

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07C 305/04 (2006.01)  
C11D 1/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01140920.7

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1243729C

[22] 申请日 1997.4.16 [21] 申请号 01140920.7  
分案原申请号 97195573.5

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 谭明胜

[30] 优先权

[32] 1996.4.16 [33] US [31] 60/015521  
[32] 1996.4.16 [33] US [31] 60/015523  
[32] 1996.11.26 [33] US [31] 60/031845

[71] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 D·S·康纳 T·A·克里佩  
P·K·温森 K·W·维尔曼  
J·C·T·R·布尔克特-圣·劳  
J·S·杜邦伦特  
审查员 韩平

权利要求书 3 页 说明书 95 页

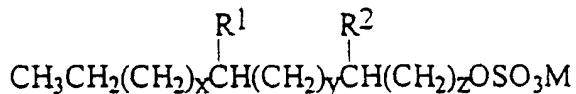
[54] 发明名称

用作表面活性剂的中链文化伯烷基硫酸盐

[57] 摘要

清洗剂组合物，尤其是低温水洗的组合物中使用的中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂的混合物，它们单独配制或与其它的表面活性剂一起配制以使清洗组合物达改善其低温洗涤性能之目的。本发明还涉及适于表面活性剂混合物使用的新的中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂。

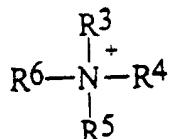
## 1. 一种下式的中链支化伯烷基硫酸盐：



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各自独立选自氢或  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基； $\text{M}$  是水溶性阳离子；  
5  $x$  是  $0 - 12$  的整数； $y$  是  $0 - 12$  的整数； $z$  是至少 2 的整数；而  $x+y+z$  是  $11 - 14$ ；条件是：

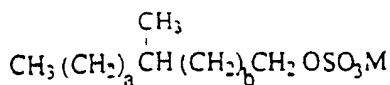
- a)  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  不都是氢；
- b) 当  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  中的一个是氢，另一个  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  是甲基时，则  $x+y+z$  不是 12 或 13；和
- 10 c) 当  $\text{R}^1$  是氢， $\text{R}^2$  是甲基时，若  $z$  是 3，则  $x+y$  不是 11，若  $z$  是 5，则  $x+y$  不是 9。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中  $\text{M}$  选自钠、钾、钙、镁、下式的季胺：



15 其中  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  各自独立选自氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$  亚烷基， $\text{C}_4 - \text{C}_{22}$  支链亚烷基， $\text{C}_1 - \text{C}_6$  烷醇， $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$  亚链烯基， $\text{C}_4 - \text{C}_{22}$  支链亚链烯基，及其混合物。

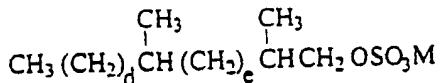
- 3. 根据权利要求 1 的化合物，其中  $\text{M}$  选自钠，钾和其混合物。
- 4. 根据权利要求 1 - 3 任一项的化合物，其中  $\text{R}^1$  是甲基， $\text{R}^2$  是氢， $x$  是  $0 - 10$ ， $y$  是  $0 - 10$ ， $z$  是 2， $x+y+z$  等于 11。
- 20 5. 根据权利要求 1 的化合物，其为下式的烷基硫酸盐化合物：



其中  $a$  和  $b$  是整数，且  $a+b$  是 12 或 13， $a$  是  $2 - 11$  的整数， $b$

是 1 - 10 的整数，M 选自钠、钾、铵和取代的铵。

6. 根据权利要求 1 的化合物，其为下式的烷基硫酸盐化合物：



其中：

5 d 和 e 是整数，且 d+e 是 10 或 11；另外其中当 d+e=10 时，d 是 2 - 9 的整数，而 e 是 1 - 8 的整数；当 d+e=11 时，d 是 2 - 10 的整数，而 e 是 1 - 9 的整数；M 选自钠、钾、铵和取代的铵。

7. 根据权利要求 6 的化合物，其中 M 选自钠、钾和铵。

8. 根据权利要求 7 的化合物，其中 M 选自钠。

10 9. 根据权利要求 1 的化合物，其为单甲基支链伯烷基硫酸盐，其选自如下化合物：3-甲基十五烷醇硫酸盐、4-甲基十五烷醇硫酸盐、5-甲基十五烷醇硫酸盐、6-甲基十五烷醇硫酸盐、7-甲基十五烷醇硫酸盐、8-甲基十五烷醇硫酸盐、9-甲基十五烷醇硫酸盐、10-甲基十五烷醇硫酸盐、11-甲基十五烷醇硫酸盐、12-甲基十五烷醇硫酸盐、13-甲基十五烷醇硫酸盐、3-甲基十六烷醇硫酸盐、4-甲基十六烷醇硫酸盐、5-甲基十六烷醇硫酸盐、6-甲基十六烷醇硫酸盐、7-甲基十六烷醇硫酸盐、8-甲基十六烷醇硫酸盐、9-甲基十六烷醇硫酸盐、10-甲基十六烷醇硫酸盐、11-甲基十六烷醇硫酸盐、12-甲基十六烷醇硫酸盐、13-甲基十六烷醇硫酸盐、14-甲基十六烷醇硫酸盐和其混合物。

15 10. 根据权利要求 1 的化合物，其为二甲基支链伯烷基硫酸盐，其选自以下化合物：2, 3-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 4-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 5-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 6-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 7-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 8-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 9-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 10-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 11-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 12-甲基十四烷醇硫酸盐、2, 3-甲基十五烷醇硫酸盐、2, 4-甲基十五烷醇硫酸盐、2, 5-甲基十五烷醇硫酸盐、2, 6-甲基十五烷醇硫酸盐、2, 7-甲基十五烷醇硫酸盐、2, 8-甲基十五烷醇硫酸盐、2, 9-甲基十五烷醇硫酸盐、2, 10-甲基十五烷醇硫酸盐、2, 11-甲基十五

烷醇硫酸盐、2,12-甲基十五烷醇硫酸盐、2,13-甲基十五烷醇硫酸盐和其混合物。

## 用作表面活性剂的中链支化伯烷基硫酸盐

本申请是申请号为 97195573.5、申请日为 1997 年 4 月 16 日、发明名称为“用作表面活性剂的中链支化伯烷基硫酸盐”的发明专利申请的分案申请。

### 发明领域

5 本发明涉及适用于洗衣和清洗组合物，特别是颗粒和液体洗涤剂组合物中的中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂的混合物。为提供改善的表面活性剂体系之目的，这些表面活性剂混合物还适合与其它的表面活性剂配制，特别是用于涉及低水温洗涤条件洗衣过程的洗涤剂组合物中。本发明还涉及适用于该表面活性剂混合物的新的中链支化伯  
10 烷基硫酸盐表面活性剂。

### 发明背景

常规洗涤表面活性剂包括具有水溶性取代基（亲水基）和亲油取代基（疏水基）的分子。这种表面活性剂一般包括亲水基，例如羧酸根、硫酸根、磷酸根、氧化胺、聚氧乙烯等，它们连接在通常含有约  
15 10 - 约 20 个碳原子的烷基、链烯基或烷芳基疏水物上。因此，这种表面活性剂的制造商必须找到可通过化学方法连接所需亲水物的疏水基源。最早使用的疏水基源包括天然脂肪和油，它们通过与碱的皂化反应转化成皂（即羧酸盐亲水物）。椰子油和棕榈油也用于制备皂，  
20 以及用于制备烷基硫酸盐（“AS”）类表面活性剂。其它的疏水物可得自石油化学品，包括烷基化的苯，其用于制备烷基苯磺酸盐表面活性剂（“LAS”）。

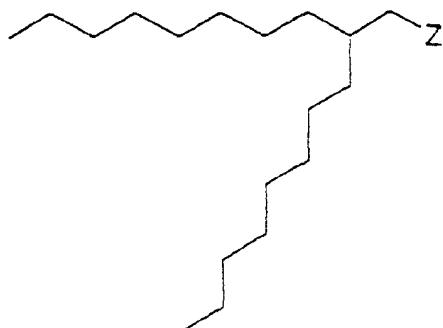
有文献声称某些支链疏水物用于制备烷基硫酸盐洗涤表面活性剂是有利的；参见：例如 1969 年 11 月 25 日授权的 Witt 等的 US3480556。然而，已确认在该'556 专利中描述的  $\beta$ -支链化的表面活性剂在系到一定溶解性参数方面较差，如由它们的 Krafft 温度证实。已进一步确认在接近疏水物的碳链中心有支链的表面活性剂具有更低的 Krafft 温度，见：“表面活性剂的水相特性”（“The Aqueous Phase Behavior of Surfactants”，R. G. Laughlin, Academic Press, N.Y. (1994) 第 347 页）一书。因此，现已确认这种表面活性剂优选特别用于冷水洗涤条件（例如 20°C - 5°C）。

通常，烷基硫酸盐是洗涤表面活性剂技术领域中的技术人员公知的。烷基硫酸盐作为对传统皂表面活性剂功能上的改进被开发出来，

并且已发现其具有改善的溶解性和表面活性剂性质。直链烷基硫酸盐是最通常使用的烷基硫酸盐表面活性剂，并且最易得到。例如，长链的直链烷基硫酸盐，例如牛油烷基硫酸盐已被用于洗衣洗涤剂中。但是，这些表面活性剂清洗性能明显有限，特别是对于低洗涤温度有这种趋势。

另外，如上所述，2-烷基或“ $\beta$ ”支链烷基硫酸盐是已知的。除了以上讨论的 US3480556 之外，更近期的 1991 年 7 月 31 日发布的 EP439316，和 1995 年 11 月 29 日发布的 EP684300 描述了这些  $\beta$ -支链烷基硫酸盐。支链烷基硫酸盐领域的其它近期科技论文包括 10 R. Varadaraj 等，J. Phys. Chem., 第 95 卷 (1991)，第 1671 - 1676 页，描述了各种“线性 Guerbet”和“支链 Guerbet”类型表面活性剂包括烷基硫酸盐的表面张力。“线性 Guerbet”类型主要是“Y 字形”，在 2-位置有支链化，该支链是一长的直链，如：

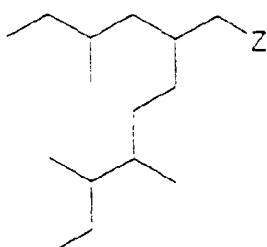
15



20

其中 Z 是例如  $\text{OSO}_3\text{Na}$ 。“支链 Guerbet”类型同样是 2-位分支，但其还具有另外的支链取代基，如：

25



30

其中 Z 是例如  $\text{OSO}_3\text{Na}$ 。还可参见 Varadaraj 等，“胶体和表面科学杂志”(J. Colloid and Interface Sci. 第 140 卷 (1990)，第

31 - 34 页），其涉及一些表面活性剂，包括含有 3 和 4 个甲基支链的 C12 和 C13 烷基硫酸盐的起泡数据（特别参见第 32 页）。

已知的烷基硫酸盐还包括：

1. 伯烷基硫酸盐，在丙烯或正-丁烯低聚物上的羧基合成反应制备的  
5 醇衍生的，例如描述在转让给 Mobil Corp. 的 US5245072 中。
2. 伯烷基硫酸盐，由含油基的脂类衍生的，例如所谓的“异硬脂基”  
类型；见 1990 年 12 月 12 日发布的转让给 Henkel 的 EP401462A，其  
描述了某些异硬脂基醇和乙氧基化异硬脂基醇，以及它们经硫酸化生  
成相应的烷基硫酸盐，例如异硬脂基硫酸钠。
- 10 3. 伯烷基硫酸盐，例如所谓的“十三烷基”型，它们是用酸催化剂使  
丙烯低聚，然后通过羧基合成反应得到。
4. 伯烷基硫酸盐，由“Neodol”或“Dobanol”加工醇得到的：它们  
是线性内烯烃的羧基合成产物或线性  $\alpha$ -烯烃的羧基合成产物。通过  
乙烯低聚合反应形成直接使用的  $\alpha$ -烯烃，或  $\alpha$ -烯烃被异构化形成内  
15 烯烃并被置换得到不同链长的内烯烃。
5. 伯烷基硫酸盐，使用“Neodol”或“Dobanol”型催化剂从内烯烃  
得到，所述内烯烃用不同于通常制备“Neodol”或“Dobanol”醇的  
那些原料得到，它由石油中链烷烃经脱氢得到；
6. 伯烷基硫酸盐，由内烯烃的常规（例如高压、钴-催化）羧基合  
20 成反应得到，所说的内烯烃由石油中链烷烃经脱氢得到；
7. 伯烷基硫酸盐，由  $\alpha$ -烯烃的常规（例如高压、钴-催化）羧基合  
成反应得到；
8. 伯烷基硫酸盐，由天然直链脂肪醇例如从 Procter &Gamble Co.  
商购的那些醇得到；
- 25 9. 伯烷基硫酸盐，由 Ziegler 醇例如从 Albermarle 商购的那些醇  
得到；
10. 伯烷基硫酸盐，由通常的醇与 Guerbet 催化剂（这种公知催化剂  
的功能是使通常的醇脱去两摩尔氢，形成相应的醛，经醛醇缩合反应  
使之缩合，并将产物脱水，该产物是  $\alpha$ -、 $\beta$ -不饱和醛，然后被加氢  
30 生成 2-烷基支链化伯醇，所有反应都在一个反应“釜”中进行）反  
应得到；
11. 伯烷基硫酸盐，通过异丁烯的二聚合作用形成 2,4,4'-三甲基-1-

戊烯，该戊烯经过羧基合成反应得到醛、经醛醇二聚作用、脱水和还原得到醇，由该醇得到所说的伯烷基硫酸盐；

12. 仲烷基硫酸盐，由硫酸与 $\alpha$ -、或内烯烃的加成反应得到；

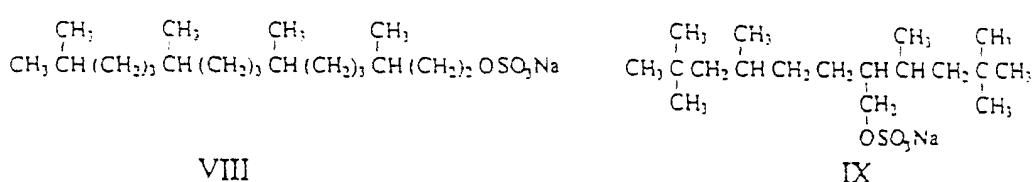
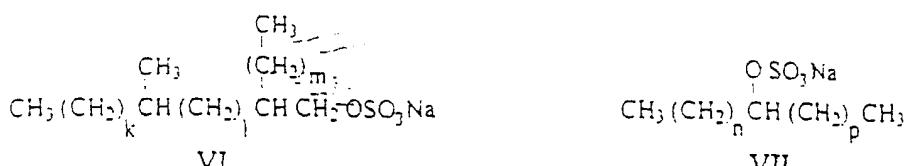
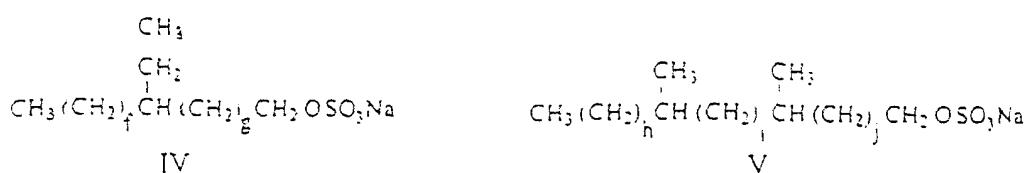
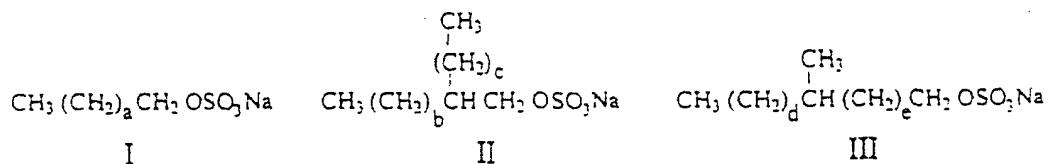
13. 伯烷基硫酸盐，由以下步骤将链烷烃的氧化得到：(a) 氧化链烷烃形成脂肪羧酸；和(b) 将该羧酸还原成相应的伯醇；

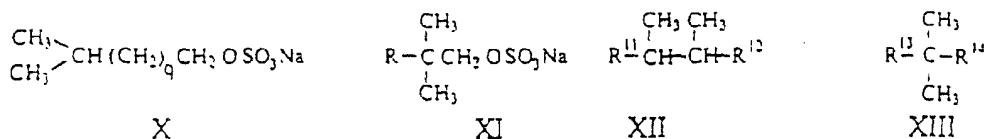
5 14. 仲烷基硫酸盐，由直接氧化链烷烃形成的仲醇得到；

15. 伯或仲烷基硫酸盐，由各种增塑剂醇衍生得到的，一般是将烯烃进行羧基合成反应、醛醇缩合反应、脱水和加氢（适合的羧基合成催化剂的实例是常规的 Co.，而现在更常用 Rh 催化剂）；和

10 16. 除线性伯型外伯或仲烷基硫酸盐，例如由天然产品分离出的植物醇、法尼醇。

然而，除了这些公知的烷基硫酸盐之外，还有一大组其它可能的烷基硫酸盐化合物和混合物，它们的物理性质可以使它们或不能使它们用作洗衣洗涤剂的表面活性剂。下面(I) - (XI) 仅列出了一些  
15 可能的变化（盐仅被描述为通常的钠盐）：





5

这些结构还用于说明该领域的专门术语：(I) 是“直链”烷基硫酸盐。(I) 也是与(VII) 成对照的“伯”烷基硫酸盐，而(VII) 是“仲”烷基硫酸盐。(II) 也是“伯”烷基硫酸盐，但它是“支链化的”。正如在所谓的“线性 Guerbet”烷基硫酸盐中一样，支链化只处于“2-位”：按常规从 C<sub>1</sub> 开始数起的第 2 个碳位，所述 C<sub>1</sub> 是与硫酸根以共价相连的碳原子。(III) 可用于代表一系列支链烷基硫酸盐中的任何一种，当 e 是数值 1 或更大的整数时，其只能是“非-2-位支链化”。根据常规知识，至少对于直链表面活性剂化合物而言，烃基部分需要具有至少 12 个碳原子，优选 12 以上，以获得良好洗涤性。脚标 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o、p、q 原则上可被调节，以适应这种要求。化合物(VIII) 是由天然存在的支链醇、植物醇衍生的烷基硫酸盐。化合物(IX) 是高支链化的烷基硫酸盐，可以例如通过将二聚合异丁烯产物进行羧基合成反应得到醇再硫酸化来制备。化合物(X)，当 q=14 时，是异硬脂基烷基硫酸盐；另一种所谓的“异硬脂基”烷基硫酸盐具有一般结构(III)，这种化合物可通过硫酸化醇来制备，所说的醇由具有 18 个碳原子的油酸的二聚合反应的一种单体副产物得到，即在(III) 中 d+e=14。化合物(XI) 是“新”烷基硫酸盐。(XII) 和(XIII) 分别描述所谓“邻位的”(XII) 和“季位”或“偕位的”(XIII) 二甲基支链亚结构。这种亚结构，原则上可出现在烷基硫酸盐和其它表面活性剂中。另外，常规烷基硫酸盐可以是饱和的或不饱和的。例如油基硫酸钠是不饱和的烷基硫酸盐。不饱和的烷基硫酸盐，例如油基硫酸盐可能相对昂贵和/或相对与洗涤剂制剂，特别是含有漂白剂的那些洗涤剂不相容。

除了以上的结构变化，还可生产配合物在疏水部分具有季碳原子的、高支链化伯烷基硫酸盐混合物，例如通过硫酸化由酸催化聚合汽油反应制备的羧基合成醇；另外，立体异构现象可能出现在许多支链

化烷基硫酸盐中，这进一步增加了物种的数目；工业上的烷基硫酸盐可含有杂质，包括相应的醇、无机盐例如硫酸钠、烃和它们合成的环状副产物。

一种公知的物质是异硬脂基硫酸钠，它是具有沿着另一直链烷基骨架分布的甲基和/或乙基支链的混合物，其中整个分子中的总碳原子数目是约 18。这种异硬脂基“混合物”是从天然原料（即妥尔油、大豆等）通过一种产生支链化的方法以低产率制备，所说的支链化以非控制方式发生，并且可根据原料来源而改变。1990 年 12 月 12 日发布的转让给 Henkel 的 EP401462 描述了某些异硬脂基醇和乙氧基化的异硬脂基醇，和它们生成相应的烷基硫酸盐例如“异硬脂基硫酸钠”（CAS34481-82-8，有时称为“异十八烷基硫酸钠”）的硫酸化反应。

另外，R. G. Laughlin 在“表面活性剂的水相特性”（“The Aqueous Phase Behavior of Surfactant”，Academic Press, N. Y. (1994) 第 347 页）中，描述了观测到随着支链化从 2-烷基位移至烷基疏水部分的中间，Krafft 温度（以 15% 的溶液测）随之降低，这种溶解性观测结果没有提示有关这些化合物的表面活性或它们掺入洗涤剂组合物中的用途。事实上，商业实践和已公布的文献就链中间区域支链化的实用性都未加以明确阐述。这包括描述  $\beta$ -支链烷基硫酸盐实用性的上述专利文献，以及 Finger 等的“洗涤剂醇-醇结构和分子量对表面活性剂性质的影响”（J. Amer. Oil Chemists' Society, 第 44 卷, 第 525 页 (1967)）或“壳牌化学公司技术公报”（Technical Bulletin, Shell Chemical Co., SC:364-80）。这些参考文献介绍关于醇硫酸盐中可能的有害结构变化，即“移动 CH<sub>3</sub>”影响不大。在表中的数据表明相对于 C13 链长的未支链化的伯醇硫酸盐，支化的伯醇硫酸盐对棉的洗净力降低 29%，泡沫降低 77%。另外 JP721232 描述了用非特定支化的支链伯烷基硫酸盐代替 C11 直链伯烷基硫酸盐对洗净度不利。

此外，K. P. Wormuth 和 S. Zushma, Langmuir, 第 7 卷, (1991) 第 2048 - 2053 描述了对许多支链烷基硫酸盐技术上的研究，特别是“支链化的 Guerbet”类型，它们是由 Exxon 制备的高支链化“Exxal”醇得到的。相研究确立了亲脂等级划分，也即疏水等级如下：高支链

≈ 双尾形 > 甲基支链 > 线性。表明，支链表面活性剂混合油和水不如线性表面活性剂有效。效率的等级是线性 > 双尾形 >> 甲基支链 ≈ 高支链。由这些结果，不能直接证明为进一步改善支链烷基硫酸盐要向哪个方向发展。

5 因此，超越简单的技术理论，即怎样获得一种纯表面活性剂化合物要使之比另一种清洗力优异，洗衣洗涤剂表面活性剂的开发商和配方师结合有限情报（有时是自相矛盾的情报）必须考虑很宽范围内各种各样可能性，然后努力去提供对总体标准中的一种或多种标准的全面改善，包括表面活性剂复杂混合物的性能、低洗涤温度、配方的变化  
10 包括助洗剂、酶和漂白剂、消费者习惯上和实际中的各种变化，和对生物降解性的需求。在本文中这些初步说明可知，开发用于洗衣洗涤剂和清洗产品中的改善的烷基硫酸盐明显是一种复杂挑战性工作。本发明涉及对这种烷基硫酸盐表面活性剂组合物的改善。

从下文公开内容可以得知，现意想不到地确定中链变化某些相对长链的烷基硫酸盐的组合物，优选用于洗衣产品，特别是在冷水洗涤条件（例如 20°C - 5°C）下。优选这些中链变化伯烷基硫酸盐表面活性剂中的一种或多种的组合，提供一种表面活性剂的混合物，其比任何单一的支链烷基硫酸盐具有更高的表面活性和更好的低温水溶性。所生产的这种混合物包含本发明表面活性剂混合物中所需的链中间支链化，或本文公开的表面活性剂混合物，可通过将所需量的各中链变化表面活性剂混合来配制。这种优异的混合物不限于与其它中链变化表面活性剂组合（但优选），它们还适于与一种或多种其它传统洗涤剂表面活性剂（例如，其它的伯烷基硫酸盐；直链烷基苯磺酸盐；烷基乙氧基化硫酸盐；非离子表面活性剂等）结合，以提高改善的表面活性剂体系。  
25

这些中链变化表面活性剂相对纯度较高，这使得它们给配方师带来有效的商业成本。适宜的产品混合物可使用矿物燃料加工得到。（本文中术语“由矿物燃料得到”或“矿物燃料得到的”是用于使煤、天然气、石油、和其它石油化学品，与由天然生物源，例如家畜或植物  
30 例如椰子树、棕榈树得到的那些原料产生的“合成”表面活性剂加以区别）。

设计一种方法，提供主要为（85%，或更多的） $\alpha$ -链烯烃的支

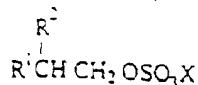
链反应产物，然后经羧基合成反应阶段被转化成疏水物。这种支链 $\alpha$ -链烯烃含有约 11- 约 18 (平均) 总碳原子，并且包含平均长度在 10-18 个碳原子范围的线性链。支链主要是单-甲基，但可以出现一些二甲基和一些乙基支链。有利地是，这种方法产生少量 (1%，或更少) 偕支链“季”碳取代，(即如果有也非常少)。另外，也出现少量 (低于约 20%) 邻位支链化。当然，在后续羧基合成法中使用的总原料中的一些 (约 20%) 可以保持未支链化。一般，从清洗性能和生物降解方面考虑，优选该方法提供支链平均数目 (以最长链为基础链) 在 0.4-2.5 范围的 $\alpha$ -烯烃支链物，在该支链物质的最长链的 1、2 碳位上或在端碳位 (末位) 上基本上没有支链。

在支链 $\alpha$ -链烯烃形成和精制后，该原料经过羧基合成工艺。在该羧基合成步骤中，使用不会将双键从其原始位置移动的催化剂 (例如常规的羧基钴)。这避免了亚乙烯基 (其最终产生不利的表面活性剂) 中间物的形成和使得在 #1 和 #2 碳位上进行羧基化。

因此，本发明的目的是提供用于清洗组合物中的具有多于 14.5 个碳原子的中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂。本发明另一个目的是提供中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂的混合物，其可与其它的表面活性剂配制，以提供具有一种或多种优点的清洗组合物，包括在低使用温度下有更大的表面活性、提高抗水硬度、改善表面活性剂体系效力、更易从织物上去除油腻和人体污垢、增强与洗涤剂酶的相容性等。

#### 背景技术

1969 年 11 月 25 日授权的 Witt 等的 US3480556，1991 年 7 月 31 日公布的 Lever 的 EP439316，和 1995 年 11 月 29 日公布的 Lever 的 EP684300 描述了 $\beta$ -支链化烷基硫酸盐。EP439316 描述了某些洗衣洗涤剂，其含有特定的商售 C14/C15 支链伯烷基硫酸盐，称为 LIAL 145 硫酸盐。据信在 2-位具有 61% 支链化；具有 4 个或更多碳原子的烃链上 30% 包括支链化。US3480556 描述了含有 10-90 份直链伯烷基硫酸盐和 90-10 份下式的 $\beta$ -支链 (2-位支链化) 伯醇硫酸盐的混合物：



其中总碳原子数在 12 - 20 范围, R1 是含有 9 - 17 个碳原子的直链烷基, R2 是含有 1 - 9 个碳原子的直链烷基 (例如 67% 2-甲基和 33% 2-乙基支链化)。

如上述, R. G. Laughlin 在 “The Aqueous Phase Behavior of Surfactant”, Academic Press, N. Y. (1994) 第 347 页中描述了观测到随着支链从 2-烷基位朝烷基疏水部分的中心移动, Krafft 温度就随之降低。还参见 Finger 等的“洗涤剂醇-醇结构和分子量对表面活性剂性质的影响”, J. Amer. Oil Chemists' Society, 第 44 卷, 第 525 页 (1967) 和 Technical Bulletin, Shell Chemical Co., SC:364-80.

1989 年 11 月 23 日公布的 Unilever 的 EP342917A 描述了含有表面活性剂体系的洗衣洗涤剂, 其中主要的阴离子表面活性剂是, 声称有“宽范围”的烷基链长的烷基硫酸盐 (实验显示包含混合的椰子和牛油链长表面活性剂)。

US4102823 和 GB1399966 描述了含有常规烷基硫酸盐的其它洗衣组合物。

1975 年 7 月 2 日公布的 Matheson 等的 GB1299966 公开了表面活性剂体系由牛油烷基硫酸钠和非离子表面活性剂的混合物组成的洗涤剂组合物。

甲基取代的硫酸盐包括公知的“异硬脂基”硫酸盐; 它们典型地是具有总共 18 个碳原子的异构硫酸盐的混合物。例如, 1990 年 12 月 12 日公布的转让给 Henkel 的 EP401462A 描述了某些异硬脂基醇和乙氧基化异硬脂基醇, 和它们硫酸化产生的相应烷基硫酸盐, 例如异硬脂基硫酸钠。还参见 K. R. Wormuth 和 S. Zushma, Langmuir, 第 7 卷 (1991), 第 2048 - 2053 (对多种支链烷基硫酸盐, 特别是

“支链化的 Guerbet”类型的技术研究); R. Varadaraj 等, J. Phys. Chem., 第 95 卷 (1991), 第 1671 - 1676 页 (描述了多种“线性 Guerbet”和“支链 Guerbet”类型表面活性剂的表面张力, 包括烷基硫酸盐); Varadaraj 等, J. Colloid and Interface Sci. 第 140 卷 (1990), 第 31 - 34 页, (涉及含有 3 和 4 个甲基支链的 C12 和 C13 烷基硫酸盐的各表面活性剂泡沫值); 和 Varadaraj 等,

Langmuir, 第 6 卷 (1990) 第 1376 - 1378 (描述了支链烷基硫酸盐

表面活性剂胶束水溶液的微极性)。

“线性 Guerbet” 醇可由 Henkel 得到，例如 EUTANOL G-16.

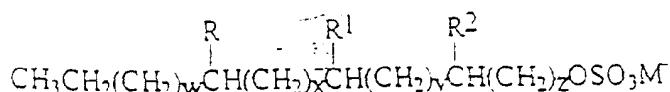
由丙烯或正丁烯低聚物上的羧基合成反应制备的醇得到的伯烷基硫酸盐被描述在转让给 Mobil Corp. 的 US5245072 中。并参见：转让给 Mobil Oil Corp. 的 US5284989 (一种制备基本线性烃的方法，通过在高温下，用受限中等孔隙硅酸性沸石，低聚合较低级的烯烃)，和转让给 Mobil Oil Corp. 的 US5026933 和 US4870038 (一种制备基本线性烃的方法，通过在高温下，用硅酸性 ZSM - 23 沸石，低聚合较低级的烯烃)。

还参见：“表面科学丛书”(Surfactant Science Series, Marcel Dekker, N. Y. (各卷，包括题目为“阴离子表面活性剂”和“表面活性剂生物降解”的那些，后者是由 R. D. Swisher 著，第二版，1987 年出版，第 18 卷；特别参见 20 - 24 页“疏水基和其源”；28 - 29 页“醇”，34 - 35 页“伯烷基硫酸盐”和 35 - 36 页“仲烷基硫酸盐”)；以及关于一般用于制备烷基硫酸盐的“高级”或“洗涤剂”醇的文献，包括：CEH 市场研究报告“洗涤剂醇”R. F. Modler 等，化学经济手册，1993 年，609.5000-609.5002; Kirk Othmer's 化学，第 4 版，Wiley, N. Y., 1991，“更高级的脂肪醇”第 1 卷，865 - 913 页，和其中的参考文献。

20

### 发明概述

本发明涉及表面活性剂组合物，其包含约 0.001% - 约 100% 下式的一种或多种中链支化伯烷基硫酸盐混合物：



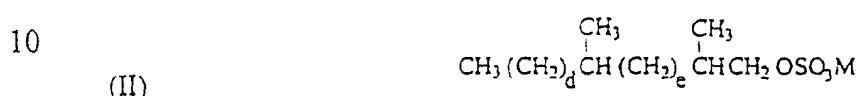
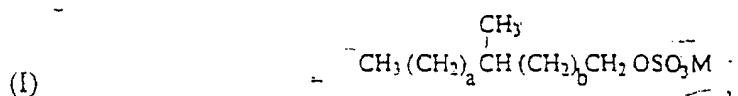
25

其中该式的支化伯烷基部分 (包括 R、R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 支链) 中的总碳原子数是 14 - 20，而其中对于该表面活性剂混合物而言，上式的支化伯烷基部分的平均碳原子总数是 14.5 以上至约 17.5 范围 (优选约 15 至约 17)；R、R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自分别选自氢和 C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 烷基 (优选甲基)，条件是 R、R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 不都是氢，和当 z 是 1 时，至少 R 或 R<sup>1</sup> 不是氢；M 是一种或多种阳离子；w 是 0 - 13 的整数；x 是 0 - 13 的整数；y 是 0 - 13 的整数；z 是至少为 1 的整数；并且 w+x+y+z 是 8 - 14。优选

约 80% 以下烷基硫酸盐有总共 18 个碳原子的烷基链。

本发明优选还包括洗涤剂组合物，例如一种适用于洗涤织物的洗涤剂组合物，其中包含：

(a) 约 0.001% - 约 99% 中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂的混合物，该混合物包含至少约 5% (重量) 下式的两种或多种中链支化烷基硫酸盐或其混合物：



其中 M 表示一种或多种阳离子；a、b、d 和 e 是整数，a+b 是 10 - 16，d+e 是 8 - 14，另外其中：

- 15 当 a+b=10 时，a 是 2 - 9 的整数和 b 是 1 - 8 的整数；  
当 a+b=11 时，a 是 2 - 10 的整数和 b 是 1 - 9 的整数；  
当 a+b=12 时，a 是 2 - 11 的整数和 b 是 1 - 10 的整数；  
当 a+b=13 时，a 是 2 - 12 的整数和 b 是 1 - 11 的整数；  
当 a+b=14 时，a 是 2 - 13 的整数和 b 是 1 - 12 的整数；  
20 当 a+b=15 时，a 是 2 - 14 的整数和 b 是 1 - 13 的整数；  
当 a+b=16 时，a 是 2 - 15 的整数和 b 是 1 - 14 的整数；  
当 d+e=8 时，d 是 2 - 7 的整数和 e 是 1 - 6 的整数；  
当 d+e=9 时，d 是 2 - 8 的整数和 e 是 1 - 7 的整数；  
当 d+e=10 时，d 是 2 - 9 的整数和 e 是 1 - 8 的整数；  
25 当 d+e=11 时，d 是 2 - 10 的整数和 e 是 1 - 9 的整数；  
当 d+e=12 时，d 是 2 - 11 的整数和 e 是 1 - 10 的整数；  
当 d+e=13 时，d 是 2 - 12 的整数和 e 是 1 - 11 的整数；  
当 d+e=14 时，d 是 2 - 13 的整数和 e 是 1 - 12 的整数。

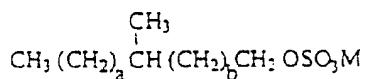
另外，对于该表面活性剂混合物而言，上式的支化伯烷基部分的平均

30 碳原子总数在 14.5 以上 - 约 17.5 范围；和

(b) 约 1% - 约 99.999% 洗涤剂组合物附加组分。

本发明另一个目的是提供用于本文描述的表面活性剂混合物中

的新的中链支化伯烷基表面活性剂。因此，本发明还优选涉及具有下式的新的烷基硫酸盐化合物：

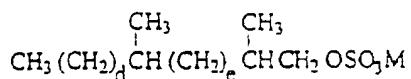


5

其中 a 和 b 是整数，a+b 是 12 或 13，a 是 2-11 的整数，b 是 1-10 的整数，M 选自钠、钾、铵和取代的铵。这种化合物更优选的实例包括上式的其中 M 选自钠、钾和铵的烷基硫酸盐化合物。

本发明还优选下式的烷基硫酸盐化合物：

10



其中：

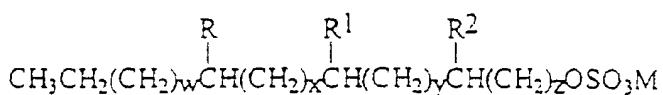
d 和 e 是整数，d+e 是 10 或 11；另外其中当 d+e=10 时，d 是 2-9 的整数，e 是 1-8 的整数；当 d+e=11 时，d 是 2-10 的整数，e 是 1-9 的整数；M 选自钠、钾、铵和取代的铵，更优选钠、钾和铵，最优选钠。

除非另外说明，本文中的所有百分数、比例和比率是按重量计。除非另外说明，所有温度是按摄氏度（℃）。引用的所有文献的相关部分在本文引用作参考。

#### 发明详述

本发明涉及包含支链烷基硫酸盐表面活性剂的表面活性剂混合物。该支链表面活性剂组合物可包括两种或多种下式的中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂：

25



本发明的表面活性剂混合物包括具有线性伯烷基硫酸盐链骨架（即包括硫酸化的碳原子的最长线性碳链）的分子。这些烷基链骨架包含 12-19 个碳原子；且该分子包含具有总共至少 14 个碳原子，但不超过 20 个碳原子的支化伯烷基部分。此外，该表面活性剂混合物其支化的伯烷基部分具有平均总碳原子数 14.5 以上 - 约 17.5 范围。

因此，本发明混合物包含至少一种支化的伯烷基硫酸盐表面活性剂化合物，其具有不少于 12 个碳原子或不多于 19 个碳原子的最长线性碳链，和碳原子（包括支链）总数必须至少 14，另外，对于支化伯烷基链而言，平均总碳原子数在 14.5 以上 - 约 17.5 范围。

5 例如，在骨架中有 13 个碳原子的总共 C16 碳的伯烷基硫酸盐表面活性剂必定具有 1、2 或 3 支链单位（即 R、R<sup>1</sup> 和 / 或 R<sup>2</sup>），由此在该分子中碳原子总数是至少 16。在该实例中，要满足 C16 的总碳数则用一个丙基支链单元或三个甲基支链单元是同等的。

R、R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自分别选自氢和 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基（优选氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基，10 更优选氢或甲基，和最优先甲基），条件是 R、R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 不都是氢。另外，当 z 是 1，至少 R 或 R<sup>1</sup> 不是氢。

尽管为了本发明目的，上式的表面活性剂组合物不包括其中 R、15 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 单元都是氢的分子（即线性非支化的伯烷基硫酸盐），但应当认识到，本发明组合物仍可包含一定量的线型非支化的伯烷基硫酸盐。另外，该线型非支化的伯烷基硫酸盐表面活性剂可作为制备根据本发明所需的一种或多种中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂混合物加工结果而存在，或为了配制洗涤剂组合物的目的，可将一定量的线性非支化的伯烷基硫酸盐混入最终成品中。

另外，同样应认识到，非硫酸化的中链支化醇，可占本发明组合物中一定量。这种物质可作为制备烷基硫酸盐表面活性剂的醇不完全硫酸化的结果存在，或这些醇可分开与本发明的中链支化烷基硫酸盐表面活性剂一起加入本发明洗涤剂组合物。

M 是氢或形成盐的阳离子，这取决于合成方法。形成盐的阳离子的实例是锂、钠、钾、钙、镁、具有下式的季烷基胺：



其中 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 分别是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> 亚烷基，C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub> 支链亚烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷醇，C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> 亚链烯基，C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub> 支链亚链烯基，及其混合物。

30 优选的阳离子是铵（R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 都是氢），钠，钾，一、二和三烷醇的铵，及其混合物。本发明单烷醇铵化合物其 R<sup>3</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷醇，R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 为氢；本发明二烷醇铵化合物其 R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 为 C<sub>1</sub>-

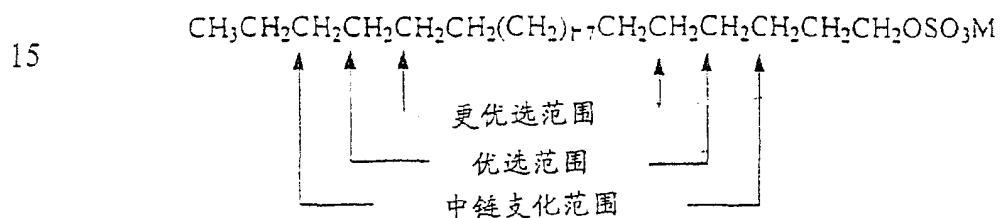
$C_6$  烷醇,  $R^5$  和  $R^6$  为氢; 本发明三烷醇铵化合物其  $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  为  $C_1 - C_6$  烷醇,  $R^6$  为氢。本发明优选的烷醇铵盐是下式的一、二和三季铵化合物:



优选 M 是钠, 钾和上述的  $C_2$  烷醇铵盐; 最优选是钠。

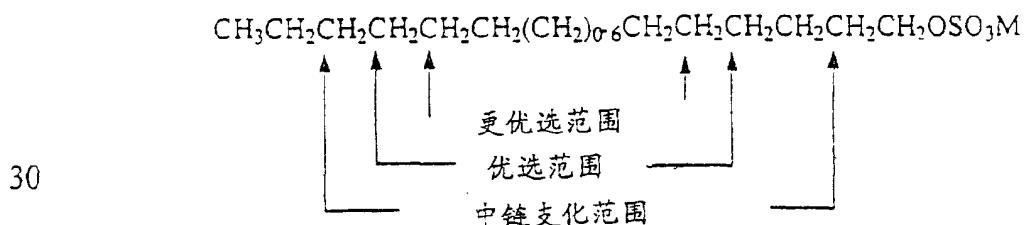
另外上式中,  $w$  是 0 - 13 的整数;  $x$  是 0 - 13 的整数;  $y$  是 0 - 13 的整数;  $z$  是至少 1 的整数; 和  $w+x+y+z$  是 8 - 14 的整数。

10      某些点支链(即上式中带有  $R$ 、 $R^1$  和/或  $R^2$  基的链位置)比沿着表面活性剂骨架的其它点处支链更优选。以下式说明本发明单甲基取代的线型烷基硫酸盐的中链变化范围(即, 哪些点发生支链化), 优选的中链变化范围, 和更优选的中链变化范围。



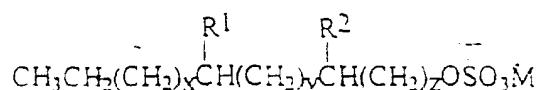
20      应当注意到对于单甲基取代的表面活性剂, 这些范围排除了链的两个端碳原子, 和与硫酸根基团紧接的两个碳原子。对于包含两个或多个  $R$ 、 $R^1$  或  $R^2$  的表面活性剂混合物, 2-碳原子上的支链烷基在本发明的范围内。但是, 2-碳原子上有链长长于乙基(即  $C_3$  烷基取代基)的表面活性剂很少优选。

25      以下式说明本发明的二甲基取代线型烷基硫酸盐的中链变化范围, 优选中链间变化范围, 和更优选中链变化范围。



当二烷基取代的伯烷基硫酸盐与单取代的中链支化伯烷基硫酸盐结合时，2-碳位有一个甲基取代基而另一甲基在如上述的优选范围的二烷基取代伯烷基硫酸盐在本发明的范围内。

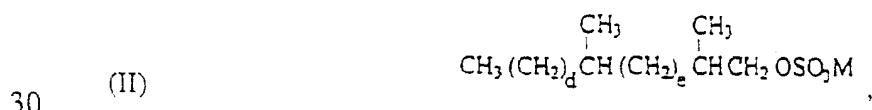
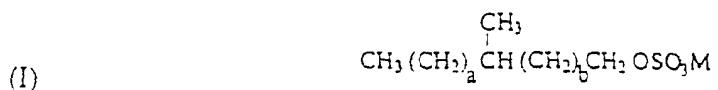
本发明优选的表面活性剂混合物具有至少 0.001%，更优选至少 5 %，最优选至少 20%（重量）的一种或多种下式的支化伯烷基硫酸盐的混合物：



其中总碳原子数（包括支链）是 15-18，另外对于该表面活性剂混合物而言，上式的支化伯烷基部分的平均总碳原子数在 14.5 以上-约 17.5 范围； $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各自分别是氢或  $\text{C}_1-\text{C}_8$  烷基； $\text{M}$  是水溶性阳离子； $x$  是 0-11； $y$  是 0-11； $z$  至少为 2；和  $x+y+z$  是 9-13；条件是  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  不都是氢。更优选的是含有至少 5% 的混合物的组合物，所说的混合物包含一种或多种中链支化伯烷基硫酸盐，其中  $x+y$  等于 9， $z$  至少为 2。

优选，表面活性剂混合物包含至少 5%  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  分别是氢、甲基的中链支化伯烷基硫酸盐，条件是  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  不都为氢； $x+y$  等于 8、9 或 10， $z$  至少为 2。更优选表面活性剂混合物包含至少 20%  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  分别是氢、甲基的中链支化伯烷基硫酸盐，条件是  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  不都为氢； $x+y$  等于 8、9 或 10， $z$  至少为 2。

根据本发明优选的洗涤剂组合物，例如一种适用于洗涤织物的洗涤剂组合物，包含约 0.001%-约 99% 中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂的混合物，所说的混合物包含至少约 5%（重量）下式的两种或多种中链支化烷基硫酸盐或其混合物：



其中  $\text{M}$  表示一种或多种阳离子； $a$ 、 $b$ 、 $d$  和  $e$  是整数， $a+b$  是 10-16，

d+e 是 8 - 14, 另外其中:

当 a+b=10 时, a 是 2 - 9 的整数和 b 是 1 - 8 的整数;

当 a+b=11 时, a 是 2 - 10 的整数和 b 是 1 - 9 的整数;

当 a+b=12 时, a 是 2 - 11 的整数和 b 是 1 - 10 的整数;

5 当 a+b=13 时, a 是 2 - 12 的整数和 b 是 1 - 11 的整数;

当 a+b=14 时, a 是 2 - 13 的整数和 b 是 1 - 12 的整数;

当 a+b=15 时, a 是 2 - 14 的整数和 b 是 1 - 13 的整数;

当 a+b=16 时, a 是 2 - 15 的整数和 b 是 1 - 14 的整数;

当 d+e=8 时, d 是 2 - 7 的整数和 e 是 1 - 6 的整数;

10 当 d+e=9 时, d 是 2 - 8 的整数和 e 是 1 - 7 的整数;

当 d+e=10 时, d 是 2 - 9 的整数和 e 是 1 - 8 的整数;

当 d+e=11 时, d 是 2 - 10 的整数和 e 是 1 - 9 的整数;

当 d+e=12 时, d 是 2 - 11 的整数和 e 是 1 - 10 的整数;

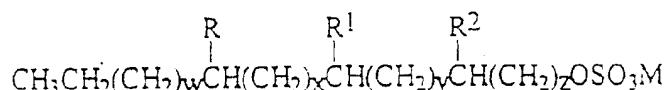
当 d+e=13 时, d 是 2 - 12 的整数和 e 是 1 - 11 的整数;

15 当 d+e=14 时, d 是 2 - 13 的整数和 e 是 1 - 12 的整数。

另外, 对于该表面活性剂混合物而言, 上式的支化伯烷基部分的平均碳原子总数在 14.5 以上 - 约 17.5 范围。

另外, 本发明表面活性剂组合物可包含下式的支链化伯烷基硫酸盐的混合物:

20



其中每个分子的碳原子总数(包括支链)是 14 - 20, 另外, 对于该表面活性剂混合物而言, 上式支化伯烷基部分的平均碳原子总数在

25 14.5 以上至约 17.5 范围; R、R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自分别选自氢和 C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 烷基,

条件是 R、R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 不都是氢; M 是水溶性阳离子; w 是 0 - 13 的整数;

x 是 0 - 13 的整数; y 是 0 - 13 的整数; z 是至少 1 的整数; 和 w+x+y+z

是 8 - 14; 条件是当 R<sup>2</sup> 是 C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 烷基时, z 等于 1 的表面活性剂与 z

为 2 或大于 2 的表面活性剂的比例是至少约 1:1, 优选至少约 1:5,

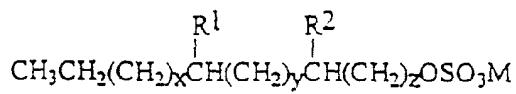
30 更优选至少约 1:10, 最优选至少约 1:100. 还优选下述的表面活

性剂组合物, 即当 R<sup>2</sup> 是 C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 烷基时, 其中含约 20% 以下, 优选 10%

以下, 更优选 5% 以下, 最优选 1% 以下上式 z 等于 1 的支化伯烷

基硫酸盐。

本发明还涉及下式新的支化伯烷基硫酸盐表面活性剂：



5

其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各选自氢或  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基；  $\text{M}$  是水溶性阳离子；  $x$  是  $0 - 12$  的整数；  $y$  是  $0 - 12$  的整数；  $z$  是至少 2 的整数；  $x+y+z$  是  $11 - 14$ ； 条件是：

a)  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  不都是氢；

10 b) 当  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  中的一个是氢，另一个  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  是甲基时，则  $x+y+z$  不是 12 或 13； 和

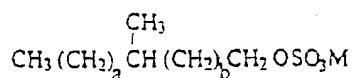
c) 当  $\text{R}^1$  是氢，  $\text{R}^2$  是甲基时，  $x+y$  不是 11（当  $z$  是 3 时），  $x+y$  不是 9（当  $z$  是 5 时）。

15  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  单元各选自氢或  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基（优选氢或  $\text{C}_1 - \text{C}_2$  烷基； 更优选氢或甲基），条件是  $\text{R}$  和  $\text{R}^1$  不都是氢。  $\text{M}$  定义同上。

对于具有多于一个烷基支链的本发明中链支化伯烷基硫酸盐，烷基链骨架包含  $12 - 18$  个碳原子。本发明中链支化伯烷基硫酸盐包括支链在内最多碳原子数是 20 个。

优选的新的中链支化伯烷基硫酸盐化合物具有下式：

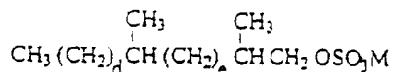
20



其中  $a$  和  $b$  是整数，  $a+b$  是 12 或 13，  $a$  是  $2 - 11$  的整数，  $b$  是  $1 - 10$  的整数，  $\text{M}$  选自钠、 钾、 铵和取代的铵。这种化合物更优选的实例包括上式中  $\text{M}$  选自钠、 钾和铵的烷基硫酸盐化合物。

25

还优选的新的中链支化伯烷基硫酸盐化合物具有下式：



30 其中：

$d$  和  $e$  是整数，  $d+e$  是 10 或 11； 另外其中当  $d+e=10$  时，  $d$  是  $2 - 9$  的整数，  $e$  是  $1 - 8$  的整数； 当  $d+e=11$  时，  $d$  是  $2 - 10$  的整数，  $e$  是 1

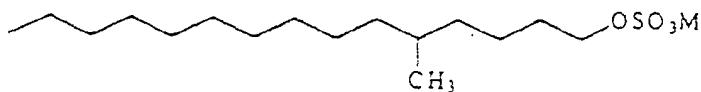
-9的整数；M选自钠、钾、铵和取代的铵，更优选钠、钾和铵，最优先钠。

优选的单甲基支链伯烷基硫酸盐选自：3-甲基十五烷醇硫酸盐、4-甲基十五烷醇硫酸盐、5-甲基十五烷醇硫酸盐、6-甲基十五烷醇硫酸盐、7-甲基十五烷醇硫酸盐、8-甲基十五烷醇硫酸盐、9-甲基十五烷醇硫酸盐、10-甲基十五烷醇硫酸盐、11-甲基十五烷醇硫酸盐、12-甲基十五烷醇硫酸盐、13-甲基十五烷醇硫酸盐、3-甲基十六烷醇硫酸盐、4-甲基十六烷醇硫酸盐、5-甲基十六烷醇硫酸盐、6-甲基十六烷醇硫酸盐、7-甲基十六烷醇硫酸盐、8-甲基十六烷醇硫酸盐、9-甲基十六烷醇硫酸盐、10-甲基十六烷醇硫酸盐、11-甲基十六烷醇硫酸盐、12-甲基十六烷醇硫酸盐、13-甲基十六烷醇硫酸盐、14-甲基十六烷醇硫酸盐和其混合物。

优选的二甲基支链伯烷基硫酸盐选自：2,3-甲基十四烷醇硫酸盐、2,4-甲基十四烷醇硫酸盐、2,5-甲基十四烷醇硫酸盐、2,6-甲基十四烷醇硫酸盐、2,7-甲基十四烷醇硫酸盐、2,8-甲基十四烷醇硫酸盐、2,9-甲基十四烷醇硫酸盐、2,10-甲基十四烷醇硫酸盐、2,11-甲基十四烷醇硫酸盐、2,12-甲基十四烷醇硫酸盐、2,3-甲基十五烷醇硫酸盐、2,4-甲基十五烷醇硫酸盐、2,5-甲基十五烷醇硫酸盐、2,6-甲基十五烷醇硫酸盐、2,7-甲基十五烷醇硫酸盐、2,8-甲基十五烷醇硫酸盐、2,9-甲基十五烷醇硫酸盐、2,10-甲基十五烷醇硫酸盐、2,11-甲基十五烷醇硫酸盐、2,12-甲基十五烷醇硫酸盐、2,13-甲基十五烷醇硫酸盐和其混合物。

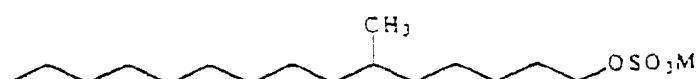
以下包含16个碳原子的具有一个支链单元的支链化伯烷基硫酸盐是适用于本发明组合物的优选支化表面活性剂的实例：

25 下式的5-甲基十五烷基硫酸盐：

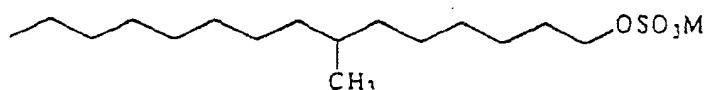


下式的6-甲基十五烷基硫酸盐：

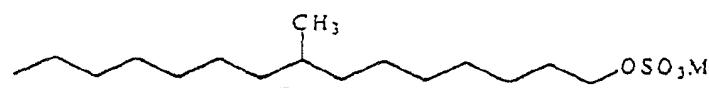
30



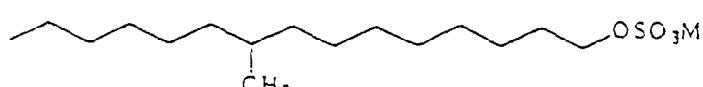
下式的 7-甲基十五烷基硫酸盐：



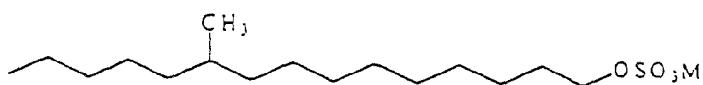
5 下式的 8-甲基十五烷基硫酸盐：



10 下式的 9-甲基十五烷基硫酸盐：



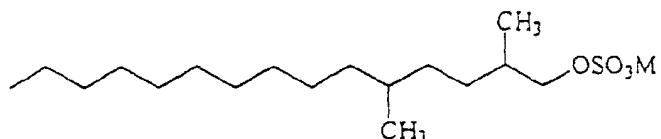
下式的 10-甲基十五烷基硫酸盐：



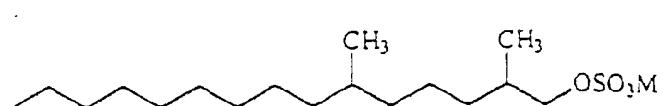
其中 M 优选是钠。

以下包含 17 个碳原子的具有两个支链单元的支链化伯烷基硫酸盐是本发明优选的支化表面活性剂的实例：

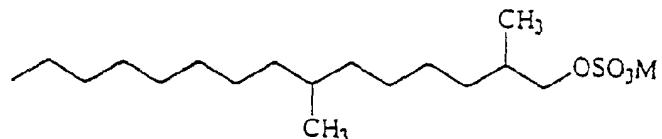
20 下式的 2, 5-二甲基十五烷基硫酸盐：



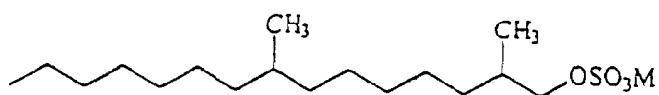
下式的 2, 6-二甲基十五烷基硫酸盐：



下式的 2, 7-二甲基十五烷基硫酸盐：

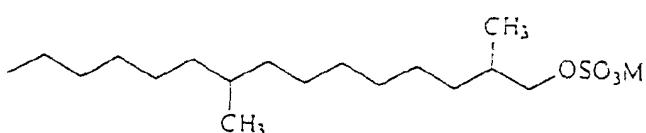


下式的 2, 8-二甲基十五烷基硫酸盐：



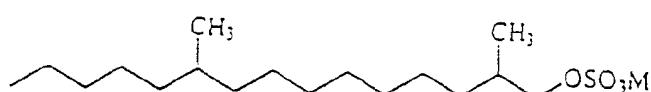
下式的 2, 9-二甲基十五烷基硫酸盐:

5



具有下式的 2, 10-二甲基十五烷基硫酸盐:

10



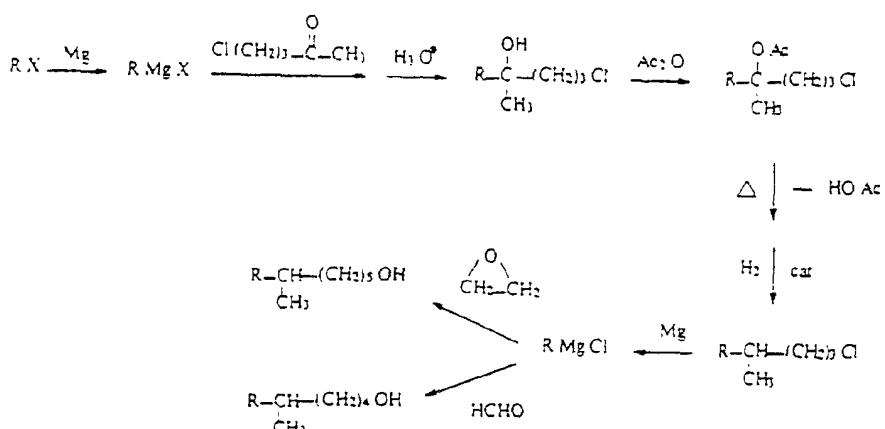
其中 M 优选是钠。

#### 中链支化烷基硫酸盐的制备

以下反应路线列出了制备本发明中链支化伯烷基硫酸盐的一般

15 方法。

20



25

烷基卤被转化为格利雅试剂，该格利雅试剂与卤代酮反应。经常用酸水解、乙酰化作用和加热除去乙酸之后，制得中间体烯烃（在反应路线中未示出），其立即用任何便利的加氢催化剂例如 Pd/C 加氢。

该反应路线优于其它的方法，这在于支链，在该例中是 5-甲基支链，能及早地引入反应序列中。

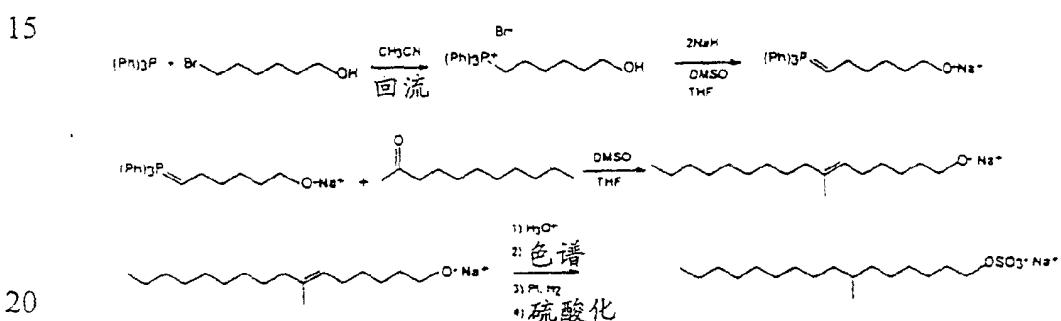
30

由第一步加氢得到的烷基卤经甲酰化得到醇产物，如图中所示，可使用任何便利的硫酸化试剂（例如氯磺酸， $\text{SO}_3/\text{空气}$ ，或发烟硫酸）被硫酸化，以得到最终的文化伯烷基硫酸盐表面活性剂。可以灵活地

将支链扩展到超除通过简单的甲酰化连上的碳之外，连到另一个碳原子上。这种扩展可通过，例如与环氧乙烷的反应来实现。见：“非金属物的格式反应”（“Grignard Reaction of Nonmetallic Substance”，M. S. Kharasch 和 O. Reinmuth，Prentice-Hall, N.Y., 1954）；“有机化学杂志”（J. Org. Chem., J. Cason 和 W.R. Winans, 第 15 卷 (1950)，第 139 - 147; J. Org. Chem., J. Cason 等, 第 13 卷 (1948) 第 239 - 248; J. Org. Chem., J. Cason 等, 第 14 卷 (1949) 第 147 - 154; 和 J. Org. Chem., J. Cason 等, 第 15 卷 (1950), 第 135 - 138），所有这些在本文引用作参考。

对以上方法加以改变，可使用另外的卤代酮或格利雅试剂。将甲酰化或乙氧基化反应得到的醇的  $PbBr_3$  进行卤化反应，可用于完成迭代链的扩展。

还可容易地按以下反应路线制备本发明优选的中链文化伯烷基硫酸盐：



常规溴代醇与三苯基膦反应，接着在适宜的二甲基亚砜/四氢呋喃下与氢化钠反应制得维悌希加成物。将该维悌希加成物与  $\alpha$ -甲基酮反应，制得内部不饱和的甲基支链醇化物。加氢，接着硫酸化得到所需的中链文化伯烷基硫酸盐。尽管维悌希方法不能使实验人员如在格利雅序列那样扩展烃链，但维悌希方法一般得到较高的收率。见：“农业和生物化学”（Agricultural and Biological Chemistry, M. Horikoshi 等, 第 42 卷 (1978), 第 1963 - 1965），其包括在本文中作参考。

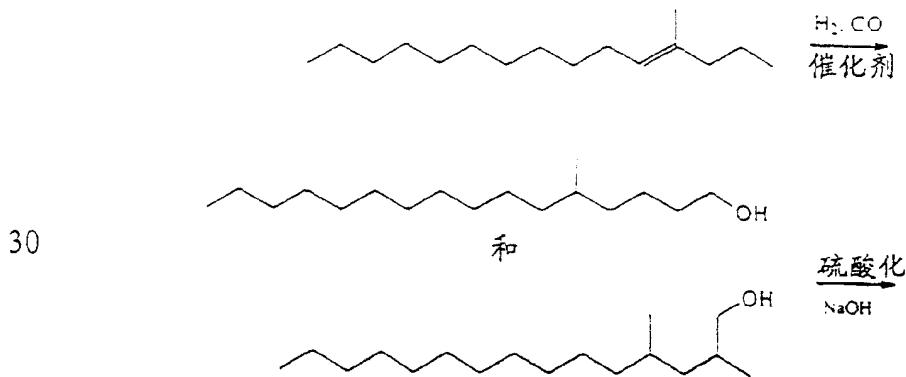
根据本发明可以使用另外的合成方法来制备文化的伯烷基硫酸盐。此外中链文化伯烷基硫酸盐可在常规同系物存在下被合成或配制，例如它们中的任何一种可在作为加氢甲酰化结果产生 2-烷基支

链的工业法制得。本发明中链支化表面活性剂的混合物被常规地掺入最终洗衣产品制剂中用其它公知的工业烷基硫酸盐中。

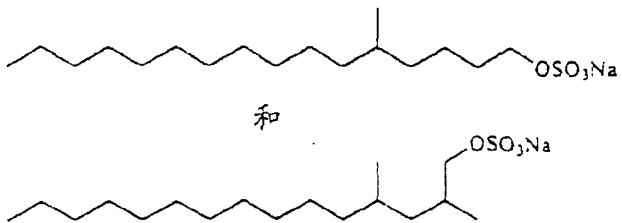
本发明表面活性剂混合物的某些优选的实例中，特别是那些由矿物燃料源（包含工业法）得到的，包含至少1种中链支化伯烷基硫酸盐，优选至少2种，更优选至少5种，最优选至少8种。

特别适合于制备本发明某些表面活性剂混合物的是“羧基合成”反应，其中支链链烯烃经过催化异构化和加氢甲酰化，然后进行硫酸化。制得这种混合物的优选方法是使用矿物燃料作为起始原料。优选的方法是对有限量支链化线性链烯烃（ $\alpha$ 或内烯烃）进行羧基合成反应。适合的链烯烃可通过线性 $\alpha$ -或内烯烃的二聚、或通过控制低分子量线性烯烃的低聚合、或通过洗涤剂范围的烯烃的骨架重排、或通过洗涤剂范围的链烷烃的脱氢/骨架重排、或通过Fischer-Tropsch反应制备。这些反应通常控制于如下标准：

1) 以很大比例产生所需洗涤剂范围的烯烃（同时允许在后续的羧基合成反应中加入一个碳原子），  
 15 2) 产生有限数目的支链，优选链中段支化，  
 3) 产生C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>支链，更优选乙基，最优选甲基，  
 4) 限制或排除偕二烷基支链，即避免形成季碳原子。该适合的烯烃可  
 20 进行羧基合成反应直接或间接通过相应的醛得到伯醇。当使用内烯烃时，通常使用能使内烯烃在 $\alpha$ -烯烃形成之前首先预异构化的羧基合成催化剂。虽然可以单独进行内烯烃 $\alpha$ 异构化■催化反应（即非羧基合成），但这是任选的。另一方面，如果形成烯烃的步骤本身直接产生 $\alpha$ -烯烃（例如洗涤剂范围的高压Fischer-Tropsch烯烃），则不仅  
 25 可以使用非异构化的羧基合成催化剂，而且是优选的。以下反应路线概括了该方法。



5



本文上述方法得到了更优选的 5-甲基十六烷基硫酸盐，其比较少优选的 2,4-二甲基十五烷基硫酸盐的收率高。该混合物是本发明范围所需的，其中每种化合物包含总共 17 个碳原子，线型的烷基链 10 具有至少 13 个碳原子。

以下实施例提供了合成适用于本发明组合物的各种化合物的方法。

### 实施例 I

#### 制备 7-甲基十六烷基硫酸钠

15

#### 合成溴化(6-羟己基)三苯基磷鎓

在氮气气氛下，向装有氮气入口管、冷凝器、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的 5L 三颈圆底烧瓶中加入 6-溴-1-己醇 (500g, 2.76mol)、三苯基膦 (768g, 2.9mol) 和乙腈 (1800ml)。反应混合物被加热回流 72 小时。将反应混合物冷却至室温，并转移 20 至 5L 烧杯中。在 10℃，用无水乙醚 (1.5L) 重结晶产物，真空过滤，然后用乙醚洗涤并在 50℃ 的真空炉中干燥 2 小时，得到 1140g 所需产物，为白色晶体。

#### 合成 7-甲基十六碳烯-1-醇

向装有机械搅拌器、氮气入口管、滴液漏斗、温度计和氮气出口的干燥 5L 三颈圆底烧瓶中加入在矿物油中的 70.2g 60% 氢化钠 (1.76mol)。用己烷洗涤除去矿物油。向烧瓶中加入无水二甲基亚砜 (500ml)，混合物被加热至 70℃ 直至停止放出氢气。反应混合物被冷却至室温，然后加入 1L 无水四氢呋喃。将溴化(6-羟己基)三苯基磷鎓 (443.4g, 1mol) 悬浮在温热的无水二甲基亚砜 (50℃, 500ml) 中，并通过滴液漏斗慢慢加入反应混合物中，同时使其保持在 25 - 30℃。该混合物在室温下搅拌 30 分钟，此时将 2-十一烷酮 (187g, 1.1mol) 通过滴液漏斗慢慢加入。反应略微放热，需要冷却

保持在 25-30°C。混合物被搅拌 18 小时，然后在搅拌下倒入含有 1L 纯化水的 5L 烧杯中。在分液漏斗中分离出油相（上部），移除水相。水相用己烷（500ml）洗涤并分离出有机相，将以上的油相与从水洗涤得到的油相合并。该有机混合物然后用水萃取 3 次（每次 500ml），  
5 接着在 140°C 和 1mmHg 下真空蒸馏收集澄清的油状产品（132g）。

#### 7-甲基十六碳烯-1-醇的加氢

向 3L 摆摆高压釜衬里中加入 7-甲基十六碳烯-1-醇（130g, 0.508mol）、甲醇（300ml）和 Pt/C（10%重量, 35g）。混合物在 180°C 下，在 1200 磅/英寸<sup>2</sup> 氢气压下被加氢 13 小时。冷却并  
10 通过硅藻土 545 真空过滤，适合用二氯甲烷洗涤硅藻土 545。如果需要，重复过滤以除去痕量的 Pt 催化剂，可用硫酸镁干燥产物。将该产物的溶液在旋转蒸发器上浓缩，得到澄清的油（124g）。

#### 7-甲基十六烷醇的硫酸化

向装有氮气入口管、滴液漏斗、温度计、机械搅拌器和氮气出口的干燥 1L 三颈圆底烧瓶中加入氯仿（300ml）和 7-甲基十六烷醇（124g, 0.484mol）。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸（60g, 0.509mol），同时用冰浴保持 25-30°C。当停止放出 HCl 时（1 小时），慢慢加入甲醇钠（25%，在甲醇中），同时保持温度在 25-30°C，直至水中 5% 浓度等分液保持 pH10.5。向该混合物中加入热的乙醇（55°C, 2L），该混合物立即真空过滤。滤液在旋转蒸发器上浓缩成浆液，冷却，然后倒入 2L 乙醚中。该混合物被冷至 5°C，此时出现结晶，真空过滤。晶体在 50°C 的真空炉中干燥 3 小时，得到白色固体（136g, 92% 活性，通过催化 SO<sub>3</sub> 滴定测得）。

#### 实施例 II

##### 合成 7-甲基十五烷基硫酸钠

##### 合成溴化（6-羟己基）三苯基磷鎓

氮气气氛下，向装有氮气入口管、冷凝器、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的 5L 三颈圆底烧瓶中加入 6-溴-1-己醇（500g, 2.76mol）、三苯基膦（768g, 2.9mol）和乙腈（1800ml）。  
30 反应混合物被加热回流 72 小时。将反应混合物冷却至室温，并转移至 5L 烧杯中。在 10°C，用无水乙醚（1.5L）重结晶产物，真空过滤混合物，然后用乙醚洗涤该白色晶体，并在 50°C 下的真空炉中干燥 2

小时，得到 1140g 所需的产物。

### 合成 7-甲基十五碳烯-1-醇

向装有机械搅拌器、氮气入口管、滴液漏斗、温度计和氮气出口的干燥 5L 三颈圆底烧瓶中加入在矿物油中的 80g 60% 的氢化钠 (2.0mol)。用己烷洗涤除去矿物油。向烧瓶中加入无水二甲基亚砜 (500ml)，并被加热至 70℃ 直至停止放出氢气。反应混合物被冷却至室温，然后加入 1L 无水四氢呋喃。将溴化 (6-羟己基) 三苯基磷鎓 (443.4g, 1mol) 悬浮在温热的无水二甲基亚砜 (50℃, 500ml) 中，并通过滴液漏斗慢慢加入反应混合物中，同时该反应保持在 25 - 30℃。该反应在室温下搅拌 30 分钟，此时将 2-癸酮 (171.9g, 1.1mol) 通过滴液漏斗慢慢加入。反应略微放热，需要冷却保持在 25 - 30℃。混合物被搅拌 18 小时，然后倒入含有 600ml 精制水和 300ml 己烷的分液漏斗中。振动后，使油相（上部）分离出，除去水相。用水继续提取油相，直至两相澄清。收集有机相，真空蒸馏并经过液相色谱 (90:10 己烷:乙酸乙酯，硅胶固定相) 提纯，得到澄清的油状产品 (119.1g)。

### 7-甲基十五碳烯-1-醇的加氢

向 3L 摆摆高压釜玻璃衬里（高压釜工程公司）中加入 7-甲基十五碳烯-1-醇 (122g, 0.508mol)、甲醇 (300ml) 和 Pt/C (10%重量, 40g)。混合物在 180℃ 下，在 1200 磅/英寸<sup>2</sup> 氢气压下被加氢 13 小时。冷却并通过硅藻土 545 真空过滤，用二氯甲烷洗涤硅藻土 545。从铂催化剂中分出该有机混合物仍然是黑色的，因此重复过滤步骤，在旋转蒸发器上浓缩；用二氯甲烷 (500ml) 进行稀释，加入硫酸镁干燥产品。通过硅藻土 545 真空过滤和在旋转蒸发器上浓缩滤液得到澄清的油 (119g)。

### 7-甲基十五烷醇的硫酸化

向装有氮气入口管、滴液漏斗、温度计、机械搅拌器和氮气出口的干燥 1L 三颈圆底烧瓶中加入氯仿 (300ml) 和 7-甲基十五烷醇 (119g, 0.496mol)。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸 (61.3g, 0.52mol)，同时用冰浴保持 25 - 30℃。当停止放出 HCl 时 (1 小时)，慢慢加入甲醇钠 (25%，在甲醇中)，同时保持温度在 25 - 30℃，直至水中 5% 浓度等分液保持 pH 10.5。向该混合物中加入

甲醇 (1L) 和 300ml 1-丁醇。真空过滤出无机盐沉淀物，在旋转蒸发器上从滤液中除去甲醇。冷却至室温，加入 1L 乙醚并让其放置 1 小时。通过真空过滤收集沉淀物，产品在 50℃ 的真空炉中干燥 3 小时，得到白色固体 (82g, 90% 活性，通过催化 SO<sub>3</sub>滴定测得)。

5

### 实施例 III

#### 合成 7-甲基十七烷基硫酸钠

#### 合成溴化 (6-羟己基) 三苯基磷鎓

在氮气气下，向装有氮气入口管、冷凝器、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的 5L 三颈圆底烧瓶中加入 6-溴-1-己醇 (500g, 2.76mol)、三苯基膦 (768g, 2.9mol) 和乙腈 (1800ml)。反应混合物被加热回流 72 小时。将反应混合物冷却至室温，并转移至 5L 烧杯中。在 10℃，用无水乙醚 (1.5L) 重结晶产物，真空过滤混合物，然后用乙醚洗涤该白色晶体，并在 50℃ 下的真空炉中干燥 2 小时，得到 1140g 所需的产物。

15

#### 合成 7-甲基十七碳烯-1-醇

向装有机械搅拌器、氮气入口管、滴液漏斗、温度计和氮气出口的干燥 5L 三颈圆底烧瓶中加入在矿物油中的 80g 60% 氢化钠 (2.0mol)。用己烷洗涤除去矿物油。向烧瓶中加入无水二甲基亚砜 (500ml)，并被加热至 70℃ 直至停止放出氢气。反应混合物被冷却至室温，然后加入 1L 无水四氢呋喃。将溴化 (6-羟己基) 三苯基磷鎓 (443.4g, 1mol) 悬浮在温热的无水二甲基亚砜 (50℃, 500ml) 中，并通过滴液漏斗慢慢加入反应混合物中，同时该反应保持在 25 - 30℃。该反应在室温下搅拌 30 分钟，此时将 2-十二烷酮 (184.3g, 1.1mol) 通过滴液漏斗慢慢加入。反应略微放热，需要冷却保持在 25 - 30℃。混合物被搅拌 18 小时，然后倒入含有 600ml 纯化水和 300ml 己烷的分液漏斗中。振动后，使油相 (上部) 分离出，除去混浊的水相。用水继续进行萃取，直至水相和油相澄清。收集有机相，经液相色谱 (流动相-己烷，固定相-硅胶) 提纯，得到澄清的油状产品 (116g)。该最终产品的 HNMR (在氧化氛中) 显示 CH<sub>2</sub>-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 三重峰在 3.8ppm 处共振，CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 多重峰在 1.5ppm 处共振，烷基链的 CH<sub>2</sub> 在 0.9-1.3ppm 处共振，CH-CH<sub>3</sub> 支链点重叠 R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 端甲基峰在 0.8ppm 处共振。

### 7-甲基十七碳烯-1-醇的加氢

向 3L 摆摆高压釜玻璃衬里（高压釜工程公司）中加入 7-甲基十七碳烯-1-醇（116g, 0.433mol）、甲醇（300ml）和 Pt/C（10%重量，40g）。混合物在 180℃ 下，在 1200 磅/英寸<sup>2</sup> 氢气压下被加氢 13 小时。冷却并通过硅藻土 545 真空过滤，用二氯甲烷洗涤硅藻土 545。通过硅藻土 545 真空过滤和在旋转蒸发器上浓缩滤液得到澄清的油（108g）。

### 7-甲基十七烷醇的硫酸化

向装有氮气入口管、滴液漏斗、温度计、机械搅拌器和氮气出口的干燥 1L 三颈圆底烧瓶中加入氯仿（300ml）和 7-甲基十七烷醇（102g, 0.378mol）。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸（46.7g, 0.40mol），同时用冰浴保持 25-30℃。当停止放出 HCl 时（1 小时），慢慢加入甲醇钠（25%，在甲醇中），同时保持温度在 25-30℃，直至水中 5% 浓度等分液保持 pH10.5。向该混合物中加入热甲醇（45℃，1L）以溶解支链硫酸盐，接着立即真空过滤除去无机盐沉淀物，重复第二次。然后滤液被冷却至 5℃，此时加入 1L 乙醚并让其放置 1 小时。通过真空过滤收集沉淀物，产品在 50℃ 的真空炉中干燥 3 小时，得到白色固体（89g，88% 活性，通过催化 SO<sub>3</sub> 滴定测得）。该最终产品的 HNMR（在氧化氛中）显示 CH<sub>2</sub>-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 三重峰在 3.8 ppm 处共振，CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 多重峰在 1.5 ppm 处共振，烷基链的 CH<sub>2</sub> 在 0.9-1.3 ppm 处共振，CH-CH<sub>3</sub> 支链点重叠 R-CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> 端甲基峰在 0.8 ppm 处共振。质谱数据表明质量为 349.1 的分子离子峰对应于 7-甲基十七烷基硫酸盐离子。由于在 7-位失去 29 单位质量说明甲基支链在该位。

使用以下两种分析方法来鉴定本发明表面活性剂组合物中的支链化：

- 1) 分离和鉴定脂肪醇中的成分（为了分析目的，在硫酸化之前或在醇硫酸盐水解之后）。通过 GC/MS 技术确定前体脂肪醇物质中支链的位置和长度 [见：D. J. Harvey, Biomed. Environ. Mass Spectron (1989). 18(9), 719-23; D. J. Harvey, J. M. Tiffany, J. Chromatogr., (1984) 301 (1), 173-87; K. A. Karlsson, B. E. Samuslsson, G. O. Steen, Chem. Phys. Lipids (1973), 11 (1), 17-38]。

2) 通过 MS/MS 鉴定分离出的脂肪醇硫酸盐组分。还通过离子雾化-MS/MS 或 FAB-MS/MS 技术对预先分离的脂肪醇硫酸盐组分进行支链位置和长度测定。

可由前体脂肪醇混合物的羟值，或由脂肪醇硫酸盐混合物按普通步骤水解后，通过提取回收的醇的羟值，来计算本文中支链伯烷基硫酸盐的平均总碳原子数，例如按以下文献中所归纳的：“Bailey's Industrial Oil and Fat Products”，第 2 卷，第 4 版，由 Daniel Swern 编辑，第 440-441 页。

### 工业应用

本发明类型的支链化伯硫酸盐表面活性剂可用于所有形式的清洗组合物中。本发明洗涤剂组合物还可含有另外的洗涤剂组分。这些组分的准确性质和其掺入量将取决于组合物的物理形式和其用于的清洗操作的准确性质。较长链衍生物比预计的更易溶解，较短链的衍生物的清洗力比预计更好。本发明的清洗组合物包括，但不限于，  
10 颗粒、条状和液体洗衣洗涤剂；液体手洗餐具组合物；液体、凝胶和条状个人清洗产品；洗发剂；洁齿剂；硬表面清洗剂等。这种组合物可含有多种常规洗涤组分。

为方便于配方师，以下列出了这些组分，但并不以此限制可与本文支链表面活性剂使用的组分的类型。本发明组合物优选含有一种或  
20 多种另外的洗涤剂组分，选自：表面活性剂、助洗剂、碱性体系、有机聚合物、泡沫抑制剂、污垢悬浮剂和抗再沉积剂和腐蚀抑制剂。

### 漂白化合物 - 漂白剂和漂白活化剂

本发明洗涤剂组合物优选还含有漂白剂或含有漂白剂和一种或  
25 多种漂白活化剂的漂白组合物。漂白剂的含量一般为洗涤剂组合物，尤其是用于洗涤织物的洗涤剂组合物的约 1% 至 30%，更优选的是约 5% 至 20%。如果含有漂白活化剂，其含量一般为含有漂白剂和漂白活化剂的漂白组合物的约 0.1% 至约 60%，更优选为约 0.5% 至约 40%。

本文中所用的漂白剂可以是适用于清洗织物，清洗硬表面，或其它现在已知或将已知的清洗用途的洗涤剂组合物中的任何漂白剂，包括氧漂白剂以及其他漂白剂。本文中可以使用过硼酸盐漂白剂，例如过硼酸钠（例如其一水合物或四水合物）。

不受限制可以使用的另一类漂白剂包括过羧酸漂白剂和其盐。这类漂白剂的适当的实例包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物，间氯过苯甲酸镁，4-壬基氨基-4-氧化过氧丁酸镁和二过氧十二烷二酸镁。这些漂白剂公开在1984年11月20日授权的Hartman的美国专利5 US4483781，1985年6月3日申请的Burns等人的美国专利申请740446，1985年2月20日公开的Banks等人的欧洲专利申请0133354，和1983年11月1日授权Chung等人的美国专利US4412934中。最优先的漂白剂还包括如1987年1月6日授权给Burns等人的美国专利US4634551中描述的6-壬基氨基-6-氧化-过氧己酸。

10 本发明也可以使用过氧漂白剂。适宜的过氧漂白剂化合物包括碳酸盐过氧水合物和其等同物“过碳酸盐”漂白剂，焦磷酸钠过氧水合物，脲过氧水合物，和过氧化钠。也可以使用过硫酸盐漂白剂（例如，OXONE，由DuPont商业生产）。

15 优选的过碳酸盐漂白剂是具有平均颗粒度约500至约1000微米范围的干燥颗粒，所述颗粒小于约200微米的不超过约10%（重量），大于约1250微米的也不超过约10%（重量）。过碳酸盐可以选择性地用硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂涂覆。过碳酸盐可以从各种商业来源如FMC，Solvay和Tokai Denka得到。

20 本发明也可以使用漂白剂的混合物。

过氧漂白剂，过硼酸盐，过碳酸盐等优先与漂白活性剂结合使用，结果在水溶液（即在洗涤过程）中就地产生相当于漂白活性剂的过氧酸。活化剂的各种非限定性实例公开在1990年4月10日授权给Mao等人的美国专利US4915854，和美国专利US4412934中。壬酰氨基苯磺酸盐（NOBS）和四乙酰基乙二胺（TAED）活化剂是典型的活化剂，25 也可以使用它们的混合物。本文中有用的其他典型的漂白剂和活化剂另参见美国专利US4634551。

非常优先的酰氨基-衍生的漂白活化剂具有式：



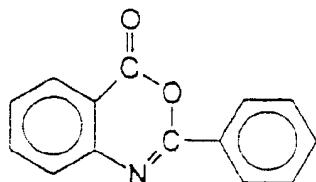
其中R<sup>1</sup>是含有约6至约12个碳原子的烷基，R<sup>2</sup>是含有1至约6个碳原子的亚烷基，R<sup>5</sup>是H或含有约1至约10个碳原子的烷基、芳基、或烷基芳基，而L是任何适当的离去基团。离去基团是由过水解阴离子对漂白活性

剂亲核进攻，结果从漂白活化剂上被置换的任何基团。优选的离去基团是苯基磺酸根。

上式漂白活化剂的优选实例包括如在美国专利US4634551（该文献被本文引用作为参考）中描述的（6-辛酰氨基-己酰基）氨基苯磺酸盐，（6-壬酰氨基己酰基）氨基苯磺酸盐，（6-癸酰氨基-己酰基）氨基苯磺酸盐，和它们的混合物。  
5

另一类漂白活性剂包括在1990年10月30日授权的Hodge等人的美国专利US4966723中（该专利被本文引用作为参考）公开的苯并噁嗪类活化剂。苯并噁嗪类的非常优选的活化剂是：

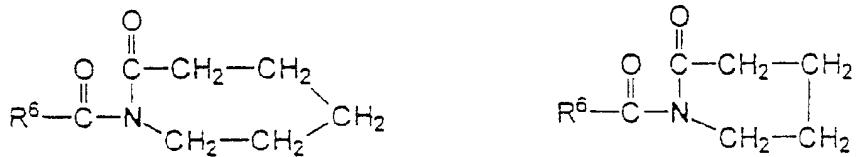
10



15

另一类优选的漂白活化剂包括酰基内酰胺活化剂，尤其是下式的酰基己内酰胺和酰基戊内酰胺：

20



25

30

30

其中R<sup>6</sup>是H或具有1至12个碳原子的烷基，芳基，烷氧基芳基，或烷基芳基。非常优选的内酰胺活化剂包括苯甲酰基己内酰胺，辛酰基己内酰胺，3, 5, 5-三甲基己内酰胺，壬酰基己内酰胺，癸酰基己内酰胺，十一碳烯酰基己内酰胺，苯甲酰基戊内酰胺，辛酰基戊内酰胺，癸酰基戊内酰胺，十一碳烯酰基戊内酰胺，壬酰基戊内酰胺，3, 5, 5-三甲基己内酰胺和它们的混合物。也参见1985年10月8日授权Sanderson的美国专利US4545784，该专利被本文引用作为参考，其中公开了酰基己内酰胺，包括苯甲酰基己内酰胺，它们被吸附到过硼酸钠中。

除氧漂白剂之外的那些漂白剂也是本领域公知的，并且可以用于本发明中。一类特别好的非氧漂白剂包括光活化漂白剂如磺化的酞菁

锌和/或铝。也参见1977年7月5日授权给Holcombe等人的美国专利US4033718。如果需要的话，洗涤剂组合物一般含有约0.025%至约1.25%（重量）的该类漂白剂，尤其是酞菁锌磷酸盐。

如果需要的话，漂白化合物可以通过使用锰化合物催化。该类化合物是本领域公知的化合物，例如包括，在美国专利US5246621，US5244594，US5194416，US5114606和欧洲专利公开号EP549271A1，EP549272A1，EP544440A2和EP544490A1中公开的以锰为基础的催化剂；该类催化剂的优选实例包括 $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-三甲基}-1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(PF_6)_2$ ,  $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-三甲基}-1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(ClO_4)_2$ ,  $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_4(ClO_4)_4$ ,  $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-三甲基}-1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(ClO_4)_3$ ,  $Mn^{IV}(1,4,7\text{-三甲基}-1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})(OCH_3)_3(PF_6)$ ，和它们的混合物。其他以金属为基础的漂白催化剂包括在美国专利US4430243和US5114611中公开的那些。使用带有各种配合物配体的锰用于提高漂白力也在下列美国专利中被报道过：US4728455，US5284944，US5246612，US5256779，US5280117，US5274147，US5153161，US5227084。

在实际应用中，不受局限性，对本发明组合物和方法可以加以调节以便在洗涤水溶液中提供至少约千万分之一数量级的活性漂白催化剂，优选约0.1ppm至约700ppm，更优选约1ppm至约500ppm的该类催化剂。

用于本发明的钴漂白催化剂是已知的，其描述在例如M. L. Tobe，“过渡金属配合物的碱水解”，Adv. Inorg. Bioinorg. Mech., (1983), 2, 1-94页中。适合于本发明的最优选的钴催化剂是具有式 $[Co(NH_3)_5OAc]T_y$ 的钴五胺乙酸盐，其中OAc表示乙酸根部分，“ $T_y$ ”是阴离子，特别是氯化钴五胺乙酸盐 $[Co(NH_3)_5OAc]Cl_2$ ；以及 $[Co(NH_3)_5OAc](OAc)_2$ ;  $[Co(NH_3)_5OAc](PF_6)_2$ ;  $[Co(NH_3)_5OAc]SO_4$ ;  $[Co(NH_3)_5OAc](BF_4)_2$ ; 和  $[Co(NH_3)_5OAc](NO_3)_2$ (本文称“PAC”).

这些钴催化剂容易用已知的方法制备，例如在Tobe文章中和其中引用的参考文献中讲述的、1989年3月7日授予Diakun等的美国专利4,810,410; J. Chem. Ed. (1989), 66(12), 1043-1045; 无机化合

物的合成和特征, W. L. Jolly(Prentice-Hall; 1970), 461-463 页;  
无机化学, 18, 1497 - 1502 (1979); 无机化学, 21, 2881 -  
2885 (1982); 无机化学, 18, 2023 - 2025 (1979); 无机合成, 173 -  
176 (1960); 和物理化学杂志, 56, 22 - 25 (1952) 中讲述的。

5 在实际应用中, 不受局限性, 本发明组合物和清洗方法可以被调节以便在洗涤含水介质中提供至少约万万分之一数量级活性漂白催化剂, 优选在洗涤溶液中提供约 0.01ppm 至约 25ppm, 更优选约 0.05ppm 至约 10ppm, 最优选约 0.1ppm 至约 5ppm 的漂白催化剂。为了在自动洗餐具过程的洗涤溶液中达到这种量, 按清洗组合物重量计本发明一般组合物将包含, 约 0.0005%-约 0.2%, 更优选约 0.004%-约 0.08% 漂白催化剂, 特别是锰或钴催化剂。  
10

15 酶 - 本发明洗涤剂组合物优选包含酶以达到各种洗涤目的, 包括从基质上除去蛋白质基、碳水化合物基或甘油三酯基污渍, 以及为了避免在织物洗涤过程中脱落的染料迁移, 和为了织物的复原。适当的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶, 过氧化物酶, 以及它们的混合物, 它们可以是任何适当的来源, 例如植物、动物、细菌、真菌和酵母源。它们优选的选择受某些因素影响, 如 pH 活性和/或稳定性最佳值、热稳定性、和对活性洗涤剂和助洗剂等的稳定性。在该方面, 细菌或真菌酶是优选的, 如细菌淀粉酶和蛋白酶, 和真菌纤维素酶。  
20

25 本文中使用的“洗涤酶”指在洗衣、硬表面清洗或个人护理洗涤剂组合物中具有洗涤、去污渍或其它有益效果的任何酶。优选的洗涤酶是水解酶如蛋白酶, 淀粉酶和脂肪酶。优选的用于洗衣用途的酶包括(但不局限于)蛋白酶, 纤维素酶, 脂肪酶和过氧化物酶。关于自动洗餐具最优选的是淀粉酶和/或蛋白酶, 包括通常商业可购得的类型和改进的类型, 虽然经过不断的改进越来越多的产物具有漂白剂相容性, 但仍保留一定程度的漂白剂失活敏感度。

30 在洗涤剂或洗涤添加剂组合物中通常掺入能提供“有效清洗量”的足量酶。术语“有效清洗量”指能够在基质如织物、餐具等上提供清洗、去除污渍、去污垢, 增白, 除臭、或变新改善效果的任何数量。根据目前商业制剂的实际情况, 每克洗涤剂组合物的活性酶的一般含量是最高约 5 毫克重量, 更典型的是 0.01 毫克至 3 毫克。除非另有说

明，本文中的组合物一般包括0.001%至5%，优选0.01%-1%（重量）商业酶制品。蛋白酶通常以每克组合物中足以提供0.005至0.1Anson单位(AU)活性的含量存在于该商品制剂中。对于某些洗涤剂，例如自动洗餐具中使用的洗涤剂，可能需要增加这种商业制品的活性酶含量，以便使非催化活性物质的总量最小，由此改善去斑/去膜性或其它最终结果。在高浓缩的洗涤剂制品中也需要更高的活性量。

适宜的蛋白酶的例子为枯草杆菌蛋白酶，它是由枯草芽孢杆菌和地衣型芽孢杆菌的特殊菌株得到。另一种适当的蛋白酶是由杆菌菌株得到，它在pH8-12范围内具有最大活性，它由丹麦的Novo Industries A/S公司开发，和以ESPERASE<sup>®</sup>销售，下文中称为“Novo”。这种酶和类似酶的制备描述在Novo公司的英国专利说明书GB1243784中。其他适当的蛋白酶包括来自Novo的ALCALASE<sup>®</sup>和SAVINASE<sup>®</sup>，和来自荷兰International Bio-Synthetics, Inc.的MAXATASE<sup>®</sup>；以及描述在1985年1月9日的欧洲专利申请130756A中的蛋白酶A，和描述在1987年4月28日的欧洲专利申请303761A和1985年1月9日的欧洲专利申请130756中的蛋白酶B。同时参见描述在Novo的WO 9318140A中的来自杆菌属NCIMG 40338的高pH蛋白酶。含有蛋白酶，一种或多种其他酶，和可逆蛋白酶抑制剂的酶洗涤剂描述在Novo的WO 9203529A中。其他优选的蛋白酶包括描述在P&G公司的WO9510591A的蛋白酶。当需要时，如在P&G公司的WO 9507791中描述的，可以得到具有降低吸附和增加水解的蛋白酶。适合于本发明洗涤剂的重组类胰蛋白酶描述在Novo的WO 9425583中。

具体而言，被称为“蛋白酶D”的特别优选的蛋白酶是具有自然界中没有发现的氨基酸序列的羧基水解酶变种，它从羧基水解酶前体衍生得到，这种衍生是按解淀粉芽孢杆菌枯草菌溶素的编号，用不同的氨基酸取代所述羧基水解酶中相当于位置+76处的氨基酸残基，也优选同时还取代相当于选自+99，+101，+103，+104，+107，+123，+27，+105，+109，+126，+128，+135，+156，+166，+195，+197，+204，+206，+210，+216，+217，+218，+222，+260，+265，和/或+274位的一种或多种氨基酸残基。如在Genencor International的1995年4月20日公布的WO95/10615中公开的。

适合的蛋白酶还描述在PCT申请中：The Procter &Gamble Company 的1995年11月9日公布的W095/30010；The Procter &Gamble Company 的1995年11月9日公布的W095/30011；The Procter &Gamble Company 的1995年11月9日公布的W095/29979。

适于本发明，特别是用于（但不限于）自动洗餐具目的的淀粉酶包括，例如在Novo的英国专利说明书GB-1296839中描述的 $\alpha$ -淀粉酶；International Bio-Synthetics, Inc.的RAPIDASE<sup>®</sup>和Novo的TERMAMYL<sup>®</sup>。来自Novo的FUNGAMYL<sup>®</sup>是特别有用的。改善稳定性，例如氧化稳定性的酶工程是已知的。参见，例如《生物化学杂志》，第260卷，第11期，1985年6月，第6518-6521页。本发明组合物的某些优选的实施方案可以利用在洗涤剂（例如自动洗餐具类型的洗涤剂）中稳定性加以改善的淀粉酶来制得，尤其是针对1993年在商业中使用的TERMAMYL<sup>®</sup>参照点测定的具有改善氧化稳定性的淀粉酶。本发明中这些优选的淀粉酶具有“稳定性增强”的淀粉酶的特征，与上面确定的参照点淀粉酶相比，使用含量最小，具有一种或多种可以测得出的改进作用：氧化稳定性，例如，在pH9-10的缓冲溶液中对过氧化氢/四乙酰基乙二胺的稳定性；热稳定性，例如，在通常的洗涤温度下如约60℃下；或碱稳定性，例如在pH约8至约11范围。稳定性可以使用现有技术中公开的任何实验技术测定。参见，例如在WO 9402597中公开的参考文献。稳定性增强的淀粉酶可以从Novo或从Genencor International得到。本发明中一类非常优选的淀粉酶具有一种共性，即使用定点诱变法从一种或多种杆菌淀粉酶，尤其是杆菌 $\alpha$ -淀粉酶衍生得到，而不论是否有一种，两种或多种淀粉酶菌株是直接前体。与上面确定的参考淀粉酶相比的氧化稳定性增强的淀粉酶被优选使用，尤其是在漂白洗涤剂，更优选是在与氯基漂白洗涤剂不同的氧漂白洗涤剂中。所述优选的淀粉酶包括(a)上文中引用的Novo的1994年2月3日的W09402597中的淀粉酶，可进一步说明如使用丙氨酸或苏氨酸，优选苏氨酸取代位于地衣型芽孢杆菌 $\alpha$ -淀粉酶的197位的蛋氨酸残基的突变体，被称为TERMAMYL<sup>®</sup>，或者是类似亲代淀粉酶，如解淀粉芽孢杆菌，枯草芽孢杆菌，或脂肪嗜热杆菌的相应位置变体；(b)由Genencor International描述的稳定性增强的淀粉酶，该淀粉酶由C. Mitchinson在1994年3月13-17日举行的第207次美国化学

会全国会议上以题目为“抗氧化的 $\alpha$ -淀粉酶”的文章公布。其中值得注意的是自动洗衣洗涤剂中的漂白剂使 $\alpha$ -淀粉酶失活，但改善氧化稳定性的淀粉酶已经由Genencor从地衣型牙胞杆菌NCIB8061得到。蛋氨酸(Met)被确定为最可能被改良的残基。Met每次被取代一个，取代位置在8, 15, 197, 256, 304, 366和438位，得到特异性突变体，特别重要的是M197L和M197T，其中M197T变种是最稳定的表达变种。测量了CASCADE<sup>®</sup>和SUNLIGHT<sup>®</sup>稳定性；(c)本发明中特别优选的淀粉酶包括如在WO 9510603A中描述的在直接母体中具有其他改良的淀粉酶变种，其可以从受让人Novo的处以DURAMYL<sup>®</sup>买到。其他特别优选的氧化稳定性增强的淀粉酶包括在Genencor International的WO 9418314和Novo的WO 9402597中描述的那些淀粉酶。可以使用任何其他的氧化稳定性增强的淀粉酶，例如，通过定点诱变从可以买到的淀粉酶的已知嵌合的，混合的或简单的突变株母体形式衍生得到。其他优选的酶改良技术也是可以达到的。参见Novo的WO 9509909A。

其它淀粉酶包括在WO95/26397和Novo Nordisk的未结案申请PCT/DK 96/00056中描述的那些。用于本发明洗涤剂组合物中的具体淀粉酶包括 $\alpha$ -淀粉酶，特征在于通过Phadebas<sup>®</sup> $\alpha$ -淀粉酶活性检验测定(这种Phadebas<sup>®</sup> $\alpha$ -淀粉酶活性检验描述在WO95/26397的第9-10页)，在25°C - 55°C和pH在8 - 10范围内，其比活力大于Termamyl<sup>®</sup>比活力的至少25%。本发明还包括该参考文献中列出的SEQ ID所示氨基酸序列至少有80%同源的 $\alpha$ -淀粉酶。这些酶，按总组合物的重量计，优选以0.00018%-0.060%纯酶，更优选0.00024%-0.048%纯酶量掺入洗衣洗涤剂组合物中。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和真菌类型的纤维素酶，优选它们具有5-9.5的最佳pH范围。Barbesgaard等人的1984年3月6日授权的美国专利US4435307公开了来自Humicola insolens或腐植真菌株DSM1800的适宜的真菌纤维素酶，或者属于气单胞菌属的真菌产生的纤维素酶212，和由海生软体动物Dolabella Auricula Solander的肝胰腺中提取的纤维素酶。适宜的纤维素酶也公开在GB-A-2075028；GB-A-2095275和DE-OS-2247832中。CAREZYME<sup>®</sup>和CELLUZYME<sup>®</sup>(Novo)是特别有用的。也参见Novo的WO 9117243。

洗涤剂可使用的适宜脂肪酶包括由假单胞菌族中的微生物，如司徒茨氏（stutzeri）假单胞菌 ATCC 19.154 产生的那些脂肪酶，如公开在英国专利GB-1372034中的那些。也参见在1978年2月24日特许公开的日本专利申请53-20487中的脂肪酶。这种脂肪酶可从Amano 5 Pharmaceutical Co. Ltd. Nagoya, Japan 买到，商品名为脂肪酶P “Amano” 或 “Amano-P”。其他适当的商业脂肪酶包括Amano-CES，由粘性色素杆菌（Chromobacter viscosum）得到的脂酶，例如，粘性色素杆菌变种脂解酶属（*Chromobacter viscosum var lipolyticum*）NRRLB 3673，它们来自Toyo Jozo Co., Tagata, Japan; 10 来自U. S. Biochemical Corp., U.S.A.，和荷兰的Disoynth Co. 的粘性色素杆菌脂酶和由唐菖蒲假单胞菌（*Pseudomonas gladioli*）提取的脂酶。由腐植菌属胎毛菌（*Humicola lanuginosa*）衍生得到，并且由Novo（同样参见EP341947）市售的LIPOLASE®酶是本文中 15 优选使用的脂肪酶。对过氧化物酶稳定的脂肪酶和淀粉酶变种描述在 Novo的WO 9414951A中。也参见WO 9205249和RD 94359044。

尽管大量文献公开了脂肪酶，但迄今为止只有由腐植菌属胎毛菌（*Humicola lanuginosa*）衍生的并以米曲霉作为宿主产生的脂肪酶被发现广泛用作织物洗涤产品的添加剂。如上述的，其可由Novo Nordisk按商品名Lipolase™购得。为了使Lipolase的去污渍性能最好，Novo Nordisk已作了许多变异体。如在WO92/05249中描述的，天然腐植菌属胎毛菌脂肪酶的D96L变异体提高了去猪脂的效力，其效力是野生型的脂肪酶的4.4倍（酶是在每升0.075-2.5mg蛋白量范围内比较）。由Novo Nordisk在1994年3月10日公布的Research Disclosure No. 35944中公开了脂肪酶变异体（D96L）可以相应于每升洗涤溶液0.001-100mg（5-500,000LU/1）脂肪酶变异体量加入。本发明通过本文公开的含有中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂的洗涤剂组合物中使用低量的D96L变异体，提供了保持织物改善其白度的优点，特别是当D96L以每升洗涤溶液约50LU- 约8500LU量使用时。

适用于本发明的角质酶描述在Genencor的WO 8809367A中。  
30 过氧化物酶可以与氧源，例如，过碳酸盐、过硼酸盐、过氧化氢等结合使用，它们用于“溶液漂白”或避免洗涤过程中从基质中脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中其它基质上。已知的过氧化物酶包括

辣根过氧化物酶、木质素酶，和卤代过氧化物酶如氯代和溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在Novo的1989年10月19日公开的WO 89099813A和Novo的WO 8909813中。

各种的酶物质和将它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法也公开在Genencor International 的 WO 9307262A 和 WO 9307260A, Novo 的 WO 8908694A, 和 1971 年 1 月 5 日授权的 McCarty 等人的美国专利 US3553139 中。一些酶还公开在 1978 年 7 月 18 日授权的 Place 等人的美国专利 US4101457 和 1985 年 3 月 26 日授权的 Hughes 的美国专利 US4507219 中。用于液体洗涤剂配方的酶物质，和它们掺入到这些配方中，被公开在 1981 年 4 月 14 日授权的 Hora 等人的美国专利 US4261868 中。用于洗涤剂中的酶可用各种技术使其稳定化。酶稳定化技术公开并举例说明在 1971 年 8 月 17 日授权的 Gedge 等人的美国专利 US3600319, 1986 年 10 月 29 日公开的 Venegas 的欧洲专利 EP199405 和 EP200586 中。酶稳定化体系也描述在例如美国专利 US3519570 中。产生蛋白酶、木聚糖酶和纤维素酶的有用的杆菌 AC13 描述在 Novo 的 WO 9401532A 中。

#### 酶稳定体系

本发明含酶组合物还可以任选地含有约 0.001% 至约 10%，优选约 0.005% 至约 8%，更优选约 0.01% 至约 6%（重量）的酶稳定体系。20 酶稳定体系可以是与洗涤酶配伍的任何稳定体系。该体系可以由其他制剂活性物本身提供，或者由例如配方师或洗涤剂备用酶的生产商单独加入。这种稳定体系可以含有，例如钙离子，硼酸，丙二醇，短链羧酸，硼酸和它们的混合物，并且根据洗涤剂组合物的类型和物理形式而设计用于解决各种稳定化问题。

一种稳定化方法是在成品组合物中使用水溶性钙和/或镁离子25 物源，它给酶提供这些离子。钙离子通常比镁离子更有效，如果只使用一种类型的阳离子，本文优选使用钙离子。典型的洗涤剂，尤其是液体洗涤剂，每升成品洗涤剂组合物中含有约 1 至约 30，优选约 2 至约 30 20，更优选约 8 至约 12 毫摩尔的钙离子，可以根据被掺入酶的种类多样性，类型和含量等因素变化。优选使用水溶性钙或镁盐，包括例如氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙、苹果酸钙、马来酸钙、氢氧化钙和乙酸钙，更通常可以使用硫酸钙和相应于所例举的钙盐的镁盐。进一步增

加钙和/或镁的含量当然是有用的，例如促进了某些类型的表面活性剂的去脂作用。

另一稳定方法是使用硼酸盐系列。参见 Severson 的美国专利 US4537706。当使用时，硼酸盐稳定剂的含量可以是高达组合物的 10 % 或更多，但更通常的是高达约 3%（重量）含量的硼酸或其他硼酸盐化合物如硼砂或原硼酸盐适合于液体洗涤剂。取代的硼酸如苯基硼酸，丁基硼酸，对-溴苯基硼酸等可以用于代替硼酸，但使用这些取代的硼衍生物，可能降低洗涤剂组合物中的总硼含量。

某些清洗组合物，例如自动洗餐具组合物的稳定体系还可以包含约 0 至约 10%，优选约 0.01% 至约 6%（重量）的氯漂白剂清除剂，为了避免许多水源中存在的氯漂白剂物质对酶的破坏和使酶失活，尤其是在碱性条件下。虽然水中的氯的含量可能是很小的，一般是在约 0.5 ppm 至约 1.75 ppm 范围内，但与酶接触的水的总体积中可存在的氯可能是相当多的例如洗餐具或洗涤织物时；因此，在实际使用中有时氯对酶稳定性会出现问题。由于过硼酸盐或过碳酸盐具有与氯漂白剂反应的能力，它们可以针对稳定体系单独计算的量存在于某些配好的组合物中，通常不必使用其他抗氯稳定剂，因为使用它们便可以得到改善的结果。适合的氯清除剂阴离子物是公知的并且容易得到，如果使用的话，它们可以是含有铵阳离子的亚硫酸盐，亚硫酸氢盐，硫代亚硫酸盐，硫代硫酸盐，碘化物等。也可以使用抗氧化物如氨基甲酸盐，抗坏血酸盐等，有机胺如乙二胺四乙酸 (EDTA) 或其碱金属盐，单乙醇胺 (MEA)，和它们的混合物。同样，可以掺入特殊的酶抑制体系以使不同的酶具有最大的相容性。如果需要的话，可以使用其他常规的清除剂如硫酸氢盐，硝酸盐，氯化物，过氧化氢源如过硼酸钠四水合物，过硼酸钠单水合物和过碳酸钠，以及磷酸盐，缩合磷酸盐，乙酸盐，苯甲酸盐，柠檬酸盐，甲酸盐，乳酸盐，苹果酸盐，酒石酸盐，水杨酸盐等，以及它们的混合物。通常，由于分别列出的具有较好确认功能的组分可以起到氯清除剂的作用（例如，过氧化氢源），因此并不绝对需要单独加入氯清除剂，除非本发明含酶的实施方案中缺少具有达到所需程度该功能的化合物；尽管如此，加入氯清除剂仅仅是为了得到最佳的结果。另外，如果使用氯清除剂，配方师也会根据化学中的普通常识，在配制时避免使用与其他活性组分大部分不相

容的任何酶清除剂或稳定剂。涉及使用铵盐时，该盐可以简单地与洗涤剂组合物混合，但是在贮存过程中它们往往吸水和/或放出氨。

因此，如果存在这类物质的话，它们需要被保护于颗粒中，如在 Baginski 等人的美国专利US4652392中描述的。

5 助洗剂 - 选自硅铝酸盐和硅酸盐的洗涤剂助洗剂优选包括在本发明组合物中，例如有助于控制洗涤水中的矿物质，特别是Ca和/或 Mg硬度，或有助于从表面除去颗粒污垢。

适合的硅酸盐助洗剂包括水溶性的和水合固体类型，并且包括具有链-、层-或三维结构的那些以及无定形固体或非结构化的液体类型。优选碱金属硅酸盐，特别是具有 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比在1.6:1-3.2:1的那些液体和固体硅酸盐，包括（特别是用于自动洗餐具目的）比值为2的固体水合硅酸盐，由PQ公司销售，商品名为BRITESIL<sup>®</sup>，例如 BRIESIL H<sub>2</sub>O；和层状硅酸盐，例如在H. P. Rieck 1987年5月12日授权的US4664839中描述的那些。NaSKS-6，有时缩写为“SKS-6”是由Hoechst出售的结晶层状无铝 $\delta-\text{Na}_2\text{SiO}_5$ 形态的硅酸盐，是颗粒洗衣组合物中特别优选的。见DE-A-3417649和DE-A-3742043中的制备方法。其它的层状硅酸盐，例如那些具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的层状硅酸盐，其中M为钠或氢，x为1.9至4的数，优选为2，y为0至20的数，优选为0也可以用于本发明或替换别的助洗剂。从Hoechst购得的层状硅酸盐还包括NaSKS-5，NaSKS-7，和NaSKS-11，它们是 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 形式的层状硅酸盐。其它的硅酸盐也是有用的，例如硅酸镁，可作为颗粒制品的松脆剂、作为漂白剂的稳定剂和控泡体系的组分。

20 还适合用于本发明的是合成结晶离子交换材料或其水合物，具有链结构以及由酐形式的以下通式表示的组成： $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{M}'\text{O}$ ，其中 M是Na和/或K，M'是Ca和/或Mg；y/x是0.5-2.0，z/x是0.005-1.0，如在Sakaguchi等的1995年6月27日授权的US5427711中讲授的。

25 硅铝酸盐助洗剂特别适用于颗粒洗涤剂中，但也可以掺入液体、膏或凝胶制品中。适用于本发明目的是具有下列经验式的那些：  $[\text{M}_z(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_v] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

30 其中z和v是至少6的整数，z与v的摩尔比在1.0至0.5范围，x是15至264的整数。硅铝酸盐可以是结晶或无定形的、天然存在的或合成得到的。制备硅铝酸盐的方法公开在1976年10月12日授权的Krummel等

人的美国专利US3985669中。优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以按Zeolite A、Zeolite P (B)、Zeolite X和所谓的Zeolite MAP (一定程度上不同于Zeolite P) 买到。天然类型，包括斜发沸石，也可以使用。Zeolite A具有式：

5  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 其中x为20至30, 尤其是27。脱水沸石(x=0-10)也可以使用。优选硅铝酸盐具有直径0.1-10微米的粒度。

除了上述的硅酸盐和硅铝酸盐之外还可以加入的或用于代替它们的洗涤剂助洗剂，也可任选地包括在本发明组合物中，例如有助于10控制在洗涤水中的矿物质，特别是Ca和/或Mg硬度，或有助于从表面除去颗粒污垢。助洗剂可通过多种机理操作，包括与硬离子形成可溶性的或不溶性的配合物，通过离子交换，和通过提供比被洗涤的物品表面更适合于硬离子沉积的表面。助洗剂含量变化较宽，这取决于组合物的最终用途和物理形式。加助洗剂的洗涤剂一般包含至少约15%助洗剂。液体制品一般包含约5%-约50%，更一般是5%-35%助洗剂。颗粒制品，按洗涤剂组合物重量计，一般包含约10%-约80%，更一般是15%-50%助洗剂。不排除助洗剂的更低或更高含量。例如，某些洗涤剂添加剂或高表面活性剂制品可不含助洗剂。

本发明适合的助洗剂可选自磷酸盐和聚磷酸盐，特别是钠盐；碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐和非碳酸钠或倍半碳酸钠的碳酸盐矿物质；有机单-、二-、三-、和四羧酸类，特别是水溶性的非表面活性剂，酸、钠、钾或烷醇铵形式的羧酸类，以及低聚合的或水溶性低分子量聚合羧酸类，包括脂族和芳族类型；和肌醇六磷酸。可以补充的还有硼酸盐，例如用于pH-缓冲目的，或硫酸盐，特别是硫酸钠，以及对产生稳定的表面活性剂和/或含助洗剂的洗涤剂组合物很重要的任何其它的填料或载体。

可使用助洗剂混合物，有时称为“助洗剂体系”，一般包含两种或多种常规助洗剂，任选可补充螯合剂、pH调节剂或填料，但是当描述本文中物质的含量时，后面这些物质通常被分别计算。关于表面活性剂和助洗剂在本发明洗涤剂中相对用量，优选助洗剂体系一般按表面活性剂与助洗剂的重量比为约60:1-约1:80被配制。某些优选洗衣洗涤剂所述比例在0.90:1-4.0:1.0范围，更优选在0.95:1.0-

### 3.0:1.0 范围。

当法规允许时，含P洗涤剂助洗剂通常是优选的，包括（但不限于）聚磷酸的碱金属、铵和烷醇铵盐，实例是三聚磷酸盐、焦磷酸盐、玻璃状聚偏磷酸盐和膦酸盐。

适合的碳酸盐助洗剂包括1973年11月15日公开的德国专利申请2321001中公开的碱金属和碱土金属碳酸盐，但碳酸氢钠、碳酸钠、倍半碳酸钠和其它的碳酸盐矿物质例如天然碱，或碳酸钠与碳酸钙的任何适宜的复合盐，例如当为无水时具有组成为 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ 的那些，和甚至包括方解石、霰文石，和特别是相对致密的方解石，具有高表面积形式的球霰石的碳酸钙，也是可以使用的，例如作为晶种或用于合成洗涤剂条中。

适合的有机洗涤剂助洗剂包括多羧酸类化合物，包括水溶性的非表面活性剂的二羧酸类和三羧酸类。更一般而言，助洗剂多羧酸类具有多个羧酸根基团，优选至少3个羧酸根基团。羧酸盐助洗剂可被配制成为酸、部分中和的、中和的或高碱性的形式。当为盐的形式时，碱金属例如钠、钾和锂或烷醇铵盐是优选的。多羧酸类助洗剂包括多羧酸酐，例如氧联琥珀酸盐，见Berg的1964年4月7日授权的美国专利US3128287和Lamberti等人的1972年1月8日授权的美国专利US3635830；1987年5月5日授权的Bush等人的美国专利US4663071中的“TMS/TDS”和其它的多羧酸酐，包括环状和脂环族化合物，如在美国专利US3923679；US3835163；US4158635；US4120874和US4102903中所描述的那些。

其他适合的助洗剂是羟基多羧酸酐，马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物；1, 3, 5-三羟基苯-2, 4, 6-三磺酸；羧基甲基氧基琥珀酸；多乙酸，如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的各种碱金属、铵和取代铵盐，以及苯六甲酸，琥珀酸，聚马来酸，苯-1, 3, 5-三羧酸，羧甲基氧基琥珀酸和它们的水溶性盐。

柠檬酸盐，例如柠檬酸和其水溶性盐是用于重垢液体洗涤剂中重要的羧酸盐助洗剂，原因是它们可由再生资源得到和它们的生物降解能力。柠檬酸盐也可以用于颗粒组合物中，尤其是可以与沸石和/或层状硅酸盐结合使用。氧联琥珀酸盐在这些组合物和混合物中也是特别有用的。

在允许的情况下，特别是在用于手洗操作的条块制品中，可使用碱金属磷酸盐，例如三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。也可以使用膦酸盐助洗剂，例如乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸盐和其它公知的膦酸盐，例如美国专利US3159581; 3213030; 3422021; 3400148和3422137中公开的那些，它们具有所需的抗积垢性质。

某些洗涤表面活性剂或它们短链的类似物也具有助洗剂作用。对于明确说明目的的配方，当它们具有表面活性剂能力时，这些物质归结为洗涤表面活性剂。具有助洗剂功能的优选类型举例来说是：3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己烷二酸盐和相应的化合物，其公开在Bush, 10 1986年1月28日的US4566984中。琥珀酸助洗剂包括C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>烷基和链烯基琥珀酸及其盐。琥珀酸盐助洗剂还包括月桂基琥珀酸盐、肉豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐（优选）、2-十五碳烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐描述在欧洲专利申请86200690.5/0, 200, 263, 1986年11月5日公开。脂肪酸，例如C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>单羧酸也可以单独作为表面活性剂/助洗剂物质或与上述的助洗剂组合掺入本发明组合物中，特别是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂，以提供附加的助洗剂活性。其它适合的多羧酸类公开在1979年3月13日授权的Crutchfield等人的美国专利US4144226和1967年3月7日授权的Diehl的美国专利US3308067中。也参见美国专利US3723322。

可使用的其它类型的无机助洗剂材料具有式： $(M_x)_i Ca_y (CO_3)_z$ ，其中x和i是1-15的整数，y是1-10的整数，z是2-25的整数，M<sub>i</sub>是阳离子，其中至少一种是水溶性的，并且满足等式Σ<sub>i</sub> = 1-15 (x<sub>i</sub>乘M<sub>i</sub>的价) + 2y = 2z，以使该式具有中性或“平衡”电荷。这些助洗剂在本文被称为“矿物质助洗剂”。水合的水或非碳酸盐的阴离子可以加入，条件是总电荷是平衡的或中性。这种阴离子电荷或价的影响应加到以上等式的右边。优选存在水溶性的阳离子，其选自氢、水溶性金属、氢、硼、铝、硅和其混合物，更优选钾、钠、氢、锂、铵及其混合物，钠和钾最优选。非碳酸盐阴离子的非限定实例包括选自：氯、硫酸根、氯、氧、氢氧根、二氧化硅、铬酸根、硝酸根、硼酸根和其混合物。最简单形式的优选助洗剂选自Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、NaKCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NaKCa<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和其混合物。用作本发明描述的助洗剂的特别优选的物质是任何结晶改性的

$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 。以上定义的适合助洗剂类型进一步举例如下：包括阿钙霞石、水钠钙铀矿、钾杆沸石Y、碳鈸钙石、碳硼镁钙石、黄碳锶钠石、水碳酸钾钙石、钙霞石、石铈钠石、碳硅碱钙石、钾钙霞石、碳钇锶市Y、碳钾钙石、Ferrisurite、硫钾钙霞石、碳硼锰钙石、单斜钠钙石、Girvasite、钛铁矿、硫碳钙锰石、Kamphaugite Y、氟碳酸盐铋钙石、Khanneshite、Lepersonnite Gd、利钙霞石、碳钡钇矿Y、微碱钙霞石、碳碲钙石、尼炭钠钙石、尼碳钠钙石、Remondite Ce、萨钾钙霞石、板碳铀矿、碳酸钠钙石、碳硅铝铅石、碳钠钙铝石、硫硅钙钾石、铜泡石、硫酸钙霞石和Zemkorite。优选的矿物质形式包括尼碳钠钙石、碳钾钙石和碳酸钠钙石。

#### 洗涤表面活性剂

本发明洗涤剂组合物优选还包含附加的表面活性剂，本文称为辅助表面活性剂。应当认识到按本发明方法制备的支链表面活性剂可以单独用于清洗组合物中或与其它的洗涤表面活性剂组合使用。一般，全配制的清洗组合物含有表面活性剂的混合物，以便对各种污垢和污渍和在各种应用条件下获得广泛的清洗性能。本发明的支链表面活性剂的一个优点是它们易与其它公知的表面活性剂组合配制的能力。一般以约1% - 约55%（重量）用于本发明的其它表面活性剂的非限制实例包括不饱和的硫酸盐，例如油基硫酸盐、 $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐（“AE<sub>x</sub>S”；特别是EO1 - 7乙氧基硫酸盐）， $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{18}$ 烷基烷氧基羧酸盐（特别是EO1 - 5乙氧基羧酸盐）， $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{18}$ 甘油醚硫酸盐， $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{18}$ 烷基多昔和它们相应的硫酸化多昔，和 $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$  $\alpha$ -磺化的脂肪酸酯。还可使用非离子表面活性剂，例如乙氧基化 $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{18}$ 醇和烷基酚，例如 $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{18}$ EO(1-10)。如果需要的话，本发明一般组合物中还可包括其它常规的表面活性剂，例如 $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$ 甜菜碱和磺基甜菜碱， $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{18}$ 氧化胺等。还可以使用 $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{18}$ N-烷基多羟基脂肪酸酰胺。典型的例子包括 $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$ N-甲基葡萄糖酰胺。参见WO9, 206, 154。其它糖衍生的表面活性剂包括N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，例如 $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{18}$ N-(3-甲氧基丙基)葡萄糖酰胺。N-丙基至N-己基 $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$ 葡萄糖酰胺可在需要低发泡时使用。也可使用 $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{20}$ 常规皂。如果需要高发泡，可使用支链 $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{16}$ 皂。 $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{14}$ 烷基苯磺酸盐(LAS)，其通常用于洗衣洗涤剂组合物中，其也可以与本发明的支链表面活性剂一起使用。

多种这些辅助表面活性剂可用于本发明的洗涤剂组合物中。在 1972年5月23日授权的Nirris的US3664961中给出了阴离子、非离子、两性和两性离子类型表面活性剂的一般排列和这些辅助表面活性剂物质。两性表面活性剂还详细描述在“两性表面活性剂，第二版本”，编者E. G. Lomax (1996年公布，Marcel Dekker, Inc.)。

本发明洗衣洗涤剂组合物一般包含约0.1%-约35%，优选约0.5%-约15%（重量）辅助表面活性剂。所选择的辅助表面活性剂被进一步确定如下：

(1) 阴离子辅助表面活性剂：

适合于本发明的一般用量为约0.1% - 约50%（重量）的阴离子辅助表面活性剂的非限制实例包括：常规的C<sub>11</sub> - C<sub>18</sub>烷基苯磺酸盐（“LAS”）和伯链支链和无规C<sub>10</sub> - C<sub>20</sub>烷基硫酸盐（“AS”），式CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CHOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>)CH<sub>3</sub>和CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(CHOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>的C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>仲(2,3)烷基硫酸盐，其中x和(y+1)是至少约7的整数，优选至少约9，M是水溶性阳离子，特别是钠，不饱和硫酸盐例如油基硫酸盐，C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>α-磺化的脂肪酸酯、C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>硫酸化的烷基多昔、C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>烷基烷氧基硫酸盐（“AES”；特别是EO 1 - 7乙氧基硫酸盐），C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>烷基烷氧基羧酸盐（特别是EO1 - 5乙氧基羧酸盐）。C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>甜菜碱和磺基甜菜碱，C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>氧化胺等也可包括在总组合物中。也可使用C<sub>10</sub> - C<sub>20</sub>常规皂。如果需要高发泡，可使用支链C<sub>10</sub> - C<sub>16</sub>皂。其它常规适合的阴离子辅助表面活性剂列在标准教科书中。

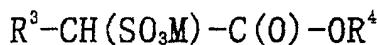
适合于本发明的烷基烷氧基硫酸盐表面活性剂优选具有式RO(A)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>M的水溶性盐或酸，其中R是未取代的C<sub>10</sub> - C<sub>24</sub>烷基或具有C<sub>10</sub> - C<sub>24</sub>烷基部分的羟烷基，优选C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>烷基或羟烷基，更优选C<sub>12</sub> - C<sub>16</sub>烷基或羟烷基，A是乙氧基或丙氧基单元，n值大于0，一般在约0.5至约6之间，更优选在约0.5至约3之间，M是H或阳离子，可以是例如金属阳离子（例如钠、钾、锂、钙、镁等）、铵或取代的铵阳离子。烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐是本文预期的。取代的铵阳离子的具体实例包括乙醇、三乙醇、甲基、二甲基、三甲基铵阳离子和季铵阳离子例如四甲基铵和二甲基哌啶翁阳离子，以及那些由烷基胺例如乙胺、二乙胺、三乙胺和其混合物衍生的阳离子等。例举的表面活性剂有C<sub>12</sub> - C<sub>16</sub>烷基聚乙氧基化物(1.0)硫

酸盐 ( $C_{12}-C_{15}E(1.0)M$ ) ,  $C_{12}-C_{15}$  烷基聚乙氧基化物 (2.25) 硫酸盐 ( $C_{12}-C_{15}E(2.25)M$ ) ,  $C_{12}-C_{15}$  烷基聚乙氧基化物 (3.0) 硫酸盐 ( $C_{12}-C_{15}E(3.0)M$ ) 和  $C_{12}-C_{15}$  烷基聚乙氧基化物 (4.0) 硫酸盐 ( $C_{12}-C_{15}E(4.0)M$ ) , 其中 M 方便地选自钠和钾。

5 适合于本发明的烷基硫酸盐表面活性剂优选式  $ROSO_3M$  的水溶性盐或酸, 其中 R 优选是  $C_{10}-C_{24}$  烷基, 优选是具有  $C_{10}-C_{18}$  烷基部分的烷基或羟烷基、更优选  $C_{12}-C_{15}$  烷基或羟烷基, M 是 H 或阳离子, 例如碱金属阳离子 (例如钠、钾、锂) 、或铵或取代的铵 (例如甲基、二甲基和三甲基铵阳离子和季铵阳离子例如三甲基铵和二甲基哌啶𬭩阳离子和由烷基胺例如乙胺、二乙胺、三乙胺和它们的混合物得到的季铵阳离子等)。

10 其它可使用的适宜阴离子表面活性剂是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), 第 323-329 页的方法用气态  $SO_3$  磺化的  $C_8-C_{20}$  羧酸 (即脂肪酸) 的线性酯。适合的原料包括天然的脂肪类物质如由牛油、棕榈油等衍生的物质。

15 特别适合于洗衣应用的优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂包括具有以下结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂:



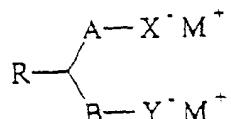
20 其中  $R^3$  是  $C_8-C_{20}$  烷基, 优选烷基, 或其混合物,  $R^4$  是  $C_1-C_6$  烷基, 优选烷基, 或其混合物, M 是阳离子, 其与烷基酯磺酸根形成水溶性盐。适合的成盐阳离子包括金属, 例如钠、钾和锂, 以及取代或未取代的铵阳离子例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。优选  $R^3$  是  $C_{10}-C_{16}$  烷基,  $R^4$  是甲基、乙基或异丙基。特别优选甲基酯磺酸盐, 其中  $R^3$  是  $C_{10}-C_{16}$  烷基。

25 其它可用于洗涤目的的阴离子辅助表面活性剂也可包括在本发明的洗衣洗涤剂组合物中。这些可包括皂盐 (例如钠、钾、铵和取代的铵盐, 例如单、二和三乙醇胺盐) 、 $C_8-C_{22}$  伯或仲烷烃磺酸盐、 $C_8-C_{24}$  烯烃磺酸盐、通过磺化碱土金属柠檬酸盐的热解产物制得的磺化多羧酸, 例如在英国专利说明书 No. 1,082,179 中所描述的,  $C_8-C_{24}$  烷基聚乙二醇醚硫酸盐 (含多至 10 摩尔环氧乙烷); 烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油酰基甘油磺酸盐、烷基酚环氧乙

烷酰硫酸盐、链烷烃磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙磺酸盐例如酰基羟乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、烷基琥珀酰胺盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸单酯（特别是饱和和不饱和的C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>单酯）和磺基琥珀酸二酯（特别是饱和和不饱和的C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>二酯）、烷基聚糖的硫酸盐例如5 烷基聚葡萄糖苷硫酸盐（非离子性的非硫酸化的化合物，下面要介绍）、和烷基聚乙氧基羧酸盐例如式RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>的盐，其中R是C<sub>8</sub>至C<sub>22</sub>烷基，k为0至10的整数，M是形成可溶性盐的阳离子。树脂酸和氢化树脂酸也是适用的，例如松香、氢化松香，以及10 存在于松浆油或由松浆油衍生的树脂酸和氢化树脂酸。其它的例子被描述在“表面活性剂和洗涤剂”（第I和II卷，由Schwartz, Perry及Berch编著）一书中。许多这种表面活性剂也一般性地公开在1975年12月30日授予Laughlin等人的美国专利3,929,678,第23栏58行至29栏23行中（本文引用作参考）。

优选的二硫酸盐表面活性剂具有下式：

15



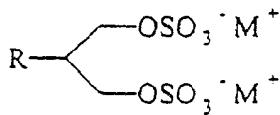
20 其中R是链长C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>，优选C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>、最优选C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>的烷基、取代的烷基、链烯基、芳基、烷芳基、醚、酯、胺或酰胺基团，或氢；A和B各自选自链长C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>，优选C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>，最优选C<sub>1</sub>或C<sub>2</sub>的烷基、取代的烷基和链烯基，或共价键，A和B总共含有至少2个碳原子；A、B和R总共含有4至约31个碳原子；X和Y是选自硫酸根和磺酸根的阴离子基团，条件是X或Y中的至少一个是硫酸根基团；而M是阳离子部分，优选是取代的或未取代的铵离子、或碱金属或碱土金属离子。  
25

最优选的二硫酸盐表面活性剂如上式，其中R是链长为C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>的烷基，A和B各自是C<sub>1</sub>或C<sub>2</sub>，X和Y都是硫酸根基团，M是钾、铵或钠离子。

30 二硫酸盐表面活性剂一般掺入量，按洗涤剂组合物的重量计，约0.1% - 约50%，优选约0.1% - 约35%，最优选约0.5% - 约15%。

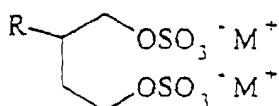
本发明优选的二硫酸盐表面活性剂包括：

(a) 1, 3 二硫酸盐化合物，优选 1, 3C7-C23 (即该分子中的总碳原子数) 直链或支链烷基或链烯基二硫酸盐，更优选其为下式：



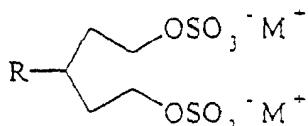
其中 R 是链长为约 C<sub>4</sub>- 约 C<sub>18</sub> 的直链或支链烷基或链烯基；

(b) 1, 4 二硫酸盐化合物，优选 1, 4 C8-C22 直链或支链烷基或链烯基二硫酸盐，更优选下式：



其中 R 是链长为约 C<sub>4</sub>- 约 C<sub>18</sub> 的直链或支链烷基或链烯基；优选 R 选自辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基和其混合物；和

15 (c) 1, 5 二硫酸盐化合物，优选 1, 5C9-C23 直链或支链烷基或链烯基二硫酸盐，更优选下式：



20 其中 R 是链长为约 C<sub>4</sub>- 约 C<sub>18</sub> 的直链或支链烷基或链烯基。

某些二硫酸盐表面活性剂的已知合成方法，一般使用烷基或链烯基琥珀酸酐作为主要的起始原料。首先经过还原步骤，由其得到二醇。然后该二醇经过硫酸化步骤得到二硫酸化产物。作为实例，US-A-3634269 描述了通过链烯基琥珀酸酐与氢化锂铝的还原反应，产生链烯基或烷基二醇，然后被硫酸化制备 2-烷基或链烯基-1, 4-丁烷二醇二硫酸盐。此外，US-A-3959334 和 US-A-4000081 描述了也使用链烯基琥珀酸酐与氢化锂铝的还原反应，产生链烯基或烷基二醇，然后被硫酸化，制备 2-烃基-1, 4-丁烷二醇二硫酸盐。

30 还参见 US-A-3832408 和 US-A-3860625，其描述了通过链烯基琥珀酸酐与氢化锂铝的还原反应，产生链烯基或烷基二醇，然后在硫酸化之前被乙氧基化制备 2-烷基或链烯基-1, 4-丁烷二醇乙氧基二硫酸盐。

这些化合物还可用以下合成反应的方法制备，由总共至少 5 个碳原子的一个或多个碳链取代基取代的环状酸酐合成二硫酸盐表面活性剂，包括以下步骤：

- (i) 还原该取代的环状酸酐形成二醇；和
- 5 (ii) 硫酸化该二醇形成二硫酸盐

其中所说的还原步骤包括在加压下，在含过渡金属的加氢催化剂存在的加氢步骤。

当含阳离子表面活性剂时，本发明洗衣洗涤剂组合物一般包含约 0.1% - 约 50%，优选约 1% - 约 40%（重量）阴离子表面活性剂。

#### 10 (2) 非离子辅助表面活性剂

本发明适用的一般含量为约 0.1% - 约 50%（重量）的非离子辅助表面活性剂的非限制实例包括烷氧基化醇（AE's）和烷基酚、多羟基脂肪酸酰胺（PFAA's）、烷基聚糖酐（APG's）、C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub> 甘油醚等。

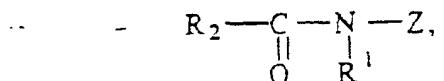
更具体地说，伯和仲脂肪醇与约 1 - 约 25 摩尔环氧乙烷（AE）的缩合产物适合用作本发明的非离子表面活性剂。脂肪醇的烷基链可以是直链或支链、伯或仲类型的，并一般含有约 8 至约 22 个碳原子。优选含有约 8 至约 20 个碳原子，更优选约 10 至约 18 个碳原子的烷基的醇，按每摩尔该醇计，与约 1 至约 10 摩尔，优选 2 - 7 摩尔、最优选 2 - 5 摩尔环氧乙烷缩合的产物。特别优选的这类的非离子表面活性剂是每摩尔醇含有 3 - 12 摩尔环氧乙烷的 C<sub>9</sub> - C<sub>15</sub> 伯醇乙氧基化物，特别是每摩尔醇含有 5 - 10 摩尔环氧乙烷的 C<sub>12</sub> - C<sub>15</sub> 伯醇。

商业上可购得的这种类型的非离子表面活性剂包括 Tergitol™ 15-S-9 (C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Tergitol™ 24-L-6 NMW (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 伯醇与 6 摩尔环氧乙烷的缩合产物，分子量分布很窄)，两种均由 Union Carbide Corporation 出售；由 Shell Chemical Company 出售的 Neodol™ 45-9 (C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，Neodol™ 23-3 (C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> 直链醇与 3 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，Neodol™ 45-7 (C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> 直链醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，Neodol™ 45-5 (C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> 直链醇与 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；Kyro™ EOB (C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，由 The Procter & Gamble Company 出售；和由 Hoechst 出售的 Genapol LA 030 或 050 (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 醇与 3 或 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)。

产物）。这些 AE 非离子表面活性剂的优选 HLB 范围在 8-17，最优先选 8-14。还可以使用与环氧丙烷和环氧丁烷的缩合物。

另一类适用于本发明的优选非离子辅助表面活性剂是下式的多羟基脂肪酸酰胺：

5



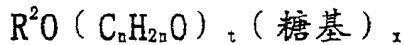
其中  $R^1$  是 H，或  $C_{1-4}$  烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或其混合物，  
10  $R^2$  是  $C_{5-31}$  烷基，Z 是直接连接至少 3 个羟基的直链烃基链的多羟基烃基，或其烷氧基化衍生物。优选  $R^1$  是甲基， $R^2$  是直链  $C_{11-15}$  烷基或  $C_{15-17}$  烷基或链烯基，例如椰子烷基或其混合物，Z 是由还原糖例如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖在还原胺化反应中得到。典型的实例包括  $C_{12}-C_{18}$  和  $C_{12}-C_{14}N$ -甲基葡萄糖酰胺。见 US5,194,639 和 US5298636。还可以使用 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺；见 US5489393。

15

还适合用作本发明非离子辅助表面活性剂的是烷基聚糖，如 1986 年 1 月 21 日颁发给 Llenado 的美国专利 4,565,647 中公开的那些，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和聚糖（例如聚糖昔）亲水基团，该亲水基团含有约 1.3 至约 10，优选约 1.3 至约 3，最优先选约 1.3 至约 2.7 个糖单元。可以使用任何含有 5 或 6 个碳原子的还原糖，例如葡萄糖、半乳糖，且可用半乳糖基部分取代葡糖基部分（疏水基任选地连接在 2-、3-、4-等位置上，从而得到与葡萄糖昔或半乳糖昔相对的葡萄糖或半乳糖）。糖间键例如可以在前一个糖单元的 2-、3-、4-和/或 6-位与加上的糖单元的一个位置之间。

25

优选的烷基聚糖昔具有下式：



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，其中烷基含有约 10 至约 18 个碳原子，优选约 12 至约 14 个碳原子；n 是 2 或 3，优选 2；t 是 0 至约 10，优选 0；x 是约 1.3 至约 10，优选约 1.3 至约 3，最优先选约 1.3 至约 2.7。优选糖基是由葡萄糖衍生的。为制备这些化合物，首先制得醇或烷基聚乙氧基醇，然后与葡萄糖或葡萄糖源反应形成葡萄糖昔（在 1 位连接）。加上的糖基单位可

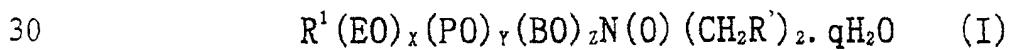
在其 1 位与前一个糖基单位的 2-、3-、4- 和 / 或 6- 位之间连接，优选主要在 2 位连接。这些类型的化合物和它们在洗涤剂中的用途被公开在 EP-B 0070077、0075996 和 0094118 中。

烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷的缩合产物，也适合用作本发明表面活性剂体系中的非离子表面活性剂，其中优选聚环氧乙烷缩合物。这些化合物包括其烷基含约 6 至约 14 个碳原子，优选约 8 至约 14 个碳原子，直链或支链构型的烷基酚与烯化氧的缩合产物。在优选的实施方案中，每摩尔烷基酚中存在的环氧乙烷的量等于约 2 至约 25 摩尔，更优选约 3 至约 15 摩尔。商业上可购得的这种类型的非离子表面活性剂包括 Igepal<sup>TM</sup> CO-630，是由 GAF Corporation 出售的；和 Triton<sup>TM</sup> X-45, X-114, X-100 和 X-102，它们都是由 Rohm&Haas 公司出售的。这些表面活性剂通常称为烷基酚烷氧基化物（例如烷基酚乙氧基化物）。

环氧丙烷与丙二醇缩合形成的疏水基与环氧乙烷缩合的产物也适合用作本发明的附加非离子表面活性剂。这些化合物的疏水部分优选具有分子量约 1500 至约 1800，并表现出水不溶解性。该疏水部分上加成聚氧乙烯部分倾向于增加总体分子的水溶性，并且产物的液体特征被维持到聚氧乙烯的含量占缩合产物总重量的约 50% 这一点处，这相当于与多至约 40 摩尔环氧乙烷缩合。这种类型化合物的实例包括某些市售 Pluronic<sup>TM</sup> 表面活性剂，它由 BASF 出售。

还适合用作本发明非离子表面活性剂体系的非离子表面活性剂是环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺反应得到的产物的缩合所得产物。这些产物的疏水部分由乙二胺与过量的环氧丙烷反应产物构成，并且一般具有约 2500 至约 3000 分子量。该疏水部分与环氧乙烷缩合到其缩合产物含有约 40% 至约 80% 重量聚氧乙烯，并且具有约 5000 至约 11000 分子量为止。这种类型非离子表面活性剂的实例包括某些市售 Tetronic<sup>TM</sup> 化合物，由 BASF 出售。

优选的非离子表面活性剂还包括氧化胺表面活性剂。本发明组合物可包括以下通式 I 的氧化胺：



一般可看出该结构 (I) 提供了一个长链部分  $R^1(EO)_x(PO)_y(BO)_z$  和两个短链部分， $CH_2R'$ 。 $R'$  优选选自氢、甲基和  $-CH_2OH$ 。一般  $R^1$  可以是

饱和或不饱和的伯或支链烃基，优选  $R^1$  是伯烷基部分。当  $x+y+z=0$  时， $R^1$  是链长为约 8 至约 18 的烃基。当  $x+y+z$  不为 0 时， $R^1$  可以略长，链长在  $C_{12}-C_{24}$  范围。该通式还包括其中  $x+y+z=0$ ,  $R_1=C_8-C_{18}$ ,  $R'=H$  和  $q=0-2$ , 优选为 2 的氧化胺。这些氧化胺的例子是  $C_{12-14}$  烷基二甲基氧化胺、十六烷基二甲基氧化胺、十八烷基氧化胺和它们的水合物，特别是公开在美国专利 5,075,501 和 5,071594 中的二水合物，该文献在本文引用作参考。

本发明还包括下述的氧化胺，其中  $x+y+z$  不为 0，具体是  $x+y+z$  为约 1 至 10,  $R^1$  是含 8 至约 24 个碳原子，优选约 12 至约 16 个碳原子的伯烷基；在这些实例中， $y+z$  优选是 0,  $x$  优选是约 1 至约 6，更优选约 2 至约 4; EO 表示亚乙氧基；PO 表示亚丙氧基；BO 表示亚丁氧基。这种胺氧化物可用常规的合成方法制备，例如烷基乙氧基硫酸盐与二甲胺反应，然后用过氧化氢氧化该乙氧基化胺。

本发明更优选的氧化胺在室温下为溶液。适用于本发明的氧化胺在商业上由许多供应商制备，包括 AKzo Chemie, Ethyl Corp., 和 Procter&Gamble。参见另外的氧化胺制造商的 McCutcheon's 汇编和 Kirk-Othmer 综述文章。

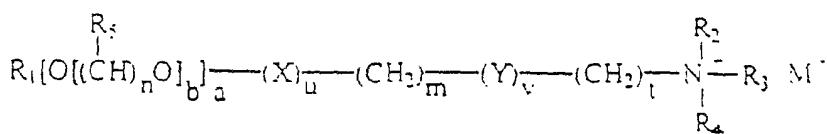
在某些优选的实例中  $R'$  是 H, 而关于  $R'$  有一定宽容度，其可略大于 H。具体而言，本发明还包括其中  $R'$  是  $CH_2OH$  的实例，例如十六烷基双(2-羟乙基)氧化胺，牛油基双(2-羟乙基)氧化胺，硬脂基双(2-羟乙基)氧化胺和油基双(2-羟乙基)氧化胺，十二烷基二甲基氧化胺二水合物。

### (3) 阳离子辅助表面活性剂

适合于本发明的一般含量为约 0.1% - 约 50% (重量) 的阳离子辅助表面活性剂的非限制实例，包括胆碱酯类季盐和烷氧基化季铵盐 (AQA) 表面活性剂化合物等。

适合用作表面活性剂体系中的组分的阳离子辅助表面活性剂是阳离子胆碱酯类的季盐表面活性剂，优选具有表面活性剂性质的水分散性化合物，并包含至少一个酯键（即-COO-）和至少一个带正电荷的基团。适合的阳离子酯表面活性剂，包括胆碱酯表面活性剂，例如被公开在 US4228042、4239660 和 4260529 中。

优选的阳离子酯表面活性剂具有下面分子式：

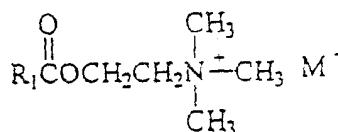


其中  $R_1$  是  $C_5 - C_{31}$  直链或支链烷基、链烯基或烷芳基，或  $M^-$   
5  $N^+(R_6R_7R_8)(CH_2)_s$ ;  $X$  和  $Y$  各自选自  $COO$ 、 $OCO$ 、 $O$ 、 $CO$ 、 $OCOO$ 、 $CONH$ 、 $NHCO$ 、  
 $OCOCONH$  和  $NHCOO$ ，其中至少一个  $X$  或  $Y$  是  $COO$ 、 $OCO$ 、 $OCOO$ 、 $OCOCONH$  或  
 $NHCOO$  基团； $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  和  $R_8$  各自选自具有 1-4 个碳原子的  
10 烷基、链烯基、羟烷基、羟链烯基和烷芳基；和  $R_5$  各自是 H 或  $C_1 - C_3$   
 $CH_3$  烷基；其中  $m$ 、 $n$ 、 $s$  和  $t$  值各自在 0-8 范围， $b$  值在 0-20 范围， $a$ 、  
 $u$  和  $v$  值各自是 0 或 1，前提条件是至少一个  $u$  或  $v$  必须是 1；而其中  $M$  是反离子。

优选  $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  各自选自  $CH_3$  和  $CH_2CH_2OH$ 。

优选  $M$  选自卤离子、甲基硫酸根、硫酸根和硝酸根，更优选甲基硫酸根、氯、溴或碘。

15 优选的水分散性阳离子酯表面活性剂是具有下式的胆碱酯：



其中  $R_1$  是  $C_{11} - C_{19}$  直链或支链烷基。

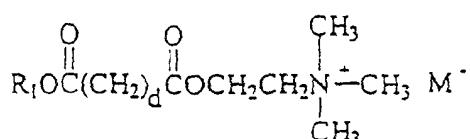
20 特别优选的这种类型的胆碱酯包括硬脂酰基胆碱酯季甲基铵卤化物 ( $R^1 = C_{17}$  烷基)、棕榈酰基胆碱酯季甲基铵卤化物 ( $R^1 = C_{15}$  烷基)、肉豆蔻酰基胆碱酯季甲基铵卤化物 ( $R^1 = C_{13}$  烷基)、月桂酰基胆碱酯季甲基铵卤化物 ( $R^1 = C_{11}$  烷基)、椰子酰基胆碱酯季甲基铵卤化物 ( $R^1 = C_{11} - C_{13}$  烷基)、牛油酰基胆碱酯季甲基铵卤化物 ( $R^1 = C_{15} - C_{17}$  烷基)  
25 和其任何混合物。

以上给出的特别优选的胆碱酯，在酸催化剂中，将具有所需链长的脂肪酸与二甲基氨基乙醇直接酯化来制备。反应产物然后用甲基卤化物季铵化，形成所需的阳离子物质，优选在溶剂例如乙醇、丙二醇或优选脂肪醇乙氧基化物(例如每摩尔具有乙氧基化度为 3-50 乙氧基的  $C_{10} - C_{18}$  脂肪醇乙氧基化物)存在下。它们还可通过在酸催化剂物质存在下，将具有所需链长的长链脂肪酸与 2-卤代乙醇直接酯化来制备，然后该反应产物用三甲基胺季铵化，形成所需的阳离子物

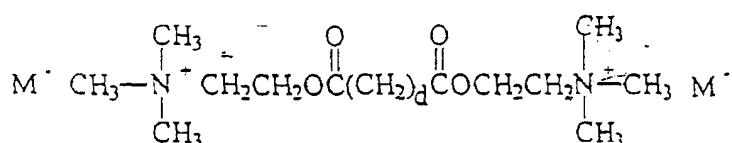
质。

其它适合的阳离子酯表面活性剂具有以下结构式，其中 d 可以是 0 - 20：

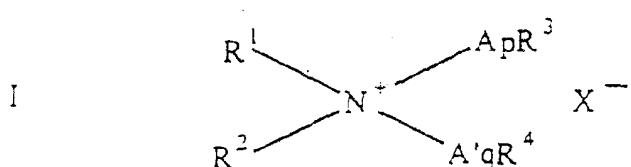
5



10



15



20 其中  $\text{R}^1$  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 个碳原子的直链或支链烷基或链烯基部分； $\text{R}^2$  是含  
有 1 - 3 个碳原子的烷基，优选甲基； $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  可独立地变化，它们选  
自氢（优选的）、甲基和乙基； $\text{X}^-$  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。 $\text{A}$  和  $\text{A}'$  可独立地变化，各选自  $\text{C}_1$  -  
25  $\text{C}_4$  烟酰基，特别是乙酰基（即  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ）、丙酰基、丁酰基和混合的  
乙酰基/丙酰基； $\text{p}$  是 0 - 约 30，优选 1 - 约 4， $\text{q}$  是 0 - 约 30，优选  
1 - 约 4，最优选约 4；优选  $\text{p}$  和  $\text{q}$  都是 1。见 1979 年 5 月 30 日公布的  
The Procter & Gamble Company 的 EP2084，其描述了也适合于本  
发明的这种类型的阳离子辅助表面活性剂。

30 其中烃基取代基  $\text{R}^1$  是  $\text{C}_8 - \text{C}_{11}$ ，特别是  $\text{C}_{10}$  的 AQA 化合物，比具有  
更长链长的物质增强了洗衣颗粒的溶解速度，特别是在冷水条件下。  
因此， $\text{C}_8 - \text{C}_{11}$ AQA 表面活性剂可能是一些配方师优选的。用于制备成

品洗衣洗涤剂组合物的 AQA 表面活性剂的含量，在约 0.1% - 约 5%，一般在约 0.45% - 约 2.5% (重量)。

根据上述内容，以下非限制性地具体说明本发明使用的 AQA 表面活性剂。应当理解，本文中所述的 AQA 表面活性剂的烷氧基化度是按 5 平均值报道，遵循常规乙氧基化非离子表面活性剂的共同处理法。这是因为乙氧基化反应一般产生具有不同乙氧基化度物质的混合物。因此，通常报道的总 EO 值并非整数值，例如“E02.5”、“E03.5”等。

符号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	ApR <sup>3</sup>	A'qR <sup>4</sup>
AQA-1 (还称为椰子甲基 E02)	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub>	EO	EO
AQA-2	C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub>	( EO ) <sub>2</sub>	EO
AQA-3 (椰子甲基 E04)	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub>	( EO ) <sub>2</sub>	( EO ) <sub>2</sub>
AQA-4	C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub>	EO	EO
AQA-5	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub>	( EO ) <sub>2</sub>	( EO ) <sub>3</sub>
AQA-6	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub>	( EO ) <sub>2</sub>	( EO ) <sub>3</sub>
AQA-7	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub>	( EO ) <sub>3</sub>	( EO ) <sub>2</sub>
AQA-8	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub>	( EO ) <sub>4</sub>	( EO ) <sub>4</sub>
AQA-9	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	( EO ) <sub>3</sub>	( EO ) <sub>3</sub>
AQA-10	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	( EO ) <sub>3</sub>	( EO ) <sub>4</sub>
AQA-11	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub>	(丙氧基)	( EO ) <sub>3</sub>
AQA-12	C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(异丙氧基) <sub>2</sub>	( EO ) <sub>3</sub>
AQA-13	C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub>	( EO/PO ) <sub>2</sub>	( EO ) <sub>3</sub>
AQA-14	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub>	( EO ) <sub>15</sub> *	( EO ) <sub>15</sub> *
AQA-15	C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	EO	EO
AQA-16	C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub>	EO	EO
AQA-17	C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	平均 E03.5	平均 E03.5
AQA-18	C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub>	平均 E03.5	平均 E03.5
AQA-19	C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub>	( EO ) <sub>10</sub>	( EO ) <sub>10</sub>
AQA-20	C <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	( EO ) <sub>2</sub>	( EO ) <sub>3</sub>

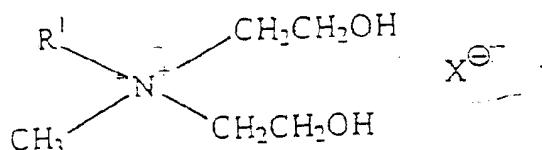
AQA-21	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(EO) <sub>5</sub>	(EO) <sub>3</sub>
AQA-22	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Bu	(EO) <sub>2</sub>

\*乙氧基，任选地用甲基或乙基封端。

本发明优选的双乙氧基化阳离子表面活性剂可从 Akzo Nobel Chemicals Company 按商品名 ETHOQUAD 购得。

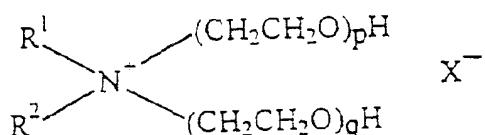
用于本发明最优选的双 AQA 化合物具有下式：

5



10 其中 R<sup>1</sup> 是 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> 烃基和其混合基，优选 C<sub>10</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>14</sub> 烃基和其混合基，X 是提供电荷平衡的任何易得阴离子，优选氯。关于上述的 AQA 通式结构，由于在优选的化合物中，R<sup>1</sup> 是由椰子 (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 烃基) 脂肪酸片段得到，R<sup>2</sup> 是甲基，ApR<sup>3</sup> 和 A'pR<sup>4</sup> 均是单乙氧基，因此这种优选类型的化合物在本文称为“CocoMeEO2”或上面列出的“AQA-1”。

15 本发明其它优选的 AQA 化合物包括下式的化合物：



20

其中 R<sup>1</sup> 是 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> 烃基，优选 C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> 烃基，p 是 1-约 3，q 是 1-约 3，R<sup>2</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烃基，优选甲基，X 是阴离子，特别是氯。

上述类型的其它化合物包括其中乙氧基 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) 单元被丁氧基 (Bu)、异丙氧基 [CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O] 和 [CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>O)] 单元 (i-Pr) 或正丙氧基单元 (Pr) 或 EO 和/或 Pr 和/或 i-Pr 单元代替的那些。

以下说明可用于本发明组合物中的各种其它附加组分，但不限于这些。使用常规技术将中链支化伯烷基表面活性剂，与这种附加组合物组分结合可得到液体、凝胶、条状等形式的成品，本发明颗粒洗衣洗涤剂的制备需要一些特殊的加工技术，以获得最佳的性能。因此，30 为方便于配方师，洗衣颗粒的制备将在下文“颗粒制备”部分（以下）

中单独说明。

另外的阳离子辅助表面活性剂被描述在，例如“表面活性剂科学丛书，第4卷，阳离子表面活性剂”或“工业表面活性剂手册”。在这些参考文献中描述的适用类型的阳离子表面活性剂包括酰胺季铵盐（即，Lexquat AMG & Schercoquat CAS），缩水甘油基醚季铵盐（即，Cyostat 609）、羟烷基季铵盐（即，Dehyquart E）、烷氧基丙基季铵盐（即，Tomah Q-17-2）、聚丙氧基季铵盐（Emcol CC-9）、环状烷基铵化合物（即吡啶𬭩或咪唑啉𬭩季铵盐），和/或苄烷铵季铵盐。

#### 10 聚合去污垢剂

本发明洗涤剂组合物中可以任选地使用已知的聚合去污垢剂，下文简称为“SRA”或“SRA's”。如果使用的话，SRA's一般占组合物重量的0.01%至10.0%，典型的是0.1%至5%，优选0.2%至3.0%。

15 优选的SRA's一般具有亲疏水纤维，如聚酯和尼龙表面的亲水片段，和沉积在疏水纤维并且在整个洗涤和漂洗过程中保持与之连接的疏水片段，因此作为亲水片段的固定物。这可以使得用SRA处理随后产生的污渍在后来的洗涤过程中更容易被清洗。

20 SRA's可以包括各种带电荷的，如阴离子或者甚至是阳离子（参见US4956447）单体单元以及不带电的单体单元，它们的结构可以是直链，支链或者甚至是星形的。它们可以包括封端部分，该部分对控制分子量或改变物理或表面活性是特别有效的。可以调节结构和电荷分布，以适用于不同的纤维或织物类型和生产各种洗涤剂或洗涤添加剂产品。

25 优选的SRA's包括低聚对苯二酸酯，其一般涉及至少一种酯交换/低聚反应法制备，通常在金属催化剂如烷醇钛(IV)中进行。该酯可以使用能够通过一，二，三，四或更多位置加入酯结构的加成单体制备，当然，不形成致密的全交联结构。

30 适合的SRA's包括基本上是直链的酯低聚物的磺化产物，该低聚物含有对苯二酰基的低聚酯骨架和氧亚烷基氧重复单元，和与骨架共价连接的烯丙基衍生的磺化封端部分，例如1990年11月6日授权的J. J. Scheibel和E. P. Gosselink的美国专利US4968451中所描述的那样。该酯低聚物可以通过下列步骤制备：(a)乙氨基化烯丙基醇；

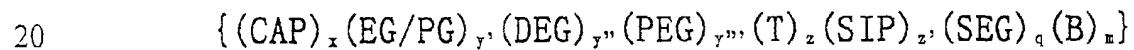
(b)用两步酯交换/低聚法将(a)的产物与对苯二酸二甲酯(“DMT”)和1, 2-丙二醇(“PG”)反应; 和(c)在水中将(b)的产物与偏亚硫酸氢钠反应; 1987年12月8日授权的Gosselink等人的美国专利US4711730中的非离子封端的1, 2-亚丙基/聚氧乙烯对苯二酸聚酯, 例如通过聚(乙二醇)甲醚, DMT, PG和聚(乙二醇)(“PEG”)的酯交换/低聚化制备的产物; 1988年1月26日授权的Gosselink的美国专利4721580中的部分和全部阴离子封端的低聚酯, 如得自己二醇(“EG”), PG, DMT和3, 6-二氧杂-8-羟基辛烷磺酸钠的低聚物; 1987年10月27日授权的Gosselink的美国专利4702857中的非离子封端嵌段聚酯低聚化合物, 例如由DMT, (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, 一个实例是由间-磺基苯甲酸单钠盐, PG和DMT制备的酯组合物, 任选(但是优选)还含有加入的PEG, 例如, PEG3400.

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环氧丙烷对苯二酸酯的简单的嵌段共聚物, 参见1976年5月25日的美国专利US3959230和1975年7月8日的Basadur的美国专利US3893929; 以METHOCEL商品名从Dow买到的纤维素衍生物, 如羟基醚纤维素聚合物; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基纤维素和C<sub>4</sub>羟基烷基纤维素, 参见1976年12月28日的Nicol等人的美国专利US4000093。特征在于聚(乙烯基酯)疏水部分的适合的SRA's包括聚(乙烯基酯)接枝共聚物, 例如, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>乙烯基酯, 优选聚(乙酸乙烯基酯), 它们被接枝在聚烯化氧骨架上。参见1987年4月22日出版的Kud等人的欧洲专利申请EP0219048。可商业购买的实例包括SOKALAN SRA's如SOKALAN HP-22, 其可以从德国的BASF公司买到。其他的SRA's是含有10-15%(重量)对苯二酸乙二醇酯和90-80%(重量)聚氧乙烯对苯二酸酯重复单元的聚酯, 其由平均分子量为300-5000的聚氧乙二醇衍生得到。商品实例包括来自杜邦公司的ZELCON 5126和来自ICI的MILEASE。

另一优选的SRA是具有经验式(CAP)<sub>2</sub>(EG/PG)<sub>5</sub>(T)<sub>5</sub>(SIP)<sub>1</sub>的低聚物, 其含有对苯二酰基(T), 磺基间苯二酰基(SIP), 氧亚

乙基氧和氧 - 1, 2 - 亚丙基(EG/PG)单元并且优选带封端基(CAP), 优选改良的羟乙磺酸封端, 如在低聚物中含有一个磺基间苯二酰基单元, 5个对苯二酰基单元, 限定比率的氧亚乙基氧和氧 - 1, 2 - 亚丙基氧单元, 该比率优选是约0.5: 1至约10: 1, 和两个从2 - (2 - 羟基乙氧基) - 乙磺酸钠衍生的封端单元。所述的SRA优选还含有0.5% 至20% (重量) 的低聚物, 减少结晶度的稳定剂, 例如阴离子表面活性剂如直链十二烷基苯磺酸钠或选自二甲苯-, 苄烯-, 和甲苯磺酸盐或它们的混合物, 这些稳定剂或改良剂被加入合成釜中, 所有这些在1995年5月16日授权的Gosselink, Pan, Kellett和Hall的美国专利US5415807中被提到。上述SRA的适当单体包括2 - (2 - 羟基乙氧基) - 乙磺酸钠, DMT, 5 - 磺基间苯二酸二甲基酯钠, EG和PG。

另一类优选的SRA's包括下列低聚酯: (1) 骨架, 其含有(a)至少一个选自二羟基磺酸酯, 多羟基磺酸酯的单元, 至少三官能度的单元, 其形成酯键以得到支链低聚物骨架, 和它们的混合物; (b)至少一个对苯二酰基单元; 和(c)至少一个1, 2 - 氧亚烷基氧基非磺化单元; 和(2)一个或多个封端单元, 其选自非离子封端单元, 阴离子封端单元如烷氧基化, 优选乙氧基化的羟乙磺酸盐, 烷氧基化丙磺酸盐, 烷氧基化丙二磺酸盐, 烷氧基化苯酚磺酸盐, 磺基芳酰基衍生物和它们的混合物。优选具有下列经验式的酯:



其中CAP, EG/PG, PEG, T和SIP如上文定义, (DEG)表示二(氧亚乙基)氧单元, (SEG)表示由甘油的磺基乙醚衍生得到的单元和相关部分的单元, (B)表示支链单元, 其至少是三官能度的, 其形成酯键以得到支链低聚物骨架, x是约1至约12, y'是约0.5至约25, y''是0至约12, y'''是0至约10, y'+y''+y'''之和是约0.5至约25, z是约1.5至约25, z'是0至约12; z+z'之和是约1.5至约25, q是约0.05至约12; m是约0.01至约10, 和x, y', y'', y''', z, z', q和m表示每摩尔所述酯的相应各单元的平均摩尔数, 所述酯分子量约500至约5000。

上述酯的优选的SEG和CAP单体包括2 - (2-, 3-二羟基丙氧基)乙磺酸钠("SEG"), 2 - {2 - (2 - 羟基乙氧基)乙氧基}乙磺酸钠("SE3")和其类似物, 混合物和其乙氧基化和磺化烯丙基醇的产物。优选的该类SRA酯包括2 - {2 - (2 - 羟基乙氧基)乙氧基}乙磺酸

钠和/或2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙磺酸钠，DMT，2-(2,3-二羟基丙氧基)乙磺酸钠，EG，和PG，使用适当的Ti(IV)催化剂进行酯交换和低聚反应的产物，该产物可以被表示为(CAP)<sub>2</sub>(T)<sub>5</sub>(EG/PG)<sub>1.4</sub>(SEG)<sub>2.5</sub>(B)<sub>0.13</sub>，其中CAP是(Na<sup>+</sup>O<sub>3</sub>S[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>3.5</sub>)-和B是来自甘油的单元，EG/PG的摩尔比是约1.7:1，该比率是在完全水解之后通过常规气相色谱测量的。

其它类型SRA's包括：(I) 使用二异氰酸酯偶联剂与聚酯结构连接的非离子对苯二酸酯，参见Violland等人的美国专利US4201824和Lagasse等人的美国专利US4240918；和(II) 带有羧酸盐端基的SRA's，通过将偏苯三酸酐加入到已知的SRA's中转化端羟基成偏苯三酸酯而制备。通过适当选择催化剂，偏苯三酸酐形成与聚合物的端基连接的键，这是通过偏苯三酸酐分开的那个羧酸基，而不是通过打开酐键来形成。非离子或阴离子SRA's都可以用作起始原料，只要它们具有可以被酯化的羟基端基，参见Tung等人的美国专利US4525524；(III) 与尿烷类连接的基于阴离子对苯二酸酯的SRA's，参见Violland等人的美国专利US4201824；(IV) 聚(乙烯基己内酰胺)和相关的与乙烯基吡咯烷酮和/或甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯之类单体的共聚物，包括非离子和阳离子聚合物，参见Ruppert等人的美国专利US4579681；(V) 接枝共聚物，除了来自BASF公司的SOKALAN类型外，通过磺化聚酯上接枝丙烯酸单体制备的接枝共聚物。这些SRA被认为具有类似于已知纤维素醚的解脱污垢和抗再沉积活性；参见罗纳普朗克公司的1988年的EP279134A；(VI) 乙烯基单体如丙烯酸和乙酸乙烯基酯在蛋白如酪蛋白上的接枝物，参见BASF公司的EP457205A(1991)；(VII) 通过缩合己二酸，己内酰胺，和聚乙二醇制备的聚酯-聚酰胺SRA's，尤其是用于处理聚酰胺纤维，参见1974年的Unilever N. V.的DE2335044。其他有用的SRA's描述在美国专利US4240918，US4787989，US4525524和US4877896中。

#### 去粘土污垢/抗再沉积剂

本发明的组合物还可以选择性地含有具有去除粘土污垢和抗再沉积性能的水溶性乙氧基化胺。含有这些化合物的颗粒洗涤剂组合物一般含有约0.01%至约10.0%(重量)的水溶性乙氧基化胺；液体洗涤剂组合物一般含有约0.01%至约5%(重量)的水溶性乙氧基化胺。

最优先的去除污垢和抗再沉积剂是乙氧基化四亚乙基五胺。乙氧基化胺的实例在1986年7月1日授权的VanderMeer的美国专利US4597898中进一步被描述。另一类优先的去除粘土污垢-抗再沉积剂是在1984年6月27日公开的Oh和Gosselink的欧洲专利申请EP111965中公开的阳离子化合物。可以在本发明中使用的其他去除粘土污垢/抗再沉积剂包括在1984年6月27日公开的Gosselink的欧洲专利申请111984中公开的乙氧基化胺聚合物；1984年7月4日公开的Gosselink的欧洲专利申请EP112592中公开的两性离子聚合物；和在1985年10月22日授权的Connor的美国专利US4548744中的氧化胺。本领域中公知的其他去除粘土污垢和/或抗再沉积剂也可以用在本发明的组合物中。见1990年1月2日授权的VanderMeer的US4891160，和1995年11月30公布的W095/32272。另一类优先的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素(CMC)材料。这些材料是本领域公知的。

#### 聚合分散剂

聚合分散剂优先以约0.1%至约7%(重量)的含量用于本发明组合物中，尤其是在沸石和/或层状硅酸盐助洗剂存在时。适合的聚合分散剂包括聚合的多羧酸类和聚乙二醇，本领域其他公知的聚合分散剂也可以使用。尽管不希望为理论所限制，但是可以确信当聚合分散剂与其他助洗剂(包括低分子量的多羧酸类)一起使用时，通过晶体生长抑制作用，解脱颗粒污垢的胶溶作用和抗再沉积作用，可以提高总洗涤剂助洗剂性能。

通过使适合的不饱和单体，尤其是酸形式的不饱和单体的聚合或共聚可以制备聚合多羧酸类材料。可以经聚合制备适合的聚合多羧酸类的不饱和单体酸包括丙烯酸，马来酸(或马来酸酐)，富马酸，衣康酸，乌头酸，中康酸，柠檬酸和亚甲基丙二酸。在本发明的聚合多羧酸类或单体部分中，含有非羧酸类基团如乙烯基甲基醚，苯乙烯，乙烯等也是适合的，只要该部分不超过约40%(重量)。

尤其适合的聚合多羧酸类可以从丙烯酸制得。可以用于本发明中的该类基于丙烯酸的聚合物是聚丙烯酸的水溶性盐。以酸形式存在的该类聚合物的平均分子量优先为约2000-10000，更优先为约4000-7000，最优先为约4000-5000。该类丙烯酸聚合物的水溶性盐可以包括，例如，碱金属盐，铵盐和取代铵盐。该类可溶的聚合物是已知的。

1967年3月7日授权的Diehl的美国专利US3308067中公开了该类聚丙烯酸盐在洗涤剂组合物中的应用。

基于丙烯酸/马来酸的共聚物也可以用作分散/抗沉积剂的优选组分。这类物质包括丙烯酸和马来酸共聚物的水溶性盐。以酸形式存在的该类共聚物的平均分子量优选为约2000-100000，更优选为约5000-75000，最优选为约7000-65000。该类共聚物中丙烯酸部分与马来酸部分的比率一般为约30:1至约1:1，更优选约10:1至2:1。这类丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐可以包括，例如，碱金属盐，铵盐和取代铵盐。这类丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐是在1982年10月15日公开的欧洲专利申请EP66915中描述的已知物质，以及在1986年9月3日公开的欧洲专利EP193360中描述的已知物质，后者还描述了包括羟基丙基丙烯酸酯的该类聚合物。另一类有用的分散剂包括马来酸/丙烯酸/乙烯基醇三元共聚物。该物料也在EP193160中被公开，包括，例如，45/45/10的丙烯酸/马来酸/乙烯基醇三元共聚物。

15 另一类包括在内的聚合材料是聚乙二醇(PEG)。PEG除了可以作为去除粘土污垢-抗再沉积剂之外还具有分散剂的性能。作为该用途的聚乙二醇的平均分子量一般为约500-100000，优选为约1000-50000，更优选为约1500-10000。

本发明也可以使用聚天冬氨酸盐和聚谷氨酸盐分散剂，尤其是与沸石助洗剂结合使用。分散剂如聚天冬氨酸盐优选具有约10000的分子量(平均)。

#### 增白剂

本领域公知的任何荧光增白剂或其他增白剂一般可以按约0.01%至约1.2%(重量)的含量掺入本发明洗涤剂组合物中。可以用于本发明的市售荧光增白剂可以被分为下列亚类，其包括(但不限制于)茋，吡唑啉，香豆素，羧酸，次甲基菁，硫芴-5，5-二氧化物，吡咯，5-和6-元杂环的衍生物，以及其他掺杂剂。这些增白剂的实例公开在“荧光增白剂的生产和应用”(The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents)一书中，M.Zahradnik，由John Wiley & Sons, New York出版(1982)。

本发明组合物中使用的荧光增白剂的具体实例与1988年12月13日授权的Wixon的美国专利US4790856中公开的相同。这些增白剂包括

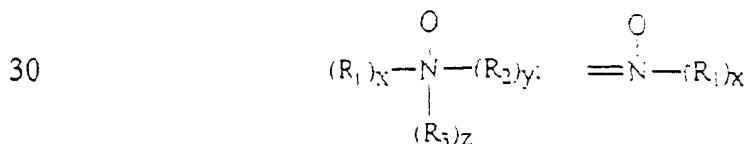
Verona的PHORWHITE增白剂系列。在该参考文献中公开的其他增白剂包括：可以从Ciba - Geigy买到的Tinopal UNPA, Tinopal CBS和Tinopal 5BM; Artic White CC和Artic White CWD, 2 - (4 - 苯乙烯基苯基) - 2H - 萘并[1, 2 - d]三唑; 4, 4' - 双(1, 2, 3 - 三唑 - 2 - 基) 萘; 4, 4' - 双(苯乙烯基) 联苯; 和氨基香豆素。这些增白剂的具体实例包括：4 - 甲基 - 7 - 二乙基氨基香豆素; 1, 2 - 双(苯并咪唑 - 2 - 基) 乙烯; 1, 3 - 二苯基吡唑啉; 2, 5 - 双(苯并恶唑 - 2 - 基) 噻吩; 2 - 苯乙烯基 - 萘并[1, 2 - d]恶唑; 和2 - (芪 - 4 - 基) - 2H - 萘并[1, 2 - d]三唑。另外参见1972年2月29日授权的10 Hamilton的美国专利US3646015。

#### 染料迁移抑制剂

本发明组合物也可以包括一种或多种在清洗过程中有效抑制染料从一种织物向另一种织物迁移的材料。通常，这种染料迁移抑制剂包括聚乙烯基吡咯烷酮聚合物，聚胺 N - 氧化物聚合物，N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物，酞菁锰，过氧化物酶，和它们的混合物。如果使用的话，这些试剂的含量一般为组合物重量的约0.01% 至约 10%，优选约 0.01% 至约 5%，更优选约 0.05% 至约 2%。

更具体地说，优选用于本发明的聚胺 N - 氧化物聚合物含有具有下列结构式：R - A<sub>x</sub> - P 的单元；其中 P 是可聚合单元，其中 N - O 基可以与该单元连接或 N - O 基可以构成该可聚合单元的一部分或 N - O 基可以与两个单元连接；A 是下列结构之一：- NC(0) -，- C(0) O -，- S -，- O -，- N =；x 是 0 或 1；和 R 是脂族基，乙氧基化脂族基，芳族基，杂环基或脂环基或它们任何的结合体，其中 N - O 基中的氮原子可以与该基团连接或 N - O 基团是这些基团的一部分。优选的聚胺 N - 氧化物是其中 R 是杂环基，如吡啶，吡咯，咪唑，吡咯烷，哌啶和它们的衍生物。

N - O 基团可以用下列通式结构表示：



其中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 是脂族, 芳族, 杂环或脂环基团或它们的结合体; x, y 和 z 是 0 或 1; 而 N-O 基团的氮可以连接在任何前述基团上或构成任何前述基团的一部分。聚胺 N- 氧化物的胺氧化物单元其 pK<10, 5 优选 pK<7, 更优选 pK<6.

本发明可以使用任何聚合物骨架, 只要形成的胺氧化物聚合物是水溶性的和具有染料迁移抑制性能均可。适当的聚合骨架的实例包括乙烯类聚合物, 聚链烯, 聚酯, 聚醚, 聚酰胺, 聚酰亚胺, 聚丙烯酸盐和它们的混合物。这些聚合物包括无规或嵌段共聚物, 其中一种单体类型是胺 - N - 氧化物和另一种单体类型是 N - 氧化物。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。但是, 存在于聚胺氧化物聚合物中的胺氧化物基团的数量可以通过适当的共聚或通过适当的 N - 氧化程度改变。聚胺氧化物可以以几乎任何聚合度得到。典型地, 平均分子量范围是 500 - 1000000; 更优选 10 1000 - 500000; 最优选 50000 - 100000。该类优选的材料可以称为 15 “PVNO”。

可用于本发明洗涤剂组合物中的最优选的聚胺 N - 氧化物是聚 (4 - 乙烯基吡啶 - N - 氧化物), 其平均分子量为约 50000, 胺与胺 N - 氧化物的比率是约 1: 4.

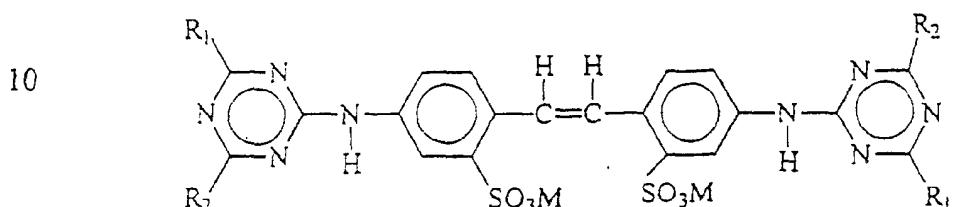
20 N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑聚合物的共聚物 (称为 “PVPVI”) 也优选用于本发明。优选 PVPVI 具有 5000 - 1000000, 更优选 5000 - 200000, 和最优选 10000 - 20000 的平均分子量。(平均分子量范围通过 Barth 等的《化学分析》, 第 113 卷, “聚合物鉴定的现代方法” 中描述的光散射法确定, 该文献所公开的内容本文引用作为参考)。PVPVI 共聚物一般具有 1: 1 - 0.2: 1, 更优选 0.8: 25 1 - 0.3: 1, 最优选 0.6: 1 - 0.4: 1 的 N - 乙烯基咪唑与 N - 乙烯基吡咯烷酮的摩尔比。这些共聚物可以是线性的或分枝的。

本发明组合物也可以使用具有平均分子量为约 5000 至约 30 400000, 优选约 5000 至约 200000, 和更优选约 5000 至 50000 的聚乙烯基吡咯烷酮 (“PVP”)。PVP 是洗涤剂领域中的技术人员已知的; 例如, 参见 EP - A - 262897 和 EP - A - 256696, 这两篇专利被本文引用作为参考。含有 PVP 的组合物也可以含有平均分子量为约 500

至约 100000，优选约 1000 至约 10000 的聚乙二醇（“PEG”）。优选洗涤溶液中释放的按 ppm 计所输送的 PEG 与 PVP 的比率是约 2: 1 至约 50: 1，更优选约 3: 1 至约 10: 1。

本发明的洗涤剂组合物中也可以选择性地含有约 0.005% 至 5%  
5 (重量) 的某些类型的亲水荧光增白剂，其也提供染料迁移抑制作用。如果使用的话，本发明组合物中优选含有约 0.01% 至 1% (重量) 的该荧光增白剂。

可以用于本发明的亲水荧光增白剂具有下式结构：



其中 R<sub>1</sub> 选自苯胺基，N-2-双-羟乙基和 NH-2-羟乙基；R<sub>2</sub> 选自 N-2-双-羟乙基，N-2-羟乙基-N-甲氨基，吗啉代，氯和氨基；  
15 和 M 是成盐阳离子如钠或钾。

在上式中，R<sub>1</sub> 是苯胺基，R<sub>2</sub> 是 N-2-双-羟乙基和 M 是阳离子，  
如钠，增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-双-羟乙基)-  
25 -s-三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-茋二磺酸和二钠盐。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 - 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。

在上式中，R<sub>1</sub> 是苯胺基，R<sub>2</sub> 是 N-2-羟乙基-N-2-甲氨基，  
和 M 是阳离子如钠，增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-  
25 -羟乙基-N-甲氨基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-茋二磺酸  
二钠盐。该类特殊的增白剂可以商品名 Tinopal 5BM - GX 从 Ciba  
- Geigy 公司购买。

在上式中，R<sub>1</sub> 是苯胺基，R<sub>2</sub> 是吗啉代和 M 是阳离子如钠，增白剂  
是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基)氨基]-  
30 2, 2'-茋二磺酸钠盐。该类特殊的增白剂可以根据商品名 Tinopal  
AMS - GX 从 Ciba - Geigy 公司购买。

所选择的用于本发明中的这些特殊的荧光增白剂，当与所选择的

上文描述的聚合染料迁移抑制剂结合使用时提供了特别有效的染料迁移抑制性能。按此选择的聚合材料（例如，PVNO 和/或 PVPVI）与选择的荧光增白剂（例如，Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX, 和/或 Tinopal AMS-GX）的结合使用，在洗涤水溶液中，比单独使用这两组分之一的洗涤剂组合物的情况，提供了明显更好的染料迁移抑制作用。<sup>5</sup> 不想受理论的约束，人们认为该类增白剂以这种方式起作用是因为它们对洗涤溶液中的织物具有高亲和力，因此相对快地附着在这些织物上。在洗涤溶液中该增白剂附着在织物上的程度可以通过称为“耗尽系数”的参数定义。耗尽系数通常作为 a) 附着在织物上的增白剂材料与 b) 洗涤液体中初始增白剂浓度之间的比率。<sup>10</sup> 具有相对高的耗尽系数的增白剂在本发明内容中最适合用于抑制染料迁移。

<sup>15</sup> 当然，可以理解的是，其他常规的荧光增白剂类型化合物可以任选地用于本发明组合物中，以提供常规的织物“增白”作用，而不是真正的染料迁移抑制作用。这种应用在洗涤剂制剂中是常规的和公知的。

### 螯合剂

<sup>20</sup> 本发明的洗涤组合物还可以含有一种或多种铁和/或锰的螯合剂。这类螯合剂可选自氨基羧酸盐，氨基膦酸盐，多官能取代的芳香螯合剂及其混合物，所有的螯合剂将在下文中定义。不受理论的制约，人们认为这些物质的优点部分在于它们可通过形成可溶性螯合物从洗涤溶液中除去铁和镁的优良性能。

<sup>25</sup> 可用作选择性螯合剂的氨基羧酸盐包括乙二胺四乙酸盐，N-羟乙基乙二胺三乙酸盐，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和乙醇二甘氨酸，它们的碱金属盐，铵盐和取代铵盐以及它们的混合物。

<sup>30</sup> 当本发明洗涤剂组合物中至少允许存在少量总磷含量时，氨基膦酸盐也适合用作本发明的螯合剂，其中包括：乙二胺四（亚甲基膦酸盐）如DEQUEST。这些氨基膦酸盐优选不含超过六个碳原子的烷基或链烯基。

本发明组合物中还可以使用多官能取代的芳族螯合剂。参见1974年5月21日授权的Connor等人美国专利US3812044。优选这类酸形式的化合物是二羟基二磺基苯如1, 2-二羟基-3, 5-二磺基苯。

在本发明中优选使用的可生物降解的螯合剂是乙二胺二琥珀酸盐("EDDS")，尤其是如1987年11月3日授权的Hartman和Perkins的美国专利US4704233中描述的其[S, S]异构体。

本发明组合物还可含有水溶性的甲基甘氨酸二乙酸盐(MGDA)(或酸形式)作为螯合剂，-或其可以与不溶性助洗剂一起作为辅助助洗剂使用，如与沸石、层状硅酸盐等。

如果使用螯合剂，则其用量一般为本发明洗涤剂组合物重量的约0.1%至约15%。更优选其用量是该组合物重量的约0.1%至约3.0%。

#### 抑泡剂

降低或抑制泡沫形成的化合物可以掺入本发明组合物中。泡沫抑制在如US4489455和4489574中描述的所谓“高浓度洗涤方法中”和在前载式欧洲型洗衣机情况下是特别重要的。

本发明可以使用各种物质作为抑泡剂，抑泡剂是本领域技术人员所公知的。参见，例如，Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第7卷, 第430-447页(John Wiley & Sons, Inc., 1979)。一类特别重要的抑泡剂包括单羧基脂肪酸和其可溶性盐。参见1960年9月27日授权的Wayne St. John的美国专利US2954347。用作抑泡剂的单羧基脂肪酸及其盐一般含10至约24个碳原子，优选12至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，以及铵盐和链烷醇铵盐。

本发明的洗涤剂组合物还可以含有非表面活性剂的抑泡剂。这类抑泡剂的实例包括：高分子量烃，例如石蜡，脂肪酸酯(如甘油三脂肪酸酯)，一羟基醇的脂肪酸酯，脂肪C<sub>18</sub>-40酮(如硬脂酮)等。

其他抑泡剂包括N-烷基化的氨基三嗪，例如三-至六-烷基蜜胺或二-至四-烷基二胺氯代三嗪，它们是氯脲酰氯与2或3摩尔含1-24个碳原子的伯或仲胺的反应产物，环氧丙烷，和单硬脂基磷酸盐，如单硬脂醇磷酸酯和单硬脂基磷酸二碱金属(如K, Na, 和Li)盐和磷酸酯。烃如链烷烃和卤代链烷烃可以以液体形式使用。该液体烃在室温和大气压下应该为液态，并应具有约-40℃至约50℃的倾点，最低沸点不

低于约110°C (大气压下)。使用蜡质烃是已知的，优选其具有低于约100°C 的熔点。该类烃是洗涤剂组合物的一类优选类抑泡剂。例如在1981年5月5日授权的Gandolfo等人的美国专利US4265779中描述了烃类抑泡剂。因此，该烃包括含有约12至约70个碳原子的脂族，脂环族，芳族和杂环饱和或不饱和烃。在有关该类抑泡剂的讨论中，使用的术语“石蜡”包括真正的石蜡和环烃的混合物。

另一类优选的非表面活性剂抑泡剂包括聚硅氧烷抑泡剂。其中包括使用聚有机硅油，例如聚二甲基硅氧烷，聚有机硅油或树脂的分散液或乳化液，以及聚有机硅氧烷与二氧化硅颗粒的混合物，其中的聚硅氧烷经化学吸附或熔凝到二氧化硅上。聚硅氧烷抑泡剂是本领域所熟知的，例如1981年5月5日授权的Gandolfo等人的美国专利US4265779和1990年2月7日公开的Starch, M. S. 的欧洲专利申请89307851.9中所揭示的。

其他的聚硅氧烷抑泡剂公开在美国专利US3455839中，该专利涉及在组合物中掺入少量聚二甲基硅氧烷流体以消除水溶液泡沫的组合物和方法。

聚硅氧烷和硅烷化二氧化硅的混合物，例如在德国专利申请DOS2124526中有所描述。颗粒洗涤剂中的聚硅氧烷消泡剂和泡沫抑制剂公开在Bartolotta等人的美国专利US3933672和1987年3月24日授权的Baginski等人的美国专利US4652392中。

用于本发明的基于聚硅氧烷的典型抑泡剂，是基本上由如下成分组成的泡沫抑制量的泡沫控制剂：

(i) 在25°C 具有粘度约20cs. 至约1500cs. 的聚二甲基硅氧烷流体；

(ii) 按每100份(重量)(i)计，约5至约50份聚硅氧烷树脂，该树脂由 $(CH_3)_3SiO_1/2$ 单元和 $SiO_2$ 单元，按约0.6: 1至约1.2: 1的比率组成；和

(iii) 按每100份(i) (重量)计，约1至约20份固体硅胶；

本发明使用的优选聚硅氧烷抑泡剂中，用于连续相的溶剂由某些聚乙二醇或聚乙二醇-聚丙二醇共聚物或它们的混合物(优选)，或聚丙二醇组成。聚硅氧烷抑泡剂主要是支链/交联，和优选非直链型的。

为了进一步说明这一点，具有控制发泡作用的典型液体洗衣用洗涤剂组合物，任选含有约0.001%至约1%（重量），优选约0.01%至约0.7%（重量），最优选约0.05%至约0.5%（重量）的所述聚硅氧烷抑泡剂，该抑泡剂含有（1）主要抑泡剂的非水乳液，该抑泡剂是下列5  
（a），（b）（c）和（d）的混合物，其中（a）是聚有机硅氧烷，  
（b）是树脂状聚硅氧烷或产生聚硅氧烷树脂的聚硅氧烷化合物，（c）  
是细粉碎的填料和（d）是促使混合物组分（a），（b）和（c）反应  
以生成硅烷醇盐的催化剂；（2）至少一种非离子聚硅氧烷表面活性  
剂；和（3）室温下水中的溶解度超过2%（重量）的聚乙二醇或聚乙  
10 二醇-聚丙二醇的共聚物，其中没有聚丙二醇。类似的量可以用于颗  
粒组合物，凝胶体等。另外参见1990年12月18日授权的Starch的美国  
专利US4978471，和1991年1月8日授权的Starch的美国专利  
US4983316，1994年2月22日授权的Huber等人的美国专利5288431和  
Aizawa等人的美国专利US4639489和US4749740，第一栏的第46行至  
15 第4栏的第35行。

本发明优选的聚硅氧烷抑泡剂包括聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二  
醇的共聚物，它们的平均分子量低于约1000，优选为约100-800。本  
发明的聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物，室温下水中的溶解  
度超过约2%（重量），优选超过约5%（重量）。

20 本发明优选的溶剂是平均分子量低于约1000，更优选为约100-  
800，最优选为200-400的聚乙二醇，和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物，  
优选PPG200/PEG300。聚乙二醇：聚乙二醇-聚丙二醇的共聚物的  
重量比优选约1:1-1:10，最优选为1:3-1:6。

本发明优选使用的聚硅氧烷抑泡剂不含聚丙二醇，尤其是不含分子  
25 量为4000的聚丙二醇。还优选不含环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，  
如PLURONIC L101。

可以用于本发明的其他抑泡剂包括仲醇（如2-烷基链烷醇）以及这些醇与硅油的混合物，如公开在美国专利US4798679，US4075118和欧洲专利EP150872中的聚硅氧烷。仲醇包括具有C<sub>1</sub>-16链的C<sub>6</sub>-  
30 C<sub>16</sub>烷基醇。优选的醇是2-丁基辛醇，该醇可以按ISOFOL 12商标从Condea购得。仲醇混合物可以以ISALCHEM 123的商标从Enichem购得。混合抑泡剂一般含有重量比为1:5-5:1的醇和聚硅氧烷混合物。

对于用于自动洗衣机的任何洗涤剂组合物而言，形成的泡沫不应溢出洗衣机。当使用抑泡剂时，优选其以“泡沫抑制量”存在。“泡沫抑制量”是指组合物的配方师可以选择一定量该泡沫控制剂，该量可充分控制泡沫，以得到可以用于自动洗衣机的低泡沫洗衣用洗涤剂。

5 本发明的组合物通常含有0%至约10%的抑泡剂。当使用单羧基脂肪酸和其盐作为抑泡剂时，其用量通常最高为洗涤剂组合物重量的约5%。优选使用约0.5%至约3%的脂肪单羧酸盐抑泡剂。尽管也可以使用更高的用量，但聚硅氧烷抑泡剂的用量一般最高约为洗涤剂组合物重量的约2.0%。该上限是实际的，因首先要考虑使成本保持最低，并且以较低用量而有效控制泡沫的效率。优选使用约0.01%至约1%的聚硅氧烷抑泡剂，更优选的是约0.25%至约0.5%。本发明中，这些重量百分数值中包括可以与聚有机硅氧烷一起使用的任何二氧化硅，以及可能使用的任何添加剂材料。单硬脂基磷酸盐抑泡剂的用量一般为组合物重量的约0.1%至约2%。尽管可以使用更高用量的烃抑泡剂，但其用量一般为约0.01%至约5.0%。醇抑泡剂的用量一般为最终组合物重量的0.2%-3%。

20 烷氧基化聚羧酸盐 - 烷氧基化聚羧酸盐，例如由聚丙烯酸盐制备的那些，适用于本发明，以提供额外的去油脂性能。这类物质被描述在WO91/08281和PCT90/01815，第4页以及其后的介绍，本文并结合其引用的参考文献。从化学上说，这些物质包括每7-8个丙烯酸盐单元有一个乙氧基侧链的聚丙烯酸盐。侧链具有式：-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>，其中m是2-3，n是6-12。该侧链通过酯键与聚丙烯酸盐“骨架”连接，以形成“梳状”结构类型的聚合物。其分子量可以变化，但一般在约2000-约50000范围。这种烷氧基化聚羧酸盐可占本发明组合物重量的约0.05% - 约10%。

25 织物柔软剂 - 本发明组合物中还可以选择性地使用各种经历洗涤过程的织物柔软剂，特别是1977年12月13日授权的Storm和Nirschl的美国专利US4062647中公开的细粒蒙脱石粘土以及现有技术中已知的其他柔软剂粘土，从而使得在清洁织物的同时取得软化织物的效果，柔软剂的用量一般为本发明组合物的约0.5%至约10%（重量）。可以将粘土柔软剂与胺和阳离子柔软剂一起使用，如1983年3

月1日授权的Crisp等人的美国专利US4375416和1981年9月22日授权的Harris等人的美国专利US4291071所揭示的那样。

香料 - 适用于本发明组合物和方法中的香料和带香味的组分包括多种天然和合成的化学组分，包括（但不限于）醛、酮、酯等。还包括各种天然提取物和香料，它们可包含一些组分的复杂混合物，例如橙油、柠檬油、玫瑰提取物、薰衣草、麝香、广藿香、香脂精油、檀香油、松树油、柏木油等。成品香料可包含这些组分极其复杂的混合物。成品香料一般占本发明洗涤剂组合物的约0.01% - 约2%（重量），个别香料组分可占成品香料组合物的约0.001% - 约90%（重量）。

在下文实施例XXI中列出了几种香料制剂。适用于本发明的香料组分的非限制性实例包括：7-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,1,6,7-四甲基萘；甲基芷香酮； $\gamma$ -甲基芷香酮；甲基柏木酮；二氢茉莉酮酸甲酯；甲基1,6,10-三甲基-2,5,9-环十二烷三烯-1-基酮；7-乙酰基-1,1,3,4,4,6-六甲基1,2,3,4-四氢化萘；4-乙酰基-6-叔丁基-1,1-二甲基1,2-二氢化茚；对羟基-苯基-丁酮；二苯酮；甲基 $\beta$ 萘基酮；6-乙酰基-1,1,2,3,3,5-六甲基1,2-二氢化茚；5-乙酰基-3-异丙基-1,1,2,6-四甲基1,2-二氢化茚；1-十二烷醛；4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛；7-羟基-3,7-二甲基辛醛；10-十一烯-1-醛；异己烯基环己基甲醛；甲酰三环癸烷；羟基香芳醛和氨基酸甲酯的缩合产物；羟基香茅醛和吲哚的缩合产物；苯基乙醛和吲哚的缩合产物；2-甲基-3-(对叔丁基苯基)丙醛；乙基香兰素；胡椒醛；己基肉桂醛；戊基肉桂醛；2-甲基-2-(对-异丙基苯基)-丙醛；香豆素；十烷酸 $\gamma$ -内酯；环十五烷醇酐；16-羟基-9-十六烷酸内酯；1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基环戊烷- $\gamma$ -2-苯并吡喃； $\beta$ -萘甲醚；ambroxane；十二氢-3a,6,6,9a-四甲基萘并[2,1b]呋喃；雪松醇；5-(2,2,3-三甲基环戊-3-烯基)-3-甲基戊-2-醇；2-乙基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-2-丁烯-1-醇；石竹烯醇；三环癸烯基丙酸酯；三环癸烯基乙酸酯；水杨酸苄酯；乙酸柏木酯；对-(叔丁基)环己基乙酸酯。

特别优选的香料物质是能给含纤维素酶的成品组合物提供最大气味改善作用的香料物质。这些香料包括(但不限于): 己基肉桂醛; 2-甲基-3-(对叔丁基苯基)丙醛; 7-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,1,6,7-四甲基萘; 水杨酸苄酯; 7-乙酰基-1,1,3,4,4,6-六甲基1,2,3,4-四氢化萘; 对-叔丁基环己基乙酸酯; 二氢茉莉酮酸甲酯;  $\beta$ -萘甲醚; 甲基 $\beta$ 萘基酮; 2-甲基-2-(对异丙苯基)丙醛; 1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基环戊烷- $\gamma$ -2-苯并吡喃; 十二氢-3a,6,6,9a-四甲基萘并[2,1b]呋喃; 茴香醛; 香豆素; 雪松醇; 香兰素; 环十五烷醇酐; 三环癸烯基乙酸酯; 和三环癸烯基丙酸酯。

其它的香料组分包括香精油、香树脂和从各种原料得到的树脂, 包括, 但不限于: 秘鲁香脂、乳香树脂、安息香、岩蔷薇树脂、肉豆蔻、中国肉桂皮油、安息香树脂、芫荽油和杂薰衣草。其它的香料化学品包括苯基乙基醇、松油醇、芳樟醇、乙酸芳樟酯、香叶醇、橙花醇、2-(1,1-二甲基乙基)-环己醇乙酸酯、乙酸苄酯和丁子香酚。载体例如邻苯二甲酸二乙酯可用于成品香料组合物中。

其他组分 - 本发明组合物中可以包括洗涤剂组合物中有用的各种其他组分, 包括其他活性组分, 载体, 水溶助长剂, 加工助剂, 染料或颜料, 液体制剂的溶剂, 条制剂的固体填料等。如果需要高泡沫, 则可以在该组合物中掺入增泡剂如C<sub>10</sub>-16链烷醇酰胺, 其含量一般为1% - 10%。C<sub>10</sub>-14单乙醇和二乙醇酰胺是该类增泡剂的典型实例。将这类增泡剂与高泡辅助表面活性剂, 如上述氧化胺, 甜菜碱, 磷基甜菜碱一起使用也是有利的。如果需要的话, 也可以加入如MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>等可溶性镁盐和/或钙盐以得到更多的泡沫和增强除油脂性能, 它们的使用量一般为0.1% - 2%。

本发明组合物中使用的各种洗涤组分还可以任选通过将这些组分吸附在多孔疏水性基质上, 然后再用疏水性涂料将该基质涂覆以进一步使其稳定化。优选在用多孔基质进行吸附之前, 将该洗涤组分与表面活性剂混合。在使用过程中, 该洗涤组分从基质释放到洗涤水溶液中, 并在该洗涤溶液中完成其预期的洗涤功效。

为了更详细地说明该技术, 将多孔疏水性二氧化硅(商标SIPERNAT D10, DeGussa)与含有3% - 5%的C<sub>13</sub>-15乙氧基化醇(EO

7) 的非离子表面活性剂的蛋白水解酶溶液混合。该酶/表面活性剂溶液的量一般是二氧化硅重量的 2.5 倍。所得粉末经搅拌分散在硅油中 (可以使用粘度为 500 - 12500 的各种硅油)。将所得的硅油分散物乳化或者将其加至最终的洗涤剂基质中。通过这种方法，如前述的  
5 酶，漂白剂，漂白活化剂，漂白催化剂，光敏剂，染料，荧光增白剂，织物调节剂和可水解的表面活性剂组分可以以“被保护的形式”用于洗涤剂中，包括在液体洗衣洗涤剂组合物中。

液体洗涤剂组合物中可以含有作为载体的水和其他溶剂。适合的是低分子量伯或仲醇，例如甲醇，乙醇，丙醇和异丙醇。优选使用一  
10 元醇来增溶表面活性剂，但是也可以使用多元醇如含有 2 至约 6 个碳原子和 2 至约 6 个羟基的醇 (例如，1, 3 - 丙二醇，乙二醇，甘油，和 1, 2 - 丙二醇)。组合物一般含有 5 % - 90 %，典型地 10 % - 50 % 的该类载体。

本发明洗涤剂组合物优选被配制成用于洗涤操作过程中，洗涤水的 pH 值为约 6.5 至约 11，优选为约 7.5 至约 10.5 的组合物。液体洗餐具产品制剂优选具有 pH 值为约 6.8 至约 9.0。洗衣产品一般 pH 值是 9 - 11。控制 pH 使之符合推荐使用值所用方法是使用缓冲剂，碱，酸等，这些都是本领域技术人员所熟悉的。

#### 组合物的形式

20 本发明的组合物可采用各种物理形式，包括颗粒、片剂、条形和液体形式。本发明组合物尤其是所谓的浓缩颗粒洗涤剂组合物，适合以位于装脏织物的机器转筒中的配料装置加入洗衣机中。

本发明颗粒组合物的组分平均粒度，应优选直径大于 1.7mm 的颗粒不超过 5%，直径小于 0.15mm 的颗粒不超过 5%。

25 本文中定义的术语“平均颗粒度”是通过将组合物样品在一组 Tyler 筛上筛分成许多级分 (通常 5 级分) 计算得到的。得到的重量分数对筛的孔径作图，平均颗粒度是按重量计 50 % 样品通过的相应孔径大小。

本发明的颗粒洗涤剂组合物的堆密度通常至少 600g/L，更优选  
30 650g/L-1200g/L。堆密度通过简单的漏斗和杯装置测定，所述装置由牢固安装于基座上的圆锥漏斗组成，漏斗底端装有翻板阀使得漏斗中的物质能全部排入漏斗下轴向对准放置的圆柱形杯子中。漏斗为

130 毫米高，上下两端的内直径分别为 130 毫米和 40 毫米。漏斗安装方式是使其下端高出基座表面 140 毫米处，杯子的总高为 90 毫米，内部高度为 87 毫米，内径为 84 毫米，标准体积为 500 毫升。

5 为进行测量，在漏斗中用手装入粉末，打开翻板阀，使粉末从上方装入杯中。将装满的杯子从框架中取出，用直边工具，例如小刀刮过杯子上缘除去过量的粉末。然后称重装满的杯子，将得到的粉末重量值乘以 2 得到堆密度值 g/L。需要进行重复实验。

#### 中链文化伯烷基硫酸盐附聚物颗粒

本发明中链文化伯烷基硫酸盐体系优选以其附聚物颗粒形式存  
10 在于颗粒组合物中。附聚物可采用片、球、丸、针状和带状，但优选取颗粒形式。加工颗粒的最优先方式是将粉末与高活性中链文化伯烷基硫酸盐浆料形成聚集体，所述粉末例如是硅铝酸盐、碳酸盐，并控制得到的附聚物的颗粒尺寸使之限于规定的范围内。该方法包括在一个或多个附聚器中使高活性中链文化伯烷基硫酸盐浆料与有效量的  
15 粉末混合，附聚器包括例如盘状附聚器、Z-型叶片混合器，或更优先串联混合器，例如由 Schugi(荷兰)BV, 29 Chroonstraat 8211 AS, Lelystad, 荷兰制造的，和 Gebruder Lodige Maschinenbau GmbH, D-4790 Paderborn 1, Elsenestasse 7-9 Postfach 2050 德国制造的设备。最优先使用高剪切混合器，例如 Lodige CB(商标)。

20 通常使用按重量计含 50% - 95%，优选按重量计含 70% - 85% 的中链文化伯烷基硫酸盐的高活性中链文化伯烷基硫酸盐浆料。浆料可以在高到足以维持可泵送的粘度，而低到足以避免所使用的阴离子表面活性剂分解的温度下输入附聚器中，通常浆料的操作温度为 50°C - 80°C。

#### 洗衣方法

本发明机器洗衣方法通常包括用洗衣机中含有溶解或分散有效量本发明机洗洗涤剂组合物的含水洗涤溶液处理脏织物。有效量的洗涤剂组合物是指，溶解或分散在 5-65 升体积洗涤溶液中有 20g-300g 产物，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。  
30

如所指示的，中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂在本发明中以有效地获得至少在清洗性能方面直接改善的用量用于洗涤剂组合物

中，优选与其它洗涤表面活性剂结合。在织物洗涤组合物中，这种“使用量”可以变化，这不仅取决于污垢、污渍的类型和严重性，而且取决于洗涤水的温度、洗涤水的体积和洗衣机的类型。

例如，在前载式立轴US式自动洗衣机中，在洗涤水浴中使用约5 45 - 83升水，洗涤循环约10 - 约14分钟，洗涤水的温度约10°C - 约50°C，优选在洗涤水溶液中包括约2ppm - 约625ppm，优选约2ppm - 约550ppm，更优选约10ppm - 约235ppm中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂。按每次洗涤载重量，使用量约50ml - 约150ml计算，换算成中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂在产品中的浓度(重量)，对于10 重垢液体洗衣洗涤剂来说，是约0.1% - 约40%，优选约0.1% - 约35%，更优选约0.5% - 约15%。按每次洗涤载重量，使用量约30g - 约950g计算，对于浓缩颗粒洗衣洗涤剂(密度高于约650g/L)，换算成中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂在产品中的浓度(重量)是约0.1% - 约50%，优选约0.1% - 约35%，更优选约0.5% - 约15%。  
15 对于喷雾干燥的颗粒(即，“蓬松型”；密度低于约650g/L)，按每次洗涤载重量使用量约80g - 约100g计算，换算成中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂在产品中的浓度(重量)是约0.07% - 约35%，优选约0.07% - 约25%，更优选约0.35% - 约11%。

例如，在前载式水平轴欧式自动洗衣机中，洗涤水浴中使用约20 8 - 15升水，洗涤循环约10 - 约60分钟，洗涤水的温度约30°C - 约95°C，优选在洗涤水溶液中包括约3ppm - 约14000ppm，优选约3ppm - 约10000ppm，更优选约15ppm - 约4200ppm中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂。按每次洗涤载重量，使用量约45ml - 约270ml计算，换算成中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂在产品中的浓度(重量)，对于重垢液体洗衣洗涤剂来说，是约0.1% - 约50%，优选约0.1% - 约35%，更优选约0.5% - 约15%。按每次洗涤载重量，使用量约40g - 约210g计算，对于浓缩颗粒洗衣洗涤剂(密度高于约650g/L)，换算成中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂在产品中的浓度(重量)是约0.12% - 约53%，优选约0.12% - 约46%，更优选约0.6% - 约20%。  
25 对于喷雾干燥的颗粒(即，“蓬松型”；密度低于约650g/L)，按每次洗涤载重量使用量约140g - 约400g计算，换算成中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂在产品中的浓度(重量)是约0.03% - 约34

%，优选约 0.03% - 约 24%，更优选约 0.15% - 约 10%。

例如，在顶载式立轴日式自动洗衣机中，在洗涤水浴中使用约 26 - 52 升水，洗涤循环约 8 - 约 15 分钟，洗涤水的温度约 5°C - 约 25°C，优选在洗涤水溶液中包括约 0.67ppm - 约 270ppm，优选约 5 0.67ppm - 约 236ppm，更优选约 3.4ppm - 约 100ppm 中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂。按每次洗涤载重量，使用量约 20ml - 约 30ml 计算，换算成中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂在产品中的浓度（重量），对于重垢液体洗衣洗涤剂来说，是约 0.1% - 约 40%，优选约 0.1% - 约 35%，更优选约 0.5% - 约 15%。按每次洗涤载重量，使 10 用量约 18g - 约 35g 计算，对于浓缩颗粒洗衣洗涤剂（密度高于约 650g/L）来说，换算成中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂在产品中的浓度（重量）是约 0.1% - 约 50%，优选约 0.1% - 约 35%，更优选约 0.5% - 约 15%。对于喷雾干燥的颗粒（即，“蓬松型”；密度 15 低于约 650g/L）来说，按每次洗涤载重量使用量约 30g - 约 40g 计算，换算成中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂在产品中的浓度（重量）是约 0.06% - 约 44%，优选约 0.06% - 约 30%，更优选约 0.3% - 约 13%。

由前面的介绍可以看出，机器洗涤中使用的中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂的用量可以变化，这取决于使用者的习惯和经验、洗衣机的类型等。但是，在本文中，中链文化伯烷基硫酸盐表面活性剂的一种前未意识到的优点是它们在性能方面能够提供对一定范围污垢和污渍至少直接的改善作用，甚至当在成品组合物中相对于其它的表面活性剂（一般阴离子或阴离子/非离子混合物），其使用量相对低时亦如此。  
20

优选洗涤方法中使用分配装置。分配装置中装有洗涤剂产物，用于在洗涤周期开始之前直接在洗衣机转筒中加入该产物。它的体积容量应能够使其含有通常用于洗涤方法中的足够的洗涤剂产物。

一旦洗衣机装有衣物后，将装有洗涤剂产物的分配装置放入转筒中。在洗衣机的洗涤周期开始后，在转筒中加入水，转筒同期性地旋转。分配装置的设计要使得其装有干洗涤剂产物，而后在洗涤周期中受随转筒旋转的搅拌作用影响并且也能与洗涤水接触而释放这些产物。  
30

为使在洗涤过程中能够释放洗涤剂产物，装置应具有许多产物可通过的开口。另外，装置应由能渗透液体但不可渗透固体产物的材料制造，从而允许释放溶解的产物。洗涤剂产物优选在洗涤周期开始时迅速释放，从而在该洗涤周期阶段，在洗衣机转筒中提供暂时局部的5 产物高浓度。

优选的分配装置可重复使用，设计要使得容器在干状态和在洗涤周期中均保持整体性。用于本发明的组合物特别优选的分配装置在下面的专利中介绍过：GB-B-2157717、GB-B-2157718、EP-A-0201376、EP-A-0288345 和 EP-A-0288346。由 J. Bland 在 Manufacturing 10 Chemist 1989 年 11 月，第 41-46 页发表的文章，也描述了特别优选的用于颗粒洗衣产物的分配装置，它通常称为“granulette”类型。另一优选的用于本发明组合物的分配装置在 PCT 专利申请 WO94/11562 中公开过。

特别优选的分配装置在 EP0343069 和 0343070 中公开过。后一15 申请公开了一种带有支撑环延伸的袋状柔性外壳，而所述环围成一个小孔，以适合往袋中装入用于洗涤过程的一个洗涤周期所用足够产品。一部分洗涤介质通过孔流入袋中，溶解产物，溶液随后通过孔向外流入洗涤介质中。支撑环装有防护罩以避免湿的、未溶解的产物流失，该罩通常包括以辐轮构形由中心凸部径向延伸的壁，或带有螺旋 20 形壁的类似结构。

此外，分配装置可以是柔韧的容器，例如袋或盒。袋可以是涂覆不渗水保护材料的纤维结构以保持内装物，例如在 EP0018678 中公开的那样。另外，如 EP0011500、0011501、0011502 和 0011968 中公开的那样，一种常用的透水消溶的封闭装置，是由不溶解于水的合成聚合材料例如聚乙烯或聚丙烯制成袋状，其边缘用水溶性粘合剂处理或密封。

#### 机器洗餐具方法

可以设想用机器洗涤或清洗污垢餐具，特别是污垢银器的任何适合方法。

30 优选的机器洗餐具方法包括用溶解或分散了本发明有效量机器洗餐具组合物的水溶液处理污垢物件，这些物件指陶器、玻璃器皿、杯形器皿、银器和刀具和其混合物件。有效量的机器洗餐具组合物意

思是在 3 - 10 升体积的洗涤溶液中溶解或分散 8g - 60g 产品，这是通常用于常规机器洗餐具方法中的典型产品用量和洗涤溶液体积。

### 组合物的包装

市售的漂白组合物可包装在任何合适的容器中，包括由纸、  
5 厚纸板、塑料材料和任何合适的层压板制成的结构。优选的包装  
方式在 EP 申请 94921505.7 中描述。

在以下实施例中，组合物中使用的各种组分的缩写具有以下定义：

LAS	: 直链 C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸钠
MBAS <sub>x</sub>	: 中链支化伯烷基（平均总碳 = x）硫酸盐
LMFAA	: C <sub>12</sub> - 14 烷基 N-甲基葡萄糖酰胺
APA	: C <sub>8</sub> - C <sub>10</sub> 酰胺基丙基二甲基胺
脂肪酸	: C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> 脂肪酸 (C <sub>12</sub> /14)
脂肪酸 (TPK)	: 拔顶的棕榈仁油脂肪酸
脂肪酸 (RPS)	: 菜子油脂肪酸
Borax	: 四硼酸钠十水合物
PAA	: 聚丙烯酸 (m <sub>w</sub> =4500)
PEG	: 聚乙二醇 (m <sub>w</sub> =4600)
MES	: 烷基甲酯磺酸盐
SAS	: 仲烷基硫酸盐
NaPS	: 石蜡磺酸钠
C <sub>45</sub> AS	: C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> 直链烷基硫酸钠
C <sub>x</sub> ,E <sub>z</sub> S	: 与 Z 摩尔环氧乙烷缩合的 C <sub>1x</sub> -C <sub>1y</sub> 烷基硫酸钠
C <sub>x</sub> ,E <sub>z</sub>	: 与平均 Z 摩尔环氧乙烷缩合的 C <sub>1x</sub> -C <sub>1y</sub> 支链伯醇
QAS	: R <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH), R <sub>2</sub> = C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>
TFAA	: C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> 烷基 N-甲基葡萄糖酰胺
STPP	: 无水三聚磷酸钠
Zeolite A	: 式 Na <sub>12</sub> (AlO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> . 27H <sub>2</sub> O 的水合硅铝酸钠，主要 颗粒尺寸为 0.1-10 微米
NaSKS-6	: 式 δ-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 的结晶层状硅酸盐
碳酸盐	: 粒度为 200-900 微米无水碳酸钠

碳酸氢盐	: 粒度分布在 400-1200 微米的无水碳酸氢钠
硅酸盐	: 无定形硅酸钠 ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比率 = 2.0)
硫酸钠	: 无水硫酸钠
MA/AA	: 1:4 马来酸/丙烯酸共聚物, 平均分子量约 70000
CMC	: 羧甲基纤维素钠
蛋白酶	: 由 Novo Industries A/S 以商品名 Savinase 出售的蛋白酶, 活性 4KNPU/g
纤维素酶	: 由 Novo Industries A/S 以商品名 Carezyme 出售的纤维素酶, 活性 1000CEVU/g
Carezyme	: 由 Novo Industries A/S 以商品名 Termamyl 60T 出售的淀粉酶, 活性 60KNU/g
淀粉酶	: 由 Novo Industries A/S 以商品名 Lipolase 出售的脂酶, 活性 100KLU/g
PB <sub>4</sub>	: 通式 $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的过硼酸钠四水合物
PB <sub>1</sub>	: 式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过硼酸钠漂白剂
过碳酸盐	: 式 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的过碳酸钠
NaDCC	: 二氯异氰脲酸钠
NOBS	: 壬酰氧基苯磺酸盐, 钠盐形式
TAED	: 四乙酰乙二胺
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
光活化剂	: 用漂白糊精可溶解的聚合物包封的磺化锌酞菁
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
HEDP	: 1,1 羟基乙烷-二膦酸
SRP1	: 氧亚乙基氨基和邻苯二甲酰基骨架的磺基苯甲酰基封端酯
硅氧烷抑泡剂:	聚二甲基硅氧烷控泡剂与作为分散剂的聚硅氧烷-氧化烯共聚物, 所述控泡剂与所述分散剂的重量比为 10:1-100:1
DTPA	: 二亚乙基三胺五乙酸

在如下实施例中，所有含量以组合物重量计的%表示。以下实施例用于说明本发明，而不是限制或另外定义本发明的范围。除非另有说明，本文使用的所有份数、百分数和比例均以重量百分表示。

### 实施例 1

5 根据本发明制备以下洗衣洗涤剂组合物 A - D:

	A	B	C	D
MBAS (平均总碳数 = 16.5)	22	16.5	11	5.5
任意组合 C45 AS C45E1S LAS C16 SAS C14-17 NaPS C14-18 MES	0	5.5	11 --	16.5
C23E6.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Zeolite A	27.8	27.8	27.8	27.8
PAA	2.3	2.3	2.3	2.3
碳酸盐	27.3	27.3	27.3	27.3
15 硅酸盐	0.6	0.6	0.6	0.6
过硼酸盐	1.0	1.0	1.0	1.0
蛋白酶	0.3	0.3	0.3	0.3
Carezyme	0.3	0.3	0.3	0.3
SRP	0.4	0.4	0.4	0.4
增白剂	0.2	0.2	0.2	0.2
PEG	1.6	1.6	1.6	1.6
硫酸盐	5.5	5.5	5.5	5.5
20 硅氧烷抑泡剂	0.42	0.42	0.42	0.42
水和次要组分	--- 余量 ---			
密度 (g/L)	663	663	663	663

### 实施例 2

根据本发明制备以下洗衣洗涤剂组合物 E - F:

	E	F	G	H	I
MBAS (平均总碳数 = 16.5)	14.8	16.4	12.3	8.2	4.1
任意组合: C45 AS C45E1S LAS C16 SAS C14-17 NaPS C14-18 MES	0	0	4.1	8.2	12.3
TFAA	1.6	0	0	0	0
C24E3	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
Zeolite A	15	15	15	15	15

5

10

20

25

30

NaSKS-6	11	11	11	11	11
柠檬酸盐	3	3	3	3	3
M.A.AA	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
HEDP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
碳酸盐	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
过碳酸盐	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7
TAED	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
蛋白酶	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
酯酶	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Carezyme	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
淀粉酶	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
SRP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
增白剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸盐	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
硅氧烷抑泡剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
水和次要组分	—余量—				
密度 (g/L)	850	850		850	850

15

实施例 3

根据本发明制备以下洗衣洗涤剂组合物 J-O:

	J	K	L	M	N	O
MBAS (平均总碳数 = 16.5)	32	32	24	16	16	8
任意组合: C45 AS C45E1S LAS C16 SAS C14-17 NaPS C14-18 MES	0	0	8	16	16	24
C23E6.5	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
QAS	-	0.5	-	-	0.5	-
Zeolite A	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
聚羧酸盐	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
碳酸盐	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4
硅酸盐	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
过硼酸盐	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
NOBS	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
蛋白酶	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
SRP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

增白剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PEG	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸盐	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
硅氧烷抑泡剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水和次要组分				--- 余量 ---		
密度 (g/L)	810	810	810	810	810	810

实施例 4

根据本发明制备以下洗衣洗涤剂组合物 O - R:

10

	O	P	Q	R
MBAS (平均总碳数 = 16.5)	22	16.5	11	5.5
任意组合 C45 AS C45E1S LAS C16 SAS C14-17 NaPS C14-18 MES	0	5.5	11	16.5
C23E6.5	1.2	1.2	1.2	1.2
STPP	35.0	35.0	35.0	35.0
碳酸盐	19.0	19.0	19.0	19.0
Zeolite A	16.0	16.0	16.0	16.0
硅酸盐	2.0	2.0	2.0	2.0
CMC	0.3	0.3	0.3	0.3
蛋白酶	1.4	1.4	1.4	1.4
脂酶	0.12	0.12	0.12	0.12
SRP	0.3	0.3	0.3	0.3
增白剂	0.2	0.2	0.2	0.2
水和次要组分		--- 余量 ---		

15

20

25

实施例 5

支链硫酸化表面活性剂的钠盐是通过适当的支链化的醇与氯磺酸在乙醚中反应制备。产生的酸用化学计量甲醇中的甲醇钠中和，通过真空炉蒸发溶剂。由暴露于适当催化剂下经过分子重排的直链烯烃 ( $\alpha$  和 / 或内烯烃) 制备支链化的醇。该重排反应中没有加成碳，但起始链烯烃被异构化，以致其沿主烷基链含有一个或多个烷基支链。因烯烃部分经过该分子重排原封不动，然后  $-CH_2OH$  基团通过加氢甲

酰化反应被加上。以下 Sell Research 的实验醇样品被硫酸化。  
制备的支链醇的  $^{13}\text{C-NMR}$  结果

碳原子总数	16	17	18
每分子平均支链数	2.0	1.7	2.1
相对于羟基碳的平均支链位置			
% 在 C4 和更高	56%	55%	52%
% 在 C3	26%	21%	25%
% 在 C2	18%	24%	23%
支链的类型			
% 丙基和更高	31%	35%	30%
% 乙基	12%	10%	12%
% 甲基	57%	55%	58%

15

按如下所述制备洗衣原型配方的溶液。

20

	S	T	U	V	W	X
C45 AS	21.2	10.6	10.6	10.6	10.6	-
C23E6.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
C15 支链硫酸钠盐	-	-	-	-	10.6	21.2
C16 支链硫酸钠盐	-	10.6	-	-	-	-
C17 支链硫酸钠盐	5	-	10.6	-	-	-

25

30

C18 支链硫酸钠盐	5	-	-	-	-	-
Zeolite A	27	27	27	27	27	27
碳酸盐	5	5	5	5	5	5
硫酸盐	5	5	5	5	5	5
过硼酸盐	1	1	1	1	1	1
聚丙烯酸 (MW = 4500)	2	2	2	2	2	2
聚乙二醇 (MW = 4600)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
硅酸盐	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
水和次要组分	---- 余量 ----					

	Y	Z	A'
LAS	14.4	14.4	14.4
C45 AS	2.4	2.4	2.4
C45E1S	0.9	0.9	0.9
C23E6.5	1.5	1.5	1.5
C16 支链硫酸钠盐	7.3	-	-
C17 支链硫酸钠盐	-	7.3	3.6
C18 支链硫酸钠盐	-	-	3.6
Zeolite A	26	26	26
碳酸盐	19.3	19.3	19.3
硫酸盐	5	5	5
过硼酸盐	1	1	1
聚丙烯酸 (MW = 4500)	2	2	2
聚乙二醇 (MW = 4600)	0.9	0.9	0.9
硅酸盐	0.6	0.6	0.6
水	— 余量 —		

实施例 6

根据本发明制备以下高密度洗涤剂制剂：

5

	B'	C'	D'	E'
附聚物				
C45AS	11.0	4.0	0	14.0
MBAS	3.0	10.0	17.0	3.0
Zeolite A	15.0	15.0	15.0	10.0
碳酸盐	4.0	4.0	4.0	8.0
MA/AA	4.0	4.0	4.0	2.0
CMC	0.5	0.5	0.5	0.5
DTPMP	0.4	0.4	0.4	0.4
喷上				
C25E5	5.0	5.0	5.0	5.0
香料	0.5	0.5	0.5	0.5
干混				
C45AS	6.0	6.0	3.0	3.0
HEDP	0.5	0.5	0.5	0.3
SKS-6	13.0	13.0	13.0	6.0
柠檬酸盐	3.0	3.0	3.0	1.0
TAED	5.0	5.0	5.0	7.0
过碳酸盐	20.0	20.0	20.0	20.0
SRP 1	0.3	0.3	0.3	0.3
蛋白酶	1.4	1.4	1.4	1.4
脂肪酶	0.4	0.4	0.4	0.4
纤维素酶	0.6	0.6	0.6	0.6
淀粉酶	0.6	0.6	0.6	0.6
硅氧烷抑泡剂	5.0	5.0	5.0	5.0
增白剂1	0.2	0.2	0.2	0.2
增白剂2	0.2	0.2	0.2	-
平衡(水和次要组分)	100	100	100	100
密度(g/升)	850	850	850	850

实施例 7

根据本发明制备以下液体洗衣洗涤剂组合物 AA - DD:

		AA	BB	CC	DD
	MBAS (14.5-15.5 平均总碳数 )	6.5	11.5	16.5	21.5
5	任意组合 C25 AExs*Na ( $x = 1.8 - 2.5$ ) C25 AS ( 线性至高 2-烷基) C14-17 NaPS C12-16 SAS C18 1.4 二硫酸盐 C11.3 LAS C12-16 MES	15	10	5	0
10	LMFAA	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
	C23E9	0.6 - 2	0.6 - 2	0.6 - 2	0.6 - 2
	APA	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
	柠檬酸	3.0	3.0	3.0	3.0
	脂肪酸 (TPK 或 C12/14)	2.0	2.0	2.0	2.0
	乙醇	3.4	3.4	3.4	3.4
	丙二醇	6.4	6.4	6.4	6.4
15	单乙醇胺	1.0	1.0	1.0	1.0
	NaOH	3.0	3.0	3.0	3.0
	甲苯磺酸钠	2.3	2.3	2.3	2.3
	甲酸钠	0.1	0.1	0.1	0.1
	Borax	2 - 2.5	2 - 2.5	2 - 2.5	2 - 2.5
	蛋白酶	0.9	0.9	0.9	0.9
	脂酶	0.04 - 0.08	0.04 - 0.08	0.04 - 0.08	0.04 - 0.08
	淀粉酶	0.15	0.15	0.15	0.15
20	纤维素酶	0.05	0.05	0.05	0.05
	乙氧基化的 TEPA	1.2	1.2	1.2	1.2
	SRP 2	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2
	增白剂 3	0.15	0.15	0.15	0.15
	硅氧烷抑泡剂	0.12	0.12	0.12	0.12
	烘制的二氧化硅	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
	香料	0.3	0.3	0.3	0.3
25	颜料	0.0013	0.00123	0.0013	0.0013
	水/次要组分	余量	余量	余量	余量
	产品 pH (10% 在去离子中)	7.7	7.7	7.7	7.7

实施例 8

根据本发明制备以下液体洗衣洗涤剂组合物 EE - II:

	EE	FF	GG	HH	II
5 MBAS(14.5-15.5 平均总碳数)	2	6.25	10.5	14.75	19
任意组合 C25 AExS*Na ( $x = 1.8 - 2.5$ )	17	12.75	8.5	4.25	0
10 C25 AS(线性至高2-烷基) C14-17 NaPS C12-16 SAS C18 1,4 二硫酸盐 C11.3 LAS C12-16 MES					
LMFAA	3.5 - 5.5	3.5 - 5.5	3.5 - 5.5	3.5 - 5.5	3.5 - 5.5
C23E9	4 - 6	4 - 6	4 - 6	4 - 6	4 - 6
APA	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5
15 柠檬酸	1	1	1	1	1
脂肪酸 (TPK 或 C12/14)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
脂肪酸 (油菜籽)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
乙醇	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
丙二醇	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
单乙醇胺	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
NaOH	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
甲苯磺酸钠	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2
20 硼酸盐 (以离子形式)	2 - 2.5	2 - 2.5	2 - 2.5	2 - 2.5	2 - 2.5
CaCl2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
蛋白酶	0.48 - 0.6	0.48 - 0.6	0.48 - 0.6	0.48 - 0.6	0.48 - 0.6
脂酶	0.06 - 0.14	0.06 - 0.14	0.06 - 0.14	0.06 - 0.14	0.06 - 0.14
淀粉酶	0.06 - 0.14	0.06 - 0.14	0.06 - 0.14	0.06 - 0.14	0.06 - 0.14
纤维素酶	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
25 乙氨基化的TEPA	0.2 - 0.7	0.2 - 0.7	0.2 - 0.7	0.2 - 0.7	0.2 - 0.7
SRP 3	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2
增白剂 4	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
30 硅氧烷抑泡剂	0.2 - 0.25	0.2 - 0.25	0.2 - 0.25	0.2 - 0.25	0.2 - 0.25
Isofol 16	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2
烘制的二氧化硅	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
颜料	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
水/次要组分	余量	余量	余量	余量	余量
产品 pH(10% 在去离子水中)	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6

包含非水性载体介质的重垢液体洗涤剂组合物，特别是用于洗涤织物的那些，它们的制备按下文更详细描述的方式进行。以另外的方式来说，这些非水性的组合物可根据以下专利中公开的内容制备：

US4753570; US4767558; US 4772413; US 4889652; US 4892673;

5 GB-A-2158838; GB-A-2195125; GB-A-2195649; US4988462; US 5266233; EP-A-225654 (6/16/87); EP-A-510762 (10/28/92); EP-A-540089 (5/5/93); EP-A-540090 (5/5/93); US4615820; EP-A-565017 (10/13/93); EP-A-030096 (6/10/81)，本文引用作参考。

10 这种组合物可含有稳定悬浮于其中的各种颗粒洗涤组分（包括漂白剂，如上述的）。因此这种非水性组合物包含液相，任选（但优选）包含固相，所有这些在下文和引用的参考文献中被更详细地描述。烷氧基化二阴离子酯清洗剂以上述的一定量和方式掺入组合物中，以制备其它的洗衣洗涤剂组合物。

### 液相

15 液相一般占本发明洗涤剂组合物重量的约 35% - 99%。更优选液相占组合物重量的约 50% - 95%。最优选液相占本发明组合物重量的约 45% - 75%。本发明洗涤剂组合物的液相，主要含有相对高浓度的与某些类型的非水液体稀释剂混合的某些类型的阴离子表面活性剂。

#### 20 (A) 主要的阴离子表面活性剂

主要用作非水液相的主要组分的阴离子表面活性剂是选自烷基苯磺酸碱金属盐中的一种，其中烷基含有约 10 - 16 个碳原子，为直链或支链构型（见 US2220099 和 2477383，本文引用作参考）。特别优选的是线性直链烷基苯磺酸钠和钾（LAS），其中烷基中的平均碳原子数是约 11 - 14。特别优选 C<sub>11</sub> - C<sub>14</sub>LAS 钠。

30 烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂溶解在构成非水相的第二种主要组分的非水液体稀释剂中。为了形成适合的相稳定性和可接受的流变学所需的结构化液相，烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂一般含量为液相重量的约 30% - 65%。更优选烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂占本发明组合物非水液相重量的约 35% - 50%。以这些浓度使用该阴离子表面活性剂，相当于在总组合物中阴离子表面活性剂浓度为组合物重量的约 15% - 60%，更优选约 20% - 40%。

### (B) 非水液体稀释剂

为了形成洗涤剂组合物的液相，上述的烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂与含有两个主要组分的非水液体稀释剂混合。这两个组分是液体醇烷氧基化物和非水的低极性有机溶剂。

#### 5 I) 醇烷氧基化物

用于形成本发明组合物的液体稀释剂的一个主要组分是烷氧基化脂肪醇物质。这种物质本身也是非离子表面活性剂。这种物质具有通式：



10 其中  $R^1$  是  $C_8 - C_{16}$  烷基， $m$  是 2 - 4， $n$  是约 2 - 12。优选  $R^1$  是含有约 9 - 15 个碳原子，更优选约 10 - 14 个碳原子的烷基，可以是伯或仲烷基。还优选该烷氧基化脂肪醇是每分子含有约 2 - 12 个环氧乙烷，更优选约 3 - 10 个环氧乙烷的乙氧基化物质。

15 液体稀释剂的烷氧基化脂肪醇组分通常具有在约 3 - 17 范围的亲水-疏水平衡值 (HLB)。更优选该物质的 HLB 在约 6 - 15 范围，最优选在约 8 - 15 范围。

用作本发明组合物的非水液体稀释剂中一个主要组分的脂肪醇烷氧基化物的实例包括由 12 - 15 个碳原子的醇制备的那些，其含有约 7 摩尔环氧乙烷。这种物质在商业上由 Shell Chemical Company 20 以商品名 Neodol 25-7 和 Neodol 23-6.5 销售。其它适用的 Neodols 包括 Neodol 1-5，具有 5 摩尔环氧乙烷，烷基链上平均有 11 个碳原子的乙氧基化脂肪醇；Neodol 23-9，具有约 9 摩尔环氧乙烷的乙氧基化伯  $C_{12} - C_{13}$  醇和 Neodol 91-10，具有约 10 摩尔环氧乙烷的乙氧基化 25  $C_9 - C_{11}$  伯醇。这种类型的醇乙氧基化物还由 Shell Chemical Company 以商品名 Dobanol 销售。Dobanol 91-5 是具有平均 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。

适合的乙氧基化醇的其它实例包括 Tergitol 15-S-7 和 Tergitol 15-S-9，两者都是线性的仲醇乙氧基化物，它们在商业上 30 由 Union Carbide Corporation 销售。前者是  $C_{11} - C_{15}$  线性仲烷醇与 7 摩尔环氧乙烷的混合乙氧基化产物，后者是类似的产品，只不过是用 9 摩尔环氧乙烷处理的。

适用于本发明组合物的其它类型的醇乙氧基化物是高分子量的非离子类型，例如 Neodol 45-11，是高级脂肪醇的环氧乙烷类似缩合产物，该高级脂肪醇具有 14 - 15 个碳原子，每摩尔醇的环氧乙烷基团的数目是约 11。这种产品在商业上也由 Shell Chemical Company 销售。

该醇烷氧基化物组分主要用作本发明非水组合物的液体稀释剂中的一部分，其一般含量是液相组合物的约 1% - 60%。更优选，该醇烷氧基化物组分占液相的约 5% - 40%。最优选，使用的主要醇烷氧基化物组分占洗涤剂组合物液相的约 5% - 30%。醇烷氧基化物以 10 所述浓度用在液相中，相当于在总组合物中醇烷氧基化物浓度为组合物重量的约 1% - 60%，更优选约 2% - 40%，最优选约 5% - 25%（重量）。

### ii) 非水的低极性有机溶剂

构成本发明洗涤剂组合物的液相的一部分的液体稀释剂中的第二种主要组分，包括非水低极性有机溶剂。这里使用的术语“溶剂”意思是组合物液相的非表面活性的载体或稀释剂部分。本发明组合物中的一些主要和/或任选组分实际上是溶解于含“溶剂”的液相中，其它的组分将以颗粒物质的形式分散在含“溶剂”的液相中。因此，术语“溶剂”不意味着要求溶剂实际上能够溶解加入其中的所有洗涤剂组合物组分。

用作本发明溶剂的非水有机物质是那些低极性的液体。为了本发明目的，“低极性”液体是几乎不能（如果能，也很小）溶解用于本发明组合物中的一类优选颗粒物质（即，过氧漂白剂、过硼酸钠或过碳酸钠）的那些液体。因此，不应使用相对极性的溶剂例如乙醇。适用于本发明非水液体洗涤剂组合物中的低极性溶剂的适合类型包括非连位的 C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub> 亚烷基二醇、亚烷基二醇单低烷基醚、较低分子量聚乙二醇、较低分子量甲酯和酰胺等。

用于本发明组合物的优选类型的非水低极性溶剂包括非连位的 C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub> 支链或直链亚烷基二醇。这种类型的物质包括己二醇（4-甲基-2,4-戊二醇），1,6-己二醇，1,3-丁二醇和1,4-丁二醇。己二醇是最优选的。

用于本发明的另一类优选的非水低极性溶剂包括单-、二-、三-

或四-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>亚烷基二醇单-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>烷基醚。这种化合物的具体实例包括二乙二醇单丁醚、四乙二醇单丁醚、二丙二醇单乙醚和二丙二醇单丁醚。二乙二醇单丁醚和二丙二醇单丁醚是特别优选的。该类型的化合物在商业上按商品名 Dowanol、Carbitol 和 Cellosolve 销售。

5 用于本发明的另一类优选非水低极性溶剂包括较低分子量的聚乙二醇(PEGs)。这种物质是分子量至少约150的那些。分子量在约200-600范围的PEGs是最优选的。

另一类优选非极性、非水溶剂包括较低分子量的甲酯。这种物质是具有通式R<sup>1</sup>-C(O)-OCH<sub>3</sub>的那些，其中R<sup>1</sup>在1-约18范围。适合的较低分子量的甲酯的实例包括乙酸甲酯、丙酸甲酯、辛酸甲酯和十二烷酸甲酯。

当然，所使用的非水低极性有机溶剂应当与用于本发明液体洗涤剂组合物中的其它组分例如漂白剂和/或活化剂是相容的和非反应性的。这种溶剂组分一般使用量为液相的约1%-70%（重量）。更优选该非水低极性有机溶剂占组合物液相的约10%-60%（重量），最优选约20%-50%（重量）。在液相中以这种浓度使用该有机溶剂，相当于总组合物中的该溶剂浓度为组合物的约1%-50%（重量），更优选约5%-40%（重量），最优选约10%-30%（重量）。

### iii) 醇烷氧基化物与溶剂的比例

20 在液体稀释剂中醇烷氧基化物与有机溶剂的比例可用来改变最后制得的洗涤剂组合物的流变学性质。一般，醇烷氧基化物与有机溶剂的重量比在约50:1-1:50范围。更优选该比例在约3:1-1:3范围。

### iv) 液体稀释剂浓度

对于给定浓度烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂，本发明非水液相中的液体稀释剂总量可通过组合物的其它组分的类型和量以及所需的组合物的性质来确定。一般，液体稀释剂占本发明组合物的非水液相的约35%-70%。更优选，液体稀释剂将占非水液相的约50%-65%。这相当于在总组合物中，非水液体稀释剂的浓度是约15%-30%（重量），更优选约20%-50%（重量）。

### 固相

本发明非水洗涤剂组合物还主要包括约1%-65%（重量），更

优选约 5% - 50% (重量) 分散和悬浮在液相中的固相颗粒物质。一般这种颗粒物质的尺寸在约 0.1 - 1500 微米范围。更优选这种物质尺寸在约 5 - 200 微米范围。

本发明使用的颗粒物质可包括一种或多种类型的洗涤剂组合物 5 组分，它们是颗粒形式，基本上不溶于组合物的非水液相中。以下详细描述可使用的这种类型的颗粒物质。

#### 组合物的制备和应用

本发明的非水液体洗涤剂组合物可通过将主要的和任选的组分按任何方便的顺序结合，并例如通过搅拌，将所得结合组分加以混合 10 来制备，以形成本发明的相稳定的组合物。在制备这种组合物的典型方法中，主要的和某些优选的任选组分将按特定的顺序和在一定条件下相结合。

在这种典型制备方法的第一步骤中，将烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂和非水稀释剂的两种主要组分的混合物加热至约 30°C - 100 15 °C 形成其混合体。

在第二步工艺中，上述所形成的被加热的混合体在剪切搅拌下，在约 40°C - 100°C 温度下继续约 2 分钟至 20 小时。任选在此时对该混合体使用真空。经第二工艺步骤阴离子表面活性剂完全溶解在非水液相中。

20 在第三步工艺中，物质的该液相混合物被冷却至约 0°C - 35°C。该冷却步骤起形成结构化的含表面活性剂的液态基质的作用，本发明洗涤剂组合物的颗粒物质可被加入和分散在该液态基质中。

在第四步工艺中，通过将颗粒物质与保持剪切搅拌条件下的液态基质混合而加入颗粒物质。当加入不止一种类型的颗粒物质时，发现 25 某些加入顺序是优选的。例如，在保持剪切搅拌的同时，可以加入粒度在约 0.2 - 1000 微米范围的固体颗粒形式的基本上所有的任选表面活性剂。加完任选的表面活性剂颗粒之后，可加入基本上所有的有机助洗剂颗粒，例如柠檬酸盐和/或脂肪酸，和/或碱性源，例如碳酸钠，同时继续使组合物组分的处于剪切搅拌下混合。然后，其它固体 30 形式的任选组分可在此时加入组合物中。继续搅拌该混合物，如果需要，此时可增加搅拌以形成不溶固体相颗粒在液相中的均匀分散体。

上述固体颗粒某些或所有加入该搅拌的混合物中之后，漂白剂颗

粒可加入该组合物中，同时该混合物还保持在剪切搅拌下。最后加入漂白剂物质，或漂白剂物质在所有的或大多数其它组分加完之后加入，特别是在碱性源颗粒之后加入，可获得漂白剂所需的稳定性益处。如果掺入酶粒，它们优选被加入到最后的非水液态基质中。

5 作为工艺的最后步骤，在加完所有的颗粒物质之后，将混合物继续搅拌足够的时间，以形成具有所需粘度和相稳定性特征的组合物。一般，搅拌约 1 - 30 分钟。

若对上述组合物制备方法加以改变，可将一种或多种固体组分与少部分一种或多种液体组分预混合，作为颗粒浆液加入搅拌的混合物中。因此，少量醇烷氧基化物和/或非水的低极性溶剂，与有机助洗剂颗粒物质和/或无机碱性源颗粒和/或漂白活化剂颗粒的预混合物可单独形成，并作为浆液加入搅拌的组合物组分的混合物中。应当在加入漂白剂和/或酶颗粒之前加入这种浆液预混合物，漂白剂和酶颗粒本身也可以是类似方式形成的预混合物浆液的一部分。

15 如上所述制备的本发明组合物可用于形成洗涤和漂白织物的水基洗涤溶液。通常，将有效量的这种组合物加入水中，优选在常规洗涤织物的自动洗衣机中，以形成这种水基洗涤/漂白溶液。优选在搅拌下，所形成的水基洗涤/漂白溶液与要洗涤和漂白的织物接触。

加入水中形成水基的洗涤/漂白溶液的本发明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 的组合物的用量。更优选，在水基洗涤/漂白溶液中提供约 800 - 3000 ppm 的本发明洗涤剂组合物。

#### 实施例 9

制备如下的含漂白剂的非水液体洗衣洗涤剂。

25

<u>组分</u>	<u>重量 %</u>	<u>范围（% 重量）</u>
<u>液相</u>		
MBAS <sub>16.5</sub>	25.3	18-35
C <sub>12-14</sub> E05 醇乙氧基化物	13.6	10-20
己二醇	27.3	20-30
香料	0.4	0-1.0
<u>固体</u>		

蛋白酶	0.4	0-1.0
柠檬酸 Na <sub>3</sub> , 无水	4.3	3-6
过硼酸钠 (PB-1)	3.4	2-7
壬酰基氧基苯磺酸钠 (NOBS)	8.0	2-12
碳酸钠	13.9	5-20
二乙基三胺五乙酸 (DTPA)	0.9	0-1.5
增白剂	0.4	0-0.6
抑泡剂	0.1	0-0.3
次要组分	余量	-

### 实施例 10

制备含漂白剂的非水液体洗衣洗涤剂的非限制实例，其具有表 1 中所列组分。

5

表 1

<u>组分</u>	<u>重量 %</u>	<u>范围 (% 重量)</u>
<u>液相</u>		
C <sub>12</sub> 直链烷基苯磺酸钠 (LAS)	25.3	18-35
MBA S <sub>16.5</sub>	2.0	1-20
C <sub>12-14</sub> E05 醇乙氧基化物	13.6	10-20
己二醇	27.3	20-30
香料	0.4	0-1.0
<u>固体</u>		
蛋白酶	0.4	0-1.0
柠檬酸 Na <sub>3</sub> , 无水	4.3	3-6
过硼酸钠	3.4	2-7
壬酰基氧基苯磺酸钠 (NOBS)	8.0	2-12
碳酸钠	13.9	5-20
二乙基三胺五乙酸 (DTPA)	0.9	0-1.5
增白剂	0.4	0-0.6
抑泡剂	0.1	0-0.3
次要组分	余量	-

得到的组合物是稳定的无水重垢液体洗衣洗涤剂，当其用于正常

的洗涤织物操作中时，提供了优良的去污渍和污垢性能。

以下实例进一步说明本发明的关于手洗餐具液体。

5

<u>组分</u>	<u>实施例 11</u>	
	% (重量)	范围 (% 重量)
MBAS <sub>16.5</sub>	2.0	0.15-25
C <sub>12-13</sub> 烷基硫酸铵	7.0	2-35
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> 乙氧基(1)硫酸盐	20.5	5-35
椰子氧化铵	2.6	2-5
甜菜碱/Tetronic 704 <sup>®**</sup>	0.87-0.10	0-2 (混合物)
醇乙氧基化物 C <sub>9-11</sub> E <sub>9</sub>	5.0	2-10
二甲苯磺酸铵	4.0	1-6
乙醇	4.0	0-7
柠檬酸铵	0.06	0-1.0
氯化镁	3.3	0-4.0
氯化钙	2.5	0-4.0
硫酸铵	0.08	0-4.0
过氧化氢	200ppm	10-300ppm
香料	0.18	0-0.5
Maxatase <sup>®</sup> 蛋白酶	0.50	0-1.0
水和次要组分	……余量	……

\*\*椰子烷基甜菜碱

以下实施例进一步说明本发明的关于含颗粒磷酸盐的自动洗餐具洗涤剂。

#### 实施例 12

活性物质的 % (重量)

<u>组分</u>	A	B
STPP (无水)	31	26
MBAS <sub>16.5</sub>	1	1
碳酸钠	22	32

---

硅酸盐 ( % SiO <sub>2</sub> )	9	7
表面活性剂 (非离子)	3	1.5
NaDCC 漂白剂 <sup>2</sup>	2	-
过硼酸钠	-	5
TAED	-	1.5
Savinase (Au/g)	-	0.04
Termamyl (Amu/g)		425
硫酸盐	25	25
香料/次要组分	至 100 %	至 100 %
<sup>1</sup> 三聚磷酸钠		
<sup>2</sup> 二氯氰脲酸钠		

5

10