

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 3/386

C11D 3/39 C11D 3/395

C11D 17/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193616.6

[43] 授权公告日 2003 年 1 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1100136C

[22] 申请日 1995.4.3 [21] 申请号 95193616.6

[30] 优先权

[32] 1994.4.13 [33] GB [31] 9407299.8

[86] 国际申请 PCT/US95/04205 1995.4.3

[87] 国际公布 WO95/28469 英 1995.10.26

[85] 进入国家阶段日期 1996.12.13

[71] 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 J·杰弗里 J·S·帕克

B·施托达特

[56] 参考文献

CA1000628 1976.11.30 C11D3/386

US4634551 1987.01.06 C11D3/395

US4966723 1990.10.30 C11D3/20,3/395

审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 42 页

[54] 发明名称 包含助洗剂和缓释酶的洗涤剂

[57] 摘要

本发明提供了洗涤剂组合物, 该洗涤剂组合物包括(a)水溶性助洗剂; 和(b)酶, 其中提供了相对于所述水溶性助洗剂的释放, 延迟所述酶向洗涤溶液内释放的方式。 本发明还提供了预处理洗涤方法。

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

1. 一种洗涤剂组合物, 该组合物包含:

(a) 水溶性助洗剂; 和

(b) 酶

其中提供了相对于所述水溶性助洗剂的释放延迟所述酶向洗涤溶液内释放的方式, 以使在所述的 T50 试验方法中, 达到 50% 所述水溶性助洗剂最终浓度所需的时间低于 60 秒, 而达到 50% 所述酶最终浓度所需的时间大于 150 秒。

2. 根据权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中所述酶包括淀粉酶。

3. 根据权利要求 1 或 2 的洗涤剂组合物, 所述组合物包括有机过氧酸漂白剂源, 其中提供了相对于所述表面活性剂的释放延迟所述过氧酸漂白剂向洗涤溶液内释放的方式, 以使在 T50 试验中, 达到 50% 过氧酸漂白剂最终浓度的时间大于 180 秒。

4. 根据权利要求 3 的洗涤剂组合物, 其中所述过氧酸漂白剂源为过苯甲酸源。

5. 根据权利要求 3 或 4 的洗涤剂组合物, 其中所述过氧酸漂白剂源结合包括下述组分:

(i) 过氧化氢源; 和

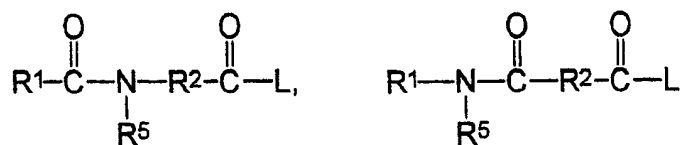
(ii) 过氧酸漂白剂前体化合物。

6. 根据权利要求 5 的洗涤剂组合物, 其中所述过氧酸漂白剂前体化合物带有阳离子电荷。

7. 根据权利要求 6 的洗涤剂组合物, 其中所述过氧酸漂白剂前体为 2-(N, N, N-三甲基铵)乙基 4-磺基苯基碳酸酯钠氯化物或 4-(三甲基铵)甲基苯甲酰氧基苯磺酸盐。

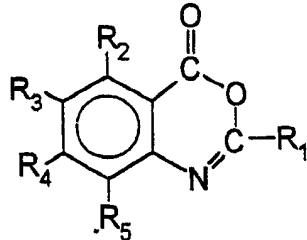
8. 根据权利要求 4 的洗涤剂组合物, 其中所述过氧酸漂白剂前体化合物选自:

a) 下述通式的取代酰胺漂白剂前体或其混合物:



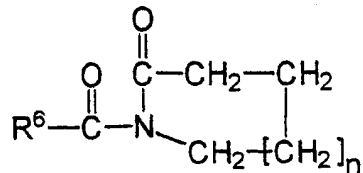
其中 R^1 为含 1 至 14 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基, R^2 为含 1 至 14 个碳原子的亚烷基、亚芳基或亚烷芳基, R^5 为 H 或含 1 至 10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基, 以及 L 为离去基团;

b) 下式苯并咪唑类漂白剂前体:



其中 R_1 为 H、烷基、烷芳基、芳基、芳烷基, 以及 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 可以为相同或不同的取代基, 它们选自 H、卤素、烷基、链烯基、芳基、羟基、烷氧基、氨基、烷基氨基、 $-COOR_6$, 其中 R_6 为 H 或烷基以及羰基官能团;

c) 下式 N-酰化内酰胺漂白剂前体:



其中 n 为 0 至 8, 优选 0 至 2, 且 R^6 为 H、含 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧芳基或烷芳基, 或者为含 6 至 18 个碳原子的取代苯基;

以及 a)、b) 和 c) 的任何混合物。

9. 根据权利要求 3 的洗涤剂组合物, 所述组合物另外还包含漂白催化剂。

10. 根据权利要求 9 的洗涤剂组合物, 其中所述漂白催化剂选自: $Mn_2^{IV}(u-O)_3(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2-(PF_6)_2$; $Mn_2^{III}(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2-(ClO_4)_2$; $Mn_4^{IV}(u-O)_6(1,4,7-三氮杂环壬烷)_4-(ClO_4)_2$; $Mn^{III}Mn_4^{IV}(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7$

- 三氮杂环壬烷)₂ - (ClO₄)₃, Mn (1, 4, 7-三甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷) - (OCH₃)₃ - (PF₆); Co (2, 2' - 二吡啶基胺) Cl₂; 二 - (异硫氰酸根) 二吡啶基胺合钴 (II); 高氯酸三 (二吡啶基胺) 合钴 (II); Co(2, 2 - 二吡啶基胺)₂ - O₂ClO₄; 高氯酸双 - (2, 2' - 二吡啶基胺) 合铜 (II); 高氯酸 - 三 (二 - 2 - 吡啶胺) 合铁 (II); 葡糖酸锰; Mn(CF₃SO₃)₂; CO(NH₃)₅Cl; 与四 - N - 配位基和二 - N - 配位基配位体配合的双核锰, 包括 N₄Mn^{III}(u - O)₂Mn^{IV}N₄⁺和[Bipy₂ Mn^{III}(u - O)₂Mn^{IV}bipy₂] - (ClO₄)₃ 以及它们的混合物。

11. 权利要求 1 - 10 之一的组合物在洗涤污染基物中的应用。

包含助洗剂和缓释酶的洗涤剂

5 本发明涉及包含水溶性助洗剂和酶的洗涤剂组合物，其中提供了相对于水溶性助洗剂的释放，延迟所述酶向洗涤溶液内释放的方式。

对于供在如洗衣或机器洗餐具方法的洗涤方法中使用的洗涤剂组合物的配方师而言，能够令人满意地从污染/沾污的基物上去除酶敏感的污垢/污渍，如血液、鸡蛋、巧克力、肉汁，是一项特别艰巨的任务。

10 通常，这类污垢/污渍能通过使用酶组分去除，酶如蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶和纤维素酶。

申请人现已发现，使用包含水溶性助洗剂和酶的组合物，其中该组合物提供了相对于水溶性助洗剂的释放，延迟所述酶向洗涤溶液内释放的方式，能获得增强的去除污垢/污渍能力。

15 申请人另外还发现，在使用含酶洗涤剂产品的洗涤方法洗剂之前，用含水溶性助洗剂的溶液预处理污染基物，从而可得到更好的去除污渍/污垢效果。

因此，本发明一方面提供了适合在洗衣和机器洗餐具方法中使用且具有增强去污能力的组合物。

20 本发明的另一相关方面提供了污垢/污渍预处理方法，该方法包括污染基物在用含酶洗涤剂产品洗涤之前，先用含水溶性助洗剂的溶液预处理。

发明概述

25 本发明提供了包含（a）水溶性助洗剂；和（b）酶的洗涤剂组合物，其中提供了相对于所述水溶性助洗剂的释放，延迟所述酶向洗涤溶液内释放的方式，以使在本申请所述的 T50 试验方法中，达到 50 % 所述水溶性助洗剂最终浓度的时间低于 60 秒，而达到 50 % 所述酶最终浓度的时间大于 90 秒。

本发明的另一方面是提供了洗涤方法，该方法包括步骤：

- 30
- （1）对污染基物施用含水溶性助洗剂的无酶溶液；
 - （2）使所述溶液保持与所述污染基物接触一段有效时间；
 - （3）采用包括使用含酶洗涤剂组合物的洗涤方法洗涤所述污染基物。

水溶性助洗剂化合物

本发明洗涤剂组合物可含有水溶性助洗剂化合物，其存在量一般为组合物重量的1%至80%，优选10%至70%，最优选20%至60%（重量）。

- 5 适宜的水溶性助洗剂化合物包括水溶性单体多羧酸盐，或它们的酸形式，多羧酸或其盐的均-或共聚物，其中多羧酸包括至少两个彼此被不多于两个碳原子隔开的羧基、碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、磷酸盐、硅酸盐以及前述化合物的任何混合物。

- 10 羧酸盐或多羧酸盐助洗剂可以为单体或寡聚物形式，不过由于成本和性能方面的原因，一般优选单体多羧酸盐。

- 15 含有一个羧基的适宜羧酸盐包括乳酸、乙醇酸及其醚衍生物的水溶性盐。含有两个羧基的多羧酸盐包括琥珀酸、丙二酸、（乙二氧基）二乙酸、马来酸、二乙醇酸、酒石酸、丙醇二酸以及富马酸的水溶性盐，以及醚羧酸盐和亚磺酰羧酸盐。含有三个羧基的多羧酸盐尤其包括水溶性柠檬酸盐，乌头酸盐和柠康酸盐以及琥珀酸盐衍生物如英国专利1379241号中所述的羧甲氧基琥珀酸盐，英国专利1,389,732中所述的乳酰氧基琥珀酸盐，荷兰专利申请7205873号中所述的氨基琥珀酸盐，以及氧联多羧酸盐物如英国专利1387447号中所述的2-氧杂-1,1,3-丙烷三羧酸盐。

- 20 含有四个羧基的多羧酸盐包括氧联二琥珀酸盐（英国专利1261829中公开），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。含有磺基取代基的多羧酸盐包括英国专利1,398,421和1,398,422和USP 3936448中公开的磺基琥珀酸盐衍生物，以及GB 1439000中所述的磺化热解柠檬酸盐。

- 25 脂环族和杂环多羧酸盐包括环戊烷-顺式，顺式，顺式-四羧酸盐、环戊二烯五羧酸盐（cyclopentadienide pentacarboxylates）、2,3,4,5-四氢咪喃-顺式，顺式，顺式-四羧酸盐、2,5-四氢咪喃-顺式-二羧酸盐、2,2,5,5-四氢咪喃-四羧酸盐、1,2,3,4,5,6-己烷-六羧酸盐和多元醇的羧甲基衍生物，所述醇如山梨糖醇、甘露糖醇和木糖醇。芳族多羧酸盐包括苯六甲酸、1,2,4,5-苯四酸以及GB 1425343中公开的苯二甲酸衍生物。

上述化合物中，优选的多羧酸盐为每分子含有多至三个羧基的羟基

羧酸盐, 更优选柠檬酸盐。

单体或低聚合多羧酸盐螯合剂的母体酸或它们与其盐的混合物, 如柠檬酸或柠檬酸盐/柠檬酸混合物, 也可被以作为适宜的助洗剂组分。

5 也可使用硼酸盐助洗剂, 以及含有能形成硼酸盐物质的助洗剂(它们在洗涤剂贮存或洗涤条件下能产生硼酸盐)但在低于 50 °C, 特别是在低于约 40 °C 的洗涤条件下, 它们是非优选的。

碳酸盐助洗剂实例包括碱土金属和碱金属的碳酸盐, 包括碳酸钠和倍半碳酸盐以及它们与超细碳酸钙的混合物, 参见 DE 2321001 (1973 年 11 月 15 日公开)。

10 水溶性磷酸盐助洗剂的具体实例包括三聚磷酸碱金属盐、焦磷酸钠、钾和铵, 焦磷酸钠和钾及铵, 正磷酸钠和钾, 聚偏/磷酸钠, 其中聚合度约在 6 至 21 范围内, 以及肌醇六磷酸盐。

合适的硅酸盐为具有 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比为 1.0 至 2.8, 优选 1.6 至 2.4, 最优选 2.0 的那些水溶性硅酸钠。硅酸盐可以为无水盐或水合盐形式。最
15 优选的硅酸盐为具有 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比为 2.0 的硅酸钠。

本发明洗涤剂组合物中, 硅酸盐的存在量优选为洗涤剂组合物重量的 5 % 至 50 %, 更优选为 10 % 至 40 % (重量)。

酶

20 本发明洗涤剂组合物包含酶。适宜的酶物包括市场上可购到的且通常掺合到洗涤剂组合物内的脂肪酶、淀粉酶、中性和碱性蛋白酶、酯酶、纤维素酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶。合适的酶见 USP 3, 519, 570 和 3, 533, 139 内所述。

25 优选的市场上可得到的蛋白酶包括 Novo Industries A/S (Denmark) 以商品名 Alcalase, Savinase, Primae, Durazym, 和 Esperase 出售的那些酶, Gist - Brocades 以商品名 Maxatase, Maxacal 和 Maxapem 出售的那些酶, Genencor International 出售的那些蛋白酶, 以及 Solvay Enzymes 以 Opticlean 和 Optimase 商品名出售的那些蛋白酶。蛋白酶可以占组合物重量 0.0001 % 至 4 % 活性酶的量掺入本发明的组合物内。

30 优选的淀粉酶包括, 例如由特种 B 地衣形菌株得到的 α -淀粉酶, 详情参见 GB - 1 269 839 (Novo)。优选的市场上可得到的淀粉酶包括如 Gist - Brocades 以 Rapidase 商品名出售的那些淀粉酶, 和 Novo Industries A/S 以 Termamyl 和 BAN 商品名出售的那些淀粉酶。淀粉酶

可以占组合物重量 0.0001 % 至 2 % 活性酶的量掺入本发明组合物内。

脂肪酶可以占组合物重量 0.0001 % 至 2 %，优选 0.001 % 至 1 %，最优选 0.001 % 至 0.5 % (重量) 活性脂肪酶的量存在。

- 脂肪酶可以是源于如产生脂肪酶的真菌或细菌，如腐质霉属菌株，
5 热菌属 (*Thermomyces* sp.) 菌株或假单胞菌属包括类产碱假单胞菌或
荧光假单胞菌的菌株。由这些菌株的化学或基因修饰突变体得到的脂肪
酶也适合本发明。

优选的脂肪酶由类产碱假单胞菌得到见授权的欧洲专利 EP - B -
0218272 中所述。

- 10 另一种优选的脂肪酶是通过克隆疏绵状毛色腐质霉 (*Humicola*
Lanuginosa) 并在作为宿主的米曲霉中表达基因得到 (如见 EP - A -
0 258 068 中所述)，这种脂肪酶可从 Novo Industri A/S, Bagsvaerd,
Denmark 以 Lipolase 商品名购得。这种脂肪酶也见 USP4 810 414 (Huge
- Jensen 等人，1989 年 3 月 7 日授权) 中所述。

- 15 当酶为蛋白酶时，其在典型洗涤溶液内的最大量为 0.1 至
100KNPU，但优选 0.5 至 50KNPU，更优选 3 至 30KNPU，最优选 6 至
30KNPU。

当酶为淀粉酶时，其在典型洗涤溶液内的最大量为 1 至 200KNU，
但优选为 10 至 100KNU，更优选 40 至 80KNU。

- 20 当酶为脂肪酶时，其在典型洗涤溶液内的最大量为 1 至 300KLU，
但优选 10 至 200KLU，更优选 10 到 100KLU。

当酶为纤维素酶时，其在洗涤溶液内的最大量一般为 10 至
1200CEVU，但优选 50 至 1000CEVU，更优选 80 至 500CEVU。

酶稳定体系

- 25 优选的本发明含酶组合物可包含约 0.001 % 至约 10 %，优选约 0.005
% 至约 8 %，最优选约 0.01 % 至约 6 % 重量酶稳定体系。酶稳定体系可
以是与去污酶可配伍的任何稳定体系。这种稳定体系可包括钙离子、硼
酸、丙二醇、短链羧酸、boronic acid 及它们的混合物。这类稳定体系
还可包含可逆酶抑制剂，如可逆蛋白酶抑制剂。

- 30 本发明组合物可进一步包含 0 至约 10 %，优选约 0.01 % 至约 6 % 重
量氯漂白剂清除剂，加入这种清除剂是用于防止许多存在于供应水中的
氯类漂白剂对酶的破坏和失活酶，特别是在碱性条件下。尽管水中氯含

量可能很低(一般在约 0.5ppm 至约 1.75ppm 范围内),但在洗涤过程中与酶接触的水的总体积内存在的氯通常是巨大的;因此,使用过程中酶稳定性可能存在问题。

- 适宜的氯清除剂阴离子可以广泛得到,并可由含铵阳离子的盐或亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代亚硫酸盐、硫代硫酸盐、碘化物等举例说明。抗氧化剂如氨基甲酸酯(盐),抗坏血酸等,有机胺如乙二胺四乙酸(EDTA)或其碱金属盐,单乙醇胺(MEA),及它们的混合物同样也可使用。其它常规清除剂如硫酸氢盐、硝酸盐、氯化物,过氧化氢源如过硼酸钠四水合物、过硼酸钠一水合物和过碳酸钠,以及磷酸盐、缩聚磷酸盐、乙酸盐、苯甲酸盐、柠檬酸盐、甲酸盐、乳酸盐、马来酸盐、酒石酸盐、水杨酸盐,等,以及它们的混合物也可被使用(如果需要)。

相对释放动力学

本发明的主要方面是提供了相对于水溶性助洗剂的释放,延迟酶向洗涤溶液内释放的方式。

- 15 所述方式包括延迟酶向洗涤溶液内释放的方式。

另一方面,所述方式可包括增大水溶性助洗剂向洗涤溶液内释放的速率的方式。

延迟释放速率的方式

- 20 延迟释放方式可包括用用于提供延迟释放的包膜物包覆具有任何适宜组分的酶。因此,包膜物可包括如水溶性差的物质,或者为具有足够厚度的包膜物,该厚包膜物的溶解动力学特性提供控制释放速率。

所述包膜物可使用各种方法涂布。任何包膜物一般均以与酶按 1:99 至 1:2,优选 1:49 至 1:9 的重量比存在。

- 25 合适的包膜物包括甘油三酯(如部分氢化植物油、豆油、棉籽油)单酸或二酸甘油酯、微晶蜡、明胶、纤维素、脂肪酸以及它们的任何混合物。

其它合适的包膜物可包括碱金属和碱土金属的硫酸盐、硅酸盐和碳酸盐,包括碳酸钙。

- 30 优选的包膜物为 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 之比为 1.6:1 至 3.4:1,优选 2.8:1 的硅酸钠,以水溶液形式涂布,其固含量水平为过碳酸盐重量的 2% 至 10% (一般为 3% 至 5%)。包膜物中也可包含硅酸镁。

任何无机盐包膜物均可与有机粘合剂材料结合,得到复合的无机盐/

有机粘合剂包膜物。适宜的粘合剂包括含有5-100摩尔环氧乙烷/摩尔醇的C₁₀-C₂₀醇乙氧基化物,且更优选为含有20-100摩尔环氧乙烷/摩尔醇的C₁₅-C₂₀伯醇乙氧基化物。

其它优选的粘合剂包括一些聚合物。这类聚合物的例子包括具有
5 12,000至700,000平均分子量的聚乙烯吡咯烷酮和具有600至10,000平均分子量的聚乙二醇(PEG)。其它可用作粘合剂的聚合物实例还有马来酐与乙烯、甲基乙烯基醚或甲基丙烯酸的共聚物,其中聚合物中马来酐至少占20%(摩尔)。这些聚合物可直接使用或与溶剂如水、丙二醇以及上述每摩尔含5-100摩尔环氧乙烷的C₁₀-C₂₀醇乙氧基化物结合使用。
10 另外的粘合剂实例包括C₁₀-C₂₀单-和二-甘油醇醚以及C₁₀-C₂₀脂肪酸。

纤维素衍生物如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素,以及均-或共-聚多羧酸或它们的盐为其它适于本发明使用的粘合剂实例。

涂布包膜物的一种方法包括附聚法。优选的附聚法包括使用上述任
15 一种有机粘合剂物质。可使用任何常用的附聚器(agglomerator)/混合器,包括(但不限于)锅、转鼓和立式掺合机等。熔融包膜物可通过倾倒,或喷淋雾化到酶颗粒移动床上的方式包覆。

提供需要的延迟释放的其它方式包括改变任何含酶颗粒的物理性质、以控制其溶解度和释放速率的机械方式。适宜的方案包括压制,机
20 械喷射、手工喷射,以及通过选择颗粒组分的颗粒大小调节漂白剂化合物的溶解性。

尽管颗粒大小的选择取决于颗粒组分的组成和满足理想的延迟释放动力学的愿望,但颗粒大小最好应大于500微米,优选具有800至1200微米平均粒径。

25 提供延迟释放方式的另外方案包括适当选择洗涤剂组合物基质的任何其它组分,以便当组合物加到洗涤溶液内时,其中提供的离子强度环境能提供需要的延迟释放动力学。

增加释放速率的方式

可以设想能增加水溶性助洗剂向溶液内释放速率的所有合适方式。

30 增加释放的方式可包括用用于提供增加释放的包膜物包覆任何适宜组分。因此,包膜物可包括例如高度水溶性或泡腾的水溶性物质。

提供需要的延迟释放的其它方式包括改变水溶性助洗剂的物理性

质，以增加其溶解度和释放速度的机械方式。

适宜的方案可包括仔细选择任何含水溶性助洗剂组分的颗粒大小。颗粒大小的选择不仅取决于颗粒组分的组成，还取决于满足理想的增加释放动力学的愿望。颗粒大小最好应小于 1200 微米，优选具有 1100 至 500 微米平均粒径。

提供延迟释放的另外方案包括适当选择洗涤剂组合物基质的任何其它组分。或适当选择任何含水溶性助洗剂的颗粒组分，以便当组合物加到洗涤溶液内时，其中提供的离子强度环境能提供需要的增加释放动力学。

10 相对释放速率的动力学参数

相对于水溶性助洗剂，酶的释放应如此进行，以便在本文所述的 T50 试验方法中，达到 50% 水溶性助洗剂最终浓度的时间少于 60 秒，优选少于 50 秒，更优选少于 40 秒，而达到 50% 酶最终浓度的时间大于 90 秒，优选大于 120 秒，更优选大于 150 秒。

15 水溶性助洗剂的最终洗涤浓度一般为 0.0005% 至 0.4%，优选 0.005% 至 0.35%，更优选 0.01% 至 0.3%。

酶的最终洗涤浓度一般为 0.000001% 至 0.01% 重量活性酶，但优选为 0.00001% 至 0.001%，更优选 0.00005% 至 0.0005%。

延迟释放的测试方法

20 本发明的延迟释放动力学根据“TA 试验方法”确定，此方法是当含有某一组分的组合物按本申请提出的标准条件被溶解时，用于测定达到该组分 A% 最终浓度/水平所需的时间。

标准条件是在 20°C 向盛有 1000ml 蒸馏水的 1 升玻璃烧杯内加入 10g 组合物。采用磁力搅拌装置以 100rpm 搅拌速度搅拌烧杯内的内容物。最
25 终浓度/水平被认为是组合物加入到盛水烧杯内之后 10 分钟所达到的浓度/水平。

选择合适的分析方法，以便在向烧杯的水内加入组合物之后，能够准确测定有关组分的随时和最终溶液浓度。

30 这种分析方法可包括那些涉及能连续监测组分浓度水平的方法，例如，包括光度法和电导法。

另一方面，可使用下述方法，该方法包括以固定时间间隔从溶液中移出标准液，通过适当方式，例如通过迅速降低标准液的温度，使溶解

过程终止，然后通过任何方式，如化学滴定法测定标准液中组分的浓度。

如果合适，可使用合适的图解法，包括曲线拟合法，根据粗分析结果，计算 TA 值。

测定组分浓度所选择的特定分析方法取决于组分的性质，以及含所述组分的组合物的物质。

附加洗涤剂组分

本发明的洗涤剂组分还可含有附加洗涤剂组分。这些附加组分的确切性质以及其掺入量取决于组合物的物理形式，以及所采用的洗涤操作种类。

10 例如，本发明组合物可配制成手用和机用洗衣洗涤剂组合物，包括洗衣用加成组合物和适合污染织物预处理使用的组合物，以及机器洗餐具用组合物。

当配制成适于机器洗涤方法，如机器洗衣和机器洗餐具方法，使用的组合物时，本发明组合物最好含有一种或多种选自下述附加洗涤剂组分：表面活性剂、助洗剂、有机聚合物、漂白剂、抑泡剂、钙皂分散剂、15 污垢悬浮剂和抗再沉积剂以及缓蚀剂。洗衣组合物还可以包含作为附加洗涤剂组分的柔软剂。

表面活性剂

20 本发明的洗涤剂组合物含有选自阴离子、阳离子、非离子、两性（ampholytic）、两性（amphoteric）和两性离子表面活性剂和它们的混合物作为洗涤剂主要组分的表面活性剂。

表面活性剂一般以约 0.1% 至 60%（重量）的量存在，更优选的表面活性剂的加入量为 1% 至 35%（重量），最优选为 1% 至 20%（重量）。

25 优选配方的表面活性剂与组合物中存在的任何酶组分是可配伍的。在液态或凝胶态组合物中，最优选配方的表面活性剂能促进，或者至少不降解这些组合物中的任何酶的稳定性。

30 USP 3 929 678（1975 年 12 月 10 日授权予 Laughlin 和 Heuring）中列出了常用的阴离子、非离子、两性类表面活性剂和两性离子类表面活性剂以及这些表面活性剂的具体种类。另外的例子见“Surface Active Agents and Detergents”（Vol. I 和 II，Schwartz, Perry 和 Berch）中所述。合适的阳离子表面活性剂见 USP 4 259 217 中所列（该专利于 1981

年3月31日授予Murphy)。

如果存在,两性和两性离子表面活性剂一般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

- 5 实质上,适用于去污目的的任何阴离子表面活性剂基本上均可包括在本发明的组合物内。它们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的盐(包括,例如,钠、钾、铵和取代的铵盐如单-、二-和三-乙醇胺盐)。

其它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、牛磺酸甲酯的脂肪酸酰胺、烷基琥珀酸盐和磺基琥珀酸盐。磺基琥珀酸盐的单酯(特别是饱和和不饱和的 $C_{12} - C_{18}$ 单酯)、磺基琥珀酸盐的二酯(尤其是饱和和不饱和的 $C_6 - C_{14}$ 二酯)、N-酰基肌氨酸盐。树脂酸和氢化树脂酸也适合,如松香、氢化松香,以及存在于或衍生于脂油的树脂酸和氢化树脂酸。

15 阴离子硫酸盐表面活性剂

适合本申请使用的阴离子硫酸盐表面活性剂包括直链或支链的伯烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、脂肪油基甘油硫酸酯盐、烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐、 $C_5 - C_{17}$ 酰基-N-($C_1 - C_4$ 烷基)-和-N-($C_1 - C_{12}$ 羟基烷基)葡糖胺硫酸盐以及烷基多糖化物的硫酸盐如烷基多葡糖苷(以下所述的非离子非硫酸化的化合物)的硫酸盐。

烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂优选选自 $C_6 - C_{18}$ 烷基硫酸盐,其中每分子上述硫酸盐被约0.5至约20摩尔环氧乙烷乙氧化。更优选的烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂为每分子 $C_6 - C_{18}$ 烷基硫酸盐被约0.5至约20,优选约0.5至约5摩尔环氧乙烷乙氧化的 $C_6 - C_{18}$ 烷基硫酸盐。

25 阴离子磺酸盐表面活性剂

适合本发明使用的阴离子磺酸盐表面活性剂包括 $C_5 - C_{20}$ 直链烷基苯磺酸盐、烷基酯磺酸盐、 $C_6 - C_{22}$ 伯或仲烷烃磺酸盐、 $C_6 - C_{24}$ 烯烃磺酸盐、磺化多羧酸、烷基甘油磺酸盐、脂肪酰甘油磺酸盐、脂肪油基甘油磺酸盐,以及它们的任何混合物。

30 阴离子羧酸盐表面活性剂

适合本发明使用的阴离子羧酸盐表面活性剂包括烷基乙氧基羧酸盐、烷基聚乙氧基聚羧酸盐表面活性剂以及皂(‘烷基羧酸盐’),尤

其是某些如本文中所述的仲皂 (secondary soaps)。

5 优选的供本发明使用的烷基乙氧基羧酸盐包括那些具有式 $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^-M^+$ 的羧酸盐, 其中 R 为 C_6 至 C_{18} 烷基, x 的值在 0 至 10 之间, 乙氧基化物如此分布, 按重量计, 当 x 为 0 时, 物料的量低于约 20%, 并且当 x 大于 7 时物料的量低于约 25%, 当平均 R 为 C_{13} 或更低时, 平均 x 为约 2 至 4, 以及当平均 R 大于 C_{13} 时, 平均 x 为约 3 至 10, 且 M 代表阳离子, 优选选自碱金属、碱土金属、铵、单-、二-和三-乙醇铵, 最优选钠、钾、铵以及它们与镁离子的混合物。优选的烷基乙氧基羧酸盐为其中 R 代表 C_{12} 至 C_{18} 烷基的那些羧酸盐。

10 适合本发明使用的烷基聚乙氧基聚羧酸盐表面活性剂包括那些具有 $RO-(CHR_1-CHR_2-O)-R_3$ 化学式者, 其中 R 代表 C_6 至 C_{18} 烷基, x 为 1 至 25, R_1 和 R_2 选自氢、甲基酸根、琥珀酸根、羟基琥珀酸根, 以及它们的混合物, 其中至少一个 R_1 或 R_2 代表琥珀酸根或羟基琥珀酸根, 以及 R_3 选自氢, 取代或未取代的具有 1 至 8 碳原子的烃基, 以及它们的混合物。

15 阴离子仲皂表面活性剂

优选的皂表面活性剂为含有与仲碳连接的羧基单元的仲皂表面活性剂。仲碳可以位于环结构中, 如位于对-辛基苯甲酸中, 或位于烷基取代的环己基羧酸盐中。仲皂表面活性剂应当最好不包含醚键, 不包含酯键以及无羟基。首基(两亲部分)中应最好无氮原子。仲皂表面活性剂通常含有 11 - 15 总碳原子, 不过含稍多一点(例如多至 16)碳原子的表面活性剂如对-辛基苯甲酸也能容许。

下述一般结构进一步说明了某些优选的仲皂表面活性剂:

- 25 A. 非常优选的一类仲皂包括式 $R^3CH(R^4)COOM$ 仲羧基物质, 式中 R^3 代表 $CH_3(CH_2)_x$ 且 R^4 代表 $CH_3(CH_2)_y$, 其中 y 可以为 0 或为 1 至 4 的整数, x 为 4 至 10 的整数且 $(x + y)$ 之和为 6 - 10, 优选 7 - 9, 最优选 8。
- B. 另一类优选的仲皂包括这些羧基化合物, 其中羧基取代基位于环烷基单元上, 即, 式 $R^5 - R^6 - COOM$ 仲皂, 其中 R^5 代表 $C^7 - C^{10}$, 优选 $C^8 - C^9$ 的烷基或链烯基, 且 R^6 为环结构, 如苯, 环戊烷和环己烷。(注: 相对于环上的羧基, R^5 可以位于邻、间或对位上)。
- 30 C. 再一类优选的仲皂包括式 $CH_3(CHR)_k - (CH_2)_m - (CHR)_n - CH(COOM)(CHR)_o - (CH_2)_q - (CHR)_q - CH_3$ 的仲羧基化合物, 其中各 R 代

表 $C_1 - C_4$ 烷基, 其中 k 、 n 、 o 、 q 为 0 - 8 范围内的整数, 其条件是碳原子 (包括羧酸盐中的碳原子) 的总数在 10 至 18 范围内。

在上述式 A、B 和 C 的各式中, M 可以是任何合适的, 特别是水溶的抗衡离子。

- 5 特别优选的适合本发明使用的仲皂表面活性剂为选自下述的水溶性成分: 2 - 甲基 - 1 - 十一酸、2 - 乙基 - 1 - 癸酸、2 - 丙基 - 1 - 壬酸、2 - 丁基 - 1 - 辛酸和 2 - 戊基 - 1 - 庚酸的水溶性盐。

碱金属肌氨酸盐表面活性剂

- 10 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 代表 $C_5 - C_{17}$ 直链或支链烷基或链烯基, R^1 代表 $C_1 - C_4$ 烷基以及 M 代表碱金属离子。优选的例子有钠盐形式的十四烷基和油基甲基肌氨酸盐。

非离子表面活性剂

- 15 实质上, 适用于去污目的的任何非离子表面活性剂均可包括在本发明的组合物内。典型的, 非限制性种类的适用非离子表面活性剂见下所列。

非离子多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂

- 20 适合本发明使用的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂为具有 R^2CONR^1Z 结构式的那些酰胺, 其中 R^1 为 H、 $C_1 - C_4$ 烷基、2 - 羟基乙基、2 - 羟基丙基, 或它们的混合物, 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, 或它们的混合物; 以及 Z 为具有至少 3 个直接与链相连的羟基的直链烷基链的多羟基烷基, 或其烷氧化衍生物 (优选乙氧化或丙氧化)。Z 优选衍生于还原性胺化反应中的还原糖; 更优选 Z 为丙糖醇基 (glycityl)。

非离子烷基酚的缩合物

- 30 烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷的缩合物适于本发明使用。一般来讲, 优选聚环氧乙烷缩合物。这些化合物包括具有直链或支链构型且含有约 6 至约 18 碳原子烷基的烷基酚与烯化氧的缩合产物。

非离子乙氧化醇表面活性剂

脂族醇与约 1 至约 25 摩尔环氧乙烷形成的烷基乙氧基化物缩合产物适合本发明使用。脂族醇的烷基链可以是直链或支链，伯或仲结构，且一般含有 6 至 22 个碳原子。特别优选每摩尔具有 8 至 22 碳原子烷基的醇与约 2 至约 10 摩尔环氧乙烷的缩合产物。

非离子乙氧化/丙氧化脂肪醇表面活性剂

乙氧化 $C_6 - C_{18}$ 脂族醇和 $C_6 - C_{18}$ 混合乙氧化/丙氧化脂族醇为适合本发明使用的合适表面活性剂，特别是当其为水溶性时更合适。优选乙氧化脂族醇为具有 3 至 50 乙氧基化度的 $C_{10} - C_{18}$ 乙氧化脂肪醇，最优选具有 3 至 40 乙氧基化度的 $C_{12} - C_{18}$ 乙氧化脂肪醇。优选具有 10 至 18 碳原子烷基链长，3 至 30 乙氧基化度和 1 至 10 丙氧基化度的混合乙氧化/丙氧化脂肪醇。

非离子 EO/PO 与丙二醇的缩合物

环氧乙烷与由环氧丙烷与丙二醇缩合形成的疏水碱形成的缩合产物适合本发明使用。这些化合物的疏水部分优选具有约 1500 至约 1800 的分子量，并显示出水不溶性。

这类化合物的实例包括一些市场上可买到的 Pluronic™ 表面活性剂（BASF 出售）。

非离子 EO 与环氧丙烷/乙二胺加合物的缩合产物

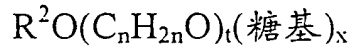
环氧乙烷与环氧丙烷和 1, 2 - 乙二胺反应形成的产物的缩合物适合本发明使用。这些化合物的疏水部分包括 1, 2 - 乙二胺与过量环氧丙烷的反应产物，并且一般具有约 2500 至约 3000 的分子量。这类非离子表面活性剂的例子包括市场上可买到的 Tetronic™ 化合物（BASF 销售）。

非离子烷基多糖化物表面活性剂

供本发明使用的适宜烷基多糖化物见 USP 4, 565, 647（1986 年 1 月 21 日授权于 Lienado）中所公开的烷基多糖化物，其具有约 6 至约 30 个碳原子，优选约 10 至约 16 个碳原子的疏水基团，以及多糖化物，如多糖苷，亲水基团含有约 1.3 至约 10，优选约 1.3 至约 3，最优选约 1.3 至约 2.7 个糖化物单元。可使用任何含有 5 至 6 个碳原子的还原糖化物，如葡萄糖、半乳糖和半乳糖基部分可代替葡萄糖基部分。（疏水基团可任意地连接在 2 -、3 -、4 - 等位上，从而得到与葡萄糖苷或半乳糖苷不同的葡萄糖或半乳糖）。糖间键可以位于如附加的糖化物单元的任一

位置与上述糖化物单元的 2 -、3 -、4 -，和/或 6 - 位之间。

优选的烷基多糖化物具有下式结构：



其中 R^2 选自烷基、烷基苯基、羟基烷基、羟基烷基苯基，以及它们的混合物，其中所述烷基含有 10 至 18 个碳原子，优选 12 至 14 个碳原子； n 为 2 或 3； t 为 0 至 10；优选 0； x 代表 1.3 至 8，优选 1.3 至 3，最优选 1.3 至 2.7。糖基优选衍生于葡萄糖。

非离子脂肪酸酰胺表面活性剂

适合本发明使用的脂肪酸酰胺表面活性剂为具有式 $R^6CON(R^7)_2$ 结构的那些化合物，其中 R^6 代表含 7 至 21，优选 9 至 17 个碳原子的烷基，且各 R^7 选自氢、 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 羟基烷基和 $-(C_2H_4O)_xH$ ，其中 x 值在 1 至 3 范围内。

两性表面活性剂

供本发明使用的适宜两性表面活性剂包括氧化胺表面活性剂和烷基两性羧酸。

供本发明使用的烷基两性二羧酸的适宜例子有 Miranol (TM) C2M Conc [Miranol, Inc. 生产 (Dayton, NJ)]。

氧化胺表面活性剂

本发明实用的氧化胺包括具有式 $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$ 结构的那些化合物，其中 R^3 选自烷基、羟基烷基、酰氨基丙基和烷基苯基，或它们的混合物。这些基团含有 8 至 26 个碳原子，优选 8 至 18 个碳原子； R^4 代表含有 2 至 3 碳原子，优选 2 碳原子的亚烷基或羟基亚烷基，或它们的混合物； x 为 0 至 5，优选 0 至 3；以及各 R^5 代表含 1 至 3，优选 1 至 2 碳原子的烷基或羟基烷基，或者代表含 1 至 3，优选 1 个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷基团。 R^5 基团彼此之间通过氧或氮原子相连形成环结构。

这些氧化胺表面活性剂尤其包括 $C_{10} - C_{18}$ 烷基·二甲基胺氧化物和 $C_8 - C_{18}$ 烷氧基·乙基·二羟基乙基胺氧化物。这些物质实例包括二甲基辛基胺氧化物、二乙基癸基胺氧化物、双(2-羟乙基)十二烷基胺氧化物、二甲基十二烷基胺氧化物、二丙基十四烷基胺氧化物、甲基乙基十六烷基胺氧化物、十二烷基酰氨基丙基·二甲胺氧化物、鲸蜡基·二甲胺氧化物、硬脂基二甲基胺氧化物、牛油二甲基胺氧化物和二甲基-2-羟基十八烷基胺氧化物。优选 $C_{10} - C_{18}$ 烷基二甲基胺氧化物，和

$C_{10} - C_{18}$ 酰氨基烷基二甲基胺氧化物。

两性离子表面活性剂

两性离子表面活性剂也可掺入到本发明的洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可概括地称作仲和叔胺衍生物，杂环仲胺和叔胺的衍生物，或季铵；季磷或叔硫化合物的衍生物。甜菜碱和磺基甜菜碱为适合本发明使用的代表性两性离子表面活性剂。

甜菜碱表面活性剂

在本发明中使用的甜菜碱为具有式 $R(R^1)_2N^+R^2COO^-$ 结构的那些化合物，其中 R 代表 $C_6 - C_{18}$ 烷基，优选 $C_{10} - C_{16}$ 烷基或 $C_{10} - C_{16}$ 酰氨基烷基，各 R^1 一般代表 $C_1 - C_3$ 烷基，优选甲基，以及 R^2 代表 $C_1 - C_5$ 烷基，优选 $C_1 - C_3$ 亚烷基，更优选 $C_1 - C_2$ 亚烷基。合适的甜菜碱实例包括椰子油酰氨基丙基二甲基甜菜碱；十六烷基二甲基甜菜碱； $C_{12} - C_{14}$ 酰氨基丙基甜菜碱； $C_8 - C_{14}$ 酰氨基己基二乙基甜菜碱；4 - [$C_{14} - C_{16}$ 酰基甲基酰氨基二乙基铵基] - 1 - 羧酸丁烷； $C_{16} - C_{18}$ 酰氨基二甲基甜菜碱； $C_{12} - C_{16}$ 酰氨基 - 戊烷二乙基 - 甜菜碱； $C_{12} - C_{16}$ 酰基甲基酰氨基二甲基甜菜碱。优选的甜菜碱为 $C_{12} - C_{18}$ 二甲基铵基乙酸盐和 $C_{10} - C_{18}$ 酰氨基丙基（或乙基）二甲基（或二乙基）甜菜碱。配合的甜菜碱表面活性剂也适合本发明使用。

磺基甜菜碱表面活性剂

本发明可使用的磺基甜菜碱为那些具有式 $R(R^1)_2N^+R^2SO_3^-$ 的化合物，其中 R 代表 $C_6 - C_{18}$ 烷基，优选 $C_{10} - C_{16}$ 烷基，更优选 $C_{12} - C_{13}$ 烷基，各 R^1 一般代表 $C_1 - C_3$ 烷基，优选甲基，以及 R^2 代表 $C_1 - C_6$ 烷基，优选 $C_1 - C_3$ 亚烷基，或者优选羟基亚烷基。

两性 (Ampholytic) 表面活性剂

两性表面活性剂可掺入本发明的洗涤剂组合物内。这些表面活性剂可概括地称作仲或叔胺的脂族衍生物，或杂环仲或叔胺的脂族衍生物，其中所述脂族基可以是直链或支链的。

阳离子表面活性剂

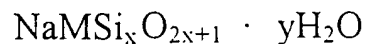
阳离子表面活性剂也可以在本发明的洗涤剂组合物中使用。适宜的阳离子表面活性剂包括选自单 $C_6 - C_{16}$ ，优选 $C_6 - C_{10}$ N - 烷基或链烯基铵表面活性剂的季铵表面活性剂，其中剩余 N - 位置被甲基，羟甲基或羟丙基取代。

部分溶解或不溶性助洗剂化合物

本发明洗涤剂组合物可含有部分溶解或不溶性助洗剂化合物，其存在量一般为组合物重量的 1 % 至 80 %，优选 10 % 至 70 %，最优选 20 % 至 60 % (重)。

- 5 部分水溶性助洗剂实例包括层状晶形 (crystalline layered) 硅酸盐。极难溶于水的助洗剂实例包括硅铝酸钠。

层状晶形硅铝酸钠具有下述通式：



- 其中 M 为钠或氢，x 为 1.9 至 4 的数值，y 为 0 至 20 的数值。这类层状晶形硅铝酸钠见 EP - A - 0164514 中所述，其制备方法见 DE - A - 3417649 和 DE - A - 3742043 中所述。对于本发明，上述通式中 x 的值为 2、3 或 4，且优选 2。最优选的物质为 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (从 Hoechst AG 以 NaSKS - 6 商品名购得)。
- 10

- 层状晶形硅酸钠在粒状洗涤剂组合物中优选以与固态、水溶性可离子化的物质致密混合的颗粒形式存在。固态、水溶性可离子化物质选自有机酸，有机和无机酸盐及其混合物。
- 15

- 适宜的硅铝酸盐沸石具有式 $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 晶胞，其中 z 和 y 至少为 6；z 与 y 的摩尔比在 1.0 至 0.5 之间，x 至少为 5，优选 7.5 至 276，更优选 10 至 264。硅铝酸盐物为水合形式且优选为结晶体，它们含有 10 % 至 28 %，更优选 18 % 至 22 % 结合形式的水。
- 20

硅铝酸盐离子交换物质可以是天然存在的物质，但优选经合成得到的物质。合成晶状硅铝酸盐离子交换物可以商品牌号 Zeolite A、Zeolite B、Zeolite P、Zeolite X、Zeolite MAP、Zeolite HS 及其混合物购到。Zeolite A 具有下述化学式：

- 25
$$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$

其中 X 为 20 至 30，尤为 27。Zeolite X 具有化学式 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ 。

漂白剂

- 本发明的洗涤剂组合物含有作为基本组分的有机过氧酸漂白剂源。有机过氧酸漂白剂源可以是有机过氧酸本身，或者可以为过氧酸漂白剂前体化合物。
- 30

当上述源为过氧酸漂白剂前体化合物时，过氧酸的产生通过该前体

与过氧化氢源就地反应进行。适宜的过氧化氢源包括无机过水合物（perhydrate）漂白剂。

有机过氧酸漂白剂源也提供了延迟其本身向洗涤溶液内释放的方式，以使在 T50 试验中，达到 50 % 过氧酸漂白剂最终浓度的时间大于 180 秒，优选大于 240 秒。可使用本申请所述的获得延迟释放的任何方式。

过氧酸漂白剂前体

过氧酸漂白剂前体（漂白活化剂）为本发明优选的过氧酸源。过氧酸漂白剂前体通常以占组合物重量的 1 % 至 20 %，更优选 2 % 至 10 %，最优选 3 % 至 5 %（重量）的量加入。

适宜的过氧酸漂白剂前体一般含有一个或多个 N - 或 O - 酰基基团，这种前体可选自各类化合物。适宜的种类包括酐、酯、酰亚胺以及咪唑和脞的酰化衍生物，这些种类的适宜化合物实例见 GB - A - 1586789 中所述。

适当的酯见 GB - A - 836988、864798、1147871、2143231 和 EP - A - 0170386 中所述。山梨糖醇、葡萄糖以及所有糖化物与苯甲酰化剂和乙酰化剂的酰化产物也是合适的。

具体的 O - 酰化前体化合物包括 2, 3, 3 - 三甲基己酰基氧基苯磺酸盐、苯甲酰基氧基苯磺酸盐、壬酰基 - 6 - 氨基己酰基氧基苯磺酸盐、单苯甲酰基四乙酰基葡萄糖过氧化苯甲酰以及上述任何化合物的阳离子衍生物，包括烷基铵衍生物和五乙酰基葡萄糖。邻苯二甲酸酐是合适的酐类前体。

具体的 O - 酰基前体化合物的阳离子衍生物包括 2 - (N, N, N - 三甲基铵) 乙基 4 - 磺基苯基碳酸酯钠氯化物，以及包括 4 - (三甲基铵) 甲基衍生物的任何苯甲酰基氧基苯磺酸盐的烷基铵衍生物。

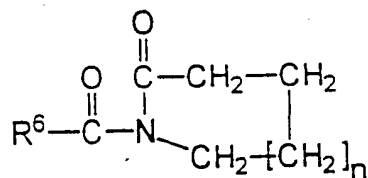
GB - A - 855735、907356 和 GB - A - 1246338 中公开了有用的 N - 酰基化合物。

优选的酰亚胺类前体化合物包括 N - 苯甲酰基琥珀酰亚胺，四苯甲酰基 1, 2 - 乙二胺，N - 苯甲酰基取代脲以及 N-, N, N¹, N¹ - 四乙酰化亚烷基二胺，其中亚烷基含 1 至 6 个碳原子，特别是其中亚烷基含 1, 2 和 6 个碳原子的那些化合物。特别优选四乙酰基 1, 2 - 乙二胺（TAED）。

GB - A - 955735 中广泛地公开了内酰胺类 N - 酰化前体化合物。虽然广义上讲, 本发明可使用可用作过氧酸前体的任何内酰胺, 但优选的化合物包括己内酰胺和戊内酰胺。

适宜的 N - 酰化内酰胺前体具有下式结构,

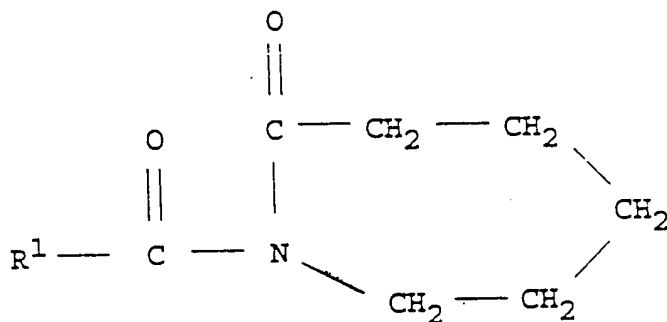
5



10 其中 n 为 0 至约 8, 优选 0 至 2, 且 R⁶ 代表 H, 含有 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧基芳基或烷芳基, 或含有 6 至 18 个碳原子的取代苯基。

合适的己内酰胺漂白剂前体具有下式结构:

15

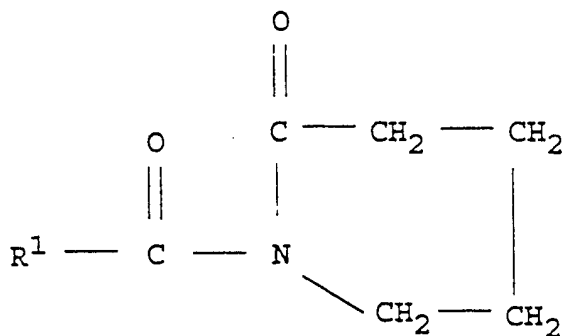


20

其中 R¹ 代表 H 或含 1 至 12 个碳原子, 优选 6 至 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧芳基或烷芳基, 最优选 R¹ 为苯基。

合适的戊内酰胺具有下式结构:

25



30

其中 R¹ 为 H 或含 1 至 12 个碳原子, 优选 6 至 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧芳基或烷芳基。在最优选的方案中, R¹ 选自苯基、庚基、辛基、壬

基、2,4,4-三甲基戊基、癸基以及它们的混合物。

最优的化合物为一般在 $<30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为固态的那些化合物，特别是苯基衍生物，即苯甲酰基戊内酰胺、苯甲酰基己内酰胺以及它们的取代苯甲酰基类似物，如氯、氨基烷基、烷基、芳基和烷氧基衍生物。

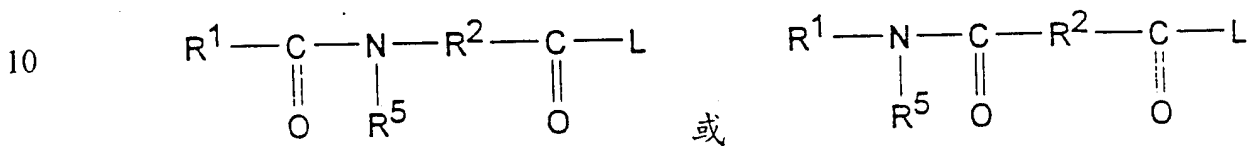
- 5 其中 R^1 部分含有至少6个，优选6至12个碳原子的己内酰胺和戊内酰胺前体化合物通过疏水性质的过氧化氢解反应得到过氧酸，它们提供了亲核和体垢清洗能力。其中 R^1 包括1至6个碳原子的前体化合物提供了亲水漂白剂种类物质，它们对饮料污渍的漂白特别有效。对于混合污垢的去除，本发明可使用一般重量比为1:5至5:1，优选1:1的“疏水”和“亲水”己内酰胺和戊内酰胺的混合物。

- 高度优选的己内酰胺和戊内酰胺前体包括苯甲酰己内酰胺、壬酰基己内酰胺、苯甲酰戊内酰胺、壬酰戊内酰胺、3,5,5-三甲基己酰己内酰胺、3,5,5-三甲基己酰戊内酰胺、辛酰基己内酰胺、辛酰基戊内酰胺、癸酰基己内酰胺、癸酰基戊内酰胺、十一烷酰己内酰胺、十一烷酰戊内酰胺、(6-辛酰氨基己酰基)氧基苯-磺酸盐、(6-壬酰氨基己酰基)氧基苯磺酸盐、(6-癸基氨基己酰基)氧基苯磺酸盐，以及它们的混合物。高度优选的取代苯甲酰内酰胺的实例包括甲基苯甲酰己内酰胺、甲基苯甲酰戊内酰胺、乙基苯甲酰己内酰胺、乙基苯甲酰戊内酰胺、丙基苯甲酰己内酰胺、丙基苯甲酰戊内酰胺、异丙基苯甲酰己内酰胺、异丙基苯甲酰戊内酰胺、丁基苯甲酰己内酰胺、丁基苯甲酰戊内酰胺、叔丁基苯甲酰己内酰胺、叔丁基苯甲酰戊内酰胺、戊基苯甲酰己内酰胺、戊基苯甲酰戊内酰胺、己基苯甲酰己内酰胺、己基苯甲酰戊内酰胺、乙氧基苯甲酰己内酰胺、乙氧基苯甲酰戊内酰胺、丙氧基苯甲酰己内酰胺、丙氧基苯甲酰戊内酰胺、异丙氧基苯甲酰己内酰胺、异丙氧基苯甲酰戊内酰胺、丁氧基苯甲酰己内酰胺、丁氧基苯甲酰戊内酰胺、叔丁氧基苯甲酰己内酰胺、叔丁氧基苯甲酰戊内酰胺、戊氧基苯甲酰己内酰胺、戊氧基苯甲酰戊内酰胺、己氧基苯甲酰己内酰胺、己氧基苯甲酰戊内酰胺、2,4,6-三氯苯甲酰己内酰胺、2,4,6-三氯苯甲酰戊内酰胺、五氟苯甲酰己内酰胺、五氟苯甲酰戊内酰胺、二氯苯甲酰己内酰胺、二甲氧基苯甲酰己内酰胺、4-氯苯甲酰己内酰胺、2,4-二氯苯甲酰己内酰胺、对苯二酰二己内酰胺、五氟苯甲酰己内酰胺、五氟苯甲酰戊内酰胺、二氯苯甲酰戊内酰胺、二甲氧基苯甲酰戊内酰胺、4-氯

苯甲酰基戊内酰胺、2,4-二氯苯甲酰戊内酰胺、对苯二酰二戊内酰胺、4-硝基苯甲酰己内酰胺、4-硝基苯甲酰戊内酰胺，以及它们的混合物。

适宜的咪唑类包括N-苯甲酰咪唑和N-苯甲酰苯并咪唑，其它适用的含N-酰基基团的过氧酸前体包括N-苯甲酰吡咯烷酮，二苯甲酰牛磺酸和苯甲酰焦谷氨酸。

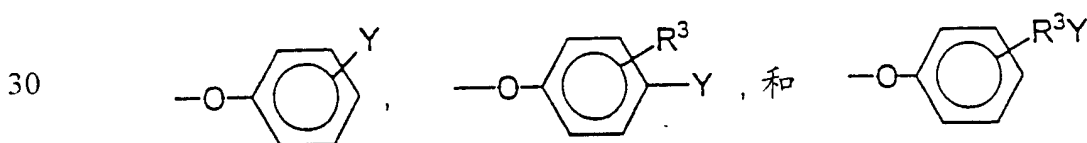
另一类优选的过氧酸漂白活化剂化合物为下述通式的酰胺取代化合物：

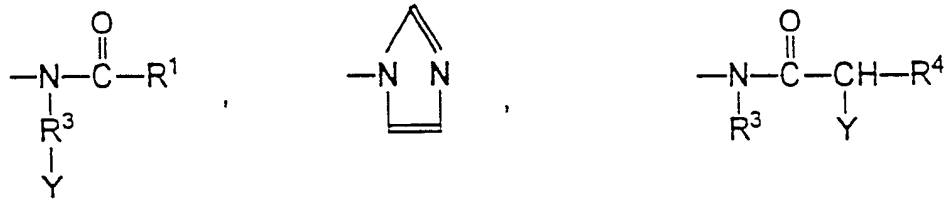


其中R¹为具有1至14个碳原子的烷基、芳基或烷芳基，R²为含1至14个碳原子的亚烷基、亚芳基或亚烷芳基，以及R⁵为H或含1至10个碳原子的烷基、芳基或烷芳基，L基本上可为任何离去基团。R¹优选含有6至12个碳原子，R²优选含有4至8个碳原子。R¹可以是直链或支链烷基，取代芳基或含有支链、取代基、或这两种情况的烷芳基，并可源于合成源或包括如牛油脂的天然源，类似结构变化对R²也可容许。取代基可包括烷基、芳基、卤素、氮、硫或其它典型的取代基或有机化合物。R⁵优选为H或甲基。R¹和R⁵应不含总计大于18个碳原子。此类取代酰胺漂白活化剂化合物见EP-A-0170386中所述。

L基团对于在最佳时间范围（如洗涤期）内必须具有足够的活性使反应发生。然而，如果L的活性过强，这种活化剂用于漂白组合物中将难以被稳定。这些性质一般与离去基团的共轭酸的PKa相对应，不过这种常规的例外情况是已知的。表现出这种性质的离去基团通常为其共轭酸具有4至13，优选6至11且最优选8至11PKa值的那些基团。

优选的漂白剂前体为其中R¹、R²和R⁵的定义同取代酰胺化合物中的定义，且L选自下述基团的那些化合物及其混合物：

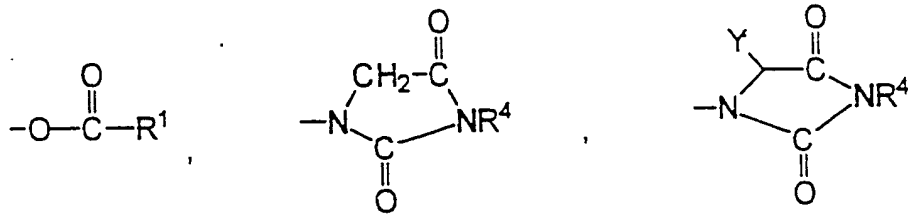




5



10



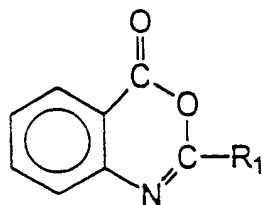
15 其中 R^1 代表含 1 至 14 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基, R^3 代表含 1 至 8 个碳原子的烷基链, R^4 代表 H 或 R^3 , 且 Y 代表 H 或加溶基 (solubilizing group)。

优选的加溶基为 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$, $-\text{SO}_4^-\text{M}^+$, $-\text{N}^+(\text{R}^3)_4\text{X}^-$ 和 $-\text{O} < \text{---N}(\text{R}^3)_3$, 最优选 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 和 $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$, 其中 R^3 为含 1 至 4 个碳原子的烷基链, M 代表给漂白活化剂提供溶解性的阳离子, X 代表对漂白活化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, 其中最优选钠和钾, 以及 X 为卤化物、氢氧化物、甲基硫酸根或乙酸根阴离子。应当注意, 为了有助于它们的溶解, 带有离去基团 (不含加溶基) 的漂白活化剂应当很好地分散在漂白溶液中。

25 优选的上述通式漂白活化剂的实例包括 (6-辛酰氨基己酰基) 氧基苯磺酸盐、(6-壬酰氨基己酰基) 氧基苯磺酸盐、(6-癸酰氨基己酰基) 氧基苯磺酸盐, 以及它们的混合物。

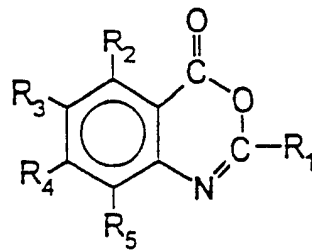
其它优选的前体化合物包括具有下式结构的苯并噁嗪类化合物:

30



上述化合物还包括下类取代苯并噁嗪化合物:

5

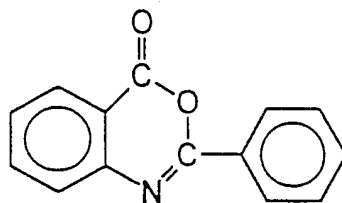


其中 R₁ 为 H、烷基、烷芳基、芳基、芳烷基, 并且其中的 R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 可以为相同或不同的取代基, 并选自 H、卤素、烷基、链烯基、芳基、羟基、烷氧基、氨基、烷氨基、COOR₆ (其中 R₆ 为 H 或烷基) 以及羰基官能团。

10

特别优选的苯并噁嗪类前体为:

15

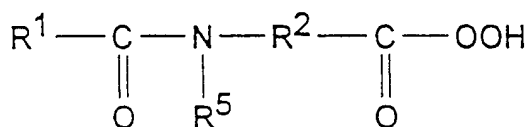


有机过氧酸

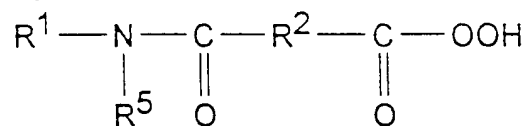
洗涤剂组合物也可含有占组合物重量 1% 至 15%, 更优选 1% 至 10% (重量) 的有机过氧酸。

20

优选的一类有机过氧酸化合物为具有下述通式结构的取代酰胺化合物:



或



25

其中 R¹ 为含有 1 至 14 个碳原子的芳基或烷芳基, R² 为含有 1 至 14 个碳原子的亚烷基、亚芳基或亚烷芳基。R⁵ 为 H 或含有 1 至 10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基, R¹ 优选含有 6 至 12 个碳原子, R² 优选含有 4 至 8 个碳原子。R¹ 可以是直链或支链烷基, 取代芳基或含有支链、取代基或这两种情况的烷芳基, 并可源于合成源或包括例如牛油脂的天然源, 类似的结构变化对 R² 也容许。取代基包括烷基、芳基、卤素、氮、硫或

30

其它典型的取代基或有机化合物。R⁵优选为H或甲基。R¹和R⁵应当不含总计超过18个碳原子。这类酰胺取代的有机过氧酸化合物见EP - A - 0170386中所述。

其它有机过氧酸包括例如EP - A - 0341947中公开的二过氧癸二酸、二过氧十四烷二酸、二过氧十六烷二酸、单-和二-过壬二酸、单-和二过十三烷二酸、单过氧苯二甲酸、过苯甲酸，以及它们的盐。

无机过水合物漂白剂

本发明组合物优选包含作为过氧化氢源的无机过水合物盐，最特别是当有机过氧酸源为过氧酸漂白剂前体化合物时更是如此。

10 无机过水合物盐通常以其钠盐形式并以占组合物重量的1%至40%，更优选2%至30%且最优选5%至25%（重量）的量掺入。

无机过水合物盐的实例包括过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐和过硅酸盐。无机过水合物盐一般为碱金属盐。无机过水合物盐可以结晶固体形式被包含，无需另加保护。然而，对于某些过水合物盐，15 这种粒状组合物优选采用涂层形式物料来实现，这种涂层形式物料对于粒状产物内的过水合物盐提供了更好的储藏稳定性。

过硼酸钠可以为标准式NaBO₂H₂O₂形式的单水合物或四水合物NaBO₂H₂O₂ · 3H₂O。

20 过碳酸钠（本发明洗涤剂组合物所包含的优选过水合物）为具有相应于2Na₂CO₃ · 3H₂O化学式的加成化合物，并且可以结晶固体形式从市场上得到。过碳酸盐最优选以提供产物稳定性的涂层形式掺合到这种组合物内。

能提供产物稳定性的适宜涂膜物包括水溶性碱金属硫酸盐和碳酸盐的混盐。然而该涂层允许过碳酸盐漂白剂迅速释放到洗涤溶液内，因此25 不是提供过碳酸盐漂白剂延迟释放到洗涤溶液内的适当手段。这种涂层以及涂布过程在GB - 1466799（1977年3月9日授权于Interox）中已被描述。混盐涂膜物与过碳酸盐的重量比在1:200至1:4，更优选1:99至1:9，最优选1:49至1:19的范围内。优选混盐为具有通式Na₂SO₄.n.Na₂CO₃的硫酸钠和碳酸钠，其中n为0.1至3，优选n为0.330 至1.0，且最优选n为0.2至0.5。

过氧单硫酸钾为另一种在本发明洗涤剂组合物内使用的无机过水合物盐。

漂白催化剂

本发明还包括含有催化有效量漂白催化剂和水溶性镁盐的组合物。

漂白催化剂在本发明的组合物和方法中以催化有效量使用。“催化有效量”是指在采用任何对比试验条件下，足以提高漂白能力并从靶基物上去除欲除去的污垢的量。因此，在织物洗涤操作中，靶基物一般为被例如各种食物污垢污染的织物。对于自动餐具洗涤，靶基物可以是例如带有茶垢的瓷杯或盘或带有西红柿汤的聚乙烯盘。试验条件随所用的洗涤设备和使用者的习惯而改变。例如，与顶部加料式美国风格的洗衣机相比，欧洲所用的前装式洗衣机使用水量较少以及洗涤剂浓度较高。某些洗衣机比其它类型洗衣机具有相当长的洗涤期。在织物洗涤操作中，一些使用者选择极热的水，而另一些人则使用温水，甚至凉水。当然，漂白催化剂的催化性能受这种选择影响，并且全配方的洗涤剂和漂白剂组合物中使用的漂白催化剂的量可以适当调整。作为一种实用情况（而非限制性），调节本发明的组合物和方法，以便在水洗涤液中得到大约至少每十百万分之一浓度活性漂白催化剂物，且优选在洗衣液中提供约 1ppm 至约 200ppm 浓度催化剂物。为进一步说明这一点，采用过硼酸盐和漂白剂前体（如苯甲酰己内酰胺），在欧洲洗涤条件下，大约 3 微摩尔锰盐在 40 °C，pH 10 下非常有效。在 U. S. 条件下，将浓度增加 3 - 5 倍可获得相同结果。相反，与无锰催化剂相比，使用漂白剂前体和锰催化剂以及过硼酸盐，使得配方师在较低过硼酸用量情况下获得等同的漂白能力。

本发明的漂白催化剂物包括游离酸或为任何合适的盐形式。

一类漂白催化剂为包含下述组分的催化剂体系：具有规定的漂白催化活性的重金属阳离子，如铜、铁或锰阳离子，具有少许或无漂白催化活性的辅助金属阳离子，如锌或铝阳离子，以及对催化和辅助金属阳离子具有规定的稳定常数的螯合剂，如乙二胺四乙酸，乙二胺四（亚甲基膦酸）及其水溶性盐。这类催化剂见 USP 4, 430, 243 中所述。

其它种类的漂白催化剂包括 U.S.P. 5, 246, 621 和 USP 5, 244, 594 中公开的锰基配合物。这些催化剂的优选例子包括 $Mn_2^{IV}(u-O)_3(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2-(PF_6)_2$ ， $Mn_2^{III}(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2-(ClO_4)_2$ ， $Mn_4^{IV}(u-O)_6(1,4,7-三氮杂环壬烷)_4-(ClO_4)_2$ ， $Mn^{III}Mn_4^{IV}(u$

- O)₁(u - OAc)₂ (1, 4, 7 - 三甲基 - 1, 4, 7 - 三氮杂环壬烷)₂ - (ClO₄)₃, 以及它们的混合物。其它催化剂见欧洲专利申请 549, 272 号中所述。其它适合本发明使用的配位体包括 1, 5, 9 - 三甲基 - 1, 5, 9 - 三氮杂环癸烷、2 - 甲基 - 1, 4, 7 - 三氮杂环壬烷、2 - 甲基 - 1, 4, 7 - 三氮杂环壬烷、1, 2, 4, 7 - 四甲基 - 1, 4, 7 - 三氮杂环壬烷, 以及它们的混合物。

此处组合物中所用的漂白催化剂可被选为适合本发明的合适催化剂。适宜的漂白催化剂实例参见 U.S.P. 4, 246, 612 和 USP 5, 227, 084。

也可参见 USP 5, 194, 416, 该专利公开了单核锰(IV)配合物, 如 Mn(1,4,7 - 三甲基 - 1,4,7 - 三氮杂环壬烷)(OCH₃)₃ - (PF₆)。

再一类漂白催化剂(如 USP 5, 114, 606 中所公开)为锰(II)、(III)和/或(IV)与至少带有三个连串 C - OH 的非羧基化多羟基化合物配位体形成的水溶性配合物。优选的配位体包括山梨糖醇、艾杜糖醇、半乳糖醇(dulcitol)、甘露糖醇、木糖醇、阿糖醇、阿东糖醇、内消旋赤藓醇、内消旋肌醇、乳糖, 以及它们的混合物。

USP 5, 114, 611 公开了一类漂白催化剂, 它包括过渡金属, 包括 Mn、Co、Fe 或 Cu, 与非-(大)-环配位体形成的配合物。所述配位体具有下式结构:



其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 可各自选自 H, 取代烷基和芳基, 其结果使各

R¹ - N = C 和 R³ - C = N - R⁴ 形成五或六元环。所述环可进一步被取代。B 为选自 O、S、CR⁵R⁶、NR⁷ 和 C = O 的桥基, 其中 R⁵、R⁶ 和 R⁷ 可各自为 H, 烷基或芳基, 它们包括取代或未取代的基团。优选的配位体包括吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、咪唑、吡唑, 以及三唑环, 所述环可任选地被如烷基、芳基、烷氧基、卤素, 和硝基的取代基取代。特别优选的配位体为 2, 2' - 双吡啶基胺。优选的漂白催化剂包括 Co、Cu、Mn、Fe、-二吡啶基甲烷和 -二吡啶基胺配合物。高度优选的催

化剂包括二氯化(2,2'-二吡啶基胺)合钴,二(异硫氰酸根)二吡啶基胺合钴(II)、高氯酸三(二吡啶基胺)合钴(II)、高氯酸二氧二(2,2'-二吡啶基胺)合钴、高氯酸二(2,2'-二吡啶基胺)合铜(II)、高氯酸三(二-2-吡啶基胺)合铁(II),以及它们的混合物。

其它例子包括葡糖酸锰, $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$ 、以及被四-N-配位基和二-N-配位基配位体配位的双核锰,包括 $\text{N}_4\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u}-\text{O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{N}_4^+$ 和 $(\text{Bipy}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u}-\text{O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{bipy}_2)]-(\text{ClO}_4)_3$ 。

本发明漂白催化剂也可通过在水介质中化合水溶性配体和水溶性锰盐并蒸发浓缩所形成的混合物而制得。任何合适的水溶性锰盐均可在这里使用。锰(II)、(III)、(IV)和/或(V)很容易以商业规模得到。在某些情况下,洗涤液中可能存在着足够的锰,但一般还优选在组合物中加入Mn阳离子,以确保其能以催化有效量存在。例如,将配位体的钠盐和选自 MnSO_4 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 或 MnCl_2 (最不优选)的锰盐以配位体: Mn盐的摩尔比在约1:4至4:1范围内的用量比溶于中性或稍碱性pH的水中。水先通过沸腾脱氧并通过氮气搅动冷却。蒸发所形成的溶液(如果需要,在 N_2 存在下进行),所形成的固体无需进一步纯化而在本发明的漂白及洗涤剂组合物中使用。

在另一方案中,将水溶性锰源,如 MnSO_4 ,加到包含配位体的漂白/洗涤组合物中,或加到包含配位体的含水漂白/洗涤浴中。某些种类的配合物显然是就地形成的,并获得改进的漂白性能。在这种就地法中,较适宜的是使用比锰较大摩尔过量的配位体,典型的配位体: Mn的摩尔比为3:1至15:1。附加配位体还起着捕获漂泊的金属离子的作用,如捕获铁和铜离子,从而保护漂白剂免遭分解。一种可以接受的这种体系见欧洲专利申请公开549271号中所述。

虽然本发明催化漂白的锰配合物的结构仍未被阐明,但可以推测到,它们包含螯合物或其它通过配体的羧基和氮原子与锰离子相互作用形成的水合配位化合物。同样,催化过程中锰阳离子的氧化态亦非确切所知,可以为(+II)、(+III)、(+IV)或(+V)价态。由于存在配位体与锰阳离子连接的六种可能位置,由此可以合理推断,在水漂白介质中可能存在多核类和/或“笼状”结构。无论活性Mn-配位体种类实际上以何种形式存在,它们都明显起催化作用,对难以处理的污

垢如茶、番茄酱、咖啡、血液等污垢具有改善的漂白性能。

其它漂白催化剂例如见下述文献中所述：欧洲专利申请公开 408131 号（钴配合物催化剂）、欧洲专利申请公开 384503 号和 306,089 号（金属卟啉催化剂），USP 4728455（锰/多齿配位体催化剂）。US 4,711,748 和欧洲专利申请公开 224,952 号（吸收在硅铝酸盐上的锰催化剂），USP 4,601,845（载有锰和锌或镁盐的硅铝酸盐）、USP 4,626,373（锰/配位体催化剂），U.S.P 4,119,557（正铁配合物催化剂）、DE 2054019（钴螯合剂催化剂）、CA 866,191（含过渡金属的盐）、US 4430243（与锰阳离子和非催化金属阳离子结合的螯合剂），以及 U. S. 4728455（葡萄糖酸锰催化剂）。

重金属离子螯合剂

本发明洗涤剂组合物可以包含作为优选的任选组分重金属离子螯合剂。本文中的重金属离子螯合剂是指起多价螯合重金属离子作用的组分。这些组分也具有螯合钙和镁能力，但优选的是，它们显示出键合重金属离子如铁、锰和铜的选择性。

重金属离子螯合剂的用量优选为组合物重量的 0.005 % 至 20 %，更优选 0.1 % 至 10 %，最优选 0.5 % 至 5 %。

具有如磷酸或羧酸官能度的重金属离子螯合剂（其性质为酸性）可以以其酸性形式存在，或以与适宜的抗衡阳离子如碱金属或碱土金属离子，铵，或取代铵离子，或其任何混合物形成的配合物/盐。任何盐/配合物均优选为水溶性的。所述抗衡阳离子与重金属离子螯合剂的摩尔比优选为至少 1:1。

适合本发明使用的适宜重金属离子螯合剂包括有机膦酸盐，如氨基亚烷基聚（亚烷基膦酸盐），乙烷 1 - 羟基二膦酸碱金属盐和次氨基三亚甲基膦酸盐。

上述各种螯合剂中，优选二亚乙基三胺五（亚甲基膦酸盐）、亚乙基二胺三（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。

本发明使用的其它适宜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、乙三胺五乙酸、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它们的任何盐。

特别优选乙二胺 - N,N' - 二琥珀酸（EDDS）或其碱金属盐、碱

土金属盐、铵盐或取代铵盐，或者它们的混合物。优选的EDDS化合物为游离酸形式和其钠或镁盐或配合物。这类优选的EDDS的钠盐例子包括 Na_2EDDS 和 Na_3EDDS 。这类优选的EDDS的镁配合物例子包括 MgEDDS 和 Mg_2EDDS 。

5 适合本发明使用的其它适宜重金属离子螯合剂为亚氨基二乙酸衍生物如2-羟乙基二乙酸或甘油基亚氨基二乙酸，它们见EP-A-317542和EP-A-399,133中所述。

EP-A-516102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-磺酸螯合剂也适合本发
10 明。EP-A-509382中所述的 β -氨基丙酸-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也适合。

EP-A-476,257中描述了适宜的氨基螯合剂。EP-A-510331描述了衍生于胶原，角蛋白或酪蛋白的适宜螯合剂。EP-A-528859
15 描述了合适的烷基亚氨基二乙酸螯合剂。吡啶二羧酸和2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸也是合适的。甘氨酸-N,N'-二琥珀酸(GADS)也比较适宜。

有机聚合物

有机聚合物为本发明洗涤剂组合物特别优选的组分。有机聚合物实
20 际上是指在洗涤剂组合物中通常用作分散剂，以及抗再沉积和污垢悬浮剂的任何有机聚合物。

有机聚合物一般以占组合物重量0.1%至30%，优选0.5%至15%，最优选1%至10%（重量）的量掺入到本发明洗涤剂组合物内。

有机聚合物的实例包括水溶性有机物均一或共聚多羧酸或其盐，其
25 中多羧酸包括至少两个彼此被不多于两个的碳原子隔开的羧基。后一种类型聚合物公开于GB-A-1596756中。这种盐的例子有MWt为2000-5000的聚丙烯酸盐和它们与马来酐的共聚物。这种共聚物具有20,000至100,000，尤其是40,000至80,000分子量。

其它适宜的有机聚合物包括具有3,000至100,000分子量的丙烯酰胺
30 和丙烯酸盐的聚合物，以及具有2,000至80,000分子量的丙烯酸盐/富马酸盐共聚物。

多氨基化合物在本发明中也是适用的，它们包括由天冬氨酸衍生得

到的那些化合物，如 EP - A - 305282、EP - A - 305283 和 EP - A - 351629 中所公开的那些。

其它适于掺入本发明洗涤剂组合物内的有机聚合物包括纤维素衍生物，如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素。

5 另外适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 至 8000，最优选约 4000 的那些聚乙二醇。

钙皂分散剂化合物

本发明组合物可含有钙皂分散剂化合物，它们具有如下所定义的不超过 8，优选不超过 7，最优选不超过 6 的钙皂分散力 (LSDP)。钙皂分散剂化合物优选以占组合物重量 0.1 % 至 40 %，更优选 1 % 至 20 %，最优选 2 % 至 10 % 的量存在。

钙皂分散剂是用于防止钙或镁离子引起脂肪酸的碱金属盐、铵盐或胺盐沉淀的物质。钙皂分散剂效力的数值测量用钙皂分散力 (LSDP) 给出，它们通过采用 H. C. Borghetty 和 C. A. Bergman, J. Am. Oil. Chem. Soc., Volume 27, p 88 - 90 (1950) 中所述的钙皂分散试验测定。此钙皂分散试验法被下述综述文献中所涉及领域的专业人员广泛使用：W. N. Linfield, Surfactant Science Series, Volume 7, p 3；W. N. Linfield, Tenside Surf. Det. Volume 27, pages 159 - 161 (1990)；和 M. K. Nagatajan, W. F. Masler, Cosmetics and Toiletries, Volume 104, pages 20 71 - 73 (1989)。LSDP 是指需要分散 0.025g 油酸钠在 30ml 333ppm CaCO_3 (Ca : Mg = 3 : 2) 当量硬度 (equivalent hardness) 水中形成的钙皂沉积的分散剂与油酸钠的 % 重量比。

具有良好钙皂分散能力的表面活性剂包括一些氧化胺、甜菜碱、磺基甜菜碱、烷基乙氧基硫酸盐和乙氧化醇。

25 供本发明使用的具有不大于 8 LSDP 的典型表面活性剂包括 C_{16} - C_{18} 二甲基胺氧化物，具有 1 - 5 平均乙氧基化度的 C_{12} - C_{18} 烷基乙氧基硫酸盐，特别是具有约 3 乙氧基化度的 C_{12} - C_{15} 烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂 (LSDP = 4)，以及具有 12 (LSDP = 6) 或 30 平均乙氧基化度的 C_{13} - C_{15} 乙氧基化醇，它们分别以 Lutensol A012 和 Lutensol 30 A030 商品名出售 (BASF GmbH)。

适合本发明使用的聚合钙皂分散剂见 M. K. Nagarajan 和 W. F. Masler, Cosmetics and Toiletries, Volume 104, p 71 - 73 (1989) 的

文章中所述。这类聚合钙皂分散剂的例子包括一些丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物，与丙烯酰胺或取代丙烯酰胺的共聚物的水溶性盐，其中这种聚合物一般具有 5,000 至 20,000 分子量。

抑泡体系

- 5 当配制成机洗组合物使用时，本发明洗涤剂组合物优选含有抑泡体系，其存在量为组合物重量的 0.01 % 至 15 %，优选 0.05 % 至 10 %，最优选 0.1 % 至 5 %。

供本发明使用的适宜抑泡体系实际上可包括任何已知的防沫化合物，包括例如硅氧烷防沫化合物，2-烷基-链烷醇类防沫化合物。

- 10 防沫化合物在本申请中是指起抑制洗涤剂组合物溶液（特别是在搅拌该溶液情况下）产生泡沫的作用的任何化合物或这些化合物的混合物。

- 特别优选的供本发明使用的防沫化合物为硅氧烷防沫化合物，它定义为包含硅氧烷组分的任何防沫化合物。这类硅氧烷防沫化合物一般还含有二氧化硅组分。本申请所用的术语“硅氧烷”（一般也适用于工业）包括各种含有硅氧烷单元和各种烃基的相对高分子量聚合物。优选的聚硅氧烷防沫化合物为硅氧烷，特别是具有三甲基硅烷基端基封闭单元的聚二甲基硅氧烷。

- 20 其它适宜的防沫化合物包括一元脂肪酸及其水溶性盐。这些物质见 USP 2954347（1960年9月27日授权于 Wayne St. John）中所述。用作抑泡剂的一元脂肪酸及其盐一般具有 10 至约 24 个碳原子，优选 12 至 18 个碳原子的烃基链。适宜盐包括碱金属盐如钠、钾和锂盐，以及铵和链烷醇铵盐。

- 25 其它适宜的防沫化合物包括，例如，高分子量脂肪酯（如脂肪酸甘油三酯）、一价醇的脂肪酸酯、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-烷基二胺氯三嗪（氰尿酸氯与两或三摩尔含 1 至 24 碳原子的伯或仲胺形成的产物）、氧化丙烯、双硬脂酸酰胺和单硬脂基磷酸二-碱金属盐（如钠、钾、锂）以及磷酸酯。

- 30 环氧乙烷和氧化丙烯的共聚物，特别是具有 3 至 30 乙氧基化度和 1 至 10 丙氧基化度的混合乙氧化/丙氧化脂肪醇（具有 10 至 16 碳原子烷基链长），也为适合本发明使用的合适防沫化合物。

适合本发明使用的适宜 2 - 烷基 - 链烷醇类防沫化合物见 DE 4021265 中所述。适合本发明使用的 2 - 烷基 - 链烷醇由载有端羟基的 C₆ 至 C₁₆ 烷基链构成, 所述烷基链在所述位置被 C₁ 至 C₁₀ 烷基链取代。2 - 烷基 - 链烷醇混合物也可在本发明组合物内使用。

5 优选的抑泡体系包括:

(a) 防沫化合物, 优选硅氧烷防沫化合物, 最优选结合包括下述组分的硅氧烷防沫化合物:

(i) 聚二甲基硅氧烷, 占硅氧烷化合物重量的 50 % 至 99 %, 优选 75 % 至 95 %; 和

10 (ii) 二氧化硅占硅氧烷/二氧化硅防沫化合物重量的 1 % 至 50 %, 优选 5 % 至 25 %;

其中所述二氧化硅/硅氧烷防沫化合物以 5 % 至 50 %, 优选 10 % 至 40 % (重量) 的量掺入;

(b) 分散剂化合物, 最优选包括具有 72 - 78 % 聚氧化烯含量
15 和 1 : 0.9 至 1 : 1.1 环氧乙烷与氧化丙烯之比的硅氧烷乙二醇粗粒 (rake) 共聚物, 其量为 0.5 % 至 10 %, 优选 1 % 至 10 % (重量); 特别优选的这种硅氧烷乙二醇粗粒共聚物为 DCO 544 , 从 DOW Corning 以 DCO 544 商品名购得;

(c) 惰性载体流体化合物, 最优选包括具有 5 至 50 , 优选 8 至
20 15 乙氧基化度的 C₁₆ - C₁₈ 乙氧化醇, 其量为 5 % 至 80 %, 优选 10 % 至 70 % (重);

优选的本发明适用的颗粒抑泡剂体系包括上述类型烷基化硅氧烷和固态二氧化硅的混合物。

固态二氧化硅可以是气相法二氧化硅, 沉淀法二氧化硅或由凝胶形成技术制备的二氧化硅。这些适宜的二氧化硅颗粒具有 0.1 至 50 微米,
25 优选 1 至 20 微米平均粒子尺寸和至少 50m²/g 表面积。通过用直接键合在二氧化硅上的或借助于硅氧烷树脂的二烷基甲硅烷基和/或三烷基甲硅烷基处理这些二氧化硅颗粒, 赋予它们疏水性。优选使用其颗粒被二甲基和/或三甲基甲硅烷基赋予疏水性的二氧化硅。优选的包含在本发明
30 洗涤剂组合物内的颗粒防沫化合物包含一定量的二氧化硅, 以使二氧化硅与硅氧烷的重量比位于 1 : 100 至 3 : 10 , 优选 1 : 50 至 1 : 7 范围内。

另一种适当的颗粒抑泡体系用与具有约 500 至约 200,000 分子量的

二甲基硅氧烷聚合液充分混合的疏水硅烷化（最优选三甲基-硅烷化）二氧化硅表示，所述硅烷化二氧化硅具有10纳米至20纳米粒子尺寸和大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积，其中聚硅氧烷与硅烷化二氧化硅的重量比为约1:1至约1:2。

- 5 特别优选的颗粒抑泡体系见EP - A - 0210731中所述，并包括硅氧烷防沫化合物和熔点 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的有机载体物质，其中有机载体物质包括甘油的单酯和具有12至20个碳原子碳链的脂肪酸。EP - A - 0210721公开了其它优选的颗粒抑泡体系，其中有机载体物质为具有12至20个碳原子碳链的脂肪酸或醇，或它们的混合物，并具有 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 熔点。

- 10 其它特别优选的颗粒抑泡体系见Procter and Gamble Company的共同未决欧洲专利申请91870007.1中所述，该体系包括硅氧烷防沫化合物，载体物质，有机涂料和甘油，其中甘油：硅氧烷防沫化合物为1:2至3:1（重量比）。共同未决的欧洲专利申请91201342.0还公开了非常优选的颗粒抑泡体系，该体系包含硅氧烷防沫化合物，载体物质，有机涂料和结晶或无定形硅铝酸盐，其中硅铝酸盐：硅氧烷防沫化合物为1:3至3:1（重量比）。在上述两篇文献中，特别优选的粒状泡沫控制剂中使用的载体物质为淀粉。

- 20 供本发明使用的典型颗粒抑泡体系为附聚法生产的颗粒附聚物组分，它们结合包含下述组分：

(i) 占该组分5%至30%，优选8%至15%（重）硅氧烷防沫化合物，该化合物优选结合包括聚二甲基硅氧烷和二氧化硅；

(ii) 占该组分50%至90%，优选60%至80%重量载体物质，优选淀粉；

- 25 (iii) 占该组分5%至30%，优选10%至20%重量附聚物粘合剂化合物，这里，这种化合物可以是一般用作附聚物粘合剂的任何化合物，或其混合物，最优选的上述附聚物粘合剂化合物包括具有50至100乙氧基化度的 C_{16} - C_{18} 乙氧化醇；和

(iv) 2%至15%，优选3%至10%重量 C_{12} - C_{22} 氢化脂肪酸。

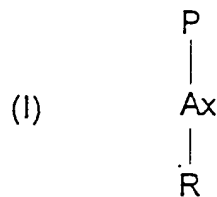
30 聚合染料转移抑制剂

本发明洗涤剂组合物还可包含0.01%至10%，优选0.05%至0.5%（重量）聚合染料转移抑制剂。

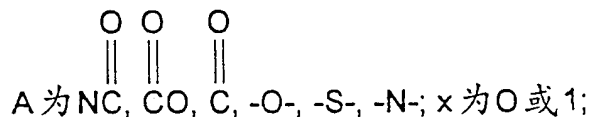
聚合染料转移抑制剂最好选自聚胺 N - 氧化物聚合物、N - 乙烯基吡咯烷酮与 N - 乙烯基咪唑的共聚物，聚乙烯吡咯烷酮聚合物或它们的结合物。

a) 聚胺 N - 氧化物聚合物

5 适合本发明使用的聚胺 N - 氧化物聚合物包含具有下述结构式的单元：

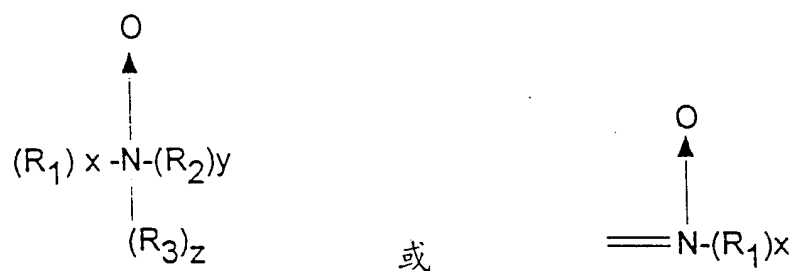


10 其中 P 为可聚单元，它可与 R - N - O 基团连接，或其中 R - N - O 基团形成可聚单元的一部分或这两种情况的结合。



15 R 为脂族、乙氧化脂族、芳族、杂环或脂环族基团，或它们的任何结合，它们可与 N - O 基团的氮连接，或者其中 N - O 基团的氮为这些基团的一部分。

N - O 基团可用下述一般结构表示：



20 其中 R₁、R₂ 和 R₃ 为脂族基、芳族、杂环或脂环族基团或其结合物，x 或/和 y 或/和 z 为 0 或 1，其中 N - O 基团的氮可被连接或其中 N - O 基团的氮形成这些基团的一部分。N - O 基团可以是可聚单元 (P) 的一部分或可与聚合物骨架连接，或者为这两种情况的结合。

25 其中 N - O 基团形成可聚单元一部分的适宜聚胺 N - 氧化物包括其中 R 选自脂族、芳族、脂环族和杂环基团的聚胺 N - 氧化物。一类所述的聚胺 N - 氧化物包括一组其中 N - O 基团的氮形成 R - 基团一部分的

聚胺 N - 氧化物。优选的聚胺 N - 氧化物为其中 R 代表杂环基如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶、喹啉、吲啶及其衍生物的那些化合物。

另一类所述的聚胺 N - 氧化物包括一组其中 N - O 基团的氮与 R - 基相连的聚胺 N - 氧化物。

- 5 其它适宜的聚胺 N - 氧化物为 N - O 基团与可聚单元连接的聚胺氧化物。

10 这些聚胺 N - 氧化物的优选种类为具有通式 (I) 的聚胺 N - 氧化物, 其中 R 为芳族、杂环或脂环族基团, 其中 N - O 官能团的氮为所述 R 基团的一部分。这类聚胺 N - 氧化物的例子包括其中 R 为杂环化合物如吡啶、吡咯、咪唑及其衍生物的聚胺氧化物。

其它优选种类的聚胺 N - 氧化物为具有通式 (I) 的聚胺氧化物, 其中 R 为芳族、杂环或脂环族基团, 其中 N - O 官能团的氮与所述 R 基团相连。这些种类聚胺氧化物的实例为其中 R 基团可以是芳族基如苯基的聚胺氧化物。

- 15 可使用任何聚合物骨架, 只要形成的氧化胺聚合物为水溶性并具有染料转移抑制性质即可。适宜的聚合物骨架的实例包括聚乙烯类、聚亚烷基类、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚亚酰胺、聚丙烯酯以及它们的混合物。

20 本发明的胺 N - 氧化物聚合物一般具有 10 : 1 至 1 : 1000000 的胺与胺 N - 氧化物之比值。然而, 聚胺氧化物聚合物中所存在的胺氧化物类的量可通过适当共聚作用或通过合适的 N - 氧化度而改变。优选胺与胺氧化物之比为 2 : 3 至 1 : 1000000, 更优选 1 : 4 至 1 : 1000000, 最优选 1 : 7 至 1 : 1000000。本发明聚合物实际上包括无规或嵌段共聚物, 其中一种单体类型为胺 N - 氧化物, 另一种单体类型或为胺 N - 氧化物或非胺 N - 氧化物。聚胺 N - 氧化物的胺氧化物单元的 $PK_a < 10$, 优选 $PK_a < 7$,
25 更优选 $PK_a < 6$ 。

聚胺氧化物基本上可以任何聚合度得到。聚合度并不重要, 只要所得物质具有需要的水溶解性和染料悬浮能力即可。平均分子量一般在 500 至 1000,000 范围内, 优选 1,000 至 50,000, 更优选 2,000 至 30,000, 最优选 3,000 至 20,000。

- 30 b) N - 乙烯基吡咯烷酮与 N - 乙烯基咪唑的共聚物

优选的适合本发明使用的聚合物可包括选自 N - 乙烯基咪唑 N - 乙烯基吡咯烷酮共聚物的聚合物, 其中所述聚合物具有 5,000 至 50,000,

更优选 8,000 至 30,000，最优选 10,000 至 20,000 的平均分子量。优选的 N - 乙烯基咪唑 N - 乙烯基吡咯烷酮共聚物中 N - 乙烯基咪唑与 N - 乙烯基吡咯烷酮的摩尔比为 1 至 0.2，更优选 0.8 至 0.3，最优选 0.6 至 0.4。

c) 聚乙烯吡咯烷酮

5 本发明洗涤剂组合物还可使用聚乙烯吡咯烷酮（“PVP”），其平均分子量为 2,500 至 400,000，优选 5,000 至 200,000，更优选 5,000 至 50,000，且最优选 5,000 至 15,000。适宜的聚乙烯吡咯烷酮可以从 ISP Corporation, New York, NY 和 Montreal, Canada 以 PVP K - 15（粘均分子量 10,000），PVP K - 30（平均分子量 40,000），PVP K -
10 60（平均分子量 160,000），和 PVP K - 90（平均分子量 360,000）商品名购得，PVP K - 15 也可从 ISP Corporation 得到。其它适宜的并可从 BASF Corporation 购得的聚乙烯吡咯烷酮包括 Sokalan HP 165 和 Sokalan HP 12。

聚乙烯吡咯烷酮可以占洗涤剂重量的 0.01 % 至 5 %，优选 0.05 % 至
15 3 %，更优选 0.1 % 至 2 % 的量掺合到本发明的洗涤剂组合物内。在洗涤液中释出的聚乙烯吡咯烷酮的量优选为 0.5ppm 至 250ppm，更优选 25ppm 至 150ppm，更优选 5ppm 至 100ppm。

d) 聚乙烯噁唑烷酮

本发明洗涤剂组合物还可使用聚乙烯噁唑烷酮作为聚合染料转移抑
20 制剂。所述聚乙烯噁唑烷酮的平均分子量为 2500 至 400,000，优选 5,000 至 200,000，更优选 5,000 至 50,000，最优选 5,000 至 15,000。

掺入到洗涤剂组合物内的聚乙烯噁唑烷酮的量按重量计可以为 0.01 % 至 5 %，优选 0.05 % 至 3 %，更优选 0.1 % 至 2 %。聚乙烯噁唑烷酮在洗涤溶液中的量一般为 0.5ppm 至 250ppm，优选 2.5ppm 至 150ppm，
25 更优选 5ppm 至 100ppm。

e) 聚乙烯咪唑

本发明洗涤剂组合物还可使用聚乙烯咪唑作为聚合染料转移抑制
剂。所述聚乙烯咪唑的平均分子量优选为 2,500 至 400,000，更优选 5,000 至 50,000，最优选 5,000 至 15,000。

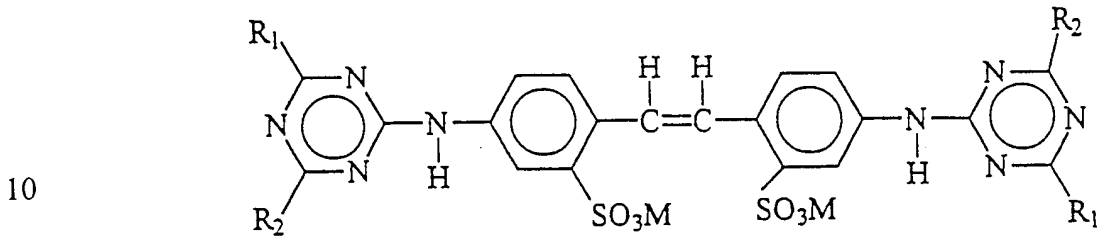
30 掺入到洗涤剂组合物内的聚乙烯咪唑的量按重量计可以为 0.01 % 至 5 %，优选 0.05 % 至 3 %，更优选 0.1 % 至 2 %。在洗涤液中释出的聚乙烯咪唑的量为 0.5ppm 至 250ppm，优选 2.5ppm 至 150ppm，更优选 5ppm

至 100ppm。

荧光增白剂

本发明洗涤剂组合物可任选地含有约 0.005 % 至 5 % 重量的某些种类亲水荧光增白剂，它们也起着染料转移抑制作用。如果使用，本发明组合物将优选包含约 0.01 % 至 1 % 重量这种荧光增白剂。

在本发明中使用的亲水荧光增白剂为具有下述结构式的化合物：



其中 R_1 选自苯胺基，N - 2 - 双 - 羟乙基和 NH - 2 - 羟乙基； R_2 选自 N - 2 - 双 - 羟乙基、N - 2 - 羟基乙基 - N - 甲氨基、吗啉代、氯和氨基；以及 M 为成盐阳离子如钠或钾。

15 当上式中 R_1 代表苯胺基， R_2 代表 N - 2 - 双 - 羟基乙基以及 M 为阳离子如钠时，所述增白剂为 4,4' - 双[(4 - 苯胺基 - 6 - (N - 2 - 双羟基乙基) - 均 - 三嗪 - 2 - 基) 氨基] - 2,2' - 芪二磺酸和二钠盐。这种特殊种类的增白剂可从市场上以 Tinopal - UNPA - GX 商品名 (Ciba - Geigy Corporation) 购得。Tinopal - UNPA - GX 为优选的
20 适合本发明洗涤剂组合物中使用的亲水性荧光增白剂。

当上式中 R_1 为苯胺基， R_2 为 N - 2 - 羟基乙基 - N - 2 - 甲基氨基以及 M 为阳离子如钠时，所述增白剂为 4,4' - 双[(4 - 苯胺基 - 6 - (N - 2 - 羟乙基 - N - 甲基氨基) - 均 - 三嗪 - 2 - 基) 氨基] - 2,2' - 芪二磺酸二钠盐。这种特殊种类的增白剂可从市场上以 Tinopal
25 5BM - GX 商品名 (Ciba - Geigy Corporation) 购得。

当上式中 R_1 为苯胺基， R_2 为吗啉代且 M 为阳离子如钠时，所述增白剂为 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。这种特殊种类的增白剂物质可以从 Ciba Geigy Corporation 以 Tinopal AMS - GX 商品名购得。

30 当与前面所述的特定聚合染料转移抑制剂结合使用时，所选择的供本发明使用的特殊荧光增白剂物质能提供特别有效的染料转移抑制特性效果。与单独使用这两种洗涤剂组合物组分的任一种相比，这类特定的

5 聚合物（如 PVNO 和/或 PVPVI）与这类选择的荧光增白剂（如 Tinopal UNPA - GX, Tinopal 5BM - GX 和/或 Tinopal AMS - GX）的结合在水溶液内能提供更好的染料转移抑制作用。毋须受理论束缚，据信这种增白剂在洗涤溶液内对织物具有高亲合性，所以在这些织物上附着比较快，故人们可以认为这种增白剂按这种方式起作用。在洗涤溶液中，增白剂在织物上的附着量可用称为“消耗系数”（“exhaustion coefficient”）的参数定义。消耗系数一般定义作 a）织物上附着的增白剂物质与 b）洗涤液中增白剂的起始浓度之比。具有比较高消耗系数的增白剂最适合在本发明组合物中用于抑制染料转移。

10 当然，应当理解，其它常规荧光增白剂种类化合物也可任选地在本发明组合物中使用，以提供常规的织物“增白”效果，而不是真正的染料转移抑制效果。这种使用是常规的，并且为洗涤剂配制所熟知的。

柔软剂

15 织物柔软剂也可掺入到本发明的洗衣洗涤剂组合物内。这些柔软剂从类型上分可包括无机或有机两类。无机柔软剂可用 GB - A - 1400898 中所公开的绿土粘土（Smectite Clays）举例说明。有机织物柔软剂包括如 GB - A - 1514276 和 EP - B - 0011340 中所公开的水不溶性叔胺。

20 绿土粘土的量一般在 5% 至 15%，更优选 8% 至 12% 重量范围内，并以干燥混合组分形式加到配方的剩余部分中。有机织物柔软剂如水不溶性叔胺或 dilong 链酰胺物质以 0.5% 至 5%（重），一般为 1% 至 3%（重）的量掺入，不过高分子量聚环氧乙烷物质和水不溶性阳离子物质按重量计以 0.1% 至 2%，通常为 0.15% 至 1.5% 量加入。

其它任选成分

25 适合本发明的其它任选成分也可包括在本发明组合物中，它们包括香料、色料和填料盐，其中优选硫酸钠作为填料盐。

组合物形式

本发明洗涤剂组合物可以配制成任何需要形式，如粉状、颗粒、糊状、液体、片剂和凝胶。

30 液态组合物

本发明洗涤剂组合物可配制成液态洗涤剂组合物。这种液态洗涤剂组合物一般包含 94% 至 35%，优选 90% 至 40%，最优选 80% 至 50%

%重量液态载体，如水，优选水和有机溶剂混合物。

凝胶组合物

本发明洗涤剂组合物还可以为凝胶形式。这种组合物一般用具有约750,000至约4,000,000分子量的聚烯基聚醚配制。

5 固态组合物

本发明洗涤剂组合物优选为固体形式，如粉末和颗粒。

本发明粒状组合物组分的颗粒大小应优选为如此，以使不超过5%的颗粒具有大于1.4mm直径，以及不超过5%的颗粒具有小于0.15mm的直径。

10 本发明粒状洗涤剂组合物的堆积密度一般至少为450g/升，更常见的为至少600g/升，更优选650g/升至1200g/升。

利用牢固模压在基座上，且其下端配有片状阀的锥形漏斗组成的简单漏斗-烧杯装置，测量堆积密度，通过漏斗上的瓣阀可以使漏斗内的内容物流注到置于漏斗下面轴向排列的圆烧杯内。漏斗的上端和下端分
15 别为130mm和40mm，固定漏斗使其下端离底座上表面140mm，烧杯总高度为90mm，内高为87mm，内径84mm，标称体积为500ml。

进行测量时，手倒入粉末填满漏斗，打开瓣阀，使粉末过量填注烧杯。填料烧杯从架中移出，通过用直边工具如刀横过上表面移去过量粉末。然后称重填料烧杯，将粉末重量值翻一番，得到以g/升表示的堆积
20 密度。按要求进行重复测量。

粒状组合物的制备方法

一般说来，本发明粒状组合物可通过各种方法制备，这些方法包括干燥混合、喷雾干燥、附聚和成粒。

洗涤方法

25 本发明组合物基本上可以在任何洗涤或清洁方法中使用，这些方法包括机器洗衣和洗餐具方法。

机器洗餐具方法

优选的机器洗餐具方法包括用溶有或其中分散有有效量的本发明机器洗餐具用组合物的水液处理污染物品，这些物品选自陶器、玻璃制品、
30 凹形器皿和刀叉餐具以及它们的混合物。机器洗餐具组合物的有效量是指在3至10升洗涤溶液中溶解或分散8g至60g产物。这也是常规机器洗餐具方法中通常使用的典型产物剂量和洗涤溶液体积。

机器洗衣方法

本发明的机器洗衣方法包括在洗衣机中用其中溶有或分散有有效量的本发明机器洗衣用洗涤剂组合物的水洗涤液处理污染的衣服。利用洗衣机的给料器抽屉或配料装置，将洗涤剂加到洗涤液内。洗涤剂组合物的有效量是指在5至65升体积洗涤液中溶有或分散有40g至300g洗涤剂产物。这也是常规机器洗衣方法中通常采用的典型产物剂量和洗涤液体积。

在本发明优选的洗涤方法中，含有有效量洗涤剂组合物的配料装置在洗涤期开始之前插入前装式洗衣机的滚筒内。

配料装置是盛放洗涤剂产品的容器，它可用于将产物直接送到洗衣机的滚筒内。其体积容量应如此大，以使其能包含洗涤方法中通常使用的足量洗涤剂产品。

一旦洗衣机内装入要洗的衣服以及含有洗涤剂产品的配料装置置于滚筒，在洗衣机洗涤期开始时将水通入滚筒内并使滚筒周期性转动。配料装置应如此设计，以使其容许容纳干燥洗涤剂产品，并在随后的洗涤期间，随着滚筒转动引起的搅拌，以及通过其浸入到洗涤水中，应允许释出这种洗涤剂产物。

洗涤期间，为使洗涤剂产品释出，配料装置应具有大量允许产品通过的孔眼。或者，该装置可由能渗透液体但不渗透固体产品的材料制备，这样装置将允许溶解产物释出。优选的是在洗涤期一开始，洗涤剂产品能迅速释出，从而在洗涤期的开始阶段，在洗衣机的滚筒内形成瞬间局部高产品浓度。

优选的配料装置是可重复使用的，并设计成在干燥态和洗涤期之间都能保持容器的完整性。特别优选的适合本发明使用的配料装置见下述专利文献中所述：GB - B - 2157717、GB - B - 2157718、EP - A - 0201376、EP - A - 0288345和EP - A - 0288346。J. Bland发表在Manufacturing Chemist, November 1989, p41 - 46的文章中也描述适合粒状洗衣产品使用的特别优选的配料装置，粒状洗衣产品是通常称作“granulette”的一类产品。

特别优选的配料装置公开于欧洲专利申请公开0343069 & 0343070号中。后一申请公开了一种配料装置，该装置包括在袋的前部有一挠性袋状套，所述袋从规定有小孔的支持环中伸出，调节小环以允许

- 袋中容有供洗涤过程中一个洗涤期用的足量洗涤剂产品。部分洗涤介质通过小孔流入袋内，溶解产物，溶液然后通过小孔从外面流入到洗涤介质内。支持环具有防止湿润而未溶产品外流的遮蔽构造，这种构造一般包括径向延伸壁（radially extending walls），该壁从幅条轮构造的中央轮毂延伸出来，或者其中所述壁具有螺旋形式的类似结构。

5 预处理洗涤方法

- 在本发明的预处理洗涤方法方案中，污染/污渍基物用有效量含水溶性助洗剂的预处理溶液（不含酶组分）处理。该溶液可任选含有其它非酶洗涤剂组分，如表面活性剂、助洗剂及洗涤剂聚合物，优选溶液内还含有水溶性助洗剂。

10 所述预处理溶液中水溶性助洗剂的量一般为 0.05 % 至 80 %，且优选大于 1 %。

使预处理溶液与污染基物保持接触一段有效时间。所述时间间隔一般为 10 秒至 1800 秒，更优选 60 秒至 600 秒。

- 15 污染基物然后用适当的洗涤方法洗涤，其中使用含酶的洗涤剂产品。洗涤方法可以是如本发明所述的任何机器洗餐具方法或机器洗衣方法。

在本发明的洗涤剂组合物中，缩写组分符号具有下述含义：

- | | | |
|----|-----------------|---|
| | XYAS | : C _{1x} - C _{1y} 烷基硫酸钠 |
| 20 | 25EY | : 与平均 Y 摩尔环氧乙烷缩合的主要为线性的 C ₁₂₋₁₅ 伯醇 |
| | XYEZ | : 与平均 Z 摩尔环氧乙烷缩合的主要为线性的 C _{1x} - C _{1y} 伯醇 |
| | XYEZS | : 每摩尔与平均 Z 摩尔环氧乙烷缩合的 C _{1x} - C _{1y} 烷基硫酸钠 |
| 25 | TFAA | : C ₁₆ - C ₁₈ 烷基 N - 甲基葡萄糖酰胺 |
| | Silicate | : 非晶形硅酸钠 (SiO ₂ : Na ₂ O = 2.0) |
| | NaSKS - 6 | : 结晶层化的式 δ - Na ₂ Si ₂ O ₅ 硅酸盐 |
| | Carbonate | : 无水碳酸钠 |
| 30 | Polycarboxylate | : 1 : 4 马来酸/丙烯酸共聚物，平均分子量 80,000 |
| | Zeolite A | : 具有 1 至 10 微米主要颗粒大小的式 Na ₁₂ (AlO ₂ SiO ₂) ₁₂ · 27H ₂ O 的水合硅铝酸钠 |

- Citrate : 柠檬酸三钠二水合物
- Percarbonate (快释放颗粒) : 被试验式 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混盐(其中 n 为 0.29)混盐包覆的具有实验式 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过碳酸钠漂白剂, 其中过碳酸盐与混盐的重量比为 39:1
- 5 Percarbonate (慢释放颗粒) : 被硅酸钠($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2:1$)涂膜物包覆的无水过碳酸钠漂白剂,过碳酸盐与硅酸钠的重量比为 39:1
- TAED : 四乙酰基 - 1,2 - 乙二胺
- TAED (慢释放颗粒) : 用柠檬酸和聚乙二醇 (PEG) ($M_w = 4,000$) 以组分 TAED: 柠檬酸:PEG = 75:10:5 的重量比附聚 TAED 形成的, 并被柠檬酸外用涂膜物以附聚物:柠檬酸涂膜物 = 95:5 的重量比包覆的颗粒
- 10 Benzoyl Caprolactam(慢释放颗粒) : 用柠檬酸和 $M_w = 4,000$ 的聚乙二醇 (PEG) 以组分 BzCl: 柠檬酸:PEG = 63:21:16 的重量比附聚苯甲酰己内酰胺 (BzCl) 形成的, 并用柠檬酸外用涂膜物以附聚物:柠檬酸涂膜物 = 95:5 的重量比包覆的颗粒
- 15 的
- 重量比包覆的颗粒
- TAED (快释放颗粒) : 用部分中和的多羧酸盐以 TAED: 多羧酸盐 = 93:7 之比附聚 TAED 形成的, 并用多羧酸盐外用涂膜物以附聚物:涂膜物 = 96:4 的重量比包覆的颗粒
- 20 EDDS (快释放颗粒) : 用 MgSO_4 以 26:74 重量比喷雾干燥 EDDS 形成的颗粒
- Protease : Novo Industries A/S 以 Savinase 商品名出售的蛋白酶, 活性为 13KNPU/g
- 25 Protease (慢释放颗粒) : 含有 Novo Industries A/S 以 Savinase 商品名出售的且活性为 13KNPU/g 的蛋白酶, 并被硅酸钠 ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2:1$) 涂膜物包覆的酶颗粒, 其中涂膜物量为 5 %
- Amylase : Novo Industries A/S 以 Termamyl 60T 商品名出售的淀粉酶, 活性为 300KNU/g
- 30 Cellulase : Novo Industries A/S 出售的纤维素酶, 活性为 2000CEVU/g

-
- Lipase : Novo Industries A/S 以 Lipolase 商品名出售的脂解酶, 活性为 165KLU/g
- CMC : 羧甲基纤维素钠
- HEDP : 1,1 羟基乙烷二膦酸
- 5 EDDS : 钠盐形式的乙二胺 - N, N' - 二琥珀酸, [S,S]异构体
- PVNO : 乙烯基咪唑和乙烯基吡咯烷酮的聚(4-乙烯基吡啶) - N - 氧化物共聚物
- Granular Suds : 颗粒形式 12 % 硅氧烷/二氧化硅, 18 % 硬脂醇,
- 10 Suppressor 70 % 淀粉

实施例 1

制备下述洗衣用洗涤剂组合物, 其中各数值表示组合物中各组分重量的百分量: 组合物 A 为先有技术组合物, 组合物 B 至 D 为本发明组合物。

	A	B	C	D
45AS/25AS (3 : 1)	9.1	9.1	9.1	9.1
35AE3S	2.3	2.3	2.3	2.3
24E5	4.5	4.5	4.5	4.5
TFAA	2.0	2.0	2.0	2.0
Zeolite A	13.2	13.2	13.2	13.2
NaSKS - 6/柠檬酸 (79 : 21)	15.6	15.6	15.6	15.6
Carbonate	7.6	7.6	7.6	7.6
TAED (快释放颗粒)	6.3	-	-	-
TAED (慢释放颗粒)	-	5.0	-	2.3
Benzoyl Caprolactam (慢释放颗粒)	-	-	5.0	2.7
Percarbonate (快释放颗粒)	22.5	-	-	22.5
Percarbonate (慢释放颗粒)	-	22.5	22.5	-
DETPMP	0.5	0.8	-	-
EDDS (快释放颗粒)	-	-	0.3	0.75
Protease	0.55	-	-	-
Protease (慢释放颗粒)	-	1.27	0.55	1.27
Lipase	0.15	0.15	0.15	0.15
Cellulase	0.28	0.28	0.28	0.28
Amylase	0.27	0.27	0.27	0.27
Polycarboxylate	5.1	5.1	5.1	5.1
CMC	0.4	0.4	0.4	0.4
PVNO	0.03	0.03	0.03	0.03
Granular suds suppressor	1.5	1.5	1.5	1.5
次要组分/其它组分加至 100 %				