

FEILIZI

BIAOMIAN HUOXINGJI YINGYONG ZHUANLI JISHU

非离子 表面活性剂 应用专利技术

张万福 王瑞芝 李春林 编译
张万福 审校



中国轻工业出版社

非离子表面活性剂应用专利技术

张万福 王瑞芝 李春林 编译

张万福 审校



图书在版编目(CIP)数据

非离子表面活性剂应用专利技术/张万福,王瑞芝,
李春林编译.—北京:中国轻工业出版社,2001.3

ISBN 7-5019-3041-4

I. 非… II. ①张… ②王… ③李… III. 非离子
表面活性剂—应用—技术 IV. TQ423.2

中国版本图书馆CIP数据核字 (2000) 第86049号

责任编辑: 李颖 劳国强 责任终审: 滕炎福 封面设计: 张歌明
版式设计: 智苏亚 责任校对: 燕杰 责任监印: 胡兵

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010—65241695

印 刷: 中国警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2001年3月第1版 2001年3月第1次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 34.75

字 数: 800千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-3041-4/TQ·232 定价: 100.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

编译者的话

表面活性剂工业是一个新兴的精细化学工业,它已成为国民经济的基础工业之一。表面活性剂具有洗涤、润湿、渗透、分散、乳化、破乳、增溶、起泡、消泡、稳泡、润滑、减磨、柔软、防静电、防锈、防腐蚀、匀染、杀菌、增稠等多方面作用和功能,广泛用于洗涤剂、化妆品、纺织、印染、造纸、皮革、食品、饲料、医药、石油、化纤、塑料、橡胶、涂料、染料、农药、化肥、感光材料、化工、冶金、煤炭、建筑、金属加工、采矿、选矿、消防、环保及农业等行业。在各应用领域,表面活性剂用量虽少,但能起到改进工艺,提高质量,增加产量,降低消耗,节约能源,减少环境污染,提高生产效率等关键作用,因此,表面活性剂有“工业味精”之称。

非离子表面活性剂由于其品种繁多、性能优良、对生态环境的影响小、用途广泛,在世界各国得到迅速发展。为了促进我国非离子表面活性剂的研究、开发、生产和应用,中国轻工业出版社曾于20世纪80年代初出版了《非离子表面活性剂的应用》,90年代初出版了《非离子表面活性剂的制造、性能和分析》。上述两本书均译自德国科学出版公司出版的《表面活性剂环氧乙烷加成物》,对推动我国表面活性剂工业的发展起到了推波助澜的作用。

当前,我国由于多渠道引进,非离子表面活性剂出现了供过于求,但这并不意味着我国的表面活性剂应用技术已经渗透到各个领域。如何深层次开发非离子表面活性剂的应用,仍是摆在业内科研人员面前的重要课题。由张万福、王瑞芝和李春林编译,张万福审校的《非离子表面活性剂应用专利技术》一书由中国轻工业出版社出版。该书按应用领域介绍了近20年来20多个国家和地区的万余条关于聚氧乙烯型非离子表面活性剂及其改性产品应用的专利技术,供从事表面活性剂研究、生产和应用的科技人员参考。编译中有不当之处,敬请读者批评指正。

本书中凡浓度、成分、含量、配方等以%表示,一般均指质量分数。

编译者
2000年8月

目 录

| | | |
|-----------------------|-------|-------|
| 1 在洗涤剂工业中的应用 | | (1) |
| 1.1 家用和工业用洗涤剂 | | (1) |
| 1.2 餐具清洗剂 | | (131) |
| 1.2.1 手洗用餐具清洗剂 | | (131) |
| 1.2.2 机洗用餐具清洗剂 | | (141) |
| 1.3 干洗增效剂 | | (155) |
| 1.4 硬表面清洗剂 | | (162) |
| 1.5 杀菌洗涤剂 | | (210) |
| 1.6 清洁上光剂 | | (217) |
| 2 在制浆造纸工业中的应用 | | (220) |
| 2.1 蒸煮制浆助剂 | | (220) |
| 2.2 废纸脱墨剂 | | (221) |
| 2.3 造纸添加剂和纸机毛毯清洗剂 | | (224) |
| 2.4 纸张施胶剂助剂 | | (226) |
| 2.5 纸张涂料和染色助剂 | | (228) |
| 2.6 其他应用 | | (234) |
| 3 在化学纤维工业中的应用 | | (235) |
| 3.1 粘胶纤维生产中的应用 | | (235) |
| 3.1.1 浆粕助剂 | | (235) |
| 3.1.2 纺丝前用助剂 | | (235) |
| 3.1.3 凝固浴(纺丝浴)助剂 | | (246) |
| 3.1.4 后处理助剂 | | (248) |
| 3.1.5 粘胶纤维油剂 | | (248) |
| 3.2 合成纤维生产中的应用 | | (249) |
| 4 在纺织工业中的应用 | | (251) |
| 4.1 抗静电剂 | | (251) |
| 4.2 上浆、免烫、防污、防皱和防缩整理剂 | | (262) |
| 4.3 增白剂 | | (265) |
| 4.4 煮练剂和精练剂 | | (266) |
| 4.5 漂白剂 | | (266) |
| 4.6 分散剂和乳化剂 | | (267) |
| 4.7 印染助剂 | | (268) |
| 4.8 亲水整理剂 | | (289) |
| 4.9 拒水和拒油整理剂 | | (289) |

| | |
|---------------------------|-------|
| 4.10 丝光助剂 | (290) |
| 4.11 润湿剂 | (291) |
| 4.12 和毛油及纺织油剂 | (292) |
| 4.13 净洗剂 | (297) |
| 4.14 柔软剂 | (303) |
| 4.15 其他纺织助剂 | (315) |
| 5 在农药工业中的应用 | (319) |
| 6 在制药和化妆品工业中的应用 | (333) |
| 6.1 制药工业中的应用 | (333) |
| 6.2 化妆品生产中的应用 | (341) |
| 6.3 消毒剂生产中的应用 | (368) |
| 7 在食品和饲料工业中的应用 | (375) |
| 7.1 食品工业中的应用 | (375) |
| 7.2 饲料工业中的应用 | (378) |
| 8 在皮革和毛皮工业中的应用 | (379) |
| 8.1 皮革工业中的应用 | (379) |
| 8.2 毛皮工业中的应用 | (382) |
| 9 在金属加工工业中的应用 | (383) |
| 9.1 金属清洗中的应用 | (383) |
| 9.2 金属加工中的应用 | (392) |
| 9.3 液压液中的应用 | (401) |
| 9.4 电镀中的应用 | (403) |
| 10 在染料、涂料和塑料工业中的应用 | (406) |
| 11 在石油工业中的应用 | (447) |
| 11.1 钻井和采油中的应用 | (447) |
| 11.2 原油破乳脱水中的应用 | (461) |
| 11.3 石油产品添加剂 | (467) |
| 12 在其他工业中的应用 | (476) |
| 12.1 天然胶乳稳定剂 | (476) |
| 12.2 自发光乳液助剂 | (476) |
| 12.3 沥青乳化剂和添加剂 | (477) |
| 12.4 照相(感光)乳剂添加剂 | (481) |
| 12.5 硅油乳液助剂 | (486) |
| 12.6 乳化剂 | (487) |
| 12.7 浮选剂和其他选矿助剂 | (493) |
| 12.8 混凝土和灰浆外加剂 | (496) |
| 12.9 无机物质的分散剂和絮凝剂 | (501) |
| 12.10 除尘剂 | (502) |
| 12.11 消泡剂 | (503) |
| 12.12 灭火剂 | (510) |

| | |
|---------------------|-------|
| 12.13 肥料添加剂 | (513) |
| 12.14 缓蚀剂(防腐蚀剂)和防锈剂 | (514) |
| 12.15 玻璃涂膜剂 | (520) |
| 12.16 防雾剂和防冰剂 | (522) |
| 12.17 阻蒸发剂(水分蒸发抑制剂) | (527) |
| 12.18 石油消除剂 | (527) |
| 12.19 水煤浆和油煤浆添加剂 | (529) |
| 12.20 其他助剂 | (532) |

1 在洗涤剂工业中的应用

1.1 家用和工业用洗涤剂

奥地利专利 279010(Procter & Gamble)

加酶洗涤剂的制造方法。基本原理是,将一种低熔点的非离子表面活性剂涂敷在基料颗粒表面,再把酶制剂粘附在其上面。实例:将0.091kg预先加热到57℃的液体椰子醇聚氧乙烯醚喷涂在1.8g粉状过硼酸盐上,使混合物运动,形成粘性过硼酸盐小颗粒。然后,把0.91kg碱性蛋白酶掺入混合物,并在43℃搅拌10min,冷却到26℃,再将0.045kg椰子醇聚氧乙烯醚涂敷于小颗粒上。最后,将0.68kg制得的粒状混合物与104kg三聚磷酸钠和11.3kg含酶颗粒混合,即可制得加酶洗衣粉。

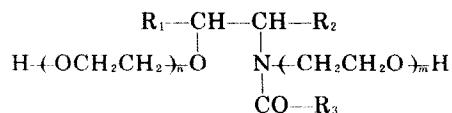
奥地利专利 326246(Colgate-Palmolive) 将聚氧乙烯型非离子表面活性剂如脂肪醇聚氧乙烯醚转化成尿素包含复合物,用于制造流动性好的粉状洗涤剂。首先,在一种有机溶剂如甲醇中制备80%~90%的尿素悬浮液,要求尿素的粒度应为74μm。将表面活性剂与尿素悬浮液按1:1~2:3.5混合,然后蒸发掉溶剂。以这种方法制得的混合物含有50%~62.5%非离子表面活性剂,在焦化二氧化硅中其含量还能提高。

奥地利专利 335035(Henkel) 无磷洗涤剂,用水悬浮体形式的铝硅酸盐作磷酸盐代用品, C_{16~18}脂肪醇聚氧乙烯(1~8)醚作表面活性剂配制而成。

奥地利专利 342740(Henkel) 利用喷雾干燥法制造含非离子表面活性剂的洗衣粉的方法。在圆锥型喷粉装置中,将主要含三聚磷酸钠及其与铝硅酸盐作为固体物的混合物

制成水溶性粉剂,然后喷涂非离子表面活性剂,特别是C_{10~20}伯醇聚氧乙烯(5~20)醚、C_{10~20}仲醇聚氧乙烯(5~20)醚、C_{10~20}邻位二醇聚氧乙烯(5~20)醚或C_{10~20}烷基酚聚氧乙烯(5~20)醚,并进行颗粒化。

奥地利专利 348643(Henkel) 至少一种阴离子、两性或非离子表面活性剂与如下结构式的羟烷基酰胺复配,用于制造在15~25℃时能有效除去污垢的低温洗涤剂:



式中R₁和R₂是C_{1~16}烷基或H,碳原子总数为6~20,最好是8~18;R₃是C_{1~12}烷基,特别是C_{1~16}烷基或芳基;m+n=1~10,最好是1~5。这种低温洗涤剂的配方实例(%):牛油醇聚氧乙烯(5)醚1.5,烯烃磺酸盐6.0,肥皂3.5,聚氧乙烯(4)-N-(羟基-C_{16~18}烷基)-乙酰胺1.0,三聚磷酸钠30.0,次氨基三乙酸盐5.0,乙二胺四乙酸盐0.2,过硼酸盐15.0,漂白活化剂15.0,水玻璃3.0,硅酸镁2.0,羧甲基纤维素(CMC)1.8,水余量。

奥地利专利 352241(Henkel) 无磷洗衣粉,含有铝硅酸盐,表面活性剂如烷基苯磺酸盐和牛油醇聚氧乙烯醚,聚磷酸盐如CH₃C(OH)-[P(O)(ONa)₂]₂和无机过氧化物如过硼酸钠。在高温下用这种洗衣粉洗涤棉织物和涤棉混纺织物,获得优良的去污力和漂白力。

比利时专利 592350(Shell Intern. Res.) 用于制造洗涤剂的复配表面活性剂,含有:(1)由C_{8~13}烯烃制得的烷基苯磺酸盐;

② C₇~C₁₀烷基酚聚氧乙烯(~30)醚。

比利时专利 610211(Shell Intern. Res.) 活性物含量约为40%具有优良泡沫稳定性的液体洗涤剂,由C₈~C₁₃烷基芳基磺酸盐与非离子表面活性剂如烷基酚聚氧乙烯醚等配制而成。配方实例(%): C₈~C₁₃烷基苯磺酸钠23.8,混合二甲苯磺酸钾3.4,辛基酚聚氧乙烯(8.5)醚7.1,辛基酚聚氧乙烯(15)醚3.1,水62.6。

比利时专利 623881/2(Shell Intern. Res.) 浓缩液体洗涤剂,含有①C₈~C₂₂烷基苯磺酸盐;②C₁₃~C₁₈仲烷基硫酸盐;③C₇~C₉烷基酚聚氧乙烯(8~10)醚。烷基苯、仲醇、烷基酚由液体石蜡裂解而制得。
①:②:③=49~53:32~36:13~17。

比利时专利 697480(Procter & Gamble) 加酶粒状洗涤剂的制造方法。将熔点为45~90℃的水溶性非离子表面活性剂涂敷于洗涤剂颗粒表面,然后粘附0.001%~40%流动性好的酶制剂。洗涤剂颗粒可以由10%~90%盐如锂盐组成。最终产品可用作预洗剂或柔软剂。

比利时专利 699800(Monsanto) 聚衣康酸及其碱金属盐作为配位剂(络合剂),用于配制含阴离子、非离子或两性表面活性剂的洗涤剂。

比利时专利 700636(Monsanto) 洗涤剂,含有一种阴离子、非离子或两性表面活性剂,带3~6个COOH基团的C₃~₆环烷聚羧酸或其水溶性盐作为助洗剂。

比利时专利 700993(Helios) 低泡洗涤剂,在用壬基酚聚氧乙烯(12)醚作活性物的普通洗涤剂配方中添加至少1% C₈~₂₀烷基磷酸酯和(或)C₈~₂₀二烷基磷酸酯,特别是单

和二肉豆蔻基磷酸酯等量配比的混合物,即可制得。

比利时专利 852765(Rhône-Poulenc Industries) 结构式为R(OCH₂CH₂)_nOH (R = C_n~₁₈烷基,n = 6~15; R = C₁₆~₂₆烷基,n = 6~15)的非离子表面活性剂的复配物,在室温时是固体,适用于配制在60~80℃洗涤棉织物和涤棉混纺织物的洗衣粉。

比利时专利 854905(Unilever) 稳定的液体洗涤剂配方(%):烷基苯磺酸钠6,牛脂酰胺环氧乙烷加成物2,三聚磷酸钠10,正磷酸钾10,氢氧化钾2,二聚磷酸2,二甲苯磺酸钠5,水63。

比利时专利 866617(Hoechst) 用阳离子表面活性剂如季铵化合物防止用于配制净洗液的阴离子和非离子表面活性剂复配物在硬水和软水中起泡。例如,由[CH₃-(CH₂)₁₇]₂N(CH₃)₂Cl 5%、石蜡磺酸钠40%和C₁₆~₁₈醇聚氧乙烯(18)醚55%组成的混合物,溶于软水中可形成无泡溶液。

比利时专利 868059(Kao Soap) 非晶形、水不溶性、含磷的碱性铝硅酸盐颗粒吸收大量非离子表面活性剂,可保持其作为粒状和粉状洗涤剂组分的流动性。例如,1份(质量)含Na₂O 0.63、SiO₂ 1.92、P₂O₅ 0.19和H₂O 6mol/mol Al₂O₃的硅铝酸盐颗粒吸收1份C₁₂~₁₄醇聚氧乙烯(7)醚后,不附聚结块。

比利时专利 868474(Akzo) 无磷洗涤剂,含有碱金属碳酸盐和富马酸,或己二酸、琥珀酸和戊二酸的混合物。这些酸与Ca²⁺和Mg²⁺迅速形成水溶性盐或配合物(络合物),从而使洗涤物和洗衣机上的沉积物尽可能少。在这种无磷洗涤剂中,用牛脂醇聚氧乙烯(25)醚作活性物。

比利时专利 871082(Colgate-Palmolive) 适用于硬水的洗涤剂,由沸石、非离子表面活性剂和碱金属聚磷酸盐或碱金属碳酸盐与碳酸氢盐或硅酸盐的混合物配制而成。配方实例(%): C_{14~15}直链伯醇聚氧乙烯(11)醚(Neodol 45-11)15,4A沸石20,焦磷酸钠26,硅酸钠3,碳酸钠10,硫酸钠16,水10。

比利时专利 896261(Beecham, Inc.) 织物柔软洗涤剂配方(%): C_{12~15}烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚40,1-甲基-1-(2-油胺基乙基)-2-油基咪唑啉甲基硫酸盐8,椰子酰二乙醇胺5,烷基二甲基苄基氯化铵3,乙醇10,荧光增白剂,香精、色料和水余量。

比利时专利 897848(Produits Chimiques Ugine Kuhlmann) 低温漂白性好并可去除蛋白质污渍的加酶洗涤剂,主要成分过硼酸钠15%、过硼酸钠活化剂氨基氰2.94%,蛋白酶(芽孢杆菌属)0.4%。该洗涤剂在≤60℃漂白活性好,可去除织物上的酒、可可、茶和蛋白质污渍。

巴西专利 80-06542(Unilever N.V.) 块状洗涤剂,由以下组分配制而成(%): 表面活性剂7~45,助剂5~60,片状铝硅酸盐填充剂0.5~45,水不溶性铝硅酸盐填充剂2.7~5.7(铝硅酸盐填充剂总用量为10~60)。也可用方解石和膨润土作为填充剂。制得的块状洗涤剂具有高的机械强度和允许磨损率。配方实例(%): C_{11~13}支链烷基苯磺酸钠28,Na₂P₂O₇·16,Na₂CO₃·H₂O10,铝硅酸盐填充剂30,羧甲基纤维素钠(Na-CMC)2,Na₂SO₄7,水7。

巴西公开专利 81-2205(Unilever N.V.) 块状洗涤剂,由以下组分配制而成(质量份): 表面活性剂≥10,碱金属、碱土金属或铵的亚氯酸盐或亚溴酸盐≥0.1,水≤20,惰性填料≤50。将这种块状洗涤剂1:1分

散在水中时,pH≥6。在紫外光照射下使用时,卤化物有漂白作用。配方实例(%): 烷基苯磺酸钠28,Na₄P₂O₇·16,Na₂CO₃·10,方解石22,羧甲基纤维素钠2,Na₂SO₄·6,NaClO₂·10,水余量。

巴西专利 82-5846(Unilever N.V.) 块状洗涤剂,将416g直链烷基苯磺酸与140gNa₂CO₃和104gNaOH(50%水溶液)在40~45℃缓慢混合,然后与方解石80g,三聚磷酸钠600g,Na₃PO₄·240g,石蜡40g,CaHPO₄200g、羧甲基纤维素40g、荧光增白剂6g,TiO₂6g、酸处理的膨润土200g及色料与香精和水的混合物44g混合,压成块,24h内变硬,不含膨润土的0.5h后停止变硬。

英国专利 705658(Monsanto) 流动性好的洗衣粉,由聚氧乙烯型非离子表面活性剂和无水盐如Na₄P₂O₇按1:1至1:10比例混合,逐渐加水至焦磷酸钠转变成十水合物。例如,由20%叔十二烷基硫醇聚氧乙烯醚和80%焦磷酸钠组成的混合物具有好的松散度。

英国专利 709475(ICI) 流动性好、不结块的粉状洗涤剂,主要含有聚氧乙烯型非离子表面活性剂和碱金属二羧酸盐,在加热条件下至少有35%二羧酸盐转变成羧酸盐而制得。

英国专利 775588(Hediey) 不刺激皮肤的洗涤剂配方(%): 椰子醇硫酸钠30,Na₂SO₄·66.5,椰子醇聚氧乙烯(20)醚1.5,水2。

英国专利 783318(Calif. Res.) 阴离子型洗涤剂中添加对正构C_{10~14}酰基酚聚氧乙烯(1~3)醚,可形成稠厚和稳定的泡沫。

英国专利 783585(Armour) 分散胶

体状或凝胶状液体洗涤剂,由聚氧乙烯型非离子表面活性剂、磷酸盐和羧甲基纤维素钠配制而成。

英国专利 783778(Marchon) 泡沫稳定的洗涤剂,含有聚氧乙烯(1~4)C₁₂~C₁₆脂肪酸单乙醇酰胺、酸性伯醇硫酸盐和三聚磷酸钠。

英国专利 785655(Colgate-Palmolive) 洗衣机用无泡洗涤剂,由烷基酚聚氧乙烯醚和(或)高级支链脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基苯磺酸盐(ABS)、环状C₁₀~C₂₀醇如正构十六醇和常用助洗剂配制而成。

英国专利 788705(Unilever) 具有优良泡沫力的洗涤剂配方(%):牛脂醇硫酸钠16,月桂酰苯基乙二醇醚2,三聚磷酸钠15,焦磷酸钾30,硅酸钠6,碳酸钠3,羧甲基纤维素钠0.5,硫酸钠27.5。

英国专利 799279(Armour) 主要由肥皂和少量亚乙基二胺聚氧丙烯聚氧乙烯嵌段共聚物(Tetronic牌聚醚型非离子表面活性剂)组成的洗涤用品。添加聚醚有利于洗涤用品的水溶性。在香皂中添加Tetronic牌聚醚替代椰子脂皂,对泡沫性能没有大的影响。

英国专利 799421(Unilever) 喷雾干燥的洗涤剂配方(%):丙二醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚和C₁₄烷基酚聚氧乙烯(9)醚的复配活性物5~15,三聚磷酸钠20~50,硅酸钠5~15,无机盐如碳酸钠10~20,肥皂0.2~2,羧甲基纤维素钠少量。

英国专利 808805(Chem. Development of Canada) 磷酸盐型和硫酸盐型阴离子表面活性剂与脂肪醇聚氧乙烯醚按一定比例复配使用,可改进液体洗涤剂的去污力和泡沫

力。

英国专利 808945(Hedley) 重垢洗涤剂,由阴离子表面活性剂、聚磷酸盐、消泡剂和丙二醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚、C₆~C₁₂烷基酚聚氧乙烯醚或亚乙基二胺聚氧丙烯聚氧乙烯嵌段共聚物配制而成。消泡剂至少由2种C₁₄~C₁₆脂肪酸和(或)其碱金属盐组成,其中C₁₅以上的脂肪酸至少为50%。

英国专利 810151(Henkel-Holios) 用于洗涤衣物和清洗餐具的洗涤剂,主要含有(%):非离子或阴离子表面活性剂15~25,碱金属磷酸盐25~50,粉状氧化镁(其表面涂覆了在50~60℃可熔化的物质如鲸蜡醇)1~10,50℃以下pH值为7.5~9.5的水溶液用于清洗餐具,80~100℃pH值为9.4~11的水溶液用于洗涤衣物。

英国专利 812249(Hedley) 含有阴离子表面活性剂、硫酸钠和硅酸钠的洗涤剂料浆中添加一种聚乙二醇醚型非离子表面活性剂,可迅速降低料浆中的空气含量,从而制得高密度的喷雾干燥洗涤剂。

英国专利 813969(Bataafse) C₇~C₁₇烷基酚聚氧乙烯(8~10)醚和水溶性烷基苯磺酸盐(ABS)作为洗涤活性物,用于配制洗涤剂。

英国专利 813971(Bataafse) 烷基苯磺酸盐、C₈~C₁₈仲烷基硫酸盐和辛基酚聚氧乙烯醚等表面活性剂的稀溶液通过用NaCl饱和,形成两层,其中上层是80%的表面活性剂溶液,下层不含有表面活性剂。

英国专利 818158(Dutton and Reinisch) 由阴离子表面活性剂和酰基烷醇酰胺组成的复配活性物中添加一种或多种非离子表面活性剂,可提高其泡沫力。

英国专利 829701(GAF) 添加环氧乙烷含量为20%~55%的N-乙氧基化C₈~C₁₂烷基苯磺酰胺，可以改进重垢洗涤剂的泡沫性能。

英国专利 833201(Domestos) 液体洗涤剂，含辛基酚聚氧乙烯(5~20)醚25%，荧光增白剂0.1%~2%，水余量。

英国专利 833444(GAF) 每份(质量)水不溶性阴离子表面活性剂添加0.1~1份支链C₈~C₁₂伯无环醇聚氧乙烯醚，可以提高其去污力和泡沫力。

英国专利 836774(Domestos) 适用于洗涤棉和毛织物的洗涤剂，含有烷基酚环氧乙烷加成物如异辛基酚聚氧乙烯(8.5)醚和C₈~C₁₀伯烷基醇硫酸盐。

英国专利 838975(GAF) 低泡洗涤剂，含有结构式为R(R')(R'')C_nH₂O(C₂H₄O)_nH的非离子表面活性剂和助洗剂，式中R是H或烷基，R'和R''为至少带6个碳原子的烷基，R+R'+R''总共含≥14个碳原子，n是使产品为水溶性所需的环氧乙烷基数。

英国专利 858075(Soc. Belge de l'Azote und Soc. Carbochimique) 块状洗涤剂，以烷基硫酸钾为基质并添加脂肪醇聚氧乙烯醚而制得。

英国专利 870458(Shell Intern. Res.) 泡沫稳定和澄清(透明)点低的洗涤剂，含有(%): 烷基苯磺酸钠(NaABS)70，辛基酚聚氧乙烯醚15，油醇/鲸蜡醇聚氧乙烯醚15。含40%上述复配表面活性剂的水溶液的澄清(透明)点在5℃以下，添加尿素可以使澄清(透明)点降到-8℃以下。

英国专利 872099(Colgate-Palmolive) 液体洗涤剂，以阴离子表面活性剂和(或)非离子表面活性剂为活性物，添加水溶助长物质如尿素或甲苯磺酸盐而制得。

英国专利 884036(Shell Intern. Res.) 浓缩液体洗涤剂，含有①C₈~C₂₂烷基苯磺酸盐；②C₁₃~C₁₈仲烷基硫酸盐；③C₇~C₁₀烷基酚聚氧乙烯(8~10)醚。烷基苯、仲醇和烷基酚均由液体石蜡裂解而制得，①：②：③=49：53：32~36：13~17。

英国专利 885870(Shell Intern. Res.) 含水液体洗涤剂，用C₈~C₁₃烷基苯磺酸盐、C₇~C₁₀烷基酚聚氧乙烯醚(至少含13个环氧乙烷基)和二烷基酚聚氧乙烯醚(一个烷基中带7~10个碳原子，第二个烷基中带一个甲基，至少含13个环氧乙烷基)的复配物作活性物配制而成。

英国专利 889652(Henkel) 用于配制液体洗涤剂、带过氧化物基团的表面活性剂，在催化剂BF₃·C₂H₅O·C₂H₆存在下，含有过氧化氢的化合物与环氧乙烷进行加成反应而制得。在热水中过氧化氢释放出活性氧，过氧化物基团转到醚化合物中。

英国专利 891901(Soc. Belge de l'Azote und Soc. Carbochimique) 液体洗涤剂，含有①烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚或聚氧乙烯脂肪胺；②聚氧乙烯羊毛脂或聚氧乙烯羊毛脂衍生物；③助洗剂。

英国专利 893121(Loba Chemie Dr. O. Lo-Beer) 液体洗涤剂中添加硫酸化蓖麻油，能够提高阴离子表面活性剂的溶解度。一种液体洗涤剂配方实例(%): 50%的十二烷基硫酸钠10，43%的十二烷基苯磺酸钠(NaABS)18，70%的蓖麻油硫酸钠20，十二烷基酚聚氧乙烯(5~20)醚5，水47。

合成纤维织物,也可用作餐具清洗剂。

英国专利 900000(Rohm & Haas) 液体洗涤剂,含有10%~70%由以下表面活性剂组成的复配活性物(质量份): $C_8\sim C_{10}$ 烷基酚聚氧乙烯(11~20)醚25~65, $C_9\sim C_{15}$ 烷基苯磺酸铵75~35。还能添加8份异丙醇和(或)烷醇酰胺。

英国专利 903781(Unilever) 片状洗涤剂,含有肥皂、烷基芳基磺酸钙或镁5%~30%、脂肪酸烷醇酰胺3%~15%,钙皂分散剂如脂肪醇聚氧乙烯醚或烷基酚聚氧乙烯醚0.5%~5%。

英国专利 907358(Voorhen Noury & Van der Lande) 漂白洗涤剂,由无机过氧化合物和溶于洗涤剂溶液的丙二醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚涂敷的、带氮原子和至少2个酰的化合物(作为活化剂)组成。

英国专利 911204(Unilever) 片状洗涤剂,含有十二烷基苯磺酸盐、壬基酚聚氧乙烯(10)醚、助洗剂、淀粉和滑石(皂石)。

英国专利 921036(Colgate-Palmolive) 液体洗涤剂,含有烷基苯磺酸盐5%~15%、对泡沫性能起协同作用的添加剂 $C_8\sim C_{11}$ 烷基聚氧乙烯(2~6)醚1%~15%和聚氧乙烯脂肪酰胺1%~20%。

英国专利 934682(Basol) 洗涤剂的制造,在粉状氢氧化钠存在下将十二烷基苯磺酸、聚乙二醇4000和硬脂酸混合加热2h到120~140℃,然后加入月桂酸异丙醇酰胺和三聚磷酸钠。

英国专利 948383(Marchon) 液体洗涤剂配方(%):十二烷基苯磺酸钠15,壬基酚聚氧乙烯醚硫酸铵5,水溶助长剂二甲苯磺酸钙7.5,水余量。这种液体洗涤剂适用于洗涤

英国专利 949059(Shell Res.) 洗涤剂,含有较大部分烷基中至少带8个碳原子的单烷基芳基磺酸盐或二烷基芳基磺酸盐和较少部分烷基中至少带8个碳原子的烷基芳基磺酸盐或芳基磺酸盐,或最高带11个及11个以上环氧乙烷基的烷基酚聚氧乙烯醚或脂肪醇聚氧乙烯醚或硫醇聚氧乙烯醚。配方实例(%): $C_{8\sim 13}$ 烷基苯磺酸钠23.8,混合二甲苯磺酸钾3.4,辛基酚聚氧乙烯(8.5)醚7.1,辛基酚聚氧乙烯(15)醚3.1,水余量。根据用途,也可配制成活性物含量为40%的液体洗涤剂,其中也能添加助洗剂。

英国专利 971235(Unilever) 低泡重垢液体洗涤剂配方(%):烷基酚聚氧乙烯醚10,焦磷酸钾25,乙烯基甲基醚-马来酸酐聚合物的碱金属盐或直链乙烯-马来酸酐聚合物的碱金属盐1.5~3.0,碱金属辛酸盐2~3,水余量。

英国专利 1008697(Shell Intern. Res.) 活性物含量至少为25%的液体洗涤剂配方(%):正构 $C_{8\sim 13}$ 烷基苯磺酸钠19.5,辛基酚聚氧乙烯(8.5)醚6.0,壬基酚聚氧乙烯(4)醚硫酸铵4.5,尿素8,水余量。产品的澄清(透明)点为4℃。

英国专利 1035475(Procter & Gamble) 含有清洗剂的纸巾,用加有椰子醇聚氧乙烯(3)醚硫酸铵的薄纸制成。

英国专利 1041189(Marchon) 粉状洗涤剂,含有①4%~30%阴离子表面活性剂和(或)非离子表面活性剂,而不是烷基聚氧乙烯醚;②0.5%~7.0%通式为R($OC_{n-x}H_{2x}$)OH的泡沫抑制剂,式中R是一个烷基或 $C_{16}\sim C_{20}$ 混合烷基,包括链烯基,n=2或3,x=0.3~1.5;③33%~58%无机磷酸盐。

在配方实例中，抑泡剂由39份(质量)牛脂醇和1份牛脂醇聚氧乙烯(20)醚熔化后经喷雾而制得。

英国专利 1047771/2(Stepan) 可生物降解的重垢洗涤剂，主要含有脂肪醇硫酸盐或烷基聚氧乙烯醚硫酸盐，还可添加聚氧乙烯型非离子表面活性剂，助洗剂及无环磺化产物的多价金属盐如 α -磺甲基肉豆蔻酸镁。

英国专利 1047873/4(Rohm & Haas)

液体洗涤剂，含有(%): 表面活性剂如烷基芳基磺酸盐、脂肪醇硫酸盐或烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐1~15，碱性助洗剂5~50，水溶助长剂1~15，水余量。水溶助长剂主要是苯酚或甲基苯酚的伯醚磷酸酯。在英国专利1047874中，用脂肪酸烷醇酰胺、醚类环氧乙烷加成物或胺类环氧乙烷加成物作洗涤活性物。

英国专利 1047875(Rohm & Haas)

液体洗涤剂配方(%): 浊点低于55℃的低泡非离子表面活性剂如烷基酚聚氧乙烯(3或5)醚0.5~10，助洗剂(包括络合助洗剂)5~54，水溶助长剂[主要是苯酚、甲基苯酚或二甲基苯酚的伯醚磷酸酯，如由环氧乙烷加成物与0.7mol聚磷酸进行磷酸酯化获得的聚氧乙烯(5)醚磷酸甲基酯]0.5~10，水余量。

英国专利 1048831(Unilever) 洗涤剂，由阴离子或非离子表面活性剂和水合浓缩磷酸盐配制而成。

英国专利 1049050(Henkel) 松散的粉状洗涤剂、润湿剂和乳化剂，非离子表面活性剂如牛脂醇聚氧乙烯醚和一般助洗剂中添加带12~18个碳原子的 α -磺基脂肪酸盐而制得。

英国专利 1049736(Procter & Gamble)

液体洗涤剂，含有①非离子表面活性剂如烷基酚聚氧乙烯醚、聚氧丙烯聚氧乙烯嵌段共聚物或亚乙基二胺聚氧丙烯聚氧乙烯醚；②助洗剂；③如下结构式的增溶剂或巴豆酸钠、山梨酸钠、苯甲酸钠、苯磷酸乙酯钠($R_1-C(=O)-OM$ ，式中 R_1 是C_{2~7}不饱和无环基、O芳族或取代芳族或C_{6~12}芳基烷基、饱和分支无环C_{3~6}基或用氯饱和的无环C_{1~5}基，M是水溶性阳离子)；④水。

英国专利 1050848(Procter & Gamble)

含有5%~75%复配活性物[C_{12~16}烯烃磺酸盐、C_{10~18}烷基芳基磺酸盐和C_{10~18}烷基聚氧乙烯(1~5)醚硫酸盐]的洗涤剂。配方实例(%): 烯烃磺酸盐10，烷基苯磺酸盐20，烷基聚氧乙烯醚硫酸盐10，水余量。在增溶剂存在下，这种水溶液具有优良的泡沫性能。

英国专利 1055709(Henkel) 液体或膏状洗涤剂，含有由C_{8~24}烯烃磺酸盐和一种或多种阴离子或非离子表面活性剂组成的复配活性物20%~50%和C_{8~24}烯烃磺酸盐1%~15%。

英国专利 1068554(GAF) 含羟基、形成胶束的非离子或阴离子表面活性剂与由 α, β -不饱和二羧酸酐和含乙烯键的单体制得的碱溶性聚合物形成的偏酯(其中被酯化的羧基不应高于5mol%)，用于稳定含阴离子和(或)非离子表面活性剂的液体洗涤剂。实例：60g水与2g壬基酚聚氧乙烯(10)醚混合后，加入38g碱溶性乙烯基甲基醚-马来酸酐聚合物，获得一种很粘稠的产物。62.5g水、10g壬基酚聚氧乙烯(10)醚和25g焦磷酸钾混合，然后加入2.5g上述产物，所得最终产品的pH值为8.9，并以乳状液形式存在，放置一夜仍完全稳定(也可见后面美国专利3328309)。

英国专利 1070226(Procter & Gamble)

洗涤剂，含有①肥皂、阴离子合成表面活性剂、非离子合成表面活性剂或两性合成表面活性剂；②三聚磷酸钠和次氨基三乙酸钠按4：1至1：4摩尔比的复配助洗剂；①与②的配比为2：1至1：1。用这种复配助洗剂和非离子表面活性剂可制得粒状洗涤剂。

英国专利 1070761(Procter & Gamble)

具有优良洗涤和泡沫性能的洗涤剂，含有①无环单或二磺酸盐的混合物12%～16%；②C₁₀～₁₄烷基聚氧乙烯(1～5)醚硫酸酯盐



的化合物15%～74%，式中R₁是C₁₂～₁₄烷基，R₂和R₃是甲基、乙基或羟乙基，R₄是C₁～₃烷基，Z是H或OH(也可见后面美国专利3332877)。

英国专利 1075220(Kao Soap) 重垢液体洗涤剂配方(%): 非离子表面活性剂如C₈～₁₈烷基聚氧乙烯(2.8)醚5～30，聚磷酸盐15～45，芳族单羧酸盐如苯甲酸盐或C₁～₃烷基苯甲酸盐1～25，水余量。

英国专利 1077646(Henkel) 在含悬浮纤维素醚羧酸盐的液体洗涤剂中，可用磺基甜菜碱或脂肪醇硫酸盐的混合物作稳定剂，还可添加氧化胺和(或)聚氧乙烯醚硫酸酯盐。

英国专利 1077743(Procter & Gamble)

适合在硬水中使用的肥皂，含有肥皂、水溶性两性表面活性剂和水溶性直链聚羧酸盐。此外，还可添加低泡非离子表面活性剂。

英国专利 1079388(General Foods)

柔软洗涤剂，主要含有非离子表面活性剂如十二烷基酚聚氧乙烯醚、阳离子织物柔软剂和使污垢悬浮的非离子物质如聚乙烯吡咯

烷酮。

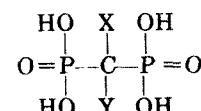
英国专利 1082077(FMC) 片状洗涤剂，含有阴离子或非离子合成表面活性剂5%～15%，三聚磷酸钠35%～65%，和硅酸钠3%～15%(也可见后面美国专利3331580)。

英国专利 1084061(Witco) 重垢液体洗涤剂配方(%): 十二烷基苯磺酸二乙醇胺盐20.86，混合二甲苯磺酸钠18.75，己二醇2.0，壬基酚聚氧乙烯(4)醚1.29，月桂酰单异丙醇胺3.0，焦磷酸钾19.0，乙二胺四乙酸钠3.0，羧甲基纤维素钠(NaCMC)0.15，添加剂少量，水余量。

英国专利 1085732(Hoechst) 聚乙二醇单或二松香酸酯作为钙皂分散剂用于肥皂。

英国专利 1093420(Unilever) 片状洗涤剂配方(%): 十二烷基酚聚氧乙烯(10)醚4.5，丙二醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚(Pluronic F68)5.0，三聚磷酸钠60.0，硅酸钠6.5，氢氧化钠0.3，硫酸钠15.7，水8.0。

英国专利 1103578(Procter & Gamble) 在含肥皂的洗涤剂中添加如下结构式的磷酸盐，可减少使用时形成钙皂：



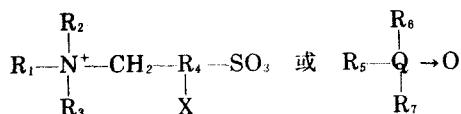
式中X是H或OH，Y是H、CH₃、CH₂COOH或CH₂—PO₃H₂，H是氢或碱金属。按洗涤剂计，主要使用40%肥皂；以肥皂计，使用20%非离子或两性表面活性剂；此外，还加入其他添加剂。配方实例：在含52%肥皂、6%N-十二烷基-β-叔胺钠盐、2%牛脂醇聚氧乙烯(4)醚等组分的洗涤剂中，添加4%1-羟基-1,1-二磷酸三钠乙烷。

英国专利 1103675(U.S. Borax & Chemical) 片状洗涤剂，主要含有阴离子表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠、非离子表面活性剂如壬基酚聚氧乙烯醚和助洗剂如三聚磷酸钠。

英国专利 1105231(Marles-Kuhlmann-Wyandotte) 低泡洗涤剂，含有(%): 磷酸盐型阴离子表面活性剂2~20, 水溶性非离子表面活性剂2~20, 直链中最少含12个碳原子的C_{12~18}脂肪酸一磷酸盐，一般碱性助洗剂余量。适宜的磷酸盐由至少50%单硬脂基衍生物和余量二、三硬脂基衍生物组成。

英国专利 1107166(Marles-Kuhlmann-Wyandotte) 按以下方法制造耐氯的洗涤剂：将50%的适宜非离子表面活性剂如丙二醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚(Pluronic L61)溶液喷涂于焦磷酸盐与其他无机盐的混合物上。混合物的磷酸盐组分经水合和吸附表面活性剂，形成不同大小的附聚物。然后，在持续混合下加入五水合磷酸钠，过筛后获得自由流动的粉状产物，并在不断搅动下加入氯化磷酸三钠，制得自由流动的颗粒状洗涤剂，这种形态可保持数月。

英国专利 1115300(Procter & Gamble) 稳定的水包油(O/W)型洗涤剂，含有①1%~15% C_{8~18}烷基聚氧丙烯聚氧乙烯醚或C_{8~15}烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚；②如下结构式的表面活性剂或这两种表面活性剂的混合物4%~8%：



式中R₁是C_{10~18}烷基，R₂、R₃是甲基、乙基或羟乙基，R₄是亚甲基、亚乙基或亚丙基，X为H或OH，R₅是带0~3个醚键的C_{10~24}烷基或单羟基烷基(其中10~18碳原子的基没有醚键)，R₆

和R₇是甲基、乙基和羟乙基，Q是N或P)；③10%~36%助洗剂；④1.3%~2%或0.3%~1.5%乙烯-马来酸共聚物或甲基乙烯基醚-马来酸酐共聚物型稳定剂；⑤水余量。

英国专利 1124186(Diversey) 低泡液体洗涤剂配方(%): 45%的氢氧化钾溶液30, 壬基酚聚氧乙烯(15)醚(Igepal CO-730)与乙烯基甲基醚-马来酸酐共聚物的酯化产物25, 三聚磷酸钠15, 聚乙二醇脂肪胺缩合物(Triton CF-32)1, 自来水29。

英国专利 1128411(Cyclo Chemicals) 液体漂白洗涤剂，含有月桂醇聚氧乙烯醚硫酸钠、月桂醇硫酸钠或锂、或叔氧化胺、漂白剂NaOCl或LiOCl、水溶助长剂混合二甲苯磺酸钠。

英国专利 1131492(Unilever) 洗涤剂，含有叔氧化胺和泡沫稳定剂带短聚乙二醇链的非离子表面活性剂。

英国专利 1156238(Procter & Gamble) 粉状加酶洗涤剂，用5%~15%水溶性、43~93℃熔化的非离子表面活性剂如脂肪酸聚氧乙烯酯或脂肪醇聚氧乙烯醚及聚乙二醇处理颗粒状中间产品，使其获得粘性表面。最后，把粉状酶或酶制剂附着在颗粒状产品的粘性表面上。

英国专利 1159478(Union Carbide) 非离子表面活性剂喷雾干燥时，添加0.1%~1%苯酚化合物、芳族胺或芳族胺与羰基化合物的缩合物，不形成烟雾。

英国专利 1161552(Marchon) 二甲基牛酰胺与表氯醇(3-氯-1,2-环氧丙烷)进行反应，获得的双季氮化合物可用作织物柔软剂。

英国专利 1193404(Hoechst) 由温度调控泡沫的洗涤剂, 含有①碱金属皂或脂肪酸; ②硫酸盐或磷酸盐型表面活性剂; ③通用助洗剂(框架物); ④含8~25个环氧乙烷基的乙氧基化不饱和脂肪酸混合物如大豆油脂肪酸聚氧乙烯(15)酯(以成品计)。这种洗涤剂在低温时泡沫适度; 在高温及蒸煮温度时, 无论是在硬水中还是在软水中都会产生低的泡沫。

英国专利 1205711(Unilever) 无水液体洗涤剂, 含有一种或多种表面活性剂20%~90%、无水助洗剂1%~70%、粒度为1~100nm的无机稳定剂和增稳定。市售的一般金属氧化物可用作稳定剂和增稠剂。使用的液体活性物是非离子表面活性剂, 主要是醇醚类、酚醚类和酯类环氧乙烷加成物。例如, 在70℃时将以下组分混合, 冷却到25℃后加入6%乙醇, 即得成品(%): 壬基酚聚氧乙烯(10)醚33, 无水三聚磷酸钠34, 无水碳酸钠5, 羧甲基纤维素钠(NaCMC)1.5, 二氧化硅(SiO₂)2, 一水合过硼酸钠18.5。过硼酸钠周损失量为2%。

英国专利 1207777(Unilever) 由温度调控泡沫的高温蒸煮洗涤剂, 通用洗涤剂中加一种涂敷胶体物质如阿拉伯树胶、明胶等的泡沫抑制剂如聚醚型非离子表面活性剂(Pluronic产品)而制得。泡沫抑制剂添加量为0.5%~10%。例如, 洗涤剂中添加1%丁基聚丙二醇醚作为泡沫抑制剂, 获得的洗涤剂产品在20~60℃之间起泡, 而在较高温度时却产生很少泡沫。

英国专利 1242596(Procter & Gamble) 用聚氧乙烯型非离子表面活性剂作为酶水溶液的稳定剂。一种典型的酶水溶液组成如下(质量份): 碱性蛋白酶(Alcalase, 6%晶体状酶)1, 牛脂醇聚氧乙烯(30)醚5, 乙醇

10, 水84。此外, 还可以添加0.003%苯基乙酸汞。

英国专利 1250339(Henkel) 颗粒状洗涤剂, 全部或部分喷涂一种含酶的盐溶液, 如由69%芒硝和31%酶组成的含酶盐溶液, 可以防止加酶洗涤剂分解。

英国专利 1365674(Unilever) 一种不粘结、不结块、易溶解的洗衣粉, 含有非离子表面活性剂和十六碳烯琥珀酸钠(作为助洗剂)。实例: 将含水量至5%~6%的洗涤剂料浆喷雾干燥, 然后喷涂2%牛脂醇聚氧乙烯醚, 再与过硼酸钠混合, 获得一种流动性好的洗衣粉, 其配方如下(%): 十六碳烯琥珀酸钠35, 十二烷基苯磺酸钠8, 肥皂2, 牛脂醇聚氧乙烯醚4, 硅酸钠7, 硫酸钠18, 羧甲基纤维素钠1, 荧光增白剂0.5, 水4.5, 过硼酸钠20。

英国专利 1398876(Interox Chemicals) 用于洗涤剂的过氧化物漂白剂涂敷酯类环氧乙烷加成物如聚乙二醇(1000)硬脂酸酯, 在没有酶存在下以及28~32℃和70%~80%相对湿度时可延长储存时间。

英国专利 1414064(Colgate-Palmolive) 无磷洗涤剂配方(质量份): 含10%~20%二磺酸钠的石蜡磺酸盐10~15, 烷基聚氧乙烯醚如C_{14~15}直链伯醇聚氧乙烯(11)醚(Neodol 45-11)2.0~3.0, 肥皂片2.0, 硅酸钠8.6~10, 羧甲基纤维素钠1~1.5, 水6~7, 碳酸钠及碳酸氢钠59.1~66.0。在冷水或热水以及软化水或硬水中, 这种无磷洗涤剂都能去除织物上的各种污垢, 且洗后织物不泛黄。

英国专利 1459034(Henkel) 不含或含很少量三聚磷酸钠的纺织品洗涤剂, 含有6%~30%表面活性剂如低和较高乙氧基化的脂族环氧乙烷加成物的复配物及其与硫