

公告本

314551

申請日期	84. 8. 14.
案 號	84108457
類 別	C11D/02, 3/65, 3/16

11

A4
C4

Int. Cl⁶

314551

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含油醯基肌胺酸鹽具改良溶解度之高活性清潔劑組合物
	英 文	HIGH ACTIVE DETERGENT COMPOSITION CONTAINING OLEOYL SARCOSINATES FOR IMPROVED SOLUBILITY
二、發明 人	姓 名	1. 史威夫特，雷諾德·亞倫二世 2. 威爾曼，肯尼斯·威廉 3. 亞當，提歐杜瑞·詹姆士二世
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國俄亥俄州辛辛那提市唐康門斯路121號 2. 美國俄亥俄州費爾菲德市威廉斯伯格路5603號 3. 美國俄亥俄州辛辛那提市查利特路4806號
	姓 名 (名稱)	美商寶齡公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州辛辛那提市寶齡廣場1號
	代 表 人 姓 名	傑可巴斯·西·雷瑟

裝

訂

線

314551

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美 1994.6.1. 08/252294

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明範疇

本發明大體係有關於水性洗衣溶液中具改良溶解度之清潔劑組合物。尤其，本發明係有關含至少10重量%界面活性劑系統之清潔劑組合物，該系統含一或多種選自烷基硫酸鹽，烷基乙氧基硫酸鹽，二級烷基硫酸鹽及其混合物之界面活性劑，以及有效量于水性洗衣溶液中供改善清洗功效及溶解度或黏聚物溶解力之油鹽基肌胺酸鹽。

傳統清潔劑組合物典型上包含各種界面活性劑的混合物，俾去除物面上各種污垢及顏料。例如，各種陰離子性界面活性劑，特別是烷基苯磺酸鹽，即用來去除粒狀污垢，而各種非離子性界面活性劑，譬如烷基乙氧化物與烷基酚乙氧化物，即適用於去除脂質污垢。

雖然先前技藝充斥報導對熟諳清潔劑配方人士而言之各種界面活性劑，但大部分可得界面活性劑係不適合供例行使用于低單位成本品目(譬如家用洗衣組合物)之特製化學品。事實仍舊在於，許多家用洗衣清潔劑依舊包含一或多種傳統烷基苯磺酸鹽或一級之烷基硫酸鹽界面活性劑。

包括一級和二級烷基硫酸鹽之烷基硫酸鹽界面活性劑的限制溶解度于現代粒狀洗衣清潔劑中特別普遍，其一般用于低溫(例如5°C至30°C)清洗溶液中，並且對低使用量而言係調配成"濃縮"或"緊密"形式。對消費者而言，較小的包裝尺寸伴隨緊密式清潔劑產品致使容易貯存及處理。對製造商而言，可降低單位貯存成本，裝運成本，及包裝成本。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

製造可接受之緊密或濃縮粒狀清潔劑具有其困難性。典型之緊密清潔劑配方中，大體上會剔除所謂的"惰性"成分，如硫酸鈉。然而，此等成分確實扮演增進傳統清潔劑溶解度的角色。結果使得緊密式清潔劑常常遭遇溶解度的問題，特別是在低溫洗衣溶液中。再者，傳統緊密式或低密度清潔劑粒狀物通常是以噴霧乾燥法製備，其產生十分易於溶解于水性清洗溶液中之多孔性清潔劑粒子。相對地，緊密式清潔劑一般由多孔性較低、不易溶之高密度清潔劑粒子所組成。因此，由於緊密形式之清潔劑典型上包含含有多量清潔性成分之粒子或顆粒物，甚少或幾無任何空間容納溶解試劑，以及因為此等粒子企圖製成具高體密度，因此實際結果可能是有關使用上溶解度的實質問題。

為此，仍舊存在具有改良溶解度，特別于低溫清洗溶液中之清潔劑組合物之需求。此一需求特別普遍存在于現今被消費者使用之緊密或高密度清潔劑業界中。亦存在于高水硬度條件下也具有改良溶解度之清潔劑組合物的需求。

背景技藝

油鹽基肌胺酸鹽說明于下列專利及公開案中；美國專利2,542,385號；美國專利3,402,990號；美國專利3,639,568號；美國專利4,772,424號；美國專利5,186,855號；歐洲專利公開案505,129號；英國專利公開案1,211,545號；日本專利公開案59/232194號；日本專利公開案62/295997號；日本專利公開案02/180811號；及化學摘要Service摘要編號61:3244q, 70:58865x, 及83:181020p。

五、發明說明(3)

本發明概要

本發明符合上文所指需求，即提供于水性清洗溶液中以及高水硬度條件(導致改良之清洗功效)下表現界面活性劑之改良溶解度或溶解力之清潔劑組合物。該清潔劑組合物包含高含量(至少10重量%)的界面活性劑系統，含一或多種界面活性劑，選自烷基硫酸鹽，烷基乙氧基硫酸鹽，二級烷基硫酸鹽及其混合物，並結合有效量之油鹽基肌胺酸鹽。該界面活性劑系統中，陰離子性界面活性劑的溶解度獲得意外地改善。

本文所用"改良溶解度"乙詞意指，洗衣溶液中清潔劑黏聚物或粒狀物之溶解力增加特定量，例如5%。黏聚物或粒狀物溶解力的增加程度可以該清潔劑組合物之陰離子性界面活性劑的溶解量作決定，當以本發明方式使用時，相同試驗條件下(即水溫及pH，攪拌速度及時間，粒子尺寸，水硬度等等)，與本身相同之陰離子性界面活性劑之溶解度比較下，于洗衣溶液中增進至少5%。本文所用"黏聚物"乙詞係指藉黏聚粒子所形成之顆粒，其一般比經形成黏聚物之粒子尺寸要小。除非另有所指，本文所用所有百分比，比率及比例均以重量計。本文所引包括專利及期刊之所有文件均併入本文以茲參考。

根據本發明之某一層面，係提供一種清潔劑組合物。詳言之，該清潔劑組合物包含至少10重量%的清潔性界面活性劑系統，含至少一自種界面活性劑，選自烷基硫酸鹽，烷基乙氧基硫酸鹽，二級烷基硫酸鹽及其混合物。本組合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

物亦含有一有效量之油鹽基肌胺酸鹽，以增加清潔劑組合物之整體溶解度與清洗功效。

另一具體實施例係有關高密度清潔劑組合物，含至少10重量%的清潔性界面活性劑系統，包括至少一種界面活性劑，選自烷基硫酸鹽，烷基乙氧基硫酸鹽，二級烷基硫酸鹽及其混合物，以及至少約0.5%的油鹽基肌胺酸鹽。該組合物具有至少600克/升的密度，使其適合商業化作為一緊密清潔劑。

本發明之某一具體實施例中，該清潔劑組合物進一步包含至少約1重量%的清潔助洗劑。該清潔助洗劑較佳選自碳酸鈉，沸石及其混合物。本發明之清潔劑組合物視情況亦含添加劑成分，選自漂白劑，漂白活化劑，起泡抑制劑，酶安定劑，聚合性分散劑，染料轉移抑制劑及污垢釋出劑。

另一具體實施例中，本發明之清潔劑組合物包括約0.1重量%至約45重量%之其它界面活性劑，譬如烷基苯磺酸鹽，烷基酯磺酸鹽；以及約0.1重量%至約45重量%之非離子性界面活性劑，選自烷基乙氧化物，烷基酚烷氧化物，烷基聚葡糖苷，及其混合物。

本發明之又一具體實施例中，本文所述清潔劑組合物係呈洗衣皂棒形式。本發明之另一層面係有關清洗遭污染織物之方法，包括令遭污染織物與含有效量根據本發明之清潔劑組合物的水性介質接觸的步驟。

據此，本發明目的為提供一高活性清潔劑組合物，其特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

別是在低溫清洗溶液中，以及特別當該清潔劑組合物被調配成現今為消費者所使用之緊密或高密度清潔劑時，具有改良溶解度。本組合物對經染色織物亦提供顏色保護作用，以及對手洗操作亦提供優良的皮膚溫和性。本發明之此等及其它目的，特徵與伴隨優點對熟諳本技藝人士而言，將經由閱讀下列較佳具體實施例之詳細說明及附屬申請專利範圍變地更加明顯。

本發明之詳細說明

本發明係有關高活性，具改良溶解度及清洗功效之清潔劑組合物。環繞世界各地之眾多消費者係於對其等特殊地理位置下獨異之傳統洗衣機中清洗遭污染衣物。典型上，此等傳統洗衣機係于以相當低溫(例如 5°C 至 30°C 範圍中)，及高硬度濃度(例如7粒度/加侖(富含Ca及Mg離子)供應的水流中清洗弄髒衣物。大部分當代消費者亦使用緊密或縮合洗衣清潔劑，以達成其洗衣需求。上述條件下，水性洗衣溶液中通用清潔劑的溶解度已經構成一項問題。當清潔劑組合物具有高含量陰離子性界面活性劑，如烷基硫酸鹽，烷基乙氧基硫酸鹽和/或二級烷基硫酸鹽(其特別不易溶於水性洗衣溶液中，尤其是保持在冷溫下)時，此一問題則被特別加重。

項發現高活性(即高於10%的陰離子性界面活性劑)清潔劑組合物之溶解度及清洗效能可藉將一有效量之油鹽基肌胺酸鹽併入該組合物中而增加。為達此目的，本發明之較佳清潔劑組合物包含以重量計，至少約10%，較佳為約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

10%至約55%，而最佳為約15%至約45%的界面活性劑系統，選自烷基硫酸鹽，烷基乙氧基硫酸鹽，二級烷基硫酸鹽及其混合物。本組合物亦含有效量之油鹽基肌胺酸鹽，以改善該組合物之溶解度及清洗效能。

本文之清潔劑組合物較佳為經調配及加工俾達成至少600克/升的密度，以達製得一"緊密"清潔劑產品的目的。再者，對清潔劑組合物而言，與噴霧乾燥顆粒相反，較佳係呈"黏聚物"形式。

該清潔劑組合物所達成之"改良溶解度"係有關界面活性劑系統中所含界面活性劑的增進溶解度。該改良代表清洗溶液中，陰離子性界面活性劑之溶解度超過相同界面活性劑之溶解度至少5%，倘若此相同界面活性劑為單獨溶解或不被包含于本文所界定之清潔劑組合物中。溶解度之改進尤佳為約10%至約50%。凡熟悉本技藝人士均將理解，陰離子性界面活性劑溶解度之任何比較應在相同洗衣條件，例如水溫、硬度及pH、攪拌速度及時間，以及粒子尺寸下完成之。

熟諳本技藝人士亦應體認有多種方式可決定清洗溶液中界面活性劑系統之含量。例如，所謂地"cat SO₃"滴定技術中，含該清潔劑組合物之水性洗衣溶液的樣品可在一分鐘後取出，並使用0.45微米之耐龍濾紙予以過濾，其後可使用一陽離子性滴定劑，于陰離子性染料存在下，滴定該過濾溶液，此滴定劑乃商業上購自例如Sigma化學公司，商品名為Hyamine。由上述，可決定溶于該清洗溶液中陰離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

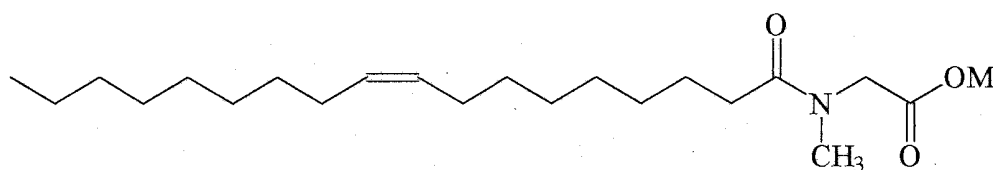
訂

五、發明說明(7)

子性界面活性劑的含量。

油鹽基肌胺酸鹽

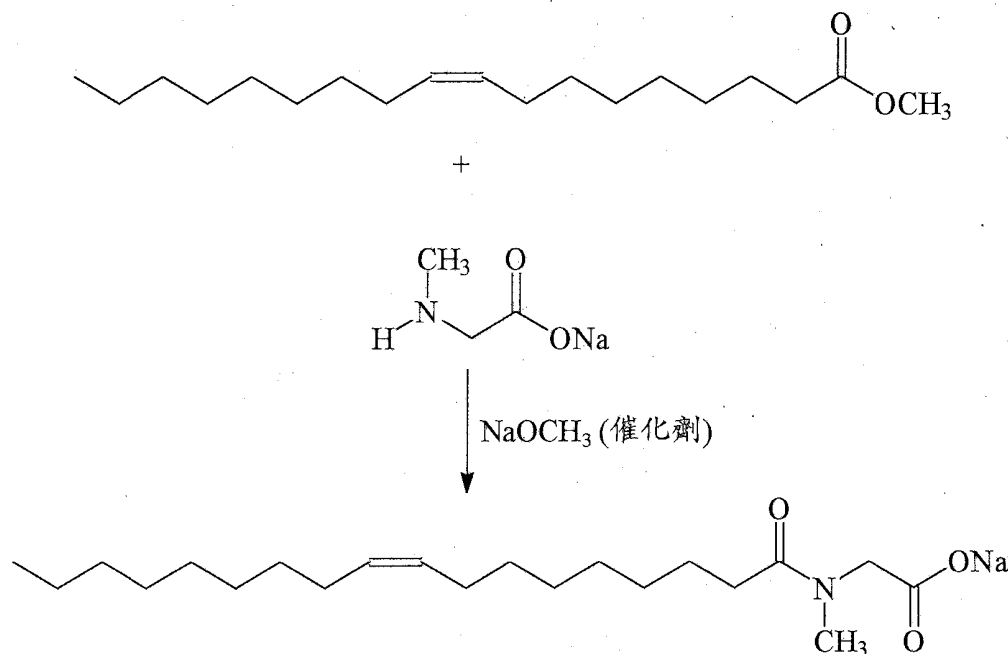
本發明組合物含油鹽基肌胺酸鹽，呈酸和/或鹽形式，依組合物之需要及本文所指用途作選擇，具有如下化學式：



其中M是氫或陽離子基團。較佳的M是氫及鹼金屬鹽，特別是鈉和鉀。油鹽基肌胺酸鹽為商業可得者，如W. R. Grace & Co.所供應的Hamposyl。根據本發明，油鹽基肌胺酸鹽係以有效量存在，其一般佔本清潔劑組合物重量之約0.5%至約80%，較佳為約1%至約40%，而最佳為約2%至約30%。

除了商業上可得油鹽基肌胺酸鹽外，本文適用之油鹽基肌胺酸鹽較佳亦可由油酸酯(較佳是甲基酯)及肌胺酸鹽(較佳是鈉鹽)在無水反應條件下反應製得，反應存在鹼性等於或大於醇鹽催化劑(較佳是甲醇鈉)之鹼性催化劑。例如，此反應可以如下流程圖作說明：

五、發明說明(8)



此鹽可視需要被中和以形成呈酸形式的油鹽基肌胺酸鹽。

製備油鹽基肌胺酸鹽的較佳方法是在約80°C至約200°C，特別是在約120°C至約200°C溫度間進行。反應較佳是在無溶劑下進行，但也可用沸點至少為100°C且在反應條件下為安定(甘油即為無法接受者)的醇溶劑。此反應以約85%的產率進行，甲基酯反應物相對肌胺酸鹽反應物相對鹼性催化劑的莫耳比約為1:1:0.05-0.2。

衍生自高油酸含量的天然油(油酸含量較佳為至少約60%，更佳為至少約75%，最佳為至少約90%)的甲基酯混合物作起始物質為特佳。實例包括高油酸葵花油及菜子/canola油。此外，衍生自棕櫚仁油或牛脂的高油酸甲基酯也可以接受。要了解到，此等油類一般都含某種程度的

五、發明說明(9)

雜質，包括某些脂肪酸雜質，這些脂肪酸雜質可經由該合成方法轉化成肌胺酸鹽化合物。例如，商品 canola/菜子油可含有多半係油酸及脂肪酸雜質的混合物，如棕櫚酸，硬脂酸，亞油酸，亞麻酸及/或二十碳烯酸，有些此類酸或所有此類酸會藉此反應轉化成肌胺酸鹽。為達調配目的，在製備用於本發明組合物的油鹽基肌胺酸鹽前，有些雜質或全部雜質可從起始用油中除去。

最後，殘留於反應混合物中的肌胺酸鹽可藉添加馬來酸酐或醋酸酐至混合物中轉化成鹽胺，於是將肌胺酸鹽含量及任何可能含氮雜質形成的可能性降到最低。

油鹽基肌胺酸鹽之合成可如下進行以製備油鹽基肌胺酸鹽。

肌胺酸鈉鹽之油鹽基鹽胺之合成-於2公升之3頸圓底燒瓶中安裝溫度計、配有冷凝器的迪安-斯達克(Dean-Stark)阱、機械攪拌器、及輸氣接管，經由此輸氣接管將氮氣通過反應混合物。反應器內載入肌胺酸鹽(43.3克，0.476莫耳)，25%的甲醇鈉於甲醇(97.7克，0.452莫耳)內之溶液，及甲醇(400毫升)。回流反應15分鐘以中和肌胺酸鹽，然後添加衍生自Cargill一般高油鹽葵花油之甲基酯(148.25克，0.5莫耳)。以迪安-斯達克阱去除甲醇後，將反應混合物加熱至170°C 1小時以除去所有水分。加25%甲醇內的甲醇鈉(15.4克，0.0714莫耳)以啓始反應。反應保持於170°C下2.5小時，期間甲醇收集於迪安-斯達克阱中。將反應物稍作冷卻，然後添加甲醇(200克)。

五、發明說明(10)

於此甲醇溶液中添加馬來酸酐(9.43克, 0.095莫耳), 並將此反應於60°C下攪拌0.5小時。爾後大部分甲醇皆經迴轉蒸發作用而去除, 添加丙酮(2公升)以沉澱出產物。利用吸濾作用收集產物, 並讓產物風乾而得灰白色固體。以氣相色層分析行反應混合物之分析顯示大部分產物為油鹽基肌胺酸鹽, 少部分為下列雜質: 肌胺酸鹽, 油酸, 及衍生自棕櫚酸、硬脂酸、及亞油酸的肌胺酸鹽。

界面活性劑系統

適用於該界面活性劑系統之較佳界面活性劑的非限制性實例包括傳統初級的、支鏈的及無規則的C₁₀-C₂₀烷基硫酸鹽("AS"), C₁₀-C₁₈的二級(2, 3)烷基硫酸鹽, 其化學式為CH₃(CH₂)_x(CHOSO₃⁻M⁺)CH₃及CH₃(CH₂)_y(CHOSO₃⁻M⁺)CH₂CH₃, 其中x及(y+1)為至少約7的整數, 較佳是至少約9, 而M為水溶性陽離子, 特別是鈉, 不飽和的硫酸鹽, 如油鹽基硫酸鹽, 及C₁₀-C₁₈烷基烷氧基硫酸鹽("AE_xS", 特別是x達約7 EO的乙氧基硫酸鹽)。

其它視情況適用於本發明組合物中之界面活性劑包括C₁₁-C₁₈烷基苯磺酸鹽("LAS")及C₁₀-C₁₈烷基烷氧基羧酸鹽(特別是EO為1-5的乙氧基羧酸鹽), C₁₀-C₁₈甘油醚, C₁₀-C₁₈烷基聚苷及其對應的硫酸化聚苷, 及C₁₂-C₁₈ α-磺酸化脂肪酸酯。如有需要, 整體組合物中也可包括傳統的非離子及兩性離子界面活性劑, 如C₁₂-C₁₈烷基乙氧基化物("AE"), 包括所謂地窄峰烷基乙氧基化物及C₆-C₁₂烷基酚烷氧基化物(特別是乙氧基化物及混合的乙氧基/丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

氧基化物)， $C_{12}-C_{18}$ 甜菜鹼及磺基甜菜鹼("sultaines")， $C_{10}-C_{18}$ 胺氧化物等等。也可用 $C_{10}-C_{18}$ N-烷基多羥基脂肪酸鹽胺。典型的例子包括 $C_{12}-C_{18}$ N-甲基葡萄糖鹽胺。見WO 9,206,154。其它衍生自糖的界面活性劑包括N-烷基多羥基脂肪酸鹽胺，如 $C_{10}-C_{18}$ N-(3-甲氧丙基)葡萄糖鹽胺。N-丙基至N-己基 $C_{12}-C_{18}$ 葡萄糖鹽胺可用以減低起泡。也可用 $C_{10}-C_{20}$ 傳統的肥皂。如需高度起泡，可用支鏈的 $C_{10}-C_{16}$ 肥皂。陰離子及非離子性界面活性劑的混合物特別有用。其它傳統有用的界面活性劑列示於標準教科書內。

添加劑成分

本組合物視需要可含一或多種其他清潔劑添加劑成分，或用以幫助或增強清潔功效的、處理待清洗基質的、或改良清潔劑組合物美觀的(如著色劑、染料，香料等等)其它成分。

清潔助洗劑-本組合物視需要可含清潔助洗劑以有助於控制礦物硬度。可使用無機及有機助洗劑。助洗劑常用於織物洗滌組合物中以幫助去除顆粒狀污物。

助洗劑之含量視組合物的最終用途及所希物理形式而定有大範圍之變化。當存在時，組合物典型含至少約1%助洗劑。顆粒調配物典型含約10重量%至約80重量%，更佳為約15重量%至約50重量%的清潔助洗劑。但也可含更多或更少助洗劑。

無機或含磷清潔助洗劑包括，但不限於，鹼金屬，銨及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

烷醇銨的多磷酸鹽(例如三多磷酸鹽, 焦磷酸鹽; 及玻質聚合性偏磷酸鹽), 麟酸鹽, 肌醇六磷酸, 矽酸鹽, 碳酸鹽(包括碳酸氫鹽及倍半碳酸鹽), 硫酸鹽, 及矽鋁酸鹽。但有的地方需使用非磷酸鹽助洗劑。重要的是, 本組合物即便在有所謂"弱"助洗劑(與磷酸鹽比較), 如檸檬酸鹽, 存在時, 或在所謂"助洗不足(underbuilt)"情況時, 如沸石或層狀矽酸鹽助洗劑所發生的情形, 仍能發揮極好功效。

矽酸鹽助洗劑的實例有鹼金屬矽酸鹽, 特別是 SiO_2 : Na_2O 比率為1.0:1至3.2:1者及層狀矽酸鹽, 如1987年5月12日頒予H.P.Rieck的美國專利4,664,839號所揭示的層狀矽酸鈉。NaSKS-6為Hoechst公司出售的結晶層狀矽酸的商品名(一般縮寫為"SKS-6")。NaSKS-6矽酸鹽助洗劑不同於沸石助洗劑, 係不含鋁者。NaSKS-6具有層狀矽酸鹽的 $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ 形態。可利用德國DE-A-3,417,649及DE-A-3,742,043所述方法製備。本發明用的SKS-6為高度偏好之層狀矽酸鹽, 但也可使用其他層狀矽酸鹽, 如具有通式為 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 者, 其中M為鈉或氫, x為1.9至4的數, 較佳為2, y為0至20的數, 較佳為0。Hoeschst出售的其他層狀矽酸鹽包括NaSKS-5, NaSKS-7及NaSKS-11, 為 α 、 β 、及 γ 形態。如上所述, 本發明最喜用 $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ (NaSKS-6)。也可用其他矽酸鹽, 如矽酸鎂, 可作為其顆粒狀調配物中之脆化(crispening)劑, 也可作為供氧漂白劑用之的安定劑, 以及作為起泡控制系統之組分。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

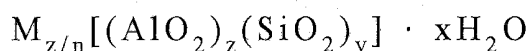
裝

訂

五、發明說明 (13)

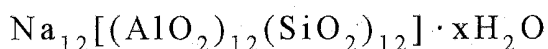
碳酸鹽助洗劑的實例有鹼土及鹼金屬碳酸鹽，如1973年11月15日公告之德國專利申請案2,321,001號所揭示。

矽鋁酸鹽助洗劑適用於本發明中。矽鋁酸鹽助洗劑包括具如下實驗式者：



其中z及y通常為至少6的整數，z與y的莫耳比範圍為1.0至0，x為0至約264的整數，M為IA族或IIA族元素，如價數為n的Na，K，Mg，Ca。

適用的矽鋁酸鹽離子交換物質為商業上可得者。此等矽鋁酸鹽可以是結晶或無定形結構的，也可是天然的或合成的。矽鋁酸鹽離子交換物質的製法揭示於1976年10月12日頒予Krummel等的美國專利3,985,669號中。此處所用較佳的合成結晶矽鋁酸鹽離子交換物質可以Zeolite A, Zeolite P(B), Zeolite MPA及Zeolite X之商品名購得。特佳具體實施例中，結晶矽鋁酸鹽離子交換物質具有如下化學式：



其中x為約20至約30，特別是約27。此物質即所知的Zeolite A。此處也可用脫水沸石(x=0-10)。較佳乃矽鋁酸鹽具有直徑約0.1-10微米的粒子尺寸。

適用於本發明目的的有機清潔助洗劑包括，但不限於，各種多羧酸酯化合物。此處所謂"多羧酸酯"意指有多個羧酸基的化合物，特別是有至少3個羧酸基者。多羧酸酯助洗劑一般可以酸的形式添加至組合物中，但也可以中性鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

的形式加入。當使用鹽形式時，較佳是鹼金屬，如鈉、鉀、及鋰或烷醇銨鹽。

可用的多羧酸酯助洗劑包括各類物質。一類重要的多羧酸酯助洗劑包括醚多羧酸酯，包括氧基二丁二酸，如1964年4月7日頒予Berg的美國專利3,128,287號，1972年元月18日頒予Lamberti等的美國專利3,635,830號所揭示者。也見於1987年5月5日頒予Bush等人的美國專利4,663,071號的"TMS/TDS"助洗劑。合適的醚多羧酸酯亦包括環狀化合物，特別是脂環族化合物，如美國專利3,923,679；3,835,163；4,158,635；4,120,874及4,102,903號所揭示者。

其它有用的清潔助洗劑包括醚羥基多羧酸酯，馬來酸酐與乙烯或乙烯基甲基醚，1,3,5-三羥基苯-2,4,6-三磺酸，及羧甲基氧基丁二酸的共聚物，多醋酸的各種鹼金屬、銨、及取代的銨鹽，如仲乙二胺四醋酸酯及脒基三醋酸，以及多羧酸酯，如苯六甲酸，丁二酸，氧基二丁二酸，多馬來酸，苯1,3,5-三羧酸，羧甲基氧基丁二酸，及其可溶性鹽。

檸檬酸鹽助洗劑，例如檸檬酸及其可溶性鹽(特別是鈉鹽)，是多羧酸鹽助洗劑，由於可從再生源取得及其降解性，對清潔調配物特別重要。檸檬酸鹽也可用於顆粒狀組合物中，特別是與沸石及/或層狀矽酸鹽助洗劑合用。氧基二丁二酸鹽在本組合物及混合物中亦屬有用。

也適用於本發明清潔組合物的是3,3-二羧基-4-噁-1,6-

五、發明說明 (15)

己二酸酯及1986年元月28日頒予Bush的美國專利4,566,984號所揭示的有關化合物。有用的丁二酸助洗劑包括 C_5-C_{20} 烷基及烯基丁二酸及其鹽類。此類型的特佳化合物是十二烯基丁二酸。丁二酸酯助洗劑的特例包括：月桂基丁二酸酯，肉荳蔻基丁二酸酯，棕櫚基丁二酸酯，2-十二烯基丁二酸酯(較佳)，2-十五烯基丁二酸酯等等。月桂基丁二酸酯是此類助洗劑之較佳者，說明於1986年11月5日公告的歐洲專利申請案86200690.5/0,200,263。

其他適宜的多羧酸酯揭示於1979年3月13日頒予Grutchfield等的美國專利4,144,226號、1967年3月7日頒予Diehl的美國專利3,308,067號中。也見於頒予Diehl的美國專利3,723,322號中。

脂肪酸，例如 $C_{12}-C_{18}$ 單羧酸，如油酸及/或其鹽類，也可單獨併入組合物中，抑或與前述助洗劑，尤其是檸檬酸鹽及/或丁二酸鹽助洗劑合併使用，以增強助洗活性。使用此種脂肪酸會使起泡減少，這是調配者應考慮的。

于能使用以磷為主的助洗劑當中，特別是在調配手洗用肥皂時，可用各種鹼金屬磷酸鹽，如習知的三磷酸鈉，焦磷酸鈉，及正磷酸鈉。也可使用膦酸酯助洗劑，如乙烷-1-羥基-1,1-二膦酸酯及其它已知的膦酸酯(參見，例如，美國專利3,159,581；3,213,030；3,422,021；3,400,148及3,422,137號)。

酶-此等調配物也可含酶供各種織物洗滌用，包括主要為蛋白質、碳水化合物、或三酸甘油酯污物的去除，例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

用以防止其他共洗織物之染料的轉移，及用于織物的恢復。可併用的酶包括蛋白酶，澱粉酶，脂肪酶，纖維素酶，及過氧化酶，及其混合物。也可用其他形式的酶。這些酶可為任何適當來源，例如植物，動物，細菌，真菌及酵母源。然而，其等之選擇係掌控于幾種因素，如pH活性及/或最佳安定性，熱安定性，對活性清潔劑、助洗劑等等的安定性。在這方面，細菌或真菌酶屬較佳，如細菌澱粉酶及蛋白酶，及真菌纖維素酶。

酶的一般使用量係足以使每克組合物含多達約5毫克，更佳是約0.001毫克至約3毫克的活性酶。除非另有說明，此組合物一般含約0.001重量%至約5重量%，較佳是0.01重量%-2重量%比的商用酶製劑。蛋白酶經常存在于此種商用製劑中，其含量足以提供每克組合物0.005至0.1活性安生(Anson)單位(AU)。

蛋白酶的合適例子有得自枯草芽孢桿菌及地衣形芽孢桿菌屬的枯草桿菌蛋白酶。其它合適的蛋白酶得自桿菌屬，在pH 8-12間具有最大活性，係由Novo Industries A/S發展並出售，商品名為ESPERASE。此種酶及類似酶的製備說明於英國Novo的專利說明書第1,243,784號中。市場上可購得適用於去除以蛋白質為主成分污物的蛋白分解酶包括以商品名ALCALASE及SAVINASE (Novo Industries A/S, Denmark)及MAXATASE (International Bio-Synthetics, Inc, The Netherlands)出售的酶。其他的蛋白酶包括Protease A(見歐洲專利申請案130,756，1985年元月9日

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

公開)；及根據下列專利之一或多個，由 Genencor 國際公司製造之蛋白酶；Galdwell 等人之美國專利案第 5,185,258，5,204,015 及 5,244,791 號。最佳的是此處所稱的 "Protease C"，此為由桿菌，特別是緩慢芽孢桿菌，取得的鹼性蛋白酶的類似物，其中 27 位的賴胺酸由精胺酸取代，104 位的纈胺酸由酪胺酸取代，123 位的天冬胺酸由絲胺酸取代，274 位的蘇胺酸由丙胺酸取代。Protease C 說明于由歐洲專利 90915958:4 號；美國專利 5,185,250 號；及美國專利 5,204,015 號中。屬較佳者亦有美國共申請案編號 08/136,797 所述之蛋白酶 (標題為 Protease-containing Cleaning Compositions) 及美國共申請案編號 08/136,626 號，標題為 Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes，併入本文以茲參考。此處也包括經基因修飾的變體，特別是 Protease C。

澱粉酶包括，例如，英國專利說明書第 1,296,839 號 (Novo) 所述的 α -澱粉酶，RAPIDASE，International Bio-Synthetics, Inc. 及 TERMAMYL，Novo Industries。

本發明可用的纖維素酶包括細菌及真菌纖維素酶。較佳為其 pH 介於 5-9.5 最佳值者。合適的纖維素酶揭示於 1984 年 3 月 6 日頒予 Barbesgaard 等人的美國專利 4,435,307 號，其揭示由腐質霉及腐質霉屬 DSM1800 所製得，或由屬於氣單孢菌屬的產生纖維素酶 212 的真菌所產生，以及由 marine mollusk (*Dolabella Auricula solander*) 的肝胰腺萃取的纖維素酶。GB-A-2.075.028；GB-A-2.095.275 及 DE-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

OS-2.247.832 也揭示合適的纖維素酶。CAREZYME (Novo) 特別適用。

供清潔用途的合適脂肪酶包括假單孢菌屬微生物製得者，如揭示於英國專利 1,372,034 的司徒次氏假單孢菌 ATCC 19.154。亦可參見 1978 年 2 月 24 日先公開供公眾查閱的日本專利申請案 53,20487 中之脂肪酶。此脂肪酶可得自 Amano Pharmaceutical Co., Ltd. 日本明古屋，商品名為 Lipase P "Amano"，下文稱 "Amano-P"。其他商業脂肪酶包括 Amano-CES，由黏色桿菌萃取的脂肪酶，例如 *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673，商業上可得自 Toyo Jozo Co., Tagata, Japan，及由 U.S. Biochemical Corp., U.S.A. 及 Disoynt Co., The Netherlands 購得另一種黏色桿菌脂肪酶，及由唐昌蒲假單孢菌萃取的脂肪酶。此處以衍生自 *Humicola lanuginosa* 及商業上得自 Novo (見 EPO 341,947) 之 LIPOLASE 酶為本文所用之較佳脂肪酶。

過氧化酶係與氧源 (如過碳酸鹽，過硼酸鹽，過硫酸鹽過氧化氫等) 合用。其使用供 "溶液漂白"，即防止清洗操作期間由基質洗下的染料或色素於洗滌溶液內轉移至其他基質上。過氧化酶是此技藝所已知的，包括，例如，辣根過氧化酶，木質素酶，及鹵過氧化酶，如氯-及溴-過氧化酶。含過氧化酶之清潔劑組合物揭示於例如，PCT 國際申請案 WO 89/099813 (1989 年 10 月 19 日公開，由 O. Kirk 讓與 Novo Industries A/S)。使用此等過氧化酶時，需與視為過氧化酶促進劑的物料，如苯酚磺酸鹽及/或酚噻吡，合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

用。

一大範圍酶物料及其併入清潔劑組合物中的方法亦揭示於1971年元月5日頒予McCarty等人的美國專利3,553,139中。酶則進一步揭示於1978年7月18日頒予Place等人的美國專利4,101,457號及1985年3月26日頒予Hughes等人的美國專利4,507,219號兩者中。用于清潔劑中之酶可以各種技術安定之。酶安定技術揭示並例證于1971年8月17日頒予Gedge等人之美國專利3,600,319及1986年10月29日公開頒予Venegas之歐洲專利申請公開案第0 199 405號，申請案號為86200586.5。酶安定系統亦例如說明于美國專利3,519,570中。

酶安定劑-此處所使用的酶可藉組合物成品中存在的水溶性鈣及/或鎂離子源加以安定化，此等離子是供應給酶的。(鈣離子一般較鎂離子更有效，如果只使用一種離子，則以鈣陽離子較佳)。

進一步的安定可藉各種其他此技藝揭示的安定劑，特別是硼酸鹽物種提供：見Severson，美國專利4,537,706號。一般的清潔劑，特別是液體清潔劑，每升之組合物成品含約1至約30，較佳為約2至約20，更佳為約5至約15，最佳為約8至約12毫莫耳鈣離子。此可視酶的存在量及對鈣或鎂離子的反應而稍作改變。鈣或鎂離子的含量應作選擇，以使與組合物內的助洗劑、脂肪酸等錯合後總有備酶用的最少量。任何水溶性的鈣或鎂鹽都可作為鈣或鎂離子源，包括但不限於，氯化鈣，硫酸鈣，蘋果酸鈣，馬來酸鈣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

，氫氧化鈣，甲酸鈣，及醋酸鈣，及對應的鎂鹽。由於酶漿體及配方水內有鈣，少量的鈣離子，一般約0.05至約0.4毫莫耳/公升，也常存在於組合物內。固體清潔劑組合物內，此調配物可含足量的水溶性鈣離子源以提供此量于洗衣溶液中。或者，天然水之硬度已足夠。

應了解到，前述鈣及/或鎂離子的含量足以使酶安定。組合物中可添加更多的鈣及/或鎂離子以提供去除脂質功效之補充步驟。因此，一般建議組合物中含約0.05%至約2重量%的水溶性鈣或鎂離子，或二者之來源。其量當然可因組合物中所用酶的類型而改變。

此組合物亦可視需要，但較佳是，含各種補充的安定劑，特別是硼酸鹽型式的安定劑。一般是，此類安定劑為組合物含量之約0.25重量%至約10重量%，較佳為約0.5重量%至約5重量%，更佳為約0.75重量%至約3重量%的硼酸或可于組合物中形成硼酸的硼酸鹽化合物(以硼酸為計算基準)。雖然其它化合物，如氧化硼、硼砂、及其他鹼金屬硼酸鹽(如正-、偏-及焦硼酸鈉，及五硼酸鈉)也合適，但較佳屬硼酸。經取代硼酸(如苯基硼酸，丁烷硼酸，及對-溴苯基硼酸)也可用以代替硼酸使用。要承認，此類物料亦可用於調配物中作為唯一的安定劑並且也可與鈣及/或鎂離子合併使用。

最後，可能需要添加氯去除劑，尤其是含蛋白酶的組合物內，以保護酶免於被一般存在都市自來水供應場所中的氯破壞。此類物料說明於，例如，頒予Pancheri等人的美

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

國專利4,810,413中。

漂白化合物-漂白劑及漂白活化劑-本清潔劑組合物可視情況包含漂白劑或含漂白劑及一或多種漂白活化劑的漂白組合物。當存在時，漂白劑的量一般是清潔劑組合物的約1%至約30%，更典型為約5%至約20%，特用供織物洗衣用。如果使用漂白活化劑的話，其量一般是含漂白劑加漂白活化劑的漂白組合物的約0.1%至約60%，更典型為約0.5%至約40%。

此處所用漂白劑可以是任何現在已知或將知用於清潔織物或作其他洗淨用途的清潔組合物所用的漂白劑。此等漂白劑包括氧漂白劑及其他漂白劑。也可使用過硼酸鹽漂白劑，例如過硼酸鈉(如單-或四-水合物)。

另一類可被使用不受限制之漂白劑包含過羧酸漂白劑及其鹽類。此類試劑之適當實例包括單過氧對酞酸鎂六水合物，間氯基過苯甲酸之鎂鹽，4-壬基胺基-4-氧基過氧丁酸及二過氧基十二烷二酸。此等漂白劑揭示于1984年11月20日頒予Hartman之美國專利4,483,781號，1985年6月3日Burns等人申請之美國專利申請案740,446，1985年2月20日公開，Banks等人之歐洲專利申請案0,133,354，及1983年11月1日頒予Chung等人之美國專利4,412,934。較佳之高效漂白劑亦包含揭示於1987年1月6日頒予Burns等人之美國專利4,634,551中的6-壬基胺基-6-氧基過氧己酸。

亦可使用過氧漂白劑。合適的過氧漂白劑化合物包括過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (22)

氧水合碳酸鈉及對等的"過硼酸鹽"漂白劑，過氧水合過磷酸鈉，過氧水合脲，及過氧化鈉。也可使用過硫酸鹽漂白劑(例如 DuPont 製造出售的 OXONE)。

較佳的過碳酸鹽漂白劑包含平均顆粒大小約 500 微米至約 1,000 微米的乾顆粒，該顆粒小於約 200 微米的不多於約 10 重量%，大於約 1,250 微米的也不多於約 10 重量%。此過碳酸鹽視需要可以矽酸鹽、硼酸鹽或水溶性界面活性劑加以塗覆。過碳酸鹽可得自各商業來源，如 FMC, Solvay 及 Tokai Denka。

也可使用漂白劑的混合物。

過氧漂白劑，過硼酸鹽、過碳酸鹽等較佳係與漂白活化劑混合，這樣可于水溶液中(即在清洗步驟期間)于原地產生對應於漂白活化劑的過氧酸。活化劑之各種非限制性實例揭示於 1990 年 4 月 10 日頒予 Mao 等人之美國專利 4,915,854，以及美國專利 4,412,934。壬醯基氧苯磺酸鹽(NOBS)及四乙醯基伸乙二胺(TAED)活化劑屬典型者，亦可使用其混合物。亦可參見美國專利 4,634,551 之適用本文之其它典型漂白劑與活化劑。

高度較佳之醯胺基衍生漂白活化劑為具下列化學式者：



其中 R^1 為含約 6 至約 12 個碳原子的烷基， R^2 為含 1 至約 6 個碳原子的烯基， R^5 為 H 或含約 1 至約 10 個碳原子的烷基，芳基或烷芳基，而 L 為任何適當之離去基。離去基為任何由漂白活化劑置換之基團，結果使得經由全水解陰離子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

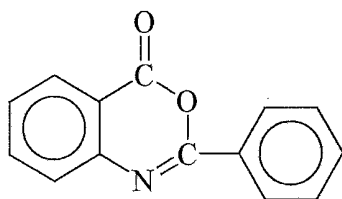
五、發明說明 (23)

于漂白活化劑上產生親核性之化學反應。較佳之離去基為磺酸苯基酯。

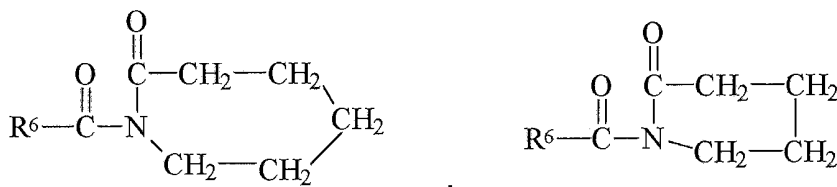
上述化學式之漂白活化劑之較佳實例包括(6-辛酰胺基-己酰基)氧苯磺酸酯，(6-壬酰胺基己酰基)氧苯磺酸酯，(6-癸酰胺基-己酰基)氧苯磺酸酯，及其混合物，說明于美國專利4,634,551中，併入本文作為參考。

其它類別之漂白活化劑包含苯并呋喃型態之活化劑，揭示于1990年10月30日頒予Hodge等人之美國專利4,966,723中，併入本文以茲參考。

苯并呋喃型之高度較佳活化劑是：



另一類較佳漂白活化劑包括鹽基內鹽胺活化劑，特別是下式的鹽基己內鹽胺及鹽基戊內鹽胺：



其中R⁶為H或含1至約12個碳原子之烷基，芳基，烷氧芳基，或烷芳基。高度較佳之內鹽胺活化劑包括苯甲鹽基己內鹽胺，辛鹽基己內鹽胺，3,5,5-三甲基己鹽基己內鹽胺

五、發明說明 (24)

，壬醯基己內醯胺，癸醯基己內醯胺，十一烷醯基己內醯胺，苯甲醯基戊內醯胺，辛醯基戊內醯胺，癸醯基戊內醯胺，十一烷醯基戊內醯胺，壬醯基戊內醯胺，3,5,5-三甲基己醯基戊內醯胺及其混合物。亦可參見1985年10月8日頒予Sanderson之美國專利4,545,784中，併入本文以供參考，其揭示醯基己內醯胺，包括苯甲醯基己內醯胺，係吸附于過硼酸鈉上。

非為氧漂白劑之漂白劑亦為本技藝所已知，並且亦可用于本文中。某特別有興趣之無氧漂白劑包括光活化漂白劑，如磺酸化鋅和/或鋁酞菁。見1977年7月5日頒予Holcombe等人之美國專利4,033,718中。若使用地話，界面活性劑典型含約0.025重量%至約1.25重量%之此種漂白劑，特別是磺酸鋅酞菁。

若有需要，漂白化合物可利用錳化合物催化。此種化合物屬業界習知者，包括例如揭示于美國專利5,246,621號，美國專利5,244,594號，美國專利5,194,416號；美國專利5,114,606號；及歐洲專利申請公開案第549,271A1，549,272A1，544,440A2及544,490A1之以錳為主的催化劑。此等催化劑的較佳實例有 $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3$ (1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮環壬烷) $_2(\text{PF}_6)_2$ ， $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2$ (1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮環壬烷) $_2(\text{ClO}_4)_2$ ， $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6$ (1,4,7-三氮環壬烷) $_4(\text{ClO}_4)_4$ ， $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2$ (1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮環壬烷) $_2(\text{ClO}_4)_3$ ， $\text{Mn}^{\text{IV}}(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮環壬烷})\text{-}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (25)

$(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$ 及其混合物。

其它以金屬為主之漂白催化劑包括揭示于美國專利 4,430,243 及美國專利 5,114,611 中者。為增進漂白效果，錳與各種錯合配位子之使用亦報導于下列美國專利中：4,728,455；5,284,944；5,246,612；5,256,779；5,280,117；5,274,147；5,153,161 及 227,084 中。

就實際觀點且不受限制觀之，本文之組合物與方法可經調整以于水性洗液中，每千萬活性漂白催化劑物種中提供至少一份之級數，並且較佳于洗衣溶液中提供約 0.1 ppm 至約 700 ppm，尤佳為約 1 ppm 至約 500 ppm 的催化劑物種。

聚合性污垢釋出劑 - 本發明組合物及方法中視需要可使用任何精於此技藝者所知的聚合性污垢釋出劑。聚合性污垢釋出劑的特點在有二親水鏈段，用以親水化疏水性纖維（如聚酯及尼龍）的表面，並藉洗滌及漂洗循環之完成沈積于疏水性纖維並依舊附著于其上，充當親水鏈段之安定物。這使污垢在後來洗滌的過程中更易藉污垢釋出劑之處理而沖洗掉。

此處所用污垢釋出劑特別包括下列污垢釋出劑，即具有：(a) 一或多種非離子性親水成分，基本上由 (i)，(ii) 或 (iii) 組成，(i) 有聚合度至少為 2 的聚氧乙烯鏈段，或 (ii) 係聚合度為 2 至 10 的氧基丙烯或聚氧丙烯鏈段，其中該親水鏈段不包括任何氧基丙烯單元，除非其每一端都以醚鏈聯於鄰近的基團上，或 (iii) 係氧基伸烷基單元的混合物，含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明 (26)

氧基乙烯及1至約30個氧基丙烯單元，其中該混合物含足量的氧基乙烯單元，使一旦污垢釋出劑沈積於此表面上時親水性成分之親水性大到足以增加傳統聚酯合成纖維表面的親水性，該親水鏈段較佳含至少約25%氧基乙烯單元，更佳是此成分具有約20至30個氧基丙烯單元，至少約50%氧基乙烯單位，或(b)一或多種疏水成分，含有(i) C_3 氧基伸烷基對苯二酸酯段，其中，如果該疏水成分也含氧基乙烯對苯二酸酯的話，氧基乙烯對苯二酸酯： C_3 氧基伸烷基對苯二酸酯的比率為約2：1或更低，(ii) C_4-C_6 伸烷基或氧基 C_4-C_6 伸烷基鏈段，或其混合物，(iii) 聚(乙烯酯)鏈段，較佳是聚乙烯醋酸酯，其聚合度至少為2，或(iv) C_1-C_4 烷基醚或 C_4 羥基烷基醚，或其混合物，其中該等取代基是以 C_1-C_4 烷基醚或 C_4 羥基烷基醚纖維素衍生物的形式存在，或其混合物，而此纖維素衍生物為兩親性者，由而一旦附著於此傳統合成纖維表面時，有足量的 C_1-C_4 烷基醚及/或 C_4 羥基烷基醚單元沈積於傳統的聚酯合成纖維表面並維持足量的羥基，可增加纖維表面的親水性，抑或(a)與(b)的混合物。

一般而言，(a)(i) 聚氧乙烯鏈段之聚合度為約200，雖則也可使用更高量，但較佳是3至約150，更佳是6至約100。合適的氧基 C_4-C_6 伸烷基疏水鏈段包括，但不限於，聚合性污垢釋出劑之封帽(end-caps)，如 $MO_3S(CH_2)_nOCH_2CH_2O-$ ，此處M是鈉，而n為4-6的整數，如揭示於1988年元月26日頒予Gosselink的美國專利4,721,580中者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(27)

本發明所用聚合性污垢釋出劑還包括纖維素衍生物，如羥基醚纖維性聚合物，伸乙基對苯二酸酯或伸丙基對苯二酸酯與聚環氧乙烷或聚環氧丙環對苯二酸酯的共聚合嵌段等等。此等試劑為商業上可得者，包括纖維素的羥基醚，如METHOCEL(Dow)。此處所用纖維性污垢釋出劑亦包括選自 C_1 - C_4 烷基及 C_4 羥基烷基纖維素者，見1976年12月28日頒予Nicol等人的美國專利4,000,093號。

以聚(乙烯酯)疏水鏈段為特點的污垢釋出劑包括聚(乙烯酯)的接枝共聚物，例如 C_1 - C_6 乙烯基酯，較佳是接枝於聚烯化氧主鏈上的聚(醋酸乙烯酯)，如聚氧乙烯主鏈。見1987年4月22日Kud等人的歐洲專利申請案0 219 048。市場上可購得的此類污垢釋出劑包括SOKALAN類物料，如SOKALN HP-22，可由BASF(西德)購得。

一較佳類型的污垢釋出劑為具有伸乙基對苯二酸酯及聚環氧乙烷(PEO)對苯二酸酯不定嵌段的共聚物。此聚合性污垢釋出劑的分子量為約25,000至約55,000。見1976年5月25日頒予Hays的美國專利3,959,230號及1975年7月8日頒予Basadur的美國專利3,893,929號。

另一較佳污垢釋出劑是含伸乙基對苯二酸酯重複單元的聚酯，含10-15重量%的伸乙基對苯二酸酯及90-80重量%的聚氧乙烯基對苯二酸酯單元，衍生自平均分子量為300-5,000的聚氧乙二醇。此聚合物的實例包括市場上可購得的物料ZELCON 5126(來自DuPont)及MILEASE T(來自ICI)。見1987年10月27日頒予Gosselink的美國專利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(28)

4,702,857號。

另一較佳污垢釋出劑為實質上為線性酯低聚物的磺酸化產物，含有對苯二醯基及氧基伸烷氧基重複單元的低聚酯主鏈，而終端基團係以共價方式連接於主鏈上。此等污垢釋出劑詳細說明於1990年11月6日頒予J. J. Scheibel及E. P. Gosselink的美國專利4,968,451號中。其他適當聚合性污垢釋出劑包括1987年12月8日頒予Gosselink等人的美國專利4,711,730之對苯二酸酯聚酯及1988年元月26日頒予Gosselink等人的美國專利4,721,580之陰離子性封端的低聚酯，及1987年10月27日頒予Gosselink的美國專利4,702,857號之嵌段聚酯低聚合化合物。

較佳的聚合性污垢釋出劑還包括1989年10月31日頒予Maldonado等人的美國專利4,877,896號之污垢釋出劑，其揭示陰離子性，特別是磺芳醯基之封端的對苯二酸酯。

若使用地話，污垢釋出劑通常佔清潔劑組合物之約0.01重量%至約10.0重量%，典型為約0.1%至約5%，較佳為約0.2%至約3.0%。

另一較佳污垢釋出劑為含對苯二醯基單元、磺異對苯二醯基單元、氧基伸乙基氧基及氧基-1,2-伸丙基單元重複單元的低聚物。此等重複單元構成低聚物的主鏈，終端較佳有經修改的羥乙磺酸酯封端。此型污垢釋出劑之特佳者包括約1個磺異對苯二醯基單元，5個對苯二醯基單元，比例為約1.7至約1.8的氧基伸乙基氧基及氧基-1,2-伸丙基單元，及2個2-(2-羥乙氧基)乙烷磺酸鈉的封端單元。該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (29)

污垢釋出劑還含有約0.5重量%至約20重量%結晶還原安定劑的低聚物，較佳選自二甲苯磺酸酯，異丙基苯磺酸酯，甲苯磺酸酯，及其混合物。

螯合劑-此處的清潔劑組合物也可視需要含一或多種鐵及/或錳螯合劑。此等螯合劑可選自胺基羧酸鹽，胺基膦酸鹽，多官能取代的芳香族螯合劑及其混合物，所有如後文所作定義。不管理論上是如何解釋，咸信此等物料的好處部分是由於其藉形成可溶性螯合物而由洗液中除去鐵及錳離子的極佳能力。

視須要使用的胺基羧酸鹽螯合劑包括伸乙二胺四醋酸鹽，N-羥基伸乙二胺三醋酸鹽，脒基三醋酸鹽，伸乙二胺四丙酸鹽，三伸乙基四胺六醋酸鹽，二伸乙基三胺五醋酸鹽，及乙醇二甘胺酸，鹼金屬，銨，及其經取代的銨鹽，及其混合物。

當清潔劑組合物中允許有至少低量總磷時，胺基膦酸鹽也適合使用作為本發明組合物中之螯合劑，包括伸乙二胺肆(亞甲基磷酸鹽)，稱為DEQUEST。較佳是此等胺基膦酸鹽不含約6個碳原子以上的烷基或烯基。

此組合物中也使用多官能取代的芳香族螯合劑。見1974年5月21日頒予Connor等人的美國專利3,812,044號。此類型之較佳酸形式的化合物是二羥基二磺苯，如1,2-二羥基-3,5-二磺苯。

此處所用的較佳生物可降解螯合劑是伸乙二胺二丁二酸鹽("EDDS")，特別是其[S,S]異構物，如1987年11月3日

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(30)

頒予Hartman and Perkins的美國專利4,704,233所述。

如果使用地話，此等螯合劑的含量通常佔清潔劑組合物之約0.1重量%至約10重量%。更佳是，如果使用地話，螯合劑約為該組合物的0.1重量%至約3.0重量%。

泥土污垢去除/抗再沈積劑-本發明組合物也可視需要含水溶性的乙氧化胺具有泥土污垢去除及抗再沈積的性質。含這些化合物的顆粒狀清潔劑組合物一般含約0.01%至約10.0重量%的水溶性乙氧化胺。

最佳泥土污垢去除-抗再沈積試劑為乙氧化的四伸乙基五胺。1986年7月1日頒予VanderMeer的美國專利4,597,898號對代表性的乙氧化胺有進一步地說明。其它種類之較佳泥土污垢去除-抗再沈積試劑為1984年6月27日頒予Oh及Cosselink的歐洲專利申請案111,965號所述的陽離子性化合物。其它可用的泥土污垢去除/抗再沈積試劑包括1984年6月27日頒予Gosselink的歐洲專利申請案111,984號所揭示的乙氧化胺聚合物；1984年7月4日公開，頒予Gosselink之歐洲專利申請案112,592中所揭示的兩性聚合物及1985年10月22日頒予Connor的美國專利4,548,744號所揭示的胺氧化物。本發明組合物也可用其他此技藝所知的泥土污垢去除及/或抗再沈積試劑。另一型較佳抗再沈積試劑包括羧甲基纖維素(CMC)物料。此等物料是此技藝週知的。

聚合性分散劑-聚合性分散劑可以約0.1%至約7重量%有利地使用於本組合物中。合適的聚合性分散劑包括聚合性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

聚羧酸酯及聚乙二醇，但也可用此技藝已知的其他聚合性分散劑。

聚合性聚羧酸酯物料可以藉聚合或共聚合合適的不飽和單體(較佳是其酸的形式)而製得。可用以聚合成合適的聚合性聚羧酸酯的不飽和單體酸包括丙烯酸，馬來酸(或馬來酸酐)，富馬酸，衣康酸，阿康酸，中康酸，檸康酸及亞甲基丙二酸。此等酸在此處聚合性聚羧酸酯或單體鏈段(不含任何羧酸酯根，如乙烯基甲基醚，苯乙烯，乙烯等)內是合適的，其限制條件是此等鏈段不多於40重量%。

特別適宜的聚合性聚羧酸酯可衍生自丙烯酸。用於此處以丙烯酸為主成分的聚合物為經聚合丙烯酸的水溶性鹽。此等呈酸形式聚合物的平均分子量較佳為約2,000至10,000，更佳為約4,000至約7,000，而最佳為約4,000至5,000。此丙烯酸聚合物的水溶性鹽可包括，例如，鹼金屬，銨及取代的銨鹽。此類型的可溶聚合物是已知的物料。清潔組合物中使用此類型的聚丙烯酸酯曾經揭示於，例如，1967年3月7日頒予Diehl的美國專利3,308,067號中。

以丙烯酸/馬來酸為主成分的共聚物也可使用作為此分散/抗再沈積試劑的較佳成分。此類物料包括丙烯酸與馬來酸共聚物的水溶性鹽。此呈酸形式共聚物的平均分子量較佳為約2,000至100,000。較佳共聚物的平均分子量約2,000至15,000，更佳為約6,000至約13,000，而最佳為約7,000至約12,000。其他較佳共聚物的平均分子量為約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

5,000至75,000，最佳為約7,000至約65,000。此共聚物中丙烯酸酯相對與馬來酸酯的比例一般為約30：1至約1：2，更佳為約10：1至約1：1，而最佳為約2.5：1至1：1。此種丙烯酸/馬來酸共聚物的水溶性鹽可包括，例如，鹼金屬，銨及經取代的銨鹽。此類型的可溶丙烯酸酯/馬來酸酯共聚物是已知的物料，說明於1982年12月15日公開的歐洲專利申請案66915及1986年9月3日公開的EP 193,360號中，後者並揭示含羥丙基丙烯酸酯的聚合物。另一些適用的分散劑包括馬來/丙烯/乙烯基醇三聚物。此等物料也揭示於EP 193,360號中，包括，例如，馬來/丙烯/乙烯基醇的45/45/10三聚物。

特佳的分散劑聚合物為低分子量經修改的聚丙烯酸酯共聚物。此類共聚物含單體單元：a)約90%至約10%，較佳為約80%至約20重量%的丙烯酸或其鹽類，及b)約10%至約90%，較佳為約20%至約80重量%經取代的丙烯酸單體或其鹽類，並具通式 $-\text{[(C(R}^2\text{)C(R}^1\text{)(C(O)OR}^3\text{))]}-$ ，其中方括號內的不完全價為氫，且至少取代基 R^1 ， R^2 或 R^3 ，較佳是 R^1 或 R^2 之一為1至4個碳的烷基或羥基烷基， R^1 或 R^2 可為氫，而 R^3 可為氫或鹼金屬鹽。最佳是經取代的丙烯酸單體，其中 R^1 是甲基， R^2 是氫，而 R^3 是鈉。

低分子量聚丙烯酸酯分散劑聚合物的分子量較佳是少於約15,000，更佳為約500至約10,000，最佳為約1,000至約5,000。此處所用最佳聚丙烯酸酯共聚物的分子量為3,500，且為聚合物完全中和的形式，包含約70重量%的丙烯酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(33)

及約30重量%的甲基丙烯酸。

其他合適的經修改聚丙烯酸酯共聚物包括不飽和脂肪羧酸的低分子量共聚物，揭示於美國專利4,530,766及5,084,535號，兩者一併供參考。

本發明之黏聚形組合物可使用聚合物分散劑的水溶液供製造黏聚物的液體結合劑(尤以當組合物由檸檬酸鈉及碳酸鈉混合物組成時)。特佳者為平均分子量為約1,000至約10,000的聚丙烯酸酯，及平均分子量為約2,000至約80,000的丙烯酸酯/馬來酸酯或丙烯酸酯/富馬酸酯共聚物，丙烯酸酯相對馬來酸酯或富馬酸酯鏈段的比例為約30:1至約1:2。以不飽和單-及二-羧酸酯單體混合物為主成分的此類共聚物的實例揭示於1982年12月15公開的歐洲專利申請案66,915號中，本文一併列入供參考。

此處所用的其它分散劑聚合物包括聚乙二醇及聚丙二醇，分子量約950至約30,000，可由Dow Chemical Company (Midland, Michigan)購得。此類化合物之熔點範圍例如約30°C至約100°C，分子量為1450，3400，4500，6000，7400，9500，及20,000。此類化合物係由乙二醇或丙二醇與必要莫耳數的環氧乙烷及環氧丙烷聚合而成，俾提供所需分子量及熔點的個別聚乙二醇或聚丙二醇。聚乙烯，聚丙烯及混合的二醇如化學式 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_o\text{H}$ 所示，其中m，n及o為滿足上述分子量及溫度要件之整數。

此處有用的另一類分散劑聚合物包括硫酸纖維素酯，如

五、發明說明 (34)

硫酸醋酸纖維素，硫酸纖維素，硫酸羥乙基纖維素，硫酸甲基纖維素，及硫酸羥丙基纖維素。此類中以硫酸纖維素鈉為最佳的聚合物。

其他合適的分散劑聚合物有羧基化的多糖，尤其是澱粉，纖維素及藻酸鹽，說明于1973年3月27日頒予Diehl的美國專利3,723,322號；揭示於1975年11月11日頒予Thompson的美國專利3,929,107號的多羧酸的糊精酯；說明于1974年4月9日頒予Jensen的美國專利3,803,285號的羥烷基澱粉醚，澱粉酯，氧化的澱粉，糊精及澱粉水解產物；說明于1971年12月21日頒予Eldib的美國專利3,629,121號的羧基化澱粉；及說明于1979年2月27日頒予McDonald的美國專利4,141,841號的糊精澱粉；所有此等文獻一併列入供參考。較佳的纖維衍生分散劑聚合物是羧甲基纖維素。

另一類可接受的分散劑是有機分散劑聚合物，如聚天冬胺酸酯。

可包括在內的另一聚合性物料為聚乙二醇(PEG)。PEG具分散劑功效，也可充當泥土污垢去除-抗再沈積試劑。達此目的物質的典型分子量為約500至約100,000，較佳為約1,000至約50,000，更佳為約1,500至約10,000。

也可用聚天冬胺酸酯及聚穀胺酸酯分散劑，尤以與沸石助洗劑合用為然。不管理論上如何說，咸信在含清潔助洗劑的組合物中，聚合性分散劑能增進整體總清潔助洗劑功效，尤其是沸石及/或矽酸鹽助洗劑，這是因為在與其他

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

助洗劑(包括低分子量聚羧酸酯)合用時，結晶生成受抑制、微粒污垢釋出之膠溶作用，及抗再沈積作用所致。分散劑，如聚天冬胺酸酯較佳(平均)分子量為約10,000。

增亮劑-任何此技藝已知的光學增亮劑或其他增亮或白化劑都可以約0.05%至約1.2重量%的含量併入此清潔劑組合物中。本發明可用的商用光學增亮劑可分成幾類，包括，但並不限於，芪，吡唑啉，香豆素，羧酸，次甲基花青，硫芴-5,5-二氧化物，吡咯，5-及6-員環雜環的衍生物，及其他雜項劑。增亮劑的實例揭示於"The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, John Wiley & Sons發行, New York (1982)。

用於本組合物中光學增亮劑之特定實例為1988年12月13日頒予Wixon的美國專利4,790,856號所確認者。此等增亮劑包括Verona生產的PHORWHITE系列增亮劑。此參考文獻揭示的其它增亮劑包括：Tinopal UNPA, Tinopal CBS及Tinopal 5BM；可由Ciba-Geigy購得；Artic White CC及Artic White CWD，可由Hilton-Davis(座落於意大利)購得；2-(4-苯乙烯基-苯基)-2H-萘酚[1,2-d]三吡咯；4,4'-雙(1,2,3-三吡咯-2-基)-芪；4,4'-雙(苯乙烯基)雙苯基；及胺基香豆素。此等增亮劑的特定實例包括4-甲基-7-二乙基胺基香豆素；1,2-雙(-venzimidazol-2-基)乙烯；1,3-二苯基-苯唑啉；2,5-雙(苯并呋唑-2-基)噻吩；2-苯乙烯基-萘-[1,2-d]呋唑；及2-(芪-4-基)-2H-萘-[1,2-d]三唑。亦見于1972年2月29日頒予Hamilton的美國專利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

3,646,015 號。此處以陰離子性增亮劑為較佳。

起泡抑制劑 - 本發明組合物中可添加減少或抑制起泡的化合物。抑制起泡在如美國專利 4,489,455 及 4,489,574 號所謂的 "高濃度清洗法" 及歐洲式的前裝式洗衣機中特別重要。

有各種物料可使用作為起泡抑制劑，而起泡抑制劑也是此技藝週知的。參見，例如，Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology，第三版，第 7 卷 430-447 頁 (John Wiley & Sons, Inc., 1979)。特別引人注意的一類起泡抑制劑包括單羧酸脂肪酸及其可溶性鹽。見 1960 年 9 月 27 日頒予 Wayne St. John 的美國專利 2,954,347 號。用作起泡抑制劑的單羧酸脂肪酸及其鹽類一般具有 10 至約 24 個碳原子的烴基鏈，較佳是 12 至 18 個碳原子。合適的鹽包括鹼金屬鹽，如鈉、鉀、及鋰鹽，及銨和烷醇銨鹽。

此清潔組合物也可含非界面活性劑起泡抑制劑。包括，例如：高分子量烴類，如鏈烷烴，脂肪酸酯 (如脂肪酸三酸甘油酯)，單價醇的脂肪酸酯，脂肪族 $C_{18}-C_{40}$ 酮 (如硬脂酮) 等等。其他起泡抑制劑包括 N-烷基化胺基三吡類，如三-至六-烷基蜜胺或由氰尿酸氯與含 1 至 24 個碳原子的二或三莫耳一級或二級胺反應生成的二-至四-烷基二胺氯三吡，環氧丙烷，及單硬脂醯基磷酸酯，如單硬脂醯基醇磷酸酯及單硬脂醯基二-鹼金屬 (如 K, Na, 及 Li) 磷酸酯及磷酸酯。烴類如鏈烷烴及鹵代鏈烷烴可以液體形式使用。液體烴類在室溫及大氣壓下為液體，傾點為約 -40°C 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (37)

約50℃，最小沸點不小於約110℃(大氣壓)。亦知可使用蠟狀烴類，較佳是熔點低於約100℃者。烴類構成清潔劑組合物的一類較佳起泡抑制劑。烴類起泡抑制劑說明於，例如，1981年5月5日頒予 Gandolfo 等人的美國專利4,265,779號中。是以烴類包括有約12至約70個碳原子的脂肪族、脂環形、芳香族、及雜環飽和或不飽和烴類。此處討論起泡抑制劑所用"鏈烷烴"一詞包括真鏈烷烴及環形烴類的混合物。

另一類較佳非界面活性劑起泡抑制劑包括聚矽氧烷起泡抑制劑。此類包括聚有機矽氧烷油的使用，如聚二甲基矽氧烷，聚有機矽氧烷油或樹脂的分散液或乳液，及聚有機矽氧烷與二氧化矽顆粒的結合物，其中聚有機矽氧烷係與二氧化矽作化學吸附或熔合。聚矽氧烷起泡抑制劑是此技藝所週知的，例如揭示於1981年5月5日頒予 Gandolfo 等人的美國專利4,265,779號及1990年2月7日所公開 Starch, M. S. 的歐洲專利申請案89307851.9中者。

美國專利3,455,839號也揭示另一種聚矽氧烷起泡抑制劑，此專利係關於併入少量的聚二甲基矽氧烷流體於水溶液中使其去泡的組合物及方法。

聚矽氧烷及矽烷化的二氧化矽混合物例如說明于德國專利申請案DOS 2,124,526號中。Bartolotta 等人的美國專利3,933,672號及1987年3月24日頒予 Baginski 等人的美國專利4,652,392號中揭示顆粒狀清潔劑組合物中的聚矽氧烷去泡劑及起泡控制劑。

五、發明說明(38)

此處所用以聚矽氧烷為主成分的示範性起泡抑制劑是抑制起泡量的起泡控制劑，基本上由下列組分組成：

- (i) 聚二甲基矽氧烷流體，25°C時黏度為約20釐史至約1,500釐史，
- (ii) 每100重量份(i)中有約5至約50份的矽氧烷樹脂，由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元及 SiO_2 單元組成， $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元相對 SiO_2 單元的比例為約0.6:1至約1.2:1，及
- (iii) 每100重量份(i)中有約1至約20份的固體矽膠。

於此處所用較佳聚矽氧烷起泡抑制劑中，連續相的溶劑是由某些聚乙二醇或聚乙-聚丙二醇共聚物或其混合物(較佳)，或聚丙二醇製成。一級聚矽氧烷起泡抑制劑是支鏈的/交聯的，且較佳不是線性的。

進一步對此作說明，含控制起泡的典型洗衣清潔劑組合物視需要含約0.001至約1，較佳為約0.01至約0.7，最佳為約0.05至約0.5重量%的該聚矽氧烷起泡抑制劑，其包含(1)一級抗泡沫劑的非水性乳液，其係(a)聚有機矽氧烷，(b)樹脂矽氧烷或產生聚矽氧烷樹脂的聚矽氧烷化合物，(c)微細分割的填充劑物料，(d)促進混合物成分(a)，(b)及(c)反應的催化劑以形成矽烷酸鹽(silanolates)的混合物，(2)至少一種非離子性聚矽氧烷界面活性劑，及(3)聚乙二醇或聚乙-聚丙二醇共聚物，其在水中的溶解度於室溫下為大於約2重量%，且無聚丙二醇。見1990年12月18日頒予Starch的美國專利4,978,471號，及1991年元月8日頒予Starch的美國專利4,983,316號，1994年2月

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (39)

22日頒予Huber等人的美國專利5,288,431號，及美國專利4,639,489及4,749,740號(Aizawa等人)第1欄，46行至第4欄35行。

此聚矽氧烷起泡抑制劑較佳含聚乙二醇及聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物，平均分子量都是少於約1,000，較佳介於約100至800間。此聚乙二醇及聚乙烯/聚丙烯共聚物在水中的溶解度於室溫下為高於2重量%，較佳為大於約5重量%。

此處較佳的溶劑為聚乙二醇，其平均分子量少於約1,000，較佳是約100至800，最佳是約200至400，及聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物，較佳是PPG 200/PEG 300。聚乙二醇：聚乙-聚丙二醇共聚物的較佳重量比例為介於約1：1及1：10間，最佳是介於約1：3及1：6間。

此處所用較佳聚矽氧烷起泡抑制劑不含聚丙二醇，特別是分子量為4,000者。較佳也不含環氧乙烷及環氧丙烷的嵌段共聚物，像是PLURONIC L101。

此處所用其他起泡抑制劑包括二級醇(例如2-烷基鏈烷醇)及此類醇與聚矽氧烷油的混合物，揭示於美國專利4,798,679，4,075,118及歐洲專利150,872中。二級醇包括具有 C_1-C_{16} 鏈的 C_6-C_{16} 烷基醇。較佳的醇是2-丁基辛烷醇，可由Condea以商品名ISO FOL 12購得。二級醇的混合物可由Enichem以商品名ISALCHEM 123購得。混合的起泡抑制劑典型包含醇+聚矽氧烷，以1：5至5：1的重量比混合的混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (40)

對任何使用於自動洗衣機的清潔劑組合物而言，所起的泡沫都不應達溢出洗衣機外之程度。當使用起泡抑制劑時，其量較佳為"起泡抑制量"。"起泡抑制量"即意謂組合物調配者所選的起泡控制劑的量足以形成低起泡洗衣清潔劑以用於自動洗衣機。

此組合物一般含0%至約5%起泡抑制劑。單羧酸脂肪酸及其鹽當用作起泡抑制劑時，一般的含量為高達清潔劑組合物重量的約5%。較佳為使用約0.5%至約3%的單羧酸脂肪酯起泡抑制劑。聚矽氧烷起泡抑制劑一般的使用量是清潔劑組合物的約2.0重量%，但也可用較高的量。上限視實際性質而定，主要考慮使成本降至最低，而低量足以有效地控制起泡。較佳為使用約0.01%至約1%的聚矽氧烷，更佳為約0.25%至約0.5%。此處所指重量百分比值包括任何與聚有機矽氧烷合併使用的二氧化矽，以及任何可用的添加劑物質。磷酸單硬脂鹽酯一般地用量是組合物重量的約0.1%至約2%。烴類起泡抑制劑的一般用量是約0.01%至約5.0%，但也可用得更多。醇類起泡抑制劑的一般用量是組合物成品重量的約0.2%-3%。

織物軟化劑-各種經洗織物軟化劑，尤其是1977年12月13日頒予Storm及Nirschl的美國專利4,062,647號所揭示的觸摸不出的綠土黏土，以及此技藝已知的其它軟化劑，可視需要以此組合物重量約0.5%至約10%的量使用於此組合物內，以在織物清洗的同時提供織物軟化的優點。黏土軟化劑可與胺及陽離子性軟化劑併用，如1983年3月1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

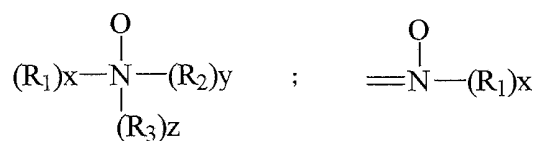
五、發明說明 (41)

日頒予Crisp等人的美國專利4,375,416號及1981年9月22日頒予Harris等人的美國專利4,291,071號所揭示者。

染料轉移抑制劑-本發明組合物也可含一或多種可有效抑制清洗過程中染料由某一織物轉移至另一織物的物質。一般而言，此類染料轉移抑制劑包括聚乙炔吡咯啉酮聚合物，聚胺N-氧化物聚合物，N-乙炔基吡咯啉酮及N-乙炔基咪唑的共聚物，錳酞靛，過氧化酶，及其混合物。如果使用地話，此等試劑的含量一般是組合物重量的約0.01%至約10%，較佳是約0.01%至約5%，而更佳是約0.05%至約2%。

更特定而言，此處所用聚胺N-氧化物聚合物較佳含下列構造式： $R-A_x-P$ 的單元；其中P為可聚合的單元，其上可連接N-O基團，或N-O基團可形成可聚合單元的一部份，或N-O基團連接於此二單元上；A為如下構造之一： $-NC(O)-$ ， $-C(O)O-$ ， $-S-$ ， $-O-$ ， $-N=$ ；x是0或1；R是脂肪族，乙氧基化的脂肪族，芳香族，雜環或脂環族基團，或其混合物，其上可連接N-O基團，或N-O基團係此等基團的一部分。較佳的聚胺N-氧化物是其中R為雜環基如吡啶，吡咯，咪唑，吡咯啉，哌啶或其衍生物者。

N-O基團可以如下一般結構代表：



其中 R_1 ， R_2 ， R_3 為脂肪族，芳香族，雜環或脂環族基團

五、發明說明 (42)

，或其結合物； x ， y 及 z 為0或1；而N-O基團的氮可連接於上述任一基團上或為上述基團的一部份。聚胺N-氧化物之胺氧化物單元之 $pK_a < 10$ ，較佳是 $pK_a < 7$ ，更佳是 $pK_a < 6$ 。

任何聚合物主鏈均可使用，只要所形成的胺氧化物聚合物是水溶性的且具染料轉移抑制性質。合適的聚合性主鏈的實例有聚乙烯物，聚伸烷物，聚酯，聚醚，聚醯胺，聚醯亞胺，聚丙烯酸酯，及其混合物。此等聚合物包括無規或嵌段共聚物，其中一單體型是胺N-氧化物，而另一單體型是N-氧化物。胺N-氧化物聚合物一般具有胺相對胺N-氧化物的比例為10：1至1：1,000,000。然而，聚胺氧化物聚合物中胺氧化物的數目可以藉適當的共聚合作用或藉適當的N-氧化度程加以改變。所製得聚胺氧化物幾乎可為任何聚合度。一般，平均分子量在500至1,000,000範圍之間；更佳是在1,000至500,000之間；最佳是在5,000至100,000之間。較佳類別之物質稱為"PVNO"。

此清潔劑組合物所用最佳聚胺N-氧化物是聚(4-乙烯基吡啶-N-氧化物)，其平均分子量為約50,000，胺相對胺N-氧化物之比例為約1：4。

此處較佳亦為使用N-乙烯基吡咯啉酮及N-乙烯基咪唑聚合物共聚物(稱為"PVPVI"類)。PVPVI的平均分子量較佳為5,000至1,000,000，更佳為5,000至200,000之間，最佳為10,000至20,000。(平均分子量係以光散射測定，如Barth等人于 Chemical Analysis, Vol. 113 "Modern Methods of

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (43)

Polymer Characterization"所述，其揭示內容併入本文以供參考。)PVPVI共聚物一般具有N-乙烯基咪唑相對N-乙烯基吡咯啉酮的莫耳比為1:1至0.2:1，較佳是0.8:1至0.3:1，最佳是0.6:1至0.4:1。此等共聚物可為線型或支鏈者。

本發明組合物也可使用聚乙烯基吡咯啉酮("PVP")，其平均分子量為約5,000至約400,000，較佳約5,000至約200,000，更佳約5,000至約50,000。PVP乃精於清潔劑領域者所已知的；參見，例如，EP-A-262,897及EP-A-256,696，併入本文以供參考。含PVP的組合物也可含平均分子量為約500至約100,000，較佳約1,000至約10,000的聚乙二醇("PEG")。PEG相對PVP之比率，以分配於洗液的ppm為基礎，係約2:1至約50:1，而更佳為約3:1至約10:1。

此清潔劑組合物可視需要含約0.005%至5重量%的某類型亦見有染料轉移抑制作用的親水性光學增亮劑。如果使用地話，此組合物較佳含約0.01%至1重量%的光學增亮劑。

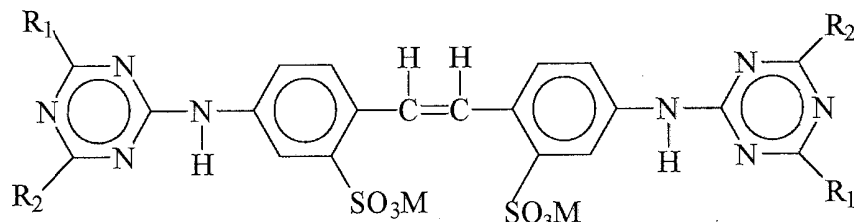
本發明所用光學增亮劑為具如下構造式者：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (44)



其中 R_1 選自苯胺基，N-2-雙-羥乙基及NH-2-羥乙基；
 R_2 選自N-2-雙-羥乙基，N-2-羥乙基-N-甲胺基，嗎啉基，
 氯及胺基；而M是形成鹽的陽離子，如鈉或鉀。

上式中當 R_1 是苯胺基， R_2 是N-2-雙-羥乙基而M是鈉陽離子時，此增亮劑為4,4'-雙[(4-苯胺基-6-(N-2-雙羥乙基)-s-三吡啶-2-基)胺基]-2,2'-茚二磺酸及二鈉鹽。此特定增亮劑物種之商品名為Tinopal-UNPA-GX，為汽巴嘉基公司所生產。Tinopal-UNPA-GX為此組合物所用較佳之親水性光學增亮劑。

上式中當 R_1 是苯胺基， R_2 是N-2-羥乙基-N-2-甲胺基而M是鈉陽離子時，此增亮劑即4,4'-雙[(4-苯胺基-6-(N-2-羥乙基-N-甲胺基)-s-三吡啶-2-基)胺基]-2,2'-茚二磺酸二鈉鹽。此特定增亮劑物種之商品名為Tinopal-5BM-GX，為汽巴嘉基公司所生產。

上式中當 R_1 是苯胺基， R_2 是嗎啉基，而M是鈉陽離子時，此增亮劑即4,4'-雙[(4-苯胺基-6-嗎啉基-s-三吡啶-2-基)胺基]-2,2'-茚二磺酸，鈉鹽。此特定增亮劑物種之商品名為Tinopal AMS-GX，為汽巴嘉基公司所生產。

本發明所選用此特定光學增亮劑當與選定之上述聚合性染料轉移抑制劑合用時提供特別有效之染料轉移抑制功效

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (45)

的優點。此類經選擇的聚合性物料(如PVNO及/或PVPVI)與經選擇的光學增亮劑(如Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX及/或Tinopal AMS-GX)合用時較此二清潔劑組合物成分單獨使用時,在水性洗液中發揮更佳的染料轉移抑制作用。不受理論的束縛,咸信此等增亮劑發揮作用係由於它們在洗液中對織物有高親合性,因而較快沈積於織物上。增亮劑在洗液中沈積於織物上的程度可藉所謂"消耗係數"的參數界定。消耗係數一般是a)沈積於織物上的增亮劑物料相對b)洗液中初始增亮劑濃度的比例。具相對上較高消耗係數的增亮劑最適於本發明文中所述之抑制染料之轉移。

當然要了解,本發明組合物也可視情況使用其他傳統的光學增亮劑型化合物,發揮傳統的織物"光亮"優點,而不產生真的染料轉移抑制作用。此種使用是傳統的,也是清潔劑調配物所週知者。

其它成分-用於清潔組合物的多種其它成分也可用於此組合物中,包括其它有效成分,載劑,水溶助長劑,加工助劑,染料或色素,塊狀組合物用之固體填充劑等等。如需高起泡,此組合物中可併用起泡促進劑,如 C_{10} - C_{16} 烷醇鹽胺,用量一般是1%-10%。 C_{10} - C_{14} 單乙醇及二乙醇鹽胺是典型的起泡促進劑。使用此類起泡促進劑與高起泡添加劑界面活性劑,如上述胺氧化物,甜菜鹼及舒泰也是有益的。如有需要,可添加0.1%-2%的可溶性鎂鹽,如 $MgCl_2$, $MgSO_4$ 等等,以提供額外起泡性並增進去油膩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (46)

功效。

此組合物內所用各種清潔成分視情況可藉吸附該等清潔成分於多孔疏水性基質上予以進一步安定化，然後再用疏水塗料塗覆該基質。較佳是，在吸附於多孔基質前先將清潔成分與界面活性劑摻合。使用時，清潔成分由基質釋出於水性洗液內，在洗液內發揮其清潔作用。

更詳細地說明此技術，係將多孔疏水性二氧化矽(商品名 SIPERNAT D10, DeGussa)與含3%-5% C_{13-15} 乙氧基化醇(EO 7)非離子界面活性劑的蛋白質分解酶溶液摻合。一般，此酶/界面活性劑溶液是二氧化矽重量的2.5倍。將所得粉末在攪拌下分散於聚矽氧烷油內(可用黏度為500-12,500之各種聚矽氧烷油)。再將所得聚矽氧烷油分散液乳化或添加於最終清潔基質內。用此方法，可"保護"清潔劑內所用各成分，如前述的酶，漂白劑，漂白活化劑，漂白催化劑，光活化劑，染料，螢光劑，織物調理劑及可水解的界面活性劑。

此清潔劑組合物較佳經調配使得於水性清潔操作使用期間，洗滌水具有pH值約6.5至約11，較佳為約7.5至10.5。洗衣產品一般之pH為9-11。推薦使用量下控制pH的技術包括使用緩衝劑，鹼，酸等等，這都是熟諳此技藝者所週知的。

黏聚方法

下文係說明及例示可用來製造本發明之清潔劑組合物的黏聚方法。本文所示參數僅具例示性，而不應以任何方式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (47)

下被認定具限制性。

步驟A-界面活性劑漿體之製造-本目的係將組合物中之界面活性劑及液體合併成一共同混合物俾有助於界面活性劑的溶解作用及黏聚作用。本步驟中，組合物中的界面活性劑及其它液態組分于140°F(60°C)下，約40 rpm至約75 rpm的Sigma混合器中一齊混合歷時15分鐘至約30分鐘，以提供一般稠度係20,000-40,000厘泊的漿體。一旦充分混合後，該漿體于140°F(60°C)下貯存直到黏聚步驟(B)準備進行為止。

步驟B-含界面活性劑漿體粉末之黏聚作用-本步驟之目的為將基本配方成分轉變成平均粒子尺寸範圍係約800微米至約1600微米之可流動清潔劑黏聚物。本步驟中，將粉末(包括如沸石、檸檬酸鹽、檸檬酸助洗劑，層狀矽酸鹽助洗劑(如SKS-6)，碳酸鈉，仲乙二胺二琥珀酸鹽，硫酸鎂及光學增亮劑)進料至Eirich混合器(R-系列)中，並在約1500 rpm至約3000 rpm下作短暫混合(約5秒-10秒)，俾充分混合各無水粉末。然後將來自步驟A之界面活性劑漿體進料至該混合器中，並於約1500 rpm至約3000rpm下持續于環境溫度下混合歷時約1分鐘至約10分鐘，較佳為1-3分鐘。當形成粗黏聚物(平均粒子尺寸係200-1600微米)時即停止混合。于大規模，連續製造環境下，可使用商業上得自Lödige(CB和/或KM)之混合裝置，以轉變界面活性劑漿體與粉末成為自由流動的清潔劑黏聚物。

步驟C-本步驟目的為藉去除/乾燥濕氣以降低黏聚物的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (48)

黏著性，以及有助於黏子尺寸降低達目標粒子尺寸(以篩析法測量，平均粒子尺寸範圍係約200至約1600微米)。本步驟中，于約41°C至約60°C之空氣流溫度下，將濕式黏聚物進料至流動床中，並予以乾燥，使粒子之最終水分含量為約4%至約10%。

步驟D-塗覆黏聚物及自由流動添加助劑-本步驟之目的為欲達成約200微米至約1600微米之最終目標黏聚物尺寸範圍，以及摻合塗覆該黏聚物之物質，降低粒子黏結結塊向，並有助於維持可接受的流動性。本步驟中，將來自步驟C之乾燥黏聚物進料至Eirich混合器(R-系列)中，並于約1500 rpm至約3000 rpm速率下混合，同時在混合期間添加2-6%沸石A(中間粒子尺寸為2-5微米)。持續混合直到達到所希中間粒子尺寸(典型乃歷時約5秒至約45秒)。此際，添加約0.1重量%至約1.5重量%之沈澱矽石(平均粒子尺寸係1-3微米)作為流動助劑，並停止混合。

為使本發明易于瞭解起見，茲參考下列實例，其僅係供說明用，而非用以對範圍作限制。

實例I

本實例說明根據本發明製得之清潔劑組合物。成分之相對比例說明于如下表I中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (49)

表 I

成 分	(重量%)	(重量%)
	A	B
C ₁₂₋₁₈ 烷基乙氧基(0.6)硫酸鹽	10.1	-
C ₁₂₋₁₈ 線型烷基苯磺酸鹽	-	10.1
Neodol 23-9 ¹	0.5	0.5
Neodol 23-3 ²	0.5	0.5
C ₁₂₋₁₄ N-甲基葡糖醯胺	0.9	0.9
油醯基肌胺酸鹽	5.7	5.7
聚丙烯酸鹽(分子量=4500)	3.0	3.0
聚乙二醇(分子量=4000)	1.2	1.2
硫酸鈉	16.6	16.6
矽鋁酸鹽	24.3	24.3
碳酸鈉	27.2	27.2
蛋白酶酵素	0.4	0.4
澱粉酶酵素	0.1	0.1
脂酶酵素	0.2	0.2
纖維素酶酵素	0.1	0.1
次要成分(水, 香料等等)	<u>9.2</u>	<u>9.2</u>
	100.0	100.0

¹ C₁₂₋₁₃烷基乙氧化物(EO=9), 商業上得自蜆殼油公司

² C₁₂₋₁₃烷基乙氧化物(EO=3), 商業上得自蜆殼油公司

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (50)

結合起始液體之基本配方及粉末狀物質，係經由各種已知方法，包括傳統噴霧乾燥技術或于譬如商業上分別得自Lödige及Aeromatic之粉末混合器與流體床之裝置中行黏聚作用。黏聚作用特別適合用來製備當今之緊密式顆粒狀清潔劑，並且需要在一開始即使用標準混合器以生成一界面活性劑漿料，其後漿料則黏聚成黏聚物，並予以乾燥。此等加工技術屬業界習知者。將諸如纖維素酶之酵素乾式混合成爲基本配方，並且將本文所用香料接著噴霧于該基本配方上，以形成本文所例示之最終粒狀清潔劑組合物。

實例II

根據上述黏聚方法製造若干清潔劑組合物(B、C與D)。組合物B與C落于本發明範圍內，而組合物D則在本發明範圍外，例示目的乃供比較用，如下文實例III所述。呈黏聚物形式之組合物B、C與D的相對比例列于下表II中。

表II

(重量%)

成分	B	C	D
C ₁₂₋₁₈ 烷基乙氧基(0.6)硫酸鹽	24.0	20.0	30.0
油鹽基肌胺酸鹽	6.0	10.0	-
矽鋁酸鹽	42.5	42.5	42.5
碳酸鈉	22.0	22.0	22.0
次要成分(水，香料等等)	<u>5.5</u>	<u>5.5</u>	<u>5.5</u>
	100.0	100.0	100.0

五、發明說明 (51)

實例 III

本實例證明本發明清潔劑組合物所達成令人驚訝之改良溶解度。詳言之，將標準劑量之組合物 B、C 與 D (1170 ppm) 溶于一水性洗衣溶液中，該溶液具 10°C 的水溫以及 7 粒度/加侖的水硬度 (Ca : Mg 比率為 3 : 1)。該洗衣溶液持續于 75 rpm 速率下攪動，並且以下表 III 所示各不同時間區間對清洗溶液取樣。為達說明根據本發明清潔劑組合物之改良溶解度之目的，洗衣溶液中陰離子性 (硫酸化或磺酸化) 界面活性劑的量係以對取自個別清洗溶液 (含試驗組合物之一) 之樣品進行習知 "cat SO₃" 滴定技術加以決定。洗衣溶液中陰離子性界面活性劑的量尤其以過濾穿過 0.45 耐龍濾紙之樣品以去除不溶物，並且其後滴定該經過濾溶液決定之，其中含陽離子性滴定劑，如商業上得自 Sigma 化學公司之 HyamineTM 者，之陰離子性染料 (dimidium bromide) 業已加入該溶液中。據此可定出溶于該清洗溶液中陰離子性界面活性劑的相對量。本技術為習知，共有需要可使用其它技術。結果示於下表 III 中。

表 III

(被溶解陰離子性界面活性劑總量%)

時間(分鐘)	B	C	D
0	0%	0%	0%
1	88%	99%	46%
3	93%	74%	52%
6	94%	97%	48%
10	80%	82%	47%

五、發明說明 (52)

從表III結果可十分清楚看出，落入本發明範圍之組合物B與C令人驚訝地凌駕在本發明範圍外之組合物D，具有改良溶解度。

實例IV

適合供手洗遭污染織物之洗衣皂棒組合物E係以標準擠壓方法製備，並包含下列表IV中所列成分：

表IV

(重量%)

成 分	E
C ₁₂₋₁₈ 烷基乙氧基(0.6)硫酸鹽	10.1
Neodol 23-9 ¹	0.5
Neodol 23-3 ²	0.5
C ₁₂₋₁₄ N-甲基葡糖醯胺	0.9
油醯基肌胺酸鹽	15.7
焦磷酸鈉	7.0
三聚磷酸鈉	7.0
碳酸鈉	25.0
矽鋁酸鹽	5.0
羧基甲基纖維素	0.2
聚丙烯酸鹽(分子量=1400)	0.2
蛋白酶酵素	0.4
次要成分(水，填料，香料等等)	<u>27.5</u>
	100.0

¹ C₁₂₋₁₃烷基烷氧化物(EO=9)係商業上得自蜆殼油公司。

² C₁₂₋₁₃烷基烷氧化物(EO=3)係商業上得自蜆殼油公司。

五、發明說明 (53)

業經詳細說明本發明，對熟諳本技藝人士而言，當清楚了解可作各種改變而不致偏離本發明範圍，並且本發明不被認為係限制在說明書中所敘述者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 含油鹽基肌胺酸鹽具改良溶解度之高活性清潔劑組合物)

提供一種于含水洗衣溶液中具改良溶解度之清潔劑組合物。尤其為該清潔劑組合物包括以重量計，至少10%的界面活性劑系統，含一或多種界面活性劑，選自烷基硫酸鹽，烷基乙氧基硫酸鹽，二級烷基硫酸鹽及其混合物，以及有效量于水性洗衣溶液中供改善清洗功效及溶解度之油鹽基肌胺酸鹽。

英文發明摘要 (發明之名稱： HIGH ACTIVE DETERGENT COMPOSITION CONTAINING OLEOYL SARCOSINATES FOR IMPROVED SOLUBILITY)

A detergent composition having improved solubility in aqueous laundering solutions is provided. More particularly, the detergent composition contains at least 10% by weight of a surfactant system containing one or more surfactants selected from the group of alkyl sulfates, alkyl ethoxy sulfates, secondary alkyl sulfates and mixtures thereof, and an effective amount of oleoyl sarcosinate for improved cleaning performance and solubility in aqueous laundering solutions.

六、申請專利範圍

1. 一種清潔劑組合物，包含：
 - (a) 10至55重量%之清潔性界面活性劑系統，包含至少一種選自烷基硫酸鹽，烷基乙氧基硫酸鹽，二級烷基硫酸鹽及其混合物之界面活性劑；以及
 - (b) 0.5%至80%之油鹽基肌胺酸鹽。
2. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，進一步包含至少1重量%之清潔助洗劑。
3. 根據申請專利範圍第2項之清潔劑組合物，其中該清潔助洗劑選自碳酸鈉，沸石及其混合物。
4. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，進一步包含添加劑成分，選自漂白劑，漂白活化劑，起泡抑制劑，酶安定劑，聚合性分散劑，染料轉移抑制劑及污垢釋出劑。
5. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，其中該組合物呈黏聚物形式。
6. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，其中該油鹽基肌胺酸鹽之含量為1重量%至40重量%。
7. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，其中該界面活性劑系統當與單獨溶于一水性洗衣溶液中之該界面活性劑系統比較時，係至少5%較易溶于該水性洗衣溶液中。
8. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，進一步包含0.1重量%至45重量%烷基苯磺酸鹽及烷基酯磺酸鹽界面活性劑之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，進一步包含0.1%至45%之一或多種非離子性界面活性劑，選自烷基乙氧化物，烷基酚烷氧化物，烷基聚葡萄糖苷，及其混合物。
10. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，進一步包含0.1%至45%的烷基苯磺酸鹽界面活性劑。
11. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，其中該組合物呈洗衣皂棒形式。
12. 根據申請專利範圍第1項之清潔劑組合物，包含：
- (a) 10至55重量%之清潔性界面活性劑系統，包含至少一種選自烷基硫酸鹽，烷基乙氧基硫酸鹽，二級烷基硫酸鹽及其混合物之界面活性劑；以及
- (b) 0.5%至80%之油鹽基肌胺酸鹽；
- 其中該組合物係一種高密度清潔劑組合物及具有至少600克/升的特定密度。
13. 根據申請專利範圍第12項之清潔劑組合物，進一步包含至少1重量%之清潔助洗劑。
14. 根據申請專利範圍第13項之清潔劑組合物，其中該清潔助洗劑選自碳酸鈉，沸石及其混合物。
15. 根據申請專利範圍第12項之清潔劑組合物，進一步包含添加劑成分，選自漂白劑，漂白活化劑，起泡抑制劑，酶安定劑，聚合性分散劑，染料轉移抑制劑及污垢釋出劑。
16. 根據申請專利範圍第12項之清潔劑組合物，其中該油

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

鹼基肌胺酸鹽之含量為1重量%至40重量%。

17. 根據申請專利範圍第12項之清潔劑組合物，進一步包含0.1%至45%之一或多種非離子性界面活性劑，選自烷基乙氧化物，烷基酚烷氧化物，烷基聚葡萄糖苷，及其混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線