

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C11D 17/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C11D 1/72 C11D 3/34

C11D 3/20 C11D 3/39

[21] 申请号 97197428.4

[43]公开日 1999 年 9 月 15 日

[11]公开号 CN 1228807A

[22]申请日 97.6.24 [21]申请号 97197428.4

[30]优先权

[32]96.6.28 [33]US [31]60/020,827

[86]国际申请 PCT/US97/10116 97.6.24

[87]国际公布 WO98/00510 英 98.1.8

[85]进入国家阶段日期 99.2.23

[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 S·J·L·库斯曼 J·-P·布蒂奎

A·梅耶尔

J·P·约翰斯顿

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含漂白剂前体的非水液体洗涤剂组合物

[57]摘要

本发明提供包含一种脂肪醇烷基氧化物非离子表面活性剂和一种具有至少 10 ℃ 的 Krafft 点的漂白剂前体的液态非水洗涤剂组合物,所述表面活性剂和所述前体以至少 2:1 的非离子表面活性剂:漂白剂前体的摩尔比率存在。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

说明书

含漂白剂前体的非水液体洗涤剂组合物

5 发明领域

本发明涉及非水性且包含具有有效溶解率的过氧酸漂白剂前体的液态洗衣用洗涤剂产品。

发明背景

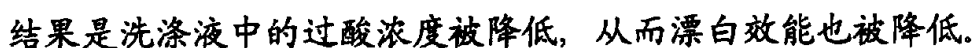
10 液态非水洗涤剂为本领域人员所熟悉。这类洗涤剂特别令人感兴趣之处是增强了洗涤剂组合物组分特别是漂白剂前体和漂白源的化学相容性。

在这种非水产物中，这些漂白剂前体比假使其溶解于含水液态基质中时具有较低的反应性。

15 一类特别优选的漂白剂前体是Krafft点至少为10℃的漂白剂前体。所述漂白剂前体被认为能有效地去除污渍、洗净和增白。所述漂白剂前体的例子有酰胺取代的过氧酸前体化合物诸如在EP-A-0170386中所述的(6-辛酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐、(6-壬酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐和(6-癸酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐。

20 所述漂白剂前体的一项缺点是其低的溶解速率。其结果是降低了全水解速率，从而又影响洗净效能。在消费者的洗衣习惯朝更低温度和更短洗涤时间发展的情况下，这个问题甚至会更严重。当所述漂白剂前体在高硬度条件下使用时，尤其也可能遇到问题，导致在低溶解性钙盐的形成情况下溶解。在所述漂白剂前体以显示出非常低的溶解速率的形式存在时，这种降低全水解性的问题会更严重，从而影响全水解速率。

25 当脏污的织物释放过氧化氢酶时，伴随着具低全水解速率的漂白剂前体会出现另一个问题。因此，由于所述前体全水解过程的缓慢，过氧化氢酶会在漂白活性剂被适当地全水解前破坏过氧化氢组分。其



因此，非水液体洗涤剂组合物的配制师们面临着配制能提供所述前体的有效溶解而达到有效的全水解的非水液体洗涤剂组合物的挑战。

5 本发明申请人现已发现在一液态非水洗涤剂组合物中或在含水洗涤剂中使用相应于具有至少10℃的Krafft点的漂白剂前体来说高水平的脂肪醇烷基氧化物非离子表面活性剂能满足这种需要。

因此，本发明的一项优点是提供了能产生有效溶解速率的包含漂白剂前体的洗涤剂组合物。

10 本发明的另一项优点是提供了能使用二价或三价盐的组合物。

本发明的再一项优点是提供了具改善的耐过氧化氢酶性的组合
物。

本发明的又一项优点是提供了能使用较少量过氧漂白剂的组合物。

EP 540090说明了含漂白剂前体的非水液体洗涤剂组合物。但是这个文献并没有公开或建议使用脂肪醇烷基氧化物表面活性剂来提高漂白剂前体的溶解/全水解速率。

本发明概述

20 本发明涉及包含脂肪醇烷基醚非离子表面活性剂和具有至少10℃的Krafft点的漂白剂前体的液态非水洗涤剂组合物,所述表面活性剂和所述前体以至少2:1的非离子表面活性剂:漂白剂前体的摩尔比率存在。

本发明的详细说明

脂肪醇烷基氧化物非离子表面活性剂

25 本发明的一种主要组分是脂肪醇烷基氧化物非离子表面活性剂。相信这种类型的表面活性剂通过形成混合胶束有助于溶解疏水的漂白活性剂，同时也在某种程度上防止在存在硬性下漂白活性剂的沉淀。本发明人不希望受理论束缚，也相信共胶束化也可通过使所述前

体分子更易受过氧化氢的影响而加速全水解。

所述非离子表面活性剂一般存在的量为所述总洗涤剂组合物重量的5-50%，优选10-30%，最优选15-25%。

5 适用的脂肪醇烷基氧化物非离子表面活性剂类的化合物可广义定义为通过烯化氧基(亲水性)与一种有机疏水化合物的缩合产生的化合物，它可以是分支或线性脂族(如格尔伯特醇或仲醇)或烷基芳香性化合物。可容易地调节与任何具体疏水基缩合的亲水基或聚氧化烯基的长度来得到具有所需亲水-疏水部分平衡度的水溶性化合物。

10 适合类型的这种脂肪醇烷基氧化物非离子表面活性剂的例子列举如下：

1. 烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷缩合物。一般来说，优选聚环氧乙烷缩合物。这些化合物包括具有含6-12个碳原子的直链或支链构型的烷基的烷基酚与烯化氧的缩合产物。在一优选的实施方案中，环氧乙烷的存在量为每摩尔烷基酚5-20摩尔环氧乙烷。
15 这种类型的商品化非离子表面活性剂包括由GAF Corporation销售的Igepal™ CO-630；和由Rohm & Hass Company销售的Triton™ X-45、X-114、X-100和X-102。

2. 脂族醇与1-25摩尔环氧乙烷的缩合产物。所述脂族醇的烷基链可以是直链或支链、可以是伯或仲烷基，并且一般含有8-22个碳原子。
20 特别优选的是每摩尔具有10-20个碳原子的烷基的醇与2-10摩尔环氧乙烷的缩合产物。这种类型的非离子表面活性剂的商品的实例有由Union Carbide Corporation销售的Tergitol™ 15-S-9 (C₁₁-C₁₅线性醇与9摩尔环氧乙烷的缩合产物)和Tergitol™ 24-L-6 NMW (C₁₂-C₁₄伯醇与6摩尔环氧乙烷的窄分子量分布缩合产物)；由Shell Chemical Company
25 销售的Neodol™ 45-9 (C₁₄-C₁₅线性醇与9摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 23-6.5 (C₁₂-C₁₃线性醇与6.5摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 45-7 (C₁₄-C₁₅线性醇与7摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 45-4 (C₁₄-C₁₅线性醇与4摩尔环氧乙烷的缩合产物)和由Procter &

Gamble Company销售的Kyro™ EOB (C₁₃-C₁₅醇与9摩尔环氧乙烷的缩合产物)。

5 3. 环氧乙烷与通过环氧丙烷和丙二醇的缩合形成的疏水基的缩合产物。这些混合物的疏水部分优选具有1500 - 1800的分子量并表现出水不溶性。将聚环氧乙烷部分加入到这个疏水部分有助于提高整个分子的水溶性，并且产物的液体特性被保留到聚环氧乙烷含量达到缩合产物总重量的50%之处，相当于与高达40摩尔的环氧乙烷缩合之处。这种类型的化合物的例子包括某些由BASF销售的商品化的Pluronic™ 表面活性剂。

10 4. 环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺反应产物的缩合产物。这些产物的疏水部分包括乙二胺和过量环氧丙烷的反应产物，并且一般具有2500 - 3000的分子量。这个疏水部分与环氧乙烷缩合到所述缩合产物含有40 - 80% (重量)的聚环氧乙烷并且具有5000 - 11000的分子量的程度。这种类型的非离子表面活性剂的例子包括某些由BASF销售的商品化的Tetronic™ 化合物。

15 也可使用任何上述非离子烷氧基化表面活性剂的混合物。

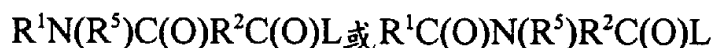
只要后文所给定的所述组合物摩尔比率要求被满足或者洗涤液内的非离子达到后文所给的水平，所述非离子表面活性剂可以任何方式包含到本发明的洗涤剂组合物中。它可以与具有至少10℃的Krafft点的漂白剂前体一起处理来形成一种附聚物。它也可作为与漂白剂分开的组分包含到洗涤剂组合物中。也可使用任何这些处理方法的混合方法。

具有至少10℃的Krafft点的漂白剂前体

25 本发明的另一主要组分是Krafft点至少10℃，优选至少50℃，更优选至少60℃的漂白剂前体。所谓Krafft点是指10% (重量)漂白活性剂的去离子水溶液在高于此温度下就变得完全清澈透明的温度。所谓“清澈透明物”是指容许可见光谱射线通过的物质。适用的漂白剂前体优选阴离子型。

适用于本发明目的的阴离子漂白剂前体包括具有至少一个酰基的化合物，所述酰基通过-O-或-N-键形成与一离去基团结合的过氧酸部分。

适用于本发明目的的阴离子过氧酸漂白剂前体是下列通式的酰胺取代的化合物：

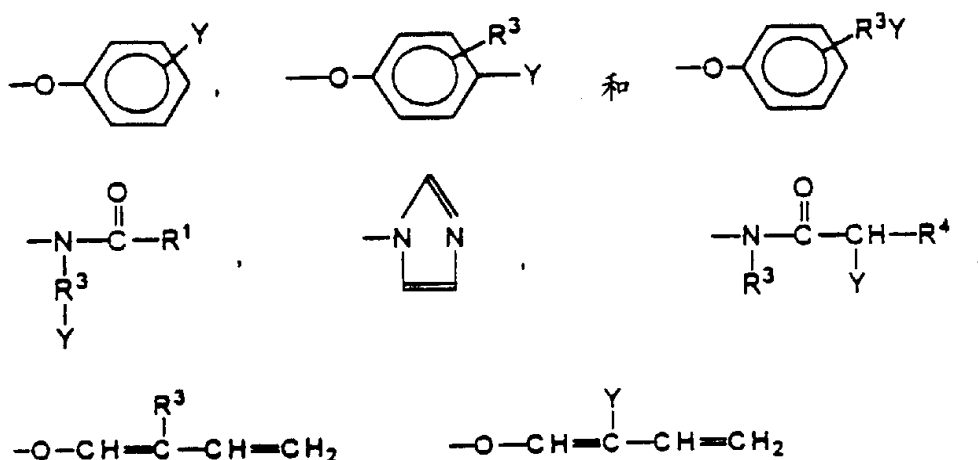


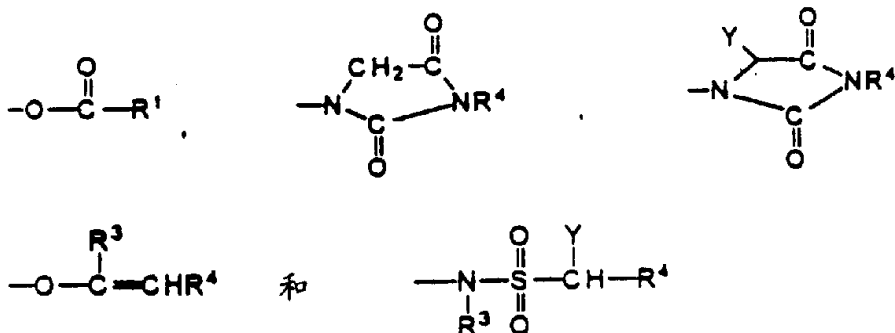
式中 R^1 是具1-14个碳原子的烷基、芳基或烷芳基， R^2 是含1-14个碳原子的亚烷基、亚芳基和亚烷芳基， R^5 是H或含1-10个碳原子的烷基、芳基或烷芳基，L基本上可以是任何离去基团。 R^1 优选含有6-12个碳原子。 R^2 优选含有4-8个碳原子。 R^1 可以是直链或支链烷基、取代芳基或含支链、取代或两者兼有的烷芳基，可以来自于合成来源或包括例如牛脂的天然来源。 R^2 也容许有类似的结构变化。 R^2 可包括烷基、芳基，其中所述 R^2 也可包括卤素、氮、硫和其它典型取代基或有机化合物。 R^5 优选H或甲基。 R^1 和 R^5 不应含有总共多于18个碳原子。

这种类型的酰胺取代的漂白剂活性物描述于EP-A-0170386中。

所述离去基团即下文的L基团必须足够活泼而使全水解反应在最佳时段(如洗涤时段)发生。但是，如果L太活泼，则很难将这种活性剂在洗涤剂组合物中稳定地使用。

优选的L基团选自：





5

10

15

20

25

存在的阴离子漂白剂前体。

也可使用本文前面所述任何过氧酸漂白剂前体的混合物。

在上述的过氧酸漂白剂前体中，优选的是酰胺取代的过氧酸前体化合物，它们选自(6-辛酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐、(6-壬酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐、(6-癸酰氨基-己酰基)氧代苯磺酸盐和其混合物。

在所述洗涤剂组合物中，具有至少10℃的Krafft点的过氧酸漂白剂前体的一般水平为所述组合物重量的0.1-25%，优选为所述组合物重量的1-20%，最优选为所述组合物重量的3-15%。

本发明的洗涤剂组合物的另一项基本要求为所述非离子表面活性剂和所述前体的摩尔比率至少为2:1，优选在4:1以上。

伴随着这种要求，本发明申请人不希望受理论束缚而相信脂肪醇烷基氧化物非离子表面活性剂通过形成混合胶束有助于溶解Krafft点至少10℃的漂白剂前体，同时也在某种程度上防止在存在硬性下所述漂白活性剂的沉淀。

任选的共-前体

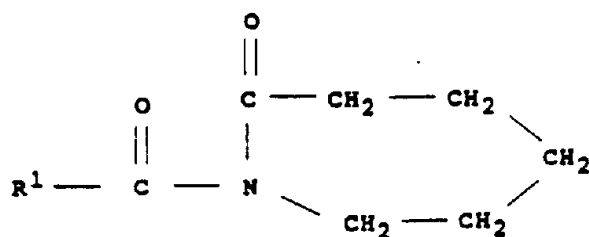
除了所述具有至少10℃的Krafft点的漂白剂前体外，也可使用任选的漂白剂前体以提供具更宽污渍去除范围的洗涤剂组合物。这些漂白剂共-前体具有至少10℃的Krafft点或者为液体漂白活性剂。

适用的过氧酸漂白剂共-前体包括四乙酰乙二胺(TAED)漂白剂前体。

另一类具有至少10℃的Krafft点的漂白剂前体是一类烷基过羧酸漂白剂前体。优选的烷基过羧酸前体包括壬酰基氧代苯磺酸盐(在US4412934中所述的NOBS)和3,5,5-三甲基己酰基氧代苯磺酸钠(在EP120591中所述的ISONOBS)及其盐。

又一类适合于用作共-前体的漂白剂前体是在GB-A-955735中全面公开的内酰胺类的N-酰化前体化合物。优选的这类物质包括己内酰胺。

适用的己内酰胺漂白剂前体是下式的物质：

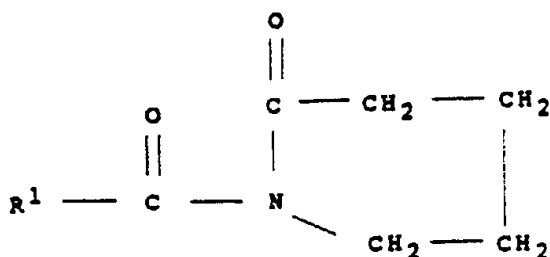


5

式中R¹是含6-12个碳原子的烷基、芳基、烷氧芳基或烷芳基。优选的疏水N-酰基己内酰胺漂白剂前体物质选自苯甲酰基己内酰胺、辛酰基己内酰胺、壬酰基己内酰胺、癸酰基己内酰胺、十一碳烯酰基己内酰胺、3,5,5-三甲基己酰基己内酰胺和其混合物。最优选的是壬酰基己内酰胺。

10

适用的戊内酰胺具有下式：



15

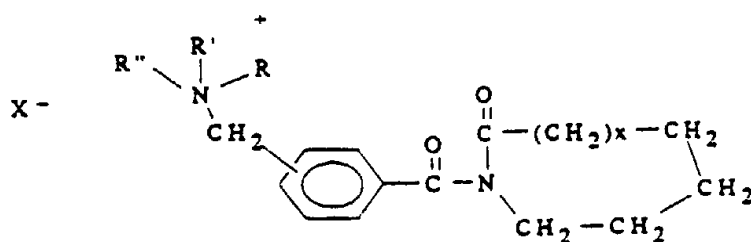
式中R¹是含6-12个碳原子的烷基、芳基、烷氧芳基或烷芳基。更优选R¹选自苯基、庚基、辛基、壬基、2,4,4-三甲基戊基、癸烯基和其混合物。

20

在这些另外的活性剂中，非常优选的是过氧酸漂白剂前体四乙酰基乙二胺(TAED)漂白剂前体。

其它适合的漂白剂前体有阳离子漂白剂前体。适用的阳离子过氧酸前体包括任何铵或烷基铵取代的烷基或苯甲酰基氧代苯磺酸盐、N-酰化己内酰胺、N-酰化戊内酰胺和一苯甲酰基四乙酰基葡萄糖苯甲酰基过氧化物。优选的阳离子漂白剂前体衍生于戊内酰胺和下式的酰基己内酰胺化合物：

25



5 式中x为0或1，取代基R、R'和R''各为C₁-C₁₀烷基或C₂-C₄羟烷基或[(C_yH_{2y})O]_n-R'''，其中y=2-4，n=1-20，R'''为C₁-C₄烷基或氢，X是一阴离子。

当所述共前体存在时，其混入的量一般为所述洗涤剂组合物重量的0.1-60%，优选为所述洗涤剂组合物重量的1-40%、最优选为所述洗涤剂组合物重量的3-25%。

10 优选本发明的洗涤剂组合物包括过氧化氢源。

过氧化氢源

15 优选的过氧化氢源包括过氧化氢合物漂白剂。所述过氧化氢合物一般是一种通常为钠盐形式的无机过氧化氢合物漂白剂，在洗涤液中作为碱性过氧化氢源。这种过氧化氢合物混入到所述组合物中的水平一般为所述组合物的0.1-60%（重量），优选3-40%（重量），更优选5-35%（重量），最优选8-30%（重量）。

20 所述过氧化氢合物可以是任何碱金属无机盐诸如过硼酸盐一水合物或四水合物、过碳酸盐、过磷酸盐和过硅酸盐，但是通常为碱金属过硼酸盐或过碳酸盐。

25 作为一种优选的过氧化氢合物的过碳酸钠是一种具有式2Na₂CO₃·3H₂O₂的加合物，其商品为晶状固体。大多数商品原料包括在生产过程中混入的低水平的重金属多价螯合剂诸如EDTA、1-羟基亚乙基1,1-二膦酸(HEDP)或氨基膦酸盐。对于本发明洗涤剂组合物方面的目的来说，所述过碳酸盐可在没有附加保护的情况下混入到洗涤剂组合物中，但是这类组合物的优选施用方式是采用该物质的涂布形式。各种可用的涂料包括硼酸盐、硼酸和柠檬酸盐，或者是SiO₂:Na₂O比例为1.6:1-3.4:1（优选为2.8:1）的硅酸钠（其以水溶液施用，使硅酸盐固体的

水平达到过碳酸盐重量的2-10%，一般为3-5%）。但是，最优选的涂料是碳酸钠和硫酸钠或氯化钠的混合物。

5 本发明的非水洗涤剂组合物还可包括一种含表面活性剂和低极性溶剂的液相。此中所述洗涤剂组合物的液相和固相组分以及组合物形式、制备和用途将更详细地说明如下(除非另加说明，所有的浓度和比率均是以重量计的)：

另外的表面活性剂

10 此中所述的洗涤剂组合物的表面活性剂混合物组分的量可根据其它组合物组分的性质和量的不同而不同，也根据所需的最终形成的组合物的流变性的不同而不同。一般来说，这种表面活性剂混合物的用量占组合物重量的约10-90%。更优选表面活性剂混合物占所述组合物重量的约15-50%。

15 1972年5月23日授权给Norris的美国专利3664961列出了典型的阴离子、非离子、两性和两性离子表面活性剂的类型和这些表面活性剂的种类。

非常优选的阴离子表面活性剂是线性烷基苯磺酸盐(LAS)。这类表面活性剂和其制备说明于例如通过引用并入本文的美国专利2220099和2477383中。特别优选的是钠和钾的线性直链烷基苯磺酸盐，其烷基的平均碳原子数为约11-14。Na C₁₁-C₁₄(例如C₁₂)LAS是特别优选的。

20

其它适合的阴离子表面活性剂包括烷基硫酸盐表面活性剂，在本文中是指式ROSO₃M的水溶性盐或酸，式中R优选为一个C₁₀-C₂₄烷基，优选为一个烷基或具有C₁₀-C₁₈烷基部分的羟烷基，更优选为一个C₁₂-C₁₅烷基或羟烷基，M是H或一个阳离子例如碱金属阳离子(例如钠、钾、锂)或铵或取代铵(季铵阳离子诸如四甲铵和二甲基哌啶鎓阳离子)。

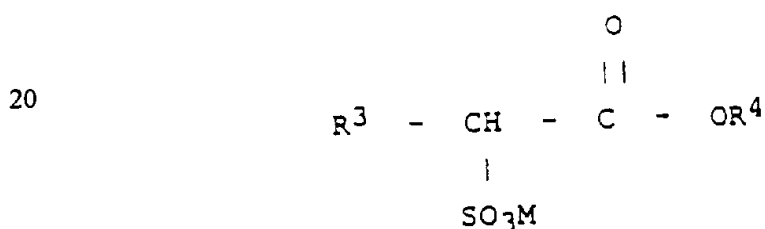
25

其它适合的阴离子表面活性剂包括烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂，在本文中是指式RO(A)_mSO₃M的水溶盐或酸，式中R为一个未取

代的C₁₀-C₂₄烷基或具有C₁₀-C₂₄烷基部分的羟烷基, 优选为一个C₁₂-C₁₈烷基或羟烷基, 更优选为一个C₁₂-C₁₅烷基或羟烷基, A是一个乙氧基或丙氧基单位, m大于0, 一般在约0.5-约6之间, 更优选在约0.5-约3之间, M是H或一个阳离子例如金属阳离子(例如钠、钾、锂、钙、镁等)、铵或取代铵阳离子。烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐是此中所关注的。具体的取代铵阳离子的例子包括季铵阳离子诸如四甲铵和二甲基吡啶鎓阳离子。这类表面活性剂的例子有C₁₂-C₁₅烷基聚乙氧基化物(1.0)硫酸盐(C₁₂-C₁₅E(1.0)M)、C₁₂-C₁₅烷基聚乙氧基化物(2.25)硫酸盐(C₁₂-C₁₅E(2.25)M)、C₁₂-C₁₅烷基聚乙氧基化物(3.0)硫酸盐(C₁₂-C₁₅E(3.0)M)和C₁₂-C₁₅烷基聚乙氧基化物(4.0)硫酸盐(C₁₂-C₁₅E(4.0)M), 式中M方便地选自钠和钾。

其它可用的适合的阴离子表面活性剂有烷基酯磺酸盐表面活性剂, 包括按照“The Journal of the American Oil Chemists Society”, 52(1975), 323-329页中所述, 用气体SO₃磺化的线性的C₈-C₂₀羧酸(即脂肪酸)的酯。适合的原料将包括天然脂肪物质如衍生于牛脂、棕榈油等的物质。

优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂(特别是对于洗衣用途来说)包括下面结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂:



式中R³是一个C₈-C₂₀烃基, 优选为一个烷基或其组合, R⁴是一个C₁-C₆烃基, 优选为一个烷基或其组合, M是一个与所述烷基酯磺酸盐形成一种水溶性盐的阳离子。适合的成盐阳离子包括金属诸如钠、钾和锂以及取代或未取代的铵阳离子。优选R³是一个C₁₀-C₁₆烷基, 以及R⁴是甲基、乙基或异丙基。特别优选的是甲酯磺酸盐, 其中R³是一个C₁₀-C₁₆烷基。

其它可用于去污目的的阴离子表面活性剂也可包括在本发明的洗衣用洗涤剂组合物中。它们可包括肥皂的盐(包括例如钠、钾、铵和取代铵盐诸如一-、二-和三乙醇胺盐)、 C_8 - C_{22} 伯或仲链烷磺酸盐、 C_8 - C_{24} 烯烃磺酸盐、通过例如在英国专利说明书1082179中所述的碱土金属柠檬酸盐的热解产物的磺化制备的磺化的多元羧酸、 C_8 - C_{24} 烷基聚乙二醇醚硫酸盐(包括高达10摩尔的环氧乙烷); 烷基甘油磺酸盐、脂肪酰甘油磺酸盐、脂肪油酰甘油硫酸盐、烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐、链烷磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙磺酸盐例如酰基羟乙磺酸盐、N-乙酰牛磺酸盐、烷基琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸盐的单酯(特别是饱和和不饱和的 C_{12} - C_{18} 单酯)和磺基琥珀酸盐的二酯(特别是饱和和不饱和的 C_6 - C_{12} 二酯)、烷基多糖的硫酸盐诸如烷基聚葡萄糖苷的硫酸盐(非离子未硫酸化化合物在下面叙述)和诸如式 $RO(CH_2CH_2O)_k-CH_2COO^-M^+$ 的烷基多乙氧基羧酸盐(式中R是一个 C_8 - C_{22} 烷基、k是一个1-10的整数, M是一个可溶性的成盐阳离子)。树脂酸和氢化树脂酸也是适用的, 诸如松香、氢化松香和存在于或衍生于木浆浮油的树脂酸和氢化树脂酸, 在“Surface Active Agents and Detergents”(Vol.I and II by Schwartz, Perry and Berch)中叙述了其它的例子。在1975年12月30日授权给Laughlin等人的美国专利3929678中的23栏58行到29栏23行中也大体公开了各种各样的这类表面活性剂(该文献通过引用并入本文)。

当所述阴离子表面活性剂包括在本发明的洗涤剂组合物中时, 其量一般为约1-约40%、优选约5-约25%(重量)。

非水液体稀释剂

为了形成所述洗涤剂组合物的液相, 可将前文所述的表面活性剂(混合物)与一种非水的低极性有机溶剂混合。

非水低极性有机溶剂

可构成此中所述洗涤剂组合物一部分的液体稀释剂的另一种组分包括非水、低极性有机溶剂。此中所用的术语“溶剂”是指所述组合物液相的非表面活性载体或稀释剂部分。尽管此中所述组合物的一

些基本组分和/或任选组分可确实溶解于含“溶剂”的相中，但是其它组分将会以分散于含“溶剂”相中的颗粒物的形式存在。因此所用术语“溶剂”并不意味着要求溶剂物质真正能够溶解加入的全部所述洗涤剂组合物组分。

5 被作为此中溶剂的非水有机物质是那些低极性的液体。对于本发明的目的来说，“低极性”液体是那些极少有可能(如果有可能的话)溶解用于此中所述组合物中的优选类型的颗粒物(即过氧漂白剂、过硼酸钠或过碳酸钠)之一的液体。因此不应使用较高极性的溶剂如乙醇。可用于此中所述非水液体洗涤剂组合物中的适合类型的低极性溶剂实际包括亚烷二醇单低级烷基醚、低分子量聚乙二醇、低分子量的甲基酯和酰胺等。

10 供此中所用的一种优选类型的非水、低极性溶剂包括一-、二-、三-或四-C₂-C₃亚烷二醇单C₂-C₆烷基醚。这类化合物的具体例子包括二甘醇单丁基醚、四甘醇单丁基醚、一缩二丙二醇单乙基醚和一缩二丙二醇单丁基醚。二甘醇单丁基醚和一缩二丙二醇单丁基醚是特别优选的。这种类型的化合物已经被商品化，其商品名为Dowanol、Carbitol和Cellosolve。

20 此中有用的另外优选类型的非水、低极性有机溶剂包括较低分子量聚乙二醇(PEGs)。这类物质具有至少约150的分子量。分子量范围为约200-600的PEGs是最优选的。

非极性、非水溶剂的又一种优选类型包括较低分子量的甲酯。这类物质具有通式R¹-C(O)-OCH₃，式中R¹范围为1到约18。适用的较低分子量甲酯的例子包括乙酸甲酯、丙酸甲酯、辛酸甲酯和十二酸甲酯。

25 所用的非水、低极性有机溶剂当然是应该能与用于此中的液体洗涤剂组合物中的其它组分如漂白剂和/或活性剂配伍并且不起反应。这种溶剂组分的常规用量为所述组合物重量的约1-60%。更优选非水、低极性有机溶剂占该组合物重量的约5-40%，最优选占组合物重量的约10-25%。

5

固相

10

10

表面活性剂

15

20



25



式中 m 和 n 是2或更大的整数并且 $m+n$ 之和一般为约9-15, M 为水加溶阳

离子。

如果辅助阴离子表面活性剂诸如烷基硫酸盐被用作所必需颗粒物的全部或部分，那么它将占组合物重量的约1-10%，更优选占组合物重量的约1-5%。制备用作所述颗粒物全部或部分的烷基硫酸盐并将其加到此中所述的组合物中，所述组合物已与可构成主要用作此中部分所述液相的烷基醚硫酸盐表面活性剂组分的一部分的未烷氧基化烷基硫酸盐物质分离。

有机增效助剂

另一种可悬浮在此中所述非水、液体洗涤剂组合物中的颗粒物的可能类型包括用于抵销此中的组合物用于洗衣/漂白时遇到的钙或其它离子以及水硬度的影响的有机洗涤增效助剂。这种物质的例子包括碱金属、柠檬酸盐、琥珀酸盐、丙二酸盐、脂肪酸、羧甲基琥珀酸盐、羧酸盐、聚羧酸盐和聚乙酰羧酸盐。具体例子包括氧代二琥珀酸、苯六甲酸、苯多甲酸和柠檬酸的钠、钾和锂盐。其它例子包括有机磷酸酯型多价螯合剂诸如Monsanto出售的商品名为Dequest的物质和链烷基磷酸酯。柠檬酸盐是非常优选的。

其它适合的有机增效助剂包括已知具有增效助剂性质的较高分子量聚合物和共聚物。例如，这种物质包括适用的聚丙烯酸、聚马来酸和聚丙烯酸/聚马来酸共聚物和其盐诸如BASF出售的商标为Sokalan的物质。

另外的有机增效助剂的适合类型包括较高级脂肪酸的水溶性盐即“肥皂”。它们包括碱金属皂诸如含约8-约24个碳原子，优选含约12-约18个碳原子的较高级脂肪酸的钠、钾、铵和链烷醇铵盐。肥皂可通过脂肪和油的直接皂化来制备或通过游离脂肪酸的中和来制备。特别有用的是衍生于椰子油和牛脂的脂肪酸混合物的钠盐和钾盐，即牛脂钠皂或牛脂钾皂和椰子油钠皂或椰子油钾皂。

如果不溶性有机洗涤剂增效助剂用作所必需颗粒物的全部或部分，那么它们一般占此中所述组合物重量的约2-20%。更优选这种增

效助剂占组合物重量的约4-10%。

无机碱性物料

可悬浮于此中所述非水液体洗涤剂组合物中的另一种可能的颗粒类型可能包括用于使由这种组合物形成的水洗溶液通常为碱性的物质。这类物质也可以用作洗涤增效助剂(即作为用于抵消水硬度对洗涤效果的负面影响的物质), 或也可不用作洗涤增效助剂。

适合的碱性物料的例子包括水溶性碱金属碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、硅酸盐(silicate)和硅酸盐(metasilicate)。尽管由于生态方面的原因不优选使用水溶性磷酸盐, 但其仍可用作碱性物料。它们包括碱金属焦磷酸盐、正磷酸盐、多磷酸盐和膦酸盐。在所有这些碱性物料中, 碱金属碳酸盐诸如碳酸钠是最优选的。

所述碱性物料如果是可水合的盐的形式, 那么它们也可在此中的非水液体洗涤剂组合物中用作干燥剂。也作为干燥剂的碱性物料的存在可提供使易被水失活的那些组合物组分诸如过氧漂白剂化学稳定的益处。

如果所述碱性物料被用作全部或部分的颗粒物组分, 那么它一般占此中组合物重量的约1-15%。更优选所述碱性物料可占组合物重量的约2-10%。尽管这类物质是水溶性的, 但是其一般不溶于此中的非水洗涤剂组合物中。因此这类物质一般以单独微粒的形式分散于非水液相中。

任选的组合物组分

除了前文所述的组合物液相和固相组分外, 此中的洗涤剂组合物也可并优选含有各种任选组分。这种任选组分既可以是液体形式也可以是固体形式。所述任选组分既可以溶解于液相中也可以以细粒或微滴的形式分散于液相内。一些可任选用于此中的组合物中的物质更详细地说明如下:

任选的无机洗涤助剂

此中的洗涤剂组合物也可任选包含也用作碱性物料的前文所列

助剂以外的一种或多种类型的无机洗涤助剂。这种任选的无机助剂可包括例如铝硅酸盐诸如沸石。铝硅酸盐沸石和其作为洗涤剂助剂的用途在1986年8月12日授权的Corkill等人的美国专利4605509中有更全面地讨论，该专利公开的内容通过引用并入本文。同样晶状多层硅酸盐诸如在这个‘509美国专利中讨论的晶状多层硅酸盐也适合用于此中的洗涤剂组合物中。如果使用任选的无机洗涤剂助剂，其可占此中组合物重量的约2-15%。

任选的酶

此中的洗涤剂组合物也可任选地包含一种或多种类型的洗涤剂用酶。这种酶可包括蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶和脂酶。这类物质在本领域是已知的并已经商品化。它们可以以悬浮液、“marumes”或“颗粒”的形式混入到此中的非水液体洗涤剂组合物中。另一种适合的酶类型包括酶在非离子表面活性剂中的淤浆形式的酶类型。这种形式的酶已经例如被Novo Nordisk以“LDP”的商品名商品化。

以常规的酶粒形式加入到此中的组合物中的酶特别优选在这里使用。这种酶粒一般的粒径范围为约100-1000微米，更优选约200-800微米并且悬浮到整个组合物的非水液相中。与其它的酶形式相比，根据酶活性保留时间已经发现在本发明的组合物中的酶粒显示出特别需要的酶稳定性。因此使用酶粒的组合物不必含有常规的酶稳定剂诸如当将酶混入到含水液体洗涤剂中时必须经常使用的酶稳定剂。

如果使用酶，那么其一般以足以提供每克组合物高达约10 mg，更常为约0.01-约5 mg活性酶的水平混入到在此所述非水液体组合物中。换句话说，此中的非水液体洗涤剂组合物一般含有约0.001-5%，优选约0.01-1%(重量)的商品酶制剂。例如在这种商品制剂中的蛋白酶水平通常足以达到提供每克组合物0.005-0.1 Anson单位(AU)活性的水平。

任选的螯合剂

此中的洗涤剂组合物也可任选包含用于螯合在此中所述的非水

洗涤剂组合物内的金属离子如铁和/或锰的螯合剂。这种螯合剂因此用于与组合物中的金属杂质形成配合物，否则这些金属杂质易使组合物组分诸如过氧漂白剂失活。有用的螯合剂可包括氨基酸酸盐、膦酸盐、氨基膦酸盐、多官能取代的芳香螯合剂和其混合物。

5 可用作任选的螯合剂的氨基酸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、乙二胺二琥珀酸盐和乙醇二甘氨酸。优选这些物质的碱金属盐。

10 当在洗涤剂组合物中容许至少有低水平的总磷时，氨基膦酸盐也适合在本发明的组合物中用作螯合剂并且包括称为DEQUEST的乙二胺四(亚甲基膦酸盐)。这些氨基膦酸盐最好不含有约6个碳原子以上的烷基或链烯基。

15 优选的螯合剂包括羟乙基二膦酸(HEDP)、二亚乙基三胺五乙酸盐(DTPA)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)和二吡啶甲酸(DPA)和其盐。所述螯合剂当然也可以在此中的组合物用于织物洗涤/漂白当中用作洗涤助剂。如果使用所述螯合剂，它们可占此中所述组合物重量的约0.1-4%。更优选所述螯合剂占此中所述洗涤剂组合物重量的约0.2-2%。

任选的增稠剂、粘度控制剂和/或分散剂

20 此中所述的洗涤剂组合物也可任选地包含一种用于增强所述组合物维持其固体颗粒组分在悬浮液中的能力的聚合物。因此这类物质可用作增稠剂、粘度控制剂和/或分散剂。这类物质通常是聚合的多羧酸盐但可包括其它的聚合物诸如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚胺衍生物诸如季铵化、乙氧基化六亚甲基二胺。

25 聚合的多羧酸盐物质可通过适合的不饱和单体(优选以其酸形式)的聚合或共聚来制备。可聚合形成适用的聚合多羧酸盐的不饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸(或马来酐)、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸和亚甲基丙二酸。不含羧酸盐基的单体链段诸如乙烯基甲基醚、苯乙烯和乙烯等在聚合多羧酸盐中的存在是适宜的，只要这类

颗粒物组分加入到该相中以及通过将所得到的组分混合物混合例如搅拌而形成此中所述的相稳定组合物。在一典型的制备这类组合物的方法中，主要组分和某些优先任选的组分以一特定顺序并在特定条件下混合。

5 在一优选制备方法的第一步中，先制备用于形成含所述表面活性剂的液相的含阴离子表面活性剂粉末。这个制备步骤包括含40-50%的一种或多种线性 C_{10} - C_{16} 烷基苯磺酸的碱金属盐和3-15%的一种或多种稀释用的非表面活性剂盐的水淤浆的形成。在接着的步骤中，将这种淤浆干燥到所需程度而形成含少于5%(重量)残留水的固体物。

10 制备成含这种固体阴离子表面活性剂的材料后，可将这种材料与一种或多种非水有机溶剂混合而形成此中所述洗涤剂组合物的含所述表面活性剂的液相。这可通过将在前述预制备步骤中制成的含阴离子表面活性剂材料还原成粉状形式并通过将这种粉状材料在搅拌下与一种含有一种或多种非水有机溶剂(如前文所述的表面活性剂或非表面
15 活性剂或两者均有)的液体介质混合来完成。这种混合在足以在整个非水有机液体形成完全混合的所述LAS-盐物质的分散体的搅拌条件下进行。

在接着的工艺步骤中，将这样制得的非水液态分散体在足以提供此中所述洗涤剂组合物的结构性的、含表面活性剂的液相的条件下研
20 磨或高剪切搅拌。这种研磨或高剪切搅拌条件一般包括将温度维持在20-50℃之间。这种混合物的研磨和高剪切搅拌将一般使所述结构性液相的屈服值提高到1-5 Pa范围内。

在LAS-盐共干燥物在非水液体中的分散体形成后，在这种分散体被研磨或搅拌来提高其屈服值之前或之后，可加入用于此中所述洗涤剂
25 组合物中的另外的颗粒物质。在高剪切搅拌下可加入的这类组分包括任何任选的表面活性剂颗粒物，可加入基本上所有的有机增效助剂颗粒物诸如柠檬酸盐和/或脂肪酸、和/或碱性物料如碳酸钠，同时持续保持这种组合物组分的混合物在剪切搅拌下。持续搅拌所述混合物，

如果需要，可增加这种搅拌而使其形成不溶固相颗粒物在所述液相内的均匀分散体。

在第二个处理步骤的第二个混合步骤中，将漂白剂前体颗粒物与在第一混合步骤中获得的磨细的悬浮体混合。然后将这种混合物湿磨，从而使漂白剂前体的平均粒径小于600微米，优选50-500微米，最优选100-400微米。然后将其它化合物诸如漂白化合物加入到所得到的混合物中。

在前述的固体物质的一部分或全部均加入到这种搅拌的混合物中后，可将非常优选的过氧漂白剂的颗粒物加入该组合物中，同时维持混合物的剪切搅拌。到最后加入过氧漂白剂，或在所有或大部分其它组分加入后，可达到所需的过氧漂白剂的稳定益处。如果加入酶粒，那么优选将它们最后加入到非水液体基质中。

作为最后的步骤，在加入所有的颗粒物质后，混合物的搅拌持续到足以形成具有所必需的粘度、屈服值和相稳定性的组合物的一段时间。通常这包括搅拌约1-30分钟。

在按照前述方法将固体组分加入到非水液体的过程中，维持这些固体物质的游离、未结合的水含量在一定限度下是有益的。在这些固体物中的含水量通常达到0.8%或以上。通过降低含水量，例如通过将固体颗粒物在混合到洗涤剂组合物基质中前通过流化床干燥到游离水分0.5%或以下的水平，可使制得的组合物的稳定性显著提高。

按前文所述制得的本发明的组合物可用于形成用于织物的洗涤和漂白的水洗溶液。一般来说，有效量的这种组合物被加入到水中(优选在常规的织物自动洗衣机中)而形成所述洗涤/漂白水溶液。然后将这样形成的洗涤/漂白水溶液(优选在搅拌下)与待洗涤和待漂白的织物接触。

加入到水中形成洗涤/漂白水溶液的此中所述液体洗涤剂组合物的有效量可包括足以在水溶液中形成约500-7000 ppm组合物的量。更优选在洗涤/漂白水溶液中提供约800-5000 ppm的此中所述洗涤剂组合

物。

下列实施例说明本发明的非水液体洗涤剂组合物的制备和性能上的优点。但是，该实施例并不意味着构成对本发明范围的限制或限定。

5 实施例I

非水液体洗涤剂组合物的制备

1) 将丁氧基-丙氧基-丙醇(BPP)和一种C₁₂₋₁₆EO(5)乙氧基化醇非离子表面活性剂(Genapol 24/50)在带浆式高速搅拌机的混合罐中短时间(1-5分钟)混合使之成为单相。

10 2) 将NaLAS加入到混合罐中的BPP/Genapol溶液中使NaLAS部分溶解。混合时间约为一小时。将所述罐用氮气覆盖以免吸收空气中的水分。

15 3) 如果需要，将液体基料(LAS/BPP/NI)泵入鼓中。每个鼓中加入相当于液体基料净重10%的分子筛(3A型,4-8目)。用单浆叶轮混合器和转鼓技术将分子筛混入液体基料中。将混合在氮气覆盖下进行以免从空气吸收水分。总混合时间为2小时，之后液体基料中0.1-0.4%的水分被去除。使液体基料通过一个20-30目筛滤除分子筛。并将液体基料送回混合罐中。

20 4) 制备加入到所述组合物中的另外的固体组分，这类固体组分包括下列物质：

碳酸钠(粒径100微米)

无水柠檬酸钠

马来酸-丙烯酸共聚物(BASF Sokolan)

增白剂(Tinopal PLC)

25 羟亚乙基二膦酸四钠盐(HEDP)

二亚乙基三胺五亚甲基膦酸钠。

将这些均可磨细的固体物加入到混合罐中并与液体基料混合直到均匀。其时间距最后的粉末加入为大约1小时。加入这些粉末后，将

所述罐用氮气覆盖。这些粉末加入的顺序并不重要。

6) 将这批物料一次性泵过一个Fryma胶体磨，所述胶体磨是一个简单的转子-定子结构，其中一个高速转子在一个定子内转动，产生一个高剪切区。这部分降低了所有固体物的粒径。导致了屈服值(即结构性)的提高。冷却后将该批物料重新装入到混合罐中。

7) 在第二个混合步骤中，将漂白剂前体颗粒物与来自第一混合步骤的磨细悬浮体混合。然后将这种混合物进行湿磨而使所述漂白剂前体的平均粒径小于600微米，优选50-500微米，最优选100-400微米。

8) 在第一处理步骤后，可加入其它的固体物，所述固体物包括下列物质：

过碳酸钠(400-600微米)

蛋白酶、纤维素酶和淀粉酶酶粒(400-800微米)

二氧化钛颗粒(5微米)

然后将这些非可磨固体物质加入到混合罐中，接着加入液体组分(香料和硅氧烷基的抑泡剂)。然后将该批物料混合一小时(在氮气覆盖下)。获得的组合物具有表I所列的配方。

表I

含漂白剂的非水液体洗涤剂组合物

组分	活性物%(重量)
LAS钠盐	21.7
C ₁₂₋₁₆ E 0=5 醇乙氧基化物	18.98
BPP	18.98
柠檬酸钠	1.42
[4-[N-壬酰基-6-氨基己酰基氧基]苯磺酸]钠盐	7.34
二亚乙基三胺	0.90
五亚甲基磷酸钠	
甲基季铵化多乙氧基化六亚甲基二胺的氯化物盐	0.95

碳酸钠	3
马来酸-丙烯酸共聚物	3.32
HEDP钠盐	0.90
蛋白酶粒	0.40
淀粉酶粒	0.84
过碳酸钠	18.89
抑泡剂	0.35
香料	0.46
二氧化钛	0.5
增白剂	0.14
其余物质到	100.00%

得到的表I组合物是一种稳定的、非水、高效液体洗衣用洗涤剂，当用于常规织物的洗涤作业中时，它可提供优良的去污渍和污垢效能。

5 制备具有按表II所列组成的含漂白剂的非水洗衣用洗涤剂。

表II

<u>组分</u>	<u>实施例1</u>	<u>实施例2</u>
	<u>%(重量)</u>	
<u>液体基料</u>		
线性烷基苯磺酸钠	20	20
C ₁₂₋₁₄ , E O=5醇乙氧基化物	20	20
N-丁氧基丙氧基丙醇(BPP)	20	20
香料	1	1
<u>固体物</u>		
柠檬酸三钠	1.5	1.5

过碳酸钠	20	15
碳酸钠	5	10
二亚乙基三胺五亚甲基磷酸钠	1	1
羟乙基二膦酸钠 (HEDP)钠盐	1.5	1.5
[4-[N-壬酰基-6-氨基己酰基氧基]苯磺酸] 钠盐		
平均粒径<500微米	5	5
增白剂	0.2	0.2
TiO ₂	0.5	0.5
酶和微量组分	至100%	

上述组合物是稳定的非水液体洗衣用洗涤剂，其中漂白活性剂在浓缩物中是稳定的，在洗涤液中是有效的。