



[12] 发明专利申请公开说明书

C11D 1/83
//(C11D 1/83,
3:50, 3:60)

[11] CN 86 1 05211 A

CN 86 1 05211 A

[43]公开日 1987年4月1日

[21]申请号 86 1 05211

[22]申请日 86. 8. 16

[30]优先权

[32] 85.8.16 [33] 美国 [31] 766, 330

[71]申请人 B·F·占德里奇公司

地址 美国俄亥俄州44318

[72]发明人 马占卡拉·克里施纳拉奥·纳加拉詹

弗里德·约翰·沃利

约迪·维恩弗里米尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 张元忠 王 杰

此件原稿不清
今后提供更新盘

[54]发明名称 液体洗涤剂组合物

[57]摘要

一种透明或半透明的液体洗涤剂组合物,它在室温下是可倾注的,具有抗污垢再沉积功能、改进的清洗性能和调节粘度的作用。它含至少一种表面活性剂,含量为1~60%,含至少一种水溶性多价整合剂增效剂,含量可达20%,含一种选自丙烯酸的均聚物和共聚物的活性剂,含量为0.1~2%。所述组合物总重100%的剩下部分为水和其他添加剂。

871A03576/22-67

权 利 要 求 书

1. 一种液体洗涤剂组合物，其特征在于它是透明或半透明的，可在室温下倾注的，并具有抗污垢再沉积功能和改进的清洗性能，该组合物至少含一种表面活性剂，其含量为组合物总重的1 ~ 60%，含至少一种水溶性多价螯合剂增效剂，其含量可达组合物总重的20%，并含足够量的活性剂以使该组合物具有抗污垢再沉积功能和改进的清洗性能，所述活性剂选自碳原子数为3 ~ 5 的单不饱和一元羧酸的或二元羧酸的及它们的盐的均聚物、上述单不饱和一元羧酸或二元羧酸及它们的盐与一种或一种以上可共聚单体（用量可达20%（重量））所生成的共聚物以及这类均聚物与共聚物的混合物。

2. 权利要求1 的组合物，其中所述活性剂的含量为0.05 ~ 5 %，而且该活性剂是水溶性的。

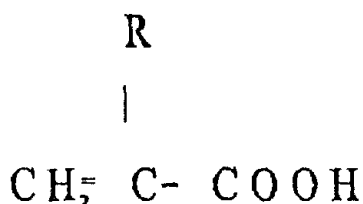
3. 权利要求2 的组合物，其中所述表面活性剂的含量为10 ~ 40%，所述增效剂的含量为0 ~ 10%，所述组合物可在室温下倾注。

4. 权利要求3 的组合物，其中所述增效剂系选自多价螯合剂增效剂。

5. 权利要求3 的组合物，其中所述的增效剂系选自柠檬酸盐、皂、线型聚丙烯酸酯及其混合物。

6. 权利要求3 的组合物，其中所述的增效剂系选自月桂酸钠、柠檬酸钠、次氨基三乙酸钠、焦磷酸四钾、三聚磷酸钠及其混合物。

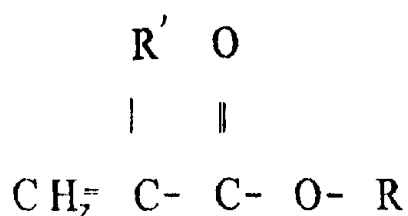
7. 权利要求3 的组合物，其中所述的活性剂系选自结构如下的丙烯酸和其盐的均聚物、该酸或其盐与一种或一种以上共聚用单体（用量可达10%（重量））的共聚物；和上述均聚物与共聚物的混合物，



式中 R 系选自氢、卤素、氰基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环基。

8. 权利要求 3 的组合物，其中所述的活性剂系选自丙烯酸本身或其盐的均聚物、丙烯酸或其盐与一种或一种以上合适的共聚用单体（用量可达 10%（重量））所生成的共聚物和上述均聚物与共聚物的混合物；其中所述的表面活性剂系选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两者的混合物。

9. 权利要求 8 的组合物，其中所述的共聚用单体选自下面通式的丙烯酸酯：



式中 R' 系选自氢、甲基和乙基；R 选自碳原子数为 10~30 的烷基和选自碳原子数为 1~9 的烷基、烷氧基、卤代烷基和氰烷基。

10. 权利要求 4 的组合物，其中所述的酸系选自丙烯酸、甲基丙烯酸和两者的混合物；所述共聚用单体的用量可达 10%，并系选自其烷基含 1~20 个碳原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯；所述均聚物和共聚物可以是酸或盐的形式，其分子量为 100,000~10,000,000。

11. 权利要求 4 的组合物，其中所述的活性剂系选自丙烯酸、甲基丙烯酸或这两种酸的混合物的聚合物；所述共聚用单体选自其烷基含 1~20 个碳原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，用量可达 10%（重量）；所述均聚物和共聚物可以是酸或盐的形式，其分子量为 200,000~5,000,000 左右。

12. 权利要求 4 的组合物，其中所述活性剂的含量为 0.1~2%，其中所述的表面活性剂系选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两者的混合物。

13. 权利要求12的组合物，该组合物总重100 % 的剩下部分为水和其他添加剂。

14. 权利要求13的组合物，其中所述的活性剂是用少量交联剂交联的。

15. 权利要求13的组合物，其中所述活性剂是用0.01~2 % 选自烯丙基蔗糖、烯丙基季戊四醇、三羟甲基丙烷二烯丙基醚及其混合物的交联剂交联的。

16. 权利要求14的组合物，它是24℃下粘度为40~200 厘泊的可倾注的组合物，其中所述的增效剂系选自月桂酸钠、柠檬酸钠、次氨基三乙酸钠、焦磷酸四钾、三聚磷酸钠及其混合物。

17. 一种液体洗涤剂组合物，它是透明或半透明的，在室温下是可倾注的，并具有抗污垢再沉积性能、改进的清洗性能和粘度调节性能，该组合物含至少一种表面活性剂，其含量为组合物总重1~60%，含至少一种水溶性多价螯合剂增效剂，其含量可达组合物总重的20%，并含足够量的活性剂以使该组合物具有抗污垢再沉积功能和改进的清洗性能，所述活性剂系选自碳原子数为3~5的单不饱和一元羧酸的或二元羧酸的及它们的盐的均聚物、上述单不饱和一元羧酸或二元羧酸及它们的盐与一种或一种以上可共聚单体(用量可达20%(重量))的共聚物以及这类均聚物与共聚物的混合物。

18. 权利要求17的组合物，其中所述活性剂的含量为0.05~5%；所述表面活性剂的含量为10~40%；所述增效剂的含量为0~10%，所述增效剂系选自多价螯合剂增效剂，分子量为100,000~10,000,000。

19. 权利要求18的组合物，其中所述的酸系选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物；所述共聚用单体系选自其烷基含1~20个碳原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯；所述均聚物和共聚物可以是酸或盐的形式，其分子量为200,000~5,000,000。

20. 权利要求19的组合物，其100%重量的剩下部分为水和其他添加

剂；所述的活性剂是用0.01~2%的选自烯丙基蔗糖、烯丙基季戊四醇、三羟甲基丙烷二烯丙基醚及其混合物的交联剂交联的。

液体洗涤剂组合物

本发明涉及非增效的或用水溶性增效剂增效的透明或半透明液体洗涤剂。这类洗涤剂一般含1~60%表面活性剂，最多5%的控泡剂，最多10%的水溶性洗涤增效剂，0.1~3%的能起到抗再沉积、调节粘度和提高清洗性能等作用的活性剂，100%的剩下部分为水和其它成分。在一最佳实施例中，活性剂是一种水溶性的或水分散性的聚合物，它是一种 α - β 位烯属不饱和的轻度交联的低级脂族羧酸聚合物，室温下的分子量为50~500万左右。这类洗涤剂对于棉织物和棉/聚酯混纺织物特别有效。

如上所述，这里公开的洗衣用液体洗涤剂组合物的活性剂能起到抗污垢再沉积、调节粘度和提高清洗性能的作用。这种活性剂过去已用于洗涤组合物，在先有技术中已确定它为中性的、交联的聚丙烯酸酯，改性聚丙烯酸增稠剂和聚丙烯酸钠。先有技术公开活性剂的用量为组合物总重的0.1~2%左右。

英国专利2,079,305介绍了主要含酶、多元醇、硼酸和中性交联聚丙烯酸酯的增效液体酶洗涤剂。据介绍，聚丙烯酸酯是用一种含乙烯基的交联剂(用量不大于10%)交联的水溶性丙烯酸聚合物。在该专利中提到的聚丙烯酸酯的具体例子包括 Carbopol[®] 934, 940 和 941 (B. F. Goodrich 公司产品，该公司为本发明的受让人)。据公开，聚丙烯酸酯的含量为洗涤剂组合物总重的0.1~2%。在液体酶洗涤剂中采用多元醇、硼酸和聚丙烯酸酯的结果产生稳定的含水增效液体酶洗涤剂，该洗涤剂不仅具有很好的储藏稳定性，而且具有令人满意的酶稳定性，尤其是在pH值较高的情况下更是如此。

这里公开的非增效洗衣液不受该英国专利的制约，是可以取得专利的，

因为该专利既未要求也未建议聚丙烯酸酯与非增效的液体酶洗涤剂一起使用。这是根据该专利的21~26行所公开的内容,该处述及在先有技术中已有人建议采用一定比例的多元醇与硼酸。虽然该专利没有介绍将聚丙烯酸酯与多元醇和硼酸一起用于增效液体洗涤剂,但该专利在第二页第2栏的中间部分公开了也可采用任何种类的增效剂。虽然任何增效剂看来都适用于英国专利所公开的液体酶洗涤剂,但只有水溶液增效剂才适用于这里介绍的洗衣液。指出下面一点也是重要的,即该专利第二页第二栏的底部公开了在液体酶洗涤剂中还可含其它常规材料。那里列出了许多不同常规材料,包括污垢悬浮剂。在提出该专利申请(以后成为英国专利)时人们还不知道聚丙烯酸酯可用作污垢悬浮剂。那时的先有技术只认识到美国专利4,092,273第10栏上部所公开的羧甲基纤维素和其它材料可用作污垢悬浮剂。羧甲基纤维素对棉织物是有效的,但对棉/聚酯混纺织物则无效。确信用聚丙烯酸酯和这里公开的其它合适聚合物作污垢悬浮剂是本申请人所发现的并且是首次公开。因此,采用聚丙烯酸酯和这里公开的其它类似性质的材料作污垢悬浮剂可淘汰常规污垢悬浮剂。而且,这里所公开的发明不是靠多元醇、硼酸和聚丙烯酸酯的相互作用来获得具有令人满意的储藏稳定性和酶稳定性的液体洗涤剂。

美国专利4,147,650介绍了含有碱金属氢氧化物和/或硅酸盐、缩聚磷酸盐、次氯酸钠和聚丙烯酸钠的浆状洗涤剂。该专利断言浆状洗涤剂比粒状洗涤剂或液体洗涤剂优越,因为粒状洗涤剂易结团,而液体洗涤剂的浓度则受其成分的溶解度的限制。该专利断言其所公开的浆状洗涤剂能采用更复杂的磷酸盐和碱成分,因为浆状物不要求真溶液。该专利所介绍的浆状洗涤剂由半流体成分较均匀的组成。聚丙烯酸钠与三聚磷酸钠起协合作用以形成均匀的浆状悬浮液,促使均匀和完全分散。只要三聚磷酸钠的用量不超过30%和不少于5%,便能生成令人满意的浆状悬浮液。如果三聚磷酸钠的用量超过30%,浆的粘度会变得太大或甚至固化。三聚磷酸钠

的最少量为5%，聚丙烯酸盐的最少用量为1%（均指干重）。一般，洗涤剂组合物中聚丙烯酸酯的含量可为1~10%（无水重量）。

这里公开的液体洗涤剂组合物不受美国专利4,147,650的制约，是可以取得专利的，因为液体洗涤剂中各成分是完全溶解的，因此液体洗涤剂组合物在不含颜料的情况下是透明或半透明的。从以上讨论可以明显地看到，按其定义浆状洗涤剂组合物成分在其中不是完全溶解的，因此不是透明或半透明的。此外，虽然这里所介绍的液体洗涤剂也可含三聚磷酸钠，但其含量受其在水中溶解度（至多为10%左右）的限制。因此，由于这里公开的液体洗涤剂中不含三聚磷酸钠，也就不存在美国专利4,147,650所依赖的三聚磷酸钠与聚丙烯酸钠之间的协合作用，说明这是一种不同的洗涤剂。

美国专利4,215,004也涉及浆洗涤剂组合物。该类洗涤剂是强力增效洗涤剂，除含其它常规添加剂外还含碱金属氢氧化物、去垢剂、聚丙烯酸钠、改性聚丙烯酸和不溶于水的硅铝酸盐离子交换材料和/或复杂的磷酸盐。

这里公开的液体洗涤剂组合物也不受美国专利4,21,004的制约，是可以取得专利的，其理由与说明不受美国专利4,147,650制约的理由相同。本发明的液体洗涤剂与浆状洗涤剂的根本区别主要在于液体洗涤剂所固有的特征。

美国专利4,092,273和4,368,147都涉及液体洗涤剂，这两篇专利源于同一母专利申请。这两篇专利公开的洗涤剂，在24℃下的粘度为40~120厘泊，含有非离子表面活性剂、一种链烷醇、一种粘度调节剂和水。在其中一篇专利中，粘度调节剂为水溶性二元羧酸盐，而在另一篇专利中粘度调节剂则为甲酸钠或甲酸钾与链烷醇的组合。这两篇专利仅仅涉及到液体洗涤剂组合物。

这里公开的液体洗涤剂是透明的或半透明的，其特征是含有水溶性多

价螯合剂增效剂和一种能起到抗再沉积、改进粘度和提高清洗性能等作用的活性成分。这种活性成分最好是一种分子量为50万~500万左右的丙烯酸聚合物，其用量为液体洗涤剂组合物重量的0.05~5%。

本发明涉及透明或半透明的液体洗涤剂。这类液体洗涤剂之所以具有透明或半透明的性质是由于其所有成分都是水溶性的而且是完全溶液化的。其pH值一般在6~12左右的范围内，最好为8~10。最好的洗涤剂接近中性。这类洗涤剂在24℃下的粘度为40~200厘泊，并易于在室温下倾注。这类洗涤剂包括非增效液体洗涤剂和含水溶性多价螯合剂增效剂（如柠檬酸盐，皂，线型聚丙烯酸酯等）的增效液体洗涤剂。碳酸钠不是多价螯合剂增效剂。在这类洗涤剂中，表面活性剂的含量为液体洗涤剂组合物重量的1~60%，最好为10~40%；水溶性多价螯合剂增效剂的含量最多为20%，最好不超过10%；能起到抗再沉积、改进粘度和提高清洗性能等作用的活性剂的含量为0.05~5%，最好为0.1~2%；液体洗涤剂组合物重量的100%的剩下部分为水和其它常规添加剂。

这里所介绍的液体洗涤剂的性质与先有技术中已知的浆状洗涤剂是不同的。浆状洗涤剂是许多半流体成分所组成的比较均匀的物质，不是真溶液。由于浆不是真溶液，因此浆状洗涤剂可采用更复杂的磷酸盐和碱成分，因为这些成分不需要完全溶液化。采用聚丙烯酸盐时，聚丙烯酸盐与三聚磷酸盐起协合作用，使没有完全溶液化的其它成分悬浮在浆状洗涤剂中。

这里提到的活性剂用于液体洗涤剂时，能使洗涤剂的性能大大优于先有技术中不含这类活性剂的液体洗涤剂。液体洗涤剂中采用这里所建议的活性剂用量时，活性剂便能起到抗污垢再沉积作用并提高清洗性能，这已在棉织物和棉/聚酯混纺织物上得到证实。令人惊奇的是，一种已知的适用于棉织物的抗再沉积剂—羧甲基纤维素，虽然对棉织物是有效的，但对棉/聚酯混纺织物无效。这种活性剂加入液体洗涤剂后能调节洗涤剂的粘度，这表现在不管阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂的用量多么不同，

液体洗涤剂的粘度几乎保持恒定不变，保持在适合于倾注的40~200厘泊范围内。当阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的用量和相对比例在液体洗涤剂总重的10~35%范围内变动时，这类液体洗涤剂的粘度能保持在可倾注的范围内。采用表面活性剂混合物（如阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂）时，两者的相对比例可为10/1~1/10，最好为6/1~1/6。

适用于这里的水溶性多价螯合剂增效剂的用量可达液体洗涤剂组合物总重的20%，最好不超过10%。这里提到的增效剂的用量要以其完全溶于组合物为条件。水溶性多价螯合剂增效剂是那些通过与钙、镁离子生成可溶的配合物而将清洗系统中的游离钙、镁离子浓度降低到所要求的水平（通常少于5ppm碳酸钙）的增效剂。这类增效剂的例子包括柠檬酸碱金属盐，特别是柠檬酸钠；月桂酸碱金属盐，特别是月桂酸钠；硅酸碱金属盐；线型聚丙烯酸酯；焦磷酸四钾等。其它溶解度达不到要求范围或不是多价螯合剂的增效剂也可使用，但只限于其能溶于液体洗涤剂组合物的用量范围内。例如，三聚磷酸钠在水中能溶解到10%左右，焦磷酸四钾在水中能溶解到25%左右。因此，按照本发明的精神，这类增效剂的用量只能达到其在液体洗涤剂组合物中的溶解度为止。但在最佳实施例中，合适的增效剂还是选自上面介绍的水溶性多价螯合剂增效剂。

合适的表面活性剂系选自阴离子的、非离子的、阳离子的、两性离子的或两性的材料。表面活性剂的用量为液体洗涤剂组合物重量的5~50，最好为10~40%。可采用表面活性剂混合物，特别是阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的混合物。

适用的阴离子合成表面活性剂的例子有C₈~C₂₀烷基苯磺酸盐，C₈~C₂₂伯烷基或仲烷基磺酸盐，C₈~C₂₄烯属磺酸盐，由柠檬酸碱土金属盐的热解产物进行磺化而制得的磺化聚羧酸，C₈~C₂₂烷基磺酸盐，含多达10个摩尔环氧乙烷的C₈~C₂₄烷基聚乙二醇磺酸盐等。这里所说的适用的盐类特别是指钠盐、钾盐、铵盐和取代的铵盐（如单乙醇胺，二

乙醇胺，三乙醇胺)。其它适用的阴离子表面活性剂的例子见 Schwatz, Perry和 Berch的“表面活性剂和洗涤剂”卷 I和卷 II[“Surface Active Agents and Detergents”(Vol. I and II)]。

非离子合成洗涤剂的例子有环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷与 $C_8 \sim C_{18}$ 烷基酚、 $C_8 \sim C_{18}$ 伯-或仲脂族醇或 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸酰胺的缩合产物。其它非离子表面活性剂的例子包括具有一个 $C_8 \sim C_{18}$ 烷基链和两个 C_{1-3} 烷基链的氧化叔胺。上面的参考资料也介绍了许多的非离子表面活性剂。

上述非离子表面活性剂中所含环氧乙烷和/或环氧丙烷的平均摩尔数为 1 ~ 30; 也可采用各种非离子表面活性剂的混合物, 包括烷氧基化程度较低和较高的非离子表面活性剂的混合物。

阳离子去垢剂的例子有季铵化合物, 如烷基二甲基氢卤化铵, 但并不希望在酶洗涤剂组合物中采用这类阳离子表面活性剂, 因为它会引起不相容性。

两性去垢剂或两性离子去垢剂的例子有 N- 烷基氨基酸, 磺基甜菜碱, 脂肪酸与蛋白质水解物的缩合产物, 但由于成本较高, 通常与阴离子去垢剂或非离子去垢剂一起使用。

也可采用各种活性去垢剂的混合物, 最好是阴离子和非离子表面活性剂的混合物。也可用皂, 如可用聚合脂肪酸的钠盐、钾盐和取代的铵盐, 最好与一阴离子的和/或非离子合成去垢剂一起使用。

上述活性成份对提高棉织物和棉/聚酯混纺织物的抗污垢再沉积能力和清洗性能特别有效。此外, 活性成分也是有效的粘度调节剂, 使液体洗涤剂组合物的粘度基本上保持不变, 处于可倾注的 40~200 厘泊 (24°C 下测定) 的范围内。对于仅采用非离子表面活性剂的透明液体洗涤剂来说, 0.1% 的活性成分不仅能提高清洗性能, 而且能调节粘度和抗再沉积。但对于仅采用阴离子表面活性剂的液体洗涤剂来说则需要 0.5% 活性成分才

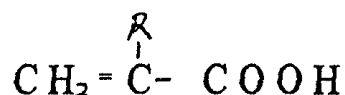
能既提高清洗性能又控制粘度和抗再沉积。

这里适用的活性剂系选自合成剂，所要采用的合成剂包括市场上可买到的聚合物，如 B F Goodrich 公司供应的 Carbopol[®] 以及具有下列商品名称的其它聚合物，如 Acrisint[®] Junlon[®]，Rheogic[®]，Acrysol[®]，Alcoprint[®]，EM A[®]，Gaflex[®]和 Polycarbophil[®] 等聚合材料。其中特别适用于这里的合成剂包括 B F Goodrich 公司供应的 Carbopol 615，676，940，941 和 1342 树脂；Sigma 化学公司供应的 Acrisint 310；日本 Showa Tsusho 公司供应的 Junlon PW-150 及该系列的其余产品；日本 Showa Tsusho 公司供应的 Rheogic 系列产品；日本 Wako 纯化学工业公司供应的 Hiviswako 103 及该系列的其余产品；Rohm & Haas 公司供应的 Acrysol I C S-1 及有关合成剂；英国 Allied Colloids 公司供应的 Alcoprint P T F 及有关合成剂；Monsanto 公司供应的 EM A -91 及有关合成剂；G A F 公司供应的 Gaflex P T 和类似的合成剂。

合成剂通常从含羧基的聚合物和聚酰胺中选取。最好选自丙烯酸的均聚物、丙烯酸烷基酯的均聚物以及丙烯酸或丙烯酸酯与合适的共聚用单体所生成的共聚物或丙烯酸与丙烯酸酯的共聚物。这类合成剂可以是非交联的或轻度交联的，并可根据其官能团而辨别其为水溶性的或水溶胀性的。这里的轻度交联材料是由用量可达 10% (重量) 左右，以不超过 5% 为好，最好为 0.01~2% 的合适的交联剂交联的。非交联的合成剂通常溶于水，而轻度交联的合成剂通常则在水中溶胀，虽然均有例外。例如，有一种这类合成剂虽然是非交联的，却只能在水中溶胀。有时难以区分水溶性的和水溶胀性的，因为有些是水溶性和水分散性的。

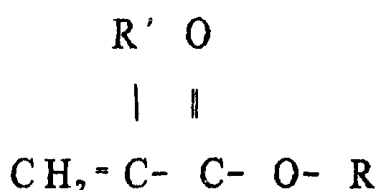
更具体地说，适用于这里的主要一类合成剂是聚丙烯酸，它可以是碳原子数为 3~5 的 α - β 位烯属不饱和一元羧酸的均聚物和该烯属不饱和一元羧酸与一种或一种以上适合共聚用单体的共聚物。丙烯酸共聚物系选自一种或一种以上碳原子数为 3~5 的单不饱和一元羧酸与不超过 20% (

最好不超过10%)重量的一种或一种以上别的可共聚单体所生成的共聚物。
用于本发明的丙烯酸最好具有如下通式：



式中 R 选自氢、卤素、氰基(-C≡N)、一价烷基、一价芳基、一价芳烷基、一价烷芳基和一价脂环基。在这类合成剂中以丙烯酸和甲基丙烯酸最为合适，因为它们的价格一般较低，易于获得且能生成优良的聚合物。

合适的共聚用单体选自用下面的通式表示的丙烯酸烷基酯，



式中 R' 为氢、甲基或乙基；R 为碳原子数为 10~30 的烷基，最好为 10~20；R 也可选自碳原子数为 1~9 的烷基、烷氧基、卤代烷基、氰烷基等。典型的丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯，乙基丙烯酸甲酯，丙烯酸辛酯，甲基丙烯酸辛酯，丙烯酸(2-乙基)己酯，甲基丙烯酸(正-己基)酯，甲基丙烯酸异癸酯，丙烯酸十二(烷)酯，丙烯酸十八(烷)酯，丙烯酸二十二(烷)酯，丙烯酸三十(烷)酯及相应的甲基丙烯酸酯。两种、三种或更多种丙烯酸酯的混合物可成功地与一种羧酸单体共聚。一类有用的共聚物是那些其烷基含 10~20 个碳原子的甲基丙烯酸酯。典型的共聚物是由 15% (重量) 左右的甲基丙烯酸异癸酯、10% (重量) 左右的甲基丙烯酸十二(烷)酯和 7% (重量) 左右的甲基丙烯酸十八(烷)酯与丙烯酸共聚而得。

其它亚乙烯基共聚用单体也可采用，特别是与丙烯酸酯一起使用，这包括丙烯腈类，这种烯属不饱和腈在本发明里的共聚体中是很有用的，最好是碳原子数为 3~10 的单烯不饱和腈，如丙烯腈、甲基丙烯腈等。最好的是丙烯腈和甲基丙烯腈。例如对某些聚合物来说，这些共聚用单体的用

量约为共聚单体总重的5 ~ 30% (重量)。

丙烯酰胺类包括可加入到本发明的共聚体中的单烯不饱和酰胺，在其酰胺的氮原子上至少有一个氢原子，而且双键是在碳基的 α - β 位上。最好是丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，其用量例如可为共聚单体总重的1 ~ 30% 左右。其它丙烯酰胺还有 α , β 烯属不饱和羧酸的 N- 醇酰胺，包括那些碳原子数为4 ~ 10的。N- 醇酰胺型单体宜用 α , β - 单烯属不饱和一元羧酸的 N- 醇酰胺，最好是 N- 羟甲基丙烯酰胺和 N- 羟甲基甲基丙烯酰胺，其用量例如可为1 ~ 20% (重量) 左右。也可用 N- 烷氧基甲基丙烯酰胺。最好是那些其烷基含2 ~ 5 个碳原子的烷氧基甲基丙烯酰胺，N- 丁氧基甲基丙烯酰胺是有用的。

其它亚乙烯基共聚用单体除了上面所介绍的那些之外，一般还包括至少一种别的烯属不饱和单体，最好是至少一种别的亚乙烯基单体 (即每一分子中至少含一个 $\text{CH}_2 = \text{C} \lt$ 端基的单体)，用量可达单体总重的30% 左右或30% 以上。合适的单体包括含2-12个碳原子的 α - 烯烃，如乙烯和丙烯，含4 ~ 10个碳原子的二烯，例如丁二烯，乙烯基酯和烯丙基酯，如乙酸乙烯酯；乙烯基芳烃，如苯乙烯；乙烯基和烯丙基醚和酮，如乙烯基甲基醚和甲基乙烯基酮；丙烯酸氰烷基酯，如丙烯酸 (α - 氰烷基) 酯，丙烯酸的 α - 或 β - 氰丙基酯，乙烯基卤化物和氯乙烯，1,1-二氯乙烯等；马来酸酯和富马酸酯等。

这里介绍的聚丙烯酸可用含至少两个 $\text{CH}_2 = \text{C} \lt$ 端基的合适的多官能基亚乙烯基单体 (例如丁二烯，异戊二烯，二乙烯基苯，二乙烯基萘，丙烯酸烯丙酯等) 交联。制备共聚物时特别有用的交联单体是每分子含一个

以上烯醚基的多烯基多醚。最有用的交联单体具有双键连接在末端亚甲基上的链烯基 ($\text{CH}_2 = \text{C} \langle$)。它们由含至少4个碳原子和至少3个羟基的多元醇醚化而得。产物为具有不同数目醚基的多醚的复杂混合物。分析结果指出每一分子上醚基的平均数。多醚交联剂的效率随着分子上可能聚合的基的数目而增加。希望采用每分子中平均含2个或2个以上烯醚基的多醚。其他交联单体包括二烯丙基酯，二甲代烯丙基醚，丙烯酸的烯丙酯或甲代烯丙酯和丙烯酰胺，四烯丙基锡，四乙烯基硅烷，多烯基甲烷，二丙烯酸酯，和二甲基丙烯酸酯，二乙烯基化合物如二乙烯基苯，磷酸多烯丙基酯，二烯丙氧基化合物和亚磷酸酯等。典型的交联剂是烯丙基季戊四醇，烯丙基蔗糖，三丙烯酸三羟甲基丙烷酯，二丙烯酸(1,6-己二醇)酯，三羟甲基丙烷二烯丙基醚，三丙烯酸季戊四醇酯，二甲基丙烯酸四亚甲酯，二丙烯酸四亚甲酯，乙二醇二丙烯酸酯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，三甘醇二甲基丙烯酸酯等。烯丙基季戊四醇，烯丙基蔗糖和三羟甲基丙烷二烯丙基醚的用量为单体总重的5%以下、3%以下、特别是0.1~2.0%左右时能得到极好的聚合物。

要说明一点，一般说来，这里所介绍的轻度交联的合成增稠剂能在水中溶胀，而非交联的增稠剂则溶于水。但这两类增稠剂都适用于本发明。

适合于本发明的聚丙烯酸均聚物和有用的共聚物包括在有机溶剂(特别是苯)中制备的、分子量约为100,000~10,000,000的交联的或非交联的聚合物。尤其适合的是分子量约为200,000~5,000,000的轻度交联的聚丙烯酸均聚物。聚丙烯酸均聚物为酸，要中和成盐以用于本发明。

其他聚羧酸树脂是以羧酸为主要组分的轻度交联的、可溶胀的树脂聚合物。这些材料是在一可溶的非氧化还原二价无机离子(如硫酸镁)的水溶液中进行聚合的。这种盐的通常用量为二分之一摩尔左右。主要组分可

以进行均聚或与一合适的共聚用单体进行共聚。合适的羧酸包括碳原子数为3 ~ 5 的单不饱和一元羧酸或二元羧酸及其盐和酐。具体的例子包括丙烯酸及其盐，甲基丙烯酸及其盐，富马酸，马来酸及其酐，衣康酸等。最好是丙烯酸。构成这些树脂组分的小部分的多不饱和、可共聚的交联剂含两个或两个以上能与单体交联的双键，它可以是芳族的或脂族的。美国专利2,810,716 的例1 公开这类树脂的制备方法是：先配制100 克丙烯酸、1.2 克二乙烯基苯和1.0 克过氧化苯甲酰的混合物，然后将此混合物加入到硫酸镁饱和水溶液中，并加热至95℃，16分钟后获得100.5克高度溶胀的树脂。这类树脂在技术上是已知的。

本发明的液体洗涤剂组合物中也可含有其他常规材料，如水溶助长剂，缓蚀剂，染料，香料，硅酸盐，荧光增白剂，助泡剂，抑泡剂（如硅酮），杀菌剂，防霉暗剂，镇定剂，织物软化剂，释氧漂白剂（如过氧化氢，高硼酸钠，过碳酸钠），带漂白剂母体或不带漂白剂母体的二过间苯二甲酐，还原漂白剂（如亚硫酸钠），缓冲剂等。

洗衣液目前是已知的。美国和西欧的主要洗衣液的标签都表明该洗衣液是非增效的或是用水溶性弱去垢增效剂（如柠檬酸钠，月桂酸钠等）增效的。这些洗衣液也是透明或半透明的，其PH值接近中性，可倾注的粘度为40~200 厘泊。通常其配方如下：

表面活性剂	15~40%
控泡剂	0~5%
可溶的去垢增效剂	0~10%
粘度调节剂	2~10%
水，香料，色料等	加足 100%（重量）

上述配方包括增效的和非增效的洗涤剂，因为增效剂的用量为0~10%

非增效的洗涤剂当然不含去垢增效剂，而增效洗涤剂则含水溶性去垢增效剂，增效剂的含量可达10%（重量）。

上述配方中没有这里所介绍的活性剂。按这里公开的发明制备液体洗涤剂时，粘度调节剂的用量可为0.05~5%（重量）左右，最好为0.1~2%。很明显，按本发明所介绍的方法制备的洗衣液不仅所用粘度调节剂不同，其用量减少一半，而且洗衣液的用途更广，效能更好，不仅对棉织物有效，而且对棉/聚酯混纺织物也是有效的。这里所说的效能与再沉积性能，提高清洗性能和调节粘度等性能有关。

下面的实例证明本发明的洗衣液具有调节粘度、抗再沉积和提高清洗性能的效能。

在下面的实例中采用了不同的活性剂以证明前面谈到的优点。试验所用的活性剂为 B F Goodrich 公司所供应的 Carbopol[®] 941 和 1342 材料。这些活性剂的分子量和水溶液规定如下：

	C-941	C-1342
分子量	1,250,000	1,000,000
粘度(厘泊)		
0.5% (最小)	4,000	—
0.5% (最大)	10,000	—
1.0% (最小)	—	10,000
1.0% (最大)	—	30,000

实施例1

本例证明某些活性剂在阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂中的作用。用两种典型的阴离子表面活性剂和三种典型的非离子表面活性剂进行了试验。

试验所用的阴离子表面活性剂为：

(a) 直链十二烷基苯磺酸钠，采用市场上可买到的 Conoco C-550，为 Conoco 化学公司（Conoco 公司的一部分）产品；和

(b) α -烯炔磺酸钠，采用市场上可买到的 Conoco A O S-40，为

Continental 化学公司的产品。

试验所用的非离子表面活性剂为：

(1) 改性的乙氧基化直链醇，HLB值为100，采用市场上可买到的 Plurafac RA-20,系 BASF Wyandotte公司的产品；

(2) 乙氧基的线型 C_{12-16} 伯醇，HLB值为12.0，采用市场上可买到的 Neodol 25-7,系 Shell化学公司的产品；和

(3) 壬基苯氧基多乙氧基乙醇，HLB值为12.2，采用市场上可买到的 Surfonic N-95,系 Jefferson化学公司的产品。

虽然非离子表面活性剂 Plurafac RA-20 和 Neodol 25-7在结构上是相似的，但两者的粘度性能有很大的差别，这可能是由于烷基链分布和 / 或环氧乙烷单元数稍有不同。

试验的液体洗涤剂样品的制备方法如下：第一步：制备1.0 %

Carbopol 树脂原料浆，并将其 PH值调节至8.0；第二步：将适当数量的原料浆与特定的表面活性剂（PH值已调节至8.0）混合以生成所要求的产品组合物；第三步：用10% 氢氧化钠将所得液体洗涤剂产品的 PH值重新调节至 8.0 ± 0.5 ，用 Brabender Rheotron Bob and Cup转动粘度计在 30°C 和144/秒的剪切速率下测定这些样品的表观粘度。活性剂在与表面活性剂混合之前已预先中和，使其 PH值达8.0。表面活性剂也预先中和至 PH值8.0。五种表面活性剂和两种活性剂的粘度如下面表 I所示：

表 I

% 阴离子表面活性剂 C-550	无 Carbopol	0.5 % C-941	0.5 % C-1342
10	2.18	59.07	159.10
15	5.12	17.32	102.10
20	22.9	62.8	80.24
25	201.71	240.72	71.94
30	664.05	597.65	96.29
35	1660.13	664.05	207.52

% 阴离子表面活性剂 A O S-40	无 Carbopol	0.5 % C-941	0.5 % C-1342
10	1.45	61.91	116.21
15	2.00	22.51	66.68
20	2.88	14.12	43.72
25	4.40	12.52	32.93
30	6.75	13.29	33.76
35	13.06	—	—

% 非离子表面活性剂	无	0.05%	0.1 %	0.1 %
R A-20	Carbopol	C-941	C-941	C-1342
10	1.70	44.82	178.46	212.50
15	2.56	36.80	152.18	185.10
20	5.11	35.97	163.25	149.96
25	10.35	49.80	160.20	171.55
30	21.68	72.49	190.91	224.12
35	43.09	116.21	259.81	282.22
% 非离子表面活性剂	无	0.1 %	0.1 %	
Neodal 25-7	Carbopol	C-941	C-1342	
10	18.54	332.86	423.33	
15	79.69	641.92	639.15	
20	294.67	1037.58	1109.52	
25	705.55	1541.15	1657.36	
30	1245.1	—	—	
% 非离子表面活性剂	无	0.05%	0.1 %	0.1 %
Surfonic N-95	Carbopol	C-941	C-941	C-1342
10	9.28	162.69	381.00	473.14
15	30.14	234.08	558.91	581.04
20	85.77	348.63	816.23	788.56
25	215.82	558.91	965.64	1162.09
30	456.53	913.07	1577.12	1535.62
35	733.22	—	—	—

以上数据证明了几个重要因素。试验的液体洗涤剂中活性剂用量为 0.1 ~ 0.5 % 时能使洗涤剂的粘度几乎保持不变，而且处于可倾注的粘度范围内，即使表面活性剂的用量在 10 ~ 35% 这样较大的范围内变化时仍是这样，这说明活性剂具有明显的调节粘度的效果。非离子表面活性剂 Plurafac RA-20、阴离子表面活性剂 Conoco C-550 和阴离子表面活性剂 Conoco AOS-40 的数据证明了这一点。

活性剂的这种粘度调节作用能使配方的成本降低便于灵活地组合商品化的液体洗涤剂组合物。

采用目前使用的活性剂，如乙醇、丙醇、甲酸钠、甲酸钾、己二酸钠等粘度会随着表面活性剂浓度的增加而均匀地降低，不可能取得这里所介绍的活性剂那样的调节粘度的效果。目前使用的其它粘度调节剂的效果则相反，即随着表面活性剂浓度的增加粘度均匀地提高，起了普通增稠剂的作用。这一类粘度调节剂的例子包括甘油，丙二醇或任何多元醇。因此，这两种都做不到这一点：即尽管表面活性剂的浓度在很宽的范围内变动但粘度几乎保持不变。

对于某些市售活性剂来说，起不到调节粘度的作用。这适用于非离子表面活性剂 Neodol 25-7 和 Surfonic N-95。活性剂在这些表面活性剂中的作用与其说是粘度调节剂，不如说是常规增稠剂。在这些例子中，加入 0.1 % 活性剂使粘度随着表面活性剂浓度的每次增加而均匀地提高。

这一试验表明了本发明的另一特点，即常规的粘度调节剂的用量为 2 ~ 10%，而本发明所公开的活性剂的用量仅为 0.1 % 左右。即使仅仅考虑重量，其差别也是十分显著的。而且，这里公开的活性剂还能产生抗再沉积的性能和提高清洗性能，而常规的粘度调节剂则不能。

实例2

本实例证明某些活性剂在液体洗涤剂组合物中所起到的提高清洗或去垢性能和抗污垢再沉积的作用。去垢试验按 ASTM D 3050-75 方法进行，

这是一种测定从人为地弄脏的织物上清除的污垢量的标准方法。抗污垢再沉积试验按 A S T M D 4008-81方法进行，这是一种测定洗衣剂的抗污垢再沉积性能的标准方法。试验时采用标准的棉织物和棉 / 聚酯混纺织物。尽管试验方法规定采用0.15% 洗涤剂组合物，但在每一试验中都用了0.3 % 洗涤剂组合物。但在其他方面，如试验条件和材料均按方法的规定。用不同的组合物在特定的织物上所得结果如下面表 II 所示：

表 II

第一组：

非离子表面活性剂	% ，在棉织物上的去垢能力		% 白度保持棉织物		棉 / 聚酯织物	
	无	0.1 %	无	0.1 %	无	0.1 %
Neodol 25-7						
在水中的%	Carbopol	C-941	Carbopol	C-941	Carbopol	C-941
20	46.3	49.1	91.5	92.3	81.3	81.3
25	47.4	51.0	91.4	92.5	79.6	82.3
20	46.3	47.1	91.5	92.2	81.3	81.7

第二组：

商品

“Wisk ” 洗涤剂	% 加入到 “Wisk ” 中的 C-941			
	0	0.5%	1.0 %	2.0 %
在棉织物上的白度保持	96.1	96.6	98.2	98.7

第三组：

阴离子表面活性剂	% , 在棉织物上的去垢能力			% 的度保持棉织物			棉 / 聚酯织物		
	无	0.5%	0.5%	无	0.5%	0.5%	无	0.5%	0.5%
Conoco C-550									
在水中的 %	C-941	C-1342		C-941	C-1342		C-941	C-1342	
20	3.0	3.3	3.5	92.9	92.2	92.0	75.1	79.8	80.6

第四组：

阴离子表面活性剂	% , 在棉织物上的去垢能力			% 的度保持棉织物			棉 / 聚酯织物		
	无	0.5%	0.5%	无	0.5%	0.5%	无	0.5%	0.5% A
Conco O S-40									
在水中的 %	C-941	C-1342		C-941	C-1342		C-941	C-1342	
20	25.6	26.1	25.0	93.9	92.8	93.8	85.5	86.1	86.1

进行去垢试验是为了测定不同液体洗涤剂的清洗性能。这些试验与测定污垢再沉积作用的白度保持试验十分相似。尽管在去垢试验中采用1个清洗循环，而在白度保持试验中则采用10个清洗循环。

从试验结果的讨论中可以得出：去垢试验的有效偏差为±0.5%，而

白度保持试验的有效偏差则为 $\pm 0.2\%$ 。

表Ⅱ的第一组试样包括非离子表面活性剂 Neodol 25-7 在水中的不同浓度。当表面活性剂在水中的浓度为20%，不加活性剂时在棉织物上的去垢能力46.3%，加0.1% Carbopol 941 活性剂后去垢能力提高到49.1%。熟悉本专业的人都会看到差别为2.8%，这是一个很大的并且是重要的差别。如果表面活性剂在水中的浓度为25%，那么这种差别就更大，为3.6%。另一试验是用20% 表面活性剂进行的，结果相似。

白度保持试验得到很好的结果。当20% 表面活性剂作用在棉织物上时，不加活性剂时白度保持为91.5%，加入0.1% Carbopol 941 活性剂后白度保持提高到92.3%。这个0.8% 之差是十分重要的，并且意味着重大的改进。在该特定例子中棉/ 聚酯混纺织物的白度保持也是相同的。

采用25% 表面活性剂时，白度保持比20% 表面活性剂浓度时还要显著。对棉织物来说提高了1.1%，而对棉/ 聚酯混纺织物来说则提高了2.7%。这些结果令人难以置信，尤其是考虑到活性剂的用量仅为0.1% 时更是这样。

在第二组试样中将不同量的 Carbopol 941 活性剂加入洗涤剂“Wisk”中，并测定棉织物的白度保持。当活性剂的加入量为0.5% 时，白度保持有明显的改善，提高了0.5%。如果活性剂的加入量更多，提高得还要多。

在第3 组和第4 组试样中，用两种别的阴离子活性剂在棉织物和棉/ 聚酯混纺织物上进行了试验，当加入这里所介绍的活性剂时结果十分有利。