

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C11D 17/00

C11D 1/22

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97197436.5

[43]公开日 1999 年 9 月 15 日

[11]公开号 CN 1228809A

[22]申请日 97.6.24 [21]申请号 97197436.5

[30]优先权

[32]96.6.28 [33]US[31]60/020,826

[86]国际申请 PCT/US97/10114 97.6.24

[87]国际公布 WO98/00508 英 98.1.8

[85]进入国家阶段日期 99.2.23

[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 I·J·M·J·戈德里斯

M·A·斯梅尔兹纳克 D·帕赖

R·J·琼斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周蕙敏

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含专用烷基苯磺酸盐表面活性剂的非水洗  
涤剂组合物

[57]摘要

本发明涉及一种含表面活性剂的非水液体洗涤剂，  
所述表面活性剂选自衍生于萘满含量低于 5% 的烷基苯  
的 C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>烷基苯磺酸的碱金属盐。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种含表面活性剂的非水液体洗涤剂, 所述表面活性剂选自衍生于萘满含量低于5%的烷基苯的 $C_{10}$ - $C_{16}$ 烷基苯磺酸的碱金属盐。

5 2. 按照权利要求1的非水液体洗涤剂组合物, 其中所述表面活性剂是线性直链烷基苯磺酸的钠盐或钾盐, 其中所述烷基的平均碳原子数为10-16。

3. 按照权利要求2的非水液体洗涤剂组合物, 其中在所述烷基中的平均碳原子数为11-14。

10 4. 按照权利要求1-3的非水液体洗涤剂组合物, 其中所述表面活性剂是 $C_{11}$ - $C_{14}$ 线性烷基苯磺酸钠盐。

5. 按照权利要求1-4的非水液体洗涤剂组合物, 其中所述表面活性剂占所述组合物重量的10-60%。

# 说明书

## 含专用烷基苯磺酸盐表面活性剂的非水洗涤剂组合物

### 5      发明领域

本发明涉及非水性且为颗粒物诸如漂白剂和/或其它洗涤剂组合物附加助剂的稳定分散体形式的液态洗衣用洗涤剂产品。

### 发明背景

10      液态非水洗涤剂为本领域人员所熟悉。这类洗涤剂特别令人感兴趣之处是增强了洗涤剂组合物组分特别是漂白剂的化学相容性。

在这种非水产物中，至少部分通常的固态洗涤剂组合物组分比在假使溶解于含水液态基质中时表现出较低的相互反应性。

15      尽管组分的化学相容性可在非水液态洗涤剂组合物中得到增强，但是这种组合物的物理稳定性又可能成为问题。这是由于这种产品存在相分离的趋势，因为悬浮体中所分散的不溶性固体颗粒物下落并沉降在保存所述液态洗涤剂产品的容器底部。作为这类问题的一个结果，也存在着涉及将适当类型和适当量的表面活性剂特别是阴离子表面活性剂充分混入到非水液体洗涤剂产品中的困难。当然必须选好阴离子表面活性剂使其在能够提供给这种组合物可接受的纤维洁净效能的同时这类物质的使用不会导致粘度升到不可接受的程度。在  
20      这种产品中可加入粘度控制剂以改善其物理稳定性。但是，这种材料只会增加所述产品的成本和体积，而不会在这种洗涤剂组合物的洗衣/清洗效果上有所贡献。

25      从上所述，明显存在着鉴定和提供具有高度物理稳定性以及工业上可接受的灌注性、非水液体产物形式的含阴离子液态洗涤剂组合物的持续需要。因此，本发明的一个目标是提供非水的、含阴离子的液体洗涤剂产品，它们具有这种特别需要的物理稳定性以及出色的灌注特性。

在DE 3728047、EP 484095和WO 92/09678中描述了含有高水平阴离子表面活性剂的非水液体洗涤剂组合物。这些文献均没有叙述、公开或提出根据烷基苯磺酸盐的选择性可得到具有优良的物理性质和灌注性的液态非水洗涤剂组合物。

## 5        本发明概述

本发明提供包含阴离子表面活性剂的非水液态洗涤剂组合物，所述阴离子表面活性剂选自衍生于萘满含量小于5%的烷基苯的C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>烷基苯磺酸的碱金属盐。

## 本发明的详细说明

### 10        (A)主要的阴离子表面活性剂

主要用作所述非水液相的基本组分的阴离子表面活性剂选自烷基苯磺酸的碱金属盐之一，其烷基是含有约10-16个碳原子的直链或支链的烷基，其构型特征在于所述烷基苯磺酸的萘满含量少于10%，优选少于5%。萘满是一种线型烷基苯生产的副产物。

15        特别优选的是线型直链烷基苯磺酸(LAS)的钠盐和钾盐，其中所述烷基的平均碳原子数是约11-14。C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>LAS的钠盐特别优选。

所述烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂将部分溶解于非水液体稀释剂中。为形成适合的相稳定性和可接受的流变性所需的结构液相，所述烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂的量一般是所述液相重量的约  
20        30-65%。更优选所述烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂占本文所述组合物的非水液相重量的约35-50%。以这种浓度使用这种阴离子表面活性剂相当于整个组合物中阴离子表面活性剂浓度的约15-60%(重量)，更优选为所述组合物的约20-40%(重量)。

25        (B)本发明的非水洗涤剂组合物还可包括一种在其中分散有所述烷基苯磺酸的含表面活性剂和低极性溶剂的液相。此中所述洗涤剂组合物的液相和固相以及组合物形式、制备和用途将在下面更详细地说明：

除非另外指出，这里所有的浓度和比率均是按重量计的。

### 另外的表面活性剂

此中所述洗涤剂组合物的表面活性剂混合物组分的量可根据其它组合物组分的性质和量的不同而不同，也根据最终形成的组合物的所需的流变性的不同而不同。一般来说，这种表面活性剂混合物的用量占所述组合物重量的约10-90%。更优选所述表面活性剂混合物占所述组合物重量的约15-50%。

1972年5月23日授权的Norris的美国专利3664961列出了典型的阴离子、非离子、两性和两性离子表面活性剂的类型和这些表面活性剂的种类。

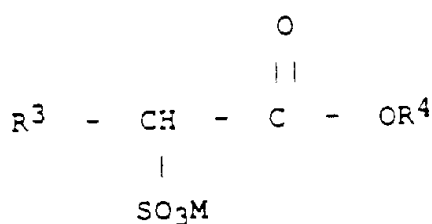
优选的阴离子表面活性剂包括烷基硫酸酯表面活性剂，在本文中是指式 $\text{ROSO}_3\text{M}$ 的水溶性盐或酸，式中R优选为一个 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{24}$ 烷基，优选为一个烷基或具有 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$ 烷基部分的羟烷基，更优选为一个 $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}$ 烷基或羟烷基，M是H或一个阳离子例如碱金属阳离子(例如钠、钾、锂)或铵或取代铵(季铵阳离子诸如四甲基铵和二甲基哌啶鎓阳离子)。

非常优选的阴离子表面活性剂包括烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂，在本文中是指式 $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$ 的水溶盐或酸，式中R为一个未取代的 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{24}$ 烷基或具有 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{24}$ 烷基部分的羟烷基，优选为一个 $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$ 烷基或羟烷基，更优选为 $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}$ 烷基或羟烷基，A是一个乙氧基或丙氧基单位，m大于0、一般在约0.5-约6之间，更优选在约0.5-约3之间，M是H或一个阳离子例如可以是金属阳离子(例如钠、钾、锂、钙、镁等)、铵或取代铵阳离子。烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐是此中所关注的。具体的取代铵阳离子的例子包括季铵阳离子诸如四甲基铵和二甲基哌啶鎓阳离子。这种表面活性剂的例子有 $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}$ 烷基聚乙氧基化物(1.0)硫酸盐( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}\text{E}(1.0)\text{M}$ )、 $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}$ 烷基聚乙氧基化物(2.25)硫酸盐( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}\text{E}(2.25)\text{M}$ )、 $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}$ 烷基聚乙氧基化物(3.0)硫酸盐( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}\text{E}(3.0)\text{M}$ )和 $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}$ 烷基聚乙氧基化物(4.0)硫酸盐( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}\text{E}(4.0)\text{M}$ )，式中M方便地选自钠和钾。

其它可用的适合的阴离子表面活性剂有烷基酯磺酸盐表面活性

剂，包括按照 “The Journal of the American Oil Chemists Society”，  
52(1975), 323-329页中所述的用气体SO<sub>3</sub>磺化的线型的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>羧酸(即脂肪酸)的酯。适合的原料将包括天然脂肪物质如衍生于牛脂、棕榈油等的物质。

5 优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂(特别是对于洗衣用途来说)包括下面结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂:



10 式中R<sup>3</sup>是一个C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烃基、优选为一个烷基或其组合，R<sup>4</sup>是一个C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烃基、优选为一个烷基或其组合，M是一个与所述烷基酯磺酸盐形成一种水溶性盐的阳离子。适合的成盐阳离子包括金属诸如钠、钾和锂以及取代或未取代的铵阳离子。优选R<sup>3</sup>是C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>烷基，以及R<sup>4</sup>是甲基、  
15 乙基或异丙基。特别优选的是甲基酯磺酸盐，其中R<sup>3</sup>是C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>烷基。

其它可用于去污目的的阴离子表面活性剂也可包括在本发明的洗衣用洗涤剂组合物中。它们可能包括肥皂的盐(包括例如钠、钾、铵和取代铵盐诸如一、二和三乙醇胺盐)、C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>伯或仲链烷磺酸盐、C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>烯烃磺酸盐、通过例如在英国专利说明书1082179中所述的碱土金属柠檬酸盐的热解产物的磺化制备的磺化的多元羧酸、C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>烷基聚乙二醇醚硫酸盐(包括多达10摩尔的环氧乙烷)、烷基甘油磺酸盐、脂肪酰甘油磺酸盐、脂肪油酰甘油硫酸盐、烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐、链烷磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、烷基琥珀酰胺酸盐和烷基磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸盐的单酯(特别是饱和及不饱和的C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>单酯)和磺基琥珀酸盐的二酯(特别是饱和及不饱和的C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>二酯)、烷基多糖的硫酸盐诸如  
20 烷基聚葡萄糖苷的硫酸盐(非离子未硫酸化的化合物在下面叙述)和诸如式RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-CH<sub>2</sub>COO-M<sup>-</sup>的烷基多乙氧基羧酸盐(式中R是一个C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>烷基，k是一个1-10的整数，M是一个可溶性的成盐阳离子)。树

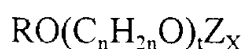
脂酸和氢化树脂酸也是适用的，诸如松香、氢化松香和存在于或衍生于松浆油的树脂酸和氢化树脂酸。在“Surface Active Agents and Detergents”(Vol.I and II by Schwartz, Perry and Berch)中叙述了其它的例子。在1975年12月30日授权给Laughlin等的美国专利3929678的23栏58行到29栏23行，也一般公开了各种各样的这类表面活性剂(该文献通过引用并入本文)。

当所述阴离子表面活性剂包括在本发明的洗涤剂组合物中时，其量一般为约1-约40%，优选约5-约25% (重量)。

一类可用于本发明的非离子表面活性剂是具一疏水部分的环氧乙烷的缩合物，它提供了具有范围为8-17，优选9.5-14，更优选12-14的平均亲水-亲油平衡(HLB)的表面活性剂。所述疏水(亲油)部分可以是脂族性或是芳族性的，与任何具体疏水基缩合的聚环氧乙烷基的长度可容易地调节而产生具有所需程度的亲水和疏水单元间平衡的水溶性化合物。

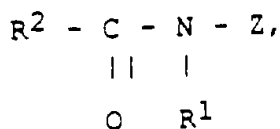
特别优选的这类非离子表面活性剂是每摩尔醇含有3-12摩尔环氧乙烷的C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>伯醇乙氧基化物，特别是每摩尔醇含有5-8摩尔环氧乙烷的C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>伯醇。

另一类非离子表面活性剂包括下列通式的烷基聚葡萄糖苷化合物：



式中Z是衍生于葡萄糖的部分；R是含有12-18个碳原子的饱和疏水烷基；t为0-10，n为2或3；x为1.3-4，所述化合物包括10%以下的未反应脂肪醇和50%以下的短链烷基聚葡萄糖苷。这种类型的化合物和其在洗涤剂方面的用途公开于EP-B 0070077、0075996和0094118中。

同样适用的非离子表面活性剂是具有下式的多羟基脂肪酰胺表面活性剂：



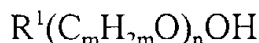
5 式中R<sup>1</sup>是H或R<sup>1</sup>是C<sub>1-4</sub>烷基、2-羟乙基、2-羟丙基或其混合物，R<sup>2</sup>是C<sub>5-31</sub>烷基，Z是具有一线性烷基链且至少3个羟基直接与所述链相连的多羟基或其烷氧化衍生物。优选R<sup>1</sup>是甲基，R<sup>2</sup>是一个直的C<sub>11-15</sub>烷基链或链烯基链诸如椰子烷基或其混合物，Z衍生于一种在还原胺化反应中的还原糖诸如葡萄糖、果糖、麦芽糖和乳糖。

#### 10 非水液体稀释剂

为了形成所述洗涤剂组合物的液相，可将前文所述的表面活性剂(混合物)与一种非水液体稀释剂诸如液体醇烷氧化物或一种非水的低极性有机溶剂混合。

#### 醇烷氧化物

15 适用于形成此中所述组合物的液体稀释剂的一种组分包括烷氧化脂肪醇物质。这类物质本身也是非离子表面活性剂。这类物质具有下列通式：



20 式中R<sup>1</sup>是C<sub>8-16</sub>烷基，m为2-4，n范围为约2-12。优选R<sup>1</sup>是一个含有约9-15个碳原子，更优选含有约10-14个碳原子的伯烷基或仲烷基。也优选所述烷氧化脂肪醇是每分子含有约2-12个环氧乙烷部分，更优选每分子含有约3-10个环氧乙烷部分的乙氧化物质。

25 所述液体稀释剂的烷氧化脂肪醇组分通常具有范围为约3-17的亲水-亲油平衡(HLB)。更优选这种物质的HLB范围为约6-15，最优选为约8-15。

可用作本文所述组合物的非水液体稀释剂的主要组分之一的脂肪醇烷氧化物的例子包括由12-15个碳原子的醇制备并且包含约7摩尔的环氧乙烷的那些脂肪醇的烷氧化物。这类物质由Shell

Chemical Company以商品名为Neodol 25-7和Neodol 23-6.5出售。其它有用的Neodols包括Neodol 1-5(即一种具有约5摩尔环氧乙烷且在其烷基链上平均11个碳原子的乙氧基化脂肪醇); Neodol 23-9(一种具有约9摩尔环氧乙烷的乙氧基化 $C_{12}$ - $C_{13}$ 伯醇)和Neodol 91-10(一种具有约10摩尔环氧乙烷的乙氧基化 $C_9$ - $C_{11}$ 伯醇)。这种类型的醇乙氧基化物也由Shell Chemical Company以Dobanol的商品名出售。Dobanol 91-5是一种具有平均5摩尔环氧乙烷的乙氧基化 $C_9$ - $C_{11}$ 脂肪醇, Dobanol 25-7是一种每摩尔脂肪醇具有平均7摩尔环氧乙烷的乙氧基化 $C_{12}$ - $C_{15}$ 脂肪醇。

其它适用的乙氧基化醇的例子包括Tergitol 15-S-7和Tergitol 15-S-9, 两者均是由Union Carbide Corporation销售的线性仲醇乙氧基化物。前者是具7摩尔环氧乙烷的 $C_{11}$ - $C_{15}$ 线性仲醇的混合乙氧基化产物, 后者是一种类似产物, 但具有9摩尔供反应的环氧乙烷。

其它类型的可用于本发明的组合物中的醇乙氧基化物为较高分子量的非离子表面活性剂诸如Neodol 45-11, 它们是类似的较高级脂肪醇的环氧乙烷缩合产物, 所述的较高级脂肪醇具有14-15个碳原子, 每摩尔环氧乙烷基的数量约为11。这类产物也已经由Shell Chemical Company销售。

在此中的非水组合物中用作液体稀释剂的一部分的醇烷氧基化物组分一般为所述组合物重量的约1-60%。所述醇烷氧基化物组分更优选构成此中所述组合物重量的约5-40%。最优选所述醇烷氧基化物组分构成此中所述洗涤剂组合物重量的约10-25%。

#### 非水低极性有机溶剂

可构成此中所述洗涤剂组合物一部分的液体稀释剂的另一种组分包括非水、低极性有机溶剂。此中所用的术语“溶剂”是指所述组合物液相的非表面活性载体或稀释剂部分。尽管此中所述组合物的一些基本组分和/或任选组分可确实溶解于含“溶剂”的相中, 但是其它组分将会以分散于含“溶剂”相中的颗粒物的形式存在。因此所用术语“溶剂”并不意味着要求溶剂物质真正能够溶解加入其中的所有洗

涤剂组合物组分。

被作为此中溶剂的非水有机物质是那些低极性的液体。对于本发明的目的来说,“低极性”液体是那些极少有可能(如果有可能的化)溶解用于此中所述组合物的优选类型的颗粒物(即过氧漂白剂、过硼酸钠或过碳酸钠)之一的液体。因此不应使用较高极性的溶剂如乙醇。可用于此中所述非水液体洗涤剂组合物中的适合类型的低极性溶剂实际包括亚烷二醇单较低级烷基醚、低分子量聚乙二醇、较低分子量的甲酯和酰胺等。

供此中所用的一种优选类型的非水低极性溶剂包括一-、二-、三-或四- $C_2$ - $C_3$ 亚烷二醇单 $C_2$ - $C_6$ 烷基醚。这类化合物的具体例子包括二甘醇单丁基醚、四甘醇单丁基醚、一缩二丙二醇单乙基醚和一缩二丙二醇单丁基醚。二甘醇单丁基醚和一缩二丙二醇单乙基醚是特别优选的。这种类型的化合物已经被商品化,其商品名为Dowanol、Carbitol和Cellosolve。

此中有用的另外优选类型的非水、低极性有机溶剂包括较低分子量聚乙二醇(PEGs)。这种物质具有至少约150的分子量。分子量范围为约200-600的PEGs是最优选的。

非极性、非水溶剂的又一种优选类型包括较低分子量的甲酯。这类物质具有通式 $R^1-C(O)-OCH_3$ , 式中 $R^1$ 范围为1到约18。适用的较低分子量甲酯的例子包括乙酸甲酯、丙酸甲酯、辛酸甲酯和十二酸甲酯。

所用的非水、低极性有机溶剂当然是应该能与用于此中的液体洗涤剂组合物中的其它组分如漂白剂和/或活性剂配伍并且不起反应。这种溶剂组分的常规用量为所述组合物重量的约1-60%, 更优选非水、低极性有机溶剂占组合物重量的约5-40%, 最优选占组合物重量的约10-25%。

#### 液体稀释剂浓度

与表面活性剂混合物的浓度一样,在此中所述的组合物中液体稀释剂总量将取决于组合物其它组分的类型和用量以及取决于所需的组

合物性质。一般来说，液体稀释剂将占此中所述组合物重量的约20-95%。更优选液体稀释剂占所述组合物重量的约50-70%。

### 固相

5 此中的非水洗涤剂组合物可进一步包括一个分散和悬浮在液相内的颗粒物的固相。一般来说，这种颗粒物的粒径为约0.1-1500微米。更优选这种颗粒物的粒径为约5-500微米。

此中所用的颗粒物包括一种或多种粒状洗涤剂组合物组分，其实际不溶于所述组合物的非水液相。可用类型的颗粒物详细说明如下：

### 具任选漂白活性剂的过氧漂白剂

10 用于形成此中所述的洗涤剂组合物固相的最优选类型的颗粒物包括过氧漂白剂颗粒。性质上这种过氧漂白剂可以是有机或无机的。无机过氧漂白剂通常与漂白活性剂一起使用。

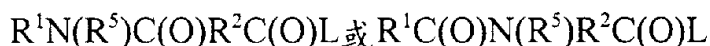
15 有用的有机过氧漂白剂包括过羧酸漂白剂及其盐。这类漂白剂的适合例子包括一过氧邻苯二甲酸镁六水合物、间氯过苯甲酸的镁盐、4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸和二过氧十二烷双酸。这类漂白剂公开于1984年11月20日授权的Hartman的美国专利4483781、1985年2月20日公开的Banks等人的欧洲专利申请EP-A-133354和1983年11月1日授权的Chung等人的美国专利4412934中。非常优选的漂白剂也包括如在1987年1月6日授权给Burns等人的美国专利4634551中所述的6-壬基氨基-6-氧代过氧己酸(NAPAA)。

20 无机过氧漂白剂也可以以颗粒物形式用于此中的洗涤剂组合物中。事实上无机漂白剂是所优选的。这类无机过氧化合物包括碱金属过硼酸盐和过碳酸盐物质，最优选过碳酸盐。例如可使用过硼酸钠(例如一或四水合物)。适用的无机漂白剂也可包括钠或钾的碳酸盐过氧化水合物和等价的“过碳酸盐”漂白剂、焦磷酸钠过氧化水合物、脲过氧化水合物和过氧化钠。过硫酸盐漂白剂(如由DuPont工业化生产的OXONE)也可使用。通常无机过氧漂白剂上涂覆着硅酸盐、硼酸盐、硫酸盐或水溶性表面活性剂。例如，涂覆的过碳酸盐颗粒物可从不同

的供应商诸如FMC、Solvay Interlox、Tokai Denka和Degussa处购买。

无机过氧漂白剂如过硼酸盐和过碳酸盐等优选与漂白活性剂混合使用，即就地在与漂白活性剂相应的过氧酸水溶液中制备(即在使用此中的组合物进行织物洗涤和/或漂白当中制备)。活性剂的各种非限定性实例公开于1990年4月10日授权给Mao等人的美国专利4915854和1983年11月1日授权给Chung等人的美国专利4412934中。壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)和四乙酰乙二胺(TAED)活性剂是其中的典型。也可使用其混合物。对于此中可用的其它典型的漂白剂和活性剂也可参见前文所述的US 4634551。

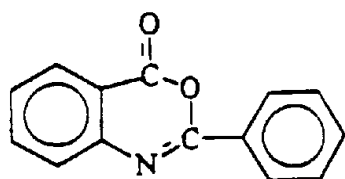
其它可用的衍生于酰氨基的漂白活性剂是具有下式的物质：



式中 $R^1$ 是一个含有约6-约12个碳原子的烷基， $R^2$ 是一个含有1-约6个碳原子的亚烷基， $R^5$ 是H或含有约1-约10个碳原子的烷基、芳基或烷芳基，L是任何适合的离去基团。离去基团是作为全水解(perhydrolysis)阴离子在漂白活性剂上的亲核反应的结果而从漂白活性剂上被取代的任何基团。

优选的上式的漂白活性剂的例子包括如在前文所述的美国专利4634551中所述的(6-辛酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐、(6-壬酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐、(6-癸酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐和其混合物。这类混合物此中被表征为(6- $C_8 - C_{10}$ 烷酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐。

另一类有用的漂白活性剂包括通过引用并入本文的1990年10月30日授权的Hodge等人的美国专利4966723中公开的苯并噁嗪型的活性剂。一种非常优选的苯并噁嗪型的活性剂是：





硫酸盐阴离子表面活性剂。这种表面活性剂是那些通过较高级的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>脂肪醇的硫酸化作用生产的表面活性剂。

常规的伯烷基硫酸盐表面活性剂具有下面的通式:



5 其中R一般是直链或支链的线性C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烃基, M是水加溶阳离子。优选R是一个C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>烷基以及M是碱金属。最优选R为约C<sub>12</sub>以及M是钠。

常规的仲烷基硫酸盐也可用作此中所述组合物的固相的主要阴离子表面活性剂组分。常规的仲烷基硫酸盐表面活性剂是那些具有沿着所述分子的烃基“主链”随机分布的硫酸盐部分的物质。这类物质可由下面结构式表示:



式中m和n是2或更大的整数并且m+n之和一般为约9-15, M为水加溶阳离子。

如果辅助阴离子表面活性剂诸如烷基硫酸盐被用作所必需颗粒物的全部或部分, 那么它将占组合物重量的约1-10%, 更优选占组合物重量的约1-5%。制备用作所述颗粒物全部或部分的烷基硫酸盐并将其加到此中所述的组合物中, 所述组合物已与可构成主要用作此中部分所述液相的烷基醚硫酸盐表面活性剂组分的一部分的未烷氧基化烷基硫酸盐物质分离。

#### 20 有机增效助剂

另一种可悬浮在此中所述非水、液体洗涤剂组合物中的颗粒物的可能类型包括用于抵销此中的组合物用于洗衣/漂白当中遇到的钙或其它离子以及水硬度的影响的有机洗涤增效助剂。这类物质的例子包括碱金属、柠檬酸盐、琥珀酸盐、丙二酸盐、脂肪酸、羧甲基琥珀酸盐、羧酸盐、聚羧酸盐和聚乙酰羧酸盐。具体例子包括氧代二琥珀酸、25 苯六甲酸、苯多甲酸和柠檬酸的钠、钾、锂盐。其它例子包括有机磷酸酯型多价整合剂诸如Monsanto出售的商品名为Dequest的物质和链烷羟基膦酸酯。柠檬酸盐是非常优选的。

其它适合的有机增效助剂包括已知具有增效助剂性质的较高分子量的聚合物和共聚物。例如，这种物质包括适用的聚丙烯酸、聚马来酸和聚丙烯酸/聚马来酸共聚物和其盐诸如BASF出售的商标为Sokalan的物质。

5       另外的有机增效助剂的适合类型包括较高级脂肪酸的水溶性盐即“肥皂”。它们包括碱金属皂诸如含有约8-约24个碳原子，优选含有约12-约18个碳原子的较高级脂肪酸的钠、钾、铵和链烷醇铵盐。肥皂可通过脂肪和油的直接皂化来制备，或可通过游离脂肪酸的中和来制备。特别有用的是衍生于椰子油和牛脂的脂肪酸的混合物的钠盐和  
10       钾盐即牛脂钠皂或牛脂钾皂和椰子油钠皂或椰子油钾皂。

如果不溶性有机洗涤剂增效助剂用作所必需颗粒物的全部或部分，那么它们一般占此中所述组合物重量的约1-20%。更优选这种增效助剂占组合物重量的约4-10%。

#### 无机碱性物料

15       可悬浮于此中所述非水、液体洗涤剂组合物中的另一种可能的颗粒类型可能包括用于使由这种组合物形成的水洗溶液通常为碱性的物质。这类物质也可以用作洗涤增效助剂(即作为用于抵消水硬度对洗涤效果的负面影响的物质)，或也可不用作洗涤增效助剂。

20       适合的碱性物料的例子包括水溶性碱金属碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、硅酸盐(silicate)和硅酸盐(metasilicate)。尽管由于生态方面的原因不优选使用水溶性磷酸盐，但其仍可用作碱性物料。它们包括碱金属焦磷酸盐、正磷酸盐、多磷酸盐和膦酸盐。在所有这些碱性物料中，碱金属碳酸盐诸如碳酸钠是最优选的。

25       所述碱性物料如果是可水合的盐的形式，那么它们也可在此中的非水液体洗涤剂组合物中用作干燥剂。也作为干燥剂的碱性物料的存在可提供使易被水失活的那些组合物组分诸如过氧漂白剂化学稳定的益处。

如果所述碱性物料被用作全部或部分的颗粒物组分，那么它一般

占此中组合物重量的约1-15%。更优选所述碱性物料可占组合物重量的约2-10%。尽管这类物质是水溶性的，但是其一般不溶于此中的非水洗涤剂组合物中。因此这类物质一般以单独微粒的形式分散于非水液相中。

#### 5        任选的组合物组分

除了前文所述的组合物液相和固相组分外，此中的洗涤剂组合物也可并优选含有各种任选组分。这种任选组分既可以是液体形式也可以是固体形式。所述任选组分既可以溶解于液相中也可以以细粒或微滴的形式分散于液相内。一些可任选用于此中的组合物中的物质更详细地说明如下：

#### 10       任选的无机洗涤剂助剂

此中的洗涤剂组合物也可任选包含也用作碱性物料的前文所列助剂以外的一种或多种类型的无机洗涤剂助剂。这种任选的无机助剂可包括例如铝硅酸盐诸如沸石。铝硅酸盐沸石和其作为洗涤剂助剂的用途在1986年8月12日授权的Corkill等人的美国专利4605509中有更全面地讨论，该专利公开的内容通过引用并入本文。同样晶状多层硅酸盐诸如在这个‘509美国专利中讨论的晶状多层硅酸盐也适合用于此中的洗涤剂组合物中。如果使用任选的无机洗涤剂助剂，其可占此中组合物重量的约2-15%。

#### 20       任选的酶

此中的洗涤剂组合物也可任选地包含一种或多种类型的洗涤剂用酶。这种酶可包括蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶和脂酶。这类物质在本领域是已知的并已经商品化。它们可以以悬浮液、“marumes”或“颗粒”的形式混入到此中的非水液体洗涤剂组合物中。另一种适合的酶类型包括酶在非离子表面活性剂中的酶的淤浆形式的酶类型。这种形式的酶已经例如被Novo Nordisk以“LDP”的商品名商品化。

以常规的酶粒形式加入到此中的组合物中的酶特别优选在这里使用。这种酶粒一般的粒径范围为约100-1000微米，更优选约200-800

微米并且悬浮到整个组合物的非水液相中。与其它的酶形式相比，根据酶活性保留时间已经发现在本发明的组合物中的酶粒显示出特别需要的酶稳定性。因此使用酶粒的组合物不必含有常规的酶稳定剂诸如当将酶混入到含水液体洗涤剂时必须经常使用的酶稳定剂。

5 如果使用酶，那么其一般以足以提供每克组合物高达约10 mg，更常为约0.01-约5 mg活性酶的水平混入到在此所述非水液体组合物中。换句话说，此中的非水液体洗涤剂组合物一般含有约0.001-5%，优选约0.01-1%(重量)的商品酶制剂。例如在这种商品制剂中的蛋白酶水平通常足以达到提供每克组合物0.005-0.1 Anson单位(AU)活性的水平。

#### 10 任选的螯合剂

此中的洗涤剂组合物也可任选包含用于螯合在此中所述的非水洗涤剂组合物内的金属离子如铁和/或锰的螯合剂。这种螯合剂因此用于与组合物中的金属杂质形成配合物，否则这些金属杂质易使组合物组分诸如过氧漂白剂失活。有用的螯合剂可包括氨基酸盐、磷酸盐、15 氨基磷酸盐、多官能取代的芳香螯合剂和其混合物。

可用作任选的螯合剂的氨基酸盐包括乙二胺四乙酸盐、N-羟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、二亚乙基三胺五乙酸盐、乙二胺二琥珀酸盐和乙醇二甘氨酸。20 优选这些物质的碱金属盐。

当在洗涤剂组合物中容许至少有低水平的总磷时，氨基磷酸盐也适合在本发明的组合物中用作螯合剂并且包括称为DEQUEST的乙二胺四(亚甲基磷酸盐)。这些氨基磷酸盐最好不含有约6个碳原子以上的烷基或链烯基。

25 优选的螯合剂包括羟乙基二膦酸(HEDP)、二亚乙基三胺五乙酸盐(DTPA)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)和二吡啶甲酸(DPA)和其盐。所述螯合剂当然也可以在此中的组合物用于织物洗涤/漂白时用作洗涤助剂。如果使用所述螯合剂，它们可占此中所述组合物重量的约0.1-4%。

更优选所述螯合剂占此中所述洗涤剂组合物重量的约0.2-2%。

任选的增稠剂、粘度控制剂和/或分散剂

5 此中所述的洗涤剂组合物也可任选地包含一种用于增强所述组合物维持其固体颗粒组分在悬浮液中的能力的聚合物。因此这类物质可用作增稠剂、粘度控制剂和/或分散剂。这类物质通常是聚合的多羧酸盐但可包括其它的聚合物诸如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚胺衍生物诸如季铵化、乙氧基化六亚甲基二胺。

10 聚合的多羧酸盐物质可通过适合的不饱和单体(优选以其酸形式)的聚合或共聚来制备。可聚合形成适用的聚合多羧酸盐的不饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸(或马来酐)、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸和亚甲基丙二酸。不含羧酸盐基的单体链段诸如乙烯基甲基醚、苯乙烯和乙烯等在聚合多羧酸盐中的存在是适宜的,只要这类链段不超过所述聚合物重量的约40%即可。

15 特别适用的聚合多羧酸盐可用丙烯酸制得。这类此中可用的基于丙烯酸的聚合物是聚丙烯酸的水溶性盐。这种酸形式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。这种丙烯酸聚合物的水溶性盐可包括例如碱金属盐。这种类型的可溶聚合物是已知的物质。这种类型的聚丙烯酸盐在洗涤剂组合物中的用途已经公开于如1967年3月7日授权的Deihl的美国专利3308067  
20 中。这类物质也可履行助剂的功能。

使用时,所述任选的增稠剂、粘度控制剂和/或分散剂在此中所述组合物中的存在量应为其重量的约0.1-4%。更优选这类物质占此中所述洗涤剂组合物重量的约0.5-2%。

任选的增白剂、抑泡剂和/或香料

25 此中的洗涤剂组合物也可任选地包含常规的增白剂、抑泡剂、硅油、漂白催化剂和/或香料物质。这类增白剂、抑泡剂、硅油、漂白催化剂和香料当然必须能与在非水环境中的其它组合物组分相容且不起反应。增白剂、抑泡剂和/或香料存在时,其一般占此中所述组合物重

量的约0.01-2%。

适用的漂白催化剂包括公开于US 5246621、US 5244594、US 5114606和US 5114611中的锰基配合物。

#### 组合物形式

5 本发明的含颗粒物液体洗涤剂组合物在性质上实际是非水(或无水)的。尽管很少量水可能作为主组分或任选组分的杂质混入到这种组合物中,但是含水量在任何时候均不应超过此中所述组合物重量的约5%。更优选此中所述非水洗涤剂组合物中的含水量少于约1%(重量)。

此中所述的含颗粒物非水洗涤剂组合物是一种液体形式。

#### 组合物制备和使用

10 此中的非水液体洗涤剂组合物可通过下列方法来制备:首先形成含所述表面活性剂的非水液相,然后通过以任何方便的顺序将另外的颗粒物组分加入到该相中,以及通过将所得到的组分混合物混合例如搅拌而形成此中所述的相稳定组合物。在一典型的制备这种组合物的方法中,主要组分和某些优先任选的组分以一特定顺序并在特定条件

15 下混合。

在一优选制备方法的第一步中,先制备用于形成含所述表面活性剂的液相的含阴离子表面活性剂粉末。这个制备步骤包括含40-50%的一种或多种线型C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>烷基苯磺酸的碱金属盐和3-15%的一种或多种

20 稀释用的非表面活性剂盐的水淤浆的形成。在接着的步骤中,将这种淤浆干燥到所需程度而形成含少于5%(重量)残留水的固体物。

制备成含这种固体阴离子表面活性剂的材料后,可将这种材料与一种或多种非水有机溶剂混合而形成此中所述洗涤剂组合物的含所述表面活性剂的液相。这可通过将在前述预制备步骤中制成的含阴离子

25 表面活性剂材料还原成粉状形式并通过将这种粉状材料在搅拌下与一种含有一种或多种非水有机溶剂(如前文所述的表面活性剂或非表面活性剂或两者均有)的液体介质混合来完成。这种混合在足以在整个非水有机液体形成完全混合的所述LAS/盐物质的分散体的搅拌条件下

进行。

在接着的工艺步骤中，将这样制得的非水液态分散体在足以提供此中所述洗涤剂组合物的结构性的、含表面活性剂的液相的条件下研磨或高剪切搅拌。这种研磨或高剪切搅拌条件一般包括将温度维持在20-50℃之间。这种混合物的研磨和高剪切搅拌将一般使所述结构性液相的屈服值提高到1-5 Pa范围内。

在LAS/盐共干燥物在非水液体中的分散体形成后，在这种分散体被研磨或搅拌来提高其屈服值之前或之后，可加入用于此中所述洗涤剂组合物中的另外的颗粒物质。在高剪切搅拌下可加入的这类组分包括任何任选的表面活性剂颗粒物，可加入基本上所有的有机增效助剂颗粒物诸如柠檬酸盐和/或脂肪酸、和/或碱性物料如碳酸钠，同时持续保持这种组合物组分的混合物在剪切搅拌下。持续搅拌所述混合物，如果需要，可增加这种搅拌而使其形成不溶固相颗粒物在所述液相内的均匀分散体。

在第二个处理步骤中，将漂白剂前体颗粒物与在第一混合步骤中获得的磨细的悬浮体混合。然后将这种混合物湿磨，从而使漂白剂前体的平均粒径小于600微米，优选50-500微米，最优选100-400微米。然后将其它化合物诸如漂白化合物加入到所得到的混合物中。

在前述的固体物质的一部分或全部均加入到这种搅拌的混合物中后，可将非常优选的过氧漂白剂的颗粒物加入该组合物中，同时维持混合物的剪切搅拌。到最后加入过氧漂白剂，或在所有或大部分其它组分加入后，特别是在碱性物料颗粒加入后，可真正达到到所需的过氧漂白的稳定益处。如果加入酶粒，那么优选将它们最后加入到非水液体基质中。

作为最后的步骤，在加入所有的颗粒物质后，混合物的搅拌持续到足以形成具有所必需的粘度、屈服值和相稳定性的组合物的一段时间。通常这包括搅拌约1-30分钟。

在按照前述方法将固体组分加入到非水液体的过程中，维持这些

固体物质的游离、未结合的水分含量在一定限度下是有益的。在这些固体物中的游离水含量通常达到0.8%或以上。通过降低游离水含量,例如通过将固体颗粒物在混合到洗涤剂组合物基质中前通过流化床干燥到游离水分为0.5%或以下的水平,可使制得的组合物的稳定性显著提高。

按前文所述制得的本发明的组合物可用于形成用于织物的洗涤和漂白的水洗溶液。一般来说,有效量的这种组合物被加入到水中(优选在常规的织物自动洗衣机中)而形成所述洗涤/漂白水溶液。然后将这样形成的洗涤/漂白水溶液(优选在搅拌下)与待洗涤和待漂白的织物接触。

加入到水中形成洗涤/漂白水溶液的此中所述液体洗涤剂组合物的有效量可包括足以在水溶液中形成约500-7000 ppm组合物的量。更优选在洗涤/漂白水溶液中提供约800-5000 ppm的此中所述洗涤剂组合物。

下列实施例说明本发明的非水液体洗涤剂组合物的制备和性能上的优点。但是,该实施例并不意味着构成对本发明范围的限制或限定。

### 实施例I

#### 非水液体洗涤剂组合物的制备

1) 将丁氧基-丙氧基-丙醇(BPP)和一种C<sub>12-16</sub>EO(5)乙氧基化醇非离子表面活性剂(Genapol 24/50)在带桨式高速搅拌机的混合罐中短时间(1-5分钟)混合使之成为单相。

2) 将NaLAS加入到混合罐中的BPP/Genapol溶液中使NaLAS部分溶解。混合时间约为一小时。将所述罐用氮气覆盖以免吸收空气中的水分。

3) 如果需要,将液体基料(LAS/BPP/NI)泵入鼓中。每个鼓中加入相当于液体基料净重10%的分子筛(3A型,4-8目)。用单桨叶轮混合器和转鼓技术将分子筛混入液体基料中。将混合在氮气覆盖下进行以免从

空气吸收水分。总混合时间为2小时，之后液体基料中0.1-0.4%的水分被去除。使液体基料通过一个20-30目筛滤除分子筛。并将液体基料送回混合罐中。

4) 制备加入到所述组合物中的另外的固体组分，这类固体组分包括下列物质：

碳酸钠(粒径100微米)

无水柠檬酸钠

马来酸-丙烯酸共聚物(BASF Sokolan)

增白剂(Tinopal PLC)

羟亚乙基二膦酸四钠盐(HEDP)

二亚乙基三胺五亚甲基膦酸钠。

将这些均可磨细的固体物加入到混合罐中与液体基料混合直到均匀。其时间距最后的粉末加入为大约1小时。加入这些粉末后，将所述罐用氮气覆盖。这些粉末加入的顺序并不重要。

6) 将这批物料一次性泵过一个Fryma胶体磨，所述胶体磨是一个简单的转子-定子结构，其中一个高速转子在一个定子内转动，产生一个高剪切区。这降低了所有固体物的粒径。导致了屈服值(即结构性)的提高。冷却后将该批物料重新装入到混合罐中。

7) 在第二个混合步骤中，将漂白剂前体颗粒物与来自第一混合步骤的磨细悬浮体混合。然后将这种混合物进行湿磨而使所述漂白剂前体的平均粒径小于600微米，优选50-500微米，最优选100-400微米。

8) 在第一处理步骤后，可加入其它的固体物，所述固体物包括下列物质：

过碳酸钠(400-600微米)

蛋白酶、纤维素酶和淀粉酶酶粒(400-800微米)

二氧化钛颗粒(5微米)

然后将这些非可磨固体物质加入到混合罐中，接着加入液体组分(香料和硅氧烷基的抑泡剂)。然后将该批物料混合一小时(在氮气覆盖

下)。获得的组合物具有表I所列的配方。

表I

含漂白剂的非水液体洗涤剂组合物

| 组分                        | 活性物%(重量) |
|---------------------------|----------|
| *LAS 钠盐                   | 21.7     |
| C12-16E O=5 醇乙氧基化物        | 18.98    |
| BPP                       | 18.98    |
| 柠檬酸钠                      | 1.42     |
| [4-[N-壬酰基-6-氨基己酰氧]苯磺酸]钠盐  | 7.34     |
| 二亚乙基三胺                    | 0.90     |
| 五亚甲基磷酸钠盐                  |          |
| 甲基季铵化多乙氧基化六亚甲基二胺的<br>氯化物盐 | 0.95     |
| 碳酸钠                       | 3        |
| 马来酸-丙烯酸共聚物                | 3.32     |
| HEDP 钠盐                   | 0.90     |
| 蛋白酶粒                      | 0.40     |
| 淀粉酶粒                      | 0.84     |
| 纤维素酶粒                     | 0.5      |
| 过碳酸钠                      | 18.89    |
| 抑泡剂                       | 0.35     |
| 香料                        | 0.46     |
| 二氧化钛                      | 0.5      |
| 增白剂                       | 0.14     |
| 其余物质到                     | 100.00%  |

得到的表I组合物是一种稳定、可灌注的非水高效液体洗衣用洗涤

剂，当用于常规织物的洗涤作业中时，它可提供优良的去污渍和污垢效能。

\*LAS:衍生于萘满含量低于5 % 的烷基苯的烷基苯磺酸钠盐。