

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C11D 1/83

# [12] 发明专利申请公开说明书

C11D 3/33 C11D 3/08

C11D 3/37 C11D 17/06

[21] 申请号 97193134.8

[43]公开日 1999年4月14日

[11]公开号 CN 1214079A

[22]申请日 97.1.21 [21]申请号 97193134.8

[30]优先权

[32]96.1.22 [33]JP [31]8558/96

[32]96.2.21 [33]JP [31]33786/96

[86]国际申请 PCT/JP97/00109 97.1.21

[87]国际公布 WO97/27277 日 97.7.31

[85]进入国家阶段日期 98.9.17

[71]申请人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 林宏光 野口俊治 妻鸟正树

山村正明 森山登

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨厚昌

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高密度粉末状洗涤剂组合物

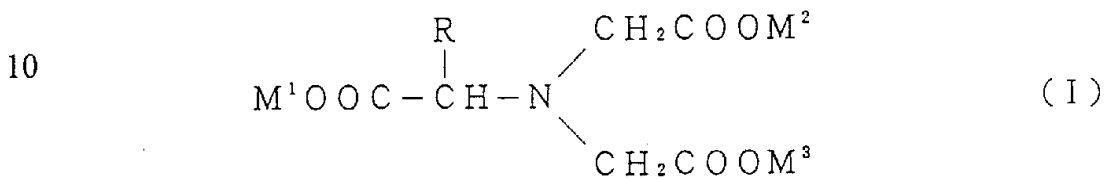
[57]摘要

一种堆积密度为 0.6~1.2g/ml 的高密度粉末状洗涤剂组合物,其中包含 0.5~30% (重量)的甘氨酸-N, N-二乙酸衍生物(a)、20~50% (重量)的阴离子型表面活性剂(b)、0.5~5% (重量)、HLB 值为 10.5~15.0 的醚型非离子型表面活性剂(c),和 1~30% (重量)的铝硅酸盐(d),每个百分率都以该组合物的总重量为基准,且其中成分(b)每 100 重量份时成分(c)的含量为 0.5~10.0 重量份。这种组合物含有一种甘氨酸-N,N-二乙酸衍生物,即一种生物降解性和金属螯合本领优异的增效助剂,以及一种无机增效助剂如沸石或结晶性硅酸盐,而且显示出高洗净力。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1. 高密度粉末状洗涤剂组合物, 即堆积密度 0.6 ~ 1.2g/ml 的高密度粉末状洗涤剂组合物, 其中, 以该组合物的总重量为基准, 含有 0.5 ~ 30 % (重量) 的 (a) 以下式 (I) 代表的甘氨酸 - N, N' - 二乙酸衍生物、20 ~ 50 % (重量) 的 (b) 阴离子型表面活性剂, 0.5 ~ 5 % (重量) 的 (c) HLB (亲水 - 亲油平衡) 值为 10.5 ~ 15.0 的醚型非离子型表面活性剂和 1 ~ 30 % (重量) 的 (d) 铝硅酸盐, 且成分 (b) 每 100 重量份时成分 (c) 的含量为 0.5 ~ 10.0 重量份:



式中, R 是 1 ~ 18 个碳的烷基或 2 ~ 18 个碳的链烯基,  $M^1$ 、 $M^2$  和  $M^3$  各是 H、Na、K 和  $\text{NH}_4$ 。

15 2. 权利要求 1 记载的高密度粉末状洗涤剂组合物, 其中, 成分 (b) 的阴离子型表面活性剂是从下列组成的一组中选择的至少一种: 10 ~ 18 个碳的高级脂肪酸盐、10 ~ 18 个碳的直链或枝链伯醇或仲醇的硫酸酯盐、8 ~ 20 个碳的醇的乙氧基化物的硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷烃磺酸盐、 $\alpha$  - 链烯烃磺酸盐、 $\alpha$  - 磺基脂肪酸盐, 和  $\alpha$  - 磺基脂肪酸烷基酯盐。

3. 权利要求 1 记载的高密度粉末状洗涤剂组合物, 其中, 成分 (b) 的含量为 20 ~ 40 % (重量)。

4. 权利要求 1 记载的高密度粉末状洗涤剂组合物, 其中, 成分 (c) 的 HLB 值为 11.0 ~ 14.0。

25 5. 权利要求 1 记载的高密度粉末状洗涤剂组合物, 进一步含有平均分子量 1000 ~ 100000 的聚羧化物。



# 说明书

## 高密度粉末状洗涤剂组合物

### 发明背景

#### 5 发明领域:

本发明涉及高密度粉末状洗涤剂组合物。更详细地说,本发明涉及含有生物降解性优异的有机增效助剂、洗净力高的高密度粉末状洗涤剂组合物。

#### 相关技术的记述:

10 衣料用洗涤剂组合物的基本组成为:能使污物增溶、脱离纤维、溶解在洗涤液中或分散在洗涤液中的表面活性剂、能促进污物分解或增溶的碱性物质、用于使污物分散在洗涤液中的高分子化合物、用于从洗涤液中除去会使表面活性剂能力下降的钙或镁等的金属离子螯合剂等。

15 这些成分中,其本身并不显示洗涤性能但若与表面活性剂等组合使用就能提高洗净力的物质,一般称为洗涤剂增效助剂。这样的洗涤剂增效助剂中,尤其上述的金属离子螯合剂,是用来更有效地表达表面活性剂性能的有用物质,因此,是极重要的洗涤剂增效剂之一。

而且,在衣料用洗涤剂组合物中,作为金属离子螯合剂,配合了三聚磷酸钠等磷酸盐化合物。但是,这样的磷酸盐化合物被认为是湖泊或沼泽等的富营养化原因之一,而且洗涤剂行业进行了不含磷酸盐增效助剂的洗涤剂开发。现在,有特定结构的结晶性铝硅酸钠(在该行业中,这种化合物称为沸石),除没有如上所述磷酸盐型增效助剂那样的问题外,近年来价格也趋于稳定,因而已成为金属离子螯合剂的主成分。

25 此外,衣料用洗涤剂组合物,从1980年代后半叶起其形态上已发生了变化,目前堆积密度高、使用时体积小的所谓密实型(compact)洗涤剂已经占其主流了。在这里,密实型洗涤剂的洗涤剂颗粒由于比先有洗涤剂微粒更密实了,因而其溶解性便成为问题。特别是,作为密实型洗涤剂的一部分的沸石,由于其本身是不溶于水的,因而用密实型洗涤剂洗涤时便成为水不溶物质产生的原因。本申请者等人在密实型洗涤剂的组成或制法上进行了各种各样努力,试图解决这个问题。然而,为此,往往是对组成加以限制。因此,为了推进产业的发达,目前也在进行更优异的洗涤剂增效助剂开发。

而作为增效助剂成分，除如上所述的沸石外，还可以使用结晶性硅酸盐。例如，在特开昭 60 - 227895 号公报中公开了利用结晶性硅酸盐作为水软化剂的情况，而在特开平 6 - 10000 号公报、特开平 2 - 178398 号公报、特开平 7 - 53992 号公报等中公开了含有结晶性硅酸盐的洗涤剂组合物，进而在特开平 5 - 184946 号公报和特开平 6 - 116588 号公报中公开了特定结晶性硅酸盐和含有此物的洗涤剂组合物。

如上所述，沸石是不溶于水的洗涤剂增效助剂，但作为水溶性洗涤剂增效助剂的实例，可以列举聚羧酸盐等有机增效助剂。作为其具体例，可以列举柠檬酸盐、苹果酸盐、次氨基三乙酸（NTA）盐、乙二胺四乙酸（EDTA）盐、有羧基的乙烯基化合物的聚合物。所谓有羧基的乙烯基化合物的聚合物，系指诸如其分子量属于低聚物范围的聚丙烯酸盐、丙烯酸/马来酸共聚物的盐、链烯烃/马来酸共聚物的盐等。但这些有机增效助剂由于要么金属离子螯合能力不能令人满意，要么被指出对鱼有毒性，或者生物降解性差等任何缺点，因而其使用仍有悬念。

近年来，从对环境的影响这一点出发，正在进行生物降解性好、金属离子螯合能力优异的增效助剂的研究。从这样的背景出发，例如在特开平 5 - 170714 号公报中公开了作为有机增效助剂、从环氧琥珀酸或马来酸与天冬氨酸的反应得到的特定增效助剂，和含有此物的洗涤剂组合物，而且该公报中还记载了此增效助剂优异的生物降解性和洗净力提高效果。而在特开平 6 - 248300 号公报中，公开了作为有机增效助剂、含有特定量由羟亚胺基二琥珀酸盐组成的增效助剂的洗涤剂组合物。进而，BASF 公司发表文章指出，甘氨酸 - N, N' - 二乙酸衍生物是生物降解性良好、金属螯合能力优异的，因而，作为洗涤剂的增效助剂是优异的（New Horizons' 95 Conference Lake George, New York, September 19 - 22, 1995）。在这一发表所涉及的洗涤剂组合物中，作为表面活性剂，可以使用 9% FAS（高级脂族醇的硫酸酯盐）与 10% 非离子型表面活性剂的混合物，但要与甘氨酸 - N, N' - 二乙酸衍生物、以及进一步与沸石、碱灰、过硼酸、TAED（四乙酰乙二胺）组合使用。

可是，关于用甘氨酸 - N, N' - 二乙酸衍生物作为有机增效助剂的洗涤剂组合物，可以认为还有可能进一步提高洗净力。具体地说，用阴离子型表面活性剂作为洗涤剂基剂，并向其中少量添加油脂污物洗净效

果高的特定非离子型表面活性剂，进而也并用上述有机增效助剂和沸石或结晶性硅酸盐这样的无机增效助剂而形成的高密度洗涤剂组合物用的最佳组成，迄今为止还无人知道。

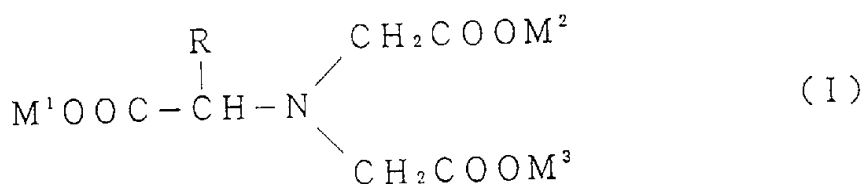
### 发明公开

#### 5 发明概要:

在这样的状况下，本发明的目的是提供一种洗净力更高的高密度洗涤剂组合物，其中使用了生物降解性高的上述有机增效助剂，且作为表面活性剂，使用了作为洗涤剂基剂的阴离子型表面活性剂和少量特定的非离子型表面活性剂，进而并用了无机增效助剂。

10 本发明者等人为达到上述目的进行了种种探讨。作为该探讨的结果，发现在以阴离子型表面活性剂为洗涤剂基剂并向其中少量添加特定非离子型表面活性剂组成的体系中，通过以特定比例添加作为有机增效助剂的甘氨酸 - N, N' - 二乙酸衍生物和无机增效助剂，进一步提高了表面活性剂的洗净力。基于这一发现，完成了本发明。

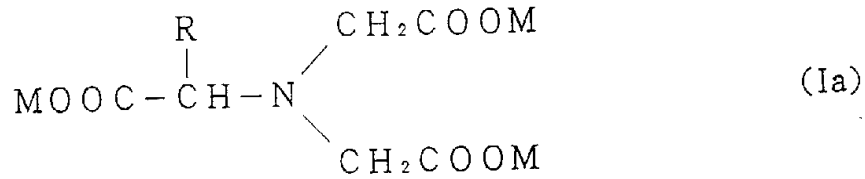
15 即，本发明提供一种高密度粉末状洗涤剂组合物，即一种堆积密度为 0.6 - 1.2g/ml 的高密度粉末状洗涤剂组合物，其中以该组合物的总重量为基准，含有 0.5 - 30 % (重量) 的 (a) 下式 (I) 代表的甘氨酸 - N, N' - 二乙酸衍生物，20 - 50 % (重量) 的 (b) 阴离子型表面活性剂，0.5 - 5 % (重量) 的 (c) HLB (亲水 - 亲油平衡) 值为  
20 10.5 - 15.0 的醚型非离子型表面活性剂和 1 - 30 % (重量) 的 (d) 铝硅酸盐，且成分 (b) 为 100 重量份时成分 (c) 的含量为 0.5 - 10.0 重量份:



式中，R 是 1 - 18 个碳的烷基或 2 - 18 个碳的链烯基，M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup> 和 M<sup>3</sup> 各自是 H、Na、K 和 NH<sub>4</sub>。

换言之，本发明涉及堆积密度为 0.6 - 1.2g/ml 的高密度粉末状洗涤剂组合物，其中含有

(a) 以下通式 (Ia) 代表的甘氨酸 - N, N' - 二乙酸衍生物，0.5 - 30 % (重量)，



5 (式中, R 是 1 - 18 个碳的烷基或链烯基, M 是 H、Na、K 或 NH<sub>4</sub>);

(b) 阴离子型表面活性剂, 20 ~ 50 % (重量);

(c) HLB (亲水 - 亲油平衡) 值为 10.5 ~ 15.0 的醚型非离子型表面活性剂, 0.5 ~ 5 % (重量);

10 (d) 铝硅酸盐, 1 ~ 30 % (重量);

且相对于 (b) 100 重量份而言, (c) 的比例为 0.5 ~ 10.0 重量份。

以下, 作关于本发明高密度粉末状洗涤剂组合物的详细说明。

发明的详细说明:

15 < (a) 有机增效助剂 >

本发明中使用的有机增效助剂是上述式 (I) 代表的甘氨酸 - N, N' - 二乙酸衍生物。

式 (I) 中的 M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup> 和 M<sup>3</sup> (即对离子), 一般各自是氢离子、钠离子或钾离子。

20 在本发明中, 成分 (a) 的有机增效助剂, 从能赋予含有该增效助剂的洗涤剂组合物以较好的洗净力这一点来看, 在组合物中的含量为 0.5 ~ 30 % (重量), 更好的是 2 ~ 15 % (重量)。

相当于成分 (a) 的有机增效助剂的具体化合物已公开于 DE - A1 No. 4319935、WO 94/29421 等中。即, 这些化合物作为增效助剂是众所周知的。然而, 已知的只是这些化合物具有作为一般洗涤剂用增效助剂的性  
25 剂的性能, 仅此而已。像本发明这样, 在用阴离子型表面活性剂作为洗涤剂基剂, 向其中少量添加特定的非离子型表面活性剂形成的、兼备离子型性质和对油脂污物的洗净性优异的非离子型表面活性剂性质的表面活性剂组合物与无机增效助剂组成的体系中进一步添加有机增效助  
30 剂的情况下, 到底按照什么样的组成才能达到最佳洗净力, 是完全未知的。

〈(b) 阴离子型表面活性剂〉

作为阴离子型表面活性剂的实例，可以列举 10 - 18 个碳的高级脂肪酸盐、10 - 18 个碳的直链或枝链伯醇或仲醇的硫酸酯盐、8 - 20 个碳的醇的乙氧基化物的硫酸酯盐、烷基 (C<sub>8</sub> - C<sub>18</sub>) 苯磺酸盐、烷烃磺酸盐、 $\alpha$  - 链烯烃磺酸盐、 $\alpha$  - 磺基脂肪酸盐和  $\alpha$  - 磺基脂肪酸烷酯盐。

阴离子型表面活性剂可以只用一种，也可以以两种以上的混合物形态使用。

成分 (b)，从洗净力观点来看，在组合物中的含量为 20 - 50 % (重量)、较好为 20 - 40 % (重量)。

〈(c) 非离子型表面活性剂〉

本发明的成分 (c) 是醚型的非离子型表面活性剂。具体地说，它是在 10 - 18 个碳的直链或枝链伯醇或仲醇上以每个各该醇分子平均 4 - 13 摩尔、较好 5 - 10 摩尔的比例加成环氧乙烷而生成的聚氧亚乙基烷基醚。这样的非离子型表面活性剂有 10.5 - 15.0、较好 11.0 - 14.0 的 HLB 值 (用 Griffin 方法计算)。

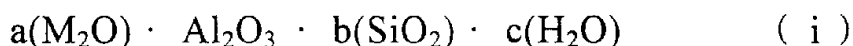
成分 (c) 在组合物中的含量为 0.5 - 5 % (重量)、较好为 1 - 4.5 % (重量)。成分 (c) 的量若超过 5 % (重量)，则表面活性剂组合物的离子型性质减少，对无机体等的洗净性 (使无机体等的污物洗掉的能力) 下降。另一方面，它若不足 0.5 %，则看不到使用非离子型表面活性剂对洗净性的贡献。而且，成分 (c) 的用量相对于上述成分 (b) 每 100 重量份为 0.5 - 10.0 重量份。

〈(d) 铝硅酸盐〉

作为成分 (d) 的铝硅酸盐，非晶形和结晶形中任何一种都可以使用。

作为非晶形铝硅酸盐，较好的是硅含量换算成 SiO<sub>2</sub> 时在 30 % (重量) 以上，较好在 40 % (重量) 以上。而且，若使用其 5 % 分散液 (试样 5g/不含碳酸的水 100ml) 的 pH 为 9 以上者，则含有此物的洗涤剂组合物即使在高湿度下贮藏后，该洗涤剂组合物也显示良好的溶解性。即，这样的非晶形铝硅酸盐可用于改善因在高湿度下贮藏而引起的洗涤剂组合物溶解性恶化。要说明的是，上述非晶形铝硅酸盐的 5 % 分散液的 pH、系指按照 JIS K6220 测定的 pH。

作为本发明中可以使用的非晶形铝硅酸盐，可以列举下式 ( i ) 代表的化合物：

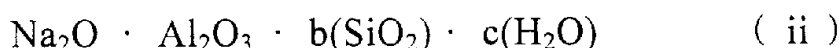


式中，M表示碱金属原子，而a、b和c分别表示各该成分的摩尔数。

5 但一般来说，a是0.7 - 2.0的数，b是0.8以上 - 4以下的数，c是任意正数。

这类化合物有高吸油性且阳离子交换能力高。

这类化合物中，尤其好的是下式 ( ii ) 所代表的：



10 式中b表示1.8 - 3.2的数，c表示1 - 6的数。

这样的非晶形铝硅酸盐，可参照诸如特开平6 - 179899号公报及其对应的EP - A No. 593014中公开的方法来制造。

此外，结晶形铝硅酸盐一般称为沸石，而且它可以用下式 ( iii ) 表示：



式中，M表示碱金属原子，而a'、b'和w分别表示各该成分的摩尔数。但一般来说，a'是0.7 - 1.5的数，b'是0.8以上 - 6以下的数，w是任意正数。

其中，较好的是下式 ( iv ) 所代表的化合物：



式中n表示1.8 - 3.0的数，w表示1 - 6的数。

作为结晶形铝硅酸盐 ( 沸石 ) ，较好使用A型、X型和P型沸石代表的、平均一次粒径为0.1 - 10 $\mu$ m的合成沸石。沸石可以以粉末和/或沸石浆状物干燥得到的沸石凝集干燥粒子的形态添加到洗涤剂组合物中。

在本发明中，成分 ( d ) 的铝硅酸盐，从使含有此物的洗涤剂组合物表现出较好的洗净力的观点来看，在组合物中的含量为1 - 30% ( 重量 ) ，较好为5 - 25% ( 重量 ) 。

30 本发明的高密度粉末状洗涤剂组合物，尽管含有上述成分 ( a ) ~ ( d ) 作为其必需成分，但它还可以含有如下所述成分。

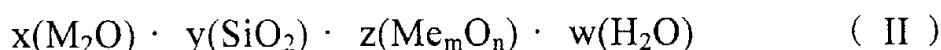
〈结晶性硅酸盐〉

本发明的高密度粉末状洗涤剂组合物，从洗净力方面来看，较好含

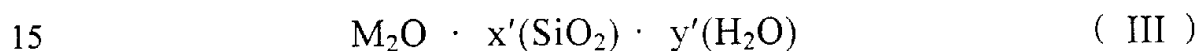


有结晶性硅酸盐。作为本发明中可以使用的结晶性硅酸盐，较好由二氧化硅（ $\text{SiO}_2$ ）和碱金属氧化物组成（即碱金属硅酸盐），较好采用其中  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （式中 M 表示碱金属）为 0.5 ~ 2.6 的碱金属硅酸盐。先有技术已知的结晶性硅酸盐是  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （式中 M 是 Na）为 1.9 ~ 4.0，  
5 这种二氧化硅与碱金属氧化物的比值超过 2.6 者，作为本发明对象即高密度粉末状洗涤剂组合物的构成成分，有时是不合适的。

作为本发明中可以使用的结晶性硅酸盐，较好有以下化学组成（II）或（III）：



10 式中，M 表示周期表 Ia 族元素，Me 表示从周期表 IIa 族元素、IIb 族元素、IIIa 族元素、IVa 族元素和 VIII 族元素组成的一组中选择的至少一种，且  $y/x$  是 0.5 ~ 2.6、较好 1.5 ~ 2.2 的数， $z/x$  是 0.01 ~ 1.0、较好 0.02 ~ 0.9、最好 0.02 ~ 0.5 的数， $w$  是 0 ~ 20 的数， $n/m$  是 0.5/2.0 的数，和



式中，M 表示碱金属， $x'$  是 1.5 ~ 2.6， $y'$  是 0 ~ 20 的数。

上述式（II）所示结晶性硅酸盐的具体例，已公开于特开平 5 - 279013 号公报和特开平 7 - 89712 号公报，以及与这些对应的美国专利 No. 5427711 中，这些可用于本发明。

20 式（II）所示的结晶性硅酸盐在其 0.1%（重量）水分散液中显示 11 以上的 pH 值，即显示优异的碱化能力（通过分散或溶解于水基体系中而使该水基体系变成碱性的能力）。而且，这样的结晶性硅酸盐，即使就碱性区域的缓冲能力而言也是特别优异的，其能力比碳酸钠或碳酸钾的该能力还优异。

25 式（II）所示的结晶性硅酸盐有至少 100  $\text{CaCO}_3$  mg/g 以上、较好 200 ~ 600  $\text{CaCO}_3$  mg/g 的离子交换容量，在本发明中作为有离子捕获能力的物质之一起作用。

式（II）所示的结晶性硅酸盐，如上所述，具有碱化能力和碱性区域的缓冲能力，进而还有离子交换能力。

30 式（II）所示的结晶性硅酸盐较好有 0.1 ~ 100 $\mu\text{m}$  的平均直径。这更好的是 1 ~ 60 $\mu\text{m}$ 。若平均粒径超过 100 $\mu\text{m}$ ，则有离子交换能力表达速度变小的倾向，这造成洗净力降低。而若平均粒径不足 0.1 $\mu\text{m}$ ，则

由于比表面积增大，吸湿性和 CO<sub>2</sub> 吸收性随之增大，因而，有品质劣化变得显著的倾向。这里所说的平均粒径，系指粒度分布的中位粒径。

有这样的平均粒径的结晶性硅酸盐，可以通过用振动式磨机、锤磨机、球磨机、辊磨机等粉碎机使某种程度大小的结晶性硅酸盐粉碎来制备。

以下说明上述式 ( III ) 所示结晶性硅酸盐。

这种结晶性硅酸盐，虽然是上述式 ( III ) 所表示的，但其中较好的是式 ( III ) 中 x' 为 1.7 ~ 2.2 且 y' 为 0。而且，在本发明中，可以使用其阳离子交换能力为 100 ~ 400 CaCO<sub>3</sub> mg/g 者。上述式 ( III ) 所示结晶性硅酸盐在本发明是作为有离子捕获能力的物质之一起作用的。

式 ( III ) 所示结晶性硅酸盐因而也有碱化能力和碱性区域缓冲能力，进而还有离子交换能力。

式 ( III ) 所示结晶性硅酸盐的制造方法，在诸如特开昭 60 - 227895 号公报及其对应的美国专利 No. 4664839 中有记载，但一般来说，它可以通过使无定形的玻璃状硅酸钠在 200 ~ 1000 °C 焙烧而变得有结晶性来制备。其合成方法的细节，在诸如 Phys. Chem. Glasses, 7, p. p. 127 - 138 ( 1966 )、Z. Kristallogr., 129, p. p. 396 - 404 ( 1969 ) 等中也有记载。进而，式 ( III ) 所示结晶性硅酸盐可以购自诸如 Hoechst 公司，即商品名 “ Na - SKS - 6 ” ( 组成:  $\delta$  - Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ) 的粉末状、颗粒状物。

本发明中，式 ( III ) 所示结晶性硅酸盐，同式 ( II ) 所示结晶性硅酸盐一样，较好也有 0.1 ~ 100 μm，尤其 1 ~ 60 μm 的平均粒径。

本发明中，上述式 ( II ) 所示结晶性硅酸盐和上述式 ( III ) 所示结晶性硅酸盐，可以分别单独使用或以其两种以上的混合物形式使用。而且，在本发明洗涤剂组合物含有的碱性物质中，希望这些结晶性硅酸盐较好占 5 ~ 100 % ( 重量 )、更好的是 30 ~ 100 % ( 重量 )。

本发明中，结晶性硅酸盐，从赋予良好的洗净力或粉末物理性能的观点来看，在组合物中的含量为 0 ~ 40 % ( 重量 )、较好 5 ~ 35 % ( 重量 )。

〈其它增效助剂〉

增效助剂有使固体颗粒状污物脱离衣料并分散到洗涤液中去的作用和防止该颗粒再附着到衣料上 ( 再污染衣料 ) 的作用。为了把这样的

增效助剂添加到洗涤剂组合物中以充分达到其目的，在本发明的高密度粉末状洗涤剂组合物中有从马来酸、马来酸酐和马来酸盐（其中盐是 Na 盐、K 盐、NH<sub>4</sub> 盐）组成的一组中选择的至少一种和可与其共聚的单体（例如 1 ~ 8 个碳的链烯烃、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、甲基烯丙磺酸）中至少一种进行无规共聚生成的无规共聚物，或以下式（V）代表的均聚物等的聚羧化物，较好使用其平均分子量为数百 ~ 10 万者：



式中 P 是来源于可均聚单体的均聚物的构成单元，*l* 是使均聚物的平均分子量能达到数百 ~ 10 万的值。要说明的是，这种均聚物成为 P 的至少一部分是从 Na 盐、K 盐、NH<sub>4</sub> 盐组成的一组中选择的至少一种的盐。

上述式（V）中，均聚物的构成单元来源于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等。

上述无规共聚物和式（V）的均聚物中的至少一种，以含有它的洗涤剂组合物的总重量为基准，其合计用量（在只使用一种的情况下，其用量）较好的是 1 ~ 8 %（重量），更好的是 2 ~ 6 %（重量）。这些聚羧化物中，丙烯酸 - 马来酸共聚物的盐和聚丙烯酸盐（其中盐是 Na 盐、K 盐和/或 NH<sub>4</sub> 盐）是特别优异的。其平均分子量较好的是 1000 ~ 100000、更好的是 1000 ~ 80000。

除上述增效助剂外，还可以使用以下的无机和有机增效助剂。

#### （I）无机增效助剂

1）碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、亚硫酸钠、倍半碳酸钠等的碱性盐。

25 2）正磷酸盐、焦磷酸盐、三聚磷酸盐等磷酸盐。其中，盐是钠、钾等碱金属的盐。

3）硫酸钠等中性盐。

#### （II）有机增效助剂

30 1）乙烷 - 1,1 - 二磺酸、乙烷 - 1,1,2 - 三磺酸等磺酸的碱金属盐。

2）聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、羧甲基纤维素、聚天冬氨酸等高分子电解质。

3) 二聚乙醇酸、氧二琥珀酸等有机酸的碱金属盐。

〈其它成分〉

5 本发明的密度粉末状洗涤剂组合物还可以进一步适当含有漂白剂、漂白活化剂、酶、酶稳定剂、上蓝剂、防结块剂、抗氧剂、荧光染料、香料等的本领域中已知成分。

作为漂白剂的实例，可以列举过碳酸钠、过硼酸钠(较好是一水盐)和硫酸钠过氧化氢加成物，这些当中特别好的是过碳酸钠。

10 作为漂白活化剂，可以列举四乙酰乙二胺、乙酰氧苯磺酸盐，特开昭 59 - 22999 号公报及其对应的美国专利 No. 4412934、特开昭 63 - 258447 号公报及其对应的美国专利 No. 4751015 和特开平 6 - 316700 号公报中记载的有机过酸前体，以及用金属离子封锁剂使过渡金属稳定化的金属催化剂。

作为酶(它主要在洗涤步骤中起酶促作用)，较好的是蛋白酶、酯酶、脂酶、糖酶、核酸酶和果胶酶。

15 作为蛋白酶的具体实例，可以列举胃蛋白酶、胰蛋白酶、胰凝乳蛋白酶、胶原酶、角蛋白酶、蛋性蛋白酶、枯草杆菌蛋白酶、BPN、木瓜蛋白酶、菠萝蛋白酶、羧肽酶 A 和 B、氨肽酶、曲霉肽酶 A 和 B，这些酶的市售品中有 Sabinase 和 Alkarase (Novo 工业公司制)、API 21 (昭和电工公司制) 和 Maxacal (Gist - Brocades 公司制)，和特开  
20 平 5 - 25492 号公报及其对应的美国专利 No. 5312561 中记载的蛋白酶 K - 14 和 K - 16。

作为酯酶的具体例，可以列举胃脂酶、胰脂酶、植物脂酶类、磷脂酶类、胆碱酯酶类和磷酸酯酶类。

作为脂酶，可以用 Lipolase (Novo 工业公司制) 等市售脂酶。

25 作为糖酶的具体例，可以列举纤维素酶、麦芽糖酶、蔗糖酶、淀粉酶、溶菌酶、 $\alpha$ -糖苷酶和 $\beta$ -糖苷酶。

而作为纤维素酶，可以使用市售的 Celluzyme (Novo 工业公司制) 和特开昭 63 - 264699 号公报权利要求 4 及其对应的美国专利 No. 4822516 和 No. 4978470 中记载的纤维素酶，作为淀粉酶，可以使用市  
30 售 Termamyl (Novo 工业公司制) 等。

作为酶稳定剂，可以用还原剂(亚硫酸钠、亚硫酸氢钠)、钙盐、镁盐、多元醇、硼化合物等。

此外，必要时也可以使用各种上蓝剂。例如，较好使用其化学结构记载于特公昭 49 - 8005 号公报、特公昭 49 - 26286 号公报和特公昭 53 - 45808 号公报中的上蓝剂。

5 作为防结块剂的实例，可以列举对甲苯磺酸盐、二甲苯磺酸盐、乙酸盐、磺基琥珀酸盐、滑石粉、微细粉末状二氧化硅、粘土和氧化镁。要说明的是，在微细粉末状二氧化硅等中，多孔质的也可以用来作为非离子型表面活性剂的载体。此外，粘土（具体地说，蒙脱石状粘土）也有作为柔软化剂的效果。

10 作为抗氧化剂的实例，可以列举叔丁基羟基甲苯、4,4'-亚丁基二（6-叔丁基-3-甲基苯酚）、2,2'-亚丁基二（6-叔丁基-4-甲基苯酚）、单苯乙烯化甲酚、二苯乙烯化甲酚、单苯乙烯化苯酚、二苯乙烯化苯酚和 1,1'-二（4-羟基苯基）环己烷。

15 作为荧光染料，可以含有从 4,4'-二（2-磺基苯乙烯基）联苯盐、4,4'-二（4-氯-3-磺基苯乙烯基）联苯盐、2-（苯乙烯基苯基）萘噻唑衍生物、4,4'-二（三唑-2-基）芪衍生物和二（三嗪基氨基）芪二磺酸衍生物组成的一组中选择的至少一种，在组合物中的含量为 0 %（重量）以上 ~ 1 %（重量）以下。

作为香料，可以使用先有技术上常用于洗涤剂中的香料，例如，特开昭 63 - 101496 号公报中记载的香料。

20 本发明的低密度粉末状洗涤剂组合物是粉末或粒状的组合物。其制造方法没有特别限制，可以用技术上已知的方法。作为提高其堆积密度的方法，可以列举诸如涉及向喷雾干燥微粒上喷洒非离子型表面活性剂来提高堆积密度的方法，或涉及在含有吸油载体的粉末成分中直接吸藏非离子型表面活性剂来提高堆积密度的方法。此外，作为提高堆积密度的方法，可以参考特开昭 61 - 69897 号公报、特开昭 61 - 69899 号公报、特开昭 61 - 69900 号公报、特开平 2 - 222498 号公报及其对应的美国专利 No. 5052122、特开平 2 - 222499 号公报、特开平 3 - 33199 号公报及其对应的 EP - A No. 339996、特开平 5 - 86400 号公报及其对应的美国专利 No. 5282996 和特开平 5 - 209200 号公报及其对应的美国专利 No. 5468516 中记载的方法。

在用结晶性铝硅酸盐作为成分（d）的铝硅酸盐的情况下，为了用它作为造粒物的表面改性剂，也可以在造粒过程中或造粒临结束前添加

少量（要添加的结晶性铝硅酸盐的一部分）。而且，在使用结晶性硅酸盐的情况下，较好的是在提高堆积密度的步骤添加它，或使其与造粒物干掺合。进而，在使用碱金属碳酸盐的情况下，既可以在造粒期间的任何一个步骤把它添加到浆状物中，也可以使之与造粒物干掺合。

5 为了较好地体现粉末物理性能，理想的是本发明的高密度粉末状洗涤剂组合物的平均粒径为 200 ~ 1000 $\mu\text{m}$ 、尤其 200 ~ 600 $\mu\text{m}$ 。而且，本发明的洗涤剂组合物的堆积密度为 0.6 ~ 1.2g/ml、较好为 0.6 ~ 1.0g/ml。

10 本发明的洗涤剂组合物，因洗衣机洗涤、浸泡静置洗涤等洗涤方法、衣物种类或水量、沾污程度、洗衣机使用方法等而异，可以各自适当的浓度使用。例如，在洗衣机洗涤的情况下，可以以 0.03 ~ 0.3 %（重量）的洗涤剂浓度使用它。

按照本发明，可以得到一种呈并用了生物降解性优异的有机增效助剂和无机增效助剂的体系，进一步提高了洗净力的高密度粉末状洗涤剂组合物。

#### 15 实施例

以下用实施例详细说明本发明，但本发明不限于这些实施例。

#### 实施例 1

〈高密度粉末状洗涤剂组合物的配制〉

20 用以下方法配制表 1 的组合物 No. 1

用 MGDA 0.5kg、结晶性铝硅酸盐 0.55kg、LAS 4.0kg、AA - MA 共聚物 0.3kg、FA 0.4kg、硅酸钠 0.25kg 和苏打灰（碳酸钠）0.9kg，调制固形物浓度 60 %（重量）的水浆状物。这种水浆状物喷雾干燥。这样得到的微粒放入 Lödige 混合机（松阪技研（公司）制）中，  
25 向其中进一步添加硅酸盐（II）2.0kg、结晶性铝硅酸盐 0.25kg、酶 0.1kg、用来平衡的芒硝和荧光染料〔4, 4' - 二（2 - 磺基苯乙烯基）联苯盐〕0.05kg，将所得到的混合物搅拌。在此搅拌之际，向该混合物中徐徐滴加升温至 70 °C 的 AE - 1 0.2kg 和 PEG 0.1kg，进行造粒。  
30 向其中进一步添加结晶性铝硅酸盐 0.25kg，造粒。这样，得到了平均粒径 430 $\mu\text{m}$ 、堆积密度 0.810g/ml 的高密度粉末状洗涤剂组合物。

其它高密度粉末状洗涤剂组合物，除按表 1 ~ 3 中所示比例使用表 1 ~ 3 中所示成分外，也按照上述方案配制。所得到的粉末状洗涤剂组

合物的堆积密度分别为  $0.800 \pm 0.050 \text{g/ml}$ 。

所得到的高密度粉末状洗涤剂组合物供给按下述方法进行的洗净力试验。其结果列于表 1 ~ 3 中。

〈洗净力试验〉

5 (人工污染布的制备)

把下列组成的人工污染液附着在布上, 制备人工污染布。人工污染液对布的附着是通过用凹版辊涂布器把人工污染液印刷到布上进行的。把人工污染液附着到布上以制作人工污染布的步骤在这样的条件下进行: 凹版辊的凹槽容量  $58 \text{cm}^3/\text{cm}^2$ , 涂布速度  $1.0 \text{m/分钟}$ , 干燥温度  $100^\circ \text{C}$ , 干燥时间 1 分钟。布使用了木绵金巾 2003 布 (谷头商店制)。

〔人工污染液的组成〕

	月桂酸	0.44 % (重量)
	肉豆蔻酸	3.09 % (重量)
	十五烷酸	2.31 % (重量)
15	棕榈酸	6.18 % (重量)
	十七烷酸	0.44 % (重量)
	硬脂酸	1.57 % (重量)
	油酸	7.75 % (重量)
	油精	13.06 % (重量)
20	棕榈酸正十六烷酯	2.18 % (重量)
	鱼鲨烯	6.53 % (重量)
	卵白卵磷脂液晶物	1.94 % (重量)
	鹿沼赤土	8.11 % (重量)
	炭黑	0.01 % (重量)
25	自来水	余额

(洗涤条件和评价方法)

在评价用洗涤剂水溶液 1 升中放入如上所述制作的  $10 \text{cm} \times 10 \text{cm}$  大小的人工污染布 5 枚, 置于 Terg - O - Tometer 中以  $100 \text{rpm}$  洗涤。洗涤条件如下。

30 · 洗涤条件

洗涤时间	10 分钟
洗涤剂浓度	0.067 % (重量/体积)

水的硬度

4° DH

水温

20 °C

漂洗

自来水（流水）5分钟

- 洗净率求出如下。即，用自动记录式比色计（岛津制作所（公司）制）测定污染前的原布和洗涤前后的污染布在 550nm 的反射率，按下式求出污染布的洗净率（%）。把同时洗涤的污染布 5 枚的洗净率平均值作为试样（洗涤剂组合物）的洗净率列于表 1 ~ 3 中。

$$10 \quad \text{洗净率} (\%) = \frac{\text{洗净后的反射率} - \text{洗净前的反射率}}{\text{原布的反射率} - \text{洗净前的反射率}} \times 100$$

15



表 1

		组 合 物 No.						
		1	2	3	4	5	6	7
成分 a	M G D A	5.0	10.0	15.0	20.0	10.0	10.0	10.0
	L A S	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	30.0
成分 b	A S	0	0	0	0	0	0	5.0
	F A	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	9.0
成分 c	A E - 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0	2.0
	A E - 2	0	0	0	0	0	2.0	0
A E - 3		0	0	0	0	0	0	0
成分 d	结晶性铝硅酸盐 (沸石)	10.5	10.5	10.5	5.5	10.5	10.5	10.5
	硅酸盐(II)	20	20	20	20	0	20	20
硅酸盐(III)		0	0	0	0	20	0	0
J I S 2号硅酸钠		2.5	2.5	1.5	1.5	2.5	2.5	4.0
其它成分	AA-MA 共聚物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	P E G	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
碳酸钠		9.0	4.0	0	0	4.5	4.5	2.5
共同成分		余额	余额	余额	余额	余额	余额	余额
合计(%)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
洗净率(%)		73.1	75.0	76.1	74.6	74.8	71.4	74.5
配 方 成 分 (重量%)								
结 果								

表 2

		组 合 物 No.												
		8	9	10	11	12	13	14						
成分 a	MGDA	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0						
	LAS	20.0	20.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0						
成分 b	AS	5.0	0	0	0	0	0	0						
	FA	19.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0						
成分 c	AE-1	2.0	1.2	1.0	0.8	4.0	2.0	2.0						
	AE-2	0	0	0	0	0	0	0						
AE-3		0	0	0	0	0	0	0						
成分 d	结晶性铝硅酸盐 (沸石)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	17.5	5.5						
	硅酸盐(II)	20	20	20	20	20	20	20						
硅酸盐(III)		0	0	0	0	0	0	0						
JIS 2号硅酸钠		0	18.3	3.0	4.2	0	0	2.5						
其它成分	AA-MA共聚物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0						
	PEG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0						
碳酸钠		6.5	9.0	4.5	3.5	4.5	0	9.0						
共同成分		余额	余额	余额	余额	余额	余额	余额						
合计 (%)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0						
洗净率 (%)		73.6	73.0	72.1	70.0	74.8	75.5	74.1						
结果														

表 3

		组 合 物 No.										
		15	16	17	18	19	20	21				
配 方 成 分 (重 量 %)	成分 a	M G D A										
	成分 b	L A S	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		A S	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
		F A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	成分 c	A E - 1	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		A E - 2	2.0	2.0	2.0	0	6.0	2.0	0	0	0	0
		A E - 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	成分 d	结晶性铝硅酸盐 (沸石)	0	0	0	2.0	0	0	0	0	0	0
		硅酸盐 (II)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	0	10.5	10.5	0	10.5
	硅酸盐 (III)	2.5	5.0	10.0	20	20	20	20	20	20	20	20
硅酸盐 (III)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
J I S 2号 硅酸钠	20.5	18.0	12.5	2.5	0	13.0	12.5	0	0	12.5	12.5	
其它成分	AA-MA 共聚物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	P E G	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	碳酸钠	4.0	4.0	4.0	4.0	2.5	4.0	4.0	2.5	4.0	6.0	
共同成分	余额	余额	余额	余额	余额	余额	余额	余额	余额	余额	余额	
合计 (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
结果	洗净率 (%)	67.0	70.4	72.8	60.1	64.4	63.1	64.4	63.1	63.6	63.6	

注)

- MGDA: 甲基甘氨酸 - N, N' - 二乙酸 3 Na 盐
- LAS: 直链烷基 ( C<sub>12</sub> ) 苯磺酸 Na 盐
- AS: 十二烷醇硫酸酯 Na 盐
- 5 · FA: 牛脂脂肪酸 Na 盐
- AE - 1: 聚氧乙烯十二烷基醚 ( HLB 值 13.1 )
- AE - 2: 聚氧乙烯十二烷基醚 ( HLB 值 12.0 )
- AE - 3: 聚氧乙烯十二烷基醚 ( HLB 值 16.0 )
- 结晶性铝硅酸盐:
- 10 ( 组成: Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 平均粒径: 2μm, 离子交换容量: 290 CaCO<sub>3</sub> mg/g )
- 硅酸盐 ( II ): 上述式 ( II ) ( 参照发明的详细说明 ) 代表的结晶性硅酸盐
- [ 组成: M<sub>2</sub>O · 1.8SiO<sub>2</sub> · 0.02M'O ( 式中 M 是 Na 和 K 且 K/Na 是 0.03, M' 是 Ca 和 Mg 且 Mg/Ca 是 0.01 ) , 平均粒径 30μm, 离子交换容量: 305 CaCO<sub>3</sub> mg/g ]
- 15 · 硅酸盐 ( III ): 上述式 ( III ) ( 参照发明的详细说明 ) 代表的结晶性硅酸盐
- ( 组成 Na<sub>2</sub>O · 2SiO<sub>2</sub>, 平均粒径 30μm, 离子交换容量: 224 CaCO<sub>3</sub>
- 20 mg/g )
- AA - MA 共聚物: 平均分子量 7 万, 丙烯酸/马来酸 ( 摩尔比: 7/3 ) 共聚物
- PEG: 平均分子量 7000 的聚乙二醇
- 共同成分: 以洗涤剂组合物的总重量为基准, 包含 1 % ( 重量)
- 25 的酶 [ API - 21H ( 昭和电工公司制 )、Lipolase 100T ( Novo 工业公司制 )、Celluzyme 0.1T ( Novo 工业公司制 )、和 Termamyl 60T ( Novo 工业公司制 ) 的重量比 2 : 1 : 1 : 1 混合物 ] , 0.5 % ( 重量 ) 的荧光染料, 和余额量 ( 使组合物总量达到 100 % ( 重量 ) 的量 ) 的芒硝。

30