[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C11D 3/39

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99126178.X

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1128869C

[22] 申请日 1999.12.17 [21] 申请号 99126178.X
[30] 优先权
[32] 1999. 1.14 [33] US [31] 60/115,815
[32] 1999.10.15 [33] US [31] 09/419,726
[71] 专利权人 埃科莱布有限公司
地址 美国明尼苏达
[72] 发明人 K·R·史密斯 L·A·奥尔森
W·M·维塞斯 R·D·P·海
P·J·马提亚
审查员 刘俊香
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 杜京英

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 消毒洗衣酸液

[57] 摘要

一种用于消毒织物的酸液组合物，包括过酸物质。本发明的消毒酸液物质可用于洗衣方法中，其中，在清洗步骤中染污衣物在用碱性洗涤剂清洗之后与消毒酸液相接触。在酸液步骤中，该衣物与所述的过酸物质接触，该过酸物质不但能中和碱性组分而且可消毒该洗净的衣物。本发明的织物酸液方法可在降低的温度下进行并可获得充分的消毒效果。

ISSN1008-4274

1. 一种可提供洁净、卫生且其 pH 经过中和的洗涤衣物的洗衣方法，该方法包括:

(a) 将染污的洗涤衣物与碱性洗涤剂接触，得到处理过的洗涤衣物；和

(b) 将该处理过的洗涤衣物与含有 1-50%重量的过氧化氢、1-80%重量的 C_2 - C_{10} 羧酸和 1-50%重量的所形成的 C_2 - C_{10} 过氧羧酸的过酸组合物接触，其中所述组合物能够中和并消毒该洗涤衣物。

2. 权利要求 1 的方法，其中步骤(b)在温度低于 70°C 下进行。

3. 权利要求 1 的方法，其中步骤(b)在温度低于 50°C 下进行。

4. 权利要求 1 的方法，其中步骤(b)在 pH 为 4 - 9 的条件进行。

5. 权利要求 1 的方法，其中步骤(b)在 pH 为 5 - 7 的条件进行。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述过氧羧酸选自过乙酸、过丙酸、过辛酸、过癸酸，及其混合物。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述过氧羧酸是过氧乙酸。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述碱性洗涤剂包括碱性源和表面活性剂。

9. 权利要求 1 的方法，其中碱性洗涤剂包括碱性源、表面活性剂和助洗剂盐。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述羧酸选自乙酸、丙酸、辛酸、癸酸，及其混合物。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述羧酸是乙酸。

12. 一种可清洁、消毒洗涤衣物的，基本上不含高锰酸盐组分的洗衣方法，该方法包括:

(a) 在水介质中将染污的洗涤衣物与每 100 磅纺织品洗涤衣物 1 - 300 盎司的洗衣洗涤剂化学品接触，所述的洗衣洗涤剂包括碱性源和阴离子或非离子表面活性剂，以除去污垢从而得到处理过的洗涤衣物；和

(b) 将该处理过的洗涤衣物与每 100 磅洗涤衣物 1 - 10 盎司的含

水过酸组合物接触，所述的过酸组合物包含 1-50%重量的过氧化氢、1-80%重量的 C_2－C_{10} 羧酸和 1-50%重量的所形成的 C_2－C_{10} 过氧羧酸。

13. 权利要求 12 的方法，所述的方法在自动洗衣机中进行。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述的处理过的洗涤衣物在机洗循环中在温度低于 70°C 的条件下与所述的过酸组合物相接触。

15. 权利要求 13 的方法，其中所述的处理过的洗涤衣物在机洗循环中在温度低于 50°C 的条件下与所述的过酸组合物相接触。

16. 权利要求 13 的方法，其中所述的处理过的洗涤衣物在机洗循环中在 pH 值为 4－9 的条件下与所述的过酸组合物相接触。

17. 权利要求 13 的方法，其中所述的处理过的洗涤衣物在机洗循环中在 pH 值为 5－7 的条件下与所述的过酸组合物相接触。

18. 权利要求 12 的方法，其中所述的过氧羧酸是过氧乙酸。

19. 一种消毒和柔软经碱性洗涤剂处理过的洗涤衣物的方法，包括将该处理过的洗涤衣物与包含 1-50%重量的过氧化氢、1-80%重量的 C_2－C_{10} 羧酸和 1-50%重量的所形成的 C_2－C_{10} 过氧羧酸的过酸组合物相接触。

20. 权利要求 19 的方法，其中处理过的洗涤衣物与每 100 磅洗涤衣物 1－10 盎司的过酸组合物接触。

消毒洗衣酸液

本发明涉及洗衣组合物及方法。在洗衣方法中，为除去主要污垢，通常将染污衣物与碱性洗涤剂相接触。一旦污垢从衣物上除去，清洁的衣物常常与一种洗衣酸液物质接触。本发明涉及改进的洗衣酸液组合物，其给洗净的衣物提供另外所希望的性能。

在一般的商业或工业洗衣方法中，纺织品材料如被单、毛巾、抹布、衣物、桌布等，通常在升高的温度下用碱性洗涤剂物质来洗涤。这样的洗涤物质一般包含碱性源如碱金属氢氧化物、碱金属硅酸盐、碱金属碳酸盐或其它这样的碱性组分。此外，这种洗衣化学品一般还包含可增强污垢从织物材料上去除的阴离子或其它洗涤物质。这种洗涤剂还包含其它组分如漂白剂、增白剂、抗再沉积剂等，它们用来改善最终洗净物的外观。然后，常常是将最终洗净的物品与商业或工业上的酸液物质相接触。残留在被洗衣物中或被洗衣物上的碱性洗涤剂残余组分可导致织物损伤和洗涤织物穿用者的皮肤刺激。这对于毛巾、被单和衣物来说尤其是一个问题。酸液物质含有可中和残留在织物上碱的酸性组分。

在洗衣方法中，人们长期感觉洗衣最重要的目的是获得干净并且卫生的洗涤衣物。显著减少细菌、真菌、孢子和其它微生物或产生微生物的物质是很重要的，特别是在医学领域、食品加工和医疗行业中。微生物显著减少（大于 10 的 5 次幂，5 - $\log_{10}$ 减少）被认为是消毒的结果。在洗衣方法中，长期寻求能给被洗衣物提供消毒作用，而无需使用强的、腐蚀性的，或换句话说危险的或令人不愉快的化学品。目前，本领域中使用的化学品包括季铵化合物，强氯基消毒剂和其它强化学品。这些物质常常导致最终被洗出来的衣物会刺激皮肤。这种洗涤物质可能是气味难闻的或具有刺激性或吸入毒性的、会对织物或洗衣设备造成有害影响并还可能是化学上不稳定、价格昂贵等等的化学

品。

洗衣化学洗涤剂添加剂的实例在本领域中已有记载。Spadini 等人的美国专利 US4,220,562 公开了一种适用于去除污斑的过酸漂白物质，它包含有机过氧化合物、烷氧基化非离子表面活性剂和其它可用于去除污斑的物质。Spadini 等人认为各种常规洗衣组分可与其所公开的物质组合使用。

Hardy 的美国专利 US4,619,779 公开了一种包含 C_5-C_{18} 脂族过氧羧酸漂白剂前体的洗涤剂添加剂产品。该漂白物质一般包括与一种柔韧性基质结合的过酸漂白剂前体。该漂白剂前体还可与活化剂、洗涤剂和其它常规洗衣化学品一起使用。

Trabitzsch 的德国专利 DE3929335 公开了过氧盐和产生过氧的化合物作为众所周知的洗涤剂添加剂组合物，其可加入到洗衣化学组合物中，使用过氧作用作为漂白物质。Trabitzsch 认为这些过酸物质是有效的漂白剂，但没有强调这些物质可用于碱性洗涤剂之后的洗衣步骤中，即消毒、柔软和中和碱性残余物的阶段。

Kramer 等人的美国专利 US5320805 公开了使用洗衣化学品作为洗净剂、卫生洗涤剂、消毒剂、杀芽胞剂、杀真菌剂和灭菌剂的方法，其用含有过氧化氢的碱性水溶性盐和磷鎓、硫鎓、季铵或其它的此类液体可溶的相转移物质盐。Kramer 等人的技术包括过氧物质如过硼酸盐、过硅酸盐、过硫酸盐、过乙酸盐或过磷酸盐与季铵物质在衣物洗涤剂组合物中的相互作用。本发明的组合物例如是包含碳酸钠过氧化物物质与常规季铵化合物和 EO-PO 嵌段共聚物的组合。Tieckelmann 等人的美国专利 US5205835 教导了一种从湿处理过的粗斜纹布服装上除去二氧化锰残余物的方法，该方法用过乙酸中和剂中和织物碱性特征。该专利针对的是高锰酸盐漂白的粗斜纹布。从处理过的粗斜纹布上除去高锰酸盐在粗斜纹布处理中是一个普遍的问题，但在常规的、商业或公共机构洗衣方法中并不普遍。洗涤衣物一般不含高锰酸盐，因为它们是用过的衣物，并且在开始洗衣处理之前不需要用高锰酸盐处理。因此，本发明的洗涤衣物和方法一般不含有高锰酸盐。

在此产业中感觉一直存在这样的需要，即有效的洗衣化学品和方法，其在污垢去除、织物消毒和酸液柔软性能方面具有高效性。这种物质应该能除去油性和油腻性污垢，杀灭或显著减少细菌、真菌、病毒和其它有害的或引起疾病的病原菌的群体。最后还应使被洗衣物柔软并适合与人体接触。使用时，本发明的组合物可用于碱性洗衣洗涤剂步骤之后的单独步骤中，通过提供柔软性和卫生来改善被洗产品的性能和质量。

本发明的洗衣化学组合物和洗衣方法提供了一种织物消毒/酸液物质的用途，其可用于碱性洗涤剂之后的洗衣过程中。在本发明的方法中，为了将污垢从织物上松散开并除去，可将织物与碱性洗涤剂物质接触，从而得到处理过的物品。然后将该处理过的物品在随后的步骤中与氧化性的过酸物质接触，该过酸物质一般含有有机酸、过氧化氢和所形成的过酸物质。

因此，发现本发明在洗衣方法中可提供洗净、卫生和中和过的洗涤衣物，该方法包括将染污的洗涤衣物与碱性洗涤剂相接触，形成处理过的洗涤衣物，然后将该处理过的洗涤衣物与包含过氧化氢、有机羧酸和所形成的有机过酸的过酸组合物相接触，其中该组合物能够中和该洗涤衣物的 pH 值并消毒该洗涤衣物。

还发现，在基本上不含高锰酸盐组分的洗衣过程中，本发明可以清洁、消毒和中和洗涤衣物，该方法包括将染污的洗涤衣物与含水碱性洗涤剂相接触，该洗涤剂包括含水的衣物洗涤表面活性剂和碱性源以及助洗剂，从染污的洗涤衣物上除去污垢从而得到处理过的洗涤衣物，然后将该处理过的洗涤衣物与含水过酸组合物相接触，所述的过酸组合物包含过氧化氢、有机酸和所形成的有机过酸。

本发明还发现一种用于中和及消毒已被碱性洗涤剂洗净的洗涤衣物的方法。该方法包括将洗净的物品与上述过酸组合物相接触。

这种洗衣化学品和方法可以在洗衣消毒方法中一般被认为无效的温度下提供洁净、卫生和中和过的洗涤衣物。此类方法可以在低于 70°C

的温度下进行，优选低于约 50℃，并且常常在 pH 值为 4－9 时进行，优选为 5－7。

本发明的洗衣方法可提供洁净、卫生和中和过的洗涤衣物，该方法包括将染污的洗涤衣物与碱性洗涤剂相接触从而形成处理过的洗涤衣物，然后将该处理过的洗涤衣物与包含过氧化氢、有机羧酸和所形成的有机过酸的过酸组合物相接触，其中该组合物能够中和洗涤衣物的 pH 值并消毒该洗涤衣物。过酸组合物能够同时中和及消毒该洗涤衣物，因此不需要昂贵、费时的单独的酸化和消毒步骤。

虽然所述过酸组合物可用于任何洗衣设备中，但本发明的方法优选在自动洗衣机中进行。在常规的洗涤步骤或循环之后，将该洗涤衣物用本发明的过酸组合物处理。在此中和及消毒步骤或循环完成之后，可进一步处理该洗涤物品，例如除去残留水分的脱水步骤，任选的柔软步骤，接下来的干燥步骤或者一个或多个漂洗循环和干燥步骤。此干燥步骤一般在滚筒中进行，该滚筒与热源接触，所述热源一般是气体火焰或电热元件。

过酸处理步骤不需要高温就可以有效。可将处理过的洗涤衣物在机洗循环中温度低于约 70℃ 时，优选低于约 50℃ 时与过酸组合物相接触。

一般过酸组合物在机洗循环中使用时的 pH 值约为 4－9，优选约为 5－7。

A. 消毒组合物

用于本发明方法中的消毒组合物通常包含一种或多种羧酸和一种或多种过氧羧酸以及过氧化合物如过氧化氢（H_2O_2）。然而，该组合物一般包含一种或多种羧酸、氧化剂，以及取决于平衡的一种或多种过氧羧酸。通常，过氧羧酸物质可以通过直接氧化羧酸形成过氧羧酸物质来制备，然后将其溶解在本发明的含水漂洗组合物中。另外，此物质还可以通过将未氧化的酸与过氧化合物如过氧化氢相结合，在过氧羧酸与其它组分混合之前原位生成过酸。此内容描述在美国专利

US5,122,538 中，在此引入作为参考。所得到的溶液具有下列组成:

组分	有用的	优选的	更优选的
羧酸	1-80	20-60	20-40
过氧羧酸	1-50	5-30	10-20
氧化剂	1-50	5-30	5-15

羧酸是指包含脂族基团和一个或多个羧基的有机酸（R－COOH）。羧基表示为－COOH，通常位于酸的末端。脂族基团可以是取代的或未取代的基团。一般的脂族取代基可以包括－OH，－OR，$-NO_2$，卤素，和常见于这些基团上的其它取代基。简单羧酸的实例是乙酸，其化学式为 CH_3COOH。过氧羧酸是指被氧化后包含端基－COOOH 的羧酸。术语过氧酸经常用来表示过氧羧酸。简单过氧酸的实例是过氧乙酸，其化学式为 CH_3COOOH。

一般地，当根据本发明配制过氧羧酸时，将单羧酸如乙酸与氧化剂如过氧化氢组合。这种组合的结果是反应产生过氧羧酸如过氧乙酸和水。该反应遵循下列反应方程式的平衡:

$$H_2O_2 + CH_3COOH \leftrightharpoons CH_3COOOH + H_2O$$

其中 pK_{eq} 为 1.7。

平衡的关键因素在于同一组合物中同时存在过氧化氢、羧酸和过氧羧酸。由于这种平衡，羧酸和过氧羧酸的混合物可以在水中组合而不用加入过氧化氢。如果允许接近平衡，混合物将会放出过氧化氢。这种组合可提供增强的消毒效果而丝毫没有其它消毒剂、添加剂或组合物的有害于环境或器官感觉的作用。

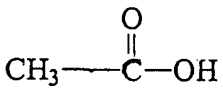
羧酸

羧酸化学式为 R－COOH，其中 R 可以表示各种不同的基团，包括脂族基，脂环基，芳基，杂环基，所有这些基团可以是饱和或不饱和的。羧酸还可以具有一个、两个、三个或多个羧基。脂族基还可进一步区分为三种不同种类的烃。烷烃（或链烷属烃）是饱和烃类。烯烃（或链烯烃）是含有一个或多个双键的不饱和烃类，炔烃（或炔类）是含有一个或多个高活性三键的不饱和烃类。脂环基可进一步区分为

三种不同类的环烃。环烷烃是饱和的环烃。环烯烃是含有一个或多个双键的不饱和环烃，而环炔烃是含有一个或多个高活性三键的不饱和环烃。芳基被定义为具有不饱和的烃环结构，代表物是苯。杂环基被定义为其中一个或多个环原子不是碳原子的 5 元或 6 元环结构。一个例子是吡啶，其实际上是其中一个碳原子被氮原子代替后的苯环。

羧酸趋向于酸化含水组合物，其中羧基上的氢原子具有活性并且可以阳离子形式出现。本组合物中的羧酸组分当其与含水过氧化氢相结合时，通常起抗菌剂的作用，这是由于活性氢原子存在的结果。再者，本发明的羧酸组分可使组合物维持在酸性 pH。本发明的组合物可使用含有多达 10 个碳原子的羧酸。适宜羧酸的实例包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、乳酸、马来酸、抗坏血酸、柠檬酸、羟乙酸、新戊酸、新庚酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和辛二酸。

通常有用的羧酸是具有一个或两个羧基的那些羧酸，其中 R 基是具有链长为 C_2－C_{10}，优选 C_2－C_5 的伯烷基链，其易溶解于水。伯烷基链是那些具有最大长度碳原子并直接和羧基官能团相连的分子的碳链。特别有用的是一或二羟基取代的羧酸，包括α-羟基取代的羧酸。优选的羧酸是乙酸，其可产生过氧乙酸以提高原料的消毒功效。乙酸具有下列结构式:



用于本发明方法的组合物中的羧酸浓度一般约为 1%（重量）－80%（重量），优选约为 20%（重量）－60%（重量），最优选约为 20%（重量）－40%（重量）。

过氧羧酸

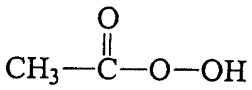
本发明的抗菌组合物中的另一主要组分是氧化羧酸。这种氧化或过氧羧酸当其在平衡反应混合物中与过氧化氢和单羧酸相结合时，可提供增强的抗菌功效。过氧羧酸一般结构式为 $R(CO_3H)n$，其中 R 为烷

基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基，n是1或2，用过氧作为母体酸的词头来命名。烷基是由烷烃从式中去掉一个氢原子而衍生的链烷烃基。烃基可以是直链或支链的，具有至多 9 个碳原子。简单的例子包括甲基（CH_3）和乙基（CH_2CH_3）。芳烷基同时包括脂族结构和芳族结构。环烷基被定义为一种环状的烷基。

虽然过氧羧酸不十分稳定，但它们的稳定性一般随分子量的增加而增加。这些酸的热分解一般通过自由基和非自由基路径、通过光分解或自由基诱导分解，或通过金属离子或配合物的作用而进行。过氧羧酸可以通过 30－98%（重量）的过氧化氢与羧酸进行直接的酸催化的平衡作用来制备，还可以通过醛类的自动氧化，或由酰氯、酸酐或羧酸酸酐与过氧化氢或过氧化钠反应来制备。

本发明中有用的过氧羧酸包括过氧甲酸、过氧乙酸、过氧丙酸、过氧丁酸、过氧戊酸、过氧己酸、过氧庚酸、过氧辛酸、过氧壬酸、过氧癸酸、过氧乳酸、过氧马来酸、过氧抗坏血酸、过氧羟乙酸、过氧草酸、过氧丙二酸、过氧琥珀酸、过氧戊二酸、过氧己二酸、过氧庚二酸和过氧辛二酸和它们的混合物。已发现这些过氧羧酸可提供良好的抗菌作用，并且在水流中具有良好的稳定性。

过氧乙酸是具有下式所给出的结构:



其中过氧基－O－O－被认为是高能键。过氧乙酸通常是具有辛辣气味的液体，并易溶于水、醇、醚和硫酸。过氧乙酸可以通过本领域技术人员已知的许多方法来制备，包括由乙醛和氧在乙酸钴存在下制备。将乙酸酐、过氧化氢和硫酸相组合，可以得到 50% 的过氧乙酸溶液。

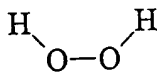
上述卫生洗涤剂物质可给本发明的漂洗辅助卫生洗涤剂提供抗菌活性，可消灭各种微生物如格兰氏阳性（例如，金黄色葡萄球菌(Staphylococcus aureus)）和格兰氏阴性（例如，大肠杆菌(Escherichia coli)）微生物、酵母、霉菌、细菌芽孢、病毒等。当

组合使用时，上述过氧酸比单独使用低分子量的过氧酸具有增强的活性。

用于本发明方法的组合物中的过氧羧酸浓度一般约为 1%（重量）－50%（重量），优选约 5%（重量）－30%（重量），最优选约 10%（重量）－20%（重量）。

氧化剂

用于本发明方法的组合物还包含氧化剂。可以使用多种氧化剂作为形成过氧羧酸的前体，还给本发明的组合物提供进一步的物理起泡或搅拌作用。本发明的抗菌组合物优选含有过氧化氢。过氧化氢（H_2O_2）分子量为 34.014，其是一种弱酸性、透明、无色液体。四个原子以共价键键合在一个非极性结构中：



通常过氧化氢的熔点为-0.41℃，沸点为 150.2℃，在 25℃下的密度为 1.4425g/cm^3，且 20℃时的粘度为 1.245 厘泊。

过氧化氢与羧酸和过氧羧酸组合对微生物具有令人惊奇的抗菌水平，甚至在大量有机沉积物存在时。此外，过氧化氢还提供一种起泡作用，可冲洗施用它的任何表面。过氧化氢通过施加的机械冲洗力而起作用，可进一步使所施用的表面平整。过氧化氢的另外优点是使用并分解后具有食物相容性。例如，过氧乙酸和过氧化氢的组合物在分解时产生乙酸、水和氧。所有这些组分都是与食物相容的。

过氧化氢的浓度可以增加或减少，只要仍在本发明的范围之内。例如，增加过氧化氢的浓度可以增加本发明的抗菌功效。此外，增加过氧化氢的浓度可以减少在组合物中稳定过氧化氢的需要。尤其是，增加组合物中过氧化氢的浓度可使组合物的使用寿命延长。

相比之下，降低过氧化氢的浓度将降低组合物的抗菌功效，并且使得必须增大羧酸的浓度。再者，降低过氧化氢的浓度使得必须使用一些稳定剂以保证本发明的组合物在预期的时间期限内保持稳定并有

效。

用于本发明方法的组合物中的过氧化氢浓度一般约为 1%（重量）－50%（重量），优选约 5%（重量）－30%（重量），最优选约 5%（重量）－15%（重量）。

常规洗涤剂组合物

本发明的方法在最初的预处理步骤之后，使用一种常规洗涤剂组合物。常规洗涤剂组合物包括表面活性剂、助洗剂或螯合剂和少量组分。

表面活性剂

有用的阴离子表面活性剂包括有机硫反应产物的水溶性盐，优选碱金属盐、铵盐和烷醇铵盐，在其分子结构中具有含约 10－20 个碳原子的烷基和磺酸或硫酸酯基（术语“烷基”包括酰基的烷基部分）。此类合成表面活性剂的实例是烷基硫酸钠和烷基硫酸钾，尤其是通过硫酸化高级醇（C_{12}－C_{18} 碳原子）得到的那些，所述的高级醇例如是通过还原牛油甘油酯或椰油甘油酯得到的那些；以及烷基苯磺酸钠和烷基苯磺酸钾，其中烷基包含约 10－16 个碳原子，为直链或支链构型，例如参见美国专利 US2,220,099 和 US2,477,383。特别有价值的是线性直链烷基苯磺酸盐，其中烷基的平均碳原子数为约 11－14，缩写为 C_{11-14}LAS。还优选 C_{10-16}（优选 C_{11-13}）直链烷基苯磺酸盐和 C_{12-18}（优选 C_{14-16}）烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、醇乙氧基化硫酸盐等的混合物。

本文中的其它阴离子表面活性剂是烷基甘油醚磺酸钠，尤其是那些衍生自牛油和椰油的高级醇的醚；椰油脂肪酸单甘油酯磺酸钠和硫酸钠；每分子包含约 1－10 个氧亚乙基单元的烷基氧乙烯醚硫酸钠或钾盐，其中烷基含有约 8－12 个碳原子；以及每分子包含约 1－10 个氧亚乙基单元的烷基氧乙烯醚硫酸钠或钾盐，其中烷基含有约 10－20 个碳原子。

本文中其它有用的阴离子表面活性剂包括脂肪酸基含约 6－20 个碳原子以及酯基中含有约 1－10 个碳原子的α－磺化的脂肪酸酯的水溶性盐；酰基含有约 2－9 个碳原子和链烷部分含有约 9－23 个碳原子的

2－酰氧基链烷－1－磺酸的水溶性盐；包含约 12－20 个碳原子的链烯烃和链烷烃磺酸酯的水溶性盐；以及烷基含有约 1－3 个碳原子和链烷部分含有约 8－20 个碳原子的β－烷氧基链烷磺酸盐。

由于疏水部分的电荷为负性而被分类为阴离子的表面活性物质或除非 pH 值升到中性或以上否则分子中疏水部分不带电荷的表面活性剂（例如羧酸）也是有用的。羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐和磷酸盐是阴离子表面活性剂中的极性（亲水）增溶基团。与这些极性基团相联的阳离子（反离子）中，钠、锂和钾具有水溶性，它们在本发明的组合物中是最优选的。

适宜的合成水溶性阴离子化合物的实例是碱金属（如钠、锂和钾）盐或烷基单核芳烃磺酸盐，如烷基包含约 5－18 个碳原子的直链或支链的烷基苯磺酸盐，例如烷基苯磺酸盐或烷基萘磺酸盐、二烷基萘磺酸盐和烷氧基化衍生物。其它阴离子洗涤剂是链烯烃磺酸盐，包括长链烯烃磺酸盐、长链羟烷基磺酸盐，或链烯烃磺酸盐和羟烷基磺酸盐的混合物，以及烷基聚（氧乙烯）醚磺酸盐。还包括烷基硫酸盐、烷基聚（氧乙烯）醚硫酸盐和芳基聚（氧乙烯）醚硫酸盐，如环氧乙烷和壬基酚的缩合产物（通常每分子具有 1－6 个氧亚乙基）的硫酸盐。

水溶性非离子表面活性剂也可用于本洗涤剂颗粒中。这种非离子型物质包括由氧化烯基（亲水性）与有机疏水基或脂基性质或烷基性质的化合物缩合而产生的化合物。与任意特定疏水基缩合的聚氧化烯基的长度可以容易地调节，以得到具有所希望的亲水的和亲油组分之间平衡度的水溶性化合物。

还包括含 8－22 个碳原子的、直链或支链构型的脂族醇类与每摩尔醇 3－12 摩尔环氧乙烷缩合形成的水溶性和水可分散性缩合产物。

通常，非离子表面活性剂特征在于存在有机疏水基和有机亲水基，其一般是通过有机脂族、烷基芳族或聚氧化烯疏水化合物与亲水的氧化烯部分缩合来制备的，该氧化烯部分通常是环氧乙烷或其多水合(polyhydration)产物，聚乙二醇。实际上，含羟基、羧基、氨基或具有活性氢原子的酰氨基的任何疏水性化合物均可与环氧乙烷或其多

水合加合物，或其和烯化氧如环氧丙烷的混合物缩合，形成非离子表面活性剂。与任意特定的疏水化合物缩合的亲水性聚氧化烯部分的长度可以容易地调节，以得到具有所希望的亲水和亲油性之间平衡度的水可分散性或水溶性化合物。

有用的非离子表面活性剂包括嵌段聚氧丙烯－聚氧乙烯聚合化合物，作为引发剂其基于丙二醇、乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷和乙二胺活泼氢化合物。由引发剂的顺序丙氧基化和乙氧基化制备的聚合化合物的实例是以商品名 PLURONIC®市售的化合物，由 BASF 公司生产。PLURONIC®化合物是通过环氧乙烷和疏水基缩合形成的双官能（两个活泼氢）化合物，该疏水基由环氧丙烷加成到丙二醇的两个羟基上形成。该疏水部分的分子量约为 1,000－4,000。然后加入环氧乙烷，使该疏水部分夹在亲水基之间，通过长度控制使其构成最终分子的约 10％－80％重量。TETRONIC®化合物是四官能嵌段共聚物，由环氧丙烷和环氧乙烷顺序加成到乙二胺中生成。环氧丙烷疏水部分的分子量约为 500－7000；并且加入亲水物环氧乙烷构成分子的约 10％－80％重量。

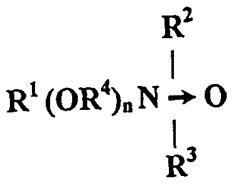
有用的非离子表面活性剂还包括 1 摩尔的烷基部分含有约 8－18 个碳原子的烷基酚与约 3－50 摩尔环氧乙烷的缩合产物。烷基，例如可以是二异丁烯、二戊基、聚合丙烯、异辛基、壬基和二壬基。此化学性质的商品化合物的实例可在市场上购得，例如 Rhone-Poulenc 生产的商品名为 IGEPAL®的产品和 Union Carbide 生产的 TRITON®。

同样有用的非离子表面活性剂包括 1 摩尔的具有约 6－24 个碳原子、饱和或不饱和的、直链或支链的醇与约 3－50 摩尔环氧乙烷的缩合产物。醇部分包括在上述碳原子范围内的醇的混合物，或仅由此范围内具有特定碳原子数的一种醇组成。同类商品表面活性剂的实例是 Shell 化学公司生产的商品名为 NEODOL®和 Vista 化学公司生产的商品名为 ALFONIC®的表面活性剂。优选的一类非离子表面活性剂是壬基酚乙氧基化物，或 NPE。

具有约 8－18 个碳原子的 1 摩尔饱和或不饱和、直链或支链的羧酸与约 6－50 摩尔环氧乙烷的缩合产物也是有用的。其酸部分包括在

上述碳原子范围内的酸的混合物，或仅由此范围内具有特定碳原子数的一种酸组成。此化学性质的商品化合物的实例可在市场上购得，如Henkel公司生产的商品名为NOPALCOL®的表面活性剂和Lipo化学公司生产的 LIPOPEG®。除通常被称为聚乙二醇酯的乙氧基化羧酸之外，通过与甘油酯、甘油和多元醇类（糖类或脱水山梨糖醇/山梨醇）反应形成的其它链烷酸酯类也可用于本发明中。所有这些酯部分在其分子中具有一个或多个活泼氢位置，其可进一步进行酰基化作用或与环氧乙烷（醇盐）加成，以控制这些物质的亲水性。

可以使用对应于以下通式的叔胺氧化物:



其中→键是半极性键的常规表示方法；R^1、R^2和R^3可以是脂基、芳基、杂环基、脂环基或这些基团的组合。通常对于洗涤剂中的氧化胺，R^1是具有约 8－24 个碳原子的烷基；R^2和R^3选自具有 1－3 个碳原子的烷基或羟烷基以及它们的混合物；R^4是含有 2－3 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基；n 的范围为从 0－约 20。有用的水溶性氧化胺表面活性剂选自椰油或牛油二甲基氧化胺。

半极性非离子表面活性剂包括水溶性氧化胺，其含有一个约 10－18 碳原子的烷基部分和两个选自具有约 1－3 个碳原子的烷基和羟烷基部分；水溶性氧化膦，其含有一个约 10－18 碳原子的烷基部分和两个选自具有约 1－3 个碳原子的烷基和羟烷基部分；以及水溶性亚砜，其含有一个约 10－18 碳原子的烷基部分和一个选自具有约 1－3 个碳原子的烷基和羟烷基部分。可以使用具有通式 $R^1(OC_2H_4)_nOH$ 的非离子表面活性剂，其中R^1为C_6－C_{16}烷基和 n 为 3－约 80。也可使用C_6－C_{15}醇与每摩尔醇约 5－20 摩尔的环氧乙烷缩合的产物，例如C_{12}－C_{14}醇与每摩尔醇约 6.5 摩尔的环氧乙烷缩合的产物。

两性表面活性剂包括脂族衍生物或杂环仲胺和叔胺的脂族衍生

物，其中脂基部分可以是直链或支链，且脂族取代基之一包含约 8－18 个碳原子，且至少一个脂族取代基包含阴离子的水溶性基团。

本发明的洗涤剂颗粒还可包含阳离子表面活性剂。阳离子表面活性剂包括范围很宽的各种化合物，其特征是一个或多个有机疏水基带有阴离子电荷，且通常是季氮与酸基结合。五价氮环化合物也被认为是季氮化合物。卤化物、甲基硫酸盐和氢氧化物是适合的。在洗涤溶液的 pH 值低于约 8.5 时，叔胺具有类似于阳离子表面活性剂的特性。可用于本发明的这些和其它阳离子表面活性剂的更完整的公开内容可在 1980 年 10 月 14 日授予 Cambre 的美国专利 US4,228,044 中找到，该专利在此引入作为参考。

有用的阳离子表面活性剂还包括描述于 1980 年 9 月 16 日授予 Cockrell 的美国专利 US4,222,905 中的那些，以及 1980 年 12 月 16 日授予 Murphy 的美国专利 US4,239,659 中的那些，二者在此引入作为参考。

碱性源

需要碱性源来控制使用洗涤剂溶液的 pH 值。碱性源选自碱金属氢氧化物，如氢氧化钠、氢氧化钾或它们的混合物；也可使用碱金属硅酸盐，如硅酸钠。优选的成本－价格合算的碱性源是可商购的氢氧化钠，其形式有浓度约 50％重量的水溶液，以及各种不同粒径的固体形式。氢氧化钠可以在本发明中以液体或固体形式或二者的混合物形式来使用。其它碱性源也是有用的，但不局限于下面所列的物质：碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属倍半碳酸盐、碱金属硼酸盐和碱金属硅酸盐。当需要较低的 pH 值时，一般使用碳酸盐或硼酸盐的形式来代替碱金属氢氧化物。

其它组分

本发明的组合物可加入其它适合包含在粒状洗衣洗涤剂中的组分，如漂白剂或其它添加剂。这些组分包括助洗剂、增泡剂或抑泡剂、防晦暗剂和防腐蚀剂、污垢悬浮剂、污垢脱除剂、杀菌剂、pH 值调节剂、非助洗剂的碱性源、螯合剂、绿土、酶、酶稳定剂和香精。这些

组分描述于美国专利US3,936,537中，在此引入作为参考。

使用助洗剂（或螯合剂）来螯合致硬离子，并帮助调节洗涤液的pH值。这类助洗剂的使用浓度可高达本发明组合物的约85%重量，优选约0.5%－50%重量，最优选约10%－30%重量，以提供其助洗剂作用和pH控制作用。本发明的助洗剂包括任何常规的无机和有机水溶性助洗剂盐类。这类助洗剂可以是，例如：水溶性磷酸盐类包括三聚磷酸盐、焦磷酸盐、正磷酸盐、高级聚磷酸盐、其它的碳酸盐、硅酸盐，和有机多羧酸盐。优选的无机磷酸盐助洗剂的具体实例包括三聚磷酸盐和焦磷酸盐的钠盐和钾盐。本发明中也可选择不含磷的物质作为助洗剂。

不含磷的无机洗涤剂助剂组分的具体实例包括水溶性碳酸氢盐，和硅酸盐。碱金属，例如钠和钾的碳酸氢盐和硅酸盐尤其可用于本发明中。

水溶性有机助洗剂亦可用于本发明中。例如，碱金属多羧酸盐可用于本发明的组合物中。多羧酸盐助洗剂盐类的具体实例包括乙二胺四乙酸、次氮基三乙酸、氧代二琥珀酸、苯六甲酸、苯多羧酸、聚丙烯酸和聚马来酸的钠盐和钾盐。

其它所希望的多羧酸盐助洗剂是在美国专利US3,308,067中提出的助洗剂，在此引入作为参考。这些物质的实例包括脂族羧酸如马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、乌头酸、柠康酸和亚甲基丙二酸的均聚物或共聚物的水溶性盐。

其它适宜的聚合多羧酸盐是描述于美国专利US4,144,226和US4,246,495中的聚缩醛羧酸盐，二者在此引入作为参考。这些聚缩醛羧酸盐可以通过在聚合反应条件下，将二羟乙酸的酯和聚合引发剂加在一起来制备。然后将生成的聚缩醛羧酸酯连上化学性质稳定的末端基团，以使该聚缩醛羧酸酯对快速解聚的碱性溶液稳定，转化为相应的盐，并加到表面活性剂中。

本发明可使用的漂白剂和活化剂也描述于美国专利US4,412,934、US4,483,781、US4,634,551和US4,909,953中，所有

这些在此引入作为参考。螯合剂也描述于美国专利 US4,663,071 中，在此引入作为参考。泡沫改性剂也是可任选的组分，并描述于美国专利 US3,933,672 和 US4,136,045 中，二者在此引入作为参考。

包封的活性氧化漂白剂

本发明的洗涤剂可含有被包封的活性卤素氧化漂白剂源。优选的包封物公开于美国专利 US5,213,705 中。

用于本发明固体片的连续相和用于被包封的卤源的核中的活性卤源，可包括卤素释放物质，该物质在通常用于各种清洗对象的洗涤剂漂白清洗方法条件下，可释放出氧化的活性卤素物质，如游离元素卤（Cl·，Br·，Cl_2，Br_2）或-OCl⁻或-OBr⁻。卤素释放化合物优选释放出氯或溴。最优选的卤素物质是氯。释放氯的化合物包括二氯异氰脲酸钾、二氯异氰脲酸钠、氯化磷酸三钠、次氯酸钙、次氯酸锂、一氯胺、二氯胺，[(单三氯)-四(一钾二氯)]五异氰脲酸盐、1,3-二氯-5,5-二甲基阴丹酮（dimethylidantonone）、对甲苯二氯磺酰胺(paratoluene sulfodichloro-amide)、三氯三聚氰胺、N-氯胺、N-氯琥珀酰亚胺、N,N'-二氯偶氮二甲酰胺、N-氯乙酰基脲、氯化双氰胺、三氯氰尿酸、二氯甘油脲（dichloroglycourea）等。包括二氯异氰脲酸钠脱水物、二氯异氰脲酸钠、二氯异氰脲酸钾等的氯化异氰脲酸盐是优选的氯源，其适合用于连续固相和被包封材料的芯物质。氯化异氰脲酸盐可从 Monsanto 或 Olin 以及其它供应商那里购买得到。

本发明被包封的氯源包括氯源中芯和至少一种包封层。包封层包括无机材料或有机材料或者在一层或多层中二者兼有。另外，中芯氯源可以用两种、三种或多种有用的无机或有机层覆盖。我们发现采用一种两层覆盖的方式比较有利，其中的中心用内层的无机层和外层的有机层包覆，该有机层包括可用于洗涤液的物质（洗涤剂、螯合剂、助洗剂、抗再沉积剂等）。对本申请而言，术语“包封剂”包括在洗涤剂组合物中用作惰性填料的固体可溶无机化合物，以及用在洗涤剂组合物中有助于组合物去污并且基本上不与卤素漂白剂反应的可溶性无机助洗剂。包封物的外层有机相包括各种包封物质，其可选自小分

子单体或聚合源。

以下实例用来说明本发明，但不能解释为限制本发明。

操作实例

下文和表中所指的“测试物质”通过混合以下组分来制备:

	重量%
乙酸	31
过氧化氢	11
过乙酸	15
水	43

OXY－15洗衣消毒功效测试

功效测试操作方法

将用细菌接种的小块织物布样缠绕在一根不锈钢轴上，并放置在接触室中。将 75.0mL 的各批测试物的使用溶液分散在无菌的接触室中。将接触室放入瓶式去污力测试仪(launderometer)中并在 90±5°C 下搅动 5 分钟。在 5 分钟接触时间之后，将 1 mL 的各使用溶液放入中和剂中。然后将测试的小块布样在无菌条件下从接触室中取出，放入 1% 的硫代硫酸钠中和剂中并涡旋搅动。用磷酸盐缓冲的水稀释液进行连续稀释。将培养皿(plates)反翻转过来，并在 37±2°C 下培养 48 小时。

通过将干燥的小块织物布样放入织物缠绕的不锈钢轴而得到最初的洗衣液。其制备一式三份。将织物和轴放入接触室内并加入 75 mL 的无菌水。将接触室放入瓶式去污力测试仪中并运行 5 分钟接触时间。5 分钟接触时间之后，对水样进行连续稀释。使用倾泻培养皿(pour plate)的技术。将培养皿翻转过来，并在 37±2°C 下培养 48 小时。

抗甲氧苯青霉素的金黄色葡萄球菌(Staphylococcus aureus)ATCC 33592

测试物批号	CFU/mL 存活数	平均 CFU/mL	降低百分率
1	<10,<10,<10	<10	>99.9
2	<10,<10,1×10^1	1.0×10^1	>99.9
3	<10,<10,<10	<10	>99.9

$$\text{降低百分率}=\frac{(\text{接种数平均CFU/mL})-(\text{平均CFU/mL或结果})}{\text{接种数平均CFU/mL})}X100$$

上述说明书、实例和数据提供了本发明组合物的生产和使用的全部说明。因为不偏离本发明的实质和范围可以得到本发明的许多其它实施方案，所以本发明由所附的权利要求来限定。