



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192196.4

[51]Int.Cl⁶

C11D 1/14

[43]公开日 1996年6月12日

[22]申请日 94.4.5

[30]优先权

[32]93.4.8 [33]US[31]08 / 045,501

[86]国际申请 PCT / US94 / 03701 94.4.5

[87]国际公布 WO94 / 24243 英 94.10.27

[85]进入国家阶段日期 95.11.21

[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 P·K·文森

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭胜明 姜建成

C11D 17/00

权利要求书 1 页 说明书 48 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂包覆的自由流动的颗粒洗涤剂组合物

[57]摘要

本发明涉及用细碎的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂包覆倾向于团聚或粘结的粒状洗涤剂组合物以改善其自由流动性。因此一种普通的含有一种或多种常规去污表面活性剂、助洗剂如沸石或层状硅酸盐、和各种去污添加剂如酶、漂白剂等的粒状洗衣洗涤剂被干的仲(2,3)烷基硫酸盐细粉包覆。得到的包覆颗粒特别适宜用做洗涤织物用组合物。

权利要求书

- 1.一种粒状洗涤剂组合物，其包括含有一种或多种去污表面活性剂的颗粒和任选的粒状附加组分的颗粒，所说的颗粒被干粉状的仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂基本包覆。
- 2.根据权利要求1的组合物，其中洗涤剂组合物包括一种或多种作为附加组分的洗涤助洗剂。
- 3.根据权利要求1或2的组合物，其另外还包括一种或多种作为附加组分的去污酶。
- 4.根据权利要求1~3中任一权利要求的组合物，其另外还含有包括一种或多种作为附加组分的漂白剂。
- 5.根据权利要求1~4中的任一权利要求的组合物，其另外还包括一种或多种作为附加组分的织物柔软剂。
- 6.一种制备自由流动的粒状洗涤剂的方法，包括以下步骤：
 - (a) 制备含有一种或多种去污表面活性剂和任选的附加组分的混合物，以提供具有平均粒度在400至1200微米范围内的颗粒洗涤剂组合物；和
 - (b) 用细粉状干燥的仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂基本包覆步骤(a)的组合物颗粒。

说 明 书

用仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂 包覆的自由流动的颗粒洗涤剂组合物

本发明的领域

本发明涉及用仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂颗粒包覆以降低粘结和增强自由流动性的洗涤剂颗粒。

发明背景

大多数常规洗涤剂组合物含有各种去污表面活性剂的混合物，为的是从表面去除各种污垢和污渍。例如各种阴离子表面活性剂，尤其烷基苯磺酸盐，被用于去除污垢颗粒，各种非离子表面活性剂如烷基乙氧基化物和烷基苯酚乙氧基化物被用于去除油腻性污垢。已发现在需要进行乳化作用的各种组合物中被限制使用的一类表面活性剂包括仲烷基硫酸盐。可买到的常规仲烷基硫酸盐通常是硫酸化的直链和/或部分支链化的烷烃的糊状无规则混合物。这种物质不能广泛用于洗衣洗涤剂中，因为它们不能提供比烷基苯磺酸盐更特别的益处。

现今颗粒洗衣洗涤剂被配制为“浓缩”型，这对于消费者和制造商都提供了极大的益处。对于消费者来说，装有浓缩产品包装物较小易于使用和存放。对于制造商来说，单位储存费用、运输费用和包装费用被降低。

关于可接受的浓缩粒状洗涤剂的制备有其自身的困难。在一般的浓缩配方中，所称的“惰性”组分如硫酸钠是被排除的，然而这种组分却起增强洗涤剂颗粒溶解性的作用；因此浓缩型洗涤

剂常常存在溶解性问题。另外，常规低密度洗涤剂颗粒通常是用喷雾干燥方法制备的，这样得到的是在洗衣水溶液中十分易于溶解的多孔状洗涤剂颗粒。相反浓缩配方一般含有基本无孔的高密度洗涤剂颗粒，其不易于溶解。总之，由于浓缩型粒状洗涤剂一般包括含有高含量的去污组分而几乎无加溶剂的颗粒，并且，由于这种颗粒是有意被制为高堆密度的，因此最终结果存在与使用中溶解性相关的基本问题。

另外，对于常规的喷雾干燥洗涤剂颗粒和较新的浓缩颗粒两者都存在与“粘结”或“团聚”有关的问题。已开发了各种所称的自由流动剂，但具有自由流动性的松脆粒状洗涤剂对于配方师仍是一个挑战。

现已发现特别从属的一类仲烷基硫酸盐，本文指的是仲(2,3)烷基硫酸盐("SAS")，给洗涤剂组合物的配方师和使用者提供了可观的益处。可买到的仲烷基(2,3)硫酸盐是干的颗粒固体，其比与它们对应的伯烷基硫酸盐更易溶解于含水介质中。据此，使用颗粒形式的仲烷基(2,3)硫酸盐包覆粒状洗衣洗涤剂，以增强其流动性。除了上述之外，现已测定仲(2,3)烷基硫酸盐在需氧和厌氧下都可降解，这有助于它们在环境中的分解。

背景技术

适宜制备高密度颗粒的各种方法和设备已在文献中公开并且一些已用在洗涤剂技术中。参见，例如：U.S. 5,133,924; EP-A-367,339; EP-A-390,251; EP-A-340,013; EP-A-327,963; EP-A-337,330; EP-B-229,671; EP-B2-191,396; JP-A-6,106,990; EP-A-342,043; GB-B-2,221,695; EP-B-240,356; EP-B-242,138; EP-A-242,141; U.S. 4,846,409; EP-A-420,317; U.S. 2,306,698; EP-A-

264,049; U.S. 4,238,199; DE 4,021,476.

含有各种“仲”和支链烷基硫酸盐的洗涤剂组合物公开在各种专利中，参见：U.S. 2,900,346, Fowkes 等人，1959年8月18日；U.S. 3,468,805, Grifo 等人，1969年9月23日；U.S. 3,480,556, DeWitt 等人，1969年11月25日；U.S. 3,681,424, Bloch 等人，1972年8月1日，U.S. 4,052,342, Fernley 等人，1977年10月4日；U.S. 4,079,020, Mills 等人，1978年3月14日；U.S. 4,235,752, Rossall 等人，1980年11月25日；U.S. 4,529,541, Wilms 等人，1985年7月16日；U.S. 4,614,612, Reilly 等人，1986年9月30日；U.S. 4,880,569, Leng 等人，1989年11月14日；U.S. 5,075,041, Lutz, 1991年12月24日；U.K. 818,367, Bataafsche Petroleum, 1959年8月12日；U.K. 1,585,030, Shell, 1981年2月18日；GB 2,179,054A, Leng 等人，1987年2月25日（参见GB 2,155,031）。Morris的于1966年2月8日授予的美国专利 3,234,258 涉及的是硫酸化 α -链烯烃，使用的是 H_2SO_4 、链烯烃反应物和低沸点非离子有机结晶介质。

本发明概述

本发明涉及使用细（一般约0.01至约20微米）粒状的仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂作为洗涤剂颗粒的包覆剂以降低所述颗粒的粘结性，由此得到改进的自由流动性。

本发明提供了粒状洗涤剂组合物，其包括含有一种或多种去污表面活性剂和选择性的附加组分颗粒，所述的颗粒基本上被干的、细粉状（如上所述一般约0.01至约20微米）的仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂包覆。在优选的实施方案中，本发明组合物还包括一种或多种所述的附加组分，如洗涤助剂、去污酶、漂白

剂、织物柔软剂等等。

本发明还包括制备自由流动的粒状洗涤剂的方法，其包括以下步骤：

- (a) 制备一种或多种去污表面活性剂和选择性附加组分的混合物以得到粒状洗涤剂组合物（即“基本颗粒”），其平均粒度在约400至约1,200微米范围内；和
- (b) 用细粉状的干燥的仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂充分包覆步骤(a)的组合物颗粒，（即“包覆颗粒”）。

本文中所有的百分数、比率和比例除非另有说明是按重量计算的。引用的所有文献作为本文参考文献。

本发明的详细描述

仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂

为方便配方师，下文中证实和说明了在本文中所使用的硫酸化表面活性剂和其它常规烷基硫酸盐表面活性剂的差异。

常规伯烷基硫酸盐表面活性剂具有通式：



其中R一般为直链的C₁₀~C₂₀烃基，M为水溶性阳离子。具有10~20个碳原子的支链伯烷基硫酸盐表面活性剂（即支链“PAS”）也是已知的；参见例如：Smith等人的1991年1月21日申请的欧洲专利申请439,316。

常规仲烷基硫酸盐表面活性剂是那些具有沿着分子的烃基“骨架”不规则分布的硫酸根部分的物质。这些物质可用以下结构描述：



其中m和n是2或大于2的整数，m+n的总和一般约9至17，M为水

溶性阳离子。

与以上对比，本文中所选择的仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂包括具有式A和B结构的物质：



它们分别是2-硫酸盐和3-硫酸盐。本文中可以使用2-硫酸盐和3-硫酸盐的混合物。在式A和B中，x和(y+1)分别是至少约为6的整数，并可在约7至约20范围内，优选约10至约16范围内。M是阳离子，如碱金属、铵、烷醇铵、碱土金属等。M一般为钠以制备水溶性（2,3）烷基硫酸盐，但乙醇铵、二乙醇铵、三乙醇铵、钾、铵等也可以使用。C₁₀~C₂₀仲（2,3）烷基硫酸盐可适宜在本文中使用，该C₁₄~C₁₈化合物在洗衣清洗操作中是优选的。

通过本发明已经确定前述类型的烷基硫酸盐表面活性剂的物理/化学性质彼此在几个方面具有非预见性差异，这对于粒状洗涤剂组合物的配方师是重要的。例如，伯烷基硫酸盐不利地与金属阳离子如钙和镁相互作用，甚至会被其沉淀。因此，水的硬度对伯烷基硫酸盐的负作用比对本文中的仲（2,3）烷基硫酸盐的负作用程度大。据此，现已发现仲（2,3）烷基硫酸盐在钙离子存在下和在高水硬度条件下、或在所称“低助洗”环境（使用非磷酸盐助洗剂时产生的环境）下使用是优选的。

另外，伯烷基硫酸盐的溶解度不如仲（2,3）烷基硫酸盐的溶解性好。因此，现已发现用仲（2,3）烷基硫酸盐比用伯烷基硫酸盐配制和包覆高活性表面活性剂颗粒更简单和更有效。

关于无规则仲烷基硫酸盐（即硫酸根基团在例如4, 5, 6, 7等仲碳原子位置上的仲烷基硫酸盐），这种物质倾向于是粘性的

固体，或更通常是浆糊。因此，这种无规则烷基硫酸盐当按本发明的方法配制和包覆洗涤剂颗粒时不能提供与固体仲（2,3）烷基硫酸盐带来的工艺优点。另外，本文中的仲（2,3）烷基硫酸盐比相应的无规则混合物具有较好的起泡性。优选的是仲（2,3）烷基硫酸盐基本上无（即含低于约20%，较优选低于约10%，最优选低于约5%）这种无规则仲烷基硫酸盐。

本文中的仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂比其它位置或“无规则”烷基硫酸盐异构体的另一种优点是关于在织物洗涤操作情况下，由所说的仲（2,3）烷基硫酸盐对于污垢再沉积性所提供的改善益处。洗衣洗涤剂从被洗涤的织物上脱除污垢并将污垢悬浮于洗衣水溶液中，这是使用者众知的。然而，一部分污垢可再沉积到织物上，这是洗涤剂配方师公知的。因此可能发生一些污垢再分布和再沉积到被洗涤的负载物中所有的织物上。当然这是不希望有的，这可导致已知的织物“变灰”现象。（用任意所给的洗衣洗涤剂配方作再沉积性质的简单试验，洁净的白色“示踪”布可与待洗涤的带污垢的织物混在一起。在洗衣操作的终端，由技术观察人员用光度计测定或用肉眼估测该白色示踪布偏离其最初白度的程度。示踪布的白度保持越好，越不发生污垢再沉积。）

如通过如上所述的布示踪方法所测定的，现已确定仲（2,3）烷基硫酸盐在洗衣洗涤剂中在污垢再沉积性能方面比其它位置仲烷基硫酸盐异构体具有显著的优点。因此根据本发明实践选择仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂，优选其中基本上不含其它位置的仲异构体，以这种从未认识的方法意想不到地有助于解决污垢再沉积问题。

要说明的是本发明中所用的仲（2,3）烷基硫酸盐在某些重要

性能方面明显不同于仲烯烃磺酸盐（例如Klisch等人的美国专利4,064,076, 12/20/77），据此该类仲磺酸盐不是本发明的中心所在。

制备本文中所述的仲（2,3）烷基磺酸盐可通过将 H_2SO_4 加入链烯烃中进行。使用 α -链烯烃和硫酸的一般合成反应公开在Morris的美国专利3,234,258或1991年12月24日授予Lutz的美国专利5,075,041中。该合成反应是在溶剂中进行的，经冷却得到仲（2,3）烷基磺酸盐，得到的产物当被精制除去未反应的物质、无规则的硫酸化物质、未硫酸化的副产物如 C_{10} 或更高级的醇、仲烯烃磺酸盐等时，一般为90+%纯度的2-硫酸化和3-硫酸化物质的混合物（一般存在约10%硫酸钠），并且是白色非粘性的透明结晶固体。也可以存在一些2,3-二磺酸盐，但其含量通常不多于仲（2,3）烷基磺酸盐的混合物的5%。这种物质可按“DAN”商品名买到，例如可从Shell Oil公司买到的“DAN 200”。

如果需要溶解性被提高的“结晶”仲（2,3）烷基磺酸盐表面活性剂，配方师可能希望使用具有混合长度烷基链的这种表面活性剂的混合物。这样，具有 $C_{12}\sim C_{18}$ 烷基链的混合物在溶解性方面比烷基链为，也就是说全部为 C_{16} 的仲（2,3）烷基磺酸盐好。通过向仲（2,3）烷基磺酸盐中加入其它表面活性剂如烷基乙氧基化物或其它非离子表面活性剂、或用能降低仲（2,3）烷基磺酸盐结晶度的任意其它物质也可以增加仲（2,3）烷基磺酸盐的溶解性。这种干扰结晶度的物质一般在其含量为该仲（2,3）烷基磺酸盐的20%或更低时是有效的。

如果需要，仲（2,3）烷基磺酸盐可选择地进一步被精制除去不需要的硫酸钠。可使用各种方法降低仲（2,3）烷基磺酸盐中的

硫酸钠含量。例如，当向链烯烃中加完 H_2SO_4 以后，在酸形式的仲（2,3）烷基硫酸盐被中和之前，小心地除去未反应的 H_2SO_4 。在另一种方法中，将含有硫酸钠的钠盐形式的仲（2,3）烷基硫酸盐用水在温度接近或低于仲（2,3）烷基硫酸钠的Krafft温度下进行淋洗。这将除去 Na_2SO_4 而只少量损失所需的被精制的仲（2,3）烷基硫酸钠。当然这两种步骤都可使用，第一种是中和前步骤，第二种是中和后步骤。

本文中所用的术语“Krafft温度”是一种技术术语，其是表面活性剂科学领域中的工作者已知的。Krafft温度由K. Shinoda描述在"Principles of Solution and Solubility"文章中，是与Paul Becher合作翻译的，由Marcel Dekker Inc.出版，1978年160 - 161页。扼要地说明的是表面活性剂在随温度上升至这一点之前，即达到Krafft温度之前，其在水中的溶解度增加相当慢，而在Krafft温度下，溶解度表现出急剧快速上升。在温度高于Krafft温度约 $4^{\circ}C$ 时，几乎任何组合物溶液都成为均一相。一般任意所给类型的表面活性剂如本文中的仲（2,3）烷基硫酸盐，其含有阴离子亲水硫酸盐基团和疏水烃基，其Krafft温度将随烃基链长度变化。这是由于表面活性剂在水中溶解度的改变是随着表面活性剂疏水部分变化的。

在本发明实施中，配方师可以在温度不高于Krafft温度下选择性地用水洗涤被硫酸钠污染的仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂，特别是对于被洗涤的仲（2,3）烷基硫酸钠，优选在低于Krafft温度下进行。这使得硫酸钠被洗涤水溶解和洗涤水一起被除去，同时保持使仲（2,3）烷基硫酸盐损失到洗涤水中的量最小。

在本发明中的仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂包括混合长度

烷基链的情况下，将认识到Krafft温度不是一个单一点，而是被表示为“Krafft范围”。这种情况是表面活性剂 / 溶液测定科技领域中的技术人员公知的。对于这种仲（2,3）烷基硫酸盐混合物，在任意情况下，优选的是对选择性的硫酸钠组份的去除操作在低于Krafft范围温度下，优选低于这种混合物中存在的最短链长度的表面活性剂的Krafft温度下进行，因为这避免仲（2,3）烷基硫酸盐过分损失到洗涤溶液中。例如对于C₁₆仲烷基（2,3）硫酸钠表面活性剂而言，优选的是在低于约30℃温度，更优选低于约20℃下进行洗涤操作。当然，Krafft温度和这种优选的洗涤温度可以随着与仲（2,3）烷基硫酸盐相关的阳离子的性质而变化。

该洗涤过程可以间断进行，即通过将湿的或干燥的仲（2,3）烷基硫酸盐悬浮于足够的水中以得到10 - 50%固体，一般在约22℃下混合时间至少为10分钟（对于C₁₆仲（2,3）烷基硫酸盐），接着加压过滤。在优选实施方案中，浆液将含有略低于约35%固体，这是因为这样的浆液在洗涤过程中是易流动的并且容易搅拌。

另一个优点是该洗涤过程也降低了包括上述无规则仲烷基硫酸盐的有机污染物的含量。

仲（2,3）烷基硫酸盐以如下面公开的颗粒或混合颗粒的形式用于本发明方法中。

混合颗粒

除了只包括纯净的仲（2,3）烷基硫酸盐的颗粒之外，基本上不含有以上所述的未反应的醇等物质的仲（2,3）烷基硫酸盐也具有极好的自由流动性质，这使配方师制备了高活性含量的洗涤剂颗粒，其包括仲（2,3）烷基硫酸盐和一种或多种辅助表面活性剂

的混合物。这种“高活性含量”颗粒可包括35%(重)和更高含量,优选50%和更高含量,最优选90%和更高含量的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂与辅助表面活性剂的混合物颗粒。在所述颗粒中使用的这种混合物一般包括至少约40%(重),较优选至少约50%(重)的仲(2,3)烷基硫酸盐,和包括辅助表面活性剂或辅助表面活性剂的混合物的余量物。

另外,现已发现本文中的仲(2,3)烷基硫酸盐(SAS)与多羟基脂肪酸酰胺辅助表面活性剂(PFAS)、烷基乙氧基化物辅助表面活性剂(AE)和伯烷基硫酸盐辅助表面活性剂(AS)的混合物掺合和附聚得到混合的SAS/PFAS/AE/AS颗粒,结果其在冷水中的溶解度极大和明显地改善。不受理论限制,显然溶解度的增加是由于SAS结晶度的破坏。不论什么原因,改善的溶解性在冷水条件(例如温度在5℃至约30℃范围内)(在这种条件下洗涤剂颗粒在洗涤水溶液中的溶解速度可能有问题)下具有极大益处。当然,当制备溶解性可能成问题的现今浓缩或密实洗涤剂颗粒时,本文中所得到的改善的溶解性也具有极大益处。

配方师将认识到对于某些辅助表面活性剂,混合的高活性颗粒的总溶解度可能略有削弱,尤其在冷水中。在这种情况下,可向颗粒中掺入各种加溶剂,一般含量在为颗粒的5%~20%(重)范围内。例如,将任意高溶性物质用于这一目的,无害的无机盐如硫酸钠、碳酸氢钠等是常用的。

本文中的混合颗粒可作为本发明的基本颗粒或包覆颗粒,或者同时作为这两者使用。这种混合的颗粒可包括例如:仲(2,3)烷基硫酸盐与伯C₁₀~C₁₈烷基硫酸盐;仲(2,3)烷基硫酸盐与下文中更详细描述的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂;仲(2,3)烷基

硫酸盐与烷基乙氧基硫酸盐；仲（2,3）烷基硫酸盐与烷基乙氧基羧酸盐；仲（2,3）烷基硫酸盐与伯烷基硫酸盐与多羟基脂肪酸酰胺；仲（2,3）烷基硫酸盐与烷基乙氧基硫酸盐与多羟基脂肪酸酰胺；仲（2,3）烷基硫酸盐与伯烷基硫酸盐与烷基乙氧基硫酸盐与多羟基脂肪酸酰胺；仲（2,3）烷基硫酸盐与 α -磺化的脂肪酸甲酯；仲（2,3）烷基硫酸盐与 $C_{10}\sim C_{18}$ 烷基聚苷；和仲（2,3）烷基硫酸盐与 α -磺化的脂肪酸甲酯与多羟基脂肪酸酰胺。也可以制备包括仲（2,3）烷基硫酸盐与常规的 $C_{10}\sim C_{18}$ 皂的颗粒。以上并非这种混合颗粒的限制性例子，本技术领域的配方师还容易想到其它的例子。对于本文中的包覆目的来讲，优选使用单独的仲（2,3）烷基硫酸盐，即无辅助表面活性剂。 $C_{10}\sim C_{18}$ 烷基苯磺酸盐(LAS)可用于本文的基本颗粒中，但优选该组合物基本上不含有LAS。的确，本发明的一个优点就是提供了不含LAS的洗衣洗涤剂。

颗粒的形成

一般地说，本文中所用的包括仲（2,3）烷基硫酸盐表面活性剂的颗粒可用各种已知的方法制备。例如可通过附聚形成颗粒，其中固体（包括仲（2,3）烷基硫酸盐）通过机械混合挤压/碰撞在一起并用粘结剂粘在一起。附聚作用的适宜设备包括干粉混合器、流动床和 turbilizers, 可从如 Lodige, Eric, Bepex 和 Aeromatic 制造商买到。

在另一个实施方案中，颗粒可通过挤压形成。在该方法中，固体如仲（2,3）烷基硫酸盐通过以相对高压和高能量进料，泵送该调湿的粉通过一模板上的小孔被挤压在一起。该方法得到了棒状的颗粒，其可被粉碎成任意所需的粒度。设备包括轴向或径向

挤压机，如可从Fuji, Bepex 和 Teledyne/Readco 买到的那些。

在另一个实施方案中，颗粒可通过造粒形成。在该方法中，含有所需组份（即它们中的一种为仲（2,3）烷基硫酸盐颗粒）的液体混合物在高压下被泵送并喷雾到冷空气中。当液滴冷却时，它们变得更为坚固，这样就形成了颗粒。这种凝固作用的发生是由于熔融粘合剂转为固体的相变或者是通过在原液体混合物中的一些可水合物质将游离水转化为结晶水而产生的相变的原因。

在另一个实施方案中，颗粒可通过压制形成。该方法类似于压片成形方法，其中固体（即仲（2,3）烷基硫酸盐颗粒）通过将粉料在辊上或平板上压成模/模制品而被压在一起。

在另一实施方案中，颗粒可通过熔融/凝固作用形成。在该方法中，通过将仲（2,3）烷基硫酸盐与任意所需的附加组份一起熔融，并使该熔体冷却，例如在一模具中或以液滴的形式冷却，而形成颗粒。

在以上方法中可选择性使用粘合剂以增强颗粒的完整性和强度。单独的水是仲（2,3）烷基硫酸盐的一种有效粘合剂，因为它可以溶解一些仲（2,3）烷基硫酸盐以提供粘合功能。其它粘合剂包括，例如淀粉、聚丙烯酸酯、羧甲基纤维素等等。粘合剂是在造粒工艺中已知的。如果使用的话，粘合剂一般使用量为最终颗粒的0.1%~5%（重）。

如果需要，添加剂，如可水合的和非水合的盐、结晶的和玻璃状固体、各种去污组份如沸石、等等可以掺入到颗粒中。如果需要，这种添加剂一般至多占颗粒的约20%（重）。

根据配方师的需要，按前述方法制备的颗粒可接着被干燥或冷却以调节其强度、物理性能和最终水分含量。

包括单一的仲(2,3)烷基硫酸盐,或选择性但并不太优选地包括仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂和辅助表面活性剂的混合物的颗粒的一种制备方案包括将仲(2,3)烷基硫酸盐选择性地与一种或多种熔融的辅助表面活性剂一起熔融,并将得到的固化熔体制成任意所需粒度的颗粒或小球。例如用混合器如市场上商标为OSTER的混合器,或用大型碾机如可买到的商标为WILEY碾机可得到所需的粒度。

在另一方案中,包括混合的表面活性剂的熔体通过喷嘴喷雾形成液滴,当被冷却时得到了所需粒度的颗粒。

在另一方案中,可使用转动的圆盘以形成包括仲(2,3)烷基硫酸盐和任意所需的辅助表面活性剂的熔体液滴。该液滴然后通过冷却固化并可通过适当筛网以得到任意所需粒度的颗粒。在另一方案中,可使用造粒塔以得到具有粒度在所给的平均粒度范围内分布的颗粒。

在另一方案中,仲(2,3)烷基硫酸盐与辅助表面活性剂的均一熔体被固化并粉碎制得颗粒。可使用高能量粉碎操作如锤击、用棒捣实和球磨。在一不同的方案中,可使用低能量粉碎操作,如通过具有任意所需孔径的筛子进行栅滤。

当用仲烷基硫酸盐包覆400至1200微米大小的本文中的最终洗涤剂颗粒时,将用极细粒度范围的仲烷基硫酸盐,一般约0.01至约5微米。在各种情况下,本文中的粒度范围均可用标准筛确定。

密实化设备

可用各种方法和设备以制备根据本发明的粒状洗涤剂组合物。在本领域的通用商业实施中使用喷雾干燥塔以生产堆密度低于约550克/升的粒状洗衣洗涤剂。因此常规的喷雾干燥可作为本

文的一般性方法。另外配方师通过使用商业上可买到的混合、增密和造粒设备可以不采用喷雾干燥法。以下是对适于本文中使用的这种设备的非限定性描述。

在本发明方法中，可以使用高速混合机/增密炉。例如，市场上商标为“Lodige CB30” Recycler的设备，其包括一轴态圆筒形混合滚筒，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100~2500 rpm范围的速度转动以进行彻底混合/密实化作用。其它这种设备包括市场上商标为“Shugi Granulator”和商标为“Drais K-TTP 80”的设备。

根据所需的密实化作用和/或附聚作用程度，可进行包括进一步密实化作用的加工步骤。可以使用市场上商标为“Lodige KM300 Mixer”的设备，其也以“Lodige Ploughshare”为人共知。这种设备一般在40~160 rpm下操作。其它有用的设备包括可买到的商标为“Drais K-T 160”的设备。

在另一方案中，造粒过程可使用流化床混合器进行。在该方法中，将最终组合物中的各种组分混合在含水浆料中，并喷入含有仲(2,3)烷基硫酸盐颗粒的流化床中，以得到最终洗涤剂颗粒。在另一方案中，浆料可被喷入沸石或层状硅酸盐颗粒的流化床中，或者喷入仲(2,3)烷基硫酸盐颗粒与沸石和/或层状硅酸盐颗粒的混合物中。在这种方法中，第一步可选择性包括使用从Shugi买到的“Lodige CB30”或“Flexomix 160”混合料浆。在这些方法中可以使用可买到的商标为“Escher Wyss”的流化床或移动床设备。

本文中所用的其它类型的造粒设备包括公开在G. L. Heller的

美国专利2,306,898, 1942,12,29中的设备。

密实化操作条件

应认识到的是本发明提供的独特优点在于仲(2,3)烷基硫酸盐所具的颗粒性质使配方师能去选择多种生产设备和操作条件以制备所需的高密度、高溶解度、自由流动洗涤剂颗粒。

在一方案中, 可通过以下步骤的组合来制备本文的组合物: 这些步骤包括喷雾干燥步骤、接着混合/密实化步骤、然后进行包覆步骤, 其中洗涤剂颗粒是用细颗粒的仲(2,3)烷基硫酸盐包覆的。在该步骤中, 具有在最终洗涤剂组合物中存在的各种热稳性组分的含水料浆通过喷雾干燥塔、使用常规技术在温度约175℃至约225℃下形成均匀颗粒。然后将得到的颗粒与仲(2,3)烷基硫酸盐颗粒在旋转或螺旋型混合机/增密炉中混合, 在操作速度500-1500 rpm下, 停留时间一般为1-5分钟, 以得到密实化颗粒。该方法的改进是将热不稳定的组分如去污酶和漂白活化剂加入到在混合机/增密炉设备中的组合物中。

在另一方案中, 颗粒是通过按顺序操作的两个混合机和增密炉机器被制备和密实化的, 例如将所需的组合物组分混合并通过停留时间为0.1至1.0分钟的Lodige混合机, 然后通过停留时间为1分钟至5分钟的第二个Lodige混合机。

在另一方案中, 将含有所需配方组分的含水料浆(一般为80%固体含量)喷入仲(2,3)烷基硫酸盐颗粒(一般粒度为50~200微米)的流化床中, 得到的颗粒可进一步按如上所述通过Lodige设备被密实化。

最后包覆步骤

不论使用什么方法制备基本洗涤剂颗粒或混合的基本颗粒,

所有方法的最后步骤都包括用仲(2,3)烷基硫酸盐细粉,或者在不太优选的方案中,用如上所述的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂与辅助表面活性剂的混合细粉包覆所述的基本颗粒。这是在接近任意上述混合步骤的末端通过将仲(2,3)烷基硫酸盐细粉加入较大洗涤剂颗粒中而简单完成的。一般细粉与颗粒的比例在约1:25至约1:5范围内。这确保使所有较大颗粒被仲(2,3)烷基硫酸盐细颗粒充分包覆。

附加组分

除了包覆层的仲(2,3)烷基硫酸盐之外,本文中的洗涤剂组合物颗粒选择性地,但一般包括各种其它去污性组分和增加美感的附加组分。这些组分的非限定性实例如下。

表面活性剂——如上所述,本发明组合物可含有各种阴离子、非离子、两性离子等表面活性剂。这种附加的表面活性剂一般存在量为组合物的约5%至约35%。值得注意的是该组合物可含有仲(2,3)烷基硫酸盐作为基本颗粒以及包覆颗粒中的主要去污表面活性剂。其它的选择性表面活性剂也可作为被仲(2,3)烷基硫酸盐包覆的洗涤剂颗粒中的主要表面活性剂。

本文中所用的选择性表面活性剂的非限制实例包括常规的 $C_{11}\sim C_{18}$ 烷基苯磺酸盐、 $C_{10}\sim C_{18}$ 伯和无规则烷基硫酸盐、 $C_{10}\sim C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐(尤其是EO 1~5乙氧基硫酸盐)、 $C_{10}\sim C_{18}$ 烷基烷氧基羧酸盐(尤其是EO 1~5乙氧基羧酸盐)、 $C_{10}\sim C_{18}$ 烷基聚苷和其相应的硫酸化聚苷、 $C_{12}\sim C_{18}$ α -磺化的脂肪酸酯、 $C_{12}\sim C_{18}$ 烷基和烷基酚基烷氧基化物(尤其是乙氧基化物和混合的乙氧基/丙氧基化物)、 $C_{12}\sim C_{18}$ 甜菜碱和磺基甜菜碱("sultaines")、 $C_{10}\sim C_{18}$ 氧化胺等等。其它常规有用的表面活性剂列在标准教科书

中。

尤其在本发明中有一类特殊附加非离子表面活性剂包括下式的多羟基脂肪酸酰胺：



其中 R^1 为H、 C_1 ~ C_8 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基、或其混合物，优选 C_1 ~ C_4 烷基、较优选 C_1 或 C_2 烷基、最优选 C_1 烷基（即甲基）； R^2 为 C_5 ~ C_{32} 烷基部分，优选直链 C_7 ~ C_{19} 烷基或链烯基、较优选直链 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；Z为具有至少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）直接连在直链烷基链上的多羟基烷基部分，或其乙氧基化衍生物（优选乙氧基化或丙氧基化）。Z优选衍生自在还原性胺化反应中的还原糖；较优选Z为糖基部分。适宜的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖、以及甘油醛。可以使用为原料的高葡萄糖玉米糖浆、高果糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆以及以上所列的单个糖，由这些玉米糖浆可得到糖成分Z的混合物。应当认识到并没有排除其它适宜的原料的意思。Z优选选自于



其中n为1至5的整数，包括1和5本身， R^1 为H或环状的单一或多糖化物和其烷氧基化衍生物。最优选的是糖基，其中n为4，特别是



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-羟基乙基或N-2-羟基丙基。为得到最好起泡性, R^1 优选为甲基或羟烷基。如果需要低起泡性, R^1 优选为 $C_2\sim C_8$ 烷基, 尤其是正丙基、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。

尽管多羟基脂肪酸酰胺可用Schwartz, 美国专利2,703,798中的方法制备, 但有可能存在带有环化的副产物和其它有色物质的污染问题。作为全面的方法, 在WO-9,206,154和WO-9,206,984中描述的制备方法将得到高质量多羟基脂肪酸酰胺。该方法包括使用醇盐催化剂, 在温度约 $85^\circ C$ 下将N-烷基氨基多元醇与, 优选脂肪酸甲酯在溶剂中反应得到高产率(90%~98%)多羟基脂肪酸酰胺, 其含有所需的低含量(一般低于约1.0%)的次优可降解的环化副产物, 并且还具具有改善的色度和改善的颜色稳定性, 例如 Gardner Colors 低于约4, 优选在0至2范围内。(对于如丁基、异丁基和正己基化合物, 通过催化剂引入或在反应中生成的甲醇提供了足够的流化作用, 此外还可以选择性地使用另外的反应溶剂)。如果需要, 任意保留在产物中未反应的N-烷基氨基多元醇可用酸酐, 例如乙酸酐、马来酸酐等酰化以减少在产物中的这种残余胺的总量。经典脂肪酸残留源, 其能抑制泡沫, 可通过与例如三乙醇胺反应被消耗掉。

本文中“环化的副产物”的意思是主反应中不需要的反应副产物, 在主反应中显然多羟基脂肪酸酰胺中的多个羟基可以形成环结构, 其总的来说不易于生物降解。化学领域的技术人员应当

知道的是使用二和更高级的糖化物如麦芽糖制备本文中的多羟基脂肪酸酰胺将导致生成其中的线性取代基Z（其含多元羟基取代基）被多羟基环结构自然“封住”的多羟基脂肪酸酰胺。这类物质不是本文中定义的一环化副产物。

前述的多羟基脂肪酸酰胺也可被硫酸化，如与 SO_3 /吡啶反应，而得到做为本文中的附加阴离子表面活性剂使用的硫酸化物。

酶——为了多种洗涤织物目的，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，以及例如为了抑制脱落的染料迁移和为了织物的复原，在洗涤剂配方中可包括去污酶。被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。它们可以源于任意适宜的来源，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/或稳定性最佳点、热稳定性、对活性洗涤剂、助洗剂的稳定性等等因素决定。在该方面细菌或霉菌酶是优选的，如细菌淀粉酶和蛋白酶、以及霉菌纤维素酶。

酶通常被掺入足够的量以提供每克组合物中最多约5mg（重），一般为约0.01mg至约3mg的活性酶。另外要说明的是，本文中的组合物一般包括约0.001%至约5%，优选0.1%~1%（重）商业酶制品。蛋白酶在这种商业制品中的存在量通常足以保证每克组合物有0.005至0.1 Anson单位（AV）活度。

适宜的蛋白酶的例子为枯草杆菌蛋白酶，其是由枯草芽孢杆菌和地衣形芽孢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开发和销售的，注册的商品名为

ESPERASE。这种酶和类似酶的制备描述在Novo的英国专利说明书1,243,784中。商业上可买到的适于除去蛋白质基污渍的蛋白水解酶包括由Novo Industries A/S（丹麦）出售的商品名为ALCALASE和SAVINASE的蛋白水解酶，和由International Bio-Synthetics, Inc.（荷兰）出售的MAXATASE。其它蛋白酶包括蛋白酶A（参见欧洲专利申请130,756，1985年1月9日公开）和蛋白酶B（参见欧洲专利申请序号87303761.8，1987年4月28日申请，和Bott等人的1985年1月9日公开的欧洲专利申请130,756）。

淀粉酶包括例如在英国专利说明书1,296,839(Novo)中描述的 α -淀粉酶、RAPIDASE (International Bio-Synthetics, Inc. 出售的)和TERMAMYL (Novo Industries出售的)。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌纤维素酶。优选它们具有最佳pH范围5~9.5。适宜的纤维素酶公开在Barbesgaard等人的1984年3月6日授予的美国专利4,435,307中，其公开了由Humicola insolens和腐质霉菌株DSM1800产生的霉菌纤维素酶或者由属于气单胞菌属的霉菌制备的纤维素酶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-2,075,028; GB-A-2,095,275和DE-OS-2,247,832中。

洗涤剂可使用的适宜脂肪酶包括由假单胞菌属族中的微生物，如司徒茨氏假单胞菌ATCC 19.154产生的那些脂肪酶，如公开在英国专利1,372,034中。也参见在1978年2月24日公开的日本专利申请53-20487中的脂肪酶。这种脂肪酶可由Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya（日本）买到，商品名为脂酶P"Amano"，下文称为"Amano-P"。其它的商业脂肪酶包括

Amano-CES, 脂酶 ex *Chromobacter viscosum*, 例如色素杆菌 (*Chromobacter*) *viscosum* var. *Lipolyticum* NRRLB 3673, 在商业上可由 Toyo Jozo 公司, Tagata, (日本) 买到; 和其它 *Chromobacter viscosum* 脂酶, 由 U. S. Biochemical Corp. (美国) 和 Disoynt Co. (荷兰) 买到, 和脂酶 ex 唐菖蒲假单胞菌。来自腐植菌属胎毛菌并且在商业上可由 Novo (也参见 EPO 341,947) 买到的 LIPOLASE 酶是用于本文中的优选酶。

过氧化物酶是与氧源, 例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等结合使用。它们用于“溶液漂白”即抑制在洗涤操作过程中从基物中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是已知的, 包括例如辣根过氧化物酶、木质素酶, 和卤代过氧化物酶如氯代和溴代过氧化物酶。含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 发明, 转让给 Novo Industries A/S.

范围广泛的酶物质和将它们掺入合成洗涤剂颗粒中的方法也公开在 1971 年 1 月 5 日颁发给 McCarty 等人的美国专利 3,553,139 中。一些酶被公开在 1978 年 7 月 18 日授予的 Place 等人的美国专利 4,101,457, 和 1985 年 3 月 26 日授予的 Hughes 等人的美国专利 4,507,219 这两者中。洗涤剂配方中有用的酶物质和它们掺入到这些配方中的方法公开在美国专利 4,261,868 中, Hora 等人的, 1981 年 4 月 14 日授权的。用于洗涤剂中的酶可用各种技术使其稳定化。酶稳定化技术公开并例举说明在 1981 年 4 月 14 日授予 Horn 等人的美国专利 4,261,868, 1971 年 8 月 17 日授予 Gedge 等人的美国专利 3,600,319, 和欧洲专利申请公开号 0,199,405, 申请号

86200586.5, 1986年10月29日公开, Venegas. 酶稳定化体系也描述在例如美国专利4,261,868、3,600,319和3,519,570中。

酶稳定剂——本文中所使用的酶可由在最终组合物中的水溶性钙离子源（其给酶提供钙离子）存在下被稳定。另外的稳定性可通过在各种其它现有技术公开的稳定剂，尤其是硼酸盐类物质（参见以上引用的Severson美国专利4,537,706）存在下得到。一般洗涤剂包括按每升最终组合物计约1至约30，优选约2至约20，较优选约5至约15，最优选约8至约12毫摩尔的钙离子。其依据存在的酶的量 and 酶对钙离子的响应度可有所变化。应当这样选择钙离子的量，使得其在与组合物中的助剂、脂肪酸等络合之后，对于酶来说总是存在可得到的最小量。任意水溶性钙盐都可作为钙离子源，包括，但非限于于此，氯化钙、硫酸钙、苹果酸钙、氢氧化钙、甲酸钙和乙酸钙。由于酶浆液和配方水中含有的钙离子，使得这少量钙离子，一般约0.05至约0.4毫摩尔/升，也常存在于组合物中。本发明的固体洗涤剂组合物可包括足够量的水溶性钙离子源以提供在洗衣水溶液中所需的量。另一方面，天然水的硬度可能是足够的。

应认识到的是前述钙离子的量足以保证酶稳定性。可将更多的钙离子加入组合物中以提供实现油脂去除的辅助手段。因此，本发明组合物可包括约0.05%至约2%（重）水溶性钙离子物源。当然该量可随组合物中所使用的酶的量 and 类型而变化。

本发明组合物也可选择性地，但优选含有各种其它的稳定剂，尤其是硼酸盐型的稳定剂。一般，这种稳定剂在组合物中的用量按组合物中的硼酸或其它能形成硼酸的硼酸盐化合物（按硼酸为基计算）计算为约0.25%至10%，优选约0.5%至约5%，较

优选约0.75%至约3%（重）。虽然其它化合物如氧化硼、硼砂和其它碱金属硼酸盐（例如原硼酸钠、偏硼酸钠和焦硼酸钠，和戊硼酸盐）是适宜的，但优选的是硼酸。取代的硼酸（例如，苯基硼酸、丁烷硼酸、和对溴苯基硼酸）也可以代替硼酸使用。

除了酶之外，本发明组合物可选择性包括有助于或增强洗涤性能、对被洗涤的基物的护理、或改善洗涤剂组合物的美感（例如香料、着色剂、染料等）的一种或多种其它洗涤剂附加物质或其它物质。以下是这些附加物质的例举实例。

助洗剂 —— 洗涤剂助洗剂可选择性地被包括在本发明的组合物中以助于控制矿物硬度。可使用无机和有机助洗剂。助洗剂一般用于织物洗衣组合物中以助于去除污垢颗粒。

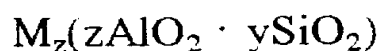
助洗剂的量依据组合物的最终用途和其所需的物理形式可在较宽范围内变化。当其存在时，组合物一般含有至少约1%助洗剂。粒状物的配方一般包括约10%至约80%，更一般约15%至约50%（重）洗涤剂助洗剂。然而这不意味着排除使用较低或较高量的助洗剂。

无机洗涤剂助洗剂包括，但不限制于此，聚磷酸盐（例举为三聚磷酸盐、焦磷酸盐和玻璃状聚合的偏磷酸盐）、磷酸盐、肌醇六磷酸、硅酸盐、碳酸盐（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐）、硫酸盐和硅铝酸盐的碱金属、铵、烷基铵盐。然而在某些地区需要使用非磷酸盐的助洗剂。重要的是本发明组合物甚至在有所谓的“弱”助洗剂（与磷酸盐比较）如柠檬酸盐、或所谓的“低助洗”环境（沸石或层状硅酸盐助洗剂所产生的）下也具有意想不到的功效。另外，在弱的非磷酸盐助洗剂（不允许存在钙离子）存在下，仲（2,3）烷基硫酸盐加上酶组分能发挥最佳功效。

硅酸盐助洗剂的实例为碱金属硅酸盐，特别是 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比在1.6:1至3.2:1范围内的那些硅酸盐，和层状硅酸盐，如描述在1987年5月12日授予H. P. Rieck的美国专利4,664,839中的层状硅酸钠。NaSKS-6是由Hoechst出售的层状结晶硅酸盐的商标（在本文中通常缩写为“SKS-6”）。不象沸石助洗剂，NaSKS-6硅酸盐助洗剂不含有铝。NaSKS-6是具有 $\delta - \text{Na}_2\text{SiO}_5$ 形态学构形的层状硅酸盐。其可通过如描述在德国DE-A-3,417,649和DE-A-3,742,043中的那些方法制备。SKS-6是用于本文中的最优选的层状硅酸盐，但其它的该类层状硅酸盐，如那些具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，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，的层状硅酸盐也可用于本文中。从Hoechst购得的各种其它层状硅酸盐包括NaSKS-5, NaSKS-7和NaSKS-11，各为 α 、 β 和 γ 的结构。如上所述， $\delta - \text{Na}_2\text{SiO}_5$ (NaSKS-6型)是本文中最优选使用的。其它的硅酸盐也是有用的，例如硅酸镁、其可作为粒状物配方中的松脆剂、氧漂白剂的稳定剂和控泡体系的组分。

碳酸盐助洗剂的例子为公开在1973年11月15日公开的德国专利申请2,321,001中的碱土金属和碱金属碳酸盐。

硅铝酸盐助洗剂是本发明中特别有用的。硅铝酸盐助洗剂在最常用的市售重垢粒状洗涤剂组合物中具有极大的重要性。硅铝酸盐助洗剂包括具有以下经验式的那些：



其中M为钠、钾、铵或取代的铵。z为约0.5至约2；y为1；该物质具有的镁离子交换能力为每克无水硅铝酸盐至少交换约50毫克当量的 CaCO_3 硬度。优选的硅铝酸盐为沸石助洗剂，其具有下式：



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范围内，x为约15至约264的整数。

有用的硅铝酸盐离子交换物质是商业上可买到的。这些硅铝酸盐可以是结晶或无定形结构的，并且可以是天然存在的硅铝酸盐或合成得到的。制备硅铝酸盐离子交换物质的方法公开在1976年10月12日授予Krummel等人的美国专利3,985,669中。用于本文的优选合成结晶硅铝酸盐离子交换物质是按Zeolite A、Zeolite P(B)和Zeolite X名称购得的。在特别优选的实施方案中，结晶硅铝酸盐离子交换物质具有式：



其中x为约20至约30，尤其约27。该物质以Zeolite A为公众所知。优选硅铝酸盐具有直径为约0.1~10微米的颗粒度。

适宜本发明的有机洗涤剂助洗剂包括，但不限制于此，多种多羧酸盐化合物。本文中所用的“多羧酸盐”指的是具有多个羧酸盐基团、优选至少有3个羧酸盐基团的化合物。多羧酸盐助洗剂通常以酸的形式加入组合物中，但也可以中和盐的形式加入。当使用盐的形式时，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类型的有用物质。重要的一类多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐，包括氧化二琥珀酸盐，如公开在Berg.美国专利3,128,287, 1964年4月7日授权，和Lamberti等人的美国专利3,635,830, 1972年1月18日授予的。还请参见1987年5月5日授予的Bush等人的美国专利4,663,071中的“TMS/TDS”助洗剂。适宜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US 3,923,679; 3,835,163; 4,158,635; 4,120,874和4,102,903中描述的那些。

其它有用的洗涤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-2,4,6-三磺酸和羧甲基氧代琥珀酸、各种多乙酸，如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的碱金属、铵和取代铵盐、以及多羧酸盐如苯六甲酸、琥珀酸、氧化二琥珀酸、聚马来酸、苯1,3,5-三羧酸、羧甲基氧基琥珀酸和其水溶性盐。

柠檬酸盐助洗剂，例如柠檬酸和其可溶盐（特别是钠盐）是重垢洗涤剂配方中特别重要的多羧酸盐助洗剂，原因是它们可由可再生资源得到和它们的生物降解性。柠檬酸盐也可与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂结合使用。氧化二琥珀酸盐在这些组合物和混合物中也是特别有用的。

还有在本发明洗涤剂组合物中适宜使用的是在1986年1月28日授予Bush等人的U.S. 4,566,984中公开的3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二酸盐和相关的化合物。有用的琥珀酸助洗剂包括C₅~C₂₀烷基和链烯基琥珀酸和其盐。这种类型中特别优选的化合物为十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂的具体例子包括：月桂基琥珀酸盐、肉豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐（优选的）、2-十五碳烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐是该类中优选的助洗剂，并被描述在1986年11月5日公开的欧洲专利申请86200690.5 / 0,200,263中。

其它适宜的多羧酸盐公开在1979年3月13日颁发的Crutchfield等人的美国专利4,144,226中和1967年3月7日颁发的Diehl等人的美国专利3,308,067中。还请参见Diehl等人的美国专利3,723,322。

脂肪酸，例如C₁₂~C₁₈单羧酸也可单独掺入组合物中，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附加的助洗剂活性。使用脂肪酸一般导致起泡性降低，这是配方师应当考虑的。

在使用含磷的助洗剂情况下，可使用各种碱金属磷酸盐，如众所周知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。磷酸盐助洗剂如乙烷-1-羟基-1,1-二磷酸盐和其它已知的磷酸盐（参见，例如U.S. 3,159,581； 3,213,030； 3,422,021； 3,400,148和3,422,137）也可被使用。

漂白化合物—漂白剂和漂白活化剂——本发明的洗涤剂组合物可选择性地含有漂白剂或含有漂白剂和一种或多种漂白活化剂的漂白组合物。当存在漂白剂时，其量一般为洗涤剂组合物，尤其是用于洗涤织物的洗涤剂组合物的约1%至约30%，更一般为约5%至约20%。如果存在漂白活化剂，其量一般为含有漂白剂与漂白活化剂的漂白组合物的约0.1%至约60%，更一般为约0.5%至约40%。

本文中所用的漂白剂是对洗涤剂组合物在织物清洗、硬表面清洗或其它现已公知或将为公众所知的清洗目的中使用的任意漂白剂。其中包括氧漂白剂以及其它的漂白剂。本文中可使用过硼酸盐漂白剂，例如过硼酸钠（例如一水合物或四水合物）。

可没有限制使用的一类漂白剂包括过羧酸漂白剂和其盐。这类漂白剂的适宜例子包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物、间氯过苯甲酸镁、4-壬氨基-4-氧代过氧丁酸镁和二过氧十二烷二酸镁。这些漂白剂公开在1984年11月20日颁发的Hartman的美国专利4,483,781、1985年6月3日申请的Burns等人的美国专利申请740,446、1985年2月20日公开的Banks等人的欧洲专利申请

0,133,354和1983年11月1日颁发的Chung等人的美国专利4,412,934中。最优选的漂白剂还包括如在1987年1月6日颁发给Burns等人的美国专利4,634,551中描述的6-壬氨基-6-氧代-过氧己酸。

也可使用过氧漂白剂。适宜的过氧漂白化合物包括碳酸钠过氧水合物（“过碳酸盐”漂白剂）、焦磷酸钠过氧水合物、脲过氧水合物和过氧化钠。也可使用过硫酸盐漂白剂（例如，OXONE，在商业上由Du Pont制造的）。

也可使用漂白剂的混合物。

过氧漂白剂、过硼酸盐、过碳酸盐等优选与漂白活化剂结合使用，这导致在水溶液（即在洗涤过程中）中就地产生对应于漂白活化剂的过氧酸。活化剂的各种非限定性实例公开在1990年4月10日颁发给Mao等人的美国专利4,915,854和美国专利4,412,934中。壬酰氧基苯磺酸盐（NOBS）和四乙二胺（TAED）活化剂是通常使用的，也可使用它们的混合物。本文中有用的其它代表性漂白剂和活化剂参见U.S. 4,634,551。

非氧型漂白剂的那些漂白剂也是本技术领域中的并可在本发明中使用。具有特殊益处的一类非氧型漂白剂包括光活化的漂白剂，如磺化酞菁锌和/或铝。参见1977年7月5日颁发给Holcombe等人的U.S. 4,033,718。如果使用漂白剂，洗涤剂组合物一般含有约0.025%至约1.25%（重）这种漂白剂，尤其是磺化酞菁锌。

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选择性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同时含有亲

水部分，该部分使憎水纤维，如聚酯和尼龙的表面亲水化；和憎水部分，该部分固着在憎水纤维的表面并在整个洗涤、漂洗循环完成后仍固着在纤维表面上，由此对亲水部分起固定作用。这使得经污垢解脱剂处理之后，产生的污渍在以后的洗涤过程中更易于去除。

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污垢解脱剂：(a)主要由(i)、(ii)或(iii)组成的一种或几种非离子亲水成分，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)是包括氧化乙烯和1至约30个氧化丙烯单元的氧化链烯单元的混合物，其中所述的混合物含有足够多的氧化乙烯单元，从而使亲水成分的亲水性大到可以增加常规聚酯合成纤维表面（污垢解脱剂沉积在该表面上）的亲水性。所述亲水部分优选含有至少约25%的氧化乙烯单元，含有约20~30氧化丙烯单元及至少约50%氧化乙烯单元的成分是特别优选的；或(b)由(i)、(ii)、(iii)或(iv)组成的一种或几种憎水成分，其中(i)是C₃氧化链烯对苯二甲酸酯部分，其中如果所述憎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C₃氧化链烯对苯二甲酸酯单元的比例约为2:1或更低，(ii)是C₄~C₆链烯或氧化C₄~C₆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C₁~C₄烷基醚或是C₄羟烷基醚取代基，或者是它们的混合物，其中的取代基以C₁~C₄烷基醚或C₄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，由此使它们具有了充足的C₁~C₄烷基醚和/或C₄羟烷基醚单元

来固着在常规的聚酯合成纤维表面上，并保持足够量的羟基，一旦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；或是(a)和(b)组合。

一般情况下，(a)(i)中的聚氧乙烯部分的聚合度为2~约200，尽管也可以使用更高的聚合度，但优选3~约150；6~约100更为优选。合适的氧化 $C_4\sim C_6$ 链烯憎水部分包括（但不局限于此）如： $MO_3S(CH_2)_nOCH_2CH_2O-$ 的聚合污垢解脱剂封端部分，式中M是钠，n是4~6的整数，如Gosselink，1988年1月26日授权的美国专利4,721,580中所公开的。

本发明中使用的聚合污垢解脱剂还包括纤维素衍生物，例如羟基醚纤维素聚合物，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)的纤维素的羟基醚。本发明使用的纤维素污垢解脱剂还包括 $C_1\sim C_4$ 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4,000,093。

特征在于聚（乙烯基酯）憎水部分的污垢解脱剂包括聚（乙烯基酯）如， $C_1\sim C_6$ 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）。参见于1987年4月22日公开的Kud等人的欧洲专利申请0,219,048。市售的这类污垢解脱剂包括SOKALAN型物料，例如SOKALAN HP-22, BASF（西德）出品。

一类优选的污垢解脱剂是具有乙二醇对苯二甲酸酯和聚氧乙烯（PEO）对苯二甲酸酯无规则嵌段的共聚物。这种聚合污垢解脱剂的分子量为约25,000~约55,000。参见1976年5月25日

授权于Hays的美国专利3,959,230和1975年7月8日授权于Basadur的美国专利3,893,929。

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% (wt)的乙二醇对苯二甲酸酯单元和90%~80% (wt)的聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元，其源于平均分子量300~5000的聚氧乙二醇。这种聚合物的实例包括市售的ZELCON5126(Dupont出品)和MILEASE T(ICI出品)。参见1987年10月27日授权于Gosselink的美国专利4,702,857。

还有一种优选的聚合污垢解脱剂是基本为直链的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的齐聚酯骨架，以及与该骨架共价相连的末端部分。1990年11月6日授予J.J. Scheibel和E.P. Gosselink的美国专利4,968,451中对这些污垢解脱剂有完整的描述。

其它适宜的聚合污垢解脱剂包括1987年12月8日授予Gosselink等人的美国专利4,711,730中的对苯二甲酸酯聚酯，1988年1月26日授予Gosselink的美国专利4,721,580中的阴离子端封的齐聚酯和1987年10月27日授予Gosselink的美国专利4,702,857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日授予Maldonado等人的美国专利4,877,896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。

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

螯合剂

本发明的洗涤剂组合物还可以选择性含有一种或几种铁和/或锰的螯合剂。这类螯合剂可选自氨基羧酸盐，氨基磷酸盐，多官能取代的芳香螯合剂及其混合物，全部的定义均在下文中。不受理论的限制，据信这些物料的益处部分在于它们通过形成可溶的螯合物从洗涤溶液中除去镁和铁的出众性能。

作为选择性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、氮川三乙酸盐、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，它们为碱金属盐、铵盐和取代铵盐及其混合物。

当至少允许在洗涤剂组合物中存在少量的总磷时，氨基磷酸盐也是适合用做本发明螯合剂的，其中包括：乙二胺四（亚甲基磷酸盐）、氮川三（亚甲基磷酸盐）和二亚乙基三胺五（亚甲基磷酸盐）(DEQUEST)。最好这些氨基磷酸盐不含有超过六个碳原子的烷基或链烯基。

在本发明组合物中还可使用多官能取代的芳族螯合剂。参见1974年5月21日授予Connor等人的美国专利3,812,044。优选的这类酸形式的化合物是二羟基二磺基苯，例如：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")，参见1987年11月3日授予Hartman和Perkins的美国专利4,704,233。

如果使用螯合剂，则其用量为本发明洗涤剂组合物重量的约0.1%~约10%。更优选的螯合剂用量是该组合物重量的约0.1%~约3.0%。

去粘土污垢 / 抗再沉积剂

本发明的组合物还可含有具有去除粘土污垢和抗再沉积性能的水溶性乙氧基化胺。含有这些化合物的粒状洗涤剂组合物一般含有约0.01% 约10.0(wt)的水溶性乙氧基化胺。

最优选的去除污垢和抗再沉积剂是乙氧基化的四亚乙基五胺。乙氧基化胺的实例在1986年7月1日授于VanderMeer的美国专利4,597,898中有描述。另一类优选的去除粘土污垢 / 抗再沉积剂是1984年6月27日公开的Oh和Gosselink的欧洲专利申请111,965中报导的阳离子化合物。可在本发明中使用的其它去除粘土污垢 / 抗再沉积剂包括1984年6月27日公开的Gosselink的欧洲专利申请111,984中报导的乙氧基化胺聚合物；1984年7月4日公开的Gosselink的欧洲专利申请112,592中报导的两性聚合物；和1985年10月22日授予Connor的美国专利4,548,744的氧化胺。本领域中公知的其它去除粘土污垢和 / 或抗再沉积剂也可用在本发明的组合物中。另一类优选的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素(CMC)。这类物质是本领域公知的。

聚合分散剂

用量为本发明组合物的约0.1% - 约7% (wt)的聚合分散剂是有利的，尤其是在有沸石和 / 或层状硅酸盐助洗剂存在时更为有利。合适的聚合分散剂包括聚合的聚羧酸盐和聚乙二醇，本领域的其它公知聚合分散剂也可使用。尽管不希望为理论所限制，但可以确信当聚合分散剂与其它助洗剂（包括低分子量的聚羧酸盐）一起使用时，通过晶体生成抑制作用，尤其是解脱污垢的胶溶作用和抗再沉积作用，可以提高所有洗涤助洗剂的性能。

通过使适宜的不饱和单体，尤其是酸形式的不饱和单体聚合

或共聚制备聚合多羧酸盐。可经聚合制备合适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。在本发明的聚合聚羧酸盐中，不带有羧酸基团的单体部分，如乙烯基甲基醚、苯乙烯、乙烯，只要其含量不超过约40% (wt)是适宜的。

可由丙烯酸得到的聚合多羧酸盐尤为适用。本发明中使用的该类以丙烯酸为基的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约2,000~10,000，4,000~7,000更为优选，4,000~5,000最为优选。该类丙烯酸聚合物的水溶性盐的例子包括例如碱金属盐、铵盐和取代的铵盐。该类可溶的聚合物是已知的。在1967年3月7日授予Diehl的美国专利3,308,067中公开了这类聚合丙烯酸盐在洗涤剂组合物中的应用。

以丙烯酸 / 马来酸为基的共聚物也可做为分散 / 抗再沉积剂的优选组分使用。这类物质包括丙烯酸和马来酸共聚物的水溶性盐。酸形式的这类共聚物的平均分子量优选为约2,000~10,000；5,000~75,000是更优选的，7,000~65,000最为优选。在该类共聚物中丙烯酸部分与马来酸部分的比率一般为约30:1~约1:1，约10:1~2:1是较为优选的。这类丙烯酸 / 马来酸共聚物的水溶性盐可包括，例如：碱金属盐、铵盐和取代的铵盐。这种类型的丙烯酸 / 马来酸共聚物是1982年12月15日公开的欧洲专利申请66915中所描述的已知物质。

所包括的另一类聚合物质为聚乙二醇(PEG)。PEG除了可以做为去除粘土污垢 / 抗再沉积剂之外还具有分散剂的性能。用于该目的聚乙二醇的分子量一般为约500 - 约100,000，约1,000~约50,000是优选的，约1,500~约10,000更为优选。

也可以使用聚天冬氨酸盐和聚谷氨酸盐，尤其是与沸石助洗剂一同使用。

增白剂

可在本发明洗涤剂组合物中掺入一般约0.05% ~ 约1.2% (wt) 的现有技术中已知的任意荧光增白剂或其它增白剂。可用于本发明的市售荧光增白剂可被分为如下小组，但不仅被限制于此：芪、吡唑啉、香豆素、羧酸、次甲基菁、硫茈-5,5-二氧化物、吡咯、5-和6-元杂环的衍生物，以及其它杂色剂。这些增白剂的实例公开在 "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agent", M. Zahradnik, John Wiley & Sons 出版, New York (1982) 中。

在本发明组合物中使用的荧光增白剂的具体实例同于1988年12月13日授权于Wixon的美国专利4,790,856中所公开的那些。这些增白剂包括Verona出品的PHORWHITE增白剂系列。在该参考文献中公开的其它增白剂包括：Ciba-Geigy出品的Tinopal UNPA, Tinopal CBS 和 Tinopal 5BM; Hilton-Davis 出品的（产地意大利）Arctic White CC 和 Arctic White CWD; 2-(4-苯乙烯基苯基)-2H-萘醇[1,2-d]三唑；4,4'-双(1,2,3-三唑-2-基)芪；4,4'-双苯乙烯基联苯和氨基香豆素。这些增白剂的具体例子有：4-甲基-7-二乙基氨基香豆素；1,2-双（苯并咪唑-2-基）乙烯；1,3-二苯基吡唑啉；2,5-双（苯并噁唑-2-基）噻吩；2-苯乙烯基-萘-[1,2-d]噁唑和2-（芪-4-基）-2H-萘并-[1,2-d]三唑。还可参见1972年2月29日授予Hamilton的美国专利3,646,015。

抑泡剂

可在本发明组合物中掺入可降低或抑制泡沫形成的化合物。泡沫的抑制在使用欧洲式前填料式洗衣机中，或是在美国专利

4,489,455和4,489,574的浓缩洗涤法中，或者是在本发明的洗涤剂组合物中的条件下，选择性含有高泡辅助表面活性剂时尤为重要。

可使用多种物质做为抑泡剂，抑泡剂是本领域技术人员所公知的。参见，如：Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版，7卷，430~447页（John Wiley & Sons, Inc., 1979）。一类特别重要的抑泡剂包括单羧基脂肪酸和其可溶性盐。参见1960年9月27日授予Wayne St. John的美国专利2,954,347。用做抑泡剂的单羧基脂肪酸及其盐一般具有含10~约24个碳原子，优选含12~18个碳原子的烃基链。合适的盐包括碱金属盐，例如钠盐、钾盐和锂盐；铵盐和链烷醇铵盐。

本发明的洗涤剂组合物还可含有非表面活性剂抑泡剂。这类抑泡剂的例子有：高分子量烃，例如石蜡、脂肪酸酯（如甘油三脂肪酸酯），一羟基醇的脂肪酸酯、脂族 $C_{18}\sim C_{40}$ 酮（如硬脂酮）等。其它抑泡剂包括N-烷基化的氨基三嗪，例如三-至六-烷基密胺或二-至四-烷基二胺氯代三嗪，该化合物是氰尿酸氯与2或3摩尔带有1~24个碳原子的伯或仲胺、氧化丙烯和单硬脂烷基磷酸酯盐，如单硬脂烷醇磷酸酯和单硬脂烷基磷酸二碱金属（如K、Na和Li）盐及磷酸酯的产物。如石蜡和卤蜡烃可以液体形式使用。该液体烃在室温和大气压下应为液态，并应具有约-40℃~约5℃的倾点，最低沸点不低于约110℃（大气压）。已知使用含蜡烃，优选该烃具有低于约100℃的熔点。这类烃是洗涤剂组合物的一类优选的抑泡剂。例如在1981年5月5日授予Gandolfo等人的美国专利4,265,779中描述了烃抑泡剂。该烃包括含有约12~约70个碳原子的脂族、脂环族、芳族和杂环饱和或不饱和烃。在

有关该类抑泡剂的讨论中使用的术语“石蜡”意是包括真正的石蜡和环烃的混合物。

另一类优选的非表面活性剂抑泡剂包括聚硅氧烷抑泡剂。其中包括使用聚有机硅氧烷油，例如聚二甲基硅氧烷、聚有机硅氧烷油或树脂的分散剂或乳化剂，以及聚有机硅氧烷与二氧化硅颗粒的混合物，其中的聚有机硅氧烷经化学吸附稠合在二氧化硅上。聚硅氧烷抑泡剂是本领域所熟知的，例如公开在1981年5月5日授予Gandolfo等人的美国专利4,265,779和Starch, M.S.的于1990年2月7日公开的欧洲专利申请89307851.9中。

其它的聚硅氧烷抑泡剂公开在美国专利3,455,839中，该专利涉及通过在组合物中掺入少量聚二甲基硅氧烷流体以消除水溶液泡沫的组合物和方法。

聚硅氧烷和硅烷化二氧化硅的混合物在如德国专利申请DOS 2,124,526中有所描述。粒状洗涤剂中的聚硅氧烷消泡剂和泡沫抑制剂公开于美国专利申请3,933,672 (Bartolotta等人)和美国专利4,652,392中(Baginski等人)，1987年3月24日授权。

在本发明中使用的以聚硅氧烷为基的抑泡剂的实例是主要具有如下组成的抑泡量的泡沫抑制剂：

- (i) 25℃下粘度约20cs~约1500cs的聚二甲基硅氧烷流体；
- (ii) 约5 - 约50份(wt)聚硅氧烷树脂 / 100份(wt) (i)，该树脂由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 SiO_2 单元，以约0.6:1~约1.2:1的比例组成；和
- (iii) 约1 - 约20份固体硅胶(wt) / 100份(i)(wt)；

在本发明中使用的优选聚硅氧烷抑泡剂中，用于连续相的溶剂由某些聚乙二醇或聚乙二醇 - 聚丙二醇共聚物或其混合物（优

选) (但不包括聚丙二醇) 组成。以聚硅氧烷为主的抑泡剂是支链 / 交联而非直线型的。

为了进一步说明这一观点举例如下, 具有控泡作用的洗衣用洗涤剂一般可含有约0.001% ~ 约1% (wt), 优选约0.01% ~ 0.7% (wt), 最优选约0.05% ~ 约0.5% (wt)的所述聚硅氧烷抑泡剂, 该抑泡剂含有: (1)为主要抑泡剂的非水乳液, 该抑泡剂为以下(a)、(b)、(c)和(d)的混合物, (a)聚有机硅氧烷, (b)树脂状聚硅氧烷或是可产生聚硅氧烷树脂的聚硅氧烷化合物, (c)精细粉碎的填料和(d)促进组分(a)、(b)和(c)混合物反应, 以生成硅烷醇盐的催化剂; (2)至少一种非离子聚硅氧烷表面活性剂; 和(3)室温下在水中的溶解度超过2% (wt)的聚乙二醇或聚乙二醇 - 聚丙二醇的共聚物; 其中不含有聚丙二醇。在粒状组合物、凝胶等中也可使用类似量。参见1990年12月18日授予Starch的美国专利4,978,471; 1991年1月8日授予Starch的美国专利4,983,316和美国专利4,639,489和4,749,740, Aizawa等人, 第1栏46行 - 第4栏35行。

本发明中优选的聚硅氧烷抑泡剂包括: 聚乙二醇和聚乙二醇 / 聚丙二醇的共聚物, 它们的平均分子量应低于约1,000, 优选在约100 ~ 800之间。本发明的聚乙二醇和聚乙二醇 / 聚丙二醇共聚物在室温的水中溶解度应高于2% (wt), 优选高于约5% (wt)。

本发明优选的溶剂是平均分子量小于约1,000, 较优选为约100 ~ 800, 最优选为200 ~ 400的聚乙二醇, 和聚乙二醇 / 聚丙二醇共聚物, 优选PPG 200/PEG 300。聚乙二醇与聚乙二醇 - 聚丙二醇共聚物的重量比优选1:1~1:10; 1:3~1:6最为优选。

本发明优选使用的聚硅氧烷抑泡剂不含有聚丙二醇, 尤其是

不含有分子量4,000的聚丙二醇。优选也不含有环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，例如PLURONIC L101。

本发明使用的其它抑泡剂包括仲醇（如2-烷基链烷醇）以及这些醇与聚硅氧烷油的混合物，该聚硅氧烷油是如U.S. 4,798,679, 4,075,118和EP 150,872中公开的聚硅氧烷。仲醇包括带有C₆~C₁₆链的C₆~C₁₆烷基醇。优选的醇是2-丁基辛醇，该醇可以ISO FOL 12的商标从Condea处购得。仲醇混合物可以以ISALCHEM 123的商标从Enichem处购得。混合抑泡剂一般含有重量比为1:5~5:1的醇和聚硅氧烷的混合物。

对于用于自动洗衣机的任何洗涤剂组合物而言，形成的泡沫均不应溢出洗衣机。当使用抑泡剂时优选其以“泡沫抑制量”存在。“泡沫抑制量”的含义是组合物的配方师选定的抑泡剂的用量，该量可以充分控制泡沫以得到可用于自动洗衣机的低泡洗衣用洗涤剂。

本发明的组合物通常含有0%~约5%的抑泡剂。当使用单羧基脂肪酸和其盐做为抑泡剂时，其用量通常最高约为洗涤剂组合物重量的5%。优选使用约0.5%~约3%的脂肪单羧酸盐抑泡剂。尽管也可采用更高的用量，但聚硅氧烷抑泡剂的用量一般最高约为洗涤剂组合物重量的约2.0%。由于首先要考虑使成本保持最低和有效控制泡沫的较低用量的效率，这一上限从其性质而言是实用的。优选使用约0.01%~约1%的聚硅氧烷抑泡剂，约0.25%~约0.5%更为优选。在本发明中，这些重量百分数值中包括可与聚有机硅氧烷一起使用的全部二氧化硅以及可以使用的任何添加剂材料。单硬脂烷基磷酸盐抑泡剂的用量一般为组合物重量的约0.1~约2%。尽管可以使用更高用量的烃抑泡剂，但其用量一般

为约0.01% ~ 约5.0%。醇抑泡剂的用量一般为成品组合物重量的0.2% ~ 3%。

除上述组分外，本发明的组合物还可以与能给本发明范围内的各种组合物带来其它益处的多种其它添加剂组分结合使用。下面举出了多种该类添加剂组分的实例，但是并不仅仅局限于此。

织物柔软剂

在本发明组合物中还可选择性使用各种经历洗涤全过程的织物柔软剂，特别是1977年12月13日授予Storm和Nirschl的美国专利4,062,647中公开的微粒状蒙脱石粘土以及现有技术中已知的其它柔软剂，从而使得在清洁织物的同时取得柔软织物的效果，柔软剂的用量一般为约0.5% ~ 10% (wt)。也可以像1983年3月1日授予Crisp等人的美国专利4,375,416和1981年9月22日授予Harris等人的美国专利4,291,071所公开的那样，将粘土柔软剂与胺和阳离子柔软剂一同使用。

其它组分

在本发明组合物中还可以含有多种洗涤剂组合物中有用的其它组分，其中包括其它活性组分、载体、加工助剂、染料或颜料。如果需要高泡，则可在该组合物中掺入如C₁₀~C₁₆链烷醇酰胺的增泡剂，其用量一般为1% ~ 10%。C₁₀~C₁₄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，也可加入如MgCl₂、MgSO₄的可溶性镁盐来得到更多的泡沫，该镁盐的用量一般为0.1% ~ 2%。

在本发明组合物中使用的各种去污组分，还可以通过将这些组分吸附在多孔憎水基质上，然后再用憎水裹敷剂将该基质裹敷

来进一步使其稳定化。优选在用多孔基质进行吸附之前将该去污组分与表面活性剂混合。在使用过程中，该去污组分从基质释放到洗涤剂溶液中，并在该洗涤剂中完成其预期的洗涤功效。

下面的例子更详细地说明了该技术：将多孔憎水二氧化硅（商标SIPERNAT D10, DeGussa）与含有3% - 5% C₁₃₋₁₅乙氧基化醇EO(7)的非离子表面活性剂的蛋白水解酶溶液混合。该酶/表面活性剂溶液的量一般是二氧化硅重量的2.5倍。所得粉未经搅拌分散在聚硅氧烷油中（可使用粘度500 - 12,500的各种聚硅氧烷油）。将所得的聚硅氧烷油分散物乳化或者将其加至最后的洗涤剂基质中。通过这种方法，如前述的酶、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、光敏剂、染料、荧光增白剂、织物调节剂和可水解的表面活性剂可以“被保护的形式”用在洗涤剂中。

本发明的洗涤剂组合物优选被配制成适合在洗涤水的pH约6.5~约11，优选约7.5 - 约10.5的含水洗涤操作中使用。将pH值控制在要求的使用值的方法包括使用缓冲剂、碱、酸等，以及所有本领域技术人员所公知的方法。

下文是举例说明本发明的洗涤剂组合物及本发明仲(2,3)烷基硫酸盐的包覆用途的典型的，但是非限定性的实例。

本发明颗粒产品的全部制造过优选包括三个独特的步骤：(1)将组分附聚形成基料，然后；(2)将步骤(1)形成的附聚物（如过碳酸盐漂白剂、漂白活化剂等）与各种组分混合；和另外还可以包括，但同时也是优选的(3)向最终的混合物中喷入如香料的物料。

基料是附聚的而不是喷雾干燥的，是为了防止某些热敏性的表面活性剂降解。所得的产品是高密度（600g/l~800g/l）的自由流动洗涤剂混合物，它可以替代现行的喷雾干燥洗衣用洗涤剂使

用。

对于基料的附聚（上述步骤1）而言，这一过程包括如下4个步骤：

- (A)使用如Readco Standard Sigma Mixer, T-系列的混合机制备表面活性剂糊浆；
- (B)使用如Eirich Mixer, R-系列的混合机使表面活性剂糊浆和粉末组分附聚；
- (C)如在间歇式Aeromatic流化床或连续式固定或振动流化床（NIRO, Bepex或Carrier Companics）中干燥该附聚物，和
- (D)使用如Eirich Mixer, R-系列混合机裹敷该附聚物。

下面具体描述附聚步骤。

步骤A: 表面活性剂糊浆的制备

该步骤的目的是将组合物中的表面活性剂和液体混合制成共混物以利于表面活性剂的溶解化作用和附聚作用。在该步骤中，将组合物中的表面活性剂和其它液体组分一起在Sigma Mixer中于140°F（60℃）、于约40rpm~约75rpm下混合约15分钟~约30分钟，制得粘度为20,000~40,000厘泊的糊浆。彻底混合后，将该糊状物于140°F（60℃）下储藏至准备进行步骤(B)的附聚作用时。在该步骤中使用的组分包括表面活性剂，丙烯酸/马来酸聚合物（m. w. 70,000）和聚乙二醇“PEG”4000 - 8000。

步骤B: 粉末与表面活性剂糊浆的附聚作用

该步骤的目的是将基料组分转至平均粒径约300 μm~约600 μm的可流动洗涤剂颗粒。在该步骤中，将粉末（包括如沸石、柠檬酸盐、柠檬酸助洗剂，层状二氧化硅助洗剂（如SKS-6），碳酸钠、乙二胺二琥珀酸盐、硫酸镁和荧光增白剂）投料于

Einich Mixer (R-系列) 中, 并在约1500rpm ~ 约3000rpm下进行短暂的搅拌(约5 ~ 10秒), 使各种干粉充分混合。然后将步骤A的表面活性剂糊浆投料于混合机中; 并在约1500rpm ~ 约3000rpm及室温下连续混合约1分钟 ~ 约10分钟, 优选1 ~ 3分钟。当形成粗附聚物(平均粒径800 ~ 1600 μm) 时终止混合。

步骤C:

该步骤的目的是通过除去 / 干燥水份降低附聚物的粘度, 并且有利于将粒径降至目标粒径(用筛网分析测定其平均粒径为约300 ~ 约600 μm)。在该步骤中, 将湿的附聚物投料于空气流温度约41 $^{\circ}\text{C}$ ~ 约60 $^{\circ}\text{C}$ 的流化床中干燥, 至该颗粒的最终水份含量为约4% ~ 约10%。

步骤D: 裹敷附聚物及添加自由流动助剂

该步骤的目的在于得到约300 μm ~ 约600 μm 的最终目标粒径, 将裹敷附聚物的物质混合, 降低颗粒的结块趋向并帮助保持可接受的流动性。在该步骤中, 将步骤C中得到的干燥附聚物投料于Eirich Mixer (R-系列)中, 在约1500 ~ 约3000rpm速率下混合, 在混合中同时添加2 ~ 6% 沸石A(平均粒径2 ~ 5 μm)。连续混合至得到所需的约1200 ~ 约400 μm 平均粒径(一般约为5秒 ~ 约45秒)。此时加入做为流动助剂的约0.1% ~ 约1.5% (wt)仲(2,3)烷基硫酸盐(平均粒径1 ~ 3 μm), 终止混合。在另一个实施方案中, 可将细的仲(2,3)烷基硫酸盐与其它自动流动剂, 如1 ~ 3微米二氧化硅结合使用。

下面举例说明由前述方法制备的洗衣用洗涤剂。

实施例 I

附聚物

| | <u>% (wt)</u> <u>在最终产物中</u> | <u>% (wt)</u> <u>在附聚物中</u> |
|--|--------------------------------|-------------------------------|
| C _{14~15} 烷基硫酸钠 | 5.8 | 6.8 |
| C ₁₆ 仲(2,3)烷基硫酸钠 | 17.3 | 20.4 |
| C _{12~13} 乙氧基化的醇(EO3) | 4.7 | 5.5 |
| C _{12~14} N-甲基葡萄糖酰胺 | 4.7 | 5.5 |
| 丙烯酸盐 / 马来酸盐共聚物 | 6.2 | 7.3 |
| 聚乙二醇 | 1.4 | 1.7 |
| 硅铝酸盐 (沸石) | 8.8 | 10.3 |
| 柠檬酸钠 | 1.9 | 2.2 |
| 柠檬酸 / SKS-6 ¹ | 11.5 | 13.5 |
| 碳酸钠 | 12.2 | 14.4 |
| EDDS ² | 0.4 | 0.5 |
| 硫酸镁 | 0.4 | 0.5 |
| 荧光增白剂 | 0.1 | 0.1 |
| 水分 | 7.6 | 8.9 |
| 仲(2,3)烷基硫酸盐(细粉) ³ | 0.4 | 0.5 |
| 余量 (未反应的和Na ₂ SO ₄) | <u>1.6</u> | <u>1.9</u> |
| 附聚物总计 | 85.0 | 100.0 |

干混

| | |
|--------------------|-----|
| 过碳酸钠 (400 - 600微米) | 7.8 |
| NOBS ⁴ | 5.9 |

| | |
|---------------|-----|
| 硅氧烷 / PEG 消泡剂 | 0.3 |
| 脂肪酶 | 0.3 |
| Savinase | 0.3 |

喷洒

| | |
|--------|------------|
| 香料 | <u>0.4</u> |
| 最终产品总计 | 100.0 |

- 1 柠檬酸和层状硅酸盐的共混颗粒 (比例2.0)
- 2 乙二胺二琥珀酸盐
- 3 颗粒度1-3微米
- 4 壬酰氧基苯磺酸钠

使用上述常规喷雾干燥和 / 或混合 / 增密技术制备以下实施例 II - III 的粒状洗衣洗涤剂。按照它们的配方, 将颗粒与约2微米仲 (2,3) 烷基硫酸盐的颗粒充分混合以制得在其上面有包覆层 (约为总组合物的1%) 的自由流动的颗粒。

实施例 II

本发明粒状洗涤剂包括以下组分:

| <u>组分</u> | <u>% (重)</u> |
|----------------------------|--------------|
| 仲 (2,3) 烷基硫酸盐* | 10.0 |
| 沸石 A (1~10微米) | 26.0 |
| C _{12~14} 伯烷基硫酸钠盐 | 5.0 |
| 柠檬酸钠 | 5.0 |
| 碳酸钠 | 20.0 |
| 荧光增白剂 | 0.1 |

| | |
|---|------|
| 去污酶** | 1.0 |
| 硫酸钠 | 15.0 |
| 水和微量组分 | 余量 |
| *C ₁₄ ~C ₁₈ 平均链长度; 钠盐 | |
| **1:1混合物 LIPOLASE/ESPERASE | |

实施例 III

| <u>表面活性剂</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> |
|--|--------------|--------------|--------------|
| | <u>% (重)</u> | <u>% (重)</u> | <u>% (重)</u> |
| C ₁₆ 仲(2,3)烷基硫酸钠 | 6.92 | 9.00 | 7.60 |
| C _{16/18} 伯烷基硫酸盐 | 2.05 | 3.00 | 1.30 |
| C ₁₂ ~C ₁₅ 烷基乙氧基(1-3)硫酸盐 | 0.17 | 0.40 | 0.10 |
| C ₁₄ ~C ₁₅ 烷基乙氧基化物(E07) | 4.02 | 5.00 | 1.30 |
| C ₁₆ ~C ₁₈ AE11烷基乙氧基化物(E011) | 1.10 | 1.40 | 1.10 |
| C ₁₆ ~C ₁₈ AE25烷基乙氧基化物(E025) | 0.85 | -- | 0.66 |
| 二甲基单乙氧基C ₁₂ ~ ₁₄ 烷基铵氯化物 | -- | -- | 1.40 |
| <u>助洗剂</u> | | | |
| 柠檬酸盐 | 5.20 | 10.00 | 5.00 |
| 沸石4A | 20.50 | 37.20 | 17.90 |
| 碳酸盐(Na) | 15.00 | 5.50 | 12.10 |
| 无定形硅酸盐2.0 | 3.00 | 2.00 | 3.10 |

| | | | |
|---|---------------------|------|-------|
| SOKALAN CP5 ¹ | 4.00 | 4.90 | 3.20 |
| 羧甲基纤维素 | 0.31 | 0.39 | 0.20 |
| <u>漂白剂</u> | | | |
| 过硼酸盐 - 水合物 | 8.77 | -- | 5.80 |
| 过硼酸盐四水合物 | 11.64 | -- | 7.40 |
| CO ₃ / SO ₄ 包覆的过碳酸盐 | -- | 12.0 | -- |
| TAED ² | 5.00 | -- | 3.40 |
| 酞菁锌 | 20ppm | -- | 20ppm |
| DEQUEST 2060(Monsanto) | 0.36 | 0.60 | 0.38 |
| MgSO ₄ | 0.40 | 0.40 | 0.40 |
| LIPOLASE(100,000LU/g) | 0.36 | 0.25 | 0.15 |
| Savinase(4.0 KNPU) | 1.40 | 1.60 | 1.40 |
| 纤维素酶(1000CEVU/g) | 0.13 | 0.13 | 0.26 |
| 污垢解脱剂聚合物 ³ | 0.20 | 0.20 | 0.15 |
| 阴离子荧光增白剂 | 0.19 | -- | 0.15 |
| 聚乙烯基吡咯烷酮 | -- | 0.15 | -- |
| 膨润土 | -- | -- | 12.50 |
| 聚乙二醇 ⁴ | -- | -- | 0.30 |
| 甘油 | -- | -- | 0.62 |
| 香料 | 0.43 | 0.43 | 0.43 |
| 硅氧烷 + 分散剂(消泡剂) | 0.49 | 0.60 | 0.49 |
| 水份, 微量组分 | - - - - 余 量 - - - - | | |

¹ 丙烯酸 / 马来酸共聚物; 分子量70,000; 钠盐

² 四乙酰乙二胺

3 磺基苯甲酸、对苯二甲酸、1,2-丙二醇、乙二醇、磺基间苯二甲酸的阴离子聚酯反应产物, Maldonado, 产地同上。

4 分子量范围4,000,000

前面举例了使用仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂和其它的, 主要是阴离子的附加表面活性剂的本发明实例, 该组合物也可选择性含有各种附加阳离子表面活性剂和阳离子和非离子附加表面活性剂的混合物。有用的阳离子表面活性剂包括 $C_{10}\sim C_{18}$ 烷基三甲基铵卤化物、 $C_{10}\sim C_{18}$ 烷基二甲基($C_1\sim C_6$)羟基烷基铵卤化物、 $C_{10}\sim C_{18}$ 胆碱酯等等。如果使用阳离子表面活性剂, 其含量为本发明组合物重量的1%~15%。