

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C11D 1/52

C11D 3/08

[21] ZL 专利号 91110488.7

[45]授权公告日 1997年7月9日

[11] 授权公告号 CN 1035389C

[22]申请日 91.9.27 [24]颁证日 97.4.17

[21]申请号 91110488.7

[30]优先权

[32]90.9.28 [33]US[31]589,731

[32]91.9.6 [33]US[31]756,010

[73]专利权人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 B·P·默奇 S·W·莫拉尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐普度

[56]参考文献

EP199405 C07K13/00

EP220676 C11D1/52

EP268324 C11D1/65

US4721580 C07C143/10

审查员 黄庆

权利要求书 3 页 说明书 85 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 复配洗涤剂组合物及用其改进洗涤性能的方法

[57]摘要

公开一种复配洗涤剂组合物,它含有一种或多种阴离子、非离子或阳离子洗涤表面活性剂或其混合物,任意的洗涤添加剂和任意的辅助助洗剂,其中组合物含有至少约1%(重量)的沸石或层式硅酸盐助洗剂,或其混合物,含有至少约1%(重量)的具有下式的多羟基脂肪酸酰胺

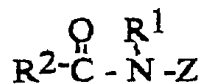
式中R¹是H、C₁-C₄烷基、2-羟乙基、2-羟丙基或其混合物,R²是C₅-C₃₁烷基;Z是多羟基烷基,它具有至少3个直接连到链上的羟基的直链烷基,或是其烷氧基化的衍生物(最好是乙氧基化或丙氧基化的)。

权 利 要 求 书

1. 一种复配洗涤剂组合物, 它包含:

(a) 1-50%(重量)的沸石或层式硅酸盐洗涤助剂, 或它们的混合物;

(b) 1-50%(重量)的下式的多羟基脂肪酸酰胺或其烷氧基化的衍生物:



其中 R^1 是 H、 C_1 - C_4 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基, 或它们的混合物; R^2 是 C_5 - C_{31} 烷基; 和 Z 是具有至少直接连有三个羟基的线性烷基链的多羟基烷基; 和

(c) 1-50%(重量)的一种或多种阴离子、非离子或阳离子洗涤表面活性剂或它们的混合物。

2. 按权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中 (a) 的沸石助剂是沸石 A。

3. 按权利要求 2 的洗涤剂组合物, 其中洗涤剂组合物是一种粒状的组合物。

4. 按权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中多羟基脂肪酸酰胺中的 Z 从还原性糖得到, R^1 是甲基和 R^2 是 C_9 - C_{17} 烷基或链烯基。

5. 按权利要求 4 的洗涤剂组合物, 其中 Z 为 $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ 。

6. 按权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中关于多羟基脂肪酸酰胺, Z 是由葡萄糖或麦芽糖或它们的混合物制备的。

7. 按权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中 Z 是由单糖、二糖和任选的多糖的混合物制备, 至少含 1%(重量)的二糖, 上述的混合

物从工厂可以买到。

8. 按权利要求1的洗涤剂组合物,其中沸石与多羟基脂肪酸酰胺的比率为 1:10—20:1。

9. 按权利要求8的洗涤剂组合物,其中沸石与多羟基脂肪酸酰胺的比率为 1:5—15:1。

10. 按权利要求9的洗涤剂组合物,其中所述的比率为 1:3—10:1。

11. 按权利要求1的洗涤剂组合物,它包含一种或多种阴离子表面活性剂,选自烷基硫酸盐、烷基乙氧化的硫酸盐、烷基酯磺酸盐、和烷基苯磺酸盐。

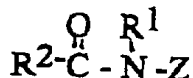
12. 按权利要求11的洗涤剂组合物;还包括烷基乙氧化物或烷基聚苷非离子表面活性剂,或它们的混合物。

13. 按权利要求1的洗涤剂组合物,另外还包括多羧酸盐助洗剂。

14. 一种用于改进洗涤剂组合物洗涤性能的方法,其改进之处特征是在所述洗涤剂组合物中含有:

(a)1-50%(重量)的沸石或层式硅酸盐洗涤助洗剂,或它们的混合物;

(b)1-50%(重量)的下式的多羟基脂肪酸酰胺或其烷氧基化的衍生物:



其中 R¹ 是 H、C₁-C₄ 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基,或它们的混合物; R² 是 C₅-C₃₁ 烷基; 和 Z 是具有至少直接连有三个羟基的线性烷基链的多羟基烷基; 和

(c)1-50%(重量)的一种或多种阴离子、非离子或阳离子洗涤

表面活性剂或它们的混合物 其中,多羧酸盐与多羟基脂肪酸酰胺的比率为 1: 10- 20: 1。

15. 按权利要求14的方法,其中在多羟基脂肪酰胺中的 R^2 是 $C_{11} - C_{17}$ 烷基或链烯基,和其中Z是来自葡萄糖、麦芽糖或它们的混合物,它们可从工厂买到。

16. 按权利要求14的方法,其中所述的洗涤剂组合物包括一种或多种阴离子表面活性剂。

17. 按权利要求16的方法,其中所述的阴离子表面活性剂不是烷基苯磺酸盐表面活性剂。

说 明 书

复配洗涤剂^剂组合物及用其改进洗涤性能的方法

沸石或层式硅酸盐洗净助洗剂，或其混合物与多羟基脂肪酸酰胺结合有助于洗涤剂配方。

在洗涤剂组合物中已提出使用各种助洗剂材料。这些材料起各种功能作用，包括硬度螯合作用、胶溶作用、pH控制等。许多年来都是选择三多磷酸钠作助洗剂，但近年来在该领域的发展包括助洗剂材料，例如沸石、各种聚羧酸盐等。目前，许多全配洗涤剂组合物含有沸石助洗剂或羧酸盐助洗剂，或其混合物。

发展无磷酸盐的高效能洗衣洗涤剂组合物已是工业上的一个重要课题。从性能观点看，甚至最好沸石助洗剂在硬水中也常导致“欠复配”。此外，通常市售的沸石助洗剂控制钙硬度，但对镁硬度不特别有效。最近已经揭示层式硅酸盐用作洗涤剂助洗剂。但是层式硅酸盐控制镁硬度，而控制钙硬度稍差。

目前几乎所有无磷酸盐重垢型颗粒洗涤剂都含沸石助洗剂。虽然沸石复配洗衣洗涤剂被工业广泛使用，但其缺点为配方设计师所熟知。为了提高沸石或层式硅酸盐组合物的洗净性能，非常有经验的配方设计师需要将各种洗净添加剂加入洗涤剂组合物中。一般使用这些材料，例如洗涤酶、去污垢聚合物、漂白剂和漂白活化剂，以提高复配洗涤剂组合物的性能。

此外，鉴于许多年来新洗涤剂配方设计师努力用等效无磷酸盐洗涤剂取代磷酸盐复配洗涤剂，最近发展的兴趣是减小依赖从石油或其他非再生资源衍生的表面活性剂来配制洗涤剂。

目前已发现某些多羟基脂肪酸酰胺洗涤剂组合物在全部或部分取代通常使用的石油衍生表面活性剂，如直链烷基苯磺酸盐时能提供极好的和全面的洗涤性能。这些多羟基脂肪酸酰胺主要或甚至完全从天然再生原料获得。此外，它们是可降解的并对水生生物显示低毒性。这些多羟基脂肪酸酰胺在洗涤剂组合物中使用时可提高表面活性剂和附加助洗剂盐的溶解度和溶解。此外，这些多羟基脂肪酸酰胺在欠复配洗涤条件下能显著提高沸石和层式硅酸盐助洗剂性能。

简单地说，本发明使用一种含沸石和/或层式硅酸盐助洗剂的改进的洗涤表面活性剂体系。按照本发明的实践，在沸石和/或层式硅酸盐复配洗涤剂中使用多羟基脂肪酸酰胺，以提高洗净性能。

现有技术中已经公开了各种多羟基脂肪酸酰胺。例如，N—酰基、N—甲基葡萄糖酰胺 (J. W. Goodby , M. A. Marcus , E. Chin 和 P. L. Finn "The Thermotropic Liquid—Crystalline Properties of Some Straight Chain Carbohydrate Amphiphiles " Liquid Crystals , 1988, Volume 3, No. 11, pp. 1569—1581 和 A. Muller —Fahrnnow , V. Zabel M. Steifa 和 R. Hilgenfeld "Molecular and Crystal Structure of a Nonionic Detergent : Nonanoyl — N — methylglucamide " J. Chem. Soc . Chem . Commun . , 1986, pp. 1573—1574)。N—烷基多羟基酰胺表面活性剂的使用目前在生物化学中，例如在生物薄膜分离中使用已具有重大意义。例如参见杂志论文 " N — D — Gluco — N — methyl — alkanamide

Compounds, a New Glass of Non — Ionic
Detergents For Membrane Biochemistry ”
Biochem . J. (1982), Vol. 207, pp.363—
366, 作者 J. E. K. Hildreth。

也已经讨论在洗涤剂组合物中使用 N—烷基葡萄糖酰胺。美国专利 2965576 (1960. 12. 20 授予 E. R. Wilson) 和英国专利 809060 (1959. 2. 18 公布, 授予 Thomas Hedley & Co., Ltd.) 涉及到含阴离子表面活性剂和某些酰胺表面活性剂, 它可包括 N—甲基葡萄糖酰胺, 作为低温泡沫增强剂加入。这些化合物包括具有 10—14 个碳原子的高直链脂肪酸的 N—酰基。这些组合物也可含辅助材料, 如碱金属磷酸盐、碱金属硅酸盐、硫酸盐和碳酸盐。一般也表明赋予组合物所需性能的附加组分也可包含在组合物中, 例如荧光染料、漂白剂、香料等。

美国专利 2703798 (1955. 3. 8 授予 A. M. Schwartz) 涉及到含 N—烷基葡萄糖胺和脂肪酸的脂族酯的缩合反应物的含水洗涤剂组合物。据说该反应的产物不进一步提纯就可用于含水洗涤剂组合物。制备酰化的葡萄糖胺的硫酸酯也是已知的 (美国专利 2717894, 1955. 9. 13 授予 A. M. Schwartz)

PCT 国际申请公开 WO 83 / 04412 (1983. 12. 22 公开, J. Hildreth) 涉及含多羟基脂族基的两亲化合物, 据说它可用于各种目的, 包括用作化妆品、药、洗发剂、洗剂和眼药膏中的表面活性剂、用作药物的乳化剂和分散剂, 并在生物化学中用于加溶薄膜、整个细胞或其他组织试样及用于制备脂质体。包括在这份公开中的是化学式为 $R'CON(R)CH_2R''$ 和

$R''CON(R)R'$ 的化合物，式中 R 是氢或一个有机基， R' 是一个至少 3 个碳原子的脂族羟基，而 R'' 是醛糖残基。

欧洲专利 0 2 8 5 7 6 8 (1 9 8 8 . 1 0 . 1 2 公布, H. Kelkenberg 等人) 涉及在含水洗涤剂体系中使用 N —多羟基烷基脂肪酸酰胺作为增稠剂。所包括的酰胺的化学式为 $R_1C(O)N(X)R_2$, 式中 R_1 是一个 $C_1—C_{17}$ (最好是 $C_7—C_{17}$) 烷基, R_2 是氢、一个 $C_1—C_{18}$ (最好 $C_1—C_6$) 烷基或烯化氧, X 是一个具有 4—7 个碳原子的多羟基烷基, 例如 N —甲基, 椰子脂肪酸葡萄糖酰胺。酰胺的增稠性表明它在含石蜡磺酸盐的液体表面活性剂体系中是特别有用的。虽然含水表面活性剂体系可含其他阴离子表面活性剂, 如烷基磺酸盐、烯属磺酸酯、磺基琥珀酸半酯盐和脂族醇醚磺酸酯, 和非离子表面活性剂, 如脂族醇聚乙二醇醚、烷基酚聚乙二醇醚、脂肪酸聚乙二醇醚、聚环氧丙烷—聚环氧乙烷混合聚合物等。石蜡磺酸盐/ N —甲基椰子脂肪酸葡萄糖酰胺/非离子表面活性剂洗发剂配方就是例子。除了增稠性外, N —多羟基烷基脂肪酸酰胺据说具有很好的皮肤耐受性。

美国专利 2 9 8 2 7 3 7 (1 9 6 1 . 5 . 2 授予 Boettner 等人) 涉及含尿素、十二烷基硫酸钠阴离子表面活性剂和 N —烷基葡萄糖酰胺非离子表面活性剂的洗涤剂块, 所说的非离子表面活性剂选自 N —甲基、 N —山梨糖醇十二酰胺和 N —甲基、 N —山梨糖醇十四酰胺。

其它葡萄糖酰胺表面活性剂已被公开, 例如 DT—2 2 2 6 8 7 2 (1 9 7 3 . 1 2 . 2 0 公开, H. W. Eckert 等人) 涉及含一种或多种表面活性剂和助洗剂盐的洗涤组合物, 该助洗剂盐选自聚合

磷酸盐、螯合剂和洗涤碱，该洗涤组合物的改进靠添加N—酰基多羟基烷基胺，其化学式为 $R_1 C(O)N(R_2)CH_2(CHOH)_nCH_2OH$ ，式中 R_1 是一个 $C_1—C_3$ 烷基， R_2 是一个 $C_{10}—C_{22}$ 烷基， n 是3或4。N—酰基多羟基烷基胺是作为污垢悬浮剂添加的。

美国专利3654166(1972.4.4授予H. W. Eckert 等人)涉及至少含一种选自阴离子、两性离子和非离子表面活性剂的表面活性剂和作为织物柔软剂的N—酰基、N—烷基多羟基烷基化合物的洗涤剂组合物，上述N—酰基、N—烷基多羟基烷基化合物的化学式为 $R_1 N(Z)C(O)R_2$ ，式中 R_1 是一个 $C_{10}—C_{22}$ 烷基， R_2 是一个 $C_7—C_{21}$ 烷基， R_1 和 R_2 总共23—39个碳原子， Z 是一个多羟基烷基，它可以是 $—CH_2(CHOH)_mCH_2OH$ ，式中 m 为3或4。

美国专利4021539(1977.5.3授予H. Möller 等人)涉及皮肤处理化妆品组合物，它含有N—多羟基烷基胺，该N—多羟基烷基胺包括化学式为 $R_1 N(R)CH(CHOH)_mR_2$ 的化合物，式中 R_1 是H、低级烷基、羟基低级烷基或氨基以及杂环烷基， R 同 R_1 ，但两者不能都是H， R_2 是 CH_2OH 或 $COOH$ 。

法国专利1360018(1963.4.26授予Commercial Solvents Corporation)涉及借助添加酰胺的抗聚合的稳定甲醛溶液，所述酰胺的化学式为 $RC(O)N(R_1)G$ ，式中 R 是一个具有至少7个碳原子的羧酸官能度， R_1 是氢或一个低级烷基， G 是一个至少5个碳原子的糖醇原子团。

西德专利1261861(1968.2.29, A. Heins)涉及用作湿润剂和分散剂的葡萄糖胺衍生物，其化学式为

$N(R)(R_1)(R_2)$ ，式中R是一个葡萄糖的糖残基， R_1 是一个 $C_{10}-C_{20}$ 烷基， R_2 是一个 C_1-C_5 酰基。

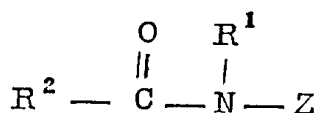
英国专利745036(1956.2.15, 授予Atlas Powder Company)涉及杂环酰胺及其羧酸酯, 据说它们用作化学中间体、乳化剂、湿润和分散剂、洗涤剂、织物柔软剂等等。该化合物的表达化学式为 $N(R)(R_1)C(O)R_2$, 式中R是一个酞化己五醇或其羧酸酯的残基, R_1 是一价烃基, $-C(O)R_2$ 是具有2—25个碳原子的羧酸的酰基。

美国专利3312627(1967.4.4, 授予D. T. Hooker)公开了固体卫生块, 它基本上无阴离子洗涤剂和碱性助洗材料, 而它含有某些脂肪酸的锂皂、一种选自某些氧化丙烯—乙二醇—环氧乙烷缩合物、氧化丙烯—丙二醇—环氧乙烷缩合物和聚合的1, 2—亚乙基二醇的非离子表面活性剂, 也含有一种非离子起泡沫组分, 该组分可含化学式为 $RC(O)NR^1(R^2)$ 的多羟基酰胺, 式中 $RC(O)$ 含约10到约14个碳原子, R^1 和 R^2 各为H或 C_1-C_6 烷基, 该烷基含总数2到约7个碳原子和总数2到约6个取代基羟基。一个基本上类似的公开见美国专利3312626(1967.4.4. 授予D. T. Hooker)。

一种复配洗涤剂组合物, 它含有一种或多种阴离子、非离子或阳离子洗涤表面活性剂, 或其混合物, 任意的洗涤添加剂和任意的辅助的助洗剂, 这里该组合物含:

(a) 至少约1%(重量)沸石或层式硅酸盐洗净助洗剂或其混合物; 和

(b) 至少约1%(重量)多羟基脂肪酸酰胺材料, 其化学式:



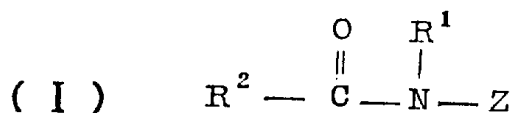
式中， R^1 是H、 $C_1 - C_4$ 烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或其混合物，较好是 $C_1 - C_4$ 烷基，更好是 C_1 或 C_2 烷基，最好是 C_1 烷基（即甲基）； R^2 是一个 $C_5 - C_{31}$ 烷基，较好是直链 $C_7 - C_{19}$ 烷基或链烯基，更好是直链 $C_9 - C_{17}$ 烷基或链烯基，最好是直链 $C_{11} - C_{17}$ 烷基或链烯基，或其混合物；Z是一个具有至少3个羟基直接连到链上的直链烷基的多羟基烷基或是一个它的烷氧基化的衍生物（最好是乙氧基化的或丙氧基化的）。

沸石、层式硅酸盐或其混合物与多羟基脂肪酸酰胺的重量比较好为约1:10到约20:1，更好为约1:5到约15:1，最好为约1:3到约10:1。

多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂

本发明组合物将含有至少约1%，一般约3%到约50%，最好约3%到约30%的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂，该表面活性剂如下所述。

本发明的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂组分含有化合物，其化学结构式为：



式中： R^1 是H、 $C_1 - C_4$ 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基或其混合物，较好为 $C_1 - C_4$ 烷基，更好为 C_1 或 C_2 烷基，最好为 C_1 烷基（即甲基）； R^2 是一个 $C_5 - C_{31}$ 烷基，较好为直链 $C_7 - C_{19}$ 烷基或链烯基，更好为直链 $C_9 - C_{17}$ 烷基或链烯基，最好

为直链 $C_{11} - C_{17}$ 烷基或链烯基，或其混合物；Z 是一个具有至少 3 个羟基直接连到链上的直链烃基链的多羟基烃基或其烷氧基化衍生物（最好是乙氧基化的或丙氧基化的）。Z 较好是在还原胺化反应中从还原糖衍生，更好 Z 是一个糖基。合适的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖。作为原料可以利用高右旋糖玉米糖浆、高左旋糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆以及上面所列的单糖。这些玉米糖浆可产生一种用于 Z 的糖组分混合物。应当理解为这决不是排除其它合适的原料。Z 最好选自由 $-CH_2 - (CHOH)_n - CH_2OH$ 、 $-CH(CHOH) - (CHOH)_{n-1} - CH_2OH$ 、 $-CH_2 - (CHOH)_2(CHOH)(CHOH) - CH_2OH$ ，和其烷氧基化的衍生物构成的组。式中 n 为一个 3 到 5 的整数，包括 3 和 5， R' 是 H 或一个环或脂族单糖。最好是糖基，这里 n 为 4，特别是 $-CH_2 - (CHOH)_4 - CH_2OH$ 。

在化学式 (I) 中， R^1 例如可以是 N—甲基、N—乙基、N—丙基、N—异丙基、N—丁基、N—2—羟乙基或 N—2—羟丙基。

$R^2 - CO - N$ 例如可以是椰子酰胺、硬脂酰胺、油酸酰胺 (oleamide)、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酸酰胺、牛脂酰胺等。

Z 可以是 1—脱氧葡萄糖基、2—脱氧果糖基、1—脱氧麦芽糖基、1—脱氧乳糖基、N—1—脱氧半乳糖基、N—1—脱氧甘露糖基、1—脱氧麦芽三糖基等。

制造多羟基脂肪酸酰胺的方法在现有技术中是已知的。一般，可以使烷基胺同还原糖在还原胺化反应中反应，形成对应的 N—烷基多羟基胺，然后将 N—烷基多羟基胺同脂肪脂族酯或甘油三酯在缩合 /

酰胺化步骤中反应，形成N—烷基，N—多羟基脂肪酸酰胺产物来制备。制造含多羟基脂肪酸酰胺组合物的方法已公开，例如英国专利说明书809060（1959. 2. 18公布，Thomas Hedley & Co., Ltd.）、美国专利2965576（1960. 12. 20授予E. R. Wilson）、美国专利2703798（Anthony M. Schwartz, 1955. 3. 8授权）和美国专利1985424（1934. 12. 25授予Piggott），引用这些专利供参考。

在一种生产N—烷基或N—羟烷基、N—脱氧糖基脂肪酸酰胺方法中，其中糖基组分从葡萄糖衍生，N—烷基或N—羟烷基官能度是N—甲基、N—乙基、N—丙基、N—丁基、N—羟乙基或N—羟丙基，该产物通过N—烷基或N—羟烷基葡萄糖胺同脂肪酯在催化剂存在下进行反应而制备，该脂肪酯选自脂肪族甲酯、脂肪族乙酯和脂肪族甘油三酯，所述催化剂选自由磷酸三锂、磷酸三钠、磷酸三钾、焦磷酸四钠、三多磷酸五钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、酒石酸二钠、酒石酸二钾、酒石酸钠钾、柠檬酸三钠、柠檬酸三钾、碱式硅酸钠、碱式硅酸钾、碱式硅铝酸钠和碱式硅铝酸钾及其混合物构成的组。催化剂的量较好为约0.5 mol%到约50 mol%，更好为约2 mol%到约10 mol%（以N—烷基或N—羟烷基葡萄糖胺摩尔为基）。反应最好在约138℃到约170℃下一般进行约20到约90分钟。当在反应混合物中使用甘油酯作为脂肪族酯源时，反应最好使用约1—10%（重量，以全部反应混合物的重量百分数为基准计算）相转移剂，相转移剂选自饱和脂肪醇聚乙氧基化物、烷基聚糖苷、直链葡萄糖酰胺表面活性剂及其混合

物。

最好，该方法如下进行：

- (a) 将脂肪族酯予热到约 138°C 至 170°C ;
- (b) 添加 N—烷基或 N—羟烷基葡萄糖胺到加热过的脂肪酸酯中并混合到需要的程度，以形成两相液体/液体混合物；
- (c) 将催化剂混入反应混合物中；和
- (d) 搅拌达特定的反应时间。

也最好将约 2% 到约 20% (按反应物的重量) 的预制的直链 N—烷基/N—羟基烷基，N—直链葡萄糖基脂肪酸酰胺产物加到反应混合物中。如果脂肪族酯是甘油三酯作为相转移剂。这也活化反应，所以提高反应速率。详细的实验步骤如下。

这里使用的多羟基“脂肪酸”酰胺材料对洗涤剂配方设计师也呈现优越性，它们可以全部或主要地从天然再生的非石油化工原料制备并可降解。它们对水生生物也呈现低毒性。

应认识到，除化学式 (I) 的多羟基脂肪酸酰胺外，生产它们所使用的方法一般也产生一些不挥发的副产品，例如酯酰胺和环多羟基脂肪酸酰胺。这些副产品量的变化取决于特定反应物和工艺条件。最好掺进本发明洗涤剂组合物中的多羟基脂肪酸酰胺以一种形式提供，以致于添加到洗涤剂中的含多羟基脂肪酸酰胺的组合物含小于约 10%，最好小于约 4% 的环多羟基脂肪酸酰胺。上述优选方法的优点在于它可产生相当少量的副产品，包括上述环酰胺付产品。

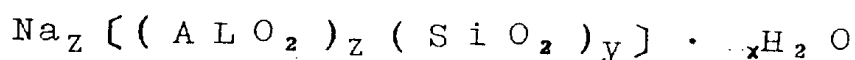
沸石和层式硅酸盐助洗剂

本发明组合物含沸石或层式硅酸盐助洗剂或其混合物。

沸石和/或层式硅酸盐助洗剂的量根据组合物的最终用途和它需

要的物理形式可大范围变化。该洗涤剂组合物包含至少约 1% 上述助洗剂。液体配方一般含约 5% 到约 50%，更一般的约 5% 到约 30% (重量的) 助洗剂。粒状配方一般含约 10% 到约 80%，更一般约 15% 到约 50% (重量的) 助洗剂。但是不意味着排除低量或高量的助洗剂。较好是沸石或层式硅酸盐助洗剂或其混合物与多羟基脂肪酸酰胺的重量比为约 1:10 到约 20:1，更好是约 1:5 到约 15:1，最好是约 1:3 到约 10:1。

沸石助洗剂是一种硅铝酸盐助洗剂，它在目前的重垢型洗涤剂配方中，特别是粒状配方中具有重要性。本发明的沸石助洗剂可以是结晶或非晶结构，并且它可以是天然存在的或合成获得的。沸石材料的生产方法在技术中是已知的。例如参见：美国专利 3 985 669 (Krummel 等人，1976. 10. 12 授权)，该专利已被参考引入本文。本发明使用的优选合成沸石离子交换材料是以名称沸石 A、沸石 P (B) 和沸石 X 出售的。一般，本发明的沸石助洗剂包括具有下式的那些沸石助洗剂，



式中 Z 和 Y 是至少 6 的整数，Z 与 Y 的摩尔比范围是 1.0 至约 0.5，X 是一个约 15 至约 264 的整数，而且该材料具有至少每克无水硅铝酸盐约 50 毫克当量 CaCO₃ 硬度的镁离子交换容量。在一种特别优选的方案中，结晶硅铝酸盐离子交换材料具有化学式



式中 X 是约 20 到约 30，尤其是约 27。这种材料是已知的，如沸石 A。

层式硅酸盐助洗剂在技术中也是已知的。优选的是层式硅酸钠。

例如参见美国专利 4 6 6 4 8 3 9 (1 9 8 7 . 5 . 1 2 授予 H . P . Rieck) 中的层式硅酸钠助洗剂, 这里引用供参考。

最好是在低于约 5 0 °C, 特别是低于约 4 0 °C 下使用的洗涤剂基本上无含硼酸盐和形成硼酸盐的助洗剂。这里使用的“基本上无含硼酸盐和形成硼酸盐的助洗剂”意味着组合物含不大于约 2 % (重量) 的含硼酸盐和形成硼酸盐的助洗剂, 较好是不大于 1 %, 更好是不大于约 0 . 5 %, 最好是基本上为 0 %。

洗涤表面活性剂体系

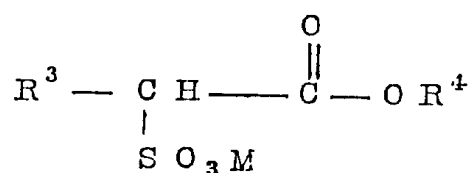
除了多羟基脂肪酸酰胺和沸石助洗剂外, 本发明组合物含有一种或多种附加的表面活性剂, 它可以是阴离子的、阳离子的或非离子的。一般, 除多羟基脂肪酸酰胺外, 表面活性剂体系将包括一种或多种阴离子和/或非离子表面活性剂。特别优选的是在多种洗涤条件下完全有效清洗的阴离子表面活性剂。特别是当本组合物含硬度敏感表面活性剂时, 例如烷基硫酸盐、烷基酯磺酸盐(例如甲酯磺酸盐)、烷基烷氧基化磺酸盐(例如烷基乙氧基化磺酸盐)和烷基苯磺酸盐(例如直链烷基苯磺酸盐)本发明的益处可实现。进一步包含的普通非离子表面活性剂, 例如一种烷基乙氧基化物或一种烷基多糖苷, 如下所述, 将进一步描述。一般, 附加的洗涤表面活性剂存在的量(重量%)是洗涤剂组合物的约 1 % 到约 5 0 %, 较好是约 3 % 到约 4 0 %, 更好是约 5 % 到约 3 0 %。下面叙述合适的表面活性剂。

烷基酯磺酸盐表面活性剂

本文的烷基酯磺酸盐表面活性剂包括 C₈—C₂₀ 羧酸(即脂肪酸)的直链酯, 它是用 SO₃ 气体, 按照“*The Journal of the American Oil Chemists Society*” 5 2

(1975), P P. 323—329 的描述磺化的。合适的原料包括从牛脂、棕榈和椰子油等衍生的天然脂肪物质。

优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂，特别是洗衣使用的包括具有下述结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂，式中 R^3 是一个 $C_8—C_{20}$ 烃基，最好



是一个烷基或其结合， R^4 是一个 $C_1—C_6$ 烃基，最好是一个烷基或其结合，M 是阳离子，它与烷基酯磺酸盐形成水溶性盐。合适的盐包括金属盐，例如钠、钾和锂盐，及取代和非取代铵盐，例如甲基、二甲基、三甲基和季铵阳离子（如四甲基铵和二甲基哌啶鎓），和由链烷醇胺，如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺衍生的阳离子。最好 R^3 是 $C_{10}—C_{16}$ 烷基， R^4 是甲基、乙基或异丙基。特别优选的是其中 R^3 是 $C_{14}—C_{16}$ 烷基的甲基酯磺酸盐。

烷基硫酸盐表面活性剂

本文的烷基硫酸盐表面活性剂是水溶性盐或酸，其化学式为 ROSO_3M ，式中 R 是一个 $C_{10}—C_{24}$ 烃基，较好是一个烷基或具有一个 $C_{10}—C_{20}$ 烷基组分的羟烷基，更好是一个 $C_{12}—C_{18}$ 烷基或羟烷基，M 是 H 或一个阳离子，例如一个碱金属阳离子（如钠、钾、锂），取代或非取代的铵阳离子，例如甲基、二甲基及三甲基铵和季铵阳离子（如四甲基铵和二甲基哌啶鎓）和从链烷醇胺，如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺衍生的阳离子，以及其混合物等等。一般，低温洗涤温度（如低于约 50°C ）优选 $C_{12}—C_{16}$ 烷基链，较高洗涤温

度(如高于 50°C)优选 C_{16} — C_{18} 烷基链。

烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂

本文的烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂是水溶性盐或酸,其化学式为 $\text{R O (A)}_m \text{S O}_3 \text{ M}$,式中R是一个非取代 C_{10} — C_{24} 烷基或具有一个 C_{10} — C_{24} 烷基组分的羟烷基,较好是一个 C_{12} — C_{20} 烷基或羟烷基,更好是 C_{12} — C_{18} 烷基或羟烷基,A是一个乙氧基或丙氧基单元,m是大于0,一般在约0.5和约6之间,更好在约0.5和约3之间,M是H或一个阳离子,例如它可以是金属阳离子(如钠、钾、锂、钙、镁等),铵或取代铵阳离子。烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐在本文中都可以考虑。取代铵阳离子的特殊例子包括甲基、二甲基、三甲基铵阳离子和季铵阳离子,如四甲基铵和二甲基哌啶鎓和从链烷醇胺,如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺衍生的阳离子,以及其混合物。典型的表面活性剂是 C_{12} — C_{18} 烷基聚乙氧基化(1.0)硫酸盐、 C_{12} — C_{18} 烷基聚乙氧基化(2.25)硫酸盐、 C_{12} — C_{18} 烷基聚乙氧基化(3.0)硫酸盐和 C_{12} — C_{18} 烷基聚乙氧基化(4.0)硫酸盐,其中M一般选自钠和钾。

其它阴离子表面活性剂

用于洗涤目的的其它阴离子表面活性剂也可以包含在本发明组合物中。它可包括皂盐(例如包括钠、钾、铵、和取代铵盐,如单、二和三乙醇胺盐), C_9 — C_{20} 直链烷基苯磺酸盐, C_8 — C_{22} 伯或仲链烷磺酸盐, C_8 — C_{24} 烯属磺酸盐,由碱土金属柠檬酸盐的热解产物磺化制备的磺化聚羧酸(例如英国专利说明书N $^{\circ}$.

1082179中所述),烷基甘油磺酸盐,脂肪酰基甘油磺酸盐,

脂肪油基甘油硫酸盐, 烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐, 石蜡磺酸盐, 烷基磷酸盐, 羟乙磺酸盐, 例如 N—酰基羟乙磺酸盐、酰基牛磺酸盐、甲基牛磺酰胺的脂肪酸酰胺、烷基琥珀酸盐和磺基琥珀酸盐, 磺基琥珀酸单酯 (特别是饱和和不饱和的 $C_{12} - C_{18}$ 单酯), 磺基琥珀酸二酯 (特别是饱和和不饱和的 $C_6 - C_{14}$ 二酯), N—酰基肌氨酸盐, 烷基多糖化物的硫酸盐, 如烷基多糖苷的硫酸盐 (非离子非硫酸化的化合物下面叙述)、支链伯烷基硫酸盐, 和烷基聚乙氧基羧酸盐, 例如化学式为 $R O (C H_2 C H_2 O)_K C H_2 C O O - M^+$ 者, 式中 R 是一个 $C_8 - C_{22}$ 烷基, K 是 0 到 10 的整数, M 是形成可溶性盐的阳离子, 以及用羟乙磺酸酯化的和用氢氧化钠中和的脂肪酸。树脂酸和氢化树脂酸也是合适的, 例如松香、氢化松香和存在于浮油中或由其衍生的树脂酸和氢化树脂酸。其他的例子叙于 “Surface Active Agents and Detergents” (Vol. I 和 II, 作者 Schwartz, Perry 和 Berch)。上述各种表面活性剂一般也公开于美国专利 3 9 2 9 6 7 8 (1 9 7 5. 1 2. 3 0 授予 Laughlin 等人, 2 3 栏 5 8 行至 2 9 栏 2 3 行), 本文引用该专利供参考。

非离子洗涤剂表面活性剂

合适的非离子洗涤剂表面活性剂一般公开于美国专利 3 9 2 9 6 7 8 (Laughlin 等人, 1 9 7 5. 1 2. 3 0 授权, 1 3 栏 1 4 行至 1 6 栏 6 行), 本文引用供参考。有用的非离子表面活性剂的典型的非限制种类如下列。

1. 烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷缩合物。一般优先选用聚环氧乙烷缩合物。这些化合物包括烷基酚与烯化氧的

缩合物，该烷基酚具有一个含约 6 到约 12 个碳原子的以直链或支链构型的烷基。在一种优选方案中，环氧乙烷以等于每摩尔烷基酚约 5 到约 2.5 摩尔环氧乙烷的量存在。市场上可以买到的这种类型的非离子表面活性剂包括 IgepalTM CO-630 (由 GAF Corporation 出售) 和 TritonTM X-45、X-114、X-100 和 X-102 (都由 Rohm & Haas Company 出售)。这些表面活性剂通常称为烷基酚烷氧基化物，例如烷基酚乙氧基化物。

2. 脂族醇同约 1 到约 2.5 摩尔环氧乙烷的缩合产物。脂族醇的烷基链可以或是直链或是支链，伯或仲，并一般含约 8 到约 22 个碳原子。特别优选的是具有一个烷基含约 10 到约 20 个碳原子的醇同每摩尔醇约 2 到约 1.8 摩尔环氧乙烷的缩合产物。市场上可以获得的这种类型的非离子表面活性剂的例子包括 TergitolTM 15-S-9 (C₁₁—C₁₅ 直链仲醇同 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，TergitolTM 24-L-6 N M W (C₁₂—C₁₄ 伯醇同 6 摩尔具有窄分子量分布的环氧乙烷的缩合产物)，两者均由 Union Carbide Corporation 出售，NeodolTM 45-9 (C₁₄—C₁₅ 直链醇同 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，NeodolTM 23-6.5 (C₁₂—C₁₃ 直链醇同 6.5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，NeodolTM 45-7 (C₁₄—C₁₅ 直链醇同 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，NeodolTM 45-4 (C₁₄—C₁₅ 直链醇同 4 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，由 Shell Chemical Company 出售，和 KyroTM EOB (C₁₃—C₁₅ 醇同 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，由 The Procter & Gamble

Company 出售。这些表面活性剂一般称为烷基乙氧化物。

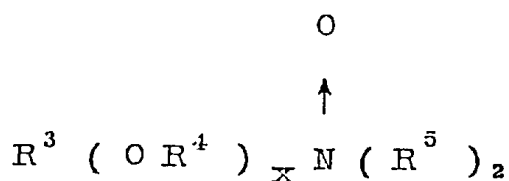
3. 环氧乙烷同由环氧丙烷与丙二醇缩合形成的疏水基的缩合产物。这些化合物的疏水部分最好分子量为约 1500 到约 1800 并呈现水不溶性。将聚氧乙烯部分加到该疏水部分会提高整个分子的水溶度，而产物的液体特性保持直到聚氧乙烯含量为该缩合产物总重的约 50% 为止，这相当于同直到约 40 摩尔环氧乙烷的缩合。这种类型的化合物的例子包括某些市场上可以获得的 PluronicTM 表面活性剂，由 BASF 出售。

4. 环氧乙烷同由环氧丙烷与乙二胺反应所形成的产物的缩合产物。这些产物的疏水部分由乙二胺和过量的环氧丙烷的反应产物组成，并且一般其分子量为约 2500 到约 3000。该疏水部分同环氧乙烷缩合到缩合产物含约 40% 到约 80% (重量) 的聚氧乙烯，并具有约 5000 到约 11000 的分子量。这种类型的非离子表面活性剂的例子包括某些市场上可以获得的 TetronicTM 化合物，由 BASF 出售。

5. 半极性非离子表面活性剂是一种特种非离子表面活性剂，它包括水溶性氧化胺，该水溶性氧化胺含一个约 10 到约 18 个碳原子的烷基部分和二选自由烷基和羟烷基构成的部分，该烷基和羟烷基含约 1 到约 3 个碳原子；水溶性氧化膦，它含有一个约 10 到约 18 个碳原子的烷基部分和二选自由烷基和羟烷基构成的部分，该烷基和羟烷基含约 1 到约 3 个碳原子；和水溶性亚砷，它含一个约 10 到约 18 个碳原子的烷基部分和一个选自由约 1 到约 3 个碳原子的烷基和羟烷基构成的部分。

半极性非离子洗涤剂表面活性剂包括氧化胺表面活性剂，其化学

式为：



式中 R^3 是一个含约8到约22个碳原子的烷基、羟烷基、烷基苯基或其混合物； R^4 是一个含约2到约3个碳原子的亚烷基或羟亚烷基或其混合物； x 是0到约3；每个 R^5 是一个含约1到约3个碳原子的烷基或羟烷基或一个含约1到约3个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷。 R^5 基团可以互相连接，例如通过氧或氮原子连接成环结构。

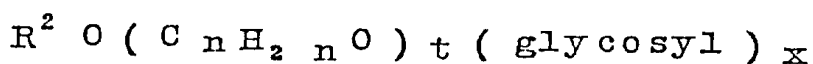
这些氧化胺表面活性剂特别包括 C_{10} — C_{18} 烷基二甲基氧化胺和 C_8 — C_{12} 烷氧基乙基二羟基乙基氧化胺。

6. 烷基多糖化物公开于美国专利4 5 6 5 6 4 7 (Llenado, 1 9 8 6. 1. 2 1 授予)，它具有一个含约6到约30个碳原子，最好约10到约16个碳原子的疏水基和一个多糖化物，如多糖苷，亲水基含约1.3到约10，较好约1.3到3，最好约1.3到约2.7个糖化物单元。可以使用任何含5或6个碳原子的还原糖化物，如葡萄糖、半乳糖，而半乳糖部分可以被葡萄糖部分取代。（疏水基可任选地连接到2—、3—、4—等位，这样就形成与葡萄糖苷或半乳糖苷不同的葡萄糖或半乳糖）。中间糖化物的结合例如可以在附加糖化物单元的一个位置和上述糖化物单元上的2—、3—、4—和/或6—位置之间。

任意地而较少希望地，可以是一个聚烯化氧链连接疏水部分和多糖化物部分。优选的烯化氧是环氧乙烷。典型的疏水基包括饱和或不饱和的，支链或非支链的，含约8到约18，最好约10到约16个碳原子的烷基。最好，该烷基是直链饱和烷基。该烷基可以含最多到

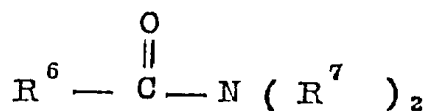
约3个羟基和/或聚烯化氧链可以含最多到约10个,最好小于5个烯化氧部分。合适的烷基多糖化物是辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基、二、三、四、五和六葡萄糖苷、半乳糖苷、乳糖苷、葡萄糖、果糖苷、果糖和/或半乳糖。合适的混合物包括椰子烷基、二、三、四、和五葡萄糖苷和牛脂烷基四、五和六葡萄糖苷。

优选的烷基多糖苷具有下述化学式:



式中 R^2 是选自自由烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基以及混合物构成的组,其中烷基含约10到约18个,最好约12到约14个碳原子; n 是2或3,最好是2; t 是0到约10,最好是0; x 是从约1.3到约10,较好从约1.3到约3,最好从约1.3到约2.7。glycosyl (糖基)最好是由葡萄糖衍生。为了制备这些化合物,首先形成醇或烷基聚乙氧基醇,然后用葡萄糖或一种葡萄糖源处理,以形成苷(连在1—位)。然后可将另外的糖基单元连在它的1—位和上述糖基单元2—、3—、4—和/或6—位之间,最好以2—位置为主。

7. 具有下式的脂肪酸酰胺表面活性剂,



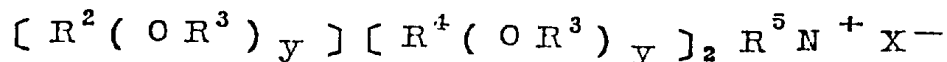
式中 R^6 是一个含约7到约21(最好约9到约17)个碳原子的烷基,每个 R^7 选自自由氢、 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 羟烷基和 $-(C_2 H_4 O)_x H$ 构成的组,其中 x 从约1到约3变化。

优选的酰胺是 $C_3 - C_{20}$ 氮酰胺、单乙醇酰胺、二乙醇酰胺和

异丙醇酰胺。

阳离子表面活性剂

阳离子洗涤表面活性剂也可包含在本发明洗涤剂组合物中。阳离子表面活性剂包括铵表面活性剂，例如烷基二甲基卤化铵和那些具有下述化学式的表面活性剂。



式中 R^2 是一个在烷基链上从约 8 到约 18 个碳原子的烷基或烷基苄基，每个 R^3 选自由 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 及其混合物构成的组；当 y 不是 0 时，每个 R^4 选自由 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 羟烷基、苄基、由连接二个 R^4 基团形成的环结构、 $-CH_2CHOH-CHOH-COR^6-CHOH-CH_2OH$ 和氢构成的组，其中 R^6 是任何具有分子量小于约 1000 的己糖或己糖聚合物； R^5 与 R^4 相同或是一个烷基链，其中 R^2 加 R^5 的碳原子总数不大于约 18；每个 y 是 0 到约 10，并且 y 值的和是 0 到约 15； X 是任何相容的阴离子。

本发明使用的其他阳离子表面活性剂也公开于美国专利 4228044 (Cambre, 1980. 10. 14 授权)，本文引用供参考。

其他表面活性剂

两性表面活性剂可以加到本发明洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可概括地称为仲胺或叔胺的脂族衍生物，或杂环仲胺或叔胺的脂族衍生物，其中脂族基可以是直链或支链。脂族取代基之一至少含约 8 个碳原子，一般约 8 到约 18 个碳原子，并且至少一个含阴离子水加

溶基，例如羧基、磺酸盐、硫酸盐。两性表面活性剂的例子参见美国专利 No. 3 9 2 9 6 7 8 (1 9 7 5 . 1 2 . 3 0 授予 Laughlin 等人，1 9 栏 1 8—3 5 行)，本文引用供参考。

两性离子表面活性剂也可加入到本发明洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可概括地称为仲胺和叔胺衍生物，杂环仲胺和叔胺衍生物，或季铵、季磷或季钨化合物的衍生物。两性离子表面活性剂的例子可参见美国专利 No. 3 9 2 9 6 7 8 (1 9 7 5 . 1 2 . 3 0 . 授予 Laughlin 等人，1 9 栏 3 8 行到 2 2 栏 4 8 行)，这里引用供参考。

两性和两性离子表面活性剂一般同一种或多种阴离子和/或非离子表面活性剂结合使用。

辅助助洗剂

本发明洗涤剂组合物也可含有辅助助洗剂，包括无机和有机洗涤剂助洗剂，以协助控制矿物硬度。辅助助洗剂的一般量为沸石/层式硅酸盐助洗剂重量的约 5 % 到约 2 0 0 %。

无机洗涤剂助洗剂包括，但不限于，多磷酸盐（例子有三多磷酸盐、焦磷酸盐、和玻璃状聚合偏磷酸盐）、膦酸盐、肌醇六磷酸、硅酸盐、碳酸盐（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐）、硫酸盐和硅铝酸盐的碱金属、铵和链烷醇铵盐。硼酸盐助洗剂以及含形成硼酸盐材料的助洗剂也可以使用，形成硼酸盐的材料可在洗涤剂存放或洗涤条件下产生硼酸盐（下文统称“硼酸盐助洗剂”）。供洗涤温度低于约 5 0 °C，特别是低于约 4 0 °C 使用时，最好在本发明组合物中不使用硼酸盐助洗剂。

硅酸盐助洗剂的例子是碱金属硅酸盐，特别是 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比

值在 1.6 : 1 到 3.2 : 1 范围内的那些。但是，其它硅酸盐也可使用，例如硅酸镁之类，它在粒状配方中可作为一种增松剂、一种氧漂白剂的稳定剂和一种泡沫控制体系的组分。

除沸石之外的硅铝酸盐也可使用。一般，硅铝酸盐将具有经验化学式 $M_z (z AlO_2 \cdot y SiO_2)$ ，式中 M 是钠、钾、铵或取代铵，z 是从约 0.5 到约 2，y 是 1，尽管不需要落入上述沸石的所列化学式的范围内。

碳酸盐助洗剂的例子是碱土和碱金属碳酸盐，包括碳酸钠和倍半碳酸盐及其与超细碳酸钙的混合物，这公开于西德专利申请公开说明书 No. 2321001 (1973.11.15 公布)，该文献公开的这些内容被参考引入本文。

可以添加磷酸盐和膦酸盐助洗剂，虽然一般需要用沸石/层式硅酸盐和任选的其它辅助助洗剂和洗涤剂添加剂取代这些助洗剂。因此，如果它们存在，最好仅以低含量出现。较好是磷酸盐助洗剂小于 10%，更好是小于约 5%，最好是基本上为 0（按组合物中全部助洗剂的重量）。

多磷酸盐的特殊例子有碱金属三多磷酸盐、钠、钾和铵的焦磷酸盐、钠和钾的正磷酸盐，聚合偏磷酸钠（其中聚合度范围为约 6 到约 21）和肌醇六磷酸盐。

膦酸盐助洗剂盐的例子有乙烷 1—羟基—1，1—二膦酸盐的水溶性盐（特别是钠盐和钾盐）、亚甲基二膦酸的水溶性盐（例如三钠和三钾盐）和取代亚甲基二膦酸的水溶性盐，例如三钠和三钾亚乙基、异亚丙基、苄基亚甲基和卤代亚甲基膦酸盐。上述类型的膦酸盐助洗剂盐公开于美国专利 No. 3159581 和 3213030

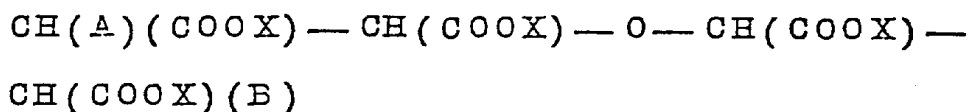
(1964. 12. 1和1965. 10. 19授予Diehl), 美国专利No. 3422021(1969. 1. 14授予Roy)及美国专利No. 3400148和3422137(1968. 9. 3和1969. 1. 14授予Quimby), 上述公开内容被参考引入本文。

适合于本发明目的有机洗涤剂助洗剂包括, 但不限于各种多羧酸盐化合物。这里使用的“多羧酸盐”意指具有许多羧酸盐原子团, 最好至少3个羧酸盐的化合物。

多羧酸盐助洗剂一般可以酸形式加到组合物中, 但也可以中和的可溶性盐形式加入。当以盐形式使用时, 优先选用碱金属(如钠、钾和锂)或链烷醇铵盐。

包括在多羧酸盐中的助洗剂是各种类型的有用材料。多羧酸盐助洗剂的一个重要类型包括醚多羧酸盐。一些醚多羧酸盐已被描述用作洗涤剂助洗剂。有用的醚多羧酸盐的例子包括氧联二琥珀酸盐, 它被公开于美国专利3128287(Berg, 1964. 4. 7授予)和美国专利3635830(Lamberti等人, 1972. 1. 18授权)这两篇文献被参考引入本文。

本发明中作为助洗剂使用的特殊类型的醚多羧酸盐也包括具有下面化学式的那些:

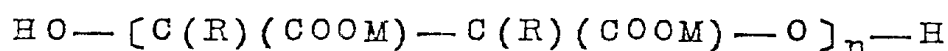


式中A是H或OH; B是H或 $-\text{O}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2(\text{COOX})$; X是H或形成盐的阳离子。例如, 如果在上述通式中A和B都是H, 那么化合物是氧联二琥珀酸及其水溶性盐。如果A是OH, 而B是H,

那么化合物是酒石酸单琥珀酸 (TMS) 及其水溶性盐。如果 A 是 H, 而 B 是 $-\text{O}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2(\text{COOX})$, 那么化合物是酒石酸二琥珀酸 (TDS) 及其水溶性盐。本发明特别优先使用这些助洗剂的混合物。特别优选的是 TMS 与 TDS 的重量比为约 97 : 3 到约 20 : 80 的 TMS 和 TDS 的混合物。这些助洗剂公开于美国专利 4663071 (1987. 5. 5 授予 Bush 等人)。

合适的醚多羧酸盐也包括环状化合物, 特别是脂环化合物, 例如公开在美国专利 3923679、3835163、4158635、4120874 和 4102903 中的那些, 所有这些专利被参考引入本文。

其他有用的洗净助洗剂包括醚羟基多羧酸盐, 其结构式为:



式中 M 是氢或形成水溶性盐的阳离子, 最好是一种碱金属、铵或取代铵阳离子, n 是约 2 到约 15 (较好 n 是约 2 到约 10, 更好 n 平均是约 2 到约 4), 每个 R 是相同或不同并选自氢、 C_1 — 4 烷基或 C_1 — 4 取代烷基 (最好 R 是氢)。

其它的醚多羧酸盐还包括马来酞同乙烯或乙烯基·甲基醚、1, 3, 5—三羟基苯—2, 4, 6—三磺酸和羧基甲基氧琥珀酸的共聚物。

有机多羧酸盐助洗剂也包括各种羧酸的碱金属、铵和取代铵盐。例子包括乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的钠、钾、锂、铵和取代铵盐。

也包括多羧酸盐, 例如苯六甲酸、琥珀酸、聚马来酸、苯 1, 3, 5—三羧酸、羧基甲基氧琥珀酸及其可溶性盐。

柠檬酸盐, 如柠檬盐及其可溶性盐 (特别是钠) 对重垢型液体洗

涤剂配方是特别重要的多羧酸盐助洗剂，但也可用在颗粒状组合物中。

其它羧酸盐助洗剂包括羧酸化碳水化合物，它公开于美国专利 3 7 2 3 3 2 2 (Diehl , 1 9 7 3 . 3 . 2 8 授予)，该专利被参考引入本文。

在本发明洗涤剂组合物中适用的还有 3, 3—二羧基—4—氧杂—1, 6—己二酸盐和涉及的化合物，它们公开于美国专利 4 5 6 6 9 8 4 (Bush , 1 9 8 6 . 1 . 2 8 授予)，该专利被参考引入本文。有用的琥珀酸助洗剂包括 C₅—C₂₀ 烷基琥珀酸及其盐。这种类型的特别优选的化合物是十二碳烯基琥珀酸。典型的烷基琥珀酸具有通式 R—CH (COOH) CH₂ (COOH)，即琥珀酸的衍生物，式中 R 是烃基，例如 C₁₀—C₂₀ 烷基或链烯基，最好是 C₁₂—C₁₆，或式中 R 可用羟基、磺基、硫氧基或砜取代基取代，这些都如上述专利中所述。

使用琥珀酸盐助洗剂最好以其水溶性盐的形式，包括钠、钾、铵和链烷醇铵盐。

琥珀酸盐助洗剂的特殊例子包括：月桂基琥珀酸盐、肉豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2—十二碳烯基琥珀酸盐（优选的）、2—十五碳烯基琥珀酸盐等等。月桂基琥珀酸盐是这组中优选的助洗剂，它公开于欧洲专利申请公开说明书 8 6 2 0 0 6 9 0 . 5 / 0 2 0 0 2 6 3 (1 9 8 6 . 1 1 . 5 公布) 中。

有用的助洗剂的例子还包括钠和钾的羧基甲基氧丙二酸盐、羧基甲基氧琥珀酸盐、顺式环己烷六羧酸盐、顺式环戊烷四羧酸盐、水溶性聚丙烯酸盐（分子量约 2 0 0 0 以上的聚丙烯酸盐也可有效地用作分散剂）和马来酞同乙烯基·甲基醚或乙烯的共聚物。

其它合适的多羧酸盐是聚缩醛羧酸盐，它公开于美国专利 4 1 4 4 2 2 6 (Crutchfield 等人, 1979. 3. 13 授予), 本文引用作为参考。这些聚缩醛羧酸盐可由二羟乙酸的酯和聚合引发剂在聚合条件下聚集来制备。然后将得到的聚缩醛羧酸酯连到化学稳定的端基上, 以稳定聚缩醛羧酸盐阻止在碱溶液中迅速解聚, 转变成相应的盐, 再加到一种表面活性剂上。

多羧酸盐助洗剂也公开于美国专利 3 3 0 8 0 6 7 (Diehl, 1967. 3. 7 授予), 本文引用供参考。这种材料包括脂族羧酸, 例如马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、乌头酸、柠康酸和亚甲基丙二酸的均聚物和共聚物的水溶性盐。

其它在技术中已知的有机助洗剂也可使用。例如单羧酸及其水溶性盐(具有长链烃基)可以采用。这些包括一般叫做“皂”的材料。一般采用链长 $C_{10} - C_{20}$ 。烃基可以是饱和的或不饱和的。

酶

酶可以包含在洗涤剂配方中, 为了各种目的, 包括去除蛋白质的、碳水化合物基的或甘油三酯基的污点和例如防止脱落的染料转移。加入的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂酶、纤维素酶和过氧化物酶及其混合物。它们可以有任何合适的来源, 例如植物、动物、细菌、霉菌和酵母来源。但是, 它们的选择由几个因素所决定, 例如 pH 活度和/或稳定性最佳, 热稳定性, 抗活性洗涤剂、助洗剂的稳定性等等。在这方面优先选用细菌或霉菌酶, 例如细菌淀粉酶和蛋白酶, 霉菌纤维素酶。

合适的蛋白酶例子是枯草溶菌素, 它从枯草杆菌 (*B. Subtilis*) 和地衣形芽胞杆菌 (*B. Licheniformis*) 的

特定菌株获得。其它合适的蛋白酶从杆菌属 (*Bacillus*) 的一种菌株获得，在整个 pH 8—12 范围内具有最大的活性，由 Novo Industries A/S 在注册商标 Esperase[®] 下开发和出售。这种酶和类似酶的制备公开在 Novo 的英国专利说明书 No.

1243784 中。市场上可以买到的适合于除去蛋白质基污点的蛋白水解酶包括那些由 Novo Industries A/S (Denmark) 以商品名称 ALCALASETM 和 SAVINASETM 出售的和由 International Bio-Synthetics, Inc., (Netherlands) 以商品名称 MAXATASETM 出售的。

在所关心的蛋白水解酶种类中，特别是用于液体洗涤剂组合物的，是本文称为蛋白酶 A 和蛋白酶 B 的酶。蛋白酶 A 及其制备方法被描述在欧洲专利申请公开说明书 130756 (1985. 1. 9 公开) 中，本文引用供参考。蛋白酶 B 是蛋白水解酶，它与蛋白酶 A 的区别在于在其氨基酸顺序中的 217 位上具有取代酪氨酸的亮氨酸。蛋白酶 B 被描述在欧洲专利申请说明书 No. 87303761. 8 (1987. 4. 28 申请) 中，本文引用供参考。蛋白酶 B 的制备方法也公开在欧洲专利申请公开说明书 130756 (Bott 等人，1985. 1. 9 公开) 中，本文引用供参考。

淀粉酶例如包括 α -淀粉酶，它从 *B. Licheniformis* 的特定菌株获得。更详细地描述在英国专利说明书 No. 1296839 (Novo) 中，该专利被参考引入本文。淀粉分解蛋白质例如包括 RAPIDASETM (International Bio-Synthetics, Inc.) 和 TERMAMYLTM (Novo Industries)。

本文中所使用的纤维素酶包括细菌或霉菌纤维素酶两种。最好是它们具有pH最佳值在5和9.5之间。合适的纤维素酶公开在美国专利4435307 (Barbesgaard 等人, 1984. 3. 6 授予)中, 本文引用供参考, 它公开了从*Humicola insolens*产生的霉菌纤维素酶。合适的纤维素酶也公开于GB—A—2075028、GB—A—2095275和DE—OS—2247832中。

这种纤维素酶的例子是由 *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*) 的一种菌株, 特别是由*Humicola* 菌株DSM 1800产生的纤维素酶, 和由*Bacillus N*的一种霉菌产生的纤维素酶或属于气单胞菌属 (*Aeromonas*) 的霉菌产生的纤维素酶212, 及由海生软体动物 (*Dolabella Auricula Solander*) 的肝胰腺提取的纤维素酶。

洗涤剂用合适的脂酶包括由假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 微生物, 例如*Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154产生的脂肪酶, 它公开于英国专利No. 1372034, 这里引用供参考。合适的脂酶包括那些酶, 它同脂肪酶的抗体呈现正的免疫交叉反应, 由*Pseudomonas fluorescens* IAM 1057微生物产生。这种脂酶及其纯化方法已描述在日本专利申请公开说明书No. 53—20487 (1978. 2. 24公开)。这种脂酶从Amano Pharmaceutical Co. Ltd., (Nagoya, 日本), 以商品名称Lipase P “Amano” (下文称为“Amano—P”) 获得。本发明的上述脂酶同Amano—P抗体呈正免疫交叉反应, 使用标准并熟知的, 按照Ouchterlony

(Acta . Med . Scan . , 133, 76—79页(1950))
的免疫扩散方法。这些脂酶及其与 Amano—P 免疫交叉反应方法也
叙述于美国专利 4707291 (Thom 等人, 1987. 11.
17 授予), 这引用供参考。其典型的例子是 Amano—P 脂酶, 脂
酶 ex Pseudomonas fragi FERM P1339 (商品名
称 Amauo—B), 脂酶 ex Pseudomonas
nitroreducens var . Lipolyticum FERM P
1338 (以商品名称 Amano—CES 出售), 脂肪酶 ex
Chromobacter viscosum, 例如 Chromobacter
viscosum var . Lipolyticum NRRLB3673, 从
Toyo Jozo Co., (Tagata, 日本) 可以买到; 而其它
的 Chromobacter viscosum 脂酶来自 U.S. Biochemical,
Corp., U. S. A. 和 Disoynth Co., The
Netherlands, 和脂酶 ex Pseudomonas gladioli。

过氧化物酶与氧源结合使用, 例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸
盐、过氧化氢等。它们用于“溶液漂白”, 即防止在洗涤操作时从作
用物去除的染料或颜料转移到洗涤溶液中的其它作用物上。在现有技
术中过氧化物酶是公知的, 例如它包括棘根过氧化物酶、木素酶和卤
过氧化物酶, 如氯过氧化物酶和溴过氧化物酶。含过氧化物酶的洗涤
剂组合物已公开, 例如在 PCT 国际申请公开说明书 WO89/
099813 (1989. 10. 19. 公开, O. Kirk) 中
(转让给 Novo Industries A/S), 这里引用供参考。

各种各样的酶材料及其加入合成洗涤剂颗粒中的方法也公开在美国
专利 3553139 (1971. 1. 5 授予 McCarty 等人)

中，这里引用供参考。酶还公开在美国专利 No. 4101457 (Place 等人, 1978. 7. 18 授予) 和美国专利 4507219 (Hughes, 1985. 3. 26 授予) 中，这里引用两篇文献供参考。在液体洗涤剂配方中使用的酶材料及其加入上述配方的方法公开在美国专利 4261868 (Horn 等人, 1981. 4. 14 授予) 中，这里引用供参考。

酶一般以足以提供每克组合物最多到约 5 mg (重量)，更一般约 0.05 mg 到约 3 mg 活性酶的量加入。

对颗粒状洗涤剂，最好用附加惰性组分给酶加上涂层或制成颗粒，以使酶的灰尘形成减到最小并改进贮藏稳定性。完成这些的技术在现有技术中是周知的。在液体配方中，最好采用一种稳定系统的酶。用于含水洗涤剂组合物的酶稳定技术在现有技术中是已知的。例如，一种在水溶液中的酶稳定技术涉及使用来自象乙酸钙、甲酸钙和丙酸钙源的游离钙离子。钙离子可以同短链羧酸盐，最好是甲酸盐结合使用。参见，例如美国专利 4318818 (Letton 等人, 1982. 3. 9. 授予)，这里引用供参考。也推荐使用多元醇，象甘油和山梨糖醇，烷氧基醇，二烷基乙二醇醚，多价醇和多功能脂族胺（例如，链烷醇胺，如二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺等）的混合物，和硼酸或碱金属硼酸盐。酶稳定技术附带公开并举例说明于美国专利 4261868 (1981. 4. 14 授予 Horn 等人) 和美国专利 3600319 (1971. 8. 17 授予 Gedge 等人)。（引用两者供参考）及欧洲专利申请公开 No. 0199405，申请号 No. 86200586.5 (1986. 10. 29 公开, Venegas) 中。优先选用无硼酸和硼酸盐稳定剂。酶稳定系统例

如也公开在美国专利 4 2 6 1 8 6 8、3 6 0 0 3 1 9 和 3 5 1 9 5 7 0 中。

漂白化合物—漂白剂和漂白活化剂

本发明洗涤组合物可以含漂白剂或含漂白剂和一种或多种漂白活化剂的漂白组合物。当存在时，漂白化合物含量一般为洗涤剂组合物的约 1 % 到约 2 0 %，更一般为约 1 % 到约 1 0 %。通常，漂白化合物在非液体配方，如粒状洗涤剂中是任选组分。如果存在，漂白活化剂的量一般为漂白组合物的约 0 . 1 到约 6 0 %，更一般为约 0 . 5 % 到约 4 0 %。

本发明使用的漂白剂可以是在织物清洗、硬表面清洗或其它现在已知或已出名的目的的清洗中用于洗涤剂组合物的任何漂白剂。它们包括氧漂白剂以及其它漂白剂。对于低于 5 0 °C，特别是低于 4 0 °C 洗涤条件来说，优先选择的是本发明组合物不含硼酸盐或在洗涤剂贮存或洗涤条件下就地可形成硼酸盐的材料（即形成硼酸盐的材料）。这样，在上述条件下优先选用无硼酸盐、无硼酸盐形成的漂白剂。最好，在上述温度下使用的洗涤剂是基本上无硼酸盐和无形成硼酸盐材料。按照这里使用，“基本上无硼酸盐和无硼酸盐形成材料”意指该组合物含不大于约 2 %（重量）的任何类型含硼酸盐和硼酸盐形成材料，较好不大于 1 %，更好为 0 %。

可使用的一种漂白剂包含过羧酸漂白剂及其盐。这种漂白剂的合适例子包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物，间氯过苯甲酸的镁盐、4-壬基氨基-4-氧过氧丁酸的镁盐和二过氧十二双酸的镁盐。上述漂白剂公开于美国专利 4 4 8 3 7 8 1 (Hartman, 1984. 11. 20 授予)、美国专利申请书 7 4 0 4 4 6 (Burns 等人，

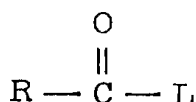
1985. 6. 3. 申请)、欧州专利申请公开说明书 0133354 (Banks 等人, 1985. 2. 20 公开) 和美国专利 4412934 (Chung 等人, 1983. 11. 1 授予), 本文引用所有这些文献供参考。最优选的漂白剂也包括 6-壬基氨基-6-氧过氧己酸, 它公开在美国专利 4634551 (1987. 1. 6 授予 Burns 等人) 中, 这里引用供参考。

可使用的其它种类的漂白剂包括卤素漂白剂。次卤酸盐漂白剂的例子包括三氯异氰尿酸、二氯异氰尿酸钠、二氯异氰尿酸钾、N-氯和 N-溴链烷磺酰胺。这些材料一般以成品的 0.5—10% (重量), 最好 1—5% (重量) 添加。

过氧漂白剂也可使用。合适的过氧漂白化合物包括碳酸钠过氧水合物、焦磷酸钠过氧水合物、尿素过氧水合物和过氧化钠。

过氧漂白剂最好同漂白活化剂结合, 这导致在水溶液中 (即在洗涤过程中) 就地产生与漂白活化剂相应的过氧酸。

加入本发明组合物的优选漂白活化剂具有下述通式:



式中 R 是一个含约 1 到约 18 个碳原子的烷基, 其中最长的直链烷基链从含约 6 到约 10 个碳原子的羰基碳延伸并包括该羰基碳, L 是离去基团, 其共轭酸具有约 4 到约 13 范围的 pK_a 。这些漂白活化剂公开于美国专利 4915854 (1990. 4. 10 授予 Ma o 等人), 本文引用供参考, 和美国专利 4412934, 本文前面已引用供参考。

除氧漂白剂外的漂白剂在现有技术中也是已知的并可被本发明使

用。最感兴趣的一类非氧漂白剂包括光敏化漂白剂，如碘化锌酞菁和碘化铝钛菁。这些材料在洗涤过程中可沉积在作用物上。在光照射下，在氧存在下，如将衣服悬挂在日光下干燥，碘化锌酞菁被活化，从而漂白作用物。优选的锌酞菁和光敏化漂白方法都描述在美国专利 4 0 3 3 7 1 8 (1 9 7 7 . 7 . 5 授予 Holcombe 等人)，本文引用供参考。通常，洗涤剂组合物将含约 0 . 0 2 5 % 到约 1 . 2 5 % (重量) 的碘化锌酞菁。

聚合去污剂

在本发明的实施中可以采用该技术领域的技术人员已知的任何聚合去污剂。聚合去污剂的特征在于具有亲水链段，使疏水纤维表面，如聚酯和尼龙表面亲水，和疏水链段，沉积在疏水纤维上并保持粘附其上，直到洗涤和漂洗周期完成，于是作为亲水链段的一个锚。这就能使污点出现，接着能用去污剂处理，以便在下面的洗涤过程中更容易洗净。

尽管在任何本发明洗涤剂组合中使用聚合去污剂是有益的，特别是那些用于洗衣和其他用于需要除去疏水表面油腻和油的组合物，但在也含阴离子表面活性剂的洗涤剂组合物中存在多羟基脂肪酸酰胺能提高许多更通常使用的聚合去污剂性能。阴离子表面活性剂影响某些去污剂沉积并粘附在疏水表面上的能力。这些聚合去污剂具有非离子亲水链段或阴离子表面活性剂相互作用疏水链段。

可以通过使用多羟基脂肪酸酰胺达到改进聚合去污剂性能的组合物是那些含有一种阴离子表面活性剂体系、一种阴离子表面活性剂相互作用去污剂和一种去污剂强化所需量的多羟基脂肪酸酰胺 (P F A) 的组合物，其中：(I) 在洗涤剂组合物的去污剂与阴离子表面活性

剂体系之间的阴离子表面活性剂相互作用可通过比较在 (A) 和 (B) 中去污剂 (S R A) 在水溶液中沉积在疏水纤维 (如聚酯) 上的量来表示, (A) 是“对比”运行, 其中在没有其他洗涤剂组分存在下, 测量水溶液中洗涤剂组合物的 S R A 的沉积, (B) 是“ S R A / 阴离子表面活性剂”试验运行, 其中将在洗涤剂组合物中使用的相同类型且相同量的阴离子表面活性剂体系以 S R A 与洗涤剂组合物的阴离子表面活性剂体系相同的重量比, 在水溶液中与 S R A 相结合, 由此, 与 (A) 相比, 在 (B) 中沉积降低表明阴离子表面活性剂相互作用; 和 (II) 洗涤剂组合物是否含去污剂强化所需量的多羟基脂肪酸酰胺, 可通过比较 S R A / 阴离子表面活性剂试验运行 (B) 的 S R A 沉积与在“ S R A / 阴离子表面活性剂 / P F A 试验运行” (c) 中的去污剂沉积来确定, 在 (c) 中洗涤剂组合物的同类型且相同含量的多羟基脂肪酸酰胺与去污剂和相应于上述 S R A / 阴离子表面活性剂试验运行的阴离子表面活性剂体系相结合, 由此, 与试验运行 (B) 相比, 在试验运行 (c) 中去污剂沉积的改进表明去污剂强化所需量的多羟基脂肪酸酰胺是存在的。为此目的, 本文试验应在水溶液中的阴离子表面活性剂浓度下进行, 该浓度在阴离子表面活性剂的临界胶束浓度 (C M C) 以上, 且最好在约 1 0 0 p p m 以上。聚合去污剂浓度应至少是 1 5 p p m。聚酯纤维的布样用作疏水纤维源。将相同布样浸入用于有关试验的 3 5 ° C 水溶液中并搅动 1 2 分钟, 然后取出并分析。可通过放射性标记处理前的去污剂和接着进行放射性化学分析来确定聚合去污剂的沉积量。

作为一种替代上述放射性化学分析方法, 可在上述试验 (即试验运行 A、B 和 C) 中, 按照周知的现有技术, 通过确定试验溶液的紫外

线 (U V) 吸收换一种方法来测定去污剂的沉积。在取出疏水纤维材料后, 试验溶液的 U V 吸收降低表示 S R A 沉积增加。正如本专业的技术人员所知, U V 分析不应用于含引起 U V 吸收干扰的类型材料和含量的试验溶液, 如具有芳基 (例如烷基苯磺酸盐等) 的高量表面活性剂。

因此, 就“强化去污剂所需量”的多羟基脂肪酸酰胺来说, 是指提高去污剂在疏水纤维上沉积的合适量的上述表面活性剂, 如上所述, 或是指在本发明洗涤组合物洗涤的织物在下面接着的清洗操作中达到提高油腻/油清洗性能的量。

提高沉积所需的多羟基脂肪酸酰胺的量将随所选择的阴离子表面活性剂、阴离子表面活性剂的量、特殊去污剂的选择以及特殊多羟基脂肪酸酰胺的选择而变化。通常, 组合物将含约 0. 0 1 % 到约 1 0 % (重量) 的聚合去污剂, 一般为约 0. 1 % 到约 5 %, 和约 4 % 到约 5 0 %、更一般约 5 % 到约 3 0 % 的阴离子表面活性剂。这种组合物一般应含至少约 1 %, 最好至少约 3 % (重量) 的多羟基脂肪酸酰胺, 尽管未指出需要将其限制到何种程度。

在阴离子表面活性剂存在下靠多羟基脂肪酸酰胺提高其性能的聚合去污剂包括那些具有下列物质的去污剂: (a) 一种或多种非离子亲水组分, 它主要含有 (i) 聚合度至少为 2 的聚氧乙烯链段, 或 (i i) 氧化丙烯或聚合度为 2 到 1 0 的聚氧化丙烯链段, 其中上述亲水链段不含任何氧化丙烯单元, 除非它由醚链与每端的邻近部分连接, 或 (i i i) 含氧乙烯和 1 到约 3 0 氧化丙烯单元的氧化烯混合物, 其中该混合物含足够量的氧乙烯单元, 以致于亲水组分具有足够的亲水性, 这种亲水性足以提高普通聚酯合成纤维表面的亲水性,

根据上述表面上去污剂沉积的亲水性，上述亲水链段较好含至少约 25% 氧乙烯单元，尤其是对于具有约 20 到约 30 个氧化丙烯单元的上述组分，更好是含至少 50% 氧乙烯单元；或 (b) 一种或多种疏水组分，它含有 (i) C₃ 氧化烯对苯二酸酯链段，其中如果上述疏水组分也含氧乙烯对苯二酸酯，则氧乙烯对苯二酸酯与 C₃ 氧化烯对苯二酸酯单元的比为约 2:1 或更低，(ii) C₄—C₆ 亚烷基或氧 C₄—C₆ 亚烷基链段，或其混合物，(iii) 聚(乙烯酯)链段，最好是聚(乙烯基乙酸酯)，其聚合度至少为 2，或 (iv) C₁—C₄ 烷基醚或 C₄ 羟烷基醚取代基或其混合物，其中所说的取代基以 C₁—C₄ 烷基醚或 C₄ 羟烷基醚纤维素衍生物，或其混合物的形式存在，而上述纤维素衍生物是两亲的，因此它具有足量的沉积在普通聚酯合成纤维表面上的 C₁—C₄ 烷基醚和/或 C₄ 羟烷基醚单元，并保留足量的羟基，一旦粘附在上述普通合成纤维表面上，就能提高纤维表面亲水性，或 (a) 和 (b) 的结合。

一般，(a)(i) 的聚氧乙烯链段具有 2 到约 200 的聚合度，尽管可以使用高聚合度，但较好是 3 到约 150，更好是 6 到约 100。合适的氧 C₄—C₆ 亚烷基疏水链段包括，但不限于，聚合去污剂的封端，例如 $M O_3 S (CH_2)_n O CH_2 CH_2 O -$ ，式中 M 是钠，n 是 4—6 的整数，如美国专利 4 7 2 1 5 8 0 (1988. 1. 26 授予 Gosselink) 所述，本文引用供参考。

在本发明中有用的聚合去污剂包括纤维素衍生物，例如羟基醚纤维素聚合物，对苯二酸亚乙酯或对苯二酸亚丙酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷的共聚物嵌段，等等。

起去污剂作用的纤维素衍生物是市场上可以买到的并包括纤维素的

羟基醚，例如 Methocel^R (DOW)。

本发明使用的纤维素去污剂也包括那些选自由 C₁—C₄ 烷基和 C₄ 羟基纤维素构成的组，例如甲基纤维素、乙基纤维素、羟基丙基甲基纤维素和羟基丁基甲基纤维素。用作去污聚合物的各种纤维素衍生物公开在美国专利 4 0 0 0 0 9 3 (1 9 7 6. 1 2. 2 8 授予 Nicol 等人)，本文引用供参考。

去污剂的特征在于聚(乙烯基酯)疏水链段包括聚(乙烯基酯)的接枝共聚物，如 C₁—C₆ 乙烯基酯，最好是聚(乙烯基乙酸酯)接枝到聚烯化氧主链上，例如聚环氧乙烷主链上。上述材料在现有技术中是已知的并公开在欧洲专利申请公开说明书 0 2 1 9 0 4 8 (1 9 8 7. 4. 2 2 公布，Kud 等人)中。合适的市场上可以买到的这种类型的去污剂包括 SokalanTM 型材料，例如 SokalanTM HP—2 2，购于 BASF (西德)。

一类优选的去污剂是一种具有对苯二酸亚乙酯和聚环氧乙烷 (PEO) 对苯二酸酯的无规嵌段的共聚物。更准确地说，这些聚合物由对苯二酸亚乙酯和 PEO 对苯二酸酯的重复单元组成，对苯二酸亚乙酯单元对 PEO 对苯二酸酯单元的摩尔比为约 2 5 : 7 5 到约 3 5 : 6 5，上述 PEO 对苯二酸酯含分子量为约 3 0 0 到约 2 0 0 0 的聚环氧乙烷。这种聚合去污剂的分子量范围是约 2 5 0 0 0 到约 5 5 0 0 0。参见美国专利 3 9 5 9 2 3 0 (1 9 7 6. 5. 2 5 授予 Hays)，本文引用供参考。也可参见美国专利 3 8 9 3 9 2 9 (1 9 7 5. 7. 8 授予 Basadur)，它公开了类似的共聚物，本文引用供参考。

其他优选的聚合去污剂是一种具有对苯二酸亚乙酯重复单元的聚

酯，该对苯二酸亚乙酯含 10—15% (重量) 的对苯二酸亚乙酯以及 90—80% (重量) 的聚氧乙烯对苯二酸酯单元，聚氧乙烯对苯二酸酯由平均分子量 300—5000 的聚氧乙二醇衍生，在该聚合物中，对苯二酸亚乙酯单元与聚氧乙烯对苯二酸酯单元的摩尔比在 2:1 和 6:1 之间。这种聚合物的例子包括市场上可以买到的材料 Zelcon 5126 (来自 Dupont) 和 Milease^RT (来自 ICI)。这些聚合物及其制备方法更全面地公开在美国专利 4702857 (1987. 10. 27 授予 Gosselink) 中，本文引用供参考。

其他优选的去污剂是一种基本上直链酯低聚物的磺化产物，该直链酯低聚物由一个对苯二酰的低聚酯主链和氧化烯氧重复单元及共价连接到主链上的末端部分组成，上述去污剂由烯丙醇乙氧基化物、对苯二甲酸二甲酯和 1, 2-丙烯二醇衍生，其中磺化后，每个低聚物的末端部分平均具有总共约 1 到约 4 个磺酸酯基团。这些去污剂都充分公开在美国专利 4968451 (1990. 11. 6 授予 J. J. Scheibel 和 E. P. Gosselink, 美国申请序号 No. 07 / 474709, 申请日 1990. 1. 29), 本文引用供参考。

其他合适的聚合去污剂包括乙基或甲基封端的 1, 2-丙烯对苯二酸酯—聚氧乙烯对苯二酸酯聚酯 (美国专利 4711730, 1987. 12. 8 授予 Gosselink 等人), 阴离子封端的低聚酯 (美国专利 4721580, 1988. 1. 26 授予 Gosselink), 其中阴离子封端含有由聚乙二醇 (PEG)、嵌段聚酯低聚化合物衍生的磺基—聚乙氧基 (美国专利 4702857,

1987. 10. 27 授予 Gosselink)，它具有化学式为 $X-(OCH_2CH_2)_n-$ 的聚乙氧基封端，式中 n 是 12 到约 43， X 是一个 C_1-C_4 烷基，或最好是甲基，本文引用所有这些专利供参考。

另外的聚合去污剂包括美国专利 4877896 (1989. 10. 31 授予 Maldonado 等人) 中的去污剂，该专利公开了阴离子、尤其是磺芳酰基封端的对苯二酸酯，本文引用上述专利供参考。对苯二酸酯含不对称取代氧-1, 2-亚烷基氧单元。美国专利 4877896 中包括的去污剂是带有聚氧乙烯亲水组分或 C_3 氧化烯对苯二酸酯 (丙烯对苯二酸酯) 重复单元的材料，在上述 (b) (i) 中的疏水组分范围内。聚合去污剂的特点在于这些之一或两者，尤其是在阴离子表面活性剂存在下，这些指标得益于本文包括的多羟基脂肪酸酰胺。

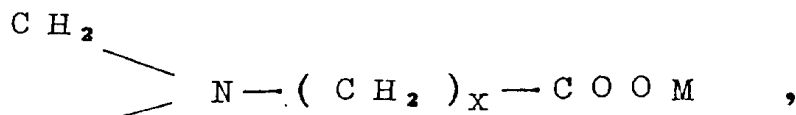
如果使用，则去污剂的含量一般是本发明洗涤剂组合物重量的约 0.01% 到约 10.0%，典型的是约 0.1% 到约 5%，最好是约 0.2% 到约 3.0%。

螯合剂

本发明洗涤剂组合物也可任选地含一种或多种铁和锰螯合剂作为助洗剂添加剂材料。上述螯合剂可选自：氨基羧酸盐、氨基膦酸盐、多官能取代芳香螯合剂及其混合物，所有这些螯合剂如下文所定义。没有结合理论确定，但相信这些材料的益处是部分由于靠形成可溶螯合物，而它具有除去来自洗涤剂溶液的铁和锰离子的特殊能力所造成的。

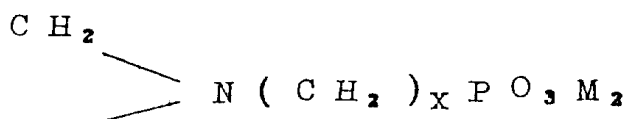
在本发明组合物中用作任选螯合剂的氨基羧酸盐可具有一个

或多个，最好至少 2 个亚结构单元



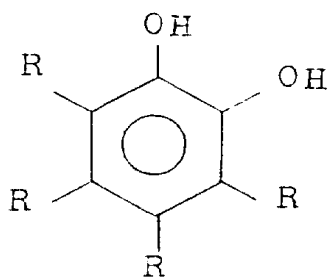
式中 M 是氢、碱金属、铵或取代铵（如乙醇胺），X 是 1 到约 3，最好是 1。最好，这些氨基羧酸盐不含大于约 6 个碳原子的烷基或链烯基。实用的氨基羧酸盐包括乙二胺四乙酸盐、N-羟基乙基乙二胺三乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐和乙醇二甘氨酸、它们的碱金属、铵和取代铵盐，及其混合物。

当在洗涤剂组合物中允许至少低含量的总磷存在时，氨基膦酸盐也适合用作本发明组合物的螯合剂。该化合物具有一个或多个，最好至少二个亚结构单元



其中 M 是氢、碱金属、铵或取代铵，X 是 1 至约 3、最好是 1，并且包括乙二胺四（亚甲基膦酸盐）、次氨基三（亚甲基膦酸盐）和二亚乙基三胺五（亚甲基膦酸盐）。最好这些氨基膦酸盐不含具有多于 6 个碳原子的烷基或链烯基。亚烷基可以被亚结构共价。

多官能取代的芳香螯合剂在本文的组合物中也是有用的。这些物质可含有具有下述通式的化合物



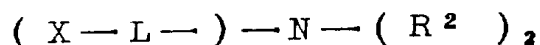
其中至少一个R是—SO₃H或—COOH或其可溶性盐,和其混合物。美国专利3812044(1974.5.21授予Connor等人)被引入本文供参考。该专利公开多官能取代的芳香螯合剂和螯合剂。优选的这种类型的酸式化合物是二羟基二磺基苯,例如1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。碱性洗涤剂组合物可以含以碱金属盐、铵盐或取代铵(例如单或三乙醇胺)盐形式存在的物质。

如果使用,这些螯合剂通常为约0.1%至约10%(按本文洗涤剂组合物重量)。更好是螯合剂约0.1%至约3.0%(按这种组合物重量)。

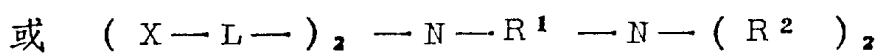
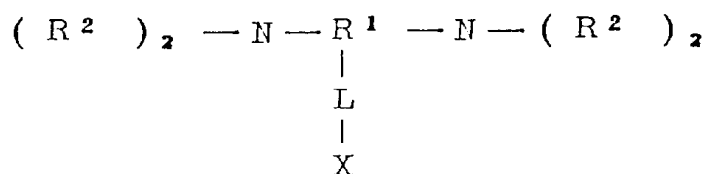
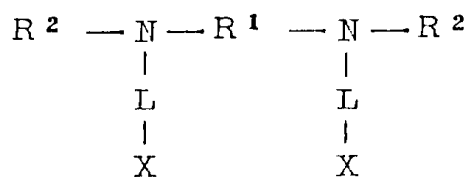
粘土去污/抗再沉积剂

本发明组合物也可以任意地含具有粘土去污和抗再沉积性能的水溶性乙氧化胺。含有这些化合物的粒状洗涤剂组合物一般含0.01%至约10.0%(重量)的水溶性乙氧化胺,而液体洗涤剂组合物一般含约0.01%至约5%。这些化合物最好选自由下列物质组成的组:

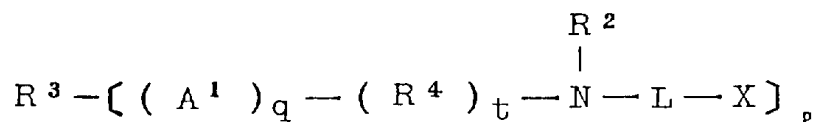
(1)具有下面化学式的乙氧化单胺:



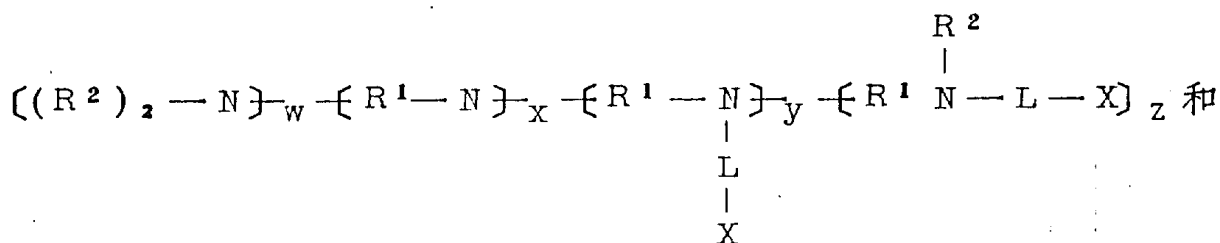
(2)具有下面化学式的乙氧化二胺:



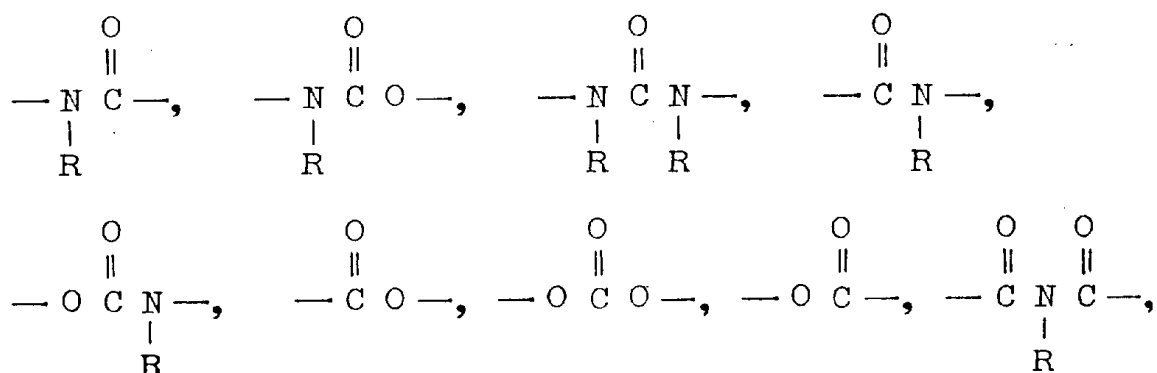
(3) 具有下面化学式的乙氧化多胺：



(4) 具有下列通式的乙氧化胺聚合物：



(5) 它们的混合物，其中 A^1 是：



或 $-O-$ ；

R 是 H 或 $C_1 - C_4$ 烷基或羟烷基； R^1 是 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基、羟基

亚烷基、亚链烯基、亚芳基或烷亚芳基, 或一个具有从 2 至约 20 个氧化烯单元, 无 O—N 键合形成的 C₂—C₃ 氧化烯部分; 每个 R² 是 C₁—C₄ 烷基或羟烷基, —L—X— 部分, 或 2 个 R² 共同形成 —(CH₂)_r— 部分、—A²—(CH₂)_s—, 其中 A² 是 —O— 或 —CH₂—, r 是 1 或 2, s 是 1 或 2, 并且 r + s 是 3 或 4; X 是一个非离子基团、阴离子基团或其混合基团; R³ 是一个取代的 C₁—C₁₂ 烷基、羟烷基、链烯基、芳基, 或有取代部位的烷芳基; R⁴ 是 C₁—C₁₂ 亚烷基、羟基亚烷基、亚链烯基、亚芳基或烷芳基, 或一个具有约 2 至约 20 个氧化烯单元, 无 O—O 或 O—N 键合形成的 C₂—C₃ 氧化烯部分; L 是一个含有聚氧化烯部分 —[(R⁵O)_m(CH₂CH₂O)_n]— 的亲水链, 其中 R⁵ 是 C₁—C₄ 亚烷基或羟基亚烷基, m 和 n 是数字, 该数字使 —(CH₂CH₂O)_n— 部分含有至少约 50% (重量) 的上述聚氧化烯部分; 对上述单胺而言, m 是从 0 至约 4, 而 n 是至少约 12; 对上述二胺而言, m 是从 0 至约 3, 而 n 是至少约 6, 当 R¹ 是 C₂—C₃ 亚烷基、羟基亚烷基或亚链烯基时, 而当 R¹ 是除 C₂—C₃ 亚烷基、羟基亚烷基或亚链烯基以外时, 至少是约 3; 对上述多胺和胺聚合物而言, m 是从 0 至约 10, 并且 n 是至少约 3; p 是从 3 至 8; q 是 1 或 0; t 是 1 或 0, 条件是当 q 是 1 时, t 是 1; w 是 1 或 0; x + y + z 是至少 2; 而 y + z 是至少 2。更优选的粘土去污和抗再沉积剂是乙氧化四亚乙基五胺。典型的乙氧化胺另外公开在 VanderMeer 的美国专利 4 5 9 7 8 9 8 (1986. 7. 1 授予) 中, 该专利被引入本文供参考。另外种类的优选粘土去污/抗再沉积剂是在 Oh 和 Gosselink 的欧洲专利申请公开说明书

1 1 1 9 6 5 (1 9 8 4 . 6 . 2 7 公布) 中公开的阳离子化合物, 该文献被引入本文供参考。其他可以应用的粘土去污/抗再沉积剂包括在 Gosselink 的欧洲专利申请公开说明书 1 1 1 9 8 4 (1 9 8 4 . 6 . 2 7 公布) 中公开的乙氧化胺聚合物; 在 Gosselink 的欧洲专利申请公开说明书 1 1 2 5 9 2 (1 9 8 4 . 7 . 4 公布) 中公开的两性离子聚合物; 和在 Connor 的美国专利 4 5 4 8 7 4 4 (1 9 8 5 . 1 0 . 2 2 授权) 中公开的氧化胺, 所有这些文献都被引入本文供参考。

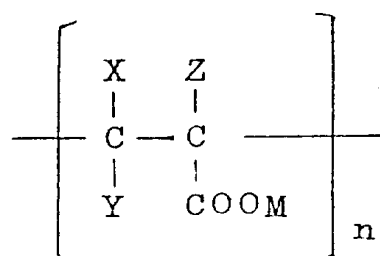
其他在现有技术中公知的粘土去污和/或抗再沉积剂也可以在本文的组合物中应用。另外类型的优选的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素 (C M C) 物质。这些物质在现有技术中是公知的。

聚合分散剂

聚合分散剂可以有利地用于本文的组合物。这些物质可以帮助钙和镁的硬性控制。合适的聚合分散剂包括聚合的聚羧酸盐和聚乙二醇, 即使其他现有技术中公知的物质也可以使用。应当认为, 虽然聚合分散剂没有根据理论规定限定, 但当其与其他组分 (包括低分子量聚羧酸盐) 结合使用时, 通过结晶生长抑制、颗粒污垢胶溶作用和抗再沉积提高所有洗涤剂组分的性能。

聚合分散剂通常以约 0 . 5 % 至约 5 % (按洗涤剂组合物的重量) 的量使用, 更通常以约 1 . 0 % 至约 2 . 0 % 的量使用。

可以用作本文聚合分散剂的聚羧酸盐是那些聚合物或共聚物, 它们含至少约 6 0 % (重量) 的具有下列通式的链段



其中 X、Y 和 Z 各自选自由氢、甲基、羧基、羧甲基、羟基和羟甲基组成的组及一种形成阳离子的盐，n 是从约 30 至约 400。优选的是，X 是氢或羟基，Y 是氢或羧基，Z 是氢，并且 M 是氢、碱金属、铵或取代铵。

这种类型的聚合的聚羧酸盐可以通过聚合或共聚合适的不饱和单体，最好是以其酸形式的单体来制备。可以聚合形成合适的聚合聚羧酸盐的不饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸（或马来酐）、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸和亚甲基丙二酸。在本文聚合的聚羧酸盐中存在的单体链段不含羧酸盐原子团，例如乙烯基甲基醚、苯乙烯、乙烯等，只要上述链段构成不大于约 40%（重量）是合适的。

特别是合适的聚合的聚羧酸盐可由丙烯酸衍生。用于本文的上述丙烯酸基聚合物是聚合丙烯酸的水溶性盐。上述酸式聚合物的平均分子量的较佳范围是从约 2000 至 10000，更佳是从约 4000 至 7000，而最佳是约 4000 至 5000。上述丙烯酸聚合物的水溶性盐例如可以包括碱金属盐、铵盐和取代铵盐。这种类型的合适聚合物是已知材料。这种类型的聚羧酸盐用于洗涤剂组合物中，例如在 Diehl 的美国专利 No. 3308067（1967. 3. 7 授权）中已公开。该专利被作为参考文献引入本文。

丙烯酸/马来酸基共聚物也可以用作分散/抗再沉积剂的优选组分。上述物质包括丙烯酸和马来酸的共聚物的水溶性盐。以酸的形式

的上述共聚物的平均分子量的较佳范围是从约 2000 至 100000, 更佳是从约 5000 至 75000, 最佳是从约 7000 至 65000。丙烯酸盐与马来酸盐链段在该共聚物中的比例范围一般是从约 30 : 1 至约 1 : 1, 较佳是从约 10 : 1 至 2 : 1。上述丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐例如可以包括碱金属盐、铵盐和取代铵盐。这种类型的可溶性丙烯酸盐/马来酸盐共聚物是公知材料, 在欧洲专利申请公开说明书 N O. 66915 (1982. 12. 15 公布) 中已有描述, 该文献被作为参考文献引入本文。

能够包括的另外聚物质是聚乙二醇 (P E G)。P E G 能显示分散剂的性能以及能起粘土去污/抗再沉积剂的作用。为此目的, 一般分子量范围是从约 500 至约 100000, 较佳是从约 1000 至约 50000, 更佳是从约 1500 至约 10000。

增白剂

任何现有技术中公知的荧光增白剂或其他增白或加白剂都可以掺入本文的洗涤剂组合物中。

选择用于洗涤剂组合物中的增白剂取决于许多因素, 例如洗涤剂类型、存在于洗涤剂组合物中的其他组分的性质、洗涤水温度、搅拌程度和被洗涤物料与桶体尺寸的比例。

增白剂的选择也取决于被洗涤物料的类型, 例如棉、合成物等。由于大多数洗涤剂制品用于清洗各种织物, 所以洗涤剂组合物应当含有一种对各种织物有效的增白剂混合物。当然, 上述增白剂混合物的各个组分必须是相容的。

可以用于本发明的工业荧光增白剂可以归入, 但不一定限定于下述族, 该族包括: 茛、吡唑啉、香豆素、羧酸、次甲基花青、二苯并

噻吩—5，5—二氧化物、吡咯、5和6节环的杂环的衍生物，以及其他各种制剂。上述增白剂的例子在“*The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents*”（作者M. Zahradnik, John Wiley & Sons 出版, New York (1982)）中已有描述，该文所描述的内容被引入本文供参考。

可以用于本发明的芪衍生物包括，但不一定局限于双（三嗪基）氨基—芪的衍生物、芪的双酰基氨基衍生物、芪的三唑衍生物、芪的噁二唑衍生物、芪的噁唑衍生物和芪的苯乙烯基衍生物。

某些可以用于本发明的双（三嗪基）氨基芪衍生物可以由4,4'—二胺—芪—2,2'—二磺酸制备。

可以用于本发明的香豆素衍生物包括，但不一定局限于在3位、7位和在3位及7位取代的衍生物。

可以在本发明中使用的羧酸衍生物包括，但不一定局限于富马酸衍生物、苯甲酸衍生物、对亚苯基—双丙烯酸衍生物、萘二羧酸衍生物、杂环酸衍生物和肉桂酸衍生物。

可以用于本发明的肉桂酸衍生物可以进一步再细分类为下述组，该组包括，但不一定局限于肉桂酸衍生物、苯乙烯基唑、苯乙烯基苯并咪唑、苯乙烯基噁二唑、苯乙烯基三唑和苯乙烯基聚苯，如Zahradnik 所著参考文献的第77页所描述的。

如Zahradnik 所著参考文献的第78页所述，苯乙基唑可以进一步再细分类为苯乙烯基苯并噁唑、苯乙烯基咪唑和苯乙烯基噻唑。应当认为，这三种确定的小类可以不必反映一个小组的详尽名单，该小组归入可以再细分类的苯乙基唑。

可以在本发明中使用的其他种类的荧光增白剂是二苯并噻吩—5, 5—二氧化物的衍生物, 该衍生物在The Kirk—Othmer Encyclopedia of chemical Technology (Volume 3, pages 737—750, John Wiley & Son. Inc., 1962) 的741—749页中已有描述, 该文献所描述的内容被引入本文供参考, 并且上述荧光增白剂包括3, 7—二氨基二苯并噻吩—2, 8—二磺酸5, 5—二氧化物。

可以用于本发明的另一类荧光增白剂包括吡咯类, 它是5节环杂环衍生物。这些可以进一步再分成小类单唑类和双唑类, 单唑和双唑的例子在文献Kirk—Othmer中有描述。

可以在本发明中使用的另一类荧光增白剂是6节环杂环衍生物, 这种衍生物在参考文献Kirk—Othmer中有描述。这种化合物的例子包括由吡嗪衍生的增白剂和由4—氨基萘酰胺衍生的增白剂。

除已描述的增白剂外, 各种剂也可用作增白剂。上述各种剂的例子在Zahradnik 所著文献的93—95页中已有描述, 并且包括1—羟基—3, 6, 8—萘三磺酸、2, 4—二甲氧基—1, 3, 5—三吡嗪—6—基—萘、4, 5—二苯基咪唑啉酮—二磺酸和吡唑啉—喹啉衍生物。

可以用于本发明的荧光增白剂的其他特殊例子包括在美国专利4790856 (1988. 12. 13 授予Wixon) 中确定的那些, 该专利描述的内容被引入本文供参考。这些增白剂包括来自佛罗纳 (Verona) 的PhorwhiteTM 系列增白剂。在该文献中描述的其他增白剂包括: Tinopal UNPA、Tinopal CBS和Tinopal 5BM, 它们由位于意大利的Ciba—Geigy、

Arctic White CC和Arctic White CWD以及Hilton—Davis 出售；2—(4—苯乙烯基—苯基)—2H—萘酚〔1, 2—d〕三唑、4, 4'—双(1, 2, 3—三唑—2—基)—芪、4, 4'—双(苯乙烯基)双苯基和Y—氨基香豆素。这些增白剂的特殊例子包括：4—甲基—7—二乙基—氨基香豆素、1, 2—双(苯并咪唑—2—基)乙烯、1, 3—二苯基吡唑啉、2, 5—双(苯并噁唑—2—基)噻吩、2—苯乙烯基—萘—〔1, 2—d〕噁唑和2—(芪—4—基)—2H—萘并—〔1, 2—d〕三唑。

可以用于本发明的其他荧光增剂包括在美国专利3646015 (1972. 2. 29授予Hamilton)中描述的那些，该专利描述的内容被引入本文供参考。

抑泡剂

用于减少或抑制泡沫形成的已知化合物或出名的化合物可以掺入本发明的组合物。上述物质，下文称做“抑泡剂”的掺入是合乎需要的，因为本文中的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂能够提高洗涤剂组合物的泡沫稳定性。当洗涤剂组合物包含一种与多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂结合的较高起泡表面活性剂时，抑泡剂具有特殊的重要性。对于供前方装料的自动洗涤机用的组合物来说，抑泡剂是特别合乎需要的。这些洗涤机的典型特点是，具有用于容纳洗涤衣物和洗涤水的滚筒，它有一个水平轴并具有围绕该轴的转动作用。这种类型的搅动能引起大量泡沫形成，并从而降低清洗性能。在热水洗涤条件下和在高表面活性剂浓度条件下。使用抑泡剂也具有特殊重要性。

各种物质可以用作本文组合物的抑泡剂。抑泡剂是本技术领域里的技术人员所周知的。它们已广泛公开，例如在Kirk Othmer

Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, Pages 430—447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979) 中已有描述。特别重要的抑泡剂中的一种包括一元羧酸脂肪酸及其可溶性盐。这些物质在美国专利 2954347 (1960. 9. 27 授予 Wayne St. John) 中已有描述, 该专利被引入本文供参考。用作抑泡剂的一元羧酸脂肪酸及其盐典型地具有 10 至约 24 个碳原子、最好 12—18 个碳原子的烃基链。合适的盐包括碱金属盐, 例如钠、钾和锂盐, 以及铵和链烷醇铵盐。这些物质是用于洗涤剂组合物的抑泡剂的优选种类。

洗涤剂组合物也可以含非表面活性剂抑泡剂。这些抑泡剂例如包括列举的高分子量烃, 例如石蜡、脂肪酸酯 (例如脂肪酸甘油三酯)、一价醇的脂肪酸酯、脂族 C_{13} — C_{40} 酮, (例如硬脂酮) 等。其他抑泡剂包括 N -烷化氨基三嗪, 例如三至六烷基蜜胺或二至四烷基二胺氯三嗪, 它们按照具有二或三摩尔的伯胺或仲胺的氰尿酸产物形成, 所述伯胺和仲胺含有 1—24 个碳原子, 这种抑泡剂还包括氧化丙烯和硬脂酰磷酸一酯, 例如硬脂醇磷酸一酯和硬脂基二碱金属 (例如 Na、K、Li) 磷酸盐及磷酸酯。烃, 例如石蜡和卤蜡可以以液态形式使用。液态烃在室温和大气压下应是液态。并且应具有约 -40°C 和约 5°C 范围的倾点, 而最低沸点不低于约 110°C (大气压下)。使用最好具有熔点低于约 100°C 的蜡状烃也是公知的。烃构成用于洗涤剂组合物抑泡剂的一种优选种类。烃抑泡剂例如在美国专利 4265779 (1981. 5. 5 授予 Gandolfo 等人) 中已有描述, 该专利被引入本文供参考。因此, 烃包括脂族、脂环族、

芳族和杂环族饱和或不饱和烃，这种烃具有从约 12 至约 70 个碳原子。术语“石蜡”，按照用于这种抑泡剂的论述，是指包括真石蜡和环烃的混合物。

另一种优选种类的非表面活性剂抑泡剂包括硅氧烷抑泡剂。该种类包括使用聚有机硅氧烷油，例如聚二甲基硅氧烷基，聚有机硅氧烷油或树脂分散剂或乳化剂，以及聚有机硅氧烷与二氧化硅颗粒的结合物，其中聚有机硅氧烷基是熔融化学吸附在二氧化硅上。硅氧烷基抑泡剂在现有技术中是众所周知的，并且例如在美国专利 4265779 (1981.5.5 授予Gondolfo 等人) 和Starch, M. S. 的欧洲专利申请公开说明书№89307851. 9 (1990.2.7 公布) 中有描述，这两份文献被引入本文供参考。

其他硅氧烷抑泡剂已公开在美国专利 3 4 5 5 8 3 9 中，该专利涉及组合物及通过将少量聚二甲基硅氧烷流体掺入该组合物中去除水溶液中的泡沫的方法。

例如，在西德专利申请公开说明书 DOS — 2 1 2 4 5 2 6 中已公开硅氧烷和硅烷化二氧化硅的混合物。粒状洗涤剂组合物中的硅氧烷消泡剂和泡沫控制剂在美国专利 3 9 3 3 6 7 2 (Bartolotta 等人) 和美国专利 4 6 5 2 3 9 2 (1987. 3. 24 授予Baginski 等人) 中已有描述。

一种用于本文的典型的硅氧烷基抑泡剂是一种泡沫抑制量的泡沫控制剂，它基本由下列物质组成：

(i) 在 25 °C 时具有从约 20 c s 至约 1500 c s 粘度的聚二甲基硅氧烷流体；

(i i) 从约 5 份至约 50 份 (按每 100 份 (i) 的重量) 的

硅氧烷树脂，该树脂由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 SiO_2 单元组成， $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元与 SiO_2 单元的比率是从约0.6:1至约1.2:1；以及

(iii) 从约1份至约20份（按每100份(i)的重量）的固体硅胶。

对于在自动洗衣机中使用的任何洗涤剂组合物来说，泡沫形成应当不达到使其流出洗衣机的程度。当使用抑泡剂时，最好以“泡沫抑制量”存在。根据“泡沫抑制量”意味着组合物的配方设计师可以选择这种泡沫控制剂的数量，这就能有效地控制泡沫，以形成在自动洗衣机使用的低泡沫衣物洗涤剂。泡沫控制的数量随所选择的洗涤剂表面活性剂而变化。例如用高起泡表面活性剂时，就比用低起泡表面活性剂时使用更多的泡沫控制剂，以达到所希望的泡沫控制。通常，抑泡剂的有效量应当掺入低起泡洗涤剂组合物中，以使在自动洗衣机的洗涤循环过程中（即在规定的洗涤温度和浓度条件下搅拌洗涤剂水溶液时）形成的泡沫不超过洗衣机的容器滚筒空体积的约75%，最好泡沫不超过上述空体积的约50%，这里的空体积是按照容器滚筒的总体积与水加洗涤衣物的体积之差来规定的。

本文中的组合物通常含从0%至约5%的抑泡剂。当一元羧酸脂肪酸及其盐作为抑泡剂使用时，一般以直到约5%（按洗涤剂组合物的重量）的量存在。最好使用从约0.5%至约3%的脂肪一元羧酸盐抑泡剂。一般以直到约2.0%（按洗涤剂组合物的重量）的量使用硅氧烷抑泡剂，尽管较高的量可以使用。这个上限事实上是实用的，因为主要与保持成本降至最低和用于有效地控制起泡的低量的效力有关。较好是从约0.01%至约1%，更好是从约0.25%至约

0.5%使用硅氧烷抑泡剂。按照本文的使用，这些重量百分比数值包括任意的二氧化硅，该二氧化硅可以与聚有机硅氧烷以及任何可以利用的添加剂物质结合使用。硬脂基磷酸一酯通常以从0.1%至约2%（按组合物的重量）的含量范围使用。

尽管可以以较重量使用，但一般以从约0.01%至约5.0%的量范围使用烃抑泡剂。

其他组分

在洗涤剂组合物中有用的其他各种组分也可以包含在本文的组合物中，包括其他活性组分、载体、水溶助长剂、操作助剂、染料或颜料、用于液体配方的溶剂等等。

液体洗涤剂组合物可以含有作为载体的水和其他溶剂。通过甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇举例说明的低分子量的伯醇或仲醇是适用的。一元醇用于加溶表面活性剂是较佳的，但也可以使用多元醇，例如那些含2至约6个碳原子和2至约6个羟基的多元醇（例如丙二醇、乙二醇、甘油和1,2-丙二醇）。

本文的洗涤剂组合物最好这样配制，以使在用于水洗涤操作过程中洗涤水的 pH 值在约6.5和约11之间，较好在约7.5和约10.5之间。液体制品配方的 pH 值较好在约7.5和约9.5之间，更好在约7.5和约9.0之间。用于将 pH 控制在推荐使用水平的技术包括使用缓冲剂、碱、酸等，而且是本技术领域里的专业人员熟知的。

本发明还提供一种改进含阴离子、非离子和/或阳离子表面活性剂及沸石或层式硅酸盐助洗剂或其混合物的洗涤剂的性能的方法，该方法通过将上述多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂掺入该组合物中，使沸

石和/或层式硅酸盐与多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂的重量比是约 1 : 10 至约 20 : 1。

本发明也提供一种用于洗涤象纤维、织物、硬表面、皮等之类的作用物的方法，该方法是使上述作用物与一种洗涤剂组合物接触，所述洗涤剂组合物含有一种或多种阴离子、非离子或阳离子表面活性剂，沸石或层式硅酸盐助洗剂，或其混合物和多羟基脂肪酸酰胺，在有一种溶剂，例如水或水可混溶溶剂（如伯醇和仲醇）存在下，上述助洗剂与多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂的重量比是从约 1 : 10 至约 20 : 1。最好提供搅动，以进一步促进洗涤。合适的搅动方式包括通过人工提供搅动，或借助带有清洗工具，例如刷子、布、泡沫材料。擦光辊等的自动碟洗涤机和用于洗涤织物（如衣服）的自动洗涤机等来提供搅动。

在上述方法中，沸石和/或层式硅酸盐助洗剂与多羟基脂肪酸酰胺的更佳重量比是从约 1 : 5 至约 15 : 1，最佳是从约 1 : 3 至约 10 : 1。

试验

这是举例说明用于制备本文使用的 N-甲基，1-脱氧葡萄糖基月桂酰胺表面活性剂的方法。尽管熟练的化学家可以改变设备的构型，但一套用于本发明的合适设备包括一个三升四颈烧瓶，烧瓶装有一个马达驱动的叶片搅拌器和一个长度足以接触反应介质的温度计。瓶的其他二个颈装有一个氮气吹扫装置和一个大口径侧臂（注意：在甲醇极迅速析出情况下，一个大口径侧臂是重要的），该侧臂与一个高效收集器和真空排出管连接。后者连接到一个氮气放出装置和真空计上，然后连接到一个吸气器或一个冷阱。一台带有可调变压器温度控制器

(“自耦变压器”)的500W加热套用于加热反应物，该加热套装在一个小千斤顶上，它可以使迅速上升或下降，以进一步控制反应温度。

将N-甲基葡萄糖胺(195g, 1.0mol, Aldrich, M4700-0)和月桂酸甲酯(Procter & Gamble CE1270, 220.9g, 1.0mol)放入瓶中。在氮气吹扫下，伴随搅拌将固体/液体混合物加热以形成熔体(约25分钟)。当熔体温度达到145°C时，添加催化剂(无水粉末状碳酸钠，10.5g, 0.1mol, J. T. Baker)。关掉氮气吹扫并调节吸气器和氢气放出装置，以给出5英寸Hg柱(5/31大气压)真空。从这点起，通过调节自耦变压器和/或通过上升或下降加热套使反应温度保持在150°C。

在7分钟内，在反应混合物液面上观察到第一批甲醇气泡。接着立刻发生剧烈变化。甲醇全部蒸馏，直到其比率下降。将真空调节至约10英寸Hg柱(10/31大气压)真空。提高真空近似如下(在分钟内以英寸Hg柱高计)：在3分钟内提高到10英寸Hg柱，在7分钟内提高到20英寸Hg柱，在10分钟内提高到25英寸Hg柱。从甲醇形成开始11分钟停止加热和搅拌，同时产生一些泡沫。冷却并凝固产物。

下述实施例表示举例说明本发明的组合物，但是不意味着限制或换句话说限定本发明范围，所述范围根据下述权利要求确定。

实施例 1-12

这些实施例示出含有多羟基脂肪酸酰胺和沸石和/或层式硅酸盐助洗剂的重垢型粒状洗涤剂组合物。

<u>基本颗粒</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
C ₁₄ —C ₁₅ 烷				
基硫酸盐	16.9	10.1	11.3	
C ₁₄ —C ₁₅ 烷基乙氧				
基(2.25)硫酸盐			5.6	
C ₁₂ —C ₁₈ 烷				
基硫酸盐				16.9
直链 C ₁₂ 烷基				
苯磺酸盐		10.1		
N—甲基 N—1—脱				
氧葡萄糖基椰子酰胺	5.6	2.4	5.6	5.6
沸石 A	30.1	18.8	18.8	30.1
柠檬酸钠		6.3	6.3	
碳酸钠	16.9	21.9	21.9	16.9
硅酸钠	5.6	5.6	5.6	5.6
硫酸钠	15.0	15.0	15.1	15.1
聚丙烯酸钠(4500MW)	1.1	1.1	1.1	1.1
聚乙二醇(8000MW)	1.1	1.1	1.1	1.1
动物脂肪酸	1.1	1.1	1.1	1.1
增白剂	0.2	0.2	0.2	0.2
<u>掺合和喷上</u>				
蛋白酶(1.4				
%活性酶)	0.9	0.9	0.9	0.9
香料	0.3	0.3	0.3	0.3

C₁₂—C₁₃ 烷基乙氧

基化物 (6.5mO1)	1. 1	1. 1	1. 1	1. 1
水	3. 8	3. 8	3. 8	3. 8
	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0

实施例 1—4 是供约 1400 ppm (以洗涤水重量为基准) 和温度低于 50 °C 用的配方。上述实施例是通过混合作为浆料的基本颗粒组分, 并将浆料雾化干燥至约 4—8% 残余水分而制备的。在一个转动混合园筒中将剩余的干燥组分以颗粒或粉末形式与雾化干燥颗粒混合, 并喷上液体组分 (非离子表面活性剂和香料)。

基本颗粒	5	6	7
直链 C ₁₂ 烷基苯磺酸盐			8. 6
C ₁₄ —C ₁₅ 烷基硫酸盐			12. 6
C ₁₆ —C ₁₈ 脂肪酸	2. 2	2. 2	
沸石	7. 0	7. 0	20. 4
聚丙烯酸盐 (4500MW)	3. 3	3. 3	3. 5
聚乙二醇 (8000MW)	1. 3	1. 3	1. 5
碳酸钠	10. 7	10. 7	
硫酸钠	5. 0	5. 0	5. 0
硅酸钠 (SiO ₂ /Na ₂ O = 2)	5. 0	5. 0	3. 0
其他	7. 1	7. 1	7. 9
<u>掺合</u>			
沸石	5. 0	5. 0	5. 0
N—甲基 N—1—脱氧			
葡糖基椰子酰胺	6. 4	6. 4	3. 2

C ₁₆ —C ₁₈ 甲酯硫酸盐	19.1		
C ₁₂ —C ₁₈ 烷基硫酸盐		19.1	
其他 (漂白剂、助洗剂、 盐、填料盐等)	17.2	17.2	20.4
<u>喷上</u>			
C ₁₂ —C ₁₃ 烷基乙氧 化物 (6.5 mol)	2.0	2.0	2.0
香料	0.5	0.5	0.5
水和其他	8.2	8.3	6.4
总计	100.0	100.0	100.0

实施例 5—7 的组合物代表凝聚的粒状配方，它是通过制浆并雾化干燥基本颗粒组分至约 5% 的水分，然后混合附加的粒状或粉末状干燥组分而形成的。通过喷上液体组分使该粉末除尘。制品要约 1050 ppm 浓度，在洗涤温度低于约 50°C 时使用。

<u>基本颗粒</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
直链 C ₁₂ 烷基苯磺酸盐				6.8
C ₁₄ —C ₁₅ 烷基硫酸盐	4.6	7.6	7.6	
C ₁₆ —C ₁₈ 烷基硫酸盐	2.4	2.4	2.4	2.2
C ₁₆ —C ₁₈ 烷基乙氧 化物 (11 mol)	1.1	1.1	1.1	
沸石	22.0	24.7	21.3	13.0
丙烯酸盐/马来酸盐 共聚物 (60000MW)	4.3	5.6	4.3	
聚丙烯酸盐 (4500MW)				5.0

水和任选组分	9.4	9.2	10.1	10.2
<u>掺合</u>				
N—甲基 N—1—脱				
氧葡萄糖基椰子酰胺	7.0	4.0		
N—甲基 N—1—脱				
氧葡萄糖基牛脂酰胺			4.0	6.0
柠檬酸钠			8.0	
碳酸钠	17.5	17.3	17.5	17.0
硅酸钠	3.5	3.0	3.5	3.0
层式硅酸盐				11.0
其他（漂白剂、 填料盐等）	27.3	24.1	19.4	24.8
<u>喷上</u>				
香料	0.4	0.4	0.4	0.5
硅氧烷流体	0.5	0.5	0.5	0.5
总计	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>

实施例 8—10 的组合物最好在温度约 30°C 至 95°C，以约 6000 ppm 的浓度（以洗涤水重量为基准）使用。这些组合物通过将基本颗粒组分制成浆并雾化干燥至约 9% 的水分而制备。加入剩余的干燥组分并在一个转动混合圆筒中混合，接着喷上附加的最终液体组分。

<u>基本颗粒</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
直链 C ₁₂ 烷基苯磺酸盐	5.9	5.9	

N—甲基 N—1—脱氧			
葡糖基月桂酰胺			5. 9
C ₁₄ —C ₁₅ 烷基硫酸盐			5. 9
C ₁₆ —C ₁₈ 烷基硫酸盐	2. 5	2. 5	2. 5
沸石	23. 5	14. 0	20. 5
聚丙烯酸盐 (4500MW)	3. 9	3. 9	3. 9
柠檬酸钠		6. 0	
碳酸钠	12. 7	16. 0	12. 7
水和其他	8. 1	8. 2	8. 7
<u>掺合和喷上</u>			
N—甲基 N—1—脱			
氧葡糖基椰子酰胺	5. 9		
N—甲基 N—1—脱氧			
葡糖基牛脂酰胺		5. 6	
其他 (漂白剂、助洗剂			
盐、填料盐等)	37. 5	37. 9	39. 9
总计	100. 0	100. 0	100. 0

实施例 1 2—1 4 示出标准密度重垢型洗涤剂组合物，它们在洗涤温度约为 30—95℃ 下，以约 8000 ppm 的浓度（以洗涤水重量为基准）使用。该组合物制备过程是：雾化干燥基本颗粒组分的浆至约 10—13% 的水分，然后加入附加的干燥粉末状组分，例如漂白剂、活化剂和其他添加剂，并喷上液体，例如香料、非离子剂或抑泡剂流体。

实施例 1 5

另一种制备用于本发明的多羟基脂肪酸酰胺的方法如下。使用由 84.87 g 脂肪酸甲酯 (来源: Procter & Gamble 甲酯 (E 1270)、75 g N-甲基-D-葡萄糖胺 (来源: Aldrich Chemical Company M 4700-0)、1.04 g 甲醇钠 (来源: Aldrich Chemical Company 16,499-2) 和 68.51 g 甲醇组成的反应混合物。反应器包括一个标准回流装置,其上安装一根与其配合的干燥管、一个冷凝器和搅拌棒。在该工艺过程中,在氩气氛下伴随搅拌混合 N-甲基葡萄糖胺和甲醇,并伴随良好混合(搅拌棒、回流)开始加热。在 15—20 分钟后,当溶液已达到所需温度时,加入酯和甲醇钠催化剂。定期取出样品,以检查反应过程,但应注意,63.5 分钟溶液完全清澈。可以认为,事实上在此时反应差不多完成。该反应混合物在回流下保持 4 小时。在去除甲醇之后,回收的粗产物重 156.16 g。在真空干燥并提纯后,回收整个产量为 106.92 g 的提纯产物。但是,没有以此为基准计算百分产率,因为在整个反应过程中按常规取样使整个百分产率值变得无意义。该反应可以以 80% 和 90% 的反应体浓度进行直到 6 小时时间,以形成产物,并伴随产生极少量的副产物。

下述内容不是用来限定本发明的,而仅仅是进一步举例说明该工艺规程的另外方面,这可供配方设计师使用多羟基脂肪酸酰胺配制各种洗涤剂组合物时考虑。

容易理解的是,在强碱或强酸条件下,多羟基脂肪酸酰胺由于它的酰胺键易发生某些不稳定性。而某些分解是能够容许的,较好是这些物质在非常长的时间内不仅不易发生 pH 超过约 11,最好是 10,

10, 而且也不低于约3。最终产物(液体)的pH一般是7.0-9.0。

在制备多羟基脂肪酸酰胺过程中,一般必须至少部分中和用以形成酰胺键的碱催化剂。虽然任何酸可以用于这一目的,但洗涤剂配方设计师应当考虑使用一种酸是简单而合适的事实,这种酸提供一种阴离子,换句话说,这种阴离子在成品洗涤剂组合物中是有用和需要的,例如柠檬酸可用于中和目的,并且所产生的柠檬酸盐离子(约1%)随约40%多羟基脂肪酸酰胺浆一起保留,并被抽到整个洗涤剂制备方法中的后面制备步骤。同样可以使用酸式物质,例如氧化琥珀酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四乙酸盐,酒石酸盐/琥珀酸盐等等。

由椰子烷基脂肪酸(C_{12} — C_{14} 为主)衍生的多羟基脂肪酸酰胺比其牛脂烷基(C_{16} — C_{18} 为主)对应物更易溶解。因此, C_{12} — C_{14} 物质是较容易配制成液体组合物,并且更易溶解在冷水洗涤浴中。但是, C_{16} — C_{18} 物质也是十分有用的,尤其被用于温洗涤水至热洗涤水情况下。实际上, C_{16} — C_{18} 物质比其 C_{12} — C_{14} 对应物可能是更有清洁力的表面活性剂。因此,当选择一种用于给定配方的特定多羟基脂肪酸酰胺时,配方设计师可能希望解决容易制备与性能之间的矛盾。

还应意识到,多羟基脂肪酸酰胺的溶解度可以通过在脂肪酸部分具有的不饱和度和/或链支化程度来提高。因此,由油酸和异硬脂酸衍生的物质,为多羟基脂肪酸酰胺比其n-烷基对应物更易溶解。

同样,由二糖、三糖等制备的多羟基酯肪酸酰胺的溶解度通常大于其由单糖衍生的对应物的溶解度。当制备液体组合物时,这种高溶解度是特别有帮助的。此外,多羟基脂肪酸酰胺,其中多羟基基团是

由麦芽糖衍生的，当它与常规的烷基苯磺酸盐（“LAS”）表面活性剂结合使用时，看来似乎对洗涤剂起到特别好的作用。虽然不意味着通过理论进行确定，但似乎LAS与由高糖，例如麦芽糖衍生的多羟基脂肪酸酰胺结合，在含水介质中引起显著的意想不到的降低表面张力。由此，有效地提高洗净性能。（下面描述由麦芽糖衍生的多羟基脂肪酸酰胺的制备。）

多羟基脂肪酸酰胺不仅可由纯化的糖制备，而且也可由水解淀粉，例如玉米淀粉、马铃薯淀粉、或其他合适的由植物得到的淀粉制备，这些淀粉含有配方设计师所需要的单糖、二糖等。从经济观点看，这具有特别重要性。因此，使用“高葡萄糖”玉米糖浆、“高麦芽糖”玉米糖浆等是合适而经济的。脱木质化的水解纤维素浆也能提供用于制备多羟基脂肪酸酰胺的原料源。

按照上述，由高糖，例如麦芽糖、乳糖等衍生的多羟基脂肪酸酰胺比其葡萄糖对应物更易溶解。此外，似乎更易溶解的多羟基脂肪酸酰胺在不同程度上能促进其低溶解的对应物溶解。因此，配方设计师例如可选择一种含少量麦芽糖（例如1%或更多）的糖浆，而该糖浆又含高葡萄糖玉米糖浆的原料。所形成的多羟基脂肪酸混合物通常在较大温度和浓度范围下，比可能由“纯”葡萄糖衍生的多羟基脂肪酸酰胺显示更佳的溶解度特性。因此，使用糖混合物而不是纯糖反应物除了某种经济效益之外，由混合糖制备的多羟基脂肪酸酰胺能提供与性能和/或容易制备有关的最基本优点。但是，在有些情况下注意到脂肪酸麦芽酰胺量超过约25%时，脱脂性能（碟洗）的某些损失和超过约33%时，起泡性能有些损失（上述百分比是混合物中由麦芽酰胺衍生的多羟基脂肪酸酰胺对由葡萄糖衍生的多羟基脂肪酸酰胺的百

分比)。这可以稍微变化，而取决于脂肪酸部分的链长。于是，一般选择使用上述混合物的配方设计师可以发现这有利于选择含有单糖（如葡萄糖）与二糖和高糖（如麦芽糖）的比例为约 4 : 1 至 99 : 1 的多羟基脂肪酸酰胺混合物。

由脂肪族酯和 N—烷基多元醇制备优选的非环化多羟基脂肪酸酰胺可以在约 30—90 °C，最好在约 50—80 °C 温度下，在醇溶剂中进行。现在已经发现，例如对液体洗涤剂配方设计师来说，这适合于在 1, 2—丙二醇溶剂中进行上述工艺过程，因为在用于成品洗涤剂配方之前不需要从反应产物中完全除去多元醇溶剂。同样，例如固体，一般是颗粒洗涤剂组合物配方设计师会发现，这适合于在 30—90 °C 下在溶剂中进行该工艺过程，所述溶剂含有乙氧化醇，例如乙氧化 (EO 3—8) C₁₂—C₁₄ 醇，象那些市售的，如 N E O D O L 2 3 E O 6. 5 (Shell)。当使用上述乙氧化物时，较好的是它们不含大量的非乙氧化醇，而最好是不含大量的单乙氧化醇。（“T”标准）

虽然制备多羟基脂肪酸酰胺的方法本身不构成本发明的部分，但制造者也可注意如下面描述的多羟基脂肪酸酰胺的其他合成法。

一般，用于制备较佳的无环多羟基脂肪酸酰胺的工业规模反应程序包括：步骤 1—由合乎需要的糖或糖混合物，通过形成一种 N—烷基胺和糖的加合物制备 N—烷基多羟基胺衍生物，接着在一种催化剂参与下与氢反应；继之以步骤 2—最好上述多羟基胺与脂肪族酯反应，以形成胺键。虽然在反应程序的步骤 2 中有用的各种 N—烷基多羟基胺可以用所述的不同工艺方法制备，但下述方法是适用的，并能使用经济的糖浆作原料来制备。应理解的是，当使用上述糖浆原料时，为

了最好的结果，制造者应选择十分浅色，或最好几乎无色（“水白色”）的浆。

由植物得到的糖浆制备 N—烷基多羟胺

I. 加合物形成 下述是一种标准方法，在该方法中具有加纳尔颜色低于 1 的约 420 g 约 55% 葡萄糖溶液（玉米糖浆约 231 g 葡萄糖，约 1.28 mol）与约 119 g 约 50% 甲胺水溶液（59.5 g 甲胺，1.92 mol）反应。用氮气清洗和保护甲胺（MMA）溶液并冷却至约 10°C 或低于 10°C。玉米糖浆并在约 10-20°C 下用氮气清洗和保护。在如所示的指定反应温度下将玉米糖浆慢慢加入 MMA 溶液。在指出的近似时间（以分计）内测试加纳尔颜色。

表 1

时间 (分)	10	30	60	120	180	240
反映温度°C	加 纳 尔 颜 色 (近似)					
0	1	1	1	1	1	1
20	1	1	1	1	1	1
30	1	1	2	2	4	5
50	4	6	10	—	—	—

正如从上述数据可以看出的那样，随着温度上升到约 30°C 以上并在约 50°C 时，加合物的加纳尔颜色更重，加合物具有低于 7 加纳尔颜色的时间仅仅是约 30 分钟。对于较长反应，和/或保持时间，温度应低于约 20°C。对于好颜色葡萄糖胺加纳尔颜色应低于约 7，而最好是低于约 4。

当使用较低温度形成加合物时，可以通过使用胺对糖的高比率来

缩短达到加合物的基本平衡浓度的时间。用所指出的 1.5 : 1 的胺比糖摩尔比, 在约 30 °C 的反应温度下在约 2 小时内达到平衡。以 1.2 : 1 的摩尔比, 在相同条件下该时间至少是约 3 小时。为了更好的颜色, 应综合选择胺比糖的比例、反应温度和反应时间, 以达到基本平衡转变, 例如大于约 90 %, 较好是大于约 95 %, 甚至更好大于约 99 %, 这根据糖而定, 而加合物的颜色应低于约 7, 较好低于约 4, 更好低于约 1。

在反应温度低于约 20 °C 下使用上述方法和具有如所指的不同加纳尔颜色的玉米糖浆, MMA 加合物的颜色 (在至少约 2 小时内达到基本平衡之后) 如表 2 所示。

玉米糖浆	1	1	1	1+	0	0	0+
加合物	3	4 / 5	7 / 8	7 / 8	1	2	1

正如从上述可以看出的那样, 为了始终有合格的加合物, 起始糖料必须完全几乎无色。当糖具有约 1 的加纳尔颜色时, 加合物有时是合格的, 而有时是不合格的。当加纳尔颜色是约 1 时, 所产生的加合物是不合格的。原始糖的颜色越好, 加合物的颜色就越好。

II. 氢反应—来自上述具有加纳尔颜色 1 或低于 1 的加合物按照下述工艺氢化。

将约 539 g 在水中的加合物和约 23.1 g United Catalyst G 49 B 镍催化剂加入到一升的高压釜, 并用 200 psig 氢在约 20 °C 下净化二次。将氢气压力提高到约 1400 psi, 温度提高到约 50 °C。然后将压力提高到约 1600 psig, 并且温度在约 50—55 °C 保持约 3 小时。在这时产物约 95 % 氢化。

然后温度提高到约 85 °C，保持约 30 分，滗去反应混合物并滤出催化剂。在通过蒸发除去水和 MMA 之后，产物是约 95 % N—甲基葡萄糖胺，它是白色粉末。

用约 23.1 g 阮内镍催化剂伴随下述变化重复上述工艺过程。催化剂被洗涤三次，其中装有催化剂的反应器用 200 psig 的氢气净化两次，并且该反应器用 1600 psig 的氢气加压两小时，在 1 小时内卸压，然后该反应器加压至 1600 psig。然后将加合物抽送到 200 psig 和 20 °C 的反应器中，如上所述，用 200 psig 氢气净化该反应器，等等。

在每种情况下所形成的产物都是大于约 95 % 的 N—甲基葡萄糖胺，含有低于约 10 ppm 的镍（以葡萄糖胺为基准），并且具有低于约加纳尔颜色 2 的溶液颜色。

该粗 N—甲基葡萄糖胺至约 140 °C 短时间暴露是颜色稳定的。

重要的是应有良好的加合物，该加合物具有低的糖含量（低于约 5 %，最好低于约 1 %）和好的颜色（低于约 7，较好是低于约 4 加纳尔，更好是低于约 1）。

在另一种反应中，开始用约 159 g 约 50 % 甲胺水溶液制备加合物，在约 10—20 °C 用氮气净化并保护甲胺。约 330 g 约 70 % 玉米糖浆（几乎是水白色）在约 50 °C 用氮气净化，并在低于约 20 °C 温度下慢慢加到甲胺溶液中。将该溶液混合约 30 分钟，以形成约 95 % 的加合物，该加合物是很浅的黄色溶液。

将约 190 g 加合物水溶液和约 9 g United Catalyst G 49 B Ni 催化剂加到一个 200 ml 高压釜中并在约 20 °C 用氢气净化三次。将氢气压力升至约 200 psi，温度升至约 50 °C。

压力升至 250 psi, 并且温度在约 50—55°C 保持约 3 小时。此时产物约 95% 被氢化, 然后温度升至约 85°C, 持续约 30 分钟, 在去除水和蒸发之后, 产物是约 95% N—甲基葡萄糖胺, 它是一种白色粉末。

也重要的是, 当氢气压力低于约 1000 psig 时, 将加合物与催化剂之间的接触降至最低程度, 以将葡萄糖胺中的 Ni 含量降至最低值。与上述反应中 N—甲基葡萄糖胺中的 Ni 含量低于约 10 ppm 相比, 在该反应中的 Ni 含量是约 100 ppm。

为了直接比较反应温度作用, 下述反应用氢气进行。

使用一个 200 ml 高压釜反应器和下述类似上述那些常规工艺, 以制备加合物并在不同温度下进行氢反应。

用于形成葡萄糖胺的加合物是通过化合物约 420 g 约 55% 葡萄糖(玉米糖浆)溶液 (231 g 葡萄糖, 1.28 mol) (该溶液是使用来自 CarGill 的 99DE 玉米糖浆制成的, 它具有低于加纳尔 1 的颜色) 和约 119 g 50% 甲胺 (59.5 MMA, 1.92 mol) (来自 Air Products) 而制备的。

反应过程如下:

1. 将约 119 g 50% 甲胺溶液加到一个用氮气净化的反应器中, 用氮气保护并冷却到低于约 10°C。

2. 在 10—20°C 下用氮气脱气和/或净化 55% 玉米浆溶液, 以除去溶液中的氧。

3. 向甲胺溶液中慢慢加入玉米糖浆溶液, 并保持温度低于约 20°C。

4. 一次加入全部玉米糖浆溶液, 搅拌约 1—2 小时。

恰恰在制成之后加合物被用于氢反应，或者在低温下贮藏，以防止进一步降解。

葡萄糖胺加合物的氢反应如下：

1. 将约 134 g 加合物（颜色低于约加纳尔 1）和约 5.8 g G49B Ni 加到一个 200 ml 高压釜中。

2. 在约 20—30 °C 用约 200 psi 氢气将反应混合物净化二次。

3. 用氢气将压力升至约 400 psi，并使温度升至约 50 °C。

4. 压力升至约 500 psi，反应约 3 小时。温度保持在约 50—55 °C。取出样品 1。

5. 温度升至约 85 °C，持续约 30 分钟。

6. 滗去并过滤出 Ni 催化剂。取出样品 2。

用于恒温反应的条件：

1. 将约 134 g 加合物和约 5.8 g G49B Ni 加到一个 200 ml 高压釜中。

2. 在低温下用 200 psi 氢气净化二次。

3. 用氢气将压力升至约 400 psi，并使温度升至约 50 °C。

4. 压力升至约 500 psi，反应约 3.5 小时。温度保持在所指定的温度。

5. 滗去并滤出 Ni 催化剂。样品 3 达到约 50—55 °C；样品 4 达到约 75 °C；而样品 5 达到约 85 °C。（对于 85 °C 反应时间约 45 分钟）。

所有试验给出类似纯度的 N—甲基葡萄糖胺（约 94%）；在反应之后，所有试验的加纳尔颜色是类似的，但仅两步骤加热处理给出好

的颜色稳定性；而在85℃的试验，在反应之后立即给出临界颜色。

实施例 16

按照本发明用于洗涤剂组合物的N—甲基麦芽胺的动物(硬化)脂肪酸酰胺的制备如下：

步骤 1—反应物：麦芽糖水合物 (Aldrich, lot 01318 KW)、甲胺 (40 wt % 水溶液) (Aldrich, lot 03325 TM)、阮内镍、50%浆 (UAD 52—73 D, Aldrich, lot 12921 LW)。

将反应物 (250 g 麦芽糖、428 g 甲胺溶液、100 g 催化剂浆—50 g 阮内镍) 加到玻璃衬管中，并将该衬管放入3升回转高压釜中，该高压釜用氮气 (3×500 psig) 和氢气 (2×500 psig) 净化，并且高压釜在温度范围28—50℃、在室温氢气氛下回转一个周末。粗反应混合物经过一个具有硅胶塞的玻璃微纤维过滤器真空过滤两次。将滤液浓缩至粘性物质。通过将该物溶解在甲醇中共沸蒸馏出最终痕量水，然后在一个旋转式汽化器上除去甲醇/水。在高真空下进行最终干燥。将粗产物溶解在回流的甲醇中，过滤，冷至结晶，过滤，并将过滤的块状物在35℃真空干燥。这就是馏分1[#]。将滤液浓缩至沉淀开始形成并在冷藏箱中贮存一夜。过滤固体并在真空下干燥。这就是馏分2[#]。将滤液再浓缩至其体积的一半并进行结晶。形成极少的沉淀物。加入少量乙醇并将该溶液在冷藏箱中放置一个周末。过滤固体物质并真空干燥。混合的固体含有在整个合成过程的步骤2中使用的N—甲基麦芽胺。

步骤 2—反应物：N—甲基麦芽胺 (来自步骤1)、硬化牛脂甲基酯、甲醇钠 (25%在甲醇中)、无水甲醇 (溶剂)，胺：酯为

1 : 1 mol 比, 起始催化剂含量 10 mol% (w/r 麦芽糖胺), 提高至 20 mol%, 溶剂含量 50% (重量)。

在一个密闭瓶中将 20.36 g 牛脂甲酯加热至其熔点 (水浴), 并伴随搅拌装到一个 250 ml 3 颈园底烧瓶中。将烧瓶加热到约 70 °C, 以防止酯凝固。分别使 25.0 g N—甲基麦芽胺与 45.36 g 甲醇结合, 将所形成的浆伴随良好混合加入牛脂酯中。添加 1.51 g 25% 甲醇钠 (在甲醇中)。在 4 小时后, 反应混合物仍不澄清, 于是添加另外 10 mol% 的催化剂 (到 20 mol% 总量), 并使反应持续一夜 (约 68 °C), 在此时间之后, 该混合物是清澈的。然后为了蒸馏调整反应烧瓶。使温度提高到 110 °C。蒸馏在大气压下持续 60 分。然后开始高真空蒸馏并持续 14 分, 此时产物是极稠的。允许产物在 110 °C (外温) 的反应瓶中保留 60 分。从瓶中刮出产物并在乙醚中研磨一个周末。在旋转式汽化器上除去乙醚并将产物贮存在干燥箱中一夜, 并研磨成粉末。用硅胶从产物中除去任何残留的 N—甲基麦芽糖胺。将在 100% 甲醇中的硅胶浆装到一个漏斗中并用 100% 甲醇洗涤几次。将产物的浓缩样品 (100 ml 100% 甲醇中 20 g) 放在硅胶上, 并用真空和几种甲醇洗涤液洗脱几次。将收集的洗脱液蒸发至干燥 (旋转式汽化器)。通过在乙酸乙酯中研磨一夜除去任何残留的牛脂酯, 接着进行过滤。将过滤的块状物真空干燥一夜。产物是牛脂烷基 N—甲基麦芽糖胺。

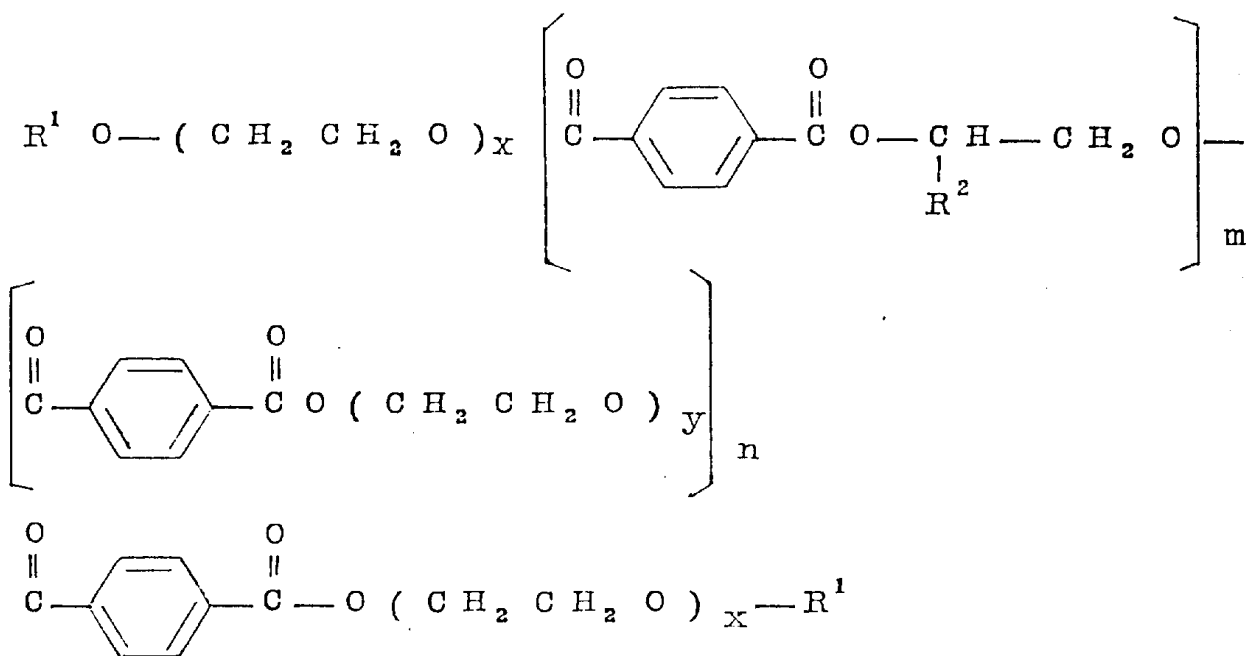
在一种替代方法中, 上述反应程序的步骤 1 可使用工业玉米糖浆进行, 该玉米糖浆含有葡萄糖或葡萄糖的混合物, 和一般 5% 或更高的麦芽糖。所形成的多羟基脂肪酸酰胺和混合物可以用于本文的任何洗涤剂组合物中。

在另一种方法中，上述反应程序的步骤 2 可以在 1, 2-丙二醇或 N E O D O L 中进行。随制造者的意愿，丙二醇或 N E O D O L 在其用于配制洗涤剂组合物之前不需要从反应产物中去除。此外，按照制造者的需要，甲醇盐催化剂可以用柠檬酸中和，以提供柠檬酸钠，它可以保留在多羟基脂肪酸酰胺中。

根据制造者的需要，本文的组合物可以含有或多或少的各种泡沫控制剂。一般对于碟洗，高起泡是合乎需要的，于是不使用泡沫控制剂。对于在顶部装料的洗衣机中洗涤织物，需要控制一些泡沫，而对前面装料的洗衣机，某种大量地控制泡沫是较好的。在现有技术中已知许多泡沫控制剂并且可常规地选择用于本发明。实际上，泡沫控制剂或泡沫控制剂混合物的选择，对于任何特定的洗涤剂组合物来说，不仅取决于用于本发明的多羟基脂肪酸酰胺的存在及其数量，而且也取决于在配方中出现的其他表面活性剂。但是，似乎各种类型的硅氧烷基泡沫控制剂供多羟基脂肪酸酰胺使用比各种其他类型的泡沫控制剂更有效（即可以低量使用）。市售的硅氧烷基泡沫控制剂，如 X 2—3 4 1 9 和 Q 2—3 3 0 2（DOW Corning）尤其适用于本发明。

可有益地含去污剂的织物洗涤组合物的制造者有多种供选的公知物质（例如参见美国专利 3 9 6 2 1 5 2、4 1 1 6 8 8 5、4 2 3 8 5 3 1、4 7 0 2 8 5 7、4 7 2 1 5 8 0 和 4 8 7 7 8 9 6）。在本发明中有用的其他去污材料包括一种反应混合物的非离子型低聚酯化产物，该反应混合物包括一个接在 C₁—C₄ 烷氧基端上的聚乙氧基单元（例如 C₂H₅ [OCH₂CH₂]₁₆OH）源、一个对二苯酰单元（例如对邻苯二甲酸二甲酯）源、一个聚（氧化烯）氧单元（例

如聚乙二醇 1500) 源、一个氧异丙烯氧单元 (例如 1, 2 丙二醇) 源和一个氧乙烯氧单元 (例如乙二醇) 源, 尤其其中氧乙烯氧单元比氧异丙烯氧单元的摩尔比至少是约 0.5 : 1。上述非离子型去污剂具有下列通式:



其中 R^1 是低 (例如 $C_1 - C_4$) 烷基, 尤其是甲基; x 和 y 各是从约 6 至约 100 的整数; m 是从约 0.75 至约 30 的数; n 是从约 0.25 至约 20 的数; R^2 是 H 和 CH_3 两者的混合物, 以提供氧乙烯氧比氧异丙烯氧的摩尔比至少是约 0.5 : 1。

在本发明中有用的另一种类型的去污剂具有在美国专利 4877896 中描述的一般阴离子型, 但其条件是上述去污剂基本不具有 $HO R OH$ 类型的单体, 其中 R 是丙烯或高级烷基。因此, 美国专利 4877896 的去污剂例如可以含对邻苯二甲酸二甲酯的反应产物、乙二醇、1, 2-丙二醇和 3-钠代磺基苯甲酸, 而那些

另外的去污剂例如可以含对邻苯二甲酸二甲酯的反应物、乙二醇、5-钠代磺基间-苯二甲酸盐和3-钠代磺基苯甲酸。上述剂用于一般粒状衣物洗涤剂是较佳的。

配方设计者也可以确定：包括一种非过硼酸盐漂白剂，尤其是在重垢型粒状衣物洗涤剂中是有益的。各种过氧漂白剂是市场上可以买到的，并可用于本发明，但这些当中过碳酸盐是合适而经济的。因此，本发明的组合物可以含有一种固态过碳酸盐漂白剂，通常以钠盐形式，以组合物重量的3%—20%、更好以5%—18%、而最好以8%—15%（重量）的量掺入。

过碳酸钠是一种具有化学式相当于 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的加成化合物，并且作为一种结晶固体是市场上可以买到的。大多数市场上可以买到的材料包括象EDTA那样的低含量重金属螯合剂、1-羟基亚乙基1,1-二膦酸（HEDP）或一种氨基膦酸盐，它们是在制备过程中掺入的。对于用于本发明而言，过碳酸盐可以在不附加保护下掺入洗涤剂组合物，但本发明的优选实施方案使用稳定形式的材料（FMC）。虽然可以使用各种涂料，但最经济的是硅酸钠，其中 SiO_2 比 Na_2O 是1.6:1—2.8:1，较好是2.0:1，作为一种水溶液使用，并干燥至形成2%至10%（一般是3%—5%）含量的硅酸盐固体（按过碳酸盐重量）。也可使用硅酸镁，而螯合剂，例如上述那些中的任一种也可以包括在涂料中。

结晶过碳酸盐的颗粒尺寸是 $350\mu\text{m}$ 至 $450\mu\text{m}$ ，平均是约 $400\mu\text{m}$ 。当涂敷时，晶体的尺寸是 400 — $600\mu\text{m}$ 范围。

虽然存在于用于制备过碳酸盐的碳酸钠中的重金属可以通过在反应混合物中掺杂螯合剂来控制，但过碳酸盐还需要防止重金属作为杂

质存在于产物的其他组分中。已经发现，产物中的铁、铜和锰离子的总量应不超过 25 P P m，而最好应低于 20 P P m，以避免对过碳酸盐稳定性的不令人满意的有害影响。

一种现代的浓缩洗衣洗涤剂颗粒如下。

实施例 17

<u>组 分</u>	<u>重 量 %</u>
C ₁₄ — C ₁₅ 烷基醇磺酸	1.3
C ₁₄ — C ₁₅ 烷基聚乙氧基 (2.25) 磺酸	5.60
C ₁₂ — C ₁₃ 烷基聚乙氧化物 (6.5)	1.45
C ₁₂ — C ₁₄ 脂肪酸 N-甲基葡萄糖酰胺	2.50
硅铝酸钠 (如水合沸石 A)	25.2
结晶层式硅酸盐助洗剂 ¹	23.3
柠檬酸	10.0
碳酸钠	至达到洗涤 pH = 9.90
聚丙烯酸钠 (分子量 2000—4500)	3.2
二亚乙基三胺五乙酸	0.45
Savinase ²	0.70
6-壬酰氨基-6-氧-过氧己酸	7.40
过硼酸钠-水合物	2.10
壬酰氧苯磺酸	5.00
增白剂	0.10

¹ 层式硅酸盐助洗剂在现有技术中是公知的。较佳是层式硅酸钠。例如参见美国专利 4 664 859 (1987.5.12 授予 H. P.

Rieck) 中描述的层式硅酸钠助洗剂, 该专利被引入本文供参考。一种合适的层式硅酸盐助洗剂, 例如 SKS-6 (出自 Hoechst) 是市场上可以买到的。

2 从 Novo Nordisk A/S (哥本哈根) 可以买到。

上述类型的最佳颗粒是那些颗粒, 它们含有从约 0.0001% 至约 2% (重量) 的活性酶和至少约 1% (重量) 的上述多羟基脂肪酸酰胺, 并且最好其中阴离子表面活性剂不是烷基苯磺酸盐表面活性剂。

实施例 18

下述是举例说明一种本发明的过硼酸盐漂白剂加漂白活化剂的洗涤剂组合物, 它是通过在混合滚筒中掺合所列举的组分而制备的。

在该实施例中, 沸石 A 涉及水合结晶沸石 A, 水合结晶沸石 A 含有约 20% 水并具有 1—10 μm 的平均颗粒尺寸, 最好是 3—5 μm ; LAS 涉及 C_{12-3} 直链烷基苯磺酸钠; AS 涉及 C_{14-15} 烷基硫酸钠; 非离子涉及椰子醇, 它是用约 6.5 mol 环氧乙烷 (每摩尔醇) 与非乙氧基醇和一乙氧基醇汽提物缩合成的, 也缩写为 $\text{C}_{n\text{AE}} 6.5\text{T}$; DTPA 涉及二亚乙基三胺五乙酸钠。

份数 (按最终组合物的重量)

基本颗粒 ¹	51.97	100.00	颗粒百分数
AS	9.44		18.16
LAS	2.92		5.62
水份	4.47		8.60
硅酸钠 (1.6 比例)	1.35		2.60

硫酸钠	6.47		12.45
聚丙烯酸钠			
(4500 MW)	2.61		5.02
PEG 8000	1.18		2.27
非离子	0.46		0.89
碳酸钠	13.29		25.57
增白剂	0.20		0.38
硅铝酸钠	9.11		17.53
DTPA	0.27		0.52
香料	0.20		0.38
<u>NAPAA 颗粒²</u>	6.09	100.00	
NAPAA	2.86		46.96
LAS	0.30		4.93
硫酸盐和其他	2.93		48.11
<u>NOBS 颗粒³</u>	3.88	100.00	
NOBS	3.15		81.19
LAS	0.12		3.09
PEG 8000	0.19		4.90
其他	0.42		10.82
<u>沸石颗粒⁴</u>	12.00	100.00	
硅铝酸钠	7.39		61.58
PEG 8000	1.50		12.47
非离子	1.16		9.70
水份	1.66		13.83

其他	0.29	2.42
<u>掺合</u>		
S K S—6 层式硅酸钠	15.84	
蛋白酶 (0.078 mg/g 活度)	0.52	
过硼酸钠—水合物	1.33	
柠檬酸	6.79	
C ₁₂ —C ₁₄ N—甲基葡萄糖酰胺	1.58	
最终组合物总量		100.00

1 基本颗粒是通过喷雾干燥所列组分的水搅和混合物而制成的。

2 得到的一种新制备的 N A P A A 湿块样品，它一般由约 60% 的水，约 2% 过氧酸有效氧 (A V O) (相当于约 36% N A P A A) 和其余未反应的原料 (约 4%) 组成。这种湿块是 N A A A (己二酸的一壬基酰胺)、硫酸和过氧化氢的粗反应产物，接着将该产物加入水中骤冷，继之过滤、用蒸馏水洗涤、磷酸盐缓冲剂洗涤和最终 吸滤，以回收湿块。湿块的一部分在室温下空气干燥而获得干燥样品，该样品一般由约 5% A V O (相当于约 90% N A P A A) 和约 10% 未反应原料组成。在干燥状态，样品的 P H 是约 4.5。

N A P A A 颗粒是通过在 C U I S I N A R T 混合器中混合约 51.7 份干燥过的 N A P A A 湿块 (含约 10% 未反应物)、约 11.1 份 C₁₂₋₃ 直链烷基苯磺酸钠 (L A S) 糊 (45% 活度)、约 43.3 份硫酸钠和约 30 份水而制备的。干燥之后，颗粒 (含约 47% N A P A A) 通过经过一个 N o. 14 Tyler 筛进行筛分，留下的全部颗粒通不过 N o. 65 Tyler 筛。按照 Malvern 颗粒尺寸分析确定，酰胺过氧酸颗粒 (附聚物) 的平均尺寸是约 5—

40 μm , 而中等颗粒尺寸是约 10—20 μm 。

3 NOBS (一壬基氧苯磺酸盐) 颗粒是按照美国专利 4997596 (1991. 3. 5 授予 Bowling 等人) 制备的, 该专利被引入本文供参考。

4 具有下述组分的沸石颗粒是通过在 Eirich RO8 能量充分混合器中混合沸石 A 和 PEG 8000 及 CnAE 6.5T 而制备的。

	份 数 (按 重 量)	
	干燥前	干燥后
沸石 A (包括结合水)	70.00	76.99
PEG 8000	10.80	12.49
CnAE 6.5T	8.40	9.72
游离水	10.80	0.80

PEG 8000 在约 55 $^{\circ}\text{F}$ (12.8 $^{\circ}\text{C}$) 是以含 50% 水的含水形式存在。CnAE 6.5T 是以液体状态存在并保持在约 90 $^{\circ}\text{F}$ (32.2 $^{\circ}\text{C}$)。两种液体通过抽送经过一个 12 元件静态混合器而结合。所形成的结合物具有约 75 $^{\circ}\text{F}$ (23.9 $^{\circ}\text{C}$) 的出口温度和约 5000 cps 的粘度。通过静态混合器时 PEG 8000 与 CnAE 6.5T 的比例相应是 72:28。

Eirich RO8 能量充分混合器以间歇型方式操作。首先, 称量 34.1 kg 粉状沸石 A 并送入该混合器的盘中。首先通过沿逆时针方向以约 75 转/分 (rpm) 转动盘使混合器开动, 然后沿顺时针方向以 1800 rpm 转动动叶。然后将结合物料从静态混合器直接抽入含有沸石 A 的 Eirich RO8 能量充分混合器中。结合物料的进给率是约 2 分钟。对于总的间歇时间约 3 分钟来说, 混合器继续

附加的 1 分钟混合。然后卸料并在纤维滚筒中收集。

间歇步骤重复至已收集约 225 kg 湿产物。然后卸出的产物在 240—270°F (116—132°C) 的流化床上进行干燥。干燥步骤除去大部分游离水并改变上述组分。混合器以间歇方式向产物提供的总能量是约 1.31×10^{12} 尔格/kg, 速率是约 2.18×10^9 尔格/kg—s。

所形成的高流动性附聚物的平均颗粒尺寸是约 450—500 μm 。

实施例 19

一种粒状洗衣洗涤剂组合物如下, 它适合于以较高浓度和在宽温度范围内使用, 所述较高浓度为前面装料自动洗衣机所通用, 尤其在欧洲。

组 分	重量%
SOKALAN CP 5 (100%活性, 如 Na 盐) ¹	3.52
DEQUEST 2066 (100%, 如酸) ²	0.45
TINOPAL DMS ³	0.28
MgSO ₄	0.49
沸石 A (无水, 2—5 μ)	17.92
CMC (100%活性) ⁴	0.47
NaCO ₃	9.44
柠檬酸	3.5
层式硅酸盐 SKS—6	12.9
牛脂烷基硫酸盐 (100%活性; Na 盐)	2.82
C ₁₄ —C ₁₅ 烷基硫酸盐 (100%活性; Na 盐)	3.5

C ₁₂ — C ₁₅ 烷基 EO (3) 硫酸盐	1. 7 6
C ₁₆ — C ₁₈ N—甲基葡萄糖酰胺	4. 1
DOBANOL C ₁₂ — C ₁₅ EO (3)	3. 5 4
LIPOLASE (100000 LU/g) ⁵	0. 4 2
SAVINASE (4. 0 KNP U) ⁶	1. 6 5
香料	0. 5 3
X2—3419 ⁷	0. 2 2
淀粉	1. 0 8
十八烷醇	0. 3 5
过碳酸钠 (涂覆的)	2 2. 3
四乙酰乙烯二胺 (T A E D)	5. 9
锌酞菁	0. 0 2
水 (来自沸石)	余量

1 SOKALAN 是从 Hoechst 购买的聚丙烯酸钠/马来酸钠。

2 五膦酰基甲基二乙烯三胺的 Monsanto 商标。

3 从 Ciba Geigy 购买的荧光增白剂。

4 商品名为 FINNFI X, 从 Metasaliton 购买。

5 LIPOLASE 是来自 NOVO 的脂解酶。

6 SAVINASE 是来自 NOVO 的蛋白酶。

7 X2—3419 是从 Dow corning 购买的硅氧烷抑泡剂。

如下所述, 制备颗粒的工序包括各种塔式干燥、附聚、干燥添加等等。百分比是以成品组合物为基准。

A. 通过塔的搅和与吹制

使用标准工艺搅和下述组分并进行塔式干燥。

S O K A L A N	C P 5	3. 5 2 %
D E Q U E S T	2 0 6 6	0. 4 5 %
T I N O P A L	D M S	0. 2 8 %
硫酸镁		0. 4 9 %
无水沸石 A		7. 1 %
C M C		0. 4 7 %

B. 表面活性剂附聚

B₁. 牛脂烷基硫酸盐的钠盐和 C₁₂—C₁₅ EO (3) 硫酸盐糊的钠盐的附聚—按照下述配方 (在附聚物干燥后对洗涤剂组成有贡献) 用沸石 A 和碳酸钠附聚 50% 的活性牛脂烷基硫酸盐糊和 70% 的 C₁₂—C₁₅ EO (3) 硫酸盐糊。

牛脂烷基硫酸盐		2. 8 2 %
C ₁₂ —C ₁₅ EO (3) 硫酸盐		1. 1 8 %
沸石 A		5. 3 %
碳酸钠		4. 5 %

B₂. C₁₄—C₁₅ 烷基硫酸盐、C₁₂—C₁₅ 烷基乙氧基硫酸盐、D O B A N O L C₁₂—C₁₅ EO (3) 和 C₁₆—C₁₈

N—甲基葡萄糖酰胺的附聚物—将在甲基酯和 N—甲基葡萄糖胺反应过程中存在的 D O B A N O L C₁₂—C₁₅ EO (3) 合成为 C₁₆—C₁₈ 葡萄糖酰胺非离子物质。C₁₂—C₁₅ EO (3) 作为熔点抑制剂, 它使反应在不形成所不希望的环境葡萄糖酰胺的情况下进行。

得到 20% D O B A N O L C₁₂—C₁₅ EO (3) 和 80% C₁₆—C₁₈ N—甲基葡萄糖酰胺的表面活性剂混合物, 并用 10% 碳

酸钠附聚。

其次，然后使用 C₁₄—C₁₅ 烷基硫酸盐的钠盐和 C₁₂—₁₅ EO (3) 硫酸盐的高活性糊 (70%) 及沸石 A 和附加的碳酸钠附聚上述颗粒。这种颗粒在 C₁₆—C₁₈ N—甲基葡萄糖酰胺的冷水中显示良好的分散性。

这种颗粒的全部组成 (在附聚物干燥后对洗涤剂组成有贡献) 是：

C ₁₆ —C ₁₈ N—甲基葡萄糖酰胺	4.1 %
DOBANOL C ₁₂ — ₁₅ EO (3)	0.94 %
碳酸钠	4.94 %
沸石 A	5.3 %
C ₁₄ —C ₁₅ 烷基硫酸钠	3.5 %
C ₁₂ — ₁₅ EO (3) 硫酸钠	0.59 %

C. 干燥添加剂

添加下列组分

过碳酸钠	22.3 %
TAED (四乙酰基乙烯二胺)	5.9 %
层式硅酸盐 SKS 6 (来自 Hoechst)	12.90 %
柠檬酸	3.5 %
脂解酶	0.42 %
	100.000 LU/g
SAVINASE 4.0 KNPU	1.65 %
锌酞菁 (光增白剂)	0.02 %
<u>D. 喷上</u>	
DOBANOL C ₁₂ — ₁₅ EO (3)	2.60 %

香料 0.53%

E. 抑泡剂

将来自 Dow Corning 的硅氧烷抑泡剂 X2—3419 (95—97% 高分子量直链硅氧烷, 3%—5% 的疏水二氧化硅) 与沸石 A (2—5 μ 大小)、淀粉和十八烷醇粘合剂附聚。这种颗粒具有下列组成:

沸石 A	0.22%
淀粉	1.08%
X2—3419	0.22%
十八烷醇	0.35%

当该洗涤剂制剂在欧洲洗衣机, 例如在 AEG 牌号洗衣机, 在 30°C、40°C、60°C 和 90°C 操作下使用 85 克洗涤剂, 它显示出极好的可溶性, 优良的性能和极好的泡沫控制。

实施例 20

在上述任何实施例中, 可以用等当量的麦芽酰胺表面活性剂, 或由植物源得到的葡糖酰胺/麦芽糖酰胺表面活性剂的混合物代替脂肪酸葡糖酰胺表面活性剂。在该组合物中使用乙醇酰胺似乎保持最终配方的冷温度稳定性。另外, 使用氧化胺和/或磺基甜菜碱 (aka "sultaine") 表面活性剂提供良好的起泡。

即使特别高的起泡组合物也是需要的, 较好是该组合物低于约 5%, 更好是低于 2%, 最好基本上不存在 C₁₄ 或高脂肪酸, 因为它们能抑制起泡。因此, 高起泡组合物的配方设计师希望避免将上述脂肪酸的泡沫抑制量引入具有多羟基脂肪酸酰胺的高起泡组合物中, 和/或避免在最终组合物的贮存时形成 C₁₄ 和高级脂肪酸。一种简单

的方法是使用 C_{12} 酯反应物来制备本发明的多羟基脂肪酸酰胺。幸运的是，使用氧化胺或磺基甜菜碱表面活性剂可以克服由脂肪酸引起的反起泡作用。

配方设计师希望向液体洗涤剂中加入阴离子荧光增白剂。上述液体洗涤剂含有较高浓度（例如 10% 和更高）的阴离子或多阴离子表面活性剂，例如聚羧酸盐助洗剂。配方设计师可以发现，上述表面活性剂对预混合增白剂、水和多羟基脂肪酸酰胺是有用的，然后将预混合物添加到最终组合物中。

聚谷氨酸和聚天冬氨酸分散剂可以有效地与沸石复配洗涤剂一起使用。A E 流体或薄片和 DC-544 (Dow Corning) 是本发明的有用泡沫控制剂的其他例子。

化学领域里的有经验的技术人员知道，使用二和高糖，例如麦芽糖制备本发明的多羟基脂肪酸酰胺会导致形成其中直链取代基 Z 被多羟基环结构“封端”的多羟基脂肪酸酰胺。上述物质全部被考虑用于本发明并且不违背所公开的和权利要求所要求的本发明的精神和范围。