

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01812196.9

[51] Int. Cl.

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 1/83 (2006.01)

C11D 1/62 (2006.01)

C11D 3/26 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 7/42 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1244678C

[22] 申请日 2001.5.8 [21] 申请号 01812196.9

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 9 [33] US [31] 60/202623

[86] 国际申请 PCT/US2001/014808 2001.5.8

[87] 国际公布 WO2001/085891 英 2001.11.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.31

[71] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 R·K·帕兰蒂克 W·C·韦茨

S·L·兰达尔

审查员 李 伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 郭广迅

权利要求书 5 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

含有用于织物外观改进聚合物的洗衣洗涤剂
组合物

[57] 摘要

包括约 0.01 – 5.0% 重量的聚电解质络合物的
洗涤剂组合物和织物调理组合物, 该络合物含有相
容的电平衡的聚合的阴离子, 它具有至少 3 个阴离
子基团并且总的净电荷至少是负 4。

1、 一种洗涤剂组合物，包括：

(A) 洗涤表面活性剂体系；

(B) 阳离子聚合物和阴离子聚合物的聚电解质络合物，其包括：

5 (a) (i) 和 (ii) 的阳离子缩合物和 (i) 和 (ii) 的季铵化阳离子缩合物，其中 (i) 为至少一种选自直链烷基胺，支链烷基胺，环烷基胺，烷氧基胺，氨基醇，在环结构中含有至少一个氮原子的环胺，亚烷基二胺，聚醚二胺，聚亚烷基聚胺，一种所述胺与至少一种氨基酸或其盐的混合物，所述胺与至少一种含有烷基化试剂的阴离子基团的反应物，其中将每摩尔胺的NH基团0.04 - 10 0.6摩尔含烷基化试剂的阴离子基团反应，和其混合物，和 (ii) 交联剂，选自表氯醇，二元醇的双卤代醇，聚亚烷基二元醇的双卤代醇，聚四氢呋喃的双卤代醇，15 亚烷基二卤化物，亚烷基三卤化物，双环氧化物，三环氧化物，四环氧化物，及其混合物，和

(b) 具有至少3个阴离子基团并且总净电荷至少为负4的聚合的阴离子源；

其中阴离子聚合物和阳离子聚合物的电荷比是0.01 - 20；和

20 (C) 余量为洗涤剂添加剂组分；

其中，所述洗涤剂组合物含有1 - 80%重量的洗涤表面活性剂(A)和0.01 - 5%重量的聚电解质络合物(B)。

2、 根据权利要求1的洗涤剂组合物，其中所述的聚合阴离子源选自：聚乙烯磺酸盐，聚乙烯磺酸盐的共聚物，聚苯乙烯磺酸盐，聚苯25 乙烯磺酸盐的共聚物，聚丙烯酸盐，聚丙烯酸盐的共聚物，聚马来酸盐，聚马来酸盐的共聚物，聚甲基丙烯酸盐，聚甲基丙烯酸盐的共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，聚甲基丙烯酸甲酯的共聚物，聚天冬氨酸盐，聚天冬氨酸盐的共聚物，和其混合物。

3、 根据权利要求1的洗涤剂组合物，其中该聚电解质络合物包括30 作为阳离子组分(a)的可通过下面物质缩合得到的聚阳离子缩合产物：

(i) 哌嗪，在烷基中具有1 - 25个碳原子的1-烷基哌嗪，在烷

基中具有1-25个碳原子的1,4-二烷基哌嗪,1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪,1-(2-氨基乙基)哌嗪,在烷基中具有2-25个碳原子的1-(2-羟基烷基)哌嗪,咪唑, C_{1-25} 碳烷基咪唑,氨基醇,直链、支链或环烷基胺,其它亚烷基二胺,聚醚二胺,聚亚烷基聚胺,或所述化合物的混合物,与

(ii) 表氯醇, C_{2-8} 二元醇的双卤代醇, C_{2-18} 二元醇的双缩水甘油醚,聚亚烷基二元醇的双缩水甘油醚,双环氧丁烷和/或亚烷基二氯化物,

摩尔比为2:1-1:1.5,其中该缩合产物任选是季铵化的。

4、根据权利要求1的洗涤剂组合物,其中该聚电解质络合物包括作为阳离子组分(a)的可通过下面物质缩合得到的聚阳离子缩合产物:

(i) 哌嗪,1-(2-羟基乙基)哌嗪,1-(2-氨基乙基)哌嗪,咪唑, C_{1-3} 碳烷基咪唑,或混合物,与

(ii) 1,2-二氯乙烷,1,2-二氯丙烷,1,3-二氯丙烷,1,4-二氯丁烷,表氯醇,二元醇的双氯代醇醚,聚亚烷基二元醇的双氯代醇醚,聚四氢呋喃的双氯代醇醚,双环氧丁烷,或其混合物,和

(iii) 将该缩合物用烷基卤化物,环氧化物,氯乙酸,2-氯乙烷磺酸,氯丙酸,环氧琥珀酸,丙烷砒,3-氯-2-羟基丙烷磺酸,硫酸二甲酯和/或硫酸二乙酯季铵化,或将该缩合物的叔氮原子氧化成N-氧化物。

5、一种洗涤剂组合物,其特征在于包括:约1-80%重量的选自非离子、阴离子、阳离子、两性、两性离子表面活性剂和其混合物的表面活性剂;和阳离子聚合物和阴离子聚合物的聚电解质络合物,它占组合物的0.01-5%重量并由下面物质组成:

(a) (i)和(ii)的阳离子缩合物和(i)和(ii)的季铵化阳离子缩合物,其中(i)至少一种选自直链烷基胺,支链烷基胺,环烷基胺,烷氧基胺,氨基醇,在环结构中含有至少一个氮原子的环胺,亚烷基二胺,聚醚二胺,聚亚烷基聚胺,一种所述胺与至少一种氨基酸或其盐的混合物,所述胺与至少一种含有烷基化试剂的阴离子基团的反应物,其中将每摩尔胺的NH基团0.04-0.6摩尔含烷基化试剂的阴离子基团反应,和其混合物,和(ii)交联剂,选自表氯醇,二元醇

的双卤代醇，聚亚烷基二元醇的双卤代醇，聚四氢呋喃的双卤代醇，亚烷基二卤化物，亚烷基三卤化物，双环氧化物，三环氧化物，四环氧化物，及其混合物，和

5 (b) 具有至少3个阴离子基团并且总净电荷至少为负4的聚合的阴离子源；

其中阴离子聚合物和阳离子聚合物的电荷比是0.01 - 20。

6、 根据权利要求1的洗涤剂组合物，其中该聚电解质络合物包括作为阳离子组分(a)可通过(i)哌嗪，咪唑或其混合物与(ii)表氯醇的缩合得到的聚阳离子缩合产物，其中该缩合物的分子量Mw为500
10 - 1000000和电荷密度为0.1 - 8毫当量/克。

7、 根据权利要求1的洗涤剂组合物，其中至少80%的阳离子组分(a)的NH基团是季铵化形式的或者作为N-氧化物。

8、 根据权利要求1的洗涤剂组合物，其中该聚阳离子缩合物的分子量Mw为1000 - 100000。

15 9、 根据权利要求2的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有洗涤酶。

10. 根据权利要求9的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有酶稳定体系。

20 11、 根据权利要求3的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有洗涤酶。

12. 根据权利要求11的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有酶稳定体系。

13、 根据权利要求4的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有洗涤酶。

25 14. 根据权利要求13的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有酶稳定体系。

15、 根据权利要求2的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有无机过氧漂白化合物，和漂白活性剂。

30 16. 根据权利要求15的洗涤剂组合物，其中所述的无机过氧漂白化合物选自过硼酸盐的碱金属盐、过碳酸盐和其混合物。

17. 根据权利要求15的洗涤剂组合物，其中所述的漂白活性剂是壬酰氧基苯磺酸盐。

18、根据权利要求3的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有无机过氧漂白化合物，和漂白活性剂。

19、根据权利要求18的洗涤剂组合物，其中所述的无机过氧漂白化合物选自过硼酸盐的碱金属盐、过碳酸盐和其混合物。

5 20、根据权利要求18的洗涤剂组合物，其中所述的漂白活性剂是壬酰氧基苯磺酸盐。

21、根据权利要求4的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有无机过氧漂白化合物，和漂白活性剂。

10 22、根据权利要求21的洗涤剂组合物，其中所述的无机过氧漂白化合物选自过硼酸盐的碱金属盐、过碳酸盐和其混合物。

23、根据权利要求21的洗涤剂组合物，其中所述的漂白活性剂是壬酰氧基苯磺酸盐。

24、根据权利要求2的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有纤维素酶。

15 25、根据权利要求3的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有纤维素酶。

26、根据权利要求4的洗涤剂组合物，其中该组合物还含有纤维素酶。

27、一种洗衣添加物组合物，包括：

20 a) 约1-80%重量的水；和

b) 阳离子聚合物和阴离子聚合物的聚电解质络合物，其占组合物的0.01-5%重量，并包括：

25 (i) (ii) 和 (iii) 的阳离子缩合物和 (ii) 和 (iii) 的季铵化的阳离子缩合物，其中 (ii) 为至少一种胺，和 (iii) 交联剂，选自表氯醇，二元醇的双卤代醇，聚亚烷基二元醇的双卤代醇，聚四氢呋喃的双卤代醇，亚烷基二卤化物，亚烷基三卤化物，双环氧化物，三环氧化物，四环氧化物，及其混合物，和

c) 具有至少3个阴离子基团并且总净电荷至少为负4的聚合的阴离子源；

30 其中阴离子聚合物和阳离子聚合物之间的电荷比是0.01-20。

28、根据权利要求27的洗衣添加物组合物，其中该组合物还含有pH调节剂和一种或多种织物柔软组分。

29、根据权利要求27的洗衣添加物组合物，其中该组合物还含有纤维素酶。

30、一种制备具有含有阳离子和阴离子聚合物聚电解质络合物的织物外观组分的洗涤剂组合物的方法，其特征在于包括下面步骤：

- 5 a) 形成具有至少3个阴离子基团和总净电荷为负4的阴离子聚合物；
- b) 形成环胺阳离子聚合物；
- c) 将所述的阴离子聚合物与所述的阳离子聚合物混合形成混合物；
- 10 d) 搅拌所述的混合物直到完全均匀形成聚合的离子对；和
- e) 将所述的聚合的离子对加入到洗涤剂组合物中形成具有织物外观组分的洗涤剂组合物。

31、根据权利要求30的方法，其中所述的具有至少3个阴离子基团并且总电荷为至少负4的阴离子聚合物选自：聚乙烯磺酸盐，聚乙烯磺酸盐的共聚物，聚苯乙烯磺酸盐，聚苯乙烯磺酸盐的共聚物，聚丙烯酸盐，聚丙烯酸盐的共聚物，聚马来酸盐，聚马来酸盐的共聚物，聚甲基丙烯酸盐，聚甲基丙烯酸盐的共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，聚甲基丙烯酸甲酯的共聚物，聚天冬氨酸盐，聚天冬氨酸盐的共聚物，和其混合物。

20 32、根据权利要求30的方法，其中还包括附聚或喷雾干燥该聚合的离子对的步骤。

含有用于织物外观改进聚合物的洗衣洗涤剂组合物

相关申请参考文献

- 5 本申请根据37 U.S.C. § 119(e) 要求2000年5月9日提交的申请号为60/202623的申请 (Attorney Docket No. 8078P) 为优先权。

技术领域

- 10 本发明涉及含有阳离子和阴离子聚合物的聚电解质络合物的洗衣洗涤剂组合物, 该络合物含有 (i) 至少一种胺和 (ii) 选自表卤代醇, 二元醇的双卤代醇, 聚(亚烷基) 二醇的双卤代醇, 聚四氢呋喃的双卤代醇, 亚烷基二卤化物, 亚烷基三卤化物, 双环氧化物, 三环氧化物, 四环氧化物和 / 或所述化合物的混合物的交联剂的阳离子缩合物, 以及具有至少3个阴离子基团并且总净电荷至少为负4的聚合的阴离子源, 其中阴离子和阳离子聚合物之间的电荷比是0.01-20。

- 15 这种组合把外观和整体性益处赋予给了在由这样的组合物形成的洗涤液中洗涤的织物和纺织品。

发明背景

- 20 使用和洗涤织物和纺织品 (例如旧衣服和服装品) 的交替循环已经显示出对如此使用和洗涤的织物和纺织品外观和整体性有不利的作
用。织物和纺织品的洗涤需要除去正常使用时积累在其中的和其上的污垢和污渍。可是, 洗涤操作本身, 经过很多次循环后可以加重和促使这样的织物和纺织品整体性和外观变坏。

- 25 织物整体性和外观的变坏可以几种方式显示出来。通过洗涤的机械作用短纤维从纺织和编织的织物 / 纺织品结构中出来。这些出来的纤维可以形成纤维屑, 绒毛或“小球”, 它们在织物的表面是可见的并且降低织物外观新度。此外, 织物和纺织品的重复洗涤, 尤其是用含漂白剂的洗衣产品洗涤会从织物和纺织品中除去染料并且降低色泽的结果, 和在很多情况下, 颜色色度或明暗变化的结果, 会导致褪色的穿旧的外观。

- 30 上面所述可以得出: 显然目前需要确定可以加入到洗衣洗涤剂产品中的材料, 它会使自身与使用这样洗涤剂洗涤的织物和纺织品的纤维结合并由此降低或使得被洗涤织物 / 纺织品在外观方面的损害倾向最

小。该洗涤剂添加剂材料必须有益于织物的外观和整体性而不过分地影响洗衣洗涤剂进行其织物清洗功能的能力。本发明目的是在洗衣洗涤剂组合物中使用提供了上面详述的织物整体性益处的、特定的聚电解质络合物。

5

发明概述

本发明满足了上述需求，其中提供了含有洗涤表面活性剂体系，织物外观组分和余量的洗涤剂添加剂组分的洗涤剂组合物或添加物。该织物外观组分包括阳离子和阴离子聚合物的聚电解质络合物，它含有：

10 (a) (i) 至少一种选自直链烷基胺，支链烷基胺，环烷基胺，烷氧基胺，氨基醇，在环结构中含有至少一个氮原子的环胺，亚烷基二胺，聚醚二胺，聚亚烷基聚胺，所述胺与至少一种氨基酸或其盐的混合物，所述胺与至少一种含有烷基化试剂的阴离子基团反应的反应物，其中每摩尔胺的NH基团0.04 - 0.6摩尔含有烷基化试剂的阴离子基团，和其混合物；和(ii)选自表卤代醇，二元醇的双卤代醇，聚(亚烷基)二醇的双卤代醇，聚四氢呋喃的双卤代醇，亚烷基二卤化物，亚烷基三卤化物，双环氧化物，三环氧化物，四环氧化物，其混合物的交联剂的阳离子缩合物，和(i)和(ii)的季铵化的阳离子缩合物，和

20 (b) 具有至少3个阴离子基团和总净电荷至少为负4的聚合的阴离子源，其中阴离子和阳离子聚合物的电荷比是0.01 - 20。

上面定义的聚电解质络合物可以各自独立地或任选单独地与疏水的改性纤维素基的聚合物或低聚物一起用作洗涤溶液添加物。另外，它们可以混合到粒状或液体洗涤剂中或者加入到织物柔软组合物中。

25 本文中的洗涤剂组合物含有约1 - 80%重量的洗涤表面活性剂，约0.01 - 80%重量的有机或无机洗净助洗剂和约0.01 - 5%重量的聚电解质络合物，其它附加的洗涤剂组分。该洗涤表面活性剂和洗净助洗剂材料可以是任何在常规洗衣洗涤剂产品中有用的那些材料。

30 本发明的处理织物的聚电解质络合物的含水溶液含有约0.01 - 80%重量的该溶液。该水溶液的余量包括水和其它组分例如稳定剂和pH调节剂。

在其方法方面，本发明涉及在由有效量的本文中所述洗涤剂或洗衣

- 添加物组合物形成的，或者由这样组合物的各个组分形成的洗涤或处理水溶液中的织物和纺织品的洗涤或处理。织物和纺织品在这样的洗涤液中的洗涤，接着漂洗和干燥，会赋予如此处理的织物或纺织品制品织物外观益处。这样的益处包括改进总体外观，降低小球/绒毛，
- 5 抗褪色，改进耐磨性，和/或增强的柔软性。

发明详述

已经发现：通过提供含有洗涤表面活性剂体系，添加剂洗涤剂组分和阳离子和阴离子聚合物的聚电解质络合物满足了上述需求，该络合物含有：

- 10 (a) (i) 至少一种选自直链烷基胺，支链烷基胺，环烷基胺，烷氧基胺，氨基醇，在环结构中含有至少一个氮原子的环胺，亚烷基二胺，聚醚二胺，聚亚烷基聚胺，所述胺与至少一种氨基酸或其盐的混合物，所述胺与至少一种含有烷基化试剂的阴离子基团反应的反应物，其中每摩尔胺的NH基团0.04 - 0.6摩尔含有烷基化试剂的阴离子基团，
- 15 和其混合物；和

(ii) 选自表卤代醇，二元醇的双卤代醇，聚(亚烷基)二醇的双卤代醇，聚四氢呋喃的双卤代醇，亚烷基二卤化物，亚烷基三卤化物，双环氧化物，三环氧化物，四环氧化物，其混合物的交联剂的阳离子缩合物，和(i)和(ii)的季胺化的阳离子缩合物，和

- 20 (b) 含有至少3个阴离子基团的阴离子化合物，其中阴离子和阳离子聚合物的电荷比是0.01 - 20。

本文中所述的聚电解质络合物通常占组合物的约0.01 - 50%重量。更优选地，该聚电解质络合物占组合物的约0.01 - 4%重量，最优选约0.2 - 3%。然而，如上所述，当用作洗涤液添加物时，即当该聚

25 电解质络合物没有加入到洗涤剂组合物中时，该聚电解质络合物的浓度可以占添加物材料的约0.1 - 80%重量。

所述缩合物的具体例子是甲胺，乙胺，正丙胺，异丙胺，正丁胺，异丁胺，戊胺，己胺，庚胺，辛胺，2-乙基己胺，异辛胺，壬胺，异壬胺，癸胺，十一胺，十二胺，十三胺，硬脂胺，棕榈胺，二甲胺，

30 二乙胺，二丙胺，二丁胺，二戊胺，二己胺，双-(2-乙基-己基)胺，二(十三胺)，N-甲基丁基胺，N-乙基丁基胺，哌啶，吗啉，吡咯烷，2-甲氧基乙胺，2-乙氧基乙胺，3-乙氧基丙胺，3-乙氧

基丙胺, 3-[(2-乙基己基)氧代]-1-丙烷胺, 3-[(2-甲氧基乙氧基)]-1-丙烷胺, 2-甲氧基-N-(2-甲氧基乙基)乙烷胺, 2-氨基乙醇, 3-氨基-1-丙醇, 1-氨基-2-丙醇, 2-(2-氨基乙氧基)乙醇, 2-[(2-氨基)乙醇, 2-(甲基氨基)乙醇, 2-(乙基氨基)乙醇, 2-(丁基氨基)乙醇, 二乙醇胺, 3-[(2-羟乙基)氨基]-1-丙醇, 二异丙醇胺, 双(2-羟乙基)氨基乙胺, 双(2-羟基丙基)氨基乙胺, 双(2-羟乙基)氨基丙基胺, 双(2-羟基丙基)氨基丙胺, 环戊胺, 环己胺, N-甲基环己胺, N-乙基环己胺, 二环己胺, 乙二胺, 丙二胺, 丁二胺, 新戊二胺, 六亚甲基二胺, 八亚甲基二胺, 异佛尔酮二胺, 4,4'-亚甲基双环己胺, 4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺), 4,7-二氧杂癸基-1,10-二胺, 4,9-二氧杂十二烷基-1,12-二胺, 4,7,10-三氧杂十三烷基-1,13-二胺, 2-(乙基氨基)乙胺, 3-(甲基氨基)丙胺, 3-(环己基氨基)丙胺, 3-氨基丙胺, 2-(二乙基氨基)乙胺, 3-(二甲基氨基)丙胺, 3-(二乙基氨基)丙胺, 二亚丙基三胺, 三丙基四胺, N,N-双(氨基丙基)甲胺, N,N-双(氨基丙基)乙胺, N,N-双(氨基丙基)己胺, N,N-双(氨基丙基)辛胺, 1,1-二甲基二亚丙基三胺, N,N-双(3-二甲基氨基丙基)胺, N,N"-1,2-乙二基双(1,3-丙二胺), 二亚乙基三胺, 双(氨基乙基)乙二胺, 双(氨基丙基)乙二胺, 双(六亚甲基)三胺, N-(氨基乙基)六亚甲基二胺, N-(氨基丙基)六亚甲基二胺, N-(氨基丙基)亚乙基二胺, N-(氨基乙基)亚丁基二胺, N-(氨基丙基)亚丁基二胺, 双(氨基乙基)六亚甲基二胺, 双(氨基丙基)六亚甲基二胺, 双(氨基乙基)亚丁基二胺, 双(氨基丙基)亚丁基二胺, 4-氨基甲基辛烷-1,8-二胺, 和N,N-二乙基-1,4-戊二胺。

在环结构中含有至少一个氮原子的环胺是: 例如, 单氨基烷基哌嗪, 双(氨基烷基)哌嗪, 单氨基烷基咪唑, 氨基烷基吗啉, 氨基烷基哌啶和氨基烷基吡咯烷。该单氨基烷基哌嗪是: 例如, 1-(2-氨基乙基)哌嗪和1-(3-氨基丙基)哌嗪。优选的单氨基烷基咪唑在烷基中具有2-8个碳原子。合适的化合物的例子是1-(2-氨基乙基)咪唑和1-(3-氨基丙基)咪唑。合适的双(氨基烷基)哌嗪是: 例如, 1,4-双(2-氨基乙基)哌嗪和4-(3-氨基丙基)吗啉。这类

化合物的其它优选的化合物是氨基乙基哌啶, 氨基丙基哌啶和氨基丙基吡咯烷。

在环中具有至少2个活性氮原子的环胺是: 例如, 咪唑, 在烷基中具有1-25个碳原子的碳烷基取代的咪唑如2-甲基咪唑, 2-乙基咪唑, 2-丙基咪唑, 2-异丙基咪唑和2-异丁基咪唑, 咪唑啉, 在烷基中具有1-25个碳原子的碳烷基取代的咪唑啉如2-苄基咪唑啉和2-甲基苄基咪唑啉, 哌嗪, 在烷基中具有1-25个碳原子的碳取代的N-烷基哌嗪如1-乙基哌嗪, 1-(2-羟基-1-乙基)哌嗪, 1-(2-羟基-1-丙基)哌嗪, 1-(2-羟基-1-丁基)哌嗪, 1-(2-羟基-1-戊基)哌嗪, 1-(2,3-二羟基-1-丙基)哌嗪, 1-(2-羟基-3-苯氧基乙基)哌嗪, 1-(2-羟基-2-苄基-1-乙基)哌嗪, 在烷基中具有1-25个碳原子的N,N'-二烷基哌嗪如1,4-二甲基哌嗪, 1,4-二乙基哌嗪, 1,4-二丙基哌嗪, 1,4-二苄基哌嗪, 1,4-双(2-羟基-1-乙基)哌嗪, 1,4-双(2-羟基-1-丙基)哌嗪, 1,4-双(2-羟基-1-丁基)哌嗪, 1,4-双(2-羟基-1-戊基)哌嗪和1,4-双(2-羟基-2-苄基-1-乙基)哌嗪。其它具有至少2个活性氮原子的环胺是蜜胺和苯并咪唑如2-羟基苯并咪唑和2-氨基苯并咪唑。

优选的具有活性氮原子的环胺是咪唑, 2-甲基咪唑, 4-甲基咪唑和哌嗪。

在本发明优选的实施方案中, 胺选自: (i) 至少一种含有至少2个活性氮原子的环胺和(ii) 至少一种含有至少2个活性氮原子的环胺与至少一种含有1-6个氮原子的其它胺。含有1-6个氮原子(它至少不是季胺化的)的其它胺的例子是在烷基中具有1-22个碳原子的直链烷基胺, 支链烷基胺, 环烷基胺, 烷氧基胺, 氨基醇, 在环结构中含有一个氮原子的环胺, 亚烷基二胺, 聚醚二胺, 和含有3-6个氮原子的聚亚烷基聚胺。

在与至少一种具有至少2个活性氮原子的环胺混合物中使用的优选的胺是甲胺, 乙胺, 丙胺, 乙二胺, 1,4-二氨基丁烷, 1,2-二氨基丁烷, 1,3-二氨基丙烷, 1,2-二氨基丙烷, 六亚甲基二胺, 双六亚甲基三胺, 二亚甲基三胺, 二亚丙基三胺, 三亚乙基四胺, 四亚乙基五胺, 二乙基氨基丙基胺和N,N-双(3-氨基丙基)-N-乙胺。

在与至少一种具有至少2个活性氮原子的环胺混合物中使用的最优选的胺是乙二胺, 1,3-二氨基丙烷, 六亚甲基二胺, 二甲基氨基丙基胺和N,N-双(3-氨基丙基)-N-乙胺。

术语“活性氮原子”指的是该氮原子能够与例如烷基化试剂(例如苄基氯化物)或交联剂(例如氯化乙烯或表氯醇)反应, 并且不包括不能进一步反应的季胺氮原子。按照所述意义, 伯、仲和叔氨基含有1个活性氮原子, 而咪唑含有2个。

上面指出的胺可以与至少一种氨基酸或其盐一起用于混合物中。氨基酸的例子是甘氨酸, 丙氨酸, 天冬氨酸, 谷氨酸, 天冬酰胺, 丙氨酸, 赖氨酸, 精氨酸, 苏氨酸, 2-苯基甘氨酸, 3-氨基丙酸, 4-氨基丁酸, 6-氨基癸酸, 11-氨基十一酸, 亚氨基二乙酸, 肌氨酸, 1-羧甲基哌嗪, 1,4-双(羧甲基)哌嗪, 1-羧甲基咪唑, 咪唑羧酸, 氨基甲酸, 磺胺酸, 酰氨基磺酸, 氨基甲基磺酸, 氨基乙基磺酸, 其盐, 和其混合物。优选地, 在胺中每1摩尔活性氮使用0.1-2摩尔氨基酸。

具有至少1个含烷基化试剂的阴离子基团的所述胺可以用作本发明方法中的组分(a), 并且以缩合形式含于具有净正电荷的两性胺基聚合物中。含阴离子烷基化试剂的阴离子基团的例子是2-氯乙酸, 3-氯丙酸, 2-氯乙烷磺酸, 环氧琥珀酸, 丙烷磺内酯, 3-氯-2-羟基丙烷磺酸, 和其混合物。其它含烷基化试剂的阴离子基团是: 例如单乙烯基化不饱和酸如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 衣康酸和乙稀基磺酸。烷基化试剂的该基团通过迈克尔加成反应与胺的NH-基团反应。将每摩尔胺的NH基团0.04-0.6摩尔含有烷基化试剂的阴离子基团用于制备该净正电荷的两性胺基聚合物中。

优选的聚电解质络合物的聚阳离子缩合物是通过缩合下面物质得到的:

(i) 哌嗪, 在烷基中具有1-25个碳原子的1-烷基哌嗪, 在烷基中具有1-25个碳原子的1,4-二烷基哌嗪, 1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪, 1-(2-氨基乙基)哌嗪, 在烷基中具有2-25个碳原子的1-(2-羟基烷基)哌嗪, 咪唑, C_{1-25} 碳烷基咪唑, 氨基醇, 直链、支链或环烷基胺, 其它亚烷基二胺, 聚醚二胺, 聚亚烷基聚胺, 或所述化合物的混合物, 与

(ii) 表氯醇, C_{2-8} 二元醇的双卤代醇, C_{2-18} 二元醇的双缩水甘

油醚，聚亚烷基二元醇的双缩水甘油醚，双环氧丁烷和 / 或亚烷基二氯化物。

摩尔比为2: 1 - 1: 1.5，并且如果需要的话，将缩合产物季胺化。这些聚电解质络合物的阳离子组分公开于，例如W0-A-98/17762中。

5 作为阳离子组分(a)，该聚电解质络合物优选含有通过缩合下面物质得到的聚阳离子缩合物：

(i) 哌嗪，1-(2-羟基乙基)哌嗪，1-(2-氨基乙基)哌嗪，咪唑，C₁₋₃碳烷基咪唑，或所述化合物的混合物，与

10 (ii) 1,2-二氯乙烷，1,2-二氯丙烷，1,3-二氯丙烷，1,4-二氯丁烷，表氯醇，二元醇的双氯代醇醚，聚亚烷基二元醇的双氯代醇醚，聚四氢呋喃的双氯代醇醚，双环氧丁烷，或所述化合物的混合物，和

15 (iii) 将该缩合物用烷基卤化物，环氧化物，氯乙酸，2-氯乙烷磺酸，氯丙酸，环氧琥珀酸，丙烷砒，3-氯-2-羟基丙烷磺酸，硫酸二甲酯和 / 或硫酸二乙酯季胺化，或将该缩合物的叔氮原子氧化成N-氧化物。

特别优选的是含有聚阳离子缩合物作为阳离子组分(a)的聚电解质络合物，该缩合物是通过缩合下面物质得到的：

20 (i) 哌嗪，咪唑或其混合物与(ii)表氯醇，这里该缩合物的分子量Mw为500-1000000和电荷密度为0.8-8毫当量 / 克，并且在阳离子组分(a)中，聚电解质络合物中至少80%的NH基团是季胺化形式的或者作为N-氧化物。

如果使用含有阴离子基团的季胺化试剂(例如氯乙酸或2-氯乙烷磺酸)进行季胺化的话，那么仅需将其继续到形成的季胺两性缩合物还携带净的正电荷的程度。阳离子组分的电荷密度是例如0.1-8，优选0.5-7毫当量 / 克。缩合物的分子量在500-1000000的范围，优选1000-100000。胺-表氯醇缩合物带至少3个阳离子或潜在的阳离子，基点为每聚合物分子。该电荷也可以在缩合之后通过聚合物-类似(analogous)反应或者通过表氯醇与合适的胺共缩合达到。

30 携带净阳离子电荷适合于作为组分(a)的两性聚合物是通过下面方法得到的，例如：

(i) 将至少一种选自直链烷基胺，支链烷基胺，环烷基胺，烷氧

基胺，氨基醇，在环中具有至少1个氮原子的环胺，亚烷基二胺，聚醚二胺，聚亚烷基聚胺，或所述胺的混合物与含有至少1个阳离子基团的烷基化试剂例如氯乙酸反应，反应以这样的方式进行的：反应产物用每摩尔胺中NH基团0.04 - 0.6摩尔含阳离子基团的烷基化试剂取代，该反应产物接着：

(ii) 让其与至少一种交联剂反应，(a) : (b) 摩尔比是2: 1 - 1: 1.5。由此，例如可以先将咪唑与3-氯-2-羟基丙烷磺酸或氯乙酸在水溶液中，在例如60 - 100℃的温度下反应，然后将反应产物用表氯醇交联。

10 在该聚电解质络合物中阳离子聚合物与阴离子聚合物的电荷比是0.01 - 20，优选0.1 - 5。

合适的含有化合物(b)的阴离子基团含有至少3个阴离子基团，例如，多酸如柠檬酸，丁烷四羧酸，环戊烷四羧酸，磺化间苯二酸和亚氨基二琥珀酸，如在US3128287(该文献在本文中引作参考)中所述的氧化二琥珀酸，醚羧酸酯如在US4663071(该文献在本文中引作参考)中所述的酒石酸酯单琥珀酸和酒石酸酯二琥珀酸和含有单体的酸基团聚合物如单乙烯基不饱和 C_3-10 羧酸或其酸酐(例如丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸酐，甲基丙烯酸酐，马来酸，马来酸酐，富马酸，巴豆酸，衣康酸，衣康酸酐，柠康酸，中康酸，亚甲基丙二酸，1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐，2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸，烯丙基磺酸，甲基烯丙基磺酸，乙烯基磺酸，苯乙烯磺酸和上面单体的盐)的均聚物和共聚物。该阴离子单体是水溶性的或者以部分或全部碱中和的形式溶解。在本文的上下文中，术语“水溶性单体”指的是全部单体在20℃的水溶解度大于20克/升。为了制备亲水单体的盐，使用例如碱金属碱，碱土金属碱和氨或胺。亲水单体的优选的盐是钠和钾盐及铵盐，它们可以用例如氢氧化钠溶液，氢氧化钾溶液或氨水中和该单体的酸基团得到。

其它合适的阴离子聚合物是：例如马来酸和具有1 - 25个碳原子的醇的单酯或马来酸的单酰胺的均聚物和共聚物。

30 其它合适的阴离子聚合物是马来酸酐与 C_4-12 烯烃，特别是 C_8 烯烃，例如1-辛烯和二异丁烯的共聚物。非常特别优选的是二异丁烯。马来酸酐与烯烃的摩尔比是，例如，0.9: 1 - 3: 1，优选0.95: 1 - 1.5: 1。

这些共聚物以水解的形式作为水溶液或分散液使用，这里酸酐基团是打开形式的并且部分或全部羧基优选已被中和。例如，使用下面碱用于中和：碱金属碱例如氢氧化钠，氢氧化钾，碳酸钠，碳酸钾；碱土金属碱例如氢氧化钙，碳酸钙，氢氧化镁，氨水；伯、仲或叔胺例如三乙胺，三乙醇胺，二乙醇胺等。如果需要的话，优选马来酸与C₄₋₁₂烯烃的共聚物也可以在酸酐功能下部分地聚合物-类似反应。为此，例如，具有1-25个碳原子的醇和胺，此外还有烷氧基化的醇是合适的。

10 优选的阴离子聚合物(b)是单乙烯不饱和C₃₋₈羧酸的均聚物和共聚物，含有磺酸基团单体的均聚物和共聚物，含有膦酸基团的均聚物和共聚物，所述聚合物的水溶性盐，和所述聚合物的混合物。

共聚物是通过已知的自由基聚合方法，例如溶液聚合，乳液聚合，分散液聚合，沉淀聚合和熔融聚合制备的。合适的溶剂或稀释剂是常规的化合物，例如水，醇，酮，酯，脂族化合物，芳香族化合物或混合物，例如水/异丙醇混合物。该溶剂或稀释剂也可以是单体的一种或多种，或者可以完全省去使用溶剂或稀释剂。该聚合反应可以分批或者一种或多种进料进行反应。在这种情况下，可以改变每时间单元各个组分的进料时间和量。这能够使得各种参数例如共聚物组成，平均分子量或分子量分布根据特性得到控制。

20 水溶性聚阴离子的分子量M_w为，例如1000-10000000，优选2000-500000。特别地，本发明聚电解质络合物的组分(b)是分子量M_w为1000-250000的，中和形式的聚羧酸。水溶性阴离子聚合物(b)的个别例子是下面这些：

25 分子量为1000-250000的聚丙烯酸，
分子量为1000-250000的聚甲基丙烯酸，
分子量为200-5000的聚马来酸，
丙烯酸，甲基丙烯酸或马来酸的共聚物或三元共聚物，例如分子量为1000-100000的丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物，
分子量为1000-100000的丙烯酸-马来酸共聚物，
30 分子量为1000-100000的甲基丙烯酸-马来酸共聚物。

其它合适的共聚物是：例如，丙烯腈，甲基丙烯腈，苯乙烯，丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸羟基乙

酯, (甲基)丙烯酸羟基丙酯, (甲基)丙烯酸烷基聚乙二醇酯, 烯丙基醇, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-二甲基丙烯酰胺, 乙酸乙烯酯, 丙酸乙烯酯, 磷酸乙烯酯, 磷酸烯丙酯, N-乙烯基吡咯烷酮, N-乙烯基己内酯, N-乙烯基甲酰胺, 乙烯基膦酸。此外, 还可以以第2量 (<10%重量) 共聚阳离子共聚物, 只要该共聚物带净负电荷即可。

含有至少10%重量的共聚不饱和羧酸的聚合物的例子如下:

分子量为1000-100000的苯乙烯-丙烯酸共聚物,

分子量为1000-100000的苯乙烯-马来酸共聚物,

10 具有 C_{2-1500} 烯烃的烯烃-马来酸共聚物, 例如,

分子量为1000-10000的异丁烯-马来酸共聚物,

分子量为1000-10000的二异丁烯-马来酸共聚物,

分子量为1000-10000的 C_{12} 烯烃-马来酸共聚物,

分子量为1000-10000的 $C_{16/24}$ 烯烃-马来酸共聚物,

15 分子量为1000-100000的乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物,

分子量为1000-100000的乙酸乙烯酯-马来酸共聚物,

分子量为1000-100000的乙酸乙烯酯-丙烯酸-马来酸三元共聚物,

分子量为1000-100000的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物,

20 分子量为1000-250000的聚苯乙烯磺酸酯。

其它阴离子聚合物是天冬氨酸和赖氨酸的均缩合物和共缩合物, 例如分子量Mw为1000-100000的聚天冬氨酸。

本发明还涉及通过将阳离子聚合物与阴离子聚合物混合制备聚电解质络合物的方法。根据本发明,

25 (a) (i) 至少一种胺和 (ii) 选自表氯醇, 二元醇的双卤代醇, 聚亚烷基二元醇的双卤代醇, 的聚四氢呋喃的双卤代醇, 亚烷基二卤化物, 亚烷基三卤化物, 双环氧化物, 三环氧化物, 四环氧化物和/或所述化合物的混合物的交联剂, 和

(b) 含有至少3个阴离子基团的阴离子化合物。

30 该聚电解质络合物可以是含水体系和配方中微观或宏观第2相或者是均匀溶解的。优选通过将阳离子和阴离子聚合物的水溶液混合, 通过将阴离子聚合物引入到阳离子聚合物的溶液中, 或者通过将阳离

子聚合物引入到阴离子聚合物的溶液中制备该聚电解质络合物。可是，也可以通过在合适的粘接（joint）溶剂中或者不存在溶剂下混合阴离子和阳离子聚合物来制备。然而，优选在含水介质中制备该聚电解质络合物。为了制备该聚电解质络合物，例如，将含有1-60%重量，
5 优选2-55%重量溶解形式的阳离子缩合物（a）的含水溶液与1-60%重量的阴离子聚合物（b）的含水溶液混合。该阴离子聚合物的含水溶液优选含有2-55%重量溶解形式的阴离子聚合物。

优选通过湍流混合制备该聚电解质络合物。另一个制备聚电解质络合物的优选方案是阳离子缩合物溶液和阴离子聚合物溶液的粘接喷
10 雾。

得到聚电解质络合物的均匀溶液或者是分散液。可以进行不同电荷的两种聚合物的混合，例如，在搅拌釜反应器中，或者在湍流流动中例如在喷嘴中。如果该将电解质络合物是溶液或分散液形式，那么可以通过例如喷雾该溶液或分散液蒸发该溶剂除去稀释剂。然后得到粉
15 末状的聚电解质络合物。

在该聚电解质络合物中，阴离子结合物和阳离子聚合物的电荷比是0.01-20，优选在0.1-5的范围。

该聚电解质络合物的阳离子组分已经在纺织品整理和洗涤过纺织品后处理中被用作辅助品。可是，由于该阳离子聚合物与通常阴离子分散剂、洗涤剂或乳化剂的强相互作用，所以在络合物配方中的广泛应用是不可能的，其中组分彼此之间的各种相互作用可以改变各个配方组分的作用方式。相反，阳离子聚合物和阴离子聚合物之间的络合
20 配方导致聚集，它是非常稳定的，甚至在非常稀的介质中也是非常稳定的。由于该络合物中电荷的相互作用，可以防止与低分子量阴离子配方组分的相互作用。相反，阳离子缩合物的作用仍然同样存在于本发明的聚电解质络合物中。这导致了将多种作用引入具有很多可能相互作用的络合物配方中的可能性。当将该聚电解质络合物用于纺织品的洗涤剂或添加物中时，通过它得到了织物护理，改进了外观例如颜色感觉，机械和微机械性质如纤维丝、纤维和织物的硬度，柔软度和
25 撕裂强度。为了织物护理，也可以用本发明络合物的溶液或分散液浸、喷雾或者涂覆纺织品材料。

合适的共聚物是可在美国市场上从BASF公司以商品名SOKALAN®和

从Rohm and Hass公司以商品名ACUSOL[®]购得的。非限制性的例子包括：SOKALAN[®] CP5，马来酸/丙烯酸比为约30/70的马来酸/丙烯酸共聚物，马来酸/丙烯酸比为约50/50的SOKALAN[®] CP7，马来酸/丙烯酸比为约30/70的SOKALAN[®] CP12S，ACUSOL[®] 445N，完全中和的聚丙烯酸和钠盐聚合物；ACUSOL[®] 480N，完全中和的改性聚丙烯酸和钠盐聚合物；和ACUSOL[®] 505N，完全中和的丙烯酸/马来酸钠盐共聚物。

优选的是在与任何其它洗涤剂材料混合之前制备该聚电解质组分。再一次地，尽管不打算用理论限制，但人们相信：当混合阳离子和阴离子聚合物时，该聚合的离子对更可能与洗涤剂组合物的其它组分形成最小的相互作用。一旦形成该聚合的离子对，各个聚合物离子不大可能与其它洗涤剂组分解缔（disassociate）和反应。当与环胺基聚合物比较时，该聚合的离子对给出了改进的清洗益处。合适的阳离子、阴离子和环胺基聚合物可以如实施例所说明的来制备。

洗涤表面活性剂

本文中的洗涤剂组合物含有约1-80%重量的洗涤表面活性剂。这样的组合物优选含有约5-50%重量的表面活性剂。使用的洗涤表面活性剂可以是阴离子、非离子、两性离子、两性或阳离子型的，或者可以含有这些类型的相容混合物。本文中有用的洗涤表面活性剂描述于US3664961（Norris，1972年5月23日颁布）、US3919678（Laughlin等人，1975年12月30日颁布）、US4222905（Cockrell，1980年9月16日颁布）和US4239659（1980年12月16日颁布）中。所有这些专利引入本文作为参考。所有的表面活性剂中，阴离子和非离子表面活性剂是优选的。

有用的阴离子表面活性剂本身可以是几种不同类型的。例如，高级脂肪酸的水溶性盐，即“皂”在本文的组合物中是有用的阴离子表面活性剂。它包括碱金属皂例如含有约8-24个碳原子，优选约12-18个碳原子的高级脂肪酸的钠、钾、铵和烷基醇铵盐。

适用于本文中的其它非皂阴离子表面活性剂包括有机硫酸反应产物的水溶性盐，优选碱金属和铵盐，在其结构中具有含约10-20个碳原子的烷基和磺酸或磺酸酯基团。（包括在术语“烷基”中的是酰基的烷基部分。）特别有价值的是直链烷基苯磺酸钠，其中烷基中的平均碳原子数是约11-13，缩写为C₁₁₋₁₃LAS。

优选的非离子表面活性剂是式 $R_1(OC_2H_4)_nOH$ 的那些物质, 其中 R_1 是 C_{10-16} 烷基或 C_{8-12} 烷基苯基, n 是3-约80。特别优选的是 C_{12-15} 醇与每摩尔醇约5-20摩尔环氧乙烷的缩合产物, 例如, C_{12-13} 醇与每摩尔醇约6.5摩尔环氧乙烷的缩合产物。

- 5 其它合适的表面活性剂(包括多羟基脂肪酸酰胺和胺基表面活性剂)公开于未结案的PCT申请PCT/US98/19143中, 其名称是具有环胺基聚合物给用其洗涤的织物提供外观和整体性益处的洗衣洗涤剂组合物, 它是以Panandiker等人[P & G案号6834]的名义在1998年9月15日申请的。Panandiker等人公开的所有内容在本文中引作参考。

10 洗涤剂助洗剂

- 本文中的洗涤剂组合物也可以含有约0.1-80%重量的洗涤剂助洗剂。液体形式的这样的组合物优选含有约1-10%重量的助洗剂组分。粒状形式的这样的组合物优选含有约1-50%重量的助洗剂组分。洗涤剂助洗剂在本领域中是已知的并且可以包括, 例如磷酸盐以及各
- 15 种有机和无机非磷助洗剂。

- 本文中有用的水溶性非磷有机助洗剂包括多乙酸、羧酸、多羧酸和多羟基磺酸的各种碱金属、铵和取代铵盐。用于本文中的合适的多羧酸盐是描述于US4144226(Crutchfield等人, 1979年3月13日颁布)和US4246495(Crutchfield等人, 1979年3月27日颁布)中的多乙酸
- 20 羧酸盐, 这2篇专利引入本文作为参考。特别优选的多羧酸盐助洗剂是描述于US4663071(Bush等人, 1987年5月5日颁布)中的含有酒石酸盐单琥珀酸盐和酒石酸盐二琥珀酸盐的氧联二琥珀酸和醚羧酸盐助洗剂, 该文献公开的内容引入本文作为参考。

- 合适的非磷无机助洗剂的例子包括硅酸盐、硅铝酸盐、硼酸盐和碳酸盐。特别优选的是碳酸、碳氢酸、半碳酸钠和钾盐, 四硼酸盐四水
- 25 合物, 和具有 SiO_2 与碱金属氧化物重量比为约0.5-4.0, 优选1.0-2.4的硅酸盐。还优选的是硅铝酸盐, 包括沸石。这样的材料和其作为洗涤剂助洗剂的用途更完全地讨论于US4605509(Corkill等人)中, 该文献引入本文作为参考。在US4605509也讨论了适合于用于本发明洗涤剂组合物中的结晶层状硅酸盐。
- 30

任选的洗涤剂组分

除了上文中所述的表面活性剂、助洗剂和环胺基聚合物、低聚物或

共聚物外，本发明的洗涤剂组合物还可以包括很多附加的任选组分。这些组分包括常规的洗涤剂组合物组分，例如酶和酶稳定剂，泡沫促进剂或抑泡剂，抗晦暗和抗腐蚀剂，漂白剂，污垢悬浮剂，污垢解脱剂，杀菌剂，pH调节剂，非助洗剂碱源，螯合剂，有机和无机填料，
5 溶剂，水溶助长剂，荧光增白剂，染料和香料。

pH调节剂在洗涤液的pH大于约10.0的某些应用中是需要的，因为所述组合物的织物整体性益处较高pH下开始减小。因此，如果加入本发明的环胺基聚合物、低聚物或共聚物和任选的疏水改性纤维素基聚合物或低聚物后，洗涤液大于约10.0的话，那么就应该使用pH调节
10 剂将洗涤液的pH降低到约10.0，优选到pH低于9.5，最优选低于7.5。合适的pH调节剂对本领域技术人员来说是已知的。

一个优选加入到本文洗涤剂组合物中的任选组分包括漂白剂，例如过氧漂白剂。这样的过氧漂白剂在性质上可以是无机或有机的。无机过氧漂白剂经常与漂白活化剂组合使用。

15 有用的有机过氧漂白剂包括过氧酸漂白剂和其盐。这类试剂的合适的例子包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物，偏氯过苯甲酸的镁盐，4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸和二过氧十二烷二酸。这样的漂白剂公开于US4483781（Hartman，1984年11月20日颁布）、欧洲专利申请EP-A-133354（Banks等人，1985年2月20日公布）和US4412934（Chung
20 等人，1983年11月1日颁布）中。非常优选的漂白剂也包括6-壬基氨基-6-氧代过氧癸酸（NAPAA），它描述于US4634551（Burns等人，1987年1月6日颁布）中。

也可以在本文的洗涤剂组合物中使用通常是颗粒形式的无机过氧漂白剂。事实上，无机漂白剂是优选的。这样的无机过氧化合物包括
25 过硼酸和过碳酸的碱金属盐材料。例如，可以使用过硼酸钠（例如一或四水合物）。合适的过氧漂白剂化合物包括：碳酸钠过氧水合物和等价的“过碳酸盐”漂白剂、焦磷酸钠过氧水合物、尿素过氧水合物、和过氧化钠。本文中也可以使用过硫酸盐漂白剂（例如，OXONE，DuPont工业生产）。过碳酸盐通常可以用硅酸盐、硼酸盐、硫酸盐或水溶性
30 表面活性剂涂覆。例如，涂覆的过碳酸盐颗粒可以从各种商业来源如FMC、Solvay Interlox、Tokai Denka和Degussa购得。

无机过氧漂白剂，例如过硼酸盐、过碳酸盐等优选与漂白活化剂组

合在一起，这导致在含水溶液（即在将本文中的组合物用于织物洗涤过程中）中就地产生相应于漂白活化剂的过氧酸。活化剂的各种非限制性例子公开于US4915854（Mao等人，1990年4月10日颁布）和US4412934中。壬酰氧基苯磺酸盐（NOBS）和四乙酰基乙二胺（TAED）活化剂是典型和优选的。也可以使用其混合物。对于本文中有用的其它的一般漂白剂和活化剂参见US4634551。

其它有用的酰氨基衍生的漂白活化剂是下式的那些：



其中 R^1 是含有约6-12个碳原子的烷基， R^2 是含有1-6个碳原子的亚烷基， R^5 是氢或含有约1-10个碳原子的烷基、芳基、或烷芳基，L是任何合适的离去基团。离去基团是任何由于过水解阴离子亲核进攻漂白活化剂而从漂白活化剂上被替换的基团。优选的离去基团是苯基磺酸盐。

上式的漂白活化剂的优选例子包括：如在本文引作参考的US4634551中描述的（6-辛酰氨基己酰基）氧化苯磺酸盐、（6-壬酰氨基己酰基）氧化苯磺酸盐、（6-癸酰氨基己酰基）氧化苯磺酸盐，和其混合物。

另一类有用的漂白活化剂包括在US4966723（Hodge等人，1990年10月30日颁布）中公开的苯并噁嗪型活化剂，该文献引入本文作为参考。参见US4545784（Sanderson，1985年10月8日颁布），该文献引入本文作为参考，它公开了酰基己内酰胺，包括吸附在过硼酸钠上的苯甲酰基己内酰胺。

如果使用的话，过氧漂白剂通常占本文中洗涤剂组合物重量的约2-30%。更优选地，过氧漂白剂占组合物重量的约2-20%。最优选地，过氧漂白剂存在的量为本文中组合物重量的约3-15%。如果使用的话，漂白活化剂可以占本文中洗涤剂组合物重量的约2-10%。漂白活化剂通常这样使用，它使得漂白剂与漂白活化剂的摩尔比在约1:1-10:1的范围，更优选约1.5:1-5:1。

其它合适的漂白剂和漂白活化剂公开于未结案的PCT申请PCT/US98/19143中，其名称是具有环胺基聚合物给用其洗涤的织物提供外观和整体性益处的洗衣洗涤剂组合物，它是以Panandiker等人[P & G案号6834]的名义在1998年9月15日申请的。Panandiker等人公开

的所有内容在本文中引作参考。

另一个本文洗涤剂组合物中非常优选的任选组分是洗涤酶组分。为了各种目的，包括从被洗物去除蛋白质基、碳水化合物基或甘油三酯基污渍，为了防止短效染料在织物洗涤中转移和为了织物整新，本发明的洗涤剂组合物可以包括酶。合适的酶包括任何合适来源例如植物、动物、细菌、霉菌和酵母来源的蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、过氧化物，和其混合物。优选的选择受这些因素的影响：例如最佳pH活性和/或稳定性，热稳定性和对活性洗涤剂、助洗剂等稳定性。在这方面，细菌和霉菌酶是优选的，例如细菌淀粉酶和蛋白酶，和霉菌纤维素酶。

如本文中所使用的，“洗涤酶”是指任何在洗衣洗涤剂组合物中具有清洗，去除污渍或其它有益作用的酶。用于洗衣目的的优选酶包括，但不限于，蛋白酶、纤维素酶、脂肪酶和过氧化物酶。

一般以足以提供“清洗有效量”的量将酶加入到洗涤剂或洗涤剂添加剂组合物中。术语“清洗有效量”表示能够对被洗物例如织物或餐具等产生清洗、污渍去除、污垢去除、增白、去味或新度改进作用的量。实际上对于目前市场上的制剂，一般的量为每克洗涤剂组合物最高达约5mg（重量），更一般约0.01 - 3mg活性酶。除非特别指出，本文中的组合物一般含有约0.001 - 5%重量，优选0.01 - 1%重量的商品酶制剂。在上述商品制剂中蛋白酶通常存在的量为足以提供每克组合物0.005 - 0.1Anson单位（AU）的活性。在高浓缩洗涤剂配方中较高活性物含量也是理想的。

可用于本文中的纤维素酶包括公开于US4435307（Barbegoard等人，1984年3月6日颁布）和GB-A-2075028；GB-A-2095275和DE-OS-2247832中。CAREZYME[®]和CELLUZYME[®]（Novo）是特别有用的。参见Novo的W09117243。

本文中的含酶组合物可以任选地还含有约0.001 - 10%重量，优选约0.005 - 8%重量，最优选约0.01 - 6%重量的酶稳定体系。该酶稳定体系可以是与洗涤酶相容的任何酶稳定体系。这样的体系可以用其它配方活性物固有地来提供，或者例如由配方师或洗涤剂备用酶的制造商分别来加入。这样的稳定体系可以包括：例如，钙离子、硼酸、丙二醇、短链羧酸、boronic酸，和其混合物，并根据洗涤剂组合物的类

型和物理形式来设计以解决不同的稳定化问题。

洗涤剂组合物的制备

根据本发明的洗涤剂组合物可以是粒状形式。这样的组合物可以通过用任何常规方法以任何次序混合所需浓度的基本组分和任选组分来制备。对本文中定义的聚电解质络合物用途的描述是说明性的，和它的用途对本领域技术人员来说是显然的并且并不是对本发明范围的限制。

粒状组合物通常是通过混合基本粒状组分例如表面活性剂，助洗剂，水等为浆料，和将所得浆料喷雾干燥到低含量残余水分（5 - 12 %）来制备的。可以将剩余的干组分例如环胺基聚合物、低聚物或共聚物和任选的疏水改性纤维素基聚合物或低聚物的颗粒以颗粒粉末形式与喷雾干燥的颗粒在旋转混合鼓中混合。可以将液体组分例如聚电解质络合物、酶、粘合剂和香料的溶液喷雾到得到的颗粒上形成最终的洗涤剂组合物。根据本发明的粒状组合物也可以是“致密形式”的，即它们具有比常规粒状洗涤剂相对较高的密度，即550 - 950g/l。在这样的情况下，与常规粒状洗涤剂相比，根据本发明的粒状洗涤剂组合物含有较低量的“无机填料盐”；一般的填料盐是碱土金属的硫酸盐和氯化物，一般是硫酸钠；“致密”洗涤剂一般含有不多于10 %的填料盐。

织物洗涤方法

在某种意义上，本发明也提供了洗涤织物的方法，它通过使用本文中的聚电解质络合物提供了织物外观益处。这样的方法使这些织物与由有效量的上文所述的洗涤剂组合物形成的或者由这样组合物的单个组分形成的含水洗涤液接触。织物与洗涤液的接触通常在搅动的条件下发生，不过本发明的组合物也可以用来形成含水的非搅动的浸泡溶液用于织物清洗和处理。如上所述，优选的是洗涤液具有的pH低于10.0，优选pH为约9.5，最优选pH为约7.5。

为了更好的清洗目的，优选在洗衣机中提供搅动。洗涤优选接着在常规的服装干燥器中将湿织物干燥。在洗衣机洗涤液中有效量的高密度液体洗涤剂组合物优选是约500 - 7000ppm，更优选约1000 - 3000ppm。

织物调理和软化

也可以在没有本发明洗涤剂组合物实施方案的表面活性剂和助洗剂组分条件下使用作为本文中洗涤剂组合物组分的上文所述的聚电解质络合物处理和调理织物。因此,例如,可以在常规的家用洗涤操作过程的漂洗循环中加入仅含有聚电解质本身或含有该聚电解质络合物水溶液的织物调理组合物以便给出上文所述的所需要的织物外观和整体性益处。

其它合适的织物柔软剂公开于未结案的PCT申请PCT/US98/19143中,其名称是具有环胺基聚合物给用其洗涤的织物提供外观和整体性益处的洗衣洗涤剂组合物,它是以Panandiker等人[P & G案号6834]的名义在1998年9月15日申请的。Panandiker等人公开的所有内容在本文中引作参考。

按组合物重量计,本发明的组合物含有至少约1%,优选约10%,更优选约20-80%,最优选到60%的一种或多种织物柔软剂活性物。

实施例

下面实施例说明了本发明的组合物和方法,但并不意味着是对本发明范围的限制。

实施例1

咪唑和表氯醇加成物(咪唑:表氯醇的比例为:1.4:1)的合成向装有磁力搅拌器、冷凝器和温度计的圆底烧瓶中加入咪唑(0.68摩尔)和95毫升水。将该溶液加热到50℃,接着滴加表氯醇(0.50摩尔)。所有的表氯醇加完后,将温度升至80℃直到所有的烷基化试剂被消耗完。形成的缩合物的分子量为约2000。

实施例2

将实施例1缩合物的50%水溶液与聚丙烯酸钠(MW=4500,得自Aldrich Chemicals, Milwaukee WI)混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH=6.0-6.4。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例3

将实施例1缩合物的50%水溶液与以商品名Sokalan CP5(得自BASF公司, Mount Olive NJ)销售的丙烯酸-马来酸共聚物的钠盐(MW=70000,马来酸:丙烯酸的比例=30:70)混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH=6.0-

6.4. 进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例4

将实施例1缩合物的50%水溶液与以商品名Sokalan CP12S (得自BASF公司, Mount Olive NJ) 销售的丙烯酸-马来酸共聚物的游离酸
5 (MW=3000, 马来酸: 丙烯酸的比例 = 50: 50) 混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH = 6.0 - 6.4。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例5

将实施例1缩合物的50%水溶液与柠檬酸钠 (得自Aldrich
10 Chemicals, Milwaukee WI) 混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH = 6.0 - 6.4。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例6

将实施例1缩合物的50%水溶液与氧联二琥珀酸 (得自Aldrich
15 Chemicals, Milwaukee WI) 混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH = 6.0 - 6.4。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例7

将实施例1缩合物的50%水溶液与苯乙烯磺酸钠 (得自Aldrich
20 Chemicals, Milwaukee WI) 混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH = 6.0 - 6.4。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例8

吡嗪和表氯醇加成物 (吡嗪: 表氯醇的比例为: 1: 1) 的合成
25 向装有磁力搅拌器、冷凝器和温度计的圆底烧瓶中加入吡嗪 (0.68摩尔) 和95毫升水。将该溶液加热到50℃, 接着滴加表氯醇 (0.68摩尔)。所有的表氯醇加完后, 将温度升至80℃直到所有的烷基化试剂被消耗完。

实施例9

30 将实施例8缩合物的50%水溶液与聚丙烯酸钠 (MW=4500, 得自Aldrich Chemicals, Milwaukee WI) 混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH = 6.0 - 6.4。进一

步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例10

将实施例8缩合物的50%水溶液与以商品名Sokalan CP5 (得自BASF公司, Mount Olive NJ) 销售的丙烯酸-马来酸共聚物的钠盐
5 (MW=70000, 马来酸: 丙烯酸的比例 = 30: 70) 混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH = 6.0 - 6.4。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例11

咪唑和表氯醇和氯乙酸加成物 (咪唑: 表氯醇: 氯乙酸的比例为:
10 1.36: 0.83: 0.34) 的合成

向装有磁力搅拌器、冷凝器和温度计的圆底烧瓶中加入咪唑(1.36摩尔)和190毫升水。将该溶液加热到50℃, 接着加入0.34摩尔的氯乙酸。将该反应混合物混合约1小时, 接着滴加表氯醇(0.83摩尔)。所有的表氯醇加完后, 将温度升至80℃直到所有的烷基化试剂被消耗
15 完。得到的该缩合物的分子量为约1200。

实施例12

将实施例11缩合物的50%水溶液与聚丙烯酸钠 (MW=4500, 得自Aldrich Chemicals, Milwaukee WI) 混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH = 6.0 - 6.4。进一
20 步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例13

将实施例8缩合物的50%水溶液与以商品名Sokalan CP5 (得自BASF公司, Mount Olive NJ) 销售的丙烯酸-马来酸共聚物的钠盐 (MW=70000, 马来酸: 丙烯酸的比例 = 30: 70) 混合并搅拌直到完全
25 均匀。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例14

如在W099/14297中所述的, 完成双(六亚甲基三胺)和表氯醇(双(六亚甲基三胺): 表氯醇的比例为2: 1) 的合成。将所得的蜡状材料酸化成水。将该水溶液与丙烯酸钠 (MW=4500, 得自Aldrich
30 Chemicals, Milwaukee WI) 混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH = 6.0 - 6.4。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例15

- 如在W099/14297A中所述的，完成氨基丙基二乙醇胺和表氯醇（氨基丙基二乙醇胺：表氯醇的比例为2：1）的合成。将该加成物溶解在酸化水中并与以商品名Sokalan CP5（得自BASF公司，Mount Olive NJ）销售的丙烯酸-马来酸共聚物的钠盐（MW=70000，马来酸：丙烯酸的比例=30：70）混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH=6.0-6.4。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例16

- 如在W099/14297A中所述的，完成二乙基氨基乙胺和表氯醇（二乙基氨基乙胺：表氯醇的比例为2：1）的合成。将该加成物溶解在酸化水中并与以商品名Sokalan CP5（得自BASF公司，Mount Olive NJ）销售的丙烯酸-马来酸共聚物的钠盐（MW=70000，马来酸：丙烯酸的比例=30：70）混合并搅拌直到完全均匀。将该混合物用酸/碱调节使得10%该混合物溶液的pH=6.0-6.4。进一步搅拌该混合物1小时。然后喷雾干燥或附聚。

实施例17

制备下面重垢洗涤剂粉末：

组分	实施例 %重量	比较例 %重量
C ₁₂ 直链烷基苯磺酸钠	9.40	9.40
C ₁₄₋₁₅ 烷基磺酸钠	11.26	11.26
沸石助洗剂	27.79	27.79
碳酸钠	27.31	27.31
PEG 4000	1.60	1.60
分散剂，聚丙烯酸钠	2.26	2.26
C ₁₂₋₁₃ 烷基乙氧基化物	1.5	1.5
过硼酸钠	1.03	1.03
实施例2中所示的聚合物/低聚物*	1.6	0
其它添加剂组分	余量至 100%	余量至100 %

*可以使用实施例3、4、5、7、8、10、11、12、13、14、15和16中的聚合物/低聚物替代。也可以使用聚合物的混合物。