



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89109823.2

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C11D 3/395

[45]授权公告日 1994年11月9日

[24]颁证日 94.8.24

[21]申请号 89109823.2

[22]申请日 89.12.22

[30]优先权

[32]88.12.22[33]US[31]288,737

[73]专利权人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 厄恩尼·鲍林

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C11D 3/40

代理人 李若娟

C11D 11/00

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含有着色稳定的漂白活化剂挤出物颗粒的洗涤剂的制法

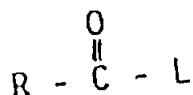
[57]摘要

本发明涉及一种生产含有着色漂白活化剂挤出物颗粒的洗涤剂的方法,该方法包括在由漂白活化剂和粘合剂组成的稳定的漂白活化剂挤出物上,撒布含有水溶性染料或水扩散性颜料和无机水溶性能水合物质的水溶液,然后,将这样的挤出物掺混到含过氧漂白化合物的终极粒状洗涤剂中。

1、一种生产包括着色的稳定的漂白活化剂挤出物颗粒洗涤剂的方法，该方法包括下列步骤：

(a) 获得含有下列成分的稳定的漂白活化剂挤出物(以重量计)：

(i) 约50%—98%的漂白活化剂化合物，通式为：



式中：R是一个约含5—18个碳原子的烷基，其中，从羰基碳延伸且包括羰基碳那根最长的直烷基链约含有6—10个碳原子；L是一个离去基团，它的共轭酸所具有的PKa约在6—13的范围内；

(ii) 约2%—50%选下列组的粘合材料：

非离子表面活性剂、聚乙二醇、阴离子表面活性剂、成膜聚合物、脂肪酸，以及它们的混合物，所说的粘合剂在低于40°C时不熔化；

这里，(i)和(ii)基本上均匀地遍布于所说的挤出物，该挤出物的容重约在0.4—0.8克/厘米<sup>3</sup>之间，上述挤出物的含水量低于5%；

(b) 在上述稳定的漂白活化剂挤出物上撒布0.5%—2%(重量)的一种水溶液，该水溶液主要含有0.5%—5%(重量)的稳定的水溶性染料或水扩散性颜料和5%—30%(重量)的无机水溶性能水合的物质，当混合入该水溶液时，该能水合的物质有水合能力；以及

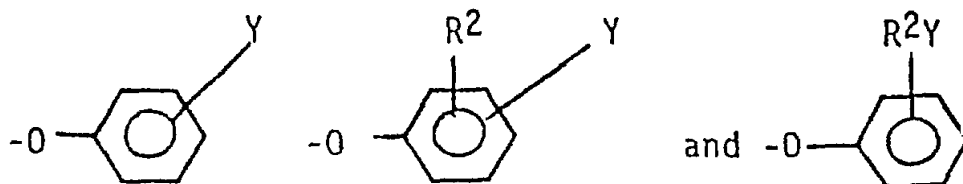
(c) 将上面所得的用染料或颜料着色的稳定的漂白活化剂挤出物掺混到含有能够在水溶液中产生过氧化氢的过氧漂白化合物的终极粒状洗涤产品中，其中，由上述过氧漂白化合物所产生的过氧化氢与上述漂白活化剂化合物的摩尔比率大于1.5。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，漂白活化剂化合

物中R基约含7—11个碳原子。

3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，L是一个离去基团，它的共轭酸所具有的PKa约在8—11的范围内。

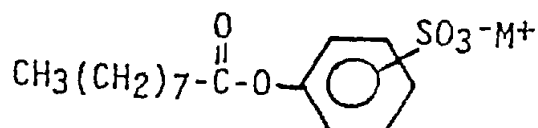
4、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，L选自下列组，



式中，R<sup>2</sup>是一个约含有1—8个碳原子的烷基链，Y是—SO<sub>3</sub>-M<sup>+</sup>，或者—COO-M<sup>+</sup>其中M<sup>+</sup>是钠或钾。

5、根据权利要求4所述的方法，其特征在于，稳定的漂白活化剂挤出物中约含80%—90% (重量) 的漂白活化剂化合物。

6、根据权利要求5所述的方法，其特征在于，漂白活化剂化合物的通式为：



式中，M<sup>+</sup>是钠或钾。

7、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，稳定的漂白活化剂挤出物中约含10%—20% (重量) 的选自下列组的粘合材料：

聚乙二醇、阴离子表面活性剂、脂肪酸以及它们的混合物。

8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于，粘合材料选自由分子量约为4000—8000的聚乙二醇，约含12—18个碳原子的脂肪酸、在其中的烷基部分上碳原子平均数约为11—13的直链烷基苯磺酸盐，以及它们的混合物组成的组。

9、根据权利要求8所述的方法，其特征在于，稳定的漂白活化剂挤出物中的含水量低于1.5% (重量)。

10、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，稳定的漂白活化剂挤出物的平均颗粒尺寸为：直径约500—2000微米，长度约500—6000微米。

11、根据权利要求9所述的方法，其特征在于，稳定的漂白活化剂挤出物的平均颗粒尺寸为：直径约800—1000微米，长度约2000—4000微米。

12、根据权利要求6所述的方法，其特征在于，水溶液喷洒在稳定的漂白活化剂挤出物的表面上，并且主要含有约0.5%—5%的稳定的水溶性染料和约5%—30%的水溶性能水合的无机材料。

13、根据权利要求7所述的方法，其特征在于，水溶液喷洒在稳定的漂白活化剂挤出物的表面上，并且主要含有约1%—2.5%稳定的三芳基甲烷染料和约5%—30%的水溶性能水合的无机盐。

14、根据权利要求8所述的方法，其特征在于，水溶液喷洒在稳定的漂白活化剂挤出物的表面上，并且主要含有约15%—25%的水溶性能水合的强酸盐。

15、根据权利要求9所述的方法，其特征在于，水溶液喷洒在稳定的漂白活化剂挤出物的表面上，并且主要含有约1.0%—2.5%的FD&C蓝染料#1 (C. I.#42090)和约20% (重量)的硫酸钠。

16. 根据权利要求1方法生产的粒状洗涤剂组合物，该组合物中含0.1%-20% (重量)的有色漂白活化剂挤出物。

17. 根据权利要求16所述的粒状洗涤剂组合物，其中含有(以重量计)3%—5%的一水合过硼酸钠，10%—30%左右的洗涤表面活性和5%—40%左右的脱垢助洗剂。

18. 根据权利要求17所述的粒状洗涤剂组合物, 其中含有(以重量计)3%—5%的一水合过硼酸钠和3%—7%左右的有色漂白活化剂挤出物。

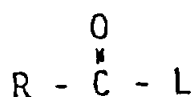
# 说明书

## 含有着色稳定的漂白活化剂挤出物颗粒的洗涤剂的制法

本发明涉及一种对稳定的漂白活化剂挤出物进行染色的方法，以及由此方法制造的混合物。更确切地说，本发明涉及一种将稳定的水溶性染料或水扩散性颜料施加到稳定的漂白活化剂挤出物上的方法以及由此方法制造的混合物，该方法可避免结块甚至能为漂白活化剂挤出物染色。为此，要将能水溶水合的物质加进含有染料或颜料的水溶液中，然后将该水溶液撒布到漂白活化剂挤出物上。稳定的漂白活化剂挤出物含有特殊的过氧漂白活化剂和经过选择的粘合材料。所以得到的有色的漂白活化剂挤出物被掺混进含有能够在水溶液中产生过氧化氢的过氧漂白化合物的终极粒状洗涤产品中。

漂白活化剂通常被称作有机过氧酸漂白产物母体，它在漂白溶液里和一种无机过氧漂白剂起反应，释放出有机过氧酸。过氧漂白剂在低于60°C温度下，对从硬质表面或纤维织品上除去可氧化的污点特别有效。

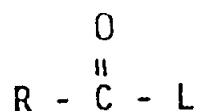
尤其是水溶性漂白活化剂，在洗涤或漂白溶液中具有快速的扩散性能，并能显示出表面漂白性能。Chung等人在1983年11月1日出版的美国专利4,412,934中详细描述了一些水溶性漂白活化剂，它们的通式为：



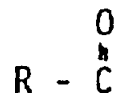
式中: R是一个含有约5~18个碳原子的烷基, 其中, 从羰基碳延伸并包括羰基碳的那根最长的直烷基链约含有6~10个碳原子; L是一个离去基团, 它的共轭酸所具有的PKa约在6~13的范围内。

在延长的储存期内, 漂白或洗涤化合物内的水分和过氧漂白剂之间的相互作用使漂白活化剂的稳定性出现问题, 而水溶性会使问题复杂得更加严重。针对这个问题, Divo在1987年7月21日出版的美国专利4, 681, 695中公开了一种呈现喷雾干燥颗粒状的漂白活化剂混合物, 这种混合物的颗粒具有一个内芯和一个表面包层, 内芯含有水溶性有机过氧酸漂白剂母体, 而包层则含具有水溶性或水扩散性的能水合的无机物质。这分专利还公开了制造所说的化合物的方法, 该方法包括: 制备漂白剂母体和能水合的物质的搅拌浆体混合物; 把PH值调节到约3~8之间以及喷雾干燥。

Hardy等人在1985年8月20日出版的美国专利4, 536, 314中公开了几种洗涤混合物, 洗涤添加剂和含有非直链型脂族过氧酸漂白母体的漂白混合物, 所说漂白母体的分子式为:

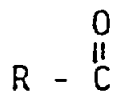


式中: L是一个有既定分子式的离去基团, 它的其轭酸所具有的PKa为6~13, 而



是一个非直链型酰基, 它的羧酸衍生物具有的LogPoct.在1.9~4.0

的范围内(这里Poct是指辛醇和水之间的分配系数)。还提供了新的母体化合物, 其中,



是一个C<sub>7</sub>—C<sub>17</sub>是含支链的脂族酰基, 该酰基含有一根至少有5个碳原子的直链, 该直链从羰基碳延伸并包括羰基碳, 其中, 支链位于至少第2—和/或第3—碳原子上。这些非直链型脂族过氧酸母体对可氧化的污点具有有效的漂白作用, 但不产生难闻的气味。

Green等人在1977年2月22日出版的美国专利4, 009, 113中描述了含有约40%~80%的漂白活化剂和一种隋性载体物质(比如, 长链型脂肪酸或酯)的粒状混合物, 其中, 所说的母体基本上是均匀分布开, 同上述母体化合物一起形成一种复合颗粒。这种颗粒具有一个外防护层, 该层可以由聚乙烯醇之类构成。这份专利声称, 这种混合物的贮存稳定性和在清洗水里面的分散性能都是好的。

再者, Murphy等人在1984年12月4日出版的美国专利4, 486, 327中描述了一种含有特殊的过氧漂白活化剂和经排选的粘合材料的漂白活化剂物质。按配方制成的这些物质中的过氧漂白活化剂具有优良的贮存性能, 且在洗涤水中保持优良的扩散性能。

然而, 业已发现, 当对Chung等人(见上文)提出的, 已经用Murphy等人的方法(见上文)稳定化处理的并已制成挤出的物的漂白活化剂进行染色时会遇到一个问题。当将含有染料或颜料的水溶液施加到漂白活化剂挤出物上时, 相当多的挤出物会粘结在一起形成不

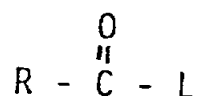
应有的凝结块。显然，由于这些相当大的凝结块摄取了一些染料或颜料，漂白活化剂挤出物就不能象它们没有结块时那样均匀地或有光泽地染色。再者，不仅外观不佳，染色很浓的结块还会增加纤维被染料损伤的风险。因此，在漂白活化剂挤出物能够使用之前，必须将凝结块筛分出来。然后将挤出物用例如基本的洗涤剂颗粒混合，形成一种有色的或者有斑点的终极的粒状洗涤产品。

现在，这一问题可以利用一瞬间的发现加以解决，即：将水溶性水合的物质掺混到含有稳定的水溶性染料或水扩散性颜料的水溶液中，接着将这种水溶液撒布到稳定的漂白活化剂挤出物的表面上，最好以大致上均匀的方式，如喷洒溶液的方式撒布到漂白活化剂挤出物的表面上，就能获得一种均匀着色的、自由流动的漂白活化剂挤出的。然后将该挤出物掺混到含有能在水溶液中产生过氧化氢的过氧漂白化合物的终极的粒状洗涤产品中。过氧化氢与终极产品中的漂白活化剂化合物的摩尔比率大于1.5。

本发明包括一种生产着色的稳定的漂白活化剂挤出物的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 获得一种稳定的漂白活化剂挤出物，该挤出物含有(以重量计)，

(i) 大约50%—98%的通式为



的漂白活化剂化合物。式中，R是一个含有大约5—18个碳原子的烷基，其中从羰基碳延伸并包含羰基碳的那根最长的直烷基链含有大

约6—10个碳原子；L是一个离去基团，它的共轭酸所具有的PKa大约在6—13的范围内；和

(ii) 大约2%—50%的选自下列组的粘合材料，这组粘合材料包括：非离子表面活性剂、聚乙二醇、阴离子表面活性剂、成膜聚合物、脂肪酸、以及这些物质的混合物，这里，所说的粘合材料在低于40°C时不熔化。

其中，(i)和(ii)基本是均匀地遍布于整个上述挤出物中；上述挤出物容重约为0.4—0.8克/厘米<sup>3</sup>，上述挤出物的含水量约低于5%；

(b) 在上述稳定的漂白活化剂挤出物上撒布一种水溶液，该水溶液主要含有稳定的水溶性染料或水扩散性颜料和约5—30% (重量)的水溶性能水合的物质，以及

(c) 将上面所得到的用染料或颜料着色的稳定的漂白活化剂挤出物掺混到含有能在水溶液中产生过氧化氢的过氧漂白化合物的终级粒状洗涤产品中，其中，所述过氧漂白化合物所产生的过氧化氢与所说的漂白活化剂化合物的摩尔比率大于1.5。

本发明还包括以此方法生产的产品。

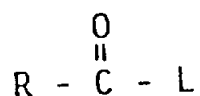
较好的水溶性能水合物质是水溶性能水合的无机盐，更理想的是能水合的强酸盐。最理想的是硫酸钠。

本发明涉及一种以染料或颜料使稳定的漂白活化剂挤出物着色并避免挤出物结块的方法。获得的是均匀着色的、自由流动的漂白活化剂挤出物。该挤出物被掺混到含有能在水溶液中产生过氧化氢的、过氧漂白化合物的终级粒状洗涤产品中，从而形成一种有魅力的带有小斑点的粒状洗涤产品。本发明还涉及到以此方法生产的产品。

本发明方法的第一步是获得稳定的漂白活化剂挤出物，本发明所使用的漂白活化剂化合物已经在本文所提及的Chung等人在1983年11月1日出版的美国专利4,412,934中作了介绍。本文提及的Murphy等人在1984年12月4日出版的美国专利4,486,327介绍用掺入粘合材料使某些漂白活化剂化合物得以稳定的方法，本发明使用的正是这些粘合材料。

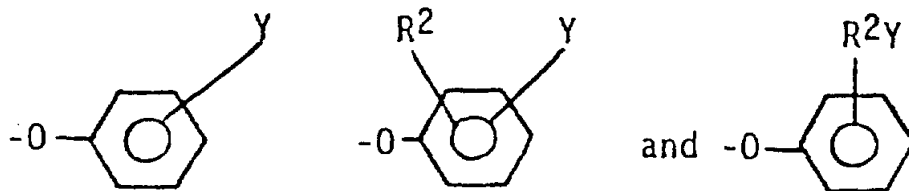
### 漂白活化剂化合物

本发明的第一步中所用的漂白活化剂化合物具有下列通式：



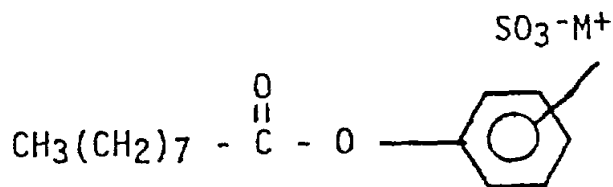
式中：R是一个含有约5—18个碳原子的烷基，其中从羰基碳延伸并包含羰基碳的那根最长的直烷基链含约有6—10个碳原子；L是一个离去基团，其共轭酸所具有的PKa约在6—13的范围内。

R烷基最好含有约7—11个碳原子，其中从羰基碳延伸并包含羰基碳的那根最长的直烷基链含有约6—10个碳原子；L是一个离去基团，其共轭酸所具有的PKa最好在8—11的范围内。L最好从下列组中选择：



式中：R<sup>2</sup>是一个含有约1—8个碳原子的烷基链；Y是—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>或者—COOM<sup>+</sup>；其中，M<sup>+</sup>是钠或钾。

漂白活化剂化合物最好是



式中M<sup>+</sup>是钠或钾。该物质被称作壬酰苯酚磺酸盐。

以重量计，稳定的漂白活化剂挤出物含有约50%—98%，最好是80%—90%的上述漂白活化剂化合物。以重量计，该挤出物还含有约2%—50%最好是约10%—20%的能使漂白活化剂化合物稳定的粘合材料(详见下文)。

### 粘合材料

粘合材料选自非离子表面活性剂，聚乙二醇，阴离子表面活性剂，成膜聚合物和脂肪酸粘合材料组，以及它们的组合物，其中，粘合材料在40℃以下不溶化。

如Murphy等人在美国专利4,486,327中所描述的那样，当漂白活化剂贮存或处在漂白或洗涤混合物中时，粘合材料可用来使某些可能同周围环境中的水分起反应的漂白活化剂化合物稳定化。没有稳定剂，如果这些漂白活化剂化合物放进漂白或洗涤混合物当中，会同其它漂白剂(如过硼酸盐)或洗涤剂成分起反应。粘合材料(我们这里使用的这个词包括包衣材料，见美国专利4,486,327)对漂白活化剂化合物起保护作用，但基本上不妨碍它的扩散性能。如果将挤出物放入洗涤剂混合物中，粘合(或包衣)材料在贮存期间不应当同洗涤混合物中的成分起反应。理想的粘合或包衣材料在贮存期间应具有低的吸湿性，但应能溶于水中或在水中扩散。这样能使过氧漂白活化剂在漂白或洗涤溶液中扩散和释放。还要求所使用的粘合

(或包衣)材料在40°C温度以下不溶化，因为这类化合物的贮存温度常常会可达40°C。粘合(或包衣)材料稍有熔化都将导致漂白活化剂极不稳定。

能够用作粘合(或包衣)材料的非离子表面活性剂的例子是伯或仲脂族醇同环氧乙烷的聚合产物，所说的聚族醇具有8—24个，特别是约9—18个碳原子，直链或支链构型。聚合产物中，每摩尔醇配大约35—100摩尔，特别是约40—80摩尔的的环氧乙烷。比较理想的非离子表面活性剂的制备原料是有直碳链的伯醇(例如那些从天然脂肪衍生的、或者以齐格勒方法从乙烯制备的醇，如十四烷醇、十六烷醇和十八烷醇)、或者有部分支碳链的伯醇(比如，Shell公司提供的Dobanols和Neodols，它们具有25%的2—甲基支链)；ICI公司提供的据说有50%2—甲基支链的Synperonics；或者是有多于50%支链结构的伯醇(Liquichimica公司以Lial为商品名称销售)。

其他合适的非离子表面活性剂是烷基酚的聚环氧乙烷聚合产物。这些聚合物包括具有含6—12个碳原子的烷基、直碳链或支碳链构型的烷基酚与环氧乙烷的缩合产物。环氧乙烷的物质量以每摩尔的烷基酚大约配有35—100摩尔环氧乙烷为宜，而配有约40—80摩尔环氧乙烷则更好。聚丙烯、二异丁烯、辛烯、和壬烯等的衍生物可作为这种化合物中烷基的取代基。

适用于本发明的非离子表面活性剂还包括由环氧乙烷同一个疏水基缩合而形成的化合物。疏水基由氧化丙烯与丙二醇缩合而成。疏水部分的分子量一般大约在1500—1800的范围之内。这类合成的非离子洗涤剂是市面的商品，例如Wyandotte化学公司出售的“普卢兰压克”(Pluronic)。

合适的聚乙二醇是环氧乙烷的均聚物，它所具有的通式为：



它的平均分子量约为2,000—15,000，尤其是3,000—10,000，最好是4,000—8,000。

适宜作为本发明中稳定挤出物的脂肪酸包括含有大约8—24个，特别是9—18个碳原子的较高价的脂肪酸。脂肪酸和聚乙二醇等非离子粘合材料或非离子表面活性剂的混合物也比较好。

适合用作本发明的挤出物的粘合(或包衣)材料的阴离子表面活性剂包括有机硫反应产物中的水溶性盐，特别是其中的碱金属、铵和烷基醇铵盐，它们的分子结构中有一个含8—20个碳原子的烷基，还有一个磺酸或硫酸酯基(“烷基”一语所包含的是酰基中的烷基部分)。比较理想的阴离子表面活性剂的直链型烷基苯磺酸盐，其中，烷基中所含碳原子平均数为11—13，分子式简写为C<sub>11-13</sub>LAS。

适合作为本发明的物质中粘合(或包衣)材料的其它阴离子表面活性剂是较高价脂肪酸的水溶性盐或“皂”(soaps)。这包括碱金属皂，比如含有大约8—24个，特别是12—18个碳原子的较高价脂肪酸的钠盐、钾盐、铵盐和烷基醇铵盐。皂可以由脂肪和油直接皂化制得，或者中和游离的脂肪酸而制得。

在本发明的挤出物中，用作粘合(或包衣)材料的阴离子表面活性剂还包括：烷基甘油基醚磺酸钠，特别是那些从牛脂和椰子油衍生的较高价醇的醚；椰子油脂肪酸单酸甘油酯磺酸钠和椰子油脂肪酸单酸甘油酯硫酸钠；烷基酚环氧乙烷醚硫酸钠或硫酸钾，该物质每个分子或单元中含有约1—10个单元的环氧乙烷，并且其中的烷基含有约8—12个碳原子；以及烷基环氧乙烷醚硫酸钠或硫酸钾，

该物质每个分子或单元中含有约1—10个单元的环氧乙烷，并且其中的烷基含有约10—20个碳原子。

本发明的物质中，用作粘合(或包衣)材料的阴离子表面活性剂还包括：在脂肪酸基中含有约6—20个碳原子和在酯基中含有约1—10个碳原子的 $\alpha$ —磺化脂肪酸的酯的水溶性盐；在烷基中含有约2—9个碳原子和在链烷烃部分含有约9—23个碳原子的2—酰氧基链烷烃—1—磺酸的水溶性盐；含有约12—20个碳原子的链烯磺酸盐和链烷烃磺酸盐中的水溶性盐；以及在烷基中含有约1—3个碳原子和在链烷烃部分含有约8—20个碳原子的 $\beta$ —烷基化氧链( $\beta$ -alkyloxy)烷烃磺酸盐。

在本发明的挤出物中，用作粘合(或包衣)材料的合适的成膜聚合物是从氯乙烯、乙烯醇、呋喃、丙烯腈、乙烯基乙酸盐、丙烯酸甲酯、异丁烯酸甲酯、苯乙烯、乙烯基·甲基醚、乙烯基·乙基醚、乙烯基·丙基醚、丙烯酰胺、乙稀、丙稀和3—丁烯酸等单聚物衍生而成的聚合物。

上述各组中较为理想的聚合物是丙烯酸、羟基丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物和共聚物。在共聚物情况下，聚合物含有至少50% (重量)，特别是至少80% (重量)的由酸衍生的单元。特别理想的聚合物是聚丙烯酸钠。其它特别理想的聚合物是马来酐的均聚物和共聚物，尤其是与乙烯、苯乙烯和乙烯基·甲基醚的共聚物，这些聚合物在商店里以“Versicol”和“Gantrez”的商品名称出售。

在本发明的挤出物中，用作粘合(或包衣)材料的其它成膜聚合物包括硫酸纤维素酯，比如乙酸硫酸纤维素、硫酸纤维素、硫酸羟乙基纤维素、硫酸甲基纤维素以及硫酸羟丙基纤维素。

简单地说，用于本发明的粘合材料选自聚乙二醇（特别是平均分子量大约为4000—8000的聚乙二醇）、脂肪酸（特别是含有12—18个碳原子的脂肪酸）、阴离子表面活性剂（特别是链烷烃部分碳原子的平均数为11—13的直链型烷基苯磺酸盐）以及上述各组物质的混合物。

### 漂白活化剂挤出物

漂白活化剂化合物和粘合材料基本上均匀一致的分布于整个漂白活化剂挤出物中。

稳定的漂白活化剂挤出物的容重约在0.4—0.8克/厘米<sup>3</sup>之间。这一倾倒密度是用Ohaus干燥品托方法确定的（伊利渚斯·芝加哥See dburo仪器公司）。

稳定的漂白活化剂挤出物中水的含量大约小于挤出物重量的5%，特别是小于3%，最好是小于1.5%。稳定的漂白活化剂挤出物用经向或轴向挤压法制得，最好用轴向挤压。轴向挤压可生产出圆柱状挤出物，这种挤出物具有良好的贮存稳定性和良好的水中扩散性能。在挤压之前，当粘合材料和粉状漂白活化剂化合物混合时，粘合材料最好呈熔融状态。挤出物的颗粒尺寸最好是能穿过35号泰勒标准筛中的14号网眼。挤出物的平均颗粒尺寸为：直径500—2,000微米，长度500—6000微米。特别是直径800—1,000微米，长度2,000—4,000微米。

### 挤出物的染色

本发明方法的第二个步骤是在上述稳定的漂白活化剂挤出物上撒布一种水溶液，该溶液主要含有稳定的水溶性染料或扩散性颜料以及约5%—30%的水溶性能水合的物质。尤其是染料或颜料以

重量计含有0.5%—5%左右，最好是1.0%—2.5%左右的水溶液。

任何稳定的水溶性染料(它是优先的)或者水扩散性颜料均可采用，而且在水溶液中要有足够的量，使挤出物获得预期的颜色，通常，染料的使用量占染色后成品重量的0.03%—0.2%左右。这里所谓“稳定”是说当染料或颜料被撒布到漂白活化剂挤出物的表面上时，它的颜色稳定，而且，不同终极粒状洗涤产品中的其它成分起不到的反应。理想的水溶性染料是那些三芳基甲烷染料，这类染料在本方法的使用方式中是稳定的。最为理想的染料是1.0%—2.5% (重量)左右的Food, Drug & Cosmetic (FD&C)公司的蓝染料#1 (Blue Dye #1)颜色指数(C. I.)为#42990。该染料和Color Index Food Blue #2一样，并且可以从Hilton Davis公司获得。

最好用基本上均匀的方式撒布水溶液，例如用喷雾为式，以便尽量覆盖挤出物，又使挤出物暴露于水的部分尽量小。可以认为，挤出物表面上的水分过多会导致它们粘在一起。

按本发明的方法用染料或颜料为挤出物表面涂层比用里外均着色的漂白活化剂颗粒(如喷雾干燥的颗粒)更好。部分原因是，从理论上讲，速效挤出物色泽诱人的表面深层在洗涤水中被除去，这样，在洗涤之后，任何可能残留在纤维上的挤出物对于‘使用者’来说是不显眼的。再者，仅仅在挤出物的表面上有染料或颜料，会减少纤维被染料或颜料损伤的危险。因此，可以认为，本发明的产品比那些整个吸收了染料或颜料的着色颗粒产品更优越。

但是，本发明的主要可取之处还在于加进了水溶性能水合的物质。可以认为，水溶性能水合物质在撒布过程中(特别是在喷雾过程中)能从水溶性中出来，并且，一旦染料或颜料已经按撒布方法

被传送，水溶液能水合物质就吸收多余的水份。理论上已证明，清除过量的水份，就可避免形成看得见的堆积。

### 水溶性能水合的物质

本发明所用的水溶性能水合的物质最好是无机的。无机能水合的物质包括焦磷酸二氢二钠、三聚磷酸一氢四钠、三聚磷酸二氢三钠、碳酸氢钠、酸化了的三聚磷酸五钠、酸化了的四硼酸钠和酸化了的硅酸铝以及上述物质的混合物。水溶性能水合的物质在其被混入到水溶液中时，应当具有一定的水合能力。

比较理想的是使用约含有5%—30% (重量) 的水溶性能水合的无机盐，最好使用约含有15%—25% (重量) 的水溶性能水合的强酸盐，比如：硫酸钠、硫酸镁等。硫酸钠—特别是用量为20%左右 (重量) 时—最好，这是因为，它有大量的可水合点。在与稳定的水溶性染料或水扩散性颜料混合之前 (最好如此)、同时或之后，水溶性能水合物质应当充分地与水溶液混合。

下面是最佳的流程：首先，将约20% (重量) 的无水硫酸钠搅入水溶液中直至溶解，其后，按我们建议的用量将水溶液染料加入水中，以便对稳定的漂白活化剂挤出物染色。例如：将1.2% (重量的FD&C蓝染料#1) 搅入水中。然后，将水溶液喷洒到稳定的壬酰苯酚磺酸盐挤出物的表面上。在我们的实施例中，以1%的量喷洒，既获得了挤出物的染料覆盖层，又没有过量的水分。水溶液的理想喷洒量约为0.5%—2%，具体量取决于所用的染料或颜料的类型。

可以用任何实用的手段进行撒布，只要既能得到挤出物覆盖层而又没有施加过量的水分即可。工厂化规模生产时，可以用装在一个施转混合滚筒上的脉动、计量喷嘴或者用非脉动双流体喷嘴喷洒

所说的水溶液。

混合进终极产品：

本发明方法的第三步骤也是最后一步是将用染料或颜料着色稳定的漂白活化剂挤出物掺混到终极粒状洗涤产品之中。所掺入的挤出物的量占洗涤产品重量的0.1%—20%左右，更好的是1%—10%左右，最好是3%—7%左右。终极产品应含有能够在水溶液中产生过氧化氢的过氧漂白化合物，其中，由过氧漂白化合物所产生的过氧化氢与漂白活化剂化合物的摩尔比率大于1.5（见Chung等人的美国专利4,412,934，特别是第5栏第10—39行）。过氧漂白化合物是已知的，它包括：过氧化氢和碱金属过氧化物；有机过氧漂白化合物，如过氧化脲；以及无机过酸盐漂白化合物，如碱金属高硼酸盐、碱金属过磷酸盐及其类似物。这些化合物的混合物也可以使用。

比较理想的过氧漂白化合物包括市面上以一水合物和四水合物形式销售的过硼酸钠、碳酸钠过氧水合物、焦磷酸钠过氧水合物、尿素过氧水合物以及过氧化钠。较理想的是四水过硼酸钠，最理想的是一水高硼酸钠。一水过硼酸钠之所以最为理想，是因为它在贮存期非常稳定，在漂白溶液中又溶解的非常快。可以认为，这种快速溶解会产生更多的过羧酸，于是会提高表面漂白性能。

过氧漂白化合物的理想含量是1%—20%左右，尤以3%—5%左右的一水过硼酸钠为最佳。

第三步骤的终极粒状洗涤产品包含通常用于洗衣或清洁产品的任何其它成分。这些成分包括辅助的洗涤表面活性剂和助洗剂、漂白剂和漂白活化剂、泡沫诱发剂或抑泡剂、防褪色剂和防腐剂、污垢悬浮剂、污垢脱离剂、填料、杀菌剂、PH调节剂、非助洗剂碱性

源、螯合剂、绿粘土、酶、酶稳定剂和香料(见Baskerville, Jr等人1976年2月3日出版的美国专利3,936,537, 本文把引篇专利作为对比文件)。

洗涤表面活性剂可以是任何一种或多种选自阴离子、非离子、两性离子、两性阳离子类的表面活性剂, 以及它们的可相容的混合物。本文所用的洗涤表面活性剂见诸于Norris 1972年5月23日出版的美国专利3,664,961和Laughlin等人1975年12月30日出版的美国专利3,919,678, 这两篇文献作为本文的参考文件。比较实用的阳离子表面活性剂还包括Cockrell 1980年9月16日出版的美国专利4,222,905和Murphy 1980年12月16日出版的美国专利4,239,659中所描述的那些阳离子表面活性剂, 这两篇文献也作为本文的参考文件。下面是用于本发明混合物中的洗涤表面活性剂的典型例子。

较高价脂肪酸的水溶性盐, 即“皂”, 在本发明的混合物中是适用的阴离子表面活性剂。它包括: 碱金属皂, 比如: 含有约8—24个碳原子, 特别是含有约12—18个碳原子的较高价脂肪酸的钠盐、钾盐、铵盐和烷基醇铵盐。皂可以由脂肪和油直接皂化而成, 或者中和游离的脂肪酸而制成。特别实用的阴离子表面活性剂是由椰子油牛脂衍生的脂肪酸混合物的钠盐的钾盐, 即, 牛脂和椰子钠皂/或钾皂。

实用的阴离子表面活性剂还包括有机硫反应产物中的水溶性盐, 特别是其中的碱金属盐、铵盐和烷基醇铵盐, 它们的分子结构中有一个含有约10—20个碳原子的烷基和一个磺酸或硫酸酯基(包括在“烷基”中是指酰基中的烷基部分)。这一组合成表面活性剂的例子有: 烷基硫酸钠和硫酸钾, 特别是通过较高介醇( $C_8-C_{18}$ 碳原

子)硫酸化所获得的那些物质, 比如, 通过还原牛脂或者椰子油的甘油酯所产生那些物质; 以及烷基苯磺酸钠和磺酸钾, 该物质的烷基约含有9—15个碳原子, 直链或支链构型, 例如美国专利2, 220, 099和2, 477, 383所描述过的那些物质。特别有价值的是直链型烷基磺酸盐, 该物质的烷基中平均含有的碳原子数为11—13, 缩写如C<sub>11-13</sub> LAS。

本文所用的其它阴离子表面活性剂是: 烷基甘油基醚磺酸钠, 特别是由牛脂和椰子油衍生的较高价醇的醚; 椰子油脂酸单酸甘油酯磺酸钠和硫酸钠; 烷基酚环氧乙烷磺酸钠或硫酸钾, 该物质每个分子中含有约1—10个单元的环氧乙烷, 并且, 烷基中含有8—12个碳原子; 以及烷基环乙烷醚磺酸钠或硫酸钾, 该物质的每个分子中含有约1—10个单元的环氧乙烷, 并且烷基中含有10—12个碳原子。

本发明所用的其它的阴离子表面活性剂包括:  $\alpha$ -磺化脂肪酸的酯的水溶性盐, 它的脂肪酸基中约6—20个碳原子, 酯基中约含1—10个碳原子; 2-酰氧基链烷烃-1-磺酸的水溶性盐, 它的基中约含2—9个碳原子, 而链烷烃部分约含9—23个碳原子; 含12—20个碳原子的链烯和链烷烃磺酸盐中的水溶性盐; 以及 $\beta$ 烷基化氧链烷磺酸盐, 该物质的烷基中约含1—3个碳原子, 而链烷烃部分约含8—20个碳原子。

本发明的混合物中还可以使用水溶性非离子表面活性剂。这些非离子表面活性剂包括: 由烯化氧基(具亲水性)同一种有机的疏水化合物缩合而产生的化合物, 其性质上可以是脂族的或烷基芳族的。同任何粒状疏水基缩合的聚氧化烯基的长度很容易调整, 以便产生出水溶性化合物, 该化合物在亲水和疏水成份之间有符合要求的平

衡度。

合适的非离子表面活性剂包括：烷基酚的聚环氧乙烷缩合物，例如由约含6—15个碳原子的烷基，呈直链或支链构型的烷基酚同环氧乙烷缩合而成产物，其中，每摩尔烷基酚配有约3—12摩尔的环氧乙烷。

比较理想的非离子表面活性剂是水溶性和水扩散性缩合产物，它含8—22个碳原子，呈直链或支链构型，由脂族醇与环氧乙烷缩合而成，每摩尔醇配3—12摩尔的环氧乙烷。最为理想的是具有一个约含有9—15个碳原子的烷基的醇与环氧乙烷的缩合产物，其中，每摩尔醇配有约4—8摩尔的环氧乙烷。

半极性非离子表面活性剂包括：水溶性氧化胺，该氧化胺具有一个含有约10—18个碳原子的烷基和两个从含有约1—3个碳原子的烷基和羟烷基部分所送出的基团部分；以及水溶性亚砷，该亚砷具有一个有约10—18个碳原子的烷基部分和一个从含有约1—3个碳原子的烷基和羟基部分选出的基团部分。

两性表面活性剂包括脂族衍生物或者杂环仲胺和叔胺的脂族衍生物，所说衍生物的脂族部分可以是直链或者支链，而且其中以—个脂族取代基含有约8—18个碳原子，至少—个脂族取代基含有—个阴离子水加溶基。

两性离子表面活性剂包括脂族的、四价的、铵、磷和硫化物的衍生物，该衍生物中的—个脂族取代基含有约8—18个碳原子。

洗涤表面活性剂的用量可以占终极粒状洗涤产品重量约1%—90%，尤其是约5%—50%，最好是约10%—30%。

除了洗涤表面活性剂之外，脱垢助洗剂也可以应用于终极粒状

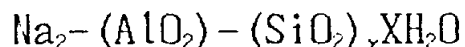
洗涤产品中。水溶性无机或有机电解质就是合适的助洗剂。助洗剂还可以是水不溶性钙离子交换物质。合适的水溶性无机洗涤助洗剂的非限制性例子包括：碱金属碳酸盐、硼酸盐、磷酸盐、重碳酸盐和硅酸盐。上述盐类中具体的例子包括四硼酸钠和四硼酸钾、重碳酸钠和重碳酸钾、碳酸钠和碳酸钾、正磷酸和正磷酸钾、焦磷酸钠和焦磷酸钾、三聚磷酸钠和三聚磷酸钾以及偏磷酸钠和偏磷酸钾。

脱垢助洗剂的使用量可以占终极粒状洗涤产品重量的0—80%左右，尤其是约3%—50%，最好是约5%—40%。

合适的有机碱性脱垢助洗剂的例子是(1)水溶性氨基羧酸盐和氨基聚乙酸盐，例如：次氨基三乙酸酯、甘氨酸盐、1,2-乙二胺、四乙酸酯、N-(2-乙二醇)次氨基双乙酸盐和二亚乙基三胺五乙酸盐；(2)肌醇六磷酸的水溶性盐，例如，肌醇六磷酸钠和肌醇六磷酸钾；(3)水溶性聚磷酸盐，包括，乙烷-1-羟基-1,1-2磷酸的钠盐、钾盐和锂盐；乙烯二磷酸的钠盐、钾盐和锂盐；以及类似物；(4)水溶性聚羧酸盐，比如，乳酸盐、琥珀酸盐、丙二酸盐、马来酸盐、柠檬酸盐、羧甲基苹果酸盐、2-氧杂-1,1,3-丙烷三羧酸盐、1,1,2,2-乙烷四羧酸盐、苯六甲酸盐和1,2,4,5-苯四酸盐；以及(5)如本文引作参考文献的美国专利4,144,266和4,266,495中所描述的那些水溶性聚缩醛。

用于本发明终极粒状洗涤产品的其它类型的脱垢助洗剂包括能够同硬质水阳离子形成水不溶性反性产物的水溶性物质，特别是同一种能够为所说的反应产物提供生长位置的结晶晶种相配合的水溶性物质。这些“引晶助洗剂”混合物在英国专利1,424,406中已有充分说明。

用于本发明的另一类脱垢助洗剂是水不溶的硅铝酸钠，特别是1974年11月12日出版的比利时专利814,874中所描述的那些物质，其分子式是：



式中Z和Y是至少等于6的整数，Z对Y的摩尔比率从1.0：1到0.5：1的范围内；X是一个约15—264的整数，上述硅铝酸盐具有至少200毫克当量/克的钨离子交换容量，并且，钨离子交换率至少为2格令/加仑/分钟/克。一种比较理想的特是沸石A (Zeolite·A)，它是：



下面的非限制性例子说明了本发明的方法和混合物。

除了单独指出的以外，这里的所有组分，百分数和比率均以重量计。

### 例 1

将组分加入玻璃瓶中并搅拌，直到全部溶解为止，以此制备出下列配方的染料溶液。

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
	重量分				
FD&C蓝染料#1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
无水硫酸钠	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0
水	98.7	93.7	88.7	83.7	78.7

用上述染料溶液A、B、C、D和E，以1%的染料量对稳定的壬酰苯酚磺酸盐 (NOBS) 挤出物进行染色，方法是借助于一个吸量管将1克染料溶液在室温下加入玻璃瓶内的99克稳定的NOBS中。将瓶子盖好，然后摇动约1分钟，以便使染料溶液分布到挤出物的整个表面

上。视沉观察表明，与用染料溶液A的试样相比，染料溶液里含有硫酸钠的所有试样导致了染了色的NOBS挤出物结块显得更少，而且染料覆盖层更均匀。硫酸盐的量越大(直至20%)，则效果越好。用染料溶液E结块全部消失。两个月之后结果保持不变。

### 例 II

按下列步骤以工厂化规模对经过稳定化处理的NOBS挤出物染色：

1、在一个搅拌池中混合所有的染料溶液组分。首先，将1576磅(714.86公斤)的水在95°F—110°F(35°C—43.3°C)的温度下加入池中。在搅拌的同时，加入400磅(181.44公斤)无水硫酸钠并混合5分钟。加入24磅(10.89公斤)FD&C蓝染料#1并再混合10分钟。

2、用脉动、计量喷嘴将染料溶液以1.0%的量喷洒到一个旋转的、倾斜的滚筒混合器内的NOBS挤出物上。

3、将染了色的NOBS挤出物从滚筒内取出并与洗衣用洗涤产品的其它成分混合。已经同多种洗衣用洗涤产品这样做了。

### 例 III

将组分加入玻璃瓶中并搅拌，直到全部溶解为止，以此制备下列配方的染料溶液：

	(A)	(B)
	——重量分——	
FD&C蓝染料#1	2.0	2.0
无水硫酸钠	0.0	20.0
水	98.0	78.0

用染料溶液A和B以2.0%的量对稳定的NOBS挤出物进行染色。手段是将染料溶液喷洒到实验室用的分批混合器内的NOBS挤出物上。

分别测出初始、10分钟、20分钟、30分钟和24小时的块强度。结果表明，染料溶液中含有硫酸盐的试样导致符合要求的低粘结强度，速度比没有用硫酸盐的试样要快。详见下表：

染了色的NOBS结块强度(磅-力) - 5分钟@10 lb					
	初始	10分钟	20分钟	30分钟	24小时
试样A	13.2	6.4	4.8	4.8	2.7
试样B	6.6	3.7	3.9	3.9	3.9

结块强度基本上衡量出这些挤出物的压缩性。可以认为、结了块的挤出物更有韧性，比那些不结块的挤出物需要更大的力来弄碎。如试样B(具有硫酸钠)所证明的那样，低结块强度更符合要求。

#### 例 IV

含有本发明的着色漂白活化剂挤出物的粒状洗衣用洗涤剂配方如下：

组分	重量百分比
1、喷雾干燥的洗涤基础颗粒物质	
C <sub>13</sub> 直链烷基苯磺酸钠(70%) /	
C <sub>14-15</sub> 烷基硫酸钠(30%)	12.88
三聚磷酸钠	4.56
焦磷酸四钠	17.16
硅酸钠(1.6比率)	7.20
五乙酸二亚乙基三胺	0.38
增白剂	0.18
聚丙烯酸钠(分子量4500)	0.96
聚乙二醇(分子量8000)	0.29

水★	3.0
硫酸钠及其他物质	21.09
2, 喷洒在基础颗粒上的物质	
香料	0.15
C <sub>12-13</sub> 醇聚乙氧基化物 (6.5)★★	0.44
3, 和基础颗粒混合的物质	
碳酸钠	22.00
酶—Savinase (Novo)	0.37
一水高锰酸钠 (固体)	3.69
壬酰苯酚磺酸盐	5.26

★遗留水是同掺合物一起带进的

★ ★除去醇和单乙氧基化醇

壬酰苯酚磺酸盐同被染成蓝色的挤出物一样要先加进去，然后再将根据例II制备的含有FD&C蓝染料#1和无水硫酸钠的水溶液以1%的量喷洒到挤出物表面上而掺合。

上述粒状洗涤化合物是按照下列步骤制作的：将上述第一步中指定的成分加入到搅拌机中，混合，然后用传统方法喷雾干燥，制成喷雾干燥的洗涤剂基础颗粒。再将第2步的香料和非离子表面活性剂喷洒到洗涤剂基础颗粒上。将这样获得的产物混入第3步中指定的成分中，形成最终的洗涤混合物。