



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192141.7

[51]Int.Cl⁶

C11D 1/72

[43]公开日 1996年5月29日

[22]申请日 94.4.5

[30]优先权

[32]93.4.6 [33]EP[31]93201008.5

[86]国际申请 PCT/US94/03739 94.4.5

[87]国际公布 WO94/24247 英 94.10.27

[85]进入国家阶段日期 95.11.17

[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·布蒂克

K·J·M·迪普

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 王景朝

C11D 1/831 C11D 3/39

C11D 3/395 C11D 3/43

C11D 3/44 C11D 17/08

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

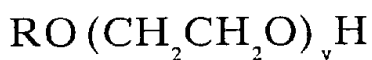
[54]发明名称 含有悬浮的过氧漂白剂、有机溶剂和5—20%水的浓缩液体洗涤剂

[57]摘要

本发明涉及含有漂白剂的液体洗涤剂组合物，其被配制为净相以便呈现很好的化学和物理稳定性。

权利要求书

1. 一种含有表面活性剂、水、有机溶剂和悬浮的颗粒形式的固体过氧化化合物的液体洗涤剂组合物，其特征在于，该组合物包含以组合物总重为准计至少10%的下式化合物，



式中：

R 是 C_n 烷基、链烯基、芳基或烷基芳基，

且 n 是 4 - 22 的整数，

且 $y = 0 - 4$ ，

且假如 $y \neq 0$ ，则 $n/y \geq 2$ ，

其中水的含量是组合物总重的 5% - 20%，有机溶剂与水的重量比至少是 0.8。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中式 $(\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ 的化合物选自丁基二甘醇醚、己基二甘醇醚，和每摩尔 $\text{C}_{13} - \text{C}_{15}$ 脂肪醇与 3 摩尔环氧乙烷的缩合产物，或它们的混合物。

3. 根据权利要求 2 的组合物，其中过氧化化合物是具有粒径为 0.1 - 350 微米的颗粒形式。

4. 根据权利要求 3 的组合物，其中过氧化化合物是过碳酸盐。

5. 根据权利要求 1 的组合物，其中有机溶剂包括乙醇或丙二醇。

6. 根据权利要求 1 和 2 的组合物，其中有机溶剂是乙醇或丙二醇和丁基二甘醇醚或己基二甘醇醚的混合物。

7. 根据权利要求 1 - 6 的组合物，其中表面活性剂包括

5% - 30% (重量) 的阴离子表面活性剂。

8. 根据权利要求 7 的组合物, 其中表面活性剂包括阴离子表面活性剂和由 $C_{13} - C_{15}$ 脂肪醇与 3 摩尔环氧乙烷的缩合产物组成的非离子表面活性剂的混合物。

9. 根据权利要求 1 - 8 的组合物, 其中它包含为组合物总重的 5% - 30% 的 $C_{10} - C_{16}$ 烷(烯)基取代的琥珀酸。

10. 根据权利要求 1 - 9 的组合物, 其特征在于, 它含有占组合物总重不超过 0.5% 的所加的电解质, 如溴化钠、氯化钠、碘化钠、硝酸钠、乙酸钠或甲酸钠。

说明书

含有悬浮的过氧漂白剂、有机溶剂和
5 - 20% 水的浓缩液体洗涤剂

技术领域

本发明涉及含有悬浮的固体过氧化物 (peroxygen compound) 的浓缩液体洗涤剂组合物。

背景

为满足长期对于含有过氧漂白剂的含水液体洗涤剂组合物的需要, 该组合物同时应该是稳定和有效的, EP - A - 293040 和 EP - A - 294904 已描述了具有 pH 大于 8、含有常规含量即大于 5% (重), 一般是 15% - 40% (重) 的阴离子表面活性剂和一种悬浮于特定的水/溶剂介质中的水溶性的固体过氧漂白剂的含水洗涤组合物。

在这样的组合物中, 特别要注意在液体介质中悬浮颗粒的物理稳定性。由 EP - A - 0430330 代表的一种选择方案, 其描述了其中的固体颗粒, 特别是过氧化物颗粒通过结构相 (表面活性剂“净相”) 的方法而被悬浮的液体洗涤剂组合物。

表面活性剂成为结构净相是将固体颗粒如沸石悬浮在液体洗涤剂组合物中的已知方法, 具体参见 EP - A - 79646、EP - A - 170091 和 EP - A - 295021。

在含有漂白剂的液体洗涤剂组合物中, 化学稳定性也是一个重要关心的方面, 为了得到最佳的化学稳定性, 原则上应当需要

高含量的有机溶剂。但是，发现高含量有机溶剂对表面活性剂净相的形成有不利的影晌，所以，当用结构相来悬浮过氧漂白化合物时，不容易达到化学稳定性和物理稳定性之间很好的平衡。

在过碳酸盐的情况下，这个问题特别尖锐，其比过硼酸盐更难以被化学稳定。

本发明提供了配制成净相的浓缩液体洗涤剂组合物，其中悬浮的固体的过氧化合物如过硼酸盐或过碳酸盐，特别是过碳酸盐，是化学上和物理上稳定的。的确，本发明提供了含有漂白剂的液体洗涤剂组合物，该组合物呈显出很好的化学稳定性，并且是完全稳定的结构相的形式。

发明概述

本发明涉及含有表面活性剂、水、有机溶剂和以悬浮颗粒形式的固体过氧化合物的液体洗涤剂组合物。所述的组合物包含按全部组合物重量计至少为 10% 的下式化合物，



式中：

R 是 C_n 烷基、链烯基、芳基或烷基芳基，

且 n 是 4 - 22 的整数，

且 $y = 0 - 4$ ，

且假如 $y \neq 0$ ，则 $n/y \geq 2$ 。

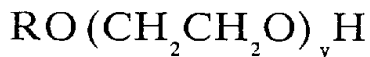
在根据本发明的组合物中，水的含量为组合物总重的 5% - 20%，有机溶剂与水的重量比至少为 0.8。

详细描述

结构相

在下文中，术语“结构相”指的是基本上为层状结构或球晶结构的组合物，其中水层被两层疏水物质分开。这样的层状结构是通过用光学显微镜观察交叉 Nichol 棱镜之间的产物被确定的。该结构相的特征在于有特定的结构，例如由 F. B. Rosevear, Journal of the American Oil Chemists Society, Vol, 3, 628 页, 1954 描述的结构。

重要的是，本发明的组合物必须含有表面活性剂和有机溶剂。本发明所说的组合物可以通过加入至少 10% (重) 的下式化合物或其混合物而被配制为一种结构相，



式中：

R 是 C_n 烷基、链烯基、炔基、芳基或烷基芳基，

n 是 4 - 22 的整数，

且 $y = 0 - 4$ ，

并且如果 $y \neq 0$ ，则 $n/y \geq 2$ 。

根据这种定义的优选的化合物是在酸性或碱性催化剂存在下由环氧乙烷与脂肪醇缩合而形成的缩合产物组成的非离子表面活性剂。优选使用具有 13 至 15 个碳原子的脂肪醇制备这种缩合产物。

根据上面的定义，还优选的化合物是如丁醇、丁氧基乙醇、苜基醇、己基二甘醇醚、丁基二甘醇醚和其混合物这样的溶剂。

因此，本发明优选的组合物含有至少一种上述的有机溶剂、或上面定义的非离子表面活性剂或这两种类型的化合物。

最优选的是上述的有机溶剂应当与，例如下文所述的其他溶

剂结合使用。类似的，上述非离子表面活性剂优选与下文所述的阴离子表面活性剂和/或其他类型的表面活性剂，包括其他的非离子表面活性剂结合使用。

水的含量和水与有机溶剂的比率

本发明组合物的两个关键特征由水的含量和有机溶剂与水的重量比来表示。

水的含量为本发明组合物重量的 5% - 20%，即本发明组合物是相对浓的。

有机溶剂与水的重量比至少是 0.8，优选至少为 1.0。

这两个特征的组合使得本发明的液体洗涤剂组合物，特别是当悬浮的过氧化物是过碳酸盐时，既得到了好的化学稳定性又得到了好的物理稳定性。

固体过氧化物

合适的固体过氧化物包括过硼酸盐、过硫酸盐 (persulfates)、过二硫酸盐 (peroxydisulfates)、过磷酸盐和由过氧化氢与碳酸钠 (形成过碳酸盐) 或脲反应形成的结晶过氧水合物。优选的过氧漂白化合物是过硼酸盐和过碳酸盐。过碳酸盐，已知是难以稳定的，现已发现其在本发明的组合物中是完全稳定的，因此，其是本发明所用的最优选的物质。

本发明中，过氧化物的加权平均粒径必须在 0.1 至 350 微米范围内，优选在 0.5 至 20 微米范围内。

通过物理方法，如研磨，或任何适宜的化学方法，如就地结晶，特别是对过硼酸盐，可以得到所要求的小的粒度，如在 EP - A - 294904 中描述的。

在本发明组合物中存在的过氧化化合物的含量为组合物重量的 5% - 40%，优选 10% - 30%，最优选 15% - 25%。

有机溶剂

为了形成结构相，有机溶剂优选包括至少一种对应于上述的式 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ 的溶剂；丁基二甘醇醚和己基二甘醇醚是优选的；可优选与这些所需的溶剂结合使用的其他有机溶剂可以选自：具有连位羟基的多元醇（例如：1, 2-丙二醇和甘油）；低级单脂族基一元醇；具体讲为乙醇、正丙醇；异丙醇；聚乙二醇（例如：PEG150、200、300、400）；一缩二丙二醇；乙氧基甲醇；甲氧基乙醇；乙氧基乙醇；乙基二甘醇醚；苜基醇；丁氧基丙醇；丁氧基丙氧基丙醇；和它们的混合物。

当过氧漂白化合物是过碳酸盐时，优选的是乙醇、丙二醇和它们的混合物，当过氧漂白化合物是过硼酸盐时，优选的是乙醇。

本发明的液体漂白组合物呈显的 pH（1% 的蒸馏水溶液）至少为 8，优选至少 9，最优选至少 9.5。特别是当过氧化化合物是过碳酸盐或过硼酸盐时，该碱性 pH 使过氧化化合物得到很好的漂白作用。

表面活性剂

本发明的组合物含有选自如下的表面活性剂：阴离子、非离子、两性离子或阳离子表面活性剂和它们的混合物。

本发明组合物优选含有阴离子、合成的或天然的表面活性剂。

合成的阴离子表面活性剂可以用通式 $\text{R}^1\text{SO}_3\text{M}$ 表示，其中 R^1 代表选自如下的烃基：含有约 8 至约 24 个碳原子的直链或支链

烷基,和在烷基上含有约9至约15个碳原子的烷基苯基;M是一种形成盐的阳离子,一般选自钠、钾、铵和它们的混合物。

在合成的阴离子表面活性剂当中,优选的是水溶性的烷基苯磺酸盐,优选的是在烷基上有约10-13个碳原子的烷基苯磺酸钠。

其他合适的阴离子表面活性剂可以是水溶性的烷基硫酸盐或烷基多乙氧基醚硫酸盐,其中,烷基含有约8至约24个,优选约10至约20个碳原子,并且对于烷基多乙氧基醚硫酸盐来说,优选含约1至约12个乙氧基。

特别优选的是在烷基链上含有12至15个碳原子的烷基硫酸盐。尤其优选的是天然椰子或棕榈仁烷基硫酸盐。

其他合适的阴离子表面活性剂公开在1979年10月9日颁发的Flesher等人的U. S. P4, 170, 565中。

非离子表面活性剂通常是在酸性或碱性催化剂存在下,通过环氧乙烷与具有活性氢原子例如羟基、羧基或酰氨基的烃进行缩合反应生产的,包括具有通式 $RA(CH_2CH_2O)_nH$ 的化合物,其中,R代表疏水部分,A代表具有活性氢原子的基团。n代表环氧乙烷部分的平均数,n在约4至约24之间变化。

R是具有约8至约24个碳原子,优选约12至约20个碳原子的烷基、链烯基、芳基或烷基芳基。

在U. S. P 4, 111, 855中更完全地公开了合适的非离子表面活性剂,非离子表面活性剂的混合物可能是所需的。

两性离子表面活性剂包括脂族季铵,磷和铈化合物的衍生物,其中脂族部分可以是直链或支链的,并且其中一个脂族取代

基含有约 8 至约 24 个碳原子，而另一个取代基含有至少一个水溶性的阴离子基团。

半极性非离子表面活性剂包括水溶性的氧化胺，该氧化胺含有一个约 8 至约 28 个碳原子的烷基部分或羟烷基部分，和选自含有 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基的这两部分，其可任意地连接到环结构上。

合适的阳离子表面活性剂的例子包括式 $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ 的季胺化合物，式中 R_1 是 $C_{12} - C_{20}$ 烷基或羟烷基； R_2 是 $C_1 - C_4$ 烷基或 $C_{12} - C_{20}$ 烷基或羟烷基或 $C_1 - C_4$ 羟烷基； R_3 和 R_4 均是 $C_1 - C_4$ 烷基或羟烷基，或 $C_6 - C_8$ 芳基或烷芳基； X^- 是卤原子。优选的是一元长链季铵化合物（即其中 R_2 是 $C_1 - C_4$ 烷基或羟烷基的上式化合物）。

在该组合物中表面活性剂的总量为组合物总重的 5% - 60%，优选 15% - 40%。

任选的组分

本发明的组合物也可以含有助洗剂，优选的是 $C_{10} - C_{16}$ 烷(烯)基取代的琥珀酸，一般含量为组合物总重的 5% - 30%。本发明所用的优选的助洗剂是十二碳烯基取代的琥珀酸和十四碳烯基取代的琥珀酸的混合物。

本发明所用的其他合适的有机助洗剂的例子为多元酸如柠檬酸、次氨基三乙酸，和酒石酸单琥珀酸盐与酒石酸二琥珀酸盐的混合物。可以使用的聚合的羧酸盐助洗剂包括聚丙烯酸盐、聚羟基丙酸盐和聚丙烯酸盐/聚马来酸盐共聚物。

但是，优选的是上述的那些水溶性的助洗剂，其含量不超过组合物总重的1%。

其他的任选的组分包括洗涤剂酶。合适的酶包括洗涤剂蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶和纤维素酶。用于含水液体洗涤剂中的酶稳定剂在本发明中也可以用。

但是，优选的是甲酸盐例如甲酸钠，其是通常的酶稳定剂，其含量不超过组合物总重的0.5%。

本发明的组合物也可以含有螯合剂，特别是过渡金属离子的螯合剂，因为这样的离子可能对组合物的化学稳定性具有不利的影响，过氧漂白剂对这些离子很敏感。这样的螯合剂包括乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺二琥珀酸或它们的水溶性的碱金属盐。其他的螯合剂包括有机磷酸，特别优选的是乙二胺四亚甲基磷酸、六亚甲基二胺四亚甲基磷酸、二亚乙基三胺五亚甲基磷酸、氨基三亚甲基磷酸和羟基亚乙基1,1-二磷酸。

但是，在本发明的范围内，该组合物的很好的化学稳定性使得它可能包括仅仅非常少量的这样的螯合剂，一般为0.2%。

本发明的组合物可以含有另外的任选的组分，这些组分多以添加剂量使用，通常低于约5%。象这样的添加剂的例子包括：泡沫调节剂、遮光剂、改善与涂釉质的表面相关的机械适应性的试剂、杀菌剂、染料、香料、增白剂等等。

在各种使用条件下，为了有利的使用要求保护的组合物，可能需要使用像聚硅氧烷例如二甲基聚硅氧烷这样的泡沫调节剂，通常的用量也不超过1.5%，最好为0.1% - 1.0%。

在选择任选的组分时，还优选的是在本发明组合物中使电解

质的含量保持最少。例如，根据本发明的优选的组合物含有不超过组合物总重的 0.5% 的所加的电解质，例如溴化钠或钾盐、氯化钠或钾盐、碘化钠或钾盐、硝酸钠或钾盐和 C₁₋₄ 烷基羧酸钠或钾盐。因此，本发明的液体洗涤剂配方基本上不含电解质。

组合物的应用

本发明的浓缩组合物就这样使用，并且在使用前不用稀释。

实施例

<u>组分</u>	<u>组成% (重量)</u>
直链烷基苯磺酸盐	10
C ₁₃ - C ₁₅ 乙氧基化的醇 (EO3)	10
十二碳烯基/十四碳烯基琥珀酸	19
二亚乙基三胺五亚甲基膦酸	0.2
丙二醇	5
乙醇	6
丁基二甘醇醚	5
过碳酸钠	21
蛋白酶	0.5
遮光剂	0.6
染料 (1%)	0.4
香料	0.5
水	加至 100
水含量	13.9
溶剂含量	16.5

溶剂/水含量

1.18

* 75% 十二碳烯基琥珀酸, 25% 十四碳烯基琥珀酸。