

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **022039**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2015.10.30**

(51) Int. Cl. *C11D 3/40* (2006.01)  
*C11D 3/37* (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201270587**

(22) Дата подачи заявки  
**2010.10.12**

---

(54) **ПОЛИМЕРНЫЕ КРАСИТЕЛИ**

---

(31) **PCT/CN2009/001180**

(56) EP-A1-1852496  
WO-A1-2006055787

(32) **2009.10.23**

(33) **CN**

(43) **2012.11.30**

(86) **PCT/EP2010/065255**

(87) **WO 2011/047987 2011.04.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**УНИЛЕВЕР Н.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Бэтчелор Стефен Норман, Берд Джейн  
Мишель (GB), Чэнь Хунган, Мэн  
Шэн, Тао Циншэн, Ван Цзиньфан  
(CN)**

(74) Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

---

(57) Настоящее изобретение относится к полимерному подвечивающему красителю и его применению при стирке. Полимеры являются полиэтиленiminaми, а красители являются активными красителями.

**B1**

**022039**

**022039**

**B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к полимерным подщелачивающим красителям и их применению для стирки.

### Предпосылки создания изобретения

WO 2006/055787 (Procter & Gamble) раскрывает композиции средств для стирки, содержащих полимерные эфиры целлюлозы, ковалентно связанные с активными красителями, предназначенные для отбеливания целлюлозной ткани. Такие полимеры недостаточно эффективны в отношении полиэфирных тканей.

### Сущность изобретения

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что активные красители, связанные с полиаминными полимерами, хорошо осаждаются на полиэфирных и хлопковых тканях.

В одном аспекте настоящее изобретение предлагает композицию средства для обработки при стирке, содержащую:

(i) от 2 до 70 мас.% поверхностно-активного вещества и

(ii) от 0,0001 до 20,0 мас.% полиамина, ковалентно связанного с активным красителем (полимерный краситель).

В другом аспекте настоящее изобретение предлагает способ обработки текстиля в домашних условиях, включающий в себя стадии:

(i) обработки текстиля водным раствором полиамина, ковалентно связанного с активным красителем, причем указанный водный раствор содержит от 10 миллиардных долей до 5000 миллионных долей полиамина, ковалентно связанного с активным красителем, и от 0,0 до 3 г/л поверхностно-активного вещества; и

(ii) не обязательно стадии полоскания и сушки текстиля.

В еще одном аспекте настоящее изобретение предлагает полиамин, ковалентно связанный с активным красителем, причем указанный полиамин, ковалентно связанный с активным красителем, получают по реакции активного красителя с подложкой, причем указанную подложку выбирают из частично этоксилированного полиэтиленimina (EPEI) и полиэтиленimina (PEI).

### Подробное описание изобретения

Полимерный краситель

Полимерный краситель получают по реакции полиамина с активным красителем.

Указанный активный краситель предпочтительно является отрицательно заряженным.

Общая загруженность полиаминов красителями предпочтительно находится в диапазоне от 0,001 до 800 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 200 мас.%, наиболее предпочтительно в диапазоне от 1 до 50 мас.%.

Полимерный краситель предпочтительно имеет синий или фиолетовый цвет. При этом придается ткани синий или фиолетовый цвет с углом цветового тона от 230 до 345, более предпочтительно от 265 до 330, наиболее предпочтительно от 270 до 300. Применяемая ткань представляет собой отбеленное немерсеризованное тканое хлопковое полотно.

Предпочтительно молекулярная масса полиамина, ковалентно связанного с активным красителем, составляет от 800 до 200000, более предпочтительно от 2000 до 30000.

Предпочтительно в тех случаях, когда полимер является этоксилированным, этоксилятные группы содержат от 10 до 20 групп  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  (от 10 до 20 EO). В другом аспекте является предпочтительным, чтобы в тех случаях, когда полимер является этоксилированным, этоксилятные группы содержали от 5 до 9 повторяющихся единиц  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  (от 5 до 9 EO).

Полиамин

Полиамины являются полимерными алкиламинами, обычно линейными или разветвленными. Амины могут быть первичными, вторичными или третичными. Предпочтительно алкильные группы представляют собой этилен, а полимер образован посредством полимеризации с раскрытием кольца этиленimina с образованием полиэтиленimina (PEI). В одном аспекте настоящего изобретения предпочтительным является полиэтиленимин (PEI).

В другом аспекте полиамины предпочтительно этоксилируют, обеспечивая получение этоксилированного полиэтиленimina (EPEI). При этом единичные или множественные функциональные аминогруппы реагируют с одной или более алкиленоксидными группами, образуя полиалкиленоксидную боковую цепь. Алкиленоксид может быть гомополимером (например, этиленоксидом) или статистическим сополимером или блок-сополимером.

Полиэтиленимины (PEI's), подходящие для применения в композициях детергентов согласно настоящему изобретению, могут иметь общую формулу  $(\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{-})_x[\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}]_y$ , где "x" представляет собой целое число в диапазоне от примерно 1 до примерно 120000 (предпочтительно от примерно 2 до примерно 60000, более предпочтительно от примерно 3 до примерно 24000), а "y" представляет собой целое число в диапазоне от примерно 1 до примерно 60000 (предпочтительно от примерно 2 до примерно 30000, более предпочтительно от примерно 3 до примерно 12000). Конкретными при-

мерами являются PEI-3, PEI-7, PEI-15, PEI-30, PEI-45, PEI-100, PEI-300, PEI-500, PEI-600, PEI-700, PEI-800, PEI-1000, PEI-1500, PEI-1800, PEI-2000, PEI-2500, PEI-5000, PEI-10000, PEI-25000, PEI-50000, PEI-70000, PEI-500000, PEI-5000000 и т.п., где целое число означает среднюю молекулярную массу полимера. Виды PEI, обозначенные таким образом, доступны у Aldrich.

Наиболее предпочтительным является PEI, который до алкоксилирования и/или реакции с активным красителем имеет среднюю молекулярную массу от 400 до 8000.

Полиэтиленимины обычно являются сильно разветвленными полиаминами, характеризующимися эмпирической формулой  $(C_2H_5N)_n$ , с молекулярной массой 43,07 (у повторяющихся единиц). Коммерчески их получают посредством катализируемого кислотами размыкания кольца этиленимина, также известного как азиридин. (Последний, т.е. этиленимин, получают посредством этерификации этаноламина серной кислотой.)

Полиэтиленимины коммерчески доступны у BASF Corporation под торговым наименованием Lupasol® (имеются в продаже и под торговым наименованием Polymin®). Эти соединения можно получать в широком диапазоне молекулярных масс и активности продукта. Примеры коммерческих полиэтилениминов, продаваемых BASF и подходящих для применения согласно настоящему изобретению, включают в себя, но не ограничиваются ими, Lupasol FG®, Lupasol G-35®, Lupasol p®, Lupasol-PS®, Lupasol-(Water-Free)® и т.п.

Аминогруппы полиэтиленимина существуют, главным образом, в виде смеси первичных, вторичных и третичных групп в соотношении от примерно 1:11 до примерно 1:21 с разветвлением через каждые 3-3,5 атома азота вдоль сегмента цепи. Вследствие присутствия аминогрупп PEI может протонироваться кислотами из окружающей среды, образуя соль PEI и давая продукт, который в зависимости от pH является частично или полностью ионизированным. Например, около 73% PEI протонировано при pH 2, примерно 50% PEI протонировано при pH 4, примерно 33% PEI протонировано при pH 5, примерно 25% PEI протонировано при pH 8 и примерно 4% PEI протонировано при pH 10. Следовательно, поскольку композиции детергентов согласно настоящему изобретению являются забуференными при pH от примерно 6 до примерно 11, это предполагает, что PEI является примерно на 4-30% протонированным и примерно на 70-96% непротонированным.

Обычно полиэтиленимины можно приобретать в их протонированной или непротонированной форме с водой или без воды. Когда протонированные полиэтиленимины вводят в композиции согласно настоящему изобретению, их до определенной степени депротонируют, добавляя достаточное количество подходящего основания. Депротонированная форма PEI является предпочтительной, однако можно применять и умеренные количества протонированного PEI, что не является существенным уменьшением объема настоящего изобретения.

Предпочтительно PEI является алкоксилированным, наиболее предпочтительно этоксилированным. PEI алкоксилируют частично, так, чтобы по меньшей мере одна группа  $NH_2$  или  $NH$  была доступной для реакции с активным красителем (предпочтительно по меньшей мере одна группа  $NH_2$ ). Предпочтительная степень алкоксилирования составляет величину, при которой от 0,2 до 50% первичных и вторичных аминов являются алкоксилированными.

Полиэтиленимины и этоксилированные полиэтиленимины, подходящие для реагирования с активными красителями, найдены в WO 2007/083262; WO 2006/113314; EP 760846; US 4597898; WO 2009/060409; WO 2008/114171; WO 2008/007320; EP 760846; WO 2009/065738; WO 2009/060409; WO 2005/063957; EP 996701; EP 918837; EP 917562; EP 907703 и 6156720.

#### Активные красители

Активный краситель можно рассматривать как состоящий из хромофора, который связан с реакционноспособной группой. Активные красители претерпевают реакции присоединения или замещения с группами -OH, -SH и -NH, образуя ковалентные связи. Хромофор может быть связанным с реакционноспособной группой прямо или через мостиковую группу. Хромофор служит для придания цвета, а реакционноспособная группа ковалентно связывается с подложкой.

Активные красители описаны в "Industrial Dyes" (Hunger K. ed., Wiley VCH 2003). Многие активные красители перечислены в справочнике "Колориндекс" (Общество красильщиков и колористов Великобритании и Американская ассоциация текстильных химиков и колористов; "Colour Index", Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists). Предпочтительными реакционноспособными группами активных красителей являются дихлортриазинил, дифторхлорпиримидин, монофтортриазинил, дихлорхиноксалин, винилсульфон, дифтортриазин, монохлортриазинил, бромакриламид и трихлорпиримидин.

Наиболее предпочтительными реакционноспособными группами являются монохлортриазинил, дихлортриазинил и винилсульфонил.

Хромофоры предпочтительно выбирают из азогруппы, антрахинона, фталоцианина, формазана и трифендиоксазина. Более предпочтительны азогруппа, антрахинон, фталоцианин и трифендиоксазин. Наиболее предпочтительны азогруппа и антрахинон.

Активные красители предпочтительно выбирают из группы, включающей в себя красители актив-

ный синий, активный черный, активный красный, активный фиолетовый. Предпочтительно для предоставления оптимальных тональных эффектов применяют смеси активных красителей. Предпочтительные смеси выбирают из активного черного и активного красного; активного синего и активного красного; активного черного и активного фиолетового; активного синего и активного фиолетового. Предпочтительно число частиц синего или черного красителей превышает число частиц красного или фиолетового красителей. Наиболее предпочтительно применять комбинацию красителей активного синего и активного красного.

Примерами активных красных красителей являются активный красный 21, активный красный 23, активный красный 180, активный красный 198, активный красный 239, активный красный 65, активный красный 66, активный красный 84, активный красный 116, активный красный 136, активный красный 218, активный красный 228, активный красный 238, активный красный 245, активный красный 264, активный красный 267, активный красный 268, активный красный 269, активный красный 270, активный красный 271, активный красный 272, активный красный 274, активный красный 275, активный красный 277, активный красный 278, активный красный 280, активный красный 281, активный красный 282.

Примерами активных черных азокрасителей являются активный черный 5, активный черный 31, активный черный 47, активный черный 49.

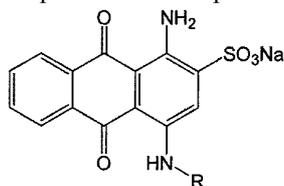
Примерами активных синих азокрасителей являются активный синий 59, активный синий 238, активный синий 260, активный синий 265, активный синий 267, активный синий 270, активный синий 271, активный синий 275. Предпочтительные активные синие азокрасители являются бис-азокрасителями.

Примерами активных синих трифенодиоксазиновых красителей являются активный синий 266, активный синий 268, активный синий 269.

Примерами активных синих формазановых красителей являются активный синий 220 и активный синий 235.

Примерами предпочтительных активных синих фталоцианиновых красителей являются активный синий 7, активный синий 11, активный синий 14, активный синий 15, активный синий 17, активный синий 18, активный синий 21, активный синий 23, активный синий 25, активный синий 30, активный синий 35, активный синий 38, активный синий 41, активный синий 71, активный синий 72.

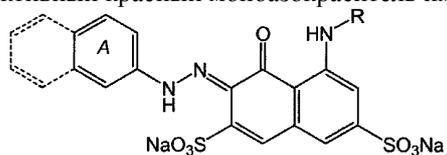
Предпочтительно активный синий антрахиноновый краситель имеет следующую форму:



где R представляет собой органическую группу, которая содержит реакционноспособную группу. Предпочтительно R выбирают из монохлортриазинила, дихлортриазинила и винилсульфонил.

Предпочтительные активные синие красители выбирают из группы, включающей в себя активный синий 2, активный синий 4, активный синий 5, активный синий 19, активный синий 27, активный синий 29, активный синий 36, активный синий 49, активный синий 50 и активный синий 224.

Предпочтительно активный красный азокраситель представляет собой активный красный моноазокраситель, а предпочтительный активный красный моноазокраситель имеет следующую форму:



где кольцо А является незамещенным или замещенным сульфонатной группой или реакционноспособной группой.

Предпочтительно кольцо А представляет собой нафтил и является замещенным двумя сульфонатными группами. Предпочтительно R представляет собой органическую группу, которая содержит реакционноспособную группу. Предпочтительными реакционноспособными группами являются монохлортриазинил, дихлортриазинил и винилсульфонил.

Предпочтительные активные красные красители выбирают из группы, включающей в себя активный красный 1, активный красный 2, активный красный 3, активный красный 12, активный красный 17, активный красный 24, активный красный 29, активный красный 83, активный красный 88, активный красный 120, активный красный 125, активный красный 194, активный красный 189, активный красный 198, активный красный 219, активный красный 220, активный красный 227, активный красный 241, активный красный 261 и активный красный 253.

Активные красители привязывают к полиамину посредством реакции с группами NH, NH<sub>2</sub> или OH на полиамине.

### Другие красители

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения могут присутствовать другие подцветывающие окрашивающие средства. Предпочтительно их выбирают из синих и фиолетовых пигментов (таких как пигмент фиолетовый 23), жирорастворимых и дисперсных красителей (таких как жирорастворимый фиолетовый 13, дисперсный фиолетовый 28), прямых бис-азокрасителей (таких как прямой фиолетовый 9, 35, 51 и 99) и трифенодиоксазиновых прямых красителей (таких как прямой фиолетовый 54).

Даже более предпочтительным является присутствие кислотных азиновых красителей, как описано в WO 2008/017570; уровень кислотных азиновых красителей должен быть в диапазоне от 0,0001 до 0,1 мас.%. Кислотные азиновые красители выгодны преимущественно для одежды из чисто хлопчатобумажной ткани, а катионные феназиновые красители - для одежды из хлопка с синтетикой. Предпочтительными кислотными азиновыми красителями являются кислотный фиолетовый 50, кислотный синий 59 и кислотный синий 98. Могут также присутствовать синий и фиолетовый катионные феназиновые красители.

Могут присутствовать фотоотбеливатели, такие как сульфонируемые Zn/Al-фталоцианины.

### Поверхностно-активное вещество

Композиция содержит от 2 до 70 мас.% поверхностно-активного вещества (наиболее предпочтительно от 10 до 30 мас.%). Как правило, систему неионогенных или анионогенных поверхностно-активных веществ можно выбирать из поверхностно-активных веществ, описанных в "Surface Active Agents" (Vol. 1, by Schwartz & Perry, Interscience 1949. Vol. 2 by Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, в последнем издании "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents", опубликованном в Manufacturing Confectioners Company или в "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981). Предпочтительно применяемые поверхностно-активные вещества являются насыщенными.

Соединения, представляющие собой неионогенные детергенты и подходящие для применения, включают в себя, в частности, продукты реакций между соединениями, имеющими гидрофобную группу и реакционноспособный атом водорода (такими как алифатические спирты, кислоты, амиды или алкилфенолы), и алкиленоксидами (особенно продукты реакций с этиленоксидом, взятым отдельно или вместе с пропиленоксидом). Конкретными соединениями, представляющими собой неионогенные детергенты, являются продукты конденсации C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-алкилфенолов с этиленоксидом (обычно от 5 до 25 ЕО, т.е. от 5 до 25 единиц этиленоксида на молекулу) и продукты конденсации первичных или вторичных линейных или разветвленных алифатических C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-спиртов с этиленоксидом (обычно от 5 до 40 ЕО).

Соединения, представляющие собой анионогенные детергенты и подходящие для применения, обычно являются водорастворимыми солями щелочных металлов и органических сульфатов и сульфонов, имеющих алкильные радикалы, содержащие от примерно 8 до примерно 22 атомов углерода, причем термин "алкил" используется для алкильной части высших ацильных радикалов. Примерами подходящих синтетических соединений, представляющих собой анионогенные детергенты, являются алкилсульфаты натрия и калия (особенно те, которые получают сульфатированием высших C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-спиртов, получаемых, например, из сала или кокосового масла), C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-алкилбензолсульфонаты натрия и калия (в частности, линейные вторичные C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-алкилбензолсульфонаты натрия) и натриевые соли сульфатированных алкильных эфиров глицерина (особенно простые эфиры высших спиртов, получаемых из сала или кокосового масла, и синтетических спиртов, производимых из нефти). Предпочтительными соединениями, представляющими собой анионогенные детергенты, являются C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>-алкилбензолсульфонаты натрия и C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-алкилсульфаты натрия. Применимы также поверхностно-активные вещества, такие как устойчивые к высаливанию и описанные в EP-A-328177 (Unilever), алкилполиглюкозидные поверхностно-активные вещества, описанные в EP-A-070074, и алкилмоноглюкозиды.

Предпочтительными системами поверхностно-активных веществ являются смеси активных материалов, представляющих собой анионогенные и неионогенные детергенты (в частности, группы анионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ и их примеры, указанные в EP-A-346995 (Unilever)). Особо предпочтительной является поверхностно-активная система, которая представляет собой смесь соли щелочного металла и сульфата первичного C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-спирта с этоксилом первичного C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-спирта (содержащим от 3 до 7 ЕО).

Предпочтительно неионогенный детергент присутствует в количествах, превышающих 10%, например от 25 до 90 мас.% системы поверхностно-активного вещества. Анионогенные поверхностно-активные вещества могут присутствовать, например, в количествах, находящихся в диапазоне от примерно 5% до примерно 40 мас.% системы поверхностно-активного вещества.

В другом аспекте, который также является предпочтительным, поверхностно-активное соединение может быть катионогенным (для того, чтобы такой препарат представлял собой кондиционер для ткани).

Для более удобного применения препарата его предпочтительно расфасовывают в упаковки размером от 0,5 до 5 кг. Чтобы уменьшить проникновение влаги, препарат предпочтительно расфасовывают в ламинированные картонные упаковки или запаиваемые пластмассовые мешки.

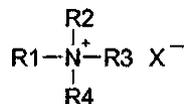
Катионогенное соединение

Когда настоящее изобретение применяют в качестве кондиционера для ткани, оно должно содержать катионогенное соединение.

Наиболее предпочтительны четвертичные аммонийные соединения.

Выгодно, если четвертичное аммонийное соединение представляет собой такое четвертичное аммонийное соединение, которое имеет по меньшей мере одну C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-алкильную цепь.

Предпочтительное четвертичное аммонийное соединение имеет следующую формулу:



в которой R<sup>1</sup> представляет собой C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-алкильную или алкенильную цепь; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> являются независимо выбранными из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильных цепей, а X<sup>-</sup> представляет собой совместимый анион. Предпочтительное соединение этого типа представляет собой такое четвертичное аммонийное соединение, которым является бромид четвертичного цетилтриметиламмония.

Второй класс материалов, применяемых с настоящим изобретением, представляет собой четвертичный аммоний вышеуказанной структуры, в котором R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> являются независимо выбранными из C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-алкильных или алкенильных цепей; R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> являются независимо выбранными из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильных цепей, а X<sup>-</sup> представляет собой совместимый анион.

Композиция детергента по п.1, в которой отношение (ii) катионогенного материала к (iv) анионогенному поверхностно-активному веществу составляет по меньшей мере 2:1.

Другие подходящие четвертичные аммонийные соединения раскрыты в EP 0239910 (Proctor and Gamble).

Предпочтительное отношение катионогенного соединения к неионогенному поверхностно-активному веществу составляет от 1:100 до 50:50 (более предпочтительно от 1:50 до 20:50).

Катионогенное соединение может составлять от 1,5 до 50 мас.% от общей массы композиции. Предпочтительное содержание катионогенного соединения может составлять от 2 до 25 мас.% (более предпочтительный диапазон его содержания от 5 до 20 мас.%).

Умягчающий материал предпочтительно присутствует в количестве от 2 до 60 мас.% общей композиции (более предпочтительно от 2 до 40%, наиболее предпочтительно от 3 до 30 мас.%).

Композиция не обязательно содержит силикон.

Модифицирующие добавки или комплексообразователи

Модифицирующие добавки можно выбирать из 1) материалов, связывающих кальций (секвестрантов кальция), 2) осаждающих материалов, 3) ионообменных материалов для кальция и 4) их смесей.

Примеры материалов модифицирующих добавок в виде секвестрантов кальция включают в себя полифосфаты щелочных металлов (такие как триполифосфат натрия) и органические секвестранты (такие как этилендиаминтетрауксусная кислота).

Примеры материалов модифицирующих добавок в виде осадителей включают в себя ортофосфат натрия и карбонат натрия.

Примеры материалов модифицирующих добавок в виде ионообменных материалов для кальция включают в себя разнообразные типы нерастворимых в воде кристаллических или аморфных алюмосиликатов, наиболее известными представителями которых являются цеолиты, например цеолит А, цеолит В (также известный как цеолит Р), цеолит С, цеолит Х, цеолит Y, а также цеолит типа Р, как описано в EP-A-0384070.

Композиция может также содержать 0-65% такой модифицирующей добавки или комплексообразователя, как этилендиаминтетрауксусная кислота, диэтиленetriаминпентауксусная кислота, алкил- или алкениллантарная кислота, нитрилотриуксусная кислота или другие модифицирующие добавки, указанные ниже. Многие модифицирующие добавки благодаря их способности образовывать комплексы с ионами металлов являются также средствами, стабилизирующими отбеливание.

Предпочтительными модифицирующими добавками являются цеолит и карбонат (включая бикарбонат и сесквикарбонат).

Композиция может содержать в качестве модифицирующей добавки кристаллический алюмосиликат, предпочтительно алюмосиликат щелочного металла, более предпочтительно алюмосиликат натрия. Это вещество обычно присутствует на уровне не выше 15 мас.%. Алюмосиликаты представляют собой материалы, имеющие общую формулу



где М представляет собой одновалентный катион (предпочтительно натрий).

Эти материалы содержат некоторое количество связанной воды и должны иметь ионообменную емкость по иону кальция не менее 50 мг СаО/г. Предпочтительные алюмосиликаты натрия содержат 1,5-3,5 единиц SiO<sub>2</sub> в вышеуказанной формуле. Их можно легко получать по реакции между силикатом натрия и алюминатом натрия, как описано в многочисленных литературных источниках. Отношение поверхностно-активных веществ к алюмосиликату (когда он присутствует) предпочтительно составляет более 5:2

(более предпочтительно более 3:1).

В качестве альтернативы алюмосиликатным модифицирующим добавкам или в дополнение к ним можно применять фосфатные модифицирующие добавки. В данной области техники термин "фосфат" охватывает дифосфатные, трифосфатные и фосфонатные виды. Другие формы модифицирующих добавок включают в себя силикаты, такие как растворимые силикаты, метасиликаты, слоистые силикаты (например, SKS-6 от Hoechst).

Предпочтительно препарат детергента для стирки представляет собой препарат детергента для стирки с нефосфатными модифицирующими добавками, т.е. он содержит менее 1 мас.% фосфата. Предпочтительно препарат детергента для стирки содержит карбонатные модифицирующие добавки.

#### Флуоресцентное вещество

Композиция предпочтительно содержит флуоресцентное вещество (оптический отбеливатель). Флуоресцентные вещества хорошо известны, и многие такие флуоресцентные вещества доступны коммерчески. Обычно эти флуоресцентные вещества поставляют и применяют в форме их солей с щелочными металлами (например, натриевых солей). Общее количество флуоресцентного вещества (одного или нескольких), применяемое в композиции, составляет обычно от 0,005 до 2 мас.% (более предпочтительно от 0,01 до 0,1 мас.%). Предпочтительные классы флуоресцентных веществ являются следующими: дистирильные бифенильные соединения, например Tinopal (торговое наименование) CBS-X, соединения диаминостильбендисульфокислоты, например Tinopal DMS pure Xtra и Blankophor (торговое наименование) HRH, и пиразолиновые соединения, например Blankophor SN. Предпочтительными флуоресцентными соединениями являются натриевая соль 2-(4-стирил-3-сульфопенил)-2Н-нафтол [1,2-d]триазола, динатриевая соль 4,4'-бис-{{(4-анилино-6-(N-метил-N-2-гидроксиэтил)амино-1,3,5-триазин-2-ил)амино}стильбен-2-2'-дисульфоната, динатриевая соль 4,4'-бис-{{(4-анилино-6-морфолино-1,3,5-триазин-2-ил)амино}стильбен-2-2'-дисульфоната и динатриевая соль 4,4'-бис-(2-сульфостирил)бифенила.

Предпочтительно, чтобы водный раствор, применяемый в данном способе, имел в своем составе указанное флуоресцентное вещество. Когда флуоресцентное вещество присутствует в водном растворе, применяемом в данном способе, его предпочтительная концентрация находится в диапазоне от 0,0001 до 0,1 г/л, предпочтительно от 0,001 до 0,02 г/л.

#### Отдушка

Предпочтительно композиция содержит отдушку. Отдушка составляет предпочтительно от 0,001 до 3 мас.% (наиболее предпочтительно от 0,1 до 1 мас.%). Многие подходящие примеры отдушек представлены в руководстве CFTA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, опубликованном CFTA Publications, и в издании OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, опубликованном Schnell Publishing Co.

Присутствие отдушек в качестве компонентов патентуемого препарата является вполне обычным. В композициях согласно настоящему изобретению предусмотрено наличие не менее четырех, предпочтительно не менее пяти, более предпочтительно не менее шести или даже не менее семи разных компонентов отдушек.

В смесях отдушек предпочтительно от 15 до 25 мас.% составляют верхние ноты. Верхние ноты определены Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6 (2): 80 [1955]).

Предпочтительные верхние ноты выбирают из цитрусовых масел, линалоола, линалилацетата, лаванды, дигидромирценола, розеноксиды и цис-3-гексанола.

Отдушку и верхнюю ноту можно применять для усиления благоприятного впечатления от превосходной белизны, создаваемой композицией согласно настоящему изобретению.

Предпочтительно композиция для обработки при стирке не содержит никакого пероксидного отбеливателя (такого как, например, перкарбонат натрия, перборат натрия и надкислота).

#### Полимеры

Композиция может содержать один или несколько других полимеров. Примерами таких полимеров являются карбоксиметилцеллюлоза, поли(этиленгликоль), поливиниловый спирт, поликарбоксилаты, такие как полиакрилаты, сополимеры малеиновой и акриловой кислот и сополимеры лаурилметакрилата и акриловой кислоты.

Полимеры присутствуют для предупреждения осаждения красителя, например, поли(винилпирролидон), поли(винилпиридин-N-оксид) и поли(винилимидазол), предпочтительно отсутствуют в препарате согласно настоящему изобретению.

#### Ферменты

Предпочтительно в композиции согласно настоящему изобретению, применяемой указанным способом, присутствуют один или несколько ферментов.

Предпочтительно уровень каждого фермента составляет от 0,0001 до 0,1 мас.% белка.

К особенно предпочтительным ферментам относятся протеазы, альфа-амилазы, целлюлазы, липазы, пероксидазы/оксидазы, пектацелиазы и маннаназы или их смеси.

Подходящие липазы включают в себя липазы бактериального или грибкового происхождения. Включены и химически модифицированные мутанты, полученные посредством белковой инженерии.

Примеры применимых липаз включают в себя липазы из *Humicola* (синоним *Thermomyces*), например, из *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*), как описано в EP 258068 и EP 305216, или из *H. insolens*, как описано в WO 96/13580, липаза *Pseudomonas*, например, из *P. alcaligenes* или *P. pseudoalcaligenes* (EP 218 272), *P. ceracia* (EP 331376), *P. stutzeri* (GB 1372034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. штамм SD 705 (WO 95/06720 и WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (WO 96/12012), липаза *Bacillus*, например, из *B. subtilis* (Dartois et al. (1993), *Biochimica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (JP 64/744992) или *B. pumilus* (WO 91/16422).

Другими примерами являются такие варианты липазы, как те, которые описаны в WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407225, EP 260105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 и WO 97/07202, WO 00/60063.

К предпочтительным коммерчески доступным липазным ферментам относятся *Lipolase*<sup>™</sup> и *Lipolase Ultra*<sup>™</sup>, *Lipex*<sup>™</sup>, *Lipoclean*<sup>™</sup> (*Novozymes A/S*).

Способ согласно настоящему изобретению можно осуществлять в присутствии фосфолипазы, классифицируемой как КФ 3.1.1.4 и/или КФ 3.1.1.32. Термин "фосфолипаза", используемый в настоящем документе, относится к ферменту, который обладает активностью в отношении фосфолипидов. Фосфолипиды, такие как лецитин или фосфатидилхолин, состоят из глицерина, этерифицированного двумя жирными кислотами во внешнем (sn-1) и среднем (sn-2) положении и этерифицированного фосфорной кислотой в третьем положении; фосфорная кислота, в свою очередь, может быть этерифицированной аминоспиртом. Фосфолипазы являются ферментами, участвующими в гидролизе фосфолипидов. Можно различать несколько типов фосфолипазной активности, включая фосфолипазы A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub>, которые гидролизуют по одной жирнокислотной ацильной группе (в положении sn-1 или sn-2 соответственно), образуя лизофосфолипид; и лизофосфолипазу (или фосфолипазу B), которая может гидролизовать оставшуюся ацильную группу в лизофосфолипиде. Фосфолипаза C и фосфолипаза D (фосфодиэстеразы) высвобождают диацилглицерин или фосфатидную кислоту соответственно.

Фермент и подцвечивающий краситель могут показывать некоторое взаимодействие, и их следует выбирать так, чтобы это взаимодействие не было отрицательным. Некоторое отрицательное взаимодействие можно предупредить посредством инкапсулирования фермента или подцвечивающего красителя и/или посредством иного их разделения в продукте.

К подходящим протеазам относятся протеазы животного, растительного или микробиологического происхождения. Предпочтительным является микробиологическое происхождение. Включены и химически модифицированные мутанты, полученные посредством белковой инженерии. Указанная протеаза может быть сериновой протеазой или металлопротеазой, предпочтительно щелочной микробиологической протеазой или трипсиноподобной протеазой. К предпочтительным коммерчески доступным протеазным ферментам относятся *Alcalase*<sup>™</sup>, *Savinase*<sup>™</sup>, *Primase*<sup>™</sup>, *Duralase*<sup>™</sup>, *Dyrazym*<sup>™</sup>, *Esperase*<sup>™</sup>, *Everlase*<sup>™</sup>, *Polarzyme*<sup>™</sup> и *Kannase*<sup>™</sup>, (*Novozymes A/S*), *Maxatase*<sup>™</sup>, *Maxacal*<sup>™</sup>, *Maxapem*<sup>™</sup>, *Properase*<sup>™</sup>, *Purafect*<sup>™</sup>, *Purafect OхP*<sup>™</sup>, *FN2*<sup>™</sup> и *FN3*<sup>™</sup> (*Genencor International Inc.*).

Способ согласно настоящему изобретению можно осуществлять в присутствии кутиназы, классифицируемой как КФ 3.1.1.74. Кутиназа, применяемая согласно настоящему изобретению, может быть любого происхождения. Предпочтительной является кутиназа микробиологического происхождения (в частности, бактериального, грибкового или дрожжевого происхождения).

К подходящим амилазам (альфа и/или бета) относятся амилазы бактериального или грибкового происхождения. Включены и химически модифицированные мутанты, полученные посредством белковой инженерии. Амилазы включают в себя, например, альфа-амилазу, получаемую из *Bacillus*, например, из специального штамма *B. licheniformis*, более подробно описанного в GB 1296839, или штамма *Bacillus* sp., раскрытого в WO 95/026397 или WO 00/060060. К коммерчески доступным амилазам относятся *Duramyl*<sup>™</sup>, *Termamyl*<sup>™</sup>, *Termamyl Ultra*<sup>™</sup>, *Natalase*<sup>™</sup>, *Stainzyme*<sup>™</sup>, *Fungamyl*<sup>™</sup> и *BAN*<sup>™</sup> (*Novozymes A/S*), *Rapidase*<sup>™</sup> и *Purastar*<sup>™</sup> (от *Genencor International Inc.*).

Подходящие целлюлазы включают в себя целлюлазы бактериального или грибкового происхождения. Включены и химически модифицированные мутанты, полученные посредством белковой инженерии. К подходящим целлюлазам относятся целлюлазы из родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, например грибковые целлюлазы, производимые из *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila* и *Fusarium oxysporum*, как раскрыто в US 4435307, US 5648263, US 5691178, US 5776757, WO 89/09259, WO 96/029397 и WO 98/012307. Коммерчески доступные целлюлазы включают в себя *Celluzyme*<sup>™</sup>, *Carezyme*<sup>™</sup>, *Endolase*<sup>™</sup>, *Renozyme*<sup>™</sup> (*Novozymes A/S*), *Clazinas*<sup>™</sup> и *Puradax HA*<sup>™</sup> (*Genencor International Inc.*) и *КАС-500(B)*<sup>™</sup> (*Kao Corporation*).

Подходящие пероксидазы/оксидазы включают в себя эти ферменты растительного, бактериального или грибкового происхождения. Включены и химически модифицированные мутанты, полученные посредством белковой инженерии. Примеры применимых пероксидаз включают в себя пероксидазы из *Coprinus*, например из *C. cinereus*, и их варианты, такие как те, которые описаны в WO 93/24618, WO 95/10602 и WO 98/15257. Коммерчески доступные пероксидазы включают в себя *Guardzyme*<sup>™</sup> и *Novozym*<sup>™</sup> 51004 (*Novozymes A/S*).

## Стабилизаторы ферментов

Любой фермент, присутствующий в композиции, можно стабилизировать, применяя традиционные стабилизаторы, например многоатомные спирты, такие как пропиленгликоль или глицерин, сахар или сахарный спирт, молочная кислота, борная кислота или производное борной кислоты (например, ароматический боратный эфир), или производное фенолбороновой кислоты (такое как 4-формилфенилбороновая кислота), и композицию можно составлять, как описано, например, в WO 92/19709 и WO 92/19708.

В тексте настоящего документа термины в единственном числе обозначают по меньшей мере один объект или один или более объектов, если не указано иначе.

Термин "средняя молекулярная масса" относится к среднемассовым молекулярным массам.

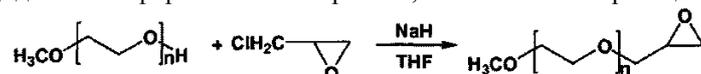
Экспериментальная часть

Пример 1. Синтез полимера

PEI (Lupasol G35 ex BASF,  $M_w=2000$ ) приобретали у BASF

(i) Синтез MeO-метилглицидилового эфира полиэтиленгликоля (PEG)

MeO-метилглицидиловый эфир PEG синтезировали, как показано на реакционной схеме.



Суспензию NaH (0,1 моль, 4 г 60%-ной суспензии в минеральном масле), дважды промытую безводным ТГФ (2×20 мл), перемешивали в 100 мл безводного ТГФ. По каплям добавляли раствор 37,5 г (0,05 моль) MeO-PEG-OH в 50 мл ТГФ. Эту смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. По каплям добавляли 39,2 мл эпихлоргидрина в 40 мл ТГФ. После этого смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи, а затем кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. После нейтрализации избытка основания уксусной кислотой добавляли активированный уголь и перемешивали в течение 1 ч. После фильтрования раствор концентрировали при пониженном давлении и выливали в 2 л петролейного эфира и воскообразный продукт сушили в вакууме.

Синтез полиэтиленimina (2К), модифицированного полиэтиленгликолем

Полимер EPEI синтезировали посредством смешивания MeO-метилглицидилового эфира PEG с PEI в метаноле и кипячения с обратным холодильником в течение 4 дней. Вязкий продукт получали после диализа в воде и лиофилизации.

Пример 2. Синтез полимерного красителя

Смешивали 0,5 г полиэтилениминового полимера примера 1, 0,1 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,1 г активного красителя в 35 мл деминерализованной воды и нагревали при  $65^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. После этого продукт реакции диализовали против воды (COMW=3500) в течение 72 ч. Воду затем удаляли в роторном испарителе. Полученный полимер сушили в вакууме.

Были синтезированы следующие полимеры:

(P1) PEG750-PEI2000	0,10 г активного синего 4 (RB4)
(P2) PEG750-PEI800	0,10 г активного синего 4 (RB4)
(P3) PEG350-PEI2000	0,10 г активного синего 4 (RB4)
(P4) PEG350-PEI2000	0,080 г RB4 и 0,020 г активного красного 2 (RR2)

где целое число после аббревиатур PEG и PEI означает среднюю молекулярную массу.

Пример 3. Эффективность стирки

Тканый хлопчатобумажный материал, полиэфирную и нейлон-эластановую ткань стирали в водном моющем растворе (в деминерализованной воде), содержащем 1 г/л линейного алкилбензолсульфоната, 1 г/л карбоната натрия и 1 г/л хлорида натрия при соотношении жидкости и ткани 30:1. К моющему раствору добавляли подцвечивающие полимеры примера 1, так, чтобы моющий раствор содержал 5 ч/млн полимера. После 20 мин перемешивания ткани извлекали, прополаскивали и сушили. Затем стирку повторяли до завершения 4 циклов. После первой, второй и четвертой стирки на рефлектометре регистрировали спектры отражения ткани и измеряли цвет, выражаемый в CIE-значениях  $L^* a^* b^*$ .

Увеличение степени белизны ткани выражали как изменение синего

$$\Delta b = b_{\text{контроль}} - b_{\text{полимерный краситель}}$$

Результаты даны в таблице, приведенной ниже.

Полимер	$\Delta b$ четвертой стирки		
	Полиэфир	Хлопок	Найлон-эластан
P1	3,8	4,0	0,2
P2	2,1	4,1	0
P3	5,5	5,9	1,0
HEC-RB4*	0,1	1,9	0,0

\*сравнительный образец.

HEC-RB4 является полимерным эфиром целлюлозы, связанным с RB4. Он был синтезирован следующим образом: 0,5 г гидроксиэтилцеллюлозы, 0,5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,05 г RB4 смешивали в 100 мл деминерализованной воды и нагревали при 60°C в течение 5 ч. После этого продукт реакции диализовали против воды (COMW=12000) в течение 72 ч. Воду затем удаляли в роторном испарителе. Полученный полимер сушили в вакууме.

Полиэтиленминовый полимерный краситель показывает хорошее отложение как на полиэфире, так и на хлопке в отличие от полимерного эфира целлюлозы.

Профили накопления полимерного красителя на хлопке и полиэфире даны ниже.

Хлопок	Дь		
	Первая стирка	Вторая стирка	Четвертая стирка
P1	2,5	3,5	4,0
P2	3,5	3,9	4,1
P3	3,7	5,3	5,9
Полиэфир			
P1	1,8	2,7	3,8
P2	0,9	1,2	2,1
P3	2,8	4,1	5,5

Степень нанесения полимерных красителей EPEI не увеличивается линейно с числом стирок и демонстрирует насыщение. Это является желательной характеристикой, поскольку уменьшается чрезмерное подсинивание после множественной стирки.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для обработки текстиля при стирке с целью придания текстилю определенного оттенка (подцвечивания), содержащая:

(i) от 2 до 70 мас.% поверхностно-активного вещества и

(ii) от 0,0001 до 20,0 мас.% полиамина, ковалентно связанного с активным красителем (полимерный краситель), где полиамин представляет собой полиэтиленимин (PEI) или этоксилированный полиэтиленимин (EPEI), и

вспомогательные вещества в количестве до 100 мас.%.

2. Композиция для обработки при стирке по п.1, где полиамин представляет собой этоксилированный полиэтиленимин (EPEI).

3. Композиция для обработки при стирке по п.1 или 2, где активный краситель является выбранным из активного синего, активного черного, активного красного и активного фиолетового красителей.

4. Композиция для обработки при стирке по п.3, где активные красители являются выбранными из смесей активного черного и активного красного; активного синего и активного красного; активного черного и активного фиолетового и активного синего и активного фиолетового, где число частиц синего или черного красителей превышает число частиц красного или фиолетового красителей.

5. Композиция для обработки при стирке по любому из пп.1-4, где молекулярная масса полиэтиленимина или этоксилированного полиэтиленимина (EPEI), ковалентно связанного с активным красителем, составляет от 800 до 200000.

6. Композиция для обработки при стирке по любому из пп.1-4, где молекулярная масса полиэтиленимина или этоксилированного полиэтиленимина (EPEI), ковалентно связанного с активным красителем, составляет от 2000 до 30000.

7. Композиция для обработки при стирке по любому из пп.2-6, где этоксилированный полиэтиленимин представляет собой от 10 до 20 ЕО.

8. Композиция для обработки при стирке по любому из пп.2-7, где этоксилированный полиэтиленимин представляет собой от 5 до 9 ЕО.

