

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C11D 3/39 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02140923.4

[45] 授权公告日 2008年5月28日

[11] 授权公告号 CN 100390260C

[22] 申请日 2002.7.10 [21] 申请号 02140923.4

[30] 优先权

[32] 2001.7.10 [33] JP [31] 209555/01

[32] 2001.7.31 [33] JP [31] 231687/01

[32] 2001.7.31 [33] JP [31] 231688/01

[73] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 尾崎和义 牧昌孝 小倉信之

青柳宗郎

[56] 参考文献

WO0061712A1 2000.10.19

WO9731087A1 1997.8.28

JP60038497A 1985.2.28

JP9048997A 1997.2.18

CN1141647A 1997.1.29

WO0061713A1 2000.10.19

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 卢新华 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 2 页

[54] 发明名称

两剂型液体漂白组合物

[57] 摘要

为了提供即使当两种剂型的混合比发生变化时也具有优异的漂白效果、提供良好可用性并且在储存稳定性方面没有问题的两剂型液体漂白组合物，两剂型液体漂白组合物含有装填并保存在容器的分开的腔室中的 A 剂和 B 剂，并且包含由含有 0.1 - 10 重量%过氧化氢和水的成分制成的并提供一定缓冲能力的 A 剂，和由含有碱性试剂和水的成分并提供一定缓冲能力的 B 剂。

1. 由装填并保存在一个容器的分开的腔室中的 A 剂和 B 剂制成的两剂型液体漂白组合物, 所述两剂型液体漂白组合物包含:

由含量为 0.1 - 10 重量%的过氧化氢、酸试剂和水组成的所述 A 剂; 和由碱性试剂和水组成的所述 B 剂,

其中, 所述 A 剂和所述 B 剂分别满足以下条件 (I) 和 (II):

(I) 在 20℃, 所述 A 剂的 pH 值为 1 - 6.5, 在 20℃把 1,000 ml 的所述 A 剂的 pH 值调节到 7 所需的 0.1 N 氢氧化钠水溶液的体积为 50 - 1,000 ml; 和

(II) 在 20℃, 所述 B 剂的 pH 值为 9 - 12, 在 20℃把 1,000 ml 的所述 B 剂的 pH 值调节到 7 所需的 1 N 硫酸水溶液的体积为 450 - 2,000 ml.

2. 根据权利要求 1 的两剂型液体漂白组合物, 其中, 按所述 A 剂与所述 B 剂的重量比为 1/3 - 3/1 混合的混合物在 20℃的 pH 值在所述重量比范围内总是 8.5 - 11.5.

3. 根据权利要求 1 的两剂型液体漂白组合物, 其中, 在所述 A 剂中包含具有两个或多个酸官能团且其酸电离常数 pK_a 为 1 - 8 的化合物作为所述酸试剂, 含量为 0.2 - 10 重量%.

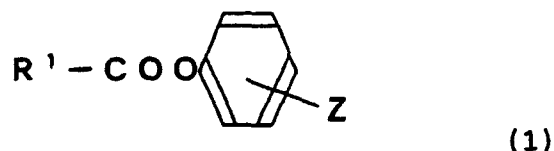
4. 根据权利要求 1 的两剂型液体漂白组合物, 其中, 所述 B 剂的成分中含有 3.5 - 15 重量%的一种或多种选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、磷酸三钠、磷酸二钠和四硼酸钠的化合物.

5. 根据权利要求 1 的两剂型液体漂白组合物, 其中, 所述 B 剂的成分包含 1.5 - 10 重量%浓度的钾离子.

6. 根据权利要求 4 的两剂型漂白组合物, 其中, 在所述 B 剂中存在的钾离子与碱金属离子和碱土金属离子的总和的比例为 50 - 100 重量%.

7. 根据权利要求 1 的两剂型漂白组合物, 其中, 所述 A 剂的成分还包含 0.05 - 10 重量%的具有酯基、酰亚胺基或膦基的漂白活化剂.

8. 根据权利要求 7 的两剂型漂白组合物, 其中, 所述漂白活化剂由下式 (1) 表示:



其中， R^1 表示含有5 - 19个碳原子的直链或支链烷基或亚烷基， Z 表示 $-SO_3M$ 或 $COOM$ ， M 表示有机或无机阳离子。

9. 根据权利要求8的两剂型液体漂白组合物，其中，所述B剂还包含0.01 - 50重量%的氧化胺形式的表面活性剂。

10. 一种漂白制品的方法，其包括按1/3 - 3/1的重量比把A剂和B剂相互混合，然后使该混合物与所述制品接触：

A剂由包括含0.1 - 10重量%的过氧化氢、酸试剂和水的成分组成，并且满足下述条件(I)，

B剂由包括碱性试剂和水的成分组成，并且满足下述条件(II)，

(I) 在20℃，所述A剂的pH值为1 - 6.5，在20℃把1,000 ml的所述A剂的pH值调节到7所需的0.1 N氢氧化钠水溶液的体积为50 - 1,000 ml；和

(II) 在20℃，所述B剂的pH值为9 - 12，在20℃把1,000 ml的所述B剂的pH值调节到7所需的1 N硫酸水溶液的体积为450 - 2,000 ml。

两剂型液体漂白组合物

发明领域

本发明提供两剂型液体漂白组合物，即一种漂白剂产品，其包含分别盛装在两个独立容器中的包含两种液体组合物的两种药剂 A 和 B，通过混合二者进行使用。

现有技术

由于其可以用于彩色和有图案的材料、可以直接涂敷到污渍上等优点，已经优选地使用含有过氧化氢作为主要成分的液体漂白组合物，并且已经进行了对两剂型液体漂白剂组合物的研究，目的在于提高储存稳定性和漂白性能。

日本专利申请特许公报 No. 3-140400 已经公开了包含 A 剂和 B 剂的两剂型液体漂白组合物，其中，A 剂包含过氧化氢，B 剂包含漂白活化剂，这两种药剂是分开的，并且在其实施例中，描述了其中 A 剂的 pH 值为 4.0 或 4.5、B 剂的 pH 值为 9.6 - 11.0 的两剂型漂白组合物。但是，在日本专利申请特许公报 No. 3-140400 中描述的发明没有提到这两种试剂在应用前同时混合在一起来使用，但是描述了这些试剂在被染污的基质上混合。在这种情况下，如果 B 剂作为碱性试剂没有足够的克服 pH 值变化的能力，B 剂的 pH 值就会受污渍中存在的酸的影响，而且，即使 A 剂和 B 剂同时混合在一起并应用到污渍上，也不能期望获得足够的去污力。

在日本专利申请公开 No. 6-166892 中，描述了包含 A 剂和 B 剂的两剂型漂白组合物，其中，A 剂包含表面活性剂和漂白活化剂，B 剂包含能在水溶液中产生过氧化氢的过氧化物漂白剂。但是，该现有技术的组合物没有描述在 A 剂或 B 剂中引入碱性试剂，或者没有提出 A 剂和 B 剂各自由酸性试剂和碱性试剂组成，所以，不能期望产生足够的去污力。

在日本专利申请公开 No. 9-48997 中公开的发明是与本发明最相似的。但是，没有说明在 B 剂中可以使用的碱性试剂的种类。在其实施例中，描述了已经发现在该申请中作为碱性试剂理想的碳酸钠，但是碳酸钠的含量只有 3.0 重量%，说明不能获得足够的漂白性能。同时，

当以高浓度包含钠盐形式的碱性试剂时，将会影响液体漂白组合物的稳定性，导致形成沉淀物。特别地，在与表面活性剂或其它有机化合物组合使用时，难以获得稳定的配方。

在 JP-A 9-151396 (相当于 EP 744463)、JP-A 9-151397 (相当于 744462)、JP-A 9-151398 (相当于 EP 744464)、和 JP-A 9-157693 (相当于 EP 744465) 中，公开了一种漂白剂，其中一种包含疏水过酸前驱体、分散所述过酸前驱体的乳化剂、和水的组合物与另一种包含液体碱源或液体过酸源的组合物分开装填在有两个腔室的容器中。但是，这些发明意欲稳定疏水过酸前驱体，并且过氧化氢可以与碱性试剂包含在相同的试剂中，这与本发明的特定要素不一致。

一般通过把一定体积倒入盖子中然后应用到衣物上或者或装入洗衣机中使用目前市售的液体漂白组合物。但是，含有在两个独立容器中的 A 剂和 B 剂的两剂型漂白组合物存在可使用性的问题，因为一种试剂用盖子测量，然后用相同的盖子测量另一种试剂。为了设计能同时在一个盖子中测量两种液体的容器以改善可使用性，两种液体的倾倒口必须相互靠近，但是这样的设计会导致在操作时一种液体进入另一个容器中产生的污染。此外，当测量后的盖子再次放回时，可能发生由残存在盖子内壁上的小体积另一种液体引起的污染。如果 A 剂或 B 剂之一被另一种药剂污染，在上述传统两剂型液体漂白组合物中可能发生过氧化氢降解加速和相应的容器凸起的问题。

在家中等处重复使用时，两剂型液体漂白组合物产生的另一个问题是 A 剂与 B 剂的混合比可能会发生变化。这可以认为是由于在容器的微小安装角、测量时的倾斜角等等在每次操作时存在微小程度上的不同，从而影响两种液体的分配体积，特别是 A 剂与 B 剂的混合比在早期应用(最初数次操作)和后期操作(最后的数次操作)之间变化程度很大。所以，希望的是即使混合比发生变化，混合液也可以保持高 pH 值并获得高漂白性能。

另一个问题是两剂型液体漂白组合物对于两种试剂不可避免地要求较高的成分浓度，导致在储存后产生混浊和沉淀。

发明内容

因此，本发明的目的是提供两剂型液体漂白组合物，其可以获得不受混合比变化影响的优异的漂白性能，尽管其到目前为止还没有获

得过，其以特征为容易使用且不会凸起的瓶子形式提供，另外还提供在储存过程中即不产生沉淀也不产生分离的两剂型液体漂白剂组合物。

本发明涉及包含 A 剂和 B 剂的两剂型液体漂白组合物，其中，A 剂由含有 0.1 - 10 重量%过氧化氢、酸试剂和水的组分组成，B 剂由含有碱性试剂和水的组分组成，二者装填并保持在一个容器的分开的腔室中。A 剂和 B 剂分别满足以下条件 (I) 和 (II)：

(I) 在 20℃，A 剂的 pH 值为 1 - 6.5，在 20℃把 1,000 ml 的 A 剂的 pH 值调节到 7 所需 0.1 N 氢氧化钠水溶液的体积为 50 - 1,000 ml；和

(II) 在 20℃，B 剂的 pH 值为 9 - 12，在 20℃把 1,000 ml 的 B 剂的 pH 值调节到 7 所需 1 N 硫酸水溶液的体积为 450 - 2,000 ml。

本发明还涉及一种以 1/3 - 3/1 的重量比相互混合 A 剂和 B 剂，然后使混合物与物品或基质接触来漂白物品或基质的方法。A 剂和 B 剂在使用前可以相互分开。

应该注意，在本发明中所用的漂白组合物不仅可以用于洗涤剂的添加物，而且可以用作独立的洗涤剂。

本发明的详细解释

<A 剂>

本发明的 A 剂是一种含有过氧化氢、酸试剂和水的水性组合物，并且以条件 (I) 为特征。

在 A 剂中，过氧化氢含量为 0.1 - 10 重量%，优选的是 0.5 - 6 重量%，更优选的是 1 - 6 重量%。在该过氧化氢范围内，可以获得令人满意的漂白效果。

本发明的 A 剂还满足条件 (I)。具体地，从漂白效果和储存稳定性方面考虑，在 20℃，A 剂的 pH 值优选的是 1.5 - 5，更优选的是 2 - 5，并且在 20℃把 1,000 ml 的 A 剂的 pH 值调节到 7 所需 0.1 N 氢氧化钠溶液的体积优选的是 100 - 1,000 ml，更优选的是 150 - 600 ml。在该范围内，可以获得优异的储存性能并且漂白效果也高。

在本发明中，为了满足上述条件 (I)，在 A 剂中包含酸试剂。在本发明中提及的酸试剂优选的是在 1 升 20℃的离子交换水中的溶解度为 1 克或更高并且浓度为 1 克/升时在 20℃的 pH 值为 5 或更低的物质。

另外，本发明优选的酸试剂是其在水中的酸电离常数 pK_a 为 1 - 8 的具有两个或多个酸官能团的化合物。本发明中提及的酸电离常数与“Kagakubinran Kisoheh II”（日本化学学会编辑，第 3 次修订版）第 II 338 - 342 页中所述的相同。

具体地，列出以下化合物作为优选的酸试剂。

(1) 磷酸系列的化合物如磷酸、三聚磷酸、fitic acid (肌苷酸) 等。

(2) 磷酸系列化合物如磷酸、乙烷-1,1-二磷酸、乙烷-1,1,2-三磷酸、乙烷-1-羟基-1,1-二磷酸及其衍生物、乙烷羟基-1,1,2-三磷酸、乙烷-1,2-二羧基-1,2-二磷酸、甲烷羟基磷酸、氨基聚(亚甲基磷酸)等。

(3) 磷酰基聚羧酸系列化合物如 2-磷酰基丁烷-1,2-二羧酸、1-磷酰基丁烷-2,3,4-三羧酸、 α -甲基磷酰丁二酸等。

(4) 氨基聚羧酸系列化合物如乙二胺二乙酸、羟乙基亚氨基二乙酸、亚氨基二乙酸、氨三乙酸、乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、三乙四胺六乙酸、jenkoic acid 等。

(5) 氨基酸如天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸等。

(6) 有机酸如柠檬酸、琥珀酸、马来酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、富马酸、己二酸、壬二酸、二甘醇酸、氧联二琥珀酸、羧甲氧基琥珀酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸、草酸、戊二酸、苹果酸、葡糖酸、羧甲基琥珀酸、羧甲基酒石酸等。

(7) 硼酸如偏硼酸、原硼酸等。

在这些化合物中，在 A 剂中混入的优选的酸试剂是一种或多种选自乙烷-羟基-1,1-二磷酸和乙烷-1,1-二磷酸的化合物。

这些酸试剂也可以用作金属离子的螯合剂，如下文所述。按照满足 pH 值条件的范围加入在 A 剂中混入的酸试剂量；但是，从储存稳定性的观点来看，其混入量优选的是 0.1 - 10 重量%，更优选的是 0.2 - 5 重量%，最优选的是 0.2 - 3 重量%。

只要满足上述的 pH 值条件，可以向本发明的 A 剂中加入碱性试剂。在本发明中提及的碱性试剂表示在加入到离子交换水中呈碱性的化合物。这种碱性试剂可以是下文所述的碱性试剂。

在本发明的 A 剂中含有水。水优选的是蒸馏水或离子交换水。A 剂

中水的含量优选的是 50 - 99 重量%，更优选的是 60 - 95 重量%。

本发明中，通过在 A 剂中进一步包含具有酯基、亚氨基或腈基的漂白活化剂可以获得更高效的漂白效果，漂白活化剂的用量优选的是 0.05 - 10 重量%，更优选的是 0.1 - 5 重量%，最优选的是 0.1 - 1 重量%。

特别地，由下列通式(1)表示的化合物作为漂白活化剂是优选的：



(其中， R^1 表示具有 5 - 19 个碳原子的直链或支链烷基或亚烷基， Z 表示 $-SO_3M$ 或 $COOM$ ，其中， M 表示有机或无机阳离子。)

具体地，优选的实例是：辛酰氧基-对苯磺酸、壬酰氧基-对苯磺酸、3,5,5-三甲基己酰氧基-对苯磺酸、癸酰氧基-对苯磺酸、十二烷酰氧基-对苯磺酸、辛酰氧基-邻或对-苯羧酸、壬酰氧基-邻或对-苯羧酸、3,5,5-三甲基己酰氧基-邻或对-苯羧酸、癸酰氧基-邻或对-苯羧酸、十二烷酰氧基-邻或对-苯羧酸以及它们的盐。作为盐，钠盐、钾盐和镁盐是优选的，从溶解度方面来看，钠盐尤其是优选的。

在这些化合物中，从脂类污渍的漂白性能方面来看，壬酰氧基-对苯磺酸、癸酰氧基-对苯磺酸、十二烷酰氧基-对苯磺酸和它们的盐是特别优选的。

在 A 剂中混入通式(1)的漂白活化剂时，优选的是使用在 JP-A 6-207196 (相当于欧洲专利申请公开 No. EP 670364)、JP-A 7-82591、JP-A 7-216397 和 JP-A 7-331289 等中所述的稳定化方法。

<B 剂>

本发明的 B 剂含有碱性试剂和水，并满足条件(II)。

具体地，在条件(II)中，在 20℃ 的 pH 值优选的是 9.5 - 11.5，更优选的是 10 - 11。在 20℃ 把 1,000 ml 的 B 剂的 pH 值调节到 7 所需 1 N 硫酸溶液的体积优选的是 450 - 1,500 ml，更优选的是 500 - 1,000 ml。在该范围内，可以获得在储存过程中或者在冷冻之后的优异的稳定性如抑制沉淀等等以及优异的漂白性能。作为为 B 剂提供这

样的性能的碱性试剂，可以列举一种或多种选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、磷酸三钠、磷酸氢二钠、四硼酸钠的化合物。对于 B 剂，优选的是使用一种或多种选自碳酸钠、碳酸钾和单乙醇胺的化合物，最优选的是使用碳酸钾。这些碱性试剂在 B 剂中的含量优选的是 3.5 - 15 重量%，更优选的是 4 - 10 重量%，最优选的是 5 - 8 重量%。

优选的是对于本发明的 B 剂使用蒸馏水或离子交换水。在 B 剂中的水含量优选的是 30 - 99 重量%，更优选的是 50 - 95 重量%。

另外，为了满足上述条件 (II)，除了上述的碱性试剂以外，可以根据需要向 B 剂中混入酸试剂。酸试剂可以选自上述为 A 列出的酸试剂中。

应该注意，当氢氧化钠或氢氧化钾以 3.5 重量%或更多的用量作为碱性试剂混入时，pH 值变得在条件 (II) 以外。当使用氢氧化钠或氢氧化钾时，通过结合使用另一种碱性试剂或者通过用对 A 剂列出的酸试剂使其调节到更优选的 pH 值，可以满足条件 (II)。偶然地，氢氧化钠或氢氧化钾与酸试剂组合使用处于与使用酸盐相同的情况，并且当后者的盐转变成与上述为碱性试剂列出的化合物相同的化合物时，盐浓度按碱性试剂浓度计算。另外，存在后面提及的酸试剂的盐与螯合剂相同的情况。如果这样的盐列为碱性试剂，那么其可以认为是碱性试剂。如果这种盐没有在上面列为碱性试剂，那么，其可以认为是螯合剂。

为了获得优异的漂白性能而没有失去抵抗储存后或冷冻后的混浊或沉淀的稳定性，本发明的两剂型液体漂白组合物的 B 剂的钾离子含量优选的是 1.5 - 10 重量%，更优选的是 2 - 8.5 重量%，最优选的是 2 - 6 重量%。作为钾离子源，可以列举上述碱性试剂中的钾化合物，并且碳酸钾对于本发明是优选的。特别地，在 B 剂中存在的钾离子与碱金属离子和碱土金属离子总量的比例优选的是 50 - 100 重量%，更优选的是 60 - 95 重量%。应该注意，由原子吸收光谱分析测定钾离子和其它碱金属离子及碱土金属离子的含量。

为了获得更高的漂白性能，当本发明的两剂型液体漂白组合物在 A 剂中包含漂白活化剂，特别是用上述通式 (1) 中所示的漂白活化剂时，通过在 B 剂中进一步包含由以下通式 (2) 表示的氧化胺型表面活性剂，

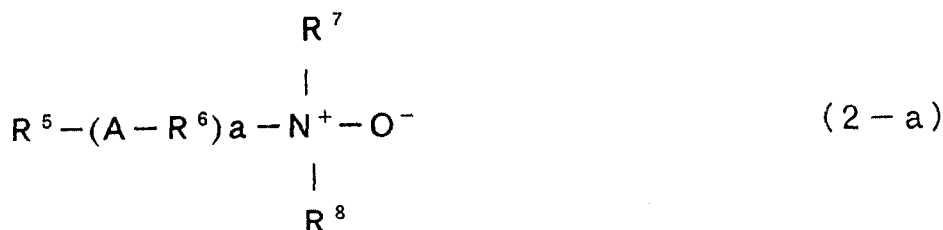
仍然可以获得更高的漂白性能，因为提高了由漂白活化剂产生的有机过酸的形成速度，氧化胺型表面活性剂的用量为 0.01 - 50 重量%，特别是 0.1 - 20 重量%，更特别的是 0.5 - 5 重量%。

作为氧化胺型表面活性剂，由下式(2)表示的化合物可以发挥最高的漂白效果：



(其中， R^2 、 R^3 或 R^4 的至少一种表示直链或支链的烷基或亚烷基，其可以被酯键、酰胺键或醚键断开，并且其含有 6 - 22 个碳原子，优选的是 8 - 20，最优选的是 8 - 15 个碳原子，其它基团表示含有 1 - 5 个碳原子，优选的 1 - 3 个碳原子的烷基或羟烷基)。

具体地，优选的化合物选自具有以下通式(2-a)的化合物：



(其中， R^5 是含有 8 - 16 个碳原子、优选的是 10 - 16，最优选的是 10 - 14 个碳原子的直链烷基或亚烷基， R^7 和 R^8 是各含有 1 - 3 个碳原子的烷基或羟烷基。 R^6 是含有 1 - 5 个碳原子、优选的是 2 或 3 个碳原子的亚烷基。A 是选自 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 和 $-\text{O}-$ 的基团，a 是 0 或 1 的整数，优选为 1)。

为了提高洗涤效率，本发明的 B 剂还补充溶剂。优选的溶剂包括 (i) 含有 1 - 5 个碳原子的一羟基醇，(ii) 含有 2 - 12 个碳原子的多羟基醇，(iii) 由如下所示的通式(3)表示的化合物，(iv) 由如下所示的通式(4)表示的化合物，和 (v) 由如下所示的通式(5)表示的化合物：

另外，化合物(iv)的优选实例是1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和1,3-二乙基-2-咪唑啉酮。

化合物(v)的优选实例是烷基甘油基醚化合物，优选的是其中R¹³为含有3-8个碳原子的烷基的化合物。

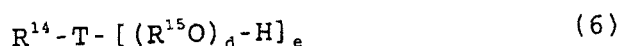
在上述溶剂中，为了满足本发明的性能，水溶性的(I)、(ii)、(iii)和(v)是优选的，特别优选的溶剂选自乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、丙三醇、异戊二醇、丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、戊基甘油醚、辛基甘油醚和聚氧化亚乙基(p=1-4)二醇一苯基醚。

对于本发明的B剂，这样的溶剂的含量为0-20重量%是合适的，更合适的是5-20重量%。

<其它成分>

在本发明中，为了提高漂白和洗涤性能，优选的是在A剂和/或B剂中包含表面活性剂。作为表面活性剂，优选的是一种或多种选自非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂或两性表面活性剂中的物质。

对于非离子型表面活性剂，具有通式(6)的化合物是优选的：

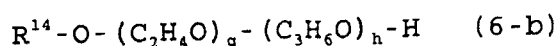


(其中，R¹⁴是含有8-20个碳原子，优选的是10-18，更优选的是10-16个碳原子的烷基或亚烷基，R¹⁵是含有2或3个碳原子的亚烷基并且优选的是亚乙基。下标d表示2-20，优选的是4-15，最优选的是5-10的整数。下标e表示1或2的整数。T表示-O-、-CON-或-N-，并且当T为-O-时e为1，而当T为-CON-或-N-时e为2)。

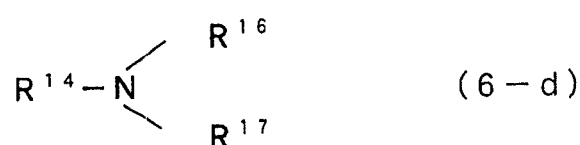
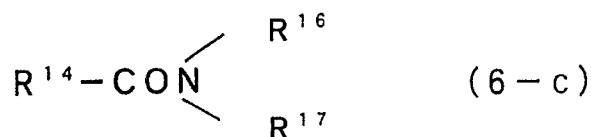
作为由通式(3)表示的化合物的具体实例，可以列出以下化合物：



(其中，R¹⁴含义同上。下标f表示4-15，优选的是5-10的整数)。



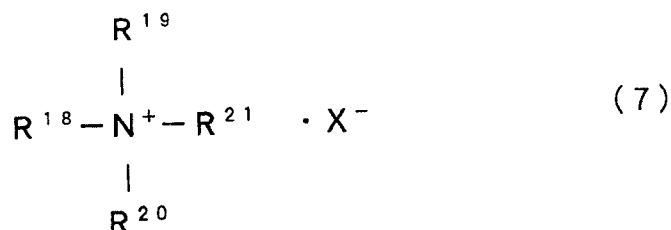
(其中, R^{14} 含义同上。下标 g 和 h 分别表示 2 - 15, 优选的是 2 - 10 的整数, 环氧乙烯和环氧丙烯二者可以是无规加成形式或嵌段加成形式的)。



(其中, R^{14} 含义同上。 R^{16} 是甲基、乙基、或 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i-\text{H}$, R^{17} 是 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_j-\text{H}$, 其中, i 和 j 各自表示 0 - 5 的整数, 并且 $i+j$ 为 1 - 6)。

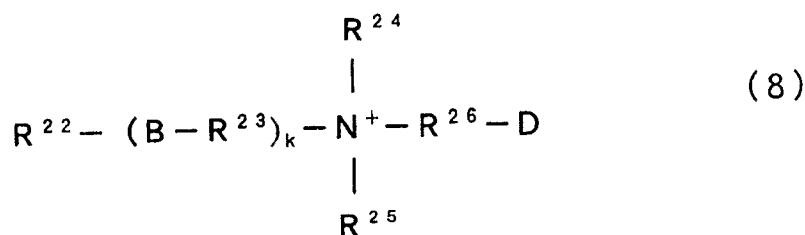
在本发明中, 在各种各样的这类表面活性剂中, 非离子型表面活性剂具体选自 (6-a) 或 (6-b) 是优选的。

希望使用的阳离子型表面活性剂是含有长链单烷基 (或单亚烷基) 和短链三烷基的阳离子型表面活性剂形式的, 其由以下通式 (7) 表示:



(其中, R^{18} 是含有 8 - 18 个碳原子, 优选的是 10 - 18, 更优选的是 10 - 16 个碳原子的烷基或亚烷基, R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 是含有 1 - 3 个碳原子的烷基, 其可以是彼此相同或不同的。 X^- 是阴离子并且优选的是卤素离子、含有 1 - 3 个碳原子的烷基硫酸酯离子、含有 1 - 12 个碳原子的脂肪酸根离子、可以含有 1 - 3 个含 1 - 3 个碳原子的取代基的芳基磺酸根离子)。

作为两性表面活性剂, 除了如上所述的通式 (2) 表示的化合物以外, 可以使用由以下通式 (8) 表示的化合物:



(其中, R^{22} 是含有 9 - 23 个碳原子, 优选的是 9 - 17 个碳原子且特别优选的是 10 - 16 个碳原子的烷基或亚烷基, R^{23} 是含有 1 - 6 个碳原子, 优选的是 1 - 4 个碳原子且特别优选的是 2 或 3 个碳原子的亚烷基。B 是选自 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 和 $-O-$ 的基团, k 是 0 或 1, 优选的是 0 的整数。 R^{24} 和 R^{25} 各自是含有 1 - 3 个碳原子的烷基或羟烷基且优选的是甲基、乙基或羟乙基。 R^{26} 是含有 1 - 5 个碳原子, 优选的是 1 - 3 个碳原子的亚烷基, 其中所述亚烷基可以被羟基取代。D 是选自 $-SO_3-$ 和 $-OSO_3-$ 的基团, 考虑漂白和清洗效果, $-SO_3-$ 是特别合适的)。

作为阴离子型表面活性剂, 合适的阴离子型表面活性剂优选的是在一个分子中具有含 10 - 18 个碳原子, 优选的是 10 - 16, 更优选的是 10 - 15 个碳原子的烷基或亚烷基和 $-SO_3M-$ 基团和/或 $-OSO_3M$ 基团 (M: 反离子)。具体地, 优选的化合物包括烷基苯磺酸、烷基(或亚烷基)硫酸盐、聚氧化亚烷基烷基(或亚烷基)醚硫酸盐、烯烃磺酸、链烷烃磺酸、 α -磺基脂肪酸、 α -磺基脂肪酸酯以及它们的盐, 所有这些都含有上述碳原子数。其中, 特别优选的是混入一种或多种选自含有 10 - 16 个碳原子的烷基或亚烷基的烷基(或亚烷基)硫酸盐; 聚氧化亚乙基烷基(或亚烷基)醚硫酸盐(其中烷基或亚烷基含有 10 - 16 个碳原子并且环氧乙烷(下文缩写为 EO)按摩尔计的平均加成数为 1 - 6, 优选的是 1 - 4, 特别优选的是 1 - 3); 含有 10 - 15 个碳原子的烷基的烷基苯磺酸和它们的盐的化合物。作为所述盐, 从储存稳定性方面来看, 钠盐、钾盐、铵盐和链烷醇胺盐是合适的。

从漂白和清洗性能方面来看, 本发明的 A 剂可以含有优选为 0.5 - 15 重量%, 更优选为 1 - 10 重量%的非离子型表面活性剂; 优选为 0.1 - 2 重量%, 更优选为 0.1 - 1 重量%的阳离子型表面活性剂; 和优选为 0 - 10 重量%, 更优选为 0.1 - 5 重量%的两性表面活性剂。

从漂白和清洗性能方面来看,本发明的B剂可以含有优选为0-40重量%,更优选为1-35重量%的非离子型表面活性剂;优选为0-30重量%,更优选为0.1-10重量%的阴离子型表面活性剂;0-15重量%,更优选为0.5-5重量%的两性表面活性剂;和优选为0-10重量%,更优选为0.1-5重量%的阳离子型表面活性剂。应该注意,由分子式(2)表示的氧化胺型表面活性剂可以优选地混入B剂中。

本发明中,为了改善去污力,优选的是A剂和/或B剂混入羧酸型聚合物如丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸的均聚物;由这些单体制成的共聚物;这些单体之一与能与其共聚的另一种单体的共聚物等。

这些羧酸型聚合物的重均分子量优选的是3,000-100,000,更优选的是5,000-80,000。重均分子量可以通过使用聚乙二醇作为标样的凝胶渗透色谱分析来测定。

另外,这些羧酸型聚合物可以是其用碱性试剂部分和/或完全中和的盐。优选的碱性试剂是含有诸如钠、钾等碱金属的化合物。

具体地,优选的实例是平均分子量为3,000-30,000的聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的钠(或钾)盐,或者平均分子量为20,000-100,000,更优选的是50,000-80,000的丙烯酸-马来酸共聚物的钠(或钾)盐。在丙烯酸-马来酸共聚物的情况下,从清洗效果方面来看,丙烯酸与马来酸的重量比优选的是5/5-9/1,更优选的是6/4-8/2。

本发明中,上述羧酸型聚合物在A剂中的含量优选的是0-10重量%,更优选的是0.1-7重量%,在B剂中的含量优选的是0.5-10重量%,更优选的是1-8重量%。

另外,优选的是A剂和/或B剂含有螯合剂。用于本发明中的螯合剂包括以下(i)-(viii),其中,优选的是至少一种选自(ii)、(v)、(vi)和(vii)的成分,更优选的是至少一种选自(ii)的成分:

(i) 磷酸系列化合物如fitic acid等的碱金属盐或链烷醇胺盐;

(ii) 膦酸化合物如乙烷-1,1-二膦酸、乙烷-1,1,2-三膦酸、乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸及其衍生物、乙烷羟基-1,1,2-三膦酸、乙烷-1,2-二羧基-1,2-二膦酸、甲烷羟基膦酸等的碱金属盐或链烷醇胺盐;

(iii) 磷酰基羧酸如2-磷酰基丁烷-1,2-二羧酸、1-磷酰基丁烷-2,3,4-三羧酸、 α -甲基磷酸丁二酸等的碱金属盐或链烷醇胺盐;

(iv) 氨基酸如天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸等的碱金属盐或链烷醇

胺盐；

(v) 氨基聚乙酸如氨三乙酸、亚氨二乙酸、乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、羟乙基亚氨基二乙酸、三乙四胺六乙酸、jenkoic acid 等的碱金属盐或链烷醇胺盐；

(vi) 有机酸如二甘醇酸、氧联二琥珀酸、羧甲氧基琥珀酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸、草酸、苹果酸、氧联二琥珀酸、葡糖酸、羧甲基琥珀酸、羧甲基酒石酸等的碱金属盐或链烷醇胺盐；

(vii) 以沸石为代表的铝硅酸的碱金属盐或链烷醇胺盐；和

(viii) 氨基聚(亚甲基膦酸)的碱金属盐或链烷醇胺盐，或聚亚乙基聚氨基聚(亚甲基膦酸)的碱金属盐或链烷醇胺盐。

这样的螯合剂在 B 剂中的含量优选的是 0 - 5 重量%，更优选的是 0.01 - 1 重量%。

在本发明的 A 剂和/或 B 剂中，除了上述成分以外，还可以包含向漂白剂中传统添加的已知成分。例如，优选地可以使用包含镁盐的用于过氧化氢的已知稳定剂如硫酸镁、硅酸镁、氯化镁、氟硅酸镁、氧化镁、氢氧化镁等或者硅酸盐如硅酸钠。另外，优选的是加入抗再沉淀剂如羧甲基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮和聚乙二醇。

另外，在本发明的 A 剂和/或 B 剂中可以包含各种各样的添加剂化合物。例如，优选地可以添加过氧化氢的已知稳定剂如磷酸、巴比妥酸、尿酸、乙酰替苯胺、以羟喹啉和非那西丁等为代表的氨基聚羧酸、DL- α -生育酚、没食子酸衍生物、丁基化的羟基苯甲醚(BHA)、2,6-二叔丁基-4-甲酚(BHT)等。优选的是这些稳定剂加入到 A 剂和/或 B 剂中的量一般约为 0 - 5 重量%，更优选的是 0.01 - 3 重量%。

另外，优选的是本发明的 A 剂和/或 B 剂含有称为抗颜色变化剂/抗退色剂的物质。这些物质包括氨基酸如苯基丙氨酸、组氨酸、赖氨酸、酪氨酸、蛋氨酸等及其盐；氨基或亚氨基化合物如羟基亚氨基二乙酸等；丙烯腈或含有季氨基团的丙烯腈衍生物与一种或多种能与该化合物共聚的单体的共聚物等。应该注意，虽然在氨基酸中存在光学异构体，但是光学异构体在本发明中没有任何作用。因此，也可以利用化学合成的氨基酸。

为了增强对待漂白的纤维的漂白作用，优选的是在本发明的 A 剂和/或 B 剂中混入荧光增白剂如天来宝(Tinopal) CBS(由 Ciba Geigy

生产)、天来宝 SWN(由 Ciba Geigy 生产)、颜色指数荧光增白剂 28、40、61 和 71 等,传统上公知的酶(纤维素酶、淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶),以便按要求改善漂白性能。

此外,优选的是本发明的 A 剂和/或 B 剂混入各种各样少量且适量的添加剂,包括着色剂如染料和颜料、芳香族化合物、硅氧烷化合物、杀菌剂、紫外线吸收剂等。

除了上述成分以外,可以包含传统添加剂的公知成分。为了改善低温下的液体稳定性和冷冻后的储存性能以及防止高温下的液体分相,优选的是混入水溶助长剂。对于这样的水溶助长剂,优选的试剂一般是以甲苯磺酸盐、二甲苯磺酸盐等为代表的短链烷基苯磺酸盐;以乙醇、乙二醇、丙二醇、己二醇、丙三醇等为代表的醇和多元醇。水溶助长剂在 A 剂和/或 B 剂中的加入量优选的是 0 - 30 重量%。

<粘度特性>

A 剂和 B 剂二者在 20℃ 的粘度优选的是调节在 3 - 300 mPa·s 范围内,更优选的是 4 - 200 mPa·s。为了进行这样的粘度调节,可以向本发明的 A 剂和/或 B 剂中加入粘度调节剂。可用的粘度调节剂是用 1 - 3 个碳原子的 1 - 3 个烷基取代的或用 1 - 3 个羟基取代的苯磺酸、分子量为 3,000 - 100,000 的聚乙二醇或聚丙二醇。在 A 剂和/或 B 剂中,这样的粘度调节剂的含量优选的是 0 - 10 重量%,更优选的是 0.01 - 5 重量%。利用 B 型粘度计(Brookfield 型粘度计;Tokyo Keiki Co., Ltd.)使用 60 转/分的 1 号电动机在 20℃ 测量粘度。

<混合物的 pH 值>

当等体积的分别满足条件(I)和(II)的 A 剂和 B 剂混合时,优选的是在 20℃ 的 pH 值为 8.5 或更高,优选的是 8.8 或更高,更优选的是 9.5 或更高,其上限为 11.5 或更低,更优选的是 11.0 或更低。

本发明中,具体在混合上述 A 剂和 B 剂后进行漂白和洗涤,并且从漂白效果来看,优选的是即使混合比变化也能获得高 pH 值。由于这一点,当 A 剂与 B 剂的混合重量比在 1/3 - 3/1 范围内,进一步在 1/5 - 5/1 范围内,更进一步在 1/10 - 10/1 范围内变化时,优选的是本发明中混合物在 20℃ 的 pH 值在上述任何重量比范围内变为 8.5 或更高。所述 pH 值优选的是 8.8 或更高,更优选的是 9.5 或更高,最优选的是 9.8 或更高,并且对于上限,优选的是 11.5 或更低,更优选的是

11 或更低。只要用任何上述混合比,所述混合物的 pH 值都在上述范围内,就可以获得足够的漂白效果。

为了获得更好的漂白效果,其中 A 剂与 B 剂的混合重量比在 1/3 - 3/1 范围内,进一步在 1/5 - 5/1 范围内,更进一步在 1/10 - 10/1 范围内变化的混合溶液随后用水稀释到 0.1 重量%,其在任何上述重量比范围内,在 20℃的 pH 值优选的是 8.5 或更高,更优选的是 8.8 或更高,pH 值的上限优选的是 11.5 或更低,更优选的是 11 或更低。为此,优选的是对于 B 剂混入 4.0 - 10.0 重量%,特别是 5 - 8 重量%的前述碱性试剂。

为了获得更好的稳定性和漂白效果,当 X (ml)表示把 1,000 ml 的 A 剂在 20℃的 pH 值调节到 7 所需的 0.1N 氢氧化钠水溶液的体积且 Y (ml)表示把 1,000 ml 的 B 剂在 20℃的 pH 值调节到 7 所需的 1N 硫酸水溶液的体积时,X 与 Y 之间的关系优选的是 $(Y/10) < X < Y \times (10/3)$,更优选的是 $(Y/10) < X < Y$ 。

优选的是本发明的两剂型液体漂白组合物用于漂白和洗涤纤维制品,特别是衣物。

优选的是可以通过把 A 剂和 B 剂溶解在自来水(优选的是 0.05 - 30 重量%)中,然后在溶液中浸泡衣物,使用本发明的两剂型液体漂白组合物来进行漂白和洗涤。此外,也可以通过与传统的和已知的洗涤剂混合来使用本发明的两剂型液体漂白组合物。在漂白时,还优选的是 A 剂和/或 B 剂加热到最高 30 - 50℃。

另外,本发明的两剂型液体漂白组合物可以用于其中衣物直接涂敷该组合物、静置然后用水洗涤的漂白法中。另外,在直接涂敷到衣物上并静置后,可以通过与传统的已知洗涤剂在普通洗衣机中进行洗涤。在涂敷后静置的时间优选的是 0 - 180 分钟,更优选的是 1 - 60 分钟。

当本发明的两剂型液体漂白组合物用作衣物洗涤剂时,可以使用本发明的两剂型液体漂白组合物用普通的方式在洗衣机中进行洗涤,或者在把该组合物直接涂敷到衣物上并静置后用普通的方式在洗衣机中进行洗涤。

本发明还提供一种漂白方法,其中,把具有含 0.1 - 10 重量%过氧化氢、酸试剂和水的组合物并满足上述条件(I)的 A 剂和具有含碱性

试剂和水并满足上述条件(II)的组合物的B剂混合,然后与基质接触,其中混合重量比为 $1/3 - 3/1$ 。

与其中A剂和B剂没有相互预混合而涂敷到基质表面或单独放入洗衣机中的方法相比,其中A剂和B剂在 $1/3 - 3/1$ 范围内预混合且然后直接涂敷到基质上或者放入洗衣机中的方法可以提供明显优异的漂白效果。

由上可知,从漂白和洗涤效果来看,优选的是设计A剂和B剂的组成或它们的容器使得在倾倒时A剂与B剂的混合比可以为 $1/10 - 10/1$,优选的是 $1/5 - 5/1$,更优选的是 $1/3 - 3/1$ 。

附图简述

图1是表示用于盛装A剂和B剂的两剂型容器的一种实施例的示意图。图2是表示盛装A剂和B剂的两剂型容器的另一种实施方案的示意图。在附图中,数字符号是:

(11)、(12): 盛装A剂或B剂的腔室

(13): 隔壁

(14): 倾倒口

(1-1): 盖子

换言之,优选的是本发明的两剂型液体漂白组合物利用装备倾倒口的容器,A剂和B剂通过倾倒口同时排出,以便可以容易地获得上述混合比。所述容器应该能单独保持A剂和B剂。例如,其可以是能在分开的储存腔室中保存A剂和B剂的一体化容器,或者其中能保存A剂的一个容器和能保存B剂的另一个容器用适当部件结合在一个单元中的组合容器。具体地,为了调节排出体积,A剂的倾倒口与B剂的倾倒口的面积比为 $1/10 - 10/1$,优选的是 $1/5 - 5/1$,更优选的是 $1/3 - 3/1$ 。通过根据已知方法改变A剂和B剂的粘度以及倾倒口的开口面积或形状,可以实现排出体积的调节。具体容器的示意图表示在图1和图2中。在图1中,(11)和(12)是用于A剂和B剂的保持腔室,其中一个腔室保存A剂,另一个腔室保存B剂。这两个腔室用隔壁(13)分开,A剂和B剂在该容器中分开保存。由(14)表示的部件是倾倒口,以便同时排出A剂和B剂。在图2中,(21)和(22)是用于A剂和B剂的容器,其中一个容器保存A剂,另一个容器保存B剂。这两个容器通过结合部件(23)结合在一个单元中。由(24)表示的部件是倾倒

口，以便同时排出 A 剂和 B 剂。

另外，优选的是用于本发明的容器提供在图 1 或图 2 中所示的盖子(1-1)或(2-1)，其能测量 A 剂和 B 剂的体积。利用这样的盖子使得可以在测量过程中获得 A 剂和 B 剂的混合物，并且所得的混合物能够作用在污斑上。所以，实现了高漂白性能。

本发明的两剂型液体漂白组合物由于 A 剂和 B 剂的足够的缓冲能力，拥有优异的储存稳定性，并且即使当它们的混合比变化时也能提供高漂白效果。

实施例

实施例 1 - 9，对比实施例 1 - 9

按照表 3 所示的组合，把表 1 所示的 A 剂和表 2 所示的 B 剂装填在图 1 和图 2 中所示的容器中，并制备两剂型液体漂白组合物。然后通过下列方法评价储存稳定性和漂白效果。结果表示在表 3 中。所用的容器描述如下。

应该注意，表 1 和表 2 中所示的 pH 值是在 20℃测量的 pH 值，10 重量%的硫酸水溶液或 30 重量%的氢氧化钠水溶液用于 pH 调节。

表 3 中所示的 pH 值是在 20℃测量的混合物的 pH 值，在混合物中混合 A 剂和 B 剂使得 A 剂与 B 剂的混合重量比为 3:1。应该注意，在实施例 1 - 4 中，其混合重量比为 1/3 - 3/1 的 A 剂和 B 剂的混合物在 20℃的 pH 值在任何上述重量比范围内为 8.5 或更高。

另外，把 1,000 ml 的 A 剂在 20℃的 pH 值调节到 7 所需 0.1N 氢氧化钠水溶液的体积(下文称为 A 剂的 0.1 N NaOH 需要量)以及把 1,000 ml 的 B 剂在 20℃的 pH 值调节到 7 所需 1N 硫酸水溶液的体积(下文称为 B 剂的 1 N H₂SO₄ 需要量)由以下方法测量，其结果表示在表 1 和表 2 中。

<容器 1>

图 1 表示由聚乙烯制成的容器 1 的形状，其中，主体直径为 9 cm，高 22 cm，颈部直径为 3.5 cm，盖子直径为 3.5 cm、高 3 cm。

<容器 2>

图 2 表示由聚乙烯制成的容器 2 的形状。主体的外部容器的直径 7 cm、高 26 cm，其颈部直径为 3.5 cm。主体的内容器直径为 4 cm、高 25 cm，其颈部直径 0.9 cm。盖子直径为 3.5 cm、高度 5 cm。A 剂填

充在容器(21) (外部容器)中, 而 B 剂填充在容器(21) (内部容器)中。

<储存稳定性 1 (由气体放出引起容器的凸起)>

使用在表 3 中列出的两剂型液体漂白组合物, 把 A 剂和 B 剂的混合溶液倒入相应的盖子中, 然后把混合物从盖子中倒出。此时, A 剂与 B 剂的比例如表 3 所示, 在容器 1 的情况下使排出的总体积为 25 ml, 在容器 2 的情况下为 40 ml。随后, 立即用盖子密封所述容器并在室温 (23℃) 下静置 2 小时。在该过程重复 5 次后, 把容器在用盖子密封的条件下放在 40℃ 的恒温室中储存。在储存 4 星期后, 按照下列判据, 目测确定容器的外观:

没有容器凸起... ..5

容器略微凸起... ..4

容器凸起... ..3

容器明显凸起... ..2

容器破裂... ..1

用 5 个容器确定平均分, 其中, 4 分或更高表示为 \square , 4 分以下且 3 分或以上表示为 \square , 3 分以下且 2 分或以上表示为 Δ , 2 分以下表示为 \times , 这些结果表示在表 3 中。

<漂白效果>

使用表 3 中列出的两剂型液体漂白组合物, 倒出总量为 1 ml 的 A 剂和 B 剂的混合溶液 (A 剂与 B 剂的混合比与表 3 中相同), 然后把该混合物独立地涂敷到 4 块按下述方法制备的咖喱 (curry) 染污的布 (脂性污斑), 并静置 5 分钟。随后, 把衣物浸渍在浓度为 0.0667 重量% 的市售洗涤剂溶液中, 用振荡式涤垢仪 (80 转/分 \times 10 分钟) 常规洗涤, 用自来水漂洗并干燥, 然后根据以下方程计算漂白效率:

$$\text{漂白效率(\%)} = \frac{(\text{漂白后的反射率} - \text{漂白前的反射率})}{(\text{白衣服的反射率} - \text{漂白前的反射率})} \times 100$$

用 Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. 制造的 ND-300A, 使用 460 纳米滤光镜测量反射率。

<咖喱染污的衣服的准备>

House Foods Corp. 生产的压煮咖喱 (retort curry) (Curry Marche) 通过筛网过滤, 除去所含固体, 并把所得的液体加热到沸腾。

向该液体中浸入茶染色 (tea-dyed) 细棉布 #2, 003, 煮沸约 15 分钟, 储存备用。在室温下静置 2 小时后, 取出细棉布并用刮刀除去粘附在其上的残余咖喱液体, 然后自然干燥。随后, 把干布加压并以 10 cm × 10 cm 的试条进行实验。

<A 剂的 0.1 N NaOH 需要量的测量>

向在烧杯中的 1, 000 ml A 剂中, 在混合条件下从滴管滴加 0.1 N NaOH 水溶液, 使用 pH 计 (pH Meter F-14; Horiba Ltd.) 监测其 pH 值。应该注意, 保持每种溶液和实验室器具为 20°C 在 20°C 的恒温室中进行测量。

<B 剂的 1 N H₂SO₄ 需要量的测量>

向在烧杯中的 1, 000 ml B 剂中, 在混合条件下从滴管滴加 1 N H₂SO₄ 水溶液, 使用 pH 计 (pH Meter F-14; Horiba Ltd.) 监测其 pH 值。应该注意, 保持每种溶液和实验室器具为 20°C 在 20°C 的恒温室中进行测量。

表 1

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	
A 剂	组成(重量%)	过氧化氢	5	5	5	5	5	
		正磷酸	1.0					
		膦酸 ¹⁾				0.8		
		柠檬酸		1.5				2.0
		EDTA ²⁾			2.0			
		非离子型 1 ³⁾	1	2			1	1
		非离子型 2 ⁴⁾		3.0	3.0	8		
		LAS ⁵⁾	1	1	1		1	1
		ES ⁶⁾		2	2			
		AOS ⁷⁾		0.5	0.5			
		阳离子型 ⁸⁾		1	1	0.6		
		对甲氧基苯酚		0.3	0.3			
		磺基三甲铵乙内酯 ⁹⁾		1	1			
		AOBS ¹⁰⁾		1		1		
		离子交换水	余量	余量	余量	余量	余量	余量
总量	100	100	100	100	100	100		
pH ^{#1}	2.0	4.0	4.0	2.0	6.0	2.0		
0.1N NaOH 需要量(ml)	230	390	450	170	30	1200		

1) 1-羟亚乙基-1, 1-二膦酸

2) 乙二胺四乙酸

3) 聚氧化亚乙基月桂醚(按摩尔数计的平均 EO 加成数: 6)

- 4) $RO(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-H$ (R: 月桂基, n: 5, m: 6)
- 5) 烷基 (C_{12-15}) 苯磺酸钠盐
- 6) 聚氧化亚乙基月桂醚硫酸盐 (按摩尔计的平均 EO 加成数: 2)
- 7) α -亚烷基 (C_{16}) 磺酸钠盐
- 8) N-四癸基-N, N, N-三甲基氯化铵
- 9) N-月桂基-N, N-二甲基-N-(2-羟基-1-磺丙基) 铵磺基三甲铵乙

内酯

- 10) 月桂酰氧基苯磺酸钠盐

表 2

		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	
B剂	组成(重量)%	碳酸钠	10				1	
		碳酸钾		6		8		20
		碳酸氢钠		0.3				
		单乙醇胺			10			
		聚合物 ¹⁾			6	7		1
		磺基三甲铵乙内酯 ⁹⁾		4	2	3	4	
		非离子型 ⁴⁾	4		30			
		LAS ⁵⁾		3	5		3	
		ES ⁶⁾			2			
		聚丙二醇			10			
		磷酸 ¹⁾			0.1	0.1		0.2
		PTS ¹²⁾			2	2		
		离子交换水	余量	余量	余量	余量	余量	余量
总量	100	100	100	100	100	100		
pH #1		10.8	10.9	10.7	10.8	9.8	12.5	
1N H ₂ SO ₄ 需要量(ml)		650	580	510	640	180	2300	

- 11) 聚丙烯酸钠盐 (重均分子量: 10,000)

- 12) 对甲苯磺酸钠盐

表3

		实施例				对比实施例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
两剂型漂白组合物	A剂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-1	A-2	A-5	A-6
	B剂	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-1	B-1
	混合物的pH值 (20℃)	10.3	10.5	10.4	10.3	8.2	11.6	10.7	8.1
	所用容器	容器1	容器2	容器2	容器2	容器1	容器2	容器1	容器1
	A剂的装填体积 (ml)	300	400	400	400	300	400	300	300
	B剂的装填体积 (ml)	300	200	200	200	300	200	300	300
	A剂与B剂的排出 体积比(质量比)	1/1	2/1	2/1	2/1	1/1	2/1	1/1	1/1
评价结果	排出液体的pH值 (20℃)	10.6	10.7	10.5	10.5	9.1	11.8	11.6	8.4
	储存稳定性(容 器的变形)	○	○	○	○	○	×	×	○
	漂白效率 (%)	82	86	84	84	54	75	84	52

按表 4 所示改变 A 剂和 B 剂的排出体积比, 评价用表 1 所示的 A 剂和表 2 所示的 B 剂按表 4 所示的组合配制的两剂型液体漂白组合物的漂白效果。对于这种评价, 400 ml 的 A 剂和 200 ml 的 B 剂装置填在图 2 所示的容器中, 通过调节倾倒口的开口面积改变其各自的排出体积的比例。通过上述方法评价漂白效果, 其值为 65%或更高表示为, 低于 65%且为 40%或更高表示为 Δ , 低于 40%表示为 \times 。这些结果表示在表 4 中。

表4

		实施例					对比实施例				
		5	6	7	8	9	5	6	7	8	9
两剂型漂白组合物	A剂	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	B剂	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5
	A剂与B剂的排出 体积比(质量 比)	1/10	1/3	1/1	3/1	10/1	1/10	1/3	1/1	3/1	10/1
	排出液体的 pH 值 PH (20℃)	10.7	10.6	10.6	10.3	9.5	8.8	8.5	8.4	8.2	7.6
评价结果	漂白效率(%)	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×

实施例 10 - 12、对比实施例 10 - 14

把表 5 中所示的 A 剂和 B 剂按表 5 所示的组合装填在图 1 或图 2 所示的容器中，以制备两剂型液体漂白组合物，根据与实施例 1 相同的方法评价其漂白效果。此外，在 A 剂和 B 剂储存后液体混浊或沉淀物的形成(储存稳定性 2(液体条件))通过以下方法评价，结果表示在表 1 中：

<储存稳定性 2(液体条件)>

把 A 剂和 B 剂各 100 克放在 100 ml 螺纹管中，并在 20℃ 储存 1 星期。然后根据以下判据通过目测进行评价：

- ... 均匀透明的液体
- △ ... 乳状混浊液体
- × ... 观察到沉淀物

表5

		实施例			对比实施例				
		10	11	12	10	11	12	13	14
		A-7	A-8	A-9	A-7	A-8	A-9	A-8	A-8
A剂	过氧化氢	5	4	3	5	4	3	4	4
	正磷酸	0.1			0.1				
	膦酸 ¹⁾		0.2			0.2		0.2	0.2
	柠檬酸			0.4			0.4		
	非离子(1) ²⁾	8	10	10	8	10	10	10	10
	阳离子 ³⁾		1	0.5		1	0.5	1	1
	AOBS ⁴⁾		1	0.5		1	0.5	1	1
	离子交换水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
	总量	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH(20°C)	4.0	2.5	6.0	4.0	2.5	6.0	2.5	2.5
0.1N NaOH 需要量(ml)		81	184	60	81	184	60	184	184
A剂的储存稳定剂		○	○	○	○	○	○	○	○
		B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14
B剂	碳酸钾	5	6	10				2	20
	碳酸钠					6	10		
	碳酸氢钠				5				
	聚合物 ⁵⁾		6	5		6	5	6	6
	LAS ⁶⁾	1			1				
	非离子型(2) ⁷⁾	2		3	2		3		
	磺酸三甲铵乙内酯 ⁸⁾	3	5		3	5		5	5
	膦酸 ¹⁾		0.1			0.1		0.1	0.1
	交换离子水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
	总量	100	100	100	100	100	100	100	100
钾离子浓度(重量%)		2.8	3.4	5.7	0	0	0	1.1	11.3
$K^+ / [M^+ + Me^{2+}]$ ⁹⁾		97.8	69.8	82.3	0	0	0	42.8	88.5
pH(20°C)		11.5	10.9	11.7	11.5	10.9	11.7	10.9	10.9
1N H ₂ SO ₄ 需要量(ml)		460	624	819	823	925	1540	198	2300
B剂的储存稳定性		○	○	○	△	△	×	○	×
容器		图1	图2	图1	图1	图2	图1	图2	图2
A剂的装填体积(ml)		300	400	300	300	400	300	400	400
B剂的装填体积(ml)		300	200	300	300	200	300	200	200
A剂与B剂的排出体积比(重量%)		1	2	1	1	2	1	2	2
排出液体的pH值(20°C)		10.3	10	10.4	10	9.8	10.6	9.1	10.2
评价结果	漂白效率(%)	75	81	78	60	57	61	52	65

- 1) 1-羟亚乙基-1,1-二膦酸
- 2) 聚氧化亚乙基月桂醚(按摩尔计的平均EO加成数: 6)
- 3) N-四癸基-N,N,N-三甲基氯化铵
- 4) 月桂酰氧基苯磺酸钠盐
- 5) 聚丙烯酸钠盐(重均分子量: 10,000)
- 6) 烷基(C₁₂₋₁₅)苯磺酸钠盐
- 7) RO(C₂H₄O)_n(C₃H₆O)_m(C₂H₄O)_l-H (R: 月桂基, n: 6, l: 4)
- 8) N-月桂基-N,N-二甲基-N-(2-羟基-1-磺丙基)铵磺基三甲铵乙

内酯

- 9) 碱金属离子和碱土金属离子总量与钾离子的重量比

实施例 13 - 16、对比实施例 15 - 17

把表 6 中所示的 A 剂 (A-10 至 A-12) 和表 7 中所示的 B 剂 (B-15 至 B-18) B 剂按表 8 所示的组合装填在图 1 或图 2 所示的容器中, 以制备两剂型液体漂白组合物, 并根据与上述相同的方法评价其漂白效果。此外, 由下述方法测量其过氧化物的形成。这些结果表示在表 8 中。应该注意, 所有的 A 剂和 B 剂分别满足本发明的条件 (I) 和 (II)。此外, 在实施例 10 - 13 中的 A 剂和 B 剂的所有组合在以 1/3 - 3/1 的任意混合比(重量比)下产生 8.5 或更高的 pH 值。

<过氧化物产生的测量>

测量按表 8 所示的排出体积比的总量为 0.8 克的 A 剂和 B 剂, 加入到市售粉末洗涤剂的水溶液(0.067 中%, 20℃, 1 升)中并混合 5 分钟, 然后加入 10 ml 0.1 重量%的过氧化氢酶并且再混合 1 分钟。向该溶液中, 加入 10 ml 10 重量%的碘化钾和 20 ml 20 重量%的硫酸溶液, 然后用 0.01 N 硫代硫酸钠溶液滴定。由下式计算过氧化物的产生率:

过氧化物的产生率 (%) = $f/100 \times \text{滴定体积 (ml)} / 1,000 \times 1/2 \times \text{过氧化物前驱体的分子量} / (\text{组合物的样品量 (g)} \times \text{组合物中过氧化物前驱体的含量} (\%)) \times 100$

这里, 过氧化物的产生率越高, 漂白性能越高。

表6

		A-10	A-11	A-12	
A剂	组成(重量%)	过氧化氢	5	5	5
		非离子型 ¹⁾	2	15	10
		非离子型 ²⁾		8	
		LAS ³⁾	1	5	
		ES ⁴⁾	1		
		AOS ⁵⁾	0.5	0.5	
		阳离子型 ⁶⁾		1	1
		对甲氧基苯酚	0.1	0.1	
		AOBS ⁷⁾	1	1	1
		磷酸 ⁸⁾	1	1	0.2
		聚合物 ⁹⁾		0.5	
		离子交换水	余量	余量	余量
		总量	100	100	100
	pH ^{#1}	6	4	3	
0.1N NaOH 需要量 (ml)		180	214	170	
储存稳定性(液体条件)		○	○	○	

表7

		B-15	B-16	B-17	B-18	
B剂	组成(重量%)	碳酸钾	7	5	7	5
		氧化铵 ¹⁰⁾	3	3		
		聚合物 ⁹⁾	5	5	5	5
		ES ⁴⁾		2		2
		丙二醇		2		2
		PTS ¹¹⁾		0.5		0.5
		离子交换水	余量	余量	余量	余量
		总量	100	100	100	100
	pH(20℃)	10.6	11.5	10.6	11.5	
1N H ₂ SO ₄ 需要量 (ml)		570	512	559	500	
储存稳定性(液体条件)		○	○	○	○	

- 1) 聚氧化亚乙基月桂醚(按摩尔数计的平均EO加成数: 6)
- 2) $R_0(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-H$ (R: 月桂基, n: 5, m: 3)
- 3) 烷基(C₁₂ - 15)苯磺酸钠盐
- 4) 聚氧化亚乙基月桂醚硫酸盐(按摩尔数计的平均EO加成数: 5)
- 5) α -亚烷基(C₁₆)磺酸钠盐

- 6) N-四癸基-N,N,N-三甲基氯化铵
- 7) 月癸酰氧基苯磺酸钠盐
- 8) 1-羟亚乙基-1,1-二膦酸
- 9) 聚丙烯酸钠盐(重均分子量: 1,000)
- 10) 月桂基二甲基氧化胺
- 11) 对甲苯磺酸钠盐

表8

		实施例				对比实施例		
		13	14	15	16	15	16	17
两剂型漂白组合物	A剂	A-10	A-11	A-12	A-12	A-10	A-11	A-12
	B剂	B-15	B-16	B-15	B-16	B-17	B-18	—
		图1	图2	图2	图1	图1	图2	图2
	A剂的装填体积(ml)	300	400	400	300	300	400	600
	B剂的装填体积(ml)	300	200	200	300	300	200	0
	A剂与B剂的排出体积比	1	2	2	1	1	2	—
	排出液体的pH值	10.6	10.2	10.4	10.2	10.6	10.2	3.0
评价结果	过氧酸的产生率(%)	67	66	68	65	47	46	31
	漂白效率(%)	81	82	78	83	55	58	45
	储存稳定性(容器的变形)	○	○	○	○	○	○	○

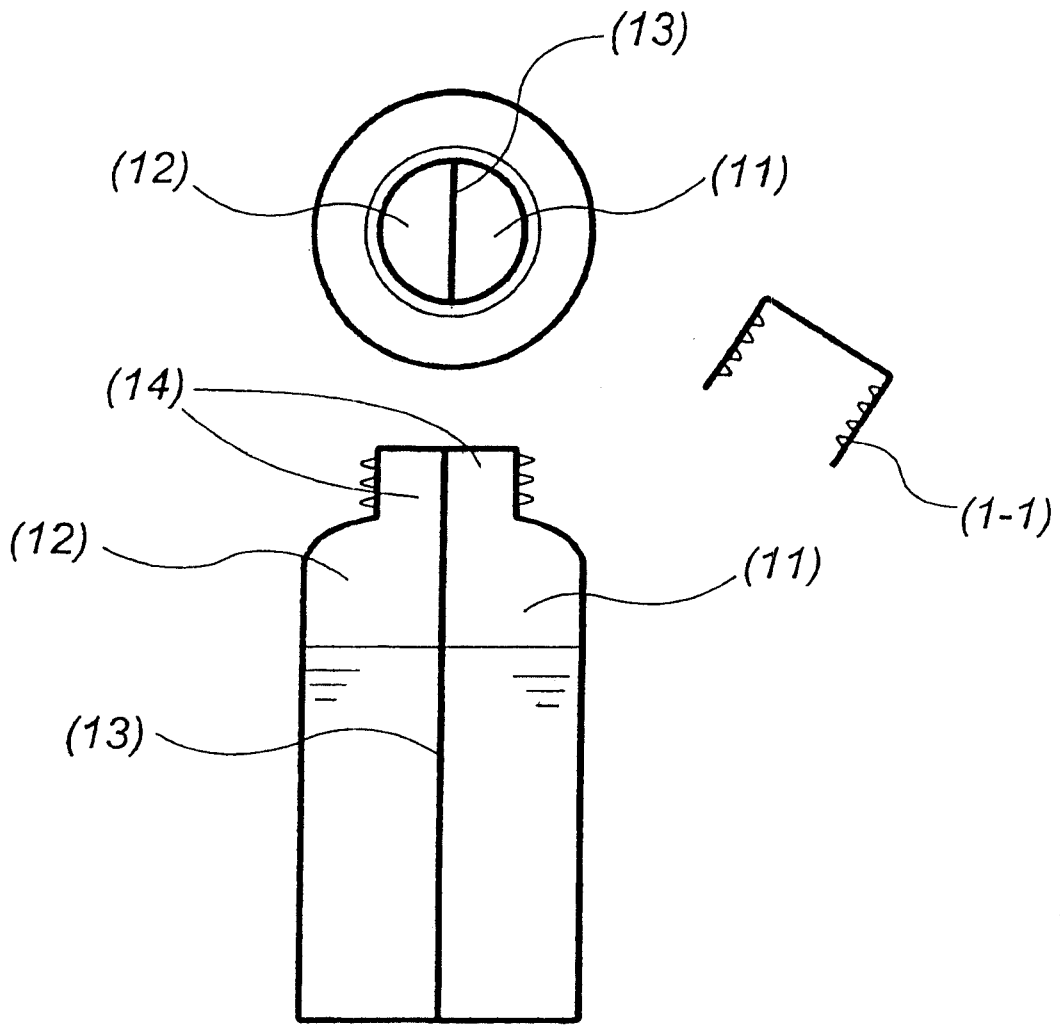


图 1

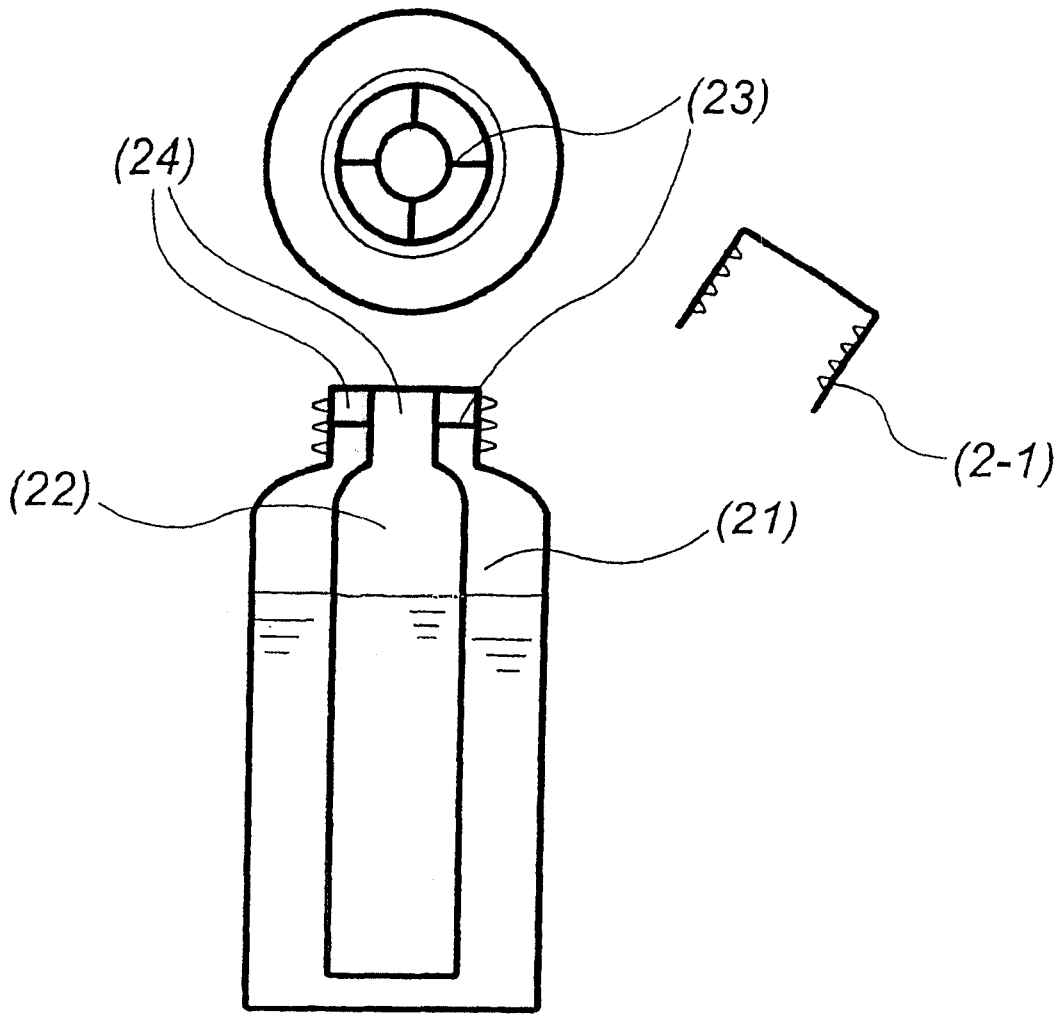


图 2