

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C11D 3/50

C11D 1/44

//C07C69/738, C07

C69/716

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198731.9

[43]公开日 1999 年 10 月 27 日

[11]公开号 CN 1233281A

[22]申请日 97.8.19 [21]申请号 97198731.9  
[30]优先权

[32]96.8.19 [33]US [31]60/024117  
[86]国际申请 PCT/US97/14544 97.8.19  
[87]国际公布 WO98/07810 英 98.2.26  
[85]进入国家阶段日期 99.4.12  
[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 F·A·哈特曼 M·R·斯韦克  
J·B·科斯塔  
J·C·瑟维尔恩斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 马崇德 杨厚昌

权利要求书 7 页 说明书 48 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 包含  $\beta$ -酮酯香料前体的手洗洗衣洗涤剂组合物

[57]摘要

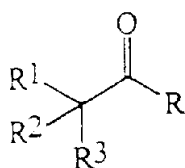
本发明涉及用于手洗洗衣洗涤剂组合物中的香料传递体系,其给织物提供耐久的“清新”或“清洁”香味。本文描述的组合物在洗涤过程中给织物表面提供了高织物直接性的香料前体,其中香料前体能长时间释放它们的香味原料,这取决于特定香料前体的选择。本发明还涉及给织物提供宜人香味的方法,通过将织物与包含释放香味的香料前体的洗衣洗涤剂组合物接触使织物具有持久的清新质量。

ISSN 1008-4274

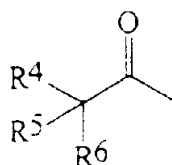
# 权 利 要 求 书

1. 一种颗粒洗衣洗涤剂组合物, 其包含:

- 5 a) 至少约 0.01%, 优选约 0.01% - 约 15%, 更优选约 1% - 约 5%, 最优选约 0.1% - 约 1 重量% 的具有下式的  $\beta$ -酮酯:



10 其中 R 是得自香味醇原料的烷氧基;  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的芳基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$  取代的或 15 未取代的亚烷基氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物; 条件是至少一个  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  或  $\text{R}^3$  是具有下式的单元:

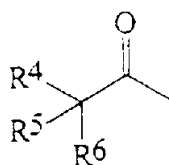


20 其中  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环状烷氧基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的亚烷基芳基; 或  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  可以结合起来形成  $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的芳基; 和其混合物;

b) 至少约 0.01%，优选约 0.1% - 约 60%，更优选约 0.1% - 约 30 重量 % 去污表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物，优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂；和

5 c) 平衡量的载体和附加组分。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中  $R^1$  具有下式：



10  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自是氢； $R^6$  是氢、 $C_1 - C_{16}$  取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{16}$  取代或未取代的支链烷基，和它们的混合物。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其中  $R^1$  具有下式：



$R^2$  和  $R^3$  各自是氢， $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  结合起来形成  $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的苯基、萘基，和它们的混合物。

20 4. 根据权利要求 1 的组合物，其中所说的  $\beta$ -酮酯选自：3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-(4-硝基苯基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -4-三甲基-3-环己烯基) 甲基酯、3-( $\alpha$ -萘基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 顺式 3-己烯-1-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 9-癸烯-1-基酯、3-(壬基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-(壬基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-氧代-丁酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-氧代丁酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-( $\beta$ -

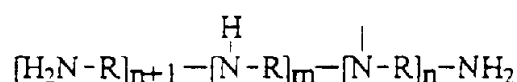
25

30

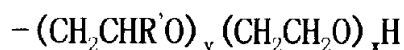
萘基)-3-氧代-2,2-二甲基丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代丙酸 3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、3-庚基-3-氧代丙酸 3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯, 和它们的混合物。

- 5 5. 根据权利要求 1 的组合物, 其中附加组分选自: 助洗剂、荧光增白剂、漂白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解垢污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

6. 根据权利要求 1 的组合物, 其还包含具有下式的分散剂:



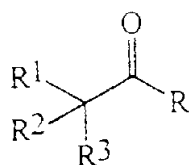
- 15 其中 R 是  $\text{C}_2-\text{C}_6$  亚烷基, m 是约 3-约 70, n 是 0-约 35; 和 N-H 单元上的至少一个氢被具有下式的亚丙基氧基/亚乙基氧基单元取代:



其中 R' 是甲基或乙基, x 和 y 独立地是约 0-约 50, 条件是 x+y 至少为 1。

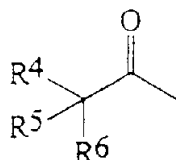
7. 一种洗衣条形式的洗衣洗涤剂组合物, 其包含:

- 20 a) 至少约 0.01%, 优选约 0.01%-约 15%, 更优选约 1%-约 5%, 最优选约 0.1%-约 1 重量% 的具有下式的  $\beta$ -酮酯:



- 25 其中 R 是得自香味醇原料的烷氧基;  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地为氢、 $\text{C}_1-\text{C}_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3-\text{C}_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3-\text{C}_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $\text{C}_3-\text{C}_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $\text{C}_3-\text{C}_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $\text{C}_2-\text{C}_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3-\text{C}_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6-\text{C}_{30}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6-\text{C}_{30}$  取代或未取代的芳基、 $\text{C}_2-\text{C}_{20}$  取代的或 30 未取代的亚烷基氧基、 $\text{C}_3-\text{C}_{20}$  取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $\text{C}_7-\text{C}_{20}$

取代或未取代的亚烷基芳基、 $C_6 - C_{20}$  取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物；条件是至少一个  $R^1$ 、 $R^2$  或  $R^3$  是具有下式的单元：

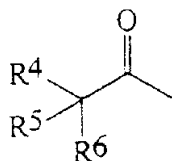


其中  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $C_1 - C_{30}$  取代或未取代的直链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环状烷氧基、 $C_2 - C_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $C_2 - C_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的亚烷基芳基；或  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  可以结合起来形成  $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的芳基；和其混合物；

b) 至少约 0.01%，优选约 0.1% - 约 60%，更优选约 0.1% - 约 30 重量%去污表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物，优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂；和

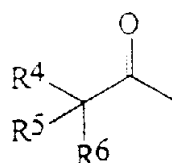
c) 平衡量的载体和附加组分。

8. 根据权利要求7的组合物，其中  $R^1$  具有下式：



$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自是氢； $R^6$  是氢、 $C_1 - C_{16}$  取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{16}$  取代或未取代的支链烷基，和它们的混合物。

9. 根据权利要求7的组合物，其中  $R^1$  具有下式：

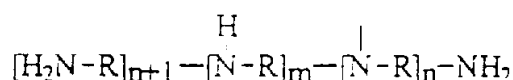


$R^2$ 和 $R^3$ 各自是氢,  $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 结合起来形成 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的苯基、萘基, 和它们的混合物。

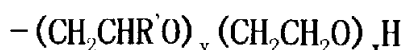
10. 根据权利要求7的组合物, 其中所说的 $\beta$ -酮酯选自: 3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-(4-硝基苯基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -4-三甲基-3-环己烯基) 甲基酯、3-( $\alpha$ -萘基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸顺式 3-己烯-1-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 9-癸烯-1-基酯、3-(壬基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-(壬基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-氧代-丁酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-氧代丁酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2,2-二甲基丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代丙酸 3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、3-庚基-3-氧代丙酸 3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯, 和它们的混合物。

11. 根据权利要求7的组合物, 其中附加组分选自: 助洗剂、荧光增白剂、漂白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

12. 根据权利要求7的组合物, 其还包含具有下式的分散剂:



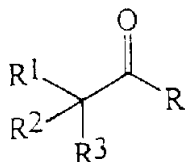
其中 R 是  $C_2 - C_6$  亚烷基, m 是约 3 - 约 70, n 是 0 - 约 35; 和 N-H 单元上的至少一个氢被具有下式的亚丙基氧基/亚乙基氧基单元取代:



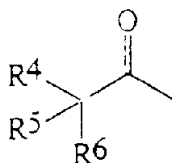
其中 R' 是甲基或乙基, x 和 y 独立地是约 0 - 约 50, 条件是 x+y 至少为 1。

13. 一种给织物提供持久香味益处的方法，包括在手洗过程中，使织物与洗衣洗涤剂组合物接触的步骤，所说的洗衣洗涤剂组合物包含：

a) 至少约 0.01%，优选约 0.01% - 约 15%，更优选约 1% - 约 5%，最优选约 0.1% - 约 1 重量% 的具有下式的  $\beta$ -酮酯：



10 其中 R 是得自香味醇原料的烷氧基； $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $C_2 - C_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $C_2 - C_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的芳基、 $C_2 - C_{20}$  取代的或  
15 或未取代的亚烷基氧基、 $C_3 - C_{20}$  取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $C_7 - C_{20}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $C_6 - C_{20}$  取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物；条件是至少一个  $R^1$ 、 $R^2$  或  $R^3$  是具有下式的单元：



25 其中  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $C_1 - C_{30}$  取代或未取代的直链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环状烷氧基、 $C_2 - C_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $C_2 - C_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的亚烷基芳基；或  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  可以结合起来形成  $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的芳基；和其混合物；

30 b) 至少约 0.01%，优选约 0.1% - 约 60%，更优选约 0.1% - 约 30 重量% 去污表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、

两性表面活性剂和其混合物，优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂；和

c) 平衡量的载体和附加组分。

# 说明书

## 包含 $\beta$ 酮酯香料前体的手洗洗衣洗涤剂组合物

5

依据美国法典 119 (e) 第 35 项, 本申请要求 1996 年 8 月 19 日提交的临时申请序号 60/024117 的优先权。

### 发明领域

10 本发明涉及用于手洗织物的洗衣洗涤剂组合物, 其包含一种或多种释放香味原料的 $\beta$ 酮酯香料前体化合物, 由此给织物提供了“清新”或“清洁”的香味。本发明还涉及通过将带污垢的织物与本文描述的洗衣洗涤剂组合物接触, 从而给被洗涤的织物提供香味益处的方法。

### 发明背景

15 除了从织物上去除污渍、脏垢、污垢、尘垢和油脂之外, 洗衣洗涤剂的配方师还尝试给被洗涤的衣服赋予“清新”或“清洁”的气味, 以提供嗅觉美感益处和起产品是有效的一种指示信号益处。洗衣洗涤剂组合物, 包括漂洗时加入的织物柔软剂和加入干燥器的基质, 通常配有香料和香味组分, 它们使消费者有愉快的美感并且它们试图给经过自动设备洗涤的织物提供长时间的“芳香”或“宜人的气味”。

20 但是, 许多衣服, 特别是由“精细织物”材料(即丝绸)生产的那些衣服或包含“软性机织”材料的那些衣服(即羊毛针织运动衫)通常是“用手洗涤的”。手洗一般限制了洗涤织物时的温度, 该温度一般在人洗衣服可容许的范围。此外, 手洗的一个独特方面是污垢与水的高比例(高载污垢), 其中水可能变得被脏的和颗粒物质超饱和。手洗织物一般不限制  
25 在任何特定的地理区域。尽管对使用现代设备受限的某些地区更流行手洗, 但至少对某些衣服进行手洗的需求显示有普遍性。

而且手洗操作还涉及某些生活方式方面, 例如在一些城市地区, 大部分衣服是专业清洗的, 一般通过“干洗”, 不送去专业清洗的其余衣服由“精细的”或“个人”物品构成, 它们一般需要“手洗”。

30 在手洗受限的接触时间内, 已尝试向织物提供香料组分, 特别是香味醇和酮原料。例如, 污垢较少的物品相对污垢较多的织物可接触洗涤液较

短的时间。此外，较不直接的香料和香味物质与更直接的洗涤添加剂（例如污垢解脱剂、染料转移抑制剂）竞争沉积到织物表面。另外，在排队要洗涤的物品中先洗涤的织物物品将接触具有较少污垢的洗涤液。

因此，在本领域保持对香料传递体系的需求，其中香味醇和酮原料由包含具有高度直接性和水分散性的香料前体材料的手洗洗衣洗涤剂组合物传递给织物，其使得被清洗的衣服或织物在洗涤后长时间内具有“清新”或“清洁”的气味。上述的洗衣洗涤剂组合物一般是颗粒洗涤剂或洗衣条。

### 背景技术

以下涉及香料组分主题：1997年5月6日授权的 Suffis 等的美国专利 5626852；1996年8月3日授权的 Trinh 等的美国专利 5232612；1996年4月9日授权的 McDermott 等的美国专利 5506201；1995年1月3日授权的 Suffis 等的美国专利 5378468；1993年11月30日授权的 Grub 等的美国专利 5266592；1992年1月14日授权的 Akimoto 等的美国专利 5081111；1991年2月19日授权的 Wells 的美国专利 4994266；1985年6月18日授权的 Yemoto 等的美国专利 4524018；1974年11月19日授权的 Jagers 等的美国专利 3849326；1973年12月18日授权的 Jagers 等的美国专利 3779932；1995年7月18日公开的 JP07-179328；1993年9月7日公开的 JP05-230496；1996年5月23日公开的 W096/14827；1995年2月16日公开的 W095/04809；和1995年6月22日公开的 W095/16660。此外，P.M.Muller, D.Lamparsky 香料技术科学和工艺 Blackie Academic & Professional, (New York, 1994) 包括在本发明中作参考。

### 发明概述

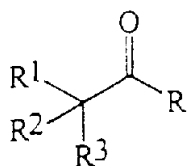
本发明满足了上述需求，因为令人吃惊地发现香味原料在手洗织物过程中，“通过洗涤”可由具有高织物直接性的单一香料前体或谐香剂前体分子传递到织物上，并且这些化合物由此赋予织物“清新”或“清洁”的美感气味益处。本发明的香料前体除了具有短时间的宜人气味益处外，还能继续释放它们的香味原料，根据香料前体的结构，释放可长达几周。

本文描述的香料前体和谐香剂前体包含以稳定的可释放的 $\beta$ 酮酯形式的香味醇原料。本发明的含有香料前体的洗衣洗涤剂组合物可包含任何数目的香料前体，当它们结合在一起时，能够释放混合的香料香味。但是，本发明的谐香剂前体（pro-accords） $\beta$ 酮酯能够进行化学转化并由此释

放除了用于制备原母体谐香剂前体的香味醇原料之外的一种或多种香味原料。此外，本发明的香料前体和谐香剂前体适合于提供配方师所需的任何类型的香料“特性”。

5 本发明的首要方面涉及给手洗的织物提供增加的香味持久性的颗粒洗涤剂或洗衣条组合物，其包含：

a) 至少约 0.01%，优选约 0.01% - 约 15%，更优选约 1% - 约 5%，最优选约 0.1% - 约 1 重量%的具有下式的  $\beta$ -酮酯：

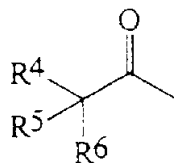


10

15

20

其中 R 是得自香味醇原料的烷氧基； $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的芳基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$  取代的或未取代的亚烷基氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物；条件是至少一个  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  或  $\text{R}^3$  是具有下式的单元：



25

30

其中  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环状烷氧基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的芳基；或  $\text{R}^4$ 、

$R^5$  和  $R^6$  可以结合起来形成  $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的芳基；和其混合物；

b) 至少约 0.01%，优选约 0.1% - 约 60%，更优选约 0.1% - 约 30 重量 % 去污表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物，优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂；和

c) 平衡量的载体和附加组分，所说的附加组分选自助洗剂、荧光增白剂、漂白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

本发明另一个目的涉及给织物提供延长的“清新”和“清洁”气味益处的方法，其包括在包含一种或多种本文描述的  $\beta$ -酮酯香料前体或谐香剂前体的洗衣洗涤剂组合物的水溶液中洗涤织物的步骤。通过阅读以下的详细描述和所附的权利要求，对于本领域的普通技术人员来说，这些和其它目的、特征和优点是显而易见的。

除非另外说明，本文所有百分数、比例和比率是按重量计。除非另外说明，所有温度是指摄氏度 ( $^{\circ}C$ )。引用的所有文献的相关部分在本文引用作参考。

## 发明详述

本发明洗衣洗涤剂组合物包含一种香料传递体系，其在手洗洗涤循环过程中向织物表面放出一种或多种“香料前体”化合物，该香料前体化合物能够释放香味醇原料或在“谐香剂前体”的情况下，这些化合物能够释放香味原料的混合物。本发明  $\beta$ -酮酯香料前体或谐香剂前体具有的主要优点包括在最终产品基体中的化学稳定性，容易配制到产品基体中，在高载垢的洗涤液中沉积到织物上的能力和高度合乎需要的香味醇原料释放速度。

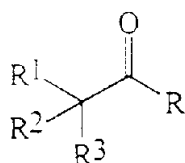
当织物接触洗衣液时，本发明的  $\beta$ -酮酯香料前体和谐香剂前体开始向织物表面释放香味原料。对于本发明目的而言，术语“香料前体”被定义为“释放香味醇原料的  $\beta$ -酮酯”，而“谐香剂前体”被定义为“释放两种或多种香味原料的  $\beta$ -酮酯”。但对于本发明目的而言，在一实施方案中，

为“香料前体”的这种物质在不同的实施方案中可作为“谐香剂前体”，术语“香料前体”与术语“谐香剂前体”可互换使用，这两种术语之一可很好地用于等同表示 $\beta$ -酮酯香料前体分子、 $\beta$ -酮酯谐香剂前体分子或这两者。这些“香料前体”化合物由于其具有高的织物直接性而快速地沉积到织物表面，一旦沉积，其在干燥过程中继续释放香味原料。对香味原料的“释放方法”关键的一方面因素是被手洗的物品通常是“晾干的”，因此本发明 $\beta$ -酮酯与湿织物携带的水的长时间接触强化了香料的释放。这一事实使得配方师能够根据洗衣组合物是打算用于重的还是轻的洗涤载物来调整最终产品中的 $\beta$ -酮酯“香料前体”的量。由于本发明的 $\beta$ -酮酯“香料前体”一般比未组合的香味原料具有更高的分子量，因此它们是低挥发性的，并因此提供了一种向织物表面有效释放香味原料的方法。一旦洗涤循环结束，即衣服或织物被干燥并备用，“香料前体”继续释放香味醇原料，由于物质的这种释放是拖延的，因此织物保持更长时间的“清新”和“清洁”气味。

对于本发明目的而言，“香味原料”在本文被定义为单独或与其它被认为具有宜人美感的“香味原料”组合产生香气或香味的化合物，优选所说的化合物的分子量至少为 100g/mol。构成本发明 $\beta$ -酮酯“香料前体”的大多数香味醇原料或者由于溶解性因素（在液体洗衣液中不能足够地溶解）、直接性因素（不能足够地附着在织物表面），或者由于挥发性因素（在储存过程中蒸发），它们作为单个的化合物通过洗涤循环不能释放到织物上。因此，本文描述的香料前体是一种向织物传递某些先前不能被有效地传递的香味原料的物质。

#### $\beta$ -酮酯香料前体

本发明的组合物包含一种或多种具有下式的 $\beta$ -酮酯：



其中 R 是由香味醇原料得到的烷氧基。优选的香味醇原料的非限制实例包括 2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醇 (Floralol)、2,4-二甲基环己烷甲醇 (Dihydro floralol)、5,6-二甲基-1-甲基乙烯基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-

甲醇 (Arbozol)、 $\alpha, \alpha$ -4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇 ( $\alpha$ -蒎品醇)、2,4,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醇 (异环香叶醇)、4-(1-甲基乙基)环己烷甲醇 (Mayol)、 $\alpha$ -3,3-三甲基-2-降冰片烷甲醇、1,1-二甲基-1-(4-甲基环己-3-烯基)甲醇、2-苯基乙醇、2-环己基乙醇、2-(邻甲基苯基)乙醇、2-(间甲基苯基)乙醇、2-(对甲基苯基)乙醇、6,6-二甲基双环-[3.1.1]庚-2-烯-2-乙醇 (诺卜醇)、2-(4-甲基苯氧基)乙醇、3,3-二甲基- $\Delta^2$ - $\beta$ -降冰片烷乙醇 (patchomint)、2-甲基-2-环己基乙醇、1-(4-异丙基环己基)乙醇、1-苯基乙醇、1,1-二甲基-2-苯基乙醇、1,1-二甲基-2-(4-甲基苯基)乙醇、1-苯基丙醇、3-苯基丙醇、2-苯基丙醇 (增溶性的醇)、2-(环十二烷基)丙-1-醇 (羟基 ambran)、2,2-二甲基-3-(3-甲基苯基)丙-1-醇 (Majantol)、2-甲基-3-苯基丙醇、3-苯基-2-丙烯-1-醇 (肉桂醇)、2-甲基-3-苯基-2-丙烯-1-醇 (甲基肉桂醇)、 $\alpha$ -正戊基-3-苯基-2-丙烯-1-醇 ( $\alpha$ -戊基肉桂醇)、3-羟基-3-苯基丙酸乙酯、2-(4-甲基苯基)-2-丙醇、3-(4-甲基环己-3-烯基)丁醇、2-甲基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)丁醇、2-乙基-4-(2,2,3-三甲基环戊-3-烯基)-2-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇 (prenol)、2-甲基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-2-丁烯-1-醇、3-羟基丁酸乙酯、4-苯基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-4-苯基丁-2-醇、4-(4-羟基苯基)丁-2-酮、4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丁-2-酮、3-甲基-戊醇、3-甲基-3-戊烯-1-醇、1-(2-丙烯基)环戊-1-醇 (plinol)、2-甲基-4-苯基戊醇 (Pamleflleur)、3-甲基-5-苯基戊醇 (Phenoxanol)、2-甲基-5-苯基戊醇、2-甲基-5-(2,3-二甲基三环[2.2.1.0<sup>(2,6)</sup>]庚-3-基)-2-戊烯-1-醇 (檀香醇)、4-甲基-1-苯基-2-戊醇、5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯基)-3-甲基戊-2-醇 (sandalore)、(1-甲基双环[2.1.1]庚烯-2-基)-2-甲基戊-1-烯-3-醇、3-甲基-1-苯基戊-3-醇、1,2-二甲基-3-(1-甲基乙烯基)环戊-1-醇、2-异丙基-5-甲基-2-己醇、顺-3-己烯-1-醇、反式-2-己烯-1-醇、2-异丙烯基-4-甲基-4-己烯-1-醇 (Lavandulol)、2-乙基-2-异戊烯基-3-己醇、1-羟基甲基-4-异丙烯基-1-环己烯 (二氢枯茗醇)、1-甲基-4-异丙烯基环己-6-烯-2-醇 (香芹烯醇)、6-甲基-3-异丙烯基环己-1-醇 (二氢香芹烯醇)、1-甲基-4-异丙烯基环己-3-醇、4-异丙基-1-甲基环己-3-醇、4-叔丁基环己醇、2-叔丁基环己醇、2-叔丁基-4-甲基环己醇 (rootanol)、4-异丙基环己醇、4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇、2-(5,6,6-三

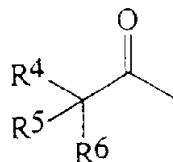
甲基-2-降冰片基)环己醇、异冰片基环己醇、3,3,5-三甲基环己醇、1-甲  
 基-4-异丙基环己-3-醇、1-甲基-4-异丙基环己-8-醇(二氢萘品醇)、1,2-  
 二甲基-3-(1-甲基乙基)环己烷-1-醇、庚醇、2,4-二甲基庚-1-醇、6-庚  
 基-5-庚烯-2-醇(异芳樟醇)、2,4-二甲基-2,6-庚二烯醇、6,6-二甲基-2-  
 5 氧甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯(桃金娘烯醇)、4-甲基-2,4-庚二烯-1-醇、  
 3,4,5,6,6-五甲基-2-庚醇、3,6-二甲基-3-乙基-5-庚烯-2-醇、6,6-二  
 甲基-3-羟基-2-亚甲基双环[3.1.1]庚烷、1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-2-  
 醇、2,6-二甲基庚-2-醇(dimetol)、2,6,6-三甲基双环[1.3.3]庚-2-醇、  
 辛醇、2-辛烯醇、2-甲基辛-2-醇、2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯-2-醇(月桂  
 10 烯醇)、7-甲基辛-1-醇、3,7-二甲基-6-辛烯醇、3,7-二甲基-7-辛烯醇、  
 3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇(香茅醇)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(香  
 叶醇)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(橙花醇)、3,7-二甲基-7-甲氧基  
 辛-2-醇(osyrol)、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇)、3,7-二甲  
 基辛-1-醇(天竺葵醇)、3,7-二甲基辛-3-醇(四氢芳樟醇)、2,4-辛二烯  
 15 -1-醇、3,7-二甲基-6-辛烯-3-醇(二氢芳樟醇)、2,6-二甲基-7-辛烯-2-  
 醇(二氢月桂烯醇)、2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇、4,7-二甲基-4-乙基  
 基-6-辛烯-3-醇、3-甲基辛-3-醇、2,6-二甲基辛-2-醇、2,6-二甲基辛-3-  
 醇、3,6-二甲基辛-3-醇、2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇、2,6-二甲基-3,5-辛  
 二烯-2-醇(别罗勒烯醇)、3-甲基-1-辛烯-3-醇、7-羟基-3,7-二甲基辛  
 20 醛、3-壬醇、2,6-壬二烯-1-醇、顺-6-壬烯-1-醇、6,8-二甲基壬-2-醇、  
 3-(羟基甲基)-2-壬酮、2-壬烯-1-醇、2,4-壬二烯-1-醇、3,7-二甲基-1,6-  
 壬二烯-3-醇、癸醇、9-癸烯醇、2-苄基-M-二氧杂-5-醇、2-癸烯-1-醇、  
 2,4-癸二烯-1-醇、4-甲基-3-癸烯-5-醇、3,7,9-三甲基-1,6-癸二烯-3-  
 醇(异丁基芳樟醇)、十一烷醇、2-十一碳烯-1-醇、10-十一碳烯-1-醇、  
 25 2-十二碳烯-1-醇、2,4-十二碳二烯-1-醇、2,7,11-三甲基-2,6,10-十二  
 碳三烯-1-醇(法尼醇)、3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇(橙花  
 叔醇)、3,7,11,15-四甲基十六碳-2-烯-1-醇(植醇)、3,7,11,15-四甲基  
 十六碳-1-烯-3-醇(异植醇)、苄醇、对甲氧基苄醇(茴香醇)、对伞花-7-  
 醇(枯茗醇)、4-甲基苄基醇、3,4-亚甲基二氧基苄醇、水杨酸甲酯、水  
 30 杨酸苄酯、水杨酸顺-3-己烯酯、水杨酸正戊酯、水杨酸 2-苯基乙酯、水  
 杨酸正己酯、2-甲基-5-异丙基苯酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、4-烯丙基-2-

甲氧基苯酚(丁子香酚)、2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚(异丁子香酚)、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚、4-叔丁基苯酚、2-乙氧基-4-甲基苯酚、2-甲基-4-乙氧基苯酚、2-异丙基-5-甲基苯酚(百里香酚)、邻羟基苯甲酸戊酯、2-羟基苯甲酸乙酯、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯、3-羟基-5-甲氧基-1-甲基苯、2-叔丁基-4-甲基-1-羟基苯、1-乙氧基-2-羟基-4-丙烯基苯、4-羟基甲苯、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛、2-乙氧基-4-羟基苯甲醛、十氢-2-萘酚、2,5,5-三甲基八氢-2-萘酚、1,3,3-三甲基-2-降冰片烷醇(小茴香醇)、3a,4,5,6,7,7a-六氢-2,4-二甲基-4,7-亚甲基-1H-茚-5-酚、3a,4,5,6,7,7a-六氢-3,4-二甲基-4,7-亚甲基-1H-茚-5-酚、2-甲基-2-乙氧基-5-(1-羟基-1-甲基乙基)四氢呋喃、 $\beta$ 石竹烯醇、香草醛、乙基香草醛和它们的混合物。

更优选地,香味醇原料选自:顺-3-己烯-1-醇、hawthanol[2-(邻甲基苯基)乙醇、2-(间甲基苯基)乙醇和2-(对甲基苯基)乙醇的混合物]、庚-1-醇、癸-1-醇、2,4-二甲基环己烷甲醇、4-甲基丁-1-醇、2,4,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醇、4-(1-甲基乙基)环己烷甲醇、3-(羟基甲基)-2-壬酮、辛-1-醇、3-苯基丙醇、Rhodinol 70[3,7-二甲基-7-辛烯醇、3,7-二甲基-6-辛烯醇的混合物]、9-癸烯-1-醇、 $\alpha$ -3,3-三甲基-2-降冰片烷甲醇、3-环己基丙-1-醇、4-甲基-1-苯基-2-戊醇、3,6-二甲基-3-乙氧基-5-庚烯-2-醇、苯基乙基甲醇、丙基苄基甲醇、1-甲基-4-异丙烯基环己-3-醇、4-异丙基-1-甲基环己-3-醇(薄荷醇)、4-叔丁基环己醇、2-叔丁基-4-甲基环己醇、4-异丙基环己醇、反式十氢- $\beta$ -萘酚、2-叔丁基环己醇、3-苯基-2-丙烯-1-醇、2,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(香叶醇)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(橙花醇)、4-甲氧基苄醇、苄醇、4-烯丙基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚、香草醛和它们的混合物。

$R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$ 取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环烷基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链链烯基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的环状链烯基、 $C_2 - C_{30}$ 取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$ 取代或未取代的支链炔基、 $C_6 - C_{30}$ 取代或未取代的芳基、 $C_2 - C_{20}$ 取代的或未取代的亚烷基氧基、 $C_3 - C_{20}$ 取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $C_7 - C_{20}$ 取代或未取

代的亚烷基芳基、 $C_6 - C_{20}$  取代的或未取代的亚烷基氧芳基和其混合物；条件是至少一个  $R^1$ 、 $R^2$  或  $R^3$  是具下式的单元：

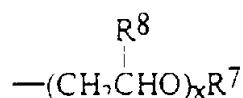


其中  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各自独立地为氢、 $C_1 - C_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $C_1 - C_{30}$  取代或未取代的直链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链烷氧基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环状烷氧基、 $C_2 - C_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $C_2 - C_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $C_3 - C_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的芳基；或  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  可以结合起来形成  $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的芳基；和其混合物；

优选至少两个  $R^1$ 、 $R^2$  或  $R^3$  单元是氢。在本发明一个实施方案中，优选  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  单元各自是氢。此外，当两个  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  单元是氢时，优选其余的单元是  $C_1 - C_{20}$  取代或未取代的直链烷基、 $C_3 - C_{20}$  取代或未取代的支链烷基、 $C_3 - C_{20}$  取代或未取代的环烷基；更优选甲基。还优选  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  结合起来形成  $C_6 - C_{30}$  取代或未取代的芳基单元，优选取代或未取代的苯基和萘基。

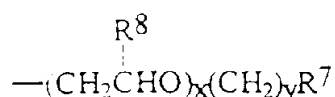
对于本发明目的而言，应用在直链烷基、支链烷基、环烷基、直链链烯基、支链链烯基、环状链烯基、支链烷氧基、环状烷氧基、炔基和支链炔基单元上的术语“取代的”被定义为“包含非碳原子链支化的取代基的碳链”，例如非烷基单元的支化（例如异丙基、异丁基）。“取代基”的非限制实例包括羟基、 $C_1 - C_{12}$  烷氧基，优选甲氧基； $C_3 - C_{12}$  支链烷氧基，优选异丙氧基； $C_3 - C_{12}$  环烷氧基；次氨基；卤素，优选氯和溴，更优选氯；硝基；吗啉代；氰基；羧基，其非限制实例是： $-\text{CHO}$ ； $-\text{CO}_2^- \text{M}^+$ ， $-\text{CO}_2 \text{R}^9$ ； $-\text{CONH}_2$ ； $-\text{CONHR}^9$ ； $-\text{CONR}_2^9$ ，其中  $\text{R}^9$  是  $C_1 - C_{12}$  直链或支链烷基； $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ ； $-\text{OSO}_3 \text{M}^+$ ； $-\text{N}(\text{R}^{10})_2$  和  $-\text{N}^+(\text{R}^{10})_3 \text{X}$ ，其中每个  $\text{R}^{10}$  独立地为氢或  $C_1 - C_4$  烷基；和它们的混合物；其中  $\text{M}$  是氢或水溶性阳离子； $\text{X}$  是氯、溴、碘或其它的水溶性阴离子。

对于本发明目的而言，取代或未取代的亚烷氧基单元被定义为具有下式的部分：



5 其中  $\text{R}^7$  是氢； $\text{R}^8$  是氢、甲基、乙基和它们的混合物；下标  $x$  是 1 - 约 10。

对于本发明目的而言，取代或未取代的亚烷基氧烷基单元被定义为具有下式的部分：

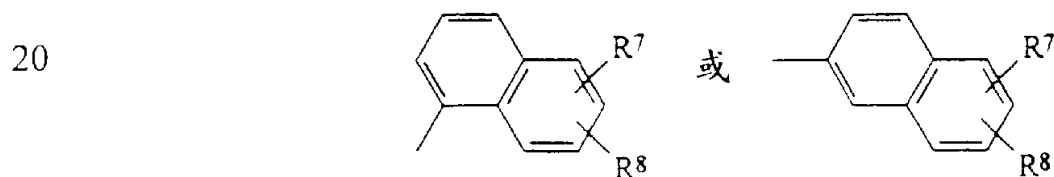


10 其中  $\text{R}^7$  是氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷氧基和其混合物； $\text{R}^8$  是氢、甲基、乙基和它们的混合物；下标  $x$  是 1 - 约 10，下标  $y$  是 2 - 约 18。

对于本发明目的而言，取代或未取代的芳基单元被定义为具有下式的苯基部分：



或具有下式的  $\alpha$  和  $\beta$ -萘基部分：



其中  $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  可单独或相结合取代在环上， $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  各自独立地为氢、羟基、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_6$  链烯基、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_6$  支链烷氧基、次氨基、卤素、硝基、吗啉代、氰基、羧基 ( $-\text{CHO}$ ;  $-\text{CO}_2\text{M}^+$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^9$ ;  $-\text{CONH}_2$ ;  $-\text{CONHR}^9$ ;  $-\text{CONR}^9_2$ , 其中  $\text{R}^9$  是  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$  直链或支链烷基),  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{OSO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{10})_2$  和  $-\text{N}^+(\text{R}^{10})_3\text{X}^-$ , 其中每个  $\text{R}^{10}$  独立地为氢,  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基或其混合物; 和它们的混合物,  $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  优选是氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$  烷基、 $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{OSO}_3^-\text{M}^+$  和它们的混合物; 更优选  $\text{R}^7$  或  $\text{R}^8$  是氢, 其它部分是  $\text{C}_1 - \text{C}_6$ ; 其中  $\text{M}$  是氢或水溶性阳离子,  $\text{X}$  是氯、溴、碘或其它的水溶性阴离子。其它水溶性阴离子的实例包括有机类例如富马酸根、琥珀酸根、酒石酸根、草酸根等,

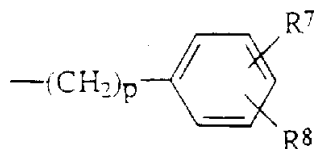
25

30

无机类包括硫酸根、硫酸氢根、磷酸根等。

对于本发明目的而言，取代或未取代的亚烷基芳基单元被定义为具有下式的部分：

5

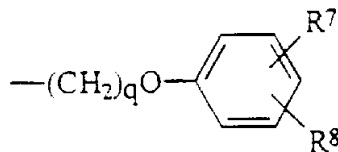


其中  $R^7$  和  $R^8$  各自独立地为氢、羟基、 $C_1 - C_4$  烷氧基、次氨基、卤素、硝基、羧基 ( $-\text{CHO}$ ;  $-\text{CO}_2\text{M}^+$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^9$ ;  $-\text{CONH}_2$ ;  $-\text{CONHR}^9$ ;  $-\text{CONR}_2^9$ , 其中  $R^9$  是  $C_1 - C_2$  直链或支链烷基)、氨基、烷基氨基和它们的混合物,  $p$  是 1 - 约 14;  $M$  是氢或水溶性阳离子。

10

对于本发明目的而言，取代或未取代的亚烷基氧芳基单元被定义为具有下式的部分：

15



其中  $R^7$  和  $R^8$  各自独立地为氢、羟基、 $C_1 - C_4$  烷氧基、次氨基、卤素、硝基、羧基 ( $-\text{CHO}$ ;  $-\text{CO}_2\text{M}^+$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^9$ ;  $-\text{CONH}_2$ ;  $-\text{CONHR}^9$ ;  $-\text{CONR}_2^9$ , 其中  $R^9$  是  $C_1 - C_2$  直链或支链烷基)、氨基、烷基氨基和它们的混合物,  $q$  是 1 - 约 14;  $M$  是氢或水溶性阳离子。

20

通过本发明香料传递体系的谐香剂前体释放的酮的非限制实例是： $\alpha$ -二氢大马酮、 $\beta$ -二氢大马酮、 $\delta$ -二氢大马酮、 $\beta$ -大马酮、麝香酮、3,3-二甲基丁酮、甲基苯基酮（苯乙酮）、4-苯基丁-2-酮（苄基丙酮）、2-乙酰基-3,3-二甲基降冰片烷（camek dh）、6,7-二氢-1,1,2,3,3-五甲基-4(5H)茛满酮（cashmeran）、4-(1,3)-苯并间二氧杂环戊烯-5-基 3-丁烯-2-酮（cassione）、4-(3,4-亚甲基二氧基苯基)-2-丁酮（dulcinyll）、3-辛酮、6-乙酰基-1,2,3,4-四氢萘酮（florantone t）、2-正己基乙酰乙酸乙酯（gelsone）、2,6-二甲基十一碳-2,6-二烯-10-酮、6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮、3,3-二甲基环己基甲基酮（herbac）、4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮（ $\beta$ -紫罗兰酮）、4-(2,6,6-三甲基-2-环己

25

30

烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 ( $\alpha$ -紫罗兰酮)、3-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 ( $\delta$ -甲基紫罗兰酮)、4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-甲基-3-丁烯-2-酮 ( $\gamma$ -甲基紫罗兰酮)、3-甲基-4-(2,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 (irisanthene)、4-(2,3,5-三甲基-4-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 (埃里酮)、4-甲基-(2,5,6,6-四甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 ( $\alpha$ -紫罗兰酮)、1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-2,3,8,8-四甲基-2-萘乙酮 (异 cyclomone e)、7-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,1,6,7-四甲基萘 (Iso E Super<sup>®</sup>)、乙酰基二异戊烯 (Koavone<sup>®</sup>)、甲基戊基酮、2-萘乙酮雪松-8-烯基甲基酮 (甲基柏木酮)、2,3,6-三甲基环己烯-4-基-1-甲基酮 (甲基环香茅酮)、六氢苯乙酮 (甲基环己基酮)、6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-辛酮、3-(羟甲基)-2-壬酮、4-乙酰基-1,1-二甲基-6-叔丁基茛满 (麝香茛满酮)、2,6-二硝基-3,5-二甲基-4-乙酰基-叔丁基苯 (麝香酮)、1-对薄荷烯-6-基丙酮 (橙花酮)、对甲氧基苯乙酮 (乙酰茴香醚)、6-乙酰基-1,1,2,3,3,5-六甲基-1,2-二氢化茛 (Phantolid<sup>®</sup>)、7-乙酰基-1,1,3,4,4,6-六甲基-1,2,3,4-四氢化萘 (Tonalid<sup>®</sup>, Musk Plus<sup>®</sup>)、5-乙酰基-3-异丙基-1,1,2,6-四甲基-1,2-二氢化茛 (Traseolide 70<sup>®</sup>)、甲基-2,6,10-三甲基-2,5,9-环十二碳三烯-1-基酮 (Trimofix 0<sup>®</sup>)、甲基柏木酮 (Vertofix Coeur<sup>®</sup>)、4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丁酮、顺式茉莉酮、二氢茉莉酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、二氢- $\beta$ -紫罗兰酮、4-(4-羟基苯基)丁-2-酮、 $\ell$ -香芹酮、5-环十六碳烯-1-酮、decatone、2-[2-(4-甲基-3-环己烯-1-基)丙基]环戊-2-酮、2-仲-丁基环己酮、烯丙基紫罗兰酮、 $\alpha$ -异甲基紫罗兰酮、香叶基丙酮、1-(2-甲基-5-异丙基-2-环己烯基)-1-丙酮、乙酰基二异戊烯、甲基环香茅酮、4-叔-戊基环己酮、对叔丁基环己酮、邻叔丁基环己酮、薄荷酮、甲基-7,3-二氢-2H-1,5-苯并 dioxepine-3-酮、小茴香酮、甲基羟基萘基酮和其混合物。

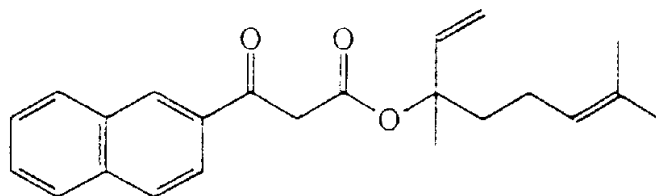
根据本发明，无论是香料前体或被释放的香味原料形式的所有香味原料异构体都适用于本发明。当可能存在旋光异构体时，香味原料可以以分离的化学异构体或混合的外消旋混合物形式包括在本发明中。例如 3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇，即本领域普通技术人员一般公知的  $\beta$ -香茅醇或 cephrol，其包含一对旋光异构体，R-(+)- $\beta$ -香茅醇和 S-(-)- $\beta$ -香茅醇。

这些物质分离出的每一种或作为一对外消旋体都适合用作本发明的香味原料。但是，香料领域的技术人员，在应用本发明时，应当考虑各个旋光异构体、旋光异构体的混合物或位置异构体的混合物具有的嗅觉差异。例如，香芹酮，即 2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-酮，存在两种异构体：

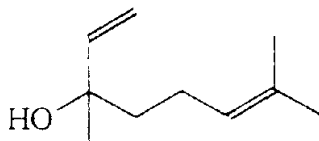
- 5 *d*-香芹酮和 *l*-香芹酮。在蒿子油中发现的 *d*-香芹酮与在薄荷油中发现的 *l*-香芹酮给出完全不同的香味。根据本发明，释放 *d*-香芹酮的香料前体与释放 *l*-香芹酮的香料前体将得到不同的香味。这同样适合于 *l*-香芹酮。此外，例如顺式/反式异构体，例如橙花醇（3,7-二甲基-顺式-2,6-辛二烯-1-醇）和香叶醇（3,7-二甲基-反式-2,6-辛二烯-1-醇）都是香料领域的技术人员公知的，这两种萜烯醇，一般是作为混合物出现，具有不同的香味特征。

因此，当配制包含异构体的混合物例如橙花醇/香叶醇的香味原料时，配方师还必须考虑原料的不同来源是否具有不同比例的异构体。

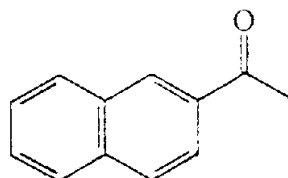
- 15 优选的香料前体的实例是具有下式的 3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯：



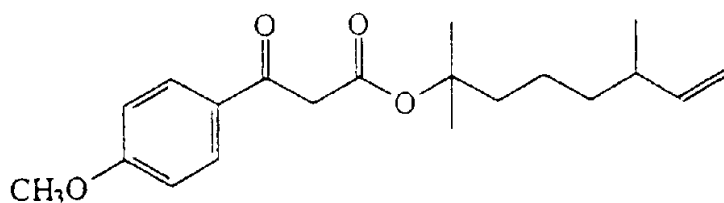
- 20 其至少释放具有下式的香味醇原料，芳樟醇：



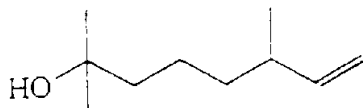
- 25 和具有下式的香味酮原料，甲基萘基酮：



- 30 优选的香料前体的另外实例包括具有下式的 3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯：

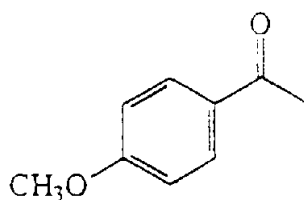


5 其至少释放具有下式的香味醇原料，二氢月桂烯醇：

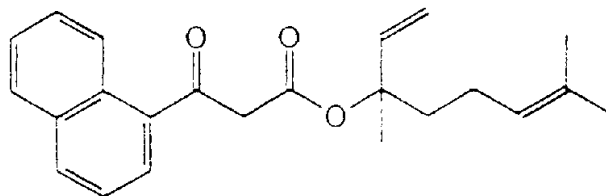


和具有下式的香味酮原料，甲基 4-甲氧基苯基酮：

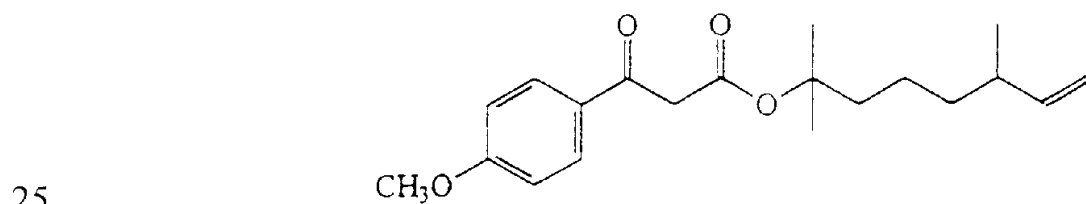
10



15 优选的香料前体的另外非限制实例包括具有下式的 3-( $\alpha$ -萘基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯，[ (1-萘酰基) 乙酸芳樟酯]：



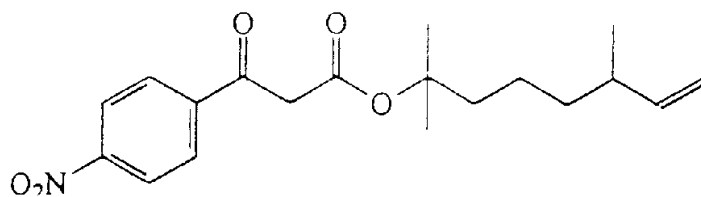
20 具有下式的 3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯，[3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸二氢月桂烯酯]：



25

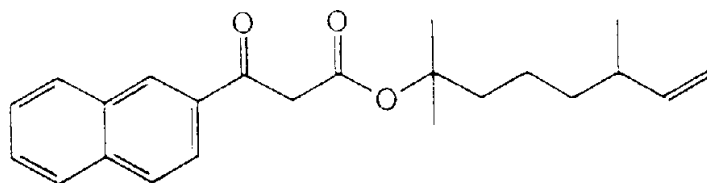
具有下式的 3-(4-硝基苯基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯，[3-(4-硝基苯基)-3-氧代-丙酸二氢月桂烯酯]：

30



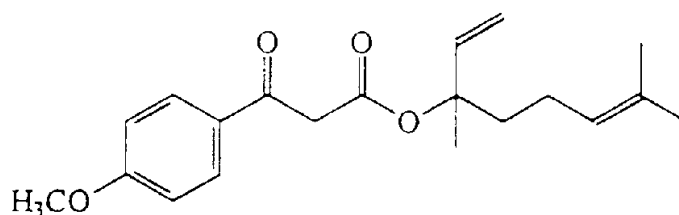
具有下式的 3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯, [(2-萘酰基)乙酸二氢月桂烯酯]:

5



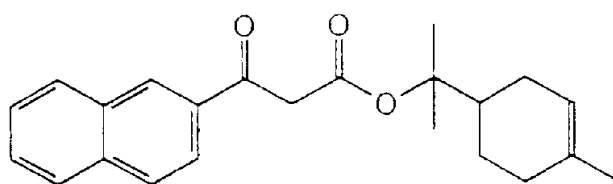
具有下式的 3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯, [3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代丙酸芳樟酯]:

10



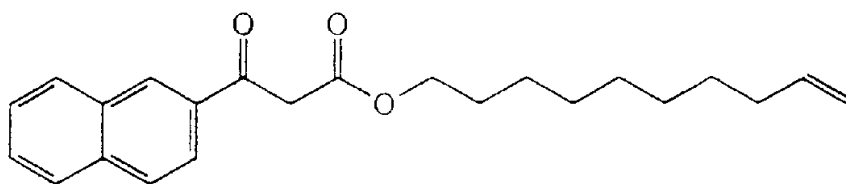
具有下式的 3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸( $\alpha$ ,  $\alpha$ -4-三甲基-3-环己烯基)甲基酯, [(2-萘酰基)乙酸 $\alpha$ -松油酯];

15



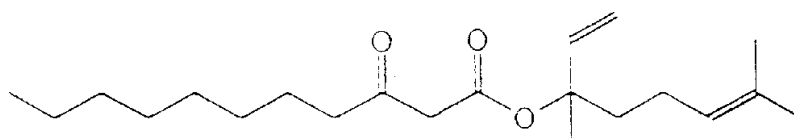
具有下式的 3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸 9-癸烯-1-基酯, [(2-萘酰基)乙酸 9-癸烯-1-基酯, 另外还称为 rosalva 2'-萘乙酮:

20



具有下式的 3-(壬基)-3-氧代-丙酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯, [(壬酰基)乙酸芳樟酯, 另外称为辛基[(芳樟基)  $\alpha$ -乙酰基]酮:

25



30

构成本发明香料传递体系的优选的香料前体的另外非限制实例包括:

3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸顺式 3-己烯-1-基酯、3-(壬基)-3-氧代-丙酸  
2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-氧代-丁酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-  
氧代-丁酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2-甲基  
丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2,2-二甲基丙酸  
5 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸 3,7-  
二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯、3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代丙酸 3,7-二甲基-2,6-  
辛二烯基酯、3-庚基-3-氧代丙酸 3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯和它们的混  
合物。

10 配方师不限于传递一种类型的香料，例如顶香、中香、基香的香味原  
料。而顶香的混合物，顶香和中香的混合物或顶香、中香和基香的任何混  
合物可以任何适合的比例传递。

如本文上述的，制备含香料组合物的领域的技术人员根据香料的相对  
挥发性将其分类成三种类型：顶香、中香和基香。此外，香料由它们产生  
的气味进行分类；这些描述信息中的一些是广泛的，其它的是相对具体的。  
15 例如，“花香”是指与花有关香味的术语，而术语“丁香”就更具体。香  
料领域的技术人员使用的描述信息尤其是“玫瑰香”、“花香”、“青香”、  
“柑桔香”、“药香”、“蜜香”和“麝香”。这些香型的来源不限于化学类  
的物质；醇可产生“玫瑰香”、“青香”和“麝香”香味，而“玫瑰香”香  
味可包含醇、酮、萜烯、醛等。

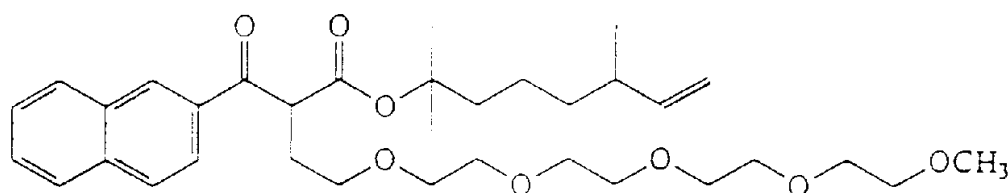
20 顶香、中香和基香在香料的调和中各起不同的作用，当适当配制时能  
产生“平衡香味”的组合物。根据挥发性，这些香型由本领域的技术人员  
描述为：基香具有持续最长的香味；中香具有中等的挥发性；顶香最易挥  
发。本文以下描述的组合物以及配方师选择的其它组合物包含使用本发明  
的香料前体的香料传递体系，以成功地提供“平衡的香味”分布。

25 本领域的技术人员还认识到涉及美感的描述信息例如“顶香”、“中  
香”和“基香”是相对的术语。由一配方师分类为顶香的香味原料通常与  
大多数其他香料师所分的类别相同。对于中香和基香也是同样，但是，偶  
尔配方师可能将给定的香味原料分类为中香，而不是顶香，或反之亦然，  
但这一事实不能削弱给定化合物的用途或其绝对的本性。顶香、中香和基  
30 香现以可再现的方式混合，以生产用于皮肤的香水、科隆香水、剃须后的  
护肤蜜、化妆水等，它们具有独特的和宜人的气味特征。除了这种宜人的

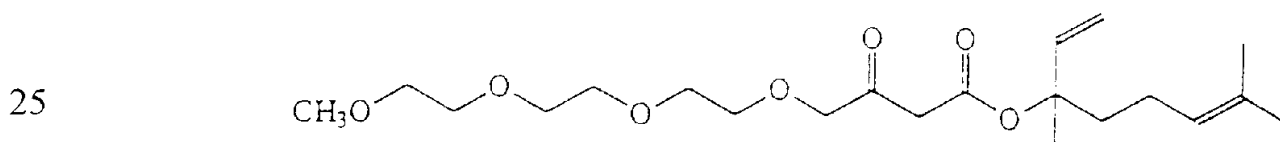
香味之外，用于给香水、科隆香水、个人护理品、洗衣洗涤剂组合物或硬表面清洗剂提供香味的香料传递体系还必须满足许多技术要求。它们必须是足够强的、必须是耐久的，以及在其蒸发周期的全过程中，它们必须保持其“基本特征”。

- 5 除了因改善本发明的香料传递体系提供的香味分布目的而对香料前体分子所作的改变之外，为了增加该物质的直接性，还可对这些香料前体作一些改变。配方师通过选择适合的  $R^1$ 、 $R^2$  或  $R^3$  单元，或根据选择  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  可影响香料前体在织物或其它表面上的沉积程度和速度。配制洗涤剂组合物领域的技术人员会认识到术语“直接的”和“直接性”是指化合物附着、连接或沉积在表面，优选织物表面上的倾向。因此，直接性越强的化合物，越容易附着在织物表面上。但是，直接性的化合物一般不与它们沉积的表面起反应。

15 被修饰以提供更高的织物直接性的香料前体的实例是具有下式的 3-( $\beta$ -萘基)-2-(甲氧基五亚乙基氧基)-3-氧代丙酸 2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯，[(2-萘酰基)(2- $E_5$  甲氧基)乙酸二氢月桂烯酯]；



- 20 除了在  $\beta$ -碳原子上的取代之外，还可在谐香剂前体分子的其它位置上进行取代，例如具有下式的 3-(甲氧基三亚乙基氧基)-3-氧代丁酸 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯，[(甲氧基  $E_3$ ) 乙酸芳樟酯]：



是被修饰以增加织物直接性的谐香剂前体。

### 洗衣洗涤剂组合物

- 30 本发明涉及洗衣洗涤剂组合物，其一般是粒状或适合于手洗织物的洗衣条的形式。使手洗的织物具有增加的香味持久性的颗粒洗涤剂或洗衣条组合物包含：

a) 至少约 0.01%, 优选约 0.01% - 约 15%, 更优选约 1% - 约 5%, 最优选约 0.1% - 约 1 重量% 的本文上述的一种或多种  $\beta$ -酮酯香料前体;

b) 至少约 0.01%, 优选约 0.1% - 约 60%, 更优选约 0.1% - 约 30 重量% 去污表面活性剂, 其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物, 优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂; 和

c) 平衡量的载体和附加组分, 所说的附加组分选自助洗剂、荧光增白剂、漂白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

本发明的洗衣洗涤剂组合物优选包含高泡表面活性剂, 优选直链烷基苯磺酸钠和磷酸盐助洗剂, 其非限制的实例是三聚磷酸钠 (STPP)。

本发明的另外优选的颗粒洗涤剂和洗衣条组合物包含:

a) 至少约 0.01%, 优选约 0.01% - 约 15%, 更优选约 1% - 约 5%, 最优选约 0.1% - 约 1 重量% 的本文上述的一种或多种  $\beta$ -酮酯香料前体;

b) 至少约 0.01%, 优选约 0.1% - 约 60%, 更优选约 0.1% - 约 30 重量% 去污表面活性剂, 其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物, 优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂, 更优选直链烷基苯磺酸钠 (LAS);

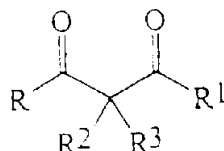
c) 至少约 0.01 重量% 的过氧漂白体系, 其包含漂白活化剂和过氧化氢的适合来源, 优选 NOBS/过硼酸盐; 和

d) 平衡量的载体和附加组分, 所说的附加组分选自助洗剂、荧光增白剂、漂白增效剂、漂白催化剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

本发明还涉及通过将织物与包含本发明的  $\beta$ -酮酯香料前体的手洗洗衣洗涤剂组合物接触而给织物提供延时的香味益处的方法。

在基本类型方面，本发明涉及通过将所说的织物与适合用于手洗织物的洗衣组合物接触而给织物提供持久的香味益处的方法，所说的洗衣组合物包含：

- 5 a) 至少约 0.01%，优选约 0.01% - 约 15%，更优选约 1% - 约 5%，最优选约 0.1% - 约 1 重量%的具有下式的  $\beta$ -酮酯：



- 10 其中 R 是  $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链链烯基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的环状链烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的直链炔基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的支链炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$  取代或未取代的芳基和它们的混合物； $\text{R}^1$  是得自香味醇原料的烷氧基单元； $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地选自氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的直链烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的支链烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的亚烷基氧基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的亚烷基氧烷基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的亚烷基芳基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  取代或未取代的亚烷基氧芳基和它们的混合物；
- 15 b) 至少约 0.01%，优选约 0.1% - 约 60%，更优选约 0.1% - 约 30 重量%去污表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子、两性表面活性剂和其混合物，优选所说的表面活性剂是阴离子表面活性剂；和

c) 平衡量的载体和附加组分。

## 25 表面活性剂体系

本发明清洗组合物可含有至少约 0.01 重量%的表面活性剂，其选自阴离子型、阳离子型、非离子型、两性和两性离子表面活性剂。优选颗粒以及洗衣条形式的表面活性剂的含量，按组合物的重量计，为约 0.1%-60%，更优选 0.1% - 约 30%。

- 30 适用于本发明的表面活性剂的非限制实例一般含量为约 1% - 约 55% (重量)，包括常规的  $\text{C}_{11} - \text{C}_{18}$  烷基苯磺酸盐 (“LAS”)，其是优选的表面

活性剂，和支链的伯和无规  $C_{10} - C_{20}$  烷基硫酸盐（“AS”），式  $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$  和  $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$  的  $C_{10} - C_{18}$  仲（2, 3）烷基硫酸盐，其中  $x$  和  $(y+1)$  是至少约 7 的整数，优选至少约 9， $M$  是水增溶性的阳离子，特别是钠，未饱和硫酸盐例如油基硫酸盐， $C_{10} - C_{18}$  烷基烷氧基硫酸盐（“AE<sub>x</sub>S”；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 EO1-5 乙氧基羧酸盐）， $C_{10} - C_{18}$  甘油醚， $C_{10} - C_{18}$  烷基多苷和它们相应的硫酸化多苷，和  $C_{12} - C_{18}$   $\alpha$ -磺化的脂肪酸酯。如果需要的话，在本发明全部组合物中还可包括常规的非离子和两性表面活性剂例如  $C_{12} - C_{18}$  烷基乙氧基化物（“AE”），包括所谓窄峰分布的烷基乙氧基化物和  $C_6 - C_{12}$  烷基酚烷氧基化物（特别是乙氧基化物和混合的乙氧基化物/丙氧基化物）， $C_{12} - C_{18}$  甜菜碱和磺基甜菜碱， $C_{10} - C_{18}$  氧化胺等。 $C_{10} - C_{18}$  N-烷基多羟基脂肪酸酰胺是高度优选的，特别是  $C_{12} - C_{18}$  N-甲基葡萄糖酰胺。参见 W09, 206, 154。其它糖衍生的表面活性剂包括 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，例如  $C_{10} - C_{18}$  N-(3-甲氧基丙基)葡萄糖酰胺。当需要低发泡时，可使用 N-丙基至 N-己基  $C_{12} - C_{18}$  葡萄糖酰胺。也可使用  $C_{10} - C_{20}$  常规皂。如果需要高发泡作用，可使用支链  $C_{10} - C_{16}$  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在本文被进一步描述和列在标准教科书中。

阴离子表面活性剂可广泛描述为有机硫酸反应产物的水溶性盐，特别是碱金属盐，在其分子结构中具有含约 8 至约 22 个碳原子的烷基和选自磺酸和硫酸酯的基团。（在术语烷基中包括高级酰基的烷基部分。）可构成本发明组合物的表面活性剂组分的阴离子合成洗涤剂的重要实例是烷基硫酸钠或钾，特别是通过硫酸化高级醇（ $C_8 - C_{18}$  碳原子）得到的那些烷基硫酸钠或钾，这些高级醇是通过还原牛油或椰子油的甘油酯得到的；烷基苯磺酸钠或钾，其中烷基含有约 9 至约 15 个碳原子，（烷基可以是直链或支链的脂族链）；烷基甘油醚磺酸钠，特别是由牛油和椰子油得到的高级醇的那些醚；单椰子油脂肪酸甘油酯硫酸钠和磺酸钠；1 摩尔高级脂肪醇（例如牛油或椰子油醇）和约 1 至约 10 摩尔环氧乙烷的反应产物的硫酸酯的钠或钾盐；每分子具有约 1 至约 10 单位环氧乙烷的烷基酚环氧乙烷醚硫酸钠或钾，其中烷基含有 8 至 12 个碳原子；由椰子油得到的脂肪酸的反应产物；氨基乙磺酸甲酯的脂肪酸酰胺的钠或钾盐，其中脂肪酸例如是由

椰子油得到的，和  $\beta$  - 乙氧基或  $\beta$  - 乙酰氨基烷烃磺酸钠或钾，其中烷基具有 8 至 22 个碳原子。

此外，配方师可只使用仲烷基硫酸盐或与其它表面活性剂物质结合使用，以下确定和说明了硫酸化的表面活性剂和其它常规烷基硫酸盐表面活性剂之间的差别。这些组分的非限定实例如下。

常规伯烷基硫酸盐 (AS)，例如以上说明的那些，具有通式  $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ ，其中 R 一般为直链的  $\text{C}_8$ - $_{22}$  烷基，M 为水增溶性阳离子。具有 8-20 个碳原子的支链伯烷基硫酸盐表面活性剂 (即支链 “PAS”) 也是已知的，参见例如，Smith 等人的 1991 年 1 月 21 日申请的欧洲专利申请 439, 316。

10 常规仲烷基硫酸盐表面活性剂是那些具有沿着分子的烷基 “骨架” 不规则分布的硫酸根部分的物质。这些物质可用以下的结构描述：



其中  $m$  和  $n$  是 2 或是大于 2 的整数， $m+n$  的总和一般为约 9 至 17，M 为水增溶性阳离子。

15 上述的仲烷基硫酸盐是通过  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与烯烃加成制备的那些。使用  $\alpha$ -烯烃和硫酸的一般合成方法公开在 1966 年 2 月 8 日授权的 Morris 的美国专利 3234258 或 1991 年 12 月 24 日授权的 Lutz 的美国专利 5075041 中。还参见 Lutz 等的 1994 年 9 月 20 日授权的美国专利 5349101；Prieto 的 1995 年 2 月 14 日授权的美国专利 5389277。

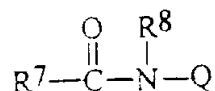
20 本发明优选的表面活性剂是阴离子表面活性剂，但以下也描述了本文适用的其它表面活性剂。

本发明组合物还包含至少约 0.01%，优选至少 0.1%，更优选约 1% - 约 30% 的非离子去污表面活性剂。优选的非离子表面活性剂例如  $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$  烷基乙氧基化物 (“AE”)，包括所谓窄峰分布的烷基乙氧基化物和  $\text{C}_6$  -  $\text{C}_{12}$  烷基酚烷氧基化物 (特别是乙氧基化物和混合的乙氧基化物/丙氧基化物)， $\text{C}_6$  -  $\text{C}_{12}$  烷基酚的嵌段氧化烯缩合物， $\text{C}_8$  -  $\text{C}_{22}$  烷醇的氧化烯缩合物和环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物 (Pluronic<sup>TM</sup>-BASF 公司)，以及半极性非离子表面活性剂 (例如氧化胺和氧化膦) 都可用于本发明。这些类型的表面活性剂的详细描述见于 1975 年 12 月 30 日授权的 Laughlin 等的美国专利 3929678 中，该文献在本文引用作参考。

例如在 Llenado 的美国专利 4565647 (本文引用作参考) 中公开的烷

基多糖也是本发明组合物优选的非离子表面活性剂。

更优选的非离子表面活性剂是具有下式的多羟基脂肪酸酰胺：



5

其中：R<sup>7</sup> 为 C<sub>5</sub>-C<sub>31</sub> 烷基，优选直链 C<sub>7</sub>-C<sub>19</sub> 烷基或链烯基，更优选直链 C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub> 烷基或链烯基，最优选直链 C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> 烷基或链烯基或其混合物；R<sup>8</sup> 选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 羟烷基，优选甲基或乙基，更优选甲基。Q 为具有直接连接到链上的至少 3 个羟基的直链烷基链的多羟基烷基部分，或其烷氧基化衍生物，优选烷氧基是乙氧基或丙氧基，和其混合物。优选 Q 在还原胺化反应中由还原糖衍生得到；更优选 Q 为糖基部分。适宜的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖。作为原料，除了以上所列的单个糖之外，可以使用高葡萄糖玉米糖浆，高果糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆。这些玉米糖浆可得到作为 Q 的糖组分混合物。应当认识到  
10 这里绝对没有打算排除其它适宜的原料。Q 更优选选自 -CH<sub>2</sub>(CHOH)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>OH，-CH(CH<sub>2</sub>OH)(CHOH)<sub>n-1</sub>CH<sub>2</sub>OH，-CH<sub>2</sub>-(CHOH)<sub>2</sub>(CHOR') (CHOH)-CH<sub>2</sub>OH，和其烷氧基化衍生物，其中 n 为 3 至 5 的整数，包括 3 和 5，R' 是 H 或环状的或脂族的单糖。Q 部分最优选的取代基是 n 为 4 的糖基，特别是 -CH<sub>2</sub>-(CHOH)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>OH。  
15

20 R<sup>7</sup>-CO-N< 可以是例如椰子油酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酰胺、牛油酰胺等。

R<sup>8</sup> 可以是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、2-羟乙基或 2-羟丙基。

25 Q 可以是 1-脱氧葡萄糖基、2-脱氧果糖基、1-脱氧麦芽糖基、1-脱氧乳糖基、1-脱氧半乳糖基、1-脱氧甘露糖基、1-脱氧麦芽三糖基等。

用于本发明组合物中特别合乎需要的这种类型的表面活性剂是烷基-N-甲基葡萄糖酰胺，即其中 R<sup>7</sup> 是烷基（优选 C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub>），R<sup>8</sup> 是甲基和 Q 是 1-脱氧葡萄糖基的上式化合物。

其它糖衍生的表面活性剂包括 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，例如 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>N-(3-甲氧基丙基)葡萄糖酰胺。当需要低发泡时，可使用 N-丙基至 N-己基 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 葡萄糖酰胺。也可使用 C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 常规皂。如果需要高发泡，可使  
30

用支链  $C_{10} - C_{16}$  皂。

### 附加组分

以下是适用于本发明颗粒和洗衣条组合物中的附加组分的非限制实例，所说的附加组分包括：助洗剂、荧光增白剂、漂白增效剂、漂白催化  
5 剂、漂白活化剂、解脱污垢聚合物、染料转移剂、分散剂、酶、抑泡剂、染料、香料、着色剂、填料盐、水溶助长剂、酶、光活化剂、荧光剂、织物调理剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂和其混合物。

### 助洗剂

10 洗涤剂助洗剂可任选地包含在本发明的组合物中以有助于控制矿物硬度。可以使用无机和有机助洗剂。助洗剂一般用于织物洗涤组合物中以有助于除去颗粒污垢。

助洗剂的含量根据组合物的最终用途和其所需的物理形式可以在宽范围内变化。当使用助洗剂时，组合物中一般含有至少约1%的助洗剂。配方  
15 一般包含约5%至约50%，更一般地包含约5%至约30%（重量）的助洗剂。颗粒配方一般包含约10%至约80%，更一般地包含约15%至约50%（重量）的助洗剂。但是，这并不意味着排除更低或者更高的助洗剂含量。

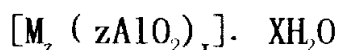
无机或含磷洗涤剂助洗剂包括，但不局限于，以下的碱金属，铵和烷  
20 醇铵盐：聚磷酸盐（例如三聚磷酸盐，焦磷酸盐，和玻璃状聚合的偏磷酸盐）、膦酸盐、肌醇六磷酸、硅酸盐、碳酸盐（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐）、硫酸盐和硅铝酸盐。对于本发明目的而言，磷酸盐助洗剂是优选的助洗剂之一。但是，在某些地区需要非磷酸盐助洗剂。重要的是，甚至在所谓的“弱”助洗剂（与磷酸盐比较）如柠檬酸盐存在下，或在所谓的使用沸石或层状硅酸盐助洗剂时会发生的“低助洗”情况下，本发明组合物的性能出乎意料地好。  
25

硅酸盐助洗剂的实例是碱金属硅酸盐，特别是那些  $SiO_2 : Na_2O$  的比率在1.6: 1至3.2: 1范围内的碱金属硅酸盐和层状硅酸盐，如在1987年5月12日授权的H. P. Rieck的美国专利US4664839中描述的层状硅酸钠。NaSKS-6是由Hoechst销售的结晶层状硅酸盐的商标（在本文中通常缩写为“SKS-  
30 6”）。不象沸石助洗剂，Na SKS-6硅酸盐助洗剂不含铝。NaSKS-6是具有 $\delta - Na_2SiO_5$ 形态形式的层状硅酸盐。其可以通过如在DE-A-3417649和DE

- A - 3742043中描述的方法制备。SKS - 6是本文中使用的非常优选的层状硅酸盐，但本发明可以使用其它的层状硅酸盐，如那些具有通式  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  的层状硅酸盐，其中M为钠或氢，x为1.9至4的数值，优选为2，y为0至20的数值，优选为0。从Hoechst购得的各种其它层状硅酸盐包括NaSKS - 5，NaSKS - 7，和NaSKS - 11，它们以 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 形式。正如上面所提到的， $\delta$  -  $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  (NaSKS - 6形式) 是本文中最优选使用的。其它的硅酸盐也是有用的，例如硅酸镁，其可作为颗粒配方中的松脆剂，作为氧漂白剂的稳定剂和控泡体系的组分。

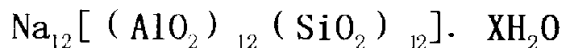
碳酸盐助洗剂的实例是在1973年11月15日公开的德国专利申请 2321001中的碱土金属和碱金属碳酸盐。

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最重要的，在液体洗涤剂配方中也可以是重要的助洗剂成分。硅铝酸盐助洗剂包括具有下列经验式的助洗剂：



其中z和y为至少是6的整数，z与y的摩尔比在1.0至约0.5的范围内，x是约15至约264的整数。

有用的硅铝酸盐离子交换材料是商业上可购买的。这些硅铝酸盐可以是结晶或无定形结构，并且可以是天然存在的硅铝酸盐或是合成得到的。制备硅铝酸盐离子交换材料的方法公布于1976年10月12日授权的Krummel等人的美国专利US3985669中。用于本文的优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以按注册商标为沸石 A、沸石 P (B)、沸石 MAP和沸石 X购买到。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下式：



其中x为约20至约30，尤其是约为27。该物质称为沸石 A。脱水沸石 (x = 0 - 10) 也可以在本文中使用。硅铝酸盐优选具有直径约为0.1 - 10微米的颗粒度。

适合本发明用途的有机助洗剂包括，但不局限于：各种多羧酸盐化合物。本文中所使用的“多羧酸盐”指的是具有许多个羧酸盐基团，优选至少3个羧酸盐基团的化合物。多羧酸盐助洗剂通常可以以酸形式加入组合物中，但也可以以中和盐的形式加入。当以盐的形式使用时，碱金属，如钠、钾和锂或烷醇铵盐是优选的。

在多羧酸盐助洗剂中包括多种有用的材料。一种重要类型的多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐，包括氧联二琥珀酸盐，如在1964年4月7日授权的Berg的美国专利US3128287和1972年1月18日授权的Lamberti等人的美国专利US3635830中公开的那些。也参见1987年5月5日授权的Bush等人的美国专利US4663071中的“TMS/TDS”助洗剂。适合的醚多羧酸盐也包括环状化合物，特别是脂环族化合物，如在美国专利US3923679；US3835163；US4158635；US4120874和US4102903中所描述的那些。

其他有用的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，和羧甲氧基琥珀酸，各种多乙酸，如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的碱金属、铵和取代铵盐，以及多羧酸如苯六甲酸，琥珀酸，氧联二琥珀酸，聚马来酸，苯-1, 3, 5-三羧酸，羧甲氧基琥珀酸和它们的可溶性盐。

柠檬酸盐助洗剂，例如，柠檬酸和其可溶性盐（特别是钠盐）是重垢液体洗涤剂配方中特别重要的多羧酸盐助洗剂，原因是它们可由可再生资源得到和它们的生物降解能力。柠檬酸盐也可以用于颗粒组合物中，尤其是可以与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂结合使用。氧二琥珀酸盐在这些组合物和混合物中也是特别有用的。

适合在本发明洗涤剂组合物中使用的还有在1986年1月28日授权的Bush的美国专利US4566984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。有用的琥珀酸助洗剂包括C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>烷基和链烯基琥珀酸和它们的盐。这种类型中特别优选的化合物是十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂的具体实例包括：月桂基琥珀酸盐，肉豆蔻基琥珀酸盐，棕榈基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐（优选），2-十五碳烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐是该组中优选的助洗剂，并被描述在1986年11月5日公开的欧洲专利申请86200690.5/0200263中。

其他适合的多羧酸盐公开在1979年3月13日授权的Crutchfield等人的美国专利US4144226和1967年3月7日授权的Diehl的美国专利US3308067中。也参见美国专利US3723322。

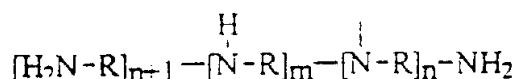
脂肪酸，例如C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>单羧酸，也可以单独地掺入组合物中，或与前述的助洗剂，尤其是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂结合掺入组合物中，以

提供附加的助洗剂活性。这样使用脂肪酸一般会导致起泡性降低，这是配方师应当考虑的。

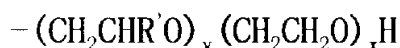
在可以使用含磷助洗剂的情况下，尤其是在用于手洗操作的条块配方中，可以使用各种碱金属磷酸盐如公知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。也可以使用膦酸盐助洗剂如乙烷-1-羟基-1, 1-二膦酸盐和其他公知的膦酸盐(参见, 例如, 美国专利US3159581; 3213030; 3422021; 3400148和3422137)。

### 分散剂

本发明组合物还可任选地包含至少约0.1重量%，优选约0.1% - 约10%，更优选约0.5% - 约5重量%的水溶性的、取代或未取代的、改性或未改性的聚亚烷基亚胺分散剂，所说的分散剂包含下式的聚胺主链，所说的聚胺主链优选的分子量为约100 - 约3000道尔顿：



其中R优选是C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基，m是约3-70，n是0-约35，该聚胺主链N-H单元上的一个或多个氢被“取代”，即被增加所说聚胺疏水或亲水分散性的取代基所取代，优选一个或多个主链氢，更优选所有的氢被具有下式的亚丙基氧基/亚乙基氧基单元取代：



其中R'是甲基或乙基，x和y优选是约0-约50，条件是x+y至少为1；另外其中构成聚亚烷基亚胺主链的每个氮可以任选地通过季铵化或通过氧化成N-氧化物“被改性”。

聚亚烷基亚胺分散剂的进一步描述见于1986年7月1日授权的VanderMeer的美国专利4597898; 1984年6月27日公布的Oh和Gosselink的欧洲专利申请111965; 1984年6月27日公布的Gosselink的欧洲专利申请111984; 1984年7月4日公布的Gosselink的欧洲专利申请112592; 1985年10月22日授权的Connor的美国专利4548744和1996年10月15日授权的Watson等的美国专利5565145; 所有这些文献包括在本文中作参考。然而，任何适合的粘土/污垢分散剂或抗再沉积剂都可用于本发明洗衣组合物中。

### 污垢解脱剂

本领域技术人员公知的任何聚合污垢解脱剂可以任选地用于本发明的组合物和方法中。聚合污垢解脱剂的特征在于其同时含有亲水部分和疏水部分，其中亲水部分使疏水纤维，如聚酯和尼龙的表面亲水化；疏水部分沉积在疏水纤维表面上并且在整个洗涤和漂洗循环中始终附着在纤维表面上，因此对亲水部分起锚定作用。这使得经污垢解脱剂处理后产生的污渍在其后的洗涤过程中更容易清洗。

本发明使用的聚合污垢解脱剂尤其包括具有如下组成的那些聚合污垢解脱剂：(a) 主要由(i)或(ii)或(iii)组成的一种或多种非离子亲水成分，其中(i)是聚合度至少为2的聚氧乙烯部分，(ii)是氧化丙烯或聚合度为2-10的聚氧丙烯部分，其中所述的亲水部分不包括任何氧化丙烯单元，除非该单元通过醚键连结在相邻部分的两端，(iii)含有氧化乙烯和1-约30个氧化丙烯单元的氧化烯单元的混合物，其中所述的混合物含有足够多的氧化乙烯单元，从而使亲水成分有足够大的亲水性，当该污垢解脱剂沉积在常规聚酯合成纤维的表面上时可以增加其表面的亲水性，所述亲水部分优选含有至少约25%氧化乙烯单元，更优选地，特别是对于含有约20-30个氧化丙烯单元的这种组分，至少约50%氧化乙烯单元；或(b)包括(i)，(ii)，(iii)或(iv)的一种或多种疏水成分，其中(i)是 $C_3$ 氧化烯对苯二甲酸酯部分，其中如果所述疏水成分还包括氧化乙烯对苯二甲酸酯，则氧化乙烯对苯二甲酸酯与 $C_3$ 氧化烯对苯二甲酸酯单元的比率约为2:1或更低，(ii)是 $C_4$ - $C_6$ 亚烷基或氧化 $C_4$ - $C_6$ 亚烷基部分，或是它们的混合物，(iii)是聚(乙烯基酯)部分，优选聚合度至少为2的聚(乙酸乙烯酯)，(iv)是 $C_1$ - $C_4$ 烷基醚或是 $C_4$ 羟烷基醚取代基，或者是它们的混合物，其中所述的取代基以 $C_1$ - $C_4$ 烷基醚或是 $C_4$ 羟烷基醚纤维素衍生物或其混合物形式存在，这种纤维素衍生物是两亲的，因此使它们具有足够的 $C_1$ - $C_4$ 烷基醚和/或 $C_4$ 羟烷基醚单元以沉积在常规的聚酯合成纤维表面上并且保持足够量的羟基，一旦当其吸附在这种常规合成纤维表面上时，就可以增大纤维表面的亲水性；或者是(a)和(b)的组合。

尽管可以使用更高的聚合度，但一般情况下，在(a) (i)中的聚氧乙烯部分的聚合度为约200，优选3-约150；更优选为6-约100。适合的氧化 $C_4$ - $C_6$ 亚烷基疏水部分包括，但不局限于，聚合污垢解脱剂封端部分，如

$\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , 式中M是钠, n是4-6的整数, 如Gosselink的1988年1月26日授权的美国专利4721580中所公开的那些。

5 本发明中使用的聚合污垢解脱剂还包括纤维素衍生物, 例如羟基醚纤维素聚合生物, 对苯二甲酸乙二醇酯或对苯二甲酸丙二醇酯与聚氧乙烯对苯二甲酸酯或聚氧丙烯对苯二甲酸酯的共聚嵌段物等。这些试剂均有市售, 其中包括如METHOCEL (Dow) 的纤维素羟基醚。本发明使用的纤维素污垢解脱剂还包括 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基和 $\text{C}_4$ 羟烷基纤维素; 参见1976年12月28日授权的Nicol等人的美国专利4000093。

10 特征在于聚(乙烯基酯)疏水部分的污垢解脱剂包括聚(乙烯基酯), 如 $\text{C}_{1-6}$ 乙烯基酯的接枝共聚物, 优选接枝于聚氧化烯骨架如聚环氧乙烷骨架上的聚(乙酸乙烯酯)。参见1987年4月22日公开的Kud等人的欧洲专利申请0219048。市售的这类污垢解脱剂包括SOKALAN型物料, 例如SOKALAN HP-22, 由BASF(西德)生产。

15 优选的一类污垢解脱剂是具有对苯二甲酸乙二醇酯和聚氧乙烯(PEO)对苯二甲酸酯无规则嵌段的共聚物。这种聚合污垢解脱剂的分子量为约25000-约55000。参见1976年5月25日授权的Hays的美国专利3959230和1975年7月8日授权的Basadur的美国专利3893929。

20 另一种优选的聚合污垢解脱剂是带有对苯二甲酸乙二醇酯重复单元的聚酯, 其中含有10%-15%(重量)的对苯二甲酸乙二醇酯单元和90%-80%(重量)的聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元, 其由平均分子量为300-5000的聚氧乙二醇得到。这种聚合物的实例包括市售的材料ZELCON 5126 (Dupont生产) 和MILEASE T (ICI生产)。参见1987年10月27日授权的Gosselink的美国专利4702857。

25 还有一种优选的聚合污垢解脱剂是基本上为直链酯低聚物的磺化产物, 该低聚物含有对苯二酰基和氧化烯氧基重复单元低聚酯骨架, 以及与该骨架共价相连的末端部分。1990年11月6日授权的J. J. Scheibel和E. P. Gosselink的美国专利4968451中对这些污垢解脱剂有充分的描述。其他适用的聚合污垢解脱剂包括1987年12月8日授权的Gosselink等人的美国专利4711730中的对苯二甲酸酯聚酯, 1988年1月26日授权的Gosselink的  
30 美国专利4721580中的阴离子封端的低聚酯和1987年10月27日授权的Gosselink的美国专利4702857中的嵌段聚酯低聚物。

优选的聚合污垢解脱剂还包括1989年10月31日授权的Maldonado等人的美国专利4877896中的污垢解脱剂，该专利公开了阴离子、特别是磺基芳酰基封端的对苯二甲酸酯。

还优选的污垢解脱剂是具有以下重复单元的低聚物：对苯二酰基单元、磺基异对苯二酰基单元、氧化乙烯氧基和氧化-1,2-亚丙基单元，这些重复单元构成了低聚物的骨架并优选用改性的羟乙磺酸盐封端。特别优选的此类污垢解脱剂包含约一个磺基间苯二酰基单元、5个对苯二酰基单元、比例为约1.7-约1.8的氧化乙烯氧基和氧化-1,2-亚丙基氧基单元，和2个2-(2-羟乙氧基)乙烷磺酸钠的封端单元。所说的污垢解脱剂还包含按低聚物的重量计约0.5%-约20%减少结晶的稳定剂，该稳定剂优选选自二甲苯磺酸盐、枯烯磺酸盐、甲苯磺酸钠和其混合物。

最优选的污垢解脱剂包含约25% - 约100重量%的具有式 $(CAP)_x(EG/PG)_y(T)_z$ 的酯，其中(CAP)表示式为 $(MO_3S)(CH_2)_m(CH_2CH_2O)-(RO)_n-$ 的基本上为直链的磺化的聚乙氧基/丙氧基封端单元的钠盐，其中M是钠，m是0或1，R是亚乙基、亚丙基或其混合物；n是0-2；(EG/PG)表示氧化乙烯氧基，氧化-1,2-亚丙基氧和聚(氧乙烯)氧基单元的比例，(T)表示对苯二酸酯单元，x是约1-2，y是约0.5-约7，z是约1.5-约7，x、y和z表示每摩尔酯中每个单元的相对摩尔数；如在1995年5月16日授权的Gosselink等的美国专利5415807中描述的，其包括在本文中作参考。

如果使用污垢解脱剂，则其用量一般为本发明洗涤剂组合物重量的约0.01%-约10.0%，通常为约0.1%-约5%，优选约0.2%-约3.0%。

#### 其它组分

在本发明组合物中可以包括在洗涤剂组合物中有用的各种其它组分，包括其它活性组分，载体，水溶助长剂，加工助剂，染料或颜料，条组合物的固体填料等。其它的任选组分包括酶、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、可水解的表面活性剂、荧光增白剂、防腐剂、抗氧化剂、螯合剂、稳定剂、抗收缩剂、抗皱剂、污垢解脱剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗腐蚀剂。如果需要高泡沫，则可以在该组合物中掺入增泡剂如 $C_{10}-_{16}$ 链烷醇酰胺，其含量一般为1%-10%。 $C_{10}-C_{14}$ 单乙醇和二乙醇酰胺是该类增泡剂的典型实例。将这类增泡剂与高泡辅助表面活性剂，如上述氧化胺，甜菜碱，磺基甜菜碱一起使用也是有利的。

如果需要的话，也可以加入如 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 等的可溶性镁盐以得到更多的泡沫和增强除油脂性能，它们的用量一般为0.1% - 2%。

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

10 为了更详细地说明该技术，将多孔疏水性二氧化硅（商标 SIPERNAT D10, DeGussa）与含有3% - 5%的 $\text{C}_{13-15}$ 乙氧基化醇（EO 7）的非离子表面活性剂的蛋白水解酶溶液混合。该酶/表面活性剂溶液的量一般是二氧化硅重量的2.5倍。所得粉末在搅拌下分散在聚硅氧烷油中（可以使用粘度为500 - 12500的各种聚硅氧烷油）。将所得的聚硅氧烷油分散体乳化或者将其加至最终的洗涤剂基质中。通过这种方法，如前述的酶，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  
15 表面活性剂组分可以以“被保护的形式”用于洗涤剂组合物中。

本发明洗涤剂组合物优选被配制成在用于含水洗涤操作过程中，洗涤水的pH值为约6.5至约11，优选为约7.5至10.5。洗衣产品一般pH值是9 - 11。控制pH为推荐使用值的方法包括使用缓冲剂，碱，酸等，这些都是本领域技术人员所熟悉的。

## 20 颗粒组合物

本发명의谐香剂前体可以用于低密度（低于550g/l）和颗粒的密度至少为550g/l的高密度颗粒组合物中。颗粒组合物一般被设计成在洗涤中的pH为约7.5 - 约11.5，更优选为约9.5 - 约10.5。低密度组合物可以用标准的喷雾干燥方法制备。制备高密度组合物的各种装置和设备是可得到的。  
25 本领域普遍的工业实施是使用喷雾干燥塔，以制备密度低于约500g/l的组合物。因此，如果使用喷雾干燥作为整个工艺的一部分，则得到的喷雾干燥颗粒必须使用下文描述的装置和设备进一步密实。另外，配方师可以通过使用可商购的混合、密实和造粒设备省去喷雾干燥步骤。以下是对这种适用于本发명의这种设备的非限制描述。

30 可购得各种装置和设备来制备本发明的高密度（即大于约550，优选大于约650g/l）、高溶解性、自由流动的颗粒洗涤剂组合物。本领域普遍

的工业实施是使用喷雾干燥塔，以制备通常密度低于约 500g/l 的颗粒洗衣洗涤剂。在该方法中，将最终洗涤剂组合物中热稳定的各种组分的含水料浆经过喷雾干燥塔，使用常规技术，在约 175℃ - 约 225℃ 下制成均匀的颗粒。但如果喷雾干燥是作为这里总工艺的一部分，则必须使用如下文描述的另外的工艺步骤，以得到当今致密的、低用量的洗涤剂产品所要求的密度水平（即 >650g/l）。

例如，得自喷雾干燥塔的喷雾干燥颗粒通过将液体例如水或非离子表面活性剂施加到颗粒的孔隙中，和/或使它们经过一个或多个高速混合机/密实器来进一步密实。用于该方法的适合的高速混合机/密实器是按商品名“Lodige CB 30”或“Lodige CB 30 Recycler”购得的设备，其包含一静态圆筒形混合滚筒，其带有中心转动轴，该轴上装有混合/切削叶片。在使用中，将洗涤剂组合物的组分加入滚筒中，轴/叶片部件以100-2500rpm速度转动以进行彻底混合/密实化。参见1992年9月22日授权的Jacobs等的美国专利5149455。在高速混合机/密实器中的优选停留时间是约1 - 60秒。其它的这种设备包括按商品名“Shugi Granulator”和“Drais K-TTP80”购得的设备。

用于进一步密实喷雾干燥颗粒的另外工艺步骤包括在中速混合机/密实器中研磨和附聚喷雾干燥的颗粒或使之变形，以便得到具有更低的颗粒内孔隙度的颗粒。例如按商品名“Lodige KM”（系列300或600）或“Lodige Ploughshare”混合机/密实器购得的设备适用于该工艺步骤。这种设备一般在40 - 160rpm下操作。洗涤剂组分在中速混合机/密实器中的停留时间是约0.1-12分钟。其它适合的设备包括按商品名“Drais K-T 160”购得的设备。使用中速混合机/密实器（例如Lodige KM）的该工艺步骤可本身单独使用或顺序地与上述的高速混合机/密实器（例如Lodige CB）结合使用，以获得所需的密度。本发明适用的其它类型的制粒设备包括在1942年12月29日授权的G. L. Heller的美国专利2306898中公开的设备。

虽然使用高速混合机/密实器，然后使用低速混合机/密实器可能更适合，但本发明也考虑了相反顺序的混合机/密实器工序。以下各种参数中的一种或组合都可用来使本发明方法中的喷雾干燥颗粒的密实最佳化，这些参数包括：在混合机/密实器中的停留时间、设备的操作温度、颗粒的温度和/或组成、附加组分例如液体粘合剂和流动助剂的使用。例如，参

见在1992年7月28日授权的Appel等的美国专利5133924（在密实之前使颗粒成为可变形的状态）；1987年1月20日授权的Delwel等的美国专利4637891（用液体粘合剂和硅铝酸盐使喷雾干燥的颗粒成粒）；1988年2月23日授权的Kruse等的美国专利4726908（用液体粘合剂和硅铝酸盐使喷雾干燥的颗粒成粒）；和1992年11月3日授权的Bortolotti等的美国专利5160657（用液体粘合剂和硅铝酸盐涂覆密实的颗粒）中的工艺。

在特别热敏感的或高挥发性的洗涤剂组分或谐香剂前体掺入到最终洗涤剂组合物的那些情况下，不包括喷雾干燥塔的工艺是优选的。配方师可通过以连续或间歇方式将起始洗涤剂组分直接进料到可商购的混合/密实设备中来省去喷雾干燥步骤。一种特别优选的实施方案包括将表面活性剂膏体和无水助洗剂材料加入高速混合机/密实器（例如Lodige CB）中，然后加入中速混合机/密实器（例如Lodige KM）中，以形成高密度的洗涤剂附聚物。参见1994年11月22日授权的Capeci等的美国专利5366652和1996年1月23日授权的Capeci等的美国专利5486303。在这种工艺中，可任选地选择起始洗涤剂组分的液体/固体比例，以得到更加自由流动的和松脆的高密度附聚物。

该工艺可任选地包括由该工艺生产的一种或多种尺寸过小的颗粒的循环物流，它们被送回混合机/密实器中，以进一步附聚或积聚。该工艺生产的尺寸过大的颗粒可送至研磨设备，然后返回混合/密实设备。这些附加的循环工艺步骤促使起始洗涤剂组分附聚，导致最终组合物具有均匀分布的所需粒度（400 - 700微米）和密度（>550g/l）。参见1996年5月14日授权的Capeci等的美国专利5516448，和1996年2月6日授权的Capeci等的美国专利5489392。其它不需要使用喷雾干燥塔的适合工艺描述在1989年5月9日授权的Bollier等的美国专利4828721；1992年4月28日授权的Beerse等的美国专利5108646；和1993年1月12日授权的Jolicoeur的美国专利5178798中。

在另一实施方案中，本发明的高密度洗涤剂组合物可使用流化床混合机来生产。在该方法中，将最终组合物的各种组分混合在含水料浆中（一般80%固体含量），并喷入流化床中以得到最终洗涤剂颗粒。在流化床之前，该方法可任选地包括使用上述的从Shugi买到的Lodige CB混合机/密

实器或“Flexomix 160”混合机/密实器来混合料浆的步骤。在这种方法中可以使用按商品名“Escher Wyss”购得的流化床或移动床设备。

本发明使用的另一种适合的工艺包括将阴离子表面活性剂的液态酸前体、碱性无机材料（例如碳酸钠）和任选的其它洗涤剂组分加入高速混合机/密实器中（停留时间是5-30分钟），以便制得含有部分或全部中和阴离子表面活性剂盐和其它起始洗涤剂组分的附聚物。任选地，在高速混合机/密实器中的物料可被送至中速混合机/密实器（例如Lodige KM）中，以进一步附聚，得到最终的高密度洗涤剂组合物。参见1992年11月17日授权的Appel等的美国专利5164108。

以下实施例说明了本发明的 $\beta$ -酮酯和组合物，但并不受其限制。

#### 实施例1

##### 3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯的制备

将二异丙基酰胺锂（101.0ml的2.0M溶液，0.202mol）加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氩气入口管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。

该烧瓶被放在无水的冰-丙酮浴中。将数量为（18.66g, 0.095mol）的乙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯（乙酸芳樟酯）溶解在THF（5ml）中，得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时，再搅拌混合物15分钟，然后用溶解在THF（25ml）中的数量为（17.43g, 0.090mol）的2-萘甲酰氯溶液处理30分钟。加热混合物至-20℃，在该温度下搅拌18小时。在加热至0℃后，用20% HCl（53ml）淬冷混合物。将混合物倒入含有醚（150ml）和水（250ml）的分液漏斗中。用醚（150ml）萃取水层。用饱和的NaHCO<sub>3</sub>溶液（2×100ml）、水（2×150ml）和盐水（150ml）洗涤合并的有机层，用MgSO<sub>4</sub>干燥，并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂，得到橙/红色油。该油通过柱色谱提纯（用溶解在石油醚中的5% 乙酸乙酯洗脱），得到一种油状物。经薄层色谱和GC分析测定该产品的纯度，由质谱，<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR确定结构。

#### 实施例2

##### 3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯的制备

将N-异丙基环己基胺（25.00g, 0.177mol）和200ml的THF加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氩气入口管和加料漏斗的1000ml三颈圆底烧瓶中。

该烧瓶被放在冷却至-5℃的冰-甲醇浴中，用数量为（70.8ml的2.50M溶液，0.177mol）的正丁基锂处理内容物。该混合物被搅拌20分钟，然后冷

却至-78℃。将数量为(17.55g, 0.089mol)的乙酸2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯(乙酸二氢月桂烯酯)溶解在THF(10ml)中,得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时,再搅拌混合物15分钟,然后用溶解在THF(25ml)中的数量为(15.10g, 0.090mol)的对甲氧基苯甲酰氯溶液处理30分钟,然后搅拌1小时。混合物被加热至0℃,1小时后用90ml的20% HCl处理。将混合物倒入含有醚(100ml)和水(200ml)的分液漏斗中。用醚(100ml)萃取水层。用饱和的NaHCO<sub>3</sub>溶液(2×100ml)、水(2×100ml)和盐水(100ml)洗涤合并的有机层,用MgSO<sub>4</sub>干燥,并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂,得到橙/红色油。该油通过柱色谱提纯(用溶解在石油醚中的5%乙酸乙酯洗脱),得到一种油状物。经薄层色谱测定该产品的纯度,由<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR确定结构。

### 实施例3

#### 3-(4-硝基苯基)-3-氧代-丙酸2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯的制备

将二异丙基酰胺锂(121.0ml的2.0M溶液, 0.243mol)加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氩气入口管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被放在无水的冰-丙酮浴中。将乙酸2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯(22.66g, 0.114mol)溶解在THF(5ml)中,得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时,再搅拌混合物15分钟,然后用溶解在THF(25ml)中的4-硝基苯甲酰氯(20.00g, 0.108mol)溶液处理30分钟。加热混合物至-20℃,在该温度下搅拌18小时。在加热至0℃后,用20% HCl(70ml)淬冷混合物。将混合物倒入含有醚(150ml)和水(250ml)的分液漏斗中。用醚(150ml)萃取水层。用饱和的NaHCO<sub>3</sub>溶液(2×100ml)、水(2×150ml)和盐水(150ml)洗涤合并的有机层,用MgSO<sub>4</sub>干燥,并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂,得到橙/红色油。该油通过柱色谱提纯(用2%乙酸乙酯/石油醚洗脱),得到一种无色油状物,其具有与所需的产品一致的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR谱。

### 实施例4

#### 3-(β-萘基)-3-氧代-丙酸2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯的制备

将数量为(100.0ml的2.0M溶液, 0.201mol)的二异丙基酰胺锂加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氩气入口管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将数量为(18.75g, 0.095mol)的乙酸2,6-

二甲基-7-辛烯-2-基酯溶解在THF (5ml) 中, 得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时, 再搅拌混合物15分钟, 然后用溶解在THF (25ml) 中的数量为 (17.00g, 0.089mol) 的2-萘酰氯溶液处理30分钟。加热混合物至-20℃, 在该温度下搅拌18小时。在加热至0℃后, 用20% HCl (55ml) 淬冷混合物。将混合物倒入含有醚 (150ml) 和水 (250ml) 的分液漏斗中。用醚 (150ml) 萃取水层。用饱和的NaHCO<sub>3</sub>溶液 (2 × 100ml)、水 (2 × 150ml) 和盐水 (150ml) 洗涤合并的有机层, 用MgSO<sub>4</sub>干燥, 并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂, 得到橙/红色油。该油通过柱色谱提纯 (用溶解在石油醚中的2% 乙酸乙酯洗脱), 得到一种油。经薄层色谱测定该产品的纯度, 由<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C NMR确定结构。

#### 实施例5

##### 3-(4-甲氧基苯基)-3-氧代-丙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯的制备

将二异丙基酰胺锂 (119.0ml的2.0M溶液, 0.238mol) 加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氩气入口管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将乙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯 (22.04g, 0.112mol) 溶解在THF (5ml) 中, 得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时, 再搅拌混合物15分钟, 然后用溶解在THF (30ml) 中的对茴香酰氯 (35.00g, 0.106mol) 溶液处理30分钟。加热混合物至-20℃, 在该温度下搅拌18小时。在加热至0℃后, 用20% HCl (80ml) 淬冷混合物。将混合物倒入含有醚 (150ml) 和水 (250ml) 的分液漏斗中。用醚 (150ml) 萃取水层。将混合物倒入含有醚 (150ml) 和水 (250ml) 的分液漏斗中。用醚 (150ml) 萃取水层。用饱和的NaHCO<sub>3</sub>溶液 (2 × 100ml)、水 (2 × 150ml) 和盐水 (150ml) 洗涤合并的有机层, 用MgSO<sub>4</sub>干燥, 并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂, 得到一种油状物。该油状物通过柱色谱提纯 (用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱), 得到一种无色油状物, 其具有与所需的产品一致的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR谱。

#### 实施例6

##### 3-(β-萘基)-3-氧代-丙酸(α,α-4-三甲基-3-环己烯基)甲基酯的制备

将二异丙基酰胺锂 (171.0ml的2.0M溶液, 0.342mol) 加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氩气入口管和加料漏斗的1000ml三颈圆底烧瓶中。

该烧瓶被冷却至 $-78^{\circ}\text{C}$ 。将乙酸( $\alpha, \alpha$ -4-三甲基-3-环己烯基)甲基酯(30.00g, 0.153mol)溶解在THF(10ml)中, 得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时, 再搅拌混合物15分钟, 然后用溶解在THF(50ml)中的2-萘酰氯(29.00g, 0.152mol)溶液处理30分钟。加热混合物至 $-20^{\circ}\text{C}$ , 在该温度下搅拌18小时。在加热至 $0^{\circ}\text{C}$ 后, 用20% HCl(105ml)淬冷混合物。将混合物倒入含有醚(150ml)和水(250ml)的分液漏斗中。将混合物倒入含有醚(150ml)和水(250ml)的分液漏斗中。用醚(150ml)萃取水层。用饱和的 $\text{NaHCO}_3$ 溶液( $2 \times 100\text{ml}$ )、水( $2 \times 150\text{ml}$ )和盐水(150ml)洗涤合并的有机层, 用 $\text{MgSO}_4$ 干燥, 并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂, 得到一种油状物。该油通过柱色谱提纯(用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱), 得到一种半白色固体, 在冷的正戊烷中研制, 得到白色粉末, 其具有与所需的产品一致的 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$  NMR谱。

#### 实施例7

##### 3-( $\alpha$ -萘基)-3-氧代-丙酸3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯-3-基酯的制备

将二异丙基酰胺锂(96.3ml的2.0M溶液, 0.193mol)加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氢气入口管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至 $-78^{\circ}\text{C}$ 。将乙酸3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯-3-基酯(17.81g, 0.091mol)溶解在THF(5ml)中, 得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时, 再搅拌混合物15分钟, 然后用溶解在THF(25ml)中的1-萘酰氯(16.82g, 0.086mol)溶液处理30分钟。加热混合物至 $-20^{\circ}\text{C}$ , 在该温度下搅拌18小时。在加热至 $0^{\circ}\text{C}$ 后, 用20% HCl(53ml)淬冷混合物。将混合物倒入含有醚(150ml)和水(250ml)的分液漏斗中。用醚(150ml)萃取水层。用饱和的 $\text{NaHCO}_3$ 溶液( $2 \times 100\text{ml}$ )、水( $2 \times 150\text{ml}$ )和盐水(150ml)洗涤合并的有机层, 用 $\text{MgSO}_4$ 干燥, 并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂, 得到一种油状物。该油通过柱色谱提纯(用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱), 得到一种无色油状物, 其具有与所需的产品一致的 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$  NMR谱。

#### 实施例8

##### 3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-丙酸顺式3-己烯-1-基酯的制备

将二异丙基酰胺锂(133.0ml的2.0M溶液, 0.266mol)加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氢气入口管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至 $-78^{\circ}\text{C}$ 。将乙酸顺式3-己烯基酯(17.80g, 0.125mol)溶解

在THF (10ml) 中, 得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时, 再搅拌混合物15分钟, 然后用溶解在THF (30ml) 中的2-萘酰氯 (22.51g, 0.118mol) 溶液处理30分钟。加热混合物至-20℃, 在该温度下搅拌18小时。在加热至0℃后, 用20% HCl (70ml) 淬冷混合物。将混合物  
5 倒入含有醚 (150ml) 和水 (250ml) 的分液漏斗中。用醚 (150ml) 萃取水层。用饱和的NaHCO<sub>3</sub>溶液 (2×100ml)、水 (2×150ml) 和盐水 (150ml) 洗涤合并的有机层, 用MgSO<sub>4</sub>干燥, 并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂, 得到一种橙/红色油状物。该油状物通过柱色谱提纯 (用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱), 得到一种无色油状物, 其具有与所需的产品一致的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR谱。

10

#### 实施例9

##### 3-(β-萘基)-3-氧代-丙酸9-癸烯-1-基酯的制备

将二异丙基酰胺锂 (79.8ml的2.0M溶液, 0.160mol) 加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氢气入口管和加料漏斗的250ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将乙酸9-癸烯-1-基酯 (14.91g, 0.075mol) 溶解在THF  
15 (5ml) 中, 得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时, 再搅拌混合物15分钟, 然后用溶解在THF (25ml) 中的2-萘酰氯 (13.80g, 0.071mol) 溶液处理30分钟。加热混合物至-20℃, 在该温度下搅拌18小时。在加热至0℃后, 用20% HCl (47ml) 淬冷混合物。将混合物倒入含有醚 (150ml) 和水 (250ml) 的分液漏斗中。用醚 (150ml) 萃取水层。用饱和的NaHCO<sub>3</sub>  
20 溶液 (2×100ml)、水 (2×150ml) 和盐水 (150ml) 洗涤合并的有机层, 用MgSO<sub>4</sub>干燥, 并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂, 得到一种橙/红色油状物。该油状物通过柱色谱提纯 (用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱), 得到一种无色油状物, 其具有与所需的产品一致的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR谱。

#### 实施例10

##### 3-(壬基)-3-氧代-丙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯的制备

将二异丙基酰胺锂 (133.7ml的2.0M溶液, 0.267mol) 加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氢气入口管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将乙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯  
25 (24.73g, 0.126mol) 溶解在THF (40ml) 中, 得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时, 再搅拌混合物15分钟, 然后用壬酰氯溶液  
30 (21.88g, 0.119mol) 处理30分钟。加热混合物至-20℃, 在该温度下搅拌

18小时。在加热至0℃后，用20% HCl (60ml) 淬冷混合物。将混合物倒入含有醚 (150ml) 和水 (250ml) 的分液漏斗中。用醚 (150ml) 萃取水层。用饱和的NaHCO<sub>3</sub>溶液 (2 × 100ml)、水 (2 × 150ml) 和盐水 (150ml) 洗涤合并的有机层，用MgSO<sub>4</sub>干燥，并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂，得到一种橙/红色油状物。该油状物通过柱色谱提纯 (用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱)，得到一种无色油状物，其具有与所需的产品一致的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR谱。

#### 实施例11

##### 3-(壬基)-3-氧代-丙酸2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯的制备

将二异丙基酰胺锂 (75.7ml的2.0M溶液, 0.151mol) 加入装有磁性搅拌器、内置温度计、氩气入口管和加料漏斗的500ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶被冷却至-78℃。将乙酸2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯 (14.14g, 0.071mol) 溶解在THF (20ml) 中，得到的溶液经45分钟加入烧瓶中。当添加完成时，再搅拌混合物15分钟，然后用壬酰氯溶液 (12.38g, 0.067mol) 处理30分钟。加热混合物至-20℃，在该温度下搅拌18小时。在加热至0℃后，用20% HCl (55ml) 淬冷混合物。将混合物倒入含有醚 (150ml) 和水 (250ml) 的分液漏斗中。用醚 (150ml) 萃取水层。用饱和的NaHCO<sub>3</sub>溶液 (2 × 100ml)、水 (2 × 150ml) 和盐水 (150ml) 洗涤合并的有机层，用MgSO<sub>4</sub>干燥，并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂，得到一种橙/红色油状物。该油通过柱色谱提纯 (用2% 乙酸乙酯/石油醚洗脱)，得到一种无色油状物，其具有与所需的产品一致的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR谱。

#### 实施例12

##### 3-氧代丁酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯的制备

将在装有冷凝器、氩气入口管、加料漏斗、磁性搅拌器和内置温度计的500ml三颈圆底烧瓶中的芳樟醇 (100g, 0.648mol) 和4-二甲基氨基吡啶 (0.40g, 3.20mmol) 的混合物加热至55℃。经30分钟滴加入双烯酮 (54.50g, 0.648mol)。该混合物略有放热，在该时间内，其由黄色转变为红色。在50℃下再搅拌1小时后，该混合物被冷却至室温。此时，NMR分析表明反应完全。该批得到的物质被转入下一步骤。由快速色谱提纯该路线得到的初步样品 (用二氯甲烷洗脱)，得到所需的产品，收率为92%，其近乎是无色的。

#### 实施例13

### 3-氧代丁酸2,6-二甲基-7-辛烯-2-基酯的制备

将在装有冷凝器、氩气入口管、加料漏斗、磁性搅拌器和内置温度计的100ml三颈圆底烧瓶中的二氢月桂烯醇(37.88g, 0.240mol)和4-二甲基氨基吡啶(0.16g, 1.30mmol)的混合物加热至50-60℃。经15分钟滴加入双烯酮(20.16g, 0.240mol)。该混合物略有放热,在该时间内,其由黄色转变为红色。在50℃下再搅拌1小时后,该混合物被冷却至室温。此时,NMR分析表明反应完全。由快速色谱提纯产品混合物(用二氯甲烷洗脱),得到所需的产品,收率为95%,其近乎是无色的油状物。

#### 实施例14

### 3-(β-萘基)-3-氧代-丙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯的制备

将以上粗的3-氧代丁酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯(154.51, 0.648mol)放入装有冷凝器、氩气入口管、加料漏斗、磁性搅拌器和内置温度计的3000ml三颈圆底烧瓶中。该物质被溶解在350ml二氯甲烷中并用粉状氢氧化钙(50.44g, 0.681mol)处理。在30℃下搅拌该混合物30分钟,然后加热至40℃。将溶解在20ml二氯甲烷中的2-萘酰氯(142.12g, 0.746mol)在15分钟内滴加入。在该温度下,继续加热该混合物1小时。将溶解在250ml水中的氯化铵(36.41g, 0.681mol)加入反应混合物中,用28%氢氧化铵调节pH至约9。在35℃下搅拌30分钟后,用20% HCl调节pH至约1。该混合物被转至含有二乙基醚(500ml)和水(500ml)的分液漏斗中。分离层,用饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液(2×500ml)洗涤有机相,用MgSO<sub>4</sub>干燥,过滤并通过旋转蒸发浓缩,得到一种黄红色油状物。此时,从混合物中沉淀出淡黄色固体。加入等体积的己烷,经过滤收集固体并干燥。NMR分析表明该固体是2-萘甲酸。再通过旋转蒸发浓缩洗脱液,得到红色油状物。该油状物溶解在等体积的二氯甲烷中,经过硅胶(400g)管塞并用二氯甲烷洗脱。通过旋转蒸发浓缩该混合物,并通过Kugelrohr蒸馏进行汽提(40℃, 0.10mmHg, 30分钟),得到173.26g(76.3%)为红色油状物的产品;该产品是乙酰乙酸芳樟酯与(2-萘酰)乙酸芳樟酯的摩尔比为1:10的混合物。部分该物质通过柱色谱提纯(用2.5%在己烷中的乙酸乙酯洗脱),得到为淡黄色油状物的所需产品。

#### 实施例15

3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2,2-二甲基丙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯的  
制备

将氢化钠 (2.30g, 0.057mol, 60%) 和四氢呋喃 (50ml) 放入装有磁性搅拌器、冰浴、加料漏斗、内置温度计和氩气入口管的250ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶中的物质被冷却至0℃。将溶解在50ml四氢呋喃中的3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代丙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯 (8.94g, 0.025mol) 经30分钟滴加入烧瓶中。在滴加过程中, 混合物放出气体。在搅拌1小时后, 向反应混合物中加入甲基碘 (7.24g, 0.051mol)。在0℃下继续搅拌2小时, 然后在室温下搅拌18小时。用20% HCl中和混合物, 并用二乙基醚萃取。有机层用饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液、水洗涤, 用MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并通过旋转蒸发浓缩, 经快速色谱提纯得到所需的化合物。由<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR确定结构。

实施例16

3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代-2-甲基丙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯的制备

将氢化钠 (3.92g, 0.098mol, 60%) 和四氢呋喃 (100ml) 放入装有磁性搅拌器、冰浴、加料漏斗、内置温度计和氩气入口管的250ml三颈圆底烧瓶中。该烧瓶中的物质被冷却至0℃。将溶解在50ml四氢呋喃中的3-( $\beta$ -萘基)-3-氧代丙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯 (15.28g, 0.044mol) 经30分钟滴加入烧瓶中。在滴加过程中, 混合物放出气体。在搅拌1小时后, 向反应混合物中加入甲基碘 (10.65g, 0.075mol)。在0℃下继续搅拌2小时, 然后在室温下搅拌18小时。用20% HCl中和混合物, 并用二乙醚萃取。有机层用饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液、水洗涤, 用MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并通过旋转蒸发浓缩, 经快速色谱提纯得到所需的化合物。由<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR确定结构。

实施例17

3-(己基)-3-氧代-丙酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯的制备

将3-氧代丁酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯 (30.00g, 0.126mol)、二氯甲烷 (50ml) 和甲基乙基酮 (10ml) 混合在装有内置温度计、加料漏斗、冷凝器和氩气入口管的500ml三颈圆底烧瓶中。向该烧瓶中加入氢氧化钙 (9.80g, 0.132mol, 粉状), 搅拌该悬浮液1小时。将在10ml二氯甲烷中的庚酰氯 (17.84g, 0.120mol) 经15分钟加入烧瓶中, 以保持反应温度在35-40℃之间。反应继续在35-40℃下搅拌2小时。将溶解在20ml水中的氯化铵 (7.06g, 0.132mol) 加入烧瓶中。在20分钟后, 将浓氢氧化铵加

入混合物中，以调节pH至约9.0。1小时后，加入20% HCl溶液将pH调至约1.0。1小时后，将混合物倒入300ml二氯甲烷中。分离层，用100ml二氯甲烷萃取水相。用饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液、水洗涤合并的有机层，用MgSO<sub>4</sub>干燥，过滤并通过旋转蒸发浓缩，经快速色谱提纯得到所需的化合物。由<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR确定结构。

实施例18

3-氧代-2-苄基丁酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯的制备

将碳酸钾 (3.92g, 0.028mol)、3-氧代丁酸3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-基酯 (4.80g, 0.030mol)、苄基氯 (4.80g, 0.038mol) 和丙酮 (15ml) 加入装有磁性搅拌器、冷凝器和氩气入口管的50ml圆底烧瓶中。该混合物被回流加热18小时。过滤冷却的混合物并通过旋转蒸发浓缩。得到的油状物经硅胶提纯，得到所需的化合物。由薄层色谱和<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR确定结构。

以下是包含本发明香料前体的重垢颗粒洗涤剂组合物的实施例。

表I

| 组分                                                 | 重量%   |       |       |
|----------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                                    | 19    | 20    | 21    |
| C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸钠 (LAS)                       | 18.00 | 18.00 | 18.00 |
| C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> 烷基乙氧基化物 (E3) 硫酸钠 | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> 二甲基羟乙基氯化铵        | 0.60  | 0.60  | 0.60  |
| 三聚磷酸钠                                              | 22.50 | 22.50 | 22.50 |
| 马来酸/丙烯酸共聚物 (1:4) MW=70000                          | 0.90  | 0.60  | 0.60  |
| 羧甲基纤维素 (CMC)                                       | 0.40  | 0.20  | 0.20  |
| 碳酸钠                                                | 13.00 | 13.30 | 13.30 |
| 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐 <sup>1</sup>                         | 0.90  | 0.30  | 0.30  |
| NOBS <sup>2</sup>                                  | 1.90  | 0.65  | 0.65  |
| 过硼酸钠                                               | 2.25  | 0.70  | 0.70  |
| 光漂白剂 <sup>3</sup> (ppm)                            | 45    | 45    | 45    |
| 硅酸盐 <sup>4</sup>                                   | 5.30  | —     | —     |
| 解脱污垢聚合物 <sup>5</sup>                               | 0.10  | 0.20  | 0.20  |

|                      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|
| 增白剂49                | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 增白剂15                | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| Savinase Ban (6/100) | 0.45 | 0.45 | 0.45 |
| Carezyme (5T)        | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| 香料                   | 0.33 | 0.33 | 0.33 |
| 谐香剂前体 <sup>6</sup>   | 0.25 | 0.10 | 0.20 |
| 微量组分和水               | 平衡量  | 平衡量  | 平衡量  |

1. 由Monsanto出售的DEQUEST 2060。

2. 壬氧基苯磺酸钠。

3. 根据1977年7月5日授权的Holcombe等的美国专利4033718的磺化酞菁锌。

5 4.  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比例为1.6: 1。

5. 根据1995年5月16日授权的Gosselink等的美国专利5415807的解脱污垢聚合物。

6. 根据实施例12的香料前体。

以下是本发明的颗粒洗衣洗涤剂组合物的其它实施例。

10

表II

| 组分                                                  | 重量%   |       |       |
|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                                     | 22    | 23    | 24    |
| $\text{C}_{12}$ 烷基苯磺酸钠 (LAS)                        | 18.00 | 18.00 | 18.00 |
| $\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$ 烷基乙氧基化物 (E3)<br>硫酸钠 | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$ 二甲基羟乙基氯化铵           | 0.60  | 0.60  | 0.60  |
| 三聚磷酸钠                                               | 22.50 | 22.50 | 22.50 |
| 马来酸/丙烯酸共聚物 (1:4)<br>MW=70000                        | 0.60  | 0.60  | 0.90  |
| 羧甲基纤维素 (CMC)                                        | 0.40  | 0.20  | 0.20  |
| 碳酸钠                                                 | 13.30 | 13.30 | 13.30 |
| 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐 <sup>1</sup>                          | 0.30  | 0.30  | 0.30  |
| NOBS <sup>2</sup>                                   | 0.65  | 0.65  | —     |
| 过硼酸钠                                                | 0.70  | 0.70  | —     |

|                         |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|
| 光漂白剂 <sup>3</sup> (ppm) | 45   | 45   | 45   |
| 解脱污垢聚合物 <sup>4</sup>    | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 分散剂 <sup>5</sup>        | —    | —    | 0.35 |
| 增白剂49                   | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 增白剂15                   | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| Savinase Ban (6/100)    | 0.45 | 0.45 | 0.45 |
| Lipolase                | —    | —    | 0.08 |
| Carezyme (5T)           | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| 香料                      | 0.33 | 0.33 | 0.33 |
| 香料前体 <sup>6</sup>       | —    | —    | 0.20 |
| 香料前体 <sup>7</sup>       | 0.10 | 0.20 | —    |
| 微量组分和水                  | 平衡量  | 平衡量  | 平衡量  |

1. 由Monsanto出售的DEQUEST 2060。

2. 壬氧基苯磺酸钠。

3. 根据1977年7月5日授权的Holcombe等的美国专利4033718的磺化酞菁锌。

5 4. 根据1995年5月16日授权的Gosselink等的美国专利5415807的解脱污垢聚合物。

5. 根据1996年10月15日授权的Watson等的美国专利5565145的乙氧基化的聚乙烯分散剂。

6. 根据实施例1的香料前体。

10 7. 根据实施例5的香料前体。

以下是本发明的颗粒洗衣洗涤剂组合物的其它实施例。

表III

| 组分                                             | 重量%   |       |       |
|------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                                | 25    | 26    | 27    |
| C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸钠 (LAS)                   | 18.00 | 18.00 | 18.00 |
| C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> 烷基乙氧基化物 (E3) | 1.00  | —     | —     |
| 硫酸钠                                            |       |       |       |
| C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> 二甲基羟乙基氯化铵    | 0.60  | 0.50  | 0.50  |
| 三聚磷酸钠                                          | 22.50 | 24.00 | 24.00 |

|                              |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| 马来酸/丙烯酸共聚物 (1:4)<br>MW=70000 | 0.90  | 0.60  | 0.60  |
| 羧甲基纤维素 (CMC)                 | 0.40  | 0.20  | 0.20  |
| 碳酸钠                          | 13.30 | 13.00 | 13.00 |
| 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐 <sup>1</sup>   | 0.30  | 0.90  | 0.90  |
| NOBS <sup>2</sup>            | —     | 1.85  | 1.85  |
| 过硼酸钠                         | —     | 2.00  | 2.00  |
| 光漂白剂 <sup>3</sup> (ppm)      | 45    | 45    | 45    |
| 解脱污垢聚合物 <sup>4</sup>         | 0.20  | 0.20  | 0.20  |
| 分散剂 <sup>5</sup>             | 0.35  | —     | —     |
| 增白剂49                        | 0.05  | 0.05  | 0.05  |
| 增白剂15                        | 0.15  | —     | —     |
| Savinase Ban (6/100)         | 0.45  | 0.45  | 0.45  |
| Lipolase                     | —     | 0.08  | 0.08  |
| Carezyme (5T)                | 0.07  | 0.07  | 0.07  |
| 香料                           | 0.33  | 0.33  | 0.33  |
| 香料前体 <sup>6</sup>            | —     | 0.20  | —     |
| 香料前体 <sup>7</sup>            | 0.20  | —     | 0.20  |
| 微量组分和水                       | 平衡量   | 平衡量   | 平衡量   |

1. 由Monsanto出售的DEQUEST 2060。

2. 壬氧基苯磺酸钠。

3. 根据1977年7月5日授权的Holcombe等的美国专利4033718的磺化酞菁锌。

5 4. 根据1995年5月16日授权的Gosselink等的美国专利5415807的解脱污垢聚合物。

5. 根据1996年10月15日授权的Watson等的美国专利5565145的乙氧基化的聚乙烯分散剂。

6. 根据实施例1的香料前体。

10 7. 根据实施例12的香料前体。

以下是本发明的颗粒洗衣洗涤剂组合物的其它实施例。

表IV

| 组分                                                    | 重量%   |       |       |
|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                                       | 28    | 29    | 30    |
| C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸钠 (LAS)                          | 18.00 | 18.00 | 18.00 |
| C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> 烷基乙氧基化物 (E3)<br>硫酸钠 | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> 二甲基羟乙基氯化铵           | 0.60  | 0.60  | 0.60  |
| 三聚磷酸钠                                                 | 22.50 | 22.50 | 22.50 |
| 马来酸/丙烯酸共聚物 (1:4)<br>MW=70000                          | 0.90  | 0.90  | 0.90  |
| 羧甲基纤维素 (CMC)                                          | 0.40  | 0.40  | 0.40  |
| 碳酸钠                                                   | 13.00 | 13.00 | 13.00 |
| 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐 <sup>1</sup>                            | 0.90  | 0.90  | 0.90  |
| NOBS <sup>2</sup>                                     | 1.90  | 1.90  | 1.90  |
| 过硼酸钠                                                  | 2.25  | 2.25  | 2.25  |
| 光漂白剂 <sup>3</sup> (ppm)                               | 45    | 45    | 45    |
| 解脱污垢聚合物 <sup>4</sup>                                  | 0.20  | 0.20  | 0.20  |
| 增白剂49                                                 | 0.05  | 0.05  | 0.05  |
| 增白剂15                                                 | 0.15  | 0.15  | 0.15  |
| Savinase Ban (6/100)                                  | 0.45  | 0.45  | 0.45  |
| Carezyme (5T)                                         | 0.07  | 0.07  | 0.07  |
| 香料                                                    | 0.35  | 0.35  | 0.35  |
| 香料前体 <sup>5</sup>                                     | 0.10  | 0.20  | 0.25  |
| 微量组分和水                                                | 平衡量   | 平衡量   | 平衡量   |

1. 由Monsanto出售的DEQUEST 2060。

2. 壬氧基苯磺酸钠。

3. 根据1977年7月5日授权的Holcombe等的美国专利4033718的磺化酞菁  
5 锌。

4. 根据1995年5月16日授权的Gosselink等的美国专利5415807的解脱污垢  
聚合物。

5. 根据实施例5的香料前体。

以下是本发明的颗粒洗衣洗涤剂组合物的其它实施例。

表V

重量%

| 组分                                                    | 31    | 32    | 33    |
|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸钠 (LAS)                          | 18.00 | 18.00 | 18.00 |
| C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> 烷基乙氧基化物 (E3)<br>硫酸钠 | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> 二甲基羟乙基氯化铵           | 0.60  | 0.60  | 0.60  |
| 三聚磷酸钠                                                 | 22.50 | 22.50 | 22.50 |
| 马来酸/丙烯酸共聚物 (1:4)<br>MW=70000                          | 0.90  | 0.90  | 0.90  |
| 羧甲基纤维素 (CMC)                                          | 0.40  | 0.40  | 0.40  |
| 碳酸钠                                                   | 13.00 | 13.00 | 13.00 |
| 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐 <sup>1</sup>                            | 0.90  | 0.90  | 0.90  |
| NOBS <sup>2</sup>                                     | 1.90  | 1.90  | 1.90  |
| 过硼酸钠                                                  | 2.25  | 2.25  | 2.25  |
| 光漂白剂 <sup>3</sup> (ppm)                               | 45    | 45    | 45    |
| 解脱污垢聚合物 <sup>4</sup>                                  | 0.20  | 0.20  | 0.20  |
| 增白剂49                                                 | 0.05  | 0.05  | 0.05  |
| 增白剂15                                                 | 0.15  | 0.15  | 0.15  |
| Savinase Ban (6/100)                                  | 0.45  | 0.45  | 0.45  |
| Carezyme (5T)                                         | 0.07  | 0.07  | 0.07  |
| 香料                                                    | 0.35  | 0.35  | 0.35  |
| 香料前体 <sup>5</sup>                                     | 0.10  | 0.20  | 0.25  |
| 微量组分和水                                                | 平衡量   | 平衡量   | 平衡量   |

1. 由Monsanto出售的DEQUEST 2060。

2. 壬氧基苯磺酸钠。

5 3. 根据1977年7月5日授权的Holcombe等的美国专利4033718的磺化酞菁锌。

4. 根据1995年5月16日授权的Gosselink等的美国专利5415807的解脱污垢聚合物。

5. 根据实施例5的香料前体。

以上例举的洗衣洗涤剂组合物是将喷雾干燥的颗粒与附聚物混合制备的。

5 烷基苯磺酸被中和，然后与其它的材料放入搅和机中。可以加入搅和机中的其它材料包括：其它的阴离子表面活性剂（为酸或预中和的形式）、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、螯合剂、聚合分散剂、聚合污垢解脱剂、填料、柔软粘土、光漂白剂、磷酸盐和荧光增白剂。

还可将干和湿的循环材料加入搅和机中并掺入混合物中。干循环的材料一般是来自在先批料的细的或尺寸过大的材料，优选是从与被制备的混合物具有相同组成的混合物得到的。

10 所制备的混合物使用常规喷雾干燥设备和喷雾干燥条件进行喷雾干燥。该混合物通过喷嘴泵送到喷雾干燥塔中，在那里它们一般接触逆流流动的空气和二氧化碳的混合物。进入喷雾干燥塔的空气/ $\text{CO}_2$ 气体混合物的温度是约 $200^\circ\text{C}$  - 约 $430^\circ\text{C}$ 。进入喷雾干燥塔的气体混合物一般含约1% - 约2%二氧化碳。进入喷雾干燥塔的气体的量一般是每kg所制备的颗粒约  
15 1.5-约2。

在用于生产附聚物的高剪切LODIGE® CB混合机和中速LODIGE® KM混合机中制备含碳酸钠的附聚物。

将烷基苯磺酸、磷酸盐、碳酸盐和硫酸盐加入CB混合机中来生产附聚物。

20 在将碳酸钠加入CB混合机前不久，使用从Hosokawa, Summit, N. J. 购得的Mikro-ACM CX型300粉碎机进行精细研磨，使得进入CB混合机的大多数碳酸钠颗粒粒度在10微米之下。以275rpm速度操作CB混合机；KM混合机以60rpm速度操作。

25 在带有折流板的连续倾斜式滚筒混合机中，通过将喷雾干燥的颗粒与附聚物和添加材料混合来生产最终的洗衣洗涤剂产品。颗粒、附聚物和酶都作为固体颗粒加入滚筒混合机中。香料和香料前体和着色剂溶液被喷在靠近滚筒混合机入口的干物料上。

表VI

包含香料前体的具有洗衣条形式的洗涤剂组合物。

30

重量%

| 组分 | 34 | 35 | 36 |
|----|----|----|----|
|----|----|----|----|

|                                    |      |      |      |
|------------------------------------|------|------|------|
| 牛油皂/椰子皂混合物<br>(80:20) <sup>1</sup> | 44.0 | 44.0 | 44.0 |
| 直链十二烷基苯磺酸盐                         | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| 三聚磷酸钠                              | 6.0  | 6.0  | 6.0  |
| 碳酸钠                                | 8.0  | 8.0  | 8.0  |
| 硫酸钠                                | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 滑石粉                                | 9.0  | 9.0  | 9.0  |
| 香料                                 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| 香料前体 <sup>2</sup>                  | 0.10 | 0.20 | 0.25 |
| 微量组分和水                             | 平衡量  | 平衡量  | 平衡量  |

1. 由Dow Corning公司商购的。
2. 根据实施例12的香料前体。