

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C11D 3/37
C11D 3/16 C11D 3/06
C11D 3/08

[21] 申请号 96194255.X

[43]公开日 1998 年 6 月 24 日

[11] 公开号 CN 1185802A

[22]申请日 96.3.12

[30]优先权

[32]95.4.3 [33]EP[31]95870030.4

[86]国际申请 PCT/US96/03323 96.3.12

[87]国际公布 WO96/31588 英 96.10.10

[85]进入国家阶段日期 97.11.28

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 L·比斯卡尔伊尼

M·特拉尼

[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 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 浸渍剂组合物

[57]摘要

公开了包括聚天冬氨酸和高含量的助洗和污垢悬浮体系的浸渍组合物。用水稀释所述的组合物形成浸渍液。本发明对于从织物上去除淤泥和粘土尤其有效。

权 利 要 求 书

1. 一种浸渍组合物, 包括:
 - 聚天冬氨酸或其混合物, 其由天冬氨酸组成或主要包括天冬氨酸,
- 5 其分子量为 100 ~ 100 000; 和
 - 重量百分比为 5%~50%的助洗和污垢悬浮体系, 其包括一种选自柠檬酸或柠檬酸盐、硅酸盐、沸石、聚羧酸盐、磷酸盐和其混合物的化合物。
2. 一种根据权利要求 1 的组合物, 包括占全部组合物重量 0.01%~15% 的所说的聚天冬氨酸, 优选 1%~15%, 最优选 5%~15%。
- 10 3. 一种根据前述权利要求的组合物, 其中所说的聚天冬氨酸是 Sokalan® ES 9958。
4. 一种根据前述权利要求的组合物, 其中所说的聚天冬氨酸以其酸的形式或其混合物的形式存在。
5. 一种根据前述权利要求的组合物, 其包括占全部组合物重量 10 % ~
- 15 40 %, 最优选 15 % ~ 30 % 的所说助洗和污垢悬浮体系。
6. 一种根据前述权利要求的组合物, 其中所说的助洗和污垢悬浮体系由无水柠檬酸, 或马来酸或丙烯酸的聚合物, 或马来酸和丙烯酸的共聚物组成。
7. 一种根据前述权利要求的组合物, 其还包括氧漂白剂。
- 20 8. 一种根据权利要求 7 的组合物, 其包括一种用于所说的漂白剂的活化剂。
9. 一种浸渍织物的方法, 其中将所述的织物浸入一种浸渍液中保持一段有效时间, 然后从所述的浸渍液中取出, 所述的浸渍液包括有效量的根据前述任一权利要求的组合物。
- 25 10. 一种根据权利要求 9 的方法, 其中所说的时间为 10 分钟~24 小时。

说明书

浸渍剂组合物

技术领域

5 本发明涉及在浸渍条件下，即在把织物置于包括水和洗涤剂组分的浸渍液中浸渍，它或者作为在一般洗涤操作之前的第一步骤，或作为仅有步骤的条件下织物的清洗。

背景

10 织物浸渍操作在本领域中已作过描述。在这样的浸渍操作中，让织物与浸渍液接触一段长时间，从几小时到一整夜。此洗涤方法的优点在于它使织物和浸渍液中的关键活性组分的接触时间达到最长。它的优点还在于它减少或去除了包括用于机械搅拌所需的一切在内的一般洗涤操作所需要的一切，或在于它提高了随后一般洗涤操作的效率。

15 这样的浸渍操作对于从织物上去除难办的户外污垢如粒状污垢、泥浆、淤泥和粘土尤其有效。从织物上去除这样的污垢特别困难。实际上，相信非常细小污垢颗粒如尺寸大小一般为 0.002~0.050mm 的泥浆和尺寸大小一般低于 0.002 mm 的粘土能够进入到织物纤维中并牢牢地粘结在纤维的表面上。此问题对于在溅起的泥浆和粘土中暴露最多的短袜尤其严重。

20 因此，本发明的目的是在浸渍操作中改进织物上的污垢，尤其是淤泥和粘土污垢的去除。

已经发现通过把织物浸渍在包括浸渍洗涤剂组合物的浸渍水溶液中能够达到此目的，所述的组合物包括在此后说明的聚天冬氨酸和高浓度的助洗和污垢悬浮体系。本发明包括浸渍洗涤剂和在用所说的浸渍洗涤剂形成的浸渍液中浸渍织物的方法。

25

发明简述

在一个实施方案中，本发明包括含有下列的组合物：

- 聚天冬氨酸或其混合物，此处定义为一聚合物，该聚合物由天冬氨酸组成或主要包括天冬氨酸，该聚合物的分子量为 100 ~ 100 000；和
- 30 - 重量百分比为 5 % ~ 50 % 的助洗和污垢悬浮体系，其包括选自柠檬酸或柠檬酸盐、硅酸盐、沸石、聚羧酸盐、磷酸盐和其混合物的化合物。

在另一实施方案中，本发明包括浸渍织物的方法，其中将所述织物浸

入到包括水和有效量的上述组合物的浸渍液中。

发明详述

5 本发明包括一种组合物和一种浸渍织物的方法。在该浸渍方法中使用此组合物，下文称之为浸渍组合物。

A - 组合物:

在它的第一实施方案中，本发明包括一种包含聚天冬氨酸和高浓度的助洗和污垢悬浮体系的组合物。

聚天冬氨酸

10 作为第一基本组分，本发明中的组合物包括聚天冬氨酸或其混合物。如本发明所定义的，聚天冬氨酸包括由天冬氨酸组成或主要包括天冬氨酸的聚合物，该聚合物的分子量是 100 ~ 100 000。

优选用于本发明中的聚天冬氨酸是从 BASF 以商标名 Sokalan® ES 9958 得到的。

15 包括在本发明中的聚天冬氨酸能够以其酸或碱金属盐和/或碱土金属盐的形式使用。在本发明的优选组合物中，聚天冬氨酸以其酸的形式存在。

在本发明的浸渍组合物中，含有占全部组合物重量 0.01%~15% 的所述聚天冬氨酸或其混合物，优选 1%~15%，最优选 5 %~15%。

20 助洗和污垢悬浮体系:

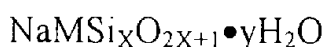
本发明中的第二基本组分是助洗和污垢悬浮体系，其包括选自柠檬酸或柠檬酸盐、硅酸盐、沸石、聚羧酸盐、磷酸盐和其混合物的化合物。同样必须的是该体系的总含量很高，占全部组合物重量的 5%~50%，优选 10%~40%，最优选 15%~30%。

25 柠檬酸可以以其酸的形式或其盐的形式(单-、双-、三-盐)和以其无水和水合的形式或以其混合物的形式使用。

本发明中适用的硅酸盐包括碱金属硅酸盐或其混合物。本发明中使用的优选碱金属硅酸盐是硅酸钠。除了在此申请的背景部分提到的性能益处外，已发现通过在该浸渍液中加入至少每百万份 40 份的硅酸钠减少了溶解
30 浸渍组合物时在浸渍液中所产生的有效氧的分解。

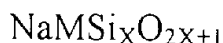
本发明中能够使用任何类型的碱金属硅酸盐，包括结晶形式和无定型形式的所述碱金属硅酸盐或其混合物。

适用的结晶形式硅酸钠是粒状结晶层状硅酸盐或其混合物，化学式为：



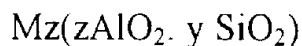
其中 M 是钠或氢，x 是 1.9~4 的数和 y 是 0~20 的数。此类型的结晶层状硅酸钠公开于 EP - A - 164 514 中，并且它们的制备方法公开于 DE - A - 34 17649 和 DE - A - 3742043 中。为了达到本发明的目的，上面通式中的 x 值是 2、3 或 4 并且优选 2。更优选地，M 是钠和 y 是 0，并且此化学式的优选实例包括 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的 a、b、g 和 d 形态。这些材料可从 Hoechst AG FRG 得到，如分别是 NaSKS-5、NaSKS-7、NaSKS-11 和 NaSKS-6。最优选的材料是 d - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、NaSKS-6。本发明中结晶层状硅酸盐或作为干混合固体或作为附聚物组分与其它组分一起掺入到粒状浸渍组合物中。

本发明中适用的无定型形式的硅酸钠或其混合物具有下面的通式：

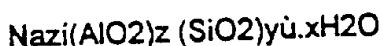


其中 M 是钠或氢，并且 x 是 1.9~4 的数。本发明中优选使用的是无定型形式的 $\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 。

本发明中适用的沸石是硅铝酸盐，其包括具有如下经验式的那些：

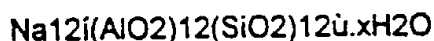


其中 M 是钠、钾、铵或取代铵，z 是约 0.5~约 2；和 y 是 1；此材料的镁离子交换容量为每克无水硅铝酸盐至少约 50 毫克当量 CaCO_3 硬度。优选的沸石的化学式为：



其中 z 和 y 是至少 6 的整数，z 与 y 的摩尔比为 1.0~约 0.5，和 x 是约 15 ~ 约 264 的整数。

有用的材料在市场上可买到。这些硅铝酸盐可以是结晶或无定型结构并且可以是天然存在的硅铝酸盐或是合成衍生的。生产硅铝酸盐离子交换材料的方法公开于 1976 年 10 月 12 日授权的 Krummel 等人的美国专利 3,985,669 中。本发明中有用的优选合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以以沸石 A、沸石 P(B)和沸石 X 的名称得到。在特别优选的实施方案中，结晶硅铝酸盐离子交换材料的化学式为：



其中 x 为 20 ~ 30，尤其大约为 27。此材料称之为沸石 A。优选地，硅铝酸盐颗粒的粒径为大约 0.1~10 微米。

本发明中适用的磷酸盐助洗剂包括三聚磷酸、焦磷酸、聚合度为约 6 ~ 21 的聚合偏磷酸和正磷酸的钠和钾盐。其它磷助洗剂化合物公开于美国专利号 3,159,581、3,213,030、3,422,021、3,422,137、3,400,176 和 3,400,148 中，这些文献引入本发明作为参考。

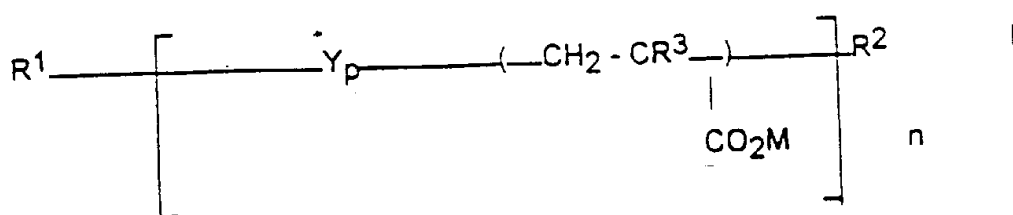
适用于本发明的聚羧酸盐助洗剂包括醚聚羧酸盐，其包括，如公开于 1964 年 4 月 7 日授权的 Berg 的美国专利 3,128,287，和 1972 年 1 月 18 日授权的 Lamberti 等人的美国专利 3,635,830 中的氧联琥珀酸盐。也可参看 1987 年 5 月 5 日授权给 Bush 等人的美国专利 4,663,071 中的“TMS/TDS”助洗剂。适宜的醚聚羧酸盐还包括环状化合物，尤其是脂环族化合物，如在美国专利 3,923,679、3,835,163、4,120,874 和 4,102,903 中描述的那些。

有用的其它洗净助洗剂包括醚羟基聚羧酸盐、1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸和羧甲基氧化琥珀酸、聚乙酸如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸等的各种碱金属、铵和取代铵盐，还有聚羧酸如苯六甲酸、琥珀酸、氧联琥珀酸、聚马来酸、苯-1,3,5-三羧酸、羧甲基氧化琥珀酸和其可溶性盐。

3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二酸盐和公开于 1986 年 1 月 28 日授权的 Bush 的美国专利 4,566,984 中的相关化合物在本发明的洗涤剂组合物中也是适宜的。有用的琥珀酸助洗剂包括 C₅ - C₂₀ 烷基和链烯基琥珀酸和其盐。此类型的特别优选的化合物是十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂的具体实例包括：十二烷基琥珀酸盐、十四烷基琥珀酸盐、十六烷基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐(优选的)、2-十五碳烯基琥珀酸盐等。十二烷基琥珀酸是此类中优选的助洗剂，其描述于 1986 年 11 月 5 日公开的欧洲专利申请 86200690.5/0,200,263 中。

其它适宜的聚羧酸盐公开于 1979 年 3 月 13 日授权的 Crutchfield 等人的美国专利 4,144,226 和 1967 年 3 月 7 日授权的 Diehl 等人的美国专利 3,308,067 中。也可参看 Diehl 的美国专利 3,723,322。

本发明中其它适用的聚羧酸盐组分包括根据化学式 1 的助洗剂或其混合物



其中 Y 是共聚用单体或共聚用单体混合物； R^1 和 R^2 是漂白剂和碱稳定的聚合物末端基团； R^3 是 H、OH 或 $\text{C}_1 - 4$ 烷基；M 是 H、碱金属、碱土金属、铵或取代铵；p 是 0 ~ 2；和 n 至少为 10。

本发明中适用的优选聚合物分为两类。第一类属于共聚物类，其由作为第一单体的不饱和聚羧酸如马来酸、柠康酸、衣康酸、中康酸和其盐，和作为第二单体的不饱和一元羧酸如丙烯酸或 $\alpha - \text{C}_1 - 4$ 烷基丙烯酸形成。参考上式 I，属于所说第一类的聚合物是 p 不为 0 和 Y 选自这上面所列酸的那些。此类的优选聚合物是按照上式 I 的那些，其中 Y 是马来酸。另外，在优选的实施方案中， R^3 和 M 是 H，和 n 是使聚合物的分子量为 1000 ~ 400 000 原子质量单位的数。

适用于本发明的优选聚合物的第二类属于在聚合物中、参考上式 I，p 是 0 和 R^3 是 H 或 $\text{C}_1 - 4$ 烷基的那一类聚合物。在优选的实施方案中，n 是使聚合物的分子量为 1000 ~ 400 000 原子质量单位的数。在更优选的实施方案中， R^3 和 M 是 H。

在上式 I 中，适宜的碱稳定聚合物末端基团 R^1 和 R^2 包括烷基、氧化烷基和烷基羧酸基团及其盐和酯。

在上面，n 即聚合物的聚合度可以通过重均聚合物分子量除以平均单体分子量而测得。这样，对于重均分子量为 15,500 并包括 30 摩尔 % 的马来酸衍生单元的马来酸 - 丙烯酸共聚物来说，n 是 182 (即

15,500/(116×0.3+72×0.7))。

在 40°C 下的温度控制塔，与由 Polymer Laboratories Ltd., Shropshire, UK 得到的聚苯乙烯磺酸钠聚合物标准对照，该聚合物标准是 pH7.0 下在 80/20 水/乙腈中 0.15M 磷酸二氢钠和 0.02M 四甲基氢氧化铵。

在上面所有的化合物中，非常优选用于本发明的聚合物是第一类中 n 平均为 100 ~ 800，优选 120 ~ 400 的那些。

优选用于本发明的助洗剂和污垢悬浮体系是无水柠檬酸、或者马来酸或丙烯酸的聚合物、或者马来酸和丙烯酸的共聚物。

任选组分:

本发明的浸渍组合物可另外包括各种其它组分。

作为最佳但非常优选的组分, 该组合物还可包括氧漂白剂。实际上, 氧漂白剂提供许多益处如污斑的漂白、除臭和消毒, 根据本发明的脱水山梨糖醇酯还具有特殊优点, 即它们能够抵抗氧漂白剂的氧化。组合物中的氧漂白剂可来自各种来源如过氧化氢或过氧化氢的任意加成化合物, 或有机过氧酸, 或其混合物。过氧化氢加成化合物是指通过把过氧化氢加成到第二个化合物上以便提供加成化合物而形成的化合物, 第二个化合物例如可以是无机盐、脲或有机羧酸盐。过氧化氢加成化合物的实例包括无机过水合物盐, 过氧化氢与有机羧酸盐、脲和把过氧化氢笼合在内的化合物形成的化合物。

其它适宜的氧漂白剂包括过硫酸盐, 尤其是过硫酸钾 $K_2S_2O_8$ 和过硫酸钠 $Na_2S_2O_8$ 。无机过水合物盐的实例包括过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐和过硅酸盐。无机过水合物盐通常是碱金属盐。

过碳酸、过硼酸的碱金属盐或其混合物是优选用于本发明的无机过水合物盐。优选的碱金属过碳酸盐是过碳酸钠。

本发明中的浸渍组合物可以包括占组合物重量 0 % ~ 60 %, 优选 0 % ~ 40 % 和更优选 10 % ~ 40 % 的过氧化氢源。

本发明中当浸渍组合物包括氧漂白剂时, 优选的是它们还包括漂白活化剂。此类型适宜化合物的实例公开于英国专利 GB 1 586 769 和 GB 2 143 231 中。此化合物的优选实例是四乙酰乙二胺(TAED)、3,5,5 - 三甲基己酰氧基苯磺酸钠、例如在 US 4 818 425 中描述的二过氧十二烷酸和例如在 US 4 259 201 中描述的过氧己二酸壬酰胺和 n - 壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)以及例如在欧洲专利申请 91870207.7 中描述的乙酰柠檬酸三乙酯(ATC)。选自取代或未取代苯甲酰己内酰胺、辛酰基己内酰胺、壬酰基己内酰胺、己酰基己内酰胺、癸酰基己内酰胺、十一酰基己内酰胺、甲酰基己内酰胺、乙酰基己内酰胺、丙酰基己内酰胺、丁酰基己内酰胺戊酰基己内酰胺中的 N - 酰基己内酰胺也是特别优选的。本发明中的浸渍组合物可包括所说的漂白活化剂的混合物。

本发明中优选的漂白活化剂混合物包括 n - 壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)和具有低的二酰基过氧化物产生倾向但其主要输送过酸的第二种漂白活化

剂。所述第二种漂白活化剂可包括四乙酰乙二胺(TAED)、乙酰柠檬酸三乙酯(ATC)、乙酰基己内酰胺、苯甲酰己内酰胺等,或其混合物。所述漂白活化剂混合物优选用于本发明的实施方案中,在本实施方案中浸渍液的pH控制在9.5以下。事实上,已发现含有n-壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)和所说的第二种漂白活化剂的漂白活化剂混合物能够提高粒状污垢的清洗性能,同时对二酰基过氧化物敏感污垢(例如,β-胡萝卜素)和过酸敏感污垢(例如,身体污垢)显示出良好的性能。

此处,本发明中的浸渍组合物可包括占全部组合物重量0%~15%的n-壬酰氧基苯磺酸盐,优选1%~10%和更优选3%~7%和占全部组合物重量0%~15%的所说的第二种漂白活化剂,优选1%~10%和更优选3%~7%。

本发明中当浸渍组合物包括氧漂白剂时,对于它们来说另外包括整合剂是希望的,其有助于控制浸渍液中游离重金属离子的浓度,从而避免由所说的有效氧源释放的氧的快速分解。本发明中适用的氨基羧酸盐整合剂包括二亚乙基三氨基五乙酸、乙二胺四乙酸盐(EDTA)、N-羟乙基乙二胺三乙酸盐、次氮基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐和乙醇二甘氨酸、其碱金属铵和其取代铵盐或其混合物。其它适宜的整合剂包括乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)或其碱金属、碱土金属、铵或取代铵盐。特别适宜的EDDS化合物是游离酸的形式和钠或镁盐或其配合物。其它适宜的整合剂可以是有机膦酸盐,其包括氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)、碱金属乙烷1-羟基二膦酸盐、次氮基三亚甲基膦酸盐、乙二胺四亚甲基膦酸盐和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐。膦酸盐化合物可以其酸的形式或其金属碱性盐的形式存在。优选的有机膦酸盐化合物存在形式是以它们的镁盐形式。

因此,本发明中的浸渍组合物可以包括占全部组合物重量的0%~5%的所述整合剂,优选0%~3%,更优选0.05%~2%。

本发明中的浸渍组合物还可包括其它任选的组分如表面活性剂、填料、荧光增白剂、酶、其它整合剂、分散剂、表面活性剂、去污剂、光活化漂白剂如酞菁磺酸锌、染料、染料转移抑制剂、颜料和香料。所说的任意组分根据需要以各种量加入。

本发明中的组合物可以制成固体形式,优选颗粒或液体形式。

B - 方法

在第二实施方案中，本发明包括浸渍织物的方法。如本发明中所用，短语“浸渍织物的方法”是指把织物浸入含有水和上面所描述的组合物的浸渍液中保持一段足以清洗该织物时间的操作。浸渍方法可独立于任何其它过程，如一般的洗涤操作或在第二步一般洗涤步骤前的第一步骤而进行。在优选的本发明浸渍方法中，织物的浸渍时间为 10 分钟 ~ 24 小时，优选 30 分钟 ~ 24 小时，最优选 4 小时 ~ 24 小时。将织物浸入所说的浸渍液一段足够时间后，取出织物并用水漂洗。织物浸渍后也可以以普通洗涤操作进行洗涤，在浸渍操作和随后的洗涤操作之间用或不用漂洗均可。

10 在本发明中的浸渍方法中，将上面描述的浸渍组合物用适量水稀释以制成浸渍液。适宜的剂量是 3.5~5 升水中含有 45 ~ 50 克浸渍组合物，低至 20 ~ 45 升水中含有 90 ~ 100 克浸渍组合物。对于浓缩浸渍(桶/水槽)，一般的剂量是在 3.5~5 升水中含有 45 ~ 50 克。对于洗衣机浸渍，剂量是在约 20(欧洲)~45(美国)升水中含有 90~100 克。然后把需浸渍的织物浸入
15 浸渍液中保留一段适当的时间。

有些因素可能影响该方法对粒状污垢/泥垢的总性能。这种因素包括长时间的浸渍。事实上，织物浸渍时间越长，最后的效果越好。理想的浸渍时间是一整夜，即 12 小时到长达 24 小时。另一个因素是温或略温的起始浸渍温度。事实上浸渍液的较高起始温度使性能的益处加大。

20 本发明中的方法适宜于清洗各种织物，但是发现优选用途是用于特别暴露于溅起的泥浆和粘土中的短袜的浸渍。

实施例

25 通过把所列的组分以所列的比例混合而制得下面的组合物。通过每次在 3.5 升 ~ 5.0 升水中稀释 45g 所说的组合物而形成浸渍液。然后每次把 0.5~2Kg 织物浸入所说的浸渍液中保持 10 分钟~24 小时。最后，从浸渍液中取出织物，用水漂洗和用常规的洗涤剂、重新使用或不重新使用浸渍液、用常规的洗涤方法、手洗或洗衣机洗涤，然后干燥该织物。

<u>组分</u>	<u>1</u> (%w/w)	<u>2</u> (%w/w)	<u>3</u> (%w/w)
聚天冬氨酸(Sokalan ES 9958)	5	10	15
柠檬酸	12	12	12
沸石 A	11	11	11
聚丙烯酸酯(Acusol 445ND)	10	5	0
硅酸盐(无定型; 1.6r)	0.3	0.3	0.3
单水合过硼酸钠	26	26	26
碳酸钠	4	4	4
硫酸钠	10	10	10
NOBS	12	12	12
阴离子表面活性剂(LAS/AS/AES)	7	7	7

	达到	达到	达到
其它, 惰性物和少量组分	100	100	100

<u>组分</u>	<u>4</u> (%w/w)	<u>5</u> (%w/w)	<u>6</u> (%w/w)
聚天冬氨酸(Sokalan ES 9958)	5	10	15
柠檬酸	10	10	10
沸石 A	0	0	0
聚丙烯酸酯(Acusol 445ND)	11	6	1
硅酸盐(无定型; 1.6r)	0.4	0.4	0.4
单水合过硼酸钠	0	0	0
过碳酸钠	31	31	31
硫酸钠	24	24	24
NOBS	6	6	6
TAED	5	5	5
阴离子表面活性剂(LAS/AS/AES)	6	6	6
	达到	达到	达到
其它, 惰性物和少量组分	100	100	100