



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95197355.X

[43]公开日 1998年2月11日

[11] 公开号 CN 1173201A

[22]申请日 95.11.3

[30]优先权

[32]94.11.18[33]US[31]08 / 341,807

[86]国际申请 PCT / US95 / 14967 95.11.3

[87]国际公布 WO96 / 16156 英 96.5.30

[85]进入国家阶段日期 97.7.16

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 K·L·科特 A·D·威利

G·S·迈拉科尔

J·G·伯克特·斯特·劳伦特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 张元忠

权利要求书 3 页 说明书 42 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在低过氧羟基浓度下漂白活性剂的用途

[57]摘要

提供了通过使漂白活性剂反应制备的改善的含水漂白溶液，其中上述漂白活性剂的过水解选择性系数  $K_P / K_D$  为 5 或更大，低 pH 过水解效率系数为 0.15 或更大。本发明尤其涉及漂白溶液，其通过选择漂白活性剂提供了在弱碱性洗涤溶液中或在降低含量的过氧化氢存在下改善的洗涤 / 漂白效果。



## 权 利 要 求 书

1.一种漂白溶液,其通过在含水条件下使(a)有效量的一种漂白活性剂和(b)有效量的氧漂白剂源反应制备,其中漂白活性剂的过水解选择性系数  $K_P/K_D$  为 5 或更大,低 pH 过水解效率系数为 0.15 或更大,优选 0.30 或更大。

2.权利要求 1 的漂白溶液,其基本上没有有机干洗溶液;和其中上述漂白活性剂在上述反应步骤中的过水解过程中每摩尔漂白活性剂形成至多一摩尔当量过酸;和其中上述氧漂白剂源优选选自过氧化氢、过硼酸盐、过碳酸盐、过氧单硫酸盐和过氧二硫酸盐;和其中上述漂白活性剂优选选自:

对硝基苯甲酰基己内酰胺;对硝基苯甲酰基戊内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷基磺酰基苯甲酰基己内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷氧基磺酰基苯甲酰基己内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷氧基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基己内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基戊内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷基磺酰基萘基己内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷基磺酰基萘基戊内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷氧基磺酰基萘基己内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷氧基磺酰基萘基戊内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷基(氨基)磺酰基萘基己内酰胺;直链或支链  $C_2-C_9$  烷基(氨基)磺酰基萘基戊内酰胺;2-咪喃甲酰基己内酰胺;2-咪喃甲酰基戊内酰胺;3-咪喃甲酰基己内酰胺;3-咪喃甲酰基戊内酰胺;5-硝基-2-咪喃甲酰基己内酰胺;5-硝基-2-咪喃甲酰基戊内酰胺;1-萘基己内酰胺;1-萘基戊内酰胺;和它们的混合物。

3.权利要求 2 的漂白溶液,其通过将含有上述漂白活性剂的漂白添加剂组合物加入含有上述氧漂白剂源的含水碱性洗涤浴制备。

4.权利要求 2 的漂白溶液,其通过如下步骤制备:

(i)混合水和含有上述漂白活性剂和上述氧漂白剂源的颗粒或片状洗涤剂;和

(ii)上述反应步骤。

5.权利要求 4 的漂白溶液,其中在形成时在上述漂白溶液中上述氧漂白剂源的最初含量为每摩尔上述漂白活性剂  $10^{-4}$ - $10^{-10}$  摩尔。

6.权利要求 5 的漂白溶液,其中上述漂白溶液的 pH 为约 6.5-约 9.5,

优选 7-9。

7.权利要求 10 的漂白溶液,其中上述活性剂的最初含量为上述漂白溶液的 1-300ppm。

8.权利要求 7 的漂白溶液,其基本上没有磷酸盐助洗剂和氯漂白剂。

5 9.制备漂白溶液的方法,其包括在含水条件下使(a)有效量的一种漂白活性剂和(b)有效量的优选选自过氧化氢、过硼酸盐、过碳酸盐、过氧单硫酸盐和过氧二硫酸盐的氧漂白剂源反应的步骤,其中漂白活性剂的过水解选择性系数为 5 或更大,低 pH 过水解效率系数为 0.15 或更大,优选 0.30 或更大。

10 10.权利要求 9 的方法,其中上述漂白活性剂在过水解过程中每摩尔漂白活性剂形成至多一摩尔当量的过酸。

11.权利要求 10 的方法,其还包括将含有上述漂白活性剂的漂白添加剂组合物加入含有溶解形式的上述氧漂白剂源的含水碱性洗涤浴中的在先步骤。

15 12.用于漂白织物的方法,其包括权利要求 11 的方法和包括用上述漂白溶液处理织物的步骤。

13.权利要求 9 的方法,其中上述漂白活性剂在 25 °C 的水溶性为约 100ppm 或更高。

20 14.权利要求 9 的方法,其中上述氧漂白剂源选自过硼酸盐、过碳酸盐和它们的混合物和其中上述漂白活性剂选自:

对硝基苯甲酰基己内酰胺; 对硝基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷氧基磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷氧基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基磺酰基萘基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基磺酰基萘基戊内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷氧基磺酰基萘基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷氧基磺酰基萘基戊内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基(氨基)磺酰基萘基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基(氨基)磺酰基萘基戊内酰胺; 2-咪喃甲酰基己内酰胺; 2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 3-咪喃甲酰基己内酰胺; 3-咪喃甲酰基戊内酰胺; 5-硝基-2-咪喃甲酰基己内酰胺; 5-硝基-2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 1-萘基己内酰胺; 1-萘基戊内酰胺;



胺；和它们的混合物。

15.权利要求 14 的方法，其中在形成时在上述漂白溶液中上述氧漂白剂源的最初含量为每摩尔上述漂白活性剂  $10^{-4}$ - $10^{-10}$  摩尔。

16.权利要求 15 的方法，其中上述漂白溶液的 pH 为 7-8.5。

5 17.权利要求 9 的方法，其中上述活性剂的最初含量为上述漂白溶液的 1-300ppm。

# 说明书

## 在低过氧羟基浓度下漂白活性剂的用途

### 发明领域

5 本发明涉及改善的漂白水溶液。所述改善的关键在于发现了一种特殊的漂白活性剂，它提高或增加了漂白剂，例如过硼酸盐的性能。该漂白水溶液用于织物洗涤和漂白、自动餐具洗涤、硬表面清洁、涉及使用漂白添加剂的洗涤等等。

### 发明背景

10 在过氧化氢和碱性低的条件下，过氧化氢漂白仍然是洗衣洗涤剂工业值得重视的问题。自动餐具洗涤剂组合物(ADD's)的配方师面临同样问题，所述组合物指的是用以在重垢负荷，一般包含弱酸性食物残渣下有效地洗涤和消毒餐具。在世界的许多地区，限制使用有效成分，例如磷酸盐助洗剂的法规加重了与全效洗涤和漂白组合物的配制有关的问题。

15 用于织物和硬表面的家用漂白体系可以是简单的，例如碱性次氯酸盐，但这种体系通常潜在地是腐蚀性的。已经研究出更复杂的体系，以使用过氧化氢源为中心。该体系还可含有各种洗涤剂表面活性剂的混合物，以从表面除去各种各样的污垢和污渍。此外，可加入各种洗涤剂酶、污垢悬浮剂、非磷助洗剂、荧光增白剂等等以增加总体洗涤性能。许多具有漂白作用的全配制的洗涤剂组合物含有氧漂白剂，它可以是过硼酸盐或过碳酸盐化合物。尽管在高温下相当有效，但过硼酸盐和过碳酸盐，20 由于消费者产物日益倾向于在低至中等温度下使用，而损失了许多漂白作用。此外，已开发了各种漂白活性剂，例如四乙酰基乙二胺(TAED)和壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)以加强在宽的温度范围内的过硼酸盐和过碳酸盐的漂白作用。NOBS对“灰暗色”织物是尤其有效的。

25 对活性剂，例如商品化的TAED的限制为：为得到最佳效果洗涤溶液或母液应具有约10或更高的pH。由于污垢，尤其是食物污垢，通常是酸性的，洗涤剂产物通常是相当碱性的或足够缓冲以保持高pH，从而漂白活性剂体系可在整个洗涤过程中有效地操作。然而，这种需要与提供能够改善与织物、玻璃器皿和/或皮肤的相容性的柔和配方相违背。在30 低于pH10的洗涤操作中，许多现存的漂白活性剂损失了它们的效果或进

行产生无效副产物的竞争副反应。

因而不断研究更有效的漂白活性剂材料，尤其是用于弱碱性洗涤母液或含有降低含量的过硼酸盐或其它过氧化氢源。改善的活性剂材料应是安全、有效，和优选地设计成与难以除去的污垢和污渍反应。在文献  
5 中已描述了各种活性剂。许多是秘密和昂贵的。

我们现已确定某些选择的漂白活性剂即使在低碱性洗涤条件或在降低的过氧化氢含量下在从织物和硬表面，例如餐具除去污垢和污渍方面是出乎意料地有效的。这些活性剂还有利地具有高的过水解与水解的速率比和高的过水解与生成二酰基过氧化物的速率比。尽管不想限制于理论，  
10 但这些异常的速率比对本发明的活性剂产生了许多显著的效果，包括增加的效率，在洗涤过程中避免废副产物形成、增加的颜色相容性、增加的酶相容性和更好的贮存稳定性。

当如本发明所述选择和使用时，提供了漂白溶液，其使用选择的漂白活性剂以便不仅从织物而且在自动餐具洗涤剂组合物中从餐具，从厨房和浴室硬表面等等以杰出的结果除去污垢和污渍。漂白溶液被设计成  
15 在宽范围的洗涤或浸泡温度下发挥良好作用，并与橡胶表面，例如在欧洲前装式洗衣机中常常使用的水槽软管相容。此外，提供了制备这种漂白水溶液的新的方法。总之，如下文所述可以看出的那样，本发明的组合物和方法比现有技术中的已知漂白水溶液具有显著的优点。

20

### 现有技术

各种类型的漂白活性剂在如下文献中描述： US 4545784 ; 4013575 ; 3075921 ; 3637339 ; 3177148 ; 3042621 ; 3812247 ; 3775332 ; 4778618 ; 4790952 ; EP257700 ; WO94/18299 ; WO94/18298 ; WO93/20167 ; WO93/12067 和 JP02115154 。其它参考文献包括 Aikawa CA85:1086z ; Stehlicek CA 108:187402w ; Ishida CA  
25 88:169981y ; Kirk Othmer , 《化学技术百科全书》, 第 7 卷, 第 4 版, 1993 , 1072-1117 页 ; Kirk Othmer , 《化学技术百科全书》, 第 4 卷, 第 4 版, 1994 , 271-299 页 ; Kirk Othmer , 《化学技术百科全书》, 第 9 卷, 第 4 版, 1993 , 567-620 页。

30

### 发明概述

本发明涉及通过在含水条件下使(a)有效量的一种特殊选择的漂白活性剂和(b)有效量的氧漂白剂源反应制备的漂白溶液，具体地讲，其中漂

白活性剂的如下定义的过水解选择性系数  $K_P/K_D$  为 5 或更大, 低 pH 过水解效率系数为 0.15 或更大, 优选其在过水解过程中每摩尔漂白活性剂形成至多一摩尔当量的过酸。

5 优选的漂白溶液是含水的, 并针对家庭使用。因此, 它们通常基本上没有对于家庭使用具有低适用性的有机干洗溶剂或类似物质。

本发明的一般漂白溶液是通过将含有上述漂白活性剂的漂白添加剂组合物加入含有氧漂白剂源的含水碱性洗涤浴中制备的。

10 适当的漂白溶液可通过顺序的步骤制备: (i) 将水与同时含有上述漂白活性剂和上述氧漂白剂源的颗粒或片状洗涤剂混合; 和(ii) 上述的反应步骤。

用于本发明的漂白活性剂具有至少约 0.15 的低 pH 过水解效率系数, 优选至少约 0.30, 更优选至少约 0.5。

15 本发明范围内的漂白溶液可合适地用选自过氧化氢、过硼酸盐、过碳酸盐、过氧单硫酸盐和过氧二硫酸盐的氧漂白剂源, 通常可使用混合物。

在优选实施方案中, 漂白溶液可通过使用选自过硼酸盐、过碳酸盐和它们的混合物的氧漂白剂源制备。漂白活性剂优选选自如下:

20 对硝基苯甲酰基己内酰胺; 对硝基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷基磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷氧基磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷氧基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 2-咪喃甲酰基己内酰胺; 2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 3-咪喃甲酰基己内酰胺; 3-咪喃甲酰基戊内酰胺; 5-硝基-2-咪喃甲酰基己内酰胺; 5-硝基-2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 1-萘基己内酰胺; 1-萘基戊内酰胺和它们的混合物。在这些实施方案中, 更优选的漂白活性剂选自直链或支链  $C_2-C_9$  烷基磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷氧基磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷氧基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链  $C_2-C_9$  烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 2-咪喃甲酰基己内酰胺; 2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 3-咪喃甲酰基己内酰胺; 3-咪喃甲酰基戊内酰胺; 5-硝基-2-咪喃甲酰基己内酰

胺;5-硝基-2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 和它们的混合物。

显然, 即使在上述氧漂白剂源的最初浓度是低的, 例如氧漂白剂源的最初浓度为每摩尔上述漂白活性剂约  $10^{-4}$  至约  $10^{-10}$  摩尔时, 也可制备漂白溶液。应注意, “最初”用于表示“使用常规分析方法尽可能快的被测量”, 即氧漂白剂在漂白过程中被消耗, 和它的浓度在洗涤或洗衣操作中会变化。由于不同的过氧化氢源可有不同的过氧化氢含量, 本发  
5 明的氧漂白剂源用在 pH 约 7.5 下测量的过氧羟基离子浓度表示。

优选的漂白溶液能够在其它不利的环境或组合物状态下提供, 例如, 其中在形成的上述漂白溶液的 pH 为约 6.5 至约 9.5, 优选约 7 至约  
10 9, 更优选约 7.5 至约 8.5。

由于过氧化氢于是由它的 pKa(大于 11)显著转移, 这些 pH 范围跨越了在可能的氧漂白剂源含量下(通常在颗粒漂白洗涤剂中约 25 % 或更少的氧漂白剂)过氧羟基通常是低的状态。在这些状态下, 过水解通常是不充分和无效的。

本发  
15 明的典型的实施方案中, 漂白溶液可包括最初含量为漂白溶液的约 1 至约 1000ppm, 更常见的为约 1 至约 300ppm 的选择的漂白活性剂。

由于使用选择的漂白活性剂, 考虑到漂白能力的明显改善, 优选的本发明的漂白溶液可具有低的污垢含量抵抗性。

20 污垢含量抵抗性-本领域的技术人员知道, 在洗涤剂应用中通常遇到的许多污垢实际上是酸性的。因此, 所遇到的污垢的类型和数量明显地降低了使用着的漂白溶液的 pH。通常身体污垢可包括, 例如, 皮脂脂肪酸、柠檬酸、乳酸等等, 以及甘油三酸酯, 它在碱性含水环境下可水解以产生附加的羧酸物质。通过测量加入模型酸(乙酸)时上述溶液 pH 的  
25 变化可计量漂白溶液对加入酸性组分的响应。

漂白溶液的“污垢含量抵抗性”(SLR)如下测定: 将 1kg 漂白溶液试样搅拌 30 分钟, 随后立即测量 pH。测量的 pH 定义为  $pH_i$ 。在测量  $pH_i$  后, 在上述漂白溶液中加入 30ml 乙酸溶液(通过用蒸馏的去离子水稀释 1ml 冰醋酸至 1000ml 总体积制备), 将得到的混合物搅拌 5 分钟, 随后,  
30 测量第二个 pH( $pH_f$ )。

用  $\sigma$  表示的污垢含量抵抗性通过如下公式定义:

$$\sigma = 10 \times (\theta/\Gamma);$$

其中

$$\Gamma = \text{pH}_i - \text{pH}_f,$$

$$\theta = \delta^2 / \text{pH}_i,$$

和其中, 当  $\text{pH}_i \geq \text{pH}_C$  时,

5 
$$\delta = \text{pH}_i - \text{pH}_C,$$

和当  $\text{pH}_i < \text{pH}_C$  时,  $\delta = 0$ 。上述  $\text{pH}_C$  是临界 pH, 由如下公式得到:

$$\text{pH}_C = \text{pKa}_{\text{过酸}} + \Delta\text{pKc}$$

其中  $\Delta\text{pKc}$  是临界  $\Delta\text{pK}$ , 由如下公式定义:

$$\Delta\text{pKc} = 100[(1/\text{pKa}_{\text{过酸}}) - (1/\text{pH}_{\text{优选}})]$$

- 10 其中  $\text{pKa}_{\text{过酸}}$  是在标准溶液中存在的过酸物质的含水  $\text{pKa}$ ,  $\text{pH}_{\text{优选}}$  是优选的 pH, 设定等于最优选的使用的洗涤 pH 范围 7.5-8.5 的平均值。当两种或多种过酸物质存在下, 用最低的  $\text{pKa}_{\text{过酸}}$  值计算  $\delta$ 。

任何特定的洗涤剂配方的污垢含量抵抗性可根据它的  $\sigma$  值如下表所示指示。

SLR 指示	$\sigma$ 值
高	$\sigma > 25$
中等	$10 < \sigma \leq 25$
低	$\sigma \leq 10$

- 15 本发明的其它优选的漂白溶液基本上没有磷酸盐助洗剂, 例如三聚磷酸钠, 也可以是不含硼的。此外, 本发明的漂白溶液可基本没有氯漂白剂。

本发明还包括了通过混合基本上没有氧漂白剂源的漂白添加剂与通过混合水与含有过氧化氢源, 例如过硼酸钠、过碳酸钠等等的常规洗涤剂产物形成的水浴制备的漂白溶液。

20 在方法实施方案中, 开发了一种用于制备漂白溶液的方法, 其包括在含水条件下使(a)有效量的一种漂白活性剂和(b)有效量的氧漂白剂源反应的步骤, 其中漂白活性剂的过水解选择性系数为 5 或更大和低 pH 过水解效率系数为 0.15 或更大。

- 25 在优选的方法中, 在过水解过程中, 每摩尔上述漂白活性剂形成至多一摩尔当量的过酸。

其它优选的方法包括一种方法, 其还包括将含有上述漂白活性剂的漂白添加剂组合物加入含有溶解形式的上述氧漂白剂源的含水碱性洗涤



除非另有说明，本发明中所有百分数、比率和比例都是按重量计。在适当部分列出的所有文献列为本文参考文献。

### 发明的详细说明

5 本发明涉及用于家庭处理织物或硬表面的漂白溶液和它们的制备方法和用途。漂白溶液由含有选择的漂白活性剂，优选附加过氧化氢源的组合物制备，还包括实施方案，其中漂白溶液通过使基本上没有过氧化氢或过氧化氢释放源的漂白添加与含有这种源，并选择性地，但优选地含有附加组分，例如表面活性剂、漂白催化剂等等的洗涤浴相混合来制备。

10 本发明的漂白溶液含有一种或多种有效量的性能改善的漂白活性剂。选择这些活性剂以具有特定的性质，使得它们在 TAED 或类似常规漂白活性剂是相对不充分或无效的某些使用条件下更有效地促进漂白。

通常，用于本发明的漂白溶液的合适的活性剂含有一个或多个基团 RC(O)-，它通过过水解(与过氧羟基， $\text{OOH}$  反应)产生过酸 RC(O)-OOH。  
15 选择 R 使得乙酸和上述过酸的羧酸类似物 RC(O)OH 之间含水 pKa 的差值是至少 0.6，优选至少约 1.2。当说明乙酸和过酸的羧酸类似物 RC(O)OH 之间含水 pKa 的差值是至少 0.6 时，以如下顺序进行减法：  
 $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH})-\text{pKa}(\text{RC}(\text{O})\text{OH})$ 。

此外，这些性能改善的漂白活性剂的低 pH 过水解效率系数(过酸形  
20 成的实际度量，在下文中进一步定义)至少约 0.15，优选至少约 0.3，比率  $k_P/k_D \geq 5$ ，更优选  $k_P/k_D \geq 30$ ，还优选  $k_P/k_D \geq 50$ ，其中  $k_P$  是性能改善的漂白活性剂的过水解的速率常数， $k_D$  是由性能改善的漂白活性剂形成二酰基过氧化物 RC(O)OOC(O)R 的速率常数。

用于本发明的活性剂优选含有一个或多个基团 L，它在过水解中作  
25 为离去基团。因此，本发明的优选的性能改善的漂白活性剂含有通式 RC(O)-L。

优选的离去基团 L 含有至少一个共价连接 L 与 RC(O)- 的三配位氮原子。此外，优选的性能改善漂白活性剂在过水解过程中能够形成至多一  
30 摩尔当量的上述过酸，并且  $k_H \leq 10\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，比率  $k_P/k_H \geq 1$ ，更优选  $k_P/k_H \geq 2$ ，其中  $k_H$  是性能改善的漂白活性剂的水解速率常数， $k_P$  是上述过水解速率常数。

通常 R 和 L 可独立地是中性或可带有正或负电荷。在优选的组合物

中，R和L均是中性的，其中L通常选自适当取代或未取代的内酰胺、2-烷基-4,5-二氢咪唑和它们的混合物，R由p-硝基苯基，或更优选由烷基磺酰基苯基举例说明，合适的R基团在下文详细说明。

在优选的实施方案中，R可通过形成芳环一部分的碳原子连接

5 - C(O)-，可选择L，使得形成的共轭酸HL具有大于约13至小于约17的含水pKa。

在其它更优选的实施方案中，作为整体的性能改善的漂白活性剂或简单地作为它的离去基团L，没有任何下述杂环基团，其中氢原子连接对于羰基和多价杂原子均是 $\alpha$ 的碳原子。

10 用于本发明的组合物可包括附加洗涤剂添加剂，其包括一种或多种如下成分：表面活性剂、低泡自动餐具洗涤表面活性剂、乙氧基化非离子表面活性剂、耐漂白增稠剂、过渡金属螯合剂、助洗剂、荧光增白剂和缓冲剂。组合物通常在低于任何有机溶剂的干洗使用含量下配制。优选组合物基本上不含有机溶剂。优选的助洗剂选自柠檬酸盐、层状硅酸盐、沸石A、沸石P和它们的混合物。

用于本发明的典型的漂白添加剂组合物含有：

- (a)约0.1%至约30%的上述性能改善的漂白活性剂；
- (b)约0.1%至约60%的非离子表面活性剂；和
- (c)约0.001%至约10%的过渡金属螯合剂。

20 用于本发明的典型的漂白组合物含有：

- (a)约0.1%至约30%的上述性能改善的漂白活性剂；
- (b)约0.1%至约70%的过氧化氢源；和
- (c)约0.001%至约10%的过渡金属螯合剂。

在优选的实施方案中，漂白组合物提供约6.5至约9.5，更优选约7  
25 至约9，还优选约7.5至约8.5的含水pH，过氧化氢源的含量足以提供在约7.5pH下测定的过氧羟基离子浓度为约 $10^{-4}$ 至约 $10^{-10}$ 摩尔，更优选约 $10^{-5}$ 至约 $10^{-8}$ 摩尔。

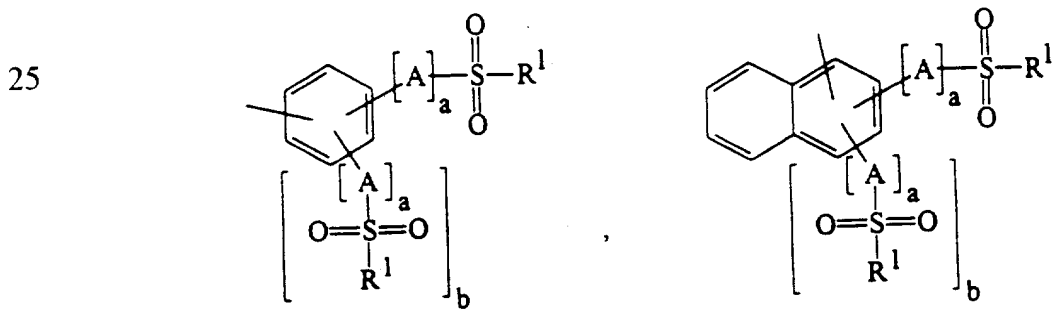
用于本发明漂白溶液的漂白添加剂或漂白组合物的附加说明是含有约0.1%至约10%的选自如下的性能改善的漂白活性剂的组合物：

30 对硝基苯甲酰基己内酰胺；对硝基苯甲酰基戊内酰胺；直链或支链 $C_2-C_9$ 烷基磺酰基苯甲酰基己内酰胺；直链或支链 $C_2-C_9$ 烷基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺；直链或支链 $C_2-C_9$ 烷氧基磺酰基苯甲酰基己内酰胺；直链或支链

- C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷氧基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 2-咪喃甲酰基己内酰胺; 2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 3-咪喃甲酰基己内酰胺; 3-咪喃甲酰基戊内酰胺; 5-硝基-2-咪喃甲酰基己内酰胺;
- 5 5-硝基-2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 1-萘基己内酰胺; 1-萘基戊内酰胺和它们的混合物。在这些实施方案中, 更优选的性能改善的漂白活性剂选自直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷氧基磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷氧基磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 直链或支链
- 10 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基己内酰胺; 直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 烷基(氨基)磺酰基苯甲酰基戊内酰胺; 2-咪喃甲酰基己内酰胺; 2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 3-咪喃甲酰基己内酰胺; 3-咪喃甲酰基戊内酰胺; 5-硝基-2-咪喃甲酰基己内酰胺; 5-硝基-2-咪喃甲酰基戊内酰胺; 和它们的混合物。

15 在更优选的实施方案中, 这些组合物还含有现有技术中公开含量的漂白催化剂。含有该组合物的漂白溶液与其中用常规漂白活性剂, 例如 TAED 代替性能改善的漂白活性剂的其它相同溶液相比较具有尤其明显的漂白性能改善。

20 其它的性能改善的漂白活性剂包括具有通式 RC(O)-L 的化合物, 其中 L 选自内酰胺和 4, 5-二氢咪唑; R 选自带有多于一个氯、溴、硝基取代基的取代的苯基; 咪喃或带有一个或多个氯、溴、硝基、烷基磺酰基或芳烷基磺酰基取代基的取代的咪喃; 1-萘基; 取代的 1-萘基或带有一个或多个氯、溴或硝基取代基的取代的 2-萘基;



30

和它们的混合物;

其中在每个结构中, a 独立地是 0 或 1, b 是 0 或 1, A 选自 O 和 NR<sup>2</sup>,



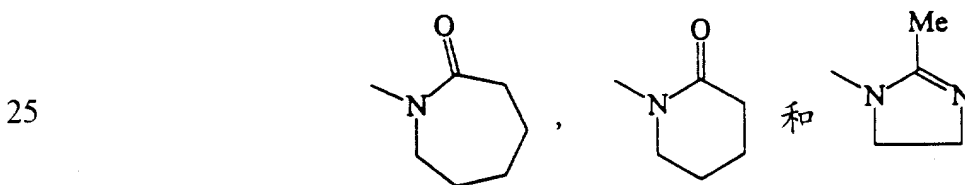
其中  $R^2$  是 H 或甲基；和其中当 a 是 1 和 A 是 O 时， $R^1$  选自烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、烷基氨基和芳基氨基；当 a 是 1，A 不是 O 时， $R^1$  选自烷基和芳烷基。

5 本发明的漂白溶液，除了活性剂组分之外，通常含漂白剂源，一般为过氧化氢源。然而，漂白添加剂组合物可有或没有配入配方中的过氧化氢源。而添加剂组合物通常与常规含漂白剂的洗涤剂，尤其是配制了过硼酸钠或过碳酸钠的洗涤剂结合使用，本发明的漂白组合物通常用作提供全范围洗涤和漂白效果的“独一无二的”配方。

10 如上所述，本发明优选的性能改善漂白活性剂含有一个或多个 RC(O)-和-L 基团，通常对于每种基团可存在多于一个。优选各存在一个，它们是共价连接的。

15 基团 RC(O)-在本发明使用的优选漂白活性剂中，R 非限制性地由选自如下的负电荷取代的苯基举例说明：对氯苯基、间氯苯基、对硝基苯基、3, 5-二氯苯基和 3, 5-二硝基苯基，和它们的混合物。在另一优选实施方案中，R 选自烷基磺酰基苯基、芳烷基磺酰基苯基、烷基磺酰基萘基、芳烷基磺酰基萘基和它们的混合物。应注意的是，当选择萘基时，未取代的 1-萘基或取代的 1-或 2-萘基是优选的。优选的漂白活性剂的其它实例包括其中 R 是取代或未取代的咪唑，和其中 R 是基本上没有氯或硝基取代基的那些活性剂。

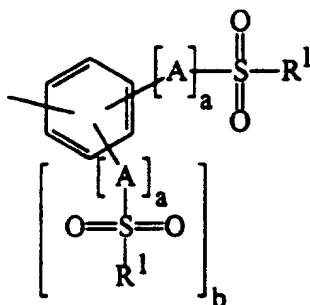
20 离去基团-L在用于本发明中的性能改善的漂白活性剂中的 L 基团优选选自未取代的内酰胺、取代的内酰胺、取代或未取代的 2-烷基 4, 5-二氢咪唑和它们的混合物。L 的尤其优选实例是选自如下基团：



30 性能改善的漂白活性剂化合物-在用于本发明的漂白溶液的优选性能改善的漂白活性剂化合物中，L 是如上所述的，R 是选自如下的基团：

(I):

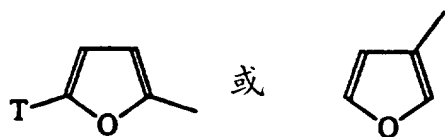
5



其中,  $a$  独立地是 0 或 1,  $b$  是 0 或 1,  $A$  选自  $O$  和  $NR^2$ , 其中  $R^2$  是 H  
10 或甲基; 和当  $a$  是 0 或当  $a$  是 1 和  $A$  是  $O$  时,  $R^1$  选自烷基、芳烷基、烷  
氧基、芳氧基、烷基氨基和芳基氨基; 当  $a$  是 1,  $A$  不是  $O$  时,  $R^1$  选自  
烷基和芳烷基; 和

(II) 下式的呋喃或取代的呋喃:

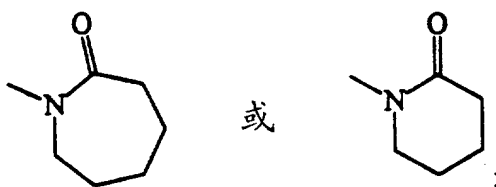
15



其中  $T$  选自  $H$ 、 $NO_2$ 、 $Br$ 、烷基和芳烷基。

在性能改善漂白活性剂的更优选实施方案中,  $L$  优选选自如下基团:

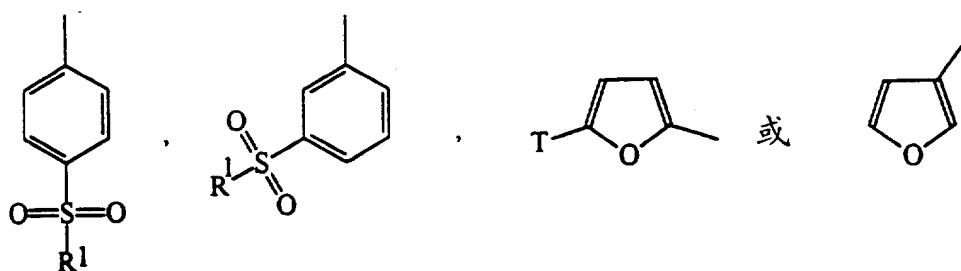
20



25

和  $R$  是选自如下的基团:

30





其中  $R^1$  选自烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、烷基氨基和芳基氨基；和 T 选自 H、Br 和  $\text{NO}_2$ 。含这些新化合物的组合物也包括在本发明的范围内。

5 pKa 速率和过水解临界状态-根据本发明，其提供了漂白组合物，其中漂白活性剂需要考虑 pKa 的临界状态和与过水解、水解和二酰基过氧化物形成的速率有关的临界状态。此外，在选择漂白活性剂时过水解效率是重要的。根据下文的描述所有这些临界状态将更好的理解和知道。

10 pKa 值-有机化学在传统上感兴趣的酸从最弱的酸至最强的酸跨过约 60pK 单位的范围。由于没有单独溶剂适合于整个宽的范围，确定全面范围标准的酸度需要使用各种不同溶剂。在理论上，人们希望由在彼此不同的溶剂体系中得到的相应结果构成通用的标准。主要是由于溶质-溶剂相互作用不同地影响在不同溶剂中的酸碱平衡，还未证实可以确定该标准。

15 水用作标准溶剂以确定酸度标准。它方便，具有高的介电常数和溶剂化离子方面是有效的。许多化合物(例如羧酸和苯酚)的平衡酸度在水中测定。pK 数据的汇编可以在 Perrin, D. D. 《在水溶液中有机碱的离解常数》； Butterworths:London,1965 和 Supplement, 1973; Serjeant, E. P.; Dempsey, B. 《在水溶液中的有机酸的电离常数》；第 2 版, Pergamon Press,Oxford, 1979 中查到。测定 pKa 值的实验方法在原著论文中描述。  
20 在 2-10 之间的 pKa 值可充分置信地使用；然而，离开该范围越远的数值，必然看起来怀疑程度愈大。

对于在水溶液中研究的太强的酸，通常采用更酸性的介质，例如乙酸或水与高氯酸或硫酸的混合物；对于在水中测定太弱的酸，使用溶剂，例如液氨、环己胺和二甲基亚砷。Hammett  $H_0$  酸度函数使得具有约 0 -  
25 12 的实际 pKa 范围的水性酸度标准以约相同的范围扩展至负 pKa 值。使用采用强碱和辅助溶剂的  $H$ -酸度函数同样地以约 12 个 pKa 单位向上扩展。

30 本发明包括使用离去基团，它们的共轭酸被认为是弱的；它们具有大于约 13 的水性 pKa 值。仅确定给定的化合物是具有大于约 13 的水性 pKa 值是简单的。如上所述，不借助于采用酸度函数，远大于该值数值是难以置信地测定的。使用  $H$ -方法测量弱酸的酸度（其具有含水标准状态的优点），适合于确定是否离去基团 L 的共轭酸 HL 具有大于约 13 至小

于约 17 的水性 pKa。然而，它限制于(1)它需要跨越变化的溶剂介质的外推法和(2)在测定 pKa 值时产生的误差是累积的，为这些和其它的原因，Brodwell 和同事开发了在二甲基亚砷(DMSO)中的酸度标准。该溶剂具有相对高的介电常数( $\epsilon=47$ )优点；离子因此离解，从而降低了微分离子对的问题。尽管结果称之为在 DMSO 中而不是在水中的标准状态，但与水性 pKa 的联系已经确立。当在水中测定的或水基标准酸度与在 DMSO 中测定的结果相比较时，其共轭碱具有它们定位电荷的酸在水中是强酸；其共轭碱在大的区域内具有离域电荷的酸通常是 比较强的，Brodwell 在 1988 的文章中详细描述了她的发现(Acc. Chem. Res. 1988, 21, 456-463)。用于测定在 DMSO 中 pKa 的方法在该文中参考的论文中找到。

$k_H$ 、 $k_P$  和  $k_D$  的定义-在如下给出的表述中，为方便起见，在速率方程式中选择是否使用亲核浓度或使用它的阴离子浓度。本领域技术人员将理解，溶液 pH 的测量方法提供了直接测量存在的氢氧根离子浓度的方便方法。本领域的技术人员还将认识到，使用过氧化氢和过酸的总浓度提供了测量速率常数  $k_P$  和  $k_D$  的最方便的方法。

在如下定义中和在用于测定  $k_H$ 、 $k_P$  和  $k_D$  的条件中使用的术语，例如 RC(O)L，是一般漂白活性剂结构的说明，不限制于本发明任何特定的漂白活性剂结构。

$k_H$  的定义

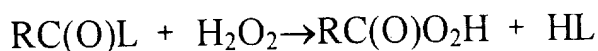


上述反应的速度由下式得到：

速率 =  $k_H[RC(O)L][HO^-]$

如下文描述的条件中测定的那样，漂白活性剂的水解速率常数( $k_H$ )是漂白活性剂和氢氧根离子之间二分子反应的二级速率常数。

25  $k_P$  的定义



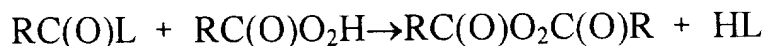
上述反应的速度由下式得到：

速率 =  $k_P[RC(O)L][H_2O_2]_T$

其中， $[H_2O_2]_T$  表示过氧化氢的总浓度，它等于  $[H_2O_2] + [HO_2^-]$ 。

30 如下文描述的条件中测定的那样，漂白活性剂的过水解速率常数( $k_P$ )是漂白活性剂和过氧化氢之间二分子反应的二级速率常数。

### $k_D$ 的定义



上述反应的速度由下式得到:

$$\text{速率} = k_D \cdot [\text{RC(O)L}][\text{RC(O)O}_2\text{H}]_T$$

- 5 其中,  $[\text{RC(O)O}_2\text{H}]_T$  表示过酸的总浓度, 它等于  $[\text{RC(O)O}_2\text{H}] + [\text{RC(O)O}_2^-]$ 。

漂白活性剂的形成二酰基过氧化物的速率常数( $k_D$ )是漂白活性剂和过酸阴离子之间二分子反应的二级速率常数, 由上述定义的  $k_D$  计算,  $k_D$  在如下文详细描述的条件下测定。

- 10 过水解选择性系数的定义-过水解选择性系数定义为比率  $K_P/K_D$ , 其中  $K_P$  和  $K_D$  是如上定义的。

#### 用于测定速率常数的条件

- 15 水解-完成一组实验以测量在水溶液中在通过加入氯化钠调节的 1M 总离子强度下漂白活性剂  $\text{RC(O)L}$  的水解速率。温度保持在  $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , 溶液用碳酸氢钠 + 碳酸钠缓冲。活性剂 ( $[\text{RC(O)L}] = 0.5\text{mM}$ ) 溶液与不同浓度的氢氧化钠在停流条件下反应, 反应速率用光学法监测。反应在假一级条件下进行以测定漂白活性剂水解的二分子速率常数( $k_H$ )。每一项动力学试验在约八种不同的氢氧根阴离子浓度下重复至少 5 次。所有动力学图形令人满意地符合一级动力学速率定律, 在所研究的区域内所观察的一级速率常数与氢氧根阴离子浓度的关系曲线为直线。该线的斜率是得到的二级速率常数  $k_H$ 。

- 20 过水解-完成一组实验以测量在  $\text{pH}=10.0$  的水溶液中在通过加入氯化钠调节的 1M 恒定离子强度下漂白活性剂  $\text{RC(O)L}$  的过水解速率。温度保持在  $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , 溶液用碳酸氢钠 + 碳酸钠缓冲。活性剂 ( $[\text{RC(O)L}] = 0.5\text{mM}$ ) 溶液与不同浓度的过硼酸钠在停流条件下反应, 反应速率用光学法监测。反应在假一级条件下进行以测定漂白活性剂过水解的二分子速率常数( $k_P$ )。每一项动力学试验在约八种不同的过硼酸钠浓度下重复至少 5 次。所有动力学图形令人满意地符合一级动力学速率定律, 在所研究的区域内所观察的一级速率常数与过氧化氢总浓度的关系曲线为直线。该线的斜率是得到的二级速率常数  $k_P$ 。本领域的技术人员知道, 该速率常数不同于漂白活性剂与过氧化氢的阴离子反应的二级速率常数( $k_{\text{nuc}}$ ), 但  
30 与其相关。这些速率常数的相互关系由如下方程式给出:

$$k_{nuc} = k_p \{ (K_a + [H^+]) / K_a \}$$

其中  $K_a$  是过氧化氢的酸了解常数。

5 二酰基过氧化物的形成-完成一组实验以测量在  $pH=10.0$  的水溶液中  
 在通过加入氯化钠调节的  $1M$  恒定离子强度下由漂白活性剂  $RC(O)L$  形成  
 二酰基过氧化物  $RC(O)O_2C(O)R$  的速率。温度保持在  $35.0 \pm 0.1$  °C，溶液  
 用碳酸氢钠 + 碳酸钠缓冲。活性剂 ( $[RC(O)L] = 0.5mM$ ) 溶液与不同浓度  
 的过酸在停流条件下反应，反应速率用光学法监测。反应在假一级条件  
 10 下进行以测定漂白活性剂过水解的二分子速率常数  $k_D$ 。每一项动力学试  
 验在约八种不同的过酸阴离子浓度下重复至少 5 次。所有动力学图形令  
 人满意地符合一级动力学速率定律，在所研究的区域内所观察的一级速  
 率常数与过酸总浓度的关系曲线为直线。该线的斜率是得到的二级速率  
 常数  $k_D$ 。由过酸阴离子形成二酰基过氧化物的二分子速率常数 ( $k_D$ ) 由如  
 下方程式计算：

$$15 \quad k_D = k_D \{ (K_a + [H^+]) / K_a \}$$

其中  $K_a$  是过酸  $RC(O)O_2H$  的酸了解常数。本领域技术人员将理解过酸的  
 $pK_a$  值落入从约 7 至约 8.5 的相当窄的范围内，并且，在  $pH=10.0$ ，当  
 $K_a \geq 10^{-8}$  时， $\{ (K_a + [H^+]) / K_a \} \cong 1$ ，和  $k_D \cong k_D$ 。

20 用于低 pH 过水解效率的试验-本方法通过证实过酸分析物  $RC(O)O_2H$  的  
 形成用作筛选任何特定性能改善的漂白活性剂  $RC(O)L$  (并不意味着限制  
 本发明的任何特定性能改善的漂白活性剂结构) 的试验。用于低 pH 过水  
 解效率 (LPE) 的最小标准是当在如下描述的条件下在 10 分钟内试验时如  
 下文定义的系数  $\geq 0.15$ 。

25 试验记录-将蒸馏的、去离子水 (495mL；用磷酸二氢钠和磷酸氢二钠  
 调节至  $pH 7.5$ ) 加入 1000mL 烧杯中，加热至  $40 \pm 1$  °C。在烧杯中加入 375mg  
 30 % 浓度的过氧化氢，混合物搅拌 2 分钟，随后加入含有 100mg 活性剂  
 的 5mL 溶液 (预溶解于 5mL 有机溶剂 (例如甲醇或二甲基甲酰胺))。在随  
 后 1 分钟得到最初的数据点。在 10 分钟时取出第二次试样。等分试样 (2mL)  
 30 经分析 HPLC 检测以定量测定过酸  $RC(O)O_2H$ 。

等分试样单独与 2mL 乙腈/乙酸 (86/14) 的预冷却 5 °C 溶液混合，放置  
 在温度控制至 5 °C 的自动取样器中以随后注入 HPLC 柱中。

在设定条件下真实样品过酸的的高效液相色谱法确定分析物的特征保留时间( $t_R$ )。用于色谱法的条件将根据所测的过酸变化, 应选择使得过酸与其它分析物基线分离。用所测的过酸构成标准校准曲线(峰值面积对浓度)。由上述试验得到的 10 分钟试样的分析物峰值面积转变为用于测定 LPE 而产生的 ppm 过酸。当在特定的试验条件下在 10 分钟内低 pH 过水解效率系数值达到,  $LPE = [(产生的过酸 ppm)/(理论 ppm 过酸)] \geq 0.15$  时, 漂白活性剂被认为是可接受的。

应注意, 与本发明漂白活性剂的 4, 5-饱和环脘相比较, 其中 4, 5 位置是不饱和的已知的密切相关化合物出乎意料地具有较大的水解速率。尤其是乙酰基咪唑具有大于  $10.0M^{-1}s^{-1}$  的  $k_H$ : 因此, 本发明不包括咪唑作为离去基团。

漂白组合物-本发明有效的漂白添加剂可含有本发明的漂白活性剂, 而没有过氧化氢源, 但优选包括洗涤剂表面活性剂和一种或多种选自低泡自动餐具洗涤表面活性剂、乙氧基化的非离子表面活性剂、耐漂白增稠剂、过渡金属螯合剂、助洗剂、荧光增白剂(也称为增白剂)和缓冲剂的组分。然而, 对于漂白组合物, 本发明的漂白活性剂并不优选单独使用, 但与下文描述的过氧化氢源结合使用。本发明的漂白活性剂的含量可广泛地变化, 例如按组合物重量计约 0.1 % 至约 90 %, 尽管较低含量, 例如约 0.1 % 至约 30 % 是更常用的。

过氧化氢源-本发明的过氧化氢源是在消费者使用条件下提供有效量的过氧化氢的任何方便的化合物或混合物。其含量可广泛变化, 通常为按漂白组合物重量计约 0.5 % 至 70 %, 更常见的为约 0.5 % 至约 25 %。

本发明中使用的过氧化氢源可以是任何方便的来源, 包括过氧化氢本身。例如过硼酸盐, 例如过硼酸钠(任何水合物, 但优选单或四水合物)、碳酸钠过氧水合物或当量过碳酸盐、焦磷酸钠过氧水合物、脲过氧水合物或过氧化钠可用于本发明中。也可以使用任何方便的过氧化氢源的混合物。

优选的过碳酸盐漂白剂含有平均颗粒尺寸为约 500 微米至约 1000 微米的干颗粒, 其中按重量计不超过约 10 % 的上述颗粒小于约 200 微米, 按重量计不超过约 10 % 的上述颗粒大于约 1250 微米。过碳酸盐可选择性地涂有硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂。过碳酸盐由不同的商业来源, 例如 FMC、Solvay 和 Tokai Denka 得到。

全配制的洗衣和自动餐具洗涤组合物通常还将含有其它辅助成分以改善或改进性能。为配方师方便起见，下文描述了这些组分的典型的非限制的实例。

#### 辅助成分

5 漂白剂催化剂-如果需要的话，漂白剂可通过锰化合物催化。这类化合物在现有技术中是已知的，其包括，例如在 US5246621、US5244594、US5194416、US5114606 和欧洲专利申请公开 549271A1、549272A1、544440A2 和 544490A1 中公开的锰催化剂。这些催化剂的优选实例包括  $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(PF_6)_2$ 、 $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(ClO_4)_2$ 、 $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_4(ClO_4)_4$ 、 $Mn^{III}\text{-}Mn^{IV}_4\text{-}(u-O)_1(u-OAc)_2\text{-}(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(ClO_4)_3$ 、 $Mn^{IV}\text{-}(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})(OCH_3)_3(PF_6)$  和它们的混合物。其它金属基的漂白剂催化剂包括在 US4430243 和 US5114611 中公开的那些。以各种配合物使用锰以提高漂  
10 白性能在如下 US 专利中报导：4728455；5284944；5246612；5256779；5280117；5274147；5153161 和 5227084。

上述锰可与乙二胺二琥珀酸盐预配合，或者例如作为硫酸盐单独地与乙二胺二琥珀酸盐一起加入(参见 1994 年 3 月 17 日申请的 US 申请系列号 08/210186)。在上述含有过渡金属的漂白剂催化剂中的其它优选的  
20 过渡金属包括铁或铜。

显然，其中洗涤 pH 为约 6.5 至约 9.5，并存在与上述漂白剂催化剂中的一种组合的一种上述选择的性能改善的漂白活性剂的一种的本发明优选实施方案，与其中用常规漂白活性剂，例如 TAED(参见下文)代替性能改善的漂白活性剂的其它相同的组合物相比较，获得尤其杰出的漂白  
25 效果。

从实际角度说，但不是为了限制，本发明的漂白溶液可含有在含水洗涤母液中大约每千万至少一份活性漂白剂催化剂物质，优选在洗涤母液中提供约 0.1ppm 至约 700ppm，更优选约 1ppm 至约 50ppm 催化剂物质。

30 常规漂白活性剂-本发明中的“常规漂白活性剂”是任何漂白活性剂，它不考虑与性能改善的漂白活性剂有关的上述规定。许多常规漂白活性剂是已知的，并选择性地包括在本发明的漂白组合物中。这种活性

剂的非限制性实例公开在1990年4月10日颁布的Mao等人的US4915854和US4412934中。壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)和四乙酰基乙二胺(TAED)活性剂是典型的,它们的混合物也可以使用。对于其它的典型常规漂白活性剂参见US4634551。已知的酰氨基衍生的漂白活性剂具有下式:

5  $R^1N(R^5)C(O)-R^2C(O)L$  或  $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$ , 其中  $R^1$  是含有约6至约12个碳原子的烷基,  $R^2$  是含有1至约6个碳原子的亚烷基,  $R^5$  是H或含有约1至约10个碳原子的烷基、芳基或烷芳基和L是任何适当的离去基团。上式的选择性的常规漂白活性剂的进一步的实例包括如US4634551中描述的(6-辛酰氨基己酰基)氧基苯磺酸盐、(6-壬酰氨基己酰基)氧基苯磺酸盐、(6-癸酰氨基己酰基)氧基苯磺酸盐和它们的混合物。

10 另一类常规漂白活性剂包括在1990年10月30日颁布的Hodge等人的US4966723中公开的苯并噁嗪型活性剂。另一类常规漂白活性剂包括酰基内酰胺活性剂,它不提供本发明描述的效果和要求。选择性的内酰胺活性剂的实例包括辛酰基己内酰胺、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、十一烯酰基己内酰胺、辛酰基戊内酰胺、癸酰基戊内酰胺、十一烯酰基戊内酰胺、壬酰基戊内酰胺、3,5,5-三甲基己酰基戊内酰胺和它们的混合物。

除过氧化氢源以外的漂白剂在现有技术中是已知的,其可在本发明中用作辅助成分。尤其感兴趣的一种类型的非氧漂白剂包括光活化漂白剂,例如磺化的酞菁锌和/铝,参见1977年7月5日颁布的Holcombe等人的US4033718。如果使用的话,洗涤剂组合物将通常含有按重量计约0.025%至约1.25%这种漂白剂,尤其是磺化酞菁锌。

25 有机过氧化物,尤其是二酰基过氧化物-在Kirk Othmer,《化学技术百科全书》,第17卷,John Wiley and Sons,1982,27-90页,尤其在63-72页中充分说明,全部列为本文参考文献。合适的有机过氧化物,尤其是二酰基过氧化物,在“聚合物生产的引发剂”,Akzo Chemicals Inc., Product Catalog, Bulletin No 88-57中进一步说明,列为本文参考文献。用于颗粒、粉末或片状形式的漂白组合物的本发明的优选二酰基过氧化物,无论是纯的或配方形式的,在25℃时构成粉末,例如,由Akzo得到的CADET®BPO 78,二苯甲酰基过氧化物的粉末形式。用于这类漂白组合物 30 的更优选的有机过氧化物,尤其是二酰基过氧化物具有高于40℃,优选高于50℃的熔点。此外,优选SADT's(如上述Akzo说明书中

所定义)为 35 °C 或更高, 更优选 70 °C 或更高的有机过氧化物。用于本发  
明的二酰基过氧化物的非限制的实例包括二苯甲酰基过氧化物、月桂酰  
基过氧化物和二枯基过氧化物。二苯甲酰基过氧化物是优选的。在某些  
5 情况下, 在商业中可得到含有油质物质, 例如邻苯二甲酸二辛基酯的二  
酰基过氧化物。通常, 尤其是用于自动餐具洗涤时, 优选使用基本上没  
有油质邻苯二甲酸酯的二酰基过氧化物, 因为油质邻苯二甲酸酯可在餐  
具或玻璃器皿上形成油迹。

季取代的漂白活性剂-本发明的可用的漂白溶液或组合物还可选择  
性地含有常规已知的季取代的漂白活性剂(QSBA)。QSBA's 在 1985 年 9  
10 月 3 日颁布的 US4539130 和 US4283301 中详细说明。在 1975 年 2 月 5  
日公开的英国专利 1382594 中公开了一类选择性地适合于本发明的  
QSBA's。1989 年 4 月 4 日颁发的 US4818426 公开另一类 QSBA。参见  
1992 年 3 月 3 日颁布的 US 5093022 和 1990 年 2 月 27 日颁布的  
US4904406。此外, QSBA's 在 1993 年 7 月 28 日公开的 EP552812A1 和  
15 1993 年 5 月 5 日公开的 EP540090A2 中描述。

洗涤剂表面活性剂-表面活性剂由于它们通常的洗涤能力适用于本  
发明中, 并可以通常的表面活性剂的使用含量包括在本发明组合物的优  
选实施方案中。这种组合在总洗涤和漂白性能方面好于没有表面活性剂  
的对应物, 并且可能是叠加的。

20 用于本发明的表面活性剂的非限制性实例包括常规的 C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>烷基苯  
磺酸盐(“LAS”)和伯、支链和无规 C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>烷基硫酸盐(“AS”)、式  
为 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CHOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>)CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(CHOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 的  
C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>仲(2,3)烷基硫酸盐, 其中 x 和(y+1)是至少约 7, 优选至少约 9 的  
整数, M 是水溶性阳离子, 尤其是钠, 饱和硫酸盐, 例如油基硫酸盐、  
25 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>烷基烷氧基硫酸盐(“AExS”, 尤其是 EO 1-7 乙氧基硫酸盐)、  
C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>烷基烷氧基羧酸盐(尤其是 EO 1-5 乙氧基羧酸盐)、C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>甘油  
醚、C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>烷基聚糖苷和它们相应的硫酸化聚糖苷, 和 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> α 磺化  
脂肪酸酯。如果需要, 在总的组合物中还可以包括常规的非离子和两性  
表面活性剂, 例如 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>烷基乙氧基化物(“AE”), 包括所谓的窄峰  
30 烷基乙氧基化物和 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烷基苯酚烷氧基化物(尤其是乙氧基化物和混合  
的乙氧基化物/丙氧基化物)、C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>三甲铵内酯和磺基三甲铵内酯  
(“sultaines”)、C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>氧化胺等等。也可以使用 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>N-烷基多羟基

脂肪酸酰胺。典型的实例包括 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>N-甲基葡萄糖酰胺，参见 WO92/06154。其它糖衍生的表面活性剂包括 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，例如 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>N-(3-甲氧基丙基)葡萄糖酰胺。N-丙基至 N-己基 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 葡萄糖酰胺可以用于低起泡。C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 常规皂也可以使用。如果需要高起泡，可使用支链 C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> 皂。阴离子和非离子表面活性剂的混合物是尤其有用的。自动餐具洗涤剂组合物通常使用低泡表面活性剂，例如混合的乙氧基/丙氧基非离子表面活性剂。其它常规使用的表面活性剂在标准文章中列出。

5 助洗剂-洗涤剂助洗剂可任选地包含在本发明的组合物中以有助于控制矿物硬度。可以使用无机和有机助洗剂。助洗剂一般用于自动餐具洗涤和织物洗涤组合物中以有助于除去污垢颗粒。

洗涤剂助剂的含量根据组合物的最终用途和其所需的物理形式可以在宽范围内变化。当存在助洗剂时，组合物中一般含有至少约1%的助洗剂。高性能组合物一般包含按重量计约10%至80%，更典型地包含约 15%至50%的助洗剂。但是，这并排除更低或者更高的助洗剂含量。

15 无机或含磷洗涤剂助剂包括，但不局限于，聚磷酸盐(例如三聚磷酸盐，焦磷酸盐，和玻璃状聚合的偏磷酸盐)，膦酸盐，肌醇六磷酸，硅酸盐，碳酸盐(包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐)，硫酸盐和硅铝酸盐的碱金属，铵，烷醇铵盐。然而在某些地方要求使用非磷酸盐助洗剂。重要的是本 20 发明组合物甚至在有所谓的"弱"助洗剂(与磷酸盐比较)如柠檬酸盐存在时、或在用沸石或层状硅酸盐助洗剂时所产生的所谓的"低助洗"环境中具有意想不到的好效果。优选的硅铝酸盐参见例如US4605509。

硅酸盐助洗剂的实例为碱金属硅酸盐，特别是具有SiO<sub>2</sub>: Na<sub>2</sub>O的比率在1.6:1至3.2:1范围内的硅酸盐，和层状硅酸盐，如在1987年5月12 25 日颁布的H. P. Rieck 的US4664839中描述的层状硅酸钠。NaSKS-6<sup>®</sup>是由 Hoechst 销售的层状结晶硅酸盐(在本文中通常缩写为"SKS-6"。不同于沸石助洗剂，NaSKS-6 硅酸盐助洗剂不含铝。NaSKS-6是具有δ-Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>形态学形式的层状硅酸盐，其可以通过如在DE-A-3417649和DE-A-3742043中描述的方法制备。SKS-6是本文中使用的最优选的层状硅酸 30 盐，但本发明也可以使用其它的层状硅酸盐，如具有通式 NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>·yH<sub>2</sub>O的层状硅酸盐，其中M为钠或氢，x为1.9至4的数值，优选为2，y为0至20的数值，优选为0。从Hoechst购得的各种其它层状硅

酸盐包括NaSKS-5, NaSKS-7和NaSKS-11, 为 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 形式。其它的硅酸盐也是有用的, 例如硅酸镁, 其可作为粒状配方中的松脆剂, 氧漂白剂的稳定剂和控泡体系的组分。

5 用于自动餐具洗涤(ADD)应用中的硅酸盐包括颗粒含水2-比率的硅酸盐, 例如PQ Corp.的BRITESIL<sup>®</sup> H20, 和通常来源的BRITESIL<sup>®</sup> H24, 当ADD组合物为液体形式时, 即使是液体等级的各种硅酸盐也可使用。在安全的范围内, 可单独地使用硅酸钠或氢氧化钠或它们与其它硅酸盐结合用于ADD中以提高洗涤pH至所需的水平。

10 碳酸盐助洗剂的实例是在1973年11月15日公开的德国专利申请2321001中的碱土金属和碱金属碳酸盐。可使用各种等级和类型的碳酸钠和倍半碳酸钠, 其中某些尤其适合用作其它组分, 尤其是洗涤剂表面活性剂的载体。

15 硅铝酸盐助洗剂是本发明中适用的。硅铝酸盐助洗剂在最流行的市售重垢粒状洗涤剂组合物中是最重要, 在液体洗涤剂配方中也可以是重要的助洗剂组分。硅铝酸盐助洗剂包括具有以下经验式的助洗剂: $[M_z(zAlO_2)_y] \cdot xH_2O$ , 其中 $z$ 和 $y$ 为至少是6的整数,  $z$ 与 $y$ 的摩尔比在1.0至约0.5的范围内,  $x$ 是约15至约264的整数。

20 有用的硅铝酸盐离子交换材料是商业上可购买的。这些硅铝酸盐可以是结晶或无定形结构, 并且可以是天然存在的硅铝酸盐或合成得到的。制备硅铝酸盐离子交换材料的方法公开在1976年10月12日颁布的Krummel等人的US3985669中。用于本发明的优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料是按名称沸石A、沸石P(B)、沸石MAP和沸石X得到。在特别优选的实施方案中, 结晶硅铝酸盐离子交换材料具有下式: $Na_{12}[(AlO_2)_{12} \cdot (SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ , 其中 $x$ 为约20至30, 尤其是约为27。25 该物质称为沸石A。脱水沸石( $x=0-10$ )也可用于本发明中。优选的硅铝酸盐具有直径约为0.1-10微米的颗粒度。当与其它助洗剂, 例如碳酸盐一起使用时, 可使用适合于促进表面活性剂载体功能的任何物理或形态形式的沸石, 适当的颗粒尺寸可由配方师自由选择。

30 适合本发明目的的有机洗涤剂助剂包括, 但不局限于, 各种多羧酸盐化合物。本文中所用的"多羧酸盐"指的是具有多个羧酸盐基团, 优选至少3个羧酸盐基团的化合物。多羧酸盐助洗剂通常可以以酸的形式加入

组合物中，但也可以以中和盐或“高碱性”的形式加入。当以盐的形式使用时，碱金属，如钠、钾和锂或烷醇铵盐是优选的。

5 在多羧酸盐助洗剂中包括多种类型的有用物质。重要的一类多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐，包括氧化二琥珀酸盐，如在1964年4月7日颁布的Berg的US 3128287，和1972年1月18日颁布的Lamberti等人的US 3635830中公开的。也参见1987年5月5日颁布的Bush等的US 4663071中的“TMS/TDS”助洗剂。适合的醚多羧酸盐也包括环状化合物，特别是脂环族化合物，如US3923679；3835163；4158635；4120874和4102903中描述。

10 其他有用的洗涤剂助剂包括醚羟基多羧酸盐，马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物，1, 3, 5-三羟基苯-2, 4, 6-三磺酸和羧甲基氧琥珀酸，各种多乙酸，□如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的碱金属，铵和取代铵盐，以及多羧酸盐如苯六甲酸，琥珀酸，氧二琥珀酸，聚马来酸，苯-1, 3, 5-三羧酸，羧甲氧基琥珀酸和其水溶性盐。

15 柠檬酸盐助洗剂，例如，柠檬酸和其水溶性盐(特别是钠盐)是重垢洗涤剂制剂中特别重要的多羧酸盐助洗剂，原因是它们可由再生资源得到和它们的生物降解能力。柠檬酸盐也可以与沸石和/或层状硅酸盐助剂结合使用。氧二琥珀酸盐在这些组合物和混合物中也是特别有用的。

20 适合在本发明洗涤剂组合物中使用的还有在1986年1月28日颁布的Bush的US4566984中公开的3, 3-二羧基-4-氧杂-1, 6-己二酸盐和其相关的化合物。有用的琥珀酸助洗剂包括C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>烷基和链烯基琥珀酸和其盐。这种类型中特别优选的化合物为十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂的具体实例包括：月桂基琥珀酸盐、肉豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐(优选)，2-十五碳烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐是该组中优选的助洗剂，并被描述在1986年11月5日公开的欧洲专利申请86200690.5/0200263中。

其他适合的多羧酸盐公开在1979年3月13日颁布的Crutchfield等人的US 4144226中和在1967年3月7日颁布的Diehl的US3308067中，参见US3723322。

30 脂肪酸，例如C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>单羧酸也可以单独加入组合物中，或与上述助洗剂，尤其是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助剂结合掺入组合物中以提供附加助洗剂活性。使用脂肪酸一般会导致降低起泡性，这是配方师应考虑。

在可以使用磷助洗涤剂的情况中，尤其是在用于洗手操作的块配方时，可以使用各种碱金属磷酸盐，如公知的三聚磷酸钠，焦磷酸钠，和正磷酸钠。磷酸盐助洗涤剂，如乙烷-1-羟基-1,1-二磷酸盐和其它已知的磷酸盐(参见，例如US3159581； 3213030； 3422021； 3400148和3422137)也可使用。

5 螯合剂 - 本发明的组合物还可选择性地含有一种或多种铁和/或锰的螯合剂，例如二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)。更常见的是，适用于本发明的螯合剂可选自氨基羧酸盐，氨基膦酸盐，多官能取代的芳香螯合剂及其混合物。尽管不想受理论的制约，但我们认为这些物质的优点部分在于它们具有通过形成可溶性螯合剂从洗涤溶液中除去铁和锰离子的好性能；其它优点包括无机薄膜或结垢的避免。本发明中使用的其它适合的螯合剂是商业上的DEQUEST®系列，和由Monsanto, DuPont 和 Nalco, Inc.得到的螯合剂。

10 可用作选择性螯合剂的氨基羧酸盐包括乙二胺四乙酸盐，N-羟乙基乙二胺三乙酸盐，次氨基三乙酸盐，乙二胺四丙酸盐，三亚乙基四胺六乙酸盐，二亚乙基三胺五乙酸盐和乙醇二甘氨酸，它们的碱金属盐，铵盐和取代铵盐以及它们的混合物。

当在本发明洗涤剂组合物中至少允许存在低的总磷含量时，氨基膦酸盐也适合用作本发明的螯合剂，其包括：乙二胺四(亚甲基膦酸盐)。这些氨基膦酸盐优选不含超过六个碳原子的烷基或链烯基。

20 在本发明组合物中还可以使用多官能取代的芳族螯合剂。参见1974年5月21日颁布的Connor等人的US3812044。优选这类酸形式的化合物是二羟基二磺基苯，例如，1, 2-二羟基-3, 5-二磺基苯。

在本发明中更优选使用的可生物降解的螯合剂是1987年11月3日颁布的Hartman和Perkins的US4704233中描述的乙二胺二琥珀酸盐("EDDS")，尤其(但不限制于)是[S, S]异构体。三钠盐是优选的，尽管其它形式，例如镁盐，也可以使用。

30 如果使用的话，尤其在ADD组合物中，这些螯合剂或过渡金属选择螯合剂将优选含量为本发明漂白组合物重量约0.001% -约10%，更优选为约0.05% -1%。

酶-为了各种织物洗涤和其它洗涤用途，包括去除例如蛋白质基的，碳水化合物基的或三甘油酯基的污渍，以及为了抑制脱落的染料转移和



为了织物的复原，在本发明配方中可包括酶。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，以及其混合物。也可以包括其它类型的酶，它们可以来自任何适宜的来源，如植物、动物、细菌、真菌和酵母源。然而，它们的选择由几个因素决定，如pH活性和/或稳定性最佳点、热稳定性、对活性洗涤剂 and 助洗剂的稳定性等。在该方面，细菌和真菌酶是优选的，如细菌淀粉酶和蛋白酶，以及真菌纤维素酶。

酶通常被掺入足够的量以提供每克组合物中多至约5毫克(重量)，一般为约0.01至约3毫克的活性酶。另外说明的是，本发明的组合物一般包括约0.001%至约5%，优选0.01%至1%(重量)商业酶制品。蛋白酶通常在这种商业制品中的存在量足以保证每克组合物有0.005至0.1 Anson单位(AU)活度。

适宜的蛋白酶的例子为枯草杆菌蛋白酶，其是由枯草芽胞杆菌和地衣型芽胞杆菌的特殊菌株得到的。另一种适宜的蛋白酶是由杆菌菌株得到的，其在pH8-12范围内具有最大活性，是以ESPERASE<sup>®</sup>由Novo Industries A/S开发和销售的。这种酶和类似酶的制备描述在Novo的英国专利说明书1243784中。商业上可买到的适宜除去蛋白质基污渍的蛋白水解酶包括由Novo Industries A/S(丹麦)销售的，商品名为的ALCALASE<sup>®</sup>和SAVINASE<sup>®</sup>，和由International Bio-Synthetics, Inc.(荷兰)销售的MAXATASE<sup>®</sup>。其它蛋白酶包括蛋白酶A(参见欧洲专利申请130756，1985.01.09公开)和蛋白酶B(参见欧洲专利申请No87303761.8，1987.04.28申请，和Bott等人的1985.01.09公开的欧洲专利申请130756)。

称为“Protease D”的尤其优选的蛋白酶是具有在天然中未发现的氨基酸序列的羧基水解酶变种，它是通过用不同的氨基酸取代在上述羧基水解酶中相当于+76位置的许多氨基酸残基，与淀粉解凝杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)枯草杆菌蛋白酶中相当于选自+99、+101、+103、+107和+123位置的一种或多种氨基酸残基位结合，由前体羧基水解酶得到，该方法描述在A. Baeck、C. K. Ghosh、P. P. Greycar、R. R. Bott和L. J. Wilson的名称为“含有蛋白酶的洗涤剂组合物”，US系列号为No 08/136797(P & G Case 5040)和名称为“含有蛋白酶的漂白组合物”，US系列号为No 08/136626的美国专利申请中。

淀粉酶包括例如在英国专利说明书1296839(Novo)中描述的 $\alpha$ -淀粉酶, RAPIDASE<sup>®</sup>, International Bio-Synthetics, Inc.和TERMAMYL<sup>®</sup>, Novo Industries.

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌纤维素酶。优选它们具有最佳pH范围5-9.5。适宜的纤维素酶公开在Barbesgaard等人的1984年3月6日颁布的US4435307中, 其公开了由Humicola insolens 和腐植霉菌株DSM1800、或者由属于气单胞菌属的产生纤维素酶212的真菌产生的霉菌纤维素酶和由海生软体动物(Dolabella Auricula Solander)的肝胰腺中提取的纤维素酶。适宜的纤维素酶也公开在GB-A-2075028;GB-A-2095275和DE-OS-2247832中。CAREZYME<sup>®</sup>(Novo)是尤其适用的。

洗涤剂可使用的适宜脂肪酶包括如公开在英国专利1372034中描述的由假单胞菌属族中的微生物, 如司徒茨氏假单胞菌 ATCC 19.154 产生的那些脂肪酶。也参见在1978年2月24日公开的日本专利申请53, 20487中的脂肪酶。这种脂肪酶可由Amano Pharmaceutical Co.Ltd. Nagoya, Japan 买到, 商品名为脂肪酶P “Amano”, 下文称之为“Amano-P”。其它的商业脂肪酶包括Amano-CES, 脂酶ex Chromobacter viscosum, 例如, Chromobacter viscosum var lipolyticum NRRLB 3673, 在商业上可由Toyo jozo Co., Tagata, Japan买到;和其它色素杆菌 viscosum 脂酶, 由U.S.Biochemical Corp.(USA)和 Disoynth Co.(荷兰)买到, 和由唐菖蒲假单胞菌得到的脂酶。由腐植菌属胎毛菌(Humicola lanuginosa)得到的并且在商业上可由Novo(同样参见EPO341947)买到的LIPOLASE酶<sup>®</sup>是用于本文中的优选酶。

过氧化物酶可与氧源, 例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等结合使用。它们用于“溶液漂白”, 即抑制在洗涤过程中从基物中脱落的染料或颜料转移至洗涤溶液中的其它基物上。过氧化物酶在技术领域是已知的, 包括例如, 辣根过氧化物酶、木质素酶, 和卤代过氧化物酶, 如氯代和溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在, 例如PCT国际申请WO 89/099813中, 1989年10月19日公开, 由O.Kirk, 转让给Novo Industries A/S。

各种的酶物质和将它们掺入合成洗涤剂颗粒中的方法也公开在1971年1月5日颁布的McCarty等人的US3553139中。酶还公开在1978年7月18日颁布的Place等人的US4101457, 和1985年3月26日颁布的Hughes的

US4507219中。用于液体洗涤剂配方的酶物质，和它们掺入到这些配方中的方法公开在1981年4月14日颁布的，Hora等人的US4261868中。用于洗涤剂中的酶可用各种技术稳定。酶稳定化技术公开并举例说明在1971年8月17日颁布的Gedge等人的US3600319，和欧洲专利申请公开号5 0199405中，申请号86200586.5，1986年10月29日公开，Venegas。酶稳定化体系也描述在例如3519570中。

其它组分-常用的洗涤剂组分可包括一种或多种其它洗涤剂助剂或其它物质，以有助于或提高洗涤性能、处理被洗涤的基质或改性洗涤剂组合物的美观。洗涤剂组合物的常用洗涤剂助剂包括在Baskerville等人的10 US3936537中描述的成分。也可以它们常规现有技术中确定的用量(通常为从0%至约20%洗涤剂组分，优选从约0.5%至约10%)包括在用于本发明的洗涤剂组合物中的助剂包括其它活性组分，例如分散剂聚合物，由BASF Corp. 或Rohm & Haas得到；色斑、防晦暗和/或防腐剂、染料、填料、15 荧光增白剂、杀菌剂、碱性源、水溶助长剂、抗氧化剂、酶稳定剂、香料、增溶剂、粘土污垢除去/抗再沉积剂、载体、加工助剂、颜料、用于液体配方的溶剂、织物柔软剂、静电控制剂、用于块状组合物的固体填料等等。可以使用染料转移抑制剂，包括聚胺N-氧化物，例如聚乙烯基吡啶N-氧化物。染料转移抑制剂由聚乙烯吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑和N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物进一步说明。如果需要高起泡，可通常以20 1%-10%的含量在组合物中加入增泡剂，例如，C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>烷醇酰胺。C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>单乙醇和二乙醇酰胺说明了典型类型的这种增泡剂。与上述高起泡辅助表面活性剂，例如氧化胺、三甲铵内酯和磺基三甲铵内酯一起使用这种增泡剂也是有利的。如果需要，水溶性镁盐，例如氯化镁、硫酸镁等等也可以通常0.1%-2%的含量加入以提供附加的起泡效果和提高脱脂性能。25 能。

增白剂-现有技术中已知的任何荧光增白剂或其他增亮剂或增白剂一般可以按约0.05%-1.2%(重量)的含量掺入本发明洗涤剂组合物中。可以用于本发明的市售荧光增白剂可以被分为下列小组，其包括，但不必受此限制，芪、吡唑啉、香豆素、羧酸、次甲基菁、二苯并噻吩-5, 5-30 二氧化物、吡咯、5-和6-元杂环的衍生物，以及其他杂色剂。这些增白剂的实例公开在"荧光增白剂的生产和应用"，M.Zahradnik, John Wiley & Sons出版，纽约(1982)中。



在本发明组合物中使用的荧光增白剂的具体实例是 1988 年 12 月 13 日颁布的 Wixon 的 US4790856 中公开的那些。这些增白剂包括 Verona 的 PHORWHITE 增白剂系列。在该参考文献中公开的其他增白剂包括:Ciba-Geigy 的 Tinopal UNPA, Tinopal CBS 和 Tinopal 5BM;设在意大利的 Hilton-Davis 的 Arctic White CC 和 Arctic White CWD;2-(4-苯乙烯基苯基)-2H-萘醇[1,2-d]三唑; 4, 4'-双(1,2,3-三唑-2-基)芪;4,4'-双(苯乙烯基)联苯和氨基香豆素。这些增白剂的具体实例包括:4-甲基-7-二乙基氨基香豆素;1,2-双(苯并咪唑-2-基)乙烯;1,3-二苯基吡唑啉;2,5-双(苯并噁唑-2-基)噻吩;2-苯乙烯基-萘并[1,2-d] 噁唑和 2-(芪-4-基)-2H-萘并[1,2-d]三唑。另外参见 1972 年 2 月 29 日颁布的 US3646015, 在本发明中优选阴离子增白剂。

选择性地用于本发明的组合物中的各种洗涤剂组分可通过将上述组分吸附在多孔疏水基质上, 然后用疏水涂料涂覆上述基质而进一步稳定。洗涤剂组分优选在吸收在多孔基质之前与表面活性剂混合。在使用过程中, 洗涤剂组分从基质中释放到含水洗涤母液中, 从而实现它预定的洗涤剂作用。

为详细说明该技术, 将多孔疏水硅胶(SIPERNAT<sup>®</sup>D10, Degussa)与含有 3 % -5 % C<sub>13-15</sub> 乙氧基化醇(E07)非离子表面活性剂的蛋白酶溶液混合。通常酶/表面活性剂溶液为硅胶重量的 2.5 倍。将得到的粉末在搅拌下分散在硅油中(可使用在 500-12500 的粘度范围内的各种硅油), 将得到的硅油分散液乳化或加入最终的洗涤剂基质中。由此, 例如上述的酶、漂白剂、漂白活性剂、漂白催化剂、光活性剂、染料、荧光增白剂、织物调理剂和可水解表面活性剂等组分可“被保护”地用于洗涤剂, 包括液体洗衣洗涤剂组合物中。

液体或凝胶组合物可含有作为载体的一些水和其它液体。低分子量伯或仲醇, 例如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇是合适的。为增溶表面活性剂, 单元醇是优选的, 但也可以使用多元醇, 例如, 含有 2 至约 6 个碳原子和 2 至约 6 个羟基(例如, 1, 3-丙二醇、乙二醇、甘油和 1, 2-丙二醇)的多元醇。组合物可含有 5 % -90 %, 通常 10 % -50 % 这类载体。

本发明的某些漂白组合物通常包括液体(易流动或凝胶形式)和固体(粉末、颗粒或片状)形式, 尤其是漂白添加剂组合物和硬表面洗涤剂组合物, 这类组合物优选配制成在贮存过程中 pH 是酸性的, 而在含水洗涤操

作使用时是碱性的，即洗涤水将具有约 7-约 11.5 的 pH。洗衣和自动餐具洗涤产物的 pH 通常为 7-12，优选 9-11.5。自动餐具洗涤组合物，除了漂洗助剂可以是酸性的之外，通常将具有大于 7 的水溶液 pH。控制 pH 在所要求的使用范围的技术包括使用缓冲剂、碱、酸、pH 调节系统、  
5 双室容器等等，这是本领域技术人员已知的。对各种洗涤和漂白操作，组合物适用于从 5 °C 至沸点。

为最好的贮存稳定性，颗粒形式的漂白组合物通常限制水含量，例如小于约 7 % 的游离水。

漂白组合物的贮存稳定性可通过限制在组合物中偶然产生的氧化还原活性物质，例如锈和其它痕量的不合乎需要的形式的过渡金属的含量而进一步提高。此外，某些漂白组合物可限制其中的总卤化物离子含量，或可基本上不存在任何特定的卤化物，例如溴化物。可加入漂白稳定剂，例如锡酸盐以改善稳定性，和如果需要，液体配方可基本上是不含水的。  
10

如下实施例说明本发明的漂白活性剂、制备漂白活性剂的中间体和可使用漂白活性剂制备的漂白组合物，但不是限制本发明。在实施例 1-XXX 中的所有物质满足本发明的功能限定。  
15

### 实施例 I

N-[(4-甲基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺:

将所有玻璃器皿彻底干燥，在所有时间内反应保持在惰性气氛(氩气)下进行。  
20

在搅拌下，将 5.0g(25.0mmol)(4-甲基磺酰基)苯甲酸(Aldrich)和 5.5mL(75.0mmol)亚硫酸氯(Aldrich, d=1.631g/mol)加入在装备了回流冷凝器、加液漏斗和磁性搅拌器的 3 颈圆底烧瓶中的 100mL 四氢呋喃(THF - Aldrich, HPLC 级)中。将得到的反应混合物回流加热和搅拌 16 小时。在冷却至室温后，通过减压蒸发除去溶剂和过量亚硫酸氯。固体残余物从甲苯中重结晶后，真空干燥得到(4 - 甲基磺酰基)苯甲酰氯，为白色结晶固体。  
25

在随后的反应中，将 2.33g(20.6mmol)己内酰胺(Aldrich)和 2.30g(22.7mmol)三乙胺(Aldrich, d=0.726g/mol)加入在装备了回流冷凝器、加液漏斗和磁性搅拌器的 3 颈圆底烧瓶中的 50mL 四氢呋喃(Aldrich, HPLC 级)中。在 30 分钟内滴加 4.50g(20.6mmol)(4-甲基磺酰基)苯甲酰氯在 50mL THF 中的溶液，将得到的反应混合物回流加热和搅拌 16 小时。  
30

在冷却至室温后，减压蒸发除去 THF。固体残余物重新溶解在氯仿中用 D.I. 水提取几次。有机层用硫酸钠干燥，过滤、除去溶剂浓缩和倾入己烷以沉淀产物。经抽吸过滤收集沉淀物，用己烷漂洗，真空干燥得到 N-[(4-甲基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺，为白色结晶固体。

5 实施例 II

N-[(4-甲基磺酰基)苯甲酰基]戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺，如用于 N-[(4-甲基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺(实施例 I)的方法进行合成。

实施例 III

10 N-[(4-乙基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺:

用(4-乙基磺酰基)苯甲酸代替(4-甲基磺酰基)苯甲酸，如用于 N-[(4-甲基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺(实施例 I)的方法进行 N-[(4-乙基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺的合成。

(4-乙基磺酰基)苯甲酸可根据 Brown, R.W.《有机化学杂志》1991, 15 56, 4974-4976 中的方法由 2-氯丙酸和 4-(氯磺酰基)苯甲酸合成。

实施例 IV

N-[(4-乙基磺酰基)苯甲酰基]戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺，如用于 N-[(4-乙基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺(实施例 III)的方法进行合成。

20 实施例 V

N-[(4-戊基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺:

用 2-溴己酸(Aldrich)代替 2-氯丙酸，如用于 N-[(4-乙基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺(实施例 III)的方法进行合成。

实施例 VI

25 N-[(4-戊基磺酰基)苯甲酰基]戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺，如用于 N-[(4-戊基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺(实施例 V)的方法进行合成。

实施例 VII

N-[(4-庚基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺:

30 用 2-溴辛酸(Aldrich)代替 2-氯丙酸，如用于 N-[(4-乙基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺(实施例 III)的方法进行合成。

### 实施例 VIII

N-[(4-庚基磺酰基)苯甲酰基]戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺, 如用于 N-[(4-庚基磺酰基)苯甲酰基]己内酰胺(实施例 VII)的方法进行合成。

5

### 实施例 IX

N-(2-呋喃甲酰基)戊内酰胺:

将所有玻璃器皿彻底干燥, 在所有时间内反应保持在惰性气氛(氩气)下进行。在搅拌下, 将 20.0g(0.18mol)2-呋喃甲酸(Aldrich)和 40.0mL(0.53mol)亚硫酸氯(Aldrich,  $d=1.631\text{g/mol}$ )加入在装备了回流冷凝器和磁性搅拌器的单颈圆底烧瓶中的 300mLTHF(Aldrich, HPLC 级)中。将得到的反应混合物回流加热和搅拌 16 小时。在冷却至室温后, 通过减压蒸发除去溶剂和过量亚硫酸氯得到 2-呋喃甲酰氯。在随后的反应中, 将 9.2g (92mmol)戊内酰胺(Aldrich)和 14.1mL(101mmol)三乙胺(Aldrich,  $d=0.726\text{g/mol}$ )加入在装备了回流冷凝器、加液漏斗和磁性搅拌器的 3 颈圆底烧瓶中的 150mLTHF(Aldrich, HPLC 级)中。在 30 分钟内滴加 12.0g(92mmol)2-呋喃甲酰氯在 150mLTHF 中的溶液, 将得到的反应混合物回流加热和搅拌 16 小时。在冷却至室温后, 减压蒸发除去 THF。固体残余物重新溶解在二氯甲烷中用 5% 含水盐酸和去离子水提取几次。有机层用硫酸钠干燥, 过滤、除去溶剂浓缩和倾入己烷以沉淀产物。经抽吸过滤收集沉淀物, 用己烷漂洗, 真空干燥得到 N-(2-呋喃甲酰基)戊内酰胺, 为白色结晶固体。

10

15

20

### 实施例 X

N-(2-呋喃甲酰基)己内酰胺:

用己内酰胺(Aldrich)代替戊内酰胺, 如用于 N-(2-呋喃甲酰基)戊内酰胺(实施例 IX)的方法进行合成。

25

### 实施例 XI

N-(3-呋喃甲酰基)己内酰胺:

用 3-呋喃甲酸代替 2-呋喃甲酸, 如用于 N-(2-呋喃甲酰基)己内酰胺(实施例 X)的方法进行合成。

30

### 实施例 XII

N-(3-呋喃甲酰基)戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺, 如用于 N-(3-呋喃甲酰基)己内酰胺

胺(实施例 XI)的方法进行合成。

#### 实施例 XIII

N-(5-硝基-2-咪喃甲酰基)己内酰胺:

5 用 5-硝基-2-咪喃甲酸代替 2-咪喃甲酸, 如用于 N-(2-咪喃甲酰基)己内酰胺(实施例 XI)的方法进行合成。

#### 实施例 XIV

N-(5-硝基-2-咪喃甲酰基)戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺, 如用于 N-(5-硝基-2-咪喃甲酰基)己内酰胺(实施例 XIII)的方法进行合成。

10

#### 实施例 XV

N-(5-溴-2-咪喃甲酰基)己内酰胺:

用 5-溴-2-咪喃甲酸代替 2-咪喃甲酸, 如用于 N-(2-咪喃甲酰基)己内酰胺(实施例 X)的方法进行合成。

#### 实施例 XVI

15 N-(5-溴-2-咪喃甲酰基)戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺, 如用于 N-(5-溴-2-咪喃甲酰基)己内酰胺(实施例 XV)的方法进行合成。

#### 实施例 XVII

N-(1-萘甲酰基)己内酰胺:

20 用 1-萘甲酸代替 2-咪喃甲酸, 如用于 N-(2-咪喃甲酰基)己内酰胺(实施例 X)的方法进行合成。

#### 实施例 XVIII

N-(1-萘甲酰基)戊内酰胺:

25 用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺, 如用于 N-(1-萘甲酰基)己内酰胺(实施例 XVII)的方法进行合成。

#### 实施例 XIX

N-(3, 5-二硝基苯甲酰基)己内酰胺:

30 将所有玻璃器皿彻底干燥, 在所有时间内反应保持在惰性气氛(氩气)下进行。在搅拌下, 将 2.33g(20.6mmol)己内酰胺(Aldrich)和 2.30g(22.7mmol)三乙胺(Aldrich,  $d=0.726\text{g/mol}$ )加入在装备了回流冷凝器、加液漏斗和磁性搅拌器的 3 颈圆底烧瓶中的 100mL 甲苯(Aldrich)中得到透明浅黄色溶液。在 30 分钟内滴加 4.75g(20.6mmol)3,5-二硝基苯甲

酰氯在 100mL 甲苯中的溶液，将得到的反应混合物回流加热和搅拌 16 小时。在冷却至室温后，过滤反应溶液除去三乙胺盐酸盐，倒入分液漏斗中。在用 300mL 氯仿稀释后，有机溶液用 5 % 含水盐酸、5 % 含水氢氧化钠和去离子水提取。有机层用硫酸钠干燥、过滤、减压蒸发除去溶剂。粗产物从甲苯中重结晶后，真空干燥得到 N-(3, 5-二硝基苯甲酰基)己内酰胺，为浅黄色结晶固体。

#### 实施例 XX

N-(3, 5-二硝基苯甲酰基)戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺，如用于 N-(3, 5-二硝基苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XIX)的方法进行合成。

#### 实施例 XXI

N-(3, 5-二氯苯甲酰基)己内酰胺:

用 3, 5-二氯苯甲酰氯(Aldrich)代替 4-硝基苯甲酰氯，如用于 N-(4-硝基苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XXIII)的方法进行合成。

15

#### 实施例 XXII

N-(3, 5-二氯苯甲酰基)戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺，如用于 N-(3, 5-二氯苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XXI)的方法进行合成。

实施例 XXIII-XXX 举例说明用于合成在现有技术的文献中公开的化合物的方法。

#### 实施例 XXIII

N-(4-硝基苯甲酰基)己内酰胺:

将所有玻璃器皿彻底干燥，在所有时间内反应保持在惰性气氛(氩气)下进行。在搅拌下，将 43.0g(0.38mol)己内酰胺(Aldrich)和 58.2mL(0.42mol)三乙胺(Aldrich,  $d=0.726\text{g/mol}$ )加入在装备了回流冷凝器、加液漏斗和磁性搅拌器的 3 颈圆底烧瓶中的 150mLTHF(Aldrich, HPLC 级)中得到透明浅黄色溶液。在 1 小时内滴加 70.5g(0.38mol)4-硝基苯甲酰氯(Aldrich)在 100mLTHF 中的溶液，将混浊的暗黄色反应混合物回流加热和搅拌 16 小时。

30 在冷却至室温后，过滤反应溶液除去三乙胺盐酸盐，倒入分液漏斗中。在用氯仿稀释后，有机溶液分别用 5 % 含水盐酸、5 % 含水氢氧化钠提取两次和最后去离子水提取一次。有机层用硫酸钠或硫酸镁干燥，

过滤、减压蒸发除去溶剂。粗产物从甲苯中重结晶后，真空干燥得到 N-(4-硝基苯甲酰基)己内酰胺，为浅黄色结晶固体。

#### 实施例 XXIV

N-(4-硝基苯甲酰基)戊内酰胺:

- 5 用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺，如用于 N-(4-硝基苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XXIII)的方法进行合成。

#### 实施例 XXV

N-(3-硝基苯甲酰基)己内酰胺:

- 10 用 3-硝基苯甲酰氯(Aldrich)代替 4-硝基苯甲酰氯，如用于 N-(4-硝基苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XXIII)的方法进行合成。

#### 实施例 XXVI

N-(3-硝基苯甲酰基)戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺，如用于 N-(3-硝基苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XXV)的方法进行合成。

15

#### 实施例 XXVII

N-(3-氯苯甲酰基)己内酰胺:

用 3-氯苯甲酰氯(Aldrich)代替 4-硝基苯甲酰氯，如用于 N-(4-硝基苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XXIII)的方法进行合成。

#### 实施例 XXVIII

20 N-(3-氯苯甲酰基)戊内酰胺:

用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺，如用于 N-(3-氯苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XXVII)的方法进行合成。

#### 实施例 XXIX

N-(4-氯苯甲酰基)己内酰胺:

- 25 用 4-氯苯甲酰氯(Aldrich)代替 4-硝基苯甲酰氯，如用于 N-(4-硝基苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XXIII)的方法进行合成。

#### 实施例 XXX

N-(4-氯苯甲酰基)戊内酰胺:

- 30 用戊内酰胺(Aldrich)代替己内酰胺，如用于 N-(4-氯苯甲酰基)己内酰胺(实施例 XXIX)的方法进行合成。

### 实施例 XXXI

用于洗涤织物的漂白溶液通过将由如下配方说明的具有颗粒洗衣洗涤剂形式的组合物与水混合制备。

	A	B	C	D	E
组分	%	%	%	%	%
漂白活性剂*	5	5	3	3	8
过碳酸钠	0	0	19	21	0
过硼酸钠单水合物	21	0	0	0	20
过硼酸钠四水合物	12	21	0	0	0
四乙酰基乙二胺	0	0	0	1	0
壬酰氧基苯磺酸盐	0	0	3	0	0
直链烷基苯磺酸盐	7	11	19	12	8
烷基乙氧基化物(C45E7)	4	0	3	4	6
沸石 A	20	20	7	17	21
SKS-6®硅酸盐(Hoechst)	0	0	11	11	0
柠檬酸三钠	5	5	2	3	3
丙烯酸/马来酸共聚物	4	0	4	5	0
聚丙烯酸钠	0	3	0	0	3
二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)	0.4	0	0.4	0	0
DTPA	0	0.4	0	0	0.4
EDDS	0	0	0	0.3	0
羧甲基纤维素	0.3	0	0	0.4	0
蛋白酶	1.4	0.3	1.5	2.4	0.3
脂酶	0.4	0	0	0.2	0
Carezyme	0.1	0	0	0.2	0
阴离子污垢释放聚合物	0.3	0	0	0.4	0.5
染料转移抑制聚合物	0	0	0.3	0.2	0
碳酸盐	16	14	24	6	23
硅酸盐	3.0	0.6	12.5	0	0.6
硫酸盐、水、香料、色料	至 100	至 100	至 100	至 100	至 100

\*根据实施例 I-XXX 的任何一种漂白活性剂

5 通过将任何上述组合物与水混合制备漂白溶液，通常产生约 1000ppm 的组合物浓度。这些漂白溶液在随后的步骤中用于洗涤在“重垢”状态下的织物。“重垢”状态以两种可能方式之一获得。在第一种方式中，可使用消费者的重垢织物包，污垢含量足够的高，使得当一部分组合物在美国家用洗衣机中在自来水与污染的织物一起存在下溶解时，洗涤水的 pH 值为约 6.5 至约 9.5，更典型的为约 7 至约 9.5。此外，在不能得到重垢织物时，为试验用途可方便地使用如下步骤：在产物溶解和加入试验织物后，用含水盐酸调节水浴的 pH，使得 pH 在约 pH6.5 至约 9.5 的范围内。试验织物是消费者织物的轻垢或清洁包；一般加入含有可漂白的污渍的附加试验污布。

10 洗衣步骤通常包括在约 40 °C 下洗涤织物，与其中用相等重量的 TAED、NOBS 或苯甲酰基己内酰胺代替性能改善的漂白活性剂的其它相同组合物相比较，具有极好的漂白结果，尤其在漂白方面。新的性能改善的漂白活性剂，例如实施例 III-XII 中的活性剂提供了极好的结果，

15 是更优选的。

通过将水与由如下配方说明的含有非离子表面活性剂体系的颗粒洗衣洗涤剂制备其它的漂白溶液。在随后的步骤中这些漂白溶液可如上所述用于洗涤织物。

	F	G	H	I
组分	%	%	%	%
漂白活性剂*	5	3	6	4.5
过碳酸钠	20	21	21	21
四乙酰基乙二胺	0	6	0	0
壬酰氧基苯磺酸盐	4.5	0	0	4.5
烷基乙氧基化物(C45E7)	2	5	5	5
N-椰油烷基 N-甲基葡糖胺	0	4	5	5
沸石 A	6	5	7	7
SKS-6®硅酸盐(Hoechst)	12	7	10	10
柠檬酸三钠	8	5	3	3
丙烯酸/马来酸共聚物(部分中和)	7	5	7	8
二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)	0.4	0	0	0

EDDS	0	0.3	0.5	0.5
羧甲基纤维素	0	0.4	0	0
蛋白酶	1.1	2.4	0.3	1.1
脂酶	0	0.2	0	0
Carezyme	0	0.2	0	0
阴离子污垢释放聚合物	0.5	0.4	0.5	0.5
染料转移抑制聚合物	0.3	0.02	0	0.3
碳酸盐	21	10	13	14
硫酸盐、水、香料、色料	至 100	至 100	至 100	至 100

\*根据实施例 I-XXX 的任何一种漂白活性剂

### 实施例 XXXII

本实施例说明通过将水与含有漂白添加剂形式、尤其是液体漂白添加剂组合物的洗涤剂组合物混合制备的漂白溶液。

	A	B	C	D
组分	wt %	wt %	wt %	wt %
NEODOL 91-10 <sup>1</sup>	6	5	7	4
NEODOL 45-7 <sup>1</sup>	6	5	5	8
NEODOL 23-2 <sup>1</sup>	3	5	3	3
DEQUEST 2060 <sup>2</sup>	0.5	0.5	1.0	1.0
漂白活性剂 <sup>3</sup>	6	6	4	7
柠檬酸	0.5	0.5	0.5	0.5
氢氧化钠	至 pH4	至 pH4	至 pH4	至 pH4
过氧化氢	7	3	2	7
水	平衡至 100	平衡至 100	平衡至 100	平衡至 100

- 5 1 由 Shell Oil Company 得到的烷基乙氧基化物。  
 2 商业上由 Monsanto Co. 得到。  
 3 根据实施例 I-XXX 的任何一种漂白活性剂。

	E	F	G
组分	wt %	wt %	wt %
水	73	75	71
NEODOL 91-10 <sup>1</sup>	10	10	10
NEODOL 23-2 <sup>1</sup>	5	5	5
DEQUEST 2060 <sup>2</sup>	0.5	0.5	1.0
漂白活性剂 <sup>3</sup>	4	4	8
柠檬酸	0.5	0.5	0.5
氢氧化钠	至 pH4	至 pH4	至 pH4
过氧化氢	7	5	5

- 1 由 Shell Oil Company 得到的烷基乙氧基化物。
- 2 商业上由 Monsanto Co. 得到。
- 3 根据实施例 I-XXX 的任何一种漂白活性剂。

5 通过将任何上述组合物与水混合制备漂白溶液，通常产生约 1000ppm 的组合物浓度。这些漂白溶液在随后的步骤中用于在美国家用洗衣机中在接近中性的条件下洗涤织物，主要根据自来水的最初浓度，洗涤水的 pH 值通常为约 6.5 至约 8.5。为试验用途可方便地使用消费者织物的轻垢或清洁包作为测试织物；一般加入含有可漂白的污渍的附加试验污布。

10 洗衣步骤通常包括在约 40 °C 下洗涤织物，与其中用相等重量的 TAED、NOBS 或苯甲酰基己内酰胺代替性能改善的漂白活性剂的其它相同组合物相比较，具有极好的漂白结果，尤其在漂白方面。新的性能改善的漂白活性剂，例如实施例 III-XII 中的活性剂尤其提供了极好的结果，是更优选的。

15 其它的漂白溶液通过将水与漂白或非漂白的洗涤剂，例如 TIDE<sup>®</sup>，和任何上述组合物混合制备。添加剂组合物以 1000ppm 使用，商业洗涤剂以 1000ppm 使用。这些漂白溶液可在随后步骤中如上所述用于洗涤织物。

### 实施例 XXXIII

20 本实施例说明根据本发明可通过将水与含有漂白添加剂形式，尤其是没有过氧化氢源的液体漂白添加剂组合物的洗涤剂组合物，和含有过

氧化氢源的水溶液混合制备漂白溶液。

	A	B	C	D
组分	wt %	wt %	wt %	wt %
NEODOL 91-10 <sup>1</sup>	6	5	7	10
NEODOL 45-7 <sup>1</sup>	6	5	5	0
NEODOL 23-2 <sup>1</sup>	3	5	3	5
DEQUEST 2060 <sup>2</sup>	0.5	0.5	1.0	1.0
漂白活性剂 <sup>3</sup>	6	6	4	7
柠檬酸	0.5	0.5	0.5	0.5
氢氧化钠	至 pH4	至 pH4	至 pH4	至 pH4
水	平衡至 100	平衡至 100	平衡至 100	平衡至 100

1 由 Shell Oil Company 得到的烷基乙氧基化物。

2 商业上由 Monsanto Co. 得到。

3 根据实施例 I-XXX 的任何一种漂白活性剂。

5 这些漂白溶液在随后的步骤中如实施例 XXXII 中所述可用于洗涤织物。

与实施例 XXXII 中使用的相类似的洗涤试验中通过混合任何漂白洗涤剂，例如 TIDE<sup>®</sup> WITH BLEACH，和上述组合物制备其它的漂白溶液。添加剂组合物以 1000ppm 使用，商业洗涤剂以 1000ppm 使用。

10 这些漂白溶液在随后的步骤中如实施例 XXXII 中所述可用于洗涤织物。

#### 实施例 XXXIV

本实施例说明可通过将水与由如下配方说明的具有颗粒洗衣洗涤剂形式的洗涤组合物混合制备漂白溶液。

	A	B	C	D	E
组分	%	%	%	%	%
漂白活性剂*	5	5	3	3	8
过碳酸钠	0	5	15	0	0
过硼酸钠单水合物	5	0	0	10	20
增白剂 49	0.4	0.4	0	0	0
氢氧化钠	2	2	2	0	2
直链烷基苯磺酸盐, 部分中和	9	9	9	9	9
烷基乙氧基化物(C25E9)	7	7	5	4	6
沸石 A	32	20	7	17	21
丙烯酸/马来酸共聚物	0	0	4	5	8
聚丙烯酸钠	0.6	0.6	0.6	0	0
二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)	0.5	0	0.5	0	1
EDDS	0	0.5	0	0.5	0
蛋白酶	1	1	1.5	2.4	0.3
脂酶	0	0	0	0.2	0
Carezyme	0	0	0	0.2	0
阴离子污垢释放聚合物	0	0	0.5	0.4	0.5
染料转移抑制聚合物	0	0	0.3	0.2	0
苏打灰	22	22	22	22	22
硅酸盐(2r)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
硫酸盐、水、香料、色料	至 100	至 100	至 100	至 100	至 100

\*根据实施例 I-XXX 的任何一种漂白活性剂

任何上述漂白溶液在随后的步骤中用于在弱碱性条件(pH7-8)下洗涤织物。pH 可通过改变烷基苯磺酸盐的酸与钠盐形式的比例调节。

- 5 洗衣步骤通常包括在约 40 °C 下洗涤织物, 与其中用相等重量的 TAED、NOBS 或苯甲酰基己内酰胺代替性能改善的漂白活性剂的同样组合物相比较, 具有极好的漂白结果, 尤其在漂白方面。新的性能改善的漂白活性剂, 例如实施例 III-XII 的活性剂尤其提供极好结果, 是更优选的。

### 实施例 XXXV

本实施例说明通过将水与具有漂白添加剂形式，尤其是本发明的颗粒漂白添加剂组合物的洗涤剂组合物混合制备漂白溶液：

<u>组分</u>	<u>%(重量)</u>
漂白活性剂*	7.0
过硼酸钠(单水合物)	20.0
螯合剂(DTPA, 酸式)	10.0
柠檬酸(涂覆)	20.0
硫酸钠	平衡量

\*根据实施例 I-XXX 任何一种的漂白活性剂。

5 在另一实施方案中，组合物通过用过碳酸钠代替过硼酸钠改性。

任何上述漂白溶液可在随后的洗涤步骤中如实施例 XXXIV 中所述用于洗涤织物。

其它的漂白溶液通过将水与漂白或非漂白的洗涤剂，例如 TIDE<sup>®</sup>，和任何上述组合物混合制备。添加剂组合物以 1000ppm 使用，商业洗涤剂以 1000ppm 使用。这些漂白溶液可在随后步骤中如实施例 XXXII 中所述用于洗涤织物。

### 实施例 XXXVI

本实施例说明通过将水与如下具有液体形式，尤其是用于洗涤浴缸和淋浴砖而对手没有腐蚀感的洗涤剂组合物混合制备漂白溶液：

<u>组分</u>	<u>%(重量)</u>	
	A	B
漂白活性剂*	7.0	5.0
过氧化氢	10.0	10.0
C <sub>12</sub> AS, 酸式, 部分中和	5.0	5.0
C <sub>12-14</sub> AE <sub>3</sub> S, 酸式, 部分中和	1.5	1.5
C <sub>12</sub> 二甲基胺 N-氧化物	1.0	1.0
DEQUEST 2060	0.5	0.5
柠檬酸	5.5	6.0
磨料(15-25 微米)	15.0	0
盐酸	至 pH4	
填料和水	平衡至 100 %	

\*根据实施例 I-XXX 的任何一种的漂白活性剂。

### 实施例 XXXVII

本实施例说明通过将含有如下说明的颗粒自动餐具洗涤组合物的洗涤剂组合物溶解于水制备漂白溶液:

组分	A	B	C	D
	wt %	wt %	wt %	wt %
漂白活性剂(见附注 1)	3	4.5	2.5	3.5
过硼酸钠单水合物(见附注 2)	1.5	0	1.5	0
过碳酸钠(见附注 2)	0	1.2	0	1.2
淀粉酶(TERMAMYL®, NOVO)	1.5	2	2	2
二苯甲酰基过氧化物	0	0	0.8	0
过渡金属漂白催化剂(见附注 3)	0	0.1	0.1	0
蛋白酶(SAVINASE®12T, Novo, 3.6% 活性蛋白)	2.5	2.5	2.5	2.5
柠檬酸三钠二水合物(干基)	7	15	15	15
柠檬酸	14	0	0	0
碳酸氢钠	15	0	0	0
碳酸钠, 无水	20	20	20	20
BRITESIL H2O®, PQ Corp.(作为二氧化硅)	7	8	7	5
二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸), 钠	0	0	0	0.2
羟乙基二膦酸盐(HEDP), 钠盐	0	0.5	0	0.5
乙二胺二琥珀酸三钠	0.1	0.3	0	0
分散剂聚合物(Accusol 480N)	6	5	8	10
非离子表面活性剂(LF404, BASF)	2.5	1.5	1.5	1.5
石蜡(Winog 70®)	1	1	1	0
苯并三唑	0.1	0.1	0.1	0
硫酸钠、水、少量组分 平衡至:	100%	100%	100%	100%

5 附注 1: 根据实施例 I-XXX 任何一种的漂白活性剂。

附注 2: 这些过氧化氢源用可获得的氧基重量%表示, 为转换成总组合物百分数基准, 除以约 0.15。

附注 3: 过渡金属漂白催化剂: MnEDDS, 根据 1994 年 3 月 17 日申请

的美国申请系列号 08/210186.

### 实施例 XXXVIII

以“Jet-Dry”商业销售的漂清助剂块改性如下：将漂清助剂块和约 5 %-20 % 的实施例 I-XXX 的任何一种漂白活性剂共同熔化、混合和重新固化成块状。得到的洗涤剂组合物用于自动餐具洗涤应用，具有极好的去斑/成膜和污渍去除效果。

### 实施例 XXXIX

本实施例说明可通过将水与用于洗涤一般家用表面的洗涤剂组合物混合制备漂白溶液。在如下的组合物中，通过合适的装置，例如双室容器，将过氧化氢水溶液与其它组分分开。

组分	A (wt %)	B (wt %)
C <sub>8-10</sub> E <sub>6</sub> 非离子表面活性剂	20	15
C <sub>12-13</sub> E <sub>3</sub> 非离子表面活性剂	4	4
C <sub>8</sub> 烷基硫酸盐阴离子表面活性剂	0	7
碳酸钠/碳酸氢钠	1	2
C <sub>12-18</sub> 脂肪酸	0.6	0.4
过氧化氢	7	7
漂白活性剂*	7	7
Dequest2060**	0.05	0.05
水	平衡至 100	平衡至 100

\*根据实施例 I-XXX 的任何一种的漂白活性剂。

\*\*商业上由 Monsanto Co 得到。