

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 1/14

C11D 11/02

C11D 17/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 98805509.0

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1230502C

[22] 申请日 1998.4.2 [21] 申请号 98805509.0

[30] 优先权

[32] 1997. 4. 2 [33] GB [31] 9706721.9

[86] 国际申请 PCT/US1998/006570 1998.4.2

[87] 国际公布 WO1998/044085 英 1998.10.8

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.26

[71] 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 P·R·谢林顿

G·R·怀特赫斯特 C·斯蒂芬森

R·T·哈特斯霍恩

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 杨九昌

权利要求书 1 页 说明书 44 页

[54] 发明名称 洗涤剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及在包括一种硫酸盐阴离子表面活性剂以及其一旦与水接触就能形成水和颗粒物的粘性混合物的洗涤剂组合物中使用增溶剂来降低所述混合物的粘度。本发明也涉及一种粒状洗涤剂组合物,它包含占所述组合物重量 0.01 - 95% 的一种硫酸盐阴离子表面活性剂和占所述组合物重量 0.01 - 60% 的一种增溶剂。本发明也涉及包含硫酸盐阴离子表面活性剂和增溶剂的洗涤剂颗粒物。

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

1. 一种含有喷雾干燥的颗粒和附聚物的粒状洗涤剂，它包含：
 - a) 占所述洗涤剂重量的 0.01-95 % 的硫酸盐阴离子表面活性剂；
 - 5 b) 占所述洗涤剂重量 0.01-60 % 的增溶剂，其特征在于所述附聚物中含有 0% 重量的增溶剂。
2. 按照权利要求 1 的粒状洗涤剂，其中所述硫酸盐阴离子表面活性剂的存在水平为所述洗涤剂重量的 3-20 %。
3. 按照权利要求 1 的粒状洗涤剂，其中所述增溶剂的存在水平
10 为所述洗涤剂重量的 0.3-10 %。
4. 按照权利要求 1 的粒状洗涤剂，其中所述硫酸盐阴离子表面活性剂来自一种源于牛脂油的醇或来自棕榈酸或硬脂酸的醇。
5. 按照权利要求 1 的粒状洗涤剂，其中所述增溶剂是一种苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、二甲苯磺酸盐或枯烯磺酸盐的盐。
- 15 6. 按照权利要求 5 的粒状洗涤剂，其中所述增溶剂是甲苯磺酸钠。
7. 按照权利要求 1 的粒状洗涤剂，其中硫酸盐阴离子表面活性剂与增溶剂的比率为 50:1 到 1:1。
8. 按照权利要求 1 的粒状洗涤剂，其中硫酸盐阴离子表面活性
20 剂与增溶剂的比率为 20:1 到 2:1。
9. 按照前述权利要求 1-8 任一项的粒状洗涤剂，其中磺酸盐阴离子表面活性剂以占所述洗涤剂重量的 0.01-30 % 的水平存在。
10. 按照权利要求 9 的粒状洗涤剂，其中所述磺酸盐阴离子表面活性剂是一种线性烷基苯磺酸盐。
- 25 11. 权利要求 1 的粒状洗涤剂，其中硫酸盐阴离子表面活性剂和增溶剂存在于喷雾干燥的颗粒中。

洗涤剂组合物

5 技术领域

本发明涉及一种包括硫酸盐阴离子表面活性剂和增溶剂的粒状洗涤剂组合物。本发明也涉及包括硫酸盐阴离子表面活性剂和增溶剂的洗涤剂颗粒物。本发明也涉及增溶剂在包括硫酸盐阴离子表面活性剂以及与水接触就形成一种粘性混合物的洗涤剂组合物中降低这种混合物粘度的用途。

10 发明背景

洗涤剂消费者总是希望具有更好的清洁性能并且能经济地使用的改良的洗涤剂。因此洗涤剂生产商面临在改善其洗涤剂的同时不会招致由于使用更贵的成分或生产方法而引起的生产费用上升的挑战。

现已发现洗涤剂产品消费者、特别是衣物和餐具洗涤剂的消费者所遇到的一个主要问题是在分散器、分散装置或甚至在洗衣(餐具)机中残渣或不溶性结块物的形成、特别是凝胶残渣的形成。这是不希望出现的,因为这些残渣或凝胶难以从所述机器中去除并且使机器呈现出不洁的外观。此外,残渣、不溶性团块或凝胶的形成导致了洗涤剂产品的不经济使用:洗涤剂产品不完全释放到洗涤水中可导致较差的洗涤效果,除非消费者额外增加洗涤剂用量。这造成了产品低效或不经济地使用而不为消费者所喜欢。

因此,由必要改善洗涤剂组合物的释放。已经提出的一种解决该问题的方法是提高洗涤剂的溶解度。这导致洗涤剂组成和配制方法的变化。但是,即使是快速溶解的洗涤剂也具有与水接触后即粘合在一起形成凝胶或不溶性团块的倾向。尽管更快的溶解能导致不溶产物与水接触时间的减少,但这并不足以解决这个问题。洗涤剂释

放效果仍然差。洗涤剂向待洗物释放效果差的问题也可通过改善洗涤剂的分散性来解决。

5 本申请人已经发现当在粒状洗涤剂组合物中使用硫酸盐阴离子表面活性剂(它可部分或大部分溶于水)时, 这个问题更加明显。当硫酸盐阴离子表面活性剂以干燥颗粒物存在时, 这个问题甚至更加严重。相信凝胶形成可能由与水接触时可能有助于凝胶形成而不是完全溶于水的硫酸盐阴离子表面活性剂引发。其然后可能防止了洗涤剂的其它组分释放到洗涤水中。还有, 相信当硫酸盐阴离子表面活性剂以干燥颗粒物存在时, 凝胶形成增加, 因为所述干燥颗粒物是吸湿性的。随后所述凝胶难以分散, 导致在机器、特别是在分散器或装置中出现残渣和不溶性团块。

本申请人已经发现凝胶形成和分散差的问题可通过将一种增溶剂混入到所述洗涤剂组合物中来解决或改善。

15 一般来说, 在本领域已知增溶剂是具有增加微溶化合物的溶解度性质的化合物。先前已有增溶剂在洗涤剂特别是在液态洗涤剂中各种用途的描述。WO 95/30730 描述了作为用作液态洗涤剂中相稳定助剂的增溶剂。US 3926827 描述了作为可保持氧气气泡的组分的增溶剂, 赋予洗涤剂更大的体积。GB 1591516 描述了增溶剂作为获得自由流动洗涤剂混合物的加工助剂。但是, 增溶剂在包括硫酸盐阴离子表面活性剂的粒状洗涤剂组合物中以获得改善的洗涤剂组合物分散性的用途仍未被本领域人员所知。

20 在本发明中, 相信所述增溶剂降低了通过存在于所述洗涤剂组合物或洗涤剂颗粒物中的硫酸盐表面活性剂与水接触时形成的凝胶的粘度。通过减少在机器中不溶团块或凝胶或残渣的形成, 这改善了洗涤剂组合物在洗涤水中的分散性。在洗衣(餐具)机中特别是在分散器或分散装置中洗涤剂团块、残渣或凝胶的减少导致洗衣机具有更洁净的外表以及洗涤剂组合物具有更高效和低耗的性能。

在本说明书中所引用的所有文献, 其相关部分均通过引用并入本

文。

本发明简述

本发明提供了一种洗涤剂组合物，它包含占所述组合物重量的 0.01-95% 的硫酸盐阴离子表面活性剂和占所述组合物重量的 0.01-60% 的增溶剂，依此 0.0-1.8% (重量) 的增溶剂 (基于所述组合物的总重量) 可存在于一种含增溶剂附聚物中。在本发明的一种优选的实施方案中，硫酸盐阴离子表面活性剂和增溶剂两者均存在于相同的洗涤剂颗粒中。本发明也提供了一种洗涤剂颗粒，它包含占所述组合物重量 0.01-60% 的硫酸盐阴离子表面活性剂和占所述颗粒重量 0.01-45% 的增溶剂。

本发明也通过在包括含有硫酸盐阴离子表面活性剂的表面活性剂组分 (所述表面活性剂组分一与水接触就形成一种粘性混合物) 的洗涤剂组合物中使用降低所述混合物粘度的增溶剂来提供改善的洗涤剂组合物的分散性。

本发明的详细说明

硫酸盐阴离子表面活性剂

本发明的硫酸盐阴离子表面活性剂在所述洗涤剂组合物中占其重量的 0.01-95%、优选占 0.5-45%、更优选占 1-30%、最优选占 3-20%。

当存在于包含增溶剂的洗涤剂颗粒、优选喷雾干燥的颗粒中时，所述硫酸盐阴离子表面活性剂优选占所述颗粒重量的 0.01-60%、更优选占 0.3-30%、最优选占 1-20%。

此中所用的硫酸盐阴离子表面活性剂是指线性和分支的伯和仲烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、脂肪油酰甘油硫酸盐、烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐、 C_5-C_{17} 酰基-N-(C_1-C_4 烷基) 和-N-(C_1-C_2 羟烷基) 葡糖胺硫酸盐和烷基多糖的硫酸盐诸如烷基聚葡糖苷的硫酸盐 (此中被描述为非离子非硫酸化的化合物)。

烷基硫酸盐表面活性剂最优选选自线性和分支的伯 $C_{10}-C_{18}$ 烷基

硫酸盐、更优选 C_{11} - C_{15} 支链烷基硫酸盐和 C_{12} - C_{14} 直链烷基硫酸盐。

一种高度优选的硫酸盐表面活性剂是通过将源于牛脂或椰子油的 C_8 - C_{18} 醇硫酸化产生的钠或钾的硫酸盐。也高度优选的是将源于棕榈酸或硬脂酸的 C_{16} - C_{18} 醇硫酸化产生的钠或钾的硫酸盐。

- 5 硫酸盐阴离子表面活性剂的阳离子可以是氢、铵或醇胺，但优选钠或钾。

硫酸盐阴离子表面活性剂与增溶剂的比率优选为 100:1 到 1:2、更优选为 50:1 到 1:1，最优选为 20:1 到 2:1。

增溶剂

- 10 按照本发明，一种增溶剂存在于包含所述硫酸盐阴离子表面活性剂的所述洗涤剂组合物或颗粒物中，或用于包括含硫酸盐阴离子表面活性剂和任选另外的此中所述的表面活性剂的表面活性剂组分的洗涤剂组合物中。

- 15 如上所述，包含于所述洗涤剂组合物或颗粒物中的硫酸盐阴离子表面活性剂(包含于表面活性剂组分中)一旦与水接触就形成一种粘性混合物。所述增溶剂被用于降低所述混合物的粘度。因此，此中所用的术语增溶剂是指能降低包括水和硫酸盐阴离子表面活性剂的混合物的粘度的为本领域人员已知的任何增溶剂。

- 20 在所述洗涤剂组合物中增溶剂的水平为 0.01-60%、更优选 0.1-30%、再更优选 0.3-10%、最优选 0.5-5%，从而 0.0-1.8%(重量)的组合物是含增溶剂的附聚物。

- 所述增溶剂在颗粒物(优选喷雾干燥的颗粒物)中的水平为所述颗粒物重量的 0.01-60%、优选为 0.1-25%、更优选为 0.4-15%，最优选为 0.5-5%。

- 25 优选仅高至 1.8% 的增溶剂、更优选高至 1.0%、最优选 0% 的增溶剂包含于附聚物中，因为已经发现这种水平的附聚增溶剂更适用于本发明。

任何在本领域已知的增溶剂均可用于本发明。在这种增溶剂中可

提及的有短链(C_1 - C_4)烷-芳基磺酸盐。

本发明此中应理解为包括磺酸。但是，因为本发明的洗涤剂组合物或颗粒物的 pH 一般在碱性范围内，当水(即使是少量的水)在颗粒物或包括颗粒物的组合物的制备时存在时，所述增溶剂组分主要以离子化盐的形式存在。换句话说，尽管所述增溶剂可以以酸的形式加入5 到组合物中，它可能以盐的衍生物的形式出现。

可用于本发明的水溶性盐包括磺酸的碱金属、碱土金属、烷基胺和铵盐。优选的盐是磺酸钠、磺酸钾和磺酸一乙醇胺和其混合物。

具体地说，甲苯磺酸盐、枯烯磺酸盐、二甲苯磺酸盐可用于本发明。10 最优选的是甲苯磺酸钠，优选为甲苯单磺酸钠。

增溶剂的使用

本发明的增溶剂被用于包括含一种硫酸盐阴离子表面活性剂的表面活性剂组分的洗涤剂组合物中，以便降低表面活性剂组分与水接触时的粘度。优选当增溶剂用于在 20℃ 下的 25%(重量)水溶液中具有至少 15000 厘泊(cP)的第一粘度 A(通过如下文所述的表面活性剂15 粘度试验方法测定)的表面活性剂组分时，具有比第一粘度 A 低 25% 的第二粘度 B。

所述表面活性剂组分包含硫酸盐阴离子表面活性剂和任选一种或多种选自如本文所述的表面活性剂。

表面活性剂粘度试验

20 在所述表面活性剂粘度试验中，(测定了)包括所有以各自在所述洗涤剂组合物中的重量比率存在于所述洗涤剂组合物中的表面活性剂和包括一种硫酸盐阴离子表面活性剂的表面活性剂组分的粘度。

首先，如下测定包括硫酸盐阴离子表面活性剂的表面活性剂组分在水中的粘度 A：25

将 10 克包括硫酸盐阴离子表面活性剂的表面活性剂组分与 30 克包括 0.5 克 $NaSO_4$ 和 0.5 克 $NaCO_3$ 的去离子水在 20℃ 下混合。将得到的浆体放置 30 秒钟。通过 Brookfield 数字粘度计(DVII 型)测定浆

体的粘度，所述粘度计配有一套不同直径的测量轴(spindle)并且具有调速钮。选择速度 12、测量轴 3。将测量轴降到浆体中直到规定的轴刻度并让其平衡 10 秒钟。然后读出以厘泊(cP, $1\text{cP} = 0.01\text{泊} = 10^{-3}\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$)为单位的粘度 A。

- 5 本发明优选所述包括硫酸盐阴离子表面活性剂的表面活性剂组分具有至少 15000 厘泊的粘度 A。

然后，如下测量包括硫酸盐阴离子表面活性剂和增溶剂的以上表面活性剂组分在水中的粘度 B：

- 10 将 10 克包括硫酸盐阴离子表面活性剂和 x 克增溶剂的表面活性剂组分与 30 克包括 0.5 克 NaSO_4 和 0.5 克 NaCO_3 的去离子水在 20°C 下混合。将得到的浆体放置 30 秒钟。通过选择速度 12、测量轴 3 的 Brookfield 数字粘度计(DVII 型)测定浆体的粘度。将测量轴降到浆体中直到规定的轴刻度并让其平衡 10 秒钟。然后读出以厘泊(cP)为单位的粘度 B。

- 15 比较粘度 A 和 B，然后用下式测定粘度的下降率：

$$\frac{\text{粘度 A} - \text{粘度 B}}{\text{粘度 A}} \times 100\% = \text{粘度下降率(以 \% 为单位)}。$$

- 20 对于本发明来说，增溶剂和其量优选为使粘度的下降率为至少 10%，最优选至少 25%。

磺酸盐阴离子表面活性剂

一种本发明的洗涤剂组合物或颗粒物的高度优选成分是磺酸盐阴离子表面活性剂。

- 25 在所述洗涤剂组合物中磺酸盐阴离子表面活性剂的水平为所述组合物重量的 0.01-30%、优选为 0.5-20%、更优选为 1-16%、最优选为 5-12%。

在所述颗粒物中磺酸盐阴离子表面活性剂的水平为所述颗粒物重量的 0.01-25%、优选为 0.5-20%、更优选为 3-16%、最优选为 5-15%。

适用于此中的磺酸盐阴离子表面活性剂包括 C_5 - C_{20} 线性或分支烷基苯磺酸盐、磺酸烷基酯盐、 C_6 - C_{22} 伯或仲烷基磺酸盐、 C_6 - C_{24} 烯烃磺酸盐、磺化多元羧酸、烷基甘油磺酸盐的盐(或任选酸), 优选来源于牛脂或椰子油的醇、脂肪酰甘油磺酸盐、脂肪油酰甘油磺酸盐和其任意混合物。

所述磺酸盐阴离子表面活性剂的阳离子可以为氢、铵或醇胺, 但是优选钠或钾。

一种高度优选的磺酸盐阴离子表面活性剂是 C_{10} - C_{18} 、优选 C_{10} - C_{16} 、更优选 C_{11} - C_{13} 分支或更优选线性烷基苯磺酸的钠盐或钾盐。

洗涤剂颗粒

在一种本发明优选的实施方案中, 所述磺酸盐阴离子表面活性剂和增溶剂两者均包含于洗涤剂组合物颗粒中。所述洗涤剂组合物可基本上由这种颗粒组成或者可包括本发明的颗粒与具有不同化学组成的另外的颗粒物的混合物。优选本发明的颗粒物占所述洗涤剂组合物重量的 5-85%、更优选占 10-70%、最优选占 30-60%。

本发明的颗粒物包含上述的磺酸盐阴离子表面活性剂和增溶剂并优选磺酸盐阴离子表面活性剂。

本发明的颗粒物通过一种包括干燥步骤的方法制成。所述干燥步骤生产出了最终的干燥颗粒物, 其一般具有低于 6%(重量)、优选低于 1%(重量)、更优选低于 0.55%(重量)、甚至更优选低于 0.25%(重量)的游离水分含量。

此中所用的游离水分含量通过将 5 克基础洗涤剂颗粒物样品置于陪替氏培养皿中并在 50°C (122°F) 对流炉中放置 2 小时后测定由于水分蒸发的重量损失来测量。

一般来说, 本发明的颗粒物按照一种将包含磺酸盐阴离子表面活性剂和增溶剂的浆体或淤浆或搅和机混合物形成颗粒物并按照本领域人员已知的技术干燥的方法中制成。一种优选的方法是喷雾干燥。

制备所述颗粒物的一种优选方法包括制备通常称为浆体或淤浆或

搅和机混合物的包括最终颗粒物的各组分的水溶液分散体。为节约能源和提高干燥设备的通量，所述搅和机混合物通常包含尽可能高的固体物含量例如 40-80%，其余如 20-60% 则为水。可使用更多的水，但是那样的话就会增加能耗、降低塔通量、得到的产物可能较粘并其流动性较差并经常需要低密度基料，并且会得不到最终的洗涤剂组合物颗粒。

尽管可使用其它干燥方法诸如鼓式干燥、盘状干燥、流化床干燥、膜干燥等，但是最优选的方法是喷雾干燥，其中搅和机混合物在升高压力(通常 $3-50 \text{ kg/cm}^2$ ，优选 $20-40 \text{ kg/cm}^2$)下通过一个或多个喷雾嘴喷雾进入干燥塔中，通过这样干燥空气将得到的搅和机混合物的细滴干燥成球状颗粒。也可使用其它设计的类似的雾化器代替喷雾嘴。优选的喷雾塔设计是逆流形式的，塔的高度通常为 5 到 25 米，输入的热气体通常为 $200-400^\circ\text{C}$ 下的油或天然气的燃烧气体产物，出口气的温度通常为 $50-90^\circ\text{C}$ 。也可使用达到相当于进口和出口气体温度的顺流塔设计。

选择产生搅和机混合物细滴的喷嘴尺寸从而使其形成优选为 0.1-3.0 毫米粒径的颗粒物。最好，当颗粒物从喷雾塔中移出时，基本上全部颗粒物的粒径均在此范围内，但是，也可通过过筛筛除非规定粒径颗粒，也可将非规定粒径颗粒的粒径降低到所需粒径范围或者可将其在喷雾塔中循环或者随后循环到搅和机中。

当在最终颗粒物中存在磺酸盐阴离子表面活性剂时，所述磺酸盐阴离子表面活性剂可与增溶剂和硫酸盐阴离子表面活性剂一起包含于搅和机混合物中。

对于干燥过程、特别是对于喷雾干燥过程来说，搅和机混合物基本上没有非离子表面活性剂和/或阳离子软化剂或阳离子表面活性剂可能是有益的。因此，本发明的颗粒物优选基本上没有非离子表面活性剂和/或阳离子软化剂或阳离子表面活性剂。

在基本上无磷酸盐颗粒物中存在硫酸盐阴离子表面活性剂和所述

增溶剂对本发明来说可能是特别有用的。

在完成干燥并且获得所需尺寸范围的颗粒物后，可任选将另外的洗涤剂组分加入到所述颗粒物中，优选通过将熔融组分(它可以是浓的水溶液，但是优选无水)在一倾斜的鼓中喷雾到转动的基料颗粒表面上，如此颗粒物从上面的进料端前进到出料端。

所述颗粒物也可通过本领域人员已知的方法导入到洗涤剂组合物中。优选所述颗粒物被干燥加入到其它洗涤剂成分中。

其它成分

本发明的洗涤剂组合物或颗粒物也可包括其它成分或组分。这些其它成分的确切性质和混入水平将取决于最终组合物的物理形式和其所用的洗涤操作的确切性质。

本发明的洗涤剂组合物优选包含一种或多种选自其它的表面活性剂、漂白剂、漂白活性剂、酸源、助剂、有机聚合物、酶、抑泡剂、钙皂分散剂、污垢悬浮体和抗再沉积剂和腐蚀抑制剂的其它洗涤剂组分。

所述颗粒物优选包括作为其它成分的一种或多种助剂，优选铝硅酸盐和/或有机多元羧酸聚合物、碱源或其混合物。最好所述颗粒物基本不含非离子和/或阳离子表面活性剂。

1975年12月30日授权的 Laughlin 和 Heuring 的美国专利 3929678 提供了其它阴离子、非离子、两性和两性离子类型的表面活性剂和这些表面活性剂的种类中典型的清单。“表面活性剂和洗涤剂”(Schwartz、Perry 和 Berch 编的第 I 卷和第 II 卷)提供了其它例子。1981年3月31日授权的 Murphy 的美国专利 4259217 提供了适用的阳离子表面活性剂的清单。

其它阴离子表面活性剂

按照本发明的洗涤剂组合物或颗粒物可包含一种或多种其它的阴离子表面活性剂。基本上任何用于洗涤用途的阴离子表面活性剂均可包含于所述洗涤剂组合物或任选在所述颗粒物中。它们可包括烷

基乙氧基硫酸盐、羧酸盐和肌氨酸盐表面活性剂的盐(包括例如钠、钾、铵和取代铵盐诸如一、二和三乙醇铵盐)。

其它阴离子表面活性剂包括羟乙磺酸盐诸如酰基羟乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、甲基氨基乙磺酸盐的脂肪酸酰胺、烷基琥珀酸盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸盐的单酯(特别是饱和和不饱和 C_{12} - C_{18} 单酯)和磺基琥珀酸盐的二酯(特别是饱和和不饱和 C_6 - C_{14} 二酯)、N-酰基肌氨酸盐。树脂酸和氢化树脂酸也适用, 诸如松香、氢化松香和存在于或得自牛脂油的树脂酸和氢化树脂酸。

在所述洗涤剂组合物中阴离子表面活性剂的水平优选为 4-60%、更优选 6-30%、最优选 10-20%(重量)。

烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂

烷基乙氧基硫酸盐优选选自每摩尔用 0.5-20 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C_{10} - C_{18} 烷基硫酸盐。更优选, 所述烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂是每摩尔用 0.5-7、优选 1-5 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C_{11} - C_{18} 、最优选 C_{11} - C_{15} 烷基硫酸盐。

阴离子羧酸盐表面活性剂

适用的阴离子羧酸盐表面活性剂包括烷基乙氧基羧酸盐、烷基多乙氧基多元羧酸盐表面活性剂和肥皂(‘烷基羧基化物’)、特别是如此中所述的仲皂(secondary soap)。

适用的烷基乙氧基羧酸盐包括具有式 $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^M^+$ 的烷基乙氧基羧酸盐, 式中 R 为 C_6 - C_{18} 烷基, x 为 0 到 10, 其乙氧基化物分布的结果是 x 为 0 的物质的量(按重量计)少于 20%, M 为一个阳离子。适用的烷基多乙氧基多元羧酸盐表面活性剂包括具有式 $RO-(CHR^1-CHR^2-O)-R^3$ 的烷基多乙氧基多元羧酸盐表面活性剂, 其中 R 为 C_6 - C_{18} 烷基、x 为 1 到 25、 R^1 和 R^2 选自氢、甲酸基、琥珀酸基、羟基琥珀酸基和其混合物, R^3 选自氢、取代或未取代的具有 1 到 8 个碳原子的烃和其混合物。

适用的肥皂表面活性剂包括含有一个与仲碳相连的羧基单位的仲

皂表面活性剂。优选的用于此中的仲皂表面活性剂是选自 2-甲基-1-十一酸、2-乙基-1-癸酸、2-丙基-1-壬酸、2-丁基-1-辛酸和 2-戊基-1-庚酸的水溶性盐的水溶性成员。某些肥皂也可作为抑泡剂包括其中。

碱金属肌氨酸盐表面活性剂

- 5 其它适用的阴离子表面活性剂是式 $R-CON(R^1)CH_2COOM$ 的碱金属肌氨酸盐，其中 R 为 C_5-C_{17} 线性或分支的烷基或链烯基， R^1 为 C_1-C_4 烷基，M 为一个碱金属离子。优选的例子有其钠盐形式的肉豆蔻基和油酰基甲基肌氨酸盐。

阳离子表面活性剂

- 10 可用于本发明的洗涤剂组合物中的另一类优选的表面活性剂是一种或多种阳离子表面活性剂。适用的阳离子表面活性剂包括季铵表面活性剂，其选自单 C_6-C_{16} 、优选 C_6-C_{10} N-烷基或链烯基铵表面活性剂，其中保留的 N 位被甲基、羟乙基或羟丙基取代。另一种优选的阳离子表面活性剂是季铵醇的 C_6-C_{18} 烷基或链烯基酯诸如季胆碱酯。

- 15 在包括所述颗粒物的洗涤剂组合物中，阳离子表面活性剂的水平优选为所述组合物重量的 0.2-20%、更优选为 0.5-15%、甚至更优选为 1-10%、最优选为 1-5%。

非离子表面活性剂

- 20 本发明的洗涤剂组合物可包含非离子表面活性剂。优选所述颗粒物并不包含非离子表面活性剂。所述非离子表面活性剂可喷在所述颗粒物上。此中基本上可使用任何非离子表面活性剂。

在包括所述颗粒物的洗涤剂组合物中，非离子表面活性剂的水平优选为所述组合物重量的 1-30%、更优选为 2-25%、甚至更优选为 3-15%、最优选为 4-12%。

- 25 烷氧基化非离子表面活性剂

基本上任何烷氧基化非离子表面活性剂均适用此中。优选乙氧基化和丙氧基化非离子表面活性剂。

优选的烷氧基化表面活性剂可选自烷基酚的非离子缩合物、非离

子乙氧基化醇、非离子乙氧基化/丙氧基化脂肪醇、非离子乙氧基化物/丙氧基化物与丙二醇的缩合物和非离子乙氧基化物与环氧丙烷/乙二胺加合物的缩合产物。

非离子烷氧基化醇表面活性剂

- 5 脂族醇与 1 到 25 摩尔烯化氧、特别是环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合产物适用于此中。脂族醇的烷基链可以是直链或支链、伯或仲并一般包含 6 到 22 个碳原子。特别优选的是具有含 8 到 20 个碳原子的烷基的醇与每摩尔醇 2 到 10 摩尔环氧乙烷的缩合产物。

非离子多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂

- 10 适用于此中的多羟基脂肪酸酰胺是那些具有结构式 R^2CONR^1Z 的多羟基脂肪酸酰胺，其中 R^1 是 H、 C_1-C_4 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基、乙氧基、丙氧基或其混合物，优选 C_1-C_4 烷基，更优选 C_1-C_2 烷基，最优选 C_1 烷基(即甲基)； R^2 是 C_5-C_{31} 烷基，优选直链 C_5-C_{19} 烷基或链烯基，更优选直链 C_9-C_{17} 烷基或链烯基，最优选直链 $C_{11}-C_{17}$ 烷基或链烯基或其混合物；Z 是具有一线性烷基链的多羟基烷基(至少 3 个羟基直接与所述烷基链相连)或一种其烷氧基化(优选乙氧基化或丙氧基化)衍生物。Z 优选得自在还原胺化反应中的一种还原糖；更优选 Z 为缩水甘油基(glycidyl)。
- 15

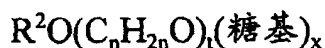
非离子脂肪酸酰胺表面活性剂

- 20 适用的脂肪酸酰胺表面活性剂包括具有式 $R^6CON(R^7)_2$ 的表面活性剂，其中 R^6 为含 7-21、优选 9-17 个碳原子的烷基，每个 R^7 选自氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 羟烷基和 $-(C_2H_4O)_xH$ ，其中 x 的范围为 1 到 3。

非离子烷基多糖表面活性剂

- 25 适用于此中的烷基多糖公开于 1986 年 1 月 21 日授权的 Llenado 的美国专利 4565647 中，具有一个含 6 到 30 个碳原子的疏水基团和一种多糖如聚糖苷，亲水基团含 1.3 到 10 个糖单位。

优选的烷基聚糖苷具有式：



其中 R^2 选自烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基和其混合物，其中所述烷基包含 10 到 18 个碳原子； n 为 2 或 3； t 为 0 到 10， x 为 1.3 到 8。所述糖基优选源于葡萄糖。

两性表面活性剂

- 5 在所述洗涤剂组合物或所述颗粒物中使用的任选两性表面活性剂包括胺氧化物表面活性剂和烷基两性羧酸。

10 适用的胺氧化物包括具有式 $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$ 的化合物，其中 R^3 选自烷基、羟烷基、酰胺基丙基和烷基苯基或其含 8 到 26 个碳原子的混合物； R^4 为含 2 到 3 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基或其混合物； x 为 0-5，优选 0-3；各个 R^5 为含 1 到 3 个碳原子的烷基或羟烷基或含 1 到 3 个环氧乙烷基的聚环氧乙烷基。优选的是 C_{10} - C_{18} 烷基氧化二甲胺和 C_{10} - C_{18} 酰胺基烷基氧化二甲胺。

一种适用的烷基两性二羧酸的例子是新泽西 Dayton 的 Miranol, Inc. 生产的 Miranol™ C2M Conc.。

- 15 两性离子表面活性剂

两性离子表面活性剂可任选加入到所述洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可泛称为仲胺和叔胺的衍生物、杂环仲胺和叔胺的衍生物或季铵的衍生物、季磷或叔硫化合物。甜菜碱和磺基甜菜碱是此中所用的两性离子表面活性剂的例子。

- 20 适用的甜菜碱是具有式 $R(R^1)_2N^+R^2COO^-$ 的化合物，其中 R 为 C_6 - C_{18} 烃基，各 R^1 一般为 C_1 - C_3 烷基， R^2 为 C_1 - C_5 烃基。优选的甜菜碱是 C_{12-18} 二甲氨基己酸盐和 C_{10-18} 酰胺基丙烷(或乙烷)二甲基(或二乙基)甜菜碱。配位甜菜碱表面活性剂也适合于此中的用途。

水溶性助剂化合物

- 25 本发明的洗涤剂组合物可包含水溶性助剂化合物，一般其在所述洗涤剂组合物中的水平为所述组合物重量的 1-80%、优选为 10-70%、最优选为 20-60%。

适用的水溶性助剂化合物包括水溶性单体多元羧酸盐或其酸形

式、均聚或共聚多元羧酸或其盐(其中所述多元羧酸包括至少两个相互通过不多于两个碳原子分隔的羧酸基)、硼酸盐、磷酸盐和其混合物。

5 尽管因为费用和性能方面的原因而一般优选单体多元羧酸盐,但是所述羧酸盐或多元羧酸盐助剂可以是单体形式或者低聚形式。

适用的含一个羧基的羧酸盐包括乳酸、乙醇酸和其醚衍生物的水溶性盐。含两个羧基的多元羧酸盐包括琥珀酸、丙二酸、(乙二氧)二乙酸、马来酸、二甘醇酸、酒石酸、丙醇二酸和富马酸的水溶性盐以及醚羧酸盐和亚硫酸基羧酸盐。含三个羧基的多元羧酸盐具体包
10 括水溶性柠檬酸盐、乌头酸盐(aconitrate)和柠康酸盐以及琥珀酸盐衍生物诸如英国专利 1379241 中所述的羧甲氧基琥珀酸盐、英国专利 1389732 中所述的 lactoxy 琥珀酸盐和荷兰专利申请 7205873 中所述的氨基琥珀酸盐、和氧化聚合羧酸盐物质诸如英国专利 1387447 中所述的 2-氧杂-1,1,3-丙烷三羧酸盐。

15 含四个羧基的多元羧酸包括英国专利 1261829 中公开的氧代二琥珀酸盐、1,1,2,2-乙烷四羧酸盐、1,1,3,3-丙烷四羧酸盐和 1,1,2,3-丙烷四羧酸盐。含磺基取代基的多元羧酸盐包括英国专利 1398421 和 1398422 以及美国专利 3936448 中公开的磺基琥珀酸盐衍生物和英国专利 1439000 中所述的磺化热解的柠檬酸盐。优选的多元羧酸盐是
20 每分子含至多三个羧基的羟基羧酸盐特别是柠檬酸盐。

硼酸盐助剂以及在洗涤剂存贮或洗涤条件下能产生硼酸盐的含形成硼酸盐物质的助剂可用作此中的水溶性助剂。

适用的水溶性磷酸盐助剂的例子有碱金属的三聚磷酸盐、焦磷酸钠、焦磷酸钾和焦磷酸铵、正磷酸钠和正磷酸钾、聚偏/磷酸钠(其中
25 聚合度约为 6 到 21)和植酸的盐。

部分可溶解或不溶性助剂化合物

本发明的洗涤剂组合物和/或颗粒物可包含部分可溶或不溶性助剂化合物,其存在水平一般为所述洗涤剂组合物重量的 1-80%、优

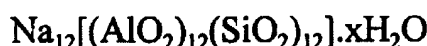
选为 10-70%、最优选为 20-60%。

在所述颗粒物中，部分可溶或不溶性助剂化合物的存在水平优选为所述颗粒物重量的 5-85%、优选为 15-60%、最优选为 20-50%。

基本上水不溶性助剂的例子包括硅铝酸钠。

- 5 适用的硅铝酸盐沸石具有晶胞式 $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其中 z 和 y 至少为 6； z 与 y 的摩尔比率为 1.0 到 0.5， x 至少为 5 并优选为 7.5 到 276，更优选为 10 到 264。所述硅铝酸盐物质为水合形式并且优选为含 10-28%、更优选含 18-22% 结合水的结晶。

- 10 所述硅铝酸盐沸石可以是天然材料，但是优选为合成材料。合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以以沸石 A、沸石 B、沸石 P、沸石 X、沸石 HS 和其混合物的名称购置。沸石 A 具有式



其中 x 为 20 到 30，特别是 27。沸石 X 具有式



- 15 优选本发明的颗粒物并不包含结晶层状硅酸盐。但是，优选用于洗涤剂组合物中的结晶层状硅酸盐具有通式：



其中 M 为钠或氢， x 为 1.9 到 4 的一个数， y 是 0 到 20 的一个数。

- 20 这种类型的结晶层状硅酸钠公开于 EP-A-0164514 中，其制备方法公开于 DE-A-3417649 和 DE-A-3742043 中。这里，在上面的通式中的 x 具有 2、3 或 4 的值并优选为 2。最优选的材料是可以以 NaSKS-6 的品名购自 Hoechst AG 的 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。

过氧化氢合物漂白剂

- 25 所述洗涤剂组合物和/或洗涤剂颗粒物的一种优选的另外组分是过氧化氢合物漂白剂，诸如金属过硼酸盐、金属过碳酸盐、特别是钠盐。过硼酸盐可以为一水合或四水合。过碳酸钠具有式 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ，并可作为结晶固体物购置。

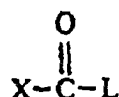
过一过硫酸钾、过一过硫酸钠(sodium per)是用于本发明的洗涤剂组合物的另一类任选的无机过氧化氢合物盐。

有机过酸漂白体系

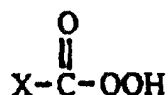
洗涤剂组合物和/或颗粒物的一种优选特征是有机过酸漂白体系。在一种优选的实施方案中，所述漂白体系包含过氧化氢源和有机过酸漂白剂前体化合物。有机过酸的制备通过所述前体与过氧化氢源就地反应来进行。优选的过氧化氢源包括无机过氧化氢合物漂白剂诸如本发明公开的过硼酸盐漂白剂。在另一种优选的实施方案中，预制的有机过酸被直接混入到所述组合物中。含结合有预制有机过酸的过氧化氢源和有机过酸前体的混合物的组合物也在计划之中。

10 过酸漂白剂前体

过酸漂白剂前体是在形成过酸的全水(perhydrolysis)解反应中与过氧化氢反应的化合物。一般过酸漂白剂前体可由下式表示：



式中 L 为一个离去基团，X 基本可以是任何使全水解反应中产生的过酸的结构为



15 的官能度。混入到所述洗涤剂组合物中的过酸漂白剂前体化合物的水平优选为所述洗涤剂组合物重量的 0.5-20%、更优选为 1-15%、最优选为 1.5-10%。

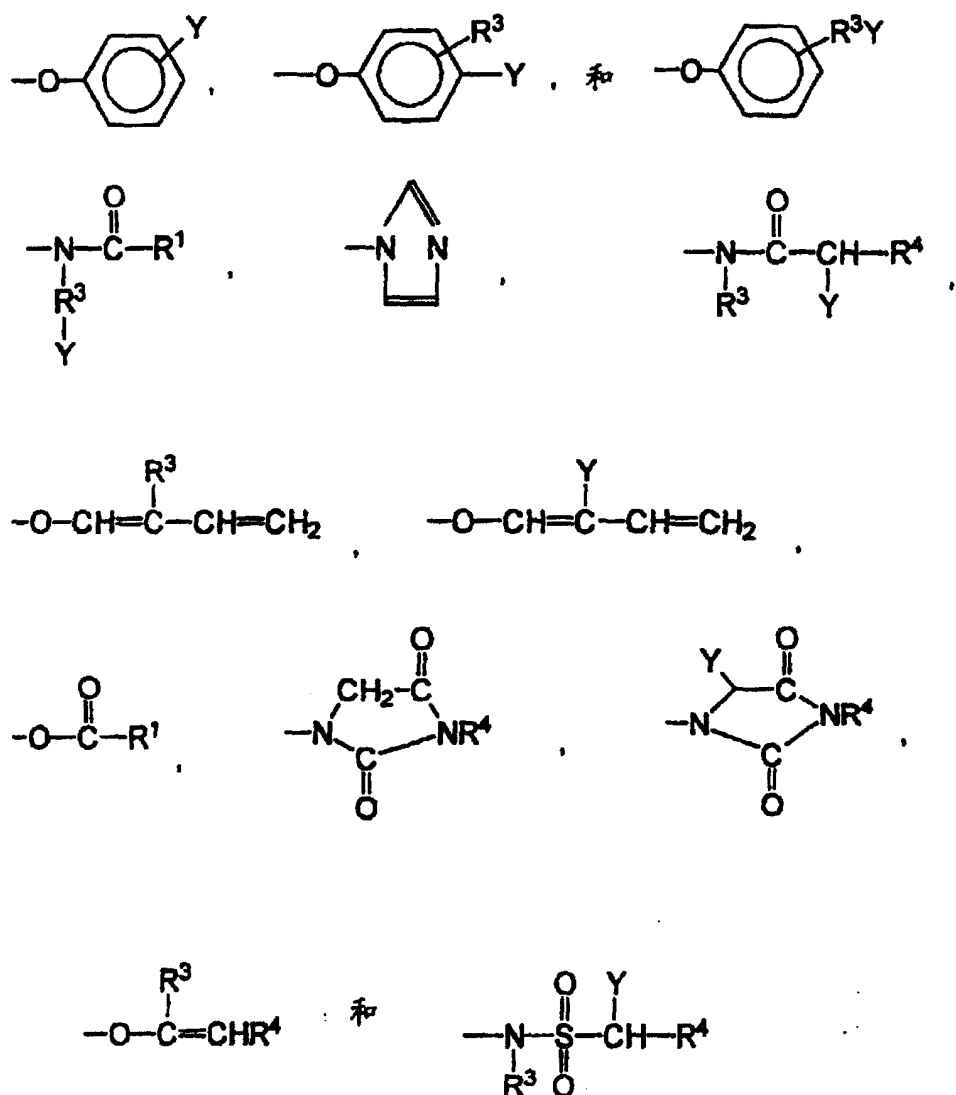
20 适用的过酸漂白剂前体化合物一般包含一种或多种 N-或 O-酰基基团，所述前体可选自宽范围的类型。适合的类型包括酸酐、酯、酰亚胺、内酰胺和咪唑和脲的酰化衍生物。在这些类型中的有用物质的例子公开于 GB-A-1586789 中。适用的酯公开于 GB-A-836988、864798、1147871、2143231 和 EP-A-0170386 中。

离去基团

所述离去基团(后文称为 L 基团)必须对于在最佳时段(即洗涤周

期)内发生的全水解反应具有足够的活性。但是, 如果L太活泼, 这种活化剂将难以稳定地用于漂白组合物中。

优选的L基团选自:



5

和其混合物, 其中 R^1 为烷基、芳基或含 1 到 14 个碳原子的烷芳基, R^3 是含 1 到 8 个碳原子的烷基链, R^4 是 H 或 R^3 , Y 是 H 或加溶基。
 R^1 、 R^3 和 R^4 的任一个均可基本上被任何官能基取代, 所述官能基包括例如烷基、羟基、烷氧基、卤素、胺、亚硝酰基、酰胺和铵或烷基铵基。

10

优选的加溶基团有: $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_4^-\text{M}^+$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^3)_4\text{X}$ 和

$O\leftarrow N(R^3)_3$ 并最优选 $-SO_3^-M^+$ 和 $-CO_2^-M^+$, 其中 R^3 是含 1 到 4 个碳原子的烷基链, M 是提供漂白活性剂溶解性的阳离子, X 为提供漂白活性剂溶解性的阴离子。优选 M 为碱金属、铵或取代铵阳离子, 最优选钠和钾, X 是卤根、氢氧根、甲基硫酸根或乙酸根阴离子。

5 烷基过羧酸漂白剂前体

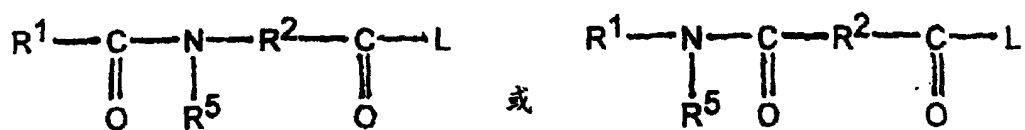
烷基过羧酸漂白剂前体在全水解反应中形成过羧酸。优选的这种类型的前体在全水解反应中提供过乙酸。

10 优选的酰亚胺类型的烷基过羧酸前体化合物包括 N,N,N',N' -四乙酰化亚烷二胺(其中所述亚烷基包含 1 到 6 个碳原子), 特别是那些所述亚烷基包含 1、2 和 6 个碳原子的那些化合物。特别优选四乙酰基乙二胺(TAED)。所述 TAED 优选不存在于本发明的集聚颗粒物中, 但优选存在于包括所述颗粒物的洗涤剂组合物中。

15 其它优选的烷基过羧酸前体包括 3,5,5-三甲基己酰氧基苯磺酸钠(异 NOBS)、壬酰氧基苯磺酸钠(NOBS)、乙酰氧基苯磺酸钠(ABS)和五乙酰基葡萄糖。

酰胺取代的烷基过酸前体

此中酰胺取代的烷基过酸前体化合物是稳定的, 它包括具有下列通式的化合物:



20 其中 R^1 是 1 到 14 个碳原子的烷基, R^2 是含 1 到 14 个碳原子的亚烷基, R^5 是 H 或含 1 到 10 个碳原子的烷基, L 基本上可以是任何离去基团。这种类型的酰胺取代的漂白活性剂化合物描述于 EP-A-0170386 中。

过苯甲酸前体

25 过苯甲酸前体化合物在全水解反应中提供了过苯甲酸。适合的 O-

酰化过苯甲酸前体化合物包括取代和未取代苯甲酰氧基苯磺酸盐和山梨醇、葡萄糖和所有糖类用苯甲酰化剂的苯甲酰化的产物和那些酰亚胺类型的化合物，包括 N-苯甲酰基琥珀酰亚胺、四苯甲酰基乙二胺和 N-苯甲酰基取代的脲。适用的咪唑类型过苯甲酸前体包括 N-苯甲酰基咪唑和 N-苯甲酰基苯并咪唑。其它有用的含 N-酰基基团过苯甲酸前体包括 N-苯甲酰基吡咯烷酮、二苯甲酰基牛磺酸和苯甲酰基焦谷氨酸。

阳离子过酸前体

在全水解反应中阳离子过酸前体化合物产生阳离子过酸。

一般来说，阳离子过酸前体通过用正电荷官能基诸如铵或烷基铵基(优选乙铵基或甲铵基)取代适合的过酸前体化合物的过酸部分来形成。阳离子过酸前体一般作为与一种适合的阴离子诸如卤根离子的盐的形式存在于固态洗涤剂组合物中。

被这样阳离子取代的过酸前体化合物可以是过苯甲酸或其取代衍生物、如上文所述的前体化合物。或者，所述过酸前体化合物可以是如上文所述的烷基过羧酸前体化合物或酰胺取代的烷基过酸前体。

阳离子过酸前体描述于美国专利 4904406；4751015；4988451；4397757；5269962；5127852；5093022；5106528；英国专利 1382594；EP 475512；458396 和 284292；以及 JP 87-318332 中。

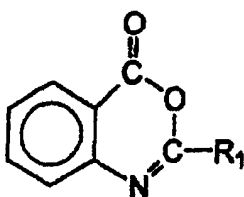
优选的阳离子过酸前体的例子描述于英国专利申请 9407944.9 和美国专利申请 08/298903、08/298650、08/298904 和 08/298906 中。

适用的阳离子过酸前体包括任何铵或烷基铵取代的烷基或苯甲酰氧基苯磺酸盐、N-酰化己内酰胺和单苯甲酰基四乙酰基葡萄糖苯甲酰基过氧化物。优选的 N-酰化己内酰胺类的阳离子过酸前体包括三烷基铵亚甲基苯甲酰基己内酰胺和三烷基铵亚甲基烷基己内酰胺。

苯并噁嗪有机过酸前体

同样适用的还有公开于例如 EP-A-332294 和 EP-A-482807 中的

苯并噁嗪型的前体化合物，特别是具有下式的那些化合物：

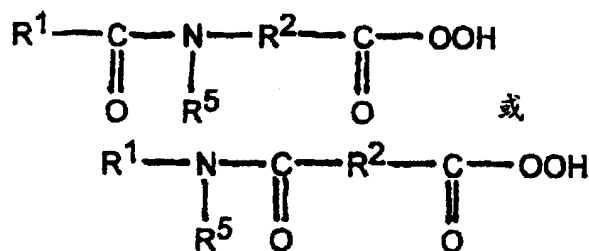


其中 R_1 为 H、烷基、烷芳基、芳基或芳烷基。

预制的有机过酸

除了有机过酸漂白剂前体化合物外，或者作为有机过酸漂白剂前体化合物的替代物，所述有机过酸漂白体系可包含一种预制的有机过酸，其水平一般为所述组合物重量的 1-15%、更优选 1-10%。

一种优选类型的有机过酸化合物是下面通式的酰胺取代的化合物：



其中 R^1 为 1 到 14 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基， R^2 为含 1 到 14 个碳原子的亚烷基、亚芳基和亚烷芳基， R^5 为 H 或 1 到 10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基。这种类型的酰胺取代的有机过酸化合物描述于 EP-A-0170386 中。

其它有机过酸包括二酰基和四酰基过氧化物，特别是二过氧十二双酸、二过氧十四烷双酸和二过氧十六烷双酸。一和二过壬二酸、一和二过巴西基酸和 N-邻苯二甲酰氨基过氧己酸也适用于此中。

酸源

酸源或酸性源可存在于所述洗涤剂组合物或颗粒物中。当包含于洗涤剂组合物或颗粒物中时，优选存在能与所述酸源反应产生气体的碱源。

在所述洗涤剂组合物中酸源的水平优选为 0.5-10%、更优选为 1-7%、最优选为 2-5%(重量)。

所述酸性源优选为可改善存贮稳定性的非吸湿性物质。但是，一水合酸也可在此中使用。优选有机酸和其衍生物。所述酸优选为水溶性酸。适用的酸包括柠檬酸、戊二酸、琥珀酸或己二酸、磷酸一钠、硫酸氢钠、硼酸、或其盐或酯。特别优选的是柠檬酸。

漂白催化剂

所述组合物任选包括含过渡金属的漂白催化剂。一种适用类型的漂白催化剂是一种催化剂体系，它包括一种具有确定漂白催化活性的重金属阳离子诸如铜、铁或锰阳离子，几乎没有或完全没有漂白催化活性的辅助金属阳离子诸如锌或铝阳离子，和一种对于催化和辅助金属阳离子具有明确稳定性常数的多价螯合剂，特别是乙二胺四乙酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)和其水溶性盐。这种催化剂公开于美国专利 4430243 中。

其它类型的漂白催化剂包括美国专利 5246621 和 5244594 中公开的锰基配合物。优选的这些催化剂的例子包括 $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{M}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_4(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(\text{ClO}_4)_3$ 和其混合物。其它描述于欧洲专利申请公布号 549272 中。其它适用于此中的配位体包括 1,5,9-三甲基-1,5,9-三氮杂环十二烷、2-甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷、2-甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷、1,2,4,7-四甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷和其混合物。

适用的漂白催化剂的例子参见美国专利 4246612 和 5227084。也可参见描述了单核锰(IV)配合物诸如 $\text{Mn}(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$ 的美国专利 5194416。还有另外一种类型的如在美国专利 5114606 中公开的漂白催化剂是锰(III)和/或(IV)与具有至少三个相邻 C-OH 基的非羧酸盐多羟基化合物的配位体的水溶性配合物。

其它例子包括与四-N-配位基和双-N-配位基配位体配合的双核 Mn，包括 $N_4Mn^{III}(\mu-O)_2(Mn^{IV}N_4)^+$ 和 $[Bipy_2Mn^{III}(\mu-O)_2Mn^{IV}bipy_2]-(ClO_4)_3$ 。

其它适用的漂白催化剂公开于例如欧洲专利申请号 408131(钴配合物催化剂)、欧洲专利申请公布号 384503 和 306089(金属卟啉催化剂)、US4728455(锰/多齿配位体催化剂)、US4711748 和欧洲专利申请公布号 224952(吸附在硅铝酸盐上的锰催化剂)、US4601845(具有锰和锌或镁盐的硅铝酸盐载体)、US4626373(锰/配位体催化剂)、US4119557(三价铁配合物催化剂)、德国专利说明书 2054019(钴螯合剂催化剂)、加拿大专利 866191(含过渡金属盐类)、US4430243(具锰阳离子和非催化金属阳离子的螯合剂)和 US4728455(葡萄糖酸锰催化剂)中。

重金属离子多价螯合剂

本发明的洗涤剂组合物和/或颗粒物优选包含作为任选组分重金属离子多价螯合剂。这里的重金属离子多价螯合剂是指用于螯合重金属离子的组分。这些组分也可具有螯合钙和镁的能力，但是最好它们显示出结合重金属离子诸如铁、锰和铜的选择性。

重金属离子多价螯合剂的存在水平一般为所述组合物重量的 0.005-20%、优选为 0.1-10%、更优选为 0.25-7.5%、最优选为 0.5-5%。

适合用于此中的重金属离子多价螯合剂包括有机膦酸盐诸如氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)、碱金属乙烷 1-羟基二膦酸盐和次氨基三亚甲基膦酸盐。

在上述物质中优选的是二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸盐)、乙二胺三(亚甲基膦酸盐)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸盐)和羟基亚乙基 1,1-二膦酸盐。

其它适用在此中的重金属离子多价螯合剂包括次氨基三乙酸和多氨基羧酸诸如乙二胺四乙酸、亚乙基三胺五乙酸、乙二胺二琥珀酸、乙二胺二戊二酸、2-羟基丙二胺二琥珀酸或其盐。特别优选的是乙二

胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)或其碱金属、碱土金属、铵或取代铵盐,或其混合物。

5 其它适用于此中的重金属离子多价螯合剂是亚氨基二乙酸衍生物,诸如在 EP-A-317542 和 EP-A-399133 中所述的 2-羟乙基二乙酸或甘油基亚氨基二乙酸。在 EP-A-516102 中所述的亚氨基二乙酸-N-2-羟丙基磺酸和天冬氨酸 N-羧甲基-N-2-羟丙基-3-磺酸多价螯合剂也适用于此中。在 EP-A-509382 中所述的 β -丙氨酸-N,N'-二乙酸、天冬氨酸-N,N'-二乙酸、天冬氨酸-N-单乙酸和亚氨基二琥珀酸多价螯合剂也是适用的。

10 EP-A-476257 描述了适合的氨基基的多价螯合剂。EP-A-510331 描述了源于胶原蛋白、角蛋白或酪蛋白的适用的多价螯合剂。EP-A-528859 描述了一种适用的烷基亚氨基二乙酸多价螯合剂。吡啶二羧酸和 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸也是适用的。甘氨酸胺-N,N'-二琥珀酸(GADS)、乙二胺-N,N'-二戊二酸(EDDG)和 2-羟基丙二胺-N,N'-二琥珀酸(HPDDS)也是适用的。

酶

另一种优选的可用于所述洗涤剂组合物或任选颗粒物中的组分是一种或多种附加的酶。任选所述酶或其一部分可存在于本发明的附聚或挤压的颗粒物中。

20 优选的附加酶材料包括常规加入洗涤剂组合物中的可购置的脂酶、角质酶、淀粉酶、中性和碱性蛋白酶、酯酶、纤维素酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶。适用的酶可参见美国专利 3519570 和 3533139 中的讨论。

25 优选的商品化蛋白酶包括 Novo Industries A/S(丹麦)以商品名 Alcalase、Savinase、Primase、Durazym 和 Esperase 出售的蛋白酶, Gist-Brodades 以 Maxatase、Maxacal 和 Maxapem 的商品名出售的蛋白酶, Genencor International 出售的蛋白酶和 Solvay Enzymes 以商品名 Opticlean 和 Optimase 出售的蛋白酶。可加入按照本发明的组合物

中的蛋白酶的量为所述组合物重量的 0.0001-4 % 活性酶。

优选的淀粉酶包括例如从一种 *B. licheniformis* 的特定菌株获得的 α -淀粉酶，其更详细地描述于 GB-1269839(Novo) 中。优选的商品化的淀粉酶包括例如 Gist-Brocades 以商品名 Rapidase 出售的淀粉酶和
5 Novo Industries A/S 以商品名 Termamyl 和 BAN 出售的淀粉酶。可加入按照本发明的组合物中的淀粉酶的量为所述组合物重量的 0.0001-2 % 活性酶。

在所述组合物中可存在占组合物重量 0.0001-2 %、优选 0.001-1 %、最优选 0.001-0.5 % 的活性脂解酶。

10 脂酶可从真菌或细菌源获得，例如从产脂酶菌株 *Humicola* sp.、*Thermomyces* sp. 或 *Pseudomonas* sp (包括 *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 或 *pseudomas fluorescens*) 产生的脂酶。来自化学或遗传学变异的这些菌株的突变株的脂酶也可用于此中。一种优选的脂酶得自 *Pseudomonas pseudoalcaligenes*，其描述于特许欧洲专利
15 EP-B-0218272 中。

另一种此中优选的脂酶如欧洲专利申请 EP-A-0258068 所述通过克隆来自 *Humicola lanuginosa* 的基因并在作为宿主的 *Aspergillus oryza* 中表达所述基因来获得，其可购自丹麦 Bagsvaerd 的 Novo Industri A/S，商品名为 Lipolase。这种脂酶也描述于 1989 年 3 月 7
20 日授权的 Huge-Jensen 等人的美国专利 4810414 中。

有机聚合化合物

有机聚合化合物是按照本发明的洗涤剂组合物和/或颗粒物的优选添加剂并且优选作为任何粒状组分的组分存在，其中它们可用于将粒状组分粘合到一起。这里的有机聚合化合物是指基本上通常在
25 洗涤剂组合物中用作分散剂和抗再沉积剂和污垢悬浮剂的任何聚合有机化合物，包括此中称为粘土絮凝剂的高分子量有机聚合化合物。

有机聚合化合物一般以占所述组合物重量 0.1-30 %、优选 0.5-15 %、最优选 1-10 % 的水平混入到本发明的洗涤剂组合物中。

有机聚合化合物的例子包括水溶性有机均聚或共聚多元羧酸或其盐，其中所述多元羧酸包括至少两个通过不多于两个碳原子相互隔离的羧基。后一类型的聚合物公开于 GB-A-1596756 中。这种盐的例子有分子量为 2000-5000 的聚丙烯酸盐和其与马来酸酐的共聚物诸如具有 20000-100000、特别是 40000-80000 的分子量的共聚物。

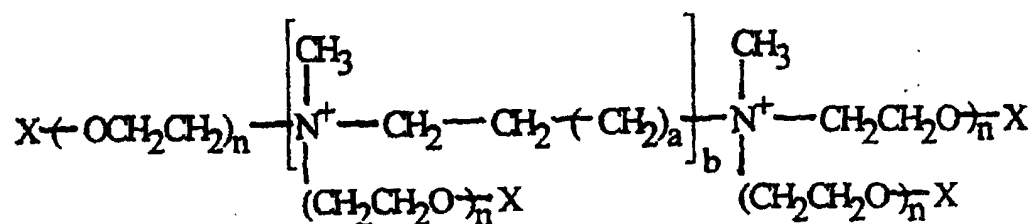
在此多氨基化合物是适用的，包括源于天冬氨酸的多氨基化合物，诸如在 EP-A-305282、EP-A-305283 和 EP-A-351629 中公开的那些化合物。

包含选自马来酸、丙烯酸、聚天冬氨酸和乙烯醇的单体单元的三元共聚物、特别是具有 5000-10000 平均分子量的三元共聚物也适用于此。

其它适用于加入此中的洗涤剂组合物中的有机聚合化合物包括纤维素衍生物诸如甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟乙基纤维素。

适用的另一种有机聚合化合物是聚乙二醇，特别是那些分子量 1000-10000、更优选 2000-8000、最优选约 4000 的聚乙二醇。

本身为一种优选的粘土分散剂/抗再沉积剂的用于此中的另一类有机化合物可以是下式的乙氧基化阳离子的单胺和二胺：



其中 X 为选自 H、C₁-C₄ 烷基或羟烷基酯或醚基团及其混合物的非离子基团，a 为 0 到 20，优选 0 到 4(例如亚乙基、亚丙基、六亚甲基)，b 为 1 或 0；对于阳离子单胺(b=0)来说，n 至少为 16，一般范围为 20 到 35；对于阳离子二胺(b=1)来说，n 至少为约 12，一般范围为约 12 到约 42。

其它用于此中的分散剂/抗再沉积剂描述于 EP-B-011965 和 US 4659802 和 US 4664848 中。

抑泡体系

当配制成机洗组合物时，所述洗涤剂组合物优选包含占所述组合物重量 0.01-15%、优选 0.05-10%、最优选 0.1-5% 的抑泡体系。

适用于此中的抑泡体系可基本上包括任何已知的消泡化合物，例如硅氧烷消泡化合物和 2-烷基 alcanol 消泡化合物。

这里的消泡化合物是指用于抑制洗涤剂组合物溶液产生的泡沫、特别是抑制在搅拌所述溶液时产生的泡沫的任何化合物或化合物的混合物。

特别优选的用于此中的消泡化合物是硅氧烷消泡化合物(此中定义为包含硅氧烷组分的消泡化合物)。这种硅氧烷消泡化合物一般也包含二氧化硅组分。这里和一般在整个该行业中所用的术语“硅氧烷”包括各种含硅氧烷单元和各种类型的烃基的较高分子量的聚合物。优选的硅氧烷消泡化合物是聚硅氧烷，特别是具有三甲基甲硅烷基封端单元的聚二甲基硅氧烷。

其它适用的消泡化合物包括单羧基脂肪酸和其可溶性盐。这些物质公开于 1960 年 9 月 27 日授权的 Wayne St. John 的美国专利 2954347 中。用作抑泡剂的单羧基脂肪酸和其盐一般具有 10 到 24、优选 12 到 18 个碳原子的烃基链。适用的盐包括碱金属盐诸如钠、钾和锂盐，和铵和链烷醇铵盐。

其它适用的消泡化合物包括例如高分子量脂肪酸酯(例如脂肪酸甘油三酯)、一元醇的脂肪酸酯、脂族 C₁₈-C₄₀ 酮(例如硬脂酮)N-烷基化氨基三嗪诸如三到六烷基蜜胺或作为氰脲酰氯与二或三摩尔含 1 到 24 个碳原子的伯胺或仲胺形成的二到四烷基二胺氯三嗪、环氧丙烷、双硬脂酸酰胺和单硬脂酰二碱金属(例如钠、钾、锂)磷酸盐和磷酸酯。

优选的抑泡体系包括：

(a)消泡化合物，优选硅氧烷消泡化合物，最优选同时包括下列物质的硅氧烷消泡化合物：

(i)占所述硅氧烷消泡化合物重量 50-99 %、优选占 75-95 % 的聚二甲基硅氧烷；和

5 (ii)占所述硅氧烷/二氧化硅消泡化合物重量 1-50 %、优选 5-25 % 的二氧化硅；

其中所述二氧化硅/硅氧烷消泡化合物以 5-50 %、优选 10-40 % (重量) 的水平混合；

10 (b)一种分散剂化合物，最优选包含占其重量 0.5-10 %、优选 1-10 % 的一种具有 72-78 % 聚氧化烯含量和 1:0.9 到 1:1.1 的环氧乙烷与环氧丙烷比率的硅氧烷二醇(silicone glycol) rake 共聚物；一种特别优选的这种类型的硅氧烷二醇 rake 共聚物是可购自 DOW Corning 的 DCO544(商品名)；

15 (c)一种惰性载体流体化合物，最优选包含占其重量 5-80 %、优选 10-70 % 的一种具有 5-50、优选 8-15 的乙氧基化程度的 C_{16} - C_{18} 乙氧基化醇。

一种高度优选的粒状抑泡体系描述于 EP-A-0210731 中并且包含一种硅氧烷消泡化合物和一种具有 50-85℃ 的熔点的有机载体材料，其中所述有机载体材料包括一种甘油的单酯和一种具有 12-20 个碳原子的碳链的脂肪酸。EP-A-0210721 公开了其它优选的粒状抑泡体系，其中所述有机载体材料是一种具有 12 到 20 个碳原子以及 45-80℃ 的熔点的脂肪酸或醇或其混合物。

粘土软化体系

25 所述洗涤剂组合物可包含一种包括粘土无机化合物和任选一种粘土絮凝剂的粘土软化体系。

所述粘土无机化合物优选为绿土粘土化合物。绿土粘土公开于美国专利 3862058、3948790、3954632 和 4062647 中。Procter and Gamble Company 的欧洲专利 EP-A-299575 和 EP-A-313146 描述了适用的有

机聚合粘土絮凝剂。

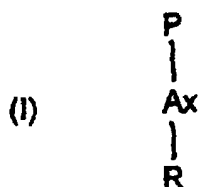
聚合染料转移抑制剂

所述洗涤剂组合物也可包含 0.01-10%、优选 0.05-0.5% (重量) 的聚合染料转移抑制剂。

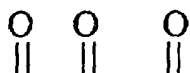
- 5 所述聚合染料转移抑制剂优选自聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮聚合物或其混合物。

a) 聚胺 N-氧化物聚合物

- 10 适用于此中的聚胺 N-氧化物聚合物包含具有下列结构式的单元：



其中 P 是可聚合单元，和



A 为 NC、CO、C、-O-、-S-、-N-；x 为 0 或 1；

- 15 R 是脂族、乙氧基化脂族、芳族、杂环或脂环族基团或其组合，N-O 基团的氮可与其相接或者其中 N-O 基团的氮是这些基团的一部分。

所述 N-O 基团可由下面通用结构表示：



- 20 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 为脂族基团、芳族、杂环或脂环族基团或其组合，x 或/和 y 或/和 z 为 0 或 1 并且其中 N-O 基团的氮可与其相接或者其

中 N-O 基团的氮构成这些基团的一部分。所述 N-O 基团可以是可聚合单元(P)的一部分或者可以结合到聚合骨架上或者是两者的组合体。

5 适用的其中所述 N-O 基团构成可聚合单元的一部分的聚胺 N-氧化物包括 R 选自脂族、芳族、脂环族或杂环基团的聚胺 N-氧化物。所述聚胺 N-氧化物的一类包括其中 N-O 基团的氮构成 R 基团的一部分的一组聚胺 N-氧化物。优选的聚胺 N-氧化物是那些 R 为杂环基团诸如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶、噻啉、吡啶和其衍生物的聚胺 N-氧化物。

10 其它适用的聚胺 N-氧化物为其中 N-O 基团结合到可聚合单元上的聚胺氧化物。一种优选类型的这种聚胺 N-氧化物包括具有通式(I)的聚胺 N-氧化物，式中 R 为芳族、杂环或脂环族基团，其中 N-O 官能基的氮是所述 R 基团的一部分。这种类型的例子有 R 为杂环化合物诸如吡啶、吡咯、咪唑和其衍生物的聚胺氧化物。

15 所述聚胺 N-氧化物可几乎以任何聚合度获得。只要所述材料具有所需的水溶性和染料悬浮能力，聚合度并不重要。一般来说，其平均分子量范围为 500 到 1000000。

b)N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物

20 此中适用的是平均分子量范围为 5000-50000 的 N-乙烯基咪唑和 N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物。优选的共聚物具有 1 到 0.2 的 N-乙烯基咪唑与 N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比率。

c)聚乙烯基吡咯烷酮

25 本发明的洗涤剂组合物也可利用具有平均分子量为 2500-400000 的聚乙烯基吡咯烷酮(“PVP”)。适用的聚乙烯基吡咯烷酮可购自纽约 NY 和加拿大蒙特利尔的 ISP Corporation，商品名为 PVP K-15(粘度分子量为 10000)、PVP K-30(平均分子量为 40000)、PVP K-60(平均分子量为 160000)和 PVP K-90(平均分子量为 360000)。PVP K-15 也可购自 ISP Corporation。其它适用的聚乙烯基吡咯烷酮可购自 BASF

Cooperation, 包括 Sokalan HP 165 和 Sokalan HP 12。

d) 聚乙烯基噁唑烷酮

本发明的洗涤剂组合物也可使用聚乙烯基噁唑烷酮作为聚合染料转移抑制剂。所述聚乙烯基噁唑烷酮具有 2500 到 400000 的平均分子

5

e) 聚乙烯基咪唑

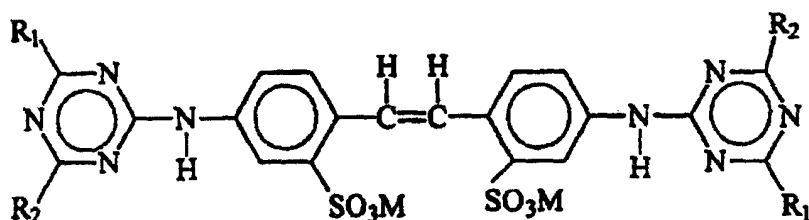
本发明的洗涤剂组合物也可利用聚乙烯基咪唑作为聚合染料转移抑制剂。所述聚乙烯基咪唑优选具有 2500 到 400000 的平均分子量。

荧光增白剂

10

本发明的洗涤剂组合物也可任选包含约 0.005-5% (重量) 的某些类型的亲水荧光增白剂。

可用于本发明中的亲水荧光增白剂包括具有下列结构式的那些荧光增白剂：



15

其中 R_1 选自苯胺基、N-2-双-羟乙基和 NH-2-羟乙基； R_2 选自 N-2-双-羟乙基、N-2-羟乙基-N-甲基氨基、吗啉代、氯和氨基；M 为成盐阳离子诸如钠或钾。

20

当上式中 R_1 为苯胺基、 R_2 为 N-2-双-羟乙基和 M 为阳离子诸如钠时，所述荧光增白剂为 4,4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-双-羟乙基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-均二苯代乙烯二磺酸和二钠盐。这种具体类型的荧光增白剂已经被 Ciba-Geigy Corporation 商品化，商品名为 Tinopal-UNPA-GX。Tinopal-UNPA-GX 是可用于本发明的洗涤剂组合物中的优选的亲水性荧光增白剂。

当上式中 R_1 为苯胺基、 R_2 为 N-2-二羟乙基-N-2-甲基氨基和 M 为阳离子诸如钠时，所述荧光增白剂为 4,4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-羟

乙基-N-甲基氨基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-均二苯代乙烯二磺酸二钠盐。这种具体类型的荧光增白剂已经被 Ciba-Geigy Corporation 商品化, 商品名为 Tinopal 5BM-GX。

5 当上式中 R_1 为苯胺基、 R_2 为吗啉代和 M 为阳离子诸如钠时, 所述荧光增白剂为 4,4'-双[(4-苯胺基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-均二苯代乙烯二磺酸, 钠盐。这种具体类型的荧光增白剂已经被 Ciba-Geigy Corporation 商品化, 商品名为 Tinopal AMS-GX。

其它任选成分

10 其它适合包括于所述洗涤剂组合物和/或颗粒物中的任选成分包括香料、色素和填充剂盐, 硫酸钠是优选的填充剂盐。

所述组合物的 pH

所述洗涤剂组合物优选具有至少 10.0、更优选具有 10.0-12.5、最优选具有 10.5-12.0 的 pH(用 1% 蒸馏水溶液测定)。

所述组合物的形式

15 所述组合物可制成各种物理形式, 但是优选粒状。所述组合物可以是低密度粒状洗涤剂组合物形式或者是适用于加入到洗衣机中的所谓浓缩粒状洗涤剂组合物, 后者可借助于置于洗衣机鼓中的分散装置与脏污的待洗织物加入到洗衣机中或者可借助于分散器加入到洗涤剂中或者可自由加入到洗衣机中但优选加在洗衣机的底部。

20 按照本发明的粒状组合物基料的平均粒径可以为 0.1-5.0 毫米, 但最好应该不多于 5% 的颗粒物的直径大于 1.7 毫米以及不多于 5% 的颗粒物的直径小于 0.15 毫米。

25 此中所定义的术语平均粒径通过在系列 Tyler 筛上将所述组合物样品筛分成多个部分(一般 5 个部分)来计算。将这样获得的重量份对筛孔孔径作图。平均粒径取通过 50%(重量)样品的筛孔孔径。

粒状洗涤剂组合物的堆积密度一般为至少 500 克/升、更优选为 650-1200 克/升。堆积密度通过一个简单的漏斗和杯装置测定, 所述装置包括一个固定安装在一个机座上的锥形漏斗并在其最下端装有

一片状阀而可让漏斗的内容物放空到置于漏斗下面的轴向对直的圆筒形杯中。漏斗为 130 毫米高并在其最上和最下端分别具有 130 毫米和 40 毫米的内径。其安装成其底端离机座表面以上 140 毫米处。所述杯的总高度为 90 毫米，内部高度为 87 毫米，内径为 84 毫米。

5 标称体积为 500 毫升。

进行测量时，将漏斗用手倒满粉末，打开片状阀并让粉末过量填充杯中。将充满的杯从架上移出并通过直边器具例如刀沿其上边缘刮除过量粉末。然后将充满的杯称重并将获得的粉末重量值加倍而得到以克/升为单位的堆积密度。需要时重复测量。

10 洗衣方法

此中的机洗方法一般包括将脏污的衣物用溶解或分散了有效量的按照本发明的机洗洗涤剂组合物的水洗溶液在洗衣机中处理。有效量的洗涤剂组合物是指如同在常规机洗方法中通常适用的常规产品剂量和洗涤溶液体积的情况而将 40 到 300 克的产品溶解或分散于

15 5 到 65 升的洗涤溶液中。

所述组合物的包装

所述漂白组合物的商品可包装在任何适用的容器中，包括用纸、纸板、塑料和任何适用的层压制片构成的容器中。欧洲专利申请号 94921505.7 描述了一种优选的包装方法。

20 在下列实施例中所用的缩写词

在所述洗涤剂组合物中，所用的缩写词具有下列意义：

LAS：线性 C_{12} 烷基苯磺酸钠

TAS：牛脂烷基硫酸钠

C45AS： C_{14} - C_{15} 线性烷基硫酸钠

25 CxyEzS：与 z 摩尔环氧乙烷缩合的 C_{1x} - C_{1y} 支链烷基硫酸钠

C45E7：与平均 7 摩尔环氧乙烷缩合的主要为 C_{14-15} 的直链伯醇

C25E3：与平均 3 摩尔环氧乙烷缩合的 C_{12-15} 支链伯醇

C25E5：与平均 5 摩尔环氧乙烷缩合的 C_{12-15} 支链伯醇

- CEQ: $R_1\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, 其中 $R_1 = \text{C}_{11}\text{-C}_{13}$
- QAS: $R_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$, 其中 $R_2 = \text{C}_6\text{-C}_{14}$
- 肥皂: 源于 80/20 的牛脂和椰子油混合物的线性烷基羧酸钠
- STS: 甲苯磺酸钠
- 5 SXS: 二甲苯磺酸钠
- SBS: 苯磺酸钠
- TFAA: $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ 烷基 N-甲基葡萄糖酰胺
- TPKFA: $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ 拔顶全馏分脂肪酸
- STPP: 无水三聚磷酸钠
- 10 沸石 A: 主要粒径范围为 0.1 到 10 微米的式 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 的水合硅铝酸钠
- NaSKS-6: 式 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的结晶层状硅酸盐
- 柠檬酸: 无水柠檬酸
- 碳酸盐: 粒径在 200 到 900 微米之间的无水碳酸钠
- 15 碳酸氢盐: 粒径分布在 400 微米到 1200 微米之间的无水碳酸氢钠
- 硅酸盐: 无定形硅酸钠($\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$; 2.0 比率)
- 硫酸钠: 无水硫酸钠
- 柠檬酸盐: 粒径分布在 425 到 850 微米之间、酸度为 86.4% 的二水合柠檬酸三钠
- 20 MA/AA: 平均分子量约 70000 的 1:4 马来酸/丙烯酸共聚物
- CMC: 羧甲基纤维素钠
- QEAI: 双 $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)(\text{CH}_3)\text{-N}^+\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+\text{-(CH}_3)$ 双 $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)$, 其中 n 为 20 到 30
- 25 蛋白酶: 由 NOVO Industries A/S 以商品名 Savinase 出售的活性为 4KNPU/g 的蛋白水解酶
- Alcalase: 由 NOVO Industries A/S 出售的活性为 3AU/g 的蛋白水解酶

- 纤维素酶：由 NOVO Industries A/S 以商品名 Carezyme 出售的活性为 1000CEVU/g 的纤维素水解酶
- 淀粉酶：由 NOVO Industries A/S 以商品名 Termamyl 60T 出售的活性为 60KNU/g 的淀粉水解酶
- 5 脂酶：由 NOVO Industries A/S 以商品名 Lipolase 出售的活性为 100kLU/g 的脂解酶
- 内酶：由 NOVO Industries A/S 出售的活性为 3000 CEVU/g 的内葡聚糖酶
- PB4：示性式 $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的过硼酸钠四水合物
- 10 PB1：示性式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过硼酸钠一水合物漂白剂
- 过碳酸盐：示性式 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的过碳酸钠
- NOBS：钠盐形式的壬酰氧基苯磺酸盐
- NAC-OBS：钠盐形式的(壬酰胺基己酰)氧基苯磺酸盐
- TAED：四乙酰基乙二胺
- 15 DTPMP：由 Monsanto 以商品名 Dequest 2060 出售的二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸盐)
- EDDS：乙二胺二琥珀酸的钠盐
- 光敏化剂：在漂白糊精溶解的聚合物中包封的磺化酞菁锌
- 增白剂 1：4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠
- 20 增白剂 2：4,4'-双(4-苯胺基-6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2-基)氨基均二苯代乙烯-2,2'-二磺酸二钠
- HEDP：1,1-羟乙烷二膦酸
- PVNO：聚乙烯基吡啶 N-氧化物
- PVPVI：聚乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的共聚物
- 25 SRP 1：具氧乙烯基氧和对苯二酰骨架的磺基苯甲酰基封端的酯
- SRP 2：二乙氧基化聚(1,2-对苯二酸亚丙酯)短嵌段聚合物
- 硅氧烷消泡剂：以硅氧烷-氧化烯烃共聚物作为分散剂的聚二甲基硅氧烷泡沫控制剂，所述泡沫控制剂与所述分散剂的比率为 10:1

到 100:1

碱度：使用此中所述的碱性释放试验方法获得的 NaOH 的 %(重量)相当量

在下列实施例中，所有水平均指的是所述组合物的 %(重量)。

5

实施例 1

下面的高密度粒状洗衣洗涤剂组合物 A 到 F 按照本发明制备：

	A	B	C	D	E	F
LAS	6.0	8.0	8.0	12.0	14.0	8.0
C25E3	3.4	-	3.4	3.4	-	3.4
C46AS	-	2.0	-	-	3.0	4.0
TAS	3.0	7.0	5.0	2.0	1.0	0.5
STS	5.0	1.5	3.5	1.2	0.8	1.8
QAS	-	-	0.8	-	-	0.8
沸石 A	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1
碳酸盐	13.0	13.0	13.0	27.0	27.0	27.0
硅酸盐	1.4	1.4	1.4	3.0	3.0	3.0
硫酸盐	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1
MA/AA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CMC	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PB 4	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
TAED	1.5	1.5	1.0	1.5	-	1.5
NAC-OBS	-	-	0.5	1.0	2.0	-
DTPMP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
EDDS	-	-	0.25	0.4	-	-
HEDP	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
蛋白酶	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
淀粉酶	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光敏化漂白剂	15ppm	15ppm	15ppm	15ppm	15ppm	15ppm
增白剂 1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09

香料	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硅氧烷消泡剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
杂项/低量物	补到 100 %					
密度(g/l)	850	850	850	850	850	850

实施例 2

下面的粒状洗衣洗涤剂组合物 G 到 I 按照本发明制备：

	G	H	I
LAS	5.25	5.61	8.0
TAS	1.25	1.86	1.57
C45AS	-	2.24	3.89
C25E3S	-	0.76	1.18
C45E7	3.25	-	5.0
C25E3	-	5.5	-
QAS	0.8	-	2.0
STS	1.8	1.5	-
SBS	-	-	2.0
STPP	19.7	-	-
沸石 A	-	19.5	19.5
NaSKS-6/柠檬酸 (79:21)	-	10.6	10.6
碳酸盐	6.1	21.4	21.4
碳酸氢盐	-	2.0	2.0
硅酸盐	6.8	-	-
硫酸盐	39.8	-	14.3
MA/AA	0.8	1.6	1.6
CMC	0.2	0.4	0.4
PB4	5.0	12.7	-
TAED	0.5	3.1	-
DTPMP	0.25	0.2	0.2

HEDP	-	0.3	0.3
蛋白酶	0.26	0.85	0.85
脂酶	0.15	0.15	0.15
纤维素酶	0.28	0.28	0.28
淀粉酶	0.1	0.1	0.1
PVP	0.9	1.3	0.8
光敏化漂白剂(ppm)	15	27	27
增白剂 1	0.08	0.19	0.19
增白剂 2	-	0.04	0.04
香料	0.3	0.3	0.3
硅氧烷消泡剂	0.5	2.4	2.4
杂项/低量物	补到 100 %		
密度(g/l)	750	750	750

实施例 3

下列粒状洗涤剂制剂按照本发明制备。

	J	K	L	M
喷雾干燥颗粒物				
LAS	-	5.0	-	6.0
TAS	7.0	3.0	8.0	5.0
沸石 A	-	27.0	-	20.0
STPP	24.0	-	24.0	-
硫酸盐	9.0	6.0	13.0	-
MA/AA	2.0	4.0	6.0	4.0
硅酸盐	7.0	-	3.0	3.0
CMC	1.0	1.0	0.5	0.6
增白剂 1	0.2	0.2	0.2	0.2
硅氧烷消泡剂	1.0	0.1	0.1	0.3
DTPMP	0.4	0.4	0.2	0.4

STS	12.0	1.8	1.0	2.5
喷雾				
C45E7	-	-	-	-
C45E2	2.5	2.5	-	-
C45E3	2.6	2.5	-	-
香料	0.3	0.3	0.3	0.2
硅氧烷消泡剂	0.3	0.3	0.3	-
干燥添加剂				
硫酸盐	3.0	3.0	5.0	10.0
碳酸盐	6.0	13.0	15.0	14.0
PB1	-	-	-	1.5
PB4	18.0	18.0	10.0	18.5
TAED	3.0	2.0	-	2.0
NAC-OBS	-	2.0	4.0	-
蛋白酶	1.0	1.0	1.0	1.0
脂酶	0.4	0.4	0.4	0.2
淀粉酶	0.2	0.2	0.2	0.4
光敏化漂白剂	-	-	-	15ppm
杂项/低量物	到 100 %			

实施例 4

下列粒状洗涤剂制剂按照本发明制备。

	N	O	P	Q	R	S
喷雾干燥颗粒物						
LAS	22.0	5.0	4.0	9.0	8.0	6.0
C45AS	-	7.0	6.0	-	-	-
TAS	7.0	4.0	3.0	1.8	2.0	3.0
STS	0.9	1.5	1.7	11.8	3.0	1.5
沸石 A	6.0	16.0	14.0	19.0	16.0	14.0

MA/AA	6.0	3.0	3.0	3.0	2.0	3.0
AA	-	3.0	3.0	-	-	-
硫酸盐	7.0	18.3	11.3	14.0	15.3	10.0
硅酸盐	5.0	1.0	1.0	-	1.0	-
碳酸盐	28.3	9.0	7.0	15.7	14.0	10.0
PEG 4000	0.5	1.5	1.5	-	-	-
EDDS	2.0	-	-	0.1	0.2	0.3
HEDP	0.4	-	0.5	0.2	0.5	0.5
QEA	-	-	0.8	-	0.8	0.5
QAS	-	-	-	1.0	0.5	-
增白剂 2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
喷雾						
C25E9	1.0	-	-	-	-	-
C45E7	-	2.0	2.0	3.5	2.0	2.0
香料	1.0	0.3	0.3	1.0	0.3	0.3
附聚物						
TAS	0.5	-	-	-	1.0	0.9
C45AS	-	5.0	5.0	-	5.0	5.0
LAS	-	2.0	2.0	-	2.0	2.0
沸石 A	-	7.5	7.5	-	7.5	7.5
碳酸盐	-	4.0	4.0	-	4.0	4.0
PEG 4000	-	0.5	0.5	-	-	-
杂项(水等)	-	2.0	2.0	-	-	2.0
干燥添加剂						
PB4	-	1.0	4.0	-	5.0	0.5
TAED	6.0	2.0	-	2.0	1.6	2.5
过碳酸盐	-	5.0	12.5	-	-	-
碳酸盐	-	5.3	1.8	14.0	4.0	8.0
NOBS	4.5	-	6.0	-	-	0.6

脂酶	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4
纤维素酶	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
淀粉酶	0.1	0.3	0.3	0.6	0.6	1.1
蛋白酶	1.0	0.5	0.5	1.5	1.0	1.2
PVPVI	-	0.5	0.5	-	-	-
PVP	0.5	0.5	0.5	-	-	-
PVNO	-	0.5	0.5	-	-	-
SRPI	-	0.5	0.5	-	-	-
SKS-6	-	-	0.5	4.5	2.0	3.5
柠檬酸	-	1.0	-	1.0	1.5	2.0
QAS	-	-	1.0	1.0	1.0	1.5
QEA	1.0	-	-	1.0	-	-
硅氧烷消泡剂	-	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
杂项/低量物	到 100 %					

实施例 5

按照本发明制备下面具体用于彩色衣物洗涤的含零漂白剂洗涤剂制剂：

	T	U
喷雾干燥颗粒物		
TAS	9.0	7.0
沸石 A	15.0	15.0
硫酸盐	-	5.0
LAS	-	6.0
DTPMP	0.4	0.5
CMC	0.4	0.4
MA/AA	4.0	4.0
STS	2.5	1.4
附聚物		

C45AS	-	-
LAS	6.0	5.0
TAS	3.0	2.0
硅酸盐	4.0	4.0
沸石 A	10.0	15.0
CMC	-	-
MA/AA	-	-
碳酸盐	9.0	7.0
喷雾		
香料	0.3	0.3
C45E7	4.0	4.0
C25E3	2.0	2.0
干燥添加剂		
MA/AA	-	-
NaSKS-6	-	-
柠檬酸盐	10.0	-
碳酸氢盐	7.0	3.0
碳酸盐	8.0	5.0
PVPVI/PVNO	0.5	0.5
Alcalase	0.5	0.3
脂酶	0.4	0.4
淀粉酶	0.6	0.6
纤维素酶	0.6	0.6
硅氧烷消泡剂	5.0	5.0
干燥添加剂		
硫酸盐	0.0	9.0
杂项/低量物	到 100 %	
密度(g/l)	700	700

实施例 6

下列粒状洗涤剂制剂按照本发明制备。

	V	W	X
喷雾干燥颗粒物			
TAS	3.0	10.0	7.0
沸石 A	30.0	22.0	6.0
硫酸盐	19.0	5.0	7.0
MA/AA	3.0	3.0	6.0
LAS	14.0	-	8.0
C45AS	5.0	7.0	-
硅酸盐	-	1.0	5.0
肥皂	-	-	2.0
增白剂 1	0.2	0.2	0.2
碳酸盐	8.0	16.0	20.0
DTPMP	-	0.4	0.4
STS	1.8	8.5	1.2
喷雾	-	1.0	5.0
C45E7	1.0	1.0	1.0
干燥添加剂			
PVPVI/PVNO	0.5	0.5	0.5
蛋白酶	1.0	1.0	1.0
脂酶	0.4	0.4	0.4
淀粉酶	0.1	0.1	0.1
纤维素酶	0.1	0.1	0.1
NOBS	-	6.1	4.5
PB1	1.0	5.0	6.0
硫酸盐	-	6.0	-
杂项/低量物	到 100 %		

实施例 7

下列粒状洗涤剂组合物按照本发明制备。

	Y	Z
喷雾干燥颗粒物		
TAS	6.0	-
沸石 A	20.0	-
STPP	-	20.0
LAS	6.0	6.0
C68AS	-	2.0
硅酸盐	3.0	8.0
MA/AA	4.0	2.0
CMC	0.6	0.6
增白剂 1	0.2	0.2
DTPMP	0.4	0.4
STS	0.8	7.5
喷雾		
C45E7	5.0	5.0
硅氧烷消泡剂	0.3	0.3
香料	0.2	0.2
干燥添加剂		
STS	0.5	0.4
碳酸盐	14.0	9.0
PB1	1.5	2.0
PB4	18.5	13.0
TAED	2.0	2.0
光敏化漂白剂	15ppm	15ppm
蛋白酶	1.0	1.0
脂酶	0.2	0.2
淀粉酶	0.4	0.4

纤维素酶	0.1	0.1
硫酸盐	10.0	20.0
杂项/低量物	到 100 %	
密度(g/l)	700	700