

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 3/37

C11D 3/39



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98808443.0

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1195832C

[22] 申请日 1998.6.29 [21] 申请号 98808443.0

[30] 优先权

[32] 1997.7.2 [33] US [31] 60/051517

[86] 国际申请 PCT/IB1998/001004 1998.6.29

[87] 国际公布 WO1999/001530 英 1999.1.14

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.29

[71] 专利权人 普罗格特 - 甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 R·H·罗尔保格 J·A·克利里

S·张 E·P·戈瑟林克

审查员 李 伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 周慧敏

权利要求书 3 页 说明书 33 页

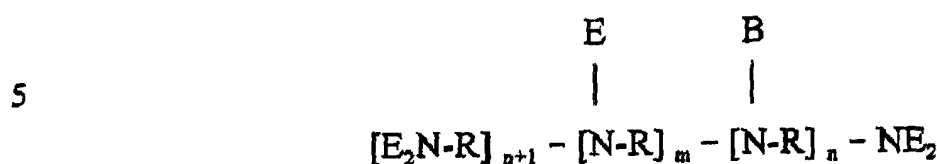
[54] 发明名称 可与漂白剂配伍的烷氧基化聚亚烷基亚胺

[57] 摘要

本发明涉及含有与漂白剂相配伍的污垢分散剂的洗衣洗涤剂组合物。此分散剂的骨架分子量约为 2000~5000 道尔顿,而大多数 N-H 单元的氢,优选所有 N-H 单元的氢,被约 20~50 个亚烷基氧单元所取代。

ISSN 1008-4274

1. 一种如下通式的污垢分散剂:



式中的 R 是 C₂-C₆ 直链亚烷基, C₃-C₆ 支化亚烷基, 以及它们的混合基; E 是下列通式的亚烷基氧单元:



式中 R¹ 是 C₂-C₄ 直链亚烷基, C₃-C₄ 支化亚烷基, 以及它们的混合基; R² 是氢, C₁-C₄ 烷基, 以及它们的混合基; m 为 10~70; n 为 5~35; x 是 20~50; 而 B 代表因支化产生的结构延续。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 式中 R 是亚乙基, 1,2-亚丙基, 1,3-亚丙基, 以及它们的混合基。

3. 根据权利要求 1 的化合物, 式中 R 是亚乙基, R¹ 是亚乙基, R² 是氢。

20 4. 根据权利要求 1 的化合物, 式中 R 是亚乙基, 80%~95% 的 R¹ 单元是亚乙基, 5%~20% 的 R¹ 单元是 1,2-亚丙基, 而 R² 是氢。

5. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 m 和 n 的值要使得在改性前骨架分子量是 2000~5000 道尔顿。

6. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 x 是 25~40。

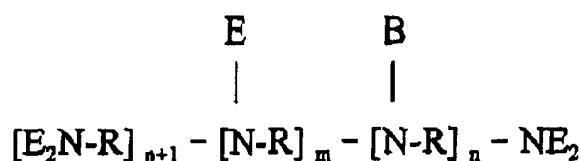
25 7. 一种洗衣洗涤剂组合物, 它包含:

a) 至少 0.01%~95% 重量的洗涤表面活性剂, 它选自阴离子、非离子、阳离子、两性离子及两性表面活性剂, 以及它们的混合物;

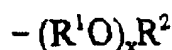
b) 0.05%~30% 重量的漂白剂;

c) 0.01%~10% 重量下列通式的水溶性或水分散性烷氧基化聚

30 胺:



- 5 式中的 R 是 C₂-C₆ 直链亚烷基, C₃-C₆ 支化亚烷基, 以及它们的混合基; E 是下列通式的亚烷基氧单元:



- 10 式中 R¹ 是 C₂-C₄ 直链亚烷基, C₃-C₄ 支化亚烷基, 以及它们的混合基; R² 是氢, C₁-C₄ 烷基, 以及它们的混合基; m 为 10~70; n 为 5~35; x 是 20~50; 而 B 代表因支化产生的结构延续 

d) 余量为载体和附加组分。

8. 根据权利要求 7 的组合物, C) 中的通式中的 R 是亚乙基,

- 15 R¹ 是亚乙基, R² 是氢。

9. 根据权利要求 7 的组合物, C) 中的通式中的 R 是亚乙基, R¹ 单元的 80%~95% 是亚乙基, R¹ 单元的 5%~20% 是 1,2-亚丙基, R² 是氢。

10. 根据权利要求 7 的组合物, C) 中的通式中的 m 和 n 的值要使得改性前骨架分子量是 2000~5000 道尔顿, 而 x 为 25~40。

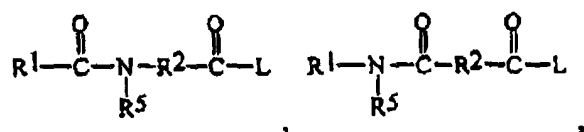
- 20 11. 根据权利要求 7 的组合物, 其中附加组份选自助洗剂, 荧光增白剂, 漂白剂, 漂白促进剂, 漂白催化剂, 漂白活化剂, 去污聚合物, 染料转移剂, 分散剂, 酶, 泡沫抑制剂, 染料, 香料, 着色剂, 填料盐类, 水溶助长剂, 光活化剂, 荧光剂, 织物调理剂, 可水解的表面活性剂, 防腐剂, 抗氧化剂, 螯合剂, 稳定剂, 抗缩剂, 抗结剂, 25 杀菌剂, 杀真菌剂, 抗腐蚀剂, 以及它们的混合物。

12. 根据权利要求 7 的组合物, 它包含 0.1%~60% 重量的洗涤表面活性剂, 该表面活性剂选自阴离子、阳离子、非离子、两性离子及两性表面活性剂, 以及它们的混合物。

- 30 13. 根据权利要求 7 的组合物, 它包含氧漂白剂, 该氧漂白剂选自碱金属过碳酸盐, 过硼酸盐, 单过氧邻苯二甲酸盐, 焦磷酸盐过氧水合物, 脲过氧水合物, 以及它们的混合物。

14. 根据权利要求 7 的组合物, 它还包含至少 0.01% 重量的漂白

活化剂, 其中氧漂白活化剂的通式为



以及它们的混合物, 式中 R^1 是 C_1-C_{14} 烷基, 芳基, 烷基芳基, 以及它们的混合基; R^2 是 C_1-C_{14} 亚烷基, 亚芳基, 烷基亚芳基, 以及它们的混合基; R^5 是氢, C_1-C_{10} 烷基, 芳基, 烷基芳基, 以及它们的混合基;

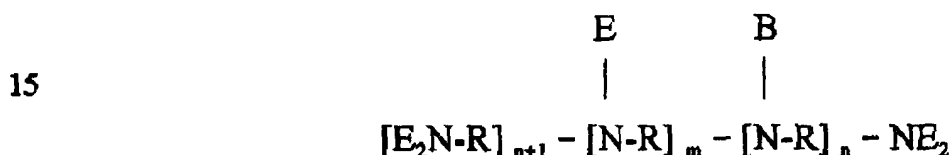
5 L 是任何合适的离去基团。

15. 根据权利要求 7 的组合物, 它包含至少 0.1% 重量的 TAED 和烷酰氧苯磺酸盐漂白活化剂。

16. 一种洗涤剂片, 它包含权利要求 7 的组合物。

17. 一种洗衣漂白组合物, 它包含:

- 10 a) 0.05 ~ 30% 重量的过氧漂白剂;
b) 0.05 ~ 50% 重量的漂白活化剂;
c) 0.01 ~ 10% 重量的下列通式水溶性或水分散性烷氧基化聚胺:



式中 R 是 C_2-C_6 直链亚烷基, C_3-C_6 支化亚烷基, 以及它们的混合基;
E 是下列通式的亚烷基氧单元:



式中 R^1 是 C_2-C_4 直链亚烷基, C_3-C_4 支化亚烷基, 以及它们的混合基;
 R^2 是氢, C_1-C_4 烷基, 以及它们的混合基; m 为 10 ~ 70; n 为 5 ~ 35;
25 x 为 20 ~ 50; 而 B 代表因支化产生的结构延续。

d) 余量为载体和附加组分。

可与漂白剂配伍的 烷氧基化聚亚烷基亚胺

5 发明领域

本发明涉及可与漂白剂配伍的烷氧基化聚亚烷基亚胺。所述烷氧基化聚亚烷基亚胺也可用作疏水污垢分散剂，这种分散剂适用于含有漂白剂的洗衣用洗涤剂组合物。此烷氧基化的聚亚烷基亚胺在包含漂白剂的洗涤预浸剂中及漂白剂中用作污垢分散剂。

10 发明背景

若没有合适的分散剂，则在洗衣过程的洗涤步骤中，疏水的污垢（如尘垢，油类，烟灰）及亲水的污垢（如粘土）会再沉积在已洗过的织物上。污垢分散剂的作用是，一旦污物溶解或分散在洗涤液中便与之螯合，并使其在洗涤液中保持悬浮状态，这样在通常的漂洗过程中，污物就被带走了。

15 一般情况是，如果存在漂白剂，特别是被配在液态或粒状洗涤剂组合物中的过氧化漂白剂，配制者必须考虑特殊污垢分散剂对漂白剂的不稳定性。很多成功的分散剂具有聚亚烷基胺或聚亚烷基亚胺主链，这类主链对于因可能存在的漂白剂所导致的胺基官能团的氧化作用以及可能的断裂或破碎很敏感。另一方面，漂白剂与基于聚亚烷基亚胺的分散剂的相互作用，消耗了所含漂白剂的含量，因而影响了漂白效果。

25 因此，在本技术领域，需要一种与漂白剂相容的高效疏水污垢分散剂。令人惊奇的是，已经发现，某些高分子量聚亚烷基亚胺被高度烷氧基化时，能与洗涤组合物中的漂白剂配伍，而且还产生疏水污垢的分散作用。也已发现，烷氧基化分散剂若含环氧乙烷和环氧丙烷混合环氧烷取代基，是有利的。

现有技术

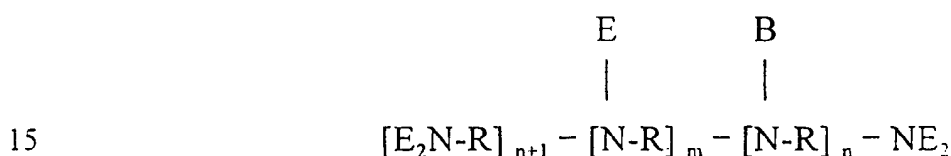
30 下面公开了各种污垢分散剂或改性聚胺：1996年10月15日授权的Watson等人的美国专利5,565,145；1990年1月2日授权的Vander Meer的美国专利4891160；1988年2月23日授权的Otten等人的美国专利4726909；1987年6月30日授权的Vander Meer的美国专利

4676921; 1985 年 10 月 22 日授权的 Connor 的美国专利 4548744; 1986 年 7 月 1 日授权的 Vander Meer 的美国专利 4597898; 1986 年 12 月 30 日出版的欧洲专利申请 0206515。

本发明概述

5 本发明在下列方面满足了上面提到的需要：出人意料地发现，当乙氧基化聚亚烷基亚胺的主链分子量为大于约 2000 道尔顿，其亚烷基氧化度为每个 N-H 单元约有平均 20 至 50 亚烷基氧单元时，它会形成与漂白剂相容的疏水污垢分散剂。本发明的烷氧基化聚亚烷基亚胺也适用于高密度或低密度粒状洗涤剂组合物、重垢或轻垢的液态洗涤剂组合物以及棒状洗涤剂组合物。

本发明的第一方面涉及具有下列通式的疏水污垢分散剂：



式中 R 是 C₂-C₆ 直链亚烷基，C₃-C₆ 支化亚烷基，以及它们的混合基；E 是下列通式的亚烷基氧单元：



式中 R¹ 是 C₂-C₄ 直链亚烷基，C₃-C₄ 支化亚烷基，以及它们的混合基；R² 是氢，C₁-C₄ 烷基，以及它们的混合基；m 约为 10~70；n 约为 5~35；x 约为 20~50；而 B 代表支化产生的结构延续。

25 本发明还涉及洗涤剂组合物，它们包含：

a) 至少约 0.01%~约 95%，优选约 0.1%~约 60%，更优选约 0.1%~约 30% 重量的洗涤用表面活性剂，它选自阴离子、非离子、阳离子、两性离子及两性表面活性剂，以及它们的混合物；

b) 约 0.05%~约 30%，更优选约 1%~约 30%，最优选约 5%~
 30 约 20% 重量的氧漂白剂，该氧漂白剂选自碱金属的过碳酸盐，过硼酸盐，单过氧邻苯二甲酸盐，焦磷酸盐过氧水合物，脲过氧水合物，以及它们的混合物；

c) 约 0.01%~约 10% 重量的本发明水溶性或水分散性烷氧基化聚胺；以及

d) 其余为载体及附加组份，其中附加组份选自助洗剂，荧光增白剂，漂白剂，漂白促进剂，漂白催化剂，漂白活化剂，去污聚合物，染料转移剂，分散剂，酶，泡沫抑制剂，染料，香料，着色剂，填料盐类，水溶助长剂，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，抗缩剂，抗结剂，杀菌剂，杀真菌剂，抗腐蚀剂，以及它们的混合物。

本发明再一目的涉及洗涤漂白组合物，它包含：

a) 约 0.05%~约 30%，更优选约 1%~约 30%，最优选约 5%~约 20% 重量的氧漂白剂，该氧漂白剂选自碱金属的过碳酸盐，过硼酸盐，单过氧邻苯二甲酸盐，焦磷酸盐过氧水合物，脲过氧化水合物，以及它们的混合物；

b) 约 0.05%~约 50%，优选约 1%~约 60%，更优选约 5%~约 30% 重量的漂白活化剂；

c) 约 0.01%~约 10% 重量的本发明水溶性或水分散性烷氧基化的聚胺；

d) 其余是载体和附加组份。

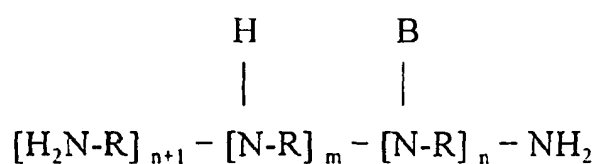
以上这些和本发明其它目的、特征和优点，通过阅读下列详细描述及所附权利要求书，对本领域的熟练技术人员来说将变得很清楚。

除非另有说明，这里所有的百分数、比例和份数均指重量。除非另有说明，所有的温度均指摄氏度（℃）。所有引用文件的相关部分在此均收作参考文献。

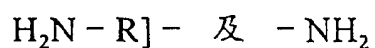
对本发明的详细描述

本发明可与漂白剂配伍的烷氧基化聚亚烷基亚胺含有一般带支链的骨架，然而直链骨架也是适合的。通常，这里描述的聚胺骨架已被改性，其改性方式是：连接有氢原子的聚胺链上的各氮原子，其氢原子被亚烷基氧单元（例如亚乙基氧单元或亚丙基氧单元，或它们的混合单元）置换。基本上所有氢原子被亚烷基氧单元置换的聚胺，在这里被定义为“已改性的”。

本发明的聚胺骨架具有下列通式：

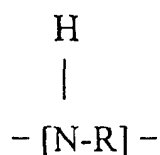


- 5 此骨架在随后被改性之前，含有被 R “连接” 单元连起来的伯胺、仲胺及叔胺氮原子。此骨架主要由三类单元组成，这些单元沿着链随机分布。伯胺单元具有通式：



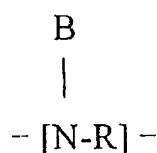
10

它们是骨架主链和任何支化链的端基；仲胺单元具有通式：



15

它们在改性之后，其氢原子被一个亚烷基氧单元所置换；而叔胺单元具有通式：



20

- 25 它们是骨架主链及次骨架链的支化点，B 代表链结构因支化而产生的延续。叔胺单元没有可置换的氢原子，因此不能通过用亚烷基氧单元进行置换而被改性。在聚胺骨架形成的过程中，环化可能发生，因此在母体聚亚烷基亚胺骨架的混合中可能存在一定数量的环状聚胺。此环状亚烷基亚胺的每个伯胺和仲胺单元，用与直链聚亚烷基亚胺和支化聚亚烷基亚胺相同的方式，经亚烷基氧单元的加成反应而被改性。
- 30 环状的聚亚烷基亚胺不太优选。

R 是 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ 直链亚烷基， $\text{C}_3 - \text{C}_6$ 支化亚烷基，及它们的混合，优选亚乙基或亚丙基（可以是 1,2-亚丙基或 1,3-亚丙基，或它们的混

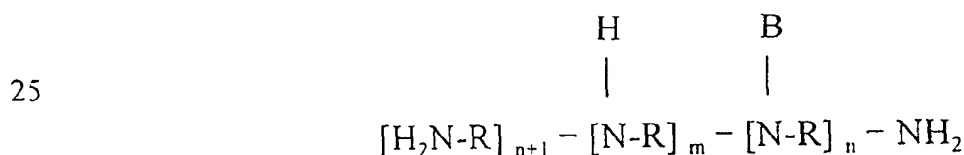
合基)，或亚丙基与亚乙基的混合。本发明的优选聚亚烷基亚胺有包含相同 R 单元（例如所有单元均为亚乙基）的骨架。最优选的骨架包含的 R 基均为亚乙基单元。

本发明的聚亚烷基亚胺通过用下列通式的亚烷基氧单元将大多数
5 （优选每个）N-H 单元中的氢予以置换而进行改性：



式中 R¹ 是 C₂-C₄ 直链亚烷基，C₃-C₄ 支化亚烷基，以及它们相混合，
10 优选亚乙基和/或亚丙基，后者可以是 1,2-亚丙基，1,3-亚丙基，或它们的混合，亚乙基和亚丙基相混合是优选的。R² 是氢，C₁-C₄ 烷基，以及它们相混合，优选氢，或甲基，更优选氢。对本发明的目的来说可优选亚烷基氧单元包括 R¹ 基（R¹ 基是乙基或亚丙基）的混合基，其中亚丙基与亚乙基的比例优选为 1:100 至 1:4，更优选为 1:50 至
15 1:5，最优选为 1:15 至 1:7。因此，80%~95% 的 R¹ 是亚乙基，而 5~20% 的 R¹ 基是亚丙基是优选的。业已发现，这一类分散剂，特别是已有一个或多个直接取代在 N-H 单元上的亚丙基 R¹，随后又用亚乙基 R¹ 取代的那些，它们是能与漂白剂配伍的。指数 x 的值为约 20（优选约 25）至约 50（优选至约 40），最优选的 x 是 30。

20 在改性之前，骨架中伯、仲、叔胺单元的相对数量反映在指数 m 和 n 值中，通常，本发明的聚胺的伯胺：仲胺：叔胺的比值约为 1:2:1 至 1:1:1，即是说，初始的聚胺具有通式：

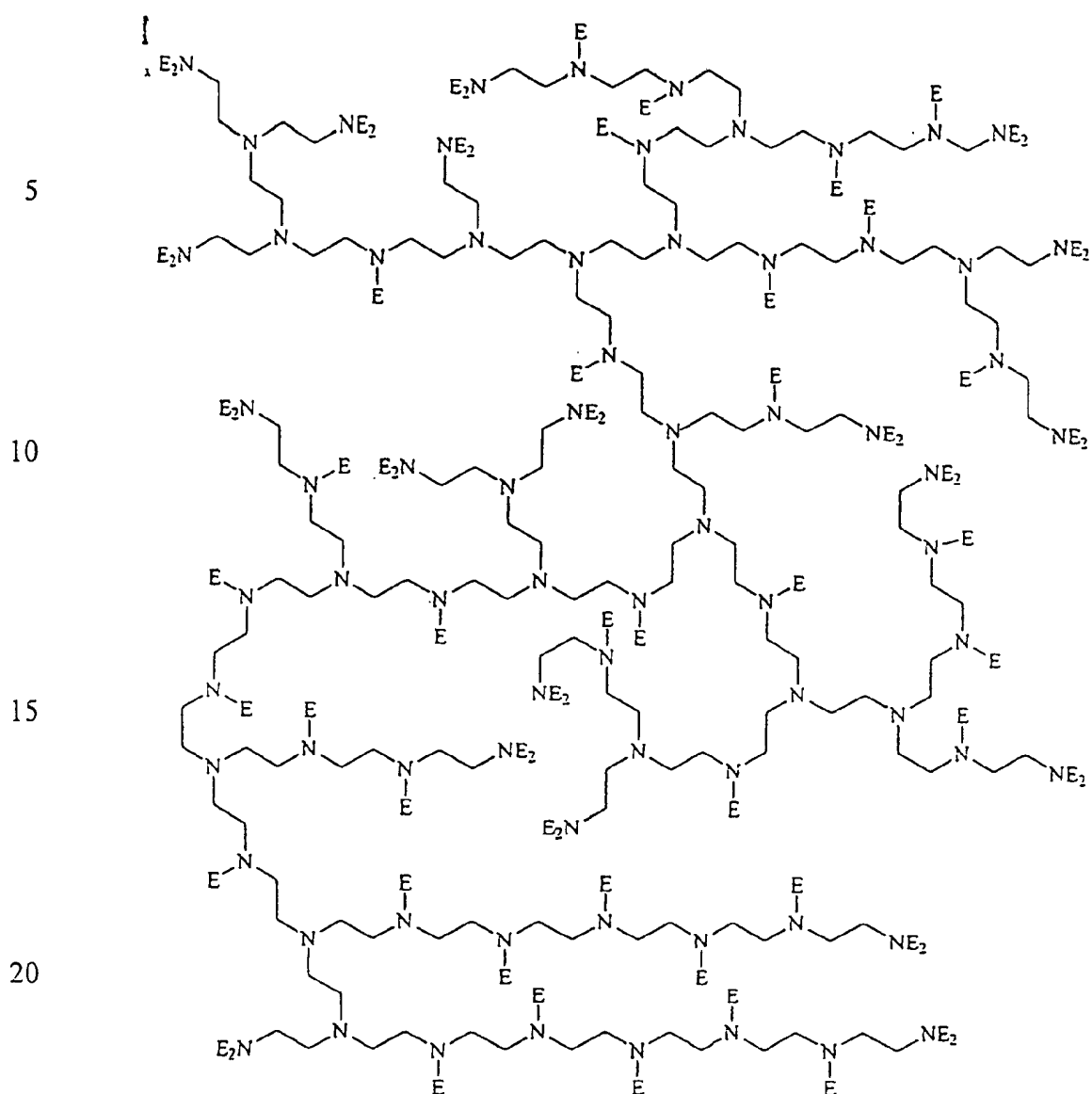


式中 R¹ 是下面所定义的亚烷基单元，其 n+1, m 及 n 值的比例为约 1:2:1 至约 1:1:1。聚胺骨架的优选分子量为约 2000、优选为约
30 2500、更优选为约 3000 至约 5000、优选至约 4500、更优选至约 4000 道尔顿。指数 m 和 n 随包含在骨架中的 R 部份不同而有变化。例如，若 R 是亚乙基，则骨架单元平均为约 43gm，而当 R 是亚己基时，骨

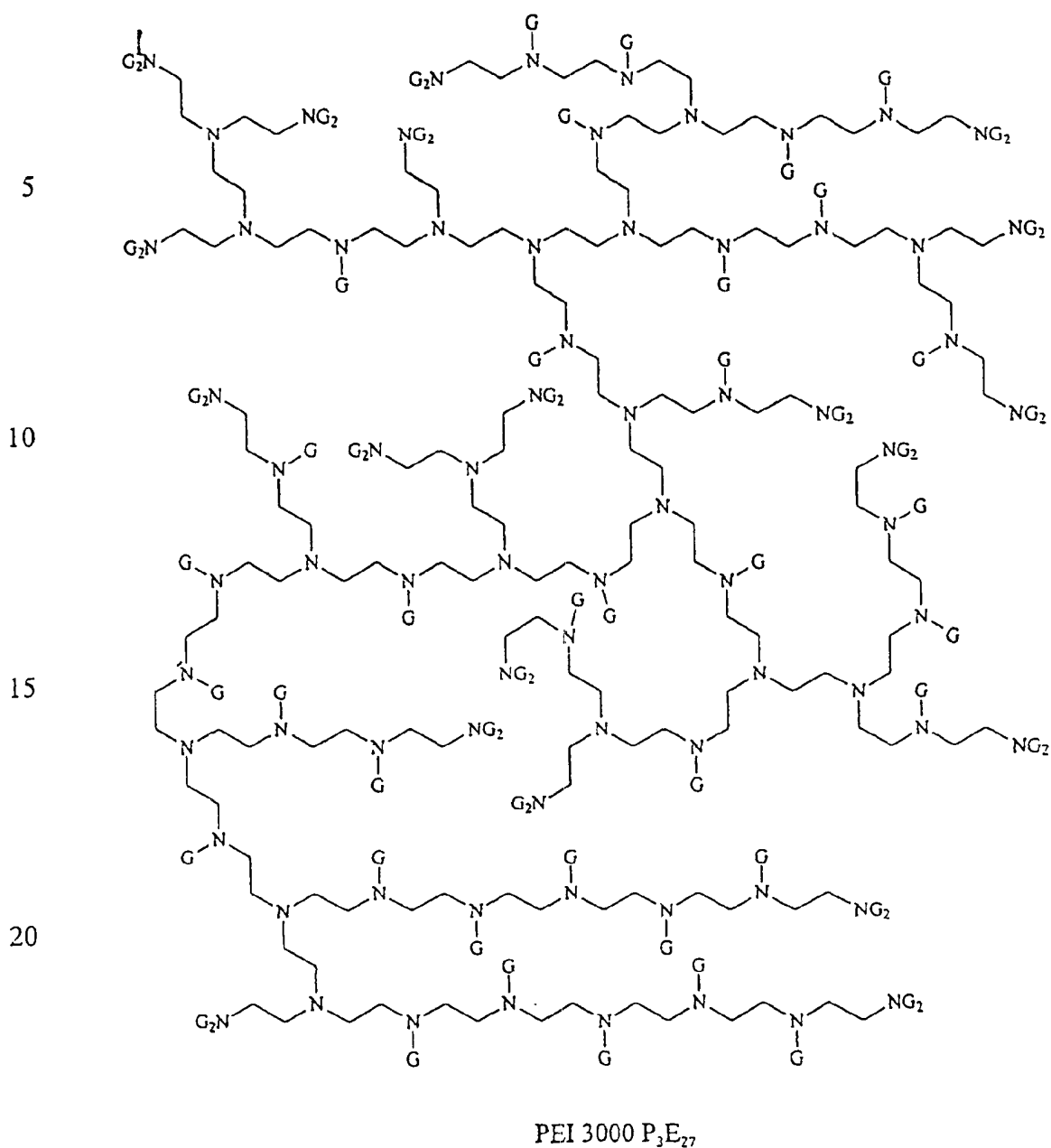
架单元平均为约 99gm。作为说明而不是作为限制，平均分子量约为 3000 的聚胺，其中 R 是亚乙基，m 与 n 的比例约为 2:1，此聚胺的 m 值相当于约 35，n 值相当于约 17。此例中，仲胺单元包含约 35 个骨架单元，叔胺单元包含约 17 个。而伯胺单元包含约 18 个单元。典型的是，具有 1:2:1 比值的聚胺，m 值范围为约 10、优选约 24、更优选约 30，至约 70、优选至约 60、更优选至约 40；n 值范围为约 5、优选约 10、更优选约 15、至约 35、优选至约 25、更优选至约 20。

本发明的聚胺，例如可在催化剂，如二氧化碳，亚硫酸氢钠、硫酸、过氧化氢、盐酸，醋酸等存在下，由吡丙啶聚合而得。制备这些聚胺骨架的具体方法公开在 1939 年 12 月 5 日授权的 Ulrich 等人的美国专利 2182306；1962 年 5 月 8 日授权的 Mayle 等人的美国专利 3033746；1940 年 7 月 16 日授权的 Esselmann 等人的美国专利 2208095；1957 年 9 月 17 日授权的 Crowther 的美国专利 2806839；及 1951 年 5 月 21 日授权的 Wilson 美国专利 2553696；所有这些在此均收作参考文献。

下面的例子是本发明优选具体实施方案，聚亚乙基亚胺（其 R 相当于亚乙基）的平均骨架分子量约为 3000，其通式为：

PEI 3000 E₃₀

式中 E 是 $-(R^1O)_xR^2$ ，其中 R^1 是亚乙基， R^2 是氢， x 约相当于 30（见本文实施例 1）。本发明的另一优选实施方案是下列结构式的分散剂：



25

式中 G 是通式为 $-(R^I O)_y (R^{II} O)_x R^2$ 的单元, 其中 R^I 是 1,2-亚丙基, R^{II} 是亚乙基, R^2 是氢, x 是 3 左右, y 是 27 左右 (见本文下面实施例 2)。

烷氧基化的聚亚烷基亚胺组合物

本发明还涉及一类洗衣洗涤剂组合物, 它包含:

30

a) 约 0.01%、优选约 0.1%、更优选约 0.1% 至约 95%、优选至约 60%、更优选至约 30% 重量的洗涤用表面活性剂, 它选自阴离子、非离子、阳离子、两性离子及两性表面活性剂, 以及它们的混合物;

b) 约 0.05%、优选约 1%、更优选约 5% 至约 30%、优选至约 20% 重量的氧漂白剂, 该氧漂白剂选自碱金属过碳酸盐, 过硼酸盐, 单过氧邻苯二甲酸盐, 焦磷酸盐过氧水合物, 脲过氧水合物, 以及它们的混合物;

5 c) 约 0.01% 至约 10% 重量的本发明水溶性或水分散性烷氧基化聚胺; 以及

d) 其余为载体及附加组份, 其中附加组份选自助洗剂, 荧光增白剂, 漂白催化剂, 漂白活化剂, 去污聚合物, 染料转移剂, 分散剂、酶、泡沫抑制剂, 染料, 香料, 着色剂, 填料盐类, 水溶助长剂, 光
10 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, 抗缩剂、抗绉剂, 杀菌剂, 杀真菌剂, 抗腐蚀剂, 以及它们的混合物。

本发明优选的洗衣洗涤剂组合物, 包含:

a) 约 0.01%、优选约 0.1%、更优选约 0.1% 至约 95%、更优选
15 至约 60%、更优选至约 30% 重量的阴离子、非离子、阳离子、两性离子及两性表面活性剂, 以及它们的混合物;

b) 约 0.01%、优选约 0.1%、更优选约 0.5% 至约 10%、优选至约 5%、更优选至 2% 重量的去污聚合物;

c) 约 0.05%、优选约 1%、更优选约 5% 至约 30%、优选至约
20 20% 重量的氧漂白剂, 该氧漂白剂选自碱金属过碳酸盐, 过硼酸盐, 单过氧邻苯二甲酸盐、焦磷酸盐过氧水合物, 脲过氧水合物, 以及它们的混合物;

d) 约 0.01%~约 10% 重量的本发明水溶性或水分散性烷氧基化聚胺; 以及

25 e) 约 0.05%、优选约 1% 至约 50%、优选至约 20%、更优选至约 10%、最优选至约 5% 重量的一种或多种漂白活化剂, 它们选自疏水或亲水漂白活化剂, 优选疏水或亲水漂白活化剂的混合物, 优选是 TAED 和烷酰氧苯磺酸盐, 例如壬酰氧苯磺酸盐; 及

f) 其余为载体及附加组份, 其中附加组份选自助洗剂, 荧光增
30 白剂, 漂白活化剂, 污垢隔离聚合物, 染料转移剂, 分散剂, 酶、泡沫抑制剂, 染料、香料、着色剂、填料盐类, 水溶助长剂, 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，抗缩剂，抗结剂，杀菌剂，杀真菌剂，抗腐蚀剂，以及它们的混合物。

根据本发明的洗衣洗涤组合物可优选包含下列各成分：

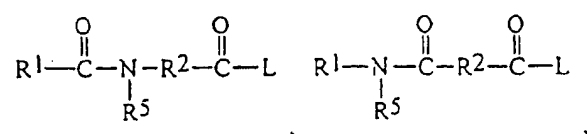
5 a) 约 0.01%、优选约 0.1%、更优选约 0.1% 至约 95%、优选至约 60%、更优选至约 30% 重量的洗涤用表面活性剂，它选自阴离子、非离子、阳离子、两性离子及两性表面活性剂，以及它们的混合物；

b) 约 0.01%、优选约 10%、优选约 0.1% 至约 5%、更优选约 0.5% 至约 2% 重量的去污聚合物；

10 c) 约 0.05%~30%，更优选约 1%~30%，最优选约 5%~20% 重量的氧漂白剂，该氧漂白剂选自碱金属过碳酸盐，过硼酸盐，单过氧邻苯二甲酸盐、焦磷酸盐过氧水合物，脲过氧化水合物，以及它们的混合物；

d) 约 0.05%~约 50%，优选约 0.1%~约 5% 重量的漂白活化剂，优选的漂白活化剂通式为：

15



20 以及它们的混合物，式中 R^1 是 C_1-C_{14} 烷基，芳基，烷芳基，及它们的混合基； R^2 是 C_1-C_{14} 亚烷基，亚芳基，烷基亚芳基，及它们的混合基； R^5 是氢， C_1-C_{10} 烷基，芳基，烷芳基，及它们的混合基；L 是任何合适的离去基团；

25 e) 约 0.01% 至约 10% 重量的本发明水溶性或水分散性烷氧基化聚胺；及

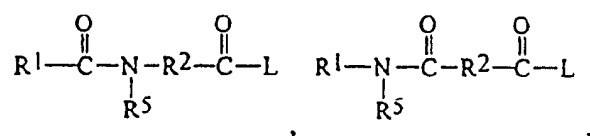
f) 其余为载体及附加组份，其中附加组份选自助洗剂，荧光增白剂，去污聚合物，染料转移剂，分散剂，酶，泡沫抑制剂，染料，香料，着色剂，填料盐类，水溶助长剂，光活化剂，荧光剂，织物调理剂，可水解的表面活性剂，防腐剂，抗氧化剂，螯合剂，稳定剂，
30 抗缩剂，抗结剂，杀菌剂，杀真菌剂，抗腐蚀剂，以及它们的混合物。

本发明还涉及包含下列物质的洗涤漂白组合物：

a) 约 0.05%~约 30%，更优选约 1%~约 30%，最优选约 5%~

约 20% 重量的氧漂白剂，该氧漂白剂选自碱金属过碳酸盐，过硼酸盐，单过氧邻苯二甲酸盐，焦磷酸盐过氧水合物，脲过氧化水合物，以及它们的混合物；

- b) 约 0.05% ~ 约 50%，优选约 0.1% ~ 约 5% 重量的漂白活化剂，
5 优选的漂白活化剂通式为：



10

以及它们的混合物，式中 R^1 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{14}$ 烷基，芳基，烷芳基，及它们的混合基； R^2 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{14}$ 亚烷基，亚芳基，烷基亚芳基，及它们的混合基； R^5 是氢， $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基、芳基、烷芳基，及它们的混合基；L 是任何合适的离去基团；

- 15 c) 约 0.01% ~ 10% 重量的本发明水溶性或水分散性烷氧基化聚胺；以及

d) 其余是载体及附加成份。

洗涤用表面活性剂

适用于本发明的洗涤用表面活性剂是阳离子、阴离子、非离子、
20 两性、两性离子表面活性剂、以及它们的混合物，以下将详细描述。此洗涤剂组合物可以是任何合适状态，例如高密度液体，轻负载液体，或除了粒状或洗涤棒状外还可是其他可倾注形式。本发明的棉去污聚合物可配入配制者所选择的任何洗涤基质中。

根据本发明的洗衣洗涤剂组合物还可再含有约 0.01%、优选约
25 0.1%，更优选约 1% 至约 95%、优选至约 60%、更优选至约 30% 重量的下列洗涤用表面活性剂，适用于这里的表面活性剂的非限制性例子（其含量一般为约 1% ~ 55% 重量）包括常规的 $\text{C}_{11} - \text{C}_{18}$ 烷基苯磺酸盐（“LAS”），伯支化链及无规 $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ 烷基硫酸盐（“AS”），通式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CHOSO}_3^- \text{M}^+) \text{CH}_3$ 及 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y(\text{CHOSO}_3^- \text{M}^+) \text{CH}_2\text{CH}_3$
30 的 $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ 仲 (2,3) 烷基硫酸盐，式中 x 和 $(y+1)$ 是至少约为 7、优选至少约为 9 的整数，而 M 是水增溶阳离子，特别是钠，不饱和硫酸盐，例如油基硫酸盐， $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ 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, $C_{10}-C_{18}$ 烷基聚苷及其相应的硫酸化聚苷, 及 $C_{12}-C_{18}$ α -碳化脂肪酸酯。如果需要, 常用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”), 包括所谓窄峰烷基乙氧基化物及 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/丙氧基), $C_{12}-C_{18}$ 甜菜碱和磺化甜菜碱 (“sultaines”), $C_{10}-C_{18}$ 胺氧化物等, 也可包含在全配组合物中。也可使用 $C_{10}-C_{18}$ N-烷基多羟基脂肪酸酰胺。典型的例子包括 $C_{12}-C_{18}$ N-甲基葡萄糖酰胺。见 WO 9206154。其他的糖衍生的表面活性剂包括 N-烷氧多羟基脂肪酸酰胺, 例如 $C_{10}-C_{18}$ N-(3-甲氧丙基)葡萄糖酰胺。N-丙基至 N-己基 $C_{12}-C_{18}$ 葡萄糖酰胺可用于降低泡沫。 $C_{10}-C_{20}$ 常规皂也可使用。如果需高泡的, 则可使用支化链 $C_{10}-C_{16}$ 皂。阴离子和非离子表面活性剂的混合物特别适用。其他常用表面活性剂列于标准教科书中。

本发明的优选组合物包含至少约 0.01%、优选至少 0.1%、更优选约 1%~约 95%, 最优选约 1%~约 80% 重量的阴离子洗涤用表面活性剂。烷基硫酸盐表面活性剂 (伯的或仲的), 是这里所用的阴离子表面活性剂中重要的一类。烷基硫酸盐的通式为 $ROSO_3M$, 式中 R 优选为 $C_{10}-C_{24}$ 烃基, 优选为直链烷基或支链烷基, 或为含有 $C_{10}-C_{20}$ 烷基部分的羟烷基, 更优选为 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟烷基, 而 M 是氢或水溶性阳离子, 例如碱金属阳离子 (例如钠, 钾, 锂), 已取代的或未取代的铵阳离子, 例如甲基-, 二甲基-及三甲基铵阳离子以及季铵阳离子, 如四甲基铵阳离子及二甲基哌啶鎓阳离子, 以及由烷醇胺, 例如乙醇胺, 二乙醇胺、三乙醇胺衍生的阳离子, 以及它们的混合物等。一般来说, $C_{12}-C_{16}$ 烷基链对低洗涤温度 (如低于 50°C) 是优选的, 而 $C_{16}-C_{18}$ 烷基链对高洗涤温度 (如约 50°C) 是优选的。

烷基烷氧基化硫酸盐是另一类优选的阴离子表面活性剂。这些表面活性剂典型地是通式为 $RO(A)_mSO_3M$ 的水溶性盐或酸, 式中 R 是未取代的 $C_{10}-C_{24}$ 烷基或含有 $C_{10}-C_{24}$ 烷基部分的羟烷基, 优选为 $C_{12}-C_{20}$ 烷基或羟烷基, 更优选为 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟烷基, A 是乙氧基或丙氧基单元, m 大于零, 一般是约 0.5~约 6, 更优选是约 0.6~约 3, 而 M 是氢或水溶性阳离子, 后者可以是例如金属阳离子 (如钠、钾,

锂、钙、镁等)，铵或取代铵阳离子。这里关注的是烷基乙氧基化硫酸盐及烷基丙氧基化硫酸盐。取代的铵阳离子的具体例子包括甲基-，二甲基-，三甲基铵及季铵阳离子，如四甲铵、二甲基哌啶鎓及衍生自烷醇胺，如单乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺的阳离子，以及它们的混合物。典型表面活性剂是 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧化 (1.0) 硫酸盐， $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧化 (2.25) 硫酸盐， $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧化 (3.0) 硫酸盐，及烷基聚乙氧化 (4.0) 硫酸盐，式中 M 通常选自钠和钾。

根据本发明的洗涤剂组合物还可包含至少约 0.01%、优选至少约 0.1%、更优选至少约 1% 重量的通常 $C_{11}-C_{18}$ 烷基苯磺酸盐 (“LAS”)，优选加入棒状洗涤剂和粒状洗涤剂组合物中。

本发明的优选组合物还可包含至少约 0.01%，优选至少约 0.1%，更优选约 1%~约 95%，最优选约 1%~80% 重量的非离子表面活性剂。优选的非离子表面活性剂，例如 $C_{12}-C_{18}$ 烷基乙氧化物 (“AE”) 包括所谓窄峰烷基乙氧化物和 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/丙氧基)，嵌段的 C_6-C_{12} 烷基酚环氧烷缩合物， C_8-C_{22} 烷醇与环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物的环氧烷缩合物 (Pluronic™ - 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) 也可以用于本发明中。在 1975 年 12 月 30 日授权的 Laughlin 等人的美国专利 3929678 中可发现对这些类表面活性剂的更广泛的公开内容，此专利在此收作参考文献。

Llenado 美国专利 4565647 (这里把它收作参考文献) 中所公开的烷基多糖也是本发明组合物中的优选非离子表面活性剂。

更优选的非离子表面活性剂是通式如下的多羟基脂肪酸酰胺：



式中 R^7 是 C_5-C_{31} 烷基，优选 C_7-C_{19} 直链烷基或链烯基，更优选为 C_9-C_{17} 直链烷基或链烯基，最优选为 $C_{11}-C_{15}$ 直链烷基或链烯基，或它们的混合基； R^8 选自氢， C_1-C_4 烷基， C_1-C_4 羟烷基，优选甲基或乙基，更优选甲基。Q 是含有直链烷基链的多羟烷基部分，此链上直

接连有至少三个羟基，或者是它的烷氧基化衍生物；优选的烷氧基是乙氧基或丙氧基或它们的混合基。优选的 Q 衍生自还原胺化反应中的还原糖。更优选的 Q 是缩水甘油 (glycidyl) 部分。合适的还原糖包括葡萄糖，果糖，麦芽糖，乳糖，半乳糖，甘露糖及木糖。作为原料，
 5 高葡萄糖玉米糖浆，高果糖玉米糖浆及高麦芽糖玉米糖浆能像上面列举的个体糖一样用。这些玉米糖浆能为 Q 提供混合的糖组份。应明确这决不意味着企图排除其他合适原料。Q 更优选选自 $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ ， $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})_{n-1}\text{CH}_2\text{OH}$ ， $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_2$
 10 $-(\text{CHOR}')(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{OH}$ ，及它们的烷氧基化物，式中 n 是整数 3~5 (3 和 5 包括在内)，而 R' 是氢或环状的或脂族的单糖，最优选的 Q 是缩水甘油基，式中 n 是 4，特别是 $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ 。

$\text{R}^7\text{CO}-\text{N}<$ 例如可以是椰子酰胺，硬脂酰胺，油酰胺，月桂酰胺，肉豆蔻酰胺，癸酰胺，棕榈酰胺，牛油酰胺等等。

R^8 例如可以是甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，2-羟乙基，或
 15 2-羟丙基。

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-脱氧麦芽三糖基等等。

这一类中特别适用于本发明组合物的表面活性剂是烷基-N-甲基
 20 葡萄糖酰胺，即上面通式中 R^7 是烷基 (优选为 $\text{C}_{11}-\text{C}_{13}$)， R^8 是甲基，而 Q 是 1-脱氧葡萄糖基的化合物。

其他的糖衍生表面活性剂包括 N-烷氧多羟基脂肪酸酰胺，例如 $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ N-(3-甲氧基丙基)葡萄糖酰胺，N-丙基至 N-己基 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 葡萄糖酰胺可用于降低泡沫。 $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ 常规皂也可用。如果需高
 25 泡则可以使用支链 $\text{C}_{10}-\text{C}_{16}$ 皂。

漂白化合物-漂白剂及漂白活化剂

这里的洗涤剂组合物还可含漂白剂或者漂白组合物，后者含有漂白剂及一种或多种漂白活化剂。当它们存在时，漂白剂的含量为洗涤剂组合物的约 0.05%~约 30%，更优选为约 1%~约 30%，最优选为
 30 约 5%~20%。如果存在，漂白活化剂的量典型地为含有漂白剂加上漂白活化剂的漂白组合物的约 0.1%~约 60%，更典型为约 0.5%~约 40%。

本文有用的过氧漂白化合物是能够在含水液中产生过氧化氢的那一类。这些化合物是现有技术中公知的，包括过氧化氢及碱金属过氧化物，有机过氧化物漂白化合物，例如过氧化脲，以及无机过盐漂白化合物，如碱金属过硼酸盐，过碳酸盐，过磷酸盐等等。如果需要，
5 两种或多种这类漂白化合物的混合物也可用。优选的过氧漂白剂包括过硼酸钠，它以一水合物、三水合物及四水合物的形式可商购，焦磷酸钠过氧水合物，脲过氧水合物，过氧化钠，过氧邻苯二甲酸盐，及过碳酸盐。特别优选过硼酸钠四水合物，过硼酸钠一水合物，及过碳酸钠。过碳酸钠特别优选，因为它贮存时非常稳定，而且还能非常快
10 溶于漂白液中。人们相信，如此迅速溶解导致形成更高浓度的过羧酸，因而提高了表面漂白功能。

能够不受限制地使用的漂白剂的其他种类包括过羧酸漂白剂及其盐类。这类漂白剂的合适例子包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物，间氯苯甲酸镁，4-壬氨基-4-氧代过氧丁酸，及二过氧化十二双酸。
15 这些漂白剂公开在 1984 年 11 月 20 日授权的 Hartman 的美国专利 4483781，1985 年 6 月 3 日提交的 Burns 等人的美国专利申请 740446，1985 年 2 月 20 日公开的 Banks 等人的欧洲专利申请 0133354，及 1983 年 11 月 1 日授权的 Chung 等人的美国专利 4412934 中。很优选的漂白剂也包括 1987 年 1 月 6 日 Burns 等人的美国专利 4634551 中所描述的
20 6-壬氨基-6-氧代过氧己酸。

优选的过碳酸盐漂白剂包括平均粒径约为 500 微米~1000 微米的颗粒，该颗粒不超过约 10% 重量其平均粒径小于约 200 微米，而且该颗粒不超过约 10% 重量其平均粒径大于 1250 微米。此过碳酸盐还可用于硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂进行涂布，过碳酸盐有不同商业
25 来源，如 FMC，Solvay 和 Tokai Denka。

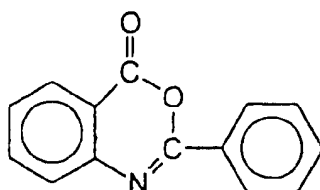
也可使用漂白剂的混合物。

过硼酸盐、过碳酸盐等过氧漂白剂优选与漂白活化剂合用，活化剂可在水溶液中就地生成（例如在洗涤过程中）相应于该漂白活化剂的过氧酸。活化剂的各种非限制性例子公开在 1990 年 4 月 10 日授权的
30 的 Mao 等人的美国专利 4915854 以及公开在美国专利 4412934 中。壬酰氧苯磺酸盐（NOBS）及四乙酰基乙二胺（TAED）活化剂是典型的，可优选使用它们的混合物。在这里有用的其他典型漂白剂和活化剂也

可参看 U. S. 4,634,551。

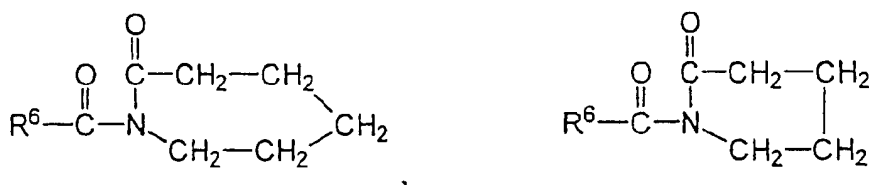
其他类型漂白活化剂包括公开在 Hodge 等人的 1990 年 10 月 30 日授权的美国专利 4966723 中的苯并噁嗪型活化剂。此专利在此被收作参考文献。苯并噁嗪型很优选的活化剂是：

5



10 另一类也优选的漂白活化剂包括酰基内酰胺活化剂，特别是通式如下的酰基己内酰胺和酰基戊内酰胺：

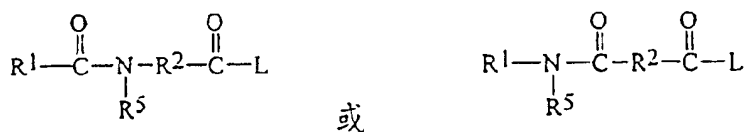
15



式中 R^6 是 H 或含 1 至约 12 个碳原子的烷基，芳基，烷氧芳基或烷芳基。很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。也请参看 1985 年 10 月 8 日授权的 Sanderson 的美国专利 4545784，此专利在此收作参考文献，它公开了酰基己内酰胺，包括吸附在过硼酸钠中的苯甲酰基己内酰胺。

25 对包含漂白剂的本发明组合物来说，过氧酸漂白剂是优选的，此漂白剂的酰胺取代的过氧酸前体化合物是更优选的，它们包括具有下列通式的那些：

30



或

式中 R^1 是 $C_1 - C_{14}$ 烷基, 芳基, 烷芳基, 及它们的混合基; R^2 是 $C_1 - C_{14}$ 亚烷基, 亚芳基, 烷基亚芳基, 及它们的混合基; R^5 是氢, $C_1 - C_{10}$ 烷基, 芳基, 烷芳基, 及它们的混合基; L 是任何合适的离去基团 (优选的离去基团是苯磺酸盐)。 R^1 优选含 6-12 个碳原子。

- 5 R^2 优选含 4-8 个碳原子。在适用的场合, R^1 可含支化链, 取代基, 或同时含有二者, 而且可以是合成源或天然源 (例如包括牛油脂)。对 R^2 来说相似的结构变形是允许的。取代基可包括烷基, 卤素, 氮, 硫及其他典型的取代基或有机化合物。 R^5 优选为 H 或甲基, R^1 和 R^5 所含碳原子的总数不应大于 18 个。这类酰胺取代漂白活化剂化合物在
- 10 EP-A-0170386 中作了描述。

上述通式漂白活化剂的优选例子包括 (6-辛酰胺基-己酰基) 氧苯磺酸盐, (6-辛酰胺基己酰基) 氧苯磺酸盐, (6-癸酰胺基-己酰基) 氧苯磺酸盐, 以及它们的混合物, 如美国专利 4634551 中所述, 此专利在此收作参考文献。

- 15 除了氧漂白剂以外的其他漂白剂是现有技术中公知的, 并能在这里被采用。特别令人感兴趣的一类非氧漂白剂包括光活化的漂白剂如磺化的酞菁锌和/或铝。见 1977 年 7 月 5 日授权的 Holcombe 等人的美国专利 4033718。如果使用, 洗涤剂组合物将典型地含有约 0.025% ~ 约 1.25% 重量的这类漂白剂, 特别是磺化酞菁锌。

- 20 如果需要, 此漂白化合物可用镁化合物进行催化。这些化合物在本技术领域是公知的, 并例如包括公开在 U. S. Pat. 5,246,621; U. S. Pat. 5,244,594; U. S. Pat. 5,194,416; U. S. Pat. 5,114,606; 以及 European Pat. App. Pub. Nos. 549,271A1, 549,272A1, 544,440A2, 和 544,490A1; 中的镁基催化剂。这些催化剂的优选例子包括 $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7-三氮杂环壬烷)_4(ClO_4)_4$, $Mn^{III}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2(ClO_4)_3$, $Mn^{IV}(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)-(OCH_3)_3(PF_6)$, 以及它们的混合物。其他金属基漂白催化剂包括公开在
- 25
- 30 U. S. Pat. 4,430,243 U. S. Pat. 5,114,611 中的那些。采用带有各种配合配位体的镁以提高其漂白性能也报导在下列美国专利: 4,728,455; 5,284,944; 5,246,612; 5,256,779; 5,280,117; 5,274,147; 5,153,161;

及 5,227,084 之中。

作为一种实践而不是一种限制，这里的这些组合物及方法可以进行调整，使得在含水洗涤液中的活性漂白催化剂含量为每一千万分之 1 份数量级，优选洗涤液中约含 0.1ppm~700ppm，更优选约含 1ppm~

5 500ppm。

在本组合物中使用的各洗涤成份还可通过先将这些成份吸附在多孔疏水基质上，然后用疏水涂料涂布这些基质，而使各洗涤成份更稳定。优选洗涤成份在被吸附进多孔基质之前先与表面活性剂混合。在使用中，洗涤成份从基质释放出，进入含水洗涤液中，在洗涤液中该
10 洗涤成份便发挥其洗涤功能。

为更详细说明此技术，将多孔疏水二氧化硅（商标为 SIPERNAT D10, DeGussa）与含有 3%~5% C_{13-15} 乙氧基化醇（EO7）非离子表面活性剂的解蛋白酶溶液相混合，典型的是，酶/表面活性剂溶液为二氧化硅重量的 2.5 倍。用搅拌法把所得粉末分散进硅油（粘度 500~
15 12500 的各种硅油均可使用）中。把所得硅油分散液乳化，或加进最终洗涤剂基质中。用这种方法，各成份，例如上述的酶，漂白剂，漂白活化剂，漂白催化剂，光活化剂，染料，荧光剂，织物调理剂及可水解表面活性剂，可被“保护”起来，以便用于洗涤剂（包括液态洗涤剂组合物）中。

20 液态洗涤剂组合物可含有水和其他作为载体的溶剂。低分子量伯醇或仲醇，例如甲醇，乙醇，丙醇和异丙醇是适用的。为使表面活性剂增溶来说，单羟基醇是优选的，但多羟基醇例如，含 2 个至约 6 个碳原子，及 2 个至约 6 个羟基的多醇（例如 1,3-丙二醇，乙二醇，甘油及 1,2-丙二醇）均能使用。此组合物可含有 5%~95%，典型的是
25 10%~50% 这类载体。

本文洗涤剂组合物将优选按如下条件配制，即在水洗操作中，洗涤水的 pH 约为 6.5~11 之间，优选约 7~10.5 之间。洗涤剂产品典型地为 pH 9-11。控制 pH 在推荐水平的技术包括使用缓冲物，碱，酸等等，这对本技术领域技术熟练人员来说是公知的。

30 去污聚合物

根据本发明的组合物还可包含一种或多种去污聚合物。如果使用，其通常占组合物约 0.01%、优选约 0.1%、更优选约 0.2%、至约 10%，

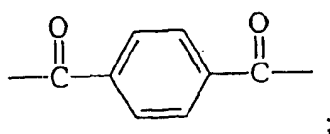
优选至约 5%、更优选至约 3% 重量。聚合的去污剂的特征在于既含有亲水片段使疏水纤维，例如聚酯或尼龙的表面亲水，又含有疏水片段以便沉积在疏水纤维上并在洗涤的整个循环中维持在疏水纤维上的粘附，因而亲水片段起着固定物的作用。这使得能将用该去污剂处理后所产生的污物，在后来的洗涤过程中更易洗去。

适用于本发明洗涤剂组合物的去污聚合物含有：

a) 一种骨架，它包含：

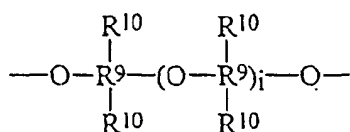
i) 其至少有一个部分的通式为：

10



ii) 其至少有一个部分的通式为：

15



20

式中 R^9 是 C_2-C_6 直链亚烷基， C_3-C_6 支化亚烷基， C_5-C_7 环状亚烷基，以及它们的混合； R^{10} 独立地选自氢或 $-L-SO_3^-M^+$ ，式中 L 是侧链部分，选自亚烷基，氧亚烷基，亚烷基氧亚烷基，亚芳基，氧亚芳基，亚烷基氧亚芳基，聚（氧亚烷基），氧亚烷基氧亚芳基，聚（氧亚烷基）氧亚芳基，亚烷基聚（氧亚烷基），及它们的混合基； M 是氢或成盐阳离子； i 的值为 0 或 1；

25

iii) 至少有一个三官能成酯支化部份；

iv) 至少有一个部份是 1,2-氧亚烷基氧部份；及

b) 一个或多个封端单元，它包括：

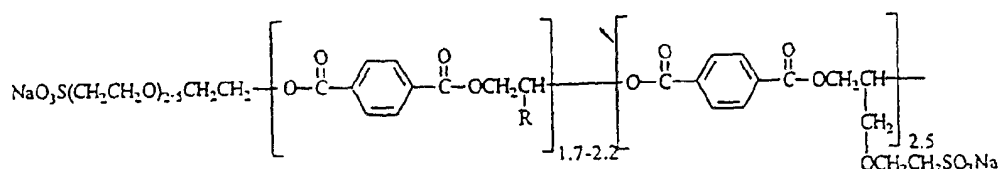
i) 通式为 $(MO_3S)(CH_2)_m(R^{11}O)_n-$ 的乙氧基化或丙氧基化的羟乙磺酸盐或乙氧基化或丙氧基化的羟丙磺酸盐单元，式中 M 是成盐阳离子，如钠或四烷基铵， R^{11} 是亚乙基或亚丙基或它们的混合基； m 是 0 或 1，而 n 是 1-20；

30

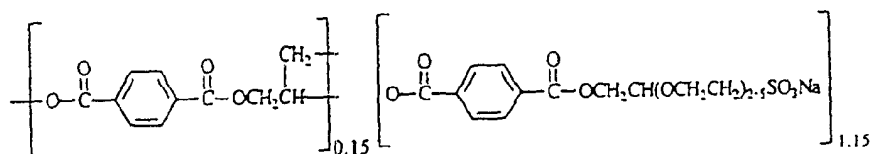
- ii) 通式为 $-(O)C(C_6H_4)(SO_3^-M^+)$ 的磺芳酰基单元, 式中 M 是成盐阳离子;
- iii) 通式为 $R^{12}O(CH_2CH_2O)_k-$ 的改性聚(氧亚乙基)氧单烷基醚单元, 式中 R^{12} 含 1~4 个碳原子, k 约为 3~100; 及
- iv) 通式为 $MO_3S(C_6H_4)(OR^{13})_nO-$ 的乙氧基化或丙氧基化的酚磺酸盐封端单元, 式中 n 为 1~20; M 为成盐阳离子; R^{13} 为亚乙基, 亚丙基, 或它们的混合基。

最优选的封端单元是羟乙磺酸盐型封端单元, 它是一个羟乙烷部份 $(MO_3S)(CH_2)_m(R^{11}O)_n-$, 优选 R^{11} 是乙基, m 相当于 0, 而 n 是 2~4。

此优选去污剂的通式为:



15



下面的专利(它们在此均被收作参考文献)描述了适用于本发明的去污聚合物。1997 年 11 月 25 日授权的 Gosselink 等人的美国专利 5691298; 1997 年 2 月 4 日授权的 Pan 等人的美国专利 5599782; 1995 年 5 月 16 日授权的 Gosselink 等人的美国专利 5415807; 1993 年 1 月 26 日授权的 Morrall 等人的美国专利 5182043; 1990 年 9 月 11 日授权的 Gosselink 等人的美国专利 4956447; 1990 年 12 月 11 日授权的 Maldonado 等人的美国专利 4976879; 1990 年 11 月 6 日授权的 Scheibel 等人的美国专利 4968451; 1990 年 5 月 15 日授权的 Borchert, Sr. 等人的美国专利 4925577; 1989 年 8 月 29 日授权的 Gosselink 的美国专利 4861512; 1989 年 10 月 31 日授权的 Maldonado 等人的美国专利 4877896; 1987 年 10 月 27 日授权的 Gosselink 等人的美国专利 4771730; 1987 年 12 月 8 日授权的 Gosselink 等人的美国专利 711730; 1988 年 1 月 26 日授权的 Gosselink 的美国专利 4721580; 1976 年 12 月 28 日授权的 Nicol 等人的美国专利 4000093; 1976 年 5 月 25 日授权的 Hayes 的美国专利

3959230; 1975年7月8日授权的Basadur的美国专利3893929; 及1987年4月22日公开的Kud等人的欧洲专利申请0219048。

更适用的去污剂描述在Voilland人的U. S. 4201824; Lagasse等人的U. S. 4,240,918; Tung等人的U. S. 4,525,524; Ruppert等人的U. S. 4,579,681; U. S. 4,220,918; U. S. 4,787,989; Rhone-Poulenc Chemie的EP 279134A; BASF (1991)的EP 457205A; 及Unilever N. V. (1974)的DE 2335044。它们在这里均被收作参考资料。

这些洗涤剂组合物均优选按如下条件配制, 即在水洗操作中使用它们时, 洗涤水的pH应为6.5~11, 优选为7.5~10.5。洗涤产品pH典型地为9-11。把pH控制在推荐的使用水平的技术包括使用缓冲剂, 碱, 酸等等, 它们对于本领域技术熟练人员来说均是公知的。

粒状组合物

本发明的漂白剂稳定性聚亚烷基亚胺能用于低密度(低于550克/升)粒状组合物, 也能用于粒的密度至少为550克/升的高密度粒状组合物中。粒状组合物一般设计用于洗涤pH约为7.5~11.5, 更优选约为9.5~10.5。低密度组合物可用标准的喷雾干燥法制备。制备高密度组合物的各种工具及设备均能获得近来此领域的工业实践中使用喷雾干燥塔来制备其密度小于500克/升的组合物。因此, 如果采用喷雾干燥法作为全部制法的一部分, 则所得的已喷雾干燥颗粒必须用以后描述的方法及设备进一步致密化。以另外的方法, 配制者可以采用市场供应的混合设备、致密化设备及造粒设备而免去喷雾干燥。下面是适于本发明使用的设备的非限制描述。

各种装置及设备均可得到以制备本发明的高密度(即密度大于约550克/升或g/l, 优选大于约650克/升或g/l)、高溶解度、自由流动的洗涤剂组合物。近来此领域的工业实践使用喷雾干燥塔来制备其密度常小于约500克/升的粒状洗涤剂。这一制法中, 把最终洗涤剂组合物中的各种热稳定性组份的水淤浆, 在约175℃~225℃的温度下, 用常规技术, 通过喷雾干燥塔, 制成均匀的颗粒。然而, 如果喷雾干燥用作这里全过程的一部分, 则必须采用以后所述的附加加工步骤, 以获得现代压实的、低剂量洗涤剂产物所需的密度水平(即>650克/升)。

例如, 将来自塔的喷雾干燥颗粒以一种液体, 例如水或非离子表面活性剂, 压入颗粒的孔中和/或将它们用一个或多个高速混合机/致密机处理。适用于这一制法的高速混合机/致密机是以商品名“Lödige CB

30”或“Lödige CB 30 Recycler”出售的设备，此设备包括一个固定的圆筒状混合转鼓，此鼓有一个中心旋转轴，轴上装有混合/切割叶片。使用时，把洗涤剂组合物的组份装入鼓中，使轴/叶装置以100~2500 rpm的速度旋转，以产生充分的混合/致密化作用。见 Jacobs 等人的美国专利 5149455（1992年9月22日授权）。在高速混合机/致密机中的停留时间约为1~60秒。其他的这类设备包括以商品名“Shugi Granulator”和商品名“Drais K-TTP 80”出售的设备。

能用于使已喷雾干燥颗粒进一步致密化的其他加工步骤包括在中速混合机/致密机中，将已喷雾干燥的颗粒研磨及聚结或变形，以获得具有较小内孔隙的颗粒。例如以商品名“Lödige KM”（300或600系列）或“Lödige Ploughshare”出售的设备适用于这一加工步骤。这一设备典型地在40~160 rpm下运转。在中速混合机/致密机中洗涤剂的停留时间约为0.1~12分钟。其他适用设备包括以商品名“Drais K-T 160”出售的装置。这一使用中速混合机/致密机的操作步骤，可以只使用该中速机，或者随后还使用高速混合机/致密机（例如 Lödige KM）以获得所需密度。在这里适用的其他类型的颗粒制造设备包括 G. L. Heller 在1942年12月29日授权的美国专利 2306898 中所公开的那类设备。

尽管使用高速混合机/致密机之后再使用低速混合机/致密机可能是更合适的，但是相反顺序的混合机/致密机方式也是本发明考虑的。各参数的一个或其相组合，包括在混合机/致密机中的停留时间，设备操作温度，颗粒的温度和/或组成，附加成份（例如液态粘结剂及流动助剂）的使用，可用于本发明工艺中使已喷雾干燥颗粒致密化达最佳。作为例子，可参见1992年7月28日授权的 Appel 等人的美国专利 5133924（在致密化前使颗粒处于变形状态）；1987年1月20日授权的 Delwel 等人的美国专利 4637891（用液态粘结剂和硅铝酸盐使已喷雾干燥颗粒造粒）；1988年2月23日授权的 Kruse 等人的美国专利 4726908（用液态粘结剂和硅铝酸盐使已喷雾干燥颗粒造粒）；以及1992年11月3日授权的 Bortolotti 等人的美国专利 5160657（用液态粘结剂及硅铝酸盐涂布致密的颗粒）中的工艺。

在特别对热敏感或易挥发洗涤组份（例如香料组份）被加至最终洗涤组合物中的情况下，不包括喷雾干燥塔的工艺是优选的。配制者

可以通过于市售混合/致密设备中直接加入（连续模式或间歇模式）洗涤剂原料组份的方法，而不用喷雾干燥步骤。一种特别优选的具体实施方案，包括高速混合机/致密机（例如 Lödige CB）中加入表面活性剂糊及无水助洗材料，随后通过中速混合机/致密机（例如 Lödige 5 KM）中，以形成高密度洗涤剂附聚物。参见 1994 年 11 月 2 日授权的 Capeci 等人的美国专利 5366652 及 1996 年 1 月 23 日授权的 Capeci 等人的美国专利 5486303。视需要，在这一制法中，洗涤剂原料组份的液/固比例可进行选择，以获得更具自由流动性和更松脆的高密度附聚物。

10 视情况，此制法可包括把本工艺所产生的过小颗粒进行一次或多次再循环，在再循环中，过小颗粒回送入混合机/致密机中以便进一步附聚或集结。在这一工艺中产生的过大颗粒可送至研磨装置中，然后再回送至混合/致密设备中。这些附加的再循环加工步骤有利于洗涤剂原料组份的集结附聚，生成具有所需粒径（400 - 700 微米）和密度 15 （>550 克/升）均匀分布的最终组合物。参见 1996 年 5 月 14 日授权的 Capeci 等人的美国专利 5516448，及 1996 年 2 月 6 日授权的 Capeci 等人的美国专利 5489392。其它不需用喷雾干燥塔的适用制法描述于 1989 年 5 月 9 日授权的 Bollier 等人的美国专利 4828721；1992 年 4 月 28 日授权的 Beerse 等人的美国专利 5108646；以及 1993 年 1 月 12 日授 20 权的 Jolicoeur 的美国专利 5178798 之中。

在又一具体实施方案中，本发明的高密度洗涤剂组合物可以采用流化床混合器来制造。在这一工艺中，把最终组合物的各种组份在含水淤浆中进行混合（典型的是 80% 固体含量），并喷入流化床中，生成最终的洗涤剂颗粒。在用流化床之前，这一工艺还可包括用上面提 25 到的得自 Shugi Lödige CB 混合机/致密机或“Flexomix 160”混合机/致密机，将淤浆进行混合。以商品名“Escher Wyss”提供的流化床或运动床能用于这一工艺中。

这里可用的另一种适用制法包括把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）以及还可能有的其他洗涤剂组份送 30 入高速混合机/致密机中（停留时间为 5 - 30 秒），以形成含有部分或全部已中和的阴离子表面活性剂盐及其他洗涤剂原料组份的附聚物。高速混合机/致密机中的物料还可送到中速混合机/致密机（例如 Lödige

KM)，进一步附聚，生成最终的高密度洗涤剂组合物。参见 1992 年 11 月 17 日授权的 Appel 等人的美国专利 5164108。

5 为了本发明的目的，下面的做法可能是优选的：在加入其他的洗涤剂组份之前，把分散剂预先与阴离子表面活性剂或含阴离子表面活性剂（例如磺酸盐、硫酸盐表面活性剂）的糊状物相混合。

优选本发明的分散剂或含分散剂的组合物，优选洗衣洗涤剂组合物被包含在洗涤剂片中，或制成洗涤剂片状形式。这种片可以用现有技术公知的方法制造。优选此组合物在形成片之前，首先用这里所述的任何方法制成，特别是附聚法。

10

实施例 1

PEI 3000 E₃₀

15 将 1 份重 90g 的其平均分子量为 3000 的聚亚乙基亚胺 (PEI) (相当于 0.03 摩尔聚合物和约 2.1 摩尔氮官能团)，加至一个 2 加仑的，装有即使很小体积液体也能搅拌的搅拌器的高压釜中。然后将该高压釜密封并除去空气（抽真空至负 28" Hg，随后用氮气加压至 250 psia，然后放空至大气压）。把高压釜的内容物加热至 130℃ 同时抽真空。约一小时后，往高压釜充氮至约 250 psia，而同时把高压釜冷至约 105℃。然后高压釜中随时间渐增地加入环氧乙烷而同时密切关注高压釜的压力、温度及环氧乙烷的流速。把环氧乙烷泵关上，进行冷却，以限制反应放热所导致的任何温度升高。在反应过程中维持温度在 100℃ 至 110℃ 之间，同时使总压力逐渐升高。在高压釜中全部加完 92g 环氧乙烷之后（约相当于每个 PEI 氮官能团加 1 摩尔环氧乙烷），把温度升至 110℃，并使高压釜再搅拌 1 小时。在此刻，抽至真空以除去任何残
25 留的未反应的环氧乙烷。

随后，连续抽真空同时使高压釜冷至约 50℃，在此同时以甲醇中 25% 甲醇钠溶液的形式加入 11.3g 甲醇钠（0.21 摩尔，以 PEI 氮官能团计达到了 10% 催化剂负载）。真空下，甲醇盐溶液被吸入高压釜中，然后把高压釜温度控制器的设定点升至 130℃，用一种装置监测高压釜
30 搅拌器消耗的功率。搅拌器功率随温度和压力监测。随着甲醇从高压釜除去，搅拌器功率及温度值逐渐升高，而混合物的粘度也升高并在约 1 小时内稳定下来，这表明大多数的甲醇已被除去。在真空下将混

合物再加热和搅拌 30 分钟。

除去真空，把高压釜冷至 105℃，同时充氮气至约 250 psia，然后放空至环境压力。再把高压釜用氮气充至 200 psia。如前面一样随时间渐进地往高压釜中加入环氧乙烷，而同时密切监控高压釜的压力、温度及环氧乙烷的流速，同时维持温度在 100 与 110℃ 之间，并限制任何因反应放热而导致的温度升高。全部 2772g 环氧乙烷（每摩尔 PEI 氮官能团加环氧乙烷总量为 30 摩尔）在几小时内加完后，温度升至 110℃，把混合物再搅拌 1 小时。

然后把反应混合物收集到已用氮气吹扫过的容器中，并最后转移到装有加热器和搅拌器的 22 升三颈圆底烧瓶中。加入 20.2g 甲磺酸（0.21 摩尔）以便中和强碱性催化剂。把约 100 立方英尺惰性气体（氩气或氮气）经过气体分散用的玻璃烧结料通入，并通过反应混合物以除去反应混合物的气味，在此同时进行搅拌和将此混合物加热至 130℃。

将最终反应产物稍稍冷却，并收集到已用氮气吹扫的玻璃容器中。在其它制备法中，中和和脱气味是在放出产物前于反应器中进行的。

实施例 2

PEI 3000 P₃E₂₇

将 1 份重 90g 的其平均分子量为 3000 的聚亚乙基亚胺（PEI）（相当于 0.03 摩尔聚合物和约 2.1 摩尔氮官能团），加至一个 2 加仑的甚至很小体积液体也能搅拌而装配起来的搅拌高压釜中。然后将该高压釜密封并除去空气（抽真空至负 28" Hg，随后用氮气加压至 250 psia，然后放空至大气压）。把高压釜的内容物加热至 130℃，同时抽至真空。约一小时后，往高压釜充氮至约 250 psia，而同时把高压釜冷至约 105℃。然后高压釜中随时间渐增地加入环氧丙烷而同时密切关注高压釜的压力、温度及环氧丙烷的流速。把环氧丙烷泵关上，进行冷却，以限制反应放热导致的任何温度升高。在反应过程中维持温度在 100℃ 至 110℃ 之间，同时使总压力逐渐升高。在高压釜中全部加完 122g 环氧丙烷之后（约相当于每个 PEI 氮官能团加 1 摩尔环氧丙烷），把温度升至 110℃，并使高压釜再搅拌 1 小时。在此刻，抽至真空以除去所

有残留的未反应的环氧丙烷。

- 随后，连续抽至真空而同时使高压釜冷至约 50℃，同时以甲醇中 25% 甲醇钠溶液的形式加入 11.3g 甲醇钠（0.21 摩尔，以 PEI 氮官能团计达到 10% 催化剂负载）。在真空下把甲醇盐溶液吸入高压釜中，然后
- 5 把高压釜温度控制器的设定点升至 130℃，用一种装置监测高压釜搅拌器消耗的功率。搅拌器功率随温度和压力监测。随着甲醇从高压釜除去，搅拌器功率及温度值逐渐升高，而混合物的粘度也升高在约 1 小时内稳定下来，这表明大多数的甲醇已被除去。在真空下将混合物再加热和搅拌 30 分钟。
- 10 除去真空，把高压釜冷至 105℃，同时充氮气至约 250 psia，然后放空至环境压力。再把高压釜用氮气充至 200 psia。如前面一样随时间渐增地往高压釜中再加入环氧丙烷，而同时密切监控高压釜的压力、温度及环氧丙烷的流速，在此同时维持温度在 100 与 110℃ 之间并限制因反应放热而导致的温度升高。在全部 244g 环氧丙烷（每摩尔 PEI 氮
- 15 官能团加环氧丙烷总数为 3 摩尔）在几小时内加完后，温度升至 110℃，把混合物再搅拌 1 小时。在此刻，加真空以便除去残余的未反应的环氧丙烷。

- 然后往高压釜中渐增地加入环氧乙烷，而同时密切监控高压釜压力、温度及环氧乙烷流速，在此同时维持温度于 100~110℃，并限制
- 20 由于反应放热导致的温度升高。在几小时内加完全部 2495 克环氧乙烷后（结果每摩尔 PEI 氮官能团环氧乙烷总量为 27 摩尔），把温度升至 110℃，并把混合物再搅拌 1 小时。

- 然后把反应混合物收集到已用氮气吹扫过的容器中，并最后转移到装有加热器和搅拌器的 22 升三颈圆底烧瓶中。加入 20.2g 甲磺酸
- 25 （0.21 摩尔）以便中和强碱性催化剂。把约 100 立方英尺惰性气体（氩气或氮气）经过气体分散用玻璃烧结料通入，并通过反应混合物以除去反应混合物的气味，在此同时进行搅拌和将此混合物加热至 130℃。

- 将最终反应产物稍稍冷却，并收集到已用氮气吹扫的玻璃容器中。
- 在其它制备法中，中和和脱气味是在放出产物前于反应器中进行。
- 30 下面描述包含本发明烷氧化聚胺分散剂的高密度液态洗涤剂组合物：

表 I

重量 %

组份	3	4
多羟基椰子脂肪酸酰胺	3.65	3.50
C ₁₂ -C ₁₃ 醇乙氧基化物 E ₉	3.65	0.80
C ₁₂ -C ₁₅ 醇硫酸钠	6.03	2.50
C ₁₂ -C ₁₅ 醇乙氧基化物 E _{2.5} 硫酸钠	9.29	15.10
C ₁₀ 酰氨基丙胺	0	1.30
柠檬酸	2.44	3.0
脂肪酸 (C ₁₂ -C ₁₄)	4.23	2.00
乙醇	3.00	2.81
单乙醇胺	1.50	0.75
丙二醇	8.00	7.50
硼酸	3.50	3.50
四亚乙基五胺	0	1.18
甲苯磺酸钠	2.50	2.25
NaOH	2.08	2.43
少量物 ¹	1.60	1.30
去污聚合物 ²	0.33	0.22
分散剂 ³	0.50	0.50
水	差额	差额

1. 少量物 - 包括荧光增白剂及酶 (蛋白酶, 脂肪酶, 纤维素酶, 及淀粉酶)。

5 2. 根据 Scheibel 等人的美国专利 4968451 的非棉去污聚合物。

3. PEI 3000 E₃₀ 如上面实施例 1 所述。

表 II

组份	重量 %				
5	5	6	7	8	9
多羟基椰子脂肪酸酰胺	3.50	3.50	3.15	2.50	2.50
NEODOL 23 - 9 ¹	2.00	0.60	2.00	0.63	0.63
C ₁₂ - C ₁₅ 醇乙氧基化物 (1.8) 硫酸钠	--	--	--	20.15	20.15
C ₂₅ 烷基乙氧基化物硫酸盐	19.00	19.40	19.00	17.40	14.00
C ₂₅ 烷基硫酸盐	--	--	--	2.85	2.30
C ₁₀ - 氨基丙酰胺	--	--	--	0.55	0.50
柠檬酸	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
牛油脂肪酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
乙醇	3.41	3.47	3.34	3.59	2.93
丙二醇	6.22	6.35	6.21	6.56	5.75
单乙醇胺	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50
氢氧化钠	3.05	2.40	2.40	2.40	2.40
对 - 甲苯磺酸钠	2.50	2.25	2.25	2.25	2.25
硼砂	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
蛋白酶 ²	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
脂酶 ³	0.04	0.12	0.12	0.12	0.12
Duramyl ⁴	0.10	0.10	0.10	0.10	0.40
CAREZYME	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053
荧光增白剂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
分散剂 ⁵	1.18	1.18	1.18	0.50	1.75
去污剂 ⁶	0.22	0.15	0.0	0.0	0.0
去污剂 ⁷	0.0	0.0	0.15	0.15	0.0
去污剂 ⁸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.15
煅制二氧化硅	0.119	0.119	0.119	0.119	0.119
少量物, 美学用物, 水	差额	差额	差额	差额	差额

1. $C_{12}-C_{13}$ 烷基 E_9 乙氧化物, 如 Shell Oil Co. 所售的。
2. 淀粉解凝枯草杆菌蛋白酶, 如 1995 年 4 月 20 日公开 Genencor International 的 WO 95/10615。
3. 衍生自土生的疏绵状毛, 并由 Novo 推入市场。
- 5 4. 公开在 WO 9510603A 并由 Novo 供应。
5. PEI 3000 E_{30} 如上面实施例 1 所述。
6. 对苯二甲酸酯共聚物如 1990 年 11 月 6 日授权的 Scheibel 等人的美国专利 4968451 所述的。
7. 去污聚合物据 1995 年 5 月 16 日授权的 Gosselink 等人的美国
- 10 专利 5415807。
8. 去污聚合物据 1987 年 10 月 27 日授权的 Gosselink 的美国专利 4702857。

表 III

15

组份	重量 %				
	10	11	12	13	14
多羟基椰子脂肪酸酰胺	3.50	3.50	3.15	3.50	3.00
NEODOL 23-9 ¹	2.00	0.60	2.00	0.60	0.60
C_{25} 烷基乙氧基化硫酸盐	19.00	19.40	19.00	17.40	14.00
C_{25} 烷基硫酸盐	--	--	--	2.85	2.30
C_{10} -氨基丙酰胺	--	--	--	0.75	0.50
柠檬酸	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
牛油脂肪酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
乙醇	3.41	3.47	3.34	3.59	2.93
丙二醇	6.22	6.35	6.21	6.56	5.75
单乙醇胺	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50
氢氧化钠	3.05	2.40	2.40	2.40	2.40
对-甲苯磺酸钠	2.50	2.25	2.25	2.25	2.25
硼砂	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
蛋白酶 ²	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
脂酶 ³	0.04	0.12	0.12	0.12	0.12

Duramyl ⁴	0.10	0.10	0.10	0.10	0.40
CAREZYME	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053
荧光增白剂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
分散剂 ⁵	1.18	1.18	1.18	1.18	1.75
去污剂 ⁶	0.22	0.15	0.15	0.15	0.15
煅制二氧化硅	0.119	0.119	0.119	0.119	0.119
少量物, 美学用品, 水	差额	差额	差额	差额	差额

1. C₁₂-C₁₃ 烷基 E₉ 乙氧化物, 如 Shell Oil Co. 出售的。

2. 淀粉解凝枯草杆菌蛋白酶如 1995 年 4 月 20 日公开的 Genencor International 的 WO 95/10615 中所描述的。

3. 衍生自土生的疏绵状毛, 并由 Novo 推入市场。

5 4. 公开在 WO 9510603A 并由 Novo 供应。

5. PEI 3000 E₃₀ 如上面实施例 1 所述。

6. 对苯二甲酸酯共聚物如 1990 年 11 月 6 日授权的 Scheibel 等人的美国专利 4968451 中所公开的。

10

实施例 15-21

本发明的组合物也可通过制备此实施例的高密度颗粒配制物而制得, 而这种颗粒配制物是单独采用烷氧化聚胺分散剂或与其它去污聚合物合用而制得的。

15

表 IV

组份	重量 %						
	15	16	17	18	19	20	21
C ₁₁ -C ₁₃ 烷基苯磺酸钠	13.3	13.7	10.4	8.0	18.0	20.0	16.0
C ₁₄ -C ₁₅ 醇硫酸钠	3.9	4.0	4.5	-	-	-	4.0
C ₁₄ -C ₁₅ 醇乙氧化基物 (0.5) 硫酸盐	2.0	2.0	-	-	-	-	-
C ₁₄ -C ₁₅ 醇乙氧化物 (3) 硫酸盐	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0
C ₁₄ -C ₁₅ 醇乙氧化基 (6.5) 钠	0.5	0.5	0.5	5.0	-	-	0.6

C ₉ -C ₁₄ 烷基二甲基 羟乙基季铵盐	1.0	-	-	0.5	1.0	0.5	2.0
牛油脂肪酸	0.5	-	-	-	-	-	1.0
牛油醇乙氧化物(50)	-	-	1.0	0.3	-	-	-
三聚磷酸钠	0.0	41.0	-	20.0	20.0	15.0	20.0
沸石 A 水合物 (0.1-10 微米大)	26.3	-	21.3	1.0	-	-	-
碳酸钠	23.9	12.4	25.2	17.0	13.0	11.0	10.0
聚丙烯酸钠 (45%)	3.4	0.0	2.7	-	-	-	-
聚丙烯酸钠/马来酸 盐聚合物	-	-	1.0	1.5	1.0	2.0	0.5
硅酸钠(NaO/SiO ₂ 的 比值为 1:6)(46%)	2.4	6.4	2.1	6.0	9.0	6.0	8.0
硫酸钠	10.5	10.9	8.2	15.0	20.0	22.0	13.0
过硼酸钠	1.0	1.0	5.0	10.0	3.0	4.0	2.0
聚乙二醇, MW~ 4000 (50%)	1.7	0.4	1.0	-	-	-	0.5
羧甲基纤维素钠	1.0	-	-	0.3	0.5	0.5	0.5
柠檬酸	-	-	3.0	-	-	-	-
对羟苯磺酸钠的壬 酯	-	-	5.9	-	0.7	1.0	2.0
TAED	-	3.0	-	1.5	0.3	0.5	0.5
去污聚合物 ¹	1.5	-	-	0.3	-	-	-
去污聚合物 ²	-	1.5	-	-	-	-	-
去污聚合物 ³	0.0	0.5	0.5	-	-	-	0.5
分散剂 ⁴	0.5	0.5	0.5	-	-	-	0.5
分散剂 ⁵	-	-	-	1.0	0.5	0.2	-
水份	7.5	3.1	6.1	7.3	5.0	3.0	5.0
硫酸镁	-	-	-	1.0	1.0	0.5	1.5
螯合剂	-	-	-	0.5	0.8	0.6	1.0
酶, 包括淀粉酶, 纤维素酶, 蛋白酶 及脂肪酶	-	1.0	-	1.5	2.0	1.5	2.0
少量物, 例如香料, 增白剂, 光漂白剂, 染料	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.5	1.0

1. 根据 1990 年 11 月 6 日授权的 Scheibel 等人的美国专利 4968451 的非棉去污聚合物。

2. 根据 1995 年 5 月 16 日授权的 Gosselink, Pan, Kellett 及 Hall 的美国专利 5415807 的非棉去污聚合物。

5 3. 根据 1987 年 10 月 27 日授权的 Gosselink 的美国专利 4702857 的非棉去污聚合物。

4. PEI 3000 E₃₀ 如上面实施例 1 中所述。

5. PEI 3000 P₃E₂₇ 如上面实施例 2 中所述。

6. 余量加至 100%，例如包含少量物，如荧光漂白剂，香料，
10 泡沫抑制剂，污垢分散剂，蛋白酶，脂肪酶，纤维素酶，螯合剂，染料转移抑制剂，附加水，及填料，包括 CaCO₃、滑石、硅酸盐等。

实施例 22-25

包含本发明烷氧基化聚胺分散剂的适宜的粒状洗涤剂组合物可不用直链烷基苯磺酸盐 (LAS) 而配制，例如：
15

表 V

组份	重量 %			
	22	23	24	25
NEODOL 23-9 ¹	3.3	3.7	--	1.1
C ₁₄ -C ₁₅ 醇硫酸钠	13.9	14.0	14.5	21.2
C ₁₄ -C ₁₅ 醇乙氧基化物 (0.5) 硫酸钠	2.0	2.0	0.0	0.0
C ₁₄ -C ₁₅ 醇乙氧基化 (6.5) 钠	0.5	0.5	0.5	1.0
牛油脂肪酸	0.0	0.0	0.0	1.1
三聚磷酸钠	0.0	41.0	0.0	0.0
沸石 A, 水合物 (0.1-10 微米大)	26.3	0.0	21.3	28.0
碳酸钠	23.9	12.4	25.2	16.1
聚丙烯酸钠 (45%)	3.4	0.0	2.7	3.4
硅酸钠 (NaO/SiO ₂ 比率为 1:6) (46%)	2.4	6.4	2.1	2.6
硫酸钠	10.5	10.9	8.2	15.0
过硼酸钠	1.0	1.0	5.0	0.0
聚乙二醇, MW~4000 (50%)	1.7	0.4	1.0	1.1

柠檬酸	0.0	0.0	3.0	0.0
对羟基苯磺酸钠的壬酯	0.0	0.0	5.9	0.0
去污聚合物 ²	1.5	0.0	0.0	0.0
去污聚合物 ³	0.0	1.5	0.0	0.0
去污聚合物 ⁴	0.0	0.5	0.5	0.5
分散剂 ⁵	0.5	0.5	0.5	0.5
水份 ⁶	7.5	3.1	6.1	7.3

1. 如 Shell Oil Co. 所出售的。

2. 根据 1990 年 11 月 6 日授权的 Scheibel 等人的美国专利 4968451 的去污聚合物。

3. 根据 1995 年 5 月 16 日授权的 Gosselik, Pan, Kellett 及 Hall 5 的美国专利 5415807 的去污聚合物。

4. 根据 1987 年 10 月 27 日授权的 Gosselink 的美国专利 4702857 的去污聚合物。

5. PEI 3000 E₃₀ 如上面实施例 1 中所述。

6. 余量加至 100%，例如包含少量物，如荧光增白剂，香料，
10 泡沫抑制剂，污垢分散剂，蛋白酶，脂肪酶，纤维素酶，螯合剂，染料转移抑制剂，附加水，及填料，包括 CaCO₃，滑石，硅酸盐等。