



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95196961.7

[43]公开日 1998年1月14日

[11] 公开号 CN 1170426A

[22]申请日 95.10.12

[30]优先权

[32]94.10.24[33]EP[31]94307794.1

[86]国际申请 PCT/US95/13576 95.10.12

[87]国际公布 WO96/12782 英 96.5.2

[85]进入国家阶段日期 97.6.20

[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 J·P·布提克 R·J·琼斯

A·苏鲁兹狄斯 A·A·费斯克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

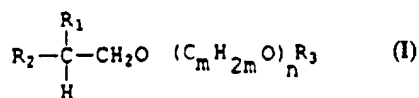
代理人 马崇德 张元忠

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 低泡液体洗涤剂组合物

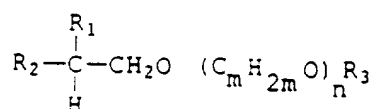
[57]摘要

本发明涉及含有非离子表面活性剂系统的液体洗涤剂组合物,所述的表面活性剂系统含有一种或多种选自具有式(I)的格尔伯特非离子表面活性剂,其中 R₁ 和 R₂ 分别是 C₃₋₂₂ 烷基, m 是 2-4, n 大于 0 和 R₃ 是氢或 C₁₋₂₂ 烷基。



权 利 要 求 书

1. 一种含有非离子表面活性剂系统的洗涤剂组合物, 所述的非离子
5 表面活性剂系统含有一种或多种选自具有下式的格尔伯特非离子表面活性
剂:



10

其中 R_1 和 R_2 分别是 $\text{C}_3 - 22$ 烷基, m 是 $2 - 4$, n 大于 0 和 R_3 是氢或 $\text{C}_1 - 22$ 烷基。

2. 根据权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中 n 是 $1 - 14$, 更优选 $1 - 10$, 最优选 $3 - 7$ 。

15 3. 根据权利要求 1 - 2 的洗涤剂组合物, 其中格尔伯特非离子表面活性剂以非离子表面活性剂系统重量的 $1 - 100\%$, 优选 $10 - 90\%$, 更优选 $30 - 70\%$ 存在于非离子表面活性剂系统中。

4. 根据权利要求 1 - 3 的洗涤剂组合物, 其还含有选自多羟基脂肪酸酰胺的非离子表面活性剂。

20 5. 根据权利要求 1 - 4 的洗涤剂组合物, 其中非离子表面活性剂是 $\text{C}_{12} - 14\text{N}$ - 甲基葡糖酰胺。

6. 根据权利要求 1 - 5 的洗涤剂组合物, 其中阴离子表面活性剂选自烷基乙氧基化硫酸盐和/或烷基硫酸盐。

25 7. 根据权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其还含有表面活性剂, 助洗剂, 酶和其他常规的洗涤剂组分。

8. 根据权利要求 1 - 7 的洗涤剂组合物在织物预处理中的用途。

低泡液体洗涤剂组合物

5

发明领域

本发明涉及具有受控制的发泡轮廓的洗涤剂组合物。具体而言本发明是关于含有一种或两种选自格尔伯特非离子表面活性剂的洗涤剂组合物。

发明背景

10 用于洗涤目的如洗涤织物的洗涤剂组合物通常使用各种非离子表面活性剂。但是，所述的表面活性剂往往是高发泡性的。

在现有技术中人们已经建议在这种常规的非离子洗涤剂混合组分中掺入泡沫抑制体系来克服该问题。泡沫抑制体系包括例如抑泡剂如硅氧烷。但是，泡沫抑制体系作为分散体难于保持在液体组合物中并且难于处理。此外硅氧烷抗泡剂昂贵。

15 因此，本发明的目的是提供了含有非离子表面活性剂的洗涤剂组合物，所述组合物具有受控制的起泡轮廓。

现在已经发现该目的可以通过配制含有格尔伯特非离子表面活性剂的洗涤剂组合物实现。

本发明的优点是组合物提供了增强的去除疏水性油脂污点的能力。

20 本发明的另一优点是由于增加了表面活性剂的溶解性，表面活性剂更容易配制。而且，由于明显地减少了常规的抑泡剂，所述的组合物容易配制成所谓的‘浓缩’组合物。此外，配制本发明组合物更便宜。

本发明组合物的另一优点是这种液体洗涤剂组合物是相稳定的。

25 本文中使用的术语“格尔伯特”表面活性剂指由 2 - 烷基 - 烷醇衍生的支链表面活性剂。

现有技术中格尔伯特表面活性剂是已知的。EP254208 揭示了一种含有直链和/或支链非离子表面活性剂的低泡表面活性剂混合物。但是，其中没有特别提到格尔伯特非离子表面活性剂。

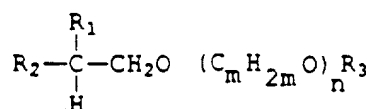
30 DE4021265 揭示了格尔伯特醇作为抑泡剂的用途。其中没有提到格尔伯特非离子表面活性剂。

W092/20768 揭示了作为泡沫抑制系统的二烷基醚和格尔伯特非离子

表面活性剂 (C₁₆ - C₂₀ EO₁₋₅) 的结合物。

发明概述

5 本发明涉及含有非离子表面活性剂系统的洗涤剂组合物，所述表面活性剂系统含有一种或多种选自具有下式的格尔伯特非离子表面活性剂的表面活性剂：

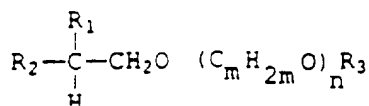


10

其中 R₁ 和 R₂ 分别是 C₃₋₂₂ 烷基，m 是 2 - 4，n 是大于 0 的数和 R₃ 是氢或 C₁₋₂₂ 烷基。n 优选是 1 - 14，更优选 1 - 10，最优选是 3 - 7。

发明详述

15 本发明涉及含有非离子表面活性剂系统的洗涤剂组合物，所述表面活性剂系统含有一种或多种选自具有下式的格尔伯特非离子表面活性剂的表面活性剂：



20

其中 R₁ 和 R₂ 分别是 C₃₋₂₂ 烷基，m 是 2 - 4，n 是大于 0 的数和 R₃ 是氢或 C₁₋₂₂ 烷基。n 优选是 1 - 14，更优选 1 - 10，最优选是 3 - 7。

除非另有说明，所有数量、比率和百分率按总组合物的重量百分数计。

25 洗涤剂组合物优选含有至少 1%，更优选 1% - 70%，最优选 25% - 40% (重量) 的本文中描述的非离子表面活性剂系统。

优选地，格尔伯特非离子表面活性剂以占非离子表面活性剂系统重量的 1% - 100%，优选 10% - 90%，更优选 30% - 70% 的含量存在于非离子表面活性剂系统中。

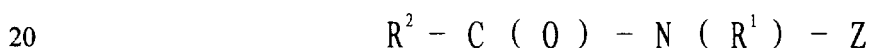
30 用于非离子表面活性剂系统中的适当的非格尔伯特非离子表面活性剂包括通过将环氧乙烷与具有活性氢原子，例如，羟基，羧基，或酰氨基的

5 烃，在酸或碱催化剂存在下缩合制备的那些非离子表面活性剂，和包括具有通式 $RA(CH_2CH_2O)_nH$ 的化合物，其中 R 表示疏水部分，A 表示带有活性氢原子的基团，和 n 表示环氧乙烷部分的平均数目。R 一般含有约 8 - 22 个碳原子。它们也可以通过环氧丙烷与低分子量化合物缩合制备。n 通常在约 2 至约 24 之间变化。

10 优选的一类非离子乙氧基化物通过具有 12 - 15 个碳原子的脂肪醇和每摩尔脂肪醇约 4 - 10 摩尔环氧乙烷的缩合产物表示。适当的该类乙氧基化物包括： C_{12-15} 氧代-醇和每摩尔醇 3 - 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物；窄馏分 C_{14-15} 氧代-醇和每摩尔脂肪（氧代）醇 3 - 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物；窄馏分 C_{12-13} 脂肪（氧代）醇和每摩尔脂肪醇 6, 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物；和乙氧基化程度（每摩尔脂肪醇 EO 摩尔数）在 4 - 8 范围的 C_{10-14} 椰子脂肪醇的缩合产物。

15 其他适当的非格尔伯特非离子表面活性剂是半极性非离子表面活性剂，包括含有一个具有约 8 至约 28 个碳原子的烷基或羟烷基部分和两个选自含有 1 至约 3 个碳原子的烷基或羟烷基部分的水溶性胺氧化物，后面所说两个部分可以选择性地连在一起形成环结构。

同样适合作为非离子表面活性剂的是下式的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂：



25 其中 R^1 是 H，或 R^1 是 C_{1-4} 烷基，2-羟乙基，2-羟丙基或它们的混合物， R^2 是 C_{5-31} 烷基，和 Z 是具有含至少 3 个直接连接于链上的羟基的直链烃基链的多羟基烃基，或它们的烷氧基化衍生物。优选 R^1 是甲基， R^2 是直链 C_{11-15} 烷基或链烯基如椰子烷基或它们的混合物，和 Z 由还原糖如葡萄糖，果糖，麦芽糖，乳糖在还原胺化反应中衍生得到。

本发明的组合物提供了改善的从污物如化妆品、圆面条调料、鞋油和其他类似污物上除去疏水性油脂污渍的能力，同时具有受到控制的发泡性。

30

洗涤剂组分

本发明另一实施方案提供了含有本发明表面活性剂系统和与之混合的洗涤剂组分的洗涤剂组合物。本发明洗涤剂组合物中可以使用宽范围的表面活性剂。

典型的阴离子，非离子，两性离子和两性离子表面活性剂，以及这些表面活性剂的种类形式在 1972 年 5 月 23 日授权给 Norris 的美国专利 US3664961 中给出。

阴离子表面活性剂

适当的阴离子表面活性剂包括具有式 $RO(A)_mSO_3M$ 的水溶性盐或酸的烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂，其中 R 是未取代 $C_{10} - C_{24}$ 烷基或具有 $C_{10} - C_{24}$ 烷基部分的羟基烷基，优选 $C_{12} - C_{20}$ 烷基或羟烷基，更优选 $C_{12} - C_{18}$ 的烷基或羟烷基，A 是乙氧基或丙氧基单位，m 大于 0，一般在约 0.5 至约 6 之间，更优选为约 0.5 至约 3，和 M 是 H 或阳离子，它可以是，例如，金属阳离子（例如，钠，钾，锂，钙，镁，等），铵或取代铵阳离子。本发明倾向使用烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐。取代的铵阳离子的具体实例包括甲基-，二甲基-，三甲基-铵阳离子和季铵阳离子如四甲基-铵和二甲基吡啶鎓阳离子和从烷基胺如乙胺，二乙胺，三乙胺以及它们的混合物等衍生得到的取代铵阳离子。表面活性剂的实例是 $C_{12} - C_{18}$ 烷基聚乙氧基化 (1.0) 硫酸盐 ($C_{12} - C_{18}E(1.0)M$)， $C_{12} - C_{18}$ 烷基聚乙氧基化 (2.25) 硫酸盐 ($C_{12} - C_{18}E(2.25)M$)， $C_{12} - C_{18}$ 烷基聚乙氧基化 (3.0) 硫酸盐 ($C_{12} - C_{18}E(3.0)M$)，和 $C_{12} - C_{18}$ 烷基聚乙氧基化 (4.0) 硫酸盐 ($C_{12} - C_{18}E(4.0)M$)，其中 M 可方便地选自钠和钾。

本发明使用的适当的阴离子表面活性剂是烷基酯磺酸盐表面活性剂，包括根据《美国石油化学会志》，52 (1975)，第 323 - 329 页中的方法用气体 SO_3 磺化的 $C_8 - C_{20}$ 羧酸（即，脂肪酸）的直链酯。适当的起始原料应包括如从牛脂，棕榈油等衍生得到的天然脂肪物。

优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂，尤其是用于洗衣的该类表面活性剂包括下面结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂：



其中 R^3 是 $C_8 - 20$ 烃基, 优选烷基, 或它们的结合物, R^4 是 $C_1 - 6$ 烃基, 优选烷基, 或它们的结合物, 和 M 是与烷基酯磺酸盐形成水溶性盐的阳离子。适当的成盐阳离子包括金属离子如钠, 钾, 和锂, 和取代或非取代的铵阳离子, 如单乙醇胺, 二乙醇胺, 和三乙醇胺。优选 R^3 是 $C_{10} - 16$ 烷基, 和 R^4 是甲基, 乙基或异丙基。尤其优选的是其中 R^3 是 $C_{10} - 16$ 烷基的甲基酯磺酸盐。

其他适当的阴离子表面活性剂包括具有式 $ROSO_3M$ 的水溶性盐或酸的烷基酯硫酸盐表面活性剂, 其中 R 优选 $C_{10} - 24$ 烃基, 优选具有 $C_{10} - 20$ 烷基烷基部分的烷基或羟烷基, 更优选 $C_{12} - 18$ 烷基或羟烷基, 和 M 是 H 或阳离子, 例如, 碱金属阳离子 (例如, 钠, 钾, 锂), 或铵或取代铵阳离子 (例如甲基-, 二甲基-, 和三甲基-铵阳离子和季铵阳离子如四甲基-铵和二甲基哌啶鎓阳离子和从烷基胺如乙胺, 二乙胺, 三乙胺以及它们的混合物衍生得到的季铵阳离子等)。一般地, $C_{12} - 16$ 烷基链优选用于低温洗涤 (例如低于约 $50^\circ C$) 和 $C_{16} - 18$ 烷基链优选用于较高温度洗涤 (例如高于约 $50^\circ C$)。

用于洗涤的其他阴离子表面活性剂也可以包括在本发明洗衣洗涤剂组合物中。它们可以包括皂盐 (包括, 例如, 钠, 钾, 铵, 和取代铵盐如单-, 二-和三乙醇胺盐), $C_9 - 20$ 直链烷基苯磺酸盐, $C_8 - 22$ 伯或仲烷基磺酸盐, $C_8 - 24$ 链烯基磺酸盐, 由碱土金属柠檬酸盐的热解产物的磺化反应制备的磺化多羧酸, 例如, 在英国专利 GB1082179 中描述的那些磺化多羧酸, $C_8 - 24$ 烷基聚乙二醇醚硫酸盐 (含有最高达 10 摩尔氧化乙烯); 烷基甘油磺酸盐, 脂肪酰基甘油磺酸盐, 脂肪油烯基甘油硫酸盐, 烷基苯酚氧化乙烯醚硫酸盐, 石蜡磺酸盐, 烷基磷酸盐, 羟乙磺酸盐如酰基羟乙磺酸盐, N-酰基牛黄酸盐, 烷基琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酸盐, 磺基琥珀酸盐的单酯 (尤其是饱和和不饱和 $C_{12} - 18$ 单酯) 和磺基琥珀酸的二酯 (尤其是饱和和不饱和 $C_6 - 12$ 二酯), 酰基肌氨酸盐, 烷基聚糖类的硫酸盐如烷基聚葡萄糖苷的硫酸盐 (非离子非硫酸化的化合物在下文描述), 支链伯烷基硫酸盐, 和烷基聚乙氧基羧酸盐如式 $RO(CH_2CH_2O)_k - CH_2COO^-M^+$ 的那些羧酸盐, 其中 R 是 $C_8 - 22$ 烷基, k 是 0 - 10 的整数, 和 M 是可溶性成盐阳离子。树脂酸和氢化树脂酸也是适用的, 如松香, 氢化松香, 和在妥尔油中或从妥尔油衍生得到的树脂酸和氢化树脂酸。其他实例描述在“表面活性

剂和洗涤剂”中(第 I 和 II 卷, Schwartz, Perry 和 berch)。许多该类表面活性剂通常也在 1975 年 12 月 30 日授权给 Laughlin 等人的美国专利 US3929678 的第 23 栏第 58 行至第 29 栏第 23 行中揭示(该文献被本文引用作为参考)。

5 当包含有这种阴离子表面活性剂时, 本发明洗衣洗涤剂组合物一般含有约 1% 至约 40%, 优选约 3% 至约 20% (重量) 的这种阴离子表面活性剂。

非离子表面活性剂

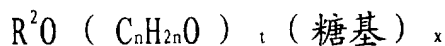
10 烷基苯酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、和聚环氧丁烷缩合物适用于作为本发明表面活性剂系统的非离子表面活性剂, 其中聚环氧乙烷缩合物是优选的。这些化合物包括含有约 6 至约 14 个碳原子, 优选约 8 至约 14 个碳原子的直链或者支链烷基的烷基酚与氧化烯的缩合产物。在优选的实施
15 方案中, 环氧乙烷的存在量为每摩尔烷基酚对应存在约 5 至约 25 摩尔, 更优选约 3 至约 15 摩尔环氧乙烷。该类可商业购买的非离子表面活性剂包括由 GAF 公司销售的 Igepal™ CO - 630; 和均由罗姆与哈斯公司销售的 Triton™ X - 45, X - 114, X - 100 和 X - 102。这些表面活性剂通常被称为烷基苯酚烷氧基化物(例如, 烷基苯酚乙氧基化物)。

伯和仲脂肪醇与约 1 至约 25 摩尔环氧乙烷的缩合产物适合用作本发明
20 非离子表面活性剂系统的非离子表面活性剂。脂肪醇的烷基链可以是直链或支链的、伯烷基或仲烷基, 它们通常含有约 8 至约 22 个碳原子。优选是每摩尔具有含约 8 至约 20 个碳原子, 更优选约 10 至约 18 个碳原子的烷基的醇与约 2 至约 10 摩尔环氧乙烷的缩合产物。该类可商业购买的非离子表面活性剂的实例包括均由联合碳化物公司销售的 Tergitol™ 15 - S - 9
25 (C₁₁₋₁₅ 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物), Tergitol™ 24 - L - 6NMW (窄分子量分布的 C₁₂₋₁₄ 伯醇与 6 摩尔环氧乙烷的缩合产物); 由壳牌化学公司销售的 Neodol™ 45 - 9 (C₁₄₋₁₅ 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物), Neodol™ 23 - 6.5 (C₁₂₋₁₃ 直链醇与 6.5 摩尔环氧乙烷的缩合产物), Neodol™ 45 - 7 (C₁₄₋₁₅ 直链醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物), Neodol™
30 45 - 4 (C₁₄₋₁₅ 直链醇与 4 摩尔环氧乙烷的缩合产物), 和由 P&G 公司销售的 Kyro™ EOB (C₁₃₋₁₅ 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)。

可以用作本发明表面活性剂系统的非离子表面活性剂的还有在 1986 年 1 月 21 日授权的 Llenado 的美国专利 US4565647 中揭示的烷基聚糖, 该类聚糖具有含有约 6 至约 30 个碳原子, 优选约 10 至约 16 个碳原子的疏水基, 和一个含有约 1.3 至约 10, 优选约 1.3 至约 3, 更优选约 1.3 至约 2.7 的糖化物单位的聚糖 (例如聚苷) 亲水基。可以使用任何含有 5 或 6 个碳原子的还原糖化物, 例如, 葡萄糖, 半乳糖和半乳糖基部分可以取代葡糖基部分 (疏水基选择性地连接在 2-, 3-, 4-, 等位置, 因此得到在葡糖苷或半乳糖苷对面的葡萄糖或半乳糖)。糖化物之间的键可以是在, 例如, 其他糖化物单元的一个位置与前述糖化物单元的 2-, 3-, 4-, 和/或 6-位之间。

选择性的和不是必须的是, 聚烯化氧链可以加入疏水部分和聚糖部分。优选的烯化氧是环氧乙烷。典型的疏水基包括烷基, 烷基可以是饱和的或不饱和的, 支链的或非支链的并且含有约 8 至约 18 个碳原子, 优选约 10 至约 16 个碳原子。烷基优选是直链的饱和烷基。烷基可以含有最高达约 3 个羟基和/或聚烯化氧链可以含有最高达约 10 个, 优选小于 5 个烯化氧部分。适当的烷基聚糖是辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基, 和十八烷基, 二-, 三-, 四-, 五-, 和六葡糖苷, 半乳糖苷, 乳糖苷, 葡萄糖, 果糖苷, 果糖和/或半乳糖。适当的混合物包括椰子烷基, 二-, 三-, 四-, 和五葡糖苷和牛脂烷基四-, 五-, 和六葡糖苷。

优选的烷基聚葡糖苷具有下式:



其中 R^2 选自烷基, 烷基苯基, 羟烷基, 羟烷基苯基, 和它们的混合物, 其中烷基含有约 10 至约 18 个, 优选约 12 至约 14 个碳原子; n 是 2 或 3, 优选 2; t 是 0 - 10, 优选 0; 和 x 是约 1.3 至约 10, 优选约 1.3 至约 3, 最优选约 1.3 至约 2.7。糖基优选由葡萄糖衍生得到。为了制备这些化合物, 首先形成醇或烷基聚乙氧基醇, 然后与葡萄糖, 或葡萄糖源反应, 形成葡糖苷 (在 1-位连接)。然后将其他糖基单元的 1-位和前面的糖基单元的 2-, 3-, 4-和/或 6-位连接, 优选主要在 2-位。

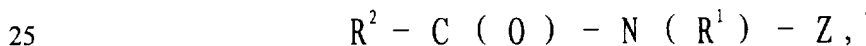
尽管不是优选的，但是环氧乙烷与通过环氧丙烷与丙二醇的缩合形成的疏水基的缩合产物也适合用作本发明非离子表面活性剂系统的其他的非离子表面活性剂。这些化合物的疏水部分优选具有约 1500 至约 1800 的分子量，和具有水不溶性。向该疏水部分加入的聚氧化乙烯部分往往增加整个分子的水溶性，产物的液体特征保持到聚氧化乙烯的含量是缩合产物总重量的约 50 %，该点对应于与高达约 40 摩尔的环氧乙烷缩合。该类化合物的实例包括某些由 BASF 公司销售的可商业购买的 Pluronic™ 表面活性剂。

适合用作本发明非离子表面活性剂系统的非离子表面活性剂的还有环氧乙烷与从环氧丙烷与乙二胺反应得到的产物的缩合产物。这些产物的疏水部分由乙二胺和过量的环氧丙烷的反应产物组成，它们通常具有约 2500 至约 3000 的分子量。该疏水部分与环氧乙烷缩合至这样一种程度以使缩合产物含有约 40 % 至约 80 % (重量) 的聚氧化乙烯和具有约 5000 至约 11000 的分子量。该类非离子表面活性剂的实例包括某些由 BASF 公司销售的可商业购买的 Tetronic™ 表面活性剂。

优选用作本发明表面活性剂系统的非离子表面活性剂是烷基酚的聚环氧乙烷缩合物，伯和仲脂肪醇与约 1 至约 25 摩尔环氧乙烷的缩合产物，烷基聚糖化物，和它们的混合物。最优选的是具有 3 - 15 个乙氧基的 C₈ - 14 烷基酚乙氧基化物和具有 2 - 10 个乙氧基的 C₈ - 18 醇乙氧基化物 (优选平均 C₁₀)，和它们的混合物。

非常优选的非离子表面活性剂是多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂。

适合用作非离子表面活性剂的还有下式的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂：

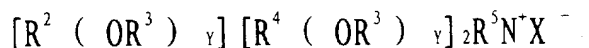


其中 R¹ 是 H，或 R¹ 是 C₁ - 4 烷基，2 - 羟乙基，2 - 羟丙基或它们的混合物，R² 是 C₅ - 31 烷基，和 Z 是具有直链烷基链和至少 3 个直接连接在链上的羟基的多羟基烷基，或它们的烷氧基化衍生物。优选地，R¹ 是甲基，R² 是直链 C₁₁ - 15 烷基或链烯基链如椰子烷基或它们的混合物，和 Z 由还原糖如葡萄糖，果糖，麦芽糖，乳糖，在还原胺化反应中衍生得到。

当非离子表面活性剂包括在该洗衣洗涤剂组合物中时，本发明的非离子表面活性剂系统用于改善该洗衣洗涤剂组合物在宽范围的洗衣条件下的除去油脂的/油腻的污渍的特性。

5 本发明洗衣洗涤剂组合物剂也可以含有阳离子，两性，两性离子，和半-极性表面活性剂，以及本文已经描述的那些表面活性剂之外的非离子表面活性剂。

优选的阳离子表面活性剂系统包括非离子和两性表面活性剂。适用于本发明洗衣洗涤剂组合物中的阳离子洗涤表面活性剂是那些具有一个长链烷基的阳离子表面活性剂。这种阳离子表面活性剂的实例包括铵表面活性剂如烷基二甲基铵卤化物，和具有下式的表面活性剂：



15 其中 R^2 是在烷基链中具有约 8 至约 18 个碳原子烷基或烷基苯基，每个 R^3 选自 $-CH_2CH_2-$ ， $-CH_2CH(CH_3)-$ ， $-CH_2CH(CH_2OH)-$ ， $-CH_2CH_2CH_2-$ ，和它们的混合物；每个 R^4 选自 C_{1-4} 烷基， C_{1-4} 羟烷基，由两个 R^4 基团结合形成的苜蓿基环结构， $-CH_2CHOH-CHOHCO^6CHOHCH_2OH$ ，其中 R^6 是具有小于约 1000 的分子量的任何己糖或己糖聚合物或当 y 不是 0 时可为氢； R^5 与 R^4 相同或是其中 R^2 和 R^5 的碳原子总数不超过约 18 的烷基链；每个 y 是 20 至约 10， y 值之和是 0 至约 15；和 X 是任何相容的阴离子。

优选的阳离子表面活性剂是可用于本发明组合物中的具有下式的水溶性季铵盐：



25

其中 R_1 是 C_{8-16} 烷基，每个 R_2 ， R_3 和 R_4 分别是 C_{1-4} 烷基， C_{1-4} 羟烷基，苜蓿基，和 $-(C_2H_4O)_xH$ ，其中 x 是 2 - 5，和 X 是阴离子。 R_2 ， R_3 和 R_4 中最多只有一个苜蓿基。 R_1 的优选的烷基链长是 C_{12-15} ，尤其是其中烷基是由椰子或棕榈仁脂肪衍生得到的长链混合物，或者是由烯烃合成或 OXO 醇合成得到时如此。优选的 R_2 ， R_3 和 R_4 是甲基和羟乙基，阴离子 X 可以选自 30 卤，甲基硫酸盐，乙酸盐和磷酸盐离子。

用于本发明的适当的式 (i) 季铵盐化合物实例是:

氯化或溴化椰子基三甲基铵;

氯化或溴化椰子基甲基二羟乙基铵;

氯化癸基三乙基铵;

5 氯化或溴化癸基二甲基羟乙基铵;

氯化或溴化 C₁₂₋₁₅ 二甲基羟乙基铵;

氯化或溴化椰子基二甲基羟乙基铵;

肉豆蔻基三甲基铵硫酸甲酯盐;

氯化或溴化月桂基二甲基苄基铵;

10 氯化或溴化月桂基二甲基 (氧乙烯基)₄ 铵;

胆碱酯 (其中 R₁ 是 - CH₂ - O - C (O) - C₁₂₋₁₄ 烷基和 R₂、 R₃、 R₄ 是甲基的式 (i) 化合物)。

可以用于本发明的其他阳离子表面活性剂也描述在 1980 年 10 月 14 日授权的 Cambre 的美国专利 US4228044 中。

15 当包含有这种阳离子表面活性剂时, 本发明洗衣洗涤剂组合物一般含有 0 % 至约 25 %, 优选约 3 % 至约 15 % (重量) 的这种阳离子表面活性剂。

两性表面活性剂也适用于本发明洗衣洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可以概括地描述为仲或叔胺的脂族衍生物, 或杂环仲或叔胺的脂族衍生物, 其中脂族基可以是直链或支链的。脂族取代基之一含有至少约 8 个碳原子, 典型的为约 8 至约 18 个碳原子, 至少一个含有阴离子水-加溶基, 例如, 羧基, 磺酸盐, 硫酸盐。参见 1975 年 12 月 30 日授权的 Laughlin 等人的美国专利 US3929678 中的第 19 栏第 18 - 35 行的两性表面活性剂实例。

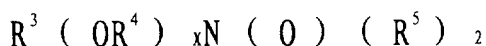
25 当包含有这种两性表面活性剂时, 本发明洗衣洗涤剂组合物一般含有 0 % 至约 15 %, 优选约 1 % 至约 10 % (重量) 的这种两性表面活性剂。

两性离子表面活性剂也适用于本发明洗衣洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可以概括地描述为仲或叔胺的衍生物, 或杂环仲或叔胺的衍生物, 季铵、季磷鎓或叔硫化合物的衍生物。参见 1975 年 12 月 30 日授权的 Laughlin 等人的美国专利 US3929678 中的第 19 栏第 38 至第 22 栏第 48 行的两性离子表面活性剂实例。

当包含有这种两性离子表面活性剂时，本发明洗衣洗涤剂组合物一般含有 0 % 至约 15 %，优选约 1 % 至约 10 %（重量）的这种两性离子表面活性剂。

半极性非离子表面活性剂是一类特殊的非离子表面活性剂，它包括含有一个约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和两个选自含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基的部分的水溶性胺氧化物；含有一个约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和两个选自含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基的部分的水溶性膦氧化物；含有一个约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和一部分选自含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基的水溶性硫氧化物。

半极性非离子洗涤表面活性剂包括具有下式的胺氧化物表面活性剂：



其中 R^3 是含有约 8 至约 22 个碳原子的烷基，羟烷基，或烷基苯基或它们的混合物； R^4 是含有约 2 至约 3 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基或它们的混合物； x 是 0 至约 3；和每个 R^5 是含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基或羟烷基或者是含有约 1 至约 3 个环氧乙烷基的聚环氧乙烷基。基团 R^5 可以相互连接，例如，通过氧或氮原子连接形成环结构。

这些胺氧化物表面活性剂优选包括 C_{10-18} 烷基二甲基胺氧化物和 C_{8-12} 烷氧基乙基二羟基乙基胺氧化物。

当包含有这种半极性非离子表面活性剂时，本发明洗衣洗涤剂组合物一般含有 0 % 至约 15 %，优选约 1 % 至约 10 %（重量）的这种半极性非离子表面活性剂。

本发明还提供了含有至少约 1 %，优选约 3 % 至约 65 %，更优选约 10 % 至约 25 %（重量）的总表面活性剂的洗衣洗涤剂组合物。

本发明的组合物还可以含有助洗剂系统。任何常规的助洗剂系统都适用于本发明，它们包括硅铝酸盐材料，硅酸盐，多羧基化物和脂肪酸，如乙二胺四乙酸盐材料，金属离子多价整合剂如氨基聚膦酸盐，尤其是乙二胺四亚甲基膦酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸。虽然由于明显的环境因素，磷酸盐助洗剂不是优选的，但是磷酸盐助洗剂也还可以用于本发明。

可以用于本发明的适当的多羧基化物助洗剂包括柠檬酸，它优选以水

溶性盐形式，式 $R - CH(COOH)CH_2(COOH)$ 的琥珀酸衍生物，其中 R 是 $C_{10} - 20$ 烷基或链烯基，优选 $C_{12} - 16$ ，或其中 R 可以用羟基，磺基，磺基磺酰氧基或砜取代基取代。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，2 - 十四碳烯基琥珀酸盐。
5 琥珀酸盐助洗剂优选以它们的水溶性盐形式，包括钠，钾，铵和烷醇铵盐形式使用。

其他适当的多羧基化物是氧连二琥珀酸盐和酒石酸单琥珀酸和酒石酸二琥珀酸的混合物，如在美国专利 US4663071 中描述的那些。

本发明尤其是为了作为液体制作，其中使用的适当的脂肪酸助洗剂是
10 饱和或不饱和 $C_{10} - 18$ 脂肪酸，以及它们相应的皂。优选的饱和脂肪酸具有 12 - 16 个碳原子的烷基链。优选的不饱和脂肪酸是油酸。

其他优选的液体组合物助洗剂系统是基于十二碳烯基琥珀酸和柠檬酸的助洗剂系统。

洗涤助剂盐通常以组合物重量的 3% - 50%，优选 5% - 30%，最
15 优选 5% - 25% 的数量包含在组合物中。

本发明的洗涤剂组合物可以选择性地含有漂白剂或含有漂白剂和一种或多种漂白活性剂的漂白组合物。当含有漂白剂时，漂白剂一般为洗涤剂组合物，尤其是用于洗涤织物的洗涤剂组合物的约 1% 至约 30%，更优选的是约 5% 至约 20%。如果含有漂白活性剂，其含量一般为含有漂白剂和漂白活性
20 剂的漂白组合物的约 0.1% 至约 60%，更优选为约 0.5% 至约 40%。

本文中所述的漂白剂可以是对洗涤剂组合物在清洗织物或其它现在已知或将已知的清洗用途中有用的任何漂白剂。

适合于本发明的漂白剂可以是活化的或非活化的漂白剂。

适合于本发明的漂白剂包括过氧漂白剂。适当的水溶性固体过氧漂白
25 剂的实例包括过氧化氢释放剂如过氧化氢，过硼酸盐，例如过硼酸盐单水合物，过硼酸盐四水合物，过硫酸盐，过碳酸盐，过二硫酸盐，过磷酸盐和过氧水合物。优选的漂白剂是过碳酸盐和过硼酸盐。

过氧化氢也可以通过加入酶系统（即酶和其基质）的方式出现，该酶系统在开始洗涤或在洗涤和/或漂洗过程中能够产生过氧化氢。该酶系统在
30 1991年10月9日递交的欧洲专利申请91202655.6中揭示。

其他适合于本发明的过氧漂白剂包括有机过氧酸如过羧酸。

这类漂白剂的适当实例包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物，间氯过苯甲酸镁盐，4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸镁和二过氧十二烷二酸镁。这些漂白剂公开在1984年11月20日授权的Hartman的美国专利US4483781，1985年6月3日申请的Burns等人的美国专利申请740446，1985年2月20日公开的Banks等人的欧洲专利申请0133354，和1983年11月1日授权的Chung等人的美国专利US4412934中。最优选的漂白剂还包括如在1987年1月6日授权给Burns等人的美国专利US4634551中描述的6-壬基氨基-6-氧代-过氧己酸。

10 优选的过碳酸盐漂白剂含有范围在约500至约1000微米的平均颗粒度的干燥颗粒，所述颗粒小于约200微米的不超过约10%（重量），大于约1250微米的超过约10%（重量）。过碳酸盐可以选择性地用硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂涂覆。过碳酸盐可以从各种商业来源如FMC，Solvay和Tokai Denka得到。

本发明也可以使用漂白剂的混合物。

15 过氧漂白剂，过硼酸盐，过碳酸盐等优选与漂白活性剂结合使用，这导致在水溶液（即在洗涤过程）中就地产生产对应于漂白活性剂的过氧酸。活化剂的各种非限定性实例公开在1990年4月10日授权给Mao等人的美国专利US4915854，和美国专利US4412934中。壬酰氧基苯磺酸盐（NOBS）和四乙酰基乙二胺（TAED）活化剂是典型的活化剂，也可以使用它们的混合物。本文中有用的其他典型的漂白剂和活化剂另参见美国专利US4634551。

20 非常优选的酰氨基-衍生的漂白活性剂具有式：

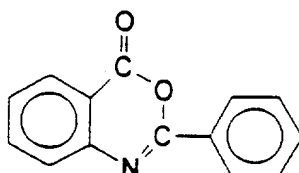


25 其中R¹是含有约6至约12个碳原子的烷基，R²是含有1至约6个碳原子的亚烷基，R⁵是H或含有约1至10个碳原子的烷基、芳基、或烷基芳基，和L是任何适当的离去基团。离去基团是漂白活性剂由于过水解阴离子在漂白活性剂上亲核进攻的结果而被取代的任何离去基团。优选的离去基团是苯基磺酸盐。

30 上式漂白活性剂的优选实例包括如在美国专利US4634551（该文献被本文引用作为参考）中描述的（6-辛酰氨基-己酰基）氧基苯磺酸盐，（6

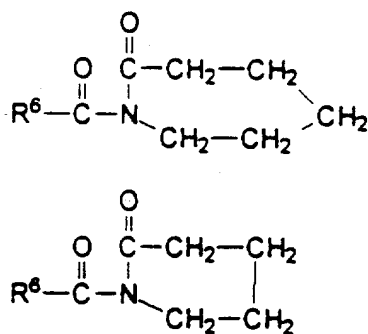
- 壬酰氨基己酰基)氧基苯磺酸盐, (6-癸酰氨基-己酰基)氧基苯磺酸盐, 和它们的混合物。

5 另一类漂白活性剂包括1990年10月30日授权的Hodge等人的美国专利US4966723 (该文献被本文引用作为参考) 中公开的苯并噁嗪类活性剂。苯并噁嗪类的非常优选的活性剂是:



10

另一类优选的漂白活性剂包括酰基内酰胺活性剂, 尤其是下式的酰基己内酰胺和酰基戊内酰胺:



15

20

其中R⁶是H或具有1至约12个碳原子的烷基, 芳基, 烷氧基芳基, 或烷基芳基。非常优选的内酰胺活性剂包括苯甲酰基己内酰胺, 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, 十一碳烯酰基己内酰胺, 苯甲酰基戊内酰胺, 辛酰基戊内酰胺, 癸酰基戊内酰胺, 十一碳烯酰基戊内酰胺, 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。也参见1985年10月8日授权的Sanderson的美国专利US4545784 (该文献被本文引用作为参考), 其中公开了酰基己内酰胺, 包括苯甲酰基己内酰胺, 它们被吸入过硼酸钠中。

25

不是氧漂白剂的那些漂白剂也是本领域公知的, 并且可以用于本发明中。一类特别好的非氧漂白剂包括光活化漂白剂如磺化的酞菁锌和/或铝。也参见1977年7月5日授权给Holcombe等人的美国专利US4033718。如果需要

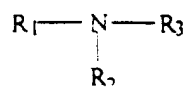
30

的话，洗涤剂组合物一般含有约0.025%至约1.25%（重量）的该类漂白剂，尤其是酞菁锌磺酸盐。

如果需要的话，漂白化合物可以通过使用锰化合物催化。该类化合物是本领域公知的化合物，包括，例如，在美国专利US5246621，US5244594，
5 US5194416，US5114606和欧洲专利EP549271A1，EP549272A1，EP544440A2和EP544490A1中公开的锰-基催化剂；该类催化剂的优选实例包括 $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2(PF_6)_2$ ， $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2(C10_4)_2$ ， $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7-三氮杂环壬烷)_4(C10_4)_4$ ， $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)_2(C10_4)_3$ ， $Mn^{IV}(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)(OCH_3)_3(PF_6)$ ，和它们的混合物。其他金属基-漂白催化剂包括在美国专利US4430243和US5114611中公开的那些。带有各种配合物配体的锰的用途也在下列美国专利中被报道：US4728455，US5284944，US5246612，US5256779，US5280117，
10 US5274147，US5153161，US5227084。

本发明组合物和方法可以被调节以便在洗涤水溶液中提供至少每千万分之一的活性漂白催化剂，优选在洗涤液体中提供约0.1ppm至约700ppm，更优选约1ppm至约500ppm的该类催化剂。这仅作实际应用时选用，并不作为对发明范围的限制。

20 本发明洗涤剂组合物可以含有胺类。该类胺通常对应于下式：

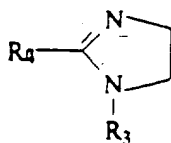


25 其中 R_1 是 C_6-22 烷基，链烯基，环脂族基或多环基，它们可以用至多达三个羟基或苯基取代，并且可以选择性地被至多达12个环氧乙烷部分插入；

其中 R_2 和 R_3 各是H或 C_1-18 直链或支链烷基或链烯基，它们可以用至多达12个环氧乙烷部分取代；和

其中 R_1 和 R_2 连接在一起形成下式结构的咪唑啉：

30



5

其中 R_4 是 C_8-18 烷基。

在上式中，优选 R_1 是 C_6-18 烷基； R_2 和 R_3 分别是 C_1-4 烷基，它们选择性地被 1 或 2 个环氧乙烷部分插入；和 R_4 是 C_{10-16} 烷基。

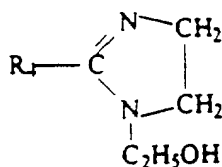
正如所指出的那样，上式的胺通常是已知的作为表面活性剂的胺。如在 Kirk - Othmer；《化学技术百科全书》，第 4 版，第 2 卷，“脂肪胺”，第 405 - 425 (1992) 中详细描述的那些物料。该文献被本文引用作为参考。

适当的伯胺，即，那些在上面的式子中 R_2 和 R_3 都是氢的胺包括 1 - 己基胺，1 - 辛基胺，月桂基胺，棕榈基胺，硬脂酰胺，油酰胺，椰子烷基胺，牛脂烷基胺，6 - 氨基 - 1 - 己醇；3 - 异丙氧基丙基胺，3 - (2 - 甲氧基乙氧基) 丙基胺，2 - (2 - 氨基乙氧基) 乙醇和环己基胺。

适当的仲胺，即，那些在上面的式子中 R_2 和 R_3 中只有一个是氢的胺包括二椰子烷基胺，二正十二碳烷基胺，二正十六碳烷基胺，二正十八碳烷基胺，和二牛脂烷基胺。

适当的叔胺，即，那些在上面的式子中 R_2 和 R_3 都不是氢的胺包括椰子烷基二甲基胺，二甲基油基胺，二正癸基甲基胺，二椰子烷基甲基胺，三正辛基胺，三正十二碳烷基胺，十六碳烷基三(亚乙氧基)二甲基胺，牛脂烷基二(2 - 羟乙基)胺，硬脂酰基二(2 - 羟乙基)胺，和油酰基二(2 - 羟乙基)胺。

25 可以用于本发明的适当的咪唑啉是下式化合物：



30

其中 R_4 是 C_9-13 烷基。该物料以商品名 VARINE 在市场上销售。

适当的多环胺包括那些基于松香酸的多环胺。这种胺的实例是下式化合物：



其中 x 和 y 是 1 - 3。该类胺以商品名 POLYRAD 销售。

10 在所有前述胺中，优选的是以商品名 ADOGEN 销售的三烷基胺，以商品名 ARMEEN 销售的长链烷基二甲基胺和以商品名 ETHOMEEN 销售的乙氧基化胺。本发明组合物中使用的最优选的胺是 1 - 己基胺，1 - 辛基胺，正十二碳烷基二甲基胺 (ARMEEN DM12D) 和二 - 羟乙基椰子烷基胺 (ETHOMEEN C/12)。

15 不希望受到理论的束缚，人们认为前述类型的胺在使用本发明洗涤剂组合物的 pH 条件下被质子化。得到的阳离子质子化胺然后与油酰基肌氨酸，和或者是其他阴离子表面活性剂相互作用，形成亲油的表面活性剂对。这样又导致更大的表面吸收能力和更好的去除油脂/油腻污垢能力。用于本发明的通常具有 9 - 11pKa 值的烷基胺也可以给使用它们的洗涤剂组合物提供缓冲能力。

本发明也可以使用用于洗涤剂组合物的其他组分，如酶和酶稳定剂，污垢悬浮剂，去污聚合物，研磨剂，杀菌剂，晦暗抑制剂，着色剂，泡沫控制剂，腐蚀抑制剂和香料。

25 本发明洗涤剂组合物可以以液体、膏体、凝胶体、条块或颗粒形式。本发明的颗粒组合物也可以以“密实形式”，即，它们可以比常规的颗粒洗涤剂具有相对高的密度，即，其密度高于约 600 克/升；在这种情况下，与常规的颗粒洗涤剂相比，本发明的颗粒洗涤剂组合物应该含有较少量的“无机填料盐”；典型的填料盐是碱土金属硫酸盐和碱土金属氯化物，典型的是硫酸钠；“密实”洗涤剂典型地含有不超过 10 % 的填料盐。

30 本发明液体组合物优选以“浓缩形式”；在这种情况下，与常规的液体洗涤剂相比，本发明液体洗涤剂组合物应该含有较少量的水。其水含量

低于洗涤剂组合物重量的 50 %，优选低于 30 %，更优选低于 20 %。

所述的浓缩产品给消费者和生产商提供了好处，消费者有了可以以少量使用的产品，而生产商的运输成本降低。

当液体组合物在预处理步骤中直接施用于污垢和色斑时，液体组合物是特别有效的。本发明的洗涤剂组合物也可以作为洗涤剂附加产品使用。这种附加产品是用于补充或提高常规洗涤剂组合物的性能。

本发明洗涤剂组合物包括用于洗涤基质，如织物，纤维，皮肤等的组合物，例如洗衣洗涤剂组合物和自动和非-自动餐具洗涤组合物。

下面的实施例是用于举例说明本发明的组合物，但是它们并不意味着是对本发明范围的限制。

15

20

25

30

实施例 1

制备具有下列组成的本发明含水液体洗涤剂组合物:

总洗涤剂组合物的重量百分数

5

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
格尔伯特 C ₁₂₋₁₅ 烷基乙氧基化物 (7EO)	4	8	15	10	20	10	8	3	10
直链 C ₁₂₋₁₄ 烷基乙氧基化物 (7EO)	4	-	-	3	-	-	-	7	-
直链 C ₁₂₋₁₄ 烷基硫酸盐. No 盐	10	-	-	5	8	-	-	-	-
格尔伯特 C ₁₂₋₁₅ 烷基硫酸盐. No 盐.	-	15	-	10	-	-	17	-	10
直链烷基苯磺酸盐	-	-	15	-	-	-	-	10	-
直链 C ₁₂₋₁₆ 烷基醚硫酸盐 (E03)	-	3	-	-	5	10	3	-	2
C ₁₂₋₁₄ N - 甲基葡糖酰胺	-	2	-	-	-	5	3	-	3
C ₁₂₋₁₄ 脂肪酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10
柠檬酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
二亚乙基三胺五亚乙基膦酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MEA	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氢氧化钠	最高至 pH7.8								
1, 2 - 丙二醇	3	3	3	3	3	3	3	3	3
乙醇	10	10	10	10	10	10	10	10	10
乙氧基化四亚乙基戊胺	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Thermany ^l ® 300KNU/g	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13

Carezyme ^R 500CEVU/g	0.01 4	0.01 4	0.01 4	0.01 4	0.01 4	0.014	0.01 4	0.01 4	0.01 4
蛋白酶 40 毫克/克	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Lipolase ^R 100KLU/g	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Endoglucanase A5000 CEVU/g	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
水和余项 (Isofol 12 ^R /硅氧烷)	至 100								

实施例 2

制备具有下列组成的本发明非水液体洗涤剂组合物:

5

总洗涤剂组合物的重量百分数

	A	B	C	D	E	F
聚乙二醇 200	35	35	35	35	30	0
C ₁₂₋₁₄ E03	15	15	15	15	15	15
C ₁₂₋₁₄ E07	15	15	15	15	15	15
丙二醇	0.6	0.6	1.1	1.1	0	35
格尔伯特 C ₁₂₋₁₅ 烷基乙氧 基化物 (5EO)	5	5	10	10	6	10
硼酸	0.82	1.67	1.67	3.28	1.7	1.2
总份数						
固体组分和余项至 100						