

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94193858.1

[45]授权公告日 2001 年 5 月 23 日

[11]授权公告号 CN 1066191C

[22]申请日 1994.8.31 [24]颁证日 2001.1.27
[21]申请号 94193858.1
[30]优先权
[32]1993.9.10 [33]US [31]119922
[86]国际申请 PCT/US94/09834 1994.8.31
[87]国际公布 WO95/07336 英 1995.3.16
[85]进入国家阶段日期 1996.4.19
[73]专利权人 普罗格特-甘布尔公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 C·怀特
[56]参考文献
EP372291 1990.6.13 C11D1/83
GB2137221 1984.10.3 C11D1/66
US4721580 1988.1.26 C11D1/12
审查员 刘俊香

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邵红 王景朝

权利要求书 4 页 说明书 31 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在含有染料转印抑制剂的洗涤剂组合物
中的去污聚合物

[57]摘要

本发明提供一种含染料转印抑制剂与去污剂的混合物的粒状洗涤剂组合物。该洗涤剂组合物克服了由染料转印抑制剂杂质造成的洗涤缺陷。该粒状洗涤剂组合物包括(按重量计):(a)约1%—约50%的洗涤表面活性剂;(b)约1%—约80%的助洗剂;(c)约0.01%—约10%的N-氧化聚胺聚合物;(d)约0.01%—约10%N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物;和(e)约0.01%—约20%的磺化聚乙氧基/丙氧基封端酯低聚物。

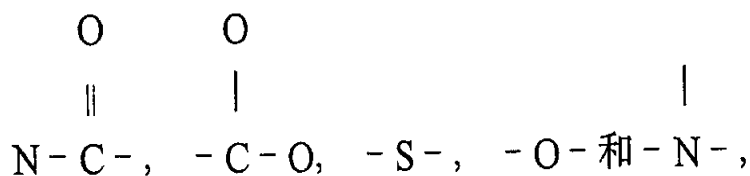
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种粒状洗涤剂组合物, 包括(按重量计)
 - (a) 1% - 50%的洗涤表面活性剂;
 - (b) 1% - 80%的助洗剂;
 - (c) 0.01% - 10%的 N-氧化聚胺聚合物;
 - (d) 0.01% - 10%N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物; 和
 - (e) 0.01% - 20%的磺化聚乙氧基/丙氧基封端酯低聚物。
2. 根据权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的 N-氧化聚胺聚合物具有下式:



其中 P 选自可连接 N-O 基团的可聚合单元、含 N-O 基团的可聚合单元, 和它们的混合物, 其中 A 选自下式:



其中 x 是 0 或 1, R 选自脂族、乙氧基化的脂族、芳族、杂环、脂环基团及其组合, 该基团可连接 N-O 基团的氮, 或 N-O 基团是这些基团的一部分。

3. 根据权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 还包括 0.5% - 20%减

少结晶的稳定剂。

4. 根据权利要求 2 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的减少结晶的稳定剂选自磺酸盐基的水溶助长剂、烷基苯磺酸盐、石蜡磺酸盐及其混合物。

5. 根据权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的 N-乙烷基吡咯烷酮和 N-乙烷基咪唑的共聚物具有 5,000-1,000,000 的分子量。

6. 根据权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的 N-乙烷基吡咯烷酮和 N-乙烷基咪唑的共聚物具有 8,000 - 30,000 的分子量。

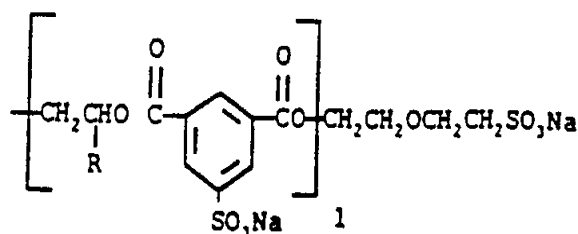
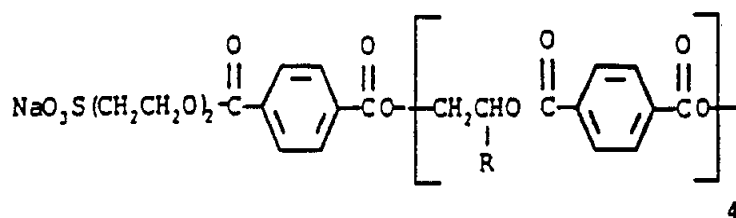
7. 根据权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的助洗剂选自硅铝酸盐、结晶层状硅酸盐、柠檬酸盐及其混合物。

8. 根据权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的洗涤表面活性剂选自阴离子、非离子、两性离子、两性的、阳离子化合物及其混合物。

9. 根据权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 其特征在于所述的酯低聚物包含: (i) 1-2 摩尔的式 $(\text{MO}_3\text{S})(\text{CH}_2)_m(\text{CH}_2)_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{RO})_n$ 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元, 其中 M 是选自钠和四烷基铵的成盐阳离子, m 是 0 或 1, R 是 1, 2-亚乙基、1, 2-亚丙基或其混合物, n 是 0-2; (ii) 0.5-66 摩尔选自如下的单元: a) 氧基 1, 2-亚乙基氧基单元; b) 氧基 1, 2-亚乙基氧基和氧基-1, 2-亚丙基氧基单元的混合物, 其中所述的氧基 1, 2-亚乙基氧基单元是以氧基 1, 2-亚乙基氧基与氧基-1, 2-亚丙基氧基按摩尔比为 0.5 : 1-10 : 1 存在的; c) a) 或 b) 与聚(氧乙烯)氧基单元的混合物, 其中所述的聚(氧乙烯)氧基单元具有的聚合度为 2-4; 条件是当所述的聚(氧乙烯)氧基单元具有的聚合度为 2 时, 聚(氧乙烯)氧基单元与总的 ii) 单元的摩

尔比为 0 : 1 - 0.33 : 1; 当所述的聚(氧乙烯)氧基单元具有的聚合度为 3 时, 聚(氧乙烯)氧基与总的 ii) 单元的摩尔比为 0 : 1 - 0.22 : 1; 当所述的聚(氧乙烯)氧基单元具有的聚合度为 4 时, 聚(氧乙烯)氧基与总的 ii) 单元的摩尔比为 0 : 1 - 0.14 : 1; iii) 1.5 - 40 摩尔的对苯二酰单元; 和 iv) 0 - 26 摩尔的式 $-(O)C(C_6H_3)(SO_3M)C(O)-$ 的 5-磺基间苯二酰单元, 其中 M 是成盐阳离子。

10. 根据权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的酯低聚物具有如下式:



其中 R 是 H 或 CH_3 , 其比例为 1.8 : 1。

11. 根据权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的酯低聚物具有 500 - 5000 的分子量。

12. 权利要求 1 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的 N-氧化聚胺聚合物是 N-氧化聚乙烯基吡啶。

13. 根据权利要求 2 的粒状洗涤剂组合物, 其中 N-氧化聚胺聚合物中胺与 N-氧化胺的比例为 10 : 1 - 1 : 1,000,000, 其中 N-氧化聚胺的氧化胺单元具有 $pK_a < 10$, 且 N-氧化聚胺的平均分子量为 500

- 1,000,000.

14. 根据权利要求 11 的粒状洗涤剂组合物, 包括(按重量计):

- (a) 0.1% - 1% 的 N- 氧化聚胺聚合物;
- (b) 0.1% - 1% 的 N- 乙烯基吡咯烷酮和 N- 乙烯基咪唑的共聚物;
- (c) 0.01% - 1% 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端酯低聚物, 和
- (d) 0.5% - 20% 的减少结晶的稳定剂, 其选自: 磺酸盐基的水溶剂助长剂、烷基苯磺酸盐、石蜡磺酸盐及其混合物。

15. 权利要求 14 的粒状洗涤剂组合物, 其中所述的减少结晶的稳定剂是磺酸盐基的水溶助长剂。

16. 一种洗涤污布的方法, 包括将所述的布在水介质中, 与有效量的权利要求 1 洗涤剂组合物进行接触的步骤。

说明书

在含有染料转印抑制剂的洗涤剂组合物中的去污聚合物

发明领域

本发明通常涉及一种洗涤剂组合物，该组合物含有在洗涤过程中抑制织物中染料转印的染料转印抑制剂。具体地说，本发明提供一种含有与去污聚合物结合的染料转印抑制剂的洗涤剂组合物，以增加该组合物的洗涤性能。

发明背景

在通常的洗涤操作期间，产生的最顽固和最麻烦的问题之一是有些带色织物往往会脱色进入洗涤液中。然后，这些所谓的褪色染料转印到常常与褪色染料颜色不同的其他织物上。这个问题在本领域中通常称之为“染料转印”。通常，染料转印的含义包括被洗涤的织物上的污垢中的也可转印到在洗涤液中的其他织物上的带色物质。

如已知的那样，一种克服染料转印问题的方法是在褪色染料附着在洗涤液中的其他织物上以前将它们络合或者将它们吸收。为此，许多种聚合物包括在洗涤剂组合物中，以抑制染料转印。例如，Jaobs等人的欧洲申请 372291 公开了一种洗涤褪色敏感的织物的方法，其中洗涤液含有包括下列化合物的几种水溶性聚合物：N-乙烯基咪唑、N-乙烯基噁唑烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮及其共聚物，以抑制染料转印。然而，正如大部分含染料转印抑制剂的洗涤剂组合物一样，这种抑制剂有降低洗净性能的趋势。因此，人们希望能提供一种含有染料转印抑制剂的而又不会

由这样的抑制剂而使得洗涤性能降低的洗涤剂组合物。

此外，在洗涤领域中，聚合物去污剂已用于洗涤剂组合物中，以处理织物，这样使得在后面的洗涤操作中更容易洗净后来产生的污斑。这种聚合物去污剂特征在于具有亲水链段和疏水链段，该亲水链段可使疏水的织物例如聚酯和锦纶的表面亲水化，而该疏水链段是通过完成洗涤和漂洗循环淤积在疏水织物上并仍粘附在那里，因此可用作亲水部分的结合剂。这使得在后来的洗涤循环中，其后出现的污斑更容易洗净。

一般来说，去污剂包括低聚酯“骨架”和一个或多个“封端”单元。而从文献中我们获知非离子去污剂，许多商业上重要的去污剂是阴离子的。例如 2-羟基乙磺酸盐衍生的 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 型取代物或聚乙氧基或丙氧基衍生物是理想的并且廉价。更准确地说，Gosselink（通常给定的）的美国专利 4 721 580 公开了一种列入低聚酯组合物的阴离子去污剂，该低聚酯组合物带有式 $\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n^-$ 的“封端”。

然而，由于去污剂或封端单元会产生令人不希望的结晶，因此，可能产生实际困难。而磺酸盐型水溶助长剂等与上述去污剂的混合物可以减少在制造、贮存期间和洗涤溶液中遇到的结晶问题。然而，为了改进粒状洗涤剂组合物的洗净性能，还未把这些去污剂与染料转印抑制剂结合。

因此，尽管上面讨论了本领域公开的内容，但本领域仍需要一种包含染料转印抑制剂与去污剂相混合的粒状洗涤剂组合物，共同来提高洗净性能。

发明概述

本发明是通过提供一种包含染料转印抑制剂与去污剂混合的混合物的粒状洗涤剂组合物来满足上述本领域的需要。本发明的粒状洗涤剂组合物意想不到地具有改进的洗净性能。在过去，洗净性能降低是由于洗涤剂组合物中包含染料转印抑制剂的结果。然而，在洗涤剂组合物中染料转印抑制剂和特定的去污剂的结合令人惊奇地克服了过去碰到的洗涤缺陷。

根据本发明的一个方面提供了一种具有改善的洗净性能的粒状洗涤剂组合物，更准确地说，该粒状洗涤剂组合物包括（按重量计）：(a)约 1 % - 50 % 的洗涤表面活性剂；(b)约 1 % - 约 80 % 的助洗剂；(c)约 0.01%-约 10 % 的 N - 氧化聚胺聚合物；(d)约 0.01%-约 10%N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物；和(e)约 0.01%-约 20 % 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端酯低聚物。本发明的洗涤剂组合物还优选包括约 0.5%-约 20 % 的减少结晶的稳定剂，包括这样的稳定剂用来防止酯低聚物晶化。

在本发明的另一个实施方案中，提供了另一种粒状洗涤剂组合物。该洗涤剂组合物包括（按重量计）：(a)约 1 % - 约 50 % 的选自阴离子、非离子、两性离子、两性的、阳离子及其混合物的洗涤表面活性剂；(b)约 1 % - 约 80 % 的选自硅铝酸盐、结晶层状硅酸盐、柠檬酸盐及其混合物的助洗剂；(c)约 0.1% - 约 1 % 聚乙烯基吡啶 N - 氧化物聚合物；(d)约 0.1%-约 1 % 的 N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物；(e)约 0.01%-约 1 % 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端酯低聚物和(f)约 0.5%-约 20 % 减少结晶的稳定剂，其选自磺酸盐基的水溶助长剂、烷基苯磺酸盐、

石蜡磺酸盐及其混合物。

本发明也提供一种洗涤污布(soiled clothes)及类似织物的方法。洗涤污布的方法包括在含水介质中将布料与有效量的本文所述的本发明的洗涤剂组合物接触的步骤。本文提到的所有百分比和比例是以重量为基准表示，除非另有规定。

因此，本发明的一个目的是提供一种包含染料转印抑制剂和去污剂结合在一起的粒状洗涤剂组合物，该组合物可使洗净性能增强。本发明的另一个目的是提供一种通过加入具有改善洗涤性能的洗涤剂组合物来洗涤污布的方法。对本领域技术人员而言，通过阅读下列详细说明书的优选实施方案和附后的权利要求，本发明的这些和其他目的、特征及附带的优点是显而易见的。

优选实施方案的详细说明

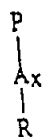
本发明的粒状洗涤剂组合物意想不到地具有优于过去的组合物的改善的洗净性能，过去的组合物会减弱洗净性能，这在很大程度上归因于该组合物包含染料转印抑制剂。然而，在本洗涤剂组合物中染料转印抑制剂和特定的去污剂的结合会令人惊奇地克服过去的洗涤缺点。显然本文所述的各种组分可以以各种含量和比例包含在洗涤剂组合物中，但是下述量是各组分的优选量。

粒状洗涤剂组合物包括，按重量计算：(a)约 1 % - 约 50 %、较优选约 10 % - 约 40 % 和最优选约 15 % - 约 30 % 的洗涤表面活性剂；(b)约 1 % - 约 80 %，较优选约 20 % - 约 70 % 和最优选约 30 % - 约 60 % 的助洗剂；(c)约 0.01% - 约 10 %、优选约 0.3% - 约 5 % 和最优选约 0.05 % - 约 1 % 的 N - 氧化聚胺聚合物；(d)约 0.01%-约 10 %，

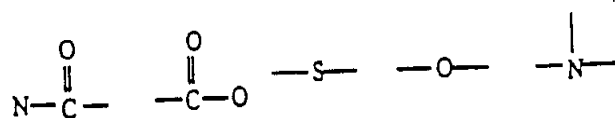
优选约.03 % - 约 5 %，最优选约.05% - 约 1 % 的 N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物；和(e)约.01%-约 20 %，较优选约.05%-约 5 % 和最优选约 0.1%-约 1 % 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端的酯低聚物。在优选的实施方案中，本发明的洗涤剂组合物还包括约 0.5%-约 20 %，较优选约 3 % - 约 10 % 的减少结晶的稳定剂，包括这样的稳定剂用来防止酯低聚物晶化。

N - 氧化聚胺聚合物

根据本发明，洗涤剂组合物优选含 N - 氧化聚胺聚合物。在此适用的 N - 氧化聚胺聚合物含具有下列结构式的单元：

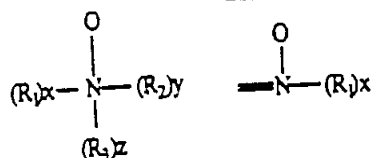


其中 P 是可连接 N - O 基团的可聚合单元，或 N - O 基团可形成可聚合单元的一部分，或 N - O 基团可连接在这两个单元上；A 是下列结构之一：



X 是 0 或 1；R 是脂族、乙氧基化的脂族、芳族、杂环或脂环基团或是其任意地组合，该基团可连接 N - O 基团的氮，或 N - O 基团是这些基团的一部分。

N - O 基团可用下列通式表示：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 是脂族、芳族、杂环或脂环基团或其组合， X 、 Y 和 Z 是 0 或 1； $N-O$ 基团的氮可连接或形成任何上述基团的一部分。此外， $N-O$ 基团可以是可聚合单元 (P) 的一部分或可连接在聚合的骨架上或两者组合。

其中， $N-O$ 基团形成可聚合单元的一部分的适合的 N -氧化聚胺包括其中 R 选自脂族、芳族、脂环或杂环基团的 N -氧化聚胺。这一类 N -氧化聚胺包括其中 $N-O$ 基团的氮形成 R 基团的一部分的 N -氧化聚胺。优选的 N -氧化聚胺是其中 R 是杂环基例如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶及其衍生物的那些。

另一类 N -氧化聚胺包括其中 $N-O$ 基团的氮是连接在 R 基团上的 N -氧化聚胺。其他适合的 N -氧化聚胺是其中 $N-O$ 基团连接在可聚合单元上的 N -氧化聚胺。这些 N -氧化聚胺的优选种类是具有上述通式的其中 R 是芳族、杂环或脂环基团和 $N-O$ 官能基团的氮是 R 基团的一部分的 N -氧化聚胺。这些种类的例子是其中 R 是杂环化合物例如吡啶、吡咯、咪唑及其衍生物的氧化聚胺。

另一类优选的 N -氧化聚胺是具有上述通式的其中 R 是芳族基团、杂环基团或脂环基团并且 $N-O$ 官能团的氮连接在 R 基团上的氧化聚胺。这种种类的例子是其中 R 基团可以是芳族例如苯基的氧化聚胺。任何聚合物骨架都可使用，只要所形成的氧化胺的聚合物是水溶性的和具有染料转印抑制性质。适合的聚合物骨架的例子是聚乙烯基、聚亚烷基、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯及其混合物。

本发明的 N - 氧化胺聚合物通常具有的胺与 N - 氧化胺之比为 10 : 1 - 1 : 1,000,000 . 然而, 在氧化聚胺聚合物中的氧化胺的量可以通过合适的共聚合作用, 或者通过合适的 N - 氧化度来加以改变. 胺与 N - 氧化胺之比优选为 3 : 1 - 1 : 1000000 . 本发明的聚合物实际上包括无规的或嵌段共聚物, 其中一种单体型是 N - 氧化胺, 另一种单体型是 N - 氧化物.

N - 氧化聚胺中的氧化胺单元具有 $pka < 10$, 优选 $pka < 7$, 更优选 $pka < 6$. 氧化聚胺几乎可以以任何的聚合度而得到. 聚合度不是关键, 条件是该物质应具有要求的水溶性和染料悬浮能力. 通常, 平均分子量为 500 - 1,000,000 , 比较优选为 1,000-500,000 , 最优选为 5000-100,000 .

用于本发明的 N - 氧化聚胺可通过聚合胺单体和用适合的氧化剂来氧化聚合产物而合成, 或者氧化胺单体本身可聚合成要求的 N - 氧化聚胺. 这种反应方案是人们熟知的, 并在本领域技术人员熟知的那些范围内.

N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物

本发明的洗涤剂组合物优选地也包括 N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物 (此外也叫做 “ PVPVI ”). 业已发现, N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物可提高配方的某些洗涤剂组分的洗涤性能. 因此, 本文所述的 N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物提供极优良的染料转印抑制性质.

在优选的实施方案中, N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑聚合物的共聚物具有 5,000-1,000,000 的平均分子量, 比较优选为 5,000-200,000 . 适用于本发明洗涤剂组合

物的优选的共聚物的平均分子量为 5,000-50,000，更优选为 8,000-30,000，最优选为 10,000-20,000。平均分子量范围是通过用在 Barth J.H.G 和 Mays J.W 的化学分析 113 卷中所述的光散射法测定的。“Modern Methods of Polymer Characterization”这一文献在此列为参考文献。

用于本发明的 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物具有的 N-乙烯基咪唑与 N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比为 1: 1 - 0.2:1，较优选为 0.8:1-0.3:1，最优选为 0.6:1-0.4:1。当然，N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物或者可以是直链的或者是支链的。

磺化聚乙氧基/丙氧基封端的酯低聚物

本发明的粒状洗涤剂组合物还包括去污剂，其主要成分是特殊型酯，该酯的特征在于某些基本封端单元以及其他基本单元都以特定的比例，并且其具有下文所述的结构排列。此外，所包含的去污剂可以是某些稳定剂，该稳定剂可减少在制造和贮存去污低聚物期间和当加入到洗涤溶液中时所遇到的结晶问题。

本文的酯可简单表征为低聚物，其包括主要由下列化合物衍生的基本上直链酯“骨架”和封端单元：磺化单羟基聚乙氧基/丙氧基单体，尤其是 2 - (2 - 羟基乙氧基)乙烷磺酸酯。适当选择包括酯骨架的结构单元并使用足够量的磺化封端单元，其结果是这些物质具有符合要求的去污性质。将稳定剂结合到低聚物中，可减少在制造期间和当加入到洗涤液中时低聚物的结晶，因此，提高了酯的溶解/分散和去污性能。

本发明用的酯低聚物优选包括：(i)约 1 - 约 2 摩尔的式 $(\text{MO}_3\text{S})(\text{CH}_2)_m(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{RO})_n^-$ 的磺化聚乙氧

基/丙氧基封端单元，其中 M 是选自钠和四烷基铵的成盐阳离子，m 是 0 或 1，R 是 1,2-亚乙基、1,2-亚丙基或其混合物，n 是 0-2；(ii) 约 0.5 - 约 66 摩尔选自下列的单元：a) 氧基 1,2-亚乙基氧基单元；b) 氧基 1,2-亚乙基氧基和氧基-1, 2-亚丙基氧基单元的混合物，其中所述的氧基 1,2-亚乙基氧基单元是以氧基 1,2-亚乙基氧基与氧基-1, 2-亚丙基氧基按摩尔比为 0.5:1-约 10:1 存在的；和 c) a) 或 b) 与聚(氧乙烯)氧基单元的混合物，其中所述的聚(氧乙烯)氧基单元具有的聚合度为 2-4；条件是当所述的聚(氧乙烯氧基)单元具有的聚合度为 2 时，聚(氧乙烯)氧基单元与总的 ii) 单元的摩尔比为 0:1 - 约 0.33:1；当所述的聚(氧乙烯)氧基单元具有的聚合度为 3 时，聚(氧乙烯)氧基与总的 ii) 单元的摩尔比为 0:1 - 约 0.22:1；当所述的聚(氧乙烯)氧基单元具有的聚合度为 4 时，聚(氧乙烯)氧基与总的 ii) 的摩尔比为 0:1 - 约 0.14:1；iii) 约 1.5 - 约 40 摩尔的对苯二酰单元；和 iv) 0 - 约 26 摩尔的式 - (O) C (C₆H₃) (SO₃M) C (O) - 的 5-磺基间苯二酰单元，其中 M 是成盐阳离子。

低聚酯 当然，此处的去污组合物不是树脂状、高分子量、大分子或成纤的聚酯，而代之的是比较低分子量的并含有更适合的叫低聚物而不叫聚合物的聚酯。本文的包含封端单元的各个酯分子可具有约 500-约 8000 的分子量。为了与对苯二酸乙二醇酯纤维聚酯（通常，平均分子量为 15 000 或更高些）相比较相应的单个酯分子的分子量为约 500 - 约 5000，通常发现，在本发明的结合基本单元和 5

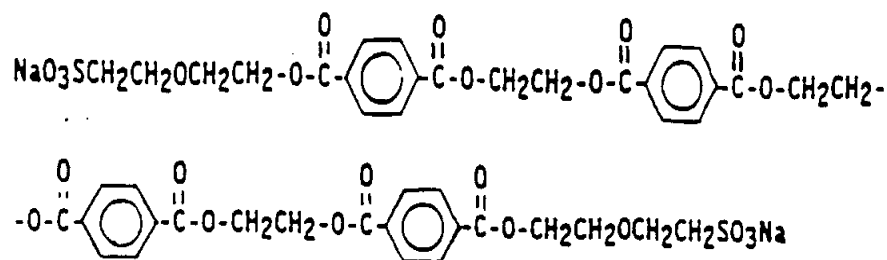
· 磺基间苯二甲酸酯的优选的酯分子在该范围内。因此，在本发明的洗涤剂组合物中所用的去污剂称为“低聚酯”，而不是在通俗意义上说的通常用来表示高聚物例如是纤维聚酯的“聚酯”。

分子几何形状 本文所用的酯全部是“基本上线型的”是指它们不会由于向其结构中混入具有多于两个酯链形成位置的单元而显著交联或支化。（与之相对比，排除在本发明定义的酯的范围外的支化或交联类型的聚酯的典型例子参见 Sinker 等人的美国专利 4554328，1985 年 11 月 19 日出版）。此外，对本发明的去污剂来说，环状酯并不是必需的，但是，由于在酯合成期间的副反应的结果在本发明的洗涤剂组合物中可以存在少量环酯。优选的是环酯不超过组合物的 2 %（重量）；最优选是它们完全不存在于组合物中。

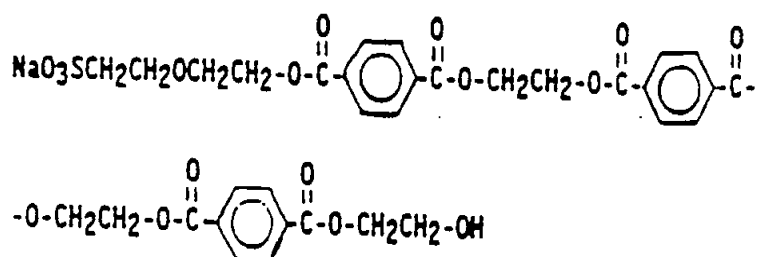
但是，与上述相对比，此处应用于酯的术语“基本上线型”明显地包括那些含有在酯形成或酯基转移反应中非反应性的侧链的物质。因而，氧基 - 1, 2 - 亚丙基氧基单元是一种不对称的取代型；它们的甲基不构成在聚合物技术中通常所说的“支化”（参见 Odian, Principles of Polymerization, Wiley N.Y., 1981，第 18 - 19 页，该文献在此列为参考文献，并且本发明定义的与它完全一致）并且在酯形成反应中不反应。在此处用的在去污剂的酯中的任意单元也可具有侧链，条件是它们应符合同样的不反应标准。

分子结构 下列结构说明了属于上述优选实施方案之列的酯分子结构，并说明单元是怎样连接的：

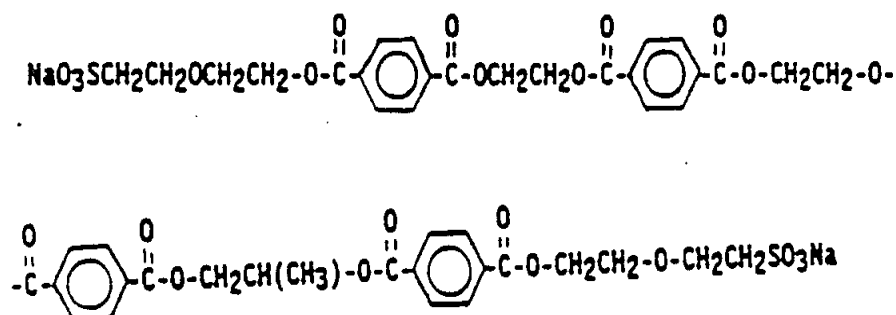
a) 由基本单元 i), ii) 和 iii) 组成的双封端酯分子：



b) 由基本单元 i), ii) 和 iii) 组成的单封端酯分子;

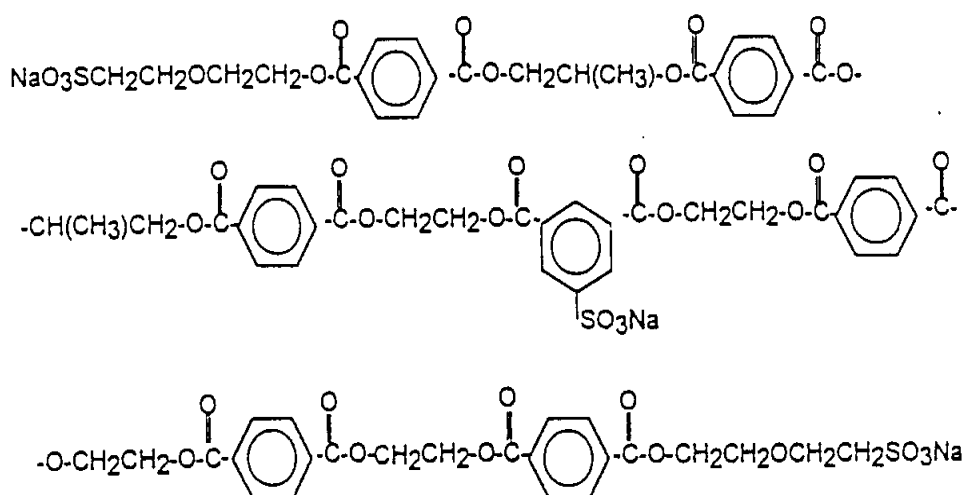


c) 由基本单元 i), ii) 和 iii) 组成的双封端酯分子 (在此称为“杂化骨架”酯分子)。单元 ii) 是氧基 1,2-亚乙基氧基和氧基 - 1, 2 - 亚丙基氧基单元的混合物, 在后面的实施例中摩尔比为 2: 1 (平均来说, 当组合物是以单元 i), ii) 和 iii) 为基础时, 与如在此所说的单个分子比较, 酯组合物, 作为一个整体其摩尔比为约 1: 1 至约 0: 1 是最优选的);

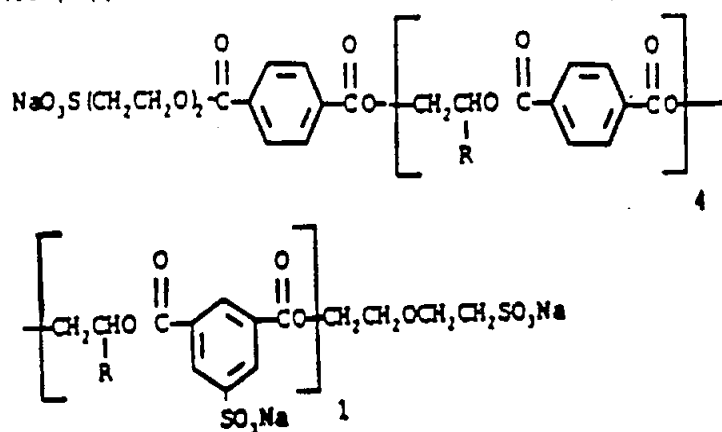


d) 由基本单元 i), ii) 和 iii) 以及任意单元 iv) 组成的双封端酯分子。平均来说, 当组合物是以单元 i), ii), iii) 和 iv)

为基础时，与如下面所说的单分子比较酯组合物作为一个整体氧基 1,2-亚乙基氧基与氧基 - 1, 2 - 亚丙基氧基单元的最优选比例为约 0.5:1-1:0.



在此处公开的许多结构之中，最优选的去污聚合物具有下列一般结构：



其中 R 是 H 或 CH₃，比例为 1.8:1.

应认识到，就此处公开的酯分子结构来说，它们不仅包括分子水平单元排列，而且也包括显著的由反应方案产

生的并具有要求范围的组成和性质的酯混合物。因此，当给出单体单元的数目和单元比例时，该数目指的是在低聚物组成的存在的单体单元的平均数量。

酯骨架如同在上述结构中所说明的，在本文所用的去污剂的酯中，该骨架是通过氧基 1，2 - 亚乙基氧基与对苯二酰单元交替连接而形成的。任意地该骨架可由 5 - 磺基间苯二酰单元、对苯二酰单元、氧基 1，2 - 亚乙基氧基或氧基 1，2 - 亚乙基氧基、氧基 1，2 - 亚丙基氧基和聚（氧基 1，2 - 亚乙基氧基）单元的混合物与芳基二羰基和氧亚烷基氧基单元充分连接形成的。

在酯骨架末端的基团 同样，此处所用的去污剂的酯是一个惯用语，其包括此处公开的新的双和单封端的化合物及其混合物，所述的封端物质的混合物可能不可避免地含有某些非封端物质。然而，在所有最优选的组合物中后者的含量应为零或最小值。因此，当此处简单的涉及“酯”时，其由定义，意思总的来说是指由任何单独制造产生的磺基封端的和未封端的酯分子。

存在于本发明的组合物中的不是由封端单元充分封端即双封端的任何酯分子必须用螺旋(nut)磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元来终止。这些终端通常是羟基或可归因于形成单元的反应物的其他基团。例如在上述结构 b) 中，链端位连接 - H 形成羟基。在其他可构成的结构中，可在端位发现例如 - (O)CC₆H₄C(O)-OCH₃ 单元。然而，如上所指出的，此处所有的最优选的酯分子应有两个磺化封端单元，并且无骨架单元占据端位。

对称性 应该意识到，在其中也存在氧基 - 1，2 - 亚丙基氧基单元的酯中，该氧基 - 1，2 - 亚丙基氧基单元

可具有与一个相邻的 $-\text{CH}_2-$ 氢原子无规交替的甲基，因此酯链的对称性降低。这样，该氧基 - 1, 2 - 亚丙基氧基单元可描述为或者具有 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 定向或具有相反的 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 定向。此外，在连接甲基的氧基 - 1, 2 - 亚丙基单元中的碳原子是不对称的，即手性的；它们具有四个相连的非等效的化学本体。

与氧基 - 1, 2 - 亚丙基氧基单元相比，由于氧基亚乙基氧基单元缺少必需的不对称特性，因此不加入稳定剂，在此处它们不能用作氧基 - 1, 2 - 亚烷基氧基单元的唯一来源。不对称单元和/或稳定剂的存在可抑制低聚物在制造期间和后面当加入到洗涤液时的结晶作用。因此，使用氧基亚乙基氧基单元或高比例的氧基亚乙基氧基与氧基 1,2-亚丙基氧基单元时，必须同时使用稳定剂，以阻止形成结晶。因而，此处这样的组合物含有被结合到低聚物组成中的磺酸盐型水溶助长剂、直链或支链的烷基苯磺酸盐、石蜡磺酸盐及其混合物。

优选地，各种亲水增强型和非聚合酯直接型 (non polyester substantive type) 的任意单元可结合到酯中。这种结合的型式通常是无规的。优选的任意单元是阴离子亲水物，例如 5 - 磺基间苯二酰或类似单元。该单元当其结合到酯骨架中时，通常被一个或多个亲水部分分成二个或更多的亲水部分。

也应注意，此处的主要非荷电芳基二羧基单元不需要仅仅是对苯二酰基单元，条件是使酯的直接聚酯织物在很大程度不受损害。因此，例如少量的异构非荷电二羧基单元如间苯二酰等结合到酯中是可接受的。

聚(氧乙烯)氧基单元 包括本文用的去污剂的酯任意

的聚(氧乙烯)氧基单元的聚合度为 2 - 40, 并可构成存在的总氧基氧化烯单元的 0 - 约 25 % (摩尔)。优选的是, 当骨架单元包含 8 个或更多个对苯二酰单元时, 聚(氧乙烯)氧基单元存在; 然而, 在含有少至 1.5 个对苯二酰单元的酯中, 至少可存在一些聚(氧乙烯)氧基单元。尤其在具有 8 个或更多个对苯二酰单元的酯中, 聚(氧乙烯)氧基单元有助于提高去污剂溶于洗涤液的速度。

存在于骨架中的聚(氧乙烯)氧基单元的量与聚合度有关。例如, 具有聚合度为 2 的氧基 1,2-亚乙基氧基 1, 2 - 亚乙基氧基单元(由二甘醇形成)在骨架中可构成总氧化烯氧基单元的 0 - 25 % (摩尔)。具有聚合度为 3 的(氧基 1, 2 - 亚乙基)₃单元(由三甘醇形成)在骨架中可构成总氧化烯氧基单元的 0 - 18 % (摩尔)。具有聚合度为 4 的(氧基 1, 2 - 亚乙基)₃单元(由四甘醇形成)在骨架中构成总氧化烯氧基单元的 0 - 12 % (摩尔)。

封端单元 在本文用的去污剂的酯中的封端单元是磺化聚乙氧基/丙氧基基团。当酯分散于液体介质例如洗涤液中时, 这些封端单元提供阴离子荷电中心。该封端有助于在液体介质中转移, 并将亲水中心提供给酯分子。

此处的酯不排除酸型的, 但最通常地, 此处的酯是以钠盐、其他碱金属盐、含氮阳离子的盐(尤其是四烷基铵)、或在含水环境中离解的离子使用。封端基团的例子包括羟乙磺酸钠、2 - (2 - 羟基乙氧基)乙烷磺酸钠、2 - [2 - (2 - 羟基乙氧基)乙氧基]乙烷磺酸钠、5 - 羟基 - 4 - 甲基 - 3 - 氧杂戊烷磺酸钠、 α - 3 - 磺基丙基 - ω - 羟基 - 聚(氧基 - 1, 2 - 乙二基)(乙氧基化平均度为 1 - 2)、5 - 羟基 - 3 - 氧杂 - 己烷磺酸钠及其混合物。

以摩尔为基准计算，每摩尔酯，此处的去污剂优选应包括约 1 - 约 2 摩尔磺化封端单元。最优选的是，该酯是双封端的，即每摩尔酯有两摩尔封端单元。从重量组成的观点看，很清楚，封端单元对酯分子量的相对影响是随酯骨架分子量增加而减弱。

制备封端酯的方法 本发明的酯组合物可用任何一种本专业熟知的一般反应或另外几种常用反应的组合来制得。许多不同的原料和各种熟知的实验和分析技术可用于该合成。

从机理上看，适用于制备本发明的酯的常用反应类型包括如下几类：

1. 酰基卤的醇解；
2. 有机酸的酯化；
3. 酯的醇解（酯基转移）；和
4. 碳酸亚烃酯与有机酸的反应。

在上述反应中，反应类型 2 - 4 最优选，由于它们不必要使用昂贵的溶剂和卤化反应物。反应类型 2 和 4 特别优选，因为它们是最经济的。

制备本发明的酯的合适的原料或反应物是任何的反应物（尤其是可酯化的或可酯基转移的反应物），只要这些反应物可以按反应类型 1 - 4 或其组合而化合，以提供具有酯的上述所有特定单元(i)-(iv)的合适比例的酯。这些反应物可归类于“简单的”反应物，即那些仅能提供一种制备酯必需的单元的反应物，或是只含两种或多种不同类型的制备酯必需的单元的简单反应物的衍生物。这种简单的反应物的例子是仅能提供对苯二酰单元的对苯二酸二甲酯。相反，对苯二酸二（2 - 羟基丙基）酯是可由对苯二

酸二甲酯和 1, 2 - 丙二醇制得的反应物, 该反应物可令人满意地用来提供制备此处的酯的两种单元, 即氧基 - 1, 2 - 亚丙基氧基和对苯二酰基。

原则上, 为了加入封端单元而同时减少分子量, 也可以使用低聚物或聚酯例如聚(对苯二酸乙二酯)作为此处的反应物和进行酯基转移。尽管如此, 在包括分子量增加(达到本发明提供的极限程度)和封端的方法中, 较优选的方法是由最简单的反应物制备酯。

当按上述用最简单的原料开始时, 全部合成过程通常是多步的和包括至少二段, 例如初始的酯化或酯基转移(也称为酯交换)步骤, 接着是低聚步骤, 在该步骤中酯的分子量增加, 但仅达到本发明提供的极限程度。

在 2 和 3 类反应中, 酯键的形成包括除去低分子量副产物, 例如水(反应 2)或简单的醇(反应 3)。从反应混合物中完全除去醇通常要比除去水稍微容易些。然而, 由于形成酯键的反应一般是可逆的, 因此, 在这两种情况下, 都必须通过除去这些副产物“推动”反应向前进行。

实际上, 在第一步(酯交换)中, 反应物按适当的比例混合, 并在常压或微超常压(优选惰性气体, 例如氮或氩气)下加热熔化。水和/或低分子量醇在高至约 200 °C(在这步骤中, 通常优选约 150 °C - 200 °C 温度)的温度下, 从反应器中排出并进行蒸馏。

在第二步(即低聚)中, 使用减压和稍高于第一步的温度; 用常规光谱技术监控, 除去挥发性副产物和过量反应物继续反应直至反应完成。通常可采用约 30 mmHg 或更低些地连续地减压。在减压低聚步骤期间, 加入少量抗泡剂, 例如可用硅油或矿物油, 特别是用稳定剂, 例如烷基

苯磺酸盐来控制起泡。

在上述两个反应步骤中，需平衡迅速和完全地反应的要求（优选较高的反应温度和较短的反应时间）与避免热降解的需要（不希望地产生脱色和副产物）。尤其当反应器设计使得过热或“热点”达到最小值时，通常可以使用较高的反应温度。此外，其中含有乙二醇的酯形成反应更容许较高温度。因此，当 EG/PG 为较高比时，合适的低聚温度最优选为约 150 °C - 约 260 °C，当 EG/PG 为较低比时，低聚温度为约 150 °C - 约 240 °C（假定无特殊保护措施，例如反应器设计的保护措施来限制热解）。当四烷基铵阳离子存在时，缩合温度优选为 150 °C - 240 °C。

在上述方法中，很重要的是使用连续混合，以使反应物始终接触良好；优选的工艺过程包括在上面给定的温度范围内，形成充分搅拌的均相熔化的反应物。此外，优选的是使暴露于真空和惰性气体的反应混合物的表面积达到最大值，以便于除去挥发物，尤其在低聚步骤中；能使气-液良好接触的高剪切涡流式混合设备最适合于这种目的。

在聚酯化学中，适用于酯化、酯基转移、低聚及其组合的催化剂和催化剂含量都是人们所熟知的，并通常用于此处：如上所述，单一催化剂就足够。合适的催化金属报导于化学文摘 CA83:1785052，该文摘叙述了在用乙二醇直接酯化羧基苯磺酸 K 盐和 Na 盐期间，过渡金属离子的催化活性是按照 Sn（最好）、Ti、Pb、Zn、Mn、Co（最差）的顺序减弱。

反应可在足以保证完成的期间周期内连续进行，或可用许多种常用的分析监控方法来监控正向反应的进展情

况；该监控使得有可能稍微加速反应，并且一旦含有最少量可接受的组合物的产物形成，就停止反应。一般来说，当四烷基铵阳离子存在时，优选在未充分完全形成钠阳离子前停止反应，以减少热不稳定性的可能性。合适的监控方法包括测定相对的和固有的粘度、羟基数目、 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振 (n,m,r) 光谱、毛细区电泳和液相色谱。

当使用挥发性反应物（例如乙二醇）和相对地不挥发的反应物（例如对苯二酸二甲酯的混合物）时，最合适地是反应应在过量醇存在下开始。就由 Odian(opcit) 报导的酯交换反应而论，“化学计量平衡本来是在该过程的第二步的最后一级完成的。”过量甘醇可通过蒸馏从反应混合物中除去；因此精确的量不是关键。

由于酯组合物最终化学计量的多少取决于保留在反应混合物中和混入酯中的反应物的相对比例，所以所希望的是用下列方法进行缩合；有效地保留非甘醇反应物，并防止它们蒸馏和升华。对苯二酸二甲酯和少量对苯二酸的简单乙二醇酯具有足够的挥发性，有时“升华”入反应设备的较冷部分。为了得到的希望的化学计量值，希望该升华物返回反应混合物，或另一面，所损失的升华物可用稍过量的对苯二酸酯来补偿。

一般来说，可用下列方法使升华型损失，例如对苯二酸二甲酯损失达到最小值：1] 通过设备设计；2] 在达到较高反应温度前，慢慢升高反应温度，足以使大量对苯二酸二甲酯转化成挥发性较小的乙二醇酯；3] 在低压至中压下进行初期酯基转移（特别有效的是该方法在减压前），有足够的反应时间来离析至少约 90 % 理论产率甲醇；4) 在缩合期间，控制真空度，避免使用低于约 20mmHg

的压力，直至该缩合进行到使大部分对苯二酸酯不处于单体阶段。另一方面，此处所用的挥发性甘醇组分如果过量使用其必须是真正挥发性的；通常，此处使用沸点低于 350℃ 的低级乙二醇或其混合物；这些挥发性物质在普通反应条件下足以除去。

通常，此处在于计算所用的反应物的相对比例时，在采用反应物 2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙烷磺酸钠 (A)、乙二醇 (B)、对苯二酸二甲酯 (C) 和 5 - 钠代磺基间苯二酸二甲酯 (D) 的混合物来说明的下列应遵循的常规：

1. 选择所需要的封端度；对本实例，数值 2 是本发明最优选使用的；

2. 选择在需要的酯的骨架中对苯二酰单元的平均计算数；对本例数值 5 属于本发明最优选使用之列；

3. 选择在需要的酯骨架中，5 - 磺基间苯二酰单元的平均计算数；对本例，数值 1 属于本发明最优选使用之列；

4. (A) 与 (C) 与 (D) 的摩尔比应为 2 : 5 : 1；相应地采用反应物 (A)、(C) 和 (D) 的量；

5. 选择适当过量的甘醇；通常为磺基间苯二酸二甲酯和对苯二酸二甲酯的摩尔数总和的 2 - 10 倍是适合的。

用酯键以足以使所有其他单元互连的数目来计算所用的甘醇。对于一起加入的每摩尔非甘醇有机反应物，过量加入通常会使甘醇总的相对量为约 1 - 约 10 摩尔。

磺酸盐型水溶助长剂、直链或支链烷基苯磺酸盐和石蜡磺酸盐稳定剂可在完全低聚前，在各个步骤加入到低聚物中，或通过首先熔化预形成的低聚物，然后将稳定剂均匀混入熔化的低聚物中。关键是形成均匀结合的稳定剂到低聚物内。

减少结晶的稳定剂

用于本发明的洗涤剂组合物的稳定剂应是水溶性或水可分散的。本文用的稳定剂包括磺酸盐型水溶助长剂，直链或支链烷基苯磺酸盐、石蜡磺酸盐和其他具有约 4 - 约 20 个碳原子的热稳定性烷基磺酸盐。优选的稳定剂包括十二烷基苯磺酸钠、枯烯磺酸钠、甲苯磺酸钠、二甲苯磺酸钠及其混合物。当使用较高含量稳定剂时，应优选在纯组分范围内的水溶助长剂和/或其他稳定剂的混合物，以保证其完全结合到低聚物中和减少稳定剂结晶的可能性。

一般来说，这样的稳定剂的量应保持尽可能低而又能提供主要的好处，即减少去污剂在制造、贮存期间和当加入洗涤液中时结晶的数量，该组合物包括约 0.5% - 约 20 % 稳定剂。最优选的是，酯去污剂包括可以在制造期间和当加入洗涤液时足以减少低聚物结晶的量，即至少为 30 % (重量)。

稳定剂可以用各种方法加入到去污剂中。稳定剂优选地在充分低聚以前，在初始步骤加入低聚物试剂中。因此，稳定剂均匀地结合到低聚物中。另一种方法要求首先熔化预低聚物，然后将稳定剂均匀混入熔化的低聚物中。烷基苯磺酸盐当其用作洗涤剂组合物中的表面活性剂时，不具有稳定的减少结晶的作用，甚至在去污剂溶于洗涤液期间，当稳定剂像上面那样直接加入时，其也不具有稳定剂所起的稳定和减少结晶的效果。

洗涤表面活性剂

优选地用于本发明的洗涤剂组合物的洗涤表面活性剂优先选自阴离子、非离子、两性离子、两性和阳离子种类及其可配何的混合物。在此用的洗涤剂表面活性剂描述于

Norris 的美国专利 3, 664, 961 (1972 年 5 月 23 日颁布) 和 Laughlin 等人的美国专利 3, 919, 678 (1975 年 12 月 30 日颁布) 这两篇文献在此列为参考文献。

有用的阳离子表面活性剂还包括在 CoCkrell 的美国专利 4,222,905 (1980 年 9 月 16 日颁布) 和 Murphy 的美国专利 4,239,659 (1980 年 12 月 16 日颁布) 中公开的那些阳离子表面活性剂, 这两篇文献在此列为参考文献。这些表面活性剂中阴离子和非离子表面活性剂是优选的, 阴离子表面活性剂是最优选的。下面是用于本发明的颗粒洗涤剂中的洗涤剂表面活性剂的代表性例子。高级脂肪酸的水溶性盐, 即“皂”, 是此处组合物中的有用的阴离子表面活性剂, 其包括碱金属皂, 例如含约 8 - 约 24 个碳原子和优选约 12 - 约 18 个碳原子的高级脂肪酸的钠盐、钾盐、铵盐和醇铵盐。通过直接皂化脂肪和油、或中和游离脂肪酸可制得皂。特别有用的是由椰子油和牛脂衍生的脂肪酸混合物钠盐和钾盐, 即钠或钾牛脂和椰子的皂。

适用于本文的另外的阴离子表面活性剂包括水溶性盐, 优选有机硫反应产物的碱金属盐、铵盐和醇铵盐, 该有机硫反应产物在它们的分子结构中具有含约 10 - 约 20 个碳原子的烷基和磺酸或硫酸酯基团 (术语“烷基”包括的是酰基的烷基部分)。这类合成的表面活性剂的例子是烷基硫酸钠和烷基硫酸钾, 尤其是由硫化高级醇 ($C_8 - C_{18}$ 碳原子) 得到的那些, 例如通过还原牛脂和椰子油的甘油酯产生的那些; 和烷基苯磺酸钠和钾, 其中烷基具有约 9 - 约 15 个碳原子; 以直链或支链构型, 例如在美国专利 2,220,099 和 2,477,383 中所描述的那些类型。特别有用的是直链烷基苯磺酸盐, 其中烷基中的平均碳原子数为约 11

- 13, 缩写为 $C_{11-13}LAS$.

适用于此处的其他阴离子表面活性剂是烷基甘油基醚磺酸钠, 尤其是那些由牛脂和椰子油衍生的高级醇的醚类; 椰子油脂肪酸单甘油酯磺酸钠和硫酸钠; 单分子环氧乙烷和其中烷基部分含约 8 - 约 12 个碳原子的钠和钾; 和每分子含约 1 - 约 10 个环氧乙烷单元和其中烷基含约 10 - 约 20 个碳原子的烷基环氧乙烷醚的硫酸钠盐或钾盐.

此外, 合适的阴离子表面活性剂包括 α - 磺化脂肪酸的酯的水溶性盐, 其在脂肪酸基团中含约 6 - 20 个碳原子, 在酯基团中含约 1 - 10 个碳原子; 2 - 酰氧基链烷 - 1 - 磺酸的水溶性盐, 其在酰基中含约 2 - 9 个碳原子和在链烷部分含约 9 - 约 23 个碳原子; 含约 12 - 20 个碳原子的烯烃和链烷烃磺酸的水溶性盐; β - 烷氧基链烷磺酸盐, 其在烷基部分含约 1 - 3 个碳原子和在链烷部分含约 8 - 20 个碳原子.

优选的阴离子表面活性剂是 C_{10-18} 直链烷基苯磺酸盐和 C_{10-18} 烷基硫酸盐. 如果需要, 低含水量 (低于约 25 % 水) 的烷基硫酸盐糊剂可以是洗涤剂组合物中的唯一表面活性剂组分. 最优选的是这两者的组合. 本发明的优选实施方案是其中糊状物包括约 20 % - 约 40 % 的 C_{10-13} 直链烷基苯磺酸钠和 C_{12-16} 烷基硫酸钠按约 2: 1 - 1: 2 比例的混合物.

水溶性非离子表面活性剂也适用于本发明. 这种的非离子物质包括由烯化氧基团 (亲水性的) 与有机疏水化合物缩合产生的化合物, 其实质上可以是脂肪的或烷基芳香烃. 可与任何特定的疏水基团缩合的聚氧化烯基的长度可以容易调节, 以产生在亲水和疏水部分之间具有所要求的

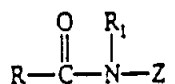
平衡度的水溶性化合物。

合适的非离子表面活性剂包括烷基酚的聚氧乙烯缩合物，例如具有含约 6 - 15 个碳原子的烷基的烷基酚的缩合产物，其或是直链或支链构型，每摩尔烷基酚含约 3 - 12 摩尔环氧乙烷。包括的是含 8 - 22 个碳原子的脂族醇的水溶性和水可分散的缩合产物，其为直链或支链构型，每摩尔醇含 3 - 12 摩尔环氧乙烷。

另一类适用于本文的非离子表面活性剂是包括水溶性氧化胺的半极性非离子表面活性剂，其含一个约 10 - 18 碳原子的烷基部分和选自具有约 1 - 约 3 个碳原子的烷基和羟烷基部分的两部分；水溶性氧化膦，其具有一个约 10 - 约 18 个碳原子的烷基部分和选自具有约 1 - 3 个碳原子的烷基以及羟烷基部分的两部分；和水溶性亚砷，其含一个约 10 - 18 个碳原子的烷基部分和选自含约 1 - 3 个碳原子的烷基及羟烷基部分的部分。

优选的非离子表面活性剂是式 $R^1 (OC_2H_4)_n OH$ 的表面活性剂，式中 R^1 是 C_{10-16} 烷基或 C_{8-12} 烷基苯基， n 是 3 - 约 80。特别优选的是 $C_{12}-C_{15}$ 醇与每摩尔醇约 5 - 约 20 摩尔环氧乙烷的缩合产物，例如 C_{12-13} 醇与每摩尔醇约 6.5 摩尔环氧乙烷的缩合产物。

另外的合适的非离子表面活性剂包括下式的多羟基脂肪酸酰胺：



式中 R 是 C_{9-17} 烷基或链烯基， R_1 是甲基， Z 是由还原糖衍生的糖基 (glycityl) 或其烷氧基化衍生物。例子是 N - 甲基 N - 1 - 脱氧糖基 (glycityl) 椰子酰胺和 N - 甲

基 N - 1 - 脱氧糖基油酰胺。制备多羟基脂肪酸酰胺的方法是公知的，并报导于 Wilson 的美国专利 2965576 和 Schwartz 的美国专利 2703798，这些文献在此列为参考文献。

两性表面活性剂包括脂族的衍生物或杂环仲胺和叔胺的脂族衍生物，其中脂族部分可以是直链或支链，并且其中的一个脂族取代基含约 8 - 18 个碳原子和至少一个脂族取代基含阴离子水增溶性基团。

两性离子表面活性剂包括脂族衍生物，季铵、磷鎓和硫化合物，其中一个脂族取代基含约 8 - 18 个碳原子。

阳离子表面活性剂也可以包括在本发明内。阳离子表面活性剂包括许多种化合物，这些化合物的特征是在阳离子中有一个或多个有机疏水基团，并且季氮通常与酸基相联。五元氮环化合物也认为是季氮化合物。合适的阴离子是卤化物、硫酸甲酯和氢氧化物。在洗涤液 pH 值低于约 8.5 时，叔胺可具有类似于阳离子表面活性剂的特性。此处可用的这些和其他阳离子表面活性剂的更完整的公开内容参见 Cambre 的美国专利 4,228,044 (1980 年 10 月 14 日颁布)，该文献在此列为参考文献。

阳离子表面活性剂常用于洗涤剂组合物，以使织物柔软和/或防静电。提供某些柔软性能且在此处优选的抗静电剂是在 Baskerville, Jr. 等人的美国专利 3,936,537 (1976 年 2 月 3 日颁布) 中公开的季铵盐，该文献正在此列为参考文献。

洗涤助洗剂

洗涤剂组合物优选含有洗涤剂助洗剂。在此适用的助洗剂包括硅酸盐、硼酸盐、多羟基磺酸盐、聚乙酸盐和无

磷、无机助洗剂。无磷无机助洗剂的例子是碳酸钠和钾、碳酸氢钠和倍半碳酸钠和钾、四硼酸钠和钾十二水合物，和 SiO_2 与碱金属氧化物的重量比为约 0.5-约 4.0, 优选约 1.0-约 2.4 的硅酸钠和钾，此处适用的水溶性无磷有机助洗剂包括许多种碱金属、铵和取代的铵的多乙酸盐、羧酸盐、多羧酸盐和多羟基磷酸盐、多乙酸盐和多羧酸盐助洗剂的例子是乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸、氧基二丁二酸、苯六甲酸、苯多羧酸和柠檬酸的钠、钾、锂、铵和取代的胺盐。

此处用的其他合适的多羧酸盐是聚乙缩醛羧酸盐，该盐描述于 Crutchfield 等人的美国专利 4,144,226 (1979 年 3 月 13 日颁布) 和 Crutchfield 等人的美国专利 4,246,495 (1979 年 3 月 27 日颁布)，这两篇文献在此列为参考文献。这些聚乙缩醛羧酸盐可在聚合条件下，通过将二羟乙酸的酯和聚合引发剂结合在一起制得。然后，将产生的聚乙缩醛羧酸酯连接在化学稳定的端基上，以稳定聚乙缩醛羧酸酯，阻止在碱性溶液中迅速解聚，转化成相应的盐，并加入洗涤剂组合物中。特别优选多羧酸盐助洗剂是醚羧酸盐助洗剂组合物，该组合物包括酒石酸单琥珀酸盐和酒石酸二丁二酸盐的混合物，其公开在 Bush 等人的美国专利 4,663,071 (1987 年 5 月 5 日颁布)，该文献在此列为参考文献。

在本发明的粒状洗涤剂中可用的盐是用式 $\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$ 表示的水溶性硅酸盐固体粒子，M 是碱金属并具有 $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ 重量比为约 0.5-约 4.0, 其用量为约 2% - 约 15% (干重基)，优选为约 3% - 约 8%。无水的或水合的粒状硅酸盐也可在此使用。包括沸石的硅铝酸盐适用于

此,并在 **Corkill** 等人的美国专利 **4605509** 中作了充分的报导,该文献在此列为参考文献.此外,结晶层状硅酸盐,例如在此列为参考文献的 **Corkill** 等人的美国专利 **4605509** 中所公开的那些,也适用于本发明的洗涤剂组合物.

任选的洗涤剂组分

本发明的洗涤剂组合物也可以包括任何数量的另外的组分.这些组分包括其他的洗涤剂助洗剂、泡沫助促进剂或泡沫抑制剂、防霉暗剂和防腐剂、污垢悬浮剂、去污剂、杀菌剂、pH 调节剂、非助洗剂碱源、螯合剂、绿土、酶、酶稳定剂和香料(参阅 **Baskerville, Jr.** 等人的 **US 3,936,537**) (1976 年 2 月 3 日颁布),本文献在此列为参考文献.

还可包括另外的染料转印抑制剂,例如聚乙烯基吡咯烷酮是适用于本洗涤剂组合物的染料转印抑制聚合物.这种另外的染料转印抑制剂的含量是可变化的,但通常为洗涤剂组合物的约 0.01%-约 10% (重量).

螯合剂也在 **Bush** 等人的 **US 4663071** 中作了介绍(见 17 栏 54 行至 18 栏 68 行),本文献在此列为参考文献.泡沫调节剂也是任意的组分,在 **Bartoletta** 等人的 **US 3933672** (1976 年 1 月 20 日颁布)和 **Cault** 等人的 **US 4136045** (1979 年 1 月 23 日颁布)中作了介绍这两篇文献在此列为参考文献.适于在此使用的绿土在 **Tucker** 等人的 **US 4,762,645** (1988 年 8 月 9 日颁布,见 6 栏 3 行至 7 栏 24 行)中作了介绍,本文献在此列为参考文献.另外的适于在此处用的洗涤剂助洗剂在 **Baskerville** 的专利(见 13 栏 54 行至 16 栏 16 行)和 **Busk** 等人的 **US 4663071** (1987 年 5 月 5 日颁布)中作了介绍,这两篇文献在此列为参考

文献。

本发明洗涤剂组合物优选包括酶，然而这不是主要的。合适的酶组分可由许多商用源买到，例如合适的酶可从 NOVO 工业买到，其产品名为 T - Granulate™ 和 Savinase，也可从 Gist-Brocades 买到，其产品名为 Maxacal™ 和 Maxatase™。酶类包括蛋白酶、淀粉酶、脂酶、纤维素酶及其混合物。

酶的含量优选应为约 0 % - 约 5 %，更优选为约 0.1 % - 约 2.5 %。最优选为约 0.2 % - 约 1 %。通常，蛋白酶是以活性单元（Anson 单元）使用，其用量为约 0.001 - 约 0.05，最优选为约 0.002 - 约 0.02，而淀粉酶以淀粉酶单元使用，其在每克洗涤剂组合物中含量约 5 - 约 5000、最优选约 50 - 约 500。

为了更容易理解本发明，可参考下列实施例，这些实施例仅是说明性的，不用来限定本发明的范围。

实施例 1

下列实施例提供粒状洗涤剂组合物 A、B、C、D 和 E，其中组合物 E 是在本发明的范围内，而组合物 A - D 在本发明范围之外。更准确地说，组合物 D 包括染料转印抑制剂、N - 氧化聚胺聚合物和 N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物，和去污剂，磺化聚乙氧基/丙氧基封端的酯低聚物。为了比较，组合物 A 不包括这些去污剂或染料转印抑制剂；组合物 B 和 C 仅分别包括一种染料转印抑制剂，即分别为 N - 氧化聚胺聚合物和 N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物；组合物 D 包括这两种染料转印抑制剂，但不含去污剂。

表 1

商品名	组合物				
	A	B	C	D	E
C ₁₁₋₁₄ 直链烷基苯磺酸盐	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
C ₁₁₋₁₄ 烷基乙氧基硫酸盐(EO 0.6)	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
硅铝酸盐	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
聚丙烯酸酯	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
聚乙二醇 (MW4000)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
碳酸钠	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2
蛋白酶	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
脂酶	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
纤维素酯	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
过硼酸钠	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
水	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
去污剂 ¹	-	-	-	-	0.5
PVNO ²	-	0.2	-	0.1	0.1
PVIVI ³	-	-	0.2	0.1	0.1
杂项 (香料) 等	7.7	7.5	7.5	7.5	7.0
	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0

以洗涤水重量为基准和在低于约 50 °C 温度下, 配制的组合物 A - E, 其用量为约 1400ppm. 通常, 上述组合物是通过将基底粒状组分 (例如表面活性剂、助洗剂、水等) 混合成浆料, 并将浆料产物喷雾干燥, 到低的残余含水量 (5 - 12 %) 来制得的. 将剩余粉末粒状干组分与喷雾干燥颗粒放在旋转式混合筒中混合, 并将液体组分 (例如酶、助洗剂和香料) 喷在粒状产物上, 产生成品洗涤剂组合物.

¹磺化基的聚乙氧基/丙氧基封端的酯低聚物.

²聚乙烯基吡啶 N - 氧化物.

³N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物 (MW10, 000).

实施例 2

为了证明本发明的洗涤剂组合物具有改善的洗涤性

能，将实施例 1 表 1 中的组合物 A - E 放在普通全标度洗衣机中，用硬度约 6 晶粒/加仑的水洗涤污物，洗涤周期为 12 分钟。然后将洗涤物用普通干燥器干燥 50 分钟。邀请专家对用洗涤剂组合物 B - E 洗涤过的布料与用洗涤剂组合物 A 洗涤时的布料进行比较，并根据下列标准评定等级：

0 = 二个样品无差别

1 = 有差别

2 = 有一点儿差别

3 = 有很大差别

4 = 完全不相同

每个专家在标准光线下评定样品等级。表 II 给出组合物 A - E 的结果。组合物 A 标称为 PSU “0” 标记，以提供一个用来比较洗涤性能的框架。

表 II
PSU

污 渍 织 物	A	B	C	D	E
白土 (棉)	0.0	0.5	-0.8	0.1	0.9
白土 (聚/棉)	0.0	1.3	-0.2	0.4	1.2
草 (棉)	0.0	0.8	0.5	-0.1	1.4
动物血 (棉)	0.0	-0.4	-0.9	-0.7	0.3
巧克力布丁 (棉)	0.0	-0.2	-1.1	-0.6	0.2
通心面酱油 (聚/棉)	0.0	-0.6	-0.8	-0.2	0.9
通心面酱油 (棉)	0.0	-0.6	-0.5	-0.6	-0.9
胭脂膏 (聚/棉)	0.0	-0.2	0.4	0.3	0.4
茶 (聚/棉)	0.0	0.9	0.6	0.7	0.4

从表 II 列出的结果可明显看出，粒状洗涤剂组合物 A、B、C 和 D 都不含 N - 氧化聚胺聚合物、N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物和磺化聚乙氧基/丙氧基封端的酯低聚物的混合物，其功能通常不如根据在此

所述的发明制得的组合物 E，因此，组合物 E 优于不属于本发明范围的组合物 A - D，其具有意想不到的改善的洗涤性能。

业已对本发明作这样详细的描述，显而易见，本领域技术人员可作出许多改变而不超出本发明范围，说明书中所述的不是对本发明的限定。