

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 11/00

C11D 1/12

C11D 3/37 C11D 17/06

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97194481.4

[45]授权公告日 2002 年 5 月 22 日

[11]授权公告号 CN 1085247C

[22]申请日 1997.2.26

[21]申请号 97194481.4

[30]优先权

[32]1996.3.8 [33]US [31]60/013,311

[86]国际申请 PCT/US97/03079 1997.2.26

[87]国际公布 WO97/32951 英 1997.9.12

[85]进入国家阶段日期 1998.11.9

[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 T·卡诸塔 K·艾比哈拉

[56]参考文献

US5389277A 1995.2.14 C11D7/18

US5389277A 1995.2.14 C11D7/18

WO9424242A1 1994.10.27 C11D1/14

WO9514072A1 1995.5.26 C11D1/83

审查员 赵小凌

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 38 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 压密/涂覆法制备改进溶解度的仲烷基硫酸盐颗粒

[57]摘要

仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂与一种有机物质例如聚丙烯酸盐混合,和得到的混合物压密成小片。细碎小片从而提供颗粒,和用自由流动性助剂涂覆颗粒。得到的 SAS 颗粒显示出改进的溶解度并尤其适用于洗衣洗涤剂。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种制备具有改进溶解度的仲(2, 3)烷基硫酸盐表面活性剂颗粒的方法, 其包括步骤:

5 (a) 混合所说的颗粒形式的仲(2, 3)烷基硫酸盐和水溶性有机物质, 从而提供一种均匀的含有至少 10 重量%的所说仲(2, 3)烷基硫酸盐的粉末混合物, 其中所述有机物质选自于聚丙烯酸盐粉末、丙烯酸盐/马来酸盐共聚物, 和其混合物;

(b) 压密从步骤(a)得到的所说粉末混合物成为小片;

10 (c) 将步骤(b)得到的小片粉碎成为颗粒尺寸为 100 ~ 2000 微米和密度为至少 500g/L 的颗粒;

(d) 用自由流动性助剂涂覆从步骤(c)得到的颗粒从而提供自由流动性颗粒, 其中所述自由流动性助剂选自于精细粉末化的沸石、精细粉末化的氧化硅, 和其混合物, 其中自由流动性助剂的涂覆是首先用非离子表面活性剂粘合剂涂覆步骤(c)的颗粒, 然后用所说的自由流动性助剂涂覆所说的颗粒;

15 (e) 任选地, 筛分从步骤(d)得到的涂覆颗粒, 使其平均颗粒尺寸为 100 ~ 1500 微米。

20 2. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(a)的均匀粉末混合物包括 10 ~ 75 重量%的仲(2, 3)烷基硫酸盐表面活性剂。

3. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(b)中的小片的密度为 1000g/L ~ 1700g/L。

4. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(c)中的颗粒的密度为至少 550g/L。

25 5. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中步骤(d)的颗粒包括 1 ~ 10 重量%的非离子粘合剂和 3 ~ 12 重量%的自由流动性助剂。

说明书

压密/涂覆法制备改进溶解度的仲烷基硫酸盐颗粒

5

发明领域

应用各种组分制备仲烷基硫酸盐表面活性剂 (SAS) 以提供改进的水溶解性。得到的 SAS 颗粒可用于洗衣洗涤剂和其它清洗组合物中, 尤其在冷水洗涤条件下。

10 发明背景

15 为了从表面上去除多种污垢和污点, 大多数传统洗涤剂组合物包括各种洗涤用表面活性剂的混合物。例如, 适用于去除颗粒污垢的各种阴离子表面活性剂, 尤其烷基苯磺酸盐, 和适用于去除油脂性污垢的各种非离子表面活性剂, 例如烷基乙氧基化合物和烷基酚乙氧基化合物。虽然阅读文献综述可知, 对于洗涤剂的生产者来说表面活性剂的选择范围很大, 但事实是很多这样的物质是特种化学品, 其不适用于在低单位成本项目如家用洗衣组合物的常规应用。还有的事实就是许多家用洗衣洗涤剂仍然包括一种或多种常规烷基磺酸盐或伯烷基硫酸盐表面活性剂。

20 已发现的并且在各种具有理想乳化作用的组合物中限制使用的一类表面活性剂包括仲烷基硫酸盐。可得到的传统的仲烷基硫酸盐是通常为糊状、无规硫酸化的直链和/或部分支链化烷基混合物。由于它们不能提供超过烷基苯磺酸盐的特殊优势, 所以此物质没有大范围的用于洗衣洗涤剂中。

25 现代粒状洗衣洗涤剂正以“浓缩”形式配制, 其能够提供消费者和生产者基本的益处。对于消费者来说, 浓缩产品的更小包装尺寸便于处理和贮存, 对于生产者来说, 则降低了贮存成本、运输成本和包装成本。

30 生产可接受的浓缩粒状洗涤剂不是没有困难。在一种典型浓缩制剂中, 主要去除了所谓的“惰性”组分例如硫酸钠。但是这样的组分在增强传统的喷雾-干燥洗涤剂的溶解度方面确实起到一定作用; 这样, 浓缩形式经常带来溶解度的问题。甚至于, 传统的低密度洗涤剂颗粒通常用喷雾-干燥法制备, 其得到在水洗衣液中相当容易溶解的多孔洗涤

剂颗粒。相反，浓缩的制剂将典型包括基本上有很少孔隙的高密度洗涤剂颗粒，其溶解性很差。总的来说，由于粒状洗涤剂的浓缩形式典型包括含有高含量对于溶剂来说仅有很少空间的洗涤组分的颗粒，和由于故意以高堆积密度生产这样的颗粒，所以交叉的结果可能是一个与在使用中的溶解度有关的基本问题。

现在已经发现一种特殊上述类型的仲烷基硫酸盐，即本发明所指的仲（2，3）烷基硫酸盐（“SAS”），能够提供洗涤剂组合物的配方设计师和使用者相当大的益处。例如，可得到干燥的、粒状固体的仲（2，3）烷基硫酸盐。此外，它们预计能够被制造成用于颗粒洗衣洗涤剂的高-表面活性剂（即，“高活性”）颗粒。由于若在生产中处理适当，可得到固体颗粒形式的仲（2，3）烷基硫酸盐，因此它们不需要通过喷雾干燥塔的步骤而干燥-混合进入粒状洗涤剂组合物中。对于仲（2，3）烷基硫酸盐，除了上面看到的益处外，现在已经肯定的是它们在有氧和无氧的条件下是可降解的，其有助于它们的环境处理。理想的是仲（2，3）烷基硫酸盐与洗涤酶具有特别好的相容性，尤其是在钙离子存在时。

不幸的是在比较凉的洗涤液中，商业得到的 SAS 颗粒的溶解速率有些低。这个问题在消费者宁愿在冷洗涤温度，即在低至约 5°C 的条件下洗涤的国家中是尤其严重的。当 SAS 用于高密度洗涤剂颗粒时，此问题进一步加剧。

本发明把具有相对低的溶解速率的商业 SAS 粉末转变成为能够快速溶解的洗涤剂。重要的是，本发明提供的 SAS 颗粒是没有流动性的，并且能够容易地与其它组分混合而提供全调配粒状洗涤剂。此外，本发明克服了与粒状洗衣洗涤剂或其它粒状清洗组合物中的 SAS 使用有关的许多问题。

背景技术

含有各种“仲”和支链烷基硫酸盐的洗涤剂组合物公开于各种专利；参见：1959年8月18日授权给Fowkes等人的美国专利2,900,346；1966年2月8日授权给Morris的美国专利3,234,258；1969年9月23日授权给Grifo等人的美国专利3,468,805；1969年11月25日授权给DeWitt等人的美国专利3,480,556；1972年8月1日授权给Bloch等人的美国专利3,681,424；1977年10月4日授权给Fernley等人的美国专利

4,052,342; 1978年3月14日授权给 Mills 等人的美国专利 4,079,020; 1980年10月7日授权给 Bakker 等人的美国专利 4,226,797; 1980年11月25日授权给 Rossal 等人的美国专利 4,235,752; 1982年3月2日授权给 Lutz 美国专利 4,317,938; 1985年7月16日授权给 Wilms 等人的美国专利 4,529,541; 1986年9月30日授权给 Reilly 等人的美国专利 4,614,612; 1989年11月14日授权给 Lengl 等人的美国专利 4,880,569; 1991年12月24日授权给 Lutz 的美国专利 5,057,041; 1994年9月20日授权给 Lutz 等人的美国专利 5,349,101; 1995年2月14日授权给 Prieto 的美国专利 5,389,277; 1959年8月12日授权给 Bataafsche Petroleum 的英国专利 818,367; 1979年1月24日授权给 Shell 的英国专利 858,800; 1959年8月12日授权给 Bataafsche Petroleum 等人的英国专利 818,367; 1979年5月16日授权给 Shell 的英国专利 1,546,127; 1979年8月8日授权 Shell 的英国专利 1,550,001; 1981年2月18日授权给 Shell 的英国专利 1,585,030; 1987年2月25日授权给 Leng 等人 GB 2,179,054A (参考 GB 2,155,031)。1966年2月22日授权给 Morris 的美国专利 3,234,258 涉及用硫酸硫酸化 α -链烯、一种链烯反应剂和一种低沸点的非离子有机结晶介质。

适用于制备高密度颗粒的各种方法和仪器公开于文献中并且一些已经用于洗涤剂领域。参见,例如:美国专利 5,133,924; 欧洲专利-A-367,339; 欧洲专利-A-390,251; 欧洲专利-A-340,031; 欧洲专利-A-327,963; 欧洲专利-A-337,330; 欧洲专利-B-229,671; 欧洲专利-B2-191,396; 日本专利-A-6,106,990; 欧洲专利-A-342,043; GB-B-2,221,695; 欧洲专利-B-240,356; 欧洲专利-B-242,138; 欧洲专利-A-242,141; 美国专利 4,846,409; 欧洲专利-A-420,317; 美国专利 2,306,698; 欧洲专利-A-264,049; 美国专利 4,238,199; DE 4,021,476。

也可参见: WO 94/24238; WO 94/24239; WO 94/24240; WO 94/24241; WO 94/24242; WO 94/24243; WO 94/24244; WO 94/24245; WO 94/24246; 1995年12月26日授权给 Swift 等人的美国专利 5,478,500; 1995年12月26日授权给 Swif 的美国专利 5,478,502; 1995年12月26日授权的美国专利 5,478,503。

发明简述

本发明包括一种制备具有改进溶解度的仲(2, 3)烷基硫酸盐表面活性剂颗粒的方法, 其包括步骤:

- 5 (a) 混合所说的颗粒形式的仲(2, 3)烷基硫酸盐和水溶性粒状有机物质, 从而提供一种基本上均匀的、含有至少约 10% (重量) 的所说仲(2, 3)烷基硫酸盐的粉末混合物;
- (b) 把从步骤(a)的得到所说的粉末混合物压密成为小片。
- (c) 把从步骤(b)的小片粉碎成颗粒, 其尺寸为约 100~约 2000 微米和其密度至少为约 500g/L, 优选为约 550 g/L;
- 10 (d) 用自由流动助剂涂覆步骤(c)的所说颗粒得到自由流动颗粒;
- (e) 任选地, 筛分步骤(d)的涂覆颗粒, 使其平均颗粒尺寸优选为约 100~约 1500 微米。

在一个优选的方法中, 步骤(a)的均匀粉末混合物包括约 10%~约 75% (重量) 的仲(2, 3)烷基硫酸盐表面活性剂。当使用各种水溶性有机物质时, 用于步骤(a)的优选的有机物质选自于聚丙烯酸盐、丙烯酸盐/马来酸盐共聚物, 和其混合物。

在一个典型的方法中, 用于步骤(b)的小片的密度为约 1000g/L~约 1700g/L。然后小片被细碎成为步骤(c)的密度为至少约 500g/L 的颗粒。

- 20 用于步骤(d)中的自由流动性助剂能够是任何方便的干燥粉末, 优选为选自于细粉末状(0.5~10 微米)的沸石、细粉末化的氧化硅, 和其混合物。自由流动性助剂的涂覆优选为首先用非离子表面活性剂粘合剂涂覆步骤(c)的颗粒, 然后用所说的自由流动性助剂涂覆所说的颗粒。这样生产的优选颗粒包括约 1%~约 10% (重量) 的非离子粘合剂和约 3%~约 12% (重量) 的自由流动性助剂。
- 25

本发明也提供全调配粒状洗涤剂组合物, 其包括传统制剂组分和至少约 5% (总量) 的根据本发明的方法制备的颗粒, 更优选包括约 5%~约 99% (总量) 的通过上面提及的非离子表面活性剂和自由流动性助剂的涂覆作用而制备的颗粒。

- 30 本发明的所有百分比、比率和比例是总量, 否则除非特别说明。所有叙述的文章的相关部分在本发明中引入作为参考文献。

发明详述

SAS 表面活性剂和其根据本发明的制备方法在将下文中详细说明。为了配方设计师的方便，也公开了能够用于制备全调配洗涤剂组合物的其它组分，但不受其限制。

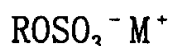
5 仲(2, 3)烷基硫酸盐表面活性剂

由本发明的方法提供的可溶性颗粒优选含有约 10% ~ 约 70%，更优选约 20% ~ 约 60%，和最优选约 30% ~ 约 50% 的在本发明中说明的仲(2, 3)烷基硫酸盐表面活性剂。为了那些本领域的技术人员的方便，下面关于用于本发明的仲(2, 3)烷基硫酸盐的讨论是为了把这些物质与传统的烷基硫酸盐(“AS”)表面活性剂区别开来。

通过各种研磨和涂覆技术制备 SAS 粉末的发现是十分令人惊喜和意想不到，并且被认定对于 SAS 来说这是唯一的方法。SAS 是高度结晶的，和这样其非常脆并且容易碎成没有粘结作用/附聚作用的细碎粉末。一旦用本发明的方法处理，此细碎的 SAS 粉末由于的表面积增加而能够分散在水中并快速溶解。

相反，由于杂质的链长度不同的混合物，普通的表面活性剂的脆性不足以使其易碎，和不能够借助于此加工方法。传统 AS 表面活性剂就是一个这样的实例。虽然纯 AS 是高度结晶的，但是商业级的 AS 是以分散在蜡介质杂质的 AS 晶体形式存在。在常温下研磨是不可能的。由于 AS 晶体比磨碎的 SAS 具有较大的颗粒尺寸，所以 AS 也不能够很好地分散在水中，并且 AS 颗粒具有相对较低的溶解速率。

传统伯烷基硫酸盐表面活性剂的通式为



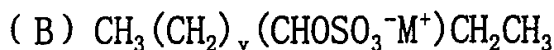
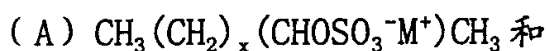
其中 R 是典型的直链 C_{10} - C_{20} 烃基和 M 是水加溶阳离子。含有 10-20 个碳原子的支链伯烷基硫酸盐表面活性剂(即支链“PAS”)也是已知的；参见，例如，.91 年 1 月 21 日授权给 Smith 等人的欧洲专利申请 439,316。

传统的仲烷基硫酸盐表面活性剂是那些含有沿分子烃基骨架无规分布的硫酸盐部分的物质。这样的物质可以由结构式



表示，其中 m 和 n 是 2 或大于 2 的整数，m+n 之和典型为约 9~17，M 是水加溶阳离子。

与上面的相比，选择用于本发明的仲（2，3）烷基硫酸盐表面活性剂，对于 2-硫酸盐和 3-硫酸盐来说，分别包括化学结构式 A 和 B



5 2-硫酸盐和 3-硫酸盐的混合物能够用于本发明中。在化学式 A 和 B 中，x 和 (y+1) 分别是至少约 6 的整数，和可以是约 7~约 20，优选约 10~约 16。M 是阳离子例如碱金属、铵、链烷醇铵、和碱土金属等。钠典型作 M 使用从而制备水溶性仲（2，3）烷基硫酸盐，但是也能够使用乙醇铵、二乙醇铵、三乙醇铵、钾、铵等。物质 A 和 B，和其混合物在本发明中缩写为“SAS”。

由本发明已经可以肯定的是，前述类型的烷基硫酸盐表面活性剂在物理/化学性质方面，相互之间在某些方面有着意想不到的不同，而这些方面对于不同类型的洗涤剂组合物的配方设计师是重要的。例如，伯烷基硫酸盐能够与金属阳离子例如钙和镁发生不利的反应，甚至可被其沉淀。
15 这样，水的硬度对伯烷基硫酸盐的反作用程度比对 SAS 的反作用程度大很多。因此，现在已经发现在钙存在和高水硬度的条件下，或在当使用非磷酸盐助洗组分发生的所谓“助洗不足 (under built)”的情况下，SAS 是优选使用的。

就无规仲烷基硫酸盐（即，对于位于 4, 5, 6, 7 等仲碳原子位上的硫酸盐基团的仲烷基硫酸盐）而言，这样的物质倾向于粘的固体，更普遍的是糊状。这样，当用无规硫酸盐配制洗涤剂颗粒时，其不能提供与固体 SAS 类似的加工优势。甚至于，SAS 比无规混合物提供更好的起泡性能。
20 优选的是 SAS 基本上不含（即含有低于约 20%，更优选低于约 10%，特优选低于约 5%）这种无规仲烷基硫酸盐。

25 与其它位置上的或“无规”烷基硫酸盐异构体相比，本发明的 SAS 表面活性剂的一种附加优点是，就织物洗衣操作过程中污垢的重沉积而论，与所说的 SAS 提供的改进益处有关。如使用者熟知的，洗衣洗涤剂从被洗涤的织物上脱落污垢并使污垢悬浮在水洗衣液中。但是如洗涤剂的配方设计师所熟知的，部分悬浮污垢能够重新沉积到织物上。这样，在载
30 重负荷洗涤中，发生了污垢在所有织物上的重新分布和重新沉积。当然，这是不理想的，并且能够导致众所周知的织物“发灰”现象。（作为一种

检测任何所给的洗衣洗涤剂制剂的重新沉积性质的方法，未沾污的白色“示踪”布料夹于沾污的被洗涤织物中。在洗涤操作的最后，白色示踪品与其初始白度的偏差程度能够用光谱法测定或由有经验的观测者来目测估算。示踪品的白度保留的越多，污垢重沉积作用发生的越少。

也可以肯定的是在洗衣洗涤剂中，SAS 在污垢重沉积性质方面比其它位置上的仲烷基硫酸盐异构体提供基本的益处，如由上面说明的衣物示踪方法测量的。这样，根据本发明实际情况，选择基本上不含有其它位置上的仲异构体的 SAS 表面活性剂，能够意想不到地有助于解决以前的方法不能解决的污垢重新沉积问题。

应指出的是，用于本发明的 SAS 在几种重要的性质方面与仲链烯基磺酸盐(例如，1977 年 12 月 20 日授权给 Klisch 等人的美国专利 4,064,076)有相当大的不同；此外，此仲磺酸盐并不是本发明的重点。

适用于本发明的 SAS 类型的制备可通过添加硫酸到链烯中进行。应用 α -链烯和硫酸的典型合成方法，公开于 1991 年 12 月 24 日授权给 Morris 的美国专利 3,234,258 或授权给 Lutz 的美国专利 5,075,041 中，这两篇专利作为参考文献包括在本发明中。在能够使 SAS 在冷却的溶剂中进行的合成产生产品，这些产品当进行去除未反应的物质、无规硫酸化的物质、未硫酸化的副产品例如 C_{10} 和更高级醇、仲链烯基磺酸盐等的纯化时，是典型的 90+ % 纯的 2-和 3-硫酸化物质的混合物(典型地存在最高达 10% 的硫酸钠) 并是白色非粘性的表观结晶固体。也可有一些 2,3-二硫酸盐存在，但是通常含有不超过 5% 的仲(2,3)烷基单硫酸盐的混合物。

如果仍需要进一步提高“结晶”SAS 表面活性剂的溶解度，配方设计师可能希望使用这种含有不同烷基链长混合物的表面活性剂。这样，与烷基链全部是 C_{16} 的 SAS 相比， C_{12} - C_{18} 烷基链的混合物将提供增加的溶解度。这种溶解度的增加是除了由本发明的处理方法方面提供的增加之外的额外增加。

当使用本发明提供的溶解性颗粒配制洗涤剂组合物时，理想的是 SAS 表面活性剂含有低于约 3% 的硫酸钠，优选含有低于约 1% 的硫酸钠。就本身而言，硫酸钠是一种无害的物质。但是，在组合物中它不提供清洗功能并且当配制浓缩颗粒时可能加重体系的负荷。

可用不同的方法降低 SAS 中硫酸钠的含量。例如，当完成硫酸加合到链烯基上时，在酸形式的 SAS 的中和之前，小心操作以去除未反应的硫酸。在另一种方法中，在接近或低于 SAS 钠盐的克拉夫特温度下，用水淋洗含有硫酸钠的钠盐形式的 SAS。这将去除硫酸钠和仅损失最少量的所需的纯化 SAS 钠盐。当然，可以应用这两个过程，第一过程作为中和前的步骤，第二过程作为中和后的步骤。

用于本发明的术语“克拉夫特温度”是表面活性剂科学领域的工作者所熟知的专业术语。克拉夫特温度描述于由 K. Shinoda 与 Paul Becher 合作翻译，由 Marcel Dekker, Inc. 在 1978 年出版的“溶液和溶解度的原理”一书的 160-161 页中。简单地说，在温度高达那个点即克拉夫特温度前，表面活性剂在水中的溶解度增加很慢，而在此温度下溶解度表现出特别快速的增加。在温度高于克拉夫特温度约 4°C 时，几乎任何组合物的溶液都成为均相的。通常，任何给定类型的表面活性剂，例如本发明中包括一种阴离子亲水性硫酸盐和一个疏水性烃基团的 SAS 的克拉夫特温度随着烃基链的长度而变化。这是由于水溶解度随着表面活性剂分子中的疏水性部分的变化而改变。

配方设计师可任选地在不高于克拉夫特温度的温度下，用水洗涤被硫酸钠污染的 SAS 表面活性剂，对于特殊 SAS 的洗涤，优选低于克拉夫特温度。这样可允许用洗涤水洗涤去除硫酸钠，同时保持 SAS 在洗涤水中的损失保持最少。

在本发明的 SAS 表面活性剂包括链长不同烷基的混合物的情况下，应当注意克拉夫特温度将不是一个点而是定义为“克拉夫特边界”。这种情况是那些表面活性剂/溶液测定科学领域的科技人员所熟知。在任何情况下，对于这样的 SAS 混合物而言，优选的是在低于克拉夫特的温度下，并优选在低于在这种混合物中存在的最短链长的表面活性剂的克拉夫特温度下进行这种任选的硫酸钠去除操作，因为这样可以避免过多的 SAS 损失而进入洗涤液中。例如，对于 C₁₆ 仲烷基(2,3)硫酸钠表面活性剂而言，优选的是在低于约 30°C，优选低于约 20°C 的温度下进行洗涤操作。应当注意，阳离子的变化将改变洗涤 SAS 表面活性剂的优选温度，这是由于克拉夫特温度发生了变化。

洗涤方法包括把湿或干的 SAS 悬浮于足量的水中以提供 10-50% 固体，

典型地是在约 22°C(对于 C16SAS)下,在至少 10 分钟的混合时间内分步进行,接着加压过滤。在优选的方法中,浆料包括大约低于 35%的固体,在此情况下此浆料是自由流动性的,并且易于在洗涤过程中搅拌。作为附加的益处,此洗涤方法还降低了有机污染物的量,此有机污染物包括上面说明的无规仲烷基硫酸盐..

SAS 制备处理

从中试工厂或商业规模角度看,以本发明的方法生产 SAS 颗粒能够使用包括如旋转混合机、研磨机、压紧机、喷雾-干燥机、捏合机、混合机、挤压机在内的各种商业设备,这些设备包括在传统化工作业的范围之内。下面说明本发明中的一个优选的方法,但并非意欲限制本发明的范围。

下面描述用中间捏合机、挤压机和 Lodige 混合机生产含有 SAS 的高活性表面活性剂颗粒的方法。这种方法比其它可能的方法生产的 SAS 颗粒具有更高的溶解性,因而允许把更高含量的表面活性剂掺入到高密度粒状洗涤剂中。本发明的方法的一个重要优势是使用了熟悉洗涤剂组合物生产的那些人员所熟知的常规设备和组分来提供具有改进溶解度的 SAS 颗粒。例如,在方法的步骤(a)中与 SAS 混合的物质,如聚丙烯酸盐或 AS 或 SKS-6 硅酸盐等,是与本发明中列出作为制剂组分基本相同的物质。因此,应理解的是这些物质在 SAS 颗粒和含有 SAS 颗粒的全调配洗涤剂组合物的平衡物中都能存在。这种相同情况对于用于步骤(b)中的各种表面活性剂或表面活性剂团中的表面活性剂混合物,和用于方法后续步骤中的沸石、氧化硅等,均是确实的。

步骤(a)-在此步骤中,混合表面活性剂粉末和干燥形式的有机物质,例如有机助洗剂从而生产混合粉末。表面活性剂粉末可以是不同链长的 SAS,也可包括从喷雾干燥塔而来的吹制粉末、预先生产的高活性醇硫酸盐片或皂粉末。优选的有机物质包括如本发明下面描述的聚丙烯酸盐、聚丙烯酸盐/马来酸盐共聚物和其他助洗剂。表面活性剂粉末和优选的粉末形式的有机助洗剂,在任何方便的设备如水泥混合机中混合完全。在此混合粉末中表面活性剂的量为约 35~75%。

步骤(b)-在此步骤中,应用中间规模压密机单元去除步骤(a)得到的混合粉末中的空气。步骤(a)得到混合粉末被连续送至位于压密机

辊轴顶部的强制进料机的顶部，从而从压密机中生产出表面活性剂小片。强制进料机和压密机辊轴的旋转速度和辊轴压力应调节至能生产出密度约 1000-1700g/L 的表面活性剂小片。小片中的表面活性剂含量为约 35% ~ 75% (重量)。

5 步骤(c) - 在此步骤中，磨碎步骤(b)得到的表面活性剂小片，从而生产所需要的颗粒尺寸的颗粒。将步骤(b)得到的表面活性剂小片以固定速率送进中间规模自动磨碎机(Fitz 碾磨机)中。调节磨碎机底部的筛子的尺寸、磨碎机的旋转速度和进料速率从而得到最终颗粒尺寸为约 300 - 800 微米的颗粒。这些磨细的颗粒的堆积密度典型为大于约 600g/L。

10 步骤(d) - 此步骤的目的是通过用非离子粘合剂涂覆由步骤(d)得到的颗粒和把沸石颗粒(和/或粉末化氧化硅)撒在由步骤(d)得到的颗粒上，从而提供自由流动性颗粒。将由步骤(c)得到的表面活性剂颗粒在搅拌下送至自动 Lodige KM 混合机中。在混合过程中，包括热的非离子表面活性剂的涂覆粘合剂被喷洒到颗粒上，直到在混合机中再也看不见粉尘。然后把沸石粉末和/或粉末化氧化硅送至混合机中，以涂覆湿颗粒的表面直至不再看到游离的沸石和/或游离的氧化硅。最终的颗粒含有约 15 1-10% (重量)的非离子粘合剂和约 3-12% (重量)的沸石或氧化硅。

步骤(e) - 通过适当筛子的筛选确定最终的尺寸。最终的颗粒含有>55% 的总表面活性剂，其堆积密度超过约 650g/L 和其平均颗粒尺寸为约 300 20 - 1500 微米。

这样生产的颗粒能够与其他洗涤和/或美观组分进行干燥-混合，如本文下面所公开的，从而提供全-调配粒状洗涤剂组合物。此外，能够在步骤(a)和/或(d)中加入各种任选组分，例如污垢释放剂聚合物和粉末形式的染料转移抑制剂，即 PVP 或 PVNO。在步骤(a)和/或步骤(c)和(d) 25 中能够添加层状硅酸盐颗粒(SKS-6)。在非离子粘合剂喷上前，可以把液体染料转移抑制剂溶液喷洒到步骤(d)的颗粒上。在步骤(d)前，把增白剂预先混合到非离子表面活性剂中。可以在步骤(d)中把液体香料喷到上面去。

在另外的方式中，步骤(d)中的非离子涂覆剂的类型可是 30 Neodol/Dobanol 23-6.5、45-7、25-9 或其他常用非离子表面活性剂，例如聚烷基糖、聚羟基脂肪酸酰胺、聚乙二醇(PEG)等。水也可代替非

离子粘合剂作为涂覆粘合剂使用。

在步骤(e)中,筛子的尺寸可根据最终附聚物的所需外观、溶解速率和/或最终附聚物的产量而变化。优选的筛子尺寸稍大于约1000微米。

加工设备是可以改变的。双螺杆挤压机、捏合机和挤压机的结合设备、
5 高速直立混合机例如 Fukae Hi-speed 混合机 IIL 和卧式混合机等能够用于本发明中。

以本发明的方法制备的 SAS 颗粒的溶解能够通过简便的方法进行估算,而不需特殊的试验技术。例如, SAS 颗粒置于水中持续一段时间,并通过滴定溶解的 SAS 的量而测定他们的溶解速度。

10 在一种消费者近乎能够看得见的实用方法中,测量未溶解的 SAS 颗粒在织物上沉积的量。在此方法中,首先淘洗 SAS 颗粒使样品均一。称量 1.5g 颗粒。一份水样(典型地 1 升中等硬度的城市用水)在任何所需检测温度下(常规为室温约 20°C)达到平衡。在加入 1 升水之前,首先把 SAS 颗粒加入到 Terg-0-Tometer 中。在一次操作中可同时处理 4~5 个
15 样品。

在 Terg-0-Tometer 中,以每分钟 50 转的转速搅拌 SAS 颗粒 10 分钟。在搅拌阶段的最后,通过水吸气真空器用标准吸滤作用,使全部样品倾在覆有可由 EMC 买到的黑色测试织物“C70”的布氏漏斗上。用另外具有相同硬度和温度的水 500mL 冲洗 Terg-0-Tometer,并且使淋洗液流过布
20 氏漏斗上的织物。

过滤后,用温度设定在 49°C~60°C 范围内的烘箱中干燥黑色织物。然后用目测法确定织物外观的级数,范围为 1~10 级,10 级是最差的,即在织物上带有最难溶解的 SAS 颗粒,而 1 级是最好的。

如果需要,能够使用一种可靠的方法。在此检测方法中,在真空下,
25 通过 1 微米纤维素滤纸真空过滤 Terg-0-Tometer 出来的溶液。然后用工业标准 2-相,Hyamine®/混合指示剂法,滴定得到的溶液的浓度。Hyamine 可由 Sigma 化学品公司买到。

在一另外的方法中,能够使用所谓的“cat-SO₃“滴定法”。在此技术中,处理含有 SAS(或全调配 SAS 洗涤剂组合物)的水洗衣液的样品 1
30 分钟,并用 0.45mm 尼龙滤纸 HPLC 过滤。然后在阴离子指示剂染料存在的情况下,用 Hyamine 滴定滤液,如上面所说明的。由此测定未溶解在

水溶液中的 SAS 的量。

通过本发明的方法制备的 SAS 颗粒显示出改进的溶解度，即在水中 10 分钟的溶解度，其典型为非本发明方法制备的颗粒大约 4X - 约 6X 倍，尤其是在冷（约 5°C）或凉（15°C - 45°C）的洗涤温度下。换一种说法，
5 本发明的颗粒在约 10 分钟内至少约 70%，典型约 90% ~ 约 100% 溶解在冷或凉水中，而非本发明的方法制备的颗粒，其在相同条件下，仅有 20% - 30% 溶解。

制剂组分

用本发明的 SAS 颗粒制备的全-调配粒状洗涤剂组合物，将典型包括
10 其它各种能够提供辅助清洗和织物保护益处、美观益处的制剂组分和操作助剂。下面是典型用于本发明的商业实践的这类组分的非限制性实例，其尤其提供高质量的织物洗衣洗涤剂组合物。

助洗剂 - 洗涤剂助洗剂能够任选地包含于本发明的组合物从而有助于控制矿物硬度。无机和有机助洗剂是能够使用的。助洗剂典型地用于织
15 物洗衣组合物中从而有助于去除粒状污垢。

助洗剂的含量可根据组合物的最终用途和他的理想外观而大范围变化。当组合物存在时，其典型地包括至少约 1% 的助洗剂。颗粒制剂优选地包括约 10% ~ 约 80%，更优选约 15% ~ 约 50%（总量）的洗涤剂助洗剂。但是，也不排除包括更低或更高含量的助洗剂。

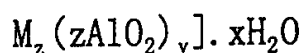
20 无机或含 P 洗涤剂助洗剂包括多磷酸（例如三聚磷酸、焦磷酸和玻璃状的聚合偏磷酸）、磷酸、肌醇六磷酸、硅酸、碳酸（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐）、硫酸和硅铝酸的碱金属、铵、链烷基醇胺盐，但是不限制于此。但是，在某些地区需要使用非磷酸盐助洗剂。重要的是本发明的组合物甚至在所谓的“弱”助洗剂（与磷酸盐相比）例如柠檬酸盐的存在下，
25 或在使用沸石或层状硅酸盐发生的所谓“助洗不足”情况下能够十分令人惊奇地发挥效用。

硅酸盐助洗剂的实例是碱金属硅酸盐，特别是 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 的比率为 1.6:1 ~ 3.2:1 的那些和层状硅酸盐，例如公开于 1987 年 3 月 12 日授权给 H.P. Rieck 的美国专利 4,664,839 中的层状硅酸钠。NaSKS-6 是一种可从 Hoechst 得到的结晶层状硅酸盐的商标（在本发明中通常缩写为
30 “SKS-6”）。与沸石助洗剂不同，NaSKS-6 硅酸盐助洗剂不含有铝。NaSKS-6

具有层状硅酸盐的 Δ - Na_2SiO_5 形态。它可以通过例如公开于 DE-A-3417649 和 DE-A-3742043 中的那些方法制备。SKS-6 是一种特别优选的用于本发明的层状硅酸盐，但是其它的此类层状硅酸盐，例如通式为 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x-1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的那些，其中 M 是钠或氢，X 是 1.9~4 的数，优选 2，和 y 是 0~20 的数，优选 0 也能够用于本发明中。从 Hoechst 得到的其它各种层状硅酸盐包括 α 、 β 和 γ 形式的 NaSKS-5、NaSKS-7 和 NaSKS-11。如上面所说明的， Δ - Na_2SiO_5 (NaSKS-6 型) 是最优选用于本发明的。也可以使用其它硅酸盐例如硅酸镁，其可作为粒状制剂的松脆剂、氧漂白稳定剂和泡沫控制体系中的组分而起作用。

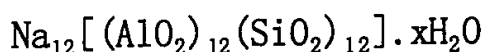
碳酸盐助洗剂的实例是公开于 1973 年 11 月 15 日授权的德国专利申请号 2321601 中的碱土金属和碱金属碳酸盐。

在本发明中硅铝酸盐助洗剂是适用的。在销量最大的重污垢粒状洗涤剂组合物中，硅铝酸盐是重要的。硅铝酸盐助洗剂包括具有经验化学式：



的那些，其中 z 和 y 为至少是 6 的整数，z 和 y 的摩尔比是 1.0~约 0.5；和 x 是约 15~约 264 的整数。

适用的硅铝酸盐离子交换物质可在市场上买到。这些硅铝酸盐在结构上可以是结晶或无定型的并且能够是天然产生的硅铝酸盐或合成衍生的。一种生产硅铝酸盐离子交换物质的方法公开于 1976 年 10 月 12 日授权给 Krummel 等人的美国专利 3,985,669 中。可买到的优选的适用于本发明的合成结晶硅铝酸盐离子交换物质的名称是沸石 A、沸石 P(B)、沸石 MAP 和沸石 X。在一种特别优选的实施方案中，结晶硅铝酸盐的化学式为：



其中 x 是约 20~约 30，特别优选是约 27。此物质作为沸石 A 而为人们所公知。无水沸石 (x=0~10) 也可用于本发明。优选地，硅铝酸盐的颗粒尺寸为直径约 0.1~10 微米。

适用于本发明的有机洗涤剂助洗剂包括多种多元羧酸盐化合物，但并不限制于此。当用于本发明时，“多元羧酸盐”是指具有多羧酸盐基团的化合物，优选具有至少三个羧酸盐基团。多元羧酸盐助洗剂通常以酸的形式加入到组合物中，但是也能够以中和盐的形式加入。当以盐的形式使

用时，碱金属例如钠、钾和锂或链烷醇胺盐是优选的。

多种适用的物质包含于多元羧酸盐助洗剂中。重要的一种多元羧酸盐助洗剂包括多元羧酸醚，其包括公开于 1964 年授权给 Berg 的美国专利 3,128,287 和 1972 年 1 月 18 日授权的给 Lamberti 等人的美国专利 3,635,830 中的氧联二琥珀酸盐。也参见 1987 年 5 月 5 日授权给 Bush 等人的美国专利 4,663,071 中的“TMS/TDS”助洗剂。使用的多元羧酸醚也包括环状化合物，特别是脂环族化合物，例如公开于美国专利 3,923,679; 3,835,163; 4,158,635; 4,120,874 和 4,102,903 中的那些。

其它适用的洗涤剂组分包括羟基多元羧酸醚、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-2,4-三磺酸和羧甲基羟丁二酸和多乙酸例如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸(“NTA”)的各种碱金属、铵和取代铵盐，以及多羧酸例如苯六甲酸、琥珀酸、氧联二琥珀酸、聚马来酸、苯 1,3,5-三羧酸、羧甲基羟丁二酸，和其可溶性盐。

柠檬酸盐助洗剂能够用于粒状组合物中，尤其是与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂结合使用。氧联二琥珀酸盐也适用于此组合物和结合使用。

公开于 1986 年 1 月 28 日授权给 Bush 的美国专利 4,566,984 中 3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二酸盐和相关化合物也适用于本发明的洗涤剂组合物中。适用的琥珀酸助洗剂包括 C_5 - C_{20} 烷基和烯基琥珀酸和其盐。一种特别优选的此类化合物是十二碳烯基琥珀酸。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(优选的)、2-十五碳烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐是此类助洗剂中的优选助洗剂，并公开于 1986 年 11 月 5 日授权的欧洲专利申请 86200690.5/0,200,263 中。

其它适用的多羧酸盐公开于 1979 年 3 月 13 日授权给 Crutchfield 等人的美国专利 4,144,226 和 1967 年 3 月 7 日授权给 Diehl 的美国专利 3,308,067 中。也可参见 Diehl 的美国专利 3,723,322。

脂肪酸，例如 C_{12} - C_{18} 单羧酸，也能够单独掺入到组合物中，或与上述助洗剂尤其是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂结合使用，从而提供附加的助洗剂功能。这样使用脂肪酸通常导致降低起泡作用，其应当受到配方设计者的重视。

在使用以磷为基础的助洗剂的情况下，和尤其制剂条用于手洗衣操作

的情况下，能够使用碱金属磷酸盐例如公知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。也能够使用膦酸盐助洗剂例如乙基-1-羟基-1,1-二膦酸盐和其它已知的膦酸盐（参见，例如美国专利 3,159,581；3,213,030；3,422,021；3,400,148 和 3,422,137）。

5 酶-酶能够包含于本发明的制剂中从而达到多种的织物洗衣目的，其包括以蛋白质、糖、或甘油三酯为基础的污垢的去除，例如，和阻止不稳定染料的转移，以及织物的复原。此酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶和过氧化物酶，和其混合物。也可包括其它类型的酶。他们有适宜的任何来源，例如蔬菜、动物、细菌、霉菌和酵母来源。但是它们
10 的选择由几种因素例如 pH-活性和/或光稳定性、热稳定性、对活性洗涤剂、助洗剂等稳定性确定。在此方面，细菌或霉菌酶是优选的，例如细菌淀粉酶和蛋白酶、和霉菌纤维素酶。

酶通常加入的量以足以提供每克组合物约 5mg（重量），更优选约 0.01 mg ~ 约 3 mg 的活性酶。除非特别说明，本发明的组合物典型包括约
15 0.001% ~ 约 5%，优选 0.01% ~ 3%（总量）的商业酶制剂。在这样的商业制剂中，通常蛋白酶存在的量足以提供每克组合物 0.005 ~ 0.1 Anson 单位(AU)的活性。

适宜的蛋白酶的实例是从特殊的 B 枯草和地衣状菌素菌株获得的枯草溶菌素。其它适宜的蛋白酶从 Bacillus 菌株获得，其在 pH8 - 12 的范围
20 内活性最高，由 Novo 工业 A/S 公司开发和出售，注册商标为 ESPERASE。此酶和同类酶的制备公开于 Novo 的英国专利说明书号 1,243,784 中。商业上得到的适用于去除以蛋白质为基础的污垢的蛋白酶包括 Novo 工业 A/S 公司（丹麦）以商标 ALCALASE 和 SAVINASE 和国际生物-合成公司〔荷兰〕以商标 MAXATASE 出售的那些。其它蛋白酶包括蛋白酶 A（参见
25 1985 年 1 月 9 日授权的欧洲专利申请 130,756）和蛋白酶 B（参见 1987 年 4 月 28 日提交的欧洲专利申请序列号 87303761.8，和 1985 年 1 月 9 日出版的 Bott 等人的欧洲专利申请 130,756）

淀粉酶包括例如公开于英国专利说明书号 1,296,839 (Novo) 中的 α -淀粉酶、国际-生物合成公司的 RAPIDASE 和 Novo 工业公司的 TERMAMYL。

30 适用于本发明的纤维素酶包括细菌和霉菌纤维素酶。优选地，它们的最佳 pH 为 5 ~ 9.5。适用的纤维素酶公开于 1984 年 3 月 6 日授权给

Barbesgaard 等人的美国专利 4,435,307 中,此专利公开了从 *Humicola insolens* 和 *Humicola* 菌株 DSM1800 生产的霉菌纤维素酶或属于 *Aeromonas* 属、生产纤维素酶 212 的霉菌,以及从海生软体动物的肝胰脏提取的纤维素酶(*Dolabella Auricula Solander*)。适用的纤维素酶还公开于 GB-2.075.028; GB-A-2.095.275 和 DE-OS-2.247.832 中。
5 CAREZYME(Novo) 是尤其适用的。

适用于洗涤剂用途的脂肪酶包括从假单胞菌群的微生物生产的那些,例如公开于英国专利 1,372,034 中的假单胞菌 *sruizeri* ATCC 19.254。也参见 1978 年 2 月 24 日对公众公开的日本专利申请 53,20487。此脂肪酶可从日本 Nagoya Amano Pharmaceutical Co. Ltd. 得到, 商标为脂肪酶 P “Amano”, 下文中指定为 “Amano-P”。其它适用的脂肪酶包括
10 Amano-CES, 来自于 *Chromobacter viscoum* 的脂肪酶, 例如, 适用商业上由日本 Tagata Toyo Jozo Co. 得到的 var. *lipolyticum* NRRLB 3673, 和还有可从美国的美国生物化学公司和荷兰 Disoynt Co. 得到的
15 *Chromobacter viscoum* 脂肪酶, 和来源于假单胞菌 *gladioli* 的脂肪酶。来源于 *Humicola lanuginosa* 并且商业上从 Novo 得到的 LIPOLASE 酶(也参见 EPO 341,947) 是一种在本发明中优选使用的脂肪酶。

过氧化物酶可与例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等氧源结合使用。它们用作“溶液漂白”, 即在洗涤操作中阻止洗涤溶液中去
20 除的染料或颜料从一种底物转移到另一底物上。过氧化物酶在本领域中是已知的, 并且包括例如辣根过氧化物酶、木质素酶和卤代过氧化物酶例如氯代-和溴代-过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开于例如授权给 Novo 公司 A/S. 1989 年 10 月 19 日出版的 O. Kirk 的 PCT 国际申请 WO 89/099813 中。

酶物质的范围和他们掺入到合成洗涤剂组合物中的方法, 也公开于
25 1971 年 1 月 5 日授权给 McCarty 等人的美国专利 3,553,139 中。酶另外公开于 1978 年 7 月 18 日授权给 McCarty 等人的美国专利 4,101,457 和 1985 年 3 月 26 日授权给 Hughes 的美国专利 4,507,219 中。用于洗涤剂制剂的酶物质和他们掺入到这些制剂中的方法公开于 1981 年 4 月 14 日
30 授权给 Hora 等人的美国专利 4,261,868 中。能够通过各种技术使用于洗涤剂的酶稳定。酶稳定技术公开和示例于 1971 年 8 月 17 日授权给 Gedge

等人的美国专利 3,600,319 和 1986 年 10 月 29 日授权给 Venegas 的欧洲专利申请出版号 0 199 405 和申请号 86200586.5 中。酶稳定体系还公开于例如美国专利 3,519,570 中。

酶稳定剂 - 应用于本发明的酶可以通过在最终组合物中加入能够对酶提供离子从而使其稳定的钙和/镁离子的水溶性源。(钙离子通常比镁离子更有效,并且如果仅使用一种阳离子时钙离子是优选的。)通过添加此领域中公开的各种稳定剂而提供附加的稳定作用,尤其是硼酸盐类:参见 Severson 的美国专利 4,537,706。典型的洗涤剂包括每千克最终组合物约 5~约 30,优选约 2~约 20,更优选约 5~约 15 和最优选约 8~约 12 毫摩尔的钙离子。这根据酶的存在量和它对钙离子或镁离子响应而有所变化。所选择的钙离子或镁离子的量应能够使其在组合物中与助洗剂、脂肪酸等络合后,对于酶而言总是有最少的量。任何水溶性的钙或镁盐能够作为钙离子或镁离子源而使用,其包括氯化钙、硫酸钙、苹果酸钙、马来酸钙、氢氧化钙、甲酸钙和乙酸钙,和对应的镁盐。由于酶浆和配方水中的钙的缘故,在组合物中通常还存在少量的钙离子,通常是每千克约 0.05~约 0.4 毫摩尔。在固体洗涤剂组合物中,制剂可以包括足量的水溶性钙离子源从而在洗衣液中提供这样的量钙离子浓度。此外,天然水的硬度是足够的。

已清楚的是以上量的钙离子和/或镁离子足以提供酶稳定作用。能够在组合物中加入更多的钙和/或镁离子以提供附加的可测量的油脂去除性能。此外,作为一个常规的建议,本发明的组合物将典型地包括约 0.05%~约 2%(总量)的钙离子和/或镁离子的水溶性盐。当然,此量随着组合物中使用的酶的量 and 类型而变化。

本发明的组合物也可任选地,但优选地含有各种附加的稳定剂,尤其是硼酸盐型稳定剂。典型地,此稳定剂在组合物中的用量为约 0.25%~约 10%,优选约 0.5%~约 5%,更优选约 0.75%~约 3%(总量)的硼酸或其它在组合物中能够形成硼酸的硼酸盐化合物(以硼酸为基础计算)。虽然其它化合物例如氧化硼、硼砂和其它碱金属硼酸盐(例如邻-、间-、焦硼酸钠和五硼酸钠)是适用的,但是硼酸是优选的。取代的硼酸(例如苯基硼酸、丁硼酸和对-溴苯基硼酸)也能够代替硼酸使用。

漂白化合物 - 漂白剂和漂白活化剂 - 本发明的洗涤剂组合物可任选地

包括漂白剂或含有一种漂白剂和一种或多种漂白活化剂的漂白组合物。当漂白剂存在时，其含量优选为占洗涤剂组合物重量的约 1% ~ 约 30%，更优选 5% ~ 约 20%，尤其对于织物洗衣而言。如果漂白活化剂存在，其含量优选为占包括漂白剂和漂白活化剂的漂白剂组合物重量的约 0.1% ~ 约 60%，更优选约 0.5% ~ 约 40%。

在织物清洗、硬表面清洗或现在已知的或将要已知的清洗目的中，用于本发明的漂白剂能够是任何适用于洗涤剂组合物的漂白剂。这些物质包括氧漂白剂以及其它漂白剂。过硼酸盐，例如，过硼酸钠（例如单-或四-水合）能够用于本发明中。

能够不受限制地使用的另一类漂白剂包括过羧酸漂白剂和其盐。这类试剂的适宜实例包括六水合单过氧邻苯二甲酸镁、间氯苯甲酸、4—壬氨基-4-氧联过氧丁酸和二过氧十二烷酸的镁盐。此漂白剂公开于 1984 年 11 月 20 日授权给 Hartman 的美国专利 4,483,781、1985 年 6 月 3 日提交的 Burns 等人的美国专利申请 740,446、1985 年 2 月 20 日出版的 Banks 等人的欧洲专利申请 0,133,354 和 1983 年 11 月 20 日授权给 Chung 等人的美国专利 4,412,934 中。极优选的漂白剂也包括如公开于 1987 年 1 月 6 日授权给 Burns 等人的美国专利 4,634,551 中 6-壬氨基-6 氧联过氧己酸。

也能够使用过氧漂白剂。适用的过氧漂白化合物包括水合过氧碳酸钠和等效的“过碳酸钠”漂白剂、水合过氧焦磷酸钠、水合过氧脲和过氧化钠。也能够使用过硫酸盐漂白剂（例如，由杜邦商业生产的 OXONE）。

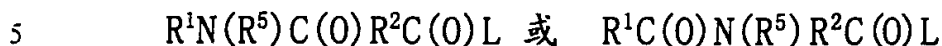
一种优选的过碳酸盐漂白剂包括干燥颗粒，此颗粒的平均颗粒尺寸为约 500 微米 ~ 约 1,000 微米，不超过约 10%（总量）的所说颗粒的尺寸低于约 200 微米和不超过约 10%（总量）的所说颗粒的尺寸低于约 1,250 微米。任选地，过碳酸盐能够用硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂涂覆。过碳酸盐可从各种商业途径例如 FMC、Solvay 和 Tokai Denka 得到。

也能够使用漂白剂混合物。

过氧漂白剂、过硼酸盐、过碳酸盐等优选地与漂白活化剂结合使用，其将导致在水溶液（即在洗涤过程中）中就地产生与漂白活化剂对应的过氧酸。活化剂的各种非限制性实例公开于 1990 年 4 月 10 日授权给 Mao 等人的美国专利 4,915,854 和美国专利 4,412,934 中。壬酰基氧联苯磺

酸盐 (NOBS) 和四乙酰乙二胺 (TAED) 活化剂是典型的活化剂, 和也能够使用其混合物。对于用于本发明的其它典型漂白剂和活化剂而言, 也可参见美国专利 4, 634, 551。

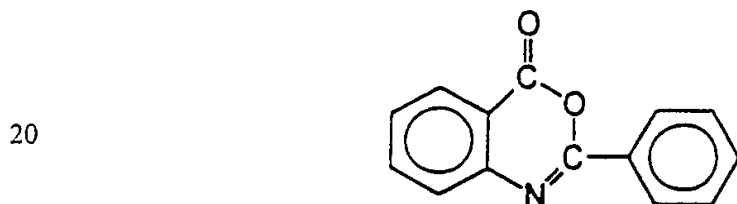
极优选的酰胺-衍生漂白活化剂是化学式为:



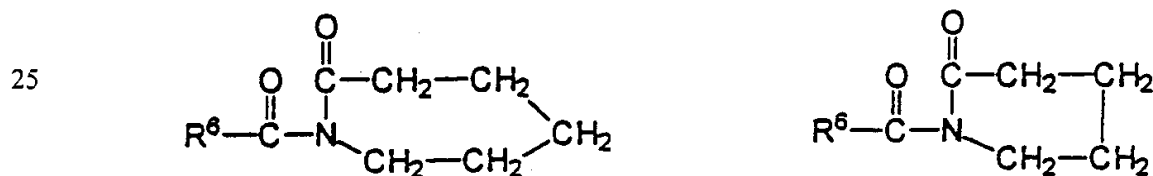
的那些, 其中 R^1 是含有约 6 ~ 约 12 个碳原子的烷基, R^2 是含有 1 ~ 约 6 个碳原子的烯基, R^5 是 H 或含有约 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基, 和 L 是任何适宜的离去基团。离去基团是由于过水解阴离子亲核进攻漂白活化剂, 而在漂白活化剂上被取代的任何基团。一种优选的离去基团是苯磺酸盐。

上面化学式的漂白活化剂的优选实例包括 (6-辛胺基-己酰基) 氧联苯磺酸盐、(6-壬胺基己酰基) 氧联苯磺酸盐、(6-癸胺基-己酰基) 氧联苯磺酸盐, 和其混合物, 其公开于美国专利 4, 634, 551 中, 本发明中引入作为参考。

15 另一类漂白活化剂包括苯并噁嗪型活化剂, 其公开于 1990 年 10 月 30 日授权给 Hodge 等人的美国专利 4, 966, 723 中, 本发明中引入作为参考。一种更优选的苯并噁嗪型活化剂是:



另一类优选的漂白活化剂还包括芳基内酰胺活化剂, 尤其是化学式为



的芳基己内酰胺和芳基戊内酰胺, 其中 R^6 是 H 或烷基、芳基、烷氧芳基或含有 1 ~ 约 12 碳原子的烷芳基。更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、十一烷酰基己内酰胺、苯甲酰戊内酰胺、辛酰

基戊内酰胺、癸酰基戊内酰胺、十一烷酰基己内酰胺、壬酰基己内酰胺、3,5,5-三甲基己酰基戊酰胺和其混合物。也可参见1985年10月8日授权给Sanderson的美国专利4,545,784,本发明中引入作为参考,其公开了芳基己内酰胺,此芳基己内酰胺包括吸附在过硼酸钠上的苯甲酰己内酰胺。

不同于氧漂白剂的漂白剂在本领域中也是已知的并能够用于本发明中。特殊益处的一类非氧漂白剂包括光活化漂白剂例如磺酸锌和/或酞菁铝。参见1977年7月5日授权给Holcombe等人的美国专利4,033,718。如果使用漂白剂,洗涤剂组合物将典型地含有约0.025%~约1.25%(总量)的此类漂白剂,尤其是酞菁磺酸锌。

如果需要,能够通过镁化合物催化漂白剂混合物。此化合物在本领域中是公知的并且包括例如公开于美国专利5,246,621,美国专利5,244,594;美国专利5,194,426;美国专利5,114,606;和欧洲专利申请出版号549,271A1,549,272,A1,544,440,A2和544,490A1中的以镁为基础的催化剂。这些催化剂的优选实例包括 $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬酮})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAC})_2(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬酮})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-三氮杂环壬酮})_4(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAC})_2\text{-}(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬酮})_2(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Mn}^{\text{IV}}(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬酮})\text{-}(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)_3$, 和其混合物。其它以金属为基础的漂白催化剂包括公开于美国专利4,430,243和美国专利5,114,611中那些。为增强漂白效果而使用镁和各种复杂的配位体也报道于下面的美国专利: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中。

作为一种实用和不受以限制的方法,本发明的组合物和方法能够被调节,从而在水洗涤液中提供至少千万分之一的化学漂白催化剂,并在洗衣液中优选地提供约0.1ppm~约700ppm,更优选约1ppm~约500ppm的催化剂。

聚合物污垢释放剂 - 本领域中的科技人员已知的任何聚合物污垢释放剂,能够任选地用于本发明的组合物和方法中。聚合物污垢释放剂的特征在于具有亲水部分,从而使疏水性纤维例如聚酯和尼龙的表面具有亲

水性，而疏水性部分则可沉积在疏水性纤维上并且通过逐级洗涤和漂洗而在纤维上保持粘附状，这样其可作为亲水部分的依靠物而起作用。这使污垢释放剂处理后的污点在后序洗涤过程中更容易清洗。

用于本发明的聚合物污垢释放剂尤其包括那些具有：〔a〕一种或多种非离子亲水组分，基本上由如下部分组成：（i）聚合度至少为 2 的聚氧化乙烯部分，或（ii）氧化丙烯或聚合度为 2~10 的聚氧化丙烯部分，其中所说的亲水部分不包括任何氧化丙烯单元，除非它在最末端通过醚键键合到相邻部分上，或（iii）包括氧化乙烯的烷氧基单元和 1~约 30 个氧化丙烯单元的混合物，其中所说的混合物含有足够量的氧化乙烯单元，从而使亲水部分具有足够大的亲水性，因而提高传统聚酯合成纤维表面上的污垢释放剂沉积物在此表面的亲水性，所说的亲水部分优选地包括至少约 25% 氧化乙烯单元和更优选地，尤其对于含有约 20~30 个氧化丙烯单元的此部分而言，至少约 50% 的氧化乙烯单元；或（b）一种或多种疏水部分，其包括（i） C_3 氧化烯基对苯二酸酯部分，其中如果所说的疏水组分也包括氧化乙烯对苯二酸酯，那么氧化乙烯对苯二酸酯与 C_3 氧化烯基对苯二酸酯单元的比率为约 2:1 或更低，（ii） C_4 — C_6 烷烯基或氧化 C_4 — C_6 烯基部分，或其混合物，（iii）聚合度至少为 2 的聚（乙酯）部分，优选聚乙酸乙酯，或（iv） C_1 — C_4 烷基醚或 C_4 羟烷基醚取代物，或其混合物，其中所说的取代物以 C_1 — C_4 烷基醚或 C_4 羟烷基醚纤维素衍生物或其混合物的形式存在，并且此纤维素衍生物是两亲的，由此它们含有足够量的 C_1 — C_4 烷基醚和/或 C_4 羟烷基醚单元，从而沉积在传统聚酯合成纤维的表面上，并且一旦其粘附到此传统合成纤维的表面上，仍能够保持足量的羟基从而提高纤维表面的亲水性，或同时具有（a）和（b）的污垢释放剂。

虽然能够使用更高的量，典型地，（a）（i）的聚氧化乙烯部分的聚合度为约 200，优选约 3~约 150，更优选约 6~约 100。适宜的氧 C_4 — C_6 烯基疏水部分包括但不限于，末端封闭的聚合物污垢释放剂，例如 $MO_3S(CH_2)_nOCH_2CH_2O^-$ ，其中 M 是钠和 n 是 4~6 的整数，如公开于 1988 年 1 月 26 日授权给 Gosselink 的美国专利 4,721,580 中。

用于本发明的聚合物污垢释放剂也包括纤维素衍生物例如羟基醚纤维素聚合物、对苯二酸乙二醇酯或对苯二酸丙二醇酯与聚环氧乙烷或聚环

氧丙烷的共聚物嵌段等。此试剂商业可以得到，并且包括纤维素的羟基醚例如 METHOCEL (Dow)。用于本发明的纤维素污垢释放剂也包括选自于 $C_1 - C_4$ 烷基和 C_4 羟烷基纤维素的那些；参见 1976 年 12 月 28 日授权给 Nicol 等人的美国专利 4,000,093。

5 以聚(乙烯酯)疏水部分为特征的污垢释放剂包括聚(乙烯酯)的接枝共聚物，例如 $C_1 - C_6$ 乙烯酯，优选接枝到聚环氧烷骨架，例如聚环氧乙烷骨架上的聚(乙烯基乙酸酯)。参见 1987 年 4 月 22 日出版的 Kud 等人的欧洲专利申请 0 219 048。商业得到的这种污垢释放剂包括 SOKALAN 型物质，例如从 BASF (西德) 得到的 SOKALAN HP-22。

10 一种优选的污垢释放剂类型是，具有对苯二酸乙二醇酯和聚环氧乙烷 (PEO) 对苯二甲酸酯无规嵌段的共聚物。聚合物污垢释放剂的分子量为约 25,000 ~ 约 55,000。参见 1986 年 5 月 25 日授权给 Hays 的美国专利 3,959,230 和 1975 年 7 月 8 日授权给 Basadur 的美国专利 3,893,929。

15 另一优选的聚合物污垢释放剂是含有对苯二酸乙二醇酯重复单元的聚酯，其含有 10-15% (总量) 的对苯二酸乙二醇酯和 90-80% (总量) 的平均分子量为 300-5,000 的衍生于聚氧乙烯乙二醇的对苯二甲酸聚氧乙烯酯单元。此聚合物的实例包括商业得到的物质 ZELCON 5126 (杜邦) 和 MILEASE T (ICI)。也可参见 1987 年 10 月 27 日授权给 Gosselink 的美国专利 4,702,857。

20 另一优选的聚合物污垢释放剂是基本上为直链的酯低聚物的磺化产物，其包括对苯二酰和氧化烯基氧重复单元的低聚酯骨架和以共价键结合到骨架上的末端部分。这些污垢释放剂全部公开于 1990 年 11 月 6 日授权给 J.J. Scheibel 和 E. P. Gosselink 的美国专利 4,968,451 中。其它适宜的聚合物污垢释放剂包括 1987 年 12 月授权给 Gosselink 等人的
25 美国专利 4,711,730 中聚对苯二酸酯，1988 年 1 月 26 日授权给 Gosselink 的美国专利 4,721,580 中的阴离子末端封闭的低聚酯和 1987 年 10 月 27 日授权给 Gosselink 的美国专利 4,702,857 中的嵌段低聚酯化合物。

30 优选的聚合物污垢释放剂也包括 1989 年 10 月 31 日授权给 Maldonado 等人的美国专利 4,877,896 中污垢释放剂，其公开了阴离子尤其是磺芳酰基末端封闭的对苯二酸酯。

还有另一优选的污垢释放剂是具有对苯二酰基单元、磺化异对苯二

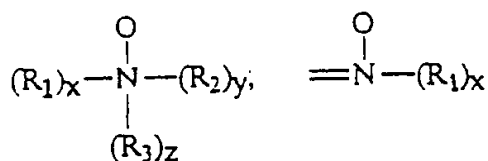
酰基单元、氧化乙烯基氧和氧-1,2-丙烯单元的重复单元的低聚物。重复单元形成低聚物的骨架并且优选地用改性的羟乙磺酸末端基团封闭。一种特别优选的此类型污垢释放剂包括约一个磺化间苯二酰基单元、5个对苯二酰基单元、比率为约 1.7~约 1.8 的氧化乙烯基氧和氧-1,2-丙烯基氧单元, 和两个 2-(2-羟基乙氧基)-乙基磺酸钠的末端封闭单元。所说的污垢释放剂也包括占低聚物重量约 0.5%~约 20%的结晶降低的稳定剂, 其优选选自于二甲苯基磺酸盐、枯烯基磺酸盐、甲基苯磺酸盐, 和其混合物。

如果使用污垢释放剂, 它通常包括约 0.01%~约 10.0%的(总量)本发明洗涤剂组合物, 典型为约 0.1%~约 5%, 优选为约 0.2%~约 3.0%。

染料转移抑制剂 - 本发明的组合物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转移到另一织物上的物质。通常, 此染料转移抑制剂包括聚乙炔吡咯烷酮聚合物、多胺 N-氧化聚合物(polyamine N-oxide polymers)、N-乙炔基吡咯烷酮和 N-乙炔基咪唑的共聚物、酞菁镁、过氧化物酶, 和其混合物。如果使用这些试剂, 其典型地包括约 0.01%~约 10%(总量)的组合物, 优选约 0.01%~约 5%, 和更优选约 0.05%~约 2%。

更具体地, 优选用于本发明的多胺 N-氧化聚合物含有具有下面结构式的单元: $R-A_x-P$, 其中 P 是 N-O 基团能够结合到上面去或 N-O 基团能够形成一部分可聚合单元或 N-O 基团能够结合到这两单元上去的可聚合单元; A 是下列结构式的其中之一: $-NC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-O-$, $-N=$; x 是 0 或 1; 和 R 是脂肪族、乙氧基化脂肪族、芳香族、杂环族或脂环族基团或 N-O 基的氮能够与其结合或 N-O 基是这些基团一部分的任意结合物。优选的胺 N-氧化聚合物是 R 为杂环族基团例如吡啶、吡咯、吡咯烷酮、吡咯烷、哌啶和其衍生物的那些。

N-O 基团有下面的通式表示:



其中 R_1, R_2, R_3 是脂肪族、芳香族、杂环族或脂环族基团或其结合物; x, y, z 是 0 或 1; 并且 N-O 基的氮能够结合到上述基团上或能够形成任何上述

基团的一部分。胺 N-氧化聚合物的氧化胺单元的 $pK_a < 10$, 优选 $pK_a < 7$, 更优选 $pK_a < 6$ 。

只要形成的氧化胺聚合物是水溶性的并且具有染料转移抑制性能的任何聚合物均能被作为骨架使用。适宜的聚合物骨架的实例是聚乙烯、聚亚烷基、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯和其混合物。这些聚合物包括无规或嵌段共聚物, 其中一种单体类型是胺 N-氧化物和其它单体类型是 N-氧化物。胺 N-氧化聚合物中胺和氧化胺的比率典型为 10:1 ~ 约 1:1, 00, 000。但是, 氧化胺聚合物中氧化胺基团存在的数目能够随着适当共聚合度或适当的 N-氧化度而变化。能够得到几乎任何聚合度的氧化胺聚合物。典型地, 氧化胺聚合物的平均分子量为 500 ~ 1, 000, 000; 更优选 1, 000 ~ 500, 000; 最优选 5, 000 ~ 100, 000。此类的优选物质被指定为 "PVNO"。

用于本发明组合物中的最优选胺 N-氧化聚合物是聚(4-乙烯基吡啶-N-氧), 其平均分子量为约 50, 000 并且胺与氧化胺的比率为约 1:4。

N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物(称为 "PVPVI" 类)也是优选用于本发明的。优选地, PVPVI 的平均分子量为 5, 000 ~ 1, 000, 000, 更优选为 5, 000 ~ 200, 000, 和最优选为 10, 000 ~ 20, 000。

(由光散射测定平均分子量, 如公开于 Barth 等人发表在化学分析, 113 卷上的 "聚合物表征的现代方法" 中, 此文章引入本发明中作为参考。)

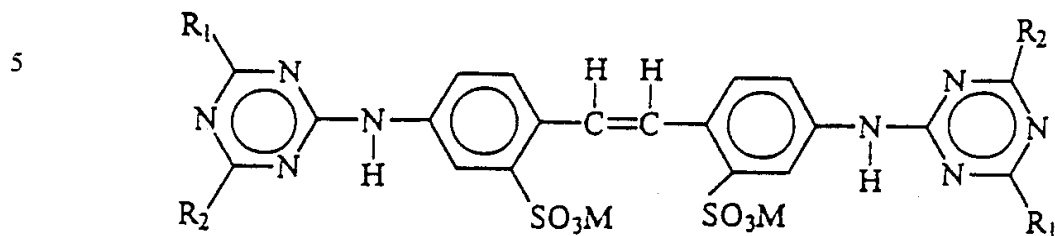
在 PVPVI 共聚物中 N-乙烯基咪唑与 N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比典型为 1:1 ~ 0.2:1, 更优选为 0.8:1 ~ 0.3:1, 最优选 0.6:1 ~ 0.4:1。这些共聚物是直链或支链的。

本发明的组合物也可以使用平均分子量为约 5, 000 ~ 约 4, 00, 000, 优选为约 5, 000 ~ 约 200, 000, 和更优选约 5, 000 ~ 约 50, 000 的聚乙烯基吡咯烷酮("PVP")。PVP 类对于洗涤剂领域的科技人员来说是已知的; 参见例如 EP-A-262, 897 和 EP-A-256, 696, 其引入本发明作为参考。含有 PVP 的组合物也能够包括平均分子量为约 500 ~ 约 100, 000, 优选为约 1, 000 ~ 约 10, 000 的聚乙二醇("PEG")。优选地, 在洗涤液中以 ppm 级计算的 PEG 与 PVP 的比率为约 2:1 ~ 约 50:1, 和更优选约 3:1 ~ 约 10:1。

本发明的洗涤剂组合物也可任选地含有约 0.005% ~ 约 5%(总量)的特定类型的亲水性荧光增白剂, 其也提供染料转移抑制作用。如果使用此

荧光增白剂，本发明的组合物优选地包括约 0.01%~1%(总量)的此荧光增白剂。

用于本发明的亲水性荧光增白剂是具有结构式：



10 的那些，其中 R₁ 选自于苯胺基、N-2-二-羟乙基和 NH-2-羟乙基；R₂ 选自于 N-2-二-羟乙基、N-2-羟乙基-甲氨基、吗啡基、氯和氨基；M 是成盐阳离子例如钠或钾。

15 在上面的化学式中，当 R₁ 是苯胺基，R₂ 是 N-2-二-羟乙基和 M 是阳离子例如钠时，增白剂为 4, 4'-二[4-苯胺基-6-(N-2-双羟乙基)-s-三嗪-2-基]氨基]-2, 2'-二磺酸和二钠盐。可从 Ciba-Geigy 公司得到商标为 Tinopal-UNPA-GX 的这种特殊的增白剂类型。Tinopal-UNPA-GX 是优选用于本发明洗涤剂组合物中的亲水性荧光增白剂。

20 在上面的化学式中，当 R₁ 是苯胺基，R₂ 是 N-2-羟乙基-N-2-甲氨基和 M 是阳离子例如钠时，增白剂为 4, 4'-二[4-苯胺基-6-(N-2-羟乙基-N-甲氨基)-s-三嗪-2-基]氨基]-2, 2'-二磺酸二钠盐。可从 Ciba-Geigy 公司得到商标为 Tinopal 5BM-GX 的这种特殊的增白剂类型。

在上面的化学式中，当 R₁ 是苯胺基，R₂ 是吗啡基和 M 是阳离子例如钠时，增白剂为 4, 4'-二[4-苯胺基-6-吗啡基-s-三嗪-2-基]氨基]-2, 2'-二磺酸、二钠盐。可从 Ciba-Geigy 公司得到商标为 Tinopal AMS-GX 的这种特殊的增白剂类型。

25 当与本发明前述所选的聚合物染料转移抑制剂结合使用时，选择用于本发明的此特殊荧光增白剂类型提供特别有效的染料转移抑制性能益处。所选的此聚合物物质（例如 PVNO 和/或 PVPVI）与此所选的荧光增白剂（例如，Tinopal UNPA-GX、Tinopal 5BM-GX 和/或 Tinopal AMS-GX）在水洗涤液中结合使用比单独使用，这两种洗涤剂组合物组分的任何一种能够提供显著优越的染料转移抑制作用。虽然没有从理论上深入探讨，但是因此此荧光增白剂在洗涤液中对织物具有亲和性，因此能够相

30

对快速的沉积在这些织物上，所以可以相信它们能够以这种方式使用。增白剂在洗涤液中沉积到织物上的程度，能够用一个称为“消耗系数”的参数来定义。消耗系数通常是在洗涤液中 a) 沉积在织物上的增白剂物质与 b) 初始的增白剂浓度的比率。在本发明的上下文中，具有相对高消耗系数的增白剂对于抑制染料转移来说是最适宜的。

当然，应当了解的是其它传统荧光增白剂类型的化合物能够任选地用于本发明中以提供传统的织物“增白”益处，而不是真正的染料转移抑制作用。

螯合剂 - 本发明的洗涤剂组合物也可任选地含有一种或多种铁和/或镁螯合剂。此螯合剂能够选自于氨基酸酸盐、氨基磷酸盐、多功能取代芳香族螯合剂和其混合物，所有这些将在本发明的下面部分进行说明。虽然不想在理论上作深入探讨，确信的是这些物质的益处部分是由于它们能够通过形成可溶性螯合物而从洗涤液中去除铁和镁离子的特殊能力而引起的。

用作任选螯合剂的氨基酸酸盐包括乙二胺四乙酸盐、N-羟乙基乙二胺四乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三乙烯基四胺六乙酸盐、二乙烯基三胺基五乙酸盐（DTPA）和乙醇二甘氨酸、碱金属、铵和其取代铵盐和其混合物。

当至少低的总磷含量存在于洗涤剂组合物时，氨基磷酸盐也适用于用作本发明的螯合剂，并且包括乙二胺四（亚甲基磷酸盐），如 DEQUEST。优选地，这些氨基磷酸盐不包括含有多于 6 个碳原子的烷基或链烯基。

多功能取代芳香基螯合剂也适用于本发明的组合物中。参见 1974 年 5 月 21 日授权给 Connor 等人的美国专利 3,812,044。优选的酸形式的此类型化合物是二羟基二磺基苯例如 1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

一种适用于本发明的优选的生物降解螯合剂是乙二胺二琥珀酸盐（“EDDS”），尤其是公开于 1987 年 11 月 3 日授权给 Hartman 和 Perkins 的美国专利 4,704,233 中的 [S,S] 异构体。

如果使用这些螯合剂，其通常包括约 0.1% ~ 约 10% (总量) 的本发明洗涤剂组合物。更优选地，如果使用螯合剂，其包括约 0.1% ~ 约 3.0% (总量) 的此组合物。

粘土污垢去除/抗再沉积剂 - 本发明的组合物也能够任选地包括具有

粘土污垢去除和抗再沉积性能的水溶性乙氧基化胺。含有这些化合物的粒状洗涤剂组合物典型地包括约 0.01%~约 10.0%(总量)的水溶性乙氧基化胺。

5 最优选的污垢释放剂和抗再沉积剂是乙氧基化四亚乙基五胺。乙氧基化胺的实例还公开于 1986 年 7 月 1 日授权给 Vander Meer 的美国专利 4,597,898 中。优选的另一类粘土污垢去除-抗再沉积剂是公开于 1984 年 6 月 27 日出版的 Gosselink 的欧洲专利申请 111,965 中的阳离子化合物。能够使用的其它粘土污垢去除/抗再沉积剂包括公开于 1984 年 6 月 27 日出版的 Gosselink 的欧洲专利申请 111,984 中乙氧基化胺聚合物、
10 公开于 1984 年 7 月 4 日出版的 Gosselink 的欧洲专利申请 112,592 中两性离子聚合物;和 1985 年 10 月 22 日授权给 Connor 的美国专利 4,584,744 中的胺氧化合物。在本发明的组合物中能够使用在本领域已知的其它粘土污垢去除和/或抗再沉积剂。优选的另一类型抗再沉积剂包括羧甲基纤维素 (CMC) 物质。这些物质在本领域中是公知的。

15 泡沫抑制剂-用于降低或抑制泡沫形成的化合物能够掺入到本发明的组合物中。在如公开于美国专利 4,489,455 和 4,489,574 中的所谓“高浓度清洗方法”和在前置式欧洲-型洗衣机中, 泡沫抑制是特别重要的。

大量的物质可以用作泡沫抑制剂, 并且泡沫抑制剂对于本领域的科技人员来说是公知的。参见, 例如, Kirk othmer 化学工艺百科全书, 第
20 三版, 第 7 卷, 430-447 页 (John Wiley & Sons, 公司, 1979)。特别优选的一类泡沫抑制剂包括单羧基脂肪酸和其可溶性盐。参见 1960 年 9 月 27 日授权给 Wayne St. John. 的美国专利 2,954,437。用作泡沫抑制剂的单羧基脂肪酸和其盐典型具有含有 10~约 24 个碳原子, 优选含有 12~18 个碳原子的烃基链。适宜的盐包括碱金属盐例如钠、钾和锂盐,
25 以及铵和链烷醇基铵盐。

本发明的洗涤剂组合物也可以包括非表面活性剂类泡沫抑制剂。这些物质包括, 例如, 高分子量的烃例如石蜡、脂肪酸酯 (例如脂肪酸三甘油酯)、单价醇的脂肪酸酯、脂肪族 C_{18} - C_{40} 酮 (例如硬脂酮) 等。其它的泡沫抑制剂包括 N-烷基化氨三嗪例如三~六烷基蜜胺或作为氰尿酸
30 氯与两或三摩尔的含有 1~24 个碳原子的伯或仲胺的反应产物而形成的二~四烷基二胺氯三嗪、环氧丙烷、和单十八烷酰基磷酸盐例如单十八

烷醇磷酸酯和单十八烷酰基二碱金属（例如 K, Na 和 Li）磷酸盐和磷酸酯。烃类例如石蜡和卤代石蜡能够以液体的形式使用。液体烃在室温和常压下是液体，和其倾点是约 -40°C ~ 约 50°C ，并且其最低沸点不超过 110°C (常压)。还已知的是应用蜡状烃，优选应用具有熔点低于约 100°C 的蜡状烃。烃类构成一类优选用于洗涤剂组合物的泡沫抑制剂。烃类泡沫抑制剂公开于，例如，1981 年 5 月 5 日授权给 Gandolfo 等人的美国专利 4,265,779 中。这样，烃包括含有约 12 ~ 约 17 个碳原子的脂肪族、脂环族、芳香族和杂环族饱和和不饱和烃。在此泡沫抑制剂的讨论中使用的术语“石蜡”意欲包括真正的石蜡和环状烃。

另一优选的非表面活性剂类泡沫抑制剂包括硅氧烷泡沫抑制剂。这一类包括有机硅氧烷油例如聚二甲基硅氧烷的应用、聚有机硅氧烷或树脂的分散和乳化，和聚有机硅氧烷与氧化硅的结合使用，其中聚有机硅氧烷被化学吸附或熔融在氧化硅上。硅氧烷泡沫抑制剂在本领域中是已知的并且例如公开于 1981 年 3 月 5 日授权给 Gadolfo 等人的美国专利 4,265,779 和 1990 年 2 月 7 日出版的 Starch, M. S. 的欧洲专利申请号 89307851 中。

其它硅氧烷泡沫抑制剂公开于美国专利 3,455,839 中，其涉及通过掺入少量的聚二甲基硅氧烷流体到组合物中而消去水溶液的泡沫的组合物和方法。

硅氧烷和硅烷化氧化硅的混合物公开于例如，德国专利申请 DOS 2,124,526 中。粒状洗涤剂组合物中的硅氧烷消泡剂和泡沫控制剂公开于 Bartolotta 等人的美国专利 3,933,672 和 1987 年 3 月 24 日授权给 Baginski 等人的美国专利 4,652,392 中。

用于本发明的硅氧烷基泡沫抑制剂的实例是泡沫抑制量的泡沫控制剂，其基本上由如下组分组成：

(i) 在 25°C 下，粘度为约 20 ~ 约 1,500 的聚二甲基硅氧烷流体；

(ii) 每 100 重量份 (i) 约 5 ~ 约 50 份硅氧烷树脂，该树脂由约 0.6:1 至约 1.2:1 的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{1/2}$ 单元构成；和

(iii) 每 100 重量份 (i) 约 1 ~ 约 20 份的固体硅胶。

在优选用于本发明的硅氧烷泡沫抑制剂中，连续相的溶剂是由某种的聚乙二醇或聚乙二醇-聚丙二醇共聚物或其混合物（优选的），或聚丙二

醇组成。初级氧烷泡沫抑制剂是支链/交联的并且优选是非直链的。

为了进一步说明这点，含有泡沫控制的洗衣洗涤剂组合物任选地包括约 0.001~约 1，优选约 0.01~0.7，最优选约 0.05~约 0.5(%总量)的所说硅氧烷泡沫抑制剂，其包括(1)一种初级抗泡沫剂的非水乳液，其为(a)，(b)，(c)和(d)的混合物，其中(a)聚有机硅氧烷，(b)树脂硅氧烷或硅氧烷树脂生产的硅氧烷化合物，(c)一种细粒过滤物质，和(d)促进混合物组分(a)，(b)，(c)的反应从而形成硅烷酸酯的催化剂；(2)至少一种非离子硅氧烷表面活性剂；和(3)聚乙二醇或在室温下的水溶解度超过 2%(总量)的聚乙二醇-聚丙二醇的共聚物；并且不包括聚丙二醇。类似的数量可用在粒状组合物、胶体等中。也参见 1990 年 12 月 18 日授权给 Starch 的美国专利 4,978,471 和 1991 年 1 月 8 日授权给 Starch 的美国专利 4,983,316、1994 年 2 月 22 日授权给 Huber 等人的美国专利 5,288,431 和 Aizawa 等人的美国专利 4,639,489 和 4,749,740 中的第一栏 46 行到第四栏 35 行。

本发明的硅氧烷泡沫抑制剂优选地包括聚乙二醇和一种聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物，其平均分子量都低于约 1,000，优选约 100~800。本发明的聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物在室温下的水溶解度超过约 2% (总量)，优选超过 5% (总量)。

本发明中的优选溶剂是平均分子量低于约 1,000，更优选约 100~800，最优选 200~400 的聚乙二醇，和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物，优选 PPG200/PEG300。聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物的重量比优选为约 1:1~1:10，更优选 1:3~1:6。

用于本发明的优选硅氧烷泡沫抑制剂不包括聚丙二醇，特别是分子量为 4,000 的聚丙二醇。优选地，它们也不包括环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，如 PLURONIC101。

用于本发明的其它泡沫抑制剂包括仲醇(例如 2-烷基链烷醇)和此类醇与硅氧烷油的混合物，例如公开于美国专利 4,798,679、4,075,118 和欧洲专利 150,872 中的硅氧烷。仲醇包括含有 C_1-C_{16} 链的 C_6-C_{16} 烷基醇。优选的醇是 2-丁基辛醇，其可从 Condea 以商标 ISOFOL 12 得到。仲醇的混合物可从 Enichem 以商标 ISALCHEM 123 得到。混合的泡沫抑制剂典型地包括重量比为 1:5~5:1 的醇和硅氧烷的混合物。

对于用于自动洗衣机的任何洗涤剂组合物而言，泡沫形成的程度为不能够溢出洗衣机。当使用泡沫抑制剂时，其优选的用量为“泡沫抑制量”。泡沫抑制量的意思是组合物的配方设计师所选择的，此种泡沫控制剂的量能够充分控制泡沫从而得到用于自动洗衣机的低泡沫洗衣洗涤剂。

5 本发明的组合物通常包括 0% ~ 约 5% 的泡沫抑制剂。当单羧基脂肪酸和其盐作为泡沫抑制剂使用时，其存在的量典型为高达占洗涤剂组合物重量的 5%。优选地，使用约 0.5% ~ 约 3% 的单羧基脂肪酸泡沫抑制剂。虽然可以用更高的量，但是硅氧烷泡沫抑制剂的典型用量高达占洗涤剂组合物重量的约 2.0%。从根本上说，由于主要考虑到使成本保持最低并且对有效控制起泡的效果而言，保持更低的量，此上限是实用的。优选地使用约 0.01% ~ 约 1% 的硅氧烷泡沫抑制剂，更优选约 0.25% ~ 约 0.5%。如在本发明中应用的，这些总量的值包括与聚有机硅氧烷结合使用的任何氧化硅，以及可以应用的任何附加物质。单硬脂酰磷酸盐泡沫抑制剂通常用量为占组合物重量的约 0.1% ~ 约 2%。虽然能够使用更高的量，但是烃类泡沫抑制剂的典型用量为约 0.01% ~ 约 5.0%。醇泡沫抑制剂的典型用量为占最终组合物重量的 0.2%~3%。

20 织物柔软剂 - 各种水洗用织物柔软剂，尤其 1977 年 12 月 13 日授权给 Storm 和 Nirschl 的美国专利 4,062,647 中的微粒近晶状粘土，以及在本领域中已知的其它柔软剂粘土，能够任选地以典型量约 0.5% ~ 约 10% (总量) 用于本发明的组合物中，从而提供织物柔软剂益处和织物协同清洗益处。粘土柔软剂能够与胺和如公开于 1983 年 3 月 1 日授权给 Crisp 等人的美国专利 4,375,416 和 1981 年 9 月 22 日授权给 Harris 等人的美国专利 4,291,071 中的阴离子柔软剂结合使用。

25 洗涤用表面活性剂 - 除了 SAS 颗粒外，可在本发明中使用的典型用量为 1% ~ 约 55% 的表面活性剂的非限制性实例，包括传统 $C_{11} - C_{18}$ 烷基苯磺酸盐 (“LAS”) 和伯、支链和无规 $C_{10} - C_{20}$ 烷基硫酸盐 (“AS”)，不饱和硫酸盐例如油硫酸盐、 $C_{10} - C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐 (“ AE_xS ”；尤其是 EO 1 - 7 乙氧基硫酸盐)、 $C_{10} - C_{18}$ 烷基烷氧基羧酸盐 (尤其是 EO 1 - 5 乙氧基羧酸盐)、 $C_{10} - C_{18}$ 甘油醚、 $C_{10} - C_{18}$ 烷基聚糖和它们对应的硫酸化聚糖和 $C_{12} - C_{18}$ α -磺化脂肪酸酯。如果需要，非离子和两性表面活性剂例如包括所谓的窄分布烷基链的烷基乙氧基化合物的 $C_{12} - C_{18}$ 烷基乙氧基

化合物和 $C_6 - C_{12}$ 烷基酚烷氧基化合物（尤其是乙氧基化合物和混合的乙氧基/丙氧基化合物）、 $C_{12} - C_{18}$ 甜菜碱和磺化甜菜碱（“sultaines”）、 $C_{10} - C_{18}$ 氧化胺等也能够包含在最终组合物中。 $C_{10} - C_{18}$ N-烷基多羟基脂肪酸酰胺也可以使用。典型的实例包括 $C_{12} - C_{18}$ N-甲基葡糖酰胺。参见 WO 9,206,154。其它糖衍生的表面活性剂包括 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。N-丙基-N-己基 $C_{12} - C_{18}$ 葡糖酰胺能够用来降低起泡。也可以使用 $C_{10} - C_{20}$ 传统皂。如果需要高的起泡性，可以使用支链 $C_{10} - C_{16}$ 皂。阴离子和非离子表面活性剂混合物是尤其适用的。其它适用的传统表面活性剂列于标准文本中。

其它组分 - 用于洗涤剂的多种其它组分包括于本发明的组合物中，其包括其它活性组分、载体、操作助剂、染料或颜料等。如果需要高的起泡性，泡沫助促进剂例如 $C_{10} - C_{16}$ 链烷醇酰胺能够掺入到组合物中，其典型用量为 1% - 10%。 $C_{10} - C_{14}$ 单乙醇和二乙醇酰胺是典型的此类泡沫助促进剂。此类泡沫助促进剂与高起泡添加表面活性剂例如上面提到的氧化胺、甜菜碱和磺化甜菜碱的使用也是有好处的。如果需要，能够添加可溶性镁盐例如 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 等从而提供附加的泡沫并增强油脂去除性能，其添加量典型为 0.1%-2%。

用于本发明组合物中的各种洗涤组分还能够任选地通过把所说的组分吸附到多孔疏水性底物上，然后用疏水性涂层涂覆所说的底物而使其稳定。优选地，洗涤组分在被吸附进多孔底物以前与表面活性剂混合。在使用过程中，洗涤组分从底物中释放出来进入水洗涤液中，从而发挥它应发挥的洗涤功能。

为了更详细地说明此技术，多孔疏水性氧化硅（商标 SIPERNAT D10, Degussa）与含有 3% - 5% 的 $C_{13} - C_{15}$ 乙氧基化醇（EO 7）的解蛋白酶溶液混合。典型地，酶/表面活性剂溶液为氧化硅的 2.5 倍重。得到的粉末在硅氧烷油（能够使用粘度为 500 - 12,500 的各种硅氧烷油）中搅拌使其分散。乳化得到硅氧烷油分散物，或否则把其添加到最终的洗涤剂组合物中。通过此方法，组分例如上面提到的酶、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剤、光活化剂、染料、荧光增白剂、织物整理剂和水解性表面活性剂在用于洗涤剂中时能够得到保护。

优选配制的本发明洗涤剂组合物在用于水清洗操作中时，使洗涤水

的 pH 为约 6.5 ~ 约 11, 优选约 7.5 ~ 11.0. 织物洗衣产品的 pH 典型为 9 ~ 11. 在推荐用量下, pH 的控制技术包括应用缓冲剂、碱、酸等, 并且对于本领域的技术人员是公知的。

5 下面的实施例说明可溶性 SAS 颗粒的制备和它们配制进入洗涤剂组合物的方法, 但是其不意欲受到限制。

实施例 I

步骤(a) - 在此步骤中使表面活性剂粉末例如 95% 活性的 C16 仲烷基硫酸盐 (SAS) 粉末、从喷射干燥塔而来的 30% 活性的吹制表面活性剂
10 粉末、85% 活性的预先制备的醇硫酸盐片、99% 活性的皂粉末和 94% 活性的干燥形式的有机助洗剂 (共聚物) 混合。被混合物质的批量为 20kg/批。根据混合粉末的设想堆积密度 450g/L, 填充水平为 40%。3.97kg SAS C16、7.24kg 吹制表面活性剂粉末、5.08kg 醇硫酸盐片、1.44 kg 皂粉末和 2.09kg 粉末形式的有机助洗剂, 在水泥混合机 (60 升容量) 中混
15 合 2 分钟。此粉末中表面活性剂的含量为 ~ 62%。

步骤(b) - 在此步骤中, 用自动压密机单元去除步骤(a)的混合粉末中的空气; 压密设备 BCS25 - 063 从 SINTO KOGIO, LTD 得到。由步骤(a)得到混合粉末被连续送至位于压密机辊轴顶部的强制进料机的顶部, 从而从压密机中生产出表面活性剂小片。压密机单元的工作条件是: 转速
20 3.58rpm; 功率用安培表示并且是 6.0 ~ 6.5 辊轴 (roll) 安培; 辊轴压力为 1.3 ~ 1.7 吨; 强制进料机的转速为 26 ~ 28rpm; 和进料机的功率为 4.0 ~ 5.2 安培。压密速率为 ~ 55kg/hr 小片。生产的小片的密度 1.2 ~ 1.4g/cc。小片中表面活性剂的含量仍为 ~ 62%。

步骤(c) - 在此步骤中磨碎步骤(b)得到的表面活性剂小片, 从而生
25 产所需要颗粒尺寸的颗粒。步骤(b)得到的表面活性剂小片以固定速率送进自动磨碎机 (Fitz 碾磨机) 中。自动磨碎机的工作条件是: 轴的转速为 ~ 4650rpm; 功率为 5.0 ~ 7.0 轴安培; 使用 1.5 mm 尺寸的穿孔筛子。850 μ m 的磨细小片的百分比为 2.5% ~ 4.0%。150 μ m 以下的百分比为 20 ~ 30%。这些磨细小片的堆积密度为 ~ 660g/L 细粉。在这些磨细的颗粒中,
30 表面活性剂的含量仍为 ~ 62%。

步骤(d) - 在此步骤中, 通过用非离子粘合剂涂覆和把沸石颗粒和

疏水性沉淀氧化硅撒在步骤(c)颗粒上,从而提供自由流动性颗粒。由步骤(c)得到的表面活性剂颗粒被送至 Lodige KM 混合机(50 升容量)中。涂覆批量为 13kg/批的被接收物。填充水平为 40%,与被涂覆颗粒的设想堆积密度 650g/L 一致。叶片转速为 35rpm 和切碎机转速为 3000rpm。在第一步中,在 25~30 秒内把 40g PVP 喷洒到 Lodige 混合机中。再把 560g 非离子 45-7 中的 10g Tinopal® AMS-GX 增白剂和 30g Tinopal® CBS-X 增白剂的预混合物喷入 Lodige 混合机中。混合物被加热到 ~70°C。在 200 秒内,把 800~1400g 沸石和 140g 污垢释放聚合物添加/混合进 Lodige 混合机中。然后在 30~40 秒内把 60g 香料(MWII)喷洒进混合机中。作为最后一步,在 70 秒内把 100g 疏水性沉淀氧化硅混合进去。这些被涂覆的颗粒中的表面活性剂的含量为 ~56%。

步骤(e)-在此步骤中,应用中间规模筛选装置,筛选步骤(d)的被涂覆颗粒。此中间规模筛选装置的筛子尺寸为 1180 μ m。被筛选过的颗粒中总表面活性剂含量为 ~56%。被筛选颗粒的堆积密度、块强度(cake strength)和块密集度(cake compression)分别是 ~700g/L、0.7kg 和 4.9mm。

为了能够提供洗涤剂基本颗粒,SAS 颗粒与例如一水合过硼酸钠、NOBS、SKS-6、蛋白酶、小斑点和碳酸盐等物料干混合。使用水泥混合机(60 升容量),干混合批量为 30kg/批的最终产品。混合时间是 2 分钟。最终产品的表面活性剂含量为 ~38%。生产 1 天后,最终产品的堆积密度、块强度和块密集度分别是 ~780g/L、0.3kg 和 4.0mm。

下面介绍用所说的组分通过本发明的方法制备的自由流动型 SAS 颗粒。

在实例 II 中,组分的缩写是指以下物质:SAS(C16)是平均含有 16 个碳原子的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂;AS(C14-C15)是平均含有 14-15 个碳原子的伯烷基硫酸盐表面活性剂;AE(C45-7)是平均含有 14-15 个碳原子和 7 个乙氧基单元的脂肪醇乙氧基化物表面活性剂;LAS(C12)是在烷基链中平均含有 12 个碳原子的烷基苯磺酸盐表面活性剂;Metolose 是 Shin-etsu Kagaku Kogyo K.K. 生产的甲基纤维素醚的商标名,并且能够得到如 Metolose SM15、SM100、SM200、和 SM400 的 Metolose,所有的这些都适用于本发明;疏水性氧化硅的颗粒尺寸为约 1~约 5 微米,

并且能够从 De Gussa 得到如 SIPERNAT D10 的氧化硅；沸石 A 的颗粒尺寸为 0.5-10 微米；聚丙烯酸盐的分子量为约 2000 ~ 约 6000；羟乙基单烷基 quat 是羟乙基十二烷基二甲基氯化铵；缩写组分的平衡物如本发明上面所说明。

5

实施例 II

组分

<u>表面活性剂颗粒</u>	<u>%总制剂(重量)</u>
SAS(C16)	15.5
AS(C14-15)	18.4
AE(C45-7)	4.4
LAS(C12)	11.1
羟乙基单烷基 quat	0.2
脂皂	<u>5.9</u>
	55.5
助洗剂/碱	
SAS-6	4.7
聚丙烯酸盐	11.0
沸石 A*	9.2
PEG 4000	1.9
碳酸钠	<u>6.5</u>
	33.3
次要组分	
Metolose	1.11
FWA15 Tinopal AMS-GX**	0.13
FWA49 Tinopal CBS-X**	0.29
疏水性氧化硅	0.83
PVP	0.10
香料	0.44
水分	4.6
Misc.	<u>3.7</u>

11.2

总量

100.0

*包括在 SAS/表面活性剂颗粒上的涂层。

**荧光增白剂。

物理性质

密度 (g/L)

696

5

平均颗粒尺寸 (微米)

500

前述的组合物组合物是自由流动性的, 具有可接受的粉尘和粘结级, 并且甚至能够在冷的洗涤条件下使用。这些实例中的竖行中列出了各组分的总重量的百分数。

10 在本发明下面的实施例 III-X 中, 对应用以本发明的方法制备的 SAS 颗粒的洗涤剂组合物进行了说明。这些实例中的竖行中列出了各组分的总重量的百分数。

实施例 III-X

组分*	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>
表面活性剂								
C16 SAS	15.5	8	8	8	16	10	5	7
C14 SAS	0	8	0	8	0	10	5	10
C18 SAS	0	5	7	0	0	0	5	10
C45 AS	18.4	0	0	10	10	0	5	0
C45 AE _x S	0	0	3	0	0	0	0	0
椰子 AS	0	8	0	0	0	0	0	0
C12 LAS	11.1	0	7	0	11	10	0	0
C13 LAS	0	0	5	0	0	0	5	0
C46 AOS	0	0	0	5	0	0	0	0
C68 MES	0	10	0	5	0	0	10	15
C46 AGS	0	0	3	0	0	5	5	5
羟乙基单十二	1	0	0.5	0	1	0	1	1
烷基 quat								
三甲基烷基	0	1	0	0	0	0	0	0

quat								
牛脂皂	5	3	0	0	6	2	0	2
椰子皂	0	2	0	0	0	0	0	0
油酸脂皂	0	4	4	3	0	0	4	0
Neodol C45 E7	4	0	0	2	4.4	0	2	4
Neodol C23	0	0	0	0	0	0	2	0
E6.5								
Neodol C25 E9	0	2.5	2.	0	0	0	0	0
椰子酰基	0	0	3	5	0	3	3	0
葡糖酰胺								
酰基单乙	0	0	2	0	0	0	0	0
醇酰胺								
酰基二乙	0	0	0	2	0	0	0	0
醇酰胺								
盐/助洗剂								
层状硅酸盐	4	0	0	15	5	0	18	20
沸石 A	9	10	0	10	5	0	18	20
沸石 X	0	0	15	0	0	7	0	0
聚丙烯酸钠	8	0	10	0	2	1	0	5
丙烯酸盐/马	0	12	0	0	0	3	5	0
来酸盐共聚物								
NTA	0	0	0	0	5	0	0	0
STP	0	0	0	0	5	20	0	0
PEG 4000	1.9	0	1	2	1	1	2	2
苏打灰	5	7	15	8	10	12	9	9
粉末化疏水性	0.5	1	0	1	0.8	1	1	1
氧化硅								
过硼酸钠	4	0	0	0	0	0	0	0
过碳酸钠	0	5	0	0	5	0	0	0
NOBS	4.5	2	0	0	5	0	0	0
TAED	0	3	0	0	0	0	0	0

硫酸钠	1	3	5	8	2	5	2	3
DTPA	0.5	0	0	0	0	0	0	0
EDDS	0	0	1	0	0	0	0	0
EDTA	0	0	0	1	0	0	0	0
其它								
香料	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
污垢释放聚合 物	1	0	0	0	1	0	1	1
增白剂	0.4	0.3	0.4	0	0.5	0.4	0.6	0.3
聚乙烯醇或 PVNO	0.1	0	0	2	0	0	0	0.2
水分	平衡量							
总量	100	100	100	100	100	100	100	100

* 在实例 III~X 中, 用于本发明的组分的缩写出现在所列出的制剂组分中, 或如本发明下面所定义:

C45AExS 是 C_{14} - C_{15} 脂肪醇乙氧基化物 (1-3) 硫酸盐。

5 C46AOS 是 C_{14} - C_{16} α -烯磺酸盐。

C68MES 是磺基 C_{16} - C_{18} 脂肪酸甲酯钠盐。

C46AGS 是硫酸 C_{14} - C_{16} 烷基甘油酯。

羟乙基单十二烷基 quat 是羟乙基十二烷基二甲基氯化铵。

三甲基烷基 quat 是十二烷基三甲基氯化铵。

10 NEODOLS 是商业非离子表面活性剂。

椰子酰基葡糖酰胺是椰子烷基 N-甲基葡糖酰胺。

酰基单乙醇酰胺是椰子烷基单乙醇酰胺。

酰基二乙醇酰胺是椰子烷基二乙醇酰胺。

层状氧化硅是 SKS-6。

15 聚丙烯酸钠的分子量为 2000-6000。

丙烯酸盐/马来酸盐共聚物的分子量为 2000-20,000。

STP 是三聚磷酸钠。

污垢释放聚合物是一种阴离子聚酯, 参见上面引述的 Gosselink 的专利。

如上面所述也能够使用 metolose.

增白剂是 TINOPALS®, 从 Ciba-Geigy 得到.

通过干混合本发明的 SAS 颗粒和平衡组分制备前述组合物. 在含水介
质中, 组合物以常规用量约 500ppm ~ 约 50,000ppm 用作织物洗涤剂. 组
5 合物显示出良好的清洗性能和改进的溶解度, 尤其是 SAS 颗粒尺寸(即颗
粒的最大直径)为 100 - 2000 微米的组合物. C₁₆SAS 是特别优选的.