



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95195588.8

[43]公开日 1997年9月24日

[11] 公开号 CN 1160419A

[22]申请日 95.7.20

[30]优先权

[32]94.8.31 [33]US[31]08 / 298,906

[86]国际申请 PCT / US95 / 09179 95.7.20

[87]国际公布 WO96 / 06913 英 96.3.7

[85]进入国家阶段日期 97.4.11

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 M·E·布恩斯 K·L·霍特

A·D·维利

G·S·米拉科

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 王景朝

权利要求书 4 页 说明书 44 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 过水解选择性的漂白活化剂

[57]摘要

提供了含有中性或阴离子电荷取代的漂白活化剂的漂白组合物、洗衣和自动洗餐具洗涤剂组合物。更具体地说,本发明涉及这样的组合物,它通过选择具有特别的,其共轭酸的 pK_a 值在 13 以上的离去基团的过水解选择性的漂白活化剂,以及特别的过水解速率对水解速率的比值和过水解速率对产生二酰基过氧化物的速率的比值,来提供增强的洗涤/漂白益处。包括优选的活化剂化合物和用该活化剂洗涤织物、硬表面和餐具的方法。

权 利 要 求 书

1. 一种漂白组合物, 它含有:

(a) 有效量的过氧化氢源; 和

(b) 有效量的中性或带阴离子电荷的漂白活化剂, 它选自:

5 (i) $Z(C(X)L)_x$, 其中 x 是 1 或 2 或 3;

(ii) $L'(C(X)Z)_y$, 其中 $y \geq 2$, 优选 2、3 或 4; 和

(iii) 它们的混合物;

条件是:

10 当所说的漂白活化剂带阴离子电荷时, 所说的漂白活化剂还含有为电荷平衡所需数目的相容的抗衡阳离子; L 和 L' 是含有至少一个三配位氮原子的离去基团, 其中 LH 和 $L'H_y$, 即 L 和 L' 的共轭酸是不带电荷或带阴离子电荷的; 在 (i) 中至少一个 L 是非内酰胺离去基团; 在每个 L 或 L' 中一个三配位的氮原子把所说的 L 或 L' 共价地连接到 $-C(X)-$ 部分上而形成 $LC(X)-$ 或 $L'C(X)-$ 基团; 当 $x > 1$ 时, 在 (i) 中的 L 可以相同或不同; 在 (ii) 中的 $-C(X)Z$ 可以相同或不同; 至少一个连同它的 $-C(X)-$ 连接的三配位氮原子的 L 或 L' 的共轭酸在水溶液中的 pK_a 值是 13 或更大; Z 是含有至少两个碳原子的不带电荷或带阴离子电荷的部分, 每个 Z 共价地连接到至少一个 $-C(X)-$ 部份上; 在 Z 中与任何 $-C(X)L$ 或 $-C(X)L'$ 直接键合的任何原子是碳原子; 并且 X 选自 $= O$ 、 $= N$ -和 $= S$;

20 进一步的条件是所说的漂白活化剂具有下列比率:

(i) $k_p/k_H \geq 4$, 优选 $k_p/k_H \geq 50$, 更优选 $k_p/k_H \geq 500$, 其中 k_p 是所说的漂白活化剂的过水解速率常数, k_H 是所说的漂白活化剂的水解速率常数; 和

25 (ii) $k_p/k_D \geq 5$, 优选 $k_p/k_D \geq 50$, 其中 k_p 定义与 (i) 相同, k_D 是由所说的漂白活化剂生成二酰基过氧化物的速率常数; 和所说的漂白活化剂的 k_H 值不大于 $10 M^{-1}S^{-1}$ 。

2. 一种按照权利要求 1 的漂白组合物, 其中所说的与任何 L 相关的 pK_a 值在 DMSO 中测量时不大于 33。

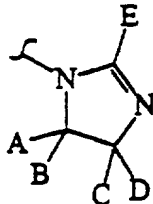
30 3. 一种按照权利要求 2 的漂白组合物, 其中所说的取代的漂白活化剂的过水解效率至少为 10 %。

4. 一种按照权利要求 3 的漂白组合物, 其中的 L 含有 5 至 12 个原

子, 优选 5 至 7 个原子环的环状脘, 条件是当所说的脘是五元环时, 它在 4, 5 位是饱和的; X 是 O; x 值是 1 或 2; y 值为 2。

5. 一种按照权利要求 4 的漂白组合物, 它具有所说的结构 (i) 并且其中 L 是 4, 5 位饱和的具有下式的五元环状脘:

5



10 其中 A、B、C、D 和 E 选自 H、烷基、芳基、取代的烷基、取代的芳基和取代的烷基芳基。

6. 一种按照权利要求 5 的漂白组合物, 其中当 E 是长度超过 5 个碳原子的烷基时, A、B、C 和 D 当中不超过三个是 H。

7. 一种按照权利要求 6 的漂白组合物, 它还含有选自下列的成份:
15 一种洗涤剂用的表面活性剂, 优选选自乙氧化的表面活性剂、糖衍生的表面活性剂、肌氨酸盐类和氧化胺;

一种低泡沫的自动洗餐具用的表面活性剂;

一种对漂白剂稳定的增稠剂; 和

20 至少一种阴离子表面活性剂, 条件是所说的阴离子表面活性剂在室温不和漂白活化剂反应而形成可见的沉淀。

8. 一种按照权利要求 7 的颗粒状洗衣洗涤剂形式的漂白组合物, 它包含:

a) 0.1 % 至 10 % 的所说的漂白活化剂;

25 b) 0.5 % 至 25 % 的过硼酸盐或过碳酸盐形式的所说的过氧化氢源; 和

c) 0.5 % 至 25 % 的所说的表面活性剂。

9. 一种按照权利要求 7 的颗粒状自动洗餐具洗涤剂形式的漂白组合物, 它包含:

a) 0.1 % 至 10 % 的所说的漂白活化剂;

30 b) 0.5 % 至 25 % 的过硼酸盐或过碳酸盐形式的所说的过氧化氢源; 和

c) 0.1 % 至 7 % 的所说的表面活性剂。

10. 一种按照权利要求 12 的漂白组合物, 它还含有通常的漂白活化剂, 含有过渡金属的漂白催化剂, 洗涤剂助洗剂以及它们的混合物。

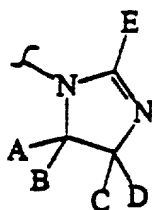
11. 一种按照权利要求 7 的漂白组合物, 其中所说的漂白活化剂在 Z 上包含至少一个吸电子取代基或芳香取代基, 使得 $ZC(O)OOH$ 的 pK_a 值小于未取代形式的 pK_a 值。

12. 一种按照权利要求 7 的漂白组合物, 其中所说的漂白活化剂是表面活性的, 具有小于或等于 10^{-2} 摩尔的临界胶束浓度并精确地包含一个具有 8 至 12 个原子的长链部分, 其中的抗衡离子是非表面活性的。

13. 一种从织物、餐具或硬表面除去污渍的方法, 它包括在一种含有权利要求 1 的漂白组合物水溶液、分散体或浆状物中接触所说的污渍。

14. 一种含有离去基团 L 的漂白活化剂, L 选自具有下式的 4, 5 - 饱和的 5 元环状脘类:

15

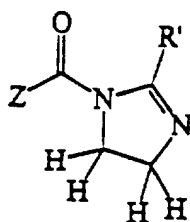


其中 A、B、C、D 和 E 选自 H、烷基、芳基、取代的烷基、取代的芳基和取代的烷基芳基, 条件是当 A、B、C、D 和 E 中的任何一个含有多于 5 个碳原子的烷基时, A、B、C 和 D 当中不能有多于三个一起是 H; 进一步的条件是在把所说的漂白活化剂与过氧化氢反应时产生的过酸不同于过乙酸。

20

15. 一种具有下式的按照权利要求 14 的漂白活化剂

25



其中 Z 选自 $C_2 - C_{16}$ 直链或支链的、取代或未取代的烷基、烷基芳基、芳烷基、芳基以及它们的混合物; R' 选自 H、 $C_1 - C_5$ 烷基、乙氧化的

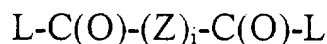
30

烷基、羧化的烷基、硫酸盐化的烷基、磺化的烷基、苯基、取代的苯基以及它们的混合物，优选 Z 选自苯基、硝基苯基、氯苯基、叔丁基苯基，以及 C₈ - C₁₂ 直链或支链的烷基；并且其中 R' 是 H 或甲基。

5 16. 一种按照权利要求 15 的漂白活化剂，其中的 R' 选自羧化的烷基、硫酸盐化的烷基和磺化的烷基，并且其中所说的 R' 的阴离子电荷被选自 H⁺、Na⁺、K⁺ 和 C₁ - C₄ 季铵盐的阳离子所平衡。

17. 按照权利要求 15 的漂白活化剂的酸式盐。

18. 一种具有下式的按照权利要求 14 的漂白活化剂：



10 其中 i 值为 0 或 1，Z 选自 C₂ - C₁₆ 直链的、环状的或支链的、取代或未取代的烷基、烷基芳基、芳烷基、芳基以及它们的混合物，优选 p-C₆H₄。

说明书

过水解选择性的漂白活化剂

发明领域

5 本发明涉及含有过水解选择性的漂白活化剂化合物的漂白组合物，特别是某些含有环状脬离去基团的类型，它被用来提高漂白剂诸如过硼酸盐和过碳酸盐的性能。这些过水解选择性的漂白活化剂适合于用在织物洗涤和漂白组合物、自动餐具洗涤组合物、硬表面清洗剂等方面。

发明背景

10 能在各种使用条件下充分有效地从织物上除去各种污垢和污渍的有效洗涤剂组合物配制，对于洗衣洗涤剂工业仍然是一个巨大的挑战。被期望用来有效地清洗和除去往往载有大量污垢的餐具的自动餐具洗涤剂组合物（ADD's）的配方师至少也面临同样的挑战。这一与真正有效的清洗组合物有关的问题由于在世界的许多地区立法限制使用有效的磷酸盐助洗剂而被加剧。

15 最普通的清洗组合物含有各种洗涤剂用的表面活性剂的混合物以便从表面除去各种污垢和污渍。此外，各种洗涤剂用的酶、污垢悬浮剂、非磷助洗剂、荧光增白剂等也被加入以增进总体的清洗性能。许多充分配制的清洗组合物另外还含有漂白剂，它典型地包含过硼酸盐或过碳酸盐化合物。虽然过硼酸盐和过碳酸盐在高温时相当有效，但在用户日益喜爱的产品所使用的低温和中等温度范围却失去了它们的大部漂白功能。按此，已开发了各种漂白活化剂诸如四乙酰乙二胺（TAED）和壬酰氧基苯磺酸盐（NOBS），用来在很大的温度范围强化过硼酸盐和过碳酸盐的漂白作用。NOBS对很“肮脏”的织物特别有效。

20 虽然各种清洗和漂白组合物中的漂白剂使用了TAED和NOBS，但仍在继续寻求更为有效的活化剂材料，特别是那些不会形成二酰基过氧化物副产物的材料。一般，过水解选择性的活化剂材料应该是安全、有效的，并优选设计来和麻烦的污垢和污渍相互作用。近来已描述过一些新的漂白活化剂，包括各种带阳离子电荷的活化剂以及不带电荷类型的活化剂。文献中的大多数活化剂的离去基团的共轭酸在水溶液中的 pK_a 值低于13。一般认为这样的漂白活化剂可以所需的速率过水解。

现已测定某些经选择的漂白活化剂在从织物和硬表面除去污垢和污
渍方面是有效的。这些活化剂虽然具有其共轭酸在水溶液中的 pK_a 值大
于 13 的离去基团，却是未曾料到地有效。此外，本发明的活化剂具有很
有利的过水解对水解反应以及过水解对二酰基过氧化物生成反应的高速
5 率比率。不受理论限制，这些不平常的速率比率将为本发明的漂白活化
剂带来一些有意义的好处，包括增加效率、避免在洗涤液中可废弃的副
产物的生成、增进颜料的相容性、增进酶的相容性以及更好的储存稳定
性。

通过本发明，例如通过使用基于 4, 5 - 二氢咪唑的化学，提供了对
10 商品化有吸引力的漂白活化剂。这种在此描述的漂白活化剂不仅从织物
上除去污垢和污渍是有效的，而且在自动餐具洗涤组合物中从餐具上除
去污垢和污渍也是有效的。这种活化剂被设计能在宽广的洗涤或浸渍温
度范围内起作用。这种活化剂对橡胶表面，诸如常常在某些欧洲型前方
装载的洗衣机的橡胶水仓软管，也是安全的。这样，这里的漂白活化剂
15 提供了一种大大超过本领域中已知活化剂的漂白活化剂，这从后面的公
开内容可以看到。

背景技术

在文献中漂白活化剂是众所周知的。可参看，例如，后面将引证的
“普通的漂白活化剂 (Conventional Bleach Activators)” 一书的有
20 关部份。

发明概述

本发明包括漂白活化剂组合物，它含有：

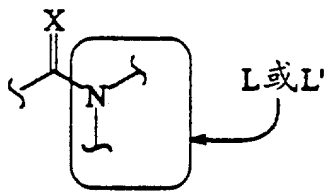
- (a) 有效量的过氧化氢源；和
- (b) 有效量的中性或带阴离子电荷的漂白活化剂，它选自：
 - 25 (i) $Z(C(X)L)_x$ ，其中 x 为 1 或 2 或 3，优选 x 为 1 或 2；
 - (ii) $L'(C(X)Z)_y$ ，其中 $y \geq 2$ ，优选大约 2 至大约 4，更优选大
约 2；和
 - (iii) 它们的混合物；

条件是：

- 30 当所说的漂白活化剂是带阴离子电荷的，所说的漂白活化剂还含有为电
荷平衡所需数目的相容的抗衡阳离子； L 和 L' 是含有至少一个三配位氮
原子的离去基团，其中 LH 和 $L'H_y$ ，即 L 和 L' 的共轭酸，是不带电荷或

带阴离子电荷的；在 (i) 中至少一个 L 是非内酰胺离去基团，例如将在后面进一步公开的 4, 5 - 二氢咪唑；在每个 L 或 L' 中一个三配位的氮原子把所说的 L 或 L' 共价地连接到 -C(X)- 部份而形成 LC(X)- 或 L'C(X)- 基团，例如像下式中那样：

5



- 10 当 $x > 1$ 时，在 (i) 中的 L 可以相同或不同，优选相同；在 (ii) 中的 -C(X)Z 可以相同或不同，优选相同；至少一个 L 或 L'，优选所有的 L 或 L' 连同它的 -C(X) 连接的三配位氮原子的共轭酸在水溶液中的 pK_a 值大约为 13 或更大；Z 是含有至少两个碳原子的不带电荷或带阴离子电荷的部份，每个 Z 共价地连接到至少一个 -C(X)- 部份上；在 Z 中与任何 -C(X)L 或 -C(X)L' 直接键合的任何原子都是碳原子；并且 X 选自 = O、= N- 和 = S，优选 = O；进一步的条件是所说的漂白活化剂具有下列比率：
- 15

(i) $k_P/k_H \geq 4$ ，优选 $k_P/k_H \geq 10$ ，更优选 $k_P/k_H \geq 50$ ，最优选 $k_P/k_H \geq 500$ ，其中 k_P 是所说的漂白活化剂的过水解速率常数， k_H 是所说的漂白活化剂的水解速率常数；并且所说的漂白活化剂具有下面的比率：

- 20 (ii) $k_P/k_D \geq 5$ ，优选 $k_P/k_D \geq 10$ ，更优选 $k_P/k_D \geq 50$ ，其中 k_P 定义与 (i) 相同， k_D 是由所说的漂白活化剂生成二酰基过氧化物的速率常数；

一般，所说的漂白活化剂的 k_H 值不大于大约 $10 M^{-1}S^{-1}$ ，优选不大于大约 $5 M^{-1}S^{-1}$ 。

- 25 优选的本发明的漂白组合物含有这样的离去基团，其共轭酸的 pK_a 值在 DMSO 溶液中测量时不大于大约 33，更优选不大于大约 28。而且，优选的漂白活化剂的如下文所定义的过水解效率至少为 10%，优选至少为 20%。

- 30 本发明的漂白体系一般含有按重量计至少为大约 0.1%，优选大约 0.1% 至大约 50% 的如这里定义的过水解选择性的漂白活化剂，以及按重量计至少为大约 0.1%，优选大约 0.1% 至大约 50% 的一种过氧化氢

源。供选择地，但是优选地，这种漂白体系还含有至少 0.1 %，优选大约 0.1 % 至大约 10 % 的螯合剂。

本发明也包括自动洗涤餐具的洗涤剂、硬表面清洗剂和洗衣用洗涤剂的组合物。这样，本发明的漂白组合物可进一步含有选自下列的物质：
5 洗衣用洗涤剂的表面活性剂，优选选自乙氧化的表面活性剂、由糖衍生的表面活性剂、肌氨酸盐类和氧化胺；低泡沫的自动洗餐具表面活性剂以及对漂白剂稳定的增稠剂。

供选择地，但是优选地，这种漂白组合物还含有至少一种阴离子表面活性剂，使得含有这种阴离子表面活性剂和本发明的漂白活化剂的水溶液在室温时不会形成可见的沉淀。
10

一种优选的颗粒状洗衣用洗涤剂的实例包含：

a) 大约 0.1 % 至大约 10 % 的本发明的漂白活化剂；

b) 大约 0.5 % 至大约 25 % 的以过硼酸盐或过碳酸盐形式存在的过氧化氢源；

15 c) 大约 0.5 % 至大约 25 % 的洗涤剂用的表面活性剂。

一种颗粒状自动洗餐具用的洗涤剂的实例含有：

a) 大约 0.1 % 至大约 10 % 的本发明的漂白活化剂；

b) 大约 0.5 % 至大约 25 % 的以过硼酸盐或过碳酸盐形式存在的过氧化氢源；

20 c) 大约 0.1 % 至大约 7 % 的低泡沫表面活性剂。

本发明的组合物任选地含有洗涤剂助洗剂和如后而描述的常规漂白活化剂。非常优选的常规漂白活化剂可选自烷酰氧基苯磺酸盐类、四乙酰乙二胺以及它们的混合物。本发明的漂白组合物还可含有含过渡金属的漂白催化剂，如后而将进一步详尽说明的那些。这里使用的供选择但
25 优选的助洗剂选自柠檬酸盐、层状硅酸盐、沸石 A、沸石 P 和它们的混合物。

本发明也包括从织物或硬表面，特别是餐具上除去污渍的方法，它包括在水存在的条件下，优选在搅拌下使所说的污渍与一种过氧化氢源以及一种中性或带阴离子电荷的漂白活化剂化合物接触。典型地，这种
30 活化剂在水中存在的浓度应至少为大约 20 ppm。过氧化氢源典型地存在的浓度为至少 50 ppm。

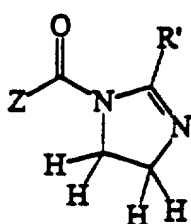
这里使用的“有效量”一词意指在用无论何种供比较的试验条件下，这样的量足够用来增强对污垢表面的洗涤作用。同样，术语“催化有效量”一词是指在用无论何种供比较的试验条件下，这样的量足够用来增强对污垢表面的洗涤作用。

- 5 除非另外指明，这里所有的百分数、比率和比例都是按重量计的。所有在有关部份引证的文献都在此引入作为参考。

发明详述

本发明的一种非常优选的漂白活化剂具有下式：

10



15

其中 Z 选自 $C_2 - C_{16}$ 线型或支链的、饱和或不饱和的、未被取代的或取代的（例如，乙氧化的）烷基、烷基芳基、芳基烷基和芳基、 R' 选自： H 、 $C_1 - C_5$ 烷基、乙氧化的烷基、羧化的烷基、硫酸盐化的烷基、磺酸盐化的烷基、苯基、取代的苯基以及它们的混合物。更优选 Z 选自苯基、硝基苯基、氯苯基、叔丁基苯基以及 $C_8 - C_{12}$ 线型或支链的、饱和的或不饱和的烷基； R' 是 H 或甲基。

20

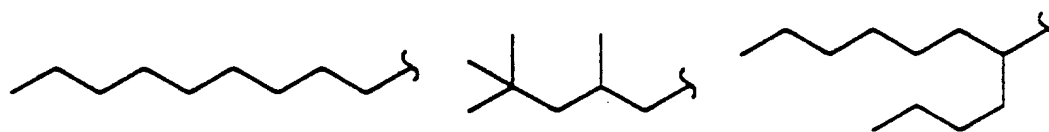
在另一个优选的实施方案中， R' 选自羧化的烷基、硫酸盐化的烷基和磺酸盐化的烷基，其中 R' 的阴离子电荷是通过选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 $C_1 - C_4$ 季铵盐这样的阳离子来平衡的。

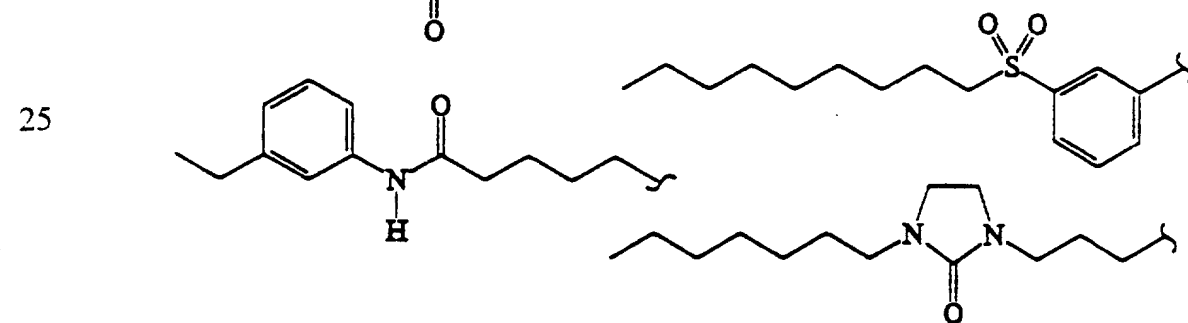
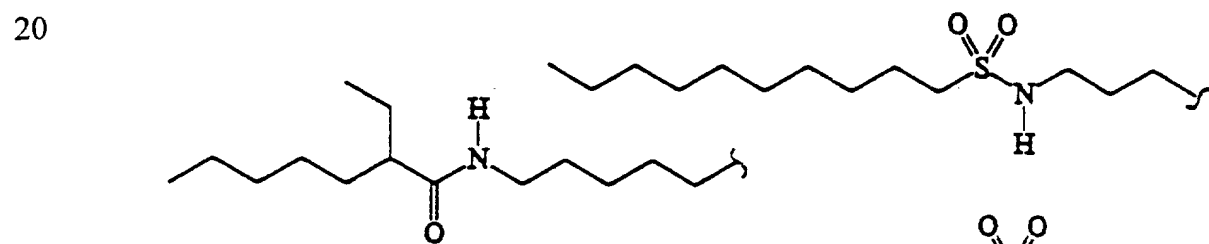
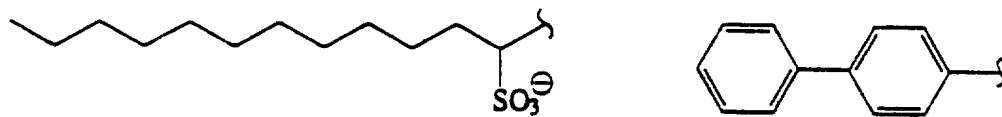
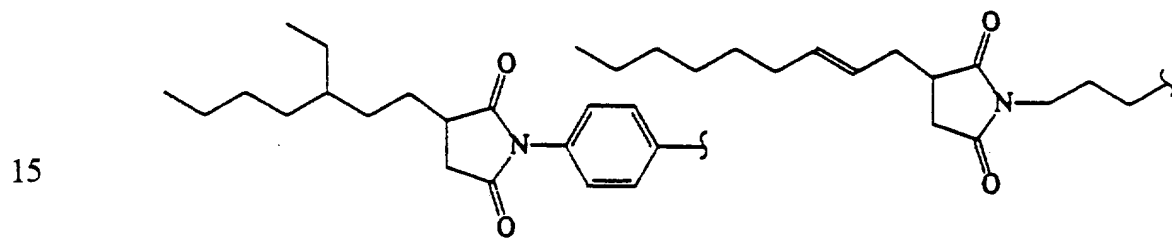
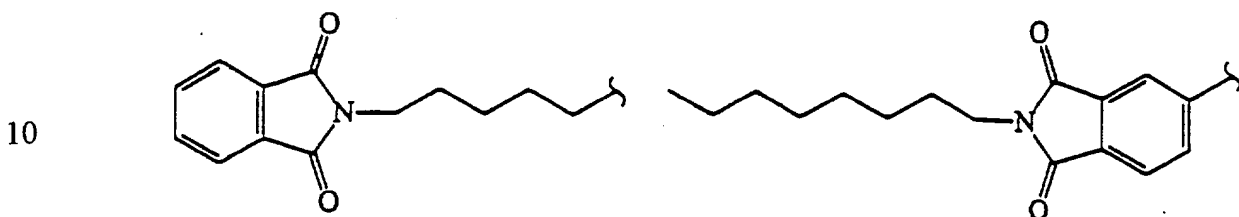
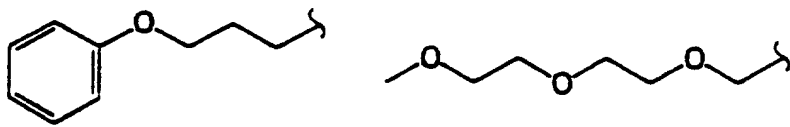
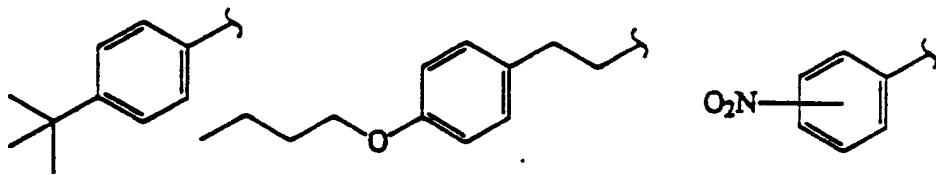
25

本发明的漂白活化剂可用常规的合成技术来制得，这可从后面的说明中看得很明显。例如，市场上可买到的一、二或三羧酸可容易地转化为酰氯，从酰氯即可容易地制得那些具有优选的式 (I) 的化合物。

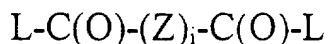
Z 部份 这里的 Z 部分可以是那些在上面优选的实施方案中所提到的。合适的 Z 的进一步的说明如下：

30





在还有另一种优选的实施方案中，漂白活化剂具有下式：

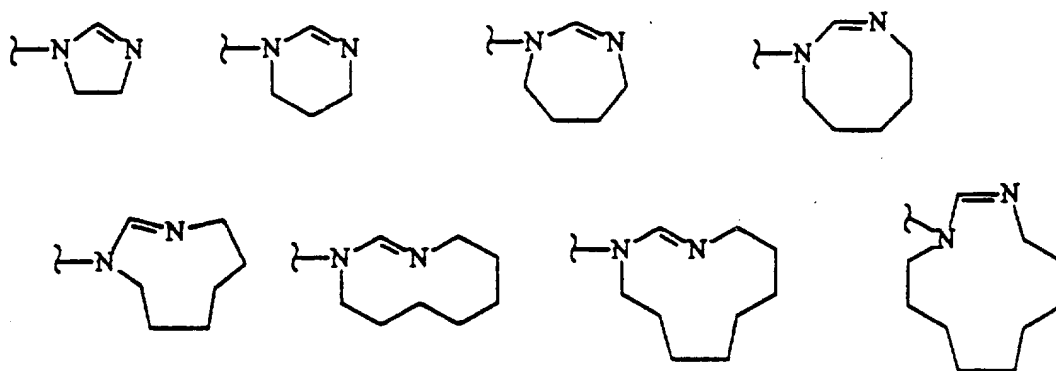


其中两个L部份可独立地选择，i值为0或1，Z选自C₂-16烷基、C₂-16烷基芳基、C₂-16芳基烷基、C₂-16芳基以及它们的混合物。上述任何基团可以是线型、环状或支链的，饱和或不饱和的，取代或未取代的。优选Z是p-C₆H₄。

一般地，本发明的漂白活化剂可以是酸盐的形式。

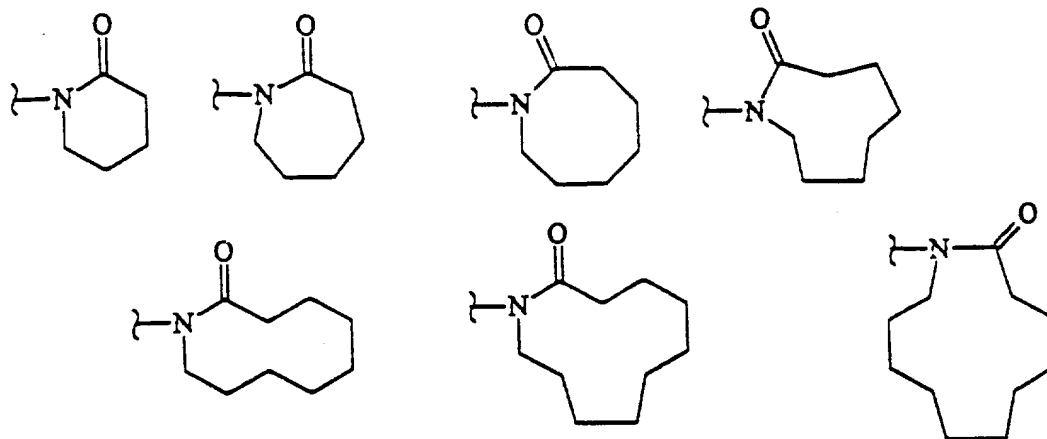
离去基团L 在这里的取代的漂白活化剂中的离去基团L一般是这样来选择，即要满足上面概括过的那些要求。

10 优选的L选自环的大小是由大约5至大约12个原子组成的环状脒类：



20 优选的环状脒是环的大小是由大约5至大约7个原子所组成的，如上述结构式中前面三个那样。

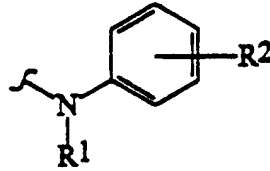
至少是部份地，L部份可选自环的大小由大约6至大约12个原子组成的内酰胺：



优选的内酰胺的环的大小是由大约 6 至大约 7 个原子组成的，如上述结构式中前面两个那样。

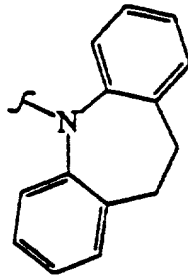
苯胺衍生物也在这里的可允许的离去基团范围之内。这类苯胺衍生物可进一步说明如下：

5



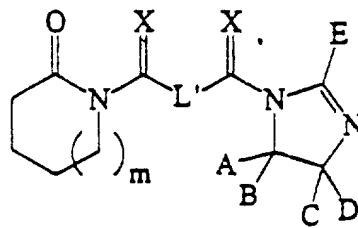
10 包括其中的 R¹ 和 R² 是稠合的化合物，例如：

15



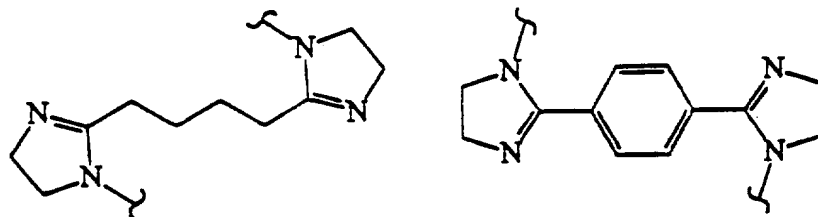
在同一种取代的漂白活化剂结构中，存在离去基团的混合物是可能的，例如，像在下式中：

20



其中 m 是 1 或 2，A、B、C 和 D 各自独立地选择（包括其中两个或多个环脒存在于相同的漂白活化剂分子中的情况），并且如下文所定义。而且，本发明中的离去基团 L' 也可包括如下述的类型：

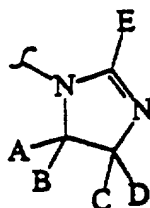
30



供选择的 L' 部分可由各种二羧酸或三羧酸容易地合成，由此，如说明的那些的脒衍生物可由脱氢得到。任何过水解 - 选择性的漂白活化剂相互之间或与常规漂白活化剂的混合物非常适用于本发明的漂白组合物中。

本发明的漂白活化剂可具有化学式 (i) $Z(C(X)L)_x$ ，其中 x 为 1 或 2 或 3，优选 x 为 1 或 2，在式 (i) 的一个优选实施方案中，L 是具有以下化学式的 4,5 - 饱和的 5 - 元环脒：

10

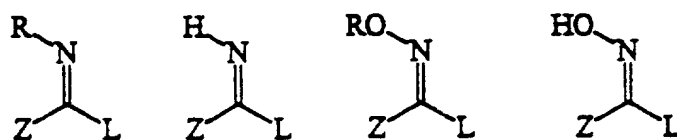


其中 A、B、C、D 和 E 选自 H、烷基、芳基、取代的烷基、取代的芳基以及取代的烷基芳基。在本实施方案的一个具体优选的实例中，当 E 是一个长度大于 5 个碳原子的烷基时，A、B、C 和 D 当中不能有三个以上是 H。在还有本实施方案的另一个优选的实例中，E 选自 H 和 C₁ - C₅ 烷基，并且 A、B、C 和 D 都是 H。

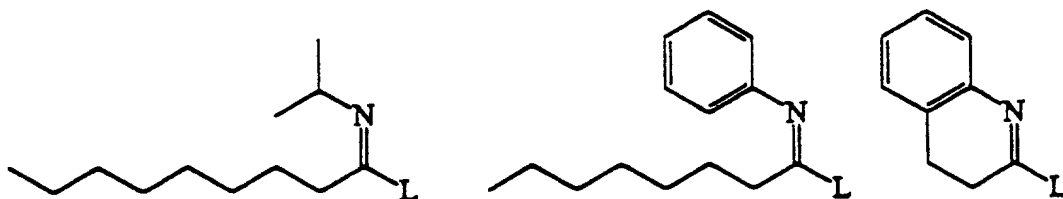
注意，在把含有这类离去基团的漂白活化剂与过氧化氢反应时，所产生的过酸应不同于过乙酸。

X 部份 如上面已指出的，在过水解选择性的漂白活化剂中的 X 可以是 = O、= S 或 = N-。当 X 是 = O 或 = S 时，所包括的结构立即一目了然。当 X 是 = N- 时，下列结构进一步说明了这里所包括的过水解选择性的漂白活性剂：

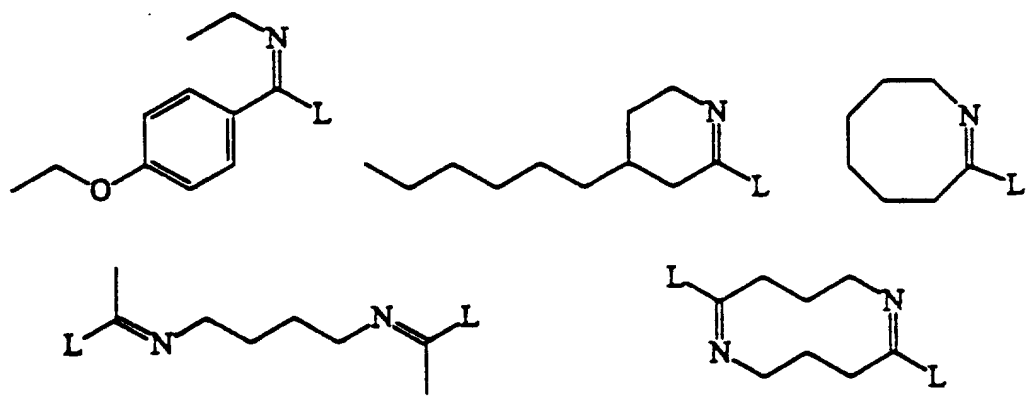
25




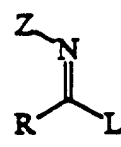
30



5

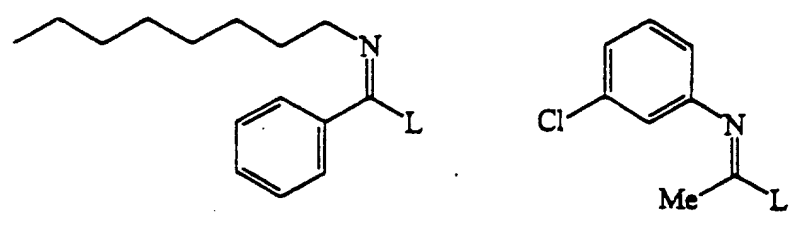


10

应该理解  一般等价于  ，如在下面的实施方案中

将进一步说明的那样：

15



20

抗衡离子 这里的过水解选择性的漂白活化剂可任选地包括抗衡离子，例如，当在分子中存在一个或多个阴离子取代基时。这里合适的抗衡离子包括钠、钾和 C₁ - C₅ 季铵。

25

吸电子取代基 在一种优选的方式中，这里的漂白组合物优选含有在 Z 中至少带有这样一个吸电子或芳香取代基的过水解选择性的漂白活化剂，使得由活化剂所形成的过酸的 pK_a 值，例如 ZC(O)OOH，小于未取代形式的 pK_a 值。优选这种吸电子取代基是中性的。更优选这种吸电子取代基是硝基、一个具有吸电子效应的芳香部份，或两者的结合。

30

吸电子取代基对脂肪和芳香过氧酸在水溶液中的 pK_a 值的影响已了解得很清楚并有大量文献报道（参看 W. M. Richardson 所著“官能团的化学，过氧化物（The Chemistry of the Functional Groups, Peroxides）”，Ed. S. Patai, Wiley, New York, 1983，第 5 章第 130 - 131 页及其所引参考文献）。不受理论限制，相信较强的过酸会提供增进的性能。

表面活性 对于洗衣用洗涤剂组合物和漂白组合物,过水解选择性的漂白活化剂优选表面活性的, 并且其临界胶束浓度小于或等于 10^{-2} 摩尔。这样的表面活性活化剂优选总计精确地具有由大约 8 至大约 12 个原子的长链部份; 如果存在抗衡离子 (例如在阴离子取代的过水解选择性的漂白活化剂中) 优选不是表面活性的。术语“表面活性的”在本领域中是众所周知的并且是指具有这样特征的化合物, 它含有至少一个亲水相的基团以及一个对水几乎没有什么亲合力的基团, 典型地是一个烃链。表面活性化合物溶解在液体特别是水中时, 可通过在液体/蒸气界面或污垢/水界面的正吸附来降低表面张力或界面张力。临界胶束浓度 (c_m 或 “cmc”) : 同样是一个公认的术语, 它是指表面活性剂在溶液中的一种特性浓度, 当浓度在它以上时, 胶束的外观和发展在浓度和某些溶液的物理-化学性质间的关系上会带来突然的变化。所说的物理-化学性质包括密度、电导、表面张力、渗透压力、等价电导和界面张力。虽然在 MSBA 的某些应用中优选高的表面活性和低的 cmc, 但在另一些应用中, 诸如清洗某些亲水性污垢, 则可能需要低的表面活性和高的 cmc, 例如大约 10^{-1} 摩尔或更高。这样, 从期望的应用范围来考虑, 使 MSBA 具有范围广泛的 cmc 和表面活性是在本发明的精神和范围之内。

pK_a、速率和过水解临界性

按照本发明, 提供了这样的漂白组合物, 其中过水解选择性的漂白活化剂重视 pK_a 的临界性和有关过水解、水解和二酰基过氧化物形成这些反应速率的临界性。而且, 在选择漂白活化剂时过水解效率也是重要的。所有这些临界性质借助以下的公开内容可以更好地理解和认识。

pK_a 值 有机化学家传统地感兴趣的酸类, 从最弱的酸类到最强的, 大约覆盖 60 个 pK 单位。因为没有单一的溶剂能适用于如此宽广的范围, 因而建立了一种综合的酸度标度, 它需要使用一些不同的溶剂。理想地, 人们可能希望构成一个普遍通用的酸度标度使在不同溶剂体系中得到的结果彼此相关。主要是由于在不同溶剂中溶质-溶剂相互作用对酸碱平衡的影响不同, 还不能证实能够建立这样一种标度。

水被用作建立一种酸度标度的标准溶剂。它是方便的, 具有高的介电常数, 并且在溶剂化离子方面是有效的。许多化合物 (例如羧酸类和酚类) 的平衡酸度是在水中被测定的。pK 数据的汇编可见于 Perrin, D. D 的“水溶液中有有机碱类的离解常数 (Dissociation Constants of

Organic Bases in Aqueous Solution)”; Butterworths: London, 1965 及其增补篇, 1973; Serjeant, E. P.; Dempsey, B. “水溶液中有机酸的电离常数 (Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution)”; 第二版, Pergammon Press 出版, Oxford, 1979。测定 pK_a 值的实验方法已在原始文献中被描述。可以满怀信心地使用在 2 和 10 之间的 pK_a 值, 但是进一步远离这一数值范围时就不准确了, 愈是偏离这一范围远, 愈要持更大的怀疑程度。

为在水溶液中研究太强的酸类, 通常使用更酸性的介质诸如乙酸或者是水和高氯酸或硫酸的混合物; 为在水中检验太弱的酸, 曾使用过诸如液氨、环己胺和二甲亚砷这类溶剂。用 Hammett H_0 酸度函数可允许水溶液的酸度标度, 其实际 pK_a 范围大约为 0 - 12, 被推广到大约同样范围的负 pK_a 值区域。使用强碱和助溶剂的 H^- 酸度函数已相似地把范围往上推广了大约 12 个 pK_a 单位。

本发明涉及使用其共轭酸被认为是弱酸的离去基团; 它们在水溶液中的 pK_a 值大于大约 13。仅仅去建立给定化合物的水溶液 pK_a 值在大约 13 以上的标度是简单的。像上面已经指出的, 不借助于使用酸度函数, 要有信心地去测量远在这一数值以上的 pK_a 值是困难的。虽然用 H^- 方法来测量弱酸的酸度具有水溶液标准状态的优点, 但它有下列限制, 即 (1) 它需要经过各种溶剂介质的外推过程和 (2) 在测定指示剂 pK_a 值过程中造成的误差是积累性的。由于这些以及其它理由, Bordwell 及其同工作者已发展出一种在二甲亚砷 (DMSO) 中的酸度标度, 我们正是用这种标度来定义我们的离去基团的共轭酸的 pK_a 值的上限。这种溶剂具有相对高的介电常数 ($\epsilon = 47$) 的优点; 离子因而被这样缔合, 使不同离子配对的问题被减少。虽然所得结果是参照在 DMSO 中而不是在水中的标准状态, 但已做出了与水溶液中 pK_a 标度的联系。当把在水中或基于水的标度测量的酸度与那些在 DMSO 中测得的结果进行比较时, 其共轭碱的电荷定域化的酸类在水中是更强的酸, 而其共轭碱的电荷在大面积中离域化的酸类则通常有可比较的强度。在一篇 1988 年发表的论文中 (Acc. Chem. Res. 1988, 21, 456 - 463), Bordwell 详述了他的发现。在 DMSO 中测量 pK_a 值的实验程序可在那里引证的参考资料中找到。

k_H 、 k_P 和 k_D 的定义 在下面给出的表达中，在速率方程中是选择使用亲核体或它的阴离子的浓度要视方便而定。本领域中的技术人员将认识到溶液 pH 的测量提供了一种直接测量存在的氢氧根离子浓度的方便方法。本领域中的技术人员也会进一步认识到使用总的过氧化氢和过酸浓度提供了测定速率常数 k_P 和 k_D 的最方便的方法。

用于下面定义中以及测定 k_H 、 k_P 和 k_D 的条件中的诸如 RC(O)L 的项是一般漂白活化剂结构的说明性表示，而不是想限制这里的任何具体的漂白活化剂。这样，项“RC(O)L”可以用“ZC(X)L”来代替，等等。

k_H 的定义

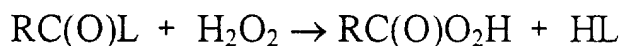


上述反应的速率可表示为：

$$\text{速率} = k_H [\text{RC(O)L}] [\text{HO}^-]$$

漂白活化剂水解的速率常数 (k_H) 是在漂白活化剂和氢氧根负离子之间进行的双分子反应的二级速率常数，它是在下面具体指定的条件下测定的。

k_P 的定义



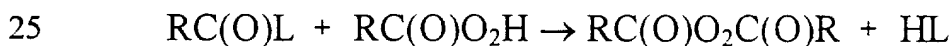
上述反应的速率可表示为：

$$\text{速率} = k_P [\text{RC(O)L}] [\text{H}_2\text{O}_2]_T$$

20 其中 $[\text{H}_2\text{O}_2]_T$ 表示过氧化氢的总浓度，它等于 $[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-]$ 。

漂白活化剂的过水解速率常数 (k_P) 是在漂白活化剂和过氧化氢之间进行的双分子反应的二级速率常数，它是在下面指定的条件下测定的。

k_D 的定义



上述反应的速率可表示为：

$$\text{速率} = k_D [\text{RC(O)L}] [\text{RC(O)O}_2\text{H}]_T$$

其中 $[\text{RC(O)O}_2\text{H}]_T$ 代表过酸的总浓度，它等于 $[\text{RC(O)O}_2\text{H}] + [\text{RC(O)O}_2^-]$ 。

由漂白活化剂生成二酰基过氧化物的速率常数 (k_D)，即漂白活化剂和过酸阴离子之间的双分子反应的二级速率常数，是由上面定义的 k_D 计算出来的。 k_D 的值是在下面指定的条件下测定的。

测定速率常数的条件

水解 要完成一套实验来测量总离子强度为 1M 的水溶液中的漂白活化剂 RC(O)L 的水解速率，离子强度是通过加入 NaCl 来调节的。温度维持在 35.0 ± 0.1 °C，并且溶液用 $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 来缓冲。活化剂的溶液 ($[\text{RC(O)L}] = 0.5\text{mM}$) 在停流法条件下与不同浓度的 NaOH 溶液反应，反应速率用分光光度法监测。反应在假一级条件下进行以测定漂白活化剂水解的双分子速率常数 (k_H)。每个动力学实验至少重复 5 次，用大约 8 种不同的氢氧根负离子浓度。所有动力学数据满意地符合一级动力学速率定律，并且在研究的区域内观测到的一级速率常数对氢氧根阴离子浓度作图是线型的。该直线的斜率即导出的二级速率常数 k_H 。

过水解 要完成一套实验来测定在恒定的离子强度为 1M 时在 $\text{pH} = 10.0$ 的水溶液中漂白活化剂 RC(O)L 的过水解的速率，离子强度是通过加入 NaCl 来调节的。温度被维持在 35.0 ± 0.1 °C，并且溶液用 $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 来缓冲。活化剂的溶液 ($[\text{RC(O)L}] = 0.5\text{mM}$) 在停流法条件下与不同浓度的过硼酸钠溶液反应，反应速率用分光光度法监测。反应在假一级条件下进行以测定漂白活化剂过水解的双分子速率常数 (k_P)。每个动力学实验至少重复 5 次，用大约 8 种不同的过硼酸钠浓度。所有的动力学数据满意地符合一级动力学速率定律并且在研究的区域内观测到的一级速率常数对总的过氧化氢浓度作图是线型的。该直线的斜率即导出的二级速率常数 k_P 。本领域的技术人员应认识到这一速率常数是有别于，但是有关于，漂白活化剂与过氧化氢阴离子反应的二级速率常数 (k_{nuc})。这些速率常数间的关系可用下列方程来表示：

$$k_{\text{nuc}} = k_P \{ (k_a + [\text{H}^+]) / k_a \}$$

其中 k_a 是过氧化氢的酸解常数。

二酰基过氧化物的生成 要完成一套实验来测量在恒定的离子强度为 1M 时在 $\text{pH} = 10.0$ 的水溶液中由漂白活化剂 RC(O)L 生成二酰基过氧化物的速率，离子强度是通过加入 NaCl 来调节的。温度被维持在 35.0 ± 0.1 °C 并且溶液用 $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 来缓冲。活化剂溶液 ($[\text{RC(O)L}] = 0.5\text{mM}$) 在停流法条件下与不同浓度的过酸反应，反应速率用分光光度法监测。反应在假一级条件下进行以测定双分子速率常数 k_D 。每个动力学实验至少重复 5 次，用大约 8 种不同的过酸阴离子浓度。所有的动

力学数据满意地符合一级动力学速率定律并且在研究的区域内观测到的一级速率常数对总的过酸浓度作图是线型的。该直线的斜率即导出的二级速率常数 $k_{D'}$ 。由过酸阴离子生成二酰基过氧化物的双分子速率常数 (k_D) 可按:

$$5 \quad k_D = k_{D'} \{ (k_a + [H^+]) / k_a \}$$

来计算, 其中 k_a 是过酸 $RC(O)O_2H$ 的酸离解常数。本领域的技术人员应认识到过酸的 pK_a 值一般在大约 7 至大约 8.5 这样比较狭窄的范围内, 并且在 $pH = 10.0$ 时, 这时 $k_a \geq$ 大约 10^{-8} , $\{ (k_a + [H^+]) / k_a \} \cong 1$ 以及 $k_D \cong k_{D'}$ 。

10 过水解效率试验 该方法通过证实过酸被分析物 $RC(O)O_2H$ 的生成可用来作为筛选任何漂白活化剂 $RC(O)L$ 的试验 (不是打算用来限制这里的任何具体的过水解选择性的漂白活化剂结构)。过水解效率 (PE) 的最低标准是当在下面指定的条件下试验时 10 分钟内应产生 $\geq 10\%$ 的理论量过酸。

15 试验条件 用 Na_2CO_3 把 pH 值调节到 10.3 的 $40^\circ C$ 的经蒸馏过的去离子水, 100 ppm 的漂白活化剂 $RC(O)L$, 500 ppm 的过碳酸钠。

试验方案 把蒸馏过的去离子水 (90 毫升; 用 Na_2CO_3 把 pH 值调节到 10.3) 加到一个 150 毫升的烧杯中并加热到 $40 \pm 1^\circ C$ 。将五十 (50) 毫克过碳酸钠加到烧杯中并把混合物在加入含有 10 毫克漂白活化剂的 10 毫升溶液之前先搅拌两分钟 (漂白活化剂是预先溶于 1 毫升可
20 与水混溶的有机溶剂 (例如甲醇或二甲基甲酰胺中), 再用 pH 值为 10.3 的经蒸馏过的去离子水加到 10 毫升容积的)。一分钟后被取作试验的开始时间点。在 10 分钟时取出第二个试样。整分的试样 (2 毫升) 经分析用的 HPLC 进行过酸 $RC(O)O_2H$ 的定量测定实验。

25 整分试样分别与 2 毫升预冷到 $5^\circ C$ 的乙腈/乙酸 (86/14) 溶液混合并放在温度控制在 $5^\circ C$ 的自动进样器中供下一次注射进入 HPLC 柱中。

在给定的一套试验条件下用真实过酸样品进行高效液相层析以确定被分析物的特征保留时间 (t_R)。层析的条件将根据在研究中的过酸而变化, 并应这样来选择, 即要允许过酸与其它被分析物在基线分离。用
30 在研究中的过酸来构造标准校正曲线 (峰面积与浓度)。被分析物从上述试验 10 分钟时取样的峰面积即被转化成为测定的量 PE 所需的产生的

过酸的 ppm 数。当 PE 值 = [(产生的过酸的 ppm) / (理论上可产生的过酸 ppm)] × 100 % 在指定的试验条件下在 10 分钟内达到 ≥ 10 % 时, 这种漂白活化剂被认为是可以接受的。

- 5 注意, 与目前的漂白活化剂的 4, 5 - 位饱和的环状脒实施方案比较, 其中 4, 5 位不饱和的已知的紧密相关的化合物具有令人惊奇的更大的水解速率。具体地说, 乙酰咪唑的 k_H 大于 $10.0M^{-1}S^{-1}$ 。按此, 本发明不包括咪唑作为离去基团。

当漂白活化剂具有式 $Z(C(X)L)_x$, 其中 $x > 1$, 或具有式 $L'(C(X)Z)_y$ 时, k_H 、 k_P 和 k_D 的测定

- 10 本发明包括这样的漂白活化剂实施方案, 其中有单个或多个 $C(X)L$ 基团。当只有一个 $-C(X)L$ 部份存在时, k_H 、 k_P 和 k_D 的测量可像前面叙述过的那样简单地完成。当过水解选择性的漂白活化剂含有多个 $C(X)L$ 或多个 $-C(X)Z$ 基团时, 本领域的技术人员会认识到这样的漂白活化剂的 k_H 、 k_P 和 k_D 的测定最佳地通过用模型化合物来完成。“模型化合物”
- 15 在这里纯粹是为简化试验和测量的目的而认定的化合物, 不需要包括在本发明之内 (虽然它们在某些实例中可能被包括)。模型化合物的化学式一般可用甲基或 H 来置换任何含有多个 $-C(X)L$ 或多个 $-C(X)Z$ 的过水解选择性漂白活化剂中的除去一个以外的所有 $-C(X)L$ 或 $-C(X)Z$ 部份而得到。

- 20 依赖于过水解选择性的漂白活化剂的精确化学式, 一些不同的情况被鉴别如下:

对于具有式 $Z(C(X)L)_x$, 其中 $x > 1$ 的漂白活化剂:

情况(i)^a 当 Z 是对称的并且所有 $C(X)L$ 基团是相同的, 只需一种单一的模型化合物。

- 25 情况(i)^b 当 Z 是对称的并且所有 $C(X)L$ 基团不是相同的, 需要 x 模型化合物。

情况(i)^c 当 Z 是不对称的, 则无论所有的 $C(X)L$ 基团是否相同, 都需要 x 模型化合物。

对于具有式 $L'(C(X)Z)_y$ 的漂白活化剂:

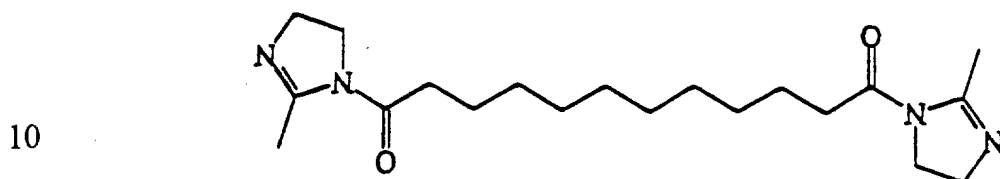
- 30 情况(ii)^a 当 L' 是对称的并且所有 $C(X)Z$ 基团是相同的, 只需一种单一的模型化合物。

情况(ii)^b 当 L' 是对称的并且所有 C(X)Z 基团不是相同的, 需要 y 模型化合物。

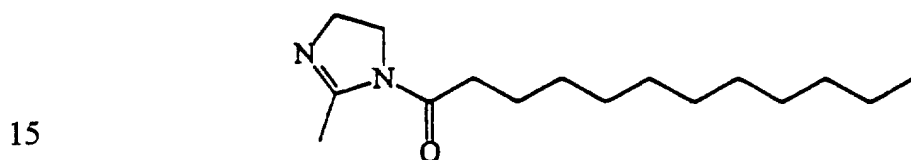
情况(ii)^c 当 L' 是不对称的, 则无论所有的 C(X)Z 基团是否相同, 都需要 y 模型化合物。

5 合适的模型化合物的选择被非限制性地解释如下。下面是说明上述每种情况的实例。

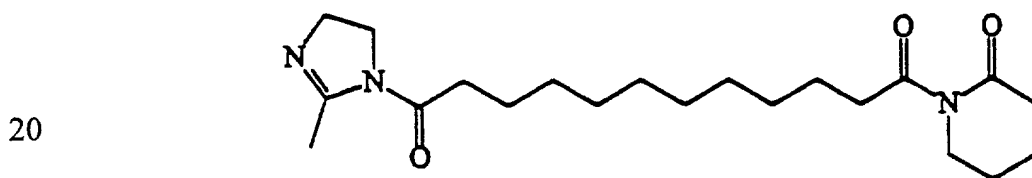
情况(i)^a



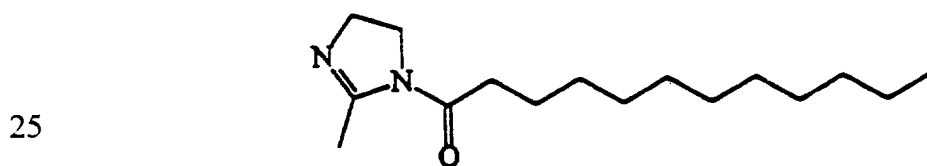
上述化合物的一种模型化合物是:



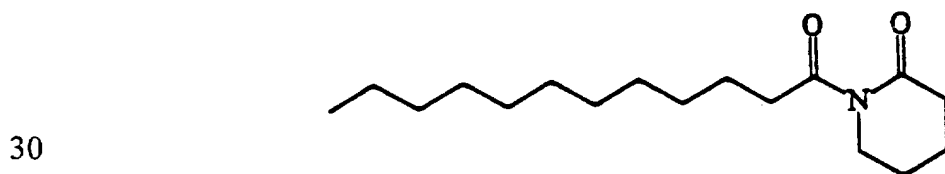
情况(i)^b



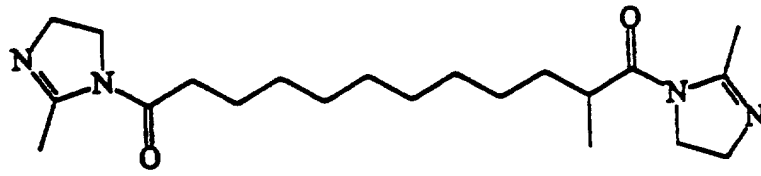
上述化合物的模型化合物是:



和

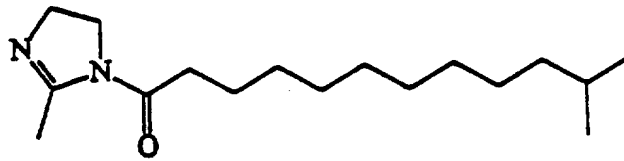


情况(i)^c



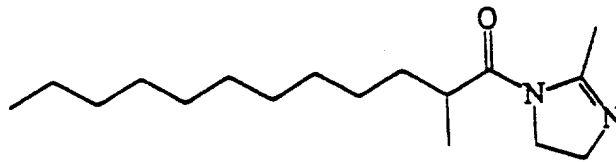
5

上述化合物的模型化合物是



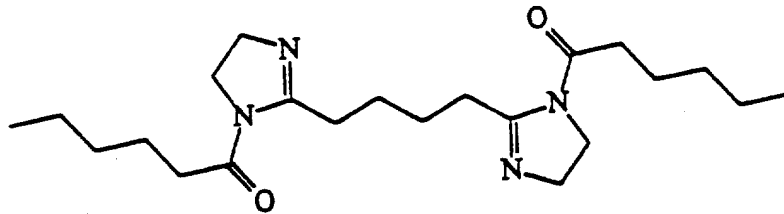
10

和



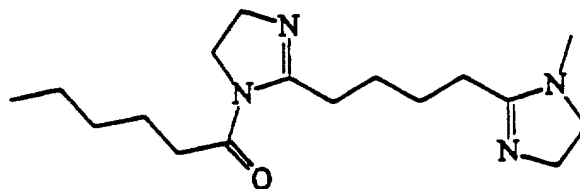
15

情况(ii)^a:



20

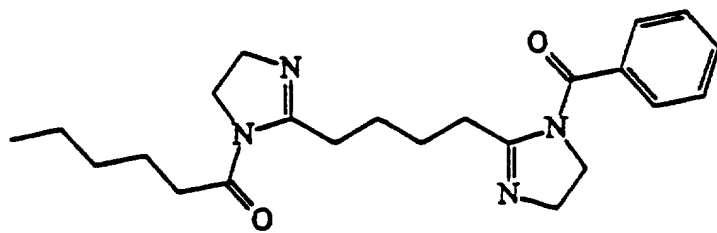
上述化合物的一种模型化合物是:



25

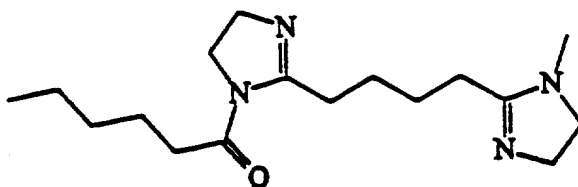
情况(ii)^b:

30



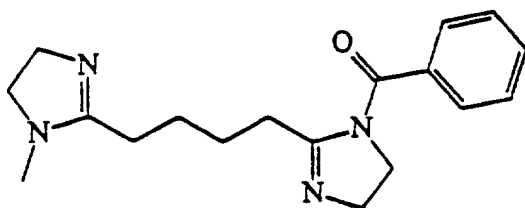
5

上述化合物的模型化合物是:



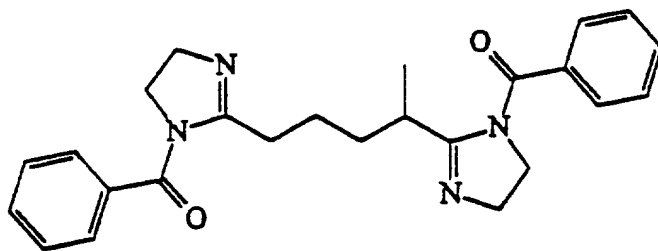
10

和



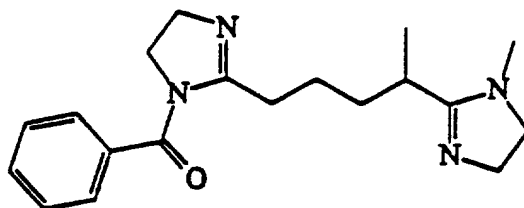
15

情况(ii)^c:



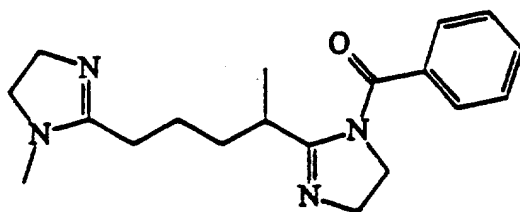
20

25 上述化合物的模型化合物是:



30

和



5

上面实例是作为说明而给出的。本领域的技术人员应认识到如果任何两个-C(X)L (或-C(X)Z) 之间的连接是共轭的, 则一个-C(X)L (或-C(X)Z) 的任何电子效应对另一个的动力学的影响都必需在选择的模型化合物中适当地加以考虑。

- 10 当为一种含有多个-C(X)L 或多个-C(X)Z 基团的过水解选择性的漂白活化剂选定了模型化合物以后, 即可像前面叙述过的那样对每种模型化合物进行 k_H 、 k_P 和 k_D 的测定。相应于这套模型化合物的漂白活化剂可被认为符合本发明对于 k_P/k_H 、 k_P/k_D 和 k_H 临界值的要求, 条件是: 所有的模型化合物都满足具体的 k_P/k_D 和 k_H 的临界值; 并且至少有一种模型
- 15 化合物满足具体的 k_P/k_H 临界值。

漂白组合物 这里的过水解选择性的漂白活化剂优选不要单独使用, 而是和一种如这里公开的过氧化氢源结合使用。这里的过水解选择性的活化剂浓度可在宽广范围内变化, 例如按组合物重量计, 由大约 0.05 % 至大约 95 %, 虽然更典型使用的是较低的浓度, 例如由大约 0.1 % 至

20 大约 20 %。

过氧化氢源 这里的过氧化氢源可以是任何一种在用户使用条件下能提供有效量过氧化氢的方便的化合物或混合物。其浓度可在宽范围内变化, 按这里的漂白组合物的重量计, 典型地为大约 0.5% 至大约 60%, 更典型地是大约 0.5 % 至大约 25 %。

- 25 这里所用的过氧化氢源可以是任何方便的源, 包括过氧化氢本身。例如, 这里可用过硼酸盐如过硼酸钠 (任意一种水合物, 但优选一或四水合物)、碳酸钠过氧水合物或等价的过碳酸盐、焦磷酸钠过氧水合物、尿素过氧水合物或过氧化钠。也可使用任何方便的过氧化氢源的混合物。

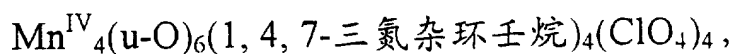
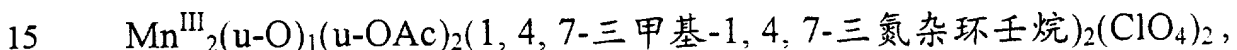
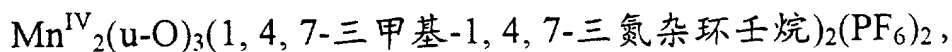
- 30 一种优选的过碳酸盐包括平均颗粒大小在大约 500 微米至大约 1,000 微米范围内的过碳酸钠的干燥颗粒, 所说的颗粒中按重量计不多于 10 % 的颗粒大小小于大约 200 微米, 所说的颗粒中按重量计不多于 10 % 的颗

粒大小大于 1,250 微米。任选地, 这种过碳酸盐可用硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂涂布。过碳酸盐可从各种商业渠道购得, 诸如从 FMC、Solvay 和 Tokai Denka 等。

5 虽然这里的有效漂白组合物可以只包含本发明的漂白活化剂和一种过氧化氢源, 但充分配制的洗衣和自动洗餐具组合物典型地还包含添加剂组分用以改善或改进其性能。为方便配方师, 下面公开了典型的, 非限制性的这类成份的实例。

添加剂组分

10 漂白催化剂 如果需要, 漂白剂可借助锰化合物来催化。这类化合物在本领域中是众所周知的, 并包括, 例如在美国专利 5, 246, 621; 美国专利 5, 244, 594; 美国专利 5, 194, 416; 美国专利 5, 114, 606; 欧洲专利申请公开号 549, 271 A1、549, 272 A1、544, 440 A2 和 544, 490 A1 中所公开的基于锰的催化剂; 这些催化剂中优选的实例包括:



20 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}_4\text{-(u-O)}_1(\text{u-OAc})_2\text{-(}1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2\text{-(ClO}_4)_3,$ $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-(}1, 4, 7\text{-三甲基-}1, 4, 7\text{-三氮杂环壬烷})\text{-(OCH}_3)_3(\text{PF}_6),$ 以及它们的混合物。其它基于金属的漂白催化剂包括那些已公开于美国专利 4, 430, 243 和美国专利 5, 114, 611 中的化合物。用锰和各种复合物配体来增强漂白作用也被报导于以下美国专利中: 4,728,455; 5,284,944; 5,246,612; 5,256,779; 5,280,117; 5,274,147; 5,153,161 和 5,227,084。

25 所说的锰可以和乙二胺二丁二酸盐预先络合, 或者与乙二胺二丁二酸盐分别加入, 例如以硫酸盐的形式加入。(参见美国专利申请序号 No. 08/210,186, 1994 年 3 月 17 日申请)。在所说的含过渡金属的漂白催化剂中其它优选的过渡金属包括铁或铜。

30 作为事实而不是作为限制, 这里的漂白组合物和方法可被调节到在洗涤水溶液中的活性漂白催化剂物种浓度至少大约千万分之一, 优选大约 0.1 ppm 至大约 700 ppm, 更优选在洗衣液中催化剂物种的浓度为大约 1 ppm 至大约 50 ppm。

常规的漂白活化剂 这里“常规的漂白活化剂”是指与上面给出的

与 MSBA 有关规定无关的任何漂白活化剂。许多常规的漂白活化剂是已知的并被任选地包括在目前的漂白组合物中。这类活化剂的各种非限制性的实例已被公开于 1990 年 4 月 10 日授权给 Mao 等人的美国专利 4,915,854 中以及美国专利 4,412,934 中。壬酰氧基苯磺酸盐 (NOBS) 和四乙酰基乙二胺 (TAED) 是典型的,也可使用它们的混合物。对于其它典型的常规漂白活化剂也可参看美国专利 4,634,551。已知的酰胺衍生的漂白活化剂是那些具有式 $R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$ 或 $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$ 的化合物,其中 R^1 是一个含有大约 6 至大约 12 个碳原子的烷基, R^2 是一个含有 1 至大约 6 个碳原子的亚烷基, R^5 是氢或含有大约 1 至大约 10 个碳原子的烷基、芳基或烷基芳基, L 是任何一种合适的离去基团。具有上式的任选的常规漂白活化剂的进一步说明包括 (6-辛酰氨基-己酰基)氧苯磺酸盐、(6-壬酰氨基己酰基)氧苯磺酸盐、(6-癸酰氨基己酰基)氧苯磺酸盐以及它们的混合物,如美国专利 4,634,551 中所述。另一类常规的漂白活化剂包括 Hodge 等人在 1990 年 10 月 30 日申请的美国专利 4,966,723 中公开的苯并噁嗪类活化剂。还有另一类常规的漂白活化剂,包括那些不含任何阳离子部份的酰基内酰胺活化剂,诸如式 $R^6C(O)L^1$ 和 $R^6C(O)L^2$ 的酰基己内酰胺和酰基戊内酰胺,其中 R^6 是 H、含有 1 至大约 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧芳基或烷基芳基,或含有大约 6 至大约 18 个碳原子的取代的苯基,并且其中的 L^1 和 L^2 是己内酰胺或戊内酰胺部份。可参看共同未决的美国专利申请 08/064,562 和 08/082,270,其中公开了取代的苯甲酰内酰胺类。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、十一碳烯酰基己内酰胺、苯甲酰基戊内酰胺、辛酰基戊内酰胺、癸酰基戊内酰胺、十一碳烯酰基戊内酰胺、壬酰基戊内酰胺、3,5,5-三甲基己酰基戊内酰胺以及它们的混合物。可参看 1985 年 10 月 8 日授权给 Sanderson 的美国专利 4,545,784,其中公开了吸附在过硼酸钠中的酰基己内酰胺,包括苯甲酰基己内酰胺。

除过氧化氢源以外的漂白剂在本领域内也是已知的并可在此用作添加剂组分。一类有特别利益的非氧漂白剂包括光活化的漂白剂诸如磺化的锌和/或铝酞菁类。可参看 1977 年 7 月 5 日授权给 Holcombc 等人的美

国专利 4,033,718。如果使用,洗涤剂组合物中应典型地含有大约 0.025% 至大约 1.25% (重量) 计的这类漂白剂,特别是磺化的锌酞菁。

有机过氧化物,特别是二酰基过氧化物 在 Kirk - Othmer 编著并由 John Wiley & Sons 于 1982 年出版的化工大全 (Encyclopedia of Chemical Technology), 第 17 卷第 27 - 90 页,特别是第 63 - 72 页中有广泛的说明,在此引入作为参考。合适的有机过氧化物,特别是二酰基过氧化物进一步在“聚合物生产中的引发剂 (Initiators for Polymer Production)”, AKZO Chemicals Inc., Product Catalog, Bulletin No. 88 - 57 中被说明,在此引入作为参考。这里优选的二酰基过氧化物无论是纯净的形式还是配成颗粒、粉状或片状的漂白组合物的形式,在 25 °C 均为固体,例如从 AKZO 买来的 CADET[®] BPO 78 粉状形式的过氧化二苯甲酰。用于这类漂白组合物中的非常优选的有机过氧化物,特别是二酰基过氧化物,其熔点在 40 °C 以上,优选在 50 °C 以上。另外,优选 35 °C 或更高,更优选 70 °C 或更高的带有 SADT (如在上述 AKZO 出版物中所定义的) 的有机过氧化物。这里使用的二酰基过氧化物的非限制性实例包括过氧化二苯甲酰、月桂酰过氧化物和二枯基过氧化物。优选过氧化二苯甲酰。在某些情况下,可从市场上买到的二酰基过氧化物含有诸如邻苯二甲酸二辛酯这样的油状物质。一般地,特别是在自动洗餐具应用时,优选使用基本不含油状邻苯二甲酸酯的二酰基过氧化物,因为这些杂质可在碟盘和玻璃器皿上形成污迹。

常规的四元取代的漂白活化剂 本发明组合物中可任选地进一步包含常规的、已知的四元取代的漂白活化剂 (CQSBA)。CQSBA 被进一步在 1985 年 9 月 3 日的美国专利 4,539,130 和美国专利 No. 4,283,301 中说明。1975 年 2 月 5 日发布的英国专利 1,382,594 公开了一类任选地适用于本发明的 CQSBA。1989 年 4 月 4 日授权的美国专利 4,818,426 公开了另一类 CQSBA。也可参看 1992 年 3 月 3 日授权的美国专利 5,093,022 和 1990 年 2 月 27 日授权的美国专利 4,904,406。另外,CQSBA 也被描述于 1993 年 7 月 28 日公开的 EP 552,812 A1 和 1993 年 5 月 5 日公开的 EP 540,090 A2 中。特别优选的是具有己内酰胺或戊内酰胺离去基团的 CQSBA,并且是共同未决申请,具体是 P & G Case No. CM 705F, 1994 年 4 月 21 日申请的共同未决的共同转让的英国专利申请序号 No. 9407944.9 中的主题。

洗涤剂用表面活性剂 这里有用的表面活性剂的非限制性实例包括常规的 $C_{11} - C_{18}$ 烷基苯磺酸盐 (“LAS”) 和伯, 支链的和无规的 $C_{10} - C_{20}$ 烷基硫酸盐 (“AS”), 具有式 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ 和 $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ 的仲 (2, 3) 烷基硫酸盐, 其中 x 和 $(y + 1)$ 为至少大约 7, 优选至少大约 9 的整数, M 是一种水溶性的阳离子, 特别是钠, 不饱和的硫酸盐诸如油烯基硫酸盐, $C_{10} - C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐 (“ AE_xS ”, 特别是 EO 1 - 7 乙氧基硫酸盐), $C_{10} - C_{18}$ 烷基烷氧基羧酸盐 (特别是 EO 1 - 5 乙氧基羧酸盐), $C_{10} - C_{18}$ 甘油醚, $C_{10} - C_{18}$ 烷基多苷以及它们的相应的硫酸化的多苷和 $C_{12} - C_{18\alpha}$ - 磺化的脂肪酸酯。如果需要, 常规的非离子性和两性的表面活性剂诸如 $C_{12} - C_{18}$ 烷基乙氧化物 (“AE”), 包括所谓窄峰的烷基乙氧化物和 $C_6 - C_{12}$ 烷基酚烷氧化物 (特别是乙氧化物和混合的乙氧化物/丙氧化物), $C_{12} - C_{18}$ 甜菜碱和磺基甜菜碱 (“Sultainas”), $C_{10} - C_{18}$ 氧化胺等, 也可被包含在整体的组合物中。也可用 $C_{10} - C_{18}$ N - 烷基多羟基脂肪酸酰胺。典型的实例包括 $C_{10} - C_{18}$ N - 甲基葡糖酰胺。参看 WO 9, 206, 154。其它糖衍生的表面活性剂包括 N - 烷氧基多羟基脂肪酸酰胺, 诸如 $C_{10} - C_{18}$ N - (3 - 甲氧基丙基) 葡糖酰胺。N - 丙基至 N - 己基 $C_{12} - C_{18}$ 葡糖酰胺可用于降低泡沫。也可用 $C_{10} - C_{20}$ 常规肥皂。如果需要高度起泡沫, 则可用支链的 $C_{10} - C_{16}$ 肥皂。阴离子和非离子表面活性剂的混合物是特别有用的。自动洗餐具组合物典型地使用低泡沫表面活性剂诸如混合的亚乙基氧/亚丙基氧非离子型的。其它常规的有用的表面活性剂已列举在标准的教科书中。

助洗剂 洗涤剂用的助洗剂可任选地被包括在这里的组合物中, 以协助控制矿物硬度。无机和有机的助洗剂均可使用。助洗剂也典型地用于自动洗餐具和织物洗涤组合物中以协助除去颗粒状污垢。

依赖于组合物的最终用途和它的所需的物理形态, 助洗剂的量可在宽广范围内变化。当存在时, 组合物一般含有至少约 1% 的助洗剂。高性能组合物一般含有按重量计为大约 10% 至大约 80%, 更典型地大约 15% 至大约 50% 的洗涤剂助洗剂。但也不排除更低或更高量的助洗剂。

无机的或含磷的洗涤剂助洗剂包括, 但不限于下列的碱金属、铵或链烷醇铵盐: 聚磷酸盐 (例如, 三聚磷酸盐、焦磷酸盐和玻璃状聚合的

偏磷酸盐)、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)、硫酸盐和铝硅酸盐,但是,在某些地区需要非磷酸盐的助洗剂。重要的是,这里的组合物即使在所谓“弱”助洗剂(当与磷酸盐比较时)诸如柠檬酸盐存在的条件下,或在所谓“欠复配(underbuilt)”,
5 如在用沸石或层状硅酸盐助洗剂时可能发生的情况下,也能工作得令人惊奇地好。优选的铝硅酸盐的实例可参见美国专利 4,605,509。

硅酸盐助洗剂的实例有碱金属硅酸盐,特别是那些 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比率在 1.6:1 至 3.2:1 范围内的以及层状硅酸盐,诸如 1987 年 5 月 12 日授权给 H. P. Rieck 的美国专利 4,664,839 中所描述的层状硅酸钠。NaSKS
10 - 6[®] 是 Hoechst 公司市售的一种结晶层状硅酸盐(通常在这里被缩写为“SKS - 6”)。不像沸石助洗剂,NaSKS - 6 硅酸盐助洗剂不含铝。Na-SKS - 6 是层状硅酸盐的 $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ 形态学形式,可通过诸如那些在德国专利 DE - A - 3,417,649 和 DE - A - 3,742,043 中所叙述的方法来制备。SKS - 6 是这里使用的非常优选的层状硅酸盐,但其它的层
15 状硅酸盐,诸如那些通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{HO}$, 其中 M 是钠或氢, x 是 1.9 至 4 之间的一个数值,优选 2, y 是 0 至 20 间的一个数值,优选 0,也可在此使用。Hoechst 公司出售的各种其它层状硅酸盐包括 NaSKS - 5、NaSKS - 7 和 NaSKS - 11, 是它的 α - , β - 和 γ - 形态。其它硅酸盐也是有用的,诸如硅酸镁,它可用作颗粒状制剂中的松脆剂,用作
20 氧漂白剂的稳定剂以及用作泡沫控制体系的一种组分。

用于自动洗餐具(ADD)应用中的硅酸盐包括颗粒状的水合比率为 2 的硅酸盐诸如 PQ 公司的 BRITESIL[®] H20 以及通常来源的 BRITESIL[®] H24, 虽然当 ADD 组合物为液体形态时也可使用液体等级的各种硅酸盐。在安全限度以内,单独使用硅酸钠或氢氧化钠,或与其它硅酸盐结
25 合用于 ADD 环境中以提高洗涤液 pH 值至所需值。

碳酸盐助洗剂的实例有 1973 年 11 月 15 日发布的德国专利申请 No. 2,321,001 中公开的,碱土金属和碱金属碳酸盐。可使用各种等级和各种类型的碳酸钠和倍半碳酸钠,其中一些具体地可用作其它组分,特别是洗涤剂用表面活性剂的载体。

30 铝硅酸盐助洗剂可用于本发明中。在大多数市场上流行的重垢颗粒状洗涤剂组合物中铝硅酸盐助洗剂是很重要的,并且在液态洗涤剂制剂中也是一种重要的助洗剂组分。铝硅酸盐助洗剂包括那些具有经验式:

$[M_z(zAlO_2)_y] \cdot xH_2O$ 的化合物，其中 z 和 y 是至少为 6 的整数， z 对 y 的摩尔比在 1.0 至大约 0.5 的范围内， x 是由大约 15 至大约 264 的一个整数。

5 有用的铝硅酸盐离子交换材料可从市场上买到。这些铝硅酸盐在结构上可以是晶状或无定形的，并且可以是天然存在的铝硅酸盐或合成衍生的。一种生产铝硅酸盐离子交换材料的方法公开于 Krummel 等人 1976 年 10 月 12 日申请的美国专利 3, 985, 669 中。优选的这里使用的合成结晶铝硅酸盐离子交换材料可按商品名称沸石 A、沸石 P(B)、沸石 MAP 和沸石 X 从市场上买到。在一个特别优选的实施方案中，结晶的铝硅酸盐离子交换材料具有式： $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ ，其中 x 值为大约 20 至大约 30，特别是大约 27。这种材料称为沸石 A。经失水的沸石（ $x = 0 - 10$ ）也可在此使用。优选铝硅酸盐的颗粒大小为直径大约 0.1 - 10 微米。像用其它助洗剂诸如碳酸盐那样，也可能需要以任何物理或形态学形式使用沸石使它能被用来促进表面活性剂载体功能，并且配方
10 15 师可自由地选择适当的颗粒大小。

适用于本发明目的的有机洗涤剂助洗剂包括，但不限于，各种聚羧酸盐化合物。像这里使用的，“聚羧酸盐”是指具有许多羧基的化合物，优选至少有三个羧基。聚羧酸盐助洗剂一般可以酸的形式被加到组合物中，但也可以中和后的盐的形式或“过量碱化”的形式被加入。当以盐
20 的形式使用时，优选使用碱金属盐诸如钠、钾和锂盐，或者链烷醇铵盐。

在聚羧酸盐助洗剂中包括许多类别有用的材料。一类重要的聚羧酸盐助洗剂包括醚聚羧酸盐，包括 1964 年 4 月 7 日授权的 Berg 的美国专利 3, 128, 287 和 Lamberti 等人的 1972 年 1 月 18 日授权的美国专利 3, 635, 830 中公开的氧联二丁二酸盐。也可参看 1987 年 5 月 5 日授权给 Bush
25 等人的美国专利 4, 663, 071 的“TMS/TDS”助洗剂。合适的醚聚羧酸盐也包括环状化合物，特别是脂环化合物，诸如在美国专利 3, 923, 679；3, 835, 163；4, 158, 635；4, 120, 874 和 4, 102, 903 中所述的那些。

其它有用的洗涤剂助洗剂包括醚羟基聚羧酸盐，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，羧甲基丁二酸，聚乙酸类诸如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的各种碱金属
30 盐、铵盐和取代的铵盐以及聚羧酸盐诸如苯六甲酸、丁二酸、氧联二丁

二酸、聚马来酸、苯-1,3,5-三羧酸、羧甲氧基丁二酸以及它们的可溶性盐。

5 柠檬酸助洗剂，例如柠檬酸和它的可溶性盐（特别是钠盐），由于它们能从可再生的来源得到以及它们的生物可降解性，对于重垢洗衣洗涤剂制剂是特别重要的。柠檬酸盐也可与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂结合起来使用。

10 适宜于本发明的洗涤剂组合物的还有1986年1月28日授权的Bush的美国专利4,566,984中公开的3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二酸盐以及有关的化合物。有用的丁二酸助洗剂包括C₅-C₂₀烷基和链烯基丁二酸类及其盐类。这种类型中一个特别优选的化合物是十二碳烯基丁二酸。丁二酸盐类助洗剂的具体实例包括：月桂基丁二酸盐、肉豆蔻基丁二酸盐、棕榈基丁二酸盐、2-十二碳烯基丁二酸盐（优选）、2-十五碳烯基丁二酸盐等。月桂基丁二酸盐是这一类中优选的助洗剂，并被描述于1986年11月5日发布的欧洲专利申请86200690.5/0,200,263
15 中。

其它合适的聚羧酸盐被公开于Crutchfield等人的1979年3月13日授权的美国专利4,144,226以及Diehl的1967年3月7日授权的美国专利3,308,067中，也可参看美国专利3,723,322。

20 脂肪酸，例如C₁₂-C₁₈一元羧酸也可以单独地或和上述助洗剂，特别是柠檬酸盐和/或丁二酸盐助洗剂结合一起加入组合物中，以提供额外的助洗活性。脂肪酸的这种使用一般会导致泡沫的减少，这一点配方师应加以考虑。

25 在能够使用含磷助洗剂的情况下，特别是在用于手洗操作的条块制剂中，可使用各种碱金属磷酸盐诸如众所周知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。磷酸盐助洗剂诸如乙烷-1-羟基-1,1-二磷酸盐和其它已知的磷酸盐（参见，例如美国专利3,159,581；3,213,030；3,422,021；3,400,148和3,422,137）也可被应用。

30 螯合剂 这里的组合物也可任选地含有一种或多种铁和/或锰螯合剂，诸如羟乙基二磷酸盐（HEDP）。更一般地，这里适用的螯合剂可选自氨基羧酸盐类、氨基磷酸盐类、多官能团取代的芳香螯合剂以及它们的混合物。不受理论限制，相信这些材料的益处部份是由于它们能通

过形成可溶性的螯合物而从洗涤溶液中除去铁和锰离子的特殊能力；其它益处包括防止无机物薄膜或锈垢的生成。这里适用的其它螯合剂有商品 DEQUEST[®]系列和 Nalco, Inc 出售的螯合剂。

5 用作任选的螯合剂的氨基羧酸盐包括乙二胺四乙酸盐、N-羟乙基乙二胺三乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐，以及乙醇二甘氨酸类，它们的碱金属盐、铵盐和取代的铵盐及它们的混合物。

10 当至少允许在洗涤剂组合物中可以有低浓度的总磷量时，氨基膦酸盐也适用于用作本发明组合物中的螯合剂，并包括乙二胺四（亚甲基膦酸盐）。优选地，这些氨基膦酸盐不含多于大约 6 个碳原子的烷基或链烯基。

15 多官能团取代的芳香螯合剂也可用于这里的组合物中。参看 1974 年 5 月 21 日授权给 Connor 等人的美国专利 3,812,044。这种类型的以酸的形式存在的优选的化合物有二羟基二磺基苯类诸如 1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

这里使用的一种非常优选的可生物降解的螯合剂是乙二胺二丁二酸盐（“EDDS”），特别是（但不限于）1987 年 11 月 3 日授权给 Hartman 和 Perkins 的美国专利 4,704,233 中所描述的[S,S]异构体。三钠盐是优选的，虽然其它形式，诸如镁盐，也可以使用。

20 如果使用，特别是在 ADD 组合物中，这些螯合剂或过渡金属选择性多价螯合剂优选的含量按本漂白组合物的重量计为大约 0.001 % 至大约 10 %，更优选大约 0.05 % 至大约 1 %。

25 酶 为多种织物洗涤或别的清洗目的，包括除去例如基于蛋白质的、基于碳水化合物的或基于甘油三酯的污渍以及为防止游离染料转移和使织物复原，在这里的制剂中可包含酶类。掺入的酶类包括蛋白酶、淀粉酶、脂酶、纤维素酶、过氧化物酶以及它们的混合物。也可包括其它类型的酶类。它们可来自任何合适的来源，诸如植物、动物、细菌、霉菌和酵母这类来源。但是，它们的选择受到一些因素的控制，诸如 pH-活性和/或稳定性最佳条件、热稳定性、对活性洗涤剂、助洗剂等

30 的稳定性等。在这方面，细菌和霉菌是优选的，诸如细菌淀粉酶和蛋白酶以及霉菌纤维素酶。

通常酶类掺入的浓度应能充分为每克组合物提供按重量计为 5 毫克，更典型地是大约 0.01 毫克至大约 3 毫克活性酶。换言之，这里的组合物典型地应含有按重量计为大约 0.001% 至大约 5%，优选 0.01% 至 1% 的商品酶制剂。在这类商业制剂中蛋白酶通常存在的浓度应能充分为每克组合物提供 0.005 至 0.1 Anson 单位 (AU) 的活性。

蛋白酶的合适实例有枯草溶菌素，它是由枯草芽孢杆菌 (*B. subtilis*) 和地衣形芽孢杆菌 (*B. licheniformis*) 的特殊菌株获得的。由 Novo Industries A/S 开发并出售的商品名称为 ESPERASE[®] 的另一种合适的蛋白酶也是由芽孢杆菌属的菌株得到的，它在 8 - 12 的 pH 范围内都具有最大的活性。这种酶和类似的酶的制备被描述于 Novo 公司的英国专利说明书 No. 1, 243, 784 中。能从市场买到的适宜于除去基于蛋白质污渍的蛋白水解酶包括那些由 Novo Industries A/S (丹麦) 公司在商品名称 ALCALASE[®] 和 SAVINASE[®] 下出售的酶和 International Bio-Synthetics, Inc (荷兰) 公司在商品名称 MAXATASE[®] 下出售的酶。其它的蛋白酶包括蛋白酶 A (参看 1985 年 1 月 9 日发布的欧洲专利申请 130, 756) 和蛋白酶 B (参看 1987 年 4 月 28 日申请的欧洲专利申请序号 No. 87303761.8 和 1985 年 1 月 9 日发布的 Bott 等人的欧洲专利申请 130, 756)。

一种特别优选的蛋白酶被称为“蛋白酶 D”，它是一种羧基水解酶的变种，其氨基酸序列没有在自然界被发现，它是通过用不同的氨基酸置换前体羧基水解酶的许多氨基酸残基而衍生出来的，在所说的羧基水解酶中置换的位置等价于从解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*) 得到的枯草溶菌素中的位置 + 76，结合一种或多种氨基酸残基位置，等价于那些选自上述枯草溶菌素中的 + 99, + 101, + 103, + 107 和 + 123, 如 A. Baeck, C. K. Ghosh, P. P. Greycar, R. R. Bott 和 L. J. Wilson 在题为“含蛋白酶的清洗组合物”的美国专利序号 08/136,797 (P & G Case 5040) 和题为“含蛋白酶类的漂白组合物”的美国专利序号 08/136,626 这些专利申请中所描述的那样。

淀粉酶包括，例如，在英国专利说明书 No. 1, 296, 839 (Novo 公司) 中描述的 α - 淀粉酶，International Bio-Synthetics, Inc 公司的 RAPIDASE[®] 以及 Novo Industries 公司的 TERMAMYL[®]。

用于本发明的纤维素酶包括细菌的和霉菌的纤维素酶。优选它们的最佳 pH 值在 5 和 9.5 之间。合适的纤维素酶已公开于 1984 年 3 月 6 日 Barbesgaard 等人授权的美国专利 4,435,307 中,其中公开了由 *Humicola insolens* 和腐殖菌株 DSM 1800 产生的霉菌纤维素酶或一种属于气单胞菌属的能产生纤维素酶 212 的霉菌,以及一种从海洋软体动物 (*Dolabella Auricula Solander*) 的肝胰腺中提取的纤维素酶。合适的纤维素酶也被公开于 GB - A - 2,075,028; GB - A - 2,095,275 和 DE - OS - 2,247,832 中。CAREZYME[®] (Novo 公司) 是特别有用的。

适合于洗涤剂使用的脂酶包括那些由假单胞菌属的微生物诸如 *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154 所产生的脂酶,如英国专利 1,372,034 中所公开的。也可参看 1978 年 2 月 24 日公开供公共审查的日本专利申请 53,20487 中的脂酶。这种脂酶可从日本 Nagoya 的 Amano 药物有限公司买到,其商标名称为脂酶 P “Amano”,这里以后称它为 “Amano - P”。其它商品脂酶包括 Amano - CES,来自 *Chromobacter viscosum* 的脂酶,例如 *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673,它可从日本 Tagata 的 Toyo Jozo 公司买到;还有美国 U. S. Biochemical Corp. 的 *Chromobacter viscosum* 脂酶和荷兰 Disoynth Co., 的脂酶以及来自 *Pseudomonas gladioli* 的脂酶。由 *Humicola lanuginosa* 衍生并可从 Novo 公司买到的 LIPOLASE[®] 酶是这里使用的优选的脂酶。

过氧化物酶可以和氧源例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等结合使用。它们被用作 “溶液漂白”,即防止在洗涤操作过程中由底物除去的染料或色素转移到洗涤溶液中的其它底物上。过氧化物酶在本领域中是已知的,并包括,例如,辣根过氧化物酶、木质素酶和卤代过氧化物酶诸如氯和溴 - 过氧化物酶。含过氧化物酶的洗涤剂组合物被公开于,例如, PCT 国际申请 WO 89/099813,该专利于 1989 年 10 月 19 日由 O. Kirk 发布,已转让给 Novo Industries A/S。

已有多种酶材料和把它们掺入合成洗涤剂组合物的方法被公开于 1971 年 1 月 5 日授权给 McCarty 等人的美国专利 3,553,139 中。酶类还进一步被公开于 1978 年 7 月 18 日 Place 等人申请的美国专利 4,101,457 和 1985 年 3 月 26 日 Hughes 授权的美国专利 4,507,219 中。用于液体洗涤剂制剂的酶材料以及它们掺入这类制剂中的方法被公开于 Hora 等人的

1981年4月14日授权的美国专利4,261,868中。用于洗涤剂中的酶类可通过各种技术使之稳定化。酶稳定化技术被公开并示例于1971年8月17日授权给Gedge等人的美国专利3,600,319和Venegas的欧洲专利申请发布号No. 0,199,405, 申请号No. 86200586.5, 1986年10月29日发布。酶稳定化体系也被描述于, 例如美国专利3,519,570中。

其它成分 通常的洗涤剂成分可包含一种或多种其它洗涤剂添加剂或别的材料, 用来协助增进洗涤性能, 处理被洗涤的底物或改进洗涤剂组合物的审美外观。普通的洗涤剂组合物的添加剂包括Baskerville等人的美国专利No. 3,936,537中所列出的那些成分。也可被包括在用于本
10 发明洗涤剂组合物中的添加剂可以本领域已确立的普通浓度来使用(一般为洗涤剂成分的0%至大约20%, 优选大约0.5%至大约10%), 它们包括其它的活性成分诸如BASF Corp. 或Rohm & Haas公司的分散剂聚合物; 带颜色的小斑点、防霉暗剂和/或防腐剂、染料、填充剂、
15 荧光增白剂、杀菌剂、碱性源、水溶助长剂、抗氧化剂、酶稳定剂、香料、溶解剂、粘土污垢去除/抗再沉积剂、载体、加工助剂、颜料、液体制剂用的溶剂、织物柔软剂、抗静电剂、条棒组合物用的固体填充剂等。可以使用染料转移抑制剂, 它包括聚胺N-氧化物诸如聚乙烯基吡啶N-氧化物。染料转移抑制剂可进一步通过聚乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑和N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物来说明。如果需要高度起泡沫,
20 可将泡沫促进剂诸如C₁₀-C₁₆链烷醇酰胺掺入组合物中, 典型的用量为1%-10%。C₁₀-C₁₄-乙醇酰胺和乙二醇酰胺是这类泡沫促进剂的典型实例。使用含有高泡沫添加剂表面活性剂诸如上面提到的氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱的这类泡沫促进剂也是有益处的。如果需要, 可加入
25 浓度典型地为0.1%-2%的可溶性镁盐诸如MgCl₂、MgSO₄等, 以提供额外的起泡作用和增进除油脂的性能。

用于本发明的各种洗涤剂成分任选地可进一步通过把所说的成分吸附在多孔的憎水底物上, 再用一种憎水涂料涂布所说的底物而稳定化。优选在被吸附到多孔性底物中之前先把洗涤剂组份与一种表面活性剂混合。在使用时, 洗涤剂成分由底物释放到洗涤水溶液中, 并在那里完成
30 它预定的洗涤功能。

为更详尽地说明这一技术, 可将一种多孔性的憎水二氧化硅(商标

名称 SIPERNAT[®] D10, Degussa 出品)与含有 3% - 5% C₁₃₋₁₅ 乙氧化的醇 (EO 7) 非离子性表面活性剂的解蛋白酶溶液混合。典型地, 酶/表面活性剂溶液的量二氧化硅重量的 2.5 倍。把得到的粉末在搅拌下分散于硅油中 (可用粘度范围为 500 - 12,500 的各种硅油)。得到的硅油分散物被乳化或被加到最终的洗涤剂基质中。用这种方法, 诸如上述的酶类、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、光活化剂、染料、荧光剂、织物调理剂和可水解的表面活性剂等成分都可被“保护”地用于包括液体洗衣洗涤剂组合物的洗涤剂中。

液体或凝胶组合物可含有一些水和其它的流体作为载体。低分子量的伯或仲醇例如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇是合适的。溶解表面活性剂的一元醇是优选的, 但也可使用多元醇诸如那些含有 2 至大约 6 个碳原子和 2 至大约 6 个羟基的多元醇 (例如 1, 3-丙二醇、乙二醇、甘油和 1, 2-丙二醇)。组合物中可含有 5% 至 90%, 典型地是 10% 至 50% 这类载体。

在一般完成的液体 (容易流动的或凝胶状) 和固体 (粉末、颗粒或片状) 形式中这里的一些漂白组合物, 特别是漂白添加剂组合物和硬表面清洗组合物可以优选地这样来配制, 使它们在储存时是在酸性 pH 条件下而在用于水溶液清洗操作过程中则在碱性 pH 条件下, 即洗涤水的 pH 值范围在大约 7 至大约 11.5。洗衣和自动洗餐具产品典型地处于 pH 7 - 12, 优选 9 - 11.5 pH 条件下。自动洗餐具组合物, 除漂洗助剂可以是酸性的以外, 典型地都具有大于 7 的水溶液 pH 值。在推荐使用的浓度下控制 pH 值的技术包括使用缓冲剂、碱类、酸类、pH-跃变体系、双室容器等, 这些在本领域中是众所周知的。这类组合物对各种清洗和漂白操作可在大约 5℃ 至沸腾的温度下使用。

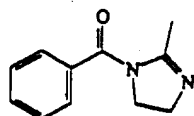
颗粒形式的漂白组合物典型地要限制水含量, 例如低于大约 7% 的游离水, 以便有最佳的储存稳定性。

漂白组合物的储存稳定性可通过限制组合物中外来的还原氧化活性物质诸如铁锈和其它微量过渡金属的不需要形式的含量而进一步增大。此外, 一些漂白组合物还可限制其总的卤离子含量或使任何一种具体卤离子, 例如溴化物离子基本上不存在。也可加入漂白稳定剂诸如锡酸盐来改进稳定性; 如果需要, 液体制剂可以是基本上非水溶液的。

下面的实例说明了本发明的过水解选择性的漂白活化剂，制造它们的中间体以及可用这些活化剂制备的漂白组合物，但不想用这些实例来限制本发明。

实施例 1

5



1 - 苯甲酰基 - 4,5 - 二氢 - 2 - 甲基 - 1H - 咪唑

10 在装有磁搅拌、恒压滴液漏斗和氩气导管的单颈 500 毫升园底瓶中加入 60 毫升甲苯、10.0 克 (119 毫摩尔) 4,5 - 二氢 - 2 - 甲基 - 1H - 咪唑和 13.1 克 (130 毫摩尔, 1.1 当量) 三乙胺。把混合物加热到 80 °C, 然后在约 40 分钟内加入 15.2 克 (108 毫摩尔, 1.0 当量) 苯甲酰氯在 40 毫升甲苯中的溶液。用回流冷凝管代替滴液漏斗, 加热回流过夜,
15 冷却到室温后过滤除去固体。滤液在减压下浓缩并在硅胶上进行快速层析, 经梯度洗脱 (0 - 2 % 甲醇后在二氯甲烷中) 即产生 18.3 克 (90%) 油状物, 它在放置时慢慢地固化为固体。

实施例 II

重复实施例 I 的合成, 但用辛酰氯代替苯甲酰氯。

20

实施例 III

重复实施例 I 的合成, 但用壬酰氯代替苯甲酰氯。

实施例 IV

重复实施例 I 的合成, 但用癸酰氯代替苯甲酰氯。

实施例 Va

25 重复实施例 I 的合成, 但用 4 - 硝基苯甲酰氯代替苯甲酰氯。

实施例 Vb

重复实施例 I 的合成, 但用 3 - 氯苯甲酰氯代替苯甲酰氯。

实施例 Vc

重复实施例 I 的合成, 但用 4 - 叔丁基苯甲酰氯代替苯甲酰氯。

30

实施例 Vd

重复实施例 I 的合成, 但用异壬酰氯代替苯甲酰氯。

实施例 Ve

重复实施例 I 的合成，但用 2 - 乙基己酰氯代替苯甲酰氯。

实施例 Vf

重复实施例 I 的合成，但用 6 - (壬酰胺基)己酰氯代替苯甲酰氯。

5

实施例 Vg

重复实施例 I 的合成，但用一半当量的对苯二甲酰氯代替苯甲酰氯。

实施例 Vh

重复实施例 I 的合成，但用壬氨基己二酰氯代替苯甲酰氯。

实施例 VI

颗粒状洗衣用洗涤剂可用下列配方示例。

实施例 VI	A	B	C	D	E
成分	%	%	%	%	%
PSBA*	5	5	3	3	8
过碳酸钠	0	0	19	21	0
过硼酸钠单水合物	21	0	0	0	20
过硼酸钠四水合物	12	21	0	0	0
四乙酰基乙二胺	0	0	0	3	0
壬酰氧基苯磺酸盐	0	0	3	0	0
直链烷基苯磺酸盐	7	11	19	12	8
烷基乙氧化物 (C45E7)	4	0	3	4	6
沸石 A	20	20	7	17	21
SKS - 6 [®] 硅酸盐 (Hoechst)	0	0	11	11	0
柠檬酸三钠	5	5	2	3	3
丙烯酸/马来酸共聚物	4	0	4	5	0
聚丙烯酸钠	0	3	0	0	3
二亚乙基三胺五 (亚甲基膦酸)	0.4	0	0.4	0	0
DTPA	0	0.4	0	0	0.4
EDDS	0	0	0	0.3	0
羧甲基纤维素	0.3	0	0	0.4	0
蛋白酶	1.4	0.3	1.5	2.4	0.3
脂解酶	0.4	0	0	0.2	0
糖酶 (Carezyme)	0.1	0	0	0.2	0
阴离子污垢解脱聚合物	0.3	0	0	0.4	0.5
染料转移抑制聚合物	0	0	0.3	0.2	0
碳酸钠	16	14	24	6	23
硅酸钠	3.0	0.6	12.5	0	0.6
硫酸盐、水、香料、颜料	加到 100	加到 100	加到 100	加到 100	加到 100

* 实施例 I 至 V 中的任何一种过水解选择性的漂白活化剂

另一种颗粒状洗衣用洗涤剂可用下列配方来示例说明。

实施例 VI	F	G	H	I
成分	%	%	%	%
PSBA*	5	3	6	4.5
过碳酸钠	20	21	21	21
四乙酰乙二胺	0	6	0	0
壬酰氧基苯磺酸盐	4.5	0	0	4.5
烷基乙氧化物 (C45E7)	2	5	5	5
N-椰油酰基-N-甲基葡糖胺	0	4	5	5
沸石 A	6	5	7	7
SKS - 6 [®] 硅酸盐 (Hoechst)	12	7	10	10
柠檬酸三钠	8	5	3	3
丙烯酸/马来酸共聚物	7	5	7	8
二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)	0.4	0	0	0
EDDS	0	0.3	0.5	0.5
羧甲基纤维素	0	0.4	0	0
蛋白酶	1.1	2.4	0.3	1.1
脂解酶	0	0.2	0	0
糖酶 (Carezyme)	0	0.2	0	0
阴离子污垢解脱聚合物	0.5	0.4	0.5	0.5
染料转移抑制聚合物	0.3	0.02	0	0.3
碳酸钠	21	10	13	14
硫酸钠、水、香料、颜料	加到 100	加到 100	加到 100	加到 100

* 实施例 I 至 V 中的任何一种过水解选择性的漂白活化剂。

实施例 VII

一种设计在使用前溶于水中的简单、有效的织物漂白剂具有下列成分:

	<u>成分</u>	<u>% (重量)</u>
5	MSBA*	7.0
	过硼酸钠 (一水合物)	50.0
	螯合剂 (EDDS)	10.0
	硅酸钠	5.0
	硫酸钠	余量
10	* 实施例 I - V 中的任何一种漂白活化剂 在另一个实施方案中, 通过用过碳酸钠代替过硼酸钠来改进组合物。	

实施例 VIII

一种设计在使用前溶解于水中的简单但有效的织物漂白剂具有下列

15 成分:

	<u>成分</u>	<u>% (重量)</u>
	PSBA*	7.0
	过硼酸钠 (一水合物)	50.0
	C ₁₂ 烷基硫酸钠	4.5
20	柠檬酸	6.0
	C ₁₂ 吡咯烷酮	0.6
	螯合剂 (DTPA)	0.5
	香料	0.4
	填充剂和水	平衡到 100 %
25	* 实施例 I - V 中的任何一种过水解选择性的漂白活化剂。 这种组合物可通过把上述成分混合在一起来制备。在另一个实施方案中, 通过用过碳酸钠代替过硼酸钠来改进组合物。	

30

实施例 IX

一种设计在使用前溶解于水中的简单但有效的织物漂白剂具有下列

成分:

	<u>成分</u>	<u>% (重量)</u>
5	PSBA*	7.0
	过硼酸钠 (一水合物)	30.0
	沸石 A	20.0
	螯合剂	3.0
	C ₁₂ 烷基硫酸钠	4.5
10	柠檬酸	6.0
	C ₁₂ 吡咯烷酮	0.7
	香料	0.4
	填充剂和水	平衡到 100 %

* 实施例 I - V 中任何一种过水解选择性的漂白活化剂。

15 这种组合物可通过把上述成分混合在一起来制备。在另一个实施方案中, 通过用过碳酸钠代替过硼酸钠来改进组合物。在另一个实施方案中, 通过用沸石 P 代替沸石 A 来改进组合物。

实施例 X

一种对清洗浴缸和淋浴瓷砖特别有用的磨蚀性增稠的液体组合物可

20 通过把下列组成加入水中而制得。

	<u>成分</u>	<u>% (重量)</u>
	PSBA*	7.0
	过硼酸钠 (一水合物)	50.0
	C ₁₂ AS, Na	5.0
25	C ₁₂₋₁₄ AE ₃ S, Na	1.5
	C ₈ 吡咯烷酮	0.8
	氧联二丁二酸	0.5
	柠檬酸钠	5.5
	碳酸钙磨蚀剂 (15 - 25 微米)	15.0
30	填充剂和水	平衡到 100 %
	稀释后产物的 pH 值	调节到 10

* 实施例 I - V 中任何一种过水解选择性的漂白活化剂。

实施例 XI

一种在从淋浴室壁和浴缸上除去污垢时能提供益处的漂白组合物，可通过把下列成分在水中混合而制成：

	<u>成分</u>	<u>% (重量)</u>
5	PSBA*	7.0
	过硼酸钠 (一水合物)	50.0
	C ₁₂ AS, Na	5.0
	C ₈ E ₄ 非离子表面活性剂	1.0
	柠檬酸钠	6.0
10	C ₁₂ 吡咯烷酮	0.75
	香料	0.6
	填充剂和水	平衡到 100 %

* 实施例 I - V 中的任何一种过水解选择性的漂白活化剂。

实施例 XII

一种颗粒状自动洗餐具洗涤剂包含下列成分。

实施例 XII	A	B	C	D
成分	重量%	重量%	重量%	重量%
PSBA (见注 1)	3	4.5	2.5	4.5
过硼酸钠一水合物 (见注 2)	1.5	0	1.5	0
过碳酸钠 (见注 2)	0	1.2	0	1.2
淀粉酶 (TERMAMYL [®] , 来自 NOVO 公司)	2	2	2	2
过氧化二苯甲酰	0	0	0.8	0
过渡金属漂白催化剂 (见注 3)	0.1	0.1	0.1	0
常规的漂白活化剂 (TAED 或 NOBS)	1	0	3	0
蛋白酶 (SAVINASE [®] 12T, NOVO, 含 3.6% 活性蛋白)	2.5	2.5	2.5	2.5
柠檬酸三钠二水合物 (基于无水物计)	15	15	15	15
无水碳酸钠	20	20	20	20
BRITESIL H20 [®] , PQ Corp. (作为 SiO ₂)	10	8	7	5
二亚乙基三胺五 (亚甲基膦酸) 钠盐	0	0	0	0.2
羟乙基二磷酸盐 (HEDP), 钠盐	0	0.5	0	0.5
乙二胺二丁二酸三钠	0.1	0.3	0	0
分散剂聚合物 (Accusol [®] 480N)	8	5	8	10
非离子型表面活性剂 (LF404, BASF 公司)	1.5	1.5	1.5	1.5
石蜡 (Winog 70 [®])	1	1	1	0
苯并三唑	0.1	0.1	0.1	0
硫酸钠、水、微量组份 平衡到	100%	100%	100%	100%

注 1: 实施例 I 的漂白活化剂。该 PSBA 可以用实施例 II - V 的任何一种 PSBA 所代替; 注 2: 这些过氧化氢源是基于可得到的氧的重量%来表示的。为转化成基于总组合物的百分数, 可除以大约 0.15; 注 3: 过渡金属漂白催化剂: 按 1994 年 3 月 17 日申请的美国专利申请序号 No. 08 / 210, 186 制得的 MnEDDS。

实施例 XIII

本实施例说明本发明的液体漂白组合物，它们都是用后面叙述的一般方法制得的。把所需量的螯合剂加到一烧杯水中，然后搅拌所得的溶液直到螯合剂完全溶解。往溶液中加入相稳定剂同时继续搅拌。然后往溶液中5 加入漂白活化剂和任选地一种另外的螯合剂。用一种碱性调节剂诸如氢氧化钠把溶液的 pH 值调节到大约 4.0。

以下半透明的、稳定的水溶液液体漂白组合物（试样 A - F）是按上述方法制得的，所有的量都被表示为重量百分数。

实施例 XIII	A	B	C	D
成分	重量%	重量%	重量%	重量%
水	76	81	84	70
NEODOL 91 - 10 ¹	10	10	10	10
NEODOL 23 - 2 ¹	-	-	-	5
DEQUEST 2010 ²	0.5	0.1	0.1	1.0
PSBA ³	6	6	4	7
柠檬酸	0.5	0.5	0.5	0.5
NaOH	调到 pH 4	调到 pH 4	调到 pH 4	调到 pH 4
过氧化氢	7	3	2	7

1. 可从壳牌石油公司买到的烷基乙氧化物
- 10 2. 可从孟山都公司买到的羟基亚乙基二膦酸
3. 实施例 I - V 中的任何一种过水解选择性的漂白活化剂

实施例 XIII	E	F	G
成分	重量%	重量%	重量%
水	73	75	71
NEODOL 91 - 10 ¹	10	10	10
NEODOL 23 - 2 ¹	5	5	5
DEQUEST 2010 ²	0.5	0.5	1.0
PSBA ³	4	4	8
柠檬酸	0.5	0.5	0.5
NaOH	调到 pH 4	调到 pH 4	调到 pH 4
过氧化氢	7	5	5

1. 可从壳牌石油公司买到的烷基乙氧化物
2. 可从孟山都公司买到的羟基亚乙基二膦酸
3. 实施例 I - V 中的任何一种过水解选择性的漂白活化剂。

5

实施例 XIV

一种适用于手洗污垢织物的洗衣皂条被制备，它含有下列成分。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
C ₁₂ 直链烷基苯磺酸盐	30
磷酸盐 (如三聚磷酸钠)	7
10 碳酸钠	15
焦磷酸钠	7
椰油单乙醇酰胺	2
沸石 A (0.1 - 10 微米)	5
羧甲基纤维素	0.2
15 聚丙烯酸酯 (分子量 1400)	0.2
PSBA**	6.5
过碳酸钠	15
增白剂、香料	0.2
蛋白酶	0.3
20 CaSO ₄	1
MgSO ₄	1
水和填充剂*	平衡至 100 %

* 选自方便的材料例如 CaCO₃、滑石、粘土、硅酸盐等。

** 实施例 I - V 中的任何一种过水解选择性的漂白活化剂。

25 这种洗涤剂洗衣皂条可在本领域通常使用的普通肥皂块或洗涤剂块的制造设备中被挤压。

30

实施例 XV

制备了一种适合于手洗污垢织物的洗衣皂条，它含有以下成分：

	<u>成分</u>	<u>重量%</u>
	直链烷基苯磺酸盐	30
5	磷酸盐（如三聚磷酸钠）	7
	碳酸钠	20
	焦磷酸钠	7
	椰油单乙醇酰胺	2
	沸石 A（0.1 - 10 微米）	5
10	羧甲基纤维素	0.2
	聚丙烯酸酯（分子量 1400）	0.2
	PSBA**	5
	过硼酸钠四水合物	10
	增白剂、香料	0.2
15	蛋白酶	0.3
	CaSO ₄	1
	MgSO ₄	1
	水	4
	填充剂*	平衡到 100 %

20 * 选自方便的材料例如 CaCO₃、滑石、粘土、硅酸盐等。

** 实施例 I - V 中的任何一种过水解选择性的漂白活化剂。

使用在本领域中通常应用的制造普通肥皂或洗涤剂条块的设备，使漂白活化剂与过硼酸盐漂白化合物干燥混合并且不粘附在过硼酸盐的表面，即可制得洗涤剂洗衣条块。

实施例 XVI

为洗涤典型的家具表面用的液体漂白组合物如下。过氧化氢以一种水溶液形式通过合适的方法，诸如用双室容器，与其它组分分开。

组分	A 的重量%	B 的重量%
C ₈₋₁₀ E ₆ 非离子表面活性剂	20	15
C ₁₂₋₁₃ E ₃ 非离子表面活性剂	4	4
C ₈ 烷基硫酸盐阴离子表面活性剂	0	7
Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	1	2
C ₁₂₋₁₈ 脂肪酸	0.6	0.4
过氧化氢	7	7
PSBA**	7	7
DEQUEST 2010*	0.05	0.05
H ₂ O	平衡到 100	平衡到 100

* 羟基亚乙基二膦酸，孟山都公司

5 ** 实施例 I - V 中的任何一种过水解选择性的漂白活化剂。