2$, $MgSO_4$ и тому подобные, в количествах, например, 0,1%-2%, для обеспечения дополнительного пенообразования и для улучшения характеристик для удаления жирных пятен.

Осветлитель. Любые оптические отбеливатели, флуоресцентные отбеливающие средства или другие осветляющие или отбеливающие средства, известные в данной области, могут быть включены в настоящие составы, если они разработаны для обработки или стирки ткани в количествах обычно от приблизительно 0,05% до приблизительно 1,2% по массе от описываемых моющих составов. Коммерческие оптические отбеливатели, которые могут быть применены по настоящему изобретению, могут быть разбиты на подгруппы, которые включают, но необязательно ограничиваются, производные стильбена, пиразолина, кумарина, карбоновых кислот, метинцианинов, дибензотиофен-5,5-диоксида, азолов, 5- и 6-членных гетероциклических осветлителей, причем данный перечень является иллюстративным и неограничивающим. Примеры таких осветлителей описаны в "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, опубликовано John Wiley & Sons, New York (1982).

Конкретные примеры оптических отбеливателей, которые применимы в настоящих составах, представляют собой те, которые определены в патенте США 4790856, выданном Wixon 13 декабря 1988 года. Данные осветлители включают серию осветлителей PHORWHITE от Verona. Другие осветлители, описанные в данной ссылке, включают: Tinopal UNPA, Tinopal CBS, Tinopal 5BM; которые можно получить от Ciba-Geigy; Artic White CC и Artic White CWD, которые можно получить от Hilton-Davis, расположенной в Италии; 2-(4-стирилфенил)-2Н- нафтол[1,2-d] триазолы; 4,4'-бис-(1,2,3-триазол-2-ил) стильбены; 4,4'-бис(стирил) бисфенилы; и аминокумарины. Конкретные примеры данных осветлителей включают 4-метил-7-диэтиламинокумарин; 1,2-бис(бензимидазол-2-ил) этилен; 2,5-бис(бензоксазол-2-ил)тиофен; 2-стирилнафтол[1,2-d]оксазол; и 2-(стильбен-4-ил)-2Н-нафтол[1,2-d]триазол. См. также патент США 3646015, выданный 29 февраля 1972 года Hamilton. Обычно предпочтительными являются анионные осветлители.

Покрытие. Различные моющие ингредиенты, применимые в настоящих составах, необязательно могут быть дополнительно стабилизированы путем абсорбирования указанных ингредиентов на пористый гидрофобный субстрат (основу) с последующим нанесением на указанный субстрат гидрофобного покрытия. Предпочтительно, моющий ингредиент смешивают с поверхностно-активным веществом до абсорбции на пористый субстрат. При наличии моющих ингредиентов высвобождается из субстрата в водный

стиральный раствор, где он выполняет предназначенную ему функцию моющего средства.

В целях более подробной иллюстрации данной методики пористый гидрофобный силикагель (торговая марка SIPERNATSIPERNAT® D10, Degussa) смешивают с раствором протеолитического фермента, содержащим 3%-5% неионогенного поверхностно-активного вещества, представляющего собой С₁₃₋₁₅ этоксилированный спирт (ЕО 7). Обычно масса раствора фермента/поверхностно-активного вещества в 2,5 раза превосходит массу силикагеля. Полученный порошок диспергируют путем перемешивания в силиконовом масле (могут быть применены различные вязкости силиконового масла в интервале 500-12500). Полученную дисперсию в силиконовом масле эмульгируют или добавляют иным образом в конечную моющую матрицу. Таким способом могут быть "защищены" ингредиенты, такие как вышеуказанные ферменты, отбеливатели, активаторы отбеливания, катализаторы отбеливания, фотоактиваторы, красители, флуоресцентные соединения, кондиционеры для тканей и гидролизуемые поверхностно-активные вещества, для применения в детергентах, включая жидкие моющие составы для стирки.

Составы по изобретению могут содержать другие жидкости в качестве носителей. Подходящими являются низкомолекулярные первичные или вторичные спирты, представленные метанолом, этанолом, пропанолом и изопропанолом. Для солюбилизации поверхностно-активного вещества предпочтительными являются одноатомные спирты, но также могут быть применены и многоатомные спирты, такие как спирты, содержащие от 2 до приблизительно 6 атомов углерода и от 2 до приблизительно 6 гидроксигрупп (например, 1,3-пропандиол, этиленгликоль, глицерин и 1,2-пропандиол). Составы могут содержать от 5% до 90%, обычно от 10% до 50% таких носителей.

Катализаторы отбеливания. При желании составы по изобретению могут дополнительно включать в себя катализатор или ускоритель для дальнейшего улучшения отбеливания или удаления загрязнений. Может быть применен любой подходящий катализатор отбеливания. Для моющих составов, где его общее содержание составляет от приблизительно 1000 до приблизительно 5000 ppm (частей на млн) в воде, композиция будет обеспечивать концентрацию от приблизительно 0,1 ppm до приблизительно 700 ppm, более предпочтительно от приблизительно 1 ppm до приблизительно 50 ppm, или менее катализатора в стиральном растворе.

Типичные катализаторы отбеливания содержат комплекс переходного металла, например, такой, где металлкоординирующие лиганды являются совершенно стойкими к активированию и который не осаждает оксиды или гидроксиды металлов в сколько-нибудь заметной степени в типичных щелочных условиях стирки. Такие катализаторы включают катализаторы на основе марганца, описанные в патенте США 5246621, патенте США 5244594, патенте США 5194416, патенте США 5114606 и в EP NN 549271 A1, 549272 A1, 544440 A2 и 544490 A1; предпочтительные

примеры данных катализаторов включают $Mn^{2IV}(\mu-O)_3(TACN)_2(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4(ClO_4)_4$, $Mn^{III}Mn^{IV}_4(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2(ClO_4)_3$, $Mn^{IV}(TACN)(OCH_3)_3(PF_6)$ и их смеси, где TACN представляет собой триметил-1,4,7-триазабициклононан или эквивалентный макроцикл; хотя возможные дополнительные металлкоординирующие лиганды, а также одноподъёмные комплексы и монометаллические, а также ди- и полиметаллические комплексы и комплексы альтернативных металлов, таких как железо или рутений, входят в объем настоящего изобретения. Другие катализаторы отбеливания на основе металла включают описанные в патенте США 4430243 и патенте США 5114611. О применении марганца с различными сложными лигандами для улучшения отбеливания также сообщается в следующих патентах Соединенных Штатов: 4728455; 5284944; 5246612; 5256779; 5280117; 5274147; 5153161 и 5227084.

Комплексы с переходными металлами могут быть образованы предварительно или *in situ* с подходящими донорными лигандами, выбранными в зависимости от выбора металла, степени его окисления и дентатности лигандов. Другие комплексы, которые могут быть включены в описываемые составы, представлены в заявке на патент США Сер. N 08/210186, поданной 17 марта 1994 года.

Приготовление средства для предварительной обработки. Предпочтительные составы по настоящему изобретению имеют вязкость 50 cps (сантипуаз) или более при 20°C при измерении вискозиметром Брукфилда при 50 об/мин с применением веретена N 3, более предпочтительно от приблизительно 50 до приблизительно 2000 cps, еще более предпочтительно от приблизительно 200 до приблизительно 1500 cps. Для достижения предпочтительного значения вязкости может быть применена любая система поверхностно-активных веществ или полимерный загуститель, известный в данной области, для увеличения вязкости состава. Таким образом, подходящие для применения поверхностно-активные вещества могут представлять собой загущающие поверхностно-активные вещества, такие как неионогенные, анионогенные, катионогенные, цвиттерионогенные и/или амфотерные поверхностно-активные вещества.

Отбеливающий состав по изобретению содержит воду в любом количестве вплоть до приблизительно 95% по массе от всего состава. Предпочтительно составы будут содержать от приблизительно 5% до приблизительно 95%, более предпочтительно от приблизительно 10% до приблизительно 90% воды по массе от отбеливающего состава.

Когда составы, содержащие пероксидный отбеливатель по настоящему изобретению, дополнительно содержат необязательный активатор отбеливания, чрезвычайно желательным является приготовление указанных составов либо в виде микроэмульсии, либо в виде стойкой эмульсии.

Когда состав приготовлен в виде микроэмульсии, состав содержит активатор отбеливания в водной основе (матрице), пероксидный отбеливатель и гидрофильные анионогенные и неионогенные поверхностно-активные вещества. Подходящие анионогенные поверхностно-активные вещества включают алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты, алкилалкоксиллированные сульфаты и их смеси. Подходящие неионогенные поверхностно-активные вещества для применения в микроэмульсиях включают гидрофильные неионогенные поверхностно-активные вещества, которые определены далее для эмульсий по настоящему изобретению.

Когда состав приготовлен в виде эмульсии, состав содержит, по крайней мере, гидрофильное поверхностно-активное вещество, обладающее значением ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс) более 10, и, по крайней мере, гидрофобное поверхностно-активное вещество, обладающее значением ГЛБ до 9, где указанный активатор отбеливания эмульгирован указанными

поверхностно-активными веществами. Для того чтобы получить устойчивые эмульсии, два различных поверхностно-активных вещества должны обладать различными значениями ГЛБ, и, предпочтительно, разница между значениями ГЛБ указанных двух поверхностно-активных веществ составляет, по крайней мере, 1, предпочтительно, по крайней мере, 3. Другими словами, путем надлежащего объединения, по крайней мере, двух указанных поверхностно-активных веществ с различными значениями ГЛБ в воде будут образованы устойчивые эмульсии, т.е. эмульсии, которые, по существу, не разделяются на отдельные слои при стоянии в течение, по крайней мере, двух недель при 50 °C. Эмульсии содержат от приблизительно 2 мас.% до приблизительно 50 мас. % от общего состава указанных гидрофильных и гидрофобных поверхностно-активных веществ, предпочтительно от приблизительно 5% до приблизительно 40%, более предпочтительно от приблизительно 8% до приблизительно 30%. Эмульсии содержат, по крайней мере, приблизительно 0,1 мас.%, предпочтительно, по крайней мере, 3%, более предпочтительно, по крайней мере, 5% общей эмульсии одного или более гидрофобных поверхностно-активных веществ и, по крайней мере, приблизительно 0,1 мас.%, предпочтительно, по крайней мере, 3%, более предпочтительно, по крайней мере, 5% от всей эмульсии одного или более гидрофильных поверхностно-активных веществ.

Предпочтительными для применения в изобретении являются гидрофобные неионогенные поверхностно-активные вещества и гидрофильные неионогенные поверхностно-активные вещества. Указанные используемые гидрофобные неионогенные поверхностно-активные вещества обладают значением ГЛБ до 9, предпочтительно менее 9, более предпочтительно менее 8, а указанные гидрофильные поверхностно-активные вещества обладают значением ГЛБ более 10, предпочтительно более 11, более предпочтительно более 12. Подходящие для применения неионогенные

поверхностно-активные вещества включают алкоксилированные жирные спирты, предпочтительно этоксилаты и/или пропоксилаты жирных спиртов. Коммерчески доступными являются множество алкоксилированных жирных спиртов, которые обладают очень различными значениями ГЛБ. Для дальнейшего обсуждения теории ГЛБ и ее применения к приготовлению эмульсий ознакомьтесь с: Encyclopedia of Emulsion Technology; Becher, P., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1985; тома 1 и 2, и с приведенными там ссылками.

В особенно предпочтительном осуществлении эмульсии, при наличии, где эмульсии содержат ацетилтриэтилцитрат в качестве активатора отбеливания адекватная система неионогенных поверхностно-активных веществ будет содержать гидрофобное неионогенное поверхностно-активное вещество, например, со значением ГЛБ 6, такое как Dobanol® 23-2, и гидрофильное неионогенное поверхностно-активное вещество, например, со значением ГЛБ 15, такое как Dobanol® 91-10. Другие подходящие системы неионогенных поверхностно-активных веществ содержат, например, Dobanol® 23-6,5 (значение ГЛБ приблизительно 12) и Dobanol® 23 (значение ГЛБ менее 6) или Dobanol® 45-7 (значение ГЛБ = 11,6) и Lutensol® TO3 (значение ГЛБ = 8). Dobanol® являются коммерчески доступными неионогенными поверхностно-активными веществами, которые могут быть получены от фирмы Shell Corp. Lutensol® представляют собой коммерчески доступные неионогенные поверхностно-активные вещества, которые могут быть получены от фирмы BASF Corp.

Составы, содержащие пероксидный отбеливатель по настоящему изобретению, могут дополнительно содержать аминоксидное поверхностно-активное вещество, отвечающее формуле $R^1R^2R^3NO$, где каждый из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой C_6-C_{30} , предпочтительно $C_{10}-C_{30}$, наиболее предпочтительно $C_{12}-C_{16}$ углеводородную цепь. Далее, было замечено, что в способе предварительной обработки присутствие указанного аминоксида дополнительно улучшает очищающие характеристики для пятен в виде частиц и/или жирных пятен, считается, что данное улучшение очищающих характеристик является независимым от матрицы (основы). Для достижения какого-либо из данных преимуществ аминоксиды, при наличии, должны присутствовать в количествах, колеблющихся от 0,1% до 10% по массе от всего состава, предпочтительно от 1,5% до 3%.

Производимые изделия. Предпочтительные изделия включают составы по изобретению, которые подходят для применения в описанных здесь способах, в упаковке, которая может обеспечить непосредственное нанесение указанных составов на загрязненные ткани. Предпочтительно, составы упаковывают в мягкий контейнер, оснащенный аппликаторным колпачком. Подходящие контейнеры включают контейнеры, которые позволяют наносить состав непосредственно

на загрязненную ткань путем выдавливания или выливания составов через аппликаторный колпачок. Такие контейнеры включают контейнеры, описанные в патенте США 4107067. Подходящие аппликаторные колпачки включают, но не ограничиваются, насадки с разбрызгиванием, щелочные аппликаторы, шариковые аппликаторы и колпачки с задвижкой. Контейнеры, применимые в описанных способах, вмещают от приблизительно 4 унций (113,4 г) до приблизительно 32 унций (907,2 г), предпочтительно от приблизительно 4 унций (113,4 г) до приблизительно 24 унций (608,4) описываемых составов.

Следующие примеры иллюстрируют составы по данному изобретению, но не предназначены для их ограничения. Все вещества в примерах удовлетворяют приведенным в описании функциональным требованиям.

Пример 1.

Следующие составы (см. табл. 1) получали путем смешивания перечисленных ингредиентов в перечисленных пропорциях (в массовых %, если особо не указано иное).

Состав 1 содержит пероксид водорода и не содержит защищающий ткань агент. Составы II-V содержат защищающий ткань агент, которые являются представительными примерами настоящего изобретения.

Составы в примере 1 отличаются только видом защищающего ткань агента. Таким образом для сравнения потерь предела прочности на разрыв тканей, обрабатываемых пероксидными отбеливающими составами, содержащими потенциальные защищающие ткань агенты, применяют данный состав как основной пероксидный отбеливающий состав, в который добавлен обсуждаемый защищающий ткань агент.

Пример 2

Методика проведения испытания предела прочности на разрыв. Потеря предела прочности тканей на разрыв может быть определена следующим образом: полоски хлопковой ткани Krefeld (размеры 12,5x5 см²), содержащую концентрацию меди (2+) 30 ppm (частей на млн) на грамм хлопка, обрабатывают 2 мл испытываемого состава по примеру 1. Испытываемый состав оставляют в контакте с полосками на 24 часа. Полоски затем прополаскивают в воде и потери предела прочности тканей измеряют с помощью INSTRON, модель N 4411. Повреждение хлопковых полосок оценивают по растягиванию данных полосок до тех пор, пока они не порвутся.

Силу, необходимую для того, чтобы разорвать полоски, т.е. предельное растягивающее напряжение измеряют на влажных полосках с помощью INSTRON, модель N 4411. Чем меньше сила, необходимая для того, чтобы разорвать хлопковые полоски, тем большие повреждения причиняются тканям. Хорошую сходимость результатов (стандартное отклонение 2-4 кг) получают, применяя пять повторов для каждого испытания.

Потери предела прочности на разрыв, измеренные, как описано выше, для испытываемых составов, выражают в виде процентного отношения и получают путем деления предела прочности контрольной полоски хлопковой ткани на разрыв, т. е.

полоски, которую не обрабатывали отбеливающим составом, на предел прочности испытываемой полоски на разрыв, предварительно обработанной испытываемым составом.

Получены следующие результаты (см. табл. 2): 30 ppm (частей на млн) меди на грамм ткани, предварительная обработка в течение 24 часов.

Приведенные результаты ясно показывают неожиданное улучшение в потере предела прочности на разрыв (т.е. меньшие численные значения), полученное при применении отбеливающих составов по настоящему изобретению, содержащих пероксидный отбеливатель и защищающий ткань агент по сравнению с тем же отбеливающим составом, но без защищающего ткань агента (состав 1). Потери предела прочности на разрыв сокращаются при предварительной обработке тканей составами по настоящему изобретению (смотри составы II - VI) даже после продолжительного срока контактирования, т.е. 24 часов, и в присутствии высокой концентрации меди на поверхности указанных тканей, т.е. 30 ppm (частей на млн) меди на грамм хлопковой ткани.

Пример 3.

Следующие составы (см. табл. 3) получали путем смешивания перечисленных ингредиентов в перечисленных пропорциях (в массовых %, если особо не указано иное).

Полоски хлопковой ткани Krefeld обрабатывали составами A-D таким же способом, что и описан для составов из примера 1.

Потери предела прочности на разрыв сокращаются при предварительной обработке тканей составами A-D из данного примера даже после продолжительного срока контактирования, т.е. 24 часов, и в присутствии высокой концентрации меди на поверхности указанных тканей, т.е. 30 ppm (частей на млн) меди на грамм хлопковой ткани.

Также при применении составов A-D на окрашенных тканях таким же способом, что и описан выше, не отмечаются изменения красителя и/или обесцвечивания.

Формула изобретения:

1. Способ предварительной обработки загрязненных тканей водным отбеливающим составом, содержащим эффективное количество пероксидного отбеливателя и защищающий ткань агент, обладающий константой устойчивости, по крайней мере, $\log K = 3$ для Cu^{2+} , измеренной при температуре 25°C и при ионной силе 0,1, и концентрацией C, измеренной как массовый процент указанного жидкого отбеливающего состава, рассчитанной по следующей формуле

$$\{[C] \cdot [\text{константа устойчивости для } \text{Cu}^{2+}]\} \geq 2,5,$$

где указанный защищающий ткань агент выбирают из группы, состоящей из салициловой кислоты и ее производных, включая 5-сульфосалициловую кислоту, 5-бромсалициловую кислоту,

5-хлорсалициловую кислоту, их соответствующие соли сопряженных оснований и их смеси, включающий стадии нанесения указанного состава на ткань и предоставления указанному составу оставаться в контакте с указанной тканью до стирки указанной ткани.

2. Способ по п.1, где указанный защищающий ткань агент имеет отношение константы устойчивости для меди (2+) к константе устойчивости для кальция (2+), по крайней мере, 2:1, предпочтительно, по крайней мере, 4:1.

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, где указанный защищающий ткань агент дополнительно обладает константой устойчивости для Fe^{3+} , по крайней мере, $\log K = 6$, предпочтительно, по крайней мере, $\log K = 9$.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где указанный защищающий ткань агент обладает коэффициентом подвижности более чем 0,8, предпочтительно более чем 0,9 и константой устойчивости для Cu^{2+} , по крайней мере, $\log K = 6$.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где указанный защищающий ткань агент обладает константой устойчивости для Fe^{3+} , по крайней мере, $\log K = 12$ и константой устойчивости для Cu^{2+} , по крайней мере, $\log K = 9$.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где указанный пероксидный отбеливатель представляет собой пероксид водорода или его водорастворимый источник и присутствует в количестве от 0,5 до 20% по массе от всего состава.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где указанный состав дополнительно содержит от 0,5 до 20% по массе от всего состава активатора отбеливания, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из ацетилтриэтилцитрата, н-октаноилкапролактама, 3,5,5-триметилгексаноилкапролактама, нонаноилкапролактама, деканоилкапролактама, н-октаноилвалеролактама, 3,5,5-триметилгексаноилвалеролактама, нонаноилвалеролактама, деканоилвалеролактама, нитробензоилкапролактама, нитробензоилвалеролактама и их смесей.

8. Изделие производства, подходящее для применения индивидуумом для чистки загрязненных тканей, содержащее аппликаторный колпачок и контейнер, содержащий водный отбеливающий состав, раскрытый в любом из предыдущих пунктов, и где указанное изделие является подходящим для нанесения указанного состава непосредственно на указанные ткани.

Приоритеты по пунктам:

27.06.1995 по п. 1, где защищающий ткань агент выбирают из салициловой кислоты, пп.2 - 5 и 6 - 7;

14.06.1996 по п. 1, где защищающий ткань агент выбирают из производных салициловой кислоты, п.8.

Таблица 1

Составы	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
C ₁₀ -C ₁₈ алкилсульфат Na	2	2	2	2	2
Dobanol® 45-7	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
Dobanol® 23-3	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
ATC	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
H ₂ O ₂	6	6	6	6	6
ВНТ ²	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Салициловая кислота ¹	—	1,5	—	—	—
Малоновая кислота ¹	—	—	1,5	—	—
Глицин ¹	—	—	—	1	—
Глутаминовая кислота ¹	—	—	—	—	1,5
Вода и незначительные примеси*	до 100%				

H₂SO₄ до значения pH 4

¹ защищающие ткань агенты

* незначительные примеси, включая ароматизаторы, красители и

т.д.

² бутилированный гидрокситолуол

Таблица 2

Составы	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
потери предела	69	11	19	40	45
прочности на разрыв (%)					

Таблица 3

<u>Состав 1</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
H ₂ O ₂	6	6	6	6
ATC	3,5	3,5	3,5	3,5
C ₁₀ -C ₁₈ алкилсульфат Na	2	2	2	2
Dobanol® 23-3	15	15	15	15
Глицин ¹	1	—	—	—
Салициловая кислота ¹	—	1,5	—	—
Малоновая кислота ¹	—	—	1,5	—
Глутаминовая кислота ¹	—	—	—	1,5
Вода и незначительные примеси*	— до 100% —			

H₂SO₄ до значения pH 4¹ защищающие ткань агенты

RU 2 1 6 7 9 2 3 C 2

RU 2 1 6 7 9 2 3 C 2

*незначительные примеси включают ароматизаторы и красители

<u>Состав 2</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
H ₂ O ₂	6	6	6	6
ATC	3,5	3,5	3,5	3,5
C ₁₀ -C ₁₈ алкилсульфат Na	12	12	12	12
Dobanol® 23-3	12	12	12	12
Глицин ¹	1	—	—	—
Салициловая кислота ¹	—	1,5	—	—
Малоновая кислота ¹	—	—	1,5	—
Глутаминовая кислота ¹	—	—	—	1,5
Вода и незначительные примеси*	до 100%			

H₂SO₄ до значения pH 4

¹ защищающие ткань агенты

*незначительные примеси включают ароматизаторы и красители

<u>Состав 3</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
H ₂ O ₂	7	7	7	7
C ₁₀ -C ₁₈ алкилсульфат Na	2	2	2	2
Dobanol® 23-3	3	3	3	3
Глицин ¹	1	—	—	—
Салициловая кислота ¹	—	1,5	—	—
Малоновая кислота ¹	—	—	1,5	—
Глутаминовая кислота ¹	—	—	—	1,5
Вода и незначительные примеси*	до 100%			

H₂SO₄ до значения pH 4

¹ защищающие ткань агенты

*незначительные примеси включают ароматизаторы и красители