

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 3/12

C11D 17/00 C11D 3/50



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97194843.7

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1128868C

[22] 申请日 1997.3.5 [21] 申请号 97194843.7

[30] 优先权

[32] 1996. 3. 22 [33] US [31] 60/014,189

[86] 国际申请 PCT/US97/03534 1997.3.5

[87] 国际公布 WO97/34982 英 1997.9.25

[85] 进入国家阶段日期 1998.11.23

[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 L·S·加隆 W·R·米勒

R·Y·-L·潘

审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孟八一 杨厚昌

权利要求书 3 页 说明书 59 页

[54] 发明名称 含装载有释放阻挡物的沸石的传送体系

[57] 摘要

提供一种洗衣剂传输颗粒，该颗粒包括：a) 一种选自沸石 X、沸石 Y 及其混合物的多孔性载体，该多孔性载体含有许多敞口孔；和 b) 至少含有一种可传送试剂残余物和一种扩大体积试剂残留物的一种释放阻挡物，该可传送试剂残留物掺入多孔性载体中，该扩大体积试剂残留物具有亲水部分和疏水部分，亲水部分掺入多孔性载体中并与可传送试剂残留物连接形成释放阻挡物，其中释放阻挡物在多孔性载体内的截面积大于多孔性载体的孔敞口的截面积。优选的扩大体积试剂包括在疏水部分含有脂肪烃链或醇链的扩大体积试剂，例如非离子性表面活性剂。优选把这种颗粒加入粒状洗涤剂组合物中。

ISSN 1008-4274

1. 一种洗衣剂传输颗粒, 该颗粒包括:
 - a) 一种选自沸石 X、沸石 Y 及其混合物的多孔性载体, 该多孔性载体含有许多敞口孔而且其平均颗粒尺寸为 0.5-30 μ ; 和
 - 5 b) 含有至少一种可传送试剂残留物和至少一种扩大体积试剂残留物的一种释放阻挡物, 所说可传送试剂残留物掺入所说多孔性载体中, 所说扩大体积试剂残留物具有亲水部分和疏水部分, 所说亲水部分掺入多孔性载体中并与所说的可传送试剂残留物连接形成释放阻挡物, 其中所说多孔性载体内释放阻挡物的截面积大于多孔性载体孔敞口的截面积。
- 10 2. 权利要求 1 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中当所说释放阻挡物发生水解时, 所说可传送试剂可以从所说多孔性载体中释放出来。
3. 权利要求 1 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说扩大体积试剂残留物的亲水部分包含至少一个游离的羟基。
- 15 4. 权利要求 3 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说的疏水部分延伸到多孔性载体的孔敞口的外面。
5. 权利要求 4 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说的疏水部分为 C₈-C₃₀ 脂肪烃链。
6. 权利要求 5 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说疏水部分是 C₁₂-
20 C₂₂ 脂肪烃链。
7. 权利要求 4 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说疏水部分至少是部分不饱和的。
8. 权利要求 1 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说的扩大体积试剂残留物为非离子性表面活性剂。
- 25 9. 权利要求 8 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说的扩大体积试剂残留物为 C₈-C₃₀ 单酸甘油酯衍生物。
10. 权利要求 9 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中 C₈-C₃₀ 单酸甘油酯衍生物残留物为脂肪酸酯表面活性剂残留物。
11. 权利要求 10 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中单酸甘油酯选自 C₁₈
30 单酸甘油酯类中的乳酸酯、C₁₈ 单酸甘油酯类中的二乙酰基酒石酸酯及其混合物。
12. 权利要求 8 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说的扩大体积试

剂为 C_8-C_{30} 脱水山梨醇酯衍生物。

13. 权利要求 1 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说的可传送试剂为香料物质。

14. 权利要求 13 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说香料物质的
5 ClogP 值大于 1.0。

15. 权利要求 1 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中所说的颗粒还在其多孔性载体上涂涂料基质。

16. 一种颗粒状的洗衣剂组合物, 该组合物包含:

a) 占组合物重量 0.001%-50% 的洗衣剂颗粒, 所述洗衣剂颗粒包
10 括:

i) 一种选自沸石 X、沸石 Y 及其混合物、含有许多敞口孔的多孔性载体而且其平均颗粒尺寸为 0.5-30 μ ; 和

ii) 含有至少一种可传送试剂残留物和至少一种扩大体积试剂残留物的释放阻挡物, 该可传送试剂残留物掺入多孔性载体中, 该扩
15 大体积试剂残留物具有疏水性部分和亲水性部分, 亲水性部分掺入多孔性载体中并与可传送试剂残留物连接形成释放阻挡物, 其中多孔载体内的释放阻挡物的截面积大于多孔性载体孔敞口的截面积; 和

b) 占组合物重量 40%-99.999% 的选自洗涤用表面活性剂、助洗剂、漂白剂、酶、去污垢聚合物、染料转移抑制剂及其混合物的洗衣
20 剂成分。

17. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中当释放阻挡物发生水解时, 所说可传送试剂可以从所说多孔性载体中释放出来。

18. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中扩大体积试剂残留物的亲水部分至少包含一个游离的羟基。

25 19. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中疏水部分为 C_8-C_{30} 脂肪烃链。

20. 权利要求 19 中所说的洗衣剂传输颗粒, 其中疏水部分为 $C_{12}-C_{22}$ 脂肪烃链。

21. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中所说的疏水部分是至少部分不饱和的。
30

22. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中所说的扩大体积试剂残留物为非离子性表面活性剂。

23. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中所说的扩大体积试剂残留物为脂肪酸酯表面活性剂类残留物中的 C_8-C_{30} 单酸甘油酯。

24. 权利要求 23 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中所说的长链单酸甘油酯选自 C_{18} 单酸甘油酯类中的乳酸酯、 C_{18} 单酸甘油酯类中的二乙酰基酒石酸酯及其混合物。

25. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中所说的扩大体积试剂残留物为 C_8-C_{30} 脱水山梨醇酯衍生物。

26. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中所说的可传送试剂为香料物质。

27. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中所说的颗粒还在其多孔性载体上包涂涂料基质。

28. 权利要求 16 中所说的粒状洗衣剂组合物, 其中还包含至少一种洗涤用表面活性剂和至少一种助洗剂。

含装载有释放阻挡物的沸石的传送体系

发明领域

本发明涉及传送颗粒,特别是用于传送香料之类试剂的洗衣颗粒,并
5 涉及包括该洗衣颗粒的洗涤剂组合物,特别是颗粒状洗涤剂。

发明背景

绝大部分消费者已开始期望有香味的洗涤用品,并期望洗涤过的织物也有令人愉悦的香味。香料添加剂使洗涤剂组合物对消费者产生更美好愉悦的感觉,在某些情况下,香料还赋予用其处理过的织物令人愉快的
10 香味。然而,从洗涤剂水溶液传送到织物上的香料的数量微乎其微。因此,长期以来,工业上一直在寻找可用于洗涤用品并能给洗涤用品及洗涤过的织物提供耐久的、贮存稳定香味的有效香料传送体系。

通过使香料与组合物混合,或把香料喷洒在组合物上,使洗涤剂组合物及其它织物保养组合物含有香料,是众所周知的商业实践。因为香料由挥发性化合物组合而成,香料可以连续地从添加有香料的平常溶液
15 和干燥化合物中释放出来。已经开发了各种阻滞或延缓香料从组合物中释放、从而使香料的美好愉悦的香味能持续很长时间的技术。然而,迄今为止,几乎没有一种方法能带给织物经长期贮存还具有的显著的香味。

而且,人们一直在不断地寻找能有效地把香料从洗涤液传送到织物
20 表面的方法和组合物。从下面的公开文献中可以看到,已经开发了各种香料传送方法,涉及香料在洗涤循环中的保护和把香料释放到织物上。Brock 等人于 1978 年 6 月 20 日公开的 US 4,096,072 中报告了一种在洗涤和干燥循环中通过一种脂肪族烃季铵盐传送织物保养剂(包括香料)的方法。Schnoring 等人于 1983 年 9 月 6 日公开的 US 4,402,856 中报告
25 了一种微胶囊技术,涉及能使香料只在某种温度下从胶囊中扩散出来的壳状材料制剂。Young 在 1979 年 5 月 1 日公开的 US 4,152,272 中报告了把香料掺入蜡状颗粒中以在干燥组合物贮存期间和洗涤过程中保护香料。香料肯定是在干燥器中从蜡扩散到织物上的。Walley 等人在 1991 年 11 月 19 日公开的 US 5,066,419 中报告了用一种不溶于水的非聚合物
30 载体材料分散、并用一种不溶于水的脆性涂层材料通过涂层包裹在保护壳中的香料。Trinh 等人于 1992 年 3 月 10 日公开的 US 5,094,761 中报

告了一种用粘土保护的香料/糊精复合物,这使香料至少可用于部分润湿织物。

用于洗涤循环中传送香料的另一方法,涉及把香料与一种乳化剂和水溶性聚合物混合,将混合物制成颗粒,再把颗粒加到洗涤剂组合物中,如 Whyte 在 1980 年 6 月 24 日公开的 US 4,209,417、Whyte 在 1982 年 7 月 13 日公开的 US 4,339,356 和 Gould 等人在 1971 年 4 月 27 日公开的 US 3,576,760 中所述。尽管在该领域中工业界已经做了相当多的工作,但是依然需要有一个简单的、更有效的香料传送体系,该传送体系可以与洗涤剂组合物混合,以给用洗涤剂处理过的织物一开始就提供的且又能持久的香味。

也可以把香味吸收到多孔的载体材料上,例如 Bares 等人在 1981 年 7 月 15 日公开的英国专利公开号 2,066,839 中所描述的聚合物材料。也可以把香料吸收到粘土或沸石材料上,然后与颗粒状洗涤剂组合物混合。一般来说,优选的沸石是标准孔径大约为 4 埃单位的 A 型或 4A 型沸石。相信,对于 A 型或 4A 型沸石,香料被吸收到沸石的表面上,相对很少的香料真正吸收进入沸石孔中。虽然香料吸收到沸石或聚合物载体上可能会比加入与洗涤剂组合物混合的纯香料有某些改进,然而工业界依然在寻求能长期贮存洗涤剂组合物而香料性能不受损失、向织物传送的香味强度或数量、在受处理的织物表面上香味的持续时间等方面得到改善的方法。

在本领域中还报告了香料与大孔径沸石 X 和 Y 的一般组合物。于 1987 年 8 月 12 日公开的东德专利公开号 248,508 涉及含有一种装载了香料的八面型沸石(例如沸石 X 和 Y)的香料可传送试剂(例如一种空气清新剂)。据说香料分子的临界分子直径为 2-8 埃。于 1979 年 9 月 12 日公开的东德专利公开号 137,599 也报告了在粉状洗涤剂中使用,并使香料以热控制方式释放的组合物。报告了在这些组合物中使用沸石 A,X 和 Y。这些早先的报告又被 Unilever PLC 重复公开在于 1993 年 4 月 7 日公开的欧洲申请公开号 535,942 和于 1993 年 4 月 14 日公开的欧洲申请公开号 536,942 上,并且被 Garner-Gray 等人于 1994 年 8 月 9 日公开在 US 5,336,665 中。

Procter & Gamble Company 在 1994 年 12 月 8 日公开的 WO 94/28107 中报告了有效的香料传送组合物。这些组合物包含孔径至少为 6 埃的沸

石(例如沸石 X 或 Y)、掺入沸石孔中并能释放出来的香料,和涂覆在含有水溶性(可以洗涤除去的)组合物并掺入了香料的沸石表面上的基质,其中香料基本上是不溶的,包含 0-大约 80%重量的至少一种含有 3 个以上羟基的固体多元醇,和大约 20-100%重量的一种液体二醇或多元醇,其中香料基本上是不溶的,而固体多元醇基本上是可溶的。

提供加香料产品时的另外一个问题是与产品相关的气味强度。因此需要香料传送体系在使用期间及在干燥织物之后提供满意的香味,也需要延长贮存时间和减小产品的气味强度。

背景技术

Ramachandran 等人在 1985 年 9 月 3 日公开的 US4,539,135 中公开了含有装载香料的粘土或沸石材料的粒状洗涤剂组合物。 Tai 在 1987 年 12 月 15 日公开的 US4,713,193 中公开了一种含有液体或油状沸石材料加合物的一种可自由流动的洗涤剂添加剂。 Nishishiro 在 1992 年 8 月 10 日公开的 JP 平 4(1992)-218583 中公开了含有香料和沸石的控制释放材料。 Corey 等人在 1981 年 12 月 8 日公开的 US4,304,675 中报告了一种用于给物品除臭的方法和含有沸石的组合物。在 1987 年 8 月 12 日公开的东德专利公开号 248,508、1979 年 9 月 12 日公开的东德专利公开号 137,599、Unilever PLC 于 1993 年 4 月 7 日公开的欧洲专利公开号 535,942 及 1993 年 4 月 14 日公开的欧洲专利公开号 536,942、Garner-Gray 等人于 1994 年 8 月 9 日公开的 US 5,336,665,和 1994 年 12 月 8 日公开的 WO 94/28107 中公开了沸石材料。 US 4,806,363 公开了用氨茴酸烷基酯的席夫碱反应产物加香。 US 5,008,437 公开了乙基香草醛和氨茴酸甲酯的席夫碱反应产物以及该反应产物的感官用途。在“沸石包封金属 Schiff 碱配合物,合成和电化学特性”(“Zeolite Encapsulated Metal-Schiff Base Complexes. Synthesis and Electrochemical Characterization.” Bedioui et al),“沸石和相关微孔材料:1994 年表面科学和催化技术报告”(Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 84. J. Weitkamp et al eds.,pp 917-924)中公开了席夫碱与金属的配合物。在“化学控制香料醛和氨基苯乙炔 Schiff 碱释放”(“Chemical Release Control-Schiff Bases of Perfume Aldehydes and Aminostyrenes”,Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition,

Vol. 20,3121-3129(1982)) 中公开了香料席夫碱复合物。

发明概述

5 本发明提供含有装载释放阻挡物的沸石香料传送体系,从而满足了需要。该释放阻挡物包括可传送试剂残留物和疏水性/亲水性扩大体积试剂残留物。掺入沸石中的释放阻挡物的截面积大于沸石载体的孔敞口截面积,因此,释放阻挡物不能从沸石中释放出来。然后把可传送试剂包裹在沸石中,直到释放阻挡物水解,而解放可传送试剂,使其从沸石中逸出。释放阻挡物是在沸石中由可传送试剂和扩大体积试剂在原位形成的。

10 本发明解决了长期以来在洗涤过程中及之后,提供有益效果(特别是织物香味)的简单有效且贮存稳定的传送体系的需要。而且,使用了本发明颗粒的含有香料的组合物在组合物的贮存中具有较低的产品气味。

根据本发明的第一个实施方案,提供了洗衣剂传送颗粒,该颗粒包含:

15 a)选自沸石 X、沸石 Y 及其混合物的含有许多敞口孔的多孔性载体;和

b)含有至少一种可传送试剂残留物和至少一种扩大体积试剂残留物的释放阻挡物,该可传送试剂残留物掺入多孔性载体中,该扩大体积试剂残留物具有疏水性部分和亲水性部分。亲水性部分掺入多孔性载体中并与可传送试剂残留物连接形成释放阻挡物,其中多孔载体的释放阻挡物部分的截面积大于多孔性载体的孔敞口截面积。

20 当释放阻挡物水解时,可传送试剂可以从多孔性载体中释放出来。可传送试剂优选为香料。香料的 ClogP 值应当约大于 1.0。

对于扩大体积试剂残留物,其亲水部分优选至少含有一个游离的羟基,其疏水部分延伸到多孔性载体的敞口孔的外面。疏水部分可以是 25 C₈-C₃₀ 脂肪烃链,优选为 C₁₂-C₂₂ 脂肪烃链。优选疏水部分至少是部分不饱和的。

具体来说,扩大体积试剂残留物为非离子型表面活性剂,优选为 C₈-C₃₀ 甘油单酯衍生物和 C₈-C₃₀ 脱水山梨醇酯衍生物。更优选 C₈-C₃₀ 甘油单酯衍生物是脂肪酸酯表面活性剂残留物,长链的甘油单酯可以选自 C₁₈ 30 甘油单酯的乳酸酯、C₁₈ 甘油单酯的二乙酰基酒石酸酯及其混合物。所述颗粒还可以在其多孔性载体上包含涂料基质。

根据本发明的第二个实施方案,提供了一种颗粒状的洗涤剂组合物,

该组合物包含:

a) 大约占组合物重量 0.001%-50% 的洗衣剂颗粒, 所述颗粒包括:

i) 选自沸石 X、沸石 Y 及其混合物的一种包含有许多敞口孔的多孔性载体; 和

5 ii) 含有至少一种可传送试剂残留物和至少一种扩大体积试剂残留物的释放阻挡物, 该可传送试剂残留物掺入多孔性载体中, 该扩大体积试剂残留物具有疏水性部分和亲水性部分。亲水性部分掺入多孔性载体中, 并与可传送试剂残留物连接形成释放阻挡物, 其中在沸石内的释放阻挡物部分的截面积大于多孔性载体的孔敞口的截面积; 和

10 b) 大约占组合物重量 40%-99.999% 的选自洗涤剂表面活性剂、助洗剂、漂白剂、酶、去污垢聚合物、染料转移抑制剂及其混合物的洗衣剂成分。所述颗粒状洗涤剂组合物还可以含有至少一种洗涤剂表面活性剂和至少一种助洗剂。

因此, 本发明的一个目的是提供一种在其沸石载体中掺入了一种释放阻挡物的洗衣剂颗粒。本发明的另一个目的是提供一种含该洗衣剂颗粒的颗粒状洗涤剂组合物, 所述洗衣剂颗粒的沸石载体中掺入了释放阻挡物。本发明的最后一个目的是提供一种能改善织物香味、延长贮存寿命和降低产品气味强度的洗衣剂颗粒。本领域的普通技术人员可以从下列的描述和所附的权利要求书中认识到本发明的这些及其它目的、特征
20 和优点。

除非特别指出, 这里所有的百分数、比率和比例都是按重量计算。这里所有引用的文献也通过参考文献引入。

优选实施方案的详细描述

本发明涉及包含一种多孔性载体的洗衣剂传送体系, 该多孔性载体
25 为 X 型沸石、Y 型沸石或其混合物, 在沸石孔中形成释放阻挡物。该释放阻挡物是在沸石中就地形成的。沸石内的释放阻挡物部分的截面积大于沸石的孔敞口的截面积, 因此, 释放阻挡物不能逸出或从沸石中扩散出去。

释放阻挡物是由可传送试剂(例如香料和扩大体积试剂)形成的。可
30 传送试剂必须小到能掺入沸石的敞口孔中。扩大体积试剂是一种含有亲水末端和疏水末端的化合物, 其中亲水末端小到足以能掺入沸石的孔中, 而疏水末端一般不完全进入沸石的孔中。当可传送试剂和扩大体积试剂

的亲水部分都载入沸石中时,它们形成了更大的、其本身不能逃出多孔性载体的释放阻挡物。以这种方式,可以把一种可传送试剂(例如一种香料)陷在多孔性载体内,这样可传送试剂便不能逸出沸石,直到释放阻挡物被水解而释放出可传送试剂和扩大体积试剂。另外,当使用香料混合物时,只需混合物中的一种或几种材料与扩大体积试剂作用连接形成释放阻挡物,然后释放阻挡物起作用,锁住所有已载入沸石中的组分,其中包括不形成释放阻挡物的那些香料成分。

通过使用含有释放阻挡物的颗粒,可以很容易很有效地把材料(例如香料原料)加入到产品中。特别是,可以很有效地把用于洗涤剂组合物的香料通过洗涤液传送到织物表面。使用本发明的洗衣剂颗粒降低了洗涤液中香料的损失量(在现有技术的产品中,该损失量一般大于 70%),并把更多的香料传送到织物表面。另外,由于使用本发明的颗粒,把挥发性香料陷在了沸石内,香料从(它所掺入的)产品中逸出和挥发出去的量减少了,因此延长了贮存时间,更重要的是减小了产品气味,而不会对传送到织物表面的香料量产生很大影响。

可传送试剂

本发明的可传送试剂可以选自洗衣用试剂例如香料、驱虫剂、抗菌化合物、漂白活化剂及其混合物等。特别是,本发明的可传送试剂是香料或香料混合物。当然,可传送试剂必须能掺入沸石材料的孔中。这些可传送试剂是根据下文中详述的具体选择标准选择出来用于本发明的。这样的选择标准使配制者能利用试剂间的相互作用来使消费者获得最大的可见利益,同时使试剂的使用量最小。

并不是说洗衣剂混合物不能包含一些不能掺入沸石孔中的洗衣剂,就是说可以包含这样的洗衣剂而且一般都包含,但是只能达到这样的程度:它们基本上不干扰选择用于掺入沸石孔的那些洗衣剂的掺入。这样的材料可以包含在有要掺入沸石中的可传送试剂(例如后面所定义的)的洗衣剂混合物中,但是优选分别单独加入到洗衣剂组合物中作为一部分洗衣剂组分。例如,这里优选的是还含有香料的洗衣剂组合物,该香料是加到(典型地通过喷洒)含有本发明的洗衣剂颗粒的最终洗衣剂组合物中的。这样的香料添加剂可以与掺入沸石中的香料一样,但是优选与之不同且互补型的香料混合物。

下文所定义的选择标准表征可用作本发明的可传送试剂原料及其结

合物。

虽然在文献中有关客体分子在沸石中的准确定位还知之甚少,但是围绕着材料扩散进入沸石的结构孔已经作了相当多的工作(J. Karger, D.M. Ruthven, " Diffusion in Zeolites " , John Willey & Sons, New York, 1992)。影响客体分子进入沸石孔中的主要因素是客体分子相对于沸石敞口孔的尺寸。虽然已经对沸石敞口孔作了很好的表征,但是香料分子还没有按照其尺寸参数进行常规的定义,这些一般被寻求使用沸石作载体的现有技术体系所忽略,一个例外是在1987年8月12日公开的东德专利公开号 248,508 中涉及有关空气清新剂组合物的一般尺寸描述。

然而,当用于本发明目的的组合物浸入衣物洗涤过程的水介质中时,客体分子有几个重要的特征参数需要表征和定义:客体分子的最长和最宽尺寸、截面积、分子的体积和分子的表面积。使用分子最低能量构象的 CHEMX 程序(从 Chemical Design, Ltd.)和标准的范德华原子半径计算每个分子(例如每个香料分子)的这些值,其中最低能量构象由 CHEMX 中优化的标准几何结构确定。参数的定义如下:

“最长尺寸”:由其范德华半径扩大的分子中原子间的最大距离(埃)。

“最宽尺寸”:沿垂直于分子的“最长”轴的平面上,分子的投影中,由其范德华半径扩大的分子中原子间的最大距离(埃)。

“截面积”:在垂直于分子的最长轴的平面上,分子投影所占的面积(单位:平方埃)。

“分子的体积”:处于最低能量构象中的分子所占的体积(单位:立方埃)。

“分子的表面积”:标度为平方埃的经验单位(为了校正,测定出甲基- β -萘基酮、水杨酸苄基酯和樟脑胶的表面积,分别定为 128 ± 3 、 163.5 ± 3 和 122.5 ± 3 单位)。

分子的形状对于掺入也是很重要的,例如小到足以能包含在沸石通道中的完全对称的球形分子就没有优选的定向,即可以从任意的侵入方向进入。然而,对于长度大于敞口孔的分子来说,有一个优选的可进入的“侵入定向”。计算出的分子体积/表面积比在这里用来表示分子的“形状指数”,该值越高,分子越呈球形。

用于本发明目的的试剂可以按照其掺入沸石孔的能力,和它们作为

穿过水介质能从沸石载体中传送出的组分应用性来分类。以这些试剂的体积/表面积比对截面积平面作图，可以很方便地按照其掺入沸石的能力对试剂进行分类。具体地对于本发明的沸石 X 和 Y 载体来说，如果它们落在下列方程式所定义的线(这里称作“掺入线”)以下，试剂是可以掺入的：

$$y = -0.01068x + 1.497$$

其中 x 为截面积, y 为体积/表面积比。落在掺入线以下的试剂在这里被称作“可传送试剂”，落在掺入线以上的试剂在这里被称作“不可传送试剂”。

- 10 可传送试剂除了通过释放阻挡物而通过洗涤液滞留于沸石载体以外，还可以根据其对载体亲和力的函数关系而滞留于沸石载体所述亲合力与可输送试剂竞争性相应。亲和力会受分子的尺寸、疏水性、官能度、挥发性等影响，并可能受沸石载体内可传送试剂之间的相互作用的影响。这些相互作用使得掺入的可传送试剂混合物从洗涤液滞留于沸石载体的情况得到改善。具体地对于本发明来说，使用与沸石载体孔尺寸紧密匹配的至少一种尺寸的可传送试剂可以减慢洗涤液水介质中其它可传送试剂的损失，起这种作用的可传送试剂在这里被称作“阻滞剂”，并在这里的体积/表面积比对截面积平面图中被定义为落在“掺入线”(如前面所定义的)以下，而在下列方程所定义的线(这里称为“阻滞线”)以上的可传送试剂分子：

$$y = -0.01325x + 1.46$$

其中 x 为截面积, y 为体积/表面积比。

- 25 对于本发明的使用沸石 X 和 Y 作载体的组合物，所有落在“掺入线”以下的可传送试剂都可以被传送，并从本发明的组合物中释放出来，优选落在“阻滞线”以下的可传送试剂。用于本发明洗衣剂颗粒的洗衣试剂混合物优选含有大约 5%-100%(优选大约 25%-100%，更优选大约 50%-100%)的可传送试剂(不包括所说的洗涤剂含有不超过 6%的一种不可传送试剂的混合物的情况，其中该不可传送试剂包含至少 0.1%的异丁基噻啉、至少 1.5%的歧化松香交酯(galaxolide)50%、至少 0.5%的混合二甲苯麝香、至少 1.0%的芳香剂和至少 2.5%的广藿香油)。使用阻滞剂时，其用量一般大约占洗涤剂混合物重量的 0.1%-100%，优选大约 0.1%-50%。

本发明组合物中的香料试剂（或称芳香剂）显然是由组合物传送的，以便满足消费者获得感官上的愉悦。对于本发明所用的最优选的芳香剂的知觉阈值（按照后面所详细描述的那样，在仔细控制的 GC 条件下测定的气味检测阈值（“ODT”）） $\leq 10/10^9$ （10ppb）。其次优选 ODT 值介于 10ppb 和 $1/10^6$ （ppm）之间的芳香剂，优选不使用 ODT 值大于 1 ppm 的芳香剂。
用于本发明洗衣剂颗粒的洗衣剂香料混合物优选含有大于 0%-80% 的 ODT 值介于 10ppb 和 1ppm 之间可传送试剂和大约 20%-100%（优选大约 30%-100%，更优选大约 50%-100%）的 ODT 值 ≤ 10 ppb 的可传送试剂。

也优选通过洗涤过程载带香料，然后释放到干燥织物周围的空气中（例如在贮存期间，织物周围的空间）。这要求香料从沸石孔中出来，然后分配进入织物周围的空气中。因此，还要根据优选芳香剂的挥发性来对其进行表征。这里所用的沸点是一种挥发性的标度，优选的芳香剂的沸点小于 300 °C。用于本发明的洗衣剂颗粒的洗衣剂香料混合物优选至少含有大约 50%（优选至少大约 60%，更优选至少大约 70%）沸点小于 300 °C 的可传送试剂。

另外，这里优选的洗衣剂颗粒所含组合物中，至少大约 80%、更优选至少大约 90% 的可传送试剂其“ClogP 值”约大于 1.0，ClogP 值按下列方式得到。

ClogP 值的计算

用香料成分的辛醇/水分配系数 P 对这些香料成分进行表征。一种香料成分的辛醇/水分配系数是在辛醇与水中其平衡浓度之间的比值。由于绝大多数的香料成分的分配系数很大，分配系数更方便地用以 10 为底的对数 logP 形式表示。

已经报道了很多香料成分的 logP，例如从 Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS) 得到的 Pomona 92 数据库记载有很多香料成分的 logP 以及原始文献索引。

然而，logP 值用也是从 Daylight CIS 得到的“CLOGP”程序计算最方便。该程序也列出了从 Pomona 92 数据库得到的 logP 试验值。“logP 计算值”（ClogP）是用 Hansch 和 Leo 的片断法（参见 A. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P.G. Sammens, J.B. Taylor and C.A. Ramsden, Eds., p.295, Pergamon Press, 1990）确定的。片断法以每种香料成分的化学结构为基础，并考虑原子的数量和

种类、原子的连接和化学键。在选择香料成分时,可以用最可靠的、最广泛地用来估算其物理化学性能的 ClogP 值代替 logP 试验值。

气味检测阈值的测定

- 气相色谱用以测定通过注射器注入的材料的准确体积、精确的裂分比和用已知浓度与链长分布的标准烃测定时的烃的应答。准确测定空气流速,假定人吸入气体持续的时间 0.2 分钟,计算样品的体积。由于任意时刻检测器中的精确浓度是已知的,每单位体积吸入气体的质量是已知的,因此物质的浓度也是已知的。要测定材料的阈值是否低于 10ppb,把溶液以推算出来的浓度送到吸入口。由一个专家组嗅闻 GC 流出物,记录感觉到香味时的保留时间,用所有参试专家得出的平均值确定检测阈值。

把必需量的分析物注射到柱中,使检测器中的浓度达到 10ppb。测定香味检测阈值的典型气相色谱参数如下。

GC: 5890 系列 II,带有 FID 检测器

7673 自动取样器

- 15 柱子: J&W Scientific DB-1
长 30 米,内径 0.25mm,薄膜厚度 1 μ m

方法:

分流注射: 17/1 分流比

自动进样器: 每次注射 1.13 μ L

- 20 柱子流速: 1.10mL/分钟
空气流速: 345 mL/分钟

入口温度: 245 $^{\circ}$ C

检测器温度: 285 $^{\circ}$ C

温度情况:

- 25 初始温度: 50 $^{\circ}$ C
升温速率: 5 $^{\circ}$ C/分钟
最终温度: 280 $^{\circ}$ C
最终时间: 6 分钟

主要假定: 每次吸气 0.02 分钟

- 30 GC 空气加入样品稀释液

下面描述组分材料

已知有多种化合物可用作香料,包括选自醛、酮、缩醛、缩酮及其混

- 合物的至少有一个活性官能团的物质。因此,本发明的芳香剂可以含有一个以上的活性官能团,更常见的是,包括各种化学成分的复杂混合物的动植物油和渗出物的已知天然物质可用作香料。这里的香料其组成可以相对简单, 或者也可以包含高度复杂的天然和合成的化学成分的混合物,
- 5 选择这些香料是根据所要提供的香味, 并且符合前述的选择标准。

单独或以组合方式用于本发明组合物以产生所需的香味的可传送试剂的典型芳香剂包括(但不限于)下列试剂。

试剂	ODT≤10ppb	BP<300 °C	ClogP>1.0
乙酰乙酸乙酯	否	--	否
顺式乙酸-3-己烯基酯	否	--	是
乙酸戊基酯	--	是	是
甲酸己基酯	--	--	是
βγ 己烯醇	否	--	是
乙酸异戊二烯基酯	否	--	--
二丙烯基乙二醇	--	是	否
乙基戊基酮	否	是	是
甲基己基酮	否	是	是
甲基正戊基酮	否	是	是
碳酸甲基庚炔酯	是	是	是
甲基庚基酮	否	--	是
二甲基辛醇	否	--	是
巴豆酸己酯	否	--	是
十一碳烯醛	是	--	是
柠檬醛	否	--	是
乙酸香茅醇酯	否	--	是
γ-十一碳烷酸内酯	是	--	是
甲酸香叶酯	--		是
羟基香茅醛	否		是
苯基乙醇	否	是	是
苯甲醇	否	是	是
甲基壬基乙醛	否	--	是
香茅醇	否	--	是

甲酸苄酯	--	--	是
二氢月桂烯醇	否	是	是
天芥菜精	是	是	是
甲基辛基乙醛	否	--	是
芳樟醇	是	是	是
四氢芳樟醇	否	是	是
顺式茉莉酮	否	--	是
甲基二氢茉莉酮	否	--	是
苯氧基乙醇	否	是	是
γ -十二碳烷酸内酯	是	--	是
环醛 c	是	--	是
女贞醛	--	是	是
丙酸苄酯	--	--	是
二甲缩苯乙醛	否	--	--
甲酸肉桂酯	--	--	是
香叶醇	否	是	是
苯氧基丙酸乙酯	--	--	是
苯甲酸甲酯	--	是	是
p 茴香醛	是	是	是
丙酸烯丙基环己基酯	否	--	是
乙酸香叶酯	否	--	是
苯基乙酸乙酯	否	--	是
顺式水杨酸-3-己烯酯	是	--	是
helinal	否	是	是
对甲基苯乙酮	否	--	是
柠檬醛	--	是	是
邻氨基苯甲酸二甲酯	否	是	是
香草醛	是	--	是
水杨酸戊基酯	否	--	是
乙酸苄酯	否	是	是
苯甲醛	否	是	是
对羟基苯基丁酮	是	--	--

松香酯 Cn	否	是	是
苯氧基异丁酸乙酯	--	--	是
甲基异丙基苯甲醛	是	是	是
左旋香芹酮	--	是	是
乙酸芳樟酯	否	是	是
乙基香草醛	是	是	是
苜基丙酮	是	--	是
己基柠檬醛	否	--	是
甲基苯基乙酸甲酯	否	--	是
香豆素	是	--	是
戊基柠檬醛	否	--	是
α -紫罗酮	是	--	是
水杨酸正己基酯	否	--	是
乙基甲基环氧丙酸苯酯	是	是	是
对叔丁基肉桂醛	是	--	是
桉叶油素	否	是	是
绿叶油	否	--	--
环香叶酸甲酯	--	--	--
甲基丁子香酚	否	--	--
α -萜品醇	--	是	是
丁子香酚	是	是	是
苯基乙基乙酸苯酯	否	--	是
茴香酸甲酯	是	是	是
萜品醇	--	--	是
ab-紫罗酮	--	--	是
柠檬酸三乙酯	--	是	是
异丁子香酚	是	--	是
Verdol	否	--	--
邻苯二甲酸二乙酯	--	是	是
苯基苯甲酸乙酯	否	--	--
苯甲酸苄酯	--	是	是
γ -紫罗酮甲酯	--	--	是

新铃兰醛	是	--	是
3,5,5-三甲基缩己醛	否	--	--
烯丙基乙醇酸戊酯	是	--	--
bacdanol	是	--	--
邻氨基苯甲酸丁酯	是	--	--
Calone 1951	是	--	--
肉桂醇	是	是	是
Corps 4322	否	--	--
环古蓬香酯 3/024061	是	--	--
邻氨基苯甲酸环己基酯	否	--	--
Cyclopidene	否	--	--
大马士革酮	是	--	是
α -大马士革酮	否	--	是
癸醛	否	是	是
二氢异茉莉酸酯	是	--	是
二氢琥珀酸酯	否	--	--
二甲基苄基甲醇	否	--	是
二月桂烯醇	否	--	--
卫矛己六醇	否	--	--
ebanol	否	--	--
2-乙基丁酸甲酯	是	--	是
花露醇	否	--	--
花香醛	否	--	--
fresko-menthe/2-仲丁基	否	--	--
环己酮			
hawthanol	否	--	--
氢化托品醛	否	--	是
β -紫罗酮	是	--	是
异环柠檬醛	是	--	--
异环香叶醇	否	--	--
异己烯基环己烯基甲醛	否	--	是
1月桂醛			

乙酸异壬基酯	--	--	是
异戊酸酯	否	--	--
月桂醛	否	--	是
芳香剂	否	--	--
橘子醛/十二碳烯醛-3	否	--	--
甲基壬基酮	是	--	是
水杨酸甲酯	否	是	是
花蜜醛	否	--	--
橙花醇	是	--	是
orivone	否--	--	--
苯乙醛	是	是	是
苯基己醇	否	--	是
苯丙醇	否	--	--
rosalva	否	--	是
檀香油	否	--	是
四氢月桂烯醇	否	--	是
百里酚	否	是	是
三甲基缩醛/2,5,9-三甲	否	--	--
基十二碳二烯缩醛			
triplol	否	--	是
十一碳-2-烯-1-醛	否	--	是
undecavertol	否	--	--

- 本发明优选的香料包括芳香醛(例如甲基壬基乙醛、对叔丁基肉桂醛、癸醛和茴香醛)、芳香酮(例如对甲氧基苯乙酮, 对甲基苯乙酮、大马士革酮、甲基己基酮)。当然,使用香料混合物并把它装载在沸石材料
- 5 中时,香料或含有活性官能团的香料被称为可传送试剂。

疏水性/亲水性扩大体积试剂

本发明所使用的扩大体积试剂是任何含有疏水末端或亲水末端的试剂,其中亲水末端可以掺入沸石材料中并与可传送试剂连接形成释放阻挡物。

- 10 优选的扩大体积试剂是其中亲水部分含有至少一个游离羟基的试剂,

特别优选的扩大体积试剂是那些含有醇单元、甘油衍生物或糖衍生物的试剂。

扩大体积试剂的疏水部分一般可伸展到沸石材料敞口孔的外面,即疏水部分一般是只有少量的疏水部分可填入沸石孔中的尺寸。用于本发
5 明的特别优选的疏水部分是取代或未取代的烷基链,优选长度至少大约为 C_8 的链,特别优选 C_8-C_{30} 的链,特别要求 $C_{12}-C_{22}$ 和 $C_{16}-C_{18}$ 长度的链。优选的合适的疏水链的例子包括 C_8-C_{30} 脂肪烃链,特别优选的例子为 $C_{12}-C_{22}$ 脂肪烃链。

既满足疏水要求又满足亲水性要求的用作扩大体积试剂的化合物具体地包括已知的用作非离子性表面活性剂的那类化合物,非离子性表面活性剂典型地包含疏水的脂肪酸链和亲水的羟基。非离子性表面活性剂为本领域所熟知,合适的例子包括糖基非离子性表面活性剂(例如
10 US5,194,639 、 US5,380,891 、 US5,338,487 、 US5,449,770 和 US5,298,63 中所公开的,在此通过参考文献引入)和单酸甘油酯非离子性表面活性剂及脱水山梨糖醇酯衍生物。单酸甘油酯非离子性表面活性剂可以是甘油单酯或甘油二酯,而疏水基团优选为 $C_{12}-C_{22}$ 脂肪酸链,特别优选具有长脂肪链的单酸甘油酯,其例子包括 C_{18} 单酸甘油酯的乳酸酯、
15 C_{18} 单酸甘油酯的二乙酰基酒石酸酯及其混合物。脱水山梨糖醇酯衍生物优选为硬脂酸、油酸、月桂酸和棕榈酸的 C_8-C_{30} 的单、二、三或倍半酯,其例子包括从 Atlas Chemical. Inc., USA 得到的 Span® 系列产品。

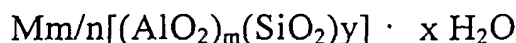
优选扩大体积试剂的疏水部分至少具有某种程度的不饱和性。本发明的一个关键特征是降低了产品的气味,也就是说,从添加香料成分的配制产品产生的香味量降低了。由于香料从产品中缓慢释放,很多添加了香料的产品会产生浓烈的产品气味。通过使用本发明捕获了至少一部分产
20 品香料成分的颗粒,产品产生的气味大大减小了。

已经发现,当使用本发明的扩大体积试剂时,扩大体积试剂的疏水部分的不饱和度越大,产品气味降低得越多,换句话说,使用含有不饱和疏水部分的扩大体积试剂的颗粒使产品气味减小的程度,大于使用疏水部分中无不饱和键的扩大体积试剂的颗粒。因此,本发明优选扩大体积试剂不
30 饱和度至少为 1,最优选具有 1 以上的不饱和度。

多孔性载体

这里所说的多孔性载体是具有很多敞口孔的多孔性沸石。这里所用

的术语“沸石”是指晶体硅铝酸盐材料,沸石的结构式基于晶体晶胞单元,即下式所代表的最小结构单元

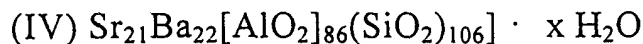
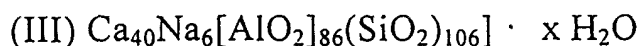
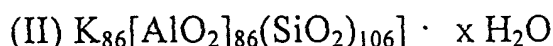
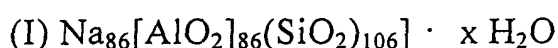


其中 n 为阳离子 M 的化合价, x 为每个晶胞中水分子的数目, m 和 y 是每个晶胞中四面体的总数, y/m 为 1-100,最优选 y/m 为 1-5。阳离子 M 可以是 IA 族和 IIA 族元素,例如钠、钾、镁和钙。

这里所用的沸石是八面型沸石,包括 X 型和 Y 型沸石,都具有大约 8 埃单位的标准孔径,典型地具有大约 7.4-10 埃单位的孔径。用于本发明的沸石具有一定数量的大尺寸孔敞口和小尺寸孔敞口。大尺寸孔敞口应当足够大,使得上述的可传送试剂能够通过孔敞口,而沸石的小尺寸孔敞口应当足够小,使得可传送试剂不能通过孔敞口,但又足够大使得水能够进入孔敞口。虽然不希望受理论的约束,但是相信通过小尺寸孔敞口的分布,水能够进入释放阻挡物,发生水解并释放可传送试剂。通过大尺寸沸石孔敞口的分布,可传送试剂能够进入一般具有至少大约 35 平方埃、更优选大于 40 平方埃截面积的沸石。

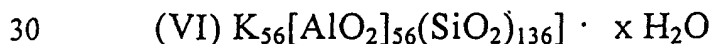
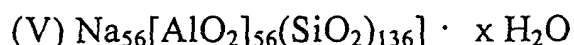
用于本发明试验的硅铝酸盐沸石材料可从商业上得到。生产 X 型和 Y 型沸石的方法是众所周知的,并且能在标准的教科书中找到。这里所用的优选合成晶态硅铝酸盐材料可以 X 型或 Y 型之名购得。

为了说明(但不止于此),在优选的实施方案中,晶态硅铝酸盐材料为 X 型并选自下列材料及其混合物:



其中 x 大约为 0-276。式(I)和(II)的沸石具有 8.4 埃单位的标准孔径或孔敞口,式(III)和(IV)的沸石具有 8.0 埃单位的标准孔径或孔敞口。

在另一个优选的实施方案中,晶态铝硅酸盐材料为 Y 型并选自下列材料及其混合物:



其中 x 大约为 0-276。式(V)和(VI)的沸石具有 8.0 埃单位的标准孔径或孔敞口。

本发明所用的沸石经标准颗粒尺寸分析技术测定平均粒度为大约 0.5-120 μm 、优选为大约 0.5-30 μm 的颗粒。

沸石颗粒的尺寸使得它们能夹带在与其接触的织物中。沸石一旦粘在织物表面上(在洗涤的过程中,其涂料基质已经全部或部分被洗掉),就开始释放其掺入的洗衣剂,特别是在受潮时。

香料向沸石中的掺入: 这里所用的 X 型或 Y 型沸石, 优选含有少于大约 10% 的可解吸水, 更优选少于 8% 的可解吸水, 最优选少于 5% 的可解吸水。这样的材料可以通过下列程序得到: 先在减压(大约 0.001-20 托)或不减压下加热到 150-350 $^{\circ}\text{C}$ 活化/干燥至少 12 小时, 活化后, 把可传送试剂或者扩大体积试剂任一种与活化的沸石缓慢而充分混合, 然后把第二种试剂与活化的沸石缓慢而充分混合, 并不加热或在大约 60 $^{\circ}\text{C}$ 下加热最多大约 2 小时, 以加快沸石颗粒内的吸收平衡。因两种试剂的加入顺序并不重要, 然而, 优选两种试剂分开加入。因两种试剂的混合物在掺入沸石前可以预先形成释放阻挡物并妨碍向沸石的掺入。

装载后, 优选把沸石材料在大约 50-250 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选大约 125-175 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下最多加热大约 2 小时以加速形成释放阻挡物。然而, 根据所使用的材料, 也可以不需要加热。然后, 把香料/沸石混合物冷却到室温, 制成可自由流动的粉末。

如果需要的话, 在本发明中也可以使用酸催化剂以便于形成释放阻挡物。所用的酸优选为有机酸, 如柠檬酸、酒石酸、乳酸、苹果酸等。一般不优选无机酸, 因为它们的酸性太强, 会损坏多孔性载体。可以使用的典型的催化剂浓度将随特定的组分及其浓度而变化。

沸石总有效载负重量包括可以掺入到沸石载体中的材料最大之量, 包含掺入沸石中的材料的沸石载体被称为载负颗粒。沸石的有效载负重量小于载负颗粒重量的大约 20%, 一般小于大约 18.5%, (假定沸石的孔体积是有限的)。然而, 已发现本发明的颗粒可以含有超过有效载负量的试剂, 但是要知道过量的部分将不能掺入沸石中。因此, 本发明的颗粒可以含有超过占本发明颗粒重量 20% 的试剂。由于过量的洗衣试剂(及所含的任何不可传送试剂)都不能掺入沸石孔中, 这些材料一旦与洗涤水介质接触就释放到洗涤液中。

优选以大约 20:1-1:20、更优选地大约 1.25:1-1:1 的可传送试剂与扩大体积试剂比例使用可传送试剂与扩大体积试剂。当然, 可传送试剂和扩

大体积试剂可以仅仅是许多装载到沸石中的化合物中的两种。

涂层基质

5 本发明的洗涤剂颗粒还可以包含如在 1994 年 12 月 8 日公开的 WO 94/28107 中所述的涂层基质。因此,本发明的传送体系中所用的基质优选含有液体二元醇或多元醇(如甘油、乙二醇或双甘油)(合适的液体二元醇或多元醇一般熔点低于-10℃),和可选择性的(但优选)具有三个以上羟基的一种固体多元醇(如葡萄糖、山梨糖醇及其它糖)。固体多元醇应当在加热下可溶于液体二元醇或多元醇,形成粘稠的(大约 4000cPs)液体基质(即达到蜂蜜那样的稠度)。把不溶解香料的基质与载重沸石完全混合,从而把捕获并“保护”香料于沸石之中。涂层基质除形成释放阻挡物外,还有助于减少沸石中香料的释放。基质在水中的溶解性使得在洗衣服的过程中载负的沸石能在洗涤水中释放。

15 液体二元醇或多元醇及固体多元醇形成的基质的优选性质是含有很强的氢键,能使基质粘在沸石的硅氧化物位点上并且与水竞争进入沸石中,还具有能使基质把香料分子包裹在沸石笼内,并在干燥贮存期间阻止香料从基质中扩散出去的基质与香料的不相容性,使基质材料能溶解于水中然后从沸石中释放出香料的基质的亲水性,以及能使基质作为有限的“水槽”,从而在贮存期间保护载有香料的沸石不受湿度影响的润湿性。

20 基质材料包含大约 20%-100%、优选大约 50%-70%重量的液体二元醇或多元醇和大约 0%-80%、优选大约 30%-50%重量的一种或多种固体多元醇。当然,这个比例可以随所选用的具体固体多元醇或液体多元醇而变化。香料传送体系包含大约 10%-90%、优选大约 20%-40%重量的二元醇/多元醇基质材料。

25 本发明还可以使用一种玻璃态的含有本发明沸石颗粒的颗粒传送体系。该玻璃态物质由一种或多种至少部分溶于水的羟基化合物制成,其中至少一种所说的羟基化合物具有大约 0℃或 0℃以上的干态非增塑的玻璃化温度 T_g ,而且该玻璃态颗粒具有大约小于 80%的收湿性值。

这里所用的至少部分溶于水的羟基化合物优选选自下列几类材料:

30 1. 碳水化合物,可以是: i)单糖; ii)寡糖(定义为由 2-10 个单糖分子组成的碳水化合物链); iii)多糖(定义为由至少 35 个单糖分子组成的碳水化合物链);和 iv)淀粉中的任何一种或其混合物。

线型的和支链的碳水化合物链都可以使用。另外,还可以使用化学改性的淀粉和多糖/寡糖。典型的改性包括添加烷基、芳基等与表面活性剂中相同的疏水基团,使这些化合物具有某些表面活性。

2. 所有天然或合成胶(例如藻酸酯、角叉菜胶、琼脂、果胶酸)和天然树胶(例如阿拉伯树胶、黄蓍胶和刺梧桐树胶)。

3. 壳多糖和脱乙酰壳多糖

4. 纤维素和纤维素衍生物,例如包括: i)乙酸纤维素和乙酸邻苯二甲酸纤维素(CAP); ii)羟丙基甲基纤维素(HPMC); iii)羧甲基纤维素(CMC); iv)所有的肠溶/水溶膜及其混合物。

10 5. 硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐。

6. 聚乙烯醇(PVA)

7. 聚乙二醇(PEG)

在这里,这几类不是至少部分溶于水、并且玻璃化温度 T_g 低于这里的 0°C 低限的材料,只有与这里具有所要求的高 T_g 温度的有用羟基化合物,以使得所生产的玻璃态颗粒具有所要求的大约小于 80% 收湿值之量加入,才可以使用。

玻璃化温度一般缩写为“ T_g ”,是玻璃态材料的一种众所周知而且容易测定的性质。当把玻璃态材料加热通过 T_g 区时,这种转变等同于玻璃态物质转变为液态物的液化作用。该转化不是一种相变(例如熔化、蒸发或升华)。[参见 William P. Brennan, “‘什么是 T_g ’, 玻璃化转化的扫描量热法”(“‘What is a T_g ’, A review of the scanning calorimetry of the glass transition”)一文,热分析应用研究(Thermal Analysis Application Study #7, Perkin-Elmer Corporation, March 1973)。]。用差示扫描量热计可以很容易地测量得到 T_g 。

25 用于本发明目的的羟基化合物的 T_g 是用不含有任何增塑剂(增塑剂将影响羟基化合物的 T_g 测定值)的干燥化合物得到的。在 P. Peyser, “高聚物的玻璃转化温度”(“Glass Transition Temperatures of Polymers”, Polymer Handbook, Third Edition, J. Brandrup and E.H. Immergut(Wiley-Interscience;1989),pp. VI/209-VI/277)一书中也详细描述了有关玻璃化温度。

至少一种可用于本发明的玻璃态颗粒中的羟基化合物必须具有至少为 0°C 的干态非增塑玻璃化温度 T_g ,对于不含有湿气阻挡膜的颗粒,该 T_g

至少大约为 20 °C、优选至少大约为 40 °C、更优选至少为 60 °C、最优选至少大约为 100 °C。还优选使这些化合物具有低的、优选为大约 50 °C-200 °C、更优选为大约 60 °C-160 °C 的加工温度。这类优选羟基化合物包括蔗糖、葡萄糖、乳糖和麦芽糖糊精。

- 5 这里所用的“收湿值”是指玻璃态颗粒所吸收的湿气量，用下列试验方法所测定的颗粒重量增加的百分数表示。本发明的玻璃态颗粒所要求的收湿值是通过在 90°F 和 80% 的相对湿度的条件下，把 2g 颗粒(大约 500μm 大小的颗粒，不含有湿气阻挡膜)在敞口的容器——陪替氏培养皿中放置 4 周的时间而测定的。在该时间最后颗粒重量增加的百分数在这里
10 被用作颗粒的收湿值。优选的颗粒具有小于大约 50%、更优选小于大约 10% 的收湿值。

- 用于本发明的玻璃态颗粒典型地含有大约 10%-99.99%、优选大约 20%-90%、更优选大约 20%-75% 的至少部分溶于水的羟基化合物。本发明的玻璃态颗粒典型地还含有大约 0.01%-90%、优选大约 10%-80%、更
15 优选大约 25%-80% 的本发明的颗粒。

从糖果制造领域可以推知制造这些玻璃态颗粒的方法，这样的方法例如包括 Swisher 在 1957 年 10 月 15 日公开的 US2,809,895 中所述的方法。

- 基质材料除具有包裹/保护沸石颗粒中的香料的作用外，还很方便地
20 使许多载负的沸石颗粒凝聚成总聚集体尺寸为 200-1000μm、优选为 400-600μm 的聚集体，这减小了灰尘，而且减小了更小的单个载负沸石落到装满了颗粒状洗涤剂(该颗粒状洗涤剂典型地具有 200-1000μm 的颗粒尺寸)的容器的底部的倾向。

选择性的洗涤剂添加剂

- 25 本发明的颗粒可以用在各种组合物中，包括衣物洗涤剂、粉末状的硬表面清洁剂、干燥的漂白剂和宠物洗液。然而，在优选的实施方案中，本发明的颗粒是洗衣剂颗粒并用于衣物洗涤剂中。作为优选的实施例，可以把常用的洗衣剂成分与本发明的洗衣剂颗粒混合，得到一种洗涤剂组合物。该洗涤剂组合物可以包含大约 0.001%-50% 重量的本发明的颗粒的
30 组合物。更一般来说，该组合物包含大约 0.01%-10% 重量的颗粒。

这里所用的常规洗涤剂成分可以选自典型的洗涤剂组合物成分例如洗涤用表面活性剂和洗涤剂助洗剂。该洗涤剂成分还可以选择性地包含

一种或多种其它的洗涤剂添加剂或其它的用于辅助或增强洗涤效果、处理被洗涤物或改变洗涤剂组合物的美感的材料。常用的洗涤剂组合物的洗涤剂添加剂包括 Baskerville 等人在 US3,936,537 中所提出的成分。可以包括在本发明所使用的洗涤剂组合物中、并以其常规量使用(一般大约 0%-80%、优选大约 0.5%-20%的洗涤剂成分)的这样的添加剂包括色斑去除剂、促泡剂、抑泡剂、防锈剂和/或防蚀剂、污垢悬浮剂、去污垢剂、染料、填料、荧光增白剂、杀菌剂、碱性物质、助水溶剂、抗氧剂、酶、酶稳定剂、溶剂、助溶剂、螯合剂、粘土去污剂/抗再沉淀剂、聚合物分散剂、加工助剂、织物软化组分、静电抑制剂、漂白剂、漂白活化剂、漂白稳定剂、其它香料成分等。

洗涤用表面活性剂：根据所用的具体的表面活性剂和要求的效果，本发明所提供的全配制洗涤剂组合物中，所包含的洗涤用表面活性剂至少占洗涤剂组合物重量的 1%、优选大约 1%-99.8%。在一个高度优选的实施方案中，洗涤用表面活性剂大约占组合物重量的 5%-80%。

洗涤用表面活性剂可以是非离子型的、阴离子型的、两性的、两性离子型的或阳离子型的，也可以使用这些表面活性剂的混合物。优选的洗涤剂组合物包括阴离子型的表面活性剂或阴离子型的表面活性剂与其它表面活性剂、特别是非离子型表面活性剂的混合物。

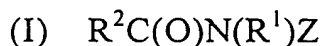
这里可用的表面活性剂的例子非限定性地包括常用的 C_{11} - C_{18} 烷基苯磺酸盐和伯、仲及无规烷基硫酸盐、 C_{10} - C_{18} 烷基烷氧基硫酸盐、 C_{10} - C_{18} 烷基多糖苷及其相应的硫酸化的多糖苷、 C_{12} - C_{18} - α -磺化的脂肪酸酯、 C_{12} - C_{18} 烷基烷氧化物和烷基酚烷氧化物(特别是乙氧化物和乙氧化物/丙氧化物的混合物)、 C_{12} - C_{18} 甜菜碱和磺基甜菜碱、 C_{10} - C_{18} 胺氧化物等。其它常用的表面活性剂列于标准的教科书中。

一类特别用于本发明的洗涤剂组合物中的非离子型表面活性剂为环氧乙烷与一种疏水基团缩合而产生的平均亲水-亲脂平衡值(HLB)为 5-17、优选为 6-14、更优选为 7-12 的表面活性剂。该疏水(亲脂)基团本质上可以是脂肪烃或芳香烃。可以很容易地调节与任意特定的疏水基团缩合的聚氧乙烯基团的长度,来生产具有所要求的亲水-亲脂平衡值的水溶性化合物。

特别优选的这种非离子型表面活性剂，为每摩尔的醇含有 3-8 摩尔亚乙基氧的 C_9 - C_{15} 伯醇乙氧化物,特别优选每摩尔的醇含有 6-8 摩尔亚乙

基氧的 C_{14} - C_{15} 伯醇、每摩尔的醇含有 3-5 摩尔亚乙基氧的 C_{12} - C_{15} 伯醇及其混合物。

另一类合适的非离子型表面活性剂包含下式的多羟基脂肪酸酰胺：



- 5 其中 R^1 为 H、 C_1 - C_8 烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或其混合物,优选 C_1 - C_4 烷基,更优选 C_1 或 C_2 烷基,最优选 C_1 烷基(即甲基); R^2 为 C_5 - C_{32} 烷基,优选直链的 C_7 - C_{19} 烷基或链烯基,更优选直链的 C_9 - C_{17} 烷基或链烯基,最优选直链的 C_{11} - C_{19} 烷基或链烯基,或其混合物;而 Z 为含有线性烷基链的多羟基烷基,其线性烷基链上至少直接连有 2 个(在甘油醛的情况下)
- 10 或 3 个羟基(在其它还原糖的情况下),或者是其烷氧基化的(优选乙氧基化的或丙氧基化的)衍生物。Z 优选从一种还原性糖经还原性氨基化反应衍生得到。更优选 Z 为糖基。合适的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖及甘油醛。作为原材料,高葡萄糖玉米糖浆、高果糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆可以用作上述的单糖。这些玉米糖浆可以生产 Z 的糖组分的混合物。应当明白,这丝毫没有排除
- 15 其它合适的原料。Z 优选选自 $-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$ 、 $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$ 、 $-CH_2-(CHOH)_2(CHOR')(CHOH)-CH_2OH$, 其中 n 为包括 1 和 5 的 1-5 的整数,而 R' 为 H 或环状的单糖或多糖及其烷氧基化衍生物。Z 最优选为糖基,其中 n 为 4,特别优选 $-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$ 。
- 20 在式(I)中, R^1 例如可以是 N-甲基、N-乙基、N-丙基、N-异丙基、N-丁基、N-异丁基、N-2-羟乙基、N-2-羟基丙基。为了达到最高发泡, R^1 优选为甲基或羟基烷基。如果要求低发泡, R^1 优选为 C_2 - C_8 烷基,特别是正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基和 2-乙基己基。

- 25 R^2-CO-N 例如可以是可可酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、十四烷酰胺、癸酰胺、十六烷酰胺、牛脂酰胺等。(应当明白,单独部分多羟基脂肪酸酰胺既可以用作这里的洗涤剂组合物中的洗涤用表面活性剂,也可以用作基质材料的固体多元醇,用以包裹优选的沸石)。

酶

- 30 这里在配方中包含的酶具有多种织物洗涤目的或其它洗涤目的,包括例如除去蛋白质、碳水化合物或甘油三酯污渍和防止掉色的染料转移及使织物恢复原样。可掺入的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶和过氧化物酶及其混合物,还可以包含其它类型的酶,它们可以是任何

来源的,例如来源于植物、动物、细菌、真菌和酵母。然而,酶的选择受多种因素控制,例如最适宜的 pH-活性和/或稳定性、热稳定性、稳定性与活性洗涤剂的关系、助洗剂等。在这方面,优选细菌酶或真菌酶,例如细菌淀粉酶和蛋白酶及真菌纤维素酶。

5 一般以足以提供最高大约 5mg 活性酶/g 组合物、更典型地大约 0.01-3 mg 活性酶/g 组合物的量掺入酶。除非另有声明,这里的组合物将典型地包含大约 0.001%-5%、优选 0.01%-1%重量的商品酶制剂。在这样的商品酶制剂中,蛋白酶通常以足以提供 0.005-0.1 安森单位(AU)活性/g 组合物的量存在。

10 合适的蛋白酶的例子为从枯草芽孢杆菌和地衣芽孢杆菌的具体菌株得到的枯草芽孢杆菌蛋白酶,另一种合适的蛋白酶从一种芽孢杆菌菌株得到,它在 8-12 的整个 pH 范围内都有最大活性,由 Novo Industries A/S 公司开发并销售,商品名为 ESPERASE®。在新的英国专利说明书 1,243,784 中描述了这种酶制剂和类似的酶制剂。商业上可得到的适用于除去蛋白质污渍的蛋白水解酶包括 Novo Industries A/S 公司(丹麦)以商品名 ALCALASE®和 SAVINASE®销售的酶,以及 International Bio-Synthetics,Inc.(荷兰)以商品名 MAXATASE®销售的酶。其它的蛋白酶包括蛋白酶 A(见 1985 年 1 月 9 日公开的欧洲专利申请 130,756)和蛋白酶 B(见 1987 年 4 月 28 日登记的欧洲专利申请号 87303761.8 和 Bott 等
15 人于 1985 年 1 月 9 日公开的欧洲专利申请 130,756)。

一种特别优选的、被称为“蛋白酶 D”的蛋白酶是一种羧基水解酶的变种,其氨基酸序列在自然界中还未发现,是通过把一种羧基水解酶前体相当于所述羧基水解酶+76 位的氨基酸残基、优选还选自相当于
25 +99,+101,+103,+104,+107,+123,+27,+105,+109,+126,+128,+135,+156,+166,+195,+197,+204,+206,+210,+216,+217,+218,+222,+260,+265 和 / 或 +274 位的一个或多个氨基酸残基与该 + 76 位一起的多个氨基酸用其他不同的氨基酸代替而得到的,其中编号是按照 A. Baeck 等人在题目为
“ Protease-Containing Cleaning Compositions ” 的美国专利申请号 08/322,676 , 和 C. Ghosh 等人于 1994 年 10 月 13 日登记的题目为
30 “ Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes ” 的美国专利申请号 08/322,677 , 及 1995 年 4 月 20 日公开的 WO 95/10615 中所述的解淀粉枯草芽孢杆菌蛋白酶的编号。

这里合适的淀粉酶包括例如英国专利说明书 1,296,839(Novo)所述的 α -淀粉酶、 International Bio-Synthetics, Inc.公司的 RAPIDASE®和 Novo Industries 公司的 TERMAMYL®。

已知有改善酶稳定性(例如氧化稳定性)的酶工程,例如参见 J. Biological Chem., Vol. 260, No. 11, June 1985, pp 6518-6521。 “参比淀粉酶”是指属于本发明的淀粉酶组分范围内的一种常规淀粉酶,而且一般把稳定性增强的本发明范围内的淀粉酶与所述“参比淀粉酶”作比较。

在本发明的某些优选的实施方案中,可以使用在洗涤剂中稳定性改善了、特别是氧化稳定性改善了淀粉酶。用于表示本发明的这些优选的实施方案中使用的淀粉酶的测定值得到改善的一个方便的绝对稳定性参考点,是从 Novo Nordisk A/S 公司得到的于 1993 作为商品使用的 TERMAMYL®的稳定性。该 TERMAMYL®是一种“参比淀粉酶”,而且其本身很适合用于本发明的 ADD(自动洗碟洗涤剂)组合物。这里更优选的淀粉酶也具有“稳定性改善了”的淀粉酶的特性,用在最低浓度下可以测量到的一种或多种下列稳定性的改善来加以鉴定:氧化稳定性,例如在 pH9-10 的缓冲溶液中对过氧化氢/四乙酰基乙二胺的稳定性;热稳定性,例如在平常的洗涤温度如大约 60 °C 下的热稳定性;碱稳定性,例如在大约 8-11 的 pH 值的稳定性,所有的测定都以上述的参比淀粉酶作比较。这里优选的淀粉酶与更具有挑战性的参比淀粉酶比较,可以证明其性能有进一步的改善,该后一个参比淀粉酶可以用其任何作为本发明的优选淀粉酶变种的前体淀粉酶来举例说明。这种前体淀粉酶本身可以是天然的或者是基因工程产品。其稳定性可以用本领域公开的技术试验方法测定,参见 WO 94/02597 及参考文献,作为本发明的参考。

总之,在本发明的优选实施方案中的稳定性增强了淀粉酶可以从 Novo Nordisk A/S 公司或从 Genencor International 公司得到。

这里优选的淀粉酶具有用定位点突变从一种或多种芽孢杆菌淀粉酶、特别是芽孢杆菌 α -淀粉酶衍生而得的淀粉酶的共性,而不论最直接的前体是一种、两种或是多种淀粉酶菌株。

如上所述,在这里优选使用“氧化稳定性增强了”的淀粉酶,尽管本发明把它们作为“选择性的但是优选的”材料,而不是必要的材料。这样的淀粉酶可以通过下列的描述而非限定性地加以说明:

(a)结合上述 Novo Nordisk A/S 公司于 1994 年 2 月 3 日公开的

WO/94/02597 中的淀粉酶, 可以用突变来进一步说明, 其中用丙氨酸或苏氨酸(优选苏氨酸)代替位于地衣芽孢杆菌 α -淀粉酶(已知的商品名 TERMAMYL®)第 197 位的甲硫氨酸, 或者用相似的母体淀粉酶(例如解淀粉芽孢杆菌、枯草杆菌或嗜热脂肪芽孢杆菌淀粉酶)的相同位置的变异来进一步说明。

(b) Genencor International 在由 C. Mitchinson 于 1994 年 3 月 13-17 日组织召开的第 270 届美国化学会全国会议 (the 207th American Chemical Society National Meeting) 上发表的题目为“抗氧化 α -淀粉酶”(“ Oxidatively Resistant alpha-Amylases ”) 的文章中记载了稳定性增强了的淀粉酶。其中注意到, 自动洗碟洗涤剂中的漂白作用使 α -淀粉酶失活, 但是 Genencor 公司从地衣芽孢杆菌 NCIB8061 中生产出了具有改善氧化稳定性的淀粉酶。甲硫氨酸(Met)被鉴定为最可能被修饰的残基。每次把一个位于 8,15,197,256,304,366 或 438 位的 Met 替换导致了特定的突变。特别重要的是 M197L 和 M197T, 而 M197T 变体是最稳定的表达变体。在 CASCADE®和 SUNLIGHT®中测定了稳定性。

(c) 这里特别优选的是从 Novo Nordisk A/S 公司得到的最直接母体中还有另外的修饰的淀粉酶变种。这些淀粉酶包括 NOVO 公司以 DURAMYL®销售的淀粉酶, 漂白稳定的淀粉酶也可以从 Genencor 公司买到。

可以使用任何其它的氧化稳定性增强了的淀粉酶, 例如通过位点突变从已知的可得到的淀粉酶的嵌合体、杂交体或简单突变母体得到的淀粉酶。

可用于本发明但非优选的纤维素酶包括细菌或真菌纤维素酶, 它们典型地具有 5-9.5 的最适 pH 值。Barbesgaard 等人在 1984 年 3 月 6 日公开的 US 4,435,307 中公开了合适的纤维素酶, 其中公开了从 Humicola insolens 和 Humicola 菌株 DSM1800 或属于气单胞菌属的一种生产纤维素酶 212 的真菌生产的一种真菌纤维素酶, 和从一种海洋软体动物 (Dolabella Auricula Solander) 的肝胰腺中提取的纤维素酶。在 GB-A-2,075,028、GB-A-2,095,275 和 DE-OS-2,247,832 中也公开了合适的纤维素酶, CAREZYME®特别有用。

用于洗涤剂的合适的脂肪酶包括由假单胞菌属微生物生产的淀粉酶, 例如在英国专利 1,372,034 中公开的施氏假单胞菌 ATCC19.154. 在 1978

年向公众公开的日本专利申请 53,20487 中也可看到脂肪酶,该脂肪酶从 Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japan 得到,商品名脂肪酶 P “Amano”,以下称为“Amano-P”。其它的商品脂肪酶包括 Amano-CES、粘稠色素杆菌脂肪酶(例如从 Toyo Joso Co., Tagata, Japan 买到的粘稠色杆菌脂肪分解酶 NRRLB 3673 和从 U.S. Biochemical Corp., U.S.A. 和 Disoynth Co., The Netherland 得到的粘稠色素杆菌脂肪酶)和唐菖蒲假单孢菌脂肪酶。这里优选使用的脂肪酶是从 Humicola lanuginosa 得到并可从 NOVO 公司买到的 LIPOLASES®酶。另一种优选的脂肪酶是在 WO 92/05249 和在 1994 年 3 月 10 日的研究公开号 35944(二者都是最新出版的)中所述的天然 Humicola lanuginosa 脂肪酶的 D96L 变种。总之,脂肪分解酶是比淀粉酶和/或蛋白酶较少优选用于本发明的自动洗碟实施方案的酶。

过氧化物酶可以与产氧物质(例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等)一起使用。它们典型地用作“溶液漂白”,即在洗涤操作期间,预防染料或颜料在洗涤液中从一个被洗涤物转移到另一个被洗涤物。本领域中已知的过氧化物酶包括例如辣根过氧化物酶、木质素酶和卤代过氧化物酶(例如氯代-和溴代过氧化物酶)。已经公开了含有过氧化物酶的洗涤剂组合物,例如由 O. Kirk 转让给 Novo Industries A/S 公司,在 1989 年 10 月 19 日公开的 PCT 国际申请 WO 89/099813 中公开了含有过氧化物酶的洗涤剂组合物。该发明也包括不含过氧化物酶的自动洗碟组合物的实施方案。

McCarty 等人在 1971 年 1 月 5 日公开的 US 3,553,139 中还公开了多种酶物质,及把它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法。Place 等人在 1978 年 7 月 18 日公开的 US 4,101,457 中和 Hughes 在 1985 年 3 月 26 日公开的 US 4,507,219 中也公开了酶。用于洗涤剂中的酶可用各种技术进行稳定化。酶稳定化技术 Gedge 等人在 1971 年 8 月 17 日公开的 US 3,600,319 中,和 Venegas 在 1986 年 10 月 29 日公开的欧洲专利申请公开号 0,199,405,和申请号 86200586.5 中公开并列举了酶稳定化技术。酶稳定化体系也在例如 US 3,519,570 中作了描述。

30 漂白化合物—漂白剂和漂白活化剂

这里的洗涤剂组合物可以选择性地含有漂白剂,或包含一种漂白剂和一种或多种漂白活化剂的漂白组合物。存在漂白剂时,特别是对于织

物洗涤剂来说,其含量一般大约占洗涤剂组合物的1%-30%、更一般地大约占5%-20%。存在漂白活化剂时,其含量一般大约占包含漂白剂和漂白活化剂的漂白剂组合物的0.1%-60%、更一般地大约占0.5%-40%。

这里所用的漂白剂可以是任何用于织物洗涤、硬表面洗涤或其它现在已知或熟知的洗涤目的的洗涤剂组合物的漂白剂。这些漂白剂包括氧漂白剂和其它漂白剂。这里可以使用过硼酸盐(例如过硼酸钠如一水合物或四水合物)漂白。

另一类可以不加限制地使用的漂白剂含有过羧酸漂白剂及其盐。这类漂白剂的合适的例子包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物、间氯过苯甲酸镁、4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸镁和二过氧十二碳烷二酸镁。Hartman在1984年11月20日公开的US 4,483,781、Burn等人在1985年6月3日登记的美国专利申请740,446、Banks等人在1985年2月20日公开的欧洲专利申请0,133,354和Chung等人在1983年11月1日公开的US4,412,934中公开了这样的漂白剂。高度优选的漂白剂还包括Burn等人在1987年1月6日公开的US 4,634,551中所述的6-壬基氨基-6-氧代过氧己酸。

也可以使用过氧漂白剂,合适的过氧漂白剂包括过氧碳酸钠水合物及其等效物“过碳酸盐”漂白剂、过氧焦磷酸钠水合物、过氧脲水合物和过氧化钠。也可以使用过硫酸盐漂白剂(例如DuPont公司生产的商品OXONE)。

优选的过碳酸盐漂白剂包含平均粒径为大约500 μ m-1,000 μ m,并含不超过所说颗粒重量大约10%,小于大约200 μ m的颗粒,及不超过所说的颗粒重量大约10%的大于大约1,250 μ m的干燥颗粒。过碳酸盐可以任选用硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂包裹。过碳酸盐可以从各种商业来源(例如FMC、Solvay和Tokai Denka)得到。

也可以使用漂白剂的混合物。

优选把过氧漂白剂(过硼酸盐、过碳酸盐等)与漂白活化剂一起使用,这样可使与该漂白活化剂相应的过氧酸在水溶液中就地生产(即在洗涤过程中)。在Mao等人于1990年4月10日公开的US 4,915,854中和US 4,412,934中,公开了活化剂的各种非限定性的例子。一般来说,也可以使用壬酰氧基苯磺酸酯(NOBS)和四乙酰基乙二胺(TAED)活化剂及其混合物。这里可以使用的其它类型的漂白剂和活化剂也可参见

US4,634,551.

高度优选的酰胺衍生的漂白活化剂为下式的活化剂:

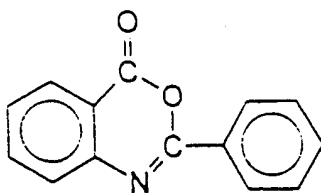


其中 R^1 为含有 6-12 个碳原子的烷基, R^2 为含有 1-6 个碳原子的链烯基, R^5 为 H 或含有 1-10 个碳原子烷基、芳基或烷基芳基, 而 L 为任何合适的离去基团。离去基团是因全水解阴离子亲核进攻漂白活化剂而从漂白活化剂上置换下来的任何基团, 优选的离去基团是苯磺酸根。

优选的上式的漂白活化剂的例子包括 US4,634,551 中所述的(6-辛酰胺-己酰基)氧基苯磺酸酯、(6-壬酰胺-己酰基)氧基苯磺酸酯、(6-癸酰胺-己酰基)氧基苯磺酸酯及其混合物, 在此通过参考文献引入。

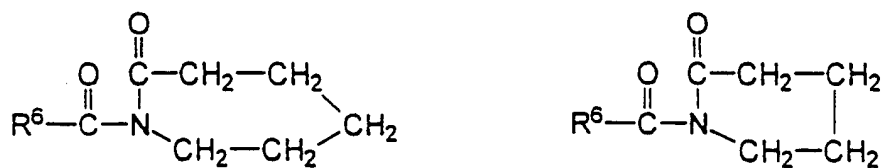
另一类漂白活化剂包括 Hodge 等人在 1990 年 10 月 30 日公开的 US4,966,723 中公开的苯并噁嗪型活化剂, 在此通过参考文献引入。一种高度优选的苯并噁嗪型活化剂为:

15



20 还有一类优选的漂白活化剂包括酰基内酰胺活化剂, 特别是下式的酰基己内酰胺和酰基戊内酰胺:

25



30

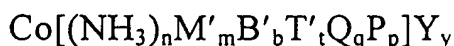
其中 R_6 为 H 或含有 1-12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧基芳基或烷基芳基。高度优选的内酰胺活化剂包括苯甲酰基己内酰胺、辛酰基己内酰胺、3,5,5-三甲基己酰基己内酰胺、壬酰基己内酰胺、癸酰基己内酰胺、十一碳酰基己内酰胺、苯甲酰基戊内酰胺、辛酰基戊内酰胺、癸酰基戊内酰胺、十一碳酰基戊内酰胺、壬酰基戊内酰胺、3,5,5-三甲基己酰基戊内酰胺及其混合物。还可参见 Sanderson 在 1985 年 10 月 8 日公

开的 US 4,545,784,在此通过参考文献引入。该文献公开了把包括苯甲酰基己内酰胺在内的酰基己内酰胺吸收到过硼酸钠中。

在这里除了氧漂白剂之外,还可以使用本领域中其它已知的漂白剂。一类特别感兴趣的非氧型漂白剂包括光活化的漂白剂,例如磺化酞菁
5 锌和/或酞菁铝,参见 Holcombe 等人在 1977 年 6 月 5 日公开的 US4,033,718。如果使用漂白剂的话,洗涤剂组合物将一般含有大约 0.025%-1.25%重量的此类漂白剂,特别是磺化酞菁锌。

如果需要的话,可以用一种漂白催化剂化合物来催化漂白化合物,这样的化合物在本领域中是熟知的,并包括例如 US5,246,621、
10 US5,244,594、US5,194,416、US5,114,606 和欧洲专利申请公开号 549,271A1、549,272A1、544,440A2、544,490A1 中公开的锰基催化剂。优选的这些催化剂的例子包括 $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷})_2(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷})_2(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_4(\text{ClO}_4)_4$ 、 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷})_2(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Mn}^{\text{IV}}(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷})_2(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$ 及其混合物。其它的以金属为主体的漂白催化剂包括 US4,430,243 和 US5,114,611 中所公开的催化剂。
15 在下列的美国专利中也报道了把锰与各种配体一起来增强漂白作用:4,728,455、5,284,944、5,246,612、5,256,779、5,280,117、
20 5,274,147、5,153,161 和 5,227,084。

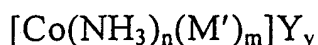
优选具有下式的钴(III)催化剂:



其中 Co 为+3 氧化态,n 为 0-5 的整数(优选 4 或 5,最优选 5),M'代表单齿配体,m 为 0-5 的整数(优选 1 或 2,最优选 1),B'代表双齿配体,b 为 0-2
25 的整数,T'代表三齿配体,t 为 0 或 1,Q 为四齿配体,q 为 0 或 1,P 为五齿配体,p 为 0 或 1,而且 $n+m+2b+3t+4q+5p=6$,Y 为一种或多种适当选择的平衡阴离子,数目为 y,其中 y 为 1-3 的整数(优选为 2-3,当 Y 为带-1 电荷的阴离子时,最优选为 2),为了得到一种电荷平衡的盐,优选 Y 选自氯离子、硝酸根、亚硝酸根、硫酸根、柠檬酸根、乙酸根、碳酸根及其组合,而且
30 其中至少一个与 Co 相连的配位点在自动洗碟的使用条件下是不稳定的,而其余的配位点在自动洗碟的使用条件下使 Co 稳定达到这样的程度:在碱性条件下,Co(III)/Co(II)对标准氢电极的还原电位小于 0.4 伏(优选

小于 0.2 伏)。

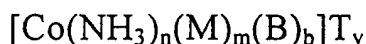
本发明的优选的催化剂包括下式的钴催化剂：



- 其中 n 为 3-5 的整数(优选 4 或 5,最优选 5), M' 为不稳定的配位基团,
5 优选选自氯原子、溴原子、羟基、水及其组合(当 m 大于 1 时), m 为 1-3 的整数(优选 1 或 2,最优选 1), $m+n=6$, 而 Y 为适当选择的平衡阴离子, 数目为 y, 其中 y 为 1-3 的整数(优选为 2-3, 当 Y 为带-1 电荷的阴离子时, 最优选为 2) 以便得到一种电荷平衡的盐。

- 这里使用的这种钴催化剂优选为式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Y}_y$ 的五氨合氯合钴
10 盐, 特别优选为式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的五氨合氯合钴盐。

最优选的本发明的组合物使用下式的钴(III)漂白催化剂：

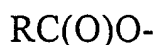


- 其中 Co 为 +3 氧化态, n 为 4 或 5 (优选为 5), M 为一个或多个通过一个
15 位点与钴配位的配体, m 为 0, 1 或 2 (优选为 1), B 为一个通过一个位点与
钴配位的配体, b 为 0 或 1 (优选为 0), 而且当 $b=0$ 时, 则 $m+n=6$, 当 $b=1$ 时,
则 $m=0$ 且 $n=4$, 而 T 为一个或多个适当选择的平衡阴离子, 数目为 y, 其中
y 为整数以便得到一种电荷平衡的盐(优选 y 为 1-3, 当 T 为带-1 电荷的阴
离子时, y 最优选为 2), 而且其中所说的催化剂的碱水解速率常数小于
 $0.23\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (25 °C)。

- 20 优选的 T 选自氯离子、碘离子、 I_3^- 、甲酸根、硝酸根、亚硝酸根、
硫酸根、亚硫酸根、柠檬酸根、乙酸根、碳酸根、溴离子、 PF_6^- 、 BF_4^- 、
 $\text{B}(\text{Ph})_4^-$ 、磷酸根、亚磷酸根、硅酸根、甲苯磺酸根、甲磺酸根及其组合。
如果 T 中存在一个以上的阴离子基团, T 可以被选择性地质子化, 例如
 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 等。T 还可以选自非常规的无机阴离子, 例如阴
25 离子型表面活性剂(例如线型的烷基苯磺酸盐(LAS)、烷基硫酸盐(AS)、
烷基乙氧基磺酸盐(AES)等)和/或阴离子型聚合物(如聚丙烯酸盐、聚甲
基丙烯酸盐等)。

- M 基团包括但不限于例如 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NCS^- 、 SCN^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、
30 NH_3 、 PO_4^{3-} 和羧酸根(优选单羧酸根, 但是基团中也可以存在一个以上的
羧酸根, 只要是每个基团中只有一个羧酸根与钴结合, 在这种情况下 M 基
团中的另一个羧酸根可以被质子化或以其盐的形式存在)。如果 M 中存
在一个以上的阴离子基团, M 可以被选择性地质子化(例如 HPO_4^{2-} 、

HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 $\text{HOC(O)CH}_2\text{C(O)O-}$ 等)。优选的 M 基团为具有下式的取代或未取代的 C_1 - C_{30} 羧酸



其中 R 优选选自 H、 C_1 - C_{30} (优选 C_1 - C_{18})未取代或取代的烷基、
5 C_6 - C_{30} (优选 C_6 - C_{18})未取代或取代的芳基和 C_3 - C_{30} (优选 C_5 - C_{18})未取代或取代的杂环芳基,其中取代基选自 $-\text{NR}'_3$ 、 $-\text{NR}'_4^+$ 、 $-\text{C(O)OR}'$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{C(O)NR}'_2$,其中 R' 选自 H 和 C_1 - C_6 基团。因此,这样的取代基 R 包括基团 $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 和 $-(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_4^+$,其中 n 为 1-16 的整数、优选 2-10 的整数、最优选 2-5 的整数。

10 M 最优选为其中 R 为选自 H、甲基、乙基、丙基、直链或支链的 C_4 - C_{12} 烷基和苄基的上式的羧酸。R 最优选为甲基。优选的羧酸 M 基团包括甲酸、苯甲酸、辛酸、壬酸、癸酸、十二碳烷酸、丙二酸、马来酸、丁二酸、己二酸、邻苯二甲酸、2-乙基己酸、萘甲酸、油酸、棕榈酸、三氟乙酸、酒石酸、硬脂酸、丁酸、柠檬酸、丙烯酸、天冬氨酸、
15 富马酸、月桂酸、亚油酸、乳酸、苹果酸,特别是乙酸。

B 基团包括碳酸根、二或多羧酸根(例如草酸根、丙二酸根、苹果酸根、丁二酸根、顺丁烯二酸根)、吡啶甲酸及 α 和 β 氨基酸(例如甘氨酸、丙氨酸、 β -丙氨酸、苯丙氨酸)。

这里所用的钴漂白催化剂是已知的,例如在 M.L. Tobe, “ Base
20 Hydrolysis of Transition-Metal Complexes ”, Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.,(1983),2,pages 1-94 中同时用它们的碱水解速率常数描述的催化剂,如在第 17 页表 1 中提供了五氨合钴催化剂的碱水解速率常数(指定为 k_{OH}),在 25 °C 下与草酸根、 NCS^- 、甲酸根和乙酸根配合的五氨合钴催化剂的碱水解速率常数 k_{OH} 分别为 $2.5 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 $5.0 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、
25 $5.8 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 和 $9.6 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。这里所用的钴催化剂最优选为式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{T}_y$ 的五氨·乙酸根合钴盐,其中 OAc 代表乙酸根,特别优选氯化五氨·乙酸根合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ 及 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (这里记作 “ PAC ”)。

30 这些钴催化剂可以很容易地用已知方法制备,例如用上述 Tobe 的文章中所报告的实施例和 Diakun 等人在 1989 年 3 月 7 日公开的 US4,810,410 中引用的参考文献 J. Chem. Ed.(1989),66,(12),1043-45、

The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W.L. Jolly(Prentice Hall,1970),pp. 461-3 、 Inorg. Chem. ,18, 1497-1502(1979)、 Inorg. Chem. ,21, 2881-2885(1982)、 Inorg. Chem. ,18, 2023-2025(1979)、 Inorg. Synthesis,173-176(1960)和 Journal of Physical Chemistry,56,22-25(1952)以及在其后提供的合成实施例。

可以用添加剂对这些催化剂进行再加工,如果要求产品美观的话,可以减小颜色冲突,或者如后面的实施例中所说的把催化剂包裹在含有酶的颗粒中,或者把组合物加工成包含催化剂“斑点”。

作为一种非限定性的实际的方法,可以把这里的组合物及方法调节到使洗涤剂溶液至少含有 1×10^{-7} 数量级的活性漂白催化剂,优选在洗涤剂中含有大约 0.1ppm-700ppm、更优选含有大约 1ppm-500ppm 的催化剂。

助洗剂

本文的组合物中可以选择性地包含助洗剂以辅助控制矿物硬度。可以使用无机和有机助洗剂。在织物洗涤剂组合物中一般使用助洗剂来帮助除去颗粒状污垢。

根据组合物的最终用途及其要求的物理形态,助洗剂的量可以在很宽的范围内变化。如果组合物包含助洗剂的话,将典型地至少包含大约 1%的助洗剂。液体制剂典型地包含大约 5%-50%、更典型地包含大约 5%-30%重量的洗涤剂助洗剂。粒状制剂典型地包含大约 10%-80%、更典型地包含大约 15%-50%重量的洗涤剂助洗剂。然而,并不意味着排除更低或更高数量的助洗剂。

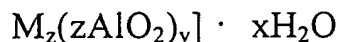
无机或含磷的洗涤剂助洗剂包括(但不限于)多聚磷酸(例如三聚磷酸、焦磷酸和玻璃化的多聚偏磷酸)、膦酸、肌醇六磷酸、硅酸、碳酸、硫酸和硅铝酸的碱金属盐、铵盐和烷醇铵盐(包括碳酸氢盐和碳酸倍半氢盐)。然而,在某些场合要求使用非磷酸盐助洗剂。重要的是,这里的组合物甚至在所谓的“弱”助洗剂(与磷酸盐相比)(如柠檬酸盐)的存在下,或者在所谓的用沸石或层状硅酸盐助洗剂发生的“复配不足”的情况,都能发挥令人惊异的好的作用。

硅酸盐助洗剂的例子为碱金属硅酸盐,特别是 SO_2 : Na_2O 比为 1.6:1-3.2:1 的硅酸盐和层状硅酸盐。H.P. Rieck 在 1987 年 5 月 12 日公开的 US 4,664,839 中描述了这样的层状硅酸钠。NaSKS-6 是由 Hoechst

公司销售的结晶层状硅酸盐的商品名(这里常缩写为“SKS-6”),与沸石助洗剂不一样,NaSKS-6 硅酸盐助洗剂不含有铝。NaSKS-6 具有层状硅酸盐的 δ - Na_2SiO_5 形态。它可以按照如 DE-A-3,417,649 和 DE-A-3,742,043 中所述的方法制备。SKS-6 是一种这里高度优选使用的层状硅酸盐,但是这里可以使用其它这样的层状硅酸盐,如通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (其中 M 为钠或氢,n 为 1.9-4、优选为 2 的数,而 y 为 0-20、优选为 0 的数)。Hoechst 公司的其它各种层状的硅酸盐包括 α -型、 β -型和 γ -型的 NaSKS-5、NaSKS-7 和 NaSKS-11。如上所述, δ - Na_2SiO_5 (NaSKS-6)是这里所最优选使用的。也可以使用其它的硅酸盐,例如硅酸镁,它在粒状制剂中用作松脆剂、用作氧漂白的稳定剂和用作发泡控制体系的成分。

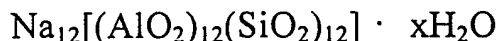
碳酸盐助洗剂的例子为在 1973 年 11 月 15 日公开的德国专利申请号 2,321,001 中公开的碱土金属和碱金属碳酸盐。

硅铝酸盐助洗剂可用于本发明。硅铝酸盐助洗剂在最新市售的主要粒状洗涤剂组合物中极为重要,也是液体洗涤剂配方中一种重要的助洗剂成分。硅铝酸盐助洗剂包括下列经验式的助洗剂:



其中 z 和 y 为至少为 6 的整数, z 和 y 的摩尔比为大约 1.0-0.5,而 x 为大约 15-264 的整数。

可使用的硅铝酸盐离子交换剂是商业上可得到的。这些铝硅酸盐可以是晶态或非晶态结构,而且可以是天然的铝硅酸盐或合成得到的。Krummel 等人在 1976 年 10 月 12 日公开的 US3,985,669 中,公开了一种生产铝硅酸盐离子交换剂的方法。这里所使用的合成的晶态铝硅酸盐离子交换剂优选从沸石 A、沸石 P(B)、沸石 MAP 和沸石 X 名称下得到。在一个特别优选的实施方案中,晶态硅铝酸盐离子交换剂具有下列的经验式:



其中 x 为大约 20-30,特别优选为大约 27,该材料已知为沸石 A。这里也可以使用脱水的沸石(x=0-10)。优选硅铝酸盐具有大约 0.1-10 μm 的颗粒直径。

适用于本发明目的的有机洗涤剂助洗剂包括(但不限于)多种多羧酸化合物。这里所用的“多羧酸”是指含有多个羧基、优选至少 3 个羧

基的化合物。多羧酸助洗剂一般可以以酸的形式加入到组合物中,但是也可以以中性盐的形式加入。当以盐的形式使用时,优选使用碱金属盐,例如钠盐、钾盐、锂盐或烷醇铵盐。

在多羧酸助洗剂中包括多种可用的材料。一类重要的多羧酸助洗剂包括多羧酸醚,包括 Berg 在 1964 年 4 月 7 日公开的 US3,128,287 中和 Lamberti 等人在 1972 年 1 月 18 日公开的 US3,635,830 中公开的氧联二(丁二酸盐)。也可以参见 Bush 等人在 1987 年 5 月 5 日公开的 US4,663,071 中的“TMS/TDS”助洗剂。合适的多羧酸醚还包括环状化合物,特别是脂肪烃环状化合物,例如 US3,923,679、3,835,163、4,158,635、4,120,874 和 4,102,903 中所述的化合物。

可使用的其它洗涤剂助洗剂包括羟基多羧酸醚、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-2,4,6-三磺酸和羧基甲氧基丁二酸、多乙酸(例如乙二胺四乙酸和次氮基三乙酸)的各种碱金属盐、铵盐和取代的铵盐,以及多羧酸(例如苯六甲酸、丁二酸、氧基二(丁二酸)、聚马来酸、苯-1,3,5-三甲酸、羧基甲氧基丁二酸的上述盐及其可溶性盐。)

柠檬酸助洗剂(例如柠檬酸及其可溶性盐,特别是钠盐)由于其可从再生资源得到,及其可生物降解性,是主要的液体洗涤剂制剂中特别重要的多羧酸助洗剂。柠檬酸也可以用于粒状组合物中,特别是与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂组合使用。氧联二(丁二酸盐)也特别用于这样的组合物和混合物中。

适用于本发明的洗涤剂组合物中的也可以是 Bush 在 1986 年 1 月 28 日公开的 US4,556,984 中公开的 3,3-二甲酸-4-氧杂-1,6-己二酸盐及有关的化合物。可使用的丁二酸助洗剂包括 C₅-C₂₀ 烷基和链烯基丁二酸及其盐。这类助洗剂中一种特别优选的化合物是十二碳烯基丁二酸。具体的丁二酸助洗剂的例子包括:月桂基丁二酸、肉豆蔻基丁二酸、棕榈基丁二酸、2-十二碳烯基丁二酸(优选的)、2-十五碳烯基丁二酸等。月桂基丁二酸是这组中优选的助洗剂并在 1986 年 11 月 5 日公开的欧洲专利申请 86200690.5/0,200,263 中作了描述。

Crutchfield 等人在 1979 年 3 月 13 日公开的 US4,144,226 中和 Diehl 在 1967 年 3 月 7 日公开的 US3,308,067 中公开了其它合适的多羧酸。也参见 Diehl 的 US3,723,322。

也可以把脂肪酸(例如 C_{12} - C_{18} 的单羧酸单独或与其它上述的助洗剂,特别是柠檬酸和/或丁二酸助洗剂)一起掺入组合物中,以增加助洗活性。这样使用脂肪酸一般会使发泡减少,这是制剂生产者应当考虑的。

当使用磷基助洗剂、特别是在配制用于手工洗涤操作的肥皂时,可以使用各种碱金属磷酸盐,例如众所周知的三聚磷酸钠、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)和其它已知的膦酸盐(例如参见 US3,159,581、US3,213,030、US3,422,021、US3,400,148 和 US3,422,137)。

聚合物去污垢剂

在本发明的洗涤剂组合物中可以选择性地使用已知的聚合物去污垢剂(以下称为“SRA”)。如果使用 SRA 的话,则其一般占组合物重量的 0.01%-10.0%、典型地占 0.1%-5%、优选地占 0.2%-3.0%。

优选的 SRA 一般含有使疏水纤维(例如聚酯和尼龙)表面亲水的亲水部分和能沉积到疏水纤维上、并在洗涤和漂洗循环完成后仍然能粘附在疏水纤维上、从而起锚固亲水部分作用的疏水部分。这就保证了在后来的洗涤程序中,污渍经 SRA 处理后能更容易被洗净。

SRA 可以包括多种带电的(例如阴离子型的或甚至是阳离子型的,参见 Gosselink 等人在 1990 年 9 月 11 日公开的 US4,956,447)和不带电的单体单元,其结构可以是线型的、带支链的或者甚至是星形的。它们可以包括在控制分子量或改变物理性能或表面活性方面特别有效的封端基团。可以根据用于不同的纤维或织物类型及各种洗涤剂或添加洗涤剂的产品而制定结构和电荷分布。

优选的 SRA 包括寡聚的对苯二甲酸酯,一般通过至少涉及一种酯交换反应/寡聚合反应并经常使用一种金属催化剂(例如一种钛(IV)烷氧化物)的方法制备。这样的酯可以通过 1,2,3,4 个或更多个位置能掺入酯结构中的其它单体来制造、而且当然不会形成密集交联的总体结构。

合适的 SRA 包括基本上是线型酯寡聚体的磺化产物,其中的酯寡聚体包含由对苯二甲酰基和氧基链烯氧基重复单元组成的寡聚酯骨架,和与骨架共价连接的、由烯丙基衍生的、磺化的末端基团。例如 JJ. Scheibei 和 E.P. Gosselink 在 1990 年 11 月 6 日的 US4,968,451 中所述的酯寡聚体。这样的酯寡聚体可以通过:(a)使烯丙基醇乙氧基化;(b)使(a)的产物与对苯二甲酸二甲酯(“DMT”)和 1,2-丙二醇(“PG”)按照两步程序

进行酯交换反应/寡聚合反应;和(c)使(b)的产物与偏亚硫酸氢钠在水中反应而制得。其它的 SRA 包括 Gosselink 等人在 1987 年 12 月 8 日的 US4,711,730 中的非离子封端的 1,2-丙烯/聚氧乙烯对苯二甲酸聚酯,例如聚(乙二醇)甲基醚、DMT、PG 和聚(乙二醇)(“PEG”)通过酯交换反
5 应/寡聚合反应而生产的。其它 SRA 例子包括: Gosselink 在 1988 年 1 月 26 日的 US4,721,580 中的部分和完全阴离子封端的寡聚酯,例如从乙二醇(“EG”)、PG、DMT 和 3,6-二氧杂-8-羟基辛烷磺酸钠制得的寡聚体; Gosselink 在 1987 年 10 月 27 日的 US4,702,857 中的非离子封端的嵌段聚酯寡聚物,例如从 DMT、用甲基(Me)封端的 PEG 和 EG 和/或 PG,
10 或者从 DMT、EG 和/或 PG、用甲基(Me)封端的 PEG 和二甲基-5-磺基间苯二甲酸钠的组合物生产得到的聚酯寡聚物;特别是 Maldonado, Gosselink 等人在 1989 年 10 月 31 日的 US4,877,896 中的阴离子,特别是磺基芳酰基封端的对苯二甲酸酯。后者的 SRA 一般用于洗涤剂 and 织物保养剂中,例如从间-磺基苯甲酸单钠盐、PG 和 DMT、选择性地(但是优选)还包括添加剂 PEG(例如 PEG 3400)制成的酯组合物。

SRA 还包括: 对苯二甲酸乙二醇酯或对苯二甲酸丙二醇酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷对苯二甲酸酯的简单嵌段共聚物,参见 Hays 在 1976 年 5 月 25 日的 US3,959,230 和 Basadur 在 1975 年 7 月 8 日的 US3,893,929; 纤维素衍生物,例如从 Dow 公司得到的羟基醚纤维素聚合物
20 METHOCEL; C₁-C₄ 烷基纤维素和 C₄ 羟基烷基纤维素,参见 Nico 等人在 1976 年 12 月 28 日的 US4,000,093; 和平均每个葡萄糖酐单元取代度为大约 1.6-2.3、在 20 °C 下测定的 2% 水溶液的溶液粘度为大约 80-120 厘泊的甲基纤维素醚。这样的材料可以以 Shin-etsu Kagaku Kogyo KK 公司生产的商品名为 METOLOSE SM100 和 METOLOSE SM200 的甲基纤
25 维素醚得到。

以聚(乙烯基酯)疏水片段为特征的合适的 SRA 包括聚(乙烯基酯)的接枝共聚物,例如 C₁-C₆ 乙烯基酯、优选聚(乙酸乙烯基酯)接枝到聚烯化氧骨架上的接枝共聚物,参见 Kud 等人在 1987 年 4 月 22 日公开的欧洲专利申请 0,219,048。商业上可以得到的例子包括 SOKALAN SRA,例如
30 从德国 BASF 公司得到的 SOKALAN HP-22。其它的 SRA 为从平均分子量为 300-5000 的聚氧乙二醇衍生得到的、重复单元含有 10-15% 重量的对苯二甲酸乙二醇酯和 80-90% 重量的聚氧乙二醇对苯二甲酸酯的聚

酯。商业上可以得到的例子包括从 DuPont 公司得到的 ZELCON5126 和从 ICI 得到的 MILEASE T。

另一个优选的 SRA 为包含对苯二甲酰基(T)、磺基间苯二甲酰基(SIP)、氧基亚乙基氧基和氧基-1,2-亚丙基(EG/PG)单元的经验式为 (CAP)₂(EG/PG)₅(T)₅(SIP)₁ 的寡聚体,该寡聚体优选以封端(CAP)中止、优选改性的羟基乙磺酸盐封端,例如一个包含一个磺基间苯二甲酰基单元、5 个对苯二甲酰基单元、固定比例(优选大约 0.5:1-10:1)的氧亚乙基氧基单元和氧基-1,2-亚丙基单元和从 2-(2-羟基乙氧基)-乙磺酸盐衍生得到的两个封端单元的寡聚体。优选所说的 SRA 还包含占寡聚体重量 0.5%-20%的减少结晶的稳定剂,例如阴离子表面活性剂,如线型的十二烷基苯磺酸钠或选自二甲苯-、异丙基苯-和甲苯-磺酸盐或其混合物,把这些稳定剂或改性剂按照 Gosselink, Pan, Kellett 和 Hall 在 1995 年 5 月 16 日公开的 US5,415,807 中所述的方式加入合成反应器中。用于上述 SRA 的合适的单体包括 2-(2-羟基乙氧基)-乙磺酸盐、DMT、二甲基-5-磺基间苯二甲酸钠、EG 和 PG。

还有一类优选的 SRA 为寡聚酯,包括: (1)包含(a)至少一个选自二羟基磺酸盐、多羟基磺酸盐的单元,一个至少是三官能团从而形成酯键、产生带支链的寡聚体骨架的单元及其组合; (b)至少一个对苯二甲酰基单元; 和(c)至少一个为 1,2-氧基亚烷基氧基的未磺化的单元; 和(2)一个或多个选自非离子型封端单元、阴离子型封端单元(例如烷氧基化的(优选乙氧基化的)、羟基乙磺酸化的、烷氧基化的丙磺酸根、烷氧基化的丙二磺酸根、烷氧基化的羟基苯磺酸根、磺基芳酰基衍生物)及其混合物的封端单元。优选下列经验式的酯:

$$\{(CAP)_x(EG/PG)_y(PEG)_{y''}(T)_z(SIP)_{z'}(SEG)_q(B)_m\}$$

其中 CAP、EG/PG、PEG、T 和 SIP 如上所定义,(DEG)代表二(氧基亚乙基)氧基单元,(SEG)代表从甘油的磺基乙基醚和相关的基团单元衍生得到的单元,(B)代表至少是三官能团从而形成酯键、产生带支链的寡聚体骨架的带支链的单元,x 为大约 1-12,y' 为大约 0.5-25, y'' 为大约 0-12, y''' 为大约 0-10, y'+y''+y''' 总共为大约 0.5-25,z 为大约 1.5-25, z' 为大约 0-12, z+ z' 总共为大约 1.5-25,q 为大约 0.05-12,m 为大约 0.01-10,而 x,y',y'',y''',z,z',q 和 m 代表每摩尔分子量为大约 500-5000 的所说的酯的相应单元的平均摩尔数。

优选的上述酯的 SEG 和 CAP 单体包括 2-(2,3-二羟基丙氧基)乙磺酸钠(“SEG”)、2-[(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基]乙磺酸钠(“SE3”)及其类似物和混合物以及烯丙基醇的乙氧基化和磺化产物。优选的这类 SRA 酯包括用一种适当的 Ti(IV) 催化剂使 2-[(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基]乙磺酸钠和/或 2-[2-[(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙磺酸钠、DMT、2-(2,3-二羟基丙氧基)乙磺酸钠、EG 和 PG 发生酯交换反应和寡聚反应的产物,可以定义为(CAP)₂(T)₅(EG/PG)_{1.4}(SEG)_{2.5}(B)_{0.13},其中 CAP 为 (Na+O₃S[CH₂-CH₂O]_{3.5})-,而 B 为一个甘油单元,完全水解后用常规的气相色谱测得 EG/PG 摩尔比大约为 1.7:1。

另外一类 SRA 包括: (I) 用二异氰酸酯偶合剂把非离子型的对苯二甲酸酯连接到酯聚合物结构上而得的产物,参见 Violland 等人的 US4,201,824 和 Lagasse 等人的 US4,240,918; 和 (II) 通过把三(苯六甲酸)酐加成到已知的 SRA 上,把末端羟基转变为三(苯六甲酸)酯而制得的含有羧酸根末端的 SRA。适当选择催化剂,三(苯六甲酸)酐与聚合物末端通过三(苯六甲酸)酐的一个自由羧酸形成酯键、而不是通过打开酸酐键而连接成键。非离子型的或阴离子型的 SRA 都可以用作原料,只要它们含有可以被酯化的羟基末端,参见 Tung 等人的 US4,525,524。其它类型的 SRA 包括: (III) 以对苯二甲酸盐为基材的连有氨基甲酸乙酯的阴离子型 SRA,参见 Violland 等人的 US4,201,824; (IV) 聚(乙烷基己内酰胺)和含有诸如乙烷基吡咯烷酮和/或甲基丙烯酸(二甲基氨基乙基)酯的单体的相关的共聚物,包括非离子型的和阳离子型的聚合物,参见 Ruppert 等人的 US4,579,681; (V) 除 BASF 公司的 SOKALAN 类型之外的接枝共聚物,通过把丙烯酸单体接枝到磺化的聚酯上而制得。这些 SRA 肯定具有与已知的纤维素醚相似的释放污垢和抑制再沉积的活性,参见 Rhone-Poulenc Chemie. 公司 1988 年的 EP 279,134A。其它类型的 SRA 还包括: (VI) 把烯基单体(例如丙烯酸和乙酸乙烷基酯)接枝到蛋白质(例如酪蛋白)上而得的物质,参见 BASF 公司的 EP457,205A(1991); 和 (VII) 通过缩合己二酸、己内酰胺和聚乙二醇,特别是处理聚酰胺纤维而制得的聚酯-聚酰胺 SRA,参见 Unilever N.V. 公司的 Bevan 等人 1974 年的 DE2,335,044。在 US4,240,918、4,787,989 和 4,525,524 中描述了其它可使用的 SRA。

螯合剂

这里所用的洗涤剂组合物也可以选择性地含有一种或多种重金属螯合剂,这样的螯合剂可以选自氨基酸、氨基膦酸、多官能团取代的芳烃螯合剂及其混合物,如后面所定义的。不想受理论的限制,相信这些材料的益处部分在于它们独特的,通过形成可溶性螯合物而从洗涤液中清除

5 重金属(例如铁离子和锰离子)的能力。

可选用作螯合剂的氨基酸包括乙二胺四乙酸、N-羟乙基乙二胺三乙酸、次氨基三乙酸、乙二胺四丙酸、三亚乙基四胺六乙酸、二亚乙基三胺五乙酸和乙醇二(氨基乙酸)、其碱金属盐、铵盐和取代的铵盐及其混合物。

10 当洗涤剂中至少允许使用低水平的总磷量时,氨基膦酸也适用作本发明组合物中的螯合剂,包括以 DEQUEST 商品名使用的乙二胺四(亚甲基膦酸)。优选这些氨基膦酸含有不超过大约 6 个碳原子的烷基或链烯基。

多官能团取代的芳烃螯合剂也可用于这里的组合物中,参见 Connor

15 等人在 1974 年 5 月 21 日公开的 US3,812,044。优选的酸形式的这种化合物为二羟基二磺基苯,例如 1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

这里使用的一种优选的可生物降解的螯合剂为乙二胺二丁二酸(“EDDS”),特别是 Hartman 和 Perkins 在 1987 年 11 月 3 日的 US4,704,233 中所述的[S,S]异构体。

20 如果使用螯合剂的话,则它们一般大约占本文的洗涤剂组合物重量的 0.1%-10%,更优选地,如果使用螯合剂的话,则它们一般大约占这样的组合物重量的 0.1%-3.0%。

粘土污垢除去剂/抗再沉积剂

本发明的组合物还可以选择性地包含具有除去粘土和抗再沉积性能

25 的水溶性的乙氧基化的胺。含有这些化合物的粒状洗涤剂组合物一般包含大约 0.01%-10.0%重量水溶性乙氧基化的胺;液体洗涤剂组合物一般包含大约 0.01%-5%重量水溶性乙氧基化的胺。

最优选的污垢释放剂和抑制沉积剂为乙氧基化的四亚乙基五胺。VanderMeer 在 1986 年 7 月 1 日公开的 US4,597,898 中进一步举例描述

30 了乙氧基化的胺。另一组优选的去粘土污垢-抗再沉积剂为 Oh 和 Gosselink 在 1984 年 6 月 27 日公开的欧洲专利申请 111,965 中公开的阳离子型的化合物。其它可以使用的去粘土污垢-抗再沉积剂包括

Gosselink 在 1984 年 6 月 27 日公开的欧洲专利申请 111,984 中公开的乙氧基化的胺聚合物、Gosselink 在 1984 年 7 月 4 日公开的欧洲专利申请 112,592 中公开的两性离子型聚合物和 Connor 在 1985 年 10 月 22 日公开的 US4,548,744 中公开的胺氧化物。本领域中已知的其它粘土除去剂和/或抗再沉积剂也可以用于这里的组合物中。另外一类优选的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素(CMC)材料,这些材料也是本领域熟知的。

聚合物分散剂

在这里的组合物中使用、特别是在存在沸石和/或层状硅酸盐助洗剂时使用大约 0.1%-7%重量的聚合物分散剂是有利的。合适的聚合物分散剂包括聚多羧酸和聚乙二醇,但是也可以使用本领域中已知的其它分散剂。虽然不受理论的限制,但是相信聚合物分散剂与其它的助洗剂(包括低分子量的聚多羧酸)组合使用时,通过抑制晶体生长、颗粒状污垢的胶溶释放和抗再沉积作用,能增强总体的洗涤效果。

聚合物多羧酸材料可以通过使合适的不饱和单体、优选酸形式的不饱和单体发生聚合或共聚反应而制备。可以发生聚合形成合适的聚合物多羧酸的不饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸(或马来酸酐)、富马酸、衣康酸、丙烯三甲酸、甲基富马酸、柠檬酸和亚甲基丙二酸。本文的聚合物多羧酸或单体片段中不含羧基的部分(例如乙烯基甲基醚、苯乙烯、乙烯等)如果所占比重不超过 40%则是相宜的。

特别优选的合适的聚合物多羧酸可以从丙烯酸衍生得到。本文所用的这种以丙烯酸为基材的聚合物是聚合的丙烯酸的水溶性盐。本文酸形式的聚合物平均分子量优选为大约 2,000-10,000、更优选为大约 4,000-7,000、最优选为大约 4,000-5,000。这样的丙烯酸聚合物的水溶性盐可以包括例如碱金属盐、铵盐和取代的铵盐。这种水溶性聚合物是已知的材料。Diehl 在 1967 年 3 月 7 日公开的 US3,308,067 中公开了把这种聚丙烯酸盐用于洗涤剂组合物中。

也可以把以丙烯酸/马来酸为基材的共聚物用作分散剂/抗再沉积剂的优选成分。这样的材料包括丙烯酸和马来酸共聚物的水溶性盐。这种酸形式的共聚物的平均分子量优选为大约 2,000-100,000、更优选为大约 5,000-75,000、最优选为大约 7,000-65,000。在这种共聚物中,丙烯酸部分与马来酸部分的比率一般为大约 300:1-1:1、更优选为 10:1-2:1。这种丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐可以包括例如碱金属盐、铵盐和

取代的铵盐。这种水溶性丙烯酸盐/马来酸盐共聚物是已知的材料,已在1982年12月15日公开的欧洲专利申请号66915和1986年9月3日公开的EP193,360中作了描述,在后者中还描述了含有羟丙基丙烯酸盐的聚合物。其它可用的分散剂包括马来酸/丙烯酸/乙烯醇三元共聚物。在5 EP193,360中也公开了这样的材料,包括例如丙烯酸/马来酸/乙烯醇的45/45/10三元共聚物。

另一种可以包括的聚合材料为聚乙二醇(PEG),PEG可以起分散剂的作用和作为粘土去除-抗再沉积剂使用,用于这些目的的PEG的典型分子量为大约500-100,000、优选为大约1,000-50,000、更优选为大约10 1,500-10,000。

也可以使用聚天冬氨酸盐和聚谷氨酸盐分散剂,特别是与沸石助洗剂组合起来使用。分散剂(例如聚谷氨酸盐)优选具有大约10,000的平均分子量。

荧光增白剂

15 一般来说,可以以大约0.01%-1.2%重量的量向洗涤剂组合物中加入本领域中已知的任何荧光增白剂或其它的增艳剂或增白剂。可用于本发明的商品荧光增白剂可以分成小类,包括(但不必要限于)1,2-二苯乙烯、吡唑啉、香豆素、羧酸、次甲基花青、二苯并噻吩-5,5-二氧化物、吡咯、五元或六元杂环以及其它的各种试剂。在“荧光增白剂的生产和应用”20 (“The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents”, M. Zahradnik, Published by John Wiley & Sons, New York(1982))一书中公开了这种增白剂的例子。

可用于本发明的组合物中的荧光增白剂的具体例子为Wixon在1988年12月13日公开的US4,790,856中鉴定的那些增白剂,这些增白25 剂包括Verona公司的PHORWHITE系列的增白剂,该文献中公开的其它增白剂包括: Tinopal UNPA、Tinopal CBS和Tinopal 5BM; Ciba-Geigy公司的产品; Artic White CC和Artic White CWD、2-(4-苯乙烯基-苯基)-2H-萘并[1,2-d]三唑; 4-4'-双-(1,2,3-三唑-2-基)-1,2-二苯乙烯; 4-4'-双(苯乙烯基)联苯基; 和氨基香豆素。这些增白剂的具体例子包括4-甲基-30 7-二乙基-氨基香豆素、1,2-双(苯并咪唑-2-基)亚乙基、1,3-二苯基-吡唑啉、2,5-双(苯并噻唑-2-基)噻吩、2-苯乙烯基-萘并[1,2-d]噻唑和2-(1,2-二苯乙烯-4-基)-2H-萘并[1,2-d]三唑。也参见Hamilton等人在1972

年2月29日公开的US3,646,015。

发泡抑制剂

可以把减小或抑制发泡的化合物掺入本发明的组合物中。抑制发泡在US4,489,455和US4,489,574中及欧洲前载式洗衣机中所谓的“高浓度洗涤过程”中特别重要。

很多种材料可以用作发泡抑制剂,而且发泡抑制剂在本领域中已是众所周知,例如参见Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, pages 430-447(John Wiley & Sons, Inc., 1979)。一类特别感兴趣的发泡抑制剂包括单羧基脂肪酸和可溶性盐,参见Wayne St. John在1960年9月27日公开的US2,954,347。用作发泡抑制剂的单羧基脂肪酸及其盐典型地含有10-24个碳原子、优选12-18个碳原子的烃基链。合适的盐包括碱金属盐例如钠盐、钾盐和锂盐及铵盐和烷醇铵盐。

这里的洗涤剂组合物还可以包含非表面活性剂的发泡抑制剂,这种抑制剂包括例如:高分子量的烃(如石蜡)、脂肪酸酯(例如脂肪酸三甘油酯)、一元醇的脂肪酸酯、脂肪族C₁₈-C₄₀酮(例如十八烷酮)等。其它的发泡抑制剂包括由氰尿酸氯与2或3摩尔含有1-24个碳原子的伯胺或仲胺反应生成的N-烷基化的氨基三嗪(例如三-六烷基三聚氰胺或二-四烷基二胺氯代三嗪)、环氧丙烷和磷酸单十八碳烷酯(例如单十八碳烷醇磷酸酯、磷酸单十八碳烷酯二碱金属(如K、Na和Li)盐和磷酸酯)。可以使用液体形式的烃,例如链烷烃和卤代链烷烃,液体烃在室温和常压下将是液体,并具有大约-40℃-50℃的倾点和不低于110℃的最低沸点(大气压下)。使用蜡状烃、优选熔点低于大约100℃的蜡状烃也是已知的。烃构成了一类优选的洗涤剂组合物的发泡抑制剂。例如Gandolfo等人

在1981年5月5日公开的US4,265,779中描述了烃类发泡抑制剂。这样的烃类包括脂肪烃、脂环烃、芳香烃和具有12-70个碳原子的杂环饱和或不饱和烃。在所说的发泡抑制剂中使用的术语“石蜡”包括真正的石蜡和环状烃的混合物。

另外一类优选的非表面活性剂的发泡抑制剂包含硅氧烷发泡抑制剂。这类抑制剂包括使用聚有机硅油(例如聚二甲基硅氧烷)、聚有机硅油或树脂的分散液或乳液和聚有机硅氧烷与硅胶颗粒的组合物,其中把聚有机硅氧烷化学吸收或熔化到硅胶上。硅氧烷发泡抑制剂在本领域中

已是众所周知,并且被例如 Gandolfo 等人在 1981 年 5 月 5 日公开的 US4,265,779 中和 M.S. Starch 在 1990 年 2 月 7 日公开的欧洲专利申请号 89307851.9 中公开了。

在 US3,455,839 中公开了其它的硅氧烷发泡抑制剂,其中涉及组合物
5 和通过把少量的聚二甲基硅氧烷液体掺入水溶液中而消泡的方法。

例如在德国专利申请 DOS 2,124,526 中描述了硅氧烷和硅烷化的硅胶的混合物。 Bartolotta 等人在 US3,933,672 中和 Baginski 等人在 1987 年 3 月 24 日公开的 US4,652,392 中公开了在粒状洗涤剂组合物中使用的硅氧烷消泡剂和发泡抑制剂。

10 这里使用的以硅氧烷为基材的发泡抑制剂的一个例子为一种发泡抑制量的主要由下列成分组成的发泡抑制剂:

(i)在 25 °C 下粘度大约为 20cs.-1,500cs.的聚二甲基硅氧烷液体;

(ii)大约每 100 份重量的(i)加 5 - 50 份硅氧烷树脂,该树脂由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 SiO_2 单元按照大约 0.6:1-1.2:1 的比率组成; 和

15 (iii)大约每 100 份重量的(i)加 1 - 20 份固体硅胶。

本文优选所用的硅氧烷发泡抑制剂中,连续相的溶剂由某种聚乙二醇或聚乙二醇-聚丙二醇共聚物或其混合物(优选的)或聚丙二醇组成。主要的硅氧烷发泡抑制剂是带支链的/交联的,并优选为非线性的。

为了进一步说明这一点,典型的可抑制发泡的液体洗衣用洗涤剂组
20 合物将选择性地包含大约 0.001%-1%、优选大约 0.01%-0.7%、最优选大约 0.05%-0.5%重量的所说的硅氧烷发泡抑制剂,其中包括: (1)一种主消泡剂的非水乳液,它是一种由(a)聚有机硅氧烷、(b)硅氧烷树脂或可生产硅氧烷树脂的硅氧烷化合物、(c)细颗粒填料和(d)促进混合组分(a)、(b)和(c)反应生成硅烷醇酸物的催化剂组成的混合物; (2)至少一种非离
25 子型表面活性剂; 和(3)聚乙二醇或一种室温下水中溶解度大于约 2%重量的聚乙二醇-聚丙二醇共聚物,而不含聚丙二醇。也可以使用相似量的粒状组合物、硅胶等,参见 Starch 在 1990 年 12 月 18 日公开的 US4,978,471 和 1991 年 1 月 8 日公开的 US4,983,316、Huber 等人在 1994 年 2 月 22 日公开的 US5,288,431 和 Aizawa 等人的 US4,639,489 及
30 US4,749,740, 第 1 栏第 46 行至第 4 栏第 35 行。

这里的硅氧烷发泡抑制剂优选含有聚乙二醇和聚乙二醇-聚丙二醇的共聚物,都具有小于 1,000、优选为大约 100-800 的平均分子量。这里

的聚乙二醇和聚乙二醇-聚丙二醇的共聚物室温下在水中的溶解度约大于2%重量、优选约大于5%重量。

这里优选的溶剂为平均分子量小于1,000、优选为大约100-800、最优选为200-400的聚乙二醇和聚乙二醇-聚丙二醇(优选PPG200/PEG300)的共聚物。优选的聚乙二醇:聚乙二醇-聚丙二醇的共聚物的重量比为大约1:1-1:10、最优选为大约1:3-1:6。

这里所用的硅酮发泡抑制剂优选不含有聚丙二醇,特别是分子量为4,000的聚丙二醇。它们也优选不含有环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,如PLURONIC L101。

这里可用的其它发泡抑制剂包括仲醇(例如2-烷基烷醇)和这样的醇与硅油(例如在US4,798,679、US4,075,118和EP150,872中公开的硅氧烷)的混合物。该仲醇包括含有C₁-C₁₆碳链的C₆-C₁₆烷醇。一种优选的醇为2-丁基辛醇,可从Condea公司以商品名ISOFOL 12得到。从Enichem公司可得到商品名为ISALCHEM 123的仲醇混合物。混合的发泡抑制剂一般含有重量比为1:5-5:1的醇+硅氧烷的混合物。

要使洗涤剂组合物可用于自动洗衣剂,发泡不应当达到漫过洗衣机的地步。使用发泡抑制剂时,其使用量应为“抑制发泡量”。“抑制发泡量”是指组合物的配制者可以选择的能充分抑制发泡的发泡抑制剂之量,从而生产一种可用于自动洗衣剂的低发泡洗衣用洗涤剂。

这里的组合物一般包含大约0%-5%的发泡抑制剂。当单羧基脂肪酸及其盐用作发泡抑制剂时,其使用量最多占洗涤剂组合物重量的大约5%,优选使用大约0.5%-3%的脂肪烃单羧酸发泡抑制剂。硅氧烷发泡抑制剂的使用量典型地最多占洗涤剂组合物重量的大约2.0%,虽然使用量可以更高。该高限自然是很实际的,主要因为考虑到使费用最低并有效地降低抑制发泡的有效量。优选使用大约0.01%-1%、更优选使用大约0.25%-0.5%的硅氧烷发泡抑制剂。这里所用的这些重量百分数包括可以与聚有机硅氧烷组合使用的硅胶以及任何可以使用的添加剂。磷酸单十八碳烷基酯发泡抑制剂的使用量一般大约占组合物重量的0.1%-2%。烃类发泡抑制剂的使用量典型地为大约0.01%-5.0%,虽然使用量可以更高。醇类发泡抑制剂的使用量一般占最终的组合物重量的0.2%-3%。

织物软化剂

在本发明的组合物中,可以以大约0.5%-10%重量的典型使用量,选择

性地使用各种洗涤过程用织物软化剂,特别是 Storm 和 Nirschl 在 1977 年 12 月 13 日公开的 US4,062,647 中的细微的蒙脱石粘土和本领域中已知的其它软化粘土,使得在洗涤织物的同时,达到使织物软化的效果。粘土软化剂可以与胺和阳离子型软化剂(例如在 Crisp 等人于 1983 年 3 月 1 日公开的 US4,375,416 中和 Harris 等人在 1981 年 9 月 22 日公开的 US4,291,071 中公开的)组合使用。

其它组分

在这里的组合物中可以包括许多其它可在洗涤剂组合物中使用的组分,包括其它的活性成分、载体、助水溶剂、加工助剂、染料、配制液体
10 制剂用的溶剂、配制肥皂组合物用的固体填料等。如果需要高发泡,则可以把发泡剂(例如 C_{10} - C_{16} 烷醇酰胺)以 1%-10% 的典型量掺入组合物中, C_{10} - C_{14} 的一乙醇酰胺和二乙醇酰胺代表了典型的一类这种发泡剂。把这种发泡剂与上述的高发泡的表面活性剂添加剂(例如胺氧化物、甜菜碱和磺化甜菜碱)组合使用也是有利的。如果需要的话,可以以 0.1%-2% 的
15 典型数量加入可溶性镁盐(例如 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 等),以增加发泡和增强去除油污效果。

还可以通过把本发明的组合物中使用的各种洗涤剂成分吸收到多孔性的疏水性物质上、然后用一种疏水性膜包裹该疏水性物质而使所说的各种洗涤剂成分稳定化。优选使洗涤剂成分在吸收到多孔性物质中之前
20 先与一种表面活性剂混合。使用时,洗涤剂成分从多孔性物质中释放出来,进入洗涤水溶液中,在其中发挥洗涤作用。

为了更加详细的说明该技术,把一种疏水性的硅胶(商品名 SIPERNAT D10, Degussa 公司生产)与含有 3%-5% 的 C_{13} - C_{15} 乙氧基化的醇(EO 7)非离子型表面活性剂的蛋白水解酶溶液混合。一般来说,酶/
25 表面活性剂溶液是硅胶重量的 2.5 倍。在搅拌下把所得的粉末分散于硅油(可以使用粘度为 500-12,500 的各种硅油)中。把所得的硅油分散液乳化或者加入到最终的洗涤剂基质中。用这种方法可以把组分(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、荧光素、织物保养剂和可水解的表面活性剂)“保护”起来,以用于洗涤剂(包括
30 液体洗衣用洗涤剂组合物)中。

液体洗涤剂组合物可以包含水和其它溶剂作为载体。低分子量的伯醇或仲醇,例如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇,是合适的载体。一元醇是优

选的可助溶的表面活性剂,但是也可以使用含有 2-6 个碳原子和 2-6 个羟基的多元醇,例如 1,3-丙二醇、乙二醇、甘油和 1,2-丙二醇。组合物可以含有 5%-90%、典型地含有 10%-50%的这样的载体。

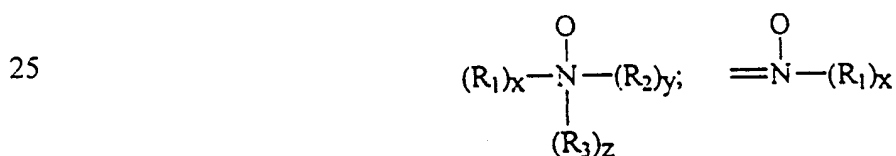
5 这里的洗涤剂组合物将优选地配制成这样的,使其在水溶性洗涤操作中使用时,洗涤水的 pH 为大约 6.5-11、优选为大约 7.5-10.5。液体洗碟制剂优选具有大约 6.8-9.0 的 pH。把 pH 控制在推荐水平的技术包括使用缓冲液、碱、酸等,以及本领域技术人员所熟知的技术。

染料转移抑制剂

10 本发明的组合物也可以包含一种或多种能有效抑制染料在洗涤过程中从一件织物转移到另一件织物上的物质。一般地,这样的染料转移抑制剂包括聚乙烯基吡咯烷酮聚合物、聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷和 N-乙烯基咪唑的共聚物、酞菁锰、过氧化物酶及其混合物。如果使用这些试剂的话,它们典型地大约占组合物重量的 0.01%-10%、优选地大约占 0.01%-5%、更优选地大约占 0.05%-2%。

15 更具体地,这里优选使用的聚胺 N-氧化物聚合物含有下列结构式的单元: $R-A_x-P$, 其中 P 为可以与 N-O 基团连接或者含有 N-O 基团的可聚合的单元,或者 N-O 基团与两个可聚合的单元连接而成的基团; A 为下列结构之一: $-NC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-N=$; x 为 0 或 1; 而 R 为可以与 N-O 基团的 N 连接或含有 N-O 基团的脂肪烃基、乙氧基化的脂肪烃基、芳香烃基、杂环基或脂环基或其任意组合。优选的聚胺 N-氧化物是其中 R 为杂环基(例如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶)及其衍生物的那些聚合物。

N-O 基团可以用下列的通式结构表示:



其中 R_1, R_2, R_3 为脂肪烃基、芳香烃基、杂环基或脂环基或其组合; x, y 和 z 为 0 或 1; 而 N-O 基团的 N 可以与上述的任意基团连接, 或者是上述的任意基团的组成部分。聚胺 N-氧化物的氧化胺单元的 $pK_a < 10$ 、优选 $pK_a < 7$ 、更优选 $pK_a < 6$ 。

可以使用任何聚合物骨架,只要形成的氧化胺聚合物是水溶性的并

且具有抑制染料转移的能力就行。合适的聚合物骨架例如为聚乙烯、聚链烯、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚亚酰胺、聚丙烯酸及其混合物。这些聚合物包括其中一种单体为胺 N-氧化物, 而另一种单体为 N-氧化物的无规共聚物或嵌段共聚物。胺 N-氧化物聚合物中胺与胺 N-氧化物的典型比例为 10:1-1:1,000,000。然而,在聚氧化胺聚合物中氧化胺基团的数量可通过适当的共聚或适当 N-氧化度而加以改变。典型地,平均分子量为 500-1,000,000、更优选为 1,000-500,000、最优选为 5,000-100,000。这类优选的材料可以被称为“PVNO”。

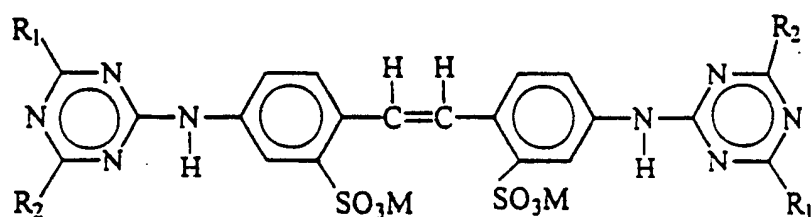
可在本发明洗涤剂组合物中使用的最优选的聚胺 N-氧化物是平均分子量大约为 50,000、胺与胺 N-氧化物的比例为大约 1:4 的聚(4-乙烯基吡啶-N-氧化物)。

这里也优选使用 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物(称为“PVPVI”类)。优选 PVPVI 具有 5,000-1,000,000、更优选具有 5,000-200,000、最优选具有 10,000-20,000 的平均分子量。(平均分子量根据 Barth 等人在 Chemical Analysis, Vol 113. “高聚物鉴定的现代方法”(“Modern Methods of Polymer Characterization”)中所述的光散射方法测定,在此结合参考文献引入其公开的内容)。PVPVI 共聚物的 N-乙烯基咪唑与 N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比典型地为 1:1-0.2:1、更优选地为 0.8:1-0.3:1、最优选地为 0.6:1-0.4:1。这些共聚物可以是线型的或带支链的。

本发明的组合物还可以使用平均分子量大约为 5,000-400,000、优选为大约 5,000-200,000、更优选为大约 5,000-50,000 的聚乙烯基吡咯烷酮(“PVP”)。PVP 为洗涤剂领域的技术人员所熟知,参见例如 EP-A-262,897 和 EP-A-256,696,在此通过参考文献引入。含有 PVP 的组合物也可以包含平均分子量大约为 500-100,000、优选为大约 1,000-10,000 的聚乙二醇(“PEG”)。以 ppm 级加入洗涤液中的 PEG 与 PVP 的比例优选为大约 2:1-50:1、更优选为大约 3:1-10:1。

这里的洗涤剂组合物还可以选择性地含有大约 0.005%-5%重量的、也具有抑制染料转移作用的某种亲水的荧光增白剂。如果使用该荧光增白剂的话,这里的组合物将优选含有大约 0.01%-1%重量的这种荧光增白剂。

可用于本发明的亲水的荧光增白剂为具有下列结构式的化合物:



5

其中 R_1 选自苯胺基、N-2-双-羟乙基和 NH-2-羟乙基, R_2 选自 N-2-双-羟乙基、N-2-羟乙基-N-甲基氨基、吗啉代、氯和氨基,而 M 为成盐的阳离子如钠或钾。

当上式中的 R_1 为苯胺基, R_2 为 N-2-双-羟乙基,而 M 为阳离子如钠时,增白剂为 4,4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-双-羟乙基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-1,2-二苯乙烯二磺酸及其二钠盐。这种特定的增白剂可从 Ciba-geigy 公司以商品名 Tinopal-UNPA-GX 买到。Tinopal-UNPA-GX 是这里的洗涤剂组合物中优选使用的亲水的荧光增白剂。

当上式中的 R_1 为苯胺基, R_2 为 N-2-羟乙基-2-甲基氨基,而 M 为阳离子如钠时,增白剂为 4,4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-羟乙基-N-甲基氨基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-1,2-二苯乙烯二磺酸二钠盐。这种特定的增白剂可从 Ciba-geigy 公司以商品名 Tinopal 5BM-GX 买到。

当上式中的 R_1 为苯胺基, R_2 为吗啉代,而 M 为阳离子如钠时,增白剂为 4,4'-双[(4-苯胺基-6-吗啉基-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-1,2-二苯乙烯二磺酸二钠盐。这种特定的增白剂可从 Ciba-geigy 公司以商品名 Tinopal AMS-GX 买到。

当把选择用于本发明的具体的荧光增白剂与上述的选择用作染料转移抑制剂的聚合物组合使用时,能取得特别有效的抑制染料转移的效果。把这样选择的聚合材料(例如 PVNO 和/或 PVPVI)与这样选择的荧光增白剂(例如 Tinopal-UNPA-GX、Tinopal 5BM-GX 和/或 Tinopal AMS-GX)组合用于洗涤水溶液中,取得的抑制染料转移的效果,显然比单独使用这两种洗涤剂组分中的一种要好得多。不受理论的限制,相信因为这样的增白剂对洗涤液中的织物有很高的亲和性,从而能以这种方式发挥作用,因此相对快地沉积到这些织物上。增白剂在洗涤液中的织物上沉积的程度可以用一个称为“消耗系数”的参数来定义。消耗系数一般定义为 a)沉积到织物上的增白剂与 b)洗涤液中的原始增白剂浓度的比值。具有相对高的消耗系数的增白剂最适用于本发明中的染料转移抑

制。

当然,也可以考虑在本发明的组合物中选择性地使用其它常规的荧光增白剂化合物,以提供常规的织物“增白”效果,而不是真正的抑制染料转移的效果。这种用途是常规的对洗涤剂配制来说是众所周知的。

5 高密度粒状洗涤剂组合物

可以使用低密度(低于 550g/L)和高密度(颗粒密度至少为 550g/L)的本发明粒状洗涤剂组合物。这种高密度洗涤剂组合物典型地含有大约 30%-90%的洗涤用表面活性剂。

低密度组合物可以用标准的喷雾干燥法制备。有各种手段和设备可用于制备高密度粒状洗涤剂组合物。在本领域现有的商业实践中,采用喷雾干燥塔来生产通常密度低于大约 500g/L 的粒状洗衣用洗涤剂。因此,如果把喷雾干燥作为总过程的一部分,那么所得的喷雾干燥的洗涤剂颗粒必须用后面所述的手段和设备来进一步提高密度。在另一种方法中,配制者可以通过使用商业上可得到的混合、增浓和造粒设备来取消喷雾干燥。下面是对适用于本发明的这种设备的非限定性描述。

在本发明方法中可以使用高速混合器/增密机。例如,以商标“Lodige CB30”循环器出售的装置包括一个静止的中心有一个转轴的圆筒形混合鼓,在轴上安装了混合/切削刀片。其它的这种装置包括以商标“Shugi Granulator”和商标“Drais K-TTP 80”出售的装置。例如以商标“Lodige KM600 Mixer”出售的设备可用于进一步增加密度。

一种操作方式是,通过两个混合器和增密机串连运转来制备和增密组合物。这样,可以把需要的组分混合起来,并以 0.1-1.0 分钟的停留时间通过一个 Lodige 混合器,然后以 1-5 分钟的停留时间通过第二个 Lodige 混合器。

25 另一种操作方式是,把含所需制剂组分的水浆液喷洒到颗粒状表面活性剂的流动床中,所得颗粒可以通过一个如上所述的 Lodige 设备进一步增密。在 Lodige 设备中使香料传送颗粒与洗涤剂组合物混合。

30 本文颗粒的最终密度可以用多种简单的技术测定,一般是把一定量的粒状洗涤剂装在已知体积的容器中,测量洗涤剂的重量并以 g/L 为单位记录下密度。

制备低密度或高密度粒状洗涤剂“基本”组合物后,通过合适的干燥-混合操作,加入聚集状的本发明香料传送体系。

香料在织物表面上的沉积

洗涤织物，并把香料沉积到织物上的方法，包括使所说的织物与一种至少含有大约 100ppm 上述常规洗涤剂组分和至少大约 0.1 ppm 上述香料传送体系的洗涤水溶液接触。所说的洗涤水溶液优选含有大约 500 - 20,000 ppm 常规洗涤剂组分和大约 10 - 200 ppm 香料传送体系。

香料传送体系可在各种条件下使用,但是特别用于织物贮藏、干燥或熨烫过程中给织物提供香味。该方法包括使织物与一种至少含有大约 100ppm 常规洗涤剂组分和至少大约 1 ppm 香料传送组合物的洗涤水溶液接触,使添加了香料的沸石颗粒夹带在织物上,在室温和至少 20%的湿度条件下放置晾干织物,在常规自动干燥机中干燥织物,或者用常规熨烫手段(优选使用蒸汽或预湿熨烫法)以低热(约小于 50 ℃)给已经晾干或机器干燥的织物加热。

下列非限定性的实施例用以说明本发明中使用的组合物及其参数。除非特别指明,所有的百分数、分数和比例都按重量计算。

实施例 I

本发明的洗涤剂传送颗粒按照下列方法生产:

把香料原料基质按照下列方式分为包含醛和/或酮的香料,和所有其余香料原料:

醛/酮组分

香料原料	官能团	占总的香料的%
大马酮	酮	0.45
对甲基苯乙酮	酮	0.68
新丁酮	酮	1.48
花香醛	醛	0.23
Intreleven Aldehyde	醛	0.34
甲基壬基乙醛	醛	0.57
Helional	醛	0.68
环醛 C	醛	1.48
茴香醛	醛	3.30
新铃兰醛	醛	7.16

对叔丁基肉桂醛	醛	22.73
<u>其余的香料组分</u>		
香料原料	官能团	占总的香料的%
橙花醇氧化物	醚	2.61
乙酸异冰片酯	酯	3.00
香茅醇	醇	4.62
苯甲腈	腈	5.15
葑醇	醇	7.66
肉桂醇	醇	9.09
乙酸花露醇酯	酯	12.44
苯乙醇	醇	16.67

5 把 0.40g 的 Panodan SD(从 Danisco Ingredients,Grinsted Division,New Century Kansas 公司得到的一种 C₁₈ 不饱和脂肪酸单甘油酯衍生物)与 0.83g 的其余的香料组分混合。混合物在一个密闭的容器中以 60 ℃ 下搅拌加热约 2 分钟,然后冷却到室温。再把混合物加入到 10 g 经过活化(脱水)的沸石 13X 中。用铲子手工混合样品约 1 分钟,然后把 0.53 g 醛/酮组

10 分加入到经过活化的沸石 13X 中,继续混合组分约 1 分钟。然后把样品转移到咖啡豆研磨机或试验室用的研磨机中,研磨 2-5 分钟。把研磨好的样品放在玻璃缸中,充氮气并在 150 ℃ 下加热 5 分钟,得到一种可自由流动的添加了香料的沸石粉末。

实施例 II

15 本发明的洗涤剂传送颗粒按照下列方法生产:

把 1.72g 的 Panodan SD 与 5.78g 的全部香料组分(实施例 1 中公开的醛/酮组分和其余的香料组分)混合。混合物在一个密闭的容器中以 60 ℃ 下搅拌加热约 2-3 分钟,然后冷却到室温。再把混合物加入到 42.5 g 经过活化(脱水)的沸石 13X 中。用铲子手工混合样品不超过 1 分钟,然后把样

20 品转移到咖啡豆研磨机或试验室用的研磨机中,研磨 2-5 分钟。把研磨好的样品放在玻璃缸中,充氮气并在 150 ℃ 下加热 5 分钟,得到一种可自由流动的添加了香料的沸石粉末。

实施例 III

下面列举了按照本发明方法生产的掺有实施例 I 中制备的香料颗粒的几种洗涤剂组合物、特别是用于上加料式洗衣机的洗涤剂组合物。

<u>基本颗粒</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
硅铝酸盐	18.0	22.0	24.0
硫酸钠	10.0	19.0	6.0
聚丙烯酸钠聚合物	3.0	2.0	4.0
聚乙二醇(MW=400)	2.0	1.0	--
C ₁₂ -C ₁₃ 线型烷基苯磺酸钠	6.0	7.0	8.0
C ₁₄ -C ₁₆ 仲烷基硫酸钠	3.0	3.0	--
C ₁₄ -C ₁₅ 烷基乙氧基化的硫酸钠	3.0	9.0	--
硅酸钠	1.0	2.0	3.0
增白剂 24/476	0.3	0.3	0.3
碳酸钠	7.0	26.0	
羧甲基纤维素	--	--	1.0
DTPMPA ⁷	--	--	0.5
DTPA ¹	0.5	--	--
<u>混合的聚集物</u>			
C ₁₄ -C ₁₅ 烷基硫酸钠	5.0	--	--
C ₁₂ -C ₁₃ 线型烷基苯磺酸钠	2.0	--	--
碳酸钠	4.0	--	--
聚乙二醇(MW=4000)	1.0	--	--
<u>混合物</u>			
碳酸钠	--	--	13.0
C ₁₂ -C ₁₅ 烷基乙氧化物(EO=7)	2.0	0.5	2.0
C ₁₂ -C ₁₅ 烷基乙氧化物(EO=3)	--	--	2.0
香料喷雾剂	0.3	1.0	0.3
香料颗粒 ⁹	2.0	2.0	2.0
聚乙烯基吡咯烷酮	0.5	--	--
聚乙烯基吡啶 N-氧化物	0.5	--	--
聚乙烯基吡咯烷酮-聚乙烯基咪唑	0.5	--	--
二(十八碳烷基)胺和异丙基苯磺酸	2.0	--	--

	去污垢聚合物 ²	0.5	--	--
	解脂脂肪酶(100,000LU/I) ⁴	0.5	--	0.5
	α-淀粉酶(60KNU/g) ⁴	0.3	--	0.3
	CAREZYME®纤维素酶(1000CEVU/g) ⁴	0.3	--	--
	蛋白酶(40mg/g) ⁵	0.5	0.5	0.5
	NOBS ³	5.0	--	--
	TAED ⁸	--	--	3.0
	过碳酸钠	12.0	--	--
	过硼酸钠一水合物	--	--	22.0
	聚二甲基硅氧烷	0.3	--	3.0
	硫酸钠	--	--	3.0
	杂物(水等)	<u>平衡量</u>	<u>平衡量</u>	<u>平衡量</u>
	总计	100	100	100
	1. 二亚乙基三胺五乙酸			
	2. 按照 Gosselink 等人在 1995 年 5 月 16 日公开的 US5,415,807 制			
	备			
	3. 壬酰氧基苯磺酸盐			
5	4. 从 Novo Nordisk A/S 公司购买			
	5. 从 Genecor 公司购买			
	6. 从 Ciba-geigy 公司购买			
	7. 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸			
	8. 四乙酰基乙二胺			
10	9. 从实施例 I 得到			

实施例 IV

下列的含有本发明的实施例 1 的香料颗粒的洗涤剂组合物特别适用于前载式洗衣机。组合物按照实施例 III 的方法制备。

15		(%重量)	
	<u>基本颗粒</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
	硅铝酸盐	15.0	--
	硫酸钠	2.0	--
	C ₁₂ -C ₁₃ 线型烷基苯磺酸钠	3.0	--

DTPMPA ¹	0.5	--
羧甲基纤维素	0.5	--
丙烯酸/马来酸共聚物	4.0	--
<u>混合的聚集物</u>		
C ₁₄ -C ₁₅ 烷基硫酸钠	--	11.0
C ₁₂ -C ₁₃ 线型烷基苯磺酸钠	5.0	--
C ₁₈ -C ₂₂ 烷基硫酸钠	2.0	--
硅酸钠	4.0	--
硅铝酸盐	12.0	13.0
羧甲基纤维素	--	0.5
丙烯酸/马来酸共聚物	--	2.0
碳酸钠	8.0	7.0
<u>混合物</u>		
香料喷雾剂	0.3	0.5
香料颗粒 ⁴	2.0	2.0
C ₁₂ -C ₁₅ 烷基乙氧化物(EO=7)	4.0	4.0
C ₁₂ -C ₁₅ 烷基乙氧化物(EO=3)	2.0	2.0
丙烯酸/马来酸共聚物	--	3.0
晶态层状硅酸盐 ²	--	12.0
柠檬酸钠	5.0	8.0
碳酸氢钠	5.0	5.0
碳酸钠	6.0	15.0
聚乙烯基吡咯烷酮	0.5	0.5
碱性蛋白酶 ³ (3.0AU/g)	0.5	1.0
解脂脂肪酶 ³ (100,000LU/L)	0.5	0.5
α-淀粉酶 ³ (60KNU/g)	0.5	0.5
CAREZYME®纤维素酶 ³ (1000CEVU/g)	0.5	0.5
硫酸钠	4.0	0.0
其它(水等)	<u>平衡量</u>	<u>平衡量</u>
总计	100	100

1. 二乙三胺五亚甲基膦酸

2. 从 Hoechst 公司购买的 SKS 6

3. 从 Novo Nordisk A/S 公司购买

4. 从实施例 I 得到

实施例 V

5 下列本发明洗涤剂组合物适用于低洗涤容积的上载式洗衣机。

(%重量)

<u>基本颗粒</u>	<u>A</u>
硅铝酸盐	7.0
硫酸钠	3.0
聚乙二醇(MW=4000)	0.5
丙烯酸/马来酸共聚物	6.0
阳离子型表面活性剂 ¹	0.5
C ₁₄ -C ₁₆ 二级烷基硫酸钠	7.0
C ₁₂ -C ₁₃ 线型烷基苯磺酸钠	13.0
C ₁₄ -C ₁₅ 烷基乙氧基化的硫酸钠	6.0
晶态层状硅酸盐 ²	6.0
硅酸钠	2.0
油酸钠	1.0
增白剂 49 ⁷	0.3
碳酸钠	28.0
DTPA ³	0.3
<u>混合物</u>	
C ₁₂ -C ₁₅ 烷基乙氧化物(EO=7)	1.0
香料喷雾剂	1.0
香料颗粒 ⁸	2.0
去污垢聚合物 ⁴	0.5
聚乙烯基吡咯烷酮	0.3
聚乙烯基吡啶 N-氧化物	0.1
聚乙烯基吡咯烷酮-聚乙烯基咪唑	0.1
解脂脂肪酶(100,000LU/L) ⁶	0.3
α-淀粉酶(60KNU/g) ⁶	0.1
CAREZYME®纤维素酶(1000CEVU/g) ⁶	0.1

唾液蛋白酶(60KNPU/g) ⁶	1.0
NOBS ⁵	4.0
过硼酸钠一水合物	5.0
其它(水等)	<u>平衡量</u>
总计	100
1. C ₁₂ -C ₁₄ 二甲基羟乙基季铵盐化合物	
2. 从 Hoechst 公司购买的 SKS 6	
3. 二亚乙基三胺五乙酸	
4. 按照 Gosselink 等人在 1995 年 5 月 16 日公开的 US5,415,807 制	
5 备	
5. 壬酰氧基苯磺酸盐	
6. 从 Novo Nordisk A/S 公司购买	
7. 从 Ciba-geigy 公司购买	
8. 从实施例 I 得到	

10

实施例 VI

下列本发明洗涤剂组合物适用于机洗和手洗操作。基本颗粒通过常规喷雾干燥制备,其中原料组分形成浆液,然后通过一个通有反向流动热空气流(200-400 ℃)的喷雾干燥塔,生成多孔性颗粒。把剩余的洗涤剂添加剂组分喷洒到或以干态加到颗粒上。

<u>基本颗粒</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
C ₁₂ -C ₁₃ 线型烷基苯磺酸钠	19.0	18.0	19.0
阳离子型表面活性剂 ⁵	0.5	0.5	--
DTPMPA ⁶	0.3	--	--
DTPA ²	--	0.3	--
三聚磷酸钠	25.0	19.0	29.0
丙烯酸/马来酸共聚物	1.0	0.6	--
羧甲基纤维素	0.3	0.2	0.3
增白剂 49/15/33 ⁴	0.2	0.2	0.2
硫酸钠	28.0	39.0	15.0
硅酸钠(2.0R)	7.5	--	--
硅酸钠(1.6R)	--	7.5	6.0
<u>混合物</u>			

碳酸钠	5.0	6.0	20.0
C ₁₂ -C ₁₅ 烷基乙氧化物(EO=7)	0.4	--	1.2
唾液蛋白酶 ³ (4KNPY/g)	0.6	--	1.0
α-淀粉酶(60KNU/g) ³	0.4	--	--
解脂脂肪酶 ³ (100,000LU/I)	0.1	0.1	0.1
Sav/ban ³ (6KNPU/100KNU/g)	--	0.3	--
CAREZYME® ³ 纤维素酶(1000CEVU/g)	--	0.1	--
去污垢聚合物 ¹	0.1	0.1	0.3
香料喷雾剂	0.4	0.4	0.4
香料颗粒 ⁷	3.0	3.0	3.0
其它(水等)	<u>平衡量</u>	<u>平衡量</u>	<u>平衡量</u>
总计	100	100	100

1. 按照 Gosselink 等人在 1995 年 5 月 16 日公开的 US5,415,807 制备

2. 二亚乙基三胺五乙酸

3. 从 Novo Nordisk A/S 公司购买

5 4. 从 Ciba-geigy 公司购买

5. C₁₂-C₁₄ 二甲基羟乙基季铵盐化合物

6. 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸

7. 从实施例 I 得到

10

实施例 VII

下列的本发明的洗涤剂组合物被制成特别适用于手洗操作的条状。

%重量

可可脂肪烃烷基硫酸盐	30.0
三聚磷酸钠	5.0
焦磷酸四钠盐	5.0
碳酸钠	20.0
硫酸钠	5.0
碳酸钙	5.0
Na _{1.9} K _{0.1} Ca(CO ₃) ₂	15.0
硅铝酸盐	2.0

可可脂肪醇	2.0
香料颗粒 ¹	2.0
香料喷雾剂	1.0
其它(水等)	平衡量
总计	100.0
1. 从实施例 I 得到	