

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95194253.0

[45]授权公告日 2002 年 4 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1083007C

[22]申请日 1995.6.30 [24]颁证日 2002.4.17

[21]申请号 95194253.0

[30]优先权

[32]1994.7.19 [33]US [31]08/277,558

[86]国际申请 PCT/US95/08346 1995.6.30

[87]国际公布 WO96/02625 英 1996.2.1

[85]进入国家阶段日期 1997.1.20

[73]专利权人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 F·A·哈特曼 M·R·斯维克

J·C·塞弗恩斯 S·W·韦特

C·L·埃迪

[56]参考文献

EP75976 1983.4.6 C11D9/44

JP02034696 1990.2.5 C11D3/39

3/395

JP03181599 1991.8.7 3/50
C11D3/08
3/50

审查员 刘俊香

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

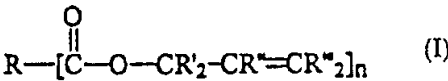
代理人 钟守斯 王景朝

权利要求书 7 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 洗衣和清洗组合物用的香料

[57]摘要

包含具有式(1)的非离子或阴离子性的烯丙醇香料的酯,尤其是 牻牛儿醇和橙花醇酯的洗衣和清洗组合物。

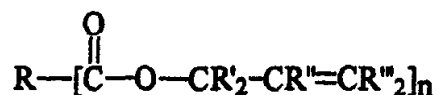


I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 洗衣和清洗组合物, 包含

(a) 为组合物重量 0.01% - 10% 的具有下式的非离子性的或阴离子性的烯丙醇香料的酯:



其中 R 选自非离子或阴离子性的取代或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 直链、支链或环状烷基、链烯基、炔基、烷芳基或芳基; 每个 R' 、 R'' 和 R''' 独立地选自氢、非离子或阴离子性的取代或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{25}$ 直链、支链或环状烷基、链烯基、炔基、烷芳基或芳基; n 是 1 或大于 1 的整数, 并且其中当 n 为 1 时, R 选自非离子或阴离子性的未取代或取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烷芳基, 或 $\text{C}_{11} - \text{C}_{30}$ 直链或支链烷基; 和

(b) 为组合物重量 90% - 99.99% 的适用于配制洗衣和清洗组合物的成分。

2. 根据权利要求 1 的洗衣和清洗组合物, 其中 R 选自非离子或阴离子性的取代或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 直链、支链或环状烷基、链烯基、炔基、烷芳基或芳基; 至少一个 R' 是氢; R'' 是氢; 一个 R''' 是氢、甲基或乙基和其它 R''' 是直链、支链、或环状非离子或阴离子取代或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基、链烯基或烷芳基; 且取代基选自卤素、硝基、羧基、羰基、硫酸盐、磺酸盐、羟基和烷氧基, 和其混合物。

3. 根据权利要求 1 的洗衣和清洗组合物, 其中 R' 和 R'' 是氢; 一个 R''' 选自氢、甲基或乙基、另一个 R''' 是直链、支链或环状的非离子或阴离子性的取代或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基或链烯基。

4. 根据权利要求 1 的洗衣和清洗组合物, 其包含适用于配制洗衣和清洗组合物的选自下列的成分: 阳离子或非离子织物柔软剂、酶、酶稳定剂、去污表面活性剂、助洗剂、漂白化合物、聚合物去污剂、染料转移抑制剂、聚合物分散剂、抑泡剂、荧光增白剂、螯合剂、织物柔软剂粘土、抗静电剂和其混合物。

5. 洗衣和清洗组合物, 包含

(a) 为组合物重量 0.01% - 10% 的具有下式的非离子或阴离子性的烯丙醇香料的酯:



其中 R 选自非离子或阴离子性的取代或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 直链、支链或环状烷基、链烯基、炔基、烷芳基或芳基; n 是 1 或大于 1 的整数, 并且其中当 n 为 1 时, R 选自非离子或阴离子性的未取代或取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烷芳基, 或 $\text{C}_{11} - \text{C}_{30}$ 直链或支链烷基; 和

(b) 为组合物重量 90% - 99.99% 的适用于配制洗衣和清洗组合物的成分。

6. 根据权利要求 5 的洗衣和清洗组合物, 其中 R 选自非离子或阴离子性的取代或未取代的支链、直链或环状 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 亚烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 炔基、芳基或烷芳基。

7. 根据权利要求 6 的洗衣和清洗组合物, 其中烯丙醇香料的酯选自琥珀酸二牻牛儿醇酯、琥珀酸二橙花醇酯、琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯、苯基乙酸牻牛儿醇酯、苯基乙酸橙花醇酯、月桂酸牻牛儿醇酯、月桂酸橙花醇酯和其混合物。

8. 根据权利要求 7 的洗衣和清洗组合物, 其包含为组合物重量 0.05% - 5% 的酯。

9. 根据权利要求 5 的洗衣和清洗组合物, 其是包含阳离子或非离子织物柔软剂的织物柔软组合物。

10. 根据权利要求 9 的洗衣和清洗组合物, 其是条块状的。

11. 根据权利要求 8 的洗衣和清洗组合物, 其是包含阳离子或非离子织物柔软剂的织物柔软组合物。

12. 根据权利要求 11 的洗衣和清洗组合物, 其是条块状的。

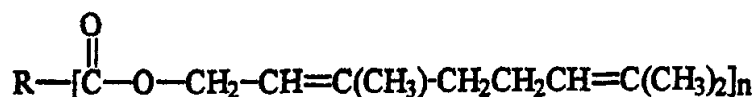
13. 一种洗涤污染的织物的方法, 所说的方法包括将所说的织物与含有至少 50ppm 的权利要求 1 的洗衣组合物的含水介质进行接触。

14. 一种洗涤污染的织物的方法，所说的方法包括将所说的织物与含有至少 50ppm 的权利要求 5 的洗衣组合物的含水介质进行接触。

15. 一种洗涤污染的织物的方法，所说的方法包括将所说的织物与含有至少 50ppm 的权利要求 9 的织物柔软组合物进行接触。

16. 一种洗涤污染的织物的方法，所说的方法包括将所说的织物与含有至少 50ppm 的权利要求 11 的织物柔软组合物进行接触。

17. 非离子或阴离子性的烯丙醇香料的酯，其具有下式：



其中 n 是 2 或大于 2 的整数，R 是取代或未取代的支链、直链或环状 C₃-C₂₀ 亚烷基、C₂-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 炔基、芳基或烷芳基部分，所说的取代基选自一种或多种非离子取代基、阴离子取代基或其混合物。

18. 根据权利要求 17 的酯，其中取代基选自卤素、硝基、羧基、羰基、硫酸基、磺酸盐、羟基和烷氧基，和其混合物。

19. 根据权利要求 17 的酯，其选自琥珀酸二牻牛儿醇酯、琥珀酸二橙花醇酯和琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯。

20. 一种洗衣或清洗组合物，包含

(a) 0.01 重量% - 10 重量% 的烯丙醇香料，选自琥珀酸二牻牛儿醇酯、琥珀酸二橙花醇酯和琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯和其混合物；和

(b) 90 重量% - 99.99 重量% 适用于配制洗衣和清洗组合物的成分，选自酶，其选自蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶、过氧化物酶和其混合物；酶稳定剂；去污表面活性剂、其选自伯、支链、和无规 C₁₀-C₂₀ 烷基硫酸盐、C₁₀-C₁₈ 仲烷基硫酸盐、C₁₀-C₁₈ 烷基烷氧基硫酸盐、C₁₀-C₁₈ 烷基烷氧基羧酸盐、C₁₀-C₁₈ 甘油醚、

C₁₀-C₁₈ 烷基多苷、C₁₂-C₁₈ 甜菜碱和磺基甜菜碱、C₁₀-C₁₈ 氧化胺、C₁₀-C₁₈ N-烷基和 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺和其混合物；助洗剂，其选自碳酸盐助洗剂、硅铝酸盐助洗剂、柠檬酸盐助洗剂、层状硅酸盐和其混合物；漂白化合物，其选自过硼酸盐、过碳酸盐、过硫酸盐和其混合物；漂白活化剂；聚合物去污剂；染料转移抑制剂；抑泡剂；荧光增白剂；织物柔软粘土；和其混合物。

21. 根据权利要求 20 的洗衣或清洗组合物，其是颗粒或条块状的固体。

22. 一种液体织物柔软组合物，包含：

(a) 0.01 重量% - 10 重量% 烯丙醇香料，选自琥珀酸二牻牛儿醇酯、琥珀酸二橙花醇酯和琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯和其混合物；和

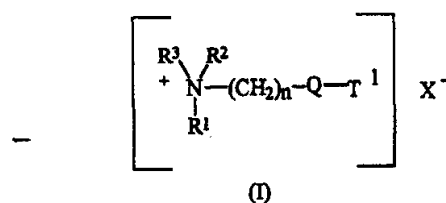
(b) 1 重量% - 80 重量% 阳离子或非离子织物柔软剂；
另外，其中该纯净组合物在 20℃ 下的 pH 在 2 - 4.5 范围内。

23. 根据权利要求 22 的液体织物柔软组合物，包含：

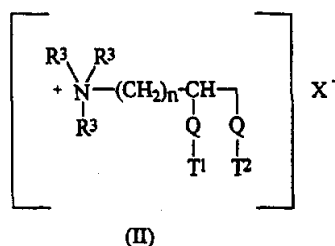
(a) 烯丙醇香料，选自琥珀酸二牻牛儿醇酯、琥珀酸二橙花醇酯和琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯和其混合物；

(b) 阳离子或非离子织物柔软剂，选自：

(i) 具有式 (I) 或 (II) 的季铵化合物或胺前体：



或



其中 Q 是 $-O-C(O)-$ 或 $-C(O)-O-$ 或 $-O-C(O)-O-$ 或 $-NR^4-C(O)-$ 或 $-C(O)-NR^4-$;

R^1 是 $(CH_2)_n-Q-T^2$ 或 T^3 ;

R^2 是 $(CH_2)_m-Q-T^4$ 或 T^5 或 R^3 ;

R^3 是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟烷基或 H;

R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟烷基;

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^5 是相同或不同的 $C_{11}-C_{22}$ 烷基或链烯基;

n 和 m 是 1 到 4 的整数; 和

X^- 是与柔软剂相容的阴离子; 和

(ii) 高级脂肪酸与选自羟烷基亚烷基二胺和二亚烷基三胺及其混合物的一种多胺的反应产物; 和

(iii) 只含一个无环脂族长链 $C_{15}-C_{22}$ 烃基的阳离子型含氮盐; 和

(iv) 有两个或更多个无环脂族长链 $C_{15}-C_{22}$ 烃基或一个上述基团和一个芳烷基的阳离子型含氮盐; 和

(v) 其混合物; 和

(c) 选自水、醇和其混合物的溶剂;

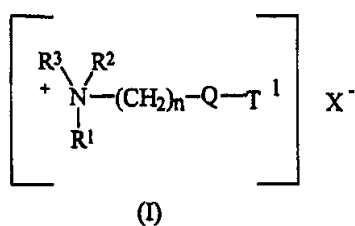
另外, 其中该纯净组合物在 20°C 下的 pH 在 2 至 4.5 范围内。

24. 一种织物柔软组合物, 包含:

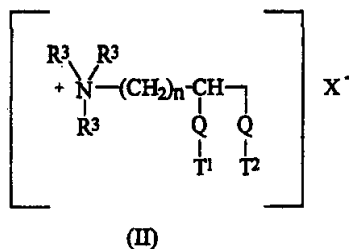
(a) 0.01 重量% - 10 重量% 烯丙醇香料, 选自琥珀酸二牻牛儿醇酯、琥珀酸二橙花醇酯和琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯和其混合物;

(b) 1 重量% - 80 重量% 阳离子或非离子织物柔软剂, 选自:

(i) 具有式 (I) 或 (II) 的季铵化合物或胺前体:



或



其中 Q 是 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}^4-\text{C}(\text{O})-$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^4-$;

R^1 是 $(\text{CH}_2)_n-\text{Q}-\text{T}^2$ 或 T^3 ;

R^2 是 $(\text{CH}_2)_m-\text{Q}-\text{T}^4$ 或 T^5 或 R^3 ;

R^3 是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟烷基或 H;

R^4 是 H 或 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟烷基;

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^5 是相同或不同的 $\text{C}_{11}-\text{C}_{22}$ 烷基或链烯基;

n 和 m 是 1 到 4 的整数; 和

X^- 是与柔软剂相容的阴离子; 和

(ii) 其混合物; 和

(c) 选自水、醇和其混合物的溶剂。

5-25

25. 根据权利要求 23 或 24 的织物柔软组合物, 其包含由牛脂肪酸制备的 IV 值为 5.25 并具有顺式/反式异构体重量比大于 30/70 的式 (I) 化合物。

26. 根据权利要求 22-25 中任何一项的织物柔软组合物, 其还包含选自下列的阳离子或非离子织物柔软剂:

(i) 高级脂肪酸与选自羟烷基亚烷基二胺和二亚烷基三胺及其混合物的一种多胺的反应产物, 和

(ii) 只含一个无环脂族长链 $\text{C}_{15}-\text{C}_{22}$ 烃基的阳离子型含氮盐; 和

(iii) 有两个或更多个无环脂族长链 $\text{C}_{15}-\text{C}_{22}$ 烃基或一个上述基团和一个芳烷基的阳离子型含氮盐;

(iv) 其混合物。

27. 根据权利要求 24-26 的洗衣或清洗组合物, 其是片状

28. 一种洗衣或清洗组合物, 包含:

(a) 0.01 重量% - 10 重量% 选自琥珀酸二橙花醇酯、琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯和其混合物的烯丙醇香料; 和

(b) 90 重量% - 99.99 重量% 适用于配制洗衣和清洗组合物的选自下列的成分: 阳离子或非离子织物柔软剂、酶、酶稳定剂、去污表面活性剂、助洗剂、漂白化合物、聚合物去污剂、染料转移抑制剂、聚合物分散剂、抑泡剂、荧光增白剂、螯合剂、织物柔软剂粘土、抗静电剂和其混合物。

29. 一种洗衣或清洗组合物, 其包含:

(a) 0.01 重量% - 10 重量% 烯丙醇香料, 选自琥珀酸二牻牛儿醇酯、琥珀酸二橙花醇酯和琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯和其混合物;

(b) 90 重量% - 99.99 重量% 适用于配制洗衣和清洗组合物的成分，选自去污表面活性剂、助洗剂、漂白化合物和其混合物。另外，其中该组合物不含有脂酶。

30. 根据权利要求 20-29 中任何一项的组合物, 其包含选自琥珀酸二牻牛儿醇酯、琥珀酸二橙花醇酯和琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯两种或多种的混合物。

31. 选自琥珀酸二橙花醇酯、琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯和其混合物的烯丙醇香料处理织物的用途。

32. 琥珀酸二橙花醇酯化合物。

33. 琥珀酸牻牛儿醇橙花醇酯化合物。

说明书

洗衣和清洗组合物用的香料

发明领域

5 本发明涉及包含非离子性或阴离子性烯丙醇香料酯的洗衣和清洗产品。

发明背景

消费者对于清洗和洗衣产品的接受性不仅由这些产品所具有的性能决定，而且也由与之相关的美学性来决定。因此香料体系是这类商品成功配制的₁₀的一个重要方面。

对于给定的产品使用什么样的香料体系是香料技术人员仔细考虑的事情。香料师可得到许多系列的化学品和成分，而考虑到例如可得性、成本和与组合物中其它组分的相容性则限制了实际的选择自由。因此，不断地需求用于清洗和洗衣组合物中的低成本、可相容的香料物质。

15 已发现某些非离子性的和阴离子性的烯丙醇香料的酯特别适合于洗衣和清洗组合物。特别是已发现烯丙醇香料的酯会水解得到一种或多种可能的烯丙醇香料，这取决于所用的酸基团和/或其所掺入的洗衣/清洗组合物。另外，在洗衣/清洗组合物中缓慢水解的烯丙醇香料的酯所提供的香料的释放比使用该香料本身会经历更长的时间。因此这类物质给香料₂₀师提供了对于香料组分的更多的选择自由和在配制考虑中的更大的灵活性。本发明的这些和其它优点由以下公开内容会了解到。

背景技术

机理研究被描述在 Schmid, 四面体快讯 (Tetrahedron Letters),
33, p. 757 (1992); 和 Cori 等人的有机化学杂志 (J. Org. Chem.),
25 51, p. 1310 (1986) 中。Carey 等人的高等有机化学 (Advanced Organic Chemistry), Part A, 第 2 版, pp 421 - 426 (Plenum, N. Y., 1984) 更概括地描述了酯化学。

所说的用作洗涤剂组合物和织物调理组合物中的芳香组分的芳香物质组合物(具有一定气味强度指数值、恶臭降低值和气味降低值)被描述在
30 Unilever PLC 的 1990 年 12 月 27 日公开的欧洲专利申请公开号 404,470 中, 实施例 1 描述了含有 0.2 % (重) 芳香组合物的洗涤织物组合物, 其中芳香组合物本身含有 4.0 % 牻牛儿基苯基乙酸酯。

发明概述

本发明涉及洗衣和清洗组合物，包含：（a）为组合物重量约 0.01 % - 约 10 % 的具有下式的非离子性或阴离子性的烯丙醇香料的酯：



其中 R、R'、R''和 R'''在下文被定义，n 为 1 或更大的整数；和

（b）为组合物重量约 90 % - 约 99.99 % 的适用于配制洗衣和清洗组合物的成分。

10 R 选自 C₁ - C₃₀，优选 C₁ - C₂₀ 直链、支链或环状烷基、链烯基、炔基、烷芳基或芳基，并代表连接在用于制备该香料酯的羧酸的羧酸酯官能团上的基团。所选择的 R 应使该香料酯具有所需的化学和物理性质，例如：

15 1）在产品基体中的化学稳定性，2）向产品基体中的配入能力，3）香料释放的理想速率等。通过选择 R 可控制烯丙醇酯水解的产物和速率。更具体说，不受理论限制，相信当 R 是给电子基团（例如烷基）时，水解产物倾向是重排的烯丙醇，而当 R 是吸电子基团（例如苯基）时，经水解会倾向于释放非重排的香料醇。有用的烯丙醇香料的酯还包括每分子具有多于 1 个酸部分的酸酯（例如二酯；三酯）。

20 每个 R' 独立地选自氢或 C₁ - C₂₅ 直链、支链或环状烷基、链烯基、炔基、烷芳基或芳基。这两个 R' 部分可以相同或不同。优选一个 R' 是氢。更优选这两个 R' 部分均为氢。

R'' 选自氢或 C₁ - C₂₅ 直链、支链或环状烷基、链烯基、炔基、烷芳基或芳基。优选 R'' 是氢。

25 每个 R''' 独立地选自氢或 C₁ - C₂₅ 直链、支链或环状烷基、链烯基、炔基、烷芳基或芳基。R''' 可以相同或不同。优选一个 R''' 为氢或直链、支链或环状 C₁ - C₂₀ 烷基或链烯基。更优选一个 R''' 为氢、甲基或乙基，另一个 R''' 为直链、支链或环状 C₁ - C₂₀ 烷基、链烯基或烷芳基。更优选一个 R''' 是直链、支链或环状 C₁ - C₁₀ 烷基或链烯基。

30 在最优选的实施方案中，R' 和 R'' 是氢，一个 R''' 是氢、甲基或乙基，另一个 R''' 是直链，支链或环状 C₁ - C₁₀ 烷基或链烯基。

本领域中的那些技术人员会认识到上述结构的结构同分异构体是可能的，具体地说，上述结构中双键处的顺/反（也称做 Z/E）异构体是可

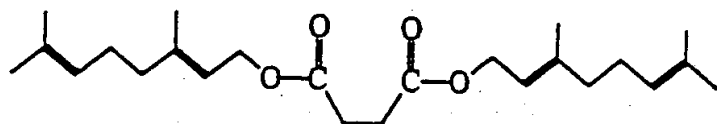
能的。

本领域中的那些技术人员还会认识到以上结构的结构立体异构体是可能的。具体地说，当两个 R' 基团彼此不同时，称为“R/S”的立体异构体是可能的。再者，本发明以上结构中还包括所有可能的立体异构体。

5 此外，以上 R、R'、R'' 和 R''' 部分均可以是未取代的或被一个或多个非离子的和/或阴离子的取代基取代。这种取代基可包括例如卤原子、硝基、羧基、羰基、硫酸盐、磺酸盐、羟基和烷氧基和其混合物。

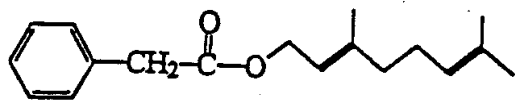
10 优选的洗衣和清洗组合物包含牻牛儿醇和/或橙花醇的酯。牻牛儿醇和橙花醇是具有式 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 的分子的反式/顺式结构同分异构体（在 2, 3 位置上有双键）。

优选的用于本发明的酯是：

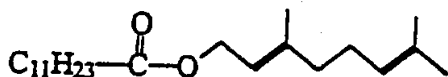


15

本文称为“琥珀酸二牻牛儿醇酯”，和

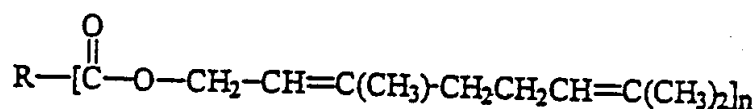


20 本文称为“牻牛儿醇苯基乙酸酯”，和



25 本文称为“牻牛儿醇月桂酸酯”，以及对应于这些牻牛儿醇酯的橙花醇酯，包括混合的牻牛儿醇橙花醇琥珀酸酯，和特别是相应的牻牛儿醇酯和橙花醇酯的混合物。

本发明还涉及具有下式的新的酯：



30

其中 n 是 2 或大于 2 的整数，R 是取代或未取代的支链、直链或环状 C_3 - C_{20} 亚烷基、 C_2 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 炔基、芳基或烷芳基部分，所

说的取代基选自一种或多种非离子和/或阴离子取代基。这种取代基可包括，例如卤原子、硝基、羧基、羰基、硫酸盐、磺酸盐、羟基和烷氧基，和其混合物。

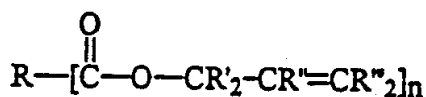
5 本发明还包括将上文描述的烯丙醇香料的酯与织物接触的方法。优选的洗涤污染的织物的方法包含将所说的织物与含有至少约 50ppm，优选约 100ppm 至约 10,000ppm 以上洗衣组合物的含水介质，优选在搅动下进行接触。

除非另有说明，本文所有百分数、比率和比例是按重量计。被引用的所有文献，其相关的部分在本文引用作参考。

10

发明详述

本发明组合物包含具有下式的非离子性的或阴离子性的烯丙醇香料的酯：

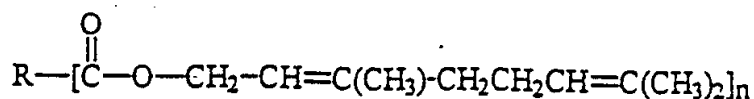


15

其中 R、R'、R''₂ 和 R''' 如前文所述。另外，配制的这些酯应该使该酯经水解得到的可能的醇物质中的至少一个是香料物质。

20 鉴于以下的事实情况，牻牛儿醇和橙花醇酯是优选的，即该酯经水解可得到牻牛儿醇、橙花醇或里哪醇香料，或其混合物，这取决于在酯化合物中存在的酸部分和使用条件。

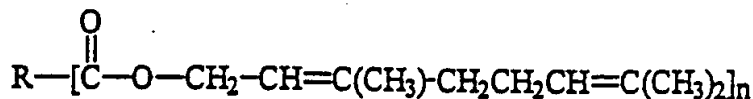
因此用于本发明的优选的化合物具有式：



25 其中 R 如上文所述，n 为 1 或大于 1。优选的 R 选自非离子或阴离子的取代或未取代的支链、直链或环状 C₂ - C₂₀ 亚烷基、C₁ - C₂₀ 烷基、C₂ - C₂₀ 炔基、芳基或烷芳基。

根据本发明的新化合物具有式：

30



其中 n 为 2 或大于 2 的整数，R 是取代的或未取代的支链、直链或环状

C₃ - C₂₀ 亚烷基、C₂ - C₂₀ 烷基、C₂ - C₂₀ 炔基、芳基或烷芳基，所说的取代基选自一种或多种非离子和/或阴离子取代基，这种取代基可包括例如卤素、硝基、羧基、羰基、硫酸盐、磺酸盐、羟基和烷氧基，和其混合物。

5 制备某些该酯的方法是已知的，下文还举例说明这些方法。

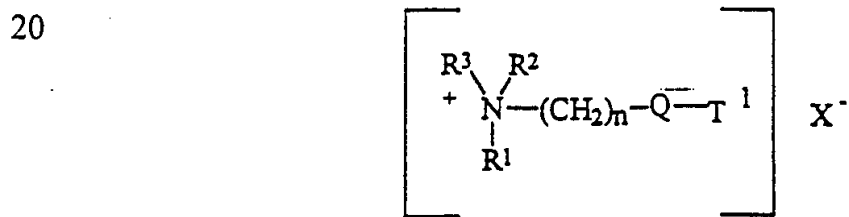
本发明组合物包括洗衣和清洗产品，其一般用于洗涤织物和清洗硬表面如餐具和其它需要清洗和/或消毒的表面。

10 优选的是结果会使上述烯丙醇香料的酯与织物接触的那些洗衣组合物。应理解的是这些不仅包括提供织物清洗益处的洗涤剂组合物，而且包括以下的洗衣组合物，例如添加织物柔软剂的漂洗组合物和添加干燥剂的组合物（例如片型物），其提供柔软和/或抗静电益处。烯丙醇香料的酯一般含量为组合物重量的约 0.01 % - 约 10 %，优选约 0.05 % - 约 5 %，更优选约 0.1 % - 约 2 %。

15 用于配制根据本发明的这类洗衣和清洗组合物的任选成分包括以下的一种或多种。

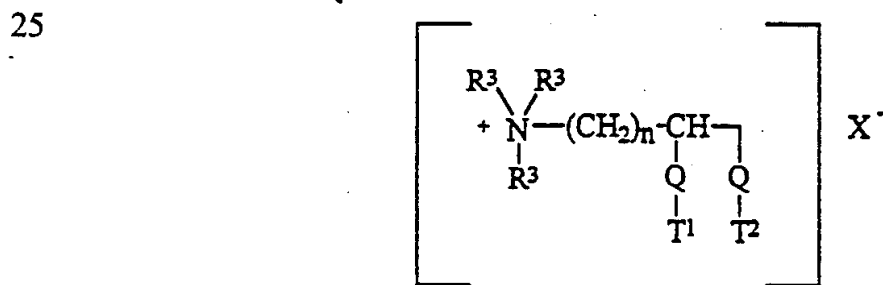
阳离子或非离子型织物柔软剂

用在本发明组合物中的优选的织物柔软剂是具有以下化学式（I）或（II）的季铵化合物或胺类前体：



(I)

或



(II)

30 Q 是 - O - C (O) - 或 - C (O) - O - 或 - O - C (O)

- O - 或 - NR⁴ - C (O) - 或 - C (O) - NR⁴ - ;

R¹ 是 (CH₂)_n - Q - T² 或 T³;

R² 是 (CH₂)_m - Q - T⁴ 或 T⁵ 或 R³;

R³ 是 C₁ - C₄ 烷基或 C₁ - C₄ 羟烷基或 H;

5 R⁴ 是 H 或 C₁ - C₄ 烷基或 C₁ - C₄ 羟烷基;

T¹、T²、T³、T⁴、T⁵ 是 (相同或不同的) C₁₁ - C₂₂ 烷基或链烯基;

n 和 m 是 1 到 4 的整数; 和

X⁻ 是与柔软剂相容的阴离子, 例如氯、甲基硫酸盐等。

10 烷基或链烯基链 T¹、T²、T³、T⁴ 和 T⁵ 必须含有至少 11 个碳原子, 优选至少 16 个碳原子。所述链可以是直链或支链。

牛脂是长链烷基和链烯基物质的方便和廉价的来源。特别优选其中的 T¹、T²、T³、T⁴ 和 T⁵ 代表长链物质的混合物, 典型的是牛脂的那些化合物。

15 适合用在本发明的水基织物柔软组合物中的季铵化合物的具体实例包括:

1) N, N - 二 (牛脂氧基乙基) - N, N - 二甲基氯化铵;

2) N, N - 二 (牛脂氧基乙基) - N - 甲基, N - (2 - 羟乙基) 氯化铵;

20 3) N, N - 二 (2 - 牛脂氧基 - 2 - 氧代乙基) - N, N - 二甲基氯化铵;

4) N, N - 二 (2 - 牛脂氧基乙基羰氧乙基) - N, N - 二甲基氯化铵;

25 5) N - (2 - 牛脂酰氧基 - 2 - 乙基) - N - (2 - 牛脂氧基 - 2 - 氧代乙基) - N, N - 二甲基氯化铵;

6) N, N, N - 三 (牛脂氧基乙基) - N - 甲基氯化铵;

7) N - (2 - 牛脂氧基 - 2 - 氧代乙基) - N - (牛脂基) - N, N - 二甲基氯化铵; 和

30 8) 氯化 1, 2 - 二牛脂氧基 - 3 - 三甲基铵丙烷氯化物; 以及上述任何物质的混合物。

其中, 化合物 1 - 7 是式 (I) 化合物的实例, 化合物 8 是一种式 (II) 化合物。

特别优选的是 N, N - 二 (牛脂酰氧基乙基) - N, N - 二甲基氯化铵, 其中牛脂链是至少部分不饱和的。

牛脂链的不饱和程度可以用相应脂肪酸的碘值 (IV) 测定, 在本发明中 IV 值优选应在 5 到 100 的范围内, 区分成 IV 高于或低于 25 的两类化合物。

实际上, 对于由 IV 为 5 至 25, 优选 15 至 20 的牛脂肪酸制成的式 (I) 化合物, 已发现顺/反异构体重量比大于约 30/70, 优选大于约 50/50 和更优选大于约 70/30 时, 具有最佳的可浓缩性。

对于由 IV 高于 25 的牛脂肪酸制成的式 (I) 化合物, 发现顺式与反式异构体的比例不那么重要, 除非需要很高的浓度。

其它合适的式 (I) 和 (II) 的季铵化合物的实例可以用例如以下方法得到:

一 用例如椰油基、棕榈油基、月桂酰、油酰、蓖麻油酰、硬脂酰、棕榈酰等代替以上化合物中的“牛脂基”, 所述脂肪酰基链或是完全饱和的, 或者优选是至少部分不饱和的;

一 用乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、异丙基、丁基、异丁基或叔丁基代替以上化合物中的“甲基”;

一 用溴化物、甲基硫酸根、甲酸根、硫酸根、硝酸根等代替以上化合物中的“氯化物”。

实际上, 阴离子只是作为带正电的季铵化合物的带相反电荷的离子存在。带相反电荷的离子的性质对于实施本发明并不重要。本发明的范围并不限定于任何特定的阴离子。

“其胺前体”是指与上述季铵化合物相应的仲胺或叔胺, 所述的胺在本发明组合物中由于所要求的 pH 值而基本上被质子化。

本发明的季铵或胺前体化合物在本发明组合物中的含量为约 1 % 至约 80 %, 这取决于组合物的使用情况, 它可以稀释成具有活性物的优选含量为约 5 % - 约 15 %, 或者浓缩成具有活性物的优选含量为约 15 % - 约 50 %, 最优选约 15 % - 约 35 %。

对于上述的织物柔软剂, 本发明组合物的 pH 是一个重要参数。实际上, 它影响季铵或胺前体化合物的稳定性, 尤其是在长期贮存的条件下。

在本发明上下文中所定义的 pH 是于 20 °C 下在净组合物中测定的。对于这些组合物的最佳水解稳定性来说, 在上述条件下测定的净 pH 必须

处在约 2.0 - 约 4.5 的范围内, 优选为约 2.0 至约 3.5。本发明组合物的 pH 可以通过加入质子酸来调节。

合适的酸的实例包括无机酸、羧酸, 特别是低分子量的 ($C_1 - C_5$) 羧酸和烷基磺酸。合适的无机酸包括 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 和 H_3PO_4 。

5 合适的有机酸包括甲酸、乙酸、柠檬酸、甲磺酸和乙磺酸。优选的酸是柠檬酸、盐酸、磷酸、甲酸、甲磺酸和苯甲酸。

非离子型织物柔软剂材料也是有用在本发明组合物中的柔软剂, 最好是与阳离子型柔软剂一起使用。通常, 这类非离子型织物柔软剂的 HLB 为约 2 到约 9, 更常见的是约 3 到约 7。这类非离子型织物柔软剂材料本身或者与其它物质, 例如下面将详述的单长链烷基阳离子型表面活性剂, 混合时容易被分散。通过使用更多的单长链烷基阳离子型表面活性剂、与下文提到的其它物质的混合物、较热的水和/或更剧烈的搅拌, 可以提高分散性。一般来说, 所选择的物质应当是相对晶化的, 熔点较高 (例如 $>40^\circ C$)。而且在水中溶解度相对较小。

15 本发明组合物中可任选加入的非离子型柔软剂的含量一般为约 0.1 % 至约 10 %, 最好是约 1 % 至约 5 %。

优选的非离子型柔软剂是多元醇的部分脂肪酸酯或其酐, 其中的醇或其酐含 2 到 18, 优选 2 到 8 个碳原子, 各脂肪酸部分含 12 到 30, 优选 16 到 20 个碳原子。一般来说, 这类柔软剂每分子中含 1 到 3 个, 优选 2 个脂肪基。

酯的多元醇部分可以是乙二醇、丙二醇、聚 (例如二、三、四、五和/或六) 甘油、木糖醇、蔗糖、赤藓醇、季戊四醇、山梨醇或脱水山梨醇。特别优选脱水山梨醇酯和聚甘油单硬脂酸酯。

25 酯的脂肪酸部分通常由具有 12 到 30 个, 优选 16 到 20 个碳原子的脂肪酸衍生形成, 这类脂肪酸的典型实例是月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和山萘酸。

可任选地用于本发明的极其优选的非离子型柔软剂是脱水山梨醇酯, 它是山梨醇的酯化脱水产物, 和甘油酯。

30 商品的脱水山梨醇单硬脂酸酯是一种合适的物质。也可以使用硬脂酸酯/棕榈酸酯重量比在约 10 : 1 至约 1 : 10 之间的脱水山梨醇硬脂酸酯及脱水山梨醇棕榈酸酯的混合物以及 1, 5 - 脱水山梨醇酯。

甘油和聚甘油酯, 尤其是甘油、双甘油、三甘油和聚甘油单酯和/或

二酯, 优选单酯, 是本发明的优选化合物(例如商品名称为 Radiasurf 7248 的聚甘油单硬脂酸酯)。

适用的甘油和聚甘油酯包括硬脂酸、油酸、棕榈酸、月桂酸、异硬脂酸、肉豆蔻酸和/或山嵛酸的单酯, 以及硬脂酸、油酸、棕榈酸、月桂酸、异硬脂酸、山嵛酸和/或肉豆蔻酸的二酯。当然, 典型的单酯中会含有一些二酯和三酯等。

“甘油酯”还包括聚甘油酯, 例如二到八甘油酯。聚甘油多元醇是由甘油缩合或表氯醇缩合使甘油部分通过醚键连接在一起形成的。优选聚甘油多元醇的单酯和/或二酯, 脂肪酰基通常是先前对脱水山梨醇和甘油酯所提到的那些。

可用于本发明的其它的织物柔软剂在下述专利中有说明: 1987 年 4 月 28 日授权的 Toan Trinh、Errol H. Wahl、Donald M. Swartley 和 Ronald L. Hemingway 的美国专利 4,661,269; 1984 年的 3 月 27 日授权的 Burns 的美国专利 4,439,335; 以及 Edwards 和 Diehl 的美国专利 3,861,870; Cambre 的 4,308,151; Bernardino 的 3,886,075; Davis 的 4,233,164; Verbruggen 的 4,401,578; Wiersema 和 Rieke 的 3,974,076; 和 Rudkin、Clint 和 Young 的 4,237,016; 和 Yamamura 等人的欧洲专利申请公开号: 472,178, 所有上述专利均在本文中引用作为参考。

例如, 可用于本发明的合适的织物柔软剂可以含一种、两种或所有三种下述织物柔软剂:

(a) 高级脂肪酸与选自羟烷基亚烷基二胺和二亚烷基三胺及其混合物的一种多胺的反应产物(优选占约 10% 到约 80%); 和/或

(b) 只含一个无环脂族长链 $C_{15} - C_{22}$ 烃基的阳离子型含氮盐(优选占约 3% 至约 40%); 和/或

(c) 有两个或更多个无环脂族长链 $C_{15} - C_{22}$ 烃基或一个上述基团和一个芳烷基的阳离子型含氮盐(优选占约 10% 至约 80%);

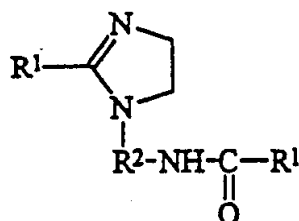
所述 (a)、(b) 和 (c) 的优选百分数是占本发明组合物中织物柔软剂组分重量的百分数。

下面是关于上述 (a)、(b) 和 (c) 柔软剂成分的一般说明(包括一些具体实例, 这些实例说明了本发明, 但并不对其构成限制)。

组成 (a): 本发明的柔软剂(活性物)可以是高级脂肪酸与选自

羟烷基亚烷基二胺和二亚烷基三胺及其混合物的一种多胺的反应产物。这些反应产物是由于多胺的多官能结构而形成的几种化合物的混合物。

优选的组分 (a) 是选自反应产物混合物或混合物中某些选定组分的一种含氮化合物。更具体地说, 优选的组分 (a) 是选自具有下式的取代的咪唑啉化合物的化合物:



其中 R^1 是无环的脂族 $\text{C}_{15} - \text{C}_{21}$ 烃基, R^2 是二价的 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 亚烷基。

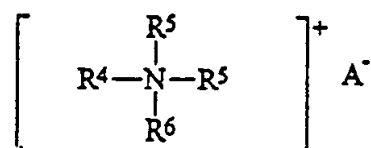
组分 (a) 物质可以买到, 如 Mazer Chemicals 公司的市售商品 Mazamide[®]6, 或 Sandoz Colors & Chemicals 公司销售的 Ceranine[®]HC; 硬脂酸羟乙基咪唑啉, 此化合物由 Alkaril Chemicals 公司以 Alkazine[®]ST 的商品名称销售, 或由 Scher Chemicals 公司以 Schercozoline[®]S 的商品名称销售; N, N''-二牛脂烷酰基二亚乙基三胺; 1-牛脂酰氨基乙基-2-牛脂基咪唑啉 (其中在前述结构中 R^1 是脂族 $\text{C}_{15} - \text{C}_{17}$ 烃基, R^2 是二价亚乙基)。

组分 (a) 中的某些也可以先分散在一种 pKa 值不大于约 4 的质子酸分散助剂中, 条件是最终组合物的 pH 不大于约 5。一些优选的分散助剂是盐酸、磷酸或甲磺酸。

N, N''-二牛脂烷酰基二亚乙基三胺和 1-牛脂 (酰氨基乙基)-2-牛脂基咪唑啉都是牛脂肪酸和二亚乙基三胺的反应产物, 而且是阳离子型柔软剂甲基-1-牛脂酰氨基乙基-2-牛脂基咪唑啉甲基硫酸盐的前体 (见“作为织物柔软剂的阳离子表面活性剂 (Cationic Surface Active Agents as Fabric Softeners)”, R. R. Egan, 美国油化学会志 (Journal of American Oil Chemicals' Society), 1978 年 1 月, p. 118 - 121)。N, N''-二牛脂烷酰二亚乙基三胺和 1-牛脂酰氨基乙基-2-牛脂基咪唑啉可以从 Witco Chemical 公司以实验试剂的形式买到。甲基-1-牛脂酰氨基乙基-2-牛脂基咪唑啉甲基硫酸盐由 Witco Chemical 公司以 Varisoft 475[®] 的商品名称销售。

组分 (b) : 优选的组分 (b) 是一种阳离子型含氮盐, 其中含有

一个长链无环脂族 $C_{15} - C_{22}$ 烃基, 优选选自具有下式的无环季铵盐:



其中 R^4 是一个无环的脂族 $C_{15} - C_{22}$ 烃基, R^5 和 R^6 是 $C_1 - C_4$ 饱和烷基或羟烷基, A^- 是一个阴离子;

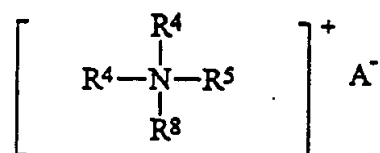
组分 (b) 的实例是单烷基三甲基铵盐, 例如单牛脂基三甲基氯化铵、单(氢化牛脂基)三甲基氯化铵、棕榈基三甲基氯化铵和豆油基三甲基氯化铵, 它们分别由 Sherex 化学公司以 Adogen[®]471、Adogen[®]441、Adogen[®]444 和 Adogen[®]415 的商品名称销售。在这些盐中 R^4 是一个无环的脂族 $C_{16} - C_{18}$ 烃基, R^5 和 R^6 是甲基。优选单(氢化牛脂基)三甲基氯化铵和单牛脂基三甲基氯化铵。

组分 (b) 的其它实例是二十二烷基三甲基氯化铵, 其中 R^4 是一个 C_{22} 烃基, 由 Witco 化学公司的 Humko 化学子公司以 Kemamine[®]Q2803 - C 的商品名称销售; 其中的 R^4 是 $C_{16} - C_{18}$ 烃基, R^5 是甲基, R^6 是乙基和 A 是乙基硫酸根阴离子的豆油基二甲基乙基乙基硫酸铵, 由 Jordan Chemical 公司以 Jordaquat[®]1033 的商品名称销售; 其中 R^4 是 C_{18} 烃基, R^5 是 2-羟乙基, R^6 是甲基的甲基二(2-羟乙基)十八烷基氯化铵, 由 ArmaK 公司以 Ethoquad[®]18/12 的商品名称销售。

组分 (b) 的其它实例是 1-乙基-1-(2-羟乙基)-2-异十七烷基咪唑啉乙基硫酸盐, 它可由 Mona Industries 公司以 Monaquat[®]ISIES 的商品名称买到; 单(牛脂酰氧基乙基)羟乙基二甲基氯化铵, 即, 牛脂肪酸与二(羟乙基)二甲基氯化铵的单酯, 它是在制造牛脂肪酸与二(羟乙基)二甲基氯化铵的二酯, 即二(牛脂酰氧基乙基)二甲基氯化铵的过程中的副产物。

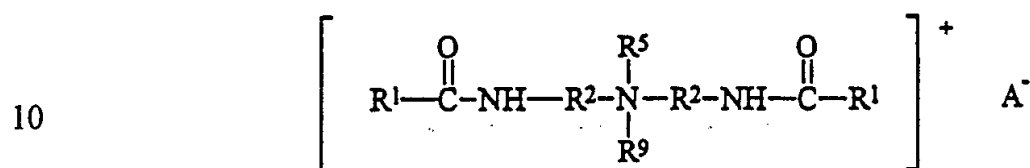
组分 (c): 优选的阳离子型含氮盐有两个或更多个长链无环脂族 $C_{15} - C_{22}$ 烃基, 或是有一个上述基团和一个芳烷基基团, 它可以单独使用或者作为混合物的一部分使用, 选自以下化合物:

(i) 化学式如下的无环季铵盐:



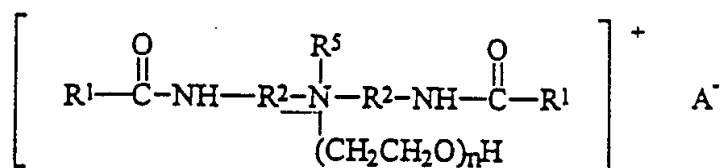
- 5 其中 R^4 是无环的脂族 $C_{15} - C_{22}$ 烃基, R^5 是 $C_1 - C_4$ 饱和烷基或羟烷基, R^8 是选自 R^4 和 R^5 的基团, A^- 是定义如上的阴离子;

(ii) 化学式如下的二酰氨基季铵盐:



其中 R^1 是一个无环的脂族 $C_{15} - C_{21}$ 烃基, 每个 R^2 是有 1 到 3 个碳原子的相同或不同的二价亚烷基, R^5 和 R^9 是 $C_1 - C_4$ 饱和烷基或羟烷基, A^- 是一个阴离子;

- 15 (iii) 化学式如下的二氨基烷氧基化的季铵盐:



- 20 其中 n 等于 1 到约 5, R^1 、 R^2 、 R^5 和 A^- 的定义如上;

(iv) 化学式如下的二酯季铵 (DEQA) 化合物:



其中各个 $Y = -O-(O)C-$ 或 $-C(O)-O-$;

- 25 $m=2$ 或 3 ;

各个 $n=1$ 到 4 ;

各个 R 取代基是短链的 $C_1 - C_6$, 优选 $C_1 - C_3$ 烷基或羟烷基, 例如甲基 (最优选)、乙基、丙基、羟乙基等, 苄基, 或它们的混合物;

- 30 各个 R^2 是长链的 $C_{10} - C_{22}$ 烃基或取代的烃基取代基, 优选 $C_{15} - C_{19}$ 烷基和/或链烯基, 最优选 $C_{15} - C_{18}$ 直链烷基和/或链烯基;

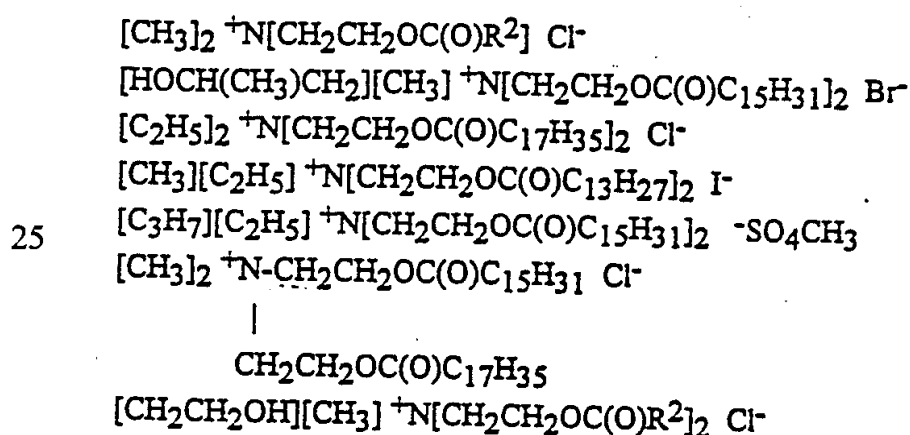
带相反电荷的离子 A^- 可以是与柔软剂相容的任何阴离子, 例如, 氯化物、溴化物、甲基硫酸根、甲酸根、硫酸根、硝酸根等; 以及

(v) 它们的混合物。

组分(c)的实例是众所周知的二烷基二甲基铵盐,例如二牛脂基二甲基氯化铵、二牛脂基二甲基甲基硫酸铵、二(氢化牛脂基)二甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、二山嵛基二甲基氯化铵。优选二(氢化牛脂基)二甲基氯化铵和二牛脂基二甲基氯化铵。可用于本发明的市售二烷基二甲基铵盐的实例是二(氢化牛脂基)二甲基氯化铵(商品名称 Adogen®442)、二牛脂基二甲基氯化铵(商品名称 Adogen®470)、二硬脂基二甲基氯化铵(商品名称 Arosurf® TA - 100),它们全是 Witco 化学公司的产品。二山嵛基二甲基氯化铵由 Witco 化学公司的 Humko 化学子公司以商品名称 Kemamine Q-2802C 销售。

组分(c)的其它实例为甲基二(牛脂酰氨基乙基)(2-羟乙基)甲基硫酸铵和甲基二(氢化牛脂酰氨基乙基)(2-羟乙基)甲基硫酸铵,这些物质由 Witco 化学公司分别以 Varisoft® 222 和 Varisoft® 110 的商品名称供应;二甲基硬脂基苳基氯化铵,由 Witco 化学公司以 Varisoft® SDC 和 Onyx 化学公司以 Ammonyx® 490 的商品名称销售;1-甲基-1-牛脂酰氨基乙基-2-牛脂基咪唑啉甲基硫酸盐和1-甲基-1-(氢化牛脂酰氨基乙基)-2-(氢化牛脂基)咪唑啉甲基硫酸盐,它们由 Witco 化学公司分别以 Varisoft® 475 和 Varisoft® 445 的商品名称销售。

以下也是组分(c)的非限制性实例(其中所有的长链烷基取代基均为直链):



其中 - C(O)R² 由软牛脂酸和/或硬化的牛脂酸衍生得到。特别优选的是软和/或硬牛脂酸与二(羟乙基)二甲基氯化铵的二酯,也称作二(牛脂酰氧乙基)二甲基氯化铵。

因为上述的化合物（二酯）对于水解多少有些不稳定，所以在用来配制本发明组合物时应该相当小心地处理。例如，本文的稳定的液体组合物是在 pH 为约 2 到约 5 的范围内，优选约 2 到约 4.5，更优选约 2 到约 4 的范围内配制的。可以加入质子酸来调节 pH。在 1988 年 8 月 30 日授权的 Straathof 和 Konig 的美国专利 4,767,547 中公开了用于制备稳定的含二酯季铵类织物柔软化合物的柔软剂组合物的 pH 范围，该专利在本文中引用作为参考。

10 这些类型的化合物和制造它们的通用方法被公开在 1979 年 1 月 30 日授权的 Naik 等人的美国专利 4,137,180 中，该专利在本文中引用作为参考。

优选的组合物中含有占本发明组合物的织物柔软组分的重量约 10 % - 约 80 % 的组分（a），约 3 % - 约 40 % 的组分（b）和约 10 % - 约 80 % 的组分（c）。

15 一种更优选的组合物含有组分（a）：约 2 摩尔氢化牛脂肪酸与约 1 摩尔 N - 2 - 羟乙基亚乙基二胺的反应产物，其含量为本发明组合物中织物柔软组分重量的约 20 % - 约 70 %；组分（b）：单（氢化牛脂基）三甲基氯化铵，其含量为本发明组合物中织物柔软组分重量的约 3 % - 约 30 %；组分（c）：选自二（氢化牛脂基）二甲基氯化铵、二牛脂基二甲基氯化铵、甲基 - 1 - 牛脂酰氨基乙基 - 2 - 牛脂基咪唑啉甲基硫酸盐、二乙醇酯二甲基氯化铵以及它们的混合物，其中组分（c）的含
20 量占本发明组合物中织物柔软组分重量的约 20 % - 约 60 %，而且其中所说的二（氢化牛脂基）二甲基氯化铵与所说的甲基 - 1 - 牛脂酰氨基乙基 - 2 - 牛脂基咪唑啉甲基硫酸盐的重量比是约 2:1 到约 6:1。

25 在上述的阳离子型含氮盐中，阴离子 A⁻提供了电中性。最常见的是在这些盐中用来提供电中性的阴离子是卤化物，例如氯化物或溴化物。但是也可以用其它阴离子，例如甲基硫酸根，乙基硫酸根、氢氧化物、乙酸根、甲酸根、柠檬酸根、硫酸根、碳酸根等。本发明优选使用氯化物和甲基硫酸根作为阴离子 A⁻。

30 本发明的液体组合物中的织物柔软剂（fabric softener）的量通常为组合物重量的约 2 % 至约 50 %，优选约 4 % 至约 30 %。上述下限是以家庭洗衣的常用方式加到洗衣漂洗液中时为了发挥有效的织物柔软化性能所需的量。上限则适合于浓缩产品，由于降低了包装和分配的成本，

这种产品对于消费者更为经济实用。

除了上述组分之外，全配制（fully formulated）的织物柔软组合物优选还含有一种或多种下列成分。

5 本发明的浓缩组合物可能需要有机和/或无机的浓缩助剂以便达到更高的浓度和/或满足更高的稳定性标准，这与其它成分有关。表面活性剂浓缩助剂一般选自单长链烷基阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、氧化胺、脂肪酸或者它们的混合物，用量一般为组合物的 0 - 约 15 %。

10 无机的粘度控制剂也可以发挥或者增强表面活性剂浓缩助剂的作用，这包括水溶性可离解的盐类，它们也可以任选地加入到本发明的组合物中。有很多种可离解的盐可以使用。合适的盐的实例是元素周期表 IA 和 II A 族金属的卤化物，例如氯化钙、氯化镁、氯化钠、溴化钾和氯化锂。可离解的盐在各组分混合形成组合物的过程中以及对于后来达到所要的粘度特别有用。所用的可离解的盐的量取决于组合物中使用的活
15 性成分的量，可以根据配制者的需要进行调节。用来控制组合物粘度的典型的盐用量为组合物重量的约 20 至约 20,000ppm，优选约 20 至约 11,000ppm。

可以向组合物中加入亚烷基聚铵盐以便补充或代替上述水溶性可离解盐的控制粘度作用。此外，这些试剂可以起清除剂作用，在漂洗时或
20 在织物上与从主洗涤中转移过来的阴离子型洗涤剂形成离子对，可以改进柔软性能。与无机电解质相比，这些试剂可以在更宽的温度范围内，尤其是在低温下稳定粘度值。

亚烷基聚铵盐的具体实例包括 1 - 赖氨酸 - 盐酸盐和 1,5 - 二铵 2 - 甲基戊烷二盐酸盐。

25 另一种可任选使用的、但最好是加入的成分是液体载体。本发明组合物中使用的液体载体优选至少主要是水，因为它价廉、易得、安全而且可为环境接受。液体载体中水的含量优选至少约为载体重量的 50 %，最优选至少约 60 %。水和低分子量，例如小于约 200 的有机溶剂，如低级醇，例如乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇的混合物可以作为载液使用。低
30 分子量醇包括一元醇、二元醇（乙二醇等）、三元醇（甘油等）和更高级的多元醇。

其它可任选使用的成分是去污聚合物、杀菌剂、着色剂、香料、防

腐剂、荧光增白剂、防离子化剂、消泡剂等。

酶 - 为了多种洗涤织物的目的, 包括例如去除蛋白质基的, 碳水化合物基的或甘油三酯基的污渍, 以及为了抑制脱落的染料迁移和为了织物的复原, 在本发明制剂中可包括酶。可掺入的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶和过氧化物酶, 以及其混合物。也可以包括其它类型的酶, 它们可以来自任何适宜的来源, 如植物、动物、细菌、霉菌和酵母源。然而, 它们的选择由几个因素决定, 如 pH - 活性和/或稳定性最佳点、热稳定性、对活性洗涤剂 and 助洗剂的稳定性等, 在该方面, 细菌和霉菌是优选的, 如细菌淀粉酶和蛋白酶, 以及霉菌纤维素酶。

10 酶通常被掺入足够的量以提供每克组合物中多至约 5 毫克 (重量), 更一般为约 0.001 至约 3 毫克的活性酶, 另外说明的是, 本文中的组合物一般包括约 0.001 % 至约 5 %, 优选 0.01 % 至 2 % (重量) 商业酶制剂。蛋白酶通常在这种商业制剂中的存在量足以保证活性为每克组合物 0.005 至 0.1 Anson 单位 (AU)。

15 适宜的蛋白酶的例子为枯草杆菌蛋白酶, 其是由枯草芽胞杆菌和地衣型芽胞杆菌的特殊菌株得到的, 另一种适宜的蛋白酶是由芽胞杆菌菌株得到的, 其在 pH 8 - 12 范围内具有最大活性, 是由 Novo Industries A/S 开发和销售的, 注册的商品名称为 ESPERASE。这种酶和类似酶的制备描述在 Novo 的英国专利说明书 1243784 中。商业上可买到的适宜除去蛋
20 白质基污渍的蛋白水解酶包括由 Novo Industries A/S (丹麦) 销售的, 商品名为 ALCALASE 和 SAVINASE, 和由 International Bio - Synthetics, Inc. (荷兰) 销售的 MAXATASE。其它蛋白酶包括蛋白酶 A (参见欧洲专利申请 130756, 1985.01.09 公开) 和蛋白酶 B (参见欧洲专利申请系列号 87303761.8, 1987.04.28 申请和 Bott 等人的 1985.
25 01.09 公开的欧洲专利申请 130756)。其它的蛋白酶包括蛋白酶 A (参见欧洲专利申请 130756, 1985.01.09 公开) 和蛋白酶 B (参见欧洲专利申请系列号 87303761.8, 1987.04.28 申请和 Bott 等人的 1985.01.09 公开的欧洲专利申请 130756)。其它的蛋白酶包括蛋白酶 A (参见欧洲专利申请 130,756, 1985.01.09 公开) 和蛋白酶 B (参见欧洲专利申请系
30 列号 87303761.8, 1987.04.28 申请和 Bott 等人的 1985.01.09 公开的欧洲专利申请 130756)。最优选的是本文所称的“蛋白酶 C”, 其是由芽胞杆菌, 特别是缓慢芽胞杆菌得到的碱性丝氨酸蛋白酶的变种, 其中精

氨酸取代 27 位的赖氨酸, 酪氨酸取代 104 位的缬氨酸, 丝氨酸取代 123 位的天冬酰胺, 和丙氨酸取代 274 位的苏氨酸。蛋白酶 C 被描述在 EP 90915958: 4; U. S. 5,185,250 和 U. S. 5,204,015 中。特别优选的还有被描述在待审的美国专利申请号 08/136,797, 题目为“含有蛋白酶的清洗组合物 (Protease - Containing Cleaning Compositions)”和待审的 U. S. 专利申请号 08/136,626, 题目为“包含蛋白酶的漂白组合物 (Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes)”中的蛋白酶, 该两文献在本文中引用作为参考。遗传改性的变种, 特别是蛋白酶 C 也包括在本发明中。

淀粉酶包括例如在英国专利说明书 1296839 (Novo) 中描述的 α -淀粉酶、International Bio - Synthetics, Inc. 的 RAPIDASE 和 Novo Industries 的 TERMAMYL。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌纤维素酶。优选它们具有最佳 pH 范围 5 - 9.5。适宜的纤维素酶公开在 Barbesgaard 等人的 1984 年 3 月 6 日授权的美国专利 4435307 中, 其公开了由 *Humicola insolens* 和腐植霉菌株产生的 DSM 1800 产生的霉菌纤维素酶或者由属于气单胞菌属的霉菌产生的纤维素酶 212, 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。纤维素酶如 CAREZYME (Novo) 是特别适用的, 因为它们给用本发明组合物洗涤的织物提供了柔软和美观益处。

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 ATCC19.154 产生的那些脂肪酶, 如公开在英国专利 1372034 中。也参见在 1978 年 2 月 24 日公开特许的日本专利申请 53 - 20487 中的脂肪酶。这种脂肪酶可由 Amano Pharmaceutical Co. Ltd. Nagoya, Japan 买到, 商品名为脂肪酶 P “Amano”, 下文称之为 “Amano - P”。其它的商业脂肪酶包括 Amano - CES, 脂酶 ex *Chromobacter viscosum*, 例如, *Chromobacter viscosum* var *lipolyticum* NRRLB 3673, 在商业上可由 Toyo Jozo Co., Tagata, Japan 买到; 和其它色素杆菌 *viscosum* 脂酶, 由 U. S. Biochemical Corp., USA, 和 Disoynth Co., 荷兰, 买到, 和脂酶 ex 唐菖蒲假单胞菌 (*Pseudomonas gladioli*)。由腐植菌属胎毛菌 (*Humicola lanuginosa*) 得到的并且在商业上可由

Novo (同样参见 EPO 341947) 买到的 LIPOLASE 酶是用于本文中的优选脂酶。

过氧化物酶是与氧源, 例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等结合使用。它们用于“漂白溶液”, 即抑制在洗涤过程中从基物中脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中的其它基物上。过氧化物酶在本技术领域是已知的, 包括例如, 辣根过氧化物酶、木质素酶和卤代过氧化物酶, 如氯代和溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在, 例如 PCT 国际申请 WO 89/099813 中, 1989 年 10 月 19 日公开, 由 O.Kirk 转让给 Novo Industries A/S。可能需要将例如苯酚磺酸盐和/或吩噻嗪与这些过氧化物酶结合使用, 这些物质被认为是过氧化物酶的促进剂。

各种的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 1971 年 1 月 5 日授权给 McCarty 等人的美国专利 3553139 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 4101457, 和 1985 年 3 月 26 日授权的 Hughes 等人的美国专利 4507219 中。用于洗涤剂制剂的酶物质, 和它们掺入到这些制剂中的方法公开在 1981 年 4 月 14 日授权的 Hora 等人的美国专利 4261868 中。

酶稳定剂用于本发明组合物中的优选的任选成分是酶稳定剂。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 日授权给 Gedge 等人的美国专利 3600319, 和 1986 年 10 月 29 日公开的 Venegas 的欧洲专利申请公开号 0199405, 申请号 86200586.5, 酶稳定化体系也描述在例如美国专利 3519570 中。本文中所使用的酶可由在组合物成品中的水溶性钙和/或镁离子物源, 其给酶提供这种离子, 存在下被稳定。(钙离子一般比镁离子更有效些, 并且如果只使用一种类型阳离子, 则本发明优选钙离子)。

另外的稳定性可通过在各种其它现有技术公开的稳定剂, 尤其是硼酸盐类, 参见 Severson 的 U. S. 4537706, 存在下获得。一般洗涤剂, 尤其液体洗涤剂包括按每升组合物成品计约 1 至约 30, 优选约 2 至约 20, 更优选约 5 至约 15, 最优选约 8 至约 12 毫摩尔的钙离子。其根据存在的酶的量 and 酶对钙或镁离子的响应度可略有变化。应当这样选择钙或镁离子的量, 使得其在与组合物中的助剂、脂肪酸等络合之后, 对于酶来说总是存在可得到的最小的量。任何水溶性钙或镁盐都可作为钙或镁离

子源，其包括，但非限定于此，氯化钙、硫酸钙、苹果酸钙、马来酸钙、氢氧化钙、甲酸钙和乙酸钙和相应的镁盐。由于酶浆液和配方水中含有钙离子，使得组合物中常存在少量钙离子，一般为约 0.05 至约 0.4 毫摩尔/每升在固体洗涤剂组合物中，制剂可包括足够量的水溶性钙离子源以提供在洗衣液中所需的量。另一方面，天然水的硬度可能是足够的。

应认识到，上述钙和/或镁离子的量足以保证酶稳定性。可将更多的钙和/或镁离子加入组合物中以提供实现对脂去除的辅助手段。因此，通常建议本发明的组合物一般包括约 0.05 % 至约 2 % (重量) 水溶性钙或镁离子源，或这两者。当然该量可随组合物中所使用的酶的量 and 类型而变化。

本发明组合物也可以任意地，但优选含有各种另外的稳定剂，尤其是硼酸盐类稳定剂。一般地，这种稳定剂在组合物中的用量按组合物中的硼酸或其它能形成硼酸的硼酸盐化合物的重量 (基于硼酸计算的) 计算为约 0.25 % 至约 10 %，优选约 0.5 % 至约 5 %，更优选约 0.75 % 至约 3 % (重量)。虽然，其它化合物，如氧化硼、硼砂和其它碱金属硼酸盐 (例如原硼酸钠、偏硼酸钠和焦硼酸钠和五硼酸钠) 是适宜的，但优选硼酸。取代的硼酸 (例如，苯基硼酸、丁烷硼酸和对溴苯基硼酸) 也可以代替硼酸使用。应当认识到这种物质也可以作为单独的稳定剂用于制剂中，以及可以与添加的钙和/或镁离子结合使用。

最后，可能需要加入氯清除剂，尤其是加入含蛋白酶的组合物中，以防止一般存在于城市供水中的氯对酶的影响。这类物质被描述在例如 Pancheri 等人的美国专利 4,810,413 中。

也可以使用各种其它的任选辅助成分以得到全配制的洗涤剂组合物。为了方便配方师，描述了以下成分，但并不限于这些。

去污表面活性剂

一般以约 1 % - 约 55 % (重) 的量用于本发明的表面活性剂非限制例子包括常规的 $C_{11} - C_{18}$ 烷基苯磺酸盐 (“LAS”) 和伯、支链的和无规 $C_{10} - C_{20}$ 烷基硫酸盐 (“AS”)、 $C_{10} - C_{18}$ 仲 (2, 3) 烷基硫酸盐，其具有式 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ 和 $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ ，其中 x 和 $(y + 1)$ 是至少约 7，优选至少约 9 的整数， M 是水增溶阳离子，尤其是钠，未饱和的硫酸盐如油基硫酸盐、 $C_{10} - C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐 (“ AE_xS ”，尤其是 x 多至约 7 EO 乙氧基硫酸盐)、 C_{10}

- C₁₈ 烷基烷氧基羧酸盐 (尤其是 EO1 - 5 乙氧基羧酸盐)、C₁₀ - C₁₈ 甘油醚、C₁₀ - C₁₈ 烷基多苷和它们相应的硫酸化多苷, 和 C₁₂ - C₁₈ α - 磺化的脂肪酸酯。如果需要, 本发明所有组合物中也可包括常规的非离子和两性表面活性剂, 如 C₁₂ - C₁₈ 烷基乙氧基化物 (" AE "), 其
5 包括所说的窄峰分布的烷基乙氧基化物和 C₆ - C₁₂ 烷基酚烷氧基化物 (尤其是乙氧基化物和混合的乙氧基/丙氧基)、C₁₂ - C₁₈ 甜菜碱和磺基甜菜碱 (" sultains ")、C₁₀ - C₁₈ 氧化胺等。也可以使用 C₁₀ - C₁₈ N - 烷基多羟基脂肪酸酰胺。典型的例子包括 C₁₂ - C₁₈ N - 甲基葡萄糖酰胺。参见 WO 9,206,154, 其它的糖衍生的表面活性剂包括 N - 烷氧基多羟基
10 脂肪酸酰胺, 例如 C₁₀ - C₁₈ N - (3 - 甲氧基丙基) 葡萄糖酰胺。N - 丙基至 N - 己基 C₁₂ - C₁₈ 葡萄糖酰胺可被用于低发泡性。也可以使用 C₁₀ - C₂₀ 常规皂。如果需要高发泡性, 可以使用支链 C₁₀ - C₁₆ 皂。阴离子和非离子表面活性剂的混合物是特别有用的。其它常规有用的表面活性剂列于标准教课书中。

15 助洗剂

洗涤剂助洗剂可任选地包含在本发明的组合物中以有助于控制矿物硬度。可以使用无机和有机助洗剂。助洗剂一般用于织物洗涤组合物中以有助于除去污垢颗粒。

助洗剂的含量根据组合物的最终用途和其所需的物理形式可以在宽
20 范围内变化。当使用助洗剂时, 组合物中一般含有至少约 1 % 的助洗剂, 优选约 1 % - 约 80 %。液体制剂一般包含约 5 % - 约 50 %, 更优选约 5 % - 约 30 % (重) 的洗涤剂助洗剂。颗粒制剂一般包含约 1 % 至约 80 %, 更典型地包含约 5 % 至约 50 % (重量) 的助洗剂。但是, 这并不意味着排除更低或者更高的助洗剂含量。

25 无机或含磷洗涤剂助洗剂包括, 但不局限于此, 聚磷酸盐 (例如三聚磷酸盐、焦磷酸盐、和玻璃状聚合的偏磷酸盐)、磷酸盐、肌醇六磷酸、硅酸盐、碳酸盐 (包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐)、硫酸盐和硅铝酸盐的碱金属, 铵, 链烷醇铵盐。然而, 在某些地方需要非磷酸盐助洗剂。重要的是, 本发明组合物甚至在有所谓的 " 弱 " 助洗剂 (与磷酸盐比较)
30 如柠檬酸盐、或在用沸石或层状硅酸盐助洗剂所产生的所谓的 " 欠复配 (underbuilt) " 情况下具有意想不到的好效果。

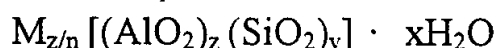
硅酸盐助洗剂的实例为碱金属硅酸盐, 特别是具有 SiO₂ 与 Na₂O 的

比率在 1.0:1 至 3.2:1 范围内的硅酸盐, 和层状硅酸盐, 如在 1987 年 5 月 12 日授权给 H. P. Rieck 的美国专利 4664839 中描述的层状硅酸钠。

NaSKS - 6 是由 Hoechst 销售的层状结晶硅酸盐的商标 (在本文中通常缩写为 "SKS - 6")。不象沸石助洗剂, NaSKS - 6 硅酸盐助洗剂不含铝。NaSKS - 6 是具有 δ -Na₂SiO₅ 形态学构形的层状硅酸盐。其可以通过如在 DE - A - 3417649 和 DE - A - 3742043 中描述的方法制备。SKS - 6 是本文中使用的非常优选的层状硅酸盐, 但可以使用其它的层状硅酸盐, 如具有通式 NaMSi_xO_{2x+1} · yH₂O, 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 的层状硅酸盐。从 Hoechst 购得的各种其它层状硅酸盐包括 NaSKS - 5、NaSKS - 7 和 NaSKS - 11, 为 α 、 β 和 γ 形式。如上所述, δ -Na₂SiO₅ (NaSKS - 6 形式) 是本文中最优选使用的。其它的硅酸盐也是有用的, 例如硅酸镁, 其可作为粒状制剂中的松脆剂、氧漂白剂的稳定剂和控泡体系的组分。

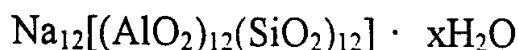
硅酸盐助洗剂的实例是在 1973 年 11 月 15 日公开的德国专利申请 2321001 中的碱土金属和碱金属碳酸盐。

硅铝酸盐助洗剂在本发明中是有用的。硅铝酸盐助洗剂在最流行的市售重垢粒状洗涤剂组合物中最重要, 也是液体洗涤剂制剂中重要的助洗剂。硅铝酸盐助洗剂包括具有以下经验式的助洗剂:



其中 Z 和 Y 为通常至少是 6 的整数, z 与 y 的摩尔比在 1.0 至 0 的范围内, x 是 0 至约 264 的整数, M 是 IA 或 IIA 族元素, 例如价态为 n 的 Na、K、Mg、Ca。

有用的硅铝酸盐离子交换材料是商业上可购买的。这些硅铝酸盐可以是结晶或无定形结构, 并且可以是天然存在的硅铝酸盐或合成得到的。制备硅铝酸盐离子交换材料的方法公开在 1976 年 10 月 12 日授权的 Krummel 等人的美国专利 3985669 中。用于本文的优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料是按名称为沸石 A、沸石 P (B)、沸石 MAP 和沸石 X 购买的。在特别优选的实施方案中, 结晶硅铝酸盐离子交换材料具有下式:



其中 x 为约 20 至约 30, 尤其是约 27。该物质称为沸石 A。本发明也

可以使用脱水沸石 ($x=0-10$)。优选的硅铝酸盐具有直径约为 0.1 - 10 微米的颗粒度。

5 适合本发明用途的有机助洗剂包括，但不局限于此，各种聚羧酸盐化合物。本文中所用的“聚羧酸盐”指的是具有多个羧酸盐基团，优选至少 3 个羧酸盐基团的化合物。聚羧酸盐助洗剂通常可以以酸形式加入组合物中，但也可以以中和盐的形式加入。当以盐的形式使用时，碱金属，如钠，钾和锂或链烷醇铵盐是优选的。

10 在聚羧酸盐助洗剂中包括多种类型的有用物质。重要的一类聚羧酸盐助洗剂包括醚聚羧酸盐，包括氧联二琥珀酸盐，如在 1964 年 4 月 7 日授权的 Berg 的美国专利 3128287，和 1972 年 1 月 18 日授权的 Lamberti 等人的美国专利 3635830 中公开的。也可参见 1987 年 5 月 5 日授权给 Bush 等人的美国专利 4663071 中的“TMS/TDS”助洗剂。适合的醚聚羧酸盐还包括环状化合物，特别是脂环族化合物。如在美国专利 3923679；3835163；4158635；4120874 和 4102903 中描述的。

15 其他有用的洗涤助洗剂包括醚羟基聚羧酸盐、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 - 三磺酸和羧甲氧基琥珀酸、各种聚乙酸，如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的碱金属，铵和取代铵盐，以及聚羧酸盐如苯六甲酸、1, 2, 4, 5 - 苯四酸、琥珀酸、氧联二琥珀酸、聚马来酸、苯 - 1, 3, 5 - 三羧酸、羧甲氧基琥珀酸和其水溶性盐。

25 柠檬酸盐助洗剂，例如，柠檬酸和其水溶性盐（特别是钠盐）是重垢洗涤剂制剂中特别重要的聚羧酸盐助洗剂，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/或层状硅酸盐助洗剂结合使用。氧联二琥珀酸盐在这些组合物和混合物中也是特别有用的。

30 适合在本发明洗涤剂组合物中使用的还有在 1986 年 1 月 28 日授权的 Bush 等人的美国专利 4566984 中公开的 3, 3 - 二羧基 - 4 - 氧杂 - 1, 6 - 己二酸盐和相关的化合物。有用的琥珀酸助洗剂包括 $C_5 - C_{20}$ 烷基和链烯基琥珀酸和其盐。这类中特别优选的化合物为十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂的具体实例包括：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。月桂基琥珀酸盐是该组中优选的助洗剂，并被描

述在 1986 年 11 月 5 日公开的欧洲专利申请 86200690.5/0200263 中。

其他适合的聚羧酸盐公开在 1979 年 3 月 13 日授权的 Crutchfield 等人的美国专利 4144226 和 1967 年 3 月 7 日授权的 Diehl 等人的美国专利 3308067 中。也可参见 Diehl 的美国专利 3723322。

5 脂肪酸，例如 $C_{12} - C_{18}$ 单羧酸，如油酸和/或其盐，也可以单独掺入组合物中，或与前述的助洗剂，尤其是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂结合掺入组合物以提供附加的助洗剂活性。如此使用脂肪酸一般会导致降低起泡性，这是配方师应当考虑的。

10 在可以使用磷基助洗剂的情况中，尤其是在用于手洗操作的条块的制剂中可以使用各种碱金属磷酸盐，如公知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。磷酸盐助洗剂如乙烷 - 1 - 羟基 - 1，1 - 二磷酸盐和其它已知的磷酸盐（参见，例如 US3159581；3213032；3422021；3400148 和 3422137）也可以使用。

漂白化合物 - - - 漂白剂和漂白活化剂

15 本发明的洗涤剂组合物可任选地含有漂白剂或含有漂白剂和一种或多种漂白活化剂的漂白组合物。当含有漂白剂时，漂白剂的量一般为洗涤剂组合物，尤其是用于洗涤织物的洗涤剂组合物的约 1 % 至约 30 %，更优选的是约 5 % 至约 20 %。如果含有漂白活化剂，其含量一般为含有漂白剂和漂白活化剂的漂白组合物的约 0.1 % 至约 60 %，更优选为约
20 0.5% 至约 40 %。

本文中所用的漂白剂可以是对洗涤剂组合物在织物清洗，或其它现在已知或将知的清洗用途中有用的任何漂白剂。其包括氧漂白剂以及其它的漂白剂。本文中可以使用过硼酸盐漂白剂，例如过硼酸钠（例如一水合物或四水合物）。

25 不受限制地可以使用的另一类漂白剂包括过羧酸漂白剂和其盐。这类漂白剂的适合的实例包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物、间氯过苯甲酸镁、4 - 壬氨基 - 4 - 氧代过氧丁酸镁和二过氧十二烷二酸镁。这些漂白剂公开在 1984 年 11 月 20 日授权的 Hartman 的美国专利 4483781，1985 年 6 月 3 日申请的 Burns 等人的美国专利申请 740446，1985 年 2
30 月 20 日公开的 Banks 等人的欧洲专利申请 0133354 和 1983 年 11 月 1 日授权的 Chung 等人的美国专利 4412934 中。非常优选的漂白剂还包括如在 1987 年 1 月 6 日授权给 Burns 等人的美国专利 4634551 中描述的 6 -

壬氨基 - 6 - 氧代 - 过氧己酸。

也可以使用过氧漂白剂。适合的过氧漂白化合物包括碳酸盐过氧水合物和其等同物“过碳酸盐”漂白剂、焦磷酸钠过氧水合物、脲过氧水合物和过氧化钠。也可以使用过硫酸盐漂白剂（例如，OXONE，由

5 DuPont 商业生产）。

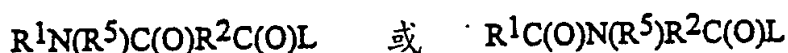
一种优选的过碳酸盐漂白剂 包括具有平均粒度为约 500 微米至约 1000 微米的干燥颗粒，小于约 200 微米的所述颗粒不多于约 10 %（重），大于约 1.250 微米的所述颗粒不多于约 10 %（重）。过碳酸盐可任选地用硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂包覆。过碳酸盐可由各种商业来源得到，例如 FMC、Solvay 和 Tokai Denka。

也可以使用漂白剂的混合物。

过氧漂白剂、过硼酸盐、过碳酸盐等优选与漂白活化剂结合使用，这导致在水溶液（即在洗涤过程）中就地产生产对应于漂白活化剂的过氧酸。活化剂的各种非限定性实例公开在 1990 年 4 月 10 日授权给 Mao 等人的美国专利 4915854，和美国专利 4412934 中。壬酰氧基苯磺酸盐（NOBS）和四乙酰基乙二胺（TAED）活化剂是常用的，也可以使用其混合物。本文中有用的其他典型的漂白剂和活化剂另参见美国专利 4634551。

非常优选的酰胺衍生的漂白活化剂是具有下式的那些：

20

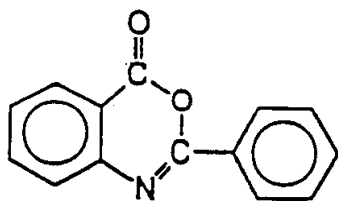


式中 R^1 是含有约 6 至约 12 个碳原子的烷基， R^2 是含有 1 至约 6 个碳原子的亚烷基， R^5 是 H 或含有约 1 至约 10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基，L 是任意适宜的离去基团。离去基团是通过过水解阴离子亲核进攻漂白活化剂的结果从漂白活化剂上被取代的任意基团，优选的离去基团是苯基磺酸盐。

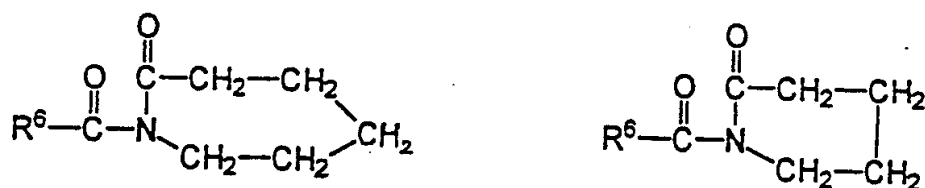
上式中优选的漂白活化剂的例子包括（6 - 辛酰氨基 - 己酰基）氧苯磺酸盐、（6 - 壬酰氨基己酰基）氧苯磺酸盐、（6 - 癸酰氨基 - 己酰基）氧苯磺酸盐和其混合物，它们被描述在 U. S. 4,634,551 中，该文献在本文中引用作为参考。

另一类漂白活化剂包括由 Hodge 等人在 1990 年 10 月 30 日授权的 U. S. 4,966,723 中公开的苯并噁嗪型活化剂，该文献在本文中引用作为参

考。一种非常优选的苯并噁嗪型活化剂是：



还有另一类优选的漂白活化剂包括酰基内酰胺活化剂，尤其是下式的酰基己内酰胺和酰基戊内酰胺：



式中 R^6 为 H 或含有 1 至约 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧芳基或烷芳基。非常优选的内酰胺活化剂包括苯甲酰己内酰胺、辛酰基己内酰胺、3, 5, 5-三甲基己酰基己内酰胺、壬酰基己内酰胺、癸酰基己内酰胺、十一碳烯酰基己内酰胺、苯甲酰基戊内酰胺、辛酰基戊内酰胺、癸酰基戊内酰胺、十一碳烯酰基戊内酰胺、壬酰基戊内酰胺、3, 5, 5-三甲基己酰基戊内酰胺和其混合物。还可参见 1985 年 10 月 8 日授权给 Sanderson 的美国专利 4,545,784，在此引入作为参考，其公开了酰基己内酰胺，包括苯甲酰己内酰胺，其被吸附到过硼酸钠中。

除了氧漂白剂之外的那些漂白剂也是本领域公知的，并且可以用在本发明中。一类特别好的非氧漂白剂包括光活化漂白剂如磺化的酞菁锌和/或铝。参见 1977 年 7 月 5 日授权给 Holcombe 等人的美国专利 4033718。如果需要的话，洗涤剂组合物一般含有约 0.025 % - 约 1.25% (重量) 的该漂白剂，尤其是磺化的酞菁锌。

如果需要的话，漂白化合物可以用锰化合物催化。这些化合物是本领域中已知的，包括例如公开在 U. S. 5,246,621； U. S. 5,244,594； U. S. 5,194,416； U. S. 5,114,606； 和欧洲专利申请公开号 549,271A1、549,272A1、544,440A2 和 544,490A1 中的锰基的催化剂。这些催化剂中优选的例子包括 $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(PF_6)_2$ 、 $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(ClO_4)_2$ 、 $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_4(ClO_4)_4$ 、 $Mn^{III}Mn^{IV}_4$

(u-O)₁(u-OAc)₂(1,4,7 - 三甲基 - 1,4,7 - 三氮杂环壬烷)₂ (ClO₄)₃、
Mn^{IV}(1,4,7 - 三甲基 - 1,4,7 - 三氮杂环壬烷)(OCH₃)₃(PF₆)和其混合物。

其它金属基的漂白催化剂包括公开在 U. S. 4,430,243 和 U. S. 5,114,611 中的那些。关于能增强漂白的带有各种配合物配位体的锰的应用 也被报导在以下美国专利中： 4,728,455； 5,284,944； 5,246,612； 5,256,779； 5,280,117； 5,274,147； 5,153,161； 和 5,227,084。

事实上，不受限制，本发明的组合物和方法可被调整以提供在洗涤水溶液中大约至少千万分之一的活性漂白催化剂物质，优选在洗涤水溶液中提供约 0.1ppm 至约 700ppm，更优选约 1ppm 至约 500ppm 催化剂物质。

其它优选的任选成分包括聚合物去污剂，有效地抑制在清洗过程中染料从一种织物转移至其它织物上的物质（即染料转移抑制剂）、聚合物分散剂、抑泡剂、荧光增白剂、或其它增亮或增白剂、螯合剂、织物柔软粘土、抗静电剂、其它活性成分、载体、水溶助长剂、操作助剂、染料或颜料、用于液体制剂的溶剂、用于条块组合物的固体填料等。

液体洗涤剂组合物可含有水和其它溶剂作为载体。低分子量的伯或仲醇，例如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇是适宜的。优选使用一元醇增溶表面活性剂，但含有 2 至约 6 个碳原子和 2 至约 6 个羟基的那些多元醇（例如 1, 3 - 丙二醇、乙二醇、甘油和 1, 2 - 丙二醇）也可以使用。

该组合物可含有 5 % - 90 %，一般为 10 % - 50 % 这种载体。

可用例如喷雾干燥（成品密度为约 520g/l）或附聚基本颗粒（成品密度在约 600g/l 以上）的方法来制备粒状洗涤剂。然后可将余下的干燥成分以颗粒或粉末的形式与基本颗粒，例如在旋转混合鼓中进行混合，并可将液体成分（例如非离子表面活性剂和香料）喷在上面。

优选所配制的本发明洗涤剂组合物在含水清洗操作使用过程中，洗涤水的 pH 为约 6.5 至约 11，优选约 7.5 至 10.5。洗衣产品的 pH 一般为 9 - 11。控制 pH 为建议使用值的技术包括使用缓冲剂、碱、酸等，这些是本领域技术人员公知的。

以下实施例说明了本发明的酯和组合物，但不限于这些。

实施例 I：琥珀酸二牻牛儿醇酯

合成 (a)：将 50.00g (0.324mol) 牻牛儿醇和橙花醇(大约 70:30 (重量)) 的混合物和 16.22g (0.162mol) 琥珀酸酐的混合物与 100ml

甲苯混合。将混合物加热回流 18 小时，此时收集理论量的水。将产品混合物首先经旋转蒸发浓缩，然后经过 Kugelrohr 蒸馏得到淡黄色油状物。用柱色谱提纯该产品得到无色油状物。用薄层色谱测定该产品的纯度，用 ^{13}C 和 ^1H NMR 确定其结构。

- 5 合成 (b) : 将 23.70g (0.154mol) 牻牛儿醇和橙花醇 (大约 70 : 30 (重量)) 的混合物与 15.70g (0.154mol) 的三乙胺加入 100ml 二氯甲烷中。用 12.53g (0.077mol) 琥珀酰氯溶解在 10ml 二氯甲烷中的溶液处理该混合物 30 分钟。使该混合物回流 1 小时，然后冷却至室温。过滤混合物后，经旋转蒸发浓缩该滤液。将得到的油状物溶解在 200ml
10 二氯甲烷中，用两份 50ml 盐水和 50ml 10 % NaHCO_3 溶液洗涤该混合物。有机层经 MgSO_4 干燥，过滤，并经旋转蒸发被浓缩得到暗褐色油状物。经柱色谱纯化该产品后得到一几乎无色的油状物。用薄层色谱测定该产品的纯度，用 ^{13}C 和 ^1H NMR 确定其结构。

- 15 合成 (c) : 在室温下将 94.86g (0.615mol) 的牻牛儿醇和橙花醇 (大约 70 : 30 (重量)) 的混合物与 20.51g (0.205mol) 的琥珀酸酐在室温下混合。将该混合物在 140 $^{\circ}\text{C}$ 加热 6 小时，同时使用氩气吹扫除去水。冷却至室温后，将该混合物放入 Kugelrohr 炉中并在 80 - 85 $^{\circ}\text{C}$ 下浓缩 5.5 小时。用薄层色谱测定该产品的纯度，用 ^{13}C 和 ^1H NMR 确定其结构。

20 实施例 II : 月桂酸牻牛儿醇酯

- 将 50.00g (0.324mol) 的牻牛儿醇和橙花醇 (大约 70 : 30 (重量)) 的混合物与 36.08g (0.357mol) 的三乙胺同 300ml 甲苯混合。将该反应混合物加热回流，经 15 分钟逐滴加入 70.92g (0.324mol) 月桂酰氯。再加热 30 分钟后，将该产品混合物冷却至室温并过滤。将该滤液用 100ml
25 饱和 NaHCO_3 ，100ml 水洗涤三次，经 MgSO_4 干燥。过滤后，滤液经旋转蒸发被浓缩，接着进行 Kugelrohr 蒸馏。用薄层色谱测定该产品的纯度，用 ^{13}C 和 ^1H NMR 确定其结构。

实施例 III : 牻牛儿醇苯基乙酸酯

- 30 将 51.02g (0.324mol) 牻牛儿醇和橙花醇 (大约 70 : 30 (重量)) 的混合物与 33.13g (0.324mol) 三乙胺同 275ml 二氯甲烷混合。将该反应混合物用 51.14g (0.324mol) 苯基乙酰氯溶解在 100ml 二氯甲烷中的溶液处理 1 小时。加热回流 1 小时后，将该产品混合物冷却至室温，用

100ml 盐水洗涤两次，用 100ml 饱和 NaHCO_3 溶液洗涤两次，再用 100ml 水洗涤，经 MgSO_4 干燥。该滤液经旋转蒸发被浓缩，接着进行 Kugelrohr 蒸馏。经柱色谱提纯该产品得到无色油状物。用薄层色谱测定该产品的纯度，用 ^{13}C 和 ^1H NMR 确定其结构。

5

实施例 IV

配制如下的根据本发明的液体织物柔软组合物：

	A	B	C	D	E
组分	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
DEQA (1)	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0
乙醇	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
HCl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CaCl_2	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
聚硅氧烷抗泡剂 (2)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
防腐剂 (3)	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
香料	1.20	1.35	-	1.35	1.20
琥珀酸二牦牛儿醇酯(4)	0.76	0.76	-	-	-
月桂酸牦牛儿醇酯(5)	-	-	1.30	1.30	-
牦牛儿醇苯基乙酸酯(6)	-	-	-	-	1.05
水	67.22	67.07	68.08	66.73	66.78

- 10 (1) 二 (软牛脂氧基乙基) 二甲基氯化铵
 (2) PC - 2310 , 由 Dow - Corning 出售。
 (3) Kathon CG , 由 Rohm & Haas 出售
 (4) 1,4 - 丁二酸 3,7 - 二甲基 - 2,6 - 辛二烯酯
 (5) 十二烷酸 3,7 - 二甲基 - 2,6 - 辛二烯酯
 15 (6) 苯乙酸 3,7 - 二甲基 - 2,6 - 辛二烯酯

实施例 V

另外的液体织物调理剂配方如下：

	F	G	H	I	J
组分	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
DEQA (7)	5.40	18.16	18.16	22.7	22.7
聚甘油单硬脂酸酯	0.83	2.40	2.40	3.00	3.00
牛油醇乙氧基化物 25	0.36	1.20	1.20	1.50	1.50
HCl	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
CaCl ₂	-	0.20	0.20	0.30	0.30
聚硅氧烷抗泡剂	-	0.019	0.019	0.019	0.019
去污聚合物	-	0.19	0.19	0.19	0.19
香料	0.187	0.70	0.70	0.90	0.90
蓝色染料	0.002	0.005	0.005	0.006	0.006
琥珀酸二牯牛儿醇酯(4)	0.095	0.35	-	0.45	-
牯牛儿醇苯基乙酸酯(6)	-	-	0.35	-	0.45
水	93.11	74.34	74.34	70.92	70.92

(4) 1,4 - 丁二酸 3,7 - 二甲基 - 2,6 - 辛二烯酯

(6) 苯乙酸 3,7 - 二甲基 - 2,6 - 辛二烯酯

(7) 二(牛脂氧基乙基)二甲基氯化铵

5

实施例 VI

另外的加干燥剂的织物调理剂配方如下:

	K	L	M	N	O
组分	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
DEQA (13)	39.16	34.79	-	-	-
DEQA (14)	-	-	51.81	-	-
DTDMAMS (15)	-	-	-	20.64	25.94
辅助柔软剂 (16)	54.41	40.16	27.33	33.04	41.52
Glycosperse S - 20(17)	-	-	15.38	-	-
单硬脂酸甘油酯	-	-		20.87	26.23
香料	1.61	1.65	1.52	1.61	1.21
香料/环糊精配合物	-	18.88	-	19.13	-
琥珀酸二牯牛儿醇酯(4)	0.80	0.50	0.80	0.80	1.20
粘土 (18)	4.02	4.02	3.16	3.91	3.90

- (4) 1,4 - 丁二酸 3,7 - 二甲基 - 2,6 - 辛二烯酯
 (13) 二 (油酰氧基乙基) 二甲基铵甲基硫酸盐
 (14) 二 (软牛脂氧基乙基) 羟乙基甲基铵甲基硫酸盐
 (15) 二牛脂基二甲基铵甲基硫酸盐
 5 (16) 1:2 的硬脂酰二甲胺: 三压硬脂酸
 (17) 由 Lonza 得到的聚乙氧基化的脱水山梨醇单硬脂酸酯。
 (18) 钙型膨润土, 膨润土 L, 由 Southern Clay Products 出售。

实施例 VII

制备具有以下组分的织物调理剂条块

10

组分	Wt. %
辅助柔软剂 (16)	70.00
Neodol 45 - 13 (19)	13.00
乙醇	1.00
染料	0.01
香料	0.75
琥珀酸二牦牛儿醇酯	0.38
水	14.86

- (4) 1,4 - 丁二酸 3,7 - 二甲基 - 2,6 - 辛二烯酯
 (16) 1:2 的硬脂酰二甲胺: 三压硬脂酸
 (19) C₁₄ - C₁₅ 直链伯醇乙氧基化物, 由 Shell Chemical Co. 出售。