

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 3/12

C11D 11/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99816624.3

[43] 公开日 2002 年 5 月 22 日

[11] 公开号 CN 1350574A

[22] 申请日 1999.3.9 [21] 申请号 99816624.3

[86] 国际申请 PCT/US99/05065 1999.3.9

[87] 国际公布 WO00/53710 英 2000.9.14

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.6

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 P·R·布罗哈姆 G·布尔格斯

R·T·哈特肖恩

E·J·潘彻里

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 45 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 洗涤剂组合物

[57] 摘要

公开了一种特别适合于洗衣应用的洗涤剂组合物,其含有低吸收性的沸石,该沸石具有邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值大于或等于 68g/100g,其粒度为 15 微米或低于 15 微米,其粒度分布是不大于 0.09% 重量的颗粒具有大于 45 微米的粒度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种洗涤剂组合物，其包含沸石，特征在于沸石具有如本文定义的邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收值至少为 68g/100g，至少 99% 重量沸石具有 15 微米或低于 15 微米的粒度 (按本文规定测定的)，和
5 不超过 0.09% 重量的沸石具有大于 45 微米的粒度 (按本文规定测定的)。

2. 根据权利要求 1 的洗涤剂组合物，其中不超过 0.05% 重量的沸石具有大于 45 μm 粒度。

3. 根据权利要求 2 的洗涤剂组合物，其中不超过 0.01% 重量的
10 沸石具有大于 45 μm 粒度。

4. 根据上述任一权利要求的洗涤剂组合物，其中沸石具有的粒度是使得 99% 重量沸石具有 0.1 μm 或大于 0.1 μm 的粒度。

5. 根据上述任一权利要求的洗涤剂组合物，其中沸石处在与预制的洗涤剂组合物或其组分的混合物中。

6. 根据上述任一权利要求的洗涤剂组合物，其还包含过碳酸盐
15 化合物。

7. 根据上述任一权利要求的洗涤剂组合物，其还包含软化织物的粘土。

8. 根据上述任一权利要求的洗涤剂组合物，其中沸石是作为预
20 制颗粒的一部分存在，该预制的颗粒还包含至少 5% 重量阴离子表面活性剂。

9. 根据权利要求 8 的洗涤剂组合物，其中阴离子表面活性剂具有 Kraft 点低于 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

10. 根据上述任一权利要求的洗涤剂组合物，其中沸石是沸石 A
25 或沸石 X。

11. 根据上述任一权利要求的洗涤剂组合物，其中沸石是沸石 A。

12. 一种制备洗涤剂组合物的方法，其中沸石具有 DBP 值至少为 68g/100g 和具有这样的粒度分布，即至少 99% 重量具有 15 微米或低
30 于 15 微米的粒度，和低于 1% 重量的沸石具有大于 45 微米的粒度，将其与其他洗涤剂组分混合制得附聚物或挤出物。

13. 一种制备洗涤剂组合物的方法，其中沸石具有 DBP 值至少为

68g/100g 和具有这样的粒度分布,即至少 99% 重量沸石具有 15 微米或低于 15 微米的粒度,将其通过分粒筛分粒,除去基本上所有粒度大于 45 μm 的沸石颗粒,将余下的的沸石与其他洗涤剂组分在第二步骤中混合。

- 5 14. 沸石在洗涤剂组合物中用于减少织物残留物的用途,该沸石具有这样的粒度分布,即至少 99% 重量具有 15 微米或低于 15 微米的粒度,和低于 1% 重量的沸石具有大于 45 微米的粒度,和 DBP 吸收值至少为 68。

说明书

洗涤剂组合物

发明领域

5 本发明涉及洗涤剂，特别是洗衣洗涤剂。更具体地，本发明涉及固体洗涤剂，例如粒状或片状洗涤剂。

发明背景

10 洗涤剂组合物，特别是用作洗衣洗涤剂的那些是已知的。与洗涤剂产品，特别是固体洗涤剂产品有关的问题是它们不完全溶解或胶凝，这能导致洗涤剂残留在给料室中或残留在洗涤过程中，这可导致未溶解的产品夹带在织物上。这是不理想的，因为这种残留物在织物上是可见的，甚至在干燥后。最近，洗涤剂工业朝着具有高含量活性组分的高堆密度粒状组合物方向发展，例如具有堆密度 550g/l 或甚至 600g/l 或更高的粒状洗涤剂组合物，由此加剧了此问题。

15 已知水硬离子不利于例如通过与某些污垢组分相互作用的表面活性剂清洗体系和洗涤剂清洗体系的效力。洗涤剂配方师通过向洗涤剂组合物中掺入助洗剂体系解决该问题，所述助洗剂体系整合水硬离子，由此保证表面活性剂体系最大的清洗性能。磷酸盐助洗剂体系是非常有效的，然而出于与它们使用相关的环境的考虑，替代物助洗剂
20 诸如沸石已众所周知并广泛使用。沸石具有有效的助洗性质并自从 1970 年代就成功地掺入洗涤剂组合物中。

然而，沸石助洗剂基本上是水不溶性的，并且沸石的性质、它如何加工、它与其他去污组分诸如表面活性剂、碳酸盐和硅酸盐等相互作用，这些可加剧洗涤剂组合物残留物在织物上沉积的问题。

25 在洗涤剂中使用沸石助洗剂有许多披露。例如，US4000094、US4264464，JP08/283799，W096/21717 都公开了这种洗涤剂组合物，规定了沸石优选的平均粒度。W097/34980 涉及提供沸石颗粒，其减少了织物残留物 and 提高了载液能力。为了达到这种效果，该专利申请描述了改性的沸石粉末，其中碱金属硅酸盐沉积在具有重均粒度 (50
30 % 重量沸石具有的粒度) 1-10 μ m 的沸石 P 上。

US4457854 讲授了由喷雾干燥沸石和碳酸盐的含水料浆制备的喷雾干燥基本球粒，然后将其与水溶性硅酸盐粉末和液体形式非离子洗

洗涤剂混合，产生易流动的洗涤剂。据说通过后添加含水碱金属硅酸盐，而不是向与沸石和碳酸盐的搅和混合物中掺入硅酸盐降低了织物残留物。本发明还公开了低于 $15\mu\text{m}$ 的优选的“平均极限沸石粒度”。

在实践中，尽管它们具有在以上讨论的参考文献中所列的平均粒度，但可商购的沸石具有宽粒度分布并含有较大粒度的沸石。这可能特别是高吸收性沸石的情况，这是因为这种沸石的加工条件。在洗涤剂组合物中需要使用高吸收性的结晶沸石，因为它们能携带高量的表面活性剂，同时保持良好的洗涤剂流动性。其可通过这样的方法制备，其中形成沸石晶体和在形成过程中，它们粘合在一起形成包含簇形晶体的具有良好吸收性的颗粒。这种制备方法较难控制，所以产生的沸石颗粒倾向于形状非常不规则并具有宽的粒度分布。

本发明人现发现选择特定粒径组合的吸收结晶沸石，当用于洗涤剂组合物，甚至使用这种不规则形状沸石晶体的洗涤剂组合物时，令人吃惊地改善了织物残留物性能。本发明人令人吃惊地发现单独基于平均粒度选择沸石不能产生此效果，但另外，存在较大颗粒是关键的，所以当选择特定粒径组合的沸石时，导致织物残留物明显降低。

发明概述

根据本发明，提供了一种包含沸石的洗涤剂组合物，其特征在于沸石具有邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收值至少为 $68\text{g}/100\text{g}$ (如本文定义) 和具有这样的粒度，使得至少 99% 重量沸石具有 $15\mu\text{m}$ 或低于 $15\mu\text{m}$ 的粒度，该粒度是通过下文定义的激光衍射方法测定，和不超过 0.09% 重量的沸石具有通过 Wet Sieve (湿筛分) 实验定义的 $45\mu\text{m}$ 粒度或高于 $45\mu\text{m}$ 。

在优选的洗涤剂组合物中，沸石具有这样的粒度，其中不超过 0.05% 重量，最优选不超过 0.01% 重量沸石具有 $45\mu\text{m}$ 或更大的粒度。

另外，优选，沸石的至少 99% 重量粒度是 $0.05\mu\text{m}$ 或大于 $0.05\mu\text{m}$ ，最优选 $0.1\mu\text{m}$ 或大于 $0.1\mu\text{m}$ 。尽管不希望受理论限制，本发明人相信使用其中至少 99% 重量具有 $0.05\mu\text{m}$ 粒度，优选大于 $0.1\mu\text{m}$ 或大于 $0.1\mu\text{m}$ 的沸石减少了织物残留物，因为较小粒度的沸石倾向被洗涤过程中的织物表面上的小纤维捕获，并然后可团聚在一起形成较大颗粒，这产生了陷在织物表面上的织物残留物。

根据本发明，还提供了沸石在洗涤剂组合物中用于减少织物残留物的用途，所述沸石具有如本文定义的 DBP 吸收值至少为 68g/100g 和具有这样的粒度，使得至少 99% 重量沸石具有 15 μ m 或低于 15 μ m 的粒度，该粒度是通过下文定义的激光衍射法测定，和不超过 0.09 % 重量的沸石具有通过 Wet Sieve 实验测定的大于 45 μ m 的粒度。

发明详述

沸石

使用 Wet Sieve 实验进行粒度测定，确定具有粒度大于 45 μ m 的沸石比例。根据 Wet Sieve 实验从对要被实验的一批沸石，对每种沸石样品进行两次以下实验，找出具有粒度大于 45 μ m 的沸石比例并计算两种样品的平均值。该平均值提供了所需的粒度比例。若这两种数值相差大于较大值的 10%，放弃该结果并重复该方法。

将 100g (+/-0.1g) 沸石样品放入具有 500ml 蒸馏水的 1000ml 烧杯中。搅拌烧杯中的液体，直至在烧杯底部不留有残留物。然后将烧杯中的物质倒到 45 微米孔隙筛 (200mm 直径标准黄铜筛或不锈钢筛) 上。不留有液体。然后将另外的蒸馏水倒入烧杯中，与任何剩下的残留物混合并将漂清水倒在筛上。然后进行该筛的漂清步骤：将筛子的托盘装上蒸馏水，筛子被放到托盘的上部。加入过量蒸馏水，直至水的水平面在网眼水平线以上大约 5-10mm。用温和的旋流作用洗涤残留物 2-3 分钟。然后移去筛子，检测在托盘中的水。若仍有一些混浊性，则弃掉水，重复筛子的漂清步骤。若水是透明的，将筛子放在 105 +/- 2 $^{\circ}$ C 的预热炉中 1 小时。然后从炉中取出筛子并使之冷却 10 分钟 +/- 1 分钟。然后使用黄铜丝刷刷掉残留物并收集在预称重的陪替氏培养皿中。尽可能快速地 (在 2-3 分钟内) 在天平上称重，精确到至少 2 个小数位，确定残留物的重量。残留物的重量 (g) 就是具有粒度大于 45 微米的沸石的百分数。

由于 Wet Sieve 实验测定了特定粒度的粒级，其不适合于测定沸石的粒度分布，以确定是否 99% 重量沸石具有 15 微米或低于 15 微米的粒度。因此，对于这种测定，使用激光衍射测量法。在该实验中，使用包含具有 Paradox 软件体系的 HELOS/KA 中心元件、QUIXEL 液体分散体系和 2mm CUVETTE 的 Sympatec 激光衍射仪。

将 500ml 蒸馏水放到超声浴中，并加入沸石样品。该液体在以

40KHz 频率操作的超声浴中保留 10 分钟, 在此时间内, 超声保证了各沸石颗粒基本上均匀分散。由超声浴中取出分散样品并慢慢加入在 QUIXEL 中的 1 升蒸馏水中, 直至软件表示达到了测定的最佳浓度。适合的浓度可以是例如 0.5g/l。

5 将 2mm CUVETTE 放到 QUIXEL 中, 使用 87.5 μ m 透镜经 10 秒钟进行含水分散液粒度分布的测定。该测定方法给出了具有粒度为 15 μ m 或低于 15 μ m 的样品的重量百分数。

为了测定沸石的 DBP 吸收值, 将邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) 自动滴定到在混合室中的预称重的沸石样品上。随着 DBP 的滴定, 使用扭矩流变仪记录混合和附聚的曲线, 直至饱和点。更具体地, 称重 25g 沸石样品, 精确到 2 个小数位, 然后放到 Brabender 吸收仪的混合室中, 基本上均匀分布。由 LEWA 泵将 DBP 送至混合室中, 所述 LEWA 泵预先校准以速度 2.4ml/分钟 (+/-0.2ml/分钟) 输送 DBP, 同时搅拌, 吸收仪的速度为 125rpm, 用 Brabender 图形记录仪记录混合过程中的扭矩。添加 DBP, 直至达到最大扭矩。再经过 20-30 秒钟, 保证已超过饱和点, 停止 Brabender 图形记录仪。

为了计算 DBP 值, 在最高扭矩值和基线之间的一半距离处画水平线。该水平线 A 经过峰。沿着线 A 测定峰的上斜度和下斜度之间的距离, 沿着线 A, 从峰的上和下斜度的等距离处画垂直线 B。根据下式, 用该线 B 确定 DBP 值: DBP 吸收值 (g/100g) = [(D/R) \times (V) \times (100)]/M, 其中 D=从实验开始到饱和时的距离 (mm)

R=图形记录纸的速度 (mm/分钟)

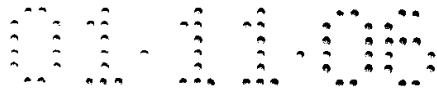
V=每分钟 DBP 输送的平均速度 (ml/分钟)

即 [在运行前 5 分钟内输送的 DBP (g) + 在运行后 5 分钟内输送的 DBP (g)] / 10

M=使用的样品的质量 (g)

优选的 DBP 值是至少 70g/100g, 或甚至至少 75 或 80g/100g。

用于本发明优选的沸石具有这样的粒度, 使得 99% 重量沸石具有粒度 0.05 μ m 或大于 0.05 μ m, 最优选 0.1 μ m 或大于 0.1 μ m。为了检测这种低粒度颗粒的比例, 这些颗粒可通过扫描电子显微镜测定, 使用如在 Computer Assisted Microscopy - 图像的测定和分析, John C. Russ; Plenum Press, NY 和 London 1990, 第 8 章第 221-265 页

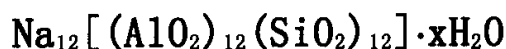


中讨论的数据的体视学整理。

为了得到所规定的沸石，可商购的材料可用任何常规方法分级，例如使用筛分得到适当的沸石粒级。本发明人发现这特别适用于保证在1吨的沸石样品中，满足权利要求中要求的粒度。这种沸石的大样品是特别适用的，因为它们足够大，它们的价值不会受设备变化的有害影响。

沸石是结晶硅铝酸盐。适合的硅铝酸盐沸石具有单元晶胞式 $Na_z[(AlO_2)_z(SiO_2)_y] \cdot xH_2O$ ，其中 z 和 y 至少为 6， z 与 y 的摩尔比为 1.0-0.5， x 至少为 5，优选 7.5-276，更优选 10-264。硅铝酸盐材料可为水合形式，优选是晶体，含有 10%-28%，优选 18%-22% 结合水。

硅铝酸盐沸石可为天然产物，但优选是合成得到的。合成结晶型铝硅酸盐离子交换物质可按沸石 A、沸石 B、沸石 P、沸石 X，沸石 HS 及其混合物购得。沸石 A 和 X 是优选的。特别优选的沸石 A 具有式：



其中 x 为 20-30，特别是 27。沸石 X 具有式： $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 276H_2O$ 。

沸石 MAP 助洗剂也适用于本发明。沸石 MAP 在 EP 384070A (Unilever) 中有述。其定义为具有硅与铝之比不大于 1.33，优选为 0.9-1.33，更优选 0.9-1.2 的沸石 P 型碱金属硅铝酸盐。特别令人感兴趣的是硅与铝之比不大于 1.15，更具体地是不大于 1.07 的沸石 MAP。

沸石可以低至 1% 重量 - 高至 99% 重量的含量存在于本发明洗涤剂组合物或其组分中。

一般，本发明洗涤剂组合物中的沸石含量至少为 2% 重量，或至少 5% 重量，或甚至至少 10% 或 20% 重量。一般，在洗涤剂组合物中，所规定的沸石含量不大于 80% 重量，或不大于 50% 重量，或甚至不大于 40% 重量。

所规定的沸石可以干添加的颗粒材料形式掺入洗涤剂组合物中，其可直接为规定的粒度或由规定粒度的沸石和粘合剂形成的较大颗粒例如 100-1500 微米。适合的粘合剂包括洗涤剂领域常规的其他



洗涤剂组分和粘合剂，例如基于马来酸和/或丙烯酸单体的聚合材料，聚亚烷基二醇例如 PEG 或水合盐或这种盐的酸，例如柠檬酸或碱金属硅酸盐或碱金属碳酸盐。在这种颗粒中，沸石占颗粒重量直至 99 % 重量，一般为干添加颗粒重量的至少 90 %。基于这种较大粒度沸石 5 的颗粒一般含有至少 60 % 重量沸石。

另外，所规定粒度的沸石与一种或多种其他洗涤剂组分例如其他助洗剂组分和/或表面活性剂经过洗涤剂加工步骤，形成颗粒洗涤剂。在这种情况下，含有规定沸石的颗粒洗涤剂组分，按该颗粒洗涤剂组分的重量计，一般含有高至 80 % 重量，或更通常高至 70 % 重量 10 或甚至高至 60 % 重量规定的沸石。在本发明优选的特征中，沸石是以包含阳离子表面活性剂的颗粒洗涤剂组合物形式存在。在本发明进一步优选的实施方案中，沸石是以包含阴离子表面活性剂或阴离子和阳离子表面活性剂的颗粒洗涤剂组合物形式存在。适合的阴离子表面活性剂描述在以下标题为表面活性剂的部分中，包括烷基苯磺酸盐。 15 特别优选的阴离子表面活性剂是具有 Kraft 温度为 45℃ 或低于 45℃，或 40℃ 或低于 40℃ 的那些。

根据本发明的一个实施方案，沸石通过喷雾干燥颗粒掺入洗涤剂组合物中。这种颗粒优选含有至少 15 % 重量表面活性剂，或至少 20 % 重量，或甚至大于 25 % 重量表面活性剂。该表面活性剂可以是如下所述的阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子表面活性剂或其 20 混合物。鉴于本发明能使残留物减少，该喷雾干燥颗粒还可含有碱金属硅酸盐，使得沸石和碱金属硅酸盐两者加入搅和混合物中并一起喷雾干燥。因此，根据本发明方法，将规定粒度和吸收性的沸石与其他洗涤剂组分混合，形成搅和料浆，其被喷雾干燥，然后将喷雾干燥的 25 粉末与其他洗涤剂组分混合，形成粒状洗涤剂，其视情况被压制成片。任选的粘合剂可在该方法的任何阶段加入。

根据本发明另一个实施方案，将规定的沸石通过附聚物掺入洗涤剂组合物中。沸石可与其他洗涤剂组分按常规方式附聚，保持其高吸收性并还使制得的产品具有优异的织物残留性能。附聚方法可如以下 30 任何专利申请中描述的：EP-A-367339，EP - A - 420317 和 EP-A-506184。

另外，制得的颗粒洗涤剂组分可与其他洗涤剂组分混合并任选地



压制成片。任选的粘合剂可在该方法的任何阶段加入。

5 根据本发明的另一方面，可通过压出型材将沸石掺入本发明洗涤剂组合物中。因此，在本发明优选的方法中，将规定的沸石与其他洗涤剂组分混合，制成稠的膏体，其被挤压制成有挤出长度的洗涤剂组合物。这些长段被切成短部分，并视情况成形，制得洗涤剂颗粒。另外，制得的洗涤剂颗粒可与其他洗涤剂组分混合并任选地压制成片。在这种挤压方法中，使用规定的沸石特别有益。由于沸石的高吸收性质，可将高比例的有机洗涤剂组分诸如表面活性剂掺入洗涤剂膏体中，同时还产生非粘结容易挤压的膏体。一般的挤压方法描述在
10 DE-A-19524287 中。

由于沸石具有良好的吸收性质，液体洗涤剂组分可后计量到含沸石的洗涤剂组合物或其组分中，然后添加另外的洗涤剂组分。特别地，可将液体形式的阴离子和/或非离子和/或阳离子表面活性剂，任选地同溶解助剂诸如脂肪酸和它们的衍生物和/或酯化的多元醇诸如
15 甘油和/或皂一起加入预制的洗涤剂组分中。

在本发明洗涤剂组合物中，在另外含有过碳酸盐漂白剂的洗涤剂组合物中可得知其他有益效果。过碳酸盐在储存中由于吸潮，特别易损坏丢失活性，所规定的沸石具有高表面积和良好的吸湿性，所以在储存过程中，它们可起改进的吸湿作用，防止过碳酸盐受潮和后续活性
20 性损失。

当存在于洗涤剂组合物中时，按洗涤剂组合物的重量计，还优选仅存在低于 25% 重量混合的能水合的无机盐，其是作为单独的颗粒存在，或甚至在总组合物中，存在低于 25% 重量可水合的无机盐。优选存在无机过氧漂白剂，由此优选存在过碳酸盐。

25 在本发明一个实施方案中，优选本发明洗涤剂组合物包含一种或多种阴离子表面活性剂和沸石(硅铝酸盐)助洗剂，由此优选仅少量硅铝酸盐助洗剂和阴离子表面活性剂是在紧密混合物中，即少于总量 50% 或甚至少于 30% 的阴离子表面活性剂和少于总量 50% 或甚至少于 30% 的硅铝酸盐，甚至优选在紧密混合物中基本上无阴离子表面活性剂和硅铝酸盐助洗剂。由此，优选该组合物包含至少两种单独颗粒，
30 其包括或阴离子表面活性剂或硅铝酸盐。对于本发明目的，“紧密混合物”意思是两种或多种组分基本上均匀分布在组分或颗粒中。即，

已发现由此改善了组合物的溶解性和/或分散性。

在本发明另一个实施方案中，优选该组合物仅包含低量的硅铝酸盐助洗剂，按组合物的重量计，例如低于 10% 或甚至低于 5% 重量，由此优选该组合物包含高溶解性的助洗剂，例如柠檬酸钠或柠檬酸、碳酸盐和/或结晶层状硅酸盐。

还优选该组合物包含一种附聚物作为助洗剂体系或助洗剂体系的一部分，该附聚物包含 0.5% - 80% 重量结晶层状硅酸盐，优选 NaSKS-6，和 10% - 70% 重量表面活性剂，优选阴离子表面活性剂，由此按附聚物的重量计，优选低于 10% 的游离水，更优选 30% - 60% 重量结晶层状硅酸盐和 20% - 50% 重量阴离子表面活性剂。

其他洗涤剂组分

本发明组合物还可含有其他洗涤剂组分。这些附加组分的确切性质及其掺入量将取决于组合物或组分的物理形式以及其用于的洗涤操作的确切性质。

15 表面活性剂

根据本发明的组分和本文组合物优选含有一种或多种表面活性剂，这些表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和两性离子表面活性剂和其混合物。

20 在 1975 年 12 月 30 日授权于 Laughlin 和 Heuring 的 US 3,929,678 中给出了阴离子、非离子、两性和两性离子表面活性剂类的一般目录及这些表面活性剂的种类。另外的实例给在下述文献中：“表面活性剂和洗涤剂”(第 I 卷和第 II 卷，Schwartz, Perry 和 Berch)。适宜的阳离子表面活性剂的目录给在 1981 年 3 月 31 日授权于 Murphy 的 US 4,259,217 中。

两性和两性离子表面活性剂当存在时，一般是与一种或多种阴离子和/或非离子表面活性剂结合使用。

阴离子表面活性剂

30 根据本发明的组分和/或本文的洗涤剂组合物优选包含附加的阴离子表面活性剂。用于去污目的基本上任何阴离子表面活性剂都可包含在该洗涤剂组合物中。这些可包括阴离子硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐和肌氨酸盐表面活性剂(例如，包括钠、钾、铵和取代铵盐，如一、

二和三乙醇胺盐)。优选阴离子硫酸盐和磺酸盐表面活性剂。阴离子表面活性剂的含量优选为 0.1% - 60%，更优选 1% - 40%，最优选 5% - 30% 重量。

5 高度优选的表面活性剂体系包含如本文所述的磺酸盐和硫酸盐表面活性剂，优选直链或支链烷基苯磺酸盐和烷基乙氧基硫酸盐，优选结合如文本所述的阳离子表面活性剂。

其他阴离子表面活性剂包括羟乙磺酸盐，如酰基羟乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、甲基氨基乙磺酸盐的脂肪酸酰胺、烷基琥珀酸盐和烷基磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸盐的单酯(特别是饱和和不饱和 C₁₂-C₁₈ 10 单酯)、磺基琥珀酸盐的二酯(特别是饱和和不饱和 C₆-C₁₄ 二酯)、N-酰基肌氨酸盐。树脂酸和氢化树脂酸也是适宜的，如松香、氢化松香，以及存在于牛油或由牛油得到的树脂酸和氢化树脂酸。

阴离子硫酸盐表面活性剂

适用于本发明的阴离子硫酸盐表面活性剂包括直链和支链伯和 15 仲烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、脂肪油酰基甘油硫酸盐、烷基酚氧乙烯醚硫酸盐、C₅-C₁₇ 酰基-N-(C₁-C₄ 烷基)和-N-(C₁-C₂ 羟烷基)葡糖胺硫酸盐，和烷基多糖的硫酸盐，如烷基多葡糖苷的硫酸盐(非离子非硫酸盐化的化合物在下文描述)。烷基硫酸盐表面活性剂优选选自直链和支链伯 C₁₀-C₁₈ 烷基硫酸盐，更优选 C₁₁-C₁₅ 支链烷基硫酸盐和 20 C₁₂-C₁₄ 直链烷基硫酸盐。

烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂优选选自每摩尔被 0.5-20 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C₁₀-C₁₈ 烷基硫酸盐。更优选，烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂为每摩尔被 0.5-7，优选 1-5 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 C₁₁-C₁₈，最优选 C₁₁-C₁₅ 烷基硫酸盐。

25 本发明特别优选的方面是采用优选的烷基硫酸盐和/或磺酸盐和烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂的混合物。这种混合物披露在 PCT 专利申请号 W093/18124 中。

阴离子磺酸盐表面活性剂

适用于本发明的阴离子磺酸盐表面活性剂包括 C₅-C₂₀ 直链烷基苯 30 磺酸盐、烷基酯磺酸盐、C₆-C₂₂ 伯或仲烷烃磺酸盐、C₆-C₂₄ 烯烃磺酸盐、磺化多羧酸、烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油基甘油磺酸盐和其任何混合物。

阴离子羧酸盐表面活性剂

适宜的阴离子羧酸盐表面活性剂包括烷基乙氧基羧酸盐，烷基聚乙氧基多羧酸盐表面活性剂和皂（“烷基羧化物”），特别是如本文所述的某些仲皂类。适宜的烷基乙氧基羧酸盐包括具有式
5 $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^-M^+$ 的那些，其中，R 为 C_6-C_{18} 烷基，x 为 0-10，其乙氧基化物的分布是这样的，以重量计，x 为 0 的物质的量小于 20%，M 为阳离子。适宜的烷基聚乙氧基多羧酸盐表面活性剂包括具有式
10 $RO-(CHR_1-CHR_2-O)-R_3$ 的那些，其中 R 为 C_6-C_{18} 的烷基，x 为 1-25， R_1 和 R_2 选自氢、甲酸基、琥珀酸基、羧基琥珀酸基和其混合物， R_3 选自氢、具有 1-8 个碳原子的取代或未取代的烃基，和其混合物。

适宜的皂表面活性剂包括仲皂表面活性剂，其包含与仲碳原子相连的羧基单元。用于本发明优选的仲皂表面活性剂为选自下述的水溶性物质：2-甲基-1-十一烷酸的水溶性盐、2-乙基-1-癸酸的水溶性盐、2-丙基-1-壬酸的水溶性盐、2-丁基-1-辛酸的水溶性盐和 2-戊基-1-庚酸的水溶性盐。
15

某些皂类也可作为抑泡剂加入。

碱金属肌氨酸盐表面活性剂

其它适宜的阴离子表面活性剂为式 $R-CON(R^1)CH_2COOM$ 的碱金属肌氨酸盐，其中 R 为 C_5-C_{17} -直链或支链烷基或链烯基， R^1 为 C_1-C_4 烷基，M 为碱金属离子。优选的实例为钠盐形式的肉豆蔻基和油酰基甲基肌氨酸盐。
20

烷氧基化非离子表面活性剂

任何烷氧基化非离子表面活性剂均适用于本发明。优选乙氧基化和丙氧基化非离子表面活性剂。

25 优选的烷氧基化表面活性剂可选自非离子型的烷基酚缩合物、非离子型的乙氧基化醇、非离子型的乙氧基化/丙氧基化脂肪醇、非离子型的与丙二醇的乙氧基化/丙氧基化缩合物，以及非离子型的与环氧丙烷/乙二胺加合物的乙氧基化缩合产物。

非离子烷氧基化醇表面活性剂

30 脂肪醇与 1-25 摩尔氧化烯，特别是环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合产物适用于本发明。脂肪醇的烷基链可为直链或支链，其为伯或仲醇，通常包含 6-22 个碳原子。特别优选的是具有 8-20 个碳原子的烷

基的醇与每摩尔醇 2-10 摩尔环氧乙烷的缩合产物。

非离子多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂

适用于本发明的多羟基脂肪酸酰胺是具有以下结构式的那些：
 R^2CONR^1Z ，其中 R^1 为 H、 C_1-C_4 烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、乙氧基、丙氧基或其混合物，优选 C_1-C_4 烷基，更优选 C_1 或 C_2 烷基，最优选 C_1 烷基（即甲基）； R^2 为 C_5-C_{31} 烷基，优选直链 C_5-C_{19} 烷基或链烯基，更优选直链 C_9-C_{17} 烷基或链烯基，最优选直链 $C_{11}-C_{17}$ 烷基或链烯基，或其混合物；Z 为具有直接连接到链上至少 3 个羟基的直链烷基的多羟基烷基，或其烷氧基化衍生物（优选乙氧基化或丙氧基化的）。Z 优选由还原糖在还原胺化反应中得到；更优选 Z 为糖基。

非离子脂肪酸酰胺表面活性剂

适宜的脂肪酸酰胺表面活性剂包括具有下式的那些： $R^6CON(R^7)_2$ ，其中 R^6 为包含 7-21，优选 9-17 个碳原子的烷基，每个 R^7 选自氢、 C_1-C_4 烷基， C_1-C_4 羟烷基和 $-(C_2H_4O)_xH$ ，其中 x 为 1-3。

非离子烷基多糖表面活性剂

适用于本发明的烷基多糖描述在 1986 年 1 月 21 日授权的 Llenado 的 US 4565647 中，它们具有含 6-30 个碳原子的疏水基团，以及包含 1.3-10 个糖单元的多糖亲水基团，例如多苷。

优选的烷基多苷具有下式：



其中 R^2 选自烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基和其混合物，其中烷基含有 10-18 个碳原子；n 为 2 或 3；t 为 0-10；x 为 1.3-8。该糖基优选由葡萄糖得到。

两性表面活性剂

用于本发明适合的两性表面活性剂包括氧化胺表面活性剂和烷基两性羧酸。

适宜的氧化胺包括式 $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$ 的那些化合物，其中 R^3 选自含有 8-26 个碳原子的烷基、羟烷基、酰基酰氨基丙基和烷基苯基，或其混合物； R^4 为含有 2-3 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基，或其混合物；x 为 0-5，优选 0-3；每个 R^5 为含有 1-3 个碳原子的烷基或羟烷基，或者含有 1-3 个氧乙烯基团的聚氧乙烯基团。优选 $C_{10}-C_{18}$ 烷基二甲基氧化胺和 $C_{10}-C_{18}$ 酰基酰氨基烷基二甲基氧化胺。

适宜的烷基两性二羧酸的实例为 Miranol(TM) C2M Conc., 由 Miranol, Inc., Dayton, NJ 生产。

两性离子表面活性剂

两性离子表面活性剂也可加入本发明洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可广泛地描述为仲胺和叔胺的衍生物、杂环仲胺和叔胺的衍生物，或季铵、季磷或叔铈化合物的衍生物。甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂是用于本发明的两性离子表面活性剂的实例。

适宜的甜菜碱为具有下式的那些化合物： $R(R')_2N^+R^2COO^-$ ，其中 R 为 C_6-C_{18} 烷基，每个 R^1 通常为 C_1-C_3 烷基， R^2 为 C_1-C_5 烷基。优选的甜菜碱为 $C_{12}-C_{18}$ 二甲基铵己酸盐和 $C_{10}-C_{18}$ 酰基酰氨基丙烷(或乙烷)二甲基(或二乙基)甜菜碱。复合甜菜碱表面活性剂也适用于本发明。

阳离子表面活性剂

用于本发明适合的阳离子表面活性剂包括季铵表面活性剂。季铵表面活性剂优选是单 C_6-C_{16} ，优选 $C_6-C_{10}N$ -烷基或链烯基铵表面活性剂，其中 N 的其余位置被甲基、羟乙基或羟丙基取代。优选的还有单烷氧化化和双烷氧化化胺表面活性剂。

可用于本发明洗涤剂组合物或其组分的另一组适宜的阳离子表面活性剂是阳离子酯表面活性剂。这种阳离子酯表面活性剂优选是水分散性的，是包含至少一个酯键(即 $-COO-$)和至少一个阳离子带电基团的具有表面活性剂性质的化合物。

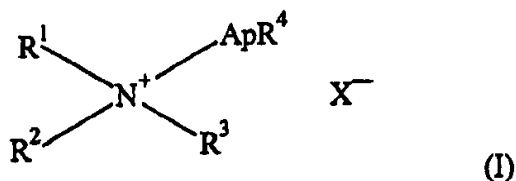
适宜的阳离子酯表面活性剂包括胆碱酯表面活性剂，例如公开在 US 4228042、4239660 和 4260529 中的。

在一种优选的情况中，酯键与阳离子带电基团在表面活性剂分子中被间隔基彼此分开，所述间隔基由一种链组成，该链包含至少三个原子(即三个原子链长)，优选 3-8 个原子，更优选 3-5 个原子，最优选 3 个原子。形成间隔基链的原子选自碳、氮和氧原子和其任意混合物，条件是在所述链中的任何氮原子或氧原子仅与链中的碳原子相连。因此，排除了具有例如 $-O-O-$ (即过氧化物)、 $-N-N-$ 和 $-N-O-$ 键的间隔基，而包括具有例如 $-CH_2-O-CH_2-$ 和 $-CH_2-NH-CH_2-$ 键的间隔基。在优选的情况中，间隔基链仅包含碳原子，最优选所述链为烷基链。

阳离子单烷氧化化胺表面活性剂

本文高度优选的是具有通式 I 的阳离子单烷氧化化胺表面活性

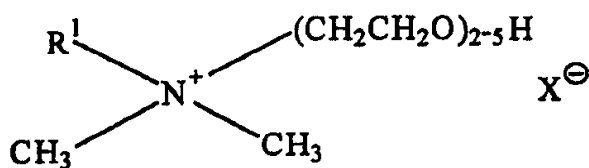
剂:



其中 R^1 是含有约 6-18 个碳原子, 优选 6-约 16 个碳原子, 最优选约 6-14 个碳原子的烷基或链烯基部分; R^2 和 R^3 各独立地是含有 1-约 3 个碳原子的烷基, 优选甲基, 最优选 R^2 和 R^3 都是甲基; R^4 选自氢 (优选的)、甲基和乙基, X^- 是提供电中性的阴离子, 例如氯、溴、甲基硫酸根、硫酸根等; A 是烷氧基, 特别是乙氧基、丙氧基或丁氧基; p 是 0-约 30, 优选 2-约 15, 最优选 2-约 8.

10 优选式 I 中的 ApR^4 的 $p=1$ 并且是具有不多于 6 个碳原子的羟烷基, 由此 -OH 基团被不多于 3 个碳原子与季铵氮原子分开. 特别优选的 ApR^4 基团是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 是特别优选的. 优选 R^1 基团是直链烷基. 具有 8-14 个碳原子的直链 R^1 基团是优选的.

15 用于本发明的另一种高度优选的阳离子单烷氧基化胺表面活性剂具有下式:



其中 R^1 是 $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ 烷基和它们的混合物, 特别是 $\text{C}_{10}-\text{C}_{14}$ 烷基, 优选 C_{10} 和 C_{12} 烷基, X 是提供电荷平衡的任何适宜的阴离子, 优选氯或溴.

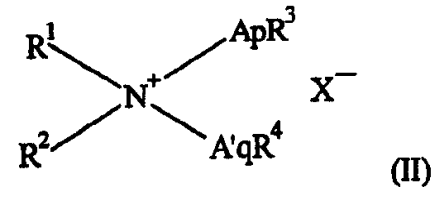
如所述的, 上述类型的化合物包括其中乙氧基 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 单元 (EO) 被丁氧基、异丙氧基 $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]$ 和 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ 单元 (i-Pr) 或正丙氧基单元 (Pr) 或 EO 和/或 Pr 和/或 i-Pr 单元的混合物代替的那些.

25 阳离子单烷氧基化胺表面活性剂的含量, 优选为 0.1% - 20%,

更优选 0.2% - 7%，最优选 0.3% - 3.0% 重量。

阳离子双烷氧基化胺表面活性剂

阳离子双烷氧基化胺表面活性剂优选具有通式 II:



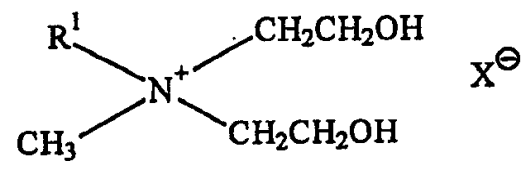
5

其中 R¹ 是含有约 8 - 约 18 个碳原子，优选 10 - 约 16 个碳原子，最优选约 10 - 约 14 个碳原子的烷基或链烯基部分；R² 是含有 1 - 3 个碳原子的烷基，优选甲基；R³ 和 R⁴ 可独立地变化，它们选自氢（优选的）、甲基和乙基；X 是足以提供电中性的阴离子，例如氯、溴、甲基硫酸根、硫酸根等。A 和 A' 可独立地变化，各选自 C₁ - C₄ 烷氧基，特别是乙氧基（即 -CH₂CH₂O-）、丙氧基、丁氧基和它们的混合物；p 是 1 - 约 30，优选 1 - 约 4，q 是 1 - 约 30，优选 1 - 约 4，最优选 p 和 q 都是 1。

10

用于本发明高度优选的阳离子双烷氧基化胺表面活性剂具有下

15 式：



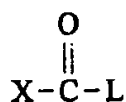
其中 R¹ 是 C₁₀ - C₁₈ 烷基和其混合物，优选 C₁₀、C₁₂、C₁₄ 烷基和其混合物，X 是提供电荷平衡的任何适宜的阴离子，优选氯。关于上述阳离子双烷氧基化胺通式结构，在优选的化合物中，R¹ 是由（椰油）C₁₂ - C₁₄ 烷基部分脂肪酸得到，R² 是甲基，ApR³ 和 A'qR⁴ 均是单乙氧基。

20

适用于本发明的其它阳离子双烷氧基化胺表面活性剂包括下式的化合物：

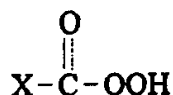
过氧酸漂白剂母体

过氧酸漂白剂母体为在过水解反应中与过氧化氢反应产生过氧酸的化合物。通常，过氧酸漂白剂母体由下式表示：



5

其中，L为离去基团，X基本为任何官能度，使得在过水解时产生的过氧酸结构为：



10 对于本发明目的，疏水过氧酸漂白剂母体产生上式过氧酸，其中X是包含至少6个碳原子的基团，亲水过氧酸漂白剂母体产生上式的过氧酸漂白剂，其中X是包含1-5个碳原子的基团。

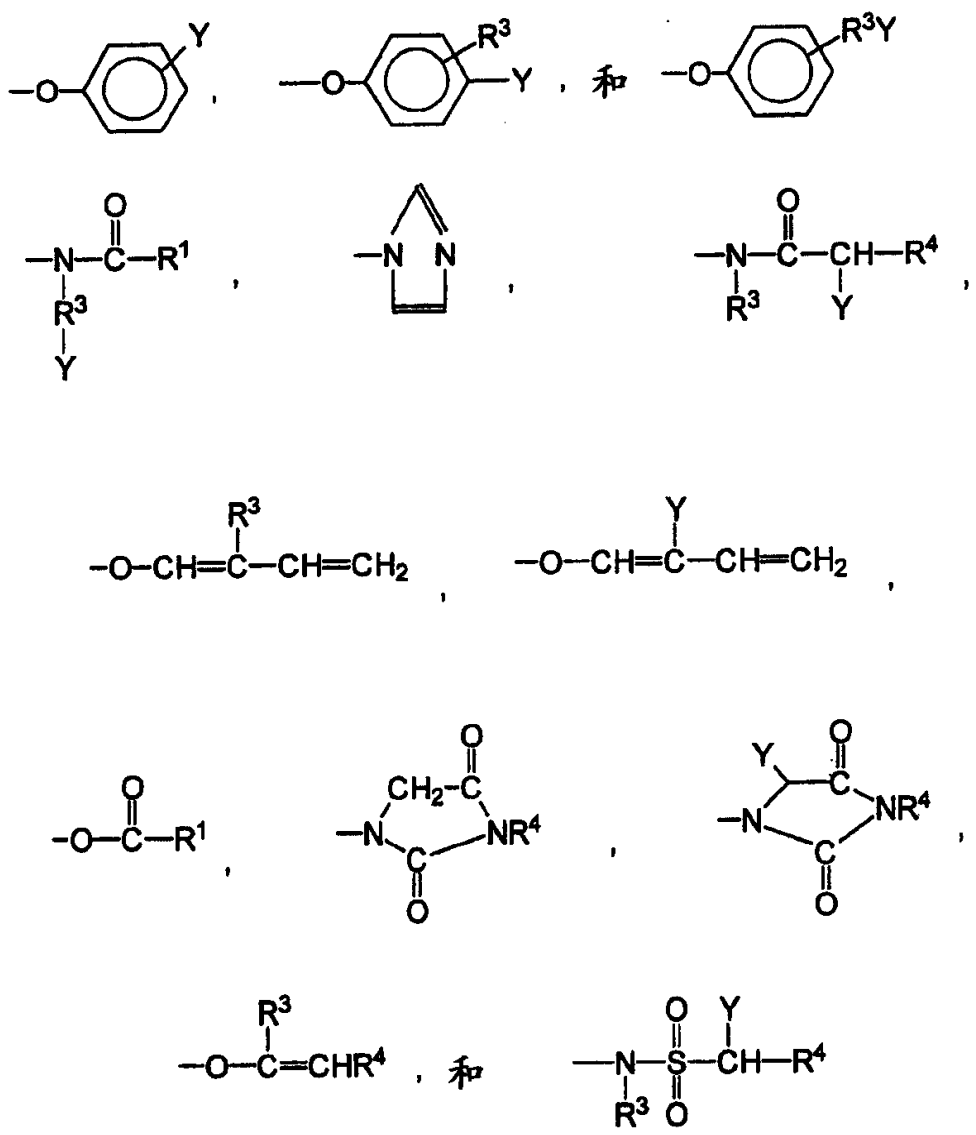
掺入的过氧酸漂白剂母体化合物的量优选为0.5%-30%，更优选1%-15%，最优选1.5%-10%重量。亲水与疏水漂白剂母体当存在时，
15 其比例优选为10:1-1:10，更优选5:1-1:5，或甚至3:1-1:3。

适宜的过氧酸漂白剂母体化合物通常包含一个或多个N-或O-酰基基团，这种母体可选自广泛的类型。适宜的类型包括酸酐、酯、酰亚胺、内酰胺以及咪唑和脲的酰化衍生物。在这些类中的有用物质的实例公开于GB-A-1586789。适宜的酯公开于GB-A-836988、864798、
20 1147871、2143231和EP-A-0170386。

离去基团

以下称为L基团的离去基团必须对发生在最佳时间段(例如洗涤循环)中的过水解反应有足够的反应性。但是，如果L太活泼，这种活化剂将难于稳定地用于漂白组合物中。

25 优选的L基团选自下述基团和其混合物：



其中， R^1 为包含 1-14 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基， R^3 为包含 1-8 个碳原子的烷基链， R^4 为 H 或 R^3 ，Y 为 H 或增溶性基团。 R^1 、 R^3 和 R^4 中任一个可基本上被任何官能团取代，包括例如烷基、羟基、烷氧基、卤素、氨基、亚硝酰基、酰胺基和铵或烷基铵基团。

优选的增溶性基团为 $-SO_3^-M^+$ 、 $-CO_2^-M^+$ 、 $-SO_4^-M^+$ 、 $-N^+(R^3)_4X^-$ 和 $O<-N(R^3)_3$ ，最优选 $-SO_3^-M^+$ 和 $-CO_2^-M^+$ ，其中， R^3 为包含 1-4 个碳原子的烷基链，M 为给漂白活性剂提供溶解性的阳离子，X 为给漂白活性剂提供溶解性的阴离子。优选 M 为碱金属、铵或取代的铵阳离子，最优选钠和钾，X 为卤素、氢氧根、甲基硫酸根或乙酸根阴离子。

烷基过羧酸漂白剂母体

烷基过羧酸漂白剂母体在过水解时形成过羧酸。优选的该类母体

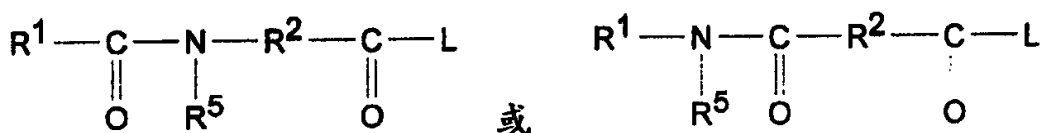
在过水解时提供过乙酸。

5 优选的酰亚胺型烷基过羧酸母体化合物包括 N, N, N', N'-四乙酰基化亚烷基二胺，其中，亚烷基包含 1-6 个碳原子，特别是其中亚烷基包含 1, 2 和 6 个碳原子的那些化合物。特别优选四乙酰乙二胺 (TAED) 作为亲水过氧酸漂白剂母体。

其它优选的烷基过羧酸母体包括 3, 5, 5-三甲基己酰氧基苯磺酸钠 (异-NOBS)、壬酰氧基苯磺酸钠 (NOBS)、乙酰氧基苯磺酸钠 (ABS) 和五乙酰基葡萄糖。

酰胺取代的烷基过氧酸母体

10 酰胺取代的烷基过氧酸母体化合物适用于本发明，包括以下通式的那些：



15 其中 R¹ 是具有约 1-14 个碳原子的芳基或烷芳基，R² 是含有约 1-14 个碳原子的亚烷基、亚芳基和烷亚芳基，R⁵ 是 H 或含有 1-10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基，L 基本上可以是任何离去基团。R¹ 优选含有约 6-12 个碳原子，R² 优选含有约 4-8 个碳原子。R¹ 可以是直链或支链烷基、含支链、取代基或这两者的取代的芳基或烷芳基并且可由合成源或天然源得到，所述天然源包括例如牛油脂肪。R² 的类似结构变体也是允许的。R² 可包括烷基、芳基，其中所述 R² 还可含有卤素、氮、硫和其它典型的取代基或有机化合物。R⁵ 优选是 H 或甲基。R¹ 和 R⁵ 总共所含的碳原子不应超过 18 个。这种类型的酰胺取代的漂白活性剂化合物描述于 EP-A-0179386 中。优选 R¹ 和 R⁵ 与氮和碳原子一起形成环结构。

25 这类漂白剂母体的优选实例包括酰胺取代的过氧酸母体化合物，选自描述在 EP-A-0170386 中的 (6-辛酰氨基-己酰基) 羟苯磺酸盐，(6-癸酰氨基-己酰基) 羟苯磺酸盐，和高度优选的 (6-壬酰氨基己酰基) 羟苯磺酸盐，和它们的混合物。

过苯甲酸母体

过苯甲酸母体化合物在过水解时提供过苯甲酸。适宜的 O-酰基化过苯甲酸母体化合物包括取代和未取代的苯甲酰氧基苯磺酸盐，以及用苯甲酰化试剂对山梨糖醇、葡萄糖及所有糖进行苯甲酰化的产物，亚酰胺型的那些化合物，包括 N-苯甲酰基琥珀酰亚胺、四苯甲酰基乙二胺和 N-苯甲酰基取代的脲。适宜的咪唑型过苯甲酸母体包括 N-苯甲酰基咪唑和 N-苯甲酰基苯并咪唑。其它有用的含 N-酰基的过苯甲酸母体包括 N-苯甲酰基吡咯烷酮、二苯甲酰基牛磺酸和苯甲酰基焦谷氨酸。

5

阳离子过氧酸母体

阳离子过氧酸母体化合物在过水解时产生阳离子过氧酸。

10

通常，阳离子过氧酸母体是通过用带正电荷的官能团如铵或烷基铵基，优选乙基或甲基铵基，取代适宜的过氧酸母体化合物的过氧酸部分而形成的。阳离子过氧酸母体通常作为一种带有适宜阴离子如卤离子的盐存在于固体洗涤剂组合物中。

15

这种阳离子取代的过氧酸母体化合物可为过苯甲酸或其取代的衍生物，如前述的母体化合物。或者，过氧酸母体化合物可为如下所述的烷基过羧酸母体化合物或酰胺取代的烷基过氧酸母体。

阳离子过氧酸母体在下述文献中有述：US 4,904,406; 4,751,015; 4,988,451; 4,397,757; 5,269,962; 5,127,852; 5,093,022; 5,106,528; U.K. 1,382,594; EP 475,512; 458,396 和 284,292; 和 JP87-318,332。

20

优选的阳离子过氧酸母体的实例在 UK 专利申请号 9407944.9 及 US 专利申请号 08/298903、08/298650、08/298904 和 08/298906 中有述。

25

适宜的阳离子过氧酸母体包括铵或烷基铵取代的烷基或苯甲酰氧基苯磺酸盐、N-酰化己内酰胺和单苯甲酰基四乙酰基葡萄糖苯甲酰基过氧化物中的任一种。优选的 N-酰基化己内酰胺类阳离子过氧酸母体包括三烷基铵亚甲基苯甲酰基己内酰胺和三烷基铵亚甲基烷基己内酰胺。

30

苯并咪唑有机过氧酸母体

还适用的是苯并咪唑型母体化合物，例如 EP-A-332,294 和 EP-A-482,807 中所述的那些，特别是具有下式的化合物：

物盐可以不受附加保护的结晶固体形式掺入。但是，对某些过水合物盐而言，这种颗粒组合物的优选方案是采用该物质的涂覆形式，从而给过水合物盐在颗粒产品中提供良好贮藏稳定性。适宜的涂层材料包括无机盐如碱金属硅酸盐、碳酸盐或硼酸盐，或其混合物，或者有机物质如蜡、油或脂肪皂。

过硼酸钠为优选的过水合物盐，其可为标准式 $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$ 的一水合物或四水合物 $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形式。

碱金属过碳酸盐，特别是过碳酸钠为本发明优选的过水合物。过碳酸钠是具有对应于 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 - 3\text{H}_2\text{O}_2$ 式的加成化合物，其可以结晶固体商购。

过氧单过硫酸钾是另一种用于本发明洗涤剂组合物的无机过水合物盐。

染料

本发明组合物的一种优选组分是染料和染色的颗粒或斑粒，其可能是漂白剂敏感的。本文使用的染料可以是着色剂或着色剂的水溶液或非水溶液。优选染料是包含着色剂的水溶液，其可为任意量以达到洗涤剂颗粒或斑粒适当染色，如上所述，优选得到的染料溶液的含量高达 2% 重量的染色颗粒，更优选直到 0.5% 重量。染料还可与非水载体物质混合，例如包括非离子表面活性剂的非水液体物质。任选地，染料还包含其他组分例如有机粘合剂材料，其可以是非水液体。

着色剂可以是任何适合的着色剂。适合的着色剂的具体实例包括 E104 - 食品黄 13 (喹啉黄)、E110 - 食品黄 3 (日落黄 FCF)、E131 - 食品蓝 5 (专利蓝 V)、群青蓝 (商品名)、E133 - 食品蓝 2 (深暗蓝 FCF)、E140 - 天然绿 3 (叶绿素和叶绿酸)、E141 和颜料绿 7 (氯化的酞菁铜)。优选的着色剂可以是单星蓝 BV 膏体 (商品名) 和/或 Pigmasol 绿 (商品名)。

染色的洗涤剂颗粒或泡腾组分优选包含高至 10% 或更优选高至 2%，或甚至高至 1% 重量染色颗粒或组分。

香料

本发明组分或本发明组合物的另一种优选的组分是香料或香料组合物。本发明可使用任何香料组合物。香料还可被包封。优选的香料含有至少一种低分子量挥发性组分，例如分子量为 150 - 450，或

优选 350。优选，香料组分包含含氧的官能团。优选的官能团是醛、酮、醇或醚官能团或其混合物。

重金属离子螯合剂

5 本发明组分和/或本发明洗涤剂组合物优选包含作为选择性组分的重金属离子螯合剂。所谓重金属离子螯合剂在本文是指起螯合重金属离子作用的组分。这些组分也可具有钙和镁螯合能力，但优选它们显示出对结合重金属离子如铁、锰和铜的选择性。

10 重金属离子螯合剂的含量一般为本发明组合物或组分重量的 0.005% - 10%，优选 0.1% - 5%，更优选 0.25% - 7.5%，最优选 0.3% - 2%。适宜用于本发明的重金属离子螯合剂包括有机膦酸盐，如氨基亚烷基多(亚烷基膦酸盐)，碱金属乙烷 1-羟基二膦酸盐和次氨基三亚甲基膦酸盐。上述物质中优选二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸盐)、乙二胺三(亚甲基膦酸盐)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸盐)和羟基-亚乙基 1,1-二膦酸盐、1,1-羟乙烷二膦酸和 1,1-羟乙烷二亚甲基膦酸。
15 酸。

其它适用于本发明的重金属离子螯合剂包括次氨基三乙酸和多氨基羧酸，如乙二胺四乙酸、乙二胺二琥珀酸、乙二胺二戊二酸、2-羟基丙二胺二琥珀酸或其任何盐。其它适用于本发明的重金属离子螯合剂为亚氨基二乙酸衍生物，如 2-羟基乙基二乙酸或甘油基亚氨基二乙酸，如 EP-A-317,542 和 EP-A-399,133 中所述。本发明也可采用如 EP-A-5126,102 中所述的亚氨基二乙酸-N-2-羟基丙基磺酸和天冬氨酸 N-羧甲基 N-2-羟基丙基-3-磺酸螯合剂。本发明还可采用 EP-A-509,382 中所述的β-丙氨酸-N,N'-二乙酸、天冬氨酸-N,N'-二乙酸、天冬氨酸-N-单乙酸和亚氨基二琥珀酸螯合剂。
20 酸、天冬氨酸-N-单乙酸和亚氨基二琥珀酸螯合剂。

25 EP-A-476,257 描述了适宜的基于氨基的螯合剂。EP-A-510,311 描述了由胶原、角蛋白或酪蛋白得到的适宜的螯合剂。EP-A-528,859 描述了一种适宜的烷基亚氨基二乙酸螯合剂。吡啶二羧酸和 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸也是适合的。甘氨酸酰胺-N,N'-二琥珀酸(GADS)、乙二胺-N,N'-二戊二酸(EDDG)和 2-羟基丙二胺-N,N'-二琥珀酸(HPDDS)也是适合的。
30 酸(HPDDS)也是适合的。

特别优选的是二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)和 1,1-羟乙烷二膦酸或其碱金属、碱土金属、铵或取代的

铵盐，或其混合物。

特别是包含氨基或胺基的螯合剂可能是漂白剂敏感的并适合于本发明组合物中。

酶

5 用于本发明组分或组合物中的另一种高度优选的组分是一种或多种附加酶。

10 优选的附加酶物质包括常规加入洗涤剂组合物中的可商购的脂酶、角质酶、淀粉酶、中性和碱性蛋白酶、纤维素酶、内切酶 (endolase)、酯酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶。合适的酶在美国专利 3519570 和 3533139 中讨论。

15 优选的可商购的蛋白酶包括由 Novo Industries A/S(丹麦)以商品名 Alcalase、Savinase、Primase、Durazym 和 Esperase 出售的那些蛋白酶、由 Gist-Brocades 以商品名 Maxatase、Maxacal 和 Maxapem 出售的那些蛋白酶、由 Genencor International 出售的那些蛋白酶和由 Solvay Enzymes 以商品名 Opticlean 和 Optimase 出售的那些蛋白酶。蛋白酶按组合物重量计可以 0.0001% -4% 活性酶的含量加入本发明组合物中。

20 优选的淀粉酶包括，例如 GB-1269839(Novo)中详细描述的地衣型芽胞杆菌的特殊菌株得到的 α -淀粉酶。优选的可商购的淀粉酶包括例如由 Gist-Brocades 以商品名 Rapidase 销售的那些淀粉酶和由 Novo Industries A/S 以商品名 Termamyl、Duramyl 和 BAN 销售的那些淀粉酶。高度优选的淀粉酶可以是在 PCT/US9703635 和 W095/26397 和 W096/23873 中描述的那些。淀粉酶以 0.0001% -2% 重量活性酶的含量加入本发明组合物中。

25 脂解酶可以 0.0001% -2% 重量，优选 0.001% -1% 重量，最优选 0.001% -0.5% 重量的活性脂解酶含量存在。脂酶可由真菌或细菌源得到，例如由腐质酶属、嗜热菌属 (Thermo myces) 或假单胞菌属的产生脂酶的菌株得到，所述菌株包括类产碱假单胞菌或荧光假单胞菌。由这些菌株的化学或遗传改性的变种得到的脂酶也可用于本发明
30 中。优选的脂酶由类产碱假单胞菌得到，它在授权的欧洲专利 EP-B-0218272 中描述。

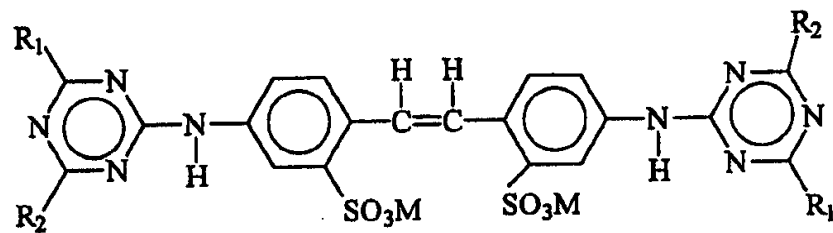
本发明另一种优选的脂酶如在欧洲专利申请 EP-A-0258068 中所

述, 是通过克隆由胎毛腐质菌得到的基因并在米曲霉作为宿主中表达该基因得到的脂酶, 它从 Novo Industri A/S Bagsvaerd, 丹麦, 以商品名 Lipolase 商购。该脂酶还描述在 1989 年 3 月 7 日颁布的 Hüge-Jensen 等的 US4810414 中。

5 荧光增白剂

本发明组分或组合物还优选含有约 0.005% 至 5% (重量) 的如上述的某些类型的亲水荧光增白剂。

可以用于本发明的亲水荧光增白剂具有如下结构式:



10

其中 R₁ 选自苯胺基, N-2-双-羟乙基和 NH-2-羟乙基; R₂ 选自 N-2-双-羟乙基, N-2-羟乙基-N-甲氨基, 吗啉代, 氯和氨基; 和 M 是成盐阳离子如钠或钾。

15 在上式中, 当 R₁ 是苯胺基, R₂ 是 N-2-双-羟乙基和 M 是阳离子如钠时, 该增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-双-羟乙基)-均三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-芪二磺酸和二钠盐。该类特殊的增白剂在商业上可以根据商品名 Tinopal-UNPA-GX 从 Ciba-Geigy 公司购买。Tinopal-CBS-X 和 Tinopal-UNPA-GX 是可用于本发明洗涤剂组合物中的优选的亲水荧光增白剂。

20 在上式中, 当 R₁ 是苯胺基, R₂ 是 N-2-羟乙基-N-2-甲氨基和 M 是阳离子如钠时, 该增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-羟乙基-N-甲氨基)-均三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-芪二磺酸二钠盐。该类特殊的增白剂可以在商业根据商品名 Tinopal 5BM-GX 从 Ciba-Geigy 公司购买。

25 在上式中, 当 R₁ 是苯胺基, R₂ 是吗啉代和 M 是阳离子如钠时, 该增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-吗啉代-均三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-芪二磺酸钠盐。该类特殊的增白剂可以根据商品名 Tinopal-DMS-X 和 Tinopal AMS-GX 从 Ciba-Geigy 公司商业购买。

羧基的多羧酸盐包括琥珀酸、丙二酸、(亚乙基二氧基)二乙酸、马来酸、二羧乙酸、酒石酸、丙醇二酸和富马酸的水溶性盐,以及醚羧酸盐和亚磺酰基羧酸盐。含有三个羧基的多羧酸盐或其酸包括特别是水溶性柠檬酸盐、乌头酸盐和柠康酸盐,及琥珀酸盐衍生物,如英国专利 1,379,241 中所述的羧甲氧基琥珀酸盐,英国专利 1389732 中所述的乳酰氧基琥珀酸盐,荷兰专利 7205873 中所述的氨基琥珀酸盐,以及英国专利 1,387,447 中所述的氧多羧酸盐物质,例如 2-氧杂-1,1,3-丙烷三羧酸盐。含有三个羧基的最优选的多羧酸是柠檬酸,优选其含量为 0.1% - 15%,更优选为 0.5% - 8% 重量。

10 含有四个羧基的多羧酸盐包括英国专利 1,261,829 中所述的氧二琥珀酸盐,1,1,2,2-乙烷四羧酸盐、1,1,3,3-丙烷四羧酸盐和 1,1,2,3-丙烷四羧酸盐。包含磺基取代基的多羧酸盐包括英国专利 1,398,421 和 1,398,422 及美国专利 US3,936,448 中所述的磺基琥珀酸盐衍生物,以及英国专利 1,439,000 中所述的磺化热解的柠檬酸盐。15 优选的多羧酸盐为每分子含有多至 3 个羧基的羟基羧酸盐,更具体地是柠檬酸盐。

单体或低聚多羧酸盐螯合剂的母体酸或与其盐的混合物可补充作为有用的助洗剂组分,例如,柠檬酸或柠檬酸盐/柠檬酸混合物。

20 硼酸盐助洗剂以及含有能在洗涤剂贮存或洗涤条件下产生硼酸盐的形成硼酸盐物质的助洗剂是本发明有用的水溶性助洗剂。

水溶性磷酸盐助洗剂的适宜实例为碱金属三聚磷酸盐,焦磷酸钠、钾和铵,正磷酸钠和钾,聚偏/磷酸钠,其中聚合度为约 6-21,以及植酸盐。

有机聚合物

25 有机聚合物是本发明另外优选的,其优选作为任何颗粒组分的成分存在,它们起到例如将颗粒组分粘结在一起的作用。所谓有机聚合物这里意思是指在洗涤剂组合物中通常用作分散剂、抗再沉积剂或污垢悬浮剂的基本上任何有机聚合物,包括在本文中叙述为粘土絮凝剂的任何高分子量有机聚合物,包括本发明季铵化的乙氧基化(聚)30 胺去粘土类污垢剂/抗再沉积剂。

按组合物或组分的重量计,有机聚合物在本发明洗涤剂组合物中的掺入量通常为 0.01% - 30%,优选 0.1% - 15%,最优选 0.5% - 10%。



有机聚合物的实例包括水溶性有机均聚或共聚多羧酸或其盐，其中多羧酸包含至少两个相互间被不超过两个碳原子分隔开的羧基。后者类型的聚合物公开于 GB-A-1, 596, 756 中。这种盐的实例为分子量 1000-5000 的聚丙烯酸盐及其与马来酸酐的共聚物，这种共聚物具有分子量为 2000-100,000，特别是 40,000-80,000。

聚胺化合物可用于本发明，包括由天冬氨酸衍生的那些物质，例如 EP-A-305282、EP-A-305283 和 EP-A-351629 中所述的那些。

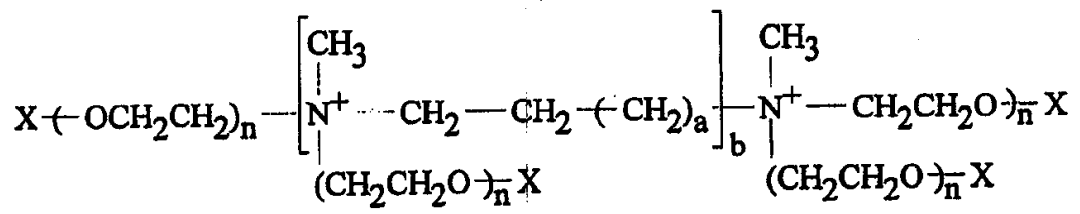
包含选自马来酸、丙烯酸、聚天冬氨酸和乙烯醇单体单元的三元聚合物，特别是平均分子量为 5,000-10,000 的那些也适用于本发明。

其它适合加入本发明洗涤剂组合物中的有机聚合物包括纤维素衍生物，如甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟乙基纤维素。

其它有用的有机聚合物为聚乙二醇，特别是分子量为 1000-10000，更优选 2000-8000，最优选约 4000 的那些聚乙二醇。

本发明高度优选的聚合组分是根据 Scheibel 等的美国专利 US4968451 和 Gosselink 等的美国专利 US5415807，特别是根据美国专利申请 60/051517 的棉和非棉污垢解脱聚合物。

用于本发明的另一种有机化合物，其是一种优选的粘土分散剂/抗再沉积剂，其可以是具有下式的乙氧基化阳离子单胺和二胺：



其中 X 为非离子基团，选自 H、C₁-C₄ 烷基或羟基烷基酯或醚基团，和其混合物，a 为 0-20，优选 0-4 (如亚乙基、亚丙基、六亚甲基)，b 为 1 或 0；对于阳离子单胺 (b=0)，n 至少为 16，一般范围为 20-35；对于阳离子二胺 (b=1)，n 至少约 12，一般范围为约 12-约 42。

用于本发明的其它分散剂/抗再沉积剂描述于 EP-B-111965、US 4659802 和 US 4664848 中。

崩解剂

崩解剂诸如包含酸和碱组分与任选的粘合剂的泡腾颗粒可掺入本发明洗涤剂组合物中。聚合崩解剂诸如由吸收溶胀的聚合材料形成的那些也可被掺入。适合的材料描述在例如 W098/40463 (Henkel) 和 W098/40462 (Rettenmaier) 中。

抑泡体系

当本发明组分和洗涤剂组合物配制用于机洗的组合物时，可包含一种抑泡体系，按组合物或组分的重量计，其含量为 0.01% - 15%，优选 0.02% - 10%，更优选 0.05% - 3%。用于本发明的适宜的抑泡体系可包含基本上任何公知的消泡化合物，包括例如聚硅氧烷消泡化合物和 2-烷基烷醇消泡化合物。

消泡化合物在这里意思是对洗涤剂组合物溶液，特别是搅拌该溶液时产生的发泡或起泡起到例如抑制作用的任何化合物或其混合物。用于本发明特别优选的消泡化合物为聚硅氧烷消泡化合物，其在本文定义为包括聚硅氧烷组分的任何消泡化合物。这种聚硅氧烷消泡化合物一般还含有二氧化硅组分。本文中所使用的并且也是工业上通常采用的术语“聚硅氧烷”包括各种含有硅氧烷单元和各种类型烃基的较高分子量的聚合物。优选的聚硅氧烷消泡化合物为硅氧烷，特别是具有三甲基甲硅烷基封端单元的聚二甲基硅氧烷。

其它适宜的消泡化合物包括一元脂肪酸及其可溶性盐。这些物质描述于 1960 年 9 月 27 日授权的 Wayne St. John 的 US 2954347 中。用作抑泡剂的一元脂肪酸及其盐一般具有含 10 - 24 个碳原子，优选 12 - 18 个碳原子的烃基链。适合的盐包括碱金属盐，例如钠盐，钾盐，和锂盐，和铵盐和链烷醇铵盐。

其它适宜的消泡化合物包括例如高分子量的脂族酯（如甘油三脂肪酸酯）、一元醇脂肪酸酯、脂族 C₁₈-C₄₀ 酮（如硬脂酮）、N-烷基化氨基三嗪，如三至六烷基蜜胺或二至四烷基二胺氯代三嗪，其是氰尿酸氯与 2 或 3 摩尔含 1-24 个碳原子的伯或仲胺、环氧丙烷、二硬脂酰胺及单硬脂基磷酸二碱金属（如钠、钾、锂）盐和磷酸酯的反应产物。

优选的抑泡体系包含：

(a) 消泡化合物，优选聚硅氧烷消泡化合物，最优选包含下述组合的聚硅氧烷消泡化合物：

优选的SRA's一般具有使疏水纤维如聚酯和尼龙表面亲水化的亲水部分,和沉积在疏水纤维上并且在整个洗涤和漂洗过程中保持与之连接的疏水部分,因此其作为亲水部分的固定物。这可以使得用SRA处理的随后出现的污渍在后来的洗涤过程中更容易被清洗。

5 优选的SRA's包括低聚的对苯二酸酯,其一般通过包括至少一种酯交换/低聚反应的方法制备,通常在金属催化剂如烷醇钛(IV)存在下进行。该酯可以使用能够通过一,二,三,四或更多的位置加入酯结构的其他单体制备,当然,不形成致密的全交联结构。

10 适合的SRA's包括基本上是直链的酯低聚物的磺化产物,其含有对苯二酰基的低聚酯骨架和氧亚烷氧基重复单元和与骨架共价连接的烯丙基衍生的磺化末端部分,例如在1990年11月6日授权的J. J. Scheibel和E. P. Gosselink的美国专利US4968451中所述。该酯低聚物可以通过下列步骤制备:(a)乙氧基化烯丙基醇;(b)在两步酯交换/低聚操作中将(a)的产物与对苯二酸二甲酯("DMT")和1,2-丙二醇("PG")反应;和(c)在水中将(b)的产物与偏亚硫酸氢钠反应。其它的SRA's包括1987年12月8日授权的Gosselink等人的美国专利US4711730中的非离子封端的1,2-亚丙基/聚氧乙烯对苯二酸聚酯,例如通过聚(乙二醇)甲醚,DMT,PG和聚(乙二醇)("PEG")的酯交换/低聚反应制备的产物。其它的SRA's实例包括1988年1月26日授权的Gosselink的美国专利US4721580中的部分和全部阴离子封端的低聚酯,如得自乙二醇("EG"),PG,DMT和3,6-二氧杂-8-羟基辛烷磺酸钠的低聚物;1987年10月27日授权的Gosselink的美国专利US4702857中的非离子封端嵌段聚酯低聚化合物,例如由DMT,甲基(Me)-封端的PEG和EG和/或PG制备的,或者由DMT,EG和/或PG,Me-封端的PEG和二甲基-5-磺基间苯二酸钠的混合物制备的产物;和1989年10月31日授权的Maldonado, Gosselink等人的美国专利US4877896中的阴离子,尤其是磺基芳酰基封端的对苯二酸酯,后者是典型的在洗衣和织物调理产品中都有用的SRA's,一实例是由间磺基苯甲酸单钠盐,PG和DMT制备的酯组合物,任选地但是优选地还含有加入PEG,例如,PEG3400。

15
20
25
30

SRA's还包括:对苯二酸乙二醇酯或对苯二酸丙二醇酯与聚环氧乙烷或聚氧化丙烯对苯二酸酯的简单的共聚嵌段物,参见1976年5月



是相容的，由此保证用户在洗涤阶段的开始或过程中可将基于氯的漂白剂加入洗涤剂组合物中。

该基于氯的漂白剂在水溶液中能形成次氯酸盐。次氯酸盐离子在化学上由式 $OC1^-$ 表示。

5 在水溶液中产生次氯酸盐的那些漂白剂包括碱金属和碱土金属次氯酸盐、次氯酸盐加成物、氯胺、氯亚胺、氯酰胺和氯酰亚胺。这类化合物的具体实例包括次氯酸钠、次氯酸钾、一元次氯酸钙、二元次氯酸镁、氯化磷酸三钠十二水合物、二氯异氰尿酸钾、二氯异氰尿酸钠、二氯异氰尿酸钠二水合物、三氯氰尿酸、1,3-二氯-5,5-二甲

10 基乙内酰脲、N-氯代硫酰胺、氯胺 T、二氯胺 T、氯胺 B 和二氯胺 B。用于本发明组合物中优选的漂白剂是次氯酸钠、次氯酸钾或其混合物。优选的基于氯的漂白剂可以是玉洁纯 (Triclosan) (商品名)。

上述产生次氯酸盐的大多数漂白剂可以固体或浓缩的形式商购，并在制备本发明组合物过程中可溶解于水。一些上述材料可以水

15 溶液购得。

洗衣方法

本发明机洗方法一般包括用在洗衣机中溶解或分散有效量的本发明机洗洗涤剂组合物的洗涤水溶液处理脏衣服。有效量的洗涤剂组

20 合物意思是指在 5-65 升体积的洗涤溶液中溶解或分散 10g-300g 产品，这是通常用于常规机洗方法中的典型产品用量和洗涤溶液体积。优选的洗衣机可以是所谓的低-装填的洗衣机。

在优选的使用方面，该组合物被配制成使得其适用于硬表面清洗或手洗。在另一优选的方面，洗涤剂组合物是用于预处理或浸泡脏和污染织物的预处理或浸泡组合物。

25 本发明洗涤剂组合物可以是液体、凝胶、粉末或片的形式。

实施例

在泡腾组分和洗涤剂组合物实施例中使用的缩写

- LAS : 直链 $C_{11} - 13$ 烷基苯磺酸钠
- LAS (I) : 直链或支链 $C_{11} - 13$ 烷基苯磺酸钾
- TAS : 牛油烷基硫酸钠
- $C_{xy}AS$: $C_{1x} - C_{1y}$ 烷基硫酸钠
- C46SAS : $C_{14} - C_{16}$ 仲 (2, 3) 烷基硫酸钠

- 0110
- $C_{xy}E_zS$: 与 z 摩尔环氧乙烷缩合的 $C_{1X}-C_{1Y}$ 烷基硫酸钠
- $C_{xy}E_z$: 与平均 z 摩尔环氧乙烷缩合的主要是直链的 $C_{1X}-C_{1Y}$ 伯醇
- QAS : $R_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$, $R_2 = C_{12}-C_{14}$
- QAS1 : $R_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$, $R_2 = C_8-C_{11}$
- APA : C_8-C_{10} 酰氨基丙基二甲基胺
- 皂 : 直链烷基羧酸钠, 由牛油和椰子油脂肪酸的 80/20 混合物得到
- STS : 甲苯磺酸钠
- CFAA : $C_{12}-C_{14}$ (椰油) 烷基 N-甲基葡萄糖酰胺
- TFAA : $C_{16}-C_{18}$ 烷基 N-甲基葡萄糖酰胺
- TPKFA : $C_{12}-C_{14}$ 拔顶全馏分脂肪酸
- STPP : 无水三聚磷酸钠
- TSPP : 焦磷酸四钠
- 沸石 A : 式 $Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$ 的水合硅铝酸钠, 其吸收值为 70g/100g, 其具有的粒度使得 99% 重量低于 15 微米, 0.04% 重量高于 45 微米。
- NaSKS-6 : 式 $\delta-Na_2Si_2O_5$ 的结晶层状硅酸盐
- 柠檬酸 I : 无水柠檬酸, 80% 具有 40 微米 - 70 微米的粒度并具有体积平均粒度为 55 微米
- 柠檬酸 II : 无水或一水合柠檬酸, 80% 具有 15 微米 - 40 微米的粒度并具有体积平均粒度为 25 微米
- 苹果酸 : 无水苹果酸, 80% 具有 50 - 100 微米的粒度, 具有体积平均粒度为 75 微米
- 马来酸 : 无水马来酸, 80% 具有 5 - 30 微米的粒度, 具有体积平均粒度为 15 微米
- 酒石酸 : 无水酒石酸, 80% 具有 25 - 75 微米的粒度, 具有体积平均粒度为 50 微米
- 碳酸盐 I : 无水碳酸钠, 其 80% 体积的颗粒具有粒度

- 50 - 150 微米, 体积平均粒度为 100 微米
- 碳酸盐 II : 无水碳酸钠, 其 80% 体积的颗粒具有粒度 35 - 75 微米, 体积平均粒度为 55 微米
- 碳酸氢盐 II : 无水碳酸氢钠, 其 80% 体积的颗粒具有粒度 100 - 200 微米, 体积平均粒度为 150 微米
- 碳酸氢盐 I : 无水碳酸氢钠, 其 80% 体积的颗粒具有粒度 15 - 40 微米, 体积平均粒度为 25 微米
- 硅酸盐 : 无定形硅酸钠 ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比率 = 2.0:1)
- 硫酸盐 : 无水硫酸钠
- 硫酸镁 : 无水硫酸镁
- 柠檬酸盐 : 柠檬酸三钠二水合物, 活性 86.4%, 粒度分布在 425-850 微米
- MA/AA : 1:4 马来酸/丙烯酸共聚物, 平均分子量约 70000
- MA/AA(1) : 4:6 马来酸/丙烯酸共聚物, 平均分子量约 10000
- AA : 平均分子量 4500 的聚丙烯酸钠聚合物
- CMC : 羧甲基纤维素钠
- 纤维素醚 : 聚合度为 650 的甲基纤维素醚, 由 Shin Etsu Chemicals 购得
- 蛋白酶 : 由 Novo Industries A/S 以商品名 Savinase 出售的蛋白水解酶, 具有 3.3% 重量活性酶
- 蛋白酶 I : 在 W095/10591 中描述的蛋白水解酶, 具有 4% 重量活性酶, 由 Genencor Int. Inc. 出售
- Alcalase : 由 Novo Industries A/S 出售的蛋白水解酶, 具有 5.3% 重量活性酶
- 纤维素酶 : 由 Novo Industries A/S 以商品名 Carezyme 出售的纤维素酶, 具有 0.23% 重量活性酶

- 淀粉酶 : 由 Novo Industries A/S 以商品名 Termamyl 120T 出售的淀粉酶, 具有 1.6 % 重量活性酶
- 脂肪酶 : 由 Novo Industries A/S 以商品名 Lipolase 出售的脂解酶, 具有 2.0 % 重量活性酶
- 脂肪酶 (1) : 由 Novo Industries A/S 以商品名 Lipolase Ultra 出售的脂解酶, 具有 2.0 % 重量活性酶
- Endolase : 葡聚糖内切酶, 由 Novo Industries A/S 销售, 具有 1.5 % 重量活性酶
- PB4 : 含有标准式 $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过硼酸钠四水合物的颗粒, 该颗粒的重均粒度为 950 微米, 85% 的颗粒具有粒度 850 - 950 微米
- PB1 : 含有标准式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过硼酸钠漂白剂的颗粒, 该颗粒的重均粒度为 800 微米, 85% 的颗粒具有粒度 750 - 950 微米
- 过碳酸盐 : 含有标准式 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的过碳酸钠的颗粒, 该颗粒的重均粒度为 850 微米, 5% 或少于 5% 的颗粒具有粒度低于 600 微米, 2% 或少于 2% 的颗粒具有粒度大于 1180 微米
- NOBS/LOBS/DOBA : 含有壬酰氧基苯磺酸钠/月桂酰氧基苯磺酸钠或癸酰氧基苯甲酸的颗粒, 该颗粒的重均粒度为 750 - 900 微米
- NAC-OBS : 含有 (6-壬酰基己酰基) 氧苯磺酸盐的颗粒, 该颗粒的重均粒度为 825 - 875 微米
- TAEDI : 含有四乙酰乙二胺的颗粒, 该颗粒的重均粒度为 700 微米 - 1000 微米
- TAEDII : 粒度为 150 微米 - 600 微米的四乙酰乙二胺
- DTPA : 二亚乙基三胺五乙酸

- DTPMP : 二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸), 由孟山都以商品名 Dequest 2060 销售
- 光敏化的漂白剂 (1) : 用糊精可溶性聚合物包封的磺化酞菁锌
- 光敏化的漂白剂 (2) : 用糊精可溶性聚合物包封的磺化酞菁铝
- 增白剂 1 : 4, 4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠
- 增白剂 2 : 4, 4'-双(4-苯氨基-6-吗啉代-1, 3, 5-三嗪-2-基)氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠
- EDDS : 乙二胺-N, N'-二琥珀酸, 其钠盐形式的 (S, S) 异构体
- HEDP : 1, 1-羟基乙烷二膦酸
- PEG_x : 聚乙二醇, 分子量为 x (一般 4000)
- PEO : 聚环氧乙烷, 平均分子量 50000
- TEPAE : 乙氧基化四亚乙基五胺
- PVI : 聚乙烯基咪唑, 平均分子量 20000
- PVP : 聚乙烯基吡咯烷酮聚合物, 平均分子量 60000
- PVNO : 聚乙烯基吡啶 N-氧化物聚合物, 平均分子量 50000
- PVPVI : 聚乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的共聚物, 平均分子量 20000
- QEA : $\text{二}((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)(\text{CH}_3)-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N}^+-$
 $(\text{CH}_3)\text{二}((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}))_n$, 其中 $n = 20 - 30$
- SRP1 : 阴离子封端的聚酯
- SRP2 : 二乙氧基化聚(邻苯二甲酸 1, 2 亚丙酯)短嵌段聚合物
- PEI : 聚亚乙基亚胺, 平均分子量 1800, 每个氮原子平均乙氧基化度为 7 个乙烯氧残基
- 聚硅氧烷消泡剂 : 聚二甲基硅氧烷消泡剂与作为分散剂的硅氧烷-氧化烯共聚物, 所述消泡剂与所述分散剂的比为 10:1-100:1
- 遮光剂 : 水基的单苯乙烯胶乳混合物, 由 BASF

Aktiengesellschaft 以商品名 Lytron
621 出售

蜡 : 石蜡
泡腾颗粒 : 60% 重量柠檬酸; 40% 重量碳酸钠共压制的或重量比为 40:20:40 的苹果酸/碳酸钠/碳酸氢钠

在本发明以下实施例中, 所有含量是按组合物的 % 重量表示。示例说明的洗涤剂是粒状洗涤剂, 然而, 为了制成片, 示例说明的粒状洗涤剂可经过常规的压制制片步骤并可任选地被涂覆。



表 I

以下组合物是根据本发明的组合物。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
<u>喷雾干燥的颗粒</u>									
LAS	10.0	10.0	15.0	5.0	5.0	10.0	-	-	-
TAS	-	1.0	-				-	-	-
MBAS	-	-		5.0	5.0		-	-	-
C45AS	-	-	1.0		2.0	2.0	-	-	-
C45AE3S	-	-		1.0			-	-	-
QAS			1.0	1.0			-	-	-
DTPA, HEDP 和/或 EDDS	0.3	0.3	0.5	0.3			-	-	-
MgSO4	0.5	0.5	0.1	-			-	-	-
柠檬酸钠	-	-	-	3.0	5.0		-	-	-
碳酸钠	10.0	7.0	15.0			10.0	-	-	-
硫酸钠	5.0	5.0	-	-	5.0	3.0	-	-	-
硅酸钠 1.6R	-	2.0	4.0	-	2.0		-	-	-
沸石 A	16.0	18.0	17.0	20.0	-	-	-	-	-
SKS-6	-	-	-	3.0	5.0	-	-	-	-
MA/AA 或 AA	1.0	2.0	10.0	-	-	2.0	-	-	-
PEG 4000	-	2.0	-	1.0	-	1.0	-	-	-
QEA	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-
增白剂	0.05	0.05	0.05	-	0.05	-	-	-	-
硅油	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	-	-	-



泡腾颗粒	10	7.0	-	-	-	-	-	-	-
附聚物									
LAS			-	-	-	-	2.0	2.0	-
MBAS			-	-	-	-	-	-	1.0
C45AS			1.5	2.5	-	-	2.0	-	-
AE ₃ 或 AE ₅			-	-	-	-	-	1.0	0.5
碳酸盐			2.0	3.0	3.0	1.0	1.0	1.0	-
柠檬酸钠			-	-	-	-	-	-	5.0
CFAA			2.0	4.0	-	-	-	-	-
柠檬酸			-	-	-	4.0	-	1.0	1.0
QEA			-	-	-	2.0	2.0	1.0	-
SRP			-	-	-	1.0	1.0	0.2	-
沸石 A			-	5.0	6.0	15.0	26.0	15.0	16.0
硅酸钠			-	-	-	-	-	-	-
PEG	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-
助洗剂附聚物									
SKS-6	6.0	12.0	-	-	6.0	3.0	-	7.0	10.0
LAS	4.0	5.0	-	-	5.0	3.0	-	10.0	12.0
干添加的颗粒组分									
泡腾颗粒	-	-	-	4.0	25	8.0	12.0	2.0	4.0
QEA	-	-	-	0.2	0.5	-	-	-	-
NACAOBS	3.0	-	-	4.5	-	-	-	2.5	-
NOBS	1.0	3.0	3.0	-	-	-	-	-	5.0
TAEDI	2.5	-	-	1.5	2.5	6.5	-	1.5	-
MBAS	-	-	-	8.0	-	-	8.0	-	4.0
LAS (薄片)	10.0	8.0	-	-	-	-	-	8.0	-



柠檬酸II	-	-	-						
喷上									
增白剂	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	-	0.6	0.3
染料	-	-	-	0.3	0.05	0.1	-	-	-
AE7	-	-	-	-	-	0.5	-	0.7	-
香料	1.0	0.5	1.1	0.8	0.3	0.5	0.3	0.5	-
干添加剂									
柠檬酸盐	-	-	16.0	4.0	-	5.0	15.0	-	5.0
过碳酸盐	15.0	3.0	6.0	10.0	-	-	24.0	18.0	5.0
过硼酸盐	-	-	-	-	6.0	18.0	-	-	-
光漂白剂	0.02	0.02	0.02	0.1	0.05	-	0.3	-	0.03
酶(纤维素酶、淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶)	1.3	0.3	0.5	0.5	0.8	2.0	0.5	0.16	0.2
碳酸盐	0.0	10.0	-	-	-	5.0	8.0	10.0	5.0
香料(包封的)	-	0.5	0.5	-	0.3	-	0.2	-	-
聚硅氧烷消泡剂	1.0	0.6	0.3	-	0.10	0.5	1.0	0.3	1.2
皂	0.5	0.2	0.3	3.0	0.5	-	-	0.3	-
柠檬酸(I或粗糙的)	-	-	-	6.0	5.0	-	-	-	5.0
着色的碳酸盐(蓝、绿)	0.5	0.5	1.0	2.0	-	0.5	0.5	0.5	1.0
SKS-6	-	-	-	4.0	-	-	-	6.0	-
填料至100%									

表 II

以下组合物是根据本发明的组合物。

5

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---



<u>喷雾干燥的颗粒</u>									
LAS 或 LAS (I)	10.0	10.0	16.0	5.0	5.0	10.0	-	-	-
TAS	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
MBAS	-	-	-	5.0	5.0	-	-	-	-
C45AS	-	-	1.0	-	2.0	2.0	-	-	-
C45AE3S	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
QAS	-	-	1.0	1.0	-	-	-	-	-
DTPA, HEDP 和/或 EDDS	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-	-	-	-
MgSO4	0.5	0.4	0.1	-	-	-	-	-	-
柠檬酸钠	10.0	12.0	17.0	3.0	5.0	-	-	-	-
碳酸钠	15.0	8.0	15.0	-	-	10.0	-	-	-
硫酸钠	5.0	5.0	-	-	5.0	3.0	-	-	-
硅酸钠 1.6R	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
沸石A	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-
SKS-6	-	-	-	3.0	5.0	-	-	-	-
MA/AA 或 AA	1.0	2.0	10.0	-	-	2.0	-	-	-
PEG 4000	-	2.0	-	1.0	-	1.0	-	-	-
QEA	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-
增白剂	0.05	0.05	0.05	-	0.05	-	-	-	-
硅油	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	-	-	-
泡腾颗粒I, III, IV VII 或 VIII	5	12	-	-	-	-	-	-	-
<u>附聚物</u>									
LAS	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-
MBAS	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
C45AS	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-
AE3	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.5
碳酸盐	-	-	-	-	4.0	1.0	1.0	1.0	-

柠檬酸钠	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0
CFAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
柠檬酸	-	-	-	-	-	4.0	-	1.0	1.0
QEA	-	-	-	-	-	2.0	2.0	1.0	-
SRP	-	-	-	-	-	1.0	1.0	0.2	-
沸石A	-	-	-	-	-	15.0	26.0	15.0	16.0
硅酸钠	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-
TAED II	-	-	-	-	-	-	3.0	-	1.5
<u>助洗剂附聚物</u>									
SKS-6	6.0	5.0	-	-	6.0	3.0	-	7.0	10.0
LAS	4.0	5.0	-	-	5.0	3.0	-	10.0	12.0
<u>干添加的颗粒组分</u>									
泡腾颗粒	-	10.0	4.0	5	15	8.0	2.0	20	4.0
NACAOBS	3.0	-	-	1.5	-	-	-	5.5	-
NOBS/ LOBS/ DOBS	-	3.0	3.0	-	-	-	-	-	5.0
TAED I	2.5	-	-	1.5	2.5	6.5	-	1.5	-
MBAS	-	-	-	8.0	-	-	8.0	-	4.0
LAS(薄片)	-	-	-	-	-	-	-	8.0	-
<u>喷上</u>									
增白剂	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	-	0.6	-
染料	-	-	-	0.3	0.05	0.1	-	-	-
AE7	-	-	-	-	-	0.5	-	0.7	-
香料	-	-	-	0.8	-	0.5	0.8	0.5	1.0
<u>干添加剂</u>									

QEA	-	-	-	0.2	0.5	-	-	-	-
柠檬酸盐	4.0	-	3.0	4.0	-	5.0	15.0	-	5.0
过碳酸盐	15.0	3.0	6.0	10.0	-	-	12.0	18.0	5.0
过硼酸盐	-	-	-	-	6.0	18.0	-	-	-
光漂白剂	0.02	0.02	0.02	0.1	0.05	-	0.3	-	0.03
酶(纤维素酶、淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶)	1.5	0.3	0.5	0.5	0.8	2.0	0.5	0.16	0.2
碳酸盐II	-	-	-	-	-	5.0	8.0	10.0	5.0
香料(包封的)	0.6	0.5	0.5	-	0.3	0.5	0.2	0.1	0.6
抑泡剂	1.0	0.6	0.3	-	0.10	0.5	1.0	0.3	1.2
皂	0.5	0.2	0.3	3.0	0.5	-	-	0.3	-
柠檬酸II	-	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0
着色的碳酸盐(蓝、绿)	0.5	0.5	?	2.0	-	0.5	0.5	0.5	1.0
SKS-6	-	-	-	4.0	-	-	-	6.0	-
填料至100%									

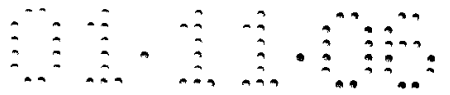
表 III

以下是根据本发明的高密度和含漂白剂的洗涤剂配方:

5

	A	B	C
吹制的粉末			
沸石A	-	-	15.0
硫酸钠	0.0	5.0	0.0
LAS	3.0	-	3.0

C45AS	3.0	2.0	4.0
QAS	-	-	1.5
DTPMP	0.4	0.4	0.4
CMC	0.4	0.4	0.4
MA/AA	4.0	2.0	2.0
泡腾颗粒	7.0	-	-
TAED	-	-	3.0
附聚物			
泡腾颗粒	7.0	-	7.0
QAS	1.0	-	-
LAS	-	11.0	7.0
TAS	2.0	2.0	1.0
硅酸盐	3.0	-	4.0
沸石A	8.0	8.0	8.0
碳酸盐	8.0	8.0	4.0
附聚物			
NaSKS-6 (I) 或(II)	15.0	12.0	5.0
LAS	8.0	7.0	4.0
AS	5.0	-	-
喷上			
香料	0.3	0.3	0.3
C25E3	2.0	-	2.0
增白剂	0.1	0.4	
光漂白剂	0.03	0.05	-
干添加剂			
QEA	1.0	0.5	0.5
柠檬酸I	5.0	-	2.0
碳酸氢盐I	-	3.0	-
碳酸盐II	8.0	15.0	10.0



NAC OBS	6.0	-	5.0
锰催化剂	-	-	0.3
TAEDI		3.0	-
NOBS	-	2.0	-
过碳酸盐	14.0	7.0	10.0
聚环氧乙烷分子量5,000,000	-	-	0.2
膨润土	-	-	10.0
泡腾颗粒	-	5.5	7.5
蛋白酶	1.0	1.0	1.0
脂肪酶	0.4	0.4	0.4
淀粉酶	0.6	0.6	0.6
纤维素酶	0.6	0.6	0.6
聚硅氧烷消泡剂	5.0	5.0	5.0
干添加剂			
硫酸钠	0.0	3.0	0.0
平衡物(水分和其他)	100.0	100.0	100.0
密度(g/升)	850	850	850