

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99815484.9

[43] 公开日 2002 年 11 月 13 日

[11] 公开号 CN 1379807A

[22] 申请日 1999. 11. 10 [21] 申请号 99815484.9

[86] 国际申请 PCT/US99/26606 1999. 11. 10

[87] 国际公布 WO00/27960 英 2000. 5. 18

[85] 进入国家阶段日期 2001. 7. 9

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 F·德布扎卡里尼 P·A·德雷斯科

S·夏拉

M·E·博恩斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

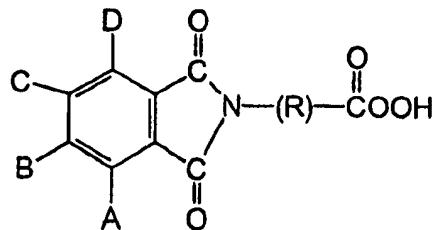
权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 0 页

[54] 发明名称 漂白组合物

[57] 摘要

本发明涉及含有在含水组合物中的溶解度为 50ppm 至 800ppm 的预形成过羧酸的漂白剂。这些组合物适合于传递改进的漂白性能,同时对颜色和织物是安全的。另外,这里的组合物在延长的贮存时间内具有化学和物理稳定性。

1. 含水漂白组合物, 所述组合物含有预形成过羧酸, 其中所述过羧酸在所述含水组合物中的溶解度为 50ppm 至 800ppm.
- 5 2. 根据权利要求 1 的漂白组合物, 所述组合物基本不含表面活性剂和/或水溶助长剂和/或所述过羧酸对应的酸.
3. 根据权利要求 1 的漂白组合物, 所述组合物含有 0.01% 至低于 5% 的表面活性剂.
4. 根据前述权利要求的任何一项的漂白组合物, 其中所述过羧酸
- 10 具有以下通式:



- 式中 R 为 C_{1-20} 的烷基和 A、B、C 和 D 独立为氢或各自选自烷基、羟基、硝基、卤素、胺、铵、氰基、羧基、硫酸根、磺酸根、醛或它们的混合物的取代基.
5. 根据前述权利要求的任何一项的漂白组合物, 其中所述过羧酸
- 15 为邻苯二甲酰胺过己酸(PAP).
6. 根据前述权利要求的任何一项的漂白组合物, 其中所述过羧酸的平均粒径小于 100 微米.
7. 根据前述权利要求的任何一项的漂白组合物, 其中所述过羧酸, 优选 PAP 的平均粒径为 10 至 50 微米.
- 20 8. 根据权利要求 3 至 7 的任何一项的漂白组合物, 其中所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂及其混合物.
9. 根据权利要求 3 至 8 的任何一项的漂白组合物, 其中所述表面活性剂选自烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基羧酸盐、烷基乙氧基羧酸盐及其混合物.

10. 根据前述权利要求的任何一项的漂白组合物, 所述组合物还含有悬浮剂。

11. 根据前述权利要求的任何一项的漂白组合物, 所述组合物还含有增白剂。

5 12. 清洁表面、优选清洁织物的方法, 所述方法通过使所述表面与根据前述权利要求的任何一项的漂白组合物接触。

13. 含水漂白组合物在漂白表面、优选漂白织物中的用途, 其中所述组合物含有过羧酸, 其中所述过羧酸在所述含水组合物中的溶解度为 50ppm 至 800pm.

漂白组合物

5

技术领域

本发明涉及可用于漂白各种表面的漂白剂组合物，其中所述表面包括(但不限于)硬表面以及织物、衣物、地毯等。

本发明背景

10

适用于漂白织物和硬表面污点的常见液体含水漂白组合物是以卤素漂白剂，特别是次氯酸盐漂白剂为基础。卤素漂白剂是非常有效的漂白剂，然而它们还存在许多缺点，这些缺点有时会阻碍消费者选择含卤素的产品。例如卤素漂白剂，特别是氯漂白剂在使用中和使用后释放出刺激的气味(如对消费者的手和/或用其处理的表面)，使一些消费者感到不适。

15

另外，在本领域中已知含卤素漂白剂的组合物(一般为次氯酸盐)在较高的浓度和/或反复使用时对织物有较强攻击性并且会造成破坏。具体而言，消费者可观察到织物本身的破坏(如拉伸强度的丧失)或织物颜色强度的破坏。虽然可以通过采用较温和的氧漂白剂如过氧化氢来最大程度地减少对颜料和织物的破坏，然而这些过氧漂白剂的漂白性能较那些卤素漂白剂差得多。因此，人们已经开发出液体含水的含有活性过氧漂白剂的组合物，其含有活化剂，即增强过氧漂白性能的化合物。但是这些漂白剂在污点去除方面的性能不如次卤酸盐漂白剂。

20

25

因此本发明的一个目标是提供一种漂白组合物，这种漂白组合物不仅在洗衣应用和/或任何家庭应用(如漂白/消毒硬表面)中能有效传递漂白性能，而且对于经过处理的表面(如织物本身和/或织物颜料)也是安全的。

在配制漂白组合物时遇到的另一个问题是在延长贮存时间中它们容易出现化学和物理不稳定。因此本发明的进一步的目标是提供能有效传递漂白性能，并且在延长贮存时间中保持化学和物理稳定的漂白组合物。

5 本发明的组合物可用于任何洗衣应用中，如洗衣用洗涤剂或洗衣添加剂，和用作洗衣预处理剂。本发明组合物的一个特别的优点是它们适用于漂白不同类型的织物，包括天然织物(如由棉和亚麻制成的织物)、合成织物如由合成源聚合物纤维(如聚酰胺-elasthane)制成的织物以及由天然和合成纤维制成的织物。例如，本发明此处的
10 漂白组合物可用于合成织物，尽管存在的偏见反对在合成织物上使用漂白剂，正如衣服标牌和商品漂白组合物(如含次氯酸盐的组合物)警告的那样。

 本发明的漂白组合物的另一个优点是它们可在各种条件下使用，即硬水和软水中以及在纯态(neat)或稀释条件下使用。更具体而言，我们已发现本发明的液体含水组合物优选以它们的稀释形式在
15 任何应用中，特别在任何常规的洗衣应用中应用。的确，在稀释时(通常稀释至 20 毫升/升或更低的浓度(组合物:水))，本发明的组合物的酸性变小，如 pH 由约 1.5 变为约 6.5 或更大。尽管本发明的组合物在纯态形式下能有效传递漂白性能，但它们的稀释形式还是表现出
20 令人惊奇的进一步增强的漂白性能。实际上，这种“pH 突跃”效应可用于配制酸性液体含水组合物(即 pH 小于 7，优选小于 3，更优选小于 2)，它们在延长贮存时间中保持物理和化学稳定，并且在稀释的使用条件下传递突出的漂白性能。

 本发明组合物还有另一个优点是它们对包括酶污点和/或油脂污
25 点在内的各种污点还具有有效的污点去除性能。

本发明概述

本发明提供一种含有预形成过羧酸的含水漂白组合物，其中所

述过羧酸在所述含水组合物中的溶解度为 50ppm 至 1000ppm。在本发明的一个优选的方面中提供的过羧酸为邻苯二甲酰亚氨基过己酸 (PAP)。

5 在另一个优选的方面中，所述过羧酸具有小于 100 微米的平均粒径。

本发明进一步包括采用本发明的组合物漂白表面的方法。

本发明详述

含水漂白组合物

10 本发明的组合物含有水。由此优选所述组合物所含水的量为其重量的 10%至 99%、更优选 30%至 95%、更优选 40%至 90%。

当本发明的组合物为液体时，优选其 pH 值小于 7。优选本发明的组合物的 pH 值为 0.1 至 6.5、更优选为 0.5 至 5，甚至更优选为 2-4。在酸性 pH 值范围内配制本发明的组合物对于本发明的组合物的化学稳定性是关键。优选所述组合物的 pH 值低于所用过酸的 pKa 值。我们认为酸性 pH 值控制/限制了在酸性介质中贮存时形成不稳定的高活性物质，并因此有助于在延长的贮存期内组合物的稳定性。

15 可以用本领域的技术人员已知的酸性或碱性物质来调节所述组合物的 pH 值。适用于此处的酸性物质的例子为有机酸(如柠檬酸)和无机酸如(硫酸)、磺酸和/或甲磺酸。碱性物质的例子为氢氧化钠、氢氧化钾和/或碳酸钠。

本组合物的漂白性能可通过以下对不同类型的漂白污点的测试方法进行评估。

25 在稀释条件下对脏织物的漂白性能进行评估的合适的测试方法如下：一般将本发明的组合物用水稀释至 1-100 毫升/升、优选 20 毫升/升(组合物:水)的稀释水平，然后将脏织物浸泡在其中 20 分钟至 6 小时并随后漂洗。或者，所述漂白组合物可以 1-100 毫升/升(组合物:水)的一般稀释水平用于洗衣机中。在洗衣机中，在 30-70℃ 的温度下

洗涤所述脏织物 10-100 分钟，然后漂洗。在这种比较测试中对参照组合物进行相同的处理。各种带有如茶、咖啡等污渍的脏织物/污布可购自 E.M.C.Co.Inc.

5 然后通过对采用本发明的组合物与参照物(如相同组成但不含漂白剂或含有其它漂白剂)处理过的脏织物并排进行比较来评价漂白性能。可用目测评级方法来指定 0-4 范围小组单元(psu)的差别。

本发明的组合物的一个优点在于它们在延长的贮存期中保持物理和化学稳定。

10 可在制备所述组合物后通过在给定的贮存时间内测量有效氧的浓度来评价此处组合物的化学稳定性。此处术语“化学稳定性”是指本发明的含有过酸的组合物在 25℃ 下一个月内不会有大于 15%，优选不大于 10% 的 AvO 损失。

可以在采用硫酸亚铁铵溶液还原后，通过采用高锰酸钾滴定来测量在一段时间内含过酸的组合物的有效氧(AvO)的损失。这种稳定性测试方法为本领域所熟知并且在如 Curox^R 的技术信息册(购自 Interrox)中进行了报导。或者，也可采用在关于过酸的文献中描述的色谱法(F. Di Furia 等，测量过酸的气-液色谱法, Analyst, 第 113 卷, 1988 年, 793-795 页)测量过硫酸盐浓度。

20 此处术语“物理稳定”是指本发明的组合物在 50℃ 下贮存 7 天没有出现相分离。

预形成的过羧酸

本发明的漂白组合物含有预形成的过羧酸(下文称为过酸)。在本发明的优选的实施方案中过酸具有以下通式:

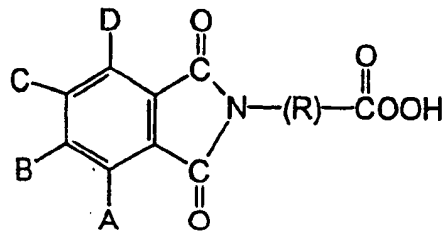


式中 R 为具有至少 1 个碳原子的线形或支化烷基链和 X 为氢或选自烷基(特别是具有 1 至 24 个碳原子的烷基链)、芳基、卤素、酯、醚、胺、酰胺、取代的邻苯二甲酰胺基、二酰亚胺、氢氧根、硫根、硫

酸根、磺酸根、羧酸根、杂环、硝酸根、醛、膦酸根、膦羧基或它们的混合物。

5 更具体地讲，优选所述 R 基含有 2 至 24 个碳原子。或者所述 R 基可为含有一个或多个侧链的支化烷基链，其中侧链含有选自以下的取代基：芳基、卤素、酯、醚、胺、酰胺、取代的邻苯二甲酰胺基、二酰亚胺、氢氧根、硫根、硫酸根、磺酸根、羧基、杂环、硝酸根、醛、酮或它们的混合物。

在优选的过酸中，根据以上通式的 X 基团为邻苯二甲酰亚胺基。因此，特别优选的过酸为那些具有以下通式的化合物：

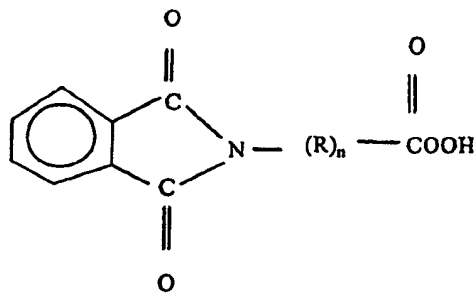


10 式中 R 为 C1-20 的烷基和 A、B、C 和 D 独立为氢或各自选自烷基、羟基、硝基、卤素、胺、铵、氰基、羧基、硫酸根、磺酸根、醛或它们的混合物的取代基。

15 在本发明的优选方面中，R 为具有 3 至 12 个碳原子、更优选 5 至 9 个碳原子的烷基。优选的取代基 A、B、C 和 D 为具有 1 至 5 个碳原子的线形或支化的烷基，但更优选氢。

优选的过酸选自邻苯二甲酰胺过己酸(其另一种表达式为 phthaloyl amido-peroxy caproic acid)、邻苯二甲酰胺过庚酸、邻苯二甲酰胺过辛酸、邻苯二甲酰胺过壬酸、邻苯二甲酰胺过癸酸及其混合物。

20 甚至更优选的过酸为具有以下通式的任何过酸：



式中 R 选自 C1-4 的烷基和 n 为 1 至 5 的整数。

在本发明的特别优选的方面，所述过酸具有其中 R 为 CH₂ 和 n 为 5 的式，即邻苯二甲酰胺过己酸或 PAP。

5 优选所述过酸以基本不溶于水的固体或湿块的形式使用并可得自 Ausimont 名为 Euroco 的商品。

此处所用的过酸在水性组合物中在 20℃ 下测量具有更优选 50ppm 至 1000ppm、最优选 50ppm 至 800ppm 的溶解度。

10 为了测量 PAP 的溶解度，将含有预形成过酸的组合物在 2000rpm 下离心 20 分钟以得到固体 PAP 层的分离。将所述样品的透明的上层分离并使用 AvO 滴定方法分析已溶解的过酸的存在。

在特别优选的实施方案中，本发明的组合物基本不含表面活性剂和/或水溶助长剂和/或相应于所述过羧酸的羧酸。我们发现与含有上述组分的组合物相比，这些组合物具有改进的化学稳定性。

15 在本发明特别优选的实施方案中，所述过酸具有小于 100 微米、更优选小于 80 微米、甚至更优选小于 60 微米的平均粒径。最优选所述 PAP 具有 20 至 50 微米的平均粒径。

优选所述 PAP 的含量为 0.1% 至 20%、更优选 1% 至 10%、最优选 2% 至 4%。或者，PAP 的含量可为例如 10% 至 40%、更优选 15% 至 30%、最优选 15% 至 25% 的高得多的浓度。

20

任选组分

此处的组合物还可含有各种其它任选的组分如表面活性剂、悬浮剂、螯合剂、自由基清除剂、抗氧化剂、稳定剂、助洗剂、污点悬浮聚合物、聚合污点释放剂、pH 控制剂、染料迁移抑制剂、溶剂、

泡沫控制剂、增泡剂、增白剂、香料、颜料、染料等。

表面活性剂

5 本发明组合物可含有优选但又是任选的表面活性剂。存在的表面活性剂选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和/或两性表面活性剂。

10 用于此处组合物的适合的阴离子表面活性剂包括式 ROSO_3M 的水溶性盐或酸，其中优选 R 为 $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ 烷基，优选具有 $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ 烷基部分的烷基或羟烷基，更优选 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 烷基或羟烷基，M 为 H 或阳离子，如碱金属阳离子(如钠、钾、锂)，或铵或取代铵(如甲基-、二甲基-和三甲基-铵阳离子和季铵阳离子，如四甲基铵和二甲基哌啶鎓阳离子和衍生自烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺及其混合物等的季铵阳离子)。通常 $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ 、更优选 $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ 的烷基链优选用于低温洗涤(如低于约 50°C)， $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ 烷基链优选用于高温洗涤(如高于约 50°C)。

15 用于此处的其它适合的阴离子表面活性剂为式 $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$ 的水溶性盐或酸，其中 R 为未取代的 $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ 烷基或具有 $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ 烷基部分的羟烷基，优选 $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ 烷基或羟烷基，更优选 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 烷基或羟烷基，A 为乙氧或丙氧单元，m 大于零，一般为约 0.5 至约 6，更优选为约 0.5 至约 3，M 为 H 或阳离子，所述阳离子可为如金属阳离子(如
20 钠、钾、锂、钙、镁等)，铵或取代的铵阳离子。此处可考虑使用烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐。取代铵阳离子的具体例子包括甲基-、二甲基-、三甲基-铵和季铵阳离子，如四甲基铵，二甲基哌啶鎓和衍生自链烷醇胺如乙胺、二乙胺、三乙胺、其混合物等的阳离子。示例性的表面活性剂为 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 烷基聚乙氧基化(1.0)硫酸盐、 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}\text{E}(1.0)\text{M}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 烷基聚乙氧基化(2.25)硫酸盐、 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}\text{E}(2.25)\text{M}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 烷基聚乙氧基化(3.0)硫酸盐 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}\text{E}(3.0)$ 和
25 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 烷基聚乙氧基化(4.0)硫酸盐 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}\text{E}(4.0)\text{M}$ ，其中 M 方便地选自钠和钾。

用于此处的其它特别适用的阴离子表面活性剂为烷基磺酸盐，包括式 RSO_3M 的水溶性盐或酸，其中 R 为 $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ 直链或支链、饱和或不饱和烷基，优选 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 烷基，并更优选 $\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$ 烷基，M 为 H 或阳离子如碱金属阳离子(如钠、钾、锂)，或铵或取代铵(如甲基-、二甲基-和三甲基铵阳离子和季铵阳离子如四甲基铵和二甲基哌啶鎓阳离子和衍生自烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺及其混合物等的季铵阳离子)。

用于此处的适合的烷基芳基磺酸盐包括式 RSO_3M 的水溶性盐或酸，式中 R 为芳基，优选被 $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ 直链或支链、饱和或不饱和的烷基，优选 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 烷基，更优选 $\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$ 烷基取代的苜基，M 为 H 或阳离子如碱金属阳离子(如钠、钾、锂、钙、镁等)或铵或取代铵(如甲基-、二甲基-、和三甲基铵阳离子和季铵阳离子如四甲基铵和二甲基哌啶鎓阳离子和衍生自烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺及其混合物等的季铵阳离子)。

用于此处的烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐包括伯和仲烷基磺酸盐和伯和仲烷基芳基磺酸盐。此处术语“仲 $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ 烷基芳基磺酸盐”是指在如上面定义的式中， SO_3M 或芳基- SO_3M 基团与烷基链的碳原子相连，该碳原子位于所述烷基链的两个其它碳原子之间(仲碳原子)。

例如 $\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$ 烷基磺酸盐可购自 Hoechst 的名为 Hostapur[®] SAS 的商品， $\text{C}_8\text{-}$ 烷基磺酸盐购自 Witco SA 的名为 Witconate NAS 8[®] 的商品。商品烷基芳基磺酸盐的例子为得自 Su.Ma 的月桂基芳基磺酸盐。特别优选的烷基芳基磺酸盐为购自 Albright&Wilson 的名为 Nansa[®] 的商品的烷基苯磺酸盐。

用于去污目的其它阴离子表面活性剂也可以用于此处。它们可以包括皂盐(包括如钠、钾、铵和取代的铵盐如一、二和三乙醇胺盐)、 $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ 烯烃磺酸盐、通过对柠檬酸碱土金属盐的热解产物磺化制备的磺化聚羧酸(如英国专利说明书第 1,082,179 号中的描述)、 $\text{C}_8\text{-}$

C_{24} 烷基聚乙二醇醚硫酸盐(含有至多 10 摩尔的环氧乙烷); 烷基酯磺酸盐如 C_{14} - C_{16} 甲酯磺酸盐; 酰基甘油磺酸盐、脂肪油基甘油硫酸盐、烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐、链烷属磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙基磺酸盐如酰基羟乙基磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、烷基琥珀酰胺酸盐和磺化琥珀酸盐、磺基琥珀酸单酯(特别是饱和和不饱和的 C_{12} - C_{18} 单酯)、磺化琥珀酸二酯(特别是饱和和不饱和的 C_6 - C_{14} 二酯)、烷基多糖的硫酸盐如烷基多葡萄糖苷的硫酸盐(以下描述的非离子非硫酸化化合物)、支链的伯烷基硫酸盐、烷基多乙氧基羧酸盐如式

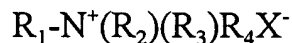
$RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO\cdot M^+$ 的那些物质, 其中 R 为 C_8 - C_{22} 烷基, k 为 0-10 的整数, M 为可溶的成盐阳离子。树脂酸和氢化树脂酸也是适用的, 如松香、氢化松香、存在于妥尔油中或衍生自妥尔油的树脂酸和氢化树脂酸。在“表面活性剂和洗涤剂”(第 I 卷和第 II 卷, Schwartz, Perry 和 Berch)中给出了其它的例子。各种这类表面活性剂主要在 Laughlin 等人在 1975 年 12 月 30 日授权的美国专利 3,929,678 的第 23 栏 58 行至 29 栏 23 行中公开(通过引用结合在此)。

用于此处的其它特别适合的阴离子表面活性剂为在烷基链上具有 4-24, 优选 8-18, 更优选 8-16 个碳原子的烷基羧酸盐和烷基烷氧基羧酸盐, 其中所述烷氧基为丙氧基和/或乙氧基, 并优选烷氧化程度为 0.5-20, 优选 5-15 的乙氧基。用于此处的优选的烷基烷氧基羧酸盐为月桂基醚 11 羧酸钠(即 $RO(C_2H_4O)_{10}-CH_2COONa$, $R=C_{12}-C_{14}$), 购自 Kao Chemical Gbmh 的名为 AkypoSoft® 100NV 的商品。

用于此处的适合的两性表面活性剂包括具有下式 $R_1R_2R_3NO$ 的氧化胺, 式中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立为饱和的取代或未取代、直链或支链的具有 1-30 个碳原子的烃链。根据本发明优选使用的氧化胺表面活性剂为具有下式 $R_1R_2R_3NO$ 的氧化胺, 其中 R_1 为含有 1-30, 优选 6-20, 更优选 8-16, 最优选 8-12 个碳原子的烃链, 并且其中 R_2 和 R_3 独立地为具有 1-4 个碳原子, 优选 1-3 个碳原子的取代或未取代、直链或支链烃链, 更优选甲基。 R_1 可以为饱和、取代或未取代的直

链或支链烃链。用于此处的适合的氧化胺为如天然 C₈-C₁₀ 氧化胺混合物以及购自 Hoechst 的 C₁₂-C₁₆ 氧化胺。

用于此处的适合的两性离子表面活性剂在较宽的 pH 值范围内在同一分子中含有阳离子亲水性基团(即季铵基团)和阴离子亲水性基团。典型的阴离子亲水性基团为羧酸盐和磺酸盐, 尽管可以使用其它基团如硫酸盐、磷酸盐等。此处所用的两性离子表面活性剂的通式为:



式中 R₁ 为疏水性基团; R₂ 为氢、C₁-C₆ 烷基、羟烷基或其它取代的 C₁-C₆ 烷基; R₃ 为 C₁-C₆ 烷基、羟烷基或其它取代的 C₁-C₆ 烷基, 它们也可以与 R₂ 相连形成带有 N 的环状结构, 或者 C₁-C₆ 羧酸基团或 C₁-C₆ 磺酸盐基团; R₄ 是将阳离子氮原子连接至亲水性基团的部分, 通常为亚烷基、羟基亚烷基或含有 1-10 个碳原子的聚烷氧基团; X 为羧酸盐或磺酸盐的亲水性基团。

优选的疏水性基团 R₁ 为脂族或芳族、饱和或不饱和、取代或未取代的烃链, 它们可以含有如酰胺基、酯基的连接基团。更优选 R₁ 为含有 1-24, 优选 8-18, 更优选 10-16 个碳原子的烷基。优选这些简单的烷基是由于价格和稳定性的原因。但是, 疏水性基团 R₁ 也可以是式 R_a-C(O)-NH-(C(R_b)₂)_m 的酰胺基, 其中 R_a 为脂族或芳族、饱和或不饱和、取代或未取代的烃基链, 优选含有 8 至高达 20, 优选高达 18, 更优选高达 16 个碳原子的烷基, R_b 选自氢和羟基, m 为 1-4, 优选 2-3, 更优选 3, 在任何(C(R_b)₂)部分上具有不多于一个羟基。

优选 R₂ 为氢, 或 C₁-C₃ 烷基, 更优选甲基。优选 R₃ 为 C₁-C₄ 羧酸基团或 C₁-C₄ 磺酸盐基团, 或 C₁-C₃ 烷基, 更优选甲基。优选 R₄ 为 (CH₂)_n, 其中 n 为 1-10, 优选 1-6, 更优选 1-3 的整数。

甜菜碱/磺化甜菜碱的一些常见的例子描述于美国专利第 2,082,275、2,702,279 和 2,255,082 号, 通过引用结合在此。

烷基二甲基甜菜碱的特别适合的例子包括椰油-二甲基甜菜碱、

月桂基二甲基甜菜碱、癸基二甲基甜菜碱、2-(N-癸基-N,N-二甲基-氨)乙酸盐、2-(N-椰油 N,N-二甲基铵)乙酸盐、肉豆蔻基二甲基甜菜碱、棕榈基二甲基甜菜碱、十六基二甲基甜菜碱、硬脂基二甲基甜菜碱。例如椰油二甲基甜菜碱购自 Seppic 的名为 Amony1 265[®]的商品。月桂基甜菜碱购自 Albright & Wilson 的名为 Empigen BB/L[®]的商品。

5 酰胺基甜菜碱的例子包括椰油酰胺基乙基甜菜碱、椰油酰胺基丙基甜菜碱或 C₁₀-C₁₄ 脂肪酰胺基丙烯(氢化丙烯 hydropropylene)磺基甜菜碱。例如 C₁₀-C₁₄ 脂肪酰胺基丙烯(氢化丙烯)磺基甜菜碱购自 Sherex Company 的名为“Varion CAS[®] 磺基甜菜碱”的商品。

10 甜菜碱的其它例子为购自 Rhone-Poulenc 的名为 Mirataine H₂C-HA[®]的商品月桂基-immino-二丙酸盐。

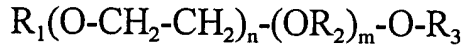
适用于此处的阳离子表面活性剂包括季铵、磷、咪唑鎓和铈化合物的衍生物。优选用于此处的阳离子表面活性剂为季铵化合物，其中连接氮的一个或两个烃基是具有 6-30，优选 10-25，更优选 12-20 个碳原子的饱和、直链或支链烷基，并且其中与氮相连的其它烃基(即三个(当一个烃基为此前所述的一长链烃基时)或者两个(当两个烃基为此前所述的长链烃基时))各自独立地为具有 1-4 个碳原子，优选 1-3 个碳原子的取代或未取代，直链或支链的烷基链，更优选甲基。适用于此处的优选季铵化合物为非氯化物/非卤素的季铵化合物。用于所述季铵化合物的反离子与任何过硫酸盐相容，并且选自甲基硫酸盐或甲基磺酸盐等。

20 用于本发明组合物的特别优选的季铵化合物为三甲基季铵化合物如肉豆蔻基三甲基硫酸盐、十六基三甲基硫酸盐和/或牛油基三甲基硫酸盐。这些三甲基季铵化合物购自 Hoechst，或者购自 Albright & Wilson 的名为 EMPIGEN CM[®]的商品。

25 在非离子表面活性剂当中，烷氧基化非离子表面活性剂和特别是乙氧基化非离子表面活性剂适用于此处。由于封端的烷氧基化非离子表面活性剂改进了过硫酸盐的稳定性，因此特别优选用作此处

的非离子表面活性剂。

用于此处的适合的封端的烷氧基化非离子表面活性剂的式为：



5 式中 R_1 为 C_8-C_{24} 直链或支链烷基或链烯基、芳基、烷芳基，优选 R_1 为 C_8-C_{18} 烷基或链烯基，更优选为 $C_{10}-C_{15}$ 烷基或链烯基，甚至更优选 $C_{10}-C_{15}$ 烷基；

式中 R_2 为 C_1-C_{10} 直链或支链烷基，优选 C_2-C_{10} 直链或支链烷基；

式中 R_3 为 C_1-C_{10} 烷基或链烯基，优选 C_1-C_5 烷基，更优选甲基；

10 和式中 n 和 m 独立为 1-20，优选 1-10，更优选 1-5 的整数；或其组合。

这些表面活性剂为购自 BASF 的名为 Plurafac® 的商品，购自 HOECHST 的名为 Genapol® 的商品或购自 ICI 的名为 Symperonic® 的商品。上式优选的封端非离子烷氧基化表面活性剂为购自 Hoechst 的名为 Genapol® L2.5NR 的商品和购自 BASF 的名为 Plurafac® 的商品。

15 特别优选的表面活性剂选自烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基羧酸盐、烷基乙氧基羧酸盐及其混合物。

本发明的组合物含有的表面活性剂占所述组合物的重量的 0.01% 至少于 5%、更优选 0.1% 至 4% 并最优选 0.2% 至 3%。

20

悬浮剂

本发明组合物可优选含有悬浮剂。悬浮剂是特别加入本发明组合物中以悬浮所述组合物的固体颗粒组分的一种成分。对于本发明而言，悬浮剂特别适用于悬浮所述 PAP。

25 适合的悬浮剂是本领域已知的。悬浮剂的例子包括树胶型聚合物(如黄原胶)、聚乙烯醇及其衍生物、纤维素及其衍生物以及聚羧酸盐聚合物。

在本发明特别优选的实施方案中，悬浮剂选自树胶型聚合物或

聚羧酸盐聚合物。

5 树胶型聚合物可以选自多糖水胶体(hydrocolloids)、黄原胶、瓜耳胶、琥珀酰葡聚糖胶、纤维素、上述任何物质的衍生物及其混合物。在本发明的一个优选方面，所述树胶型聚合物为黄原胶或其衍生物。

所述树胶型聚合物的存在浓度为 0.01%-10%，更优选 0.1%-3%。

聚羧酸盐聚合物可为选自以下的单体单元的均聚物或共聚物：

10 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、苹果酸、马来酸酐。优选的聚羧酸盐聚合物为购自 BF Goodrich 的 Carbopol。适合的聚合物的分子量范围为 10000-100 000 000，最优选 1000 000-10 000 000。

优选交联的聚羧酸盐聚合物的存在浓度为 0.01%-2%，更优选为 0.01%-1%，最优选为 0.1%-0.8%。

15 在作为选择的实施方案中，所述悬浮剂包括至少两种聚合物的组合。在这个实施方案中，第一种聚合物为树胶型聚合物，第二种为交联的聚羧酸盐聚合物。所述组合物还可含有其它聚合物。

树胶型聚合物与交联聚羧酸盐聚合物的比为 100:1-1:100，更优选 1:10-10:1。

螯合剂

20 本发明组合物可以含有螯合剂作为优选的任选组分。适合的螯合剂可为本领域技术人员所知的任一种，例如选自膦酸盐螯合剂、氨基酸盐螯合剂、其它羧酸盐螯合剂、多官能取代的芳族螯合剂、乙二胺 N'N-二琥珀酸，或其混合物。

25 存在螯合剂有助于进一步增强所述组合物的化学稳定性。因为螯合剂可以提高此处组合物的离子强度并由此增强它们在各种表面上的去污和漂白性能，因此它也可能是本发明的组合物所需要的。

用于此处的适合膦酸盐螯合剂可包括碱金属乙烷 1-羟基二膦酸盐(HEDP)、亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)，以及氨基膦酸盐化合物(包括

氨基氨基三(亚甲基膦酸)(ATMP)、次氨基亚丙基膦酸盐(NTP)、乙二胺亚丁基膦酸盐和二亚乙基三胺亚戊基膦酸盐(DTPMP)。所述膦酸盐化合物可以酸的形式存在或以它们的一些或全部酸官能团上的不同阳离子的盐的形式存在。用于此处的优选的膦酸盐螯合剂为二亚乙基三胺亚戊基膦酸盐(DTPMP)和乙烷 1-羟基二膦酸盐(HEDP)。这些膦酸盐螯合剂购自 Monsanto 的名为 DEQUEST®的商品。

多官能取代的芳族螯合剂也可用于此处的组合物中。参见 1974 年 5 月 21 日授权于 Connor 等人的美国专利 3,812,044。优选酸形式的这类化合物为二羟基二磺基苯如 1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

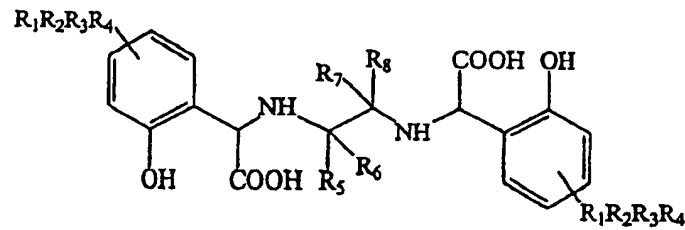
优选用于此处的可生物降解的螯合剂为乙二胺 N,N'-二琥珀酸或其碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或取代铵盐或其混合物。乙二胺 N,N'-二琥珀酸,特别是(S,S)异构体在 Hartman 和 Perkins 的 1987 年 11 月 3 日的美国专利 4,704,233 中进行了详细描述。乙二胺 N,N'-二琥珀酸为例如购自 Palmer Research Laboratories 的名为 ssEDDS®的商品。

用于此处的适合氨基酸盐包括乙二胺四乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐(DTPA)、N-羟乙基乙二胺三乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、乙醇-二甘氨酸、丙二胺四乙酸(PDTA)和甲基甘氨酸二乙酸(MGDA),它们均以酸的形式,或以碱金属盐、铵盐、取代铵盐的形式存在。

用于此处的特别适合的氨基酸盐为二亚乙基三胺五乙酸、丙二胺四乙酸(PDTA)(如购自 BASF 的名为 Trilon FS®的商品)以及甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)。

用于此处的其它羧酸盐螯合剂包括水杨酸、天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙二酸或其混合物。

另一种用于此处的螯合剂具有下式:



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立选自 -H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、-Cl、-Br、-NO₂、-C(O)R' 和 -SO₂R''，式中 R' 选自 -H、-OH、烷基、烷氧基、芳基和芳氧基；R'' 选自烷基、烷氧基、芳基和芳氧基； R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 独立选自 -H 和烷基。

- 5 用于此处的特别优选的螯合剂为氨基氨基三(亚甲基膦酸)、二亚乙基三氨基五乙酸、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐、1-羟基乙烷二膦酸盐、乙二胺 N,N'-二琥珀酸，及其混合物。

一般本发明的组合物包含至多占所述组合物总重量的 5%，优选 0.01%-1.5%，更优选 0.01%-0.5% 的螯合剂或其混合物。

10

自由基清除剂

本发明的组合物可含有自由基清除剂或其混合物。

- 15 适合用于此处的自由基清除剂包括众所周知的取代的单和二羟基苯和它们的同系物、烷基和芳基羧酸盐及其混合物。优选用于此处的这些自由基清除剂包括二叔丁基羟基甲苯(BHT)、氢醌、二叔丁基氢醌、单叔丁基氢醌、叔丁基羟基 anisole、苯甲酸、甲苯甲酸、儿茶酚、叔丁基儿茶酚、苜胺、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、没食子酸正丙酯或其混合物，高度优选二叔丁基羟基甲苯。这些自由基清除剂如 N-丙基没食子酸酯可购自 Nipa Laboratories 的名为 Nipanox S1[®] 的商品。
- 20

当使用自由基清除剂时，其存在量一般至多为组合物总重量的 10%，优选为 0.001%-0.5%(重量)。

存在自由基清除剂可有助于本发明的漂白组合物的化学稳定性以及本发明的组合物的安全形式(safety profile)。

泡沫控制剂

本发明的组合物还可包含泡沫控制剂如 2-烷基链烷醇或其混合物作为优选的任选组分。特别适用于本发明的是含有 6-16, 优选 8-12 个碳原子烷基链和端羟基的 2-烷基链烷醇, 所述烷基链在 α 位置被含有 1-10, 优选 2-8, 更优选 3-6 个碳原子的烷基链所取代。这些适合的化合物为例如购自 Isofol[®]系列如 Isofol[®]12(2-丁基辛醇)或 Isofol[®]16(2-己基癸醇)。

其它泡沫控制剂可包括碱金属(如钠或钾)脂肪酸或其皂, 它们含有约 8 至约 24, 优选约 10 至约 20 个碳原子。

包括制皂中使用的那些脂肪酸可得自天然源如植物或动物衍生的甘油酯(如棕榈油、椰油、巴巴苏油、大豆油、蓖麻油、牛油、鲸油、鱼油、牛油、脂膏、猪油及其混合物)。脂肪酸也可通过合成制备(如通过石油原料的氧化或通过 Fischer-Tropsch 法制备)。

可以通过直接皂化脂和油或通过中和在独立的生产方法中制备的游离脂肪酸来制备碱金属皂。特别有用的是衍生自椰油和牛油的脂肪酸混合物的钠盐和钾盐, 即牛油和椰油的钠皂和钾皂。

在此使用与脂肪酸混合物有关的术语“牛油”, 一般具有大约 2.5% 的 C_{14} 、29% 的 C_{16} 、23% 的 C_{18} 、2% 的棕榈烯酸、41.5% 油酸和 3% 的亚油酸(所列出的前三种为饱和脂肪酸)的碳链长度分布。具有相似分布的其它混合物如衍生自各种牛油和猪油的脂肪酸也包括在术语牛油中。也可以将牛油硬化(即氢化)以将部分或全部不饱和脂肪酸部分转化为饱和脂肪酸部分。

当此处使用术语“椰油”时, 它是指脂肪酸混合物, 一般具有大约 8% 的 C_8 、7% 的 C_{10} 、48% 的 C_{12} 、17% 的 C_{14} 、9% 的 C_{16} 、2% 的 C_{18} 、7% 的油酸和 2% 的亚油酸(所列出的前六种为饱和脂肪酸)的碳链长度分布。具有相似碳链长度分布的其它来源如棕榈仁油和巴巴苏油包括在术语椰油中。

其它适合的泡沫控制剂的例子有聚硅氧烷和二氧化硅-聚硅氧烷

混合物。聚硅氧烷通常由烷基化的聚硅氧烷材料来代表，并通常使用细碎形式的二氧化硅，例子有二氧化硅气溶胶和二氧化硅干凝胶以及各种类型的疏水二氧化硅。这些材料可以颗粒形式掺入，其中泡沫控制剂最好是可释放地掺入水溶性或水分散的、基本无表面活性洗涤剂的不透性载体中。或者所述泡沫控制剂可以溶于或分散在液体载体中并通过喷洒在一种或多种其它组分上来使用。

5 优选的聚硅氧烷泡沫控制剂公开于 Bartollota 等人的美国专利 3 933 672 中。其它特别有用的泡沫控制剂为自乳化的聚硅氧烷泡沫控制剂，其描述于 1977 年 4 月 28 日公布的德国专利申请 DTOS 2 646 126 10 中。这种化合物的一个例子是购自 Dow Corning 的商品 DC-544(硅烷氧-乙二醇共聚物)。

特别优选的聚硅氧烷泡沫控制剂描述于共同未决的欧洲专利申请 N°92201649.8。所述组合物可包括组合了热解法无孔二氧化硅如 Aerosil^R 的聚硅氧烷/二氧化硅混合物。

15 特别优选的泡沫控制剂为包括硅油和所述 2-烷基链烷醇混合物的泡沫控制体系。

一般此处组合物可含有至多占所述组合物总重量的 4%，优选 0.1-1.5%，最优选 0.1-0.8% 的泡沫控制剂或其混合物。

20 稳定剂

本发明的组合物还可包含至多占所述组合物的总重量的 10%，优选 2%-4% 的式 HO-CR'R''-OH 的醇，式中 R' 和 R'' 独立为 H 或 C₂-C₁₀ 烃链和/或烃环。优选根据该式的醇为丙二醇。事实上我们观察到总体上这些醇，特别是丙二醇也增强了所述组合物的化学稳定性。

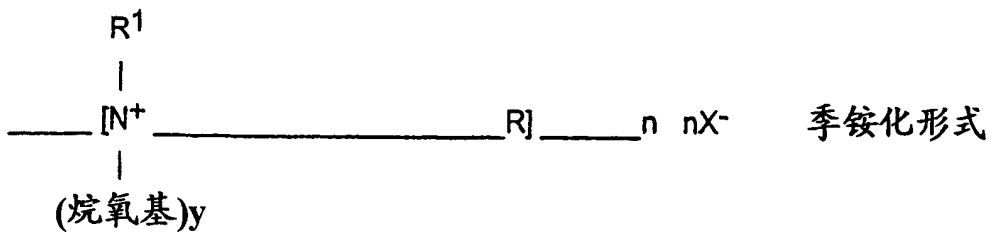
25 其它稳定剂如无机稳定剂可以用于此处。无机稳定剂的例子包括锡酸钠和各种碱金属磷酸盐，如众所周知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。

污点悬浮聚合物

本发明组合物可进一步含有污点悬浮聚合物(如污点悬浮聚胺聚合物或其混合物)作为任选组分。在此可使用本领域技术人员已知的任何污点悬浮聚胺聚合物。特别适用于此处的聚胺聚合物为聚烷氧基化聚胺。这些材料可以方便地用具有以下重复单元的经验结构的分子来代表:

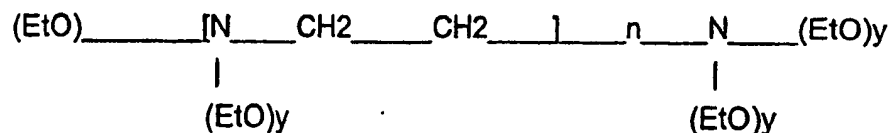


和



式中 R 为烃基, 通常具有 2-6 个碳原子; R¹ 可以为 C₁-C₂₀ 烃; 所述烷氧基为乙氧基、丙氧基等, y 为 2-30, 最优选 10-20; n 为至少 2, 优选 2-20, 最优选 3-5 的整数, X⁻ 为阴离子如卤化物或甲基硫酸盐(得自季铵化反应)。

最优选用于此处的聚胺为所谓的乙氧基化聚乙烯胺, 即环氧乙烷与哌嗪的聚合反应产物, 其具有以下通式:



式中 y=2-30。特别优选用于此处的是乙氧基化聚乙烯胺, 特别是乙氧基化四亚乙基戊胺和季铵化的乙氧基化亚己基二胺。

污点悬浮聚胺聚合物有助于本发明的优点, 即除了所述二酰基过氧化物外还加入所述污点悬浮聚胺聚合物时, 进一步增强了含有它们的组合物的去污性能(特别是在这里描述的衣物洗涤预处理条件

下)。它们的确增强了对各种污点的去污性能，这些污点包括油脂污点、酶污点、粘土/泥浆污点以及可漂白的污点。

所述组合物一般包括至多占其总重量的 10%，优选 0.1%-5%，更优选 0.3%-2%的这种污点悬浮聚胺聚合物或其混合物。

5 此处组合物也可含有为本领域技术人员所知的其它聚合污点释放剂。这些聚合污点释放剂的特征在于同时具有亲水部分(使疏水纤维如聚酯和尼龙亲水化)和疏水部分(沉积在疏水纤维上，在完成洗涤和漂洗循环中保持粘附在其上，并由此充当亲水部分的锚固基团)。这样可以使在污点释放剂处理后的污点更易于在后面的洗涤程序中被清除。

10 此处适用的聚合污点释放剂特别包括具有以下特征的污点释放剂：(a) 一个或多个非离子亲水部分；或者(b) 一个或多个疏水部分；或者(a)和(b)的组合。其中(a)主要由以下组成：(i) 聚合度至少为 2 的聚氧化乙烯部分，或(ii) 聚合度为 2-10 的氧化丙烯或聚氧化丙烯部分，其中所述亲水部分不包括任何氧化丙烯单元，除非将它在各端通过醚键与相邻部分相连，或者(iii) 包括氧化乙烯和 1 至约 30 个氧化丙烯单元的氧化烯单元的混合物，其中所述混合物含有足量的氧化乙烯单元，这样当污点释放剂沉积在常规聚酯合成纤维的表面上时，亲水部分具有足够的亲水性来提高这些表面的亲水性，优选所述亲水部分包含至少约 25%的氧化乙烯单元，更优选特别对于这部分具有约 20 至 30 个氧化丙烯单元，至少约 50%的氧化乙烯单元；其中(b)包括：(i) C_3 氧化烯对苯二甲酸酯部分，其中如果所述疏水部分还包括氧化乙烯对苯二甲酸酯，则氧化乙烯对苯二甲酸酯： C_3 氧化烯对苯二甲酸酯单元之比为约 2:1 或更低，(ii) C_4 - C_6 亚烷基或氧 C_4 - C_6 亚烷基部分，或其混合物，(iii) 聚合度至少为 2 的聚(乙烯酯)部分，
15 优选聚乙酸乙烯酯，或者(iv) C_1 - C_4 烷基醚或 C_4 羟基烷基醚取代基，或其混合物，其中所述取代基的存在形式为 C_1 - C_4 烷基醚或 C_4 羟基烷基醚纤维素衍生物，或其混合物，并且这些纤维素衍生物为两亲
20
25

物质, 由此它们具有足够的 C_1 - C_4 烷基醚和/或 C_4 羟烷基醚单元从而沉积到常规的聚酯合成纤维表面上并保持足够浓度的羟基, 以致一旦粘附到这些常规合成纤维表面上时可提高纤维表面的亲水性。

5 一般聚氧化乙烯部分(a)(i) 具有约 1 至约 200, 优选 3 至约 150, 更优选 6 至约 100 的聚合度, 尽管可以采用更高的水平。适合的氧 C_4 - C_6 亚烷基疏水部分包括(但不限于)封端的聚合污点释放剂如 $MO_3S(CH_2)_nOCH_2CH_2O-$, 式中 M 为钠, n 为 4-6 的整数, 如 1988 年 1 月 26 日授权于 Gosselink 的美国专利 4,721,580 中的描述。

10 适用于本发明的聚合污点释放剂也包括纤维素衍生物如羟基醚纤维素聚合物、对苯二甲酸乙二醇酯或对苯二甲酸丙二醇酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷对苯二甲酸酯的嵌段共聚物等。这些试剂是商品可得的, 包括纤维素的羟基醚如 METHOCEL(Dow)。用于此处的纤维素污点释放剂也包括选自 C_1 - C_4 烷基和 C_4 羟烷基纤维素的那些纤维素污点释放剂; 参见 1976 年 12 月 28 日授权于 Nicol 等人的美国专利 4,000,093。

15 具有聚(乙烯酯)疏水部分特征的污点释放剂包括聚(乙烯酯)(如 C_1 - C_6 乙烯酯)的接枝共聚物, 优选聚(乙烯酯)接枝到聚环氧乙烷主链(如聚环氧乙烷)主链上的聚(乙酸乙烯酯)。参见 Kud 等人的公开于 1987 年 4 月 22 日的欧洲专利申请 0 219 048。这种污点释放剂的商品包括购自西德 BASF 的 SOKALAN 型材料, 如 SOKALAN HP-22。

20 一类优选的污点释放剂为对苯二甲酸乙二醇酯和聚环氧乙烷(PEO)对苯二甲酸酯的无规嵌段共聚物。这种聚合污点释放剂的分子量为约 25,000 至约 5,5000。参见 1976 年 5 月 25 日授权于 Hays 的美国专利 3,959,230 和 1975 年 7 月 8 日授权于 Basadur 的美国专利 3,893,929。

25 另一种优选的聚合污点释放剂为具有对苯二甲酸乙二醇酯重复单元的聚酯, 其含有 10-15%(重量)的对苯二甲酸乙二醇酯单元以及 90-80%(重量)的聚氧化乙烯对苯二甲酸酯单元(衍生自平均分子量为

300-5,000 的聚氧化乙烯二元醇)。这种聚合物的例子包括商品材料 ZELCON 5126(购自杜邦)和 MILEASE T(购自 ICI)。也参见 1987 年 10 月 27 日授权于 Gosselink 的美国专利 4,702,857。

5 另一种优选的聚合污点释放剂为基本线形酯低聚物的磺化产物, 包含对苯二甲酰和氧亚烷基氧重复单元的低聚酯主链以及与主链共价相连的末端部分。这些污点释放剂在 1990 年 11 月 6 日授权于 J.J. Scheibel 和 E.P. Gosselink 的美国专利 4,968,451 中作了全面描述。其它适合的聚合污点释放剂包括 1987 年 12 月 8 日授权于 Gosselink 等人的美国专利 4,711,730 中的对苯二甲酸酯聚酯、1988 年 1 月 26
10 日授权于 Gosselink 的美国专利 4,721,580 中的阴离子封端的低聚酯以及 1987 年 10 月 27 日授权于 Gosselink 的美国专利 4,702,857 中的嵌段聚酯低聚化合物。

15 优选的聚合污点释放剂还包括 1989 年 10 月 31 日授权于 Maldonado 等人的美国专利 4,877,896 中的污点释放剂, 其公开了阴离子, 特别磺化芳酰基封端的对苯二甲酸酯。

还有的另一种优选的污点释放剂为具有对苯二甲酰基单元、磺化间对苯二甲酰基单元、氧亚乙基氧和氧-1,2-亚丙基单元的重复单元的低聚物。所述重复单元形成所述低聚物的主链并且优选采用改性羟乙基磺酸酯端基进行封端。特别优选这类污点释放剂包括约一个
20 磺化间苯二甲酰基单元、5 个对苯二甲酰基单元、氧亚乙基氧和氧-1,2-亚丙基氧单元(比率为约 1.7 至约 1.8), 以及两个 2-(2-羟乙氧基)-乙烷磺酸钠端基单元。所述污点释放剂还含有占聚合物重量约 0.5%至约 20%的降低晶体的稳定剂, 优选选自二甲苯磺酸盐、异丙基苯磺酸盐、甲苯磺酸盐及其混合物。参见 1995 年 5 月 16 日授权于 Gosselink 等
25 人的美国专利 5,415,807。

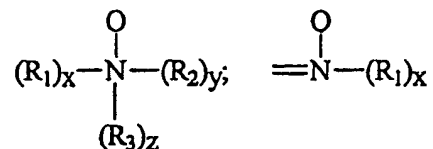
如果使用的话, 所述污点释放剂主要占此处的洗涤剂组合物重量的 0.01%-10.0%, 一般为 0.1%-5%, 优选 0.2%-3.0%。

染料迁移抑制剂

本发明组合物也可含有一种或多种在清洗过程中能有效抑制染料从一个染料表面迁移至另一个表面的材料。通常这些染料迁移抑制剂包括聚乙烯基吡咯烷酮聚合物、聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物、酞菁锰、过氧化物酶及其混合物。如果使用，这些试剂一般占所述组合物重量的 0.01%-10%，
5 优选 0.01%-5%，更优选 0.05%-2%。

更具体而言，用于此处的聚胺 N-氧化物聚合物包括具有 R-A_x-P 结构式的单元；其中 P 为可以连接 N-O 基团的可聚合单元或者 N-O 基团可形成可聚合单元的部分或者 N-O 基团可以连接两个单元；A
10 为以下结构中的一个：-NC(O)-、-C(O)O-、-S-、-O-、-N=；x 为 0 或 1；R 为脂族、乙氧基化脂族、芳族、杂环或脂环基团或其任何组合，N-O 基团中的氮可以与其相连，或者 N-O 基团是这些基团的部分。
优选的聚胺 N-氧化物为 R 基团为如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶及其衍生物的杂环基团的那些化合物。
15

N-O 基团可由以下的通用结构来表示：



式中 R₁、R₂、R₃ 为脂族、芳族、杂环或脂环基团或其组合；x、y 和 z 为 0 或 1；N-O 基团中的氮可被连接或形成上述基团的部分。所述聚胺 N-氧化物的氧化胺单元的 pK_a<10，优选 pK_a<7，更优选 pK_a<6。
20

可以使用任何聚合物主链，只要形成的氧化胺聚合物为水溶性并且具有染料迁移抑制性质。适合的聚合物主链的例子为聚乙烯类、聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯及其混合物。这些聚合物包括无规或嵌段共聚物，其中一类单体为胺 N-氧化物，另一类单体为 N-氧化物。胺 N-氧化物聚合物中胺与胺 N-氧化物的比率一般为 10:1-1:1,000,000。然而，可以通过适当地共聚或通过适当
25 程度的 N-氧化来改变存在于聚胺氧化物聚合物中的胺氧化物基团的

数目。几乎可以获得任何聚合度的聚胺氧化物。一般平均分子量范围为 500-1,000,000; 更优选 1,000-500,000; 最优选 5,000-100,000。这类优选的材料可称为“PVNO”。用于此处洗涤剂组合物的最优选的聚胺氧化物为聚(4-乙烯基吡啶-N-氧化物), 其平均分子量为约
5 50,000 并且胺与胺 N-氧化物的比约为 1:4。

N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑聚合物的共聚物(称为“PVPVI”类)也优选用于此处。优选 PVPVI 具有 5,000-1,000,000, 更优选 5,000-200,000, 最优选 10,000-20,000 的平均分子量(平均分子量范围根据 Barth 等人在 Chemical Analysis, 第 113 卷, “聚合物表征的现代方法”(其公开部分通过引用结合到本文中)中所描述的光散射来确定)。PVPVI 共聚物中的 N-乙烯咪唑与 N-乙烯吡咯烷酮的摩尔比一般为 1:1-0.2:1, 更优选 0.8:1-0.3:1, 最优选 0.6:1-0.4:1。这些共聚物可以为直链或支链。
10

本发明组合物也可以采用平均分子量为 5,000-400,000, 优选
15 5,000-200,000, 更优选 5,000-50,000 的聚乙烯吡咯烷酮(“PVP”)。PVP 是洗涤剂领域的技术人员所已知的; 参见如 EP-A-262,897 和 EP-A-256,696(通过引用结合到本文中)。含有 PVP 的组合物还可包含平均分子量为 500-100,000, 优选 1,000-10,000 的聚乙二醇(“PEG”)。优选在洗涤溶液中传递的 PEG 与 PVP 之比为 2:1-50:1, 更优选 3:1-
20 10:1(以 ppm 计)。

增泡剂

如果需要高的泡沫, 可以往所述组合物中加入如 C₁₀-C₁₆ 链烷醇酰胺的增泡剂, 加入量一般为 1%-10%的水平。C₁₀-C₁₄ 单乙醇和二乙醇酰胺是一类典型的增泡剂。与上述的高泡辅助表面活性剂如氧化
25 胺、甜菜碱和磺基甜菜碱一起使用这类增泡剂也是有利的。如果需要, 可溶性的镁盐如 MgCl₂、MgSO₄ 等可以如 0.1%-2%的浓度加入以提供其它的泡沫并且增强去油脂性能。

增白剂

当设计本发明的组合物用于织物处理或洗衣时，本领域已知的任何光亮剂、荧光增白剂或其它光亮剂或增白剂可以一般占此处洗涤组合物重量的约 0.05%至约 1.2%的水平加入本发明的组合物中。

5 可用于本发明的荧光增白剂商品可以分为几个亚类，包括(但不限于)1,2-二苯乙烯衍生物、吡唑啉、香豆素、羧酸、次甲基菁族(methinecyanines)、二苯并噻吩-5,5-二氧化物、吡咯、5-和 6-元杂环增白剂，所列的只是用于说明，而非用于限定。这些增白剂的例子公开于“荧光增白剂的生产和应用”中(M. Zahradnik, John Wiley & Sons, New York(1982)出版)。

10

用于本发明的组合物的荧光增白剂的具体例子为 1988 年 12 月 13 日授权于 Wixon 的美国专利 4,790,856 中所指出的那些。这些增白剂包括购自 Verona 的 PHORWHITE 系列增白剂。公开于该参考资料中的其它增白剂包括：购自 Ciba-Geigy 的 Tinopal UNPA、Tinopal CBS 和 Tinopal 5BM、Tinopal PLC；购自位于意大利的 Hilton-Davis 的 Artic White CC 和 Artic White CWD；2-(4-苯乙基-苯基)-2H-萘酚[1,2-d]三唑；4,4'-双-(1,2,3-三唑-2-基)-1,2-二苯乙烯；4,4'-双(苯乙基)联苯以及氨基香豆素。这些增白剂的具体例子包括：4-甲基-7-二乙基-氨基香豆素；1,2-双(苯并咪唑-2-基)乙烯；2,5-双(苯并噻唑-2-基)噻吩；2-苯乙基-萘-[1,2-d]噻唑；以及 2-(1,2-二苯乙烯-4-基)-2H-萘并-[1,2-d]三唑。也参见 1972 年 2 月 29 日授权于 Hamilton 的美国专利 3,646,015。此处一般优选阴离子增白剂。

15

20

pH 控制剂

25 可以采用各种适合的物质(包括有机酸或无机酸、链烷醇胺等)来调节所述组合物的 pH 值。使用链烷醇胺，特别是单乙醇胺是最好的，在这个范围内它们还具有调节乳液粘度的附加效果，而不影响其物理稳定性。

微量成分

此处描述的组合物也可以包括微量成分如颜料或染料以及香料。

5 处理表面的方法

在本发明中，需要将本发明的水溶液组合物与待处理的表面进行接触。

10 此处术语“表面”是指任何无生命表面。这些无生命表面包括(但不限于)一般在室内如厨房、浴室或车内所见的硬表面如瓷砖、墙壁、地板、铬、玻璃、平滑乙烯、任何一种塑料、塑化木材、桌面、洗涤盆、炊具盖、碟、卫生设施如洗涤盆、淋浴、淋浴帘、洗涤盆、厕所等以及包括衣服、窗帘、被单、床用织物、浴用织物、桌布、睡袋、帐篷、装饰家具等织物以及地毯。无生命表面也包括家庭用品，包括(但不限于)冰箱、冷冻机、洗衣机、自动干燥机、电炉、微波炉、
15 洗碗机等。

此处术语“处理表面”是指漂白和/或消毒(当本发明组合物包括基于过酸化合物或其混合物的漂白系统时)并任选清洁(当所述组合物可以含有表面活性剂或任何其它常规清洁剂时)所述表面。

20 因此，本发明还包括处理，特别是漂白织物(作为非生命的表面)的方法。在这种方法中，使本发明的组合物与待处理织物进行接触。

可以所谓的“预处理模式”进行，其中在漂洗织物、或在洗涤然后漂洗织物之前，将此处定义的液体漂白组合物以纯态施加于所述织物上；或者以“浸泡模式”进行，其中首先将此处定义的液体漂白组合物在水浴中稀释，在进行漂洗之前将织物浸入并在浴中进行浸泡；或者以“全洗涤模式”进行，其中除了通过溶解或分散一般的洗衣用洗涤剂形成的洗涤液外还加入此处定义的液体漂白组合物。在这些情况中，重要的是在所述组合物完全干透之前，所述织物在与所述组合物接触后应进行漂洗。

本发明的漂白表面(特别是织物)的方法传递有效的增白性能以及有效的去污性能。

5 优选本发明的组合物以液体形式与织物接触。实际上, 这里的术语“液体形式”是指本发明的组合物本身的纯态或它们的稀释形式。

本发明的组合物通常以稀释形式用于洗衣操作当中。这里的术语“稀释形式”是指本发明的用于漂白织物的组合物可以由使用者(优选用水)进行稀释。这种稀释可用于手洗应用以及其它方法如机洗中。所述组合物可以被稀释至多 500 倍, 优选 5-200 倍, 更优选 10-80 倍。

10 更具体而言, 本发明的漂白织物的方法包括以下步骤: 首先使所述织物与稀释形式的本发明的漂白组合物接触, 然后使所述织物与所述组合物保持接触一段足以漂白所述织物的时间(一般 1-60 分钟, 优选 5-30 分钟), 然后用水漂洗所述织物。如果所述织物要用包括至少一种表面活性剂的常规组合物进行洗涤, 可以通过使所述织
15 物与本发明的漂白组合物和所述洗涤剂组合物接触使所述洗涤与漂白所述织物同时进行, 或者在漂白所述织物之前或之后实施所述洗涤。因此, 根据本发明的所述方法可以漂白织物并任选在使所述织物与所述漂白组合物接触的步骤前和/或在所述织物与所述漂白组合物接触中和/或在所述织物与所述漂白组合物接触的步骤后和在漂洗
20 步骤前和/或在漂洗步骤后, 采用包括至少一种表面活性剂的洗涤剂组合物洗涤织物。

在本发明的另一个实施方案中, 漂白织物的方法包括以下步骤: 用纯态的本发明的液体漂白组合物与织物接触, 使所述织物与所述漂白组合物保持接触足以漂白所述织物的时间(一般为 5 秒至 30 分
25 钟, 优选 1 分钟至 10 分钟), 然后用水漂洗所述织物。如果要洗涤织物, 即用包括至少一种表面活性剂的常规组合物洗涤所述织物, 所述洗涤可以在漂白所述织物之前或之后进行。有利地是本发明提供一种可以纯态施用于织物上进行漂白的液体漂白组合物, 尽管存在

的偏见反对在织物上使用纯态的含漂白剂的组合物，但是本发明的组合物对颜色和织物本身是安全的。

5 或者在以上描述的纯态漂白法(预处理剂应用)后不采用通过用水漂洗和/或用液体或粉末常规洗涤剂的常规洗涤步骤，也可以在所述漂白预处理后在桶中(手操作)或在洗衣机中进行如上描述的稀释漂白方法。

10 优选在用常规洗衣用洗涤剂组合物洗涤所述织物后实施此处的漂白法。我们的确观察到与所述织物首先漂白然后洗涤相比，在用洗涤剂组合物洗涤所述织物后，用本发明组合物漂白它们(一般称为稀释漂白法)，使用较少的能源和洗涤剂而提供优异的白度和去污性能。

15 本发明的另一个实施方案还包括处理硬表面(无生命表面)的方法。在这种方法中，使此处定义的组合物与待处理的硬表面接触。因此本发明也包括用此处定义的组合物处理硬表面的方法，其中所述方法包括将所述组合物施用于所述硬表面上，优选只施用于其受污部分并任选漂洗所述硬表面的步骤。

在本发明的处理硬表面的方法中，此处定义的组合物可以其纯态的形式或者以用一般至多 200 倍，优选 80-2 倍，更优选 60-2 倍于它们的重量的水稀释的形式施用于待处理的表面上。

20 当用作硬表面漂白/消毒组合物时，本发明的组合物易于漂洗并在经过处理的表面上提供良好的光泽特征。

术语“硬表面”应理解为此前提及的硬表面以及碟子。

液体组合物的包装形式

25 根据最终用途，此处的组合物可以包装在各种容器中，这些容器包括常规的瓶子、装有滚珠、海绵、刷子或喷雾器的瓶子。

在本发明的一个实施方案中，所述组合物包装在两室容器中，其中此处所描述的漂白组合物包装在一个室中，而将第二种组合物

装入第二个室内。在特别优选的一个方面，第二种组合物为常规的重垢液体洗涤剂组合物，其优选含有各种成分，特别是漂白敏感成分如表面活性剂、酶和香料。

通过以下实施例对本发明作进一步说明。

5

| 组成(% 重量) | 实施例 | | | | |
|---|------|------|------|------|-----|
| | I | II | III | IV | V |
| 烷基苯磺酸钠 | 2 | 1 | 0.5 | 1.5 | 3 |
| 直链烷基磺酸盐 | 2 | 1 | 1 | 0.5 | 1 |
| C ₁₂ -C ₁₅ 烷基 7 乙氧基化物 | - | 1 | 2 | 0.2 | - |
| Akyposoft 100 NV [®] | 0.5 | 0.5 | - | 0.3 | 0.4 |
| PAP | 3 | 2 | 4 | 1 | 5 |
| 羟基乙烷二膦酸盐 | 0.1 | 0.05 | 0.16 | 0.1 | - |
| 二叔丁基羟基甲苯 | 0.05 | - | - | - | 0.1 |
| 没食子酸丙酯 | - | 0.1 | - | 0.05 | - |
| 香料 | - | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.1 |
| 增白剂 Tinopal PLC | - | 0.01 | 0.05 | 0.03 | - |
| NaOH | - | - | 0.1 | 0.05 | - |
| 黄原胶 | - | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 0.8 |
| Carbopol ETD 2691 | 0.5 | 0.3 | 0.1 | - | 0.2 |
| Carbopol ETD 2623 | 0.3 | 0.5 | 0.8 | 1 | - |
| 羧甲氧基纤维素 | - | 1 | 0.5 | 1 | 0.8 |
| 碱/酸化剂至 pH 值 | 3.9 | 2.5 | 3.5 | 4 | 3 |

Akyposoft 100 NV[®]为购自 Kao Chemicala GmbH 的商品 C₁₂-C₁₄ 烷基(乙氧基)10 羧酸盐。

10

Witkonate NAS 8[®]为购自 Witco AS 的烷基磺酸盐。

BHT 为二叔丁基羟基甲苯。

HEDP 为乙烷 1-羟基二膦酸盐，购自 Monsanto 的 Dequest[®]系列。

PAP 为购自 Ausimont 的名为 Euroco®的商品邻苯二甲酰亚氨基过己酸。

Carbopol® ETD 2623 和 2991 为购自 BFGoodrich 的聚合物。

Tinopal PLC 购自 Ciba-Geigy。