

[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 03819658.1

C07D263/06

C07D317/34

C07D498/04

C11D 1/66

C11D 1/83

C11D 3/28

[43] 公开日 2005 年 9 月 28 日

[11] 公开号 CN 1675187A

[22] 申请日 2003.7.17 [21] 申请号 03819658.1

[30] 优先权

[32] 2002.7.18 [33] DE [31] 10232780.7

[86] 国际申请 PCT/EP2003/007766 2003.7.17

[87] 国际公布 WO2004/009564 德 2004.1.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.18

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 R·内伦贝格

M·费尔南德斯冈萨雷斯

N·瓦格纳

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 11 页 说明书 34 页

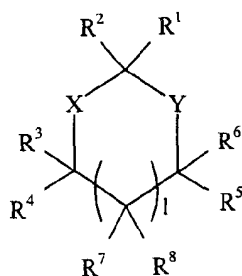
[54] 发明名称 基于醛的辅助表面活性剂

[57] 摘要

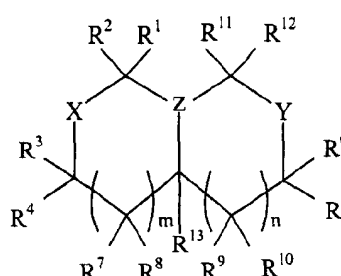
本发明涉及通过 C₃ - C₆ 醛与多官能醇、胺、硫醇或羧酸的缩合反应而制备的环状辅助表面活性剂。所述辅助表面活性剂对应于说明书中所述的式 I 或 II，并且它们适用于家用洗涤剂、家用清洁产品、身体清洁用产品和身体护理用产品。

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

1. 下式环状醛衍生物:



I



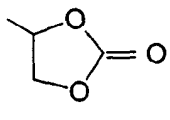
II

其中各符号 X、Y、Z 和 R^1 - R^{13} 具有如下含义:

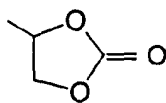
R^1 为氢、线性或支化的取代或未取代的 C_3 - C_{29} 烷基或者线性或支化的取代或未取代的 C_3 - C_{29} 链烯基, 其中所述烷基或链烯基链中的一个或多个碳原子可被 -O-、- NR^{14} 、- $C(O)NR^{15}$ 或 -S- 替代, 但 -O-O- 和 -S-S- 除外;

R^2 为氢或 - CH_3 ;

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自: H; -CN; - $C(O)OH$; - $C(O)OR^{18}$; - $C(O)NR^{19}R^{20}$; C_6H_5 , 其中一个或多个氢可被取代基替代;



和 C_1 - C_5 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1-4 个选自 -OH; -SH; -CN; $NR^{16}R^{17}$; - OR^{22} 的取代基, 或者具有 1 或 2 个选自 - $C(O)OH$; - $C(O)OR^{18}$; - $C(O)NR^{19}R^{20}$; - OSO_3^- ; - SO_3^- ; - OPO_3^{2-} ; $OPO(OR^{21})_2$; C_6H_5 , 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和

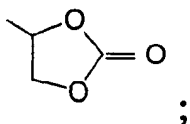


的取代基;

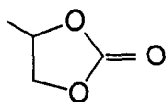
或者

取代基对 R^3 与 R^4 和 R^5 与 R^6 之一为 =O;

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自: H; -CN; - $NR^{16}R^{17}$; - $C(O)OH$; - $C(O)OR^{18}$; - $C(O)NR^{19}R^{20}$; - OSO_3^- ; - OPO_3^{2-} ; $OPO(OR^{21})_2$; C_6H_5 , 其中一个或多个氢可被取代基替代;



和 C_1 - C_5 烷基，其可在链中的任意所需位置具有 1-4 个选自 -OH；-SH；-CN； $NR^{16}R^{17}$ ； $-OR^{22}$ 的取代基，或者具有 1 或 2 个选自 $-C(O)OH$ ； $-C(O)OR^{18}$ ； $-C(O)NR^{19}R^{20}$ ； $-OSO_3^-$ ； $-SO_3^-$ ； $-OPO_3^{2-}$ ； $OPO(OR^{21})_2$ ； C_6H_5 ，其中一个或多个氢可被取代基替代；和



的取代基；

R^{11} 独立地具有与 R^1 相同的含义；

R^{12} 独立地具有与 R^2 相同的含义；

R^{13} 独立地具有与 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 相同的含义；

R^{14} 为线性或支化的 C_1 - C_4 烷基；

R^{15} 为氢或者线性或支化的 C_1 - C_4 烷基；

R^{16} 、 R^{17} 彼此独立地为氢或者线性或支化的 C_1 - C_4 烷基；

R^{18} 选自 C_1 - C_6 烷基和亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_p$ ；

R^{19} 、 R^{20} 独立地具有与 R^{16} 、 R^{17} 相同的含义；

R^{21} 为 C_1 - C_4 烷基或 $-C_6H_5$ ；

R^{22} 选自 C_1 - C_{10} 烷基、酰基- $C(O)R^{23}$ 、亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_q$ 、亚丙基氧基- $(CH(CH_3)-CH_2O-)_r$ 、亚丁基氧基- $(C_4H_9O-)_s$ 和以嵌段或无规共聚物的形式含有至少两种上述基团且含有总共至多 15 个亚烷基氧基单元的亚烷基氧基；

R^{23} 为 C_1 - C_{18} 烷基；

式 I 和 II 中的 X 和 Y 彼此独立地为 O、S 或 NR^{24} ，式 II 中的 Z 为 N；

R^{24} 为氢或 C_1 - C_4 烷基；

l、m 和 n 彼此独立地为 0 或 1；

p 为 1-15 的整数；

q 为 1-15 的整数；

r 为 1-15 的整数；

s 为 1-15 的整数；

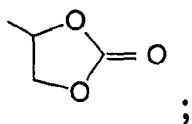
且其中在 X、Y 为 =O 且 R^3 与 R^4 或 R^5 与 R^6 为 =O 的情况下, 非源自原料醛的式 I 或 II 化合物的脂族部分必须含有至少 2 个碳原子, 而在所有其它情况下必须含有至少 3 个碳原子。

2. 如权利要求 1 所要求的化合物, 其中一个、两个或更多个或所有的符号 X、Y 和 Z, 一个、两个或更多个或所有的取代基 R^1 - R^{13} 以及一个或多个符号 l、m 和 n 具有如下含义:

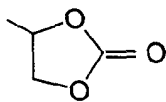
R^1 为线性或支化的 C_5 - C_{17} 烷基或者线性或支化的 C_3 - C_{17} 链烯基, 其中所述烷基链中的一个或多个碳原子可被 O 或 NR^{14} 替代, 但 -O-O- 除外;

R^2 为 -H;

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自: -H; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸;



和 C_1 - C_5 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 -OH; -CN; $NR^{16}R^{17}$; -OR²² 的取代基, 或者具有 1 个选自 -C(O)OH; -C₆H₅, 其中一个或多个氢可被取代基替代;

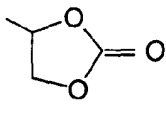


的取代基;

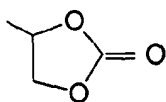
或者

取代基对 R^3 与 R^4 和 R^5 与 R^6 之一为 =O;

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自: -H; - $NR^{16}R^{17}$; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸;



和 C_1 - C_5 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 -OH; -CN; $NR^{16}R^{17}$; -OR²² 的取代基, 或者具有 1 个选自 -C(O)OH; C₆H₅, 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



的取代基;

R^{11} 独立地具有与 R^1 相同的含义;

R^{12} 独立地具有与 R^2 相同的含义;

R^{13} 独立地具有与 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 相同的含义;

R^{14} 为线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{16} 、 R^{17} 彼此独立地为氢或者线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{18} 选自 C_1 - C_6 烷基和亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_p$;

R^{22} 选自 C_1 - C_4 烷基、酰基- $C(O)R^{23}$ 、亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_q$ 、亚丙基氧基- $(CH(CH_3)-CH_2O-)_r$ 、亚丁基氧基- $(C_4H_9O-)_s$ 和混和的亚烷基氧基;

R^{23} 为 C_1 - C_{18} 烷基;

式 I 和 II 中的 X 和 Y 彼此独立地为 O 或 NR^{24} , 式 II 中的 Z 为 N;

R^{24} 为氢或 C_1 - C_4 烷基;

l、m 和 n 彼此独立地为 0 或 1;

p 为 1-15 的整数;

q 为 1-10 的整数;

r 为 1-10 的整数;

s 为 1-10 的整数;

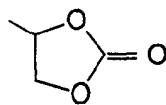
且其中在 X、Y 为 $=O$ 且 R^3 与 R^4 或 R^5 与 R^6 为 $=O$ 的情况下, 非源自原料醛的式 I 或 II 化合物的脂族部分必须含有至少 2 个碳原子, 而在所有其它情况下必须含有至少 3 个碳原子。

3. 如权利要求 1 或 2 所要求的化合物, 其中一个、两个或更多个或所有的符号 X、Y、Z、l、m 和 n 以及一个、两个或更多个或所有的取代基 R^1 - R^{13} 具有如下含义:

R^1 为线性或支化的 C_5 - C_{17} 烷基或者线性或支化的 C_5 - C_{17} 链烯基;

R^2 为-H;

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自: -H; $-C(O)OH$; 和 C_1 - C_3 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 $-OH$; $-NR^{16}R^{17}$; $-OR^{22}$ 的取代基, 或者具有 1 个选自 $-C(O)OH$; 和

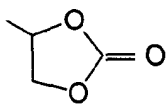


的取代基;

或者

取代基对 R^3 与 R^4 和 R^5 与 R^6 之一为=O;

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自: -H; $-NR^{16}R^{17}$; $-C(O)OH$; 和 C_1 - C_3 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 -OH; $NR^{16}R^{17}$ 的取代基, 或者具有 1 个选自 $-C(O)OH$; 和



的取代基;

R^{11} 独立地具有与 R^1 相同的含义;

R^{12} 独立地具有与 R^2 相同的含义;

R^{13} 独立地具有与 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 相同的含义;

R^{16} 、 R^{17} 彼此独立地为氢或者线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{22} 选自 C_1 - C_4 烷基、酰基- $C(O)R^{23}$ 、亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_q$ 、亚丙基氧基- $(CH(CH_3)-CH_2O-)_r$ 、亚丁基氧基- $(CH_2CH(C_2H_5)-O-)_s$ 和混和的亚烷基氧基;

R^{23} 为 C_1 - C_{18} 烷基;

式 I 和 II 中的 X 和 Y 彼此独立地为 O 或 NR^{24} , 式 II 中的 Z 为 N;

R^{24} 为氢或 C_1 - C_4 烷基;

l、m 和 n 彼此独立地为 0 或 1;

q 为 1-10 的整数;

r 为 1-10 的整数;

s 为 1-10 的整数;

且其中在 X、Y 为 =O 且 R^3 与 R^4 或 R^5 与 R^6 为=O 的情况下, 非源自原料醛的式 I 或 II 化合物的脂族部分必须含有至少 2 个碳原子, 而在所有其它情况下必须含有至少 3 个碳原子。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所要求的化合物, 其中一个、两个或更多个或所有的符号 X、Y、Z、l、m 和 n 以及一个、两个或更多个或所有的取代基 R^1 - R^{13} 具有如下含义:

R^1 为线性或支化的 C_3 - C_{21} 烷基或者线性或支化的 C_3 - C_{21} 链烯基;

R^2 为-H;

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自: -H; $-C(O)OH$; 和 C_1 - C_3 烷基, 其可

在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 $-\text{OH}$; $-\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$; $-\text{OR}^{22}$ 的取代基, 或者具有 1 个 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 类型的取代基;

或者

取代基对 R^3 与 R^4 和 R^5 与 R^6 之一为 $=\text{O}$;

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自: $-\text{H}$; $-\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; 和 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 $-\text{OH}$; $\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ 的取代基, 或者具有 1 个 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 类型的取代基;

R^{11} 独立地具有与 R^1 相同的含义;

R^{12} 独立地具有与 R^2 相同的含义;

R^{13} 独立地具有与 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 相同的含义;

R^{16} 、 R^{17} 彼此独立地为氢或者线性或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基;

R^{22} 选自 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基和亚乙基氧基 $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O-})_q$;

式 I 和 II 中的 X 和 Y 彼此独立地为 O、S 或 NR^{24} , 式 II 中的 Z 为 N;

R^{24} 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基;

l、m 和 n 彼此独立地为 0 或 1;

q 为 3-8 的整数;

且其中在 X、Y 为 $=\text{O}$ 且 R^3 与 R^4 或 R^5 与 R^6 为 $=\text{O}$ 的情况下, 非源自原料醛的式 I 或 II 化合物的脂族部分必须含有至少 2 个碳原子, 而在所有其它情况下必须含有至少 3 个碳原子。

5. 如权利要求 1 所要求的化合物, 其为:

2-(1-乙基戊基)-[1,3]-二氧戊环-4-酮(1);

3,5-双(1-乙基戊基)-7a-羟甲基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(2);

7a-羟甲基-3,5-二(壬基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(3);

2-(1-乙基戊基)-4,4-二(羟甲基)噁唑烷(4);

4,4-二(羟甲基)-2-壬基噁唑烷(5);

2-(1-丙基己基)-4,4-二(羟甲基)噁唑烷(6);

7a-羟甲基-3,5-二(十二烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(7);

7a-羟甲基-3,5-二(十四烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(8);

7a-羟甲基-3,5-二(十一烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(9);

7a-羟甲基-3,5-二(十三烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(10);
4,4-二(羟甲基)-2-十二烷基噁唑烷(11);
4,4-二(羟甲基)-2-十四烷基噁唑烷(12);
4,4-二(羟甲基)-2-十一烷基噁唑烷(13);
4,4-二(羟甲基)-2-十三烷基噁唑烷(14);
2-(1-丙基己基)-[1,3]-二氧戊环-4-酮(15);
2-(1-丙基己烯基)-[1,3]-二氧戊环-4-酮(16);
7a-羟甲基-3,5-二(1-丙基己烯基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(17);
4,4-二(羟甲基)-2-(1-丙基己烯基)噁唑烷(18);
(7)和(8)的混合物;
(11)和(12)的混合物;
(9)和(10)的混合物;
(13)和(14)的混合物;

具有 3-10 个氧化乙烯单元的物质(1)-(18)之一的加合物及其混合物。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所要求的化合物, 其中取代基 R^1 具有的平均支化度为 0-2.5, 优选 0.2-1.6。

7. 一种制备如权利要求 1-6 中任一项所要求的化合物的方法, 包括以本身已知的缩合反应任选在合适的酸存在下使各醛或醛混合物和待与之反应且包含至少两个相同或不同的选自羟基、二醇、羧基、伯氨基和仲氨基官能团的官能团的多官能化合物或多官能化合物的混合物一起反应。

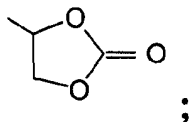
8. 如权利要求 7 所要求的方法, 其中使用呈液体或固体形式的本身已知的路易斯酸或布朗斯台德酸, 优选硫酸、对甲苯磺酸、对甲苯磺酸吡啶鎓盐或酸性离子交换剂。

9. 如权利要求 7 或 8 所要求的方法, 其中所用醛为平均支化度为 0-2.5, 优选 0.2-1.6 的线性或支化脂族 C_4 - C_{30} 醛, 优选 C_6 - C_{18} 醛。

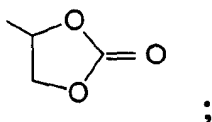
10. 如权利要求 7-9 中任一项所要求的方法, 其中多官能化合物为选自如下的化合物:

具有至少 2 个羟基官能团, 优选 2-5 个羟基官能团, 特别是 2-4 个羟基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 多元醇, 其中除羟基官能团以外还可存

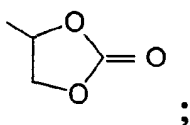
在另外的官能团，所述另外的官能团选自： $-\text{SH}$ ； $-\text{CN}$ ； $\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{18}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$ ； $-\text{OSO}_3^-$ ； $-\text{SO}_3^-$ ； $-\text{OPO}_3^{2-}$ ； $\text{OPO}(\text{OR}^{21})_2$ ； $-\text{OR}^{22}$ ； C_6H_5 ；其中一个或多个氢可被取代基替代；和



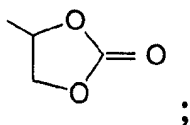
具有至少一个伯氨基或仲氨基官能团和一个羟基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 链烷醇胺，其中可存在最多四个另外的羟基或氨基官能团，优选正好一个氨基官能团，并且还可以存在另外的取代基，所述另外的取代基选自： $-\text{SH}$ ； $-\text{CN}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{18}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$ ； $-\text{OSO}_3^-$ ； $-\text{SO}_3^-$ ； $-\text{OPO}_3^{2-}$ ； $\text{OPO}(\text{OR}^{21})_2$ ； $-\text{OR}^{22}$ ； $-\text{C}_6\text{H}_5$ ，其中一个或多个氢可被取代基替代；和



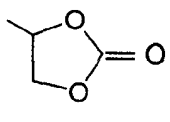
具有一个巯基官能团和一个羟基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 硫醇，其中可存在四个另外的羟基或巯基官能团，优选该硫醇具有正好一个 SH 官能团，并且还可以存在另外的取代基，所述另外的取代基选自： $-\text{OH}$ ； $-\text{SH}$ ； $-\text{CN}$ ； $\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{18}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$ ； $-\text{OSO}_3^-$ ； $-\text{SO}_3^-$ ； $-\text{OPO}_3^{2-}$ ； $\text{OPO}(\text{OR}^{21})_2$ ； $-\text{OR}^{22}$ ； $-\text{C}_6\text{H}_5$ ，其中一个或多个氢可被取代基替代；和



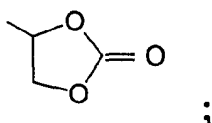
具有一个羟基官能团和一个羧基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 羧基羧酸，其中可存在四个另外的羟基或羧基官能团，优选该分子具有正好一个羧基官能团，并且可存在另外的取代基，所述另外的取代基选自： $-\text{SH}$ ； $-\text{CN}$ ； $\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{18}$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$ ； $-\text{OSO}_3^-$ ； $-\text{SO}_3^-$ ； $-\text{OPO}_3^{2-}$ ； $\text{OPO}(\text{OR}^{21})_2$ ； $-\text{OR}^{22}$ ； $-\text{C}_6\text{H}_5$ ，其中一个或多个氢可被取代基替代；和



具有 2-6 个伯氨基或仲氨基官能团, 优选 2-4 个伯氨基或仲氨基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 二胺, 并且可存在另外的取代基, 所述另外的取代基选自: $-OH$; $-SH$; $-CN$; $-C(O)OH$; $-C(O)OR^{18}$; $-C(O)NR^{19}R^{20}$; $-OSO_3^-$; $-SO_3^-$; $-OPO_3^{2-}$; $OPO(OR^{21})_2$; $-OR^{22}$; $-C_6H_5$, 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和

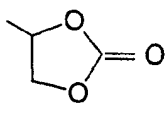


具有至少一个伯氨基或仲氨基官能团和一个巯基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 氨基硫醇, 优选所用的氨基硫醇具有正好一个伯氨基或仲氨基官能团和正好一个巯基官能团, 并且可存在另外的取代基, 所述另外的取代基选自: $-OH$; $-CN$; $-C(O)OH$; $-C(O)OR^{18}$; $-C(O)NR^{19}R^{20}$; $-OSO_3^-$; $-SO_3^-$; $-OPO_3^{2-}$; $OPO(OR^{21})_2$; $-OR^{22}$; $-C_6H_5$, 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



具有至少一个伯氨基或仲氨基官能团和一个羧基官能团, 优选正好一个伯氨基或仲氨基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 氨基酸;

具有至少两个巯基官能团, 优选正好两个巯基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 二硫醇, 并且还可以存在另外的取代基, 所述另外的取代基选自: $-OH$; $-CN$; $NR^{16}R^{17}$; $-C(O)OH$; $-C(O)OR^{18}$; $-C(O)NR^{19}R^{20}$; $-OSO_3^-$; $-SO_3^-$; $-OPO_3^{2-}$; $OPO(OR^{21})_2$; $-OR^{22}$; $-C_6H_5$, 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



11. 如权利要求 7-10 中任一项所要求的方法, 其中所用的多元醇为丙三醇、酒石酸、酒石酸二乙酯、三羟甲基丙烷、果糖、环己二醇、蔗糖、四羟基丁烷, 所用的链烷醇胺为三羟甲基甲胺、二乙醇胺、丙醇胺、二丙醇胺、氨基糖, 所用的硫醇为巯基乙醇、巯基乳酸、巯基乙醇酸、硫代水杨酸、巯基琥珀酸、3-巯基-1,2-丙二醇、半胱氨酸、N-乙酰基半胱氨酸、

3-巯基丙酸、青霉胺,所用的羟基羧酸为乳酸、柠檬酸、乙醇酸、酒石酸、甘油酸、苹果酸、水杨酸,所用的二胺为丙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、N-氨基丙基乙二胺(N_3 -胺)、N,N'-双(氨基丙基)乙二胺(N_4 胺)、羟乙基乙二胺,所用的氨基硫醇为半胱氨酸、酪氨酸、巯基丙胺,所用的氨基酸为氨基二乙酸 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ 、乙二胺三乙酸、丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸或N-磷酰基甲基甘氨酸。

12. 如权利要求 1-6 中任一项所要求的物质或其混合物作为辅助表面活性剂的用途。

13. 包含至少一种如权利要求 1-6 中任一项所要求的化合物的家用洗涤剂、家用清洁剂、身体清洁用组合物或身体护理用组合物。

14. 如权利要求 13 所要求的洗涤剂,呈固体、液体、凝胶或糊形式,优选呈粉末、压制品、颗粒、片剂或凝胶形式。

15. 如权利要求 13 或 14 所要求的洗涤剂,包含基于配制剂的总量为 0.1-40 重量%,特别是 0.5-30 重量%,更特别是 1-20 重量%的至少一种如权利要求 1-6 中任一项所要求的化合物。

16. 如权利要求 13 所要求的家用清洁剂,呈液体、凝胶或固体形式,优选呈液体、凝胶、粉末或压制品形式。

17. 如权利要求 16 所要求的家用清洁剂,呈手洗餐具洗涤剂、机洗餐具洗涤剂、金属去油剂、玻璃清洁剂、地板清洁剂、通用型清洁剂、高压清洁剂、碱性清洁剂、酸性清洁剂、喷雾去油剂、乳品清洁剂、家具清洁剂、塑料清洁剂和浴室清洁剂的形式。

18. 如权利要求 16 或 17 所要求的家用清洁剂,包含基于整个配制剂为 0.01-40 重量%,优选 0.1-25 重量%的至少一种如权利要求 1-5 中任一项所要求的物质。

19. 身体清洁用组合物或身体护理用组合物,呈洗发剂、淋浴凝胶或浴用凝胶、淋浴洗液或浴用洗液、唇膏、具有护理和/或调理特性的化妆品配制剂或定型产品,特别是液体肥皂、护肤霜、发用泡沫、发用凝胶、喷

发胶或后处理组合物、爽发水、洗液、医疗性护发素、医疗性敷膜、分叉发端用流体、头发修复组合物、“热油处理剂”、头发定型组合物、染发剂或长效卷发组合物的形式。

基于醛的辅助表面活性剂

本发明涉及醛与醇的缩合产物,所述缩合产物具有至少一个选自羟基、二醇、氨基和羧基官能团的其它官能团。

表面活性剂为在其分子结构中含有疏水部分和亲水部分的所谓的两亲性分子。由于上述特性,表面活性剂能够形成界面膜和所谓的胶束。这些胶束为表面活性剂的聚集体,所述聚集体在水溶液中形成且可推测表现出各种形状(球状、棒状、盘状)。胶束在一定浓度,即所谓的临界胶束形成浓度(CMC)之上形成。另外,两亲性分子具有在疏水和亲水相之间形成界面膜的特性,并因此例如具有乳化或发泡作用。

辅助表面活性剂也具有两亲性特性,尽管它们不足以能够单独形成胶束和界面膜。然而,它们插入表面活性剂之间,致使由此形成的结构体,如胶束或界面中两亲性分子(表面活性剂和辅助表面活性剂)的堆积密度提高。结果,不仅降低了临界胶束形成浓度和表面张力,而且降低了表面活性剂水溶液和非极性物质,例如油之间的界面张力,这意味着表面活性剂体系对于这些物质的吸收能力提高到形成微乳液的程度。这导致加溶和乳化能力提高、清洁能力提高以及乳液和泡沫的稳定性增加。如果使用辅助表面活性剂,可以在显著低的表面活性剂浓度下形成胶束。

因使用辅助表面活性剂和所得的两亲性分子的增强的聚集趋势产生的其它效果是已知的。首先是球形到不等轴胶束缔合体的聚集变换。胶束内所述结构变换对含有该胶束的溶液的流变性能有影响,特别是在稀溶液中。同时,在相图中,存在的液晶结构移向较低的浓度,结果观察到优选形成具有较高堆积密度的凝胶相。因此,即使在显著<10 重量%的浓度下,也可产生层状胶束结构,而这些结构在其它情况下仅在显著更高的浓度下才能观察到。除已知的液晶凝胶相以外,另外令人感兴趣的现象是形成新的超结构,所述超结构具有令人感兴趣的应用特性。此处,特别令人感兴趣的是具有海绵状结构和具有类似微乳液的特性的多孔相和所谓的 L_3 相。可

在稀浓度范围内使用它们来调节粘度。

现有技术描述了许多适于用作辅助表面活性剂的化合物和化合物种类。

C₅-C₁₀ 醇显示出有利的特性，但由于它们特有的气味而不经常使用。

具有低乙氧基化度的醇，如具有低乙氧基化度的月桂醇乙氧基化物、二乙二醇单己基醚或丙二醇丁基醚可在一些表面活性剂体系中产生提高的乳化能力或泡沫稳定性，但对于具有高阴离子表面活性剂含量的表面活性剂配制剂而言具有的首端极性则太低。

例如使用脂肪酸乙醇胺来调节洗发剂的粘度。然而，它们被怀疑形成亚硝胺。

G. J. Smith 在 Seifen, Ölen, Fette, Wachse, 105(1979, 第 319 页及往下各页和第 345 页及往下各页)中描述了烷基胺氧化物在各种应用中作为辅助表面活性剂的用途。这些物质也被怀疑含有亚硝胺。通过耗时复杂的制备技术可大大避免上述问题。

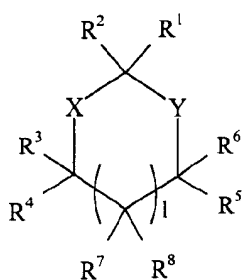
与胺氧化物类似，还可使用两性离子表面活性剂，如磺基甜菜碱或羧基氨基甜菜碱作为辅助表面活性剂。采用这些产品，已证实凝胶相的形成非常差。然而，它们具有的应用优势在于：相应表面活性剂混合物的皮肤刺激性降低。

WO 98/00418 公开了碳酸亚烷基酯及其作为辅助表面活性剂的用途。

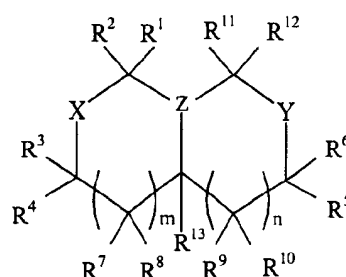
在到目前为止的已知应用中，所用辅助表面活性剂与表面活性剂的比例因应用而异，为约 1:20-1:2。在一些情况下，如在烷基胺氧化物的情况下，还可使用更高浓度的辅助表面活性剂。

本发明的目的是提供适于用作辅助表面活性剂的化合物，所述化合物不具有上述缺点，尤其显示出较好的成本效率，且是环境上可相容的并且对人类无害。

我们已发现上述目的可通过下式的环状醛衍生物得以实现：



I



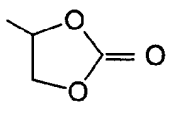
II

其中各符号 X、Y、Z 和 R^1 - R^{13} 具有如下含义:

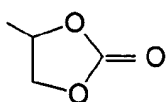
R^1 为氢、线性或支化的取代或未取代的 C_3 - C_{29} 烷基或者线性或支化的取代或未取代的 C_3 - C_{29} 链烯基, 其中所述烷基或链烯基链中的一个或多个碳原子可被 -O-、- NR^{14} 、- $C(O)NR^{15}$ -或 -S- 替代, 但 -O-O- 和 -S-S- 除外;

R^2 为氢或 - CH_3 ;

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自 H; -CN; - $C(O)OH$; - $C(O)OR^{18}$; - $C(O)NR^{19}R^{20}$; C_6H_5 , 其中一个或多个氢可被取代基替代;



和 C_1 - C_5 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1-4 个选自 -OH; -SH; -CN; $NR^{16}R^{17}$; - OR^{22} 的取代基, 或者具有 1 或 2 个选自 - $C(O)OH$; - $C(O)OR^{18}$; - $C(O)NR^{19}R^{20}$; - OSO_3^- ; - SO_3^- ; - OPO_3^{2-} ; $OPO(OR^{21})_2$; C_6H_5 , 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和

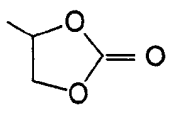


的取代基;

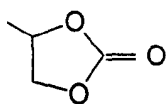
或者

取代基对 R^3 与 R^4 和 R^5 与 R^6 之一为 =O;

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自: H; -CN; - $NR^{16}R^{17}$; - $C(O)OH$; - $C(O)OR^{18}$; - $C(O)NR^{19}R^{20}$; - OSO_3^- ; - OPO_3^{2-} ; $OPO(OR^{21})_2$; C_6H_5 , 其中一个或多个氢可被取代基替代;



和 C_1 - C_5 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1-4 个选自 $-OH$; $-SH$; $-CN$; $NR^{16}R^{17}$; $-OR^{22}$ 的取代基, 或者具有 1 或 2 个选自 $-C(O)OH$; $-C(O)OR^{18}$; $-C(O)NR^{19}R^{20}$; $-OSO_3^-$; $-SO_3^-$; $-OPO_3^{2-}$; $OPO(OR^{21})_2$; C_6H_5 , 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



的取代基;

R^{11} 独立地具有与 R^1 相同的含义;

R^{12} 独立地具有与 R^2 相同的含义;

R^{13} 独立地具有与 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 相同的含义;

R^{14} 为线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{15} 为氢或者线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{16} 、 R^{17} 彼此独立地为氢或者线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{18} 选自 C_1 - C_6 烷基和亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_p$;

R^{19} 、 R^{20} 独立地具有与 R^{16} 、 R^{17} 相同的含义;

R^{21} 为 C_1 - C_4 烷基或- C_6H_5 ;

R^{22} 选自 C_1 - C_{10} 烷基、酰基- $C(O)R^{23}$ 、亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_q$ 、亚丙基氧基- $(CH(CH_3)-CH_2O-)_r$ 、亚丁基氧基- $(C_4H_9O-)_s$ 和以嵌段或无规共聚物的形式含有至少两种上述基团且含有总共至多 15 个亚烷基氧基单元的亚烷基氧基;

R^{23} 为 C_1 - C_{18} 烷基;

式 I 和 II 中的 X 和 Y 彼此独立地为 O、S 或 NR^{24} , 式 II 中的 Z 为 N;

R^{24} 为氢或 C_1 - C_4 烷基;

l、m 和 n 彼此独立地为 0 或 1;

p 为 1-15 的整数;

q 为 1-15 的整数;

r 为 1-15 的整数;

s 为 1-15 的整数;

且其中在 X、Y 为 $=O$ 且 R^3 与 R^4 或 R^5 与 R^6 为 $=O$ 的情况下, 非源自原料醛的式 I 或 II 化合物的脂族部分必须含有至少 2 个碳原子, 而在所有其它

情况下必须含有至少 3 个碳原子。

式 I 和 II 化合物非常适于用作本领域技术人员已知的常规洗涤和清洁配制剂中的辅助表面活性剂。

式 I 和 II 化合物通过醛与多官能化合物缩合而制备，所述多官能化合物的官能团选自羟基、巯基、羧基、伯氨基和仲氨基官能团。在所述多官能化合物中必须存在至少两个可相同或不同的官能团。

所用的醛是线性或支化的脂族 C_4 - C_{30} 醛，优选 C_6 - C_{18} 醛。这些醛具有的平均支化度为 0-2.5，优选 0.2-1.6。支化度此处定义为：(每分子中的甲基数目)-1。由于醛中连接到羰基官能团上的脂族链基团对应于式 I 和 II 中的基团 R^1 ，因此后提及的基团也具有相应的支化度。烷基链可具有另外的提高分子作为辅助表面活性剂的适用性或至少不会不利地影响它的取代基。所述取代基对本领域技术人员而言是已知的。优选烷基链上不存在另外的取代基。可以使用的醛的实例包括丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一烷醛、十二烷醛、十三烷醛、十四烷醛和十六烷醛。对于前述所有醛而言，可使用未支化的正链形式或支化的异构体。通常而言，使用具有所需平均支化度的所用醛的异构体混合物。

还可以使用不同碳原子数的醛的混合物和使用所得产物混合物作为辅助表面活性剂。根据本发明的优选该实施方案。此处特别优选使用 C_{12} -/ C_{14} 醛的混合物。

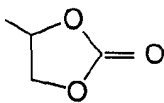
根据本发明还优选使用所谓的 Guerbet 醛及其不饱和的类似物。它们是在 2-位支化的醛。实例包括 2-乙基己醛、2-乙基己-2-醛、2-丙基己醛、2-丙基庚醛、2-丙基庚-2-醛、2-丁基辛醛、2-丁基辛-2-醛、2-戊基壬醛和 2-戊基壬-2-醛。优选饱和醛。

与醛反应的多官能起始物质为以下列出的物质。

多元醇：

合适的多元醇为具有至少 2 个羟基官能团，优选 2-5 个羟基官能团，特别是 2-4 个羟基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 多元醇。除羟基官能团以外，还可存在另外的官能团，所述另外的官能团选自： $-SH$ ； $-CN$ ； $NR^{16}R^{17}$ ； $-C(O)OH$ ； $-C(O)OR^{18}$ ； $-C(O)NR^{19}R^{20}$ ； $-OSO_3^-$ ； $-SO_3^-$ ； $-OPO_3^{2-}$ ；

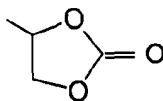
$\text{OPO}(\text{OR}^{21})_2$; $-\text{OR}^{22}$; C_6H_5 , 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



合适的多元醇的实例包括丙三醇、酒石酸、酒石酸二乙酯、三羟甲基丙烷、果糖、环己二醇、蔗糖、四羟基丁烷。

链烷醇胺:

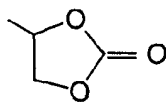
合适的链烷醇胺为具有至少一个伯氨基或仲氨基官能团和一个羟基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 链烷醇胺。还可存在最多四个另外的羟基或氨基官能团, 优选链烷醇胺具有正好一个氨基官能团。可以存在另外的取代基, 所述另外的取代基选自: $-\text{SH}$; $-\text{CN}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{18}$; $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$; $-\text{OSO}_3^-$; $-\text{SO}_3^-$; $-\text{OPO}_3^{2-}$; $\text{OPO}(\text{OR}^{21})_2$; $-\text{OR}^{22}$; $-\text{C}_6\text{H}_5$, 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



合适的链烷醇胺的实例包括三羟甲基甲胺, 二乙醇胺, 丙醇胺, 二丙醇胺, 氨基糖, 氨基酸如肌氨酸、丝氨酸和苏氨酸。

硫醇:

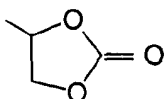
合适的硫醇为具有一个巯基官能团和一个羟基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 硫醇。可存在四个另外的羟基或巯基官能团。优选该硫醇具有正好一个 SH 官能团。可以存在另外的取代基, 所述另外的取代基选自: $-\text{OH}$; $-\text{SH}$; $-\text{CN}$; $\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{18}$; $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$; $-\text{OSO}_3^-$; $-\text{SO}_3^-$; $-\text{OPO}_3^{2-}$; $\text{OPO}(\text{OR}^{21})_2$; $-\text{OR}^{22}$; $-\text{C}_6\text{H}_5$, 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



合适的硫醇的实例包括巯基乙醇、巯基乳酸、巯基乙醇酸、硫代水杨酸、巯基琥珀酸、3-巯基-1,2-丙二醇、半胱氨酸、N-乙酰基半胱氨酸、3-巯基丙酸、青霉胺、二硫苏糖醇。

羟基羧酸:

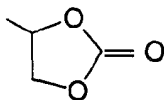
合适的羟基羧酸为具有一个羟基官能团和一个羧基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 羟基羧酸。可存在四个另外的羟基或羧基官能团。优选该分子具有正好一个羧基官能团。可存在另外的取代基，所述另外的取代基选自： $-SH$ ； $-CN$ ； $NR^{16}R^{17}$ ； $-C(O)OR^{18}$ ； $-C(O)NR^{19}R^{20}$ ； $-OSO_3^-$ ； $-SO_3^-$ ； $-OPO_3^{2-}$ ； $OPO(OR^{21})_2$ ； $-OR^{22}$ ； $-C_6H_5$ ，其中一个或多个氢可被取代基替代；和



合适的羟基羧酸的实例包括乳酸、柠檬酸、乙醇酸、酒石酸、甘油酸、苹果酸和水杨酸。

二胺：

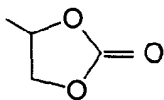
可使用具有 2-6 个伯氨基或仲氨基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 二胺。优选二胺具有 2-4 个伯氨基或仲氨基官能团。可存在另外的取代基，所述另外的取代基选自： $-OH$ ； $-SH$ ； $-CN$ ； $-C(O)OH$ ； $-C(O)OR^{18}$ ； $-C(O)NR^{19}R^{20}$ ； $-OSO_3^-$ ； $-SO_3^-$ ； $-OPO_3^{2-}$ ； $OPO(OR^{21})_2$ ； $-OR^{22}$ ； $-C_6H_5$ ，其中一个或多个氢可被取代基替代；和



合适的二胺的实例包括丙二胺、三亚乙基三胺、三亚乙基四胺、N-氨基丙基乙二胺(N_3 -胺)、 N,N' -双(氨基丙基)乙二胺(N_4 胺)、羟乙基乙二胺。

氨基硫醇：

合适的氨基硫醇为具有至少一个伯氨基或仲氨基官能团和一个巯基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 氨基硫醇。优选所用的氨基硫醇具有正好一个伯氨基或仲氨基官能团和正好一个巯基官能团。可存在另外的取代基，所述另外的取代基选自： $-OH$ ； $-CN$ ； $-C(O)OH$ ； $-C(O)OR^{18}$ ； $-C(O)NR^{19}R^{20}$ ； $-OSO_3^-$ ； $-SO_3^-$ ； $-OPO_3^{2-}$ ； $OPO(OR^{21})_2$ ； $-OR^{22}$ ； $-C_6H_5$ ，其中一个或多个氢可被取代基替代；和



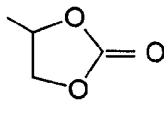
实例包括半胱氨酸、酪氨酸和巯基丙胺。

氨基酸:

合适的氨基酸为具有至少一个伯氨基或仲氨基官能团和一个羧基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 氨基酸。优选根据本发明使用的氨基酸含有一个伯氨基或仲氨基官能团。实例包括亚氨基二乙酸 $HN(CH_2CO_2H)_2$ 和乙二胺三乙酸以及氨基酸: 丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸和 N-脯酰基甲基甘氨酸。

二硫醇:

合适的二硫醇为具有至少两个巯基官能团的线性和支化脂族 C_3 - C_6 二硫醇。优选二硫醇具有正好两个巯基官能团。可以存在另外的取代基, 所述另外的取代基选自: $-OH$; $-CN$; $NR^{16}R^{17}$; $-C(O)OH$; $-C(O)OR^{18}$; $-C(O)NR^{19}R^{20}$; $-OSO_3^-$; $-SO_3^-$; $-OPO_3^{2-}$; $OPO(OR^{21})_2$; $-OR^{22}$; $-C_6H_5$, 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



可存在于根据本发明使用的式 I 和 II 辅助表面活性剂中的亚烷基氧基取代基(参见例如 R^{22} 的定义)可以是纯的亚乙基氧基、亚丙基氧基或亚丁基氧基取代基。亚丁基氧基取代基可以是衍生自 1-丁烯、2-丁烯或异丁烯的那些。在亚丁基氧基取代基中, 优选衍生自 1-丁烯的基团 $-(CH_2CH(C_2H_5)-O)$ 。然而, 这些取代基还可包括亚乙基氧基、亚丙基氧基或亚丁基氧基单元的混合物, 如作为无规低聚物/聚合物或作为嵌段共聚物。优选所述亚烷基氧基取代基为纯的亚乙基氧基或末端封闭的亚乙基氧基。

如果存在含有亚烷基氧基取代基的单独化合物, 则该化合物以说明书中所给的量含有整数量的亚烷基氧基单元。如果存在具有亚烷基氧基取代基的不同化合物的混合物, 则这些混合物通常是其中亚烷基氧基取代基的平均量已不再是整数的混合物。

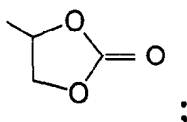
$-C_6H_5$ 表示苯基。

式 I 和 II 的优选分子为其中一个或多个符号 X、Y 和 Z、一个或多个取代基 R^1 - R^{13} 以及一个或多个符号 l、m 和 n 具有如下含义的那些:

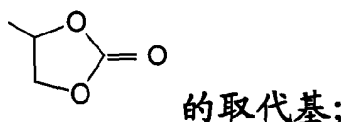
R^1 为线性或支化的 C_5 - C_{17} 烷基或者线性或支化的 C_3 - C_{17} 链烯基, 其中所述烷基链中的一个或多个碳原子可被 O 或 NR^{14} 替代, 但 -O-O- 除外;

R^2 为 -H;

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自: -H; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸;



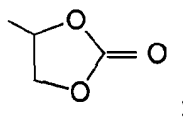
和 C_1 - C_5 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 -OH; -CN; $NR^{16}R^{17}$; -OR²² 的取代基, 或者具有 1 个选自 -C(O)OH; -C₆H₅, 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



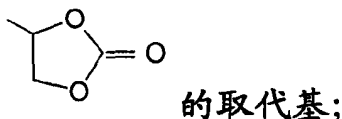
或者

取代基对 R^3 与 R^4 和 R^5 与 R^6 之一为 =O;

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自 -H; - $NR^{16}R^{17}$; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸;



和 C_1 - C_5 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 -OH; -CN; $NR^{16}R^{17}$; -OR²² 的取代基, 或者具有 1 个选自 -C(O)OH; C₆H₅, 其中一个或多个氢可被取代基替代; 和



R^{11} 独立地具有与 R^1 相同的含义;

R^{12} 独立地具有与 R^2 相同的含义;

R^{13} 独立地具有与 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 相同的含义;

R^{14} 为线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{16} 、 R^{17} 彼此独立地为氢或者线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{18} 选自 C_1 - C_6 烷基和亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_p$;

R^{22} 选自 C_1 - C_4 烷基、酰基- $C(O)R^{23}$ 、亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_q$ 、亚丙基氧基- $(CH(CH_3)-CH_2O-)_r$ 、亚丁基氧基- $(C_4H_9O-)_s$ 和混和的亚烷基氧基;

R^{23} 为 C_1 - C_{18} 烷基;

式 I 和 II 中的 X 和 Y 彼此独立地为 O 或 NR^{24} , 式 II 中的 Z 为 N;

R^{24} 为氢或 C_1 - C_4 烷基;

l、m 和 n 彼此独立地为 0 或 1;

p 为 1-15 的整数;

q 为 1-10 的整数;

r 为 1-10 的整数;

s 为 1-10 的整数;

且其中在 X、Y 为 =O 且 R^3 与 R^4 或 R^5 与 R^6 为 =O 的情况下, 非源自原料醛的式 I 或 II 化合物的脂族部分必须含有至少 2 个碳原子, 而在所有其它情况下必须含有至少 3 个碳原子。

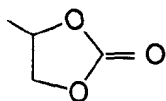
在本上下文中, 优选所有的取代基 R^1 - R^{13} 以及符号 X、Y、Z、l、m 和 n 具有上述含义。

更优选的是其中一个或多个符号 X、Y、Z、l、m 和 n 以及一个或多个取代基 R^1 - R^{13} 具有如下含义的式 I 和 II 化合物:

R^1 为线性或支化的 C_5 - C_{17} 烷基或者线性或支化的 C_5 - C_{17} 链烯基;

R^2 为 -H;

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自: -H; -C(O)OH; 和 C_1 - C_3 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 -OH; - $NR^{16}R^{17}$; - OR^{22} 的取代基, 或者具有 1 个选自 -C(O)OH; 和



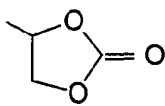
的取代基;

或者

取代基对 R^3 与 R^4 和 R^5 与 R^6 之一为 =O;

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自: -H; - $NR^{16}R^{17}$; -C(O)OH; 和 C_1 - C_3 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 -OH; $NR^{16}R^{17}$ 的取

代基, 或者具有 1 个选自 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; 和



的取代基;

R^{11} 独立地具有与 R^1 相同的含义;

R^{12} 独立地具有与 R^2 相同的含义;

R^{13} 独立地具有与 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 相同的含义;

R^{16} 、 R^{17} 彼此独立地为氢或者线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{22} 选自 C_1 - C_4 烷基、酰基- $\text{C}(\text{O})\text{R}^{23}$ 、亚乙基氧基- $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_q$ 、亚丙基氧基- $(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_r$ 、亚丁基氧基- $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5-\text{O})_s$ 和混和的亚烷基氧基;

R^{23} 为 C_1 - C_{18} 烷基;

式 I 和 II 中的 X 和 Y 彼此独立地为 O 或 NR^{24} , 式 II 中的 Z 为 N;

R^{24} 为氢或 C_1 - C_4 烷基;

l、m 和 n 彼此独立地为 0 或 1;

q 为 1-10 的整数;

r 为 1-10 的整数;

s 为 1-10 的整数;

且其中在 X、Y 为 $=\text{O}$ 且 R^3 与 R^4 或 R^5 与 R^6 为 $=\text{O}$ 的情况下, 非源自原料醛的式 I 或 II 化合物的脂族部分必须含有至少 2 个碳原子, 而在所有其它情况下必须含有至少 3 个碳原子。

在本上下文中, 优选所有的取代基 R^1 - R^{13} 以及符号 X、Y、Z、l、m 和 n 具有上述含义。

甚至更优选的是其中一个或多个符号 X、Y、Z、l、m 和 n 以及一个或多个取代基 R^1 - R^{13} 具有如下含义的式 I 和 II 化合物:

R^1 为线性或支化的 C_3 - C_{21} 烷基或者线性或支化的 C_3 - C_{21} 链烯基;

R^2 为 $-\text{H}$;

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自: $-\text{H}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; 和 C_1 - C_3 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 $-\text{OH}$; $-\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$; $-\text{OR}^{22}$ 的取代基, 或者具有 1 个 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 类型的取代基;

或者

取代基对 R^3 与 R^4 和 R^5 与 R^6 之一为=O;

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自: -H; $-NR^{16}R^{17}$; $-C(O)OH$; 和 C_1 - C_3 烷基, 其可在链中的任意所需位置具有 1 或 2 个选自 -OH; $NR^{16}R^{17}$ 的取代基, 或者具有 1 个 $-C(O)OH$ 类型的取代基;

R^{11} 独立地具有与 R^1 相同的含义;

R^{12} 独立地具有与 R^2 相同的含义;

R^{13} 独立地具有与 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 相同的含义;

R^{16} 、 R^{17} 彼此独立地为氢或者线性或支化的 C_1 - C_4 烷基;

R^{22} 选自 C_1 - C_4 烷基和亚乙基氧基- $(CH_2-CH_2O-)_q$;

式 I 和 II 中的 X 和 Y 彼此独立地为 O、S 或 NR^{24} , 式 II 中的 Z 为 N;

R^{24} 为氢或 C_1 - C_4 烷基;

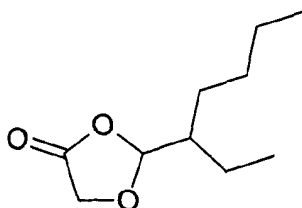
l、m 和 n 彼此独立地为 0 或 1;

q 为 3-8 的整数;

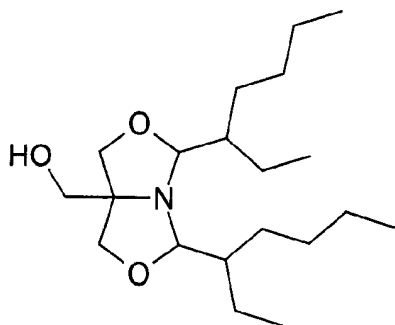
且其中在 X、Y 为 =O 且 R^3 与 R^4 或 R^5 与 R^6 为=O 的情况下, 非源自原料醛的式 I 或 II 化合物的脂族部分必须含有至少 2 个碳原子, 而在所有其它情况下必须含有至少 3 个碳原子。

在本上下文中, 优选所有的取代基 R^1 - R^{13} 以及符号 X、Y、Z、l、m 和 n 具有上述含义。

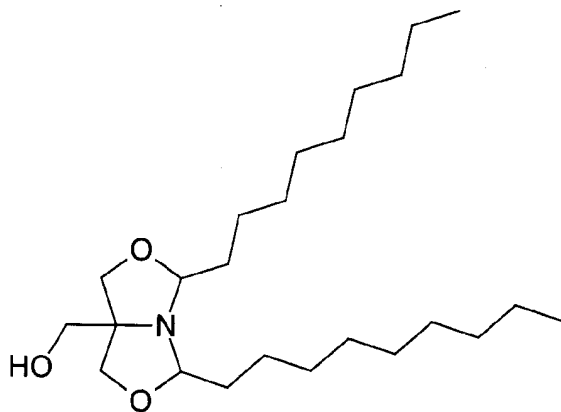
特别优选的是以下化合物:



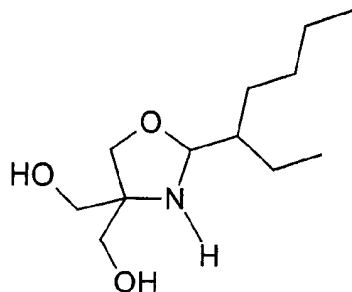
2-(1-乙基戊基)-[1,3]二氧戊环-4-酮(1);



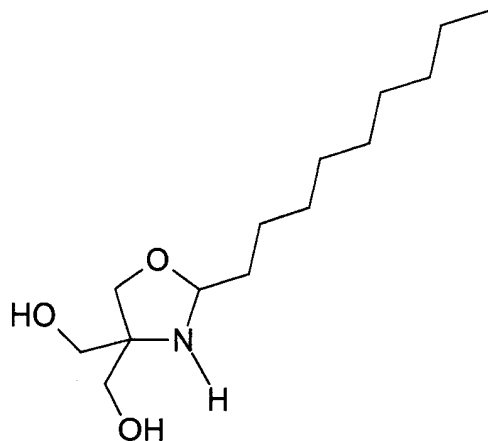
3,5-双-(1-乙基戊基)-7a-羟甲基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(2);



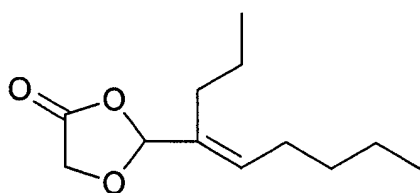
7a-羟甲基-3,5-二壬基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(3);



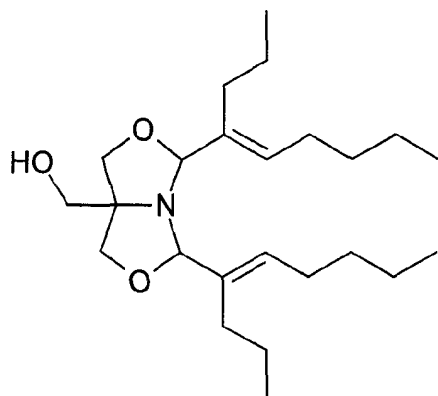
2-(1-乙基戊基)-4,4-二(羟甲基)噁唑烷(4);



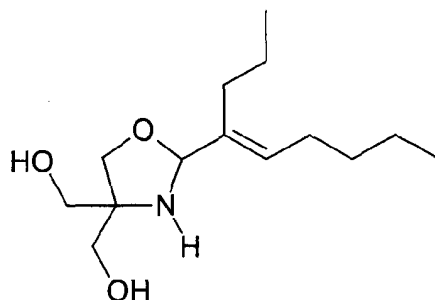
- 4,4-二(羟甲基)-2-壬基噁唑烷(5); 和
 2-(1-丙基己基)-4,4-二(羟甲基)噁唑烷(6);
 7a-羟甲基-3,5-二(十二烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(7);
 7a-羟甲基-3,5-二(十四烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(8);
 7a-羟甲基-3,5-二(十一烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(9);
 7a-羟甲基-3,5-二(十三烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑(10);
 4,4-二(羟甲基)-2-十二烷基噁唑烷(11);
 4,4-二(羟甲基)-2-十四烷基噁唑烷(12);
 4,4-二(羟甲基)-2-十一烷基噁唑烷(13);
 4,4-二(羟甲基)-2-十三烷基噁唑烷(14);
 2-(1-丙基己基)-[1,3]-二氧戊环-4-酮(15);



- 2-(1-丙基己烯基)-[1,3]二氧戊环-4-酮(16);



7a-羟甲基-3,5-二(1-丙基己烯基)二氢噻唑并[3,4-c]噻唑(17);



4,4-二(羟甲基)-2-(1-丙基己烯基)噻唑烷(18)。

(9)和(10)的混合物、(13)和(14)的混合物、(7)和(8)的混合物以及(11)和(12)的混合物也是本发明最优选实施方案的主题。

本发明最优选实施方案的主题同样还有具有 3-10 个氧化乙烯单元的化合物(1)-(18)的加合物及其混合物。关于本发明，术语“混合物”理解为指具有不同数量加成氧化乙烯单元的化合物(1)-(18)的加合物的混合物和不同化合物(1)-(18)的氧化乙烯加合物的混合物。

本发明另外还提供了式 I 和 II 化合物及其按如上所述衍生的优选化合物作为辅助表面活性剂的用途。

根据本发明用作辅助表面活性剂的式 I 和 II 化合物通过本领域技术人员已知的常规缩合反应而制备。醛和与之反应的物质或物质混合物——其选自上述归类的物质——任选在合适的酸存在下在合适的溶剂如甲苯、氯仿或二氯甲烷中一起反应。合适的酸为可以以气态、液态或固态形式使用的本领域技术人员已知的常规路易斯酸和布朗斯台德酸。实例包括 HCl、硫酸、对甲苯磺酸、对甲苯磺酸吡啶鎓盐和酸性离子交换剂，如 Amberlyst®15 和 Serdolit Red。作为选择，可将与醛反应的起始物质加入

到可溶于溶剂中的醛的初始进料中。这在可将其作为水溶液加入到反应混合物中的羟基羧酸的情况下是特别有利的。优选通过蒸馏将在缩合期间形成的水分离。优选在无溶剂下操作。如果使用溶剂，则可通过共沸蒸馏，如使用脱水器将水分离。

根据本发明用作辅助表面活性剂的式 I 和 II 物质适于用在工业用、公共场所用或家用洗涤剂 and 清洁剂中，以及用在所谓的身体护理领域，即身体清洗用组合物和身体护理用组合物中。

另外的应用是：

- 湿润剂，特别是用于印刷工业。
- 化妆品、药物和作物保护配制剂。合适的作物保护配制剂描述于例如 EP-A-0 050 228 中。还可存在常用于作物保护组合物的另外成分。
- 涂料和聚合物膜工业中的油漆、涂料组合物、油墨、颜料配制剂和粘合剂。
- 皮革乳液加油组合物。
- 纺织工业用配制剂，如匀染剂或纱线清洁用配制剂。
- 纤维加工和纸与纸浆工业用助剂。
- 金属加工，如金属精炼和电镀领域。
- 食品工业。
- 水处理和饮用水生产。
- 发酵。
- 矿物加工和防尘。
- 增效助剂。
- 乳液聚合和分散体的制备。
- 冷却剂和润滑剂。

洗涤剂呈固体、液体、凝胶或糊形式。呈固体形式的材料包括粉末和压制品，如颗粒和成型体，如片剂。

洗涤剂基于配制剂的总量包含 0.1-40 重量%，特别是 0.5-30 重量%，更特别是 1-20 重量%的至少一种式 I 和/或 II 物质。下面列出了另外的组分。

洗涤剂配制剂通常包含诸如表面活性剂、增效剂、香料和染料、络合剂、聚合物之类的成分和其它成分。典型的配制剂描述于例如 WO 01/32820 中。适于各种应用的另外的成分描述于例如 EP-A-0 620 270、WO 95/27034、EP-A-0 681 865、EP-A-0 616 026、EP-A-0 616 028、DE-A-42 37 178 和 US 5,340,495 中。

对本发明而言，洗涤剂通常用于清洗不同程度柔软的材料，优选含有天然、合成或半合成纤维材料或由天然、合成或半合成纤维材料组成并因此通常具有至少部分织物特性的那些材料。含有纤维或由纤维组成的材料原则上可以呈在使用中或制备和加工中存在的形式。例如，纤维可以呈未排列的切段纤维或集料形式；以线、纱、细绳的形式排列；或以织物，如无纺布、洛登缩绒厚呢材料或毛毡、机织织物、所有能想到的编织类型的编织物的形式排列。

这些可以是原纤维或在任何加工步骤中的纤维，并且可以是天然蛋白纤维或纤维素纤维，如羊毛、蚕丝、棉花、剑麻、大麻、椰子绒或合成纤维，如聚酯、聚酰胺或聚丙烯腈纤维。

包含本发明的辅助表面活性剂的洗涤剂还可用于清洁含纤维的材料，如具有割绒或毛圈绒头的带衬垫的地毯。

洗涤剂组合物优选适用于本领域技术人员根据现有技术所熟悉的不同目的。为了该目的，可将符合该目的且根据现有技术已知的所有助剂和添加剂加入到洗涤剂中。

除了本发明的辅助表面活性剂以外，在洗涤剂中还可存在例如以下物质：

- 增效剂和助增效剂，如多磷酸盐、沸石、多羧酸盐、膦酸盐或络合剂
- 离子表面活性剂，如醇硫酸盐/醚硫酸盐、烷基苯磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐和其它醇硫酸盐/醚硫酸盐
- 非离子表面活性剂、醇烷氧基化物如烷基胺烷氧基化物、烷基多葡萄糖苷
- 荧光增白剂
- 颜色转移抑制剂，如摩尔质量为 8000-70 000 的聚乙烯吡咯烷酮、单体摩尔比为 1:10-2:1 且摩尔质量为 8000-70 000 的乙烯基咪唑/乙烯基吡咯烷

酮共聚物和摩尔质量为 8000-70 000 的聚-4-乙烯基吡啶 N-氧化物

- 增量剂，如硫酸钠或硫酸镁
- 去污剂
- 结垢抑制剂
- 漂白体系，包含漂白剂，如过硼酸盐、过碳酸盐和漂白活化剂，如四乙酰胺基乙二胺以及漂白稳定剂
- 香料(油)
- 抑泡剂，如硅油
- 酶，如淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、蛋白酶
- 碱金属供体，如可溶性碱金属硅酸盐，如偏硅酸五钠 (Pentanatriummethasilikat)、碳酸钠。

例如，可在液体洗涤剂中另外使用溶剂，如乙醇、异丙醇、1,2-丙二醇、丁基乙二醇等。

在片剂洗涤剂中，可另外使用压片助剂，如摩尔质量大于 1000g/mol 的聚乙二醇、聚合物分散体和片状崩解剂，如纤维素衍生物、交联聚乙烯吡咯烷酮、交联聚丙烯酸酯，或酸如柠檬酸与碳酸氢钠的结合。下面给出可能成分的明细。

在一些情况下，可能有利的是将根据本发明使用的辅助表面活性剂与其它辅助表面活性剂或与两性表面活性剂，如烷基胺氧化物或甜菜碱结合。

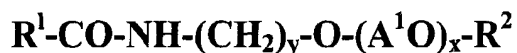
另一类非离子表面活性剂为烷基链中含有 6-22 个，优选 10-18 个碳原子的烷基多葡萄糖苷。这些化合物通常含有 1-20 个，优选 1.1-5 个葡萄糖苷单元。

另一类非离子表面活性剂为如下结构的 N-烷基葡萄糖酰胺，



其中 B^1 为 C_6 - C_{22} 烷基， B^2 为氢或 C_1 - C_4 烷基，且 D 为具有 5-12 个碳原子和至少 3 个羟基的多羟基烷基。优选 B^1 为 C_{10} - C_{18} 烷基， B^2 为 CH_3 ，且 D 为 C_5 -或 C_6 基团。例如，所述化合物通过还原胺化的糖与 C_{10} - C_{18} 羧酸的酰氯的酰化而获得。

另外合适的非离子表面活性剂为由 WO-A 95/11225 获知的下式的末端封闭的脂肪酸酰胺烷氧基化物,



其中

R^1 为 C_5-C_{21} 烷基或 C_5-C_{21} 链烯基,

R^2 为 C_1-C_4 烷基,

A^1 为 C_2-C_4 亚烷基,

y 为 2 或 3, 和

x 具有 1-6 的值。

上述化合物的实例为式 $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_3-C_4H_9$ 的正丁基三甘醇胺与十二烷酸甲酯的反应产物或式 $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_4-C_2H_5$ 的乙基四甘醇胺与标准可商购的饱和 C_8-C_{18} 脂肪酸甲酯的混合物的反应产物。

另外合适的非离子表面活性剂还有氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯的嵌段共聚物(购自 BASF 的 Pluronic[®]和 Tetronic[®]商品牌号)、多羟基或多烷氧基脂肪酸衍生物,如多羟基脂肪酸酰胺、N-烷氧基-或 N-芳氧基多羟基脂肪酸酰胺、脂肪酸酰胺乙氧基化物,特别是末端封闭的那些和脂肪酸链烷醇酰胺烷氧基化物。

在包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂中,另外的非离子表面活性剂优选以 0.01-30 重量%,特别是 0.1-25 重量%,尤其是 0.5-20 重量%的量存在。

还可以使用单一种非离子表面活性剂或不同非离子表面活性剂的组合。所用的非离子表面活性剂可仅来源于一类,特别是仅为烷氧基化的 C_8-C_{22} 醇,或可使用来源于不同种类的表面活性剂的混合物。

合适的阴离子表面活性剂例如为具有 8-22 个,优选 10-18 个碳原子的脂肪醇的脂肪醇硫酸盐、 $C_{12}-C_{18}$ 醇硫酸盐、十二烷基硫酸盐、十六烷基硫酸盐、十四烷基硫酸盐、棕榈基硫酸盐、十八烷基硫酸盐和牛油脂肪醇硫酸盐。

另外合适的阴离子表面活性剂为硫酸化的乙氧基化 C_8-C_{22} 醇(烷基醚硫酸盐)或其可溶性盐。这种类型的化合物可例如通过首先使 C_8-C_{22} 醇,优

选 C_{10} - C_{18} 醇, 如脂肪醇烷氧基化, 然后使烷氧基化产物硫酸化而制备。就烷氧基化而言, 优选使用氧化乙烯, 其中每摩尔醇使用 1-50mol 氧化乙烯, 优选 1-20mol 氧化乙烯。然而, 醇的烷氧基化还可单独采用氧化丙烯和任选的氧化丁烯来进行。此外, 还合适的是那些含有氧化乙烯和氧化丙烯或氧化乙烯和氧化丁烯或氧化乙烯和氧化丙烯和氧化丁烯的烷基化 C_8 - C_{22} 醇。烷氧基化 C_8 - C_{22} 醇可含有呈嵌段或无规分布形式的氧化乙烯、氧化丙烯或氧化烯同系物分布的烷基醚硫酸盐。

另外合适的阴离子表面活性剂为链烷烃磺酸盐, 如 C_8 - C_{24} 链烷烃磺酸盐, 优选 C_{10} - C_{18} 链烷烃磺酸盐, 和皂类, 如饱和和/或不饱和 C_8 - C_{24} 羧酸的 Na 盐和 K 盐。

另外合适的阴离子表面活性剂为线性 C_8 - C_{20} 烷基苯磺酸盐(“LAS”), 优选线性 C_9 - C_{13} 烷基苯磺酸盐和线性 C_9 - C_{13} 烷基甲苯磺酸盐。

另外合适的阴离子表面活性剂还有 C_8 - C_{24} 烯烃磺酸盐和 C_8 - C_{24} 烯烃二磺酸盐, 其还可以表现为烯烃-和羟基烷烃-磺酸盐或-二磺酸盐的混合物; 烷基酯磺酸盐、磺化的多元羧酸、烷基甘油磺酸盐、脂肪酸甘油酯磺酸盐、烷基酚聚乙二醇醚硫酸盐、具有约 20-约 50 个碳原子的石蜡磺酸盐(基于由天然来源获得的石蜡或石蜡混合物)、烷基磷酸盐、酰基羟乙磺酸盐、酰基牛磺酸盐、酰基甲基牛磺酸盐、烷基琥珀酸、链烯基琥珀酸或其半酯或半酰胺、烷基磺基琥珀酸或其酰胺、磺基琥珀酸的单酯或二酯、酰基肌氨酸盐、硫酸化烷基多葡萄糖苷、烷基聚乙二醇羧酸盐和羟烷基肌氨酸盐。

优选将阴离子表面活性剂以盐的形式加入到洗涤剂中。这些盐中的合适阳离子为碱金属离子, 如钠、钾和锂和铵盐, 如羟乙基铵、二(羟乙基)铵和三(羟乙基)铵盐。

在包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂中, 阴离子表面活性剂优选以不超过 30 重量%, 如以 0.1-30 重量%, 特别是 1-25 重量%, 尤其是 3-10 重量%的量存在。如果同时使用 C_9 - C_{20} 线性烷基苯磺酸盐(LAS), 则它们通常以不超过 15 重量%, 特别是不超过 10 重量%的量使用。

可以使用单一种阴离子表面活性剂或不同阴离子表面活性剂的结合。

所用的阴离子表面活性剂可仅来源于一类，如仅为脂肪醇硫酸盐或仅为烷基苯磺酸盐，但是也可使用来源于不同种类的表面活性剂的混合物，例如脂肪醇硫酸盐和烷基苯磺酸盐的混合物。

另外，包含根据本发明使用的辅助表面活性剂表面活性剂混合物通常可以与以下物质结合：不超过 25 重量%，优选 1-15 重量%的阳离子表面活性剂，例如 C₈-C₁₆ 二烷基二甲基铵盐、二烷氧基二甲基铵盐或具有长链烷基的咪唑啉鎓盐；和/或通常不超过 15 重量%，优选 1-10 重量%的两性表面活性剂，如仲胺或叔胺的衍生物，例如 C₆-C₁₈ 烷基甜菜碱或 C₆-C₁₅ 烷基磺基甜菜碱或烷基酰胺基甜菜碱或者胺氧化物，如烷基二甲基胺氧化物。

还可以使用如 WO 99/19435 中所述的阳离子表面活性剂。

包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的混合物通常与增效剂(螯合剂)，如多磷酸盐、多羧酸盐、膦酸盐、络合剂，如甲基甘氨酸二乙酸及其盐、次氨基三乙酸及其盐、乙二胺四乙酸及其盐和任选的助增效剂的结合。

以下列出非常适于与包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的混合物结合的各种增效剂物质。

合适的无机增效剂主要是具有离子交换特性的结晶或无定形硅铝酸盐，例如特别是沸石。各种类型的沸石都合适，特别是呈其 Na 形式或呈其中 Na 部分被其它阳离子，如 Li、K、Ca、Mg 或铵替代的形式的沸石 A、X、B、P、MAP 和 HS。合适的沸石描述在例如 US-A-4604224 中。

适于作为增效剂的结晶硅酸盐的实例为二硅酸盐或层状硅酸盐，如 δ -Na₂Si₂O₅ 或 β -Na₂Si₂O₅。硅酸盐可以以其碱金属盐、碱土金属盐或铵盐的形式，如作为 Na、Li 和 Mg 的硅酸盐使用。同样还可以使用无定形硅酸盐，如具有聚合结构的偏硅酸钠或无定形二硅酸盐。

合适的基于碳酸盐的无机增效剂物质为碳酸盐和碳酸氢盐。它们可以其碱金属盐、碱土金属盐或铵盐的形式使用。优选使用 Na、Li 和 Mg 的碳酸盐或碳酸氢盐，特别是碳酸钠和/或碳酸氢钠。

用作无机增效剂的常规磷酸盐为碱金属正磷酸盐和/或多磷酸盐，如三磷酸五钠。

所述的增效剂组分可单独使用或以彼此的混合物使用。

另外,在许多情况下,有利的是将助增效剂加入到包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂中。以下列出了合适的物质的实例。

在优选的实施方案中,除了无机增效剂之外,包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂还包含 0.05-20 重量%,特别是 1-10 重量%的呈低分子量、低聚或聚合羧酸,特别是多元羧酸或膦酸或其盐,特别是 Na 或 K 盐的形式的有机助增效剂。

适于作为有机助增效剂的低分子量羧酸或膦酸例如为膦酸,如 1-羟基乙烷-1,2-二膦酸、氨基-三(亚甲基膦酸)、乙二胺四(亚甲基膦酸)、乙二胺四(亚甲基膦酸)和二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸);

C₄-C₂₀ 二元羧酸、三元羧酸和四元羧酸,如琥珀酸、丙三羧酸、丁四羧酸、环戊烷四甲酸和具有 C₂-C₁₆ 烷基-或链烯基的烷基-和链烯基琥珀酸;

C₄-C₂₀ 羟基羧酸,如苹果酸、酒石酸、葡糖酸、戊二酸、柠檬酸、乳糖酸和蔗糖一元-、二元-和三元羧酸;

氨基多元羧酸,如次氨基三乙酸、β-丙氨酸二乙酸、乙二胺四乙酸、丝氨酸二乙酸、异丝氨酸二乙酸、烷基乙二胺三乙酸盐、N,N-双(羧甲基)谷氨酸、乙二胺二琥珀酸和 N-(2-羟乙基)亚氨基二乙酸、甲基-和乙基甘氨酸二乙酸。

适于用作有机助增效剂的低聚或聚合羧酸的实例为:

如描述于例如 EP-A 451508 和 EP-A 396303 中的低聚马来酸;

不饱和 C₄-C₈ 二元羧酸的共聚物和三元共聚物,其中共聚的共聚单体为单烯属不饱和单体,其选自以下给出的物质:不超过 95 重量%的组(i),不超过 60 重量%的组(ii)和不超过 20 重量%的组(iii)。

在本上下文中,不饱和 C₄-C₈ 二元羧酸的实例为马来酸、富马酸、衣康酸和柠康酸。优选马来酸。

组(i)包括单烯属不饱和 C₃-C₈ 一元羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和乙烯基乙酸。从组(i)中,优选使用丙烯酸和甲基丙烯酸。

组(ii)包括单烯属不饱和 C₂-C₂₂ 烯烃、具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚、苯乙烯、C₁-C₈ 羧酸的乙烯基酯、(甲基)丙烯酰胺和乙烯基吡咯烷酮。

从组(ii)中, 优选使用 C_2-C_6 烯烃、具有 C_1-C_4 烷基的乙烯基烷基醚、醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。

如果组(ii)的聚合物含有共聚的乙烯基酯, 则后者的一部分或全部还可以水解的形式存在, 以产生乙烯醇结构单元。合适的共聚物 and 三元共聚物例如由 US-A 3887806 和 DE-A 4313909 获知。

组(iii)包括 C_1-C_8 醇的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、 C_1-C_8 胺的(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺和 N-乙烯基咪唑。

还适合作为有机助增效剂的是单烯属不饱和 C_3-C_8 一元羧酸, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和乙烯基乙酸, 特别是丙烯酸和甲基丙烯酸的均聚物;

二元羧酸的共聚物, 如重量比为 10:90-95:5, 优选重量比为 30:70-90:10 且摩尔质量为 1000-150 000 的马来酸与丙烯酸的共聚物;

重量比为 10(马来酸):90(丙烯酸+乙烯基酯)-95(马来酸):10(丙烯酸+乙烯基酯)的马来酸、丙烯酸和 C_1-C_3 羧酸的乙烯基酯的三元共聚物, 其中丙烯酸与乙烯基酯的重量比可为 30:70-70:30;

摩尔比为 40:60-80:20 的马来酸与 C_2-C_8 烯烃的共聚物, 特别优选摩尔比为 50:50 的马来酸与乙烯、丙烯或异丁烯的共聚物。

不饱和羧酸在低分子量碳水化合物或氢化碳水化合物之上的接枝聚合物(参见 US-A 5227446、DE-A 4415623 和 DE-A 4313909)同样适于作为有机助增效剂。

在本上下文中, 合适的饱和羧酸的实例为马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和乙烯基乙酸, 以及丙烯酸与马来酸的混合物, 它们基于接枝组分以 40-95 重量% 的量进行接枝。

为了改性, 另外还可以共聚形式存在基于待接枝组分不超过 30 重量% 的另外的单烯属不饱和单体。合适的改性单体为上述组(ii)和(iii)的单体。

合适的接枝基体为降解的多糖, 如酸或酶催降解的淀粉、菊粉或纤维素、蛋白质水解产物和还原(氢化或还原胺化)的降解多糖, 如甘露糖醇、山梨糖醇、氨基山梨糖醇和 N-烷基葡萄糖胺, 以及摩尔质量 M_w 不超过 5000 的聚亚烷基二醇, 如聚乙二醇、氧化乙烯/氧化丙烯或氧化乙烯/氧化丁烯或

氧化乙烯/氧化丙烯/氧化丁烯嵌段共聚物和烷氧基化的 C_1 - C_{22} 一元醇或 C_1 - C_{22} 多元醇(参见 US-A-5756456)。

适于作为有机助增效剂的聚乙醛酸描述于例如 EP-B-001004、US-A-5399286、DE-A-4106355 和 EP-A-656914 中。聚乙醛酸的端基可具有不同结构。

适于作为有机助增效剂的聚酰胺基羧酸和改性的聚酰胺基羧酸例如由 EP-A-454126、EP-B-511037、WO-A-94/01486 和 EP-A-581452 获知。

特别地,聚天冬氨酸或天冬氨酸与另外的氨基酸、 C_4 - C_{25} 一元羧酸或 C_4 - C_{25} 二元羧酸和/或 C_4 - C_{25} 单胺或 C_4 - C_{25} 二胺的共缩合物也可用作有机助增效剂。特别优选使用在含磷酸中制备且采用 C_6 - C_{22} 一元羧酸或 C_6 - C_{22} 二元羧酸或采用 C_6 - C_{22} 单胺或 C_6 - C_{22} 二胺改性的聚天冬氨酸。

还适于作为有机助增效剂的是亚氨基二琥珀酸、氧基二琥珀酸、氨基聚碳酸盐、烷基聚氨基碳酸盐、氨基聚亚烷基膦酸盐、聚谷氨酸盐、疏水改性的柠檬酸,如松茸三酸、聚- α -羟基丙烯酸、N-酰基乙二胺三乙酸盐,如月桂酰基乙二胺三乙酸盐和乙二胺四乙酸的烷基酰胺,如 EDTA-牛油酰胺。

此外,还可以使用氧化淀粉作为有机助增效剂。

另外合适的(助)增效剂描述于 WO 99/19435 中。

在另外优选的实施方案中,特别是除了无机增效剂(阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂)之外,包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂另外包含 0.5-20 重量%,特别是 1-10 重量%的甘氨酸-N,N-二乙酸衍生物,如 WO 97/19159 中所述的那样。

通常还有利的是,将漂白体系加入到包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂中,所述漂白体系包含漂白剂如过硼酸盐、过碳酸盐,任选的漂白活化剂如四乙酰基乙二胺,漂白稳定剂和任选的漂白催化剂。

在这些情况下,包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂另外包含 0.5-30 重量%,特别是 5-27 重量%,尤其是 10-23 重量%的呈过羧酸盐如二过氧十四烷双酸、苯二甲酰亚氨基过己酸或单过氧邻苯二甲酸或单过氧对苯二甲酸,过氧化氢与无机盐的加合物如过硼酸钠一水合物、过硼

酸钠四水合物、碳酸钠过氧化氢合物或磷酸钠过氧化氢合物，过氧化氢与有机化合物的加合物如尿素过氧化氢合物，或无机过盐如碱金属过硫酸盐或过二硫酸盐的形式的漂白剂，其任选与 0-15 重量%，优选 0.1-15 重量%，特别是 0.5-8 重量%的漂白活化剂结合。

合适的漂白活化剂为：

- 多酰基糖，如五乙酰基葡萄糖；
- 酰氧基苯磺酸及其碱金属盐和碱土金属盐，如对壬酰氧基苯磺酸钠或对苯酰氧基苯磺酸钠；
- N,N-二酰基胺和 N,N,N',N'-四酰基胺，如 N,N,N',N'-四乙酰基甲二胺和 N,N,N',N'-四乙酰基乙二胺(TAED)、N,N-二乙酰基苯胺、N,N-二乙酰基对甲苯胺或 1,3-二酰基化乙内酰胺，如 1,3-二乙酰基-5,5-二甲基乙内酰胺；
- N-烷基-N-磺酰基羧酰胺，如 N-甲基-N-甲磺酰基乙酰胺或 N-甲基-N-甲磺酰基苯甲酰胺；
- N-酰基化环状酰胺、酰基化三唑或尿唑，如单乙酰基马来酰胺；
- O,N,N-三取代的羟胺，如 O-苯甲酰基-N,N-琥珀酰基羟胺、O-乙酰基-N,N-琥珀酰基羟胺或 O,N,N-三乙酰基羟胺；
- N,N'-二酰基磺酰胺，如 N,N'-二甲基-N,N'-二乙酰基磺酰胺或 N,N'-二乙基-N,N'-二丙酰基磺酰胺；
- 酰基化内酰胺，如乙酰基己内酰胺、辛酰基己内酰胺、苯甲酰基己内酰胺或羧基双己内酰胺；
- 苯邻甲内酰胺衍生物，如 2-甲基苯邻甲内酰胺或 2-苯基苯邻甲内酰胺；
- 三酰基氰脲酸酯，如三乙酰基氰脲酸酯或三苯甲酰基氰脲酸酯；
- 脲酯和双脲酯，如 O-乙酰丙酮脲或双异丙基亚氨基碳酸酯；
- 羧酸酐，如乙酸酐、苯甲酸酐、间氯苯甲酸酐或邻苯二甲酸酐；
- 烯醇酯，如乙酸异丙烯醇酯；
- 1,3-二酰基-4,5-二酰氧基咪唑啉，如 1,3-二乙酰基-4,5-二乙酰氧基咪唑啉；
- 四乙酰基甘脲和四丙酰基甘脲；

- 二酰基化 2,5-二酮哌嗪, 如 1,4-二乙酰基-2,5-二酮哌嗪;
- 铵取代的脒, 如 N-甲基吗啉鎓乙脒甲基硫酸盐;
- 丙二脒和 2,2-二甲基丙二脒的酰基化产物, 如四乙酰基丙二脒;
- α -酰氧基多酰基丙二酰胺, 如 α -乙酰氧基-N,N'-二乙酰基丙二酰胺;
- 二酰基二氧代六氢-1,3,5-三嗪, 如 1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪;
- 在 2-位上具有烷基如甲基或芳基如苯基的苯并-(4H)1,3-噁嗪-4-酮;
- 阳离子脒, 其描述于 DE-A-101 48 577 中。

包含漂白剂和漂白活化剂的漂白体系还可任选包含漂白催化剂。合适的漂白催化剂的实例为季铵化的亚胺和磺基亚胺, 其描述于例如 US-A 5 360 569 和 EP-A 453 003 中。特别有效的漂白催化剂为锰络合物, 其描述于例如 WO-A 94/21777 中。在使用的情况下, 将上述化合物以最多不超过 1.5 重量%, 特别是不超过 0.5 重量%的量掺入到洗涤剂中; 而在非常有效的锰络合物的情况下, 以不超过 0.1 重量%的量掺入。另外合适的漂白催化剂描述于 WO 99/19435 中。

可以使用的基于芳基亚氨基过链烷酸的另外的漂白体系描述于 EP-A-0 325 288 和 EP-A-0 490 409 中。

漂白稳定剂

漂白稳定剂是可以吸收、键合或络合痕量重金属的添加剂。可以根据本发明使用的具有漂白稳定作用的添加剂的实例为作为完全或部分中和的碱金属盐或碱土金属盐, 特别是作为中性的 Na 盐或 Mg 盐的多阴离子化合物, 如多磷酸盐、多羧酸盐、多羟基多羧酸盐、可溶性硅酸盐, 它们为较弱的漂白稳定剂。可以根据本发明使用的强漂白稳定剂例如为络合剂, 如乙二胺四乙酸(EDTA)、次氮基三乙酸(NTA)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、 β -丙氨酸二乙酸(ADA)、乙二胺 N,N'-二琥珀酸盐(EDDS)和膦酸盐, 如呈酸形式或作为部分或完全中和的碱金属盐的乙二胺四亚甲基膦酸盐、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐或羟基亚乙基-1,1-二膦酸。优选使用呈其 Na 盐形式的络合剂。

除了上述包含漂白剂、漂白活化剂和任选的漂白催化剂的漂白体系以

外，还可将具有酶催过氧化物释放的体系或光活化漂白体系用于包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂中，参见例如 US 4,033,718。

对于许多用途而言，有利的是包含根据本发明使用的辅助表面活性剂还包含酶。优选在洗涤剂中使用的酶为蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶和纤维素酶。酶的优选用量为 0.1-1.5 重量%，特别优选 0.2-1.0 重量%的配制酶。合适的蛋白酶的实例为 Savinase 和 Esperase。合适的脂肪酶例如为 Lipolase。合适的纤维素酶例如为 Celluzym。还可将过氧化物酶用于活化漂白体系中。可以使用单一种酶或不同酶的结合。适当的话，包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂还可以包含酶稳定剂，如丙酸钙、甲酸钠或硼酸或其盐，和/或抗氧化剂。

洗涤剂的成分原则上对于本领域技术人员而言是已知的。以上或以下所列出的合适成分仅仅给出了已知合适成分的示例性选择。

除了到目前为止所述的主要成分以外，包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂还可以以常用于该目的量包含下列另外的常规添加剂：

已知分散剂，如萘磺酸缩合物或多羧酸盐，载污剂，去污剂，如聚醚酯，积垢抑制剂，PH 调节化合物，如碱或碱性供体(NaOH、KOH、偏硅酸五钠、碳酸钠)或酸(盐酸、磷酸、氨基硫酸、柠檬酸)，缓冲体系，如乙酸盐或丙酸盐缓冲剂，离子交换剂，香料，染料，泛灰抑制剂，光学(荧光)增白剂，颜色转移抑制剂，如聚乙烯吡咯烷酮，抗微生物剂，如异噻唑啉酮或 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇，作为助溶剂或加溶剂的水溶助长性化合物，如异丙苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、短链脂肪酸、脲、醇或磷酸烷基/芳基酯，稳定泡沫或抑制泡沫用泡沫调节剂，如硅油，皮肤和腐蚀防护剂，消毒化合物或体系，如释放氯气或次氯酸的化合物，如二氯异氰尿酸酯或含有碘的化合物，增稠剂，增量剂和配制剂。

泛灰抑制剂和去污聚合物

用于洗涤剂合适去污聚合物和/或泛灰抑制剂例如为：

聚氧化乙烯与乙二醇和/或丙二醇和芳族二元羧酸或芳族二元羧酸和脂族二元羧酸的聚酯；

单边末端封闭的聚氧化乙烯与二醇和/或多元醇和二元羧酸的聚酯。

上述聚酯例如由 US-A 3,557,039、GB-A 1 154 730、EP-A-185 427、EP-A-241 984、EP-A-241 985、EP-A-272 033 和 US-A 5,142,020 获知。

另外合适的去污聚合物为乙烯基和/或丙烯酸酯在聚氧化烯上的两亲性接枝聚合物或共聚物(参见 US-A 4,746,456、US-A 4,846,995、DE-A-37 11 299、US-A 4,904,408、US-A 4,846,994 和 US-A 4,849,126)或改性的纤维素,如甲基纤维素、羟丙基纤维素或羧甲基纤维素。

颜色转移抑制剂

所用的颜色转移抑制剂例如为摩尔质量为 15 000-100 000 的乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑烷酮和 4-乙烯基吡啶 N-氧化物的均聚物和共聚物以及基于这些单体的交联细碎聚合物。这些聚合物的此处提及的用途是已知的,参见 DE-B-22 32 353、DE-A-28 14 287、DE-A-28 14 329 和 DE-A-43 16 023。

合适的聚乙烯基吡啶甜菜碱描述于例如 Tai, Formulating Detergents and Personal Care Products(配制洗涤剂和个人护理产品), AOCS Press, 2000, 第 113 页中。

除了在家庭织物洗涤用洗涤剂和清洁剂中的用途以外,可根据本发明使用的洗涤剂组合物还可用于工业织物洗涤和工业清洗领域。在上述应用领域种,通常将过乙酸用作漂白剂,并且将其作为水溶液加入到洗涤液中。

在织物洗涤剂中的用途

本发明的典型粉状或粒状重垢型洗涤剂可例如具有如下组成:

- 0.5-50 重量%, 优选 5-30 重量%的至少一种阴离子和/或非离子表面活性剂, 这包括本发明的辅助表面活性剂,
- 0.5-60 重量%, 优选 15-40 重量%的至少一种无机增效剂,
- 0-20 重量%, 优选 0.5-8 重量%的至少一种有机助增效剂,
- 2-35 重量%, 优选 5-30 重量%的无机漂白剂,
- 0.1-20 重量%, 优选 0.5-10 重量%的漂白活化剂, 任选呈与另外的漂白活化剂的混合物的形式,
- 0-1 重量%, 优选至多 0.5 重量%的漂白催化剂,
- 0-5 重量%, 优选 0-2.5%的聚合转色抑制剂,

- 0-1.5 重量%，优选 0.1-1.0 重量%的蛋白酶，
 - 0-1.5 重量%，优选 0.1-1.0 重量%的脂肪酶，
 - 0-1.5 重量%，优选 0.2-1.0 重量%的去污聚合物，
- 补加常规助剂和添加剂和水至 100%。

优选在洗涤剂中使用的无机增效剂为碳酸钠、碳酸氢钠、沸石 A 和 P 以及无定型和结晶的钠硅酸盐，以及还有层状硅酸盐。

优选在洗涤剂中使用的有机助增效剂为丙烯酸/马来酸共聚物、丙烯酸/马来酸/乙烯基酯三元共聚物和柠檬酸。

优选在洗涤剂中使用的无机漂白剂为过硼酸钠和碳酸钠过氧化氢合物。

优选在洗涤剂中使用的阴离子表面活性剂为线性和稍微支化的烷基苯磺酸盐(LAS)、脂肪醇硫酸盐/醚硫酸盐和皂类。

优选在洗涤剂中使用的酶为蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶和纤维素酶。对于商购酶而言，通常向洗涤剂中加入 0.05-2.0 重量%，优选 0.2-1.5 重量%的配制酶。合适的蛋白酶例如为 Savinas、Desazym 和 Esperase。合适的脂肪酶例如为 Lipolase。合适的纤维素酶例如为 Celluzym。

优选在洗涤剂中使用的去污聚合物和泛灰抑制剂为重量比为 1.2:1-3.0:1 的醋酸乙烯酯在聚氧化乙烯之上的摩尔质量为 2500-8000 的接枝聚合物；得自摩尔质量为 750-5000 的聚氧化乙烯和对苯二甲酸和氧化乙烯且聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚氧乙烯对苯二甲酸酯的摩尔比为 8:1-1:1 的摩尔质量为 3000-25 000 的聚对苯二甲酸乙二醇酯/氧乙烯对苯二甲酸酯；以及根据 DE-A-44 03 866 的嵌段缩聚物。

优选在洗涤剂中使用的颜色转移抑制剂为可溶性 NVP 均聚物和/或摩尔质量为 5000 的乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑共聚物。

洗涤剂通常呈固体粉状形式，在该情况下，它们通常另外包含常规增量剂，如硫酸钠或硫酸镁，所述增量剂赋予洗涤剂以良好的流动性、剂量性和溶解性，并且防止结块和粉尘化。

本发明的粉状或粒状洗涤剂可包含高达 60 重量%的无机填充剂。然而，本发明的洗涤剂优选具有低含量增量剂，仅包含不超过 20 重量%，特

别优选不超过8重量%的增量剂。

包含根据本发明使用的辅助表面活性剂的洗涤剂可具有300-1200 g/l,特别是500-950 g/l的各种堆积密度。现代的致密洗涤剂通常具有高堆积密度且结构为粒状。致密或超致密洗涤剂和挤出物具有的堆积密度>600 g/l。这些变得越来越重要。

如果它们以液体的形式进行使用,则它们可以呈含水的微乳液、乳液或溶液的形式。在液体洗涤剂中,可另外使用溶剂,如乙醇、异丙醇、1,2-丙二醇或丁基乙二醇。

在凝胶洗涤剂的情况下,可另外使用增稠剂,如多糖和/或弱交联的聚羧酸盐(例如 Goodrich 的 Carbopol®)。

在片剂洗涤剂的情况下,另外需要压片助剂,例如可提及但不限于摩尔质量>1000 g/mol 的聚乙二醇、聚合物分散体和片剂崩解剂,如纤维素衍生物、交联的聚乙烯吡咯烷酮、交联的聚丙烯酸酯或各种酸的结合,如柠檬酸+碳酸氢钠。

本发明另外提供了所述混合物在制备洗涤剂中的用途。

关于本发明,术语“清洁剂”通常理解为指用于清洁硬表面的配制剂。它们呈液体、凝胶、糊或固体形式。典型固体形式的材料包括粉末和压制品,如颗粒和成型体,如片剂。实例包括手洗餐具洗涤剂、机洗餐具洗涤剂、金属去油剂、玻璃清洁剂、地板清洁剂、通用型清洁剂、高压清洁剂、碱性清洁剂、酸性清洁剂、喷雾去油剂、乳品清洁剂、家具清洁剂、塑料清洁剂和浴室清洁剂。它们包含基于整个配制剂为0.01-40重量%,优选0.1-25重量%的至少一种式I和/或II物质。另外的成分详述如下。

- 离子表面活性剂,如醇硫酸盐/醚硫酸盐、烷基苯磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐、磺基琥珀酸盐,如以上在“洗涤剂”下所述。
- 非离子表面活性剂,如醇烷氧基化物、烷基胺烷氧基化物、烷基胺乙氧基化物、烷基多葡萄糖苷,如以上在“洗涤剂”下所述。
- 两性表面活性剂,如烷基胺氧化物、甜菜碱,如以上在“洗涤剂”下所述。
- 增效剂,如多磷酸盐、多羧酸盐、膦酸盐、络合剂,如甲基甘氨酸二

乙酸及其盐、次氨基三乙酸及其盐、乙二胺四乙酸及其盐，如以上在“洗涤剂”下所述。

- 分散剂，如萘磺酸缩合物、多羧酸盐，如以上在“洗涤剂”下所述。
- pH 调节化合物，如碱(NaOH、KOH、偏硅酸五钠)或酸(盐酸、磷酸、氨基硫酸、柠檬酸)
- 酶，如脂肪酶、淀粉酶、蛋白酶
- 香料
- 染料
- 抗微生物剂，如异噻唑啉酮或 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇，如以上在“洗涤剂”下所述。
- 漂白体系，其包含漂白剂如过硼酸盐、过碳酸盐等，加上漂白活化剂如四乙酰基乙二胺，加上漂白稳定剂，如以上在“洗涤剂”下所述。
- 加溶剂，如异丙苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、短链脂肪酸、磷酸烷基/芳基酯
- 溶剂，如短链烷基低聚二醇，如丁基乙二醇、丁基二乙二醇丙二醇单甲醚；醇，如乙醇、异丙醇；芳族溶剂，如甲苯、二甲苯；N-烷基吡咯烷酮；碳酸亚烷基酯。

硬表面用清洁剂的成分原则上对于本领域技术人员而言是已知的。以上列出的仅仅表示所述成分的示例性选择。

硬表面用清洁剂通常但不仅仅为含水的，并且呈微乳液、乳液或溶液形式。

在它们以固体粉状形式存在的情况下，可另外使用增量剂，如硫酸钠、硫酸镁等。

对于呈片剂形式的清洁剂，另外需要压片助剂，如可提及但不限于摩尔质量 > 1000 g/mol 的聚乙二醇、聚合物分散体和片剂崩解剂，如纤维素衍生物、交联的聚乙烯吡咯烷酮、交联的聚丙烯酸酯或各种酸的组合，如柠檬酸+碳酸氢钠。

身体护理领域的产品例如为洗发剂、淋浴凝胶、浴用凝胶、淋浴洗液、浴用洗液、唇膏和具有护理和调理特性的化妆品配制剂，如定型产品。实

例为发用泡沫、发用凝胶、喷发胶或后处理组合物，如爽发水、洗液、医疗性护发素、医疗性敷膜、分叉发端用流体、头发修复组合物、“热油处理剂”、洗发剂、液体肥皂、护肤霜、头发定型组合物、染发剂、长效卷发组合物。当用于身体护理产品时，式 I 和 II 物质具有的优点式是表面活性剂混合物的生理刺激性适中且保护粘膜。

现在在下面的实施例中对本发明进行阐述。

实施例 1

3,5-双(1-乙基戊基)-7a-羟甲基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑

将 0.55 mol 的乙基己醛、0.25 mol 的三(羟甲基)氨基甲烷和 0.25 g 的 Amberlyst 15 在室温下混合。将反应混合物在 500 毫巴下加热至 100℃。在 3 小时内将形成的水蒸出。然后将混合物静置冷却至室温并过滤。反应产物可不经进一步提纯而直接使用。

实施例 2

3,5-双(1-乙基戊基)-7a-羟甲基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑

反应在蒸馏设备内进行。将 256 g(2.0 mol)的 2-乙基己醛在室温下与 121 g(1.0 mol)的三羟甲基氨基甲烷混合。然后在 500 毫巴的压力下将混合物加热至 100℃。在 500 毫巴/100℃下 1 小时之后，使压力降至 250 毫巴，直至不再蒸出馏出液为止。收集的馏出液有两个相，将含有乙基己醛的相送回反应混合物中，并在 500 巴和 100℃下再次搅拌 1 小时。产物可不经进一步提纯而直接使用。

实施例 3

2-(1-乙基戊基)-4,4-二(羟甲基)噁唑烷

将 1.5 mol 的 2-乙基己醛、1.5 mol 的三(羟甲基)氨基甲烷和 1.5 g 的 Amberlyst 15 在室温下与 300 ml 的甲苯混合。采用脱水器将混合物煮沸 3 个小时直至不再收集到新的水为止。然后将混合物冷却至室温并过滤，在减压下蒸发溶剂。产物可不经进一步提纯而直接使用。

实施例 4

7a-羟甲基-3,5-二(十二烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑/7a-羟甲基-3,5-二(十四烷基)二氢噁唑并[3,4-c]噁唑

将 0.85 mol 的 C13/C15 醛混合物、0.39 mol 的三(羟甲基)氨基甲烷和 0.4 g 的 Amberlyst 15 在室温下混合。然后在 500 毫巴下将混合物加热至 100℃。在 3 小时内将形成的水蒸出。然后将混合物静置冷却至室温并过滤。反应产物可不经进一步提纯而直接使用。

实施例 5

4,4-二(羟甲基)-2-十二烷基噁唑烷/4,4-二(羟甲基)-2-十四烷基噁唑烷

将 1.5 mol 的 C13/C15 醛混合物、1.5 mol 的三(羟甲基)氨基甲烷和 1.5 g 的 Amberlyst[®] 15 在室温下与 300 ml 的甲苯混合。使用脱水器将混合物煮沸 3 个小时直至不再收集到新的水为止。然后将混合物静置冷却至室温并过滤，在减压下蒸发溶剂。产物可不经进一步提纯而直接使用。

实施例 6

2-(1-乙基戊基)-[1,3]-二氧戊环-4-酮

将 0.50 mol(64.1 g)的 2-乙基己醛和 0.3 g 的 Amberlyst[®] 15 在室温下加入到 150 ml 的氯仿中。脱水器充有 50 ml 的氯仿，并使反应混合物回流(93℃)。缓慢滴加 0.50 mol(50.0 g)乳酸(90%水溶液)并在回流下搅拌直至将分离出 19 ml 的 H₂O 为止。最后，将 Amberlyst[®] 15 滤出并通过蒸馏提纯产物。

实施例 7

手洗餐具洗涤剂

将包含 30 重量%的 Lutensit[®] ALBN50(BASF AG, 烷基苯磺酸盐, 50%)、10 重量%的 Lutensol[®] AO7(BASF AG, C13/15, 醇乙氧基化物, 7 个氧化乙烯, 100%)、3 重量%的 3,5-双-(1-乙基戊基)-7a-羟甲基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑的典型配制剂与不同量的 Lutensol[®] A3N(BASF AG, C12,14 醇乙氧基化物, 3EO, 100% BASF AG)混合。使用 Uhbelohde 粘度计和 3 号转子以 3 s⁻¹ 的剪切速率分析所得混合物。在平行试验中，研究其中反应产物被 Mazox[®] LDA(十二烷基胺氧化物, 100%，购自 BASF Corporation)替代和被水替代的相应的表面活性剂混合物。结果总结于下表中。本发明产物的粘度增加最明显。

0	1	2	4	6	8	% Lutensol® A3N
892	2900	6760	30000	172000		3,5-双(1-乙基戊基)-7a-羟甲基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑
1210	905	970	1820	2890	7010	水
2040	2500	2910	5760	12700	19200	Mazox LDA Oxide w.s.

实施例 8

手洗餐具洗涤剂

采用 3,5-双(1-乙基戊基)-7a-羟甲基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑进行泡沫稳定

将包含 30 重量%的 Lutensit® ALBN50(烷基苯磺酸盐, 50%)、10 重量%的 Lutensol® AO7(C13/15, 醇乙氧基化物, 7 个氧化乙烯, 100%)、3 重量%的 3,5-双(1-乙基戊基)-7a-羟甲基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑和 3 重量%的 Lutensol A3N(C12、14 醇乙氧基化物, 3EO, 100%)的典型配制剂稀释至 2 重量%的表面活性剂。在烧杯(体积为 5 l, 填充至 2 l)中, 将上述表面活性剂溶液通过搅拌加入到泡沫中。当达到稳定状态时, 滴加鲜橄榄油直至泡沫消失为止。为此必需的油量为泡沫稳定性的量度。在平行试验中, 研究其中反应产物被 Mazox® LDA(十二烷基胺氧化物, 100%)替代和被水替代的相应的表面活性剂混合物。结果总结于下表中。

添加剂	橄榄油的消耗量
3,5-双(1-乙基戊基)-7a-羟甲基二氢噁唑并[3,4-c]噁唑 + 3 EO	37 ml
Mazox® LDA	28 ml
水	27 ml