[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[6]
C11D 3/39
C11D 3/32

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97180503.2

[43]公开日 1999年12月29日

[11]公开号 CN 1239988A

[22]申请日 97.10.10 [21]申请号 97180503.2
[30]优先权
[32]96.10.15 [33]US [31]60/028,123
[32]97.2.19 [33]US [31]60/038,222
[86]国际申请 PCT/US97/18568 97.10.10
[87]国际公布 WO98/16609 英 98.4.23
[85]进入国家阶段日期 99.6.10
[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 G·S·米拉克勒 K·L·科特
R·R·戴克斯特拉 S·夏拉

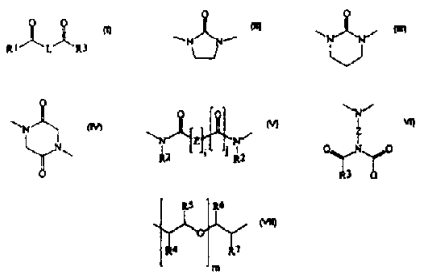
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠 周慧敏

权利要求书4页 说明书48页 附图页数0页

[54]发明名称 不对称漂白活化剂和使用它们的组合物

[57]摘要

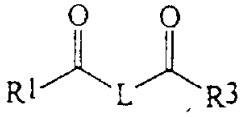
提供具有通式(Ⅰ)的不对称漂白活化剂,其中L是选自式(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)、(Ⅴ)和(Ⅵ)的离去基团,其中j是0或1和另外,当j是0时,i是0,和当j是1时,i是0或1。间隔基Z,当存在时,选自于C_2-C_{16}直链或支链的、取代或未取代的烷基、烷芳基、芳烷基、芳基和(Ⅶ),其中m=1—10,和R^4-R^7各自选自H和CH_3,其中G可以是R^1或R^3;R^1是C_7-C_{13}直链或支链的饱和或不饱和的烷基,优选C_7-C_{11}直链或支链的饱和烷基,R^2各自:选自C_1-C_8直链或支链的饱和或不饱和的烷基、烷芳基、芳烷基和芳基,优选C_1-C_4直链饱和烷基,和R^3是C_1-C_4直链或支链的饱和或不饱和的烷基。优选的化合物包括这样的化合物,当R^1是C_7-C_{11}直链或支链饱和烷基和当最优选R^1是C_8或C_9饱和烷基时,R^2(当存在时)和R^3是CH_3。还提供包含不对称漂白活化剂的漂白添加剂和漂白组合物以及清洗织物的方法。



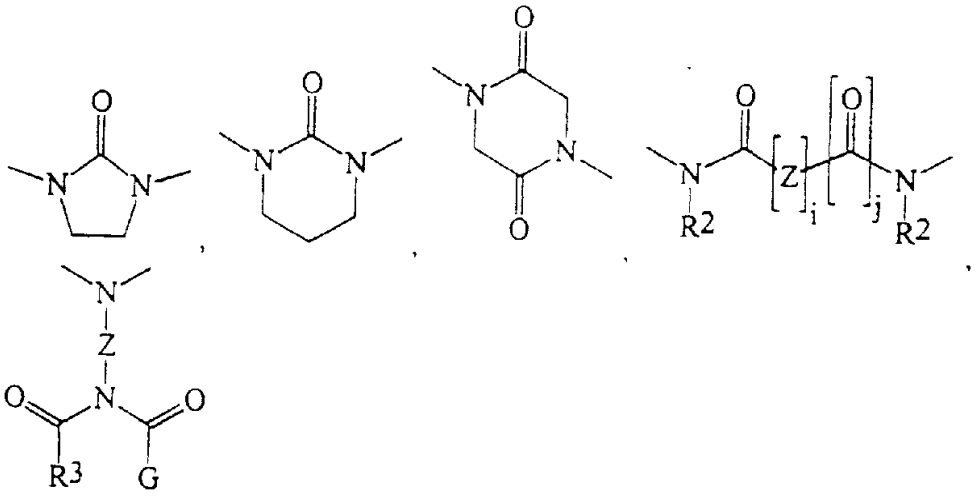
ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

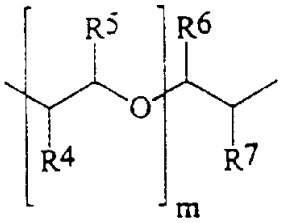
1.具有下式的漂白活化剂化合物，



L是选自以下的离去基团，



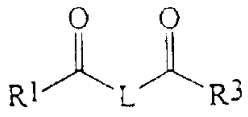
其中j是0或1和另外，当j是0时，i是0，和当j是1时，i是0或1。间隔基Z，当存在时，选自于C_2-C_{16}直链或支链的、取代或未取代的烷基、烷芳基、芳烷基、芳基和基团



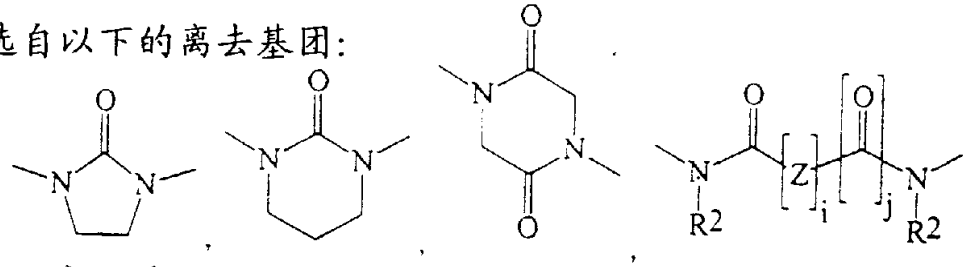
其中m=1－10，和R^4-R^7各自选自H和CH_3，其中G可以是R^1或R^3；R^1是C_7－C_{13}直链或支链的饱和或不饱和的烷基，优选C_7－C_{11}直链或支链的饱和烷基，R^2各自选自C_1－C_8直链或支链的饱和或不饱和的烷基、烷芳基、芳烷基和芳基，优选C_1－C_4直链饱和烷基，和R^3是C_1－C_4直链或支链的饱和或不饱和的烷基。

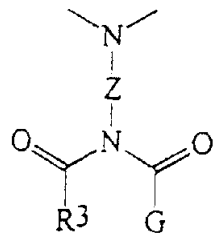
2. 一种漂白添加剂组合物，其包含

i)按组合物的重量计，约0.1 %－70 %具有下式的不对称漂白活化剂：

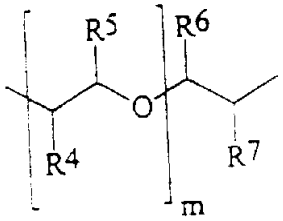


L 是选自以下的离去基团:





其中 j 是 0 或 1 和另外，当 j 是 0 时， i 是 0，和当 j 是 1 时， i 是 0 或 1。间隔基 Z，当存在时，选自于 C_2-C_{16} 直链或支链的、取代或未取代的烷基、烷芳基、芳烷基、芳基和基团

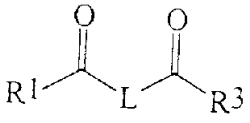


其中 m=1 - 10，和 R^4-R^7 各自选自 H 和 CH_3，其中 G 可以是 R^1 或 R^3；R^1 是 C_7 - C_{13} 直链或支链的饱和或不饱和的烷基，优选 C_7 - C_{11} 直链或支链的饱和烷基， R^2 各自 选自 C_1 - C_8 直链或支链的饱和或不饱和的烷基、烷芳基、芳烷基和芳基，优选 C_1 - C_4 直链饱和烷基，和 R^3 是 C_1 - C_4 直链或支链的饱和或不饱和的烷基;

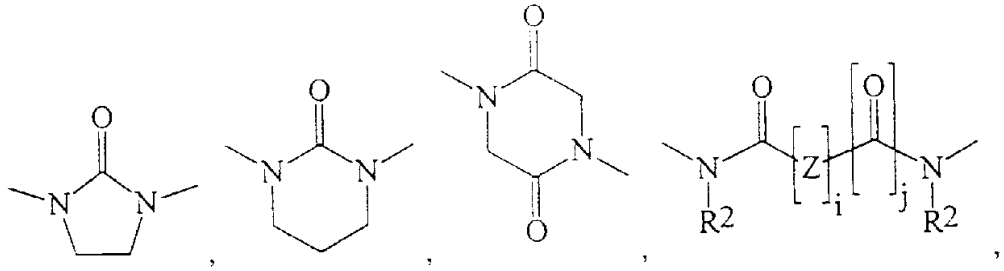
ii)按组合物重量计，约 0.1 % - 99.9 % 常规添加剂组分。

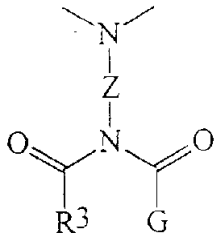
3. 一种漂白组合物，其包含

i)按组合物的重量计，约 0.1 % - 70 % 具有下式的不对称漂白活化剂:

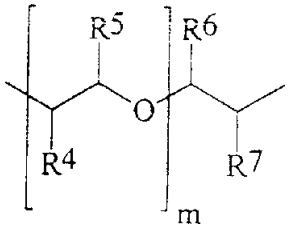


L 是选自以下的离去基团:





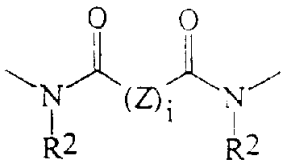
其中 j 是 0 或 1 和另外，当 j 是 0 时， i 是 0，和当 j 是 1 时， i 是 0 或 1。间隔基 Z，当存在时，选自于 C_2-C_{16} 直链或支链的、取代或未取代的烷基、烷芳基、芳烷基、芳基和基团



其中 m=1 - 10，和 R^4-R^7 各自选自 H 和 CH_3，其中 G 可以是 R^1 或 R^3；R^1 是 C_7 - C_{13} 直链或支链的饱和或不饱和的烷基，优选 C_7 - C_{11} 直链或支链的饱和烷基，R^2 各自 选自 C_1 - C_8 直链或支链的饱和或不饱和的烷基、烷芳基、芳烷基和芳基，优选 C_1 - C_4 直链饱和烷基，和 R^3 是 C_1 - C_4 直链或支链的饱和或不饱和的烷基；

ii)按组合物重量计，约0.1％ - 70％过氧化氢源。

4. 权利要求1-3任一项的漂白活化剂化合物，其中离去基团L是



和R^2是C_1-C_4直链饱和烷基。

5. 权利要求1-4任一项的漂白活化剂化合物，其中R^1是C_7-C_{12}直链或支链饱和烷基，和R^2（当存在时）是C_1-C_4直链饱和烷基。

6. 权利要求1-5任一项的漂白活化剂化合物，其中R^1、R^2（当存在时）和R^3中碳原子总数少于19。

7. 任一权利要求1-6所要求的组合物，其中所述常规添加剂组分包括选自非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂和它们的混合物的表面活性剂。

8. 任一权利要求1-7所要求的组合物，其中所述表面活性剂是非离子表面活性剂。

9. 任一权利要求1-8所要求的组合物，其中所述常规添加剂组分选自螯合剂、聚合污垢解脱剂、过氧化氢源、漂白催化剂、酶、助洗剂和它们的混合物。

10. 任一权利要求1-9所要求的组合物，其中所述漂白添加剂是液体形式并包含0.1%-60%重量乳化体系或增稠体系。

11. 任一权利要求1-10所要求的组合物，其中所述乳化体系的HLB值在7-15范围。

12. 任一权利要求1-11所要求的组合物，其中所述组合物被配制成所述漂白活化剂在基质中的微乳状液，其包含水、所述漂白活化剂、过氧化氢源和包含非离子表面活性剂的亲水表面活性剂体系。

说　明　书

不对称漂白活化剂和使用它们的组合物

发明领域

本案涉及不对称漂白活化剂和使用它们的组合物和方法。本案特别涉及使用不对称漂白活化剂的液体和颗粒形式的漂白添加剂和漂白组合物。所述活化剂特别适用于洗衣、自动洗餐具和硬表面清洗组合物。

发明背景

在宽范围的使用条件下能有效地从织物上去除各种污垢和污渍的漂白组合物的配制，对于洗衣洗涤剂工业来说存在相当大的挑战性。硬表面清洗组合物和自动洗餐具洗涤剂组合物（ADD）的配方师还面临着各种挑战，希望这些清洗组合物能有效地清洗和消毒通常载有重垢情况下的餐具。由于在世界许多地区限制使用例如磷酸盐助洗剂有效组分的立法，因此，关于配制确实有效的清洗和漂白组合物的挑战性已加剧。

氧漂白剂例如过氧化氢在近些年来在家用和个人护理产品中已日益流行，以促使污渍和污垢的去除。由于漂白剂具有去污渍、清洁灰暗织物、增白和消毒性质，因而是特别合乎需要的。已发现氧漂白剂在洗衣产品例如洗涤剂，在自动洗餐具产品和硬表面清洗剂中能特别接受。但是，氧漂白剂它们的功效略受限制。一些频繁遇到的缺陷包括织物和表面上的颜色损失。此外，氧漂白剂倾向非常依赖于温度变化率。因此，它们所用于的溶液越冷，漂白作用的效率越低。为了使氧漂白剂在溶液中有效，一般需要温度超过 60 ℃。

为了解决上述的对温度变化率的依赖性，已开发了一类称为“漂白活化剂”的化合物。漂白活化剂，一般是具有离去基团例如氧苯磺酸盐的可过水解的酰基化合物，它们与活性氧基团，一般是过氧化氢或其阴离子反应，形成更有效的过氧酸氧化剂。就是这种过氧酸化合物然后能氧化带污渍或污垢的底物。但漂白活化剂也略依赖于温度。漂白活化剂在约 40 ℃ - 60 ℃的温水中更有效。在低于约 40 ℃的水中，过氧酸化合物损失了它的一些漂白功效。

在现有技术中已公开了许多物质作为有效的漂白活化剂。一种宽范围使用的漂白活化剂是四乙酰乙二胺（TAED）。TAED 具有有效的亲

水清洗力，特别是对于果汁污渍，但对于疏水污渍例如由人体油产生的污秽的黄色污渍，TAED 的性能受到限制。另一类活化剂例如壬酰氧基苯磺酸盐（NOBS）和一般包含长链烷基部分的其它的活化剂是疏水性的，对污秽污渍具有优良的性能。但是，开发的许多疏水活化剂证明对亲水污渍有有限的性能。

因此不断地寻找更有效的活化剂物质，特别是对于亲水和疏水污垢和污渍具有满意性能的那些活化剂。改进的活化剂物质应当是安全有效的，并且优选被设计成能与难去除的污垢和污渍相作用。在现有文献中已描述了各种活化剂，许多是保密和昂贵的。

现已测定到某些被选择的漂白活化剂意想不到地能有效地从织物、硬表面和餐具上去除亲水和疏水污垢和污渍。当按本文描述配制时，使用所选择的漂白活化剂提供了漂白添加剂和漂白组合物，其不仅从织物而且从餐具（自动洗餐具组合物）、从厨房和浴室硬表面上等去除污垢和污渍并具有极好的效果。

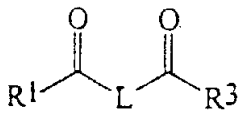
背景技术

在以下专利中描述了各种类型的漂白活化剂：美国专利 3730902；4179390；4207199；4221675；4772413；5106528；欧洲专利 063017；欧洲专利 106584；欧洲专利 163331；日本专利 08/27487 和 PCT 公开 WO94/18298。各种类型的酰亚胺化合物公开在美国专利 4745103 和 4851138 中。

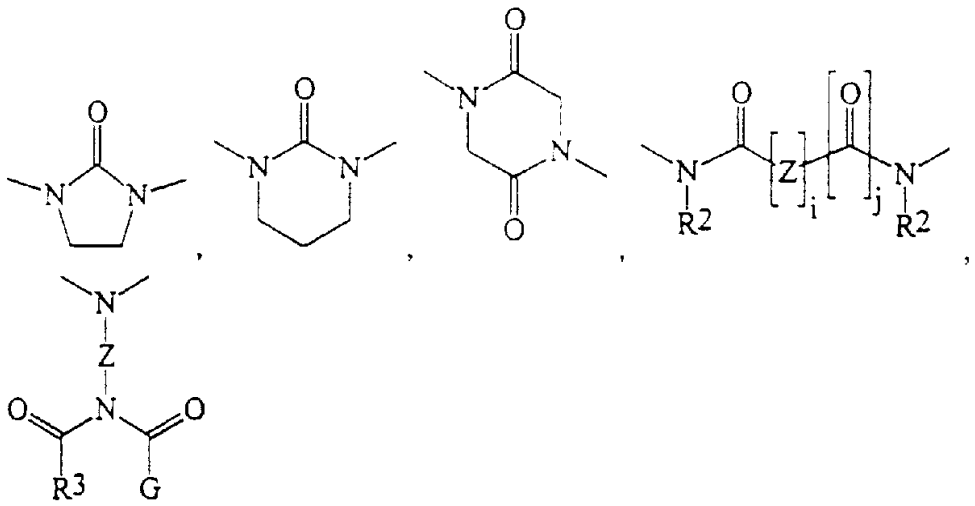
发明概述

本发明公开了用于固体和液体添加剂、漂白和洗涤剂组合物中的不对称漂白活化剂。本发明的不对称活化剂在水溶液例如漂白溶液中具有形成亲水和疏水漂白剂的独特能力。因此，具有疏水污渍例如污秽污渍和/或亲水污渍例如果汁的织物、硬表面或餐具可使用本发明的漂白活化剂有效地被清洗或漂白。因此，本发明的漂白活化剂比现有技术的活化剂具有独特和优良的能力和益处。

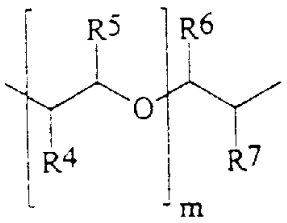
根据本发明的第一种实施方案，提供了一种漂白活化剂化合物。本发明的漂白活化剂是具有下式的不对称的漂白活性剂：



其中 L 是选自以下的离去基团:



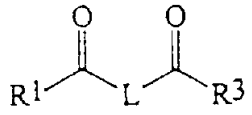
其中 j 是 0 或 1 和另外，当 j 是 0 时， i 是 0，和当 j 是 1 时， i 是 0 或 1。间隔基 Z，当存在时，选自于 C_2-C_{16} 直链或支链的、取代或未取代的烷基、烷芳基、芳烷基、芳基和基团



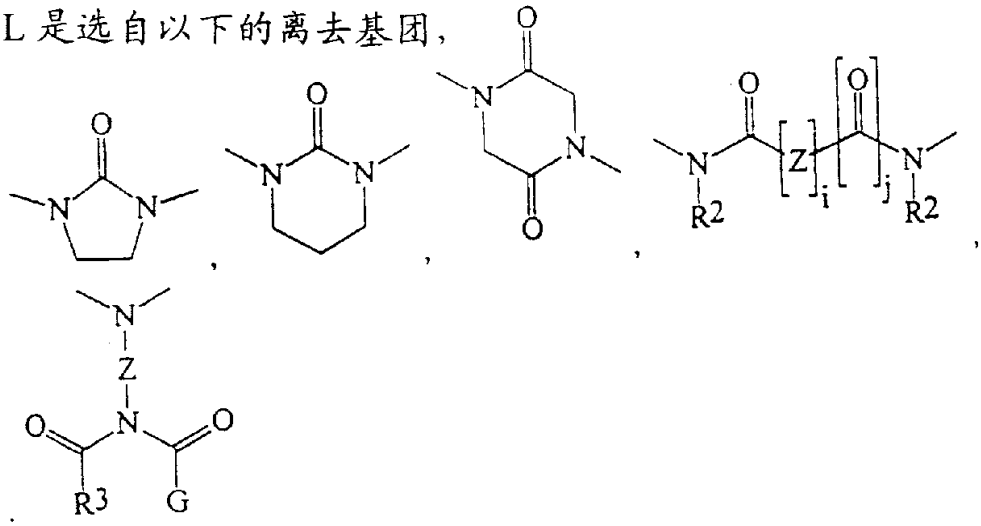
其中 m=1 - 10，和 R^4-R^7 各自选自 H 和 CH_3，其中 G 可以是 R^1 或 R^3；R^1 是 C_7 - C_{13} 直链或支链的饱和或不饱和的烷基，优选 C_7 - C_{11} 直链或支链的饱和烷基，R^2 各自 选自 C_1 - C_8 直链或支链的饱和或不饱和的烷基、烷芳基、芳烷基和芳基，优选 C_1 - C_4 直链饱和烷基，和 R^3 是 C_1 - C_4 直链或支链的饱和或不饱和的烷基。更优选， R^1 是 C_7 - C_{11} 饱和烷基和最优选 R^1 是 C_8 或 C_9 直链饱和烷基和，当存在 R^2 时， R^3 是 CH_3。在优选的方案中， R^1、 R^2（存在时）和 R^3 的碳原子总数少于 19，更优选少于 15。

根据本发明的另一实施方案，提供了一种漂白添加剂组合物。该添加剂组合物包含:

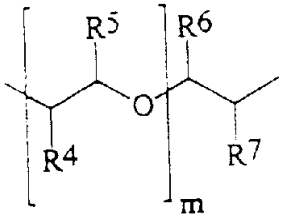
i)按组合物的重量计，约 0.1 % - 70 % 具有下式的不对称漂白活化剂:



其中 L 是选自以下的离去基团，



其中 j 是 0 或 1 和另外，当 j 是 0 时， i 是 0，和当 j 是 1 时， i 是 0 或 1。间隔基 Z，当存在时，选自于 C_2-C_{16} 直链或支链的、取代或未取代的烷基、烷芳基、芳烷基、芳基和基团



其中 m=1 - 10，和 R^4-R^7 各自选自 H 和 CH_3，其中 G 可以是 R^1 或 R^3；R^1 是 C_7 - C_{13} 直链或支链的饱和或不饱和的烷基，优选 C_7 - C_{11} 直链或支链的饱和烷基，R^2 各自 选自 C_1 - C_8 直链或支链的饱和或不饱和的烷基、烷芳基、芳烷基和芳基，优选 C_1 - C_4 直链饱和烷基，和 R^3 是 C_1 - C_4 直链或支链的饱和或不饱和的烷基。

ii)按组合物重量计，约 0.1 % - 99.9 % 常规添加剂组分。

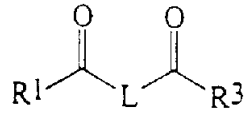
更优选，R^1 是 C_7 - C_{11} 饱和烷基和最优选 R^1 是 C_8 或 C_9 饱和烷基和，当存在 R^2 时，R^3 是 CH_3。在优选的方案中，R^1、R^2（存在时）和 R^3 的碳原子总数少于 19，更优选少于 15。常规添加剂组分可包括过氧化氢源，选自非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂和它们的混合物的表面活性剂，优选非离子表面活性剂，和/或选自螯合剂、聚合污垢解脱剂、漂白催化

剂、酶、助洗剂和它们的混合物。

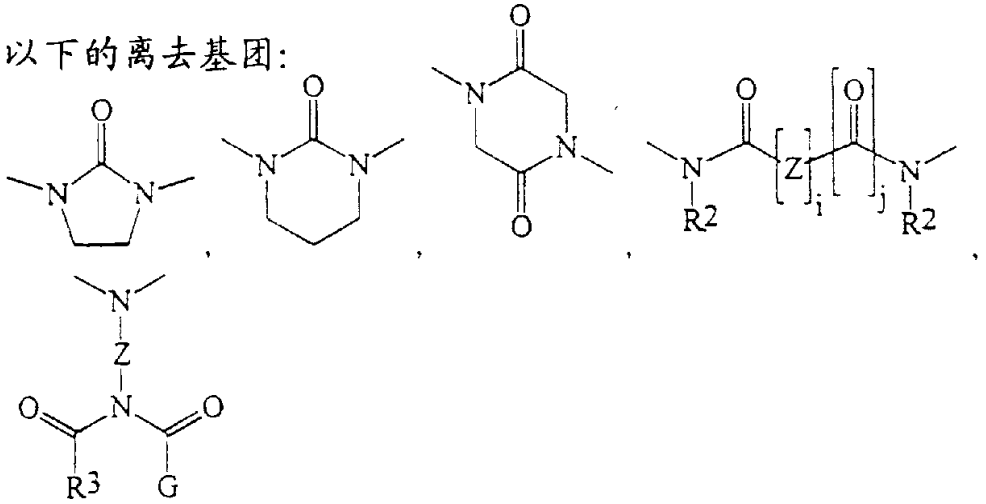
优选漂白添加剂是液体形式。当处于液体形式时，所述组合物优选包括约 0.1 % - 60 % 重量的乳化剂体系或增稠剂体系。乳化剂体系优选具有 HLB 值在约 8 - 15 范围。优选，乳化剂体系包括一种或多种非离子表面活性剂，最优选包括为非离子烷基乙氧基化的非离子表面活性剂。

根据本发明的另一实施方案，提供了一种漂白组合物。该组合物包含:

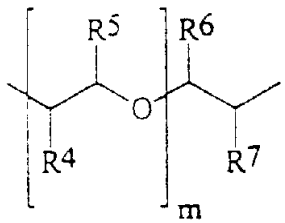
i)按组合物的重量计，约 0.1 % - 70 % 具有下式的不对称漂白活化剂:



L 是选自以下的离去基团:



其中 j 是 0 或 1 和另外，当 j 是 0 时， i 是 0，和当 j 是 1 时， i 是 0 或 1。间隔基 Z，当存在时，选自于 C_2-C_{16} 直链或支链的、取代或未取代的烷基、烷芳基、芳烷基、芳基和基团



其中 m=1 - 10，和 R^4-R^7 各自选自 H 和 CH_3，其中 G 可以是 R^1 或 R^3；R^1 是 C_7 - C_{13} 直链或支链的饱和或不饱和的烷基，优选 C_7 - C_{11} 直链或支链的饱和烷基，R^2 各自选自 C_1 - C_8 直链或支链的饱和或不饱和的烷基、烷芳基、芳烷基和芳基，优选 C_1 - C_4 直链饱和烷基，和 R^3 是 C_1 - C_4 直链或支链的饱和或不饱和的烷基;

ii)按组合物重量计，约 0.1 % - 70 %过氧化氢源。

更优选，R^1是 C_7 - C_{11}饱和烷基和最优选 R^1是直链 C_8或 C_9饱和烷基和，当存在 R^2时，R^3是 CH_3。在优选的方案中，R^1、R^2（存在时）和 R^3的碳原子总数少于 19，更优选少于 15。该组合物还可包括占组合物重量约 0.1 % - 10 %的表面活性剂，其选自非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂和它们的混合物，优选非离子表面活性剂，和/或选自螯合剂、聚合污垢解脱剂、漂白催化剂、酶、助洗剂和它们的混合物的组分。优选，过氧化氢源包括过硼酸盐、过碳酸盐、过氧化氢和它们的混合物。

组合物可配制成漂白活化剂在基质中的微乳状液，其包含水、漂白活化剂、过氧化氢源和包含非离子表面活性剂的亲水表面活性剂体系。另外，组合物可配制成含水乳液，其包含具有 HLB 高于 10 的至少一种亲水表面活性剂和具有 HLB 最大为 9 的至少一种疏水表面活性剂，其中漂白活化剂被表面活性剂乳化。另外，组合物可配制成颗粒形式。

根据本发明的另一实施方案，提供了一种漂白带污垢织物的方法，包括使要漂白的带污垢的织物与包括有效量的上述漂白组合物的漂白水溶液或与有效量的上述的漂白添加剂组合物和有效量的过氧化氢接触的步骤。

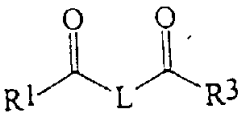
因此，本发明的一个目的是提供一种不对称的漂白活化剂，其可提供疏水和亲水漂白剂。本发明的另一目的是提供含有不对称漂白活化剂的漂白添加剂组合物，特别是液体形式。本发明还一个目的是提供含有不对称漂白活化剂和过氧化氢的为固体和液体形式的漂白组合物。最后，本发明的目的是提供使用含有不对称漂白活化剂的水溶液漂白带污垢织物的方法。通过以下的详细描述和所附的权利要求，这些和其它目的、特征和优点是显然的。

除非另外说明，本文所有百分数、比例和比率是按重量计。本文引用的所有文献在此引用作参考。所有粘度是使用 Brookfield 粘度仪在剪切速率 10rpm 下测定的。

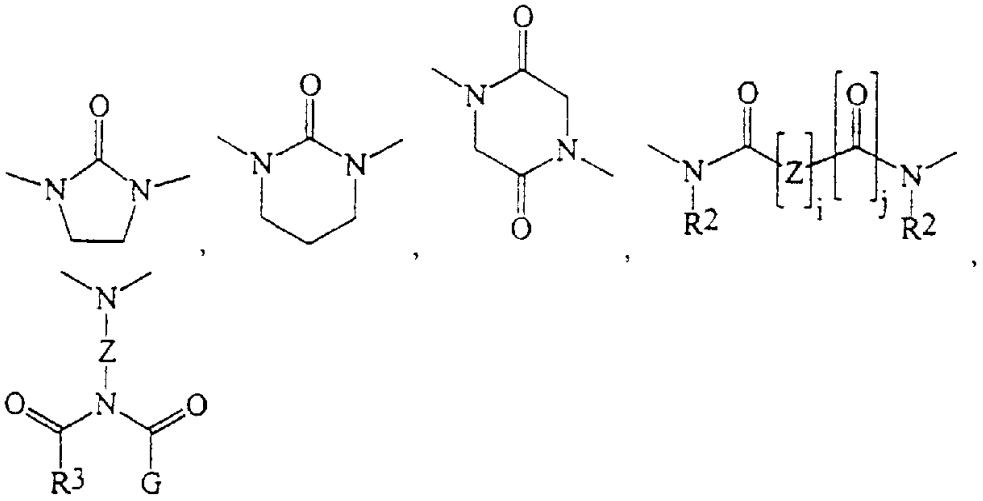
优选实施方案的详细描述

本发明涉及不对称漂白活化剂和使用不对称漂白活化剂的固体和液体组合物。该固体和液体形式组合物，可包括添加剂、漂白和洗涤剂组

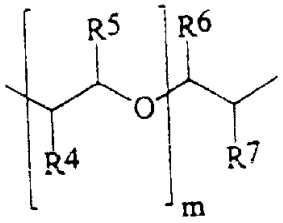
合物，它们适用于织物、餐具和硬表面的清洗。本发明的不对称活化剂具有下式；



L 是选自以下的离去基团：

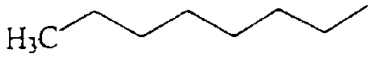


其中 j 是 0 或 1 和另外，当 j 是 0 时， i 是 0，和当 j 是 1 时， i 是 0 或 1。间隔基 Z，当存在时，选自于 C_2-C_{16} 直链或支链的、取代或未取代的烷基、烷芳基、芳烷基、芳基和基团



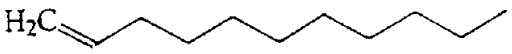
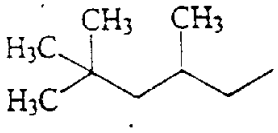
其中 m=1 - 10，和 R^4-R^7 各自选自 H 和 CH_3，其中 G 可以是 R^1 或 R^3；R^1 是 C_7 - C_{13} 直链或支链的饱和或不饱和的烷基，优选 C_7 - C_{11} 直链或支链的饱和烷基，R^2 各自选自 C_1 - C_8 直链或支链的饱和或不饱和的烷基、烷芳基、芳烷基和芳基，优选 C_1 - C_4 直链饱和烷基，和 R^3 是 C_1 - C_4 直链或支链的饱和或不饱和的烷基。更优选，R^1 是 C_7 - C_{11} 饱和烷基和最优选 R^1 是 C_8 或 C_9 饱和烷基和，当存在 R^2 时，R^3 是 CH_3。

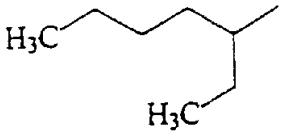
本发明进一步优选的活化剂包括其中 R^1 是下式的那些：


，

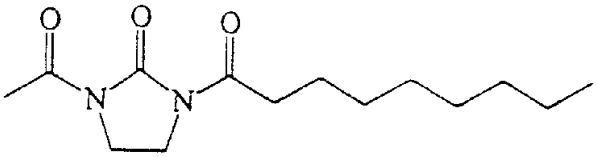
，

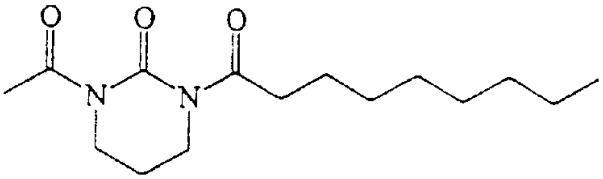

，

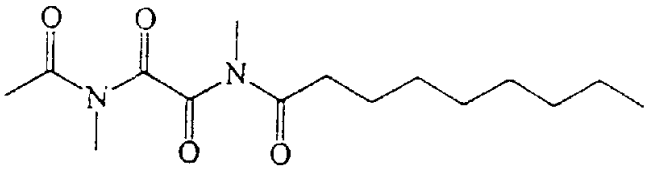

，

，和

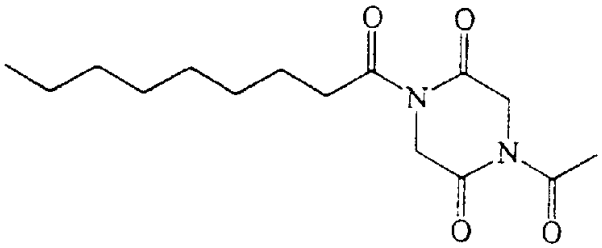


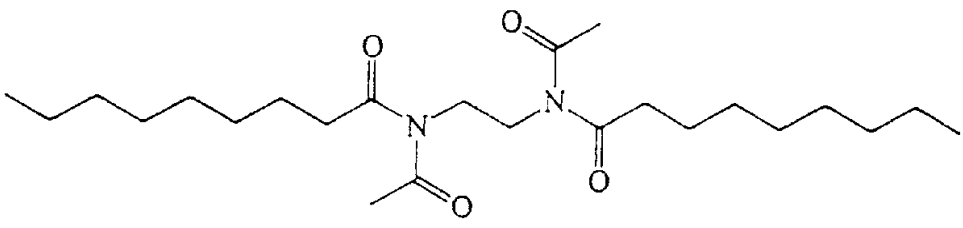
说明性的漂白活化剂的例子选自：

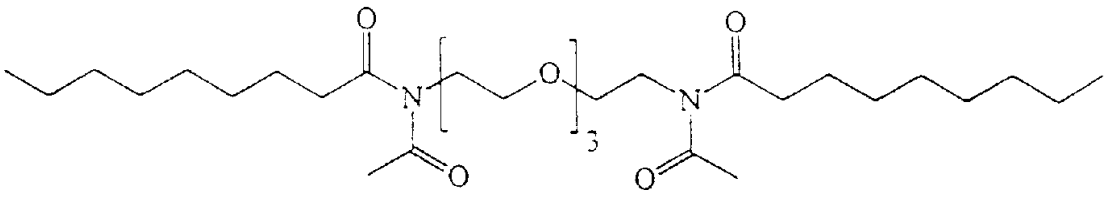

，


，

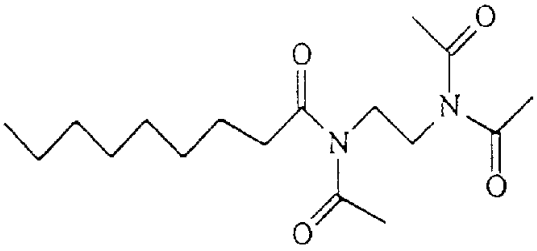

，


，


，



，和



虽然不希望受理论的约制，但确信随着式（I）活化剂中的碳原子数的增加，该化合物的溶解性降低。因此，在理论上由于本发明的活化剂是可溶的，能达到活化剂的最佳性能，优选活化剂化合物中的碳原子数应使得活化剂化合物具有满意的溶解性。在本发明中，R_1、R_2（当存在时）和R_3中的碳原子总数优选低于19，更优选低于15。

本发明的不对称漂白活化剂具有优异的漂白能力并且具有优于现有技术漂白活化剂的性能。因为本发明的活化剂是不对称的，所以，形成过酸的基团R^1和R^3是不同的。优选所选的R^1和R^3应使活化剂在水溶液中提供疏水性和亲水性。相信这是由于过水解可发生在活化剂中共价连接于L的羰基之一上这一事实。因此，当R_1和R_3同以上定义时，式（I）活化剂的任何分子在水溶液中会发生过水解，形成具有疏水性质的漂白剂（$R_1C(O)OOH$）和具有亲水性质的漂白剂（$R_3C(O)OOH$）之一。当然该漂白剂根据使用时的pH可被质子化或去质子化。漂白溶液则将包括亲水漂白剂和疏水漂白剂。因此，通过使用单一的漂白活化剂可获得具有混合的活化剂体系（疏水和亲水性）的漂白能力和甚至提高的性能。通过省去明显昂贵的附加漂白活化剂，省去了混合的活化剂体系，这可提供可能的经济利益。

组合物

根据本发明的组合物可包括为添加剂或漂白组合物形式的液体、颗粒和条组合物。该组合物优选是洗衣、硬表面清洗和自动洗餐具用组合物。液体组合物可包括为凝胶形式的那些组合物。本发明有效的漂白添

加剂可包括如上述的本发明的不对称漂白活化剂，一般不包括过氧化氢源，但优选包括去污表面活性剂和一种或多种选自以下的组分：低泡自动洗餐具用表面活性剂、非离子表面活性剂、漂白稳定的增稠剂、过渡金属螯合剂、助洗剂、增白剂（也称为增亮剂）和缓冲剂。对于本发明的漂白组合物，上述的本发明不对称漂白活化剂一般是与过氧化氢源结合使用。本发明漂白活化剂的量可变化较宽，例如按组合物重量计，在约 0.1 % - 90 %，但更低的含量，例如按组合物重量计，约 0.1 % - 30 %，或约 0.1 % - 20 %含量范围是更通常使用的。

常规的添加剂组分

过氧化氢源

本发明组合物还可包括过氧化氢源。这里的过氧化氢源体是指在消费者使用条件下能提供有效量的过氧化氢的任何常用化合物或混合物。其用量可以很宽，一般为本发明漂白组合物重量的约 0.1% - 70 %，更一般地是约 0.2% - 40 %，最一般地是约 0.5 % - 25 %。

这里使用的过氧化氢源体可以是任何常用的物源，包括过氧化氢本身。例如，过硼酸盐，如过硼酸钠(任何水合物，但优选一水或四水合物)、碳酸钠过氧水合物或等同物过碳酸钠盐、焦磷酸钠过氧水合物、脲过氧水合物或过氧化钠可用于本发明中。也可使用任何常用的过氧化氢源的混合物。

优选的过碳酸盐漂白剂包括具有平均粒度为约 500 微米至 1000 微米的干燥颗粒，小于约 200 微米的所说颗粒不多于约 10 %重量，和大于约 1250 微米的所说颗粒不多于约 10 %重量。过碳酸盐可任选地被硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂包覆。过碳酸盐可由各种商业源得到，例如 FMC,Solvay 和 Tokai Denka 。过氧化氢源与不对称的漂白活化剂一般比例为约 1:3 - 20:1，按过氧化氢源提供的 H_2O_2 摩尔数与漂白活化剂的摩尔数为单位基于过氧化物:活化剂表示的。

全配制的漂白添加剂和漂白组合物，特别是用于洗衣和自动洗餐具的那些组合物，一般还包含其它的附加组分以提高或改善性能。为了方便配方师，下文公开了一般非限制的这种组分的实例。

漂白催化剂

如果需要，漂白剂可通过漂白催化剂被催化。优选的是含金属的漂

白催化剂，例如含锰和钴的漂白催化剂或有机漂白催化剂。

一种类型的含金属的漂白催化剂是一种催化剂体系，其包含具有所定义的漂白催化活性的过渡金属阳离子例如铜、铁、钛、钌、钨、钼或锰阳离子；具有少的或不具有漂白催化活性的辅助金属阳离子例如锌或铝阳离子，和对于催化和辅助金属阳离子具有定义的稳定常数的螯合剂，特别是乙二胺四乙酸、乙二胺四（亚甲基膦酸）、S,S-乙二胺二琥珀酸和其水溶液盐。这类催化剂公开在美国专利4,430,243。

其它类型的漂白催化剂包括公开在美国专利5,246,621和美国专利5,244,594中的以锰为基的配合物。这些催化剂优选的例子包括$Mn^{IV}_2(u\text{-}O)_3$(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)$_2$-$(PF_6)_2$（“MnTACN”），$Mn^{III}_2(u\text{-}O)_1(u\text{-}OAc)_2$(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)$_2$-$(ClO_4)_2$，$Mn^{IV}_4(u\text{-}O)_6$(1,4,7-三氮杂环壬烷)$_4$-$(ClO_4)_2$，$Mn^{III}Mn^{IV}_4(u\text{-}O)_1(u\text{-}OAc)_2$-(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)$_2$-$(ClO_4)_3$，$Mn^{III}Mn^{IV}_4(u\text{-}O)_2(u\text{-}OAc)_1$-(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)$_2$-$(ClO_4)_3$，和其混合物。还参见欧洲专利申请公开号549,272。适用于本发明的其它配位体包括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和它们的混合物。

还可选择自动洗餐具组合物和浓缩粉状洗涤剂组合物中适用的漂白催化剂，它们适合用于本发明。其它适合于本发明的漂白催化剂的实例参见美国专利4246612和美国专利5227084和1995年12月21的WO95/34628,后者涉及特殊类型的铁催化剂。

还参见美国专利5194416，其讲述了单核锰（IV）配合物，例如Mn（1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷）-（OCH_3）$_3$-（PF_6）。

还有一类如公开在美国专利5114606中的漂白催化剂是锰（II）、（III）和/或（IV）与具有至少三个相邻的C-OH基团的非羧酸盐的多羟基化合物配位体的水溶性配合物。优选的配位体包括山梨醇、艾杜糖醇、半乳糖醇、甘露糖醇、木糖醇、阿糖醇、阿东糖醇、新赤鲜醇、新肌醇、乳糖和它们的混合物。

美国专利5114611讲述了包括过渡金属Mn、Co、Fe或Cu包括与非（大）环配位体的配合物的另一种适合的漂白催化剂。优选的配位体包括吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、咪唑、吡唑和三唑环。所说的环任选地可被取代基例如烷基、芳基、烷氧基、卤原子和硝基取代。特别优选

的是配位体 2,2'-双吡啶胺。优选的漂白催化剂包括 Co-、 Cu-、 Mn-、或 Fe-双吡啶甲烷和双吡啶胺配合物。最优选的催化剂包括 Co （ 2,2'-双吡啶胺） Cl_2、二（异硫代氰酰）双吡啶胺-钴（ II ）、三二吡啶胺-钴（ II ）高氯酸盐、 Co （ 2,2'-双吡啶胺） $_2O_2ClO_4$、二-（ 2,2'-双吡啶胺)铜（ II ）高氯酸盐、三（二-2-吡啶胺）铁（ II ）高氯酸盐和它们的混合物。

其它的漂白催化剂实例包括 Mn 葡糖酸盐、 Mn （ CF_3SO_3 ） $_2$、 Co （ NH_3 ） $_5Cl$ 和与四-N-配位基和二-N-配位基配位体螯合的双核 Mn，包括 $N_4Mn^{III}(u\text{-}O)_2Mn^{IV}N_4^+$和$[Bipy_2Mn^{III}(u\text{-}O)_2Mn^{IV}bipy_2]\text{-}(ClO_4)_3$。

漂白催化剂也可通过将水溶性配位体与水溶性锰盐在含水介质中混合并通过蒸发浓缩得到的混合物来制备。这里可使用任何常用的水溶性锰盐。锰（ II ）、（ III ）、（ IV ）和/或（ V ）容易在市场上购得。在一些实例中，在洗涤水溶液中可存在足够的锰，但一般情况下，洗涤剂组合物优选在其中保证存在催化有效量的 Mn 阳离子。配位体的钠盐和选自 $MnSO_4$、 $Mn(ClO_4)_2$ 或 $MnCl_2$（最不优选）的组分是以配位体:Mn 盐的摩尔比为约 1:4 至 4:1（在中性或弱碱性 pH 下）溶解在水中。该水首先通过煮沸脱氧并喷入氮气冷却。得到的溶液被蒸发（如果需要在 N_2 下），得到的固体不用进一步提纯就可用于漂白和洗涤剂组合物中。

在另一实施方案中，将水溶性锰源例如 $MnSO_4$ 加入包含配位体的漂白/清洗组合物中或加入漂白/清洗水浴中。明显就地形成了某些类型的配合物，并且得到了改进的漂白性能。在这种就地的方法中，适宜使用比锰明显过量摩尔数的配位体，配位体:锰的摩尔比例一般是 3:1 至 15:1。多余的配位体还具有清除多变的金属离子例如铁和铜的作用，因而保护漂白剂不分解。一种可能的这种体系描述在欧洲专利申请公开号 549271 中。

尽管催化漂白剂的锰配合物的结构没有被说明，但可以推测它们包含由配位体的羧基和氮原子与锰阳离子相互作用得到的螯合物和其它水合的配位配合物。同样在该催化过程中锰阳离子的氧化态不确切知道，可以是（+II ）、（+III ）、（+IV ）或（+V ）价态。由于配位体可能有六个点与锰阳离子接触，因此可以有理由地推测在含水漂白介质中可能存在多核物质和/或“笼状”结构。不论活性的 Mn －配位体物质实际以何形式存在，它都具有明显的催化作用，提供了对顽固污渍例如茶渍、

番茄浆、咖啡、酒、果汁等改进的漂白性能。

其它漂白催化剂描述在例如欧洲专利申请公开号 408131（钴配合物催化剂)、欧洲专利申请公开号 384503 和 306089（金属卟啉催化剂)、美国专利 4728455（锰/多配位基配位体催化剂）、美国专利 4711748 和欧洲专利申请公开号 224952（在硅铝酸盐上吸附的锰催化剂）、美国专利 4601845（载有锰和锌或镁盐的硅铝酸盐）、美国专利 4626373（锰/配位体催化剂）、美国专利 4119557（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（含过渡金属的盐）、美国专利 4430243（带有锰阳离子和非催化金属阳离子的螯合剂）和美国专利 4728455（锰葡糖酸盐催化剂）。

优选的是具有下式的钴（ III ）催化剂:

$$Co[(NH_3)_nM'_mB'_bT'_tQ_qP_P]Y_Y$$

其中钴是+3 价氧化态， n 是 0 至 5 的整数（优选 4 或 5；最优选 5)， M' 表示单配位的配位体； m 是 0 至 5 的整数（优选 1 或 2，最优选 1 ）；B'表示双配位的配位体； b 是 0 至 2 的整数； T'表示三配位的配位体； t 是 0 或 1； Q 是四配位的配位体； q 是 0 或 1； P 是五配位的配位体； p 是 0 或 1； n+m+2b+3t+4q+5p=6;Y 是存在数目为 y 个的一种或多种适当选择的抗衡阴离子，其中 y 是整数 1 至 3（优选 2 至 3；当 Y 是 a-1 个带电荷的阴离子时，最优选 y 是 2 ）以便得到电荷平衡的盐，优选 Y 选自氯、硝酸根、亚硝酸根、硫酸根、柠檬酸根、乙酸根、碳酸根和它们的混合物；其中与钴结合的至少一个配位位置在自动洗餐具使用条件下是活泼的，其余的配位位置在自动洗餐具条件下稳定钴，使得在碱性条件下钴（ III ）还原为钴（ II ）的可能性相对普通氢电极低于约 0.4 伏（优选低于约 0.2 伏）。

这种类型优选的钴催化剂具有式:

$$[Co(NH_3)_n(M')_m]Y_Y$$

其中 n 是 3 至 5 的整数（优选 4 或 5； 最优选 5 ）； M'是活性的配位部分，优选选自氯、溴、氢氧化物、水和（当 m 大于 1 时）它们的混合物；m 是 1 至 3 的整数（优选 1 或 2； 最优选 1 ）； m+n = 6； Y 是存在数目为 y 个的适当选择的抗衡阴离子，其中 y 是整数 1 至 3（优选 2 至 3；当 Y 是 a-1 个带电荷的阴离子时，最优选 y 是 2 ）以便得到电荷平衡的

盐。

本发明适用的这种类型的优选钴催化剂是具有式$[Co(NH_3)_5Cl]Y_y$的钴五胺氯化物盐，特别是$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$。

更优选的是使用下式的钴（ III ）漂白催化剂的本发明组合物：

$$[Co(NH_3)_n(M)_m(B)_b]T_Y$$

其中钴是+3 价氧化态； n 是 4 或 5(优选 5)； M 是与钴通过一种位置配位的一种或多种配位体； m 是 0 、 1 或 2(优选 1);B 是与钴通过两种位置配位的一种配位体； b 是 0 或 1(优选 0)，当 b=0 时，则 m+n=6,和当 b=1 时，则 m=0 和 n=4 ；和 T 是存在数目为 y 个的适当被选择的一种或多种抗衡阴离子，其中 y 是整数，以便得到平衡电荷的盐(优选 y 是 1 至 3 ； 当 T 是带 a-1 个电荷的阴离子时，最优选 y 是 2)；和其中所说的催化剂具有碱水解速率常数低于 $0.23M^{-1}s^{-1}$(25 ℃) ；

优选 T 选自氯、碘、I_3^-、甲酸根、硝酸根、亚硝酸根、硫酸根、亚硫酸根、柠檬酸根、乙酸根、碳酸根、溴、PF_6^-、BF_4^-、$B(Ph)_4^-$、磷酸根、亚磷酸根、硅酸根、甲苯磺酸根、甲磺酸根和它们的混合物。如果在 T 中存在多于一个阴离子基团例如 HPO_4^{2-}、HCO_3^-、$H_2PO_4^-$等，则 T 任选可被质子化。另外， T 可选自非过渡的无机阴离子物例如阴离子表面活性剂（如直链烷基苯磺酸盐（ LAS ）、烷基硫酸盐（ AS ）、烷基乙氧基磺酸盐（ AES ）等）和/或阴离子聚合物（例如聚丙烯酸酯、聚异丁烯酸酯等）。

M 部分包括，但不限于例如 F^-、$SO4^{-2}$、NCS^-、SCN^-、$S_2O_3^{-2}$、NH_3、PO_4^{3-}和羧酸根(其优选是一元羧酸根，但该部分可存在多于一个羧酸根，只要与钴结合是通过每部分中仅一个羧酸根，在这种情况下， M 部分的其它羧酸根可以被质子化或以其盐的形式存在)。如果在 M 中存在多于一个阴离子基团（例如 HPO_4^{2-}、HCO_3^-、$H_2PO_4^-$、$HOC(O)CH_2C(O)O$-等）， M 任选可被质子化。优选 M 部分是具有下式的取代和未取代的 C_1 - C_{30} 羧酸根：

RC(O)O-

其中 R 优选选自氢、 C_1 - C_{30}(优选 C_1 - C_{18})未取代和取代的烷基、 C_6 - C_{30}(优选 C_6 - C_{18})未取代和取代的芳基和 C_3 - C_{30}(优选 C_5 - C_{18})未取代和取代的杂芳基，其中取代基选自 $-NR'_3$、$-NR'_4^+$、-C(O)OR'、-OR'、

-C(O)NR'$_2$，这里R'选自氢和C_1－C_6部分。因此这种取代的R包括-$(CH_2)_nOH$和-$(CH_2)_nNR'_4^+$部分，其中n是1至约16的整数，优选约2至约10，最优选约2至约5。

最优选M是具有上式的羧酸根，其中R选自氢、甲基、乙基、丙基、直链或支链C_4－C_{12}烷基和苄基。最优选R是甲基。优选羧酸根M包括甲酸根、苯甲酸根、辛酸根、壬酸根、癸酸根、十二烷酸根，丙二酸根、马来酸根、琥珀酸根、己二酸根、苯二甲酸根、2-乙基己酸根、环烷酸根、油酸根、棕榈酸根、triflate、酒石酸根、硬脂酸根、丁酸根、柠檬酸根、丙烯酸根、天冬氨酸根、富马酸根、月桂酸根、亚油酸根、乳酸根、苹果酸根和特别是乙酸根。

B部分包括碳酸根、二元或更多元的羧酸根(例如草酸根、丙二酸根、苹果酸根、琥珀酸根、马来酸根)、吡啶甲酸根和α-和β-氨基酸根(例如甘氨酸根、丙氨酸根、β－丙氨酸根、苯基丙氨酸根)。

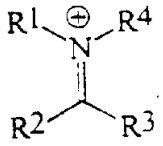
用于本发明的钴漂白催化剂是已知的，其与它们的碱性水解速率一同描述在例如M.L.Tobe,“过渡金属配合物的碱性水解”，Adv.Inorg.Bioinorg.Mech.，(1983)，2，1－94页中。例如在17页表1中，提供了配位的钴五胺催化剂的碱性水解速率（在那里被表示为k_{OH}）与草酸根的(k_{OH}=2.5 × $10^{-4}M^{-1}s^{-1}$(25 ℃))、NCS^-的(k_{OH}=5.0 × $10^{-4}M^{-1}s^{-1}$(25 ℃))、甲酸根的(k_{OH}=5.8 × $10^{-4}M^{-1}s^{-1}$(25 ℃))和乙酸根的(k_{OH}=9.6 × $10^{-4}M^{-1}s^{-1}$(25 ℃))。用于本发明最优选的钴催化剂是具有式$[Co(NH_3)_5OAc]T_Y$的钴五胺乙酸盐，其中OAc表示乙酸根部分，特别是氯化钴五胺乙酸盐$[Co(NH_3)_5OAc]Cl_2$；以及$[Co(NH_3)_5OAc](OAc)_2$; $[Co(NH_3)_5OAc](PF_6)_2$; $[Co(NH_3)_5OAc](SO_4)$; $[Co(NH_3)_5OAc](BF_4)_2$;和$[Co(NH_3)_5OAc](NO_3)_2$（本文“PAC”）。

这些钴催化剂容易用已知的方法制备，例如在以上的Tobe文章中和其中引用的参考文献中、在1989年3月7日授予Diakun等的美国专利4,810,410；J.Chem.Ed.(1989),66(12),1043-1045；无机化合物的合成和特征，W.L.Jolly(Prentice-Hall;1970),461-463页；无机化学，18，1497－1502（1979）；无机化学，21，2881－2885(1982)；无机化学，18，2023－2025(1979);无机合成，173－176(1960);和物理化学杂志，56，22－25(1952);以及下文提供的合成实例中讲述的。

如果因产品的美学需要，这些催化剂可以同辅助物质共同加工，以便减少颜色的影响，或包括在如下文例举说明的含酶的颗粒中，或组合物可生产成含催化剂的“斑粒”。

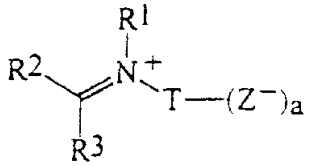
有机漂白催化剂也可以用于本发明中。有机漂白催化剂是已知的，包括如公开在美国专利 5360568 、 5360569 和 5370826 中的亚胺化合物和它们的前体，其公开内容在本文引用作参考，和如公开在美国专利 5041232 、 5045223 、 5047163 、 5310925 、 5413733 、 5429768 和 5463115 中的磺酰亚胺化合物、它们的前体和漂白剂，其公开内容在本文引用作参考。

特别优选的有机漂白催化剂包括具有以下一般结构的季亚胺化合物：



其中除了 R^1 - R^4 中的至少一个是含阴离子性的带电荷部分外， R^1 - R^4 可以是氢或选自苯基、芳基、杂环、烷基和环烷基的未取代的或取代的基团。

更优选有机催化剂具有与四取代的氮成键的阴离子性的带电荷的部分并由下式表示：

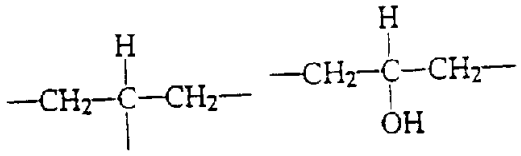


其中：

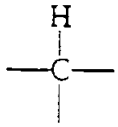
R^1 - R^3 是具有总电荷为约 0 - 约-1 的部分；

R^1 - R^3 可以是氢或选自苯基、芳基、杂环、烷基和环烷基的未取代的或取代的基团。

T 选自 $-(CH_2)_b-$，其中 b 是约 1 - 8； $-(CH(R^5))-$，其中 R^5 是 C_1 - C_8 烷基、 $-CH_2(C_6H_4)-$，



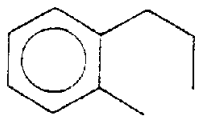
和-$(CH_2)_d(E)(CH_2)_f$-，其中 d 为 2 - 8， f 为 1 - 3， E 为-C(O)O-,-$C(O)NR^6$ 或



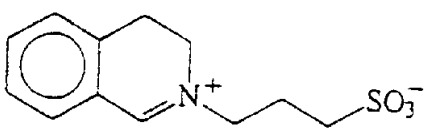
其中 R^6 是 H 或 C_1 - C_4 烷基。

Z 共价连接 T，其选自-CO_2^-、-SO_3^-和-OSO_3^-，并且 a 至少为 1。因此，由于 Z 共价连接 T（当 R^1 - R^3 总电荷为 0 时），当 a 是 1 时，该四取代的亚胺是两性离子或当 a 大于 1 时，该四取代的亚胺是具有净负电荷的聚离子。

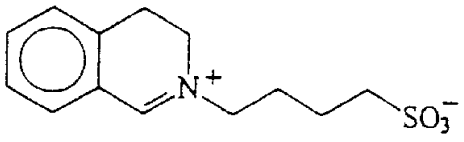
甚至更优选的有机催化剂是芳基亚胺鎓两性离子，具有净负电荷为约-1 - 约-3 的芳基亚胺鎓聚离子或它们的混合物。在该优选的实例中，R^1 和 R^2 结合形成共同环的一部分。特别是 R^1 和 R^2 结合可形成一个或多个五元、六元或七元环。最优选的芳基亚胺鎓是由以下非电荷部分产生的：



因此，优选的芳基亚胺鎓两性离子含有 R^1 和 R^2 结合同厂形成非电荷部分（ III ），其中 T 选自-$(CH_2)_b$-，其中 b 是约 1 - 6；-$(CH(R^5))$-，其中 R^5 是甲基；和-$CH_2(C_6H_4)$-， a 是 1,Z 选自-CO_2^-和-SO_3^-。更优选本发明的芳基亚胺鎓两性离子的 R^1 和 R^2 结合同厂形成非电荷部分（ III ），其中 T 是-$(CH_2)_b$-或-$CH_2(C_6H_4)$-， a 是 1， Z 是-SO_3^-，和 b 是 2 - 4。最优选的芳基亚胺鎓两性离子由下式表示：



3-(3,4-二氢异喹啉鎓)丙烷磺酸盐　或



4-(3,4-二氢异喹啉鎓)丁烷磺酸盐

在实施中，不受限制，本发明清洗组合物和清洗方法可被调整以在含水洗涤介质中提供约至少万万分之一份的活性漂白催化剂物质，优选在洗涤水溶液中提供约 0.01ppm 至约 25ppm，更优选约 0.05ppm 至约 10ppm，最优选约 0.1ppm 至约 5ppm 漂白催化剂物质。在自动洗餐具过程的洗涤水溶液中为了达到这种含量，本发明一般的自动洗餐具组合物按该清洗组合物重量计将包含约 0.0005%至约 0.2 %，更优选约 0.004 %至约 0.08 %漂白催化剂。

常规漂白活化剂

本发明组合物除了包括不对称漂白活化剂之外，还可包括常规漂白活化剂。这里“常规漂白活化剂”是指不遵守以上确定的定义本发明不对称漂白活化剂中的规定的任何漂白活化剂。多数常规漂白活化剂是公知的并任选地包括在本发明漂白组合物中。这种活化剂的各种非限定性实例公开在1990年4月10日授权给Mao等人的美国专利US4915854，和美国专利US4412934中。壬酰氧基苯磺酸盐（NOBS）和四乙酰基乙二胺（TAED）活化剂是典型的活化剂，也可以使用它们的混合物。其他典型的常规漂白活化剂另参见美国专利US4634551。公知的酰氨基－衍生的漂白活化剂是具有下式的那些：

$R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$ 或 $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$

其中R^1是含有约6至约12个碳原子的烷基，R^2是含有1至约6个碳原子的亚烷基，R^5是H或含有约1至约10个碳原子的烷基、芳基、或烷基芳基，和L是任何适当的离去基团。任选的具有上式的常规漂白活化剂的另外说明性实例包括如在美国专利US4634551中描述的（6-辛酰氨基-己酰基）氧基苯磺酸盐，（6-壬酰氨基己酰基）氧基苯磺酸盐，（6-癸酰氨基-己酰基）氧基苯磺酸盐，和它们的混合物。另一类常规漂白活化剂包括在1990年10月30日授权的Hodge等人的美国专利US4966723中公开的苯并噁嗪

类活化剂。任选的内酰胺活化剂的实例包括辛酰基己内酰胺，3，5，5-三甲基己酰基己内酰胺，壬酰基己内酰胺，癸酰基己内酰胺，十一碳烯酰基己内酰胺，辛酰基戊内酰胺，癸酰基戊内酰胺，苯甲酰基己内酰胺，硝基苯甲酰基己内酰胺，十一碳烯酰基戊内酰胺，壬酰基戊内酰胺，3，5，5-三甲基己酰基戊内酰胺和它们的混合物。

非过氧化氢源的漂白剂也是本领域公知的，并且可以用于本发明中作为附加组分。一类特别好的非氧漂白剂包括光活化漂白剂如磺化的酞菁锌和/或铝。也参见1977年7月5日授权给Holcombe等人的美国专利US4033718。如果需要的话，洗涤剂组合物一般含有约0.025%至约1.25%（重量）的该类漂白剂，尤其是磺化酞菁锌。

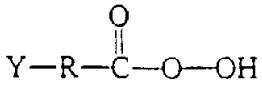
有机过氧化物、特别是二酰基过氧化物－详细的例举说明在Kirk Othmer,Encylopedia of Chemical Technology, 第17卷,John Wiley and Sons,1982,27-90页，特别是63－72页，所有这些在本文引用作参考。适合的有机过氧化物，特别是二酰基过氧化物还例举说明在“聚合物生产用的引发剂”，Akzo,Chemicals Inc.,Product Catalog,Bulletin No.88-57,其在本文引用作参考。这里优选的二酰基过氧化物不论是纯态的或用于颗粒、粉末或片状形式的漂白组合物中的配制形态，它们在25℃下都为固体，例如由Akzo购得的CADET®BPO 78 粉状二苯甲酰基过氧化物。用于这种漂白组合物中的最优选的有机过氧化物，特别是二酰基过氧化物具有熔点高于40℃，优选高于50℃。另外优选的是具有SADT's(如在前述的Akzo应用中定义的)为35℃或更高，较优选70℃或更高的有机过氧化物。这里有用的二酰基过氧化物的非限制例子包括二苯甲酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物和二枯基过氧化物。二苯甲酰基过氧化物是优选的。在一些实例中，二酰基过氧化物可在商业上购得，其含有油状的物质，例如邻苯二甲酸二辛酯。一般，特别是对于自动洗餐具应用而言，优选使用基本上无油状的邻苯二甲酸酯的二酰基过氧化物，因为这些油状的邻苯二甲酸酯在餐具和玻璃器皿上可形成油渍。

四元取代的漂白活化剂－本发明组合物可任选地还包含常规已知的四元取代的漂白活化剂(QSBA)。QSBA'S还被描述在 1985 年 9 月 3 日的 U.S.4,539,130 和 U.S. 4,283,301 中。 1975 年 2 月 5 日公开的英国专利 1,382,594 公开了一类任选地适用于本发明的 QSBA'S。 1989 年 4 月 4 日

授权的 U.S.4818426 公开了另一类 QSBA。另外参见 1992 年 3 月 3 日授权的 U.S.5,093,022 和 1990 年 2 月 27 日授权的 U.S.4,904,406。另外，QSBA's 还被描述在 1993 年 7 月 28 日公开的 EP552,812 A1，和 1993 年 5 月 5 日公开的 EP 540,090A2 中。也可以使用公开在 U.S.5460747 中的多重四元取代的漂白活化剂。

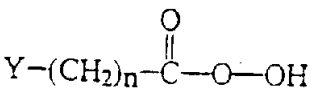
预制的过酸

当然本发明的活化剂可以与预制的过酸化合物结合使用，所述预制的过酸化合物选自过羧酸和其盐、过碳酸和其盐、过亚氨基酸和其盐、过氧一硫酸和其盐和它们的混合物。一类适合的有机过氧羧酸具有通式：

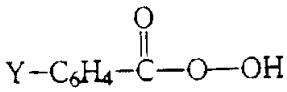


其中 R 是含有 1 - 约 22 个碳原子的亚烷基或取代的亚烷基或亚苯基或取代的亚苯基，Y 是氢、卤离子、烷基、芳基、-C(O)OH 或-C(O)OOH。

适用于本发明的有机过酸可含有一个或两个过氧基团并且可以是脂族或芳族性质的。当有机过氧羧酸是脂族性质时，未取代的酸具有通式：



其中 Y 可以是例如 H、CH_3、CH_2Cl、C(O)OH 或 C(O)OOH；和 n 是 1 - 20 的整数。当有机过氧羧酸是芳族性质时，未取代的酸具有通式：



其中 Y 可以是例如氢、烷基、烷基卤、卤离子、C(O)OH 或 C(O)OOH。

适用于本发明的典型的一过氧酸包括烷基和芳基过氧酸，例如：

(i)过氧苯甲酸和环取代的过氧苯甲酸，例如过氧-a-萘甲酸、一过氧邻苯二甲酸（镁盐六水合物）和邻羧基苯甲酰氨基过氧己酸（钠盐）；

(ii)脂族的，取代的脂族和芳基烷基一过氧酸，例如过氧月桂酸、过氧硬脂酸、N-壬酰基氨基过氧己酸（NAPCA），N,N-(3-辛基琥珀酰基)氨基过氧己酸（SAPA）和 N,N-邻苯二甲酰氨基过氧己酸（PAP）；

(iii)酰氨基过氧酸，例如过氧琥珀酸的一壬基酰胺（NAPSA）或过氧己二酸的一壬基酰胺（NAPAA）。

适用于本发明的典型的二过氧酸包括烷基二过氧酸和芳基二过氧

酸，例如：

(iv)1,12-二过氧十二烷二酸；

(v)1,9-二过氧壬二酸；

(vi)二过氧巴西基酸；二过氧癸二酸和二过氧异苯二甲酸；

(vii)2-癸基二过氧丁烷-1,4-二酸；

(viii)4,4'-磺酰基双过氧苯甲酸。

去污表面活性剂

本发明组合物可包括去污表面活性剂。去污表面活性剂可占组合物重量的约 1 % - 99.8 %，这取决于所使用的特定的表面活性剂和需要的效果。更一般的用量是占组合物重量的约 5 % - 80 %。

去污表面活性剂可以是非离子型、阴离子型、两性型、两性离子型或阳离子型的表面活性剂。也可使用这些表面活性剂的混合物。优选的洗涤剂组合物包含阴离子去污表面活性剂或阴离子表面活性剂与其它表面活性剂，特别是非离子表面活性剂的混合物。

适用于本发明的表面活性剂的非限制实例包括常规 C_{11} - C_{18} 烷基苯磺酸盐和伯、仲和无规烷基硫酸盐，C_8 - C_{18} 烷基烷氧基硫酸盐，C_8 - C_{18} 烷基多苷和它们相应的硫酸化多苷，和 C_8 - C_{18} α-磺化的脂肪酸酯，C_8 - C_{18} 烷基和烷基酚烷氧基化物(特别是乙氧基化物和混合的乙氧基/丙氧基化物)，C_8 - C_{18} 甜菜碱和磺基甜菜碱（“Sultaines”），C_8 - C_{18} 氧化胺，例如支化或非支化的脂族 N,N-二甲基-N-氧化物等。其它常规适用的表面活性剂列在标准教科书中，例如消费品中的表面活性剂；理论、工艺和应用，J.Falbe,编辑，Springer-Verlag1987 和表面活性剂手册，M.R.Porter,Blackie & Son,1991 。

特别适用于本发明洗涤剂组合物的一类非离子表面活性剂是环氧乙烷和疏水部分的缩合物，得到的表面活性剂具有平均亲水-疏水平衡值（HLB）在 5 - 17 范围，优选在 6 - 16，更优选在 7 - 15 范围。疏水（亲油）部分可以是脂族或芳族性的。与任何特定的疏水基缩合的聚氧乙烯基团的链长可容易地被调整，以得到在亲水和疏水部分之间具有所需平衡度的水溶性化合物。

该类特别优选的非离子表面活性剂是每摩尔醇含有 3 - 12 摩尔环氧乙烷的 C_8 - C_{15} 伯醇乙氧基化物，特别是每摩尔醇含有 6 - 8 摩尔环氧

乙烷的 C_{14} - C_{15} 伯醇，每摩尔醇含有 3 - 5 摩尔环氧乙烷的 C_{12} - C_{15} 伯醇，每摩尔醇含有 8 - 12 摩尔环氧乙烷的 C_9 - C_{11} 伯醇，和它们的混合物。用于本发明的适合的乙氧基化脂肪醇非离子表面活性剂可按商品名 DOBANOL 和 NEODOL 从 Shell Oil Company of Houston ,Texas 商购。

另一类适合的非离子表面活性剂包括以下结构式的多羟基脂肪酸酰胺:

$R^2C(O)N(R^1)Z$

其中: R^1 为氢， C_1-C_8 烃基， 2-羟乙基， 2-羟丙基，或其混合物，优选 C_1-C_4 烷基，更优选 C_1 或 C_2 烷基，最优选 C_1 烷基(即甲基); R^2 为 C_5-C_{32} 烃基部分，优选直链 C_7-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_{19} 烷基或链烯基或其混合物; 和 Z 为具有直接连接至少 2 个羟基（在甘油醛的情况中）或至少 3 个羟基（在其它还原糖的情况中）的直链烃基链的多羟基烃基部分，或其烷氧基化衍生物(优选乙氧基化或丙氧基化)。 Z 优选在还原胺化反应中由还原糖衍生得到; 更优选 Z 为糖基部分。适宜的还原糖包括葡萄糖，果糖，麦牙糖，乳糖，半乳糖，甘露糖和木糖，以及甘油醛。作为原料，和以上所列的单个糖一样，可以使用高葡萄糖玉米糖浆、高果糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆。由这些玉米糖浆可得到用于 Z 的糖组分混合物。应当认识到这里绝对没有打算排除其它适宜的原料。 Z 优选选自 $-CH_2(CHOH)_n-CH_2OH$ ， $-CH(CH_2OH)(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$ ， $-CH_2-(CHOH)_2(CHOR')(CHOH)-CH_2OH$ ，其中， n 为 1 至 5 的整数，包括 1 和 5 ， R'是 H 或环状的单或多糖化物，和其烷氧基化衍生物。最优选的是 n 为 4 的糖基，具体是 $-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$ 。

在式(I)中， R^1 可以是例如 N-甲基、 N-乙基、 N-丙基、 N-异丙基、 N-丁基、 N-异丁基、 N-2-羟乙基或 N-2-羟丙基。用于高起泡时，优选 R^1 是甲基或羟烷基。若需要低起泡， R^1 优选是 C_2 - C_8 烷基，特别是正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基和 2-乙基己基。

R^2-CO-N< 可以是例如椰子油酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酰胺、牛油酰胺等。

助洗剂

助洗剂可选择性地包含在本发明的组合物中以有助于控制矿物硬度。可以使用无机和有机助洗剂。助洗剂一般用于自动洗餐具和织物洗涤组合物中以有助于除去颗粒污垢。

助洗剂的含量根据组合物的最终用途和其所需的物理形式可以在宽范围内变化。当使用助洗剂时，组合物中一般含有至少约1%的助洗剂。高性能组合物一般包含约10%至约80%，更一般地包含约15%至约50%（重量）的助洗剂。但是，这并不排除更低或者更高的助洗剂含量。

无机或含磷助洗剂包括，但不局限于以下的碱金属，铵和烷醇铵盐：聚磷酸盐（例如三聚磷酸盐，焦磷酸盐，和玻璃状聚合的偏磷酸盐），膦酸盐，肌醇六磷酸，硅酸盐，碳酸盐（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐），硫酸盐，和硅铝酸盐。但是，在某些地区需要非磷助洗剂。重要的是，甚至在所谓的“弱”助洗剂（与磷酸盐比较）如柠檬酸盐存在下，或在所谓的“低助洗”情况下（这种情况在使用沸石或层状硅酸盐助洗剂时会发生）本发明组合物的性能出乎意料地好。参见美国专利4605509，其中公开了优选的硅铝酸盐的实例。

硅酸盐助洗剂的实例是碱金属硅酸盐，特别是那些具有SiO_2: Na_2O的比率在1.6: 1至3.2: 1范围内的硅酸盐和层状硅酸盐，如在1987年5月12日授权的H.P.Rieck的美国专利US4664839中描述的层状硅酸钠。NaSKS-6®是由Hoechst销售的层状结晶硅酸盐（在本文中通常缩写为"SKS-6"）。不象沸石助洗剂，Na SKS-6硅酸盐助洗剂不含铝。NaSKS-6是δ-Na_2SiO_5形态形式的层状硅酸盐并可以通过如在DE-A-3417649和DE-A-3742043中描述的方法制备。SKS-6是本文中使用的非常优选的层状硅酸盐，但本发明可以使用其它的层状硅酸盐，如那些具有通式$NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$的层状硅酸盐，其中M为钠或氢，x为1.9至4的数值，优选为2，y为0至20的数值，优选为0。从Hoechst购得的各种其它层状硅酸盐包括NaSKS－5，NaSKS－7和NaSKS－11，它们为α-、β-和γ-形式。其它的硅酸盐也是有用的，例如硅酸镁，其可作为颗粒制剂中的松脆剂，作为氧漂白剂的稳定剂和控泡体系的组分。

用于自动洗餐具（ADD）应用中的硅酸盐包括颗粒状水合的2-比例硅酸盐，例如由PQ公司购得的BRITESIL® H20，当ADD组合物是液体形式时，尽管可使用液体等级的各种硅酸盐，但通常使用来源的BRITESIL®

H24。在安全的限度内，偏硅酸钠或氢氧化钠单独或与其它的硅酸盐结合可用于ADD组合物中以促使洗涤pH达到所需值。

碳酸盐助洗剂的实例是在1973年11月15日公开的德国专利申请2321001中的碱土金属和碱金属碳酸盐。可使用各种等级和类型的碳酸钠和倍半碳酸钠，其中某些特别适合作为其它组分特别是去污表面活性剂的载体。

硅铝酸盐助洗剂在本发明中是有用的。硅铝酸盐助洗剂在最流行的市售重垢型颗粒洗涤剂组合物中是最重要的，在液体洗涤剂制剂中也可以是重要的助洗剂组分。硅铝酸盐助洗剂包括具有下列经验式的助洗剂$[M_z(zAlO_2)_y]\cdot xH_2O$，其中z和y为至少6的整数，z与y的摩尔比在1.0至约0.5的范围内，x是约15至约264的整数。

有用的硅铝酸盐离子交换材料是商业上可购买的。这些硅铝酸盐可以是结晶或无定形结构，并且可以是天然存在的硅铝酸盐或是合成得到的。制备硅铝酸盐离子交换材料的方法公开于1976年10月12日授权的Krummel等人的美国专利US3985669中。用于本文的优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以按注册商标为Zeolite A、Zeolite P(B)、Zeolite MAP和Zeolite X购买到。在特别优选的实施方案中，结晶硅铝酸盐离子交换材料具有下式:

$$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot xH_2O$$

其中x为约20至约30，尤其是约为27。该物质称为Zeolite A。脱水沸石（x=0-10）也可以在本文中使用。硅铝酸盐优选具有直径为约0.1-10微米的颗粒度。如同其它的助洗剂例如碳酸盐一样，理想地是使用能促进表面活性剂载体功能的任何物理或形态形式的沸石，可由配方师自由选择适合的粒度。

适合本发明目的有机助洗剂包括，但不局限于各种多羧酸盐化合物。本文中所使用的"多羧酸盐"指的是具有许多个羧酸根基团，优选至少3个羧酸根基团的化合物。多羧酸盐助洗剂通常可以以酸形式加入组合物中，但也可以以中和盐或“过碱性”的形式加入。当以盐的形式使用时，碱金属，如钠、钾和锂或烷醇铵盐是优选的。

在多羧酸盐助洗剂中包括多种有用的材料。一种重要类型的多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐，包括氧二琥珀酸盐，如在1964年4月7日授权

的Berg的美国专利US3128287和1972年1月8日授权的Lamberti等人的美国专利US3635830中公开的那些。也参见1987年5月5日授权的Bush等人的美国专利US4663071中的"TMS/TDS"助洗剂。适合的醚多羧酸盐也包括环状化合物，特别是脂环族化合物，如在美国专利US3923679; US3835163; US4158635; US4120874和US4102903中所描述的那些。

其他有用的脱垢助洗剂包括醚羟基多羧酸盐，马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物， 1，3，5-三羟基苯-2，4，6-三磺酸，和羧基甲氧基琥珀酸，各种多乙酸，如乙二胺四乙酸和次氮基三乙酸的碱金属、铵和取代铵盐，以及多羧酸如苯六甲酸，琥珀酸，氧二琥珀酸，聚马来酸，苯-1，3，5-三羧酸，羧甲氧基琥珀酸和它们的水溶性盐。

柠檬酸盐助洗剂，例如，柠檬酸和其水溶性盐（特别是钠盐）是重垢型洗衣洗涤剂制剂中特别重要的多羧酸盐助洗剂，原因是它们可由再生资源得到和它们的生物降解能力。柠檬酸盐也可以用于与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂结合使用。氧二琥珀酸盐在这些组合物和混合物中也是特别有用的。

还适合于本发明洗涤剂组合物中的是在1986年1月28日授权的Bush的美国专利US4566984中公开的3，3-二羧基-4-氧杂-1，6-己二酸盐以及有关的化合物。有用的琥珀酸助洗剂包括C_5－C_{20}烷基和链烯基琥珀酸和它们的盐。这种类型中特别优选的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，肉豆寇基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐（优选），2-十五碳烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐是该组中优选的助洗剂，并被描述在1986年11月5日公开的欧洲专利申请86200690.5/0200263中。

其他适合的多羧酸盐公开在1979年3月13日授权的Crutchfield等人的美国专利US4144226和1967年3月7日授权的Diehl的美国专利US3308067中。也参见美国专利US3723322。

脂肪酸，例如C_{12}－C_{18}单羧酸，也可以单独地掺入组合物中，或与前述的助洗剂，尤其是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂结合掺入组合物中，以提供额外的助洗剂活性。使用脂肪酸一般会导致起泡性降低，这是配方师应当考虑的。

在可以使用含磷助洗剂的情况下，尤其是在用于手洗操作的条块制品中，可以使用各种碱金属磷酸盐如公知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。也可以使用膦酸盐助洗剂如乙烷-1-羟基-1，1-二膦酸盐和其他公知的膦酸盐(参见，例如，美国专利US3159581; 3213030; 3422021; 3400148和3422137）。但一般不希望使用含磷的助洗剂。

螯合剂

本发明组合物还可以任选地含有一种或多种重金属螯合剂，例如二亚乙基三胺五乙酸（DTPA）。更一般地，适用于本发明的螯合剂可选自氨基羧酸盐，氨基膦酸盐，多官能取代的芳香螯合剂及其混合物。不受理论的制约，人们认为这些物质的优点部分在于它们通过形成可溶性螯合剂具有从洗涤溶液中除去重金属离子的超凡能力。其它益处包括抑制无机膜产生或积垢。其它适合用于本发明的螯合剂是商售的DEQUEST®系列，和从Monsanto，DuPont和Nalco，Inc购得的螯合剂。

可用作任选的螯合剂的氨基羧酸盐包括乙二胺四乙酸盐，N-羟乙基乙二胺三乙酸盐，次氮基三乙酸盐，乙二胺四丙酸盐，三亚乙基四胺六乙酸盐，二亚乙基三胺五乙酸盐和乙醇二甘氨酸，它们的碱金属盐，铵盐和取代铵盐以及它们的混合物。

当在本发明洗涤剂组合物中允许存在至少低量的总磷时，氨基膦酸盐也适合用作本发明组合物的螯合剂，和包括-乙二胺四(亚甲基膦酸盐)。这些氨基膦酸盐优选不含超过约6个碳原子的烷基或链烯基。

在本发明组合物中还可以使用多官能取代的芳族螯合剂。参见1974年5月21日授权的Connor等人美国专利US3812044。优选这类酸形式的化合物是二羟基二磺基苯如1，2-二羟基-3，5-二磺基苯。

在本发明中最优选使用的可生物降解的螯合剂是乙二胺二琥珀酸盐（"EDDS"），尤其是（但不限于）如在1987年11月3日授权的Hartman和Perkins的美国专利US4704233中描述的其[S，S]异构体。其三钠盐是优选的，尽管其它形式的盐例如镁盐也可以使用。

如果使用的话，这些螯合剂或过渡金属-选择性的螯合剂优选为本发明漂白组合物重量的约0.001%至约10%，更优选约0.05%至约1%。

聚合污垢解脱剂

本领域技术人员公知的任何聚合污垢解脱剂可以任选地用于本发明的组合物和方法中。聚合污垢解脱剂的特征在于其同时含有亲水部分和疏水部分，其中亲水部分使疏水纤维，如聚酯和尼龙的表面亲水化;疏水部分附着在疏水纤维表面上并且在整个洗涤、漂洗周期中始终附着在纤维表面上，因此对亲水部分起锚定作用。这使得经污垢解脱剂处理后产生的污渍在其后的洗涤过程中更容易清洗。

本发明使用的聚合污垢解脱剂尤其包括具有如下组成的那些聚合污垢解脱剂:(a)主要由(i)或(ii)或(iii)组成的一种或多种非离子亲水成分，其中(i)是聚合度至少为2的聚氧乙烯部分，(ii)是氧化丙烯或聚合度至少为2-10的聚氧丙烯部分，其中所述的亲水部分不包括任何氧化丙烯单元，除非该单元通过醚键连结在相邻部分的两端，(iii)含有氧化乙烯和1-约30个氧化丙烯单元的氧化烯单元的混合物，其中所述的混合物含有足够多的氧化乙烯单元，从而使亲水成分有足够大的亲水性，当该污垢解脱剂附着在常规聚酯合成纤维的表面上时可以增加其表面的亲水性。所述亲水部分优选含有至少约25%氧化乙烯单元，更优选地，特别是对于含有约20-30个氧化丙烯单元的这种组分，至少约50%氧化乙烯单元;或(b)由(i)，(ii)，(iii)或(iv)组成的一种或多种疏水成分，其中(i)是C_3氧化烯对苯二甲酸酯部分，其中如果所述疏水成分还包括氧化乙烯对苯二甲酸酯，则氧化乙烯对苯二甲酸酯与C_3氧化烯对苯二甲酸酯单元的比率约为2:1或更低，(ii)是C_4-C_6链烯或氧化C_4-C_6链烯部分，或是它们的混合物，(iii)是聚(乙烯基酯)部分，优选聚合度至少为2的聚(乙酸乙烯酯)，(iv)是C_{1-4}烷基醚或是C_4羟烷基醚取代基，或者是它们的混合物，其中的取代基以C_{1-4}烷基醚或是C_4羟烷基醚纤维素衍生物或其混合物形式存在，这种纤维素衍生物是两亲的，因此使它们具有足够的C_{1-4}烷基醚和/或C_4羟烷基醚单元以附着在常规的聚酯合成纤维表面上并且保持足够量的羟基，一但当其吸附在这一常规合成纤维表面时，可以增大纤维表面的亲水性;或者是(a)和(b)的组合。

一般情况下，(a)(i)中的聚氧乙烯部分的聚合度为约200，尽管也可以使用更高的聚合度，但优选3－约150;更优选为6－约100。适合的氧化C_{4-6}链烯疏水部分包括(但不局限于此) 聚合污垢解脱剂封端部分，如

$MO_3S(CH_2)nOCH_2CH_2O$-，式中M是钠，n是4-6的整数，如Gosselink的1988年1月26日授权的美国专利4721580中所公开的那些。

本发明中使用的聚合污垢解脱剂还包括纤维素衍生物，例如羟基醚纤维素衍生物，乙二醇对苯二甲酸酯或丙二醇对苯二甲酸酯与聚氧乙烯对苯二甲酸酯或聚氧丙烯对苯二甲酸酯的共聚嵌段物等。这些试剂均有市售，其中包括如METHOCEL(Dow)的纤维素羟基醚。本发明使用的纤维素污垢解脱剂还包括C_{1-4}烷基和C_4羟烷基纤维素;参见1976年12月28日授权的Nicol等人的美国专利4000093。

特征在于聚(乙烯基酯)疏水部分的污垢解脱剂包括聚(乙烯基酯)，如C_{1-6}乙烯基酯的接枝共聚物，优选接枝于聚氧化链烯骨架如聚氧乙烯骨架上的聚(乙酸乙烯酯)。参见1987年4月22日公开的Kud等人的欧洲专利申请0219048。市售的这类污垢解脱剂包括SOKALAN型物料，例如SOKALAN HP-22，由BASF(西德)生产。

优选的一类污垢解脱剂是具有乙二醇对苯二甲酸酯和聚氧乙烯(PEO)对苯二甲酸酯无规嵌段的共聚物。这种聚合污垢解脱剂的分子量为约25000-约55000。参见1976年5月25日授权的Hays的美国专利3959230和1975年7月8日授权的Basadur的美国专利3893929。

另一种优选的聚合污垢解脱剂是带有乙二醇对苯二甲酸酯重复单元的聚酯，其中含有10%-15%(重量)的乙二醇对苯二甲酸酯单元和90%-80%(重量)的聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元，其由平均分子量为300-5000的聚氧乙二醇得到。这种聚合物的实例包括市售的ZELCON 5126(Dupont生产)和MILEASE T^R(ICI生产)。参见1987年10月27日授权的Gosselink的美国专利4702857。

还有一种优选的聚合污垢解脱剂是基本上为直链酯齐聚物的磺化产物，该齐聚物含有对苯二酰基和氧化烯氧基重复单元齐聚酯骨架，以及与该骨架共价相连的末端部分。1990年11月6日授权的J.J. Scheibel和E.P.Gosselink的美国专利4968451中对这些污垢解脱剂有完整的描述。其他适用的聚合污垢解脱剂包括1987年12月8日授权的Gosselink等人的美国专利4711730中的对苯二甲酸酯聚酯，1988年1月26日授权的Gosselink的美国专利4721580中阴离子封端的齐聚酯和1987年10月27日授权的Gosselink的美国专利4702857中的嵌段聚酯齐聚物。

优选的聚合污垢解脱剂还包括1989年10月31日授权的Maldonado等人的美国专利4877896中的污垢解脱剂，该专利公开了阴离子、特别是磺基芳酰基封端的对苯二甲酸酯。

另外优选的污垢解脱剂是具有以下重复单元的齐聚物：对苯二酰单元、磺基间苯二酰单元、氧亚乙基氧和氧-1,2-亚丙基单元，这些重复单元构成了齐聚物的骨架并优选用改性的羟乙磺酸盐封端。特别优选的此类污垢解脱剂包含约一个磺基间苯二酰单元、5个对苯二酰单元、比例为约1.7-1.8的氧亚乙基氧和氧-1,2-亚丙基氧单元，和2个2-(2-羟乙氧基)乙烷磺酸钠的封端单元。这些磺基封端的污垢解脱剂还包含按齐聚物的重量计约0.5%-20%减少结晶的稳定剂，该稳定剂优选选自二甲苯磺酸盐、枯烯磺酸盐、甲苯磺酸盐和其混合物。

如果使用污垢解脱剂，则其用量一般为本发明洗涤剂组合物重量的约0.01%-约10.0%，通常为约0.1%-约5%，优选约0.2%-约3.0%。

酶

酶可包括在本发明制剂中以达到多种洗涤织物或其它清洗目的，包括去除蛋白质基的，碳水化合物基的或三甘油酯基的污渍，以及为了抑制脱落染料的迁移和为了织物的复原。可掺入的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶和过氧化物酶，以及其混合物。也可以包括其它类型的酶，它们可以来自任何适宜的来源，如植物、动物、细菌、霉菌和酵母源。然而，它们的选择由几个因素决定，如pH活性和/或最佳稳定性、热稳定性、对活性洗涤剂、助洗剂等的稳定性。在该方面，细菌和霉菌是优选的，如细菌淀粉酶和蛋白酶，和霉菌纤维素酶。

酶通常被掺入足够的量以提供每克组合物中多至约5毫克（重量），一般为约0.01至约3毫克的活性酶。换而言之，本发明组合物一般包括约0.001%至约5%，优选0.01%至1%（重量）商业酶制剂。蛋白酶通常在这种商业制剂中的存在量足以提供每克组合物0.005至0.1 Anson单位（AU）活度。

适宜的蛋白酶的例子为枯草杆菌蛋白酶，其是由枯草芽胞杆菌和地衣型芽胞杆菌的特殊菌株得到的。另一种适宜的蛋白酶是由杆菌菌株得到的，其在pH8-12范围内具有最大活性，是由Novo Industries A/S开发并以ESPERASE®销售的。这种酶和类似酶的制备描述在Novo的英国专利说

明书1243784中。商业上可买到的适宜除去蛋白质基污渍的蛋白水解酶包括由Novo Industries A/S（丹麦）销售的，商品名为ALCALASE®和SAVINASE®，和由International Bio-Synthitics，Inc.（荷兰）销售的MAXATASE®。其它蛋白酶包括蛋白酶A（参见欧洲专利申请130756，1985.01.09公开）和蛋白酶B（参见1987.04.28申请的欧洲专利申请No87303761.8，和Bott等人的1985.01.09公开的欧洲专利申请130756）。

特别优选的蛋白酶称为“蛋白酶D”，其是具有自然界中没有发现的氨基酸序列的羰基水解酶变体，它从羰基水解酶前体衍生得到，这种衍生是根据解淀粉芽孢杆菌枯草菌溶素的编号，在所述羰基水解酶中相当于+76的位置处，也优选伴有相当于选自+99，+101，+103，+104，+107，+123，+27，+105，+109，+126，+128，+135，+156，+166，+195，+197，+204，+206，+210，+216，+217，+218，+222，+260+265，和/或+274的一种或多种氨基酸残基位置处，用不同的氨基酸取代所说位置的多个氨基酸残基，如在具有美国专利申请序列号为08/322676，题目为“含有蛋白酶的洗涤组合物”的A. Baeck等人的专利申请，和具有美国专利申请序列号为08/322677，题目为“含有蛋白酶的漂白组合物”的C. Ghosh等人的专利申请中描述的，上述两篇专利申请都是在1994年10月13日递交，还有在1995年4月20日公布的WO95/10615中描述的。

适于本发明的淀粉酶包括，例如在英国专利说明书1296839（Novo）中描述的α-淀粉酶；International Bio－Synthetics，Inc.的RAPIDASE®和Novo Industries的TERMAMYL®。

改善稳定性，例如氧化稳定性的酶工程（例如稳定性增强的淀粉酶）是已知的。参见，例如《生物化学杂志》，第260卷，第11期，1985年6月，第6518－6521页。“参照淀粉酶”是指在本发明淀粉酶组分范围内的常规淀粉酶。另外，也包括在本发明中的稳定性增强的淀粉酶一般是与这些“参照淀粉酶”比较。

在某些优选的实施方案中，本发明可以利用在洗涤剂中具有改善稳定性的淀粉酶，尤其是具有改善的氧化稳定性的淀粉酶。在本发明这些优选的实施方案中使用的淀粉酶显示一种可测得的改进所参照的一种方便的绝对稳定的参照点是在1993年工业上使用的由Novo Nordisl A/S购得

的TERMAMYL®的稳定性。该TERMAMYL®淀粉酶是“参照淀粉酶”，其本身非常适合用于ADD（自动洗餐具洗涤剂）组合物中。本发明中甚至更优选的淀粉酶具有“稳定性增强”的淀粉酶的特征，与上面确定的参照淀粉酶对比测定，在使用量最小的情况下，特征在于具有一种或多种可测得的改进：氧化稳定性，例如，在pH9－10的缓冲溶液中对过氧化氢/四乙酰基乙二胺的稳定性；热稳定性，例如，在通常的洗涤温度下如约60℃的温度下；或碱稳定性，例如在pH约8－11下。本发明优选的淀粉酶证实相对更富挑战性的参照淀粉酶有进一步改进，后者参照淀粉酶由本发明范围内为突变体的优选淀粉酶的任何前体淀粉酶例举说明。这种前体淀粉酶它们本身可以是天然的或遗传工程的产品。稳定性可以使用现有技术中公开的任何实验技术测定。参见在WO 9402597中公开的参考文献，该专利和其中引用的参考文献在本文引用作参考。

一般，代表本发明优选实例的稳定性增强的淀粉酶可以从Novo Nordisk A/S或从Genencor International得到。

本发明优选的淀粉酶具有一共性，即使用定点诱变方法从一种或多种杆菌淀粉酶，尤其是杆菌α-淀粉酶衍生得到，而不论是否有一种，两种或多种淀粉酶菌株是直接前体。

如所说明的，用于本发明优选的是“氧化稳定性增强”的淀粉酶，尽管本发明使它们作为“任选但优选的”非必要物质。这种淀粉酶由以下实例进行非限制说明：

（a）根据上文引用的1994年2月3日公布的Novo Nordisk A/S的WO9402597中的淀粉酶，其可通过一种突变体被进一步说明，其中使用丙氨酸或苏氨酸，优选苏氨酸取代位于地衣型牙胞杆菌α-淀粉酶的197位置的蛋氨酸残基，其是公知的TERMAMYL®，或者是类似的同系淀粉酶，如解淀粉芽孢杆菌，枯草芽孢杆菌，或脂肪嗜热杆菌的同源位置变体；

（b）由Genencor International描述的稳定性增强的淀粉酶，该淀粉酶由C. Mitchinson在1994年3月13－17日举行的第207次美国化学会全国会议上以题目为“抗氧化的α-淀粉酶”的文章公布。其中值得注意的是自动洗餐具洗涤剂中的漂白剂使α-淀粉酶失活，但改善氧化稳定性的淀粉

酶已经由Genencor从地衣型牙胞杆菌NCIB8061得到。蛋氨酸（Met）被确定为最可能被改良的残基。Met每次被取代一个，取代位置在8，15，197，256，304，366和438位，得到特殊的突变体，特别重要的是M197L和M197T，其中M197T变种是最稳定的被表达的变体。测量了CASCADE®和SUNLIGHT®稳定性；

（c）本发明中特别优选的是由Novo Nordisk A/S购得的在直接母体中具有其他改良的淀粉酶变体。这些淀粉酶包括由NOVO按DURAMYL商售的那些；漂白稳定的淀粉酶还可从Genencor商购。

可以使用任何其他的氧化稳定性增强的淀粉酶，例如，通过定点诱变从可以买到的已知嵌合的，混合的或简单的突变株母体形式的淀粉酶衍生得到。

可用于本发明（但不是优选的）纤维素酶包括细菌和霉菌纤维素酶。一般它们具有最佳pH范围5-9.5。适宜的纤维素酶公开在Barbesgoard等人的1984年3月6日授权的美国专利4435307中，其公开了由Humicola insolens 和腐植霉菌株DSM1800产生的霉菌纤维素酶或者由属于气单胞菌属的霉菌产生的纤维素酶212，和由海生软体动物（Dolabella Auricula Solander）的肝胰腺中提取的纤维素酶。适宜的纤维素酶也公开在GB-A-2075028;GB-A-2095275和DE-OS-2247832中。CAREZYME®（Novo）是特别适合的。

洗涤剂使用的适宜脂肪酶包括由假单胞菌属族中的微生物，如司徒茨氏（stutzeri）假单胞菌 ATCC 19.154 产生的那些脂肪酶，如公开在英国专利1372034中。也参见在1978年2月24日公开特许的日本专利申请53,20487中的脂肪酶。这种脂肪酶可由Amano Pharmaceutical Co.Ltd.，Nagoya，Japan 买到，商品名为脂肪酶P “Amano”，下文称之为“Amano-P”。其它的商业脂肪酶包括Amano-CES，由色素杆菌*viscosum*得到的脂酶，例如，色素杆菌 *viscosum* 变异的*lipolyticum* NRRLB 3673，在商业上可由 Toyo jozo Co.，Tagata，日本，买到；和其它色素杆菌 *viscosum* 脂酶，由U.S.Biochemical Corp.（USA）和 Disoynth Co.（荷兰）买到，和由唐菖蒲假单胞菌（*Pseudomonas gladioli*）得到的脂酶。由胎毛腐植菌（*Humicola lanuginosa*）得到的并且在商业上可由 Novo（同样参见 EPO 341947）买到的LIPOLASE®酶是用于本文中的优选脂酶。另

一种优选的脂酶是例如描述在均由 Novo 公布的WO92/05249和Research Disclosure 35944中的天然的胎毛腐质菌脂酶的D96L变体。一般，对用于本发明自动洗餐具实施方案中，脂解酶不如淀粉酶和/或蛋白酶好。

过氧化物酶可与氧源，例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等结合使用。它们一般用于“漂白溶液”，即抑制在洗涤操作过程中从基物上脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中的其它基物上。过氧化物酶在本技术领域中是已知的，例如，辣根过氧化物酶、木质素酶，和卤代过氧化物酶，如氯代或溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在，例如PCT国际申请 WO 89/099813中，1989年10月19日公开，由O.Kirk，转让给Novo Industries A/S。本发明包括不含过氧化物酶的自动洗餐具组合物实施方案。

各种酶物质和将它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法也公开在 1971 年 1 月 5 日授权的 McCarty 等人的美国专利 3553139 中。一些酶还公开在 1978 年 7 月 18 日授权的 Place 等人的美国专利 4101457，和 1985 年 3 月 26 日授权的 Hughes 等人的美国专利 4507219 中。用于洗涤剂中的酶可用各种技术使其稳定化。酶稳定技术公开并举例说明在 1971 年 8 月 17 日授权的 Gedge 等人的美国专利 3600319，和欧洲专利申请公开号 0199405，申请号 86200586.5，1986 年 10 月 29 日公开，Venegas。酶稳定体系也描述在例如美国专利 3519570 中。

其它组分

常用的组分可包括有助于或增强清洗性能、处理被清洗的底物或改善组合物的美学效果的一种或多种物质。洗涤剂组合物的常用去污添加剂包括在 Baskerville 等的美国专利 3936537 中所列的组分。也可包括在本发明的组合物中的辅助剂，其以本领域确定的常规用量用于本发明(一般 0 % - 约 20 % 该洗涤剂组分，优选约 0.5%-10%)，包括其它的活性组分例如酶稳定剂、色斑粒、抗晦暗剂和/或抗腐蚀剂、染料、填料、荧光增白剂、杀菌剂、碱性源、水溶助长剂、抗氧化剂、酶稳定剂、香料、染料、增溶剂、去土类污垢/抗再沉积剂、载体、加工助剂、颜料、用于液体配方的溶剂、织物柔软剂、静电控制剂、用于条块组合物中的固体填料等。可使用染料转移抑制剂，包括聚胺 N-氧化物，例如聚乙烯吡啶 N-氧化物。染料转移抑制剂的另外说明性例子是聚乙烯吡咯烷酮和 N-乙

烯基咪唑和 N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物。如果需要高泡沫，则可以在该组合物中掺入增泡剂如 C_{10} - $_{16}$ 链烷醇酰胺，其含量一般为 1% - 10%。C_{10} - C_{14} 单乙醇和二乙醇酰胺是该类增泡剂的典型实例。将这类增泡剂与高泡辅助表面活性剂，如上述氧化胺，甜菜碱，磺基甜菜碱一起使用也是有利的。如果需要的话，也可以加入如 $MgCl_2$，$MgSO_4$ 等的可溶性镁盐以得到更多的泡沫和增强除油脂性能，它们的使用量一般为 0.1% - 2%。

液体组合物

本发明包括含有上述组分的液体和颗粒组合物。液体组合物，包括凝胶，一般含有作为载体的一些水和其他流体。适合的是低分子量伯或仲醇，例如甲醇，乙醇，丙醇和异丙醇。优选使用一元醇来增溶表面活性剂，但是也可以使用多元醇如含有2至约6个碳原子和2至约6个羟基的醇（例如，1，3 - 丙二醇，乙二醇，甘油，和1，2 - 丙二醇）。本发明组合物可含有5% - 90%，典型地10% - 50%的该类载体。根据本发明的液体组合物可配制成酸性的来提供使用中的碱性pH。制剂的低pH一般在约2 - 5，优选约2.5 - 4.5。在使用中pH可在约7 - 11范围，优选约9.5 - 10.5。

乳化体系

本发明的液体组合物一般还可包括乳化体系或增稠体系。乳化体系或增稠体系提供了适合的储存期限和稳定性。乳化体系一般用于为液体的或已预先溶解的活化剂中。乳化体系一般含量为组合物重量的约0.1% - 60%，优选在约2% - 30%，更优选在约3% - 25%。所选择的乳化体系能提供与本文上述定义的不对称活化剂所要求的HLB符合的HLB或亲水-亲油平衡。对于如本文上述定义的不对称活化剂，本发明乳化体系的HLB值一般在约6 - 16，更优选约7 - 15范围。但当不对称活化剂首先溶解在溶剂中的情况下，所选择的乳化体系的HLB将与溶剂加上活化剂的体系相符合。

本发明的乳化体系可由非离子表面活性剂、非离子表面活性剂的混合物或阴离子和非离子表面活性剂的混合物组成。乳化体系优选是非离子表面活性剂或非离子表面活性剂的混合物。当使用表面活性剂的混合物作为乳化体系时，所述混合物的HLB值被用作乳化体系的HLB。

亲水-亲油平衡是表示乳化剂对水和对油（或所考虑的乳化体系的两相）同时发生的相对的吸引作用。给定化合物的HLB值一般是通过化学组成和离子化的程度来测定。该值可通过多种方法来测定，最容易的一种方法是通过各化学式的化学组成。计算HLB的各种方法是本领域技术人员公知的，并公开在例如Marcel Dekker,Inc的非离子表面活性剂，物理化学，第23卷，1987，第438－456页，和乳化和乳化工艺，表面活性剂科技系列的第6卷，第I部分，1974，第254－269页。

用于本发明乳化体系的优选的乳化剂是烷基烷氧基化非离子表面活性剂例如烷氧基化脂肪醇。大多数烷氧基化脂肪醇是可商购的，具有不同的HLB值。这种烷氧基化非离子表面活性剂的HLB值基本上取决于脂肪醇的链长、烷氧基化的性质和烷氧基化度。本发明最优选的非离子表面活性剂是乙氧基化脂肪醇。醇可以是天然的或石油化学原料，可以是支链或直链的。用于本发明乳化体系的适合的乙氧基化脂肪醇非离子表面活性剂可从Shell Oil Company of Houston,Texas按商品名DOBANOL和NEODOL商购。

增稠体系

本发明液体组合物还可包括增稠体系。增稠体系一般用于活化剂为固体或颗粒形式的情况中。活化剂的粒度一般在约0.1－1000微米范围，优选在约1－500微米，更优选在约1－250微米。则增稠体系是能将颗粒活化剂悬浮在液体组合物中的一种流变学物质。

本领域的技术人员会认识到，在最简单的情况中，能够悬浮固体的流变学是指足够抑制被悬浮的颗粒沉积、分层、絮凝等的简单的一种粘度。所需的粘度是根据粒度变化，但应当大于约300cps（在10rpm下测定），优选大于600cps，更优选大于1000cps。本领域技术人员还认识到所述流变学物质优选是非牛顿性的剪切稀化的流体。这种流体在低剪切下具有非常高的粘度，当剪切速率提高，粘度降低，例如剪切稀化的流体在10rpm下具有粘度为2000cps，但在100rpm下仅具有500cps。这种剪切稀化的体系可用几种方法得到，包括使用缔合的聚合增稠剂、乳化剂和特定的表面活性剂体系。

包覆

用于本发明组合物中的各种去污组分可任选地通过将其吸附到多孔的疏水基质中，然后用疏水包覆材料包覆该基质而被进一步稳定。优选去污组分在吸附到多孔基质中之前与表面活性剂混合。在使用中，去污组分从基质中释放到洗涤水溶液中，在那里完成其预期的去污功效。

为了更详细说明这种技术，将多孔疏水二氧化硅（商标SIPERNAT®D10，Degussa）与含有3％－5％C_{13-15}乙氧基化醇（EO7）非离子表面活性剂的蛋白水解酶溶液混合。一般，酶/表面活性剂溶液是二氧化硅重量的2.5倍。得到的粉末在搅拌下分散到硅氧烷油中（可使用粘度在500－12500范围的各种硅氧烷油）。得到的硅氧烷油分散液被乳化或加入最终的洗涤剂基质中。通过这种方法，例如上述的酶、过氧化氢源、漂白活化剂、漂白催化剂、光活化剂、染料、荧光剂、织物调理剂和可水解的表面活性剂组分可被“保护”用于洗涤剂中，包括液体洗衣洗涤剂组合物。包覆颗粒的另外方式是例如蜡质胶囊，如在美国专利4087369；5230822和5200236中公开的。

条组合物

本发明的漂白和漂白添加剂组合物还可用于洗衣或清洗条中。条形组合物一般包括表面活性剂与适合的过氧化氢源和本发明的漂白活化剂的组合，其中表面活性剂可包括皂和合成洗涤剂或均为合成的表面活性剂。当然本领域普通技术人员会认识到表面活性剂、过氧化物源和不对称漂白活化剂的量可以在宽范围内变化。根据本发明的一种条形组合物包含约10％－90％表面活性剂（包括皂或其与常规合成表面活性剂的混合物），约0.1％－40％作为过氧化物源的过硼酸钠，约0.1％－20％式（I）的漂白活化剂，约0.1％－50％助洗剂，和任选地约0.1％－60％有机或无机填料例如滑石粉、淀粉等。适合的条形组合物和制备方法公开在美国专利4151105，3248333，5340492和5496488中，其公开内容在本文引用作参考，和公开在英国专利申请2096163A中。

硬表面清洗组合物

本发明的漂白和漂白添加剂组合物还可采用硬表面清洗组合物的形式。硬表面清洗组合物一般可同样以本文上述的漂白或漂白添加剂组合物配制，或可根据清洗硬表面的更专业化的技术，使用例如低残留的表面活性剂来配制。对于本发明其它的实施方案而言，这种组合物的pH可

在宽范围内变化，这取决于组合物的预期用途。适合与本发明的不对称活化剂结合使用的硬表面清洗组合物描述在美国专利5536450；5536451和5538664中，其公开内容在本文引用作参考。当然，本领域的普通技术人员会认识到当向组合物中配制过氧化氢源时，优选使用漂白稳定的组分。

颗粒组合物

本发明的漂白和漂白添加剂组合物可以用于低密度（低于550克/升）颗粒组合物中和颗粒密度至少是550克/升的高密度颗粒组合物中。颗粒组合物一般被制成在洗涤中提供pH为约7.5－11.5，更优选约9.5－10.5。低密度组合物可以通过标准的喷雾－干燥方法制备。可以使用各种方法和设备来制备高密度组合物。本领域目前商业实施中使用喷雾－干燥塔以生产具有密度低于约550克/升的组合物。因此，如果喷雾干燥被用作整个工艺的一部分，则得到的喷雾－干燥颗粒必须用下文中描述的方法和设备进一步密实。另一方面，配方师通过使用商业上可买到的混合、密实和造粒设备而省略喷雾干燥步骤。以下是对这种适用于本发明的设备的非限制性描述。

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

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

Jacobs等的美国专利5149455。在高速混合机/密实器中的优选停留时间是约1－60秒。其它的这种设备包按商品名“Shugi Granulator”和“Drais K-TTP80”购得的设备。

用于进一步密实喷雾干燥颗粒的另外工艺步骤包括在中速混合机/密实器中研磨、附聚喷雾干燥的颗粒或使之变形，以便得到具有更低的颗粒内孔隙度的颗粒。例如按商品名“Lodige KM”（系列300或600）或“Lodige Ploughshare”购得的混合机/密实器设备适用于该工艺步骤。这种设备一般在40－160rpm下操作。洗涤剂组分在中速混合机/密实器中的停留时间是约0.1-12分钟。其它适合的设备包括按商品名“Drais K-T 160”购得的设备。使用中速混合机/密实器（例如Lödige KM）的该工艺步骤可本身单独使用或按顺序与上述的高速混合机/密实器（例如Lödige CB）结合使用，以获得所需的密度。本发明适用的其它类型的制粒设备包括在1942年12月29日授权的G.L.Heller的美国专利2306898中公开的设备。

虽然使用高速混合机/密实器，然后使用低速混合机/密实器可能更适合，但本发明也预期了相反顺序的混合机/密实器工序。以下各种参数中的一种或组合都可用于使本发明方法中的喷雾干燥颗粒的密实最佳化，所述参数包括：在混合机/密实器中的停留时间、设备的操作温度、颗粒的温度和/或组成、附加组分例如液体粘合剂和流动助剂的使用。例如，参见在1992年7月28日授权的Appel等的美国专利5133924（在密实之前使颗粒成为可变形的状态）；1987年1月20日授权的Delwel等的美国专利4637891（用液体粘合剂和硅铝酸盐使喷雾干燥的颗粒制粒）；1988年2月23日授权的Kruse等的美国专利4726908(用液体粘合剂和硅铝酸盐使喷雾干燥的颗粒制粒）；和1992年11月3日授权的Bortolotti等的美国专利5160657（用液体粘合剂和硅铝酸盐涂覆密实的颗粒）中的工艺。

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

月23日授权的Capeci等的美国专利5486303。任选地，在这种工艺中，可选择起始洗涤剂组分的液体/固体比例，以得到更易流动的和松脆的高密度附聚物。

任选地，该工艺可包括由该工艺产生的一种或多种尺寸过小的颗粒的循环物流，它们被送回混合机/密实器中，以进一步附聚或积聚。该工艺产生的尺寸过大的颗粒可送至研磨设备，然后返回混合/密实设备。这些另外的循环工艺步骤促使起始洗涤剂组分附聚，导致最终组合物具有均匀分布的所需粒度（400－700微米）和密度（>550g/l）。参见1996年5月14日授权的Capeci等的美国专利5516448，和1996年2月6日授权的Capeci等的美国专利5489392。其它不需要使用喷雾干燥塔的适合工艺描述在1989年5月9日授权的Bollier等的美国专利4828721；1992年4月28日授权的Beerse等的美国专利5108646；和1993年1月12日授权的Jolicoeur的美国专利5178798中。

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

本发明使用的另一种适合的工艺包括将阴离子表面活性剂的液态酸前体、碱性无机材料（例如碳酸钠）和任选的其它洗涤剂组分加入高速混合机/密实器中（停留时间是5－30秒钟），以便制得含有部分或全部中和的阴离子表面活性剂盐和其它起始洗涤剂组分的附聚物。任选地，在高速混合机/密实器中的物料可被送至中速混合机/密实器（例如Lodige KM）中，以进一步附聚，得到最终的高密度洗涤剂组合物。参见1992年11月17日授权的Appel等的美国专利5164108。

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

一般限制水含量，例如为了得到最好的储存稳定性，游离水的含量低于约7％。

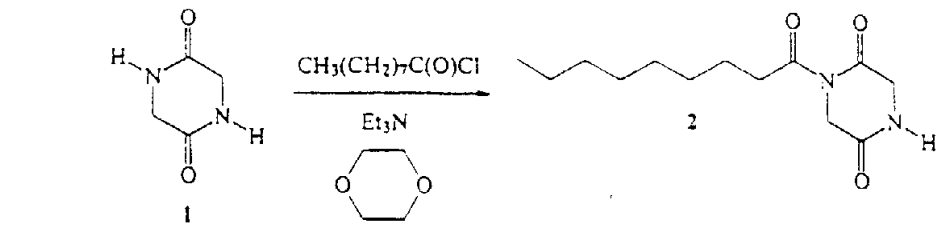
本发明的漂白组合物能完美地适用于洗衣应用和自动洗餐具组合物。漂白添加剂组合物预计是与过氧化氢源例如漂白组合物或包括漂白组合物的洗涤剂例如TIDE® WITH BLEACH组合使用。因此，本发明包括洗涤带污垢织物的方法。该方法包括将要洗涤的织物与洗衣水溶液接触。织物可包括在正常的消费者使用条件下能够被洗涤的大多数任何织物。洗衣水溶液包括含有上面详细描述的不对称活化剂的添加漂白剂的漂白添加剂或漂白组合物。洗衣水溶液还可包括加入组合物中的任何上述添加剂例如过氧化氢源、去污表面活性剂、螯合剂和去污酶。组合物在溶液中优选使用的浓度为至少约50ppm，一般约1000－10000ppm。水温优选在约25℃－50℃。水与织物的比例优选是约1:1－15:1。

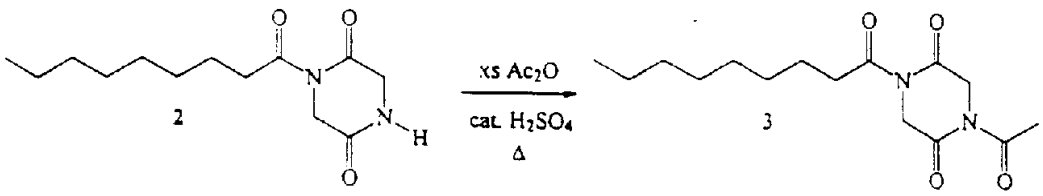
洗涤带污垢的餐具例如玻璃制品的方法还包括将带污垢的玻璃制品与洗餐具水溶液接触。洗餐具水溶液包括含有上面详细描述的不对称活化剂的添加漂白剂的漂白添加剂或漂白组合物。洗餐具水溶液还可包括加入组合物中的任何上述添加剂例如过氧化氢源、去污表面活性剂、螯合剂和去污酶。组合物在溶液中优选使用的浓度为至少约50ppm，一般约1000－10000ppm。水温优选在约25℃－50℃。

现参照以下实施例描述本发明。当然本领域普通技术人员会认识到本发明不限于本文描述的特定实施例或其中包含的组分或步骤，而是可根据公开内容的更广泛方面来实施。

实施例I

1-乙酰基-4-壬酰基-2,5-哌嗪二酮(3)的制备

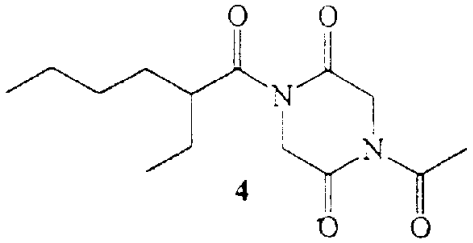




所有玻璃仪器彻底干燥，在所有时间反应在惰性气氛（氩气）下进行。向装有回流冷凝管、加液漏斗和电磁搅拌的三颈圆底烧瓶中的300ml新1,4-二氧六环(Aldrich,A.C.S试剂级）中，搅拌下加10.00g(87.6mmol)2,5-哌嗪二酮(1,Aldrich)和14.7ml(106mmol)三乙胺(Aldrich)。于室温下15分钟内，慢慢加入15.8ml(87.6mmol)壬酰氯(Aldrich)在50ml 1,4-二氧六环中的溶液，所得反应混合物回流和搅拌6小时。然后，反应液冷至室温，用800ml氯仿稀释，接着，用250ml 0.1N HCl萃取两次。减压浓缩有机层并将分出的中间体（2）溶于在三颈圆底烧瓶中的82.7ml（0.876mol）乙酸酐中。该烧瓶装有带真空接收器的短路蒸馏设备，维格罗分馏柱和均压加液漏斗。油浴加热混合物至65℃。加入催化量（0.39g）浓硫酸并采用吸气真空。在反应过程中经均压加液漏斗另加入82.7ml乙酸酐。以GC监测反应进程，当中间体耗尽时停止反应。冷至室温后，经Kugelrohr蒸馏（20℃，0.35mm Hg）除去剩余的乙酸酐/乙酸。所得残余物为所要产物（3），如果需要，经闪蒸柱色谱进一步提纯。

实施例II

1-乙酰基-4-(2-乙基己酰基)-2,5-哌嗪二酮(4)的制备

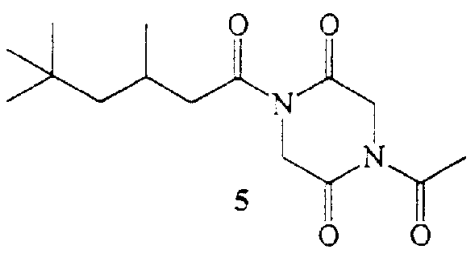


4

合成过程同实施例1中1-乙酰基-4-壬酰基-2,5-哌嗪二酮的制备，用2-乙基己酰氯代替壬酰氯。

实施例III

1-乙酰基-4-(3,5,5-三甲基己酰基)-2,5-哌嗪二酮(5)的制备

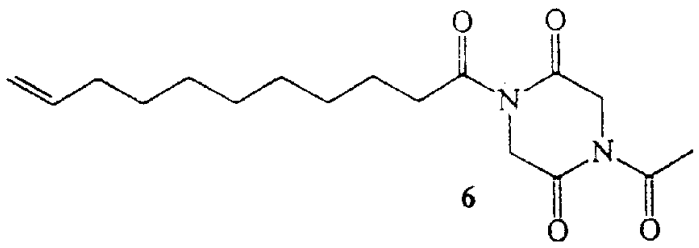


5

合成过程同实施例1中1-乙酰基-4-壬酰基-2,5-哌嗪二酮的制备,用3,5,5-三甲基己酰氯代替壬酰氯。

实施例IV

1-乙酰基-4-(10-十一碳烯酰基)-2,5-哌嗪二酮(6)的制备

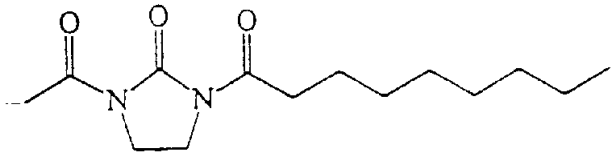


6

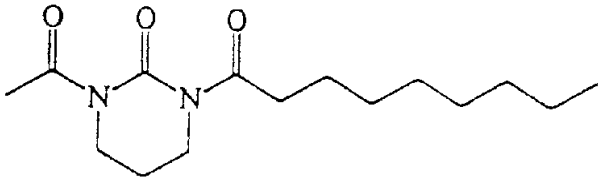
合成过程同实施例1中1-乙酰基-4-壬酰基-2,5-哌嗪二酮)的制备,用10-十一碳烯酰氯代替壬酰氯。

为了以下的实施例,本发明的漂白活化剂被定义如下:

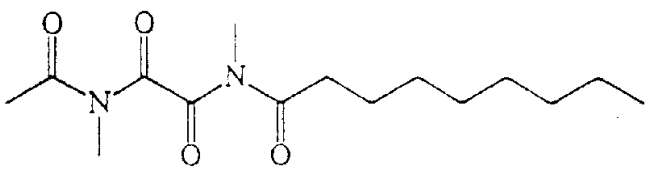
漂白活化剂A:



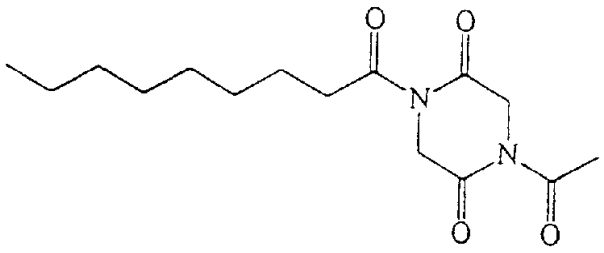
漂白活化剂B:



漂白活化剂C:



漂白活化剂D:



实施例V

颗粒洗衣洗涤剂形式的漂白组合物以如下配制举例说明

	A	B	C	D	E
组分	%	%	%	%	%
漂白活化剂 A	5	0	0	0	2
漂白活化剂 B	0	3.5	0	0	0
漂白活化剂 C	0	0	1	0	0
漂白活化剂 D	0	0	0	3.5	0
过碳酸钠	0	0	19	21	0
过碳酸钠单水合物	21	0	0	0	20
过碳酸钠四水合物	12	21	0	0	0
四乙酰基乙二胺	0	0	0	1	0
壬酰氧基苯磺酸盐	0	0	3	0	0

直链烷基苯磺酸盐	5.5	11	19	12	9.5
烷基乙氧基化物(C45E7)	4	0	3	4	6
沸石 A	20	20	9.5	17	21
SKS-6®硅酸盐(Hoechst)	0	0	11	11	0
柠檬酸三钠	5	5	2	3	3
丙烯酸/马来酸共聚物	4	0	4	5	0
聚丙烯酸钠	0	3	0	0	3
二乙撑二胺五(亚甲基磷酸)	0.4	0	0.4	0	0
DTPA	0	0.4	0	0	0.4
EDDS	0	0	0	0.3	0
羧甲基纤维素	0.3	0	0	0.4	0
蛋白酶	1.4	0.3	1.5	2.4	0.3
立扑来斯	0.4	0	0	0.2	0
Carezyme	0.1	0	0	0.2	0
阴离子污垢解脱聚合物	0.3	0	0	0.4	0.5
抑制涂料转移聚合物	0	0	0.3	0.2	0
碳酸盐	16	14	24	6	23
硅酸盐	3.0	0.6	12.5	0	0.6
硫酸盐、水、颜料、着色剂	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100

实施例VI

举例说明本发明的漂白组合物，更具体的是液体漂白添加剂组合物。

	A	B	C	D
组分	wt %	wt %	wt %	wt %
NEODOL 91-10[1]	6	11.1	7	4
NEODOL 45-7[1]	6	3.9	5	8
NEODOL 23-2[1]	3	0	3	3
DTPA	.10	.10	.10	.10
漂白活化剂 A	3.5	0	0	0
漂白活化剂 B	0	3.5	0	0
漂白活化剂 C	0	0	2	0
漂白活化剂 D	0	0	0	7
柠檬酸	0.5	0.5	0.5	0.5

NaOH	至 pH 4	至 pH 4	至pH 4	至 pH 4
过氧化氢	6	3	2	7
水	平衡至 100%	平衡至 100%	平衡至 100%	平衡至 100%

[1]烷基乙氧基化合物可以从The Shell Oil公司买到。

实施例VII

此实施例说明含有漂白添加剂形式的清洁组合物，更具体地说，没有本发明过氧化氢源的液体漂白添加剂组合物。

	A	B	C	D
组分	wt %	wt %	wt %	wt %
NEODOL 91-10[1]	6	11.1	5.5	10
NEODOL 45-7[1]	6	3.9	4.5	0
NEODOL 23-2[1]	3	0	5.0	5
DTPA	0.1	0.1	0.1	0.1
漂白活化剂 A	3.5	0	0	0
漂白活化剂 B	0	3.5	0	0
漂白活化剂 C	0	0	1.5	0
漂白活化剂 D	0	0	0	7
水	平衡至 100%	平衡至 100%	平衡至 100%	平衡至 100%

[1]烷基乙氧基化合物可以从The Shell Oil公司买到。

实施例VIII

含有表中所列组分的颗粒自动洗餐具洗涤剂组合物

	A	B	C	D
组分	wt %	wt %	wt %	wt %
漂白活化剂 A	3.5	0	0	0
漂白活化剂 B	0	3.5	0	0
漂白活化剂 C	0	0	2	0
漂白活化剂 D	0	0	0	6.5
过碳酸钠单水合物 （见注 1）	1.5	0	1.5	0
过碳酸钠 （见注 1）	0	1.2	0	1.2
淀粉酶 (TERMAMYL® 来自 NOVO)	1.5	2	2	2

过氧化苯甲酰	0	0	0.8	0
过渡金属漂白催化剂 （见注 2）	0	0.1	0.1	0
蛋白酶(SAVINASE® 12 T, NOVO, 3.6%活性蛋白	2.5	2.5	2.5	2.5
柠檬酸三钠二水合物(无水基料)	7	15	15	15
柠檬酸	14	0	0	0
碳酸氢钠	15	0	0	0
无水碳酸钠	20	20	20	20
BRITESIL H2O®, PQ Corp. (as SiO_2)	7	8	7	5
二乙撑二胺五(亚甲基磷酸) Na	0	0	0	0.2
羟乙基二磷酸钠盐	0	0.5	0	0.5
乙二胺二琥珀酸三钠盐	0.1	0.3	0	0
分散剂聚合物 (Accusol 480N)	6	5	8	10
非离子表面活化剂(LF404, BASF)	2.5	1.5	1.5	1.5
石蜡 (Winog 70®)	1	1	1	0
苯并三唑	0.1	0.1	0.1	0
硫酸钠, 水, 次要组分平衡至	100%	100%	100%	100%

注1：这些过氧化氢源以可得到的氧基数的重量%表达的。除以约0.15转化成全部组合物的百分数基数。

注2：过渡金属漂白催化剂：五氨乙酸钴（III）硝酸盐，可以用MnTACN代替。

实施例IX

液体形式专门用于清洗浴缸和浴室瓷砖的对手无刺激的清洗组合物组成如下:

组分	%（重量）	
	A	B
漂白活化剂A	7.0	5.0
过氧化氢	10.0	10.0
C_{12}AS酸型，部分中和	5.0	5.0
$C_{12-14}AE_3S$酸型，部分中和	1.5	1.5
C_{12}二甲胺N-氧化物	1.0	1.0
DEQUEST 2060	0.5	0.5
柠檬酸	5.5	6.0
研磨剂（15-25微米）	15.0	0
HCl		至pH4
填料和水		平衡至100%

实施例IX

清洗一般家庭用品和装备表面的液体清洗组合物组成如下。过氧化氢作为水溶液以适合的方式例如双室容器与其它组分分开。

组分	A (wt%)	B (wt%)
$C_{8-10}E_6$ 非离子表面活化剂	20	15
$C_{12-13}E_3$ 非离子表面活化剂	4	4
烷基硫酸盐阴离子表面活性剂	0	7
$Na_2CO_3/NaHCO_3$	1	2
C_{12-18} 脂肪酸	0.6	0.4
过氧化氢 xide	7	7
漂白活化剂 A	7	7
Dequest 2060*	0.05	0.05
H_2O	平衡至 100	平衡至 100

*可以从Monsanto Co买到。

实施例XI

以标准的挤压方法制造的适合手洗脏织物的洗衣条组成如下：

组分	重量%
漂白活化剂A	4
过硼酸钠四水合物	12
C_{12}直链烷基苯磺酸盐	30
磷酸盐（如三聚磷酸钠）	10
碳酸钠	5
焦磷酸钠	7
椰子单乙醇酰胺	2
沸石A（0.1-10微米）	5
羧甲基纤维素	0.2
聚丙烯酸酯（m.w.1400）	0.2
增白剂，香料	0.2
蛋白酶	0.3
$CaSO_4$	1
$Mg\ SO_4$	1
水	4
填料*	平衡至100%

*可选自方便的材料，例如$CaCO_3$、滑石、粘土、硅酸盐等。可使用酸性填料以降低pH。

用此洗衣条洗涤织物效果极好。