

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97181300.0

C01B 3/00
C11D 3/39 C11D 7/38
B29C 67/00 B29C 59/00
D04H 1/64 C07D265/12
C07D295/12 C07D295/26
C07D211/26 C07D211/34

[43]公开日 2000年3月29日

[11]公开号 CN 1248957A

[22]申请日 1997.11.18 [21]申请号 97181300.0

[30]优先权

[32]1996.11.29 [33]US [31]08/758,539

[86]国际申请 PCT/US97/21115 1997.11.18

[87]国际公布 WO98/23531 英 1998.6.4

[85]进入国家阶段日期 1999.7.8

[71]申请人 克劳罗克斯公司

地址 美国加利福尼亚州

共同申请人 巴斯福股份公司

[72]发明人 V·M·卡西拉 U·布罗凯尔

C·K·乔伊 J·E·迪莱恩

L·D·福兰德 S·P·休司提斯

K·A·克劳特 S·A·博金斯

D·彼得森 M·J·柏特林

M·A·菲里琵 W·P·希伯特

M·肖恩海尔

H·P·西尔曼-艾格伯特

W·L·史密斯

A·G·奇尔斯基

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

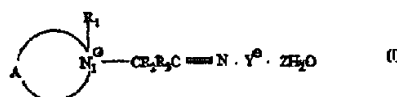
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

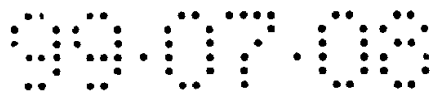
[54]发明名称 颗粒状 N-烷基乙腈铵组合物

[57]摘要

本发明提供了在活性氧源的存在下溶解时可用于氧化用途的粒剂。这些粒剂包含具有结构式(I)结构的盐,其中 A、R₁、R₂、R₃、Y 和 Z 定义如公开内容。该盐可用二氧化硅凝胶、硅酸、硅酸盐、氧化铝、粘土、硅酸铝、或其混合物之类的固体颗粒进行携载、涂覆、或混合。

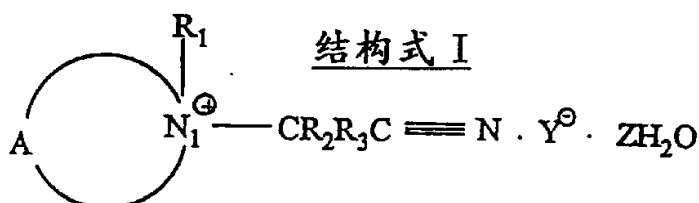


ISSN 1008-4274



权利要求书

1. 在活性氧源的存在下溶解时可用于氧化用途的粒剂，其中包含：
一种具有结构式 I 的盐：



其中 A 是 N_1 原子和其它多个原子形成的饱和环，所述饱和环原子包括至少一个碳原子和至少一个 O、S 和 N 原子，键接到结构式 I 结构中 N_1 原子上的取代基 R_1 包括：(a) C_{1-24} 烷基或烷氧基化烷基，其中烷氧基为 C_{2-4} ，(b) C_{4-24} 环烷基，(c) C_{7-24} 烷芳基，(d) 重复或非重复的烷氧基或烷氧基化醇，其中烷氧基单元为 C_{2-4} ，或 (e) $-\text{CR}_2\text{R}_3\text{C} \equiv \text{N}$ 其中 R_2 和 R_3 分别为 H、 C_{1-24} 烷基、环烷基、或烷芳基、或重复或非重复的烷氧基或烷氧基化醇，其中烷氧基单元为 C_{2-4} ， R_2 和 R_3 取代基分别为 H、 C_{1-24} 烷基、环烷基、或烷芳基、或重复或非重复的烷氧基或烷氧基化醇，其中烷氧基单元为 C_{2-4} ，Z 为 0-10，且其中 Y 为抗衡离子；

携带所述盐或用于涂覆或混合所述盐的固体颗粒。

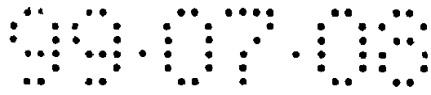
2. 根据权利要求 1 的粒剂，其中结构式 I 中的 A 是由四个碳原子和一个氧原子以及 N_1 原子形成的饱和环。

3. 根据权利要求 1 的粒剂，其中结构式 I 中的 A 是由四个碳原子和一个 N_2 原子以及 N_1 原子形成的饱和环，其中 N_2 为仲胺、具有取代基 $-\text{CR}_5\text{R}_6\text{CN}$ 的叔胺、或具有取代基 $-\text{R}_5$ 和 $-\text{CR}_5\text{R}_6\text{CN}$ 的季胺，其中 R_5 和 R_6 可以是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。

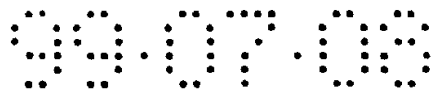
4. 根据权利要求 1 的粒剂，其中所述颗粒的量为粒剂的约 2-95 重量份且总表面积为 $10\text{-}500$ 米²/克。

5. 根据权利要求 1 的粒剂，其中所述颗粒为二氧化硅凝胶、硅酸、硅酸盐、氧化铝、粘土、硅酸铝、或其混合物。

6. 根据权利要求 1 的粒剂，它还具有足以延缓在水溶液中的溶解作用的涂层。



7. 根据权利要求1的的粒剂，它还包含酸性剂。
8. 根据权利要求1的粒剂，它含有低于约20%重量的包括水合水在内的水。
9. 根据权利要求1的粒剂，其中 R_1 为低级烷基。
10. 根据权利要求1的粒剂，其中 R_1 为甲基。
11. 根据权利要求10的粒剂，其中 R_2 和 R_3 都是氢原子。
12. 根据权利要求1的粒剂，其中所述抗衡离子为硫酸根、硫酸氢根、甲基硫酸根、或甲磺酸根。
13. 根据权利要求1的粒剂，其中所述盐的 Z 为0-6。
14. 根据权利要求1的粒剂，其中含有约1-45%重量的结构式I盐。
15. 根据权利要求1的粒剂，它的平均颗粒尺寸为约3纳米至约2毫米。
16. 根据权利要求1的粒剂，其中包含约0.5-50重量份的表面活性剂或表面活性剂的混合物。
17. 一种漂白组合物，其中包含：
根据权利要求1的粒剂；和
活性氧源。
18. 根据权利要求17的漂白组合物，它还包含碱性缓冲剂。
19. 根据权利要求17的漂白组合物，它还包含螯合剂。
20. 根据权利要求17的漂白组合物，它还包含一种或多种增亮剂和增白剂。
21. 根据权利要求17的漂白组合物，它还包含酶。
22. 根据权利要求17的漂白组合物，其中，它在溶解于碱性溶液中时，可产生基于所述漂白组合物的约1-70%的活性过亚氨酸衍生物。



说明书

颗粒状 N-烷基乙腈铵组合物

本发明一般涉及可用于漂白和清洗等的 N-烷基乙腈铵化合物,尤其是在活性氧源的存在下溶解时可用于氧化用途的粒剂形式。

本申请是 1995 年 6 月 7 日递交的题为“N-烷基乙腈铵漂白活化剂”的专利申请 №08/475292 (发明人: Arbogast 等人, 与本发明具有同一权属) 的部分继续申请。

过氧化合物是有效的漂白剂, 而且包含单-或二-过氧酸化合物的组合物可用于工业或家庭洗衣操作。例如, 在 1976 年 12 月 7 日授权的美国专利 3996152 中, Edward 等发明人公开了包含过氧酸化合物, 如二过壬二酸和二过间苯二甲酸的漂白组合物。

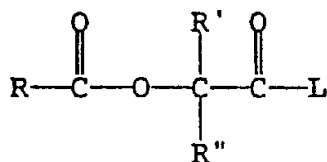
过氧酸(也称作“过酸”)一般通过羧酸与过氧化氢在硫酸存在下进行反应而制成。例如, 在 1982 年 6 月 29 日授权的美国专利 4337213 中, Marynowski 等发明人公开了一种用于制备二过酸的方法, 其中可得到高固体含量。

但是, 包含过氧酸化合物的颗粒状漂白产品往往在储存期间会由于过氧酸的分解而失去漂白活性。对于由过氧酸组成或包含过氧酸的组合物来说, 过氧酸的这种相对不稳定性带来了储存稳定性问题。

解决过氧酸组合物漂白活性降低问题的一个途径是加入过氧化氢或活性氧源的活化剂。在 1981 年 8 月 11 日授权的美国专利 4283301 中, 发明人 Diehl 公开了包含一水合过硼酸钠或四水合过硼酸钠之类过氧酸漂白化合物、以及己酸异丙烯基酯和己酰基丙二酸二乙基酯之类活化剂化合物的漂白组合物。

活化剂的其它例子包括四乙酰乙二胺(TAED)、壬酰氧基苯磺酸酯(NOBS)、和壬酰基甘醇酸酯苯酚磺酸酯(NOGPS)。NOBS 和 TAED 公开于, 例如, Chung 等人的美国专利 4417934; 而 NOGPS 公开于, 例如, Fong 等人的美国专利 4778618, 在此将其作为参考并入本发明。

因此, 1988 年 10 月 18 日授予 Fong 等人的美国专利 4778618 提供了新的漂白组合物, 其中包含具有以下通式的过酸前体:



其中 R 为 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、乙氧基化烷基、环烷基、芳基、取代芳基; R' 和 R'' 独立地为 H、C₁₋₂₀ 烷基、芳基、C₁₋₂₀ 烷芳基、取代芳基、和 N⁺R^α₃, 其中 R^α 为 C₁₋₃₀ 烷基; 且其中 L 为可在过氧漂白溶液中被过氧化物阴离子置换的离去基团。1993 年 1 月 26 日授权的美国专利 5182045 和 1995 年 2 月 21 日授权的美国专利 5391812 (Rowland 等发明人) 类似 Fong 等人的专利, 但其中却是多甘醇酸酯, 而不是单甘醇酸酯前体或活化剂。

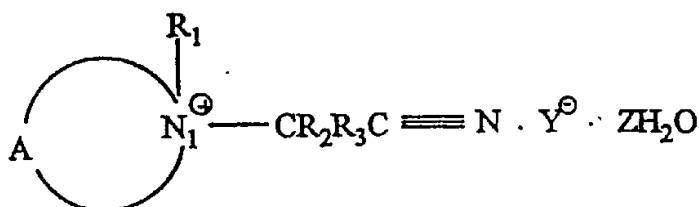
在 1990 年 4 月 10 日授权的美国专利 4915863 中, Aoyagi 等发明人公开了据说为过酸前体的具有腈部分的化合物。在 1993 年 8 月 17 日授权的美国专利 5236616 中, Oakes 等发明人公开了据说为阳离子过氧酸前体的具有腈部分的化合物。这些含腈的活化剂并不包含离去基团, 如 Fong 等人的离去基团, 但却包含据说可活化腈、且通过在过氧化氢存在下的反应或过水解作用而生成过亚氨酸作为漂白剂的季铵基团。Aoyagi 等人的活化剂包含往往会导致织物泛黄的芳环。

1996 年 3 月 7 日公开的德国专利 P4431212.1 描述了稳定水溶液态的季化氨基乙腈的制备方法。

对于洗衣以及日常漂白和清洗等用途来说, 仍然需要可产生优异的漂白作用而且可配制成液体或固体组合物的新的过氧活化剂。

在本发明的一个方面, 腈基本上以具有结构式 I 的固态形式存在:

结构式 I



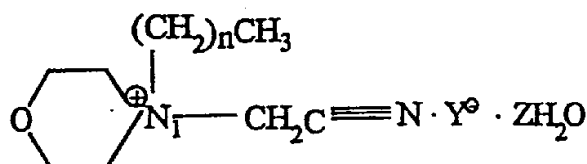
其中 A 是由 N_1 原子和其它五个原子形成的饱和环，这五个饱和环原子为 4 个碳原子和一个杂原子，键接到结构式 I 结构中 N_1 原子上的取代基 R_1 包括：(a) C_{1-24} 烷基或烷氧基化烷基，其中烷氧基为 C_{2-4} ，(b) C_{4-24} 环烷基，(c) C_{7-24} 烷芳基，(d) 重复或非重复的烷氧基或烷氧基化醇，其中烷氧基单元为 C_{2-4} ，或 (e) $-CR_2R_3C\equiv N$ 其中 R_2 和 R_3 分别为 H、 C_{1-24} 烷基、环烷基、或烷芳基、或重复或非重复的烷氧基或烷氧基化醇，其中烷氧基单元为 C_{2-4} 。

结构式 I 化合物具有季氮原子 (N_1)，这要求存在至少一个与其相连的在结构式 I 中标为 “ Y^\ominus ” 抗衡离子 (Y)，但根据理解它可以是一价的或多价的。Y 包括抗衡离子、或有机或无机阴离子，如氯离子、溴离子、硝酸根、烷基硫酸根、硫酸氢根、硫酸根、甲苯磺酸根、和甲磺酸根。特别优选的是甲基硫酸根、硫酸根、硫酸氢根、甲苯磺酸根、及其组合形式。Z 可以是 0-10。这些化合物或其盐特别适用于颗粒状漂白和清洗组合物。

具有结构式 I 结构的脞在配制成包含活性氧源的组合物时特别有用，而且这些组合物可在碱性溶液中产生优异的漂白效果。

优选实施方案包括在 N_1 上被取代的低级烷基，如 N-甲基吗啉鎓乙脞、N-乙基吗啉鎓乙脞、N-丁基吗啉鎓乙脞，这可通过结构式 II (其中 “n” 优选 0-24，且其中 “Y” 为上述抗衡离子之一) 来说明。

结构式 II



特别优选的实施方案是 N-甲基吗啉鎓乙脞盐，其中结构式 II 中的 “n” 为 0。优选的实施方案是粒剂形式，这样即使在与其它组分进行配制或混合时，也可稳定和保护脞。

包含这些脞的组合物可用于，例如洗衣产品，如漂白添加剂、洗涤



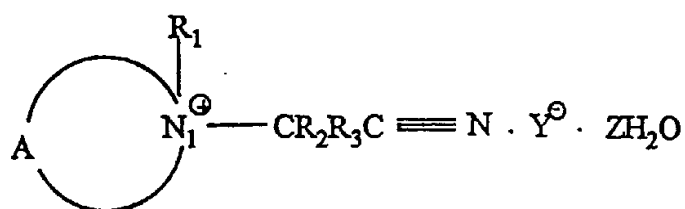
剂、洗涤增效剂、带漂白剂的洗涤剂、漂白剂、漂白助剂、去污剂、预洗和预浸洗衣助剂。对于待处理的物品来说，这些组合物可带来的优点包括，改进清洗效果、去除污垢、去除污点、增白、和增亮。

1995年6月7日递交的题为“N-烷基乙腈铵漂白活化剂”的专利申请№08/475291描述了通常被季化的腈，其优选实施方案为本申请所涉及的N-甲基乙腈甲基硫酸铵。本发明存在以下几个方面。

一方面，本发明提供了新的季化腈，它具有可导致吸湿性明显降低（对于无定形的N-甲基乙腈甲基硫酸铵、或MMAMS）的某些抗衡离子。另一方面，本发明提供了被携带的、被涂覆的、或与合适微粒物质混合的新的颗粒状腈。对于无定形MMAMS，这些颗粒具有较高的稳定性和/或较低的吸湿性。在本发明的另一方面，提供了一种用于制备新的季化腈的改进方法，这样可减少非所需副产物的量。

所有这些发明内容的共同点在于某些新腈，它们一般具有由结构式I所示的结构。结构式I化合物的N₁原子是饱和环的一部分，由结构式I中的“A”来表示。

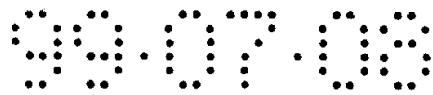
结构式 I



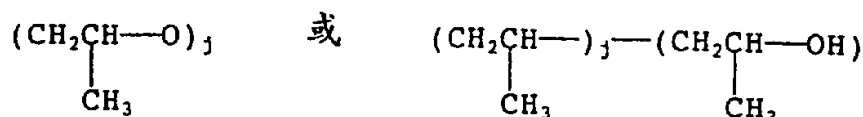
N₁为其一部分的所述饱和环具有多个原子。在饱和环中，除了N₁，由结构式I中的环“A”表示的饱和环优选具有至少一个杂原子，更优选的是，其中该环包含一个氧原子、一个硫原子、或一个或两个其它的氮原子。

结构式I所示的饱和环(N₁)中的至少一个氮原子被N-乙腈取代并被季化。尽管不受理论局限，但季氮原子的吸电子性会由于成为饱和杂环的一部分而提高，因此可用于改善氧化剂的亲水性。

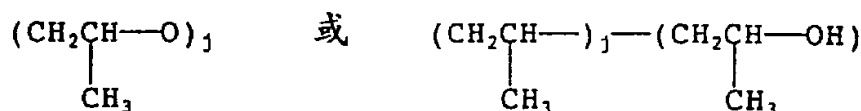
取代基R₁可键接到结构式I结构中的N₁原子上，另外，腈部分(-CR₂R₃C≡N)也键接到N₁原子上，其中R₂和R₃分别为H、C₁₋₂₄烷基、



环烷基、或烷芳基、或重复或非重复的烷氧基或烷氧基化醇，其中烷氧基单元为 C_{2-4} 。取代基 R_1 可以是 C_{1-24} 烷基或烷氧基化烷基，其中烷氧基为 C_{2-4} ； C_{4-24} 环烷基； C_{7-24} 烷芳基；重复或非重复的烷氧基或烷氧基化醇，其中烷氧基单元为 C_{2-4} ，因此这些基团的例子可以是，如：



其中 $j=1-24$ 。取代基 R_1 还可以是另一种 $-\text{CR}_2\text{R}_3\text{C}\equiv\text{N}$ ，同样 R_2 和 R_3 分别为 H、 C_{1-24} 烷基、环烷基、或烷芳基、或重复或非重复的烷氧基或烷氧基化醇，其中烷氧基单元为 C_{2-4} ，因此这些基团的例子可以是，如：



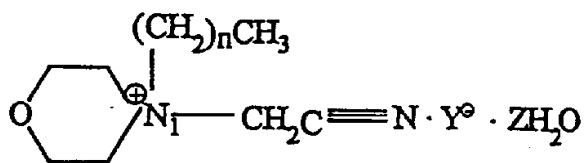
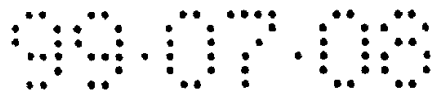
其中 $j=1-24$ 。

构成结构式 I 环状结构 A 的特别优选的饱和环包含 6 个原子，其中包括 N_1 原子，但构成环状结构的原子的数目可以是 3-9。如果结构式 I 环状结构 A 中存在两个杂原子，那么三元环很少见；但对于下示结构式 III 中的环状结构 B 来说，其中只有 N_1 是唯一的杂原子，这时三元环是非常有可能的。

正如以上所述， N_1 为其一部分的特别优选饱和环除了 N_1 还具有 5 个原子，其中除 N_1 以外的至少一个杂原子存在于饱和环中，优选的是该环的杂原子为氧原子或硫原子，最优选的是其中所述杂原子为氧原子。

特别优选的活化剂的实施方案可通过结构式 II 来表示（其中“Y”和“Z”将在以下描述，且“n”为 0-24）。

结构式 II



结构式 I 和 II 腈的衍生物包括，据信在活性氧源的存在下由腈形成的过亚氨酸中间体。如此形成的过亚氨酸衍生物通常是短寿命中间体，它是在本发明腈与过氧化氢源相互作用且其中活性腈形成过亚氨酸时现场得到的。但这种过亚氨酸衍生物还可通过本领域已知的类似合成方法进行现场制备。

抗衡离子

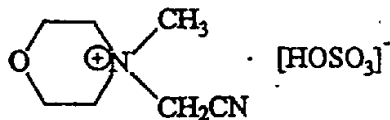
由于新腈化合物通常是季化的，因此它们包含至少一个抗衡离子（称作“Y”）。合适的抗衡离子为一价或多价的，其中包括甲苯磺酸根、低级烷基甲苯磺酸根（如，甲基甲苯磺酸根和乙基甲苯磺酸根）、和甲磺酸根。此外，在 1995 年 6 月 7 日递交的前述待审专利申请 No 08/475292 中，N-烷基乙腈铵化合物据称通常包括各种抗衡离子，如氯离子、溴离子、硝酸根、烷基硫酸根和类似的抗衡离子，而且其中所描述的优选实施方案为 N-甲基乙腈甲基硫酸铵。

当选择本发明的粒剂时，可以选择各种理想的抗衡离子，其中包括作为抗衡离子的甲基硫酸根。这是由于，腈的稳定性（如，在储存时对湿度的稳定性）在大多数粒剂实施方案下可得到保护。但是，为了适用于许多场合并赋予该化合物以吸湿稳定性，所述新腈化合物不必为颗粒态。

在本发明一个特别优选的实施方案中，抗衡离子为硫酸根、硫酸氢根、或其组合形式。这种硫酸盐或硫酸氢盐（或其混合物）可通过加热和酸化 N-甲基吗啉鎓乙腈甲基硫酸盐、或 MMAMS（其中，在转化成硫酸氢盐或硫酸盐之前的抗衡离子为甲基硫酸根）而制成。这两种特别优选的盐可通过结构式 IIIA 和 IIIB 来说明。第三种特别优选的盐，N-甲基吗啉鎓乙腈甲苯磺酸盐（“MMATS”）可通过结构式 IIIC 来说明。

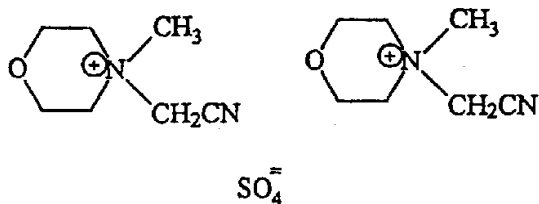
结构式 III

IIIA



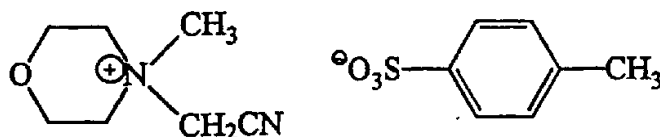
MMABS

IIIB



MMAS

IIIC



MMATS

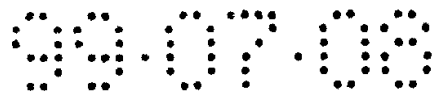
如果要得到 MMAMS 低吸湿性比的基本上固态的组合物，那么 MMABS、MMAS 和 MMATS 实施方案就是特别有用。尽管 MMABS、MMAS 和 MMATS 实施方案也可以是颗粒状，但它们不必如此，因此可以结晶态或无定形态来使用。

硫酸根和硫酸氢根抗衡离子在溶液中相互平衡，因此主要物质的情况取决于溶液的 pH 值。在 pH 值大于 2 时，硫酸根是主要的，而在 pH 值低于 2 时，硫酸氢根形式是主要的。因此，所需的具体形式可通过控制溶液的 pH 值而得到，尽管在中间 pH 值下可得到混合物。

但是，在特别优选的实施方案中，提供了其中腈盐为已结晶硫酸氢盐的粒剂，将晶体重新溶解，然后将该溶液造粒（这样可去除杂质）。

腈的水含量

新腈可以是无水盐（基本上没有水）或具有少量水合水的稳定水合



物。因此，在结构式 I 和 II 中，Z 为 0-10，优选 0-6，最优选 0-1。

“Z”可看作水合摩尔数的平均值。由于可以存在具有整数水合摩尔数的结构式 I 和 II 化合物的混合物，因此 Z 的实际值可以是非整数。如果将结晶态或无定形态新脲转化成颗粒态，就可降低 Z 值。

脲的物理形态

结构式 I 和 II 脲的无定形态可通过从溶液中进行迅速蒸发或沉淀（如，喷雾干燥、柱干燥、和类似方法）而得到。另外，结晶盐可通过结晶或仔细蒸发而得到，这种结晶态往往比无定形态的吸湿性要差。在不受理论局限的情况下，据信结晶盐的吸湿性发生降低是由于，相对同样固体的无定形态来说，分子在晶体内的紧密排列可防止大量渗水，而且结晶固体的总表面积要低。粒剂实施方案还可由结晶态或无定形态脲来制备。

脲粒剂的惊人性能

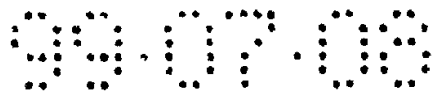
粒剂实施方案的优点在于，即使在将该粒剂与其它组分，如碱性源和活性氧源进行配制或混合时，也能在使用前储存稳定（即，保持流动能力而不团聚、结块、或聚集）并保持漂白效果。此外，在用于漂白和洗衣制剂的粒剂配方中，通过粒剂保护，使用较低量的脲就能降低发生染料破坏的可能性。在配方无意与具有特别敏感染料的纺织品直接接触时，可能会由于溶解作用而发生染料破坏现象。

漂白和清洗组合物

本发明的漂白和清洗组合物包含结构式 I 脲盐作为活化剂、以及一种氧源。

本发明组合物的过氧化物或活性氧源可选自过碳酸盐、过硼酸盐、过硅酸盐的碱金属盐以及过氧化氢加成物和过氧化氢。最优选的是过碳酸钠、一水合和四水合过硼酸钠、和过氧化氢。其它的过氧源可以是，如单过硫酸盐和单过磷酸盐、或其相应的含水形式，如商品上称作 Caro 酸或 Caro 酸盐（BASF AG, Germany 的产品）的单过硫酸。

过氧化物相对活化剂的范围优选确定为过氧化物与活化剂的摩尔比。因此，过氧化物相对每种活化剂的摩尔比范围为约 0.1:1-100:1，



更优选约 1:1-10:1, 最优选约 2:1-8:1。在常用于洗衣的水介质中, 这种过酸活化剂/过氧化物组合物应该产生约 0.5-100ppm 的 A.O., 更优选约 1-50ppm 的过酸 A.O. (活性氧), 最优选约 1-20ppm 的过酸 A.O.。用于硬表面清洗的配方通常要求过酸活化剂/过氧化物能够产生约 0.5-1000ppm 的 A.O., 更优选约 1-500ppm 的过酸 A.O., 最优选约 1-200ppm 的过酸 A.O.。

现已发现, 本发明的组合物可在常见的洗衣污垢上产生优异的漂白 (清洗和去污) 效果。

粒剂实施方案和给料体系

基本上固态盐的活化剂例如通过加入固体洗涤剂漂白剂的固体基质中而直接以结晶态或无定形态使用。正如以下更加详细描述, 硫酸氢盐或硫酸盐形式的新脒一般可通过将另一种抗衡离子 (如, 甲基硫酸根) 进行转化而制成。这种转化可以是完全的或部分的。因此, 结构式 I 或 II 盐组合物可包含约 1-99% 重量的与结构式 I 化合物有关但其抗衡离子不同的另一种化合物。转化成硫酸氢盐或硫酸盐的程度直接关系到这种盐组合物吸湿性的降低量。

无论是否转化成硫酸氢盐或硫酸盐, 都可通过几种不同的实施方案将新脒加入干燥的、或粒状的配方中。粒状配方相对液体配方具有几个优点, 如降低了运输成本。其它优点包括, 提高了脒活化剂对湿度、碱性 (如, 碳酸盐)、对早活化的稳定性, 并降低了染料破坏的可能性。

通常, 造粒前的前体组合物具有可喷浓度, 也就是说, 其形式为熔体、悬浮液或溶液。一种用于造粒的合适方法可在流化床或转鼓聚集器中进行, 如 1995 年 11 月 8 日递交的题为“着色剂斑点得到降低的聚集着色剂斑”的美国专利申请 No 08/554672 所述, 在此将其作为参考并入本发明。

在粒剂实施方案中, 脒盐可通过用固体颗粒, 如惰性多孔材料进行包覆或混合而携载。这些粒剂还可具有足以延缓在水溶液中的溶解作用的涂层。例如, 合适的这类涂层包含表面活性剂、蜡、聚合物、或

其熔融物、以及起尘或流动剂，如二氧化硅和硅酸盐。该涂层可包封含腈核。

粒剂的平均颗粒尺寸优选为约 3 纳米至 2 毫米。例如，本发明的活化剂可分散到固体或粒状载体中，如二氧化硅凝胶、硅酸、硅酸盐、氧化铝、高岭土、硅酸铝、混合物、或其它载体，如粘土、沸石、包括淀粉和离子交换材料在内的有机聚合物。可用作载体的其它固体物质包括碱金属和碱土金属的碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐、磷酸盐、氯化物、硫酸盐、硫酸氢盐、和硼酸盐。

对于这种粒剂实施方案，载体优选具有高内表面积。总表面积优选为 10-500 米²/克，尤其是 100-460 米²/克，特别是 250-450 米²/克。

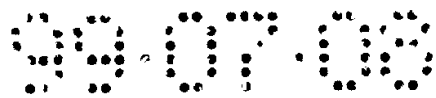
尽管大多数常规的化学惰性多孔材料都可用作载体，但优选硅酸、硅酸盐、沉淀二氧化硅、氧化铝、各种粘土或硅酸铝、或其混合物。

二氧化硅凝胶（二氧化硅凝胶、硅酸凝胶）是胶态的成型或未成型硅酸，它是具有不够紧密的多孔结构和高吸附容量的弹性固体。二氧化硅凝胶一般通过水玻璃与无机酸的反应而制成。沉淀二氧化硅是通过二氧化硅颗粒在絮凝剂的作用下，从水介质中的絮凝作用而得到的。

在硅酸中，除了湿法得到的硅酸，可特别有利地使用热生成的硅酸，即高分散的“热成”二氧化硅（如，Aerosils® 或 Cab-o-Sils®），它一般通过四氯化硅的焙解而制成。在本发明特别优选的实施方案中，所用硅酸的平均（聚集物）颗粒尺寸为 100 纳米或 30 毫米，尤其是 100 微米至 1.5 毫米，且二氧化硅含量为 95-100% 重量，优选 98-100% 重量。此外，可有利地使用沉淀硅氧烷，如 SIPERNAT® 二氧化硅材料。

氧化铝的天然存在形式为，例如粘土或刚玉。在这点上，氧化铝是 α -型的。工业上， α -氧化铝是使用 Bayer 法由铝土矿而得到的。具有高比表面积合适“活性”氧化铝是通过沉淀法由铝盐溶液、或通过煅烧 α -氢氧化铝而得到的吸附剂形式。

天然存在的粘土是铝、铁、镁、钙、钾、和钠的结晶态和无定形态



水合硅酸盐。这些粘土还可包含一定量的氧化铝和二氧化硅。有用的粘土包括高岭土、蛇纹岩、滑石、寿山石、坡缕石、海泡石、蒙脱石、和铝土矿粘土。这些粘土在使用前可进行各种处理。例如，这些粘土可进行风选、水洗、煅烧、分层、酸活化、或用分散剂进行处理。

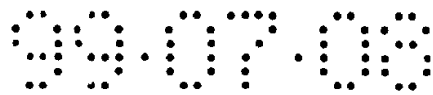
用于得到硅酸铝载体颗粒的优选方法公开于上述专利申请No 08/554672 中，该方法还可用于得到颜料或其它着色剂的载体。硅酸铝是具有不同比例氧化铝和二氧化硅的复合物。其中铝在晶体晶格中替代硅而占据晶格位置的硅酸铝无机物是硅铝酸盐（如，各种群青、沸石、和长石）。新沉淀的硅酸铝是细分散的，且具有较大的表面积和较高的吸附容量。有用的硅铝酸盐包括常用作洗涤剂助洗剂的各种合成沸石。

按照本发明，腈盐与载体在固体组合物中的比率可在某个限度内变化，这取决于该固体组合物的制备方法和该载体的性能、以及最终用途。优选的比率为 10-95 重量份腈/5-90 重量份载体，尤其是 10-70 重量份腈/10-70 重量份载体。如果需要使活性结构式 I 化合物的浓度最大化，那么特别优选的比率为 50-90 重量份结构式 I 化合物/10-50 重量份载体。如果需要将活性结构式 I 化合物进行分散，如为了减少局部漂白作用，那么特别优选的比率为 50-10 重量份结构式 I 化合物/10-90 重量份载体。所给出的这些重量份都是基于无水固体的。例如，本发明粒剂可包含一种表面活性剂或表面活性剂的混合物，其量优选为约 0.5-50 重量份。

给料体系的表面活性剂

如前所述，本发明组合物往往优选包含各种量的表面活性剂，在使用组合物时，这些表面活性剂可用作清洗活性剂并有助于将微溶物质分散在液相中。

可与活化剂和活性氧组合物结合或混合的表面活性剂包括线型乙氧基化醇，如壳牌化学公司以商标 Neodol 售卖的那些。其它的合适非离子表面活性剂可包括，平均链长为 6-16 个碳原子且每摩尔醇平均具有约 2-20 摩尔环氧乙烷的其它线型乙氧基化醇；平均链长为 6-16 个



碳原子且每摩尔醇平均具有 0-10 摩尔环氧乙烷和约 1-10 摩尔环氧丙烷的直链和支链、伯位和仲位乙氧基化、丙氧基化醇；也称作乙氧基化烷基酚的直链和支链烷基苯氧基(多乙氧基)醇，其平均链长为 8-16 个碳原子且每摩尔醇平均具有 1.5-30 摩尔环氧乙烷；及其混合物。

合适的非离子表面活性剂还包括聚环氧乙烷羧酸酯、脂肪酸甘油酯、脂肪酸和乙氧基化脂肪酸烷醇酰胺、环氧丙烷和环氧乙烷的某些嵌段聚合物、以及环氧丙烷和环氧乙烷与丙氧基化乙二胺的嵌段聚合物。还可包括，胺氧化物、膦氧化物、亚砷及其乙氧基化衍生物之类的半极性非离子表面活性剂。

阴离子表面活性剂也是合适的。这些阴离子表面活性剂的例子可包括 C_6-C_{20} 脂肪酸和松香酸的铵盐、取代铵盐(如，单、二-和三乙醇铵盐)、碱金属和碱土金属盐、直链和支链烷基苯磺酸盐、烷基乙氧基化醚硫酸盐、烷基乙氧基化或丙氧基化醚硫酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐、羟基烷烃磺酸盐、单脂肪酸甘油酯硫酸盐、烷基甘油基醚硫酸盐、酰基肌氨酸盐和酰基 N-甲基牛磺酸盐。

合适的阳离子表面活性剂可包括季铵化合物，其中键接到氮原子上的一个基团通常为 $C_{12}-C_{18}$ 烷基，而其它 3 个基团为可具有苯基之类惰性取代基的短链烷基。

含有阴离子水增溶基团、阳离子基团或憎水有机基团的合适两性或两性离子表面活性剂包括，氨基羧酸及其盐、氨基二羧酸及其盐、烷基甜菜碱、烷基氨基丙基甜菜碱、磺基甜菜碱、烷基咪唑鎓衍生物、某些季铵化合物、某些季磷化合物、和某些叔硫化合物。

如果要得到理想的漂白剂或洗涤剂漂白剂产品，可以加入其它的常用洗涤助剂。表 1 说明加入了结构式 I 盐的干漂白组合物实施方案。

表 1

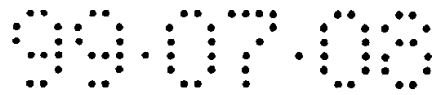
| 组分 | 组分含量范围 (% 重量) |
|----------------------|---------------|
| <u>表面活性剂:</u> | |
| 线型烷基苯磺酸盐 (LAS) | 0-15 |
| 烷基硫酸盐 (AS) | 0-15 |
| 醇乙氧基硫酸盐 (AEOS) | 0-15 |
| 醇乙氧基化物 (AE) | 0-15 |
| <u>助洗剂:</u> | |
| 碳酸钠 | 20-70 |
| 沸石 | 0-50 |
| 聚丙烯酸盐聚合物 | 0-5 |
| 硅酸钠 | 0-8 |
| <u>填料:</u> | |
| 氯化钠 | 0-30 |
| 硫酸钠 | 0-30 |
| 水 | 0-5 |
| <u>漂白体系:</u> | |
| 一水合过硼酸钠 | 4-40 |
| MMA ¹ 活化剂 | 1-10 |
| <u>其它:</u> | |
| 酶 ² | 0-3 |
| 增白剂 | 0-2 |
| 染料/颜料 | 根据需要 |
| 香料 | 根据需要 |

¹ 本发明睛, 优选 MMAMS、MMAS、MMABS、或 MMATS。

² 其例子包括, 但不限于蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶 (单独或结合使用)

酸/碱源

本发明组合物在混有活性氧源时优选在碱性 pH 值下发挥最佳的漂



白效果，但在酸性 pH 值，优选 0-5，更优选 0-2，最优选 0-1 的 pH 值下具有最佳的储存稳定性。因此，本发明组合物优选包含质子源作为“酸穴”。这可通过，例如在进行任何其它造粒处理（混合或干燥）之前，向含腈液体中加入占最终固体重量约 0-50% 重量的酸而实现。优选的酸包括柠檬酸、硫酸、琥珀酸、氢氯酸、亚硫酸、芳基磺酸和烷基芳基磺酸、以及聚丙烯酸、马来酸、硝酸、和氨基磺酸。最优选的是硫酸和亚硫酸。

对于备用组合物来说，如果要将粒剂溶解或分散在含水洗涤体系中，那么可特别有利地存在其量足以保持 pH 值大于约 8，更优选约 8.5-10.5 的碱性缓冲剂，这样可进行最有效的漂白。另一方面，如果用作硬表面清洗剂，那么将碱性缓冲剂混配在单独的，优选液体的组合物中是有用的。这些碱性缓冲剂包括，但不限于，碱金属氢氧化物（钠、锂、钾）、氢氧化铵、碱金属碳酸盐和碳酸铵、碱金属氨基甲酸盐和氨基甲酸铵、碱金属聚丙烯酸盐和聚丙烯酸铵、碱金属琥珀酸盐和琥珀酸铵、碱金属马来酸盐和马来酸铵、以及弱有机酸的其它共轭碱，如以上所提及的。此外，有机碱包括，但不限于乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、羟基胺、甲基胺、二甲基胺和三甲基胺。

其它的官能/感官助剂

本发明组合物可选地包含其它助剂（可用于清洗和洗衣用途中）。染料包括蒽醌和类似的蓝色染料。也可使用颜料，而且通过在使用含 UMB 的洗涤剂漂白剂洗涤过的织物上进行沉降而产生发蓝效果。也可包含单星着色剂。可以包含增亮剂和增白剂，如芪、苯乙烯和苯乙烯基萘增亮剂（荧光增白剂）。用于感官用途的香料可购自 Norda, International Flavors and Fragrance 和 Givaudon。稳定剂包括水合盐，如硫酸镁、和硼酸。

在本发明的某些组合物中，助剂包括（且特别优选）螯合剂，优选含非磷酸盐的螯合剂，最优选氨基聚膦酸盐。这些螯合剂有助于保持盐活化剂和活性氧源的溶液稳定性以达到最佳效果。在这种情况下，它们可螯合重金属离子，否则这些重金属离子会催化分解活性氧源和



(据信)现场形成的过亚氨酸, 尽管这只是关于其机理的非约束性理论而不能用于限定。

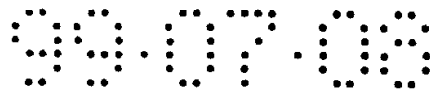
整合剂选自许多已知可有效整合重金属离子的试剂。整合剂应该耐水解和氧化剂的迅速氧化。其酸离解常数(pKa)优选约1-9, 这表示, 它在低pH值下进行离解以增加与金属阳离子的键接力。在洗液中, 整合剂的可接受量为0-1000, 更优选5-500, 最优选10-100ppm整合剂。

最优选的整合剂为氨基聚磷酸盐, 它可以商品名 Dequest 购自 Monsanto Company。其例子为 Dequest 2000、2041 和 2060。(参见, Bossu 的美国专利 4473507 第 12 栏 63 行-第 13 栏 22 行, 在此将其作为参考并入本发明。)聚磷酸盐, 如 Dequest 2010 也是适用的。

其它优选的含非磷酸盐的整合剂, 如乙二胺四乙酸(EDTA)和次氨基三乙酸(NTA)也是适用的。其它新的优选整合剂为新的丙二胺四乙酸盐, 如来自 W. R. Grace 的 Hampshire 1, 3 PDTA、和来自 Ciba Geigy AG 的 Chel DTPA 100#F。前述物质的混合物也是适用的。

其它的理想助剂为酶(尽管还可优选地包含酶稳定剂)。蛋白酶是特别优选的一种酶。它们优选自碱性蛋白酶。术语“碱性”是指酶活性最佳时的 pH 值。碱性蛋白酶可以有各种来源, 通常由各种微生物(如, 枯草杆菌)而得到。碱性蛋白酶的典型例子包括来自国际生物合成公司(International BioSynthetics)的 Maxatase 和 Maxacal, 来自 Novo Industri A/S 的 Alcalase、Savinase 和 Esperase。另外参见, Stanislawski 等人的美国专利 4511490, 在此将其作为参考并入本发明。其它的合适酶为淀粉酶, 它是碳水化合物的水解酶。还可优选地包含淀粉酶和蛋白酶的混合物。合适的淀粉酶包括来自 Societe Rapidase 的 Rapidase、来自 Miles Laboratory 的 Milezyme、和来自国际生物合成公司的 Maxamyl。

其它的合适酶有纤维素酶, 如美国专利 4479881 (Tai)、美国专利 4443355 (Murata 等人)、美国专利 4435307 (Barbesgaard 等人)、和美国专利 3983082 (Ohya 等人)所描述的那些, 在此将其作为参考并入本发明。



其它的合适酶有脂肪酶，如美国专利 3950277 (Silver)、和美国专利 4707291 (Thom 等人) 所描述的那些，在此将其作为参考并入本发明。

水解酶的量应该为组合物重量的约 0.01-5%，更优选约 0.01-3%，最优选约 0.1-2%。任何前述水解酶的混合物都是理想的，尤其是蛋白酶/淀粉酶的混合物。

抗再沉积剂，如羧甲基纤维素是十分理想的。在本发明中，可适当包含发泡剂，如合适的阴离子表面活性剂。此外，如果由于使用某些表面活性剂而导致大量泡沫，这时消泡剂，如二甲基聚硅氧烷之类的烷基化聚硅氧烷就是理想的。

优选的颗粒尺寸、密度和形状

粒剂的颗粒尺寸可以约 100-1200 微米，更优选 150-850 微米。粒剂的密度通常约 0.5-1.0 克/厘米³，更优选 0.65-0.80 克/厘米³。可以采用各种颗粒形状，其中包括球体、心形、月亮状、星形、三叶形、圆柱状、和立方体。

用途

本发明组合物可用作或用于洗衣产品，如漂白添加剂、洗涤剂、带漂白剂的洗涤剂、漂白剂、漂白助剂和去污剂。对于待处理的物品来说，这些组合物可带来的优点包括，改进清洗效果、去除污垢、去除污点、增白、和增亮。

其它的产品用途包括家用清洗产品，如在使用前要用水润湿或溶解的硬表面清洗剂。表面清洗剂的例子为瓦和砂浆清洗剂、浴室（地面、便池、和梳妆台）和厨房（地面、水槽和柜台）清洗剂。此外，可以考虑厨房产品，如具有漂白剂的洗盘机洗涤剂、或漂白清洗和洗涤垫。在这些用途中，本发明组合物可带来的优点包括，提高了待处理表面的去污效果和总体清洗效果，这样可去除食物、锈、尘垢、霉、霉菌、和通常存在于这些表面上的其它污垢。

此外，如果需要现场生成有效量的活性氧以处理水，那么可以考虑非家用产品用途。这些用途的例子为水塘和矿泉添加剂、以及用于去

除户外混凝土、灰泥、挡板、木材和塑料表面上各种污垢的清洗剂。

脞的制备

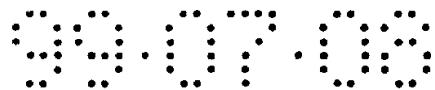
一般来说，季铵化乙脞化合物易于通过使用所选的烷基卤并采用熟知的合成方法，由 N-乙脞前体而制成，如 Menschutkin, Z. Physik. Chem. (物理化学), 5, 589 (1890) 和 Z. Physik. Chem. (物理化学), 6, 41 (1890); Abraham, Progr. Phys. Org. Chem., 11, 1 (1974); Arnett, J. Am. Chem. Soc. (美国化学学会杂志), 102, 5892 (1980); 德国专利申请 DE 0544312212 所述。还可参见, 1996 年 11 月 29 日递交的题为“N-烷基乙脞铵化合物的制备方法”的待审专利申请 №08/ , 。所有这些都作为参考并入本发明。

具有结构式 I 结构的化合物具有由多个原子，一般由 3-9 个原子形成的饱和环，优选含有包括 N₁ 原子在内的 6 个原子。这些化合物最简单地可由已具有成型环的化合物开始制备。例如，以下描述的制备本发明脞的许多方法以吗啉为原料（参见，如结构式 II 结构）。三元环的例子为氮丙啶，如 N-甲基乙脞吡丙啶鎓盐；四元环的例子为氮杂环丁烷，如 N-乙基-乙脞氮杂环丁烷鎓盐；五元环的例子为吡咯烷，如 N-丁基乙脞吡咯烷鎓盐；除了吗啉，六元环的例子为哌啶，如 N-甲基乙脞哌啶鎓盐；七元环的例子为高哌啶鎓盐；八元环的例子为托烷，如 N-甲基乙脞-8-氮杂双环[3.2.1]辛烷；九元环的例子为八氢吡啶，如 N-甲基乙脞八氢吡啶鎓盐。

更具体地说，在优选的制备方法中，将合适的胺与一元醛或二醛并与 HCN 或碱金属氰化物在水介质中进行反应（步骤 A），然后用烷基化试剂进行季化反应（步骤 B）。在步骤 A 中，反应优选在 8-14 的 pH 值下进行，而在步骤 B 中则保持 pH 值不低于 2。

因此，在步骤 A 中，具有以下结构式的胺：





与一元醛或二醛 R^6 -CHO 或 $OHC-R^5-CHO$ 进行反应，其中 R^5 为化学键或 C_1-C_6 亚烷基桥或环氧乙烷基桥，且 R^6 表示 H 或 C_1-C_{20} 烷基；然后与 HCN 或碱金属氰化物在水介质中进行反应。步骤 B 是用烷基化试剂 R^1-X 在水介质中进行的季化反应，而没有从步骤 A 中分离出中间产物。优选的烷基化试剂为硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、甲基卤、乙基卤、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、甲苯磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、甲磺酸乙酯、或苄基卤。

在步骤 A 中，氰醇，如甲醛氰醇可作为副产物由所用的醛和氰化氢生成。这些氰醇没有进一步在步骤 B 中与烷基化试剂进行反应，这样氰醇可能会在最终产品中重新分解成醛和氰化氢。

如果没有本发明的方法，步骤 B 通常是这样进行的，由于所加烷基化试剂的水解作用，反应混合物的 pH 值随着反应时间的增加而由碱性或中性区移向强酸性区。尚未季化的氨基乙腈的胺氮原子从某个 pH 值开始进行质子化（与烷基化作用竞争），这样在加完烷基化试剂时，氨基乙腈不再进行反应。非季化氨基乙腈在最终产品中还表示非所需的氰化氢源。

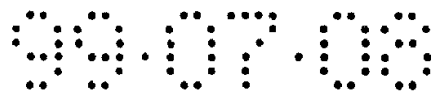
在步骤 A 中，如果采用的 pH 值范围为 9-13，尤其是 10-12，那么可得到特别好的结果。在该 pH 值范围内，所形成的氰醇与醛和氰化氢处于平衡中，这样重新形成的加成物可与胺反应完全，得到氨基乙腈。

另外，如果使用其量为基于所用氰化氢或碱金属氰化物量的约 2-20% 摩尔，尤其是约 3-10% 摩尔，最优选约 4-7% 摩尔的过量胺，那么可在最终产物中更加抑制氰化氢和可生成氰化氢的辅助组分。

在步骤 B 中，如果 pH 值不低于 2.5，尤其不低于 3，那么可得到特别好的结果。在步骤 B 中，用于季化的最佳 pH 值范围为 2.5-5，尤其是 3-4。

另外，如果使用其量为基于步骤 A 中所用胺量的 10-40% 摩尔，尤其是 15-25% 摩尔的过量烷基化试剂，那么可在最终产物中更加抑制氰化氢和可生成氰化氢的辅助组分。

一旦制备出季化腈，优选的硫酸氢盐或硫酸盐形式可通过在酸性水



溶液中，加热烷基硫酸盐形式而得到。例如，合适的高温为约 40-150℃，更优选约 70-110℃。酸性水溶液的 pH 值范围为约 -1 至 6，更优选约 0-3，其中加热时间为约 1-50 小时。

现在，通过以下实施例来说明本发明的各个方面。应该理解，这些实施例用于说明，而非限定本发明。

实施例 1

将 527.2 克 (6.05 摩尔) 吗啉加入反应容器中，然后冷却至 10℃。然后在 1 小时内，加入 600 克 (6.0 摩尔) 甲醛 (30% 重量)。在开始加入甲醛半小时之后，开始加入 161.6 克 (5.94 摩尔) 氰化氢 (99.25% 重量)。加入时间累积达 1 小时。在加入过程中，将温度升至 35℃，然后在 35℃ 下再搅拌 1 小时。冷却至 30℃，然后在 30℃ 下于 2 小时内加入 927.8 克 (7.35 摩尔) 硫酸二甲酯 (DMS)。在加入 DMS 过程中，pH 值由 8 开始降至酸性区。在 pH 值为 3.5 时，在计数控制下，加入苛性钠水溶液 (25% 重量) 以调节 pH 值，这样可在以下 3 个小时的加入时间和后处理时间内，将 pH 值于 30℃ 下恒定保持在 3.5。将该混合物加热至 50℃，并使 pH 值保持在这一点上。在 50℃ 下，1 小时之后，过量 DMS 完全消失。pH 值变成 1。

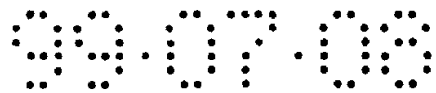
分析结果：

| | |
|------|--------|
| HCN | 0 ppm |
| 甲醛氰醇 | 74 ppm |
| 吗啉乙腈 | 55 ppm |

(HCN:CH₂O:吗啉的摩尔比=1:1.01:1.02; 吗啉:硫酸二甲酯的摩尔比=1:1.21)。

实施例 2

将 527.2 克 (6.05 摩尔) 吗啉加入反应容器中，然后冷却至 10℃。加入 6.6 克苛性钠水溶液 (20% 重量) 以升高 pH 值。然后在 1 小时内，加入 600 克 (6.0 摩尔) 甲醛 (30% 重量)。在开始加入甲醛半小时之后，开始加入 161.6 克 (5.94 摩尔) 氰化氢 (99.25% 重量)。加入时间累积达 1 小时。在加入过程中，将温度升至 35℃，然后在 35



℃下再搅拌 1 小时。在该合成步骤结束时，pH 值达到 11.4。用硫酸将 pH 值调节到 8-8.2。冷却至 30℃，然后在 30℃ 下于 2 小时内加入 932.4 克（7.4 摩尔）硫酸二甲酯（DMS）。在加入 DMS 过程中，pH 值由 8 开始降至酸性区。在 pH 值为 3.5 时，在计数控制下，加入苛性钠水溶液（25% 重量）以调节 pH 值，这样可在以下 3 个小时的加入时间和后处理时间内，将 pH 值于 30℃ 下恒定保持在 3.5。将该混合物加热至 50℃，并使 pH 值保持在这一点上。在 50℃ 下，1 小时之后，过量 DMS 完全消失。pH 值变成 1。

分析结果：

| | |
|------|--------|
| HCN | 0 ppm |
| 甲醛氰醇 | 10 ppm |
| 吗啉乙腈 | 20 ppm |

（HCN:CH₂O:吗啉的摩尔比=1:1.01:1.02; 吗啉:硫酸二甲酯的摩尔比=1:1.22）。

实施例 3

将 537.2 克（6.17 摩尔）吗啉加入反应容器中，然后冷却至 10℃。加入 6.7 克苛性钠水溶液（20% 重量）以升高 pH 值。然后在 1 小时内，加入 600 克（6.0 摩尔）甲醛（30% 重量）。在开始加入甲醛半小时之后，开始加入 161.6 克（5.94 摩尔）氰化氢（99.25% 重量）。加入时间累积达 1 小时。在加入过程中，将温度升至 35℃，然后在 35℃ 下再搅拌 1 小时。在该合成步骤结束时，pH 值达到 11.8。用硫酸将 pH 值调节到 8-8.2。冷却至 30℃，然后在 30℃ 下于 2 小时内加入 940 克（7.46 摩尔）硫酸二甲酯（DMS）。在加入 DMS 过程中，pH 值由 8 开始降至酸性区。在 pH 值为 3.5 时，在计数控制下，加入苛性钠水溶液（25% 重量）以调节 pH 值，这样可在以下 3 个小时的加入时间和后处理时间内，将 pH 值于 30℃ 下恒定保持在 3.5。苛性钠是在良好混合条件下加入的（搅拌条件为 800 转/分钟）。将该混合物加热至 50℃，并使 pH 值保持在这一点上。在 50℃ 下，1 小时之后，过量 DMS 完全消失。pH 值变成 1。



分析结果:

| | |
|-----------------|----------|
| HCN | 0 ppm |
| 甲醛氰醇 | 0 ppm |
| 吗啉乙腈 | 20 ppm |
| N-甲基吗啉鎗乙腈甲基硫酸盐 | 58.0% 重量 |
| N-甲基吗啉鎗乙酰胺甲基硫酸盐 | 3.0% 重量 |

(HCN:CH₂O:吗啉的摩尔比=1:1.01:1.04; 吗啉:硫酸二甲酯的摩尔比=1:1.21)。

实施例 4 说明本发明的另一方面, 即制备基本上固态的硫酸氢盐, 如制备 MMABS 的方法。

实施例 4

将实施例 1-3 中任何的甲基硫酸盐液体酸化至 pH 值 0.1-1, 然后在 90-110℃ 下, 在通风容器中, 将所得液体在轻微真空 (700-1000 毫巴) 下加热 3-5 小时。

所得硫酸氢盐转化液体可进行结晶和纯化以回收结晶腈盐, 可以直接在载体上干燥得到无定形盐、或在结晶之后重新溶解然后制成粒剂形式。促进结晶或沉淀的一个优选方法是, 通过加入可用作晶体生长位置的“种子晶体”。这种种子晶体可以是, 但不限于, 沉淀二氧化硅或气相法二氧化硅、或硫酸氢盐晶体本身的样品。另一优选方法是通过冷却来降低晶体的溶解性, 这样可从盐溶液中沉淀出来。

实施例 5

在 20℃ 下, 用 6.7 千克硫酸 (50%) 酸化 96 千克 MMAMS 液体 (48.5% 活性物质), 然后加热至 110℃ 达 4.5 小时, 再在 18 小时内将溶液冷却至 30℃。水洗所得浆液, 然后过滤得到最终的硫酸氢盐晶体 (61.7 千克)。

如果需要制备颗粒状腈盐, 可以使用本领域已知的各种方法, 如流化床、聚集法、喷涂法、或熔融混合法, 其中原料颗粒重量约为 5-40

%重量。这些粒剂可在固体颗粒上携载腈盐、或用固体颗粒将腈盐进行包覆或混合。

在包覆温度低于约 50℃ 的包覆条件下,将涂料以熔料或分散液形式喷洒到盐表面上以包覆或包封盐核。实施例 6 说明不同形式的盐核和各种优选的涂料物质。所用涂料物质包括成膜聚合物、脂肪酸、皂、和熔点 在 40℃ 以上的其它固体表面活性剂。

实施例 6

腈盐核

纯化晶体盐

无定形压实盐

无定形聚集盐

无定形酸化盐

优选的涂料物质

PLURONIC 6800¹

PLURONIC 10500¹

PLURIOL E 6000¹

SOKALAN CP5¹

LUWAX V¹

聚乙烯醇

棕榈酸

石蜡

藻酸钙

POLIGEN WE3¹

DIOFAN 193D¹

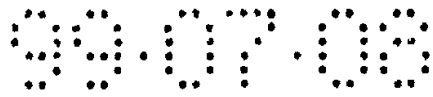
¹可购自 BASF AG, Germany.

特别优选的涂料物质为 PLURIOL E 6000 和 LUWAX V. (PLURONIC 是聚(环氧乙烷-环氧丙烷)嵌段共聚物系列物质的商品名)。

实施例 7

使用搅拌法制备固体 MMAMS/硅酸/表面活性剂组合物

将总表面积约 450 米²/克且平均颗粒尺寸约 8 毫米的 3.4 千克分散硅酸(来自 Degussa firm 的 SIPERNAT® 50 S)、和已与 25 摩尔环氧乙烷(来自 BASF firm 的 Lutensol® AT 25)反应的 2.3 千克牛油基脂肪醇,搅拌加入 N-甲基吗啉鎓乙腈甲基硫酸盐(MMAMS)的 70% 重量的水溶液 24.3 千克中。在约 10 毫巴和约 80℃ 的壁温下,在



桨式真空干燥器中，通过蒸发将该液体混合物进行浓缩，直到形成能够流动的固体（残余水含量低于1%重量）。冷却之后，取出20千克固体组合物。利用常规的压实工具将粉末压实，得到薄片；将该薄片在常规的筛状造粒机进行粉碎，然后筛出平均尺寸为400-1200毫米的可用部分。

实施例 8

使用喷雾法制备固体 MMAMS/硅酸/表面活性剂组合物

将70%重量的MMAMS溶液24.3千克喷洒到实施例7所描述的31.6千克高分散硅酸上。在约10毫巴和约80℃的壁温下，在桨式真空干燥器中，将该易碎混合物进行干燥，直到形成能够流动的固体（残余水含量低于1%重量）。然后在与2.3千克实施例7所述表面活性剂的熔料的混合物中，将产物进行聚集处理。最后按照实施例7的类似方式进行处理，得到400-1200毫米的可用部分。

实施例 9

载体和表面活性剂对吸湿性、或根据情况对 MMAMS 流动性的影响

为了确定各种辅助物质对吸湿性、或根据情况对MMAMS流动性的影响，在桨式真空干燥器中制备出三种不同的样品，然后在室温和76%的相对大气湿度下，将样品储存在干燥器中。

样品 1: 2100 克 MMAMS (固体)

样品 2: 3100 克 MMAMS (固体)

400 克 SIPERNAT 50 S

样品 3: 3100 克 MMAMS (固体)

400 克 SIPERNAT 50 S

233 克 Lutensol AT 25

所有样品都是按照实施例7的类似方式，由70%重量的MMAMS水溶液制成的；然后将它们在80℃和10毫巴下，在容积为5升的桨式真空干燥器中进行干燥，直到不再生成冷凝物。

在实施例8和9的情况下，可得到在干燥后能够流动的水含量分别为0.74%重量或0.45%重量的粉末固体；没有辅助物质的MMAMS（样

品 1) 可得到蜡状的易碎固体, 其水含量为 0.63% 重量。

将这些固体粉碎至相同的平均颗粒尺寸, 然后储存在干燥器中。结果示于下表 2 中。

可以清楚地看出, 所得固体 MMAMS 具有高浓度, 且可在 76% 的相对大气湿度下长期稳定储存, 而这只是加入给定辅助物质的结果。

表 2

| 储存时间 | 0 小时 | 17 小时 | 41 小时 | 113 小时 |
|--------------|------|-------|-------|--------|
| 水含量% 样品 1 | 0.63 | 5.23 | 9.23 | 9.8 |
| 流动能力 样品 1 | 能够流动 | 烘结 | 部分分离 | 部分分离 |
| 水含量% 样品 2 | 0.74 | 5.04 | 9.04 | 11.44 |
| 流动能力 样品 2 | 能够流动 | 能够流动 | 少量结块 | 轻微烘结 |
| 水含量% 样品 3 | 0.45 | 3.65 | 6.15 | 8.55 |
| 流动能力 样品 3 | 能够流动 | 能够流动 | 能够流动 | 能够流动 |

实施例 10

载体对储存稳定性和染料破坏性能的影响

制备出 MMAMS 在各种载体上的样品, 然后加入漂白组合物中以确定在储存稳定性或染料破坏性能方面的任何效果。

储存稳定性

MMA 甲基硫酸盐在惰性载体, 如沸石或粘土上具有较高的储存稳定性。酸穴, 如 HLAS (烷基苯磺酸) 的存在也可提高稳定性。

将 MMA 甲基硫酸盐水溶液 (3.6 克的 45% 溶液) 加入包含 5.0 克一水合过硼酸钠和干燥固体的 38.5 克碳酸钠中。将其与以下步骤进行比较: 首先向 6 份沸石 4A (来自 PQ Corp. 的 Valfour 100) 中加入 MMA

甲基硫酸盐，然后加入碳酸钠/过硼酸钠混合物中。MMA 甲基硫酸盐还可与 6 份粘土（来自 Oil-Dry Corp. 的坡缕石 L96117）进行混合，然后加入碳酸钠/过硼酸钠混合物中。MMA 甲基硫酸盐还可与 2 份相同的粘土进行混合。

下表 3 中的结果表明，通过将 MMA 甲基硫酸盐加入本发明载体中，可令人惊奇地提高稳定性。

表 3

碳酸盐/过硼酸盐中的 MMA 基 在 80°F/80% RH 下，储存 1 周
质 之后，

MMA 活性物质百分数

| | |
|---------------------|------|
| MMAMS | 0% |
| MMAMS/沸石=1/6 | 98% |
| MMAMS/HLAS/沸石=1/2/6 | 100% |
| MMAMS/粘土=1/6 | 100% |
| MMAMS/粘土=1/2 | 100% |

染料破坏试验

将包含 5% 碱（碳酸钠/过硼酸钠混合物）的 MMAMS 放在诊断织物（用 Fast Orange RD、Direct Brown 5R 和 Rapideger Red LD 染色的棕色 100% 棉）上。用该底材包覆 MMAMS，然后施用 100 毫升去离子水。10 分钟之后，清洗该织物，然后干燥。根据目测，在 0-10 等级上评估染料破坏性能，其中 0 表示没有看见破坏作用。使用与以上制备的用于稳定性试验的相同样品。其结果再次表明，在有或没有酸性助剂的情况下，将 MMAMS 加入惰性载体中的效果。

脞基质 染料破坏性能

| | |
|---------------------|----|
| 含水的 MMA 甲基硫酸盐 | 10 |
| MMAMS/沸石=1/6 | 3 |
| MMAMS/HLAS/沸石=1/2/6 | 1 |
| MMAMS/粘土=1/6 | 1 |

应该理解，尽管已结合优选的具体实施方案描述了本发明，但这些都

描述和实施例只是用于说明而非限定由所附权利要求所确定的本发明范围。