



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92101630.1

[51] Int. Cl.<sup>5</sup>  
C11D 3/39

[43] 公开日 1992年9月23日

[22] 申请日 92.2.7

[30] 优先权

[32] P1.2.6 [33] GB [31] P102507.2

[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 J·T·H·艾加

D·G·弗雷泽

[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

说明书页数: 38 附图页数:

[54] 发明名称 过氧酸漂白母体组合物

[57] 摘要

提供固体过氧酸漂白母体组合物,其中用2-20% (重量) 固体有机酸化合物处理颗粒过氧酸母体物质的外表面。所述有机酸的MPT > 30℃, 以及在水中溶解度在20℃至少5克/100克水。当如此处理时,漂白母体物质于20℃在一标准试验中3分钟后全水解产生至少90%的在相同条件下未处理的漂白母体物质水解的程度。优选的有机酸化合物是单体的脂族羧酸和多羧酸,例如柠檬酸、乳酸和乙醇酸。含有处理的过氧酸漂白母体颗粒的洗涤剂组合物也被公开了。

< 22 >

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种固体过氧酸漂白母体组合物，其特征在于包括颗粒过氧酸漂白母体物质，所述母体  $M P t > 30^{\circ}C$  并选自含至少一个  $N$ -酰基的化合物和含有至少一个  $O$ -酰基化合物，所述颗粒漂白母体物质的外表面用有机酸化合物处理以便使所述化合物粘在所述外表面上，所述酸化合物存在量为处理的颗粒的约 2%—约 20% (重量)，所述有机酸化合物的水中溶解度在  $20^{\circ}C$  至少约 5 克/100 克水和  $M P t$  大于约  $30^{\circ}C$ ，其中所述处理的颗粒漂白母体物质在  $20^{\circ}C$  于 Beaker 全水解试验中 3 分钟后产生至少约 90% 的在相同条件下由未处理形式的所述颗粒漂白母体物质产生的过氧酸。

2. 根据权利要求 1 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中有机酸化合物的水中溶解度在  $20^{\circ}C$  至少约 20 克/100 克水。

3. 根据权利要求 1 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中有机酸化合物选自单体的或低聚物的羧酸盐。

4. 根据权利要求 3 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中有机酸化化合物是单体的脂族羧酸，其  $M P t$  大于约  $40^{\circ}C$ 。

5. 根据权利要求 4 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中有机酸化合物选自乙醇酸、1-乳酸和柠檬酸及其混合物。

6. 根据权利要求 4 的固体漂白过氧酸母体组合物，其中处理物质的量为组合物的约 2—15% (重量)。

7. 根据权利要求 6 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中处理物质的量为组合物的约 3—10% (重量)。

8. 根据权利要求 7 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中颗粒过

氧酸漂白母体物质用选自乙醇酸和 1-乳酸的熔融有机酸化合物处理以提供涂敷于颗粒漂白母体物质的外表面的涂层。

9. 根据权利要求 7 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中颗粒过氧酸漂白母体物质的外表面用柠檬酸的溶液或分散液进行处理。

10. 根据权利要求 8 和 9 的任一个的固体过氧酸漂白母体组合物，其中有机酸化合物是以一种细分散喷雾应用的。

11. 根据权利要求 1 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中母体选自酯和亚酰胺。

12. 一种包括一种颗粒过氧酸漂白母体物质的固体过氧酸漂白母体组合物，所述母体  $M_p t > 30^\circ C$  并选自含至少一个 N-酰基的化合物和含有至少一个 O-酰基的化合物，所述颗粒漂白母体物质的外表面用选自乙醇酸、1-乳酸和柠檬酸及其混合物的有机酸化合物处理以便所述化合物粘附在所述外表面，所述酸化合物存在量为被处理的颗粒的约 2—20% (重量)，其中所述处理颗粒漂白母体物质在  $20^\circ C$  于 Beaker 全水解试验中 3 分钟后产生的过氧酸与在相同条件下由未处理形式的颗粒漂白母体物质产生基本相同量。

13. 根据权利要求 12 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中过氧酸漂白母体含至少一个 N-二酰基部分。

14. 根据权利要求 13 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中过氧酸漂白母体是四乙酰化亚烷基二胺。

15. 根据权利要求 14 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中过氧酸漂白母体是四乙酰化亚乙基二胺。

16. 根据权利要求 15 的固体过氧酸漂白母体组合物，其中颗粒母体物质包括附聚的母体粒子，该附聚粒子是用有机酸化合物处理

的。

17. 根据权利要求16的固体过氧酸漂白母体组合物，其中附聚剂选自乙氧基化脂肪醇、聚乙二醇、纤维素衍生物及其混合物。

18. 一种混入固体过氧酸漂白母体组合物的漂白组合物，包括：

a) 颗粒过氧酸漂白母体物质，所述母体的MPT > 30℃并选自含有至少一个N-酰基的化合物和含有至少一个O-酰基的化合物，所述颗粒漂白母体物质的外表面用有机酸化合物处理以便使所述化合物粘附在所述外表面上，所述酸化合物存在量为被处理颗粒的约2—约20%（重量），所述有机酸化合物在水中溶解度在20℃时为至少约5克/100克水和MPT大于约30℃，其中所述处理颗粒漂白母体物质在20℃在Beaker全水解试验中3分钟后产生大约90%在相同条件下由未处理形式的所述颗粒漂白母体物质所产生的过氧酸，和

b) 一颗粒状无机过水合物盐漂白剂。

19. 根据权利要求18的颗粒漂白组合物，其中过水合物漂白剂是过硼酸钠或过碳酸钠，并以干燥加入颗粒物质存在的。

20. 根据权利要求19的颗粒漂白洗涤剂组合物，还混入选自阴离子、非离子、阳离子和两性表面活性剂及其混合物的有机表面活性剂。

21. 根据权利要求20的颗粒漂白洗涤剂组合物，其中所述表面活性剂以与所述固体过氧酸漂白母体组合物和所述无机过水合物相分离的组分存在，所述组分包含不大于约5%（重量）的粒子大小小于约250微米的粒子。

2 2. 根据权利要求 2 1 的颗粒洗涤剂漂白组合物, 其中该组合物的堆密度为至少 6 5 0 克/升。

# 说 明 书

## 过氧酸漂白母体组合物

本发明涉及固体过氧酸漂白母体组合物，特别涉及无机过水合物漂白剂与含有N—或O—酰基的过氧羧酸漂白母体（所谓漂白活性剂）掺混的颗粒洗涤剂组合物。近年来，该组合物作为重垢型织物清洁产物，特别在自动洗衣机中得到广泛应用。漂白活性剂使用的增长反应织物洗涤温度下降，并伴随着着色织物的比例增加。

有一个问题变得更重要，那就是由漂白物质的局部高浓度的产生所引起织物颜色和材料损害的倾向。由于多种原因在颗粒漂白物质的周围可能产生高漂白浓度。漂白物质本身可能具有固有的低的溶解度，其溶解度可能受其它物质例如粘性表面活性剂物质的存在或漂白物质的环境介质中的搅拌状态不可能高到足以分散溶解的漂白剂的妨碍。在那里，漂白物质形成一种组合物的组分从而产生潜在问题。除由通常包含在洗涤的洗涤剂组合物中的无机过水合物的溶解产生的局部高浓度的过羟基离子潜在能力外，漂白活性剂的全水解而形成过氧羧基阴离子能产生极大局部过氧羧酸盐漂白浓度。

所谓浓缩产品的形成和经安装在机械筒中的分散装置与织物负荷一起传送只能加重这些问题。因此，需要有一种洗涤剂组合物，其中混入漂白活性剂使其在洗涤液中溶解和全水解过程中织物的颜色和材料的损伤减到最小程度，优选可清除这种损伤。

现有技术包含许多涂敷的或附聚的漂白活性剂的例子，以便于增加贮存在洗涤剂组合物中的溶解度和/或影响它的溶液行为。

EP—A—0070474公开了通过喷雾干燥含有N—酰基或

○ 一酰基化合物以及至少一种水溶性纤维素醚、淀粉或淀粉衍生物（其活性剂与涂层的重量比为 98 : 2 至 90 : 10）的含水可泵抽提的分散液来制备颗粒漂白活性剂。

GB—A—1507312 公开了用一种碱金属的 C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub> 脂肪酸盐与相应的脂肪酸混合的混合物涂敷的漂白活性剂。GB—A—1381121 应用一种尤其为 C<sub>14</sub>—C<sub>18</sub> 脂肪酸混合物的熔融涂料层来保护固体漂白活性剂。GB—A—1441416 公开了一种类似方法，其中应用 C<sub>12</sub>—C<sub>14</sub> 脂肪酸和 C<sub>10</sub>—C<sub>20</sub> 脂肪醇的混合物。EP—A—0375241 叙述稳定的漂白活性剂挤出物，在挤出物中，C<sub>5</sub>—C<sub>18</sub> 烷基过氧羧酸母体与选自阴离子和非离子型表面活性剂、成膜聚合物脂肪酸粘结料或该粘结料的混合物混合。

EP—A—0356700 公开了包含漂白活性剂、水溶性成膜聚合物和 2—15% 的 C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub> 多元羧酸或羟基羧酸的组合物，以便提高稳定性及易于分散/溶解性。羧酸（优选的例子是柠檬酸）首先与漂白活性剂干混，然后与成膜聚合物造粒。柠檬酸肯定能提高漂白活性剂颗粒的溶解速度。

EP—A—0382464 涉及含有漂白化合物和漂白活性剂的固体粒子的涂覆和包胶的方法，其熔体是粒子在其中形成分散相的涂覆材料形成的，熔体不稳定，然后使其破碎成颗粒物质，分散相粒子嵌入连续（涂料）相中。此专利中公开了各种各样的涂覆材料，并告知了某些材料如聚丙烯酸及纤维素乙酸邻苯二甲酸纤维素是有用的，涂敷物质的释放取决于 pH 值。

现有技术中已全面强调漂白活性剂的保护与贮存期间的环境是相

矛盾的，并在使用中涂覆或附聚物质的溶解特性给予很少注意。其中涂覆和/或附聚已被建议用低溶物质如脂肪酸，这就导致了漂白活性剂的全水解速率比如果没有进行如此保护更慢。使用任何更快速溶解物质如柠檬酸为附聚组分与漂白活性剂的更快速溶解相联系的。在两个例子中，因为全水解立刻发生，洗涤剂产品开始溶解并形成碱性过氧化氢溶液，局部保持过氧酸漂白浓缩的问题仍未解决。

有关这一问题的一种解决办法是推迟全水解，以避免与其它洗涤剂产品组分的溶解行为相联系的织物颜色损伤问题。但是重要的是当漂白母体的全水解和随后的过氧羧酸盐漂白剂的分散一开始就尽可能快，这是因为现代自动洗衣机的短的洗涤时间所故。

同时满足这二个目的所产生的问题在现有技术中被认为的不会出现。

已经知道在含水氧化介质中的过羧酸漂白母体的全水解速率随着介质  $P H$  值的降低逐渐减低，特别是当  $P H$  落在离去基团母体的母体酸的  $P K a$  之下更是这样。然而在现有技术中脂肪酸用作涂覆剂作为在水洗液提供低  $P H$  值环境的方法是没有用的，因为它不溶。而且，已发现脂肪酸用作过氧酸漂白母体的涂覆和/或附聚剂时减低母体的全水解速率，由此减低了生成物过氧羧酸漂白的有效性。

本申请人现已意外地发现，具有某些特殊性质的酸性物质能用来表面处理颗粒过氧酸漂白母体，以使在负荷的洗衣机筒的强制搅拌条件下，在产品的溶解过程中，延缓全水解的开始而没有相反地阻碍发生全水解。

根据本发明，提供包含一种颗粒过氧酸漂白母体物质的固体过氧酸漂白母体组合物，所述母体含有一个或多个  $N$ —或  $O$ —酰基及

M P t > 30 °C, 所述颗粒过氧酸漂白母体物质的外表面用有机酸化合物进行处理以便使所述化合物粘附在所述外表面上, 所述化合物的存在量为被处理的颗粒的 2 ~ 20 % (重量), 所述有机酸化合物的水中溶解度在 20 °C 至少为 5 克 / 100 克水, 其 M P t > 30 °C, 其中所述处理过的颗粒漂白母体物质在 20 °C Beaker 全水解试验中 3 分钟后产生至少 90 % 的在相同条件下由所述未处理的颗粒漂白母体物质产生的过氧酸。

较好的有机酸化合物是单体的或低聚物的羧酸盐, 在 20 °C 其水中溶解度为至少 20 克 / 100 克水, 最优选的化合物是具有很高溶解度并 M P t > 40 °C 的单体的脂族羧酸。

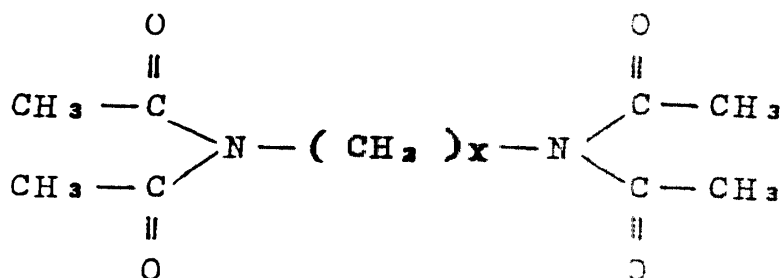
对过氧酸漂白母体颗粒 (不管是以单个粒子或附聚物的形式) 的外表面进行处理以便使有机酸化合物粘附在其上, 对本发明的目的是至关重要的。处理能使化合物以连续或不连续形式涂敷或以大量酸性化合物分散在粒子表面上或以各个粒子无规分散在表面上。需要的是表面处理物质是立刻可得, 在暴露在水解质中, 溶解迅速, 并使漂白母体颗粒的外部周围环境呈酸性 P H 值。由于这种理由, 混入有机酸化合物作为附聚剂分散在过氧酸漂白母体粒子内无益于本发明。这是因为在浓缩颗粒洗涤产品的溶解条件下, 特别是通过分散装置输送到洗衣机内, 附聚但无表面处理的过氧酸漂白母体全水解到一很大程度并产生高漂白浓度而产生局部织物损伤。

本发明的固体过氧酸漂白母体组合物混入含有一个或多个 N — 或 O — 酰基的母体, 所述母体可选自各种类型物质。适宜的类型包括酞、酯、酰亚胺和咪唑和脲的酰化衍生物, 这些类型内有用物质的例子公开在 G B — A — 1 5 8 6 7 8 9 中。最优选类型是酯, 如 G B — A —

8 3 6 9 8 8, 8 6 4 7 9 8, 1 1 4 7 8 7 1 和 2 1 4 3 2 3 1 中所公开的, 和酰亚胺, 如在 G B—A—8 5 5 7 3 5 和 1 2 4 6 3 3 8 中所公开的。

特定 O—酰化母体化合物包括 2, 3, 3—三甲基已酰羟苯磺酸盐、苄基羟苯磺酸盐和五乙酰基葡萄糖。

特别优选的母体化合物是 N—, N, N' N' 四乙酰化化合物, 其式为



其中 X 可能是 0 或 1—6 的整数。一些例子包括四乙酰基亚甲基二胺 (T A M D) (其中 X = 1), 四乙酰基乙二胺 (T A E D) (其中 X = 2) 和四乙酰基亚己基二胺 (T A H D) (其中 X = 6)。这些化合物和类似化合物在 G B—A—9 0 7 3 5 6 中已叙述。最优选的过氧酸漂白母体是 T A E D。

本发明有用的固体过氧酸漂白母体的 M p t > 3 0 °C, 优选为 > 4 0 °C。所述母体通常为细粉或结晶形式, 其中至少 9 0 % (重量) 的粉末的粒子大小 > 1 5 0 微米。

这种粉末可能是表面直接处理的, 但在表面处理之前, 更通常是附聚形式颗粒物质, 其中至少 8 5 % 的粒子大小在 4 0 0 和 1 7 0 0 微米之间。适宜的附聚剂包括 C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub> 脂肪酸, C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub> 脂族醇与每摩尔醇为 1 0 ~ 8 0 摩尔的环氧乙烷缩合产物, 纤维素衍

生物如甲基、羧甲基和羟乙基纤维素，MWT 为 4000—10000 的聚乙二醇和如聚乙烯基吡咯烷酮之类的聚合物材料。

附聚的颗粒母体物质本身不能有益于本发明，但是优选的母体形式是用有机酸化合物作表面处理的。

有机酸化合物必须满足几个准则，首先，在室温时必须为固体，所以熔点必须至少 30℃，优选至少 40℃。优选的有机酸化合物的熔点超过 50℃。其次有机酸化合物在室温时必须易溶于水，为本发明的目的规定易溶为在 20℃ 100 克蒸馏水中溶解至少 5 克。较宜的有机酸化合物的溶解度在 20℃ 至少 20 克/100 克水，最优选的有机酸化合物在 20℃ 溶解等于水的重量。第三有机酸化合物在很好搅拌无强制的条件下对过氧酸漂白母体的全水解速率的影响很小，优选的基本上无影响。为本发明的目的规定无强制的很好搅拌条件为在下文详述在 Beaker 全水解试验中的条件。为本发明的目的规定处理物质对母体全水解速率影响很小为在 20℃ Beaker 全水解试验中 3 分钟后允许产生至少 90% 的在相同条件下由未处理漂白母体物质所产生的过氧酸。优选的是处理的和未处理的物质的全水解速率基本相同。

为本发明的目的适合作为处理剂的有机酸化合物包括脂族或芳族单体或低聚物的羧酸盐。优选的包括单体的脂族羧酸。所述脂族酸化合物的例子是谷氨酸、乙醇酸、柠檬酸、丁二酸、L-乳酸和柠檬酸。应用酸的量为处理颗粒的 2—20%（重量），更好为 2—15%，最好为 3—10%（重量）。为处理颗粒大约 5%（重量）的乙醇酸是特别优选的表面处理剂。

用有机酸化合物表面处理漂白母体颗粒可按几种方法进行处理。

方法本身对本发明来说不是严格的。

有机酸化合物可以一种熔融物质或在溶剂/载体液体中的溶液或分散液喷雾在上面，液体随后通过蒸发而除去。有机酸化合物也能作为粉末涂敷如通过静电技术被应用，尽管这种方法不是优选的，因为粘附粉末状涂敷物质是更难以实现，而可能更贵。

熔融涂敷对  $M P t < 80^{\circ}C$  的有机酸化合物如乙醇酸和 L-乳酸是一种优选的技术，但是对高熔点酸（即  $> 100^{\circ}C$ ）如柠檬酸难以适合。对于  $M P t > 80^{\circ}C$  的有机酸化合物，以溶液或分散液喷雾在其上更适宜。可使用如乙醇和异丙醇之类有机溶剂形成溶液或分散液，虽然这种溶剂必须有一个溶剂回收步骤以便使该方法使用经济，但是有机溶剂的使用也产生安全问题如可燃性和操作者安全，因此水溶液或分散液是更优选的。

水溶液的部分优点是有机酸化合物有高的水溶解度（如柠檬酸）和溶液有足够低的粘度使处理成为可能。为了降低表面处理进行后干燥/蒸发，优选使用有机酸化合物在溶剂中的浓度至少为 25%（重量）。处理装置可以是为了这一目的通常使用的那些，例如倾斜的旋转锅、旋转筒和流化床。

本发明的固体过氧漂白母体组合物可采用各种物理形式，因此表面处理过的过氧漂白母体粒子本身也可混入其它固体组分，如片剂、挤出物和附聚物。颗粒也可悬浮在非水液体组分中，有机酸表面处理物质不溶于其中并呈惰性。但是优选应用本发明的固体过氧漂白母体组合物是作为粒状洗涤剂组合物的颗粒组分，特别通过置在带有脏织物负载的机械鼓中的投料装置加到洗衣机中的所谓浓缩的洗涤剂组合物。经过投料装置分散在洗涤液中的浓缩粒状洗涤剂组合物比经

洗衣机的分散室加入组合物更易清除问题，因为在洗涤周期最初阶段接近产物的环境中搅拌而受到织物负载存在下的阻碍，这可能构成有益于允许产生高瞬时浓度的助洗剂和表面活性剂、产生高瞬时过氧酸浓缩物能导致织物和颜色的损伤（如前面所注的）。本发明的涂敷的过氧酸漂白母体颗粒当混入浓缩的洗涤剂产物中并经过分散装置输送到洗涤液中时，即使不能消除这个问题也能减轻。

混有表面处理的过氧酸漂白母体颗粒的洗涤剂组合物通常含有 0.5~10% 的母体，更好为 1—8%，最好为 2—6%（以组合物重量为基础的）。

当然，所述洗涤剂组合物含有碱性过氧化氢源需要在洗涤溶液中形成过氧酸漂白物质，在洗涤剂组合物中最好还含有其它通常的组分。因此，优选的洗涤剂组合物将掺入一种或多种表面活性剂，有机和无机助洗剂，污垢悬浮剂和抗再沉积剂、泡沫抑制剂、酶、荧光增白剂、光活性漂白剂、香料和着色剂。

本发明的混有表面处理颗粒过氧酸母体的洗涤剂组合物包括一种无机过水合物漂白剂（通常以钠盐形式）作为洗涤液中碱性过氧化氢的源。这种过水合物通常混入量为组合物的 3—22%（重量），更优选的为 5—20%（重量），最优选为 8—18%（重量）。

过水合物可以是任何无机盐，如过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐和过硅酸盐，但是一般是碱金属的过硼酸盐或过碳酸盐。根据本发明由组合物产生的织物颜色损伤较低时，不管是否应用过硼酸盐或过碳酸盐，与未涂敷的母体颗粒相比，用过碳酸盐漂白剂其改进更引人注意，因为在无任何涂敷的漂白母体存在时会引起更大的织物颜色损伤。

过碳酸钠是优选的过水合物，它是一种加成化合物，相应的分子

式为  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ，并以结晶固体在市场上可购得。大多数商业可得物质包括低水平的重金属螯合物如 EDTA，1-羟基亚乙基 1, 1-二膦酸 (HEDP) 或氨基膦酸盐，它是在制造过程中被混入的。对于本发明的洗涤剂组合物来说，可混入洗涤剂组合物中的过碳酸盐没有附加保护，但是优选实现该组合物使用物质的涂敷形式。尽管各种各样涂料能使用，但最经济的是硅酸钠，其中  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  之比为 1.6 : 1 ~ 3.4 : 1，优选为 2.8 : 1，以水溶液应用的为过碳酸盐的 2—10% (通常 3—5%) (重量) 硅酸钠固体，硅酸镁也可包含在涂料中。

结晶过碳酸盐的粒子大小范围是 350 ~ 450 微米，平均大约 400 微米。当涂敷后，结晶大小范围为 400—600 微米。

当存在在用来制造过碳酸盐的碳酸钠中的重金属可由反应混合物中螯合剂的夹杂物来控制时，过碳酸盐仍需要使重金属免于作为杂质存在在产品的其它组分中。因此，使用过碳酸盐作为过水合物盐的洗涤剂组合物中，产品中铁、铜和锰离子的总量不超过 25 ppm，优选为小于 20 ppm，这是为了避免对过碳酸盐稳定性产生不能接受的坏影响。在申请人申请悬而未决的英国专利申请号 9021761.3 (Attorney's Docket No. CM343) 中公开了提高碱金属过碳酸盐漂白剂稳定性的洗涤剂组合物。

在洗涤剂组合物中可用宽量表面活性剂。1975, 12, 30 授权于 Laughlin 和 Heuring 的 USP 3929678 中列出了典型的阴离子型、非离子型、两性离子型和两性离子类型的表面活性剂，以及这些表面活性剂的种类。在 1981, 3, 31 授权于 Murphy 的 USP 4259217 中列出了一系列适用的阳离子表

面活性剂。

阴离子表面活性剂的混合物适用于本发明，特别是硫酸盐、磺酸盐和/或羧化表面活性剂的共混物。通常应用的磺酸盐和硫酸盐表面活性剂的混合物中磺酸盐与硫酸盐的重量比为5:1至1:2，优选为3:1至2:3，更优选为3:1至1:1。优选的磺酸盐包括烷基苯磺酸盐（其中烷基的碳原子为9—15，特别是11—13）和 $\alpha$ -磺化的甲基脂肪酸酯，其中脂肪酸来自C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub>的脂肪源，优选为C<sub>16</sub>—C<sub>18</sub>脂肪源。在每一个例子中，阳离子是碱金属，优选为钠。在所述磺酸盐硫酸盐混合物中，优选的硫酸盐表面活性剂是烷基硫酸盐，其中烷基为12—22，优选为16—18个碳原子。其它有用的表面活性剂体系包括两种烷基硫酸盐物质的混合物，而每一种分别指相互不同的链长。所述体系的一个包括C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub>烷基硫酸盐和C<sub>16</sub>—C<sub>18</sub>烷基硫酸盐的混合物，其中C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub>:C<sub>16</sub>—C<sub>18</sub>的重量比为3:1至1:1。烷基硫酸盐也可与烷基碳原子数为10—20，优选为10—16，平均乙氧基化度为1至6的烷基乙氧基硫酸盐结合起来使用。在每一个例子中的阳离子是碱金属，优选是钠。

适合于本发明目的其它阴离子表面活性剂是碱金属肌氨酸盐，分子式为R—CON(R<sup>1</sup>)CH<sub>2</sub>COOM 其中R是C<sub>9</sub>—C<sub>17</sub>直链或支链烷基或链烯基，R<sup>1</sup>是C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>烷基，M是碱金属离子，优选的例子是以钠盐形式的月桂酰、椰子酰基(C<sub>12</sub>—C<sub>14</sub>) (cocoyl)、十四烷酰基和油酰甲基肌氨酸盐。

用于本发明阴离子表面活性剂的一个类别包括环氧乙烷与疏水部分的缩合物，得到的表面活性剂具有平均疏水—亲脂平衡值(HLB)

是在8到17范围内，优选为9.5~13.5，尤以10—12.5为更好。疏水（亲脂）部分在性质上可能是脂族的或芳族的，并且与任何特定疏水基团结合的聚氧乙烯基的长度能容易地调节产生的水溶性化合物（在疏水和亲水单元间具有所需的平衡程度）。这一类型中特别优选的非离子型表面活性剂是每摩尔醇含3—8摩尔环氧乙烷的C<sub>8</sub>—C<sub>15</sub>伯醇乙氧基化物，特别是每摩尔醇含6—8摩尔环氧乙烷的C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub>伯醇和每摩尔醇含3—5摩尔环氧乙烷的C<sub>12</sub>—C<sub>14</sub>伯醇为宜。

其它类型的非离子型表面活性剂包括通式为RO(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O)<sub>t</sub>Z<sub>x</sub>的烷基聚葡萄糖苷化合物，其中Z是葡萄糖衍生的部分，R是饱和的疏水烷基，含有12至18个碳原子；t是0至10，n是2或3；x是1.3至4，该化合物包括小于10%未反应的脂肪醇和小于50%短链烷基聚葡萄糖苷。这类化合物及其在洗涤剂组合物中的应用已在EP—B—0070074，0070077，0075996和0094118中公开。

另一类表面活性剂是半极性表面活性剂，例如氧化胺。适合的氧化胺是选自单C<sub>8</sub>—C<sub>20</sub>，优选为C<sub>10</sub>—C<sub>14</sub>N—烷基或链烯基氧化胺和丙烯1,3—二胺二氧化物，其中剩余N位置被甲基、羟乙基或羟丙基取代。

阳离子表面活性剂也可被用于本发明的洗涤剂组合物中，适宜的季铵表面活性剂选自单C<sub>8</sub>—C<sub>18</sub>，优选为C<sub>10</sub>—C<sub>14</sub>N—烷基或链烯基铵表面活性剂，其中剩余N位置被甲基、羟乙基或羟丙基取代。

洗涤剂组合物包括5~20%的表面活性剂，但更通常包含7—

20%，更优选为10—15%（重量）表面活性剂（以组合物为基准）。

结合的表面活性剂类型较适宜，更特别是阴离子—非离子和阴离子—非离子—阳离子型共混物。特别优选的结合已在GB—A—2040987和EP—A—0087914中叙述。虽然表面活性剂可以混合物掺入组合物中，最好控制所加入每种表面活性剂量达到为了获得最佳的组合物的物性并避免加工问题。优选的方法和表面活性剂加入次序将在下文叙述。

混入本发明涂敷的过氧酸母体颗粒的洗涤剂组合物的另一种极优选组分是包含了一种或多种非磷酸盐洗涤剂助洗剂的洗涤剂助洗剂系统。这些组分可包括但并不限于碱金属碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、铝硅酸盐、单体的多羧酸酯、均或共聚的多羧酸或其盐，其中聚羧酸包括至少二个羧基，它们相互之间被不大于二个碳原子所隔开，有机膦酸酯和氨基链烯基聚（链烯基膦酸酯）和前述任意组分的混合物。助洗剂系统存在量为组合物的25~60%（重量），更优选的为30—60%（重量）。

优选的助洗剂系统是无硼化合物的并任何聚合物的有机物质是最好可生物降解的。

适宜的硅酸盐是具有 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  比为1.6至3.4的硅酸盐， $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  之比为2.0至2.8的所谓无定形硅酸盐是优选的。这些物质可在制造过程中的各个点加入，例如在待喷雾干燥的组分的淤浆中或在用作其它固体组分的附聚剂的水溶液形式中加入，或其中硅酸盐本身以颗粒形式如固体加到组合物的其它颗粒组分中。但是，对于组合物言，喷雾干燥组分的百分数是低的，即30%，最

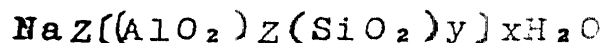
好包括在喷雾干燥组分中的无定形硅酸盐。

硅酸盐类型中，极好的物质是结晶层状硅酸钠，其通式



其中M是钠或氢，X是1.9和4间的数，Y是0至20的数。这种类型的结晶层状硅酸钠已公开在EP—A—0164514中，其制造方法公开在DE—A—3417649和DE—A—3742043中。对于本发明的目的，上述通式中X为2，3或4，优选是2，更优选的M是钠，Y是0，这种分子式的优选例子包括γ和δ形式的 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。这些物质分别以NaSKS—11和NaSKS—6从Hoechst AG FRG得到。最优选的物质是— $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ，(NaSKS—6)。结晶层状硅酸盐即可作为干的混合固体，又可作为附聚物的固体组分与其它组分一起掺混。

一类铝硅酸盐离子交换物质可被使用，优选的铝硅酸钠沸石具有单位晶胞分子式为



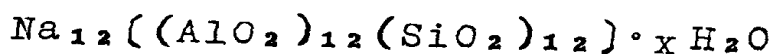
其中Z和Y是至少6；Z和Y的摩尔比是1.0至0.5，X是至少5，优选为7.5至276，更优选为10至264。铝硅酸盐物质是水合物形式，优选是结晶物，含有10—28%，更优选为18—22%结合形式的水。

上述铝硅酸盐离子交换物质的另一个特征在于粒子大小直径为0.1至10微米，优选的为0.2至4微米。术语“粒子大小直径”代表如由一般分析技术例如用扫描电子显微镜的显微镜测定或由激光粒度计测量的一种给定离子交换物质的平均粒子大小直径。铝硅酸盐离子交换物质的另一特征在于它的钙离子交换容量，为至少

200 mg 当量  $\text{CaCO}_3$  水硬度/克铝硅酸盐 (以无水为基础计算的), 一般是 300 mg 当量/克至 352 mg 当量/克。铝硅酸盐离子交换物质还有另一特征在于钙离子交换速率是至少 130 mg 当量的  $\text{CaCO}_3$ /升/分/(克/升) [ 2 格令 (grains)  $\text{Ca}^{++}$ /加仑/分/(克/加仑) ] 的铝硅酸盐 (无水为基准), 一般处于 130 mg 当量  $\text{CaCO}_3$ /升/分/(克/升) [ 2 格令/加仑/分/(克/加仑) ] 至 390 mg 当量  $\text{CaCO}_3$ /升/分/(克/升) [ 6 格令/加仑/分/(克/加仑) ] (以钙离子硬度为基准的) 范围内。

最佳的助洗剂目的的铝硅酸盐呈现钙离子交换速率至少 260 mg 当量  $\text{CaCO}_3$ /升/分/(克/升) [ 4 格令/加仑/分/(克/加仑) ]。

用在本发明实施的铝硅酸盐离子交换物质是市场可得的, 并可能是自然存在的物质, 但是优选的为合成得到的。生产铝硅酸盐离子交换物质的方法已在 US 3 985 669 中讨论, 本发明有用的优选的合成结晶铝硅酸盐离子交换物质是可得到的牌号沸石 A、沸石 B、沸石 X、沸石 HS 及其混合物。在特定优选的实施例中, 结晶铝硅酸盐离子交换物质是沸石 A, 其分子式为



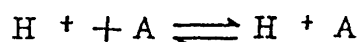
其中 x 是 20—30, 尤其是 27 为好, 分子式为

$\text{Na}_{86} [ (\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106} ] \cdot 276 \text{H}_2\text{O}$  的沸石 X 也适合, 以及分子式为  $\text{Na}_6 [ (\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_6 ] 7.5 \text{H}_2\text{O}$  的沸石 HS 同样适用。

适宜的水溶性单体的或低聚物的羧酸盐助洗剂可以选自大范围的

化合物，但是所述化合物最好具有第一羧基对数酸度/常数 ( $pK_1$ ) 小于 9，优选在 2 和 8.5 之间，更优选为 4 至 7.5。

对数酸度常数由下列关系平衡式所规定



其中 A 是完全离子化的助洗剂盐的羧酸盐阴离子。因此平衡常数为：

$$K_1 = \frac{(H^+ A)}{(H^+) (A)}$$

$$\text{和 } pK_1 = \log_{10} K$$

对于本说明书目的，酸度常数被定义在 25℃ 及零离子强度下得到的。文中可能取的文献值（参见金属—离子络合物的稳定常数，Special Publication No. 25, The Chemical Society, London），在此产生疑问，它们是通过使用玻璃电极电位滴定来测得的。

优选的羧酸盐也可用其钙离子稳定常数 ( $pK_{Ca^{++}}$ ) 来定义，类似于  $pK_1$ ，由下列等式来定义

$$pK_{Ca^{++}} = \log_{10} K_{Ca^{++}}$$

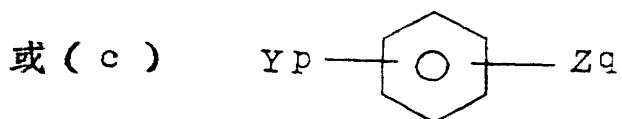
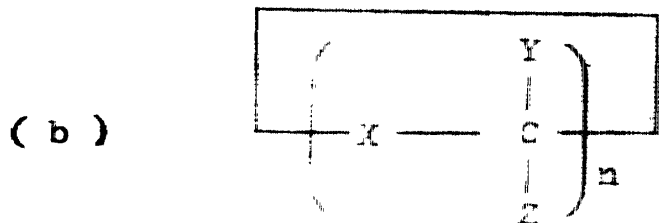
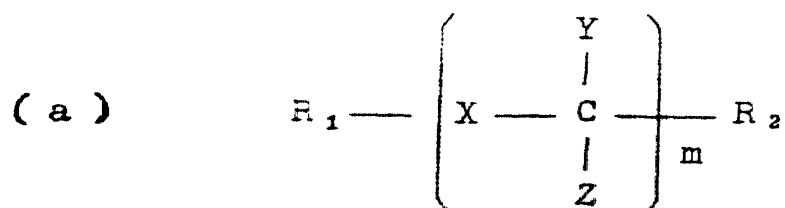
$$\text{其中 } K_{Ca^{++}} = \frac{(Ca^{++} A)}{(Ca^{++}) (A)}$$

优选的是多羧酸盐的  $pK_{Ca^{++}}$  为大约 2 至大约 7，尤以约 3 至约 6 为好。在此可能再一次取稳定常数的文献值。稳定常数被规定在 25℃ 及零离子强度利用玻璃电极测量方法而定（如在由 Anders Ringbom (1963) 著的 Analytical Chemistry 中的

Complexation 中所述)。

羧酸盐或多羧酸盐助洗剂可以是单体的或低聚物类型，显然从价格和性能考虑，单体的多羧酸盐一般较好。

单体的和低聚物的助洗剂可能选自无环的、脂环的、杂环的和芳族羧酸盐，其通式为



其中  $R_1$  代表 H,  $C_1 - 30$  烷基或链烯基 (任意被羟基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酰基取代或连有含有高达 20 个乙烯氧基的聚乙烯氧基部分);  $R_2$  代表 H,  $C_1 - 4$  烷基、链烯基或羟烷基, 或烷芳基、磷酸基、或磷酰基; X 代表单键; O; S; SO;  $SO_2$ ; 或  $NR_1$ ; Y 代表 H; 羧基; 羟基; 羧基甲氧基; 或任意被羟基或羧基取代的  $C_1 - 30$  烷基或链烯基; Z 代表 H 或羧基; m 是 1 至 10 的整数; n 是 3 至 6 的整数; p, q 是 0 至 6 的整数;  $p + q$  是 1 至 6; 和其中 X、Y 和 Z 的每一个在重复的给定分子式中具有相同或不同的代表, 并且在分

子中至少一个Y或Z含有羧基。

含有一个羧基的适合的羧酸盐包括乳酸、乙醇酸及其醚衍生物，如比利时专利号831368，821369和821370中所述。含有二个羧基的多羧酸盐包括丁二酸、丙二酸、(亚乙二氧基)双醋酸、马来酸、二乙醇酸、酒石酸、丙醇二酸和富马酸的水溶性盐，以及醚羧酸盐，这些已在德国专利2446686和2446687及US专利号3935257中叙述，亚磺酰羧酸盐在比利时专利号840623中已叙述。含有三个羧基的多羧酸盐包括特别是水溶性柠檬酸盐、乌头酸盐(aconitrates)和柠康酸盐，以及丁二酸衍生物如羧基甲氧基丁二酸盐，已在英国专利号1379241中叙述，乳氧基丁二酸盐已在英国专利号1389732中叙述，氨基丁二酸盐已在荷兰申请7205873中叙述，以及氧代多羧酸盐物质如2-氧代-1,1,3-丙烷三羧酸盐已在英国专利号1387447中叙述。

含有四个羧基的多羧酸盐包括氧代二丁二酸盐(已在英国专利号1261829中公开)，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。含有磺基取代基的多羧酸盐包含磺基丁二酸盐衍生物，已在英国专利号1398421和1398422及美国专利号3936448中公开，磺化热解柠檬酸盐，已在英国专利号1439000中叙述。

脂环和杂环多羧酸盐包括环戊烷顺，顺，顺-四羧酸盐、环戊二烯金属化物(cyclopentadienids)五羧酸盐，2,3,4,5-四氢咪喃-顺，顺，顺-四羧酸盐、2,5-四氢咪喃-顺-二羧酸盐，2,2,5,5-四氢咪喃-四羧酸盐、1,2,3,4,5,6-

己烷—六羧酸盐和多元醇的羧基甲基衍生物如山梨糖醇、甘露糖醇和木糖醇。芳族多羧酸盐包括苯六羧酸、苯均四酸、苯二酸衍生物，已公开在英国专利号 1 4 2 5 3 4 3 中。

上述优选的多羧酸盐是每分子含有高达三个羧基的羟基羧酸盐，更特别为柠檬酸盐。

单体或低聚的多羧酸盐螯合剂的母体酸或其与它们的盐的混合物，例如柠檬酸或柠檬酸盐/柠檬酸混合物也可考虑作为本发明洗涤剂组合物的助洗剂系统的组分。

其它适宜水溶性有机盐是均聚或共聚物的多羧酸或其盐，其中多羧酸含有由不大于二个碳原子相互隔开的至少两个羧基。后者类型的聚合物已公开在 GB—A—1 5 9 6 7 5 6 中。所述盐的例子是 M W t 为 2 0 0 0—5 0 0 0 的聚丙烯酸酯和与马来酐的共聚物，该共聚物的分子量为 2 0 0 0 0~7 0 0 0 0，特别为约 4 0 0 0 0。这些物质通常使用量为组合物的 0. 5~1 0 % (重量)，更好为 0. 7 5~8 %，最好为 1—6 % (重量)。

有机膦酸盐和氨基链烯多(链烯膦酸盐)包括碱金属乙烷 1—羟基二膦酸盐，次氨基三亚甲基膦酸盐、1，2—乙二胺四亚甲基膦酸盐和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐，尽管这些物质很少优选使用，希望在组合物中膦化合物为最小程度。

为了本发明表面处理漂白母体颗粒的洗涤剂组合物的目的，非磷酸盐助洗剂助剂为组合物的 2 5—6 0 % (重量)，更优选为 3 0—6 0 % (重量)。在较好的组合物内，铝硅酸钠如沸石 A 包含 2 0—6 0 % (重量) (基于助洗剂总量)，单体的或低聚物的羧酸盐包含 1 0—3 0 % (重量) (基于助洗剂总量) 和结晶层状硅酸盐包含

10—65% (重量) (基于助洗剂总量)。在所述组合物中, 助洗剂最好也混入复合的辅助无机和有机助洗剂, 例如碳酸钠和马来酐/丙烯酸共聚物, 其量高达总助洗剂的35% (重量)。

适合于本发明的抗再沉积和污垢悬浮剂包括纤维素衍生物, 例如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素, 和均聚或共聚物的多羧酸或其盐。这类型的聚合物包括马来酐与乙烯、甲基乙烯基醚或甲基丙烯酸的共聚物, 共聚物中马来酐至少20摩尔%。这些物质在组合物中通常用量为组合物的0.5—10% (重量), 更优选为0.75—8%, 最优选为1—6% (重量)。

其它有用的聚合物物质是聚乙二醇, 特别是分子量为1000—10000, 更优选为2000—8000和最优选为约4000的这些聚乙二醇。这些聚合物用量为0.20~5%, 更优选为0.25~2.5% (重量)。这些聚合物和前面提及的均聚或共聚物的多羧酸酯盐对改进维持白度、织物灰分沉淀以及在过渡金属杂质存在下在白土、蛋白质和可氧化污垢上的清洁性能是有价值的。

优选的荧光增白剂是阴离子特性的, 其例子是二钠4, 4'—双—(2—二乙醇氨基—4—苯胺基—S—三嗪—6—基氨基) 芪—2 : 2' 二磺酸盐, 二钠4, 4'—双—(2—吗啉代—4—苯胺基—2—三嗪—6—基氨基) 芪—2 : 2' 二磺酸盐、二钠4, 4'—双—(2, 4—二苯胺基—S—三嗪—6—基氨基) 芪—2 : 2'—二磺酸盐, 单钠4', 4''—双—(2, 4—二苯胺基—S—三嗪—6—基氨基) 芪—2—磺酸盐、二钠4, 4'—双—(2—苯胺基—4—(N—甲基—N—2—羟乙基氨基)—2—三嗪—6—基氨基) 芪—2, 2'—二磺酸盐, 二钠4, 4'—双—(4—苯基—2,

1, 3-三唑-2-基)芪-2, 2' 二磺酸盐、二钠 4, 4' 双(2-苯胺基-4-(1-甲基-2-羟乙基氨基)-S-三嗪-6-基氨基)芪-2, 2' 二磺酸盐和钠 2(芪基 4''-(萘并-1', 2': 4, 5)-1, 2, 3-三唑-2''-磺酸盐。

用于本发明的组合物的污垢释放剂是对苯二甲酸与乙二醇和/或丙二醇的传统共聚物或三元共聚物, 其中单元按各种不同形式排列的。所述聚合物的例子在美国专利号 4 1 1 6 8 8 5 和 4 7 1 1 7 3 0 和欧洲公开专利申请号 0 2 7 2 0 3 3 中已公开。根据 EP-A-0 2 7 2 0 3 3, 特别优选的聚合物的分子式为

$(\text{CH}_3(\text{PEG})_{43})_{0.75}(\text{POH})_{0.25}[\text{T-PO}]_{2.8}(\text{T-PEG})_{0.4}$   
 $\text{T}(\text{PO-H})_{0.25}((\text{PEG})_{43}\text{CH}_3)_{0.75}$  其中 PEG 是  $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-$ , PO 是  $(\text{OC}_3\text{H}_6\text{O})$  和 T 是  $(\text{pCOC}_6\text{H}_4\text{CO})$ , 某些聚合物物质如聚乙烯基吡咯烷酮(典型的分子量为 5000-20000, 优选为 10000-15000)在洗涤过程中防止织物间不稳定染料的转移中也形成有用的试剂。

其它可用洗涤剂组合物助剂是一种泡沫抑制剂, 由聚硅氧烷和二氧化硅-聚硅氧烷混合物作为证明例子。聚硅氧烷一般由烷基化聚硅氧烷物质为代表, 而二氧化硅通常用细分散的形式, 由各种类型的二氧化硅气凝胶和干凝胶和疏水二氧化硅为例子。这些物质可以粒子形式被混入, 混入一种水溶性或水分散性、基本上非表面活性洗涤剂-不透性的载体有利于泡沫抑制剂的释放。另外, 泡沫抑制剂可溶解或分散在液体载体中, 通过喷雾在一个或多个其它组分上而被应用。

如上所述, 有用的聚硅氧烷泡沫控制剂可包括烷基化聚硅氧烷和固体二氧化硅的混合物, 前者是前面涉及的类型。所述混合物通过把

聚硅氧烷添加到固体二氧化硅的表面上来制备。优选的聚硅氧烷泡沫控制剂由疏水硅烷化的（是优选三甲基一硅烷化）的二氧化硅来表示，其二氧化硅粒子大小范围为10—20毫微米，比表面为50米<sup>2</sup>/克，并与二甲基聚硅氧烷液体均匀混入（其二甲基聚硅氧烷的分子量为约500—约200000），聚硅氧烷与硅烷化的二氧化硅的重量比为约1：1至约1：2。

优选的聚硅氧烷泡沫控制剂已在Bartolotta等的美国专利3933672中公开。其它特别有用的泡沫抑制剂是自乳化聚硅氧烷泡沫抑制剂，已在德国专利申请DTOS2646126（公布于1977.4.28）中叙述。所述化合物的一个例子是DCO544（从Dow Corning公司商业上可得），它是一种硅氧烷/二醇共聚物。

上述的泡沫抑制剂应用量通常为组合物的0.001—0.5%（重量），优选为0.01—0.1%（重量）。

混入的优选方法包括可将泡沫抑制剂的液体形式喷雾到组合物的一种或多种主要组分上，或将泡沫抑制剂形成分散的粒子，然后与组合物的其它固体组分混合。泡沫改性剂以分散颗粒混入也允许包括其它泡沫控制剂，例如C<sub>20</sub>—C<sub>24</sub>脂肪酸、微晶石蜡和高MWt的环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物，否则对基质的分散性有相反影响。生成泡沫改性颗粒的技术已在上述Bartolotta等的美国专利号3933672中公开。

用在本发明中的其它可用助剂是一种或多种酶。

通常被掺入洗涤剂组合物中优选的酶物质包括市场可得的淀粉酶。中性和碱性蛋白酶、脂肪酶、酯酶和纤维素酶。适宜的酶已在美国专

利 3 5 1 9 5 7 0 和 3 5 3 3 1 3 9 中讨论过。

织物软化剂也可混入本发明的洗涤剂组合物中。这些试剂可能是无机或有机类型，无机软化剂例子在 G B—A—1 4 0 0 8 9 8 中所公开的绿士白士。有机织物软化剂包括水不溶的叔胺，如 G B—A—1 5 1 4 2 7 6 和 E P—B—0 0 1 1 3 4 0 中公开的。它们与单 C<sub>12</sub>—C<sub>14</sub> 季铵盐的复合形式已公开在 E P—B—0 0 2 6 5 2 7 和 0 0 2 6 5 2 8 中。其它有用的有机织物软化剂是公开在 E P—B—0 2 4 2 9 1 9 中的双长链酰胺。织物软化体系的另外有机助剂包括高分子量聚环氧乙烷物质，如 E P—A—0 2 9 9 5 7 5 和 0 3 1 3 1 4 6 中所公开的。

绿士白士的使用量通常为 5—15%，优选为 8—12%（重量）范围内，它以干燥混合组分加到配料的其它组分中。有机织物软化剂如水不溶性叔胺或双长链酰胺物质被掺入量为 0.5~5%（重量），通常为 1—3%（重量），而高分子量聚环氧乙烷物质和水溶性阳离子物质被加入量为 0.1—2%，通常为 0.15—1.5%（重量）。在此组合物部分是喷雾干燥，这些物质可以以水淤浆进料加入喷雾干燥塔中，尽管在一些例子中，它可以以干混合颗粒更方便将它们添加，或以熔融液体将它们喷雾到组合物的其它固体组分上。

本发明的表面处理过的过氧酸漂白母体颗粒在浓缩粒状洗涤剂组合物中特别有用，其特征在于与一般洗涤的洗涤组合物相比具有相当高的密度。所述高密度组合物的堆密度为至少 650 克/升，更通常为至少 700 克/升，更优选为超过 800 克/升。

堆密度用简单的漏斗和杯装置来测量的，该装置由锥形漏斗模压连接在底上，在漏斗的低端装有一个瓣阀，允许漏斗内装物进入排列

在漏斗下面的轴向对准园形杯中，漏斗的上端和底端分别为 130 mm 和 40 mm，它被安装成以使低端在底的上表面上方 140 mm，杯的整个高度为 90 mm，内高为 87 mm，内直径为 84 mm，其标称体积是 500 ml。

为了进行测量，通过手倒用粉末装满漏斗，打开瓣阀，让粉末入整个杯中。将填满粉末的杯子从架子上移去，通过一水平修边工具，如刀横切杯的上边，从杯中除去过量粉末。然后称重装满的杯并得粉末重量值对折成堆密度的值（克/升），如需要进行重复测量。

浓缩洗涤剂组合物也通常混入至少一种多重助剂组分，即它们不包括仅通过干混各个组分形成的组合物。采用干混每个组分的组合物一般是粉末状的：溶解很慢，也倾向结块，在贮存中产生差的粒子流动特性。

受到上述堆密度和组分含量的限制，本发明的组合物可经各种方法包括干混、喷雾干燥、附聚和造粒方法来制造，优选的方法包括这些技术的结合。制造组合物的优选方法包括喷雾干燥、附聚（在高速混合器中）和干混的结合。

本发明优选的洗涤剂组合物包括至少两种颗粒多重助剂组分。第一种组分包括组合物的至少 15%，一般为 25—50%，但更优选不大于 35%（重量），第二种组分为组合物的 1—50%，更优选为 10—40%（重量）。

第一种组分包括混有阴离子表面活性剂的颗粒，其用量为粉末的 0.75~40%（重量），和一种或多种无机和/或有机盐，其用量为粉末的 99.25~60%（重量）。颗粒可采用任何适宜的形式，例如颗粒、薄片、小球、Marumcs 或面条状，但最好是颗粒。

颗粒本身可通过锅或鼓附聚或通过一系列混合器形成附聚物，但是习惯上通过在热空气流中（除去大多数水）雾化助剂的水淤浆生产喷雾干燥粒子。然后喷雾干燥颗粒进一步致密化，例如通过高速切削刀具混合器和/或压实磨机以增加再附聚前的密度。为了说明的目的，在下文叙述的第一种组分作为喷雾干燥粉末。

对于第一种组分适宜的阴离子表面活性剂已被发现很慢溶解在直链烷基硫酸酯盐和直链烷基羧酸酯盐中，直链烷基硫酸酯盐中烷基平均碳原子数为16-22，直链烷基羧酸酯盐中的烷基的平均碳原子数为16—24。二种类型的表面活性剂的烷基最好由天然源例如动物脂和水生动物油衍生而得。

在形成第一种组分的喷雾干燥粉末中阴离子表面活性剂的用量为0.75—40%（重量），更经常用2.5—25%，优选3—20%，最优选为5—15%（重量）。可以包括或二者择一的水溶性表面活性剂例如直链烷基苯磺酸盐或C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub>烷基磺酸盐随后应用到经喷雾在其上的喷雾干燥粉末上。

喷雾干燥粉末的其它主要助剂是一种或多种无机或有机盐以给予颗粒的结晶结构。无机和/或有机盐可以是水溶性的，也可非水溶性的，非水溶性助洗剂的部分或主要部分含有后者，并形成助洗剂助剂的一部分。适用的水溶性无机盐包括碱金属碳酸盐或碳酸氢盐。碱金属的硅酸盐而不是结晶层状硅酸盐也可以存在在喷雾干燥颗粒中，只要铝硅酸盐不形成喷雾干燥组分的一部分。

但是，在浓缩洗涤剂组合物中，最好水溶性硫酸盐，特别硫酸钠存在量不能大于组合物的2.5%（重量）。最好不加硫酸钠作为分离助剂，和作为副产品如与磺化表面活性剂的混合应减到最小程度。

铝硅酸盐沸石形成助洗剂助剂或形成助洗剂助剂的部分，最好在干混中不直接加到其它组分中。但混入多重助剂组分中。沸石的混入在喷雾干燥颗粒中进行，任何存在的硅酸盐不形成喷雾干燥颗粒的一部分。在这些环境中硅酸盐的混入可采用几种方法实现，例如通过生产分离的含硅酸盐喷雾干燥颗粒，通过把硅酸盐混入其它的附聚物中方法来实现，或者更好把硅酸盐作为一种干混固体助剂而加入。

第一种组分也可以包括高达15%（重量）其它的助剂，例如光亮剂、抗再沉淀剂、光活化漂白剂（如四磺化锌酞花青）和重金属螯合剂。第一种组分是一种喷雾干燥粉末，它通常干燥至水分含量为喷雾干燥粉末的7—11%（重量）、更优选为8—10%（重量）。由其它方法如附聚方法生产的粉末的水分含量可能更低，为1—10%（重量）范围内。

第一种组分的粒子大小一般和最好不超过5%（重量）应在1.4 mm以上，同时不大于10%（重量）应小于0.15 mm的最大尺寸。优选至少60%、最优选至少80%（重量）的粉末（的大小）处在0.7 mm和0.25 mm之间。对于喷雾干燥粉末，从喷雾干燥塔来的粒子的堆密度一般在540—600克/升范围内，然后通过进一步加工步骤，例如在高速切削工具/混合器中大小降低，随后压实来进一步提高，因此可用除喷雾干燥以外的方法来直接形成高密度颗粒。

本发明优选组合物的第二种组分是含有一种水溶性表面活性剂的其它多重助剂颗粒。

这种可以是阴离子、非离子、阳离子或半极性类型或这些类型的任何混合物。适宜的表面活性剂在前文已被列出，但优选的表面活性

剂是  $C_{14}-C_{15}$  烷基硫酸盐、直链  $C_{11}-C_{15}$  烷基苯磺酸盐和脂肪  $C_{14}-C_{18}$  甲基酯磺酸盐。

第二种组分可以有任何适宜的物理形式，即可以为薄片、小球、丸 (marumcs)、面条、螺条或颗粒形式，它们可能是喷雾干燥或非喷雾干燥附聚物。虽然第二种组分理论上可包括在其上的水溶性表面活性剂，实际上至少一种有机或无机盐被包含在内以便于加工，这就提供一种结晶程度，增加颗粒可接受的流动特性，也可以是存在在第一种组分中的任一种或多种有机或无机盐。

第二种组分的粒子大小范围应达到当共混时避免与第一种组分的粒子分离。因此，在最大尺度中，不大于 5% (重量) 应在 1.4 mm 之上，而不大于 10% 的应小于 0.15 mm。

第二种组分的堆密度是其制备方法的函数。但是，第二种组分的优选方法是一种机械混合的附聚物，附聚物可将干助剂或与附聚剂一起加到锅附聚器 (Z blade 混合器) 中，或者更好加到系列混合器中来制造 (例如由 Schugi (荷兰) BV, 29 Chroomstraat 8211 AS, Lelystad, 荷兰和 Gebruder Lodige Maschinenbau GmbH, D-4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Postfach 2050 F. R. G. 制造的这些)。通过这种方法能得到第二种组分的堆密度范围为 650 克/升至 1190 克/升，更好为 750—850 克/升。

优选的组合物包括第二种组分中的碱金属碳酸盐的量相当于组合物量的 3—15% (重量)，更好为 5—12% (重量)。这就提供第二种组分中碳酸盐的量为 20—40% (重量)。

极优选的第二种组分的助剂也是一种水合的非水溶性合成沸石型

的铝硅酸盐离子交换物质，存在量为第二种组分的10—35%（重量）。按这种方法混入的非水溶性铝硅酸盐物质的量为组合物的1—10%（重量）。更好为2—8%（重量）。

在制备第二种组分的一种方法中，表面活性剂盐是在系列混合器内就地形成的。把液体酸形式的表面活性剂加到在一连续高速混合器，如Lodigé KM混合器中的颗粒无水碳酸钠和水合的钠铝硅酸盐的混合物中，并中和形成表面活性剂盐，同时保持混合物的颗粒特性。生成的附聚混合物形成第二种组分，然后加到产品的其它组分中。在这一方法的变化方法中，表面活性剂盐是予先中和的并作为一种粘稠糊状物加到其它助剂的混合物中，在变化方法中，混合器仅用作附聚助剂而形成第二种组分。

在制造混有本发明涂敷的过氧酸漂白母体颗粒的洗涤剂组合物的特别优选方法中，将包含第一种粒状组分的喷雾干燥产品的部分在与其余物再共混之前转移并用低量非离子型表面活性剂喷雾在其上。使用上述优选方法制造第二种粒状组分。然后把第一种和第二种组分与涂敷的漂白母体颗粒和过水合漂白剂、其它干的混合助剂如任何羧酸盐螯合剂、释放污染聚合物、一般的或结晶的多层类型的硅酸盐和酶装入传送带，由传送带将它们转移到卧式旋转鼓中，在鼓中将香料和聚硅氧烷泡沫抑制剂喷雾其产品上。在极优选的组合中，在应用混合步骤的另一鼓中，引入低量（大约2%（重量））的细分离的结晶物质以增加密度和改进颗粒流动特性。

在混入碱金属过碳酸盐作为过水合物盐的优选浓缩洗涤剂产品中，已发现需要控制产品的几个方面，例如它的重金属离子含量和它的平衡相对湿度。含有过碳酸钠的这种类型组合物，并提高了其稳定性已

在英国专利申请号 9 0 2 1 7 6 1 . 3 ( 1 9 9 0 年 1 0 月 6 日申请 Attorney's Docket No. CM 3 4 3 ) 中公开了。

根据本发明的组合物也能从传送系统受益，该系统在洗涤周期开始时，在自动洗衣机的筒中提供瞬时局部高浓度产品，因此也避免了在机械的管道工程或贮槽中与产品损失有关的问题。

通过把组合物放入袋或容器中转送到筒内可能最容易达到，随搅拌开始的洗涤周期的开始，筒内洗涤水的温度上升或浸没，组合物很快就释放。另外，洗衣机本身可适应允许把组合物直接加到筒中，例如通过在入口门处的分配装置。

包括封闭在袋中或容器中的洗涤剂组合物的产品通常被设计成在干的状态保持容器的完整性，以防止内容物的外溢（干的），但是产品应适应暴露在洗涤环境中，通常浸没在水溶液中，容器的内容物释放。

容器通常是柔软的，例如袋或盒。袋可以用不透水的保护材料涂敷过的纤维结构以便保持内容物，例如在 EP - A - 0 0 1 8 6 7 8 中已公开。另外容器可以设计成在水介质中封边或封闭装备的非水溶性合成聚合物物质制成的，在 EP - A - 0 0 1 1 5 0 0 , 0 0 1 1 5 0 1 , 0 0 1 1 5 0 2 和 0 0 1 1 9 6 8 中公开。水可破裂闭合的方便形式包括单独排列的水溶性粘合物质和封闭由不透水的聚合物薄膜如聚乙烯或聚丙烯形成的盒的一边。在各种袋或容器形式中，可使用叠层产品，在该产品中，中心柔软层用组合物浸渍和/或涂敷，然后用一个或多个外层以产生似纤维状审美效果。多层可封在一起以致在使用过程中保持结合在一起，或与水接触时可分开促进涂敷或浸渍物质的释放。

另一叠层产品形式包括压花的或变形的一层以提供一系列似盒容器，洗涤剂组合物按测定量沉积在每个似盒容器内，用第二层复盖第一层，并封成似盒容器间的这些面积，其中两层是接触的。组分可以以颗粒、糊状或熔融形式沉积，并且叠层产品层应防止在它加到水中之前似盒容器的内容物的溢出。这些层与水接触时可分开或可保持结合在一起，只要需要该结构允许似盒容器的内容物速迅释放入溶液中。每单位面积的底物上似盒容器的数目有多种选择，但通常在500和25000/每平方米之间变化。

可用于本发明这一方面的柔性层压产品层的适宜物质和其它一道包括泡沫材料、纸和纺织品及无纺布品。

但是实现本发明方法的优选方法是将组合物经有壁的再使用分配装置进入筒中织物外层液体中，该壁可渗透液体，但不渗透固体组合物。这种类型的装置公开在EP-A-0343069和0343070中。EP-A-0343070中公开了一种装置，它包括一个袋的柔韧外膜从固定支撑环的一个孔中延伸，所述孔要适应在洗涤周期中的一个洗涤周期可容纳袋有足够产品。一部分洗涤解质流通过孔进入袋，溶解产品，然后溶液向上通过孔进入洗涤介质中。支撑环装备有一遮栏装置防止湿的未溶解产品外溢，这种装置典型包括辐射延伸壁从辐轮结构中的中心毂延伸，或类似结构，在此结构中壁是螺旋形式。

本发明用下列非限制实施例来说明，在例中，全部百分数除非另有说明都是以重量为基准的。

在洗涤剂组合物中，缩写组分符号具有下列含义

C<sub>12</sub>L A S：直链C<sub>12</sub>烷基苯磺酸钠

T A S：脂醇硫酸钠

- C<sub>14</sub>/15 AS** : C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub> 烷基硫酸钠
- TAEn** : 每摩尔醇用 n 摩尔环氧乙烷乙氧基化的脂醇。
- 45E7** : 用平均 7 摩尔的环氧乙烷缩合的 C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub> 为主的直链一元醇
- C<sub>n</sub>AE<sub>E65</sub>** : 用 6.5 摩尔的环氧乙烷缩合的 C<sub>12</sub>—C<sub>13</sub> 的伯醇。
- PEG** : 聚乙二醇 (MWT 一般接续于后)
- TAED** : 四乙酰乙二胺
- 硅酸盐** : 无定形硅酸钠 (SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O 比一般接续于后)
- NaSKS—6** : 分子式为 Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的结晶层状硅酸盐
- 碳酸钠** : 无水碳酸钠
- CMC** : 羧甲基纤维素钠
- 沸石 A** : 分子式为 Na<sub>12</sub>(AlO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>·27H<sub>2</sub>O 的水合铝硅酸钠, 主要粒子大小范围为 1—10 微米
- 聚丙烯酸酯** : MWT 为 4000 的丙烯酸的均聚物
- 柠檬酸盐** : 柠檬酸三钠二水合物
- 光活化漂白剂** : 四磺化锌酞化菁
- MA/AA** : 1:4 马来酸/丙烯酸的共聚物, 平均分子量为约 80000
- MVEMA** : 马来酐/乙烯基甲基醚共聚物, 认为平均分子量为 240000, 这种物质在加入之前用 NaOH 进行过予水解

过硼酸盐 : 过硼酸钠四水合物, 标定分子式为  $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

过硼酸盐 : 无水过硼酸钠漂白剂

单水合物 经验式  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

过碳酸盐 : 过碳酸钠, 标定分子式  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$

酶 : 混合的蛋白酶和淀粉酶 (由NOVO工业AS出售)

光亮剂 : 二钠 4, 4' - 双 (2 - 吗啉代 - 4 - 苯胺基 - S - 三嗪 - 6 - 基氨基) 芪 - 2, 2' - 二磺酸盐

DETPMP : 二亚乙基三胺五 (亚甲基膦酸), 由Monsanto 以商标为 Dequest 2060 供应市场

混合泡沫抑制剂 25% 石蜡, 熔点  $50^\circ\text{C}$ , 17% 疏水二氧化硅, 58% 石蜡油

为了本发明的目的, 无强制溶解条件规定在现存的 Beaker 全水解试验中, 使用 Sotax 溶解试验仪 Model AT 6 进行的 (由 Sotax AG CH-4008B ASE L 瑞士供应) 这些条件。本仪器包括排列的聚碳酸酯烧杯, 每一个能容纳 1 升水, 支撑在恒温控制水浴内, 每一个烧杯装有桨叶搅拌器, 其搅拌速度可控制。

在过水解程序中, 应用 Sotax Tester 中两个烧杯, 使用下列方法:

1. 设定水浴于所需的温度 ( $20^\circ\text{C}$ ) 。
2. 把 1 升蒸馏水加到每个 Sotax 烧杯中, 并允许平衡到所需温度
3. 精确取样到  $2 \times 10$  克洗涤剂和母体的样品
4. 通过加入 25 ml 3 : 2 冰醋酸蒸馏水溶液与 2 冰块来制备一些滴定烧杯

5. 设定 Sotax 的搅拌速率到 150 rpm
6. 把第一样品加到 Sotax 烧杯 1 号并开动钟 (t = 0 分)。把 5 ml 碘化钾溶液加到第一滴定烧杯中
7. 从 Sotax 烧杯 1 号中取出 10 ml 等分试样, 并在 t = 1 分时装入第一滴定烧杯中
8. 把第二样品加到 Sotax 烧杯 2 号中 (t = 1 分) 并将 5 ml 碘化钾加到第二个滴定烧杯中
9. 用 0.005 M 硫代硫酸钠溶液滴定第一等分试样直到溶液第一次退色 (颜色因为溶液变热而很慢再生, 并且过水合物与碘化物反应)。
10. 从 Sotax 烧杯 2 号中 (t = 2 分) 取 10 ml 等分试样, 并装入第二个滴定烧杯中, 重复步骤 9。
11. 按下列时间, 再取等分试样 (t = 分)

烧杯 No. 1	烧杯 No. 2
( t )	( t )
3	4
5	6
10	11
15	16
20	21

在 1 分钟来自烧杯 1 号的等分试样和在 2 分钟来自烧杯 2 号的等分试样构成平行测定, 平均其结果得到数字, 并以 % 全水解计算。

#### 实施例 1

细粉形式的 T A E D ( 粒子大小 90% (重量) < 150 微米 )

用 T A E 2 5 进行附聚得到粒子的 8 5 % (重量) 是在 4 0 0 — 1 7 0 0 微米间。这种物质分成 5 部分, 定义为 A—F, 部分 A 是未处理的, 其余各分都进行如下处理。

表面处理物质

B	5 % 辛酸
C	5 % 聚丙烯酸 ( M W t 2 0 0 0 )
D	5 % 乙醇酸
E	5 % 柠檬酸

处理全部采用手工喷雾入一小涂敷筒中。辛酸采用 6 0 °C 时的熔体, 其它在室温 ( 2 0 °C ) 下采用水溶液。柠檬酸溶液为 5 0 % (重量), 乙醇酸溶液为 6 6 % (重量), 聚丙烯酸溶液为 5 0 % (重量)。

取自每一份的物质混入一模型洗涤剂配方中, 组分为重量分数

C <sub>12</sub> L A S	9. 0
T A S	2. 8
Dobanol 4 5 E <sup>7</sup>	3. 8
沸石 A	23. 5
柠檬酸盐	7. 5
M A / A A	3. 7 5
碳酸盐	17. 0
硅酸盐 (SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O = 2:1)	4. 2
D E T P M P	0. 4
C M C	0. 5
过碳酸盐	18. 7
T A E D	5. 8 5
其它	3. 0 0

然后 5 个配料进行如上所述的 Beaker 全水解试验, 所得过氧  
酸产率表示在表 1 中。所得结果相应消耗时间为 1, 3, 5, 10,  
15 和 20 分, 用理论可得过酸的重量百分数来表示。

表 1

用 TAED 部分的产品	开始全水解时间					
	1	3	5	10	15	20
A	37. 3	74. 2	86. 0	93. 9	97. 8	97. 2
B	23. 2	60. 1	75. 9	90. 8	97. 4	96. 5
C	29. 0	67. 2	77. 2	88. 2	90. 8	90. 0
D	37. 6	73. 7	85. 1	94. 9	97. 5	98. 6
E	36. 8	74. 5	87. 2	92. 5	96. 8	97. 6

从中可以看出含有部分 D 和 E 的配料如含部分 A 基本相同的过酸（均是 3 分钟和整个全水解反应后），表明全水解在无强制溶解条件下基本上不受处理的影响。相反含有部分 B 和 C 的配料表明降低过氧酸产量，特别在全水解初始期间。

### 实施例 2

含有例 1 的 T A E D 部分 A 和 D 的配料，使用 Miele 自动洗衣机（Model W 7 5 4）在 40℃着手短期洗涤周期，进行实物洗衣机试验。每台机器负载 4 条棉床被单（3.3 Kg）和 100g 配料经 Arielator（RTM）分配装置加到洗衣机筒内的织物中。把 150 ppm 硬度（由 CaCO<sub>3</sub> 表示）（Ca:Mg 比为 3:1）的 12 升水装入每台洗衣机中。

两台洗衣机（在运转周期期间，为了取样，允许打开负载门）被用来实现如在 Beaker 全水解试验中所用的相同程序。结果表示在表 II 中，并且如表 I 相同方法表示。

表 II

从洗涤周期开始时间分钟

用 TAED 部分的产品	1	3	5	10	15	20
A	31.5	56.1	82.1	92.1	89.4	89.4
D	9.1	50.6	68.0	99.5	98.5	96.7

由此可见，在负载洗衣机的强制溶解条件下，在洗涤周期最初阶段，含有部分 D 的产品（乙醇酸表面处理的 T A E D）全水解比含部分 A 的产品（未处理的物质）更慢。这就表明乙醇酸表面处理的 T A E D 在洗涤周期的开始的局部高产品浓度期间抑制了全水解，在此认为酸的高水溶性在 T A E D 粒子周围建立低 PH 值环境。然而，在洗涤周

期的后期由处理的 T A E D 产生的过氧酸的产量比未处理的物质要好，这就表明 T A E D 的延缓释放导致更有效转变成过氧酸。

### 实施例 3

比较含有例 1 的表面处理过的母体的部分 B、C、和 D 的三种配方，进行实物洗衣机试验，把所述三个样分分别加到例 1 洗涤剂配方的改良形式中，其中用相同重量的过碳酸钠单水合物代替过碳酸钠。

除洗涤温度 20℃ 外，洗衣机对照采用如例 2 中所用的相同技术。这一温度是欧洲人洗涤周期最初冷水盛满阶段的典型温度。结果表示在下表 III 中

表 III

开始洗涤周期的时间分

含有部分的配方	1	3	5	10	15	20
B	4.6	33.6	54.7	74.8	78.0	80.3
C	4.6	32.6	54.3	80.7	84.8	88.0
D	3.65	54.8	70.8	83.0	88.5	85.0

这就表明与没有按本发明进行表面处理母体相比，按本发明进行表面处理的过氧酸漂白母体在实际洗涤条件下能提供较多的过氧酸产量。

### 实施例 IV

洗衣机对照配方类似于例 III 中所进行的，并且混入母体部分 A、B、C 和 E，在织物负载中包括对漂白敏感的着色织物样品在内进行试验。这些样品用紫色 48 染料（设计 No. W 3 9 7 0）染的 100% 羔羊毛编织的织物制造的（由 Borval Fabrics, Albert Street, Huddersfield, West Yorkshire, 英国所供应）。每种处理进行 24 次重复，并由专

家小组委员会，使用下列分级系统，根据织物颜色损伤程度，目视分级这些样品。

把显示不同程度的颜色损伤的三个着色样品用作标准来确立四个特征标度，其中 1 代表实际无损伤和 4 代表损伤很严重。三种标准被用来规定颜色损伤各种级别间的中点，即

- 1        实际无损伤
- 2        轻微损伤
- 3        损伤
- 4        严重损伤

采用二个专家小组委员会，并且取他们的平均结果。

利用这种技术比较使用含有母体部分 A、B、C 和 E 的配方所造成颜色的损伤，所得结果如下

具有等级的样品的%

含有母体部分的配方	1	2	3	4	综合等级
A	50	29.2	8.33	12.5	1.83
B	52.2	26.1	21.7	0	1.70
C	47.8	30.4	17.4	4.4	1.78
E	66.6	16.6	10.5	6.2	1.56

从中可以看出，按照本发明混入部分 E 的配方比没有表面处理的母体或不按照本发明表面处理的母体产生明显少的织物颜色损伤。

#### 实施例 V

使用含有例 I 的含 T A E D 部分 A 和 D 的配方，以及包含部分 A 与 10%（重量）乙醇酸（以总的附聚物重量为基准）进一步附聚的附加 T A E D 部分 F，重复例 IV 的洗衣机对照。配方进行如例 IV

中所述的着色样品降解试验，所得结果如下

具有等级的样品的%

	1	2	3	4	综合等级
A	16	20	25	38	2.83
D	29	38	29	4	2.08
F	9	35	35	22	2.70

由此可见，混入按本发明的5%乙醇酸表面处理的母体颗粒的部分D比没有处理的部分A具有显著低的综合损伤级别。相反，用10%（即加倍量）乙醇酸作为附聚剂产生很少降低损伤等级（相对于没有处理的物质而言）。这就证实，在获得本发明降低织物损伤的益处中漂白母体颗粒表面处理的重要性。