

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷
C11D 1/14 A61K 7/075

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97195561.1

[45]授权公告日 2002 年 11 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1093876C

[22]申请日 1997.4.16 [21]申请号 97195561.1
[30]优先权
[32]1996.4.16 [33]US [31]60/015,521
[32]1996.4.16 [33]US [31]60/015,523
[32]1996.11.26 [33]US [31]60/031,762
[86]国际申请 PCT/US97/06473 1997.4.16
[87]国际公布 WO97/39089 英 1997.10.23
[85]进入国家阶段日期 1998.12.15
[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 D·S·康纳 T·A·克里佩
P·K·温森 P·R·福莱
[56]参考文献
EP0439316 1991.7.31
EP0684300 1995.11.29

US4732707 1988.3.22
审查员 赵小凌
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 杨厚昌

权利要求书 5 页 说明书 83 页 附图 0 页

[54]发明名称 含有选择的中链支化的表面活性剂的液体清洗组合物

[57]摘要
本发明涉及包含表面活性剂体系的液体清洗组合物,所述表面活性剂体系含有被选择的中链支化的表面活性剂和辅助表面活性剂。

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

1. 液体清洗组合物, 其包含:

- a) 作为表面活性剂体系一部分的按组合物重量计 0.1% - 50% 的中链支化的表面活性剂, 其选自具有下式的表面活性剂:



其中:

- (i) A^b 是疏水性的中链支化的烷基部分, 在该部分的总碳原子数为 C9 - C22, 其具有: (1) 与 $-CH_2-B$ 部分连接的在 8 - 21 个碳原子范围的最长直链碳链; (2) 在该最长直链碳链上支链化的一个或多个 $C_1 - C_3$ 烷基部分; (3) 至少一个支链化的烷基部分直接与最长直链碳链上的在从与 $-CH_2-B$ 部分连接的碳 # 1 数起的 2-碳位置至端碳原子减去 2 个碳的 $\omega-2$ 碳位置之间的碳原子连接; 和 (4) 该表面活性剂组合物在上式中的 A^b-CH_2 部分具有大于 14.5 - 17.5 的平均总碳原子数; 和

(ii) B 是亲水部分, 其选自硫酸盐、聚氧化烯和烷氧基化的硫酸盐;

b) 作为表面活性剂体系另一部分的以组合物重量计 0.1% - 50% (重量) 一种或多种辅助表面活性剂;

c) 1% - 99.7% (重量) 溶剂; 和

d) 0.1% - 75% (重量) 液体清洗组合物的附加组分。

2. 一种洗发剂组合物, 其包含:

- a) 作为表面活性体系一部分的以组合物重量计 0.1% - 40% (重量) 的中链支化的表面活性剂, 其选自具有下式的表面活性剂:



其中:

- (i) A^b 是疏水性的中链支化的烷基部分, 在该部分的总碳原子数为 C9 - C22, 其具有: (1) 与 $-CH_2-B$ 部分连接的在 8 - 21 个碳原子范围的最长直链碳链; (2) 在该最长直链碳链上支链化的一个或多个 $C_1 - C_3$ 烷基部分; (3) 至少一个支链化的烷基部分

直接与最长直链碳链上的在从与-CH₂-B部分连接的碳#1数起的2-碳位置至端碳原子减去2个碳的ω-2碳位置之间的碳原子连接；和(4)该表面活性剂组合物在上式中的A^b-CH₂部分具有大于14.5-17.5的平均总碳原子数；和

5 (ii)B是亲水部分，其选自硫酸盐、聚氧化烯和烷氧基化的硫酸盐；

b)作为表面活性剂体系另一部分的以组合物重量计0.1%-50%（重量）一种或多种辅助表面活性剂；

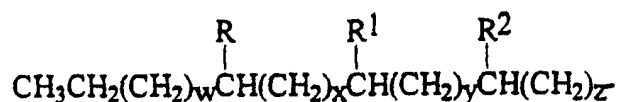
c)1%-99.7%（重量）溶剂；

10 d)0.05%-10%（重量）一种或多种硅氧烷头发调理剂；

其中溶剂中水含量为20-94.8%（重量），总表面活性剂含量为5-50%（重量）；和

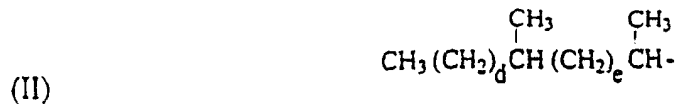
e)0.1%-75%（重量）洗发剂组合物附加组分。

3. 根据权利要求1或2的组合物，其中表面活性剂体系包含
15 上式的中链支化的表面活性剂，其中A^b部分是具有下式的支链伯烷基部分：



其中在具有该式的包括R、R¹和R²支链的支链伯烷基部分中的总碳原子数是14-20；R、R¹和R²各自独立地选自氢和C₁-C₃烷基，条件是R、R¹和R²不都是氢，和当z是1时，至少R或R¹
20 不是氢；w是0-13的整数；x是0-13的整数；y是0-13的整数；z是至少1的整数；并且w+x+y+z是8-14。

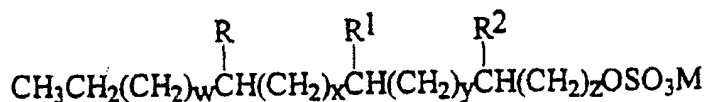
4. 根据权利要求1或2的组合物，其中表面活性剂体系包含上式的中链支化的表面活性剂，其中A^b部分是具有选自下式的支链伯烷基部分或其混合物：



其中 a、b、d 和 e 是整数，a+b 是 10-16，d+e 是 8-14，另外其中：

- 当 a+b=10 时，a 是 2-9 的整数和 b 是 1-8 的整数；
 当 a+b=11 时，a 是 2-10 的整数和 b 是 1-9 的整数；
 5 当 a+b=12 时，a 是 2-11 的整数和 b 是 1-10 的整数；
 当 a+b=13 时，a 是 2-12 的整数和 b 是 1-11 的整数；
 当 a+b=14 时，a 是 2-13 的整数和 b 是 1-12 的整数；
 当 a+b=15 时，a 是 2-14 的整数和 b 是 1-13 的整数；
 当 a+b=16 时，a 是 2-15 的整数和 b 是 1-14 的整数；
 10 当 d+e=8 时，d 是 2-7 的整数和 e 是 1-6 的整数；
 当 d+e=9 时，d 是 2-8 的整数和 e 是 1-7 的整数；
 当 d+e=10 时，d 是 2-9 的整数和 e 是 1-8 的整数；
 当 d+e=11 时，d 是 2-10 的整数和 e 是 1-9 的整数；
 当 d+e=12 时，d 是 2-11 的整数和 e 是 1-10 的整数；
 15 当 d+e=13 时，d 是 2-12 的整数和 e 是 1-11 的整数；
 当 d+e=14 时，d 是 2-13 的整数和 e 是 1-12 的整数。

5. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中表面活性剂体系包含两种或多种具有下式的中链支化的伯烷基硫酸盐：



- 20 其中在具有该式的包括 R、R¹ 和 R² 支链的支链伯烷基部分中的总碳原子数是 14-20，和其中对于该表面活性剂混合物，在具有上式的支链伯烷基部分中的平均碳原子总数是大于 14.5 至 17.5；R、R¹ 和 R² 各自独立地选自氢和 C₁-C₃ 烷基，条件是 R、R¹ 和 R² 不都是氢，和当 z 是 1 时，至少 R 或 R¹ 不是氢；M 是一种或多种阳

离子; w 是 0-13 的整数; x 是 0-13 的整数; y 是 0-13 的整数; z 是至少为 1 的整数; 并且 w+x+y+z 是 8-14。

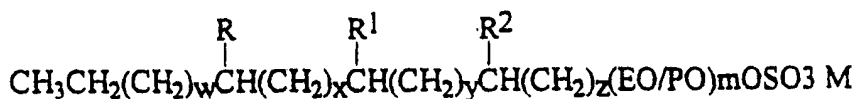
6. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中表面活性剂体系包含一种或多种具有下式的中链支化的伯烷基聚氧化烯:

5



其中在具有该式的支链伯烷基部分中的总碳原子数, 包括 R、R¹和 R³支链, 但不包括 EO/PO 烷氧基部分中的碳原子, 是 14-20, 和其中对于该表面活性剂混合物, 在具有上式的支链伯烷基部分中的平均碳原子总数是大于 14.5 至 17.5; R、R¹和 R²各自独立地
10 选自氢和 C₁-C₃烷基, 条件是 R、R¹和 R²不都是氢, 和当 z 是 1 时, 至少 R 或 R¹不是氢; w 是 0-13 的整数; x 是 0-13 的整数; y 是 0-13 的整数; z 是至少为 1 的整数; 并且 w+x+y+z 是 8-14; 和 EO/PO 是烷氧基部分, 其中 m 为至少 1。

7. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中表面活性剂体系包含
15 一种或多种具有下式的中链支化的伯烷基烷氧基硫酸盐:



其中在具有该式的支链伯烷基部分中的总碳原子数, 包括 R、R¹和 R²支链, 但不包括 EO/PO 烷氧基部分中的碳原子, 是 14-20, 和其中对于该表面活性剂混合物, 在具有上式的支链伯烷基部分中的平均碳原子总数是大于 14.5 至 17.5; R、R¹和 R²各自独立地
20 选自氢和 C₁-C₃烷基, 条件是 R、R¹和 R²不都是氢, 和当 z 是 1 时, 至少 R 或 R¹不是氢; M 是一种或多种阳离子; w 是 0-13 的整数; x 是 0-13 的整数; y 是 0-13 的整数; z 是至少为 1 的整数; 并且 w+x+y+z 是 8-14; 和 EO/PO 是烷氧基部分, 其中 m
25 为至少 0.01。

8. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中辅助表面活性剂选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两

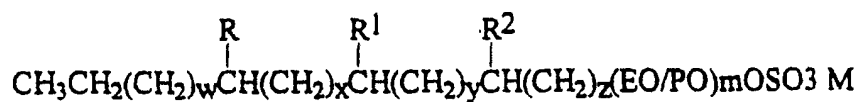
性表面活性剂和两性离子表面活性剂。

9. 根据权利要求 1 或 2 组合物，其还包含助洗剂，或选自蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、淀粉酶和其混合物的洗涤酶。

10. 根据权利要求 2 的组合物，其还包含抗头皮屑剂。

5 11. 根据权利要求 3 的组合物，其特征在于该组合物为液体洗餐具用组合物。

12. 根据任一权利要求 1、2 和 11 的组合物，其还包含具有下式的烷氧基化季铵阳离子表面活性剂，：



10 其中 R¹ 是含有 8-18 个碳原子的直链或支链烷基或链烯基部分；R² 是含有 1-3 个碳原子的烷基；R³ 和 R⁴ 独立地选自氢、甲基和乙基；X 是足以提供电中性的阴离子；A 和 A' 独立地选自 C₁-C₄ 烷氧基；p 是 0-30 和 q 是 0-30。

含有选择的中链支化的表面活性剂 的液体清洗组合物

5

发明领域

本发明涉及含有选自中链支化的表面活性剂和辅助表面活性剂的液体清洗组合物（例如重垢液体洗衣洗涤剂；洗发剂组合物；洗餐具组合物）。更具体地说，本发明涉及含有表面活性剂体系的液体清洗组合物，所说的表面活性剂体系包含中链支化的表面活性剂，其与一种或多种其它的辅助表面活性剂结合。

10

发明背景

最常规的洗涤剂组合物含有各种洗涤表面活性剂组分的混合物。通常遇到的表面活性剂组分包括各种阴离子表面活性剂，特别是烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基烷氧基硫酸盐和各种非离子表面活性剂，例如烷基乙氧基化物和烷基酚乙氧基化物。已发现表面活性剂用作洗涤剂组分能够去除多种污垢和污渍。然而，洗涤剂的制造商还在不断地努力，通过提供新的和改善的表面活性剂来改善洗涤剂组合物的去污性质。

15

通常有关阴离子表面活性剂的问题是它们对冷水和/或硬水的敏感度。本发明的令人惊奇的发现是，与其它的阴离子表面活性剂组分相比，本文使用的中链支化的表面活性剂提供了在冷水和/或硬水下改善的清洗性能。因此，当与其它的表面活性剂结合用于表面活性剂体系中时，它们提供了具有优异清洗性能的液体清洗组合物。当它们用于洗衣清洗过程中时特别有效。

20

此外，本发明的液体清洗组合物特别适用于个人清洗应用，如配制用作洗发剂和人体清洗剂。

25

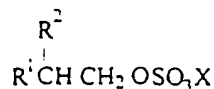
本发明的优点是：被配制的含有所述的中链支化的表面活性剂作为总表面活性剂体系中的一部分的液体洗涤剂组合物具有改善的清洗性能。

30

背景技术

1969年11月25日授权的 de Witt 等的 US3480556，1991年7月31日公布的 Lever 的 EP439316，和 1995年11月29日公布的 Lever

的 EP684300 描述了 β -支链化烷基硫酸盐。EP439316 描述了某些洗衣洗涤剂，其含有特定的商售 C14/C15 支链伯烷基硫酸盐，即 LIAL 145 硫酸盐。据信在 2-位置具有 61% 支链化；具有 4 或更多个碳原子的烃链上 30% 包括支链化。US3480556 描述了含有 10-90 份的直链伯烷基硫酸盐和 90-10 份的下式的 β -支链化（2-位置支链化）的伯醇硫酸盐的混合物：



10 其中总碳原子数在 12-20 范围，R1 是含有 9-17 个碳原子的直链烷基，R2 是含有 1-9 个碳原子的直链烷基（说明了 67% 2-甲基和 33% 2-乙基支链化）。

如上所述的，R. G. Laughlin 在“表面活性剂的水相性质（The Aqueous Phase Behavior of Surfactant）”，Academic Press, N.Y. 15 （1994）第 347 页中描述了观测到随着支链化从 2-烷基位置移至烷基疏水部分的中间，Krafft 温度就随之降低。还见 Finger 等的“洗涤剂醇-醇结构和分子量对表面活性剂性质的影响”，J. Amer. Oil Chemists' Society, 第 44 卷，第 525 页（1967）和 Technical Bulletin, Shell Chemical Co., SC:364-80。

20 1989 年 11 月 23 日公布的 Unilever 的 EP342917A 描述了含有表面活性剂体系的洗衣洗涤剂，其中主要的阴离子表面活性剂是烷基硫酸盐，声称，其具有“宽范围”的烷基链长（实验显示包含混合的椰子和牛油链长表面活性剂）。

25 US4102823 和 GB1399966 描述了含有常规烷基硫酸盐的其它洗衣组合物。

1975 年 7 月 2 日公布的 Matheson 等的 GB1299966 公开了洗涤剂组合物，其中表面活性剂体系由牛油烷基硫酸钠和非离子表面活性剂的混合物组成。

30 甲基取代的硫酸盐包括公知的“异硬脂基”硫酸盐；它们典型地是具有总共 18 个碳原子的异构硫酸盐的混合物。例如，1990 年 12 月 12 日公布的转让给 Henkel 的 EP401462A 描述了某些异硬脂基醇和乙氧基化异硬脂基醇和它们硫酸化产生相应烷基硫酸盐例如异硬脂基硫酸

钠。还参见 K.R.Wormuth 和 S.Zushma, Langmuir, 第 7 卷 (1991), 第 2048-2053 页 (对多种支链烷基硫酸盐, 特别是“支链化的 Guerbet”类型的技术研究); R.Varadaraj 等, J.Phys.Chem., 第 95 卷 (1991), 第 1671-1676 页 (其描述了多种“直链 Guerbet”和“支链 Guerbet”类型表面活性剂的表面张力, 包括烷基硫酸盐); Varadaraj 等, J.ColloidandInterfaceSci. 第 140 卷 (1990), 第 31-34 页, (其涉及各表面活性剂, 包括分别含有 3 和 4 个甲基支链的 C12 和 C13 烷基硫酸盐的泡沫值); 和 Varadaraj 等, Langmuir, 第 6 卷 (1990) 第 1376-1378 页 (其描述了表面活性剂, 包括支链烷基硫酸盐的胶束水溶液的微极性)。

“直链 Guerbet”醇可由 Henkel 得到, 例如 EUTANOLG-16.

由通过在丙烯或正丁烯低聚物上的羰基合成反应制备的醇得到的伯烷基硫酸盐被描述在转让给 MobilCorp. 的 US5245072 中。还参见: 转让给 MobilOilCorp. 的 US5284989 (一种制备基本直链烃的方法, 通过 15 在高温下, 在受限的中等孔隙的含硅酸性沸石下, 低聚合低级烯烃), 和转让给 MobilOilCorp. 的 US5026933 和 US4870038 (一种制备基本直链烃的方法, 通过 25 在高温下, 在含硅酸性 ZSM-23 沸石下, 低聚合低级烯烃)。

还参见: 表面活性剂科学丛书 (Surfactant Science Series), Marcel Dekker, N.Y. (各卷, 包括题目为“阴离子表面活性剂”和“表面活性剂生物降解”的那些, 后者是由 R.D.Swisher 著, 第二版, 1987 年出版, 第 18 卷; 特别参见 20-24 页“疏水基和其源”; 第 28-29 页“醇”, 第 34-35 页“伯烷基硫酸盐”和第 35-36 页“仲烷基硫酸盐”); 和关于一般用于制备烷基硫酸盐的“高级”或“洗涤剂”醇的文献, 包括: CEH Marketing Research Report “洗涤剂醇”, R.F.Modler 等, 化学经济手册, 1993 年, 609.5000-609.5002; Kirk Othmer 的《化学工艺百科全书》(Encyclopedia of Chemical Technology), 第 4 版, Wiley, N.Y., 1991, “高级脂肪醇”第 1 卷, 第 865-913 页, 和其中的参考文献。

30

发明概述

本发明涉及液体清洗组合物, 其包含:

a) 作为表面活性剂体系一部分的约 0.1% - 约 50% (重量) 的中链支

化的表面活性剂, 其选自具有下式的表面活性剂:

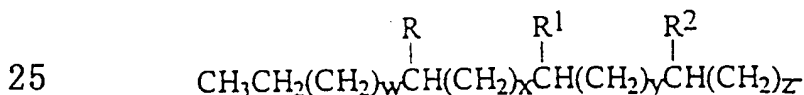


其中:

- (i) A^b 是疏水性的 C₉-C₂₂ (在该部分的总碳原子), 优选约 C₁₂-约 C₁₈ 的中链支化的烷基部分, 其具有: (1) 与-X-B 部分连接的在 8-21 个碳原子范围的最长直链碳链; (2) 在该最长直链碳链上支链化的一个或多个 C₁-C₃ 烷基部分; (3) 至少一个支链化的烷基部分直接与最长直链碳链上的在 2-碳位置 (从与-X-B 部分连接的碳 # 1 数起) 至 $\omega-2$ 碳位置 (端碳原子减去 2 个碳, 即离最长直链碳链末端的第 3 个碳原子) 之间的碳原子连接; 和 (4) 该表面活性剂组合物在上式中的 A^b-X 部分具有大于 14.5-约 17.5 (优选约 15-约 17) 的平均总碳原子数; 和
- (ii) B 是亲水部分, 其选自硫酸盐、聚氧化烯 (例如聚氧乙烯和聚氧丙烯)、烷氧基化的硫酸盐;
- b) 作为表面活性剂体系另一部分的约 0.1% - 约 50% (重量) 一种或多种辅助表面活性剂;
- c) 约 1% - 约 99.7% (重量) 溶剂; 和
- d) 约 0.1% - 约 75% (重量) 液体清洗组合物的附加组分。

还优选的是其中在上式中的 A^b 部分不具有任何四元取代的碳原子 (即: 与一个碳原子直接连接的 4 个碳原子) 的组合物。

本发明优选的表面活性剂组合物包含上式的具有更长烷基链的中链支化的表面活性剂化合物, 其中 A^b 部分是具有下式的支链伯烷基部分:



其中在具有该式的支链伯烷基部分 (包括 R、 R^1 和 R^2 支链) 中的总碳原子数是 13-19; R、 R^1 和 R^2 各自独立地选自氢和 C₁-C₃ 烷基 (优选甲基), 条件是 R、 R^1 和 R^2 不都是氢, 和当 z 是 0 时, 至少 R 或 R^1 不是氢; w 是 0-13 的整数; x 是 0-13 的整数; y 是 0-13 的整数; z 是 0-13 的整数; 并且 $w+x+y+z$ 是 7-13。

本发明还优选的表面活性剂组合物包含上式的更长烷基链的中链

支化的表面活性剂化合物，其中 A^b 部分是具有选自下式的支链伯烷基部分或其混合物：



10 其中 a、b、d 和 e 是整数，a+b 是 10-16，d+e 是 8-14，另外其中：

当 a+b=10 时，a 是 2-9 的整数和 b 是 1-8 的整数；

当 a+b=11 时，a 是 2-10 的整数和 b 是 1-9 的整数；

当 a+b=12 时，a 是 2-11 的整数和 b 是 1-10 的整数；

当 a+b=13 时，a 是 2-12 的整数和 b 是 1-11 的整数；

15 当 a+b=14 时，a 是 2-13 的整数和 b 是 1-12 的整数；

当 a+b=15 时，a 是 2-14 的整数和 b 是 1-13 的整数；

当 a+b=16 时，a 是 2-15 的整数和 b 是 1-14 的整数；

当 d+e=8 时，d 是 2-7 的整数和 e 是 1-6 的整数；

当 d+e=9 时，d 是 2-8 的整数和 e 是 1-7 的整数；

20 当 d+e=10 时，d 是 2-9 的整数和 e 是 1-8 的整数；

当 d+e=11 时，d 是 2-10 的整数和 e 是 1-9 的整数；

当 d+e=12 时，d 是 2-11 的整数和 e 是 1-10 的整数；

当 d+e=13 时，d 是 2-12 的整数和 e 是 1-11 的整数；

当 d+e=14 时，d 是 2-13 的整数和 e 是 1-12 的整数。

25 优选中链支化的表面活性剂作为表面活性剂体系的组分（即表面活性剂体系包含中链支化的表面活性剂和一种或多种辅助表面活性剂）用于本发明液体洗涤剂组合物中，其中中链支化的表面活性剂的含量是表面活性剂体系重量的约 0.1% - 约 50%，优选约 1% - 约 40%，最优选约 2% - 约 30%。但应当认识到，中链支化的表面活性剂
30 的更高含量也在本发明范围内。

这些液体组合物优选包含表面活性剂体系，该表面活性剂体系还包含一种或多种选自以下的辅助表面活性剂：阴离子表面活性剂，优

选选自烷基烷氧基化硫酸盐、烷基硫酸盐和/或直链烷基苯磺酸盐表面活性剂；阳离子表面活性剂，优选选自季铵盐表面活性剂；非离子表面活性剂，优选烷基乙氧基化物、烷基聚糖苷和/或胺（例如酰胺基丙基胺）或氧化胺表面活性剂；两性表面活性剂，优选选自甜菜碱和/或多羧酸盐（例如聚甘氨酸盐）；和两性离子表面活性剂。

优选的液体清洗组合物的附加组分包括助洗剂，优选水溶性助洗剂，例如柠檬酸盐/脂肪酸助洗剂体系，和洗涤酶。

本发明还涉及洗发剂组合物，其包含：

- a) 作为表面活性剂体系一部分的约 0.1% - 约 40%（重量）的上述的中链支化的表面活性剂；
- b) 作为表面活性剂体系另一部分的约 0.1% - 约 50%（重量）一种或多种辅助表面活性剂；
- c) 约 1% - 约 99.7%（重量）溶剂；和
- d) 约 0.05% - 约 10%（重量）一种或多种聚硅氧烷头发调理剂；和
- e) 约 0.1% - 约 75%（重量）洗发剂组合物附加组分。

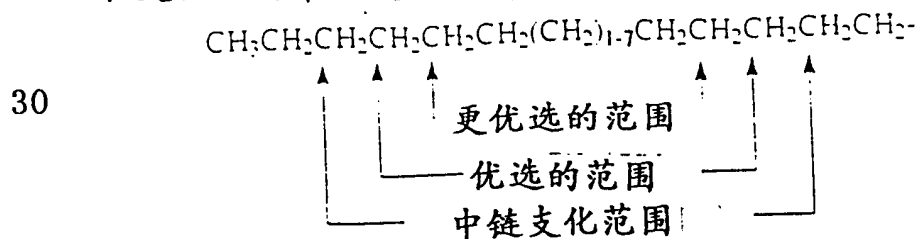
除非另外说明，本文所有百分数、比例和比率是按用于制备成品组合物的组分的重量计算的。本文引用的所有文献的相关部分在本文引用作参考。

发明详述

20 中链支化的表面活性剂

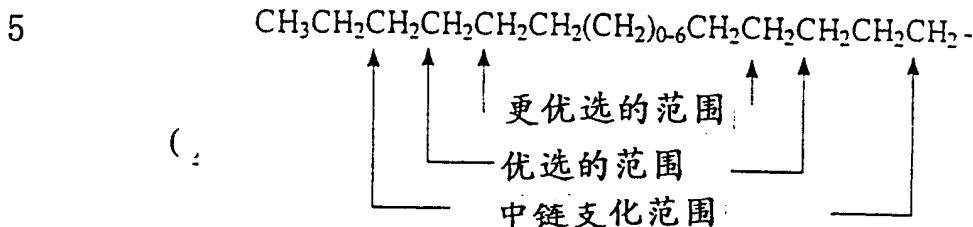
本发明液体清洗组合物的必要组分是中链支化的表面活性剂。该中链支化的表面活性剂选自以下。

本发明涉及包含如本文上述的中链支化的表面活性剂化合物的液体组合物。在这种组合物中，某些点的支链化（例如在上式中沿着 R、R¹ 和/或 R² 部分的链的位置）比沿着表面活性剂骨架的其它点处的支链化优选。以下式子说明了根据本发明适用的单甲基支链化的烷基 A^b 部分的中链支化范围（即，哪些点发生支链化），优选的中链支化范围，和更优选的中链支化范围。



应当注意到对于单甲基取代的表面活性剂，这些范围排除了链的两个端碳原子和与-X-B基团紧接的碳原子。

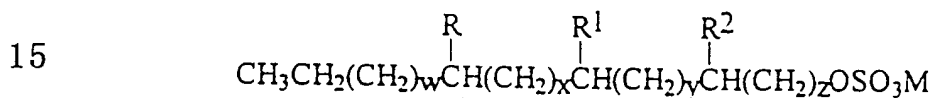
以下式子说明了根据本发明适用的二甲基取代的烷基 A^b 部分的中链支化范围，优选的中链支化范围，和更优选的中链支化范围。



10 以下更详细说明根据本发明的适用于清洗组合物中的优选的支链化表面活性剂组合物。

(1) 中链支化伯烷基硫酸盐表面活性剂

本发明的支链化表面活性剂组合物可包括两种或多种具有下式的中链支化的伯烷基硫酸盐表面活性剂：



20 本发明的表面活性剂混合物包括具有直链伯烷基硫酸盐链骨架（即包括硫酸化的碳原子的最长直链碳链）的分子。这些烷基链骨架包含 12 - 19 个碳原子；和另外该分子包含具有总共至少 14 个碳原子，但不超过 20 个碳原子的支链化伯烷基部分。此外，该表面活性剂混合物就支链化的伯烷基部分具有大于 14.5 - 约 17.5 的平均总碳原子数。因此，本发明混合物包含至少一种支链化的伯烷基硫酸盐表面活性剂化合物，其具有不少于 12 个碳原子或多于 19 个碳原子的最长直链碳链，和包括支链的碳原子总数必须为至少 14，另外，对于支链化伯烷基链，
 25 平均总碳原子数为大于 14.5 - 约 17.5。

例如，在骨架中具有 13 个碳原子的总共 C16 碳的伯烷基硫酸盐表面活性剂必须具有 1、2 或 3 支链化单元（即 R、R¹ 和/或 R²），由此在该分子中碳原子总数是至少 16。在该实例中，总共 C16 碳的要求可同等通过例如具有一个丙基支化单元或三个甲基支化单元来满足。

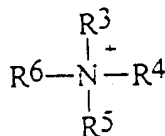
30 R、R¹ 和 R² 各自独立地选自氢和 C₁-C₃ 烷基（优选氢或 C₁-C₂ 烷基，更优选氢或甲基，和最优选甲基），条件是 R、R¹ 和 R² 不都是氢。另外，当 z 是 1，至少 R 或 R¹ 不是氢。

尽管为了本发明目的，上式的表面活性剂组合物不包括其中 R、R¹ 和 R² 单元都是氢的分子（即直链非支链化的伯烷基硫酸盐），但应当认识到，本发明组合物还可包含一些量的直链非支链化的伯烷基硫酸盐。另外，该直链非支链化的伯烷基硫酸盐表面活性剂可作为一种工
5 艺结果存在，所说的工艺用于制备具有根据本发明的所需的一种或多种中链支化的伯烷基硫酸盐的表面活性剂混合物，或为了配制洗涤剂组合物的目的，可将一些量的直链非支链化的伯烷基硫酸盐混入最终的产品配方中。

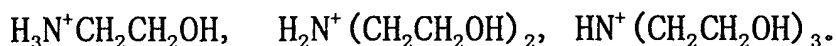
另外，同样应认识到，非硫酸化的中链支化的醇可占本发明组合
10 物中的一些量。这种物质可作为用于制备烷基硫酸盐表面活性剂的醇不完全硫酸化的结果存在，或这些醇可单独与根据本发明的中链支化的烷基硫酸盐表面活性剂一起加入本发明洗涤剂组合物。

M 是氢或形成盐的阳离子，这取决于合成方法。形成盐的阳离子的实例是锂、钠、钾、钙、镁、具有下式的四烷基铵：

15



其中 R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 独立地是氢、C₁-C₂₂ 亚烷基，C₄-C₂₂ 支化亚烷基，
20 C₁-C₆ 烷醇，C₁-C₂₂ 亚链烯基，C₄-C₂₂ 支化亚链烯基，及其混合物。优选的阳离子是铵（R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 都是氢），钠，钾，一、二和三烷醇铵，及其混合物。本发明单烷醇铵化合物的 R³ 为 C₁-C₆ 烷醇，R⁴、R⁵ 和 R⁶ 为氢；本发明二烷醇铵化合物的 R³ 和 R⁴ 为 C₁-C₆ 烷醇，R⁵ 和 R⁶ 为氢；本发明三烷醇铵化合物的 R³、R⁴ 和 R⁵ 为 C₁-C₆ 烷醇，R⁶ 为氢。本发明优选
25 的烷醇铵盐是具有下式的一、二和三季铵化合物：

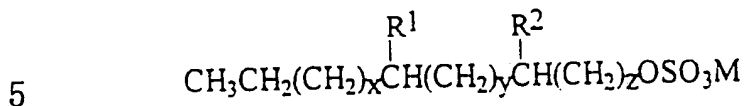


优选 M 是钠，钾和上述的 C₂ 烷醇铵盐；最优选是钠。

30 另外关于上式，w 是 0-13 的整数；x 是 0-13 的整数；y 是 0-13 的整数；z 是至少 1 的整数；和 w+x+y+z 是 8-14 的整数。

本发明优选的表面活性剂混合物具有至少 0.001%，更优选至少 5

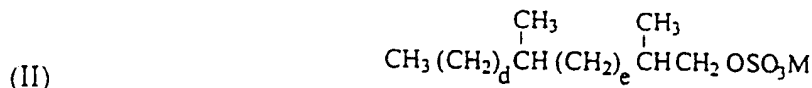
%, 最优选至少 20% (重量) 的一种或多种具有下式的支链化的伯烷基硫酸盐的混合物:



其中包括支链的总碳原子数是 15-18, 另外对于该表面活性剂混合物, 在具有上式的支链化伯烷基部分的平均总碳原子数为大于 14.5-约 17.5; R^1 和 R^2 各自独立地是氢或 C_1-C_3 烷基; M 是水溶性阳离子; x 是 10-11; y 是 0-11; z 至少为 2; 和 $x+y+z$ 是 9-13; 条件是 R^1 和 R^2 不都是氢。更优选的是含有至少 5% 的包含一种或多种中链支化的伯烷基硫酸盐的混合物的组合物, 其中 $x+y$ 等于 9, z 至少为 2。

15 优选, 表面活性剂混合物包含至少 5% 的 R^1 和 R^2 独立地是氢、甲基的中链支化的伯烷基硫酸盐, 条件是 R^1 和 R^2 不都为氢; $x+y$ 等于 8、9 或 10, z 至少为 2。更优选表面活性剂混合物包含至少 20% 的 R^1 和 R^2 独立地是氢、甲基的中链支化的伯烷基硫酸盐, 条件是 R^1 和 R^2 不都为氢; $x+y$ 等于 8、9 或 10, z 至少为 2。

20 根据本发明优选的洗涤剂组合物, 例如一种适用于洗涤织物的洗涤剂组合物, 其包含约 0.001% - 约 99% 中链支化的伯烷基硫酸盐表面活性剂的混合物, 所说的混合物包含至少约 5% (重量) 具有下式的两种或多种中链支化的烷基硫酸盐或其混合物:



30 其中 M 表示一种或多种阳离子; a 、 b 、 d 和 e 是整数, $a+b$ 是 10-16, $d+e$ 是 8-14, 另外其中:

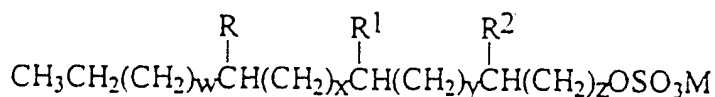
当 $a+b=10$ 时, a 是 2-9 的整数和 b 是 1-8 的整数;

当 $a+b=11$ 时, a 是 2-10 的整数和 b 是 1-9 的整数;

- 当 $a+b=12$ 时, a 是 2-11 的整数和 b 是 1-10 的整数;
 当 $a+b=13$ 时, a 是 2-12 的整数和 b 是 1-11 的整数;
 当 $a+b=14$ 时, a 是 2-13 的整数和 b 是 1-12 的整数;
 当 $a+b=15$ 时, a 是 2-14 的整数和 b 是 1-13 的整数;
 5 当 $a+b=16$ 时, a 是 2-15 的整数和 b 是 1-14 的整数;
 当 $d+e=8$ 时, d 是 2-7 的整数和 e 是 1-6 的整数;
 当 $d+e=9$ 时, d 是 2-8 的整数和 e 是 1-7 的整数;
 当 $d+e=10$ 时, d 是 2-9 的整数和 e 是 1-8 的整数;
 当 $d+e=11$ 时, d 是 2-10 的整数和 e 是 1-9 的整数;
 10 当 $d+e=12$ 时, d 是 2-11 的整数和 e 是 1-10 的整数;
 当 $d+e=13$ 时, d 是 2-12 的整数和 e 是 1-11 的整数;
 当 $d+e=14$ 时, d 是 2-13 的整数和 e 是 1-12 的整数。

另外, 对于该表面活性剂混合物, 具有上式的支链化伯烷基部分的平均碳原子总数为大于 14.5-约 17.5。

- 15 另外, 本发明表面活性剂组合物可包含具有下式的支链化伯烷基硫酸盐的混合物:



- 20 其中每个分子的碳原子总数包括支链是 14-20, 另外, 对于该表面活性剂混合物, 具有上式的支链化伯烷基部分的平均碳原子总数在大于 14.5 至约 17.5 范围; R 、 R^1 和 R^2 各自独立地选自氢和 C_1-C_3 烷基, 条件是 R 、 R^1 和 R^2 不都是氢; M 是水溶性阳离子; w 是 0-13 的整数; x 是 0-13 的整数; y 是 0-13 的整数; z 是至少 1 的整数; 和 $w+x+y+z$
 25 是 8-14; 条件是当 R^2 是 C_1-C_3 烷基时, z 等于 1 的表面活性剂与 z 为 2 或大于 2 的表面活性剂的比例是至少约 1:1, 优选至少约 1:5, 更优选至少约 1:10, 最优选至少约 1:100。还优选的是下述的表面活性剂组合物, 当 R^2 是 C_1-C_3 烷基时, 其包含少于约 20%, 优选少于 10%, 更优选少于 5%, 最优选少于 1% 具有上式的其中 z 等于 1 的支链化伯
 30 烷基硫酸盐。

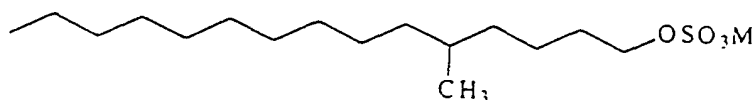
优选的单甲基支链化的伯烷基硫酸盐选自: 3-甲基十五烷醇硫酸盐、4-甲基十五烷醇硫酸盐、5-甲基十五烷醇硫酸盐、6-甲基十五烷

醇硫酸盐、7-甲基十五烷醇硫酸盐、8-甲基十五烷醇硫酸盐、9-甲基十五烷醇硫酸盐、10-甲基十五烷醇硫酸盐、11-甲基十五烷醇硫酸盐、12-甲基十五烷醇硫酸盐、13-甲基十五烷醇硫酸盐、3-甲基十六烷醇硫酸盐、4-甲基十六烷醇硫酸盐、5-甲基十六烷醇硫酸盐、6-甲基十六烷醇硫酸盐、7-甲基十六烷醇硫酸盐、8-甲基十六烷醇硫酸盐、9-甲基十六烷醇硫酸盐、10-甲基十六烷醇硫酸盐、11-甲基十六烷醇硫酸盐、12-甲基十六烷醇硫酸盐、13-甲基十六烷醇硫酸盐、14-甲基十六烷醇硫酸盐和其混合物。

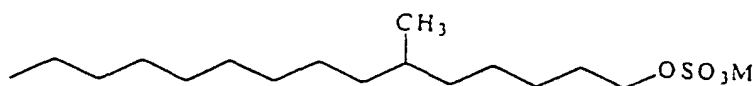
优选的二甲基支链化伯烷基硫酸盐选自：2,3-甲基十四烷醇硫酸盐、2,4-甲基十四烷醇硫酸盐、2,5-甲基十四烷醇硫酸盐、2,6-甲基十四烷醇硫酸盐、2,7-甲基十四烷醇硫酸盐、2,8-甲基十四烷醇硫酸盐、2,9-甲基十四烷醇硫酸盐、2,10-甲基十四烷醇硫酸盐、2,11-甲基十四烷醇硫酸盐、2,12-甲基十四烷醇硫酸盐、2,3-甲基十五烷醇硫酸盐、2,4-甲基十五烷醇硫酸盐、2,5-甲基十五烷醇硫酸盐、2,6-甲基十五烷醇硫酸盐、2,7-甲基十五烷醇硫酸盐、2,8-甲基十五烷醇硫酸盐、2,9-甲基十五烷醇硫酸盐、2,10-甲基十五烷醇硫酸盐、2,11-甲基十五烷醇硫酸盐、2,12-甲基十五烷醇硫酸盐、2,13-甲基十五烷醇硫酸盐和其混合物。

以下包含 16 个碳原子的具有一个支化单元的支链化伯烷基硫酸盐是适用于本发明组合物的优选支链化表面活性剂的实例：

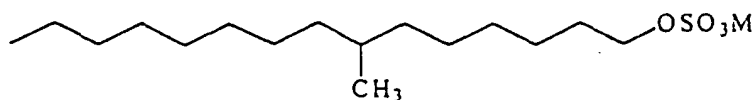
具有下式的 5-甲基十五烷基硫酸盐：



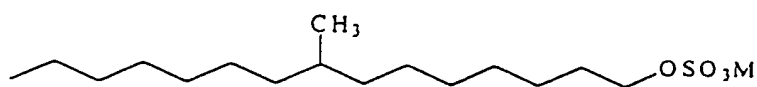
具有下式的 6-甲基十五烷基硫酸盐：



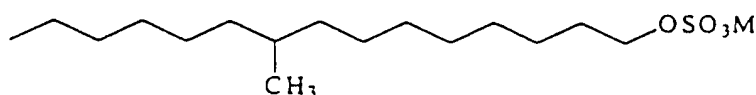
具有下式的 7-甲基十五烷基硫酸盐：



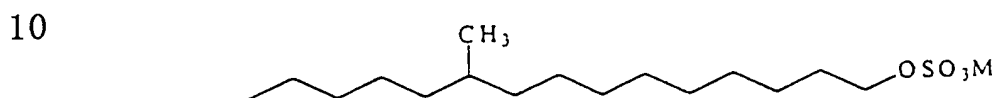
具有下式的 8-甲基十五烷基硫酸盐:



5 具有下式的 9-甲基十五烷基硫酸盐:



具有下式的 10-甲基十五烷基硫酸盐:

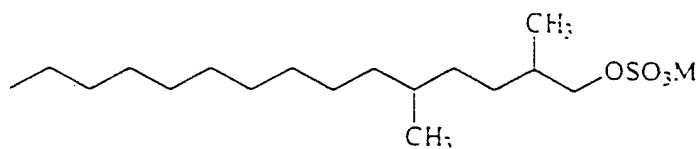


其中 M 优选是钠。

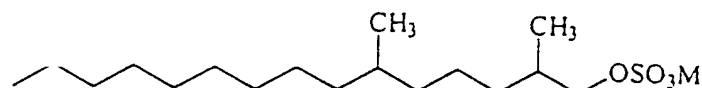
以下包含 17 个碳原子的具有两个支化单元的支链化伯烷基硫酸盐

15 是根据本发明优选的支链化表面活性剂的实例:

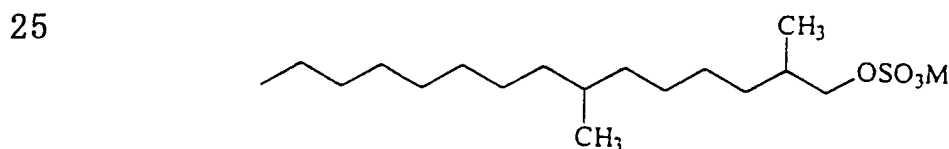
具有下式的 2,5-二甲基十五烷基硫酸盐:



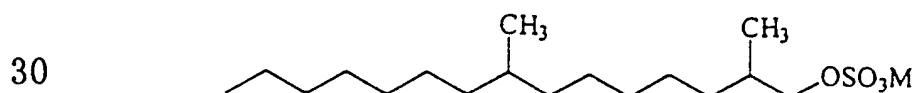
20 具有下式的 2,6-二甲基十五烷基硫酸盐:



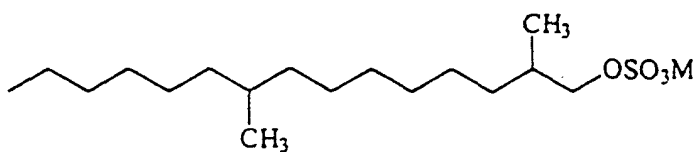
具有下式的 2,7-二甲基十五烷基硫酸盐:



具有下式的 2,8-二甲基十五烷基硫酸盐:

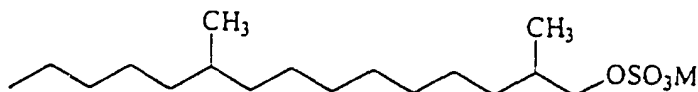


具有下式的 2,9-二甲基十五烷基硫酸盐:



具有下式的 2, 10-二甲基十五烷基硫酸盐:

5

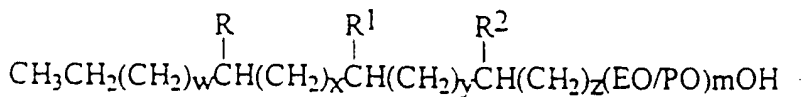


其中 M 优选是钠。

(2) 中链支化的伯烷基聚氧化烯表面活性剂

10

本发明的支链化表面活性剂组合物可包含一种或多种具有下式的中链支化的伯烷基聚氧化烯表面活性剂:



15

本发明的表面活性剂混合物包括具有直链伯聚氧化烯链骨架(即包括烷氧基化的碳原子的最长直链碳链)的分子。这些烷基链骨架包含 12-19 个碳原子;和另外该分子包含具有总共至少 14 个碳原子,但不超过 20 个碳原子的支链化伯烷基部分。此外,该表面活性剂混合物就支链化的伯烷基部分具有大于 14.5-约 17.5 的平均总碳原子数。

20

因此,本发明混合物包含至少一种聚氧化烯化合物,其具有不少于 12 个碳原子或不多于 19 个碳原子的最长直链碳链,和包括支链的碳原子总数必须为至少 14,另外,对于支链化伯烷基链,平均总碳原子数为大于 14.5-约 17.5。

25

例如,在骨架中具有 15 个碳原子的总共 C16 碳(在烷基部分)的伯聚氧化烯表面活性剂必须具有甲基支链化单元(R、R¹或 R²是甲基),由此在该分子中碳原子总数是 16。

R、R¹和 R²各自独立地选自氢和 C₁-C₃ 烷基(优选氢或 C₁-C₂ 烷基,更优选氢或甲基,和最优选甲基),条件是 R、R¹和 R²不都是氢。另外,当 z 是 1,至少 R 或 R¹不是氢。

30

尽管为了本发明目的,上式的表面活性剂组合物不包括其中 R、R¹和 R²单元都是氢的分子(即直链非支链化的伯聚氧化烯),但应当认识到,本发明组合物还可包含一些量的直链非支链化的伯聚氧化烯。

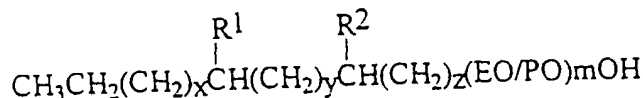
另外，该直链非支链化的伯聚氧化烯表面活性剂可作为一种工艺的结果存在，所说的工艺用于制备具有根据本发明所需的中链支化的伯聚氧化烯的表面活性剂混合物，或为了配制洗涤剂组合物的目的，可将一些量的直链非支链化的伯聚氧化烯混入最终的产品配方中。

5 另外，同样应认识到，非烷氧基化的中链支化的醇可占本发明含聚氧化烯组合物中的一些量。这种物质可作为用于制备聚氧化烯表面活性剂的醇不完全烷氧基化的结果存在，或这些醇可单独与根据本发明的中链支化的聚氧化烯表面活性剂一起加入本发明洗涤剂组合物中。

10 另外，关于上式，w 是 0-13 的整数；x 是 0-13 的整数；y 是 0-13 的整数；z 是至少 1 的整数；和 w+x+y+z 是 8-14 的整数。

EO/PO 是烷氧基部分，优选选自乙氧基、丙氧基和混合的乙氧基/丙氧基基团，最优选乙氧基，其中 m 为至少约 1，优选在约 3-约 30 范围，更优选约 5-约 20，最优选约 5-约 15。(EO/PO)_m 部分可以是具有相应于 m 的平均烷氧基化度的分布（例如乙氧基化和/或丙氧基化），或其可以是具有相应于 m 精确单元数的烷氧基化（例如乙氧基化和/或丙氧基化）的单一特定链。

15 本发明优选的表面活性剂混合物具有至少 0.001%，更优选至少 5%，最优选至少 20%（重量）的一种或多种具有下式的中链支化的伯烷基聚氧化烯的混合物：

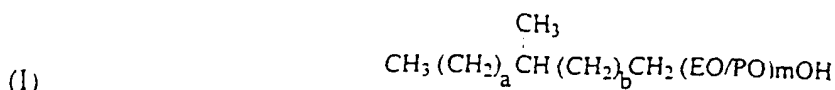


25 其中总碳原子数包括支链是 15-18，另外对于该表面活性剂混合物，在具有上式的支链化伯烷基部分的平均总碳原子数为大于 14.5-约 17.5；R¹ 和 R² 各自独立地是氢或 C₁-C₃ 烷基；x 是 0-11；y 是 0-11；z 至少为 2；和 x+y+z 是 9-13；条件是 R¹ 和 R² 不都是氢；和 EO/PO 是烷氧基部分，其选自乙氧基、丙氧基和混合的乙氧基/丙氧基基团，其中 m 为至少约 1，优选在约 3-约 30 范围，更优选约 5-约 20，最优选约 5-约 15。更优选的是含有至少 5% 的包含一种或多种中链支化的伯聚氧化烯的混合物的组合物，其中 z 至少为 2。

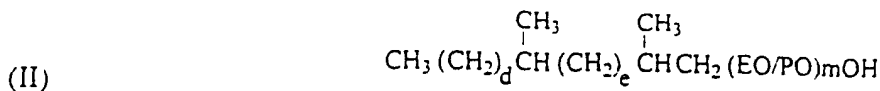
30 优选，表面活性剂混合物包含至少 5%，优选至少约 20% 的 R¹ 和

R^2 独立地是氢或甲基的中链支化的伯烷基聚氧化烯，条件是 R^1 和 R^2 不都为氢； $x+y$ 等于 8、9 或 10， z 至少为 2。

根据本发明优选的洗涤剂组合物，例如一种适用于洗涤织物的洗涤剂组合物，其包含约 0.001% - 约 99% 中链支化的伯烷基聚氧化烯表面活性剂的混合物，所说的混合物包含至少约 2% (重量) 具有下式的一种或多种中链支化的烷基聚氧化烯或其混合物：



10



其中 a 、 b 、 d 和 e 是整数， $a+b$ 是 10-16， $d+e$ 是 8-14，另外其中：

当 $a+b=10$ 时， a 是 2-9 的整数和 b 是 1-8 的整数；

15 当 $a+b=11$ 时， a 是 2-10 的整数和 b 是 1-9 的整数；

当 $a+b=12$ 时， a 是 2-11 的整数和 b 是 1-10 的整数；

当 $a+b=13$ 时， a 是 2-12 的整数和 b 是 1-11 的整数；

当 $a+b=14$ 时， a 是 2-13 的整数和 b 是 1-12 的整数；

当 $a+b=15$ 时， a 是 2-14 的整数和 b 是 1-13 的整数；

20 当 $a+b=16$ 时， a 是 2-15 的整数和 b 是 1-14 的整数；

当 $d+e=8$ 时， d 是 2-7 的整数和 e 是 1-6 的整数；

当 $d+e=9$ 时， d 是 2-8 的整数和 e 是 1-7 的整数；

当 $d+e=10$ 时， d 是 2-9 的整数和 e 是 1-8 的整数；

当 $d+e=11$ 时， d 是 2-10 的整数和 e 是 1-9 的整数；

25 当 $d+e=12$ 时， d 是 2-11 的整数和 e 是 1-10 的整数；

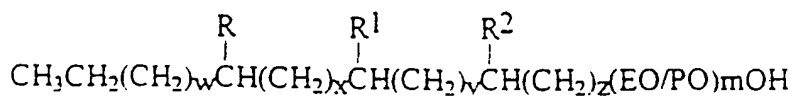
当 $d+e=13$ 时， d 是 2-12 的整数和 e 是 1-11 的整数；

当 $d+e=14$ 时， d 是 2-13 的整数和 e 是 1-12 的整数。

另外，对于该表面活性剂混合物，具有上式的支链化伯烷基部分的平均碳原子总数在大于 14.5 - 约 17.5 范围；和 EO/PO 是烷氧基部分，
30 选自乙氧基、丙氧基和混合的乙氧基/丙氧基基团，其中 m 为至少约 1，
优选在约 3 - 约 30 范围，更优选约 5 - 约 20，最优选约 5 - 约 15。

另外，本发明表面活性剂组合物可包含具有下式的支链化伯烷基

聚氧化烯的混合物:



5

其中每个分子的碳原子总数包括支链是 14-20, 另外, 对于该表面活性剂混合物, 具有上式的支链化伯烷基部分的平均碳原子总数在大于 14.5 至约 17.5 范围; R、R¹ 和 R² 各自独立地选自氢和 C₁-C₃ 烷基, 条件是 R、R¹ 和 R² 不都是氢; w 是 0-13 的整数; x 是 0-13 的整数; y 是 0-13 的整数; z 是至少 1 的整数; 和 w+x+y+z 是 8-14; EO/PO 是烷氧基部分, 优选选自乙氧基、丙氧基和混合的乙氧基/丙氧基基团, 其中 m 为至少约 1, 优选在约 3-约 30 范围, 更优选约 5-约 20, 最优选约 5-约 15; 条件是当 R² 是 C₁-C₃ 烷基时, z 等于 2 或大于 2 的表面活性剂与 z 为 1 的表面活性剂的比例是至少约 1:1, 优选至少约 1:5, 更优选至少约 1.5:1, 最优选至少约 4:1. 还优选的是下述的表面活性剂组合物, 当 R² 是 C₁-C₃ 烷基时, 其包含少于约 50%, 优选少于约 40%, 更优选少于约 25%, 最优选少于约 20% 具有上式的其中 z 等于 1 的支链化伯烷基聚氧化烯。

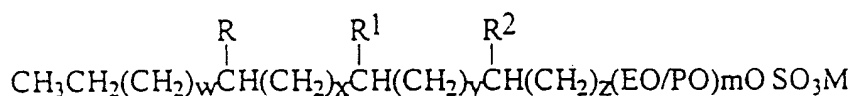
优选的单甲基支链化的伯烷基乙氧基化物选自: 3-甲基十五烷醇乙氧基化物、4-甲基十五烷醇乙氧基化物、5-甲基十五烷醇乙氧基化物、6-甲基十五烷醇乙氧基化物、7-甲基十五烷醇乙氧基化物、8-甲基十五烷醇乙氧基化物、9-甲基十五烷醇乙氧基化物、10-甲基十五烷醇乙氧基化物、11-甲基十五烷醇乙氧基化物、12-甲基十五烷醇乙氧基化物、13-甲基十五烷醇乙氧基化物、3-甲基十六烷醇乙氧基化物、4-甲基十六烷醇乙氧基化物、5-甲基十六烷醇乙氧基化物、6-甲基十六烷醇乙氧基化物、7-甲基十六烷醇乙氧基化物、8-甲基十六烷醇乙氧基化物、9-甲基十六烷醇乙氧基化物、10-甲基十六烷醇乙氧基化物、11-甲基十六烷醇乙氧基化物、12-甲基十六烷醇乙氧基化物、13-甲基十六烷醇乙氧基化物、14-甲基十六烷醇乙氧基化物和其混合物, 其中化合物被乙氧基化, 其平均乙氧基化度为约 5-约 15。

优选的二甲基支链化伯烷基乙氧基化物选自: 2,3-甲基十四烷醇乙氧基化物、2,4-甲基十四烷醇乙氧基化物、2,5-甲基十四烷醇乙氧基化物、

基化物、2,6-甲基十四烷醇乙氧基化物、2,7-甲基十四烷醇乙氧基化物、2,8-甲基十四烷醇乙氧基化物、2,9-甲基十四烷醇乙氧基化物、2,10-甲基十四烷醇乙氧基化物、2,11-甲基十四烷醇乙氧基化物、2,12-甲基十四烷醇乙氧基化物、2,3-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,4-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,5-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,6-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,7-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,8-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,9-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,10-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,11-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,12-甲基十五烷醇乙氧基化物、2,13-甲基十五烷醇乙氧基化物和其混合物，其中化合物被乙氧基化，其平均乙氧基化度为约 5 - 约 15。

(3) 中链支化的伯烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂

本发明的支链化表面活性剂组合物可包括一种或多种（优选两种或多种的混合物）具有下式的中链支化的伯烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂：



本发明的表面活性剂混合物包括具有直链伯烷基烷氧基化硫酸盐链骨架（即包括烷氧基-硫酸化的碳原子的最长直链碳链）的分子。这些烷基链骨架包含 12 - 19 个碳原子；和另外该分子包含具有总共至少 14 个碳原子，但不超过 20 个碳原子的支链化伯烷基部分。此外，该表面活性剂混合物就支链化的伯烷基部分具有大于 14.5 - 约 17.5 的平均总碳原子数。因此，本发明混合物包含至少一种烷氧基化硫酸盐化合物，其具有不少于 12 个碳原子或多于 19 个碳原子的最长直链碳链，和包括支链的碳原子总数必须为至少 14，另外，对于支链化伯烷基链，平均总碳原子数在大于 14.5 - 约 17.5 范围。

例如，在骨架中具有 15 个碳原子的总共 C16 碳（在烷基部分）的伯烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂必须具有甲基支化单元（R、R¹ 或 R² 是甲基），由此在该分子的伯烷基部分中的碳原子总数是 16。

R、R¹ 和 R² 各自独立地选自氢和 C₁-C₃ 烷基（优选氢或 C₁-C₂ 烷基，更优选氢或甲基，和最优选甲基），条件是 R、R¹ 和 R² 不都是氢。另外，

当 z 是 1, 至少 R 或 R^1 不是氢。

尽管为了本发明目的, 上式的表面活性剂组合物不包括其中 R 、 R^1 和 R^2 单元都是氢的分子 (即直链非支链化的伯烷氧基化硫酸盐), 但应当认识到, 本发明组合物还可包含一些量的直链非支链化的伯烷氧基化硫酸盐。另外, 该直链非支链化的伯烷氧基化硫酸盐表面活性剂可作为一种工艺结果存在, 所说的工艺用于制备具有根据本发明的所需的中链支化的伯烷氧基化硫酸盐的表面活性剂混合物, 或为了配制洗涤剂组合物的目的, 可将一些量的直链非支链化的伯烷氧基化硫酸盐混入最终的产品配方中。

还应认识到一些量的中链支化的烷基硫酸盐可以存在于组合物中。这一般是用于制备本发明适用的烷氧基化硫酸盐的中链支化的醇在不完全烷氧基化后, 剩余的非烷氧基化的醇硫酸化的结果。但应当认识到, 也可以考虑向本发明组合物中单独加入这种中链支化的烷基硫酸盐。

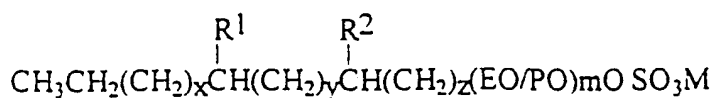
另外, 同样应认识到, 非硫酸化的中链支化的醇 (包括聚氧化烯醇) 可占本发明含烷氧基化硫酸盐的组合物中的一些量。这种物质可作为用于制备烷氧基化硫酸盐表面活性剂的醇 (烷氧基化或非烷氧基化的) 不完全硫酸化的结果存在, 或这些醇可单独与根据本发明的中链支化的烷氧基化硫酸盐表面活性剂一起加入本发明洗涤剂组合物中。

M 如上所述。

另外关于上式, w 是 0-13 的整数; x 是 0-13 的整数; y 是 0-13 的整数; z 是至少 1 的整数; 和 $w+x+y+z$ 是 8-14 的整数。

EO/PO 是烷氧基部分, 优选选自乙氧基、丙氧基和混合的乙氧基/丙氧基基团, 其中 m 为至少约 0.01, 优选在约 0.1-约 30 范围, 更优选约 0.5-约 10, 最优选约 1-约 5。 $(EO/PO)_m$ 部分可以是具有相应于 m 的平均烷氧基化度的分布 (例如乙氧基化和/或丙氧基化), 或其可以是具有相应于 m 精确单元数的烷氧基化 (例如乙氧基化和/或丙氧基化) 的单一特定链。

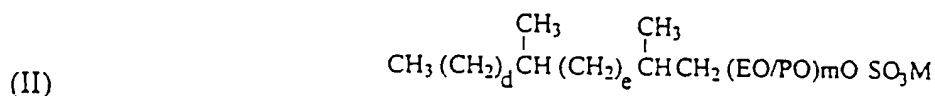
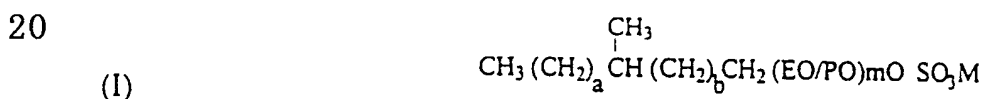
本发明优选的表面活性剂混合物具有至少 0.001%, 更优选至少 5%, 最优选至少 20% (重量) 的一种或多种具有下式的中链支化的伯烷基烷氧基化硫酸盐的混合物:



- 其中总碳原子数包括支链是 15-18, 另外对于该表面活性剂混合物,
- 5 在具有上式的支链化伯烷基部分的平均总碳原子数为大于 14.5-约 17.5; R^1 和 R^2 各自独立地是氢或 C_1-C_3 烷基; M 是水溶性阳离子; x 是 0-11; y 是 0-11; z 至少为 2; 和 $x+y+z$ 是 9-13; 条件是 R^1 和 R^2 不都是氢; 和 EO/PO 是烷氧基部分, 选自乙氧基、丙氧基和混合的乙氧基/丙氧基基团, 其中 m 为至少约 0.01, 优选在约 0.1-约 30 范围,
- 10 更优选约 0.5-约 10, 最优选约 1-约 5. 更优选的是含有至少 5% 的包含一种或多种其中 z 至少为 2 的中链支化的伯烷氧基化硫酸盐的混合物的组合物。

- 优选表面活性剂混合物包含至少 5%, 优选至少约 20% 的 R^1 和 R^2 独立地是氢或甲基的中链支化的伯烷基烷氧基化硫酸盐, 条件是 R^1 和
- 15 R^2 不都为氢; $x+y$ 等于 8、9 或 10, z 至少为 2。

根据本发明优选的洗涤剂组合物, 例如一种适用于洗涤织物的洗涤剂组合物, 其包含约 0.001% - 约 99% 中链支化的伯烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂的混合物, 所说的混合物包含至少约 5% (重量) 具有下式的一种或多种中链支化的烷基烷氧基化硫酸盐或其混合物:



25

其中 M 表示一种或多种阳离子; a、b、d 和 e 是整数, $a+b$ 是 10-16, $d+e$ 是 8-14, 另外其中:

- 当 $a+b=10$ 时, a 是 2-9 的整数和 b 是 1-8 的整数;
- 当 $a+b=11$ 时, a 是 2-10 的整数和 b 是 1-9 的整数;
- 30 当 $a+b=12$ 时, a 是 2-11 的整数和 b 是 1-10 的整数;
- 当 $a+b=13$ 时, a 是 2-12 的整数和 b 是 1-11 的整数;
- 当 $a+b=14$ 时, a 是 2-13 的整数和 b 是 1-12 的整数;

当 $a+b=15$ 时, a 是 2-14 的整数和 b 是 1-13 的整数;

当 $a+b=16$ 时, a 是 2-15 的整数和 b 是 1-14 的整数;

当 $d+e=8$ 时, d 是 2-7 的整数和 e 是 1-6 的整数;

当 $d+e=9$ 时, d 是 2-8 的整数和 e 是 1-7 的整数;

5 当 $d+e=10$ 时, d 是 2-9 的整数和 e 是 1-8 的整数;

当 $d+e=11$ 时, d 是 2-10 的整数和 e 是 1-9 的整数;

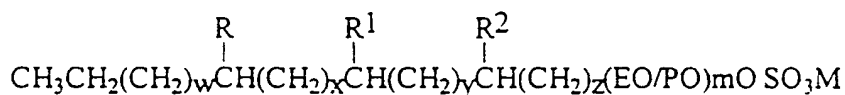
当 $d+e=12$ 时, d 是 2-11 的整数和 e 是 1-10 的整数;

当 $d+e=13$ 时, d 是 2-12 的整数和 e 是 1-11 的整数;

当 $d+e=14$ 时, d 是 2-13 的整数和 e 是 1-12 的整数。

10 另外, 对于该表面活性剂混合物, 具有上式的支链化伯烷基部分的平均碳原子总数在大于 14.5-约 17.5 范围; 和 EO/PO 是烷氧基部分, 选自乙氧基、丙氧基和混合的乙氧基/丙氧基基团, 其中 m 为至少约 0.01, 优选在约 0.1-约 30 范围, 更优选约 0.5-约 10, 最优选约 1-约 5。

15 另外, 本发明表面活性剂组合物可包含具有下式的支链化伯烷基烷氧基化硫酸盐的混合物:



其中每个分子的碳原子总数包括支链是 14-20, 另外, 对于该表面活性剂混合物, 具有上式的支链化伯烷基部分的平均碳原子总数在大于 14.5 至约 17.5 范围; R 、 R^1 和 R^2 各自独立地选自氢和 C_1-C_3 烷基, 条件是 R 、 R^1 和 R^2 不都是氢; M 是水溶性阳离子; w 是 0-13 的整数; x 是 0-13 的整数; y 是 0-13 的整数; z 是至少 1 的整数; 和 $w+x+y+z$ 是 8-14; EO/PO 是烷氧基部分, 优选选自乙氧基、丙氧基和混合的乙氧基/丙氧基基团, 其中 m 为至少约 0.01, 优选在约 0.1-约 30 范围, 更优选约 0.5-约 10, 最优选约 1-约 5; 条件是当 R^2 是 C_1-C_3 烷基时, z 等于 2 或大于 2 的表面活性剂与 z 为 1 的表面活性剂的比例是至少约 1:1, 优选至少约 1.5:1, 更优选至少约 3:1, 最优选至少约 4:1。还优选的是下述的表面活性剂组合物, 当 R^2 是 C_1-C_3 烷基时, 其包含少于约 50%, 优选少于约 40%, 更优选少于约 25%, 最优选少于约 20% 具有上式的其中 z 等于 1 的支链化伯烷基烷氧基化硫酸盐。

20

25

30

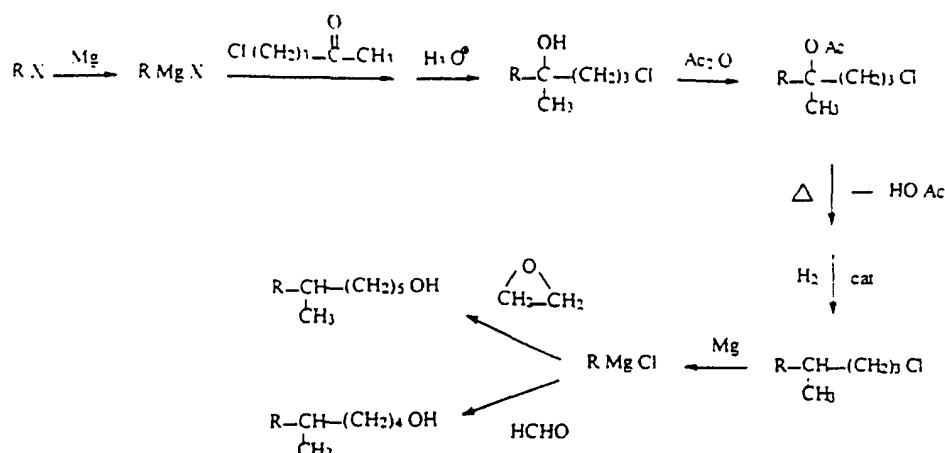
优选的单甲基支链化的伯烷基乙氧基化硫酸盐选自: 3-甲基十五

烷醇乙氧基化硫酸盐、4-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、5-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、6-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、7-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、8-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、9-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、10-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、11-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、12-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、13-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、3-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、4-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、5-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、6-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、7-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、8-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、9-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、10-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、11-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、12-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、13-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐、14-甲基十六烷醇乙氧基化硫酸盐和其混合物，其中化合物被乙氧基化，其平均乙氧基化度为约 0.1 - 约 10。

优选的二甲基支链化伯烷基乙氧基化硫酸盐选自：2,3-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,4-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,5-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,6-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,7-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,8-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,9-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,10-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,11-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,12-甲基十四烷醇乙氧基化硫酸盐、2,3-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,4-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,5-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,6-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,7-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,8-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,9-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,10-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,11-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,12-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐、2,13-甲基十五烷醇乙氧基化硫酸盐和其混合物，其中化合物被乙氧基化，其平均乙氧基化度为约 0.1 - 约 10。

中链支化的表面活性剂的制备

以下反应路线概括了制备中链支化的伯醇的一般方法，该醇适合于烷氧基化和/或硫酸化以制备本发明的中链支化的伯烷基表面活性剂。



5 烷基卤被转化为格利雅试剂，该格利雅试剂与卤代酮反应。经常规酸水解、乙酰化作用和热消除乙酸之后，制得中间的烯烃（在路线中未示出），其立即用任何便利的加氢催化剂例如 Pd/C 进行加氢。

该路线优于其它的方法，这在于支链，在该图示中是 5-甲基支链，及早地引入反应序列中。

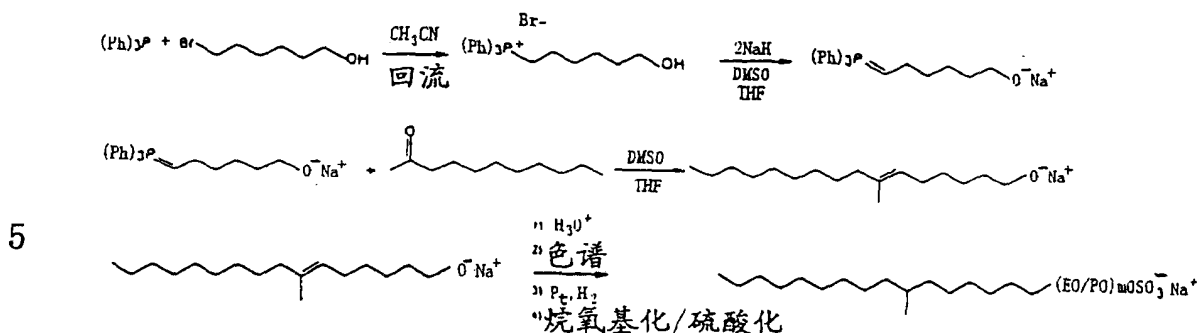
15 由第一步加氢得到的烷基卤经甲酰化得到醇产物，如路线中所示，其可使用标准技术被烷氧基化和/或使用任何便利的硫酸化试剂例如氯磺酸， $\text{SO}_3/\text{空气}$ ，或发烟硫酸被硫酸化，以得到最终的支链伯烷基表面活性剂。这就具有了灵活性，而使支化一个附加的碳得以扩展，超出了由单一的甲酰化所实现的那些。这种扩展可通过，例如与环氧乙烷

20 的反应来实现。见：“非金属物质的格利雅反应（Grignard Reactions of Nonmetallic Substances）”，M. S. Kharasch 和 O. Reinmuth, Prentice-Hall, N. Y., 1954；J. Org. Chem., J. Cason 和 W. R. Winans, 第 15 卷（1950），第 139 - 147 页；J. Org. Chem., J. Cason 等，第 13 卷（1948）第 239 - 248 页；J. Org. Chem., J. Cason 等，第 14

25 卷（1949）第 147 - 154 页；和 J. Org. Chem., J. Cason 等，第 15 卷（1950），第 135 - 138 页，所有这些在本文引用作参考。

在对以上方法的变化中，可使用另外的卤代酮或格利雅试剂。由甲酰化或乙氧基化反应得到的醇的 PBr_3 卤化反应可用于完成迭代链的扩展。

30 还可容易地按以下路线制备本发明优选的中链支化的伯烷基烷氧基化硫酸盐（以及聚氧化烯和烷基硫酸盐，通过选择使制得的中间醇只进行烷氧基化或硫酸化）：



常规溴代醇与三苯基磷反应，接着适宜地在二甲基亚砷/四氢呋喃中与氢化钠反应形成维梯希加合物。将该维梯希加合物与 α -甲基酮反应，形成内部不饱和的甲基支链化的醇化物。加氢，接着烷氧基化和/或硫酸化得到所需的中链支化的伯烷基表面活性剂。尽管梯希维方法不能使实验人员如在格利雅序列中那样扩展烃链，但梯希维方法一般得到较高的收率。见：Agricultural and Biological Chemistry, M. Horiike 等，第 42 卷（1978），第 1963-1965 页，其包括在本文中作参考。

15 根据本发明可以使用另外的合成方法来制备支链化的伯烷基表面活性剂。此外，中链支化的伯烷基表面活性剂可在常规同系物存在下被合成或配制，例如它们中的任何一种可用工业方法制得，这种工业方法产生作为加氢甲酰化结果的 2-烷基支链化。本发明中链支化的表面活性剂的混合物被常规地掺入含在最终洗衣产品制剂中的其它公知的工业烷基表面活性剂中。

20 在本发明表面活性剂混合物的某些优选的实施方案中，特别是由矿物燃料源，包括工业方法，得到的那些，包含至少 1 种中链支化的伯烷基表面活性剂，优选至少 2 种，更优选至少 5 种，最优选至少 8 种。

25 特别适合于制备本发明某些表面活性剂混合物的是“羰基合成”反应，其中支链烯烃经过催化异构化和加氢甲酰化，然后进行烷氧基化和/或硫酸化。制得这种混合物的优选方法是使用矿物燃料作为起始原料。优选的方法是对具有有限量的支链化的直链烯烃（ α 或内）进行羰基合成反应。适合的烯烃可通过直链 α -或内烯烃的二聚、或通过低分子量直链烯烃的控制低聚合、或通过洗涤剂范围的烯烃的骨架重排、或通过洗涤剂范围的石蜡烃的脱氢/骨架重排、或通过 Fischer-Tropsch 反应制备。这些反应通常是受控的：

- 1) 给出大比例的在所需洗涤剂范围内的烯烃（同时允许在后续的羰基合成反应中加入碳原子），
- 2) 产生有限数目的支链，优选中链，
- 3) 产生 $C_1 - C_3$ 支链，更优选乙基，最优选甲基，
- 5 4) 限制或消去双二烷基支链化，即避免形成季碳原子。该适合的烯烃可经过羰基合成反应直接或间接通过相应的醛得到伯醇。当使用内烯烃时，通常使用羰基合成催化剂，其能使内烯烃在 α -烯烃之前首先预异构化。虽然可以实现在 α -异构化之前单独催化（即非羰基合成）内烯烃，但这是任选的。另一方面，如果形成烯烃的步骤本身直接产生 α -
- 10 烯烃（例如具有高压的洗涤剂范围的 Fischer-Tropsch 烯烃），则使用非异构化的羰基合成催化剂不仅是可能的，而且是优选的。

本文上述方法得到了更优选的 5-甲基十六烷基表面活性剂，其比较不优选的 2,4-二甲基十五烷基表面活性剂的收率高。该混合物在本发明范围内是合乎需要的，即每种产物包含总共 17 个碳原子，直链烷基链具有至少 13 个碳原子。

以下实施例提供了合成适用于本发明组合物的各种化合物的方法。

实施例 1

7-甲基十六烷基乙氧基化物 (E2) 和乙氧基化硫酸钠的制备

20 合成溴化 (6-羟己基) 三苯基磷鎓

在氮气氛围下，向装有氮气入口管、冷凝器、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的 5L3 颈圆底烧瓶中加入 6-溴-1-己醇 (500g, 2.76mol)、三苯基磷 (768g, 2.9mol) 和乙腈 (1800ml)。反应混合物被加热至回流 72 小时。将反应混合物冷却至室温，并转移至 5L 烧杯中。在 10℃，

25 用无水乙醚 (1.5L) 重结晶产物，真空过滤，然后用乙醚洗涤并在 50℃ 下的真空炉中干燥 2 小时，得到 1140g 所需的产物，为白色晶体。

7-甲基十六碳烯-1-醇的合成

向装有机械搅拌器、氮气入口管、滴液漏斗、温度计和氮气出口管的干燥 5L3 颈圆底烧瓶中加入在矿物油中的 70.2g60% 的氢化钠 (1.76mol)。用己烷洗涤除去矿物油。向烧瓶中加入无水二甲基亚砜 (500ml)，混合物被加热至 70℃ 直至氢气产生停止。反应混合物被冷却至室温，然后加入 1L 无水四氢呋喃。将溴化 (6-羟己基) 三苯基磷

30

铊(443.4g, 1mol)用温热的无水二甲基亚砷(50℃, 500ml)淤浆化, 并通过滴液漏斗慢慢加入反应混合物中, 同时使其保持在 25-30℃。该混合物在室温下搅拌 30 分钟, 此时将 2-十一烷酮(187g, 1.1mol)通过滴液漏斗慢慢加入。反应略微放热, 需要冷却以保持在 25-30℃。

5 混合物被搅拌 18 小时, 然后在搅拌下倒入含有 1L 精制水的 5L 烧杯中。用分液漏斗分离出油相(上部), 除去水相。水相用己烷(500ml)洗涤并分离出有机相, 将该有机相与从水洗涤得到的油相合并。该有机混合物然后用水萃取 3 次(每次 500ml), 接着在 140℃和 1mmHg 下真空蒸馏收集澄清的油状产物(132g)。

10 7-甲基十六碳烯-1-醇的加氢

向 3L 摇摆高压釜衬里中加入 7-甲基十六碳烯-1-醇(130g, 0.508mol)、甲醇(300ml)和 Pt/C(10%(重量), 35g)。混合物在 180℃下, 在 1200 磅/英寸²氢气下被加氢 13 小时。冷却并通过硅藻土 545 真空过滤, 适宜地用二氯甲烷洗涤硅藻土 545。如果需要,

15 重复过滤以除去痕量的 Pt 催化剂, 可用硫酸镁干燥产物。将该产物的溶液在旋转蒸发器上浓缩, 得到澄清的油(124g)。

7-甲基十六烷醇的烷氧基化

向装有氮气入口管、机械搅拌器、装有温度计的 y-管、和气体出口管的干燥 1L 3 颈圆底烧瓶中加入由上述步骤得到的醇。为了除去痕量的水份, 在 80-100℃下用氮气吹扫该醇约 30 分钟。继续用氮气吹扫, 加入金属钠作为催化剂并使之在 120-140℃下搅拌熔融。在剧烈搅拌下, 在 140 分钟内加入环氧乙烷气体, 同时保持反应温度在 120-140℃。加入准确重量(等于两当量的环氧乙烷)之后, 使氮气吹扫通过设备 20-30 分钟, 使样品冷却。然后收集所需的 7-甲基十六烷基乙

25 氧基化物(每分子平均 2 个乙氧基化物)。

7-甲基十六烷基乙氧基化物(E2)的硫酸化

向装有氮气入口管、滴液漏斗、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的干燥 1L 3 颈圆底烧瓶中加入氯仿和由上述步骤得到的 7-甲基十六烷基乙氧基化物(E2)。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸, 同时

30 用冰浴保持 25-30℃。一旦 HCl 产生停止, 就慢慢加入甲醇钠(25%, 在甲醇中), 同时保持温度在 25-30℃, 直至在水中 5% 浓度的等分试样保持 pH 10.5。向该混合物中加入热的乙醇(55℃), 并立即真空

过滤。滤液在旋转蒸发器上浓缩至浆液，冷却，然后倒入乙醚中。该混合物被急冷至 5℃，真空过滤得到所需的 7-甲基十六烷基乙氧基化物（每分子平均 2 个乙氧基化物）硫酸盐，钠盐产物。

实施例 II

5 7-甲基十五烷基乙氧基化物 (E5) 和烷氧基化硫酸钠的合成 溴化 (6-羟己基) 三苯基磷鎓的合成

在氮气氛下，向装有氮气入口管、冷凝器、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的 5L 3 颈圆底烧瓶中加入 6-溴-1-己醇 (500g, 2.76mol)、三苯基磷 (768g, 2.9mol) 和乙腈 (1800ml)。反应混合物被加热至回流 72 小时。将反应混合物冷却至室温，并转移至 5L 烧杯中。在 10℃，用无水乙醚 (1.5L) 重结晶产物，真空过滤混合物，随后用乙醚洗涤该白色晶体，并在 50℃ 下的真空炉中干燥 2 小时，得到 1140g 所需的产物。

7-甲基十五碳烯-1-醇的合成

15 向装有机械搅拌器、氮气入口管、滴液漏斗、温度计和氮气出口的干燥 5L3 颈圆底烧瓶中加入在矿物油中的 80g 60% 的氢化钠 (2.0mol)。用己烷洗涤除去矿物油。向烧瓶中加入无水二甲基亚砷 (500ml)，并被加热至 70℃ 直至氢气产生停止。反应混合物被冷却至室温，然后加入 1L 无水四氢呋喃。将溴化 (6-羟己基) 三苯基磷鎓 (443.4g, 1mol) 用温热的无水二甲基亚砷 (50℃, 500ml) 淤浆化，并通过滴液漏斗慢慢加入反应混合物中，同时该反应保持在 25 - 30℃。该反应在室温下搅拌 30 分钟，此时将 2-癸酮 (171.9g, 1.1mol) 通过滴液漏斗慢慢加入。反应略微放热，需要冷却保持在 25 - 30℃。混合物被搅拌 18 小时，然后倒入含有 600ml 精制水和 300ml 己烷的分液漏斗中。摇动后，使油相 (上部) 分离出，除去水相。用水继续提取油相，直至两相澄清。收集有机相，真空蒸馏并经过液相色谱 (90:10 己烷:乙酸乙酯，硅胶固定相) 提纯，得到澄清的油状产物 (119.1g)。

7-甲基十五碳烯-1-醇的加氢

30 向 3L 摇摆高压釜玻璃衬里 (高压釜工程 Autoclave Engineers) 中加入 7-甲基十五碳烯-1-醇 (122g, 0.508mol)、甲醇 (300ml) 和 Pt/C (10%(重量), 40g)。混合物在 180℃ 下，在 1200 磅/英寸² 氢气下被加氢 13 小时，冷却并通过硅藻土 545 真空过滤，用二氯甲烷洗涤硅藻

土 545。由于铂催化剂，该有机混合物仍然是黑色的，因此重复过滤步骤，在旋转蒸发器上浓缩；用二氯甲烷（500ml）进行稀释，加入硫酸镁干燥产品。通过硅藻土 545 真空过滤和在旋转蒸发器上浓缩滤液得到澄清的油（119g）。

5

7-甲基十五烷醇的烷氧基化

向装有氮气入口管、机械搅拌器、装有温度计的 y-管、和氮气出口管的干燥 1L 3 颈圆底烧瓶中加入由上述步骤得到的醇。为了除去痕量的水份，在 80-100℃下用氮气吹扫该醇约 30 分钟。继续用氮气吹扫，加入金属钠作为催化剂并使之在 120-140℃下搅拌熔融。在剧烈搅拌下，在 140 分钟内加入环氧乙烷气体，同时保持反应温度在 120-140℃。加入准确重量（等于 5 当量的环氧乙烷）之后，使氮化吹扫通过设备 20-30 分钟，使样品冷却。然后收集所需的 7-甲基十五烷基乙氧基化物（每分子平均 5 个乙氧基化物）。

7-甲基十五烷基乙氧基化物（E5）的硫酸化

15 向装有氮气入口管、滴液漏斗、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的干燥 1L 3 颈圆底烧瓶中加入氯仿和由上述步骤得到的 7-甲基十五烷基乙氧基化物（E5）。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸，同时用冰浴保持 25-30℃。一旦 HCl 产生停止，就慢慢加入甲醇钠（25%，在甲醇中），同时保持温度在 25-30℃，直至在水中 5% 浓度的等分试样保持 pH 10.5。向该混合物中加入甲醇和 1-丁醇。真空过滤出无机盐沉淀物，在旋转蒸发器上从滤液中除去甲醇。冷却至室温，加入乙醚并让其放置 1 小时。通过真空过滤收集沉淀物，得到所需的 7-甲基十五烷基乙氧基化物（每分子平均 5 个乙氧基化物）硫酸盐，钠盐产物。

25

实施例 III

7-甲基十七烷基乙氧基化物（E1.5）和其硫酸钠的合成

溴化（6-羟己基）三苯基磷鎓的合成

30 在氮气氛下，向装有氮气入口管、冷凝器、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的 5L 3 颈圆底烧瓶中加入 6-溴-1-己醇（500g, 2.76mol）、三苯基磷（768g, 2.9mol）和乙腈（1800ml）。反应混合物被加热至回流 72 小时。将反应混合物冷却至室温，并转移至 5L 烧杯中。在 10℃，用无水乙醚（1.5L）重结晶产物，真空过滤混合物，然后用乙醚洗涤

该白色晶体，并在 50℃ 下的真空炉中干燥 2 小时，得到 1140g 所需的产物。

7-甲基十七碳烯-1-醇的合成

向装有机机械搅拌器、氮气入口管、滴液漏斗、温度计和氮气出口管的干燥 5L 3 颈圆底烧瓶中加入在矿物油中的 80g60% 的氢化钠 (2.0mol)。用己烷洗涤除去矿物油。向烧瓶中加入无水二甲基亚砜 (500ml)，并被加热至 70℃ 直至氢气产生停止。反应混合物被冷却至室温，然后加入 1L 无水四氢呋喃。将溴化 (6-羟己基) 三苯基磷𑊓 (443.4g, 1mol) 用温热的无水二甲基亚砜 (50℃, 500ml) 淤浆化，并通过滴液漏斗慢慢加入反应混合物中，同时该反应保持在 25 - 30℃。该反应在室温下搅拌 30 分钟，此时将 2-十二烷酮 (184.3g, 1.1mol) 通过滴液漏斗慢慢加入。反应略微放热，需要冷却保持在 25 - 30℃。混合物被搅拌 18 小时，然后倒入含有 600ml 精制水和 300ml 己烷的分液漏斗中。摇动后，使油相 (上部) 分离出，除去混浊的水相。用水继续进行萃取，直至水相和油相澄清。收集有机相，经液相色谱 (流动相-己烷，固定相-硅胶) 提纯，得到澄清的油状产品 (116g)。该最终产品的 HNMR (在氧化氘下) 指示 $\text{CH}_2\text{-OSO}_3^-$ 三重峰在 3.8ppm 处响应， $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3$ 多重峰在 1.5ppm 处响应，烷基链的 CH_2 在 0.9-1.3ppm 处响应， CH-CH_3 支化点重叠了 $\text{R-CH}_2\text{CH}_3$ 端甲基峰，在 0.8ppm 处响应。

7-甲基十七碳烯-1-醇的加氢

向 3L 摇摆高压釜玻璃衬里 (高压釜工程) 中加入 7-甲基十七碳烯-1-醇 (116g, 0.433mol)、甲醇 (300ml) 和 Pt/C (10%(重量), 40g)。混合物在 180℃ 下，在 1200 磅/英寸² 氢气下被加氢 13 小时，冷却并通过硅藻土 545 真空过滤，用二氯甲烷洗涤硅藻土 545。通过硅藻土 545 真空过滤和在旋转蒸发器上浓缩滤液得到澄清的油 (108g)。

7-甲基十五烷醇的烷氧化

向装有氮气入口管、机械搅拌器、装有温度计的 y-管、和氮气出口管的干燥 1L 3 颈圆底烧瓶中加入由上述步骤得到的醇。为了除去痕量的水份，在 80 - 100℃ 下用氮气吹扫该醇约 30 分钟。继续用氮气吹扫，加入金属钠作为催化剂并使之在 120 - 140℃ 下搅拌熔融。在剧烈搅拌下，在 140 分钟内加入环氧乙烷气体，同时保持反应温度在 120 - 140℃。加入准确重量 (等于 1.5 当量的环氧乙烷) 之后，使氮气吹扫

通过设备 20-30 分钟，使样品冷却。然后收集所需的 7-甲基十七烷基乙氧基化物（每分子平均 1.5 个乙氧基化物）。

7-甲基十七烷基乙氧基化物 (E1.5) 的硫酸化

- 5 向装有氮气入口管、滴液漏斗、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的干燥 1L 3 颈圆底烧瓶中加入氯仿和由上述步骤得到的 7-甲基十七烷基乙氧基化物 (E1.5)。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸，同时用冰浴保持 25-30℃。一旦 HCl 产生停止，就慢慢加入甲醇钠（25%，在甲醇中），同时保持温度在 25-30℃，直至在水中 5% 浓度的等分试样保持 pH 10.5。向该混合物中加入热甲醇（45℃）以溶解支链硫酸盐，接着立即真空过滤除去无机盐沉淀物，重复第二次。然后滤液被冷却至 5℃，此时加入乙醚并让其放置 1 小时。通过真空过滤收集沉淀物，得到所需的 7-甲基十七烷基乙氧基化物（每分子平均 1.5 个乙氧基化物）硫酸盐，钠盐产物。

实施例 IV

- 15 以下 ShellResearch 实验醇样品被乙氧基化（平均乙氧基化度 2.5），然后按以下方法被硫酸化。

所制备的支链醇的 ^{13}C -NMR 结果

碳原子总数	16	17	18
每分子平均支链数	2.0	1.7	2.1
相对于羟基碳的平均支链位置			
在 C4 和更高处的 %	56%	55%	52%
在 C3 处的 %	26%	21%	25%
在 C2 处的 %	18%	24%	23%
支链类型			
丙基和更高的 %	31%	35%	30%
乙基 %	12%	10%	12%
甲基 %	57%	55%	58%

向装有氮气入口管、机械搅拌器、装有温度计的 y-管、和氮气出

口管的干燥 250ml 3 颈圆底烧瓶中加入以上 C16 醇 (48.4g, 0.2mol)。为了除去痕量的水份, 在 80-100℃ 下用氮气吹扫该醇约 30 分钟。继续用氮气吹扫, 加入金属钠 (0.23g, 0.01mol) 作为催化剂并使之在 120-140℃ 下搅拌熔融。在剧烈搅拌下, 在 140 分钟内加入环氧乙烷气体 (22g, 0.5mol), 同时保持反应温度在 120-140℃。加入准确重量的环氧乙烷 (每分子 2.5 个乙氧基化物) 之后, 使氮气吹扫通过设备 20-30 分钟, 使样品冷却。在氮气氛下, 将装有金色的液体产品装瓶 (69g, 0.196mol)。

使用以下方法硫酸化该 C16 乙氧基化物。向装有气体入口管、滴液漏斗、机械搅拌器、装有温度计的 y-管、气体出口管的 500ml 3 颈圆底烧瓶中加入上述步骤的 C16 乙氧基化物 (63.4g, 0.18mol) 和二乙醚 (75ml)。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸 (22.1g, 0.19mol), 同时用冰水浴保持反应温度在 5-15℃。在加完氯磺酸之后, 开始用氮气慢慢吹扫并开始抽真空 (10-15 英寸 Hg), 以除去 HCl。用温水浴将反应加热至 30-40℃。在约 45 分钟后, 将真空度增加至 25-30 英寸 Hg, 再保持 45 分钟。将该酸性反应混合物慢慢倒入在冰水浴中冷却的剧烈搅拌的装有 25% 甲醇钠 (43.2g, 0.2mol) 和甲醇 (200ml) 的烧杯中。确认 pH>12 后, 使溶液搅拌约 15 分钟, 然后倒入玻璃盘中。在通风橱中过夜使大多数溶剂蒸发。次日早晨, 将该盘转移至真空干燥炉中。使样品干燥一整天, 在 40-60℃ 下, 在 25-30 英寸 Hg 真空下过夜。收集黄色的粘性固体 (80.9g, 93% 活性物) C16 乙氧基化 (E2.5) 硫酸盐, 钠盐产品。

实施例 V

7-甲基十六烷基硫酸钠的制备

7-甲基十六烷醇的硫酸化

25

30

向装有氮气入口管、滴液漏斗、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的干燥 1L 3 颈圆底烧瓶中加入氯仿 (300ml) 和实施例 I 制备的中间体 7-甲基十六烷醇 (124g, 0.484mol)。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸 (60g, 0.509mol), 同时用冰浴保持 25-30℃。一旦 HCl 产生停止 (1 小时), 就慢慢加入甲醇钠 (25%, 在甲醇中), 同时保持温度在 25-30℃, 直至在水中 5% 浓度的等分试样保持 pH 10.5。向该混合物中加入热乙醇 (55℃, 2L)。接着立即真空过滤混合物。在旋

转蒸发器上将滤液浓缩为浆液，冷却，然后倒入 2L 乙醚。该混合物被急冷至 5℃，此时发生结晶，真空过滤。晶体在 50℃ 真空炉中干燥 3 小时，得到白色固体（136g，92% 活性物，由催化 SO_3 滴定 (Cat SO_3 titration 滴定)）。

5

实施例 VI

7-甲基十五烷基硫酸钠的合成

7-甲基十五烷醇的硫酸化

向装有氮气入口管、滴液漏斗、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的干燥 1L3 颈圆底烧瓶中加入氯仿（300ml）和实施例 II 制备的中间
10 体 7-甲基十五烷醇（119g, 0.496mol）。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸（61.3g, 0.52mol），同时用冰浴保持 25 - 30℃。一旦 HCl 产生停止（1 小时），就慢慢加入甲醇钠（25%，在甲醇中），同时保持温度在 25 - 30℃，直至在水中 5% 浓度的等分试样保持 pH 10.5。向该混合物中加入甲醇（1L）和 300ml 1-丁醇。真空过滤出无机盐沉淀物，
15 在旋转蒸发器上从滤液中除去甲醇。冷却至室温，加入 1L 乙醚并让其放置 1 小时。通过真空过滤收集沉淀物。产品在 50℃ 真空炉中干燥 3 小时，得到白色固体（82g，90% 活性物，由催化 SO_3 滴定）。

实施例 VII

7-甲基十七烷基硫酸钠的合成

7-甲基十七烷醇的硫酸化

20

向装有氮气入口管、滴液漏斗、温度计、机械搅拌器和氮气出口管的干燥 1L 3 颈圆底烧瓶中加入氯仿（300ml）和实施例 III 制备的中间
25 体 7-甲基十七烷醇（102g, 0.378mol）。向该搅拌的混合物中慢慢加入氯磺酸（46.7g, 0.40mol），同时用冰浴保持 25 - 30℃。一旦 HCl 产生停止（1 小时），就慢慢加入甲醇钠（25%，在甲醇中），同时保持温度在 25 - 30℃，直至在水中 5% 浓度的等分试样保持 pH 10.5。向该混合物中加入热甲醇（45℃，1L）以溶解支链硫酸盐，接着立即真空过滤除去无机盐沉淀物，重复第二次。然后滤液被冷却至 5℃，此时加入 1L 乙醚并让其放置 1 小时。通过真空过滤收集沉淀物。产品在 50
30 ℃ 真空炉中干燥 3 小时，得到白色固体（89g，88% 活性物，由催化 SO_3 滴定）。该最终产品的 HNMR（在氧化氙下）指示 $\text{CH}_2\text{-OSO}_3^-$ 三重峰在 3.8ppm 处响应， $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3$ 多重峰在 1.5ppm 处响应，烷基链的 CH_2 在 0.9-

1. 3ppm 处响应, $\text{CH}-\text{CH}_3$ 支化点重叠了 $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 端甲基峰, 在 0.8ppm 处响应。质谱数据表明质量为 349.1 的分子离子峰对应于 7-甲基十七烷基硫酸盐离子。还表明在 7-位置的甲基支链, 这是由于在该位置损失 29 个质量单位。

5 以下两种表征在本发明表面活性剂组合物中的支链化的分析方法是有用的:

- 1) 分离和鉴定在脂肪醇中的成分 (为了分析目的, 在烷氧基化之前或在醇硫酸盐水解之后)。通过 GC/MS 技术确定在前体脂肪醇物质中存在的支链的位置和长度 [见: D. J. Harvey, Biomed, Environ. Mass Spectrom (1989) .18 (9), 719-23; D. J. Harvey, J. M. Tiffany, J. Chromatogr, (1984) 301 (1), 173-87; K. A. Karlsson, B. E. Samuelsson, G. O. Steen, Chem. Phys. Lipids (1973), 11 (1), 17-38].
- 10 2) 通过 MS/MS 鉴定分离的脂肪醇烷氧基硫酸盐组分。还通过离子喷射-MS/MS 或 FAB-MS/MS 技术对预先分离的脂肪醇硫酸盐组分确定支链的位置和长度。
- 15

可由前体脂肪醇混合物的羟值或由醇硫酸盐混合物按普通方法水解后, 通过提取回收的醇的羟值来计算本文中支链伯烷基表面活性剂的平均总碳原子数, 例如在以下文献中所概括: "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", 第 2 卷, 第 4 版, 由 Daniel Swern 编辑, 第 20 440-441 页。

辅助表面活性剂

本发明的液体洗涤剂组合物的表面活性剂体系还包含附加表面活性剂, 本文还称为辅助表面活性剂, 优选选自: 阴离子表面活性剂, 优选选自烷基烷氧基化硫酸盐、烷基硫酸盐、烷基二硫酸盐和/或直链 25 烷基苯磺酸盐表面活性剂; 阳离子表面活性剂, 优选选自季铵盐表面活性剂; 非离子表面活性剂, 优选选自烷基乙氧基化物、烷基聚糖苷、多羟基脂肪酸酰胺和/或胺或氧化胺表面活性剂; 两性表面活性剂, 优选选自甜菜碱和/或多羧酸盐 (例如聚甘氨酸盐); 和两性离子表面活性剂。

30 多种这些辅助表面活性剂可用于本发明的洗涤剂组合物中。在 1972 年 5 月 23 日授权的 Norris 的 US3664961 中给出了阴离子、非离子、两性和两性离子类型表面活性剂的一般列表和这些辅助表面活性剂物质。

两性表面活性剂还详细描述在“两性表面活性剂，第二版本”，编者 E. G. Lomax (1996年公布，MarcelDekker, Inc.)。

本发明洗衣洗涤剂组合物一般包含约0.1%-约35%，优选约0.5%-约15%（重量）辅助表面活性剂。所选择的辅助表面活性剂被进一步确定如下：

(1) 阴离子辅助表面活性剂：

适合于本发明的一般用量为约0.1% - 约50%（重量）的阴离子辅助表面活性剂的非限制实例包括：常规的 $C_{11} - C_{18}$ 烷基苯磺酸盐（“LAS”）和支链的伯和无规 $C_{10} - C_{20}$ 烷基硫酸盐（“AS”），式 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^- M^+)CH_3$ 和 $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^- M^+)CH_2CH_3$ 的 $C_{10} - C_{18}$ 仲（2,3）烷基硫酸盐，其中 x 和 $(y+1)$ 是至少约7的整数，优选至少约9， M 是水溶性阳离子，特别是钠，不饱和硫酸盐例如油基硫酸盐， $C_{10} - C_{18}$ α -磺化的脂肪酸酯、 $C_{10} - C_{18}$ 磺酸化的烷基多苷、 $C_{10} - C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐（“AE_xS”；特别是E01-7乙氧基硫酸盐）， $C_{10} - C_{18}$ 烷基烷氧基羧酸盐（特别是E01-5乙氧基羧酸盐）。 $C_{12} - C_{18}$ 甜菜碱和磺基甜菜碱， $C_{10} - C_{18}$ 氧化胺等也可包括在总体组合物中。也可使用 $C_{10} - C_{20}$ 常规皂。如果需要高发泡，可使用支链 $C_{10} - C_{16}$ 皂。其它常规适合的阴离子辅助表面活性剂列在标准教科书中。

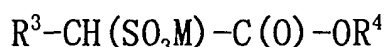
适合于本发明的烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂优选是具有式 $RO(A)_mSO_3M$ 的水溶性盐或酸，其中 R 是未取代的 $C_{10} - C_{24}$ 烷基或具有 $C_{10} - C_{24}$ 烷基部分的羟烷基，优选 $C_{12} - C_{18}$ 烷基或羟烷基，更优选 $C_{12} - C_{15}$ 烷基或羟烷基， A 是乙氧基或丙氧基单元， m 值大于0，一般在约0.5至约6之间，更优选在约0.5至约3之间， M 是 H 或阳离子，其可以是例如金属阳离子（例如钠、钾、锂、钙、镁等）、铵或取代的铵阳离子。烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐是本文预期的。取代的铵阳离子的具体实例包括乙醇、三乙醇、甲基、二甲基、三甲基铵阳离子和季铵阳离子例如四甲基铵和二甲基基吡啶鎓阳离子，以及那些由烷基胺例如乙胺、二乙胺、三乙胺和其混合物衍生的阳离子等。例举的表面活性剂有 $C_{12} - C_{15}$ 烷基聚乙氧基化物（1.0）硫酸盐（ $C_{12} - C_{15}E(1.0)M$ ）， $C_{12} - C_{15}$ 烷基聚乙氧基化物（2.25）硫酸盐（ $C_{12} - C_{15}E(2.25)M$ ）， $C_{12} - C_{15}$ 烷基聚乙氧基化物（3.0）硫酸盐（ $C_{12} - C_{15}E(3.0)M$ ）和 $C_{12} - C_{15}$ 烷基聚乙氧基化物（4.0）硫酸盐（ $C_{12} -$

$C_{15}E(4.0)M$), 其中 M 方便地选自钠和钾。

适合于本发明的烷基硫酸盐阴离子表面活性剂优选是具有式 $ROSO_3M$ 的水溶性盐或酸, 其中 R 优选是 $C_{10}-C_{24}$ 烃基, 优选是具有 $C_{10}-C_{18}$ 烷基部分的烷基或羟烷基, 更优选 $C_{12}-C_{15}$ 烷基或羟烷基, M 是 H 或阳离子, 例如碱金属阳离子 (例如钠、钾、锂)、或铵或取代的铵 (例如甲基、二甲基和三甲基铵阳离子和季铵阳离子例如三甲基铵和二甲基基吡啶鎓阳离子和由烷基胺例如乙胺、二乙胺、三乙胺和它们的混合物得到的季铵阳离子等)。

其它可使用的适宜阴离子表面活性剂是烷基酯磺酸盐表面活性剂, 包括按照 "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), 第 323-329 页的方法用气态 SO_3 磺化的 C_8-C_{20} 羧酸 (即脂肪酸) 的直链酯。适合的原料包括天然的脂肪类物质如由牛油、棕榈油等衍生的物质。

特别适合于洗衣应用的优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂包括具有以下结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂:

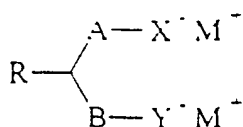


其中 R^3 是 C_8-C_{20} 烃基, 优选烷基, 或其混合物, R^4 是 C_1-C_6 烃基, 优选烷基, 或其混合物, M 是阳离子, 其与烷基酯磺酸根形成水溶性盐。适合的成盐阳离子包括金属例如钠、钾和锂, 以及取代或未取代的铵阳离子例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。优选 R^3 是 $C_{10}-C_{16}$ 烷基, R^4 是甲基、乙基或异丙基。特别优选的是甲基酯磺酸盐, 其中 R^3 是 $C_{10}-C_{16}$ 烷基。

其它可用于洗涤目的的阴离子辅助表面活性剂也可包括在本发明的洗衣洗涤剂组合物中。这些可包括皂的盐 (包括例如钠、钾、铵和取代的铵盐例如单、二和三乙醇胺盐)、 C_8-C_{22} 伯或仲烷烃磺酸盐、 C_8-C_{24} 烯烃磺酸盐、通过磺化碱土金属柠檬酸盐的热解产物制得的磺化的多羧酸, 例如在英国专利说明书 No. 1, 082, 179 中所描述的, C_8-C_{24} 烷基聚乙二醇醚硫酸盐 (含有多至 10 摩尔环氧乙烷); 烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油酰基甘油磺酸盐、烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐、石蜡烃磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙磺酸盐例如酰基羟乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、烷基琥珀酰胺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) 和磺基琥珀酸二酯 (特

别是饱和和不饱和的 $C_6 - C_{12}$ 二酯)、烷基多糖的硫酸盐例如烷基聚葡萄糖苷硫酸盐(非离子性的非硫酸化的化合物,在以下被描述)、和烷基聚乙氧基羧酸盐例如那些具有式 $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^-M^+$ 的盐,其中 R 是 C_8 至 C_{22} 的烷基, k 为 0 至 10 的整数, M 是形成可溶性盐的阳离子。树脂酸和氢化树脂酸也是适用的,例如松香、氢化松香,以及存在于松浆油或由松浆油衍生的树脂酸和氢化树脂酸。另外的例子被描述在“表面活性剂和洗涤剂”(第 I 和 II 卷,由 Schwartz, Perry 及 Berch 编著)书中。许多这种表面活性剂也一般性地公开在 1975 年 12 月 30 日授予 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678,第 23 栏 58 行至 29 栏 23 行中(本文引用作参考)。

优选的二硫酸盐表面活性剂具有下式:



15

其中 R 是具有链长 $C_1 - C_{28}$, 优选 $C_3 - C_{24}$ 、最优选 $C_8 - C_{20}$ 的烷基、取代的烷基、链烯基、芳基、烷芳基、醚、酯、胺或酰胺基团,或氢; A 和 B 独立地选自具有链长 $C_1 - C_{28}$, 优选 $C_1 - C_5$, 最优选 C_1 或 C_2 的烷基、取代的烷基和链烯基,或共价键, A 和 B 总共含有至少 2 个碳原子; A、B 和 R 总共含有 4 至约 31 个碳原子; X 和 Y 是选自硫酸根和磺酸根的阴离子基团,条件是 X 或 Y 中的至少一个是硫酸根基团;和 M 是阳离子部分,优选是取代的或未取代的铵离子、或碱金属或碱土金属离子。

20

最优选的二硫酸盐表面活性剂具有上式,其中 R 是链长为 $C_{10} - C_{18}$ 的烷基, A 和 B 独立地是 C_1 或 C_2 , X 和 Y 都是硫酸根基团, M 是钾、铵或钠离子。

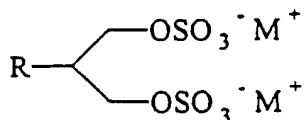
25

二硫酸盐表面活性剂一般掺入量按洗涤剂组合物的重量计为约 0.1% - 约 50%, 优选约 0.1% - 约 35%, 最优选约 0.5% - 约 15%。

本发明优选的二硫酸盐表面活性剂包括:

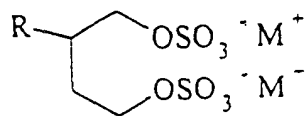
(a) 1,3 二硫酸盐化合物, 优选 1,3C7-C23 (即该分子中的总碳原子数) 直链或支链烷基或链烯基二硫酸盐, 更优选其具有下式:

30



其中 R 是具有链长为约 C_4 - 约 C_{18} 的直链或支链烷基或链烯基;

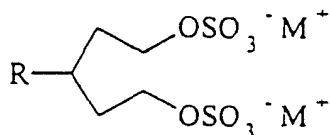
- 5 (b) 1,4 二硫酸盐化合物, 优选 1,4C8-C22 直链或支链烷基或链烯基二硫酸盐, 更优选具有下式:



- 10 其中 R 是具有链长为约 C_4 - 约 C_{18} 的直链或支链烷基或链烯基; 优选 R 选自辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基和其混合物; 和

(c) 1,5 二硫酸盐化合物, 优选 1,5C9-C23 直链或支链烷基或链烯基二硫酸盐, 更优选其具有下式:

15



其中 R 是具有链长为约 C_4 - 约 C_{18} 的直链或支链烷基或链烯基。

- 某些二硫酸盐表面活性剂的已知合成方法一般使用烷基或链烯基琥珀酸酐作为主要的起始原料。首先经过还原步骤, 由其得到二醇。然后该二醇经过硫酸化步骤得到二硫酸化的产物。作为实例, US-A-3634269 描述了通过链烯基琥珀酸酐与氢化铝锂的还原反应, 产生链烯基或烷基二醇, 然后被硫酸化而制备的 2-烷基或链烯基-1,4 丁烷二醇二硫酸盐。此外, US-A-3959334 和 US-A-4000081 描述了还使用包括
- 25 链烯基琥珀酸酐与氢化铝锂的还原反应, 产生链烯基或烷基二醇, 然后被硫酸化的方法而制备的 2-烷基-1,4-丁烷二醇二硫酸盐。

- 还参见 US-A-3832408 和 US-A-3860625, 其描述了通过链烯基琥珀酸酐与氢化铝锂的还原反应, 产生链烯基或烷基二醇, 然后其在硫酸化之前被乙氧基化而制备的 2-烷基或链烯基-1,4-丁烷二醇乙氧基二
- 30 硫酸盐。

这些化合物还可通过包含以下合成反应的方法制备, 由具有含总共至少 5 个碳原子的一个或多个碳链取代基的取代的环酐合成二硫酸

盐表面活性剂, 其包括以下步骤:

(i) 还原该取代的环酐形成二醇; 和

(ii) 硫酸化该二醇形成二硫酸盐

其中所说的还原步骤包括在加压下, 在含过渡金属的加氢催化剂存在下的加氢步骤。

当被包括时, 本发明洗衣洗涤剂组合物一般包含约 0.1% - 约 50%, 优选约 1% - 约 40% (重量) 阴离子表面活性剂。

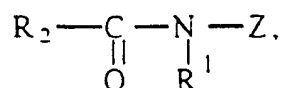
(2) 非离子辅助表面活性剂

本发明适用的一般含量为约 0.1% - 约 50% (重量) 的非离子辅助表面活性剂的非限制实例包括烷氧基化醇 (AE's) 和烷基酚、多羟基脂肪酸酰胺 (PFAA's)、烷基聚糖酐 (APG's)、 C_{10} - C_{18} 甘油醚等。

更具体地说, 伯和仲脂肪醇与约 1 - 约 25 摩尔环氧乙烷 (AE) 的缩合产物适合用作本发明的非离子表面活性剂。脂肪醇的烷基链可以是直链或支链、伯或仲类型的, 并一般含有约 8 至约 22 个碳原子。优选的是具有含有约 8 至约 20 个碳原子, 更优选约 10 至约 18 个碳原子的烷基的醇与按每摩尔该醇计约 1 至约 10 摩尔, 优选 2 - 7 摩尔、最优选 2 - 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物。特别优选的这种类型的非离子表面活性剂是每摩尔醇含有 3 - 12 摩尔环氧乙烷的 C_9 - C_{15} 伯醇乙氧基化物, 特别是每摩尔醇含有 5 - 10 摩尔环氧乙烷的 C_{12} - C_{15} 伯醇。

商业上可购得的这种类型的非离子表面活性剂包括 Tergitol™15-S-9 (C_{11} - C_{15} 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Tergitol™24-L-6NMW (C_{12} - C_{14} 伯醇与 6 摩尔环氧乙烷的缩合产物, 并具有窄的分子量分布), 两种均由 Union Carbide Corporation 出售; 由 Shell Chemical Company 出售的 Neodol™45-9 (C_{14} - C_{15} 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物), Neodol™23-3 (C_{12} - C_{13} 直链醇与 3 摩尔环氧乙烷的缩合产物), Neodol™45-7 (C_{14} - C_{15} 直链醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物), Neodol™45-5 (C_{14} - C_{15} 直链醇与 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物); Kyro™EOB (C_{13} - C_{15} 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物), 由 The Procter & Gamble Company 出售; 和由 Hoechst 出售的 GenapolLA030 或 050 (C_{12} - C_{14} 醇与 3 或 5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)。这些 AE 非离子表面活性剂的优选 HLB 范围在 8 - 17, 最优选是 8 - 14。还可以使用与环氧丙烷和环氧丁烷的缩合物。

另一类适用于本发明的优选非离子辅助表面活性剂是具有下式的多羟基脂肪酸酰胺:

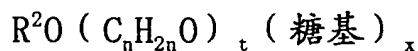


5

其中 R^1 是 H, 或 C_{1-4} 烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或其混合物, R^2 是 C_{5-31} 烷基, Z 是具有直接连接至少 3 个羟基的直链烷基链的多羟基烷基, 或其烷氧基化的衍生物。优选 R^1 是甲基, R^2 是直链 C_{11-15} 烷基或 C_{15-17} 烷基或链烯基例如椰子油烷基或其混合物, Z 是由还原糖例如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖在还原胺化反应中得到。典型的实例包括 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 和 $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$ N-甲基葡萄糖酰胺。见 US5,194,639 和 US5298636。还可以使用 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺; 见 US5489393。

还适合用作本发明非离子辅助表面活性剂的是烷基多糖, 如在 1986 年 1 月 21 日颁发给 Llenado 的美国专利 4,565,647 中公开的那些, 其具有约 6 至约 30 个碳原子, 优选约 10 至约 16 个碳原子的疏水基团和多糖 (例如多苷) 亲水基团, 该亲水基团含有约 1.3 至约 10, 优选约 1.3 至约 3, 最优选约 1.3 至约 2.7 个糖单元。可以使用任何含有 5 或 6 个碳原子的还原糖, 例如可用葡萄糖、半乳糖和半乳糖基部分取代糖基部分 (疏水基任选地连接在 2-、3-、4-等位置上, 从而得到与葡萄糖苷或半乳糖苷相对的葡萄糖或半乳糖)。糖间键可以是例如在前一个糖单元的 2-、3-、4-和/或 6-位与另一个糖单元的一个位置之间。

优选的烷基多苷具有下式:



其中 R^2 选自烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基和其混合物, 其中烷基含有约 10 至约 18 个碳原子, 优选约 12 至约 14 个碳原子; n 是 2 或 3, 优选 2; t 是 0 至约 10, 优选 0; x 是约 1.3 至约 10, 优选约 1.3 至约 3, 最优选约 1.3 至约 2.7。糖基优选是由葡萄糖衍生的。为制备这些化合物, 首先制得醇或烷基聚乙氧基醇, 然后与葡萄糖或葡萄糖源反应形成葡萄糖苷 (在 1 位连接)。另外的糖基单元然后可在其 1 位与前一个糖基单元的 2-、3-、4-和/或 6-位之间连接, 优选主要在 2 位之间连接。这些类型的化合物和它们在洗涤剂中的用途被公开在 EP-

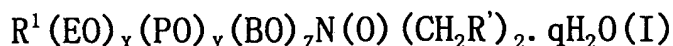
B0070077、0075996 和 0094118 中。

烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷的缩合产物还适
合用作本发明表面活性剂体系中的非离子表面活性剂，其中优选的是
聚环氧乙烷缩合物。这些化合物包括具有含约 6 至约 14 个碳原子，优
5 选约 8 至约 14 个碳原子并为直链或支链构型的烷基的烷基酚与氧化烯
的缩合产物。在优选的实施方案中，每摩尔烷基酚中存在的环氧乙烷
的量等于约 2 至约 25 摩尔，更优选约 3 至约 15 摩尔。商业上可购得
的这种类型的非离子表面活性剂包括 Igepal™CO-630，是由 GAF
Corporation 出售的；和 Triton™X-45, X-114, X-100 和 X-102，它们都
10 是由 Rohm & Haas 公司出售的。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）。

环氧乙烷与通过环氧丙烷与丙二醇缩合形成的疏水基的缩合产物
也适合用作本发明的附加非离子表面活性剂。这些化合物的疏水部分
15 优选具有分子量约 1500 至约 1800，并表现出水不溶解性。往该疏水部
分上加成聚环氧乙烷部分倾向于增加总体分子的水溶性，并且产物的
液体特征被维持到聚氧乙烯的含量为缩合产物总重量的约 50% 这一点
处，这相当于与多至约 40 摩尔环氧乙烷缩合。这种类型化合物的实例
包括一些商业上可购得的 Pluronic™表面活性剂，它由 BASF 出售。

还适合用作本发明非离子表面活性剂体系中的非离子表面活性剂
20 的是环氧乙烷与由环氧丙烷和乙二胺反应得到的产物的缩合产物。这
些产物的疏水部分由乙二胺与过量的环氧丙烷的反应产物构成，并且
一般具有约 2500 至约 3000 分子量。该疏水部分与环氧乙烷缩合到这
种程度，即缩合产物含有约 40% 至约 80%（重量）聚氧乙烯，并且具
有约 5000 至约 11000 分子量。这种类型非离子表面活性剂的实例包括
25 一些商业上可购得的 Tetronic™化合物，由 BASF 出售。

还优选的非离子表面活性剂是氧化胺表面活性剂。本发明组合物
可包括根据以下通式 I 的氧化胺：



一般可看出该结构 (I) 提供了一个长链部分 $R^1(EO)_x(PO)_y(BO)_z$ 和两
30 个短链部分， CH_2R' 。R' 优选选自氢、甲基和 $-CH_2OH$ 。一般 R^1 可以是饱和
或未饱和的伯或支链的烷基，优选 R^1 是伯烷基部分。当 $x+y+z=0$ 时， R^1
是链长为约 8 至约 18 的烷基。当 $x+y+z$ 不为 0 时，R 可以略长，链长

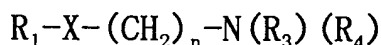
在 $C_{12} - C_{24}$ 范围。该通式还包括其中 $x+y+z=0$, $R_1=C_8 - C_{18}$, $R'=H$ 和 $q=0-2$, 优选为 2 的氧化胺。这些氧化胺的例子是 C_{12-14} 烷基二甲基氧化胺、十六烷基二甲基氧化胺、十八烷基氧化胺和它们的水合物, 特别是公开在美国专利 5,075,501 和 5,071,594 中的二水合物, 该文献在本文引用作参考。

本发明还包括下述的氧化胺, 其中 $x+y+z$ 不为 0, 特别是 $x+y+z$ 为约 1 至约 10, R^1 是含 8 至约 24 个碳原子, 优选约 12 至约 16 个碳原子的伯烷基; 在这些实例中, $y+z$ 优选是 0, x 优选是约 1 至约 6, 更优选约 2 至约 4; EO 表示亚乙氧基; PO 表示亚丙氧基; BO 表示亚丁氧基。这种氧化胺可用常规的合成方法制备, 例如烷基乙氧基硫酸盐与二甲胺反应, 然后用过氧化氢氧化该乙氧基化胺。

本发明高度优选的氧化胺在室温下为溶液。适用于本发明的氧化胺在商业上由许多供应商制备, 包括 Alzo Chemie, Ethyl Corp., 和 Procter & Gamble。参见 McCutcheon's 汇编和 Kirk-Othmer 评论文章, 其中包括另外的氧化胺制造商。

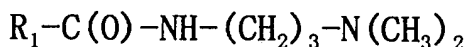
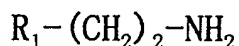
在某些优选的实例中 R' 是 H, 而关于 R' 有一些宽容度, 其可略大于 H。具体而言, 本发明还包括其中 R' 是 CH_2OH 的实例, 例如十六烷基双(2-羟乙基)氧化胺, 牛油烷基双(2-羟乙基)氧化胺, 硬脂基双(2-羟乙基)氧化胺和油基双(2-羟乙基)氧化胺, 十二烷基二甲基氧化胺二水合物。

用于本发明的优选的胺包括下式的胺:



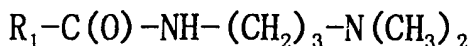
其中 R_1 是 $C_6 - C_{12}$ 烷基; n 是约 2 - 约 4, X 是桥基, 其选自 NH、CONH、COO, 或 O 或 X 可以不存在; R_3 和 R_4 各自选自 H、 $C_1 - C_4$ 烷基或 $(CH_2-CH_2-O(R_5))$, 其中 R_5 是 H 或甲基。

这些优选的胺包括下列胺:



其中 R_1 是 $C_6 - C_{12}$ 烷基; R_5 是 H 或甲基。

在高度优选的实施方案中, 胺由下式描述:



其中 R_1 是 C_8-C_{12} 烷基。

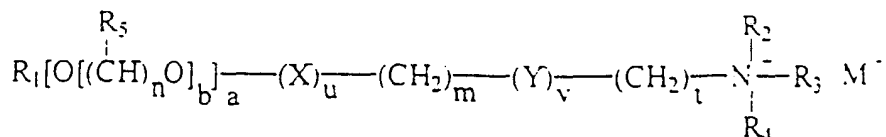
特别优选的胺包括选自以下的那些：辛胺、己胺、癸胺、十二烷基胺、 C_8-C_{12} 二（羟乙基）胺、 C_8-C_{12} 二（羟异丙基）胺、和 C_8-C_{12} 酰氨基丙基二甲基胺和其混合物。

(3) 阳离子辅助表面活性剂

适合于本发明的一般含量为约 0.1% - 约 50%（重量）的阳离子辅助表面活性剂的非限制实例包括胆碱酯-类型的季盐和烷氧基化季铵盐（AQA）表面活性剂化合物等。对于本发明含水液体组合物最优选的是在产品中不容易水解的水溶性阳离子辅助表面活性剂。

适合用作表面活性剂体系中的组分的阳离子辅助表面活性剂是阳离子胆碱酯-类型的季盐表面活性剂，其优选是具有表面活性剂性质的水可分散的化合物并包含至少一个酯键（即 $-COO-$ ）和至少一个带阳离子电荷的基团。适合的阳离子酯表面活性剂，包括胆碱酯表面活性剂，例如被公开在 US4228042、4239660 和 4260529 中。

优选的阳离子酯表面活性剂是具有下式的那些：

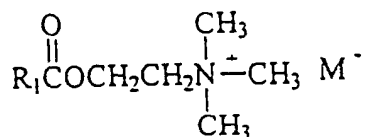


其中 R_1 是 C_5-C_{31} 直链或支链烷基、链烯基或烷芳基链，或 $M^+N^-(R_6R_7R_8)(CH_2)_s$ ； X 和 Y 独立地选自 COO 、 OCO 、 O 、 CO 、 $OCOO$ 、 $CONH$ 、 $NHCO$ 、 $CONH$ 和 $NHCOO$ ，其中至少一个 X 或 Y 是 COO 、 OCO 、 $OCOO$ 、 $CONH$ 或 $NHCOO$ 基团； R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 和 R_8 独立选自具有 1-4 个碳原子的烷基、链烯基、羟烷基、羟链烯基和烷芳基；和 R_5 独立地是 H 或 C_1-C_3 烷基；其中 m 、 n 、 s 和 t 值独立地在 0-8 范围， b 值在 0-20 范围， a 、 u 和 v 值独立地是 0 或 1，前提条件是至少一个 u 或 v 必须是 1；和其中 M 是相反的阴离子。

优选 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自 CH_3 和 CH_2CH_2OH 。

优选 M 选自卤离子、甲基硫酸根、硫酸根和硝酸根，更优选甲基硫酸根、氯、溴或碘。

优选的水可分散的阳离子酯表面活性剂是具有下式的胆碱酯：

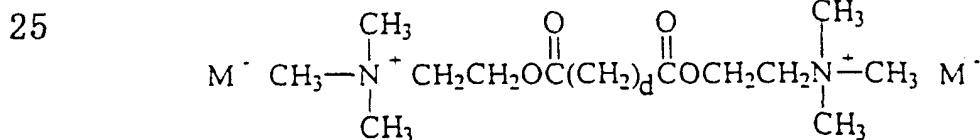
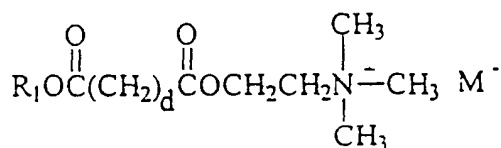


5 其中 R_1 是 C_{11} - C_{19} 直链或支链烷基链。

特别优选的这种类型的胆碱酯包括硬脂酰基胆碱酯季化的甲基铵
 卤化物 ($\text{R}^1 = \text{C}_{17}$ 烷基)、棕榈酰基胆碱酯季化的甲基铵卤化物 ($\text{R}^1 = \text{C}_{15}$
 烷基)、肉豆蔻酰基胆碱酯季化的甲基铵卤化物 ($\text{R}^1 = \text{C}_{13}$ 烷基)、月
 桂酰基胆碱酯季化的甲基铵卤化物 ($\text{R}^1 = \text{C}_{11}$ 烷基)、椰子酰基胆碱酯
 10 季化的甲基铵卤化物 ($\text{R}^1 = \text{C}_{11}$ - C_{13} 烷基)、牛油酰基胆碱酯季化的甲基
 铵卤化物 ($\text{R}^1 = \text{C}_{15}$ - C_{17} 烷基) 和其任何混合物。

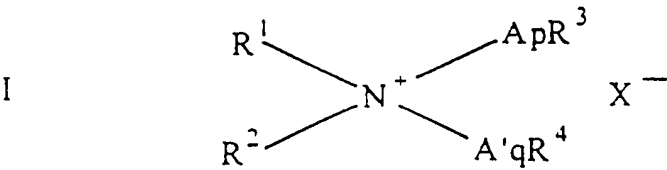
以上给出的特别优选的胆碱酯可通过在酸催化剂下, 将具有所需
 链长的脂肪酸与二甲基氨基乙醇直接酯化来制备。反应产物然后用甲
 基卤化物季铵化, 形成所需的阳离子物质, 优选在溶剂例如乙醇、丙
 15 二醇或优选脂肪醇乙氧基化物例如每摩尔具有乙氧基化度为 3 - 50 乙
 氧基的 C_{10} - C_{18} 脂肪醇乙氧基化物存在下。它们还可通过在酸催化剂物
 质存在下, 将具有所需链长的长链脂肪酸与 2-卤代乙醇直接酯化来制
 备, 然后该反应产物用三甲基胺季铵化, 形成所需的阳离子物质。

其它适合的阳离子酯表面活性剂具有以下结构式, 其中 d 可以是 0
 20 - 20:



在优选的方面, 这些阳离子酯表面活性剂在洗衣洗涤方法的条件下是
 30 可水解的。

本发明适合的阳离子辅助表面活性剂还包括具有下式的烷氧基化
 的季铵 (AQA) 表面活性剂化合物 (下文称为 "AQA 化合物"):



5

10

15

其中 R¹ 是含有约 8-约 18 个碳原子, 优选 10-约 16 个碳原子, 最优选约 10-约 14 个碳原子的烷基或链烯基部分; R² 是含有 1-3 个碳原子的烷基, 优选甲基; R³ 和 R⁴ 可独立地变化, 它们选自氢(优选的)、甲基和乙基; X⁻ 是足以提供电中性的阴离子, 例如氯、溴、甲基硫酸根、硫酸根等。A 和 A' 可独立地变化, 各选自 C₁-C₄ 烷氧基, 特别是乙氧基(即-CH₂CH₂O)、丙氧基、丁氧基和混合的乙氧基/丙氧基; p 是 0-约 30, 优选 1-约 4, q 是 0-约 30, 优选 1-约 4, 最优选约 4; 优选 p 和 q 都是 1。见 1979 年 5 月 30 日公布的 TheProcter&GambleCompany 的 EP2084, 其描述了还适合于本发明的这种类型的阳离子辅助表面活性剂。

用于制备成品洗衣洗涤剂组合物的 AQA 表面活性剂的含量一般为约 0.1%-约 5%, 优先为约 0.45%-约 2.5%(重量)。

20

根据上述内容, 以下非限制性地具体说明本发明使用的 AQA 表面活性剂。应当理解, 本文中所述的 AQA 表面活性剂的烷氧基化度是按平均值报道, 以下是常规乙氧基化非离子表面活性剂的普通实例。这是因为乙氧基化反应一般产生具有不同乙氧基化度物质的混合物。因此, 通常报道的总 EO 值而并非整数, 例如“EO2.5”、“EO3.5”等。

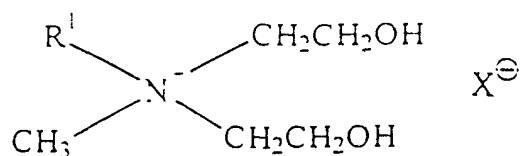
名称	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>ApR³</u>	<u>A'qR⁴</u>
AQA-1 (还称为椰子甲基 EO2)	C ₁₂ -C ₁₄	CH ₃	EO	EO
AQA-2	C ₁₂ -C ₁₆	CH ₃	(EO) ₂	EO
AQA-3 (椰子甲基 EO4)	C ₁₂ -C ₁₄	CH ₃	(EO) ₂	(EO) ₂
AQA-4	C ₁₂	CH ₃	EO	EO
AQA-5	C ₁₂ -C ₁₄	CH ₃	(EO) ₂	(EO) ₃
AQA-6	C ₁₂ -C ₁₄	CH ₃	(EO) ₂	(EO) ₃

AQA-7	C ₈ -C ₁₈	CH ₃	(EO) ₃	(EO) ₂
AQA-8	C ₁₂ -C ₁₄	CH ₃	(EO) ₄	(EO) ₄
AQA-9	C ₁₂ -C ₁₄	C ₂ H ₅	(EO) ₃	(EO) ₃
AQA-10	C ₁₂ -C ₁₈	C ₃ H ₇	(EO) ₃	(EO) ₄
AQA-11	C ₁₂ -C ₁₈	CH ₃	(丙氧基)	(EO) ₃
AQA-12	C ₁₀ -C ₁₈	C ₂ H ₅	(异丙氧基) ₂	(EO) ₃
AQA-13	C ₁₀ -C ₁₈	CH ₃	(EO/PO) ₂	(EO) ₃
AQA-14	C ₈ -C ₁₈	CH ₃	(EO) ₁₅ [*]	(EO) ₁₅ [*]
AQA-15	C ₁₀	CH ₃	EO	EO
AQA-16	C ₈ -C ₁₂	CH ₃	EO	EO
AQA-17	C ₉ -C ₁₁	CH ₃	- 平均 EO3.5 -	
AQA-18	C ₁₂	CH ₃	- 平均 EO3.5 -	
AQA-19	C ₈ -C ₁₄	CH ₃	(EO) ₁₀	(EO) ₁₀
AQA-20	C ₁₀	C ₂ H ₅	(EO) ₂	(EO) ₃
AQA-21	C ₁₂ -C ₁₄	C ₂ H ₅	(EO) ₅	(EO) ₃
AQA-22	C ₁₂ -C ₁₈	C ₃ H ₇	Bu	(EO) ₂

*乙氧基, 任选地用甲基或乙基封端。

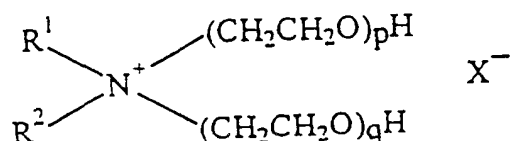
本发明优选的双乙氧基化阳离子表面活性剂可从 Akzo Nobel Chemicals Company 按商品名 ETHOQUAD 购得。

5 用于本发明高度优选的双 AQA 化合物具有下式:



10 其中 R¹ 是 C₁₀-C₁₈ 烷基和其混合物, 优选 C₁₀、C₁₂、C₁₄ 烷基和其混合物, X 是提供电荷平衡的任何适宜的阴离子, 优选氯。关于上述的 AQA 通式结构, 由于在优选的化合物中, R¹ 是由椰子 (C₁₂-C₁₄ 烷基) 部分脂肪酸得到, R² 是甲基, ApR³ 和 A'pR⁴ 均是单乙氧基, 因此这种优选类型的化合物在本文称为 “CocoMeEO2” 或以上排列中的 “AQA-1”。

15 本发明其它优选的 AQA 化合物包括下式的化合物:



- 5 其中 R^1 是 C_{10} - C_{18} 烃基, 优选 C_{10} - C_{14} 烷基, 独立地 p 是 1 - 约 3, q 是 1 - 约 3, R^2 是 C_1 - C_3 烷基, 优选甲基, X 是阴离子, 特别是氯。

上述类型的其它化合物包括其中乙氧基 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 单元 (EO) 被丁氧基 (Bu)、异丙氧基 [$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$] 和 [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{O})$] 单元 (i-Pr) 或正丙氧基单元 (Pr) 或 EO 和/或 Pr 和/或 i-Pr 单元代替的那些。

10 溶剂

- 液体清洗组合物还包含水和/或其它溶剂。低分子量的伯或仲醇是适合的, 实例有甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇。对于加溶表面活性剂, 一元醇是优选的, 但多元醇例如含有 2 - 约 6 个碳原子的和 2 - 约 6 个羟基的那些 (例如 1,3-丙二醇、乙二醇、甘油和 1,2-丙二醇) 也可以
15 使用。本发明组合物可含有约 1% - 约 99.7%, 优选约 5% - 约 90%, 最优选约 10% - 约 50% 溶剂。

本发明的重垢液体洗涤剂组合物, 特别是设计用于织物洗涤的那些, 也可包含下文更详细描述的非水的载体介质。

液体清洗组合物的附加组分

- 20 本发明的重垢液体洗涤剂组合物优选还包含助洗剂体系。任何常规助洗剂体系或混合的助洗剂体系都适用于本发明, 包括硅铝酸盐材料、硅酸盐、多羧酸盐和脂肪酸, 如乙二胺四乙酸盐、金属离子螯合剂例如氨基聚膦酸盐、特别是乙二胺四亚甲基膦酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸。虽然磷酸盐助洗剂由于明显的环境原因是较不优选的,
25 但本发明中也可使用。根据本发明最优选的洗衣洗涤剂组合物包含柠檬酸盐/脂肪酸的混合助洗剂体系。

- 用于本发明适合的多羧酸盐助洗剂包括柠檬酸, 优选是水溶性盐的形式; 式 $\text{R}-\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2(\text{COOH})$ 的琥珀酸衍生物, 其中 R 是 C_{10-20} 烷基或链烯基, 优选 C_{12-16} 烷基或链烯基, 或其中 R 可被羟基、硫基次硫
30 酸基或砜取代基取代。具体的实例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、2-十四碳烯基琥珀酸盐。琥珀酸盐助洗剂优选以它们水溶性盐的形式使用, 包括钠、

钾、铵和烷醇铵盐。

其它适合的多羧酸盐是例如描述在 US4,663,071 中的氧二琥珀酸盐和酒石酸单琥珀酸和酒石酸二琥珀酸的混合物，以及马来酸盐。

特别是对于本发明的液体实例，用于本发明的适合的脂肪酸助洗剂是饱和或不饱和的 C_{10-18} 脂肪酸，以及相应的皂。优选的饱和物质在烷基链上有 12 至 16 个碳原子。优选的不饱和脂肪酸是油酸。用于液体洗涤剂组合物的其它优选的助洗剂体系基于十二碳烯基琥珀酸和柠檬酸。

按组合物的重量计，洗涤助洗剂通常以 0.5% 至 50%，优选 3% 至 30%，最通常是 5% 至 15% 的量包括在本发明组合物中。

本发明优选的洗涤剂组合物还可包含提供清洗性能和/或织物护理益处的一种或多种酶。所说的酶包括选自以下的酶：纤维素酶、半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、葡糖淀粉酶、淀粉酶、脂肪酶、角质酶、果胶酶、木聚糖酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木质素酶、支链淀粉酶、单宁酶、戊聚糖酶、malanase、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶或它们的混合物。

优选的组合是含有常规可适用酶例如蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、角质酶和/或纤维素酶与脂解酶变体 D96L 结合的混合酶的洗涤剂组合物，该混合酶在每升洗涤溶液中的含量为 50LU 至 8500LU。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌纤维素酶。优选它们具有 5-9.5 的最佳 pH 范围。适合的纤维素酶公开在 Barbesgaard 等人的美国专利 US4435307 中，其公开了由 Humicolainsolens 产生的霉菌纤维素酶。适宜的纤维素酶也公开在 GB-A-2075028; GB-A-2095275 和 DE-OS-2247832 中。

这种纤维素酶的例子是由 Humicolainsolens (灰色腐质酶变种 thermoidea) 菌株，特别是由腐植霉菌株 DSM1800 产生的纤维素酶。

其它适合的纤维素酶是来源于 Humicolainsolens 的纤维素酶，其具有分子量约 50KDa，等电点为 5.5 和含有 415 个氨基酸。特别适合的纤维素酶是具有保护颜色益处的纤维素酶。这种纤维素酶的例子是描述在 1991 年 11 月 6 日申请的欧洲专利申请 91202879.2 中的纤维素酶。

过氧化物酶可以与氧源，例如，过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等结合使用，它们用于“溶液漂白”，即避免在洗涤过程中

从基物上脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中的其它基物上。过氧化物酶是现有技术已知的，包括例如辣根过氧化物酶、木质素酶，和卤代过氧化物酶如氯代和溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在例如PCT国际申请WO 89/099813和1991年11月6日申请的欧洲专利申请EP91202882.6中。

所说的纤维素酶和/或过氧化物酶通常在洗涤剂组合物中的掺入量是洗涤剂组合物重量的0.0001%至2%的活性酶。

优选的商业可购得的蛋白酶包括由NovoNordiskA/S（丹麦）以商品名Alcalase、Savinase、Primase、Durazym和Esperase出售的那些，由Gist-Brocades以商品名Maxatase、Maxacal和Maxapem出售的那些，由GenencorInternational出售的那些，和由SolvayEnzymes以商品名Opticlean和Optimase出售的那些。另外描述在我们共同未决的申请USSN08/136,797中的蛋白酶也包括在本发明洗涤剂组合物中。蛋白酶可以以按组合物重量计0.0001%至2%活性酶量掺入本发明组合物中。

被称为“蛋白酶D”的优选的蛋白酶是具有在自然界中没有发现的氨基酸序列的羧基水解酶变体，它从羧基水解酶前体衍生得到，这种衍生是根据解淀粉芽孢杆菌枯草菌溶素的编号，通过用不同的氨基酸取代所述羧基水解酶中相当于位置+76处的氨基酸残基，也优选结合取代相当于选自+99，+101，+103，+104，+107，+123，+27，+105，+109，+126，+128，+135，+156，+166，+195，+197，+204，+206，+210，+216，+217，+218，+222，+260，+265，和/或+274位置处的一种或多种氨基酸残基，如在Genencor International的1995年4月20日公布的W095/10615中公开的。

适合的蛋白酶还描述在PCT公开：The Procter & Gamble Company的1995年11月9日公布的W095/30010；The Procter & Gamble Company的1995年11月9日公布的W095/30011；The Procter & Gamble Company的1995年11月9日公布的W095/29979。

可包括在本发明洗涤剂组合物中的非常优选的酶包括脂肪酶。已发现通过使用脂肪酶协同改善了对油脂污垢的清洗性能。适合的脂肪酶包括由假单胞菌属族中的微生物，如司徒茨氏（stutzeri）假单胞菌ATCC19.154产生的那些脂肪酶，如公开在英国专利GB-1372034中。适合的脂肪酶包括与由微生物荧光假单胞菌IAM1057产生的脂肪酶的抗

体表现出阳性免疫交叉反应的那些。这种脂肪酶可从 Amano Pharmaceutical Co.Ltd., Nagoya, Japan 买到, 商品名为 LipaseP “Amano”, 下文称为 “Amano-P”。还适合的脂肪酶是例如 M1Lipase^R 和 Lipomax^R (Gist-Brocades) 的脂肪酶。高度优选的脂肪酶是由胎毛腐质菌得到的天然脂肪酶的 D96L 脂解酶变异性, 如描述在 US 序列号 08/341826 中。优选使用胎毛腐质菌株 DSM4106。该酶以每升洗涤溶液 50LU - 8500LU 的含量掺入本发明的组合物中。优选变异性 D96L 的含量是每升洗涤溶液 100LU - 7500LU, 更优选每升洗涤溶液 150LU - 5000LU。

D96L 脂解酶变异性意思是在专利申请 W092/05249 中描述的脂肪酶变异性, 其中得自胎毛腐质菌的天然脂肪酶在 96 位置上的天冬氨酸 (D) 残基被换为亮氨酸 (L)。根据这种命名原则, 在 96 位置处的所说的天冬氨酸被取代为亮氨酸表示为: D96L。

还适合的是角质酶 [EC3.1.1.50], 其被认为是特殊种类的脂肪酶, 即不需要界面活化的脂肪酶。向洗涤剂组合物中加入角质酶被描述在例如 W0-A-88/09367 (Genencor) 中。

脂肪酶和/或角质酶通常以按洗涤剂组合物重量计 0.0001% 至 2% 活性酶量掺入洗涤剂组合物中。

可包括淀粉酶 (& 和/或 β) 用于去除碳水化合物基的污渍。适合的淀粉酶是 Termamyl^R (Novo Nordisk)、Fungamyl^R 和 BAN^R (Novo Nordisk)。

本发明组合物的某些优选的实施方案可以利用在洗涤剂中具有改善稳定性的淀粉酶, 尤其是针对 1993 年在商业中使用的 TERMAMYL[®] 的参照点测定的具有改善的氧化稳定性的淀粉酶。本发明中这些优选的淀粉酶具有 “稳定性增强” 的淀粉酶的特征, 其特征至少在于, 与上面确定的参照点淀粉酶相比, 具有一种或多种可测得的改进: 氧化稳定性, 例如, 在 pH 9 - 10 的缓冲溶液中对过氧化氢/四乙酰基乙二胺的稳定性; 热稳定性, 例如, 在通常的洗涤温度下如约 60℃ 的温度下; 或碱稳定性, 例如在 pH 从约 8 至约 11 下。稳定性可以使用现有技术中公开的任何实验技术测定。参见, 例如在 W09402597 中公开的参考文献。稳定性增强的淀粉酶可以从 Novo 或从 Genencor International 得到。本发明中一类非常优选的淀粉酶具有一共性, 即使用定点诱变方法从一种或多种杆菌淀粉酶, 尤其是杆菌 α - 淀粉酶衍生得到, 而不论是否有一种, 两种或多种淀粉酶菌株是直接前体。与上面确定的参考淀粉

酶相比的氧化稳定性增强的淀粉酶被优选用于本发明洗涤剂组合物中，尤其是用于漂白洗涤剂组合物中，更优选用于与氯基漂白洗涤剂不同的氧漂白洗涤剂组合物中。这种优选的淀粉酶包括（a）上文中引用的Novo的1994年2月3日的W09402597中的淀粉酶，其可通过突变株被进一步说明，其中使用丙氨酸或苏氨酸，优选苏氨酸取代位于地衣型芽胞杆菌 α -淀粉酶的197位置的蛋氨酸残基，被称为TERMAMYL[®]，或者是类似的母体淀粉酶，如解淀粉芽胞杆菌，枯草芽胞杆菌，或脂肪嗜热杆菌的同源位置变种；（b）由Genencor International描述的稳定性增强的淀粉酶，该淀粉酶由C.Mitchinson在1994年3月13-17日举行的第207次美国化学会全国会议上以题目为“抗氧化的 α -淀粉酶”的文章发表。其中值得注意的是自动洗餐具洗涤剂中的漂白剂使 α -淀粉酶失活，但改善氧化稳定性的淀粉酶已经由Genencor从地衣型芽胞杆菌NCIB8061得到。蛋氨酸（Met）被确定为最可能被改性的残基。Met每次一个地被取代，取代位置在8，15，197，256，304，366和438位，得到特殊的突变体，特别重要的是M197L和M197T，其中M197T变种是最稳定的被表达变种。测量了CASCADE[®]和SUNLIGHT[®]稳定性；（c）本发明中特别优选的淀粉酶包括如在W09510603A中描述的在直接母体中具有其他改性的淀粉酶变种，其可以从Novo的受让人处以DURAMYL[®]买到。其他特别优选的氧化稳定性增强的淀粉酶包括在Genencor International的W09418314和Novo的W09402597中描述的那些淀粉酶。可以使用任何其他氧化稳定性增强的淀粉酶，例如，通过定点诱变从可以买到的淀粉酶的已知嵌合的，混合的或简单的突变株母体形式衍生得到。其他优选的酶改性是可以接受的。参见Novo的W09509909A。

上述的酶可以有任何的来源，例如植物、动物、细菌、霉菌和酵母源。

所说的酶通常以按洗涤剂组合物重量计0.0001%至2%活性酶量掺入洗涤剂组合物中。

其它适合的可加入的洗涤剂组分是酶氧化作用清除剂，其被描述在1992年1月31日申请的共同未决的欧洲专利申请92870018.6中。这种酶氧化作用清除剂的例子是乙氧基化四亚乙基聚胺。

可以使用洗涤剂组合物中使用的其它组分，例如污垢悬浮剂、解脱污垢聚合物、杀菌剂、着色剂、泡沫控制剂、腐蚀抑制剂和香料。

优选本发明的液体组合物是“浓缩形式”，在这种情况下，本发明的液体洗涤剂组合物与常规液体洗涤剂相比含有较低量的水。水的量低于洗涤剂组合物重量的50%，优选低于30%。

所说的浓缩产品给消费者和生产者提供了优点，消费者可使用较
5 低的用量，生产者具有较低的运输成本。

在洗涤织物之前，当液体组合物直接施用于在预处理步骤中的污垢和污渍上时是特别有效的。

本发明的洗涤剂组合物还可用作洗涤剂添加剂产品。这种添加剂产品用来补充或促进常规洗涤剂组合物的性能。

10 本发明的洗涤剂组合物包括用于清洗底物例如织物、纤维、硬表面、皮肤等的组合物，例如硬表面清洗组合物（含有或不含有磨料）、洗衣洗涤剂组合物、自动和非自动洗餐具组合物。

非水基的重垢液体组合物

包含非水性载体介质的重垢液体洗涤剂组合物，特别是用于洗涤
15 织物的那些，它们的制备以下文更详细描述的方式进行。在另外的方式中，这种非水性的组合物可根据以下专利中公开的内容制备：US4753570；US4767558；US4772413；US4889652；US4892673；GB-A-2158838；GB-A-2195125；GB-A-2195649；US4988462；US5266233；EP-A-225654（6/16/87）；EP-A-510762（10/28/92）；EP-A-540089
20 （5/5/93）；EP-A-540090（5/5/93）；US4615820；EP-A-565017（10/13/93）；EP-A-030096（6/10/81），本文引用作参考。这种组合物可含有稳定悬浮于其中的各种颗粒洗涤组分（包括漂白剂，如上所公开的）。因此这种非水性组合物包含液相，和任选地，但优选地包含固相，所有这些在下文和引用的参考文献中被更详细地描述。中链
25 支化的表面活性剂以上述的一定量和方式掺入组合物中，以制备其它的洗衣洗涤剂组合物。

（1）液相

液相一般占本发明洗涤剂组合物重量的约35% - 99%。更优选液相占组合物重量的约50% - 95%。最优选液相占本发明组合物重量的
30 约45% - 75%。本发明洗涤剂组合物的液相主要含有相对高浓度的与某些类型的非水液体稀释剂结混合的某些类型的阴离子表面活性剂。

（a）必要的阴离子表面活性剂

主要用作非水液相的必要组分的阴离子表面活性剂是选自烷基苯磺酸碱金属盐中的一种，其中烷基含有约 10-16 个碳原子，为直链或支链构型（见 US2220099 和 2477383，本文引用作参考）。特别优选的是直链烷基苯磺酸钠和钾（LAS），其中烷基中的平均碳原子数是约 11-14。特别优选 C₁₁-C₁₄LAS 钠。

烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂溶解在构成非水相的第二种必要组分的非水液体稀释剂中。为了形成结构化液相，这是适合的相稳定性和可接受的流变学所需的，烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂一般含量为液相重量的约 30%-65%。更优选烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂占本发明组合物非水液相重量的约 35%-50%。以这些浓度使用该阴离子表面活性剂，相当于在总组合物中的阴离子表面活性剂浓度为组合物重量的约 15%-60%，更优选约 20%-40%。

(b) 非水液体稀释剂

为了形成洗涤剂组合物的液相，上述的烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂与含有两个必要组分的非水液体稀释剂混合。这两个组分是液体醇烷氧基化物和非水的低极性有机溶剂。

i) 醇烷氧基化物

用于形成本发明组合物的液体稀释剂的一个必要组分是烷氧基化脂肪醇物质。这种物质本身也是非离子表面活性剂。这种物质具有通式：



其中 R¹ 是 C₈-C₁₆ 烷基，m 是 2-4，n 是约 2-12。优选 R¹ 是含有约 9-15 个碳原子，更优选约 10-14 个碳原子的烷基，其可以是伯或仲烷基。还优选该烷氧基化脂肪醇是每分子含有约 2-12 个环氧乙烷，更优选约 3-10 个环氧乙烷的乙氧基化的物质。

液体稀释剂的烷氧基化脂肪醇组分通常具有在约 3-17 范围的亲水-亲油平衡值（HLB）。更优选该物质的 HLB 在约 6-15 范围，最优选在约 8-15 范围。

用作本发明组合物的非水液体稀释剂中一个必要组分的脂肪醇烷氧基化物的实例包括由 12-15 个碳原子的醇制备的那些，其含有约 7 摩尔环氧乙烷。这种物质在商业上由 Shell Chemical Company 以商品名 Neodol25-7 和 Neodol23-6.5 销售。其它适用的 Neodols 包括 Neodol

1-5, 具有约 5 摩尔环氧乙烷的在烷基链上有平均 11 个碳原子的乙氧基化脂肪醇; Neodol 23-9, 具有约 9 摩尔环氧乙烷的乙氧基化伯 C_{12} - C_{13} 醇和 Neodol 91-10, 具有约 10 摩尔环氧乙烷的乙氧基化 C_9 - C_{11} 伯醇。这种类型的醇乙氧基化物还由 Shell Chemical Company 以商品名 Dobanol 销售。Dobanol 91-5 是具有平均 5 摩尔环氧乙烷的乙氧基化 C_9 - C_{11} 脂肪醇, Dobanol 25-7 是每摩尔脂肪醇具有平均 7 摩尔环氧乙烷的乙氧基化 C_{12} - C_{15} 脂肪醇。

适合的乙氧基化醇的其它实例包括 Tergitol 15-S-7 和 Tergitol 15-S-9, 两者都是直链的仲醇乙氧基化物, 它们在商业上由 Union Carbide Corporation 销售。前者是 C_{11} - C_{15} 直链仲烷醇与 7 摩尔环氧乙烷的混合乙氧基化产物, 后者是类似的产品, 但是反应了 9 摩尔环氧乙烷。

适用于本发明组合物的其它类型的醇乙氧基化物是高分子量的非离子类型, 例如 Neodol 45-11, 其是高级脂肪醇的类似环氧乙烷的缩合产物, 该高级脂肪醇具有 14 - 15 个碳原子, 每摩尔醇的环氧乙烷基团的数目是约 11。这种产品在商业上也由 Shell Chemical Company 销售。

该醇烷氧基化物组分主要用作本发明非水组合物的液体稀释剂中的一部分, 其一般含量是液相组合物的约 1% - 60%。更优选, 该醇烷氧基化物组分占液相的约 5% - 40%。最优选, 主要使用的醇烷氧基化物组分占洗涤剂组合物液相的约 5% - 30%。醇烷氧基化物以这些浓度用在液相中, 相当于在总组合物中醇烷氧基化物浓度为组合物重量的约 1% - 60%, 更优选约 2% - 40%, 最优选约 5% - 25% (重量)。

ii) 非水的低极性有机溶剂

构成本发明洗涤剂组合物的液相的一部分的液体稀释剂中的第二种必要组分包括非水的低极性有机溶剂。这里使用的术语“溶剂”意思是非表面活性的载体或组合物的液相的稀释剂部分。本发明组合物中的一些必要和/或任选组分实际上溶解于含“溶剂”的液相中, 其它的组分将以颗粒物质的形式分散在含“溶剂”的液相中。因此, 术语“溶剂”不意味着要求溶剂实际上能够溶解加入其中的所有洗涤剂组合物组分。

用作本发明溶剂的非水有机物质是那些低极性的液体。为了本发

明目的, “低极性”液体是, 如果有的话, 几乎没有溶解用于本发明组合物中的一种优选类型的颗粒物质, 即过氧漂白剂、过硼酸钠或过碳酸钠的倾向的那些液体。因此, 不应使用相对极性的溶剂例如乙醇。适用于本发明非水液体洗涤剂组合物中的低极性溶剂的适合类型包括

5 非连位的 $C_4 - C_8$ 亚烷基二醇、亚烷基二醇单低级烷基醚、较低分子量聚乙二醇、较低分子量甲酯和酰胺等。

用于本发明组合物的优选类型的非水低极性溶剂包括非连位的 $C_4 - C_8$ 支链或直链亚烷基二醇。这种类型的物质包括己二醇(4-甲基-2, 4-戊二醇), 1, 6-己二醇, 1, 3-丁二醇和 1, 4-丁二醇。己二醇是最优选的。

10

用于本发明的另一种优选类型的非水低极性溶剂包括单-、二-、三-或四- $C_2 - C_3$ 亚烷基二醇单 $C_2 - C_6$ 烷基醚。这种化合物的具体实例包括二甘醇单丁基醚、四甘醇单丁基醚二亚丙基二醇单乙基醚和二亚丙基二醇单丁基醚。二甘醇单丁基醚和二亚丙基二醇单乙基醚是特别优选的。该类型的化合物在商业上按商品名 Dowanol、Carbitol 和 Cellosolve 销售。

15

用于本发明的另一种优选类型的非水低极性溶剂包括较低分子量的聚乙二醇 (PEGs)。这种物质是具有分子量至少约 150 的那些。分子量在约 200 - 600 范围的 PEGs 是最优选的。

20 还有另一种优选类型的非极性、非水溶剂包括较低分子量的甲酯。这种物质是具有通式 $R^1-C(O)-OCH_3$ 的那些, 其中 R^1 在 1 - 约 18 范围。适合的较低分子量的甲酯的实例包括乙酸甲酯、丙酸甲酯、辛酸甲酯和十二烷酸甲酯。

当然, 所使用的非水低极性有机溶剂应当与用于本发明液体洗涤剂组合物中的其它组分例如漂白剂和/或活化剂是相容的和非反应性的。这种溶剂组分一般使用量为液相的约 1% - 70% (重量)。更优选该非水低极性有机溶剂占组合物液相的约 10% - 60% (重量), 最优选约 20% - 50% (重量)。在液相中以这种浓度使用该有机溶剂, 相当于在总组合物中的溶剂浓度为组合物的约 1% - 50% (重量), 更优选约 5% - 40% (重量), 最优选约 10% - 30% (重量)。

25

30

iii) 醇烷氧基化物与溶剂的比例

可使用在液体稀释剂中醇烷氧基化物与有机溶剂的比例来改变实

际制得的洗涤剂组合物的流变学性质。一般，醇烷氧基化物与有机溶剂的重量比在约 50:1 - 1:50 范围。更优选该比例在约 3:1 - 1:3 范围。

iv) 液体稀释剂浓度

至于烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂的浓度，在本发明非水液相中的液体稀释剂的总量将由组合物其它组分的类型和量以及所需的组合物性质来确定。一般，液体稀释剂将占本发明组合物非水液相的约 35% - 70%。更优选，液体稀释剂将占非水液相的约 50% - 65%。这相当于，在总组合物中的非水液体稀释剂的浓度是约 15% - 70% (重量)，更优选约 20% - 50% (重量)。

(2) 固相

本发明非水洗涤剂组合物还必要地包括约 1% - 65% (重量)，更优选约 5% - 50% (重量) 的分散和悬浮在液相中的固相颗粒物质。一般这种颗粒物质的尺寸在约 0.1 - 1500 微米范围。更优选这种物质尺寸在约 5 - 200 微米范围。

本发明使用的颗粒物质可包括一种或多种类型的洗涤剂组合物组分，它们是颗粒形式，基本上不溶于组合物的非水液相中。以下详细描述可使用的这种类型的颗粒物质。

(3) 组合物的制备和应用

本发明的非水液体洗涤剂组合物可通过将其必要的和任选的组分按任何适宜的顺序混合和通过混合，例如搅拌，所得到的组分混合物来制备，以形成本发明的相稳定的组合物。在制备这种组合物的典型方法中，必要的和某些优选的任选组分将按特定的顺序和在某些条件下混合。

在这种典型制备方法的第一步骤中，烷基苯磺酸盐阴离子表面活性剂和非水稀释剂的两种必要组分的混合物是通过将这些物质的混合物加热至约 30°C - 100°C 形成的。

在第二步工艺中，上述所形成的被加热的混合体在剪切搅拌下，在约 40°C - 100°C 温度下保持约 2 分钟至 20 小时。任选地，在此时对该混合体可使用真空。该第二工艺步骤起将阴离子表面活性剂完全溶解在非水液相中的作用。

在第三步工艺中，物质的该液相混合物被冷却至约 0°C - 35°C。该冷却步骤起形成结构化的含表面活性剂的液态基质的作用，本发明洗

洗涤剂组合物的颗粒物质被加入和分散在该液态基质中。

在第四步工艺中，通过将颗粒物质与液态基质混合加入颗粒物质，所述液态基质被保持在剪切搅拌的条件下。当加入多于一种类型的颗粒物质时，发现某些加入顺序是优选的。例如，在保持剪切搅拌的同时，可以加入粒度在约 0.2 - 1000 微米范围的固体颗粒形式的基本上所有的任选表面活性剂。加完任选的表面活性剂颗粒之后，可加入基本上所有的无机助洗剂颗粒，例如柠檬酸盐和/或脂肪酸，和/或碱性源，例如碳酸钠，同时继续保持组合物组分的该混合物处于剪切搅拌下。然后，其它固体形式的任选组分可在此时加入组合物中。继续搅拌该混合物，如果需要，此时可增加搅拌以形成不溶的固体相颗粒在液相中的均匀分散体。

在一些或所有的上述固体颗粒加入该搅拌的混合物中之后，漂白剂颗粒可加入该组合物中，同时该混合物还保持在剪切搅拌下。最后加入漂白剂物质，或漂白剂物质在所有的或大多数其它组分加完之后加入，特别是在碱性源颗粒之后加入，可获得所需的漂白剂稳定性益处。

用于本发明的漂白剂可以是适合于洗涤织物的洗涤剂组合物的任何漂白剂。这些包括氧漂白剂以及其它的漂白剂例如过羧酸漂白剂和其盐。这后一类漂白剂的适合的实例包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物，间氯过苯甲酸镁，4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸镁和二过氧十二烷二酸镁。这些漂白剂公开在1984年11月20日授权的Hartman的美国专利US4483781，1985年6月3日申请的Burns等人的美国专利申请740446，1985年2月20日公开的Banks等人的欧洲专利申请0133354，和1983年11月1日授权的Chung等人的美国专利US4412934中。高度优选的漂白剂还包括如在1987年1月6日授权给Burns等人的美国专利US4634551中描述的6-壬基氨基-6-氧代-过氧己酸。

优选的是过氧漂白剂，其包括碳酸钠过氧水合物和其等同物“过碳酸盐”漂白剂，过硼酸盐漂白剂、焦磷酸钠过氧水合物，脲过氧水合物，过氧化钠和过硫酸盐漂白剂（例如，OXONE，由DuPont工业生产）。

如果掺入酶粒，它们优选被加入到最后的非水液态基质中。

作为最后的工艺步骤，在加完所有的颗粒物质之后，将混合物继续搅拌足够的时间，以形成具有所需粘度和相稳定性特征的组合物。

一般，这包括约 1-30 分钟的搅拌。

作为对上述组合物制备方法的变化，可将一种或多种固体组分作为与少部分的一种或多种液体组分的预混合的颗粒淤浆加入搅拌的混合物中。因此，少部分的醇烷氧基化物和/或非水的低极性溶剂与有机助洗剂颗粒物质和/或无机碱性源颗粒和/或漂白活化剂颗粒的预混合物可单独形成，并作为淤浆加入搅拌的组合物组分的混合物中。应当在加入漂白剂和/或酶颗粒之前加入这种淤浆预混合物，漂白剂和/或酶颗粒本身可以是以类似方式形成的预混合物淤浆的一部分。

按上述制备的本发明组合物可用于形成用于洗涤和漂白织物的水基洗涤溶液。通常，将有效量的这种组合物加入水中，优选在常规洗涤织物的自动洗衣机中，以形成这种水基的洗涤溶液。所形成的水基洗涤溶液然后，优选在搅拌下，与要洗涤的织物接触。

加入水中形成水基的洗涤溶液的本发明液体洗涤剂组合物的有效量可包括足以在水溶液中形成约 500-7000ppm 的组合物用量。更优选，在水基洗涤溶液中提供约 800-3000ppm 的本发明洗涤剂组合物。

在以下实施例 15 中，组合物中使用的各种组分的缩写具有以下含义。

LAS	:	直链 C_{12} 烷基苯磺酸钠
MBAS _x	:	中链支化的伯烷基（平均总碳数 = x）硫酸盐
MBAE _x S _z	:	中链支化的伯烷基（平均总碳数 = z）乙氧基化物（平均 EO = x）硫酸盐，钠盐
MBAE _x	:	中链支化的伯烷基（平均总碳数 = x）乙氧基化物（E = 8）
C _{xy} E _z S	:	与 Z 摩尔环氧乙烷缩合的 C _{1x} -C _{1y} 支链烷基硫酸钠
C _{xy} FA	:	C _{1x} -C _{1y} 脂肪酸
C _{xy} E _z	:	与平均 Z 摩尔环氧乙烷缩合的 C _{1x} -C _{1y} 支链伯醇
C24N-Me 葡糖酰胺	:	C ₁₂ -C ₁₄ N-甲基葡糖酰胺
C _x APA	:	烷基酰氨基丙基胺
柠檬酸	:	无水柠檬酸
碳酸盐	:	粒度为 200-900 微米的无水碳酸钠
柠檬酸盐	:	柠檬酸三钠二水合物，活性为 86.4%，粒度分

	布在 425 μm 和 850 μm 之间
蛋白酶	: 由 Novo Industries A/S 以商品名 Savinase 出售的蛋白酶, 活性为 4KNPU/g
纤维素酶	: 由 Novo Industries A/S 以商品名 Carezyme 出售的纤维素酶, 活性为 1000CEVUU/g
淀粉酶	: 由 Novo Industries A/S 以商品名 Termamyl60T 出售的淀粉酶, 活性为 60KNU/g
脂酶	: 由 Novo Industries A/S 以商品名 Lipolase 出售的脂酶, 活性为 100KLU/g
Endolase	: 由 Novo Industries A/S 出售的内葡糖酶, 活性为 3000CEVU/g
PB ₁	: 标称式为 NaBO ₂ ·H ₂ O ₂ 的无水过硼酸钠漂白剂
NOBS	: 壬酰氧基苯磺酸盐, 钠盐形式
DTPMP	: 二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸盐), 由孟山都以商品名 Dequest2060 销售
MEA	: 单乙醇胺
PG	: 丙二醇
EtOH	: 乙醇
增白剂 1	: 4, 4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠
增白剂 2	: 4, 4'-双(4-苯氨基-6-吗啉代-1, 3, 5-三嗪-2-基)氨基)芪-2:2'-二磺酸二钠
聚硅氧烷抗泡剂	: 聚二甲基硅氧烷控泡剂与作为分散剂的硅氧烷-氧化烯共聚物, 所述控泡剂与所述分散剂的比率为 10:1-100:1
NaOH	: 氢氧化钠溶液
DTPA	: 二亚乙基三胺五乙酸
NaTS	: 甲苯磺酸钠

实施例 1

制备含漂白剂的非水基液体洗衣洗涤剂的非限制实例, 其具有表 1 中所列的组成。

表 1

组分	重量%	范围(重量%)
----	-----	---------

液相

LAS	25.3	18-35
C ₂₄ E5 或 MBAE ₁₅	13.6	10-20
乙二醇	27.3	20-30
香料	0.4	0-1.0
MBAE ₂ S _{15..5}	2.3	1-3.0

固体

蛋白酶	0.4	0-1.0
柠檬酸盐	4.3	3-6
PB1	3.4	2.7
NOBS	8.0	2-12
碳酸盐	13.9	5-20
DTPA	0.9	0-1.5
增白剂 1	0.4	0-0.6
聚硅氧烷抗泡剂	0.1	0-0.3
次要组分	平衡量	-

得到的组合物是无水重垢液体洗衣洗涤剂, 当其用于正常的洗涤织物操作中时, 提供了优异的去污渍和去污垢性能。

实施例 2

以下实例进一步说明本发明的关于手洗餐具液体。

<u>组分</u>	<u>% (重量)</u>	<u>范围 (% 重量)</u>
MBAE ₁₅	2.0	0.15-3
MBAE ₂ S ₁₅	2.0	0.5-10
C24N-甲基葡萄糖酰胺	3.0	1.0-10
C ₁₂₋₁₃ 烷基硫酸铵	7.0	2-35
C ₁₂ - C ₁₄ 乙氧基 (1) 硫酸盐	20.5	5-35
椰子氧化铵	2.6	2-5
甜菜碱/Tetronic704 ^{R**}	0.87-0.10	0-2 (混合物)
醇乙氧基化物 C ₉₋₁₁ E ₉	5.0	0.5-10
二甲苯磺酸铵	4.0	1-6
乙醇	4.0	0-7
柠檬酸铵	0.06	0-1.0

氯化镁	3.3	0-4.0
氯化钙	2.5	0-4.0
硫酸铵	0.08	0-4.0
过氧化氢	200ppm	10-300ppm
香料	0.18	0-0.5
Maxatase ^R 蛋白酶	0.50	0-1.0
水和次要组分	平衡量... ..	
**椰子烷基甜菜碱		

实施例 3

按以下制备液体洗涤剂组合物。

按洗涤剂组合物重量计的 %

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
C ₂₅ AE3S	2	8	7	5
MBAS ₁₅	6	4	8	1
C ₁₂ -C ₁₄ 烷基二甲基氧化胺	-	-	-	2
C ₂₅ AS	15	12	8	8
C ₂₄ N- 甲基葡萄糖酰胺	5	4	3	3
C ₂₅ AE5	6	1	1	1
C ₁₂ -C ₁₈ 脂肪酸	11	4	4	3
柠檬酸	1	3	3	2
DTPMP	1	1	1	0.5
MEA	8	5	5	2
NaOH	1	2.5	1	1.5
PG	14.5	13.1	10.0	8
EtOH	1.8	4.7	5.4	1
淀粉酶 (300KNU/g)	0.1	0.1	0.1	0.1
脂酶 D96/L(100KNU/g)	0.15	0.15	0.15	0.15
蛋白酶 (35g/l)	0.5	0.5	0.5	0.5
Endolase	0.05	0.05	0.05	0.05
纤维素酶	0.09	0.09	0.09	0.09
基于对苯二酸酯的聚合物	0.5	-	0.3	0.3

硼酸	2.4	2.8	2.8	2.4
二甲苯磺酸钠	-	3	-	-
2-丁基辛醇	1	1	1	1
支链化的聚硅氧烷	0.3	0.3	0.3	0.3
水和次要组分	至 100%			

发现以上液体洗涤剂组合物 (A-D) 在各种使用条件下对从织物上去除多种污渍和污垢是非常有效的。

实施例4-9

5 以下是根据本发明的重垢液体洗衣洗涤剂组合物。

实施例 #	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
MBAS _{15.5} or MBAE ₂ S ₁₅	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
C25 AS	10	8.0	-	-	5.0	5.0
C35AE3S/C25AE3S	2.0	9.0	-	-	7.0	7.0
C24 N- 甲基葡萄糖 酰胺	6.0	5.0	4.5	3.7	4.0	4.0
C35 E7	6.0	1.0	-	-	-	-
C25 AE2.5S	-	-	12.0	12.0	-	-
C23 E9	-	-	2.0	1.0	5.0	5.0
C10 APA	-	1.5	-	2.0	-	2.5
C24 脂肪酸	7.5	1.1	2.0	4.0	5.0	5.0
C48 脂肪酸	3.0	3.5	-	-	-	-
柠檬酸	1.0	3.5	3.0	3.0	3.0	3.0
蛋白酶 (34 g/#)	0.6	0.6	0.9	0.9	1.2	1.2
脂酶	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
淀粉酶 (300KMU/g)	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1
纤维素酶	0.03	0.03	0.05	0.05	0.2	0.2
Endolase	0.1	0.1	-	-	-	-
增白剂 2	0.1	0.1	-	-	-	-
硼酸	3.0	3.0	3.5	3.5	4.0	4.0
MEA	8.0	4.0	1.0	1.5	7.0	7.0
NaOH	1.0	4.0	3.0	2.5	1.0	1.0
PG	12.0	12.0	7.5	7.5	7.0	7.0
EtOH	1.0	1.0	3.5	3.5	6.0	6.0
Na TS	-	-	2.5	2.5	-	-
次要组分	----- 平衡量 -----					

洗发剂组合物

本发明洗发剂组合物一般可包含以下组分、成分或本文描述的限定组分。这里使用的“水溶性”是指充分溶于水中，以形成在25℃水即蒸馏的或相当的水中浓度为0.1%下，对于肉眼基本上透明的溶液的任何物质。

去污辅助表面活性剂

本发明的洗发剂组合物除了包含中链支化的表面活性剂之外，还包含一种或多种去污辅助表面活性剂，其选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂和其混合物。洗发剂组合物优选包含阴离子辅助表面活性剂。表面活性剂的混合物（即中链支化的表面活性剂加上辅助表面活性剂）的浓度范围按组合物的重量计为约5% - 约50%，优选约8% - 约30%，更优选约10% - 约25%。

阴离子表面活性剂

洗发剂组合物优选包含阴离子辅助表面活性剂，按组合物重量计，其浓度优选为约5% - 约30%，更优选为约7% - 约25%，甚至更优选为约7% - 约20%，最优选为约9% - 约18%。

用于洗发剂组合物中的阴离子表面活性剂包括烷基硫酸盐和烷基醚硫酸盐。这些物质分别具有式 ROSO_3M 和 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{SO}_3\text{M}$ ，其中R是约8 - 约30个碳原子的烷基或链烯基，x是1 - 10，M是阳离子，例如铵、烷醇胺，例如三乙醇胺、单价金属例如钠和钾，和多价金属，例如镁和钙。应当选择阴离子表面活性剂的阳离子M使得阴离子表面活性剂组分是水溶性的。溶解度将取决于特定的阴离子表面活性剂和选择的阳离子。

优选在烷基硫酸盐和烷基醚硫酸盐中的R具有约12 - 约18个碳原子。烷基醚硫酸盐一般是作为环氧乙烷和具有约8 - 约24个碳原子的一元醇的缩合产物被制备。该醇可得自脂肪例如椰子油或牛油，或可被合成得到。得自椰子油的月桂醇和直链醇是本发明优选的。这种醇与约0 - 约10，尤其是约3摩尔比例的环氧乙烷反应，得到了每摩尔醇具有例如平均3摩尔环氧乙烷的分子物质的混合物，其被硫酸化和被中和。

可用于本发明洗发剂组合物中的烷基醚硫酸盐的具体实例是椰子油烷基三甘醇醚硫酸钠和铵盐；牛油烷基三甘醇醚硫酸盐和牛油烷基六氧亚乙基硫酸盐。非常优选的烷基醚硫酸盐是包含各化合物的混合物的那些，所说的混合物的平均烷基链长为约10 - 约16个碳原子和平均乙氧基化度为约1 - 约4摩尔环氧乙烷。

其它适合的阴离子表面活性剂是有机硫酸反应产物的水溶性盐，具有通式： $[R_1-SO_3-M]$ ，其中 R_1 选自具有约8 - 约24个碳原子，优选约10 - 约18个碳原子的直链或支链、饱和脂族烃基；M是如上述的阳离子，有与上述关于多价金属阳离子相同的限定。这种表面活性剂的实例是具有约8 - 约24个碳原子，优选约12 - 约18个碳原子的甲烷系列的烃，包括异-、新-和正-石蜡烃，与磺化试剂例如 SO_3 ， H_2SO_4 的有机硫酸反应产物的盐，其是根据公知的磺化方法包括漂白和水解得到的。优选的是磺化的 C_{10-18} 正石蜡烃的碱金属和铵。

其它还适合的阴离子表面活性剂是用羟乙磺酸酯化脂肪酸并用氢氧化钠中和的反应产物，其中例如脂肪酸得自椰子油；氨基乙磺酸甲酯的脂肪酸酰胺的钠或钾盐，其中例如脂肪酸得自椰子油。其它类似的阴离子表面活性剂描述在US2486921；2486922和2396278中。

适用于洗发剂组合物中的其它阴离子表面活性剂是琥珀酸盐，其实例包括N-十八烷基磺基琥珀酸二钠；月桂基磺基琥珀酸二钠；月桂基磺基琥珀酸二铵；N-(1,2-二羧基乙基)-N-十八烷基磺基琥珀酸四钠；磺基琥珀酸钠的二戊酯；磺基琥珀酸钠的二己酯；磺基琥珀酸钠的二辛酯。

其它适合的阴离子表面活性剂包括具有约10 - 约24个碳原子的烯烃磺酸盐。这里使用的术语“烯烃磺酸盐”意思是通过以下反应制得的化合物：通过未配合的三氧化硫磺化 α -烯烃，接着在使得在反应中所得到的任何砜被水解得到相应的羟基-烷烃磺酸盐的条件下中和该酸反应混合物。三氧化硫可以是液态或气态，当使用液态形式时，通常，但不必需，其被惰性稀释剂例如液态 SO_2 、氯化的烃等稀释；或者当使用气态形式时，通常，但不必需，其被空气、氮气、气态 SO_2 等稀释。

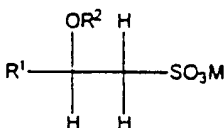
得到烯烃磺酸盐的 α -烯烃是具有约12 - 约24个碳原子，优选约14 - 约16个碳原子的单烯烃。优选它们是直链烯烃。

除了真正的烯烃磺酸盐和部分羟基烷烃磺酸盐之外，烯烃磺酸盐可含有少量的其它物质，例如烯烃二磺酸盐，这取决于反应条件、反应物的比例、起始烯烃的性质和在烯烃原料中的杂质以及在磺化过程中的副反应。

- 5 以上类型的具体 α -烯烃磺酸盐的混合物更详细地描述在US3332880中，其描述的内容在本文引用作参考。

适用于洗发剂组合物中的另一类阴离子表面活性剂的 β -烷氧基烷烃磺酸盐。这些化合物具有下式：

10



其中 R^2 是具有约6 - 约20个碳原子的直链烷基， R^2 是具有约1（优选的） - 约3个碳原子的低级烷基，M是如以上所述的水溶性阳离子。

- 15 适用于洗发剂组合物中的许多其它阴离子表面活性剂描述在 McCutcheon's, Emulsifiers and Detergents, 1989 年报，由 M. C. Publishing Co. 出版，和US3929678中，其描述的内容在本文引用作参考。

- 用于洗发剂组合物中的优选的阴离子表面活性剂包括月桂基硫酸
20 胺、月桂基醚（laureth）硫酸铵、月桂基硫酸三乙胺、月桂基醚乙氧基硫酸三乙胺、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基醚硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸单乙醇胺、月桂基醚硫酸单乙醇胺、月桂基硫酸二乙醇胺、月桂基醚硫酸二乙醇胺、甘油单月桂酸酯硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂基醚硫酸钠、月桂基硫酸钾、月桂基醚硫酸钾、月桂基肌氨酸钠、月桂酰基肌
25 氨酸钠、月桂基肌氨酸、椰子油基肌氨酸、椰子油基硫酸铵、月桂酰基硫酸铵、椰子油基硫酸钠、月桂酰基硫酸钠、椰子油基硫酸钾、月桂基硫酸钾、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸三乙醇胺、椰子油基硫酸单乙醇胺、月桂基硫酸单乙醇胺、十三烷基苯磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠。

两性和两性离子表面活性剂

- 30 洗发剂组合物的去污表面活性剂可包括两性和/或两性离子表面活性剂。这种表面活性剂的浓度按洗发剂组合物重量计一般为约0.5% - 约20%，优选为约1% - 约10%。

用于洗发剂组合物中的两性表面活性剂包括脂族仲和叔胺的衍生物，其中脂族基团是直链或支链的，一个脂族取代基含有约8-约18个碳原子，一个脂族取代基含有阴离子性的水增溶性基团，例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。

- 5 用于洗发剂组合物中的两性离子表面活性剂包括脂族季铵、磷鎓、和硫化合物的衍生物，其中脂族基团是直链或支链的，其中一个脂族取代基含有约8-约18个碳原子，一个脂族取代基含有阴离子基团，例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。这些化合物的通式是：



- 其中 R^2 含有具有约8-约18个碳原子、0-约10个环氧乙烷部分和0-约1个甘油基部分的烷基、链烯基或羟烷基；Y选自氮、磷和硫原子； R^3 是含有约1-约3个碳原子的烷基或一羟基烷基；当Y是硫原子时，
15 X是1；当Y是氮或磷原子时，X是2； R^4 是具有约1-约4个碳原子的亚烷基或羟亚烷基，和Z是选自羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根的基团。

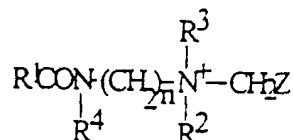
- 两性和两性离子表面活性剂的实例还包括磺基甜菜碱和酰氨基磺基甜菜碱。磺基甜菜碱和酰氨基磺基甜菜碱可用作增泡表面活性剂，
20 它们对眼睛是温和的，可代替部分阴离子表面活性剂。磺基甜菜碱，包括酰氨基磺基甜菜碱，包括例如：椰子烷基二甲基丙基磺基甜菜碱、硬脂基二甲基丙基磺基甜菜碱、月桂基二(2-羟乙基)丙基磺基甜菜碱等；和酰氨基磺基甜菜碱，例如椰子油基酰氨基二甲基丙基磺基甜菜碱、硬脂基酰氨基二甲基丙基磺基甜菜碱、月桂基酰氨基二(2-羟乙基)
25 丙基磺基甜菜碱等。优选酰氨基羟基磺基甜菜碱，例如 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 烷基酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱，特别是 $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$ 烷基酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱，例如月桂酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱和椰子酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱。其它的磺基甜菜碱被描述在 US3950417 中，其描述的内容在本文引用作参考。

- 30 其它适合的两性表面活性剂是式： $-\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{COOM}$ 的氨基链烷酸盐；式： $-\text{RN}[(\text{CH}_2)_m\text{COOM}]_2$ 的亚氨基二链烷酸盐和其混合物，其中n和m是1-4的数值，R是 C_8-C_{22} 烷基或链烯基，M是氢、碱金属、碱土

金属、铵或链烷醇铵。

适合的氨基链烷酸盐的实例包括正烷基氨基丙酸盐和正烷基亚氨基丙酸盐，具体的实例包括 N-月桂基-β-氨基丙酸或其盐，N-月桂基-β-亚氨基二丙酸或其盐，和其混合物。

5 其它适合的两性表面活性剂包括由下式表示的那些：



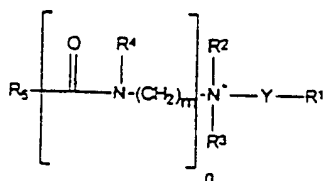
10 其中R¹是C₈-C₂₂烷基或链烯基，优选C₁₂-C₁₆，R²是氢或CH₂CO₂M，R³是CH₂CH₂OH或CH₂CH₂OCH₂CH₂COOM，R⁴是氢、CH₂CH₂OH或CH₂CH₂OCH₂CH₂COOM，Z是CO₂M或CH₂CO₂M，n是2或3，优选2，M是氢或阳离子，例如碱金属（例如锂、钠、钾），碱土金属（铍、镁、钙、锶、钡）或铵。这种类型的表面活性剂有时被分类成咪唑啉型的两性表面活性剂，但应当认识到其不必直接或间接通过咪唑啉中间体被衍生得到。

15 这类适合的物质以商品名MIRANOL商售，应当理解这包括各品种的复杂混合物，其可以以质子化的和非质子化的品种存在，这取决于在R²处可具有氢的品种pH。所有这种变化和品种都包括在上式中。

20 上式表面活性剂的实例是单羧酸盐和二羧酸盐。这些物质的实例包括椰子油基两性羧基丙酸盐、椰子油基两性羧基丙酸、椰子油基两性羧基甘氨酸盐（另称为椰子油基两性二乙酸盐）和椰子油基两性乙酸盐。

25 商售的两性表面活性剂包括以下商品名出售的那些：MIRANOL C2M CONC. N. P., MIRANOL C2M CONC. O. P., MIRANOL C2M SF, MIRANOL CM SPECIAL (Miranol, Inc.) ; ALKATERIC 2CIB (Alkaril Chemicals) ; AMPHOTERGE W-2 (Lonza, Inc.) ; MONATERIC CDX-38, MONATERIC CSH-32 (Mona Industries) ; REWOTERIC AM-2C (Rewo Chemical Group) ; 和 SCHERCOTERIC MS-2 (Scher Chemicals)。

30 适用于洗发剂组合物中的甜菜碱表面活性剂（两性离子型）是由下式表示的那些：



其中:

5 R_1 选自以下基团:

COOM 和 $\text{CH(OH)-CH}_2\text{SO}_3\text{M}$

R_2 是低级烷基或羟烷基;

R_3 是低级烷基或羟烷基;

R_4 选自氢或低级烷基;

10 R_5 是高级烷基或链烯基;

Y 是低级烷基, 优选甲基;

m 是2-7的整数, 优选2-3;

n 是1或0的整数;

M 是氢或如上述的阳离子, 例如碱金属、碱土金属或铵。

15 术语“低级烷基”或“羟烷基”意思是具有1-约3个碳原子的直链或支链的饱和的脂族烃基和取代的烃基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、羟丙基、羟乙基等。术语“高级烷基或链烯基”意思是具有约8-约20个碳原子的直链或支链的饱和(即“高级烷基”)和不饱和(即“高级链烯基”)脂族烃基, 例如月桂基、鲸蜡基、硬脂基、油基等。应当理解, 术语“高级烷基或链烯基”包括可含有一个或多个中间连接键, 例如醚或聚醚连接键, 或非官能取代基例如羟基或卤素基团的各基团的混合物, 其中该基团保持疏水特征。

20 适合于本发明的具有上式其中 n 是零的表面活性剂甜菜碱的实例包括烷基甜菜碱例如椰子油基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基- α -羧乙基甜菜碱、鲸蜡基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二(2-羟乙基)羧甲基甜菜碱、硬脂基二(2-羟丙基)羧甲基甜菜碱、油基二甲基- γ -羧丙基甜菜碱、月桂基二(2-羟丙基)- α -羧乙基甜菜碱等。磺基甜菜碱的代表例是椰子油基二甲基磺基丙基甜菜碱、硬脂基二甲基磺基丙基甜菜碱、月桂基二(2-羟乙基)磺基丙基甜菜碱等。

30 适用于洗发剂组合物中的酰氨基甜菜碱和酰氨基磺基甜菜碱的具体实例包括酰氨基羧基甜菜碱, 例如椰子油基酰氨基二甲基羧甲基甜

菜碱、月桂基酰氨基二甲基羧甲基甜菜碱、鲸蜡基酰氨基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基酰氨基二(2-羟乙基)羧甲基甜菜碱、椰子油基酰氨基二(2-羟乙基)羧甲基甜菜碱等。酰氨基磺基甜菜碱代表例是椰子油基酰氨基二甲基磺基丙基甜菜碱、硬脂基酰氨基二甲基磺基丙基甜菜碱、月桂基酰氨基二(2-羟乙基)磺基丙基甜菜碱等。

5 非离子表面活性剂

本发明的洗发剂组合物可包含非离子表面活性剂作为其中的去污表面活性剂组分。非离子表面活性剂包括氧化烯基团(亲水性)与可以是脂族或烷基芳族类的有机疏水化合物缩合产生的那些化合物。

10 用于洗发剂组合物中优选的非离子表面活性剂包括下列:

(1) 烷基酚的聚环氧乙烷缩合物, 例如具有约6-约20个碳原子的为直链或支链构型的烷基的烷基酚与环氧乙烷的缩合产物, 所说的环氧乙烷的含量是按每摩尔烷基酚计等于约10-约60摩尔环氧乙烷;

15 (2) 环氧乙烷与由环氧丙烷和乙二胺反应得到的产物进行缩合得到的那些产品;

(3) 具有约8-约18个碳原子的为直链或支链构型的脂肪醇与环氧乙烷的缩合产物, 例如椰子醇环氧乙烷缩合物, 该每摩尔椰子醇具有约10-约30摩尔环氧乙烷, 椰子醇部分具有约10-约14个碳原子;

20 (4) 式 $[R^1R^2R^3N \rightarrow O]$ 的长链叔胺氧化物, 其中 R^1 含有约8-约18个碳原子的烷基、链烯基或单羟烷基, 0-约10个环氧乙烷部分和0-约1个甘油基; R^2 和 R^3 含有约1-约3个碳原子和0-约1个羟基, 例如甲基、乙基、丙基、羟乙基或羟丙基;

25 (5) 式 $[RR'R''P \rightarrow O]$ 的长链叔氧化磷, 其中R含有链长为约8-约18个碳原子的烷基、链烯基或单羟烷基, 0-约10个环氧乙烷部分和0-约1个甘油基; R' 和 R'' 各是含有约1-约3个碳原子的烷基或单羟基烷基;

(6) 长链二烷基亚砷, 其含有一个约1-约3个碳原子的短链烷基或羟烷基基团(通常是甲基), 和一个长疏水链, 该疏水链包括含有约8-约20个碳原子、0-约10个环氧乙烷部分和0-约1个甘油基部分的烷基、链烯基、羟烷基或氧代烷基基团;

30 (7) 烷基多糖(APS)表面活性剂(例如烷基多苷), 其实例描述在US4565647中, 其描述内容在本文引用作参考, 其公开了具有约6-约30个碳原子的疏水基和多糖(例如多糖苷)作为亲水基的APS表面活性剂;

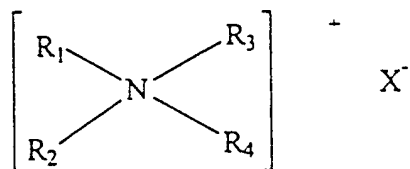
任选地，可以有连接疏水和亲水部分的聚氧化烯基团；和该烷基（即疏水部分）可以是饱和或不饱和的、支链或非支链的、未取代的或取代的（例如带有羟基或环）；和

- (8) 聚乙二醇 (PEG) 甘油脂肪酸酯，例如式
 5 $R(O)OCH_2CH(OH)CH_2(OCH_2CH_2)OH$ 的那些，其中 n 是约 5 - 约 200，优选约 20 - 约 100， R 是具有约 8 - 约 20 个碳原子的脂族烃基。

阳离子表面活性剂

- 在洗发剂组合物中用作头发调理剂的任选的阳离子表面活性剂一般含有季氮部分。适合的阳离子表面活性剂的实例描述在以下文献中，
 10 它们的全部内容在本文引用作参考：M.C. Publishing Co., McCutcheon's Detergents & Emulsifier, (北美编辑 1979)；Schwartz 等，表面活性剂、其化学和工艺学 (Surface Active Agents, Their Chemistry and Technology)，纽约；Interscience Publishers, 1949；US3155591；US3929678；US3959461 和 US4387090。

- 15 适合的阳离子表面活性剂的实例是以下通式的那些：



- 20 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自具有 1 - 约 22 个碳原子的脂族基团，或具有多至约 22 个碳原子的芳族基团、烷氧基、聚氧化烯、烷基酰氨基、羟烷基、芳基或烷芳基； X 是成盐的阴离子，例如选自卤素（例如氯、溴）、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、甘醇酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根和烷基硫酸根基团。脂族基团除了含有碳和卤原子之外，还含有
 25 醚键和其它的基团例如氨基。较长链的脂族基团，例如具有约 12 个碳原子或更多个碳原子的那些，可以是饱和的或不饱和的。优选的是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自 C1 - 约 C22 烷基时的化合物。特别优选的是含有两个长烷基链和两个短烷基链的阳离子化合物或含有一个长烷基链和三个短烷基链的阳离子化合物。前句中所述化合物中的长烷基链具有
 30 约 12 - 约 22 个碳原子，优选约 16 - 约 22 个碳原子，前句中所述化合物中的短烷基链具有 1 - 约 3 个碳原子，优选 1 - 约 2 个碳原子。

硅氧烷头发调理剂

本发明的洗发剂组合物优选还包含有效浓度的硅氧烷头发调理剂，以提供调理头发的益处。按洗发剂组合物的重量计，这种浓度范围在为0.05% - 约10%，优选约0.1% - 约8%，更优选约0.1% - 约5%，最优选约0.2% - 约3%。

- 5 用于洗发剂组合物中的硅氧烷头发调理剂不溶于洗发剂组合物，优选是非挥发性的。一般，其混合在洗发剂组合物中，以便以分散的、不溶性颗粒的单独不连续相形式存在，也称为微滴。这些微滴用下文描述的悬浮剂悬浮。硅氧烷头发调理剂相包含硅氧烷流体头发调理剂，例如硅氧烷流体，还可以包含其它的组分，例如硅氧烷树脂，以增强
- 10 硅氧烷流体的沉积效率或增强头发的光泽性（特别是当使用有高折射指数（例如高于约1.46）的硅氧烷调理剂，例如高度苯基化的硅氧烷）。

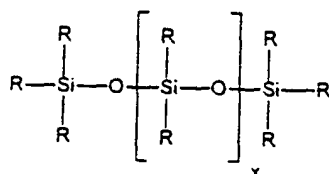
- 这里使用的“非挥发性”是指在室温下几乎不具有或不具有明显的蒸汽压的硅氧烷物质，这是现有技术人员理解的。其在一个大气压下的沸点优选为至少约250℃，更优选至少约275℃，最优选至少约300
- 15 ℃。蒸汽压在25℃下优选为约0.2mmHG，或更低，优选约0.1mmHG或更低。

硅氧烷头发调理剂相可包含挥发性的硅氧烷、不挥发性的硅氧烷或其混合物。一般，如果存在挥发性的硅氧烷，其同时又作为商售形式的非挥发的硅氧烷组分如硅氧烷树胶和树脂的溶剂或载体。

- 20 用于洗发剂组合物中的硅氧烷头发调理剂优选在25℃下具有粘度为约20 - 约2000000厘沓，更优选约1000 - 约1800000厘沓，甚至更优选约50000 - 约1500000，最优选约100000 - 约1500000厘沓。该粘度是通过玻璃毛细管粘度仪按Dow Corning Corporate Test Method CTM0004（1970年7月20日）中所述的方法测定。

- 25 用于洗发剂组合物中的硅氧烷流体包括硅氧烷油，它们是可流动的硅氧烷物质，在25℃下的粘度低于1000000厘沓，优选在约5 - 1000000厘沓之间，更优选在约10 - 约100000厘沓之间。适合的硅氧烷油包括聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、聚醚硅氧烷共聚物和其混合物。也可以使用具有调理头发性质的其它不溶性、非挥发
- 30 性硅氧烷流体。

用于本发明组合物的硅氧烷油包括以下结构（I）的聚烷基或聚芳基硅氧烷：



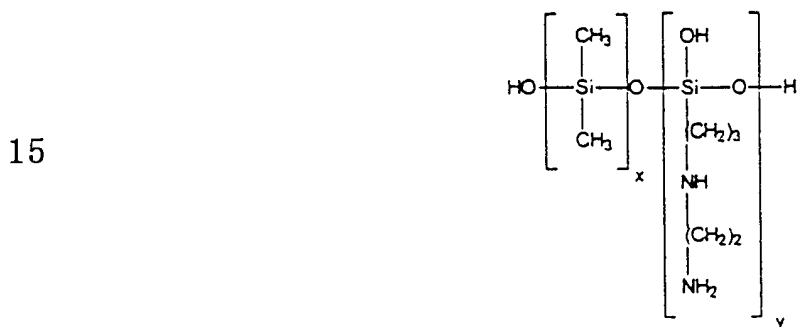
- 5 其中R是脂族基，优选烷基或链烯基，或芳基，R可以被取代或未被取代，x是1-约8000的整数。适合的未被取代的R基团包括烷氧基、芳氧基、烷芳基、芳烷基、芳链烯基、烷氨基、和醚取代的、羟基取代的和卤素取代的脂族基和芳族基。适合的R基团还包括阳离子胺和季铵基团。
- 10 取代在硅氧烷链上的脂族基或芳族基可以具有任何结构，只要得到的硅氧烷在室温下保持流体；是疏水性的；当施用于头发上时既不是刺激性的、有毒的，也不是有害的；与洗发剂组合物中的其它组分相容；在正常的使用和储存条件下是化学稳定的；不溶于洗发剂组合物中；和能沉积在头发上并能调理头发。
- 15 在每个单体硅氧烷单元中的硅原子上的两个R表示相同的基团或不同的基团。优选，该两个R基团表示相同的基团。
- 优选的烷基和链烯基取代基是C₁-C₅烷基和链烯基，更优选C₁-C₄，最优选C₁-C₂。其它含烷基、链烯基或炔基的基团（例如烷氧基、烷芳基和烷氨基）的脂族部分可以是直链或支链并优选具有1-5个碳原子，更优选1-4个碳原子，甚至更优选1-3个碳原子，最优选1-2个碳原子。如上述的，其R取代基还可以含有氨基官能度，例如烷氨基，其可以是伯、仲或叔胺或季铵。这些包括单、二和三烷基氨基和烷氧基氨基，其中脂族部分链长优选如上所述。R取代基还可以被其它的基团例如卤素（例如氯、氟、溴）、卤化的脂族基或芳族基和羟基取代（例如羟基取代的脂族基）。适合的卤化的R基团包括，例如三卤代（优选氟）烷基，例如-R¹-C(F)₃，其中R¹是C₁-C₃烷基。这种聚硅氧烷的实例包括聚甲基-3,3,3-三氟丙基硅氧烷。
- 20 适合的R基团包括甲基、乙基、丙基、苯基、甲苯基和苯甲基。优选的硅氧烷是聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷。
- 25 聚二甲基硅氧烷是特别优选的。
- 其它适合的R基团包括甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和芳氧基。在硅氧烷端基上的三个R基团可以表示相同或不同的基团。
- 30

可使用的非挥发性的聚烷基硅氧烷流体包括, 例如聚二甲基硅氧烷。这些硅氧烷是可得到的, 例如从General Electric Company按它们的Viscasil R和SF96系列购得, 和从Dow Corning按它们的Dow Corning 200系列购得。

5 可使用的聚烷基芳基硅氧烷流体还包括, 例如聚甲基苯基硅氧烷。这些硅氧烷是可得到的, 例如从General Electric Company按SF1075甲基苯基流体购得, 或从Dow Corning按556化妆品级流体购得。

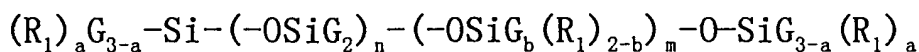
可使用的聚醚硅氧烷共聚物包括, 例如聚环氧丙烷改性的聚二甲基硅氧烷(例如DowCorningDC-1248), 但也可以使用环氧乙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物。环氧乙烷和聚环氧丙烷的含量必须足够低, 以抑制在水和其组合物中的溶解性。

适合的烷基氨基取代的硅氧烷包括以下结构式(II)表示的那些:

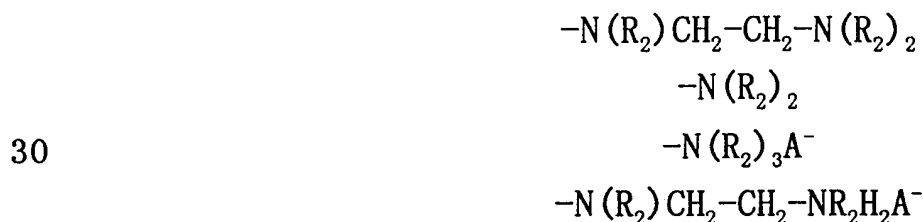


其中x和y是整数, 其取决于分子量, 平均分子量大约在5000-10000之间。该聚合物还称为“amodimethicone”。

适合的阳离子硅氧烷流体包括由式(III)表示的那些:

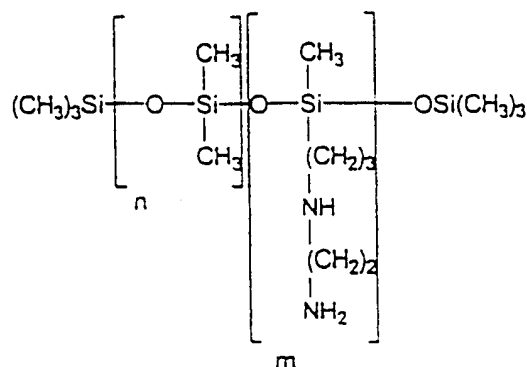


其中G选自氢、苯基、OH、C₁-C₈烷基, 优选甲基; a是0或1-3的整数, 优选等于0; b表示0或1, 优选等于1; n+m和是1-2000的数值, 优选50-150, n表示0-1999的数值, 优选49-149的数值, m表示1-2000的整数, 优选1-10; R₁是式C_qH_{2q}L的一价基团, 其中q是2-8的整数, L选自以下基团:

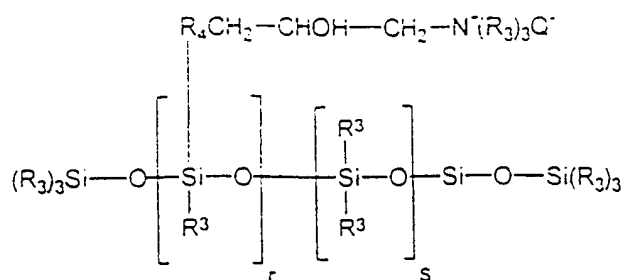


其中 R_2 选自氢、苯基、苄基、饱和的烷基，优选含有1-20个碳原子的烷基， A^- 表示卤离子。

特别优选的式(III)的阳离子硅氧烷是具有式(IV)的聚合物，称为“三甲基甲硅烷基amodimethicone”：



可用于洗发剂组合物中的其它的硅氧烷阳离子聚合物由式(V)表示：



其中 R^3 表示具有1-18个碳原子的一价烷基，优选烷基或链烯基，例如甲基； R_4 表示烷基，优选 C_1 - C_{18} 亚烷基，或 C_1 - C_{18} ，更优选 C_1 - C_8 亚烷氧基； Q^- 是卤离子，优选氯； r 表示2-20，优选2-8的平均统计值； s 表示20-200，优选20-50的平均统计值。这类优选的聚合物可从Union Carbide按名称“UCAR SILICONE ALE 56”购得。

用于硅氧烷调理剂的其它适合的硅氧烷流体是不溶性的硅氧烷树脂。这些树脂是在25℃下的粘度大于或等于1000000厘沱的聚有机硅氧烷物质。硅氧烷树脂描述在US4152416；Noll和Walter, Chemistry and Technology of Silicones, 纽约；Academic Press 1968；和 General Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE30, SE33, SE54 和 SE76 中，所有这些文献在本文引用作参考。硅氧烷树脂的质量分子量一般大于约200000，通常在约200000-约1000000之间，其具体的实

例包括聚二甲基硅氧烷, (聚二甲基硅氧烷) (甲基乙烯基硅氧烷) 共聚物, 聚(二甲基硅氧烷) (二苯基硅氧烷) (甲基乙烯基硅氧烷) 共聚物和其混合物。

5 硅氧烷头发调理剂优选包含聚二甲基硅氧烷树胶(粘度大于约 1000000厘沓)和聚二甲基硅氧烷油(粘度在约10-约100000厘沓)的混合物, 其中树胶与流体的比例为约30:70-约70:30, 优选约40:60-约60:40。

10 另一类非挥发性的不溶性的硅氧烷流体调理剂是具有高折射指数的硅氧烷, 折射指数为至少约1.46, 优选至少约1.48, 更优选至少约1.52, 最优选至少约1.55。尽管不需要被限制, 但聚硅氧烷流体的折射指数一般小于约1.70, 典型地是小于约1.60。聚硅氧烷“流体”包括油以及树胶。

15 适于本发明目的的具有高折射指数的聚硅氧烷流体包括由以上通式(I)表示的那些, 以及环状的聚硅氧烷, 例如由以下式(VI)表示的那些:



其中R定义同上, n是约3-约7, 优选3-5。

25 具有高折射指数的聚硅氧烷流体含有足够量的含芳基的R取代基, 以使折射指数提高到上述所需的水平。此外, 必须选择R和n, 使得该物质是非挥发性, 如以上所定义的。

30 含芳基的取代基含有脂环和杂环的5和6元芳环和含有取代基的稠合的5或6元环。芳环本身可以被取代或不被取代。取代基包括脂族取代基, 还可以包括烷氧基取代基、酰基取代基、酮、卤素(例如Cl和Br)、胺等。含芳基基团的实例包括取代的和未取代的芳烃, 例如苯基和苯基衍生物, 例如带有C₁-C₅烷基或链烯基取代基的苯基, 例如烯丙基苯基, 甲基苯基和乙基苯基, 乙烯基苯基例如苯乙烯基, 和苯基炔烃(例

如苯基 C_2-C_4 炔烃)。杂环芳基包括由呋喃、咪唑、吡咯、吡啶等衍生的取代基。稠合的芳环取代基包括,例如萘、香豆素和嘌呤。

一般,高折射指数的聚硅氧烷流体的含芳基取代基的程度为至少约15%,优先至少约20%,更优先至少约25%,甚至更优先至少约35%
5%,最优先至少约50%。一般,尽管不意味着需要限制本发明,但芳基取代的程度应少于约90%,更一般地少于约85%,优先约55%-80%。

聚硅氧烷流体特征还在于它们芳基取代的结果而具有相对高的表面张力。一般,这里的聚硅氧烷流体的表面张力为至少约24达因/平方厘米,一般至少约27达因/平方厘米。这里所用的表面张力是通过de Nouy
10计按Dow Corning Corporate Test Method CTM0461(1971年12月23日)方法测定。表面张力的变化可根据以上实验方法或根据ASTM Method D1331测定。

优选的高折射指数的聚硅氧烷流体具有苯基或苯基衍生的取代基
15(优选苯基)与烷基取代基,优选 C_1-C_4 烷基,(最优选甲基)、羟基、 C_1-C_4 烷基氨基(特别是 $-R^1NHR^2NH_2$,其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自 C_1-C_3 烷基、链烯基和/或烷氧基)的混合物。高折射指数的聚硅氧烷可从Dow Corning Corporation(Midland, Michigan, U.S.A.) Huls America(Piscataway, 新泽西, U.S.A.)和General Electric Silicones
20(Waterford, 纽约, U.S.A.)购得。

优选在具有铺展剂,例如硅氧烷树脂或表面活性剂的溶液中使用高折射指数的硅氧烷,以降低足够量的表面张力,以增强铺展和由此提高用组合物处理的头发的光泽(随后干燥)。一般,用于降低高折射指数的聚硅氧烷流体表面张力的铺展剂的足够量是至少约5%,优选
25至少约10%,更优选至少约15%,甚至更优选至少约20%,最优选至少约25%。聚硅氧烷流体/铺展剂混合物的表面张力的降低可使头发光泽得到改善提高。

另外,铺展剂优选降低至少约2达因/平方厘米,优选至少约3达因/平方厘米,甚至更优选至少约4达因/平方厘米,最优选至少约5达因/平方厘米的表面张力。
30

以一定的比例存在于成品中的聚硅氧烷流体和铺展剂的混合物的表面张力优选是30达因/平方厘米或更低,更优选约28达因/平方厘米

或更低, 最优选约25达因/平方厘米或更低。一般, 其表面张力在约15 - 约30达因/平方厘米, 更一般在约18 - 约28达因/平方厘米, 最优选在约20 - 约25达因/平方厘米。

高度芳基化的聚硅氧烷流体与铺展剂的重量比一般在约1000:1-约1:1, 优选在约100:1 - 约2:1, 更优选在约50:1 - 约2:1, 最优选在约25:1 - 约2:1之间。当使用氟化的表面活性剂时, 由于这些表面活性剂的效力, 尤其是高的聚硅氧烷:铺展剂比例可能是有效的。因此, 预期可以使用明显高于1000:1的比例。

一些文献中公开了用于洗发剂组合物中的一些适合的硅氧烷流体的实例, 这些文献包括US2826551, US3964500, US4364837, 英国专利849433, 和 SiliconCompounds, PetrarchSystems, Inc. (1984), 所有这些文献在本文引用作参考。

硅氧烷树脂可包括在硅氧烷调理剂中。这些树脂是高度交联的聚合硅氧烷体系。交联是在硅氧烷树脂的制备过程中通过掺入三官能的和四官能的硅烷和单官能的或二官能的、或两者兼而有之的硅烷被引入。本领域会清楚地知道, 为了得到硅氧烷树脂所需的交联度是根据掺入到硅氧烷树脂中的具体的硅烷单元变化。一般, 具有足够量的三官能和四官能的硅氧烷单体单元(因此有足够量的交联)以使得它们能干燥至刚性的或硬的膜的硅氧烷物质被认为是硅氧烷树脂。在具体的硅氧烷物质中, 氧原子与硅原子的比例用来表示交联的程度。其中每个硅原子具有至少约1.1个氧原子的硅氧烷物质一般是本发明的硅氧烷树脂。优选, 氧:硅原子的比例是至少约1.2: 1.0。用于制备硅氧烷树脂的硅烷包括单甲基-、二甲基-、三甲基-、单苯基-、二苯基-、甲基苯基-、单乙烯基-、甲基乙烯基-氯代硅烷和四氯代硅烷, 甲基取代硅烷是最通常使用的。优选的树脂由General Electric按GE SS4230和SS4267提供。商购的硅氧烷树脂一般是以溶解在低粘度的挥发性的或不挥发性的硅氧烷流体中的形式提供。用于本发明的硅氧烷树脂应当以这种溶解的形式提供和掺入本发明组合物中, 这对于本领域技术人员是显而易见的。

硅氧烷的基本物质包括各部分讨论的硅氧烷流体、树胶和树脂, 以及硅氧烷的制备可参见Encyclopedia of Polymer Science and

Engineering, 第15卷, 第二版, 第204 - 308页, John Wiley & Sons, Inc., 1989, 本文引用作参考。

5 硅氧烷物质和硅氧烷树脂尤其可便利地根据本领域技术人员公知的简化的命名系统, 称为“MDTQ”命名法来确定。在该系统下, 根据存在的构成硅氧烷的各硅氧烷单体单元来描述硅氧烷。简而言之, 符号M表示单官能单元 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$; D表示二官能单元 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$; T表示三官能单元 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1.5}$; Q表示四官能单元 SiO_2 。带撇号的单元符号, 例如M'、D'、T'和Q'表示非甲基的取代基, 在每次出现时必须具体定义。典型的另外取代基包括例如乙烯基、苯基、胺、羟基等基团。各单元的摩尔比, 或者用符号的下脚标表示, 其表示在硅氧烷中的各类型单元的总
10 数目(或其平均数), 或具体表示比例值, 它们与分子量一起完成在MDTQ系统下对硅氧烷物质的描述。在硅氧烷树脂中T、Q、T'和/或Q'相对于D、D'、M和/或M'的较高相对摩尔量表示有更高程度的交联。但如上所讨论的, 交联的总程度还可由氧与硅的比值来表示。

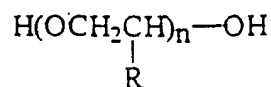
15 用于本发明的优选的硅氧烷树脂是MQ、MT、MTQ、MDT和MDTQ树脂。因此, 优选的硅氧烷取代基是甲基。特别优选的是MQ树脂, 其中M:Q比值为约0.5:1.0 - 约1.5:1.0, 该树脂的平均分子量为约1000 - 约10000。

20 折射指数低于1.46的非挥发性硅氧烷流体与当使用时的硅氧烷树脂组分的重量比优选为约4:1-约400:1, 优选该比值为约9:1-约200:1, 更优选为约19:1 - 约100:1, 特别是当硅氧烷流体组分是如上所述的聚二甲基硅氧烷流体或聚二甲基硅氧烷流体和聚二甲基硅氧烷树胶的混合物。由于硅氧烷树脂在组合物中构成与硅氧烷流体同相的一部分, 即调理活性物, 因此, 在测定在组合物中硅氧烷调理剂的含量中应包
25 括该流体和树脂的总和。

聚亚烷基二醇

本发明洗发剂组合物还可包含被选择的有效量的聚亚烷基二醇, 以增强泡沫性能和增强洗发剂组合物在头发上的铺展能力。所选择的聚乙二醇的有效浓度按洗发剂组合物的重量计为约0.025% - 约1.5
30 %, 优选约0.05% - 约1%, 更优选为约0.1% - 约0.5%。

例如, 适用于洗发剂组合物中的聚亚烷基二醇的特征在于以下通式:



其中R是氢、甲基或其混合物，优选氢，n是平均值为约1500 - 约25000，
5 优选约2500 - 约20000，更优选约3500 - 约15000的整数。当R是氢时，
这些物质是环氧乙烷的聚合物，其还称为聚环氧乙烷、聚氧乙烯和聚
乙二醇。当R是甲基时，这些物质是环氧丙烷的聚合物，其还称为聚环
氧丙烷、聚氧丙烯和聚丙二醇。当R是甲基时，还应知道可存在所得到的
聚合物的各种位置异构体。

10 适合的聚乙二醇聚合物的具体实例包括PEG-2M，其中R等于氢，n
的平均值为约2000（PEG 2-M也称为Polyox WSR^RN-10，其可由Union
Carbide购得，和称为PEG-2000）；PEG-5M，其中R是氢，n的平均值为
约5000（PEG-5M还称为Polyox WSR^RN-35和Polyox WSR^RN-80，两种都
可由Union Carbide购得，和称为PEG-5000和聚乙二醇300,000）；
15 PEG-7M，其中R是氢，n的平均值为约7000（PEG 7-M也称为
PolyoxWSR^RN-750，其可由Union Carbide购得）；PEG-9M，其中R是氢，
n的平均值为约9000（PEG9-M也称为Polyox WSR^RN-3333，其可由Union
Carbide购得）；和PEG-14M，其中R是氢，n的平均值为约14000（PEG 14-M
也称为PolyoxWSR^RN-3000，其可由UnionCarbide购得）。

20 适合的聚亚烷基聚合物包括聚丙二醇和混合的聚乙二醇/聚丙二
醇。

悬浮剂

本发明洗发剂组合物还可包含有效浓度的悬浮剂，以使硅氧烷头
发调理剂以分散的形式悬浮在洗发剂组合物中。这种浓度范围按洗发
25 剂组合物的重量计为约0.1% - 约10%，优选约0.3% - 约5.0%。

适合的悬浮剂包括酰基衍生物、长链氧化胺和其混合物，其浓度
范围按洗发剂组合物的重量计为约0.1% - 约5.0%，优选约0.5% - 约
3.0%。当用于洗发剂组合物中时，这些悬浮剂是以结晶的形成存在。
这些悬浮剂被描述在US4741855中，其描述的内容在本文引用作参考。
30 这些优选的悬浮剂包括脂肪酸的乙二醇酯，优选脂肪酸具有约16 - 约22
个碳原子。更优选的是硬脂酸乙二醇酯，单和二硬脂酸酯均可，但特
别是二硬脂酸酯中含有少于约7%的单硬脂酸酯。其它适合的悬浮剂包

括脂肪酸的烷醇酰胺，优选脂肪酸具有约16 - 约22个碳原子，更优选约16 - 18个碳原子，其优选的实例包括硬脂酸单乙醇酰胺、硬脂酸二乙醇酰胺、硬脂酸单异丙醇酰胺和硬脂酸单乙醇酰胺硬脂酸酯。其它的长链酰基衍生物包括长链脂肪酸的长链酯（例如，硬脂酸硬脂基酯、棕榈酸鲸蜡醇酯等）；甘油酯（例如，二硬脂酸甘油酯）和长链烷醇酰胺的长链酯（例如硬脂酰胺二乙醇酰胺二硬脂酸酯、硬脂酰胺单乙醇酰胺硬脂酸酯）。除了上述的优选物质之外，长链酰基衍生物、长链羧酸的乙二醇酯、长链氧化胺和长链羧酸的烷醇酰胺也可以作为悬浮剂。例如，预期可以使用具有 $C_8 - C_{22}$ 链长的长链烃基的悬浮剂。

5 适合用作悬浮剂的其它长链酰基衍生物包括N,N-二烷基酰氨基苯甲酸和其可溶性盐（例如Na和K盐），特别是该组中的N,N-二（氢化的） C_{16} 、 C_{18} 和牛油酰氨基苯甲酸品种，其可由StepanCompany（Northfield, Illinois USA）购得。

15 用作悬浮剂的适合的长链氧化胺的实例包括烷基（ $C_{16} - C_{22}$ ）二甲基氧化胺，例如硬脂基二甲基氧化胺。

其它适合的悬浮剂包括汉生胶，其浓度范围按洗发剂组合物的重量计为约0.3% - 约3%，优选约0.4% - 约1.2%。使用汉生胶作为含硅氧烷洗发剂组合物中的悬浮剂被描述在例如US4788006中，其描述的内容在本文引用作参考。长链酰基衍生物和汉生胶的混合物也可用作洗发剂组合物中的悬浮剂。这种组合描述在US4704272中，其描述的内容在本文引用作参考。

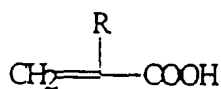
25 其它适合的悬浮剂包括羧乙烯基聚合物。这些聚合物中优选的是丙烯酸与聚烯丙基蔗糖交联的共聚物，其描述在US2798053中，其描述的内容在本文引用作参考。这些聚合物的实例包括Carbopo 1934、940、941和956，其可由B. F. Goodrich Company购得。

30 羧乙烯基聚合物是单体混合物的共聚体，其包含烯属的单体不饱和和羧酸，和占总单体重量的约0.1% - 约10%的多元醇的聚醚，该多元醇含有至少4个碳原子，其上接有至少3个羟基，该聚醚每分子含有多于1个链烯基基团。其它的单烯属的单体物质，如果需要的话，可存在于单体混合物中，甚至占主要的比例。羧乙烯基聚合物基本上不溶于液态、挥发性的有机烃中，并在暴露于空气下是尺寸稳定性的。

用于制备羧乙烯基聚合物的优选的多元醇包括选自低聚糖、其还原的衍生物（其中羰基被转化成醇基）和季戊四醇的多元醇；更优选的是低聚糖，最优选的是蔗糖。优选被改性的多元醇的羟基用烯丙基醚化，该多元醇每分子具有至少2个烯丙基醚基。当多元醇是蔗糖时，
5 优选该蔗糖每分子具有至少约5个烯丙基醚基。优选多元醇的聚醚包含约0.1% - 约4%的总单体，更优选约0.2% - 约2.5%。

用于制备这里使用的羧乙烯基聚合物的优选的烯属单体不饱和羧酸包括单体、可聚合的 α - β 单烯属的不饱和低级脂肪酸；更优选的是具有以下结构的单体单烯属丙烯酸：

10



其中R是选自氢和低级烷基的取代基；最优选是丙烯酸。

15 优选羧乙烯基聚合物具有分子量至少约750,000；更优选的是具有分子量至少约1250000的羧乙烯基聚合物；最优选的是具有分子量至少约3000000的羧乙烯基聚合物。

其它适合的悬浮剂包括非离子悬浮剂。

其它适合的悬浮剂包括具有至少约16个碳原子的脂肪烷基部分的伯胺，其实例包括棕榈胺或硬脂胺，和具有两个脂肪烷基部分的仲胺，
20 这两个烷基各具有至少约12个碳原子，其实例包括二棕榈酰胺或二（氢化牛油）胺。其它还适合的悬浮剂包括二（氢化牛油）苯二甲酸酰胺和交联的马来酸酐-甲基乙烯基醚共聚物。

其它适合的悬浮剂可以用于洗发剂组合物中，包括能赋予组合物似凝胶粘度的物质，例如水溶性的或胶态的水溶性聚合物，如纤维素
25 醚（例如甲基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、氢乙基乙基纤维素和羟乙基纤维素）、瓜耳树胶、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、羟丙基瓜耳树胶、淀粉和淀粉衍生物，和其它的增稠剂、粘度调节剂、胶凝剂等。也可以使用这些物质的混合物。

水

30 本发明洗发剂组合物包含约20% - 约94.8%，优选约50% - 约94.8%，更优选约60% - 约85%（重量）水。

另外的头发调理剂

本发明洗发剂组合物还可包含水溶性的聚合的阳离子型调理剂，
烃调理剂和其混合物。

阳离子聚合物

用作头发调理剂的任选的阳离子型聚合物是重均分子量为约5000
5 - 约100,000,000的那些，其一般具有含阳离子氮的部分，例如季铵或
阳离子氨基部分和其混合物。阳离子的电荷密度应至少为约0.1meq/g，
优选少于约3.0 meq/g，其可根据已知的Kjeldahl Method测定。本领域
技术人员会认识到含氨基的聚合物的电荷密度的变化可取决于pH和
10 氨基的等电点。在预计使用的pH下，电荷密度应当在以上的限制范围
内。对于该阳离子型聚合物，可以使用任何阴离子性的抗衡离子，只
要满足水溶性的标准。

含阳离子氮的部分一般是作为取代基存在，其在阳离子型头发调
理剂聚合物的总单体单元的一部分上。因此，阳离子型聚合物可包括
季铵或阳离子胺取代的单体单元和其它的非阳离子单元（这里是指间
15 隔基单体单元）的共聚物、三元共聚物等。这种聚合物是现有技术中
已知的，有许多描述在 International Cosmetic Ingredient
Dictionary, 第5版, 1993, 其全部内容在本文引用作参考。

适合的任选的阳离子型聚合物包括，例如具有阳离子胺或季铵官
能团的乙烯基单体与水溶性的间隔基单体如丙烯酰胺、异丁烯酰胺、
20 烷基和二烷基丙烯酰胺、烷基和二烷基异丁烯酰胺、丙烯酸烷基酯、
异丁烯酸烷基酯、乙烯基己内酰胺和乙烯基吡咯烷酮的共聚物。烷基
和二烷基取代的单体优选具有C₁ - C₇烷基，更优选C₁ - C₃烷基。其它适
合的间隔基单体包括乙烯基酯、乙烯醇（通过水解聚乙酸乙烯酯制备
的）、马来酸酐、丙二醇和乙二醇。

25 阳离子胺可以是伯、仲或叔胺，这取决于特定的品种和组合物的
pH。一般，仲和叔胺，尤其是叔胺是优选的。阳离子型聚合物可包含
来自胺-和/或季铵取代的单体和/或相容性间隔基单体的单体单元的混
合物。

可使用的其它的阳离子型聚合物包括多糖聚合物，例如阳离子型
30 纤维素衍生物，阳离子型淀粉衍生物和阳离子型瓜耳树胶衍生物。其
它的物质包括描述在US3962418中的含季氮的纤维素醚，和描述在

US3958581中的醚化的纤维素和淀粉的共聚物，其描述的内容在本文引用作参考。

5 本发明洗发剂组合物可包含一种或多种任选的组分，以提高或另外改善多种产品的性能，包括美学性、稳定性和使用益处。这种任选的许多组分是现有技术公知的，并可以用于本发明洗发剂组合物中，条件是这些组分是与本文描述的必要组分是相容的、或对洗发剂组合物的清洗或调理性能不产生另外的不适当的影响。

10 本发明洗发剂组合物预期应用于头发和头皮，一般使用手和手指来施用。因此，洗发剂组合物必须是安全的并适合于频繁（例如日常）使用。不适合于这种频繁应用的组分不应当以频繁使用不可接受的量使用，否则其可能对头发或皮肤引起过分的刺激或损害。因此本发明洗发剂组合物基本上不含有这种物质。

任选的物质包括增泡剂、防腐剂、增稠剂、辅助表面活性剂、染料、香料、溶剂、美发聚合物、抗静电剂、抗头皮屑助剂和灭虱剂。

15 优选的任选物质包括增泡剂，特别是脂肪酯（例如 $C_8 - C_{22}$ ）单-和二-（ $C1 - C5$ ，特别是 $C1 - C3$ ）烷醇酰胺，其具体的实例包括椰子单乙醇酰胺和椰子二乙醇酰胺。

20 其它适合的任选物质的实例包括防腐剂，例如苜醇、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯和咪唑烷基脲；脂肪醇；环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段聚合物例如由BASF Wyandotte提供的Pluronic F88；氯化钠；硫酸钠；二甲苯磺酸铵；丙二醇；聚乙烯醇；乙醇；pH调节剂例如柠檬酸、琥珀酸、磷酸、氢氧化钠、碳酸钠等；香料和染料。

25 任选的抗静电剂例如水不溶性阳离子表面活性剂也可以使用，但应当与洗发剂组合物的使用性能和最终的益处没有不适当的干扰，特别是抗静电剂不应当干扰阴离子去污表面活性剂。适合的抗静电剂包括三鲸蜡基甲基氯化铵。这种试剂的浓度范围按洗发剂组合物的重量计为约0.1% - 约5%。

30 任选的抗头皮屑剂包括微粒状的抗头皮屑剂，例如万亩定盐、硒化合物例如二硫化硒，和可溶性抗头皮屑剂。任选的抗头皮屑剂的浓度按洗发剂组合物重量计为约0.1% - 约4%，优选约0.2% - 约2%。

实施例10-14

在实施例10-14中说明的组合物是用来说明本发明洗发剂组合物的具体实例，而不是用来限制本发明。本领域技术人员在不脱离本发明的实质和范围下可进行其它的改变。在实施例10-14中说明的组合物可按以下方法制备（除非另外说明，所有的百分数是按重量计算）。

5 首先，通过向高剪切混合容器中加入70%二甲聚硅氧烷、29%月桂基醚-2硫酸铵（按溶液计，26%活性物）和1%氯化钠，均按硅氧烷预混合物重量计，并混合约30分钟或直至得到的所需的硅氧烷颗粒尺寸（一般平均颗粒尺寸在约5微米-约25微米）而制备硅氧烷预混合物。也可以使用常规的硅乳剂。

10 对于实施例10-14中说明的每种组合物，将总的中链支化的表面活性剂的约三分之一加入带夹套的混合罐中，并加热至约74℃，慢慢搅拌形成表面活性剂溶液。将适合的椰子酰胺单乙醇酰胺和脂肪醇加入罐中，并令其分散。然后向混合容器中加入二硬脂酸乙二醇酯（EGDS），并熔融。在EGDS很好地分散之后（通常约5-20分钟后），
15 将任选的防腐剂加入并混入表面活性剂溶液中。该混合物经过热交换器被冷却至约35℃，收集在成品罐中。由于冷却步骤，结果二硬脂酸乙二醇酯结晶，在产品中形成结晶网络。将其余的月桂基醚硫酸铵、月桂基硫酸盐和包括硅氧烷预混合物的其它组分加入成品罐中，充分搅拌保证形成均匀的混合物。加入足够量的硅氧烷预混合物提供了二
20 甲聚硅氧烷在成品中的所需含量。聚乙二醇和任选的聚季铵10在加入成品混合物之前被分散在水中形成1%-10%的溶液。一旦所有组分加完，二甲苯磺酸铵或另外的氯化钠就可加入混合物中，以分别稀化或增稠混合物，得到需要的产品粘度。在25℃下，优选粘度范围为约3500-约9000厘泊（通过Wells-Brookfield锥板粘度计，在2/s下，在3分
25 钟下测定）。

在实施例10-14中说明的组合物，它们都是本发明的实施方案，提供了对头发优异的清洗和调理。

实施例编号					
组分	10	11	12	13	14
月桂基醚-2硫酸铵	5	3	2	10	8
月桂基硫酸铵	5	5	4	5	8
MBAE ₂ S ₁₅	0.6	1	4	5	7

椰子酰胺MEA	0	0.68	0.68	0.8	0
PEG14M	0.1	0.35	0.5	0.1	0
椰子酰氨基丙基甜菜碱	2.5	2.5	0	0	1.5
鲸蜡醇	0.42	0.42	0.42	0.5	0.5
硬脂醇	0.18	0.18	0.18	0.2	0.18
二硬脂酸乙二醇酯	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
二甲聚硅氧烷 ¹	1.75	1.75	1.75	1.75	2.0
香料溶液	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
DMDM乙内酰脲	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
色料溶液 (ppm)	64	64	64	64	64
水和次要组分	 适量至100%				

1. 二甲聚硅氧烷是由General Electric Silicones Division得到的SE-76二甲聚硅氧烷树胶与粘度为350厘沱的二甲聚硅氧烷流体的40（树胶）/60（流体）重量比例的掺合物。