



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106793912 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201480081628.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.08.01

A47L 13/17(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/066575 2014.08.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/015778 EN 2016.02.04

(71)申请人 艺康美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达

(72)发明人 E·洛伊希滕 T·汉森

F·舍佩尔斯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

权利要求书2页 说明书29页

(54)发明名称

使用清洁织物的人工表面清洁和洗涤所述清洁织物的方法

(57)摘要

本发明涉及人工表面清洁的方法,所述方法包括下述步骤:a)用被洗涤剂组合物A的使用溶液润湿的清洁织物湿擦表面;b)通过在洗涤剂组合物A的使用溶液中机械并自动洗涤,洗涤在步骤a)中被污染的清洁织物;c)用在步骤b)中获得并用被洗涤剂组合物A的使用溶液润湿的清洁织物湿擦表面;d)任选地重复步骤b)和c)至少一次。本发明进一步涉及洗涤剂组合物A用于人工表面清洁的用途,其涉及清洁织物和洗涤被所述人工表面清洁污染的所述清洁织物的用途,其中洗涤剂组合物A包含至少一种表面活性剂,并在防腐剂或防腐组合物存在下进行所述清洁织物的洗涤。本发明还提供一种体系,其包括下述a)至c):a)洗涤剂组合物A、b)一个或多个清洁织物、c)便携式洗涤机或台面洗涤机。

1. 一种人工表面清洁的方法,所述方法包括下述步骤:
  - a) 用被洗涤剂组合物A的使用溶液润湿的清洁织物湿擦表面;
  - b) 通过在洗涤剂组合物A的使用溶液中机械并自动洗涤,洗涤在步骤a) 中被污染的清洁织物;
  - c) 用在步骤b) 中获得并被洗涤剂组合物A的使用溶液润湿的清洁织物湿擦表面;
  - d) 任选地重复步骤b) 和c) 至少一次。
2. 权利要求1的方法,其中在具有与步骤a) 中所采用的相同或不同浓度的洗涤剂组合物A的使用溶液中,进行步骤b) 的机械和自动洗涤。
3. 权利要求1或2的方法,其中用与步骤a) 中所采用的使用溶液相同浓度的洗涤剂组合物A的使用溶液浸泡或润湿在步骤b) 中获得的清洁织物,并将其在步骤b) 中提供备用于步骤c) 。
4. 权利要求1-3任何一项的方法,其中用与步骤a) 中所采用的使用溶液相同浓度的洗涤剂组合物A的使用溶液浸泡或润湿在步骤b) 中获得的清洁织物,并将其在步骤b) 中提供备用于步骤c) ,和其中不旋转所述清洁织物,以在进行步骤c) 之前不从清洁织物中除去洗涤剂组合物A的使用溶液。
5. 权利要求1-4任何一项的方法,其中在洗涤之后和在步骤c) 中使用之前,不干燥在步骤b) 中获得的清洁织物。
6. 权利要求1-5任何一项的方法,其中进一步在防腐剂存在下,进行步骤b) 的机械和自动洗涤。
7. 权利要求6的方法,其中所述防腐剂选自胺、季铵化合物、醛、抗微生物酸及其盐、羧酸酯、酸酰胺、酚类、苯酚衍生物、二苯基类、二苯基烷烃类、脲衍生物、氧乙缩醛、氧缩甲醛、氮乙缩醛、氮缩甲醛、苯甲脒、异噻唑啉、邻苯二甲酰亚胺衍生物、吡啶衍生物、胍类、喹啉类、漂白剂或漂白组合物、及其混合物。
8. 权利要求1-7任何一项的方法,其中在最大负载为2.0kg干重的洗衣机内,进行步骤b) 的机械和自动洗涤。
9. 权利要求1-8任何一项的方法,其中在5-45℃、优选5-40℃、更优选5-35℃、进一步优选5-30℃、甚至进一步优选5-25℃、仍然进一步优选5-21℃和最优选5-18℃的温度下,进行步骤b) 的机械和自动洗涤。
10. 权利要求1-8任何一项的方法,其中在12-35℃的温度下,进行步骤b) 的机械和自动洗涤。
11. 权利要求1-10任何一项的方法,其中进行步骤b) 的机械和自动洗涤0.5-12小时,优选1-8小时,最优选1-4小时。
12. 权利要求1-11任何一项的方法,其中所述洗涤剂组合物A包含至少一种表面活性剂。
13. 权利要求1-12任何一项的方法,其中所述洗涤剂组合物A包含选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和两性表面活性剂的表面活性剂。
14. 权利要求1-13任何一项的方法,其中所述洗涤剂组合物A包含碱度源。
15. 权利要求1-14任何一项的方法,其中待清洁的表面是地板。
16. 一种洗涤剂组合物A用于人工表面清洁的用途,其涉及使用清洁织物和洗涤被所述

人工表面清洁污染的所述清洁织物,其中所述洗涤剂组合物A包含至少一种表面活性剂,并在防腐剂或防腐组合物存在下进行所述清洁织物的洗涤。

17. 一种体系,其包括下述a)至c):

- a) 洗涤剂组合物A;
- b) 一个或多个清洁织物;
- c) 便携式洗涤剂或台面洗涤剂。

18. 权利要求17的体系,其中所述洗涤剂组合物A适合于表面清洁和适合于洗涤包括清洁织物在内的衣物制品。

19. 权利要求17的体系,其中所述洗涤剂组合物A适合于地板清洁和适合于洗涤包括清洁织物在内的衣物制品。

20. 权利要求17-19任何一项的体系,其中所述洗涤剂组合物A包含:选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和两性表面活性剂的表面活性剂,和碱度源。

21. 权利要求17-20任何一项的体系,其中所述洗涤剂组合物A进一步包含选自污物释放剂、抗再沉积剂、酶、酶稳定剂、消泡剂、光学增白剂、防腐剂、稳定剂(例如螯合剂或多价螯合剂)、及其混合物的额外成分。

22. 权利要求17-21任何一项的体系,进一步包含防腐剂,优选作为单独的产品。

## 使用清洁织物的人工表面清洁和洗涤所述清洁织物的方法

### 发明领域

[0001] 本发明一般地涉及使用清洁织物,人工表面清洁(尤其是地板清洁)以及洗涤所述清洁织物的方法。

[0002] 一般地通过使用清洁织物,进行表面的清洁。特别地,清洁地板表面的一种方法是使用清洁织物(例如抹布)。抹布广泛用于许多湿和干燥应用中。通过在地板表面上移动抹布,抹布(尤其是平坦的抹布)被设计为从地板上吸取并收集不想要的材料,例如脏物、粉尘等。抹布可被设计为干或湿使用。抹布通常很好地起作用,以吸收脏物、粉尘等。

[0003] 为了清洁目的,在清洁活动过程中使用多个抹布。然后在洗涤机内洗涤污染的抹布,并在相同的位置处或者在洗衣店内在滚筒干燥机内干燥。当清洁小的物体时,日常清洁要求仅仅几块抹布,例如10-15块,和因此投资标准的家用或专业洗涤机不是成本合算的。送这(几块)脏抹布到洗衣店中的后勤服务费时且相当昂贵。进一步地,这几块抹布不会备用于下一次日常清洁。因此,消费者需要保持在一周内可获得比目前/正在进行的使用所要求的更多抹布。消费者需要收集脏抹布并储存它们,直到周末将它们送到洗衣店以进行洗涤

[0004] 发明目的

[0005] 因此,本发明的目的是提供表面清洁和洗涤被污染的织物的体系与方法,它克服了现有技术的缺点。

[0006] 发明概述

[0007] 通过包括下述步骤的人工表面清洁方法来解决该技术目的:

[0008] a) 用被洗涤剂组合物A的使用溶液润湿的清洁织物湿擦表面;

[0009] b) 通过在洗涤剂组合物A的使用溶液中机械并自动洗涤,洗涤在步骤a) 中被污染的清洁织物;

[0010] c) 用在步骤b) 中获得并用被洗涤剂组合物A的使用溶液润湿的清洁织物湿擦表面;

[0011] d) 任选地重复步骤b) 和c) 至少一次。

[0012] 在优选的方法中,在具有与步骤a) 中所采用的相同或不同浓度的洗涤剂组合物A的使用溶液中,进行步骤b) 的机械和自动洗涤。

[0013] 本发明方法的优点是节约后期服务的时间,因为清洁织物(即抹布)不再必须送到洗衣店中。清洁织物(例如抹布)可在表面清洁(优选地板清洁)所采用的相同洗涤剂组合物(洗涤剂组合物A)的使用溶液中简单地洗涤。本发明人令人惊奇地表明,通过使用与表面清洁(尤其是地板清洁)所采用的相同洗涤剂组合物,可充分地清洁被污染的清洁织物(例如抹布)。

[0014] 进一步优选地,用与步骤a) 中所采用的使用溶液相同浓度的洗涤剂组合物A的使用溶液浸泡或润湿步骤b) 中获得的清洁织物,并将其在步骤b) 中提供备用于步骤c) 。

[0015] 在进一步优选的实施方案中,用与步骤a) 中所采用的使用溶液相同浓度的洗涤剂组合物A的使用溶液浸泡或润湿步骤b) 中获得的清洁织物,并将其在步骤b) 中提供备用于

步骤c),和其中所述清洁织物不被旋转,以在进行步骤c)之前不从清洁织物中除去洗涤剂组合物A的使用溶液。

[0016] 应当注意,在本发明的方法中,在洗涤之后和在步骤c)中使用之前,不干燥在步骤b)中获得的清洁织物。

[0017] 本发明方法的进一步的优点是,在洗涤之后的洗涤过的清洁织物或抹布是备用的。不要求在桶中预浸渍或预润湿以及挤压。另外,由于根据本发明的方法,不干燥在洗涤之后的清洁织物,直到在表面清洁(尤其是地板清洁)中再使用它们,因此不要求在清洁地点处对滚筒干燥机的投资。

[0018] 在特别优选的方法中,进一步在防腐剂存在下,进行步骤b)的机械和自动洗涤。优选地,防腐剂选自胺类、季铵化合物、醛类、抗微生物酸及其盐、羧酸酯、酸酰胺、酚类、苯酚衍生物、二苯基类、二苯基烷烃类、脲衍生物、氧缩醛(oxygen acetals)、氧甲醛类(oxygen formals)、氮缩醛、氮甲醛类、苯甲脒、异噻唑啉、邻苯二甲酰亚胺衍生物、吡啶衍生物、胍类、喹啉类及其混合物。在另一实施方案中,防腐剂优选是漂白剂或漂白组合物。合适的漂白剂或漂白组合物至少包含过氧化氢、过酸和相应酸的混合物。例如,合适的漂白组合物至少包含过氧化氢、过氧乙酸和乙酸。

[0019] 在本发明进一步的实施方案中,在最大负载为2.0kg干重的洗涤机内进行步骤b)的机械和自动洗涤。这意味着,这种洗涤机的最大容量为2.0kg干重的洗衣物品,例如清洁织物。这种洗涤机可配有任何一个或多个或所有下述特征:加热来自水源的洗涤液体或水以制备洗液的加热设备,除去用过的洗液的泵,适合于旋转洗衣物品的转鼓。然而,可以更加简单的方式构造在本发明方法中所采用的最大负载为2.0kg干重的洗涤机,和因此不可能具有所有这种特征或者不可能不具有任何一个这种特征。

[0020] 在进一步特别优选的方法中,在5-45℃、优选5-40℃、更优选5-35℃、进一步优选5-30℃、甚至进一步优选5-25℃、仍然进一步优选5-21℃和最优选5-18℃的温度下,进行步骤b)的机械和自动洗涤。在另一特别优选的方法中,在12-35℃范围的温度下,进行步骤b)的机械和自动洗涤。本发明人令人惊奇地表明,被污染的清洁织物可在相当低的温度下充分地清洁。因此,不要求投资昂贵洗涤机,所述洗涤机包括加热设备以加热洗液或来自水源的水用于在清洁地点处制备洗液。这也节约成本和能量。因制备洗液所采用的冷自来水导致的洗液的起始温度可在洗涤步骤过程中升高,这是因为机械搅拌和通过搅拌装置产生的热量所致。然而,与在家用或专业洗涤机中进行的洗涤工序相比,甚至在洗涤步骤的最后,洗液的温度低得多。

[0021] 在所述方法进一步优选的实施方案中,进行步骤b)的机械和自动洗涤0.5-12小时,优选1-8小时,最优选1-4小时。由于直到第二天才使用清洁织物,因此存在充足的时间以洗涤过夜。另一方面,由于存在充足的时间洗涤清洁织物,因此可选择较低温度的洗液。

[0022] 在本发明的另一实施方案中,在便携式洗涤机或台面洗涤机中进行步骤b)的机械和自动洗涤。可获得非常多的便携式或台面洗涤机。这种便携式或台面洗涤机的结构简单,包括仅仅几个基本特征,例如洗液的机械搅拌。在一些实施方案中,洗涤机包括简单的软管,以从洗涤机中除去用过的洗液。在许多情况下,这种便携式或台面洗涤机不具有与水管的连接和/或不具有加热洗液的加热设备。在一些实施方案中,这种洗涤机不配有转鼓和因此洗衣物品的旋转是不可能的。在一些实施方案中,这种洗涤机不配有泵,以从洗涤机中除

去用过的洗液。在其他实施方案中,这种洗涤剂具有15kg的最大重量,优选10kg,进一步优选8kg和最优选5kg。

[0023] 使用不具有常规家用或专业洗涤剂的大多数特定特征的相当简单的洗涤机的优点是,在清洁地点处不要求投资昂贵的家用或专业洗涤剂。这是因为清洁织物优选在相当简单的便携式洗涤剂或台面洗涤剂中洗涤,这节约成本、能量和可能地还节约水。

[0024] 尤其优选的是,洗涤剂组合物A是液体洗涤剂组合物。在备选的实施方案中,洗涤剂组合物A可以是固体,例如粉末形式或片剂形式。

[0025] 本发明方法中所采用的洗涤剂组合物A包含至少一种表面活性剂或表面活性剂体系。适合于与本发明方法中所采用的组合物一起使用的表面活性剂包括但不限于非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和两性表面活性剂。术语“表面活性剂”或“表面活性剂体系”在本文中同义使用。在洗涤剂组合物A中所采用的“表面活性剂”或“表面活性剂体系”可代表不同表面活性剂的混合物,例如不同非离子表面活性剂的混合物,或者不同阴离子表面活性剂的混合物,或者不同两性离子表面活性剂的混合物,或者不同两性表面活性剂的混合物,或者一种或多种或所有下述非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和两性表面活性剂的混合物。优选地,洗涤剂组合物A包含选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和两性表面活性剂中的表面活性剂。

[0026] 在另一优选的方法中,进一步在碱度源存在下,进行步骤b)的机械和自动洗涤。典型地,洗涤剂组合物A除了包含表面活性剂以外还包括碱度源。

[0027] 在另一优选的方法中,进一步在选自污物释放剂、抗再沉积剂、酶、酶稳定剂、消泡剂、光学增白剂、防腐剂、稳定剂(例如螯合剂或多价螯合剂)及其混合物中的额外成分存在下,进行步骤b)的机械和自动洗涤。典型地,洗涤剂组合物A除了包括表面活性剂和碱度源以外还包括选自下述中的这些额外成分:污物释放剂、抗再沉积剂、酶、酶稳定剂、消泡剂、光学增白剂、防腐剂、稳定剂(例如螯合剂或多价螯合剂)及其混合物。

[0028] 本发明还提供洗涤剂组合物A用于人工表面清洁(尤其是地板清洁)的用途,其涉及使用清洁织物和洗涤被所述人工表面清洁(尤其是地板清洁)而污染的所述清洁织物,其中洗涤剂组合物A包含至少一种表面活性剂,和在防腐剂或防腐组合物存在下,进行所述清洁织物的洗涤。根据这一用途的洗涤剂组合物A如上所述。

[0029] 特别地,本发明还涉及包括下述a)至c)的体系:

[0030] a) 洗涤剂组合物A;

[0031] b) 一个或多个清洁织物;

[0032] c) 便携式洗涤剂或台面洗涤剂。

[0033] 在本发明体系的优选实施方案中,洗涤剂组合物A适合于表面清洁(尤其是地板清洁)和洗涤洗衣物品,其中包括清洁织物。本发明方法中所采用的洗涤剂组合物A是双功能洗涤剂组合物,因为它适合于表面清洁(尤其是地板清洁)和洗涤洗衣物品,其中包括清洁织物。

[0034] 尤其优选的是,洗涤剂组合物A是液体洗涤剂组合物。

[0035] 在本发明体系的尤其优选的实施方案中,所述洗涤剂组合物A包含:

[0036] -选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和两性表面活

性剂中的表面活性剂;和

[0037] -碱度源。

[0038] 进一步优选地,本发明体系中进一步优选的洗涤剂组合物A包含选自污物释放剂、抗再沉积剂、酶、酶稳定剂、消泡剂、光学增白剂、防腐剂、稳定剂(例如螯合剂或多价螯合剂)及其混合物中的额外成分。

[0039] 由于本发明人令人惊奇地表明被污染的清洁织物可在相当低的温度下充分地清洁,因此不要求投资昂贵的洗涤剂,所述洗涤剂包括加热设备以加热洗液或者来自水源的水用于在清洁地点制备洗液。因此,降低了成本与能量。

[0040] 如前所述,所述体系包括便携式洗涤剂或台面洗涤剂。可获得很对便携式或台面洗涤剂。这种便携式或台面洗涤剂的结构简单,包括仅仅几个基本特征,例如洗液的机械搅拌。在一些实施方案中,洗涤剂包括简单的软管,以从洗涤剂中除去用过的洗液。在许多情况下,便携式或台面洗涤剂与水管不具有连接,和/或不具有加热洗液的加热设备。在一些实施方案中,这种洗涤剂不配有转鼓和因此洗衣物品的旋转是不可能的。在一些实施方案中,这种洗涤剂不配有泵,以便从洗涤剂中除去用过的洗液。在其他实施方案中,这种洗涤剂具有15kg的最大重量,优选10kg,进一步优选8kg和最优选5kg。

[0041] 使用不具有常规家用或专业洗涤剂的大多数特定特征的相当简单的洗涤机的优点是,在清洁地点处不要求投资昂贵的家用或专业洗涤剂。这是因为清洁织物优选在相当简单的便携式洗涤剂或台面洗涤剂中洗涤,这节约成本、能量和可能地还节约水。

[0042] 本发明体系的优点是用户节约后期服务的时间,因为清洁织物(即抹布)不再必须送到或带到洗衣店中。可在与表面清洁(尤其是地板清洁)所采用的相同洗涤剂组合物的使用溶液中简单地洗涤抹布。

[0043] 如前所述,洗过的清洁织物或抹布在洗涤之后备用。不要求在桶内预浸渍或预润湿。进一步地,不需要在清洁地点投资转鼓干燥机,因为根据本发明,在洗涤之后不干燥清洁织物,直到它们在表面清洁(尤其是地板清洁)中再利用。

[0044] 在尤其优选的实施方案中,所述体系还包括防腐剂。尤其优选的是,通过使用以上所述的洗涤剂组合物A和在防腐剂存在下,洗涤清洁织物。所述体系优选包括固体或者液体形式的防腐剂作为单独产品。防腐剂优选是漂白剂或漂白组合物。合适的漂白剂或漂白组合物至少包含过氧化氢、过酸和相应酸的混合物。例如合适的漂白组合物至少包含过氧化氢、过氧乙酸和乙酸。

[0045] 实施本发明的模式

[0046] 本发明提供人工表面清洁(尤其是地板清洁)的方法,所述方法包括下述步骤:

[0047] a) 用被洗涤剂组合物A的使用溶液润湿的清洁织物湿擦表面;

[0048] b) 通过在洗涤剂组合物A的使用溶液中机械并自动洗涤,洗涤在步骤a)中被污染的清洁织物;

[0049] c) 在步骤b)中获得并用被洗涤剂组合物A的使用溶液润湿的清洁织物湿擦表面;

[0050] d) 任选地重复步骤b)和c)至少一次。

[0051] 本文中所采用的术语“表面”是指固体、基本上非挠性的表面,例如淋浴器、水槽、盥洗室、浴缸、柜台面、瓷砖、地板、墙壁、面板、窗户、镜子、卫生洁具、厨房和浴室家具、运输车辆和地板,优选地板。

[0052] 适合于在表面清洁(尤其是地板清洁)和在洗涤各自被污染的清洁织物或抹布中使用的洗涤剂组合物A优选是液体洗涤剂组合物。本发明中所采用的洗涤剂组合物优选包含表面活性剂。进一步优选的洗涤剂组合物A包含碱度源。

[0053] 本发明方法中所采用的洗涤剂组合物可包含其他成分。适合于与本发明组合物一起使用的额外的成分包括但不限于污物释放剂、抗再沉积剂、酶、酶稳定剂、消泡剂、光学增白剂、防腐剂、稳定剂(例如螯合剂或多价螯合剂)、及其混合物。

[0054] 表面活性剂体系

[0055] 本发明中所采用的洗涤剂组合物A包含表面活性剂体系。

[0056] 适合于与本发明的方法中的组合物一起使用的表面活性剂包括但不限于非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和两性表面活性剂。优选的表面活性剂包括非离子表面活性剂。在一些实施方案中,在本发明方法中所采用的组合物包含约1-25wt%,优选3-约20wt%,和最优选约5-15wt%的表面活性剂。当使用除了非离子表面活性剂以外的表面活性剂时,可能的情形是将采用助表面活性剂以改进清洁能力。

[0057] 非离子表面活性剂

[0058] 在本发明中有用的非离子表面活性剂通常特征在于存在有机疏水基团和有机亲水基团且典型地通过缩合有机脂族、烷基芳族或聚氧亚烷基疏水化合物与亲水碱性氧化物部分(在常见的实践中,其是环氧乙烷或其聚水合产物,聚乙二醇)生产。在实践中,具有带反应性氢原子的羟基、羧基、氨基或酰胺基的任何疏水化合物可与环氧乙烷或其聚水合加合物、或者其与亚烷氧基(例如环氧丙烷)的混合物缩合,形成非离子表面活性剂。可容易地调节与任何特定的疏水化合物缩合的亲水聚氧亚烷基部分的长度,得到具有亲水和疏水性能的所需平衡程度的水可分散或者水可溶的化合物。有用的非离子表面活性剂包括:

[0059] 1. 基于丙二醇、乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷和乙二胺作为引发剂反应性氢化合物的嵌段聚氧亚丙基-聚氧亚乙基聚合物。由顺序丙氧基化和乙氧基化引发剂制备的聚合物的实例以由BASF Corp制备的商品名**Pluronic®**和**Tetronic®**商购。**Pluronic®**化合物是通过缩合环氧乙烷与疏水碱形成的双官能(两个反应性氢)化合物,所述疏水碱通过将环氧丙烷加成到丙二醇的两个羟基上而形成。这一分子的疏水部分的分子量为约1,000至约4,000。然后添加环氧乙烷,以将这一疏水物夹在亲水基团之间,通过长度控制所述环氧乙烷,以占最终分子的约10-80wt%。**Tetronic®**化合物是由顺序加成环氧丙烷和环氧乙烷到乙二胺上而衍生的四官能的嵌段共聚物。环氧丙烷水溶助剂(hydrotype)的分子量为约500至约7,000;和添加亲水物环氧乙烷,以占该分子的约10-80wt%。

[0060] 2. 1mol烷基苯酚与3-50mol环氧乙烷的缩合产物,其中直链或支链构造或者单一或者二元烷基成分的烷基链含有8-18个碳原子。烷基可以例如以下述为代表:二亚异丁基、二-戊基、聚合的亚丙基、异辛基、壬基和二壬基。这些表面活性剂可以是烷基苯酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷缩合物。这一化学的商业化合物的实例在市场上以由Rhone-Poulenc制备的商品名**Igepal®**和由Union Carbide制备的商品名**Triton®**获得。

[0061] 3. 1mol具有6-24个碳原子的饱和或不饱和、直链或支链醇与3-50mol环氧乙烷的缩合产物。醇部分可由在以上描述的碳范围内的醇的混合物组成,或者它可由具有在这一范围内的特定数量碳原子的醇组成。类似的商业表面活性剂的实例以由Shell Chemical

Co. 制备的商品名 **Neodol**<sup>®</sup> 和由 Vista Chemical Co. 制备的商品名 **Alfonic**<sup>®</sup> 获得。

[0062] 4. 1mol 具有 8-18 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支链羧酸与 6-50mol 环氧乙烷的缩合产物。酸部分可由在上述定义的碳原子范围内的酸混合物组成, 或者它可由具有在这一范围内的特定数量碳原子的酸组成。这一化学的商业化合物的实例在市场上以由 Henkel Corporation 制备的商品名 **Nopalcol**<sup>®</sup> 和由 Lipo Chemicals, Inc. 制备的商品名 **Lipopeg**<sup>®</sup> 获得。除了乙氧基化的羧酸(常常称为聚乙二醇酯)以外, 通过与甘油酯、甘油和多元(糖或脱水山梨醇/山梨醇)醇反应形成的其他烷酸酯在本发明中具有应用。所有这些酯部分在它们的分子上具有一个或多个反应性氢位点, 所述反应性氢位点可经历进一步的酰化或者环氧乙烷(烷氧化物)加成, 以控制这些物质的亲水性。

[0063] 非离子的低起泡表面活性剂包括:

[0064] 5. 通过将环氧乙烷加成到乙二醇上以提供指定分子量的亲水物, 然后添加环氧丙烷以获得在该分子外侧(端部)上的疏水嵌段而改性的、基本上反向的(reverse)的来自(1)的化合物。分子的疏水部分的分子量为约 1,000 至 3,100, 且中心的亲水物占最终分子的 10-80wt%。由 BASF Corporation 以商品名 **Pluronic**<sup>®</sup> R 表面活性剂制备这些反向的 **Pluronics**<sup>®</sup>。

[0065] 同样, 通过顺序加成环氧乙烷和环氧丙烷到乙二胺上, 由 BASF Corporation 生产 **Tetronic**<sup>®</sup> R 表面活性剂。分子的疏水部分的分子量为 2,100-6,700 且中心亲水物占最终分子的 10-80wt%。

[0066] 6. 通过与小的疏水分子(例如环氧丙烷、环氧丁烷、苯氯, 和含 1-5 个碳原子的短链脂肪酸、醇或烷基卤)及其混合物反应, “封端”或“端基封闭”(多官能部分的)一个或多个端羟基以减少起泡而改性的来自(1)、(2)、(3)和(4)组的化合物。还包括诸如亚硫酰氯之类的反应物, 它们将端羟基转化成氯化物基团。对端羟基的这种改性可导致全-嵌段, 嵌段-杂、杂-嵌段或全-杂的非离子表面活性剂。

[0067] 进一步有效的低起泡的非离子表面活性剂包括:

[0068] 7. 1959年9月8日授予 Brown 等人的美国专利 No. 2,903,486 中的用化学式  $R-Ph-(C_2H_4)_n(OA)_mOH$  表示的烷基苯氧基聚乙氧基烷醇, 其中 R 是 8-9 个碳原子的烷基, Ph 是苯基, A 是 3-4 个碳原子的亚烷基链, n 是整数 7-16, 和 m 是整数 1-10。

[0069] 1962年8月7日授予 Martin 等人的美国专利 No. 3,048,548 的聚亚烷基二醇缩合物, 它具有交替的亲水氧亚乙基链和疏水的氧亚丙基链, 其中末端疏水链的重量、中间疏水单元的重量和连接的亲水单元的重量各自占缩合物的约 1/3。

[0070] 在 1968年5月7日授予 Lissant 等人的美国专利 No. 3,382,178 中公开的消泡非离子表面活性剂, 它具有通式  $Z[(OR)_nOH]_z$ , 其中 Z 是可烷氧基化的材料, R 是衍生于碱性氧化物的基团, 其可以是亚乙基和亚丙基, 且 n 是例如 10-2,000 或更大的整数和 z 是通过反应性可烷氧基化基团的数量确定的整数。

[0071] 1954年5月4日授予 Jackson 等人的美国专利 No. 2,677,700 中描述的共轭聚氧亚烷基化合物, 它对应于化学式  $Y(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$ , 其中 Y 是具有 1-6 个碳原子和 1 个反应性氢原子的有机化合物的残基, n 是通过羟基数来确定的至少约 6.4 的平均值, 且 m 的数值使得氧亚乙基部分占该分子的 10-90wt%。

[0072] 1954年4月6日授予Lundsted等人的美国专利No. 2,674,619中描述的共轭聚氧亚烷基化合物,其化学式为 $Y[(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_m]_x$ ,其中Y是具有2-6个碳原子且含有x个反应性氢原子的有机化合物的残基,其中x是至少2的数值,n的数值使得聚氧亚丙基疏水碱的分子量为至少900且m的数值使得该分子中氧亚乙基含量为10-90wt%。落在Y的定义范围内的化合物包括例如丙二醇、甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、乙二胺和类似物。氧亚丙基链任选地但有利地含有少量的环氧乙烷,和氧亚乙基链也任选地但有利地含有少量的环氧丙烷。

[0073] 在本发明的组合物中有利地使用的额外的共轭聚氧亚烷基表面活性剂对应于化学式: $P[(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_m]_x$ ,其中P是具有8-18个碳原子且含有x个反应性氢原子的有机化合物的残基,其中x的数值为1或2,n的数值使得聚氧亚乙基部分的分子量为至少44且m的数值使得该分子中氧亚丙基的含量为10-90wt%。在两者中任何一种情况下,氧亚丙基链可任选地但有利地含有少量的环氧乙烷,且氧亚乙基链也可任选地但有利地含有少量的环氧丙烷。

[0074] 8. 适合于在本发明中使用的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂包括具有结构式 $R^2CONR^1Z$ 的那些,其中 $R^1$ 是H、 $C_1-C_4$ 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基、乙氧基、丙氧基或其混合物; $R^2$ 是 $C_5-C_{31}$ 烷基,所述烷基可以是直链;且Z是具有线性烷基链并具有与该链直接相连的至少三个羟基的多羟基烷基,或其烷氧基化的衍生物(优选乙氧基化或丙氧基化)。Z可衍生于还原胺化反应中的还原糖,例如缩水糖基(glycityl)部分。

[0075] 9. 脂族醇与0-25mol环氧乙烷的烷基乙氧基化物缩合产物适合于在本发明中使用。脂族醇的烷基链可以是直链或支链、伯或仲且通常含有6-22个碳原子。

[0076] 10. 乙氧基化的 $C_1-C_{18}$ 脂肪醇和 $C_1-C_{18}$ 混合的乙氧基化和丙氧基化脂肪醇是在本发明的组合物中使用的合适的表面活性剂,尤其是水溶性的那些。合适的乙氧基化脂肪醇包括乙氧基化度为3-50的 $C_{10}-C_{18}$ 乙氧基化脂肪醇。

[0077] 11. 尤其适合于在本发明的组合物中使用的合适的非离子的烷基多糖表面活性剂包括在1986年1月21日授予Llenado的美国专利No. 4,565,647中公开的那些。这些表面活性剂包括含6-30个碳原子的疏水基和含1.3-10个糖单元的多糖,例如聚糖苷亲水基。可使用含5或6个碳原子的任何还原糖,例如葡萄糖,半乳糖和半乳糖基部分可被取代为葡萄糖基部分。(任选地,疏水基团在2-,3-,4-等位置处连接,从而得到葡萄糖或半乳糖,这与葡萄糖苷或半乳糖苷相反。)糖间键可以例如在额外的糖单元的一个位置和前一糖单元的2-,3-,4-和/或6-位之间。

[0078] 12. 适合于在本发明的组合物中使用的脂肪酸酰胺表面活性剂包括具有化学式 $R^6CON(R^7)_2$ 的那些,其中 $R^6$ 是含有7-21个碳原子的烷基,且每一 $R^7$ 独立地为氢、 $C_1-C_4$ 烷基、 $C_1-C_4$ 羟烷基或 $-(C_2H_4O)_xH$ ,其中x的范围为1-3。

[0079] 13. 一类有用的非离子表面活性剂包括定义为烷氧基化胺或最尤其醇烷氧基化/胺化/烷氧基化表面活性剂的那类。这些非离子表面活性剂可以至少部分用下述通式表示:

[0080]  $R^{20}-(PO)_sN-(EO)_tH$ ,

[0081]  $R^{20}-(PO)_sN-(EO)_tH(EO)_uH$ , 和

[0082]  $R^{20}-N(EO)_tH$ ;

[0083] 其中 $R^{20}$ 是烷基、烯基或其他脂族基团,或8-20,优选12-14个碳原子的烷基-芳基,EO是氧亚乙基,PO是氧亚丙基,s是1-20,优选2-5,t是1-10,优选2-5,和u是1-10,优选2-5。

在这些化合物的范围内的其他变体可用下述替代化学式表示： $R^{20}-(PO)_v-N[(EO)_wH]_z[(EO)_zH]$ ，其中 $R^{20}$ 如上所定义， $v$ 是1-20（例如1, 2, 3或4, 优选2），以及 $w$ 和 $z$ 独立地为1-10, 优选2-5。

[0084] 这些化合物在商业上由Huntsman Chemicals以非离子表面活性剂销售的一系列产物为代表。优选的该类化学品包括Surfonic™ PEA25Amine Alkoxylate。

[0085] Schick, M.J. 编辑的The treatise Nonionic Surfactants, Surfactant Science Series第1卷, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983是关于通常在本发明实践中使用的宽泛的各种非离子化合物的优良参考文献。在1975年12月30日授予Laughlin和Hearing的美国专利No. 3,929,678中给出了这些表面活性剂的非离子的分类和种类的典型列表。在“Surface Active Agents and Detergents”（第I和II卷, Schwartz, Perry和Berch）中给出了进一步的实例。

[0086] 半-极性的非离子表面活性剂

[0087] 半-极性类型的非离子表面活性剂如上文所描述。

[0088] 阴离子表面活性剂

[0089] 本发明中同样有用的是被分类为阴离子表面活性剂的表面活性物质，因为在疏水物上的电荷为负；或者其中分子的疏水部分不携带电荷，除非升高pH到中性或以上的表面活性剂（例如羧酸）。羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐和磷酸盐是阴离子表面活性剂中存在的极性（亲水）增溶基团。与这些极性基团结合的阳离子（抗衡离子）当中，钠、锂和钾赋予水溶性；铵和取代的铵离子提供水溶性和油性二者；以及钙、钡和镁促进油性。本领域的技术人员要理解，阴离子表面活性剂是优良的清洁性表面活性剂，和因此被有利地添加到重垢型洗涤剂组合物中。

[0090] 然而，一般地，阴离子表面活性剂具有高的泡沫曲线，这限制了在要求严格泡沫控制的清洁体系（例如CIP电路）中它们的单独使用或者在高浓度水平下使用。阴离子表面活性剂化合物可在组合物内用于赋予除了洗涤性以外的特殊化学或物理性能。阴离子表面活性剂可用作胶凝剂或作为胶凝剂或增稠体系的一部分。阴离子表面活性剂是优良的增溶剂且可为疏水效果和浊点控制而使用。

[0091] 大量商业阴离子表面活性剂中的大多数可细分成本领域技术人员已知的五个主要的种类和额外的子组且描述于“Surfactant Encyclopedia,” Cosmetics & Toiletries, 第104 (2) 卷, 第71-86页 (1989) 中。第一类包括酰基氨基酸（和盐），例如酰基谷氨酸盐，酰基肌氨酸盐（例如N-酰基肌氨酸盐），牛磺酸盐（例如N-酰基牛磺酸盐和甲基tauride的脂肪酸酰胺）和类似物。第二类包括羧酸（和盐），例如链烷酸（和链烷酸盐），酯羧酸（例如琥珀酸烷酯），醚羧酸和类似物。第三类包括磺酸（和盐），例如羟乙基磺酸盐（例如酰基羟乙基磺酸盐），烷芳基磺酸盐，烷基磺酸盐，磺基琥珀酸酯（例如磺基琥珀酸的单酯和二酯）和类似物。第五类包括硫酸酯（和盐），例如烷基醚硫酸酯，烷基硫酸酯和类似物。

[0092] 适合于在本发明组合物中使用的阴离子硫酸盐表面活性剂包括直链和支链伯和仲烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、脂肪油烯基（fatty oleyl）甘油硫酸盐、烷基苯酚环氧乙烷醚硫酸盐、 $C_5-C_{17}$ 酰基-N-（ $C_1-C_4$ 烷基）和-N-（ $C_1-C_2$ 羟烷基）葡糖胺硫酸盐和烷基多糖的硫酸盐，例如烷基多聚葡糖苷的硫酸盐（非离子的非硫酸化化合物如本文所描述）。

[0093] 合适的合成、水溶性阴离子洗涤剂化合物的实例包括铵盐和取代铵盐（例如单-、

二-和三乙醇胺)和烷基单核芳族磺酸的碱金属(例如钠、锂和钾)盐,例如在直链或支链的烷基内含有5-18个碳原子的烷基苯磺酸盐,例如烷基苯磺酸盐或烷基甲苯、二甲苯、枯烯和苯酚磺酸盐;烷基萘磺酸盐,二戊基萘磺酸盐,和二壬基萘磺酸盐和烷氧基化衍生物。

[0094] 适合于在本发明组合中使用的阴离子羧酸盐表面活性剂包括烷基乙氧基羧酸盐,烷基多乙氧基多羧酸盐表面活性剂和皂类(例如烷基羧基类)。在本发明组合中有用的辅助皂表面活性剂(例如烷基羧基表面活性剂)包括含有与仲碳相连的羧基单元的那些。仲碳可以在环结构内,例如在对辛基苯甲酸内,或者在烷基取代的环己基羧酸盐内。辅助皂表面活性剂典型地不含醚键、不含酯键和不含羟基。进一步地,它们典型地在头基(两性部分)内缺少氮原子。合适的仲皂表面活性剂典型地含有11-13个总碳原子,但可存在更多的碳原子(例如多达16)。

[0095] 适合于在本发明组合中使用的其他阴离子洗涤剂包括烯烃磺酸盐,例如长链烯烃磺酸盐,长链羟烷烃磺酸盐,或者烯烃磺酸盐和羟烷烃磺酸盐的混合物。还包括烷基硫酸盐,烷基聚(亚乙基氧基)醚硫酸盐和芳族聚(亚乙基氧基)硫酸盐,例如环氧乙烷和壬基苯酚的硫酸盐或缩合产物(每一分子通常具有1-6个氧基亚乙基)。树脂酸和氢化树脂酸也是合适的,例如松香、氢化松香以及在牛油内存在或者衍生于牛油的树脂酸和氢化树脂酸。

[0096] 取决于特定配方和在其内的需求,合适地选择特定的盐。

[0097] 在“Surface Active Agents and Detergents”(第I和II卷,Schwartz,Perry and Berch)中给出了合适的阴离子表面活性剂的进一步的实例。在1975年12月30日授予Laughlin等人的美国专利No.3,929,678的第23栏第58行至第29栏第23行中还一般地公开了各种这样的表面活性剂。

[0098] 阳离子表面活性剂

[0099] 若在分子的助水溶物部分上的电荷是正的,则该表面活性物质被分类为阳离子表面活性剂。其中助水溶物不带电荷,除非pH下降到接近于中性或更低、但其介时为阳离子性的表面活性剂(例如烷基胺)也包括在这一组内。理论上,可由含“鏷”结构 $R_nX^+Y$ 的元素的任何组合合成阳离子表面活性剂,且它还可包括除了氮(铵)以外的化合物,例如磷(鏷)和硫(鏷)。在实践中,阳离子表面活性剂领域由含氮化合物占主导,这可能是由于含氮阳离子表面活性剂的合成路线简单和直接,且得到高产率的产物,这可使得它们不那么昂贵。

[0100] 阳离子表面活性剂优选包括,更优选是指含有至少一个长碳链的疏水基团和至少一个荷正电的氮的化合物。长碳链基团可通过简单取代直接连接到氮原子上,或者更优选通过所谓的间隔的烷基胺和酰胺基胺中的一个或多个桥连官能团间接连接到氮原子上。这些官能团可使得该分子更加亲水和/或更加水可分散,更加容易地被共-表面活性剂的混合物水增溶和/或使其水溶。对于增加的水溶性来说,可引入额外的伯、仲或叔氨基,或者氨基氮可用低分子量的烷基季化。进一步地,氮可以是不饱和度可变的直链或支链部分的一部分,或者是饱和或不饱和的杂环的一部分。另外,阳离子表面活性剂可含有具有大于一个阳离子氮原子的络合键。

[0101] 分类为胺氧化物、两性表面活性剂和两性离子的表面活性剂化合物本身在近中性到酸性pH的溶液中典型地是阳离子的,且可重叠表面活性剂的分类。聚氧乙基化阳离子表面活性剂在碱性溶液中通常行为类似于非离子表面活性剂,且在酸性溶液中行为类似于阳离子表面活性剂。

[0102] 可如此用图示出最简单的阳离子胺、胺盐和季铵化合物： $(R)(R')(R'')N$ ， $(R)(R')(R'')N^+HX^-$ ， $(R)(R')(R'')N^+R''X^-$ ，其中R代表长烷基链，R'，R''和R'''可以是长烷基链或者较小的烷基或芳基或者氢，且X表示阴离子。对于本发明的实际应用来说，优选胺盐和季铵化合物，这是因为它们具有高的水溶性程度。

[0103] 大量商业阳离子表面活性剂中的大多数可细分成本领域技术人员已知的四个主要的种类和额外的子组且描述于“Surfactant Encyclopedia,”Cosmetics&Toiletries,第104(2)卷,第86-96页(1989)中。第一类包括烷基胺及其盐。第二类包括烷基咪唑啉。第三类包括乙氧基化胺。第四类包括季铵,例如烷基苄基二甲基铵盐、烷基苯盐、杂环铵盐、四烷基铵盐和类似物。已知阳离子表面活性剂具有在本发明的组合物中可能有益的各种性能。

[0104] 这些所需的性能可包括在中性pH、或低于中性pH的组合物中的洗涤性,抗微生物功效,与其他试剂配合的增稠或胶凝,和类似性能。

[0105] 两性表面活性剂

[0106] 两性表面活性剂同时含有碱性和酸性亲水基团以及有机疏水基团。这些离子实体可以是本文针对其他类型的表面活性剂描述的任何阴离子或阳离子基团。碱性氮和酸性羧酸根基团是作为该碱性和酸性亲水基团使用的典型官能团。在一些表面活性剂中,磺酸根、硫酸根、膦酸根或磷酸根提供负电荷。

[0107] 两性表面活性剂可广义地描述为脂族仲和叔胺的衍生物,其中脂族基团可以是直链或支链并且其中脂族取代基之一含有8-18个碳原子且脂族取代基之一含有阴离子水增溶基团,例如羧基、磺基、硫酸根、磷酸根或膦羧基。两性表面活性剂被细分成本领域技术人员已知的两个主要的种类且描述于“Surfactant Encyclopedia,”Cosmetics&Toiletries,第104(2)卷,第69-71页(1989)中。第一类包括酰基/二烷基乙二胺衍生物(例如2-烷基羟乙基咪唑啉衍生物)和它们的盐。第二类包括N-烷基氨基酸和它们的盐。可预见一些两性表面活性剂被同时分类到这两类。

[0108] 可通过本领域技术人员已知的方法合成两性表面活性剂。例如通过缩合并闭环长链羧酸(或衍生物)和二烷基乙二胺来合成2-烷基羟乙基咪唑啉。通过例如用氯乙酸或乙酸乙酯的烷化来随后水解和开环咪唑啉环,以衍生商业两性表面活性剂。在烷化过程中,采用不同的烷化剂,使一个或两个羧基-烷基反应,形成叔胺和醚键,从而生成不同的叔胺。

[0109] 可在本发明的组合物中使用的商业上杰出的咪唑啉衍生的两性表面活性剂包括例如:椰油两性丙酸盐(Cocoamphopropionate)、椰油两性羧基-丙酸盐、椰油两性甘氨酸盐、椰油两性羧基-甘氨酸盐、椰油两性丙基-磺酸盐和椰油两性羧基-丙酸。由脂肪咪唑啉生产优选的两性羧酸,其中两性二羧酸中二羧酸的官能团是二乙酸和/或二丙酸。

[0110] 本文上文多次描述的羧基甲基化的化合物(甘氨酸盐)常称为甜菜碱。甜菜碱是本文以下在标题为Zwitterion Surfactants的部分中讨论的特殊种类的两性表面活性剂。

[0111] 通过使 $RNH_2$ 、脂肪胺与卤代羧酸反应,容易地制备长链N-烷基氨基酸,其中R是 $C_8-C_{18}$ 直链或支链烷基。氨基酸中伯氨基的烷化导致仲和叔胺。烷基取代基可具有额外的氨基,所述额外的氨基提供大于一个反应性氮中心。大多数商业N-烷基胺酸是 $\beta$ -丙氨酸或 $\beta$ -N(2-羧乙基)丙氨酸的烷基衍生物。在本发明中具有应用的商业N-烷基氨基酸两性物的实例包括烷基 $\beta$ -氨基二丙酸盐、 $RN(C_2H_4COOM)_2$ 和 $RNHC_2H_4COOM$ 。在这些中,R优选是含8-18个碳原子的无环疏水基团,且M是阳离子以中和阴离子的电荷。

[0112] 优选的两性表面活性剂包括由椰子产物衍生的那些,例如椰油或椰子脂肪酸。更优选的这些椰子衍生的表面活性剂包括乙二胺部分、烷醇酰胺部分、氨基酸部分(优选甘氨酸)或其组合作为它们结构的一部分;和8-18(优选12)个碳原子的脂族取代基。这种表面活性剂也可被视为烷基两性二羧酸。椰油两性二丙酸二钠是一种最优选的两性表面活性剂且以商品名Miranol™FBS商购于Rhodia Inc.,Cranbury,N.J。化学名为椰油两性二乙酸二钠的另一最优选的椰子衍生的两性表面活性剂以商品名Miranol™C2M-SF Cone销售,它同样获自Rhodia Inc.,Cranbury,N.J。

[0113] 在1975年12月30日授予Laughlin和Hearing的美国专利No.3,929,678中给出了这些表面活性剂的两性表面活性剂分类和种类的典型列举。在“Surface Active Agents and Detergents”(第I和II卷,Schwartz,Perry and Berch)中给出了进一步的实例。

[0114] 两性离子表面活性剂

[0115] 两性离子表面活性剂可被视为两性表面活性剂的子集。两性离子表面活性剂可以广义地描述为仲和叔胺的衍生物,杂环仲和叔胺的衍生物,或季铵、季磷或叔钷化合物的衍生物。典型地,两性离子表面活性剂包括荷正电的季铵或者在一些情况下铈或磷离子,荷负电的羧基,和烷基。两性离子表面活性剂通常含有阳离子和阴离子基团,它们在该分子的等电区域内电离成几乎相等的程度且可在正-负电荷中心之间产生强烈的“内-盐”吸引。这种两性离子的合成的表面活性剂的实例包括脂族季铵、磷和钷化合物的衍生物,其中脂族基团可以是直链或支链并且其中脂族取代基之一含有8-18个碳原子且脂族取代基之一含有阴离子水增溶基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂是在本文中使用的示例的两性离子表面活性剂。

[0116] 这些化合物的通式是: $R^1Y^+(R^2)_xCH_2R^3Z^-$

[0117] 其中 $R^1$ 含有具有0-10个环氧乙烷部分和0-1个甘油基部分的8-18个碳原子的烷基、烯基或羟烷基;Y选自氮、磷和硫原子组成的组; $R^2$ 是含1-3个碳原子的烷基或单羟基烷基;当Y是硫原子时x为1,当Y是氮或磷原子时x为2, $R^3$ 是1-4个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基或羟基亚烷基,且Z是选自羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根的基团。

[0118] 具有以上列举的结构的两性离子表面活性剂的实例包括:4-[N,N-二(2-羟乙基)-N-十八烷基铵基]-丁烷-1-羧酸盐、5-[S-3-羟丙基-S-十六烷基铈基]-3-羟基戊烷-1-硫酸盐、3-[P,P-二乙基-P-3,6,9-三氧杂二十四烷磷基]-2-羟丙烷-1-磷酸盐、3-[N,N-二丙基-N-3-十二烷氧基-2-羟丙基-铵基]-丙烷-1-膦酸盐、3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵基)-丙烷-1-磺酸盐、3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵基)-2-羟基丙烷-1-磺酸盐、4-[N,N-二(2(2-羟乙基)-N(2-羟基十二烷基)铵基)-丁烷-1-羧酸盐、3-[S-乙基-S-(3-十二烷氧基-2-羟丙基)铈基]-丙烷-1-磷酸盐、3-[P,P-二甲基-P-十二烷基磷基]-丙烷-1-膦酸盐和S[N,N-二(3-羟丙基)-N-十六烷基铵基]-2-羟基-戊烷-1-硫酸盐。包含在所述洗涤剂表面活性剂内的烷基可以是直链或支链及饱和或不饱和的。适合于在本发明的组合物中使用的两性离子表面活性剂包括下述通式结构的甜菜碱: $(R')(R'')(R''')N^+CH_2CO_2^-$ ,  $(R')(R'')S^-CH_2CO_2^-$ ,  $(R')(R'')(R''')P^+CH_2CO_2^-$ 。

[0119] 这些表面活性剂甜菜碱典型地在pH极值下不显示出强烈的阳离子或阴离子特征,在它们的等电域内也不显示出降低的水溶解度。与“外”季铵盐不同,甜菜碱与阴离子表面活性剂相容。合适的甜菜碱的实例包括椰油酰基酰胺基丙基二甲基甜菜碱、十六烷基二甲

基甜菜碱、C<sub>12-14</sub>酰基酰胺基丙基甜菜碱、C<sub>8-14</sub>酰基酰胺基己基二乙基甜菜碱、C<sub>14-16</sub>酰基甲基酰胺基二乙基铵基-1-羧基丁烷、C<sub>16-18</sub>酰基酰胺基二甲基甜菜碱、C<sub>12-16</sub>酰基酰胺基戊烷二乙基甜菜碱和C<sub>12-16</sub>酰基甲基酰胺基二甲基甜菜碱。

[0120] 可用于本发明的磺基甜菜碱(sultaine)包括具有化学式为(R(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>R<sup>2</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)的那些化合物,其中R是C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>烃基,每一R<sup>1</sup>典型地独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基,例如甲基,且R<sup>2</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烃基,例如C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>亚烷基或羟基亚烷基。

[0121] 在1975年12月30日授予Laughlin和Heuring的美国专利No.3,929,678中给出了这些表面活性剂的两性离子分类和种类的典型列表。在“Surface Active Agents and Detergents”(第I和II卷,Schwartz,Perry和Berch)中给出了进一步的实例。

[0122] 在清洁溶液中,在使用浓度下,表面活性剂的存在范围为约0.001-1wt%。

[0123] 在进一步优选的方法中,使用洗涤剂组合物A,其浓缩物包含1-10wt%,优选2-6wt%的表面活性剂,基于全部浓缩物。

[0124] 碱度源

[0125] 碱度源可以是与洗涤剂组合物A中其他组分相容的任何碱度源。例举的碱度源包括碱金属氢氧化物,碱金属盐,磷酸盐,胺及其混合物。

[0126] 因此,可通过添加实现pH-值约 $\geq 11$ 且约 $\leq 14$ ,优选约 $\geq 12$ 且约 $\leq 13$ 的碱度源,来调节洗涤剂组合物A。pH-值是重要的,以提供微生物数量,例如细菌,真菌,病毒和孢子优化的减少。

[0127] 优选的碱金属氢氧化物包括氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂。然而,最优选氢氧化钠。碱金属盐包括碳酸钠、磷酸三钠、碳酸钾及其混合物。磷酸盐包括焦磷酸钠、焦磷酸钾及其混合物。胺包括选自三乙醇胺、单乙醇胺、二乙醇胺及其混合物中的烷醇胺。

[0128] 可将碱度源,优选碱金属氢氧化物以各种形式加入到组合物中,其中包括例如固体珠粒形式、溶解在水溶液内、或其组合。碱金属氢氧化物以混合粒度范围为12-100U.S.目的粒料或珠粒形式或者以水溶液形式,例如以约45wt%、约50wt%和约73wt%的水溶液形式商购。

[0129] 污物释放剂

[0130] 进一步优选地,在本发明方法的步骤b)中所采用的洗涤剂组合物A或洗液包括具有递送污物改性性能到污物上的性质的试剂。

[0131] 这种试剂可选自渗透剂、预-被污染剂(即预处理剂)、HLB改性剂。以可在后续的清洁中除去污物的方式,通过该污物释放剂改性污物。

[0132] 污物释放剂优选是聚合的污物释放剂,优选含聚亚烷基对苯二甲酸酯和聚氧亚乙基对苯二甲酸酯的嵌段共聚物、和聚亚烷基对苯二甲酸酯和聚乙二醇嵌段共聚物的那些。优选地,这些聚合的污物释放剂在所述聚合的污物释放剂的端部处含有一个或多个荷负电的官能团,例如磺酸盐官能团,优选封闭基团。在美国专利No.5,234,610中提供了污物释放剂的实例,在本文中通过参考引入。

[0133] 污物抗再沉积剂

[0134] 洗涤剂组合物A可包含抗再沉积剂。在不希望束缚于任何特定理论的情况下,认为抗再沉积剂辅助防止松散的污物再沉积到清洁过的织物上。可使用抗再沉积剂来促进污物在使用溶液中持续悬浮并减少污物在它们从中去除的基底上再沉积的倾向。

[0135] 例举的抗再沉积剂包括脂肪酸酰胺、氟烃表面活性剂、络合的磷酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物和纤维素衍生物,例如羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和类似物。具体例举的抗再沉积剂包括苯乙烯马来酸酐共聚物、三聚磷酸钠、羧甲基纤维素钠、聚乙烯吡咯烷酮、丙烯酸聚合物和马来酸/烯属共聚物。抗再沉积剂的用量可以是约 $\geq 0.1$ 至 $\leq 10\text{wt}\%$ ,优选约 $\geq 0.2$ 至 $\leq 5\text{wt}\%$ ,进一步优选约 $\geq 0.3$ 至 $\leq 1\text{wt}\%$ ,和更优选约 $\geq 0.4$ 至 $\leq 0.5\text{wt}\%$ ,基于洗涤剂组合物A的重量。

[0136] 光学增白剂

[0137] 光学增白剂(称为荧光增白剂或荧光增亮剂)在织物基底内提供黄色色质最佳的补偿。在采用光学增白剂的情况下,返黄被从黄色范围内相当大小的区域中存在的光学增白剂发出的光替代。由光学增白剂提供的紫外到蓝光与从该位置反射的其他光结合,以提供基本上完全或强化的亮白色外观。增白剂通过荧光产生这一额外的光。光学增白剂可吸收紫外范围(例如275-400nm)内的光,并可发出紫蓝谱(例如400-500nm)内的光。

[0138] 属于光学增白剂家族的荧光化合物典型地为常含有缩合环体系的芳族或芳族杂环材料。这些化合物的重要特征是存在与芳环有关的共轭双键的不受干扰的链。这种共轭双键的数量取决于取代基以及该分子的荧光部分的平面度。

[0139] 大多数增白剂化合物是茈的衍生物或4,4'-二氨基茈,联苯,五元杂环(三唑,噁唑,咪唑等)或六元杂环(香豆素,萘二甲酰亚胺,三嗪等)。

[0140] 在第一组分中的洗涤剂组合物A内使用的光学增白剂的选择取决于许多因素,例如洗涤剂的类型,在第一组分中的洗涤剂组合物A内存在的其他组分的性质,洗涤水的温度,搅拌程度,和洗涤的材料与桶尺寸之比。增白剂的选择还取决于待清洁的材料类型,例如棉,合成物等。由于大多数洗衣用洗涤剂产品用于清洁各种织物,因此第一组分中的洗涤剂组合物A应当含有对各种织物有效的增白剂的混合物。当然需要这种增白剂混合物的单独组分相容。

[0141] 本发明中有用的光学增白剂是已知的且可商购。在本发明中可以有用的商业光学增白剂可以分成多个子组,其中包括但不必然限于茈的衍生物,吡啶啉,香豆素,羧酸,次甲基菁(methinecyanines),二苯并噻吩-5,5-二氧化物,唑类,5-和6-元环杂环和其他各种试剂。

[0142] 尤其合适的光学增白剂的实例包括但不限于二苯乙烯基联苯二磺酸钠盐,和氰尿酸氯/二氨基茈二磺酸钠盐。合适的可商购的光学增白剂的实例包括但不限于获自BASF的**Tinopal® 5BM-GX**,**Tinopal® CBS-CL**,**Tinopal® CBS-X**,**Tinopal® DMS-X**和**Tinopal® AMS-GX**。

[0143] 这些类型的增白剂的进一步的实例公开于John Wiley&Sons,New York(1982)出版的'The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents',M.Zahradnik中,其公开内容在本文中通过参考引入。

[0144] 在本发明中可以有用的茈衍生物包括但不必然限于双(三嗪基)氨基-茈的衍生物、茈的双酰基氨基衍生物、茈的三唑衍生物、茈的噁二唑衍生物、茈的噁唑衍生物和茈的苯乙烯基衍生物。优选的光学增白剂包括茈的衍生物。

[0145] 可以合适地使用的光学增白剂是4,4'-双-(2-磺基苯乙烯基)联苯(CBS-X)和/或4,4'-双-[(4,6-二-苯胺基-s-三嗪-2-基)-氨基]-2,2'-茈二磺酸盐(DMS-X)。

[0146] 光学增白剂的用量可以是约 $\geq 0.1$ 至 $\leq 2\text{wt}\%$ ,和更优选约 $\geq 0.2$ 至 $\leq 1\text{wt}\%$ ,基于洗涤剂组合物A的重量。

#### [0147] 消泡剂

[0148] 一般地,本发明可使用的消泡剂包括氧化硅和硅氧烷类,脂族酸或酯,醇,硫酸盐或磺酸盐,胺或酰胺,卤化化合物例如氟氯烃,植物油,蜡,矿物油,以及它们的磺化或硫酸化衍生物,脂肪酸和/或它们的皂类例如碱金属、碱土金属皂,和膦酸盐及磷酸酯,尤其是例如烷基二磷酸酯和碱性二磷酸盐以及磷酸三丁酯,及其混合物。

[0149] 更加有效的消泡剂之一包括硅氧烷类。硅氧烷例如二甲基硅氧烷,二元醇聚硅氧烷,甲基苯酚聚硅氧烷,三烷基或四烷基硅烷类,疏水氧化硅消泡剂及其混合物全部可用于消泡应用中。通常可获得的商业消泡剂包括硅氧烷类,例如获自Armour Industrial Chemical Company的Ardefoam®,其是在有机乳液内键合的硅氧烷;获自Krusable Chemical Company的FoamKill®或Kresseo®,其是硅氧烷和非-硅氧烷类消泡剂以及硅氧烷酯;和获自Dow Corning Corporation的Anti-FoamA®及DC-200。这些消泡剂的存在浓度可以是约 $0.01-20\text{wt}\%$ ,约 $0.01-5\text{wt}\%$ ,约 $0.01-4\text{wt}\%$ ,约 $0.01-3\text{wt}\%$ ,约 $0.01-2\text{wt}\%$ ,约 $0.01-1.5\text{wt}\%$ 或约 $0.01-1\text{wt}\%$ 。

[0150] 可在本发明的优选实施方案中使用的其他消泡剂包括有机酰胺,例如获自Clariant的Antimussol®,或者油和/或聚亚烷基-基化合物,例如获自Munzing的Agitan®或者支链脂肪醇,例如获自Sasol的Isofo1®。

[0151] 本发明的组合物可进一步包含基于醇烷氧化物的消泡剂或消泡试剂,它们在碱性环境中是稳定的且氧化稳定。为此,更加有效的消泡剂之一是醇链长度为约 $C_8-C_{12}$ 和更具体地 $C_9-C_{11}$ 且在全部或部分氧化亚烷基部分内具有聚-环氧丙烷烷氧化物的醇烷氧化物。这一类型的通常可获得的商业消泡剂包括诸如BASF Degressal之类的烷氧化物;特别地Degressal SD20。

[0152] 此外,可在本发明中使用所谓的浊点消泡剂(典型地由乙氧化/丙氧化醇组成的非离子表面活性剂),例如获自BASF的Plurafac®类型或者获自Cognis的Dehypon®类型。

#### [0153] 螯合剂组分

[0154] 所述洗涤剂组合物A可包含螯合剂,螯合剂显示出污物去除性能,当在碱性条件下使用时。提供螯合剂组分以结合污物内的金属,从而辅助清洁和洗涤。螯合剂组分可以作为组合物的一部分提供。可以在组合物内以约 $\geq 1$ 至 $\leq 30\text{wt}\%$ ,优选约 $\geq 2$ 至 $\leq 20\text{wt}\%$ ,进一步优选约 $\geq 4$ 至 $\leq 10\text{wt}\%$ ,和更优选约 $\geq 6$ 至 $\leq 8\text{wt}\%$ 的用量提供螯合剂组分,基于洗涤剂组合物A的重量。应当理解,螯合剂组分可包括不同螯合剂的混合物。

[0155] 根据本发明可使用的例举的螯合剂包括膦酸盐、葡萄酸钠、二亚乙基三胺五乙酸五钠盐(以名称Versenex®80获得)、葡庚糖酸钠、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺四乙酸的盐、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、羟乙基乙二胺三乙酸的盐、次氨基三乙酸(NTA)、次氨基三乙酸的盐、二乙醇甘氨酸钠盐(DEG)、乙醇二甘氨酸二钠盐(EDG)、N,N-双(羧酸甲酯基(carboxylatomethyl))-L-谷氨酸四钠(GLDA)、及其混合物。例举的乙二胺四乙酸的盐包括二钠盐、四钠盐、二铵盐和三钠盐。例举的羟乙基乙二胺三乙酸的盐是三钠盐。

[0156] 合适的羟基单羧酸化合物包括但不限于柠檬酸,丙酸,葡萄糖酸,羟基乙酸,葡庚糖酸,琥珀酸,乳酸,甲基乳酸,2-羟基丁酸,扁桃酸,阿卓乳酸,苯基乳酸,甘油酸,2,3,4-三羟基丁酸, $\alpha$ -羟基月桂酸,二苯乙醇酸,异柠檬酸,柠苹果酸,松茸酸,奎尼酸,糖醛酸、其中包括葡萄糖醛酸、葡萄糖醛酸内酯酸 (glucuronolactonic acid)、半乳糖醛酸和半乳糖醛酸内酯酸 (galacturonolactonic acid),抗坏血酸和萘蓉酸。优选的羟基单羧酸化合物包括柠檬酸、丙酸、葡萄糖酸、羟基乙酸、葡庚糖酸和琥珀酸。合适的羟基二羧酸化合物包括但不限于丙醇二酸、苹果酸、酒石酸、阿拉伯糖二酸 (arabiraric acid)、核糖二酸 (ribaric acid)、木糖二酸、来苏糖二酸 (lyxaric acid)、葡糖二酸、半乳糖二酸、甘露糖二酸、gularic acid、阿洛糖二酸、altraric acid、idaric acid 和 talaric acid。优选的羟基二羧酸化合物包括酒石酸和乙二胺四乙酸。

[0157] 可在第一组分中使用的合适的螯合剂是亚氨基二琥珀酸盐,优选亚氨基二琥珀酸的钠盐、羟基亚乙基二膦酸和/或N,N-双(羧酸甲酯基)-L-谷氨酸四钠 (GLDA)。

[0158] 多价螯合剂/助洗剂

[0159] 所述洗涤剂组合物A可包含多价螯合剂。一般地,多价螯合剂是能配位(即,键合)在自然的水中通常发现的金属离子的分子以防止金属离子干扰洗涤剂组合物中其他去污成分的作用。一些螯合剂/多价螯合剂也可充当阈值剂,当以有效量包括时。对于螯合剂/多价螯合剂的进一步的讨论,参见,Kirk-Othmer,Encyclopedia of Chemical Technology,第3版,第5卷,第339-366页和第23卷,第319-320页。可使用各种多价螯合剂,其中包括例如有机膦酸盐、氨基羧酸、缩合膦酸盐、无机助洗剂、聚合的多羧酸盐、它们的混合物或类似物。这种多价螯合剂和助洗剂是可商购的。

[0160] 合适的缩合的膦酸盐包括正磷酸钠和钾、焦磷酸钠和钾、三聚磷酸钠和钾、六偏磷酸钠,优选三聚膦酸盐。

[0161] 在一个实施方案中,本发明的组合物包含多价螯合剂或助洗剂缩合膦酸盐和聚丙烯酸盐或其它聚合物(例如钠的三聚膦酸盐和聚丙烯酸盐)作为多价螯合剂或助洗剂。

[0162] 相对于相应的钾盐,优选缩合磷酸的钠盐。

[0163] 助洗剂可包括有机膦酸盐,例如有机膦酸和它的碱金属盐。合适的有机膦酸盐的一些实例包括:

[0164] 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸: $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ,氨基三(亚甲基膦酸): $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$ ,氨基三(亚甲基膦酸)钠盐(ATMP),2-羟乙基亚氨基双(亚甲基膦酸): $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ,二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸): $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ,二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)钠盐: $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$  ( $x=7$ ),六亚甲基二胺(四亚甲基膦酸)钾盐: $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$  ( $x=6$ ),双(六亚甲基)三胺(五亚甲基膦酸): $(\text{HO}_2)\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_6\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ,和磷酸 $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,和其他类似的有机膦酸盐,及其混合物,2-羟乙基亚氨基双(亚甲基膦酸): $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ,二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸): $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ,二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)钠盐: $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$  ( $x=7$ ),六亚甲基二胺(四亚甲基膦酸),钾盐: $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$  ( $x=6$ ),双(六亚甲基)三胺(五亚甲基膦酸):

[0165]  $(\text{HO}_2)\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_6\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ 和磷酸 $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,和其他类似的有机膦酸盐,及其混合物。

[0166] 多价螯合剂可以是或者包括氨基酸类型的多价螯合剂。合适的氨基酸类型的多价螯合剂包括酸或其碱金属盐,例如氨基乙酸酯及其盐。一些实例包括N-羟乙基氨基二乙酸、羟乙二胺四乙酸,次氨基三乙酸(NTA)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、2-羟乙基亚氨基二乙酸(HEIDA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、N-羟乙基-乙二胺三乙酸(HEDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、丙氨酸-N,N-二乙酸、和类似物、及其混合物。优选的氨基酸盐包括EDTA、MGDA和HEIDA的钠盐。

[0167] 可使用的例举的多价螯合剂或助洗剂包括亚氨基二琥珀酸(IDS)和亚氨基二琥珀酸的盐。这种多价螯合剂是所需的,因为与其他多价螯合剂相比,它们通常被视为更加环境友好。

[0168] 应当理解,多价螯合剂和/或助洗剂是任选的组分。

[0169] 当本发明的组合物包含多价螯合剂和/或助洗剂时,可提供用量为约 $>=1$ 至 $<=30\text{wt}\%$ ,优选约 $>=2$ 至 $<=20\text{wt}\%$ ,进一步优选约 $>=4$ 至 $<=10\text{wt}\%$ ,和更优选约 $>=6$ 至 $<=8\text{wt}\%$ 的多价螯合剂和/或助洗剂,基于洗涤剂组合物A的重量。

[0170] 酶

[0171] 所述洗涤剂组合物A可进一步包含酶材料。酶材料可以选自蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、过氧化酶及其混合物。酶材料在所述组合物内可以约0.001-3wt%的浓度存在,基于洗涤剂组合物A的重量。

[0172] 所述洗涤剂组合物A可包含提供清洁性能和/或织物护理益处的一种或多种酶。对于宽泛的各种织物洗衣目的,其中包括去除蛋白质基、碳水化合物基或甘油三酯基污物,例如和/或用于织物修复来说,本文中可包括酶。合适的酶的实例包括但不限于半纤维素酶、过氧化酶、蛋白酶、纤维素酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木质酶、支链淀粉酶、单宁酶、戊聚糖酶、malanase、[ $\beta$ ]-葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、虫漆酶、淀粉酶或其组合,且可以是任何合适的来源。酶的选择要考虑诸如pH-活性,稳定性最佳条件,热稳定性,对活性洗涤剂、螯合剂、助洗剂的稳定性等之类的因素。本文中有用的去污酶混合物是蛋白酶、脂肪酶、角质酶和/或纤维素酶结合淀粉酶。样品去污酶描述于美国专利No.6,579,839中。

[0173] 以活性酶重量/g洗涤剂计,酶通常以最多约5mg、更典型地约0.01-3mg存在。换种方式说,本文中的洗涤剂典型地含有约0.001-5%,或约0.01-2%,或约0.05-1wt%的商业酶制剂。蛋白酶以约0.005-0.1AU活性/g洗涤剂存在。本文中有用的蛋白酶包括例如来自芽孢杆菌属的枯草杆菌蛋白酶之类的那些[例如枯草芽胞杆菌(*Bacillus subtilis*),迟缓芽孢杆菌(*Bacillus lentus*),地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*),解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)(BPN,BPN'),嗜碱芽孢杆菌(*Bacillus alcalophilus*)],例如**Esperase®**, **Alcalase®**, **Everlase®**和**Savinase®**(Novozymes),BLAP和变体(Henkel)。进一步的蛋白酶描述于EP 130756,W0 91/06637,W0 95/10591和W0 99/20726中。淀粉酶描述于英国专利#1296839,W0 94/02597和W0 96/23873中,并以Purafect **OxAm®**(Genencor),**Termamyl®**,**Natalase®**,**Ban®**,**Fungamyl®**,**Duramyl®**(all Novozymes)和RAPID ASE(International Bio-Synthetics,Inc)形式获得。

[0174] 本文中的纤维素酶包括pH最佳为5-9.5的细菌和/或真菌纤维素酶。合适的纤维素酶公开于1984年3月6日授予Barbesgaard等人的美国专利No.4,435,307中。本文中有用的

纤维素酶包括例如由*Humicola insolens*生产的细菌或真菌纤维素酶,尤其是DSM 1800,例如50kD和~43kD(**Carezyme®**)。额外合适的纤维素酶是来自长柄木霉(*Trichoderma longibrachiatum*)的EG 111纤维素酶。Novozymes的WO 02/099091描述了显示出与芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)内源(endogenous to)的显示出内切- $\beta$ -葡聚糖酶活性(EC 3.2.1.4)的酶,DSM 12648以在洗涤剂 and 织物应用中使用;和在WO 04/053039中的抗再沉积的内切葡聚糖酶。Kao的EP 265 832描述了从芽孢杆菌KSM-635的培养产物中分离的碱性纤维素酶K,CMCase I和CMCase II。Kao在EP 1 350 843(KSM S237;1139;KSM 64;KSM N131),EP 265 832A(KSM 635,FERM BP 1485)和EP 0 271 044A(KSM 534,FERM BP 1508;KSM 539,FERM BP 1509;KSM 577,FERM BP 1510;KSM 521,FERM BP 1507;KSM 580,FERM BP 1511;KSM 588,FERM BP 1513;KSM 597,FERM BP 1514;KSM 522,FERM BP 1512;KSM3445,FERM BP 1506;KSM 425,FERM BP 1505)中进一步描述了容易可批量生产和高活性的碱性纤维素酶/内切葡聚糖酶用于碱性环境。这种内切葡聚糖酶可含有与上述芽孢杆菌种属之一内源的多肽(或其变体)。其他合适的纤维素酶是来自*Paenibacillus polyxyma*(野生类型)的显示出内切- $\beta$ -1,4-葡聚糖酶活性的第44族糖基水解酶,例如在WO 01/062903中描述的XYG1006或其变体。本文中有用的糖酶包括例如甘露聚糖酶(参见,例如美国专利No.6,060,299),果胶裂解酶(参见,例如W099/27083),环麦芽糖糊精葡聚糖转移酶(参见,例如W096/33267),和/或木质葡聚糖酶(xyloglucanase)(参见,例如W099/02663)。本文中可与增强剂一起使用的漂白酶包括例如过氧化酶、漆酶、氧合酶、脂肪氧合酶(参见,例如W0 95/26393)和/或(非-血红素的卤代过氧化酶)。合适的内切葡聚糖酶包括:

[0175] 1) 具有与WO 02/099091中的SEQ ID NO:2的1-773位的氨基酸序列至少90%,或至少94%或至少97%或至少99%同一性序列的显示出内切- $\beta$ -1,4-葡聚糖酶活性的酶(E.C.3.2.1.4);或者具有内切- $\beta$ -1,4-葡聚糖酶活性的它的片段。在GCG程序中的GAP决定了使用3.0的GAP产生处罚(creation penalty)和0.1的GAP延伸处罚(extension penalty)的同一性。参见2002年12月12日Novozymes A/S的WO 02/099091,例如Novozymes A/S的Celluclean<sup>™</sup>。GCG是指序列分析软件包(Accelrys, San Diego, Calif., USA)。GCG包括称为GAP的程序,它使用Needleman和Wunsch算法,以寻找最大化匹配数量和最小化差异数量的两个完整序列的排列;和

[0176] 2) 在2003年8月3日公布的Kao的EP 1 350 843A([0011H0039]和实施例1-4)中描述的碱性内切葡聚糖酶。合适的脂肪酶包括由*Pseudomonas*和*Chromobacter*生产的那些,及获自Novozymes的**LIPOLASE®**,**LIPOLASEULTRA®**,**LIPOPRIME®**和**LIPEX®**。同样参见1978年2月24日的日本专利申请53-20487,特开,其以商品名Lipase P"Amamo"获自日本Areario Pharmaceutical Co.Ltd.,Nagoya。其他商业脂肪酶包括获自日本Toyo Jozo Co.,Tagata的来自粘稠色杆菌(*Chromobacter viscosum*)的Amamo-CES脂肪酶,及来自U.S.Biochemical Corp.,U.S.A.和荷兰Diosynth Co.的粘稠色杆菌脂肪酶,和来自唐菖蒲假单胞菌(*Pseudomonas gladioli*)的脂肪酶。同样合适的是角质酶[EC3.1.1.50]和酯酶。在1981年4月14日授予Hora等人的美国专利No.4261868中公开了可用于液体洗涤剂配制剂的酶并将它们掺入到这种配制剂内。在一个实施方案中,本文中的液体组合物基本上不具有(即不含有可测量量的)野生类型的蛋白酶。典型的组合是可包括例如蛋白酶和脂肪酶结合淀粉酶的酶混合物。当在洗涤剂组合物内存在时,前述额外的酶可以组合物重量约

0.00001-2%，约0.0001-1%或甚至约0.001-0.5%的酶蛋白质的水平存在。

[0177] 酶稳定剂

[0178] 在洗涤剂中使用的酶可通过各种技术稳定。本文中所采用的酶可通过在最终组合体内存在水溶性钙和/或镁离子源来稳定，所述最终组合体给酶提供这种离子。在含蛋白酶的水性组合体情况下，可添加可逆的蛋白酶抑制剂，例如硼化合物，以进一步改进稳定性。有用的酶稳定剂体系是钙和/或镁化合物，硼化合物和取代的硼酸，芳族硼酸酯，肽和肽衍生物，多元醇，低分子量羧酸酯，相对疏水的有机化合物[例如某些酯，二烷基二元醇醚，醇或醇乙氧化物]，除了钙离子源以外的烷基醚羧酸酯，苯甲脒次氯酸盐，低级脂族醇和羧酸，N,N-双(羧甲基)丝氨酸盐，(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物和PEG、木质素化合物，聚酰胺低聚物，羟基乙酸或其盐、聚六亚甲基双胍或N,N-双-3-氨基-丙基-十二烷基胺或盐、及其混合物。洗涤剂可含有可逆的蛋白酶抑制剂，例如肽或蛋白质类型，或VI族的改性枯草杆菌蛋白酶和plasminostrepin；亮抑酶肽，肽三氟甲基酮或肽醛。酶稳定剂以约1-30或约2-20或约5-15或约8-12mmol的稳定剂离子/L存在。

[0179] 防腐剂

[0180] 如前所述，在本发明方法的步骤b)中，除了洗涤剂组合体A以外，还在洗液中优选使用防腐剂。防腐剂用于减少或防止在洗涤剂组合体A内的微生物的生长。还在洗液中使用防腐剂，以减少或防止在洗涤剂组合体A的使用溶液内的和在清洁织物上的微生物的生长。

[0181] 优选地，防腐剂选自胺、季铵化合物、醛、抗微生物酸及其盐、羧酸酯、酸酰胺、酚类、苯酚衍生物、二苯基类、二苯基烷烃类、脲衍生物、氧乙缩醛、氧缩甲醛、氮乙缩醛、氮缩甲醛、苯甲脒、异噻唑啉、邻苯二甲酰亚胺衍生物、吡啶衍生物、胍类、喹啉类及其混合物。

[0182] 这些防腐剂对病毒、细菌、霉菌或酵母可有效地作用。

[0183] 在本申请上下文中的“防腐剂”是指拥有抗微生物作用且能使在用其处理过的织物上的和在清洁织物在其内洗涤的洗涤剂组合体A的使用溶液内的微生物的数量减少的那些化合物。

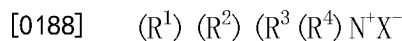
[0184] 取决于抗微生物谱和作用机理，防腐剂或杀生物化合物分成抑细菌剂和杀细菌剂、抑真菌剂和杀真菌剂等。合适的防腐剂优选选自胺类、季铵化合物、醛、抗微生物酸或其盐、羧酸酯、酸酰胺、酚类、苯酚衍生物、二苯基类、二苯基烷烃类、脲衍生物、氧乙缩醛、氧缩甲醛、氮乙缩醛、氮缩甲醛、苯甲脒、异噻唑啉、邻苯二甲酰亚胺衍生物、吡啶衍生物、胍类、喹啉类、1,2-二溴-2,4-二氰基丁烷、碘-2-丙基丁基氨基甲酸酯、碘、载碘化合物、卤素化合物和上述的任何混合物。

[0185] 本文中防腐剂包括十一碳烯酸、水杨酸、二氢乙酸、邻-苯基苯酚、N-甲基吗啉基乙腈(MMA)、2-苄基-4-氯苯酚、2,2'-亚甲基双(6-溴-4-氯苯酚)、4,4'-二氯-2'-羟基二苯醚(二氯森)、2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚(三氯森)、氯己定、N-(4-氯苯基)-N-(3,4-二氯苯基)脲、N,N'-(1,10-癸烷二基-1-吡啶-4-亚基)-双(1-辛胺)二盐酸盐、N,N'-双(4-氯苯基)-3,1,2-二亚氨基-2,4,1,1,1,3-四氮杂十四烷二亚胺酰胺(tetraazatetradecanediimidamide)、糖鱼精蛋白、胍类(其中包括双-和聚胍类，例如1,6-双(2-乙基己基双胍基己烷)二盐酸盐)、1,6-二-(N1,N1'-苯基双胍基-N5,N5')己烷四盐酸盐、1,6-二-(N1,N1'-苯基-N1,N1-甲基双胍基-N5,N5')己烷二盐酸盐、1,6-二-(N1,N1'-o-氯苯基双胍基-N5,N5')己烷二盐酸盐、1,6-二(N1,N1'-2,6-二氯苯基双胍基-N5,N5')己烷

二盐酸盐、1,6-二-[N1,N1'-β-(p-甲氧基苯基)双胍基-N5,N5']己烷二盐酸盐、1,6-二-(N1,N1'-α-甲基-β-苯基双胍基-N5,N5')己烷二盐酸盐、1,6-二-(N1,N1'-对-硝基苯基双胍基-N5,N5')己烷二盐酸盐、ω:ω'-二-(N1,N1'-苯基双胍基-N5,N5')-二-正丙基醚二盐酸盐、ω:ω'-二-(N1,N1'-对氯苯基双胍基-N5,N5')-二-正丙基醚四盐酸盐、1,6-二-(N1,N1'-2,4-二氯苯基双胍基-N5,N5')己烷四盐酸盐、1,6-二-(N1,N1'-对甲基苯基双胍基-N5,N5')己烷二盐酸盐、1,6-二-(N1,N1'-2,4,5-三氯苯基双胍基-N5,N5')己烷四盐酸盐、1,6-二-[N1,N1'-α-(对氯苯基)乙基双胍基-N5,N5']己烷二盐酸盐、ω:ω'-二-(N1,N1'-对氯苯基双胍基-N5,N5')间二甲苯基二盐酸盐、1,12-二-(N1,N1'-对氯苯基双胍基-N5,N5')十二烷二盐酸盐、1,10-二-(N1,N1'-苯基双胍基-N5,N5')十二烷四盐酸盐、1,12-二-(N1,N1'-苯基双胍基-N5,N5')十二烷四盐酸盐、1,6-二-(N1,N1'-o-氯苯基双胍基-N5,N5')己烷二盐酸盐、1,6-二-(N1,N1'-o-氯苯基双胍基-N5,N5')己烷四盐酸盐、亚乙基双(1-甲苯基双胍)、亚乙基双(对-甲苯基双胍)、亚乙基双(3,5-二甲基苯基双胍)、亚乙基双(p-叔戊基苯基双胍)、亚乙基双(壬基苯基双胍)、亚乙基双(苯基双胍)、亚乙基双(N-丁基苯基双胍)、亚乙基双(2,5-二乙氧基苯基双胍)、亚乙基双(2,4-二甲基苯基双胍)、亚乙基双(o-二苯基双胍)、N-丁基亚乙基-双(苯基双胍)、三亚乙基双(o-甲苯基双胍)、N-丁基三亚甲基-双(苯基双胍)和相应的盐(例如乙酸盐、葡萄酸盐、盐酸盐、氢溴酸盐、柠檬酸盐、亚硫酸氢盐、氟化物、多马来酸盐、N-椰油烷基肌氨酸盐、亚磷酸盐、次磷酸盐、全氟辛酸盐、硅酸盐、抗坏血酸盐、水杨酸盐、马来酸盐、酒石酸盐、富马酸盐、乙二胺四乙酸盐、亚氨基二乙酸盐、肉桂酸盐、硫氰酸盐、精氨酸盐、均苯四酸盐、四羧基丁酸盐、苯甲酸盐、戊二酸盐、单氟磷酸盐和全氟丙酸盐)、以及它们的任何混合物。

[0186] 同样合适的是卤化二甲苯和甲酚的衍生物,例如对氯间甲酚或对氯间二甲苯。

[0187] 优选地,防腐剂是季铵化合物。适合于作为活性防腐剂的季铵化合物(QACs)的通式为:



[0189] 其中R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>是相同或不同的C1-C22烷基残基,C7-C28芳烷基残基或杂环基,其中两个或者(如吡啶中的芳族化学键情况下)甚至三个残基与氮原子一起形成杂环(例如吡啶鎓或咪唑鎓化合物),和X<sup>-</sup>是卤离子,硫酸根离子,氢氧根离子或类似的阴离子。

[0190] 可通过使叔胺与烷基化试剂(例如甲基氯、苄氯、硫酸二甲酯、十二烷基溴)和环氧乙烷反应,生产QACs。尤其容易实现用长烷基残基和两个甲基烷基化叔胺,和甚至在温和条件下、在甲基氯辅助下进行用两个长残基和甲基季化叔胺。具有三个长烷基残基或羟基取代的烷基残基的胺具有低的反应性且优选用硫酸二甲酯季化。

[0191] 合适的QACs包括氯化苄铵(N-烷基-N,N-二甲基苄基氯化铵、CAS No.8001-54-5)、苯甲羟铵B(m,p-二氯苄基二甲基-C12-烷基氯化铵、CAS No.58390-78-6)、苯佐氯铵(benzyklodecyl双(2-羟乙基)氯化铵)、西曲溴铵(N-十六烷基-N,N,N-三甲基溴化铵、CAS No.57-09-0)、苄索氯铵(N,N-二甲基-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯氧基]乙氧基]乙基]苄基氯化铵、CAS No.121-54-0)、二烷基二甲基氯化铵、例如二-正癸基二甲基-氯化铵(CAS No.7173-51-5-5)、二癸基二甲基溴化铵(CAS No.2390-68-3)、二辛基二甲基氯化铵、1-鲸蜡基吡啶鎓氯化物(CAS No.123-03-5)和噻唑啉碘化物(CAS No.15764-48-1)及其混合物。尤其优选的QACs是二烷基二甲基氯化铵,尤其是二-正癸基二甲基氯化铵,N-十八

烷基-N,N,N-三甲基氯化铵,N-十六烷基-N,N,N-三甲基氯化铵和具有C8-C18烷基残基的氯化苄烷铵,尤其是C12-C14烷基苄基二甲基氯化铵。另一优选的防腐剂是甲基-N-(2-羟乙基)-N,N-二(己酰氧基乙基)铵甲硫酸盐。除了下述事实:这些防腐剂对许多微生物有效地起作用以外,所述阳离子化合物还尤其很好地吸附到含棉织物和混合织物上。

[0192] 二烷基二甲基卤化铵、卤化苄烷铵和/或取代的卤化苄烷铵是可商购的,例如获自Lonza的Barquat®,获自Mason的Marquat®,获自Evonik Industries的Variquat®,和获自Lonza的Hyamine®。另一优选的防腐剂是2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇(CAS 52-51-7;Bronopol®)。仍然进一步优选的防腐剂选自异噻唑啉酮杀生物剂,尤其是5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(氯甲基异噻唑啉酮:CMIT)和2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(甲基异噻唑啉酮:MIT)。

[0193] 用于洗液的产品具有最多50%活性物。剂量浓度随化学分子而变化。

[0194] 在另一优选的实施方案中,防腐剂以漂白组合物为代表。

[0195] 在一个优选的实施方案中,漂白组合物包含选自下述中的过酸:

[0196] a) 对应于通式(IV)  $R^4-O_2C-(CH_2)_q-CO_3H$  的过酸,其中 $R^4$ 是氢或含1-4个碳原子的烷基,和 $q$ 是整数1-4,或其盐;

[0197] b) 邻苯二甲酰亚胺基过羧酸(V),其中该过羧酸含有1-18个碳原子,或其盐;

[0198] c) 对应于化学式(VI)  $R^5-CO_3H$  的化合物,其中 $R^5$ 是含有1-18个碳原子的烷基或链烯基。

[0199] 在进一步优选的实施方案中,漂白组合物包含选自下述中的过酸:

[0200] a) 对应于通式(IV)  $R^4-O_2C-(CH_2)_q-CO_3H$  的过酸,其中 $R^4$ 是氢或甲基和 $q$ 是整数1-4,或其盐;

[0201] b) 邻苯二甲酰亚胺基过羧酸(V),其中该过羧酸含有1-8个碳原子,或其盐;

[0202] c) 对应于化学式(VI)  $R^5-CO_3H$  的化合物,其中 $R^5$ 是含有1-12个碳原子的烷基或链烯基。

[0203] 进一步优选的过酸选自过乙酸、过丙酸、过辛酸、邻苯二甲酰亚胺基过己酸、邻苯二甲酰亚胺基过辛酸、过琥珀酸、过琥珀酸单甲酯、过戊二酸、过戊二酸单甲酯、过己二酸、过己二酸单甲酯、过琥珀酸和过琥珀酸单甲酯。

[0204] 在仍然进一步优选的实施方案中,漂白组合物包含1-30wt%过酸。

[0205] 在另一优选的实施方案中,漂白组合物另外包含0.01-35wt%过氧化氢。

[0206] 在尤其优选的实施方案中,漂白组合物至少包含过氧化氢、过酸和相应酸的混合物。最优选漂白组合物至少包含过氧化氢、过乙酸和乙酸。

[0207] 漂白组合物

[0208] 洗涤剂浓缩物组合物(尤其是液体洗涤剂浓缩物组合物)本身优选不含任何漂白剂。在机构和工业洗涤工艺中,漂白剂通常独立于洗涤剂剂量。仅仅在粉末家用洗涤剂中存在漂白剂。

[0209] 根据本发明,采用还用于表面清洁(尤其是地板清洁)的洗涤剂组合物A,进行洗涤被污染的清洁织物的洗涤步骤b)。洗涤剂组合物A本身优选不包括漂白组合物。根据本发明,清洁织物被永久润湿或至少是潮湿的,因为它们或者用于表面清洁,尤其是地板清洁,

或者在洗涤之后它们在湿或潮湿条件下洗涤或储存并备用于表面清洁(尤其是地板清洁)。为了避免霉菌,优选添加防腐剂到清洁织物和/或洗液中。优选地,防腐剂是漂白剂。

[0210] 在一些方面中,漂白组合物包含至少一种氧化剂。漂白组合物可包含任何各种氧化剂,例如过氧化氢和/或任何无机或有机过氧化物或过酸。氧化剂可以有效地转化羧酸成过氧羧酸的用量存在。在一些实施方案中,氧化剂也可具有抗微生物活性。在其他实施方案中,氧化剂以不足以显示出抗微生物活性的用量存在。

[0211] 在一些实施方案中,漂白组合物包含约0.001-60wt%的氧化剂。在其他实施方案中,漂白组合物包含约10-30wt%的氧化剂。

[0212] 无机氧化剂的实例包括下述类型的化合物或这些化合物源,或者含这些类型的化合物的碱金属盐或者与之形成加合物:过氧化氢,脲-过氧化氢络合物或下述的过氧化氢供体:第1(IA)族氧化剂,例如过氧化锂、过氧化钠,第2(I IA)族氧化剂,例如过氧化镁、过氧化钙、过氧化锶、过氧化钡;第12(IIB)族氧化剂,例如过氧化锌;第13(IIIA)族氧化剂,例如硼化合物,例如过硼酸盐,例如化学式为 $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的六水合过硼酸钠(也称为四水合过硼酸钠),化学式为 $\text{Na}_2\text{B}_2(\text{O}_2)_2[(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的四水合过氧硼酸钠(也称为三水合过硼酸钠);化学式为 $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ 的过氧硼酸钠(也称为一水合过硼酸钠);第14(IVA)族氧化剂,例如过硅酸盐和过氧碳酸盐,它们也被称为过碳酸盐,例如碱金属的过硅酸盐或过氧碳酸盐;第15(VA)族氧化剂,例如过氧含氮酸和它的盐;过氧磷酸和它们的盐,例如过磷酸盐;第16(VIA)族氧化剂,例如过氧硫酸和它们的盐,例如过氧单硫酸和过氧二硫酸,和它们的盐,例如过硫酸盐,如过硫酸钠;和第VIIa族氧化剂,例如高碘酸钠,高氯酸钾。其他活性无机氧化合物可包括过渡金属过氧化物;和其他这种过氧化物,及其混合物。

[0213] 有机氧化剂的实例包括但不限于过苯甲酸、过苯甲酸的衍生物、氢过氧化叔丁基苯甲酰、氢过氧化苯甲酰、或任何其他有机基过氧化物及其混合物、以及这些化合物源。其他实例包括但不限于过酸,其中包括 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ 过羧酸,例如过乙酸、过甲酸、过碳酸、过辛酸和类似物;过-二酸,或过-三酸,例如过草酸、过琥珀酸、过柠檬酸、过羟基乙酸、过苹果酸和类似物;和芳族过酸,例如过苯甲酸,或其混合物。

[0214] 本发明的方法可使用以上列举的一种或多种无机氧化剂。合适的无机氧化剂包括臭氧、过氧化氢、过氧化氢加合物、第IIIA族氧化剂、或第VIA族氧化剂、第VA族氧化剂、第VIIA族氧化剂的过氧化氢供体、或其混合物。这种无机氧化剂的合适实例包括过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过磷酸盐、过硅酸盐、或其混合物。

[0215] 羧酸和过羧酸

[0216] 在本发明的方法中所采用的漂白组合物可包含至少一种羧酸和/或过羧酸。在一些实施方案中,漂白组合物包含至少两种或更多种羧酸和/或过羧酸。

[0217] 在优选的实施方案中,在本发明的方法中所采用的羧酸包括 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ 羧酸。在本发明方法中使用的进一步优选的羧酸是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 羧酸。在本发明的方法中使用的羧酸尤其可以是 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ 羧酸。在尤其优选的实施方案中,在本发明的方法中使用的羧酸是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 羧酸。合适的羧酸的实例包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、和它们的支化异构体、乳酸、马来酸、抗坏血酸、柠檬酸、羟基乙酸、新戊酸、新庚酸、新癸酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸及其混合物。

[0218] 在本发明的方法中所采用的漂白组合物优选包含约0.1-80wt%的羧酸。在其他实施方案中,组合物包含约1-60wt%的羧酸。在再一实施方案中,组合物包含约20wt%、约30wt%、或约40wt%的羧酸。在进一步优选的实施方案中,组合物包含约5-10wt%的乙酸。在其他实施方案中,组合物包含约5-10wt%的辛酸。在本发明的方法中所采用的进一步优选的漂白组合物包含辛酸和乙酸的组合。

[0219] 在本发明的方法中所采用的漂白组合物优选包含至少一种过氧羧酸。在漂白组合物中有用的过氧羧酸包括过氧甲酸、过氧乙酸、过氧丙酸、过氧丁酸、过氧戊酸、过氧己酸、过氧庚酸、过氧辛酸、过氧壬酸、过氧癸酸、过氧十一烷酸、过氧十二烷酸、或它们的支链异构体的过氧酸、过氧乳酸、过氧马来酸、过氧抗坏血酸、过氧羟基乙酸、过氧草酸、过氧丙二酸、过氧琥珀酸、过氧戊二酸、过氧己二酸、过氧庚二酸、过氧壬二酸及其混合物。漂白组合物可利用几种不同过氧羧酸的组合。例如在一些实施方案中,组合物包含一种或多种C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>过氧羧酸和一种或多种C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>过氧羧酸。在一些实施方案中,C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>过氧羧酸是过氧乙酸,和C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>酸是过氧辛酸。

[0220] 在所述方法进一步优选的实施方案中,漂白组合物包含过氧乙酸。过氧乙酸(或过氧乙酸)是化学式为CH<sub>3</sub>COOOH的过氧羧酸。一般地,过氧乙酸是在较高浓度下具有辛辣气味的液体,且易溶在水、醇、醚和硫酸中。过氧乙酸可通过本领域技术人员已知的任何各种方法制备,其中包括由乙醛和氧气在乙酸钴存在下制备。可通过结合乙酸与过氧化氢,获得过氧乙酸溶液。可通过结合乙酸酐、过氧化氢和硫酸,获得50%的过氧乙酸溶液。

[0221] 在优选的实施方案中,在本发明的方法中所采用的漂白组合物包含过氧辛酸、过氧壬酸或过氧庚酸。在进一步优选的实施方案中,漂白组合物包含过氧辛酸。过氧辛酸(或过氧辛酸)是具有例如正过氧辛酸:CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COOOH化学式的过氧羧酸。过氧辛酸可以是具有直链烷基部分的酸、具有支链烷基部分的酸、或其混合物。过氧辛酸可通过本领域技术人员已知的任何各种方法来制备。可通过结合辛酸和过氧化氢及助水溶物,溶剂或载体,获得过氧辛酸溶液。

[0222] 进一步优选的漂白组合物包含约0.1-90wt%的一种或多种过氧羧酸。在其他实施方案中,漂白组合物包含约1-25wt%的一种或多种过氧羧酸。在再一实施方案中,漂白组合物包含约5-10wt%的一种或多种过氧羧酸。在一些实施方案中,漂白组合物包含约1-25wt%的过氧乙酸。在其他实施方案中,漂白组合物包含约0.1-10wt%的过氧辛酸。在仍然再一其他实施方案中,漂白组合物包含约5wt%的过氧乙酸和约1.5wt%的过氧辛酸的混合物。

[0223] 进一步优选的过酸选自过乙酸、过丙酸、过辛酸、邻苯二甲酰亚胺基过己酸、邻苯二甲酰亚胺基过辛酸、过琥珀酸、过琥珀酸单甲酯、过戊二酸、过戊二酸单甲酯、过己二酸、过己二酸单甲酯、过琥珀酸和过琥珀酸单甲酯。

[0224] 在进一步优选的实施方案中,漂白组合物包含1-30wt%的过酸。进一步优选的漂白组合物另外含有0.01-35wt%的过氧化氢。仍然进一步优选的漂白组合物至少包含过氧化氢、过酸和相应酸的混合物。最优选的漂白组合物至少包含过氧化氢、过氧乙酸和乙酸。

[0225] 在进一步优选的方法中,使用浓度为在根据本发明的步骤b)洗涤清洁织物用的洗液内前述浓缩物重量0.01-5、优选0.1-2、进一步优选0.1-1wt%的漂白组合物。

[0226] 在下述实施例中进一步描述本发明,所述实施例仅仅意味着例举本发明,而不是

限制其范围。

### 实施例

- [0227] 实施例1:使用湿摩擦擦洗测试仪 (Gardner) 的清洁能力
- [0228] 如下所述进行根据Gardner的标准湿摩擦擦洗测试仪:将待测试的清洁溶液倾倒在人工污染的白色PVC试验长条上,前后移动海绵10次。之后,通过色度计,分析试验长条的白度。
- [0229] 设备
- [0230] 对于这一试验来说,使用下述设备:
- [0231] 1. Gardner湿摩擦擦洗测试仪装置型号494 (DIN-ASTM-515);
- [0232] 供应商: Erichsen GmbH&Co. KG
- [0233] 2. Minolta色度计CR-200; 供应商: Minolta
- [0234] 3. 海绵压机
- [0235] 4. 白色PVC-膜Benova 4812080, 1.3m/50m/0.12mm; 供应商: Benecke-Kaliko AG
- [0236] 5. 硬纸板长条作为基底 (尺寸: 40x554x1mm); 供应商: Kappa Verpackungswerk Neuss
- [0237] 6. 获自Henkel的压敏粘合剂J 6251 (用乙酸乙酯1:1稀释)
- [0238] 7. 由硬PVC制备的模板
- [0239] 8. 聚酯海绵
- [0240] 9. 施加试验污物而使用的具有约55mm宽平毛的平油漆刷
- [0241] 10. 用于测量试验污物的表面皿
- [0242] 11. 标准试验污物IPP 83/21; 供应商: wfk Krefeld
- [0243] 12. 地毯切割器 (Carpet knife)
- [0244] 13. 实验室天平, 范围2000g, 测量精度0.01g
- [0245] 制备试验长条:
- [0246] 1. 使用由硬PVC制成的模板, 切割白色PVC-膜。
- [0247] 2. 在生产线上, 在PVC-膜的粗糙 (!) 侧上彼此紧邻胶合7块纸板长条, 于是实现280x 554cm的所得区域。在纸板长条和PVC-箔之间不应当存在砂眼或皱褶。
- [0248] 3. 让长条干燥过夜。
- [0249] 施加试验污物:
- [0250] 1. 将PVC模板置于在纸板长条上胶合的PVC箔顶部上。
- [0251] 2. 在表面皿上称取2g试验污物。
- [0252] 3. 用平刷施加试验污物到模板内的白色PVC箔上。依次进行水平和垂直击打。在每一方向上重复这7次。最后的涂层必须与擦洗移动呈直角。
- [0253] 4. 允许污物干燥1小时。
- [0254] 测定清洁性能 (RV-值):
- [0255] 在自来水中浸泡要求量的聚酯海绵过夜。需要一块海绵/长条。
- [0256] 1. 用地毯切割器沿着边缘 (顶部上的污物) 与纸板长条一起切割PVC膜。
- [0257] 2. 在湿摩擦擦洗测试仪 (Gardner) 的顶部的导轨上放置一个长条。

- [0258] 3.从桶中取出一块海绵并允许水滴完。
- [0259] 4.在海绵压机内压缩海绵10秒。
- [0260] 在Gardner装置的固定器内放置海绵。
- [0261] 重要:海绵应当平躺在重量为400g的表面上。
- [0262] 5.采用量匙,在污染的长条和海绵顶部上倾倒清洁产品。对于浓缩和稀释的产品二者来说,使用25ml的总体积。
- [0263] 6.在海绵固定器下移动导轨并将海绵置于污染的长条顶部上。
- [0264] 7.设定循环计数器在10上并开启Gardner装置。
- [0265] 8.在擦拭循环完成之后,取出海绵并扔掉(不再使用)。
- [0266] 9.拿走试验长条并在流动的去离子水下漂洗。让水流动经过整个试验,以确保相同的水压击打试验长条。
- [0267] 10.悬挂试验长条以干燥。
- [0268] 11.清洁6个污染的试验长条/试验溶液。
- [0269] 12.为了比较,仅仅用标签水(tab water)清洁6个长条。
- [0270] 测量白度(%RV):
- [0271] 1.用所提供的白瓷砖校正仪器。
- [0272] 2.在7个不同的点/长条处测量所有6个长条的反射。结果的平均值得到可清洁性的百分比。
- [0273] 3.将单个大的偏离结果从计算中除去。
- [0274] 结果评价:
- [0275] 对于试验产品和可能的对比稀释来说,对于所有测量计算平均值:

[0276] 
$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

[0277] N=测量次数 (6x 7=42)

[0278] x=白度/测量点

[0279]  $X_{\text{算术}}$ =平均清洁性能

[0280] 标准偏差:

[0281] 
$$s_x^2 := \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

[0282] 对照:

[0283] 通过水的质量和实验室的环境条件,如温度和湿度,影响测量。因此,仅仅在同一天内获得的结果可比较。

[0284] 在湿摩擦擦拭试验(Gardner)中,测试组合物1、组合物2及其混合物。在表1中描述了组合物1和2的成分。组合物2代表适合于保存的漂白剂。在试验中,在水中测试1.0wt%的组合物1、0.25wt%的组合物2和1wt%的组合物1及0.25wt%的组合物2的混合物的产品浓度,以便检验各自的清洁性能。水用作对照。与以上所述的6个长条不同,使用5个长条,和因此测量在7个不同点/长条处5个长条的反射。在表2中概述了结果。

[0285] 表1:组合物1和组合物2的成分

[0286]

组合物 1	原材料	[wt%]
	二异辛基磺基琥珀酸钠溶液	4.5
	脂肪醇烷氧化物 C8-14, 7-10 EO, 7-10 BuO	5.0
	醇乙氧化物, C4-8, 4-8EO	3.0
	蒸馏的椰油脂肪酸	0.3
	溶剂	2.0
	碱	0.7
	络合剂	2.0
	硅氧烷基消泡剂	0.1
	染料	0.00035
	香料	0.48
	水	加至 100
组合物 2	原材料	[wt%]
	与过乙酸结合的乙酸	5.60
	二磷酸	0.50
	过氧化氢	53.0
	水	加至 100

[0287] 表2:清洁性能 (Gardner)

[0288]

统计 [%]	水	组合物 1wt%	混合物: 组合物 1: 1wt% 组合物 2: 0.25wt%	组合物 2: 0.25wt%
1. 四分位数	56.70	77.01	76.13	59.89
最小	53.60	74.34	75.50	52.91
中值	61.11	78.23	78.16	61.48
平均	60.60	78.46	78.05	60.86
最大	67.90	82.11	80.93	64.58
3. 四分位数	63.70	80.65	79.46	62.89

[0289] 以百分比形式测量平均清洁性能。表2中的结果表明,与水相比,组合物1具有非常高的清洁性能。组合物2是可用作防腐剂的漂白剂。该结果还表明,组合物2单独不具有清洁性能且对组合物1的清洁性能不具有负面影响。

- [0290] 实施例2:在机械洗涤中的主要洗涤性能
- [0291] 方法:
- [0292] 这一试验方法用于在单一一次施加中评价主要洗涤性能。
- [0293] 设备
- [0294] 1. 洗涤机 (例如获自Clatronic的Miele WS 5071Mop-Profi或Mini Washing Machine MWA 3101)
- [0295] 2. 弹簧秤
- [0296] 3. 分光光度计CM-2619d/Minolta
- [0297] 材料与化学品
- [0298] 1. 机械人工弄脏 (Wfk-ECO-Monitors): (PES=聚酯;CO=棉)
- [0299] 脂肪颜料弄脏
- 20C 在 PES/CO 上的颜料/羊毛脂
- 20D 在 PES/CO 上的颜料/皮脂
- EMPA 104 在 PES/CO 上的烟灰/橄榄油
- [0300] 10 RM 在 CO 上的烟灰/矿物油
- 20 GM 在 PES/CO 上的废机油
- 20 MU 在 PES/CO 上的化妆品
- EMPA 142/2 在 PES/CO 上的口红
- [0301] 可漂白的污迹
- 20 J 在 PES/CO 上的茶
- 20 LI 在 PES/CO 上的红酒, 陈化
- [0302] 20 K 在 PES/CO 上的咖啡
- 20 JB 在 PES/CO 上的黑醋栗汁
- [0303] 酶污迹
- 10 BMR 在 CO 上的血液/奶/烟灰
- 90 PB IEC 456 血液, 陈化
- 90 MFU 可可奶, 未陈化
- 10 ER 鸡蛋/烟灰
- [0304] 10 SG 在 CO 上的西红柿牛肉汤汁
- EMPA 163 在 CO 上的燕麦粥
- 10 PPM 在 CO 上的颜料/植物油/奶
- 10 R 在 CO 上的淀粉/颜料
- [0305] 2. 洗涤剂

[0306] 3. 洗涤材料

[0307] 试验方法

[0308] 1. 机械人工弄脏(监控器) 和将污染或清洁的衣物加入到洗涤机内。

[0309] 2. 添加洗涤剂和水, 若其是野营洗涤机的话。

[0310] 3. 进行洗涤工序。

[0311] 4. 重复这一工序4次。

[0312] 5. 评价Wfk-ECO-Monitor。

[0313] 测量

[0314] 1. 测量不同的基础白度Y, 这意味着值Y是在对光源中的UV光过滤并消除衣物上光学增白剂影响之后的白度。

[0315] 2. 取4次Wfk-ECO-Monitors的平均值。

[0316] 3. 比较不同的洗涤工序

[0317] 在机械洗涤机(即所谓的野营洗涤机或台面洗涤机)内, 在含1wt%的组合物1和0.25wt%的组合物2在水中的使用溶液内进行根据本发明方法的洗涤工序3小时。洗液的起始温度为18°C, 在该工序最后增加到32°C。洗液比为1:20(1kg织物在20l洗液中)。

[0318] 在机械洗涤器(即所谓的野营洗涤机或台面洗涤机)内, 在冷水中, 在不具有任何化学品的情况下, 进行根据对比例A的洗涤工序3小时。水的起始温度为18°C, 并在该工序最后增加到32°C。洗液比为1:20(1kg织物在20l洗液中)。

[0319] 在专业Miele洗涤机内, 使用标准消毒洗涤工序和6g/l洗涤组合物Mop**Eltra**®(Ecolab), 进行根据对比例B的洗涤工序, 其中采用60°C的温度15分钟。洗涤循环的总持续时间(其中包括漂洗和旋转)为70分钟。洗液比为1:5(1kg织物在5l洗液中)。

[0320] 在洗涤工序之后, 如上所述测量Wfk-ECO-Monitors。在表3-5中概述了结果。该结果表明, 与水相比, 地板清洁剂的使用溶液的清洁性能具有良好的清洁性能, 即使采用相当低的温度。

[0321]

表 3: 脂肪颜料污染物

工序	在 PES/CO 上的 颜料 / 羊 毛脂	在 PES/CO 上 的颜料 / 皮 脂	在 PES/CO 上 的烟灰 / 橄 榄油	在 CO 上的烟 灰 / 矿物油	在 PES/CO 上 的废机油	在 PES/CO 上 的化妆品	在 PES/CO 上 的口红	平均
起始未洗涤的 监控器的数值	39.1	35.2	11.4	22.3	40.5	66.4	27.4	34.6
对比例 A	38.1	44.8	22.5	41.5	45.1	70.2	29.0	41.6
对比例 B	80.2	84.3	44.4	51.1	67.6	82.4	53.1	66.1
发明实施例	45.1	78.3	36.3	63.3	54.7	82.9	37.9	56.9

表 4: 可漂白的污迹

工序	在 PES/CO 上 的茶	在 PES/CO 上 红酒, 陈化	在 PES/CO 上 的咖啡	在 PES/CO 上 的黑醋栗汁	平均
起始未洗涤的监控器的数值	63.2	41.9	60.1	40.1	51.3
对比例 A	62.0	66.3	76.3	64.8	67.3
对比例 B	85.9	85.0	86.7	87.6	86.3
发明实施例	77.2	79.0	83.6	81.8	80.4

[0322]

表 5: 酶污迹

工序	在 CO 上的血液/奶/烟灰	IEC 456 血液, 未陈化	可可奶, 未陈化	在 CO 上的鸡蛋/烟灰	在 CO 上的西红柿肉汤汁	在 CO 上的燕麦粥	在 CO 上的颜料/植物油/奶	在 CO 上的淀粉/颜料	平均
起始未洗涤的监控器的数值	16.7	13.4	38.5	22.2	48.3	47.3	44.2	41.4	34.0
对比例 A	35.2	60.9	63.0	46.6	66.0	70.3	55.9	63.5	57.7
对比例 B	35.9	84.1	54.1	47.7	84.5	67.6	68.9	51.7	61.8
发明实施例	32.6	54.7	65.5	48.3	80.5	75.9	66.0	64.4	61.0