

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

A61K 7/50

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198352.6

[43]公开日 1999年10月13日

[11]公开号 CN 1231599A

[22]申请日 97.7.22 [21]申请号 97198352.6

[30]优先权

[32]96.7.31 [33]EP [31]96202168.9

[86]国际申请 PCT/US97/12824 97.7.22

[87]国际公布 WO98/04659 英 98.2.5

[85]进入国家阶段日期 99.3.29

[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·O·比安彻蒂 S·坎佩斯特里尼

F·迪福尼尔

S·希拉

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 周慧敏

权利要求书 4 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备过酸的方法和含有所述过酸的组合物

[57]摘要

本发明涉及一种制备过酸的方法,其包括在含水介质中使 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸与过氧化氢或其水溶性源反应的步骤。本发明还公开了含有 α 单烷基化过羧酸和/或 α 单烷氧基化过羧酸的组合物,和含有 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸和过氧化氢或其水溶性源的组合物。

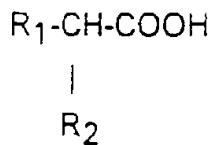
ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种制备过酸的方法，所述方法包括在含水介质中使羧酸与过氧化氢或其水溶性源反应的步骤，其特征在于所述羧酸是 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸。

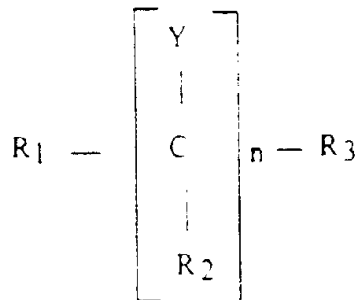
5 2. 根据权利要求1的方法，其中所述羧酸是具有下式的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化单羧酸或它们的混合物：



10

其中R1是1-26个，优选2-18个，更优选2-14个碳原子的烷基，和其中R2是1-14个，优选1-8个碳原子的烷基或烷氧基，和/或具有下式的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多羧酸，或它们的混合物：

15



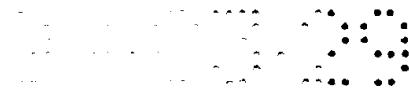
20

其中R1和R3是H或1-26个，优选2-18个，更优选2-14个碳原子的烷基，R2是氢或1-14个，优选1-8个碳原子的烷基或烷氧基；其中n是2-20，优选2-12的整数；Y是H或羧基，其中当在给定的分子式中重复时，Y和R2各自具有相同或不同的含义，和其中在分子中至少两个Y是羧基和相对于至少一个所述羧基的 α 位置上的至少一个R2是1-14个碳原子的烷基或烷氧基。

25

3. 根据权利要求2的方法，其中所述羧酸是2-甲基丙酸、2-乙基丙酸、2-甲基己酸、2-甲基辛酸、2-甲氧基辛酸、2-甲基月桂酸、2-乙基月桂酸、2-乙氧基月桂酸、2-丙基月桂酸、2-甲基己二酸、2-甲
30 基琥珀酸、2-甲氧基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、2-甲基庚二酸、2-乙氧基庚二酸、2,6-二甲基庚二酸、2-乙基戊二酸、2-甲基戊二酸、2,4-二甲基戊二酸或它们的混合物。

30



4. 根据上述任一权利要求的方法，其中所述羧酸与所述过氧化氢或其水溶性源以所述羧酸比所述过氧化氢或其源为 0.5-20，优选 1-10，更优选 1-5 的摩尔比率进行反应。

5 5. 根据上述任一权利要求的方法，其在 0℃-40℃ 的温度下和在 pH 高达 8，优选 0-6，更优选 0-4 下进行。

6. 根据上述任一权利要求的方法，其还包括提供至少一种除水以外的附加组分、所述过氧化氢或其水溶性源和所述羧酸的步骤。

10 7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述附加组分选自表面活性剂、污垢悬浮剂、助洗剂、螯合剂、漂白活化剂、游离基清除剂、颜料、酶、染料转移抑制剂、溶剂、缓冲剂、抑泡剂、光漂白剂、增白剂、染料、香料和它们的混合物。

15 8. 根据上述权利要求 1-7 中任一项的制备含有过酸的含水组合物的方法，其中所述过酸在含有至少一种 HLB 高于 11 的亲水表面活性剂，优选 HLB 超过 12 的非离子表面活性剂和至少一种 HLB 低于 11 的疏水表面活性剂，优选 HLB 低于 10 的非离子表面活性剂的表面活性剂体系中乳化，所述方法包括如下步骤：

1-根据权利要求 1-7 中任一项的方法制备过酸；

2-制备含有至少一种所述疏水表面活性剂的疏水混合物；

3-制备含有至少水和所述亲水表面活性剂的亲水混合物；

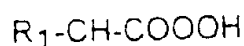
20 4-如果所述过酸是亲水的，在所述亲水混合物中，或如果所述过酸是疏水的，在所述疏水混合物中混合步骤 1 中得到的组合物；

5-然后将所述疏水混合物和所述亲水混合物混合在一起，

和其中步骤 1、2 和 3 可以任何顺序进行。

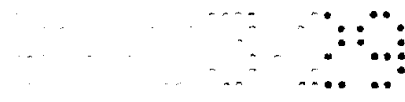
25 9. 一种组合物，其含有 α 单烷基化或 α 单烷氧基化过羧酸或它们的混合物。

10. 根据权利要求 9 的组合物，其中所述过羧酸是具有下式的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化单过羧酸或它们的混合物：

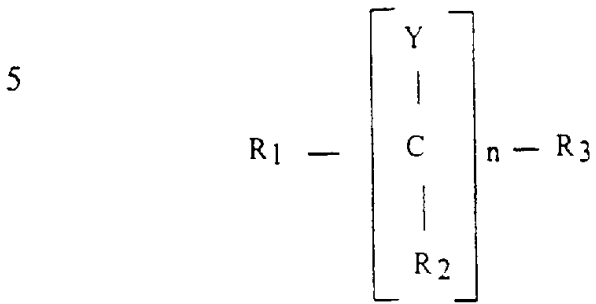


30

其中 R1 是 1-26 个，优选 2-18 个，更优选 2-14 个碳原子的烷基，和



其中 R2 是 1-14 个，优选 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基，和/或具有下式的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多过羧酸，或它们的混合物：



10 其中 R1 和 R3 是 H 或 1-26 个，优选 2-18 个，更优选 2-14 个碳原子的烷基；R2 是氢或 1-14 个，优选 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基；其中 n 是 2-20，优选 2-12 的整数；Y 是 H 或过羧基，其中当在给定的分子式中重复时，Y 和 R2 各自具有相同或不同的含义，和其中在分子中至少两个 Y 是过羧基和相对于至少一个所述过羧基的 α 位置上的至少一个

15 R2 是 1-14 个碳原子的烷基或烷氧基。

11. 根据上述权利要求 9-10 中任一项的组合物，其含有按总组合物重量计 0.005% -50% 所述 α 单烷基化或 α 单烷氧基化过羧酸或它们的混合物，优选 0.01% -30%，更优选 0.01% -20%。

12. 根据上述权利要求 9-11 中任一项的组合物，它是乳状液形式，其中所述的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化过羧酸或它们的混合物优选被含有至少一种 HLB 高于 11 的亲水表面活性剂，优选 HLB 高于 12 的非离子表面活性剂和至少一种 HLB 低于 11 的疏水表面活性剂，优选 HLB 低于 10 的非离子表面活性剂的表面活性剂体系乳化。

20

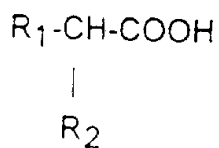
13. 一种组合物，其含有 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸或它们的混合物和过氧化氢或其水溶性源。

25

14. 根据权利要求 13 的组合物，其含有按总组合物重量计 0.01% -60% 的所述 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸或它们的混合物，优选 0.1%-40%，更优选 0.5% -30%，和按总组合物重量计 0.5% -90% 的过氧化氢或其水溶性源或它们的混合物，优选 1% -70%，更优选 2% -40%。

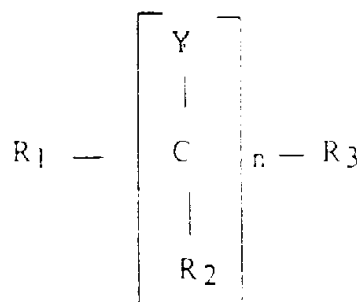
30

15. 根据权利要求 13-14 中任一项的组合物，其中所述羧酸是具有下式的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化单羧酸或它们的混合物：



5 其中 R1 是 1-26 个，优选 2-18 个，更优选 2-14 个碳原子的烷基，和其中 R2 是 1-14 个，优选 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基，和/或具有下式的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多羧酸，或它们的混合物：

10



15

其中 R1 和 R3 是 H 或 1-26 个，优选 2-18 个，更优选 2-14 个碳原子的烷基；R2 是氢或 1-14 个，优选 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基；其中 n 是 2-20，优选 2-12 的整数；Y 是 H 或羧基，其中当在给定的分子式中重复时，Y 和 R2 各自具有相同或不同的含义，和其中在分子中至少两个 Y 是羧基和相对于至少一个所述羧基的 α 位置上的至少一个 R2 是 1-14 个碳原子的烷基或烷氧基。

20

16. 根据上述权利要求 9-15 中任一项的组合物，其中所述组合物还含有附加组分，其优选选自表面活性剂、污垢悬浮剂、助洗剂、螯合剂、漂白活化剂、游离基清除剂、颜料、酶、染料转移抑制剂、溶剂、缓冲剂、抑泡剂、光漂白剂、增白剂、染料、香料和它们的混合物。

25

说明书

制备过酸的方法和含有所述过酸的组合物

技术领域

5 本发明涉及制备过酸(过羧酸)的方法和含有所述过酸或其前体的组合物。本发明的组合物尤其适用于各种应用,例如通常用于洗衣、用作硬表面清洗剂、用作地毯清洗剂、用作假牙清洗剂、用作洗涤组合物或用作消毒组合物。

背景技术

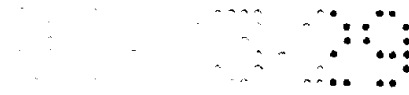
10 在现有技术中已经描述了各种洗涤组合物。事实上,含有过氧化氢和/或其水溶性源,包括过酸的组合物是已知的。为得到含有该过酸的组合物,通常的方法是使用过酸前体代替过酸。过酸在商业上通常是不能获得的,并且,如果获得,所述过酸不能令人满意地使用,因为所述过酸在贮存过程中,甚至在加入组合物中之前,是不稳定的,并趋向于大量分解。含有该过酸的组合物可采用过氧化氢或其水溶性源和相应的过酸前体,即相应的酸的反应的各种方法得到。然而,以明显的含量得到过酸的方法包括使相应的酸与高含量的过氧化氢或其源反应。因此,需要制备过酸的改善方法和含有过酸的含水组合物。配制者尤其寻找提供较高过酸收率的方法。

20 因此,本发明的目的是提供制备过酸的改善方法。

我们现在发现该目的通过在含水介质中使过氧化氢或其水溶性源与 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸反应达到。事实上,我们发现,与相应的未取代的羧酸相比较,当使用 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸作为过酸前体时,获得了高收率的过酸。换句话说,我们发现包括在含水介质中使 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸与过氧化氢或其水溶性源反应的步骤的制备过酸的方法导致由一定量的过酸前体制备含有较高数量过酸的含过酸组合物。

30 本发明的方法的一个优点是在配制过程中提供了大的灵活性和提供适合于消费者以最有效方式使用的含有过酸的组合物。事实上,该含有过酸的组合物可以是原料组合物,或可以是含有附加组分,例如在洗涤剂领域通常使用的组分的全配制的洗涤剂组合物。

本发明的另一优点是由一定量的相应前体提供加入较高含量过酸



的成本有效的含过酸组合物。还有，与本发明的方法得到的组合物有关的一个优点是该组合物，尤其是以乳状液形式配制时，不仅由一给定的前体加入较高含量的过酸，而且提供了在贮存时具有改善稳定性的最终产物，即所含的过酸的分解速率降低。

5 在现有技术中由过氧化氢和有机羧酸制备过酸是已知的。W093/0516 公开了制备含有不超过 7 个碳原子的羟基脂族过氧羧酸的稀水溶液的方法，其中在第一步骤中，所述过氧羧酸前体，即羟基脂族羧酸的浓水溶液在根据需要强酸催化剂存在下与浓过氧化氢溶液混合，在第二步骤中贮存混合物直至所述过氧羧酸的浓度达到最大；然后用水稀释混合物。W093/0516 公开了所述羟基脂族羧酸可以是单羧酸或优选二羧酸。未公开 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸。

EP-A-024219 公开了通过使 3-5 个碳原子的二羧酸与过氧化氢的浓溶液 (60% -90%) 反应制备脂族羧基过酸的稀释组合物的方法。未公开 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸。

15 W091/13058 公开了制备低级脂族过酸的稀释溶液的方法，其中在反应混合物中低级脂族酸 (例如乙酸) 的最初浓度优选为按重量计 25%-70%，在所述介质中的过氧化氢的最初浓度优选为按重量计 15% -30%。未公开 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸。

20 BE-A-864135 公开了制备过酸的连续方法，其包括在含有无机酸，如硫酸的含水介质中使过氧化氢与羧酸反应，所述过氧化氢在几个阶段加入反应混合物中以处处限制过氧化氢的浓度。BE-A-864135 提到所使用的羧酸优选是含有至少 2 个但少于 6 个碳原子的未取代的单羧酸。未公开 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸。

25 EP-A-700902 公开了制备含有过酸的含水组合物的方法，其中所述方法包括通过使相应酐与含有每摩尔当量所述相应酐至少 3 摩尔所述过氧化氢的浓过氧化氢溶液反应制备所述过酸的步骤。

发明概述

30 本发明包括制备过酸的方法，所述方法包括在含水介质中使 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸与过氧化氢或其水溶性源反应的步骤。在优选的实施方案中，所述方法还包括提供至少一种除水以外的附加组分、所述过氧化氢或其水溶性源和所述 α 单烷基化和/或 α 单烷氧基化羧酸的步骤。



本发明还包括通过本发明所述的方法得到的含有过酸的组合物，其含有 α 单烷基化过羧酸和/或 α 单烷氧基化过羧酸以及含有 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸和过氧化氢或其水溶性源的含水混合物。

5

发明的详细描述

制备过酸的方法

本发明的方法是制备过酸的方法，所述方法包括在含水介质中使 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸与过氧化氢或其水溶性源反应的步骤。

10

作为第一基本组分，本发明的方法需要使用 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸或它们的混合物。该 α 单取代的羧酸是过酸前体，它在含水介质中与过氧化氢或其水溶性源反应得到所需过酸。过水解是当过酸前体在含水反应介质，优选酸性含水介质中与过氧化氢或其水溶性源混合时发生的反应。在反应中，羧基官能团的羟基被氢过氧化物阴离子(OOH⁻)取代形成相应的过酸。

15

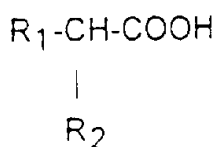
在本发明中被过水解得到相应过酸的 α 单烷基化/单烷氧基化羧酸可以是 α 单烷基化或 α 单烷氧基化单羧酸、 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多羧酸，如 α 单烷基化或 α 单烷氧基化二羧酸或它们的混合物。

20

本发明的“ α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸”是指在相对于羧基的 α 位置的碳原子上被烷基或烷氧基单取代的羧酸。在多羧酸的情况下，酸的至少一个羧基官能团在它的 α 位置上被烷基化或烷氧基化。

合适的用于本发明的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化单羧酸具有下式：

25



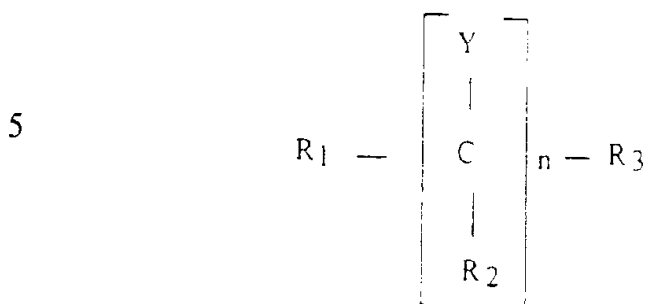
其中R1是1-26个，优选2-18个，更优选2-14个碳原子的烷基，和其中R2是1-14个，优选1-8个碳原子的烷基或烷氧基。

30

用于本发明的优选 α 单烷基化或 α 单烷氧基化单羧酸是2-甲基丙酸、2-乙基丙酸、2-甲基己酸、2-甲基辛酸、2-甲氧基辛酸、2-甲基月桂酸、2-乙基月桂酸、2-乙氧基月桂酸、2-丙基月桂酸或它们的混合物。



用于本发明的合适的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多羧酸具有下式：



其中 R1 和 R3 各自是 H 或是 1-26 个，优选 2-18 个，更优选 2-14 个碳原子的烷基，R2 是氢或 1-14 个，优选 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基，和其中 n 是 2-20，优选 2-12 的整数；Y 是 H 或羧基，其中当在给定的分子式中重复时，Y 和 R2 各自有相同或不同的含义，和其中在分子中至少两个 Y 是羧基和相对于至少一个所述羧基的 α 位置上的至少一个 R2 是 1-14 个碳原子的烷基或烷氧基。

15 用于本发明的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多羧酸的实例是 α 单烷基化或 α 单烷氧基化琥珀酸、 α 单烷基化或 α 单烷氧基化戊二酸、 α 单烷基化或 α 单烷氧基化己二酸和 α 单烷基化或 α 单烷氧基化庚二酸。

20 用于本发明的优选 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多羧酸是 2-甲基己二酸、2-甲基琥珀酸、2-甲氧基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、2-甲基庚二酸、2-乙氧基庚二酸、2,6-二甲基庚二酸、2-乙基戊二酸、2-甲基戊二酸、2,4-二甲基戊二酸或它们的混合物。

作为第二个基本组分，本发明的方法需要使用过氧化氢或其水溶性源或它们的混合物。

25 本发明所用的过氧化氢源是指当所述化合物与水接触时产生过氧化氢的任何化合物。用于本发明的合适的过氧化氢水溶性源包括过碳酸盐、过硼酸盐和过硫酸盐和它们的混合物。过氧化氢最优选用于本发明中。

30 本发明中“含水介质”是指该反应在水存在下进行。所使用的水的量取决于所需的最终产物，并任凭工艺操作者处理。通常当过酸前体和过氧化氢或其水溶性源接触时直接提供所需量的水或在随后的步骤中提供所需量的水以得到含有如上定义的按总组合物重量计 0.005%-50% 的过酸浓度的含水组合物。可能需要的稀释步骤在室温或



在室温左右下进行。稀释水溶液通常具有 5℃-25℃ 的温度。在优选实施方案中，期望在达到最大过酸浓度点或附近之后立即进行稀释。本发明的方法得到的组合物可如下文所述进行监测。事实上根据本发明的方法在 α 单取代的羧酸与过氧化氢或其水溶性源的溶液混合开始后
5 5-48 小时内可得到最大或接近最大的过酸浓度。

通常 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸与过氧化氢或其水溶性源进行反应，其中过酸的所述前体(即 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸)与所述过氧化氢或其水溶性源的摩尔比率为 0.5-20，优选 1-10，更优选 1-5。

10 在本发明的方法中使用过氧化氢或其水溶性源溶液的实施方案中，所述溶液含有按重量计 0.5% -90% 过氧化氢或其水溶性源或其混合物，优选 1% -70%，更优选 2% -40%。

在本发明的方法中，过酸前体通常在强酸或其混合物的水溶液存在下与过氧化氢或其水溶性源反应。本文中“强酸”是指最初的 pka
15 低于 3，优选低于 2，更优选低于 1 的酸。所述强酸的水溶液用作反应含水介质和催化剂。所述强酸包括无机酸和/或有机磺酸。用于本发明的优选强酸是硫酸、磷酸和/或甲磺酸。

在本发明的方法中，所述强酸或其混合物的水溶液含有按重量计
20 90% -98%，更优选 95% -98%，最优选 97% -98% 的所述强酸。因此，本发明的方法通常在 pH 低于 8，优选 0-6，更优选 0-4，最优选 0-2 的酸性范围内进行。

通过使用强酸的水溶液能够使反应以常规速率进行，而不使用高
25 反应温度。进行本发明的方法的温度取决于所使用的过氧化氢或其水溶性源溶液的浓度。例如，如果以 36% 的浓度使用过氧化氢溶液，反应优选在室温，例如 25℃ 或以上进行。为方便与安全考虑，在许多实施方案中反应温度保持在 0℃ -40℃，优选 5℃ -30℃，更优选在室温 20℃ -25℃。

本发明的方法的优点是即使不采用高反应温度可得到较高的过酸收率。

30 本文中“收率”理解为相对于相应过酸前体，即 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸计算的获得的过酸百分数。如下等式用于计算所述收率：

$$(\text{过酸浓度}/\text{相应过酸前体浓度}) * 100 = \text{收率}\%$$

在该等式中，浓度可用摩尔/升表示。

评价过酸有效氧(通常缩写为 Avox)的合适试验方法是如 F. Di. Furia 等在《测定过酸的气液色谱法》(Gas-liquid chromatography method for determination of peracid), *Analyst*, vol. 109, 1984 年 8 月, 第 985-987 页; 或 *ibidem* vol. 113, 1988 年 5 月, 第 793-795 页中描述的色谱法。

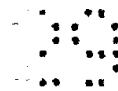
事实上, 我们惊奇地发现与其中所使用的过酸前体是相应的 α 未取代羧酸(例如戊二酸或琥珀酸)而不是所述 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸(例如分别是 2, 4-二甲基戊二酸或 2-甲基琥珀酸)的相同方法相比较, 使用本发明的方法由一给定量的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸开始, 和将其与过氧化氢或其水溶性源溶液反应得到较高的过酸收率。

本发明的方法不仅允许配制只含有过酸的组合物, 即原料含水组合物, 而且可以配制全配制的含水洗涤剂组合物, 即还加入在洗涤剂领域中通常使用组分的组合物。

因此, 制备所述过酸的方法还可包括提供至少一种除水以外的附加组分、过氧化氢或其水溶性源和所述 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸的步骤。

所提供的附加组分选自表面活性剂、污垢悬浮剂、助洗剂、螯合剂、漂白活化剂、游离基清除剂、颜料、酶、染料转移抑制剂、溶剂、缓冲剂、抑泡剂、光漂白剂、增白剂、染料、香料等和它们的混合物。根据本发明方法的含水组合物最终所需用途, 可在本发明的方法中加入这些选择性组分的不同组合。合适的优选选择性组分在下文更详细地描述。

在本发明的一个实施方案中, 含有过酸的组合物可以以乳状液形式提供。因此, 用于制备本发明过酸的方法的方法还可含有附加步骤以得到乳状液形式的含有过酸的含水组合物。在这些含水组合物中过酸通过至少两种不同表面活性剂, 即至少一种 HLB 低于 11 的疏水表面活性剂和至少一种 HLB 高于 11 的亲水表面活性剂的表面活性剂体系乳化。事实上, 两种不同的表面活性剂必须具有不同的 HLB 值(亲水亲油平衡), 优选所述两种表面活性剂的 HLB 差值为至少 1, 优选至少 3, 以获得稳定的乳状液。



因此，本发明包括制备含有过酸的含水组合物的方法，其中过酸被含有至少一种 HLB 高于 11 的亲水表面活性剂和至少一种 HLB 低于 11 的疏水表面活性剂的表面活性剂体系乳化，所述方法包括如下步骤：

5 在一个步骤中，根据上述本发明的方法制备过酸，即在含水介质中使 α 单烷基化羧酸和/或 α 单烷氧基化羧酸与过氧化氢或其水溶性源反应。

10 在另一步骤中，制备含有至少一种所述疏水表面活性剂的疏水混合物。疏水混合物优选还含有其它配制在组合物中的疏水组分，例如香料、溶剂、酶、漂白活化剂、聚合物和疏水的过酸。

在另一步骤中，制备含有至少水和所述亲水表面活性剂的亲水混合物。亲水混合物优选还含有其它配制在组合物中的亲水组分，例如染料、亲水荧光增白剂、助洗剂、螯合剂、缓冲剂和亲水的过酸。

15 事实上，在本发明的方法中，形成的过酸根据其各自的特性，即亲水的或疏水的，在疏水混合物或亲水混合物中混合。

这三个步骤自然可以任何顺序进行。

最后，在本发明的方法的随后步骤中，将疏水混合物和所述亲水混合物混合在一起。

20 得到含水乳状液的优选表面活性剂是疏水非离子表面活性剂和亲水非离子表面活性剂。用于本发明的疏水非离子表面活性剂具有低于 11，优选低于 10，更优选低于 8 的 HLB，亲水表面活性剂具有大于 11，优选大于 12，更优选大于 13 的 HLB。

25 用于本发明的合适的非离子表面活性剂包括烷氧基化脂肪醇，优选脂肪醇乙氧基化物和/或丙氧基化物。事实上，在商业上可得到具有非常不同的 HLB 值(亲水亲油平衡)的各种烷氧基化脂肪醇。该烷氧基化非离子表面活性剂的 HLB 值主要取决于脂肪醇的链长度、烷氧基化性质和烷氧基化程度。疏水非离子表面活性剂趋向于具有高烷氧基化程度和短链脂肪醇，而疏水表面活性剂趋向于具有低烷氧基化程度和长链脂肪醇。表面活性剂目录是可得到的，它列出了各种表面活性剂，
30 包括非离子表面活性剂，和它们各自的 HLB 值。

制备用于本发明的非离子表面活性剂的合适的化学方法包括以所需的比例缩合相应的醇和烯化氧。该方法是现有技术的技术人员已知



的，且在本领域中被广泛地描述过。另外，适用于本发明的各种烷基化醇在商业上来自各种供应者。合适的非离子表面活性剂体系的实例将含有例如 HLB 为 6 的疏水非离子表面活性剂，例如 Dobanol®23-2 和例如 HLB 为 15 的亲水非离子表面活性剂，例如 Dobanol®91-10。

5 其它合适的非离子表面活性剂体系含有 Dobanol®23-6.5 (HLB 约 12) 和 Dobanol®23 (HLB 低于 6)。

除了为非离子表面活性剂的疏水和亲水表面活性剂之外，在本领域中已知的和能够形成乳状液的任何其它类型的表面活性剂可用于本发明中。

10 用于本发明的其它合适的亲水表面活性剂可以是阴离子表面活性剂，尤其是磺酸盐和硫酸盐表面活性剂。同样阴离子表面活性剂是本领域中已知的，已发现在商业洗涤剂中有广泛用途。这些阴离子表面活性剂包括 C8-C22 烷基苯磺酸盐 (LAS)、C8-C22 烷基硫酸盐 (AS)、不
15 饱和硫酸盐，例如油基硫酸盐、C10-C18 烷基烷氧基硫酸盐 (AES) 和 C10-C18 烷基烷氧基羧酸盐。阴离子合成磺酸盐和/或硫酸盐的中和阳离子通过常规阳离子表示，这些常规阳离子广泛用于洗涤剂技术中，
例如钠、钾或链烷醇铵。

其它表面活性剂可用于本发明中，然而，它们不应明显改变总乳状液的重均 HLB 值。根据它们的 HLB 值，所述表面活性剂将加入本发明方法的亲水混合物或疏水混合物中。
20

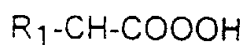
含有所述过酸的组合物

本发明还包括含有可通过本发明所述的方法获得的过酸的含水组合物。

因此，本发明的组合物含有 α 单烷基化或 α 单烷氧基化过羧酸或它们的混合物。
25

用于本发明的 α 单烷基化/单烷氧基化过羧酸可以是 α 单烷基化或 α 单烷氧基化单过羧酸、 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多过羧酸，或它们的混合物。

合适的用于本发明的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化单过羧酸具有下式：
30

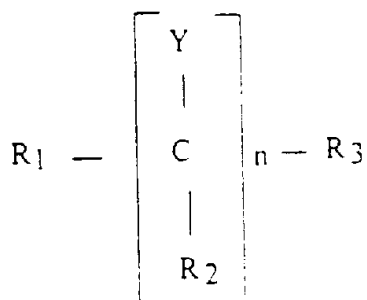


5 其中 R1 是 1-26 个，优选 2-18 个，更优选 2-14 个碳原子的烷基，和其中 R2 是 1-14 个，优选 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基。

用于本发明的优选 α 单烷基化或 α 单烷氧基化单过羧酸是 2-甲基过丙酸、2-乙基过丙酸、2-甲基过己酸、2-甲基过辛酸、2-甲氧基过辛酸、2-甲基过月桂酸、2-乙基过月桂酸、2-乙氧基过月桂酸、2-丙基过月桂酸或它们的混合物。

10

用于本发明的合适的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多过羧酸具有下式：



15

20 其中 R1 和 R3 各自是 H 或是 1-26 个，优选 2-18 个，更优选 2-14 个碳原子的烷基，R2 是 H 或 1-14 个，优选 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基，其中 n 是 2-20，优选 2-12 的整数；Y 是 H 或过羧基(-COOOH)，其中当在给定的分子式中重复时，Y 和 R2 各自具有相同或不同的含义，和其中在分子中至少两个 Y 是过羧基和相对于至少一个所述过羧基的 α 位置上的至少一个 R2 是 1-14 个碳原子的烷基或烷氧基。

25

用于本发明的优选 α 单烷基化或 α 单烷氧基化多过羧酸是 2-甲基过己二酸、2-甲基过琥珀酸、2-甲氧基过琥珀酸、2,3-二甲基过琥珀酸、2-甲基过庚二酸、2-乙氧基过庚二酸、2,6-二甲基过庚二酸、2-乙基过戊二酸、2-甲基过戊二酸、2,4-二甲基过戊二酸或它们的混合物。

30

本发明的组合物含有按总组合物重量计 0.005% -50% 单烷基化或 α 单烷氧基化过羧酸或它们的混合物，优选 0.01% -30%，更优选

0.01% -20%。在其中本发明的组合物是根据上述方法得到的实施方案中，当过量加入时，所述组合物还可含有未反应以形成相应过酸的过氧化氢或其源。通常本发明的组合物可含有按总组合物重量计 0.5% -90%，优选 1% -70%，更优选 2% -40% 过氧化氢或其水溶性源或它们的混合物。所述组合物可在如下应用，例如硬表面清洗、抽水马桶清洗、地毯清洗、洗衣应用、假牙清洗和/或消毒应用中用作原料组合物。

本发明的组合物可以是加入所述过酸的原料含水组合物或是全配制的含水洗涤剂组合物，即进一步加入在洗涤剂领域中通常使用的组分的组合物。

因此，本发明的组合物可含有选择性组分，例如表面活性剂、污垢悬浮剂、助洗剂、螯合剂、漂白活化剂、游离基清除剂、颜料、酶、染料转移抑制剂、溶剂、缓冲剂、抑泡剂、光漂白剂、增白剂、染料、香料等和它们的混合物。

本发明的组合物提供良好的去污性能，尤其对可漂白的污渍。事实上，所述组合物尤其适用于洗衣洗涤剂、洗衣预处理剂，即在洗涤之前分散和保留在织物上的组合物、或与洗涤剂一起使用以增强其性能的洗衣添加剂。所述组合物还尤其适合在餐具洗涤剂或手洗中使用的餐具洗涤组合物、作为直接施用于地毯上或在地毯清洗机中使用的地毯清洗剂、作为抽水马桶清洗剂、作为硬表面清洗剂、作为假牙清洗剂或作为消毒产品。

在一个实施方案中，本发明组合物是乳状液形式。在所述乳状液中所述 α 单烷基化或烷氧基化过羧酸被上述含有至少一种 HLB 高于 11 的亲水表面活性剂和至少一种 HLB 低于 11 的疏水表面活性剂的表面活性剂体系乳化。

与根据本发明的上述方法得到的乳状液有关的优点是所述乳状液含有较高含量的来自一给定量的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸的过酸，而且降低了在贮存时所述过酸的分解速率，即获得了改善的稳定性。本文中“改善的稳定性”是指在给定的乳状液形式的组合物中达到最初过酸浓度的一半所需的时间大于在不是乳状液形式的相同组合物中达到最初过酸浓度所需的时间。过酸浓度可根据上述文章测定。

因此，本发明的乳状液优选含有按乳状液总重量计 0.5% -20% 的过氧化氢或其水溶性源，更优选 2% -15%，最优选 3% -10%。本发明

的优选乳状液含有按乳状液总重量计 0.005% -15% 的所述过酸或它们的混合物，更优选 0.01% -10%，最优选 0.01% -5%。

本发明的乳状液含有按乳状液总重量计 1% -50% 亲水和疏水表面活性剂或它们的混合物，优选 2% -40%，更优选 3% -30%。乳状液含有按乳状液总重量计至少 0.1% 的疏水表面活性剂，优选至少 1%，更优选至少 2%，和至少按乳状液总重量计 0.1% 的亲水表面活性剂，优选至少 1%，更优选至少 2%。

在本发明的乳状液的优选实施方案中，乳化体系满足等式：

$$10 \quad \text{HLB}(X) = \frac{\text{重量}\% A}{100} \times \text{HLB}(A) + \frac{\text{重量}\% B}{100} \times \text{HLB}(B) \quad \text{和}$$

$$\text{重量}\% A + \text{重量}\% B = 100\%$$

其中 HLB(X) 是指要乳化的组分的 HLB，如果存在要乳化的几个组分，X 是指它们全部(在式中每个组分的重量平均%)，HLB(A) 是指亲水表面活性剂或其混合物的 HLB，和 HLB(B) 是指疏水表面活性剂或其混合物的 HLB。

含有作为过酸前体的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸的组合物

本发明还包括含有如上所述的 α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸或它们的混合物和过氧化氢或其水溶性源的组合物。

本发明的所述组合物通常含有按总组合物重量计 0.01% -60% α 单烷基化或 α 单烷氧基化羧酸或它们的混合物，优选 0.1% -40%，更优选 0.5% -30%，最优选 2% -25%。

本领域中技术人员已知的任何过氧化氢源可用于本发明中。过氧化氢的合适来源包括过碳酸盐、过硼酸盐、过氧化物/氢过氧化物、过硅酸盐、过硫酸盐和它们的混合物。

用于本发明的合适有机和无机过氧化物/氢过氧化物包括二酰基和二烷基过氧化物/氢过氧化物，例如过氧化二苯甲酰、叔丁基氢过氧化物、二月桂酰基过氧化物、二枯基过氧化物和它们的混合物。

适用于本发明的预制过氧酸包括二过氧十二烷二酸 DPDA、过邻苯二甲酸镁、过月桂酸、过苯甲酸、二过氧壬二酸和它们的混合物。

本发明的组合物通常含有按总组合物重量计 0.5% -90% 过氧化



氢或其水溶性源或它们的混合物，优选 1% - 70%，更优选 2% - 40%。

与本发组合物有关的优点是由于就地形成相应于用于本发明的羧酸的过酸，它们提供良好的去污性能，尤其对可漂白的污渍，如咖啡、茶等。事实上，在较低过酸前体含量下本发明的组合物具有良好的去污性能。

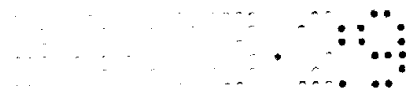
组合物可含有本领域中技术人员已知的任何选择性组分，例如上述的那些组分。

选择性组分

本发明的组合物可含有按总组合物重量计最多达 50% 的表面活性剂或它们的混合物，优选 0.01% - 30%，更优选 0.1% - 25%。用于本发明的表面活性剂是本领域中已知的，其包括阴离子、非离子、两性、两性离子和阳离子表面活性剂和它们的混合物。适用于本发明的表面活性剂是与过氧化氢和其源相容的。它们还有助于含有所述混合物的组合物的洗涤性能。

用于本发明的尤其合适的阴离子表面活性剂包括式 ROSO_3M 的水溶性盐或酸，其中 R 优选是 C_6 - C_{24} 烷基，优选烷基或含有 C_{10} - C_{20} 烷基部分的羟基烷基，更优选 C_{12} - C_{18} 烷基或羟基烷基，和 M 是 H 或阳离子，例如碱金属阳离子（例如钠、钾、锂）、或铵或取代的铵（例如，甲基-、二甲基-和三甲基-铵阳离子和季铵阳离子，例如四甲基铵和二甲基吡啶阳离子和由烷基胺，例如乙胺、二乙胺、三乙胺，和它们的混合物得到的季铵阳离子等）。

用于本发明的其它合适的阴离子表面活性剂包括烷基-二苯基醚磺酸盐和烷基羧酸盐。其它阴离子表面活性剂可包括皂盐（包括，例如钠、钾、铵和取代的铵盐，例如单-、二-和三乙醇胺盐）、 C_9 - C_{20} 直链烷基苯磺酸盐、 C_8 - C_{22} 伯或仲烷烃磺酸盐、 C_8 - C_{24} 烯烃磺酸盐、在英国专程说明书 1082179 中描述的通过碱土金属柠檬酸盐的热解产物的磺化制备的磺化多羧酸、 C_8 - C_{24} 烷基聚乙二醇醚硫酸盐（含有最多至 10 摩尔环氧乙烷）；烷基酯磺酸盐、例如 C_{14} - C_{16} 甲基酯磺酸盐、酰基甘油磺酸盐、脂肪油酰基甘油硫酸盐、烷基苯酚环氧乙烷醚硫酸盐、石蜡烃磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙磺酸盐，例如，酰基羟乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、烷基琥珀酸盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸盐单酯（尤其是饱和和不饱和 C_{12} - C_{18} 单酯）和磺基琥珀酸盐二酯（尤其是饱和和不饱



和 C₈-C₁₄ 二酯)、酰基肌氨酸盐、烷基聚糖的硫酸盐, 例如烷基多葡萄糖
苷硫酸盐(下文描述的非离子非硫酸化化合物), 支链伯烷基硫酸盐、
烷基聚乙氧基羧酸盐, 例如式 RO(CH₂CH₂O)_k-CH₂COO⁻M⁺, 其中, R 是 C₈-C₂₂
烷基, k 是 0-10 的整数, M 是形成水溶性盐的阳离子。树脂酸和氢化
5 树脂酸也是合适的, 例如松香、氢化松香、和存在于或由妥尔油得到
的树脂酸和氢化树脂酸。其它实例在《表面活性剂和洗涤剂》(第 I 和
II 卷, Schwartz, Perry 和 Berch) 中给出。各种这类表面活性剂还一
般描述在 1975 年 12 月 30 日授权给 Laughlin 等的 US3929678, 第 23
栏第 58 行至第 29 栏第 23 行中(引入本文作为参考)。

10 用于本发明的组合物的优选阴离子表面活性剂是烷基苯磺酸盐、
烷基硫酸盐、烷基烷氧基硫酸盐和它们的混合物。

用于本发明的合适的非离子表面活性剂是脂肪醇乙氧基化物和/
或丙氧基化物, 它们在商业上以各种脂肪醇链长度和各种乙氧基化程
度得到。事实上, 该烷氧基化非离子表面活性剂的 HLB 值主要取决于
15 脂肪醇的链长、烷氧基化的性质和烷氧基化程度。表面活性剂目录是
可获得的, 它列出了各种表面活性剂, 包括非离子表面活性剂, 及它
们各自的 HLB 值。

制备用于本发明的非离子表面活性剂的合适化学方法包括以所需
的比例缩合相应的醇和烯化氧。该方法是本领域的技术人员已知的并
20 在本领域中广泛描述。另外, 适用于本发明的各种烷氧基化醇在商业
上来源于各种供应者。

因此, 用于本发明的合适非离子表面活性剂是 Dobanol^R 91-
2.5 (HLB=8.1; R 是 C₉ 和 C₁₁ 烷基链的混合物, n 是 2.5, 和 m 是 0),
或 Lutensol^R T03 (HLB=8; R 是 C₁₃ 烷基链, n 是 3, 和 m 是 0), 或 Lutensol^R
25 A03 (HLB=8; R 是 C₁₃ 和 C₁₅ 烷基链的混合物, n 是 3, 和 m 是 0), 或
Tergitol^R 25L3 (HLB=7.7; R 是 C₁₂-C₁₅ 烷基链, n 是 3, 和 m 是 0)、或
Dobanol^R 23-3 (HLB=8.1; R 是 C₁₂ 和 C₁₃ 烷基链的混合物, n 是 3, 和
m 是 0), 或 Dobanol^R 23-2 (HLB=6.2; R 是 C₁₂ 和 C₁₃ 烷基链的混合物,
n 是 2, 和 m 是 0), 或 Dobanol^R 45-7 (HLB=11.6; R 是 C₁₄ 和 C₁₅ 烷基链
30 的混合物, n 是 7, 和 m 是 0), Dobanol^R 23-6.5 (HLB=11.9; R 是 C₁₂
和 C₁₃ 烷基链的混合物, n 是 6.5, 和 m 是 0), 或 Dobanol^R 25-7 (HLB=12;
R 是 C₁₂ 和 C₁₅ 烷基链的混合物, n 是 7, 和 m 是 0), 或 Dobanol^R 91-

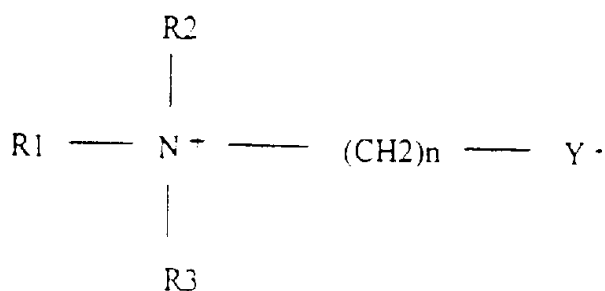


5 (HLB=11.6; R 是 C₉ 和 C₁₁ 烷基链的混合物, n 是 5, 和 m 是 0), 或 Dobanol^R 91-6 (HLB=12.5; R 是 C₉ 和 C₁₁ 烷基链的混合物, n 是 6, 和 m 是 0), 或 Dobanol^R 91-8 (HLB=13.7; R 是 C₉ 和 C₁₁ 烷基链的混合物, n 是 8, 和 m 是 0) 或 Dobanol^R 91-10 (HLB=14.2; R 是 C₉-C₁₁ 烷基链的混合物, n 是 10, 和 m 是 0) 或它们的混合物。本发明优选的是 Dobanol^R 91-2.5 或 Lutensol^R T03 或 Lutensol^R A03 或 Tergitol^R 25L3 或 Dobanol^R 23-3 或 Dobanol^R 23-2 或它们的混合物。这些 Dobanol^R 表面活性剂在商业上由 SHELL 提供。这些 Lutensol^R 表面活性剂在商业上可由 BASF 得到, 和这些 Tergitol^R 表面活性剂在商业上可由 UNION
10 CARBIDE 得到。

其它非离子表面活性剂包括脂肪酸 C₆-C₂₄ 链烷醇酰胺、C6-20 聚乙二醇醚、分子量 1000-80000 的聚乙二醇和葡萄糖酰胺和烷基吡咯烷酮。

用于本发明的合适的两性表面活性剂包括甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂、它们的衍生物或它们的混合物。用于本发明的合适甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂是甜菜碱/磺基甜菜碱和甜菜碱类洗涤剂, 其中分子含有碱性和酸性基团, 它形成内盐, 得到在宽 pH 值范围内的阳离子和阴离子亲水基团的分子。这些洗涤剂的某些常用实施例在
15 US2082275、2702279 和 2255082 中描述, 引入本文作为参考。优选的甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂是下式的物质:

20



25

其中 R1 是含有约 1-约 24 个碳原子, 优选 8-18 个, 更优选 12-14 个碳原子的烷基, 其中 R2 和 R3 含有 1-3 个碳原子, 优选 1 个碳原子, 其中 n 是 1-10 的整数, 优选 1-6, 更优选 1, Y 选自羧基和磺酰基, 和其中 R1、R2 和 R3 基团的总和是 14-24 碳原子, 或它们的混合物。
30

尤其合适的甜菜碱表面活性剂的实例包括 C12-C18 烷基二甲基甜菜碱, 例如椰子甜菜碱和 C10-C16 烷基二甲基甜菜碱, 例如月桂基甜

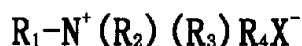
菜碱。椰子甜菜碱在商业上由 Seppic 以商品名 Amony 265® 获得。月桂基甜菜碱在商业上由 Albright & Wilson 以商品名 Empigen BB/L® 得到。

用于本发明的其它合适的两性表面活性剂包括具有式 $R_1R_2R_3NO$ 的氧化胺，其中每个 R_1 、 R_2 和 R_3 独立是 1-30 个碳原子，优选 6-30 个碳原子，更优选 10-20 个碳原子，最优选 8-18 个碳原子的饱和取代或未取代直链或支链烷基。用于本发明的优选氧化胺是例如由 Hoechst 得到的天然混合 C8-C10 氧化胺以及 C12-C16 氧化胺。合适的用于本发明的短链氧化胺是具有式 $R_1R_2R_3NO$ 的氧化胺，其中 R_1 是 C6-C10 烷基，优选 C8-C10 烷基和其中 R_2 和 R_3 独立地是 1-4 个碳原子，优选 1-3 个碳原子的取代或未取代，直链或支链烷基，更优选是甲基。 R_1 可以是饱和直链或支链烷基。用于本发明的优选短链氧化胺是例如由 Hoechst 得到的天然混合 C8-C10 氧化胺。

用于本发明的合适的阳离子表面活性剂包括季铵、磷鎓、咪唑鎓和铈化合物的衍生物。优选的用于本发明的阳离子表面活性剂是季铵化合物，其中连接于氮的一个或两个烃基是 6-30 个碳原子，优选 10-25 个碳原子，更优选 12-20 个碳原子的饱和直链或支链烷基，其中连接于氮的其它烃基（即当一个烃基是如上所述的长链烃基时为三个，当两个烃基是如上所述的长链烃基时为两个）独立地是 1-4 个碳原子，优选 1-3 个碳原子的取代或未取代，直链或支链烷基，更优选是甲基。用于所述季铵化合物的抗衡离子选自甲基硫酸盐或甲基磺酸盐等。

用于本发明的尤其优选的阳离子表面活性剂是三甲基季铵化合物，如肉豆蔻基三甲基硫酸盐、十六烷基三甲基硫酸盐和/或动物脂基三甲基硫酸盐。该三甲基季铵化合物在商业上可由 Hoechst 得到，或由 Albright & Wilson 以商品名 EMPIGEN CM® 得到。

合适的两性离子表面活性剂在相同的分子中以相对宽范围的 pH 同时含有阳离子和阴离子亲水基团。典型的阳离子基团是季铵基团，虽然也可以使用其它带正电荷的基团，如磷鎓、咪唑鎓和铈基团。典型的阴离子亲水基团是羧酸盐和磺酸盐，虽然也可以使用其它基团，如硫酸盐、膦酸盐等。某些优选的两性离子表面活性剂的通式为：

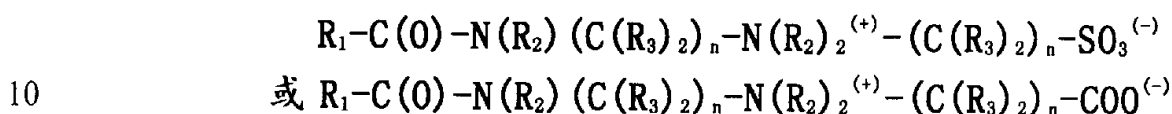


其中 R_1 是疏水基团； R_2 和 R_3 各自是 C_1 - C_4 烷基、羟基烷基或其它取代



的烷基，它们还可以连接以与 N 形成环结构；R₄ 是将阳离子氮原子连接到亲水基团上的部分，通常是含有 1-4 个碳原子的亚烷基、羟基亚烷基或聚烷氧基；和 X 是亲水基团，它优选是羧酸盐或磺酸盐基团。优选的疏水基团 R₁ 是含有 8-22，优选少于 18，更优选少于 16 个碳原子的烷基。疏水基团可以包括不饱和键和/或取代基和/或连接基团，例如芳基、酰氨基、酯基等。由于成本和稳定性的原因，通常优选简单的烷基。

其它具体的两性离子表面活性剂具有如下通式：

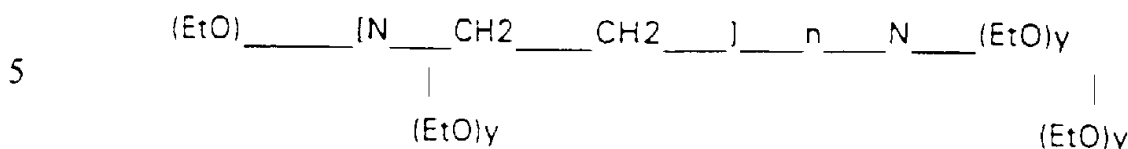


其中每个 R₁ 是烃基，例如含有 8-20，优选最多达 18，更优选最多达 16 个碳原子的烷基，每个 R₂ 是氢(当连接于酰氨基氮时)，含有 1-4 个碳原子的短链烷基或取代烷基，优选选自甲基、乙基、丙基、羟基取代的乙基或丙基和它们的混合物的基团，优选甲基，每个 R₃ 选自氢和羟基，每个 n 是 1-4，优选 2-3，更优选 3 的数值，其在任何 (C(R₃)₂) 基团中具有不多于一个的羟基。R₁ 基团可以是支链和/或不饱和的，R₂ 基团还可以连接以形成环结构。这类表面活性剂是 C₁₀-C₁₄ 脂肪酰基酰氨基亚丙基(羟基亚丙基)磺基甜菜碱，它由 Sherex Company 以商品名“Varion CAS 磺基甜菜碱”®得到。

本领域中的技术人员已知的任何污垢悬浮多羧酸盐聚合物可用于本发明的组合物中，例如均聚或共聚的多羧酸或它们的盐，包括聚丙烯酸盐和马来酸酐和/或丙烯酸的共聚物等。事实上，这些污垢悬浮多羧酸盐聚合物可通过聚合或共聚适合的不饱和单体，优选是酸形式的不饱和单体制备。可以经聚合制备适合的聚合多羧酸盐的不饱和单体酸包括丙烯酸，马来酸(或马来酸酐)，富马酸，衣康酸，乌头酸，中康酸，柠康酸和亚甲基丙二酸。在本发明的聚合多羧酸盐中，存在含有不带有羧酸盐基团的单体部分，如乙烯基甲基醚，苯乙烯，乙烯等是适合的，只要这种部分不超过按重量计约 40%。

尤其适合的用于本发明的聚合多羧酸盐可以从丙烯酸得到。本发明中使用的该类丙烯酸基聚合物是聚合丙烯酸的水溶性盐。酸形式的该类聚合物的平均分子量优选为约 2000-10000，更优选为约 4000-7000，最优选为约 4000-5000。该类丙烯酸聚合物的水溶性盐包括，

用于本发明的最优选的聚胺是所谓的乙氧基化聚乙烯胺，即通式如下的环氧乙烷与乙撑亚胺的聚合反应产物：



其中 $y=2-30$ 。乙氧基化聚乙烯胺尤其优选用于本发明中，尤其是乙氧基化四亚乙基五胺，和季铵化乙氧基化的六亚甲基二胺。

10 本发明的组合物可含有按总组合物重量计至多 5% 的污垢悬浮多羧酸盐聚合物和/或聚胺聚合物，优选 0.01% - 2%，更优选 0.1% - 1%。

用于本发明组合物中的合适的螯合剂包括本领域技术人员已知的任何螯合剂。合适的螯合剂包括，例如膦酸盐螯合剂、多官能团取代的芳香螯合剂、氨基羧酸盐螯合剂、其它螯合剂，如乙二胺 N, N' -二琥珀酸和它们的混合物。

15 用于本发明的合适的膦酸盐螯合剂可包括羟乙二磷酸 (ethydrionic acid)、碱金属乙烷 1-羟基二膦酸盐以及氨基膦酸盐化合物，包括氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)、碱金属乙烷 1-羟基二膦酸盐、次氨基三亚甲基膦酸盐、乙二胺四亚甲基膦酸盐和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐。膦酸盐化合物可以它们的酸形式或其一些或所有酸官能团上的不同阳离子的盐存在。用于本发明的优选的膦酸盐螯合剂是二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐 (DETPMP)。该膦酸盐螯合剂在商业上由孟山都以商品名 DEQUEST® 得到。

25 多官能团取代的芳香螯合剂也可用于本发明组合物中。参见 1974 年 5 月 21 日授权给 Connor 等的 US3812044。这类酸形式的优选化合物是二羟基二磺基苯，例如 1, 2-二羟基-3, 5-二磺基苯。

30 用于本发明的优选的可生物降解的螯合剂是乙二胺 N, N' -二琥珀酸或其碱金属、或碱土金属、铵或取代的铵盐或它们的混合物。乙二胺 N, N' -二琥珀酸，尤其是 (S, S) 异构体在 1987 年 11 月 3 日授权给 Hartman 和 Perkins 的 US4704233 中详细描述。乙二胺 N, N' -二琥珀酸是商业上可得到的，例如由 Palmer Research Laboratories 以商品名 ssEDDS® 得到。



用于本发明的合适氨基酸盐整合剂包括乙二胺四乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐 (DTPA)、N-羟基乙基乙二胺三乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、乙醇-二甘氨酸、丙二胺四乙酸 (PDTA) 和甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA), 均为它们的酸形式或它们的碱金属、铵和取代的铵盐形式。尤其合适的用于本发明的氨基酸盐是二亚乙基三胺五乙酸 (DTPA)。

本发明的组合物可含有按总组合物重量计至多 5% 的整合剂或其混合物, 优选 0.01% - 3%, 更优选 0.05% - 1.5%。

本发明的组合物还可进一步含有溶剂或它们的混合物。适用于本发明的溶剂可以是辛醇、异丙醇、丙醇、乙氧基丙氧基醇、丁氧基丙氧基醇和/或糠醇。

本发明的组合物还可含有作为另一种选择性组分的漂白活化剂或它们的混合物。本文中使用的“漂白活化剂”是指除本发明的羧酸之外的化合物, 它可与存在的过氧化氢反应以形成过酸。于是, 形成的过酸构成了活性漂白剂。用于本发明的合适漂白活化剂包括属于酯、酰胺、酰亚胺或酞类的物质。这种类型的合适化合物的实例在 GB1586769 和 GB2143231 中被公开, 它们制备成小球形式的方法在 EP-A-62523 中被描述。用于本发明的该化合物的合适实例是四乙酰基乙二胺 (TAED)、3, 5, 5-三甲基己酰基苯酚磺酸钠、如 US4818425 中描述的二过氧十二烷酸和在例如 US4259201 中描述的过氧己二酸的壬酰胺和正壬酰基苯酚磺酸盐 (NOBS)。同样合适的是 N-酰基己内酰胺, 其选自取代或未取代的苯甲酰基己内酰胺、辛酰基己内酰胺、壬酰基己内酰胺、己酰基己内酰胺、癸酰基己内酰胺、十一烯酰基己内酰胺、甲酰基己内酰胺、乙酰基己内酰胺、丙酰基己内酰胺、丁酰基己内酰胺、戊酰基己内酰胺或它们的混合物。特殊种类的感兴趣的漂白活化剂在 EP624154 中公开, 在该类中尤其优选的是乙酰柠檬酸三乙酯 (ATC)。乙酰柠檬酸三乙酯具有优点, 即由于其最终降解成柠檬酸和醇, 对环境是有利的。此外, 在组合物贮存时乙酰柠檬酸三乙酯具有良好的水解稳定性, 它是有效的漂白活化剂。

本发明的组合物可含有按组合物重量计至多 30% 的所述漂白活化剂或它们的混合物, 优选 1% - 20%, 更优选 2% - 10%。

本发明的组合物还可含有助洗剂体系, 任何常规的助洗剂体系适



用于本发明。合适的用于本发明的助洗剂包括柠檬酸，优选为水溶性盐形式、式 $RCH(COOH)CH_2(COOH)$ 的琥珀酸的衍生物，其中 R 是 C_{10-20} 烷基或烯基，优选 C_{12-16} ，或其中 R 可被羟基、磺基次硫基或砷取代基取代。具体实例包括月桂基琥珀酸盐、肉豆蔻基琥珀酸盐、十六烷基琥珀酸盐、2-十二烯基琥珀酸盐、2-十四烯基琥珀酸盐。琥珀酸盐助洗剂优选以它们的水溶性盐形式，包括钠、钾、铵和链烷醇铵盐形式使用。

其它合适的助洗剂是例如在 US4663071 中描述的氧代二琥珀酸盐和酒石酸盐单琥珀酸和酒石酸盐二琥珀酸的混合物。

用于本发明的其它合适的助洗剂是脂肪酸助洗剂，包括饱和或不饱和 $C_{10}-C_{18}$ 脂肪酸，以及相应的皂。优选的饱和物质在烷基链中含有 12-16 个碳原子。优选的不饱和脂肪酸是油酸。

本发明的组合物可含有按总组合物重量计至多 5% 助洗剂或它们的混合物，优选 0.1% - 3%，更优选 0.1% - 2%。

本发明将由如下实施例进一步说明。

实施例

如下的组合物根据本发明的方法得到，并以如下比例含有下列组分：

组分(按重量计%)	I	II	III	IV	V	VI
Dobanol 91-10	1.2	-	-	-	-	7
Dobanol 91-2.5	4.8	-	-	-	-	-
过氧化氢	7.0	45	10	7	35	6
2-甲基过戊二酸	1.8	-	-	-	-	-
2-甲基戊二酸	-	30	5	5	20	3
柠檬酸	6	-	-	1	-	1
硫酸	1.9	20	1	-	15	-
香料	0.5	-	0.2	0.2	-	0.2
LAS	-	-	2	2	-	2
水	-----平衡量-----					

组分(按重量计%)	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Dobanol 91-10	1.2	-	-	-	-	7
Dobanol 91-2.5	4.8	-	-	-	-	-



过氧化氢	7.0	45	10	7	35	6
2-甲基过琥珀酸	1.8	-	-	-	-	-
2-甲基琥珀酸	-	30	-	-	-	3
2,4-二甲基戊二酸	-	-	5	-	20	-
2-甲基庚二酸	-	-	-	5	-	-
柠檬酸	6	-	-	1	-	1
硫酸	1.9	20	1	-	15	-
香料	0.5	-	0.2	0.2	-	0.2
LAS	-	-	2	2	-	2
水	-----平衡量-----					

LAS 是 C₁₂ 直链烷基苯磺酸盐

根据本发明的方法制备过酸

5 通过实施如下方法得到过酸如 2-甲基过琥珀酸、2,4-二甲基二过戊二酸或 2-甲基过庚二酸。将 0.02mol 2-甲基琥珀酸、2,4-二甲基戊二酸或 2-甲基庚二酸溶解在 18g 浓硫酸水溶液中(按重量计 95%)。然后在搅拌下将每种溶液与通过滴加加入至相对于过酸前体 100% 过量的过氧化氢浓溶液(按重量计 36%)接触。在加入所述过氧化氢的溶液后，反应混合物在室温(约 30℃)搅拌 50 分钟。2-甲基过琥珀酸的收率 10 率为 26%。2,4-二甲基二过戊二酸的收率为 20%。2-甲基过庚二酸的收率为 65%。