

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C11D 3/32

C11D 3/39

C11D 3/395 C11D 17/06

# [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93105699.3

[45]授权公告日 1999年12月22日

[11]授权公告号 CN 1047622C

[22]申请日 93.4.3 [24]颁证日 99.9.18

[21]申请号 93105699.3

[30]优先权

[32]92.4.3 [33]GB [31]9208062.1

[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 J·T·H·阿加

R·T·哈斯霍恩 G·A·索里

[56]参考文献

US5049298 1991. 9. 17 C11D3/395

US5098598 1992. 3. 24 C01B15/10

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 齐曾度

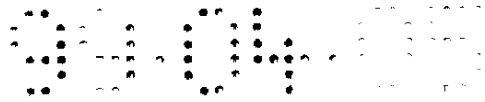
权利要求书 5 页 说明书 40 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 洗涤制剂

[57]摘要

本发明提供了一种含有酰胺取代的过氧酸漂白化合物的洗涤制剂,其中在 32℃和 80%相对湿度的条件下储存 28 天以后,原先加入的过氧酸漂白化合物至少有 60%保持不变。这些制剂含有至少一种多成分组分,其密度大于 65 0g/升,铁、锰和铜的总含量小于 40ppm,平衡态相对湿度在 32℃下 小于 30%,并且最好硫酸钠的含量小于重量的 2.5%。

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



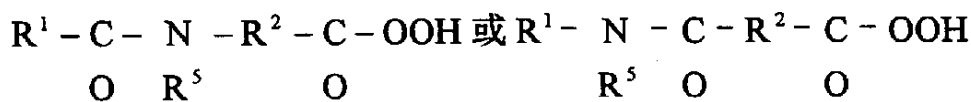
## 权 利 要 求 书

1.一种固态洗衣用洗涤制剂,包括(以重量为单位):

a) 5%至30%的一种或更多种表示活性剂;

b) 15%-80%的一种或更多种非磷酸盐洗涤助洗剂盐;

c) 1%-15%的一种或更多种漂白化合物,所述的漂白化合物在一种含水溶液中提供一种结构式如下的酰胺取代的过氧酸漂白化合物:



其中  $R^1$  为一种含 6 至 12 个碳原子的烷基;  $R^2$  为一种含 4 至 8 个碳原子的亚烷基;  $R^5$  为氢或甲基;

d) 0%-30%的、选自氧漂白剂、过氧酸漂白前体及光敏化漂白剂的附加增白组分;

e) 0%-67%的、与 a)-d) 不同的洗涤剂成分,

其中所述的制剂

i) 堆积密度至少为 650g/升, 并包括至少一种多种成分的组分;

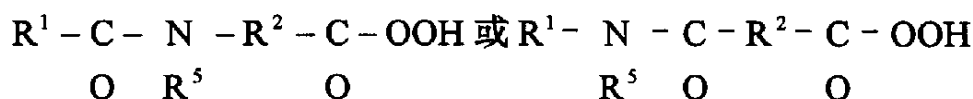
ii) 铁、铜和锰的自由离子总含量少于 40ppm, 并且

iii) 在 32℃ 下平衡相对湿度不超过 25%, 所述的平衡相对湿度是将制剂放入真空烘箱中减少自由水汽 2-3% 而得到的,

从而在 32℃ 和 80% 相对湿度的条件下, 在蜡封叠层纸板箱中储存 28 天以后, 原始的一种或多种漂白化合物中保持未分解的部分的重量百分比至少为 60%.

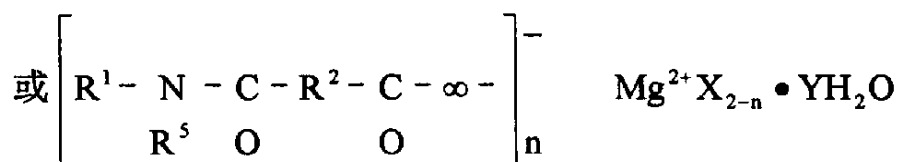
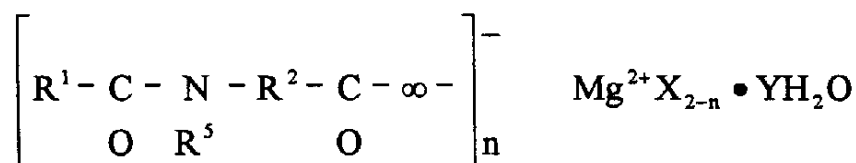


2.一种如权利要求 1 所述的洗涤制剂, 其中一种或多种漂白化合物为一种通式如下的成型的过氧酸:



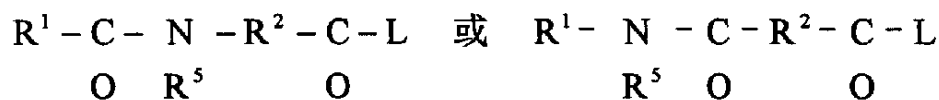
其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^5$  如权利要求 1 所述。

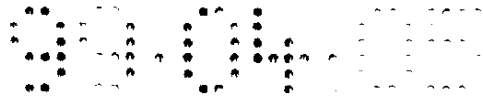
3.一种如权利要求 1 所述的洗涤制剂, 其中一种或多种漂白化合物为一种通式如下的过氧羧酸镁:



其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^5$  如权利要求 1 所述,  $X$  为一种相容的阴离子,  $n$  为 1 或 2,  $Y$  在 0-6 之间。

4.一种如权利要求 1 所述的洗涤制剂, 其中一种或多种漂白化合物是从一种通式如下的漂白活性剂中得到的:





其中  $R^1$  为一种含 6 至 12 个碳原子的烷基； $R^2$  为一种含 4 至 8 个碳原子的亚烷基； $R^3$  为氢或甲基；而 L 为一种离去基团。

5. 一种如权利要求 1-4 中任何一项所述的洗涤制剂，其中附加的漂白组分为占制剂重量 2%-6% 的四乙酰乙二胺(TAED)。

6. 一种如权利要求 1-4 中任何一项所述的洗涤制剂，其中一种或多种漂白化合物经过了涂覆处理。

7. 一种如权利要求 6 所述的洗涤制剂，其中涂料包括硅酸钠，其含量最好占漂白化合物重量的 2%-5%。

8. 一种如权利要求 6 所述的洗涤制剂，其中在 32°C 和 80% 相对湿度的条件下，在蜡封叠层纸板箱中储存 28 天以后，一种或多种原始漂白化合物中保持未分解部分的重量百分比至少为 80%。

9. 一种如权利要求 7 所述的洗涤制剂，其中在 32°C 和 80% 相对湿度的条件下，在蜡封叠层纸板箱中储存 28 天以后，一种或多种原始漂白化合物中保持未分解部分的重量百分比至少为 80%。

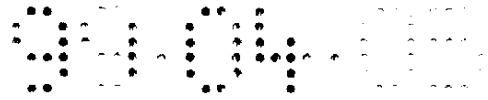
10. 一种如权利要求 1-4 中任何一项所述的洗涤制剂，其中硫酸钠的含量不超过 2.5%。

11. 一种如权利要求 10 所述的洗涤制剂，其中现有的任何一种硫酸钠不是一种单独加入的成分。

12. 一种如权利要求 1 所述的固态洗衣用洗涤制剂，其中一种多成分组分包括一种喷雾干燥的粉末。

13. 一种如权利要求 1 所述的固态洗衣用洗涤制剂，其中一种多成分组分包括由多种非喷雾干燥成分组成的一种附聚体。

14. 一种如权利要求 13 所述的制剂，包括至少一种附聚体以及一种喷雾干燥粉末，每种材料都含有一定比例的成分 a) 和 b)，并且还可任意选用一种或多种成分(e)。



15.一种如权利要求 1 所述的制剂, 其中非磷酸盐洗涤助洗成分选自碱金属的碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、硅铝酸盐、聚羧酸盐、氨基聚(亚烷基膦酸盐)以及它们的混合物。

16.一种如权利要求 1 所述的洗涤制剂, 其中非磷酸盐洗涤助洗剂成分完全是水溶性的。

17.一种如权利要求 1 所述的洗涤制剂, 其中非磷酸盐洗涤助洗剂成分是水溶性的和非水溶性的化合物的混合物。

18.一种如权利要求 17 所述的制剂, 其中非磷酸盐洗涤助洗成分包括一种结构式为  $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y]\text{xH}_2\text{O}$  的硅铝酸钠沸石, 其中  $z$  和  $y$  至少为 6,  $z$  与  $y$  的比例在 1.0-0.5 之间, 并且  $x$  至少为 5, 所述的沸石完全作为一种或多种多成分化合物的一部分。

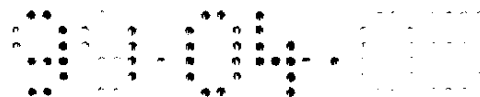
19.一种如权利要求 18 所述的制剂, 其中所述的  $x$  的值在 7.5-27.6 之间。

20.一种如权利要求 15-19 中任何一项所述的洗涤制剂, 其中所述的非磷酸盐洗涤助洗剂包括  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{O}$  之比在 1.6-3.0 之间的硅酸钠, 所述的硅酸钠相对于制剂中所存在的任何一种硅铝酸钠而言为离散形。

21.一种如权利要求 15-19 中任何一项所述的洗涤制剂, 其中非磷酸盐洗涤助洗剂成分包括水合的钠沸石 A、硅酸钠、二水合柠檬酸三钠和碳酸钠与任选的一种碱金属的亚烷基氨基(聚亚烷基膦酸盐)的混合物。

22.一种如权利要求 20 所述的洗涤制剂, 其中硅酸钠在环境温度下为一种固体, 并且呈一种离散的颗粒。

23.一种如权利要求 21 所述的洗涤制剂, 其中硅酸钠在环境温度下为一种固体, 并且呈一种离散的颗粒。



24.一种如权利要求 22 所述的洗涤制剂，其中硅酸钠为一种通式为  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  的晶态层状态的硅酸盐，其中 M 为钠或氢，x 为在 1.9-4 之间的一个值，y 为在 0-20 之间的一个值。

25.一种如权利要求 23 所述的洗涤制剂，其中硅酸钠为一种通式为  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  的晶态层状的硅酸盐，其中 M 为钠或氢，x 为在 1.9-4 之间的一个值，y 为在 0-20 之间的一个值。

26.一种如权利要求 24 所述的洗涤制剂，其中 M 为钠，x 为 2，y 为 0。

# 说明书

## 洗涤制剂

本发明涉及含有一种或多种酰胺取代的过氧酸漂白化合物的洗衣用洗涤制剂, 特别涉及含有上述化合物的固态洗衣用洗涤制剂。

一些文献(如EP-A-0170386)中已公开了酰胺取代的过氧酸漂白化合物在洗涤制剂中的应用, 这些漂白化合物在很宽的温度和pH 值范围内保持良好的性能, 并能从纤维中去除疏水污垢(包括身体污垢和油脂污垢), 以达到对污秽的纤维进行良好的全面清洗的目的。这些化合物在洗涤制剂中的作用因一种或多种附加的漂白制剂(例如过氧酸漂白前体, 一种漂白活化剂)的存在而得到增强, 所述附加的漂白制剂一般都能有效地去除亲水的污物(包括茶、酒和咖啡)。

申请人现已发现, 这些酰胺取代的过氧酸漂白化合物特别适于掺入到用于清洗有色纤维的洗衣用洗涤制剂中。它们之所以适用于这种用途, 是因为它们在清洗过程中出人意料地不倾向于损害这些纤维的颜色, 并且它们还具有抑制微生物性腐败所致的纤维恶臭的能力。此外, 现已发现, 这些对'颜色无损'的漂白剂在高pH值( $> 10.5$ )和高硬度水(Clark硬度 $> 12^\circ$ )的条件下所表现出的性能好得出人意料。

不过, 迄今为止在洗涤制剂中掺入过氧酸漂白化合物受到一些限制, 这是因为这些化合物本身及其使用时的较不稳定。在存在重金属(如铁、铜和锰)的自由离子并且湿度较大的条件下, 过氧酸漂

白化合物会以很大的比率失去现有的氧原子, 高于约30 °C的温度会加速这些条件对上述化合物失去氧原子的影响。

水分和重金属自由离子是通常的颗粒型洗涤制剂中无法避免的组分。北欧夏季气温最高的月份中平均最高气温在21-25 °C之间, 在这种条件下这些组分的存在把过氧酸漂白化合物的稳定性降低到仅仅是可以接受的水平。在中东、南亚及南欧, 夏季温度最高的月份中平均最高气温达27-33 °C, 高于21-25 °C, 在这种条件下, 这些化合物的稳定性是无法接受的。

人们已经作出许多努力来提高洗涤制剂中过氧酸漂白化合物的稳定性, 目的在于使它们成为这些制剂的可行组分。这些尝试主要集中于在制备这些过氧酸漂白化合物的过程中涂覆晶状物品或者掺入稳定剂或者同时采用这两种方式以保护这些化合物。

磷酸盐助洗剂可以作为重金属离子螯合剂, 其性能有助于降低过氧酸漂白化合物在有磷酸盐助洗剂的洗涤剂产品中的分解水平。而过氧酸漂白化合物稳定性差的问题相比之下在仅含有非磷酸盐助洗剂体系、而且在这些体系中助洗剂化合物可能并非具有很强的重金属离子螯合能力的制剂中显得特别大。磷酸盐经常因对环境造成污染的缘故而被排除出洗涤制剂。

现已证实, 可以把过氧酸漂白化合物掺入到常规的洗涤制剂中以便使过氧酸在反映产品正常货架寿命的期间的漂白稳定性上达到可以接受的水平。然而, 实际情况也表明, 制造这些制剂的过程复杂、费用高昂。这种情况已限制了其广泛的应用, 市售的、过氧酸漂白化合物的种类很少就是一个证明。

把过氧酸漂白化合物结合进洗涤制剂中的方法可以是：把干燥的漂白化合物掺入到其余的组分颗粒中，直到完成洗涤剂制备过程。在通常的洗涤剂制备工艺中，这些颗粒组分体呈喷雾干燥的团粒形。之所以需要使喷雾干燥的团粒具有所需的密度、颗粒流动以及溶解性，是因为目前还不可以或几乎不可能改变这些团粒的基本性质。

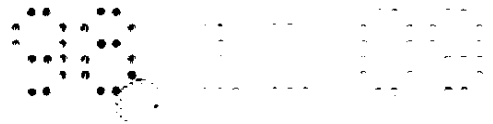
申请人现已发现，可以配制或生产出具有更高组分活性的所谓“浓缩的”特定产品，以便即使不能完全摆脱，也可显著减少这些对喷雾干燥颗粒产品的限制。这样就可以依次配制出含有过氧酸漂白化合物的、不带或只带有少量涂覆/稳定剂的颗粒型洗衣用洗涤剂产品，在这些产品中，过氧酸漂白化合物在产品正常的货架寿命期间的稳定性上已达到可为人接受的水平。

因此，本发明的一个目的是提供一种浓缩的颗粒型洗衣用洗涤制剂，所述的制剂包括一种或多种酰胺取代的过氧酸漂白化合物，在所期待的制剂正常商业货架寿命期间、特别是在较高的环境温度（如夏季赤道地区所经历的温度）条件下储存时所说漂白化合物表现出可以接受的储存稳定性以及令人满意的颗粒流动性和溶解性。

本发明的又一个目的是提供一种浓缩的颗粒型洗衣用洗涤制剂，该制剂包括一种或多种酰胺取代的过氧酸漂白化合物，这些化合物具有可以接受的储存稳定性，其中过氧酸漂白化合物不需要复杂的保护措施。

本发明的另一个目的是提供一种浓缩的颗粒型洗衣用洗涤制剂，该制剂包括一种或多种酰胺取代的过氧酸漂白化合物，所说制剂特别适于在较宽的pH值和硬度范围的条件下对有颜色的纤维进行“不





平衡湿度反映了制剂中活性水分量的水平。

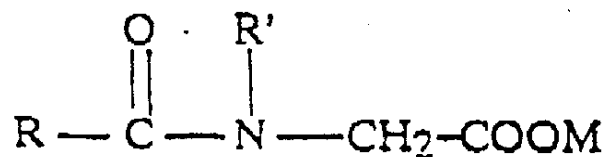
就本发明而言,平衡态相对湿度的测量方法如下:将300g产品放进一个1升的容器,该容器由不透水的材料制成并配有一个能密封容器的盖。盖上带有一个可密封的孔,该孔用来使一探头插进容器内部。使容器和其中的内容在32℃下保持24小时,以达到温度平衡。用一种固态湿度计(由Testoterm Ltd生产的Hygrotest 6100, Old Flour Mill, Queen Street, Emsworth, Hampshire, England)来测量产品所在空间中水汽的压力,直到气压达到平衡态。气压达到平衡态的樗是连续两次测量的读数没有变化。该仪器将水蒸汽压力的测量值转变为一个可直接读出的平衡态相对湿度。

在本发明的一个优选的实施例中,一种多成分组分包括一种附聚物,该附聚物由一种非喷雾干燥组分与另一种含非喷雾干燥粉末的多成分组分形成。

各种阴离子表面活性剂的混合物特别适用于本发明,特别是硫酸盐、磺酸盐和/或羧酸盐表面活性剂的混合体。磺酸盐与硫酸盐表面活性剂的混合物通常被使用为:磺酸盐与硫酸盐的重量比是5:1至1:2,3:1至2:3更好,最好为3:1至1:1。优选的磺酸盐包括:烷基中带9至15、特别是11至13个碳原子的烷基苯磺酸盐,以及 $\alpha$ 磺化的甲基脂肪酸酯,其中脂肪酸是从一种 $C_{12}$ - $C_{18}$ 脂肪源、最好是从一种 $C_{16}$ - $C_{18}$ 脂肪源衍生而出的。在每一种情形中,阳离子是一种碱金属离子,最好是钠离子。在上述磺酸盐与硫酸盐的混合物中,优选的硫酸盐表面活性剂为烷基中带12-22个(特别是16-18个)碳原子的烷基硫酸盐。另一种有用的表面活性剂体系包括由两种烷基硫酸盐材料

所组成的混合物,这两种材料各自的平均链长彼此不同。这样的一种体系包括一种C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>烷基硫酸盐与C<sub>18</sub>-C<sub>19</sub>烷基硫酸盐(C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>:C<sub>18</sub>-C<sub>19</sub>的重量比为3:1至1:1)的混合物。烷基硫酸盐也可与烷基乙氧基硫酸盐相结合,所述的烷基乙氧基硫酸盐的烷基有10-20个(最好有10-16个)碳原子,并且这种盐的平均乙氧基化度为1-6。在每一种情形中,阳离子仍然是碱金属离子,最好是钠离子。

适于本发明用途的其它阴离子表面活性剂为结构式如下的碱金属的肌氨酸盐:



其中R为C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>直链或支链的烷基或链烯基,R'为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,而M为一种碱金属离子。优选的例子为月桂酰、椰子酰(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)、肉豆蔻酰和油酰甲基肌氨酸的钠盐。

可用于本发明中的一类非离子表面活性剂包括环氧乙烷与一个疏水-亲油度(HLB)应在8-17之间,在9.5-13.5之间较好,在10-12.5之间更好,在这些表面活性剂中,疏水(亲油)部分可具有脂族或芳族物的性质。

这类非离子表面活性剂中特别优选的活性剂为每摩尔醇包含3-8摩尔环氧乙烷的C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>伯醇乙氧基化物,特别是每摩尔醇包含6-8摩尔环氧乙烷的C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>伯醇以及每摩尔醇包含3-5摩尔环氧乙烷的C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>伯醇。

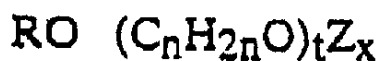
此外,另一类优选的非离子表面活性剂包括通式如下的多羟基

脂肪酸酰胺:



其中R<sub>1</sub>为氢、一种C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、2-羟乙基、2-羟丙基或其混合物, R<sub>2</sub>为一种C<sub>5</sub>-C<sub>31</sub>烷基, 而Z为一种具有烷基直链的多羟基烷基, 而至少3个羟基直接连到该链上, 或者Z是其一种烷氧基化的衍生物。在这类优选的表面活性剂中, 多羟基烷基部分是由葡萄糖或麦芽糖或其混合物衍生而来的, 并且R<sub>2</sub>基团是一种C<sub>11</sub>-C<sub>19</sub>烷基或链烯基。特别优选的化合物使用一种C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub>烷基部分作为R<sub>1</sub>基。1991年6月18日申请的、与本申请共同待批的英国专利申请9113139 中公开了包括这些特别优选的多羧基脂肪酸酰胺的制剂。

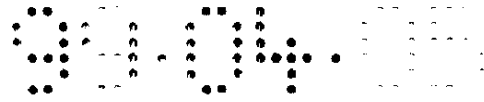
另一类非离子 表面活性剂包括通式如下的烷基聚葡萄糖苷化合物:



其中Z是由葡萄糖衍生而出的一个部分; R是一种含12-18个碳原子的饱和疏水烷基; t的范围在0-10之间, 而n为2或3; x的范围在1.3-4之间, 这些化合物包括不足10%的未反应的 脂肪醇与不足50%的短链烷基聚葡萄糖苷。在这里, '短链'表示链中的碳原子数不超过6。

EP-B-0070074、0070077、0075996及0094118 中公开了这类化合物及其在洗涤制剂中的应用。

还有一类表面活性剂, 是半极性表面活性剂, 比如氧化胺。适用的氧化胺选自单C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>、最好是C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>的N- 烷基的链烯基氧化胺



及丙烯-1, 3-二氧化二胺, 其中剩下的 N 个位置由甲基、羟乙基或羟丙基所取代。

阳离子表面活性剂也可用于此处的洗涤制剂中, 并且适用的季铵表面活性剂选自单  $C_8-C_{16}$ 、最好是  $C_{10}-C_{14}$  的 N-烷基或链烯基铵表面活性剂, 其中剩下的 N 位置由甲基、羟乙基或羟丙基所取代。

洗涤制剂包括(以制剂重量为单位)5%-30%的表面活性剂, 不过通常这个比例为 7%-20%, 最好为 10%-15%。

最好采用各类表面活性剂的混合物, 通常采用的阴离子-非离子还有阴离子-非离子-阳离子表面活性剂的混合物。GB-A-2040987、GB-9113139 和 EP-A-0087914 中公开了特别优选的混合物。虽然能以混合物的形式将表面活性剂掺入到制剂中, 最好还是分别控制每种表面活性剂的掺入量, 以使制剂的物理性能达到最优并且避免生产中带来的问题。添加表面活性剂的优选模式和次序将在下面描述。

本发明制剂中的第二种必要组分是一种包括一种或多种非磷酸盐洗涤助洗剂的洗涤助洗剂体系。这些组分可以包括(但不限于)碱金属的碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、硅铝酸盐、单体及低聚体的聚羧酸盐, 以及同聚或共聚的聚羧酸或其盐(其中聚羧酸包括至少两个彼此被不超过两个碳原子隔离的羧基)、有机膦酸盐和氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐), 以及上述物质的混合物。这些非磷酸盐洗涤助洗剂成分优选完全是水溶性的。助洗剂体系的量为制剂重量的 15%-80%, 最好为制剂重量的 30%-60%。

优选的非磷酸盐洗涤助洗剂包括  $SiO_2$  与  $Na_2O$  之比在 1.6-3.0 之间的硅酸钠, 所述的硅酸钠相对于制剂中所存在的任何一种硅铝酸钠而言为离散形。

优选的非磷酸盐的洗涤助洗剂还可以包括水合的钠沸石、硅酸钠、二水合柠檬酸三钠和碳酸钠与任选的一种碱金属的亚烷基氨基(聚亚烷基膦酸盐)的混合物。

其中硅酸钠在环境温度下为固体, 并且呈一种离散的颗粒。

优选的助洗剂体系不含硼化合物, 并且所涉及的任何聚合有机材料最好是可生物降解的。

适用的硅酸盐的  $SiO_2: Na_2O$  比最好为 1.6-3.4 之间, 所谓的无

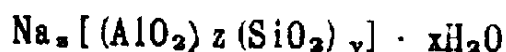
定形硅酸盐的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比最好为2.0-2.8。可以在制造过程中的不同点把这些材料掺入进去,比如可以掺入到喷雾干燥的浆状组分中,或用作其它固体组分的凝结剂的一种水溶液中,或把本身呈颗粒状的固态硅酸盐掺入到制剂的其它颗粒组分中。不过,对喷雾干燥的组分比例低于30%的制剂而言,制剂中最好包括掺入到喷雾干燥组分中的无定形硅酸盐。

其中特别优选的硅酸盐类材料为通式如下的晶态层状的硅酸钠:



其中M为钠或氢, x为1.9至4之间的一个数值, y为0至20之间的一个数值。EP-A-01 64514 中公开了这类晶态层状硅酸钠, 并且DE-A-3417649和DE-A-3742043中公开了其制备的方法。对本发明而言, 上述通式中的x为2、3或4, 并且最好为2。更可取的是, M为钠, y为0, 该通式优选的例子包括 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$ 型的 $\text{Na}_2\text{OSi}_2\text{O}_6$ 。这些材料可以从Hoechst AG FRG处买到, 相应的产品号为NaSKS-5、NaSKS-7、NaSKS-11和NaSKS-6。最为优选的材料为 $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{OSi}_2\text{O}_6$ , NaSKS-6。所掺入的晶态层状硅酸盐可以是干燥的混合固体, 或者是与其它组分凝结起来的固态组分。

在可以使用多种硅铝酸盐离子交换材料的同时, 优选的硅铝酸钠沸石的晶胞通式为

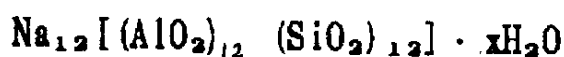


其中 $z$ 和 $y$ 至少为6;  $z$ 与 $y$ 的摩尔比为1.0-0.5之间, 并且 $x$ 至少为6, 在7.5-276之间更好, 最好在10-264之间。硅铝酸盐材料为水合式, 并且最好为晶状, 在束缚状态中含有10%-28%的水, 最好含18%-22%的水。

上述硅铝酸盐离子交换材料的特征还进一步在于: 其颗粒直径大小在0.1-10微米之间, 最好在0.2--4微米之间。这里术语“颗粒直径大小”表示用常规的分析技术确定的一种给定的离子交换材料的平均颗粒直径大小, 这些技术比如可以用扫描电镜或用激光粒度计的微观分析术。硅铝酸盐离子交换材料的特征还进一步在于其钙离子交换容量以无水当量为单位, 至少为200mg当量的 $\text{CaCO}_3$ 。水硬度/g的硅铝酸盐, 一般在300mg当量/g-352mg当量/g之间。此处的硅铝酸盐离子交换材料的特征还进一步在于: 硅铝酸盐的钙离子交换率以无水当量为单位至少为130mg当量的 $\text{CaCO}_3$ /升/分/(g/升) [2格令 $\text{Ca}^{++}$ /加仑/分/(g/加仑)] , 并且以钙离子硬度为单位计通常处于130mg当量的 $\text{CaCO}_3$ /升/分/(g/升) [2格令/加仑/分/(g/加仑)] 至390mg当量的 $\text{CaCO}_3$ /升/分/(g/升) [6格令/加仑/分/(g/加仑)]之间。用作助洗剂用途的硅铝酸盐理想的钙离子交换率至少为260mg当量的 $\text{CaCO}_3$ /升/分/(g/升) [4格令/加仑/分/(g/加仑)]。

实际用于本发明中的硅铝酸盐离子交换材料可从市场买到, 并且可以是天然材料, 但是最好是合成衍生而得的材料。美国专利US3985669中公开了一种制备硅铝酸盐离子交换材料的方法。可用于此处的优选的合成晶状硅铝酸盐离子交换材料可以是市场商品名为Zeolite A(沸石A)、Zeolite B、Zeolite P、Zeolite X、

Zeolite HS以及这些材料的混合物。在一个特别优选的实施例中，晶状的硅铝酸盐离子交换材料为Zeolite A, 其结构式为



其中x在20-30之间, 特别是27。结构式为 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ 的Zeolite X也是适用的, 而结构式为 $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6]7.5\text{H}_2\text{O}$ 的Zeolite HS也是适用的。

适用的水溶性单聚或低聚羧酸盐助洗剂可以选自广泛的化合物, 但是这些化合物最好具有小于9, 在2-8.5之间更可取, 最好在4-7.5之间的第一羧基的对数酸度常数( $\text{pK}_1$ )。

对数酸度常数应参考平衡



而定, 其中 $\text{A}^-$ 为羧酸盐助洗剂盐的单电离阴离子。

因此稀溶液的平衡常数由下式给出

$$K_1 = \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+][\text{A}^-]}$$

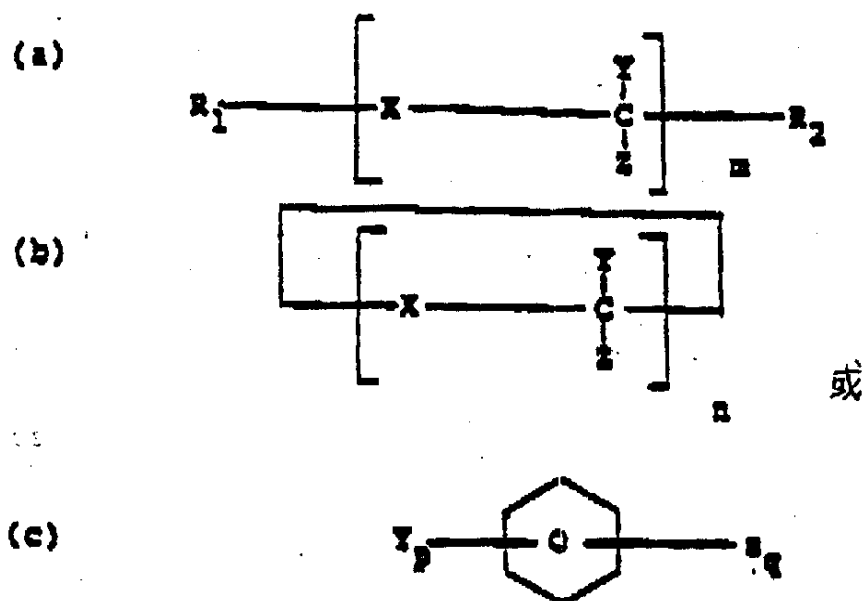
并且 $\text{pK}_1 = \log_{10} K_1$ 。

对本申请的情形而言, 酸度常数是在25 °C和零离子强度的条件下确定的。书本值是在一些条件满足的情况下得到的 (见 Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publication No. 25, the Chemical Society, London): 问题在于

它们是用一根玻璃电极用电势滴定法测定的。

虽然由于成本和性能的原因一般优选单聚羧酸盐，但是羧酸盐或聚羧酸盐助洗剂可以是单聚型的或是低聚类的。

单聚的及低聚的助洗剂可选自通式如下的无环的、脂环的、杂环的及芳族的羧酸盐：

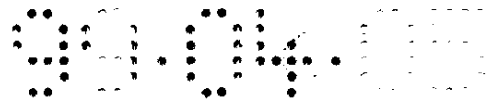


其中 $R_1$ 表示氢、根据需要用羟基、羧基、磺基或膦酰基取代的或接到一个含有多达20个亚乙氧基的聚亚乙氧基部分上的 $C_{1-30}$ 烷基或链烯基； $R_2$ 表示氢、 $C_{1-4}$ 烷基、链烯基或羟烷基，或烷芳基，磺基或膦酰基；

$X$ 表示一个单键；O；S；SO；SO<sub>2</sub>；或NR<sub>1</sub>；

$Y$ 表示氢；羧基；羟基；羧甲氧基；或根据需要用羟基或羧基取代的 $C_{1-30}$ 烷基或链烯基；

$Z$ 表示氢；或羧基；



$m$  为一个1-10之间的整数;

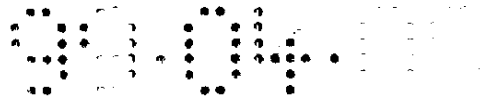
$n$  为一个3-6之间的整数;

$p$ 、 $q$  为一个0-6之间的整数,  $p+q$  在1-6之间; 并且其中,  $X$ 、 $Y$  和  $Z$  中的每一个当在一给定的分子结构式中重复出现时都代表相同的或不同的物质, 并且其中在一分子中  $Y$  或  $Z$  中的至少一个含有一个羧基。

含有一个羧基的适用的羧酸盐包括乳酸、乙醇酸及其比利时专利821368、821369和821370中公开的醚衍生物。含有两个羧基的聚羧酸盐包括琥珀酸、丙二酸、(亚乙二氧基)双乙酸、马来酸、双乙醇酸、酒石酸、丙醇二酸和富马酸的水溶性盐, 以及德国专利申请公开2446686和2446687和美国专利US3935257中公开的醚羧酸盐, 和比利时专利840623中公开的亚硫酰基羧酸盐。含有3个羧基的聚羧酸盐特别包括水溶性的柠檬酸盐、乌头酸盐和柠康酸盐以及琥珀酸衍生物(如英国专利 GB1379241 中公开的羧甲氧基琥珀酸盐、GB1389732中公开的乳氧基琥珀酸盐、GB1389732中公开的氨基琥珀酸盐、荷兰专利申请7205873中公开的氨基琥珀酸盐), 以及氧化聚合羧酸盐材料(如GB1387447中公开的2-氧杂-1,1,3-丙烷三羧酸盐)。

含有4个羧基的聚羧酸盐包括GB1261829中公开的氧化二琥珀酸盐, 以及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。含有磺取代基的聚羧酸盐包括 GB1398421 和 1398422 和 US3936448 中公开的磺基琥珀酸盐衍生物, 以及 GB1082179中公开的磺化热解柠檬酸盐, 另外, 含有膦取代基的聚羧酸盐公开在GB1439000中。

脂环和杂环聚羧酸盐包括环戊烷-顺位, 顺位, 顺位-四羧



酸盐, 环戊二烯五羧酸盐, 2, 3, 4, 5-四氢咪喃-顺位-顺位-二羧酸盐, 2, 2, 5, 5-四氢咪喃-四羧酸酯, 1, 2, 3, 4, 5, 6-己烷-六羧酸盐, 以及多元醇的羧甲基衍生物(例如山梨醇、一缩甘露醇和木糖醇)。芳族聚羧酸盐包括GB1425343中公开的苯六甲酸、1, 2, 4, 5-苯四酸以及邻苯二甲酸的衍生物。

在上述这些材料中, 优选的聚羧酸盐为每分子含有多达3个羧基的烃类羧酸盐, 特别是柠檬酸盐。

单体或低聚体聚羧酸盐螯合剂的母酸和其与这些酸的盐的混合物(如柠檬酸或柠檬酸盐/柠檬酸的混合物)也考虑用作本发明所用的助洗剂体系中的组分。

其它适用的水溶性的有机盐为均聚或共聚的聚羧酸或其盐, 其中聚羧酸包括至少2个被不超过2个碳原子分开而彼此独立的羧基。GB-A-1596756 中公开了后一种类型的聚合物。这些盐例如可以为分子量为2000-5000的聚丙烯酸盐及其与马来酸酐的共聚物, 比如分子量为20000-70000、特别是40000的共聚物。这些材料的通常用量是在制剂重量的0.5-10%之间, 0.75-8%之间更好, 最好在1-6%之间。

虽然由于希望制剂中的亚磷化合物的用量最小因而较不愿优先选用含亚磷化合物的材料, 但是有机膦酸盐和氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)仍可以包括碱金属的乙烷1-羟基二膦酸盐、次氨基1, 3-亚丙基膦酸盐、1, 2-亚乙基二胺四亚甲基膦酸盐及以及二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐。

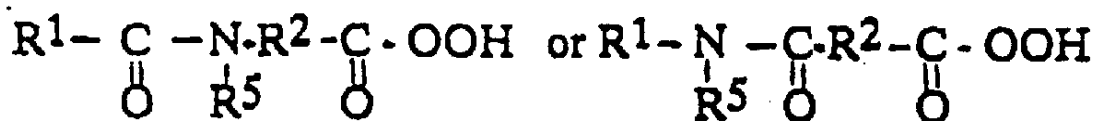
对本发明的制剂而言, 非磷酸盐助洗剂的成分将占制剂重量的15%-80%, 占30%-60%更好。在优选的制剂中; 一种硅铝酸钠(如

Zeolite A) 占助洗剂总重量的20%-60%，一种单体或低聚的羧酸盐占助洗剂总重量的10%-30%，并且一种晶态层状的硅酸盐占助洗剂总重量的10%-65%。在这些制剂中，助洗剂的成分最好还包括多种无机或有机的辅助助洗剂(如碳酸钠和马来酸酐/丙烯酸共聚物)，它们最多可占助洗剂总重量的35%。

可以用多种方式来制备本发明的制剂，以使平衡态相对湿度不超过临界值的30%。当非磷酸盐洗涤助洗剂是一种碱金属硅铝酸盐沸石时，可以通过去除硅铝酸盐沸石中多余的水分来改善制备喷雾干燥的粉末组分中所用的工艺条件，使粉末过干。可以采用的改善工艺条件的措施包括提高喷雾干燥塔中的温度(一般提高约20℃)，和/或加大粉末在塔中的驻留时间(一般加大约20%)。在喷雾干燥的塔中的这种过干的硅铝酸盐沸石表现出干燥剂的性质，并且在成为洗涤制剂中的一个组分时可以起到助洗剂中的干燥剂或“湿沉”的作用，进而降低了全部制剂的平衡态相对湿度。由于这个原因，本发明的制剂中最好使在任何喷雾干燥塔组分中所掺入的任何硅铝酸盐沸石的量达到最大。

不过，一般希望本发明的制剂中所含硅铝酸盐沸石的量不超过喷雾干燥粉末组分重量的35%，最好不超过该重量的40%。决定这种选择的许多因素中的一个因素是，喷雾干燥的粉末易于成为一个重金属自由离子的污染源。

本发明洗涤剂制的第三个必要的组分是至少一种漂白化合物或者这些化合物的混合物，这些化合物在水溶液中提供了一种通式如下的酰胺取代的过氧酸：



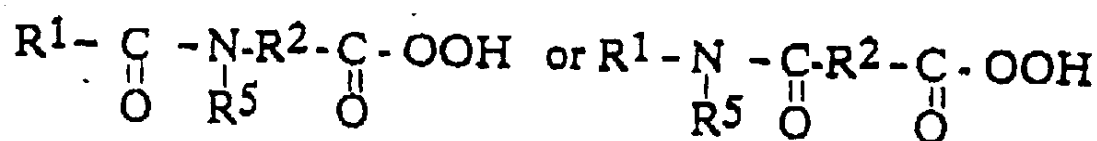
其中R<sup>1</sup>为一种含1至14个碳原子的烷基、芳基或烷芳基; R<sup>2</sup>为一种含1至14个碳原子的亚烷基、亚芳基或亚烷芳基; R<sup>5</sup>为氢或一种含1至10个碳原子的烷基、芳基或烷芳基; R<sup>1</sup>最好含约6-12个碳原子。R<sup>2</sup>最好含约4-8个碳原子。R<sup>1</sup>可以是直链或支链的烷基、及含有分支、取代基或同时含有二者的取代的芳基或烷芳基, 并且可以从合成源或天然源(如动物脂肪)中得到。允许R<sup>2</sup>有类似的结构变异。取代基可以包括烷基、芳基、卤素、氮、硫及其它有机化合物的典型取代基。R<sup>5</sup>最好是氢或甲基。R<sup>1</sup>及R<sup>5</sup>含有的碳原子总数不超过18个。

漂白化合物或其混合物的量在制剂重量的1%-15%之间, 在1%-8%之间更好, 最好在2%-5%之间。

由本发明的漂白化合物在水溶液中所提供的酰胺取代的过氧酸能对织物表面进行有效的及足够程度的漂白, 这样就去除了织物上的斑痕和/或污垢。这些过氧酸对从织物上去除暗色污垢有特效。暗色污垢是在使用或清洗多次后沉积在织物上的, 它们会在白色织物上引起灰色或黄色的垢迹。这些污垢是颗粒物质和油腻物质的混合。

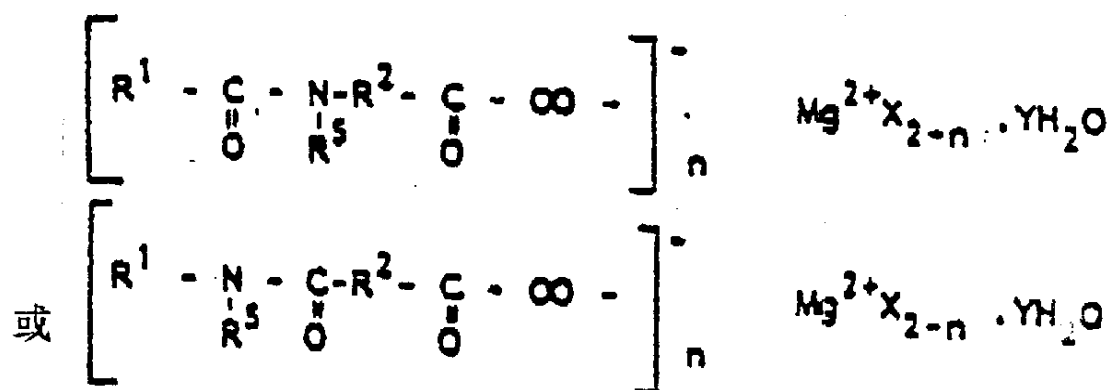
由本发明的漂白化合物在水溶液中提供的酰胺取代的过氧酸在5-85℃(最好是约30℃-约60℃)这样的温度范围内起到有效的漂白作用。这些过氧酸还在很宽的pH值和硬度条件范围内能对有色纤维进行'对颜色无损的'清洗。

本发明漂白化合物优选的例子是通式如下的预聚的过氧酸:



其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>5</sup>如上所述。

可以提供前述的酰胺取代的过氧酸的又一类优选的漂白化合物为通式如下的过氧酸的锰盐:

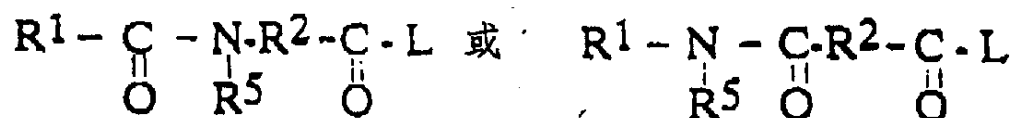


其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>5</sup>与限定过氧酸的那些物质相同, X是一个相容的阴离子, n为1或2, Y在0至约6的范围之间。

这些化合物呈固态。过氧羧酸锰中的活性氧确实存在。这意味着固态的过氧羧酸锰确实可溶或可分散, 用它们可以得到含过氧酸的溶液。当溶液是水溶液时, 并且溶液的pH值调到相同时, 无法区分从一种相应的过氧酸和一种与之等量的锰盐所制备出的溶液。

可以用Hartman的、1984年11月20日公开的US4483781中所述的工艺方法来制备过氧羧酸锰, 这里引入这篇专利供为参考。

可以提供前述的酰胺取代的过氧酸的优选的过氧酸漂白前体(漂白活化剂)为通式如下的酰胺取代的化合物:

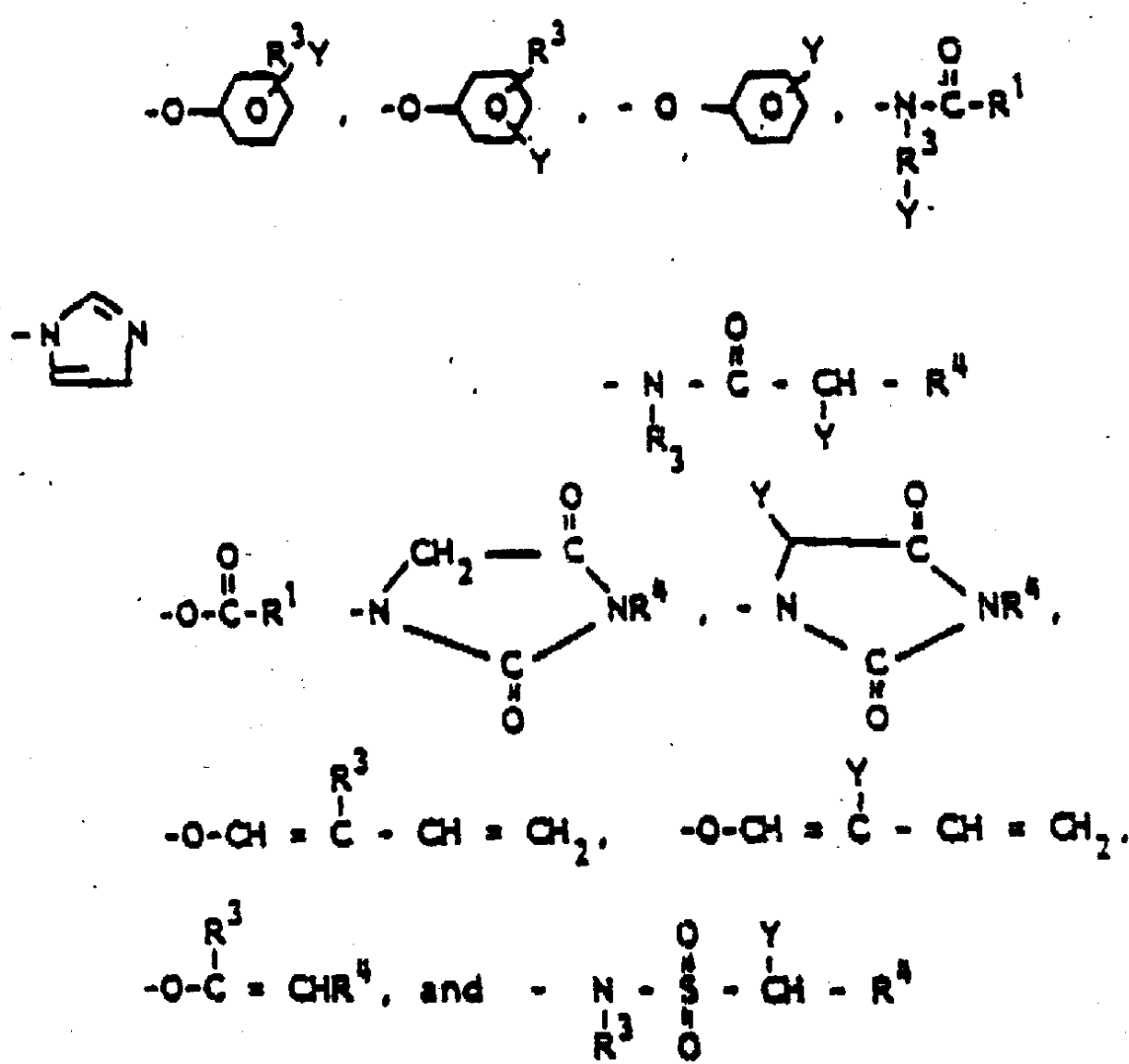


其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>5</sup>与限定过氧酸的那些物质相同, L基本上可以是任何适用的离去基团。离去基团是作为过氢氧化物阴离子对过氧酸漂白前体所造成的亲核冲击的结果而从过氧酸漂白前体离去的任何基团。该过氢氧化物的反应导致了过氧羧酸的形成。过氢氧化物阴离子是当采用这些过氧酸漂白前体化合物时所需的一种适当的氧漂白剂所提供的。氧漂白剂的优选的例子如下所述。

通常, 对适当的离去基团的一个基团而言必须施加电子吸引作用。它还应形成一个稳定的本体以至于反向反应率可以忽略。这样就可促进过氢氧化物阴离子的亲核冲击。

L基必须具有将要发生的在一个最佳的时间范围(如一个清洗周期)反应所需的足够强的反应性。不过, 如果L和反应性太强, 这种活化剂在用于一种漂白制剂中时将难以稳定。虽然已知对这一常规有特例, 这些特性一般会由于带离去基团的共轭酸的pKa值的缘故而同时发生作用。一般来说, 表现出这种性质的离去基团的共轭酸的pKa值在约4至约13的范围之间, 在约6至约11的范围之间更好, 最好在约8-11的范围之间。

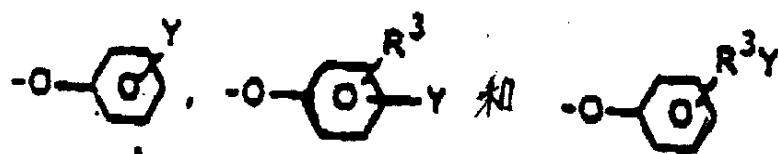
根据本发明这方面的优选的过氧酸漂白前体的通式如上所示, 其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>5</sup>与限定过氧酸的那些物质相同, L选自下列基团:



其中R<sup>1</sup>与限定过氧酸的那些物质相同, R<sup>2</sup>为一种含有约1-8个碳原子的烷基链, R<sup>3</sup>为氢或R<sup>3</sup>, Y为氢或一种加溶基。优选的加溶基为 -SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, -COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>, -SO<sub>4</sub>M<sup>+</sup>, (-N<sup>+</sup>R<sup>2</sup>) X<sup>-</sup>及O N(R<sup>2</sup>), 并且最为优

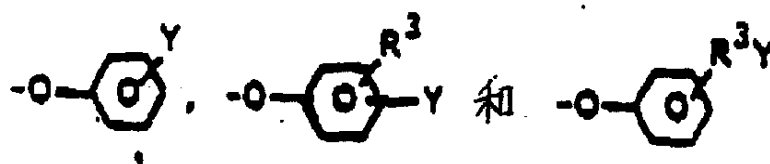
选的是 $-SO_3M^+$ 和 $-COO^-M^+$ , 其中 $R^3$ 为一种含有约1至约4个碳原子的烷基链,  $M$ 为一种使过氧酸漂白前体具有溶解性的阳离子,  $X$ 为一种使过氧酸漂白前体具有溶解性的阴离子。优选的条件为,  $M$ 为一种碱金属、铵或取代的铵阳离子, 最好为钠和钾, 并且 $X$ 为卤化物、氢氧化物、硫酸二甲酯或乙酸酯的阴离子。值得注意的是, 带有一个离去基团(其中不含加溶基)的过氧酸漂白前体在漂白溶液中会很快分散以利于更快地溶解。

在优选的过氧酸漂白前体中,  $L$ 为一个如上所限定的离去基团,  $R^1$ 为一个含有6-12个碳原子的烷基,  $R^2$ 为含有4-8个碳原子的亚烷基,  $R^6$ 为氢,  $L$ 选自结构式如下的基团:



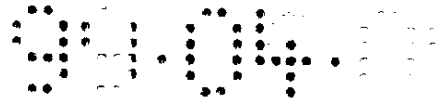
其中 $R^3$ 如上所述, 并且 $Y$ 为 $-SO_3M^+$ 或 $-COO^-M^+$ , 其中 $M$ 如上所述。

在特别优选的过氧酸漂白前体中,  $R^1$ 为含有6-12个碳原子的直烷链,  $R^2$ 为含有4-8个碳原子的直亚烷链,  $R^6$ 为氢, 并且 $L$ 选自下列基团:



其中 $R^3$ 如上所述, 并且 $Y$ 为 $-SO_3M^+$ 或 $-COO^-M^+$ , 其中 $M$ 如上所述。

就本发明而言, 过氧酸漂白化合物可以不采取其他保护措施而直接掺入到洗涤剂中, 但是本发明优选的实施例采用的是材料涂



覆过的形式。虽然可以采用多种涂料,最为价廉的涂料为硅酸钠,其中的 $\text{SiO}_2$ : $\text{NaO}_2$ 比在1.6:1至2.8:1之间,最好为2.0:1,采用水溶液的形式,使硅酸盐固体的量占全部过碳酸盐重量的2%-10%(通常为3%-5%),并最好占漂白化合物重量的2%-5%。也可以使用硅酸锰,并且涂料中还可以包括一种螯合剂(比如前面提到过的螯合剂中的一种)。

现已发现,产品中游离的铁、铜和锰离子的总含量以制剂的重量计应不超过40ppm,并且最好应低于25ppm,以便避免出现对过氧酸漂白化合物的稳定性造成无法接受的负作用。具体地说,以制剂的重量计,游离的铁离子的含量应低于40ppm,低于25ppm更好,最好低于20ppm。

产品中游离的铁、铜和锰离子由于不被结合常数很大的配位体强烈地络合/束缚,所以它们具有足够强的流动性和不稳定性,可以催化产品中过氧酸漂白化合物的分解反应。

一般来说,游离的铁、铜和锰离子是洗涤剂产品中的杂质。这些杂质基本上是随本身含有高含量的自由过渡金属离子杂质的原料组分掺入到产品中而带进产品中的。这些过渡金属离子杂质含量较高的原料组分例如可以是硫酸钠、硅酸钠和碳酸钠。离子杂质在这些原料组分中的含量通常特别高,并且当把这些原料加进到本发明的制剂中时,最好能把这么高的杂质含量降至最低。掺入到本发明制剂中的原料组分中的铁、铜和锰离子杂质的含量应满足下列要求:当把原料掺入到本发明的制剂中时,铁、铜和锰离子的总量以制剂重量计应低于40ppm。

可以把含有被强烈束缚/络合的过渡金属离子的洗涤剂组分掺

入到本发明的制剂中。过渡金属离子被强烈络合的这些组分一般来说不会对制剂中过氧酸漂白化合物的稳定性有任何负作用，在所述的制剂中，金属离子并非易变，因而不会催化漂白剂分解反应。含有被强烈束缚（因而不是游离的）重金属离子的洗涤剂组分的例子包括Cu-EDTA和Mn-porphyrins。Cu-EDTA在298K下的结合常数(Kc)在 $10^{18}$ 的数量级，因此过渡金属离子被强烈络合。

本发明的制剂带可含有附加的漂白组分，这些组分选自：氧漂白剂，过氧酸漂白前体（漂白活性剂）和光敏漂白剂。附加的漂白组分占制剂重量的比例可以为0%-30%。

在用于一般的洗衣用途中的洗衣用洗涤剂组分中希望有这些附加的漂白组分，在所述的用途中，所洗的衣物既包括白色纤维也包括有色纤维。然而在被设计用于有色及染色纤维的‘对颜色无损’洗衣的特定用途的洗衣用洗涤剂的情况下，希望这些制剂不包括附加的漂白组分。

在一种或多种附加的漂白组分为氧漂白剂的情况下，它们占制剂重量的比例为1%-20%，为5%-15%更好，最好为8%-15%。在一种或多种附加的漂白组分是为过氧酸漂白前体的情况下，它们占制剂重量的比例为1%-10%，为2%-6%更好。

氧漂白剂的一种优选的例子是一种固态过碳酸盐漂白剂，通常以钠盐的形式出现。

过碳酸钠为另外一种化合物，其通式为 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ，可以买到的商品为一种晶状固体。绝大多数可以买到的这种材料包括一种低含量的重金属螯合剂，如EDTA、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(HEDP)或

一种氨基膦酸盐,它是在制备过程中被引入的。就本发明而言,过碳酸盐可以不采取其他保护措施而直接掺入到洗涤制剂中,但是本发明优选的实施例采用的是材料涂覆过的形式。虽然可以采用多种涂料,最为价廉的涂料为硅酸钠,其中的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比在1.6:1至2.8:1之间,最好为2.0:1,采用水溶液的形式,使硅酸盐固体的量占全部过碳酸盐重量的2%-10%(通常为3%-5%)。也可以使用硅酸锰,并且涂料中还可以包括一种螯合剂(比如前面提到过的螯合剂中的一种)。

晶状过碳酸盐的粒度范围在350微米至450微米之间,平均粒度约为400微米。涂覆过以后,晶粒大小在400-600微米之间。

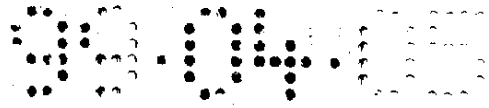
其它适用的氧漂白剂包括有机过氧化氢合尿素,如高硼酸一水合钠及四水合钠、过磷酸钠和过硅酸钠。当然,最为优选的是高硼酸钠盐。

光敏漂白剂包括三价和四价碘化的酞菁的锌和铝盐,由于它们的用量较少,通常为制剂重量的0.0005-0.01%,它们通常掺入到其它材料中作为分散剂。

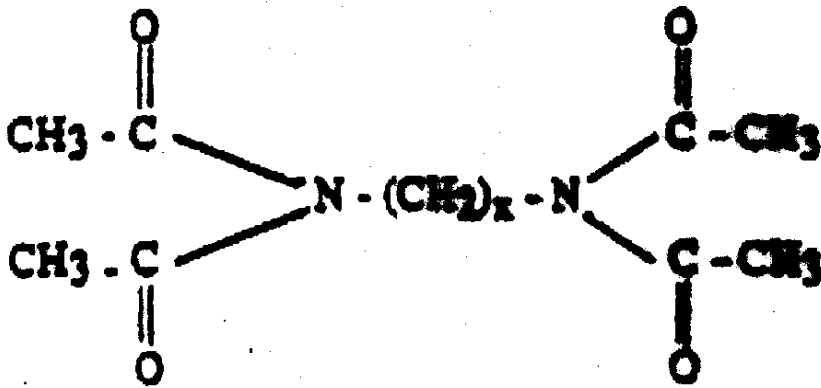
作为本发明附加的漂白组分的过氧酸漂白前体(漂白活化剂)可选自范围很宽的多类物质,并且最好为那些含有一个或多个N-或O-酰基的物质。

适用的类型包括酞、酯、酰胺以及咪唑和脲的酰化了的衍生物,GB-A-1586789中公开了这些类型中适用的材料的例子。最为优选的类型为酯(如GB-A-836988、864798、1147871和2143231所公开的酯)和酰胺(如GB-A-855735和1246338)所公开的酰胺。

作为本发明附加的漂白组分的特别优选的前体化合物为通式如



下的N-, N, N<sup>1</sup>N<sup>1</sup>四乙酰化合物:



其中x可以是0或者是1-6之间的一个整数。

这些化合物的例子包括: x=1的四乙酰甲基二胺(TAMD)、x=2时的四乙酰乙二胺(TAED)、x=6时的四乙酰己二胺(TAHD)。

GB-A-907356中公开了这些化合物和与它们类似的化合物。作为附加的漂白组分的最为优选的过氧酸漂白前体是TAED。掺入的量为制剂重量的1%-10%, 2%-6%更好。

用作本发明制剂中的附加的漂白组分的固态过氧酸漂白前体的熔点大于30°C, 并且最好大于40°C。这些前体通常呈细微的粉末或晶体形状, 其中至少90%重量的粉末的粒度大于150微米。

本发明的制剂还可含有作为任选成分的高达67%的非表面活性剂型非洗涤剂助洗剂组分。抗再沉积剂和污垢悬浮剂、光增白剂、污垢释放剂, 染料和颜料都是这些任选的成分的例子, 并且它们的掺入量可以根据需要而改变。

适用于此处的抗再沉积剂和污垢悬浮剂包括纤维素衍生物, 比如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素, 以及均聚或共聚的聚羧酸及其盐。这类聚合物包括马来酸酐与乙烯、甲基乙烯基

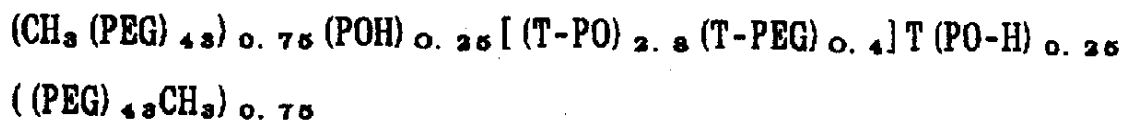
醚或甲基丙烯酸的共聚物,其中马来酸酐占共聚物摩尔百分数的至少20。这些材料的用量通常为制剂重量的0.5%-10%,以0.75%-8%更好,最好为1%-6%。

其它有用的聚合物材料为聚乙二醇,尤其是那些分子量为1000-10000的聚乙二醇,分子量为2000-8000的聚乙二醇更好,最好为分子量为1000-10000的聚乙二醇。这些材料的用量为制剂重量的0.20%-5%,为0.25%-2.5%更好。这些聚合物以及前面提到过的均聚或共聚的聚羧酸盐有助于提高洁白度的保持能力、纤维灰分的沉积以及对在有过渡金属杂质的情况下对粘土、蛋白质和可氧化的污垢的清洗性能。

优选的光增白剂应具有阴离子的性质,例如可以是4,4<sup>1</sup>-双-(2-二乙醇氨基-4-苯胺基-均-三嗪-6-基氨基)芪-2:2<sup>1</sup>二磺酸二钠、4,4<sup>1</sup>-双-(2-吗啉代-4-苯胺基-均-三嗪-6-基氨基)芪-2:2<sup>1</sup>二磺酸二钠、4,4<sup>1</sup>-双-(2,4-苯胺基-均-三嗪-6-基氨基)芪-2:2<sup>1</sup>二磺酸二钠、4<sup>1</sup>,4<sup>11</sup>-双-(2,4-苯胺基-均-三嗪-6-基氨基)芪-2-磺酸单钠、4,4<sup>1</sup>--双-(2-苯胺基--4-(N-甲基-N-2-羟乙基氨基)-对-三嗪-6-基氨基)芪-2,2<sup>1</sup>-二磺酸二钠、4,4<sup>1</sup>--双-(4-苯基-2,1,3-三嗪-2-基)-芪-2,2<sup>1</sup>-二磺酸二钠、4,4<sup>1</sup>双(2-苯基-4-(1-甲基-2-羟乙基氨基)-对-三嗪-6-基氨基)芪-2,2<sup>1</sup>二磺酸二钠以及2(芪基-4<sup>11</sup>-萘并-1<sup>1</sup>,2<sup>1</sup>:4,5)1,2,3-三唑-2<sup>11</sup>-磺酸钠。

用于本发明制剂中的污垢释放剂一般为对苯二甲酸与各种排列的乙二醇和/或丙二醇单元的共聚物或三元聚合物。这些聚合物的例子公开在共同受让的US4116885和4711730以及公开的欧洲专利

申请EP0272023中。EP-A-0272023 中的一个特别优选的聚合物的通式如下:



其中PEG为 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-$ , PO为 $(\text{OC}_3\text{H}_6\text{O})_n$ , T为 $(\text{pCOC}_6\text{H}_4\text{CO})_n$ 。

特定的聚合物材料(如聚乙烯吡咯烷酮)通常分子量为5000-20000,最好为10000-15000,它们还构成了防止在清洗过程中织物之间转移不稳定染料的有用试剂。

另一种任选的成分是一种抑泡剂,例如硅酮和硅石-硅酮的混合物。硅酮一般可用烷基化的聚硅氧烷材料来代表,而硅石一般用的是细末状的硅石,如各种类型的硅石气溶胶和干凝胶以及疏水的硅石。可以把这些材料以颗粒状掺入,其中抑泡剂最好在一种溶于水的或用水可以分散的、基本上非表面活性的洗涤剂不能透过的载体中被释放掺入。另一种情况是,抑泡剂可以在一种液态载体中溶解或分散,并且通过喷到一种或多种其它的组分上而得到使用。

如上所述,有用的硅酮泡控制剂可以包括一种烷基化的硅氧烷(类型如上所述)与固态的硅石的混合物。这样的混合物是通过把硅酮添加到固态硅石的表面而制备出的。一种优选的硅酮泡控制剂用一种用一种疏水的硅烷化的(最好是三甲基硅烷化的)硅石来代表,所述的硅石的粒度在10纳米至20纳米之间,比表面积在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上,硅石与分子量在约500至约200000之间的二甲基硅酮流体细致地混合,硅酮与硅烷化的硅石的重量比在约1:1至约1:1.2之间。

Bartollota等人的US3933672 中公开了一种优选的硅酮泡控制

剂。其它特别有用的抑泡剂为自乳化的硅酮抑泡剂, 公开在1977年4月28日出版的德国专利申请公开DTOS2624126中。这类化合物的一个例子是DC-544, 它可从Dow Corning买到, 是一种硅氧烷/甘油的共聚物。

上述抑泡剂的用量通常在制剂重量的0.001%-0.5%之间, 最好在0.01%-0.1%之间。

掺入的优选方法包括: 或者通过在制剂中的一种或多种主要组分上喷上液体形式的抑泡剂, 或者用另一种方法, 使抑泡剂生成在即将与制剂中其它固态组分混合的、分离的颗粒中。掺入分离颗粒形式的泡沫改善剂还允许夹杂进其它泡沫控制材料, 如C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>脂肪酸、微晶态的蜡及环氧乙烷和环氧丙烷的高分子量的共聚物, 在其它情况下加入这些材料会使基质的分散性变坏。前面提到过的Bartollota等人的US3933672 中公开了形成这些泡沫改善材料颗粒的工艺。

用于本发明中的另一种任选的成分是一种或多种酶。

优选的酶物质包括可从市场买到的、通常掺进洗涤制剂中的淀粉酶、中性和碱性的蛋白酶、脂肪酶、酯酶和杏仁酶。US3519570和3533139中对适用的酶进行了讨论。

也可把纤维柔软剂掺进本发明的洗涤制剂中。这些试剂可以是无机类的, 也可是有机类的。无机柔软剂例如可以是GB-A-1400898中公开的绿粘土。有机纤维柔软剂包括GB-A-1514276 和EP-B-0011340中公开的不溶于水的叔胺。

EP-B-0027527和EP-B-0027528中公开了上述柔软剂与单C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>

四价铵盐的组合。其它适用的有机纤维柔软剂为EP-B-0242919中公开的双长链酰胺。纤维柔软剂体系中附加的有机成分包括EP-A-0299575和0313146中公开的高分子量聚环氧乙烷。

绿粘土的用量以重量计一般为5%-15%，为8%-12%更好，该材料是作为一种干燥的混合组分而加入到配方的其余组分中的。所掺入的有机纤维柔软剂（如不溶于水的叔胺或双长链酰胺材料）的量以重量计在0.5%-5%之间，一般在1%-3%之间，同时所加入的高分子量的聚环氧乙烷材料和水溶性的阳离子材料的量以重量计在0.1%-2%之间，通常在0.15%-1.5%之间。对一部分制剂由喷雾干燥而成的情形而言，虽然在某些情况下将这些材料作为干燥的混合颗粒加入或者将它们做为熔融的液体喷在制剂中其它固态组上更为方便，但也可以把这些材料加入到被送入喷雾干燥塔的水浆中。

本发明制剂的一个特点是：与传统的洗衣用洗涤制剂相比，它们的密度更高。这样的高密度制剂就是人们所知的浓缩产品，其特征在于其堆积密度至少为650g/升，至少为700g/升更好，更为优选的是该密度超过800g/升。堆积密度可用带一个简单的漏斗和杯状物的装置测得，所述的装置由一个固定地模塑在一个底座上的锥形漏斗构成，并且在其较低处的末端带有一个档板阀，该阀可使漏斗中待排空的内容进入一个设置在漏斗下并与之轴向对准的筒形杯。漏斗高130mm，在其相应的上端和下端处的内径分别为130mm和40mm。安装时使较低端高出底座的上表面140mm。杯的总高度为90mm，内侧高87mm，并且内径为84mm，其额定容积为500ml。

为进行测量，用手工倾倒法向漏斗中装入粉末，档板阀打开，使



粉末装满杯子。将装满的杯子移离框架,并且用一个直边的工具(如一把刀子)刮过杯子的上部边缘,使多余的粉末从杯子中移走。称量装满的杯子的重量,并且将所得粉末的重量值加倍,这样就得到了单位为g/升的堆积密度值。根据需要重复数次测量。

本发明制剂的另一个特点是,制剂中掺入了至少一种多成分组分,也就是说,制剂不包括仅由于混单独的成分制成的制剂。将每种单独的成分干混制成的制剂一般多粉尘,溶解得慢,而且易于结块,并且储存中的颗粒流动性较差。

为满足对上述堆积密度和组分内容的要求,可以用多种方法来制备本发明的制剂,这些方法包括干燥混合、喷雾干燥、附聚法和粒化法,并且优选的方法涉及将上述方法组合起来的组合方法。一种制备制剂的优选方法涉及将喷雾干燥法在一个高速混合器中的附聚法和干燥混合法组合起来的组合方法。

本发明优选的洗涤制剂包括至少两种颗粒状多成分组分。第一种组分占制剂重量的至少15%,通常在25%-50%之间,不过最好不低于35%,并且第二种组分占制剂重量的1%-50%,最好占10%-40%。

第一种组分由一种颗粒组成,颗粒中一种阴离子表面活性剂占粉末重量的0.75%-40%,并且一种或多种无机和/或有机盐占粉末重量的99.25%-60%。颗粒可以呈任何适当的形状,如团粒状、雪片状、小球状、丸状或针状,不过最好为粒状。团粒本身可以用盘或转筒附聚法或者由串联混合器形成的附聚体,不过通常是用使多种成分的水浆在能够去除大部分水份的热气流中雾化的方法制备而出的喷雾干燥的颗粒。然后对喷雾干燥的团粒进行密实化操作(如用高

速切割混合器和/或压实滚轧机进行密实), 以提高团粒在再附聚前的密度。为示范方便起见, 在下面的叙述中, 把第一种组分视为一种喷雾干燥的粉末。

现已发现, 适用于第一种组分的阴离子表面活性剂可以是可缓慢溶解的直链烷基硫酸盐, 其中烷基中平均有16-22个碳原子; 也可以是直链的烷基羧酸盐, 其中烷基中平均有16-24个碳原子。

两类表面活性剂中的烷基最好都是从天然的脂肪(如动物脂肪)中衍生而来的。短链的烷基硫酸酯或羧酸酯效果较差, 因为它们会使第一种组分在溶解过程中形成块状凝胶, 所述的酯中的烷基是从由各种烷基部分的混合物组成的源中衍生而来的, 40%以上的所述的烷基部分含有14个或更少的碳原子。

形成第一种组分的喷雾干燥的粉末中的阴离子表面活性剂占重量的0.75%-40%, 通常占2.5%-25%, 占3%-20%更好, 最好占重量的5%-15%。可以把水溶性的表面活性剂(如直链的烷基苯磺酸盐或C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>烷基硫酸盐)加入到喷雾干燥的粉末中, 或者随后用喷雾法将它们喷进干燥的粉末中。

喷雾干燥粉末的其它主要成分为能够为团粒提供晶格结构的一种或多种无机或有机盐。无机和/或有机盐可以是水溶性的, 也可以是不溶于水的, 后一类包括不溶于水的助洗涤剂的全部或主要部分, 此时这些盐构成助洗涤剂成分的一部分。适用的水溶性的无机盐包括碱金属的碳酸盐和碳酸氢盐。在硅铝酸盐不做为部分喷雾干燥组分的情况下, 碱金属的硅酸盐而不是晶态层状的硅酸盐也可共存于喷雾干燥的团粒中。

不过,就本发明而言,优选的情况是,水溶性的硫酸盐(特别是硫酸钠)应占制剂重量的2.5%以上。最好硫酸钠不作为一个独立的成分加入进来,它作为副产物(如与硫化的或碘化的表面活性剂)加入时的加入量应降至最低。

当一种硅铝酸盐沸石构成助洗涤剂的全部成分或部分成分时,最好它不是用干燥-混合法直接加入到其它组分的,而是掺入到多成分组分中。当沸石掺进喷雾干燥的团粒中时,任何硅酸盐都不应成为喷雾干燥团粒的一部分。在这些情形中,可以通过几种方式来掺入硅酸盐,如通过制备一种分立的含硅酸盐的喷雾干燥的颗粒,或者通过把硅酸盐掺入到其它成分的附聚体中,或者最好通过把硅酸盐作为一种干燥的混合固态成分而掺入进去。

第一种组分还可包括多达15%重量的零散的成分,比如增白剂,抗再沉积剂及重金属螯合剂。当第一种组分是一种喷雾干燥的粉末时,通常需进行干燥,使水份含量占喷雾干燥粉末重量的7%-11%,最好为8%-10%。用其它工艺方法(如附聚法)所制备出的粉末的水份含量可以较低,并且可以在1-10%之间。

第一种组分的粒度是通常的,并且最好不超过重量的5%的粉末的粒度应大于1.4mm,而不超过重量的10%的粉末的最大尺度应低于0.15mm。优选的情况是,至少占粉末重量的60%(并且最好至少80%)的部分的粒度在0.7mm-0.25mm之间。对喷雾干燥的粉末而言,从喷雾干燥塔中出来的颗粒堆积密度通常在540-600g/升,并且采用进一步的工艺步骤(如在一个高速切割/混合器磨碎后进行压紧)还可以进一步提高堆积密度。另一种方法是,采用喷雾干燥法以外的工艺

方法直接制备出高密度的颗粒。

本发明优选的制剂中的第二种组分是含有一种水溶性表面活性剂的另一种多成分颗粒。

该组分可以是阴离子、非离子、阳离子或半极性型的材料，或者是这些材料中任何几种的混合物。前面列举了适用的表面活性剂，但是优选的表面活性剂为 $C_{14}$ - $C_{15}$ 烷基硫酸盐、直链的 $C_{11}$ - $C_{15}$ 烷基苯磺酸盐及脂肪类 $C_{14}$ - $C_{15}$ 甲酯磺酸盐。

第二种组分可以呈任何适当的外形，如可以是可喷雾干燥或非喷雾干燥附聚而成的雪片状、小球状、丸状、针状、带状或团粒状。虽然在理论上第二种组分可完全由一种水溶性的表面活性剂组成，实际上需加入至少一种有机或无机盐以利于制备。这就使颗粒具有一定程度的结晶度及令人满意的流动性，并且所加入的盐可以是第一种组分中所存在的任何一种或几种有机或无机盐。

对第二种组分的粒度范围的要求不严，但当与第一种组分混合时应使之不与第一组分离。因此不足5%重量的颗粒的粒度应大于1.4mm，而多于10%的颗粒的最大粒度应小于0.15mm。

第二种组分的堆积密度由其制备方式决定。不过，第二种组分的优选形式是一种机械混合的附聚体，它可以通过加入干燥的成分或与凝结剂一起加入到一个盘状凝结器、Z叶片混合器中，或者最好加入到一个串联式混合器（如 Schugi (Holland) BV, 29 Chromstraat 8211 AS, Lelystad, Netherlands 和 Gebruder Lodige Maschinenbau GmbH, D- 4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Postfach 2050 F. R. G制备的混合器）。采用

该装置, 第二种组分的堆积密度可以达到650g/升-1190g/升之间, 最好在750g/升-850g/升之间。

优选的制剂包括第二种组分中的碱金属碳酸盐, 其含量为制剂重量的3%-15%, 为制剂重量的5%-12%更好。这将使第二种组分中碳酸盐的含量处于制剂重量的20%-40%之间。

第二种组分中的一种特别优选的成分也是一种前面所述的、合成沸石类型的水合的不溶于水的硅铝酸盐离子交换材料, 该材料占第二种组分重量的10%-35%。通过这种方式所掺入的不溶于水的硅铝酸盐材料的量占制剂重量的1%-10%, 最好占制剂重量的2%-8%。

在制备第二种组分的一种工艺过程中, 表面活性剂盐是在一个串联式混合器中原位制备出的。在一个连续的高速捏和机(如一种Lodige KM混合机)中, 将表面活性剂的液态酸式加入到颗粒状无水碳酸钠与水合的硅铝酸钠的混合物中, 并在保持混合物的颗粒性质的前提下使之中和以形成表面活性剂盐。所得附聚的混合物构成了第二种组分, 然后把它加入到产品的其它组分中。在此工艺过程的一个变型中, 表面活性剂盐被预先中和并作为一种粘性浆料加入到其它成分的混合物中。在此变型中, 混合物的作用仅仅是附聚各种成分以构成第二种组分。

在一个特别优选的制备本发明制剂的工艺过程中, 在与其余组分捏和之前, 将包括第一种团粒状组分的喷雾干燥产物的一部分移开, 并用一种低浓度的非离子型表面活性剂喷于其上。用上述的优选工艺制备第二种团粒状组分。然后将第一种和第二种组分与其它干燥的混合成分(如任何羧酸盐螯合剂、过碳酸钠漂白剂、漂白活

性剂、能释放污垢的聚合物、常规的或晶态层状的硅酸盐以及酶) 送到一个传送带上, 该传送带将这些材料送到沿水平方向旋转的转筒中, 香料和硅酮抑泡剂喷到产物上。在特别优选的制剂中, 还采用一种转筒混合工艺, 其中引入一种低含量的(约占重量的2%) 粉碎得很细的晶状材料以提高密度并改进团粒的流动性。不过, 这种材料不能是一种硅铝酸盐沸石助洗剂, 因为现已发现, 沸石助洗剂在分立的颗粒状产物中会对过碳酸盐的稳定性有不利的影响。

本发明的制剂还可得益于一个传送系统, 该系统在清洗循环的起始向一个自动清洗机的转筒中提供瞬间局域高浓度产品, 因而还可避免与机器的管道或池中产品损失相联系的一系列问题。

把一个袋或容器中的制剂加入转筒中是非常容易做到的, 在清洗循环的一开始响应于搅动, 因温度提高的或者因浸没到转筒中的洗涤用水中, 制剂就会很快地从袋式容器中释放。另一种情况是, 洗衣机本身(比如通过入口门中的分配部件), 允许制剂直接加入到转筒中。

通常对由封在一个袋或容器中的洗涤制剂所组成的产品的设计应注意使容器的整体性保持在干燥状态下, 以防止其中的内容在干燥的状态下外溢, 但当暴露在洗涤环境下(通常是在浸入到一种水溶液中)时易于使容器中的内容释放出来。

通常容器是柔软的, 如是一个袋或盒。袋可以是涂了一种不透水的保护材料以保护其中内容的纤维结构, 如欧洲专利申请 EP0018678 中公开的袋。或者容器也可以是如欧洲专利申请 EP0011500、0011501、0011502和0011968中公开的、由一种不溶于

水的合成聚合物材料构成的，带有一个边缘封口或密封罩以防止其在含水介质中破裂的容器。

在袋或容器类产品中的一个变型中，采用了叠层产品，其中用一种制剂浸渍或涂覆一个中间的柔软层，然后在其上制做一个或多个外层以使之具有一种类似纤维的美学效果。可以把各层都密封起来以便在使用的过程中保持连接或者使各层在与水接触时保持独立以利于涂覆或浸渍材料的释放。

一种可供选择的叠层形产品包括一个压纹的或变形的层以形成一系列盒状容器，在每个盒状容器中都沉积了具有可测出量的洗涤剂组分，使一个第二层重叠在第一层上，并在两层相连的盒状容器之间的那些区域将叠层密封起来。各种组分可以颗粒状、浆状或熔化状沉积下来，并且所述的叠层应该防止盒状容器的内容在加入到水中之前外溢出来。

各层可以彼此独立，或者也可以在与水接触时彼此保持连接，对其唯一的要求是：该结构应能使盒状容器中的内容快速释放进溶液中。对每单位衬底面积的盒状容器的数量可以进行选择，不过通常应在每平方米500-25000之间。

可用于本发明这方面的柔软叠层的适用材料除了其它材料之外还包括泡沫材料、纸和纺织面或非织布。

不过，实施本发明工艺过程的优选的方式为：通过一个可重复使用的分配装置将制剂引入包围了转筒中纤维的液体中，所述的分配装置具有多个能透过液体但不能透过固态制剂的壁。

公开号为EP0343069 & 0343070 的欧洲专利申请公开了这类装

置。后一个申请公开了一种装置，它包括一个由一个限定了一个孔的支持环延伸而出的、袋状的柔软的套，所述的孔允许向袋内加进一个清洗循环中足够一个清洗循环所用的产品。一部分清洗介质流过该孔而进入袋内，并溶解了产物，然后所形成的溶液向外通过该孔而进入到清洗介质中。支持环带有一个遮栏装置，以防止湿的、未溶解的产品外溢，此装置一般包括从一个呈辐条轮形状的中央凸台开始沿轴向延伸的多个壁，或者包括一种与之类似的结构，其中这些壁呈螺旋形。

本发明可以用下列非限定性的例子来示意，其中除另有说明外，所有的百分比都是以重量为单位。

在洗涤制剂中，下列缩写的化合物意义如下：

- |                     |  |
|---------------------|--|
| C <sub>12</sub> LAS | : 直链C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸钠   |
| TAS                 | : 牛脂醇硫酸钠   |
| TAE <sub>n</sub>    | : 每摩尔醇用n 摩尔环氧乙烷的乙氧基化的牛脂醇   |
| 45E7                | : 一种C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> 占优势的、与平均为7摩尔的环氧乙烷缩合的直链伯醇  |
| 硅酸盐                 | : 无定形硅酸钠(通常接着给出的是SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O的比值)  |
| 碳酸盐                 | : 无水碳酸钠  |
| CMC                 | : 羧甲基纤维素钠  |
| 沸石A                 | : 通式为Na <sub>12</sub> (AlO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ·27H <sub>2</sub> O的水合硅铝酸钠, 它具有主要的粒度(范围为1-10微米) |

- 柠檬酸盐 : 二水柠檬酸三钠
- 光敏漂白剂 : 三磺化的锌酞菁
- MA/AA : 1:4的马来酸/丙烯酸的共聚物, 平均分子量约为80000
- 过硼酸盐 : 标准通式为 $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的四水过硼酸钠
- 酶 : Novo Industrie AS 出售的混合的解蛋白的和解淀粉的酶
- 增白剂 : 4,4'-双(2-吗啉代-4-苯胺基-均-三嗪-6-基氨基)芪-2:2'-二磺酸钠
- DETPMP : Monsango出售的二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸), 商品名为Dequest 2060
- 混合的抑泡剂 : 25%的熔点为50℃的石蜡, 17%的疏小硅石, 58%的石蜡油
- NAPAA : 壬基酰氨基过氧己二酸
- 铁, 锰, 铜 : 游离的重金属离子污染水平
- 硫酸盐 : 硫酸钠

#### 例1

用重量为单位的下列组分来制备洗涤剂产品。本发明的产品B以产物A为对照产品:

	A	B
C <sub>12</sub> LAS	6.80	6.80
TAS	2.20	2.20

45E7	3.26	3.26
TAE11	1.00	1.00
沸石A	22.18	22.18
硅酸盐, $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=2.0:1$	3.50	3.50
柠檬酸盐	8.00	8.00
MA/AA	4.70	4.70
碳酸盐	16.50	16.50
过硼酸盐	10.00	10.00
NAPAA	2.00	2.00
DETPMP	0.19	0.19
酶	1.40	1.40
CMC	0.48	0.48
光敏漂白剂	20ppm	20ppm
增白剂	0.24	0.24
混合的抑泡剂	0.49	0.49
香料	0.43	0.43
其它材料	2.40	2.40
水份 *	6.00	<4.00
铁	20.5ppm	20.5ppm
锰	2ppm	2ppm
铜	2ppm	2ppm
硫酸盐	最多为1.00	最多为1.00
密度 g/升	700	700

\*'水份':对产品A而言指自由的和束缚的水份,对产品B而言基本上指束缚的水份。

可以把喷雾干燥、附聚和干燥混合工艺组合起来来制备产物A。喷雾干燥粉末的一种制备方法是:加入所有的TAS、大约四分之一的LAS、所有的马来酸酐/丙烯酸共聚物、DETPMP、CMC和增白剂以及大约80%的沸石助洗剂。喷雾干燥产物通过一个Lodige KM型高速混合/切割器,然后将非离子的45E7喷到团粒的表面,然后将处理过的团粒送上一条传送带。然后将剩余的LAS和沸石块与大约30%的碳酸盐一起送进Lodige KM型高速混合机内进行加工,以形成附聚颗粒,然后将这些附聚颗粒送上传送带。同时也将其它干燥的固态成分(即柠檬酸盐、硅酸盐与剩余的碳酸盐)送入传送带。最后在一个混合转筒中对混合过的颗粒施行一种低强度捏合工艺,同时将香料和抑泡剂喷在颗粒上,以生成一种无漂白剂产物。

然后将该无漂白剂产物分成两等分。向第一份无漂白剂产物中加入颗粒活性为35%-50%的过硼酸盐和NAPAA。含多个颗粒的这些含NAPAA还含有起加工/填充剂作用的硫酸钠和少量的LAS,其外形象挤压过的小球。该产物(称之为产物A)的平衡态相对湿度(测量方法如上所述)为34%。

然后将第二份无漂白剂产物在一个60℃的真空炉中放置18小时,同时排出产物中的自由水汽以使产物中的总水汽含量下降2-3%。向处于这种状态的无漂白剂产物中加入象产物A一样的过硼酸盐和含NAPAA,使本发明的产物B的平衡态相对湿度为20%。

然后将产物A和B分别放入蜡封的叠层纸板箱中, 在32℃和80%相对湿度的条件下储存, 并且在0、2、4、6和8星期后测量产物中剩余的、未分解的过氧酸 (NAPAA) 的量。据信在上述条件下储存4星期至少相当于在南欧夏季条件下储存6个月。

现在叙述对产物中剩余的、未分解的过氧酸 (NAPAA) 的量的测量方法。用一个Pascal取样装置取一份10g的样品, 并且用下述的标准硫代硫酸盐/碘分析方法分析样品中NAPAA的含量。对每个样品数据重复这同样的步骤, 直到得到表示NAPAA含量值的一致结果。

硫代硫酸盐/碘分析方法是一种用来确定产物中过氧酸含量的众所周知的方法。将10g样品溶解在60ml醋酸中, 并且在一个热板上搅拌5分钟。然后将此溶液漂清进一个含有500ml温度为20℃的蒸馏水的烧杯中, 并且以每分钟180转的角速度至少搅拌2分钟以确保均匀混合。取出一个10ml的等分试样, 放进一个含有15ml醋酸和10ml水(通过放置于一个冰浴使之大约处于0℃)的滴定烧杯中。在滴定前将5ml 1%的碘化钾加进此滴定烧杯的内容中。采用标准的硫代硫酸盐/碘分析方法, 用0.002N的硫代硫酸钠滴定此溶液。

下面的结果用所存NAPAA的原始量的%来表示。在95%可信度下含量的误差限度不超过±6%。

	2星期	4星期	6星期	8星期
A	88	57	35	12
B	100	87	72	56

可以看出, 本发明的产物B在所述的储存条件下呈现出令人满意的过氧酸稳定性, 而对照产物A的过氧酸 (NAPAA) 稳定性无法令人满意。