

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 11/00

C11D 1/83

C11D 17/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97194428.8

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1085245C

[22] 申请日 1997.2.26

[21] 申请号 97194428.8

[30] 优先权

[32] 1996.3.8 [33] US [31] 60/013,309

[86] 国际申请 PCT/US97/03112 1997.2.26

[87] 国际公布 WO97/32952 英 1997.9.12

[85] 进入国家阶段日期 1998.11.6

[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 T·卡诸塔 F·艾比哈拉

[56] 参考文献

US389277A 1995.2.14 C11D7/18

US389277A 1995.2.14 C11D7/18

WO9424242A1 1994.10.27 C11D1/14

WO9514072A1 1995.5.26 C11D1/83

审查员 赵小凌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 具有改进溶解性的仲烷基硫酸盐颗粒的制备

[57] 摘要

将仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂与解附聚剂例如沸石或二氧化硅混合。得到的粉末与非离子表面活性剂附聚并形成颗粒。然后该颗粒用自由流动助剂涂覆。用这种方法处理的 SAS 颗粒对用于洗衣洗涤剂有改进的溶解性特性。

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

权 利 要 求 书

1. 一种制备具有改进溶解性的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂颗粒的方法, 包括下面的步骤:

5 (a)将颗粒状的所述仲(2,3)烷基硫酸盐与解附聚试剂混合, 得到含有至少75%(重量)的所述仲(2,3)烷基硫酸盐的均匀的粉末混合物, 所述解附聚试剂选自: 沸石、二氧化硅、水不溶性层状硅酸盐和其混合物;

(b)将为非离子表面活性剂的粘合剂与步骤(a)的粉末混合物混合从而形成附聚物;

10 (c)将另外的解附聚试剂混合进步骤(b)的附聚物中, 直到降低所述附聚物的尺寸以便提供平均粒径在100-2000微米范围的自由流动颗粒;

(d)用自由流动助剂涂覆步骤(c)的颗粒, 所述流动助剂选自细粉末沸石、细粉末二氧化硅和其混合物; 和

15 (e)任选地, 将步骤(d)的涂覆颗粒筛分成平均粒径在100-1500微米的范围。

2. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(a)的均匀粉末混合物含有75-90%(重量)的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂。

3. 根据权利要求1的方法, 其中仲(2,3)烷基硫酸盐:步骤(a)中的解附聚试剂的重量比在80:20-99.5:0.5的范围。

20 4. 根据权利要求1的方法, 其中仲(2,3)烷基硫酸盐:步骤(b)中的非离子表面活性剂的重量比在90:10-75:25的范围。

5. 根据权利要求4的方法, 其中步骤(b)中的非离子表面活性剂是C₁₄-C₁₅醇乙氧基化物。

25 6. 根据权利要求1的方法, 其中步骤(d)的颗粒含有5-25%(重量)的沸石和0-20%(重量)的总二氧化硅。

说明书

具有改进溶解性的仲烷基硫酸盐颗粒的制备

发明领域

5 使用各种组分加工仲烷基硫酸盐 (SAS) 表面活性剂以便提供改进的水溶解性。得到的 SAS 颗粒在洗衣洗涤剂和其它清洗组合物中, 尤其是在冷水洗涤条件下是有用的。

发明背景

10 大多数常规洗涤剂组合物含有各种洗涤表面活性剂的混合物以便从表面上除去各种污垢和污斑。例如, 各种阴离子表面活性剂尤其是烷基苯磺酸盐对于除去颗粒污垢是有用的, 而各种非离子表面活性剂例如烷基乙氧基化物和烷基酚乙氧基化物对于除去油脂污垢是有用的。尽管文献综述似乎提出了洗涤剂制造商可得到各种选择的表面活性剂, 但现实
15 是很多这样的材料是特殊化学品, 它不适用于低单位成本产品例如家用洗涤组合物中。很多家用洗衣洗涤剂还含有一种或多种常规的烷基苯磺酸盐或伯烷基硫酸盐表面活性剂仍然是事实。

一类在需要乳化的各种组合物中发现有限用途的表面活性剂包括仲烷基硫酸盐。该常规的仲烷基硫酸盐是通常作为膏体的硫酸化直链和/或
20 部分支链烷烃的任意混合物得到的。这样的材料在洗衣洗涤剂中并没有得到广泛的应用, 因为它们并不比烷基苯磺酸盐提供更特别的优点。

现代粒状洗衣洗涤剂被配制成“浓缩”的形式, 其给消费者和制造商都提供了很大的益处。对于消费者, 伴随浓缩产品的较小包装尺寸提供了容易掌握和储存。对于制造商, 降低了储存成本、运输成本和包装成本。
25 本。

制造令人满意的浓缩粒状洗涤剂并不是没有其困难的。在一般的浓缩配方中, 主要去掉所谓的“惰性”组分例如硫酸钠。然而, 这样的组分起增强常规喷雾干燥的洗涤剂的溶解性的作用, 因此, 浓缩形式的洗涤剂常常遇到溶解性问题。此外, 通常通过导致多孔洗涤剂颗粒的喷雾干燥方法制备常规的低密度洗涤剂颗粒, 其相当适合于溶解在含水洗衣液中。相反, 浓缩的配方一般基本上含有较少孔的高密度洗涤剂颗粒, 其较不适合于溶解。总的说来, 由于浓缩形式的颗粒洗涤剂一般包括含有高含量洗涤组分的颗粒几乎没有增溶剂的位置, 并且由于这样的颗粒有意以高的堆密度制备, 所以最后的结果可能是在使用中的溶解性有很大
30

问题。

现已发现：该类仲烷基硫酸盐的特定的亚类，本文中称之为仲(2,3)烷基硫酸盐（“SAS”），给洗涤剂组合物的配方师和使用者提供了相当大的优点。例如，该仲(2,3)烷基硫酸盐可以作为干的颗粒固体得到。因此，它们有望配制成高表面活性剂（即“高活性”）颗粒用于粒状洗衣洗涤剂中。由于在制备时适当的小心，可以固体颗粒的形式得到仲(2,3)烷基硫酸盐，所以它们可以干混进粒状洗涤剂组合物中而不用通过喷雾干燥塔。对于仲(2,3)烷基硫酸盐除了上面所看到的优点外，现在已经确定它们是所需氧和无氧降解的，这有助于其在环境中的处理。该仲(2,3)烷基硫酸盐令人满意地与洗涤酶相当相容，尤其是在钙离子存在下。

不幸的是，商业购得的 SAS 颗粒在其在较冷的含水洗涤液中的溶解速度方面多少有些不足。这一问题在消费者愿意冷洗涤温度即低至 5 °C 的国家特别严重。当 SAS 用于高密度洗涤剂颗粒时这一问题也是很严重的。

本发明将具有相对慢溶解速度的市售 SAS 粉转变成快速溶解的洗涤剂颗粒。重要的是，本文中提供的 SAS 颗粒是自由流动的，并且可以容易地与其它组分混合以便提供全配方的粒状洗涤剂。因此，本发明克服了与在粒状洗衣洗涤剂或其它粒状清洗组合物中使用 SAS 有关的很多问题。

背景技术

具有各种“仲”和支链烷基硫酸盐的洗涤剂组合物公开于各种专利中，见：US2900346（Fowkes 等人，1959 年 8 月 18 日）、US3234258（Morris，1966 年 2 月 8 日）、US3468805（Grifo 等人，1969 年 9 月 23 日）、US3480556（DeWitt 等人，1969 年 11 月 25 日）、US3681424（Bloch 等人，1972 年 8 月 1 日）、US4052342（Fernley 等人，1977 年 10 月 7 日）、US4079020（Mills 等人，1978 年 3 月 14 日）、US4226797（Bakker 等人，1980 年 10 月 7 日）、US4235752（Rossall 等人，1980 年 11 月 25 日）、US4317938（Lutz，1982 年 3 月 2 日）、US4529541（Wilms 等人，1985 年 7 月 16 日）、US4614612（Reilly 等人，1986 年 9 月 30 日）、US4880569（Leng 等人，1989 年 11 月 14 日）、US5075041（Lutz 等人，1991 年 12 月 24 日）、US5349101（Lutz 等人，1994 年 9 月 20 日）、US5389277（Prieto 等人，1995

年2月14日); UK818367 (Bataafsche Prtroleum, 1959年8月12日)、UK858500 (Shell, 1961年1月11日)、UK965435 (Shell, 1964年7月29日)、UK1538747 (SShell, 1979年1月24日)、UK1546127 (Shell, 1979年5月16日)、UK1550001 (Shell, 1979年8月8日)、UK1585030 (Shell, 1981年2月18日); GB2179054A (Leng等人, 1987年2月25日)(参考GB2155031)。US3234258 (Morris, 1966年2月8日)涉及使用H₂SO₄、烯烃反应剂和低沸点非离子有机结晶介质的硫酸化 α 烯烃。

适用于制备高密度颗粒的各种方法和装置已经公开于文献中, 一些文献已经用于洗涤领域中。见, 例如: UP5133924、EP-A-367339、EP-A-390251、EP-A-340013、EP-A327963、EP-A-337330、EP-B-229671、EP-B2-191396、JP-A-6106990、EP-A-342043、GB-B-2221695、EP-B-240356、EP-B-242138、EP-A242141、US4846409、EP-A-420317、US2306698、EP-A-264049、US4238199、DE4021476中。

也见: WO 94/24238、WO 94/24239、WO 94/24240、WO 94/24241、WO 94/24242、WO 94/24243、WO 94/24244、WO 94/24245、WO 94/24246、US5478500 (Swift等人, 1995年12月26日)、US5478502 (Swift等人, 1995年12月26日)、US5478503 (1995年12月26日)。

发明概述

本发明包括制备具有改进溶解性的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂颗粒的方法, 包括下面步骤:

(a)将颗粒形式的所述仲(2,3)烷基硫酸盐与解附聚试剂 (de-agglomerating agent) 混合以便提供基本上均匀的含有至少约75% (重量) 的所述仲(2,3)烷基硫酸盐的粉末混合物;

(b)将非离子表面活性剂的粘合剂与步骤(a)的粉末混合物混合从而形成附聚物;

(c)将另外的解附聚试剂混合进步骤(b)的附聚物中直到降低所述附聚物的尺寸以便提供平均粒径在约100 - 2000微米范围的自由流动颗粒;

(d)用自由流动助剂涂覆步骤(c)的颗粒; 和

(e)任选地，将步骤(d)的涂覆颗粒筛分成平均粒径在约 100 - 约 1500 微米的优选范围。

在步骤(a)中的优选的解附聚试剂选自：沸石、二氧化硅、水不溶的层状硅酸盐（例如 SKS-6），和其混合物。步骤(a)中的仲(2,3)烷基硫酸盐：解附聚试剂的优选重量比在约 80：20 - 约 99.5：0.5 的范围。

在步骤(b)中，仲(2,3)烷基硫酸盐与非离子表面活性剂的优选重量比在约 90：10 - 约 75：25 的范围。用于这一步骤中的优选的非离子表面活性剂包括醇乙氧基化物，尤其是 C₁₀ - C₁₈EO（3 - 10）乙氧基化物，最优选具有平均 EO 为约 7 的 C₁₄ - C₁₅ 醇乙氧基化物。

在步骤(d)中使用的自由流动助剂优选选自细粉末（0.5 - 10 微米）沸石、细粉末二氧化硅和其混合物。在步骤(d)制备的颗粒最优选包括约 5 - 约 25 %（重量）的总沸石和约 0 - 约 20 %（重量）的总二氧化硅。

本发明还提供了全配方的粒状洗涤剂组合物，其包括常规的配方组分和至少约 5 %（重量）的根据本文中的方法制备的颗粒，更优选约 10 - 约 99 %（重量）的用上所述非离子加自由流动助剂涂覆制备的颗粒。

除非特别指出，本文中的所有百分数、比和比例均以重量计。所有引用文献相关部分均在本文中引作参考。

发明详述

下文中更详细地描述在本发明方法中的 SAS 表面活性剂和其加工。为了方便配方师，也公开了可以用于制备全配方洗涤剂组合物的其它组分，但并不是对本发明的限制。

仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂

由本文中的方法提供的可溶颗粒优选含有约 10 - 约 70 %，更优选约 20 - 约 60 %，最优选约 30 - 约 50 % 的如本文中所述的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂。为了方便本领域技术人员，下面的本文中使用的仲(2,3)烷基硫酸盐的讨论用来将这些材料与常规的烷基硫酸盐（“AS”）区别开来。

发现 SAS 粉末可以用各种研磨和涂覆技术加工是非常令人惊奇和意想不到的，并且认为这是 SAS 所独有的。SAS 粉末是高度结晶的，因此非常脆并且很容易破碎成细粉尘而不易附着/再附聚。一旦用本发明的方法处理，该 SAS 的细粉尘可以分散在水中并由于增加了表面积而更快地

溶解。

相反，常规的表面活性剂，由于杂质和长链混合物，所以没有脆到足以容易地破碎，并且不能提供这样的加工方法。常规的 AS 表面活性剂构成 1 个这样的例子。尽管纯的 AS 是高度结晶的，但工业级的 AS 是作为分散在蜡状介质杂质中的 AS 结晶存在的。在常温下不可能研磨。由于 AS 结晶具有比磨碎的 SAS 更大的粒径，因此 AS 也不能很好地分散在水中，并且 AS 颗粒具有相对较慢的溶解速度的缺点。

常规的仲烷基硫酸盐表面活性剂具有通式： $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ ，其中 R 一般是直链 $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ 烃基，M 是水增溶阳离子。具有 10 - 20 个碳原子的支链伯烷基硫酸盐（即支链“PAS”）也是已知的，见，例如，1991 年 1 月 21 日申请的 Smith 等人的欧洲专利申请 439316。

常规的仲烷基硫酸盐表面活性剂是具有硫酸盐部分沿分子的烃基“骨架”无规分布的那些材料。这样的材料可以用结构式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CHOSO}_3^- \text{M}^+)(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ 表示，其中 m 和 n 是 2 或更大的整数，并且 m + n 之和一般是约 9 - 17，M 是水增溶阳离子。

与上面相反，本文中使用的经过选择的仲(2,3)烷基硫酸盐包括式 A 和式 B 的结构：



它们分别为 2-硫酸盐和 3-硫酸盐。本文中可以使用 2-硫酸盐和 3-硫酸盐的混合物。在式 A 和式 B 中，x 和 (y + 1) 分别是至少约 6 的整数，并且可以在约 7 - 约 20 的范围，优选约 10 - 约 16。M 是阳离子例如碱金属、铵、链烷醇铵、碱土金属或类似物。钠一般用作制备水溶性仲(2,3)烷基硫酸盐的 M，但也可以使用乙醇铵、二乙醇铵、三乙醇铵、钾、铵等。材料 A 和 B，和其混合物在本文中缩写为“SAS”。

通过本发明已经确定：上述类型的烷基硫酸盐表面活性剂的物理/化学性质在对各种类型洗涤剂组合物的配方师来说很重要的几个方面一个与另一个令人意想不到地不同。例如，伯烷基硫酸盐可以有害地与金属阳离子例如钙和镁相互反应，甚至被沉淀。这样，水硬度可以比 SAS 更大程度地负面影响伯烷基硫酸盐。因此，现已发现 SAS 优选用于钙离子存在下和高水硬度条件下，或用于当使用无磷助洗剂时可能出现的所谓“复

配不足”的情况下。

关于无规仲烷基硫酸盐（即在某个位置例如 4、5、6、7 等位的仲碳原子具有硫酸根基团的仲烷基硫酸盐），这样的材料往往是发粘的固体，或更一般地是膏体。这样，当配制洗涤剂颗粒时，无规烷基硫酸盐不能提供与固体 SAS 有关的加工优点。此外，SAS 比无规混合物提供了更好的起泡性。优选的是 SAS 基本上没有（即含有少于约 20%，更优选少于约 10%，最优选少于约 5%）这样的无规仲烷基硫酸盐。

本文中的 SAS 表面活性剂与其它位置的或“无规”的烷基硫酸盐异构体相比的一个另外的优点是由所述的 SAS 在织物洗涤操作过程中在污垢再沉积方面提供的改进益处。如使用者所熟知的，洗衣洗涤剂使污垢从被洗涤的织物上松动并将污垢悬浮在水洗涤液中。然而，如洗涤剂配方师所熟知的，一些悬浮的污垢可以再沉积回到织物上。这样，在被洗涤的衣物中可以出现在所有织物上污垢的一些再分布和再沉积。当然这是不理想的并且可以导致称之为织物“发灰”的现象。（作为任何给定洗衣洗涤剂配方再沉积性的简单试验，与被洗涤的脏织物一起可以包括不脏的白色“示踪”布。在洗涤操作结束时，可以由有经验的观察人员光学测定或目测估计白色示踪物偏离其起始白度的程度。该示踪物白度保持得越好，发生的污垢再沉积越少。）

也已经确定的是：如用上述布示踪物方法所测定的，在洗衣洗涤剂中，SAS 与仲烷基硫酸盐的其它位置异构体相比，在污垢再沉积性方面提供了相当大的优点。这样，根据本发明实践的优选基本上没有其它位置的仲异构体的经选择的 SAS 表面活性剂令人意想不到地以迄今没有认识到的方式有助于解决污垢再沉积的问题。

应该指出的是：本文中使用的 SAS 与仲烯烃磺酸盐（例如 1977 年 12 月 20 日 Klisch 等的 US4064076）在几个重要性质上是相当不同的；因此，这样的仲磺酸盐不是本发明的要点。

通过将 H_2SO_4 加入到烯烃中可以进行这类在本文中有用的 SAS 的制备。使用 α -烯烃和硫酸的一般性合成公开于 Morris 的 US3234258 或 1991 年 12 月 24 日授权的 Lutz 的 US5075041 中，这 2 篇文献均引入本文作为参考。在溶剂中进行的当冷却时提供 SAS 的该合成得到产物，当其纯化除去未反应材料、无规硫酸盐材料、未硫酸化的副产物例如 C_{10} 和高级醇、

仲烯烃磺酸盐等时,该产物一般是90+%纯的2-和3-硫酸盐的混合物(一般存在最高达10%的硫酸钠),并且是白色不发粘的表面看来象结晶的固体。也可以存在一些2,3-二硫酸盐,但通常其不大于仲(2,3)烷基单硫酸盐混合物的5%。

5 如果还需要进一步增加该“结晶”SAS表面活性剂的溶解性,那么配方师可以使用具有烷基链长度混合物的这样表面活性剂的混合物。这样,C₁₂-C₁₈烷基链的混合物比其中烷基链是比如说全是C₁₆的SAS提供溶解性的增加。该溶解性的另外的增加是除了由本发明加工方面所提供的增加之外的增加。

10 当使用与本发明提供的可溶解颗粒配制洗涤剂组合物时,理想的是该SAS表面活性剂含有少于约3%的硫酸钠,优选少于约1%的硫酸钠。就其本身来说,硫酸钠是无害的材料。可是,它在组合物中并没有提供清洗功能,并且当配制浓缩颗粒时它可以对体系构成负担。

15 可以使用各种方法降低SAS的硫酸钠含量。例如,当完成将H₂SO₄加入到烯烃中时,可以在中和酸形式的SAS之前小心地除去未反应的H₂SO₄。在另一个方法中,可以用水在接近或低于SAS钠的克拉夫特温度的温度下冲洗含有硫酸钠的钠盐形式的SAS。这将除去Na₂SO₄同时仅仅最小损失所需要的纯SAS钠。当然,可以使用这2个方法,第1个作为前中和步骤,第2个作为后中和步骤。

20 本文中使用的术语“克拉夫特温度”是表面活性剂科学领域中的技术人员熟知的术语。由K. Shinoda与Paul Becher合作翻译的,在1978年Marcel Dekker, Inc.出版的“Principles of a Solution and Solubility”一书的160-161中描述了克拉夫特温度。简而言之,温度直至该点之前(即克拉夫特温度),表面活性剂在水中的溶解度增加的相当缓慢,而在克拉夫特温度下,溶解度表现出极快地增加。在克拉夫特温度上约4℃的温
25 度下,几乎任何组合物的溶液都变成均匀的相。通常,任何给定类型的表面活性剂例如本文中包括阴离子亲水硫酸盐基团和疏水烃基的SAS的克拉夫特温度随烃基的链长度而变化。这是由于水溶解度随表面活性剂分子的疏水部分的变化而变化。

30 配方师可以任选地用水在不高于克拉夫特温度的温度下洗涤被硫酸钠污染的SAS表面活性剂,对于特定的被洗涤的SAS,该温度优选比克

克拉夫特温度更低。这可以使硫酸钠溶解并用洗涤水除去，同时保持在洗涤水中损失的 SAS 最小。

在本文中的 SAS 表面活性剂包括烷基链长度的混合物情况下，应该懂得克拉夫特温度不是一个单一的点，而应该表示为“克拉夫特范围”。

5 这样的情况对于熟悉表面活性剂/溶液测定科学的技术人员是已知的。无论如何，对于这样的 SAS 混合物，优选的是：在克拉夫特范围以下和优选在存在于这样混合物中的最短链长度表面活性剂的克拉夫特温度以下进行任选的硫酸钠去除操作，因为这避免了 SAS 过量损失于洗涤溶液。例如，对于 C₁₆ 仲(2,3)烷基硫酸钠表面活性剂，优选的是在低于约 30 °C，
10 优选低于约 20 °C 进行洗涤操作。应该懂得：由于其改变了克拉夫特温度，所以阳离子的变化会改变洗涤 SAS 表面活性剂的优选温度。

通过在约 22 °C 将湿或干的 SAS 悬浮在足以提供 10 - 50 % 固体的水中一般至少 10 分钟的混合时间（对于 C₁₆SAS），接着加压过滤，可以分批地进行该洗涤方法。在优选的方法中，该浆液将包括稍微少于 35 %
15 的固体，因为这样的浆液是自由流动的并且在洗涤过程中能够搅拌。作为一个附加的益处，该洗涤方法也可以降低包括在上述无规仲烷基硫酸盐中的有机杂质的含量。

SAS 加工

在中试装置或工业规模中，使用各种工业装置包括诸如在常规的化学
20 工程方法范围内的旋转混合器、研磨机、压实机、喷雾干燥装置、捏合机、混合机、挤压机等装置可以进行用本发明的方法制造 SAS 颗粒。本发明的重要优点是其使用了对熟悉洗涤剂组合物制造的那些技术人员是已知并且常规的装置和组分从而提供了具有改进溶解性的 SAS 颗粒。例如，在该方法步骤(a)中使用的材料例如沸石或粉末二氧化硅基本上与本文中在配方组部分列出的沸石和二氧化硅相同。同样，在步骤(b)中使用的粘合剂材料也包括其它常规的非离子表面活性剂例如如下文所述的
25 Neodols[®]、Dobanols[®]、多羟基脂肪酸酰胺、烷基聚糖苷等以及聚乙二醇（PEG）。在该方法后续步骤中使用的其它组分也是一样。下面说明本文中优选的方法，但并不打算限制本发明的范围。

30 在一个方便的方法中，本发明方法使用 Lodige KM 50L 分批型混合机生产高度溶解的 SAS/非离子附聚物。

步骤(a) - 将 SAS 粉末 (可以混合多于一种链长度的原料) 和解附聚试剂 (粒径为 0.5 - 10 微米的沸石 A 或水不溶的层状硅酸盐, 或具有相同粒径范围的粉末二氧化硅) 装料进 Lodige Mixer (KM - 系列) 中并分别在 185rpm 和 3600rpm 的叶片和切片转速下很好混合 (约 1 - 2 分钟) 直到没有可见的 SAS 颗粒块。SAS 与解附聚试剂的重量比是约 80/20 - 约 99.5/0.5。优选得到的混合物中含有 75 - 90% (重量) 的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂。

步骤(b) - 在以最大叶片和切片转速下运转的同一混合机中, 将在 30 - 70 °C 加热的粘合剂例如热的非离子表面活性剂如具有 7 EO 的 C₁₄-15 醇乙氧基化物 (“C45AE7”) 喷雾到步骤(a)的很好混合的粉末上直到形成粗附聚物 (约 2 - 8 分钟)。在该附聚物中的总 SAS 与非离子表面活性剂之比是约 90/10 - 75/25。

步骤(c) - 在同一混合机中将另外的沸石和/或粉末二氧化硅装料在步骤(b)的附聚物上。重复该加入几次直到颗粒达到自由流动状态。然后将叶片速度降低到 60 - 120rpm 同时保持切片在约 3600rpm 以便进一步降低粒径。

步骤(d) - 然后将该混合机的速度降低到缓慢混合同时另外的沸石和/或粉末状的二氧化硅粉末装料进该混合机中以便涂覆该颗粒。继续缓慢混合直到观察不到游离的沸石 (或二氧化硅)。在最后的附聚物中沸石的总含量是约 5 - 25 % (重量)。在最后的附聚物中二氧化硅粉的总含量是约 0 - 20 % (重量)。

步骤(e) - 通过 1.7mm 筛的筛分后, 该 SAS 颗粒准备与洗涤剂配方的其它部分混合。这些组分包括: 其它的表面活性剂颗粒、添加剂颗粒、酶、漂白剂、漂白活化剂颗粒等。

任选地, 在步骤(a)中也可以加入聚合物 (聚丙烯酸盐或共聚物)、污垢解脱聚合物、染料转移抑制剂和荧光增白剂的浆液。在步骤(a)中也可以加入粉状聚合物和污垢解脱聚合物。在步骤(a)中可以将染料转移抑制剂的液体溶液喷雾到混合的粉末上。在步骤(b)中喷雾混合物之前, 可以将粉状荧光增白剂转变成与非离子表面活性剂的预混合物。任选地, 也可以使用垂直混合机 (Fukae 高速混合机 11L) 用同样方法来生产 SAS 颗粒附聚物。

通过任何方便的方法而不用非常的试验就可以评价用本发明方法制

备的 SAS 颗粒的溶解性。例如，可以将 SAS 放在水中一段增加的时间，并通过滴定溶解的 SAS 的量测定其溶解速度。

在大体消费者可以看见的实际方法中，测定未溶解的 SAS 颗粒在织物上的沉积。在该方法中，首先很快地翻动 SAS 颗粒以便保证样品均匀。
5 称量出 1.5g 该颗粒。在所需要的试验温度（方便地为室温约 20 °C）下使等分的水（一般为 1 升中等硬度的自来水）平衡。在将其倒进 1 升水之前先将 SAS 颗粒加入到 Terg-O-Tometer 中。在同一操作中可以操作 4 - 5 个样品。

以 50rpm 的速度在 Terg-O-Tometer 中搅拌该 SAS 颗粒 10 分钟。在搅拌结束时，将整个东西倾倒在用从 EMC 得到的黑色试验织物“C70”覆盖的 90mm 的磁漏斗上，使用水吸气器真空泵标准抽滤。再用 500ml 具有同样硬度和温度的水并通过该织物倾倒在磁漏斗上冲洗该 Terg-O-Tometer。

过滤后，在设定到 49 - 60 °C 的烘箱中干燥该黑色织物。然后根据 1 - 10 级目测该织物的外观，10 是最糟即在该织物上具有大部分不溶的 SAS 颗粒，而 1 级是最好的。

如果需要，那么可以进行证实试验。在该试验中，通过具有真空的 1 微米纤维素过滤器过滤 Terg-O-Tometer 中的溶液。然后使用工业标准 2 - 阶段 Hyamine[®]/混合指示剂方法滴定所得溶液的阴离子表面活性剂浓度。
20 Hyamine 可从 Sigma Chemical Company 得到。

在另一个方法中，可以使用所谓的“cat-SO₃”滴定方法。在该方法中，可以 1 分钟后取出含有 SAS（或全配方的 SAS 洗涤剂组合物）的含水洗涤液样品并用具有 0.45mm 尼龙过滤器 HPLC 过滤，之后如上所述在阴离子指示剂染料存在下用 Hyamine 滴定该过滤的溶液。由此确定 SAS
25 溶解在含水液体中的量。

用本发明方法制备的 SAS 颗粒显示出改进的溶解性，即在水中 10 分钟溶解度一般是比未处理的 SAS 颗粒约为 4 - 约 6 倍，尤其是在冷（约 5 °C）或温凉（12 - 45 °C）的洗涤温度下。换句话说，本文中的 SAS 颗粒在 10 分钟内至少约 70 %，一般约 90 - 100 % 溶解在冷水或凉水中，
30 与未处理的 SAS 相比，在相同条件下其仅溶解了约 20 - 30 %。

配方组分

使用本发明 SAS 制备的全配方粒状洗涤剂组合物一般含有各种提供辅助清洗和织物护理益处、美学益处和加工助剂的其它配方组分。下面是一般用于本发明工业实践中，尤其是为了提供高质量织物洗衣洗涤剂组合物的这样组分的非限制性例子。

5 助洗剂 - 洗涤剂助洗剂可以任选地包括在本文中的组合物中以便有助于控制矿物硬度。可以使用无机以及有机助洗剂。助洗剂一般用于织物洗涤组合物中以便有助于除去颗粒污垢。

助洗剂的含量可以根据组合物的最终用途和其需要的物理形式而有较宽的变化。当其存在时，组合物一般含有至少约 1 % 的助洗剂。颗粒
10 配方一般含有约 10 - 约 80 % (重量)，更一般约 15 - 约 50 % (重量) 的洗涤剂助洗剂。然而，并不意味着排除较低或较高含量的助洗剂。

无机或含磷洗涤剂助洗剂包括，但不限于：聚磷酸盐（用三聚磷酸盐、焦磷酸盐、和玻璃状聚偏磷酸盐举例说明），磷酸盐，肌醇六磷酸，硅酸盐，碳酸盐（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐），硫酸盐，和硅铝酸盐的
15 碱金属、铵和链烷醇铵盐。然而，在某些地区需要无磷助洗剂。重要的是，本文中的组合物甚至在存在诸如柠檬酸盐的所谓“弱”助洗剂（与磷酸盐相比）下，或在用沸石或层状硅酸盐助洗剂时所谓的“复配不足”情况下功能也令人意想不到地好。

硅酸盐助洗剂的例子是碱金属硅酸盐，尤其是 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 在 1.6:1-3.2:1
20 范围的那些硅酸盐和层状硅酸盐，例如在 US4664839 (H. P. Rieck, 1987 年 5 月 12 日颁布) 中所述的层状硅酸钠。NaSKS - 6 是由 Hoechst 销售的结晶层状硅酸盐的商标（本文中通常缩写为“SKS - 6”）。与沸石助洗剂不同，Na SKS - 6 硅酸盐助洗剂不含有铝。NaSKS - 6 具有 $\delta - \text{Na}_2\text{SiO}_5$ 结构形式的层状硅酸盐。它可以通过诸如在 DE-A-3417649
25 和 DE-A-3742043 中所述的那些方法制备。SKS - 6 是非常优选用于本文中的层状硅酸盐，但其它这样的层状硅酸盐，例如具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}y\text{H}_2\text{O}$ （其中 M 是钠或氢，x 是 1.9 - 4，优选 2，和 y 是 0 - 20，优选 0）的那些也可以用于本文中。得自 Hoechst 的各种其它层状硅酸盐包括：作为 α 、 β 和 γ 形式的 NaSKS-5、NaSKS-7 和 NaSKS-
30 11。如上所述， $\delta - \text{Na}_2\text{SiO}_5$ (NaSKS - 6 形式) 是最优选用于本文中的。其它硅酸盐也是有用的，例如硅酸镁，它可以在颗粒配方中作为松

脆 (crispening) 剂, 作为氧漂白剂稳定剂, 和作为泡沫控制体系的组分。

碳酸盐助洗剂的例子是如在德国专利申请号 2321001 (1973 年 11 月 15 日公开) 中公开的碱土金属和碱金属碳酸盐。

5 硅铝酸盐助洗剂在本发明中是有用的。硅铝酸盐助洗剂在最流行的市售重垢颗粒洗涤剂组合物中是很重要的。硅铝酸盐助洗剂包括具有成分式 $M_z(zAlO_2)_y \cdot xH_2O$ 的那些, 其中 z 和 y 是至少为 6 的整数, z 与 y 的摩尔比是约 1.0 - 约 0.5, 和 x 是约 15 - 约 264 的整数。

10 有用的硅铝酸盐离子交换材料从市场上可购买到。这些硅铝酸盐在结构上可以是结晶的或无定形的并且可以是天然存在的硅铝酸盐或者合成得到的。在 US3985669 (Krummel 等人, 1976 年 10 月 12 日颁布) 中公开了一种生产硅铝酸盐离子交换材料的方法。本文中有用的优选合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以沸石 A, 沸石 P (B)、沸石 MAP 和沸石 X 的名称得到。在特别优选的实施方案中, 结晶硅铝酸盐离子交换材料具有式子 $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$, 其中 x 是约 20 - 约 30, 15 特别是约 27。该材料被称为沸石 A。脱水的沸石 ($x = 0 - 10$) 也可以用于本文中。优选地, 硅铝酸盐的颗粒直径是约 0.1 - 10 微米。

20 适用于本发明目的的有机洗涤剂助洗剂包括, 但不限于: 各种多羧酸盐化合物。如在本文中使用的, “多羧酸盐” 代表具有多个羧酸根基团, 优选至少 3 个羧酸根基团的化合物。多羧酸盐助洗剂一般以酸形式加入到组合物中, 但也可以中性盐的形式加入。当以盐形式使用时, 碱金属, 例如钠、钾、和锂、或者链烷醇铵盐是优选的。

25 在多羧酸盐助洗剂中包括的是各种类型的有用材料。一类重要的多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐, 它包括如在 US3128287 (Berg, 1964 年 4 月 7 日颁布) 和 US3635830 (Lamberti 等人, 1972 年 1 月 18 日颁布) 中公开的氧联二琥珀酸盐。参见 US4663071 (Bush 等人, 1987 年 5 月 5 日颁布) 中的 “TMS/TDS” 助洗剂。合适的醚多羧酸盐也包括环状化合物, 尤其是脂环化合物, 例如在 US3923679、US3835163、US4158635、US4120874 和 US4102903 中公开的那些。

30 其它有用的洗净助洗剂包括醚羟基多羧酸盐, 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, 和羧甲基氧化琥珀酸, 多乙酸的各种碱金属、铵和取代的铵盐例如乙二胺四乙酸和次氨基三醋

酸，以及多羧酸盐，例如苯六甲酸、琥珀酸、氧联二琥珀酸、聚马来酸、苯 1,3,5-三羧酸、羧甲基氧化琥珀酸、和其水溶性盐。

5 柠檬酸盐助洗剂可以用于颗粒配方中，特别是与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂组合使用。在这样的组合物和组合中氧联二琥珀酸盐也是特别有用的。

也适用于本发明洗涤剂组合物中的是公开于 US4566984 (Bush , 1986 年 1 月 28 日颁布) 中的 3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二醇酸盐 (hexansdioates) 和相关的化合物。有用的琥珀酸助洗剂包括 C₅ - C₂₀ 烷基和链烯基琥珀酸和其盐。特别优选的这类化合物是十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂的具体例子包括：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 (优选的)、2-十五烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐是这类助洗剂优选的，并且在 1986 年 11 月 5 日公开的欧洲专利申请 86200690.5/0200263 中有描述。

15 其它合适的多羧酸盐公开于 US4144226 (Crutchfield 等人，1979 年 3 月 13 日颁布) 和 US3308067 (Diehl , 1967 年 3 月 7 日颁布) 中。参见 Diehl 的 US3723322 。

也可以将脂肪酸，例如 C₁₂-C₁₈ 单羧酸，单独地或与上述助洗剂，尤其是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂组合地混入组合物中，以提供附加的助洗剂活性。这样使用脂肪酸一般将导致起泡性降低，这是配方设计师应该考虑的。

20 在可以使用磷基助洗剂的情况下，和特别是在用于手洗操作的皂条配方中，可以使用各种碱金属磷酸盐，例如人们熟知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。也可以使用磷酸盐助洗剂，例如乙烷-1-羟基-1,1-二磷酸盐和其它已知的磷酸盐 (见，例如， US3159581 ; US3213030 ; US3422021 ; US3400148 和 US3422137) 。

25 酶 - 为了各种织物洗涤目的，例如包括除去蛋白质基、碳水化合物基、三甘油酯基污斑，和防止短效染料转移，和织物恢复，在本文中的配方中可以包括酶。这样的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶和过氧化物，以及它们的混合物。也可以包括其它类型的酶。它们可以是任何合适来源的，例如植物、动物、细菌、霉菌和酵母来源。然而，其选择是由几个因素例如 pH - 活性和/或最佳稳定性，热稳定性，对活性洗

洗涤剂、助洗剂等稳定性决定的。在这方面，细菌或霉菌酶是优选的，例如细菌淀粉酶和蛋白酶及霉菌纤维素酶。

一般以足以提供每克组合物最高达约 5mg (重量)，更一般约 0.01 - 约 3mg 的量加入酶。除非特别指出，本文中的组合物一般含有约 0.001 - 约 5 % (重量)，优选 0.01 - 3 % (重量) 的商品酶制剂。在上述商品制剂中蛋白酶通常存在的量为足以提供每克组合物 0.005 - 0.1 Anson 单位 (AU) 的活性。

蛋白酶的合适例子是从特定的枯草芽孢杆菌和地衣形芽孢杆菌菌株中得到的枯草溶菌素。另一种合适的蛋白酶是从芽孢杆菌菌株中得到的，其在 pH 8 - 12 的范围内具有最大活性，由 Novo Industries A/S 以注册商标 ESPERASE 研制并销售。在 Novo 的英国专利说明书 1,243,784 中描述了该酶和类似酶的制剂。市售的适用于除去蛋白质基污斑的蛋白水解酶包括 Novo Industries A/S (丹麦) 以商品名 ALCALASE 和 SAVINASE 以及 International Bio-Synthetics, Inc. (荷兰) 以 MAXATASE 出售的那些。其它蛋白酶包括蛋白酶 A (见 1985 年 1 月 9 日公开的欧洲专利申请 130756) 和蛋白酶 B (见 1987 年 4 月 28 日申请的欧洲专利申请 87303761.8, 和 Bott 等人 1985 年 1 月 9 日公开的欧洲专利申请 130756)。

淀粉酶包括，例如，在英国专利说明书 1296839 (Novo) 中描述的 α - 淀粉酶，RAPIDASE (International Bio-synthetics, Inc.) 和 TERMAMYL (Novo Industries)。

可用于本发明的纤维素酶包括细菌和真菌纤维素酶。优选地，它们的最佳 pH 在 5 - 9.5 之间。合适的纤维素酶公开于 US4435307 (Barbesgaard 等人, 1984 年 3 月 6 日颁布) 中，它公开了从腐质酶属 *insolens* 和腐质酶属 DSM1800 菌株生产的真菌纤维素酶或属于气单胞菌属生产纤维素酶 212 的真菌，和从海洋软体动物 (*Dolabella Auricula Solander*) 的 Hepatopancreas 提取的纤维素酶。合适的纤维素酶公开于 GB-A-2075028; GB-A-2095275 和 DE-OS-2247832 中。另外，CAREYME (Novo) 是特别有用的。

用于洗涤剂用途的合适的脂肪酶包括如在英国专利 1372034 中公开的，由假单胞菌的微生物，例如司徒茨氏假单胞菌 ATCC 19.154 生产的那些。参见在日本专利申请 53, 20487 (1987 年 2 月 24 日对公众检查

的特许公开)中的脂肪酶。脂肪酶包括与由微生物假单胞 *fluorescens* IAM 1057 生产的脂肪酶的抗体显示出正免疫交叉反应的那些脂肪酶。所述脂肪酶可以从 Amano Pharmaceutical Co. Ltd. Nagoya, Japan, 以商品名 Lipase P “Amano” (下文称为 “Amano - P”) 得到。其它市售的脂肪酶包括 Amano - CES, 来自 *Chromobacter viscosum* 的脂肪酶, 如 *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 (可从 Toyo Jozo Co., Tagata, Japan; 购得); 和来自 U.S. Biochemical Corp. (美国) 和 Disoynt Co. (荷兰) 的其它 *Chromobacter viscosum* 脂肪酶, 和来自唐菖蒲假单胞菌的脂肪酶。从 *Humicola lanuginosa* 得到的并从 Novo 购得的 LIPOLASE 酶 (参见 EPO 341947) 是本文中优选的脂肪酶。

过氧化物酶与氧源 (例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等) 一起使用。它们用于 “溶液漂白”, 即防止在洗涤操作期间脱离的染料或颜料在溶液中从一个被洗物转移到另一个被洗物。过氧化物酶在本领域是已知的, 并且包括, 例如, 辣根过氧化物酶、木质素酶、和卤代过氧化物酶例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于, 例如 PCT 国际申请 WO89/099813 (1989 年 10 月 19 日公开, 发明人 O.Kirk, 受让于 Novo Industries A/S) 和 1991 年 11 月 6 日申请的欧洲专利申请 91202882.6 中。

各种酶以及将它们加入到合成洗涤剂组合物中的方法还公开于 US3553139 (McCarty 等人, 1971 年 1 月 5 日颁布) 中。酶还公开于 US4101457 (Place 等人, 1978 年 7 月 18 日颁布) 中和 US4507219 (Hughes 等人, 1985 年 3 月 26 日颁布) 中。用于洗涤剂配方中的酶材料和将其加入到这样的配方中公开于 US4261868 (Hora 等人 1981 年 4 月 14 日颁布) 中。用于洗涤剂中的酶可以用各种技术稳定。酶稳定技术公开和举例说明于 US3600319 (Gedge 等人, 1971 年 8 月 17 日颁布) 中和欧洲专利申请 0199405 (申请号 86200586.5, Venegas, 1986 年 10 月 29 日公开) 中。酶稳定体系也公开于, 例如 US3519570 中。

酶稳定剂 - 可以通过在最终配方中存在水溶性的钙和/或镁离子源 (它将上述离子提供给酶) 来稳定用于本文中的酶。(如果仅使用一种类型阳离子的话, 那么钙离子通常比镁离子稍微更有效一些并且在本文中是优选的。) 另外, 通过存在各种其它的公开技术的稳定剂, 尤其是硼酸

盐，能够提供另外的稳定性：见 Severson 的 US4537706。一般的洗涤剂每升最终组合物包括约 1 - 约 30，优选约 2 - 约 20，更优选约 5 - 约 15，和最优选约 8 - 约 12mmol 的钙离子。这可以根据酶存在的量及其对钙或镁离子敏感性而稍微变化。应该这样选择钙或镁离子的含量，它使得在让组合物中的助洗剂，脂肪酸等络合后，总有少量的一些可用于酶。可以使用任何水溶性的钙或镁盐作为钙或镁离子源，包括，但不限于：氯化钙、硫酸钙、苹果酸钙、马来酸钙、氢氧化钙、甲酸钙、和乙酸钙，以及相应的镁盐。由于在酶浆液和配方水中的钙，所以少量的钙离子，通常约 0.05 - 约 0.4mmol/l 是经常存在于组合物中的。在固体洗涤剂组合物中，配方可以包括足够量的水溶性钙离子源以便在洗衣液中提供上述的量。在另一个可选择的方法中，天然水硬度就足够了。

应该理解，上述含量的钙或镁离子足以提供酶稳定性。可以将更多的钙和/或镁离子加入到组合物中以提供去除油脂性能的附加措施。因此，作为一个一般的建议，本文中的组合物通常包括约 0.05 - 约 2% (重量) 的水溶性钙或镁离子源，或者两种离子源。当然，其量可以根据在组合物中使用的酶的类型和量而变化。

本文中的组合物也可以任选但优选地含有各种另外的稳定剂，尤其是硼酸盐型稳定剂。一般地，这样的稳定剂在组合物中使用的量是约 0.25 - 约 10%，优选约 0.5 - 约 5%，更优选约 0.75 - 约 3% (重量) 的硼酸或其它能够在组合物中形成硼酸的硼酸盐化合物 (以硼酸为基准计算)。硼酸是优选的，尽管其它化合物例如氧化硼、硼砂和其它碱金属硼酸盐 (例如正 -、偏 - 和焦硼酸钠、和五硼酸钠) 是合适的。也可以使用取代的硼酸 (例如苯基硼酸、丁烷硼酸、和对 - 溴代苯基硼酸) 代替硼酸。

漂白化合物 - 漂白剂和漂白活化剂 - 本文中的洗涤剂组合物可以任选地含有漂白剂和含有漂白剂和一种或多种漂白活化剂的漂白组合物。当其存在时，这样的漂白剂的量一般是洗涤剂组合物的约 1 - 约 30%，更一般是约 5 - 约 20%，尤其是用于织物洗涤。如果存在，漂白活化剂的量一般是包括漂白剂加漂白活化剂的漂白组合物的约 0.1 - 约 60%，更一般是约 0.5 - 约 40%。

用于本文中的漂白剂可以是任何对在织物洗涤、硬表面清洗，或者其

它现在已知或变得已知的洗涤目的中的洗涤剂组合物有用的漂白剂。它们包括氧漂白剂以及其它漂白剂。本文中可以使用过硼酸盐漂白剂，例如，过硼酸钠（如一水合物或四水合物）。

另一类可不受限制使用的漂白剂包括过羧酸漂白剂和其盐。这类试剂的合适的例子包括：单过氧化邻苯二甲酸镁六水合物的镁盐、间氯过苯甲酸的镁盐、4-壬氨基-4-氧代过氧丁酸和二过氧十二双酸。这样的漂白剂公开于 US4483781（Hartman，1984年11月20日颁布）、美国专利申请 740446（Burns 等人，1985年6月3日申请）、EP0133354（Banks 等人，1985年2月20日公开）、和 US4412934（Chung 等人，1983年11月1日颁布）中。非常优选的漂白剂也包括如在 US4634551（Burns 等人，1987年1月6日颁布）所述的 6-壬氨基-6-氧代过氧己酸。

也可以使用过氧漂白剂。合适的过氧漂白剂化合物包括碳酸钠过氧水合物和等价的“过碳酸盐”漂白剂、焦磷酸钠过氧水合物、尿素过氧水合物、和过氧化钠。本文中也可以使用过硫酸盐漂白剂（例如，OXONE，DuPont 工业生产）。

优选的过碳酸盐漂白剂包括平均粒径是约 500 - 约 1000 微米，不大于约 10%（重量）的所述颗粒小于约 200 微米和不大于约 10%（重量）的所述颗粒大于约 1250 微米的干颗粒。任选地，过碳酸盐可以用硅酸盐、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（例如 FMC、Solvay 和 Tokai Denka）购得。

也可以使用漂白剂的混合物。

过氧漂白剂、过硼酸盐、过碳酸盐等优选与漂白活化剂组合在一起，这导致在含水溶液（即在洗涤过程中）中就地产生相应于漂白活化剂的过氧酸。活化剂的各种非限制性例子公开于 US4915854（Mao 等人，1990年4月10日颁布）和 US4412934 中。壬酰基氧化苯磺酸盐（NOBS）和四乙酰基乙二胺（TAED）活化剂是一般的，也可以使用其混合物。对于本文中有用的其它的一般漂白剂和活化剂参见 US4634551。

非常优选的酰胺基衍生的漂白活化剂是下式的那些：

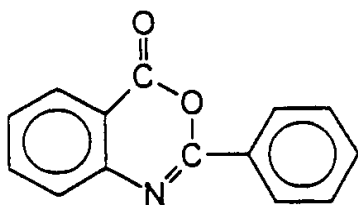


其中 R^1 是含有约 6 - 约 12 个碳原子的烷基， R^2 是含有 1 - 约 6 个碳原子的亚烷基， R^5 是氢或含有约 1 - 约 10 个碳原子的烷基、芳基、或

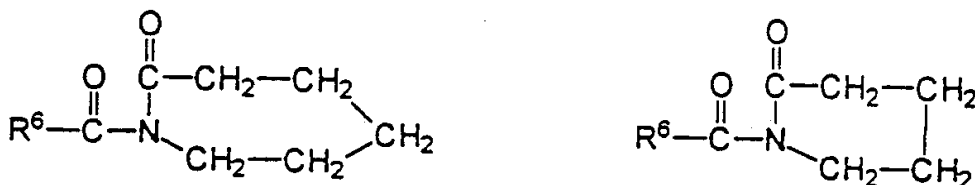
烷芳基，和 L 是任何合适的离去基团。离去基团是任何作为由过水解阴离子对漂白活化剂亲核进攻的结果从漂白活化剂被替换的基团。优选的离去基团是苯基磺酸盐。

上式的漂白活化剂的优选例子包括：如在美国专利 4634551 中描述的 (6-辛酰胺基己酰基)氧化苯磺酸盐、(6-壬酰胺基己酰基)氧化苯磺酸盐、(6-庚酰胺基己酰基)氧化苯磺酸盐、和其混合物，该文献引入本文作为参考。

另一类漂白活化剂包括由 Hodge 等人在 US4966723 (1990 年 10 月 30 日颁布) 中公开的苯并噁嗪型活化剂的漂白活化剂，该文献引入本文作为参考。非常优选的苯并噁嗪型活化剂是：



又一类优选的漂白活化剂包括酰基内酰胺活化剂，尤其是如下式的酰基己内酰胺和酰基戊内酰胺：



其中 R⁶ 是 H 或含有 1 - 约 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧芳基或烷芳基。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、3,5,5-三甲基己酰基己内酰胺、壬酰基己内酰胺、癸酰基己内酰胺、十一酰基己内酰胺、苯甲酰基戊内酰胺、辛酰基戊内酰胺、癸酰基戊内酰胺、十一酰基戊内酰胺、壬酰基戊内酰胺、3,5,5-三甲基己酰基戊内酰胺和其混合物。参见美国专利 4545784 (Sanderson, 1985 年 10 月 8 日颁布) (该文献引入本文作为参考)，它公开了酰基己内酰胺，包括吸附在过硼酸钠上的苯甲酰基己内酰胺。

除了氧漂白剂以外的漂白剂也是本领域已知的并且可以在本文中使用。特别重要的一类非氧漂白剂包括光活化漂白剂，例如磺化的锌和/或铝酞菁。见 1977 年 7 月 5 日颁布的 Holcombe 的 US4033718。如果使用

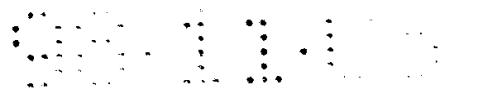
的话，洗涤剂组合物一般含有约 0.025 - 约 1.25 % (重量) 的这样的漂白剂，尤其是磺化锌酞菁。

如果需要，漂白化合物可以用锰化合物催化。这样的化合物是本领域已知的并且包括：例如，公开于美国专利 5246621； 5244594； 5194416；
5 5114606；和欧洲专利申请公开号 549271A1、 549272A1、 544440A2、和 544490A1 中的锰基催化剂。这些催化剂的优选例子包括： $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2-(PF_6)_2$ 、 $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2-(ClO_4)_2$ 、 $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7-三氮杂环壬烷)_4-(ClO_4)_4$ 、 $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2-(ClO_4)_3$ 、 $Mn^{IV}(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)-(OCH_3)_3(PF_6)$ 、
10 和其混合物。其它的金属基漂白活化剂包括在美国专利 4430243 和 5114611 中公开的那些。使用具有各种增强漂白作用的络合物配位体的锰在下面美国专利中有报道： 4728455； 5284944； 5246612； 5256779； 5280117； 5274147； 5153161； 和 5227084。

15 作为实际情况，而非限制方式，可以调节本文的组合物和方法以便在洗涤水溶液中提供至少 1 千万分之一数量级的活性漂白催化剂物质，在洗涤液中，优选提供约 0.1ppm - 约 700ppm，更优选约 1 - 50ppm 的催化剂物质。

20 聚合的污垢解脱剂 - 任何本领域技术人员已知的聚合污垢解脱剂可以任选地在本发明的组合物和方法中使用。聚合污垢解脱剂的特征在于具有使疏水纤维例如聚酯和尼龙表面亲水的亲水部分，和沉积在疏水纤维上并保持粘覆其上直到完成洗涤和漂洗循环且由此对亲水部分起一个锚作用的疏水部分。这能够使得后来发生的用污垢解脱剂处理的污垢在后面的洗涤过程中更容易地清洗。

25 本文中有用的聚合污垢解脱剂包括这些污垢解脱剂，它含有：(a)一种或多种非离子亲水组分，它基本上由下面这些部分组成：(i)聚合度至少是 2 的聚氧乙烯部分，或(ii)聚合度是 2 - 10 的氧化丙烯或聚氧化丙烯部分，其中所述亲水部分不包括任何氧化丙烯单元，除非它在每端通过醚键键合到相邻的一部分上，或(iii)含有氧化乙烯和 1 - 约 30 氧化丙烯单
30 元的氧化烯单元的混合物，其中所述的混合物含有足够量的氧化乙烯单元，使得亲水组分具有足够大的亲水性，当污垢解脱剂沉积在常规聚酯



合成纤维表面时增加这样表面的亲水性，所述的亲水部分优选含有至少约 25 % 的氧化乙烯单元，更优选地，特别是对于具有约 20 - 30 个氧化乙烯单元的这样组分，至少约 50 % 的氧化乙烯单元；或(b)一种或多种疏水组分，它含有：(i)C₃ 氧化烯对苯二酸酯部分，其中，如果所述的疏水组分也含有氧化乙烯对苯二酸酯，那么氧化乙烯对苯二酸酯： C₃ 氧化烯对苯二酸酯单元的比是约 2： 1 或更低，(ii)C₄ - C₆ 亚烷基或氧化 C₄ - C₆ 亚烷基部分，或其混合物，(iii)聚(乙烯酯)部分，优选聚乙烯基醋酸酯，其聚合度至少是 2，或(iv)C₁ - C₄ 烷基醚或 C₄ 羟基烷基醚取代物，或其混合物，其中所述的取代物是以 C₁ - C₄ 烷基醚或 C₄ 羟基烷基醚纤维素衍生物，或其混合物的形式存在的，并且这样的纤维素衍生物是两性的，因此，它们具有足够量的 C₁ - C₄ 烷基醚和/或 C₄ 羟基烷基醚单元以便沉积在常规的聚酯合成纤维表面上，并保留足够量的羟基，一旦其附着在这样的常规合成纤维表面上后，就增加纤维表面的亲水性；或者(a)与(b)的组合。

尽管可以使用更高的聚合度，但一般(a)(i)的聚氧乙烯部分的聚合度约 200，优选 3 - 约 150，更优选 6 - 约 100。合适的氧化 C₄ - C₆ 亚烷基疏水部分包括，但不限于：聚合污垢解脱剂的封端例如 MO₃S(CH₂)_nOCH₂CH₂O-，其中 M 是钠， n 是 4 - 6 的整数，如在 US4721580 (Gosselink, 1988 年 1 月 26 日颁布) 中所公开的。

本发明中有用的聚合污垢解脱剂也包括纤维素衍生物例如羟基醚纤维素聚合物、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甲酸酯的共聚嵌段等。这样的试剂是可从市场上购得的并且包括纤维素的羟基醚例如 METHOCCEL (Dow)。用于本文中的纤维素污垢解脱剂也包括选自 C₁ - C₄ 烷基和 C₄ 羟基烷基纤维素的那些；见 US4000093 (Nicol 等人, 1976 年 12 月 28 日颁布)。

污垢解脱剂的特征在于：聚(乙烯基酯)疏水部分包括聚(乙烯基酯)例如 C₁ - C₆ 乙烯基酯的接枝共聚物，优选将聚(醋酸乙烯酯)接枝到聚烯化氧骨架例如聚环氧乙烷骨架上。见欧洲专利申请 0219048 (Kud 等人, 1987 年 4 月 22 日公开)。从市场上可购得的这类污垢解脱剂包括 SOKALAN 类材料，例如可从 BASF (西德) 购得的 SOKALAN HP - 22。一类优选的污垢解脱剂是具有对苯二酸乙醇酯和聚环氧乙烷 (PEO)

对苯二酸酯无规嵌段的共聚物。该聚合污垢解脱剂的分子量在约 25000 - 约 55000 的范围。见 US3959230 (Hays, 1976 年 5 月 25 日颁布) 和 US3893929 (Basadur, 1975 年 7 月 8 日颁布)。

5 另一个优选的聚合污垢解脱剂是具有对苯二酸乙二醇酯重复单元的聚酯, 它含有 10 - 15 % (重量) 对苯二酸乙二醇酯单元与 90 - 80 % (重量) 从平均分子量为 300 - 5000 的聚氧乙烯二元醇衍生的聚氧乙烯对苯二酸酯单元。该聚合物的例子包括可从市场上购得的材料 ZELCON 5126 (得自 DuPont) 和 MILEASE T (得自 ICI)。参见 US4702857 (Gosselink, 1987 年 10 月 27 日颁布)。

10 再一个优选的聚合污垢解脱剂是基本上直链酯低聚物的磺化产物, 它由对苯二酰基的低聚酯骨架和氧化烯氧重复单元和共价连接到骨架的端基部分组成。这些污垢解脱剂在 US4968451 (J.J.Scheibel 和 E.P.Gosselink, 1990 年 11 月 6 日颁布) 中有完整的描述。其它合适的聚合污垢解脱剂包括 US4711730 (Gosselink 等人, 1988 年 11 月 8 日颁布) 的对苯二酸聚酯, US4721580 (Gosselink, 1988 年 1 月 26 日颁布) 的阴离子封端的低聚酯, 和 US4702857 (Gosselink, 1987 年 10 月 27 日颁布) 的嵌段聚酯低聚化合物。

20 优选的聚合污垢解脱剂也包括 US4877896 (Maldonado 等人, 1989 年 10 月 31 日颁布) 的污垢解脱剂, 它公开了阴离子特别是磺芳基封端的对苯二酸酯。

25 又一个优选的污垢解脱剂是具有对苯二酰单元、磺基异对苯二酰单元、氧化乙烯氧和氧化-1,2-丙烯单元的重复单元的低聚物。该重复单元形成该低聚物的骨架并且优选用改性的羟乙磺酸盐封端中止。特别优选的这类污垢解脱剂含有约 1 个磺基间苯二甲酰单元, 5 个对苯二酰单元, 比例为约 1.7 - 约 1.8 的氧化乙烯氧和氧化-1,2-丙烯氧单元, 和 2 个 2-(2-羟基乙氧基)-乙烷磺酸钠的封端单元。所述的污垢解脱剂也含有约 0.5 - 约 20 % (以低聚物重量计) 的降低结晶稳定剂, 其优选选自二甲苯磺酸盐、异丙基苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、和其混合物。

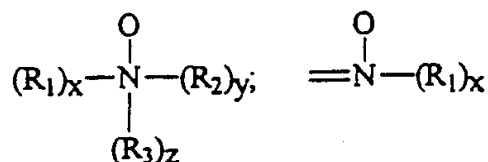
30 如果使用的话, 那么以本文中的洗涤剂组合物重量计, 污垢解脱剂的量通常是约 0.01 - 约 10.0 %, 一般约 0.1 - 约 5 %, 优选 0.2 - 约 3.0 %。

染料转移抑制剂 - 本发明的组合物也可以包括一种或多种在洗涤过 6

程中对抑制染料从一个织物转移到另一个织物有效的材料。通常，这样的染料转移抑制剂包括聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺N-氧化物聚合物、N-乙基吡咯烷酮和N-乙基咪唑的共聚物、锰酞菁、过氧化物酶、和其混合物。如果使用的话，这些试剂的含有量一般是组合物重量的约0.01 - 约10%，优选约0.01 - 约5%，和更优选约0.05 - 约2%。

更具体地，优选用于本文中的聚胺N-氧化物聚合物含有下面结构式的单元： $R - A_x - P$ ；其中P是可聚合单元，N-O基团可以连接到可聚合单元上或者N-O基团可以形成可聚合单元的一部分或者N-O基团可以连接到这两个单元上；A是下面结构之一： $-NC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-N=$ ；x是0或1；R是脂族、乙氧基化的脂族、芳香族、杂环或脂环基团或者是其混合物，N-O基团的氮原子可以连接到其上或者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是杂环基团例如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯啉、哌啶和其衍生物的那些。

N-O基团可以由下面通式来表示：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 是脂族、芳香族、杂环或脂环族基团或者是其混合物，x、y和z是0或1；N-O基团的氮原子可以被连接或形成任一上述基团的一部分。聚胺N-氧化物的氧化胺单元的 $pK_a < 10$ ，优选 $pK_a < 7$ ，更优选 $pK_a < 6$ 。

可以使用任何聚合物骨架，只要形成的氧化胺聚合物是水溶性的并具有染料转移抑制性质就行。合适的聚合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、聚丙烯酸盐和其混合物。这些聚合物包括其中一种单体类型是胺N-氧化物和其它单体类型是N-氧化物的无规或嵌段共聚物。胺N-氧化物聚合物的胺与胺N-氧化物的比一般是10：1 - 1：1000000。然而，存在于聚胺氧化物聚合物中的氧化胺基团的数量可以通过适当的共聚或者通过适当的N-氧化度而改变。可以以几乎任何的聚合度得到聚氧化胺。聚合度并不是关键的，只

要该材料具有所需要的水溶解性和染料悬浮能力就行。一般地，平均分子量在 500 - 1000000 的范围；更优选 1000 - 500000；最优选 5000 - 100000。优选的这类材料可以称之为“PVNO”。

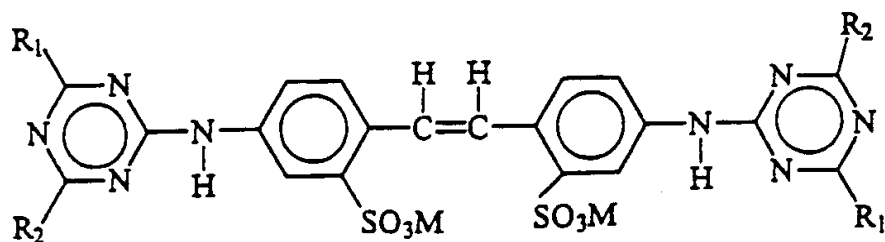
在本文洗涤剂组合物中有用的最优选的聚胺 N - 氧化物是聚(4-乙烯基吡啶-N-氧化物)，其平均分子量是约 50000 和胺与胺 N - 氧化物的比是约 1: 4。

N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑聚合物的共聚物(称之为“PVPVI”类)也优选用于本文中。PVPVI 的平均分子量范围优选是约 5000 - 1000000，更优选 5000 - 200000，和最优选 10000 - 20000。
10 (平均分子量范围是通过如 Barth 等人,在 Chemical Analysis, Vol 113 “Modern Methods of Polymer Characterization”中所述的光散射确定的。该文献公开的内容引入本文作为参考。) PVPVI 共聚物的 N - 乙烯基咪唑与 N - 乙烯基吡咯烷酮的摩尔比一般是 1: 1 - 0.2: 1，更优选 0.8: 1 - 0.3: 1，最优选 0.6: 1 - 0.4: 1。这些共聚物可以是直链的也
15 可以是支链的。

本发明组合物也可以使用平均分子量为约 5000 - 约 400000，优选约 5000 - 约 200000，更优选约 5000 - 约 50000 的聚乙烯基吡咯烷酮 (“PVP”)。PVP 对于洗涤剂领域的技术人员是已知的；见，例如，
20 EP-A-262897 和 EP-A-256696，它们引入本文作为参考。含有 PVP 的组合物也可以含有平均分子量为约 500 - 约 100000，优选约 1000 - 约 10000 的聚乙二醇 (“PEG”)。PEG 与 PVP 的比例(以释放在洗涤液中的 ppm 计)优选是约 2: 1 - 约 50: 1，更优选约 3: 1 - 约 10: 1。

本文中的洗涤剂组合物也可以任选地含有约 0.005 - 5% (重量) 的特定类型的也提供染料转移抑制作用的亲水荧光增白剂。如果使用的话，
25 本文中的组合物优选包括约 0.01 - 1% (重量) 的上述荧光增白剂。

本发明中有用的亲水的荧光增白剂是具有下面结构式的那些化合物：



30

其中 R₁ 选自苯胺基、N-2-双-羟乙基和 NH-2-羟乙基；R₂ 选自 N-2-双-羟乙基、N-2-羟乙基-N-甲基氨基、吗啉代、氯基和氨基；和 M 是形成盐的阳离子例如钠或钾。

当在上式中的 R₁ 是苯胺基，R₂ 是 N-2-双-羟乙基和 M 是阳离子例如钠时，该增白剂是 4,4',-双[(4-苯胺基-6-(N-2-双-羟乙基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-芪二磺酸和二钠盐。这一特定的增白剂是以商品名 Tinopal-UNPA-GX 由 Ciba-Geigy Corporation 销售的。Tinopal-UNPA-GX 是优选在本文洗涤剂组合物中有用的亲水荧光增白剂。

当在上式中的 R₁ 是苯胺基，R₂ 是 N-2-羟乙基-N-2-甲基氨基和 M 是阳离子例如钠时，该增白剂是 4,4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-羟乙基-N-甲基氨基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-芪二磺酸二钠盐。这一特定的增白剂是以商品名 Tinopal-5BM-GX 由 Ciba-Geigy Corporation 销售的。

当在上式中的 R₁ 是苯胺基，R₂ 是吗啉代和 M 是阳离子例如钠时，该增白剂是 4,4'-双[(4-苯胺基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-芪二磺酸，钠盐。这一特定的增白剂是以商品名 Tinopal-AMS-GX 由 Ciba-Geigy Corporation 销售的。

特定的经选择用于本发明的荧光增白剂当与经选择的前文所述的聚合染料转移抑制剂组合使用时，提供特别有效的染料转移抑制性能益处。与单独使用这两种洗涤剂组合物组分相比，上述选择的聚合材料（例如，PVNO 和/或 PVPVI）与上述选择的荧光增白剂（例如，Tinopal UNPA - GX、Tinopal 5BM - GX 和/或 Tinopal AMS - GX）的混合物在含水洗涤液中提供明显更好的染料转移抑制作用。不受理论限制，我们相信上述增白剂以这种方式起作用，即由于它们在洗涤液中对织物具有高的亲和性，所以它们相对快地沉积在这些织物上。在水溶液中增白剂沉积在织物上的程度可以用称之为“消耗系数”的参数定义。消耗系数一般来说是 a)沉积在织物上的增白剂材料与 b)在洗涤液中起始的增白剂浓度的比例。具有相对高的消耗系数的增白剂最适于用于本发明的上下文中抑制染料转移。

当然，应该理解，在本发明中可以任选地使用其它的常规的荧光增白剂型的化合物以便提供常规的织物“白艳”益处，而不是真正的染料转移抑制剂作用。这样的使用对于洗涤剂配方来说是常规的并且是已知的。

螯合剂 - 本文中的洗涤剂组合物也可以任选地含有一种或多种铁和/或锰离子螯合剂。这样的螯合剂选自：如下文所定义的氨基羧酸盐、氨基膦酸盐、多官能团取代的芳香螯合剂和其混合物。不打算受理论限制，据信这些材料的益处部分是由于其通过形成可溶螯合物从洗涤溶液中去除锰离子的特殊能力。

作为任选螯合剂有用的氨基羧酸盐包括：乙二胺四乙酸盐、N-羧乙基乙二胺三乙酸盐、次氨基三醋酸盐、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（DTPA）和羧乙基二甘氨酸，或其碱金属、铵和取代铵盐，和其混合物。

当在洗涤剂组合物中至少允许低的总磷量时，氨基膦酸盐也适用作本发明组合物中的螯合剂，并且它包括为 DEQUEST 的乙二胺四（亚甲基膦酸盐）。优选地，这些氨基膦酸盐不含有多于约 6 个碳原子的烷基或链烯基。

多功能取代的芳香螯合剂在本文中的组合物中也是有用的。见 Connor 等人 1974 年 5 月 21 日颁布的 US3812044。酸形式的这类优选的化合物是二羟基二磺基苯例如 1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

用于本文中的优选的可生物降解的螯合剂是如在 US4704233（Hartman 和 Perkins，1987 年 11 月 3 日颁布）中所述的乙二胺二琥珀酸盐（“EDDS”），尤其是[S,S]异构体。

如果使用的话，那么这些螯合剂通常占洗涤剂组合物重量的约 0.1 - 10 %。更优选地，如果使用的话，那么该螯合剂占洗涤剂组合物重量的约 0.1 - 3.0 %。

粘土污垢去除/抗再沉积剂 - 本发明的组合物也可以任选地含有具有粘土污垢去除和抗再沉积性质的水溶性乙氧基化的胺。含有这些化合物的颗粒洗涤剂组合物一般含有约 0.01 - 约 10.0 %（重量）的水溶性乙氧基化的胺。

最优的污垢解脱和抗再沉积剂是乙氧基化的四亚乙基五胺。说明性的乙氧基化胺在 US4597898（VanderMeer，1986 年 7 月 1 日颁布）中有进一步的描述。另一类优选的粘土污垢去除 - 抗再沉积剂是公开于欧洲专利申请 111965（Oh 和 Gosselink，1984 年 6 月 27 日公开）中的阳离子化合物。可以使用的其它粘土污垢去除/抗再沉积剂，包括公开于欧

洲专利申请 111984 (Gosselink, 1984 年 6 月 27 日公开) 中的乙氧基化的胺聚合物; 公开于欧洲专利申请 112592 (Gosselink, 1984 年 7 月 4 日公开) 中的两性离子聚合物; 和公开于 US4548744 (Connor, 1985 年 10 月 22 日颁布) 的氧化胺。其它本领域已知的粘土污垢去除和/或抗再沉积剂也可以用于本文的组合物中。另一类优选的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素 (CMC) 材料。这些材料在本领域是熟知的。

抑泡剂 - 可以将降低或抑制泡沫形成的化合物加入到本发明的组合物中。泡沫抑制如在美国专利 4489455 和 4489574 中描述的所谓的“高浓度清洗过程”中和在前载的欧洲型洗衣机中是特别重要的。

10 可以使用各种材料作为抑泡剂, 并且抑泡剂对于本领域技术人员是熟知的。例如, 见 Kirk Othmer 的 Encyclopedia of Chemical Technology 第 3 版, 第 7 卷, 第 430 - 447 页 (Jone Wiley & Sons, Inc. 1979)。一类特别重要的抑泡剂包括单羧酸脂肪酸和其水溶性盐。见 US2954347 (Wayne St. John , 1960 年 9 月 27 日颁布)。用作抑泡剂的单羧基脂肪酸和其盐一般具有 10 - 约 24 个碳原子, 优选 12 - 18 个碳原子的烃基。合适的盐包括碱金属盐, 例如钠、钾和锂盐, 和铵和链烷醇铵盐。

本文中的洗涤剂组合物也可以含有非表面活性剂抑泡剂。它们包括: 例如, 高分子量烃如石蜡、脂肪酸酯 (例如, 脂肪酸甘油三酯)、一价醇的脂肪酸酯、脂族 C₁₈ - C₄₀ 酮 (如硬脂酮) 等等。其它抑泡剂包括: 20 N - 烷基化的氨基三嗪例如三 - 到六 - 烷基蜜胺或者作为氰氯化物与 2 或 3 摩尔的含有 1 - 24 个碳原子的伯或仲胺的产物形成的二 - 到四 - 烷基二胺氯化三嗪、环氧丙烷、和磷酸单硬脂酸酯例如磷酸单硬脂醇酯和单硬脂基磷酸二碱金属盐 (例如 K、Na 和 Li) 和磷酸酯。可以以液体形式使用烃, 例如石蜡和卤代石蜡。液体烃在室温和大气压下是液体, 25 并且倾点是约 - 40 °C 到约 50 °C, 最低沸点不低于约 110 °C (大气压下)。使用蜡状烃也是已知的, 优选其熔点低于约 100 °C。烃构成了一类优选的用于洗涤剂组合物的抑泡剂。烃抑泡剂在, 例如, US4265779 (Gandolfo 等人, 1981 年 5 月 5 日颁布) 中有描述。因此, 烃包括饱和的和饱和的具有约 12 - 约 70 个碳原子的脂肪族、脂环族、芳香族、30 和杂环烃。如在该抑泡剂讨论中使用的, 术语“石蜡”往往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硅氧烷抑泡剂。该类包括使用聚有机硅氧烷油（例如聚二甲基硅氧烷），聚有机硅氧烷油或者树脂的分散液或乳液，和聚有机硅氧烷与其中聚有机硅氧烷化学吸附或熔化在二氧化硅上的二氧化硅颗粒的组合物。硅氧烷抑泡剂在本领域是熟知的并且公开于，例如 US4265779（Gandolfo 等人，1981 年 5 月 5 日颁布）和欧洲专利申请 89307851.9（Starch, M. S., 1990 年 2 月 7 日公开）中。

其它的硅氧烷抑泡剂公开于 US3455839 中，它涉及通过加入少量的聚二甲基硅氧烷液体用于含水溶液消泡的组合物和方法。

硅氧烷和硅烷化二氧化硅的混合物公开于，例如德国专利申请 DOS 2124526 中。在颗粒洗涤剂组合物中的硅氧烷消泡剂和泡沫控制剂公开于 US3933672（Bartolotta 等人）和 US4652392（Baginski 等人，1987 年 3 月 24 日颁布）中。

用于本文中的说明性的硅氧烷基的抑泡剂是泡沫抑制量的泡沫控制剂，它基本由下列物质组成：

- (i) 粘度为约 20 - 约 1500cs（25 °C）的聚二甲基硅氧烷流体；
- (ii) 每 100 重量份的 (i) 约 5 - 约 50 重量份的硅氧烷树脂，该树脂由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 SiO_2 单元组成， $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元与 SiO_2 单元的比例为约 0.6 : 1 - 约 1.2 : 1；和
- (iii) 每 100 重量份的 (i) 约 1 - 约 20 重量份的固体硅胶。

在用于本文中的优选的硅氧烷抑泡剂中，用于连续相的溶剂是用特定的聚乙二醇或聚乙二醇 - 聚丙二醇共聚物或其混合物（优选的），或者聚丙二醇构成的。基本的硅氧烷抑泡剂是支链/交联的并且优选是非直链的。

为了进一步说明这一点，任选具有控制泡沫的洗衣洗涤剂组合物包括约 0.001 - 约 1%（重量），优选约 0.01 - 约 0.7%（重量），更优选约 0.05 - 约 0.5%（重量）的所述的硅氧烷抑泡剂，该硅氧烷抑泡剂包括：

- (1) 基本抗泡沫剂的非水乳液，它是(a)聚有机硅氧烷，(b)树脂状硅氧烷或产生硅氧烷树脂的硅氧烷化合物，(c)细分散的填料物质，和(d)促进混合物组分(a), (b)和(c)反应形成硅氧烷化物的催化剂的混合物；
- (2) 至少一种非离子硅氧烷表面活性剂；和
- (3) 聚乙二醇或在室温下在水中的溶解度大于约 2%（重量）的并且无聚丙二醇的聚乙二醇 - 聚丙二醇

共聚物。在颗粒组合物，凝胶等中可以使用类似的量。参见 US4978471 (Starch, 1990 年 12 月 18 日颁布), 和 US4983316 (Starch, 1991 年 1 月 8 日颁布)、US5288431 (Huber 等人, 1994 年 2 月 22 日颁布)、和 US4639489 和 US4749740 (Aizawa 等人, 1 栏 46 行 - 4 栏 35 行)。

5 本文中的硅氧烷抑泡剂优选包括聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物, 其平均分子量全都是低于约 1000, 优选在约 100 - 800 之间。本文中的聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物在室温下在水中的溶解度是大于约 2 %, 优选大于约 5 % (重量)。

本文中的优选溶剂是平均分子量小于约 1000, 更优选在约 100 - 800
10 之间, 最优选在约 200 - 400 之间的聚乙二醇、和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物, 优选 PPG 200/PEG 300。优选的是聚乙二醇: 聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物的重量比在 1: 1 - 1: 10 之间, 最优选在 1: 3 - 1: 6 之间。

用于本文中的优选的硅氧烷抑泡剂不含有聚丙二醇, 尤其是分子量为
15 4000 的聚丙二醇。它们也优选不含有环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物, 如 PLURONIC L101。

其它本文中有用的抑泡剂包括仲醇 (例如 2 - 烷基链烷醇) 和上述醇
与硅油 (例如公开于 US4798679、4075118 和 EP150872 中的硅氧烷) 的混合物。该仲醇包括具有 $C_1 - C_{16}$ 链的 $C_6 - C_{16}$ 烷基醇。优选的醇是
20 2 - 丁基辛醇, 它可从 Condea 以商品名 ISOFOL 12 得到。仲醇的混合物可从 Enichem 以商品名 ISALCHEM 123 得到。混合的抑泡剂一般包括重量比为 1: 5 - 5: 1 的醇 + 硅氧烷的混合物。

对于用于自动洗衣机的洗涤剂组合物, 不应形成使其溢流出洗衣机程
度的泡沫。当其使用时, 抑泡剂优选以“泡沫抑制量”存在。“泡沫抑
25 制量”是指组合物的配方设计师可以选择泡沫控制剂的量使得足以控制泡沫, 结果形成用于自动洗衣机的低泡洗衣洗涤剂。

本文中的组合物通常包括 0 - 约 5 % 的抑泡剂。当单羧基脂肪酸及其
盐作为抑泡剂使用时, 其存在的量一般最多至洗涤剂组合物的 5 % (重
量)。优选使用约 0.5 - 约 3 % 的脂肪单羧酸盐抑泡剂。硅氧烷抑泡剂的
30 使用量一般最多至组合物的 2.0 % (重量), 尽管也可以使用更高的量。该上限是实践性的, 基本上由于与保持最小成本和较低量有效地控制起

泡性的效率有关。使用的硅氧烷抑泡剂的量优选约 0.01 - 约 1 %，更优选约 0.25 - 约 0.5 %。如在本文中所使用的，这些重量百分数值包括任何可以与聚有机硅氧烷组合使用的二氧化硅，以及可以使用的任何附加材料。通常使用的单硬脂基磷酸酯抑泡剂的量在组合物的约 0.1 - 约 2 % (重量) 的范围。使用的烃抑泡剂的量一般是约 0.01 - 约 5.0 %，尽管可以使用更高的量。使用的醇抑泡剂的量一般是最终产品组合物的约 0.2 - 约 3 % (重量)。

织物柔软剂 - 在本发明的组合物中，可以任选地使用各种通过洗涤的织物柔软剂，尤其是 US4062647 (Storm 和 Nirschl, 1977 年 12 月 13 日颁布) 中的 impalable 绿土粘土，以及其它本领域已知的柔软剂粘土，其量一般是约 0.5 - 约 10 % (重量)，以便与织物洗涤同时通过织物柔软剂益处。粘土柔软剂可以与胺和阳离子柔软剂组合使用，如在，例如 US4375416 (Crisp 等人, 1983 年 3 月 1 日颁布) 和 US4291071 (Harris 等人, 1981 年 9 月 22 日颁布) 公开的。

洗涤表面活性剂 - 除了 SAS 颗粒外，一般含量为约 1 - 约 55 % (重量) 的可以用于在本文中的表面活性剂的非限制性例子包括：常规的 C₁₁ - C₁₈ 烷基苯磺酸盐 (“LAS”) 和伯、支链和无规的 C₁₀ - C₂₀ 烷基硫酸盐 (“AS”)，不饱和硫酸盐例如油基硫酸盐，C₁₀ - C₁₈ 烷基烷氧基硫酸盐 (“AE_xS” ，尤其是 EO 1 - 7 乙氧基硫酸盐)，C₁₀ - C₁₈ 烷基烷氧基羧酸盐 (尤其是 EO 1 - 5 乙氧基羧酸盐)，C₁₀ - C₁₈ 甘油醚，C₁₀ - C₁₈ 烷基聚糖苷和其相应的硫酸化的聚糖苷，以及 C₁₂ - C₁₈ α - 磺化脂肪酸酯。如果需要，常规的非离子和两性表面活性剂例如包括所谓窄峰烷基乙氧基化物的 C₁₂ - C₁₈ 烷基乙氧基化物 (“AE”) 和 C₆ - C₁₂ 烷基酚烷氧基化物 (尤其是乙氧基化物和混合的乙氧基/丙氧基化物)，C₁₂ - C₁₈ 甜菜碱和磺基甜菜碱 (“sultaine”)，C₁₀ - C₁₈ 氧化胺等也可以包括在整个组合物中。也可以使用 C₁₀ - C₁₈N - 烷基多羟基脂肪酸酰胺。一般的例子包括 C₁₂ - C₁₈N - 甲基葡萄糖酰胺。见 WO9206154。其它的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 C₁₀ - C₁₈N - (3 - 甲氧基丙基) 葡萄糖酰胺。N - 丙基至 N - 己基 C₁₂ - C₁₈ 葡萄糖酰胺可用来降低起泡性。也可以使用 C₁₀ - C₂₀ 的常规皂类。如果需要高起泡性，可以使用支链的 C₁₀ - C₁₆ 皂。阴离子

和非离子表面活性剂的混合物是特别有用的。其它常规有用的表面活性剂列于标准教科书中。

其它组分 - 在洗涤剂组合物中有用的各种其它组分可以包括在本文中的组合物中，包括其它活性组分、载体、加工助剂、染料和颜料等。

5 如果需要高起泡性，可以将泡沫助促进剂例如 C₁₀ - C₁₆ 链烷醇酰胺掺入到组合物中，其量一般为 1 - 10 %。C₁₀ - C₁₄ 单乙醇和二乙醇酰胺说明了一类典型的这样的泡沫助促进剂。与上述高起泡的辅助表面活性剂例如氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱一起使用这样的泡沫助促进剂也是有利的。如果需要，可以加入含量一般为 0.1 - 2 % 的可溶性镁盐例如
10 MgCl₂、MgSO₄ 等以便提供附加的起泡性和增强油脂去除性能。

在本发明组合物中使用的各种洗涤组份任选地还可以通过将所述组份吸附在多孔疏水基质上，然后用疏水涂料涂覆所述基质来进一步稳定。优选地，在被吸附进多孔基质前，将洗涤组份与表面活性剂混合。在使用中，洗涤组份从基质释放出来进入含水洗涤液，在含水洗涤液中它起
15 其预定的功能。

为了更详细地说明这一技术，将多孔疏水二氧化硅(商品名 SIPERNAT D10, DeGussa)与含有 3 - 5 % C₁₃ - 15 乙氧基化醇 (EO 7) 非离子表面活性剂的蛋白酶溶液混合。一般地，酶/表面活性剂溶液是二氧化硅重量的 2.5 倍。在搅拌下将得到的粉末分散在硅油(可以使用粘度在 500 -
20 12500 范围的各种硅油)中。将所得的硅油分散乳化液或用其它方法将其加入到最终的洗涤剂基体中。用这种方法，可以保护用于洗涤剂中的组份例如上述的酶、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、光活化剂、染料、荧光增白剂、织物调理剂和可水解的表面活性剂。

优选这样配制本文中的洗涤剂组合物，致使在其用于含水洗涤操作期间，洗涤水的 pH 在约 6.5 - 约 11 之间，优选在约 7.5 - 11.0 之间。织物洗涤产品一般在 pH 9 - 11。控制 pH 在推荐使用量的技术包括使用缓冲剂、碱、酸等，并且对本领域技术人员来说是已知的。
25

下面实施例说明了用本发明方法制备的自由流动的 SAS 颗粒的组合物和制备。在实施例 II 中，组分缩写表示下面物质：SAS (C14) 和
30 SAS (C16) 分别是具有平均 14 和 16 个碳原子的仲(2,3)烷基硫酸盐表面活性剂；C23AE6.5 是具有平均 6.5 个乙氧基单元的 C12 - C13 醇乙氧

基化物表面活性剂； C25AE9 是具有平均 9 个乙氧基单元的 C12 - C15 醇乙氧基化物表面活性剂； C45AE7 是具有平均 7 个乙氧基单元的 C14 - C15 醇乙氧基化物表面活性剂； 疏水二氧化硅的粒径在约 1 - 约 5 微米的范围并且可从 Degussa 以 SIPERNAT D10 得到； 沸石 A 的粒径为 0.5 - 10 微米； 剩余部分的缩写组分如上文所定义。

实施例 I

下面描述使用中试 Lodige KM 50L 间歇混合机制备本文中 SAS/非离子附聚物颗粒的方法。

10 步骤(a) - 将 6480g 工业 C16 SAS 粉末和 1560g 工业 C14 SAS 粉末与 200g 粒径为 1 - 5 微米的粉末二氧化硅在 Lodige KM 50L 间歇混合机中并分别在 185rpm 和 3600rpm 的叶片和切片转速下混合 130 秒钟。

步骤(b) - 将 C45AE7 非离子粘合剂加热至 65 °C。使用最大叶片和切片转速在 Lodige KM 混合机中，将 1560g 的该热粘合剂喷雾到步骤(a)的混合粉末上 190 秒钟。

15 步骤(c) - 分别使用 90rpm 和 3600rpm 的叶片和切片转速将 200g 的干的 1 - 10 微米大小的洗涤剂等级的沸石 A 装料进该混合机中并混合 70 秒钟。

步骤(d) - 分别使用 90rpm 和 3600rpm 的叶片和切片转速将 200g 的粉末二氧化硅装料进该混合机中并混合 70 秒钟。

20 然后重复步骤(c)和(d)多于 3 次。对于最终的涂覆步骤，分别在 90rpm 和 3600rpm 的叶片和切片转速下将 100g 的粉末二氧化硅加入到该混合机中并混合 70 秒钟。

步骤(e) - 通过 14 号 Tyler 筛网 (1180 微米) 筛分最终的附聚物以便收集所需要的粒径。

25 使用本文中公开的方法，如在实施例 II 的 A、B 和 C 中所说明的制备可溶的 SAS 颗粒。

组分	实施例 H (A-C)		
	% (Wt.)		
	A	B	C
SAS(C16)	52.0	52.0	52.0
SAS(C14)	14.0	14.0	14.0
C23AE6.5	14.0	—	—
C25AE9	—	14.0	—
C45AE7	—	—	14.0
沸石 A	9.0	9.0	9.0
疏水二氧化硅	4.0	4.0	4.0
其它组分/水分	7.0	7.0	7.0
	100.0	100.0	100.0

物理性质:

密度 (g/L)	659	677	681
平均粒径 (微米)	634	607	636

用上述方法制备的 SAS 颗粒是自由流动的, 具有相当令人满意的起尘和结块等级, 并比市售的 SAS 颗粒显示出改进的溶解性。

使用上述方法制备的 SAS 颗粒以便提供全配方的洗涤剂组合物, 如通过下面非限制性实施例所说明的。在实施例 III - X 中, 在垂直栏中列出了组分的总重量百分数。

组分 *	实施例							
	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
<u>表面活性剂</u>								
C16 SAS	15.5	8	8	8	16	10	5	7
C14 SAS	0	8	0	8	0	10	5	10
C18 SAS	0	5	7	0	0	0	5	0
C45 AS	18.4	0	0	10	10	0	5	0
C45 AExS	0	0	3	0	0	0	0	0
椰子	0	8	0	0	0	0	0	0
C12 LAS	11.1	0	7	0	11	10	0	0
C13 LAS	0	0	5	0	0	0	5	0
C46 AOS	0	0	0	5	0	0	0	0
C68 MES	0	10	0	5	0	0	10	15
C46 AGS	0	0	3	0	0	5	5	5
<u>羟乙基单十二烷基季铵盐</u>								
三甲基烷基季铵盐	1	0	0.5	0	1	0	1	1
牛脂皂	5	3	0	0	6	2	0	2
椰子皂	0	2	0	0	0	0	0	0
油酸盐皂	0	4	4	3	0	0	4	0
Neodol C45 E7	4	0	0	2	4.4	0	2	4
Neodol C23 E6.5	0	0	0	0	0	2	0	0
Neodol C25 E9	0	2.5	2	0	0	0	0	0
<u>椰子酰基葡萄糖酰胺</u>								
椰子酰基葡萄糖酰胺	0	0	3	5	0	3	3	0

	酰基单乙醇								
	酰胺	0	0	2	0	0	0	0	0
	酰基二乙醇								
	酰胺	0	0	0	2	0	0	0	0
5	盐/助洗剂								
	层状硅酸盐	4	0	0	15	5	0	18	20
	沸石	8	10	0	10	5	0	5	10
	沸石	0	0	15	0	0	7	0	0
	聚丙烯酸钠	8	0	10	0	2	1	0	5
	丙烯酸盐/马来酸盐								
	的共聚物	0	12	0	0	0	3	5	0
	NTA	0	0	0	0	5	0	0	0
	STP	0	0	0	0	5	20	0	0
	PEG 4000	1.9	0	1	2	1	1	2	2
15	纯碱	6	7	15	8	10	12	9	9
	粉末疏水								
	二氧化硅	0.5	1	0	1	0.8	1	1	1
	过硼酸钠	5	0	0	0	0	0	0	0
20	过碳酸钠	0	5	0	0	5	0	0	0
	NOBS	4.5	2	0	0	5	0	0	0
	TAED	0	3	0	0	0	0	0	0
	硫酸钠	1	3	5	8	2	5	2	3
	DTPA	0.5	0	0	0	0	0	0	0
25	EDDS	0	0	1	0	0	0	0	0
	EDTA	0	0	0	1	0	0	0	0
	其它组分:								
	香料	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
	污垢解脱								
30	聚合物	1	0	0	0	1	0	1	1
	增白剂	0.4	0.3	0.4	0	0.5	0.4	0.6	0.3
	聚乙烯基醇								
	或 PVNO	0.1	0	0	2	0	0	0	0.2
	水分								
					平衡量				
35	总计:	100	100	100	100	100	100	100	100

*在实施例 III - X 中,用于组分的缩写出现在配方组分列表的上文中,或者定义如下。

C45AExS 是 $C_{14} - C_{15}$ 醇乙氧基化物 (1 - 3) 硫酸盐。

C46AOS 是 $C_{14} - C_{16}$ α 烯烃磺酸盐。

5 C68MES 是 $C_{14} - C_{18}$ 甲基酯磺酸盐。

C46AGS 是 $C_{14} - C_{16}$ 烷基甘油磺酸盐。

羟乙基单十二烷基季铵盐是羟乙基十二烷基二甲基氯化铵。

三甲基烷基季铵盐是十二烷基三甲基氯化铵。

NEODOLS 是市售的非离子表面活性剂。

10 椰子酰基葡糖酰胺是椰子烷基 N - 甲基葡糖酰胺。

酰基二乙醇酰胺是椰子烷基二乙醇酰胺。

层状硅酸盐是 SKS - 6。

聚丙烯酸钠的分子量为 2000 - 6000。

丙烯酸盐/马来酸盐共聚物的分子量为 2000 - 20000。

15 STP 是三聚磷酸钠。

污垢解脱聚合物是阴离子聚酯,见上面引用的 Maldonado, Gosselink 和其它的专利。可以使用 METOLOSE,它是由 Shin-etsu Kagaku Kogyo K. K.生产的甲基纤维素醚的商品名并且可以 METOLOSE SM15、SM100、SM200 和 SM400 得到。

20 增白剂是从 Ciba-Geigy 得到的 TINOPALS^R。

通过将本文中的 SAS 颗粒与平衡量的组分干混合制备上述组合物。该组合物用作织物洗衣洗涤剂,在含水介质中其常规使用量在约 500 - 20000ppm 的范围。该组合物显示出极好的清洗性能和改进的溶解性,尤其是在当 SAS 颗粒(即颗粒的最大直径)在 100 - 2000 微米范围的组合物中。
25 C_{16} SAS 是特别优选的。