



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103459577 B

(45) 授权公告日 2015.05.27

(21) 申请号 201280016945.1

C11D 3/37(2006.01)

(22) 申请日 2012.03.05

C11D 3/386(2006.01)

(30) 优先权数据

11160937.6 2011.04.04 EP

(56) 对比文件

WO 2009153184 A1, 2009.12.23, 全文.

WO 9815608 A2, 1998.04.16, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.09.30

审查员 耿立冬

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/053709 2012.03.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/136427 EN 2012.10.11

(73) 专利权人 荷兰联合利华有限公司

地址 荷兰鹿特丹

(72) 发明人 J·贝内特 D·S·格莱恩格

A·J·帕里

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C11D 3/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

洗涤织物的方法

(57) 摘要

洗涤其上已经沉积了阳离子型织物软化活性物质并已干燥的织物的方法,所述方法包括将所述织物与具有以下组成的水性洗涤液接触的步骤:a) 15至600ppm非皂表面活性剂,b)至少50ppm乙氧基化聚亚乙基亚胺,c)至少25ppm聚酯污物释放聚合物,聚合物(b+c)的总水平是非皂表面活性剂(a)水平的至少20wt%,d)0.1至100ppm的选自蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶的酶,e)任选的脂肪酶。

1. 洗涤其上已经沉积阳离子型织物软化活性物质并已干燥的织物的方法,所述方法包括将所述织物与具有以下组成的水性洗涤液接触的步骤:

- a) 15 至 600ppm 的非皂表面活性剂,
- b) 至少 50ppm 的乙氧基化聚亚乙基亚胺,
- c) 至少 25ppm 的聚酯污物释放聚合物,
- 聚合物 (b+c) 的总水平是非皂表面活性剂 (a) 水平的至少 20wt%,
- d) 0.1 至 100ppm 的选自蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶的酶,
- e) 任选的脂肪酶。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述非皂表面活性剂 (a) 的水平为 200 至 400ppm。

3. 任一前述权利要求所述的方法,其中所述非皂表面活性剂 (a) 包含至少 50ppm 的阴离子型表面活性剂。

4. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述乙氧基化聚亚乙基亚胺是非离子的。

5. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述阳离子型织物软化活性物质是季铵化合物。

6. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述聚酯污物释放聚合物 (c) 是非离子的,并包含对苯二甲酸酯重复单元的聚酯实质中间嵌段和一个或多个用低级烷基或氢部分封端的聚乙二醇末端嵌段。

7. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述洗涤液是通过将 15 至 40ml 水性液体洗涤剂组合物投配到水中并稀释至少 600 倍而形成的。

8. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述非皂表面活性剂包含 LAS、SLES 和非离子型乙氧基化脂肪醇。

9. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述非皂表面活性剂包含羧基甜菜碱。

洗涤织物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及洗涤其上已经沉积季铵织物软化化合物并已干燥的织物的方法。

背景技术

[0002] 已知阳离子型漂洗调理剂在漂洗过程期间几乎完全耗尽在织物上。从例如 CRC press 在 2006 年出版的“液体洗涤剂(Liquid detergents)”490 页上可知,阴离子型表面活性剂将与阳离子活性物质复合,并且所产生的复合物可以沉积在织物上,因此可降低包含阴离子型表面活性剂的洗涤剂产品的去污性能。在洗涤中表面活性剂水平较低时,可以预期这种性能损失将变得更明显。这种预期得到 W093/018124 (P&G) 中教导的支持,它虽然主要涉及粒状洗涤剂组合物,但应该预期也适用于液体,因为该效应在洗涤中发生。该文献表明了有兴趣开发包含只含有低水平阴离子型表面活性剂的表面活性剂体系的洗涤剂组合物。根据 W093/018124,配制这样的组合物的缺点在于,由于低水平的阴离子型表面活性剂很大程度上被可存在于洗涤溶液中的任何阳离子织物软化剂组分复合,所以可能损害去污性能。这样的阳离子型织物软化剂组分可以作为待洗涤织物上的残余物被引入洗涤溶液中,其来自于之前用含有这类阳离子型软化剂组分的织物调理组合物对织物的处理。

[0003] W093/018124 要求保护一种洗涤剂组合物,其包含以特定重量比组合的低水平(5%至 10%总重量)的水溶性烷基乙氧基硫酸盐阴离子型表面活性剂和烷基硫酸盐阴离子型表面活性剂的组合。虽然该文献公开了即使在洗涤溶液中存在阳离子型织物软化剂组分的情况下,所述组合物“稳定的去污性去污性能”,但实施例使用基于咪唑啉的阳离子型织物调理剂并显示出减少发黄(白度损失)而不是改进去垢(污迹)。已经充分证明咪唑啉活性物质具有发黄的问题(参见 Levinson. J. Surfactants and Detergents vol2 (2) 223-235 (见 230 页的表 4))。从 US3644203 已知利用烷基硫酸盐解决这个问题的方案,其中它教导了抗发黄效果是由于烷基硫酸盐与组合物中的阳离子型织物软化剂复合(在其它成分存在下)所致。W093/018124 中的进展看来是通过利用从主洗涤过程携带到漂洗中的烷基硫酸盐或烷基醚硫酸盐阴离子型表面活性剂来形成所述抗发黄复合物。

[0004] W02009/153184 描述了一种洗涤织物的方法,它使用非常低水平的洗涤中(in-wash)表面活性剂,优选包含阴离子型表面活性剂。洗涤性能通过包含高水平的特定聚合物和酶而提升。技术人员将预期,与递送较高水平的洗涤中阴离子型表面活性剂的组合物和洗涤方法相比,递送这种低洗涤中水平的阴离子型表面活性剂的组合物将更多地受到织物上先前的洗涤/漂洗携带的阳离子物质的影响。

[0005] 令人惊讶的是,我们已经发现,当使用 W02009/153184 中描述的组合物和方法时,与用现有技术洗涤剂液体观察到的效果相比,即使与含有在 W093/018124 中声称提高去污性的水溶性烷基乙氧基硫酸盐的那些相比,在用阳离子型漂洗调理剂处理的织物上发生的洗涤性能降低要小得多。

[0006] 本领域中教导了用阴离子型和阳离子型表面活性剂的混合物(通常后者较少)配制一些洗衣用洗涤剂。所述阳离子型表面活性剂通常用于改变表面活性剂体系的包装性

能,以使其更呈薄片状。漂洗调理剂阳离子型活性物质,包括咪唑啉活性物质,通常具有两个长烷基链,并且它们没有表现出与具有一个(通常较短的)脂肪族烷基链的阳离子型表面活性剂相同的组成益处。

[0007] 织物调理剂被消费者广泛使用。确定一种可用于洗衣洗涤剂方法的洗涤组合物以使得洗涤性能较少被先前使用的织物调理剂损害将是有利的。

发明内容

[0008] 根据本发明,提供了洗涤其上已经沉积了阳离子型织物软化活性物质并已干燥的织物的方法,所述方法包括将所述织物与具有以下组成的水性洗涤液接触的步骤:

[0009] a) 15 至 600ppm 非皂表面活性剂,

[0010] b) 至少 50ppm 乙氧基化聚亚乙基亚胺,

[0011] c) 至少 25ppm 聚酯污物释放聚合物,

[0012] 聚合物 (b+c) 的总水平是非皂表面活性剂 (a) 水平的至少 20wt%,

[0013] d) 0.1 至 100ppm 选自蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶的酶,

[0014] e) 任选的,脂肪酶。

[0015] 优选非皂表面活性剂 (a) 的水平为 200 至 400ppm。通常,所述非皂表面活性剂 (a) 包含至少 50ppm 的阴离子型表面活性剂。

[0016] 有利地,所述 EPEI 是非离子的。阳离子型织物软化活性物质优选是季铵化合物。

[0017] 聚酯污物释放聚合物 (c) 优选是非离子的,最优选包含对苯二甲酸酯重复单元的聚酯实质 (substantive) 中间嵌段和一个或多个用低级烷基或氢部分封端的聚乙二醇末端嵌段。

[0018] 所述洗涤液可以通过将 15 至 40ml 水性液体洗涤剂组合物投配到水中并稀释至少 600 倍而形成。

[0019] 所述非皂表面活性剂最优选包含直链烷基苯磺酸盐 (LAS)、月桂基醚硫酸钠 (SLES) 和非离子型乙氧基化脂肪醇,甚至更优选所述非皂表面活性剂还包含羧基甜菜碱 (carbobetaine)。

[0020] 在待洗涤的负载物已经预先暴露于漂洗调理剂的情况下,用于这种方法的低表面活性剂组合物仍然可能遭受对一些污迹的去污性能的降低。然而,令人惊讶的是,这种降低相对于现有技术洗涤液在它们的推荐剂量下使用时所发现的损失而言要小得多。这是意外的,因为预期较高的洗涤剂水平将导致较低的效应,而减少洗涤中洗涤剂水平、特别是阴离子洗涤剂水平将增加由携带的阳离子型漂洗调理剂引起的任何问题。

具体实施方式

[0021] 为了形成用于本发明方法中的洗涤液,如 W02009/153184 所述,使用具有低于预期水平的表面活性剂的浓缩洗涤液。因此,在一种实施方式中,将少于 25ml 并优选约 20ml 的小体积的浓缩液投配到洗涤负载物,并用水稀释以形成用于所述方法的洗涤液。虽然准确的稀释度将在负载物与负载物之间及在一个洗衣机与另一个洗衣机之间不同,但预期用于本发明方法的合适的组合物可以包含下面描述的成分,其水平在后文详述。

[0022] 洗涤剂液

[0023] 用于本发明方法中的组合物包含去污表面活性剂。所述非皂去污表面活性剂占所述液体组合物的至少 10wt%，优选它占 12 至 60wt%。本发明使用的组合物最优选具有至少 15wt% 的活性去污表面活性剂总水平。

[0024] 在所述方法中，所述组合物以小剂量使用，需要它们被稀释在它们自身体积的至少 500 倍的水中以形成包含最多 0.5g/l 表面活性剂的主洗涤液。它们可以是设计用于前装式自动洗衣机、手洗或顶装式自动洗衣机的浓缩组合物。手洗使用的水可能较少，而顶装式自动洗衣机使用的水量将通常比前装式自动洗衣机大。相应地调节洗涤剂液的剂量以产生相似的洗涤液浓度。

[0025] 表面活性剂

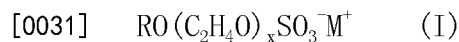
[0026] 表面活性剂帮助从纺织材料除去污物，并且还帮助将除去的污物保持在洗涤液的溶液或悬浮液中。阴离子型表面活性剂或者阴离子型与非离子型表面活性剂的掺合物是本发明的优选特征。阴离子型表面活性剂的量优选至少 5wt%。

[0027] 优选地，阴离子型表面活性剂构成非皂表面活性剂 (a) 的大部分。

[0028] 阴离子型表面活性剂

[0029] 优选的烷基磺酸盐是烷基苯磺酸盐，特别是具有 C₈-C₁₅ 的烷基链长度的直链烷基苯磺酸盐 (LAS)。阴离子型表面活性剂的反离子一般是碱金属，通常是钠，但是其他反离子例如 MEA、TEA 或铵也可以使用。合适的阴离子型表面活性剂材料可以在市场上从 Clariant 作为 'Genapol'™ 系列得到。优选的直链烷基苯磺酸盐表面活性剂是烷基链长度从 8 至 15、更优选 12 至 14 的 Detal LAS。

[0030] 理想地，所述组合物还包含式 (I) 的烷基聚乙氧基化硫酸盐阴离子型表面活性剂：



[0032] 其中 R 是具有 10 至 22 个碳原子的饱和或不饱和烷基链，M 是使得化合物溶于水的阳离子，特别是碱金属、铵或取代铵阳离子，且 x 平均为 1 至 15。

[0033] 优选 R 是具有 12 至 16 个碳原子的烷基链，M 是钠，和 x 平均从 1 至 3，优选 x 是 3；这是阴离子型表面活性剂月桂基醚硫酸钠 (SLES)。它是月桂基醚磺酸的钠盐，其中主要的 C₁₂ 月桂基烷基基团已经被每摩尔平均 3 摩尔的环氧乙烷乙氧基化。

[0034] 虽然是较不优选的，但也可以使用一些烷基硫酸盐表面活性剂 (PAS)，尤其是非乙氧基化的 C₁₂₋₁₅ 伯和仲烷基硫酸盐。特别优选的材料 (可从 Cognis 商购) 是 Sulphopon1214G。

[0035] PAS 优选用于与 LAS 的混合物中，最优选用于与 LAS 和 SLES 的混合物中。优选的 SLES/AO/LAS/PAS 液体具有的去污表面活性剂体系包含 60 份 SLES、20 份氧化胺、10 份 LAS 和 10 份 PAS。

[0036] 非离子型表面活性剂

[0037] 非离子型表面活性剂包括伯和仲醇乙氧基化物，尤其是用每摩尔醇平均 1 至 20 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 C₈-C₂₀ 脂族醇，更特别是用每摩尔醇平均 1 至 10 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 C₁₀-C₁₅ 伯和仲脂族醇。非乙氧基化的非离子型表面活性剂包括烷基多糖苷、甘油单醚和多羟基酰胺 (葡糖酰胺)。可以使用非离子型表面活性剂的混合物。当包含在其中时，所述组合物含有 0.2wt% 至 40wt%、优选 1wt% 至 20wt%、更优选 5 至 15wt% 的非离子型表

面活性剂,例如醇乙氧基化物、壬基苯酚乙氧基化物、烷基多糖苷、烷基二甲基氧化胺、乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺、脂肪酸单乙醇酰胺、多羟基烷基脂肪酸酰胺或葡萄糖胺的 N- 酰基 N- 烷基衍生物(“葡糖酰胺 (glucamide)”)。

[0038] 可以使用的非离子型表面活性剂包括伯和仲醇乙氧基化物,尤其是用每摩尔醇平均 1 至 35 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 C₈-C₂₀脂族醇,更特别是用每摩尔醇平均 1 至 10 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 C₁₀-C₁₅伯和仲脂族醇。

[0039] 氧化胺表面活性剂

[0040] 所述组合物可以包含最多 10wt% 的式 (2) 的氧化胺:

[0041] $R^1N(O)(CH_2R^2)_2$ (2)

[0042] 其中 R¹是长链部分,而每个 CH₂R²是短链部分。R²优选选自氢、甲基和 -CH₂OH。

[0043] 一般而言, R¹是伯或支链烃基部分,其可以是饱和或不饱和的,优选 R¹是伯烷基(primary alkyl)部分。R¹是链长从约 8 至约 18 的烃基部分。

[0044] 在优选的氧化胺中, R¹是 C₈-C₁₈烷基, R²是 H。

[0045] 这些氧化胺由 C₁₂₋₁₄烷基二甲基氧化胺、十六烷基二甲基氧化胺、十八烷基氧化胺来举例说明。

[0046] 优选的氧化胺材料是月桂基二甲基氧化胺,亦称十二烷基二甲基氧化胺或 DDAO。这样的氧化胺材料可从 Hunstman 以商品名 **Empigen**[®] OB 商购。

[0047] 适合在此使用的氧化胺还可得自 Akzo Chemie 和 Ethyl Corp.。参见对于供选氧化胺制造商的 McCutcheon 的汇编和 Kirk-Othmer 综述文章。

[0048] 虽然在某些优选实施方式中 R²是 H,但 R²有可能是比 H 大的部分。具体地, R²可以是 CH₂OH,例如:十六烷基双(2-羟乙基)氧化胺、牛脂基双(2-羟乙基)氧化胺、硬脂基双(2-羟乙基)氧化胺和油基双(2-羟乙基)氧化胺。

[0049] 优选的氧化胺具有式 (3):

[0050] $O^-N^+(Me)_2R^1$ (3)

[0051] 其中 R¹是 C₁₂₋₁₆烷基,优选 C₁₂₋₁₄烷基;Me 是甲基。

[0052] 两性离子表面活性剂

[0053] 可以制造具有高达 95wt%LAS 的不含非离子型的体系,只要存在一些两性离子表面活性剂(例如磺基甜菜碱)即可。优选的两性离子材料是可得自 Huntsman 的名为 **Empigen**[®] BB 的甜菜碱。甜菜碱在本发明的组合物中提高了颗粒状污物去污性。

[0054] 阳离子型表面活性剂

[0055] 优选基本上不存在阳离子型表面活性剂。

[0056] 皂

[0057] 所述组合物可以包含可充当助洗剂和/或充当防沫剂的皂。非皂阴离子型表面活性剂的量必须超过皂的量。皂的量必须小于或等于总液体组合物的 15wt%。

[0058] 聚合物

[0059] EPEI

[0060] 所述组合物包含用于清洁的乙氧基化聚亚乙基亚胺聚合物(EPEI)。优选所述 EPEI 是非离子的。这意味着它不具有任何季氮、或氮氧化物或者除可能 pH 影响的氮质子化以外的任何离子物质。

[0061] 聚亚乙基亚胺(PEI, 尤其是改性 PEI) 是由亚乙基亚胺单元 $-\text{CH}_2\text{C H}_2\text{NH}-$ 构成的材料, 并且在分支的地方, 氮上的氢被另一条亚乙基亚胺单元的链代替。这些聚亚乙基亚胺可以通过例如在催化剂如二氧化碳、亚硫酸氢钠、硫酸、过氧化氢、盐酸、乙酸等存在下聚合亚乙基亚胺而制备。制备这些聚胺主链的具体方法公开于美国专利 No. 2, 182, 306, Ulrich 等, 1939 年 12 月 5 日授权; 美国专利 No. 3, 033, 746, Mayle 等, 1962 年 5 月 8 日授权; 美国专利 No. 2, 208, 095, Essel mann 等, 1940 年 7 月 16 日授权; 美国专利 No. 2, 806, 839, Crowther, 1957 年 9 月 17 日授权; 美国专利 No. 2, 553, 696, Wilson, 1951 年 5 月 21 日授权, 和 WO2006/086492 (BASF) 中。

[0062] 优选地, EPEI 包含聚亚乙基亚胺主链, 其中所述聚亚乙基亚胺主链的修饰旨在保留没有季铵化的聚合物。这种非离子 EPEI 可以表示为 $\text{PEI}(X)\text{YE0}$, 其中 X 表示未修饰的 PEI 的分子量, 和 Y 表示聚亚乙基亚胺主链中每个氮原子的平均乙氧基化摩尔数。乙氧基化数 Y 的范围可以从 9 至 40 个乙氧基部分 / 修饰, 优选它在 16 至 26 的范围之内, 最优选 18 至 22。X 选定为从约 300 至约 10000 重均分子量, 并优选约 600。

[0063] 乙氧基化聚亚乙基亚胺聚合物(EPEI) 在组合物中的存在水平优选在 0.01 和 25wt% 之间, 但是更优选在至少 2wt% 和 / 或小于 9.5wt% 的水平, 最优选 3 至 9wt%, 并且非皂表面活性剂与 EPEI 的比率为 2:1 至 7:1, 优选 3:1 至 6:1, 或甚至至 5:1。

[0064] 污物释放聚合物

[0065] 所述组合物包含至少 0.5wt% 的污物释放聚合物用于除油污, 尤其是来自聚酯。

[0066] 当用于本发明的低洗涤中表面活性剂方法时, 污物释放聚合物提高了组合物的主洗涤性能。

[0067] 一种优选的聚合物类别是织物实质聚合物(fabric substantive polymers), 其包含 (i) 糖类或 (ii) 二羧酸和多元醇单体单元中的至少一种。通常它们具有污物释放性质, 并且虽然它们具有主去污效应, 但它们通常帮助后续的清洁。优选它们的存在水平应该为组合物的至少 2wt%, 优选至少 3wt%。

[0068] 所述污物释放聚合物通常占洗涤剂组合物的最多 10.0wt%, 优选 3wt% 至 9wt%, 但是更优选它们以大于 2wt% 并最优选大于 3wt%, 甚至更优选大于 5wt%, 比如说在组合物中 6 至 8wt% 来使用。

[0069] 通常用于聚酯的污物释放聚合物将包含芳族二羧酸与亚烷基二醇的聚合物(包括含有聚亚烷基二醇的聚合物)。

[0070] 在此有用的聚合污物释放剂尤其包括具有下列组分的那些污物释放剂:

[0071] (a) 一种或多种基本由下列所组成的非离子型亲水组分:

[0072] (i) 聚合度为至少 2 的聚氧化亚乙基链段, 或

[0073] (ii) 聚合度为 2 至 10 的氧化亚丙基或聚氧化亚丙基链段, 其中所述亲水链段不包括任何氧化亚丙基单元, 除非它通过醚键在各个末端与相邻部分结合, 或

[0074] (iii) 包含氧化亚乙基和 1 至约 30 个氧化亚丙基单元的氧化亚烷基单元的混合物, 其中所述混合物含有足量的氧化亚乙基单元以使得所述亲水组分具有足够大的亲水性以在常规聚酯合成纤维表面上沉积了所述污物释放剂时增加这样的表面的亲水性, 所述亲水链段优选包含至少约 25% 氧化亚乙基单元, 并更优选, 尤其对于具有约 20 至 30 个氧化亚丙基单元的这种组分而言, 至少约 50% 氧化亚乙基单元; 或

[0075] (b) 一种或多种疏水组分,其包含:

[0076] (i) 氧化 C₃亚烷基对苯二甲酸酯链段,其中,如果所述疏水组分还包括氧化亚乙基对苯二甲酸酯,则氧化亚乙基对苯二甲酸酯:氧化 C₃亚烷基对苯二甲酸酯单元的比率为大约 2:1 或更低,

[0077] (ii) C₄-C₆亚烷基或氧化 C₄-C₆亚烷基链段,或其混合物,

[0078] (iii) 聚(乙烯基酯)链段,优选聚乙酸乙烯酯,聚合度为至少 2,或

[0079] (iv) C₁-C₄烷基醚或 C₄羟烷基醚取代基,或其混合物,其中所述取代基以 C₁-C₄烷基醚或 C₄羟烷基醚纤维素衍生物、或其混合物的形式存在,并且这样的纤维素衍生物是两亲性的,因此它们具有足够水平的 C₁-C₄烷基醚和 / 或 C₄羟烷基醚单元以沉积在常规的聚酯合成纤维表面上并保留足够水平的羟基,一旦附着于这种常规的合成纤维表面,所述羟基增加纤维表面亲水性,

[0080] 或 (a) 和 (b) 的组合。

[0081] 通常, (a) (i) 的聚氧化亚乙基链段将具有从约 200 起的聚合度,虽然可以使用更高的水平,但优选从 3 至约 150,更优选从 6 至约 100。合适的氧化 C₄-C₆亚烷基疏水链段包括,但是不限于末端封端的聚合污物释放剂,例如 MO₃S(CH₂)_nOCH₂CH₂O—,其中 M 是钠和 n 是 4-6 的整数,如 1988 年 1 月 26 日授予 Gosselink 的美国专利 No. 4, 721, 580 中所公开的。

[0082] 以聚(乙烯基酯)疏水链段为特征的污物释放剂包括聚(乙烯基酯)的接枝共聚物,例如 C₁-C₆乙烯基酯、优选接枝到聚环氧烷主链(例如聚环氧乙烷主链)上的聚(乙酸乙烯基酯)。参见在 1987 年 4 月 22 日公布的 Kud 等的欧洲专利申请 0219048。可商购的该种类污物释放剂包括 SOKALAN 型的材料,例如 SOKALAN HP-22,可得自 BASF (西德)。

[0083] 一类优选的污物释放剂是具有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的共聚物。这种聚合污物释放剂的分子量在约 25,000 至约 55,000 的范围内。参见 1976 年 5 月 25 日授予 Hays 的美国专利 No. 3, 959, 230, 和 1975 年 7 月 8 日授予 Basadur 的美国专利 No. 3, 893, 929。

[0084] 另一种优选的聚合污物释放剂是具有对苯二甲酸乙二醇酯重复单元的聚酯,其含有 10 至 15wt% 对苯二甲酸乙二醇酯单元以及 90 至 80wt% 的聚氧化亚乙基对苯二甲酸酯单元,来源于平均分子量为 300-5,000 的聚氧乙二醇。这种聚合物的例子包括可商购的材料 ZELCON5126 (来自 DuPont) 和 MILEASE T (来自 ICI)。

[0085] 也参见 1987 年 10 月 27 日授予 Gosselink 的美国专利 No. 4, 702, 857。

[0086] 另一种优选的聚合污物释放剂是基本线性的酯低聚物的磺化产物,所述酯低聚物由对苯二酰基和氧化亚烷基氧基重复单元的低聚酯主链和与所述主链共价连接的末端部分构成。这些污物释放剂充分描述在 1990 年 11 月 6 日授予 J. J. Scheibel 和 E. P. Gosselink 的美国专利 No. 4, 968, 451 中。其他合适的聚合污物释放剂包括 1987 年 12 月 8 日授予 Gosselink 等的美国专利 No. 4, 711, 730 的对苯二甲酸酯聚酯,1988 年 1 月 26 日授予 Gosselink 的美国专利 No. 4, 721, 580 的阴离子末端封端低聚酯和 1987 年 10 月 27 日授予 Gosselink 的美国专利 No. 4, 702, 702 的嵌段聚酯低聚化合物。

[0087] 优选的聚合污物释放剂还包括 1989 年 10 月 31 日授予 Maldonado 等的美国专利 No. 4, 877, 896 的污物释放剂,所述专利公开了阴离子(尤其是磺基芳酰基)末端封端的对苯二甲酸酯。

[0088] 又另一种优选的污物释放剂是具有对苯二酰基单元、磺基异对苯二酰基单元、氧化亚乙基氧基和氧基-1,2-亚丙基单元的重复单元的低聚物。所述重复单元形成低聚物的主链,并优选用改性羟乙基磺酸盐末端封端。特别优选的这种类型的污物释放剂包含约一个磺基异邻苯二甲酰单元、5个对苯二酰基单元、比率为约1.7至约1.8的氧化亚乙基氧基和氧基-1,2-亚丙基氧基单元和两个2-(2-羟乙氧基)-乙烷磺酸酯的末端封端单元。所述污物释放剂还包含以低聚物的重量计约0.5%至约20%的结晶降低(crystalline-reducing)稳定剂,优选选自二甲苯磺酸酯、枯烯磺酸酯、甲苯磺酸酯及其混合物。

[0089] 合适的污物释放聚合物记载于W02008095626(Clariant);W02006133867(Clariant);W02006133868(Clariant);W02005097959(Clariant);W09858044(Clariant);W02000004120(Rhodia Chimie);US6242404(Rhodia Inc);W02001023515(Rhodia Inc);W09941346(Rhodia Chim);W09815346(Rhodia Inc);W09741197(BASF);EP728795(BASF);US5008032(BASF);W02002077063(BASF);EP483606(BASF);EP442101(BASF);W09820092(Proctor &Gamble);EP201124(Proctor&Gamble);EP199403(Proctor&Gamble);DE2527793(Proctor&Gamble);W09919429(Proctor &Gamble);W09859030(Proctor&Gamble);US5834412(Proctor &Gamble);W09742285(Proctor&Gamble);W09703162(Proctor &Gamble);W09502030(Proctor&Gamble);W09502028(Proctor &Gamble);EP357280(Proctor&Gamble);US4116885(Proctor &Gamble);W09532232(Henkel);W09532232(Henkel);W09616150(Henkel);W09518207(Henkel);EP1099748(Henkel);FR2619393(Colgate Palmolive);DE3411941(Colgate Palmolive);DE3410810(Colgate Palmolive);W02002018474(RWE-DEA MINERALOEL & CHEM AG;SASOL GERMANY GMBH);EP743358(Textil Color AG);PL148326(Instytut Ciekkiej Syntezy Organicznej"Blachownia",Pol.);JP2001181692(Lion Corp);JP11193397A(Lion Corp);R0114357(S.C."Prod Cresus"S.A.,Bacau,Rom.)和US7119056(Sasol)中。

[0090] 特别优选的是比较高水平的EPEI与污物释放聚合物的组合,特别是大于所述组合物的2.5wt%的EPEI。我们已经确定,与1.0g/L或以上非皂表面活性剂洗涤液(没有EPEI或SRP)相比,EPEI和上述类型的污物释放聚合物的组合使得能够在较低的表面活性剂水平下提高性能。这种效应对众多在聚酯上的污迹、最特别是红粘土尤其明显。所述组合对向日葵油和粉底(foundation)的效果也是有利的。通过反复预处理,明显增强了SRP性能。有一定证据表明EPEI性能的增强效果。优选的EPEI是非离子的,最优选它不包含丙氧基部分。

[0091] 最优选的污物释放聚合物是水溶性/水可混溶或可分散的聚酯,例如:由Rhodia(Gerol)以Repel-0-Tex品牌销售的线性聚酯,或由Clariant销售的Texcare品牌,尤其是Texcare SRN170,和重度分支的聚酯,例如可得自Sasol并描述在US7119056中的那些。所述聚酯优选是非离子的,并包含间隔开的对苯二甲酸酯重复单元的中间嵌段和至少一个基于具有低级烷基封端或氢封端的聚乙二醇的末端嵌段。

[0092] 其他聚合物

[0093] 除了必要的EPEI和聚酯污物释放聚合物之外,所述组合物还可以包含染料转移抑制聚合物、抗再沉积聚合物和棉污物释放聚合物,尤其是基于改性纤维素材料的那些。

[0094] 酶

[0095] 优选所述组合物中可以存在至少一种或多种酶用于提高清洁。

[0096] 脂肪酶

[0097] 脂肪酶是特别优选的酶。所述组合物优选含有约 5 至约 20000LU/g 的脂肪酶。优选的脂肪酶包括细菌或真菌来源的那些。化学修饰或蛋白质工程的突变体包括在内。有用的脂肪酶的例子包括来自腐质霉属(*Humicola*)的脂肪酶,更优选脂肪酶包含的多肽的氨基酸序列与来源于柔毛腐质霉(*Humicola lanuginosa*)、最优选 DSM4109 菌株的野生型脂肪酶具有至少 90% 序列同一性。在所述组合物中的量高于通常见于液体洗涤剂中的量。这具体可通过非皂表面活性剂与脂肪酶的比率看出。特别优选的脂肪酶可以商标 Lipoclean™ 得自 Novozymes。

[0098] 如上所述,合适的脂肪酶包括细菌或真菌来源的那些。化学修饰或蛋白质工程的突变体包括在内。有用的脂肪酶的例子包括来自腐质霉属(*Humicola*) (同义词嗜热真菌属 (*Thermomyces*)) 的脂肪酶,例如来自 EP258068 和 EP305216 中所述的柔毛腐质霉(*H. lanuginosa*) (疏棉状嗜热丝孢菌(*T. lanuginosus*)) 或来自 W096/13580 中所述的特异腐质霉(*H. insolens*) 的脂肪酶;假单胞菌(*Pseudomonas*) 脂肪酶,例如来自产碱假单胞菌(*P. alcaligenes*) 或假产碱假单胞菌(*P. pseudoalcaligenes*) (EP218272)、洋葱假单胞菌(*P. cepacia*) (EP331376)、施氏假单胞菌(*P. stutzeri*) (GB1, 372, 034)、荧光假单胞菌(*P. fluorescens*)、假单胞菌属菌株 SD705(W095/06720 和 W096/27002), *P. wisconsinensis*(W096/12012) 的脂肪酶;芽孢杆菌(*Bacillus*) 脂肪酶,例如来自枯草芽孢杆菌(*B. subtilis*) (Dartois 等(1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360)、嗜热脂肪芽孢杆菌(*B. stearothermophilus*) (JP64/744992) 或短小芽孢杆菌(*B. pumilus*) (W091/16422) 的脂肪酶。如上所述,优选的脂肪酶与来源于柔毛腐质霉的野生型脂肪酶具有高度同源性。

[0099] 其他例子是脂肪酶变体,例如下列文献中描述的那些:W092/05249、W094/01541、EP407225、EP260105、W095/35381、W096/00292、W095/30744、W094/25578、W095/14783、W095/22615、W097/04079 和 W097/07202。

[0100] 优选的可商购的脂肪酶包括 Lipolase™ 和 Lipolase Ultra™, Lipex™ 和 Lipoclean™ (Novozymes A/S)。

[0101] 除了脂肪酶之外或作为对脂肪酶的替代,可以存在一种或多种其他酶。然而,脂肪酶是特别优选的。

[0102] 有利地,在复配 (built) 差或不复配的本发明组合物中存在比较高水平的钙对于某些酶(特别是脂肪酶并优选来自腐质霉属的脂肪酶)的转换 (turnover) 具有有益的效果。

[0103] 优选的脂肪酶包括第一洗涤脂肪酶,其包含氨基酸序列与来源于柔毛腐质霉 DSM4109 菌株的野生型脂肪酶具有至少 90% 序列同一性并且与所述野生型脂肪酶相比,包含用带正电荷的氨基酸取代 E1 或 Q249 的 15A 之内的电中性或带负电荷的氨基酸的多肽;并且还可以包含:

[0104] (I) 在 C- 端的肽添加;

[0105] (ii) 在 N- 端的肽添加;

[0106] (iii) 下列限制:

- [0107] i. 在所述野生型脂肪酶的 E210 位置处包含带负电荷的氨基酸；
- [0108] ii. 在对应于所述野生型脂肪酶的 90-101 位置的区域中包含带负电荷的氨基酸；
- [0109] iii. 在对应于所述野生型脂肪酶的 N94 的位置处包含中性或带负电荷的氨基酸；
和 / 或
- [0110] iv. 在对应于所述野生型脂肪酶的 90-101 位置的区域中具有负电荷或中性电荷；
和
- [0111] v. 其混合。

[0112] 它们以 Lipex™ 品牌可得自 Novozymes。来自 Novozymes 但是被认为超出上述定义范围的类似的酶由 Novozymes 以名称 Lipoclean™ 提供,这也是优选的。

[0113] 磷脂酶:

[0114] 本发明的方法可以在分类为 EC3. 1. 1. 4 和 / 或 EC3. 1. 1. 32 的磷脂酶存在下执行。在本文中使用时,术语磷脂酶是对磷脂有活性的酶。磷脂,例如卵磷脂或磷脂酰胆碱,由外部(sn-1)和中间(sn-2)位置处被两个脂肪酸酯化并且第三个位置被磷酸酯化的甘油构成;所述磷酸进而可以被酯化为氨基醇。磷脂酶是参与磷脂水解的酶。可以区别几种类型的磷脂酶活性,包括水解一个脂酰基(分别在 sn-1 和 sn-2 位置)以形成溶血磷脂的磷脂酶 A₁ 和 A₂;和可以水解溶血磷脂中剩余脂酰基的溶血磷脂酶(或磷脂酶 B)。磷脂酶 C 和磷脂酶 D(磷酸二酯酶)分别释放二酰基甘油或磷脂酸。

[0115] 蛋白酶:

[0116] 合适的蛋白酶包括动物、植物或微生物来源的那些蛋白酶。优选微生物来源的。化学修饰或蛋白质工程的突变体包括在内。所述蛋白酶可以是丝氨酸蛋白酶或金属蛋白酶,优选碱性微生物蛋白酶或胰蛋白酶样蛋白酶。优选的可商购的蛋白酶包括 Alcalase™、Savinase™、Primase™、Duralase™、Dyrazym™、Esperase™、Everlase™、Polarzyme™ 和 Kannase™ (Novozymes A/S)、Maxatase™、Maxacal™、Maxapem™、Properase™、Purafect™、Purafect OxP™、FN2™、和 FN3™ (Genencor International Inc.)。

[0117] 角质酶:

[0118] 本发明的方法可以在分类为 EC3. 1. 1. 74 的角质酶存在下进行。本发明使用的角质酶可以是任何来源的。优选的角质酶是微生物来源的,特别是细菌、真菌或酵母来源的。

[0119] 淀粉酶:

[0120] 合适的淀粉酶(α 和 / 或 β) 包括细菌或真菌来源的那些淀粉酶。化学修饰或蛋白质工程的突变体包括在内。淀粉酶包括,例如,得自芽孢杆菌属,例如在 GB1, 296, 839 中更详细描述的特地衣芽孢杆菌(*B. licheniformis*) 菌株或者 W095/026397 或 W000/060060 中公开的芽孢杆菌菌株,的 α -淀粉酶。可商购的淀粉酶是 Duramyl™、Termamyl™、Termamyl Ultra™、Natalase™、Stainzyme™、Fungamyl™ 和 BAN™ (Novozymes A/S)、Rapidase™ 和 Purastar™ (来自 Genencor International Inc.)。

[0121] 纤维素酶:

[0122] 合适的纤维素酶包括细菌或真菌来源的那些。化学修饰或蛋白质工程的突变体包括在内。合适的纤维素酶包括来自芽孢杆菌属、假单胞菌属、腐质霉属、链孢霉属(*Fusarium*)、梭孢壳属(*Thielavia*)、支顶孢属(*Acremonium*) 的纤维素酶,例如在 US4, 435, 307、US5, 648, 263、US5, 691, 178、US5, 776, 757、W089/09259、W096/029397 和

W098/012307 中公开的由特异腐质霉(*Humicola insolens*)、太瑞斯梭孢壳霉(*Thielavia terrestris*)、嗜热毁丝霉(*Myceliophthora thermophila*)和尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*)产生的真菌纤维素酶。可商购的纤维素酶包括 Celluzyme™、Carezyme™、Endolase™、Renozyme™(Novozymes A/S)、Clazinase™和 Puradax HA™(Genencor International Inc.)及 KAC-500(B)™(Kao Corporation)。

[0123] 过氧化物酶/氧化酶:

[0124] 合适的过氧化物酶/氧化酶包括植物、细菌或真菌来源的那些。化学修饰或蛋白质工程的突变体包括在内。有用的过氧化物酶的例子包括来自鬼伞属(*Coprinus*)、例如出自灰盖鬼伞(*C. cinereus*)的过氧化物酶及其变体,如 W093/24618、W095/10602 和 W098/15257 中描述的那些。可商购的过氧化物酶包括 Guardzyme™和 Novozym™51004(Novozymes A/S)。

[0125] 果胶酸裂解酶:

[0126] 果胶酸裂解酶(也称为多聚半乳糖醛酸裂解酶)。果胶酸裂解酶的例子包括已经从不同的细菌属例如欧文氏菌属(*Erwinia*)、假单胞菌属、克雷伯氏杆菌属(*Klebsiella*)和黄单胞菌属(*Xanthomonas*)以及从枯草芽孢杆菌(Nasser 等(1993) FEBS Letts. 335:319-326)和芽孢杆菌 YA-14(Kim 等(1994) Biosci. Biotech. Biochem. 58:947-949)克隆的果胶酸裂解酶。由短小芽孢杆菌(*Bacillus pumilus*) (Dave 和 Vaughn(1971) J. Bacteriol. 108:166-174)、多粘芽孢杆菌(*B. polymyxa*) (Nagel 和 Vaughn(1961) Arch. Biochem. Biophys. 93:344-352)、嗜热脂肪芽孢杆菌(*B. stearothermophilus*) (Karbassi 和 Vaughn(1980) Can. J. Microbiol. 26:377-384)、芽孢杆菌属(Hasegawa 和 Nagel(1966) J. Food Sci. 31:838-845)和芽孢杆菌 RK9(Kelly 和 Fogarty(1978) Can. J. Microbiol. 24:1164-1172)产生的在 pH8-10 的范围内活性最大的果胶酸裂解酶的纯化也已有描述。任何上述果胶酸裂解酶以及非二阶阳离子依赖性的和/或热稳定的果胶酸裂解酶可以用于实施本发明。在优选实施方式中,所述果胶酸裂解酶包含在 Heffron 等,(1995) Mol. Plant-Microbe Interact. 8:331-334 和 Henrissat 等,(1995) Plant Physiol. 107:963-976 中公开的果胶酸裂解酶。具体考虑的果胶酸裂解酶公开在 W099/27083 和 W099/27084 中。其他具体考虑的果胶酸裂解酶(来源于地衣芽孢杆菌)公开在美国专利 No. 6, 284, 524 中(该文献通过引用并入本文)。具体考虑的果胶酸裂解酶变体公开在 W002/006442 中,尤其是在 W002/006442 的实施例中公开的变体(该文献通过引用并入本文)。

[0127] 可商购的碱性果胶酸裂解酶的例子包括来自丹麦 Novozymes A/S 的 BIOPREP™和 SCOURZYME™L。

[0128] 甘露聚糖酶:

[0129] 甘露聚糖酶:甘露聚糖酶(EC3. 2. 1. 78)的例子包括细菌和真菌来源的甘露聚糖酶。在具体的实施方式中,甘露聚糖酶源自于丝状真菌曲霉属(*Aspergillus*)的菌株,优选黑曲霉(*Aspergillus niger*)或棘孢曲霉(*Aspergillus aculeatus*) (W094/25576)。W093/24622 公开了从里氏木霉(*Trichoderma reesei*)分离的甘露聚糖酶。还从几种细菌(包括芽孢杆菌生物体)分离了甘露聚糖酶。例如, Talbot 等, Appl. Environ. Microbiol., Vol. 56, No. 11, 3505-3510 页(1990)描述了来源于嗜热脂肪芽孢杆菌的 β -甘露聚糖酶。Mendoza 等, World J. Microbiol. Biotech., Vol. 10, No. 5, 551-555 页(1994)描述了来源

于枯草芽孢杆菌的 β -甘露聚糖酶。JP-A-03047076 公开了来源于芽孢杆菌属的甘露聚糖酶。JP-A-63056289 描述了碱性、热稳定性 β -甘露聚糖酶的生产。JP-A-63036775 涉及产生 β -甘露聚糖酶和 β -甘露糖苷酶的芽孢杆菌微生物 FERM P-8856。JP-A-08051975 公开了来自嗜碱芽孢杆菌 AM-001 的碱性 β -甘露聚糖酶。W097/11164 中公开了来自解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*) 的纯化的甘露聚糖酶。W091/18974 描述了半纤维素酶,例如活性的葡聚糖酶、木聚糖酶或甘露聚糖酶。考虑了 W099/64619 中公开的来源于黏琼脂芽孢杆菌(*Bacillus agaradhaerens*)、地衣芽孢杆菌、*Bacillus halodurans*、克劳氏芽孢杆菌(*Bacillus clausii*)、芽孢杆菌属和特异腐质霉(*Humicola insolens*) 的碱性 5 和 26 族甘露聚糖酶。尤其考虑了在 W099/64619 的实施例中涉及的芽孢杆菌属甘露聚糖酶。

[0130] 可商购的甘露聚糖酶的例子包括可得自丹麦 Novozymes A/S 的 Mannaway™。

[0131] 所述酶和任何存在的香精 / 香料或香料前体可能显示一些相互作用,并且应该加以选择以使得这种相互作用不是负面的。有些负面相互作用可以通过包封酶和香料前体中之一或另外一个和 / 或通过在产品内的其他隔离来避免。

[0132] 酶稳定剂

[0133] 所述组合物中存在的任何酶可以利用常规的稳定剂稳定,所述稳定剂例如,多元醇例如丙二醇或甘油、糖或糖醇、乳酸、硼酸或硼酸衍生物例如芳族硼酸酯、或者苯基硼酸衍生物如 4-甲酰基苯基硼酸,并且所述组合物可以按照例如 W092/19709 和 W092/19708 中的描述配制。

[0134] 其他任选的成分

[0135] 本发明的组合物可以含有一种或多种其他成分。这样的成分包括粘度调节剂、发泡促进剂、防腐剂(例如杀菌剂)、pH 缓冲剂、聚合电解质、抗收缩剂、抗皱剂、抗氧化剂、遮光剂、抗腐蚀剂、增垂剂(drape imparting agents)、抗静电剂和熨烫助剂。所述组合物还可以包含着色剂、珠光剂和 / 或乳浊剂及遮蔽(shading)染料。

[0136] 荧光剂

[0137] 所述组合物中包含荧光剂可能是有利的。通常,这些荧光剂以它们的碱金属盐例如钠盐的形式提供和使用。所述组合物中使用的一种或多种荧光剂的总量通常是从 0.005 到 2wt%,更优选 0.01 到 0.5wt%。

[0138] 优选的荧光剂类别是:二-苯乙烯基联苯化合物,例如 Tinopal (商标) CBS-X,二-胺芪二磺酸化合物,例如 Tinopal DMS pure Xtra 和 B lankophor (商标) HRH,和吡唑啉化合物,例如 B lankophor SN。

[0139] 优选的荧光剂是:2(4-苯乙烯基-3-磺苯基)-2H-萘酚 [1,2-d] 三唑钠、4,4'-二{[4-苯胺基-6-(N-甲基-N-2-羟基乙基)氨基 1,3,5-三嗪-2-基]}氨基}芪-2-2'二磺酸二钠、4,4'-二{[4-苯胺基-6-吗啉基-1,3,5-三嗪-2-基]}氨基}芪-2-2'二磺酸二钠和 4,4'-二(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠。

[0140] 漂白催化剂

[0141] 本发明洗涤剂组合物可以包含有重量高效(weight efficient)的漂白剂体系。这样的体系通常不采用常规的过碳酸盐或过酸和 / 或漂白活化剂途径。

[0142] 本发明可以用于用来通过空气漂白的制剂或空气漂白催化剂体系中。技术人员可

从例如文献 W098/39098 ;W098/39406, W097/48787, W000/29537 ;W000/52124 和 W000/60045 (其通过引用并入)中获得合适的络合物和用于形成络合物的有机分子(配体)前体。优选的催化剂的例子是 MeN4Py 配体(N, N-二(吡啶-2-基-甲基)-1-, 1-二(吡啶-2-基)-1-氨基乙烷)的过渡金属络合物。合适的 bispidon 催化剂材料和它们的作用描述在 W002/48301 中。

[0143] 还可以使用光漂白剂。在本发明的情况中,“光漂白剂”是在暴露于太阳光时形成反应性漂白物质的任何化学物质,并优选在所述反应中不被永久消耗。优选的光漂白剂包括单线态氧光漂白剂和自由基光漂白剂。合适的单线态氧光漂白剂可以选自水溶性的酞菁化合物,特别是金属化酞菁化合物,其中所述金属是 Zn 或 Al-Z1,其中 Z1 是卤根、硫酸根、硝酸根、羧酸根、烷醇根或羟基离子。优选地,所述酞菁具有 1-4 个与其共价结合的 SO_3X 基团,其中 X 是碱金属或铵离子。这样的化合物描述于 W02005/014769 (Ciba) 中。

[0144] 当存在时,所述漂白催化剂通常以约 0.0001 至约 10wt%, 优选约 0.001 至约 5wt% 的水平掺入。

[0145] 香料

[0146] 由于本发明的组合物被设计成在非常低水平的产品剂量下使用,所以确保有效利用香料是有利的。

[0147] 确保有效利用香料的特别优选的方式是使用包封的香料。使用包封的香料减少了所述组合物在它被稀释之前所产生的香气的量。在提高香料浓度以允许每次洗涤时香料的量保持在适度高水平的时候,这是重要的。

[0148] 甚至更优选的是所述香料不仅是包封的,而且优选的是包封的香料提供有沉积助剂以增加香料沉积和保留在织物上的效率。所述沉积助剂优选利用共价键、缠结或强吸附,优选通过共价键或缠结,与所述包封物连接。

[0149] 遮蔽染料

[0150] 遮蔽染料可用于改善所述组合物在本发明方法中的使用性能。当遮蔽染料用于本发明的组合物并根据本发明方法使用时,提高了遮蔽染料在织物上的沉积。优选的染料是紫色或蓝色的。据认为,在织物上沉积低水平的这些遮蔽染料,掩盖了织物的发黄。遮蔽染料的另一个优点是它们可用于掩盖组合物本身的任何黄色调。

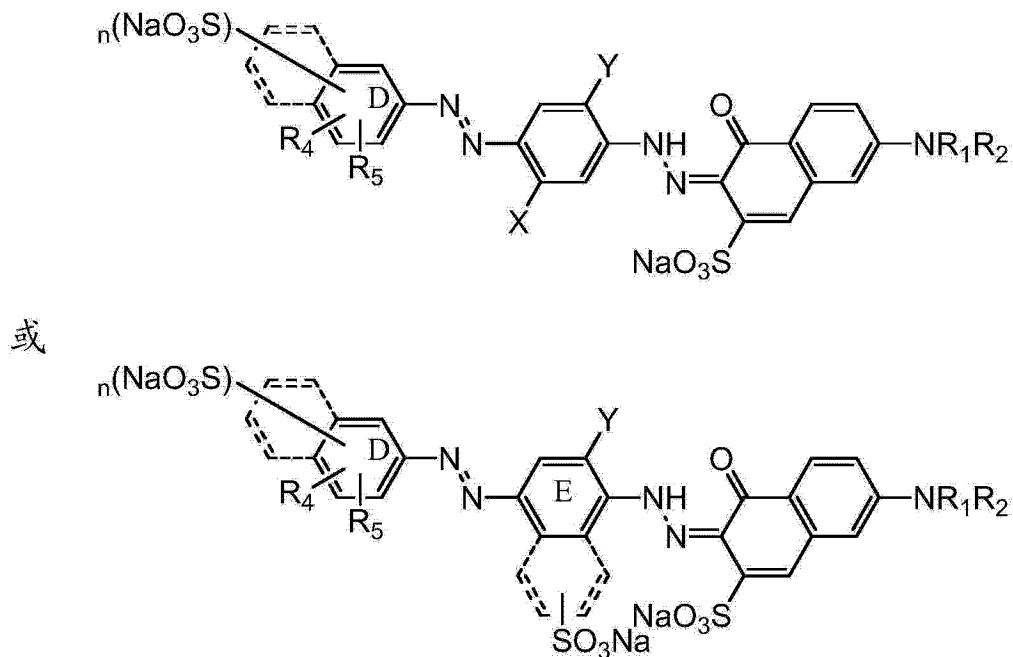
[0151] 合适的和优选的染料类别公开在下面:

[0152] 直接染料:

[0153] 直接染料(Direct dyes) (或者称为直接染料(substantive dyes))是水溶性染料类别,其对纤维有亲合力并被直接吸收。直接紫和直接蓝染料是优选的。优选使用双偶氮或三偶氮染料。

[0154] 最优选地,所述直接染料是以下结构的直接紫:

[0155]



[0156] 其中：

[0157] D 和 E 环如所示的可以独立地是萘基或苯基；

[0158] R_1 选自：氢和 C_1-C_4 -烷基，优选氢；

[0159] R_2 选自：氢、 C_1-C_4 -烷基、取代或未取代的苯基和取代或未取代的萘基，优选苯基；

[0160] R_3 和 R_4 独立地选自：氢和 C_1-C_4 -烷基，优选氢或甲基；

[0161] X 和 Y 独立地选自：氢、 C_1-C_4 -烷基和 C_1-C_4 -烷氧基；优选所述染料具有 X= 甲基；和 Y= 甲氧基以及 n 是 0、1 或 2，优选 1 或 2。

[0162] 优选的染料是直接紫 7、直接紫 9、直接紫 11、直接紫 26、直接紫 31、直接紫 35、直接紫 40、直接紫 41、直接紫 51 和直接紫 99。可以使用双偶氮含铜染料例如直接紫 66。联苯胺 (benzidine) 基染料是较不优选的。在另一种实施方式中，所述直接染料可以与光漂白剂共价连接，例如，如 W02006/024612 中所述。

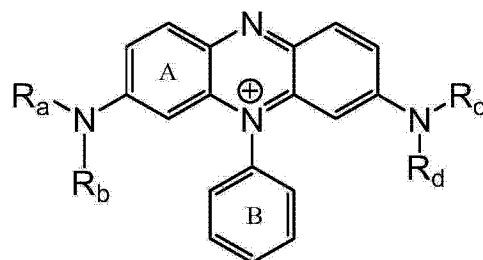
[0163] 优选所述直接染料以组合物的 0.000001 至 1wt%、更优选 0.00001wt% 至 0.0010wt% 存在。

[0164] 酸性染料：

[0165] 棉直接酸性染料对含棉衣物产生益处。优选的染料和染料混合物是蓝色或紫色的。优选的酸性染料是：

[0166] (I) 吡嗪染料，其中所述染料具有以下核心结构：

[0167]



[0168] 其中 R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 选自：H、支链或直链 C_1 至 C_7 -烷基链、苄基、苯基和萘基；

- [0169] 所述染料被至少一个 SO_3^- 或 $-\text{COO}^-$ 基团取代；
- [0170] B 环不携带带负电荷的基团或其盐；
- [0171] 且 A 环可以进一步取代以形成萘基；
- [0172] 所述染料任选被选自下列的基团取代：胺、甲基、乙基、羟基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、Cl、Br、I、F 和 NO_2 。
- [0173] 优选的吡嗪染料是：酸性蓝 98、酸性紫 50 和酸性蓝 59，更优选酸性紫 50 和酸性蓝 98。其他优选的非吡嗪酸性染料是酸性紫 17、酸性黑 1 和酸性蓝 29。
- [0174] 优选所述酸性染料以所述制剂的 0.0005wt% 至 0.01wt% 存在。
- [0175] 疏水性染料：
- [0176] 所述组合物可以包含一种或多种疏水性染料，其选自苯并二咪喃、甲川、三苯甲烷、萘酰亚胺、吡啶、萘醌、蒽醌和单偶氮或二偶氮染料发色团。疏水性染料是不含任何带电荷的水溶性基团的染料。疏水性染料可以选自分散染料和溶剂染料。蓝色和紫色的蒽醌和单偶氮染料是优选的。
- [0177] 优选的染料包括溶剂紫 13、分散紫 27、分散紫 26、分散紫 28、分散紫 63 和分散紫 77。
- [0178] 优选所述疏水染料以制剂的 0.0001wt% 至 0.005wt% 存在。
- [0179] 碱性染料：
- [0180] 碱性染料是携带净正电荷的有机染料。它们沉积在棉上。它们在用于主要含有阳离子型表面活性剂的组合物中时特别有用。染料可以选自国际染料索引 (Colour Index International) 中列出的碱性紫和碱性蓝染料。优选的例子包括三芳基甲烷碱性染料、甲烷碱性染料、蒽醌碱性染料、碱性蓝 16、碱性蓝 65、碱性蓝 66、碱性蓝 67、碱性蓝 71、碱性蓝 159、碱性紫 19、碱性紫 35、碱性紫 38、碱性紫 48、碱性蓝 3、碱性蓝 75、碱性蓝 95、碱性蓝 122、碱性蓝 124、碱性蓝 141。
- [0181] 活性染料：
- [0182] 活性染料是含有能够与纤维素反应并将所述染料以共价键与纤维素连接的有机基团的染料。它们沉积在棉上。
- [0183] 优选所述活性基团被水解，或所述染料的活性基团与有机物质例如聚合物反应，使得所述染料与该物质连接。染料可以选自国际染料索引中列出的活性紫和活性蓝染料。
- [0184] 优选的例子包括活性蓝 19、活性蓝 163、活性蓝 182 和活性蓝、活性蓝 96。
- [0185] 染料偶联物：
- [0186] 通过将直接染料、酸性染料或碱性染料通过物理力与聚合物或颗粒结合形成染料偶联物。取决于聚合物或颗粒的选择，它们沉积在棉或合成物上。W02006/055787 中提供了说明。
- [0187] 特别优选的染料是：直接紫 7、直接紫 9、直接紫 11、直接紫 26、直接紫 31、直接紫 35、直接紫 40、直接紫 41、直接紫 51、直接紫 99、酸性蓝 98、酸性紫 50、酸性蓝 59、酸性紫 17、酸性黑 1、酸性蓝 29、溶剂紫 13、分散紫 27、分散紫 26、分散紫 28、分散紫 63、分散紫 77 及其混合物。
- [0188] 可以在没有荧光剂的情况下使用遮蔽染料，但是特别优选结合荧光剂使用遮蔽染料，以便例如减少由于吸附的荧光剂中的化学变化引起的发黄。

[0189] 助洗剂和螯合剂

[0190] 所述洗涤剂组合物还可以任选含有相对低水平的有机洗涤剂助洗剂或螯合剂材料。例子包括碱金属、柠檬酸盐、琥珀酸盐、丙二酸盐、羧甲基琥珀酸盐、羧酸盐、聚羧酸盐和聚乙酰基羧酸盐。具体的例子包括氧二琥珀酸、苯六甲酸、苯多甲酸和柠檬酸的钠、钾和锂盐。其他例子是 DEQUEST™ (由 Monsanto 销售的有机磷酸酯型螯合剂) 和烷羟基膦酸酯。

[0191] 其他合适的有机助洗剂包括已知具有助洗剂性质的更高分子量的聚合物和共聚物。例如, 这样的材料包括合适的聚丙烯酸、聚马来酸和聚丙烯酸 / 聚马来酸共聚物以及它们的盐, 例如由 BASF 以 SOKALA N™ 名称销售的那些。

[0192] 如果使用的话, 所述有机助洗剂材料可以占所述组合物的约 0.5wt% 至 20wt%, 优选 1wt% 至 10wt%。优选的助洗剂水平小于所述组合物的 10wt%, 并优选小于 5wt%。优选的螯合剂是 HEDP (1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸), 例如以 Dequest2010 销售的。同样合适但是因为提供的清洁结果较差而不太优选的是 Dequest® 2066 (二乙烯三胺五(亚甲基膦酸)或 DTPMP 七钠)。

[0193] 水溶助剂

[0194] 所述组合物优选包含一种或多种水溶助剂; 虽然应该使用符合浓度需求的最低量。合适的水溶助剂包括 MPG (单丙二醇)。这种水溶助剂和 / 或其他常规使用的水溶助剂在所述组合物中的使用水平可以是 2 至 10wt%。在本发明的环境中, 水溶助剂是既非水也非常规表面活性剂的溶剂, 它帮助表面活性剂和其他组分在水性液体中增溶以使得所述水性液体成为均质的。除了 MPG 之外, 在合适的水溶助剂中, 可以作为优选而提到的是: 甘油、枯烯磺酸钠、乙醇、其他二醇例如二丙二醇、二醚和脲。

[0195] 缓冲剂

[0196] 存在一些缓冲剂对 pH 控制是优选的; 优选的缓冲剂是 MEA 和 TEA。如果存在, 它们优选在所述组合物中的使用水平为 5 至 15wt%。

[0197] 外部结构剂(External Structurant)

[0198] 所述组合物可以通过使用在所述组合物内形成结构化网络的一种或多种材料而使其流变性被改变。合适的结构剂包括氢化蓖麻油、微纤维状纤维素和天然的结构剂例如柑橘渣纤维。柑桔渣纤维是特别优选的, 尤其是如果所述组合物中包含脂肪酶的话。

[0199] 视觉标志

[0200] 所述组合物可以(并优选确实) 包含不溶解在所述组合物中的固体材料视觉标志。优选它们与外部结构剂组合使用以确保它们保持悬浮。优选的视觉标志是由聚合物膜形成的薄片状标志, 并可能包含功能性成分, 所述功能成分如果暴露于碱性液体的话可能不是同样稳定的。酶和漂白催化剂是这样的成分的例子。还有香料, 特别是微包封的香料。

[0201] 包装和投配

[0202] 所述液体可以以单位剂量包装。为了允许投配时具有更大的灵活性, 液体优选提供在具有顶部或底部盖子的多用途塑料包装中。投配系统可以提供作为盖子的部分或作为一体化系统的包装。

[0203] 使用方法

[0204] 按照 WO2009/153184 中的教导, 本发明的液体可以配制成允许它们以 20ml 的剂量水平投配到典型的前装式自动洗衣机中。洗涤中表面活性剂的低水平由酶、污物释放聚合

物和 EPEI 以及其它任选的高效清洁成分例如酶的存在来补偿。然而,本发明也适合于更常规的约 35ml 的剂量水平。为了得到这种类型的合适的洗涤剂液体,所需要的就是在所述 20ml 组合物被包装之前向它添加额外的水和可能的香料。

[0205] 织物调理剂和织物

[0206] 该效应适用于所有类型的测试织物,特别是聚酯、棉和那些类型的纤维或织物的混合物。织物调理活性物质可以是任何已知的阳离子型软化活性物质,特别是包括可生物降解的酯季铵活性物质的季铵化合物;优选硬化牛脂基三乙醇胺季铵。包含咪唑啉的织物调理剂也将与阴离子型表面活性物质复合,并且本发明还扩展到洗涤之前已经用包含这种类型的织物调理活性物质处理过的织物。

[0207] 本发明现在将参考以下非限制性实施例进一步描述。

[0208] 实施例

[0209] 在实施例中,使用以下材料:

[0210]

LAS 酸 是 C12-14 直链烷基苯磺酸。

脂肪酸 是饱和月桂脂肪酸 Prifac® 5908ex Croda。

SLES 3EO 是具有 3 摩尔 EO 的月桂基醚硫酸钠。

Empigen® BB 是来自 Huntsman 的烷基甜菜碱(椰油基二甲基羧基甜菜碱)。

NI 7EO 是非离子型 C12-15 醇乙氧基化物 7EO Neodol® 25-7 (来自 Shell Chemicals)。

Stenol 1618L 是非离子型 C16/18 脂肪醇, 出自 Cognis。

Genepol C200 是非离子型椰油基 20 EO, 出自 Clariant。

HTTEAQ 是硬化的牛脂基三乙醇胺季铵(阳离子型织物软化活性物质)。

MPG 是单丙二醇。

TEA 是三乙醇胺。

NaOH 是 47% 氢氧化钠溶液。

EPEI 是 Sokalan HP20 - 乙氧基化聚亚乙基亚胺清洁聚合物: PEI(600) 20EO, 出自 BASF。

SRP 是污物释放聚合物 (Texcare SRN170, 出自 Clariant)

Dequest® 2066 是二乙烯三胺五亚甲基磷酸(或 DTPMP 七钠), 出自 Thermphos

香料 是游离油香料。

[0211] 织物调理剂

[0212] 用于实施例中的织物调理剂是在英国以“Comfort”品牌销售的并且基于硬化牛脂基 TEAQ 的可商购的浓缩织物调理剂组合物。所述织物调理剂的配方在表 1 中给出。所述织物调理剂以推荐用量使用, 该浓缩织物调理剂为 55ml。

[0213] 表 1 - 织物调理剂组成

	成分	量% (100%活性物质)
[0214]	HTTEAQ	12.7
	Stenol 1618L	1.00
	Genepol C200	0.38
[0215]	香料 (游离油)	0.79
	次要成分和水, 包括防腐剂、消泡剂、pH 调节剂	至 100

[0216] 洗涤剂液

[0217] 表 2 至 4 说明了两种现有技术洗涤剂液和适合用于本发明的 4 种液体。用于本发明的组合物 1 至 4 在表 2 中给出。比较组合物 A (具有生物作用的 Ariel Excel 凝胶) 是在英国销售的可商购的洗涤剂液, 其在包装上说明了具有表 3 中给出的组成。所述包装还推荐它每次洗涤的投配量是 37ml。比较组合物 B (Persil Small and Mighty Biological) 是在英国销售的可商购的洗涤剂液, 其具有表 4 给出的组成。它推荐每次洗涤的投配量是 35ml。

[0218] 表 2 - 组合物 1-4

实施例	35 ml 剂量液体		20 ml 剂量液体	
	1	2	3	4
% 活性物质	24	17.1	24	17.1
成分	b24%	a17.10%	b24%	a17.10%
MPG	20	20	20	20
TEA	0	0	0	0
柠檬酸	0	0	0	0
NaOH	1.5	1.01	2.625	1.7675
NI 7 EO	10.55	7.28	18.4625	12.74
LAS 酸	7.02	4.85	12.285	8.4875
脂肪酸	2.46	1.7	4.305	2.975
SLES (3EO)	3.5	2.42	6.125	4.235
Empigen® BB	0.86	0.86	1.505	1.505
EPEI	3.1	3.1	5.425	5.425
SRP	2.1	2.1	3.675	3.675
Dequest® 2066	0	0	0	0
香料	1.39	1.39	2.4325	2.4325
蛋白酶	1.35	1.35	2.3625	2.3625
淀粉酶	0.54	0.54	0.945	0.945
甘露聚糖酶	0.4	0.4	0.7	0.7

[0220] 表 3 - 比较组合物 A

成分	量 (%)
阴离子型表面活性剂	>30
皂	5 - 15
非离子型	<5
水、膦酸盐、光学增亮剂、酶、香料和次要成分	至 100

[0223] 根据其他供应商 (P&G)

[0224] 公布的信息, 表面活性剂体系被认为由 MEA- 十二烷基苯磺酸盐 (用 MEA 中和的

LAS)、月桂醇聚醚硫酸钠(SLES)和 MEA- 棕榈仁油酸盐构成。

[0225] 除了水之外,公布的信息还提出,所述组合物还包括:MEA 柠檬酸盐、C12-14Pareth-7 (非离子型 / 乳化剂)、PEI- 乙氧基化物、三单乙醇胺依替膦酸盐、丙二醇、MEA- 硼酸盐、糖苷酶、硫酸钠、二苯乙烯基联苯二磺酸二钠、乙醇胺、蛋白酶、氯化钙、着色剂和香料。

[0226] 表 4 - 比较组合物 B

成分	量 (%)
LAS 酸	13.40
SLES (3EO)	6.70
NI 7EO	20.12
NaOH	2.70
TEA	3.23
脂肪酸	4.78
MPG	9.00
甘油	5.00
Dequest® 2066	0.50
柠檬酸	0.98
光学增亮剂	0.10
蛋白酶	1.35
淀粉酶	0.54
甘露聚糖酶	0.40
香料 (游离油)	1.39
水和次要成分, 包括着色剂	至 100%

[0229] 实施例 1- 性能评价

[0230] 下面描述的试验被设计成确定通常的漂洗调理剂用量对后续洗涤中去污的影响。

[0231] 表 5 - 测试产品和剂量

[0232]

实施例	剂量 /ml
A	37
B	35

1	35
2	35

[0233] 洗涤在欧洲 Miele 洗衣机中使用标准的 30℃ 棉洗涤循环来进行。主洗涤引入量为 15L 26° FH 水 (Ca:Mg3:1) 的环境温度水和总洗涤时间 (包括漂洗) 是 1 小时 56 分钟。在每个循环还包括 3kg 的混合压载负载物 (40% 纺织聚酯, 30% 纺织棉, 30% 针织棉) 以更好地模拟现实的洗涤使用条件。

[0234] 使用两种洗涤方法：

[0235] 方法 1- 只有预洗处理

[0236] 表 5 中的每个产品用来洗涤如上所述的压载负载物以及一系列准备随后染污的棉和聚酯样品。洗涤之后翻滚干燥所有织物。在两个完整的洗涤循环之后, 使用多种污物弄脏样品。然后在染污的样品上使用如前所述相同的压载物和洗涤条件进行最后的洗涤处理。

[0237] 方法 2- 预洗和漂洗调理剂处理

[0238] 表 5 中的每个产品用来洗涤如上所述的压载负载物以及一系列准备随后染污的棉和聚酯样品。在这种方法中, 向每次洗涤的最后漂洗中添加 55ml 在表 1 中详述的织物调理剂。洗涤之后翻滚干燥所有织物。在两个完整的洗涤循环之后, 使用多种污物弄脏样品。然后在染污的样品上使用如前所述相同的压载物和洗涤条件进行最后的洗涤处理。最后洗涤之后不使用漂洗调理剂。

[0239] 评价

[0240] 洗涤之后, 染污的样品在评价去污之前在暗处挂干。

[0241] 洗涤之前和之后, 在平板扫描仪上测量污迹的色度, 并表示成污染和干净的 (洗涤的) 布之间的差, 分别给出 ΔE^* (洗涤之前) 或 ΔE^* (洗涤之后) 值。 ΔE 值是以污染的布和干净的布之间在 $L^*a^*b^*$ 色空间中定义为 Euclidian 距离的色差。 ΔE^* (洗涤之后) 值通过应用下面的标准变换被转化为去污指数 (SRI)：

[0242] $SRI = 100 - \Delta E^*$ (洗涤后)

[0243] 通过测量各种组成的测试产品在与漂洗调理剂联合使用时 (方法 2) 相对于在没有漂洗调理剂的情况下 (方法 1) 的性能损失来确定漂洗调理剂处理的影响。表 6 显示了不使用漂洗调理剂时的 SRI。表 7 显示了当漂洗调理剂用作预处理的部分时修正的 SRI, 表 8 中给出了对于全套污迹给出的 SRI 改变 (方法 1 - 方法 2)。KC 是指针织棉。KP 是指针织聚酯。

[0244] 表 6 - 去污 - 没有漂洗调理剂的预洗 (方法 1)

	A	B	I	2
	SRI	SRI	SRI	SRI
污物	Lsmeans	Lsmeans	Lsmeans	Lsmeans
[0245] Ragu/向日葵油 KP	99.4	98.6	98.8	98.6
西红柿 (Pomarola) /向日葵油 KP	98.6	97.9	99.4	99.5
红辣椒/油/水 KP	98.5	96.6	99.4	99.3
红咖喱 (Osman) KP	98.8	98.0	99.6	99.5
面部化妆品 2 KP	99.2	99.1	99.2	99.3
1:1 园土:水 KC	87.4	87.0	87.3	87.2
红茶 KC	88.2	82.1	82.3	82.5
机械润滑脂 KC	54.6	55.7	54.1	54.3
可可/奶 KC	96.2	90.9	87.9	87.8
面部化妆品 2 KC	94.2	91.5	92.0	90.2
红咖喱 (Osman) KC	78.0	77.1	76.3	75.0
[0246] 黄色陶土 2:1 KC	82.8	80.5	79.8	77.6
巧克力布丁 (Heinz) KC	92.8	92.2	92.0	91.7
红色陶土 2:1 KC	78.2	74.0	76.2	76.8
巧克力冰淇淋 (Economy) KC	92.7	86.7	86.9	87.3
血 (血红蛋白) KC	87.6	86.3	85.5	85.7
SRI 值总计	1427.0	1394.1	1396.7	1392.3

[0247] 表 7 - 去污 - 具有漂洗调理剂预洗(方法 2)

	A	B	1	2
	SRI	SRI	SRI	SRI
污物	Lsmeans	Lsmeans	Lsmeans	Lsmeans
Ragu/向日葵油 KP	82.7	77.9	97.0	98.1
西红柿 (Pomarola) /向日葵油 KP	89.7	89.0	99.3	99.4
红辣椒/油/水 KP	89.9	84.4	99.4	99.3
红咖喱 (Osman) KP	92.8	88.3	99.6	99.5
面部化妆品 2 KP	93.4	91.0	99.0	99.2
1:1 园土:水 KC	82.9	89.1	88.6	87.2
红茶 KC	84.8	82.6	82.7	82.6
机械润滑脂 KC	53.0	58.1	54.9	57.2
可可/奶 KC	94.7	94.4	90.4	90.1
面部化妆品 2 KC	92.8	93.4	91.9	92.4
红咖喱 (Osman) KC	76.7	76.3	77.1	77.6
黄色陶土 2:1 KC	82.7	78.5	81.5	83.2
巧克力布丁 (Heinz) KC	93.8	94.5	94.8	96.3
红色陶土 2:1 KC	79.3	78.9	79.8	83.6
巧克力冰淇淋 (Economy) KC	94.5	89.2	90.5	93.5
血 (血红蛋白) KC	90.1	95.4	93.6	95.7
修正的 SRI 值总计	1373.8	1360.9	1420.1	1434.7

[0248]

[0249] 表 8 - 去污 - SRI 之差 - Δ SRI

[0250]

	A	B	1	2
--	---	---	---	---

污物	ASRI	ASRI	ASRI	ASRI
	Lsmeans	Lsmeans	Lsmeans	Lsmeans
Ragu/向日葵油 KP	-16.7	-20.7	-1.8	-0.5
西红柿 (Pomarola) /向日葵油 KP	-8.9	-8.9	-0.2	-0.1
红辣椒/油/水 KP	-8.6	-12.2	0.0	0.0
红咖喱 (Osman) KP	-5.9	-9.7	0.0	0.0
面部化妆品 2 KP	-5.8	-8.0	-0.2	-0.1
1:1 园土:水 KC	-4.5	2.1	1.3	-0.1
红茶 KC	-3.4	0.4	0.4	0.1
[0251] 机械润滑脂 KC	-1.6	2.4	0.8	2.9
可可/奶 KC	-1.5	3.5	2.5	2.3
面部化妆品 2 KC	-1.4	1.9	-0.1	2.2
红咖喱 (Osman) KC	-1.3	-0.7	0.8	2.6
黄色陶土 2:1 KC	-0.1	-2.0	1.7	5.6
巧克力布丁 (Heinz) KC	1.0	2.3	2.8	4.6
红色陶土 2:1 KC	1.1	4.9	3.6	6.8
巧克力冰淇淋 (Economy) KC	1.9	2.5	3.6	6.2
血 (血红蛋白) KC	2.5	9.1	8.1	10.0
	-53.2	-33.3	23.4	42.4

[0252] 脂肪 / 油性污物 :Ragu/ 向日葵油、西红柿 (Pomarola) / 向日葵油、红辣椒 / 油 / 水、红咖喱 (Osman)、面部化妆品、机械润滑脂

[0253] 颗粒状污物 :1:1 园土 : 水、黄色陶土 2:1、红色陶土 2:1

[0254] 螯合剂污物 :红茶

[0255] 酶促污物 :可可 / 奶、巧克力布丁 (Heinz)、巧克力冰淇淋 (Economy)、血 (血红蛋白)。

[0256] 数据显示,本发明使用的组合物在漂洗调理剂存在下表现出比具有较高洗涤中表面活性剂水平的现有技术对比组合物高得多的可靠性。在添加调理剂时存在性能降低的情况下,减少了性能降低。在添加调理剂时有益处的情况下,放大了益处。对于聚酯上的油性 / 脂肪污物有几个明显的优势。对酶促和颗粒状污物大致相等。对螯合剂污物的性能出乎意料地与比较组合物一样好,或更好。

[0257] 参看组合物 2 与对比组合物 B :对油性 / 脂肪污物有明显的优势,尤其在聚酯上。对颗粒状污物明显优胜,对酶促 / 可漂白 / 螯合剂污物则相等。对聚酯上的油性 / 脂肪污物效果最大。

[0258] 组合物 2 相对于对比组合物 A 显示出对聚酯上的脂肪 / 油性污物的优越性。在棉上观察到与 B 比较的相同的轻微向下的趋势 (2 显著结果)。酶促和颗粒状污物结果近似相等。

[0259] 当在组合物 1 中使用的更高表面活性剂水平与用组合物 2 得到的结果比较时,看出了使用较低的洗涤中非皂表面活性剂水平的益处。在漂洗调理剂之后使用时,组合物 2

优于组合物 1。