[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99814814.8

[51] Int. Cl[7]
**C11D 1/22**
C11D 1/65 C11D 1/83
C11D 11/04 C11D 17/00
//C11D1/75,
1/62 1/72 1/722

[43] 公开日 2003 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 1411501A

[22] 申请日 1999.10.13 [21] 申请号 99814814.8
[30] 优先权
[32] 1998.10.20 [33] US [31] 60/105,017
[86] 国际申请 PCT/US99/24032 1999.10.13
[87] 国际公布 WO00/23549 英 2000.4.27
[85] 进入国家阶段日期 2001.6.20
[71] 申请人 宝洁公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 K·L·科特 J·J·谢贝尔
R·G·塞维尔森 T·A·克里佩
J·C·T·R·布尔凯特-圣劳伦特
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 邰 红

权利要求书 12 页 说明书 102 页

[54] 发明名称 包含改进的烷基苯磺酸盐的洗衣洗涤剂组合物

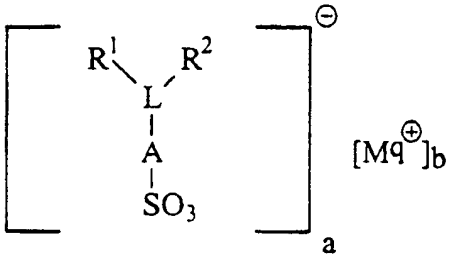
[57] 摘要

改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物包含特定支化和非支化的烷基苯磺酸盐化合物的混合物，特征还在于 2/3 - 苯基指数为 257 - 10000。 还要求保护含有这些混合物的洗涤剂和清洗产品。

ISSN1008-4274

1.一种改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其包含:

(a)60%－95%重量具有式(I)的支链烷基苯磺酸盐的混合物:



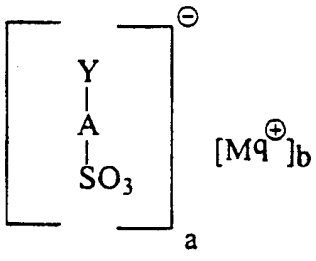
(I)

其中L是由碳和氢组成的无环脂族部分，所述L具有两个端甲基和所述L不具有非A、$R^1$和$R^2$的取代基；和其中所述支链烷基苯磺酸盐的混合物含有两种或多种所述式(I)的阴离子的分子量有差异的支链烷基苯磺酸盐，和其中所述支链烷基苯磺酸盐的混合物具有:

-$R^1$、L和$R^2$中的碳原子总数是9－15;

-平均脂族碳的数量为10.0－14.0个碳原子;M是具有q价态的阳离子或阳离子混合物；a和b是整数，其选择是使得所述支链烷基苯磺酸盐是电中性；$R^1$是$C_1$－$C_3$烷基；$R^2$选自H和$C_1$－$C_3$烷基；A是苯部分；和

(b)5%－40%重量具有式(II)的非支链烷基苯磺酸盐的混合物:



(II)

其中a、b、M、A和q如上文定义，Y是由碳和氢组成的具有两个端甲基的未取代的直链脂族残基，和其中所述Y的碳原子总数为9－15，优选10－14，所述Y的平均脂族碳数量为10.0－14.0；和

其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物特征还在于2/3-苯基指数为约275－10000。

2.根据权利要求1的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中M选自H、Na、K和其混合物；a=1;b=1;q=1;和所述改进的烷基苯

磺酸盐表面活性剂混合物具有2-甲基-2-苯基指数低于0.3。

3. 根据权利要求1-2之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述2-甲基-2-苯基指数为0-0.1。

4. 根据权利要求1-3之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其是使用选自至少部分为酸形式的丝光沸石、菱钾沸石和H-ZSM-12的沸石作为催化剂的工艺的产品。

5. 根据权利要求1-4之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述催化剂是酸性丝光沸石。

6. 一种洗涤剂组合物，其包含:

(a)0.1%-95%重量根据权利要求1-5之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物;

(b)0.00001%-99.9%重量非表面活性剂的常规清洗辅助物;和

(c)0%-50%重量非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的表面活性剂;

条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物中的烷基苯磺酸盐的任何其它烷基苯磺酸盐时，所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物和所述其它烷基苯磺酸盐，作为混合物，其总的2/3-苯基指数为275-10000。

7. 一种洗涤剂组合物，其主要由以下组成:

(a)1%-50%重量根据权利要求1-5之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物;

(b)0.00001%-99.9%重量非表面活性剂的常规清洗辅助物;和

(c)0.1%-50%重量非烷基苯磺酸盐的表面活性剂; 和

(d)0.1%-95%水。

8. 一种洗涤剂组合物，其主要由以下组成:

(a)0.1%-95%重量根据权利要求1-5之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物; 和

(b)0.00001%-99.9%重量非表面活性剂的常规清洗辅助物。

9.一种中等2/3-苯基表面活性剂混合物，其主要由以下组成:

a)1%-60%重量第一种烷基苯磺酸盐表面活性剂，其中所述第一种烷基苯磺酸盐表面活性剂是根据权利要求1-5之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物; 和

b)40% - 99%重量第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂，其中所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂是非所述根据权利要求1 - 5之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，和其中所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂的2/3-苯基指数为75 - 160;

条件是所述中等2/3-苯基表面活性剂混合物的2/3-苯基指数为160 - 275。

10.一种洗涤剂组合物，其包含:

(a)0.1% - 95%重量根据权利要求9的中等2/3-苯基表面活性剂混合物;

(b)0.00001% - 99.9%重量的非表面活性剂的常规清洗辅助物; 和

(c)0% - 约50%重量非所述中等2/3-苯基表面活性剂混合物的表面活性剂;

条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述中等2/3-苯基表面活性剂混合物的烷基苯磺酸盐的任何其它烷基苯磺酸盐时，所述中等2/3-苯基表面活性剂混合物和所述其它烷基苯磺酸盐，作为混合物，其总的2/3-苯基指数为160 - 275。

11.一种洗涤剂组合物，其主要由以下组成:

(a)1% - 50%重量根据权利要求 9 的中等 2/3-苯基表面活性剂混合物;

(b)0.1% - 98.8%重量非表面活性剂的常规清洗辅助物;

(c)0.1% - 50%重量非烷基苯磺酸盐的表面活性剂; 和

(d)0.1% - 98.8%重量水。

12.一种洗涤剂组合物，其主要由以下组成:

(a)0.1% - 95%重量根据权利要求 9 的中等 2/3-苯基表面活性剂混合物; 和

(b)0.00001% - 99.9%重量非表面活性剂的常规清洗辅助物。

13. 一种制备根据权利要求 9 的中等 2/3-苯基表面活性剂混合物的方法，其包括选自以下的步骤:

(i)将所述第一种烷基苯磺酸盐表面活性剂和所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂混合; 和(ii)将所述第一种烷基苯磺酸盐表面活性

剂的非磺化前体和所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂的非磺化前体混合，并磺化所述混合体。

14.一种洗涤剂组合物，其包含:

(a)1% - 50%重量权利要求13的产品；和

(b) 0.00001% - 99.9%重量非表面活性剂的常规清洗辅助物。

15.根据权利要求1-5之一的表面活性剂混合物，其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物是由包含选自以下步骤的方法制备的:

(i) 将具有2/3-苯基指数为500-700的支链和直链烷基苯磺酸盐表面活性剂的混合物与具有2/3-苯基指数为75-160的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物混合，和

(ii)将具有2/3-苯基指数为500-700的支链和直链烷基苯的混合物与具有2/3-苯基指数为75-160的烷基苯混合物混合，和磺化所述混合物。

16.根据权利要求6-8，10-12和14之一的洗涤剂组合物，其中所述非表面活性剂的常规清洗辅助物选自助洗剂、去污酶、漂白体系、增白剂、至少部分水溶性或水可分散的聚合物、磨料、杀菌剂、晦暗抑制剂、染料、溶剂、水溶助长剂、香料、增稠剂、抗氧化剂、加工助剂、增泡剂、抑泡剂、缓冲剂、抗真菌剂、霉菌控制剂、驱虫剂、防腐助剂、螯合剂和其混合物。

17.根据权利要求6-8,10-12,14和16之一的洗涤剂组合物，其中所述清洗组合物是液体、粉末、附聚物、膏体、片、条、凝胶或颗粒形式。

18.一种方法，包括用权利要求6-8，10-12，14，16和17之一的洗涤剂组合物处理织物。

19.一种根据权利要求1-5之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其主要由支链烷基苯磺酸盐和非支链烷基苯磺酸盐的混合物组成，其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的所述2-甲基-2-苯基指数低于0.1，并且其中在所述支链和非支链烷基苯磺酸盐混合物中，所述平均脂族碳数量为11.5-12.5个碳原子；$R^1$是甲基；$R^2$选自H和甲基，条件是所述支链烷基苯磺酸盐中的至少0.7摩尔部分的中$R^2$是H；和其中所述$R^1$、L和$R^2$中的碳原子总数是10

－14；另外，其中在所述非支链烷基苯磺酸盐混合物中，所述Y的碳原子总数为10－14个碳原子，所述非支链的烷基苯磺酸盐的平均脂族碳数量为11.5－12.5个碳原子，所述M是一价阳离子或选自H、Na和其混合物的阳离子混合物。

20.一种改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其包括由包含以下步骤的工艺制备的产品：

(I) 用烷基化剂混合物烷基化苯；

(II)磺化(I)的产品；和

(III) 中和(II)的产品；

其中所述烷基化剂混合物包含：

(a)1％－99.9％重量支链的$C_9$－$C_{20}$单烯烃，所述支链单烯烃具有与通过脱氢式$R^1LR^2$的支链石蜡形成的支链单烯烃相同的结构，其中L是由碳和氢组成的并含有两个端甲基的无环脂族残基；$R^1$是$C_1$－$C_3$烷基；$R^2$选自H和$C_1$－$C_3$烷基；和

(b)0.1％－85％重量$C_9$－$C_{20}$直链脂族烯烃；

其中所述烷基化剂混合物含有具有至少两种不同碳原子数的在所述$C_9$－$C_{20}$范围的所述支链$C_9$－$C_{20}$单烯烃，其平均碳数量为9.0－15.0个碳原子；和其中所述组份(a)和(b)的重量比为至少15:85。

21.一种改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其主要由包含以下步骤的方法制备的产品组成，这些步骤按顺序为：

(I) 用烷基化剂混合物烷基化苯；

(II)磺化(I)的产品；和

(IV)中和(II)的产品；

其中所述烷基化剂混合物包含：

(a)1％－99.9％重量支链的烷基化试剂，其选自

(i) $C_9$－$C_{20}$内单烯烃$R^1LR^2$，其中L是由碳和氢组成的并含有两个端甲基的无环烯烃部分；

(ii) $C_9$－$C_{20}$α-单烯烃$R^1AR^2$，其中A是由碳和氢组成的并含有一个端甲基和一个端烯属的亚甲基的无环α-烯烃部分；

(iii)$C_9$－$C_{20}$亚乙烯基单烯烃$R^1BR^2$，其中B是由碳和氢组成的并含有两个端甲基和一个内烯属的亚甲基的无环亚乙烯基烯烃部分；

(iv)$C_9$－$C_{20}$伯醇$R^1QR^2$，其中Q是由碳、氢和氧组成的并含有一

个端甲基的无环脂族伯端醇部分；

(v)$C_9$－$C_{20}$伯醇$R^1ZR^2$，其中Z是由碳、氢和氧组成的并含有两个端甲基的无环脂族伯非端醇部分；和

(vi)其混合物；

其中在(i)-(vi)任一项中，$R^1$是$C_1$－$C_3$烷基，和$R^2$选自H和$C_1$－$C_3$烷基；和

(b)0.1%－85%重量$C_9$－$C_{20}$直链烷基化试剂，其选自$C_9$－$C_{20}$直链脂族烯烃，$C_9$－$C_{20}$直链脂族醇和其混合物；

其中所述烷基化剂混合物含有具有至少两种不同碳原子数的在所述$C_9$－$C_{20}$范围的所述支链烷基化试剂，其平均碳数量为9.0－15.0个碳原子；和其中所述组份(a)和(b)的重量比为至少15:85。

22.根据权利要求20的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述烷基化剂混合物主要由以下组成：

(a)0.5%－47.5%重量所述支链烷基化试剂，其选自：

(i) $C_9$－$C_{14}$内单烯烃$R^1LR^2$，其中L是由碳和氢组成的并含有两个端甲基的无环烯烃部分；

(ii) $C_9$－$C_{14}$ α-单烯烃$R^1AR^2$，其中A是由碳和氢组成的并含有一个端甲基和一个端烯属的亚甲基的无环α-烯烃部分；和

(iii)其混合物；

其中在任何(i)-(iii)中，$R^1$是甲基，和$R^2$是H或甲基，条件是所述总单烯烃中的至少0.7摩尔部分中的$R^2$是H；和

(b)0.1%－25%重量$C_9$－$C_{14}$直链脂族烯烃；和

(c)50%－98.9%重量载体材料，其选自石蜡和惰性非石蜡溶剂；

其中所述烷基化剂混合物含有具有至少两种不同碳原子数的在所述$C_9$－$C_{14}$范围的所述支链烷基化试剂，并且其平均碳数量为11.5－12.5个碳原子；和其中所述组份(a)和(b)的重量比为51:49－90:10。

23.根据权利要求20－22之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中在步骤(I)中，

所述烷基化是在烷基化催化剂存在下进行，所述烷基化催化剂是中间酸性的固体多孔烷基化催化剂，和步骤(II)包括在步骤(I)的产品与磺化试剂接触之前去除非单烷基苯的组份的步骤。

24. 根据权利要求 20－23 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述烷基化催化剂是非选自 HF、$AlCl_3$、硫酸和其混合物的催化剂。

25. 根据权利要求 20－24 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中水溶助长剂、水溶助长剂前体或其混合物是在步骤(I)之后加入的。

26. 根据权利要求 20－25 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中水溶助长剂、水溶助长剂前体或其混合物是在步骤(II)中或在步骤（II）之后和步骤(III)之前加入。

27. 根据权利要求 20－26 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中水溶助长剂是在步骤(III)中或之后加入。

28. 根据权利要求 20－27 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述烷基化催化剂选自非氟化的酸性丝光沸石类型催化剂、氟化酸性丝光沸石类型催化剂和其混合物。

29. 根据权利要求 20－28 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中在步骤(I)中，所述烷基化是在 125℃－230℃温度下，压力为 50－1000 psig 下进行。

30. 根据权利要求 20－29 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中在步骤(I)中，所述烷基化是在 175℃－215℃温度下，压力为 100－250psig 下进行，时间为 0.01 小时－18 小时。

31. 根据权利要求 20－30 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述步骤(III)是使用碱性盐进行，所述碱性盐的阳离子选自碱金属、碱土金属、铵、取代的铵和其混合物，其阴离子选自氢氧根、氧化物、碳酸根、硅酸根、磷酸根和其混合物。

32. 根据权利要求 20－31 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述碱性盐选自氢氧化钠、硅酸钠、氢氧化钾、硅酸钾、氢氧化镁、氢氧化铵和其混合物。

33. 根据权利要求 20－32 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中步骤(II)是使用选自以下的磺化试剂进行的：三氧化硫、三氧化硫/空气混合物和硫酸。

34. 一种洗涤剂组合物，其包含：

(a)0.1％－95％重量根据权利要求 20－33 之一的改进的烷基苯

磺酸盐表面活性剂混合物；和

(b) 0.00001% - 99.9%重量常规清洗辅助物。

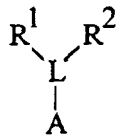
35.根据权利要求34的洗涤剂组合物，其中所述常规清洗辅助物选自助洗剂、去污酶、漂白体系、非步骤(III)产品的表面活性剂、增白剂、至少部分水溶性或水可分散的聚合物、多糖、磨料、杀菌剂、晦暗抑制剂、染料、溶剂、水溶助长剂、香料、增稠剂、抗氧化剂、加工助剂、增泡剂、抑泡剂、缓冲剂、抗真菌剂、霉菌控制剂、驱虫剂、防腐助剂、螯合剂和其混合物。

36.根据权利要求34或35的洗涤剂组合物，其中所述清洗组合物是液体、粉末、附聚物、膏体、片、条、凝胶或颗粒形式。

37. 一种方法，包括用根据权利要求34-36之一的洗涤剂组合物处理织物。

38.一种改进的烷基苯混合物，其包含:

(a)60% - 95%重量具有式(I)的支链烷基苯的混合物:



(I)

其中L是由碳和氢组成的并具有两个端甲基的无环脂族残基，和其中所述支链烷基苯的混合物含有分子量不同的所述式(I)的两种或多种化合物，和其中所述支链烷基苯混合物特征在于

-$R^1$、$R^2$和L的碳原子总数为9-15，优选10-14；和

-平均脂族碳数量，基于$R^1$、L和$R^2$的总和，为10.0-14.0个碳原子；

和另外，其中L不具有非A、$R^1$和$R^2$的取代基；$R^1$是$C_1-C_3$烷基；$R^2$选自H和$C_1-C_3$烷基；A是苯部分；和

(b)5% - 40%重量的具有式(II)的非支链烷基苯的混合物:



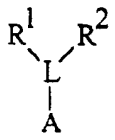
(II)

其中 A 是苯部分; 和 Y 是由碳和氢组成的具有两个端甲基的未取代的直链脂族残基, 和其中 Y 总计具有 9 - 15 个碳原子, 和所述非支链烷基苯的混合物具有平均脂族碳数量为 10.0 - 14.0 个碳原子; 和其中所述改进的烷基苯混合物特征还在于 2/3-苯基指数为 275 - 10000; 和 2-甲基-2-苯基的指数低于 0.3,

39. 一种改进的烷基苯混合物, 其包含:

i)20% - 99% 重量第一种烷基苯混合物, 其中所述第一种烷基苯混合物主要由以下组成:

(a)60% - 95% 重量具有式(I)的支链烷基苯的混合物:



(I)

其中 L 是由碳和氢组成的并具有两个端甲基的无环脂族残基, 和其中所述支链烷基苯的混合物含有分子量不同的所述式(I)的两种或多种化合物, 和其中所述支链烷基苯混合物特征在于

-$R^1$、$R^2$和 L 的碳原子总数为 9 - 15; 和

-平均脂族碳数量, 基于$R^1$、L 和$R^2$的总和, 为 10.0 - 14.0 个碳原子;

和另外, 其中 L 不具有非 A、$R^1$和$R^2$的取代基; $R^1$是 $C_1$ - $C_3$烷基; $R^2$选自 H 和 $C_1$ - $C_3$烷基; A 是苯部分; 和

(b)5% - 40% 重量的具有式(II)的非支链烷基苯的混合物:



(II)

其中A是苯部分和Y是由碳和氢组成的具有两个端甲基的未取代的直链脂族残基, 和其中 Y 总计具有 9 - 15 个碳原子, 和所述非支链烷基

苯的混合物具有平均脂族碳数量为 10.0－14.0 个碳原子;

其中所述第一种烷基苯混合物的 2/3-苯基指数为 275－10000; 和

ii)平衡量的，不多于 80％重量的第二种烷基苯混合物，

其中所述第二种烷基苯混合物具有 2/3-苯基指数为约 75－160; 和

其中所述改进的烷基苯混合物具有总 2/3-苯基指数为 165－10000。

40.一种洗涤剂组合物，其包含:

(a)1％－50％重量根据权利要求 1－5 之一的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的 2-甲基-2-苯基指数低于 0.3;

(b)0.000001％－10％重量选自以下的组份; 荧光增白剂、染料、光漂白剂、疏水漂白活化剂和过渡金属漂白催化剂;

(c)0.1％－40％重量的表面活性剂，其选自阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和氧化胺表面活性剂;和

(d)10％－99％重量常规清洗辅助物;

条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的任何烷基苯磺酸盐表面活性剂时，所述洗涤剂组合物特征还在于总的 2.3-苯基指数至少为 200，其中所述总的 2/3-苯基指数是通过对所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与加入所述洗涤剂组合物中的所述任何其它烷基苯磺酸盐的混合体测定如本文定义的 2/3-苯基指数来确定的，为了进行测定，所述混合体是由所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与所述其它的未暴露于洗涤剂组合物的任何其它所述组份的烷基苯磺酸盐的等分试样制备; 和

另外条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的任何烷基苯磺酸盐表面活性剂时，所述洗涤剂组合物特征还在于总的 2-甲基-2-苯基指数低于 0.3，其中所述总的 2-甲基-2-苯基指数是通过对所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与加入所述洗涤剂组合物中的任何其它烷基苯磺酸盐的混合体测定如本文定义的 2-甲基-2-苯基指数来确定的，为了进行测定，所

述混合体是由所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与所述其它的未暴露于洗涤剂组合物的任何其它所述组份的烷基苯磺酸盐的等分试样制备。

41.根据权利要求40的洗涤剂组合物，其中所述阳离子表面活性剂选自直链和支链的、取代和未取代的$C_8-C_{16}$烷基铵盐。

42.根据权利要求40的洗涤剂组合物，其基本上不含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的烷基苯磺酸盐表面活性剂。

43.根据权利要求40的洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含至少0.1%重量工业$C_{10}-C_{14}$直链烷基苯磺酸盐表面活性剂。

44.根据权利要求40的洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含至少0.1%重量工业高支化的烷基苯磺酸盐表面活性剂。

45.根据权利要求40的洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含为所述洗涤剂组合物重量的0.5%-25%的非离子表面活性剂，其中所述非离子表面活性剂是封端或非封端形式的聚烷氧基化醇，其具有:

-选自直链$C_{10}-C_{16}$烷基、中链$C_1-C_3$支化的$C_{10}-C_{16}$烷基、guerbet支链$C_{10}-C_{16}$烷基和其混合物的疏水基和

-选自1-15乙氧基化物、1-15丙氧基化物、1-15丁氧基化物和其混合物的封端或非封端形式的亲水基。

46.根据权利要求40的洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含为所述洗涤剂组合物重量0.5%-25%的烷基硫酸盐表面活性剂，其中所述烷基硫酸盐表面活性剂具有选自直链$C_{10}-C_{18}$烷基、中链$C_1-C_3$支化的$C_{10}-C_{18}$烷基、guerbet支链$C_{10}-C_{18}$烷基和其混合物的疏水基和选自Na、K和其混合物的阳离子。

47.根据权利要求40的洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含为所述洗涤剂组合物重量0.5%-25%的烷基(聚烷氧基)硫酸盐表面活性剂，其中所述烷基(聚烷氧基)硫酸盐表面活性剂具有

-选自直链$C_{10}-C_{16}$烷基、中链$C_1-C_3$支化的$C_{10}-C_{16}$烷基、guerbet支链$C_{10}-C_{16}$烷基和其混合物的疏水基和

-选自1-15聚乙氧基硫酸盐、1-15聚丙氧基硫酸盐、1-15聚丁氧基硫酸盐、1-15混合的聚(乙氧基/丙氧基/丁氧基)硫酸盐和其混合物的封端或非封端形式的(聚烷氧基)硫酸盐亲水基；和

-选自 Na、K 和其混合物的阳离子。

48. 根据权利要求 40－47 之一的洗涤剂组合物，其为重垢型液体洗涤剂形式。

49. 根据权利要求 40－47 之一的洗涤剂组合物，其为合成洗涤剂洗衣条形式。

50. 根据权利要求 40－47 之一的洗涤剂组合物，其为重垢型颗粒形式。

51. 根据权利要求 40－47 和 50 之一的洗涤剂组合物，其为重垢型颗粒形式，其中所述常规清洗辅助物(d)包含为所述洗涤剂组合物重量的 10％－50％的非磷酸盐助洗剂。

52. 根据权利要求 40－47 和 50 之一的洗涤剂组合物，其为重垢型颗粒形式，其中所述常规清洗辅助物(d)包含为所述洗涤剂组合物重量的 10％－50％的磷酸盐助洗剂。

53. 根据权利要求 40－47 和 50 之一的洗涤剂组合物，其为重垢型颗粒形式，其中所述常规清洗辅助物(d)包含选自三聚磷酸钠的组份作为所述磷酸盐助洗剂。

# 包含改进的烷基苯磺酸盐的洗衣洗涤剂组合物

## 发明领域

本发明涉及含有支链的特定类型的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，通过控制组成参数，特别是2/3-苯基指数和2-甲基-2-苯基指数，其适合于洗衣和清洗产品使用，以及本发明涉及含有这些表面活性剂混合物的改善的洗涤剂和清洗产品、用于表面活性剂混合物的烷基苯前体和制备前体以及表面活性剂混合物的方法。本发明组合物特别适用于洗涤织物。

## 发明背景

历史上，高支化的烷基苯磺酸盐表面活性剂，例如基于四丙烯的那些，被称为“ABS”或“TPBS”，其被用于洗涤剂中。然而，发现它们的生物降解非常差。因此长期伴随着改善烷基苯磺酸盐的制备工艺，以在实践中可能达到的程度使它们成为直链，由此简称“LAS”。在直链烷基苯磺酸盐表面活性剂制备的大量技术中，一部分埋没的技术涉及此目的。今天使用的所有相关的大规模工业烷基苯磺酸盐工艺是针对直链烷基苯磺酸盐。然而，直链烷基苯磺酸盐不是没有限制，例如若改善了硬水清洗和/或冷水清洗性质，则它们会更理想。它们通常不能产生良好的清洗结果，例如当与非磷酸盐助洗剂配制时和/或当用于硬水域中时。

由于烷基苯磺酸盐局限的结果，消费清洗配方通常需要包括较高量的辅助表面活性剂、助洗剂和其它的添加剂，超过需要优异的使烷基苯磺酸盐。

烷基苯磺酸盐洗涤剂技术中有充分多的参考文献，其讲解了这些组合物的几乎每个方面。另外，相信存在一些有关在使用条件下LAS操作机理的错误性讲解和错误的技术概念，特别是关于耐硬度方面。大量的这些参考文献总体上贬低了该技术并且在没有重复实验的情况下，难以从无用的讲解中选择出有用的教导。为了进一步了解该技术的状况，应当认识到确定直链 LAS 未解决问题的方式不仅缺乏清楚，而且还存在一定范围的误解，不仅在对生物降解的理解方面，而且还对在硬度存在下的LAS操作的基本机理方面。

另外，虽然目前工业上的基本上直链的烷基苯磺酸盐表面活性剂确定和分析起来有相对简单的组成，但含有支链和直链烷基苯磺酸盐表面活性剂的组合物是复杂的。一般，这种组合物可高度变化，其在脂肪链的很多位置中的任何位置可含有一种或多种不同的支链。在这种混合物中可能有非常大量的例如几百种不同的化学物质。因此，若希望改善这种组合物，存在繁重的实验负担，以使它们在洗涤剂组合物中更好地清洗织物，而同时保持生物降解性。配方师的知识是指导这种工作的关键。

目前在烷基苯磺酸盐生产中的另一个未解决的问题是更有效利用目前的 LAB 原料。从效能的观点和从经济的观点考虑，非常希望更好地应用某些理想类型的支链烃。

因此，对烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物进一步改善存在一种基本未满足的需求，特别是关于提供以下一种或多种优点的那些产品：优异的清洗力、耐硬度、满意的生物降解性和成本。

## 背景技术

US 5,659,099, US 5,393,718, US 5,256,392, US 5,227,558, US 5,139,759, US 5,164,169, US 5,116,794, US 4,840,929, US 5,744,673, US 5,522,984, US 5,811,623, US 5,777,187, WO 9,729,064, WO 9,747573, WO 9,729,063, US 5,026,933; US 4,990,718; US 4,301,316; US 4,301,317; US 4,855,527; US 4,870,038; US 2,477,382; EP 466,558, 1/15/92; EP 469,940, 2/5/92; FR 2,697,246, 4/29/94; SU 793,972, 1/7/81; US 2,564,072; US 3,196,174; US 3,238,249; US 3,355,484; US 3,442,964; US 3,492,364; US 4,959,491; WO 88/07030, 9/25/90; US 4,962,256, US 5,196,624; US 5,196,625; EP 364,012 B, 2/15/90; US 3,312,745; US 3,341,614; US 3,442,965; US 3,674,885; US 4,447,664; US 4,533,651; US 4,587,374; US 4,996,386; US 5,210,060; US 5,510,306; WO 95/17961, 7/6/95; WO 95/18084; US 5,510,306; US 5,087,788; US 4,301,316; US 4,301,317; US 4,855,527; US 4,870,038; US 5,026,933; US 5,625,105 和 US 4,973,788.

最近评论了烷基苯磺酸盐表面活性剂的制备。参见“表面活性剂科技”丛书，第 56 卷，Marcel Dekker，纽约，1996，特别是在第 2 章中包括的题目为“烷芳基磺酸盐：历史，制备，分析和环境性质”，第 39－108 页，其包括 297 篇参考文献。有关表面活性剂的分析方法描述在“表面活性剂科技”丛书，第 73 卷，Marcel Dekker，纽约，1998 和“表面活性剂科技”丛书，第 40 卷，Marcel Dekker，纽约，

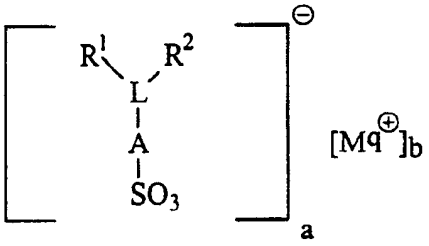
1992。其中的参考文献的全部内容被本文引用。还参见未结案的美国专利申请 60/053319，1997 年 7 月 21 日提交的代理人卷号 6766P，美国专利申请号 60/053318，1997 年 7 月 21 日提交的代理人卷号 6767P，美国专利申请号 60/053321，1997 年 7 月 21 日提交的代理人卷号 6768P，美国专利申请号 60/053209，1997 年 7 月 21 日提交的代理人卷号 6769P，美国专利申请号 60/053328，1997 年 7 月 21 日提交的代理人卷号 6770P，美国专利申请号 60/053186，1997 年 7 月 21 日提交的代理人卷号 6771P，和其中引用的技术。

## 发明概述

现令人吃惊地发现存在某些烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，下文称为“改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物”，其提供了一种或多种，甚至几种以上概述的优点。这些混合物的发现解决了背景技术中所述种类的重要问题。

由此，根据本发明的第一个实施方案，提供了一种新的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物。这种新的表面活性剂混合物包含，优选主要组成为：

(a)约 60% - 95% 重量，优选约 65% - 90%，更优选约 70% - 85% 具有式(I)的支链烷基苯磺酸盐的混合物：



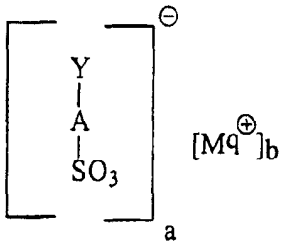
(I)

其中 L 是由碳和氢组成的无环脂族部分，所述 L 具有两个端甲基和所述 L 不具有非 A、$R^1$ 和 $R^2$ 的取代基；和其中所述支链烷基苯磺酸盐的混合物含有两种或多种，优选至少三种，任选地多种所述式(I)的阴离子的分子量有差异的支链烷基苯磺酸盐，和其中所述支链烷基苯磺酸盐的混合物具有：

-$R^1$、L 和 $R^2$ 中的碳原子总数是 9 - 15，优选 10 - 14；

-平均脂族碳的数量，即基于 $R^1$、L 和 $R^2$ 和不包括 A，为约 10.0 - 14.0 个碳原子，优选约 11.0 - 13.0，更优选约 11.5 - 12.5；M 是

阳离子或阳离子混合物，优选M选自H、Na、K、Ca、Mg和其混合物，更优选M选自H、Na、K和其混合物，还更优选M选自H、Na和其混合物，M具有q价态，一般为1－2，优选1；a和b是整数，其选择是使得所述支链烷基苯磺酸盐是电中性(a一般为1－2，优选1，b是1)；$R^1$是$C_1$－$C_3$烷基，优选$C_1$－$C_2$烷基，更优选甲基；$R^2$选自H和$C_1$－$C_3$烷基(优选H和$C_1$－$C_2$烷基，更优选H和甲基，更优选H和甲基，这时的条件是在所述支链烷基苯磺酸盐的至少约0.5，更优选0.7，更优选0.9-1.0摩尔部分中，$R^2$是H)；A是苯部分(一般A是-$C_6H_4$-部分，式(I)的$SO_3$部分在L部分的对位，尽管有一定比例存在，通常不多于约5%，优选约0－5%重量的$SO_3$部分在L的邻位)；和(b)约5%－40%重量，优选约10%－35%，更优选约15%－30%的具有式(II)的非支链烷基苯磺酸盐的混合物：



(II)

其中a、b、M、A和q如上文定义，Y是由碳和氢组成的具有两个端甲基的未取代的直链脂族残基，和其中所述Y的碳原子总数为9－15，优选10－14，所述Y的平均脂族碳数量为10.0－14.0，优选约11.0－13.0，更优选11.5－12.5个碳原子；和其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物特征还在于2/3-苯基指数为约275－10000，优选约350－1200，更优选约500－700；还优选其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的2-甲基-2-苯基指数低于约0.3，优选低于约0.2，更优选低于约0.1，还更优选0－0.05。

本发明的第一实施方案还包括基于它们的制备方法加以限定的新的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物。这种新的表面活性剂混合物包括：包含以下组成成分，优选基本上由以下成分组成的那些：包含以下步骤的方法制备的产品：(I)用烷基化剂混合物烷基化苯；(II)磺化(I)的产品；和(任选地，但非常优选地)(III)中和(II)的产品；其中所述烷基化剂混合物包含：(a)约1%－99.9%重量支链的$C_9$－$C_{20}$(优选$C_9$－$C_{15}$，更优选$C_{10}$－$C_{14}$)单烯烃，所述支链单烯烃具

有与通过脱氢式 $R^1LR^2$ 的支链石蜡形成的支链单烯烃相同的结构，其中 L 是由碳和氢组成的并含有两个端甲基的无环脂族残基；$R^1$ 是 $C_1$ - $C_3$ 烷基；$R^2$ 选自 H 和 $C_1$ - $C_3$ 烷基；和(b)约 0.1% - 85% 重量 $C_9$ - $C_{20}$(优选 $C_9$ - $C_{15}$，更优选 $C_{10}$ - $C_{14}$)直链脂族烯烃；其中所述烷基化剂混合物含有具有至少两种不同碳原子数的在所述 $C_9$ - $C_{20}$ 范围的所述支链 $C_9$ - $C_{20}$ 单烯烃，其平均碳数量为约 9.0 - 15.0 个碳原子(优选约 10.0 - 14.0，更优选约 11.0 - 13.0，还更优选约 11.5 - 12.5)；和其中所述组份(a)和(b)的重量比为至少约 15:85(优选支链组份(a)过量于直链组份(b)，例如 51% 或更多重量的(a)，和 49% 或更少的(b)，更优选 60% - 95% 重量(a)和 5% - 40% (b)，还更优选 65% - 90% 重量(a)和 10% - 35% (b)，还更优选 70% - 85% 重量(a)和 15% - 30% (b)，其中按重量计的这些百分数不包括可存在于该方法中的任何其它材料，例如稀释剂烃)。

以类似的方式，本发明包括新的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其包含以下产品，优选主要由包含以下步骤的方法制备的产品组成，这些步骤按顺序为：(I) 用烷基化剂混合物烷基化苯；(II)磺化(I)的产品；和 (III)中和(II)的产品；其中所述烷基化剂混合物包含：(a)约 1% - 99.9% 重量支链的烷基化试剂，其选自(i)$C_9$ - $C_{20}$(优选 $C_9$ - $C_{15}$，更优选 $C_{10}$ - $C_{14}$)内单烯烃 $R^1LR^2$，其中 L 是由碳和氢组成的并含有两个端甲基的无环烯烃部分；(ii) $C_9$ - $C_{20}$(优选 $C_9$ - $C_{15}$，更优选 $C_{10}$ - $C_{14}$)α-单烯烃 $R^1AR^2$，其中 A 是由碳和氢组成的并含有一个端甲基和一个端烯基的亚甲基的无环α-烯烃部分；(iii) $C_9$ - $C_{20}$(优选 $C_9$ - $C_{15}$，更优选 $C_{10}$ - $C_{14}$)亚乙烯基单烯烃 $R^1BR^2$，其中 B 是由碳和氢组成的并含有两个端甲基和一个内烯形式的亚甲基的无环亚乙烯基烯烃部分；(iv) $C_9$ - $C_{20}$(优选 $C_9$ - $C_{15}$，更优选 $C_{10}$ - $C_{14}$)伯醇 $R^1QR^2$，其中 Q 是由碳、氢和氧组成的并含有一个端甲基的无环脂族伯端醇部分；(v) $C_9$ - $C_{20}$(优选 $C_9$ - $C_{15}$，更优选 $C_{10}$ - $C_{14}$)伯醇 $R^1ZR^2$，其中 Z 是由碳、氢和氧组成的并含有两个端甲基的无环脂族伯非端醇部分；和(vi)其混合物；其中在(i)-(vi)中任何一个当中，所述 $R^1$ 是 $C_1$ - $C_3$ 烷基，和所述 $R^2$ 选自 H 和 $C_1$ - $C_3$ 烷基；和(b)约 0.1% - 85% 重量 $C_9$ - $C_{20}$(优选 $C_9$ - $C_{15}$，更优选 $C_{10}$ - $C_{14}$)直链烷基化试剂，其选自 $C_9$ - $C_{20}$(优选 $C_9$ - $C_{15}$，更优选 $C_{10}$ - $C_{14}$)直链脂族烯烃，$C_9$ - $C_{20}$(优选 $C_9$ -

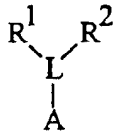
$C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)直链脂族醇和其混合物；其中所述烷基化混合物含有具有至少两种不同碳原子数的在所述 $C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)范围的所述支链烷基化试剂，其平均碳数量为约 9.0-15.0 个碳原子，优选约 10.0-14.0，更优选约 11.0-13.0，还更优选约 11.5-12.5；和其中所述组份(a)和(b)的重量比为至少约 15:85(优选支链组份(a)过量于直链组份(b)，例如 51%或更多重量的(a)，和 49%或更少的(b)，更优选 60%-95%重量(a)和 5%-40%(b)，还更优选 65%-90%重量(a)和 10%-35%(b)，还更优选 70%-85%重量(a)和 15%-30%(b)，其中按重量计的这些百分数不包括可存在于该方法中的任何其它材料，例如稀释剂烃)。

根据本发明的第二实施方案，提供了多种洗涤剂组合物，特别是洗衣洗涤剂组合物，其包含第一实施方案中的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物。这种洗涤剂组合物一般含有一定量的有助于清洗织物的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂，和一定量的洗衣洗涤剂特定的辅助物，其将本发明优选的组合物与非洗衣洗涤剂领域使用的组合物区分开。根据本发明第二实施方案的一种这样的洗涤剂组合物是一种新的洗涤剂组合物，其包含以下成分，优选主要由以下成分组成：(a)约 1%-50%，优选约 2%-30%重量第一实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的 2-甲基-2-苯基指数低于约 0.3，优选为 0-0.2，更优选不超过约 0.1，还更优选不超过约 0.05；(b)约 0.000001%-10%，优选约 0.01%-2%选自以下的组份；荧光增白剂、染料、光漂白剂、疏水漂白活化剂和过渡金属漂白催化剂，优选至少两种所述组份，更优选包括荧光增白剂作为一种组份的至少两种所述组份；(c)0.1%-约 40%重量，优选不多于约 30%的表面活性剂，其选自阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和氧化胺表面活性剂(更优选至少一种阳离子表面活性剂的含量为约 0.2%-5%重量，或至少一种非离子表面活性剂的含量为约 0.5%-25%重量，或至少一种烷基硫酸盐表面活性剂或烷基(聚烷氧基)硫酸盐表面活性剂的含量为约 0.5%-25%重量)；和(d)约 10%-99%常规清洗辅助物(非(a)-(c)中任何一个)；条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的任何烷基苯磺酸盐表面活性剂(例

如一种或多种工业的，特别是直链，一般直链 $C_{10}$ - $C_{14}$ 烷基苯磺酸盐表面活性剂，是由于掺混入洗涤剂组合物中的结果)时，所述洗涤剂组合物特征还在于总的 2/3-苯基指数至少为约 200，优选至少约 250，更优选至少约 350，还更优选至少约 500，其中所述总的 2/3-苯基指数是通过对所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与加入所述洗涤剂组合物中的所述任何其它烷基苯磺酸盐的混合体测定如本文定义的 2/3-苯基指数来确定的，为了进行测定，所述混合体是由所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与所述其它的未暴露于洗涤剂组合物的任何其它所述组份的烷基苯磺酸盐的等分试样制备；另外条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的任何烷基苯磺酸盐表面活性剂时(例如一种或多种工业的，特别是直链，一般直链 $C_{10}$ - $C_{14}$ 烷基苯磺酸盐表面活性剂，是由于掺混入洗涤剂组合物中的结果)，所述洗涤剂组合物特征还在于总的 2-甲基-2-苯基指数低于约 0.3，优选 0 - 0.2，更优选不大于约 0.1，还更优选不大于约 0.05，其中所述总的 2-甲基-2-苯基指数是通过对所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与加入所述洗涤剂组合物中的任何其它烷基苯磺酸盐的混合体测定如本文定义的 2-甲基-2-苯基指数来确定的，为了进行测定，所述混合体是由所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与所述其它的未暴露于洗涤剂组合物的任何其它所述组份的烷基苯磺酸盐的等分试样制备。这些规定可能显示略与众不同，然而它们与本发明的精神和范围是一致的，就总清洗性能而论，其包括大量经济但不太优选的方法，例如在合成或配制过程中，将改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂与常规直链烷基苯磺酸盐表面活性剂掺入洗涤剂组合物中。另外，如洗涤剂分析的实践人员已知的，大量的洗涤剂辅助物(例如顺磁性的材料诸如某些过渡金属漂白催化剂，有时甚至是水)能够干扰测定烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的参数的方法，如下文所述。因此，只要可能，应当在将它们混入洗涤剂组合物中之前，对干材料进行分析。

另一方面，本发明不意味着包括任何全部的常规烷基苯磺酸盐组合物或衍生的洗涤剂组合物，诸如专门基于通过任何方法制备的直链烷基苯磺酸盐的那些，或专门基于已知的不可接受的支链烷基苯磺酸盐诸如 ABS 或 TPBS 的那些。

根据本发明的第三实施方案，提供了一种新的改进的烷基苯混合物。该新的烷基苯混合物用于制备第一实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其包含以下成分，优选主要由以下成分组成：(a)约 60% - 95%(优选约 65% - 90%，更优选约 70% - 85%)重量具有式(I)的支链烷基苯的混合物：



(I)

其中 L 是由碳和氢组成的并具有两个端甲基的无环脂族残基，和其中所述支链烷基苯的混合物含有分子量不同的所述式(I)的两种或多种化合物，和其中所述支链烷基苯混合物特征在于 $R^1$、$R^2$ 和 L 的碳原子总数为 9 - 15，优选 10 - 14；平均脂族碳数量(即不包括 A)，基于 $R^1$、L 和 $R^2$ 的总和，为约 10.0 - 14.0，优选约 11.0 - 13.0，更优选约 11.5 - 12.5 个碳原子；另外，其中 L 不具有非 A、$R^1$ 和 $R^2$ 的取代基；$R^1$ 是 $C_1$ - $C_3$ 烷基(优选 $C_1$ - $C_2$ 烷基，更优选甲基)；$R^2$ 选自 H 和 $C_1$ - $C_3$ 烷基(优选 H 和 $C_1$ - $C_2$ 烷基，更优选 H 和甲基，更优选 H 和甲基，并且其条件是在所述支链烷基苯磺酸盐的至少约 0.5，更优选 0.7，更优选 0.9-1.0 摩尔部分中，$R^2$ 是 H)；A 是(非磺化的)苯部分(不具有非 L 取代基的 $C_6H_5$-)；和(b)约 5% - 40% 重量(优选约 10% - 35%，更优选约 15% - 30%)的具有式(II)的非支链烷基苯的混合物：



(II)

其中 A 是(非磺化的)苯部分(不具有非 L 取代基的 $C_6H_5$-)；和 Y 是由碳和氢组成的具有两个端甲基的未取代的直链脂族残基，和其中 Y 总计具有 9 - 15 个碳原子(优选 10 - 14)，和所述非支链烷基苯的混合物具有平均脂族碳数量(即不包括 A 的碳数量)为约 10.0 - 14.0 个碳原子，优选约 11.0 - 13.0 个碳原子，更优选约 11.5 - 12.5 个碳原子；和

其中所述改进的烷基苯混合物特征还在于 2/3-苯基指数为约

275－10000，更优选约 350－1200，还更优选约 500－700；和 2-甲基-2-苯基指数低于约 0.3，优选为 0－约 0.2，更优选不大于约 0.1，还更优选 0.05 或更低。

根据本发明的其它实施方案，本发明包括大量变化的和不太优选的实施方案，诸如将本发明新的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与一种或多种其它烷基苯磺酸盐表面活性剂混合的那些实施方案。就实践而言，通常在磺化和洗涤剂配制之前包括这种混合，但结果是含有新的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂与其它已知的烷基苯磺酸盐的混合体的表面活性剂混合物或洗涤剂组合物。本发明的这种变化的实施方案非限制地包括本文称为“中等的 2/3-苯基表面活性剂混合物”的那些。这种表面活性剂混合物主要含有适用量的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂，以及符合总组合物的 2/3-苯基指数的具体规定的其它已知的烷基苯磺酸盐。这种组合物包括主要由以下组成的中等的 2/3-苯基表面活性剂混合物：1％(优选至少约 5％，更优选至少约 10％)至约 60％(在一种方式中，优选低于约 50％，更优选低于约 40％)重量第一种烷基苯磺酸盐表面活性剂，其中所述第一种烷基苯磺酸盐表面活性剂是根据第一实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物；和 b)40％(在一种方式中，至少约 50％，更优选至少约 60％)至约 99％(优选低于约 95％，更优选低于约 90％)重量第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂，其中所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂是非所述根据第一实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，和其中所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂的 2/3-苯基指数为约 75－160(一般所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂是工业的 $C_{10}$－$C_{14}$ 直链烷基苯磺酸盐表面活性剂，例如 DETAL®方法的 LAS 或 HF 方法的 LAS，但一般可使用任何商售直链(LAS)或支链(ABS，TPBS)类型)；只要所述中等 2/3-苯基表面活性剂混合物的 2/3-苯基指数为约 160－275(优选约 170－265，更优选约 180－255)。(当然在本发明精神和范围内同样可能制备本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与任何已知的商售直链或支链烷基苯磺酸盐表面活性剂的任何混合体。

优选的清洗组合物实施方案还含有下文定义的特定的清洗辅助物。另外，本发明包括不太优选的，但有时对其通常的目的有用的实

施方案，例如加入有用的水溶助长剂前体和/或水溶助长剂，例如 $C_1$ - $C_8$烷基苯，更典型地是甲苯、异丙基苯、二甲苯、萘或任何这种物质的磺化衍生物，少量的任何其它材料，例如三支化的烷基苯磺酸盐表面活性剂、二烷基苯和它们的衍生物、二烷基萘满、润湿剂、加工助剂等。人们会理解，除了水溶助长剂外，本发明实践中通常不包括任何这种材料。同样人们会理解，这种材料如果干扰分析方法，和当它们干扰了分析方法时，其不包括在用于分析目的的组合物样品中。

本发明上述实施方案和其它方面更充分地描述和详细地举例描述在以下说明书中。

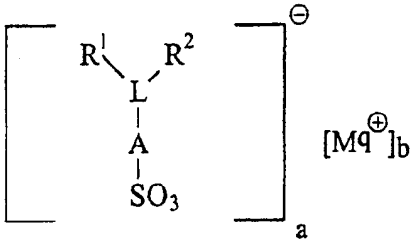
除非另外说明，本文所有百分数、比例和比率是按重量计。除非另外说明，所有温度是摄氏度(℃)。相关部分引用的所有文件在本文引用作参考。

发明详述

第一种实施方案:

A. 改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物

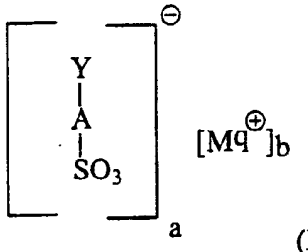
本发明涉及改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其包含(优选主要组成为): (a)约 60% - 95% 重量(优选约 65% - 90%，更优选约 70% - 85%)具有式(I)的支链烷基苯磺酸盐的混合物:



(I)

其中 L 是由碳和氢组成的无环脂族部分，所述 L 具有两个端甲基和所述 L 不具有非 A、$R^1$和 $R^2$的取代基；和其中所述支链烷基苯磺酸盐的混合物含有两种或多种(优选至少三种，任选地多种)所述式(I)的阴离子的分子量有差异的支链烷基苯磺酸盐，和其中所述支链烷基苯磺酸盐的混合物的 $R^1$、L 和 $R^2$中的碳原子总数是 9 - 15(优选 10 - 14)；平均脂族碳的数量(即基于 $R^1$、L 和 $R^2$和不包括 A)为约 10.0 - 14.0 个碳原子(优选约 11.0 - 13.0，更优选约 11.5 - 12.5)；M 是阳离子或阳离子混合物(优选选自 H、Na、K、Ca、Mg 和其混合物，更优选选自

H、Na、K和其混合物，还更优选选自H、Na和其混合物），其具有q价态（一般为1－2，优选1）；a和b是整数，其选择是使得所述支链烷基苯磺酸盐是电中性（a一般为1－2，优选1，b是1）；$R^1$是$C_1$－$C_3$烷基（优选$C_1$－$C_2$烷基，更优选甲基）；$R^2$选自H和$C_1$－$C_3$烷基（优选H和$C_1$－$C_2$烷基，更优选H和甲基，更优选H和甲基，其条件是在所述支链烷基苯磺酸盐的至少约0.5，更优选0.7，更优选0.9-1.0摩尔部分中，$R^2$是H）；A是苯部分（一般A是-$C_6H_4$-部分，式（I）的$SO_3$部分在L部分的对位，但有一定比例的，通常不多于约5%，优选约0－5%重量的$SO_3$部分在L的邻位）；和（b）约5%－40%重量（优选约10%－35%，更优选约15%－30%）的具有式（II）的非支链烷基苯磺酸盐的混合物：



(II)

其中a、b、M、A和q如上文定义，Y是由碳和氢组成的具有两个端甲基的未取代的直链脂族残基，和其中所述Y的碳原子总数为9－15，优选10－14，所述Y的平均脂族碳数量为10.0－14.0（优选约11.0－13.0，更优选11.5－12.5个碳原子）；和其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物特征还在于2/3-苯基指数为约275－10000（优选约350－1200，更优选约500－700）。

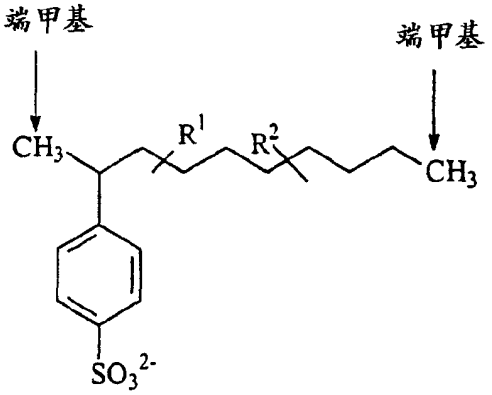
优选的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的M选自H、Na、K和其混合物，所述a=1，所述b=1，所述q=1，和所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的2-甲基-2-苯基指数低于约0.3，优选低于约0.2，更优选为0－约0.1。

因此这种改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物可作为使用沸石作为催化剂的工艺产品来制备，所述沸石选自至少部分酸形式的丝光沸石、菱钾沸石和至少部分为酸形式的H-ZSM-12，优选酸形式的丝光沸石（一般，某些β形式的沸石可用作替换品，但不是优选的）。根据它们制备描述的实施方案以及适合的催化剂在下文进一步详细描述。

根据本发明第一种实施方案的另一种优选的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物主要由支链烷基苯磺酸盐和非支链烷基苯磺酸盐的所述混合物组成，其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的所述 2-甲基-2-苯基指数低于约 0.1，其中在所述支链和非支链烷基苯磺酸盐混合物中，所述平均脂族碳数量为约 11.5－12.5 个碳原子；所述 $R^1$ 是甲基；所述 $R^2$ 选自 H 和甲基，条件是所述支链烷基苯磺酸盐中的至少约 0.7 摩尔部分中的 $R^2$ 是 H；和其中所述 $R^1$、L 和 $R^2$ 中的碳原子总数是 10－14；另外，其中在所述非支链烷基苯磺酸盐混合物中，所述 Y 的碳原子总数为 10－14 个碳原子，所述非支链的烷基苯磺酸盐的平均脂族碳数量为约 11.5－12.5 个碳原子，所述 M 是选自 H、Na 和其混合物的一价阳离子或阳离子混合物。

定义

端甲基 术语“端甲基”意思是该碳原子是烷基部分中的端碳原子，即式(I)和式(II)的 L，和/或 Y 分别总是连接三个氢原子。即，它们可形成 $CH_3$-基。为了更好地解释它，以下结构说明了在烷基苯磺酸盐中的两个端甲基。



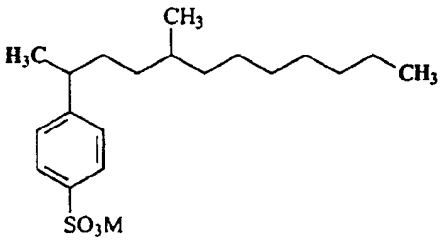

这里使用的没有进一步限制条件的术语“AB”是所谓的“硬”或非生物降解类型的“烷基苯”的缩写，其经磺化形成“ABS”。这里的术语“LAB”是通常工业的、更易生物降解类型的“直链烷基苯”的缩写，其经磺化形成直链烷基苯磺酸盐，或“LAS”。本文术语“MLAS”是本发明改进的烷基苯磺酸盐混合物的缩写。

杂质：本发明的表面活性剂混合物优选基本上不含选自以下的杂质：三支化的杂质、二烷基萘满杂质和其混合物。“基本上不含”意思是这种杂质的量不足以给组合物的清洗效果产生正面或负面影

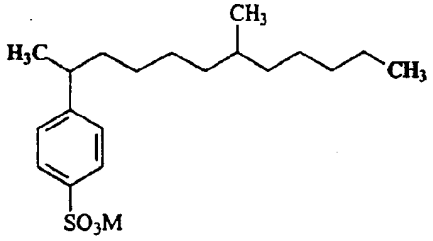
响。一般，存在低于约 5%，优选低于约 1%，更优选约 0.1%或更低的杂质，即一般在实践中没有一种杂质可检测到。

示例说明的结构

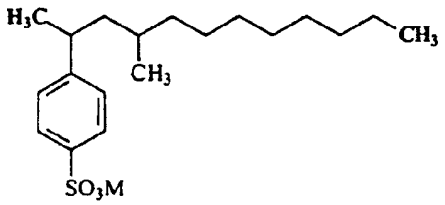
为了更好地说明本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物和得到的洗涤剂组合物的可能的复杂性，以下结构(a)－(v)是式(I)的许多优选化合物中的一些示例。只有几百种可能的优选结构构成大量的组合物，不应当认为这是对本发明的限制。



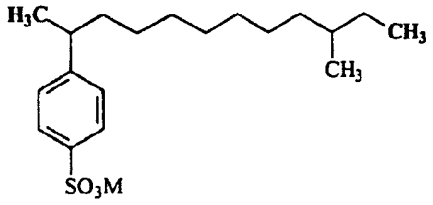

(a)



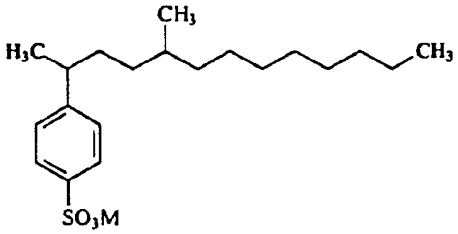

(b)



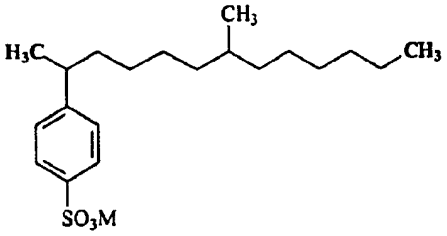

(c)



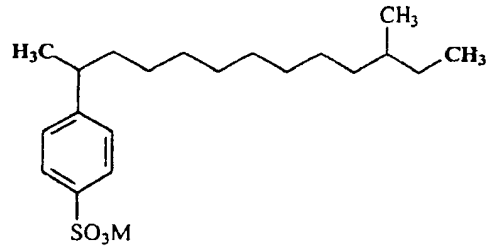

(d)



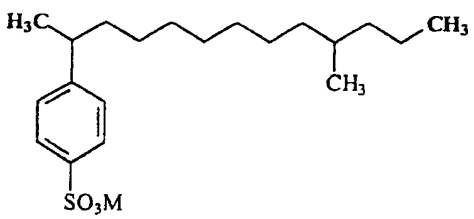

(e)



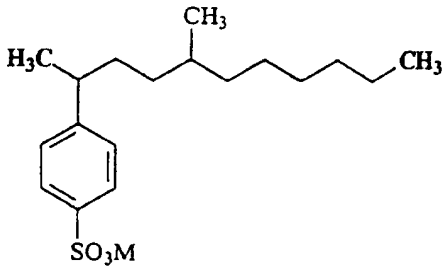

(f)



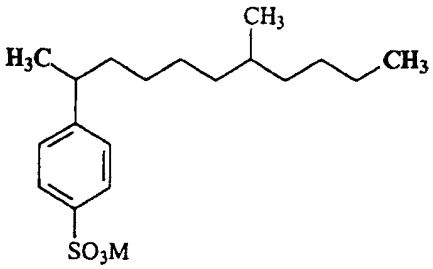
(g)



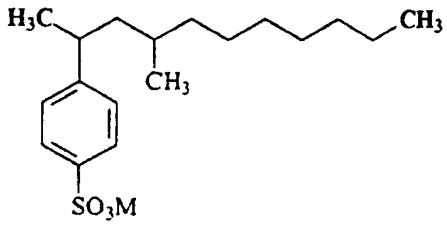
(h)



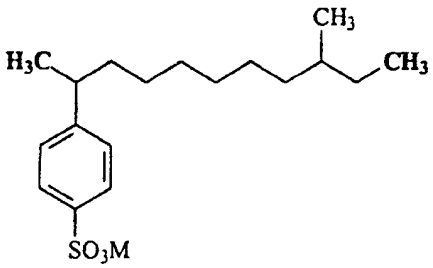
(i)



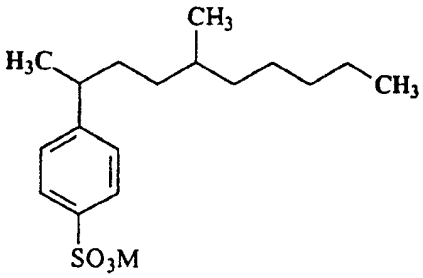
(j)



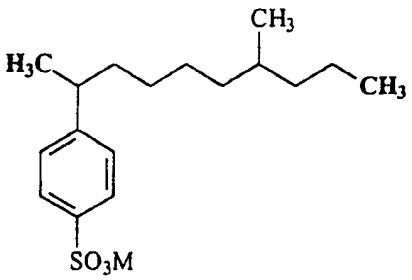
(k)



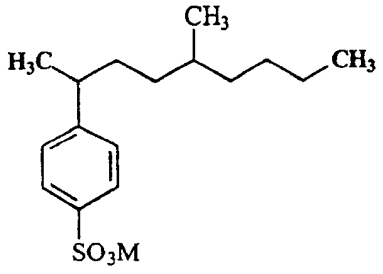
(l)



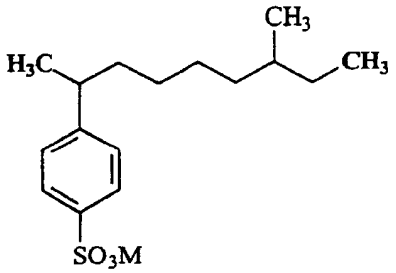
(m)



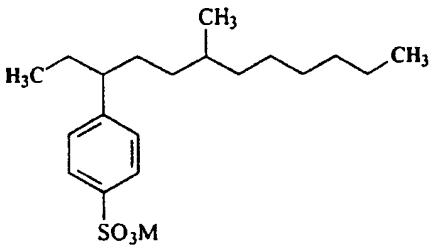
(n)



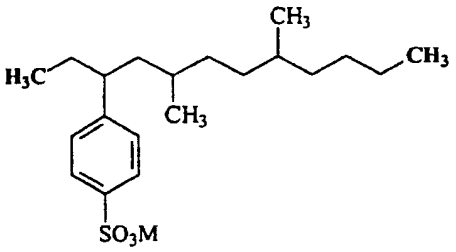

(o)



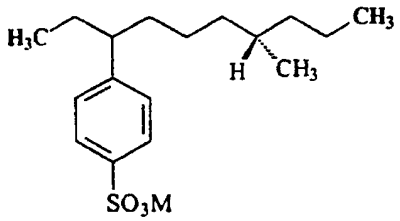

(p)



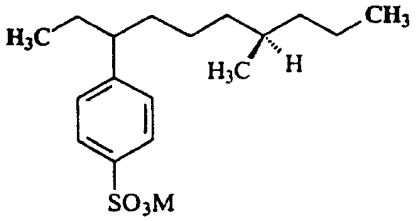

(q)



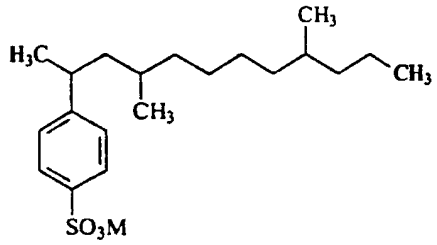

(r)



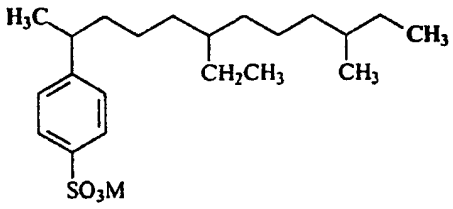

(s)




(t)

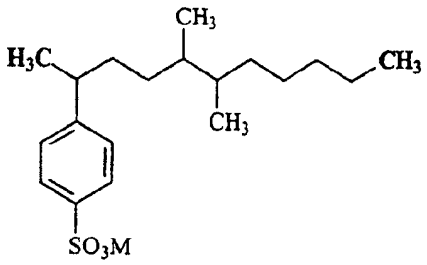



(u)

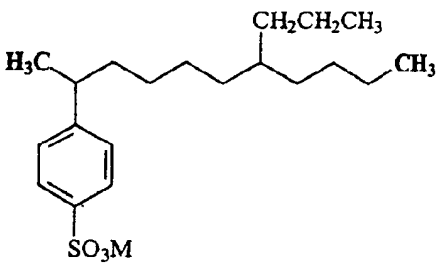



(v)

在本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物和得到的洗涤剂组合物中，结构(w)和(x)非限制地说明了可存在的式(I)的不太优选的化合物，其含量低于以上示例说明的优选类型的结构。

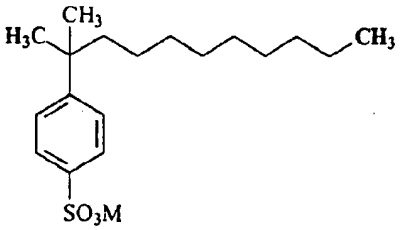


(w)

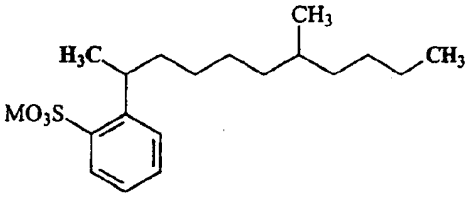


(x)

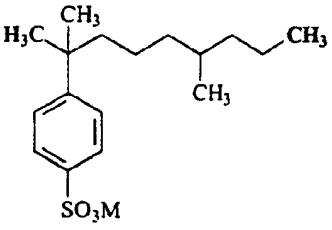
结构(y)、(z)和(aa)非限制地说明了式(I)中广泛的不太优选的、但可存在于本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物和得到的洗涤剂组合物中的化合物。



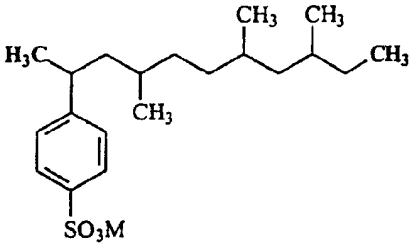
(y)



(z)



(aa)



(bb)

结构(bb)是三支化结构的示例，其不包括在式(I)中，但可作为杂质存在。

第一种实施方案

B. 基于它们制备定义的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物

优选本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物是磺化改进的烷基苯(而不是公知的四丙烯基或 AB 类型)的产物，其中在酸性丝光沸石类型催化剂或本文它处定义的其它适合的催化剂下，用非四丙烯的支链烯烃烷基化苯制备改进的烷基苯，更具体地，在下文更详细地描述了轻度支化的类型。

在某些情况下，本发明组合物还可通过混合制备。因此，本发明包括使用根据第一种实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的洗涤剂组合物，其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物是通过包含选自以下步骤的方法制备：(i)将具有2/3-苯基指数为500－700的支链和直链烷基苯磺酸盐表面活性剂的混合物与具有2/3-苯基指数为75－160的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物混合，和(ii)将具有2/3-苯基指数为500－700的支链和直链烷基苯的混合物与具有2/3-苯基指数为75－160的烷基苯混合物混合，和磺化所述混合物。

概括地讲，本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物可由以下步骤制备：

(I) 用烷基化混合物烷基化苯；

(II)磺化(I)的产物；和(任选地，但非常优选地)

(III) 中和(II)的产物。

条件是使用如本文讲授的适合的烷基化催化剂和工艺条件，步骤(I)的产物是根据本发明的改进的烷基苯混合物。条件是磺化是在通常已知的条件下进行并且在LAS制备中可重复应用，参见例如本文引用的参考文献，步骤(II)的产物是根据本发明的改进的烷基苯磺酸的混合物。条件是中和步骤(III)是按本文一般性教导进行，步骤(III)的产物是根据本发明的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物。由于中和不完全，本发明改进的烷基苯磺酸盐体系中的酸和中和形式以所有比例的混合物，例如约1000:1－1:1000重量，也是本发明的一部分。总之，最关键的是在步骤(I)。

本发明优选的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物包含包括以下步骤的工艺的产品：(I)用烷基化剂混合物烷基化苯；(II)磺化(I)的产品；和(任选地，但非常优选地)(III)中和(II)的产品；其中所述烷基化剂混合物包含：(a)约1％－99.9％重量支链的$C_9$－$C_{20}$(优选$C_9$－$C_{15}$，更优选$C_{10}$－$C_{14}$)单烯烃，所述支链单烯烃具有与通过脱氢式$R^1LR^2$的支链石蜡形成的支链单烯烃相同的结构，其中L是由碳和氢组成的并含有两个端甲基的无环脂族残基；$R^1$是$C_1$－$C_3$烷基；$R^2$选自H和$C_1$－$C_3$烷基；和(b)约0.1％－85％重量$C_9$－$C_{20}$(优选$C_9$－$C_{15}$，更优选$C_{10}$－$C_{14}$)直链脂族烯烃；其中所述烷基化剂混合物含有具有至

少两种不同碳原子数的在所述 $C_9-C_{20}$ 范围的所述支链 $C_9-C_{20}$ 单烯烃，其平均碳数量为约 9.0－15.0 个碳原子(优选约 10.0－14.0，更优选约 11.0－13.0，还更优选 11.5－12.5)；和其中所述组份(a)和(b)的重量比为至少约 15:85(优选支链组份(a)过量于直链组份(b)，例如 51％或更多重量的(a)，和 49％或更少的(b)，更优选 60％－95％重量(a)和 5％－40％(b)，还更优选 65％－90％重量(a)和 10％－35％(b)，还更优选 70％－85％重量(a)和 15％－30％(b)，其中按重量计的这些百分数不包括可存在于该方法中的任何其它材料，例如稀释剂烃)。

本发明还包括改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其主要由包含以下步骤的方法制备的产品组成，这些步骤按顺序为：(I)用烷基化剂混合物烷基化苯；(II)磺化(I)的产品；和 (III)中和(II)的产品；其中所述烷基化剂混合物包含：(a)约 1％－99.9％重量支链的烷基化试剂，其选自(i)$C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)内单烯烃 $R^1LR^2$，其中 L 是由碳和氢组成的并含有两个端甲基的无环烯烃部分；(ii) $C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)α-单烯烃 $R^1AR^2$，其中 A 是由碳和氢组成的并含有一个端甲基和一个端烯属的亚甲基的无环α-烯烃部分；(iii) $C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)亚乙烯基单烯烃 $R^1BR^2$，其中 B 是由碳和氢组成的并含有两个端甲基和一个内烯属的亚甲基的无环亚乙烯基烯烃；(iv) $C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)伯醇 $R^1QR^2$，其中 Q 是由碳、氢和氧组成的并含有一个端甲基的无环脂族伯端醇部分；(v) $C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)伯醇 $R^1ZR^2$，其中 Z 是由碳、氢和氧组成的并含有两个端甲基的无环脂族伯非端醇部分；和(vi)其混合物；其中在(i)-(vi)中任何一种之中，所述 $R^1$ 是 $C_1-C_3$ 烷基，和所述 $R^2$ 选自 H 和 $C_1-C_3$ 烷基；和(b)约 0.1％－85％重量 $C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)直链烷基化试剂，其选自 $C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)直链脂族烯烃，$C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)直链脂族醇和其混合物；其中所述烷基化剂混合物含有具有至少两种不同碳原子数的在所述 $C_9-C_{20}$(优选 $C_9-C_{15}$，更优选 $C_{10}-C_{14}$)范围的所述支链烷基化试剂，其平均碳数量为约 9.0－15.0 个碳原子，优选约 10.0－14.0，更优选约 11.0－13.0，还更优选约 11.5－12.5；和其中所述

组份(a)和(b)的重量比为至少约 15:85(优选支链组份(a)过量于直链组份(b)，例如51%或更多重量的(a)，和49%或更少的(b)，更优选60% - 95%重量(a)和5% - 40% (b),还更优选65% - 90%重量(a)和10% - 35% (b)，还更优选70% - 85%重量(a)和15% - 30% (b)，其中按重量计的这些百分数不包括可存在于该方法中的任何其它材料，例如稀释剂烃)。

在更高度优选的实施方案中，本发明包括根据以上所列步骤制备的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述烷基化剂混合物主要由以下组成：(a)约0.5% - 47.5%重量所述支链烷基化试剂，其选自：(i)$C_9$ - $C_{14}$内单烯烃 $R^1LR^2$，其中L是由碳和氢组成的并含有两个端甲基的无环烯烃部分；(ii) $C_9$ - $C_{14}$ α-单烯烃 $R^1AR^2$，其中A是由碳和氢组成的并含有一个端甲基和一个端烯属的亚甲基的无环α-烯烃部分；(iii)其混合物；其中在(i)-(iii)中任何一种之中，所述$R^1$是甲基，和所述$R^2$是H，或甲基，条件是所述总单烯烃中的至少约0.7摩尔部分中的$R^2$是H；和(b)约0.1% - 25%重量 $C_9$ - $C_{14}$直链脂族烯烃；和(c)约50% - 98.9%重量载体材料，其选自石蜡和惰性非石蜡溶剂；其中所述烷基化剂混合物含有具有至少两种不同碳原子数的在所述 $C_9$ - $C_{14}$范围的所述支链烷基化试剂，并且其平均碳数量为约 11.5 - 12.5 个碳原子；和其中所述组份(a)和(b)的重量比为约51:49 - 90:10。

本发明其它改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物是通过以上概述的方法制备，其中在步骤(I)中，所述烷基化是在烷基化催化剂存在下进行，所述烷基化催化剂是中度酸性的固体多孔烷基化催化剂，和步骤(II)包括去除非单烷基苯的组份，然后才将步骤(I)的产品与磺化试剂接触。

还包括根据以上定义的方法制备的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述烷基化催化剂是非选自以下的组份：HF、$AlCl_3$、硫酸和其混合物。这种情况是当烷基化催化剂选自非氟化的酸性丝光沸石类型催化剂、氟化酸性丝光沸石类型催化剂和其混合物。催化剂更详细地描述在下文。

该方法容许变化，例如在概述的步骤(I)、(II)和(III)之前、与之平行、或在其之后可加入常规步骤。为了适应使用水溶助长剂或其

前体，特别是这种情况。因此本发明包括根据以上概述的方法制备的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中水溶助长剂、水溶助长剂前体或其混合物在步骤(I)之后加入；或水溶助长剂、水溶助长剂前体或其混合物在步骤(II)中或之后和步骤(III)之前加入；或水溶助长剂可在步骤(III)中或之后加入。

磺化和整理或中和(步骤 II/III)

一般，本发明工艺中的改进的烷基苯的磺化可使用任何公知的磺化体系完成，包括在以下文献中描述的那些："包括沸石助洗剂和其它新材料的洗涤剂制备"，Sittig,Noyes Data 公司编辑，1979 年，以及"表面活性剂科技"丛书，第 56 卷，Marcel Dekker,纽约，1996，特别是在第 2 章中包括的题目为"烷芳基磺酸盐：历史，制备，分析和环境性质"，第 39－108 页，其包括 297 篇参考文献。该工作提供了能接触大量描述各种工艺和工艺步骤的文献，不仅是磺化，还有脱氢、烷基化、烷基苯蒸馏等。本发明有用的普通磺化体系包括硫酸、氯磺酸、发烟硫酸、三氧化硫等。三氧化硫/空气是特别优选的。使用适合的空气/三氧化硫混合物的磺化的详情给在 Chemithon 的美国专利 3427342 中。磺化工艺还详细地描述在"洗涤剂工业的磺化技术"中，W.H. de Groot,Kluwer Academic Publishers, Boston,1991。

在本发明方法中可使用任何方便的整理步骤。普通的实施是在磺化后用任何适合的碱中和。因此中和步骤可使用选自以下的碱进行：钠、钾、铵、镁和取代的铵碱和其混合物。钾可有助于溶解，镁可促进软化水的效能，和取代的铵可有助于配制本发明表面活性剂的特殊变体。本发明包括由本发明方法产生的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂的任何这些衍生形式和它们在消费产品组合物中的用途。

另外，本发明酸形式的表面活性剂可直接加入酸性清洗产品中，或可与清洗组份混合，然后中和。

本发明有用的水溶助长剂或水溶助长剂前体一般可选自任何适合的水溶助长剂或水溶助长剂前体，包括低级烷基($C_1$-$C_8$)芳香物和它们的磺酸和磺酸盐，但更典型地是基于甲苯、异丙基苯、二甲苯、萘或其混合物的磺酸或磺酸钠盐。水溶助长剂前体选自任何适合的水溶助长剂前体，一般是甲苯、异丙基苯、二甲苯、萘或其混合物。水溶

助长剂前体是在磺化步骤即步骤(III)中转化为水溶助长剂的化合物。

就烷基化工艺条件而论，本发明包括改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中在步骤(I)中，所述烷基化是在约 125℃－230℃(优选约 175℃－215℃)温度下，压力为约 50－1000 psig(优选约 100－250psig)下进行。优选在步骤(I)中所述烷基化在约 175℃－215℃温度下，压力为约 100－250psig 下进行，时间为约 0.01 小时－18 小时(优选尽可能快速，更一般地是约 0.1－5 小时)。若需要的话，这种烷基化可在一个或多个阶段中进行。该工艺的不同阶段可在不同生产设备中进行。一般在实践中，LAB 生产者进行步骤(I)，洗涤剂生产者进行步骤(III)。步骤(II)一般由两者之一进行，或甚至由第三方生产商进行。

一般，发现在步骤(I)中优选结合使用相对低温(例如 175℃－215℃)和在上述范围的中等反应时间(1 小时－约 8 小时)。

通过选择相对低的反应温度，例如约 190℃，这甚至可能达到本发明组合物的理想的低 2-甲基-2-苯基指数的目标，并且通过任何适宜的方式，有可能监测反应的进程(例如取样和 NMR 分析)，以保证反应充分完成，同时使 2-甲基-2-苯基指数最小。

另外，预期本发明的烷基化“步骤”(I)可能被“分级”进行，以致可使用在定义范围内的不同条件下操作的两个或多个反应器。通过操作多个这种反应器，可以允许具有不太优选的 2-甲基-2-苯基指数的物质在初始时形成，和令人吃惊地将这种物质转化成具有更优选的 2-甲基-2-苯基指数的物质。

就磺化试剂的选择而言，本发明包括改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中步骤(II)使用选自以下的磺化试剂进行：三氧化硫、三氧化硫/空气混合物和硫酸(包括发烟硫酸)。氯磺酸或其它已知的磺化试剂，虽然在工业上不太相关，但也可使用并包括在本发明中。

一般，尽管中和步骤(III)可用任何适宜的碱进行，但本发明包括改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中的所述步骤(III)是使用碱性盐进行，所述碱性盐的阳离子选自碱金属、碱土金属、铵、取代的铵和其混合物，其阴离子选自氢氧根、氧化物、碳酸根、硅酸

根、磷酸根和其混合物。优选的碱性盐选自氢氧化钠、硅酸钠、氢氧化钾、硅酸钾、氢氧化镁、氢氧化铵和其混合物。

烷基化催化剂

为了获得本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，本发明使用了特殊定义的烷基化催化剂。所述烷基化催化剂是下文详细定义的中度酸性固体多孔烷基化催化剂。特别优选的烷基化催化剂包括至少部分脱铝化的酸性氟化的丝光沸石，至少部分脱铝化的酸性非氟化的丝光沸石和其混合物。

多数烷基化催化剂不适合于制备本发明改进的烷基苯混合物和改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物。不适合的烷基化催化剂包括以下任何一种：硫酸、氯化铝和 HF。不适合的还有非酸性的丝光钙沸石和许多其它的催化剂。其它催化剂，诸如 UOP 的 DETAL®工艺催化剂也是不适合的，至少在它们目前的工业实施中。事实上，目前用于工业生产用于洗衣产品中的洗涤剂 C10－C14 直链烷基苯磺酸盐的烷基化反应的烷基化催化剂中，没有一种是适合的。

相反，本发明适合的烷基化催化剂选自有形状选择性的中等酸性的烷基化催化剂，优选沸石类的。用于烷基化步骤(I)的沸石催化剂优选选自丝光沸石、HZSM-12 和菱钾沸石，这些中的任何一种至少是部分酸性的形式。可使用混合物，可将催化剂与下文描述的粘合剂等结合。更优选，沸石基本上是酸性的形式并包含在含有常规粘合剂的催化剂球粒中，其中所述催化剂球粒还包含至少约 1%，更优选至少 5%，更一般 50% － 约 90% 所述沸石。

更一般地，适合的烷基化催化剂一般是至少部分结晶体，更优选基本是结晶体，不包括用于制备催化剂球粒、集聚体或复合体的粘合剂或其它物质。另外，该催化剂一般至少部分是酸性的。例如充分交换的 Ca-形式的丝光沸石不是适合的，而 H-形式的丝光沸石是适合的。

用于本发明烷基化方法中的沸石的孔隙特征可基本上是约 6.2 埃的圆形均匀的孔隙，或优选可略椭圆，诸如丝光沸石。应当理解，在任何情况下，用作本发明方法的烷基化步骤中的催化剂的沸石主要具有在大孔沸石诸如 X 和 Y 沸石和相对小孔尺寸沸石 ZSM-5 和 ZSM-11 之间的中等孔隙尺寸，优选在约 6－7 埃。事实上，已尝试并发现

ZSM-5 在本发明中不能实施。某些沸石的孔度尺寸和晶体结构描述在 W.M.Meier 和 D.H. Olson 的 ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES, 国际沸石协会结构委员会出版(1978 和更最近的版本)和由 Polycrystal Book Service , Pittsburgh,Pa 分发。

用于本发明方法的烷基化步骤中的沸石一般其至少 10% 的阳离子位置由非碱金属或碱土金属的离子占据。一般但非限制的替换的离子包括铵、氢、稀土、锌、铜和铝。该组中，特别优选的是匹配的铵、氢、稀土或其组合。在优选的实施方案中，一般通过用氢离子前体例如铵离子替换原来存在的碱金属或其它离子使沸石转化成主要是氢形式，氢离子前体经煅烧得到氢形式。这种交换可方便地进行，使用公知的离子交换技术，将沸石与铵盐溶液例如氯化铵接触。在某些优选的实施方案中，替换的程度是使得产生的沸石材料中的至少 50% 阳离子位置被氢离子占据。

该沸石可经各种化学处理，包括氧化铝提取(脱铝化)和结合一种或多种金属成分，特别是 IIB、III、IV、VI 和 VIII 族金属。还预期在某些情况下，沸石最好经热处理，包括在空气、氢或惰性气体例如氮或氦气中蒸汽加工或煅烧。

适合的改进处理方法要求通过用含有约 5% - 100% 的蒸汽的约 250℃ - 1000℃ 大气接触来蒸汽加工沸石。蒸汽加工可持续约 0.25-100 小时，可在低于大气压至几百个大气压下进行。

在实施本发明方法的需要的烷基化步骤中，在另一种材料例如粘合剂或耐温和耐该方法中使用的其它条件的基质中掺入上述的中等孔度的结晶沸石可能是有用的。这种基质材料包括合成或天然产生的物质以及无机物诸如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物。基质材料可以是凝胶的形式，包括二氧化硅和金属氧化物的混合物。后者可以是天然产生的或凝胶或胶凝沉淀物形式。可与沸石复合在一起的天然产生的粘土包括蒙脱石和高岭土类的那些，该类包括通常称为 Dixie 的次膨润土和高岭土、McNamee-Georgia 和漂白土或其它土，其中主要的矿物成分是多水高岭土、高岭石、地开石、珍珠石或蠕陶土。这种粘土可以原有矿物的原料态或初始经受煅烧、酸处理或化学改性的原料状态使用。

除了上述物质外，本发明使用的中等孔度的沸石可配合多孔基质

材料诸如氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钛、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物，诸如二氧化硅-氧化铝-氧化钍、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆。该基质可以是共胶凝的形式。细粉碎的沸石和无机氧化物凝胶基质的相对比例可在宽范围变化，按组成重量计，沸石含量为约 1－99%，更一般是约 5% －80%。

一组沸石，包括对本发明烷基化步骤有用的一些沸石，具有二氧化硅:氧化铝的比例至少为 2:1，优选至少 10:1，更优选至少 20:1。该说明书中所指的二氧化硅:氧化铝的比例是结构或骨架比例，即 $SiO_4$ 与 $AlO_4$ 四面体的比例。在实践中，二氧化硅:氧化铝的比例是通过各种物理和化学方法测定，其用于本发明是可接受的。应当理解这种方法的一些变化是可接受的。例如，一种大体上的化学分析得知可包括结合沸石的酸部位以阳离子形式存在的铝，由此得到略低的实验测定的二氧化硅:氧化铝比例。类似地，若通过氨解吸附作用的热解重量分析法(TGA)测定该比例，若阳离子铝抑制了铵离子向酸部位上的交换，则可得到略低的氨滴定。这些不同之处是现有技术公知的。当使用某些处理方法诸如下文所述的脱铝化方法时，所述脱铝化方法导致脱离了沸石结构的铝离子的存在，上述方法可能有麻烦。因此应当小心以保证在本领域技术人员可接受的程度上正确测定骨架二氧化硅:氧化铝的比例。

当在有机阳离子存在下制备沸石时，通常由于晶体内的自由空间被来自于制备溶液的有机阳离子占据，所述催化剂一般是非催化活性的。它们可通过例如在 540℃的惰性气氛下加热 1 小时被活化，然后用铵盐进行碱交换，接着在 540℃在空气中煅烧。在制备溶液中存在有机阳离子对沸石的形成可能不是绝对必要的，但确显示有利于该特殊类型沸石的形成。一些天然沸石通过各种活化步骤和其它处理诸如碱交换、蒸汽加工、氧化铝提取和煅烧，有时可转化成所需类型的沸石。优选该沸石为干燥的氢形式时，其晶体骨架密度基本上不低于约 $1.6g/cm^3$。已知结构的干燥密度可由每 1000 立方埃单位中硅加上铝原子的数目来计算，例如在化学工业协会，伦敦，1968 出版的“分子筛委员会会志，伦敦，1967 年 4 月”中包括的第 19 页的 W.M.Merer

的有关沸石结构的论文中给出的计算方法。该讨论晶体骨架密度的论文被作为参考文献。晶体骨架密度以及一些典型的沸石数值的进一步讨论描述在美国专利 4016218 中，其作为参考文献。当以碱金属形式合成时，沸石方便地转化成氢(酸)形式，一般是通过铵离子交换形成中间体铵形式，并煅烧该铵形式得到氢形式。发现尽管沸石的氢形式成功地催化了反应，但沸石也可以部分为碱金属形式和/或其它金属盐形式。

EP466558 描述了也可能用于本发明的具有总 Si/Al 原子比为 15－85(15-60)的酸性丝光沸石类型的烷基化催化剂，Na 重量含量低于 1000ppm(优选低于 250ppm)，和存在低量或零含量的网状结构外的 Al 物质，如在 EP466558 中定义的单元网络体积低于 2760$nm^3$。

US5057472 对制备本发明烷基化催化剂也是有用的，其涉及含 Na 离子的酸稳定的沸石，优选丝光沸石的并发的脱铝化和离子交换，将沸石与含有足够的 $NH_4NO_3$ 的 0.5-3（优选 1－2.5）M $HNO_3$ 溶液接触，以完全用 $NH_4^+$ 和 $H^+$ 离子交换 $Na^+$ 离子。得到的沸石可具有 $SiO_2$:$AlO_3$ 比例为 15:1－26:1，优选 17:1-23:1，其优选被煅烧，以便至少部分将 $NH_4^+$/$H^+$ 形式转化成 $H^+$ 形式。任选地，尽管在本发明中不是特别必然需要的，该催化剂可含有 VIII 族金属(和任选地，还有无机氧化物)以及 '472 的煅烧沸石。

用于本发明烷基化步骤的另一种酸性丝光沸石催化剂披露在 US4861935 中，其涉及掺有氧化铝的氢形式的丝光沸石，具有表面积至少 580$m^2$/g 的组合物。用于本发明烷基化步骤的其它酸形式的丝光沸石催化剂包括在 US5243116 和 US5198595 中描述的那些。本发明有用的另一种烷基化催化剂描述在 US5175135 中，其是一种酸性丝光沸石，其二氧化硅/氧化铝的摩尔比为至少 50:1，由 X-射线衍射分析测定的对称指数至少为 1.0，其孔隙度是使得总孔隙体积为约 0.18cc/g－0.45cc/g，中孔隙和大孔隙的结合体积与总孔隙体积的比例为约 0.25－0.75。

本发明特别优选的烷氧基化催化剂包括从 Zeochem 购得的酸性的丝光沸石催化剂 Zeocat™FM-8/25H，从 Zeolyst International 购得的 CBV90A 和从 UOP Chemical Catalysts 购得的 LZM－8 以及上述商业催化剂的氟化变体。氟化的丝光沸石可用多种方法制备。一种

提供特别有用的氟化丝光沸石的方法描述在 US5777187 中。本发明包括优选的实施方案，其中丝光沸石是氟化的，而且还具有其它优选的实施方案，其中丝光沸石是非氟化的。

最通常，任何烷基化催化剂可用于本发明，条件是该烷基化催化剂可以(a)调节如本文它处描述的支链烯烃使之适应于最小孔隙直径的所述催化剂，和(b)用所述支链烯烃和任选地其与非支链烯烃的混合物选择性烷基化苯。可接受的选择性是符合如本文定义的 2/3-苯基指数为约 275－10000。

换句话说，本发明催化剂的选择部分是抱着使内烷基苯的形成(例如 4-苯基，5-苯基……)最少的目的来进行的。对本发明有贡献的配方师意想不到地发现对本发明表面活性剂混合物中的内烷基苯磺酸盐异构体的控制以及结合引入受限甲基支链对改善它们的性能非常有用。本发明将此发现与本发明合成化学家的发现相联系，化学家们确定了如何控制内异构体的含量，同时根据配方师的说明，在改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物中提供受限的甲基支链。

内异构体含量需要被控制的程度可根据消费品的应用以及是需要完全最好的性能还是需要性能和成本的平衡而变化。绝对地讲，内异构体诸如内烷基苯异构体的量优选总是保持低于 25％重量，但为了得到最好的结果，其量为 0－10％，优选低于约 5％重量。本文定义的“内烷基苯”异构体包括在脂肪链的 4、5、6 或 7 位置连接苯基的烷基苯。

不希望受理论限制，有两条理由使人相信优选的烷基化催化剂是上述的形状选择性的沸石类型催化剂，特别是丝光沸石。第一种理由是提供选择性形成优选的化合物诸如支链和非支链的 2-苯基和 3-苯基烷基苯。该选择性是通过 2/3-苯基指数测定的。第二种理由是控制四取代的烷基苯和由此的四取代的烷基苯磺酸盐的量。

采用烷基化催化剂例如 HF，结果可得到十分高含量的四取代烷基苯，如文献中所示(参见有机化学杂志，第 37 卷，第 25 号，1972)。这与作为本发明一部分的令人吃惊地发现相矛盾，本发现是在用支链烯烃催化苯的反应中，可得到低量的四取代烷基苯，特征在于 2-甲基-2-苯基指数。甚至当使用的烯烃基本上是如本文示例的双支链时，可令人吃惊地得到低于 0.1 的低 2-甲基-2-苯基指数。

第二种实施方案

洗涤剂组合物

本发明具有多种洗涤剂组合物实施方案，包括包含以下组份的洗涤剂组合物：(a)约1%－50%，优选约2%－30%重量根据第一实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物，其中所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的2-甲基-2-苯基指数低于约0.3，优选为0－0.2，更优选不超过约0.1，还更优选不超过约0.05；(b)约0.000001%－10%，优选约0.01%－2%选自以下的组份：荧光增白剂、染料、光漂白剂、疏水漂白活化剂和过渡金属漂白催化剂，优选至少两种所述组份，更优选包括荧光增白剂作为一种组份的至少两种所述组份；(c)0.1%－约40%重量(优选不多于约30%)的表面活性剂，其选自阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和氧化胺表面活性剂(更优选至少一种阳离子表面活性剂的含量为约0.2%－5%重量，或至少一种非离子表面活性剂的含量为约0.5%－25%重量，或至少一种烷基硫酸盐表面活性剂或烷基(聚烷氧基)硫酸盐表面活性剂的含量为约0.5%－25%重量)；和(d)约10%－99%常规清洗辅助物(非(a)-(c)任何一种)；条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的任何烷基苯磺酸盐表面活性剂(例如作为一种或多种工业的，特别是直链，一般直链$C_{10}$－$C_{14}$烷基苯磺酸盐表面活性剂混入洗涤剂组合物中的结果)时，所述洗涤剂组合物特征还在于总的2/3-苯基指数至少为约200，优选至少约250，更优选至少约350，还更优选至少约500，其中所述总的2/3-苯基指数是通过对所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与加入所述洗涤剂组合物中的所述任何其它烷基苯磺酸盐的混合体进行测定其如本文定义的2/3-苯基指数来确定的，为了进行测定，所述混合体是由所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与所述其它的未暴露于洗涤剂组合物的任何其它所述组份的烷基苯磺酸盐的等分试样制备；另外条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的任何烷基苯磺酸盐表面活性剂时(例如作为一种或多种工业的，特别是直链，一般直链$C_{10}$－$C_{14}$烷基苯磺酸盐表面活性剂混入洗涤剂组合物中的结果)，所述洗涤剂组合物特征还在于总的2-甲基-2-苯基指数低于约0.3，优选0－

0.2，更优选不大于约 0.1，还更优选不大于约 0.05，其中所述总的 2-甲基-2-苯基指数是通过对所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与加入所述洗涤剂组合物中的任何其它烷基苯磺酸盐的混合体进行测定其如本文定义的 2-甲基-2-苯基指数来确定的，为了进行测定，所述混合体是由所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与所述其它的未暴露于洗涤剂组合物的任何其它所述组份的烷基苯磺酸盐的等分试样制备。

优选，所述常规清洗辅助物包括约 0.1% - 5% 阳离子表面活性剂，诸如选自直链和支链、取代和未取代的 $C_8$ - $C_{16}$ 烷基铵盐的一种。

本发明洗涤剂组合物的多种变化都是适合的。这种变化包括:

·基本上不含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的烷基苯磺酸盐表面活性剂的洗涤剂组合物;

· 洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含至少约 0.1%，优选不多于约 10%，更优选不多于约 5%，还优选不多于约 1% 工业 $C_{10}$ - $C_{14}$ 直链烷基苯磺酸盐表面活性剂;

· 洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含至少约 0.1%，优选不多于约 10%，更优选不多于约 5%，还更优选不多于约 1% 工业高度支化的烷基苯磺酸盐表面活性剂(例如 TPBS 或四丙基苯磺酸盐);

· 洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含为所述洗涤剂组合物重量的约 0.5% - 25% 的非离子表面活性剂，其中所述非离子表面活性剂是封端或非封端形式的聚烷氧基化醇，其具有: 选自直链 $C_{10}$ - $C_{16}$ 烷基、中链 $C_1$ - $C_3$ 支化的 $C_{10}$ - $C_{16}$ 烷基、guerbet 支链 $C_{10}$ - $C_{16}$ 烷基和其混合物的疏水基和选自 1 - 15 个乙氧基化物、1 - 15 丙氧基化物、1 - 15 个丁氧基化物和其混合物的封端或非封端形式的亲水基。(当非封端时，还存在端伯-OH 部分，和当封端时，还存在-OR 形式的端部分，其中 R 是 $C_1$ - $C_6$ 烃基部分，任选地包含伯醇，或优选当存在时，仲醇。);

· 洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含为所述洗涤剂组合物重量约 0.5% - 25% 的烷基硫酸盐表面活性剂，其中所述烷基硫酸盐表面活性剂具有选自直链 $C_{10}$ - $C_{18}$ 烷基、中链 $C_1$ - $C_3$ 支化的 $C_{10}$ - $C_{18}$ 烷基、guerbet 支化的 $C_{10}$ - $C_{18}$ 烷基和其混合物的疏水基和选自 Na、K

和其混合物的阳离子;

·洗涤剂组合物，在所述组份(c)中，其包含为所述洗涤剂组合物重量约 0.5% - 25% 的烷基(聚烷氧基)硫酸盐表面活性剂，其中所述烷基(聚烷氧基)硫酸盐表面活性剂具有选自直链 $C_{10}$ - $C_{16}$ 烷基、中链 $C_1$ - $C_3$ 支化的 $C_{10}$ - $C_{16}$ 烷基、guerbet 支化的 $C_{10}$ - $C_{16}$ 烷基和其混合物的疏水基和选自 1 - 15 个聚乙氧基硫酸盐、1 - 15 个聚丙氧基硫酸盐、1 - 15 个聚丁氧基硫酸盐、1 - 15 个混合的聚(乙氧基/丙氧基/丁氧基)硫酸盐和其混合物的封端或非封端形式的(聚烷氧基)硫酸盐亲水基; 和选自 Na、K 和其混合物的阳离子;

·为重垢型液体洗涤剂形式的洗涤剂组合物;

·为合成洗衣条形式的洗涤剂组合物;

·为重垢颗粒形式的洗涤剂组合物;

·为重垢颗粒形式的洗涤剂组合物，其中所述常规清洗辅助物(d)包括为所述洗涤剂组合物重量的约 10% - 50% 的非磷酸盐助洗剂;

·为重垢颗粒形式的洗涤剂组合物，其中所述常规清洗辅助物(d)包括为所述洗涤剂组合物重量的约 10% - 50% 的磷酸盐助洗剂; 和

·为重垢颗粒形式的洗涤剂组合物，其中所述常规清洗辅助物(d)包括选自三聚磷酸钠的组份作为所述磷酸盐助洗剂。

另外，本发明包括包含以下成分(优选主要由以下组成)的洗涤剂组合物: (a)约 0.1% - 95% 重量(优选约 0.5% - 50%，更优选从约 1%，优选至少 2%，更优选至少 4%，更优选至少 6%，还更优选至少 8% - 约 35%)根据本发明的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物; (b)约 0.00001% - 99.9% (优选约 5% - 98%，更优选约 50% - 95%)非表面活性剂的常规清洗辅助物; 和(c)0% - 约 50% 重量(在某些优选的实施方案中，0%，和在其它实施方案中，优选约 0.1% - 30%，更一般约 0.2% - 10%)非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的表面活性剂; 条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物中的烷基苯磺酸盐的任何其它烷基苯磺酸盐时，所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物和所述其它烷基苯磺酸盐，作为混合物，其总的 2/3-苯基指数为约 275 - 10000(优选约 350 - 1200，更优选约 500 - 700)。

在另一个洗涤剂实施方案中，本发明包括一种洗涤剂组合物，其

包含：(a)约 0.1% - 95%重量(优选约 0.5% - 50%，更优选从约 1% - 35%)本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物；(b)约 0.00001% - 99.9%(优选约 5% - 98%，更优选约 50% - 95%)非表面活性剂的常规清洗辅助物；和(c)0.1% - 约 50%重量(优选约 0.1% - 35%，更一般地约 1% - 15%)非烷基苯磺酸盐的表面活性剂(优选选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂的一种或多种表面活性剂，更优选其中存在阳离子表面活性剂，所述阳离子表面活性剂的含量为约 0.2% - 5%)；条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物中的烷基苯磺酸盐的任何其它烷基苯磺酸盐时，所述改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物和所述其它烷基苯磺酸盐，作为混合物，其总的 2/3-苯基指数为约 275 - 10000。

本发明还包括基本上由以下组成的洗涤剂组合物：(a)约 1% - 50%(优选约 1% - 35%)重量根据本发明第一种实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物；(b)约 0.00001% - 99.9%(优选约 5% - 98%，更优选约 50% - 95%)非表面活性剂的常规清洗辅助物；和(c)0.1% - 约 50% (优选约 0.1% - 35%，更一般地约 1% - 15%) 重量非烷基苯磺酸盐的表面活性剂(优选选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂的一种或多种表面活性剂，更优选其中阳离子表面活性剂的含量为约 0.2% - 5%)；和(d)0.1% - 约 95%的水。

本发明的还一部分是基本上由以下组成的洗涤剂组合物：

(a) 约 0.1% - 95%重量根据第一种实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物；和

(b) 约 0.00001% - 99.9%非表面活性剂的常规清洗辅助物。

更一般地，洗涤剂组合物可包括改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与非表面活性剂的任何常规清洗辅助物的组合，诸如其中的辅助物选自助洗剂、去污酶、漂白体系、增白剂、至少部分水溶性或水可分散的聚合物、磨料、杀菌剂、晦暗抑制剂、染料、溶剂、水溶助长剂、香料、增稠剂、抗氧化剂、加工助剂、增泡剂、抑泡剂、缓冲剂、抗真菌剂、霉菌控制剂、驱虫剂、防腐助剂、螯合剂和其混合物。

还更一般地，本发明洗涤剂组合物可采取液体、粉末、附聚物、

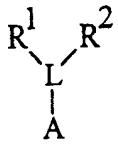
膏体、片、条、凝胶或颗粒形式。

与洗涤剂组合物实施方案相关的是它们的使用方法，诸如包括用本发明洗涤剂组合物处理织物的方法。这种方法是本发明的一部分。

第三实施方案

改进的烷基苯混合物

本发明还包括改进的烷基苯混合物，其包含(优选主要由以下组成)：(a)约 60% - 95% (优选约 65% - 90%，更优选约 70% - 85%)重量具有式(I)的支链烷基苯的混合物：



(I)

其中 L 是由碳和氢组成的并具有两个端甲基的无环脂族残基，和其中所述支链烷基苯的混合物含有分子量不同的所述式(I)的两种或多种化合物，和其中所述支链烷基苯混合物特征在于 $R^1$、$R^2$ 和 L 的碳原子总数为 9 - 15，优选 10 - 14；平均脂族碳数量(即不包括 A)，基于 $R^1$、L 和 $R^2$ 的总和，为约 10.0 - 14.0，优选约 11.0 - 13.0，更优选约 11.5 - 12.5 个碳原子；另外，其中 L 不具有非 A、$R^1$ 和 $R^2$ 的取代基；$R^1$ 是 $C_1$ - $C_3$ 烷基(优选 $C_1$ - $C_2$ 烷基，更优选甲基)；$R^2$ 选自 H 和 $C_1$ - $C_3$ 烷基(优选 H 和 $C_1$ - $C_2$ 烷基，更优选 H 和甲基，更优选 H 和甲基，条件是在所述支链烷基苯磺酸盐的至少约 0.5，更优选 0.7，更优选 0.9-1.0 摩尔部分中的 $R^2$ 是 H)；A 是(非磺化的)苯部分(不具有非 L 取代基的 $C_6H_5$-)；和(b)约 5% - 40% 重量(优选约 10% - 35%，更优选约 15% - 30%)的具有式(II)的非支链烷基苯的混合物：



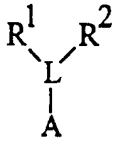
(II)

其中 A 是(非磺化的)苯部分(不具有非 L 取代基的 $C_6H_5$-)；和 Y 是由碳和氢组成的、具有两个端甲基的未取代的直链脂族残基，和其中 Y 总计具有 9 - 15 个碳原子(优选 10 - 14)，和所述非支链烷基苯的混

合物具有平均脂族碳数量(即不包括 A 的碳数量)为约 10.0－14.0 个碳原子，优选约 11.0－13.0 个碳原子，更优选约 11.5－12.5 个碳原子；和

其中所述改进的烷基苯混合物特征还在于 2/3-苯基指数为约 275－10000，更优选约 350－1200，还更优选约 500－700；和 2-甲基-2-苯基的指数低于约 0.3，优选为 0－约 0.2，更优选不大于约 0.1，还更优选 0.05 或更低。

在另一个实例中，本发明包括改进的烷基苯混合物，其包含：I)20％－约 99％或更多(优选 40％或更多，更优选多于一半，例如 60％或更多，还更优选 70％或更多)重量第一种烷基苯混合物，其中所述第一种烷基苯混合物(根据本发明的改进的烷基苯混合物类型本身)主要由以下组成：(a)约 60％－95％重量具有式(I)的支链烷基苯的混合物：



(I)

其中 L 是由碳和氢组成的、并具有两个端甲基的无环脂族残基，和其中所述支链烷基苯的混合物含有分子量不同的所述式(I)的两种或多种化合物，和其中所述支链烷基苯混合物特征在于 $R^1$、$R^2$ 和 L 的碳原子总数为 9－15，优选 10－14；平均脂族碳数量，基于 $R^1$、L 和 $R^2$ 的总和，为约 10.0－14.0，优选约 11.0－13.0，更优选约 11.5－12.5 个碳原子；另外，其中 L 不具有非 A、$R^1$ 和 $R^2$ 的取代基；$R^1$ 是 $C_1$－$C_3$ 烷基(优选 $C_1$－$C_2$ 烷基，更优选甲基)；$R^2$ 选自 H 和 $C_1$－$C_3$ 烷基(优选 H 和 $C_1$－$C_2$ 烷基，更优选 H 和甲基，更优选 H 和甲基，条件是在所述支链烷基苯磺酸盐的至少约 0.5，更优选 0.7，更优选 0.9-1.0 摩尔部分中的 $R^2$ 是 H)；A 是(非磺化的)苯部分(不具有非 L 取代基的 $C_6H_5$-)；和(b)约 5％－40％重量(优选不多于约 35％，更优选不多于约 30％)的具有式(II)的非支链烷基苯的混合物：



(II)

其中 A 是(非磺化的)苯部分(不具有非 A 取代基的 $C_6H_5$-); 和 Y 是由碳和氢组成的、具有两个端甲基的未取代的直链脂族残基, 和其中 Y 总计具有 9 - 15, 优选 10 - 14 个碳原子, 和所述非支链烷基苯的混合物具有平均脂族碳数量为约 10.0 - 14.0 个碳原子, 优选约 11.0 - 13.0 个碳原子, 更优选约 11.5 - 12.5 个碳原子; 其中所述第一种烷基苯混合物的 2/3-苯基指数为约 275 - 10000, 更优选约 350 - 1200, 更优选至少约 500; 和 II)平衡量的, 不多于约 80%, (优选不多于约 60%, 更优选低于一半, 例如不多于约 40%, 还更优选不多于约 25%)重量的第二种烷基苯混合物, 其中所述第二种烷基苯混合物具有 2/3-苯基指数为约 75 - 160(普通工业上的 LAB 或 LAS 的典型值); 和其中所述改进的烷基苯混合物具有总 2/3-苯基指数为约 165 - 10000(优选约 170 - 1200, 更优选约 180 - 700)。

其它实施方案

中等 2/3-苯基表面活性剂混合物

本发明还包括改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物, 其更具体地称为“中等 2/3-苯基表面活性剂混合物”。这种混合物不是本发明提供的最优选的, 但非常经济。

因此本发明包括主要由以下组成的中等的 2/3-苯基表面活性剂混合物: 1%(优选至少约 5%, 更优选至少约 10%)至约 60%(在一种方式中, 优选低于约 50%, 更优选低于约 40%)重量第一种烷基苯磺酸盐表面活性剂, 其中所述第一种烷基苯磺酸盐表面活性剂是根据第一实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物; 和 40%(在一种方式中, 优选至少约 50%, 更优选至少约 60%)至约 99%(优选低于约 95%, 更优选低于约 90%)重量第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂, 其中所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂是非所述根据第一实施方案的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物, 和其中所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂的 2/3-苯基指数为约 75 - 160(一般所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂是工业的 $C_{10}$ - $C_{14}$ 直链烷基苯磺酸盐表面活性剂, 例如 DETAL®方法的

或多种表面活性剂，更优选其中阳离子表面活性剂的含量为约 0.2% - 5%)；和(d)约 0.1% - 98.8% 水。

在中等 2/3-苯基类型的其他实施方案中，包括一种洗涤剂组合物，其主要由以下组成：(a)约 0.1% - 95% 重量，优选 1% - 约 50% 重量上文定义的中等 2/3-苯基表面活性剂混合物；和(b)约 0.00001% - 99.9% 非表面活性剂的常规清洗辅助物。

制备中等 2/3-苯基表面活性剂混合物的方法包括包含选自以下步骤的那些：(i)将所述第一种烷基苯磺酸盐表面活性剂和所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂混合；和(ii)将所述第一种烷基苯磺酸盐表面活性剂的非磺化前体和所述第二种烷基苯磺酸盐表面活性剂的非磺化前体混合，并磺化所述混合体。

制备实施例

实施例 1

4-甲基-4-壬醇、5-甲基-5-癸醇、
6-甲基-6-十一烷醇和 6-甲基-6-十二烷醇的混合物
(支链烯烃的原料)

将 4.65g2-戊酮、20.7g2-己酮、51.0g2-庚酮、36.7g2-辛酮和 72.6g 二乙醚的混合物加入加料漏斗中。然后将该酮混合物经 2.25 小时滴加到氮气覆盖的被搅拌的 2L 三颈圆底烧瓶中，该烧瓶装有回流冷凝器并含有 600mL 在二乙醚中的 2.0M 正-戊基溴化镁和还有 400mL 二乙醚。添加完成后，在 20℃下再搅拌该反应混合物 2.5 小时。然后将该反应混合物在搅拌下加入 1kg 碎冰中。向该混合物中加入 393.3g30% 的硫酸溶液。排掉含水的酸层，留下的醚层用 750mL 水洗涤两次。然后在真空中蒸发该醚层，得到 176.1g4-甲基-4-壬醇、5-甲基-5-癸醇、6-甲基-6-十一烷醇和 6-甲基-6-十二烷醇的混合物。

实施例 2

带有无规则支链的基本上单甲基支化的烯烃混合物
(支链烯烃混合物，其是制备根据本发明的改进的烷基苯的烷基化试剂)

a)将实施例 1 的 174.9g 单甲基支化的醇混合物样品加入氮气覆盖的被搅拌的 500mL 三颈圆底烧瓶中，该烧瓶装有迪安斯达克榻分水器和回流冷凝器，以及 35.8g 选择形状的沸石催化剂(酸性的丝光沸

LAS 或 HF 方法的 LAS，尽管一般可使用任何工业直链(LAS)或支链(ABS,TPBS)类型)；只要所述中等 2/3-苯基表面活性剂混合物的 2/3-苯基指数为约 160－275(优选约 170－265，更优选约 180－255)。(当然在本发明精神和范围内同样可能制备本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物与任何已知的工业直链或支链烷基苯磺酸盐表面活性剂的任何混合体。

还包括一种洗涤剂组合物，其包含(优选主要由以下组成)：(a)约 0.1％－95％重量(优选约 0.5％－50％，更优选从约 1％－35％)上文定义的中等 2/3-苯基表面活性剂混合物；(b)约 0.00001％－99.9％(优选约 5％－98％，更优选约 50％－95％)非表面活性剂的常规清洗辅助物；和(c)0％－约 50％重量(在某些优选的实施方案中，0％和在其它实施方案中，优选约 0.1％－30％，更一般约 0.2％－10％)非所述中等 2/3-苯基表面活性剂混合物的表面活性剂；条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述中等 2/3-苯基表面活性剂混合物的烷基苯磺酸盐的任何其它烷基苯磺酸盐时，所述中等 2/3-苯基表面活性剂混合物和所述其它烷基苯磺酸盐，作为混合物，其总的 2/3-苯基指数为约 160－275(优选约 170－265，更优选约 180－255)。

本发明还有一部分是洗涤剂组合物，其包含：(a)约 0.1％－95％重量上文定义的中等 2/3-苯基表面活性剂混合物；(b)约 0.00001％－99.9％非表面活性剂的常规清洗辅助物；和(c)0.1％－约 50％重量非烷基苯磺酸盐的表面活性剂(优选选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非烷基苯磺酸盐的阴离子表面活性剂的一种或多种表面活性剂，，更优选其中阳离子表面活性剂的含量为约 0.2％－5％)；条件是当所述洗涤剂组合物包含非所述中等 2/3-苯基表面活性剂混合物的烷基苯磺酸盐的任何其它烷基苯磺酸盐时，所述中等 2/3-苯基表面活性剂混合物和所述其它烷基苯磺酸盐，作为混合物，其总的 2/3-苯基指数为约 160－275。

另外，本发明包括一种洗涤剂组合物，其主要由以下组成：(a)约 1％－50％重量上文定义的中等 2/3-苯基表面活性剂混合物；(b)约 0.1％－98.8％非表面活性剂的常规清洗辅助物；和(c)0.1％－约 50％重量非烷基苯磺酸盐的表面活性剂(优选选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非烷基苯磺酸盐的阴离子表面活性剂的一种

石催化剂 Zeocat™ FM-8/25H)。然后在混合下，该混合物被加热至约110－155℃，经4－5小时，将水和一些烯烃收集在迪安斯达克榻分水器中。实施例1的醇混合物向基本上非无规则甲基支化的烯烃混合物的转化现已完成。在烧瓶中保留的基本上非无规则甲基支化的烯烃混合物以及收集在迪安斯达克榻分水器中的基本上非无规则甲基支化的烯烃混合物被混合在一起并过滤除去催化剂。用100mL己烷洗涤固体滤饼两次。在真空中蒸发己烷滤液，得到的产品与第一次滤液结合，得到148.2g基本上非无规则甲基支化的烯烃混合物。

b)将实施例2a的烯烃混合物与36g选择形状的沸石催化剂(酸性的丝光沸石催化剂 Zeocat™ FM-8/25H)混合并根据实施例2a反应，其中有以下变化。反应温度升至190－200℃，经约1－2小时，在烯烃混合物中无规化特定的支链位置。在烧瓶中保留的具有无规则支链的基本上单甲基支化的烯烃混合物以及收集在迪安斯达克榻分水器中的具有无规则支链的基本上单甲基支化的烯烃混合物被混合在一起并过滤除去催化剂。用100mL己烷洗涤固体滤饼两次。在真空中蒸发己烷滤液，得到的产品与第一次滤液结合，得到147.5g具有无规则支链的基本上单甲基支化的烯烃混合物。

## 实施例3

### 具有2/3-苯基指数为约550和2-甲基-2-苯基指数为约0.02的基本上单甲基支化的烷基苯混合物

### (根据本发明改进的烷基苯混合物)

将147g实施例2的基本上单甲基支化的烯烃混合物和36g选择形状的沸石催化剂(酸性的丝光沸石催化剂 Zeocat™ FM-8/25H)加入2加仑不锈钢搅拌高压釜中。在容器中残留的烯烃和催化剂用300mL正己烷冲洗到高压釜中，并密封该高压釜。从高压釜外的器件，将2000g 苯(包含在独立的容器中并通过独立的高压釜器件内的独立泵送系统加入)加入该高压釜中。该高压釜用 250psig$N_2$吹扫两次，然后注入 60psig$N_2$。搅拌该混合物并在约200℃下加热约4－5小时。将该高压釜在约 20℃下冷却过夜。打开阀门，使高压釜与苯冷凝器和收集罐连通。加热高压釜至约120℃，连续收集苯。反应器达到120℃时，不再有苯被收集。然后冷却反应器至40℃，在混合下将750g正己烷泵送至高压釜中。然后排空高压釜，除去反应混合物。该反应

混合物被过滤，除去催化剂，在真空下除去正己烷。该产品在真空(1-5mmHg)下蒸馏。收集76℃－130℃温度范围的具有2/3-苯基指数为约550和2-甲基-2-苯基指数为约0.02的基本上单甲基支化的烷基苯混合物(167g)。

实施例4

具有2/3-苯基指数为约550和2-甲基-2-苯基指数为约0.02的基本上单甲基支化的烷基苯磺酸混合物

(根据本发明改进的烷基苯磺酸混合物)

实施例3的产品用等摩尔氯磺酸磺化，使用二氯甲烷作为溶剂。除去二氯甲烷，得到210g具有2/3-苯基指数为约550和2-甲基-2-苯基指数为约0.02的基本上单甲基支化的烷基苯磺酸混合物。

实施例5

具有2/3-苯基指数为约550的基本上单甲基支化的烷基苯磺酸盐，钠盐混合物

(根据本发明的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物)

将实施例4的产品用等摩尔在甲醇中的甲醇钠中和，蒸发甲醇，得到225g基本上单甲基支化的烷基苯磺酸盐，钠盐混合物，其具有2/3-苯基指数为约550和2-甲基-2-苯基指数为约0.02。

实施例6

具有2/3-苯基指数为约550和2-甲基-2-苯基指数为约0.02的基本上直链的烷基苯混合物

(用作改进的烷基苯组份的烷基苯混合物)

使用一种形状的沸石催化剂(酸性的丝光沸石催化剂 Zeocat™ FM-8/25H)制备具有2/3-苯基指数为约550和2-甲基-2-苯基指数为约0.02的基本上直链的烷基苯的链长混合物。将15.1gNeodene(R)10、136.6g Neodene(R)1112、89.5g Neodene(R)12和109.1g1-十三碳烯的混合物以及70g选择形状的催化剂(酸性的丝光沸石催化剂 Zeocat™ FM-8/25H)加入2加仑不锈钢搅拌高压釜中。Neodene是Shell Chemical公司的烯烃的商品名。在容器中残留的烯烃和催化剂用200mL正己烷冲洗到高压釜中，并密封该高压釜。从高压釜外的器件，将2500g苯(包含在独立的容器中并通过独立的高压釜器件内的独立泵送系统加入)加入该高压釜中。该高压釜用

250psig$N_2$吹扫两次，然后注入 60psig$N_2$。搅拌该混合物并在约 200－205℃下加热约 4－5 小时，然后冷却至 70－80℃。打开阀门，使高压釜与苯冷凝器和收集罐连通。加热高压釜至约 120℃，在收集罐中连续收集苯。反应器达到 120℃时，不再有苯被收集。然后冷却反应器至 40℃，在混合下将 1kg 正己烷泵送至高压釜中。然后排空高压釜，除去反应混合物。该反应混合物被过滤，除去催化剂，在低真空下蒸发正己烷。该产品然后在高真空(1-5mmHg)下蒸馏。收集 85℃－150℃温度范围的具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02 的基本上直链烷基苯混合物(426.2g)。

实施例 7

具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02 的基本上直链的烷基苯磺酸混合物

(用作根据本发明的改进的烷基苯磺酸混合物组份的烷基苯磺酸混合物)

将实施例 6 的 422.45g 产品用等摩尔氯磺酸磺化，使用二氯甲烷作为溶剂。除去二氯甲烷，得到 574g 具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02 的基本上直链的烷基苯磺酸混合物。

实施例 8

具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02 的基本上直链的烷基苯磺酸盐，钠盐混合物

(用作根据本发明的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物组份的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物)

将实施例 7 的基本上直链的烷基苯磺酸混合物用等摩尔在甲醇中的甲醇钠中和，蒸发甲醇，得到 613g 基本上直链的烷基苯磺酸盐，钠盐混合物，其具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02。

实施例 9

6,10-二甲基-2-十一烷醇

(支链烯烃的原料)

向玻璃高压釜衬里中加入 299g 香叶基丙酮、3.8g5％钌/碳和 150ml 甲醇。该玻璃衬里被密封在 3L 不锈钢摇摆高压釜中，高压釜用 250psig$N_2$ 吹扫一次，用 250psig$H_2$ 吹扫一次，然后加入

1000psig$H_2$。在混合下，加热该反应混合物。在约 75℃时，反应起动并开始消耗 $H_2$并放热升温至 170－180℃。在 10－15 分钟内，温度降至 100－110℃，压力降至 500psig。该高压釜用 $H_2$增压至 1000psig，并在 100－110℃下再混合 1 小时 40 分钟，反应另外消耗 160psig$H_2$，但此时没有观察到更多的 $H_2$消耗。当将高压釜冷却至 40℃时，除去反应混合物，过滤除去催化剂并在真空下蒸发甲醇浓缩，得到 297.75g6,10-二甲基-2-十一烷醇。

实施例 10

5,7-二甲基-2-癸醇

（支链烯烃的原料）

向玻璃高压釜衬里中加入 249g5,7-二甲基-3,5,9-癸三烯-2-酮、2.2g5％钌/碳和 200ml 甲醇。该玻璃衬里被密封在 3L 不锈钢摇摆高压釜中，高压釜用 250psig$N_2$吹扫一次，用 250psig$H_2$吹扫一次，然后加入 500psig$H_2$。在混合下，加热该反应混合物。在约 75℃时，反应起动并开始消耗 $H_2$并放热升温至 170℃。在 10 分钟内，温度降至 115－120℃，压力降至 270psig。该高压釜用 $H_2$增压至 1000psig，并在 110－115℃下再混合 7 小时 15 分钟，然后冷却至 30℃。从高压釜中除去反应混合物，过滤除去催化剂并在真空下蒸发甲醇浓缩，得到 225.8g5,7-二甲基-2-癸醇。

实施例 11

4,8-二甲基-2-壬醇

（支链烯烃的原料）

将 671.2g 柠檬醛和 185.6g 二乙醚的混合物加入加料漏斗中。然后经 5 小时将该柠檬醛混合物滴加到氮气覆盖的被搅拌的 5L 三颈圆底烧瓶中，该烧瓶装有回流冷凝器，其中含有 1.6L3.0M 的甲基溴化镁溶液和另外的 740ml 二乙醚。该反应烧瓶处于冰水浴中，以控制发热和后续的醚回流。在添加完成后，移去冰水浴，使反应在 20－25℃下再混合 2 小时，此时在良好混合下，反应混合物被加入 3.5Kg 碎冰中。向该混合物中加入 1570g30％的硫酸溶液。排掉该含水酸层，留下的醚层用 2L 水洗涤两次。在真空下，通过蒸发醚浓缩该醚层，得到 720.6g4,8-二甲基-3,7-壬二烯-2-醇。向该玻璃高压釜衬里中加入 249.8g4,8-二甲基-3,7-壬二烯-2-醇、5.8g5％钯/活性碳和

200ml 正己烷。该玻璃衬里被密封在 3L 不锈钢摇摆高压釜中，高压釜用 250psig$N_2$ 吹扫两次，用 250psig$H_2$ 吹扫一次，然后加入 100psig$H_2$。经混合，反应起动并开始消耗 $H_2$ 并放热升温至 75℃。该高压釜被加热至 80℃，用 $H_2$ 增压至 500psig，混合 3 小时，然后冷却至 30℃。从高压釜中除去反应混合物，过滤除去催化剂并在真空下蒸发正己烷浓缩，得到 242g4,8-二甲基-2-壬醇。

实施例 12

具有无规则支链的基本上二甲基支化的烯烃混合物

(支链烯烃混合物，其是制备根据本发明的改进的烷基苯的烷基化试剂)

向氮气覆盖的装有温度计、机械搅拌器和带有回流冷凝器的迪安斯达克榻分水器的 2L 三颈圆底烧瓶中加入 225g4,8-二甲基-2-壬醇(实施例 11)、450g5,7-二甲基-2-癸醇(实施例 10)，225g6,10-二甲基-2-十一烷醇(实施例 9)和 180g 选择形状的沸石催化剂(酸性的丝光沸石催化剂 Zeocat™ FM-8/25H)。在混合下，混合物被加热至排出水和一些烯烃时的温度(135-160℃)，并以中速收集在迪安斯达克榻分水器中。几小时后，水收集的速度放慢，温度升至 180－195℃，此时使反应再混合 2－4 小时。

保留在烧瓶中的二甲基支化的烯烃混合物与蒸馏出的二甲基支化的烯烃混合物被混合在一起并过滤除去催化剂。用 500ml 己烷浆化催化剂滤饼并真空过滤。用 100ml 己烷洗涤该催化剂滤饼两次，在真空下蒸发己烷浓缩滤液。得到的产品与第一次滤液混合，得到 820g 具有无规则支链的二甲基支化的烯烃混合物。

实施例 13

具有无规则支链和 2/3-苯基指数为约 600 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.04 的基本上二甲基支化的烷基苯混合物

(根据本发明的改进的烷基苯混合物)

将实施例 12 的 820g 二甲基支化的烯烃混合物和 160g 选择形状的沸石催化剂(酸性的丝光沸石催化剂 Zeocat™ FM-8/25H)加入 2 加仑不锈钢搅拌高压釜中，并密封高压釜。该高压釜用 80psig$N_2$ 吹扫两次，然后注入 60psig$N_2$。从高压釜外的器件，将 3000g 苯(包含在独立的容器中并通过独立的高压釜器件内的独立泵送系统加入)加入

根据本发明的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物

(中等 2/3-苯基类型)

混合体的制备:

I) 根据本发明的具有 2/3-苯基指数为约 550 的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物(根据实施例 5)

II) 工业的 $C_{11.7}$(平均)直链烷基苯磺酸盐表面活性剂(HF 类)钠盐, 其 2/3-苯基指数为约 100

在下表中, 百分数是按重量计:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| I | 25% | 15% | 38% |
| II | 75% | 85% | 62% |

以上每种混合体具有 2/3-苯基指数在约 160 - 275 范围。

实施例 17

根据本发明的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物

(中等 2/3-苯基类型)

混合体的制备:

I)根据本发明的具有 2/3-苯基指数为约 550 的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物(根据实施例 5)

II)工业的 $C_{11.7}$(平均)直链烷基苯磺酸盐表面活性剂(DETAL®类型)钠盐, 其 2/3-苯基指数为约 150

在下表中, 百分数是按重量计:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| I | 25% | 15% | 10% |
| II | 75% | 85% | 90% |

以上每种混合体具有 2/3-苯基指数在约 160 - 275 范围。

实施例 18

根据本发明的改进的烷基苯磺酸混合物

(中等 2/3-苯基类型)

混合体的制备:

I)根据本发明的具有 2/3-苯基指数为约 550 的改进的烷基苯磺酸表面活性剂混合物(根据实施例 4)

II)工业的 $C_{11.7}$(平均)直链烷基苯磺酸(HF 类), 其 2/3-苯基指数

该高压釜中。该混合物被搅拌并加热至 205－210℃。反应继续进行约 10 分钟，此时取样产品混合物。将 10 分钟时的样品过滤，除去催化剂并对该混合物真空抽吸，除去任何残留的痕量苯。在真空(1-5mmHg)下蒸馏样品。收集 90－140℃温度范围的具有无规则支链和 2/3-苯基指数为约 600 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.26 的二甲基支化的烷基苯混合物。在 205－210℃下，反应继续进行约 8 小时。冷却该高压釜至约 30℃过夜。打开阀门，使高压釜与苯冷凝器和收集罐连通。加热高压釜至约 120℃，连续收集苯。反应器达到 120℃时，没有更多的苯被收集，然后冷却反应器至 40℃。然后排空高压釜，除去反应混合物。该反应混合物被过滤，除去催化剂，并对该混合物进行真空抽吸，除去任何残留的痕量苯。该产品在真空(1-5mmHg)下蒸馏。收集 90－140℃温度范围的具有无规则支链和 2/3-苯基指数为约 600 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.04 的二甲基支化的烷基苯混合物。

实施例 14

具有无规则支链和 2/3-苯基指数为约 600 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.04 的基本上二甲基支化的烷基苯磺酸混合物

(根据本发明改进的烷基苯磺酸混合物)

实施例 13 的二甲基支化的烷基苯产品用等摩尔氯磺酸磺化，使用二氯甲烷作为溶剂，其中含有被离析的作为副产物的 HCl。在真空下蒸发二氯甲烷浓缩得到的磺酸产品。基本上二甲基支化的烷基苯磺酸混合物具有 2/3-苯基指数为约 600 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.04。

实施例 15

具有无规则支链和 2/3-苯基指数为约 600 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.04 的基本上二甲基支化的烷基苯磺酸，钠盐混合物

(根据本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物)

用在甲醇中的等摩尔甲醇钠中和实施例 14 的二甲基支化的烷基苯磺酸混合物，蒸发甲醇，得到固体二甲基支化的烷基苯磺酸盐，钠盐混合物，其具有无规则支链和 2/3-苯基指数为约 600 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.04。

实施例 16

为约 100。

在下表中，百分数是按重量计:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| I | 25% | 15% | 38% |
| II | 75% | 85% | 62% |

以上每种混合体具有 2/3-苯基指数在约 160－275 范围。

实施例 19

根据本发明的改进的烷基苯磺酸混合物

(中等 2/3-苯基类型)

混合体的制备:

I)根据本发明的具有 2/3-苯基指数为约 550 的改进的烷基苯磺酸混合物(根据实施例 4)

II)工业的 $C_{11.7}$(平均)直链烷基苯磺酸(DETAL®类型)，其 2/3-苯基指数为约 150。

在下表中，百分数是按重量计:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| I | 25% | 15% | 10% |
| II | 75% | 85% | 90% |

以上每种混合体具有 2/3-苯基指数在约 160－275 范围。

实施例 20

根据本发明的改进的烷基苯混合物

(中等 2/3-苯基类型)

混合体的制备:

I)根据本发明的具有 2/3-苯基指数为约 550 的改进的烷基苯混合物(根据实施例 3)

II)工业的 $C_{11.7}$(平均)直链烷基苯磺酸(HF 类)，其 2/3-苯基指数为约 100。

在下表中，百分数是按重量计:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| I | 25% | 15% | 38% |
| II | 75% | 85% | 62% |

以上每种混合体具有 2/3-苯基指数在约 160－275 范围。

## 实施例 21

### 根据本发明的改进的烷基苯混合物
### (中等 2/3-苯基类型)

混合体的制备:

I)根据本发明的具有 2/3-苯基指数为约 550 的改进的烷基苯混合物(根据实施例 3)

II)工业的 $C_{11.7}$(平均)直链烷基苯(DETAL®类型),其 2/3-苯基指数为约 150。

在下表中,百分数是按重量计:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| I | 25% | 15% | 10% |
| II | 75% | 85% | 90% |

以上每种混合体具有 2/3-苯基指数在约 160 - 275 范围。

## 实施例 22

### 根据本发明的具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02 的改进的烷基苯混合物

将 110.25g 实施例 2 的基本上单甲基支化的烯烃混合物、36.75g 非支化的烯烃混合物(癸烯: 十一碳烯: 十二碳烯: 十三碳烯的比例为 2:9:20:18)和 36g 选择形状的沸石催化剂(酸性的丝光沸石催化剂 Zeocat™ FM-8/25H)加入 2 加仑不锈钢搅拌高压釜中。在容器中残留的烯烃和催化剂用 300mL 正己烷冲洗到高压釜中,并密封该高压釜。从高压釜外的器件,将 2000g 苯(包含在独立的容器中并通过独立的高压釜器件内的独立泵送系统加入)加入该高压釜中。该高压釜用 250psig$N_2$ 吹扫两次,然后注入 60psig$N_2$。搅拌该混合物并在约 200℃下加热约 4 - 5 小时。将该高压釜在约 20℃下冷却过夜。打开阀门,使高压釜与苯冷凝器和收集罐连通。加热高压釜至约 120℃,连续收集苯。反应器达到 120℃时,不再有苯被收集。然后冷却反应器至 40℃,在混合下将 750g 正己烷泵送至高压釜中。然后排空高压釜,除去反应混合物。该反应混合物被过滤,除去催化剂,在真空下除去正己烷。该产品在真空(1-5mmHg)下蒸馏。收集在 76℃ - 130℃温度范围的具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02 的改进的烷基苯混合物(167g)。

实施例 23

具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02 的根据本发明的改进的烷基苯磺酸混合物（支化和非支化的烷基苯磺酸混合物）

实施例 22 的改进的烷基苯混合物用等摩尔氯磺酸磺化，使用二氯甲烷作为溶剂。除去二氯甲烷，得到 210g 具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02 的改进的烷基苯磺酸混合物。

实施例 24

具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02 的根据本发明的改进的烷基苯磺酸盐，钠盐混合物（支化和非支化的烷基苯磺酸盐，钠盐混合物）

将实施例 23 的改进的烷基苯磺酸用等摩尔在甲醇中的甲醇钠中和，蒸发甲醇，得到 225g 改进的烷基苯磺酸盐，钠盐混合物，其具有 2/3-苯基指数为约 550 和 2-甲基-2-苯基指数为约 0.02。

测定混合的烷基苯/烷基苯磺酸盐/烷基苯磺酸体系的组成参数(2/3-苯基指数、2-甲基-2-苯基指数)的方法

测定常规直链烷基苯和/或高支化的烷基苯磺酸盐(TPBS、ABS)的组成参数的方法在本领域是公知的。参见，例如表面活性剂科技丛书，第 40 卷，第 7 章和表面活性剂科技丛书，第 73 卷，第 7 章。一般，对于烷基苯，是采用 GC 和/或 GC-质谱，对于烷基苯磺酸盐或磺酸，是采用 HPLC; $^{13}$Cnmr 也是通常使用的。另一个普通的习惯作法是脱磺化。这可使用 GC 和/或 GC-质谱，因为脱磺化是将磺酸盐或磺酸转化成用这种方法易处理的烷基苯。

一般，本发明提供了独有的和相对复杂的烷基苯混合物，和类似地烷基苯磺酸盐和/或烷基苯磺酸的复杂表面活性剂混合物。这种组合物的组成参数可使用现有技术已知方法的变化和其组合方法来测定。

所使用的方法顺序取决于如下要确定特征的组合物:

| 组合物特征 | 方法顺序(用逗号分开的方法是按顺序进行,其它可平行进行) |
|---|---|
| 烷基苯混合物 | GC, NMR1 NMR 2 |
| 带有杂质的烷基苯混合物* | GC, DIS, GC, NMR1 NMR 2 |
| 烷基苯磺酸混合物 | 选择方案1: HPLC, NMR3 NMR 4<br>选择方案2: HPLC, DE, NMR1 NMR 2 |
| 烷基苯磺酸盐混合物 | 选择方案1: HPLC, AC, NMR3 NMR 4<br>选择方案2: HPLC, DE, NMR1 NMR 2 |
| 带有杂质的烷基苯磺酸混合物* | 选择方案1: HPLC, HPLC-P, HPLC, NMR3 NMR 4<br>选择方案2: HPLC, DE, DIS, GC, NMR1 NMR 2 |
| 带有杂质的烷基苯磺酸盐混合物* | 选择方案1: HPLC, HPLC-P, HPLC, AC, NMR3 NMR 4<br>选择方案2: HPLC, DE, DIS, GC, NMR1 NMR 2 |

*一般是优选的，当该材料含有多于约 10% 杂质诸如二烷基苯、烯烃、石蜡、水溶助长剂、二烷基苯磺酸盐等。

GC

设备:

· 装有分流注射器和 FID 的 Hewlett Packard 气相色谱 HP5890 系列 II

· J&W Scientific 毛细管柱 DB-1HT, 30 米, 0.25mm 内径, 0.1um 膜厚度 cat#1221131

Restek Red lite Septa 11mm cat#22306

·Restek 4mm Gooseneck 入口套管, carbofrit cat#20799-209.5

· 用于入口衬垫 Hewlett Packard cat#5180-4182 的 O-形环

· J.T.Baker HPLC 等级二氯甲烷 cat#9315-33, 或等同物

· 2ml 带有卷曲头的 GC 自动取样管瓶, 或等同物

样品的制备:

· 称重 4 - 5mg 样品放入 2ml GC 自动取样管瓶中

·向 GC 管瓶中加入 1ml J.T.Baker HPLC 等级二氯甲烷 cat#9315-33,用 11mm 卷曲管瓶的聚四氟乙烯衬里密封物(盖)密封,使用卷曲工具的部件#HP5181-1210, 部件#HP8710-0979 并充分混合

·现样品已可以注入 GC 中。

GC 参数:

载气: 氢

柱顶压力: 9psi

流速: 柱流速@1ml/分钟

分流孔@~3ml/分钟

隔片吹扫@1ml/分钟。

注射: HP7673 自动取样器, 10ul 注射器, 注射 1ul

注射器温度; 350℃

检测器温度: 400℃

炉温程序: 初始 70℃下保持 1 分钟。

速度 1℃/分钟

最终 180℃下保持 10 分钟。

该方法要求的标准物是 2-苯基辛烷和 2-苯基十五烷, 其均是新蒸馏的, 达到纯度大于 98%。使用以上规定的条件运行两个标准物, 以确定每个标准物的停留时间。其定义的停留时间范围是用于表征本发明范围的任何烷基苯或烷基苯混合物(例如实验样品)的停留时间范围。现运行用于测定组成参数的实验样品。只要大于 90% 的总 GC 面积百分数是在由两种标准物定义的停留时间范围内, 则该实验样品通过 GC 实验。通过 GC 实验的实验样品可直接用于 NMR1 和 NMR2 实验方法中。没有通过 GC 实验的实验样品必须还通过蒸馏进一步纯化, 直至实验样品通过 GC 实验。

脱磺化(DE)

脱磺化方法是在 G.F.Longman 的“洗涤剂和洗涤剂产品分析”的第 197-199 页中描述的标准方法。这种标准方法的其它两处有用的描述给在 T.M.Schmitt 编辑的表面活性剂科技丛书第 40 卷的 230-231 页: “表面活性剂分析”和由 John Cross 编辑的表面活性剂科技丛书第 73 卷第 272 页: “阴离子表面活性剂” 中。这是本文描述

的 HPLC 方法的替换方法，用于评价支链和非支链烷基苯磺酸和/或盐混合物(改进的烷基苯磺酸或盐混合物)。该方法提供了将磺酸和/或盐混合物转化成支链和非支链烷基苯混合物的办法，然后用 GC 和 NMR 方法本文描述的 NMR1 和 NMR2 分析。

HPLC

参见 L.R.Snyder 和 J.J.Kirkland，“当今液体色谱法的介绍”，第 2 版，Wiley，NY，1979。

设备

| | |
|---|---|
| 适合的HPLC系统 | Millipore 的 Waters Division 或等同物 |
| 带有He吹扫和温度控制的HPLC泵 | Waters,型号600或等同物 |
| 自动取样器/注射器 | Waters717或等同物 |
| 自动取样器48位置盘 | Waters或等同物 |
| UV检测器 | Waters PDA996或等同物 |
| 荧光检测器 | Waters 740或等同物 |
| 数据系统/积分仪 | Waters860或等同物 |
| 自动取样管瓶和盖 | 4mL 容量，Millipore # 78514和 # 78515 |
| HPLC柱，X2 | Supelcosil LC18,5μm，4.6mm×25cm，Supelcosil # 58298 |
| 柱入口滤器 | Rheodyne 0.5um×3mm Rheodyne # 7335 |
| LC洗脱膜滤器 | Millipore SJHV M47 10，带有0.45μm膜的一次性滤斗 |
| 平衡物 | Sartorius或等同物;精确度±0.0001g |
| 真空 | 带有泵和过滤器的样品纯化工具，Waters # WAT085113 |

试剂

C8LAS 标准物质 对 2-辛基苯磺酸钠

C15LAS 标准物质 对 2-十五烷基苯磺酸钠

步骤

A. HPLC 流动相的制备

1. 流动相 A

a) 称重 11.690g 氯化钠并转移至 2000ml 体积的烧瓶中。溶解在 200mlHPLC 等级水中。

b) 添加 800ml 乙腈并混合。稀释体积，之后溶液达到室温。这制备了 100mM NaCl/40％ ACN 溶液。

c) 通过 LC 洗脱膜滤器过滤并在使用前脱气。

2. 流动相 B－制备 2000ml 在 HPLC 等级水中的 60％ 乙腈。通过 LC 洗脱膜滤器过滤并在使用前脱气。

B. C8 和 C15 内标准溶液

1. 称重 0.050g2-苯基辛基苯磺酸盐和 0.050g2-苯基十五烷磺酸盐标准物并定量转移至 100ml 容量瓶中。

2. 用 30mlACN 溶解并用 HPLC 等级水稀释体积。这制备了大约 1500ppm 混合标准物溶液。

C. 样品溶液

1. 洗涤溶液-将 250μL 标准溶液转移至 1ml 自动取样管瓶中并加入 750μL 洗涤溶液。盖封并放置在自动取样盘中。

2. 烷基苯磺酸或烷基苯磺酸盐－称重 0.10g 烷基苯磺酸或盐并定量转移至 100ml 容量瓶中。用 30mlACN 溶解并用 HPLC 等级水稀释体积。将 250μL 标准溶液转移至 1ml 自动取样器管瓶中并添加 750μL 样品溶液。盖封并放置在自动取样盘中。若溶液过分混浊，通过 0.45μm 膜过滤，然后转移至自动取样管瓶中。盖封并放置在自动取样盘中。

D. HPLC 系统

1. 带有流动相的基本 HPLC 泵。安装柱和柱入口滤器并用洗脱剂平衡(0.3ml/分钟，至少 1 小时)。

2. 使用以下 HPLC 条件运行样品:

流动相A 100mM NaCl/40％ ACN

流动相B 40％ $H_2O$/60％ ACN

| | | |
|---|---|---|
| 时间0分钟 | 100％流动相A | 0％流动相B |
| 时间75分钟 | 5％流动相A | 95％流动相B |
| 时间98分钟 | 5％流动相A | 95％流动相B |
| 时间110分钟 | 100％流动相A | 0％流动相B |
| 时间120分钟 | 100％流动相A | 0％流动相B |

注意：根据HPLC体系的死体积，可能需要5－10分钟梯度延迟时间。

| | |
|---|---|
| 流速 | 1.2ml/分钟 |
| 温度 | 25℃ |
| He吹扫速度 | 50ml/小时 |
| UV检测器 | 225nm |
| 荧光检测器 | λ=225nm，λ=295nm，敏感度为10x |
| 运行时间 | 120分钟 |
| 注射体积 | 10μL |
| 重复注射次数 | 2 |
| 数据速度 | 0.45MB/Hr |
| 分辨度 | 4.8nm |

3. 该柱应当用100％水洗涤，然后用100％乙腈洗涤并以80/20ACN/水存放。

2-苯基辛基苯磺酸盐的HPLC洗脱时间确定了关于本发明烷基苯磺酸/盐混合物的HPLC分析的较低限度，2-苯基十五烷磺酸标准物的洗脱时间确定了关于本发明烷基苯磺酸/盐混合物的HPLC分析的较高限度。若90％烷基苯磺酸/盐混合物组份具有在以上标准范围内的停留时间，则该样品可进一步由方法NRM3和NMR4来确定。

若烷基苯磺酸/盐混合物含有10％或更多由标准物确定的停留时间范围外的组份，则该混合物应当进一步用方法HPLC-P或DE，DIS方法纯化。

HPLC制备（HPLC-P）

含有大量杂质(10％或更多)的烷基苯磺酸和/或盐通过制备的HPLC纯化。参见L.R.Snyder和J.J.Kirkland，“当今液体色谱法的介绍”，第2版，Wiley,NY,1979。对于本领域技术人员来说，这是

常规操作。应当纯化足够量，以满足NMR3和NMR4的要求。

使用Mega Bond Elut Sep Pak®的制备的LC方法(HPLC-P)

含有大量杂质(10%或更多)的烷基苯磺酸和/或盐也可用LC方法(在本文还定义为HPLC-P)纯化。该方法实际上优于制备的HPLC柱纯化。

将多至500mg未纯化的MLAS盐装载到10g(60ml)Mega Bond Elut Sep Pak®上，使用最佳的色谱法，可分离纯化的MLAS盐并备于在2小时内冷冻干燥。将100mg改进的烷基苯磺酸盐样品装载到5g(20ml) Bond Elut Sep Pak上并在同样时间内准备好。

A. 仪器

HPLC: Waters 型 600E 梯度泵，717 型自动取样器，Water's Millennium PDA,Millenium数据管理器(v.2.15)

Mega Bond Elut:C18结合相，变量5g或10g，PN: 1225-6023, 1225-6031,带有编辑器

HPLC柱: Supelcosil LC-18(X2)，250×4.6mm，5mm;#58298

分析天平: Mettler型AE240，能够称重样品至±0.01mg

B.附件

容量器: 玻璃，10mL

量筒: 1L

HPLC自动取样器管瓶: 4ml玻璃管瓶，带有聚四氟乙烯盖和低体积玻璃插头和能够精确提供1,2和5ml体积的吸液管

C.试剂和化学品

水(DI-$H_2O$):由 Millipore,Mili-Q 系统得到的蒸馏的去离子水，或等同物

乙腈($CH_3CN$):从 Baker 或等同的氯化钠晶体 Baker 分析得到的HPLC等级或等同物

D.HPLC条件

含水相的制备:

A:向装在1L量筒中的600mlDI-$H_2O$中加入5.845g氯化钠。充分混合并加入400mlACN。充分混合。

B: 向装在1L量筒中的400mlDI-$H_2O$中加入600mlACN并充分混合。

容器 A: 60/40, $H_2O$/ACN 与盐, 容器 B:40/60, $H_2O$/ACN

运行条件: 梯度: 100% A, 75 分钟; 5% A/95%B, 98 分钟; 5% A/95%B, 110 分钟; 100% A, 125 分钟。

| | |
|---|---|
| 柱温 | 没有自动调温(即室温) |
| HPLC流速 | 1.2ml/分钟 |
| 注射体积 | 10ml |
| 运行时间 | 125分钟 |
| UV检测 | 225nm |
| 浓度 | >4mg/ml |

SEP PAK 平衡(BONDELUT, 5G)

1. 通过 10cc 注射器施加正压, 以速度~40 滴/分钟将 10ml 含有 25/75 $H_2O$/ACN 的溶液通入 sep.pak 中。不能使 sep.pak 干燥。

2. 按与 #1 相同的方式, 立即通入 10ml(×3)含有 70/30 $H_2O$/ACN 的溶液。不能使 sep.pak 干燥。保持一定量的溶液(~1mm)在 sep.pak 的顶部。

3. sep.pak 现已准备好装载样品。

MLAS 样品装载/分离和离析

4. 称重<200mg 样品, 加入 1 液量打兰管瓶中, 并加入 2ml70/30 $H_2O$/ACN。超声并充分混合。

5. 将样品装载到 Bond Elut 上, 在 10cc 注射器正压力下开始分离。用每份 1ml(×2)70/30 溶液冲洗管瓶并装到 sep.pak 上。在 sep.pak 的顶部保持~1mm 溶液。

6. 在 10cc 注射器正压下, 将 10ml70/30 以速度~40 滴/分钟加到 Bond Elut 上。

7. 用 3ml 和 4ml 重复, 和若对杂质感性趣, 收集流出物。

MLAS 分离和收集

1. 在 10cc 注射器正压力下, 将 10ml 含有 25/75$H_2O$/ACN 的溶液通入并收集流出物。用另外 10ml 和再用 5ml 重复该步骤。分离的 MLAS 现备于冷冻干燥, 然后表征。

2. 旋转蒸发(Rotovap)直至除去 ACN, 冷冻干燥剩余的水。该样品现备于色谱分析。

注意：当掺入 Mege Bond Elut Sep Pak(10g 型)中时，可向 sep pak 中装入多至 500mg 样品并调节溶液体积，该流出物可准备在 2 小时内冷冻干燥。

SEP PAK 平衡(BONDELUT,10G)

1. 使用实验室空气或校准的圆筒空气，以~40 滴/分钟的速度将 20ml 含有 25/75 $H_2O$/ACN 的溶液加到 sep.pak 上。你不能使用注射器的正压力，因为其不足以通过 sep pak 除去溶液。不能使 sep.pak 干燥。

2.按与＃1 相同的方式，立即通入 20ml(×2)和另外的 10ml 含有 70/30 $H_2O$/ACN 的溶液。不能使 sep.pak 干燥。在 sep.pak 的顶部保持一定量的溶液(~1mm)。

3.sep.pak 现已准备好装载样品。

MLAS 样品装载/分离和和离析

1.称重<500mg 样品，加入 2 液量打兰管瓶中，并加入 5ml70/30 $H_2O$/ACN。超声并充分混合。

2. 将样品装载到 Bond Elut 上，在空气源的正压下开始分离。用每份 2ml(×2)70/30 溶液冲洗管瓶并装到 sep.pak 上。在 sep.pak 的顶部保持~1mm 溶液。

3.在空气源的正压下，将 20ml70/30 以速度~40 滴/分钟加到 Bond Elut 上。用 6ml 和 8ml 重复该步骤，和若对杂质感性趣，收集流出物。

MLAS 分离和收集

1. 在空气源的正压下，将 20ml 含有 25/75$H_2O$/ACN 的溶液通入并收集流出物。

2. 用另外 20ml 和再用 10ml 重复该步骤。分离的部分含有纯的 MLAS。

3. 分离的 MLAS 现备于冷冻干燥，然后表征。

4.旋转蒸发直至除去 ACN，冷冻干燥剩余的水。该样品现备于色谱分析。

注意：为了最好地分离和离析，可能需要对有机调节剂的浓度进行调节。

蒸馏(DIS)

将一个5升带有24/40接头的三颈园底烧瓶装上磁性搅拌棒。向该烧瓶中加入少量沸碎片(Hengar颗粒,分类#136-C)。将带有24/40接头的91/2英寸长vigreux冷凝器放入烧瓶的中央颈中。将水冷凝器接到vigreux冷凝器的顶部,vigreux冷凝器上装有带刻度的温度计。真空收集瓶接在冷凝器的端部。将一个玻璃塞放入5升烧瓶的一个侧臂中,带刻度的温度计放入另一个侧臂中。用铝箔包住烧瓶和vigreux冷凝器。向该5升烧瓶中,加入2270g烷基苯混合物,其含有GC方法定义的10%或更多杂质。连接真空泵的真空管路与收集瓶相接。搅拌在5升烧瓶中的烷基苯混合物并给该系统提供真空。一旦达到最大的真空(通过量表测定,至少1英寸Hg压力或更低),用电加热罩加热烷基苯混合物。收集两部分蒸馏物。按在vigreux柱顶部的带刻度温度计测定的,部分A是在约25℃-90℃收集的。按在vigreux柱顶部的带刻度温度计测定的,部分B是在约90℃-155℃收集的。部分A和釜中的残留物(高沸点)被排掉。部分B(1881g)含有所关心的烷基苯混合物。根据实践人员的需要,可测量该方法,为了由NMR方法NMR1和NMR2评定,条件是在蒸馏后保留足够量的烷基苯混合物。

酸化(AC)

通过普通方法诸如用HCl或硫酸在溶剂中反应或通过使用酸性树脂诸如Amberlys 15来酸化烷基苯磺酸盐。酸化对于本领域技术人员是常规的操作。在酸化除去所有溶剂后,特别是一些水分,使得样品无水和不含溶剂。

注意:对于所有以下的NMR实验方法,NMR光谱的向内或向外的化学位移是参照在$CDCl_3$中的TMS,即氯仿。

NMR1

$^{13}C$-NMR烷基苯混合物的2/3-苯基指数

将400mg烷基苯混合物样品溶解在含有作为参照的1% v/v TMS的1ml无水氘化氯仿中并放入标准NMR管中。在300$MH_z$NMR光谱仪上,对样品运行$^{13}C$-NMR,使用20秒循环时间,$40^0$ $^{13}C$脉冲宽度和门控异核核糖核酸去藕法。记录至少2000次扫描。积分在约145.00ppm-150.00ppm之间的$^{13}C$-NMR光谱区域。由以下等式定义烷基苯混合物的2/3-苯基指数:

2/3-苯基指数 = (约 147.65ppm-148.05ppm 之间的积分)/(约 145.70ppm-146.15ppm 的积分) × 100

NMR2

$^{13}$C-NMR2-甲基-2-苯基指数

将 400mg 无水烷基苯混合物样品溶解在含有作为参照的 1% v/v TMS 的 1ml 无水氘化氯仿中并放入标准 NMR 管中。在 300MHzNMR 光谱仪上，对样品运行 $^{13}$C-NMR，使用 20 秒循环时间，40$^{0}$ $^{13}$C 脉冲宽度和门控异核核糖核酸去藕法。记录至少 2000 次扫描。积分在约 145.00ppm-150.00ppm 之间的 $^{13}$C-NMR 光谱区域。由以下等式定义烷基苯混合物的 2-甲基-2-苯基指数:

2-甲基-2-苯基指数 = (约 149.35ppm-149.80ppm 之间的积分)/(约 145.00ppm-150.00ppm 的积分)

NMR3

$^{13}$C-NMR 烷基苯磺酸混合物的 2/3-苯基指数

将 400mg 无水烷基苯磺酸混合物样品溶解在含有作为参照的 1% v/v TMS 的 1ml 无水氘化氯仿中并放入标准 NMR 管中。在 300MHzNMR 光谱仪上，对样品运行 $^{13}$C-NMR，使用 20 秒循环时间，40$^{0}$ $^{13}$C 脉冲宽度和门控异核核糖核酸去藕法。记录至少 2000 次扫描。积分在约 152.50ppm-156.90ppm 之间的 $^{13}$C-NMR 光谱区域。由以下等式定义烷基苯磺酸混合物的 2/3-苯基指数:

2/3-苯基指数 = (约 154.40ppm-154.80ppm 之间的积分)/(约 152.70ppm-153.15ppm 的积分) × 100

NMR4

$^{13}$C-NMR 烷基苯磺酸混合物的 2-甲基-2-苯基指数

将 400mg 无水烷基苯磺酸混合物样品溶解在含有作为参照的 1% v/v TMS 的 1ml 无水氘化氯仿中并放入标准 NMR 管中。在 300MHzNMR 光谱仪上，对样品运行 $^{13}$C-NMR，使用 20 秒循环时间，40$^{0}$ $^{13}$C 脉冲宽度和门控异核核糖核酸去藕法。记录至少 2000 次扫描。积分在约 152.50ppm-156.90ppm 之间的 $^{13}$C-NMR 光谱区域。由以下等式定义烷基苯磺酸混合物的 2-甲基-2-苯基指数:

2-甲基-2-苯基指数 = (约 156.40ppm-156.65ppm 之间的积分)/(约 152.50ppm-156.90ppm 的积分)

洗涤剂组合物详述

本发明新的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物可掺入清洗组合物中，一般本文称为“洗涤剂组合物”是因为这种组合物优选用于清洗衣服，特别是在家用洗衣机中或用于手洗应用。这些组合物可以是任何常规形式，即液体、粉末、附聚物、膏体、片、条、凝胶或颗粒形式。

本发明洗涤剂组合物更一般地用于宽范围的消费清洗产品组合物中，包括粉末、液体、颗粒、凝胶、膏体、片、袋形物、条、以双室容器提供的类型、喷雾剂或泡沫洗涤剂和其它均匀或多相消费清洗产品形式。它们可通过手使用或施用和/或以单位或自由变化的计量施用，或通过自动给料装置施用，或用于设备诸如洗衣机或洗餐具机中或可用于公共机构的清洗范畴，包括例如在公共设施中的个人清洗，洗瓶、外科设备的清洗或电部件的清洗。它们可用于含水和非水清洗系统中。它们可具有宽范围的 pH，例如约 2－12 或更高，但具有 pH 为约 8－11 的碱性洗涤剂组合物是其中优选的实施方案，它们可具有宽范围的碱度储备，其可包括如在诸如疏通排水管中使用的非常高的碱度储备，其中每 100 克配方可存在 10 克 NaOH 当量，可在 1－10 克 NaOH 当量范围，和液体手用洗净剂的温和或低碱度范围，至酸性诸如在酸性硬表面洗净剂中的酸性范围。包括高泡沫和低泡沫洗涤剂类型，以及用于所有已知的含水和非水消费品清洗方法中的类型。

消费品清洗组合物描述在“表面活性剂科技丛书”，Marcel Dekker，纽约，第 1－67 卷和更高编号的卷中。特别是液体组合物详细地描述在第 67 卷中，“液体洗涤剂”，Kuo-Yann Lai 编辑，1997，ISBN 0-8247-9391-9，其在本文引用作参考。更经典的配方，特别是颗粒类型，描述在“包括沸石助洗剂和其它新材料的洗涤剂制造”中，M.Sittig 编辑，Noyes Data 公司，1979，其在本文引用作参考。还参见 Kirk Othmer 的“化学工艺百科全书”。

本文消费品清洗组合物(洗涤剂组合物)非限制地包括:

轻垢型液体洗涤剂(LDL):这些组合物包括含有改善表面活性的镁离子的 LDL 组合物(参见例如 WO97/00930A;GB2,292,562 A;US5,376,310；US5,269,974；US5,230,823；US4,923,635；

US4,681,704; US4,316,824; US4,133,779)和/或含有有机二胺和/或各种泡沫稳定剂和/或增泡剂诸如氧化胺的 LDL 组合物(参见例如 US4133779)和/或含有表面活性剂的皮感调节剂、润肤剂和/或酶类，包括蛋白酶；和/或抗菌剂的 LDL 组合物。更全面的专利目录给在表面活性剂科技丛书中，第 67 卷，第 240－248 页。

重垢液体洗涤剂(HDL)：这些组合物包括所谓的“结构化”或多相类型(参见例如

US 4,452,717; US 4,526,709; US 4,530,780; US 4,618,446; US 4,793,943; US 4,659,497; US 4,871,467; US 4,891,147; US 5,006,273; US 5,021,195; US 5,147,576; US 5,160,655)

和“非结构化”或各向同性液体类型，其一般可以是含水或非水类型(参见例如

EP 738,778 A; WO 97/00937 A; WO 97/00936 A; EP 752,466 A; DE 19623623 A; WO 96/10073 A; WO 96/10072 A; US 4,647,393; US 4,648,983; US 4,655,954; US 4,661,280; EP 225,654; US 4,690,771; US 4,744,916; US 4,753,750; US 4,950,424; US 5,004,556; US 5,102,574; WO 94/23009;

并可含有漂白剂(参见例如

US 4,470,919; US 5,250,212; EP 564,250; US 5,264,143; US 5,275,753; US 5,288,746; WO 94/11483; EP 598,170; EP 598,973; EP 619,368; US 5,431,848; US 5,445,756) 和/或酶 (参见例如 US 3,944,470; US 4,111,855; US 4,261,868; US 4,287,082; US 4,305,837; US 4,404,115; US 4,462,922; US 4,529,5225; US 4,537,706; US 4,537,707; US 4,670,179; US 4,842,758; US 4,900,475; US 4,908,150; US 5,082,585; US 5,156,773; WO 92/19709; EP 583,534; EP 583,535; EP 583,536; WO 94/04542; US 5,269,960; EP 633,311; US 5,422,030; US 5,431,842; US 5,442,100)

或不含漂白剂和/或酶。涉及重垢液体洗涤剂的其它专利列表或列在表面活性剂科技丛书，第 67 卷，第 309－324 页中。

重垢颗粒洗涤剂(HDG)：这些组合物包括所谓的“浓缩”或附聚或其它非喷雾干燥的组合物，以及所谓的“松散”或“密实”的喷雾干燥颗粒或喷雾干燥类型。包括磷酸盐和非磷酸盐类型。这种洗涤剂可包括更普通的基于阴离子表面活性剂的类型或可以是所谓的“高非

离子表面活性剂”类型，其中通常在吸收剂诸如沸石或其它多孔无机盐中或其上载有非离子表面活性剂。例如 HDG 的制备公开在 EP 753,571 A; WO 96/38531 A; US 5,576,285; US 5,573,697; WO 96/34082 A; US 5,569,645; EP 739,977 A; US 5,565,422; EP 737,739 A; WO 96/27655 A; US 5,554,587; WO 96/25482 A; WO 96/23048 A; WO 96/22352 A; EP 709,449 A; WO 96/09370 A; US 5,496,487; US 5,489,392 和 EP 694,608 A.

“柔软剂”(STW)：这些组合物包括各种粒状或液态(参见例如 EP 753,569 A; US 4,140,641; US 4,639,321; US 4,751,008; EP 315,126; US 4,844,821; US 4,844,824; US 4,873,001; US 4,911,852; US 5,017,296; EP 422,787)全过程柔软化的洗涤产品类型和一般可具有有机(例如四取代的)或无机(例如粘土)柔软剂。

硬表面洗净剂(HSC)：这些组合物包括所有用途的洗净剂，诸如霜类洗净剂和液态所有用途的洗净剂；喷雾型的所有用途的洗净剂，包括玻璃和瓷砖洗净剂和漂白喷雾型洗净剂；和浴室洗净剂，包括去霉、含漂白剂、抗菌、酸性、中性和碱性类型。参见，例如 EP743280A; EP743279A。酸性洗净剂包括 WO96/34938A 的那些。

条皂(BS&HW)：这些组合物包括个人清洗条以及所谓的洗衣条(参见，例如 WO96/35772A)；包括合成和基于皂的类型和含有柔软剂的类型(参见 US5500137 或 WO96/01889A)；这种组合物可包括由普通制皂技术制备的那些，诸如压条和/或多种非常规的技术诸如浇铸、将表面活性剂吸附到多孔载体中等。还包括其它条皂(参见例如 BR9502668; WO96/04361A;WO96/04360A; US5540852)。其它手洗洗涤剂包括在 GB2292155A 和 WO96/01306A 中描述的那些。

洗发剂和调理剂(S&C)：(参见例如 WO96/37594A; WO96/17917A; WO96/17590A; WO96/17591A)。这种组合物一般包括简单的洗发剂和所谓的“二合一”或含有调理剂的类型。

液体皂(LS)：这些组合物包括所谓的“抗菌”和常规类型，以及含有或不含皮肤调理剂的那些和包括适用于泵给料器的类型，和通过其它装置诸如公共场所使用的壁挂式装置给料的那些。

织物柔软剂(FS)：这些组合物包括常规液体和液体浓缩类型(参

明某些优选的洗涤剂组合物按法规要求应当不含硼和/或不含磷。按组合物的重量计，辅助物的含量为约 0.00001% - 99.9%。根据预期的应用，总组合物的用量可宽范围变化，例如从在溶液中的几 ppm 至纯净清洗组合物向清洗表面的所谓“直接应用”。

普通的辅助组分包括助洗剂、表面活性剂、酶、聚合物、漂白剂、漂白活化剂、催化材料等，不包括上文已定义的作为本发明组合物必要组分的一部分的任何材料。本文其它的辅助组分可包括增泡剂、抑泡剂(消泡剂)等、各种活性组分或特殊的材料例如分散剂聚合物(例如从 BASF 公司或 Rohm&Haas 购得）、色粒、银器护理剂、防晦暗剂和/或防腐蚀剂、染料、填料、杀菌剂、碱源、水溶助长剂、抗氧化剂、酶稳定剂、香料前体、香料、增溶剂、载体、加工助剂、颜料和用于液体配方的溶剂，它们在下文被详细描述。

非常典型地，本发明洗衣或清洗组合物例如洗衣洗涤剂、洗衣洗涤剂添加剂、硬表面清洁剂、合成和基于皂的洗衣条、织物柔软剂和处理织物的液体、固体和各种类型处理产品都需要几种辅助组分，但某些简单配制的产品，例如漂白添加剂，可能只需要例如本文所述的氧漂白剂和表面活性剂。适合的洗衣或清洗辅助物和方法的综合目录可参见 1997 年 7 月 21 日申请并转让给 Procter&Gamble 的美国临时专利申请 60/053318。

去污表面活性剂 - 本发明组合物最好包括作为必要表面活性剂混合物的辅助表面活性剂的去污表面活性剂。由于本发明是与表面活性剂相关，在本发明洗涤剂组合物的优选实施方案的描述中，表面活性剂材料是与非表面活性剂辅助组份分开描述和计算。去污表面活性剂详尽地描述在 1975 年 12 月 30 日，Laughlin 等的 US3929678，和 1981 年 3 月 31 日的 Murphy 的 US4259217；“表面活性剂科技”丛书，Marcel Dekker，Inc，纽约和 Basel；“表面活性剂手册”，M.R. Porter. Chapman 和 Hall，第 2 版，1994；“消费品中的表面活性剂” J. Falbe 编辑，Springer-Verlag，1987；和转让给 Procter&Gamble 的许多涉及洗涤剂的专利和其它洗涤剂和消费品制造商。

本发明去污表面活性剂包括在洗涤纺织品中用作洗净剂的已知的阴离子、非离子、两性离子或两性类型，但不包括完全无泡沫或完全不溶性的表面活性剂（但这些可用作任选的辅助组分）。对于本发

见例如EP754749A;WO96/21715A;US5531910;EP705900A;US5500138)以及添加到干燥器或载在基片上的类型(参见例如 US5562847;US559088; EP704522A)。其它织物柔软剂包括固体(参见例如US5505866)。

还包括特殊用途的洗净剂(SPC),包括家用干燥清洗体系(参见例如 WO96/30583A; WO96/30472A; WO96/30471A; US5547476; WO96/37652A);用于洗衣的漂白预处理产品(参见EP751210A);织物护理预处理产品(参见例如 EP752469A);液体精细织物洗涤剂类型,特别是高发泡种类;洗餐具的漂清助剂;液体漂白剂包括氯型和氧型漂白剂,和消毒剂、漱口剂、假牙洗净剂(参见例如WO96/19563A;WO96/19562A)、汽车和地毯洗净剂或洗发剂(参见例如EP751213A; WO96/15308A),护发素,浴用胶、泡沫浴和个人护理洗净剂(参见例如

WO 96/37595 A; WO 96/37592 A; WO 96/37591 A; WO 96/37589 A; WO 96/37588 A; GB 2,297,975 A; GB 2,297,762 A; GB 2,297,761 A; WO 96/17916 A; WO 96/12468 A)

以及金属洗净剂;以及清洗辅助物诸如漂白添加剂和“污渍-棒”或其它预处理类型,包括特殊的泡沫类型洗净剂(参见,例如EP753560A; EP753559A; EP753558A; EP753557A; EP753556A)和防褪色处理(参见WO96/03486A; WO96/03481A; WO96/03369A)。

含有持久香料的洗涤剂(参见,例如 US5500154; WO96/02490)日趋流行,还预见了它们与本发明表面活性剂混合物结合使用。

洗衣或清洗辅助材料和方法

一般,洗衣或清洗辅助组分是将仅含有最少量必要组份(这里是必要的改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物)的组合物转换成适用于洗衣或其它消费品清洗用途的组合物所需的任何物质。在优选的实施方案中,洗衣或清洗辅助组分是本领域技术人员容易知道的那些,其完全具有洗衣或清洁产品特性,尤其是预期由消费者在家庭中直接使用的洗衣或清洁产品的特性。

这些附加组分的准确性质和其掺入量将取决于组合物的物理形式和使用组合物的清洗操作的性质。

优选辅助组分,若使用,与漂白剂应当具有良好的稳定性。本发

明目的，被认为是任选的表面活性剂类型的实例是与清洗表面活性剂相比相对不常用的那些，包括例如常用的织物柔软剂例如二十八烷基二甲基氯化铵。

更详细地讲，本发明有用的去污表面活性剂，一般含量为约1%－55%重量，适合包括：(1)常规烷基苯磺酸盐，包括硬(ABS,TPBS)或直链类型，其由已知方法诸如各种HF或固体HF,例如DETAL®(UOP)方法制备的，或使用其它Lewis酸催化剂，例如$AlCl_3$制备的，或使用酸性二氧化硅/氧化铝制备的或由氯代烃制备的；(2)链烯烃磺酸盐，包括α-链烯烃磺酸盐和由脂肪酸和脂肪酸酯衍生得到的磺酸盐；(3)烷基或链烯基磺基琥珀酸盐，包括二酯和半酯类型以及磺基琥珀酰胺酸盐和其它磺酸盐/羧酸盐表面活性剂类型，例如由乙氧基化醇和烷醇酰胺衍生得到的磺基琥珀酸盐；(4)石蜡或烷烃磺酸盐和烷基或链烯基羧基磺酸盐类型，包括亚硫酸氢盐与α-链烯烃的加成物；(5)烷基萘磺酸盐；(6)烷基羟乙磺酸盐和烷氧基丙磺酸盐，以及羟乙磺酸脂肪酸酯、乙氧基化羟乙磺酸脂肪酸酯和其它的酯磺酸盐，例如3-羟基丙磺酸酯或AVANEL S类型；(7)苯、枯烯、甲苯、二甲苯和萘磺酸盐，因它们的增溶性质而特别有用；(8)烷基醚磺酸盐；(9)烷基酰胺磺酸盐；(10)a-磺基脂肪酸盐或酯和磺基脂肪酸内酯；(11)烷基甘油基磺酸盐；(12)木质素磺酸盐；(13)石油磺酸盐；有时称为重烷基化磺酸盐；(14)氧化二苯二磺酸盐；(15)直链或支链烷基硫酸盐或链烯烃硫酸盐；(16) 烷氧基化烷基或烷基酚硫酸盐和相应的聚烷氧基化物，有时称为烷基醚硫酸盐，以及链烯基烷氧基硫酸盐或链烯基聚烷氧基硫酸盐；(17)烷基酰胺硫酸盐或链烯基酰胺硫酸盐，包括硫酸化的烷醇酰胺和它们的烷氧基化物和聚烷氧基化物；(18)硫酸化的油，硫酸化的烷基甘油酯、硫酸化的烷基多苷或硫酸化的糖衍生的表面活性剂；(19)烷基烷氧基羧酸盐和烷基聚烷氧基羧酸盐，包括半乳糖醛酸盐；(20)烷基酯羧酸盐和链烯基酯羧酸盐；(21)烷基或链烯基羧酸盐，特别是常规的皂和α，ω－二羧酸盐，还包括烷基-和链烯基琥珀酸盐；(22)烷基或链烯基酰胺烷氧基-和聚烷氧基羧酸盐；(23)烷基和链烯基酰氨基羧酸盐表面活性剂类型，包括肌氨酸盐、氨基乙磺酸盐、甘氨酸盐、氨基丙酸盐和亚氨基丙酸盐；(24)酰胺皂，有时称为脂肪酸氨氰；(25)烷基聚氨基羧酸盐；(26)基于磷的表面活性

剂，包括烷基或链烯基磷酸酯，烷基醚磷酸酯盐，包括它们的烷氧基化衍生物，磷脂酸盐、烷基膦酸盐、烷基二(聚氧亚烷基链烷醇)磷酸酯盐、两性磷酸酯盐，例如卵磷脂；和磷酸盐/羧酸盐、磷酸盐/硫酸盐和磷酸盐/磺酸盐类型；(27)Pluronic-和 Tetronic-型的非离子表面活性剂；(28)所谓的 EO/PO 嵌段聚合物，包括二嵌段和三嵌段 EPE 和 PEP 类型；(29)脂肪酸聚乙二醇酯；(30)封端和不封端的烷基或烷基酚乙氧基化物、丙氧基化物和丁氧基化物，包括脂肪醇聚乙二醇醚；(31)特别是用作调节粘度的表面活性剂或作为其它表面活性剂的未反应组分存在的脂肪醇；(32)N-烷基多羟基脂肪酸酰胺，特别是烷基 N-烷基葡糖酰胺；(33)由单-或多糖或失水山梨糖醇衍生得到的非离子表面活性剂，特别是烷基多苷，以及蔗糖脂肪酸酯；(34)乙二醇-、丙二醇-、甘油-和聚甘油-酯和它们的烷氧基化物，特别是甘油醚和脂肪酸/甘油单酯和二酯；(35)乙醛糖酸酰胺表面活性剂；(36)烷基琥珀酰亚胺表面活性剂类型；(37)炔醇表面活性剂，例如 SURFYNOLS；(38)烷醇酰胺表面活性剂，和它们的烷氧基化衍生物，包括脂肪酸烷醇酰胺和脂肪酸烷醇酰胺聚二醇醚；(39)烷基吡咯烷酮；(40)烷基氧化胺，包括烷氧基化或聚烷氧基化氧化胺，和由糖衍生的氧化胺；(41)烷基氧化膦；(42)亚砜表面活性剂；(43)两性磺酸盐，特别是磺基甜菜碱；(44)甜菜碱型的两性表面活性剂，包括氨基羧酸盐衍生的类型；(45)两性硫酸盐，例如烷基氨基聚乙氧基硫酸盐；(46)脂肪或石油衍生的烷基胺和胺盐；(47)烷基咪唑啉；(48)烷基酰氨基胺和它们的烷氧基化物和聚烷氧基化物衍生物；和(49)常规的阳离子表面活性剂，包括水溶性的烷基三甲基铵盐。另外，还包括不太通用的表面活性剂类型，例如(50)烷基酰氨基氧化胺、羧酸盐和季铵盐；(51)仿照本文上述更常规的任何非糖类型制造的糖衍生的表面活性剂；(52)氟表面活性剂；(53)生物表面活性剂；(54)有机硅或氟化碳表面活性剂；(55)非上述氧化二苯二磺酸盐的孪生表面活性剂，包括由葡萄糖衍生的那些；(56)聚合表面活性剂，包括两性聚羧基甘氨酸盐；和(57)两端亲水基表面活性剂，简而言之，用于水洗或非水洗的已知的任何表面活性剂。

在任何上述去污表面活性剂中，疏水链一般在通常的 $C_8-C_{20}$ 范围，通常优选在 $C_8-C_{18}$ 范围的链长，特别是当洗涤在冷水中进行时。

对于常规用途而言，链长和烷氧基化度的选择讲授在标准教科书中。当去污表面活性剂是盐时，可存在任何相容性的阳离子，包括H(即，可使用酸或可能为酸性的表面活性剂的部分酸形式)、Na、K、Mg、铵或烷醇铵或阳离子的混合物。通常优选具有不同电荷的去污表面活性剂的混合物，尤其是阴离子/阳离子、阴离子/非离子，阴离子/非离子/阳离子，阴离子/非离子/两性，非离子/阳离子和非离子/两性表面活性剂的混合物。另外，通常为了获得冷水洗涤的理想结果，任何单一的去污表面活性剂可用其它类似的具有不同链长、不饱和度或支化度、烷氧基化度（特别是乙氧基化）、取代基例如醚氧原子嵌入疏水部分或其任何组合的去污表面活性剂的混合物来代替。

上述去污表面活性剂中优选的是：$C_9-C_{20}$直链烷基苯磺酸、钠和铵盐，特别是直链仲烷基 $C_{10}-C_{15}$ 苯磺酸钠，但在某些地区可使用ABS(1)；链烯烃磺酸盐(2)，即由链烯烃，特别是 $C_{10}-C_{20}$ α-链烯烃与三氧化硫反应，然后中和和水解反应产物制备的物质；$C_7-C_{12}$二烷基磺基琥珀酸钠和铵，(3)；烷基单磺酸盐，(4)，例如由 $C_8-C_{20}$ α-链烯烃与亚硫酸氢钠反应得到的那些和由石蜡与 $SO_2$ 和 $Cl_2$ 反应，然后用碱水解形成无规则磺酸盐得到的那些；α-磺基脂肪酸盐或酯(10)；烷基甘油磺酸钠(11)，特别是由牛油或椰子油衍生的高级醇和由石油衍生的合成醇的那些醚；烷基或链烯基硫酸盐(15)，其可以是伯或仲、饱和或不饱和、支链或非支链的。当支化时，这种化合物可以是无规则或有规则的。当是仲位化合物时，它们优选具有式 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ 和 $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$，其中 x 和(y+1)是至少为 7 的整数，优选至少为 9，M是水溶性阳离子，优选钠。当为不饱和时，诸如油基硫酸盐是优选的。而烷基硫酸钠和铵，特别是通过硫酸化例如由牛油或椰子油生产的 $C_8-C_{18}$ 醇产生的那些也是适用的；还优选的是烷基或链烯基醚硫酸盐(16)，特别是具有约 0.5 摩尔或更高乙氧基化度，优选 0.5-8 的乙氧基硫酸盐；烷基醚羧酸盐(19)，特别是 EO 1-5 乙氧基羧酸盐；皂或脂肪酸(21)，特别是水溶性更好的类型；氨基酸型的表面活性剂(23)，例如肌氨酸盐，特别是油基肌氨酸盐；磷酸酯(26)；烷基或烷基酚乙氧基化物，丙氧基化物和丁氧基化物(30)，特别是乙氧基化物“AE”，包括所谓窄峰分布的烷基乙氧基化物和 $C_6-C_{12}$ 烷基酚烷氧基化物，以及脂族伯或仲直链

或支链 $C_8$－$C_{18}$醇与环氧乙烷的产物，一般 2－30EO；N-烷基多羟基脂肪酸酰胺，特别是 $C_{12}$－$C_{18}$N-甲基葡糖酰胺(32)，参见 WO9206154，和 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，例如 $C_{10}$－$C_{18}$N-(3-甲氧基丙基)葡糖酰胺，而 N-丙基至 N-己基 $C_{12}$－$C_{18}$葡糖酰胺可用于需要低发泡时；烷基多苷(33)；氧化胺(40)，优选烷基二甲基胺 N-氧化物和它们的二水合物；磺基甜菜碱或“sultaines”(43)；甜菜碱(44)；和孪生表面活性剂。

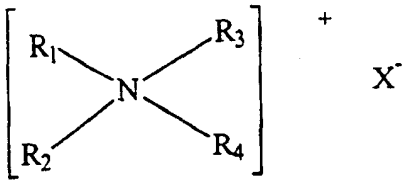
适合用于本发明的阳离子表面活性剂是那些具有一个长链烃基的表面活性剂。这种阳离子辅助表面活性剂的实例包括铵盐辅助表面活性剂例如烷基二甲基卤化铵，以及具有下式的那些辅助表面活性剂：

$$[R^2(OR^3)_y][R^4(OR^3)_y]_2R^5N^+X^-$$

其中 $R^2$ 是在其烷基链中含有 8－18 个碳原子的烷基或烷基苄基，每个 $R^3$ 选自 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CH_2CH(CH_2OH)-$、$-CH_2CH_2CH_2-$ 和其混合物；每个 $R^4$ 选自 $C_1$－$C_4$烷基、$C_1$－$C_4$羟烷基、由连接两个 $R^4$ 基团形成的苄基环结构、$-CH_2CHOH-CHOHCOR^6CHOHCH_2OH$，其中 $R^6$ 是己糖或分子量小于约 1000 的任何己糖聚合物基团，以及氢(当 y 不为 0 时)；$R^5$ 是与 $R^4$ 相同的基团，或者是烷基链，其中 $R^2$ 加 $R^5$ 的碳原子总数不多于约 18 个；每个 y 是 0 至约 10，并且 y 值总和为 0 至约 15；X 是任何一种相容的阴离子。

其它适合的阳离子表面活性剂的实例描述在以下文献中，所有这些文献的全部内容在本文引用作参考：M.C.出版公司，McCutheon's，洗涤剂&乳化剂，(北美编辑 1997)；Schwartz 等，表面活性剂，它们的化学和工艺，纽约：国内科学出版社，1949；美国专利 3155591；美国专利 3929678；美国专利 3959461，美国专利 4387090 和美国专利 4228044。

适合的阳离子表面活性剂的实例是对应于以下通式的那些：




其中 $R_1$、$R_2$、$R_3$ 和 $R_4$ 独立地选自 1－约 22 个碳原子的脂族基或具有

多至约 22 个碳原子的芳族基、烷氧基、聚氧化烯、烷基酰氨基、羟烷基、芳基或烷芳基；和 X 是成盐的阳离子诸如选自卤素(例如氯、溴)、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、乙醇酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根和烷基硫酸根的那些。脂族基除了碳和氢原子外，还可含有醚键和其它基团诸如氨基。长链脂族基，例如约 12 个碳原子或更多的那些可以是饱和或不饱和的。优选的是 $R_1$、$R_2$、$R_3$ 和 $R_4$ 独立地选自 C1 - 约 C22 烷基。特别优选的是含有两个长烷基链和两个短烷基链的阳离子材料或含有一个长烷基链和三个短烷基链的那些。在前句中描述的化合物中的长烷基链具有约 12 - 22 个碳原子，优选约 16 - 22 个碳原子，在前句中描述的化合物中的短烷基链具有 1 - 约 3 个碳原子，优选 1 - 约 2 个碳原子。

本发明阳离子去污表面活性剂的适宜含量为约 0.1% - 20%，优选约 1% - 15%，但较高的含量，例如高至约 30% 或更多，在非离子:阳离子型(即限制的或无阴离子型)配方中特别适用。然而，高度优选的组合物将低量，例如约 0.1% - 5%，优选不超过约 2% 的阳离子表面活性剂与本发明改进的烷基苯磺酸盐表面活性剂混合物结合。

另一类有用的表面活性剂是所谓的二阴离子物。这些是在表面活性剂分子中具有至少两个阴离子基的表面活性剂。一些适合的二阴离子表面活性剂进一步描述在 1996 年 7 月 28 日申请的现未结案的美国申请序号: 60/020503（卷号 6160P），60/020772（卷号 6161P），60/020928（卷号 6158P），60/020832（卷号 6159P）和 60/020773（卷号 6162P),和 1996 年 8 月 8 日申请的 60/023539(卷号 6192P),60/023493（卷号 6194P），60/023540（卷号 6193P）和 60/023527（卷号 6195P），其公开内容在本文引用作参考。

此外并优选，表面活性剂可以是支化烷基硫酸盐、支化烷基烷氧基化物、支化烷基烷氧基化硫酸盐。这些表面活性剂还描述在 1997 年 10 月 14 日申请的律师卷号为 6881P 的申请号 60/061971，1997 年 10 月 14 日申请的律师卷号为 6882P 的申请号 60/061975，1997 年 10 月 14 日申请的律师卷号为 6883P 的申请号 60/062086，1997 年 10 月 14 日申请的律师卷号为 6884P 的申请号 60/061916，1997 年 10 月 14 日申请的律师卷号为 6885P 的申请号 60/061970，1997 年 10 月 14 日申请的律师卷号为 6886P 的申请号 60/062407。其它适

合的中链支化的表面活性剂可参见美国专利申请序号 60/032035（卷号 6401P），60/031845（卷号 6402P），60/031916（卷号 6403P），60/031917（卷号 6404P），60/031761（卷号 6405P），60/031762（卷号 6406P）和 60/031844（卷号 6409P）。这些支化表面活性剂与常规直链表面活性剂的混合物也适合用于本发明组合物中。

按洗涤剂组合物的重量计，本发明阴离子去污表面活性剂的适宜含量范围是约 1% - 约 50% 或更高，优选约 2% - 约 30%，更优选约 5% - 约 20%。

本发明非离子去污表面活性剂的适宜含量是约 1% - 约 40%，优选约 2% - 约 30%，更优选约 5% - 约 20%。

在混合物中，阴离子:非离子表面活性剂的适宜重量比包括 1.0:9.0 - 1.0:0.25，优选 1.0:1.5 - 1.0:0.4。

在混合物中，阴离子:阳离子表面活性剂的适宜重量比包括 50:1 - 5:1，更优选 35:1 - 15:1。

本发明阳离子去污表面活性剂的适宜含量是约 0.1% - 约 20%，优选约 1% - 约 15%，尽管更高的含量，例如高至约 30% 或更高也可以使用，特别是在非离子:阳离子（即受限的或无阴离子表面活性剂）制剂中。

两性或两性离子去污表面活性剂当存在时，按洗涤剂组合物重量计，通常适用的含量范围是约 0.1% - 约 20%。通常其量限制到约 5% 或更低，特别是当两性表面活性剂昂贵时。

去污酶 - 本发明洗涤剂组合物中优选包含酶以达到各种目的，包括从底物上除去蛋白质基、碳水化合物基或甘油三酯基污渍，以及为了避免在织物洗涤过程中脱落的染料迁移，和为了织物的复原。适用于本发明洗涤剂的最近公开的酶包括漂白剂/淀粉酶/蛋白酶混合体（EP755999A; EP756001A; EP756000A）；软骨素酶（EP747469A）；蛋白酶变体（WO96/28566A；WO96/28557A；WO96/28556A；WO96/25489A）；木聚糖酶（EP709452A）；角蛋白酶（EP747470A）；脂肪酶（GB2297979A; WO96/16153A; WO96/12004A ;EP698659A; WO96/16154A）；纤维素酶（GB2294269A; WO96/27649A; GB2303147A）；热还原剂酶（thermitase）（WO96/28558A）、。更一般地，适当的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、过氧化物酶、木聚糖酶、

角蛋白酶、软骨素酶、热还原剂酶、角质素酶以及它们的混合物，它们可来自任何适当的来源，例如植物、动物、细菌、霉菌和酵母源。它们最佳的选择受某些因素影响，如pH－活性和/或最佳稳定性、热稳定性、和对活性洗涤剂和助洗剂等的稳定性。在该方面，细菌或霉菌酶是优选的，如细菌淀粉酶和蛋白酶，和霉菌纤维素酶。适合的酶还描述在美国专利5677272，5679630，5703027，5703034，5705464，5707950，5707951，5710115，5710116，5710118，5710119和5721202中。

本文中使用的“洗涤酶”是指在洗衣、硬表面清洗或个人护理洗涤剂组合物中具有洗涤、去污渍或其它有益效果的任何酶。优选的洗涤酶是水解酶如蛋白酶，淀粉酶和脂肪酶。优选的用于洗衣用途的酶包括，但不局限于，蛋白酶，纤维素酶，脂肪酶和过氧化物酶。高度优选的是淀粉酶和/或蛋白酶，包括通常商业可购得的类型和改进的类型，虽然越来越多的漂白剂经过不断的改进具有可相容性，但仍保留一定程度的漂白剂失活敏感度。

在洗涤剂或洗涤添加剂组合物中通常掺入足够量的酶以提供“有效清洗量”。术语“有效清洗量”指能够在底物如织物、餐具等上提供清洗、去除污渍、去污垢，增白，除臭或变新改善效果的任何数量。在目前商业制剂的实际情况中，每克洗涤剂组合物的活性酶的一般数量是高达约5毫克重量，更典型的是0.01毫克至3毫克。换句话说，本文中的组合物一般包括0.001%至5%，优选0.01%－1%（重量）商业酶制剂。蛋白酶通常以在每克组合物中足以提供0.005至0.1Anson单位（AU）的活性的含量存在于该商品制剂中。对于某些洗涤剂，可能需要增加这种商业制剂的活性酶含量，以便使没有催化的活性物质的总量最小，由此改善去斑/成膜性或其它最终结果。在高浓缩的洗涤剂配方中也需要更高的活性量。

适宜的蛋白酶的例子为枯草杆菌蛋白酶，它是由枯草芽胞杆菌和地衣型芽胞杆菌的特殊菌株得到。另一种适当的蛋白酶是由杆菌菌株得到，它在pH8－12范围内具有最大活性，它由丹麦的Novo Industries A/S公司开发并以ESPERASE®销售，下文中称为“Novo”。这种酶和类似酶的制备描述在Novo公司的英国专利说明书GB1243784中。其它适当的蛋白酶包括来自Novo的ALCALASE®和SAVINASE®，和

来自荷兰的International Bio-Synthetics, Inc.的MAXATASE®; 以及描述在1985年1月9日的欧洲专利申请130756A中的蛋白酶A,和描述在1987年4月28日的欧洲专利申请303761A和1985年1月9日的欧洲专利申请130756A中的蛋白酶B。同时参见描述在Novo的WO 9318140A中的来自杆菌NCIMB 40338的高pH蛋白酶。含有蛋白酶，一种或多种其它酶，和可逆蛋白酶抑制剂的酶洗涤剂描述在Novo的WO 9203529A中。其它优选的蛋白酶包括描述在P&G公司的WO9510591A中的那些蛋白酶。当需要时，如在P&G公司的WO 9507791中描述的，可以得到吸附降低和水解增强的蛋白酶。适合于本发明洗涤剂的类似胰蛋白酶的重组体蛋白酶描述在Novo的WO 9425583中。

具体而言，被称为“蛋白酶D”的特别优选的蛋白酶是具有在自然界中没有发现的氨基酸序列的羰基水解酶变体，它从羰基水解酶前体衍生得到，这种衍生是根据解淀粉芽孢杆菌枯草菌溶素的编号，用不同的氨基酸取代在所述羰基水解酶中相当于位置+76处的多个氨基酸残基，也优选结合取代相当于选自+99，+101，+103，+104，+107，+123，+27，+105，+109，+126，+128，+135，+156，+166，+195，+197，+204，+206，+210，+216，+217，+218，+222，+260，+265，和/或+274位置处的一个或多个氨基酸残基，如在Genencor International的1995年4月20日公布的WO95/10615中公开的。

适合的蛋白酶还描述在PCT公开文献：The Procter &Gamble Company的1995年11月9日公布的WO95/30010; The Procter & Gamble Company的1995年11月9日公布的WO95/30011; The Procter &Gamble Company 的1995年11月9日公布的WO95/29979。

适于本发明的淀粉酶包括，例如在Novo的英国专利说明书GB1296839中描述的α-淀粉酶; International Bio-Synthetics, Inc.的RAPIDASE®和Novo的TERMAMYL®。来自Novo的FUNGAMYL®是特别有用的。改善稳定性，例如氧化稳定性的酶工程是已知的。参见，例如《生物化学杂志》，第260卷，第11期，1985年6月，第6518-6521页。本发明组合物的某些优选的实施方案可以利用在洗涤剂中稳定性改善的淀粉酶，尤其是针对1993年在商业中使用的TERMAMYL®的参照点测定的氧化稳定性改善的淀粉酶。本发明中这些优选的淀粉酶具有

“稳定性增强”的淀粉酶的特征，与上面确定的参照点淀粉酶相比，其特征在于至少具有以下一种或多种可测得的改进：氧化稳定性，例如，在pH9－10的缓冲溶液中对过氧化氢/四乙酰基乙二胺的稳定性；热稳定性，例如，在通常的洗涤温度如约60℃下；或碱稳定性，例如在pH从约8至约11下。稳定性可以使用现有技术中公开的任何实验技术测定。参见，例如在WO 9402597中公开的参考文献。稳定性增强的淀粉酶可以从Novo或从Genencor International得到。本发明中一类非常优选的淀粉酶具有一共性，即使用定点诱变方法从一种或多种杆菌淀粉酶，尤其是杆菌α－淀粉酶衍生得到，而不论是否有一种，两种或多种淀粉酶菌株是直接前体。与上面确定的参照淀粉酶相比的氧化稳定性增强的淀粉酶优选用于尤其是漂白洗涤剂组合物中，更优选是用于与氯漂白剂不同的氧漂白剂洗涤剂组合物中。这种优选的淀粉酶包括（a）上文中引用的Novo的1994年2月3日的WO9402597中的淀粉酶，其可通过突变体被进一步说明，其中使用丙氨酸或苏氨酸，优选苏氨酸取代位于地衣型芽胞杆菌α－淀粉酶的197位置的蛋氨酸残基，被称为TERMAMYL®，或者是类似的母体淀粉酶，如解淀粉芽孢杆菌，枯草芽孢杆菌，或脂肪嗜热杆菌的同源位置变体；（b）由Genencor International描述的稳定性增强的淀粉酶，其描述在C. Mitchinson在1994年3月13－17日举行的第207次美国化学会全国会议上发表的题目为“抗氧化的α－淀粉酶”文章中。其中值得注意的是自动洗餐具洗涤剂中的漂白剂使α－淀粉酶失活，但氧化稳定性改善的淀粉酶已由Genencor从地衣型芽胞杆菌NCIB8061制得。蛋氨酸（Met）被确定为最可能被修饰的残基。Met每次取代一个，取代位置在8，15，197，256，304，366和438位，得到特殊的突变体，特别重要的是M197L和M197T，其中M197T变体是最稳定被表达的变体。测量了CASCADE®和SUNLIGHT®稳定性；（c）本发明中特别优选的淀粉酶包括如在WO 9510603A中描述的在直接母体中具有其它修饰的淀粉酶变种，其可以从Novo受让人处以DURAMYL®买到。其它特别优选的氧化稳定性增强的淀粉酶包括在Genencor International的WO 9418314和Novo的WO 9402597中描述的那些淀粉酶。可以使用任何其它的氧化稳定性增强的淀粉酶，例如，通过定点诱变从可以买到的淀

粉酶的已知嵌合的，混合的或简单的突变型母体形式衍生得到的。其它优选的酶修饰是可以接受的。参见Novo的WO 9509909A。

其它淀粉酶包括在WO95/26397和Novo Nordisk 的未结案申请PCT/DK 96/00056中描述的那些。用于本发明洗涤剂组合物中的具体淀粉酶包括α-淀粉酶，其特征在于通过Phadebas®α-淀粉酶活性检验测定，在25℃－55℃和pH值在8－10范围下，其比活度大于Termamyl®比活度的至少25％。（这种Phadebas®α-淀粉酶活性检验描述在WO95/26397的第9－10页）。本发明还包括与在该参考文献中的SED ID目录中所示的氨基酸序列至少80％同源的α-淀粉酶。这些酶，按总组合物的重量计，优选以0.00018%-0.060%纯酶，更优选0.00024%-0.048%纯酶含量掺入洗衣洗涤剂组合物中。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌类型的纤维素酶，优选它们具有 5－9.5 的最佳 pH 范围。Barbesgoard 等人的 1984 年 3 月 6 日授权的美国专利 US4435307 公开了来自 Humicola insolens 或腐植霉菌株DSM1800或者属于气单胞菌属产生纤维素酶212的霉菌的适宜的霉菌纤维素酶，和由海生软体动物 Dolabella Auricula Solander 的肝胰腺中提取的纤维素酶。适宜的纤维素酶也公开在 GB-A-2075028; GB-A-2095275 和 DE-OS-2247832 中。CAREZYME®和 CELLUZYME®（Novo）是特别有用的。也参见 Novo 的 WO 9117243。

洗涤剂可使用的适宜脂肪酶包括由假单胞菌属族中的微生物，如司徒茨氏（stutzeri）假单胞菌 ATCC 19.154 产生的那些脂肪酶，如公开在英国专利GB-1372034中的那些。也参见在1978年2月24日特许公开的日本专利申请53-20487中的脂肪酶。这种脂肪酶可从Amano Pharmaceutical Co.Ltd. Nagoya, Japan 买到，商品名为脂肪酶P“Amano”或“Amano-P”。其它适当的商业脂肪酶包括Amano-CES，由色素杆菌viscosum得到的脂酶，例如，色素杆菌viscosum 变异的lipolyticum NRRLB 3673，它们来自Toyo Jozo Co.，Tagata，日本；色素杆菌viscosum脂酶，来自U. S. Biochemical Corp.，U.S.A.，和荷兰的Disoynth Co.，和由唐菖蒲假单胞菌（Pseudomonas gladioli）得到的脂酶 。由胎毛腐质菌（Humicola lanuginosa）衍生得到并且在商业上可由Novo（同样参见EP341947）买到的LIPOLASE®酶是本文中优选使用的脂肪酶。对过氧化物酶稳定的脂肪

酶和淀粉酶变体描述在Novo的WO 9414951A中。也参见WO 9205249和RD 94359044。

适用于本发明的角质酶描述在Genencor的WO 8809367A中。

过氧化物酶可以与氧源，例如，过碳酸盐、过硼酸盐、过氧化氢等结合使用，它们用于“溶液漂白”或避免在洗涤过程中从底物中脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中存在的其它底物上。已知的过氧化物酶包括辣根过氧化物酶、木质素酶，和卤代过氧化物酶如氯代或溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在Novo的1989年10月19日公开的WO 89099813A和Novo的WO 8909813A中。

各种酶物质和将它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法也公开在Genencor International的WO 9307263A和WO 9307260A，Novo的WO 8908694A，和1971年1月5日授权的McCarty等人的美国专利US3553139中。一些酶还公开在1978年7月18日授权的Place等人的美国专利US4101457和1985年3月26日授权的Hughes的美国专利US4507219中。用于液体洗涤剂配方的酶物质和它们掺入到这些配方中的方法，被公开在1981年4月14日授权的Hora等人的美国专利US4261868中。用于洗涤剂中的酶可用各种技术使其稳定化。酶稳定化技术公开并举例说明在1971年8月17日授权的Gedge等人的美国专利US3600319，EP199405和1986年10月29日公开的Venegas的欧洲专利EP200586中。酶稳定化体系也描述在例如美国专利US3519570中。产生蛋白酶、木聚糖酶和纤维素酶的有用的杆菌AC13描述在Novo的WO 9401532A中。

助洗剂－洗涤剂助洗剂优选包括在本发明组合物中，例如有助于控制在洗涤水中的矿物质，特别是Ca和/或Mg硬度，或有助于从表面除去和/或悬浮颗粒污垢，和有时提供碱性和/或缓冲作用。在固体配方中，助洗剂有时作为表面活性剂的吸收剂。另外，某些组合物根据预期的用途可完全用无论是有机或无机的水溶性助洗剂配制。

适合的硅酸盐助洗剂包括水溶性和水合固体类型，并且包括具有链结构、层结构或三维结构的那些以及无定形－固体硅酸盐或其它类型，例如特别适用于非结构化的液体洗涤剂中的那些。优选的是碱金属硅酸盐，特别是$SiO_2$:$Na_2O$比在1.6:1-3.2:1的那些液体和固体硅酸盐，包括比值为2的固体水合硅酸盐，其由PQ公司销售，商品名为

BRIESIL®，例如BRIESIL $H_2O$；和层状硅酸盐，例如在H. P. Rieck的1987年5月12日授权的US4664839中描述的那些。NaSKS-6，有时缩写为“SKS－6”是由Hoechst出售的结晶层状无铝δ-$Na_2SiO_5$形态的硅酸盐，其是颗粒洗衣组合物中特别优选的。见在DE-A-3417649和DE-A-3742043中的制备方法。其它的层状硅酸盐，例如那些具有通式$NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$的层状硅酸盐，其中M为钠或氢，x为1.9至4的数值，优选为2，y为0至20的数值，优选为0，也可以或作为替代用于本发明。从Hoechst购得的层状硅酸盐还包括NaSKS－5，NaSKS－7，和NaSKS－11，它们是α、β和γ形式的层状硅酸盐。其它的硅酸盐也是有用的，例如硅酸镁，其可作为颗粒品的松脆剂、作为漂白剂的稳定剂和作为控泡体系的组分。

还适合用于本发明的是合成结晶离子交换材料或其水合物，其具有链结构以及由以下通式以酐的形式表示的组成：$xM_2O.ySiO_2.zM'O$，其中M是Na和/或K，M'是Ca和/或Mg；y/x是0.5-2.0，z/x是0.005-1.0，如在Sakaguchi等的1995年6月27日授权的US5427711中讲授的。

硅铝酸盐助洗剂例如沸石，特别适用于颗粒洗涤剂中，但也可以掺入液体、膏或凝胶制品中。适用于本发明目的的是具有下列经验式的那些：$[M_z(AlO_2)_z(SiO_2)_v]\cdot xH_2O$

其中z和v是至少6的整数，M是碱金属，优选Na和/或K，z与v的摩尔比在1.0至0.5范围，x是15至264的整数。硅铝酸盐可以是结晶或无定形的、天然存在的或合成得到的。制备硅铝酸盐的方法公开在1976年10月12日授权的Krummel等人的美国专利US3985669中。优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以按沸石A、沸石P（B）、沸石X和所谓的沸石MAP（其在一定程度上不同于Zeolite P）买到。天然类型，包括斜发沸石，也可以使用。沸石A具有式：

$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot xH_2O$，其中x为20至30，尤其是27。脱水沸石（x＝0－10）也可以使用。优选硅铝酸盐具有直径0.1－10微米的粒度。

除了上述的硅酸盐和硅铝酸盐之外的或用于代替它们的洗涤剂助洗剂可任选地包括在本发明组合物中，例如有助于控制在洗涤水中的矿物质，特别是Ca和/或Mg硬度，或有助于从表面除去颗粒污垢。助洗剂可通过多种机理操作，包括与硬度离子形成可溶性的或不溶性

的配合物，通过离子交换，和通过提供比被洗涤的物品表面更适合于沉淀硬度离子的表面。助洗剂含量可宽范围地变化，这取决于组合物的最终用途和物理形式。加助洗剂的洗涤剂一般包含至少约 1% 助洗剂。液体配方一般包含约 5% - 约 50%，更一般是 5% - 35% 助洗剂。颗粒配方，按洗涤剂组合物重量计，一般包含约 10% - 约 80%，更一般是 15% - 50% 助洗剂。不排除助洗剂的更低或更高含量。例如，某些洗涤剂添加剂或高表面活性剂配方可不含助洗剂。

本发明适合的助洗剂可选自磷酸盐和聚磷酸盐，特别是钠盐；碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐和非碳酸钠或倍半碳酸钠的碳酸盐矿物质；有机单-、二-、三-、和四羧酸盐，特别是水溶性的非表面活性剂羧酸盐，它们是酸、钠、钾或烷醇铵的形式，以及低聚合的或水溶性低分子量聚合羧酸盐，包括脂族和芳族类型；和肌醇六磷酸。可以补充的还有硼酸盐，例如用于缓冲 pH 目的，或硫酸盐，特别是硫酸钠，和对产生含稳定的表面活性剂和/或助洗剂的洗涤剂组合物重要的任何其它的填料或载体。

可使用助洗剂混合物，有时称为“助洗剂体系”，其一般包含两种或多种常规助洗剂，任选地可补充螯合剂、pH 缓冲剂或填料，但是当本文中描述物质的含量时，后者这些物质通常被分别计算。关于表面活性剂和助洗剂在本发明洗涤剂中相对用量，优选助洗剂体系一般按表面活性剂与助洗剂的重量比为约 60:1 - 约 1:80 被配制。某些优选的洗衣洗涤剂具有所述比例在 0.90:1.0-4.0:1.0 范围，更优选在 0.95:1.0-3.0:1.0 范围。

当法规允许时，含磷洗涤剂助洗剂经常是优选的，包括，但不限于，聚磷酸的碱金属、铵和烷醇铵盐，实例是三聚磷酸盐、焦磷酸盐、玻璃状聚合的偏磷酸盐和膦酸盐。

适合的碳酸盐助洗剂包括如在1973年11月15日公开的德国专利申请2321001中公开的碱金属和碱土金属碳酸盐，但碳酸氢钠、碳酸钠、倍半碳酸钠和其它的碳酸盐矿物质例如天然碱，或碳酸钠与碳酸钙的任何适宜的复合盐，例如当为无水时具有组成为$2Na_2CO_3.CaCO_3$的那些，和甚至包括方解石、霰文石和球霰石的碳酸钙，特别是相对于致密的方解石具有高表面积的形式的那些，也是可以使用的，例如作为晶种或用于合成洗涤剂条中。

如本文描述的用于清洗组合物中适合的“有机洗涤剂助洗剂”包括多羧酸盐化合物，包括水溶性的非表面活性剂的二羧酸盐和三羧酸盐。更一般地，助洗剂多羧酸盐具有多个羧酸根基团，优选至少3个羧酸根基团。羧酸盐助洗剂可被配制成酸、部分中和的、中和的或高碱性的形式。当为盐的形式时，碱金属例如钠、钾和锂或烷醇铵盐是优选的。多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐，例如氧二琥珀酸盐，见Berg的1964年4月7日授权的美国专利US3128287和Lamberti等人的1972年1月18日授权的美国专利US3635830；1987年5月5日授权的Bush等人的美国专利US4663071中的"TMS/TDS"助洗剂和其它的醚羧酸盐，包括环状和脂环族化合物，如在美国专利US3923679；US3835163；US4158635；US4120874和US4102903中所描述的那些。

其它适合的有机洗涤剂助洗剂是醚羟基多羧酸盐，马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物；1，3，5－三羟基苯－2，4，6－三磺酸；羧基甲基氧基琥珀酸；多乙酸，如乙二胺四乙酸和次氮基三乙酸的各种碱金属、铵和取代铵盐，以及苯六甲酸，琥珀酸，聚马来酸，苯－1，3，5－三羧酸，羧甲基氧基琥珀酸和它们的水溶性盐。

柠檬酸盐，例如柠檬酸和其水溶性盐是例如用于重垢液体洗涤剂中重要的羧酸盐助洗剂，原因是它们可由再生资源得到和它们的生物降解能力。柠檬酸盐也可以用于颗粒组合物中，尤其是可以与沸石和/或层状硅酸盐结合使用。氧二琥珀酸盐在这些组合物和混合物中也是特别有用的。

在允许的情况下，特别是在用于手洗操作的条块配方中，可使用碱金属磷酸盐，例如三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。也可以使用膦酸盐助洗剂，例如乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸盐和其它公知的膦酸盐，例如美国专利US3159581；3213030；3422021；3400148和3422137中公开的那些，它们具有所需的抗积垢性质。

某些洗涤表面活性剂或它们短链的类似物还具有助洗剂作用。对于明确说明用途的化学式，当它们具有表面活性剂性能时，这些物质归结为洗涤表面活性剂。具有助洗剂功能的优选类型的说明例是：3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己烷二酸盐和相关的化合物，其公开在Bush，1986年1月28日的US4566984中。琥珀酸助洗剂包括$C_5$－$C_{20}$烷基和链烯基琥珀酸和其盐。琥珀酸盐助洗剂还包括月桂基琥珀酸盐、肉

豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐（优选）、2-十五碳烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐描述在欧洲专利申请86200690.5/0,200,263，1986年11月5日颁布。脂肪酸，例如$C_{12}-C_{18}$单羧酸也可以单独作为表面活性剂/助洗剂物质或与上述的助洗剂组合掺入本发明组合物中，特别是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂，以提供附加的助洗剂活性。其它适合的多羧酸盐公开在1979年3月13日授权的Crutchfield等人的美国专利US4144226和1967年3月7日授权的Diehl的美国专利US3308067中。也参见Diehl的美国专利US3723322。

可使用的其它类型的无机助洗剂材料具有式：$(M_x)_iCa_y(CO_3)_z$，其中x和i是1-15的整数，y是1-10的整数，z是2-25的整数，$M_i$是阳离子，其中至少一种是水溶性的，并且满足等式$\Sigma_{i=1-15}$（$x_i$乘$M_i$的价态）+2y=2z，以致该式具有中性或“平衡”电荷。这些助洗剂在本文被称为“矿物质助洗剂”，这些助洗剂的实例、它们的应用和制备可参见美国专利5707959。其它类适合的无机助洗剂是镁硅酸盐，参见WO97/0179。

氧漂白剂

本发明清洗组合物优选可包含“氧漂白剂”作为常规辅助材料的一部分或全部。本发明有用的氧漂白剂可以是用于洗衣、硬表面清洗、自动洗餐具或假牙清洗用途的任何公知的氧化剂。氧漂白剂或其混合物是优选的，尽管其它的氧化漂白剂例如产生过氧化氢的酶催体系或次卤酸盐诸如象次氯酸盐的氯漂白剂也可以使用。氧漂白“体系”通常含有两种或多种有助于氧漂白的材料，通常是氧漂白剂源，诸如过硼酸盐或甚至来自空气的氧，和催化剂和/或漂白活化剂。

过氧类型的普通氧漂白剂包括过氧化氢、无机过氧水合物、有机过氧水合物和有机过氧酸，包括亲水和疏水单或二过氧酸。这些可以是过氧羧酸、过氧亚氨酸、酰氨基过氧羧酸和其盐，包括钙、镁或混合阳离子盐。各种过酸可以以游离形式和作为已知的“漂白活化剂”或“漂白剂促进剂”的前体使用，所述“漂白活化剂”或“漂白剂促进剂”当与过氧化氢源结合时，经过水解释放相应的过酸。

本发明还适合的作为氧漂白剂的是无机过氧化物例如$Na_2O_2$、超氧化物例如$KO_2$、有机氢过氧化物例如枯烯氢过氧化物和叔丁基氢过

氧化物，和无机过氧酸和它们的盐例如过氧硫酸盐，特别是过氧二硫酸的钾盐，更优选过氧一硫酸的钾盐，包括由 DuPont 按 OXONE 出售的三聚盐商品形式，还有从 Akzo 商购的任何等同形式例如 CUROX 或从 Degussa 商购的 CAROAT。某些有机过氧化物例如二苯甲酰过氧化物是有用的，特别是作为添加剂，而不是作为主要的氧漂白剂。

一般可使用混合的氧漂白体系，其是任何氧漂白剂与公知的漂白活化剂、有机催化剂、酶催催化剂和其混合物的混合物；另外，这种混合物还可包括现有技术中公知类型的增白剂、光漂白剂和染料转移抑制剂。

所述的优选的氧漂白剂包括过氧水合物，有时称为过氧水合物。这些是能够容易释放过氧化氢的有机或更通常地是无机盐。过氧水合物最普通的实例是“过氧化氢源”材料，包括过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐和过硅酸盐。适合的过氧水合物包括碳酸钠过氧水合物和商业上等同的“过碳酸盐”漂白剂和任何所谓的过硼酸钠水合物，优选“四水合物”和“一水合物”；但焦磷酸钠过氧水合物也可使用。可得到的许多这种过氧水合物是用涂覆材料例如硅酸盐和/或硼酸盐和/或蜡质材料和/或表面活性剂加工过的形式，或具有粒子几何，例如密实的球形，其改善了储存稳定性。顺便说的是有机过氧水合物、脲过氧水合物也是本发明有用的。

过碳酸盐漂白剂包括例如具有平均颗粒度在约500微米－约1000微米范围的干燥颗粒，不超过约10％（重量）的所述颗粒小于约200微米，不超过约10％（重量）的所述颗粒大于约1250微米。过碳酸盐和过硼酸盐在商业上可广泛得到，例如从FMC，Solvay和Tokai Denka得到。

在本发明用作氧漂白剂的有机过羧酸包括一过氧邻苯二甲酸镁六水合物，其可从 Interox 购得，间氯过苯甲酸和其盐，4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸和二过氧十二烷二酸和它们的盐。这种漂白剂公开在 US4483781，美国专利申请 740446，Burns 等，1985 年 6 月 3 日申请，EP-A-133354，1985 年 2 月 20 日公布和 US4412934。可用于本发明的有机过羧酸包括含有一个、两个或多个过氧基团并且可以是脂族或芳族的那些。高度优选的氧漂白剂还包括如在 US4634551 中描述的 6-壬基氨基-6-氧代过氧己酸（NAPAA）。

有用的氧漂白剂的广泛和详尽的目录可见于美国专利 5622646 和 5686014 中，包括无机过氧水合物、有机过氧水合物和有机过氧酸，包括亲水和疏水的单或二过氧酸、过氧羧酸、过氧亚氨酸、酰氨基过氧羧酸和其盐，包括钙、镁或混合阳离子盐。

本发明其它有用的过酸和漂白活化剂是酰亚氨基过酸和酰亚氨基漂白活化剂类。这些包括邻苯二甲酰亚氨基过氧己酸和相关的芳基亚氨基取代的和酰基氧氮衍生物。关于这种化合物、其制备和它们掺入包括颗粒和液体的洗衣组合物中的描述可参见

U.S. 5,487,818; U.S. 5,470,988, U.S. 5,466,825; U.S. 5,419,846; U.S. 5,415,796; U.S. 5,391,324; U.S. 5,328,634; U.S. 5,310,934; U.S. 5,279,757; U.S. 5,246,620; U.S. 5,245,075; U.S. 5,294,362; U.S. 5,423,998; U.S. 5,208,340; U.S. 5,132,431 和 U.S. 5,087385.

有用的二过氧酸包括例如 1,12-二过氧十二烷二酸(DPDA);1,9-二过氧壬二酸; 二过氧巴西基酸; 二过氧癸二酸和二过氧间苯二酸; 2-癸基二过氧丁-1,4-二酸和 4,4'-磺酰基二过氧苯甲酸。

更一般地是，本文使用的与任何氧漂白剂，特别是过酸有关的和与漂白活化剂有关的术语“亲水”和“疏水”在第一种情况下是基于给定的氧漂白剂是否能有效地对溶液中的短效染料进行漂白，由此抑制织物泛灰和脱色和/或除去更亲水性的污渍例如茶、酒和葡萄汁，在这种情况下，其被称为“亲水性”。当氧漂白剂或漂白活化剂对污秽、油脂、类胡萝卜素或其它疏水污垢有明显的去渍、改善白度或清洁效果时，其被称为“疏水性”。当指与过氧化氢源结合使用的过酸或漂白活化剂时，这些术语也是适用的。为了标定亲水漂白，氧漂白体系的亲水性能的普通商业标准是: TAED 或过乙酸。NOBS 或 NAPAA 是疏水漂白的相应标准。关于氧漂白剂包括过酸和这里所延伸到的漂白活化剂所用的术语“亲水”、“疏水”和“增溶”已在文献中略窄范围地使用过。尤其参见 Kirk Othmer 的化学工艺百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology)第 4 卷，284-285 页。该参考文献给出了色谱保留时间和基于临界胶束浓度的一套标准，其可用于确定和/或表征可用于本发明的优选的一小类疏水、亲水和增溶氧漂白剂和漂白活化剂。

漂白活化剂

可用于本发明的漂白活化剂包括酰胺、酰亚胺、酯和酐。通常存在至少一个取代或未取代的酰基部分，其共价地与离去基团连接，如结构 R-C(O)-L。在优选的一种使用方式中，漂白活化剂与过氧化氢源例如过硼酸盐或过碳酸盐结合在单一产品中。该单一产品在水溶液中（即在洗涤过程中）可方便地就地产生对应于漂白活化剂的过羧酸。该产品本身可以是含水的，例如粉末，条件是水的量和流动性受到控制，以便有可接受的储存稳定性。另外，产品可以是无水的固体或液体。在另一方式中，漂白活化剂或氧漂白剂被掺入预处理产品中，例如污渍棒；脏的被预处理过的底物然后可与例如过氧化氢源接触被进一步处理。关于以上漂白活化剂结构 RC(O)L，离去基团中的连接形成过酸的酰基部分 RC(O)-的原子最通常是 O 或 N。漂白活化剂可具有不带电荷的、带正电或负电荷的形成过酸的部分和/或不带电荷、带正电或负电荷的离去基团。可存在一个或多个形成过酸的部分或离去基团。参见例如 US5595967，US5561235，US5560862，或 US5534179 中的双(过氧碳)体系。也可使用适合的漂白活化剂的混合物。漂白活化剂可被供电子或释电子部分在离去基团或在形成过酸部分中取代，改变它们的反应性和使得它们更适合或不太适合特定的 pH 或洗涤条件。例如，吸电子基团例如 $NO_2$ 改善了预期用于温和 pH（例如约 7.5-约 9.5）洗涤条件下的漂白活化剂的功效。

适合的漂白活化剂和适合的离去基团以及如何确定适合的活化剂的广泛和详尽的描述可见于美国专利 5686014 和 5622646 中。

阳离子漂白活化剂包括季氨基甲酸盐-，季碳酸盐-，季酯-和季酰胺-类型，其向洗涤中提供一定范围的阳离子过氧亚氨酸、过氧碳酸或过氧羧酸。当四元衍生物不适合时，可提供类似的但非阳离子性的多种漂白活化剂。更详细地讲，阳离子活化剂包括 WO96-06915，US4751015 和 US4397757，EP-A-284292，EP-A-331229 和 EP-A-03520 中的季铵取代的活化剂。还适合的是如 EP-A-303520 和欧洲专利说明书 458396 和 464880 中公开的阳离子腈。其它的腈类如 US5591378 中描述的具有吸电子取代基。

其它漂白活化剂公开文献包括 GB836988；864798；907356；1003310 和 1519351；德国专利 3337921；EP-A-0185522；EP-A-0174132；EP-A-0120591；US1246339；US3332882；US4128494；

US4412934 和 US4675393，和 US5523434 中公开的链烷酰氨基酸的酚磺酸酯。适合的漂白活化剂包括任何乙酰化的二胺型，无论是亲水性或疏水性的。

以上漂白剂前体类型中，优选的类型包括酯，包括酰基酚磺酸盐、酰基烷基酚磺酸盐或酰基氧苯磺酸盐（OBS 离去基团）；酰基-酰胺；和季铵取代的过氧酸前体，包括阳离子腈。

优选的漂白活化剂包括 N,N,N'N''-四乙酰乙二胺（TAED）或其任何相近的相关化合物，包括三乙酰或其它不对称衍生物。TAED 和乙酰化的碳水化合物例如葡萄糖五乙酸酯和四乙酰木糖是优选的亲水漂白活化剂。根据应用，液态的乙酰基三乙基柠檬酸酯也具有一些适用性，苯甲酸苯酯也是如此。

优选的疏水漂白活化剂包括壬酰氧基苯磺酸钠（NOBS 或 SNOBS）、N-(烷酰基)氨基烷酰氧基苯磺酸盐例如描述在美国专利 5534642 和 EP0355384A1 中的 4-[N-(壬酰基)氨基己酰氧基]苯磺酸盐或（NACA-OBS）、下文详细描述的取代的酰胺类型，例如涉及 NAPAA 的活化剂和涉及某些亚氨基过酸漂白剂的活化剂，例如 1991 年 10 月 29 日授权的并转让给 Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, 德国，的美国专利 US5061807 和日本公开专利申请号 4-28799 中所述。

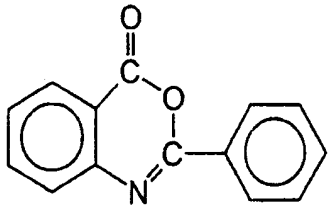
本文的另一组过酸和漂白活化剂是可由无环亚氨基过氧羧酸和其盐衍生得到的那些，参见美国专利 5415796 和由环亚氨基过氧羧酸和其盐衍生得到的那些，参见美国专利 5061807、5132431、5654269、5246620、5419864 和 5438147。

其它适合的漂白活化剂包括 4-苯甲酰氧基苯磺酸钠(SBOBS)；1-甲基-2-苯甲酰氧基苯-4-磺酸钠；4-甲基-3-苯甲酰氧基苯甲酸钠(SPCC)；三甲基铵甲苯甲酰氧基苯磺酸盐；或 3,5,5-三甲基己酰氧基苯磺酸钠(STHOBS)。

漂白活化剂可以按高至组合物重量 20% 的量使用，优选 0.1 - 10%，但较高的量，40% 或更多，也是可接受的，例如以高浓缩的漂白添加剂产品形式或用于自动计量的设备中的产品形式。

本发明有用的高度优选的漂白活化剂是酰胺取代的类型，这些活化剂的广泛和详尽的描述可见于美国专利 5686014 和 5622646。

公开在 US4966723 中的其它有用的活化剂是苯并噁嗪型，例如-C(O)OC($R^1$)=N-部分被稠合在 $C_6H_4$ 环的 1,2-位置。苯并噁嗪型的高度优选的活化剂是:



根据活化剂和确切的应用，可由使用 pH 为约 6－约 13，优选约 9.0－约 10.5 的漂白体系中得到良好的漂白结果。一般，例如，具有吸电子部分的活化剂是用于近中性或中性以下 pH 范围。碱和缓冲剂可用于保证这种 pH。

酰基内酰胺活化剂是本发明非常有用的，尤其是酰基己内酰胺(参见例如 WO94-28102A)和酰基戊内酰胺(参见 US5503639)。还参见 US4545784，其公开了酰基己内酰胺，包括吸附到过硼酸钠中的苯甲酰己内酰胺。在本发明某些优选的实施方案中，NOBS、内酰胺活化剂、酰亚胺活化剂或带酰胺官能团的活化剂，特别是更疏水性的衍生物适合与亲水活化剂例如 TAED 结合，一般按疏水活化剂与 TAED 的重量比为 1:5－5:1，优选约 1:1。其它适合的内酰胺活化剂是α-改性的，参见 WO96-22350A1，1996 年 7 月 25 日。内酰胺活化剂，特别是更疏水性的类型，适合与 TAED 结合使用，一般酰胺衍生的或己内酰胺活化剂:TAED 的重量比为 1:5－5:1，优选约 1:1。还参见 US5552556 中公开的具有环脒离去基团的漂白活化剂。

本发明有用的其它活化剂的非限制实例参见 US4915854，US4412934 和 US4634551。疏水活化剂壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)和亲水性的四乙酰乙二胺(TAED)活化剂是典型的，还可使用其混合物。

本发明有用的其它活化剂包括 US5545349 中的那些，其在本文引用作参考。

过渡金属漂白催化剂

如果需要的话，漂白化合物可以用锰化合物来催化。该类化合物是本领域公知的化合物，包括，例如在美国专利 US5246621，US5244594，US5194416，US5114606 和欧洲专利申请公开号 EP549271A1，EP549272A1，EP544440A2，EP544490A1 和 PCT 申请

PCT/IB98/00298（代理人卷号6527X），PCT/IB98/00299（代理人卷号6537），PCT/IB98/00300（代理人卷号6525XL&）和PCT/IB98/00302（代理人卷号6524L#）中公开的基于锰的催化剂。这些催化剂的优选实例包括$Mn^{IV}_2(u-O)_3$（1，4，7-三甲基-1，4，7-三氮杂环壬烷）$_2(PF_6)_2$，$Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2$（1，4，7-三甲基-1，4，7-三氮杂环壬烷）$_2(ClO_4)_2$，$Mn^{IV}_4(u-O)_6$（1，4，7-三氮杂环壬烷）$_4(ClO_4)_4$，$Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2$（1，4，7-三甲基-1，4，7-三氮杂环壬烷）$_2(ClO_4)_3$，$Mn^{IV}$（1，4，7-三甲基-1，4，7-三氮杂环壬烷）$(OCH_3)_3(PF_6)$，和它们的混合物。其它基于金属的漂白催化剂包括在美国专利US4430243、US5114611、US5622646和US5686014中公开的那些。使用带有各种配合物配体的锰用于提高漂白力也在下列美国专利中被报道：US4728455，US5284944，US5246612，US5256779，US5280117，US5274147，US5153161和US5227084。

用于本发明的钴漂白催化剂是已知的，其描述在例如M.L.Tobe，“过渡金属配合物的碱水解”，高等无机生物无机机理（Adv.Inorg.Bioinorg.Mech.），(1983)，2，第1-94页中。适合于本发明的最优选的钴催化剂是具有式$[Co(NH_3)_5OAc]T_Y$的钴五胺乙酸盐，其中“OAc”表示乙酸根部分，“$T_y$”是阴离子，特别是氯化钴五胺乙酸 $[Co(NH_3)_5OAc]Cl_2$；以及 $[Co(NH_3)_5OAc](OAc)_2$；$[Co(NH_3)_5OAc](PF_6)_2$；$[Co(NH_3)_5OAc](SO_4)$；$[Co(NH_3)_5OAc](BF_4)_2$；和 $[Co(NH_3)_5OAc](NO_3)_2$（本文“PAC”）。这些钴催化剂容易用已知的方法制备，例如在Tobe文章中和其中引用的参考文献中讲述的和在1989年3月7日授予Diakun等的美国专利4,810,410中讲授的。

本发明组合物还适宜包括一类大多环刚性配位体的过渡金属配合物作为漂白催化剂。术语“大多环刚性配位体”有时缩写为“MRL”。有用的一种MRL是$[MnBcyclamCl_2]$，其中“Bcyclam”是（5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷）。参见PCT申请PCT/IB98/00298（代理人卷号6527X），PCT/IB98/00299（代理人卷号6537），PCT/IB98/00300（代理人卷号6525XL&）和PCT/IB98/00302（代理人卷号6524L#）。所用的量是催化有效量，适宜为约1ppb或

白体系或产品中加入普通的螯合剂和/或聚合分散剂和/或少量抗氧化剂可改善稳定性。参见，例如US5545349。抗氧化剂通常加入到酶至表面活性剂范围的洗涤剂组分中。它们的存在必须与氧化漂白剂的使用相符合，例如加入相保护剂在一方面可用于稳定酶和抗氧化剂的明显不相容的组合，另一方面可稳定酶和氧漂白剂的明显不相容的组合。但可使用普通公知的物质作为抗氧化剂。例如参见美国专利568014、5622646、5055218、4853143、4539130和4483778。优选的抗氧化剂是3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯，2,5-二叔丁基氢醌和D,L-α-生育酚。

聚合污垢解脱剂－本发明组合物可任选地包含一种或多种污垢解脱剂。聚合污垢解脱剂特征在于具有使疏水纤维如聚酯和尼龙表面亲水化的亲水部分，和沉积在疏水纤维上并且在整个洗涤周期中保持与之连接的疏水部分，因此其作为亲水部分的固定物。这可以使得用污垢解脱剂处理的随后产生的污渍在后来的洗涤过程中更容易被清洗。

如果使用话，污垢解脱剂一般为本发明组合物重量的约0.01％－10％，优选约0.1％－5％，优选约0.2％－3％。

以下文献描述了适用于本发明的污垢解脱剂聚合物，所有文献都包括在本文中作参考：1997年11月25日授权的Gosselink等的美国专利5691298；1997年2月4日授权的Pan等的美国专利5599782；1995年5月16日授权的Gosselink等的美国专利5415807；1993年1月26日授权的Morrall等的美国专利5182043；1990年9月11日授权的Gosselink等的美国专利4956447；1990年12月11日授权的Maldonado等的美国专利4976879；1990年11月6日授权的Scheibel等的美国专利4968451；1990年5月15日授权的Borcher,Sr.等的Borcher的美国专利4925577；1989年8月29日授权的Gosselink的美国专利4861512；1989年10月31日授权的Maldonado等的美国专利4877896；1987年10月27日授权的Gosselink等的美国专利4702857；1987年12月8日授权的Gosselink等的美国专利4711730；1988年1月26日授权的Gosselink等的美国专利4721580；1976年12月28日授权的Nicol等的美国专利4000093；1976年5月25日授权的Hayes的美国专利

更多，例如高至约 99.9%，更典型地是约 0.001ppm 或更多，优选约 0.05ppm 至约 500ppm（其中“ppb”表示每十亿分之重量份，“ppm”表示每百万分之重量份）。

在实际应用中，不受局限性，本发明组合物和清洗方法可以被调节以便在洗涤含水介质中提供至少约每万万分之一的活性漂白催化剂，优选在洗涤溶液中提供约 0.01ppm 至约 25ppm，更优选约 0.05ppm 至约 10ppm，最优选约 0.1ppm 至约 5ppm 的漂白催化剂。为了在自动洗涤过程的洗涤水溶液中达到这种量，本发明典型的组合物将包含，按清洗组合物重量计，约 0.0005%-约 0.2%，更优选约 0.004%-约 0.08%漂白催化剂，特别是锰或钴催化剂。

酶催的过氧化氢源

与上述漂白活化剂不同的一条途径，另一适合的产生过氧化氢的体系是$C_1$－$C_4$链烷醇氧化酶和$C_1$－$C_4$链烷醇的混合物，特别是甲醇氧化酶(MOX)和乙醇的混合物。这种混合物公开在WO94/03003中。涉及漂白的其它酶催物质，例如过氧化酶、卤代过氧化物酶、氧化酶、超氧化物歧化酶、过氧化氢酶和它们的增强剂或更通常地是抑制剂，可用作本发明组合物的任选组分。

氧迁移剂和前体

本文还有用的是任何公知的有机漂白催化剂、氧迁移剂或其前体。这些包括该化合物本身和/或它们的前体，例如用于产生二环氧乙烷的任何适合的酮和/或任何含杂原子的二环氧乙烷前体或二环氧乙烷的类似物，例如磺酰亚胺$R^1R^2C=NSO_2R^3$，参见 EP446982A，1991 年公布，和 sulfonyloxaziridine，参见例如 1991 年公布的 EP446981A。这种物质的优选实例包括亲水性或疏水性的酮，特别是与一过氧硫酸盐结合使用，就地产生二环氧乙烷，和/或 US5576282 和其中描述的参考文献中描述的亚胺。优选与这种氧迁移剂或前体结合使用的氧漂白剂包括过羧酸和其盐、过碳酸和其盐、过氧一硫酸和其盐和它们的混合物。还参见 US5360568; US5360569; US5370826 和 US5442066。

尽管氧漂白体系和/或它们的前体在储存过程中，在水分、空气（氧和/或二氧化碳）和痕量金属（特别是过渡金属的氧化或简单的盐或胶态氧化物）存在下和当经受光时，可能易于分解，但通过向漂

3959230; 1975年7月8日授权的Basadui的美国专利3893929; 和Kud等的1987年4月22日公布的欧洲专利申请0219048。

另外适合的污垢解脱剂描述在Violland等的US4201824; Lagasse等的US4240918; Tung等的US4525524; Ruppert等的US4579681; US4240918; US4787989; 1988年的Rhone-Poulenc Chemie的EP279134A; BASF的(1991)EP457205A; 和1974年的Unilever N.V.的DE2335044, 所有这些文献在本文引用作参考。

去粘土污垢/抗再沉积剂 - 本发明的组合物还可以选择性地含有具有去除粘土污垢和抗再沉积性能的水溶性乙氧基化胺。含有这些化合物的颗粒洗涤剂组合物一般含有约0.01%至约10.0%(重量)的水溶性乙氧基化胺; 液体洗涤剂组合物一般含有约0.01%至约5%(重量)的水溶性乙氧基化胺。

优选的去除污垢和抗再沉积剂是乙氧基化四亚乙基五胺。乙氧基化胺的示例在1986年7月1日授权的VanderMeer的美国专利US4597898中进一步被描述。另一类优选的去除粘土污垢-抗再沉积剂是在1984年6月27日公开的Oh和Gosselink的欧洲专利申请EP111965中公开的阳离子化合物。可使用的其它去除粘土污垢/抗再沉积剂包括在1984年6月27日公开的Gosselink的欧洲专利申请111984中公开的乙氧基化胺聚合物; 1984年7月4日公开的Gosselink的欧洲专利申请EP112592中公开的两性离子聚合物; 和在1985年10月22日授权的Connor的美国专利US4548744中的氧化胺。本领域中公知的其它去除粘土污垢和/或抗再沉积剂也可以用在本发明的组合物中。见1990年1月2日授权的VanderMeer的US4891160, 和1995年11月30公布的WO95/32272。另一类优选的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素(CMC)材料。这些材料是本领域已知。

聚合分散剂

聚合分散剂优选以约0.1%至约7%(重量)的含量用于本发明组合物中, 尤其是在沸石和/或层状硅酸盐助洗剂存在时。适合的聚合分散剂包括聚合的多羧酸盐和聚乙二醇, 本领域其它公知的聚合分散剂也可以使用。尽管不希望为理论所限制, 但是可以确信当聚合分散剂与其它助洗剂(包括低分子量的多羧酸盐)一起使用时, 通过晶体生

长抑制作用，解脱颗粒污垢的胶溶作用和抗再沉积作用，可以提高总洗涤剂助洗剂性能。

通过使适合的不饱和单体，尤其是酸形式的不饱和单体聚合或共聚可以制备聚合多羧酸盐材料。可以经聚合形成适合的聚合多羧酸盐的不饱和单体酸包括丙烯酸，马来酸（或马来酸酐），富马酸，衣康酸，乌头酸，中康酸，柠康酸和亚甲基丙二酸。在本发明的聚合多羧酸盐中存在不含有羧酸根的单体部分如乙烯基甲基醚，苯乙烯，乙烯等也是适合的，只要该部分不超过约40%（重量）。

尤其适合的聚合多羧酸盐可以从丙烯酸得到。可以用于本发明中的该类基于丙烯酸的聚合物是聚合丙烯酸的水溶性盐。以酸形式存在的该类聚合物的平均分子量优选为约2000－10000，更优选为约4000－7000，最优选为约4000－5000。该类丙烯酸聚合物的水溶性盐可以包括，例如，碱金属盐，铵盐和取代铵盐。该类可溶的聚合物是已知的材料。1967年3月7日授权的Diehl的美国专利US3308067中公开了该类聚丙烯酸盐在洗涤剂组合物中的应用。

基于丙烯酸/马来酸的共聚物也可以用作分散/抗沉积剂的优选组分。这类物质包括丙烯酸和马来酸共聚物的水溶性盐。以酸形式的该类共聚物的平均分子量优选为约2000－100000，更优选为约5000－75000，最优选为约7000－65000。在该类共聚物中丙烯酸盐部分与马来酸盐部分的比率一般为约30: 1至约1: 1，更优选约10: 1至2: 1。这类丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐可以包括，例如，碱金属盐，铵盐和取代铵盐。这类可溶性丙烯酸盐/马来酸盐共聚物是在1982年12月15日公开的欧洲专利申请EP66915中描述的已知物质，以及在1986年9月3日公开的欧洲专利EP193360中描述的已知物质，后者还描述了包括丙烯酸羟基丙基酯的该类聚合物。另一类有用的分散剂包括马来酸/丙烯酸/乙烯基醇三元共聚物。该材料也在EP193160中被公开，包括，例如，45/45/10的丙烯酸/马来酸/乙烯基醇三元共聚物。

另一类可以被包括的聚合材料是聚乙二醇（PEG）。PEG除了可以作为去除粘土污垢－抗再沉积剂之外还具有分散剂的性能。作为该用途的聚乙二醇的通常分子量一般为约500－约100000，优选为约1000－约50000，更优选为约1500－约10000。

本发明也可以使用聚天冬氨酸盐和聚谷氨酸盐分散剂，尤其是与沸石助洗剂结合使用。分散剂如聚天冬氨酸盐优选具有约10000的分子量（平均）。

更适合于生物降解能力、改善的漂白稳定性或清洗用途的其它聚合物类型包括各种三元聚合物和疏水性改进的共聚物，包括由Rohm & Hass，BASF公司，Nippon Shokubai和其它供应商销售的用于所有方式的水处理、织物处理或洗涤剂应用的那些。

增白剂

本领域公知的任何荧光增白剂或其它增白剂一般可以按约0.01%至约1.2%（重量）的含量掺入设计用于织物洗涤或处理的本发明洗涤剂组合物中。

在本发明组合物中使用的荧光增白剂的具体实例为1988年12月13日授权的Wixon的美国专利US4790856中指出的那些。这些增白剂包括Verona的PHORWHITE增白剂系列。在该参考文献中公开的其它增白剂包括：可以从Ciba－Geigy买到的Tinopal UNPA，Tinopal CBS和Tinopal 5BM；Artic White CC和Artic White CWD，2－（4－苯乙烯基苯基）－2H－萘并[1，2－d]三唑；4，4'－双（1，2，3－三唑－2－基）芪；4，4'－双（苯乙烯基）联苯；和氨基香豆素。这些增白剂的具体实例包括：4－甲基－7－二乙基氨基香豆素；1，2－双（苯并咪唑－2－基）乙烯；1，3－二苯基吡唑啉；2，5－双（苯并噁唑－2－基）噻吩；2－苯乙烯基－萘并[1，2－d]噁唑；和2－（芪－4－基）－2H－萘并[1，2－d]三唑。另外参见1972年2月29日授权的Hamilton的美国专利US3646015。

染料迁移抑制剂

本发明组合物也可以包括一种或多种在清洗过程中有效抑制染料从一种织物向另一种织物迁移的材料。通常，这种染料迁移抑制剂包括聚乙烯基吡咯烷酮聚合物，聚胺 N－氧化物聚合物，N－乙烯基吡咯烷酮和 N－乙烯基咪唑的共聚物，酞菁镁，过氧化物酶，和它们的混合物。如果使用的话，这些试剂的含量一般为组合物重量的约 0.01％至约 10％，优选约 0.01％至约 5％，更优选约 0.05％至约 2％。参见授予 Fredj 的美国专利 5633255。

螯合剂

本发明的洗涤组合物还可以任选地含有一种或多种螯合剂，特别是用于外加的过渡金属的螯合剂。通常在洗涤水中发现的那些过渡金属包括水溶性的、胶态或粒子形式的铁和/或锰，它们可以氧化物或氢氧化物的形式缔合，或发现与污垢例如腐殖物质缔合。优选的螯合剂是能有效地控制这种过渡金属的那些，特别是包括控制这种过渡金属或它们的化合物在织物上的沉积和/或控制在洗涤介质和/或在织物或硬表面界面上的不希望的氧化还原反应。这种螯合剂包括具有低分子量以及聚合类型的那些，典型地具有至少一个，优选两个或多个能与过渡金属配位的供电子杂原子例如O或N。普通的螯合剂可选自氨基羧酸盐，氨基膦酸盐，多官能取代的芳香螯合剂及其混合物。

如果使用螯合剂，则其含量一般为本发明洗涤剂组合物重量的约0.001%至约15%。如果使用螯合剂，更优选其含量是该组合物重量的约0.01%至约3.0%。

抑泡剂

当因预期使用需要时，特别是在洗衣机中洗涤衣服时，降低或抑制泡沫形成的化合物可以掺入本发明组合物中。其它组合物，例如指定用于手洗的那些组合物，最好是高泡沫的，和可以省去这种组分。泡沫抑制在如US4489455和4489574中描述的所谓的“高浓度洗涤方法中”和在前装式欧洲型洗衣机情况下是特别重要的。

有多种物质可用作抑泡剂并且是本领域公知的。参见，例如，Kirk Othmer《化学工艺百科全书》（Encyclopedia of Chemical Technology），第3版，第7卷，第430－447页（Wiley，1979）。

本发明的组合物通常含有0%至约10%的抑泡剂。当使用单羧基脂肪酸和其盐作为抑泡剂时，其用量通常最高为洗涤剂组合物重量的约5%。优选0.5%－3%，尽管也可以使用更高的用量。优选使用约0.01%至约1%的聚硅氧烷抑泡剂，更优选的是约0.25%至约0.5%。这些重量百分数值中包括可以与聚有机硅氧烷结合使用的任何二氧化硅以及可能使用的任何抑泡剂辅助材料。单硬脂基磷酸盐抑泡剂的用量一般为组合物重量的约0.1%至约2%。烃抑泡剂用量一般为约0.01%至约5.0%，尽管可以使用更高用量。醇抑泡剂的用量一般为成品组合物重量的0.2%－3%。

烷氧基化多羧酸盐－烷氧基化多羧酸盐，例如由聚丙烯酸盐制备的那些，适用于本发明，以提供额外的去油脂性能。这类物质被描述在WO91/08281和PCT90/01815，第4页以及以下等页，本文引用作参考。从化学上说，这些物质包括每7－8个丙烯酸盐单位有一个乙氧基侧链的聚丙烯酸盐。该侧链具有式：$-(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$，其中m是2－3，n是6－12。该侧链通过酯键与聚丙烯酸盐“骨架”连接，以形成“梳状”结构类型的聚合物。其分子量可以变化，但一般在约2000－约50000范围。这种烷氧基化多羧酸盐可为本发明组合物重量的约0.05%－约10%。

织物柔软剂－本发明组合物中还可以选择性地使用各种经历洗涤全过程的织物柔软剂，特别是1977年12月13日授权的Storm和Nirschl的美国专利US4062647中公开的细粒蒙脱石粘土以及现有技术中已知的其它柔软剂粘土，从而使得在清洗织物的同时取得柔软织物的效果，柔软剂的用量一般为本发明组合物的约0.5%至约10%（重量）。可以将粘土柔软剂与胺和阳离子柔软剂一起使用，如1983年3月1日授权的Crisp等人的美国专利US4375416和1981年9月22日授权的Harris等人的美国专利US4291071所揭示的那样。另外，在本发明洗衣清洗方法中，公知的织物柔软剂，包括可生物降解类型，可用于预处理、主洗涤、辅助洗涤和干燥器添加的方式中。

香料－适用于本发明组合物和方法中的香料和带香味的组分包括多种天然和合成的化学组分，包括，但不限于醛、酮、酯等。还包括各种天然提取物和香精，它们可包含一些组分的复杂混合物，例如橙油、柠檬油、玫瑰提取物、熏衣草、麝香、广藿香、香脂精油、檀香油、松树油、柏木油等。成品香料一般为本发明洗涤剂组合物的约0.01%－约2%（重量），各带香味组分可为成品香料组合物的约0.0001%－约90%（重量）。

其它组分－在本发明组合物中可以包括在洗涤剂组合物中有用的各种其它组分，包括其它活性组分，载体，水溶助长剂，加工助剂，染料或颜料，用于液体配方的溶剂，用于条组合物的固体填料等。如果需要高泡沫，则可以在该组合物中掺入增泡剂如$C_{10}-16$链烷醇酰胺，其含量一般为1%－10%。$C_{10}-14$单乙醇和二乙醇酰胺是该类增泡剂的典型实例。将这类增泡剂与高泡辅助表面活性剂，如上述氧化

胺，甜菜碱，磺基甜菜碱一起使用也是有利的。如果需要的话，也可以加入如$MgCl_2$，$MgSO_4$、$CaCl_2$、$CaSO_4$等水溶性镁盐和/或钙盐以得到更多的泡沫和增强除油脂性能，特别是用于液体洗餐具目的，它们的使用量一般为0.1%－2%。

本发明组合物中使用的各种洗涤组分还可以选择性地通过将这些组分吸附在多孔疏水性基质上，然后再用疏水性涂覆剂将该基质涂覆以进一步使其稳定化。优选在用多孔基质进行吸附之前，将该洗涤组分与表面活性剂混合。在使用过程中，该洗涤组分从基质释放到洗涤水溶液中，并在该洗涤溶液中完成其预期的洗涤功效。

液体洗涤剂组合物中可以含有作为载体的水和其它溶剂。适合的是低分子量伯或仲醇，典型地是甲醇，乙醇，丙醇和异丙醇。优选使用一元醇来增溶表面活性剂，但是也可以使用多元醇如含有2至约6个碳原子和2至约6个羟基的醇（例如，1，3－丙二醇，乙二醇，甘油，和1，2－丙二醇）。该组合物可含有5%－90%，典型地10%－50%的该类载体。

本发明洗涤剂组合物优选被配制成在用于含水洗涤操作过程中，洗涤水的pH值为约6.5至约11，优选为约7至10.5，更优选约7－约9.5。液体洗餐具产品配方优选具有pH值为约6.8至约9.0。洗衣产品一般pH值是9－11。控制pH在推荐使用值下的方法是使用缓冲剂，碱，酸等，这些都是本领域技术人员所熟悉的。

组合物的形式

本发明的组合物可采用各种物理形式，包括颗粒、凝胶、片状、条和液体形式。本发明组合物包括所谓的浓缩颗粒洗涤剂组合物，其适合于通过放置于装脏织物的机器转筒中的分配装置加入洗衣机中。

本发明颗粒组合物的组分的平均粒度应优选使得直径大于1.7mm的颗粒不超过5%，直径小于0.15mm的颗粒不超过5%。

本文中定义的术语平均粒度是通过将组合物样品在一组Tyler筛上筛分成许多部分(通常5部分）计算得到的。所得到的重量分数相对于筛的孔径作图，平均粒度是按重量计50%的样品通过的孔径尺寸。

根据本发明的某些优选的颗粒洗涤剂组合物是现在市场上普遍

的高密度类型，它们一般堆密度至少为 600g/l，更优选 650g/l-1200g/l。

高密度洗涤剂组合物方法

可购得各种装置和设备来制备本发明的高密度（即大于约 550，优选大于约 650g/l）、高溶解性、易流动的颗粒洗涤剂组合物。本领域普遍的工业实施是使用喷雾干燥塔，以制备通常具有密度低于约500g/l 的颗粒洗衣洗涤剂。在该方法中，将最终洗涤剂组合物中热稳定的各种组分的含水料浆经过喷雾干燥塔，使用常规技术，在约175℃－225℃下制成均匀的颗粒。但如果喷雾干燥是作为这里总工艺的一部分，则必须使用如下文描述的另外的或变化的工艺步骤，以得到当今浓缩的、低使用量的洗涤剂产品所要求的密度水平（即>650g/l）。

例如，得自喷雾干燥塔的喷雾干燥颗粒通过将液体例如水或非离子表面活性剂负载到颗粒的孔隙中，和/或使它们经过一个或多个高速混合机/密实器来进一步密实。用于该方法的适合的高速混合机/密实器是按商品名“Lodige CB 30”或“Lodige CB 30 Recycler”购得的设备，其包含一静态圆筒形混合滚筒，其带有中心转动轴，该轴上装有混合/切削叶片。在使用中，将洗涤剂组合物的组分加入滚筒中，轴/叶片部件以100-2500rpm速度转动以进行彻底混合/密实化。参见1992年9月22日授权的Jacobs等的美国专利5149455和1996年10月15日授权给Del Greco等的美国专利5565422。其它的这种设备包括按商品名“Shugi Granulator”和“Drais K-TTP80”购得的设备。

用于进一步密实喷雾干燥颗粒的另外工艺步骤包括在中速混合机/密实器中处理喷雾干燥的颗粒。例如按商品名“Lodige KM”（系列300或600）或“Lodige Ploughshare”购得的混合机/密实器设备适用于该工艺步骤。这种设备一般在40－160rpm下操作。洗涤剂组分在中速混合机/密实器中的停留时间是约0.1-12分钟，这可方便地通过将静态混合器/密实器的重量除以物料通过量(例如，Kg/hr)来测定。其它适合的设备包括按商品名“Drais K-T 160”购得的设备。使用中速混合机/密实器（例如Lodige KM）的该工艺步骤可本身单独使用或按顺序与上述的高速混合机/密实器（例如Lodige CB）结合使

用，以获得所需的密度。本发明适用的其它类型的制粒设备包括在1942年12月29日授权的G.L.Heller的美国专利2306898中公开的设备。

虽然使用高速混合机/密实器，然后使用低速混合机/密实器可能更适合，但也可使用相反顺序的混合机/密实器工序。以下各种参数中的一种或组合都可用于使本发明方法中的喷雾干燥颗粒的密实最佳化，所述参数包括：在混合机/密实器中的停留时间、设备的操作温度、颗粒的温度和/或组成、附加组分例如液体粘合剂和流动助剂的使用。例如，参见在1992年7月28日授权的Appel等的美国专利5133924；1987年1月20日授权的Delwel等的美国专利4637891；1988年2月23日授权的Kruse等的美国专利4726908；和1992年11月3日授权的Bortolotti等的美国专利5160657。

在对热特别敏感的或高挥发性的洗涤剂组分掺入到最终洗涤剂组合物的那些情况下，不包括喷雾干燥塔的工艺是优选的。配方师可通过以连续或间歇方式将起始洗涤剂组分直接进料到可商购的混合设备中来省去喷雾干燥步骤。一种特别优选的实施方案包括将表面活性剂膏体和无水助洗剂材料加入高速混合机/密实器（例如Lodige CB）中，然后加入中速混合机/密实器（例如Lodige KM）中，以形成高密度的洗涤剂附聚物。参见1994年11月22日授权的Capeci等的美国专利5366652和1996年1月23日授权的Capeci等的美国专利5486303。任选地，在这种工艺中，可选择起始洗涤剂组分的液体/固体比例，以得到更易流动的和松脆的高密度附聚物。参见1996年10月15日授权的Capeci等的美国专利5565137。

任选地，该工艺可包括由该工艺产生的一种或多种尺寸过小的颗粒的循环物流，它们被送回混合机/密实器中，以进一步附聚或积聚。该工艺产生的尺寸过大的颗粒可送至研磨设备，然后返回混合/密实设备。这些另外的循环工艺步骤促使起始洗涤剂组分附聚，导致最终组合物具有均匀分布的所需粒度（400－700微米）和密度（>550g/l）。参见1996年5月14日授权的Capeci等的美国专利5516448，和1996年2月6日授权的Capeci等的美国专利5489392。其它不需要使用喷雾干燥塔的适合工艺描述在1989年5月9日授权的Bollier等的美国专利

4828721；1992年4月28日授权的Beerse等的美国专利5108646；和1993年1月12日授权的Jolicoeur的美国专利5178798中。

在另一实施方案中，使用流化床混合机制备高密度洗涤剂组合物。在该方法中，将最终组合物的各种组分混合在含水料浆中（一般80％固体含量），并喷入流化床中以得到最终洗涤剂颗粒。在流化床之前，该方法可选择性包括使用上述的从Shugi买到的Lodige CB混合机/密实器或“Flexomix 160”混合机/密实器来混合料浆的步骤。在这种方法中可以使用按商品名“Escher Wyss”购得的流化床或移动床设备。

本发明使用的另一种适合的工艺包括将阴离子表面活性剂的液态酸前体、碱性无机材料（例如碳酸钠）和任选的其它洗涤剂组分加入高速混合机/密实器中，以便制得含有部分或全部中和的阴离子表面活性剂盐和其它起始洗涤剂组分的颗粒。任选地，在高速混合机/密实器中的物料可被送至中速混合机/密实器（例如Lodige KM）中，以进一步混合，得到最终的高密度洗涤剂组合物。参见1992年11月17日授权的Appel等的美国专利5164108。

任选地，本发明的高密度洗涤剂组合物可通过将常规的或密实化的喷雾干燥洗涤剂颗粒与通过本文描述的一种或多种工艺相结合生产的洗涤剂附聚物以各种比例（例如颗粒与附聚物的比例为60: 40）混合来制备。参见1996年10月29日授权给Dinniwell等的美国专利5569645。另外的附加组分例如酶、香料、增白剂等可喷在通过本文所述工艺生产的附聚物、颗粒或其混合物上或与其混合。

洗衣方法

本发明机器洗衣方法通常包括在洗衣机中用溶解或分散了有效量的本发明的机洗洗涤剂组合物的含水洗涤溶液处理脏织物。这里有效量的洗涤剂组合物是指在 5-65 升体积洗涤溶液中溶解或分散 40g-300g 产物，其是通常用于常规机洗方法中的一般产品用量和洗涤溶液体积。

如所述的，表面活性剂是以有效获得至少清洗性能直接改善的用量用于洗涤剂组合物中，优选与其它洗涤表面活性剂结合使用。在织物洗涤组合物中，这种“使用量”可以变化较宽，这不仅取决于污垢和污渍的类型和严重程度，而且取决于洗涤水的温度、洗涤水的体积

和洗衣机的类型。

在优选的使用方面，在洗涤方法中使用给料装置。给料装置装有洗涤剂产品，用于在洗涤周期开始之前直接将产品加入洗衣机转筒中。它的体积容量应能够使其含有通常用于洗涤方法中的足够量的洗涤剂产品。

一旦洗衣机装有衣物后，将装有洗涤剂产品的给料装置放入转筒中。在洗衣机的洗涤周期开始时，在转筒中加入水，转筒周期性地旋转。给料装置的设计使得其允许装有干洗涤剂产品，而然后在洗涤阶段中随着转筒旋转的搅拌作用和由于其与洗涤水接触的结果而释放这些产品。

另外，给料装置可以是挠性的容器，例如袋或盒。袋可以是涂覆水不可渗透的保护材料的纤维结构以保持内装物，例如在欧洲专利申请公开号 EP0018678 中公开的那样。另外，如欧洲专利申请公开号 EP0011500、0011501、0011502 和 0011968 中公开的那样，它可由不溶解于水的合成聚合材料制成，只要其具有边缘密封或封闭设计以隔绝含水介质。遇水松散的方便的封闭形式包括沿着由水不可渗透的聚合物膜例如聚乙烯或聚丙烯形成的盒的一边沿放置和密封水溶性粘合剂。

洗涤剂组合物实施例

在这些实施例中，根据任何上述方法实施例制备的改进的烷基苯磺酸盐、钠盐形式或钾盐形式使用以下缩写：MLAS

清洗产品的辅助材料使用以下缩写：

| | |
|---|---|
| $C_{xy}$氧化胺 | 具有给定链长$C_{xy}$的烷基二甲基胺N-氧化物 $RN(O)Me_2$，其中非甲基的烷基部分R的平均总碳原子是10+x－10+y |
| 淀粉酶 | 由Novo Industries A/S 以商品名Termamyl 60T出售的淀粉酶，活性为60KNU/g。另外，淀粉酶选自Fungamyl®;Duramyl®;BAN®;和描述在WO95/26397和Novo Nordisk 的未结案申请PCT/DK96/00056中的α淀粉酶 |
| APA | C8－C10酰氨基丙基二甲基胺 |

| | |
|---|---|
| $C_{xy}$甜菜碱 | 具有平均总碳原子为10+x－10+y的烷基的烷基二甲基甜菜碱 |
| 碳酸氢盐 | 粒度分布在400μm－1200μm的无水碳酸氢钠 |
| 硼砂 | 四硼酸钠十水合物 |
| BPP | 丁氧基-丙氧基-丙醇 |
| 增白剂1 | 4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠 |
| 增白剂2 | 4,4'-双(4-苯胺基-6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2-基)氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠 |
| $CaCl_2$ | 氯化钙 |
| 碳酸盐 | 无水$Na_2CO_3$，200μm－900μm |
| 纤维素酶 | 纤维素酶，1000CEVU/g，NOVO ，Carezyme® |
| 柠檬酸盐 | 柠檬酸三钠二水合物，86.4%，425μm－850μm |
| 柠檬酸 | 无水柠檬酸 |
| CMC | 羧甲基纤维素钠 |
| $C_{xy}AS$ | 烷基硫酸盐，钠盐或其它盐，若规定的话，具有平均总碳原子为10+x－10+y的烷基 |
| $C_{xy}E_Z$ | 工业直链或支链醇乙氧基化物(不具有中链甲基支化)和具有平均总碳原子为10+x－10+y的烷基部分，平均具有z摩尔环氧乙烷 |
| $C_{xy}E_ZS$ | 烷基乙氧基化物硫酸盐，Na盐(或其它盐，若规定的话)，其具有平均总碳原子为10+x－10+y的烷基部分，和平均z摩尔环氧乙烷 |
| 二胺 | 烷基二胺，例如1,3-丙二胺，Dytek EP,Dytek A,(Dupont)或选自二甲基氨基丙基胺；1,6-己二胺；1,3-丙二胺；2-甲基1,5-戊二胺；1,3-戊二胺；1-甲基-二氨基丙烷；1,3-环己二胺；1,2-环己二胺 |
| 聚二甲基硅氧烷 | SE-76聚二甲基硅氧烷树胶(G.E聚硅氧烷Div.)/粘度为350cS的聚二甲基硅氧烷流体的40(树胶)/60(流体)重量混合体 |
| DTPA | 二亚乙基三胺五乙酸 |

| | |
|---|---|
| DTPMP | 二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸), Monsanto(Dequest 2060) |
| 内切酶 | 葡聚糖内切酶, 活性为3000CEVU/g, NOVO |
| EtOH | 乙醇 |
| 脂肪酸(C12/18) | C12-C18脂肪酸 |
| 脂肪酸(C12/14) | C12-C14脂肪酸 |
| 脂肪酸(C14/18) | C14-C18脂肪酸 |
| 脂肪酸(RPS) | 油菜子脂肪酸 |
| 脂肪酸(TPK) | 拔顶棕榈仁脂肪酸 |
| 甲酸盐 | 甲酸盐(钠) |
| HEDP | 1,1-羟乙烷二膦酸 |
| 水溶助长剂 | 选自甲苯磺酸、萘磺酸、异丙基苯磺酸、二甲苯磺酸的钠、钾、镁、钙、铵或水溶性取代的铵盐 |
| Isofol 12 | X12(平均)Guerbet醇(Condea) |
| Isofol 16 | C16(平均)Guerbet醇(Condea) |
| LAS | 直链烷基苯磺酸盐(例如C11.8, Na或K盐) |
| 脂肪酶 | 脂解酶, 100kLU/g,NOVO,Lipolase®。另外, 该脂肪酶选自Amano-P;M1 Lipase®; Lipomax®; 由胎毛腐质菌衍生的天然脂肪酶的D96L-脂解酶变体, 如美国序号08/341826中所述; 和胎毛腐质菌株DSM 4106。 |
| LMFAA | C12-C14烷基N-甲基葡糖酰胺 |
| MA/AA | 1:4马来酸/丙烯酸共聚物, Na盐, 平均分子量70000 |
| $MBA_xE_y$ | 中链支化的伯烷基乙氧基化物(平均总碳原子=x; 平均EO=y) |
| $MBA_xE_yS$ | 本发明(见实施例9)中链支化的或改进的伯烷基乙氧基化物硫酸盐, Na盐(平均总碳原子=x; 平均EO=y) |
| $MBA_yS$ | 中链支化的伯烷基硫酸盐, Na盐(平均总碳原子=y) |

| | |
|---|---|
| QAS | $R_2N^+(CH_3)_x((C_2H_4O)_yH)_z$， $R_2 = C_8-C_{18}$, x+z=3, x=0-3, z=0-3, y=1-15 |
| $C_{xy}SAS$ | 仲烷基硫酸盐，Na盐，其具有平均总碳原子为10+x－10+y的烷基部分 |
| 硅酸盐 | 无定形硅酸钠，($SiO_2$:$Na_2O$;2.0比例) |
| 聚硅氧烷消泡剂 | 聚二甲基硅氧烷控泡剂＋作为分散剂的硅氧烷-氧化烯共聚物，所述控泡剂与分散剂的比=10:1-100:1；或烘制的二氧化硅和高粘度聚二甲基硅氧烷(任选地化学改性的)的混合体 |
| 溶剂 | 非水溶剂，例如己二醇，还参见丙二醇 |
| SRP1 | 具有氧亚乙基氧基和对苯二酰基骨架的磺基苯甲酰基封端的酯 |
| SRP2 | 磺化乙氧基化对苯二酸酯聚合物 |
| SRP3 | 甲基封端的乙氧基化对苯二酸酯聚合物 |
| STPP | 无水三聚磷酸钠 |
| 硫酸盐 | 无水硫酸钠 |
| TAED | 四乙酰乙二胺 |
| TFA | C16－18烷基N-甲基葡糖酰胺 |
| 沸石A | 式$Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12}.27H_2O$的水合硅铝酸钠，0.1-10微米 |
| 沸石MAP | 沸石(最大铝P)洗涤剂等级(Crosfield) |

通常称为“次要组份”的典型组份可包括香料、染料、pH调节剂等。

以下实施例是本发明的示例，但不意味着限制或另外定义本发明的范围。除非另外说明，所使用的所有份数、百分数和比例是按重量百分数表示。

| | |
|---|---|
| MEA | 单乙醇胺 |
| $C_{xy}$MES | 烷基甲基酯磺酸盐，Na盐，其具有平均总碳原子为10+x－10+y的烷基部分 |
| $MgCl_2$ | 氯化镁 |
| MnCAT | 如EP544440A中所述的大环锰漂白催化剂，或优选使用[Mn(Bcyclam)$Cl_2$]，其中Bcyclam=5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂-双环[6.6.2]十六烷或类似的桥连四氮杂大环 |
| NaDCC | 二氯异氰尿酸钠 |
| NaOH | 氢氧化钠 |
| $C_{xy}$NaPS | 石蜡磺酸盐，Na盐，其具有平均总碳原子为10+x－10+y的烷基部分 |
| NaSKS-6 | 式δ-$Na_2Si_2O_5$的结晶层状硅酸盐 |
| NaTS | 甲苯磺酸钠 |
| NOBS | 壬酰氧基苯磺酸盐，钠盐 |
| LOBS | C12氧苯磺酸盐，钠盐 |
| PAA | 聚丙烯酸(mw=4500) |
| PAE | 乙氧基化四亚乙基五胺 |
| PAEC | 甲基四取代的乙氧基化二亚己基三胺 |
| PB1 | 标准式$NaBO_2H_2O_2$的无水过硼酸钠漂白剂， |
| PEG | 聚乙二醇(mw=4600) |
| 过碳酸盐 | 标准式$2Na_2CO_3.3H_2O_2$的过碳酸钠 |
| PG | 丙二醇 |
| 光漂白剂 | 包封在糊精可溶性聚合物中的磺化酞菁锌 |
| PIE | 水溶性乙氧基化聚亚乙基亚胺 |
| 蛋白酶 | 解蛋白酶，4KNPU/g，NOVO，Savinase®。另外，该蛋白酶选自Maxatase®;Maxacal®;Maxapem 15®;枯草溶菌素BPN和BPN'；蛋白酶B；蛋白酶A；蛋白酶D；Primase®;Durazym®;Opticlean®；和Optimase®;和Alcalase® |

## 实施例 25

以下洗衣洗涤剂组合物 A－F 是根据本发明制备的:

| | A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MLAS | 22 | 16.5 | 11 | 1 - 5.5 | 10 – 25 | 5-35 |
| 任意组合:<br>C45AS<br>C45E1S 或C23E3S<br>LAS<br>C26 SAS<br>C47 NaPS<br>C48 MES<br>MBA16.5S<br>MBA15.5E2S | 0 | 1 - 5.5 | 11 | 16.5 | 0 – 5 | 0-10 |
| QAS | 0 - 2 | 0 - 2 | 0 - 2 | 0 - 2 | 0 – 4 | 0 |
| C23E6.5 或C45E7 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 0 – 4 | 0 - 4 |
| 沸石A | 27.8 | 0 | 27.8 | 27.8 | 20 – 30 | 0 |
| 沸石MAP | 0 | 27.8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| STPP | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5-65 |
| PAA | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 0 – 5 | 0 - 5 |
| 碳酸盐 | 27.3 | 27.3 | 27.3 | 27.3 | 20 – 30 | 0 - 30 |
| 硅酸盐 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0 – 2 | 0 - 6 |
| PB1 | 1.0 | 1.0 | 0-10 | 0-10 | 0 – 10 | 0 - 20 |
| NOBS | 0-1 | 0-1 | 0-1 | 0.1 | 0.5-3 | 0 - 5 |
| LOBS | 0 | 0 | 0-3 | 0 | 0 | 0 |
| TAED | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 - 5 |
| MnCAT | 0 | 0 | 0 | 0 | 2ppm | 0 - 1 |
| 蛋白酶 | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 - 1 |
| 纤维素酶 | 0 - 0.3 | 0 - 0.3 | 0 - 0.3 | 0 - 0.3 | 0 - 0.5 | 0 - 1 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 淀粉酶 | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 – 1 | 0 - 1 |
| SRP 1或SRP 2 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0 – 1 | 0 - 5 |
| 增白剂1或2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0 - 0.3 | 0 -5 |
| PEG | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 0 – 2 | 0 - 3 |
| 聚硅氧烷消泡剂 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0 - 0.5 | 0 - 1 |
| 硫酸盐,水,次要组分 | 至 100% | 至 100% | 至 100% | 至 100% | 至 100% | 至 100% |
| 密度 (g/L) | 400-700 | 600-700 | 600-700 | 600-700 | 600 - 700 | 450-750 |

## 实施例 26

以下适合于手洗污染织物的洗衣洗涤剂组合物G－J是根据本发明制备的:

| | G | H | I | J |
|---|---|---|---|---|
| MLAS | 18 | 22 | 18 | 22 |
| STPP | 20 | 40 | 22 | 28 |
| 碳酸盐 | 15 | 8 | 20 | 15 |
| 硅酸盐 | 15 | 10 | 15 | 10 |
| 蛋白酶 | 0 | 0 | 0.3 | 0.3 |
| 过硼酸盐 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| 氯化钠 | 25 | 15 | 20 | 10 |
| 增白剂 | 0 - 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 水和次要组份 | ---平衡量--- | | | |

## 实施例27

## 清洗产品组合物

以下液体洗衣洗涤剂组合物 K－O 是根据本发明制备的。缩写是同上述实施例中使用的。

| | K | L | M | N | O |
|---|---|---|---|---|---|
| MLAS | 1 - 7 | 7 - 12 | 12 - 17 | 17 - 22 | 1 - 35 |
| 任意组合:<br>C25E1.8-2.5S<br>MBA15.5E1.8S<br>MBA15.5S<br>C25AS (直链至高2-烷基)<br>C47 NaPS<br>C26 SAS<br>LAS<br>C26 MES | 15 - 21 | 10 - 15 | 5 - 10 | 0 - 5 | 0 - 25 |
| LMFAA | 0 - 3.5 | 0 - 3.5 | 0 - 3.5 | 0 - 3.5 | 0 - 8 |
| C23E9 或C23E6.5 | 0 - 2 | 0 - 2 | 0 - 2 | 0 - 2 | 0 - 8 |
| APA | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 - 0.5 | 0 - 2 |
| 柠檬酸 | 5 | 5 | 5 | 5 | 0 - 8 |
| 脂肪酸 (TPK 或C12/14) | 2 | 2 | 2 | 2 | 0 - 14 |
| EtOH | 4 | 4 | 4 | 4 | 0 - 8 |
| PG | 6 | 6 | 6 | 6 | 0 - 10 |
| MEA | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 - 3 |
| NaOH | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 - 7 |
| 水溶助长剂或NaTS | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 0 - 4 |
| 甲酸盐 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 - 1 |
| 硼砂 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 0 - 5 |
| 蛋白酶 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0 - 1.3 |
| 脂肪酶 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0 - 0.3 |
| 淀粉酶 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0 - 0.4 |
| 纤维素酶 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0 - 0.2 |
| PAE | 0 - 0.6 | 0 - 0.6 | 0 - 0.6 | 0 - 0.6 | 0 - 2.5 |
| PIE | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 0 - 2.5 |
| PAEC | 0 - 0.4 | 0 - 0.4 | 0 - 0.4 | 0 - 0.4 | 0 - 2 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| SRP 2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0 - 0.5 |
| 增白剂1或2 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0 - 0.5 |
| 聚硅氧烷消泡剂 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0 - 0.3 |
| 烘制的二氧化硅 | 0.0015 | 0.0015 | 0.0015 | 0.0015 | 0-0.003 |
| 香料 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0 - 0.6 |
| 染料 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 | 0-0.003 |
| 水/辅助物 | 平衡量 | 平衡量 | 平衡量 | 平衡量 | 平衡量 |
| 产品pH(10%在去离子水中) | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 6 - 9.5 |

实施例 28

按以下制备含有漂白剂的非水基液体洗衣洗涤剂组合物的非限制实施例 P - Q:

| | P | Q |
|---|---|---|
| 组份 | 重量% | 范围(%重量) |
| 液体相 | | |
| MLAS | 15 | 1-35 |
| LAS | 12 | 0-35 |
| C24E5 | 14 | 10-20 |
| 溶剂或己二醇 | 27 | 20-30 |
| 香料 | 0.4 | 0-1 |
| 固体相 | | |
| 蛋白酶 | 0.4 | 0-1 |
| 柠檬酸盐 | 4 | 3-6 |
| PB1 | 3.5 | 2-7 |
| NOBS | 8 | 2-12 |
| 碳酸盐 | 14 | 5-20 |
| DTPA | 1 | 0-1.5 |
| 增白剂1 | 0.4 | 0-0.6 |
| 聚硅氧烷消泡剂 | 0.1 | 0-0.3 |
| 次要组份 | 平衡量 | 平衡量 |

得到的无水重垢液体洗衣洗涤剂当用于正常的织物洗涤操作

时，提供了优异的去污渍和污垢性能。

实施例 29

以下实施例 R-V 还说明了本发明相关的洗发剂配方：

| 组份 | R | S | T | U | V |
|---|---|---|---|---|---|
| 铵 C24E2S | 5 | 3 | 2 | 10 | 8 |
| 铵 C24AS | 5 | 5 | 4 | 5 | 8 |
| MLAS | 0.6 | 1 | 4 | 5 | 7 |
| 椰油酰胺MEA | 0 | 0.68 | 0.68 | 0.8 | 0 |
| PEG 14,000 分子量 | 0.1 | 0.35 | 0.5 | 0.1 | 0 |
| 椰油酰胺丙基甜菜碱 | 2.5 | 2.5 | 0 | 0 | 1.5 |
| 鲸蜡醇 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.5 | 0.5 |
| 硬脂醇 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.2 | 0.18 |
| 二硬脂酸乙二醇酯 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 聚二甲基硅氧烷 | 1.75 | 1.75 | 1.75 | 1.75 | 2.0 |
| 香料 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 |
| 水和次要组份 | 平衡量 | 平衡量 | 平衡量 | 平衡量 | 平衡量 |