(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101679912 B
(45)授权公告日 2013.08.14

(21)申请号 200880019996.3
(22)申请日 2008.06.12
(30)优先权数据
60/943,479 2007.06.12 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.12.14
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2008/066716 2008.06.12
(87)PCT申请的公布数据
WO2008/154633 EN 2008.12.18
(73)专利权人 罗迪亚公司
地址 美国新泽西
(72)发明人 托比亚斯·约翰内斯·菲特雷尔
劳伦斯·艾伦·霍夫
罗伯特·李·里尔森
(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 丁业平 戚秋鹏
(51)Int.Cl.
C11D 1/62(2006.01)
C11D 3/30(2006.01)
(56)对比文件
US 3956198 A,1976.05.11,
US 4836949 A,1989.06.06,
GB 2283755 A,1995.05.17,
WO 9742288 A1,1997.11.13,
审查员 陈伊诺

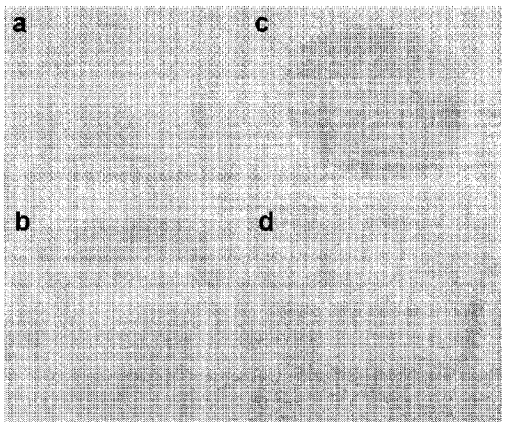
权利要求书6页 说明书62页 附图1页

(54)发明名称

含有亲水化去污剂的洗涤剂组合物及其使用方法

(57)摘要

本发明涉及为所有织物提供去污功效的衣物洗涤剂组合物，该衣物洗涤剂组合物包含有机磷去污剂和可任选的针对非棉制品的辅助去污剂。本发明进一步涉及通过使棉制品接触水溶性和/或水分散性有机磷材料而为棉织物提供去污功效的方法。可以在洗涤过程中实施所述的接触，或者在洗涤之前通过将所述组合物直接施加于污渍上进行预处理、或通过将衣服置于所述组合物中进行预浸渍来实施所述的接触。本发明进一步涉及在漂白剂存在下对洗衣时放入的所有织物均提供去污功效。



CN 101679912 B

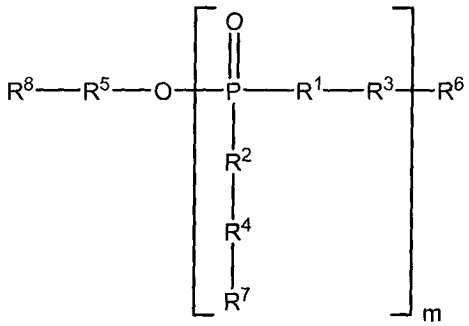
1. 一种用于清洁织物制品的洗涤剂组合物，包含：

(a) 至少一种洗涤表面活性剂；和

(b) 选自由氨基硅酮、二聚表面活性剂、助洗涤剂、漂白剂、过氧化物漂白剂的活化剂、辅助去污剂、污物悬浮剂、辅助抗污物再沉积剂、泡沫抑制剂和织物柔软剂构成的组中的至少一种；

(c)(I) 水溶性或水分散性的有机磷材料，选自：

(c)(I)(1) 符合结构 (I) 的有机磷化合物：



(I)

其中：

各 R^1 和各 R^2 独立地不存在或为 0，条件是 R^1 和 R^2 中的至少一个为 0，

各 R^3 独立地为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），所述亚烷基氧基、多（亚烷基氧基）任选地在该亚烷基氧基或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代，

R^5 和各 R^4 独立地不存在、或为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），所述亚烷基氧基、多（亚烷基氧基）任选地在该亚烷基氧基或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代，

R^6、R^8、和各 R^7 分别独立地为 H、或 $-POR^9R^{10}$，

R^9 和 R^{10} 各自独立地为羟基，以及

m 为 1 至 5 的整数，

(c)(I)(2) 符合结构 (I) 的有机磷化合物的盐，

(c)(I)(3) 一种或多种符合结构 (I) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物，以及

(c)(I)(4) 包含 (c)(I)(1)、(c)(I)(2) 和 (c)(I)(3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物；

条件是所述洗涤剂组合物的 10％水溶液的 pH 为 4 到 12。

2. 权利要求 1 所述的组合物，包含：

(a) 至少 0.01 重量％至 95 重量％的所述洗涤表面活性剂，所述洗涤表面活性剂选自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、和两性表面活性剂、以及它们的混合物构成的组；

(b) 0 重量％至 30 重量％的所述漂白剂，0 重量％至 10 重量％的所述辅助去污剂，所述辅助去污剂对非棉织物的去污有效；以及

(c) 0.01 重量％至 10 重量％的所述水溶性或水分散性的有机磷材料。

3. 权利要求 1 所述的组合物，包含：

(a) 至少 0.01 重量％至 95 重量％的所述洗涤表面活性剂，所述洗涤表面活性剂选自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、和两性表面活性剂、以及它们的混合物构成的组；

(b) 1 重量％至 5 重量％的所述辅助去污剂，所述辅助去污剂对非棉织物的去污有效；以及 0 重量％至 30 重量％的所述漂白剂；

(c) 0.01 重量％至 10 重量％的所述水溶性或水分散性的有机磷材料。

4. 权利要求 1 所述的组合物，还包含由光学增白剂、染料转移剂、分散剂、酶、染料、香料、着色剂、填充剂盐、水溶助剂、及它们的混合物构成的组中的至少一者。

5. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述有机磷材料占所述组合物的 0.01 重量％至 10 重量％。

6. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述表面活性剂占所述组合物的 0.005 重量％至 60 重量％。

7. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述表面活性剂占所述组合物的 0.5 重量％至 40 重量％。

8. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述辅助去污剂包含磺化低聚酯组合物，该磺化低聚酯组合物包含预先形成的、基本上为线性的酯低聚物的磺化产品，所述线性的酯低聚物每摩尔包含：a) 2 摩尔的端基单元，其中 1 至 2 摩尔的所述端基单元衍生自烯属的不饱和成分，该不饱和成分选自由烯丙醇构成的组，并且所述端基单元的任何剩余部分为所述线性的酯低聚物的其他单元；b) 1 至 4 摩尔非离子型亲水单元，所述亲水单元衍生自环氧烷烃，所述环氧烷烃包含 50％到 100％的环氧乙烷；c) 1.1 至 20 摩尔衍生自芳基二羰基成分的重复单元，其中，所述芳基二羰基成分包含 50％到 100％的对苯二甲酸二甲酯，由此衍生自所述对苯二甲酸二甲酯的重复单元为对苯二甲酰；和 d) 0.1 摩尔至 19 摩尔衍生自二醇成分的重复单元，所述二醇成分选自由 C2-C4 的二醇构成的组；其中所述磺化低聚酯组合物的磺化程度为：使得所述端基单元通过 e) 1 至 4 摩尔的化学式为 $-SO_xM$ 的端基单元取代基而化学改性，其中 x 是 2 或 3，所述端基单元取代基衍生自选自 HSO_3M 的亚硫酸氢盐成分，其中 M 是常规的水溶性阳离子。

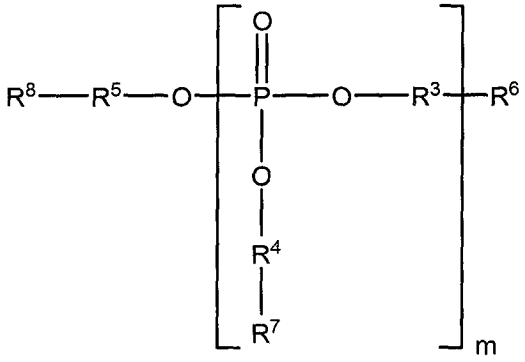
9. 一种在洗涤介质中清洁织物制品的方法，包括：

对需要清洁的织物制品施加有效量的权利要求 1 所述的洗涤剂组合物。

10. 一种为棉织物提供去污功效的方法，包括使需要清洁的棉织物与有效量的权利要求 1 所述的洗涤剂组合物相接触。

11. 权利要求 1 所述的组合物，其中各 R^1 和各 R^2 是 O，并且所述有机磷化合物选自：

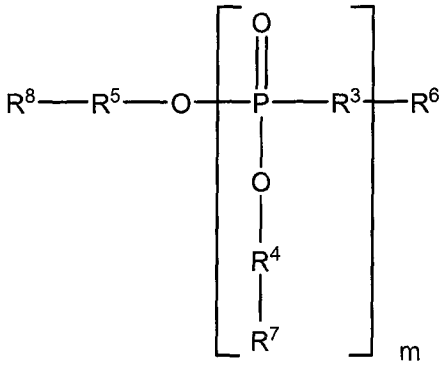
(II)(1) 符合结构 (II) 的有机磷酸酯：



(II)。

12. 权利要求 1 所述的组合物，其中，各 R^1 不存在，各 R^2 是 0，并且所述有机磷化合物选自：

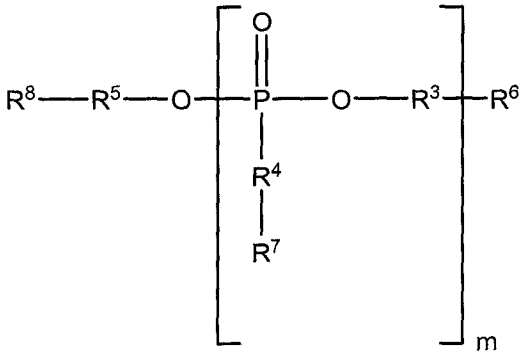
(III)(1) 符合结构 (III) 的有机膦酸酯：



(III)。

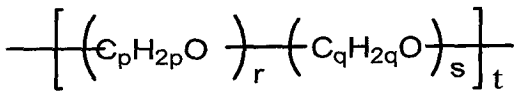
13. 权利要求 1 所述的组合物，其中，各 R^1 是 0，各 R^2 不存在，并且所述有机磷化合物选自：

(IV)(1) 符合结构 (IV) 的有机膦酸酯：

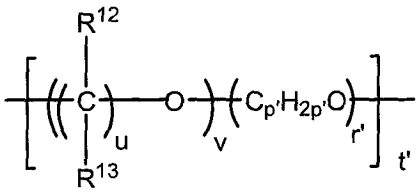


(IV)。

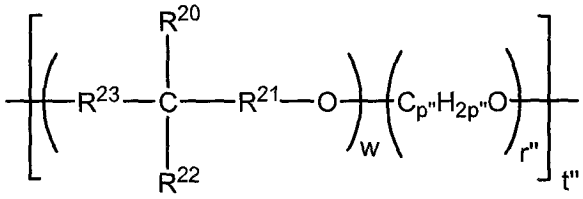
14. 权利要求 1 所述的组合物，各 R^3 是符合结构 (V)、(VI)、(VII)、或 (VIII) 的二价基团，



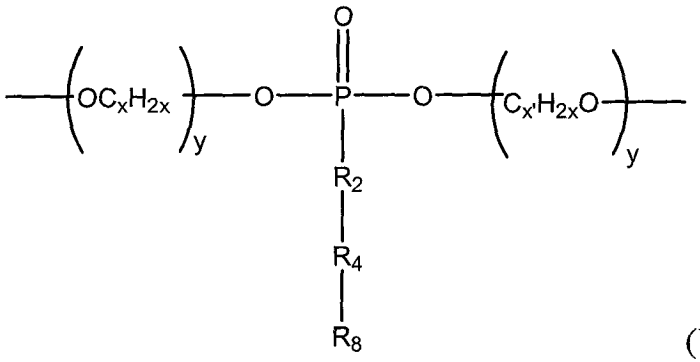
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

其中：

各 R^{12} 和各 R^{13} 独立地为 H、羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、芳氧基，或者与相邻的碳原子连接的两个 R^{12} 基团与这两个 R^{12} 基团连接的碳原子一同稠合形成 (C_6-C_8) 烃环，

R^{20} 为 H、羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基，

R^{22} 为羟基或羟烷基，条件是 R^{20} 和 R^{22} 不均为羟基，

R^{23} 和 R^{21} 各自独立地为亚甲基或多（亚甲基），

p、p′、p″、q 和 x 各自独立地为 2 至 5 的整数，

r、s、r′、r″ 和 y 各自独立地为 0 至 25 的数，条件是 r 和 s 中的至少一个不为 0，

u 为 2 至 10 的整数，

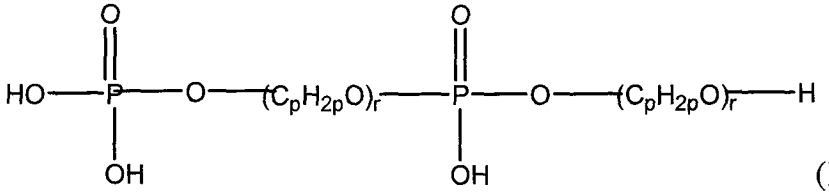
v 和 w 各自为 1 至 25 的数，

t、t′ 和 t″ 各自为 1 至 25 的数，

条件是 (r+s) 的值与倍数 t 的乘积小于或等于 100，(v+r') 的值与倍数 t' 的乘积小于或等于 100，并且 (w+r") 的值与倍数 t″ 的乘积小于或等于 100。

15. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述有机磷材料选自：

(X)(1) 符合结构 (IX) 的有机磷化合物：



(IX)

其中：

p 为 2、3 或 4，

r 为 4 至 50 的数，

(IX)(2) 符合结构 (IX) 的有机磷化合物的盐，以及

(IX)(3) 包含 (IX)(1) 和 (IX)(2) 所述的化合物和 / 或盐中的两种或多种的混合物。

16. 权利要求 11 所述的组合物，其中，

符合结构 (II) 的有机磷化合物：

R^6、R^8 以及各 R^7 均为 H，

R^4 和 R^5 均不存在，

R^3 各自独立地为符合结构 (VI) 的二价基团，

R^{12} 基团、包括与它们连接的碳原子一同稠合形成 (C_6-C_8) 烃环，

R^{13} 均为 H，

p′ 为 2 或 3，

u 为 2，

v 为 1，

r’ 为 1 至 25 的数，

t′ 为 1 至 25 的数，

(v+r’) 的值与倍数 t’ 的乘积小于或等于 100，以及

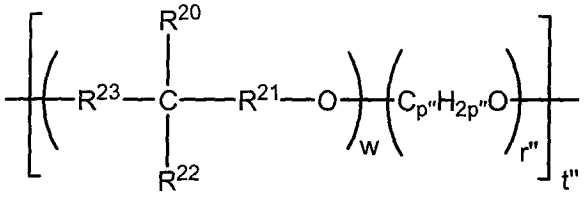
m 为 1 至 5 的整数。

17. 权利要求 11 所述的组合物，其中符合结构 (II) 的有机磷化合物：

R^6、R^8 以及各 R^7 均为 H，

R^4 和 R^5 均不存在，

R^3 各自独立地为符合结构 (VII) 的二价基团，



(VII)

R^{20} 为羟基或羟烷基，

R^{22} 为 H、烷基、羟基或羟烷基，条件是 R^{20} 和 R^{22} 不均为羟基，

R^{23} 和 R^{21} 各自独立地为亚甲基、二（亚甲基）或三（亚甲基），

w 为 1 或 2，

p″ 为 2 或 3，

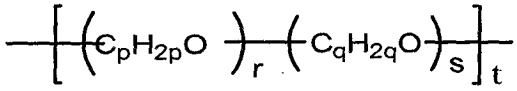
r″ 为 1 至 25 的数，

t″ 为 1 至 25 的数，

(w+r") 的值与倍数 t" 的乘积小于或等于 100,以及

m 为 1 至 5 的整数。

18. 权利要求 12 所述的组合物,其中所述有机磷化合物符合结构 (III),R^3 均为符合结构 (V) 的二价基团,

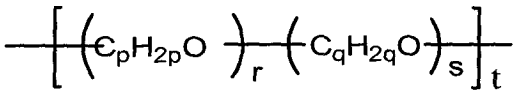


(V)

p 和 q 各自独立地是 2 到 5 的整数,

s = 0 并且 t = 1,R^4 和 R^5 均不存在,并且 R^6、R^7 以及 R^8 均为 H,各 r 是从 0 到 25 的数,但不为 0。

19. 权利要求 13 所述的组合物,其中所述有机磷化合物符合结构 (IV),其中 R^3 和 R^5 均符合结构 (V),



(V)

p 和 q 各自独立地是从 2 到 5 的整数,

s = 0 并且 t = 1,且 R^6、R^7 和 R^8 均为 H,各 r 是从 0 到 25 的数,但不为 0。

20. 权利要求 1 所述的组合物,其中 R^6、R^8 和 R^7 中的至少一个是 $-POR^9R^{10}$。

含有亲水化去污剂的洗涤剂组合物及其使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2007年6月12日提交的美国临时专利申请No.60/943,479的优先权，其全部内容以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及洗涤剂组合物以及衣物洗涤方法，该洗涤剂组合物含有亲水化去污剂。更具体地说，本发明涉及这样的洗涤剂组合物，该洗涤剂组合物含有磷酸一元醇酯、二元醇酯或多元醇酯（例如，PEG磷酸酯、PPG磷酸酯、磷酸甘油酯）作为去污剂和防污物沉积剂(anti-soil deposition agent)。本发明还涉及通过使棉制品与水溶性和/或水分散性有机磷材料（其作为去污剂）接触，从而为棉织物提供去污功效(soil release benefits)的方法。本发明进一步涉及为洗衣时放入的所有织物均提供去污功效。

背景技术

[0004] 本领域已知多种多样的用于家庭和工业织物的处理工序（例如，洗熨、在热风式干衣机中进行织物干燥，等）中的去污剂。有多种去污剂已商品化，并且目前已用于洗涤剂组合物和织物柔软剂/抗静电制品和组合物中。这种去污聚合物通常包含低聚的或高聚的酯类“主链”。

[0005] 根据本发明的术语“去污”是指织物能被洗涤或以其他方式处理而去除已与织物接触的污物和/或油性物质的能力。本发明并非是完全阻止污物对织物的附着，而是阻碍这种附着，从而提高织物的清洁性。

[0006] 去污聚合物通常对聚酯或其他合成纤维织物非常有效，在所述的聚酯或其他合成纤维织物中，油脂、油或类似的疏水性污渍铺展开 并形成附着膜，从而不易在水洗过程中除去。许多去污聚合物对于“混纺”织物（即，含有棉和合成材料的混合物的织物）效果不佳，并且对棉制品几乎无效或根本无效。许多去污剂对合成纤维织物具有亲和性的原因是：聚酯去污聚合物的主链通常包含对苯二甲酸酯残基和亚乙基氧基或亚丙基氧基聚合单元的混合物，这是与构成合成纤维织物的聚酯纤维相同的物质。去污剂和合成纤维织物的类似的结构使得这些化合物间产生固有的亲和性。

[0007] 人们在这一领域进行了广泛的研究，已经使聚酯去污剂的效力取得了显著的提高，由此得到了产品性能和可配制性都得以增强的材料。对聚合物主链的改性以及适当的封端基团的选择产生了多种多样的聚酯去污聚合物。例如，封端改性（例如使用磺芳基部分、特别是使用低成本的衍生自羟乙基磺酸盐的封端单元）扩大了这些聚合物的可溶范围以及与辅助成分的相容性，而无损于去污效力。目前，已经有许多聚酯去污聚合物可被配制成液体洗涤剂和固体（即，粒状）洗涤剂。

[0008] 与聚酯去污剂的情况一样，生产低聚的或高聚的模拟棉结构的物质尚未得到针对棉的去污聚合物。虽然棉织物和聚酯织物均由长链聚合物材料构成，但是它们在化学上有极大的差异。棉由纤维素纤维构成，所述纤维素纤维包含1-4键合连接的葡萄糖酐单元。这

些糖苷键将棉纤维素定性为多糖，而聚酯去污聚合物通常是对苯二甲酸酯残基和氧化乙烯/丙烯残基的结合物。棉织物与聚酯织物在组成上的这些差异造成了它们具有不同的织物性质。相对于聚酯，棉是亲水性的。而聚酯是疏水性的，它沾吸油性的或含油脂的污物，并且可以容易地被“干洗”。重要的是，聚酯织物的由对苯二甲酸酯基和亚乙基氧基/亚丙基氧基构成的主链不包含反应性部位（例如，棉的羟基部分，该羟基部分以不同于合成纤维的方式与污渍发生反应）。许多沾在棉上的污渍会“固定”于棉上，只能通过漂白织物来将该污渍分解。

[0009] 到现在为止，尚未开发出用于衣物洗涤剂中的对棉有效的去污剂。有人尝试采用将去污聚合物的结构与织物的结构相匹配的模式，这种方法在聚酯去污聚合物领域中取得了成功，但应用于棉织物去污 剂时，结果却差强人意。已证明，甲基纤维素（其为具有改性的低聚单元的棉类多糖）用于聚酯比用于棉更有效。

[0010] 例如，英国专利1,314,897(1973年4月26日公开）教导了一种羟丙基甲基纤维素材料，其用于防止湿污物再沉积、并改善污渍从被洗织物上脱除的效果。虽然这种材料对聚酯及混纺织物显示出一些效果，但是所披露的内容表明，这些材料在棉织物上并不能产生令人满意的所需效果。

[0011] 制造棉织物用去污剂的其他尝试，往往以这样的形式进行：通过将基材与多糖聚合物主链进行反应来永久性地改变棉纤维自身的化学结构。例如，Kearney的美国专利No.3,897,026中披露了通过将乙烯-马来酸酐共聚物与棉类聚合物的羟基部分进行反应从而获得的纤维质的纺织材料，该纤维质的纺织材料具有改善的去污和防沾污性能。已经认识到，这种方法的一个缺点是：通过该方法，棉织物的令人满意的亲水性能会大幅改变。

[0012] 也有人尝试过非永久性去污处理剂或者整理剂。Dickson的美国专利No.3,912,681中教导了这样的组合物，该组合物用于向棉织物施加包含聚羧酸酯聚合物的非永久性去污整理剂。然而，这种材料必须在pH低于3的工艺条件下施加，而这种工艺条件既不适合消费者使用，也与衣物洗涤剂不匹配，通常衣物洗涤剂的pH大于8.5。

[0013] Hinton等人的美国专利No.3,948,838中描述了用于去污的高分子量(500,000至1,500,000)的聚丙烯酸聚合物。优选将这些材料与其他织物处理剂（例如，诸如甲醛之类的纺织品耐久压烫剂(durablepress textile reactants)）联合使用。这种工艺也难以适用于通常的洗衣机，因而难以供消费者使用。

[0014] Leigh等人的美国专利No.4,559,056中披露了用包含有机聚硅氧烷弹性体、有机硅氧烷氧化烯共聚物交联剂和硅氧烷固化催化剂的组合物对棉织物或合成纤维织物进行处理的方法。本领域的技术人员公知的是，有机硅低聚物为泡沫抑制剂。

[0015] Pan等人的美国专利No.5,332,528中披露了一些洗涤剂组合物，这些洗涤剂组合物含有：一种或多种阴离子型的主要表面活性剂；以 及由去污剂、以及与阴离子表面活性剂相互作用的非离子型亲水性物质和/或与阴离子表面活性剂相互作用的疏水性部分或这两者、以及去污剂增强剂（其由多羟基脂肪酸酰胺构成）构成的去污组合物。

[0016] 其他不含对苯二甲酸酯和聚氧乙烯/丙烯混合物的去污剂包括Rupert等人在美国专利No.4,579,681和No.4,614,519中披露的乙烯基己内酰胺树脂。所披露的这些乙烯基己内酰胺材料仅限于对聚酯织物、棉和聚酯的混纺织物、以及由整理剂赋予疏水性的棉织物有效。

[0017] Dahanayake 等人的美国专利 No.6,242,404 中披露了一种去污聚合物组合物，该去污聚合物组合物包含去污聚合物和长链非离子烷氧基化的表面活性剂和 / 或两性表面活性剂，该去污聚合物组合物能够在水中产生非常低的临界胶束浓度值 (cmc)。优选的是，将该去污组合物并入洗涤剂体系 (例如，商品化的衣物洗涤剂)，该洗涤剂体系包含第二阴离子、非离子或阳离子型的表面活性剂及它们的混合物。由于表面活性剂将洗涤剂在洗涤水中的 cmc 值降低至非常低的水平，所以表面活性剂大大提高了去污聚合物的性能。

[0018] 除了上述列举的技术，下面的文献还披露了多种去污聚合物或改性多胺 (聚胺) ：Connor 的美国专利 4,548,744，1985 年 10 月 22 日授权 ；Vander Meer 的美国专利 4,597,898，1986 年 7 月 1 日授权 ；Maldonado 等的美国专利 4,877,896，1989 年 10 月 31 日授权 ；VanderMeer 的美国专利 4,891,160，1990 年 1 月 2 日授权 ；Maldonado 等的美国专利 4,976,879，1990 年 12 月 11 日授权 ；Gosselink 的美国专利 5,415,807，1995 年 5 月 16 日授权 ；Marco 等的美国专利 4,235,735，1980 年 11 月 25 日授权 ；WO 95/32272，1995 年 11 月 30 日公开 ；英国专利 1,537,288，1978 年 12 月 29 日公开 ；英国专利 1,498,520，1978 年 1 月 18 日公开 ；德国专利 DE 28 29 022，1980 年 1 月 10 日授权 ；日本专利申请公开 JP 06313271，1994 年 4 月 27 公开 ；WO/1997/042288，1997 年 11 月 13 日公开。

[0019] 可以用许多不同的方法来改变表面能 (亲水性 / 疏水性)，从而改变给定材料的粘附性能。例如，化学处理 (如对聚乙烯和聚丙烯的表面进行等离子或臭氧处理，以提高亲水性) 或物理化学处理 (如，将表面活性剂分子附着在疏水表面上) 可以使它们变成亲水性的。此外，也采用将聚合物附着在表面上来改变表面的性质。一个具体的例子是聚氧化乙烯 (PEG) 的吸附。在所有情况下，均将特定的化学基团连接到最初的表面。这些化学基团改变了表面能，由此改变了粘附性能和 / 或其他表面性质，例如积垢或滑脱 (slip) 的倾向。

[0020] 上述处理剂的两个主要缺点是 ：耐久性差和 / 或它们很昂贵 / 技术复杂。前者的一个例子是表面活性剂。在用 (例如) 水漂洗时，它们很容易被从表面上洗去。后者的一个例子是等离子或臭氧处理。此外，对于有些应用来说，至今尚未找到满意的解决方案。这些应用的一个例子是提高棉的抗污性。

[0021] 诸如 (例如) 聚烯烃聚合物之类的低表面能的材料具有疏水性表面。在一些应用中，这类材料的疏水性能不合需要，而将低表面能基材亲水化的方法 (包括使用表面活性剂的处理和 / 或高能处理) 是已知的。这些方法都有很大的局限性。表面活性剂处理剂在处理过的基材与水接触时往往会被洗掉，而通过高能处理赋予被处理基材的表面的电荷则往往会消失，特别是在热塑性聚合物基材的情况下更是如此。因此，这种用表面活性剂处理过的基材和高能处理后的基材所具有的亲水性，往往会显示出有限的耐久性。此外，暴露于水时从处理过的基材上漂洗掉的表面活性剂会改变水的性质 (如，降低表面张力)，这可能也是不可取的。

[0022] 有利的是，提供这样的衣物洗涤剂组合物，该衣物洗涤剂组合物付与被清洗的织物以改善的抗沉积和 / 或抗粘附性能，特别是抗污物沉积和抗污物粘附性能。

[0023] 附图的简要说明

[0024] 图 1 的 a、b、c 和 d 部分示出了例 1 的布样品的照片，即，这些样品是沾污以及洗涤 / 漂洗后的未处理 / 处理过的棉布布样，其中

[0025] (a) 部分是未处理的、沾上脏机油 (Dirty Motor oil) 的对照样；

[0026] (b) 部分是用 PEG400/PPG425 磷酸酯处理过的、沾上脏机油的布样；

[0027] (c) 部分是未处理的、沾上熟植物油的对照样；

[0028] (d) 部分是用 PEG400/PPG425 磷酸酯处理过的、沾上熟植物油的布样；所有被沾污的样品都已经用 SUN 洗涤剂洗涤过。

[0029] 发明概述

[0030] 根据本发明的有用的衣物洗涤剂组合物包括诸如预洗涤组合物、预浸渍组合物、和手洗或机洗组合物之类的特殊配制物。洗涤剂组合物可以是浓缩物（其需要稀释）的形式、或稀溶液的形式、或能够直接应用于含纤维素的织物上的形式。当然，如本文所述，本发明的去污剂针对不同纺织品应用（如，衣物洗涤或预浸渍）的具体组合物的配方，可能会因各组合物针对的应用的不同而有差异。然而，通过添加本发明的去污剂而带来的性能改善在各种纺织品应用中是基本一致的。

[0031] 本发明的组合物和方法对所有的棉、或棉 - 合成纤维混纺品、或“含纤维素”的制品（无论其是否在漂白剂存在下洗涤）均提供去污功效。本发明的组合物和方法对洗衣时放入的棉、纤维素、合成纤维、和棉 - 合成纤维混纺织物均提供去污功效。无论本文中所披露的衣物洗涤剂组合物为固体或液体，本发明的工艺或方法均同样有效。固体衣物洗涤剂可以是颗粒状、片状或肥皂块状。液体洗涤剂可以具有多种多样的粘度，并可能包括强效型浓缩物 (heavy concentrate)、“即用即倒型”洗涤剂 (pourable″ ready″ detergent)、或轻效型织物预处理剂。

[0032] 本发明提供了具有增强的去污性能的洗涤剂组合物和该组合物的使用方法。更具体地说，本发明的一个目的是，提供含有有机磷去污剂和至少一种表面活性剂的纺织品洗涤剂组合物、以及该纺织品洗涤剂组合物的使用方法。所述有机磷去污剂通常为至少一种磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯（例如，PEG 磷酸酯、PPG 磷酸酯、磷酸甘油酯）。

[0033] 本发明还涉及用于棉和 / 或非棉织物的含有有机磷去污剂的衣物洗涤剂组合物，并且其可任选地与其他适当的针对非棉制品的辅助去 污剂 (non-cotton secondary soil release agent) 组合，从而得到对所有织物提供去污功效的衣物洗涤剂组合物，本发明还涉及通过使本发明的化合物与棉织物接触来为棉织物提供去污性的方法。

[0034] 本发明涉及衣物洗涤剂组合物，该衣物洗涤剂组合物包含：

[0035] a) 至少约 0.01 重量％至约 95 重量％的洗涤表面活性剂 (detersivesurfactant)，该洗涤表面活性剂选自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、和两性表面活性剂、以及它们的混合物构成的组；

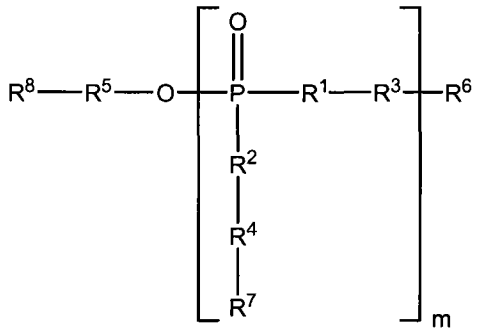
[0036] b) 约 0.01 重量％至约 10 重量％的去污聚合物，该去污聚合物对非棉织物的去污有效；

[0037] c) 约 0.01 重量％至约 10 重量％的水溶性或水分散性的有机磷去污剂，该有机磷去污剂包含亲水剂 (hydrophilizing agent)，该亲水剂包含：

[0038] (c)(I) 选自如下物质的有机磷材料：

[0039] (c)(I)(1) 符合结构 (I) 的有机磷化合物：

[0040]



(I)

[0041] 其中：

[0042] 各 R^1 和各 R^2 独立地不存在或为 O，条件是 R^1 和 R^2 中的至少一个为 O，

[0043] 各 R^3 独立地为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），所述亚烷基氧基、多（亚烷基氧基）可以任选地在该亚烷基氧基或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代，

[0044] R^5 和各 R^4 独立地不存在、或为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），所述亚烷基氧基、多（亚烷基氧基）可以任选地在该亚烷基氧基或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基取代，

[0045] R^6、R^8、和各 R^7 分别独立地为 H、或 (C_1-C_{30}) 烃、或 $-POR^9R^{10}$，所述的烃可以任选地在一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代，和 / 或在一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子，

[0046] R^9 和 R^{10} 各自独立地为羟基、烷氧基、芳氧基、或 (C_1-C_{30}) 烃，所述的烃可以任选地在一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代，和 / 或在一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子，以及

[0047] m 为 1 至 5 的整数，

[0048] (c)(I)(2) 符合结构 (I) 的有机磷化合物的盐，

[0049] (c)(I)(3) 一种或多种符合结构 (I) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物，以及

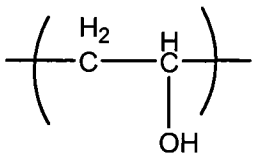
[0050] (c)(I)(4) 包含 (b)(I)(1)、(b)(I)(2) 和 (b)(I)(3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物，

[0051] 如果需要，所述组合物可以进一步包含：

[0052] (c)(II) 乙烯醇材料，该乙烯醇材料选自：

[0053] (c)(II)(1) 包含符合结构 (I-a) 的单体单元的聚合物：

[0054]



(I-a)

[0055] (c)(II)(2) 聚合物 (b)(II)(1) 的盐，

[0056] (c)(II)(3) 一种或多种聚合物 (b)(II)(1) 的两分子或多分子的反应产物，以及

[0057] (c)(II)(4) 包含 (c)(II)(1)、(c)(II)(2) 和 (c)(II)(3) 所述的聚合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物；以及

[0058] (d) 可任选的约 0.05 重量％至约 30 重量％的漂白剂；

[0059] (e) 可任选的约 0.01 重量％至约 90 重量％的载体和辅料。

[0060] 在本说明书中，术语“有机磷材料”是指水溶性或水分散性的有机磷释放剂，它是棉和非棉织物的去污剂。另一方面，这个术语是用来将有机磷材料与可选的额外的辅助去污剂或可选的额外的抗污物沉积剂区分开。

[0061] 本发明进一步涉及通过使棉织物与洗衣组合物接触，从而为所述棉织物提供去污功效的方法，所述洗衣组合物包含：a) 至少约 0.001 重量％的水溶性或水分散性的（优选漂白稳定性的）、包含根据本发明的有机磷材料“(c)(I)”的有机磷去污剂；和 b) 余量的载体和辅料。

[0062] 本发明的另一个目的是提供这样一种方法，该方法通过使白色的棉织物在漂白剂存在下与漂白稳定性的去污剂的水溶液接触，从而在漂白剂存在下为所述白色的棉织物提供去污功效。

[0063] 本发明还有一个目的是提供这样一种方法，该方法在漂白剂存在下、为洗衣时放入的所有织物均提供去污功效。

[0064] 除非另有说明，否则本文中所有的百分率、比率和比例均为按重量计算。除非另有说明，否则所有的温度均以摄氏度（℃）为单位。在相关部分所引用的所有文献均以引用方式并入本文。

[0065] 使用磷酸酯处理纤维会改变表面的性质。

[0066] 本发明有许多优点。与用于表面处理的许多聚合物相比，该磷酸酯相对便宜，且易于制造。由于为水溶液，所以处理操作方便而快捷。该磷酸酯被认为是无毒、对皮肤无刺激性、并且可生物降解的。

[0067] 也可将该有机磷材料用于这样的去污组合物，该去污组合物在即将进行洗涤之前被施加于沾污的布料上。例如，可以使用它以在洗衣前对污渍进行预浸渍。

[0068] 发明详述

[0069] 本发明的组合物包含：

[0070] a) 至少约 0.01 重量％至约 95 重量％的洗涤表面活性剂，该洗涤表面活性剂选自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、和两性表面活性剂、以及它们的混合物构成的组；

[0071] b) 约 0 重量％至约 10 重量％的、或约 0.01 重量％至约 10 重量％的去污聚合物，该去污聚合物对非棉织物的去污有效；

[0072] c) 约 0.01 重量％至约 10 重量％的水溶性或水分散性的根据本发明的有机磷去污剂；和

[0073] d) 余量的载体和辅料。

[0074] 优选的是，本发明的衣物洗涤剂组合物包含：

[0075] a) 至少约 0.01 重量％至约 95 重量％的洗涤表面活性剂，该洗涤表面活性剂选自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、和两性表面活性剂、以及它们的混合物构成的组；

[0076] b) 约 0 重量％至约 10 重量％的、或约 0.01 重量％至约 10 重量％的阴离子去污聚合物，该去污聚合物对非棉织物的去污有效；

[0077] c) 可任选的约 0.05 重量％至约 30 重量％的漂白剂；

[0078] d) 约 0.01 重量％至约 10 重量％的水溶性或水分散性的漂白稳定性的根据本发明的有机磷去污剂；和

[0079] e) 余量的载体和辅料。

[0080] 更优选的是，本发明的衣物洗涤剂组合物包含：

[0081] a) 至少约 0.01 重量％至约 95 重量％的阴离子洗涤表面活性剂；

[0082] b) 至少约 0.01 重量％至约 95 重量％的非离子洗涤表面活性剂；

[0083] c) 约 0 重量％至约 10 重量％的、或约 0.01 重量％至约 10 重量％的去污聚合物，该去污聚合物对非棉织物的去污有效；

[0084] d) 可任选的约 0.05 重量％至约 30 重量％的漂白剂；

[0085] e) 约 0.01 重量％至约 10 重量％的水溶性或水分散性的漂白稳定性的根据本发明的有机磷去污剂；和

[0086] f) 余量的载体和辅料。

[0087] 还优选的是，本发明的衣物洗涤剂组合物包含：

[0088] a) 至少约 0.01 重量％至约 95 重量％的阴离子洗涤表面活性剂，该阴离子洗涤表面活性剂选自由烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、以及它们的混合物构成的组；

[0089] b) 至少约 0.01 重量％至约 95 重量％的非离子洗涤表面活性剂；

[0090] c) 约 0 重量％至约 10 重量％的、或约 0.01 重量％至约 10 重量 ％的阴离子去污聚合物，该去污聚合物对非棉织物的去污有效；

[0091] d) 可任选的约 0.05 重量％至约 30 重量％的漂白剂；

[0092] e) 约 0.01 重量％至约 10 重量％的水溶性或水分散性的漂白稳定性的根据本发明的有机磷去污剂；和

[0093] f) 余量的载体和辅料。

[0094] 进一步优选的是，本发明的衣物洗涤剂组合物包含：

[0095] a) 至少约 0.01 重量％至约 95 重量％的多羟基脂肪酸酰胺非离子洗涤表面活性剂；

[0096] b) 约 0 重量％至约 10 重量％的、或约 0.01 重量％至约 10 重量％的阴离子去污聚合物，该去污聚合物对非棉织物的去污有效；

[0097] c) 可任选的约 0.05 重量％至约 30 重量％的漂白剂；

[0098] d) 约 0.01 重量％至约 10 重量％的水溶性或水分散性的漂白稳定性的根据本发明的有机磷去污剂；

[0099] e) 余量的载体和辅料；和

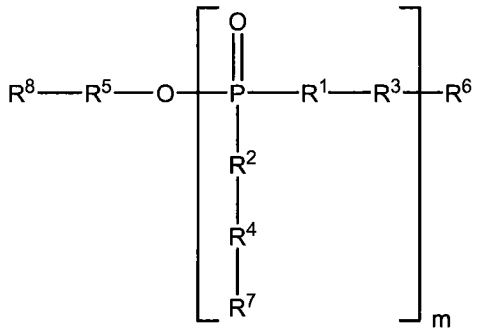
[0100] f) 足量的碱性物质，其使得所述组合物以 10％的水溶液来测量时的 pH 为约 7.2 到约 10.5。

[0101] 根据本发明的水溶性或水分散性的有机磷去污剂包含亲水剂，该亲水剂包含：

[0102] (c)(I) 选自如下物质的有机磷材料：

[0103] (c)(I)(1) 符合结构 (I) 的有机磷化合物：

[0104]



(I)

[0105] 其中：

[0106] 各 R^1 和各 R^2 独立地不存在或为 O，条件是 R^1 和 R^2 中的至少一个为 O，

[0107] 各 R^3 独立地为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），该亚烷基氧基、或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上可以任选地被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基或芳氧基取代，

[0108] R^5 和各 R^4 独立地不存在或为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），该亚烷基氧基、或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上可以任选地被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基或芳氧基取代，

[0109] R^6 和 R^8 以及各 R^7 分别独立地为 H、或 (C_1-C_{30}) 烃、或者 $-POR^9R^{10}$，所述烃的一个或多个碳原子上可以任选地被羟基、氟、烷基、烯基或芳基取代，并且 / 或者所述烃的一个或多个位点可插入 O、N 或 S 杂原子，

[0110] R^9 和 R^{10} 各自独立地为羟基、烷氧基、芳氧基或 (C_1-C_{30}) 烃，所述烃的一个或多个碳原子上可以任选地被羟基、氟、烷基、烯基或芳基取代，并且 / 或者所述烃的一个或多个位点可插入 O、N 或 S 杂原子，并且

[0111] m 为 1 至 5 的整数，

[0112] (c)(I)(2) 符合结构 (I) 的有机磷化合物的盐，

[0113] (c)(I)(3) 一种或多种符合结构 (I) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物，以及

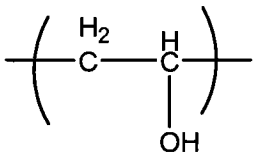
[0114] (c)(I)(4) 包含 (b)(I)(1)、(b)(I)(2) 和 (b)(I)(3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0115] 如果需要，所述组合物可以进一步包含：

[0116] (c)(II) 乙烯醇材料，该乙烯醇材料选自：

[0117] (c)(II)(1) 包含符合结构 (I-a) 的单体单元的聚合物：

[0118]



(I-a)

[0119] (c)(II)(2) 聚合物 (b)(II)(1) 的盐，

[0120] (c)(II)(3) 一种或多种聚合物 (b)(II)(1) 的两分子或多分子的 反应产物，以及

[0121] (c)(II)(4) 包含 (b)(II)(1)、(b)(II)(2) 和 (b)(II)(3) 所述的聚合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0122] 根据本发明，使用含有磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯（例如，PEG 磷酸酯、PPG 磷酸酯、磷酸甘油酯）的洗衣配制物来洗涤衣物，使得可以赋予如此处理过的表面以持久性的抗污染物沉积和 / 或抗污染物粘附性能；此外，磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯（例如，PEG 磷酸酯、PPG 磷酸酯、磷酸甘油酯）的存在，使得可以改善该配制物的清洁能力。

[0123] 磷酸一元醇酯、二元醇酯和多元醇酯（例如，PEG 磷酸酯、PPG 磷酸酯、磷酸甘油酯）的使用会改变某些表面的表面性质，这是通过将磷酸酯吸附到这些表面上来实现的。在大多数情况下，对这些表面的处理只不过是从水溶液中吸附。

[0124] 本文中所用的术语“疏水性表面”是指显示出排斥水的趋势、由此表现为不会被水润湿的表面，这由水接触角大于或等于 70°、更典型为大于或等于 90°、和 / 或表面自由能小于或等于约 40 达因 / 厘米来证实。

[0125] 本文中所用的术语“亲水性表面”是指显示出对水的亲和性、由此表现为可被水润湿的表面，这由水接触角小于 70°、更典型为小于 60°、和 / 或表面自由能大于约 40 达因 / 厘米、更典型为大于或等于约 50 达因 / 厘米来证实。

[0126] 本文中涉及疏水性表面而使用的术语“亲水化”是指赋予这种表面以更强的亲水性，由此使疏水性减弱，这由水接触角减小来表明。一种表明处理后疏水性表面的亲水性得到增强的方式为：与未经处理的表面的水接触角相比，经处理的表面的水接触角减小。

[0127] 本文中涉及基材而使用的术语“水接触角”是指由位于表面上的水滴所表现出的接触角，这通过常规的图像分析方法来测量，所述常规的图像分析方法为：在 25℃下，将水滴置于表面（通常为基本上平坦的表面）上，对液滴进行拍照，并测量照片图像中所显示的接触角。

[0128] 利用杨氏方程来评价表面能：

[0129] $\cos(\theta)*\gamma_{lv} = \gamma_{sv}-\gamma_{sl}$

[0130] 其中 θ 为接触角，γ_{sv} 为固相与气相间的界面能，γ_{sl} 为固相与液相间的界面能，γ_{lv} 为液相与气相间的界面能，并且 γ_{sv} 表示固体的表面能。

[0131] 本文中涉及聚合物或其任何部分而使用的术语“分子量”是指所述聚合物或其所述部分的重均分子量（“M_w”），其中聚合物的 M_w 为通过凝胶渗透色谱法测得的值，聚合物的某一部分的 M_w 为根据已知技术由用于形成所述部分的单体、聚合物、引发剂和 / 或转移剂的量而计算得到的值。

[0132] 本文中涉及有机基团或化合物而使用的符号“(C_n-C_m)”（其中 n 和 m 均为整数）是指这样的基团或化合物，其中每个所述基团或化合物含有 n 个碳原子至 m 个碳原子。

[0133] 术语“持久性的抗沉积和 / 或抗粘附性能”应理解为是指：处理过的表面长时间地保持具有这些性能，包括在随后与污染物（如，雨水、来自供水网络的水、其中已添加或未添加漂洗产品的漂洗水、溅出的油脂、肥皂，等）接触后，仍保持具有这些性能。可观察到，这种持久性保持超过约 10 次漂洗循环，实际上，在一些其中进行很多次漂洗的特定情况（例如，厕所的情况）下，甚至可观察到这种持久性保持超过 100 次漂洗循环。

[0134] 更具体地说，表述“赋予如此处理的表面以抗沉积性能”是指，当使经处理的表面与污染物在以水性介质为主的介质中接触时，该经处理的表面不会有“捕捉”所述污染物的倾向，由此显著降低了污染物在该表面上的沉积。

[0135] 更具体地说，表述“赋予如此处理的表面以抗粘附性能”是指，经处理的表面只能

与沉积在其上的污染物发生很微弱的相互作用，这使得可以容易地从沾污的经处理的表面上去除污染物；这是因为，在对接触经处理的表面的污染物进行干燥时，污染物和该表面之间产生的键合作用非常弱，因此，在清理操作中，破坏这些键合作用所需消耗的能量较少（从而费力较少）。

[0136] 当说到磷酸一元醇酯、磷酸二元醇酯和磷酸多元醇酯（例如，PEG 磷酸酯、PPG 磷酸酯、磷酸甘油酯）的存在使得可以“改善配制物的清洁能力”的时候，这意味着，对于等量的清洁配制物（尤其是手洗碟子的配制物）而言，包含磷酸一元醇酯、磷酸二元醇酯和磷酸多元醇酯的配制物可以比不含磷酸一元醇酯、磷酸二元醇酯和磷酸多元醇酯的配制物清洗更多的被粘脏的物体。

[0137] 此外，在织物上沉积磷酸一元醇酯、磷酸二元醇酯和磷酸多元醇酯（例如，PEG 磷酸酯、PPG 磷酸酯、磷酸甘油酯），使得赋予其表面以抗静电性能成为可能，这种性能对于合成纤维的表面是特别有利的。

[0138] 洗涤剂配制物中存在磷酸一元醇酯、磷酸二元醇酯和磷酸多元醇酯（例如，PEG 磷酸酯、PPG 磷酸酯、磷酸甘油酯），使得赋予被洗织物的表面以亲水性或提高其亲水性成为可能。

[0139] 纺织品

[0140] 被洗的纺织品、或者在即将洗衣之前用去污剂预处理的纺织品可以由各种纤维（其包括具有疏水性表面的疏水性材料）制备而成，并且可以是织造织物和非织造织物。

[0141] 合适的纺织品包括（例如）“含有棉的织物”、“含有纤维素的织物”和疏水性聚合物。

[0142] “含有棉的织物”是指由纯棉或棉混合物制造的缝纫的或未缝纫的、织造的或非织造的织物，包括棉机织织物、棉针织织物、斜纹粗棉布、棉纱等。当采用棉混合物时，织物中的棉含量应至少为约 40 重量％的棉；优选大于约 60 重量％的棉；以及最优选大于约 75 重量％的棉。当作为混纺织物使用时，织物中使用的伴随材料可包括一种或多种非棉纤维，所述非棉纤维包括：合成纤维，诸如聚酰胺纤维（例如尼龙 6 和尼龙 66）、丙烯酸类纤维（例如聚丙烯腈纤维）以及聚酯纤维（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯）、聚乙烯醇纤维（例如 Vinylon）、聚氯乙烯纤维、聚偏二氯乙烯纤维、聚氨酯纤维、聚脲纤维和芳纶。

[0143] “含有纤维素的织物”是指任何含棉或不含棉的纤维素织物、或者 含棉或不含棉的纤维素混纺物，包括天然纤维素及人造纤维素（诸如黄麻、亚麻、苎麻、人造丝等）。所含纤维素属于人造纤维素（诸如人造丝）的织物为本领域众所周知的再生织物。其他含人造纤维素的织物包括化学改性的纤维素纤维（例如通过乙酸酯衍生化处理而得到的纤维素）和溶剂纺制的纤维素纤维（诸如 lyocell）。当然，任何由这些材料制成的服装或纱线均包括在所定义的含纤维素的织物中。相似地，“含有纤维素的织物”包括由这些材料制成的纺织纤维。

[0144] 疏水性聚合物包括（例如）：聚烯烃，诸如聚乙烯、聚（异丁烯）、聚（异戊二烯）、聚（4- 甲基 -1- 戊烯）、聚丙烯、乙烯 - 丙烯共聚物及乙烯 - 丙烯 - 己二烯共聚物；乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物；苯乙烯聚合物，诸如聚（苯乙烯）、聚（2- 甲基苯乙烯）、具有小于约 20 摩尔％丙烯腈的苯乙烯 - 丙烯腈共聚物，及苯乙烯 - 甲基丙烯酸 2,2,3,3- 四氟丙酯共聚物；卤代烃聚合物，诸如聚（三氟氯乙烯）、三氟氯乙烯 - 四氟乙烯共聚物、聚（六氟丙烯）、聚

（四氟乙烯）、四氟乙烯－乙烯共聚物、聚（三氟乙烯）、聚（氟乙烯）及聚（偏二氟乙烯）；乙烯基聚合物，诸如聚（丁酸乙烯酯）、聚（癸酸乙烯酯）、聚（十二烷酸乙烯酯）、聚（十六烷酸乙烯酯）、聚（己酸乙烯酯）、聚（丙酸乙烯酯）、聚（辛酸乙烯酯）、聚（七氟异丙氧基乙烯）、1-七氟异丙氧基甲基乙烯－马来酸共聚物、聚（七氟异丙氧基丙烯）、聚（甲基丙烯腈）、聚（乙烯醇缩丁醛）、聚（乙氧基乙烯）、聚（甲氧基－乙烯）及聚（乙烯醇缩甲醛）；丙烯酸类聚合物，诸如聚（乙酸正丁酯）、聚（丙烯酸乙酯）、聚［丙烯酸（1-二氟氯甲基）四氟乙酯］、聚［丙烯酸二（氯氟甲基）氟甲酯］、聚（丙烯酸1,1-二氢七氟丁酯）、聚（丙烯酸1,1-二氢五氟异丙酯）、聚（丙烯酸1,1-二氢十五氟辛酯）、聚（丙烯酸七氟异丙酯）、聚［丙烯酸5-（七氟异丙氧基）-戊酯］、聚［丙烯酸11-（七氟异丙氧基）十一烷醇酯］、聚［丙烯酸2-（七氟丙氧基）乙酯及聚（丙烯酸九氟异丁酯）；甲基丙烯酸类聚合物，诸如聚（甲基丙烯酸苄酯）、聚（甲基丙烯酸正丁酯）、聚（甲基丙烯酸异丁酯）、聚（甲基丙烯酸叔丁酯）、聚（甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯）、聚（甲基丙烯酸十二烷醇酯）、聚（甲基丙烯酸乙酯）、聚（甲基丙烯酸2-乙基己酯）、聚（甲基丙烯酸正己酯）、聚（甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯）、聚（甲基丙烯酸羟乙酯）、聚（甲基丙 烯酸苯酯）、聚（甲基丙烯酸正丙酯）、聚（甲基丙烯酸十八烷醇酯）、聚（甲基丙烯酸1,1-二氢十五氟辛酯）、聚（甲基丙烯酸七氟异丙酯）、聚（甲基丙烯酸十七氟辛酯）、聚（甲基丙烯酸1-氢四氟乙酯）、聚（甲基丙烯酸1,1-二氢四氟丙酯）、聚（甲基丙烯酸1-氢六氟异丙酯）及聚（甲基丙烯酸九氟叔丁酯）；聚醚，诸如聚（三氯乙醛）、聚（氧化丁烯）二醇、聚（氧化异丁烯）二醇、聚（氧化十亚甲基）、分子量小于约1,500的聚（氧化乙烯）-二甲醚聚合物、聚（氧化六亚甲基）二醇、聚（氧化丙烯）二醇、聚（氧化丙烯）-二甲醚及聚（氧化四亚甲基）；聚醚共聚物，诸如聚（氧化乙烯）-聚（氧化丙烯）-聚（氧化乙烯）嵌段共聚物、具有大于约20摩尔％氧化丙烯的氧化乙烯－氧化丙烯共聚物、氧化四亚甲基－氧化丙烯共聚物、及具有被聚（氧化二甲基亚甲硅基）嵌段隔开的氧化乙烯－氧化丙烯共聚物嵌段的嵌段共聚物；聚酰胺，诸如聚［亚氨基（1-氧代十亚甲基）］、聚［亚氨基（1-氧代十二亚甲基）］或尼龙12、聚［亚氨基（1-氧代六亚甲基）］或尼龙6、聚［亚氨基（1-氧代四亚甲基）］或尼龙4、聚（亚氨基壬二酰基亚氨基九亚甲基）、聚（亚氨基癸二酰基亚氨基十亚甲基）及聚（亚氨基辛二酰基亚氨基八亚甲基）；聚亚胺，诸如聚［（苯甲酰亚氨基）亚乙基］、聚［（丁酰亚氨基）亚乙基］、聚［（十二烷酰亚氨基）亚乙基］、（十二烷酰亚胺基）亚乙基（乙酰亚氨基）三亚甲基共聚物、聚［（庚酰亚氨基）亚乙基］、聚［（己酰亚氨基）亚乙基］、聚｛［（3-甲基）丁酰亚氨基］亚乙基｝、聚［（十五氟十八烷酰亚氨基）亚乙基］及聚［（戊酰亚氨基）亚乙基］；聚氨酯，诸如由亚甲基二苯基二异氰酸酯和丁二醇聚（氧化四亚甲基）二醇制备的那些，由六亚甲基二异氰酸酯和三甘醇制备的那些，及由4-甲基-1,3-亚苯基二异氰酸酯和三丙二醇制备的那些；聚硅氧烷，诸如聚（氧化二甲基亚甲硅基）和聚（氧化甲基苯基亚甲硅基）；以及纤维素类，诸如直链淀粉、支链淀粉、醋酸丁酸纤维素、乙基纤维素、半纤维素及硝化纤维素。

[0145] 在一个实施方案中，基材包含一种或多种纤维。本文所用的术语“纤维”是指具有特征性的纵向尺寸（典型地为“长度”）和特征性的横向尺寸（典型地为“直径”或“宽度”）、大体上细长的制品，其中特征性的纵向尺寸与特征性的横向尺寸之比为大于或等于约50，更典型 地为大于或等于约100。

[0146] 合适的纤维是具有疏水性表面的那些，并且通常为疏水性的合成聚合物纤维，诸如聚丙烯腈纤维、聚（对苯二甲酸乙二醇酯）纤维和聚烯烃纤维（例如，聚乙烯纤维或聚丙烯纤维）。

[0147] 在一个实施方案中，本发明的经亲水化的织物为织造织物，其中该织造织物包含具有疏水性表面的纤维。

[0148] 在一个实施方案中，本发明的经亲水化的织物为非织造织物，其中该非织造织物包含具有疏水性表面的纤维。

[0149] 在一个实施方案中，所述织物为纤维网形式的非织造织物，其中该非织造织物包含具有疏水性表面的纤维。非织造材料为众所周知的，例如参见文献 Butler I. 等人，Nonwovens Fabric Handbook，Assoc. of the Nonwoven Fabrics Industry(1999)。

[0150] 非织造纤维网通常通过直接挤出法（诸如，纺粘法、熔喷法、溶剂纺丝法或静电纺丝法）来形成，其中纤维和纤维网是同时形成的，或者通过预制纤维法（诸如干法成网或湿法成网）来形成，其中在形成纤维后将纤维铺成网，或者通过这些方法的组合（纺粘法－熔喷法－纺粘法、纺粘法－气流成网法以及熔喷法－气流成网法）来形成。

[0151] 典型地，非织造纤维网的至少一部分纤维相对于该网的其他纤维以某一非零度角取向。两根或多根纤维以相邻或以重叠方式接触的位置通常被称为“接点”。非织造纤维网的纤维通常通过（例如）加热粘结法、加压粘结法、超声波粘结法或溶剂粘结法与该网的一根或多根另外的纤维在至少部分接点处粘结。

[0152] 在一个实施方案中，两个或多个非织造纤维网堆叠在一起以形成非织造纤维网叠层材料。在另一个实施方案中，一个或多个非织造纤维网与一种或多种其他材料（诸如无孔的聚合物膜或薄片）堆叠在一起以形成复合叠层材料。

[0153] 磷酸酯（有机磷材料）

[0154] 本文中所用的术语“烷基”是指一价饱和直链或支化的烃基，典型为一价饱和 (C_1-C_{30}) 烃基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正 丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、或正己基，所述烷基可以任选地在其一个或多个碳原子上被取代。在一个实施方案中，烷基在其一个或多个碳原子上被烷氧基、氨基、卤素、羧基、或膦酰基取代，如羟甲基、羟乙基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、异丙氧基乙基、氨基甲基、氯代甲基、或三氯甲基、羧乙基、或膦酰甲基 (phosphonomethyl)。

[0155] 本文中所用的术语“羟烷基”是指在其一个碳原子上被羟基取代的烷基。

[0156] 本文中所用的术语“烷氧基”是指被烷基取代的氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、或丁氧基，所述烷氧基可以任选地在其一个或多个碳原子上被进一步取代。

[0157] 本文中所用的术语“环烷基”是指饱和环烃基，典型为 (C_3-C_8) 饱和环烃基，例如环己基或环辛基，所述环烷基可以任选地在其一个或多个碳原子上被取代。

[0158] 本文中所用的术语“烯基”是指含有一个或多个碳－碳双键的不饱和直链、支链、或环状的烃基，例如乙烯基、1-丙烯基、或 2-丙烯基，所述烯基可以任选地在其一个或多个碳原子上被取代。

[0159] 本文中所用的术语“芳基”是指含有一个或多个六元碳环（该六元碳环的不饱和度可由 3 个共轭双键来表示）的一价不饱和烃基，例如苯基、萘基、蒽基、菲基、或联苯基，所述芳基可以任选地在该环的一个或多个碳原子上被取代。在一个实施方案中，芳基在其一

个或多个碳原子上被羟基、烯基、卤素、卤代烷基或氨基取代，例如甲基苯基、二甲基苯基、羟苯基、氯苯基、三氯甲基苯基或氨基苯基。

[0160] 本文中所用的术语“芳氧基”是指被芳基取代的氧基，如苯氧基、甲基苯氧基、异丙基甲基苯氧基。

[0161] 除非另有明确地限定或者被上下文限定，否则本文中所用的表述，基团可以“任选地被取代”或者“任选地被进一步取代”，通常是指该基团可被一个或多个无机或有机取代基（例如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基、杂原子、或杂环基）、或一个或多个能够与金属离子配位的官能团（例如羟基、羰基、羧基、氨基、亚氨基、酰氨基，膦酸或磺酸或砷酸、或其无机酯和有机酯（例如硫酸酯或磷酸酯）、或其盐）取代。

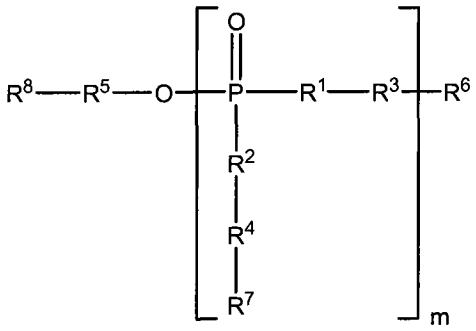
[0162] 本文中涉及有机基团而使用的术语“(C_x-C_y)”（其中 x 和 y 均为整数）表示这样的基团，每个所述基团可含有 x 个碳原子至 y 个碳原子。

[0163] 如上所述，根据本发明的水溶性或水分散性有机磷去污剂包含亲水剂，该亲水剂包含：

[0164] (c)(I) 选自如下物质的有机磷材料：

[0165] (c)(I)(1) 符合结构 (I) 的有机磷化合物：

[0166]



(I)

[0167] 其中：

[0168] 各 R^1 和各 R^2 独立地不存在或为 O，条件是 R^1 和 R^2 中的至少一个为 O，

[0169] 各 R^3 独立地为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），该亚烷基氧基、或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上可以任选地被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基或芳氧基取代，

[0170] R^5 和各 R^4 独立地不存在或为亚烷基氧基、多（亚烷基氧基），该亚烷基氧基、或多（亚烷基氧基）的一个或多个碳原子上可以任选地被羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基或芳氧基取代，

[0171] R^6 和 R^8 以及各 R^7 分别独立地为 H、或 (C_1-C_{30}) 烃、或者 $-POR^9R^{10}$，所述烃的一个或多个碳原子上可以任选地被羟基、氟、烷基、烯基或芳基取代，并且 / 或者所述烃的一个或多个位点可插入 O、N 或 S 杂原子，

[0172] R^9 和 R^{10} 各自独立地为羟基、烷氧基、芳氧基或 (C_1-C_{30}) 烃，所述烃的一个或多个碳原子上可以任选地被羟基、氟、烷基、烯基或芳基取代，并且 / 或者所述烃的一个或多个位点可插入 O、N 或 S 杂原子，并且

[0173] m 为 1 至 5 的整数，

[0174] (c)(I)(2) 符合结构 (I) 的有机磷化合物的盐，

[0175] (c)(I)(3) 一种或多种符合结构 (I) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物，以及

[0176] (c)(I)(4) 包含 (b)(I)(1)、(b)(I)(2) 和 (b)(I)(3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

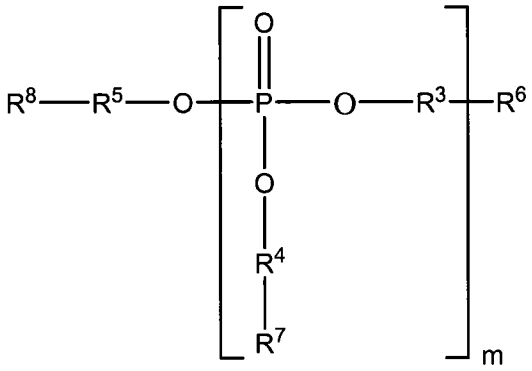
[0177] 在 2006 年 9 月 5 日提交的美国临时专利申请 No. 60/842,265 以及 2006 年 6 月 12 日提交的美国临时专利申请 No. 60/812,819 中描述了适合用于本发明的洗衣组合物和预浸渍组合物中的有机磷材料，这两个专利申请的全部内容以引用方法并入本文。

[0178] 在一个实施方案中，R^6、R^8 和各 R^7 分别独立地为 H、(C_1-C_{30}) 烷基、(C_1-C_{30}) 烯基、或 (C_7-C_{30}) 烷芳基。

[0179] 在一个实施方案中，各 R^1 和各 R^2 均为 0，并且有机磷化合物选自：

[0180] (II)(1) 符合结构 (II) 的有机磷酸酯：

[0181]



(II)

[0182] 其中 R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 m 均如上所述，

[0183] (II)(2) 符合结构 (II) 的有机磷化合物的盐：

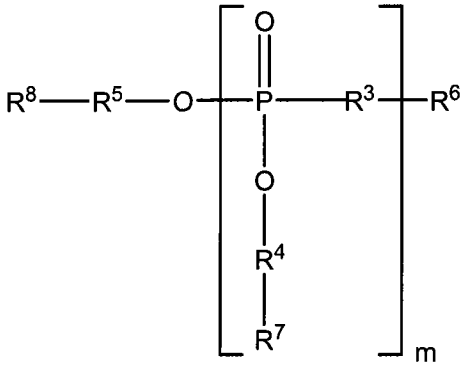
[0184] (II)(3) 一种或多种符合结构 (II) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物，以及

[0185] (II)(4) 包含 (II)(1)、(II)(2) 和 (II)(3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0186] 在一个实施方案中，各 R^1 不存在，各 R^2 为 0，并且有机磷化合物选自：

[0187] (III)(1) 符合结构 (III) 的有机膦酸酯：

[0188]



(III)

[0189] 其中 R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 m 均如上所述，

[0190] (III)(2) 符合结构 (III) 的有机磷化合物的盐：

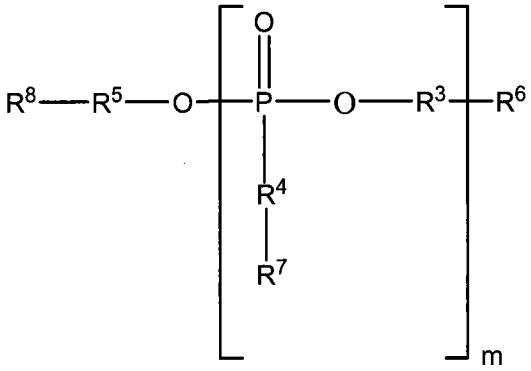
[0191] (III)(3) 一种或多种符合结构 (III) 的有机磷化合物的两分子或多分子的缩合反应产物，以及

[0192] (III)(4) 包含 (III)(1)、(III)(2) 和 (III)(3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0193] 在一个实施方案中，各 R^1 为 O，各 R^2 不存在，并且有机磷化合物选自：

[0194] (IV)(1) 符合结构 (IV) 的有机膦酸酯：

[0195]



(IV)

[0196] 其中 R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 m 均如上所述，

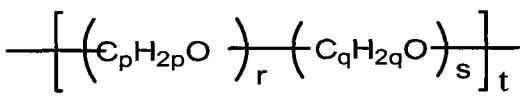
[0197] (IV)(2) 符合结构 (IV) 的有机磷化合物的盐：

[0198] (IV)(3) 一种或多种符合结构 (IV) 的有机磷化合物的两分子或多 分子的缩合反应产物，以及

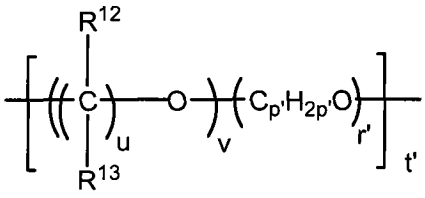
[0199] (IV)(4) 包含 (IV)(1)、(IV)(2) 和 (IV)(3) 所述的化合物、盐和 / 或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0200] 在一个实施方案中，各 R^3 为符合结构 (V)、(VI)、(VII) 或 (VIII) 的二价基团：

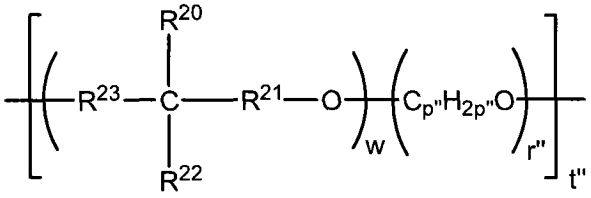
[0201]



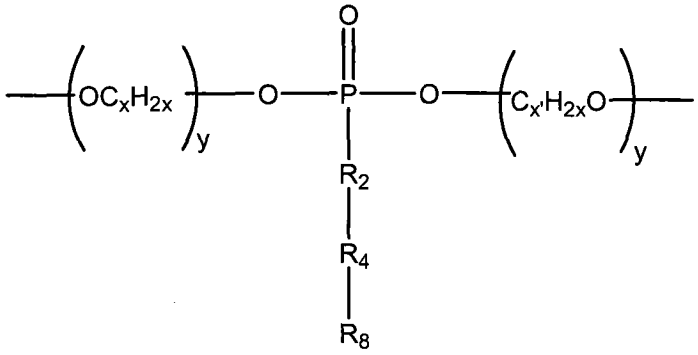
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

[0202] 其中：

[0203] 各 R^{12} 和各 R^{13} 独立地为 H、羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、 烯基、芳基、芳氧基，或者与相邻的碳原子连接的两个 R^{12} 基团、以及与这两个 R^{12} 基团连接的碳原子可以一同稠合形成 (C_6-C_8) 烃环，

[0204] R^{20} 为 H、羟基、烷基、羟烷基、烷氧基、烯基、芳基、或芳氧基，

[0205] R^{22} 为羟基或羟烷基，条件是 R^{20} 和 R^{22} 不均为羟基，

[0206] R^{23} 和 R^{21} 各自独立地为亚甲基或多（亚甲基），

[0207] p、p′ 、p″ 、q、和 x 各自独立地为 2 至 5 的整数，

[0208] r、s、r′ 、r″ 和 y 各自独立地为 0 至 25 的数，条件是 r 和 s 中的至少一个不为 0，

[0209] u 为 2 至 10 的整数，

[0210] v 和 w 各自为 1 至 25 的数，

[0211] t、t′ 和 t″ 各自为 1 至 25 的数，

[0212] 条件是 (r+s) 的值与倍数 t 的乘积小于或等于约 100，(v+r') 的值与倍数 t' 的乘积小于或等于约 100，并且 (w+r") 的值与倍数 t" 的乘积小于或等于约 100。

[0213] 在一个实施方案中，各 R^4 和各 R^5 独立地不存在或者为符合结构 (V)、(VI) 或 (VII) 的二价基团，其中 R^{12}、R^{13}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、p、p′、p″、q、r、r′、r″、s、t、t′、t″、u、v、w、x 和 y 如上所述。

[0214] 在一个实施方案中，各 R^3 独立地为符合结构 (V)、(VI) 或 (VII) 的二价基团，其中 R^{12}、R^{13}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、p、p′、p″、q、r、r′、r″、s、t、t′、t″、u、v、w、x 和 y 如上所述，并且 R^4 和 R^5 各自独立地不存在或者为 R^3。

[0215] 在一个实施方案中，各 R^3 独立地为符合结构 (V) 的二价基团，其中 p 为 2、3 或 4，r 为 1 至 25 的整数，s 为 0，t 为 1 至 2 的整数，并且 R^4 和 R^5 各自独立地不存在或者为 R^3。

[0216] 在一个实施方案中，各 R^3 独立地为符合结构 (VI) 的二价基团，其中 R^{12} 基团、包括与它们连接的碳原子一同稠合形成 (C_6-C_8) 烃环，R^{13} 均为 H，p′ 为 2 或 3，u 为 2，v 为 1 至 3 的整数，r' 为 1 至 25 的整数，t′ 为 1 至 25 的整数，(v+r') 的值与倍数 t" 的乘积小于或等于约 100、更典型为小于或等于约 50，并且 R^4 和 R^5 各自独立地不存在或者为 R^3。

[0217] 在一个实施方案中，各 R^3 独立地为符合结构 (VII) 的二价基团，其中 R^{20} 为羟基或羟烷基，R^{22} 为 H、烷基、羟基或羟烷基，条件是 R^{20} 和 R^{22} 不均为羟基，R^{21} 和 R^{23} 各自独立地为亚甲基、二 (亚甲基) 或三 (亚甲基)，w 为 1 或 2，p″ 为 2 或 3，r″ 为 1 至 25 的整数，t" 为 1 至 25 的整数，(w+r") 的值与倍数 t" 的乘积小于或等于约 100、更典型为小于或等于约 50，并且 R^4 和 R^5 各自独立地不存在或者为 R^3。

[0218] 在符合结构 (II) 的有机磷化合物的一个实施方案中：

[0219] R^6、R^8 以及各 R^7 分别独立地为 H、或 (C_1-C_{30}) 烃、或 -POR^9R^{10}，所述的烃可以任选地在一个或多个碳原子上被羟基、氟、烷基、烯基、或芳基取代，和 / 或在一个或多个位点处插入 O、N、或 S 杂原子，更典型地，R^6、R^8 和各 R^7 均为 H，

[0220] R^4 和 R^5 均不存在，

[0221] R^3 各自独立地为符合结构 (V)、(VI) 或 (VII) 的二价基团，以及

[0222] m 为 1 至 5 的整数。

[0223] 在符合结构 (II) 的有机磷化合物的一个实施方案中：

[0224] R^6、R^8 以及各 R^7 均为 H，

[0225] R^4 和 R^5 均不存在，

[0226] R^3 各自独立地为符合结构 (V) 的二价基团，

[0227] P 各自独立地为 2、3 或 4，更典型为 2 或 3，

[0228] r 各自独立地为 1 至约 100 的数，更典型为 2 至约 50 的数，

[0229] s 均为 0，

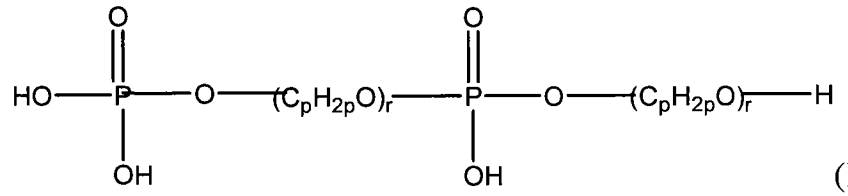
[0230] t 均为 1，以及

[0231] m 为 1 至 5 的整数。

[0232] 在一个实施方案中，有机磷材料选自：

[0233] (X)(1) 符合结构 (IX) 的有机磷化合物：

[0234]



(IX)

[0235] 其中：

[0236] p 为 2、3 或 4，更典型为 2 或 3，

[0237] r 为 4 至约 50 的数，

[0238] (IX)(2) 符合结构 (IX) 的有机磷化合物的盐，以及

[0239] (IX)(3) 包含 (IX)(1) 和 (IX)(2) 所述的化合物和 / 或盐中的两种或多种的混合物。

[0240] 在符合结构 (II) 的有机磷化合物的一个实施方案中：

[0241] R^6、R^8 以及各 R^7 均为 H，

[0242] R^4 和 R^5 均不存在，

[0243] R^3 各自独立地为符合结构 (VI) 的二价基团，

[0244] R^{12} 基团、包括与它们连接的碳原子一同稠合形成 (C_6-C_8) 烃环，

[0245] R^{13} 均为 H，

[0246] p′ 为 2 或 3，

[0247] u 为 2，

[0248] v 为 1，

[0249] r’为 1 至 25 的数，

[0250] t′ 为 1 至 25 的数，

[0251] (v+r’) 的值与倍数 t’的乘积小于或等于约 100，以及

[0252] m 为 1 至 5 的整数。

[0253] 在符合结构 (II) 的有机磷化合物的一个实施方案中：

[0254] R^6、R^8 以及各 R^7 均为 H，

[0255] R^4 和 R^5 均不存在，

[0256] R^3 各自独立地为符合结构 (VII) 的二价基团，

[0257] R^{20} 为羟基或羟烷基，

[0258] R^{22} 为 H、烷基、羟基或羟烷基，

[0259] R^{23} 和 R^{21} 各自独立地为亚甲基、二（亚甲基）或三（亚甲基），

[0260] w 为 1 或 2，

[0261] p″ 为 2 或 3，

[0262] r″ 为 1 至 25 的数，

[0263] t″ 为 1 至 25 的数，

[0264] (w+r”) 的值与倍数 t″ 的乘积小于或等于约 100，以及

[0265] m 为 1 至 5 的整数。

[0266] 在一个实施方案中，有机磷化合物符合结构 (III)，R^3 均为符合结构 (V) 的二价基团，其中 s ＝ 0 并且 t ＝ 1，R^4 和 R^5 均不存在，并且 R^6、R^7 以及 R^8 均为 H。

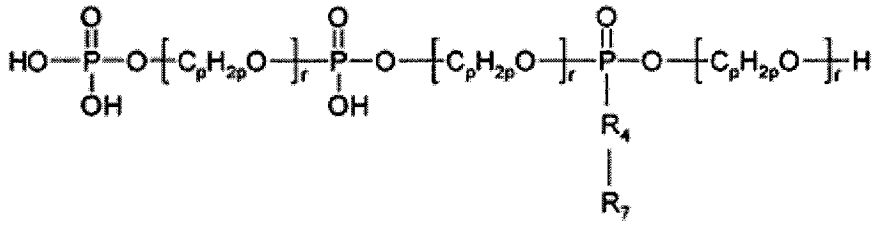
[0267] 在一个实施方案中，有机磷化合物符合结构 (IV)，其中 R^3 和 R^5 均符合结构 (V)，其

中 s = 0 并且 t = 1，且 R^6 和 R^8 均为 H。

[0268] 在一个实施方案中，有机磷材料 (b)(I) 包含符合结构 (I) 的两分子或多分子的缩合反应产物。

[0269] 在一个实施方案中，有机磷材料 (b)(I) 包含呈线型分子形式的、符合结构 (I) 的两分子或多分子的缩合反应产物，例如通过符合结构 (II) 的分子与符合结构 (IV) 的分子的缩合而形成的符合结构 (X) 的线型缩合反应产物：

[0270]

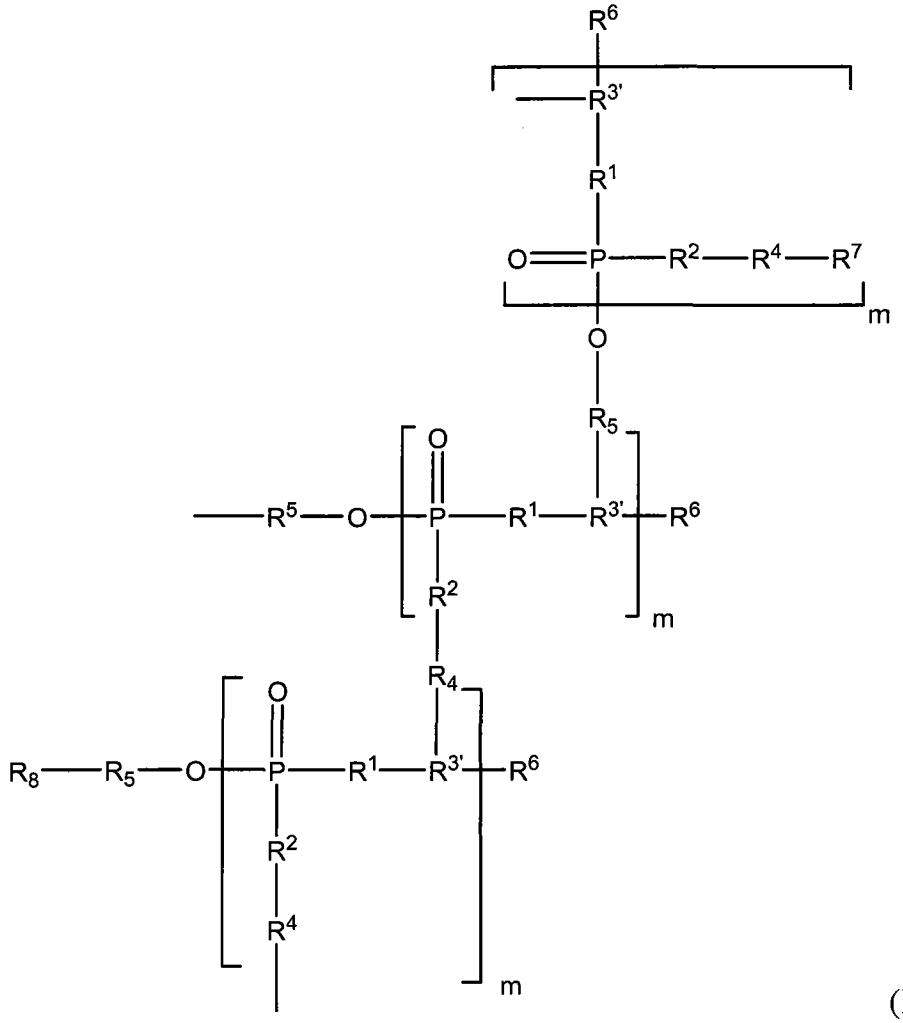


(X)

[0271] 其中 R^4、R^7、p、r 均如上所述。

[0272] 在一个实施方案中，有机磷材料 (b)(I) 包含呈交联网络形式的、符合结构 (I) 的两分子或多分子的缩合反应产物。示例性的交联缩合反应产物网络的一部分以结构 (XI) 示出：

[0273]



(XI)

[0274] 其中

[0275] R^1、R^2、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 m 均如上所述，并且

[0276] $R^{3'}$ 各自独立地为上述符合结构 (I) 的化合物中的 R^3 基团的残基，其中 R^3 基团为亚烷基氧基或多（亚烷基氧基）部分，该亚烷基氧基或多（亚烷基氧基）部分在所述亚烷基氧基或多（亚烷基氧基）部分的一个或多个碳原子上被羟基、羟烷基、羟基亚烷基氧基或羟基多（亚烷基氧基）取代，并且——$R^{3'}$ ——R^4——和——$R^{3'}$ ——R^5——分别表示该 R^3 基团与另外的符合结构 (I) 的化合物分子中的——$R^{3'}$ ——R^5——或 R^8——R^5——基团缩合而形成的连接。

[0277] 在一个实施方案中，有机磷材料 (b)(I) 包含符合结构 (I) 的两分子或多分子的缩合反应产物，并且该缩合反应产物形成共价交联的有机磷网络。通常而言，共价交联的有机磷网络在水中的溶解度小于符 合结构 (I) 的有机磷化合物在水中的溶解度，更典型地，共价交联的有机磷网络基本上不溶于水。

[0278] 本文中所用的术语“盐”是指由碱（包括无机碱或有机碱）或酸（包括无机酸或有机酸）制得的盐。

[0279] 在一个实施方案中，有机磷材料 (b)(I) 以盐的形式存在，其包含：衍生自符合结构 (I) 的有机磷化合物的阴离子（例如，通过羟基或羟烷基取代基的去质子化而得到的阴离子）；以及衍生自碱的带一个或多个正电荷的反离子。

[0280] 合适的带正电荷的反离子包括无机阳离子和有机阳离子，如钠阳离子、钾阳离子、钙阳离子、镁阳离子、铜阳离子、锌阳离子、铵阳离子、四烷基铵阳离子、和衍生自伯胺、仲胺和叔胺以及取代的胺的阳离子。

[0281] 在一个实施方案中，阳离子为一价阳离子，例如 Na^+ 或 K^+。

[0282] 在一个实施方案中，阳离子为多价阳离子，例如 Ca^{+2}、Mg^{+2}、Zn^{+2}、Mn^{+2}、Cu^{+2}、Al^{+3}、Fe^{+2}、Fe^{+3}、Ti^{+4}、Zr^{+4}，其中存在下列情况：有机磷化合物可以呈“盐络合物”的形式，所述盐络合物由有机磷化合物和多价阳离子形成。对于每分子中具有两个或多个阴离子位点（例如去质子化的羟基取代基）的有机磷化合物，有机磷化合物 - 多价阳离子络合物可形成离子型交联网络结构。通常而言，离子型交联有机磷网络在水中的溶解度小于符合结构 (I) 的有机磷化合物在水中的溶解度，更典型地，离子型交联有机磷网络基本上不溶于水。

[0283] 可通过已知的合成方法来制备合适的有机磷化合物，例如，通过（例如）美国专利 No.5,550,274、5,554,781 和 6,136,221 中所披露的方法，由一种或多种每分子中具有两个或多个羟基的化合物与磷酸、多磷酸、和 / 或磷酸酐的反应而获得。

[0284] 在一个实施方案中，阳离子固定于水不溶性基体上，从而形成水不溶性阳离子颗粒，并且亲水化层还含有阳离子颗粒。合适的基体包括无机氧化物颗粒，所述无机氧化物包括（例如）：单一元素的氧化物（如氧化铈、氧化钛、氧化锆、氧化铪、氧化钽、氧化钨、二氧化硅、氧化铋、氧化锌、氧化铟、和氧化锡）和这些氧化物的混合物； 以及这些元素混合物的氧化物，如铈 - 锆氧化物。通过动态光散射或光学显微镜测定，这种颗粒的平均粒径（″ D_{50} ″）可为约 1 纳米（“nm”）至约 50 微米（“μm”）、更典型为约 5nm 至约 1000nm、甚至更典型为约 10nm 至约 800nm、还更典型为约 20nm 至约 500nm。在一个实施方案中，铝阳离子固定于二氧化硅颗粒上。

[0285] 乙烯醇材料

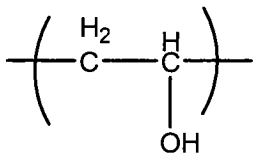
[0286] 如果需要，所述衣物洗涤剂组合物、或用于在洗衣前通过预浸渍来预处理污渍的

组合物可以进一步包含：

[0287] (c)(II)乙烯醇材料，该乙烯醇材料选自：

[0288] (c)(II)(1)包含符合结构(I-a)的单体单元的聚合物：

[0289]



(I-a)

[0290] (c)(II)(2)聚合物(b)(II)(1)的盐，

[0291] (c)(II)(3)一种或多种聚合物(b)(II)(1)的两分子或多分子的反应产物，以及

[0292] (c)(II)(4)包含(b)(II)(1)、(b)(II)(2)和(b)(II)(3)所述的聚合物、盐和/或反应产物中的两种或多种的混合物。

[0293] 在一个实施方案中，乙烯醇聚合物的重均分子量大于或等于约10,000、更典型为约10,000至约100,000、甚至更典型为约10,000至约30,000。在另一可供选择的实施方案（其赋予改善的耐久性）中，乙烯醇聚合物的重均分子量大于或等于约100,000、更典型为约100,000至约200,000。在另一使加工性和耐久性二者平衡的实施方案中，乙烯醇聚合物的重均分子量大于或等于约50,000、更典型为约50,000至约150,000、甚至更典型为约80,000至约120,000。

[0294] 在本申请中，除非另有说明，否则平均分子量为重均分子量。

[0295] 在一个实施方案中，通过如下方式制备乙烯醇聚合物：使乙烯基酯单体（例如乙酸乙烯酯）聚合，从而形成具有烃骨架和酯取代基 的聚合物（例如包含衍生自乙酸乙烯酯的单体单元的聚（乙酸乙烯酯）均聚物或共聚物），然后使聚合物的酯取代基的至少一部分水解，从而形成符合结构(I-a)的羟基取代的单体单元。在一个赋予改善的水溶解性以及改善的加工性的实施方案中，乙烯醇聚合物的水解度大于或等于约88％、更典型为大于或等于约88％至约95％。在本文中涉及乙烯醇聚合物（其通过使最初具有烃骨架和酯取代基的聚合物水解而制得）而使用的术语“水解度”是指被水解而形成羟基取代的单体单元的乙烯基酯取代的单体单元的相对含量，其以百分比表示。在另一个赋予改善的水溶解性以及改善的耐久性的实施方案中，乙烯醇聚合物的水解度大于或等于约99％。在又一个使水溶解性和耐久性二者折衷的实施方案中，该聚合物的水解度为约92％至约99％。

[0296] 在一个实施方案中，乙烯醇聚合物具有直链聚合结构。在另一可供选择的实施方案中，乙烯醇聚合物具有支化的聚合结构。

[0297] 在一个实施方案中，乙烯醇聚合物为仅由符合结构(I-a)的单体单元构成的乙烯醇均聚物。

[0298] 在一个实施方案中，乙烯醇聚合物为这样的乙烯醇共聚物，其含有结构符合结构(I-a)的单体单元，并且还含有结构不同于结构(I-a)的共聚单体单元。在一个实施方案中，乙烯醇聚合物为含有符合(I-a)的羟基取代的单体单元并含有酯取代的单体单元的共聚物，并且其通过对乙烯基酯均聚物进行不完全水解而制得。

[0299] 在一个实施方案中，乙烯醇共聚物中的符合结构(I-a)的单体单元的含量大于或等于约50摩尔％（“mol％”）、更典型为大于或等于约80摩尔％，而结构不同于结构(I-a)的共聚单体单元的含量小于约50摩尔％、更典型小于约20摩尔％。

[0300] 如上所述，具有符合结构 (I-a) 的单体单元的乙烯醇聚合物通常是通过如下方式得到的：使乙烯基酯单体聚合，然后使聚合物的乙烯基酯取代的单体单元水解。合适的乙烯醇共聚物通常是通过如下方式得到的：使乙烯基酯单体与任何可与该乙烯基酯单体共聚的烯属不饱和单体（包括（例如）其他乙烯基单体、烯丙基单体、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、丙烯酰胺单体）共聚，随后 使该酯取代的单体单元的至少一部分水解，从而形成符合结构 (I-a) 的羟基取代的单体单元。

[0301] 在一个实施方案中，乙烯醇聚合物包含符合结构 (I-a) 的单体单元，并且还包含不同于符合结构 (I-a) 的单体单元的亲水性单体单元。本文中所用的术语“亲水性单体单元”是指这样的单体单元，其中在 25℃下，这种单体单元的均聚物在均聚物浓度为 1 重量％的条件下可溶于水；所述亲水性单体单元包括（例如）衍生自（例如）如下物质的单体单元：羟基 (C_1-C_4) 烷基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺、(C_1-C_4) 烷基（甲基）丙烯酰胺、N,N- 二烷基 - 丙烯酰胺、烷氧基化（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇 - 单甲基丙烯酸酯和聚乙二醇 - 单甲醚甲基丙烯酸酯、羟基 (C_1-C_4) 丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、羟基 (C_1-C_4) 烷基乙烯基醚、N- 乙烯基吡咯、N- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮、2- 乙烯基吡啶和 4- 乙烯基吡啶、碳原子总数为 3 至 5 的烯属不饱和羧酸、氨基 (C_1-C_4) 烷基（甲基）丙烯酸酯、单 (C_1-C_4) 烷基氨基 (C_1-C_4) 烷基（甲基）丙烯酸酯和二 (C_1-C_4) 烷基氨基 (C_1-C_4) 烷基（甲基）丙烯酸酯、丙烯醇、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺。

[0302] 在一个实施方案中，乙烯醇聚合物包含符合结构 (I-a) 的单体单元，并且还包含疏水性单体单元。本文中所用的术语“疏水性单体单元”是指这样的单体单元，其中在 25℃下，这种单体单元的均聚物在均聚物浓度为 1 重量％的条件下不溶于水；所述疏水性单体单元包括（例如）衍生自（例如）如下物质的单体单元：（甲基）丙烯酸 (C_1-C_{18}) 烷基酯和（甲基）丙烯酸 (C_5-C_{18}) 环烷基酯、(C_5-C_{18}) 烷基（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯腈、乙烯基 (C_1-C_{18}) 烷酸酯、(C_2-C_{18}) 烯烃、(C_2-C_{18}) 卤代烯烃、苯乙烯、(C_1-C_6) 烷基苯乙烯、(C_4-C_{12}) 烷基乙烯基醚、氟化 (C_2-C_{10}) 烷基（甲基）丙烯酸酯、(C_3-C_{12}) 全氟烷基乙基硫代羰基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰氧烷基硅氧烷、N- 乙烯咔唑、马来酸 (C_1-C_{12}) 烷基酯、富马酸 (C_1-C_{12}) 烷基酯、衣康酸 (C_1-C_{12}) 烷基酯和中康酸 (C_1-C_{12}) 烷基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、氯丁二烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基乙基醚、全氟己基乙基硫代羰基氨基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙 烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸六氟异丙酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、三（三甲基硅氧基甲硅烷基丙基）甲基丙烯酸酯、和 3- 甲基丙烯酰氧丙基五甲基二硅氧烷。

[0303] 本文中所用的术语“（甲基）丙烯酸酯”表示丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或者丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，并且术语“（甲基）丙烯酰胺”表示丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、或者丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0304] 在一个实施方案中，包含符合结构 (I-a) 的单体单元的聚合物为无规共聚物。在另一个实施方案中，包含符合结构 (I-a) 的单体单元的共聚物为嵌段共聚物。

[0305] 制备合适的乙烯醇聚合物的方法是本领域已知的。在一个实施方案中，包含符合结构 (I-a) 的单体单元的聚合物通过下列方式来制备：通过已知的自由基聚合方法使一种或多种烯属不饱和单体（其至少包含一种乙烯基酯单体，如乙酸乙烯酯）聚合，然后使聚合物的至少一部分乙烯基酯单体单元水解，从而制得具有所需水解度的聚合物。在另一个

实施方案中，包含符合结构 (I-a) 的单体单元的聚合物是通过已知的受控自由基聚合技术（诸如可逆加成断裂链转移 (RAFT)、黄原酸酯交换法设计大分子 (MADIX)、或原子转移可逆聚合 (ATRP)）来制备的。

[0306] 在一个实施方案中，通常在脂肪醇反应介质内通过已知的溶液聚合技术来制备乙烯醇聚合物。

[0307] 在另一个实施方案中，在水性反应介质内，在一种或多种表面活性剂的存在下通过已知的乳液聚合技术来制备乙烯醇聚合物。

[0308] 在一个实施方案中，乙烯醇材料包括通过使乙烯醇聚合物分子交联而制得的微凝胶。

[0309] 在一个实施方案中，乙烯醇材料包括乙烯醇聚合物的盐，如钠盐或钾盐。

[0310] 在一个实施方案中，亲水化层包含一种或多种聚乙烯醇聚合物。聚乙烯醇聚合物是通过将聚（醋酸乙烯酯）水解而商业化生产的。在一个实施方案中，聚乙烯醇的分子量大于或等于约 10,000（其大致对应于聚合度大于或等于约 200），更典型地为从约 20,000 到约 200,000（其大致对应于聚合度为从约 400 到约 4000），其中术语“聚合度”是指聚乙烯醇聚合物中的乙烯醇单元的数量。在一个实施方案中，聚乙烯醇的水解度大于或等于约 50％，更典型地为大于或等于约 88％。

[0311] 在一个实施方案中，亲水化层包含有机磷材料 (b)(I) 和可任选的乙烯醇材料 (b)(II)。例如，这些成分的一些可能的重量比率（基于 100pbw 的亲水化层）为：

[0312] 从大于 0pbw 到小于 100pbw、或从约 0.1pbw 到约 99.9pbw、或从约 1pbw 到约 99pbw 的有机磷材料 (b)(I)，和

[0313] 可任选地从大于 0pbw 到小于 100pbw、或从约 0.1pbw 到约 99.9pbw、或从约 1pbw 到约 99pbw 的乙烯醇材料 (b)(II)。

[0314] 组合物以及衣物洗涤剂的使用方法

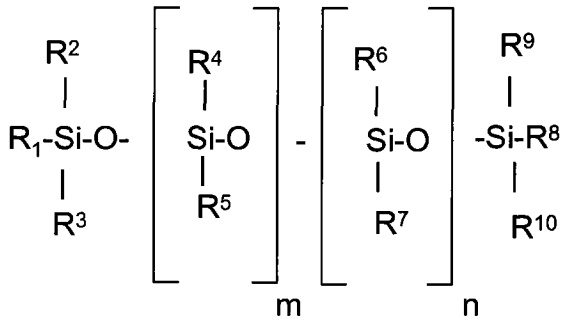
[0315] 除了本发明的有机磷材料（其用作棉或其他织物的去污剂）之外，本发明的衣物洗涤剂（其用于手洗或机洗）进一步包括辅料。PCT 国际公开 No. WO 98/39401 中披露了多种这样的衣物洗涤剂辅料，其全部内容以引用方式并入本申请。

[0316] 一般来说，衣物洗涤剂组合物为固体颗粒、液体或凝胶，按重量计，其包含较多的洗涤剂和较少的本发明的去污聚合物。此外，一般来说，本发明的洗涤织物的方法包括：在洗涤介质中洗涤织物制品，所述洗涤介质由较多（按重量计）的水和较少（按重量计）的第一洗涤剂和较少（按重量计）的第二去污聚合物构成。也可以存在少量的辅料。

[0317] I. 氨烷基 / 烷氧基硅烷 - 硅酮化合物

[0318] 本发明的组合物和方法中的辅料之一是氨基硅酮化合物，典型的是下式的氨基硅酮化合物：

[0319]



[0320] 其中：

[0321] R^1 和 R^8 独立地选自由氢、羟基、烷基（典型的是 C_1-C_4）和烷氧基（典型的是 C_1-C_4）构成的组，

[0322] R^2、R^3、R^9 和 R^{10} 独立地选自由烷基（典型的是 C_1-C_4）和烷氧基（典型的是 C_1-C_4）构成的组，条件是 R^2、R^3、R^9 和 R^{10} 中的一个可以是选自由伯氨基取代的烷基、仲氨基取代的烷基（典型的是 N-（氨基-烷基）-取代的氨烷基，使得该化合物同时具有伯胺和仲胺官能性）构成的组，

[0323] R^4、R^5 和 R^6 独立地选自由烷基（典型的是 C_1-C_4）和芳基（典型的是苯基）构成的组，

[0324] R^7 选自由伯氨基取代的烷基、仲氨基取代的烷基（典型的是 N-（氨基-烷基）-取代的氨烷基，使得该化合物同时具有伯胺和仲胺官能性）构成的组，

[0325] m 和 n 是数字，其中 m 比 n 大（m ： n 的比通常为从约 2 ： 1 到约 500 ： 1，更通常为从约 40 ： 1 到约 300 ： 1，最通常为从约 85 ： 1 到约 185 ： 1），并且 n 和 m 之和使得所得到的氨基硅酮化合物的粘度在 25° 下为从约 10 到约 100,000cps（通常 n 和 m 之和为从约 5 到约 600，更通常为从约 50 到约 400，最通常为从约 135 到约 275）。

[0326] 对于硅酮化合物的制备和性质，在文献Silicones :Chemistry andTechnology，第 21-31 页和第 75-90 页（德国 Essen 市 Vulkan-Verlag 的 CRC 出版社，1991 年）和 Harman 等人的“Silicones”，Encyclopedia ofPolymer Science and Engineering，第 15 卷（John Wiley & Sons 公司，1989 年）中进行了概括讨论，其内容以引用方式并入本申请。优选的氨基硅酮化合物披露于（例如）JP-047547(J57161170)（信越化学工业株式会社）中。特别优选的氨基硅酮化合物为式 I 中的 3 种，其中 (1)R^1 和 R^8 为甲氧基，R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^9 和 R^{10} 为甲基，R^7 为 N- 氨基乙基 -3- 氨基丙基，m 为约 135，n 为约 1.5 ；(2)R^1 和 R^8 为甲氧基，R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^9 和 R^{10} 为甲基，R^7 为 N- 氨基乙基 -3- 氨基丙基，m 为约 270，n 为约 1.5 ；(3) R^1 和 R^8 为乙氧基，R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^9 和 R^{10} 为甲基，R^7 为 3- 氨基丙基，m 为约 135，n 为约 1.5。其他氨基硅酮化合物包括 ：其中 R^1、R^2 和 R^8 为乙氧基，R^3 为 3- 氨基丙基，R^4、R^5、R^6、R^9 和 R^{10} 为甲基，m 为约 8，n 为 0 的那些。当然，对于纯氨基硅酮化合物，数字 m 和 n 为整数，但对于若干化合物的混合物，m 和 n 则被表示为分数或复合数字，以表示全部化合物的平均值。此外，上面的化学式并不是为了暗示嵌段共聚物结构，因此，该氨基硅酮化合物可以具有无规或嵌段的结构。典型的是，按重量计，基团 R^4、R^5 和 R^6 的至少约 50％为甲基基团 ；更典型的是，至少约 90％为甲基基团，甚至更典型的是，约 100％为甲基基团。

[0327] 在室温下，氨基硅酮化合物通常为液体或粘性油的形式。

[0328] 在下面的可溶性粉末状洗涤剂组合物部分中所描述的氨基硅酮可以代替上述的

氨基硅酮。

[0329] II. 不溶性载体

[0330] 虽然氨基硅酮可以单独或作为水乳剂而用于本发明的某些组合物和方法中，但是优选将氨基硅酮与水不溶性固体载体联用，所述水不溶性固体载体例如为粘土、天然或合成硅酸盐、二氧化硅、树脂、蜡、淀粉、粉末状天然矿（如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、凹凸棒石、蒙脱土，膨润土或硅藻土）、或粉末状合成矿物（如，二氧化硅、氧化铝、或硅酸盐（特别是铝或镁的硅酸盐））。有用的无机试剂包括来自于天然或合成矿物的那些。载体的具体例子包括硅藻土，如 Celite®（美国科罗拉多州 Denver 市的 Johns Manville 公司）和绿土粘土（如，皂石和蒙脱土胶态粘土（如，Veegum®和 Van Gel®（美国肯塔基州 Murray 市的 Vanderbilt Minerals 公司）、或 Magnabrite®（美国伊利诺斯州 Skokie 市的 American Colloid 公司）））。合成的硅酸盐载体包括水合硅酸钙 Micro- Cel®和水合硅酸镁 Celkate®（美国新泽西州 Parsippany 市的 Seegot 公司）。载体也可以是链硅酸盐载体，如天然产生的偏硅酸钙（如，硅灰石，可用的有美国纽约州 Willsboro 市 Processed Minerals 公司的 NYAD®硅灰石系列）。载体也可以是合成的硅酸镁钠粘土、锂皂石粘土、和蒸气沉积二氧化硅。载 体可以是平均粒径小于 0.1 微米的、极为微细的材料。这类载体的例子有蒸气沉积二氧化硅和沉淀二氧化硅，通常它们的比表面积 (BET) 都大于 40m^2/g。

[0331] 尤其可用于本发明的组合物和方法中的粘土是这样的粘土：当其与硅酮化合物联合使用时，洗衣效果比将各组分单独用于洗涤剂组合物中时预期的效果好。这种粘土包括含有蒙脱土的粘土，其具有（在水中）溶胀性能和绿土结构。用于本发明中的典型的绿土粘土为膨润土，典型的是，膨润土最好是在水中具有显著的溶胀性能的那些，如钠膨润土、钾膨润土，或者是在钠或钾离子存在下能够溶胀的膨润土（如，钙膨润土）。这种溶胀型膨润土也被称为西方膨润土或怀俄明 (Wyoming) 膨润土，它们基本上都是钠膨润土。其他膨润土（如，钙膨润土）通常是非溶胀型的。膨润土中优选钠膨润土和钾膨润土（它们通常是溶胀型的）、以及钙膨润土和镁膨润土（它们通常是非溶胀型的，但能够溶胀）。其中优选利用钙膨润土（其中存在钠源）和钠膨润土。采用的膨润土不限于在美国产出的那些（如，怀俄明膨润土），还可以使用得自欧洲（包括意大利和西班牙）的膨润土，如钙膨润土（其可以通过采用碳酸钠处理而转换为钠膨润土，或可以用作钙膨润土）。通常，粘土的蒙脱土含量高而方晶石和 / 或石英的含量低。此外，其他具有与上述膨润土相类似的性质的、含有蒙脱土的绿土粘土可以全部或部分代替本申请所述的膨润土，但是典型的是，粘土为蒙脱土含量高而方晶石和石英的含量低的钠膨润土。

[0332] 能够溶胀的膨润土和同样有效的粘土的极限粒度 (ultimateparticle size) 在微米（例如，0.01 至 20 微米）范围内，而实际粒度小于 100 微米或小于 150 微米，例如，40 微米至 150 微米或 45 至 105 微米。这种粒度范围也适用于沸石助洗剂（其将在下文中进行描述）。膨润土和其他合适的能够溶胀的粘土也可能会聚结成较大的粒度，例如，直径高达 2 或 3 毫米。

[0333] 氨基硅酮化合物与载体的比率通常在从约 0.001 到约 2 的范围内，更通常在从约 0.02 到约 0.5 的范围内，最通常在从约 0.1 到约 0.3 的范围内。

[0334] III. 洗涤剂

[0335] 所有本发明（有关衣物洗涤剂的发明）的组合物和方法都采用洗涤剂、以及可任

选的其他功能性成分。可使用的洗涤剂和其他功能性成分的例子披露于1996年10月4日提交的美国专利申请No.08/726,437中，其内容以引用方式并入本申请。洗涤剂可以选自多种表面活性剂。

[0336] A.非离子表面活性剂

[0337] 在去污技术领域，非离子表面活性剂（包括HLB值从5至17的那些）是公知的。这种表面活性剂的例子列于美国专利No.3,717,630(Booth，1973年2月20日授权）、和美国专利No.3,332,880(Kessler等，1967年7月25日授权）中，它们的内容均以引用方式并入本申请。可用于本发明的适当的非离子表面活性剂的非限定性的例子如下：

[0338] (1)聚环氧乙烷与烷基酚的缩合物。这些化合物包括这样的烷基酚的缩合产物，该烷基酚具有含有约6到12个碳原子的烷基，并且该烷基酚与环氧乙烷既可以形成直链构型也可以形成支链构型，使得相对于每摩尔烷基酚，所述环氧乙烷的量为5至25摩尔。这类化合物的烷基取代基可以衍生自（例如）聚合的丙烯、二异丁烯，等等。这类化合物的例子包括壬基酚与环氧乙烷的缩合物（每摩尔壬基酚约9.5摩尔环氧乙烷）、十二烷基酚与环氧乙烷的缩合物（每摩尔酚约12摩尔环氧乙烷）、二壬基酚与环氧乙烷的缩合物（每摩尔酚约15摩尔环氧乙烷）、和二异辛基酚与环氧乙烷的缩合物（每摩尔酚约15摩尔环氧乙烷）。可商购获得的这种类型的非离子表面活性剂包括Igepal CO-630（由罗迪亚公司销售）、以及Triton X-45、X-114、X-100和X-102（全部由美国联合碳化物公司销售）。

[0339] (2)脂肪醇与约1至约25摩尔环氧乙烷的缩合产物。脂肪醇的烷基链可以是直链或支链的、伯烷基或仲烷基，一般包含约8至约22个碳原子。这种乙氧基化的醇的例子包括肉豆蔻醇与环氧乙烷的缩合产物（每摩尔醇约10摩尔环氧乙烷）、和椰油醇（具有不同长度(10至14个碳原子）的烷基链的脂肪醇的混合物）与环氧乙烷的缩合产物（每摩尔醇约9摩尔环氧乙烷）。可商购获得的这种类型的非离子表面活性剂的例子包括Tergitol 15-S-9（由美国联合碳化物公司销售）、以及Neodol 45-9、Neodol 23-6.5、Neodol 45-7和Neodol 45-4（由壳牌化学公司销售）。

[0340] (3)环氧乙烷与疏水性基部的缩合产物，该疏水性基部由环氧丙烷和丙二醇缩合形成。通常，这些化合物的疏水性部分的分子量为从约1500至1800，并显示出水不溶性。向该疏水性部分加入聚氧乙烯部分，往往会增加整个分子的水溶性，并且产物保持具有流动性，直到聚氧乙烯的含量约占缩合产物总重量的50％，这对应于与高达约40摩尔的环氧乙烷进行缩合。这种类型的化合物的例子包括某些可商购获得的Pluronic表面活性剂（由Wyandotte Chemical公司销售）。

[0341] (4)将环氧丙烷和乙二胺的反应产物与环氧乙烷进行缩合而得到的产物。这些产品的疏水性部分由乙二胺和过量的环氧丙烷的反应产物构成，所述疏水性部分的分子量为从约2500至约3000。该疏水性部分与环氧乙烷缩合，直到缩合产物含有约40％至约80％（按重量计）的聚氧乙烯，并且缩合产物的分子量达到从约5,000到11,000。这种类型的非离子表面活性剂的例子包括某些可商购获得的Tetronic化合物（由Wyandotte Chemical公司销售）。

[0342] (5)半极性非离子型洗涤剂表面活性剂包括水溶性胺氧化物（其含有一个具有约10到18个碳原子的烷基部分、和两个选自由含有1至约3个碳原子的烷基和含有1至约3个碳原子的羟烷基构成的组中的部分）、水溶性膦氧化物（其含有一个具有约10到18个碳

原子的烷基部分、和两个选自由含有约 1 至 3 个碳原子的烷基和含有约 1 至 3 个碳原子的羟烷基构成的组中的部分）、和水溶性亚砜（其含有一个具有约 10 到 18 个碳原子的烷基部分、和一个选自由含有约 1 至 3 个碳原子的烷基部分和含有约 1 至 3 个碳原子的羟烷基部分构成的组中的部分）。

[0343] 优选的半极性非离子型洗涤剂表面活性剂为具有下式的胺氧化物洗涤剂表面活性剂：

[0344] O

[0345] ↑

[0346] $R^1(OR^2)_xNR_2^3$

[0347] 其中 R^1 为含有约 8 至约 22 个碳原子的以下基团：烷基、羟烷基、或烷基苯基、或它们的混合物。R^2 为含有 2 至 3 个碳原子的亚烷基或含有 2 至 3 个碳原子的羟基亚烷基、或它们的混合物，x 是从 0 到约 3，每个 R^3 为含有 1 至约 3 个碳原子的烷基或含有 1 至约 3 个碳原子的羟烷基、或含有 1 至约 3 个氧化亚乙基基团的聚氧化乙烯基团，所述 R^3 基团可以相互连接，例如通过氧原子或氮原子，从而形成一个环形结构。

[0348] 优选胺氧化物洗涤剂表面活性剂是 C_{10}-C_{18} 烷基二甲基胺氧化物、C_8-C_{18} 烷基二羟乙基胺氧化物、和 C_{10}-C_{18} 烷氧基乙基二羟乙基胺氧化物。

[0349] 非离子型洗涤剂表面活性剂 (1)-(4) 是常规的乙氧基化的非离子型洗涤剂表面活性剂，可以使用它们的混合物。

[0350] 优选的用于液体组合物、粉末组合物和凝胶组合物的应用中的醇乙氧化物类非离子表面活性剂为可生物降解的，并具有下式：

[0351] $R(OC_2H_4)_nOH$

[0352] 其中 R 为含有约 8 至约 22 个碳原子、优选约 10 至约 20 个碳原子的伯烷基链或仲烷基链，n 是平均值，为约 2 至约 12、特别是从约 2 至约 9。非离子表面活性剂具有从约 5 至约 17、优选是从约 6 至约 15 的 HLB 值（亲水亲油平衡值）。HLB 值在文献 Nonionic Surfactants(M. J. Schick, Marcel Dekker 公司，1966 年）的第 606-613 页有详细定义，其内容以引用方式并入本申请。在优选的非离子表面活性剂中，n 为从 3 至 7。从性能的角度来看，优选线性伯醇乙氧化物（例如，由有机醇类制备的、含有约 20％ 2- 甲基支化异构体的醇乙氧化物，可以以商标 Neodol 商购自壳牌化学公司）。

[0353] 尤其优选的用于液体、粉末和凝胶应用中的非离子表面活性剂包括：C_{10} 醇与 3 摩尔环氧乙烷的缩合产物；牛脂醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物；椰油醇与 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物、椰油醇与 6 摩尔 环氧乙烷的缩合产物；C_{12} 醇与 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物；C_{12-13} 醇与 6.5 摩尔环氧乙烷的缩合产物、以及经过汽提而基本上脱除所有低级乙氧化物和未乙氧基化的成分的该缩合产物；C_{12-13} 醇与 2.3 摩尔环氧乙烷的缩合产物、以及经过汽提而基本上脱除所有低级乙氧化物和未乙氧基化的成分的该缩合产物；C_{12-13} 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物；C_{14-15} 醇与 2.25 摩尔环氧乙烷的缩合产物；C_{14-15} 醇与 4 摩尔环氧乙烷的缩合产物；C_{14-15} 醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物；C_{14-15} 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物。对于肥皂块应用，非离子表面活性剂优选熔点在约 25℃以上的、在室温下为固体的那些，更优选熔点在约 30℃以上的那些。采用低熔点非离子表面活性剂制造的本发明的肥皂块，一般都太软，不符合本发明对于肥皂块坚硬性的要求。

[0354] 此外，当非离子表面活性剂的量增加，例如，当含有约 20 重量％以上的表面活性剂时，肥皂块通常可能成为油性的。

[0355] 本发明（而不限于肥皂块的应用）可用的非离子表面活性剂的例子包括：脂肪酸甘油酯和聚甘油酯，脱水山梨醇蔗糖脂肪酸酯 (sorbitansucrose fatty acid ester)，聚氧乙烯烷基醚和烷基烯丙基醚，聚氧乙烯羊毛脂醇，甘油和聚氧乙烯甘油脂肪酸酯，聚氧乙烯丙二醇酯和山梨醇脂肪酸酯，聚氧乙烯羊毛脂、蓖麻油或硬化蓖麻油衍生物，聚氧乙烯脂肪酸酰胺、聚氧乙烯烷基胺、烷基吡咯烷酮、葡糖酰胺、烷基多聚葡萄糖苷、以及单－和二－烷醇酰胺。

[0356] 典型的脂肪酸甘油酯和聚甘油酯、以及典型的脱水山梨醇蔗糖脂肪酸酯、脂肪酸酰胺和聚氧化乙烯／聚氧化丙烯嵌段共聚物披露于 Hartman 等的美国专利 No. 5,510,042 中，其内容以引用方式并入本申请。

[0357] 典型的蓖麻油衍生物是乙氧基化的蓖麻油。需要指出的是，其他乙氧基化的天然脂肪、油或蜡也是适合的。。

[0358] 聚氧乙烯脂肪酸酰胺是通过将脂肪酸酰胺与一摩尔或两摩尔的环氧乙烷进行乙氧基化或通过将单－或二－乙醇胺与脂肪酸缩合而制得的。

[0359] 聚氧乙烯烷基胺包括具有下式的那些：$RNH-(CH_2CH_2O)_n-H$，其 中 R 是 C_6 至 C_{22} 的烷基，n 是从 1 至约 100。

[0360] 单烷醇酰胺包括具有下式的那些：$RCONHR^1OH$，其中 R 是 C_6 至 C_{22} 的烷基，R^1 是 C_1 至 C_6 的亚烷基。二烷醇酰胺典型的是以下物质的混合物：

[0361] 二乙醇酰胺：$RCON(CH_2CH_2OH)_2$；

[0362] 酰胺酯：$RCON(CH_2CH_2OH)-CH_2CH_2OOCR$；

[0363] 胺酯：$RCOOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$；和

[0364] 胺皂：$RCOOH_2N(CH_2CH_2OH)_2$，

[0365] 其中上式中的 R 是具有 6 至 22 个碳原子的烷基。

[0366] 优选但非限制性的用于洗涤皂产品的表面活性剂的例子如下：

[0367] 直链伯醇烷氧化物

[0368] HLB 值在本发明所述的范围内的正十六醇、和正十六醇、和正十八醇的十－、十一－、十二－、十四－和十五－乙氧化物，均为本发明可用的非离子表面活性剂。可用于本发明中作为组合物的常规非离子表面活性剂的示例性的乙氧基化的伯醇为 $n-C_{18}EO(10)$、$n-C_{14}EO(13)$、和 $n-C_{10}EO(11)$。链长在“牛脂”链长范围内的混合的天然或合成醇的乙氧化物也可用于本发明中。这类材料的具体例子包括牛脂醇 -EO(11)、牛脂醇 -EO(18) 和牛脂醇 -EO(25)。

[0369] 直链仲醇烷氧化物

[0370] HLB 值在本发明所述的范围内的 3- 十六醇、2- 十八醇、4- 二十醇、和 5- 二十醇的十－、十一－、十二－、十四－、十五－、十八－和十九－乙氧化物，均为本发明可用的常规非离子表面活性剂。可用于本发明中的示例性的乙氧基化的仲醇为 $2-C_{16}EO(11)$、$2-C_{20}EO(11)$ 和 $2-C_{16}EO(14)$。

[0371] 烷基酚烷氧化物

[0372] 与醇烷氧化物的情况相同，HLB 值在本发明所述的范围内的烷基化的酚（特别是

一元烷基酚）的六－至十八－乙氧化物，均为本发明组合物中可用的常规非离子表面活性剂。对－十三基酚、间－十五基酚等的六－至十八－乙氧化物均可用于本发明。可用于本发明的混合物中的示例性的乙氧基化的烷基酚为对－十三基酚 EO(11) 和对－十五基酚 EO(18)。尤其优选的是壬基壬苯醇醚 -49（已知为 Igepal® DM-880，得 自罗迪亚公司）。

[0373] 如本文所用并如本领域公知的，在非离子表面活性剂的分子式中亚苯基相当于含有 2 至 4 个碳原子的亚烷基。就本发明的目的而言，含有亚苯基的非离子表面活性剂被看成是含有这样的等价碳原子数，该等价碳原子数是将烷基的碳原子与每一亚苯基计为约 3.3 个碳原子相加所得到的和。

[0374] 烯属的烷氧化物

[0375] 可以将与上文刚刚披露的那些醇和酚相对应的烯基醇（伯醇和仲醇）和烯基酚乙氧基化而达到在本发明所述的范围内的 HLB 值，并将所得物用作本发明的组合物中的常规非离子表面活性剂。

[0376] 支链烷氧化物

[0377] 可以将可用的支链伯醇和仲醇乙氧基化，并将所得物用作本发明的组合物中的常规非离子表面活性剂。

[0378] 上述乙氧基化的非离子表面活性剂可单独或组合使用于本发明的组合物中，术语“非离子表面活性剂”包括混合的非离子表面活性剂。

[0379] 烷基多糖

[0380] 本发明的更进一步适合的非离子表面活性剂包括烷基多糖，优选具有下式的烷基多糖苷 (alkylpolyglycoside)：

[0381] $RO(C_nH_{2n}O)_t(Z)_x$

[0382] 其中：

[0383] Z 衍生自葡萄糖；

[0384] R 为选自由 C_{10}-C_{18}（优选 C_{12}-C_{14}）的烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基、以及它们的混合物构成的组中的疏水性基团；

[0385] n 为 2 或 3；优选 2；

[0386] t 为 0 到 10；优选 0；并且

[0387] x 为 1.5 到 8；优选 1.5 到 4；更优选 1.6 到 2.7。

[0388] 这些表面活性剂披露于文献 Llenado 的美国专利 4,565,647（1986 年 1 月 21 日授权）、Cook 等的美国专利 4,536,318（1985 年 8 月 20 日授权）、Llenado 等的美国专利 4,536,317（1985 年 8 月 20 日授权）、Llenado 的美国专利 4,599,188（1986 年 7 月 8 日授权）、Payne 的美国专利 4,536,319（1985 年 8 月 20 日授权）中，所有这些文献全部以引用方式并入本申请。

[0389] 本发明的组合物也可以包括上述非离子表面活性剂的混合物。

[0390] Hartman 等的美国专利 5,510,042 和 Llenado 等的美国专利 4,483,779 提供了关于用于块状和液体状洗涤剂产品的非离子表面活性剂的全面论述，这些文献以引用方式并入本申请。

[0391] B. 阴离子表面活性剂

[0392] 阴离子表面活性剂包括连接有极性增溶基团羧酸根、磺酸根、硫酸根或磷酸根的

任何已知的疏水物（包括盐）。盐可以是这类表面活性剂的钠盐、钾盐、铵盐和胺盐。有用的阴离子表面活性剂可以是含硫的有机反应产物，其分子结构中具有含约 8 至约 22 个碳原子的烷基和磺酸基或硫酸酯基、或它们的混合物。（术语“烷基”包含酰基中的烷基部分。）这组可用于本发明中的合成洗涤表面活性剂的例子为烷基硫酸盐（特别是由牛油或椰油的甘油脂制得的高级醇（C_8-C_{18} 碳原子）经硫酸酯化而得到的那些）、和烷基苯磺酸盐。

[0393] 其他可用于本发明的阴离子表面活性剂包括：α－磺化脂肪酸的酯（优选酯基中含有约 6 到 20 个碳原子的那些）、2- 酰氧基烷 -1- 磺酸（优选酰基中含有约 2 到 9 个碳原子、而烷烃部分中含有约 9 到约 23 个碳原子的那些）、烷基醚硫酸盐（优选烷基中含有约 10 到 20 个碳原子、且含有约 1 至 30 摩尔氧化亚乙基的那些）、烯烃属磺酸盐（优选含有约 12 至 24 个碳原子的那些）、β－烷氧基烷磺酸盐（优选烷基中含有约 1 至 3 个碳原子、而烷烃部分中含有约 8 至 20 个碳原子的那些）。

[0394] 基于高级脂肪酸的阴离子表面活性剂，即，“皂”是可用于本发明的阴离子表面活性剂。含有约 8 到约 24 个碳原子（优选约 10 到约 20 个碳原子）的高级脂肪酸、以及椰油皂和牛油皂也可以用作本发明的防腐蚀剂 (corrosion inhibitor)。

[0395] 本发明优选的水溶性阴离子有机表面活性剂包括直链烷基苯磺 酸盐（其烷基含有约 10 到约 18 个碳原子）、支链烷基苯磺酸盐（其烷基含有约 10 到约 18 个碳原子）、牛油系列的烷基硫酸盐、椰油系列的烷基甘油磺酸盐、烷基醚（乙氧基化的）硫酸盐（其中烷基部分含有约 12 至 18 个碳原子、并且其中乙氧基化的平均程度在 1 至 12（尤其是 3 至 9）之间变化）、牛油醇与约 3 至 12（尤其是 6 至 9）摩尔的环氧乙烷的硫酸化缩合产物、和含有约 14 至 16 个碳原子的烯烃属磺酸盐。

[0396] 优选的可用于本发明中的具体阴离子表面活性剂包括：直链 C_{10}-C_{14} 烷基苯磺酸盐 (LAS)、支链 C_{10}-C_{14} 烷基苯磺酸盐 (ABS)、牛油烷基硫酸盐、椰油烷基甘油醚磺酸盐、混合 C_{10}-C_{18} 牛油醇与约 1 至约 14 摩尔的环氧乙烷的硫酸化缩合产物、和含有约 10 至 18 个碳原子的高级脂肪酸的混合物。

[0397] 需要认识到，任何上述的阴离子表面活性剂，在本发明中可以单独使用或作为混合物使用。此外，商品级的表面活性剂可以包含非干扰性的工艺副产物成分。例如，商品化的烷芳基磺酸盐（优选 C_{10}-C_{14} 的那些）可包含烷基苯磺酸盐、烷基甲苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐和烷基聚苯型磺酸盐。这种材料和它们的混合物都打算用于本发明中。

[0398] 本发明使用的阴离子表面活性剂的其他例子包括脂肪酸皂类、醚羧酸及其盐、烷磺酸盐、a- 烯烃属磺酸盐、高级脂肪酸酯的磺酸盐、高级醇硫酸酯或醚酯盐、烷醇（优选高级醇）磷酸酯和醚酯盐、以及高级脂肪酸与氨基酸的缩合物。

[0399] 脂肪酸皂类包括具有下式的那些：R-C(O)OM，其中 R 是 C_6 至 C_{22} 的烷基，M 优选是钠。

[0400] 醚羧酸盐及其盐包括具有下式的那些：$R-(OR^1)_n-OCH_2C(O)OM$，其中 R 是 C_6 至 C_{22} 的烷基，R^1 是 C_2 至 C_{10}（优选 C_2）的烷基，M 优选是钠。

[0401] 烷磺酸盐和 α－烯烃属磺酸盐具有下式：$R-SO_3M$，其中 R 分别是 C_6 至 C_{22} 的烷基或 α－烯烃，M 优选是钠。

[0402] 高级脂肪酸酯的磺酸盐包括具有下式的那些：

[0403] $RC(O)O-R^1-SO_3M$，

[0404] 其中 R 是 C_{12} 至 C_{22} 的烷基，R^1 是 C_1 至 C_{18} 的烷基，M 优选是钠。

[0405] 高级醇硫酸酯盐包括具有下式的那些：

[0406] $RC(O)O-R^1-OSO_3M$，

[0407] 其中 R 是 C_{12} 至 C_{22} 的烷基，R^1 是 C_1 至 C_{18} 的羟烷基，M 优选是钠。

[0408] 高级醇硫酸醚酯盐包括具有下式的那些：

[0409] $RC(O)(OCH_2CH_2)_x-R^1-OSO_3M$，

[0410] 其中 R 是 C_{12} 至 C_{22} 的烷基，R^1 是 C_1 至 C_{18} 的羟烷基，M 优选是钠，x 是 5 至 25 的整数。

[0411] 高级醇磷酸酯和醚酯盐包括具有下式的化合物：

[0412] $R-(OR^1)_n-OPO(OH)(OM)$；

[0413] $(R-(OR^1)_n-O)_2PO(OM)$；和

[0414] $(R-(OR^1)_n-O)_3-PO$，

[0415] 其中 R 是具有 12 至 22 个碳原子的烷基或羟烷基，R^1 是 C_2H_4，n 是 5 至 25 的整数，M 优选是钠。

[0416] 在此，其他的阴离子表面活性剂为椰油脂肪酸单甘酯磺酸钠和椰油脂肪酸单甘酯硫酸钠、烷基酚环氧乙烷醚硫酸的钠盐或钾盐（每分子含有约 1 至约 10 个环氧乙烷单元，并且其中烷基含有约 8 至约 12 个碳原子）、以及烷基环氧乙烷醚硫酸的钠盐或钾盐（每分子含有约 1 至约 10 个环氧乙烷单元，并且其中烷基含有约 10 至约 20 个碳原子）。

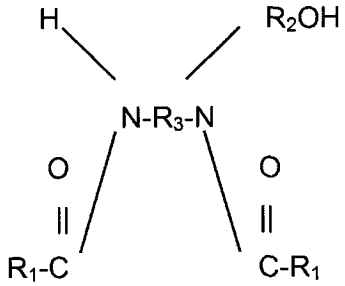
[0417] C. 阳离子表面活性剂

[0418] 本发明优选的阳离子表面活性剂是高级脂肪酸与多元胺的反应产物，所述多元胺选自由羟烷基亚烷基二胺和二亚烷基三胺及它们的混合物构成的组。

[0419] 一种优选的组分是选自由以下物质、以及它们的混合物构成的组中的含氮化合物：

[0420] (i) 高级脂肪酸与羟烷基亚烷基二胺以约为 2 ： 1 的分子比例反应 得到的反应产物混合物，所述反应产物含有这样的组合物，该组合物含有具有下式的化合物：

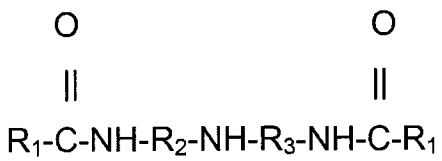
[0421]



[0422] 其中 R_1 为非环式的脂肪族 $C_{15}-C_{21}$ 烃基，R_2 和 R_3 是二价的 C_1-C_3 亚烷基；可以以商业品 MAZAMIDE 6 得自 PPG 公司；

[0423] (ii) 高级脂肪酸与二亚烷基三胺以约为 2 ： 1 的分子比例反应得到的反应产物，所述反应产物含有这样的组合物，该组合物含有具有下式的化合物：

[0424]

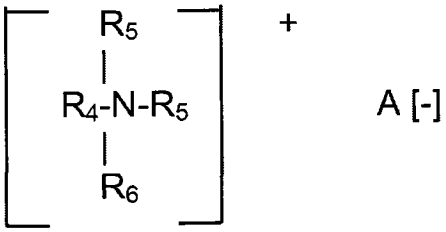


[0425] 其中 R_1、R_2 和 R_3 的定义如上。

[0426] 另一优选的组分是这样的阳离子含氮盐，该阳离子含氮盐含有一个长链非环式的脂肪族 C_{15}-C_{22} 烃基团，该阳离子含氮盐选自由以下物质、以及它们的混合物构成的组：

[0427] (i) 具有下式的非环式季铵盐：

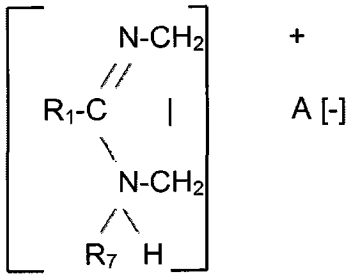
[0428]



[0429] 其中 R_4 是非环式的脂肪族 C_{15}-C_{22} 烃基团，R_5 和 R_6 是 C_1-C_4 饱和烷基或羟烷基，A[-] 是阴离子（特别是在下文中更详细描述的那些），这些表面活性剂的例子是由 Sherex Chemical 公司以 ADGEN 商标销售的那些；

[0430] (ii) 具有下式的取代的咪唑啉鎓盐：

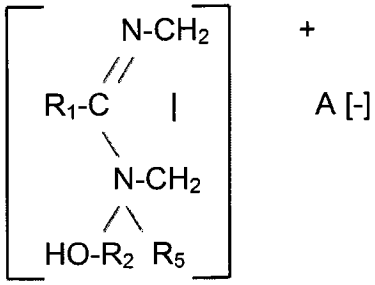
[0431]



[0432] 其中 R_1 是非环式的脂肪族 C_{15}-C_{21} 烃基团，R_7 是氢或 C_1-C_4 饱和烷基或羟烷基，A[-] 是阴离子；

[0433] (iii) 具有下式的取代的咪唑啉鎓盐：

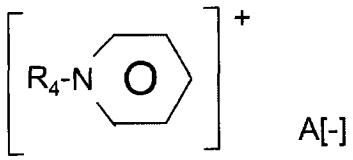
[0434]



[0435] 其中 R_2 是二价的 C_1-C_3 亚烷基，R_1、R_5 和 A[-] 的定义如上；一个例子是可以以商标 Monaquat ISIES 商购自 Mona Industries 公司的物质；

[0436] (iv) 具有下式的烷基吡啶盐：

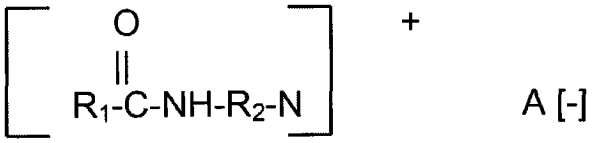
[0437]



[0438] 其中 R_4 是非环式的脂肪族 C_{16}-C_{22} 烃基团，A[-] 是阴离子；以及

[0439] (v) 具有下式的烷酰胺亚烷基吡啶盐：

[0440]

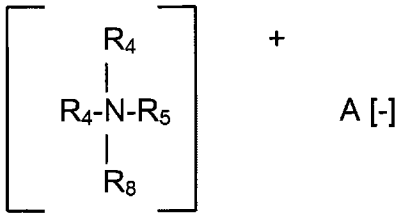


[0441] 其中 R_1 是非环式的脂肪族 C_{15}-C_{21} 烃基团，R_2 是二价的 C_1-C_3 亚烷基，A[-] 是离子基团。

[0442] 另一类优选的阳离子含氮盐含有两个或两个以上的长链非环式的脂肪族 C_{15}-C_{22} 烃基团、或一个所述烃基团和一个芳烷基，该阳离子含氮盐选自由以下物质、以及它们的混合物构成的组：

[0443] (i) 具有下式的非环式季铵盐：

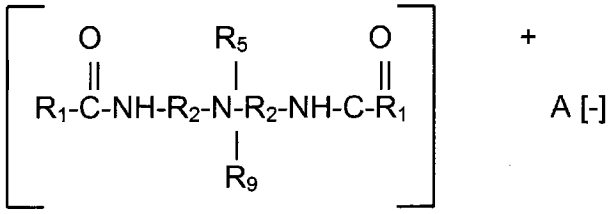
[0444]



[0445] 其中各 R_4 是非环式的脂肪族 C_{15}-C_{22} 烃基团，R_5 是 C_1-C_4 饱和烷基或羟烷基，R_8 选自由 R_4 和 R_5 基团构成的组，A[-] 是如上定义的阴离子；这些表面活性剂的例子是由 Sherex 公司以 Adgen 商标销售的那些；

[0446] (ii) 具有下式的二酰胺基季铵盐：

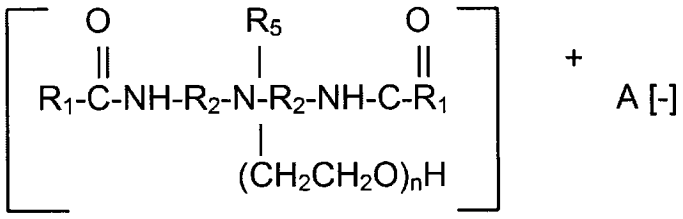
[0447]



[0448] 其中各 R_1 是非环式的脂肪族 C_{15}-C_{21} 烃基团，R_2 是含有 1 至 3 个碳原子的二价亚烷基，R_5 和 R_9 是 C_1-C_4 饱和烷基或羟烷基，A[-] 是阴离子；这些表面活性剂的例子是由 Sherex Chemical 公司以 VARISOFT 商标销售的那些；

[0449] (iii) 具有下式的二氨基烷氧化的季铵盐：

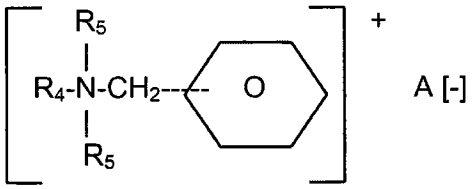
[0450]



[0451] 其中 n 等于 1 至约 5，R_1、R_2、R_5 和 A[-] 的定义如上；

[0452] (iv) 具有下式的季铵化合物：

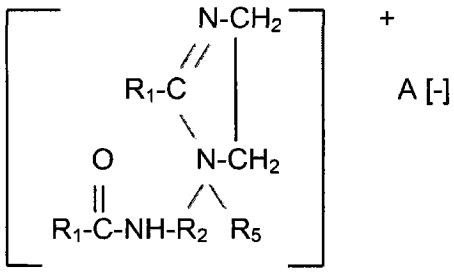
[0453]



[0454] 其中各 R_4 是非环式的脂肪族 C_{15}-C_{22} 烃基团，各 R_5 是 C_1-C_4 饱和烷基或羟烷基，A[-] 是阴离子；这些表面活性剂的例子是由 OnyxChemical 公司以 **Ammonyx®** 490 商标销售的那些；

[0455] (v) 具有下式的取代的咪唑啉鎓盐：

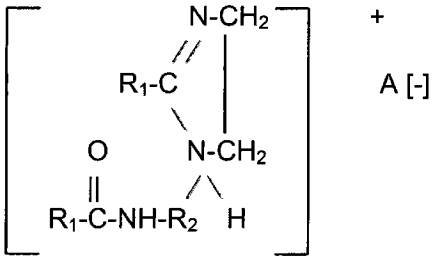
[0456]



[0457] 其中各 R_1 是非环式的脂肪族 C_{15}-C_{21} 烃基团，R_2 是含有 1 至 3 个碳原子的二价亚烷基，R_5 和 A[-] 的定义如上；这些表面活性剂的例子是由 Sherex Chemical 公司以 Varisoft 475 和 Varisoft 445 商标销售的那些；以及

[0458] (vi) 具有下式的取代的咪唑啉鎓盐：

[0459]



[0460] 其中 R_1、R_2 和 A[-] 的定义如上。

[0461] 更优选的常规阳离子表面活性剂选自由烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、烷基吡啶盐、烷基异喹啉鎓盐、苄索氯铵、以及酰基氨基酸阳离子表面活性剂。

[0462] 阴离子 A

[0463] 在本发明的阳离子含氮盐中，阴离子 A[-] 提供电中性。大多数情况下，用来为这

些盐提供电中性的阴离子是卤素离子，如，氯离子、溴离子、或碘离子。但是，也可以使用其他阴离子，如甲基硫酸根、乙基硫酸根、醋酸根、甲酸根、硫酸根、碳酸根，等等。本发明中优选氯离子和甲基硫酸根作为阴离子 A。

[0464] 在洗衣漂洗循环时添加的组合物中，阳离子表面活性剂通常被用作织物柔软剂。已经有许多不同类型的织物调理剂被应用于漂洗循环时添加的织物调理组合物中，如 Trinh 等的美国专利 No. 5,236,615 和 Trinh 等的美国专利 No. 5,405,542 所披露的那样，这两篇专利的全文以引用方式并入本申请。最优选的此类表面活性剂是季铵化合物。许多这样的季铵化合物已被披露，例如 Hartman 等的美国专利 No. 5,510,042，其全文以引用方式并入本申请。这些化合物可能为非环式季铵盐（优选具有两个连接到氮原子的长链烷基）的形式。此外，如 Pracht 等的美国专利 No. 4,127,489 所披露的那样，在处理织物过程中，可单独使用咪唑啉鎓盐，或将咪唑啉鎓盐与其他处理剂组合使用，该专利的全文以引用方式并入本申请。Johnson 的美国专利 No. 2,874,074 披露了使用咪唑啉鎓盐来调理织物；Rudy 的美国专利 No. 3,681,241 和 Sherrill 等的美国专利 No. 3,033,704 披露了织物调理组合物，其含有咪唑啉鎓盐和其他织物调理剂的混合物。这些专利的全文以引用方式并入本申请。

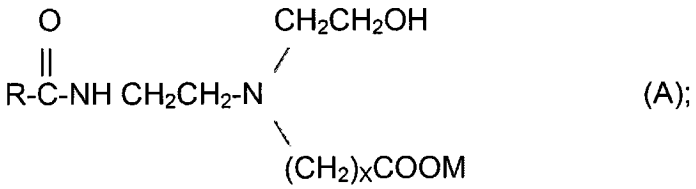
[0465] D. 两性表面活性剂

[0466] 在酸性或碱性介质中，两性表面活性剂在其分子的亲水部分上具有正电荷或负电荷或两种电荷兼而有之。

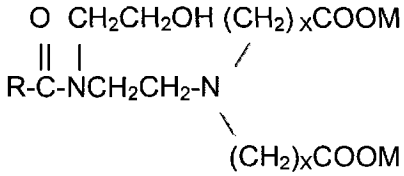
[0467] 本发明可用的两性表面活性剂的例子包括氨基酸、甜菜碱、磺基甜菜碱 (sultaine)、磷酸甜菜碱 (phosphobetaines)、咪唑啉鎓衍生物、大豆磷脂、和蛋黄卵磷脂。合适的两性表面活性剂的例子包括烷基两性羧基甘氨酸和烷基两性羧基丙酸、烷基两性二丙酸、烷基两性二乙酸、烷基两性甘氨酸、以及烷基两性丙酸的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或取代铵盐，其中所述烷基表示具有 6 至 20 个碳原子的烷基。其他合适的两性表面活性剂包括：具有 12 至 18 个碳原子的烷基亚氨基丙酸盐、烷基亚氨基二丙酸盐和烷基两性丙基磺酸盐，烷基甜菜碱、和酰氨基丙基甜菜碱、和烷基磺基甜菜碱 (alkylsultaine)、以及烷基酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱，其中所述烷基表示具有 6 至 20 个碳原子的烷基。

[0468] 特别有用的两性表面活性剂包括（例如）具有下列分子式的单羧酸盐和二羧酸盐：

[0469]

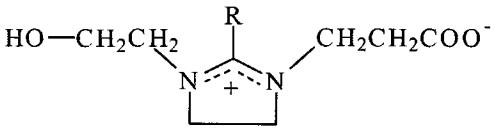


[0470]



(B);

和



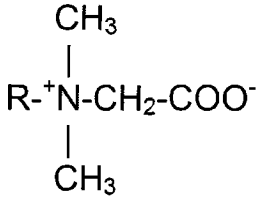
(C)

[0471] 其中 R 为具有 6 至 20 个碳原子的烷基，x 为 1 或 2，并且 M 为氢或钠。上述结构的混合物是特别优选的。

[0472] 上述两性表面活性剂的其他分子式包括：

[0473] 烷基甜菜碱

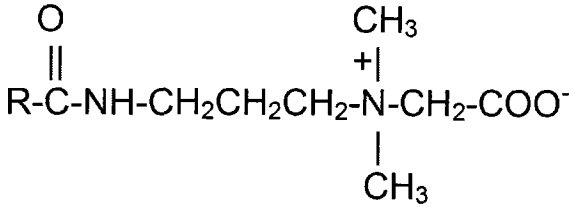
[0474]



(D);

[0475] 酰氨基丙基甜菜碱

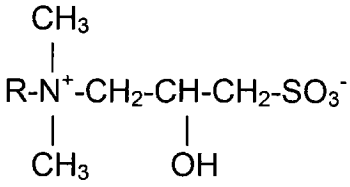
[0476]



(E)

[0477] 烷基磺基甜菜碱

[0478]

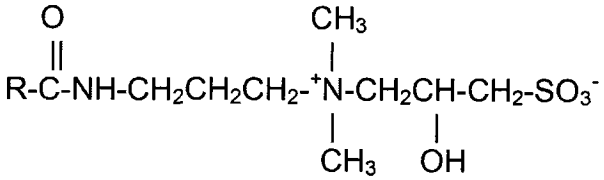


(F);

和

[0479] 烷基酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱

[0480]



(G);

[0481] 其中 R 为具有 6 至 20 个碳原子的烷基，M 为氢或钠。

[0482] 在上述两性表面活性剂中，特别优选的是烷基两性羧基甘氨酸、烷基两性羧基丙酸、烷基两性二丙酸、烷基两性二乙酸、烷基两性甘氨酸、烷基两性丙基磺酸和烷基两性丙酸的碱金属盐，其中所述烷基 表示具有 6 至 20 个碳原子的烷基。更优选的是所述烷基衍

生自椰油或为月桂基的化合物，例如椰油基两性二丙酸盐。这种椰油基两性二丙酸盐表面活性剂由罗迪亚公司以商标 MIRANOL C2M-SF CONC. 和 MIRANOL FBS 销售。

[0483] 其他市售可用的两性表面活性剂可得自罗迪亚公司，这些两性表面活性剂包括：

[0484]

椰油基两性乙酸盐（以商标 MIRANOL CM CONC 和 MIRAPON FA 销售），
椰油基两性丙酸盐（以商标 MIRANOL CM-SF CONC. 和 MIRAPON FAS 销售），
椰油基两性二乙酸盐（以商标 MIRANOL C2M CONC. 和 MIRAPON FB 销售），
月桂酰两性乙酸盐（以商标 MIRANOL HM CONC. 和 MIRAPON LA 销售），
月桂酰两性二乙酸盐（以商标 MIRANOL H2M CONC. 和 MIRAPON LB 销售），
月桂酰两性二丙酸盐（以商标 MIRANOL H2M-SF CONC. 和 MIRAPON LBS 销售），
由月桂酸和肉豆蔻酸的混合物获得的月桂酰两性二 乙酸盐（以商标 MIRANOL BM CONC. 销售）

[0485] 其他有用的两性表面活性剂为：

[0486]

己酰基两性二乙酸盐（以商标 MIRANOL S2M CONC. 销 售），
己酰基两性乙酸盐（以商标 MIRANOL SM CONC. 销售），
己酰基两性二丙酸盐（以商标 MIRANOL S2M-SF CONC. 销售），以及
硬脂酰基两性乙酸盐（以商标 MIRANOL DM 销售）。
椰油基两性丙基磺酸盐

[0487] E. 二聚表面活性剂

[0488] 二聚表面活性剂形成了一类特殊的表面活性剂。这些表面活性 剂具有通式：

[0489] $A-G-A^1$

[0490] 并由于它们包括两个由间隔 (G) 连接的表面活性剂部分 (A、A^1) 而得名，其中每个表面活性剂部分 (A、A^1) 均具有亲水基团和疏水基团。一般来说，两个表面活性剂部分 (A、A^1) 是相似的，但它们也可以是不同的。

[0491] 二聚表面活性剂是有利的，因为它们具有低的临界胶束浓度 (cmc)，因此，既包含二聚表面活性剂又包含常规表面活性剂的溶液的 cmc 降低了。较低的 cmc 改善了增溶性并提高了在较低的表面活性剂用量下的去污力，并且出乎预料地提高了本发明所要求保护的去污聚合物的沉积，其验证的结果示于下文中。相比仅与常规的非二聚表面活性剂混合时的情况，与二聚表面活性剂混合时去污剂能更好地附着在被洗的织物上。

[0492] 此外，二聚表面活性剂使得 pC_{20} 值和克拉夫特点 (Krafft points) 都低。pC_{20} 值是将溶剂的表面张力减少 20 达因 / 厘米时溶液相中的表面活性剂浓度的测量值。它是表面活性剂被吸附到溶液表面的倾向性的度量。克拉夫特点是表面活性剂的溶解度等于 cmc 时的温度。克拉夫特点低意味着在水中的溶解性更好，在制备配制物时自由度更大。

[0493] 文献中报道了许多二聚表面活性剂，参见例如，文献 Okahara 等，J. Japan Oil Chem. Soc. 746(Yukagaku)(1989)；文献 Zhu 等，67JAOCS 7，459(1990 年 7 月)；文献 Zhu 等，68JAOCS 7，539(1991)；Menger 等，J. Am. Chemical Soc. 113，1451(1991)；文献 Masuyama 等，41J. Japan Chem. Soc. 4，301(1992)；文献 Zhu 等，69JAOCS 1，30(1992 年 1 月)；文献 Zhu 等，69JAOCS 7，626(1992 年 7 月)；文献 Menger 等，115J. Am. Chem. Soc. 2，10083(1993)；文献 Rosen，Chemtech 30(1993 年 3 月)；和文献 Gao 等，71JAOCS 7，771(1994 年 7 月)，所有这些文献均以引用方式并入本申请。

[0494] 此外，Kaplan 的美国专利 No. 2，374，354、Bersworth 的美国专利 No. 2，524，218、Bersworth 的美国专利 No. 2，530，147(两个疏水性尾部 和三个亲水性头部)、Guttmann 的

美国专利No.3,244,724、Okahara等的美国专利No.5,160,450也披露了二聚表面活性剂，所有这些专利均以引用方式并入本申请。

[0495] 二聚表面活性剂可以是阴离子型、非离子型、阳离子型或两性型。每个表面活性剂部分（A、A^1）的亲水基团和疏水基团可以是任何已知的用于常规的具有一个亲水基团和一个疏水基团的表面活性剂中的基团。

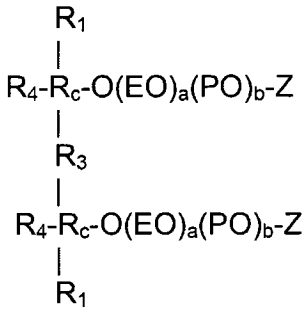
[0496] 例如，典型的非离子二聚表面活性剂（例如，双-聚氧乙烯烷基醚）会包含两个聚氧乙烯烷基醚部分。

[0497] 每个部分会包含亲水基团（例如，聚氧化乙烯）和疏水基团（例如，烷基链）。

[0498] 尤其可用于本发明中的二聚表面活性剂包括具有下式的二聚阴离子表面活性剂或二聚非离子型表面活性剂：

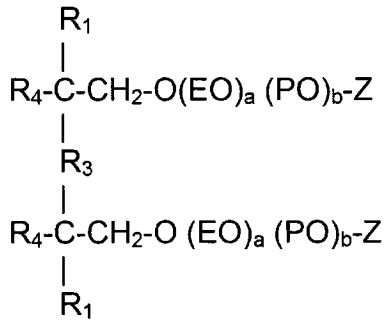
[0499]

II.



和

III.

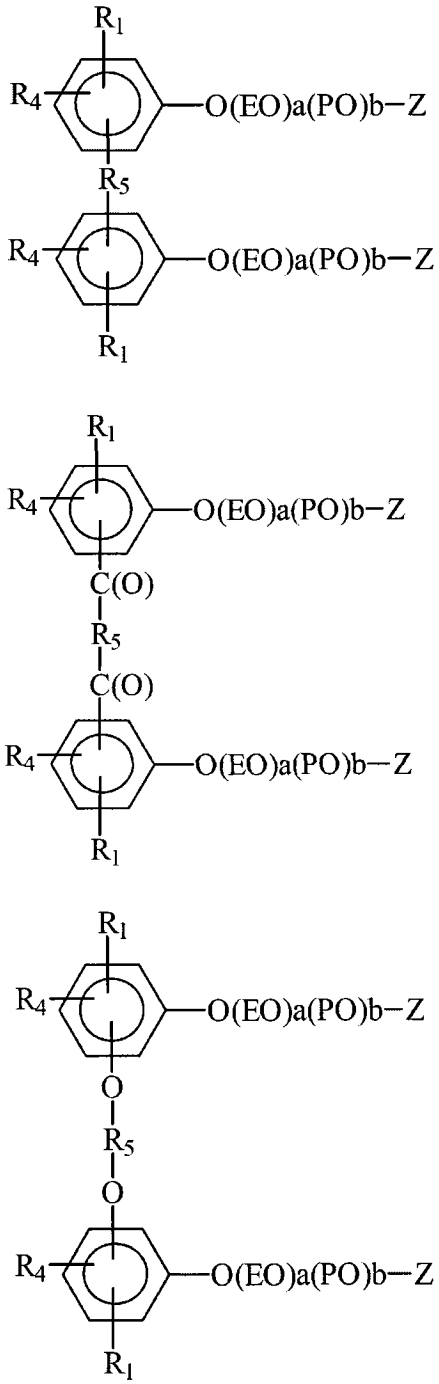


[0500] 其中R_c代表芳基，优选苯基。

[0501] R_1、R_3、R_4、Y、Z、a和b的定义如上。

[0502] 更具体地说，这些化合物包括：

[0503]



[0504] 其中 R_1、R_4、R_5、Z、a 和 b 的定义如上。

[0505] 这些表面活性剂的伯羟基可以通过标准的技术而容易地实现磷酸酯化、硫酸酯化或羧酸酯化。

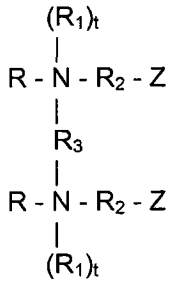
[0506] 式 II 包含的化合物可由多种合成路线制备。例如，式 IV 的化合物可通过在酸催化剂（例如，醋酸）存在下，将单烷基苯酚与多聚甲醛缩合来制备。式 V 的化合物可通过路易斯酸催化的烷基酚与二羧酸（例如，对苯二甲酸）的反应来合成。

[0507] 式 II 的化合物更全面地描述于 1996 年 12 月 20 日递交的美国专利申请 5710121 中，其全文以引用方式并入本申请。

[0508] 一类能够用于提供改进的乳液（如本发明所披露的那样，其在较低浓度下可操作）的二聚表面活性剂，包括一组含有下式所示化合物的两性表面活性剂或季铵阳离子表

面活性剂：

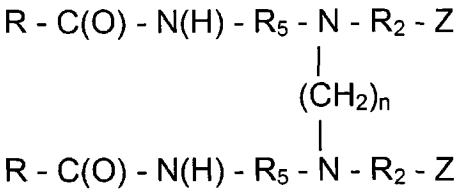
[0509]

VII. 

[0510] 其中 R、t 和 Z 的定义如上。R_1 的定义如上，并且包括 $[-(EO)_a(PO)_bO-]H$ 部分。R_2 的定义如上，不过 D 包括以下部分：$-N(R_6)-C(O)-R_5-CH_2O-$ 和 $-N(R_6)-C(O)-R_5-N(R_6)-R_4-$。当 t 为零时，化合物为两性的，当 t 为 1 时，化合物为阳离子季铵化合物。R_3 选自由键、C_1-C_{10} 烷基和 $-R_8-D_1-R_8-$ 构成的组，其中 D_1、R_5、R_6、a、b 和 R_8 的定义如上（不同之处在于，R_8 不是 $-OR_5O-$）。

[0511] 优选式 VII 所示的化合物包括：

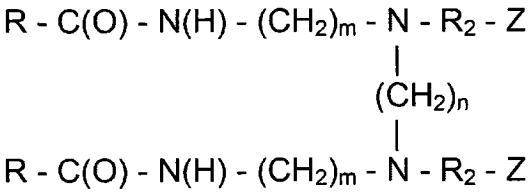
[0512]

VIII. 

[0513] 其中 R、R_2、R_5 和 Z 的定义如上，n 等于约 2 至约 10 的数。

[0514] 尤其是，式 VII 所示的化合物包括：

[0515]

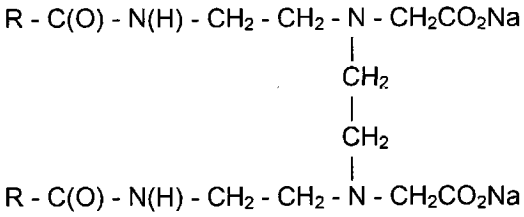
IX. 

[0516] 其中 R、R_2、R_5、Z 和 n 的定义如上；m 独立地等于约 2 至约 10 的数。

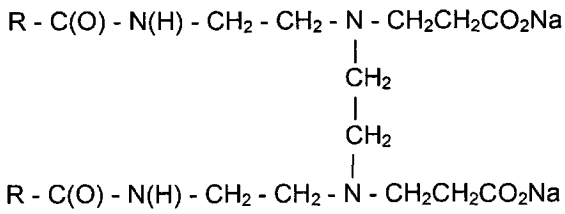
[0517] 代表性的式 VII 所示的化合物包括：

[0518]

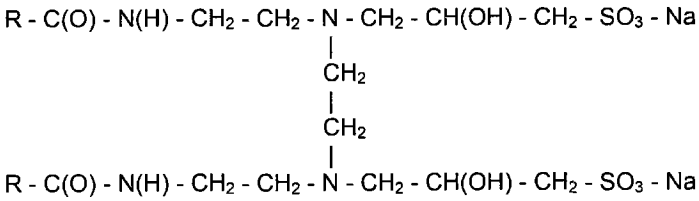
X.



XI.



XII.

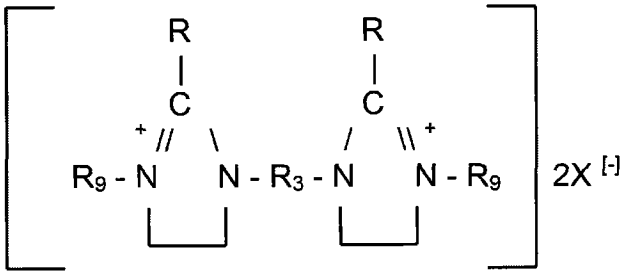


[0519] 虽然式 VII-XII 所示的化合物可由多种合成路线来制备，但是已经发现，通过这样的工序来制备它们能够特别有效，该工序采用具有至少四个氨基的多胺反应物（例如，三乙烯四胺），其中两个氨基是作为端基的伯胺。这些工序更充分地公开于 1994 年 8 月 19 日提交的、共同待审的专利申请“Amphoteric Surfactants Having MultipleHydrophobic and Hydrophilic Groups”，U.S.S.N.08/292,993 中，其全文以引用方式并入本申请。

[0520] 另一组已发现能提供本发明的低浓度乳液的二聚表面活性剂为具有下式的环状季铵阳离子表面活性剂：

[0521]

XIII.



[0522] 其中 R 和 R_3 的定义与上式 VII 中相同；R_9 独立地为 C_1-C_{10} 烷基或烷基芳基；X 代表诸如卤素类阴离子（Cl、Br 和 I）、烷基硫酸根（例如，甲基硫酸根或乙基硫酸根）、烷基磷酸根（例如，甲基磷酸根）之类的平衡离子。

[0523] 优选的是，在本发明中使用的化合物包括具有式 XIII 的化合物，其中 R_3 是 C_2-C_4 的烷基，最优选乙基，R_9 是 1 至约 4 个碳原子的低级烷基，最优选甲基；X 是卤素或甲基硫酸根。

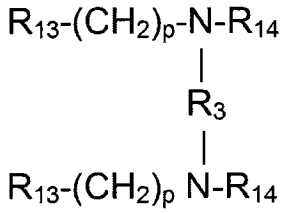
[0524] 式 XIII 所示的化合物可由多种合成路线来制备，但是已经发现，通过这样的工序能够特别有效地制备它们，该工序是将双咪唑啉季铵化，所述双咪唑啉的制备工序披露于 1994 年 8 月 19 日提交的、共同待审的专利申请“Amphoteric Surfactants Having Multiple Hydrophobicand Hydrophilic Groups”，U.S.S.N.08/292,993 之中（该申请要

求保护该双咪唑啉的制备工序），其中将具有至少四个氨基的多胺反应物（其中两个氨基是作为端基的伯胺基团）与酰化剂（如，羧酸、酯和它们的天然甘油三酯或它们的酰氯）反应，酰化剂的量要足以针对每个多胺提供至少约 1.8 个脂肪酸基团 [$R_1C(O)-$]，以提供双咪唑啉。

[0525] 可用于本发明的二聚表面活性剂还包括具有下式的那些：

[0526]

XIV.



[0527] 其中 R_{13} 是糖部分，例如，单糖、二糖或多糖，如葡萄糖；或诸如甘油之类的多羟基化合物；p 独立地为 0 至 4；R_3 的定义与上式 VII 中相同；R_{14} 是 C_1-C_{22} 烷基或 $-C(O)R_4$，其中 R_4 如上所述。

[0528] 一部分化合物（例如，上文提到的那些）更详细记载于美国专利 5,534,197 中，其全文以引用方式并入本申请。

[0529] 在本发明使用的化合物中，许多部分可衍生自天然物质，这些天然物质通常包含饱和和不饱和的不同碳链长度的混合。这些天然物质可以列举，例如椰油、或类似的天然油（例如，棕榈仁油、棕榈油、osya 油、油菜籽油、蓖麻油）或动物脂肪（例如，鲱鱼油和牛油）。一般来说，源自天然物质的脂肪酸（脂肪酸或甘油三脂油的形式）可以是含有约 5 至约 22 个碳原子的烷基自由基的混合物。天然脂肪酸的说明性的例子为辛酸 (C_8)、癸酸 (C_{10})、月桂酸 (C_{12})、肉豆蔻酸 (C_{14})、棕榈酸 (C_{16})、硬脂酸 (C_{18})、油酸 (C_{18}，单不饱和脂肪酸)、亚油酸 (C_{18}，双不饱和脂肪酸)、亚麻酸 (C_{18}，三不饱和脂肪 酸)、蓖麻酸 (C_{18}，单不饱和脂肪酸)、花生酸 (C_{20})、鳕油酸 (C_{20}，单不饱和脂肪酸)、山嵛酸 (C_{22}) 和芥酸 (C_{22})。这些脂肪酸可用其本身，或以天然来源的酸的浓缩馏分 (concentrated cut) 或分馏物的方式使用。虽然给出具有偶数碳链长的脂肪酸作为说明性的例子，不过也可以使用具有奇数碳链长的脂肪酸。此外，可以使用单一的羧酸（例如，月桂酸）或其他馏分，只要适合于特定应用即可。

[0530] 如果需要，在本发明中使用的表面活性剂可以根据已知的方法（优选在碱性催化剂存在下）通过将产品与 1,2- 环氧烷烃反应而将其氧烷基化。然后该烷氧基化的衍生物的自由羟基可以根据常规的方法来硫酸酯化、磷酸酯化或酰化，这些方法例如使用氨基磺酸或三氧化硫 - 吡啶复合物来硫酸酯化、或使用酰化剂（例如，羧酸、酯和它们的天然甘油三酯）来酰化。

[0531] 关于烷基化的条件和常用的烷基化剂，参见文献 AmphotericSurfactants，第 12 卷，Ed. B. R. Bluestein 和 C. L. Hilton，SurfactantScience Series 1982，第 17 页、以及该文献所引用的参考文献，该文献以引用方式并入本申请。

[0532] 关于硫酸酯化和磷酸酯化，参见文献 Surfactant Science Series，第 7 卷，第 1 部分，S. Shore & D. Berger，第 135 页，其内容以引用方式并入本申请。关于磷酸酯化的综述，参见 Surfactant Science Series，第 7 卷，第 2 部分，E. Jungermann & H. Silbertman，第 495 页，其内容以引用方式并入本申请。

[0533] 本发明的表面活性剂组合物在水溶液中、在本申请所限定的低浓度下非常有效。

本发明的表面活性剂可以以具体应用所需的任意量使用，本领域的技术人员无需过多的实验即可容易地确定本发明的表面活性剂的用量。

[0534] IV. 辅助洗涤成分

[0535] A. 助洗涤剂

[0536] 本发明的组合物可以包括助洗涤剂，所述助洗涤剂选自常规的无机和有机水溶性助洗剂盐（包括中性或碱性盐）、以及各种水不溶 性的所谓的“加晶种的”助洗剂（“seeded”builders）。

[0537] 优选的是，助洗剂选自各种各样的磷酸、聚磷酸、膦酸、多膦酸、碳酸、硅酸、硼酸、多羟基磺酸、多醋酸、羧酸、多羧酸的水溶性碱金属盐、铵盐或取代的铵盐。最优选的是以上物质的碱金属（特别是钠）盐。

[0538] 无机磷酸盐助洗剂的具体例子是钠、钾的三聚磷酸盐、焦磷酸盐、聚合型偏磷酸盐(polymeric metaphate，聚合度约6至21)、和正磷酸盐。多膦酸盐助洗剂的例子是乙烯-1，1-二膦酸的钠盐和钾盐、乙烷1-羟基-1，1-二膦酸的钠盐和钾盐、和乙烷1，1，2-三膦酸的钠盐和钾盐。

[0539] 无磷的无机助洗剂的例子为钠和钾的碳酸盐、酸式碳酸盐、倍半碳酸盐、十水合四硼酸盐、和硅酸盐（其SiO_2与碱金属氧化物的摩尔比为约0.5至约4.0，优选约1.0约2.4）。

[0540] 本发明可用的无磷的水溶性有机助洗剂包括各种各样的多醋酸、羧酸、多羧酸和多羟基磺酸的碱金属盐、铵盐或取代的铵盐。多醋酸盐和多羧酸盐助洗剂的例子有乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸、氧联二丁二酸 (oxydisuccinic acid)、苯六甲酸、苯多羧酸和柠檬酸的钠盐、钾盐、锂盐、铵盐和取代铵盐。

[0541] 在此极为优选的多羧酸盐助洗剂记载于Diehl的美国专利No.3,308,067中（授权于1967年3月7日），该专利以引用方式并入本申请。这些材料包括脂肪族羧酸（例如，马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、乌头酸，柠康酸和亚甲基丙二酸）的均聚物和共聚物的水溶性盐。

[0542] 其他助洗剂包括Diehl的美国专利3,723,322的羧基化的碳水化合物，该专利以引用方式并入本申请。

[0543] 其他可用于本发明的助洗剂为羧甲氧基丙二酸、羧甲氧基丁二酸、顺-环己烷六羧酸、顺-环戊烷四羧酸、间苯三酚三磺酸、水溶性聚丙烯酸（其分子量为（例如）约2,000至约200,000）、和马来酸酐与甲基乙烯基醚或乙烯的共聚物的钠盐和钾盐。

[0544] 其他适合于本发明使用的多羧酸盐为Crutchfield等的美国专利No.4,144,226(1979年3月13日授权）和Crutchfield等的美国专利No.4,246,495(1979年3月27日授权）中所描述的聚缩醛羧酸盐，这两份专利均以引用方式并入本申请。

[0545] “不溶性”助洗剂既包括加晶种的助洗剂，如碳酸钠和碳酸钙的重量比3 ： 1的混合物、以及倍半碳酸钠和碳酸钙的重量比2.7 ： 1的混合物。非晶态和晶态的硅酸铝盐（例如，水合钠沸石A）常用于衣物洗涤剂应用。它们的粒径为0.1微米至约10微米，这取决于这些分子的水含量。这些物质被称为离子交换材料。晶态的硅酸铝盐的特征在于其钙离子交换能力。非晶态的硅酸铝盐通常特征在于其镁交换能力。它们可以是天然的或合成而得的。

[0546] 合适的助洗涤剂的详细清单可以从在先的美国专利No.3,936,537中找到，该专

利以引用方式并入本申请。

[0547] B. 其他洗涤剂成分

[0548] 洗涤剂组合物的组分还可以包括水溶助剂、酶（例如，蛋白酶、淀粉酶和纤维素酶）、酶稳定剂、pH 调节剂（单乙醇胺、碳酸钠，等）、卤系漂白剂（如二氯异氰尿酸钠和二氯异氰尿酸钾）、过氧酸漂白剂（例如，二过氧十二烷 -1，12- 二酸）、无机过氧化物漂白剂（例如，过硼酸钠）、作为可任选的稳定剂的抗氧化剂、还原剂、过氧化物 (percompound) 漂白剂的活化剂（例如，四乙酰乙二胺和壬酰氧基苯磺酸钠）、污物悬浮剂（例如，羧甲基纤维素钠）、抗污物再沉积剂、防腐蚀剂、香料和染料、缓冲剂、增白剂、溶剂（例如，二醇和脂肪醇）、以及光学增白剂。可以添加其他任何常用的辅助添加剂（例如，无机盐和食盐，保湿剂、助溶剂、紫外线吸收剂、柔软剂、螯合剂、静电控制剂和粘度调节剂）到本发明的洗涤剂组合物中。

[0549] 对于块状组合物，可任选地使用加工助剂（例如，盐和 / 或诸如单羟基醇、二羟基醇（二醇等）、三羟基醇（甘油等）、多羟基醇（多元醇）之类的低分子量醇类。块状组合物也可以包括不溶性的微粒材料成分，称为“填充剂”，如碳酸钙、二氧化硅等。

[0550] V. 组合物浓度

[0551] 在本发明的衣物洗涤剂组合物和方法中所使用的氨基硅酮化合物的量通常为足以在洗涤介质中获得这样的氨基硅酮化合物浓度的量 :相对于每升洗涤介质，氨基硅酮化合物的量为约 0.001g/L 至约 0.2g/L，更典型的是，约 0.005g/L 至约 0.1g/L，甚至更典型的是，约 0.01g/L 至约 0.04g/L。

[0552] 在本发明的组合物中，氨基硅酮化合物的量通常为约 0.005 重量％至约 30 重量％，更典型的是，约 1 重量％至约 10 重量％。

[0553] 本发明的组合物可以是任何方便用作洗涤剂的形式，如块状、粉状、片状、糊状、或液体（可以是水性液体或非水性液体，可以是结构化的或非结构化的）。本发明的洗涤剂组合物可以以任何方便并适合其物理形式需要的方式来制备，以使其共凝聚、喷雾干燥、或在液体中分散。

[0554] 本发明的常规表面活性剂的总重量百分比为约 10 重量％至约 99.9 重量％，典型的是，约 15-75 重量％，其中，所有的重量百分比都是基于本发明组合物（由氨基硅酮化合物、可任选的载体、常规表面活性剂、二聚表面活性剂、去污剂和（可任选的）助洗剂构成）的活性物质的总重量。

[0555] 如果采用二聚表面活性剂，其含量通常是组合物的约 0.005％至约 50％（活性物质重量），典型的是，约 0.02％ -15.0％（活性物质重量）。

[0556] 如果采用有机磷去污剂及任何聚合型辅助去污剂，其总量通常是约 0.05％至约 40％（活性物质重量），典型的是，约 0.2％ -15％（活性物质重量）。

[0557] 适当的是，可任选的助洗剂的含量是约 0 重量％至约 70 重量％，典型的是，约 5 重量％至约 50 重量％。

[0558] VI. 工业适用性

[0559] 本发明的组合物和方法可用于清洁各种织物，如羊毛、棉、丝、聚酯、尼龙、其他合成纤维、多种合成纤维的混纺物、或合成纤维 / 天然纤维混纺物。本发明的组合物和方法尤其可用于有色织物，即，具 有肉眼可见的色调的那些。此外，本发明的组合物和方法尤其可

与还含有香料的洗涤介质联用。香料无须以任何方式与氨基硅酮油预先混合或预反应，也无须作为活性成分而必须是羟基官能性化合物。

[0560] 可在本发明中使用的香料物质包括天然和合成香料、香精、香水、精油、以及任何其他发出某种香味的物质和液体混合物和/或粉体组合物。作为天然香料，有源自动物的，如麝香、麝猫香、海狸香、龙涎香等，也有源自植物的，如柠檬油、玫瑰油、香茅油、檀香油、薄荷油、肉桂油等。作为合成香料，有 α-蒎烯、柠檬烯、香叶醇、芳樟醇、熏衣草醇、橙花叔醇等的混合香料。

[0561] VII. 不含无机磷酸盐的可溶性粉末洗涤剂组合物

[0562] 为了良好地实施本发明，所述组合物包含（相对于组合物的重量）：

[0563] -5 重量%至 60 重量%（优选 8 重量%至 40 重量%）的至少一种表面活性剂 (S)

[0564] -5 重量%至 80 重量%（优选 8 重量%至 40 重量%）的至少一种水溶性无机或有机助洗剂 (B)

[0565] -0.01 重量%至 8 重量%（优选 0.1 重量%至 5 重量%，尤其是 0.3 重量%至 3 重量%）的至少一种氨基硅酮 (AS)。

[0566] 在表面活性剂中，可以提及通常用于洗涤衣物的洗涤剂领域中的阴离子表面活性剂、或非离子表面活性剂。

[0567] 阴离子表面活性剂：

[0568] 通常的阴离子表面活性剂包括以下这些：

[0569] 具有化学式 R-CH(SO_3M)-COOR′ 的烷基酯磺酸盐，其中 R 代表 C_{8-20} 烷基，优选 C_{10}-C_{16} 烷基；R′ 代表 C_1-C_6 烷基，优选 C_1-C_3 烷基；M 代表碱金属（钠，钾或锂）阳离子、取代或未取代的铵（甲基铵、二甲基铵、三甲基铵或四甲基铵，二甲基哌啶，等）阳离子、或衍生自烷醇胺（单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺，等）的阳离子。

[0570] 具有化学式 $ROSO_3M$ 的烷基硫酸盐及其乙氧基化的 (EO) 和/或丙氧基化的 (PO) 衍生物（其显示出平均为 0.5 至 30 个 EO 和/或 PO 单元，优选平均为 0.5 至 10 个 EO 和/或 PO 单元），其中 R 代表 C_5-C_{24} 烷基（优选 C_{10}-C_{18} 烷基）或羟烷基；M 代表氢原子或与上述定义相同的阳离子。

[0571] 具有化学式 RCONHR′ OSO_3M 的烷基酰胺硫酸盐及其乙氧基化的 (EO) 和/或丙氧基化的 (PO) 衍生物（其显示出平均为 0.5 至 60 个 EO 和/或 PO 单元），其中 R 代表 C_2-C_{22} 烷基，优选 C_6-C_{20} 烷基；R′ 代表 C_2-C_3 烷基；M 代表氢原子或与上述定义相同的阳离子。

[0572] C_8-C_{24}、优选 C_{14}-C_{20} 的饱和或不饱和脂肪酸的盐，C_9-C_{20} 的烷基苯磺酸盐、伯或仲 C_8-C_{22} 烷基磺酸盐、烷基甘油磺酸盐、英国专利 GB-A-1,082,179 中描述的磺化的多羧酸、石蜡磺酸盐、N-酰基-N-烷基牛磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙基磺酸盐、烷基琥珀酰胺酸盐、烷基磺酰琥珀酸盐、磺酰琥珀酸的单酯或二酯、N-酰基肌氨酸盐、烷基糖苷硫酸盐或聚乙氧基羧酸盐，而阳离子为碱金属（钠，钾或锂）、取代或未取代的铵残基（甲基铵、二甲基铵、三甲基铵或四甲基铵，二甲基哌啶等）、或衍生自烷醇胺（单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等）的残基。

[0573] 槐糖脂 (Sophorolipid)（例如，酸、内酯形式的那些），17-羟基十八碳烯酸的衍生物，等等。

[0574] 非离子表面活性剂：

[0575] 通常的非离子表面活性剂包括以下这些：

[0576] 聚氧化烯化的（聚氧乙烯化的、聚氧丙烯化的或聚氧丁烯化的）烷基酚，其烷基取代基是C_6-C_{12}，含有5至25个氧化烯单元；例如，可以提到Rohm & Haas公司出售的TRITON X-45、X-114、X-100或X-102，或罗迪亚公司出售的IGEPAL NP2至NP17。

[0577] 聚氧化烯化的C_8-C_{22}脂肪醇，其含有1至25个氧化烯（氧化乙烯、或氧化丙烯）单元；例如，可以提到联合碳化合物公司出售的TTERGITOL 15-S-9或TERGITOL 24-L-6NMW，壳牌化工公司出售的NEODOL 45-9、NEODOL 23-65、NEODOL 45-7或NEODOL 45-4，宝洁公司出售的KYRO EOB，ICI公司出售的SYNPERONIC A3至A9，或罗迪亚公司出售的RHODASURF IT、DB和B。

[0578] 由环氧乙烷或环氧丙烷与丙二醇或乙二醇缩合得到的产品，其重均分子量在2000到10,000的数量级，如巴斯夫公司出售的PLURONICS。

[0579] 由环氧乙烷或环氧丙烷与乙二胺缩合得到的产品，如巴斯夫公司出售的TETRONICS。

[0580] 乙氧基化和/或丙氧基化的C_8-C_{18}脂肪酸，其含有5至25个氧化乙烯和/或氧化丙烯单元。

[0581] C_8-C_{20}脂肪酸酰胺，其含有5至30个氧化乙烯单元。

[0582] 乙氧基胺，其含有5至30个氧化乙烯单元。

[0583] 烷氧化的酰胺基胺，其含有1至50（优选1到25，尤其优选2至20）个氧化烯单元（优选氧化乙烯单元）。

[0584] 胺氧化物，例如，(C_{10}-C_{18}烷基）二甲胺氧化物或(C_8-C_{22}烷氧基）乙基二羟基乙胺氧化物。

[0585] 烷氧化的萜烯烃化合物，例如，乙氧基化和/或丙氧基化的a-或b-蒎烯，其含有1至30个氧化乙烯和/或氧化丙烯单元。

[0586] 烷基多糖苷，其可以通过将葡萄糖与伯脂肪醇缩合（例如，通过酸催化）而得到(US-A-3,598,865、US-A-4,565,647、EP-A-132,043、EP-A-132,046，等），其显示出具有C_4-C_{20}（优选C_8-C_{18}）烷基，并且相对于每摩尔烷基多糖苷(APG)，其平均葡萄糖单元数为0.5至3（优选1.1至1.8）的数量级，尤其可以提及显示出以下参数的那些：

[0587] -C_8-C_{14}烷基，其平均葡萄糖单元数为1.4/摩尔

[0588] -C_{12}-C_{14}烷基，其平均葡萄糖单元数1.4/摩尔

[0589] -C_8-C_{14}烷基，其平均葡萄糖单元数1.5/摩尔

[0590] -C_8-C_{10}烷基，其平均葡萄糖单元数为1.6/摩尔

[0591] 由Henkel公司分别以以下商品名出售：GLUCOPON 600 EC®、GLUC OPON 600 CSUP®、GLUCOPON 650 EC®和GLUCOPON 225 CSUP®。

[0592] 在可溶性无机助洗剂(B)中，尤其可以提及：

[0593] 具有化学式$xSiO_2 \cdot M_2O \cdot yH_2O$的无定形或结晶的碱金属硅酸盐，包括层状的碱金属硅酸盐（例如，专利US-A-4,664,839所述的那些），其中$1 \leqslant x \leqslant 3.5$并且$0 \leqslant y/(x+1+y) \leqslant 0.5$，其中M是碱金属，特别是钠；

[0594] -碱性碳酸盐（酸式碳酸盐、倍半碳酸盐）；

[0595] -EP-A-488,868中描述的水合碱金属硅酸盐和碱金属碳酸盐（钠或钾）的共颗粒

(cogranule)，其富含 Q2 或 Q3 形式的硅原子；以及

[0596] - 四硼酸盐或硼酸盐前体。

[0597] 在可溶性有机助洗剂 (B) 中，尤其可以提及：

[0598] - 水溶性多膦酸酯（乙烷 -1- 羟基 -1,1- 二膦酸酯、亚甲基二膦酸酯的盐，等）；

[0599] - 羧基聚合物或共聚物的水溶性盐，如多羧酸的水溶性盐，其分子质量为 2000 至 100,000 数量级，是通过乙烯型不饱和羧酸（如，丙烯酸、马来酸或马来酸酐、富马酸、衣康酸、中康酸、柠康酸和亚甲基丙二酸）聚合或共聚而得到的；尤其是分子质量为 2000 至 10,000 数量级的聚丙烯酸酯 (US-A-3,308,067)、或分子质量为 5000 至 75,000 数量级的丙烯酸共聚物和马来酸酐共聚物 (EP-A-066,915)；

[0600] - 多羧酸盐醚（氧化二琥珀酸及其盐、酒石酸盐单琥珀酸 (tartratemonosuccinic acid) 及其盐、酒石酸盐二琥珀酸 (tartrate disuccinic acid) 及其盐）；

[0601] - 羟基多羧酸盐醚；

[0602] - 柠檬酸及其盐，苯六甲酸、琥珀酸及它们的盐；

[0603] - 多醋酸盐（乙二胺四乙酸盐、次氨基三乙酸盐、N-(2- 羟基乙基）次氨基二乙酸盐）；

[0604] -(C_5-C_{20} 烷基）琥珀酸及其盐 (2- 十二碳烯基琥珀酸盐、月桂基琥珀酸盐，等）；

[0605] - 聚缩醛羧酸酯；

[0606] - 聚天冬氨酸、聚谷氨酸及它们盐；

[0607] - 由天冬氨酸和 / 或谷氨酸的缩聚得到的聚酰亚胺；

[0608] - 谷氨酸或其他氨基酸的多羧甲基化的衍生物（如 N, N- 二（羧甲基）谷氨酸及其盐，特别是钠盐）；以及

[0609] - 氨基膦酸酯，如次氨基三（亚甲基膦酸酯）。

[0610] 为了良好地实施本发明，氨基硅酮 (AS) 可以选自包含具有以下通式的硅氧烷单元的氨基聚有机硅氧烷 (APS)：

[0611] $R^1_aB_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (I)，

[0612] 其中 a+b = 3，并且 a = 0、1、2 或 3，b = 0、1、2 或 3

[0613] $R^1_cA_dSiO_{(4-c-d)/2}$ (II)，

[0614] 其中 c+d = 2，并且 c = 0 或 1，d = 1 或 2

[0615] $R^1_2SiO_{2/2}$ (III) 以及可任选的

[0616] $R^1_eA_fSiO_{(4-e-f)/2}$ (IV)，

[0617] 其中 e+f = 0 或 1，并且 e = 0 或 1，f = 0 或 1

[0618] 在以上化学式中，

[0619] - 符号 R^1 相同或不同，代表饱和或不饱和、线性或支链的含有 1 至 10 个碳原子的脂肪族基团或代表苯基，其可任选地由氟或氰基取代；

[0620] - 符号 A 相同或不同，代表伯氨基、仲氨基、叔氨基或季铵化的氨基，其通过 SiC 键与硅相连；

[0621] - 符号 B 相同或不同，代表：

[0622] -OH 官能团；

[0623] -OR 官能团，其中 R 代表含有 1 至 12 个碳原子的烷基，优选含有 3 至 6 个碳原子的

烷基，尤其优选的是含有 4 个碳原子的烷基；

[0624] -OCOR′ 官能团，其中 R′ 代表含有 1 至 12 个碳原子的烷基，优选含有 1 个碳原子的烷基；或

[0625] - 符号 A。

[0626] 氨基聚有机硅氧烷 (APS) 优选包含式 (I)、(II)、(III) 和可任选的 (IV) 所示的单元，其中

[0627] - 在式 (I) 所示的单元中，a ＝ 1、2 或 3，并且 b ＝ 0 或 1，并且

[0628] - 在式 (II) 所示的单元中，c ＝ 1，并且 d ＝ 1。

[0629] 符号 A 优选下式所示的氨基：

[0630] $-R^2-N(R^3)(R^4)$

[0631] 其中：

[0632] - 符号 R^2 代表含有 2 至 6 个碳原子的亚烷基，该亚烷基可任选地被一个或多个氮或氧原子所取代、或者可任选地插入一个或多个氮或氧原子；

[0633] - 符号 R^3 和 R^4 相同或不同，代表：

[0634] -H，

[0635] - 含有 1 至 12 个碳原子的烷基或羟烷基，优选含有 1 至 6 个碳原子的烷基或羟烷基，

[0636] - 氨烷基，优选伯氨烷基，该伯氨烷基的烷基含有 1 至 12 个碳原子，优选含有 1 至 6 个碳原子，该烷基可任选地被至少一个氮和 / 或氧原子所取代、或者可任选地插入至少一个氮和 / 或氧原子，该氨烷基中的氨基可任选地（例如）通过氢卤酸、或烷基卤或芳基卤而被季铵化。

[0637] 作为符号 A 的例子，尤其可提到的是以下化学式所表示的那些：

[0638] $-(CH_2)_3NH_2$；$-(CH_2)_3NH_3^+X^-$；

[0639] $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$；$-(CH_2)_3N^+(CH_3)_2(C_{18}H_{37})X^-$；

[0640] $-(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$；$-(CH_2)_3N(CH_2CH_2OH)_2$；和

[0641] $-(CH_2)_3N(CH_2CH_2NH_2)_2$.

[0642] 其中，优选的化学式为：

[0643] $-(CH_2)_3NH_2$ $-(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$ 和 $-(CH_2)_3N(CH_2CH_2NH_2)_2$。

[0644] 符号 R^1 优选代表甲基、乙基、乙烯基、苯基、三氟丙基或氰基丙基，特别优选代表甲基（至少主要是甲基）。

[0645] 符号 B 优选代表 OR 基团（其中 R 含有 1 至 6 个碳原子，特别是 4 个碳原子）、或符号 A。符号 B 非常优选是甲基或丁氧基。

[0646] 氨基硅酮优选至少基本上是线性的。它非常优选是线性的，即，不包含式 (IV) 所示的单元。它可以显示出数均分子质量为 2000 至 50,000 的数量级，优选为 3000 至 30,000 的数量级。

[0647] 为了良好地实施本发明，氨基硅酮 (AS) 或氨基聚有机硅氧烷 (APS) 可以在其分子链中显示出每 100 个硅原子中有 0.1 至 50 个、优选 0.3 至 10 个、特别优选 0.5 至 5 个氨基官能化的硅原子。

[0648] 可以另外存在不溶性无机助洗剂，但其含量有限，以免超过上 面定义的不溶性无

机材料小于 20％的水平。

[0649] 在这些助剂中，可以提到结晶或非结晶的碱金属（钠或钾）或铵的硅铝酸盐，如沸石 A、P、X，等等。

[0650] 洗涤剂组合物可另外包含用于粉末洗涤剂组合物的标准添加剂。通常这些额外的成分如下。

[0651] 附加的辅助去污剂

[0652] 除了提供作为去污剂的有机磷材料，还可以提供辅助去污剂，辅助去污剂的量为 0.01 重量％ -10 重量％的数量级，优选是 0.1 重量％ -5 重量％的数量级，特别优选是 0.2 重量％ -3 重量％的数量级。通常这些辅助去污剂包括下列任何一项：

[0653] - 纤维素衍生物，如纤维素羟基醚、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素或羟丁基甲基纤维素；

[0654] - 接枝在聚亚烷基主链上的聚（乙烯基酯），如接枝在聚氧乙烯主链上的聚（醋酸乙烯酯）(EP-A-219,048)；

[0655] - 聚（乙烯醇）；

[0656] - 聚酯共聚物，其基于对苯二甲酸乙二醇酯和 / 或对苯二甲酸丙二醇酯和聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元，其中对苯二甲酸乙二醇酯和 / 或对苯二甲酸丙二醇酯（单元数量）/ 聚氧乙烯对苯二甲酸酯（单元数量）的摩尔比为 1/10 至 10/1 的数量级，优选 1/1 至 9/1 的数量级，并且聚氧乙烯对苯二甲酸酯显示出聚氧乙烯单元的分子量为 300 至 5000 的数量级，优选 600 至 5000 的数量级 (US-A-3,959,230、US-A-3,893,929、US-A-4,116,896、US-A-4,702,857 和 US-A-4,770,666)；

[0657] - 磺化聚酯低聚物，其通过将衍生自乙氧基化烯丙醇、衍生自对苯二甲酸二甲酯和衍生自 1,2- 丙二醇的低聚物磺化而获得，其显示出 1 至 4 个磺酸根基团 (US-A-4,968,451)；

[0658] - 聚酯共聚物，其基于对苯二甲酸丙二醇酯和聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元，其可任选地被磺化或羧化，并由乙基或甲基单元封端 (US-A-4,711,730)，或可任选地基于由烷基聚乙氧基 (US-A-4,702,857) 或阴离子磺酰基聚乙氧基 (US-A-4,721,580) 或磺酰基芳酰基 (US-A-4,877,896) 封端的磺化聚酯低聚物；

[0659] - 磺化聚酯，其分子质量小于 20,000，其由对苯二甲酸二酯、间苯二甲酸、磺酰基间苯二甲酸二酯、和二醇（尤其是乙二醇）得到 (WO95/32997)；

[0660] - 聚酯聚氨酯，其通过将聚酯与含有异氰酸酯作为端基的预聚物反应而得到，其中，所述聚酯的数均分子质量为 300 至 4000，由己二酸和 / 或对苯二甲酸和 / 或磺酰基间苯二甲酸与二醇反应而获得；所述含有异氰酸酯作为端基的预聚物由分子质量 600-4000 的聚乙二醇与二异氰酸酯反应而获得 (FR-A-2,334,698)。

[0661] 其他辅助去污剂在 WO 97/42288 中被披露为“针对非棉制品的去污剂”，其以引用方式并入本申请。例如，一组这类辅助去污剂包括：磺化低聚酯组合物，该组合物包含预先形成的、基本上为线性的酯低聚物的磺化产品，所述线性的酯低聚物每摩尔包含：a)2 摩尔的端基单元，其中 1 至 2 摩尔的所述端基单元衍生自烯属的不饱和成分（其选自由烯丙醇和中烯丙醇 (mediallyl Alcohol) 构成的组），并且所述端基单元的任何剩余部分为所述线性酯低聚物的其他单元；b)1 至 4 摩尔非离子型亲水单元，所述亲水单元衍生自环氧烷

烃，所述环氧烷烃包含 50％到 100％的环氧乙烷；c)1.1 至 20 摩尔衍生自芳基二羰基成分的重复单元，其中，所述芳基二羰基成分包含 50％到 100％的对苯二甲酸二甲酯，由此衍生自所述对苯二甲酸二甲酯的重复单元为对苯二酰；和 d)0.1 摩尔至 19 摩尔衍生自二醇成分的重复单元，所述二醇成分选自由 C2-C4 的二醇构成的组；其中所述磺化低聚酯组合物的磺化程度为：使得所述端基单元通过 e)1 至 4 摩尔的化学式为 $-SO_xM$ 的端基单元取代基而化学改性，其中 x 是 2 或 3，所述端基单元取代基衍生自选自 HSO3M 的亚硫酸氢盐成分，其中 M 是常规的水溶性阳离子。

[0662] 另一类针对非棉制品的去污剂包含：A) 至少 10 重量％的基本为线性的磺化聚－乙氧基／丙氧基封端的酯，其分子量在从 500 至 8,000 的范围内；所述酯主要由以下单元构成（以摩尔计）：i)1 至 2 摩尔的化学式为 $(MSO3)(CH_2)_m(CH2CH_2O)(RO)_n-$ 的磺化聚－乙氧基／丙氧基封端单元及它们的混合物，其中 M 是成盐阳离子，如钠或四烷基铵，m 是 0 或 1，R 是亚乙基、亚丙基及它们的混合物；n 是 0 到 2；ii)0.5 至 66 摩尔选自由以下单元构成的组中的单元：a) 氧基亚乙基氧基单元；b) 氧基亚乙基氧基单元和氧基－1,2－亚丙基氧基单元的混合物，其中所述氧基亚乙基氧基单元以这样的比率存在：所述氧基亚乙基氧基单元与所述氧基－1,2－亚丙基氧基单元的摩尔比为 0.5 ： 1 至 10 ： 1；和 c) 上述 a) 或 b) 与聚（氧亚乙基）氧基单元（其聚合度为 2 至 4）的混合物；条件是当所述聚（氧亚乙基）氧基单元的聚合度为 2 时，所述聚（氧亚乙基）氧基单元与全部第 ii) 组的单元的摩尔比为 0 ： 1 至 0.33 ： 1；当所述聚（氧亚乙基）氧基单元的聚合度为 3 时，所述聚（氧亚乙基）氧基单元与全部第 ii) 组的单元的摩尔比为 0 ： 1 至 0.22 ： 1；当所述聚（氧亚乙基）氧基单元的聚合度为 4 时，所述聚（氧亚乙基）氧基单元与全部第 ii) 组的单元的摩尔比为 0 ： 1 至 0.14 ： 1；iii)1.5 至 40 摩尔对苯二酰单元；及 iv)0 到 26 摩尔化学式为 $(O)C(C_6H_3)(SO_3M)C(O)-$ 的 5－磺酰邻苯二甲酰单元，其中 M 是成盐阳离子；和 B) 酯的 0.5 重量％至 20 重量％的一种或多种降低结晶性的稳定剂。

[0663] 典型的针对非棉制品的去污剂包含大于 0.2％的羧甲基纤维素。

[0664] 辅助抗再沉积剂 (Secondary Anti-Redeposition Agents)

[0665] 除了提供作为去污剂的有机磷材料（其还可以作为抗再沉积剂），还可以提供辅助抗再沉积剂，对于粉末洗涤剂组合物，辅助抗再沉积剂的提供量为大约 0.01 重量％ -10 重量％；对于液体洗涤剂组合物，辅助抗再沉积剂的提供量为大约 0.01 重量％ -5 重量％。典型的这些辅助抗再沉积剂包括下列任何一种：

[0666] －乙氧基化的单胺或多胺或乙氧基化的胺聚合物 (US-A-4,597,898、EP-A-011,984)；

[0667] －羧甲基纤维素；

[0668] －磺化聚酯低聚物，其由间苯二甲酸、磺酰基琥珀酸二甲酯和二甘醇缩合而得到 (FR-A-2,236,926)；和

[0669] －聚乙烯吡咯烷酮。

[0670] 漂白剂

[0671] 可以以所述粉末洗涤剂组合物重量的约 0.1-20％的量（优选是 1-10％的量）提供漂白剂。典型的所述漂白剂包括下列任何一种：

[0672] －过硼酸盐，例如过硼酸钠一水合物或四水合物；

[0673] - 过氧化生成的 (peroxygenated) 化合物，例如碳酸钠过氧化水合物、焦磷酸过氧化水合物、尿素过氧化氢、过氧化钠或过硫酸钠；

[0674] - 过羧酸及其盐（已知为“过碳酸盐”），例如单过氧化邻苯二甲酸镁六水合物、间氯过苯甲酸镁、4- 壬基氨基 -4- 氧代过氧化酪酸、6- 壬基氨基 -6- 氧代过氧化己酸、二过氧化十二烷二酸、过氧化琥珀酸壬酰胺或癸基二过氧化琥珀酸，

[0675] 优选与漂白活化剂联用，以在洗涤液中就地产生过氧羧酸；在这些活化剂中，可以提及四乙酰乙二胺、四乙酰甲二胺、四乙酰甘脲、对乙酰氧基苯磺酸钠、五乙酰葡萄糖，八乙酰乳糖，等等。

[0676] 荧光剂

[0677] 可以按重量计以约 0.05-1.2％的量提供荧光剂。典型的这些荧光剂包括均二苯乙烯、吡唑啉、香豆素、富马酸、肉桂酸、唑、亚甲基花菁、噻吩等的衍生物。

[0678] 泡沫抑制剂

[0679] 可以按重量计以最高达 5％的量提供泡沫抑制剂。典型的这些泡沫抑制剂包括下列任何一种：

[0680] $-C_{10}-C_{24}$ 脂肪单羧酸或其碱金属盐、铵盐或醇胺盐、或脂肪酸甘油三酯；

[0681] - 饱和或不饱和的脂肪烃、脂环烃、芳香烃、或杂环烃，例如石蜡或蜡；

[0682] -N- 烷基氨基三嗪；

[0683] - 磷酸单十八烷基酯或磷酸单十八烷基醇酯；和

[0684] - 聚有机硅氧烷油或树脂，可任选地与二氧化硅颗粒相结合。

[0685] 柔软剂

[0686] 可以按重量计以约 0.5-10％的量提供柔软剂。典型的这些柔软剂是粘土（绿土，例如蒙脱土、锂蒙脱石或皂石）。

[0687] 酶

[0688] 可以相对于每克洗涤剂组合物以重量最高达 5 毫克（优选 0.05 毫克 -3 毫克）活性酶的量提供酶。典型的酶是蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶或过氧化物酶 (US-A-3,553,139、US-A-4,101,457、US-A-4,507,219 和 US-A-4,261,868)。

[0689] 其他添加剂

[0690] 典型的其他添加剂可以是下列任何一种：

[0691] - 醇（甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙二醇、乙二醇或甘油）；

[0692] - 缓冲剂或填充物，例如硫酸钠、或碱土金属碳酸盐或碳酸氢盐；以及

[0693] - 颜料，

[0694] 对可任选的不溶性无机添加剂的量必须有足够的限制，以免超过上面定义的不溶性无机材料小于 20％的水平。

实施例

[0695] 该项工作显示了 PEG 磷酸酯、PPG 磷酸酯和磷酸甘油酯用于从聚酯、棉和聚丙烯上去污的测试。要么在洗衣过程中进行处理，要么在预处理过程中进行处理，以将材料施加到基底上。使用两种污物：脏机油和熟植物油。使用两种纯表面活性剂体系作为衣物洗涤剂：商品化的 SUN 洗涤剂（美国）和罗迪亚（法国）的标准配制物。使用未处理的、采用

REPEL-O-TEX SRP6 处理过的、和用洗涤剂处理过的基底作为基准。

[0696] 使用的材料和设备

[0697] 洗涤试验机 (Tergetometers)。

[0698] 去污添加剂。

[0699] PEG400 磷酸酯，SUPER PHOS 工艺。

[0700] PEG400/PPG425(1 ： 2) 磷酸酯，P2O5 工艺，PPG 和 PEG 共磷酸酯化。

[0701] PEG400/ 甘油磷酸酯，P2O5 工艺，甘油和 PEG 共磷酸酯化。

[0702] REPEL-O-TEX SRP6

[0703] 织物样本（基底）

[0704] 棉 :Style 400，LOT 519

[0705] 聚酯 :Spun Dacron，Type 54，Style 777，LOT 9778

[0706] 棉 / 聚酯混纺物 :聚丙烯无纺布

[0707] 污物（沾染物）

[0708] 脏机油 L-DMO

[0709] 豆油中的 0.08％的 BW Solvent Violet Dye-13。

[0710] 表面活性剂体系

[0711] 商品化的洗涤剂 :SUN

[0712] 洗衣配制物 (LF) :含有 SRP-6 的商品化的洗涤剂（得自法国的 CRA)

[0713] 设备

[0714] 洗涤试验机 (Tergometer) :美式洗衣机的微型复制品，其包括 6 个不锈钢容器（其上改装有脉冲式变速旋转器）。这些容器被放置在控温水箱中。

[0715] 分光光度计 :Gardner TCS，通过比色法来测量样品上的污渍量。

[0716] 处理、沾污和洗涤试验方案

[0717] 采用两大类型的处理 :1) 基底的预处理 ;和 2) 通过向洗涤剂 中加入去污添加剂而进行的洗衣处理。

[0718] 例 1- 预处理

[0719] 试验方案

[0720] 在一块方形布 (square) 中加 4 滴 33 重量％的各磷酸酯 (PEG400/PPG425 磷酸酯和 PEG400/ 甘油磷酸酯）的水溶液（其含有氢氧化钠，并且 pH 为 6-7）；

[0721] 保持 5 分钟的“干燥时间”；

[0722] 向样品（单面针织棉）的处理过的区域上加 4 滴污物（注 :处理过的区域仍是湿的！）；

[0723] 向洗涤试验机中的 1 升水中加入 5 克无聚合物的洗涤剂；

[0724] 向洗涤试验机的容器中加入样品；

[0725] 20 分钟 104° F 下的洗涤循环，然后在 1 升新鲜的自来水中进行 5 分钟 90° F 下的漂洗 (3 次）。

[0726] 结果

[0727] 图 1 显示了在棉上采用 33 重量％的 PEG400/PPG425 磷酸酯溶液（向湿基底上添加污物）进行预处理的结果。

[0728] 图 1 显示了在沾污和洗涤 / 漂洗之后未处理的 / 处理过的棉样品的照片。具体而言，

[0729] (a) 部分显示了未处理的、沾上脏机油的对照样的棉样品。

[0730] (b) 部分显示了用 PEG400/PPG425 磷酸酯处理过的、沾上脏机油的棉样品。该磷酸酯的 PPG425 部分具有疏水改性的 PEG400 化学结构。在本实验中 PPG 链与 PEG 链的比例是 2 ： 1。

[0731] (c) 部分显示了未处理的、沾上熟植物油的对照样的棉样品。

[0732] (d) 部分显示了用 PEG400/PPG425 磷酸酯处理过的、沾上熟植物油的棉样品。所有被沾污的样品都已经用市售的 SUN 洗涤剂洗涤过。

[0733] 图 1 的 (a) 部分和 (c) 部分显示了洗涤 / 漂洗之后的未处理的沾污棉样品 (在此，将污物加到干样品上)。图 1 的 (b) 部分和 (d) 部分显示了在沾污和洗涤 / 漂洗之后的处理过的棉样品。这些照片表明，与未 处理的样品比较，处理过的样品表现出去污性。但是，由于棉样品经沾污后仍是湿的，因此，疏水性污物对于棉纤维的附着可能已受到抑制，因此，从这个试验中很难下结论。

[0734] 例 2- 预处理

[0735] 试验方案

[0736] 1. 处理 ：将棉或聚酯或 PPNW 样品加入到处理液中，搅拌数分钟，然后取出并脱除过量的处理液，在烘箱中在 60℃下干燥 60 分钟。

[0737] 2. 预洗涤 ：将样品加入到 1 升 104° F 的纯净水 (top water) 中，然后加入 5 克 SUN 洗涤剂。洗涤 20 分钟。(某些试验是在没有进行该预洗涤步骤的情况下进行的 ：未观察到差别)。

[0738] 3. 使用 Gardner TCS 对处理过的样品进行比色法测量。

[0739] 4. 沾污 ：在使用前将油污搅拌 30 分钟。处理后，向样品的处理过的区域上加 4 滴污油，在烘箱中在 60℃下干燥 1 小时。

[0740] 5. 洗涤 ：将样品加入到 1 升 104° F 的自来水中，然后加入 5 克洗涤剂。洗涤 20 分钟。

[0741] 6. 漂洗 3 次 - 在 1 升 104° F 的新鲜自来水中漂洗 5 分钟。

[0742] 7. 干燥 ：在烘箱中在 60℃下干燥 60 分钟。

[0743] 8. 使用 Gardner TCS 对样品进行比色法测量。

[0744] 处理液

[0745] 2% PEG400PE，pH ＝ 6.26

[0746] 2% REPEL-O-TEX SRP-6(用于聚酯的去污聚合物)，pH ＝ 6.44

[0747] 2% SUN 洗涤剂，pH ＝ 6.7

[0748] 没有处理的对照物

[0749] 表 1 和 2、以及表 4 的一部分，显示了这些试验的结果。

[0750]

表 1	例 2	2% 溶液预处理，沾污			
样品号# PEG400PE		去除百分率（%）			
		PEG400PE	SRP-6	未处理的	对照物
1A	棉 (植物油)	74.61	75.17	77.11	62.48
1B	棉 (机油)	74.59	73.05	67.97	45.58
1C	聚酯 (植物油)	17.84	88.09	21.00	5.24
1D	聚酯 (机油)	18.79	101.36	21.59	29.01

[0751]

表 2	例 2	2% 溶液预处理，没有预洗涤		
样品号# PEG400PE		去除百分率（%）		
		PEG400PE	SRP-6	对照物
2A	棉 (植物油)	49.20	57.24	62.48
2B	棉 (机油)	71.13	68.74	45.58
2C	聚酯 (植物油)	9.59	77.74	5.24
2D	聚酯 (机油)	31.24	75.40	29.01

[0752] 例 3（耐久性试验）

[0753] 试验方案

[0754] 5 次预洗涤，在处理后 / 沾污前进行 ：

[0755] 1. 处理 ：将棉或聚酯或 PPNW 样品加入到处理液中，搅拌数分钟，然后取出并脱除过量的处理液，在烘箱中在 60℃下干燥 60 分钟。

[0756] 2. 预洗涤 ：将样品加入到 1 升 104° F 的纯净水中，然后加入 5 克 SUN 洗涤剂。洗涤 20 分钟。（某些试验是在没有进行该预洗涤步骤的情况下进行的 ：未观察到差别）。

[0757] 3. 漂洗 3 次 - 每次在 1 升 104° F 的新鲜自来水中漂洗 5 分钟。

[0758] 4. 干燥 ：在烘箱中在 60℃下干燥 60 分钟。

[0759] 5. 将步骤 2-4 重复四次。

[0760] 6. 使用 Gardner TCS 对样品进行比色法测量。Gardner TCS 是测量任何表面的颜色的工业标准仪器。

[0761] 7. 沾污 ：在使用前将油污搅拌 30 分钟。处理后，向样品的处理过的区域上加 4 滴污油，在烘箱中在 60℃下干燥 1 小时。

[0762] 8. 洗涤 ：将样品加入到 1 升 104° F 的自来水中，然后加入 5 克洗涤剂。洗涤 20 分钟。

[0763] 9. 漂洗 3 次 - 每次在 1 升 104° F 的新鲜自来水中漂洗 5 分钟。

[0764] 10. 干燥 ：在烘箱中在 60℃下干燥 60 分钟。

[0765] 11. 使用 Gardner TCS 对样品进行比色法测量。

[0766] 处理液

[0767] 参见上文。

[0768]

表 3	例 3	2% 溶液预处理，漂洗 5 次，沾污			
样品号# PEG400PE		去除百分率（%）			
		PEG400PE	SRP-6	未处理的	对照物
3A	棉 (植物油)	79.33	74.40	82.48	62.48
3B	棉 (机油)	80.07	78.14	83.86	45.58
3C	聚酯 (植物油)	15.93	95.22	12.98	5.24
3D	聚酯 (机油)	22.79	87.17	23.86	29.01

[0769]

表 4	例子	污物	2% 溶液预处理，NWPP	
样品号#			去除百分率（%）	
			PEG400PE	
4A	1	植物油	87.07	处理后不漂洗
4B	1	机油	82.24	
4C	2	植物油	81.05	处理后漂洗 5 次
4D	2	机油	64.22	
			纯的 SUN 洗涤剂	
4E	1	植物油	70.96	处理后不漂洗
4F	1	机油	73.00	
4G	2	植物油	71.66	处理后漂洗 5 次
4H	2	机油	69.93	

[0770] 例 4- 洗衣 - 处理

[0771] 试验方案

[0772] 用量 :0.4% PEG 磷酸酯（酸式）在原式原样的 Sun 洗涤剂中的溶液，每升洗液使用 5g 这种溶液。

[0773] 将样品加入到洗涤试验机的容器中；

[0774] 20 分钟 104° F 下的洗涤循环，然后在 1 升新鲜的自来水中进行 5 分钟 90° F 下的漂洗 (3 次)；

[0775] 对单面针织棉实施所有实验；

[0776] 采用 PPG425/PEG400 磷酸酯和甘油 /PEG400 磷酸酯进行实验。

[0777] 向干燥的（在波形箔上在空气中放置通宵）样品上施加污物：

[0778] a) 向未处理样品上施加脏机油 (DMO)

[0779] b) 向预处理样品上施加 DMO

[0780] c) 向未处理样品上施加熟植物油 (CVO)

[0781] d) 向预处理样品上施加 CVO

[0782] 洗涤方法 :与处理方法 (0.4%的磷酸酯在 SUN 洗涤剂中的溶液，5g SUN- 溶液，20 分钟 104° F 下的洗涤循环，5 分钟 90° F 下的漂洗 (3 次)) 相同。

[0783] 结果

[0784] 采用 PEG400/PPG425 磷酸酯和 PEG400/ 甘油磷酸酯在 Sun 洗涤剂中的溶液处理棉、棉 / 聚酯混纺物、和聚酯（基于标准的洗衣试验方案，参见上文）。聚酯 / 棉混纺物样品、和聚酯样品显示出轻微的耐再次污染性。没有足够的样品 / 平行测定被用来获取任何

其他统计学意义的结论。对于棉样品没有观察到效果。

[0785] 例 5- 洗衣 - 处理

[0786] 1. 预洗涤 :在沾污前,向未处理样品添加 1 升 104° F 的自来水,然后加入 5 克添加有聚合物的洗涤剂。洗涤 20 分钟。

[0787] 2. 漂洗 :每次在 1 升 104° F 的新鲜自来水中漂洗 5 分钟,3 次。

[0788] 3. 干燥 :在烘箱中在 60℃下干燥 60 分钟。

[0789] 4. 使用 Gardner TCS 对样品进行比色法测量 (见附录)。

[0790] 5. 沾污 :在使用前将油污搅拌 30 分钟。向样品上加 4 滴污油,在烘箱中在 60℃下干燥 1 小时。

[0791] 6. 洗涤 :将样品加入到 1 升 104° F 的自来水中,然后加入 5 克添加有聚合物的洗涤剂。洗涤 20 分钟。

[0792] 7. 漂洗 :3 次 - 每次在 1 升 104° F 的新鲜自来水中漂洗 5 分钟。

[0793] 8. 干燥 :在烘箱中在 60℃下干燥 60 分钟。

[0794] 9. 使用 Gardner TCS 对样品进行比色法测量 (见附录)。

[0795] 添加有聚合物的洗涤剂 :向商品化的 SUN 洗涤剂或 LF 洗涤剂中添加 1 重量%和 5 重量%的 PEG400PE 或 SRP-6。

[0796] 结果

[0797] 表 5-8 显示了添加有 1%和 5%添加剂的 SUN 洗涤剂或 LF 洗涤剂与纯的 SUN 洗涤剂或 LF 洗涤剂以及对照物 (未处理、没有预洗涤的布样) 的对比结果。从棉上去除污渍的能力普遍优于从聚酯上去除污渍的能力,并且对于棉的不同样品,没有观察到显著差别。对于聚酯,只有 SRP6 显示出改善的去污能力。特别是对于植物油,去污性显着改善 (约 90% 的去除百分率对约 20%的去除百分率)。与纯的洗涤剂以及对照物样品相比,该 PEG400PE 样品没有显示出明显的改善。总体而言,与使用 LF 洗涤剂的实验相比,使用 SUN 洗涤剂的实验显示出改善的去污性,但以上两种不同的去污添加剂的趋势对于这两种洗涤剂而言是相同的。

[0798] 考虑到去除百分率 (%) 的测量精确度有限,我们可以得出结论,PEG400PE、纯洗涤剂和对照物样品之间没有观察到显著差别。与 PEG400PE 相比,SRP6 对聚酯的去污性更好。

[0799]

表 5	例 5	含 1%添加剂的 SUN 洗涤剂			
		去除百分率 (%)			
样品号#		PEG400PE	SRP-6	纯 SUN	对照物
5A	棉 (植物油)	86.89	87.66	89.40	62.48
5B	棉(机油)	82.36	86.28	92.18	45.58
5C	聚酯 (植物油)	64.59	96.38	43.07	5.24
5D	聚酯 (机油)	58.19	80.83	38.73	29.01

[0800]

表 6	例 5	含 5%添加剂的 SUN 洗涤剂			
		去除百分率（%）			
样品号#		PEG400PE	SRP-6	纯 SUN	对照物
6A	棉 (植物油)	85.34	82.36	75.95	62.48
6B	棉(机油)	89.90	89.24	88.02	45.58
6C	聚酯 (植物油)	17.06	94.57	14.81	5.24
6D	聚酯 (机油)	101.67	91.31	36.68	29.01

[0801]

表 7	例 5	含 1%添加剂的 LF			
		去除百分率（%）			
样品号#		PEG400PE	SRP-6	纯 LF	对照物
7A	棉 (植物油)	52.45	60.28	57.64	62.48
7B	棉(机油)	67.17	75.53	85.38	45.58
7C	聚酯 (植物油)	7.45	57.23	6.68	5.24
7D	聚酯 (机油)	26.43	51.91	28.82	29.01

[0802]

表 8	例 5	含 5%添加剂的 LF			
		去除百分率（%）			
样品号#		PEG400PE	SRP-6	纯 LF	对照物
8A	棉 (植物油)	59.01	54.81	62.60	62.48
8B	棉(机油)	77.99	70.15	77.19	45.58
8C	聚酯 (植物油)	4.69	70.50	5.07	5.24
8D	聚酯 (机油)	30.26	65.14	26.22	29.01

[0803] 关于例子的其他信息列于表 9-12 中。

[0804]

表 9			
	预处理，处理后沾污		**去除百分率（%）**
样品号#	试验说明	沾污说明	**ΔΔ**
1A	**2% PEG400PE** pH=6.26	棉 (植物油)	74.61
1B	在 2% PEG400PE 中预处理样品	棉(机油)	74.59
1C	在商品化的 SUN 洗涤剂中预洗涤，然后沾污	聚酯 (植物油)	17.84
1D	在商品化的 SUN 洗涤剂中洗涤	聚酯 (机油)	18.79
1A	**2% SRP-6** pH=6.6	棉 (植物油)	75.17
1B	在 2% SRP-6 中预处理样品	棉 (机油)	73.05
1C	在 SUN 洗涤剂中预洗涤，然后沾污	聚酯 (植物油)	88.09
1D	在 SUN 洗涤剂中洗涤	聚酯 (机油)	101.36
1A	**2% SUN，未处理的**	棉 (植物油)	77.11
1B	在 2% SUN 洗涤剂中预处理样品	棉 (机油)	67.97
1C	在 SUN 洗涤剂中预洗涤，然后沾污	聚酯 (植物油)	21.00
1D	在 SUN 洗涤剂中洗涤	聚酯 (机油)	21.59
	预处理，5 次漂洗后沾污		
3A	**2% PEG400PE** pH=6.26	棉 (植物油)	79.33
3B	在 2% PEG400PE 中预处理样品	棉 (机油)	80.07
3C	在 SUN 洗涤剂中预洗涤（5 次），然后沾污	聚酯 (植物油)	15.93
3D	在 SUN 洗涤剂中洗涤	聚酯 (机油)	22.79
3A	**2% SRP-6** pH=6.6	棉 (植物油)	74.40
3B	在 2% SRP-6 中预处理样品	棉 (机油)	78.14
3C	在 SUN 洗涤剂中预洗涤（5 次），然后沾污	聚酯 (植物油)	95.22
3D	在 SUN 洗涤剂中洗涤	聚酯 (机油)	87.17
3A	**2% SUN，未处理的**	棉 (植物油)	82.48
3B	在 2% SUN 洗涤剂中预处理样品	棉 (机油)	83.86
3C	在 SUN 洗涤剂中预洗涤（5 次），然后沾污	聚酯 (植物油)	12.98
3D	在 SUN 洗涤剂中洗涤	聚酯 (机油)	23.86

[0805]

表 10			
	洗衣-处理剂 SUN		
5A	**含 1% PEG400PE 的 SUN**	棉 (植物油)	86.89
5B	洗涤，沾污，洗涤	棉(机油)	82.36
5C		聚酯 (植物油)	64.59
5D		聚酯 (机油)	58.19
5A	**含 1% SRP-6 的 SUN**	棉 (植物油)	87.66
5B	洗涤，沾污，洗涤	棉(机油)	86.28
5C		聚酯 (植物油)	96.38
5D		聚酯 (机油)	80.83
5A	**纯的 SUN**	棉 (植物油)	89.40
5B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	92.18
5C		聚酯 (植物油)	43.07
5D		聚酯 (机油)	38.73
6A	**含 5% PEG400PE 的 SUN**	棉 (植物油)	85.34
6B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	89.90
6C		聚酯 (植物油)	17.06
6D		聚酯 (机油)	101.67
6A	**含 5% SRP-6 的 SUN**	棉 (植物油)	82.36
6B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	89.24
6C		聚酯 (植物油)	94.57
6D		聚酯 (机油)	91.31
6A	**纯的 SUN**	棉 (植物油)	75.95
6B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	88.02
6C		聚酯 (植物油)	14.81
6D		聚酯 (机油)	36.68

[0806]

表 11			
	商品化的洗衣-处理剂 LF 洗涤剂		
7A	**含 1% PEG400PE 的洗衣配制物 (LF)**	棉 (植物油)	52.45
7B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	67.17
7C		聚酯 (植物油)	7.45
7D		聚酯 (机油)	26.43
7A	**含 1% SRP-6 的洗衣配制物**	棉 (植物油)	60.28
7B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	75.53
7C		聚酯 (植物油)	57.23
7D		聚酯 (机油)	51.91
7A	**洗衣配制物**	棉 (植物油)	57.64
7B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	85.38
7C		聚酯 (植物油)	6.68
7D		聚酯 (机油)	28.82
8A	**含 5% PEG400PE 的洗衣配制物**	棉 (植物油)	59.01
8B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	77.99
8C		聚酯 (植物油)	4.69
8D		聚酯 (机油)	30.26
8A	**含 5% SRP-6 的洗衣配制物**	棉 (植物油)	54.81
8B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	70.15
8C		聚酯 (植物油)	70.50
8D		聚酯 (机油)	65.14
8A	**洗衣配制物(LF)**	棉 (植物油)	62.60
8B	洗涤，沾污，洗涤	棉 (机油)	77.19
8C		聚酯 (植物油)	5.07
8D		聚酯 (机油)	26.22

[0807]

表 12			
	处理剂 SUN		
4A	**2% PEG400PE 中处理过的 NWPP***	植物油	87.07
4B	在 SUN 洗涤剂中预洗涤，然后沾污，然后洗涤	机油	82.24
4C	**2% PEG400PE 中处理过的 NWPP**	植物油	81.05
4D	在商品化的 SUN 洗涤剂中预洗涤（5 次），然后沾污，然后洗涤	机油	64.22
4E	**未处理过的 NWPP**	植物油	70.96
4F	在 SUN 洗涤剂中预洗涤，然后沾污，然后洗涤	机油	73.00
4G	**未处理过的 NWPP**	植物油	71.66
4H	在 SUN 洗涤剂中预洗涤（5 次），然后沾污，然后洗涤	机油	69.93
2A	**2% PEG400PE** pH=6.26	棉（植物油）	49.20
2B	在 2% PHG400PE 中预处理样品，然后沾污	棉（机油）	71.13
2C	在 SUN 洗涤剂中洗涤	聚酯（植物油）	9.59
2D		聚酯（机油）	31.24
2A	**2% SRP-6** pH=6.6	棉（植物油）	57.24
2B	在 2% SRP-6 中预处理样品，然后沾污	棉（机油）	68.74
2C	在 SUN 洗涤剂中洗涤	聚酯（植物油）	77.74
2D		聚酯（机油）	75.40
2A	**对照物（未处理、未预洗涤的）**	棉（植物油）	62.48
2B	沾污样品，然后在 SUN 洗涤剂中洗涤	棉（机油）	45.58
2C		聚酯（植物油）	5.24
2D		聚酯（机油）	29.01
*NWPP 为聚丙烯无纺布。			

[0808] 去除百分率（%）的计算

[0809] 在以上例子中，去除百分率（%）按如下方式计算。

[0810] 白＝仅预洗涤的样品，

[0811] 洗涤前＝预洗涤并沾污的样品

[0812] 洗涤后＝预洗涤、沾污、然后洗涤的样品

[0813] $\Delta L = L_{洗涤后} - L_{洗涤前}$

[0814] $\Delta a = a_{洗涤后} - a_{洗涤前}$

[0815] $\Delta b = b_{洗涤后} - b_{洗涤前}$

[0816] $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ ＝实验洗净度

[0817] $\Delta L' = L_{白} - L_{洗涤前}$

[0818] $\Delta a' = a_{白} - a_{洗涤前}$

[0819] $\Delta b' = b_{白} - b_{洗涤前}$

[0820] $\Delta E' = (\Delta L'^{2} + \Delta a'^{2} + \Delta b'^{2})^{1/2}$ ＝理论洗净度

[0821] 去除百分率（％）＝（实验洗净度／理论洗净度）×100％

[0822] 显而易见的是，除了上面明确描述的实施方案之外的其他实施方案也落入本发明权利要求的精神和范围之内。因此，本发明不受限于上述说明，而是由本发明所附权利要求进行限定。

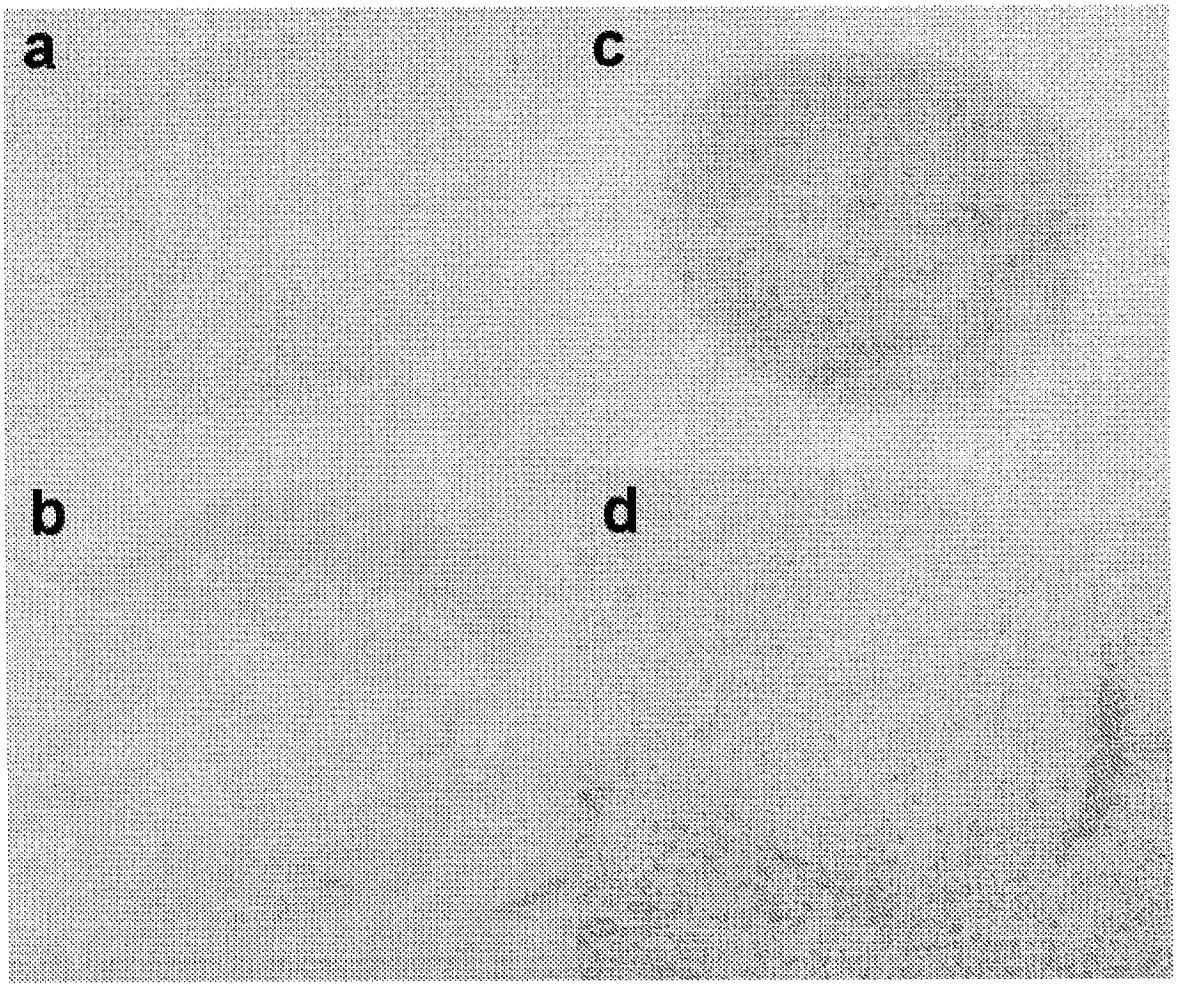


图 1