

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 3/50

C11B 9/00 A61K 7/46

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01116959.1

[43] 公开日 2001 年 12 月 26 日

[11] 公开号 CN 1328122A

[22] 申请日 1996.10.22 [21] 申请号 01116959.1

分案原申请号 96199392.8

[30] 优先权

[32]1995.11.2 [33]EP [31]95307823.5

[71] 申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 N·J·高登 S·W·海因茨曼

A·P·斯特瑞罗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 39 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含有香料醇的 β -氨基酯化合物的药物组合物的使用方法

[57] 摘要

本发明涉及含有香料醇的 β -氨基酯化合物的组合物的使用方法。

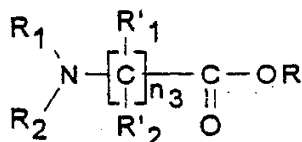
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

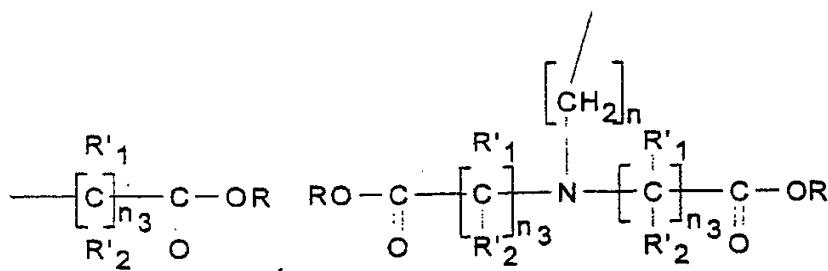
权 利 要 求 书

1. 一种释放活性醇组分的方法，该方法包括使组合物与物质接触，以使下面所定义的 β -氨基酯化合物的至少一个氮原子被质子化，
5 其中所述组合物选自：

(a) 加入下式化合物的组合物：

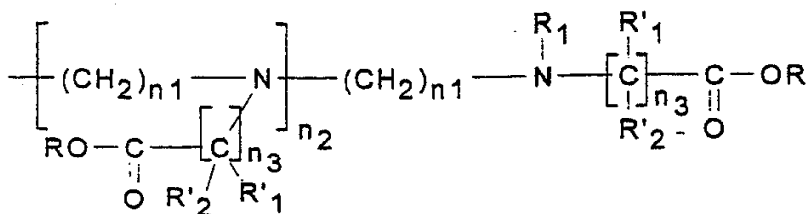


其中每个 R'_1 、 R'_2 分别选自氢、烷基和芳基，
每个 R_1 、 R_2 分别选自氢、烷基和芳基，



10

和

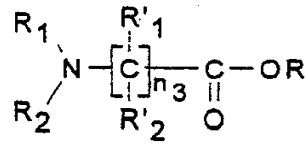


其中每个 n 、 n_1 分别是约 1 - 至约 20 的整数，和
 n_2 是约 1 - 至约 6 的整数，

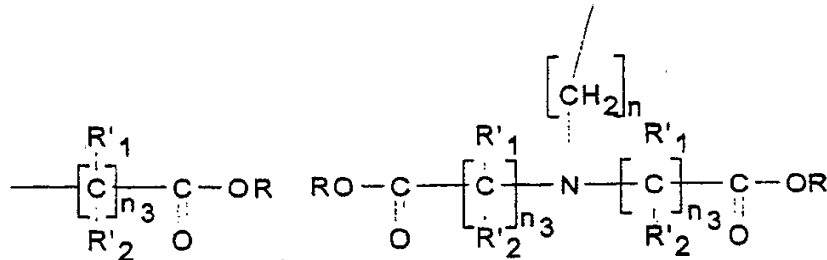
15

每个 n_3 分别是约 1 - 至约 3 的整数，和
每个 R 分别是活性醇组分的有机链，
其中所述组合物是碱性的；和

(b) 加入下式化合物的组合物：

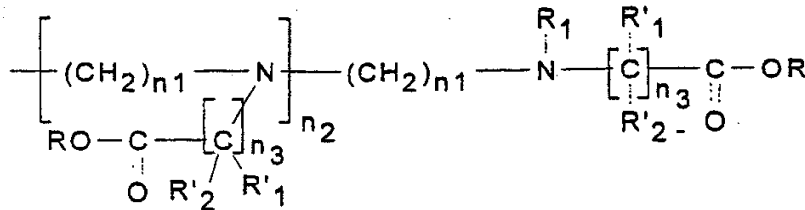


其中其中每个 R'₁、R'₂ 分别选自氢、烷基和芳基，
每个 R₁、R₂ 分别选自氢、烷基和芳基，



5

和



其中每个 n、n₁ 分别是约 1 - 至约 20 的整数，和
n₂ 是约 1 - 至约 6 的整数，

10

每个 n₃ 分别是约 1 - 至约 3 的整数，和
每个 R 分别是香料醇组分的有机链，
其中所述组合物是碱性的。

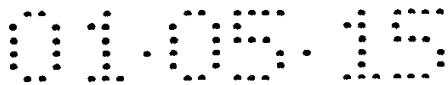
2. 权利要求 1 的方法，其中所述组合物为(b)。

15

3. 权利要求 2 的方法，其中所述 R 基团是香料醇的有机链，所述醇选自 2-苯氧基乙醇、苯基乙醇、香叶醇、香茅醇、3-甲基-5-苯基-1-戊醇、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醇、里哪醇、四氢里哪醇、1,2-二氢月桂烯醇、羟基香茅醛、法呢醇、薄荷醇、丁子香酚、香草醛、顺-3-己烯醇、萜品醇和它们的混合物，优选香叶醇和/或香茅醇。

4. 权利要求 2 或 3 之一的方法，其中所述组合物选自洗涤剂组合物、硬表面清洗组合物和餐具洗涤组合物。
5. 权利要求 1 的方法，其中所述物质为水。
6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述活性组分为香料醇组分。

5



说明书

含有香料醇的 β -氨基酯化合物的药物组合物的使用方法

5 本申请为 1996 年 10 月 22 日提交的发明名称为“香料醇的 β -氨基酯化合物”的 PCT 申请 US96/17160 的分案申请，该申请进入中国的申请日为 1998 年 6 月 26 日、申请号为 96199392.8。

本发明涉及香料醇的 β -氨基酯化合物。更具体地说，本发明涉及在碱性环境中，例如在硬表面清洗组合物或洗衣组合物中的香料醇的 β -氨基酯化合物，它在使用时和使用后可以缓慢释放该香料成分。

10 消费者对洗涤和洗衣产品的接受不仅由这些产品所达到的性能决定，而且还由它的感官性能决定。因而，香料组分是这类商业产品的成功配方的一个重要方面。为此，配制了在比使用香料本身更长的时间内提供香料的缓慢释放的化合物。该化合物公开在 W095/04809、W095/08976 和未审的申请 EP95303762.9 中。

15 未审的申请 EP95303762.9 描述了香料醇的甜菜碱酯化合物，其提供了在长时期内的香料组分的释放。然而，现已发现在碱性环境中，例如在碱性产品中，所需组分在贮存过程中水解以释放它们的香料组分，因而减少了在洗衣或洗涤过程中和之后释放的香料醇的量，所谓碱性环境是指大于或等于 7.0 的 pH 值。

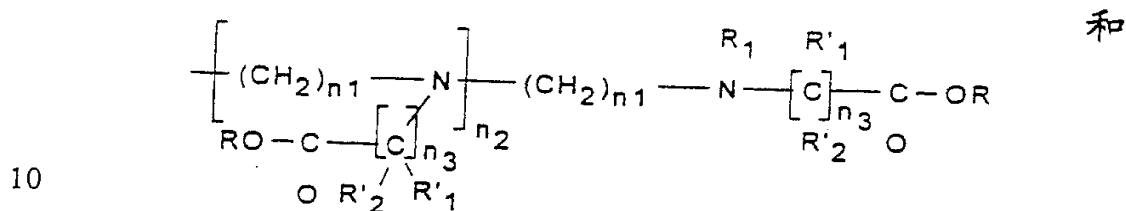
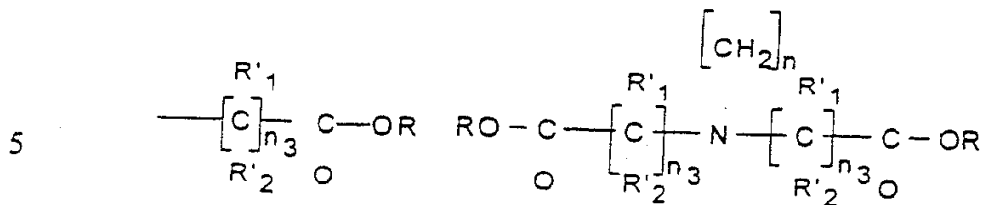
20 于是，洗衣和/或洗涤剂组合物的配制者面临配制在碱性环境下稳定但在洗衣或洗涤过程中和之后仍产生香料醇的缓慢释放的化合物的挑战。

申请人现已发现了香料醇的 β -氨基酯化合物克服了该问题，该香料醇的 β -氨基酯化合物在碱性环境下是稳定的。

25 因此，缓释概念可用于其它活性醇组分，例如香料醇组分、药用醇活性组分或生物控制试剂和需要所述的活性组分缓慢释放的任何其它活性醇组分。

因此，本发明包括活性醇组分的 β -氨基酯化合物。

30 尽管不想限制于理论，但我们相信本发明的 β -氨基酯化合物在碱性环境中是稳定的，在环境的连续 pH 下降和/或所述环境的连续高稀释过程中至少一个它的氮原子经历了质子化作用，形成了各自的甜菜碱化合物，它们将水解和释放活性醇(即香料)。pH 下降可通过任何合适的方式，优选通过在漂洗过程或稀释步骤中与水接触出现。



其中每个 n, n1 分别是 1 至 20 的整数, 和
其中 n2 是 1 至 6 的整数,

其中每个 n3 分别是 1 至 3 的整数, 和

15 其中每个 R 分别是活性醇, 优选香料醇的有机链。

为清楚起见, 在每个通式中基团 R'1 和 R'2 包括在括号 [C]n3 中, 因此, 它应读成 [CR'1R'2]n3。

另一方面, 本发明提供了制备该化合物的方法。

20 另一方面, 本发明提供了所述的β-氨基酯化合物作为相应甜菜碱酯前体的用途。

在另一方面, 本发明提供了含有如上定义的β-氨基酯化合物的组合物, 所述组合物是碱性的 (pH > 7.0)。还提供了制备该组合物的方法。

25 在本发明的另一方面, 其提供了从所述组合物缓慢释放活性醇组分, 优选香料醇组分的方法, 其包括使含有如上定义的β-氨基酯化合物的所述组合物与物质接触使得所述β-氨基酯化合物的至少一个氮原子被质子化。

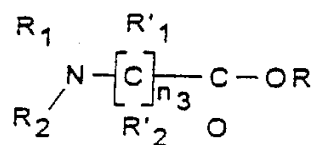
发明的详细描述

活性醇的β-氨基酯化合物

30 本发明的主要组分是活性醇的β-氨基酯化合物。

本发明的活性醇β-氨基酯化合物具有如下通式:

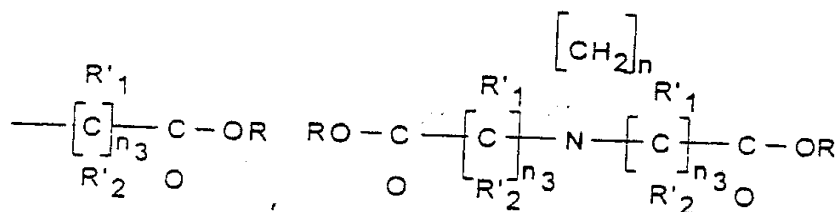
5



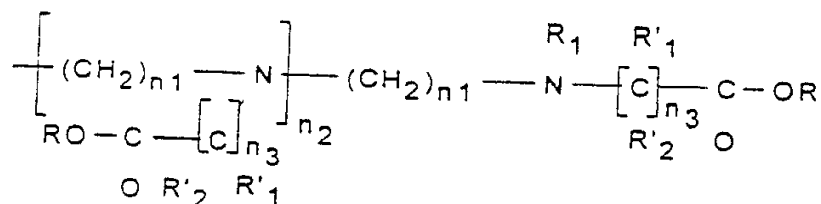
10

其中每个 R'_1, R'_2 分别选自氢、烷基和芳基，
其中每个 R_1, R_2 分别选自氢、烷基和芳基，

15



20



和

其中每个 n, n_1 分别是 1 至 20 的整数，和
其中 n_2 是 1 至 6 的整数，

其中每个 n_3 分别是 1 至 3 的整数，和

其中每个 R 分别是活性醇的有机链。

25

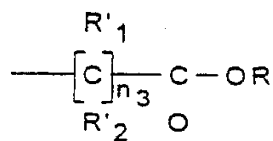
上述通式的优选化合物是其中 R'_1 和 R'_2 是氢， R_1 是烷基， R_2 是氢
和其中 R 是如上定义的化合物。

上述通式的其它优选化合物是其中 R'_1 和 R'_2 是氢，每个 R_1, R_2 是
烷基和其中 R 是如上定义的化合物。

30

上述通式的其它优选化合物是其中 R'_1 和 R'_2 是氢，每个 R_1 是烷
基， R_2 是甲基和其中 R 是如上定义的化合物。

上述通式的其它优选化合物是其中每个 R'_1, R'_2 是氢，
 R_1 是氢， R_2 是如下通式的基团：

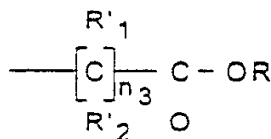


5

和其中 n_3 和 R 是如上定义的化合物。

上述通式的其它优选化合物是其中每个 R'_1 , R'_2 分别是氢, 每个 R_1 , R_2 是如下通式的基团:

10

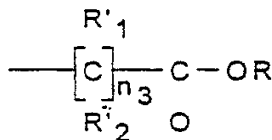


15

和其中 n_3 和 R 是如上定义的化合物。

上述通式的其它优选化合物是其中每个 R'_1 , R'_2 分别是氢, R_1 是如下通式的基团:

20



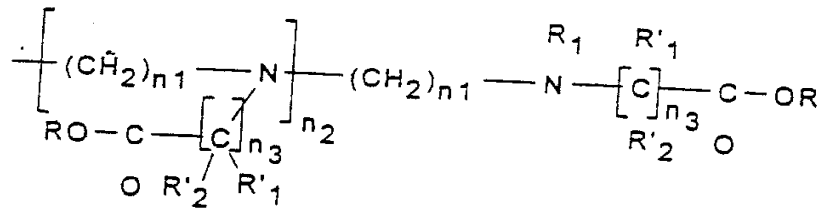
25

R_2 是如下通式的基团:

30

和 R_2 是如下通式的基团:

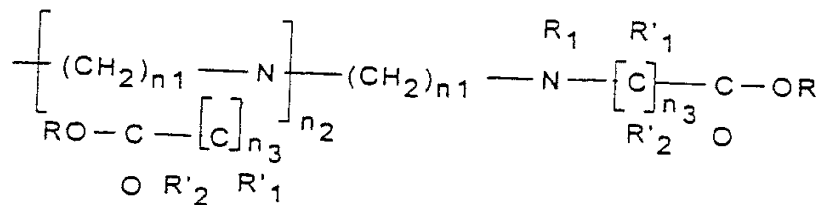
5



10

和其中每个 n_1 、 n_2 、 n_3 和 R 分别是如上定义的化合物。
上述通式的其它优选化合物是其中每个 R'_1 、 R'_2 分别是氢， R_1 和 R_2 是如下通式的基团:

15



20

其中每个 n_1 、 n_2 、 n_3 和 R 分别是如上定义的化合物。

优选每个 n 、 n_1 分别是 1 至 10 的整数，更优选是 2 或 3。

25 同样适用于本发明的化合物是如上定义的化学式的化合物，其中每个 R'_1 、 R'_2 分别表示天然蛋白质的任意 20 种氨基酸化合物成分，例如，缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苏氨酸、甲硫氨酸、苯基丙氨酸、色氨酸、赖氨酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、脯氨酸、丝氨酸、酪氨酸、天冬酰胺或谷氨酰胺的侧链。其它氨基酸也可以使用，例如氨基甲酸或鸟氨酸 (α 、 δ -二氨基戊酸)。

30

对于上述化合物， R 基团是活性醇的有机链，所述活性醇选自香

料醇组分、药用醇活性物、生物控制醇试剂、香料醇组分和它们的混合物。

香料组分包括香料、有助于整体香味感觉的香味增强剂。

药用活性物包括药物。

5 生物控制剂包括杀生物剂、抗微生物剂、杀菌剂、杀真菌剂、杀藻剂、杀霉剂、消毒剂、防腐剂、杀虫剂、杀肠虫剂、植物生长激素。

香料醇组分包括具有香味性质的组分。

10 对于上述化合物，R 基团优选是香料醇的有机链，所述醇选自 2-苯氧基乙醇、苯基乙醇、香叶醇、香茅醇、3-甲基-5-苯基-1-戊醇、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醇、里哪醇、四氢里哪醇、1,2-二氢月桂烯醇、羟基香茅醛、法呢醇、薄荷醇、丁子香酚、香草醛、顺-3-己烯醇、萜品醇和它们的混合物。本发明的优选 R 基团是香叶醇和/或香茅醇的有机链。

15 上述的优选化合物包括：香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯、N,N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺、N,N,N'-三(香叶基乙酸酯)胺、1,3-二氨基丙烷-N,N,N',N'-四(香叶基乙酸酯)、香茅醇 N-十二烷基氨基乙酸酯、N,N-二(香茅醇乙酸酯)-N-十二烷基胺、1,3-二氨基丙烷-N,N,N',N'-四(香茅醇乙酸酯)和它们的混合物。

20 在本发明的优选实施方案中，活性醇，优选香料醇的 β -氨基酯化合物用作甜菜碱酯化合物的前体。

制备活性醇的 β -氨基酯化合物的方法

本发明还涉及制备活性醇，优选香料醇的 β -氨基酯化合物的方法。

该方法包括步骤：

- 25 a) 在胺存在下将醇酯化为其卤代乙酸酯形式，和
b) 在空间位阻的胺存在下使所述卤代乙酸酯与所需的胺反应。

30 如果在步骤 a) 中想要氯乙酸酯，则氯乙酰基氯或氯乙酸酐可用于酯化醇。如果想要溴乙酸酯，则溴乙酰基溴可用于酯化醇。使用胺(优选叔胺，例如三乙胺或三丁基胺，吡啶衍生物，例如吡啶或 4-二甲基氨基吡啶或空间位阻的仲胺，例如二异丙基胺或二异丁基胺)进行酯化步骤。胺以 0.05 至 5 当量，优选 0.8 至 1.5 当量的范围使用。用于反应的优选溶剂是非极性非质子传递溶剂，例如己烷、庚烷、石油

醚、乙醚、甲苯、二甲苯、氯仿或二氯甲烷。

合成方法的步骤 b) 是使卤代乙酸酯与所需的胺在酸受体, 优选在用作酸受体的空间位阻的胺, 例如氨、丁胺、十二烷基胺、苯胺、动物脂胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、吗啉、二异丙基胺、二异丁基胺、二仲丁基胺、三乙胺、三丁胺和它们的衍生物存在下反应。5 优选的空间位阻胺是二异丙基胺或甲基二异丙基胺。与卤代乙酸酯相比较, 胺以 0.05 至 5 当量, 优选 0.8 至 1.5 当量的范围使用。无机酸受体, 例如碳酸氢钠或碳酸钠也可以用于代替空间位阻的胺。

10 用于制备 N, N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺、1, 3-二氨基丙烷-N, N, N', N'-四(香叶基乙酸酯)、N, N-二(香茅醇乙酸酯)-N-十二烷基胺、1, 3-二氨基丙烷-N, N, N', N'-四(香茅醇乙酸酯)的步骤 b) 的优选溶剂是极性非质子传递溶剂, 例如丙酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈、环丁砷、N-甲基吡咯烷酮。

碱性组合物

15 本发明的活性醇的 β -氨基酯化合物优选加入 pH 大于 7.0 的碱性组合物, 当组合物是碱性含水组合物时, pH 在 20°C 下在纯组合物中测量, 或当碱性组合物是固体组合物时, 在 20°C 下以在蒸馏水中的 1% 溶液测量。

20 当活性醇是香料醇时, 本发明的合适的碱性组合物包括洗衣和洗涤组合物, 其通常用于洗涤织物或清洗硬表面, 例如地板、餐具和其它需要洗涤和/或消毒的表面。

在碱性组合物中所述香料醇的 β -氨基酯化合物的加入量为按总组合物重量计为 0.01% 至 10%, 更优选按总组合物重量计 0.05% 至 5%, 最优选 0.1% 至 2%。

25 在碱性组合物中加入 β -氨基酯化合物的方法可以许多方式进行, 比如:

1) 将所述 β -氨基酯化合物与任何其它添加的香料组分预混合, 随后在搅拌下将所述的预混合物混合入组合物中, 或

30 2) 在搅拌下将所述 β -氨基酯化合物本身加入组合物中, 或任何其它现有技术中已知的方式, 例如在加入之前人吸附在载体上, 喷洒加入。

当加入该碱性组合物时, 组合物可含有任选的组分, 例如一种或

多种表面活性剂组分。

表面活性剂

按总组合物重量计表面活性剂的总量通常为高达 70%，典型地为 1 至 55%，优选 1 至 30%，更优选 3 至 25%，尤其是 5 至 20%。

5 典型的这些表面活性剂的阴离子、非离子、两性和两性离子的分类和种类在 1975 年 12 月 30 日颁布的 Laughlin 和 Heuring 的 US3929678 中给出。进一步的实例在《表面活性剂和洗涤剂》(第 I 和 II 卷, Schwartz, Perry 和 Berch) 中给出。合适的阳离子表面活性剂在 1981 年 3 月 31 日颁布的 Murphy 的 US4259217 中给出。

10 如果存在, 两性 (ampholytic)、两性 (amphoteric) 和两性离子表面活性剂通常与一种或多种阴离子和/非离子表面活性剂结合使用。

阴离子表面活性剂

15 基本上任何用于洗涤用途的阴离子表面活性剂可包括在组合物中。它们可包括阴离子硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐和肌氨酸盐表面活性剂的盐(包括例如钠、钾、铵和取代的铵盐, 例如单、二和三乙醇胺盐)。

20 其它阴离子表面活性剂包括羧乙磺酸盐, 例如酰基羧乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、甲基牛磺酸的脂肪酸酰胺、烷基琥珀酸盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸单酯(尤其是饱和和不饱和的 C₁₂-C₁₈ 单酯)、磺基琥珀酸二酯(尤其是饱和和不饱和 C₆-C₁₄ 二酯)、N-酰基肌氨酸盐。树脂酸和氢化树脂酸也是合适的, 例如松香、氢化松香、和存在于或由动物脂油得到的树脂酸和氢化树脂酸。

阴离子硫酸盐表面活性剂

25 适用于本发明的阴离子硫酸盐表面活性剂包括直链和支链伯烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、脂肪油酰基甘油硫酸盐、烷基苯酚环氧乙烷醚硫酸盐、C₅-C₁₇ 酰基-N-(C₁-C₄ 烷基) 和-N-(C₁-C₂ 羟烷基) 葡糖胺硫酸盐和烷基多糖的硫酸盐, 例如烷基聚葡糖苷(本文中的描述的非离子未硫酸化的化合物)的硫酸盐。

30 烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂优选选自 C₆-C₁₈ 烷基硫酸盐, 它被每分子约 0.5 至约 20 摩尔环氧乙烷乙氧基化。烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂更优选是 C₆-C₁₈ 烷基硫酸盐, 它被每分子约 0.5 至约 20, 优

选约 0.5 至约 5 摩尔环氧乙烷乙氧基化。

阴离子磺酸盐表面活性剂

适用于本发明的阴离子磺酸盐表面活性剂包括 C₅-C₂₀ 直链烷基苯磺酸盐、烷基酯磺酸盐、C₆-C₂₂ 伯或仲烷烃磺酸盐、C₆-C₂₄ 烯烃磺酸盐、磺化多羧酸、烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油基甘油磺酸盐和它们的任何混合物。

阴离子羧酸盐表面活性剂

适用于本发明的阴离子羧酸盐表面活性剂包括烷基乙氧基羧酸盐、烷基聚乙氧基多羧酸盐表面活性剂和皂(‘烷基羧基’), 尤其是某些本文中描述的仲皂。

用于本发明的优选的烷基乙氧基羧酸盐包括式 RO(CH₂CH₂O)_xCH₂COO⁻M⁺ 的化合物, 其中 R 是 C₆-C₁₈ 烷基, x 是 0 至 10, 羧酸盐分布为, 基于重量基准, 其中 x 是 0 的物质的量少于约 20%, 其中 x 大于 7 的物质的量为少于约 25%, 当平均 R 是 C₁₃ 或更小时, x 平均是约 2 至 4, 当平均 R 是大于 C₁₃ 时, x 平均是约 3 至 10, M 是阳离子, 优选选自碱金属、碱土金属、铵、单、二和三乙醇铵、最优选钠、钾、铵和它们与镁离子的混合物。优选烷基乙氧基羧酸盐是其中 R 是 C₁₂-C₁₈ 烷基的化合物。

适用于本发明的烷基聚乙氧基多羧酸盐表面活性剂包括式 RO-(CHR₁-CHR₂-O)-R₃ 的化合物, 其中 R 是 C₆-C₁₈ 烷基, x 是 1 至 25, R₁ 和 R₂ 选自氢、甲基羧基、琥珀酸基、羟基琥珀酸基和它们的混合物, 其中至少一个 R₁ 或 R₂ 是琥珀酸基或羟基琥珀酸基, 和 R₃ 选自氢、含有 1 至 8 个碳原子的取代或未取代的烃基和它们的混合物。

阴离子仲皂表面活性剂

优选的皂表面活性剂是仲皂表面活性剂, 其含有连接于仲碳原子的羧基单元。仲碳原子在结构中可以是作为例如对-辛基苯甲酸, 或作为烷基取代的环己基羧酸盐。仲皂表面活性剂应优选不含醚键、酯键和羟基。在端基(两亲基团)中应优选没有氮原子。仲皂表面活性剂通常含有 11 至 15 个总原子, 尽管稍多的原子数(例如高达 16)可以允许, 例如对辛基苯甲酸。

如下一般的结构进一步说明某些优选的仲皂表面活性剂:

A. 非常优选的仲皂包括式 R₃CH(R₄)COOM 的仲羧基物质, 其中 R₃

是 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x$, R_4 是 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y$, 其中 y 可以是 0 或 1 至 4 的整数, x 是 4 至 10 的整数, $(x+y)$ 之和是 6 至 10, 优选 7-9, 更优选 8。

5 B. 另一类优选的仲皂包括羧基化合物, 其中羧基取代基是环烷基单元, 即式 $R^5-R^6-\text{COOM}$ 的仲皂, 其中 R^5 是 C^7-C^{10} , 优选 C^8-C^9 烷基或烯基, R^6 是环结构, 例如苯、环戊烷和环己烷。(注: 相对于环上的羧基 R^5 可以是邻、间或对位)。

10 C. 另一类优选的仲皂包括式 $\text{CH}_3(\text{CHR})_k-(\text{CH}_2)_m-(\text{CHR})_n-\text{CH}(\text{COOM})(\text{CHR})_o-(\text{CH}_2)_p-(\text{CHR})_q-\text{CH}_3$ 的仲羧基化合物, 其中每个 R 是 C_1-C_4 烷基, 其中 k, n, o, q 是 0-8 的整数, 其前提是碳原子的总数(包括羧酸)是 10-18。

在上式 A、B 和 C 的每一个中, 物质 M 可以是任何合适的, 尤其是水增溶的抗衡离子。

15 用于本发明的尤其优选的仲皂表面活性剂是水溶性物质, 其选自 2-甲基-1-十一酸、2-乙基-1-癸酸、2-丙基-1-壬酸、2-丁基-1-辛酸和 2-戊基-1-庚酸的水溶性盐。

碱金属肌氨酸表面活性剂

20 其它合适的阴离子表面活性剂是式 $R-\text{CON}(\text{R}^1)\text{CH}_2\text{COOM}$ 的碱金属肌氨酸盐, 其中 R 是 C_5-C_{17} 直链或支链烷基或烯基, R^1 是 C_1-C_4 烷基, M 是碱金属离子。优选实例是钠盐形式的十四烷基和油酰基甲基肌氨酸盐。

尽管不打算限制于理论, 但我们相信存在的阴离子表面活性剂改善了 β -氨基酯化合物的稳定性。在碱性组合物中阴离子表面活性剂形成胶束, 该胶束结合 β -氨基酯化合物, 因而防止酯键的水解。

非离子表面活性剂

25 基本上所有用于洗涤剂用途, 尤其用于硬表面活性剂清洗的任何非离子表面活性剂可包括在组合物中, 如下说明有用的非离子表面活性剂的举例性的, 非限制性的种类。

非离子多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂

30 适用于本发明的多羟基脂肪酸酰胺是结构式 $\text{R}^2\text{CONR}^1\text{Z}$ 的化合物, 其中 R^1 为氢, C_1-C_4 烷基, 2-羟乙基, 2-羟丙基, 或它们的混合物, 优选 C_1-C_4 烷基, 更优选 C_1 或 C_2 烷基, 最优选 C_1 烷基(即甲基); R^2 为 C_5-C_{31} 烷基部分, 优选直链 C_5-C_{19} 烷基或烯基, 更优选直链

C₉-C₁₇ 烷基或烯基，最优选直链 C₁₁-C₁₇ 烷基或烯基或其混合物；Z 为具有至少三个直接连接在链上的羟基的线性烃基链的多羟基烃基部分或其烷氧基化衍生物（优选乙氧基化或丙氧基化）。Z 优选在还原胺化反应中由还原糖得到，更优选 Z 为糖基部分。

5 烷基苯酚的非离子缩合物

烷基苯酚的聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯缩合物适用于本发明。通常优选聚氧乙烯缩合物。这些化合物包括具有含约 6-约 18 个碳原子的直链或支链构型的烷基的烷基苯酚与氧化烯的缩合产物。

非离子乙氧基化醇表面活性剂

10 脂族醇与约 1-约 25 摩尔的环氧乙烷的烷基乙氧基化物缩合产物适用于本发明。脂族醇的烷基链可以是直链或支链的，伯或仲，通常含有 6-22 个碳原子。尤其优选的是具有含 8-20 个碳原子的烷基的醇与每摩尔醇约 2-约 10 摩尔环氧乙烷的缩合产物。

非离子乙氧基化/丙氧基化脂肪醇表面活性剂

15 乙氧基化 C₆-C₁₈ 脂肪醇和 C₆-C₁₈ 混合乙氧基化/丙氧基化脂肪醇是用于本发明的合适的表面活性剂，尤其是水溶性的那些。优选的乙氧基化脂肪醇是乙氧基化程度为 3-50 的 C₁₀-C₁₈ 乙氧基化脂肪醇，最优选乙氧基化程度为 3-40 的 C₁₂-C₁₈ 乙氧基化脂肪醇。优选的混合乙氧基化/丙氧基化脂肪醇具有 10-18 个碳原子的链长，3-30 的乙氧基化程度和 1-10 的丙氧基化程度。

非离子 EO/PO 与丙二醇的缩合物

25 环氧乙烷与通过缩合环氧丙烷与丙二醇形成的疏水基团的缩合产物适用于本发明。这些化合物的疏水部分优选具有约 1500 至约 1800 的分子量，并显示水不溶解性。这种类型的化合物的实例包括某些工业上可获得的由 BASF 销售的 Pluronic™ 表面活性剂。

非离子 EO 与环氧丙烷/乙二胺加合物的缩合产物

30 环氧乙烷与通过环氧丙烷和乙二胺反应得到的产物的缩合产物适用于本发明中。这些产物的疏水基团由乙二胺和过量环氧丙烷的反应产物组成，通常有约 2500 至约 3000 的分子量。这种类型的非离子表面活性剂的实例包括某些工业上可获得的由 BASF 销售的 Tetronic™ 化合物。

非离子烷基多糖表面活性剂

用于本发明的合适烷基多糖在 1986 年 1 月 22 日颁布的 Llenado 的 US4565647 中公开, 其含有约 6-约 30 个碳原子, 优选约 10-约 16 个碳原子的疏水基团和多糖, 例如多苷, 含有约 1.3-约 10, 优选约 1.3-约 3, 最优选约 1.3-约 2.7 糖单元的亲水基团。可以使用任何含有 5 或 6 个碳原子的还原糖类, 例如葡萄糖, 半乳糖和半乳糖基来替代葡糖基。(疏水基任选地连接在 2-、3-、4-等位置, 从而得到相对于葡糖苷或半乳糖苷的葡萄糖或半乳糖。)糖间键可在例如附加的糖单元的一个位置和先前的糖单元的 2-、3-、4-和/或 6-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、羟基烷基、羟基烷基苯基和它们的混合物, 其中烷基含有 10-18, 优选 12-14 个碳原子; n 是 2 或 3; t 是 0-10, 优选 0, x 是 1.3-8, 优选 1.3-3, 最优选 1.3-2.7。糖基优选由葡萄糖得到。

15 非离子脂肪酸酰胺表面活化剂

适用于本发明的脂肪酸酰胺表面活化剂是具有式 $R^6CON(R^7)_2$ 的化合物, 其中 R^6 是含有 7-21, 优选 9-17 个碳原子的烷基, 每个 R^7 选自氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 羟基烷基和 $-(C_2H_4O)_xH$, 其中 x 是 1-3。

其它常规的有用的表面活化剂在标准文献中列出。

20 用于配制本发明的洗衣和洗涤组合物的任选的组分包括一种或多种如下物质。

附加的香料

附加的香料组分可加入碱性组合物中。如果存在, 组合物含有按重量计高达 5.0%, 更优选为按重量计 0.1% 至 1.5% 的附加香料。

25 附加香料是在洗衣或洗涤过程中沉积于织物或表面上的香味物质, 由人的正常嗅觉可检测到。许多香料组分的气味特征和它们的物理和化学性质在 "Perfume and Flavor chemicals (aroma chemicals)" Stephen Arctender, 卷 I 和 II, 作者 Montclair, H. J. 和 Meck Index, 第 8 版, Meck & Co., Inc. Rahway, N. J. 中给出。
30 在现有技术中香料组分和组合物在 US 4145184、US4152272、US4209417 或 US4515705 中公开。

已知多种化学物质用作香料, 其包括醛、酮、酯等。更常见的含

有各种化学组分的复杂混合物的天然存在的植物和动物油和渗出物已知用作香料，该物质可用于本发明。典型的香料可含有例如木质/土质基料，其含有奇异物质，例如檀香油、灵猫香料和绿叶油。香料还可是轻的花制香料，例如玫瑰或紫罗兰提取物。此外，可配制香料以提供所需的水果香料，例如酸柠檬、柠檬或桔子香味。

任选的香料组分和混合物的具体实例是：茴香脑、苜蓿醛、乙酸苜蓿酯、苜蓿醇、甲酸苜蓿酯、乙酸异冰片酯、茨烯、ciscitral(橙花醛)、香茅醛、香茅醇、香茅醇乙酸酯、仲枯烯、癸醛、二氢里哪醇、二氢月桂烯醇、二甲基苄基甲醇、桉树醇、香叶醛、香叶醇、香叶醇乙酸酯、香叶腈、乙酸顺-3-己烯基酯、羟基香茅醛、d-苄烯、里哪醇、里哪醇氧化物、里哪醇乙酸酯、里哪醇丙酸酯、氨基甲酸甲酯、 α -甲基苄基香酮、甲基壬基乙醛、甲基苄基甲醇基乙酸酯、左旋 3-萜醇乙酸酯、薄荷酮、异薄荷酮、月桂烯、乙酸月桂烯基酯、月桂烯醇、橙花醇、橙花醇乙酸酯、乙酸壬基酯、苄基乙醇、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -萜品烯、 α -萜品醇、 β -萜品醇、萜品醇乙酸酯和 vertenex(乙酸对-叔丁基环己基酯)、戊基肉桂醛、水杨酸异戊基酯、 β -石竹烯、雪松烯、肉桂醇、香豆素、二甲基苄基甲醇乙酸酯、乙基香草醛、丁子香酚、异丁子香酚、花乙酸酯、天芥菜精、水杨酸 3-顺-己烯基酯、水杨酸己基酯、铃兰醛(对-叔丁基- α -甲基氢化肉桂醛)、 γ -甲基苄基香酮、橙花叔醇、绿叶醇、苄基己醇、 β -蛇床烯、三氯甲基苄基甲醇乙酸酯、柠檬酸三乙酯、香草醛、藜芦醛、 α -雪松烯、 β -雪松烯、 $C_{15}H_{24}$ 倍半萜烯、二苯酮、水杨酸苜蓿酯、巴西基酸亚乙酯、佳乐麝香(1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基-环戊- γ -2-苯并吡喃)、己基肉桂醛、新铃兰醛(4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-10-甲醛)、甲基柏木酮、二氢茉莉酸甲酯、甲基- β -萘基酮、麝香二氢茛酮、麝香酮、西藏麝香、二甲苯麝香、橙花素和苄基乙酸苄基酯和它们的混合物。

助洗剂

洗涤剂助洗剂可任选地包含在组合物中以有助于控制矿物硬度。可以使用无机和有机助洗剂。助洗剂一般用于织物洗涤组合物中以有助于除去污垢颗粒。

助洗剂的含量根据组合物的最终用途和其所需的物理形式可以在宽范围内变化。当使用助洗剂时，组合物中一般含有至少约1%的

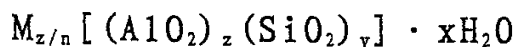
助洗剂，优选约1%至约80%。液体配方通常含有按重量计约5%至约50%，更常见的为约5%至约30%的洗涤剂助洗剂。颗粒配方一般包含按重量计约1%至约80%，更典型约15%至约50%的洗涤剂助洗剂。但是，这并不意味着排除更低或者更高的助洗剂含量。

5 无机或含磷洗涤剂助洗剂包括，但不局限于此，聚磷酸盐（例如三聚磷酸盐，焦磷酸盐，和玻璃状聚合的偏磷酸盐），磷酸盐，肌醇六磷酸，硅酸盐，碳酸盐（包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐），硫酸盐和硅铝酸盐的碱金属，铵和烷醇铵盐。然而在某些地方需要非磷酸盐助洗剂。重要的是本发明组合物甚至在有所谓的“弱”助洗剂（与磷酸盐比较）如柠檬酸盐、或在用沸石或层状硅酸盐助洗剂所产生的所谓的“欠复配（underbuilt）”环境中具有意想不到的好效果。

10 硅酸盐助洗剂的实例为碱金属硅酸盐，特别是SiO₂:Na₂O的比率在1.0:1至3.2:1范围内的硅酸盐，和层状硅酸盐，如在US4664839中描述的层状硅酸钠。NaSKS-6是由Hoechst销售的结晶层状硅酸盐的商
15 标（在本文中通常缩写为“SKS-6”）。不象沸石助洗剂，NaSKS-6硅酸盐助洗剂不含铝。NaSKS-6是具有δ-Na₂Si₂O₅形态学构形的层状硅酸盐。其可以通过如在DE-A-3417649和DE-A-3742043中描述的方法制备。SKS-6是本文中使用的非常优选的层状硅酸盐，但可以使用其它的层状硅酸盐，如具有通式NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O，其中M为钠或氢，x
20 为1.9至4的数值，优选为2，y为0至20的数值，优选为0的层状硅酸盐。从Hoechst购得的各种其它层状硅酸盐包括NaSKS-5，NaSKS-7，和NaSKS-11，为α、β和γ形式。如上所述，δ-Na₂Si₂O₅（NaSKS-6形式）是本文中最优选使用的。其它的硅酸盐也是有用的，例如硅酸镁，其可作为粒状配方中的松脆剂，氧漂白剂的稳定剂和控泡体系的组分。

25 碳酸盐助洗剂的实例是在1973年11月15日公开的德国专利申请2321001中的碱土金属和碱金属碳酸盐。

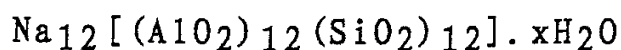
30 硅铝酸盐助洗剂在本发明中是有用的。硅铝酸盐助洗剂在最流行的市售重垢粒状洗涤剂组合物中非常重要，也可以是液体洗涤剂配方中重要的助洗剂组分。硅铝酸盐助洗剂包括具有以下经验式的助洗剂：





其中z和y为通常至少是6的整数，z与y的摩尔比在1.0至0的范围内，x是0至约264的整数。M是IA或IIA族元素，例如具有化合价n的钠、钾、镁、钙。

有用的硅铝酸盐离子交换材料是商业上可购买的。这些硅铝酸盐可以是结晶或无定形结构，并且可以是天然存在的硅铝酸盐或合成得到的。制备硅铝酸盐离子交换材料的方法公开在US3985669中。用于本文的优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料是按名称为沸石A、沸石P(B)、沸石MAP和沸石X购买的。在特别优选的实施方案中，结晶硅铝酸盐离子交换材料具有下式：



其中x为约20至约30，尤其是约27。该物质称为沸石A。在本发明中也可使用脱水沸石(x=0-10)。硅铝酸盐优选具有直径约为0.1-10微米的颗粒尺寸。

适合本发明用途的有机助洗剂包括，但不局限于此，各种多羧酸盐化合物。本文中所用的“多羧酸盐”指的是具有多个羧酸盐基团、优选至少3个羧酸盐基团的化合物。多羧酸盐助洗剂通常可以以酸形式加入组合物中，但也可以中和盐的形式加入。当以盐的形式使用时，碱金属，如钠、钾和锂或烷醇铵盐是优选的。

在多羧酸盐助洗剂中包括多种类型的有用物质。重要的一类多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐，包括氧联二琥珀酸盐，如在Berg的US3128287，US3635830中公开的。也参见US4663071中的“TMS/TDS”助洗剂。适合的醚多羧酸盐也包括环状化合物，特别是脂环族化合物，如在US3923679；3835163；4158635；4120874和4102903中描述的。

其他有用的洗涤助洗剂包括醚羟基多羧酸盐，马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物，1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸和羧甲基氧联琥珀酸，各种多乙酸，如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的碱金属，铵和取代铵盐，以及多羧酸盐如苯六甲酸，1,2,4,5-苯四酸，琥珀酸，氧联二琥珀酸，聚马来酸，苯-1,3,5-三羧酸，羧甲基氧联琥珀酸和其水溶性盐。

柠檬酸盐助洗剂，例如，柠檬酸和其水溶性盐(特别是钠盐)是重垢液体洗涤剂配方中特别重要的多羧酸盐助洗剂，原因是它们可由可

再生资源得到和它们的生物降解能力。柠檬酸盐也可以用于颗粒组合物中，尤其是可以与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂结合使用。氧联二琥珀酸盐在这些组合物和混合物中也是特别有用的。

5 适合在本发明洗涤剂组合物中使用的还有在US4566984中公开的3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二酸盐和其相关的化合物。有用的琥珀酸助洗剂包括C₅-C₂₀烷基和链烯基琥珀酸和其盐。这种类型中特别优选的化合物为十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂的具体实例包括：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(优选)，2-十五碳烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐是该组
10 中优选的助洗剂，并被描述在1986年11月5日公开的欧洲专利申请86200690.5/0200263中。

其他适合的多羧酸盐公开在US4144226中和在US3308067中。也参见US3723322。

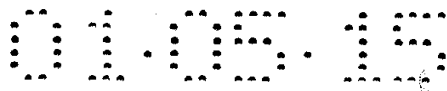
15 脂肪酸，例如C₁₂-C₁₈单羧酸，例如油酸和/或它的盐也可以单独掺入组合物中，或与前述的助洗剂，尤其是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂结合掺入组合物中以提供附加的助洗剂活性。如此使用脂肪酸一般会导致降低起泡性，这是配方师应当考虑的。

20 在可以使用磷基助洗剂的情况下，特别在用于手工洗衣操作的棒配方中，可以使用各种碱金属磷酸盐，如公知的三聚磷酸钠，焦磷酸钠，和正磷酸钠。磷酸盐助洗剂如乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸盐、亚乙基二膦酸盐、 α -羟基-2 苯基乙基二膦酸盐、亚甲基二膦酸盐、亚乙烯基 1,1-二膦酸盐、1,2-二羟基乙烷 1,1-二膦酸盐和其它已知的膦酸盐(参见，例如 US3159581; 3213030; 3422021; 3400148 和 3422137)也可使用。

25 漂白化合物-漂白剂和漂白活化剂

本发明的洗涤剂组合物可任选地含有漂白剂或含有漂白剂和一种或多种漂白活化剂的漂白组合物。如果存在，漂白剂通常以洗涤剂组合物的至少约1%-约30%，更优选约5%-约20%的含量存在，尤其是用于织物洗涤。如果存在，漂白活化剂的量通常为含有漂白剂和
30 漂白活化剂的漂白组合物的约0.1%-约60%，更常见为约0.5%-约40%。

用于本发明的漂白剂可以是任何用于织物洗涤或其它洗涤用途

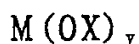


的洗涤剂组合物的漂白剂。其包括氧漂白剂，例如过氧化氢以及其它漂白剂。过硼酸盐漂白剂，如过硼酸钠(例如单或四水合物)以及过碳酸盐漂白剂可用于本发明。

5 可以使用的非限制性的其它种类的漂白剂包括次卤酸盐漂白剂。次卤酸盐是氧化漂白剂，其随后导致形成卤化物离子。次卤酸盐通常用量是按组合物重量计 1% - 15%，更优选按重量计 1% - 10%。

在这种类型中常用的漂白剂是碱金属和碱土金属次氯酸盐、次溴酸盐和次碘酸盐，尽管其他有机的基于卤化物源体的漂白剂，例如氯异氰酸盐也可以使用。优选的漂白剂具有下式：

10



其中 M 选自钠、钾、镁、钙和它们的混合物；

O 是氧原子；

X 选自氯、溴、碘和它们的混合物；和

y 根据 M 的电荷是 1 或 2。

15

用于本发明的优选次卤酸盐漂白剂是次氯酸钠、次氯酸钾、次氯酸钙、次氯酸镁、次溴酸钠、次溴酸钾、次溴酸钙、次溴酸镁、次碘酸钠和次碘酸钾，更优选次氯酸钠、次氯酸钾、次氯酸钙、次氯酸镁，最优选次氯酸钠。

20

可使用的非限制性的其它种类的漂白剂包括过羧酸漂白剂和它们的盐。这类漂白剂的合适实例包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物、间氯过苯甲酸镁盐、4-壬基氨基-4-氧代过氧丁酸和二过氧十二双酸。该漂白剂在 US4483781；1985 年 6 月 3 日申请的 Burns 等的美国专利申请 740446；EP0133354 和 US4412934 中公开。高度优选的漂白剂还包括如 US4634551 中描述的 6-壬基氨基-6-氧代过氧己酸。

25

过氧漂白剂也可以使用。合适的过氧漂白化合物包括碳酸钠过氧水合物和相当的“过碳酸盐”漂白剂、焦磷酸钠过氧水合物、脲过氧水合物和过氧化钠。也可以使用过硫酸盐漂白剂(例如由杜邦公司生产的 OXONE)。

30

优选的过碳酸盐漂白剂含有平均颗粒尺寸为约 500 微米至约 1000 微米的干颗粒，其中按重量计不超过约 10% 的上述颗粒小于约 200 微米，按重量计不超过约 10% 的上述颗粒大于约 1250 微米。过碳酸盐可任选地涂有硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂。过碳酸盐

由不同的商业来源，例如 FMC、Solvay 和 Tokai Denka 得到。

还可使用漂白剂的混合物。

5 过氧漂白剂，过硼酸盐、过碳酸盐等优选与漂白活化剂结合，其导致在水溶液（即在洗涤过程中）中就地产生相应于漂白活化剂的过氧酸。活化剂的各种非限制性实例在 US4915854 和 US4412934 中公开。壬酰氨基苯磺酸盐 (NOBS) 和四乙酰基乙二胺 (TAED) 活化剂是典型的，也可以使用它们的混合物，参见 US4634551，用于本发明的其它典型漂白剂和活化剂。

非常优选的酰氨基衍生的漂白活化剂是具有下式的那些：

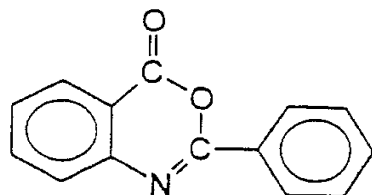
10 $R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$ 或 $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$

其中 R^1 是含有约 6-约 12 个碳原子的烷基， R^2 是含有 1-约 6 个碳原子的亚烷基， R^5 是 H 或含有约 1-约 10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基，L 是任何合适的离去基团，离去基团是通过过水解阴离子亲核进攻漂白活化剂而从漂白活化剂上被替代的任何基团。离去基团优选是苯酚磺酸盐。

15

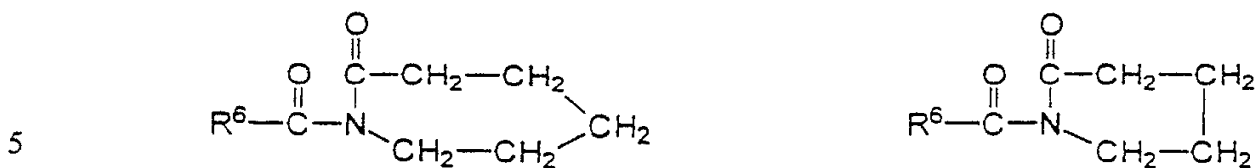
上式的漂白活化剂的优选实例包括在 US4634551 中描述的 (6-辛酰氨基-己酰基) 氧苯磺酸盐、(6-壬酰氨基-己酰基) 氧苯磺酸盐和 (6-癸酰氨基-己酰基) 氧苯磺酸盐和它们的混合物。

20 另一类有用的漂白活化剂包括在 US4966723 (列为本文参考文献) 中描述的苯并噁嗪活化剂。高度优选的苯并噁嗪型活化剂是：



另一类优选的漂白活化剂包括酰基内酰胺活化剂，尤其是下式的酰基己内酰胺和酰基戊内酰胺：

30



其中 R⁶ 是 H 或含有 1-约 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧基芳基或烷芳基。高度优选的内酰胺活化剂包括苯甲酰基己内酰胺、辛酰基己内酰胺、3,5,5-三甲基己内酰胺、壬酰基己内酰胺、癸酰基己内酰胺、十一碳烯酰基己内酰胺、苯甲酰基戊内酰胺、辛酰基戊内酰胺、癸酰基戊内酰胺、十一碳烯酰基戊内酰胺、壬酰基戊内酰胺、3,5,5-三甲基己酰基戊内酰胺和它们的混合物。还参见例如 US4545784, 它公开了吸附在过硼酸钠中的酰基己内酰胺, 包括苯甲酰基己内酰胺。

15 除氧漂白剂以外的漂白剂在现有技术中也是已知的, 可用于本发明。尤其感兴趣的一种类型的非氧漂白剂包括光活化漂白剂, 例如磺化的锌和/或铝酞菁, 参见 US4033718。如果使用的话, 洗涤剂组合物将通常含有按重量计约 0.025% 至约 1.25% 这种漂白剂, 尤其是磺化锌酞菁。

20 如果需要的话, 漂白剂可通过锰化合物催化。这类化合物在现有技术中是已知的, 其包括, 例如在 US5246621、US5244594、US5194416、US5114606 和 EP549271A1、549272A1、544440A2 和 544490A1 中公开的锰基催化剂; 这些催化剂的优选实例包括 Mn^{IV}₂(u-O)₃(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)₂(PF₆)₂、Mn^{III}₂(u-O)₁(u-OAc)₂(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)₂(ClO₄)₂、Mn^{IV}₄(u-O)₆(1,4,7-三氮杂环壬烷)₄(ClO₄)₄、Mn^{III}-Mn^{IV}₄-(u-O)₁(u-OAc)₂-(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)₂(ClO₄)₃、Mn^{IV}-(1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)(OCH₃)₃(PF₆)和它们的混合物。其它金属基的漂白剂催化剂包括在 US4430243 和 US5114611 中公开的那些。以各种配合物配位体使用锰以提高漂白性能在如下美国专利中也有报导:

30 4728455; 5284944; 5246612; 5256779; 5280117; 5274147; 5153161 和 5227084。

根据实际情况, 但不是为了限制, 可调节本发明的组合物和方法

以提供在含水洗涤液中大约每千万至少一份活性漂白剂催化剂物质，优选在洗涤液中提供约 0.1ppm 至约 700ppm，更优选约 1ppm 至约 500ppm 催化剂物质。

酶

5 为了多种洗涤织物的目的，包括例如去除蛋白质基的，碳水化合物基的或三甘油酯基的污渍，以及为了避免脱落的染料迁移和为了织物的复原，在本发明洗涤剂配方中可包括酶。可掺入的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶和过氧化物酶，以及其混合物。也可以包括其它类型的酶，它们可以来自任何适宜的来源，如植物、动物、
10 细菌、霉菌和酵母源。然而，它们的选择由几个因素决定，如pH活性和/或稳定性最佳点、热稳定性、对活性洗涤剂和助洗剂的稳定性等。在该方面，细菌和霉菌酶是优选的，如细菌淀粉酶和蛋白酶，以及霉菌纤维素酶。

酶通常被掺入足够的量以提供每克组合物中多达约5毫克(重量)
15 量)，一般为约0.001毫克-约3毫克的活性酶。另外说明的是，本文中的组合物一般含有约0.001%-约5%，优选0.01%-1% (重量)商业酶制剂。蛋白酶通常在这种商业制剂中的存在量足以保证每克组合物有0.005-0.1Anson单位(AU)活度。

适宜的蛋白酶的例子为枯草杆菌蛋白酶，其是由枯草芽孢杆菌和
20 地衣型芽孢杆菌的特殊菌株得到的。另一种适宜的蛋白酶是由杆菌菌株得到的，其在pH8-12范围内具有最大活性，是由Novo Industries A/S开发和销售的，注册的商品名称为ESPERASE。这种酶和类似酶的制备描述在Novo的英国专利说明书1243784中。商业上可买到的适宜除去蛋白质基污渍的蛋白水解酶包括由Novo Industries A/S(丹麦)
25 销售的，商品名为ALCALASE和SAVINASE的那些，和由International Bio-Synthetics, Inc. (荷兰)销售的MAXATASE。其它蛋白酶包括蛋白酶A(参见EP130756)和蛋白酶B(参见欧洲专利申请No87303761.8, 1987.04.28申请, 和EP130756)。

本文中称为“蛋白酶 C”的是最优选的蛋白酶，它由芽孢杆菌，
30 尤其是迟缓芽孢杆菌得到的碱性丝氨酸蛋白酶的变种，其中精氨酸取代在 27 位的赖氨酸，酪氨酸取代在 104 位的缬氨酸，丝氨酸取代在 123 位的天冬氨酸取代，丙氨酸取代在 274 位的苏氨酸。蛋白酶 C 在

EP 申请 90915958.4; US5185250 和 US5204015 中描述。同样尤其优选的是在名称为“含有蛋白酶的洗涤组合物”且待审申请 US 系列号为 №08/136797, 和名称为“含有蛋白酶的漂白组合物”且待审申请 US 系列号为 №08/136626 中描述的蛋白酶, 所述专利列为本文参考文献。遗传改性的变种, 尤其是蛋白酶 C 的变种也可包括在本发明中。

淀粉酶包括如在英国专利申请 GB1296839 (Novo) 中描述的 α -淀粉酶、RAPIDASE (International Bio-Synthetics, Inc.) 和 TERMAMYL (Novo Industries)。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌纤维素酶。优选它们具有最佳 pH 范围 5-9.5。适宜的纤维素酶公开在 US4435307 中, 其公开了由 *Humicola insolens* 和腐植霉菌株 DSM1800 产生的霉菌纤维素酶或者属于气单胞菌属的产生纤维素酶 212 的霉菌, 和由海生软体动物 (*Dolabella Auricula Solander*) 的肝胰腺中提取的纤维素酶。适宜的纤维素酶也公开在 GB-A-2075028; GB-A-2095275 和 DE-OS-2247832 中。纤维素酶, 例如 CAREZYME (Novo) 是尤其有用的, 因为它们给在本发明的组合物中洗涤的织物提供了附加的软化和外观效果。

洗涤剂可使用的适宜脂肪酶包括由假单胞菌属族中的微生物, 如司徒茨氏假单胞菌 ATCC 19.154 产生的那些脂肪酶, 如公开在英国专利 1372034 中。也参见在 1978 年 2 月 24 日特许公开的日本专利申请 53-20487 中的脂肪酶。这种脂肪酶可由 Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japan 买到, 商品名为脂肪酶 P “Amano”, 下文称之为 “Amano-P”。其它的商业脂肪酶包括 Amano-CES, 由粘稠色杆菌得到的脂酶, 例如, 粘稠色杆菌变种 *lipolyticum* NRRLB 3673, 在商业上可由 Toyo Jozo Co., Tagata, Japan 得到; 和由 U. S. Biochemical Corp., (USA) 和 Disoynth Co. (荷兰) 得到的粘稠色杆菌, 和由唐菖蒲假单胞菌得到的脂酶。由腐植菌属胎毛菌得到的并且在商业上可由 Novo (同样参见 EPO 341947) 得到的 LIPOLASE 酶是用于本文中的优选脂酶。

过氧化物酶是与氧源, 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”, 即抑制在洗涤过程中从基物中脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中的其它基物上。过氧化物酶在本技术领域是已知的, 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1989年10月19日公开的PCT国际申请W089/099813中，由O.Kirk转让给Novo Industries A/S。与这些过氧化物酶结合使用称为过氧化物酶加速剂的物质，例如苯酚磺酸盐和/或苯酚噻嗪是所希望的。

各种的酶物质和将它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法也公开在US 3553139中。酶还公开在US4101457，和US4507219中。用于液体洗涤剂配方的酶物质，和它们掺入到这些配方中的方法公开在US4261868中。

10 酶稳定剂

用于本发明组合物中的优选的任选组分是酶稳定剂。用于洗涤剂中的酶可用各种技术稳定。酶稳定化技术公开并举例说明在US3600319和EP0199405，欧洲专利申请号86200586.5，1986年10月29日公开，Venegas中。酶稳定化体系也描述在例如US3519570中。本文中使用的酶可由在最终组合物中的水可溶性钙和/或镁离子源（其供给酶这种离子）存在下被稳定。（钙离子通常比镁离子更有效些，在如果仅使用一各类型的阳离子时钙离子优选用于本发明中）。

附加的稳定性可通过在各种其它现有技术公开的稳定剂，尤其是硼酸盐类存在下获得，参见Severson的U.S. 4537706。一般洗涤剂，尤其是液体，包括按每升最终组合物计约1至约30，优选约2至约20，更优选约5至约15，最优选约8至约12毫摩尔的钙离子。其根据存在的酶的量 and 酶对钙或镁离子的响应度可略有变化。应当这样选择钙或镁离子的量，使得其在与组合物中的助洗剂、脂肪酸等络合之后，对于酶来说总是存在可得到的最小量。任何水溶性钙或镁盐都可作为钙或镁离子物源，其包括，但非限于，氯化钙、硫酸钙、苹果酸钙、马来酸钙、氢氧化钙、甲酸钙和乙酸钙和相应的镁盐。由于酶浆液和配方水中的钙，少量钙离子，一般约0.05至约0.4毫摩尔/每升也经常存在于组合物中。在固体洗涤剂组合物中可包括足够量的水溶性钙离子物源以提供在洗衣液中所需的量。另一方面，天然水的硬度可能是足够的。

应认识到，上述钙和/或镁离子的量足以保证酶稳定性。可将更多的钙和/或镁离子加入组合物中以提供对油脂去除的辅助手段。因

此，一般来说，本发明的组合物通常包括约0.05%至约2%（重量）水溶性钙或镁离子物源或两者。当然该量可随组合物中所使用的酶的数量和类型而变化。

5 本发明组合物也可任选地，但优选含有各种另外的稳定剂，尤其是硼酸盐型的稳定剂。一般，这种稳定剂在组合物中的用量按组合物中的硼酸或其它能形成硼酸的硼酸盐化合物（基于硼酸计算的）重量计为约0.25%至约10%，优选约0.5%至约5%，更优选约0.75%至约3%。虽然，其它化合物，如氧化硼、硼砂和其它碱金属硼酸盐（例如原硼酸钠、偏硼酸钠和焦硼酸钠和戊硼酸盐）是适宜的，但优选硼酸。取代的硼酸（例如，苯基硼酸、丁烷硼酸和对溴苯基硼酸）也可以代替硼酸使用。应理解，该物质可作为仅有的稳定剂以及与加入的钙和/或镁离子结合用于配方中。

10 最后，可加入氯清除剂，尤其在含有蛋白酶的组合物中，以保护酶免受城市供水中氯的干扰。该物质在例如 Pancheri 等 US4810413 中描述。

可使用各种其它的任选的辅助成分以提供全配制的洗涤剂组合物。为配方师方便描述如下组分，但并不想对其作出限制。

20 其它优选的任选组分包括聚合去污剂、在洗涤过程中有效抑制染料从一种织物转移至另一织物的物质（例如染料转移抑制剂）、聚合分散剂、抑泡剂、荧光增白剂或其它增白剂、螯合剂、织物柔软粘土、抗静电剂、其它活性组分、稳定剂，例如已知的抗氧化剂和还原剂、乳化剂、杀菌剂、着色剂、香料、防腐剂、抗离子化剂、消泡剂、载体、水溶助长剂、加工助剂、染料或颜料、用于液体配方的溶剂、用于棒组合物的固体填料等。

25 液体洗涤剂组合物可含有作为载体的水和其它溶剂。低分子量伯或仲醇，例如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇是合适的。一元醇优选用于增溶表面活性剂，但也可以使用多元醇，例如含有2-约6个碳原子和2-约6个羟基的醇（例如1,3-丙二醇、乙二醇、甘油和1,2-丙二醇）。组合物可含有5%-90%，典型地为10%-50%的该载体。

30 颗粒洗涤剂可通过例如喷雾干燥（最终产物密度为约520g/l）或附聚（最终产物密度大于约600g/l）基础颗粒制备。其余的干组分然后可在例如旋转混合鼓中以颗粒或粉末形式与基础颗粒混合，液体组分

(例如非离子表面活性剂和香料)可通过喷洒加入。

本发明的另一方面是释放活性醇组分, 优选香料醇组分的方法, 其包括使本发明的组合物与物质(例如水)接触, 从而至少一个所述 β -氨基酯化化合物的氮原子被质子化。

5 尽管不想限制于理论, 但我们相信该质子化是在环境的连续 pH 下降和/或所述环境的连续高稀释中得到的。pH 下降可通过任何合适的方式发生, 这可通过在漂洗或稀释步骤中将所述组合物与水接触发生, 其中在环境中测量的 pH 的降低是与所述组合物的原始 pH 比较至少 0.5 单位。

10 至少 10 倍的高稀释也被认为导致了至少一个所述 β -氨基酯化化合物的氮原子被质子化。

漂洗或稀释步骤通常发生在硬表面清洗过程或餐具洗涤过程中, 因而本发明的组合物以其纯的形式或稀释形式施用于所述表面, 它随后残留在所述表面上, 然后通过漂洗除去。当然, 如果合适, 在
15 本发明的组合物是稀释形式时漂洗步骤可是任选的。

在洗衣过程中, 例如手工洗涤或机洗过程中, 本发明的组合物以其纯的形式或稀释形式施用于所述织物, 它随后残留在所述织物上, 然后通过漂洗除去。

20 本发明由如下非限制性的实施例举例说明, 其中除非另有说明, 所述百分数为重量基准。

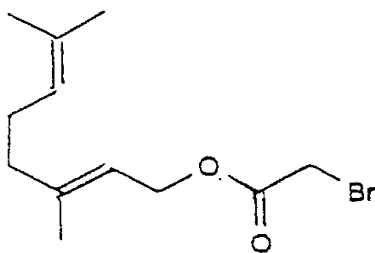
在组合物中, 缩写的组分标识符号有如下含义:

LAS	:	直链 C12 烷基苯磺酸钠
TAS	:	动物脂醇硫酸钠
XYAS	:	C _{1x} -C _{1y} 烷基硫酸钠
XYEZ	:	与平均 Z 摩尔环氧乙烷缩合的主要为 C _{1x} -C _{1y} 直链伯醇
皂	:	直链烷基羧酸钠, 由动物脂和椰子油的 80/20 混合物得到
NaSKS-6	:	式 δ -NaSi ₂ O ₅ 的结晶层状硅酸盐
MA/AA	:	1:4 马来酸/丙烯酸共聚物, 平均分子量为约 70000
STPP	:	无水三聚磷酸钠

- 沸石 A : 式 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 的水合硅铝酸钠, 初级颗粒尺寸为 1-10 微米
- 过碳酸盐 : 以过碳酸盐与硅酸钠的重量比 39: 1 涂有硅酸钠涂层(比率 $\text{Si}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=2:1$) 的无水过碳酸钠漂白剂
- PB1 : 标称式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过硼酸钠漂白剂
- PB4 : 标称式 $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的过硼酸钠四水合物
- 蛋白酶 : 由 Novo Industries A/S 以商品名 Savinase 出售的蛋白酶, 活性为 13KNPU/g
- 蛋白酶 # : 由 Novo Industries A/S 以商品名 Savinase 出售的蛋白酶, 活性为 4KNPU/g
- 淀粉酶 : 由 Novo Industries A/S 以商品名 Termamyl 60T 出售的淀粉酶, 活性为 300KNU/g
- Carezyme : 由 Novo Industries A/S 出售的纤维素酶, 活性为 1000CEVU/g
- 脂酶 : 由 Novo Industries A/S 以商品名 Lipolase 出售的脂酶, 活性为 165KLU/g
- CMC : 羧甲基纤维素钠
- DETPMP : 二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸), 由孟山都以商品名 Dequest 2060 销售
- HEDP : 羟基-乙烷 1, 1-二膦酸
- SRA(去污剂) : 磺基苯甲酰基端基封端的氧化乙烯氧基和对苯二甲酰基骨架的酯
- 硫酸盐 : 无水硫酸钠
- 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
- 光活化漂白剂 : 包胶在用糊精可溶解的聚合物中的磺化锌酞菁
- 聚硅氧烷消泡剂 : 聚二甲基硅氧烷控泡剂与作为分散剂的聚硅氧烷-氧化烯共聚物, 所述控泡剂与所述分散剂的重量比为 10:1-100:1

- 非离子表面活性剂 : C₁₃-C₁₅ 混合乙氧基化/丙氧基化脂肪醇, 平均乙氧基化程度为 3.8, 平均丙氧基化程度为 4.5, 由 BASF GmbH 以商品名 Plurafac LF404 出售(低泡沫)
- 硅酸盐 (metasilicate): 硅酸钠 (SiO₂: Na₂O 比率 = 1.0)
- 硅酸盐 (silicate) : 无定形硅酸钠 (SiO₂: Na₂O 比率 = 2.0)
- 碳酸盐 : 无水碳酸钠
- 480N : 3:7 丙烯酸/甲基丙烯酸无规共聚物, 平均分子量为约 3500
- 柠檬酸盐 : 柠檬酸三钠二水合物
- TAED : 四乙酰基乙二胺
- 阳离子前体 : 三烷基铵亚甲基 C5-烷基己内酰胺与甲苯磺酸盐的阳离子过氧酸漂白剂前体盐
- BzP : 过氧化苯甲酰
- PMT : 1-苯基-5-巯基-1, 2, 3, 4-四唑
- 硝酸铋 : 硝酸铋盐
- 石蜡 : 由 Wintershall 以商品名 Winog 70 出售的石蜡油
- BD/MA : 丁二烯/马来酸共聚物, 由 Polysciences inc 以商品编号 No07787 出售
- BSA : 淀粉酶, 由 Novo Industries A/S 以商品名 LE17 出售(约 1% 酶活性)
- DGAA : N, N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺
- MGAA : 香叶基 N-辛氨基乙酸酯

下式的香叶基溴乙酸酯的合成



5

在冷却于冷水浴中的 150ml 圆锥烧瓶中混合溴乙酰基溴 (0.055mol, 4.74ml) 和二氯甲烷 (80ml)。往此溶液中滴加在二氯甲烷 (20ml) 中的香叶醇 (0.055mol, 9.6ml) 和吡啶 (0.055mol, 4.4ml) 的混

合物，总滴加时间为约 15-30 分钟。滴加漏斗装有氯化钙干燥管。将反应混合物在冷水浴上搅拌 5 小时，然后过滤出吡啶鎓氯化物的白色沉淀，将反应混合物用蒸馏水 (3x150ml) 洗涤，用硫酸镁干燥，减压蒸发溶剂得到香叶基溴乙酸酯暗棕色油状物 (14.2g, 88.5%)。

5



IR: $n \text{ C}=\text{O}$ 1762 和 1737 cm^{-1} , $n \text{ C}=\text{C}$ 1669 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} , $n \text{ C}-\text{O}$ 酯 1281 cm^{-1} , $n \text{ C}-\text{Br}$ 675 cm^{-1} ,

10

^1H NMR: (270 MHz, CDCl_3) 1.60 ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$, s, 3H), 1.68 和 1.72 ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$, s, 6H), 2.07 ($=\text{CH}-\text{CH}_2$, $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$, m, 4H), 3.84 ($\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{Br}$, s, 2H), 4.68 ($=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OOC}$, d, J 7Hz, 2H), 5.07 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$, t, J 5.5 Hz, 1H), 5.35 ($=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OOC}$, t, J 7 Hz, 1H)

15

^{13}C NMR/DEPT: (70 MHz, CDCl_3) 16.4 17.5 25.5 $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$, 25.9 $\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{Br}$, 26.1 $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, 39.4 $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$, 62.9 $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OOC}$, 117.3 $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OOC}$, 123.5 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$, 131.7 $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 143.3 $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$, 167.0 $\text{C}=\text{O}$

H-C COSY:

20

(注: “H-C COSY” 表示 “H-C 相关谱”)

在 1.60 1.68 和 1.72ppm (1H) 和在 16.3 17.5 和 25.5ppm (13C) 的三个单峰直接偶合

25

在 2.07ppm (1H) 和在 26.1 和 39.3ppm (13C) 的多重峰 (massif) 直接偶合

在 3.84ppm (1H) 和在 25.9ppm (13C) 的单峰直接偶合

在 4.68ppm (1H) 和在 62.9ppm (13C) 的双重峰直接偶合

在 5.07ppm (1H) 和在 123.5ppm (13C) 的多重峰直接偶合

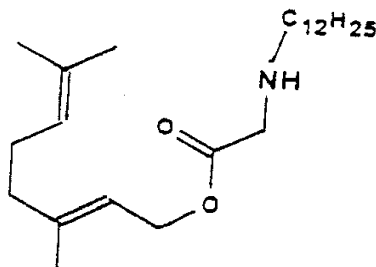
30

在 5.32ppm (1H) 和在 117.3ppm (13C) 的三重峰直接偶合

实施例 1

下式的香叶基 N-十二酰氨基乙酸酯 (75) 的合成

5



10

上述化合物通过三种不同的实验合成：

第一实验

在室温下将在丙酮 (20ml) 中的十二烷基胺 (18.4ml, 80mmol, 2eq) 缓慢加入在丙酮 (60ml) 中的香叶基溴乙酸酯 (11.01g, 40mmol, 1eq) 中。在搅拌 2 小时后，由 ^1H NMR 检测反应完成。然后加入在异丙醇中的 5N 盐酸溶液 (1ml, 0.005mol, $\sim 0.12\text{eq}$) 以质子化任何残留的十二烷基胺。在搅拌 5 分钟后，真空蒸发丙酮，加入乙醚 (100ml)。过滤出得到十二烷基胺氯化氢的沉淀，过滤的溶液在 -18°C 放置 18 小时。随后在真空蒸发醚之前重新过滤上述溶液。香叶基溴乙酸酯 $\sim 85\%$ 转化为 N,N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺 (每分子两个香叶基链) 和仅 15% 转化为香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯。按摩尔计，最终反应混合物含有 $\sim 75\%$ N,N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺， $\sim 25\%$ 香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯和少于 5% 的香叶基溴乙酸酯。

25

第二实验

在室温下将在丙酮 (40ml) 中的香叶基溴乙酸酯 (2.02g, 8mmol, 1eq) 缓慢加入在丙酮 (40ml) 中的十二烷基胺 (6.4ml, 28mmol, 3.5eq) 中。在搅拌 2 小时后，由 ^1H NMR 检测反应完成。香叶基溴乙酸酯 40% 转化为 N,N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺 (每分子两个香叶基链) 和 60% 转化为香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯。按摩尔计，最终反应混合物含有 $\sim 25\%$ N-十二烷基胺 N,N-二(香叶基乙酸酯)， $\sim 75\%$ 香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯和少于 5% 的香

30

叶基溴乙酸酯。

当反应用 5 当量十二烷基胺代替 3.5 当量进行时，香叶基溴乙酸酯 ~ 30% 转化为 N,N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺(每分子两个香叶基链)和 70% 转化为香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯。按摩尔计，最终反应混合物含有 ~ 15-20%N,N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺，80-85% 香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯和少于 5% 的香叶基溴乙酸酯。

两种样品如实施例 1 中所述加工。

第三实验

在室温下将在丙酮 (40ml) 中的香叶基溴乙酸酯 (2.02g, 8mmol, 1eq) 缓慢加入在甲苯 (40ml) 中的十二烷基胺 (6.4ml, 28mmol, 3.5eq) 中。在搅拌 7 小时后，由 ¹H NMR 检测反应完成。超过 90% 的香叶基溴乙酸酯转化为香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯。N,N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺和剩余的香叶基溴乙酸酯的比例小于 10%。氯仿和乙酸乙酯是两种其它溶剂，其导致相同的选择性地形成香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯。

所有样品如实施例 1 中所述进行加工。

香叶基 N-十二烷基氨基乙酸酯 (75)

$C_{24}H_{45}NO_2$ M = 379.63 g/mol

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃): 0.88 (CH₃CH₂, t, J 6.6 Hz, 3H), 1.26 (CH₂, m, 18H), 1.47 (CH₂CH₂N, m, 2H), 1.60 1.68 1.71 (CH₃-C=, s 9H), 2.07 (=CH-CH₂, =C(CH₃)-CH₂, m, 4H), 2.59 (CH₂CH₂N, t, 7.1 Hz, 2H), 3.40 (CH₂OOCCH₂NHCH₂, s, 2H), 4.65 (=CH-CH₂-OOC, d, J 6.9 Hz, 2H), 5.08 (=CH, m, 1H), 5.34 (=CH-CH₂OOC, t, J 7.1 Hz, 1H)

¹³C NMR (70 MHz, CDCl₃): 14.0 CH₃CH₂, 16.3 17.5 25.5 CH₃-C=, 22.6 27.1 29.2 29.43 29.52 31.8 CH₂, 26.2 =CH-CH₂-CH₂, 27.5 CH₂CH₂N, 39.4 =C(CH₃)-CH₂, 49.6 CH₂CH₂N, 50.9 CH₂OOCCH₂NCH₂, 61.4 =CH-CH₂-OOC, 117.9 =CH-CH₂-OOC, 123.4 (CH₃)₂C=CH, 132.0 =C(CH₃)₂, 142.4 =C(CH₃)-CH₂, 172.5 C=O

H-C COSY:

在 0.88ppm (1H) 和在 14.0ppm (13C) 的三重峰直接偶合

在 1.26ppm (1H) 和在 22.6 27.1 29.2 29.43 29.52
31.8ppm (13C) 的多重峰直接偶合

5 在 1.60 1.68 和 1.71ppm (1H) 和在 16.3 17.5 和 25.5ppm (13C)
的三个单峰直接偶合

在 1.47ppm (1H) 和在 27.5ppm (13C) 的多重峰直接偶合

在 2.07ppm (1H) 和在 26.2 和 39.4ppm (13C) 的多重峰直接偶合

在 2.59ppm (1H) 和在 49.6ppm (13C) 的三重峰直接偶合

10 在 3.40ppm (1H) 和在 50.9ppm (13C) 的单峰直接偶合

在 4.65ppm (1H) 和在 61.4ppm (13C) 的双重峰直接偶合

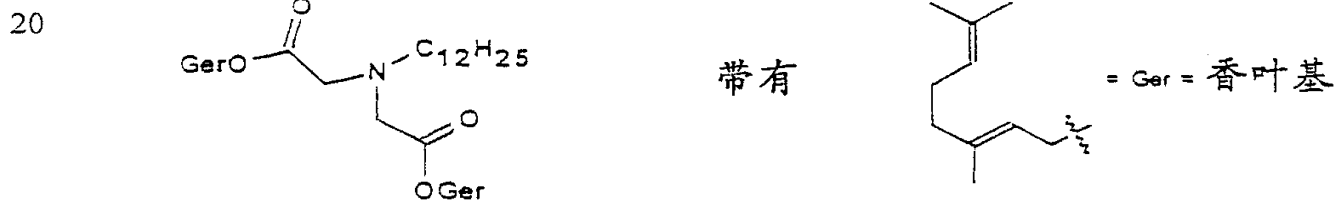
在 5.08ppm (1H) 和在 123.4ppm (13C) 的多重峰直接偶合

在 5.34ppm (1H) 和在 117.9ppm (13C) 的三重峰直接偶合

SM(电喷雾)MH⁺ = C₂₄H₄₆NO₂ = 380.64g/mol

15 实验值: m/z=380.5.

N, N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺的合成



25

在室温下将在丙酮(50ml)中的十二烷基胺(18.4ml, 80mmol, 2eq)缓慢加入在丙酮(200ml)中的香叶基溴乙酸酯(46.24g, 168mmol, 2.1eq)和二异丙基胺(22ml, 168mmol, 2.1eq)中。

30 反应过程用 1H NMR 监测, 在搅拌 10 小时后, 由 NMR 检测反应完成。过滤出形成的二异丙基胺溴化氢, 真空蒸发丙酮, 加入石油醚 40-60 °C (100ml)。这导致更多的二异丙基胺溴化氢沉淀, 在真空蒸发石油

醚之前将其过滤。最后一组操作重复三次，直至不再有二异丙基胺溴化氢沉淀。最终的油状物(46.5g)组成为(按摩尔计)：~90% N,N-二(香叶基乙酸酯)-N-十二烷基胺、~5% 香叶基溴乙酸酯和~5% 香叶基(N,N-二异丙基氨基)乙酸酯。

5

 $C_{36}H_{63}NO_4$
 $M = 573.90 \text{ g/mol}$

10

dH/ H-H COSY: (270 MHz, $CDCl_3$) 0.88 (\underline{CH}_3CH_2 , t, J 6.6 Hz, 3H), 1.26 (\underline{CH}_2 , m, 18H), 1.47 (\underline{CH}_2CH_2N , m, 2H), 1.60 1.67 1.70 ($\underline{CH}_3-C=$, 3 s 18H), 2.06 ($=\underline{CH}-\underline{CH}_2$, $=C(\underline{CH}_3)-\underline{CH}_2$, m, 8H), 2.69 ($\underline{CH}_2\underline{CH}_2N$, t, 7.6 Hz, 2H), 3.55 ($\underline{CH}_2OOC\underline{CH}_2NH\underline{CH}_2$, s, 4H), 4.62 ($=\underline{CH}-\underline{CH}_2-OOC$, d, J 7.3 Hz, 4H), 5.08 ($=\underline{CH}$, m, 2H), 5.34 ($=\underline{CH}-\underline{CH}_2OOC$, t, J 6.6 Hz, 2H)

H-H COSY:

在 0.88ppm 的三重峰和在 1.26ppm 的多重峰偶合

在 1.47ppm 的多重峰和在 2.69ppm 的三重峰偶合

15

在 1.60 1.67 和 1.70ppm 的单峰和在 2.06ppm 的多重峰以及在 5.08 和 5.34ppm 的两个单峰偶合

在 2.06ppm 的多重峰和在 5.08ppm 的峰偶合

在 4.62ppm 的双重峰和在 5.34ppm 的三重峰偶合

20

dC/DEPT H-C COSY: (70 MHz, $CDCl_3$) 13.8 \underline{CH}_3CH_2 , 16.1 17.3 25.3 $\underline{CH}_3-C=$, 22.4 26.9 29.07 29.25 29.34 31.6 \underline{CH}_2 , 26.0 $=\underline{CH}-\underline{CH}_2-\underline{CH}_2$, 27.6 \underline{CH}_2CH_2N , 39.2 $=C(\underline{CH}_3)-\underline{CH}_2$, 54.1 $\underline{CH}_2\underline{CH}_2N$, 54.8 $\underline{CH}_2OOC\underline{CH}_2N\underline{CH}_2$, 60.9 $=\underline{CH}-\underline{CH}_2-OOC$, 118.0 $=\underline{CH}-\underline{CH}_2-OOC$, 123.4 $(\underline{CH}_3)_2C=\underline{CH}$, 131.3 $=\underline{C}(\underline{CH}_3)_2$, 141.9 $=\underline{C}(\underline{CH}_3)-\underline{CH}_2$, 170.9 $C=O$

25

H-C COSY:

在 0.88ppm (1H) 和在 13.8ppm (13C) 的三重峰直接偶合

在 1.26ppm (1H) 和在 22.4 26.9 29.25 29.34

30

31.6ppm (13C) 的多重峰偶合

在 1.60 1.67 和 1.70ppm (1H) 和在 16.1 17.3 和 25.3ppm (13C) 的三个单峰偶合

在 1.47ppm (1H) 和在 27.6ppm (13C) 的多重峰直接偶合
 在 2.06ppm (1H) 和在 26.0 和 39.2ppm (13C) 的多重峰直接偶合
 在 2.69ppm (1H) 和在 54.1ppm (13C) 的三重峰直接偶合
 在 3.55ppm (1H) 和在 54.8ppm (13C) 的单峰直接偶合
 5 在 4.62ppm (1H) 和在 60.9ppm (13C) 的双重峰直接偶合
 在 5.08ppm (1H) 和在 123.4ppm (13C) 的多重峰直接偶合
 在 5.34ppm (1H) 和在 118.0ppm (13C) 的三重峰直接偶合
 SM (电喷雾) MH⁺ = C₃₆H₆₄NO₄⁺ = 574.91g/mol

实验值: m/z=574.5.

10 1, 3-二氨基丙烷-N, N, N', N'-四 (香叶基乙酸酯) 的合成

在室温下将香叶基溴乙酸酯 (3.03g, 22mmol, 4.4eq) 和二异丙基
 胺 (2.45ml, 22mmol, 4.4eq) 与在丙酮 (40ml) 中的 1, 3-二氨基丙烷
 (0.42ml, 5mmol, 1eq) 混合。反应过程用 1H NMR 监测, 在搅拌 5 小时
 15 后, 由 NMR 检测反应完成。过滤出形成的二异丙基胺溴化氢, 真空蒸
 发丙酮。得到的棕色油状物溶解在丙酮 (50ml) 中, 过滤和真空蒸发丙
 酮。最后一组操作用石油醚 60-80℃ 重复三次, 直至不再有二异丙基
 胺溴化氢沉淀。最终的油状物组成为:

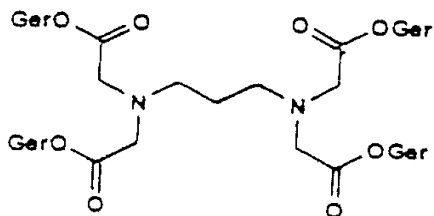
最终油状物组成	% 1H NMR
1, 3-二氨基丙烷-N, N, N', N'-四 (香叶基乙酸酯)	~ 90 %
香叶基溴乙酸酯	5-10 %
二异丙基胺溴化氢	~ 2 %
二异丙基胺	<<1 %
香叶基 (N, N-二异丙基氨基) 乙酸酯	~ 2 %

1, 3-二氨基丙烷-N, N, N', N'-四 (香叶基乙酸酯)

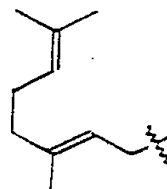
20

25

5



帶有



= Ger = 香叶基

10

 $C_{51}H_{82}N_2O_8$ $M = 851.22 \text{ g/mol}$

dH/ H-H COSY: (270 MHz, $CDCl_3$) 1.50-1.80 (CH_2CH_2N , m, 2H 和 1.60 1.68 1.70 $CH_3-C=$, 3 s $3 \cdot 12H$, 总共 38H), 2.07 ($=CH-CH_2$, $=C(CH_3)-CH_2$, m, 16H), 2.76 (CH_2CH_2N , t, 7.3 Hz, 4H), 3.55 ($CH_2OOCCH_2NHCH_2$, s, 8H), 4.61 ($=CH-CH_2-OOC$, d, J 7.3 Hz, 8H), 5.08 ($=CH$, m, 4H), 5.33 ($=CH-CH_2OOC$, t, J 7.6 Hz, 4H)

15

H-H COSY:

在 1.5-1.8ppm 的多重峰和在 2.07 2.76 4.61 5.08 和 5.33ppm 的单峰偶合

在 2.07ppm 的多重峰和在 5.08ppm 的峰偶合

20

在 2.76ppm 的三重峰和在 1.5-1.8ppm 的多重峰偶合

在 4.61ppm 的双重峰和在 5.33ppm 的三重峰偶合

25

dC/DEPT H-C COSY: (70 MHz, $CDCl_3$) 16.5 17.7 25.7 $CH_3-C=$, 23.5 CH_2CH_2N , 26.3 $=CH-CH_2-CH_2$, 39.5 $=C(CH_3)-CH_2$, 52.0 CH_2CH_2N , 54.9 $CH_2OOCCH_2NHCH_2$, 61.3 $=CH-CH_2-OOC$, 118.1 $=CH-CH_2-OOC$, 123.7 $(CH_3)_2C=CH$, 131.8 $=C(CH_3)_2$, 142.4 $=C(CH_3)-CH_2$, 171.3 $C=O$

30

H-C COSY:

在 1.5-1.8ppm (1H) 的多重峰和在 23.5 16.5 17.7 和 25.7ppm (^{13}C) 的多重峰直接偶合

在 2.07ppm (1H) 和在 26.3 和 39.5 (^{13}C) ppm 的多重峰直接偶合

在 2.76ppm (1H) 和在 52.0ppm (13C) 的三重峰直接偶合
 在 3.55ppm (1H) 和在 54.9ppm (13C) 的单峰直接偶合
 在 4.61ppm (1H) 和在 61.3ppm (13C) 的双重峰直接偶合
 在 5.08ppm (1H) 和在 123.7ppm (13C) 的多重峰直接偶合
 在 5.33ppm (1H) 和在 118.1ppm (13C) 的三重峰直接偶合

5

实施例 2
 制备如下本发明的硬表面清洗组合物 A - C。

	A	B	C
Dobanol 123-3®	3.20	3.20	1.28
Lutensol A030®	4.80	4.80	1.92
Dobanol C7-11E06®	8.0	8.0	3.20
拔顶的棕榈核脂肪酸钠	0.80	0.80	0.40
C8 烷基硫酸钠	2.0	2.0	0.8
石蜡磺酸钠	3.0	3.0	1.20
枯烯磺酸钠	3.0	3.0	1.20
香料	0.8	0.8	0.6
支链醇, Isofol 116®	-	-	0.30
DGAA	1.86	-	0.6
MGAA	-	2.49	-
氢氧化钠至	pH10	pH10	pH10
水和少量组分至 100%			

通过加入所有组分和与氨基乙酸酯组分一起混合制备组合物 A 和 B。

10

通过将所有组分加入 DGAA 和香料的预混合物中, 随后加入其余的水制备组合物 C。另外, 混合除 DGAA 和香料之外的其它所有物质, 随后加入 DGAA, 在短时间内加热至 70℃, 然后使混合物在室温 (20℃) 冷却。一旦混合物冷却至室温, 就在搅拌下加入香料组分。

实施例 3

制备如下本发明的机洗餐具组合物。

	D	E	F	G	H	I	J
柠檬酸盐	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	-
480N	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	-
碳酸盐	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	-
STPP	-	-	-	-	-	-	38.0
硅酸盐 (silicate) (以 SiO ₂ 计)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	14.0
硅酸盐 (metasilicate) (以 SiO ₂ 计)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	2.5
PB1 (AvO)	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5	2.2	1.2
TAED	2.2	2.2	2.2	-	-	2.2	2.2
BzP	-	-	-	0.8	-	-	-
阳离子前体	-	-	-	-	3.3	-	-
石蜡	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硝酸铋	-	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2
BD/MA	-	-	-	-	-	-	0.5
PMT	-	-	-	-	-	-	0.5
蛋白酶	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
淀粉酶	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	-
BSA	-	-	-	-	-	-	0.03
DETPMP	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	-
HEDP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-
非离子表面活性剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5
MGAA	0.5	0.5	0.5	1.86	1.86	1.86	1.86
硫酸盐	23.0	22.8	22.4	22.7	22.2	21.5	0.3
包括水份在内的微量组分至余量							
在 1% 的 20℃ 蒸馏水溶液中测得	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	11.0

实施例 4

制备如下本发明的洗衣组合物。

	K	L	M
棕色粉末			
STPP	24.0	-	24.0
沸石 A	-	24.0	-
硫酸盐	9.0	6.0	13.0
MA/AA	2.0	4.0	2.0
LAS	6.0	8.0	11.0
TAS	2.0	-	-
硅酸盐	7.0	3.0	3.0
CMC	1.0	1.0	0.5
增白剂 2	0.2	0.2	0.2
Soap	1.0	1.0	1.0
DETPMP	0.4	0.4	0.2
喷雾			
45E7	2.5	2.5	2.0
25E3	2.5	2.5	2.0
聚硅氧烷抑泡剂	0.3	0.3	0.3
香料	0.3	0.3	0.3
MGAA	1.86	0.5	1.86
干的添加剂			
碳酸盐	6.0	13.0	15.0
PB4	18.0	18.0	10
PB1	4.0	4.0	-
TAED	3.0	3.0	1.0
光活化漂白剂	0.02%	0.02%	0.02%
蛋白酶 #	1.0	1.0	1.0
脂肪酶	0.4	0.4	0.4
Termamyl	0.25	0.30	0.15
硫酸盐	3.0	3.0	5.0
余量(水分和微量组分)	100.0	100.0	100.0

	N	O
附聚物		
45AS	11.0	14.0
沸石 A	15.0	6.0
碳酸盐	4.0	8.0
MA/AA	4.0	2.0
CMC	0.5	0.5
DETPMP	0.4	0.4
喷雾		
25E5	5.0	5.0
香料	0.5	0.5
MGAA	0.5	0.5
干的添加剂		
HEDP	0.5	0.3
SKS 6	13.0	10.0
柠檬酸盐	3.0	1.0
TAED (4)	5.0	7.0
过碳酸盐	20.0	20.0
SRA	0.3	0.3
蛋白酶 #	1.4	1.4
脂肪酶	0.4	0.4
Carezyme	0.6	0.6
Termamyl	0.6	0.6
聚硅氧烷抑泡剂颗粒	5.0	5.0
增白剂 1	0.2	0.2
增白剂 2	0.2	-
余量(水分和微量组分)	100	100
密度(克/升)	850	850