



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106661515 B

(45)授权公告日 2019.08.13

(21)申请号 201580047119.7

(22)申请日 2015.09.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106661515 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据
14/486,478 2014.09.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/050074 2015.09.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/044200 EN 2016.03.24

(73)专利权人 宝洁公司
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 B·J·罗内 F·胡尔斯科特
S·夏拉 B·冯 瓦卡诺
S·R·艾伯特 B·鲁道夫
C·威格贝斯 C·艾德姆休斯

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 王旭

(51)Int.Cl.
C11D 3/37(2006.01)
C11D 17/00(2006.01)

(56)对比文件
EP 0936224 B1,2003.07.02,
WO 0176729 A3,2002.10.03,
US 2014296124 A1,2014.10.02,
审查员 何梦妮

权利要求书3页 说明书47页

(54)发明名称

包含聚醚胺和聚合酸的盐的洗涤剂组合物

(57)摘要

本发明整体涉及洗涤剂组合物,并且更具体地涉及包含聚醚胺和聚合酸的盐,尤其是包含适用于从染污材料中去除污渍的聚醚胺和聚合酸的盐的洗涤剂组合物。

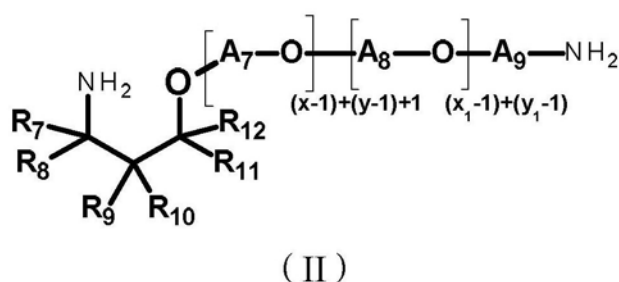
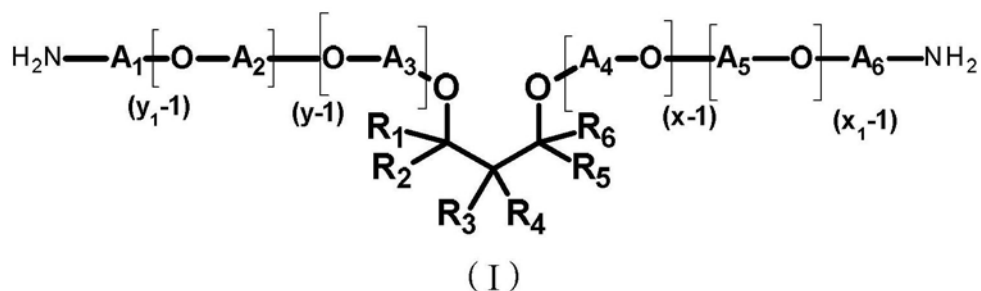
1. 一种洗涤剂组合物, 包含:

1重量%至70重量%的表面活性剂; 和

0.1重量%至10重量%的聚醚胺和聚合酸的盐, 其中所述聚醚胺包含至少两个环氧丙烷单元和/或至少两个环氧丁烷单元; 其中所述聚合酸为羧酸的均聚物, 或丙烯酸与马来酸的共聚物, 或包括衍生自包含醚键的单体的结构单元和衍生自包含磺酸基团的单体的结构单元的羧酸三元共聚物; 并且其中所述盐为粉末或颗粒形式。

2. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物, 其中所述聚醚胺为聚醚二胺或聚醚三胺。

3. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物, 其中所述聚醚胺为式(I)、式(II)的聚醚胺、或它们的混合物:

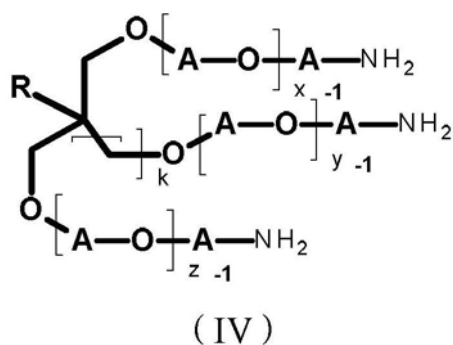


其中 R_1 - R_{12} 中的每一者独立地选自H、烷基、环烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基, 其中 R_1 - R_6 中的至少一者和 R_7 - R_{12} 中的至少一者不同于H, 其中 A_1 - A_9 中的每一者独立地选自直链或支链的丙烯或直链或支链的丁烯, $x+y$ 的和在2至200的范围内, $x \geq 1$ 并且 $y \geq 1$, 并且 x_1+y_1 的和在2至200的范围内, $x_1 \geq 1$ 并且 $y_1 \geq 1$ 。

4. 根据权利要求3所述的洗涤剂组合物, 其中 R_3 和 R_9 各自为乙基基团, R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 各自为H, 并且 R_4 和 R_{10} 各自为丁基基团。

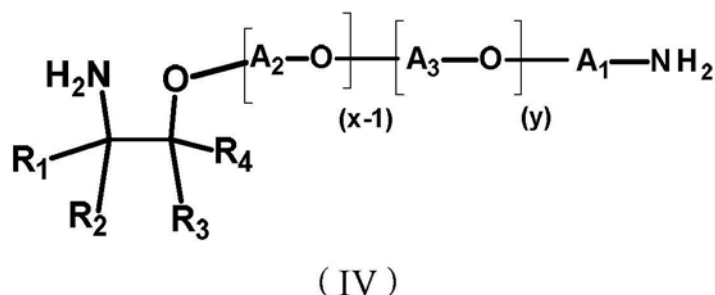
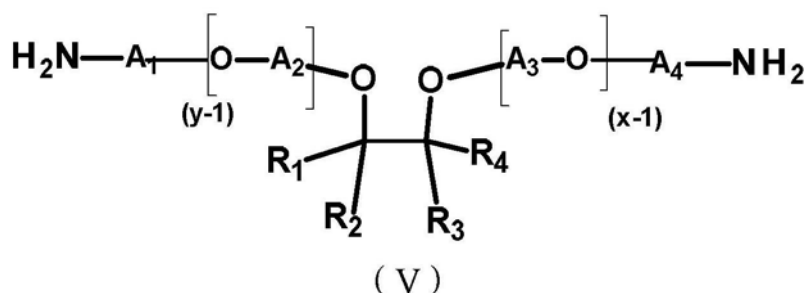
5. 根据权利要求3所述的洗涤剂组合物, 其中 A_1 - A_9 中的每一者为直链或支链的丙烯。

6. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物, 其中所述聚醚胺为式(IV)的聚醚胺:



其中R选自H或乙基基团,k为0或1,A基团可相同或不同,所述A基团选自直链或支链的丙烯基团或直链或支链的丁烯基团, $x+y+z$ 的和为3至100, $x \geq 1$ 、 $y \geq 1$ 并且 $z \geq 1$ 。

7. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中所述聚醚胺为式(V)、式(VI)的聚醚胺、或它们的混合物:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一者独立地选自H或具有2至16个碳原子的直链或支链的烷基基团; A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 中的每一者独立地选自直链或支链的丙烯或直链或支链的丁烯; $x+y$ 的和为2至100,并且 $x \geq 1$ 且 $y \geq 1$ 。

8. 根据权利要求7所述的洗涤剂组合物,其中 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 中的每一者为直链或支链的丙烯。

9. 根据权利要求7或8所述的洗涤剂组合物,其中 R_1 为具有2至8个碳原子的直链烷基基团,并且 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一者为H。

10. 根据权利要求7所述的洗涤剂组合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一者可独立地选自H、甲基基团或乙基基团,并且 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 中的每一者可为直链或支链的丁烯。

11. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中所述聚合酸为具有1000g/mol至1,000,000g/mol的分子量 M_w 的聚丙烯酸,或具有1000g/mol至1,000,000g/mol的分子量的丙烯酸与马来酸的共聚物。

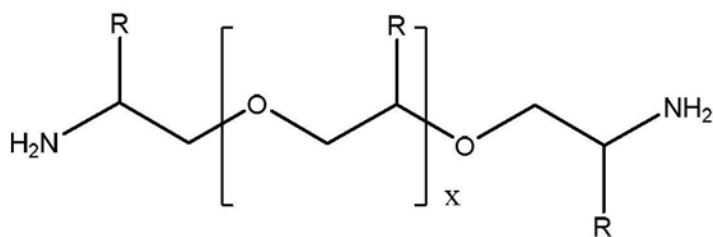
12. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中所述聚合酸为羧酸的烷氧基化的均聚物,或丙烯酸与马来酸的烷氧基化的共聚物。

13. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中所述聚合酸为羧酸的磺化的均聚物,或丙烯酸与马来酸的磺化的共聚物。

14. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物,还包含0.001重量%至1重量%的酶,其中所述酶选自脂肪酶、淀粉酶、蛋白酶、甘露聚糖酶、或它们的组合。

15. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中所述表面活性剂包含一种或多种表面活性剂,所述一种或多种表面活性剂选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂。

16. 根据权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中所述聚醚胺为式(D)的聚醚胺:



(D)

其中每个R基团独立地选自由以下各项组成的组：H、甲基基团和乙基基团，其中至少一个R基团为甲基基团，x在2至300的范围内。

17. 一种预处理或处理染污织物的方法，所述方法包括使所述染污织物与根据前述权利要求中任一项所述的洗涤剂组合物接触。

包含聚醚胺和聚合酸的盐的洗涤剂组合物

发明领域

[0001] 本发明整体涉及洗涤剂组合物,并且更具体地涉及包含聚醚胺和聚合酸的盐,尤其是适用于从染污材料中去除污渍的聚醚胺和聚合酸的盐的洗涤剂组合物。

背景技术

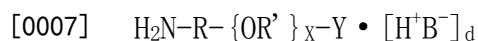
[0002] 由于由合成纤维制成的容易护理的织物日益普及,以及洗涤剂使用者的日益增加的能源成本和不断增长的生态关注,一度流行的温水和热水洗涤现在已让位于在冷水(30℃及以下)中洗涤织物。许多可商购获得的衣物洗涤剂甚至宣传适用于在15℃或甚至9℃下洗涤织物。为在此类低温下实现令人满意的洗涤结果,即与热水洗涤所获得的那些相当的结果,对于低温洗涤剂的需求尤其高。

[0003] 已知在洗涤剂组合物中包括某些添加剂以增强常规表面活性剂的洗涤能力,以便改善在30℃及以下的温度下对油渍的去除。例如,除了至少一种合成的阴离子和/或非离子表面活性剂之外还包含脂族胺化合物的衣物洗涤剂是已知的。另外,在衣物洗涤剂中使用直链的烷基改性的(仲)烷氧基丙基胺以改善在低温下的清洁是已知的。然而,这些已知的衣物洗涤剂不能在低温下实现令人满意的清洁。

[0004] 此外,使用直链的伯聚氧化烯基胺(例如Jeffamine® D-230)以稳定衣物洗涤剂中的芳香剂并且提供更持久的香味也是已知的。另外,已知使用高分子量(至少约1000的分子量)、支链的、三官能的伯胺(例如Jeffamine® T-5000聚醚胺)以抑制液体洗涤剂中的泡沫。另外,包含单醚二胺(例如,按所述醚胺混合物的重量计至少10%)的醚胺混合物、其制备方法、及其在聚合物的合成中作为固化剂或作为原料的用途是已知的。最后,使用衍生自二胺或聚胺与环氧烷的反应的化合物以及衍生自胺封端的聚醚与环氧官能化合物的反应的化合物来抑制泡沫是已知的。

[0005] 此类已知的聚醚胺在室温下通常为液体并且不结晶。在将这些产品掺入到固体洗涤剂诸如粉末或颗粒中或用于装运方面,固体成分可能是有利的。粉末或颗粒形式的聚醚胺可使得此类材料的装运更容易以及可简化固体成分的生产工艺。

[0006] 具有下式的页岩水合抑制剂是已知的:



[0008] 其中R和R'为具有1至6个碳原子的亚烷基基团;x为约1至约25的值;Y基团可为胺或烷氧基基团;并且H+B-可为在本质上有机或无机的布朗斯台德-劳里质子酸,具有合适的质子酸的示例性示例包括盐酸、氢溴酸、硫酸、磷酸、硝酸、硼酸、高氯酸、甲酸、乙酸、卤代乙酸、丙酸、丁酸、马来酸、富马酸、乙醇酸、乳酸、柠檬酸、以及这些酸的组合。

[0009] 基于丙氧基化的或丁氧基化的二醇的聚醚胺可与无机或有机酸诸如盐酸、硫酸、乙酸、乳酸或磷酸质子化,但是所形成的铵盐不结晶。

[0010] 用于含水的分散体应用的聚合酸和亲水性胺的反应产物是已知的。亲水性胺被描述为具有环氧乙烷与环氧丙烷(EO/PO)比率为约58:8至约19:3的聚醚单胺。聚合酸被描述为包含丙烯酸和马来酸的共聚物。

[0011] 存在对为粉末或颗粒形式的洗涤剂添加剂的持续需要,该洗涤剂添加剂可在低洗涤温度例如30℃或甚至更低的温度下改善清洁性能,但不会以任何方式不利地影响洗涤剂的制备和质量。更具体地,存在对粉末或颗粒形式的洗涤剂添加剂的需要,该洗涤剂添加剂可改善冷水油脂清洁,但不会不利地影响颗粒清洁。令人惊讶地,已发现包含聚醚胺和聚合酸的盐的洗涤剂组合物增强油脂去除(尤其是在冷水中),同时使得聚醚胺材料更容易装运和/或就固体洗涤剂组合物而言简化洗涤剂组合物的生产。

发明内容

[0012] 本发明通过提供洗涤剂组合物来试图解决该一种或多种需求,该洗涤剂组合物包含约1重量%至约70重量%的表面活性剂和约0.1重量%至约10重量%的聚醚胺和聚合酸的盐,其中聚醚胺包含至少两个环氧丙烷单元和/或至少两个环氧丁烷单元。

[0013] 该洗涤剂组合物还可包含一种或多种辅助清洁添加剂。

[0014] 本发明还涉及一种预处理或处理染污织物的方法,该方法包括使染污织物与本发明的洗涤剂组合物接触。

具体实施方式

[0015] 本发明的各种实施方案的特征和有益效果将由以下说明变得显而易见,该说明包括旨在给出本发明的宽泛表示的具体实施方案的示例。从这些描述和从本发明的实践,多种修改形式对于本领域的技术人员将是显而易见的。该范围不旨在限于所公开的具体形式,并且本发明涵盖了落入如权利要求所限定的本发明的实质和范围内的所有修改形式、等同形式和替代形式。

[0016] 如本文所用,术语“疏水的聚醚胺”是指在胺化反应之前在多元醇中的环氧丙烷单元和环氧丁烷单元的和大于环氧乙烷单元的数量。

[0017] 如本文所用,当用于权利要求或说明书中时,包括“所述”、“一个”和“一种”的冠词被理解为是指一种或多种受权利要求书保护的或描述的物质。

[0018] 如本文所用,术语“包括”是非限制性的。

[0019] 如本文所用,术语“基本上不含”是指成分完全不存在或仅作为另一种成分的杂质或非预期副产物的最少量的成分。“基本上不含”某一组分的组合物是指该组合物包含按组合物的重量计小于0.5%、0.25%、0.1%、0.05%或0.01%或甚至0%的组分。

[0020] 如本文所用,术语“染污材料”非特定地使用,并且可指由天然纤维或人造纤维的网络组成的任何类型的柔性材料,包括天然纤维、人造纤维和合成纤维,诸如但不限于棉、亚麻布、羊毛、聚酯、尼龙、丝绸、丙烯酸等、以及各种共混物和组合。染污材料还可指任何类型的硬质表面,包括天然表面、人造表面或合成表面,诸如但不限于砖材、花岗石、灰浆、玻璃、复合材料、乙烯树脂、硬木、金属、烹饪表面、塑料等、以及共混物和组合。

[0021] 应当理解,在本说明书中给出的每个最大数值限度包括每个更低数值限度,如同这些更低数值限度在本文中被明确地表示一样。在本说明书中给出的每个最小数值限度将包括每个更高数值限度,如同这些更高数值限度在本文中被明确地表示一样。在本说明书中给出的每个数值范围将包括落入此类更宽数值范围内的每个更窄数值范围,如同这个更窄数值范围在本文中被明确地表示一样。

[0022] 所有引用的专利和其他文献均在相关部分中以引用方式并入,如同本文中重新陈述的那样。对任何专利或其他文献的引用都不应被理解为是所引用的专利或其他文献对其作为本发明的现有技术的认可。

[0023] 在该描述中,除非另外指明,所有浓度和比率均基于洗涤剂组合物的重量计。

[0024] 洗涤剂组合物

[0025] 如本文所用,短语“洗涤剂组合物”或“清洁组合物”包括设计用于清洁染污材料的组合物和制剂。此类组合物包括但不限于衣物洗涤清洁组合物和洗涤剂、织物软化组合物、织物增强组合物、织物清新组合物、衣物洗涤预洗剂、衣物洗涤预处理剂、衣物洗涤添加剂、喷雾产物、干洗剂或组合物、衣物洗涤漂洗添加剂、洗涤添加剂、后漂洗织物处理剂、熨烫助剂、餐具洗涤组合物、硬质表面清洁组合物、单位剂量制剂、延迟递送制剂、在多孔基质或非织造片材上或之内包含的洗涤剂、以及根据本文的教导内容对本领域技术人员显而易见的其他合适的形式。此类组合物可被用作预衣物洗涤处理、后衣物洗涤处理或可在衣物洗涤操作的漂洗或洗涤循环期间被添加。洗涤剂组合物可具有选自以下的形式:液体、粉末、单相或多相单位剂量、小袋、片剂、凝胶、糊剂、棒或片。

[0026] 聚醚胺和聚合酸的盐

[0027] 如今已令人惊讶地发现,聚醚胺和聚合酸的盐,其中聚醚胺包含至少两个环氧丙烷单元和/或至少两个环氧丁烷单元,在室温下为固体,形成白色无定形粉末,并且可被用于配制粉末或颗粒洗涤剂。

[0028] 本文所述的洗涤剂组合物可包含按所述组合物的重量计约0.1%至约10%,或约0.2%至约5%,或约0.5%至约3%或约2%的聚醚胺和聚合酸的盐。

[0029] 聚醚胺

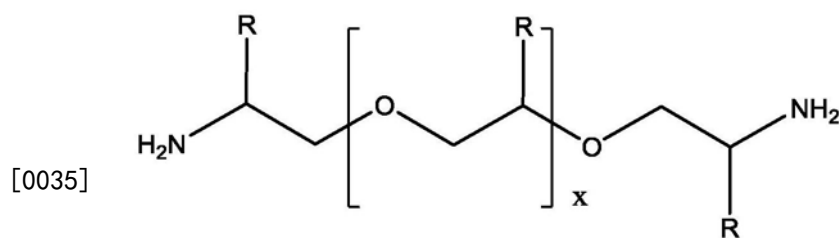
[0030] 聚醚胺可为疏水性聚醚胺。

[0031] 聚醚胺可不含或基本上不含环氧乙烷单元。

[0032] 聚醚胺可为聚醚二胺或聚醚三胺。

[0033] 聚醚胺可用聚合酸部分地中和或完全地中和。

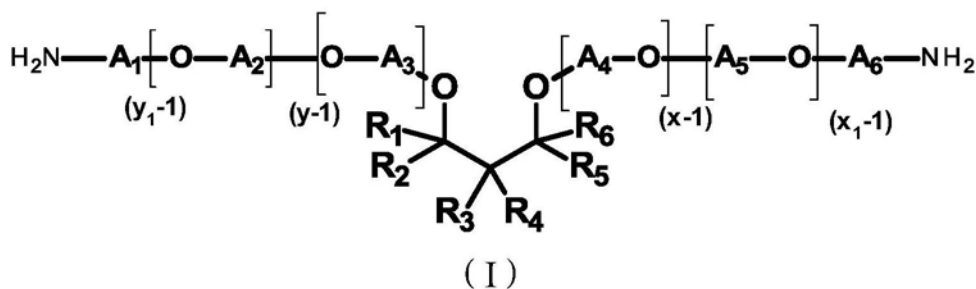
[0034] 聚醚胺可用结构式 (D) 表示:



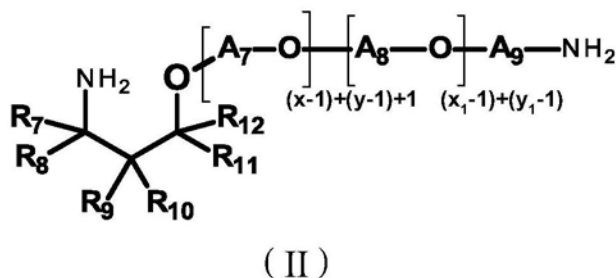
(D)

[0036] 其中每个R基团独立地选自由以下各项组成的组:H、甲基基团和乙基基团,其中至少一个R基团为甲基基团,x在约2至约300的范围内。x表明重复单元或构成聚合物的基础构件的平均数。x可为整数或分数。x可在约2和约10的范围内。式(D)的合适的聚醚胺的示例由Huntsman Corp.Texas以商品名 **Jeffamine**[®] D-230以及由BASF以商品名Baxxodur EC301出售。

[0037] 聚醚胺可为式(I)、式(II)的聚醚胺、或它们的混合物:



[0038]



[0039]

[0040] 其中 R_1 - R_{12} 中的每一者独立地选自H、烷基、环烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基,其中 R_1 - R_6 中的至少一个以及 R_7 - R_{12} 中的至少一个不同于H, A_1 - A_9 中的每一者独立地选自直链或支链的丙烯或直链或支链的丁烯,其中 $x+y$ 的和在约2至约200的范围内,其中 $x \geq 1$ 并且 $y \geq 1$,并且 x_1+y_1 的和在约2至约200的范围内,其中 $x_1 \geq 1$ 并且 $y_1 \geq 1$ 。

[0041] A_1 至 A_6 中的至少一个以及 A_7 至 A_9 中的至少一个可为直链或支链的丙烯。 A_1 至 A_9 中的每一者可为直链或支链的丙烯。

[0042] $x+y$ 的和在约2,或约3,或约4至约20,或至约10,或至约8,或至约6的范围内。 $x+y$ 的和可在约4至约6的范围内。 x_1+y_1 的和在约2,或约3,或约4至约20,或至约10,或至约8,或至约6的范围内。 $x+y$ 的和可在约4至约6的范围内。

[0043] R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 和 R_{12} 可各自为H,并且 R_3 、 R_4 、 R_9 和 R_{10} 可独立地选自C1-C16烷基或芳基。

[0044] R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 和 R_{12} 可各自为H,并且 R_3 、 R_4 、 R_9 和 R_{10} 可独立地选自丁基基团、乙基基团、甲基基团、丙基基团、戊基基团或苯基基团。

[0045] R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 和 R_{12} 可各自为H, R_3 和 R_9 可各自为乙基基团,并且 R_4 和 R_{10} 可各自为丁基基团。

[0046] x 、 x^1 、 y 和/或 y_1 可各自独立地等于3或更大,这意味着式(I)或式(II)的聚醚胺可分别具有多于一个 $[\text{A}_2-\text{O}]$ 基团、多于一个 $[\text{A}_3-\text{O}]$ 基团、多于一个 $[\text{A}_4-\text{O}]$ 基团、多于一个 $[\text{A}_5-\text{O}]$ 基团、多于一个 $[\text{A}_7-\text{O}]$ 和/或多于一个 $[\text{A}_8-\text{O}]$ 基团。 A_2 可选自乙烯、丙基、丁烯、或它们的混合物。 A_3 可选自乙烯、丙基、丁烯、或它们的混合物。 A_4 可选自乙烯、丙基、丁烯、或它们的混合物。 A_5 可选自乙烯、丙基、丁烯、或它们的混合物。 A_7 可选自乙烯、丙基、丁烯、或它们的混合物。 A_8 可选自乙烯、丙基、丁烯、或它们的混合物。

[0047] $[\text{A}_2-\text{O}]$ 可选自亚乙基氧、亚丙基氧、亚丁基氧、或它们的混合物。 $[\text{A}_3-\text{O}]$ 可选自亚乙基氧、亚丙基氧、亚丁基氧、或它们的混合物。 $[\text{A}_4-\text{O}]$ 可选自亚乙基氧、亚丙基氧、亚丁基氧、或它们的混合物。 $[\text{A}_5-\text{O}]$ 可选自亚乙基氧、亚丙基氧、亚丁基氧、或它们的混合物。 $[\text{A}_7-\text{O}]$ 可

选自亚乙基氧、亚丙基氧、亚丁基氧、或它们的混合物。[A₈-O]可选自亚乙基氧、亚丙基氧、亚丁基氧、或它们的混合物。

[0048] 当A₂、A₃、A₄和/或A₅为乙烯、丙烯和/或丁烯的混合物时,所得的烷氧基化物可具有嵌段状结构或无规结构。当A₇和/或A₈为乙烯、丙烯和/或丁烯的混合物时,所得的烷氧基化物可具有嵌段状结构或无规结构。

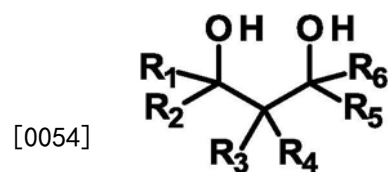
[0049] 就非限制性示例而言,当根据式(I)所述的聚醚胺中x=7时,则聚醚胺包含六个[A₄O]基团。如果A₄包含亚乙基基团和亚丙基基团的混合物,则所得的聚醚胺将包含乙氧基(EO)基团和丙氧基(PO)基团的混合物。这些基团可以无规结构(例如,E0-E0-PO-E0-PO-PO)或嵌段状结构(E0-E0-E0-PO-PO-PO)布置。在该示例性示例中,存在相等数量的不同的烷氧基基团(本文中,三个E0和三个PO),但是也可存在不同数量的每种烷氧基基团(例如,五个E0和一个PO)。此外,当聚醚胺包含呈嵌段状结构的烷氧基基团时,该聚醚胺可包含两个嵌段,如示例性示例中所示的(其中三个E0基团形成一个嵌段且三个PO基团形成另一个嵌段),或者聚醚胺可包含多于两个嵌段。上文讨论还适用于根据式(D)、式(II)、式(IV)、式(V)和式(VI)的聚醚胺。

[0050] 聚醚胺可包含式(I)和/或式(II)的各种化合物的混合物。

[0051] 式(I)或式(II)的聚醚胺可具有约290至约1000克/摩尔,或约300至约700克/摩尔,或约300至约500克/摩尔的重均分子量。聚合物的分子质量与典型分子的不同之处在于聚合反应产生由重均分子量汇总的分子量分布。本发明的聚醚胺聚合物由此分布在一定的分子量范围内。分子量的差异主要是由于合成期间按顺序排列在一起的单体单元数的差异。参照本发明的聚醚胺聚合物,单体单元为与式(III)的1,3-二醇、甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷或式(VII)的1,2-二醇反应的亚烷基氧,如环氧丙烷或环氧丁烷以分别形成烷氧基化的1,3-二醇、烷氧基化的甘油或烷氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷,或烷氧基化的1,2-二醇,它们然后被胺化以形成所得的聚醚胺聚合物。所得的聚醚胺聚合物的特征在于环氧烷单元的序列。烷氧基化反应导致环氧烷序列的分布,并因此导致分子量的分布。烷氧基化反应还产生在反应期间不反应并残留在组合物中的未反应的环氧烷单体(“未反应的单体”)。

[0052] 式(I)的聚醚胺和/或式(II)的聚醚胺可通过以下方法获得:

[0053] a) 使式(III)的1,3-二醇与环氧丙烷或环氧丁烷反应以形成丙氧基化的和/或丁氧基化的1,3-二醇,其中该1,3-二醇与环氧丙烷和/或环氧丁烷的摩尔比在约1:2至约1:10的范围内,



式(III)

[0055] 其中R₁-R₆中的每一者独立地选自H、烷基、环烷基、芳基、烷基芳基、或芳基烷基,其中R₁-R₆中的至少一者与H不同;

[0056] b) 利用氨将得自步骤a)中的烷氧基化的1,3-二醇氨化。

[0057] 在步骤a)中,1,3-二醇与环氧丙烷和/或环氧丁烷的摩尔比可在约1:3至约1:8或

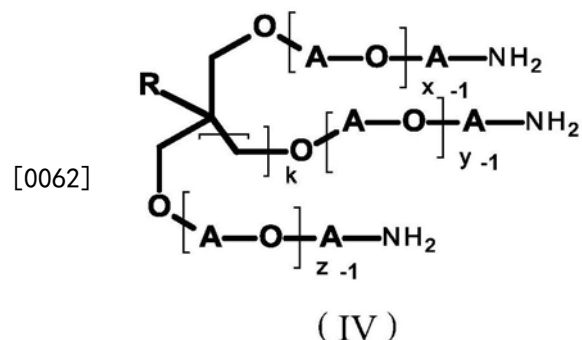
约1:4至约1:6的范围内。

[0058] 在式(III)的1,3-二醇中, R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 为H,并且 R_3 、 R_4 为C1-16烷基或芳基。式(III)的1,3-二醇选自由以下各项组成的组:2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-苯基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-戊基-2-丙基-1,3-丙二醇、以及它们的混合物。

[0059] 根据W010026030、W010026066、W009138387、W009153193、W010010075来合成取代的1,3-二醇(式III)。合适的1,3-二醇(式III)为例如:2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-戊基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-(2-甲基)丁基-2-丙基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-苯基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二丁基-1,3-丙二醇、2,2-二(2-甲基丙基)-1,3-丙二醇、2-异丙基-2-甲基-1,3-丙二醇等。优选的1,3-二醇为2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-苯基-1,3-丙二醇。

[0060] 式I和式II的聚醚胺进一步描述于美国专利申请公布序列号14/226,878中。

[0061] 聚醚胺可为式(IV)的聚醚胺,



[0063] 其中R选自H或C1-C6烷基基团,k选自0或1,A基团可相同或不同,并且A基团选自直链或支链的丙烯基团或直链或支链的丁烯基团, $x \geq 1$, $y \geq 1$ 并且 $z \geq 1$,并且 $x+y+z$ 的和在约3至约100的范围内。

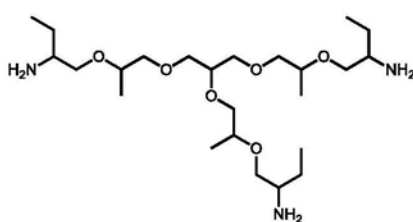
[0064] R可选自H或乙基基团。

[0065] 至少两个或至少三个A基团可为直链或支链的丁烯基团。

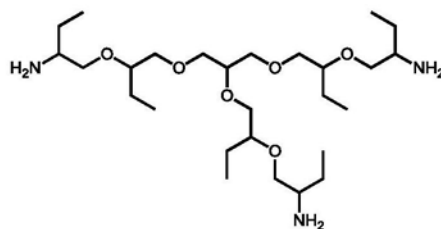
[0066] A基团中的每个A基团可为直链或支链的丙烯基团。

[0067] $x+y+z$ 的和在约3至约30,或约3至约10,或约5至约10的范围内。

[0068] 聚醚胺可选自由以下各项组成的组:式A、式B、式C、以及它们的混合物:

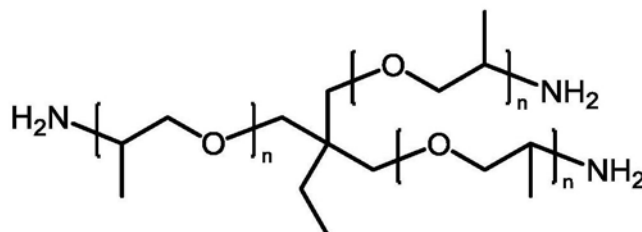


式 A



式 B

[0069]



式 C

[0070] 其中平均n为约0.5至约5。

[0071] 式(IV)的聚醚胺可由包括以下步骤的方法获得：

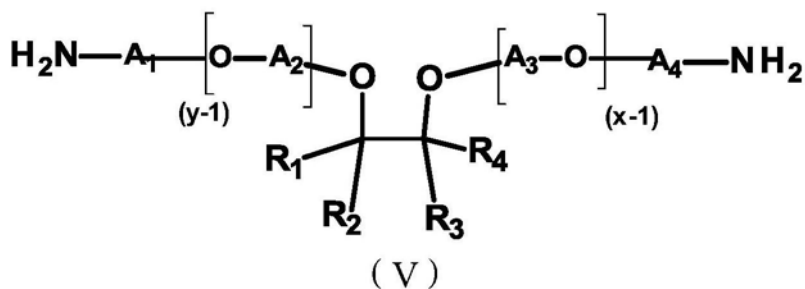
[0072] a) 将甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷与环氧丁烷和/或环氧丙烷反应,其中甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷与环氧丁烷和/或环氧丙烷的摩尔比在约1:3至约1:10的范围内,

[0073] b) 利用氨将步骤a)的烷氧基化的甘油或烷氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷氨化。

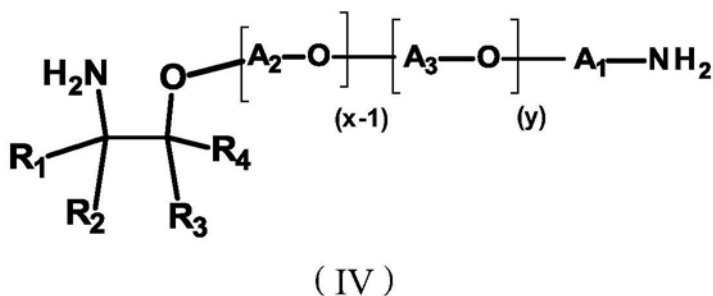
[0074] 甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷与环氧丁烷和/或环氧丙烷的摩尔比可在约1:3至约1:6,或约1:4至约1:6,或约1:5至约1:10的范围内。

[0075] 式IV的聚醚胺进一步描述于美国专利申请公布序列号14/460,376中。

[0076] 聚醚胺可为式(V)、式(VI)的聚醚胺、或它们的混合物：



[0077]

[0078] 其中R₁、R₂、R₃和R₄中的每一者独立地选自H或具有2至16个碳原子的直链或支链的烷基基团；其中A₁、A₂、A₃和A₄中的每一者独立地选自直链或支链的丙烯或直链或支链的丁

烯;其中 $x+y$ 的和在约2至约100的范围内,并且其中 $x \geq 1$ 并且 $y \geq 1$ 。

[0079] A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 可相同或不同。 A_1 - A_4 基团中的至少两者可相同,或 A_1 - A_4 基团中的至少一个可不同,或所有的 A_1 - A_4 基团可彼此不同。当 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 为丙烯和丁烯基团的混合物时,所得的烷氧基化物可具有嵌段状结构或无规结构。

[0080] A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 中的每一者都可为丙烯。

[0081] R_1 可为具有2至8个碳原子的直链烷基基团,并且 R_2 、 R_3 和 R_4 可各自为氢。

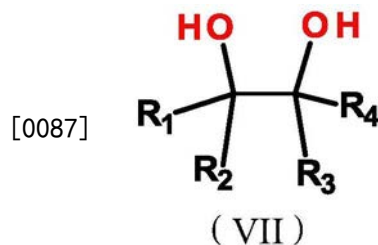
[0082] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一者可独立地选自H、甲基基团或乙基基团,并且 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 中的每一者可为直链或支链的丁烯。

[0083] $x+y$ 的和可为约2至约25,或约3至约10,或约3至约8,或约4至约6。

[0084] 式(V)或式(VI)的聚醚胺可具有约250至约700克/摩尔的重均分子量。式(V)或式(VI)的聚醚胺可具有约270至约700克/摩尔的重均分子量。式(V)或式(VI)的聚醚胺可具有约370至约570克/摩尔的重均分子量。

[0085] 式(V)的聚醚胺和/或式(VI)的聚醚胺可由包括以下步骤的方法获得:

[0086] a) 使式(VII)的1,2-二醇与环氧丙烷和/或环氧丁烷反应,其中1,2-二醇与环氧丙烷和/或环氧丁烷的摩尔比在约1:2至约1:100的范围内,



[0088] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一者独立地选自H或具有2至16个碳原子的直链或支链的烷基基团,

[0089] b) 利用氨来将步骤a)的烷氧基化的1,2-二醇氨化。

[0090] 1,2-二醇与环氧丙烷和/或环氧丁烷的摩尔比可在约1:3至约1:8的范围内。1,2-二醇与环氧丙烷和/或环氧丁烷的摩尔比可在约1:3至约1:6的范围内。1,2-二醇与环氧丙烷和/或环氧丁烷的摩尔比可在约1:3至约1:4的范围内。

[0091] 在式(VII)的1,2-二醇中, R_1 可为具有3至8个碳原子的直链或支链的烷基基团,并且 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一者可为H。 R_1 可为甲基基团,并且 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一者可为H。 R_1 可为乙基基团,并且 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一者可为H。 R_1 和 R_3 中的每一者可为甲基基团并且 R_2 和 R_4 中的每一者可为H。式(VII)的1,2-二醇可选自由以下各项组成的组:1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,2-乙二醇、3,4-己二醇、2,3-戊二醇、以及它们的混合物。式(VII)的1,2-二醇可选自由以下各项组成的组:1,2-戊二醇、1,2-己二醇、1,2-庚二醇、1,2-辛二醇、1,2-壬二醇、1,2-癸二醇和1,2-十二烷二醇、1,2-十四烷二醇、1,2-十六烷二醇、1,2-十八烷二醇、以及它们的混合物。

[0092] 步骤a): 烷氧基化

[0093] 式(III)的1,3-二醇,式(VII)的甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷或1,2-二醇根据本领域已知的一般烷氧基化步骤可与亚烷基氧例如环氧丙烷、环氧丁烷反应,以分别形成烷氧基化的1,3-二醇、烷氧基化的甘油或烷氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷、或烷氧基化的1,2-二醇。

[0094] 烷氧基化反应可被执行的式(III)的1,3-二醇与环氧丙烷和/或环氧丁烷的摩尔比可在约1:2至约1:10,或约1:3至约1:8,或约1:4至约1:6的范围内。

[0095] 烷氧基化反应可被执行的1,1,1-三羟甲基丙烷与环氧丁烷和/或环氧丙烷的摩尔比可在约1:3至约1:10,或约1:3至约1:6,或约1:5至约1:10的范围内。

[0096] 烷氧基化反应被执行的式(VII)的1,2-二醇与环氧丙烷和/或环氧丁烷的摩尔比可在约1:3至约1:10的范围内,或在约1:3至约1:8的范围内,或约1:3至约1:4的范围内。

[0097] 烷氧基化反应一般在催化剂存在下在约70℃至约200℃并且通常约80℃至约160℃的反应温度下在水溶液中进行。该反应可在至多约10巴,并且尤其是至多约8巴的压力下受到影响。

[0098] 合适的催化剂的示例为碱性催化剂,诸如碱金属和碱土金属的氢氧化物,诸如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙;碱金属醇盐,具体地讲是C₁-C₄-醇钠和醇钾,诸如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾;碱金属和碱土金属的氢化物,诸如氢化钠和氢化钙;以及碱金属碳酸盐,诸如碳酸钠和碳酸钾。优选碱金属氢氧化物,尤其优选氢氧化钾和氢氧化钠。基于式(III)的1,3-二醇和亚烷基氧,或甘油和亚烷基氧,或1,1,1-三羟甲基丙烷和亚烷基氧,或式(VII)的1,2-二醇和亚烷基氧的总量,对于碱通常的用量为约0.05至约10重量%,具体地约0.1至约2重量%。

[0099] 步骤b): 胺化

[0100] 胺化在含铜、含镍和含钴的催化剂存在下进行。

[0101] 在其被氢还原之前,催化剂的催化活性材料包含铝、铜、镍和钴的氧化合物,以及以SnO计算在约0.2至约5.0重量%范围内的锡的氧化合物。

[0102] 烷氧基化的1,3-二醇、烷氧基化的甘油或烷氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷或烷氧基化的1,2-二醇可在氢和包含镍的催化剂的存在下利用氢还原胺化。合适的催化剂描述于WO 2011/067199A1、和WO2011/067200A1、和EP0696572B1中。优选的催化剂为包含负载的铜、镍和钴的催化剂,其中在其被氢还原之前,催化剂的催化活性物质包含铝、铜、镍和钴的氧化合物,以及以SnO计算在约0.2至约5.0重量%范围内的锡的氧化合物。其他优选的催化剂为包含负载的铜、镍和钴的催化剂,其中在其被氢还原之前,催化剂的催化活性材料包含铝、铜、镍、钴和锡的氧化合物,以及各自分别以Y₂O₃、La₂O₃、Ce₂O₃和Hf₂O₃计算按重量计约0.2至约5.0%范围内的钇、镧、铈和/或铪的氧化合物。另一种优选的催化剂为锆、铜、镍催化剂,其中催化活性组合物包含以ZrO₂计算约20重量%至约85重量%的含氧的锆化合物,以CuO计算约1重量%至约30重量%的铜的含氧化合物,以NiO计算约30重量%至约70重量%的镍的含氧化合物,分别以Al₂O₃和MnO₂计算约0.1重量%至约5重量%的铝和/或锰的含氧化合物。

[0103] 就还原胺化步骤而言,可使用负载型催化剂以及非负载型催化剂。该负载型催化剂可如下所述来获得:使用本领域熟知的技术将催化剂组合物的金属组分沉积到本领域技术人员已知的载体材料上(包括但不限于氧化铝、二氧化硅、炭、碳、石墨、粘土、丝光沸石的已知形式;以及分子筛),以提供负载型催化剂。当催化剂是负载型时,催化剂的载体颗粒可具有规则的或不规则型式的任何几何形状,例如球形、片形或圆柱体形。

[0104] 该方法可以连续模式或不连续模式例如在搅拌的釜式反应器中或管式反应器中或固定床反应器中进行。反应器的设计也不仅仅是关键的。其中的进料可以是向上流动或

向下流动的,并且可采用优化反应器中的活塞流的反应器中的设计特征结构。

[0105] 在胺化反应条件下,可形成包含仲胺或叔胺官能团的副产物。例如,仲胺由完全胺化或部分地胺化的二醇与另一个完全胺化和/或部分地胺化的二醇的反应获得。例如,叔胺经由仲胺与另一个完全胺化或部分地胺化的二醇的反应形成。

[0106] 胺化度可介于约50至约100%,或约60%至约100%,或约70%至约100%,或约90至约100%之间。

[0107] 胺化度由总胺值(AZ)除以可乙酰化物值(AC)和叔胺值(叔AZ)的总和乘以100来计算:(总AZ:(AC+叔AZ)) $\times$ 100)。总胺值(AZ)根据DIN 16945来测定。总可乙酰化物值(AC)根据DIN 53240来测定。仲胺和叔胺根据ASTM D2074-07来测定。

[0108] 羟基值由(总可乙酰化物值+叔胺值)-总胺值来计算。

[0109] 聚醚胺和聚合酸的盐可由包括以下步骤的方法获得:

[0110] c) 如下文所述,将聚醚胺(如,式D、式I、式II、式IV、式V和/或式VI的聚醚胺)与聚合酸的水性溶液(如,多元羧酸)混合,

[0111] d) 如下文所述,通过喷雾干燥或喷雾制粒从水性溶液中去除水。

[0112] 步骤c):向聚醚胺添加聚合酸。

[0113] 在25℃度下,将聚醚胺(如,式D、式I、式II、式IV、式V和/或式VI的聚醚胺)混合到聚合酸水性溶液中(如,多元羧酸),其中聚合酸基团与聚醚胺中的氨基基团的摩尔比可在约100:1至约1:1的范围,通常在约10:1至约2:1的范围。

[0114] 聚合酸

[0115] 该聚合酸可为多元羧酸。

[0116] 该聚合酸可为C3-C6羧酸或二元羧酸的均聚物或丙烯酸和马来酸的共聚物。该聚合酸可为部分中和的,例如利用氢氧化钠,并且因此该聚合酸还可包含羧酸基团的钠盐。

[0117] 该聚合酸可为C3-C6羧酸的烷氧基化的均聚物或丙烯酸和马来酸的烷氧基化的共聚物。

[0118] 烷氧基化的聚羧酸酯可通过例如聚(甲基)丙烯酸酯来制备。化学上,这些材料包含聚(甲基)丙烯酸酯,其每隔7-8个(甲基)丙烯酸酯单元具有一个乙氧基侧链。侧链由式-(CH₂CH₂O)_m(CH₂)_nCH₃表示,其中m为2-3并且n为6-12。该侧链酯连接到聚丙烯酸酯“主链”,以提供“梳型”聚合物结构。该分子量可变化,但是通常在约2000至约50,000的范围内。

[0119] 聚合酸可为羧酸的磺化的均聚物或丙烯酸和马来酸的磺化的共聚物。

[0120] 该聚合酸可为包括衍生自包含醚键的单体的结构单元和衍生自包含磺酸基团的单体的结构单元的羧酸三元共聚物。

[0121] 该聚合酸可为具有如通过凝胶渗透色谱法确定的约1,000g/mol至约1,000,000g/mol的分子量Mn的聚丙烯酸,并且指的是游离酸。该聚合酸可为丙烯酸和马来酸的共聚物,其具有约1000g/mol至约1,000,000g/mol的分子量。

[0122] 聚醚胺(如式D、式I、式II、式IV、式V和/或式VI的聚醚胺)和聚合酸的混合可在水的存在下执行。混合可以聚合酸的水性溶液和聚醚胺的水性溶液或乳液(如式D、式I、式II、式IV、式V和/或式VI的聚醚胺)在容器中混合,典型地以同时搅拌的方式进行。该聚合酸的溶液可在环境温度下被提供,并且聚醚胺(如式D、式I、式II、式IV、式V和/或式VI的聚醚胺)可作为溶液被添加。

[0123] 作为混合的结果,所形成的此类溶液的总固含量可在约10至约90%的范围内。

[0124] 作为混合的结果,所形成的此类溶液或浆液可具有在约3至约9,或约5至约8,或约6至约8的范围内的pH值。

[0125] 混合可在具有机械支持,例如振动或搅拌下执行。

[0126] 步骤d) 去除水

[0127] 在步骤d) 中,执行喷雾干燥或喷雾造粒,使用具有至少约125℃入口温度的气体。在下文中还被称为“热气”的该气体可为氮气、稀有气体或空气。在步骤d) 期间,存在于步骤c) 的溶液中大多数的水可被去除,例如至少约55%。或至少约65%的水。最多约99%的水可被去除。

[0128] 经由蒸馏、通常在减压下可去除水。在蒸馏之前,经由相分离可去除一部分水。任选地,所得的固体被研磨。

[0129] 可使用干燥容器,例如喷雾腔室或喷雾塔,其中通过使用流化床来执行喷雾造粒工艺。此类干燥容器可利用通过任何干燥方法诸如喷雾干燥或蒸发结晶获得的聚醚胺(如式D、式I、式II、式IV、式V和/或式VI的聚醚胺)和聚合酸的固体混合物的流化床填充,并且聚醚胺(如式D、式I、式II、式IV、式V和/或式VI的聚醚胺)和聚合酸的溶液连同热气流一起被喷雾到此类流化床上或中。该热气入口气流可具有在约125℃至约350℃或约160℃至约220℃的范围内的温度。

[0130] 该流化床可具有在约80℃至约150℃或约100℃至约120℃的范围内的温度。

[0131] 喷雾通过每个干燥容器一个或多个喷嘴执行。合适的喷嘴例如高压转鼓式喷雾器、旋转喷雾器、单一流体喷嘴和双流体喷嘴、双流体喷嘴。第一流体为步骤c) 之后获得的溶液,第二流体例如具有约1.1至约7巴的压力的压缩气体。

[0132] 在喷雾造粒期间形成的小滴可具有在约10至约500μm,或约20至约180μm,或约30至约100μm的范围内的平均直径。

[0133] 离开干燥容器的废气可具有在约40至约140℃,或约80至约110℃的范围内的温度,但是无论如何比热气流的更冷。离开干燥容器的废气的温度以及存在于干燥容器中固体产品的温度可相同。

[0134] 喷雾造粒可通过执行两个或更多个连续的喷雾干燥方法例如在至少两个层叠的喷雾干燥器,例如在至少两个连续的层叠喷雾塔或一个喷雾塔和一个喷雾腔室的组合物中执行,其中该喷雾腔室包含流化床。在第一干燥器中,喷雾干燥方法以如下的方式执行。

[0135] 喷雾干燥可在喷雾干燥器例如喷雾腔室或喷雾塔中执行。以通常高于环境温度的温度例如在约50至约95℃范围内的温度在步骤c) 之后获得的溶液通过一个或更多个喷雾嘴被引入到喷雾干燥器中,然后被引入到热气入口气流中例如氮气或空气中,该溶液或浆液被转变成小滴并且水被气化。热气入口气流可具有在约125至约350℃范围内的温度。

[0136] 第二喷雾干燥器利用具有得自第一喷雾干燥器的固体的流化床填充,并且根据上述步骤获得的溶液或浆液连同热气入口气流一起被喷雾到流化床上或中。热气入口气流可具有在约125至约350℃,通常约160至约220℃范围内的温度。

[0137] 步骤d) 中的聚醚胺(如式D、式I、式II、式IV、式V和/或式VI的聚醚胺)和聚合酸的平均驻留时间分别在约2分钟至约4小时,通常约30分钟至约2小时的范围内。

[0138] 在步骤d) 中干燥容器内的压力可为标准气压±100毫巴,通常标准气压±20毫巴,

例如比标准气压低一毫巴。

[0139] 在执行步骤d)之前,可将一种或更多种添加剂添加到根据步骤c)获得的溶液中。

[0140] 合成实施例

[0141] 实施例1

[0142] 以商品名Baxxodur EC301[®] (BASF)出售的2.5g聚醚胺(2-氨基甲基乙基)- ω -(2-氨基甲基乙氧基)-聚(氧代(甲基-1,2-乙烷二基))在室温下被添加到10.0g的50重量%的丙烯酸和马来酸的共聚物的水性溶液中。丙烯酸和马来酸的共聚物具有约70,000g/mol的平均分子量Mn(通过凝胶渗透色谱法来测量,利用聚苯乙烯磺酸来校准)和丙烯酸与马来酸4:1的摩尔比。将温度提高到50℃。将混合物另外搅拌达1小时而没有外部加热。在真空中去除水(0.7毫巴)。在研磨后,获得4.5g白色无气味的晶体。水中10%的溶液的pH:6。

[0143] 实施例2

[0144] 以商品名Baxxodur EC301[®] (BASF)出售的25.0g聚醚胺(2-氨基甲基乙基)- ω -(2-氨基甲基乙氧基)-聚(氧代(甲基-1,2-乙烷二基))在室温下被添加到100.0g的50重量%的丙烯酸均聚物的钠盐水性溶液中。丙烯酸均聚物的钠盐具有约4,000g/mol的分子量(通过凝胶渗透色谱法来测量,利用聚苯乙烯磺酸来校准)。将温度提高到41℃。在60℃下将混合物另外搅拌2小时。在真空中去除水(0.7毫巴)。在研磨后,获得70.0g淡黄色晶体。水中10%溶液的pH为6。

[0145] 实施例3

[0146] 62.5g得自2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇,每个OH用2.0mol的环氧丙烷烷氧基化,并且胺化(胺值278.2mg KOH/g)的聚醚胺在室温下被添加到250.0g的50重量%丙烯酸和马来酸的共聚物的水性溶液中。丙烯酸和马来酸的共聚物具有约70,000g/mol的分子量(通过凝胶渗透色谱法来测量,利用聚苯乙烯磺酸来校准)和丙烯酸与马来酸4:1的摩尔比。将温度增加至50℃。在60℃下将混合物搅拌达另外的2小时。在真空中去除水(0.7毫巴)。在研磨后,获得85.0g白色无气味的晶体。水中10%溶液的pH为6,水含量:0.9%。

[0147] 实施例4

[0148] 25.0g得自2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇,每个OH用2.0mol的环氧丙烷烷氧基化,并且胺化(胺值278.2mg KOH/g)的聚醚胺在室温下被添加到100.0g的50重量%的丙烯酸均聚物的钠盐水性溶液中。丙烯酸均聚物的钠盐具有约4,000g/mol的分子量(通过凝胶渗透色谱法来测量,利用聚苯乙烯磺酸来校准)。将温度提高到42℃。在60℃下将混合物另外搅拌2小时。获得两相体系并且水相被丢弃。有机相在60℃在真空下中(0.7毫巴)干燥。在研磨后,获得71.0g白色无气味的晶体。水中10%溶液的pH为4.1,水含量:0.9%。

[0149] 实施例5

[0150] 25.0g得自2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇,每个OH用2.0mol的环氧丙烷烷氧基化,并且胺化(胺值278.2mg KOH/g)的聚醚胺在室温下被添加到100.0g的50重量%丙烯酸和马来酸的共聚物的水性溶液中。丙烯酸和马来酸的共聚物具有约3,000g/mol的分子量(通过凝胶渗透色谱法来测量,利用聚苯乙烯磺酸来校准)和丙烯酸与马来酸1.7:1的摩尔比。将温度提高到39℃。在60℃下将混合物另外搅拌2小时。在真空中去除水(0.7毫巴)。在研磨后,获得71.5g粘的黄色晶体。水中10%溶液的pH为3.5,水含量:0.9%。

[0151] 表面活性剂

[0152] 该洗涤剂组合物包含一种或多种表面活性剂。该洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计约1%至约70%的表面活性剂。该洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计约2%至约60%的表面活性剂。该洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计约5%至约30%的表面活性剂。该表面活性剂可选自由以下各项组成的组：阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂、以及它们的混合物。该表面活性剂可为去污表面活性剂，该去污表面活性剂涵盖向染污材料提供清洁、去污或衣物洗涤有益效果的任何表面活性剂或表面活性剂的混合物。

[0153] 阴离子表面活性剂

[0154] 该洗涤剂组合物可包含阴离子表面活性剂。该洗涤剂组合物可基本上由或甚至由阴离子表面活性剂组成。

[0155] 合适的阴离子表面活性剂的具体非限制性示例包括任何常规的阴离子表面活性剂。这可包括硫酸盐去污表面活性剂例如烷氧基化和/或非烷氧基化的烷基硫酸盐材料，和/或磺酸去污表面活性剂例如烷基苯磺酸盐。

[0156] 烷氧基化烷基硫酸盐材料包括也被称为烷基醚硫酸盐或烷基多乙氧基化硫酸盐的乙氧基化的烷基硫酸盐表面活性剂。乙氧基化烷基硫酸盐的示例包括有机硫反应产物的水溶性盐，具体地碱金属、铵和链烷醇铵盐，该有机硫酸反应产物在它们的分子结构中具有包含约8至约30个碳原子的烷基基团和磺酸及其盐。（被包括在术语“烷基”中的是酰基基团的烷基部分）。在一些示例中，烷基基团包含约15个碳原子至约30个碳原子。在其他示例中，烷基醚硫酸盐表面活性剂可为烷基醚硫酸盐的混合物，该混合物具有约12至30个碳原子范围内的平均（算术平均）碳链长度，并且在一些示例中具有约25个碳原子的平均碳链长度，并且具有约1mol至4mol环氧乙烷的平均（算术平均）乙氧基化度，并且在一些示例中具有1.8mol环氧乙烷的平均（算术平均）乙氧基化度。在另外的示例中，烷基醚硫酸盐表面活性剂可具有介于约10个碳原子至约18个碳原子之间的碳链长度，和约1至约6mol环氧乙烷的乙氧基化度。在其他示例中，烷基醚硫酸盐表面活性剂可包含峰值乙氧基化物分布。

[0157] 非乙氧基化烷基硫酸盐也可被添加到所公开的洗涤剂组合物中并且用作阴离子表面活性剂组分。非烷氧基化例如非乙氧基化烷基硫酸盐表面活性剂的示例包括通过高级C₈-C₂₀脂肪醇的硫酸化制得的那些表面活性剂。在一些示例中，伯烷基硫酸盐表面活性剂具有通式：ROSO₃⁻M⁺，其中R通常为直链C₈-C₂₀烃基基团，该R可为直链或支链的，并且M为水增溶阳离子。在一些示例中，R为C₁₀-C₁₅烷基，并且M为碱金属。在其他示例中，R为C₁₂-C₁₄烷基，并且M为钠。

[0158] 其他可用的阴离子表面活性剂可包括烷基苯磺酸的碱金属盐，其中直链（线性）或支链构型的烷基基团包含约9至约15个碳原子。在一些示例中，烷基基团为直链的。此类直链烷基苯磺酸盐被称为“LAS”。在其他示例中，直链烷基苯磺酸盐可在烷基基团中具有约11至14个碳原子平均数。在具体示例中，线性直链烷基苯磺酸盐可在烷基基团中具有约11.8个碳原子的碳原子平均数，其可被缩写为C_{11.8}LAS。

[0159] 合适的烷基苯磺酸盐（LAS）可通过将可商购获得的直链烷基苯（LAB）磺化获得；合适的LAB包括低级2-苯基LAB诸如由Sasol以商品名 Isochem[®]提供的那些或由 Petresa 以商

品名 **Petrelab**[®] 提供的那些、其他合适的 LAB 包括高级 2-苯基 LAB 诸如由 Sasol 以商品名 **Hyblene**[®] 提供的那些。合适的阴离子去污表面活性剂是通过 DETAL 催化方法获得的烷基苯磺酸盐, 虽然其他合成途径诸如 HF 也是合适的。可使用 LAS 的镁盐。

[0160] 去污表面活性剂可为中链支化的去污表面活性剂, 例如中链支化的阴离子去污表面活性剂, 诸如中链支化的烷基硫酸盐和/或中链支化的烷基苯磺酸盐。

[0161] 可用于本文的其他阴离子表面活性剂为以下物质的水溶性盐: 包含约 8 至约 24 个 (并且在一些示例中约 12 至 18 个) 碳原子的链烷磺酸盐和仲烷烃磺酸盐; 烷基甘油基醚磺酸盐, 尤其是 C₈₋₁₈ 醇的那些醚 (例如, 衍生自牛脂和椰子油的那些)。烷基苯磺酸盐与上述链烷磺酸盐、仲烷烃磺酸盐和烷基甘油基醚磺酸盐的混合物也是可用的。其他合适的阴离子表面活性剂包括甲酯磺酸盐和烷基醚羧酸盐。

[0162] 阴离子表面活性剂可以酸形式存在, 并且酸形式可被中和以形成表面活性剂盐。用于中和的典型试剂包括碱性金属抗衡离子诸如氢氧化物, 例如 NaOH 或 KOH。用于中和其酸形式的阴离子表面活性剂的其他合适的试剂包括氨、胺或链烷醇胺。链烷醇胺的非限制性示例包括单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、以及本领域已知的其他直链或支链的链烷醇胺; 合适的链烷醇胺包括 2-氨基-1-丙醇、1-氨基丙醇、单异丙醇胺、或 1-氨基-3-丙醇。可全部或部分程度完成胺中和, 例如可利用钠或钾来中和阴离子表面活性剂混合物的一部分并且可用利用胺或链烷醇胺来中和阴离子表面活性剂混合物的一部分。

[0163] 非离子表面活性剂

[0164] 该洗涤剂组合物可包含非离子表面活性剂。该洗涤剂组合物可包含按洗涤剂组合物的重量计约 0.1% 至约 50% 的非离子表面活性剂。该洗涤剂组合物可包含按洗涤剂组合物的重量计约 0.1% 至约 25%, 或约 0.1% 至约 15% 的非离子表面活性剂。该洗涤剂组合物可包含按洗涤剂组合物的重量计约 0.3% 至约 10% 的非离子表面活性剂。

[0165] 可用于本文的合适的非离子表面活性剂可包括任何常规非离子表面活性剂。这些可包括例如烷氧基化脂肪醇和氧化胺表面活性剂。在一些示例中, 该洗涤剂组合物可包含乙氧基化非离子表面活性剂。该非离子表面活性剂可选自由式 R(OC₂H₄)_nOH 表示的乙氧基化醇和乙氧基化烷基苯酚, 其中 R 选自由以下各项组成的组: 包含约 8 至约 15 个碳原子的脂族烃基和其中烷基基团包含约 8 至约 12 个碳原子的烷基苯基基团, 并且 n 的平均值为约 5 至约 15。该非离子表面活性剂可选自乙氧基化醇, 在该醇中具有平均约 24 个碳原子和每摩尔醇约 9 摩尔环氧乙烷的平均乙氧基化度。

[0166] 可用于本文的非离子表面活性剂的其他非限制性示例包括: C₈-C₁₈ 烷基乙氧基化物, 诸如得自 Shell 的 **NEODOL**[®] 的非离子表面活性剂; C₆-C₁₂ 烷基酚烷氧基化物, 其中该烷氧基化单元可为乙氧基化单元、丙氧基化单元、或它们的混合物; 与环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物的 C₁₂-C₁₈ 醇和 C₆-C₁₂ 烷基酚缩合物, 诸如得自 BASF 的 **Pluronic**[®]; C₁₄-C₂₂ 中链支化醇, BA; C₁₄-C₂₂ 中链支化烷基烷氧基化物, BAE_x, 其中 x 为 1 至 30; 烷基多糖, 尤其是烷基多葡萄糖苷; 多羟基脂肪酸酰胺; 以及醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂。

[0167] 合适的非离子去污表面活性剂还包括烷基多葡萄糖苷和烷基烷氧基化醇。合适的非离子表面活性剂还包括以商品名 **Lutensol**[®] 由 BASF 销售的那些表面活性剂。

[0168] 非离子表面活性剂可选自烷基烷氧基化醇,诸如C₈₋₁₈烷基烷氧基化醇,例如C₈₋₁₈烷基乙氧基化醇。烷基烷氧基化醇可具有约1至约50,或约1至约30,或约1至约20,或约1至约10,或约1至约7,或约1至约5,或约3至约7的平均烷氧基化度。该烷基烷氧基化醇可以是直链或支链的,取代或未取代的。

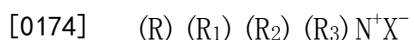
[0169] 阳离子表面活性剂

[0170] 该洗涤剂组合物可包含阳离子表面活性剂。该洗涤剂组合物可包含按洗涤剂组合物的重量计约0.1%至约10%,或约0.1%至约7%,或约0.1%至约5%,或约1%至约4%的阳离子表面活性剂。本发明的洗涤剂组合物可基本上不含阳离子表面活性剂以及在pH 7以下或在pH 6以下变成阳离子的表面活性剂。

[0171] 该阳离子表面活性剂的非限制性示例包括:可具有至多26个碳原子的季铵表面活性剂,其包括:烷氧基化季铵(AQA)表面活性剂;二甲基羟乙基季铵;二甲基羟乙基月桂基氯化铵;聚胺阳离子表面活性剂;阳离子酯表面活性剂;和氨基表面活性剂,例如酰氨基丙基二甲基胺(APA)。

[0172] 合适的阳离子去污表面活性剂还包括烷基吡啶鎓化合物、烷基季铵化合物、烷基季磷化合物、烷基三元钼化合物、以及它们的混合物。

[0173] 合适的阳离子去污表面活性剂为具有以下通式的季铵化合物:



[0175] 其中,R为直链或支链的、取代或未取代的C₆₋₁₈烷基或烯基部分,R₁和R₂独立地选自甲基或乙基部分,R₃为羟基、羟甲基或羟乙基部分,X为提供电中性的阴离子,合适的阴离子包括:卤离子例如氯离子;硫酸根;和磺酸根。合适的阳离子去污表面活性剂为单C₆₋₁₈烷基单羟乙基二甲基氯化铵。高度合适的阳离子去污表面活性剂是单-C₈₋₁₀烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物,单-C₁₀₋₁₂烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物和单-C₁₀烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物。

[0176] 两性离子表面活性剂

[0177] 该洗涤剂组合物可包含两性离子表面活性剂。该两性离子表面活性剂的示例包括:仲胺和叔胺的衍生物,杂环仲胺和叔胺的衍生物,或季铵、季磷鎓或叔钼化合物的衍生物。两性离子表面活性剂适合地包括甜菜碱,其包括烷基二甲基甜菜碱和椰油二甲基酰胺丙基甜菜碱、C₈至C₁₈(例如C₁₂至C₁₈)氧化胺以及磺基和羟基甜菜碱,诸如N-烷基-N,N-二甲基氨基-1-丙磺酸盐,其中烷基基团可为C₈至C₁₈。

[0178] 两性表面活性剂

[0179] 该洗涤剂组合物可包含两性表面活性剂。该两性表面活性剂的示例包括仲胺或叔胺的脂族衍生物,或杂环仲胺和叔胺的脂族衍生物,其中脂族基团可为直链或支链,并且其中脂族取代基中的一个包含至少约8个碳原子,或约8至约18个碳原子,并且脂族取代基中的至少一个包含水增溶性阴离子基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根。落在该定义内的化合物的示例为3-(十二烷基氨基)丙酸钠、3-(十二烷基氨基)丙-1-磺酸钠、2-(十二烷基氨基)乙基硫酸钠、2-(二甲基氨基)十八烷酸钠、3-(N-羧甲基十二烷基氨基)丙-1-磺酸二钠、十八烷基-亚氨基二乙酸二钠、1-羧甲基-2-十一烷基咪唑钠和N,N-双(2-羟乙基)-2-硫酸根合-3-十二烷氧基丙胺钠。合适的两性表面活性剂还包括肌氨酸盐、甘氨酸盐、牛磺酸盐、以及它们的混合物。

[0180] 支化的表面活性剂

[0181] 该洗涤剂组合物可包含支化的表面活性剂。合适的支化的表面活性剂包括支化的阴离子表面活性剂,其选自支化的硫酸盐或支化的磺酸盐表面活性剂,例如支化的烷基硫酸盐、支化的烷基烷氧基化硫酸盐和支化的烷基苯磺酸盐,其包含一个或多个无规烷基支链,例如C₁₋₄烷基基团,通常为甲基和/或乙基基团。

[0182] 支化的去污表面活性剂可为中链支化的去污表面活性剂,例如中链支化的阴离子去污表面活性剂,诸如中链支化的烷基硫酸盐和/或中链支化的烷基苯磺酸盐。

[0183] 支化的表面活性剂可包括由下式表示的较长烷基链、中链支化的表面活性剂化合物:

[0184] A_b-X-B

[0185] 其中:

[0186] (a) A_b为疏水性C₉至C₂₂(基团中的总碳),通常约C₁₂至约C₁₈中链支化的烷基部分,其具有:(1)在8至21个碳原子范围内的连接至-X-B部分的最长直链碳链;(2)从该最长直链碳链支化的一个或多个C₁-C₃烷基部分;(3)支化烷基部分中的至少一个支化烷基部分直接连接至最长直链碳链在2位碳(自连接至-X-B部分的碳#1计)至 ω -2位碳(末端碳减2个碳,即从最长直链碳链末端计的第三个碳)范围内的位置处的碳;并且(4)该表面活性剂组合物在上式A_b-X部分中的平均碳原子总数在大于14.5至约17.5(通常约15至约17)范围内;

[0187] b) B为亲水性部分,其选自硫酸盐、磺酸盐、氧化胺、聚亚烷基氧(诸如聚亚乙基氧和聚亚丙基氧)、烷氧基化硫酸盐、多羟基部分、磷酸酯、甘油磺酸盐、聚葡萄糖酸盐、聚磷酸酯、膦酸盐、磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酰胺酸盐、聚烷氧基化羧酸盐、葡萄糖酰胺、牛磺酸盐、肌氨酸盐、甘氨酸盐、羟乙磺酸盐、二链烷醇酰胺、单链烷醇酰胺、单链烷醇酰胺硫酸盐、二乙二醇酰胺、二乙二醇酰胺硫酸盐、甘油酯、甘油酯硫酸盐、甘油醚、甘油醚硫酸盐、聚甘油醚、聚甘油醚硫酸盐、脱水山梨糖醇酯、聚烷氧基化脱水山梨糖醇酯、胺基烷烃磺酸盐、酰胺基丙基甜菜碱、烷基化季铵盐、烷基化/多羟基烷基化季铵盐、烷基化/多羟基化氧丙基季铵盐、咪唑啉、2-基-琥珀酸盐、磺化烷基酯、以及磺化脂肪酸(值得注意的是多于一个疏水性部分可连接至B上,例如以(A_b-X)_z-B形式从而产生二甲基季铵盐);并且

[0188] (c) X选自-CH₂-和-C(O)-。

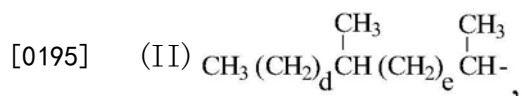
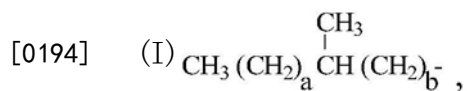
[0189] 一般来讲,在上式中,A_b部分不具有任何季型取代的碳原子(即4个碳原子直接连接至一个碳原子)。取决于选择的亲水性部分(B),所得的表面活性剂可为阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂、或两性表面活性剂。B可为硫酸盐并且所得的表面活性剂可为阴离子的。

[0190] 支化的表面活性剂可包括上式的较长烷基链的、中链支化的表面活性剂化合物,其中A_b部分为具有下式的支化伯烷基部分:



[0192] 其中该式的支化伯烷基部分(包括R、R¹和R²支链)中的碳原子总数为13至19;R、R¹和R²各自独立地选自氢和C₁-C₃烷基(通常为甲基),前提条件是R、R¹和R²不均为氢,并且当z为0时,至少R或R¹不为氢;w为0至13的整数;x为0至13的整数;y为0至13的整数;z为0至13的整数;并且w+x+y+z为7至13。

[0193] 支化的表面活性剂可包括上式的较长烷基链的、中链支化的表面活性剂化合物，其中A_b部分为具有选自下式的支化伯烷基部分：



[0196] 或它们的混合物；其中a、b、d和e为整数，a+b为10至16，d+e为8至14，并且其中另外

[0197] 当a+b=10时，a为2至9的整数，并且b为1至8的整数；

[0198] 当a+b=11时，a为2至10的整数，并且b为1至9的整数；

[0199] 当a+b=12时，a为2至11的整数，并且b为1至10的整数；

[0200] 当a+b=13时，a为2至12的整数，并且b为1至11的整数；

[0201] 当a+b=14时，a为2至13的整数，并且b为1至12的整数；

[0202] 当a+b=15时，a为2至14的整数，并且b为1至13的整数；

[0203] 当a+b=16时，a为2至15的整数，并且b为1至14的整数；

[0204] 当d+e=8时，d为2至7的整数，并且e为1至6的整数；

[0205] 当d+e=9时，d为2至8的整数，并且e为1至7的整数；

[0206] 当d+e=10时，d为2至9的整数，并且e为1至8的整数；

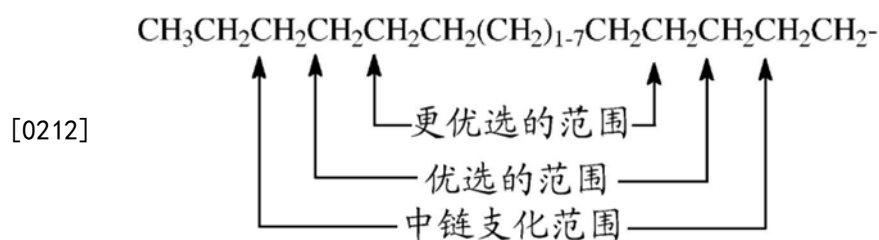
[0207] 当d+e=11时，d为2至10的整数，并且e为1至9的整数；

[0208] 当d+e=12时，d为2至11的整数，并且e为1至10的整数；

[0209] 当d+e=13时，d为2至12的整数，并且e为1至11的整数；

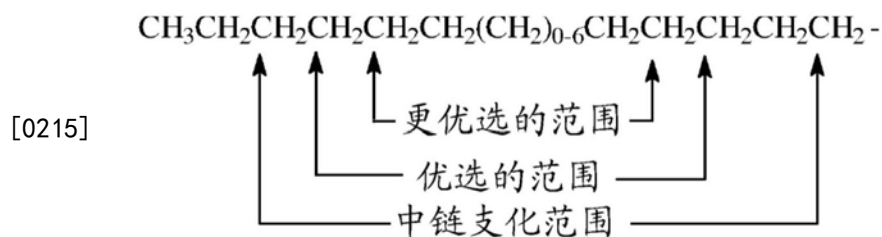
[0210] 当d+e=14时，d为2至13的整数，并且e为1至12的整数；

[0211] 在上述中链支化的表面活性剂化合物中，某些支化点（例如位于上式中R、R¹和/或R²部分的链上）比沿表面活性剂主链上的其他支化点更加优选。下式示出了用于单甲基支化的烷基A_b部分的中链支化范围（即支化点出现的地方），优选的中链支化范围和更优选的中链支化范围。



[0213] 对于单甲基取代的表面活性剂而言，这些范围不包括链的两个末端碳原子以及与-X-B基团直接相邻的碳原子。

[0214] 下式示出了二甲基取代的烷基A_b部分的中链支化范围，优选的中链支化范围和更优选的中链支化范围。



[0216] 该支化的阴离子表面活性剂可包括支化改性的烷基苯磺酸盐 (MLAS)。

[0217] 该支化的阴离子表面活性剂可包括基于C12/13醇的表面活性剂,其包含沿疏水性链无规分布的甲基支链,例如购自Sasol的Safol[®]、Marlipal[®]。

[0218] 另外的合适的支化的阴离子去污表面活性剂包括基于类异戊二烯的多支化洗涤剂醇的表面活性剂衍生物。基于类异戊二烯的表面活性剂和类异戊二烯衍生物还可描述于名称为“Comprehensive Natural Products Chemistry:Isoprenoids Including Carotenoids and Steroids (第二卷)”一书中,Barton和Nakanishi,©1999年,Elsevier Science Ltd,并且被包括在结构E中,并以引用方式并入本文。

[0219] 另外的合适的支化阴离子去污表面活性剂包括衍生自反异醇和异醇的那些表面活性剂。

[0220] 合适的支化的阴离子表面活性剂还包括基于格尔伯特醇的表面活性剂。格尔伯特醇是支化的伯单官能化醇,其具有两个直链碳链,其中支化点常常在第二碳位置处。格尔伯特醇在化学上被描述为2-烷基-1-链烷醇。格尔伯特醇一般具有12个碳原子至36个碳原子。格尔伯特醇可由下式表示:(R1) (R2) CHCH₂OH,其中R1为直链烷基基团,R2为直链烷基基团,R1和R2中的碳原子的总数为10至34,并且R1和R2两者均存在。格尔伯特醇可以商品名Isofol[®]醇从Sasol商购获得,并且以商品名Guerbetol从Cognis商购获得。

[0221] 上述支化表面活性剂中的每个支化表面活性剂可包含生物基内容物。该支化的表面活性剂可具有至少约50%,至少约60%,至少约70%,至少约80%,至少约90%,至少约95%,至少约97%,或约100%的生物基内容物。

[0222] 阴离子/非离子组合

[0223] 该洗涤剂组合物可包含阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的组合。阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比可为至少约2:1。阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比可为至少约5:1。阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比可为至少约10:1。

[0224] 表面活性剂的组合

[0225] 该洗涤剂组合物可包含阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂,例如C₁₂-C₁₈烷基乙氧基化物。该洗涤剂组合物可包含C₁₀-C₁₅烷基苯磺酸盐(LAS)以及其他阴离子表面活性剂,例如C₁₀-C₁₈烷基烷氧基硫酸盐(AE_xS),其中x为1-30。该洗涤剂组合物可包含阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂,例如二甲基羟乙基月桂基氯化铵。该洗涤剂组合物可包含阴离子表面活性剂和两性离子表面活性剂,例如C₁₂-C₁₄二甲基氧化胺。

[0226] 助剂清洁添加剂

[0227] 本发明的洗涤剂组合物也可包含辅助清洁添加剂。合适的助剂清洁添加剂包括助洗剂、结构剂或增稠剂、粘土污垢去除/抗再沉积剂、聚合物去垢剂、聚合物分散剂、聚合物

油脂清洁剂、酶、酶稳定体系、漂白化合物、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、增白剂、染料、调色剂、染料转移抑制剂、螯合剂、抑泡剂、软化剂和香料。

[0228] 酶

[0229] 本文所述的洗涤剂组合物可包含一种或多种酶,该一种或多种酶提供清洁性能和/或织物护理有益效果。合适的酶的示例包括但不限于:半纤维素酶、过氧化物酶、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、甘露聚糖酶、果胶裂解酶、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、鞣酸酶、戊聚糖酶、麦拉宁酶、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶和淀粉酶、或它们的混合物。典型的组合为可包含例如与淀粉酶结合的蛋白酶和脂肪酶的酶混合物。当存在于洗涤剂组合物中时,上述附加酶可以按洗涤剂组合物的重量计约0.00001%至约2%,约0.0001%至约1%,或者甚至约0.001%至约0.5%的酶蛋白的含量存在。

[0230] 该酶可为蛋白酶。合适的蛋白酶包括金属蛋白酶和丝氨酸蛋白酶,包括中性或碱性微生物丝氨酸蛋白酶,诸如枯草杆菌蛋白酶(EC3.4.21.62)。合适的蛋白酶包括动物源、植物源或微生物源的那些酶。合适的蛋白酶可为微生物源的。合适的蛋白酶包括化学修饰或经基因修饰的上述适合蛋白酶的突变体。合适的蛋白酶可为丝氨酸蛋白酶,诸如碱性微生物蛋白酶和/或胰蛋白酶型蛋白酶。合适的中性蛋白酶或碱性蛋白酶的示例包括:

[0231] (a) 枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62),包括来源于芽孢杆菌(*Bacillus*)的那些酶,该芽孢杆菌诸如US 6,312,936B1、US 5,679,630、US 4,760,025、US7,262,042和W009/021867中所述的迟缓芽孢杆菌(*Bacillus lentus*)、嗜碱芽孢杆菌(*B.alkalophilus*)、枯草芽孢杆菌(*B.subtilis*)、解淀粉芽孢杆菌(*B.amyloliquefaciens*)、短小芽孢杆菌(*Bacillus pumilus*)和吉氏芽孢杆菌(*Bacillus gibsonii*)。

[0232] (b) 胰蛋白酶型蛋白酶或胰凝乳蛋白酶型蛋白酶,诸如胰蛋白酶(例如源自猪或牛),包括W0 89/06270中所述的镰孢属蛋白酶,以及W0 05/052161和W0 05/052146中所述的来源于纤维单胞菌属的胰凝乳蛋白酶。

[0233] (c) 金属蛋白酶,包括W0 07/044993A2中所述的来源于解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)的那些酶。

[0234] 优选的蛋白酶包括来源于吉氏芽孢杆菌(*Bacillus gibsonii*)或迟缓芽孢杆菌(*Bacillus Lentus*)的那些酶。

[0235] 合适的可商购获得的蛋白酶包括以商品名 **Alcalase[®]**、**Savinase[®]**、**Primase[®]**、**Durazym[®]**、**Polarzyme[®]**、**Kannase[®]**、**Liquanase[®]**、**Liquanase Ultra[®]**、**Savinase Ultra[®]**、**Ovozyme[®]**、**Neutrase[®]**、**Everlase[®]**和**Esperase[®]**由 **Novozymes A/S (Denmark)** 出售的那些酶,以商品名 **Maxatase[®]**、**Maxacal[®]**、**Maxapem[®]**、**Properase[®]**、**Purafect[®]**、**Purafect Prime[®]**、**Purafect Ox[®]**、**FN3[®]**、**FN4[®]**、**Excellase[®]**和**Purafect OXP[®]**由Genencor International出售的那些酶,以商品名**Opticlean[®]**和**Optimase[®]**由Solvay Enzymes出售的那些酶,得自Henkel/Kemira的那些酶,即BLAP(序列示于US 5,352,604图29中,具有下列突变S99D+

S101R+S103A+V104I+G159S,下文称为BLAP)、BLAP R(具有S3T+V4I+V199M+V205I+L217D的BLAP)、BLAP X(具有S3T+V4I+V205I的BLAP)和BLAP F49(具有S3T+V4I+A194P+V199M+V205I+L217D的BLAP)-均得自Henkel/Kemira;和得自Kao的KAP(具有突变A230V+S256G+S259N的嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶)。

[0236] 合适的 α -淀粉酶包括源自细菌或真菌的那些酶。经化学修饰或基因修饰的突变体(变体)被包括。优选的碱性 α -淀粉酶来源于芽孢杆菌属的菌株,诸如地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)、解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)、嗜热脂肪芽孢杆菌(*Bacillus stearothermophilus*)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)或其他芽孢杆菌属(*Bacillus sp.*),诸如芽孢杆菌属NCIB 12289、NCIB 12512、NCIB12513、DSM 9375(USP 7,153,818)DSM 12368、DSMZ号12649、KSM AP1378(WO 97/00324)、KSM K36或KSM K38(EP 1,022,334)。优选的淀粉酶包括:

[0237] (a) WO 94/02597、WO 94/18314、WO96/23874和WO 97/43424中所述的变体,尤其是相对于WO 96/23874中SEQ ID NO:2所列的酶,在下列位置中的一个或多个位置中具有置换的变体:15、23、105、106、124、128、133、154、156、181、188、190、197、202、208、209、243、264、304、305、391、408和444。

[0238] (b) 描述于USP 5,856,164以及WO99/23211、WO 96/23873、W000/60060和WO 06/002643中的变体,尤其是相对于WO 06/002643中SEQ ID NO:12所列的AA560酶,在下列位置中具有一个或多个置换的变体:

[0239] 26、30、33、82、37、106、118、128、133、149、150、160、178、182、186、193、203、214、231、256、257、258、269、270、272、283、295、296、298、299、303、304、305、311、314、315、318、319、339、345、361、378、383、419、421、437、441、444、445、446、447、450、461、471、482、484,优选地还包含D183*和G184*的缺失。

[0240] (c) 表现出与W006/002643中的SEQ ID No.4至少90%的同一性的变体,来自芽孢杆菌属SP722的野生型酶,尤其是在183和184位置具有缺失的变体,以及WO 00/60060中描述的变体以引用方式并入本文。

[0241] (d) 表现出与来自芽孢杆菌属707(*Bacillus sp.*707)的野生型酶(US 6,093,562中的SEQ ID NO:7)至少95%的同一性的变体,尤其是包含下列突变中的一个或多个突变的那些变体:M202、M208、S255、R172和/或M261。优选地,该淀粉酶包含M202L、M202V、M202S、M202T、M202I、M202Q、M202W、S255N和/或R172Q中的一者或多者。尤其优选的是包含M202L或M202T突变的那些变体。

[0242] (e) WO 09/149130中所述的变体,优选表现出与WO 09/149130中的SEQ ID NO:1或SEQ ID NO:2(来自嗜热脂肪芽孢杆菌(*Geobacillus Stearothermophilus*)或其截短类型的野生型酶)至少90%的同一性的那些变体。

[0243] 合适的可商购获得的 α -淀粉酶包括DURAMYL[®]、LIQUEZYME[®]、TERMAMYL[®]、TERMAMYL ULTRA[®]、NATALASE[®]、SUPRAMYL[®]、STAINZYME[®]、STAINZYME PLUS[®]、FUNGAMYL[®]和BAN[®](Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark)、KEMZYM[®] AT 9000Biozym Biotech Trading GmbH Wehlstrasse 27b A-1200Wien Austria、

RAPIDASE[®]、PURASTAR[®]、ENZYSIZE[®]、OPTISIZE HT PLUS[®]、POWERASE[®]和PURASTAR OXAM[®] (Genencor International Inc., Palo Alto, California) 和KAM[®] (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japan)。合适的淀粉酶包括 NATALASE[®]、STAINZYME[®] 和 STAINZYME PLUS[®]、以及它们的混合物。

[0244] 此类酶可选自由以下各项组成的组：脂肪酶，包括“第一循环脂肪酶”，诸如美国专利6,939,702B1和US PA 2009/0217464中所述的那些酶。在一个方面，脂肪酶为第一洗涤脂肪酶，优选包含T231R和N233R突变中的一个或多个的绵毛嗜热丝孢菌的野生型脂肪酶变体。野生型序列是Swissprot登录号为Swiss-Prot 059952 (来源于绵毛嗜热丝孢菌 (*Thermomyces lanuginosus*) (柔毛腐质霉 (*Humicola lanuginosa*))) 的269个氨基酸(氨基酸23-291)。优选的脂肪酶将包括以商品名 Lipex[®] 和 Lipolex[®] 出售的那些酶。

[0245] 其他优选的酶包括表现出内切-β-1,4-葡聚糖酶活性(E.C.3.2.1.4)的微生物来源的内葡聚糖酶，其包括内源于芽孢杆菌属成员的细菌多肽(具有与7,141,403B2中的氨基酸序列SEQ ID NO:2的至少90%、94%、97%和甚至99%的同一性的序列)、以及它们的混合物。合适的内切葡聚糖酶以商品名 Celluclean[®] 和 Whitezyme[®] (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark) 出售。

[0246] 其他优选的酶包括以商品名 Pectawash[®]、Pectaway[®]、Xpect[®] 出售的果胶酸裂解酶和以商品名 Mannaway[®] 出售的甘露聚糖酶(均得自Novozymes A/S (Bagsvaerd, Denmark))，和以商品名 Purabrite[®] 出售的甘露聚糖酶(Genencor International Inc. (Palo Alto, California))。

[0247] 酶稳定体系

[0248] 该洗涤剂组合物可任选地包含按组合物的重量计约0.001%至约10%，在一些示例中约0.005%至约8%，并且在其他示例中约0.01%至约6%的酶稳定体系。该酶稳定体系可为与去污酶相容的任何稳定体系。此类体系可由其他制剂活性物质自动提供，或者单独地添加，例如由配制人员或洗涤剂即用型酶的生产者添加。此类稳定体系可包含例如钙离子、硼酸、丙二醇、短链羧酸、硼酸、氯漂白剂清除剂、以及它们的混合物，并且依据洗涤剂组合物的类型和物理形式被设计，以处理不同的稳定问题。就包含蛋白酶的含水洗涤剂组合物而言，可添加可逆蛋白酶抑制剂诸如硼化合物(包括硼酸酯、4-甲酰基苯基硼酸、苯基硼酸及其衍生物)或化合物诸如甲酸钙、甲酸钠和1,2-丙二醇，以进一步改善稳定性。

[0249] 助洗剂

[0250] 本发明的洗涤剂组合物可任选地包含助洗剂。基于组合物的总重量计，助洗洗涤剂组合物通常包含至少约1%的助洗剂。液体洗涤剂组合物可包含基于组合物的总重量计至多约10重量%的助洗剂，并且在一些示例中至多约8重量%的助洗剂。颗粒状的洗涤剂组合物可包含按所述组合物的重量计至多约30%的助洗剂，并且在一些示例中至多约5%的助洗剂。

[0251] 选自硅铝酸盐(例如沸石助洗剂诸如沸石A、沸石P、和沸石MAP)和硅酸盐的助洗剂有助于控制洗涤水中的矿物硬度尤其是钙和/或镁,或有助于从表面去除颗粒状污垢。合适的助洗剂可选自由以下各项组成的组:磷酸盐,诸如多磷酸盐(例如三聚磷酸钠),尤其是其钠盐;除了碳酸钠或倍半碳酸钠之外的碳酸盐、碳酸氢盐和倍半碳酸盐碳酸盐矿物质;有机一羧酸盐、二羧酸盐、三羧酸盐和四羧酸盐,尤其是以酸、钠、钾或链烷醇铵盐形式的水溶性非表面活性剂羧酸盐,以及低聚的或水溶性低分子量的聚合物羧酸盐,包括脂族和芳族类型;和植酸。这些可由硼酸盐来补充,例如用于pH缓冲目的,或者由硫酸盐尤其是硫酸钠和任何其他填充剂或载体来补充,它们可能对工程化稳定表面活性剂和/或包含助洗剂的洗涤剂组合物是重要的。其他合适的助洗剂可选自柠檬酸、乳酸、脂肪酸、聚羧酸酯助洗剂,例如丙烯酸的共聚物、丙烯酸和马来酸的共聚物、以及丙烯酸和/或马来酸与具有各种类型的附加官能团的其他合适的烯基单体的共聚物。还适用作本文助洗剂的是合成的结晶离子交换材料,或具有链结构的它们的水合物,和由以下通式酸酐形式表示的组合物: $x(M_2O) \cdot ySiO_2 \cdot zM'O$,其中M为Na和/或K,M'为Ca和/或Mg;y/x为0.5至2.0;并且z/x为0.005至1.0,如在美国专利5,427,711中所提出的。

[0252] 另选地,该组合物可基本上不含助洗剂。

[0253] 结构剂/增稠剂

[0254] i. 二亚苄基多元醇缩醛衍生物

[0255] 流体洗涤剂组合物可包含约0.01重量%至约1重量%,或约0.05重量%至约0.8重量%,或约0.1重量%至约0.6重量%,或甚至约0.3重量%至约0.5重量%的二亚苄基多元醇缩醛衍生物(DBPA)。DBPA衍生物可包括二亚苄基山梨醇缩醛衍生物(DBS)。该DBS衍生物可选自由以下各项组成的组:1,3:2,4-二亚苄基山梨醇;1,3:2,4-二(对甲基亚苄基)山梨醇;1,3:2,4-二(对氯亚苄基)山梨醇;1,3:2,4-二(2,4-二甲基二亚苄基)山梨醇;1,3:2,4-二(对乙基亚苄基)山梨醇;和1,3:2,4-二(3,4-二甲基二亚苄基)山梨醇、或它们的混合物。

[0256] ii. 细菌纤维素

[0257] 流体洗涤剂组合物还可包含约0.005重量%至约1重量%的细菌纤维素网络。术语“细菌纤维素”涵盖经由醋杆菌属的细菌发酵产生的任何类型的纤维素,诸如由CPKelco U.S.提供的CELLULON[®],并且包括通俗地被称为微纤维化纤维素、网状的细菌纤维素等的材料。在一个方面中,所述纤维具有1.6nm至3.2nm乘以5.8nm至133nm的横截面尺寸。另外,该细菌纤维素纤维具有至少约100nm,或约100nm至约1,500nm的平均微纤维长度。在一个方面,该细菌纤维素微纤维具有长宽比,该长宽比是指约100:1至约400:1,或甚至约200:1至约300:1的平均微纤维长度除以最宽的横截面微纤维宽度。

[0258] iii. 包被的细菌纤维素

[0259] 在一个方面该,细菌纤维素至少部分地包被有聚合物增稠剂。在一个方面,至少部分地包被的细菌纤维素包含约0.1重量%至约5重量%,或甚至约0.5重量%至约3重量%的细菌纤维素;以及约10重量%至约90重量%的聚合物增稠剂。合适的细菌纤维素可包括上述的细菌纤维素,并且合适的聚合物增稠剂包括羧甲基纤维素、阳离子羟甲基纤维素、以及它们的混合物。

[0260] iv. 非细菌纤维素衍生的纤维素纤维

[0261] 在一个方面,该组合物还可包含按组合物的重量计约0.01重量%至约5重量%的

纤维素纤维。该纤维素纤维可从蔬菜、水果或木材中提取。可商购获得的示例为购自FMC的Avicel[®], 购自Fiberstar的Citri-Fi, 或购自Cosun的Betafib。

[0262] v. 非聚合的结晶羟基官能材料

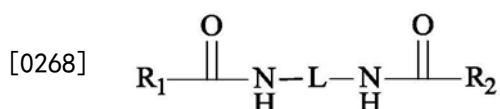
[0263] 在一个方面, 该组合物还可包含按组合物的重量计约0.01重量%至约1重量%的非聚合结晶羟基官能结构剂。该非聚合的结晶的羟基官能的结构剂一般可包含可被预乳化以有助于分散到最终的流体洗涤剂组合物中的可结晶的甘油酯。在一个方面, 可结晶的甘油酯可包括氢化蓖麻油或“HCO”或它们的衍生物, 前提条件是其液体洗涤剂组合物中能够结晶。

[0264] vi. 聚合物结构剂

[0265] 本发明的流体洗涤剂组合物可包含约0.01重量%至约5重量%的天然源和/或合成的聚合物结构剂。用于本发明的天然源聚合物结构剂的示例包括: 羟乙基纤维素、疏水改性的羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、多糖衍生物、以及它们的混合物。合适的多糖衍生物包括: 果胶、藻酸盐、阿拉伯半乳聚糖(阿拉伯树胶)、角叉菜胶、结冷胶、黄原胶、瓜尔胶、以及它们的混合物。用于本发明的合成聚合物结构剂的示例包括: 聚羧酸酯、聚丙烯酸酯、疏水改性的乙氧基化聚氨酯、疏水改性的非离子多元醇、以及它们的混合物。在一个方面, 所述聚羧酸酯聚合物为聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、或它们的混合物。在另一方面, 聚丙烯酸酯为不饱和一碳酸或二碳酸与(甲基)丙烯酸的C₁-C₃₀烷基酯的共聚物。所述共聚物以商品名Carbopol Aqua 30购自Noveon inc.。

[0266] vii. 二酰氨基胶凝剂

[0267] 在一个方面, 外部结构化体系可包含具有约150g/mol至约1,500g/mol, 或甚至约500g/mol至约900g/mol的分子量的二酰氨基胶凝剂。此类二酰氨基胶凝剂可包含至少两个氮原子, 其中所述氮原子中的至少两个氮原子形成酰氨基官能取代基。在一个方面, 酰胺基团是不同的。在另一方面, 酰氨基官能团是相同的。该二酰氨基胶凝剂具有下式:



[0269] 其中:

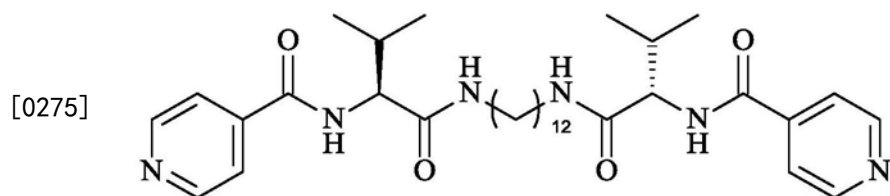
[0270] R₁和R₂为氨基官能团的端基, 或甚至酰胺基官能团的端基, 在一个方面R₁和R₂可包含pH可调的基团, 其中pH可调的酰胺基胶凝剂可具有约1至约30, 或甚至约2至约10的pK_a。在一个方面, pH可调的基团可包括吡啶。在一个方面, R₁和R₂可为不同的。在另一方面, 可为相同的。

[0271] L是分子量为14g/mol至500g/mol的连接部分。在一个方面, L可包含含有介于2和20个碳原子之间的碳链。在另一方面, L可包含pH可调的基团。在一个方面中, pH可调的基团为仲胺。

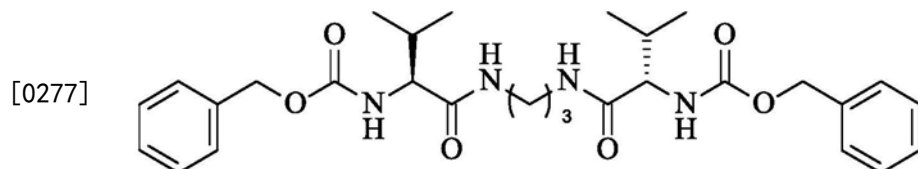
[0272] 在一个方面中, R₁、R₂或L中的至少一者可包含pH-可调的基团。

[0273] 二酰胺基胶凝剂的非限制性示例为:

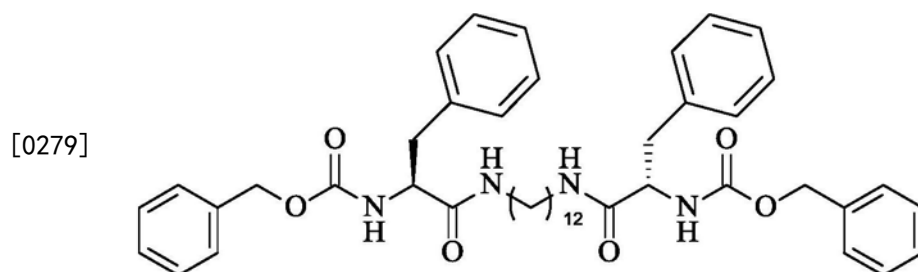
[0274] N,N'-(2S,2'S)-1,1'-(十二烷-1,12-二基双(氮烷二基))双(3-甲基-1-氧代丁烷-2,1-二基)二异烟酰胺



[0276] (2S,2'S)-1,1'-(丙烷-1,3-二基双(氮烷二基))双(3-甲基-1-氧代丁烷-2,1-二基)二氨基甲酸二苄酯



[0278] (2S,2'S)-1,1'-(十二烷-1,12-二基双(氮烷二基))双(1-氧代-3-苯基丙烷-2,1-二基)二氨基甲酸二苄酯



[0280] 聚合物分散剂

[0281] 该洗涤剂组合物可包含一种或多种聚合物分散剂。示例为羧甲基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡啶-N-氧化物)、聚(乙烯基咪唑)、聚羧酸酯诸如聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物。

[0282] 该洗涤剂组合物可包含一种或多种两亲性清洁聚合物,诸如具有下列通式结构的化合物:双((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-双((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n),其中n=20至30,并且x=3至8,或它们的硫化或磺化变体。

[0283] 该洗涤剂组合物可包含两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物,该两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物具有平衡的亲水性能和疏水性能,使得它们可从织物和表面上去除油脂颗粒。该两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物可包含芯结构和连接至该芯结构的多个烷氧基化物基团。这些可包含例如具有聚氧化亚乙基内部嵌段和聚氧化亚丙基外部嵌段的烷氧基化的聚亚烷基胺。此类化合物可包括但不限于乙氧基化聚乙烯亚胺、乙氧基化六亚甲基二胺、以及它们的硫酸化形式。还可包括多丙氧基化衍生物。可将多种胺和聚亚烷基胺烷氧基化至各种程度。可用的示例是600g/mol的乙氧基化成20EO基团/NH的聚乙烯亚胺芯并且购自BASF。本文所述的洗涤剂组合物可包含按所述洗涤剂组合物的重量计约0.1%至约10%,在一些示例中约0.1%至约8%,并且在其他示例中约0.1%至约6%的烷氧基化聚胺。

[0284] 羧酸酯聚合物-本发明的洗涤剂组合物还可包含可任选地被磺化的一种或多种羧酸酯聚合物。合适的羧酸酯聚合物包括马来酸酯/丙烯酸酯无规共聚物或聚(甲基)丙烯酸酯均聚物。在一个方面,羧酸酯聚合物为聚(甲基)丙烯酸酯均聚物,其具有4,000Da至9,000Da,或6,000Da至9,000Da的分子量。

[0285] 烷氧基化的聚羧酸酯也可用于本文的洗涤剂组合物中以提供油脂去除。此类材料在W0 91/08281和PCT 90/01815中进行了描述。化学上,这些材料包含聚(甲基)丙烯酸酯,其每隔7-8个(甲基)丙烯酸酯单元具有一个乙氧基侧链。侧链由式 $-(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$ 表示,其中m为2-3并且n为6-12。该侧链酯连接到聚丙烯酸酯“主链”,以提供“梳型”聚合物结构。分子量可变化,但是可在约2000至约50,000范围内。本文所述的洗涤剂组合物可包含按洗涤剂组合物的重量计约0.1%至约10%,在一些示例中约0.25%至约5%,并且在其他示例中约0.3%至约2%的烷氧基化聚胺。

[0286] 该洗涤剂组合物可包括两亲性的接枝共聚物。合适的两亲性的接枝共聚物包含(i)聚乙二醇主链;和(ii)以及至少一个侧基部分,其选自聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、以及它们的混合物。合适的两亲性接枝共聚物是由BASF提供的Sokalan® HP22。合适的聚合物包括无规接枝共聚物,优选地地具有聚环氧乙烷主链和多个聚乙酸乙烯酯侧链的聚乙酸乙烯酯接枝的聚环氧乙烷共聚物。该聚环氧乙烷主链的分子量约为6000,并且聚环氧乙烷与聚乙酸乙烯酯的重量比为约40至60,并且每50个环氧乙烷单元具有不超过1个接枝点。

[0287] 去垢性聚合物

[0288] 本文所述的洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计约0.01%至约10.0%,通常约0.1%至约5%,在一些方面中约0.2%至约3.0%的去垢性聚合物(也被称为聚合物去垢剂或“SRA”)

[0289] 合适的去垢性聚合物通常具有亲水性链段以使疏水性纤维诸如聚酯和尼龙的表面亲水化,并且具有疏水性链段以沉积在疏水性纤维上并保持与其粘附,直至洗涤和漂洗循环完成,从而用作亲水性链段的锚定剂。这可使去垢剂处理后出现的污渍更易于在稍后的洗涤过程中被清除。

[0290] 去垢剂可包含各种带电的例如阴离子或阳离子(参见,例如美国专利4,956,447)以及不带电的单体单元。该去垢剂的结构可为直链、支化或星形。该去垢性聚合物可包含封端部分,其在控制聚合物的分子量或改变聚合物的物理或表面活性特性方面是尤其有效的。该去垢性聚合物的结构和电荷分布可根据应用于不同的纤维或纺织品类型以及不同的洗涤剂或洗涤剂添加剂产品中的制剂而定制。合适的聚酯去垢性聚合物具有由下列结构(III)、(IV)、或(V)中的一个限定的结构:

[0291] $-(OCHR^1-CHR^2)_a-O-OC-Ar-CO-$ (III)

[0292] $-(OCHR^3CHR^4)_b-O-OC-sAr-CO-$ (IV)

[0293] $-(OCHR^5-CHR^6), OR^7$ (V)

[0294] 其中:

[0295] a、b和c为1至200;

[0296] d、e和f为1至50;

[0297] Ar为1,4-取代的亚苯基;

[0298] sAr为在位置5被SO₃Me取代的1,3-取代的亚苯基;

[0299] Me为H、Na、Li、K、Mg+2、Ca+2、Al+3、铵、一烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵,其中所述烷基基团为C1-C18烷基、或C2-C10羟烷基、或它们的任何混合物;

[0300] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶独立地选自H或C, -C18正烷基或异烷基;并且R⁷为直链或支链的C1-C18烷基、或直链或支链的C2-C30烯基,或具有5至9个碳原子的环烷基基团、或C6-C30

芳基基团、或C6-C30芳基烷基基团。

[0301] 合适的聚酯去垢性聚合物为具有上文结构(III)或(IV)的对苯二甲酸酯聚合物。其他合适的去垢性聚合物可包括例如末端封端和非末端封端的碘化和未碘化的PET/POET聚合物。合适的聚酯去垢性聚合物的示例为由Rhodia提供的 **REPEL-O-TEX[®]** 系列聚合物,包括 **REPEL-O-TEX[®]** SRP6和 **REPEL-O-TEX[®]** SF-2。其他合适的去垢性聚合物包括 **TexCare[®]** 聚合物,包括 **TexCare[®]** SRA-100、**TexCare[®]** SRA-300、**TexCare[®]** SRN-100、**TexCare[®]** SRN-170、**TexCare[®]** SRN-240、**TexCare[®]** SRN-300、和 **TexCare[®]** SRN-325,它们全部由Clariant提供。尤其可用的去垢性聚合物为W0 95/32997A(Rhodia Chimie)中所述的碘化的非末端封端的聚酯。其他合适的去垢性聚合物为 **Marloquest[®]** 聚合物,诸如由Sasol提供的 **Marloquest[®]** SL。SRA的示例描述于美国专利4,968,451;4,711,730;4,721,580;4,702,857;4,877,896;3,959,230;3,893,929;4,000,093;5,415,807;4,201,824;4,240,918;4,525,524;4,201,824;4,579,681;和4,787,989;欧洲专利申请0 219 048;279,134A;457,205A;和DE 2,335,044;以及W0201419792;W02012104156/57/58,W0201419658;W020141965;W0201429479中。

[0302] 纤维素聚合物

[0303] 本文所述的洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计约0.1%至约10%,通常约0.5%至约7%,在一些方面约3%至约5%的纤维素聚合物。

[0304] 合适的纤维素聚合物包括烷基纤维素、烷基烷氧基烷基纤维素、羧基烷基纤维素和烷基羧基烷基纤维素。在一些方面,纤维素聚合物选自羧甲基纤维素、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基羧甲基纤维素、或它们的混合物。在某些方面,纤维素聚合物为羧甲基取代度为约0.5至约0.9且分子量为约100,000Da至约300,000Da的羧甲基纤维素。羧甲基纤维素聚合物包括 **Finnfix[®]** GDA(由CP Kelko出售),疏水改性的羧甲基纤维素,例如以商品名 **Finnfix[®]** SH1(CP Kelko)出售的羧甲基纤维素的烷基烯酮二聚体衍生物,或以商品名 **Finnfix[®]** V(由CP Kelko出售)出售的嵌段羧甲基纤维素。

[0305] 附加胺

[0306] 附加胺可用于本文所述的洗涤剂组合物中,以用于增加油脂和颗粒从染污材料中的去除。本文所述的洗涤剂组合物可包含按洗涤剂组合物的重量计约0.1%至约10%,在一些示例中约0.1%至约4%,并且在其他示例中约0.1%至约2%的附加胺。附加胺的非限制性示例可包括但不限于聚胺、低聚胺、三胺、二胺、五胺、四胺、或它们的组合。合适的附加胺的具体示例包括四亚乙基五胺、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、或它们的混合物。

[0307] 漂白剂

[0308] 本发明的洗涤剂组合物可包含一种或多种漂白剂。漂白催化剂之外的合适漂白剂包括光漂白剂、漂白活化剂、过氧化氢、过氧化氢源、预成形过酸、以及它们的混合物。一般来讲,当使用漂白剂时,本发明的洗涤剂组合物可包含按洗涤剂组合物的重量计约0.1%至约50%,或甚至约0.1%至约25%的漂白剂。合适的漂白剂的示例包括:光漂白剂;预成形的过酸;过氧化氢源;具有R-(C=O)-L的漂白活化剂,其中R为烷基基团,任选支链烷基;当漂

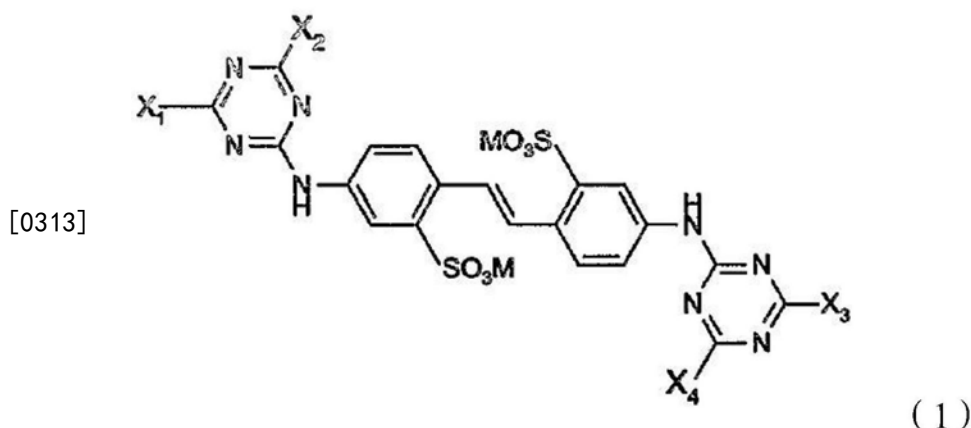
白活化剂是疏水的时,其具有6至14个碳原子或者8至12个碳原子,并且当漂白活化剂是亲水的时,其具有小于6个碳原子或者甚至小于4个碳原子;并且L为离去基团。合适的漂白活性剂包括十二烷基羟基苯磺酸盐、癸基羟基苯磺酸盐、癸基羟基苯甲酸或其盐、3,5,5-三甲基己基羟基苯磺酸盐、四乙酰基乙二胺 (TAED) 和壬基羟基苯磺酸盐 (NOBS)。

[0309] 漂白催化剂-本发明的洗涤剂组合物还可包能够接纳来自过氧酸和/或其盐的氧原子并且将该氧原子传递至可氧化基质的含一种或多种漂白催化剂。合适的漂白催化剂包括但不限于:亚胺阳离子和聚离子;亚胺两性离子;改性胺;改性氧化胺;N-磺酰基亚胺;N-磺酰基亚胺;N-酰基亚胺;噻二唑二氧化物;全氟亚胺;环状糖酮、以及它们的混合物。

[0310] 增白剂

[0311] 可将荧光增白剂或其他增白剂或美白剂以按组合物的重量计约0.01%至约1.2%的含量掺入到本文所述的洗涤剂组合物中。适用于本发明的商业荧光增白剂可分成亚类,包括但不限于:均二苯乙烯衍生物、吡唑啉衍生物、香豆素衍生物、苯并噁唑衍生物、羧酸衍生物、次甲基花青衍生物、二苯并噻吩-5,5-二氧化物衍生物、唑衍生物、5元和6元环杂环衍生物、以及其他多种试剂。此类增白剂的示例公开于“The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents” (M.Zahradnik,由John Wiley&Sons公布,New York (1982年)中。可用于本发明组合物中的荧光增白剂的具体非限制性示例为在美国专利4,790,856、美国专利专利3,646,015、美国专利7863236以及它的中国等同专利1764714中识别的那些荧光增白剂。

[0312] 在一些示例中,本文的荧光增白剂包含式(1)的化合物:



[0314] 其中: X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 为 $-N(R^1)R^2$,其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、苯基、羟乙基、或未取代或取代的 C_1 - C_8 烷基,或 $-N(R^1)R^2$ 形成杂环,优选 R^1 和 R^2 独立地选自氢或苯基,或 $-N(R^1)R^2$ 形成未取代或取代的咪啉环;并且M为氢或阳离子,M优选为钠或钾,M更优选为钠。

[0315] 在一些示例中,荧光增白剂选自由以下各项组成的组:4,4'-双{[4-苯氨基-6-咪啉代-s-三嗪-2-基]氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠(增白剂15,可以商品名Tinopal AMS-GX由Ciba Geigy Corporation商购获得),4,4'-双{[4-苯氨基-6-(N-2-双羟乙基)-s-三嗪-2-基]氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠(以商品名Tinopal UNPA-GX由Ciba-Geigy Corporation商购获得),4,4'-双{[4-苯氨基-6-(N-2-羟乙基-N-甲基氨基)-s-三嗪-2-基]氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠(以商品名Tinopal 5BM-GX由Ciba-Geigy Corporation商购获得)。更优选地,荧光增白剂为4,4'-双{[4-苯氨基-6-咪啉代-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠。

[0316] 增白剂可以颗粒形式或作为与适合溶剂的预混物添加,例如非离子表面活性剂、单乙醇胺、丙二醇。

[0317] 织物调色剂:

[0318] 组合物可包含织物调色剂(有时被称为遮光剂、上蓝剂或美白剂)。该调色剂通常向织物提供蓝色或紫色色调。该调色剂能够单独使用或组合使用,以产生特定的调色色调和/或对不同的织物类型调色。这可例如通过将红色和蓝绿色染料混合以产生蓝色或紫色色调来提供。调色剂可以选自任何已知化学类别的染料,包括但不限于吡啶、蒽醌类(包括多环醌类)、吡嗪、偶氮(例如,单偶氮、双偶氮、三偶氮、四偶氮、多偶氮)、包括预金属化偶氮、苯并二呋喃和苯并二呋喃酮、类胡萝卜素、香豆素、花菁、二氮杂半花菁、二苯甲烷、甲贖、半花菁、靛蓝类、甲烷、萘酰亚胺、萘醌、硝基和亚硝基、噁嗪、酞菁、吡唑类、二苯乙烯、苯乙基、三芳基甲烷、三苯甲烷、氧杂蒽、以及它们的混合物。

[0319] 合适的织物调色剂包括染料、染料-粘土共轭物、以及有机和无机颜料。合适的染料包括小分子染料和聚合物染料。合适的小分子染料包括选自由以下各项组成的组的小分子染料:被分入染料索引(Colour Index (C.I.))分类的直接、碱性、活性、或水解的活性、溶剂或分散染料(例如被分类为蓝、紫、红、绿或黑的),并且单独地或组合地提供所期望的色调。在另一方面,合适的小分子染料包括选自由以下染料索引(Society of Dyers and Colourists,Bradford,UK)编号组成的组的小分子染料:直接紫染料诸如9、35、48、51、66、和99,直接蓝染料诸如1、71、80和279,酸性红染料诸如17、73、52、88和150,酸性紫染料诸如15、17、24、43、49和50,酸性蓝染料诸如15、17、25、29、40、45、75、80、83、90和113,酸性黑染料诸如1,碱性紫染料诸如1、3、4、10和35,碱性蓝染料诸如3、16、22、47、66、75和159,分散或溶剂染料诸如EP1794275或EP1794276中所描述的那些,或如US 7208459B2中所公开的染料,以及它们的混合物。在另一个方面,合适的小分子染料包括选自由以下染料索引编号组成的组的小分子染料:酸性紫17、直接蓝71、直接紫51、直接蓝1、酸性红88、酸性红150、酸性蓝29、酸性蓝113、或它们的混合物。

[0320] 合适的聚合物染料包括选自由以下各项组成的组的聚合物染料:包含共价结合的(有时被称为缀合的)色原体的聚合物(染料-聚合物缀合物)例如具有共聚化至该聚合物的主链中的色原体的聚合物、以及它们的混合物。聚合物染料包括描述于W02011/98355、W02011/47987、US2012/090102、W02010/145887、W02006/055787和W02010/142503中的那些聚合物染料。

[0321] 在另一方面,合适的聚合物染料包括选自由以下各项组成的组的聚合物染料:以商品名 **Liquitint**[®] (Milliken,Spartanburg,South Carolina,USA) 销售的织物-实体着色剂、由至少一种活性染料形成的染料-聚合物缀合物,以及选自由以下聚合物组成成的组的聚合物,该聚合物包含选自由以下各项组成的组的部分:羟基部分、伯胺部分、仲胺部分、硫醇部分、以及它们的混合物。在另一方面,合适的聚合物染料包括选自以下各项组成的组的聚合物染料: **Liquitint**[®] Violet CT,与活性蓝、活性紫或活性红染料共价结合的羧甲基纤维素(CMC)诸如由Megazyme(Wicklow,Ireland)以产品名AZO-CM-CELLULOSE,产品代码S-ACMC销售的与C.I.活性蓝19缀合的CMC、烷氧基化的三苯基-甲烷聚合物着色剂、烷氧基化的噻吩聚合物着色剂、以及它们的混合物。

[0322] 优选的调色染料包括存在于W0 08/87497A1、W02011/011799和W02012/054835中的美白剂。用于本发明中的优选的调色剂可为这些参考文献中公开的优选染料,包括选自W02011/011799的表5中的实施例1-42的那些。其他优选的染料公开于US 8138222中。其他优选的染料公开于W02009/069077中。

[0323] 合适的染料粘土缀合物包括选自由以下各项组成的组的染料粘土缀合物:至少一种阳离子/碱性染料和绿土粘土、以及它们的混合物。在另一方面,合适的染料粘土共轭物包括选自由一种阳离子/碱性染料组成的组的染料粘土共轭物,该一种阳离子/碱性染料选自由以下各项组成的组:C.I.碱性黄1至108,C.I.碱性橙1至69,C.I.碱性红1至118,C.I.碱性紫1至51,C.I.碱性蓝1至164,C.I.碱性绿1至14,C.I.碱性棕1至23、CI碱性黑1至11、以及粘土,所述粘土选自由以下各项组成的组:蒙脱石粘土、锂蒙脱石粘土、皂石粘土、以及它们的混合物。在另一方面,合适的染料粘土缀合物包括选自由以下各项组成的组的染料粘土缀合物:蒙脱石碱性蓝B7C.I.42595缀合物,蒙脱石碱性蓝B9C.I.52015缀合物,蒙脱石碱性紫V3C.I.42555缀合物,蒙脱石碱性绿G1C.I.42040缀合物,蒙脱石碱性红R1C.I.45160缀合物,蒙脱石C.I.碱性黑2缀合物,锂蒙脱石碱性蓝B7C.I.42595缀合物,锂蒙脱石碱性蓝B9C.I.52015缀合物,锂蒙脱石碱性紫V3C.I.42555缀合物,锂蒙脱石碱性绿G1C.I.42040缀合物,锂蒙脱石碱性红R1C.I.45160缀合物,锂蒙脱石C.I.碱性黑2缀合物,皂碱性蓝B7C.I.42595缀合物,皂碱性蓝B9C.I.52015缀合物,皂碱性紫V3C.I.42555缀合物,皂碱性绿G1C.I.42040缀合物,皂碱性红R1C.I.45160缀合物,皂C.I.碱性黑2缀合物、以及它们的混合物。

[0324] 合适的颜料包括选自由以下各项组成的组的颜料:黄烷士酮、蓝蒽酮、包含1至4个氯原子的氯化蓝蒽酮、皮蒽酮、二氯皮蒽酮、单溴二氯皮蒽酮、二溴二氯皮蒽酮、四溴皮蒽酮、二萘嵌苯-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺酯,其中该酰亚胺基团可为未取代的或者被C1至C3的烷基或苯基或杂环基取代,并且其中苯基和杂环基可另外带有不提供水中溶解度的取代基、吡唑嘧啶羧酸酰胺、蒽酮紫、异蒽酮紫、二嗪颜料、每个分子可包含最多2个氯原子的铜酞菁、多氯铜酞菁或每个分子包含最多14个溴原子的多溴铜酞菁、以及它们的混合物。

[0325] 在另一方面,合适的颜料包括选自由以下各项组成的组的颜料:群青蓝(C.I.颜料蓝29)、群青紫(C.I.颜料紫15)、以及它们的混合物。

[0326] 可组合使用上述织物调色剂(可使用织物调色剂的任何混合物)。

[0327] 包封物

[0328] 该组合物可包含包封物。该包封物可包含芯、具有内表面和外表面的壳,其中该壳包封该芯。

[0329] 该包封物可包含芯和壳,其中该芯包含选自以下各项的材料:香料;增白剂;染料;驱昆虫剂;硅氧烷;蜡;风味剂;维生素;织物软化剂;护肤剂,例如石蜡;酶;抗菌剂;漂白剂;感觉剂;或它们的混合物;并且其中该壳包含选自以下各项的材料:聚乙烯;聚酰胺;聚乙烯醇,其任选地包含其他共聚单体;聚苯乙烯;聚异戊二烯;聚碳酸酯;聚酯;聚丙烯酸酯;聚烯烃;多糖,例如,藻酸盐和/或壳聚糖;明胶;紫胶;环氧树脂;乙烯基聚合物;水不溶性无机物;硅树脂;氨基塑料、或它们的混合物。当壳包含氨基塑料时,该氨基塑料可包含聚脲、聚氨酯和/或聚脲氨酯。该聚脲可包含聚甲醛脲和/或三聚氰胺甲醛。

[0330] 该包封物可包含芯,并且芯可包含香料。该包封物包括壳,并且壳可包含三聚氰胺

甲醛和/或交联的三聚氰胺甲醛。该包封物可包含芯和壳,该芯包含香料,该壳包含三聚氰胺甲醛和/或交联的三聚氰胺甲醛。

[0331] 合适的包封物可包含芯材料和壳,其中壳至少部分地包围芯材料。至少75%、或至少85%、或甚至至少90%的所述包封物可具有约0.2MPa至约10MPa,约0.4MPa至约5MPa,约0.6MPa至约3.5MPa,或甚至约0.7MPa至约3MPa的破裂强度;和0%至约30%,0%至约20%,或甚至0%至约5%的有益剂渗漏度。

[0332] 至少75%、85%或甚至90%的包封物可具有约1微米至约80微米,约5微米至60微米,约10微米至约50微米,或甚至约15微米至约40微米的粒度。

[0333] 至少75%、85%或甚至90%的包封物可具有约30nm至约250nm,约80nm至约180nm,或甚至约100nm至约160nm的颗粒壁厚。

[0334] 包封物的芯包含选自以下各项的材料:香料原料和/或任选地选自以下的材料:植物油,包括纯的和/或共混的植物油,包括蓖麻油、椰子油、棉籽油、葡萄籽油、油菜籽、大豆油、玉米油、棕榈油、亚麻籽油、红花油、橄榄油、花生油、椰子油、棕榈仁油、蓖麻油、柠檬油以及它们的混合物;植物油的酯,酯类,包括己二酸二丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、丁基苄基己二酸酯、苄基辛基己二酸酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、以及它们的混合物;直链或支链烃类,其包括具有高于约80℃的沸点的那些直链或支链烃类;部分氢化的三联苯、二烷基邻苯二甲酸酯、烷基联苯,其包括单异丙基联苯、烷基化萘、包括二丙基萘、石油精、包括煤油、矿物油以及它们的混合物;芳香族溶剂,其包括苯、甲苯或它们的混合物;硅油;以及它们的混合物。

[0335] 该包封物的壁可包含合适的树脂,诸如醛和胺的反应产物。合适的醛包括甲醛。合适的胺包括三聚氰胺、脲、苯胍胺、甘脲、或它们的混合物。合适的三聚氰胺包括羟甲基三聚氰胺、甲基化羟甲基三聚氰胺、亚氨基三聚氰胺、以及它们的混合物。合适的脲包括二羟甲基脲、甲基化二羟甲基脲、脲-间苯二酚、或它们的混合物。

[0336] 合适的甲醛清除剂可与包封物一起用于例如胶囊浆液中,和/或在包封物添加到组合物中之前、期间或之后添加到此类组合物中。

[0337] 合适的胶囊可购自Appleton Papers Inc. (Appleton, Wisconsin, USA)。

[0338] 此外,用于制备上述包封物的材料可购自Solutia Inc. (St Louis, Missouri U.S.A.)、Cytec Industries (West Paterson, New Jersey U.S.A.)、sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri U.S.A.)、CP Kelco Corp. (San Diego, California, USA); BASF AG (Ludwigshafen, Germany); Rhodia Corp. (Cranbury, New Jersey, USA); Hercules Corp. (Wilmington, Delaware, USA); Agrium Inc. (Calgary, Alberta, Canada)、ISP (New Jersey, U.S.A.)、Akzo Nobel (Chicago, IL, USA); Stroeever Shellac Bremen (Bremen, Germany); Dow Chemical Company (Midland, MI, USA); Bayer AG (Leverkusen, Germany); Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, Missouri, USA)。

[0339] 香料

[0340] 香料和香料成分可用于本文所述的洗涤剂组合物中。香料和香料成分的非限制性示例包括但不限于醛、酮、酯等。其他示例包括各种天然提取物和精油,其可包含各成分的复杂混合物,诸如橙油、柠檬油、玫瑰提取物、熏衣草、麝香、绿叶刺蕊草、凤仙花精油、檀木油、松油、雪松等。最终的香料可包括此类成分的极端复杂的混合物。最终的香料可按洗涤

剂组合物的重量计约0.01%至约2%范围内的浓度被包括。

[0341] 染料转移抑制剂

[0342] 织物洗涤剂组合物还可包含有效抑制染料在清洁过程中从一个织物转移到另一个织物上的一种或多种材料。一般来讲,此类染料转移抑制剂可包括N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺N-氧化物聚合物、酞菁锰、过氧化物酶、以及它们的混合物。如果使用,则这些试剂可按组合物的重量计约0.0001%至约10%,在一些示例中按组合物的重量计约0.01%至约5%,并且在其他示例中按组合物的重量计约0.05%至约2%的浓度来使用。

[0343] 螯合剂

[0344] 本文所述的洗涤剂组合物还可包含一种或多种金属离子螯合剂。合适的分子包括铜、铁和/或锰螯合剂、以及它们的混合物。此类螯合剂可选自由以下各项组成的组:膦酸盐、氨基羧酸盐、氨基膦酸盐、琥珀酸盐、多官能取代的芳族螯合剂、2-羟基吡啶-N-氧化物化合物、异羟肟酸、羧甲基菊粉、以及它们的混合物。螯合剂可以酸或盐形式存在,其包括其碱金属盐、铵盐、和取代的铵盐、以及它们的混合物。

[0345] 用于本文的其他合适的螯合剂为商购的DEQUEST系列、以及得自Monsanto、Akzo-Nobel、DuPont、Dow的螯合剂、得自BASF和Nalco的 **Trilon[®]** 系列。

[0346] 螯合剂可以按本文所公开的洗涤剂组合物的重量计约0.005重量%至约15重量%、约0.01重量%至约5重量%、约0.1重量%至约3.0重量%、或约0.2重量%至约0.7重量%、或约0.3重量%至约0.6重量%存在于本文公开的洗涤剂组合物中。

[0347] 抑泡剂

[0348] 可将用于减少或抑制泡沫形成的化合物掺入到本文所述的洗涤剂组合物中。泡沫抑制可能在所谓的“高浓度清洁过程”中,如描述于美国专利4,489,455、4,489,574中,以及在前加载式洗衣机中可能是尤其重要的。

[0349] 可使用各种各样的材料作为抑泡剂,并且抑泡剂是本领域的技术人员熟知的。参见例如“Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”,第三版,第7卷,第430-447页(John Wiley&Sons, Inc., 1979)。抑泡剂的示例包括单羧酸脂肪酸及其可溶性盐、高分子量烃诸如石蜡、脂肪酸酯(例如脂肪酸甘油三酯)、一元醇的脂肪酸酯、脂族C₁₈-C₄₀酮(例如硬脂酮)、N-烷基化氨基三嗪、优选地具有低于约100℃熔点的含蜡烃、硅氧烷抑泡剂和二级醇。

[0350] 其他合适的消泡剂是由苯基丙基甲基取代的聚硅氧烷衍生的那些消泡剂。

[0351] 在某些示例中,洗涤剂组合物包含抑泡剂和为改性二氧化硅的主要填料,该抑泡剂选自与硅氧烷树脂组合的具有芳基或烷基芳基取代基的有机改性的硅氧烷聚合物。洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计约0.001%至约4.0%的此类抑泡剂。在其他示例中,洗涤剂组合物包含抑泡剂,其选自:a)约80%至约92%的乙基甲基硅氧烷、甲基(2-苯基丙基)硅氧烷的混合物;约5%至约14%的MQ树脂的硬脂酸辛酯溶液;和约3%至约7%的改性二氧化硅;b)约78%至约92%的乙基甲基硅氧烷、甲基(2-苯基丙基)硅氧烷的混合物;约3%至约10%的MQ树脂的硬脂酸辛酯溶液;约4%至约12%的改性二氧化硅;或c)它们的混合物,其中百分比按消泡剂的重量计。

[0352] 本文的洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计0.1%至约10%的抑泡剂。当用作

抑泡剂时,单羧酸脂肪酸及其盐可以按洗涤剂组合物的重量计至多约5%的量,并且在一些示例中按洗涤剂组合物的重量计约0.5%至约3%的量存在。硅氧烷抑泡剂可以按洗涤剂组合物的重量计至多约2.0%的量被利用,但也可使用更高的量。一硬脂基磷酸盐抑泡剂可以按洗涤剂组合物的重量计约0.1%至约2%范围内的量被利用。烃抑泡剂可以按洗涤剂组合物的重量计约0.01%至约5.0%范围内的量被利用,但也可使用更高的含量。醇抑泡剂可以按所述洗涤剂组合物的重量计约0.2%至约3%范围内的浓度被使用。

[0353] 促泡剂

[0354] 如果期望高度起泡的,则可以按洗涤剂组合物的重量计约1%至约10%范围内的浓度将促泡剂诸如C₁₀-C₁₆烷醇酰胺掺入到洗涤剂组合物中。一些示例包括C₁₀-C₁₄单乙醇酰胺和二乙醇酰胺。如果需要,可以按洗涤剂组合物的重量计约0.1%至约2%的含量加入水溶性镁盐和/或钙盐诸如MgCl₂、MgSO₄、CaCl₂、CaSO₄等,以提供附加的泡沫并且增强油脂去除性能。

[0355] 调节剂

[0356] 本发明的组合物可包含高熔点脂肪族化合物。可用于本文的高熔点脂肪族化合物具有25℃或更高的熔点,并且选自由以下各项组成的组:脂肪醇、脂肪酸、脂肪醇衍生物、脂肪酸衍生物、以及它们的混合物。不旨在将此类低熔点化合物包括在此部分中。高熔点化合物的非限制性示例可见于“International Cosmetic Ingredient Dictionary”,第五版,1993;和“CTFA Cosmetic Ingredient Handbook”,第二版,1992中。

[0357] 根据提供改善的调理有益效果,如在施用至润湿毛发期间的光滑感、在干燥毛发上的柔软性和润湿感;该高熔点脂肪族化合物按组合物的重量计以约0.1%至约40%,优选约1%至约30%,更优选约1.5%至约16%,约1.5%至约8%的含量被包含在该组合物中。

[0358] 本发明组合物可包含阳离子聚合物。该阳离子聚合物在组合物中的浓度通常在约0.05%至约3%、或约0.075%至约2.0%、或约0.1%至约1.0%的范围内。合适的阳离子聚合物在组合物指定使用的pH下具有约0.5meq/g至约7meq/g的电荷密度,该pH通常在约pH 3至约pH 9的范围内。本文中,聚合物的“阳离子电荷密度”是指聚合物上的正电荷数量与聚合物的分子量的比率。此类合适的阳离子聚合物的平均分子量通常将介于约10,000和1千万之间。

[0359] 用于组合物的其他合适的阳离子聚合物包括多糖聚合物、阳离子瓜耳胶衍生物、含季氮纤维素醚、合成聚合物、醚化纤维素的共聚物、瓜尔胶和淀粉。当被使用时,本文的阳离子聚合物溶于组合物或者溶于组合物中的复合凝聚层相,该凝聚层相由本文上述的阳离子聚合物与阴离子表面活性剂、两性表面活性剂和/或两性离子表面活性剂组分形成。该阳离子聚合物的复合凝聚层也可与组合物中的其他带电物质一起形成。

[0360] 本发明的组合物可包含非离子聚合物作为调理剂。

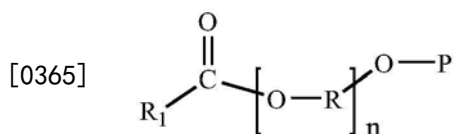
[0361] 用于组合物的合适的调理剂包括通常特征为硅氧烷(例如硅油、阳离子硅氧烷、硅橡胶纯胶料、高折射硅氧烷和硅氧烷树脂)、有机调理油(例如烃油、聚烯烃和脂肪族酯)或它们的组合物的那些调理剂,或在本文的含水表面活性剂基质中以其他方式形成液体分散颗粒的那些调理剂。该硅氧烷调理剂的浓度通常在约0.01%至约10%的范围内。

[0362] 本发明的组合物还可包含约0.05%至约3%的至少一种作为调理剂的有机调理油,该有机调理油可单独使用或与其他调理剂诸如硅氧烷(上文所述)组合使用。合适的调

理油包括烃油、聚烯烃和脂肪酸酯。

[0363] 珠光剂

[0364] 本发明的衣物洗涤剂组合物可包含珠光剂。珠光剂的非限制性示例包括云母、二氧化钛涂覆的云母、氯化铋、鱼鳞、由下式表示的烷撑二醇的单酯和二酯：



[0366] 其中：

[0367] a. R₁为直链或支化的C₁₂-C₂₂烷基；

[0368] b. R为直链或支链的C₂-C₄亚烷基基团；

[0369] c. P选自H；C₁-C₄烷基；或-COR₂；并且

[0370] d. n=1-3。

[0371] 珠光剂可为乙二醇二硬脂酸酯 (EGDS)。

[0372] 卫生和恶臭

[0373] 本发明的组合物还可包含蓖麻油酸锌、百里酚、季铵盐 (诸如 **Bardac**[®])、聚乙烯亚胺 (诸如得自BASF的 **Lupasol**[®]) 及其锌配合物、银和银化合物 (尤其是旨在缓慢释放Ag⁺或纳米银分散体的那些) 中的一者或多者。

[0374] 填料和载体

[0375] 填料和载体可用于本文所述的洗涤剂组合物中。如本文所用，术语“填料”和“载体”具有相同的含义并且可互换使用。

[0376] 液体洗涤剂组合物和包含液体组分的其他洗涤剂组合物形式 (诸如含液体的单位剂量洗涤剂组合物) 可包含作为填料或载体的水和其他溶剂。合适的溶剂还包括亲脂性流体，包括硅氧烷、其他硅氧烷、烃、二醇醚、甘油衍生物诸如甘油醚、全氟胺、全氟化和氢氟醚溶剂、低挥发性无氟有机溶剂、二醇溶剂、以及它们的混合物。

[0377] 由甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇例示的低分子量伯醇或仲醇是合适的。在一些示例中可使用一元醇以使表面活性剂增溶，但是也可使用多元醇，诸如包含2至约6个碳原子以及2至约6个羟基基团的那些 (例如，1,3-丙二醇、乙二醇、甘油和1,2-丙二醇)。也可使用含胺溶剂，诸如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。

[0378] 洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计约5%至约90%，并且在一些示例中约10%至约50%的此类载体。对于致密或超致密重型液体或其他洗涤剂组合物形式，水的使用按组合物的重量计可低于约40%，或低于约20%，或低于约5%，或小于约4%的游离水，或小于约3%的游离水，或小于约2%的游离水，或基本上不含游离水 (即无水)。

[0379] 对于粉末或棒状洗涤剂组合物，以及包含固体或粉末组分的形式 (诸如含粉末的单位剂量洗涤剂组合物)，合适的填料可包括但不限于硫酸钠、氯化钠、粘土或其他惰性的固体成分。填充剂也可包括生物质或脱色的生物质。填料在颗粒状、棒状或其他固体洗涤剂组合物中的含量按洗涤剂组合物的重量计可小于约80%，并且在一些示例中按洗涤剂组合物的重量计小于约50%。致密或超致密的粉末或固体洗涤剂组合物可包含按洗涤剂组合物的重量计小于约40%，或小于约20%或小于约10%的填料。

[0380] 对于致密或超致密的液体或粉末洗涤剂组合物或其他形式,在产品中液体或固体填料的含量可被降低,使得与非致密洗涤剂组合物相比相同量的活性化学物质被递送到洗涤液体,或在一些示例中洗涤剂组合物更有效,使得与非致密组合物相比更少的活性化学物质被递送到洗涤液体。例如,洗涤液体可通过使洗涤剂组合物与一定量的水接触而形成,该量使得洗涤液体中洗涤剂组合物的浓度高于0g/l至6g/l。在一些示例中,g浓度可为约0.5g/l至约5g/l,或至约3.0g/l,或至约2.5g/l,或至约2.0g/l,或至约1.5g/l,或约0g/l至约1.0g/l,或约0g/l至约0.5g/l。这些剂量不旨在是限制性的,并且可使用对本领域普通技术人员而言将显而易见的其他剂量。

[0381] 缓冲液体系

[0382] 可配制本文所述的洗涤剂组合物,使得在含水清洁操作中使用期间,洗涤水将具有介于约7.0和约12之间的pH,并且在一些示例中介于约7.0和约11之间的pH。将pH控制在推荐的使用水平上的技术包括使用缓冲液、碱或酸等,并且是本领域的技术人员所熟知的。这些包括但不限于使用碳酸钠、柠檬酸或柠檬酸钠、乳酸或乳酸盐、单乙醇胺或其他胺、硼酸或硼酸盐、以及本领域熟知的其他pH调节化合物。

[0383] 本文的洗涤剂组合物可包括动态的洗涤中pH特征。此类洗涤剂组合物可使用与其他pH控制剂结合的蜡覆盖的柠檬酸颗粒,使得(i)与水接触约3分钟后,洗涤液体的pH大于10;(ii)与水接触约10分钟后,洗涤液体的pH小于9.5;(iii)与水接触约20分钟后,洗涤液体的pH小于9.0;并且(iv)任选地,其中洗涤液体的平衡pH在约7.0至约8.5的范围内。

[0384] 催化金属配合物

[0385] 该洗涤剂组合物可包含催化金属配合物。一类包含金属的漂白催化剂是包含以下各项的催化剂体系:具有确定漂白催化活性的过渡金属阳离子,如铜阳离子、铁阳离子、钛阳离子、钕阳离子、钨阳离子、钼阳离子或锰阳离子;具有很低或无漂白催化活性的辅助金属阳离子,如锌阳离子或铝阳离子;以及对于催化和辅助金属阳离子有确定稳定性常数的螯合剂,尤其是乙二胺四乙酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)、以及它们的水溶性盐。

[0386] 水溶性膜

[0387] 本发明的组合物也可被包封在水溶性膜中。优选的膜材料优选地为聚合物材料。如本领域所已知的,膜材料可通过例如将聚合物材料浇注、吹塑、挤出或吹塑挤出而获得。

[0388] 适用作小袋材料的优选聚合物、共聚物或其衍生物选自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯酮、聚环氧烷、丙烯酰胺、丙烯酸、纤维素、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚羧酸和聚羧酸盐、聚氨基酸或肽、聚酰胺、聚丙烯酰胺、马来酸/丙烯酸共聚物、多糖(包括淀粉和明胶)、天然树胶(诸如黄原胶和角叉菜胶)。更优选的聚合物选自聚丙烯酸酯和水溶性丙烯酸酯共聚物、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、糊精、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糖糊精、聚甲基丙烯酸酯,并且最优选地选自聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物和羟丙基甲基纤维素(HPMC)、以及它们的组合。优选地,小袋材料中的聚合物如PVA聚合物的含量为至少60%。该聚合物可具有任意的重均分子量,优选地约1000至1,000,000,更优选地约10,000至300,000,还更优选地约20,000至150,000。聚合物的混合物也可用作小袋材料。

[0389] 当然,可在制备本发明的隔室中采用不同的膜材料和/或不同厚度的膜。选择不同的膜的有益效果是所得的隔室可表现出不同的溶解度或释放特性。

[0390] 合适的膜材料是已知以MonoSol商品参考M8630、M8900、H8779M8630的PVA膜,和具有相应溶解度和可塑特性的PVA薄膜。

[0391] 本文的膜材料还可包含一种或多种添加剂成分。例如,可以有利地添加增塑剂,例如甘油、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、山梨醇以及它们的混合物。其他的添加剂包括待递送至洗涤水的功能性洗涤剂添加剂,例如有机聚合物分散剂等。

[0392] 膜可溶解或可分散于水中,并且如在使用具有20微米最大孔径的玻璃过滤器之后,由此处描述的方法测得,优选地具有至少50%,优选至少75%,或甚至至少95%的水溶解度:将50克±0.1克的膜材料添加到预称量过的400mL烧杯中,并且加入245ml*1ml的蒸馏水。在被设置为600rpm的磁力搅拌器上,将其剧烈搅拌30分钟。然后,将该混合物经由具有上述指定孔径(最大20微米)的折叠式定性多孔玻璃过滤器过滤。通过任何常规方法将收集的滤液中的水分干燥,并测定剩余材料的重量(溶解或分散的那部分)。然后,可计算出溶解度或分散度的百分比。

[0393] 膜可包含厌恶剂,例如苦味剂。合适的苦味剂包括但不限于柚苷、蔗糖八乙酸酯、盐酸奎宁、苯酸苄铵酰胺、或它们的混合物。在膜中可使用厌恶剂任何合适的含量。合适的含量包括但不限于1至5000ppm,或甚至100至2500ppm,或甚至250至2000rpm。

[0394] 该膜可包含打印区域。打印区域可覆盖整个膜或其部分。打印区域可包含单色或可包含多色,甚至三色。打印区域可包含白色、黑色和红色。打印区域可包含颜料、染料、发蓝试剂或它们的混合物。打印可作为在膜的表面的层存在,或可至少部分渗透至膜中。

[0395] 其他助剂成分

[0396] 各种各样的其他成分可被用于本文的洗涤剂组合物中,包括其他活性成分、载体、水溶助长剂、加工助剂、染料或颜料、用于液体制剂的溶剂和固体或其他液体填料、食用櫻桃红、胶状硅石、蜡、益生菌、脂肽、氨基纤维素聚合物、蓖麻油酸锌、香料微胶囊、鼠李糖脂、槐糖脂、糖肽、磺酸甲酯、甲基酯乙氧基化物、磺化的酸酐、可分裂的表面活性剂、生物聚合物、硅氧烷、改性的硅氧烷、氨基硅氧烷、沉积助剂、刺槐豆胶、阳离子羟乙基纤维素聚合物、阳离子瓜儿胶、水溶助长剂(尤其是异丙苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、二甲苯磺酸盐和naphalene盐)、抗氧化剂、BHT、被PVA颗粒包封的染料或颜料、珠光剂、泡腾剂、变色系统、硅氧烷聚氨酯、遮光剂、崩解剂、生物质填料、快干硅氧烷、乙二醇二硬脂酸酯、羟乙基纤维素聚合物、疏水改性的纤维素聚合物或羟乙基纤维素聚合物、淀粉香料包封物、乳化的油、双酚抗氧化剂、微纤维化的纤维素结构剂、前香料、苯乙烯/丙烯酸酯聚合物、三嗪、皂、过氧化物歧化酶、二苯甲酮蛋白酶抑制剂、官能化的TiO₂、磷酸二丁酯、硅石香料胶囊、和其他助剂成分、硅酸盐(如,硅酸钠、硅酸钾)、胆碱氧化酶、果胶酸裂解酶、云母、二氧化钛涂层云母、氯氧化铋、以及其他活性物质。

[0397] 本文所述的洗涤剂组合物也可包含维生素和氨基酸,诸如:水溶性维生素以及它们的衍生物、水溶性氨基酸以及它们的盐和/或衍生物、水溶性氨基酸粘度改性剂、染料、非挥发性溶剂或稀释剂(水溶性的和非水溶性的)、珠光助剂、泡沫促进剂、附加的表面活性剂或非离子辅助表面活性剂、灭虱药、pH调节剂、香料、防腐剂、螯合剂、蛋白质、皮肤活性剂、防晒剂、UV吸收剂、维生素、烟酰胺、咖啡因和米诺地尔。

[0398] 本发明的洗涤剂组合物还可包含颜料物质,诸如亚硝基颜料、单偶氮颜料、重氮基颜料、类胡萝卜素颜料、三苯甲烷颜料、三芳基甲烷颜料、咕吨类颜料、喹啉颜料、噁嗪颜料、

吡嗪颜料、葱醌颜料、靛青类颜料、硫堇靛青类颜料、喹吡啶酮颜料、酞菁颜料、植物性颜料、以及天然颜料，其包括水溶性组分诸如具有C.I.名称的那些水溶性组分。本发明的洗涤剂组合物也可包含抗微生物剂。

[0399] 制备洗涤剂组合物的方法

[0400] 本发明的洗涤剂组合物可被配制成任何合适的形式，并可通过配制人员所选的任何方法来制备。

[0401] 制备单位剂量制品的方法：

[0402] 制备单位剂量制品或小袋的方法可为连续或间歇的。该方法包括形成开口的小袋的一般步骤，优选通过形成水溶性膜至模具中以形成所述开口的小袋，利用组合物填充开口的小袋，密封用组合物填充的小袋，优选使用第二水溶性膜来形成单位剂量制品。该第二膜还可包含隔室，其可包含或不包含组合物。另选地，该第二膜可为包含一个或更多个隔室并且用于封闭开口的小袋的第二封闭的小袋。该方法可为制备其中单位剂量制品的纤维网的一种方法，然后该纤维网被切割以形成单独的单位剂量制品。

[0403] 另选地，该第一膜可形成于包含一个或更多个隔室的开口的小袋内。在那种情况下，由第一小袋形成的隔室可为肩并肩或‘轮胎和轮辋’取向。该第二膜还可包含隔室，其可包含或不包含组合物。另选地，该第二膜可为用于封闭多隔室开口的小袋的第二封闭的小袋。

[0404] 该单位剂量制品可通过热成型、真空成型或它们的组合来制备。可使用本领域已知的任何方法来密封单位剂量制品。合适的密封方法可包括热密封、溶剂密封、压力密封、超声密封、压力密封、激光密封、或它们的组合。

[0405] 该单位剂量制品可利用隔离剂进行隔离。该隔离剂可包括滑石、硅石、沸石、碳酸盐、或它们的混合物。

[0406] 制备本发明单位剂量制品示例性的方法为根据前述权利要求任一项中的用于制备制品的连续方法，包括以下步骤：

[0407] a. 将第一水溶性膜连续给料于连续并且可旋转地循环移动包含多个模具的表面上的水平部分，或给料于其非水平部分，并且将膜连续移动至所述水平部分；

[0408] b. 水平定位的开口的小袋的纤维网由在连续移动的表面的水平部分上和表面上的模具中的膜形成；

[0409] c. 利用产品来填充连续移动的水平定位的开口的小袋的纤维网以获得水平定位的开口、填充的小袋的纤维网；

[0410] d. 优选地，连续地封闭开口的小袋的纤维网以获得封闭的小袋，优选通过给料于第二水溶性膜至水平定位的开口、填充的小袋的纤维网上来获得封闭的小袋；和

[0411] e. 任选地密封封闭的小袋获得封闭小袋的纤维网。

[0412] 第二水溶性膜可包含至少一个开口或封闭的隔室。

[0413] 在一个实施方案中，开口的小袋的第一纤维网与封闭的小袋的第二纤维网组合，优选其中第一纤维网和第二纤维网被放在一起并且经由合适的方法被密封到一起，并且优选其中第二纤维网为转桶设置。在此类装置中，小袋在桶的顶部处被填充并且优选地然后利用一层膜密封，该封闭的小袋降下来以接触小袋的第一纤维网，该小袋优选地为在水平形成表面上形成的开口的小袋。已发现尤其适合将转桶单元放置在水平形成表面单元的上

方。

[0414] 优选地,所得的封闭小袋的纤维网被切割以产生单个单位剂量制品。

[0415] 该单位剂量制品可包含打印区域。该打印区域可存在于单位剂量制品的外部,或可能在膜的內表面上,即接触液体衣物洗涤剂组合物。另选地,该打印区域可存在于单位剂量制品的外部或内部两者上。

[0416] 该单位剂量制品可包含至少两个膜,或甚至至少三个膜,其中膜被密封到一起。该打印区域可存在于一个膜上、或存在于多于一个膜上例如存在于两个膜上、或甚至存在于三个膜上。

[0417] 该打印区域可使用标准技术诸如柔性版印刷或喷墨印刷来实现。优选地,该打印区域经由柔性版印刷来实现,其中膜被印刷,然后经由上文a-e步骤而模制成单位剂量制品。印刷可在单位剂量制品的内部或外部上进行。

[0418] 本领域的技术人员将认识到需要适当尺寸的模具以便制造根据本发明的单位剂量制品。

[0419] 该单位剂量制品可包含厌恶剂。

[0420] 在20°C-21°C下,在1L烧杯中,一旦单位剂量制品已被添加到950ml的去离子水中,该单位剂量制品可在介于10秒和5分钟之间破裂,其中水利用5cm磁力搅拌器杆以350rpm搅拌。所谓破裂,本文中我们是指膜可见破碎或裂开。膜破碎或裂开不久之后,可看见内部液体洗涤剂组合物离开单位剂量制品进入周围的水中。

[0421] 使用方法

[0422] 本发明包括用于清洁染污的材料的方法。如本领域的技术人员将意识到的,本发明的洗涤剂组合物适用于衣物洗涤预处理应用、衣物洗涤清洁应用、以及家庭护理应用。

[0423] 此类方法包括但不限于以下步骤:使以纯形式或稀释于洗涤液体中的洗涤剂组合物与染污材料的至少一部分接触,然后任选地漂洗染污材料。可在任选的漂洗步骤之前使该染污材料经受洗涤步骤。

[0424] 就用于衣物洗涤预处理应用而言,所述方法可包括使本文所述的洗涤剂组合物与染污织物接触。在预处理之后,该染污织物可在洗衣机中洗涤或以其他方式漂洗。

[0425] 机洗方法可包括在洗衣机中利用含水洗涤溶液处理染污衣物,该含水洗涤溶液具有溶解或分散于其中的有效量的根据本发明所述的机洗洗涤剂组合物。该洗涤剂组合物的“有效量”是指约20g至约300g的产品溶解或分散于约5L至约65L体积的洗涤溶液中。水温可在约5°C至约100°C范围内。水与染污材料(例如织物)的比率可为约1:1至约30:1。该组合物可以溶液中约500ppm至约15,000ppm的浓度使用。在织物洗涤组合物的上下文中,用量还可不仅取决于污垢和污渍的类型和严重度,而且取决于洗涤水温度、洗涤水的体积和洗衣机的类型(例如顶部加载式、前加载式、顶部加载式、垂直轴日式自动洗衣机)而变化。

[0426] 本文的洗涤剂组合物可用于在降低的洗涤温度下洗涤织物。这些洗涤织物的方法包括以下步骤:将衣物洗涤剂组合物递送到水中以形成洗涤液体,并且将洗涤织物添加到洗涤液体中,其中该洗涤液体具有约0°C至约20°C、或约0°C至约15°C、或约0°C至约9°C的温度。该织物可在衣物洗涤剂组合物与水接触之前、或之后、或同时与水接触。

[0427] 另一种方法包括接触具有污染材料的非织造基材,其被洗涤剂组合物浸渍。如本文所用,“非织造材料基质”可包括具有合适定量、厚度、吸收率和强度特性的任何常规样式

的非织造材料片或纤维网。合适的可商购获得的非织造基底的非限制性示例包括由DuPont以商品名SONTARA[®]出售以及由James River Corp.以商品名POLYWEB[®]出售的那些。

[0428] 还包括手洗/浸泡方法,以及手洗与半自动洗衣机组合。

[0429] 盘碟机洗方法

[0430] 用于餐具机洗或盘碟手洗染污盘碟、餐具、银餐具或其他厨具的方法被包括。用于盘碟机洗的一种方法包括利用含水液体来处理染污盘碟、餐具、银餐具或其他厨具,该含水液体具有溶于或分散于其中的有效量的根据本发明所述的盘碟机洗组合物。所谓的有效量的盘碟机洗组合物是指约8g至约60g的产品溶于或分散于约3L至约10L体积的洗涤溶液中。

[0431] 用于手洗盘碟洗涤的一种方法包括将洗涤剂组合物溶解于含水容器中,之后使染污盘碟、餐具、银餐具、或其他厨具与盘碟洗涤液体接触,然后用手洗擦、擦拭或漂洗染污盘碟、餐具、银餐具、或其他厨具。用于手洗盘碟洗涤的另一种方法包括将洗涤剂组合物直接施用到染污盘碟、餐具、银餐具、或其他厨具上,然后用手洗擦、擦拭或漂洗染污盘碟、餐具、银餐具、或其他厨具。在一些示例中,用于手洗盘碟洗涤的洗涤剂组合物的有效量为约0.5ml至约20ml稀释于水中。

[0432] 组合物的包装

[0433] 本文所述的洗涤剂组合物可被封装在任何合适的容器中,包括由纸材、硬纸板、塑性材料和任何合适的层合物构造的那些容器。

[0434] 多隔室小袋添加剂

[0435] 本文所述的洗涤剂组合物还可被封装成多隔室洗涤剂组合物。

[0436] 实施例:

[0437] 在以下实施例中,洗涤剂组合物中的单独的成分以按洗涤剂组合物的重量计的百分比形式表示。

[0438] 实施例1

[0439]

	粉末 洗涤剂 A (重量%)	粉末 洗涤剂 B (重量%)
直链烷基苯磺酸钠 ¹	11.0	11.0
AE3S ²	4.3	4.3
碳酸钠 ³	15.0	15.0
去垢剂 ⁴	0.23	0.23
羧甲基纤维素 ⁵	1.0	1.0
蛋白酶-Purafect [®] (84mg 活性物质/g) ⁶	0.17	0.17
淀粉酶-Stainzyme Plus [®] (20mg 活性物质/g) ⁷	0.22	0.22
脂肪酶-Lipex [®] 100T ⁷	0.24	0.24
聚醚胺和聚合酸的盐 ⁸	-----	2.0
TAED ⁹	6.0	6.0
过碳酸钠 ¹⁰	18.0	18.0
羟乙烷二膦酸盐 (HEDP) ¹¹	0.52	0.52
抑泡剂凝聚物 ¹²	0.41	0.41
荧光增白剂 ¹³	0.30	0.30
硫酸盐/水&杂项	余量	余量

[0440] 1. 具有C₁₁-C₁₂的平均脂族碳链长度,由Stepan (Northfield, Illinois, USA) 提供的直链烷基苯磺酸盐

[0441] 2. 由Stepan (Northfield, Illinois, USA) 提供的为C₁₂₋₁₅烷基乙氧基 (3) 硫酸盐的AE3S

[0442] 3. 由Solvay (Houston, Texas, USA) 提供的碳酸钠

[0443] 4. 由Rhodia (Paris, France) 提供的为 Repel-o-tex[®] PF的去垢剂

[0444] 5. 由CP Kelco, Arnhem, Netherlands提供的 Finnfix[®] V

[0445] 6. 由Genencor International (Palo Alto, California, USA) 提供的蛋白酶

[0446] 7. Stainzyme[®]、Lipex[®]均为Novozymes (Bagsvaerd, Denmark) 的产物

[0447] 8. 得自2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇的聚醚胺的盐,每个OH利用2.8mol的环氧丙烷来进行烷氧基化,并且胺化(胺值为278.2mg KOH/g)以商品名 Sokalan[®] CP 45出售的丙烯酸和马来酸的共聚物。

[0448] 9. 以商品名 Peractive[®] 由Clariant GmbH (Sulzbach, Germany) 提供的为四乙酰基乙二胺的TAED

[0449] 10. 由Solvay (Houston, Texas, USA) 提供的过碳酸钠

[0450] 11. 由Dow Corning (Midland, Michigan, USA) 提供的羟乙烷二膦酸盐 (HEDP)。

[0451] 包含培根油脂、烧糊的牛肉、焦黄油、咸肉油、牛肉脂肪、猪油和玉米油的技术沾污的棉布样本CW120购自Warwick Equest Limited, Unit 55 Derwentside Business Centre, Consett, Co Durham, DH8 6BN。染污样本在常规西欧洗衣机 (Meile[®]) 中洗涤,该常规西欧

洗衣机使用14格令每加仑硬度,选择在30℃下棉循环,每种洗涤剂组合物、粉末洗涤剂A和粉末洗涤剂B方分别使用80g。

[0452] 采用图像分析来将每种污渍与未染污织物对照物进行比较。软件将拍摄的图像转化成标准比色值,并且将这些值与基于通常使用的Macbeth色彩还原测试卡的标准进行比较,对每种污渍指定比色值(染污度)。制备每种污渍类型的八个重复样本。下文所示的SRI值是每种污渍类型的平均SRI值。

[0453] 然后根据下文所示的SRI公式来计算去污指数。

[0454] 如下来测量样本的去污效果:

$$[0455] \quad \text{去污指数 (SRI)} = \frac{\Delta E_{\text{初始}} - E_{\text{洗涤}}}{\Delta E_{\text{初始}}} \times 100$$

[0456] $\Delta E_{\text{初始}}$ = 洗涤前的染污度

[0457] $\Delta E_{\text{洗涤}}$ = 洗涤后的染污度

[0458] 结果汇总于下表中:

[0459]

	粉末洗涤剂 A	粉末洗涤剂 B	LSD
培根油脂	65.2	+4.1s	4.1

[0460]

烧焦的牛肉	64.7	+1.9s	3.4
烧焦的黄油	72.6	+4.2s	4.9
培根油脂	51.9	+1.7s	3.9
牛肉脂肪	54.4	+0.1	5.2
猪油	48.0	+2.7	6.2
玉米面豆卷油脂	53.2	+17.1s	9.2
化妆品	46.2	+6.6s	6.4
茶	30.9	+4.3s	2.8
酒	58.9	+2.5s	1.0
意大利面条	84.1	+4.9s	1.1

[0461] 这些结果示出了相比于常规情况(不存在醚胺和聚合酸的盐)(粉末洗涤剂A),根据本公开的聚醚胺和聚合酸的盐(粉末洗涤剂B)具有令人惊讶的有益效果,尤其是在难于去除、高频率消费者沾污诸如油脂和化妆品方面。

[0462] 实施例2

	1 (重量%)
直链烷基苯磺酸盐 ¹	8.2
AE3S ²	1.9
沸石 A ³	1.8
柠檬酸	1.5
碳酸钠 ⁵	29.7
硅酸盐 1.6R (SiO ₂ :Na ₂ O) ⁴	3.4
去垢剂 ⁶	0.2
丙烯酸/马来酸共聚物 ⁷	2.2
羧甲基纤维素	0.9
[0463] 蛋白酶-Purafect [®] (84mg 活性物质/g) ⁹	0.08
淀粉酶-Stainzyme Plus [®] (20mg 活性物质/g) ⁸	0.16
脂肪酶-Lipex [®] (18.00mg 活性物质/g) ⁸	0.24
纤维素酶-Celluclean [™] (15.6mg 活性物质/g) ⁸	0.1
聚醚胺和聚合酸的盐 ¹⁰	2.0
TAED ¹¹	3.26
过碳酸盐 ¹²	14.1
乙二胺-N,N'-二琥珀酸钠盐, (S,S) 异构体 (EDDS) ¹³	2.19
羟乙烷二膦酸盐 (HEDP) ¹⁴	0.54
MgSO ₄	0.38
香料	0.38
抑泡剂凝聚物 ¹⁵	0.04
[0464] 磺化酞菁锌 (活性物质) ¹⁶	0.0012
硫酸盐/水&杂项	余量

[0465] 1. 具有C₁₁-C₁₂的平均脂族碳链长度的由Stepan (Northfield, Illinois, USA) 提供的直链烷基苯磺酸盐

[0466] 2. 由Stepan (Northfield, Illinois, USA) 提供的为C₁₂₋₁₅烷基乙氧基 (3) 硫酸盐的 AE3S

[0467] 3. 由Industrial Zeolite (UK) Ltd (Grays, Essex, UK) 提供的沸石A

[0468] 4. 由Koma (Nestemica, Czech Republic) 提供的1.6R硅酸盐

[0469] 5. 由Solvay (Houston, Texas, USA) 提供的碳酸钠

[0470] 6. 由Rhodia (Paris, France) 提供的为 Repel-o-tex[®] PF的去垢剂

[0471] 7. 由BASF (Ludwigshafen, Germany) 提供的分子量为70,000并且丙烯酸根与马来酸根的比率为70:30的丙烯酸/马来酸共聚物

[0472] 8. 均为Novozymes (Bagsvaerd, Denmark) 的产品的 Savinase[®]、Natalase[®]、Stainzyme[®]、Lipex[®]、Celluclean[™]、Mannaway[®]和Whitezyme[®]。

[0473] 9. 可由Genencor International (Palo Alto, California, USA) 提供 (例如, Purafect Prime[®]) 或由Novozymes (Bagsvaerd, Denmark) 提供 (例如, Liquanase[®]),

Coronase[®])的蛋白酶。

[0474] 10.合成实施例1、2、3、4或5中的聚醚胺和聚合酸的盐。

[0475] 11.以商品名 **Peractive[®]** 由Clariant GmbH (Sulzbach, Germany) 提供的为四乙酰基乙二胺的TAED

[0476] 12.由Solvay (Houston, Texas, USA) 提供的过碳酸钠

[0477] 13.由Octel (Ellesmere Port, UK) 提供的乙二胺-N,N'-二琥珀酸的钠盐, (S,S) 异构体 (EDDS)

[0478] 14.由Dow Corning (Midland, Michigan, USA) 提供的羟乙烷二膦酸盐 (HEDP)

[0479] 15.由Dow Corning (Midland, Michigan, USA) 提供的抑泡剂凝聚物

[0480] 16.均由Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland) 提供的为 **Tinopal[®]**

AMS的荧光增白剂1, 为 **Tinopal[®]** CBS-X的荧光增白剂2, 为 **Pergasol[®]** 紫BN-Z的磺化酞菁锌和直接紫9

[0481] 实施例3-8

[0482] 被设计用于手洗或顶部加载式洗衣机的颗粒状衣物洗涤剂组合物可被添加至足够的水中, 以形成用于与待处理的表面直接接触的糊剂, 从而形成浓缩的清洁组合物。

[0483]

	2 (重 量%)	3 (重 量%)	4 (重 量%)	5 (重 量%)	6 (重 量%)	7 (重 量%)
直链烷基苯磺酸盐	20	22	20	15	20	20
C ₁₂₋₁₄ 二甲基羧乙基 氯化铵	0.7	0.2	1	0.6	0.0	0
AE3S	0.9	1	0.9	0.0	0.5	0.9
AE7	0.0	0.0	0.0	1	0.0	3
三聚磷酸钠	5	0.0	4	9	2	0.0
沸石 A	0.0	1	0.0	1	4	1
1.6R 硅酸盐 (SiO ₂ :Na ₂ O, 以 1.6:1 比率)	7	5	2	3	3	5
碳酸钠	25	20	25	17	18	19
聚丙烯酸酯 MW 4500	1	0.6	1	1	1.5	1
无规接枝共聚物	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
羧甲基纤维素	1	0.3	1	1	1	1
Stainzyme [®] (20mg 活性物质 /g)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
细菌性蛋白酶 (Savinase [®] , 32.89mg 活性 物质/g)	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1
Natalase [®] (8.65mg 活性物质 /g)	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
Lipex [®] (18mg 活性物质/g)	0.03	0.07	0.3	0.1	0.07	0.4
Biotouch [®] ROC (20mg 活性物质/g)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4
*聚醚胺和聚合酸的盐	2.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0
荧光增白剂 1	0.06	0.0	0.06	0.18	0.06	0.06
荧光增白剂 2	0.1	0.06	0.1	0.0	0.1	0.1
DTPA	0.6	0.8	0.6	0.25	0.6	0.6
MgSO ₄	1	1	1	0.5	1	1
过碳酸钠	0.0	5.2	0.1	0.0	0.0	0.0
过硼酸钠 一水合物	4.4	0.0	3.85	2.09	0.78	3.63
NOBS	1.9	0.0	1.66	0.0	0.33	0.75
TAED	0.58	1.2	0.51	0.0	0.015	0.28
磺化酞菁锌	0.0030	0.0	0.0012	0.0030	0.0021	0.0

[0484]

S-ACMC	0.1	0.0	0.0	0.0	0.06	0.0
直接紫 9	0.0	0.0	0.0003	0.0005	0.0003	0.0
酸性蓝 29	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0003
硫酸盐/水分	余量					

[0485] 实施例9-14

[0486] 被设计用于前加载式自动洗衣机的颗粒状衣物洗涤剂组合物可被添加至足够的水中,以形成用于与待处理的表面直接接触的糊剂,从而形成浓缩的清洁组合物。

[0487]

	8 (重量%)	9 (重量%)	10 (重量%)	11 (重量%)	12 (重量%)	13 (重量%)
直链烷基苯磺酸盐	8	7.1	7	6.5	7.5	7.5
AE3S	0	4.8	0	5.2	4	4
C12-14 烷基硫酸盐	1	0	1	0	0	0
AE7	2.2	0	3.2	0	0	0
C ₁₀₋₁₂ 二甲基羟乙基氯化铵	0.75	0.94	0.98	0.98	0	0
结晶层状硅酸盐 (δ -Na ₂ Si ₂ O ₅)	4.1	0	4.8	0	0	0
沸石 A	5	0	5	0	2	2
柠檬酸	3	5	3	4	2.5	3
碳酸钠	15	20	14	20	23	23
硅酸盐 2R (SiO ₂ :Na ₂ O, 比率 2:1)	0.08	0	0.11	0	0	0
*聚醚胺和聚合酸的盐	2.0	3.0	2.0	3.0	3.0	2.0
去垢剂	0.75	0.72	0.71	0.72	0	0
丙烯酸/马来酸共聚物	1.1	3.7	1.0	3.7	2.6	3.8
羧甲基纤维素	0.15	1.4	0.2	1.4	1	0.5
细菌蛋白酶(84mg 活性物质/g)	0.2	0.2	0.3	0.15	0.12	0.13
Stainzyme [®] (20mg 活性物质/g)	0.2	0.15	0.2	0.3	0.15	0.15
Lipex [®] (18.00mg 活性物质/g)	0.05	0.15	0.1	0	0	0
Natalase [®] (8.65mg 活性物质/g)	0.1	0.2	0	0	0.15	0.15
Celluclean [™] (15.6mg 活性物质/g)	0	0	0	0	0.1	0.1
Biotouch [®] ROC (20mg 活性物质/g)	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
TAED	3.6	4.0	3.6	4.0	2.2	1.4

[0488]

过碳酸盐	13	13.2	13	13.2	16	14
乙二胺-N,N'-二琥珀酸的钠盐, (S,S) 异构体 (EDDS)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
羟乙烷 二膦酸盐 (HEDP)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MgSO ₄	0.42	0.42	0.42	0.42	0.4	0.4
香料	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6
抑泡剂凝聚物	0.05	0.1	0.05	0.1	0.06	0.05
皂	0.45	0.45	0.45	0.45	0	0
磺化 酞菁锌 (活性物质)	0.0007	0.0012	0.0007	0	0	0
S-ACMC	0.01	0.01	0	0.01	0	0
直接紫 9 (活性物质)	0	0	0.0001	0.0001	0	0
硫酸盐/水&杂项	余量					

[0489] 针对组合物实施例2-13的原材料和说明

[0490] *合成实施例1、2、3、4或5中的聚醚胺和聚合酸的盐。

[0491] 具有C₁₁-C₁₂的平均脂族碳链长度的由Stepan (Northfield, Illinois, USA) 提供的直链烷基苯磺酸盐[0492] 由Clariant GmbH (Sulzbach, Germany) 提供的C₁₂₋₁₄二甲基羟乙基氯化铵[0493] 由Stepan (Northfield, Illinois, USA) 提供的为C₁₂₋₁₅烷基乙氧基 (3) 硫酸盐的AE3S[0494] 由Huntsman (Salt Lake City, Utah, USA) 提供的平均乙氧基化度为7的为C₁₂₋₁₅的醇乙氧基化物的AE7[0495] 由Huntsman (Salt Lake City, Utah, USA) 提供的平均乙氧基化度为9的为C₁₂₋₁₃的醇乙氧基化物的AE9

[0496] 由Rhodia (Paris, France) 提供的具有约16-17的碳链长度的三聚磷酸钠的为中间支化的伯烷基硫酸盐的HSAS

[0497] 由Industrial Zeolite (UK) Ltd (Grays, Essex, UK) 提供的沸石A

[0498] 由Koma (Nestemica, Czech Republic) 提供的1.6R硅酸盐

[0499] 由Solvay (Houston, Texas, USA) 提供的碳酸钠

[0500] 由BASF (Ludwigshafen, Germany) 提供的分子量为4500的聚丙烯酸酯

[0501] 由CP Kelco (Arnhem, Netherlands) 提供的为Finnfix[®] V的羧甲基纤维素

[0502] 为例如由Dow Chemical (Midland, Michigan, USA) 提供的二亚乙基四胺五乙酸 (DTPA) 或由Solutia (St Louis, Missouri, USA Bagsvaerd, Denmark) 提供的羟乙烷二膦酸盐 (HEDP) 的合适的螯合剂

[0503] 均是Novozymes (Bagsvaerd, Denmark) 的产品的Savinase[®]、Natalase[®]、Stainzyme[®]、Lipex[®]、Celluclean[™]、Mannaway[®]和Whitezyme[®]。[0504] 为AB Enzymes (Darmstadt, Germany) 的产品的Biotouch[®] ROC。

[0505] 由Genencor International (Palo Alto, California, USA) 提供的在专利申请US 6,312,936B1中所述的细菌蛋白酶(实施例8-13)

[0506] 由Genencor International (Palo Alto, California, USA) 提供的在专利申请US 4,760,025中所述的细菌蛋白酶(实施例14-20)

[0507] 均由Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland) 提供的为**Tinopal**[®] AMS的荧光增白剂1,为**Tinopal**[®] CBS-X的荧光增白剂2,为**Pergasol**[®] Violet BN-Z的磺化酞菁锌和直接紫9

[0508] 由Solvay (Houston, Texas, USA) 提供的过碳酸钠

[0509] 由Degussa (Hanau, Germany) 提供的过硼酸钠

[0510] 由Future Fuels (Batesville, Arkansas, USA) 提供的为壬酰氧基苯磺酸钠的NOBS

[0511] 以商品名**Peractive**[®]由Clariant GmbH (Sulzbach, Germany) 提供的为四乙酰基乙二胺的TAED

[0512] 以产品名AZO-CM-CELLULOSE (产品代码S-ACMC) 由Megazyme (Wicklow, Ireland) 出售的为与C.I.活性蓝19缀合的羧甲基纤维素的S-ACMC。

[0513] 由Rhodia (Paris, France) 提供的为**Repel-o-tex**[®] PF的去垢剂

[0514] 由BASF (Ludwigshafen, Germany) 提供的分子量为70,000并且丙烯酸根与马来酸根的比率为70:30的丙烯酸/马来酸共聚物

[0515] 由Octel (Ellesmere Port, UK) 提供的乙二胺-N,N'-二琥珀酸的钠盐, (S,S) 异构体(EDDS)

[0516] 由Dow Corning (Midland, Michigan, USA) 提供的羟乙烷二膦酸盐 (HEDP)

[0517] 由Dow Corning (Midland, Michigan, USA) 提供的抑泡剂凝聚物

[0518] 公开于US 6,020,303和US 6,060,443中的为中间支化的烷基硫酸盐的HSAS

[0519] 由Procter&Gamble Chemicals (Cincinnati, Ohio, USA) 提供的C₁₂₋₁₄二甲基氧化胺

[0520] 由Milliken (Spartanburg, South Carolina, USA) 提供的**Liquitint**[®] Violet CT

[0521] 实施例15:多隔室单位剂量组合物

[0522] 在下列实施例中,单位剂量具有三个隔室,但类似的组合物能够以两个、四个或五个隔室来制得。用于包封隔室的膜是聚乙烯醇。

[0523]

基础组合物 1		%	
成分			
丙三醇		5.3	
1,2-丙二醇		10.0	
柠檬酸		0.5	
单乙醇胺		10.0	
苛性钠		-	
羟基乙烷二磷酸		1.1	
亚硫酸钾		0.2	
非离子 Marlupal C24EO ₇		20.1	
HLAS		24.6	
荧光增白剂 2		0.2	
C12-15 脂肪酸		16.4	
具有以下通式结构的化合物：双 (C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n (CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-双 ((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), 其中 n=20 至 30, 并且 x=3 至 8, 或它们的硫酸化或磺酸化变体		2.9	
聚乙烯亚胺乙氧基化物 PEI600 E20		1.1	
MgCl ₂		0.2	
溶剂（1,2-丙二醇、乙醇）		至 100%	
组成	1		
隔室	A	B	C
每个隔室的体积	40mL	5mL	5mL
活性材料，重量%			
香料	1.6	1.6	
染料	< 0.01	< 0.01	
TiO ₂	0.1		

[0524]

亚硫酸钠	0.4	0.4	
聚醚胺和聚合酸的盐 ¹			4-40%
Acusol 305, Rohm & Haas	1.2		
氢化蓖麻油	0.14	0.14	
固体非活性物质填料 ²			加至 100%
基础组合物 1	加至 100%	加至 100%	

[0525] ¹合成实施例1、2、3、4或5中的聚醚胺和聚合酸的盐。[0526] ²固体非活性物质填料, 其包括硫酸钠、硅石、硅酸盐、沸石。