



## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91110486.0

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C11D 1/83

[45]授权公告日 1996年5月1日

[24]颁证日 95.12.23

[21]申请号 91110486.0

[22]申请日 91.9.27

[30]优先权

[32]90.9.28 [33]US[31]590,613

[32]91.7.29 [33]US[31]737,935

[32]91.9.6 [33]US[31]756,008

[73]专利权人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 B·P·默奇 S·W·莫拉尔

M·H·-K·毛

C11D 1/14

C11D 1/52

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

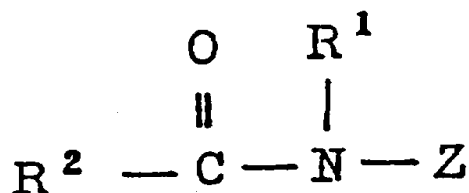
代理人 王景朝

权利要求书 7 页 说明书 97 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含烷基硫酸盐和多羟基脂肪酰胺表面活性剂的洗涤剂

[57]摘要

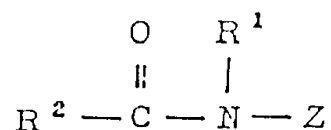
公开了含有烷基硫酸盐和具有通式的多羟基脂肪酰胺的洗涤组合物, 式中  $R^1$  是 H,  $C_1$ — $C_4$  烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、或它们的混合物,  $R^2$  是  $C_5$ — $C_{31}$  烷基, 和 Z 是具有直烷基链的多羟基烷基 (其中的直烷基链具有至少 3 个直接与此链相连的羟基), 或它们的烷氧基化衍生物, 该洗涤剂组合物与抑泡剂结合。另一方面, 烷基硫酸盐和多羟基脂肪酰胺以选定的比例一起使用以改进性能。再一方面, 提供了一种含有多羟基脂肪酰胺和  $C_{14}$  或更高级烷基硫酸盐的液体洗涤剂。又一方面, 提供了烷基硫酸盐和多羟基脂肪酰胺的洗涤粒子。又再一方面, 特殊类型的辅助表面活性剂加入到该组合物中以改进性能。



# 权 利 要 求 书

1. 一种用于在自动洗衣机清洗织物的洗衣洗涤剂组合物, 其特征在于该组合物含有:

(a) 至少 3% (重量) 的通式为



的多羟基脂肪酰胺化合物, 式中  $\text{R}^1$  是  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基或它们的混合基团,  $\text{R}^2$  是直链  $\text{C}_7 - \text{C}_{19}$  烷基或链烯基, 以及  $\text{Z}$  是由还原糖衍生的糖基;

(b) 至少 3% (重量) 的烷基硫酸盐表面活性剂; 和

(c) 任选地, 泡沫抑制量的抑泡剂;

其中所述组合物具有的 (b): (a) 重量比为 1:6 至 6:1。

2. 如权利要求 1 的洗涤剂组合物, 它还含有 1% 至 30% 的选自阴离子、非离子、和阳离子表面活性剂, 及其混合物的辅助表面活性剂组分。

3. 如权利要求 2 的洗涤剂组合物, 其中所述的辅助表面活性剂包括烷基乙氧基化的硫酸盐表面活性剂、烷基苯磺酸盐表面活性剂、烷基酯磺酸盐表面活性剂、烷基乙氧化物表面活性剂、烷基聚糖苷表面活性剂、链烷烃磺酸盐表面活性剂、或烷基酚烷氧基化物表面活性剂、或它们的混合物。

4. 如权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中所述的抑泡剂选自硅氧烷抑泡剂、烃抑泡剂、和单硬脂基磷酸盐抑泡剂, 及其混合物。

5. 如权利要求 1 的洗涤剂组合物, 它含有至少 0.5% 的一元羧酸盐脂肪酸, 或其盐, 抑泡剂。

6. 如权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中  $R^1$  是甲基,  $R^2$  是直链  $C_{11}$  -  $C_{17}$  烷基或链烯基, Z 是  $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH}) - (\text{CHOH})_{n-1} - \text{CH}_2\text{OH}$ , 或  $-\text{CH}_2 - (\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH}) - \text{CH}_2\text{OH}$ , 其中 n 是 3 至 5 的整数, 包括 3 和 5, 及  $R'$  是 H 或环或脂族单糖。

7. 如权利要求 1 的组合物, 其中对于多羟基脂肪酰胺而言, Z 是由葡萄糖或麦芽糖或它们的混合物所衍生的。

8. 如权利要求 1 的组合物, 其中 Z 是单糖、双糖和任选地, 含有至少 1% (重量) 的双糖的多糖的混合物所衍生的, 所述混合物可由植物来源中获得。

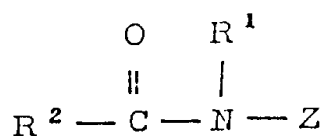
9. 如权利要求 1 的洗涤剂组合物, 还含有至少 1% (重量) 的洗涤剂助洗剂。

10. 如权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中所述的烷基硫酸盐表面活性剂包含  $C_{14}$  -  $C_{18}$  烷基硫酸盐。

11. 如权利要求 9 的洗涤剂组合物, 其中所述的烷基硫酸盐表面活性剂包含  $C_{14}$  -  $C_{18}$  烷基硫酸盐。

12. 如权利要求 1 的洗涤剂组合物, 含有:

(a) 3-50% (重量) 的通式为



的多羟基脂肪酰胺化合物, 式中  $R^1$  是甲基, 或其混合物,  $R^2$

是直链  $C_7 - C_{17}$  烷基或链烯基, 及 Z 是由还原糖衍生的糖基;  
和

(b) 3-50% (重量) 的烷基硫酸盐表面活性剂;

其中 (b): (a) 的重量比为 1.25:1 至 1:6。

13. 如权利要求 12 的组合物, 其中对于多羟基脂肪酰胺而言, Z 是由葡萄糖或麦芽糖或它们的混合物所衍生的。

14. 如权利要求 12 的组合物, 其中 Z 是由单糖、双糖和任选地, 含有至少 1% (重量) 双糖的多糖的混合物所衍生的, 所述的混合物可由植物来源获得。

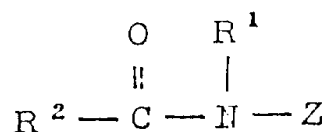
15. 如权利要求 12 的洗涤剂组合物, 其中所述 (b): (a) 的比为 1.25:1 至 1:4。

16. 如权利要求 12 的洗涤剂组合物, 还含有至少 1% (重量) 的洗涤剂助洗剂。

17. 如权利要求 12 的洗涤剂组合物, 还含有烷基乙氧基化的硫酸盐表面活性剂、烷基苯磺酸盐表面活性剂、烷基酯磺酸盐表面活性剂、烷基乙氧基化物表面活性剂, 烷基聚糖苷表面活性剂、链烷烃磺酸盐表面活性剂和烷基酚烷氧基化物表面活性剂, 或它们的混合物。

18. 如权利要求 1 的洗涤剂组合物, 它是一种液体洗涤剂组合物, 其特征为含有:

(a) 3-50% (重量) 的通式为



的多羟基脂肪酰胺化合物, 式中  $\text{R}^1$  是  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基或它们的混合物,  $\text{R}^2$  是直链  $\text{C}_7 - \text{C}_{19}$  烷基或链烯基, 以及 Z 是由还原

糖衍生的糖基;

(b) 3-50% (重量) 的  $C_{14}$  或更高级的烷基硫酸盐表面活性剂;

(c) 一种液体载体;

其中所述组合物中的多羟基脂肪酰胺与  $C_{14}$  或更高级的烷基硫酸盐表面活性剂的重量比为 6:1 至 1:6。

19. 如权利要求 18 的洗涤剂组合物, 其中所述组合物含有 3% 至 30% 的多羟基脂肪酰胺和 3% 至 30% 的所述烷基硫酸盐。

20. 如权利要求 19 的洗涤剂组合物, 还含有 1% 至 30% 的包括阴离子或非离子表面活性剂或它们混合物的辅助表面活性剂。

21. 如权利要求 20 的洗涤剂组合物, 其中所述的辅助表面活性剂选自烷基乙氧基化的硫酸盐、烷基乙氧化物、烷基苯磺酸盐、链烷烃磺酸盐、烷基酯磺酸盐、烷基酚烷氧基化物、和烷基聚糖苷, 以及它们的混合物。

22. 如权利要求 19 的组合物, 其中对于多羟基脂肪酰胺有言, 乙是由葡萄糖和麦芽糖或它们的混合物所衍生的。

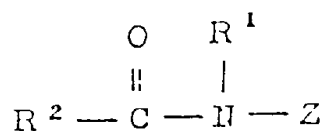
23. 如权利要求 19 的组合物, 其中乙是由单糖、双糖和任选地, 含至少 1% (重量) 的双糖的多糖的混合物所衍生的, 所述的混合物可由植物来源获得。

24. 如权利要求 23 的洗涤剂组合物, 还含有泡沫抑制量的抑泡剂。

25. 如权利要求 24 的洗涤剂组合物, 还含有助洗剂。

26. 如权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中用于粒状洗涤剂组合物中的洗涤粒子含有 (a) 和 (b) 的紧密混合物:

(a) 5% 至 90% (重量) 的通式为



的多羟基脂肪酰胺化合物, 式中  $R^1$  是  $H$ 、 $C_1 - C_4$  烷基或它们的混合物,  $R^2$  是直链  $C_7 - C_{19}$  烷基或链烯基, 以及  $Z$  是由还原糖衍生的糖基;

(b) 10% 至 95% (重量) 的烷基硫酸盐表面活性剂。

27. 如权利要求 26 的组合物, 其中的洗涤粒子还含有 1% 至 30% 的加溶剂。

28. 如权利要求 27 的组合物, 其中所述的加溶剂选自阴离子磺酸盐表面活性剂、具有乙氧基化程度至少为 0.5 的乙氧基化物表面活性剂、环多羟基脂肪酰胺、烷基多糖苷、聚 1, 2-亚乙基二醇聚合物、和聚(丙烯酸)聚合物、以及它们的混合物。

29. 如权利要求 28 的组合物, 其中所述的加溶剂包括烷基乙氧化物、烷基乙氧基化硫酸盐、烷基酯磺酸盐、环多羟基脂肪酰胺、烷基多糖苷、或聚 1, 2-亚乙基二醇或聚(丙烯酸)聚合物、或它们的混合物。

30. 如权利要求 29 的组合物, 其中所述组分 (a) 的多羟基脂肪酰胺中的  $R^1$  是甲基,  $R^2$  是直链  $C_9 - C_{17}$  烷基或链烯基, 和  $Z$  是  $-CH_2(CHOH)_nCH_2OH$ 、 $-CH-(CH_2OH)(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$ 、或  $-CH_2-(CHOH)_2(CHOR')(CHOH)-CH_2OH$ , 其中  $n$  是 4,  $R'$  是  $H$  或环或脂族单糖, 或者是它们的混合物。

31. 如权利要求 30 的组合物, 其中对于多羟基脂肪酰胺而言,  $Z$  是由葡萄糖或麦芽糖或它们的混合物所衍生的。

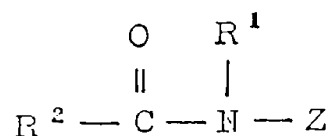
32. 如权利要求 31 的组合物, 其中  $Z$  是由单糖、双糖和任选地, 含至少 1% (重量) 双糖的多糖的混合物所衍生的, 所述的混合物可由植物来源获得。

33. 如权利要求 1 的一种洗涤剂组合物, 含有至少 5% (重量) 的权利要求 20 中所述的洗涤粒子和洗涤剂助洗剂。

34. 如权利要求 33 的洗涤剂组合物, 还含有泡沫抑制量的抑泡剂。

35. 如权利要求 1 的一种洗涤剂组合物, 其特征在于含有:

(a) 至少 3% (重量) 的通式为



的多羟基脂肪酰胺化合物, 式中  $\text{R}^1$  是  $\text{H}$ 、 $\text{C}_{1-4}$  烷基或它们的混合物,  $\text{R}^2$  是直链  $\text{C}_7 - \text{C}_{19}$  烷基或链烯基, 以及  $\text{Z}$  是由还原糖衍生的糖基;

(b) 至少 3% (重量) 的烷基硫酸盐表面活性剂; 和

(c) 辅助表面活性剂, 选自烷基乙氧基化物、烷基乙氧基化的硫酸盐、和烷基烷氧基化的磺酸盐, 或它们的混合物;

其中 (b): (a) 的重量比为 6:1 至 1:6, 及 (a): (c) 的重量比为 1:5 至 5:1。

36. 如权利要求 35 的组合物, 其中对于多羟基脂肪酰胺而言,  $\text{Z}$  是由葡萄糖或麦芽糖或它们的混合物所衍生的。

37. 如权利要求 35 的组合物, 其中  $\text{Z}$  是由单糖、双糖和任选地, 含有至少 1% (重量) 双糖的多糖的混合物所衍生的, 所述的混合物可由植物来源获得。

38. 如权利要求 35 的洗涤剂组合物, 它含有泡沫抑制量的抑泡剂。

39. 如权利要求 35 的洗涤剂组合物, 其中  $R^1$  是甲基,  $R^2$  是直链  $C_{11} - C_{17}$  烷基或链烯基, 和 Z 是由还原糖所衍生的。

40. 如权利要求 35 的洗涤剂组合物, 还含有至少 1% (重量) 的洗涤剂助洗剂。

41. 如权利要求 39 的洗涤剂组合物, 其中所述的比例 (b): (a) 为 4:1 至 1:4, 以及所述的比例 (a): (c) 为 3:1 至 1:3。



含烷基硫酸盐和多羟基  
脂肪酰胺表面活性剂的洗涤剂

本发明涉及含烷基硫酸盐的洗衣用洗涤剂组合物，更具体地是本发明涉及含有烷基硫酸盐和特定的多羟基脂肪酰胺表面活性剂混合物的洗衣用洗涤剂组合物。

洗衣用洗涤剂从各种织物上洗去通常存在于洗物中的多种污物和油斑的良好综合洗净能力是评价这类洗涤剂的最重要的指标之一。由于在冷、热水洗涤条件下都具有非常有效的综合洗衣洗净能力，已将直链烷基苯磺酸盐（“LAS”）和烷基硫酸盐（“AS”）表面活性剂的混合物用于粒状洗涤剂组合物。LAS表面活性剂因其具有洗去油脂和油渍的优越洗净能力而常被采用。LAS和AS的结合是所希望的，因为这将LAS对油脂和油渍的优越洗净能力（LAS单独对多种类型油渍具有良好的洗净能力）与AS表面活性剂对细粒污物的优良去除性能结合起来了。尽管AS表面活性剂较易从可再生的资源中得到，但仍希望有一种具有类似的，改进的洗净性能的洗涤剂组合物，在其中LAS或部分或全部由易从天然的、可再生的，非石油的原料制得的表面活性剂取代。

将特定的AS表面活性剂有效地结合到重垢型液体洗涤剂中是所希望的，以便从其良好的综合洗涤性能，特别是其对细粒污物的洗净性能中获益。虽然低级烷基链烷基硫酸盐表面活性剂较易结合于轻垢型液体洗涤剂中，但C<sub>14</sub>和更大的烷基的硫酸盐表面活性剂结合到液体洗涤剂中对本技术领域中的普通技术人员而言是困难的。人们通常更

愿将这些长链表面活性剂用于洗衣和纺织物的清洁用途。

此外，粒状洗涤剂希望增强烷基硫酸盐表面活性剂，特别是那些具有  $C_{14}$  和更长的烷基链的烷基硫酸盐表面活性剂在水溶液中的可溶性和溶解度。

本发明提供洗涤剂组合物，它们含烷基硫酸盐，并可含降低了浓度的 LAS（或不含 LAS），而又具有优良的综合洗净能力（包括洗油腻／油渍）。本发明提供了可以是粒状的洗涤剂组合物，还提供了液态的，包含  $C_{14}$  和更长烷基的硫酸盐表面活性剂的洗涤剂组合物。在粒状洗涤剂组合物中包含这类多羟基脂肪酰胺可以增加烷基硫酸盐表面活性剂在水溶液中的溶解性和溶解度。

本发明还包括提供粒状烷基硫酸盐和多羟基脂肪酰胺的洗涤颗粒，在该洗涤颗粒中含有此两种表面活性剂和能进一步增强在水溶液中溶解度的第三种成分的混合物。这些洗涤颗粒的优越性在于它们对于将多羟基脂肪酰胺以不发粘的形式加到颗粒洗涤剂配方中提供了改进性的方法，而不再借助于使用产生无效成本的相当数量的惰性组分。通常该多羟基脂肪酰胺有发粘或粘稠的性质，这在颗粒配方中是不希望的。此外这些洗涤颗粒在水溶液中，特别是在自动洗衣机中显示出改善了溶解性。

在现有技术中已公开了多种多羟基脂肪酰胺，如 N— 酰基，N— 甲基葡萄糖酰胺已由 J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin 及 P. L. Finn 公开在 "The Thermotropic Liquid—Crystalline Properties of Some Straight Chain Carbohydrate Amphiphiles," (Liquid Crystals, 1988, Volume 3, No. 11,

PP 1569—1581) 中, 及由 A. Muller—Fahrnw, V. Zabel, M. Steifa, 及 R. Hilgenfeld 公开于 “Molecular and Crystal Structure of a Nonionic Detergent: Nonanoyl—N—methylglucamide” (J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, PP 1573—1574.) 中。N—烷基多羟基酰胺表面活性剂的用途由于被用于生物化学中, 如用于溶解生物膜, 近年来颇受关注。如见于杂志文章 “N—D—Glucosyl—N—methylalkanamide Compounds, a New Class of Non—Ionic Detergents For Membrane Biochemistry,” (Biochem. J. (1982), Vol. 207, pp 363—366, by J. E. K. Hildreth.)。

在洗涤剂组合物中使用 N—烷基葡萄糖酰胺也公开过。转让于 Thomas Hedley & Co., Ltd. 的美国专利 U. S. 2,965,576 (1960. 12. 20 授予 E. R. Wilson) 和英国专利 809,060 (1959. 2. 18 公开) 涉及到含有阴离子表面活性剂和特定酰胺表面活性剂的洗涤剂组合物, 该组合物可含有作为低温发泡促进剂而加入的 N—甲基葡萄糖酰胺。这些化合物包含一个有 10—14 个碳原子的长直链脂肪酸的 N—酰基。这些化合物也可含有辅助材料, 如碱金属磷酸盐、碱金属硅酸盐、硫酸盐和碳酸盐。一般还表明赋予该组合物所需性能的附加组分如荧光染料、漂白剂、香料等也包含在该组合物中。

U. S. 2,703,798 (1955. 3. 8. 授予 A. M. Schwartz) 涉及含有 N—烷基葡萄糖胺和一种脂肪酸的脂族酯的缩

合反应产物的含水洗涤剂组合物。这种反应的产物据称可以水溶液洗涤剂组合物的形式使用，而无需进一步提纯。如在 U S . 2 , 7 1 7 , 8 9 4 ( 1 9 5 5 . 9 . 1 3 授予 A . M . Schwartz ) 中公开的制备酰化葡萄糖胺的硫酸酯也是已知的。

J . Hildreth 的 P C T 国际申请 W O 8 3 / 0 4 4 1 2 ( 1 9 8 3 . 1 2 . 2 2 公开 ) 涉及含多羟基脂族基团的两性化合物，该化合物据称可用于多种目的，这包括用作化妆品、药、香波、洗液和眼药膏中的表面活性剂，用作药品的乳化剂和分散剂，以及为使膜、整个细胞或其它组织样品增溶及制备脂质体而用于生物化学中。在这些公开物中的化合物是通式为  $R'CON(R)CH_2R''$  及  $R''CON(R)R'$  的化合物，式中的 R 是氢或一有机基团，R' 是至少 3 个碳原子的脂族烃基团，而 R'' 是醛糖残基。

欧洲专利 E P 0 2 8 5 7 6 8 ( 1 9 8 8 . 1 0 . 1 2 公开，H . Kelkenberg 等人 ) 涉及 N—多羟基烷基脂肪酰胺在含水洗涤剂体系中作增稠剂的用途。所包括的是通式为  $R_1C(O)N(X)R_2$  的酰胺，式中  $R_1$  是  $C_1—C_{17}$  ( 优选  $C_7—C_{17}$  ) 的烷基， $R_2$  是氢、 $C_1—C_{18}$  ( 优选  $C_1—C_8$  ) 烷基或烯化氧，而 X 是有 4—7 个碳原子的多羟基烷基，如 N—甲基，椰子脂肪酸葡萄糖酰胺。这类酰胺的增稠性能是将其特用在液体表面活性剂体系中而体现出来的，该体系含有链烷烃磺酸盐，尽管该含水表面活性剂体系可含其它的阴离子表面活性剂，如烷基磺酸盐、烯属磺酸盐、磺基琥珀酸半酯盐及脂肪醇醚磺酸盐，以及非离子表面活性剂，如脂肪醇聚乙二醇醚，烷基苯酚聚乙二醇醚，脂肪酸聚乙二醇酯，聚环氧丙烷—聚环氧乙烷混合聚合物等。链烷烃磺酸盐 / N—甲基椰子脂肪酸葡萄糖酰胺 / 非离子

表面活性剂香波的配方已示范出来。除了增稠属性外，还认为该 N—多羟基烷基脂肪酰胺具有良好的皮肤耐受属性。

美国专利 U S . 2 , 9 8 2 , 7 3 7 ( 1 9 6 1 . 5 . 2 . 授予 Boettner 等人 ) 涉及含尿素、十二烷基硫酸钠阴离子表面活性剂，以及选自 N—甲基、N—山梨基月桂酰胺和 N—甲基 N—山梨基肉豆蔻酰胺的 N—烷基葡萄糖酰胺非离子表面活性剂的洗涤剂皂条。

其它的葡萄糖酰胺表面活性剂也被公开了，如公开在 D T 2 , 2 2 6 , 8 7 2 ( 1 9 7 3 . 1 2 . 2 0 公开，H. W. Eckert 等人 ) 中。它涉及含一种或多种表面活性剂及增效助剂盐类（选自聚合磷酸盐、螯合剂和洗涤碱）并因加入了通式  $R_1C(O)N(R_2)CH_2(CHOH)_nCH_2OH$  的 N—酰基多羟基烷基—胺而得以改进的洗涤组合物，式中  $R_1$  是  $C_1—C_3$  烷基， $R_2$  是  $C_{10}—C_{22}$  烷基而  $n$  是 3 或 4。此 N—酰基多羟基烷基—胺是作为污物悬浮剂而被加入的。

U S . 3 , 6 5 4 , 1 6 6 ( 1 9 7 2 . 4 . 4 . 授予 H. W. Eckert 等人 ) 涉及含至少一种选自阴离子、两性离子和非离子表面活性剂物组中的表面活性剂和作为织物柔软剂的，通式为  $R_1N(Z)C(O)R_2$  的一种 N—酰基，N—烷基多羟基烷基化合物的洗涤剂组合物，式中  $R_1$  是  $C_{10}—C_{22}$  烷基， $R_2$  是  $C_7—C_{21}$  烷基， $R_1$  和  $R_2$  总共有 23—39 个碳原子， $Z$  是多羟基烷基，它可以是  $-CH_2(CHOH)_mCH_2OH$ （其中  $m$  是 3 或 4）。

U S . 4 , 0 2 1 , 5 3 9 ( 1 9 7 7 . 5 . 3 授予 H. Möller 等人 ) 涉及含 N—多羟基烷基—胺的处理皮肤的化妆品组合物，它们包括通式  $R_1N(R)CH(CHOH)_mR^2$  的化合物，式中  $R_1$

是H，低级烷基，羟基—低级烷基或氨烷基以及杂环氨烷基，R与R<sub>1</sub>相同，但二者不可都是H，而R<sub>2</sub>是CH<sub>2</sub>OH或COOH。

法国专利1, 360, 018 (1963. 4. 26, 转让予Commercial Solvents Corporation) 涉及一种由于加了通式RC(O)N(R<sub>1</sub>)G的酰胺而稳定的抗聚合的甲醛溶液，式中R是至少为7个碳原子的羧酸官能度，R<sub>1</sub>是氢或较低级烷基，G是具有至少5个碳原子的糖醇残基。

德国专利1, 261, 861 (1968. 2. 29, A. Heins) 涉及有效地被用作湿润剂和分散剂的通式为N(R)(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)葡萄糖衍生物，式中R是葡萄糖的糖残留部分，R<sub>1</sub>是C<sub>10</sub>—C<sub>20</sub>烷基，R<sub>2</sub>是C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>酰基。

GB 745, 036 (1956. 2. 15, 转让予Atlas Powder Company) 涉及杂环酰胺及其羧酸酯(它们被认为作为化学中间物、乳化剂、湿润剂和分散剂、洗涤剂、织物柔软剂等是有效的)。该类化合物由通式N(R)(R<sub>1</sub>)C(O)R<sub>2</sub>表达，式中R是无水的己五醇或其羧酸酯的残留部，R<sub>1</sub>是一价烃基，而—C(O)R<sub>2</sub>是有2—25个碳原子的羧酸的酰基。

US. 3, 312, 627 (1967. 4. 4, 授予D. T. Hooker) 公开了固体卫生间皂条，它们基本上不含阴离子洗涤剂和碱性助洗材料，而它们含某种脂肪酸的锂皂，一种选自某些环氧丙烷—1, 2—亚乙二胺—环氧乙烷缩合物、环氧丙烷—丙二醇—环氧乙烷缩合物和聚合的1, 2—亚乙基二醇的非离子表面活性剂，并还含非离子发泡组分，还可包括通式为RC(O)NR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)的多羟基酰胺，式中RC(O)含有约10—约14个碳原子，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>每个是

H或C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>烷基，所述的烷基有总数为2—约7的碳原子，而取代羟基总数为2—约6，基本类似的公开可见于US. 3, 312, 626（也于1967. 4. 4，授予D. T. Hooker）。

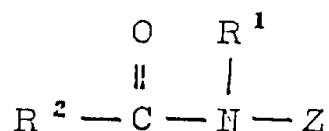
一方面，本发明提供了在自动洗衣机中有效地清洗织物的低泡洗衣用洗涤剂组合物，所述组合物含：

(a) 至少约1%（重量）的通式 
$$R^2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \overset{\overset{R^1}{|}}{N} - Z$$
 的多羟基脂肪酰胺化合物，式中R<sup>1</sup>是H、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>烷基、2—羟基乙基、2—羟基丙基或其混合物，R<sup>2</sup>是C<sub>5</sub>—C<sub>31</sub>烷基，而Z是具有直烷基链的多羟基烷基（其中的直烷基链具有至少3个直接与该链相连的羟基），或是其烷氧基化的衍生物。

(b) 至少约1%（重量）的烷基硫酸盐表面活性剂；

(c) 泡沫抑制量的抑泡剂，优选的是选自一元羧酸脂肪酸及其盐、硅氧烷抑泡剂、一硬脂酸二—碱金属烷基磷酸盐和磷酸酯，烃类抑泡剂及其混合物所构成的物组中的抑泡剂。其中的多羟基脂肪酰胺与烷基硫酸盐表面活性剂的重量比为约1:10至约10:1，优选的是约1:6至约6:1，更优选的是约1:4—约3:1，最优选的是约1:4至约1:1。

另一方面，本发明提供了含烷基硫酸盐表面活性剂和多羟基脂肪酰胺的洗涤剂组合物，其中的烷基硫酸盐等多羟基脂肪酰胺的重量比约为1.25:1至6:1，优选的约为1.25:1—4:1，更优选的约为1.25:1.0，其中的多羟基脂肪酰胺的通式为



式中  $\text{R}^1$  是甲基、 $\text{R}^2$  是  $\text{C}_9 - \text{C}_{17}$  烷基或链烯基，而  $\text{Z}$  是由还原糖衍生的糖基或其烷氧基化的衍生物。

再一方面，本发明提供了一种液体洗涤剂组合物，它含有：

(a) 至少约 1% (重量) 的通式为  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R}^1 \\ \parallel \quad | \\ \text{R}^2 - \text{C} - \text{N} - \text{Z} \end{array}$  的多羟基脂肪酰胺化合物，式中  $\text{R}^1$  是  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或其混合物， $\text{R}^2$  是  $\text{C}_5 - \text{C}_{31}$  烷基，而  $\text{Z}$  是具有直烷基链的多羟基烷基（其中的直烷基链具有至少 3 个直接与该链相连的羟基）、或其一种烷氧基化的衍生物；

(b) 至少约 1% (重量) 的  $\text{C}_{14}$  或更高烷基硫酸盐表面活性剂；

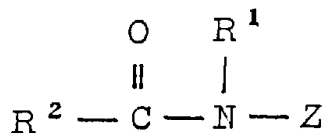
(c) 一种液体载体；

其中所述组合物中的多羟基脂肪酰胺与较高的烷基硫酸盐表面活性剂的重量比约为 1 : 10 — 10 : 1，优选约为 1 : 6 — 6 : 1，更优选约为 1 : 4 — 3 : 1 而最优选约为 1 : 4 — 1 : 1。

再另一方面，本发明提供了可有效地用于粒状洗涤剂组合物中的洗涤粒子，所述洗涤粒子含有下述 (a) 和 (b) 的紧密混合物：

(a) 约 5% — 约 90% (优选 50%) (重量) 的通式为：





的多羟基脂肪酰胺化合物，式中 $\text{R}^1$ 是 $\text{H}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、或它们的混合物， $\text{R}^2$ 是 $\text{C}_5 - \text{C}_{31}$ 烷基而 $\text{Z}$ 是具有直烷基链的多羟基烷基（其中直烷基链具有至少3个直接与该链相连的羟基），或其烷氧基化的衍生物，及

(b) 约10%（优选50%）至约95%（重量）的烷基硫酸盐表面活性剂；

其中(b) : (a) 约为20 : 1 — 1 : 1。

一方面，本发明提供了在自动洗衣机中可有效地清洗织物的低泡沫洗衣用洗涤剂组合物，所述组合物含：

(a) 至少约1%（重量）的通式  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R}^1 \\ \parallel \quad | \\ \text{R}^2 - \text{C} - \text{N} - \text{Z} \end{array}$  的多羟基脂肪酰胺化合物，式中 $\text{R}^1$ 是 $\text{H}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或它们的混合物， $\text{R}^2$ 是 $\text{C}_5 - \text{C}_{31}$ 烷基而 $\text{Z}$ 是具有直烷基链的多羟基烷基（其中的直烷基链具有至少3个与其直接相连的羟基），或其烷氧基化的衍生物；

(b) 至少约1%（重量）的烷基硫酸盐表面活性剂；

(c) 泡沫抑制量的抑泡剂，优选的是选自由一元羧酸脂肪酸及其盐、硅氧烷抑泡剂、一硬脂酸二—碱金属烷基硫酸盐和羟基抑泡剂，以及它们的混合物所组成的组中的抑泡剂；其中多羟基脂肪酰胺与烷基硫酸盐表面活性剂的重量比约为1 : 10 — 10 : 1，优选约

1 : 6 — 6 : 1, 更优选约为 1 : 4 — 3 : 1, 最优选约为 1 : 4 — 1 : 1。

### 烷基硫酸盐表面活性剂

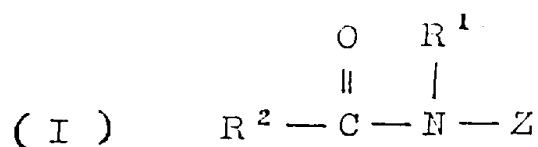
本文组合物含至少约 1 % (重量), 优选约 3 % 至约 50 %, 更好约 5 % — 约 30 % 的烷基硫酸盐表面活性剂。

烷基硫酸盐表面活性剂在本技术领域中公知的。本文中的烷基硫酸盐表面活性剂是水溶性盐或通式  $\text{ROSO}_3\text{M}$  的酸, 式中 R 是  $\text{C}_{10}$  或更高的烃基, 优选为  $\text{C}_{10}$  —  $\text{C}_{24}$  烃基, 优选为烷基或具有  $\text{C}_{10}$  —  $\text{C}_{20}$  烷基成分的羟烷基, 更优选为  $\text{C}_{14}$  —  $\text{C}_{18}$  烷基或羟烷基, 而 M 是 H 或阳离子, 如碱金属阳离子 (如钠、钾、锂) 或铵或取代铵 (如甲基—、二甲基—、和三甲基铵阳离子以及季铵阳离子, 如四甲基铵和二甲基哌啶鎓阳离子, 和由烷基胺, 如乙胺、二乙胺、三乙胺衍生的季铵阳离子, 以及它们的混合物及类似物。通常,  $\text{C}_{14}$  和更高烷基被推荐用于洗衣用途的洗涤组合物。一般, 对于洗衣应用而言 (特别是用于自动洗衣机),  $\text{C}_{12}$  —  $16$  (特别是  $\text{C}_{14}$  —  $16$ ) 烷基链适用于较低的清洗温度 (如低于约  $50^\circ\text{C}$ ), 而  $\text{C}_{16}$  —  $18$  烷基链则适用于较高的清洗温度 (如高于约  $50^\circ\text{C}$ )。

### 多羟基脂肪酰胺表面活性剂

本文组合物含至少约 1 %, 一般含约 3 % 至约 50 %, 最好含约 3 % — 约 30 % 的下述的多羟基脂肪酰胺表面活性剂。

本发明的多羟基脂肪酰胺表面活性剂组分含结构式



的化合物，式中  $R^1$  是  $H$ 、 $C_1-C_4$  烷基、2-羟基乙基、2-羟基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，最好是  $C_1$  烷基（即甲基）； $R^2$  是  $C_5-C_{31}$  烷基，优选直链  $C_7-C_{19}$  烷基或链烯基，更优选  $C_9-C_{17}$  烷基或链烯基，最优选直链  $C_{11}-C_{17}$  烷基或链烯基或它们的混合物； $Z$  是具有直烷基链的多羟基烷基（其中直烷基链具有至少3个直接与该链相接的羟基），或烷氧基化的衍生物（优选为乙氧基化或丙氧基化）。优选  $Z$  是在还原性胺化反应中由还原糖衍生的，更优选  $Z$  是糖基。适用的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖、和木糖。作为原料，高葡萄糖玉米糖浆，高果糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆，以及上面所列的单个的糖都可使用。这些玉米糖浆可产生适于  $Z$  的糖组分混合物。应理解的是，这决不企图排除其它的可用的原料。

$Z$  优选地选自  $-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$ ，

$-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$ ，

$-CH_2-(CHOH)_2(CHOH)_{n-3}-CH_2OH$  组成的组中，其中  $n$  是3—5的整数（包括3和5）， $R'$  是  $H$  或是环的或脂族的单糖以及它们的烷氧基化的衍生物。最优选的是糖基（其中  $n$  为4），特别是  $-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$ 。

在通式(I)中， $R^1$  例如可以是  $N$ -甲基、 $N$ -乙基、 $N$ -丙基、 $N$ -异丙基、 $N$ -丁基、 $N$ -2-羟基乙基或  $N$ -2-羟基丙基。

$R^2-CO-N<$  可以 例如是椰子酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、十六酰胺、牛脂酰胺等。

$Z$  可以是1-脱氧葡萄糖基、2-脱氧果糖基、1-脱氧麦芽糖基、1-脱氧乳糖基、1-脱氧半乳糖基、1-脱氧甘露糖基，1-脱氧

麦芽三糖基等。

在本技术领域制备多羟基脂肪酰胺的方法是公知的。通常它们可通过在还原性胺化反应中将烷基胺同还原糖反应以形成相应的N-烷基多羟基胺，然后在缩合/酰胺化反应步骤中将该N-烷基多羟基胺同脂肪脂族酯或甘油三酯反应以形成该N-烷基、N-多羟基脂肪酰胺产物而制成。制备含多羟基脂肪酰胺的组合物工艺已公开，如公开在英国专利说明书GB 809,060 (1959.2.18公开, Thomas Hedley & Co., Ltd., ), 美国专利US 2,965,576 (1960.12.20, 授予E. R. Wilson) 及美国专利US 2,703,798 (1955.3.8 授予Anthony M. Schwartz) 和美国专利1,985,424 (1934.12.25 授予Piggott), 每份专利都经引证而结合于本文中。

在一种制备N-烷基或N-羟基烷基、N-脱氧糖基脂肪酰胺的方法中(其中该糖基组分是由葡萄糖衍生的,而该N-烷基或N-羟基烷基官能度是N-甲基、N-乙基、N-丙基、N-丁基、N-羟乙基、或N-羟丙基),该产物是通过在存有催化剂时由N-烷基或N-羟基烷基-葡萄糖胺同脂肪酯反应而制得,该脂肪酯选自脂肪甲酯、脂肪乙酯和脂肪甘油三酯,该催化剂选自由磷酸三锂、磷酸三钠、磷酸三钾、焦磷酸四钠、三聚磷酸五钾、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、酒石酸二钠、酒石酸二钾、酒石酸钠钾、柠檬酸三钠、柠檬酸三钾、碱式硅酸钠、碱式硅酸钾、碱式硅铝酸钠、碱式硅铝酸钾及它们的混合物所构成的物组。催化剂的量(以N-烷基或N-羟基烷基-葡萄糖胺摩尔数为基数)优选为

约 0.5 摩尔 % 至约 50 摩尔 %, 更优选为约 2.0 摩尔 %—约 10 摩尔 %。该反应优选在约 138 °C—约 170 °C 下, 一般进行约 20—约 90 分钟。当将甘油三酯在反应混合物中用作脂肪酯源时, 该反应还优选约 1—约 10 % (重量) (以总的反应混合物重量百分数计) 的相转移剂来进行, 该转移剂选自饱和脂肪醇聚乙氧基化物、烷基聚苷、直链糖酰胺表面活性剂及它们的混合物。

该工艺以如下步骤进行为宜:

(a) 将脂肪酯予热至约 138 °C—约 170 °C;

(b) 将 N—烷基或 N—羟基烷基葡萄糖胺加入到加了热的脂肪酯中并混合至形成两相液体/液体混合物所需的程度;

(c) 将催化剂混入该反应混合物中; 及

(d) 在规定的反应时间内搅拌。

若脂肪酯是甘油三酯时, 以反应物重量计, 加入约 2 %—约 20 % 的所形成直链 N—烷基/N—羟基烷基、N—直链葡萄糖基脂肪酰胺产物至反应混合物中作相转移剂也是适宜的。这就活化了该反应, 借此提高了反应速率。在下面的实验中给出了详细的实验程序。

本发明采用的多羟基“脂肪酸”酰胺材料还给洗涤剂配方设计师提供了很多优点, 即这些材料全部是或主要是用天然的、可再生的、非石油的原料制成, 而且它们是可降解的。它们对水生生物呈低毒性。

应认识到, 除通式 (I) 的多羟基脂肪酰胺外, 其制备工艺一般还产生相当数量的不挥发的副产物, 如酯酰胺和环多羟基脂肪酰胺。这些副产物的数量随特定的反应物和工艺条件而变。优选的是, 以这样一种形式提供结合到本文组合物中的多羟基脂肪酰胺, 即加到该洗涤剂中的含多羟基脂肪酰胺的组合物含有小于约 10 %, 优选小于约

4 % 的多羟基脂肪酰胺。上述优选工艺的优点在于它们产出相当少的副产物（其中包括这类环酰胺副产物）。

### 抑泡剂

如以上所讨论的，降低或抑制泡沫形成的化合物可结合到本发明的组合物中。这类物质（以下称为“抑泡剂”）的掺入是所希望的，因为本文中的多羟基脂肪酰胺表面活性剂能增加该洗涤剂组合物的泡沫稳定性。当洗涤剂组合物含相当高的与多羟基脂肪酰胺表面活性剂结合泡沫型表面活性剂时，抑泡剂的作用是特别重要的。对欲用于自动洗衣机的组合物而言，特别希望抑制泡沫的作用。这些机器典型的特征是有有一个装衣物和洗涤水的，具有水平轴并绕该轴旋转的滚筒。这种搅动类型会导致大量泡沫的产生，并随之导致降低洗净性能。在热水洗涤和表面活性剂浓度很高的条件下，使用抑泡剂是特别重要的。

很多种物质可作为抑泡剂用于本文的组合物中。抑泡剂是为本技术领域中的普通技术人员所公知的。例如这概述于 Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, Pages 430—447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979) 中。特别令人感兴趣的是，这类抑泡剂中的一种含有单羧酸脂肪酸及其可溶性盐。这些物质公开在 US 2,954,347 (1960.9.27, 授予 Wayne St. John) 中，该专利经引证已结合在本文中。被用作抑泡剂的单羧酸脂肪酸及其盐一般有 10—约 24 个碳原子（优选 12—18 个碳原子）的烃基链。适用的盐包括碱金属盐，如钠、钾、和锂盐，以及铵和链烷醇铵盐。这些物质是洗涤剂组合物的优选抑泡剂。

洗涤剂组合物也可含非表面活性剂抑泡剂。例如，这包括：高分子量的烃，如石蜡和卤化石蜡，脂肪酸酯（如脂肪酸甘油三酯），一价醇的脂肪酸酯， $C_{18} - C_{40}$  脂族酮（如硬脂酮）等。其它的抑泡剂包括N-烷基化的氨基三嗪。如三一至六一烷基嘧啶胺或二一至四烷基二胺氯三嗪（由氰尿酸氯与2或3摩尔的含1—20个碳原子的伯胺或仲胺的反应得到）、环氧丙烷，以及一硬脂基磷酸盐，如一十八烷醇磷酸酯（如-硬脂基二-碱金属（如K、Na、Li）磷酸酯）和单-硬脂基二-碱金属（如钠、钾、锂）磷酸盐。烃类，如石蜡和卤化石蜡可以液态使用。在室温和大气压下，此液态烃为液态，并约有-40℃至5℃范围内的倾点、最低沸点不小于约110℃（大气压下）。使用含蜡烃，优选熔点低于约100℃含蜡烃是公知的。这种烃成为洗涤剂组合物中的抑泡剂的优选的一类。烃抑泡剂已公开于US. 4,265,779(1981.

5. 5. 授予Gandolfo 等人)，该专利经引证已结合于本文中。这样，这类烃包括约有12—70个碳原子的脂族、脂环族、芳族和杂环的饱和或不饱和烃。在讨论这类抑泡剂时所用的术语“石蜡”，包括真石蜡和环烃的混合物。

其它优选的非表面活性剂抑泡剂包括硅氧烷抑泡剂。这一类别包括采用聚有机硅氧烷油（如聚二甲基硅氧烷、聚有机硅氧烷油或树脂的分散体或乳状液），和聚有机硅氧烷与硅石颗粒的结合体（在其中该聚有机硅氧烷被熔融后化学吸附在硅石上）。在本领域中硅氧烷抑泡剂是公知的，如公开在US. 4,265,779(1981. 5. 5. 授予Gandolfo 等人)和欧洲专利申请No. 89307851. 9（公开于1990. 2. 7. Starch, M. S.）此二份专利经引证已结合于本文。

其它的硅氧烷抑泡剂公开在U S. 3, 455, 839中, 该专利涉及了通过在其中加入少量的聚二甲基硅氧烷流体而制得的用于使水溶液消泡的组合物及方法。

硅氧烷和硅烷化的硅石的混合物也公开了, 如公开在德国专利申请D O S, 2, 124, 526中。在粒状洗涤剂中的硅氧烷去泡剂和泡沫控制剂公开在U S. 3, 933, 672 (授予 Bartolotta 等人) 及U S. 4, 652, 392 (1987. 3. 24 授予 Baginski 等人) 中。

本文所用的示范性的硅氧烷抑泡剂是一种泡沫抑制量的泡沫控制剂, 它基本上由:

(i) 在25℃时粘度约为20 c s.—1500 c s. 的聚二甲基硅氧烷流体;

(ii) 每百分(重量)(i)约5—约50份(重量)硅氧烷树脂, 该树脂由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_2$ 单元构成, 而 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元与 $\text{SiO}_2$ 单元的比约为0.6:1—1.2:1; 以及

(iii) 每百分(i)约1—约20份固体硅胶所组成。

对于任何打算用于自动洗衣机中的洗涤剂组合物而言, 其形成的泡沫都不应达到溢出该洗衣机的程度。在使用时, 抑泡剂最好以“泡沫抑制量”存在。所谓“泡沫抑制量”是指该组合物的配方设计师可选择能充分控制泡沫的这种泡沫控制剂的量来形成可用于自动洗衣机中的低泡沫洗涤剂。该泡沫控制量随所选的洗涤剂表面活性剂而改变。如, 用高起泡的表面活性剂与用较低起泡的表面活性剂相比, 则需要相对说来较多的泡沫控制剂以获得所需的泡沫控制效果。通常应将足



量的抑泡剂结合在低泡洗涤剂组合物中，以便在自动洗衣机的洗涤周期（即在所需的洗涤温度和浓度的条件下，洗涤剂在水溶液中的搅动过程）内所产生的泡沫不超过洗衣机容器筒空余容积的约75%，优选是泡沫不超过此空余容积的约50%，其中该空余容积是按容器筒的总容积与水加衣物所占体积的差而确定的。

当一元羧酸及其盐被用作抑泡剂时，其用量一般最多为洗涤剂组合物的约5%（重量）。更好是使用约0.5%—3%的脂肪族一元羧酸盐抑泡剂。尽管可采用更高的用量，但一般最多用洗涤剂组合物的约2.0%（重量）的硅氧烷抑泡剂。实际上这一上限是很自然的，因为这主要考虑到保持最低成本及能有效地控制发泡的较低用量的有效性。使用约0.01%—约1%的硅氧烷抑泡剂为好，而更好是约0.25%—约0.5%。此处所用的这些重量百分数的值包括任何的与聚有机硅氧烷结合的硅石，以及任何的辅料。硬脂基磷酸酯一般以该组合物重量的约0.1%—约2%的量使用。

尽管可使用更高量的烃抑泡剂，但其一般用量为约0.01%—约5.0%。

该洗涤剂组合物还可含有辅助的表面活性剂组分，它们可包括除上述的烷基硫酸盐和多羟基脂肪酰胺之外的阴离子的和非离子的表面活性剂及其它类型的表面活性剂。

若存有这类辅助的表面活性剂，则其含量一般至少为此洗涤剂组合物的约1%（重量），优选为约3%—约30%（重量）。

当将某些类型的辅助表面活性剂用于本文的组合物中时，它们会进一步带来显著改进的清洗性能。这些辅助表面活性剂包括乙氧烷基硫酸盐、烷基乙氧基化物和烷基磺酸酯（特别是磺酸甲酯）以及其混

合物。多羟基脂肪酰胺与这些辅助表面活性剂的重量比以约5:1-约1:5为好,约1:4-约4:1则更佳。

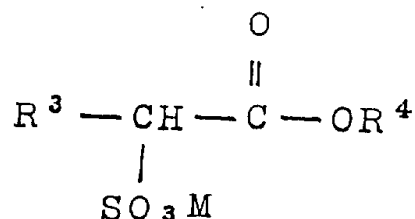
包含在本发明组合物中的所需的其它辅助表面活性剂包括链烷烃磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基聚苷(特别是烷基聚葡萄糖苷)以及烷基酚烷氧基化物,而这对本发明不构成限制。

下面更详细地讨论可用的辅助表面活性剂。

### 辅助阴离子表面活性剂

本文中的磺酸盐烷基酯表面活性剂包括C<sub>8</sub>—C<sub>20</sub>羧酸(即脂肪酸)的直链酯,它们是按照“The Journal of the American Oil Chemists Society”(52(1957), pp 323—329)用气态SO<sub>3</sub>磺化的。适用的原料包括由脂、棕榈油和椰子油等产生的天然脂肪物质。

特别适用于洗衣用途的优选磺酸盐烷基酯表面活性剂包括结构式为:



的磺酸盐烷基酯表面活性剂,式中R<sup>3</sup>是C<sub>8</sub>—C<sub>20</sub>烃基,最好是烷基或它们的组合,R<sup>4</sup>是C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>的烃基,优选烷基或它们的组合;M是一种与磺酸盐烷基酯形成水溶性盐的阳离子。适用的成盐阳离子包括金属(如钠、钾和锂)、及取代的或未取代的铵阳离子(如甲基一、二甲基一、一三甲基和季铵阳离子,如四甲基一铵和二甲基哌啶鎓,以及由链烷醇胺(如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺)产生的阳离子。优选R<sup>3</sup>是C<sub>10</sub>—C<sub>16</sub>烷基、R<sup>4</sup>是甲基、乙基或异丙基。特别

优选磺酸盐甲酯(其中 $R^3$ 是 $C_{14}-C_{16}$ 的烷基)。

文中的烷基烷氧化的硫酸盐表面活性剂是通式为 $RO(A)_mSO_3M$ 的水溶性盐或酸, 式中 $R$ 是未取代的 $C_{10}-C_{24}$ 烷基或具有 $C_{10}-C_{24}$ 烷基组分的羟烷基基团, 优选为 $C_{12}-C_{20}$ 烷基或羟烷基, 更优选为 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟烷基,  $A$ 是乙氧基或丙氧基单元,  $m$ 大于0, 一般约在0.5—6之间, 更优选约在0.5—3之间, 而 $M$ 是 $H$ 或阳离子(如金属阳离子(如钠、钾、锂、钙、镁等), 铵或取代铵阳离子)。烷基乙氧基化的硫酸盐及烷基丙氧基化的硫酸盐在本文考虑之中。取代铵阳离子的特殊例子包括甲基一、二甲基一、三甲基一铵和季铵阳离子, 例如四甲基一铵、二甲基哌啶鎓阳离子, 以及由链烷醇胺(如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺)所产生的阳离子, 及它们的混合物。表面活性剂的例子为 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物(1.0)的硫酸盐、 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物(2.25)的硫酸盐、 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物(3.0)的硫酸盐, 和 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物(4.0)的硫酸盐, 其中的 $M$ 宜选自钠和钾。

其它的可用于洗涤目的的阴离子表面活性剂也可包括在本文的组合物中。这些可包括皂的盐(如包括钠、钾、铵和取代铵盐, 如单一、双和三乙醇胺盐)、烷基苯磺酸盐(特别是 $C_9-C_{20}$ 直链烷基苯磺酸盐)、 $C_8-C_{22}$ 伯或仲链烷磺酸盐、 $C_8-C_{24}$ 链烯磺酸盐、碱土金属柠檬酸盐的热解产物经磺化反应而制得的磺化多元羧酸(如英国专利说明书No. 1, 082, 179所公开的), 烷基甘油磺酸盐、脂酰甘油磺酸盐、脂油基丙三醇硫酸盐、烷基苯酚环氧乙烷醚硫酸盐、链烷烃磺酸盐、烷基磷酸盐、羟乙磺酸盐(如酰基羟乙

磺酸盐)、N-酰基牛磺酸盐(laurates), 甲基牛磺酸的脂肪酰胺、烷基琥珀酰胺盐和硫代琥珀酸盐、硫代琥珀酸的单酯(特别是饱和和未饱和的 $C_{12}-C_{18}$ 单酯)、硫代琥珀酸盐的二酯(特别是饱和和未饱和的 $C_8-C_{14}$ 二酯)、N-酰基肌氨酸盐、烷基多糖的硫酸盐, 如烷基多葡萄糖苷的硫酸盐(非离子非硫酸盐化合物将叙述于后)、支链的伯烷基硫酸盐、烷基聚乙氧基羧酸盐, 如通式 $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^-M^+$ 的那些化合物(式中R是 $C_8-C_{22}$ 烷基、k是0—10的整数, M是形成可溶盐的阳离子), 以及用羟乙磺酸酯化并用氢氧化钠中和了的脂肪酸。树脂酸和氢化树脂酸也适用, 如松香、氢化的松香、存在于或由妥尔油衍生的树脂酸和氢化的树脂酸。其它的例子公开在“Surface Active Agents and Detergents”(Vol. I and II by Schwartz, Perry and Berch)中。各种各样的这类表面活性剂还概述于U.S. 3, 929, 678 (1975. 12. 30, 授予Laughlin等人, 23栏58行—29栏23行)中, 该专利经引证而已结合于本文中。

#### 辅助的非离子洗涤剂表面活性剂

适用的非离子洗涤剂表面活性剂概括地公开在U.S. 3, 929, 678 (1975. 12. 30, 授予Laughlin等人)中的第13栏第14行—第16栏第6行, 该专利经引证而结合于本文中。例证性的, 非限制性的有用的一组非离子表面活性剂列述于下:

1. 烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷的缩合物。通常优选聚环氧乙烷的缩合物。这些化合物包括具有或直链或支链构型的, 含6—12个碳原子的烷基基团的烷基酚和烯化氧的缩合物。

在一优选的实施方案中，环氧乙烷以每摩尔烷基酚约 5 — 25 摩尔的环氧乙烷的量存在。市售的这类非离子表面活性剂包括：

Igepal™ CO—630 (GAF Coporation 出售) 和 Triton™ X—45、X—114、X—100、和 X—102 (均为 the Rohm & Haas Company 出售)。这些化合物可认为是烷基酚的烷氧基化物，如烷基酚的乙氧基化物。

2. 脂族醇与约 1 — 25 摩尔的环氧乙烷的缩合产物。该脂族醇的烷基链可以是直链或支链、伯的或仲的，并且通常含约有 8 — 22 个碳原子。特别优选的是具有含约 10 — 约 20 个碳原子烷基的醇与每摩尔醇为 2 — 18 摩尔的环氧乙烷的缩合产物。市售的这类非离子表面活性剂的例子包括：Tergitol™ 15—S—9 (C<sub>11</sub>—C<sub>15</sub> 直链仲醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Tergitol™ 24—L—6 NMW (C<sub>12</sub>—C<sub>14</sub> 伯醇与 6 摩尔窄分子量分布的环氧乙烷的缩合产物)，这两种产品均由 Union Carbide Coporation 出售；Neodol™ 45—9 (C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub> 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 23—6.5 (C<sub>12</sub>—C<sub>13</sub> 直链醇与 6.5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 45—7 (C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub> 直链醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Neodol™ 45—4 (C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub> 直链醇与 4 摩尔环氧乙烷的缩合产物) (这些产品均由 Shell Chemical Company 出售)，以及 Kyro™ EOB (C<sub>13</sub>—C<sub>15</sub> 醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，该产品由 The Procter & Gamble Company 出售。这些表面活性剂可认为是烷基乙氧基化物。

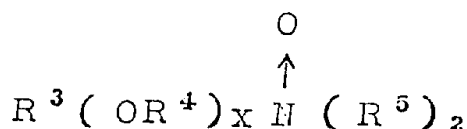
3. 通过环氧丙烷与丙二醇的缩合作用而形成的疏水基与环氧乙烷的缩合物。这些化合物的疏水部分最好分子量为约1500—约1800，并呈现水不溶性。将聚氧乙烯部分加到该疏水部分上，旨在增加该分子作为整体的水溶性，该产物的液体特征最多可被保持在这样一点上，在此点聚氧乙烯含量约为该缩合产物总重的50%，该缩合物相当于与最多约40摩尔环氧乙烷缩合的缩合产物。这类化合物的例子包括某些市售的Pluronic™ 表面活性剂。

4. 环氧乙烷与得自环氧丙烷和1,2-乙二胺的反应产物的缩合产物。这些产物的疏水部分由1,2-乙二胺与过量的环氧丙烷的反应产物构成，并通常分子量为约2500—约3000。该疏水基与环氧乙烷缩合至该缩合产物约含40%—80%（重量）的聚氧乙烯，并且分子量约为5000—11000的程度。这类非离子表面活性剂的例子包括某些市售的Tetronic™ 化合物（BASF出售）。

5. 半极性非离子表面活性剂是非离子表面活性剂中的特殊类别，它包括约含一个10—18个碳原子的烷基部分和二选自由约含1-3

个碳原子的烷基和羟烷基组成组中的部分的水溶性氧化胺；约含一个10—18个碳原子的烷基部分和二选自由约含1-3个碳原子的烷基和羟烷基构成的组中的部分的水溶性氧化膦，以及含有一个约10—约18个碳原子的烷基部分和一个选自由约含1-3个碳原子的烷基和羟烷基部分构成的部分的水溶性亚砷。

半极性非离子洗涤剂表面活性剂包括通式



的氧化胺表面活性剂，式中 $R^3$ 是约含8—22个碳原子的烷基、羟烷基，或烷基苯基及其混合物； $R^4$ 是约含2—3个碳原子的亚烷基或羟亚烷基或其混合物。 $X$ 为0—约3；而每个 $R^5$ 是含有约1—约3个碳原子的烷基或羟烷基，或含约1—约3个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷基团。 $R^5$ 基团之间可彼此相连（如通过氧或氮原子）而形成环结构。

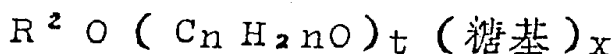
特别是，这些氧化胺表面活性剂包括 $C_{10}-C_{18}$ 烷基二甲基氧化胺和 $C_8-C_{12}$ 烷氧乙基二羟基乙基氧化胺。

6. 公开在US, 4, 565, 647 (1986. 1. 21. 授予Llenado) 中的烷基多糖，它具有约含6—30个碳原子（优选约10—约16个碳原子的疏水基团和多糖（如，多苷）、含约1.3—约1.0个，优选为约1.3—约3个，最优选为约1.3—约2.7个糖单元的亲水基团。任何含5或6个碳原子的还原糖，如葡萄糖、半乳糖都可用，而半乳糖基部分可取替葡萄糖基部分。（该疏水基可任选地连在2—、3—、4—等位，因此而产生的葡萄糖或半乳糖不同于葡糖苷或半乳糖苷）。该糖间键，如可在另加入的糖单元的一个位置和前述的糖单元上的2—、3—、4—和/或6—位之间。

任意地，但并不希望，可有一个连接该疏水部分和多糖部分的聚烯化氧。优选的烯化氧为环氧乙烷。典型的疏水基包括饱和的或不饱和的、支链或非支链的含约8—约18个（优选约10—约16个）碳原子的烷基。优选地，该烷基为直链饱和烷基。该烷基最多可含3个羟基和/或该聚烯化氧链可含最多为约10、优选小于5的烯化氧部分。适用的烷基多糖为辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基、二一、

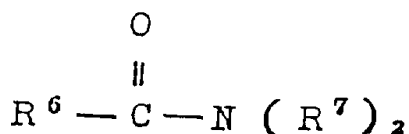
三一、四一、五一和六葡萄糖苷、半乳糖苷、乳糖苷、葡萄糖、果糖苷、果糖和/或半乳糖。适用的混合物包括椰子烷基、二一、三一、四一、和五 糖苷和脂烷基四一、五一、和六葡萄糖苷。

优选的烷基多 糖苷通式为：



式中  $R^2$  选自由烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基或它们的混合物构成的组中，其中的烷基含约 10—约 18 个碳原子（优选约 12—约 14 个）； $n$  为 2 或 3（优选为 2）； $t$  为约 0—约 10，优选为 0； $x$  为约 1.3—约 10（优选约 1.3—约 3，更优选为约 1.3—约 2.7）。优选的糖基得自葡萄糖。为制备这些化合物，首先形成醇或烷基聚乙氧基醇，然后与葡萄糖或葡萄糖源反应而形成葡萄糖苷（接在 1—位上）。另加的糖基单元可连接在其 1—位和前述糖基单元的 2—、3—、4—、和/或 6—位之间，优选为主要在 2—位。

7. 通式为



的脂肪酰胺表面活性剂，式中  $R^6$  是约含 7—21（优选为约 9—约 17）个碳原子的烷基；而每个  $R^7$  都选自由 H、 $C_1—C_4$  烷基、 $C_1—C_4$  羟烷基和  $-(C_2H_4O)_xH$ （其中  $x$  由约 1 变到约 3）组成的组中。

优选的酰胺是  $C_8—C_{20}$  氨酰胺，单乙醇酰胺、二乙醇酰胺和异丙醇酰胺。

### 阳离子表面活性剂

本发明洗涤剂组合物中还可包含阳离子洗涤表面活性剂来作为辅。



助表面活性剂。阳离子表面活性剂包括铵表面活性剂，如烷基二甲基铵卤化物，以及通式为  $[R^2(OR^3)_y][R^4(OR^3)_y]_2R^5N^+X^-$  的那些表面活性剂，式中  $R^2$  是烷基或在烷基链中具有约 8—约 18 个碳原子的烷基；每个  $R^3$  都选自自由  $—CH_2CH_2—$ 、 $—CH_2CH(CH_3)—$ 、 $—CH_2CH(CH_2OH)—$ 、 $—CH_2CH_2CH_2—$  或其混合物所构成的组中，每个  $R^4$  都选自自由  $C_1—C_4$  烷基、 $C_1—C_4$  羟烷基、通过连接两个  $R^4$  基团而形成的苄基环结构、 $—CH_2CHOH—CHOHCO—R^6—CHOHCH_2OH$ （其中  $R^6$  是分子量约小于 1000 的任一种己糖或己糖聚合物）和氢（当  $y$  不为 0 时）所组成的组中， $R^5$  与  $R^4$  相同，或是烷基链（其中  $R^2$  加  $R^5$  的碳原子总数不大于约 18），每个  $y$  是从 0—约 10 的数，并且  $y$  值的总和为 0—约 15；而  $X$  是任何可相容的阴离子。

可用于本文的其它阳离子表面活性剂还公开在 U.S. 4, 228, 044 (1980. 10. 14. 授予 Cambre) 中，该专利经引证已结合于本文中。

### 其它的辅助表面活性剂

两性表面活性剂可结合在本发明的洗涤剂组合物中。广义上这些表面活性剂被描述为仲或叔胺的脂族衍生物、或杂环仲或叔胺的脂族衍生物，其中的脂族基团可以是直链的或支链的。该脂族取代基中的一种含至少约 8 个碳原子（典型地为约 8—约 18 个碳原子），而且至少一种取代基含阴离子水溶性基团，如羧基、磺酸盐、硫酸盐。两性表面活性剂的例子参见 U.S. 3, 929, 678 (1975. 12. 30. 授予 Laughlin 等人) 中第 19 栏第 18—35 行（该专利经引证已结合入本文中）。

两性离子表面活性剂也可结合到本发明的洗涤剂组合物中。广义上这些表面活性剂可作为仲和叔胺的衍生物、杂环仲和叔胺的衍生物、或季胺、季磷或叔硫化合物的衍生物来描述。此两性离子表面活性剂的例子见于US. 3, 929, 678 (1975. 12. 30. 授予Laughlin 等人) 中的19栏38行—22栏48行(该专利经引证已结合于本文中)。

两亲和两性离子表面活性剂通常以一种或多种阴离子和/或非离子表面活性剂结合的形式使用。

另一方面, 本发明提供一种具有为改进洗净性能而严格选择的烷基硫酸盐与多羟基脂肪酰胺比率的洗涤剂组合物。实际上, 本发明的这一概念提供了一种洗涤剂组合物, 它含:

(a) 至少约1% (重量) 的通式为: 
$$R^2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \overset{\overset{R^1}{|}}{N} - Z$$
 的多羟基脂肪酰胺, 其中 $R^1$  是甲基,  $R^2$  是 $C_9 - C_{17}$  烷基或链烯基, 优选 $C_{11} - C_{17}$  烷基或链烯基, Z是由还原糖衍生的糖基或其烷氧基化的衍生物;

(b) 至少约1% (重量) 的烷基硫酸盐表面活性剂;  
其中(b) : (a) 的重量比为约1.25 : 1—约1 : 6。

优选的上述比率为约1.25 : 1—约1 : 4, 更优选为约1.25 : 1.0—约1.0—1.25。

令人惊异的是, 这些组合物可在各种洗涤条件下获得良好的综合洗涤性能, 特别是对油污/油渍的清洗, 尤其是从其相当高的多羟基脂肪酸酰胺与烷基硫酸盐重量比的观点来看, 这特别令人惊异。

再一方面，本发明提供了一种液体洗涤剂组合物，它含有：

(a) 至少约 1% (重量) 的通式为 
$$\text{R}^2 - \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{R}^1}{|}}{\text{C}}} - \text{N} - \text{Z}$$
 的多羟基脂肪酰胺化合物，式中  $\text{R}^1$  是  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或它们的混合物， $\text{R}^2$  是  $\text{C}_5 - \text{C}_{31}$  烷基，而  $\text{Z}$  是具有直烷基链的多羟基烷基（并且至少 3 个羟基与此链直接相连），或其烷氧基化的衍生物；

(b) 至少约 1% (重量) 的  $\text{C}_{14}$  或更高的烷基硫酸盐表面活性剂；

(c) 一种液体载体；

其中所述组合物中多羟基脂肪酰胺与  $\text{C}_{14}$  或更高级的烷基硫酸盐表面活性剂的重量比约为 1 : 10 — 10 : 1，优选约为 1 : 6 — 6 : 1，更优选为约 1 : 3 — 约 3 : 1。

从传统上说，将  $\text{C}_{14}$  和更高烷基硫酸盐表面活性剂结合到液体洗涤剂组合物中一直是很困难的。这至少部分地是由于这些表面活性剂高度的结晶特性。很不幸，因为在民用洗涤剂中很希望有  $\text{C}_{14}$  和更高烷基硫酸盐表面活性剂，即使对于旨在洗涤温度低  $50^\circ$  使用的洗涤剂也是如此，这种洗涤剂通常还含  $\text{C}_{12}$  烷基硫酸盐表面活性剂。然而由于采用本文中的多羟基脂肪酰胺表面活性剂，则  $\text{C}_{14}$  和更高烷基硫酸盐表面活性剂就可很容易地结合到液体洗涤剂配方中了。

所述组合物最好约含 3% — 30% 的多羟基脂肪酰胺表面活性剂和约 3% — 约 30% 的所述烷基硫酸盐表面活性剂。本发明的液体组合物同样地也可任选地含烷基链小于  $\text{C}_{14}$  的烷基硫酸盐表面活性剂。

再一方面，本发明提供了用于粒状洗涤剂中是有效的洗涤粒子，它含有下述 (a) 和 (b) 的紧密混合物：

(a) 约 5%—约 50% (重量) 的通式为  $R^2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \overset{\overset{R^1}{|}}{N} - Z$  的多羟基脂肪酰胺化合物，式中  $R^1$  是 H、 $C_1 - C_4$  烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基或其混合物， $R^2$  是  $C_5 - C_{31}$  的烷基，而 Z 是有直烷基链的多羟基烷基 (其中至少 3 个羟基直接与该链相接)，或其烷氧基化的衍生物；以及

(b) 约 50%—约 95% (重量) 的烷基硫酸盐表面活性剂；

其中 (a) : (b) 的比率约为 20 : 1—1 : 1。对于  $C_{12} - C_{14}$  烷基硫酸盐表面活性剂混合物而言，烷基硫酸盐与多羟基脂肪酰胺的重量比优选地约为 20 : 1—4 : 1；对于  $C_{14} - C_{16}$  烷基硫酸盐表面活性剂则约为 20 : 1—3 : 1；对  $C_{16} - C_{18}$  烷基硫酸盐表面活性剂则为约 20 : 1—约 1 : 1。

该洗涤粒子可含辅助加溶剂以进一步提高该粒子在水溶液中的溶解度。适用的加溶剂可选自由阴离子磺酸盐表面活性剂、乙氧基化的表面活性剂 (乙氧基化程度至少为 0.5)、环多羟基脂肪酰胺、烷基多糖苷，聚乙二醇聚合物，及聚 (丙烯酸) 聚合物以及它们的混合物所组成的物组。优选的加溶剂包括烷基乙氧基化物，烷基乙氧基化物硫酸盐、烷基酯磺酸盐、环多羟基脂肪酰胺，烷基多糖苷、或聚乙二醇或聚 (丙烯酸) 聚合物或它们的混合物。其它可提高烷基硫酸盐多羟基脂肪酰胺粒子的可溶性或溶解度的物质也可使用。

以洗涤粒子的重量计，辅助加溶剂的含量可在 0%—优选不大于

30 % 之间变化。

所谓该烷基硫酸盐和多羟基脂肪酰胺以及任选的辅助加溶剂的“紧密混合物”指的是在形成洗涤粒子前或在其形成的同时将各组分充分混合（尽管粒子无需精确地混匀）。由洗涤组分的紧密混合物制成粒子的技术在本领域中是公知的，例如包括使用高能和高剪切设备。在实施例示范了形成洗涤剂粒子的方法。粒子的尺寸可依配方师的要求而变。通常，对于粒状组合物而言，本发明的洗涤粒子的尺寸与组合物中其它颗粒尺寸相对说来是类似的。一般粒子的尺寸为直径约100～约1000微米。

该洗涤粒子还可含用于满足洗涤、加工、美学或其它目的的其它组分。

该洗涤粒子可单独地使用，也可包含在含有附加洗涤组分的粒状洗涤组合物中。一般，这类洗涤剂组合物至少含约5 %（重量）的洗涤粒子。

### 助洗剂

本发明的洗涤剂组合物可含无机或有机的洗涤助剂以有助于矿物硬度控制。

助洗剂的含量可在很宽范围内变化，这取决于组合物的最终用途及其所希望具有的物理形态。液体配方一般含至少约1 %，更典型约为5 %—50 %，优选约为5 %—30 %（重量）的洗涤剂助洗剂。粒状配方一般含至少约1 %、更典型约为10 %—80 %，优选为约15 %—约50 %（重量）的洗涤剂助洗剂。然而并不意味着排除使用更低或更高含量的助洗剂。

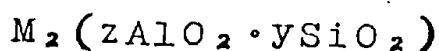
无机洗涤剂助洗剂包括，但并不限于，碱金属、铵和链烷醇铵的

聚磷酸盐（如三聚磷酸盐、焦磷酸盐、和玻璃状聚合的偏磷酸盐）、  
麟酸盐、肌醇六磷酸盐、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。硼酸盐助洗剂、以及在洗涤剂贮存时或在  
洗涤条件下可产生硼酸盐形式的物质的助洗剂（以后统称为“硼酸盐  
助洗剂”）也可使用。优选的是，用于本发明组合物中的非硼酸洗涤剂  
旨在用于小于约 50 °C（特别是小于约 40 °C）的洗涤条件下。

硅酸盐助洗剂的例子是碱金属硅酸钠，特别是  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  比  
在 1.6 : 1 — 3.2 : 1 范围内的碱金属硅酸盐，以及层状硅酸盐，  
如美国专利 U.S. 4,664,839 (1987.5.12. 授予  
H. P. Rieck) 中所述的层状硅酸盐，该专利经引证已结合入本  
文。然而其它硅酸盐也是有用的。如硅酸镁可作为粒状配制品的鲜明  
剂，作为氧漂白的稳定剂和泡沫控制体系的组分。

碳酸盐助洗剂的例子是德图专利申请 NO. 2,321,001  
(1973.11.15. 公开，该申请经引证已结合入本文) 中所  
公开的碱土金属和碱金属碳酸盐，这包括碳酸钠和倍半碳酸钠及其与  
超细的碳酸钙的混合物。

硅铝酸盐助洗剂在本发明中特别有用。硅铝酸盐在目前大多数市  
售的重垢型粒状洗涤剂组合物中是最重要的，并且在液体洗涤剂配方中  
也是有特殊意义的助洗剂组分。硅铝酸盐助洗剂包括具有以下经验式  
的硅铝酸盐：

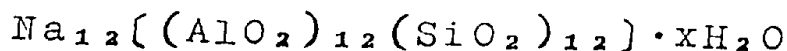


式中 M 为钾、钠、铵或取代铵，Z 为约 0.5 ~ 约 2，而 Y 为 1。这  
种物质的镁离子交换能力至少为每克无水硅铝酸盐为 50 毫克当量  
 $\text{CaCO}_3$  硬度。优选的硅铝酸盐的结构式为：



式中  $z$  和  $y$  是至少为 6 的整数， $z$  和  $y$  的摩尔比约在 1.0 ~ 0.5 范围内，而  $x$  是约 15—264 的一个整数。

有效的硅铝酸盐离子交换物质可在市场上购得。这些硅铝酸盐在结构上可为结晶的或非晶形的，并可以是天然存在的硅铝酸盐或合成产生的。制备硅铝酸盐离子交换物质的方法公开在 U.S. 3,985,669 (1976. 10. 12. 授予 Krummel 等人) 中，经引证已将该专利结合于本文中。优选的可用于本发明的合成晶形硅铝酸盐离子交换物质可以沸石 A、沸石 P (B) 和沸石 X 的牌号得到。在一特别优选的实施方案中，晶形硅铝酸盐离子交换物质的化学式为：



式中  $x$  约为 20—30，尤其是约 27。这种材料作为沸石 A 是已知的。优选的硅铝酸盐的颗粒尺寸约为 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  (直径)。

聚磷酸盐的特殊例子为碱金属三聚磷酸盐、钠、钾和铵的焦磷酸盐、钠和钾的正磷酸盐、聚偏磷酸钠 (在其中聚合度范围约为 6—21) 以及肌醇六磷酸盐。

膦酸盐助洗剂的例子为乙烷 1-羟基-1, 1-二膦酸盐的水溶性盐，尤其是钠盐和钾盐；亚甲基二膦酸的水溶性盐，如，其三钠和三钾盐，以及取代的亚甲基二膦酸的水溶性盐，如三钠和三钾的亚乙基、亚异丙基、苄基亚甲基和卤代亚甲基膦酸盐。上述类型的膦酸盐助洗剂公开在 U.S. 3,159,581 和 3,213,030 (1964. 12. 1 和 1965. 10. 19. 授予 Diehl)，U.S. 3,422,021 (1969. 1. 14. 授予 Roy) 以及

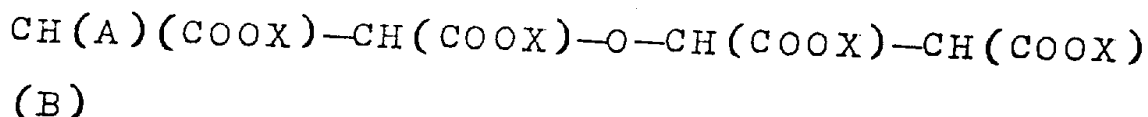
U S. 3, 400, 148 和 3, 422, 137 (1968. 9. 3. 及 1969. 1. 14. 授予 Quimby) 中, 上述专利经引证已结合入本文。

适用于本发明的目的的有机洗涤剂助洗剂包括, 但不限于, 多种聚羧酸盐化合物。文中所用的“聚羧酸盐”系指具有许多羧酸盐基团, 较佳至少三个羧酸盐的化合物。

聚羧酸盐助洗剂通常可以酸的形式加至该组合物中, 但也可以中和了的盐的形式加入。当以盐形式使用时, 以碱金属盐, 如钠、钾、和锂盐, 尤其是钠盐或铵盐和取代铵盐(如链烷醇胺)较好。

聚羧酸盐助洗剂中包括多种类别的有效物质。聚羧酸盐助洗剂的一个重要类型包括醚聚羧酸盐。一些用作洗涤剂助洗剂的醚聚羧酸盐已公开。有用的醚聚羧酸盐的例子包括氧联二琥珀酸盐(如公开在授予 Berg 的 U S. 3, 128, 287, (1964. 4. 7. 授权) 和授予 Lamberti 等人的 U S. 3, 635, 830 (1972. 1. 18. 授权)) 中, 此二专利经引证已结合于本文。

在本发明中用作助洗剂的特定类型的醚聚羧酸盐还包括通式如下的物质:



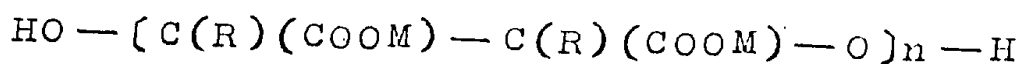
式中 A 为 H 或 OH; B 为 H 或  $-\text{O}-\text{CH(COOX)}-\text{CH}_2(\text{COOX})$ ; X 为 H 或成盐阳离子。比如, 若上述通式中 A 和 B 都为 H, 则该化合物即为氧联二琥珀酸及其水溶性盐。若 A 为 OH 且 B 为 H, 则该化合物为酒石酸一琥珀酸(TMS)及其水溶性盐。若 A 为 H 且 B 为  $-\text{O}-\text{CH(COOX)}-\text{CH}_2(\text{COOX})$ , 则该化合物为酒石酸二琥珀



酸 ( T D S ) 及其水溶性盐。这些助洗剂的混合物尤为适用于本发明。特别优选的是 T M S 和 T D S 混合物 ( 其中 T M S 和 T D S 的重量比约为 97 : 3 — 20 : 80 )。这些助洗剂公开在 1987. 5. 5 授予 Bush 等人的 U S. 4, 663, 071 中。

适用的醚聚羧酸盐还包括环状化合物, 尤其是脂族环状化合物, 如公开在 U S. 3, 923, 679; 3, 835, 163; 4, 158, 635; 4, 120, 874 及 4, 102, 903 中的那些化合物, 经引证已将这些专利结合于本文中。

其它有用的洗涤剂助洗剂包括以下面结构式代表的醚羟基聚羧酸盐:



式中 M 为氢或由其可产生水溶性盐的阳离子, 较佳为碱金属、铵或取代的铵阳离子, n 约为 2 — 15 ( 较佳约为 2 — 10; 更好是 n 的平均值约为 2 — 4 ), 而每个 R 可相同或不同, 并选自氢、C<sub>1</sub> — C<sub>4</sub> 烷基或 C<sub>1</sub> — C<sub>4</sub> 取代烷基 ( R 以氢为好 )。

其它的醚聚羧盐还包括马来酸酐、与乙烯或乙烯基甲基醚、1, 3, 5 — 三羟基苯 — 2, 4, 6 — 三磺酸和羧甲基氧琥珀酸的共聚物。

有机聚羧酸盐助洗剂还包括各种碱金属、铵和取代铵的聚乙酸盐。聚乙酸盐助洗剂的例子是乙二胺四乙酸及次氨基三乙酸的钠、钾、锂、铵和取代铵盐。

也被包括的是诸如苯六甲酸、琥珀酸、聚马来酸、苯 1, 3, 5 — 三羧酸、苯五羧酸和羧甲基氧琥珀酸及其可溶盐之类的聚羧酸盐。

柠檬酸盐助洗剂, 如柠檬酸及其可溶性盐是用于重垢型液体洗涤剂

配方中特别重要的聚羧酸盐助洗剂，但它们也可用于粒状组合物。适用的盐包括诸如钠、锂、钾盐之类的金属盐及铵盐和取代铵盐。

其它的羧酸盐助洗剂包括公开在 U S . 3 , 7 2 3 , 3 2 2 , ( 1 9 7 3 . 3 . 2 8 . 授予 Diehl ) 中的羧化碳水化合物，此专利经引证已结合在本文中。

适用于本发明洗涤剂组合物的还有 3 , 3 - 二羧基 - 4 - 氧杂 - 1 , 6 - 己二酸盐及相关的化合物 ( 公开在 U S , 4 , 5 6 6 , 9 8 4 中 ( 1 9 8 6 . 1 . 2 8 , 授予 Bush , 该专利经引证已结合在本文中 ) ) 。有用的琥珀酸助洗剂包括  $C_5 - C_{20}$  烷基琥珀酸及其盐。此类中尤为优选的化合物是十二碳烯基琥珀酸。典型的烷基琥珀酸是通式为  $R - CH(COOH)CH_2(COOH)$  的琥珀酸，即琥珀酸的衍生物，其中 R 为烃基，如  $C_{10} - C_{20}$  烷基或链烯基，( 以  $C_{12} - C_{16}$  的为好 ) 或其中 R 可以被羟基、磺基、次硫酸根或砷取代基取代，所有这些物质已述于上述的专利中。

琥珀酸盐助洗剂最好以其水溶性盐的形式使用，这些盐包括钠、钾、铵及链烷醇铵的盐。

琥珀酸盐助洗剂的具体例子包括：十二烷基琥珀酸盐、十四烷基琥珀酸盐、十六烷基琥珀酸盐、2 - 十二碳烯基琥珀酸盐 ( 较佳 ) 、2 - 十五碳烯基琥珀酸盐等。十二烷基琥珀酸盐为这组中较佳的助洗剂，而且述于 1 9 8 6 . 1 1 . 5 . 公开的欧洲专利申请 8 6 2 0 0 6 9 0 . 5 / 0 , 2 0 0 , 2 6 3 中。

有用的助洗剂的例子还包括羧甲基氧基丙二酸、羧甲基氧琥珀酸、顺式 - 环己烷六羧酸、顺式 - 环戊烷四羧酸、水溶性聚丙烯酸 ( 这些分子量约大于 2 0 0 0 的聚丙烯酸盐也可有效地用作分散剂 ) 的钠盐和

钾盐，以及马来酸酐和乙烯基甲基醚或乙烯的共聚物。

其它适用的聚羧酸盐是公开在 U S, 4, 144, 226

(1979. 3. 13. 授予 Crutchfield 等人) 中的聚缩醛羧酸盐，此专利经引证已结合在本文中。可通过在聚合条件下将二羟乙酸酯和聚合引发剂聚在一起来制备这些聚缩醛羧酸盐。随后将所得的聚缩醛羧酸盐连接到化学稳定的端基以使该聚缩醛羧酸盐稳定化而阻止在碱性溶液中迅速解聚，再转化成相应的盐并加在表面活性剂中。

在美国专利 U S, 3, 308, 067 (1967. 3. 7. 授予 Diehl) 中也公开了聚羧酸盐助洗剂，此专利经引证已结合于本文中。这些物质包括马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、乌头酸、柠康酸和亚甲基丙二酸之类脂肪族羧酸的均聚和共聚物的水溶性盐。

也可使用本领域中已知的其它有机助洗剂。如可使用有长链烃基的一元羧酸及其可溶的盐。这些可能包括称作“皂”的物质。一般采用 C<sub>10</sub>—C<sub>20</sub> 链长。这些烃基可为饱和的或不饱和的。

## 酶

出于各种目的可将洗涤性酶包含在洗涤剂配方中，这些目的如包括去除蛋白质为基的、碳水化合物为基的或甘油三酯为基的污物和防止颜色相互污染。欲被加入的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶和过氧化物酶，以及它们的混合物。它们可以是来自任意合适来源的酶，比如来自蔬菜、动物、细菌、真菌和酵母。然而酶的选择取决于几种因素，如 pH—活性和/或稳定性最佳值、热稳定性、和依赖于活性洗涤剂、洗涤助剂及其它的稳定性。在这方面，细菌或真菌酶是优选的，如细菌淀粉酶和蛋白酶以及真菌纤维素酶是优选的。

适宜的蛋白酶的例子是枯草杆菌蛋白酶，它得自 *B. Subtilis*

和 *B. licheniformis* 的特别菌株。另一种适宜的蛋白酶得自 *Bacillus* 菌株，它在整个 pH 8—12 的范围中有最大的活性，它是由 Novo Industries A/S 以商标 Esperase® 出售的。Novo 的 1, 243, 784 号英国专利说明书叙述了这种酶和类似酶的制备方法。市售的适于去除蛋白质基污物的蛋白酶包括 Novo Industries A/S (丹麦) 以商标 ALCALEASE™ 和 SAVINASE™ 出售的和 International Bio-Synthetic, Inc. (荷兰) 以商标 MAXATASE™ 出售的酶。

令人感兴趣的蛋白酶的种类，尤其是适用于液体洗涤剂组合物的酶是在本文中称之为蛋白酶 A 和蛋白酶 B。蛋白酶 A 及其制备方法述于 1985. 1. 9. 公开的欧洲专利申请 130, 756 中，经引证已将该专利申请结合于本文中。蛋白酶 B 不同于蛋白酶 A，其不同处在于在它的氨基酸序列的 217 位有替代了酪氨酸的亮氨酸。蛋白酶 B 被述于 1987. 4. 28, 申请的欧洲专利申请 87303761. 8 中，此申请经引证已结合于本文中。蛋白酶 B 的制备方法也公开在 1985. 1. 9. 公开的 Bott 等人的欧洲专利申请 130, 756 中，此申请经引证已结合在本文中。

淀粉酶包括，如从特殊的 *B. licheniformis* 菌株得到的 α-淀粉酶，它在已结合于本文的英国专利说明书 No. 1, 296, 839 (Novo) 中有更详细的描述。淀粉分解的蛋白酶包括，如 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真菌纤维素酶。最好这些

纤维素酶的最佳pH值在5和9.5之间。合适的纤维素酶公开在1984.3.6.授权的,经引证而结合入本文的US.4,435,307中(Barbesgaard 等人),此专利公开了从Humicola insolens 制得真菌纤维素酶。合适的纤维素酶还公开在GB—A—2,075,028; GB—A—2,095,275和DE—OS—2,247,832中。

这类纤维素酶的例子是用Humicola insolens 的菌株(Humicola grisea var, thermoidea),特别是用Humicola Strain DSM 1800生产的纤维素酶,和用Bacillus N 产生的纤维素或属于genus Aeromonas 的真菌产生的纤维素酶212,以及从水生软体动物(Dolabella Auricula Solander) 的肝脏胰腺提取的纤维素酶。

适用于洗涤剂的脂肪酶包括那些由假单胞菌属群微生物,如公开在英国专利1,372,034中的假单胞菌Stutzeri ATCC 19,154(此专利经引证已结合于本文中)生产的酶。合适的脂肪酶包括那些与脂肪酶抗体显示正免疫学交叉反应的,由Pseudomonas fluorescens IAM 1057微生物产生的脂肪酶。这种脂肪酶及其纯化方法述于1978.2.24,的日本专利申请公开53—20487中。该脂肪酶可从日本的Nagoya的Amano Pharmaceutical Co. Ltd. 得到,商标为Lipas P "Amano",下文称之为"Amano—P"。采用Ouchterlony (Acta. Med. Scan., 133, Pages 76—79 (1950))的标准和公知的正免疫学扩散法程序,本发明的这些酶应与Amano—P抗体显示出正免疫学交叉反应。这些

脂肪酶和其对 Amano — P 的免疫学交叉反应的方法还在 1987 .  
11. 17. 授权于 Thom 等人的美国专利 U S. 4, 707 ,  
291, 中进行了叙述, 该专利经引证已结合于本文中。这些酶的典  
型例子是 Amano — P 脂肪酶、脂肪酶 ex *Pseudomonas*  
*fragi* F E R M P 1 3 3 9 ( 可以商标名 Amano — B 得到 ),  
脂肪酶 ex *Psuedomonas nitroreducens* var .  
*lipolyticum* F E R M P 1 3 3 8 以商品名 Amano — CES  
得到 ), 脂肪酶 ex *Chromobacter viscosum* , 如  
*Chromobacter Viscosum* Var . *lipolyticum*  
N R R L B 3 6 7 3 ( 以上可从 Toyo Jozo Co. ,  
Tagata, 日本购得 ); 以及得自 U. S Biochemical  
Corp. , ( 美国 ) 和 Disoynth Co. , ( 荷兰 ) 的  
*Chromobacter Viscosum* 脂肪酶, 及脂肪酶 ex  
*Pseudomonas gladioli* 。

过氧化物酶和氧源, 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”, 即防止洗涤过程中从基质上  
脱掉的染料或颜料转移到洗涤液中的其它基质上去。过氧化物酶在本  
技术领域是已知的, 例如这包括辣根过氧化物酶、木质素酶和诸如  
氯—、和溴—过氧化物酶之类的卤素过氧化物酶。如, 含过氧化物酶  
的洗涤剂组合物已公开于转让给 Novo Industries A/S 的  
P C T 国际申请 W O 89 / 099813 ( o. Kirk. 1989 .  
10. 19 公开 ) 中, 此申请已经引证结合于本文。

各种酶物质以及将它们结合到合成洗涤剂粒子中的方法还公开在  
1971. 1. 5. 授予 Mc Carty 等人的 U S, 3, 553, 139

中(此专利经引证而结合于本文)。在Place 等人的U S 4,101,457 (1978.7.18. 授权)和Hughes 的U S.4,507,219 (1985.3.26. 授权)中还公开了多种酶。经引证已将此二专利结合于本文。可用于液体洗涤剂配方的酶物质及将它们结合到这类配方中的方法公开在Horn 等人的U S.4,261,868 (1981.4.14. 授权),此专利经引证而结合于本文中。

通常酶的加入量是为每克组合物提供最多约5 mg,更一般为约0.05 mg—约3 mg 的活性酶。

对粒状洗涤剂而言,最好用对酶为惰性的添加剂将酶涂覆、或将其造粒而使粉尘的形成降至最低程度,并改善贮藏稳定性。完成这些目的的技术在本领域中是已知的。在液体配方中,最好采用酶稳定体系。含水液体洗涤剂组合物的酶稳定技术在本领域中也是公知的。如,一种水溶液中酶稳定技术包括使用来源于,如乙酸钙、甲酸钙和丙酸钙的游离钙离子。钙离子可与短链羧酸盐,最好是甲酸盐结合使用。如,参见已引用的Letton 等人的U S,4,318,818 (1982.3.9. 授权)。还有人提出使用如丙三醇和山梨醇之类的多元醇。烷氧基醇、二烷基甘醚、多元醇与多官能脂肪胺(如链烷醇胺,比如二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺等)的混合物和硼酸或碱金属硼酸盐。酶稳定化技术还另行公开和示范于U S.4,261,868 (1981.4.14. 授予Horn 等人)和U S.3,600,319 (1971.8.17 授予Gedge 等人)(此二专利经引证已结合入本文)及1986.10.29公开的欧洲专利申请公开No. 0199405 (申请号No 86200586.5, Venegas 申请)中。非硼酸和硼酸盐稳定剂是优选的。U S.

4, 261, 868; 3, 600, 319及3, 519, 570也描述了酶稳定体系。

### 漂白化合物—漂白剂和漂白活化剂

本文的洗涤剂组合物可含漂白剂或含有漂白剂的漂白组合物以及一种或多种漂白活化剂。当含漂白化合物时,其存在量一般为洗涤剂组合物的约1%—约20%,更典型地为约1%—约10%。通常,在非液体配方,如在粒状洗涤剂中,漂白剂为任选组份。若含漂白活化剂时,其含量一般为漂白组合物的约0.1%—约60%,更典型地为约0.5%—约40%。

本文所用的漂白剂是可用于织物清洗、硬表面清洗,或已知的或将成为已知的清洗用途的洗涤剂组合物中任何漂白剂。这些物质包括氧漂白剂和其它漂白剂。对约50℃以下,尤其是约40℃以下的洗涤条件而言。该组合物以不含硼酸盐或不含在洗涤剂贮存或在洗涤条件下可就地形成硼酸盐的物质(即硼酸盐形成物质)为好。因此在这些条件下,最好使用非硼酸盐、非硼酸盐形成物漂白剂。较佳的是,在这类温度下使用的洗涤剂基本上不含硼酸盐及硼酸盐形成物。本文所用的“基本上不含硼酸盐和硼酸盐形成物”意指本组合物所含的含硼酸盐的物质及任何类型的硼酸盐形成物都不大于约2%,较好是不大于1%,更好是0%。

可使用的一类漂白剂包括过羧酸漂白剂及其盐。这类漂白剂适宜的例子包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物,偏氯过苯甲酸、4—壬氨基—4—氧代过氧丁酸及二过氧十二双酸的镁盐。这些漂白剂公开在U.S. 4, 483, 781 (1989. 11. 20. 授予Hartman)、美国专利申请740, 446 (Burns 等于



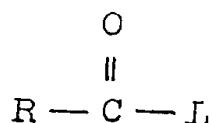
1985. 6. 3. 申请)、欧洲专利申请 2, 133, 354 (Banks 等人, 1985. 2. 20. 公开)、和 U.S. 4, 412, 934 (1983. 11. 1. 授予 Chung 等人) 中, 上述文献经引证已结合于本文中。高度优选的漂白剂还包括 U.S. 4, 634, 551 (1987. 1. 6. 授予 Burns 等人) 中所述的 6-壬氨基-6-氧代过氧己酸, 该文献经引证已结合于本文中。

可用的另一类漂白剂包括卤漂白剂。次氯酸漂白剂的例子包括如三氯异氰脲酸、二氯异氰脲酸的钾、钠盐以及 N-氯和 N-溴链烷磺酰胺。这类物质通常以最终产物的 0.5—10% (重量), 较佳为 1—5% (重量) 的量加入。

也可使用不包括过硼化合物的过氧漂白剂。适宜的过氧漂白剂化合物包括碳酸钠过氧水合物、焦磷酸钠过氧水合物、脲过氧水合物和过氧化钠。

过氧漂白剂最好与漂白活化剂相结合, 该活化剂导致在含水溶液中 (即洗涤过程中) 就地产生相应于该漂白活化剂的过氧酸。

掺入本发明组合物中的较佳漂白活化剂的通式为:



其中 R 为约含 1—18 个碳原子的烷基, 其中最长的直烷基链自羰基碳延伸出, 并包括羰基碳, 它含约 6—10 个碳原子; L 为一离去基团, 其共轭酸的 pKa 约在 4—13 的范围内。U.S. 4, 915, 854 (1990. 4. 10, 授予 Mao 等人) 和 U.S. 4, 412,

9 3 4 (已结合入本文)描述了这些漂白活化剂。经引证已将 U S 4, 9 1 5, 8 5 4 结合入本文。

除氧漂白剂外的漂白剂也为本领域所公知并可在此使用。特别有意义的一类非氧漂白剂包括光敏漂白剂,如碘化的锌和/或铝的酞菁。这些物质可在洗涤期间沉积在作用物上。一旦有氧存在以光照时,如将衣物挂在外边以日光干燥时,碘化锌酞菁就被活化并随之漂白基质。较佳的锌酞菁及光敏漂白方法述于 U S. 4, 0 3 3, 7 1 8

(1 9 7 7. 7. 5. 授予 Holcombe 等人,此专利经引证已结合于本文中)。一般,洗涤剂组合物约含 0. 0 2 5 %—1. 2 5 % (重量)的碘化锌酞菁。

#### 聚合的污物解脱剂

在本发明实践中可采用任何的本领域中普通技术人员已知的聚合污物解脱剂。聚合污物解脱剂的特征是具亲水和疏水两个链段、亲水部分使疏水性纤维(如聚酯和尼龙)的表面亲水化,而疏水部分在完成洗涤和漂洗的全过程中沉积在疏水纤维上,并粘附于此,从而对亲水链段起固着作用。这就能够使采用污物解脱剂处理之后而产生的污迹在以后的洗涤步骤中更易清除。

虽然在本文的任何组合物中,尤其是在那些用于洗衣或其它需从疏水表面去脂去油用途的组合物中采用聚合污物解脱剂是有益的,但在也含阴离子表面活性剂的洗涤剂组合物中存有多羟基脂肪酰胺可强化许多采用较普遍类型的聚合污物解脱剂的性能。阴离子表面活性剂干扰了某些污物解脱剂沉积和粘附于疏水表面的能力,这些聚合污物解脱剂具有与阴离子表面活性剂相互作用的非离子亲水链段或疏水链段。

通过使用多羟基脂肪酰胺可获得改进了聚合污物解脱剂性能的本发明的组合物是这样的物质，它们含有阴离子表面活性剂体系、与阴离子表面活性剂相互作用的污物解脱剂及强化污物解脱剂所需量的多羟基脂肪酰胺（P E A），其中，（I）洗涤剂组合物中的污物解脱剂与阴离子表面活性剂体系间的阴离子表面活性剂相互作用可通过比较（A）和（B）两种情况下在水溶液中污物解脱剂（S R A）沉积在疏水性纤维（如聚酯）上的量显示出来，（A）为对比试验，其中，在无其它洗涤剂成分时测量水溶液中洗涤剂组合物的S R A沉积量，而（B）为“S R A／阴离子表面活性剂”测试试验，其中以洗涤剂组合物中S R A与阴离子表面活性剂的同样的重量比，将用于洗涤剂组合物中同类且等量的阴离子表面活性剂体系在水溶液中与S R A结合，从而借助（B）相对（A）所降低的沉积量表明了阴离子表面活性剂的相互作用；以及（II）通过比较测试试验（B）的S R A／阴离子表面活性剂与测试试验（C）中的S R A／阴离子表面活性剂／P F A的污物解脱剂沉积量便可确定洗涤剂组合物中是否含污物解脱剂强化所需量的多羟基脂肪酰胺（在（C）中该洗涤剂组合物的同类和等量的多羟基脂肪酰胺与相应于所述S R A／阴离子表面活性剂测试试验的污物解脱剂和阴离子表面活性剂体系相结合），借此与测试试验（B）相对的测试试验（C）中的污物解脱剂的改进了沉积量表明了存在着污物解脱剂强化量的多羟基脂肪酰胺。出于本发明的目的，本文的试验应在阴离子表面活性剂在水溶液中的浓度高于其在测试试验（A）的水溶液中的临界胶束浓度（C M C）的条件下进行，较好是在约高于1 0 0 p p m的浓度下进行。该聚合去污剂的浓度至少应为1 5 p p m。应采用聚酯织物布样作做疏水性纤维的来源。将

相同的布样在分别的测试试验中浸在 35℃ 水溶液中并搅动 12 分钟，然后取出分析。按本领域中已知的技术，通过在处理前对污物解脱剂作放射标记，随后进行放射化学分析便可确定聚合污物解脱剂的沉积量。

作为替代上面讨论的放射化学方法，按本领域中已知的技术，通过测定试验溶液中的紫外线 (UV) 吸收便可以另一种方法确定上面各测试试验 (即试验 A、B 和 C) 中的污物解脱剂的沉积量。取出疏水性纤维材料后，试验溶液中 UV 吸收的降低就相应于 SRA 沉积的增加。如本领域普通技术人员所知，对于含有一定种类和含量的产生过分 UV 吸收的干扰物质，如高含量的，具有芳基的表面活性剂 (如烷基苯磺酸盐) 的试验溶液不应采用 UV 分析。

这样，所谓“污物解脱剂强化所需量”的多羟基脂肪酰胺系指如上所述的将提高污物解脱剂在疏水纤维上的沉积量的这类表面活性剂的量；或指在另一后续的清洗操作中可使在本文洗涤剂组合物中被洗织物获得强化了清洗脂/油性能所需量。

强化沉积所需的多羟基脂肪酰胺的量随所选的阴离子表面活性剂、阴离子表面活性剂的量，所选的具体的污物解脱剂以及所选的具体多羟基脂肪酰胺的不同而变。通常组合物约含 0.01%—10% (重量)，典型地约为 0.1%—5% (重量) 的聚合污物解脱剂和约 1%—约 50% (重量)，更典型为约 4%—约 30% (重量) 的阴离子表面活性剂。这类组合物一般应含至少约 1% (重量)，较佳至少约 3% (重量) 的多羟基脂肪酰胺，不过并不意味必须如此限定。

在有阴离子表面活性剂存在时，以多羟基脂肪酰胺强化了性能的聚合污物解脱剂包括那些具有 (a) 组分或 (b) 组分或 (a) 和

(b) 组分结合的污物解脱剂。(a) 为一种或多种非离子亲水组分，其基本组成为(i)聚合度至少为2的聚氧乙烯链段，或(ii)聚合度为2—10的氧化丙烯或聚氧丙烯链段，其中所述亲水链段不包含任何氧化丙烯单元，除非它由醚链在每个端部键合于相邻部分，或(iii)含氧化乙烯的氧化烯单元与约1—30个氧化丙烯单元的混合物，其中所述混合物含足量的氧化乙烯单元以使亲水组分的亲水性大到足以提高污物解脱剂沉积于其表面的常规聚酯合成纤维表面的亲水性，所述亲水链段最好含至少约25%氧化乙烯单元，更好是至少约50%氧化乙烯单元，这对含约20—30个氧化丙烯单元的组分而言尤其如此；或(b)为一种或多种疏水物组分，它含(i)  $C_3$  氧化烯对苯二酸酯链段，其中若所述疏水物组分还含氧化乙烯对苯二酸酯，则氧化乙烯对苯二酸酯： $C_3$  氧化烯对苯二酸酯单元的比率约为2:1或更低，(ii)  $C_4—C_6$  亚烷基或  $C_4—C_6$  氧化烯链段，或其混合物，(iii)聚合度至少为2的聚(乙烯基酯)链段，较好是聚(乙烯基乙酸酯)，或(iv)  $C_1—C_4$  烷基醚或  $C_4$  羟烷基醚取代基，或其混合物，其中所述取代基以  $C_1—C_4$  烷基醚或  $C_4$  羟烷基醚纤维素衍生物或该衍生物的混合物形式存在，而且这类纤维素衍生物为两亲的，从而它具有足量的  $C_1—C_4$  烷基醚和/或  $C_4$  羟烷基醚单元沉积在常规的聚酯合成纤维表面，而且当其一且粘附于这种常规的聚酯合成纤维表面，就保留足量的羟基以提高纤维表面的亲水性。

一般，(a)(i)的聚氧乙烯链段的聚合度为约2—约200，(虽然也可采用更高的聚合度)，较好的聚合度约为3—150，更好约为6—100。适宜的  $C_4—C_6$  氧化烯疏水物链段包括，但不

限于，聚合污物解脱剂封端，如  $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ，其中 M 为钠，n 为 4—6 的一整数（如，公开于 U.S. 4, 721, 580（1988. 1. 26. 授予 Gosselink，此专利经引证已结合于本文）中）。

在本发明中有用的聚合污物解脱剂包括纤维素衍生物，如羟基醚纤维素聚合物，乙烯对苯二酸酯或丙烯对苯二酸酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷对苯二酸酯的共聚嵌段等。

起污物解脱剂功能的纤维素衍生物可在市场上购得，并包括纤维素的羟基醚，如 Methocel<sup>®</sup> (DOW)。

用于本文的纤维素污物解脱剂还包括选自  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$  烷基及  $\text{C}_4$  羟烷基纤维素（如甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟丁基甲基纤维素）所组成的物组中的物质。可用作污物解脱聚合物的各种纤维素衍生物公开在 U.S. 4, 000, 093（1976. 12. 28. 授予 Nicol 等人，此专利经引证已结合入本文）中。

以聚（乙烯基酯）疏水物链段为特征的污物解脱剂包括接到聚烯化氧主链（如聚环氧乙烷主链）上的聚乙烯基酯，如  $\text{C}_1$ — $\text{C}_6$  乙烯基酯，最好是聚（乙烯基乙酸酯）的接枝共聚物。这类物质在本领域中是公知的，而且公开在欧洲专利申请 0. 219048（1987. 4. 22. 公开，Kud 等人）中。适宜的市售的这类污物解脱剂包括 Sokalan<sup>™</sup> 型物质，如可购自 BASF（西德）的 Sokalan<sup>™</sup> HP—22。

一类较好的污物解脱剂是具有乙烯对苯二酸酯和聚环氧乙烷（PEO）对苯二酸酯的无规嵌段的共聚物。更具体说，这些聚合物由乙烯对苯二酸酯和 PEO 对苯二酸酯的重复单元组成，乙烯对苯二

酸酯单元与 P E O 对苯二酸酯单元的摩尔比约为 2 5 : 7 5 — 3 5 : 6 5 , 所述 P E O 对苯二酸酯单元含分子量约为 3 0 0 — 2 0 0 0 的聚环氧乙烷。这一聚合污物解脱剂的分子量约在 2 5 0 0 0 — 5 5 0 0 0 的范围内。见 U S. 3, 9 5 9, 2 3 0 ( 1 9 7 6 . 5 . 2 5 . 授予 Hays , 此专利经引证已结合入本文 ) 。还参见 U S. 3, 8 9 3, 9 2 9, ( 1 9 7 5, 7 . 8 . 授予 Basadur , 此文献经引证已结合在本文中 ) , 它公开了类似的共聚物。

另一类较佳的聚合污物解脱剂为具有乙烯对苯二酸酯单元的重复单元的聚酯, 它含 1 0 — 1 5 % ( 重量 ) 的乙烯对苯二酸酯单元与 2 0 — 8 0 % ( 重量 ) 的聚氧乙烯对苯二酸酯单元 ( 衍生于平均分子量为 3 0 0 — 5 0 0 0 的聚氧乙烯乙二醇 ) , 在该聚合化合物中乙烯对苯二酸酯单元与聚氧乙烯对苯二酸酯单元的摩尔比在 2 : 1 和 6 : 1 之间, 这类聚合物的例子包括市售的 Zelcon<sup>R</sup> 5 1 2 6 ( 来自 Dupont ) 和 Milease<sup>R</sup> T ( 来自 I C I ) 。这些聚合物及其制备方法全部公开在 U S. 4, 7 0 2, 8 5 7 ( 1 9 8 7 . 1 0 . 2 7 . 授予 Gosselink , 此专利经引证已结合于本文中 ) 中。

再一种优选的聚合污物解脱剂为一基本直链酯低聚物的磺化产物, 该低聚物由对苯二酰和氧化烯氧重复单元的低聚酯主链和共价接到该主链上的端部组成, 所述的污物解脱剂衍生于乙氧化烯丙醇、对苯二酸二甲酯以及 1, 2 丙烯二醇, 其中磺化之后, 每一低聚物的端部所具有的磺酸根基团总数平均为约 1 — 4 。对这类污物解脱剂的详细描述见 U S. 4, 9 6 8, 4 5 1 ( 1 9 9 0 . 1 1 . 6 . 授予 J. Scheibl 和 E. P. Gosselink ) 和美国专利申请 No 0 7 / 4 7 4, 7 0 9 ( 1 9 9 0 . 1 . 2 9 . 申请, 此件经引证已

结合于文中。)

其它适宜的聚合污物解脱剂包括 U S. 4, 7 1 1, 7 3 0 (1987. 12. 8. 日授予 Gosselink 等人) 的乙基封端或甲基封端 1, 2 亚丙基对苯二酸酯- 聚氧亚乙基对苯二酸酯的聚酯类、U S. 4, 7 2 1, 5 8 0 (1988. 1. 26 授予 Gosselink) 中的阴离子封端低聚酯类 (其中该阴离子封端含衍生于聚乙二醇 (PEG) 的硫代聚乙氧基)、U S. 4, 7 0 2, 8 5 7 (1987. 10. 27. 授予 Gosselink) 中的嵌段聚酯低聚化合物, 该化合物具有通式为  $X-(OCH_2CH_2)_n$  的聚乙氧基封端, 其中  $n$  为 12-约 43,  $X$  为  $C_1-C_4$  烷基或较佳为甲基。上述专利均经引证而结合于本文。

另外的聚合污物解脱剂包括 U S. 4, 8 7 7, 8 9 6 (1989. 10. 31. 授予 Maldonado 等人) 的污物解脱剂, 该文献公开了阴离子, 尤其是磺芳酰基封端的对苯二酸酯, 该文献经引证已结合于本文。该对苯二酸酯含非对称取代的氧-1, 2-亚烷基氧单元, 包括在 U S. 4, 8 7 7, 8 9 6 中的污物解脱聚合物为具有聚氧亚乙基亲水组分或上述 (b)(i) 疏水组分范围内的  $C_3$  氧亚烷基对苯二酸酯 (亚丙基对苯二酸酯) 重复单元的物质。这种以这两个准则之一或其二者为特征的聚合污物解脱剂在有阴离子表面活性剂存在时, 特别得益于包含在本文中的多羟基脂肪酰胺。

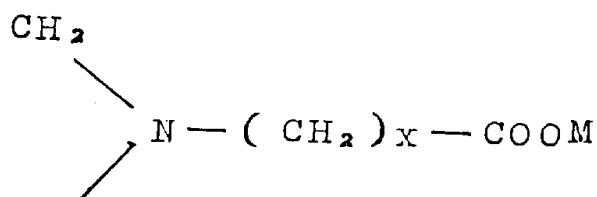
若使用污物解脱剂, 它们通常占本文洗涤剂组合物重量的约 0.01—约 10.0% (重量), 典型地为约 0.1—约 5%, 较佳约为 0.2—3.0%。



## 螯合剂

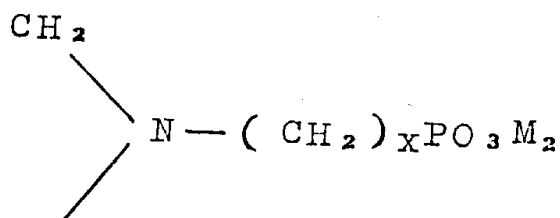
本文的洗涤剂组合物还可任选地含一种或多种的，作为助洗剂添加剂的铁和锰螯合剂。这类螯合剂可选自由氨基酸盐、氨基磷酸盐多官能一取代的芳族螯合剂及其混合物构成的物组，它们均在下文定义。无意受理论约束，据信这些物质的有利之处部分在于其形成可溶螯合物而从洗涤液中去除铁和锰离子的不平常的能力。

在本发明的组合物中用作优选的螯合剂的氨基酸盐可具有一个或多个，最好至少 2 个如下的亚结构单元



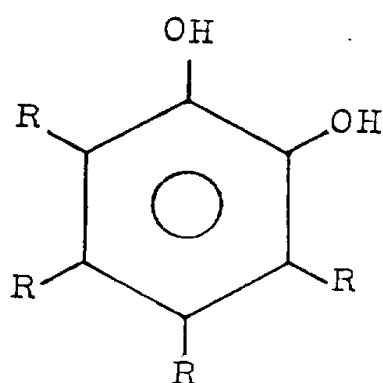
式中 M 为氢、碱金属、铵或取代铵（如乙醇胺），x 约为 1—3，较好为 1。较好的是，这些氨基酸盐不含多于 6 个碳原子的烷基或链烯基。实用的胺羧酸盐包括乙二胺四乙酸、N-羟乙基乙二胺三乙酸、次氨基三乙酸、乙二胺四丙酸、三亚乙基四胺六乙酸、二亚乙基三胺五乙酸和乙醇二甘氨酸的碱金属盐及铵和取代铵的盐以及其混合物。

当洗涤剂组合物中允许有至少为很低的总的磷含量时，氨基膦酸盐也适于用作本发明组合物中的螯合剂。具有一个或多个、较好是至少两个如下亚结构单元的化合物



(式中M为氢、碱金属、铵或取代铵，x约为1—3，较佳为1)是有效的，而且它们包括乙二胺四(亚甲基膦酸盐)、次氮基三(亚甲基膦酸盐)和二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸盐)。较佳的是，这些氨基膦酸盐不含多于约6个碳原子的烷基或链烯基。亚烷基可由亚结构共有。

多功能一取代的芳族螯合剂也可用于本文的组合物中。这些物质可包括通式如下的化合物：



式中至少一个R为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{COOH}$ ，或其可溶性盐及其混合物。U.S. 3,812,044 (1974.5.21. 授予Connor等人，此专利经引证已结合于本文)公开了多功能一取代的芳族螯合剂和多价螯合剂。这类较佳的酸式化合物为二羟基二磺基苯，如1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。碱性洗涤剂组合物可含碱金属、铵或取代铵(如单乙醇或三乙醇胺)盐形式的这类物质。

若使用这类螯合剂，其量一般约为本文洗涤剂组合物重量的0.1—10%。更好是螯合剂为这种组合物重量的约0.1—3.0%。

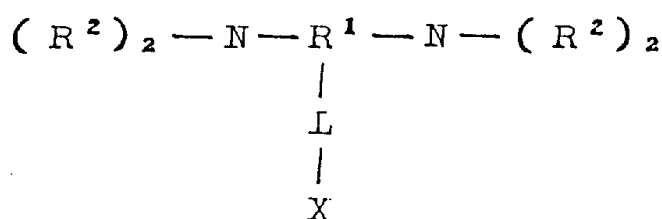
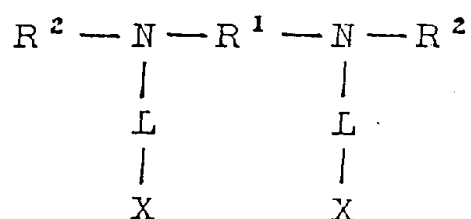
### 去泥污/抗再沉积剂

本发明的组合物还可任选地含具有去泥污和抗再沉积性能的水溶

乙氧化胺。含这些化合物的粒状洗涤剂组合物一般约含 0.01%—10.0% (重量) 的水溶乙氧化胺; 液体洗涤剂组合物中一般含量为约 0.01%—5%。这类化合物优选于下列物质的物组:

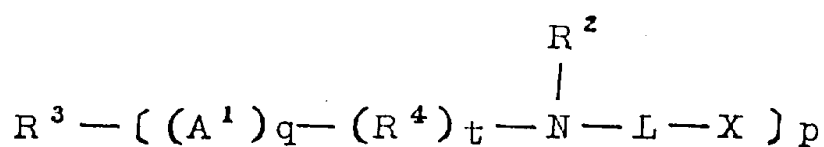
(1) 化学式为  $(X-L)-N-(R^2)_2$  的乙氧化单胺,

(2) 化学式如下的乙氧化二胺:

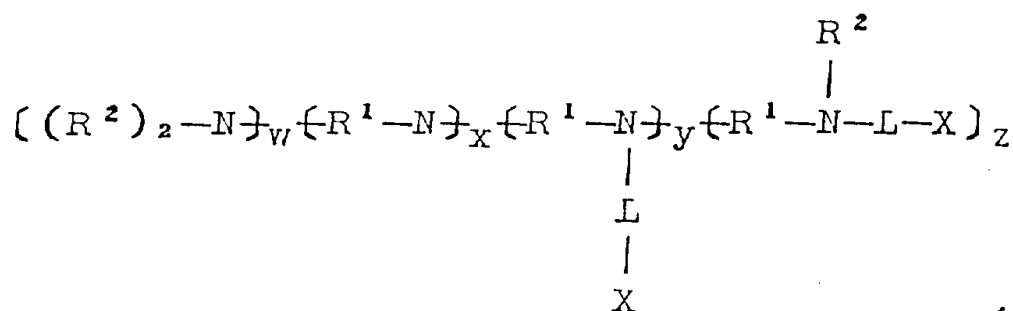


或  $(X-L)_2-N-R^1-N-(R^2)_2$

(3) 化学式如下的乙氧化多胺:

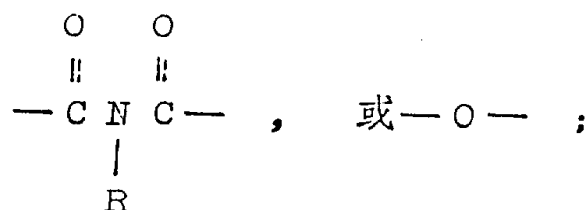
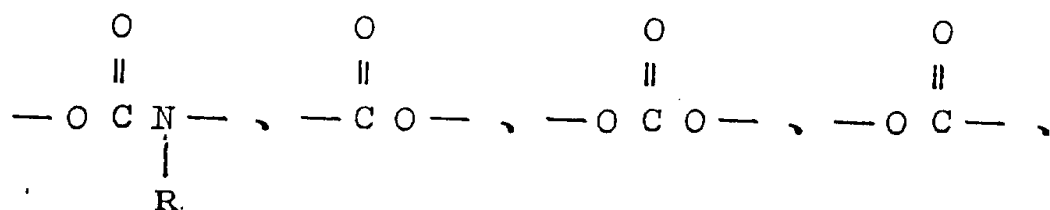
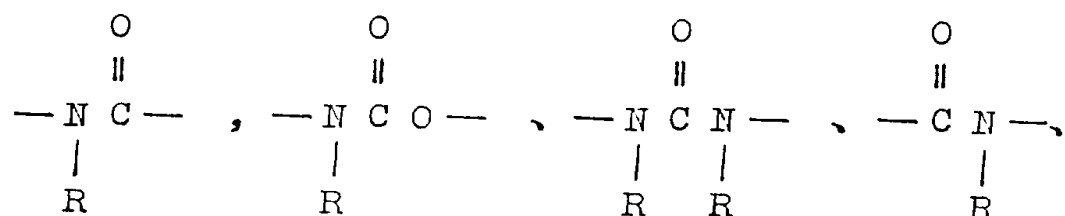


(4) 通式如下的乙氧化胺聚合物:



和

(5) 上述物质的混合物, 其中  $A^1$  为:



$R$  为  $H$  或  $C_1-C_4$  烷基或羟烷基;  $R^1$  为  $C_1-C_{12}$  亚烷基, 羟亚烷基, 亚链烯基、亚芳基或亚烷芳基, 或为约有 2—20 个氧化烯单元的  $C_2-C_3$  氧化烯部分, 条件是不形成  $O-N$  键; 每一  $R^2$  为  $C_1-C_4$  或羟烷基,  $-L-X$  部分, 或两个  $R^2$  一同形成  $-(CH_2)_r$ ,  $-A^2-(CH_2)_s-$ , 其中  $A^2$  为  $-O-$  或  $-CH_2-$ ,  $r$  为 1 或 2,  $s$  为 1 或 2, 且  $r+s$  为 3 或 4;  $x$  为一非离子基团, 阴离子基团或其混合物;  $R^3$  为具有取代位置的取代的  $C_3-C_{12}$  烷基、羟烷基、链烯基、芳基或烷芳基;  $R^4$  为  $C_1-C_{12}$  亚烷基、羟亚烷基、亚链烯基、亚芳基或亚烷芳基, 或为具有 2—约 20 个氧化烯单元的  $C_2-C_3$  氧化烯部分, 条件是无  $O-O$

或O—N键形成；L为含聚氧化烯部分  
 $—[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]—$ 的亲水链，其中 $R^5$ 为 $C_3—C_4$ 亚烷基或亚羟烷基，而m和n的数应使得该 $—(CH_2CH_2O)_n—$ 部分含至少约50%（重量）的所述聚氧乙烯部分；对所述单胺而言，m为0—约4，n至少约为12；对所述二胺而言，m为0—约3，且当 $R^1$ 为 $C_2—C_3$ 亚烷基、亚羟基或亚链烯基时，则n至少为约6，而当 $R^1$ 不是 $C_2—C_3$ 亚烷基、亚羟烷基或亚链烯基时，n至少约为3；对所述多胺和胺聚合物而言，m为0—约10，n至少约为3；p为3—8；q为1或0；t为1或0，条件是q为1时t为1；w是1或0； $x+y+z$ 至少为2； $y+z$ 至少为2。最佳的污物解脱—抗再沉积剂为乙氧基化的四亚乙基五胺。US. 4, 597, 898 (1986. 7. 1. 授予Vandermeer, 该专利经引证已结合入本文)对示范性的乙氧化胺作了进一步的描述。另一组较佳的去泥污/抗再沉积剂是公开在欧洲专利申请111, 965 (Oh和Gosselink, 1984. 6. 27. 公开, 经引证已将其结合于本文中)中的阳离子化合物。其它的可用的去泥污/抗再沉积剂包括公开在欧洲专利申请111, 984 (Gosselink, 1984. 6. 27. 公开)中的乙氧基化胺聚合物；公开在欧洲专利申请112, 592 (Gosselink, 1984. 7. 4. 公开)中的两性离子聚合物；以及公开在US, 4, 548, 744 (1985. 10. 22. 授予Connor)中的氧化胺，上述申请和专利经引证而结合在本文中。

本领域公知的其它去泥污/抗再沉积剂也可用于本文的组合物。另一类优选的抗沉积剂包括羧甲基纤维素(CMC)物质，它们在本

领域中是公知的。

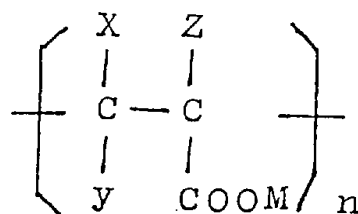
### 聚合的分散剂

将聚合分散剂用于本文的组合物中是有益的。这些物质有助于对钙和镁硬度的控制。

适宜的聚合分散剂包括聚羧酸盐和聚1,2-亚乙基二醇(虽然本领域中已知的其它物质也可用)。

聚合分散剂一般的用量约为该洗涤组合物重量的0.5—5%,更经常是约1.0—约2.0%。

可用作本文中的聚合的聚羧酸盐的分散剂组分的聚羧酸盐物质为至少含60%(重量)的如下通式的链段的聚合物或共聚物:



其中x、y、和z各选自由氢、甲基、羧基、羧甲基、羟基和羟甲基构成的组中;成盐阳离子而n约为30—400。较佳的是x为氢或羟基,y为氢或羧基,z为氢而M为氢、碱金属、氨或取代铵。

可通过使适宜的未饱和单体,较佳为其酸式的未饱和的单体聚合或共聚来制备这类聚合的聚羧酸盐物质。可被聚合而形成适宜的聚合的聚羧酸盐的不饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸(或马来酸酐)、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸和亚甲基丙二酸。不含羧酸基团的单体链段(如乙烯基甲基醚、苯乙烯、乙烯等)在本文聚合的聚羧酸盐中的存在是适宜的,条件是,这些链段含量不多于约40%(重量)。

特别适宜的聚合的聚羧酸盐可由丙烯酸衍生。这类在本发明中有用的，以丙烯酸为基的聚合物是聚合丙烯酸的水溶性盐。这类酸式聚合物的平均分子量范围较佳约为2000—10000，更佳约为4000—7000，最佳约为4000—5000。这类丙烯酸聚合物的水溶性盐可包括，如碱金属盐、铵和取代铵盐。这种类型的可溶聚合物是已知物质。这类聚丙烯酸盐在洗涤剂组合物中的使用如公开在US. 3,308,061 (1967.3.7. 授予Diehl, 该专利经引证已结合入本文)。

也可用基于丙烯酸/马来酸的共聚物作为分散剂/抗再沉积剂的优选组分。这类物质包括丙烯酸和马来酸共聚物的水溶性盐。这类酸式共聚物的平均分子量范围较佳约为2000—100000。更佳约为5000—75000，最佳约为7000—65000。在这类共聚物中丙烯酸与马来酸链段的比率通常范围约为30:1—1:1，更佳约为10:1—2:1。这类丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐包括如碱金属盐、铵及取代铵盐。这类可溶性丙烯酸/马来酸共聚物在欧洲专利申请NO 66915 (1982.12.15. 公开, 该文经引证结合于本文) 中被描述为已知物质。

另一类可被包括的聚合物质为聚乙二醇(PEG)。PEG有分散剂的性能，以及起去油污/抗再沉积剂的作用。对这些用途而言，其分子量范围一般约为500—100000，较佳约为1000—50000，更佳为约1500—10000。

### 增艳剂

在本发明的洗涤剂组合物中可掺入本领域中已知的任何的荧光增艳剂或其它增艳剂或增白剂。

为用在洗涤剂组合物中而对增艳剂的选择取决于一系列因素，如洗涤剂的类型、存在于洗涤剂组合物中的其它组分的性质、洗涤水温、搅动程度以及被洗物占洗涤容器尺寸的比率。

增艳剂的选择还取决于待清洗物料的类型，如棉制品，合成制品等。由于大多数衣物洗涤剂将用于清洗多种织物，所以洗涤剂组合物应含对多种织物有效的增艳剂混合物。当然，必要的是，这一增艳剂混合物的各组分应是可相容的。

能有效地用于本发明的市售荧光增艳剂可分成几小类，这包括（但不限于）茈，吡唑啉、香豆素、羧酸、次甲基花青、5,5- 二氧化二苯并噻吩、吡咯、5 和 6 元环杂环物的衍生物和其它试剂。这类增艳剂的例子公开在“ The Production and Application of Fluorecent Brightening Agents ” ( M. Zahradnik Published by John Wiley & Sons, New York ( 1982 ) ) 中，此文经引证已结合于本文。

可有效地用于本发明的茈衍生物包括（但不必限于）双（三噻基）氨基茈衍生物；茈的双酰氨基衍生物；茈的三唑衍生物；茈的噁二唑衍生物；茈的噁唑衍生物以及茈的苯乙烯基衍生物。

对本发明有用的某些双（三噻基）氨基茈的衍生物可由 4, 4' - 二胺 - 茈 - 2, 2' - 二磺酸制备。

对本发明有用的香豆素衍生物包括（但不必限于）在 3 一位、7 一位及在 3 一位和 7 一位取代的衍生物。

对本发明有效的羧酸衍生物包括（但不必限于）富马酸衍生物；苯甲酸衍生物；对亚苯基 - 双 - 丙烯酸衍生物；萘二甲酸衍生物；杂



环酸衍生物；以及肉桂酸衍生物。

对本发明有用的肉桂酸衍生物还可细分成几组，包括（但不必限于）肉桂酸衍生物、苯乙烯唑类、苯乙烯苯并呋喃、苯乙烯噁二唑、苯乙烯三唑和苯乙烯多苯（公开在 Zahradnik 参考文献 77 页）。

苯乙烯唑类可进一步分为苯乙烯苯并噁唑、苯乙烯咪唑和苯乙烯噻唑（公开在 Zahradnik 参考文献 78 页）。要理解，这三种给出的细分类可能无需反映将苯乙烯唑细分入的分组详尽目录。

对本发明有用的另一类荧光增艳剂为公开在 “The Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology” (Volum 3. pages 737—750 (John Wiley & Sons Inc., 1962) 中的二苯并噻吩—5, 5—二氧化物（经引证而结合入本文）的衍生物，并包括 3, 7—二氨基二苯并噻吩—2, 8—二磺酸 5, 5 二氧化物。

对本发明有用的另一类荧光增艳剂包括吡咯，其为五元环杂环物衍生物。可将它们进一步分类成单吡咯和双吡咯。单吡咯和双吡咯的例子公开在 Kirk—Othmer 参考文献中。

对本发明有用的再一类增艳剂为六元环杂环物衍生物（公开在 Kirk—Othmer 参考文献中）。这类化合物的例子包括衍生于吡嗪的增艳剂和衍生于 4—氨基萘亚甲基酰胺的增艳剂。

除已讨论过的增艳剂外，混杂的试剂也可有效地用作增艳剂。这类混杂试剂的例子公开在 Zahradnik 参考文献 93—95 页中，其包括 1—羟基—3, 6, 8—茈三磺酸；2, 4—二甲氧基—1, 3, 5—三嗪—6—基—茈；4, 5—二—苯基咪唑酮三磺酸；以及吡唑啉—喹啉衍生物。

对本发明有用的其它荧光增艳剂的具体例子为 U S. 4, 7 9 0, 8 5 6 ( 1 9 8 8 . 1 2 . 1 3, 授予 Wixon, 此文经引证已结合于本文 ) 中确定的那些物质。这些增艳剂包括来自 Verna 的 Phorwhite<sup>TM</sup> 系列的增艳剂。公开在该文献的其它增艳剂包括: 可由 Ciba—Geigy 购得的 Tinopal U N P A、Tinopal C B S 和 Tinopal 5 B M; 可由意大利的 Hilton—Davis 购得的 Arctic White C C 和 Arctic White C W D; 2—( 4—苯乙烯基—苯基 )—2 H—萘酚 [ 1, 2—d ] 三唑; 4, 4'—双—( 1, 2, 3—三唑—2—基 )—芪; 4, 4'—双 ( 苯乙烯基 ) 双苯基, 及  $\gamma$ —氨基香豆素。这些增艳剂的具体例子包括 4—甲基—7—二乙基—氨基香豆素; 1, 2—双 ( 苯并咪唑—2—基 ) 乙烯; 1, 3—二苯基吡唑啉; 2, 5—双 ( 苯并噁唑—2—基 ) 噻吩; 2—苯乙烯基—萘并—[ 1, 2—d ] 噁唑; 以及 2—( 芪—4—基 )—2 H—萘并—[ 1, 2—d ] 三唑。

对本发明有用的其它荧光增艳剂包括 U S. 3, 6 4 6, 0 1 5 ( 1 9 7 2 . 2 . 2 9 . 授予 Hamilton, 此专利经引证已结合入本文 ) 中所述的那些增艳剂。

### 其它成分

对洗涤剂组合有用的多种其它成分都可包含在本文的组合物中, 这包括其它活性组分、载体、水溶助长剂、操作助剂、染料或颜料, 用于液体配方的溶剂等。

液体洗涤剂组合物可含水和其它作载体的溶剂。低分子量的伯醇或仲醇是适宜的, 这类醇如是甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇。一元醇对于加溶表面活性剂来说是较好的, 但也可用多元醇, 如那些含 2—约

6个碳原子及2—约6个羟基的多元醇（如丙二醇、乙二醇、丙三醇和1,2—丙二醇）。

本发明的洗涤剂组合物的配料最好使得在其用于水洗操作期间使洗涤水的pH约在6.5—11间，较佳约在7.5—10.5间。液体配制品的pH较佳约在7.5—9.5间，更佳约在7.5—9.0之间。将pH控制在推荐使用的范围的技术包括使用缓冲剂、碱、酸等以及为本领域普通技术人员所公知的技术。

本发明通过单独地或以还含烷基硫酸盐表面活性剂洗涤粒子的形式将多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂结合到粒状的和液体的含烷基硫酸盐表面活性剂的洗涤剂中而形成一种改进该类洗涤剂性能的方法。

本发明还进一步提供了一种清洗基物（如纤维、织物、硬表面、皮肤等）的方法，该方法将所述的基物与至少约含1%表面活性剂和至少1%的多羟基脂肪酸酰胺的洗涤剂组合物相接触，其中a)该组合物还包括i)一种泡沫抑制量的抑泡剂，或ii)至少约1%（优选约为3%—30%）的选自由烷基乙氧基化物、烷基乙氧基化物硫酸盐、烷基酯磺酸盐或它们的混合物组成的物组中的辅助表面活性剂，其中烷基硫酸盐表面活性剂与多羟基脂肪酸酰胺的重量比约为1:10—10:1，或最好是在前述的优选重量比范围内，或b)其中的组合物含烷基硫酸盐表面活性剂和多羟基脂肪酸酰胺（其中的 $R^1$ 为甲基， $R^2$ 为 $C_9$ — $C_{17}$ 烷基或链烯基、Z是还原糖（优选为糖苷，更优选为葡萄糖苷）所衍生的，而烷基硫酸盐与多羟基脂肪酸酰胺的重量比约为1.25:1—1:6，优选约为1.25:1—1:4，更优选为1.25:1.0—1.0:1.25。为加强洗涤，最好要搅动。适用的能提供搅动的方法包括手搓、或更好是借助刷子或其它的清洗

器具、自动洗衣机、自动洗碗机等。

### 实 验

这里举例说明了制备用于本发明的N—甲基、1—脱氧葡萄糖基月桂酰胺表面活性剂的方法。尽管熟练的化学家可以改变设备的形状结构、但适用于本文的设备包括一个3升的四颈烧瓶，该烧瓶装有一个马达驱运的叶片搅拌器及一个长度足以触到反应介质的温度计，烧瓶的其它两颈装有一个氮清扫器和一个宽孔径的侧臂（注意：在非常迅速地产生甲醇的情况下，宽孔径侧臂是很重要的。），该旁路连接于一个高效的收集冷凝器和真空出口，后者连接到氮气抽出口和真空计然后再连接于一个吸气器和一个冷阱。将带有用来加热反应的可调变压器的控温器（“Variac”）的500瓦的加热罩置于一能迅速升降的实验室用升降机上以便进一步控制反应温度。

将N—甲基葡萄糖胺（195 g、1.0摩尔、Aldrich . M 4700—O）和月桂酸甲酯（Procter & Gamble CE 1270, 220.9 g, 1.0摩尔）放入烧瓶中。在氮清扫下边搅拌边加热该固/液混合物以形成熔融物（约25分钟）。当熔融物温度达到145℃时加入催化剂（无水碳酸钠粉末10.5 g, 0.1摩尔，J. T. Baker）。关闭氮清扫并调节吸气器和氮气泄放孔以达到5吋Hg（5/31大压）的真空度。由这一点上，通过调节Variac和/或升高或降低加热罩以将反应温度保持在150℃。

在7分钟内，在反应混合物的弯液面处可见到第一批甲醇气泡。接着发生剧烈的反应。将甲醇蒸馏出来直至其速率降低为止。将真空度调至约10吋Hg（约10/31大气压）。将真空度的增加大致按

如下方式进行：3分钟时10吋Hg，7分钟时20吋Hg，10分钟时25吋Hg。从产生甲醇开始的第11分钟，停止与起泡相关联的加热和搅拌。将产物冷却并固化。

下面实施例意在示范说明本发明的组合物，但不意味着限制或另行划定本发明的范围，所述范围要依据所附的权利要求来确定。

### 实施例 1—6

这些实施例示出了含烷基硫酸盐和多羟基脂肪酰胺的优选的组合物，该组合物宜于以约6000—8000ppm的浓度（以洗涤水重量为基）在约高于40℃时用于洗涤。

| 基 粒                                   | 1     | 2     | 3     |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| C <sub>14</sub> —15 烷基硫酸盐             | 4. 6  | 4. 6  |       |
| C <sub>16</sub> —18 烷基硫酸盐             | 2. 4  | 2. 4  | 2. 4  |
| 直链 C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸盐             |       |       | 7. 6  |
| C <sub>16</sub> —18 烷基乙氧基化物<br>(11摩尔) | 1. 1  | 1. 1  | 1. 1  |
| 沸石                                    | 22. 0 | 24. 0 | 21. 3 |
| 丙烯酸酯/马来酸盐共聚物<br>(60000 MW)            | 4. 3  | 5. 6  | 4. 3  |
| 水和杂项                                  | 9. 4  | 9. 2  | 10. 1 |
| <u>掺和与喷涂</u>                          |       |       |       |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基<br>椰子酰胺               |       | 7. 0  |       |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基<br>油酰胺                | 7. 0  |       | 4. 0  |

|                                                         |               |               |               |
|---------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 柠檬酸钠                                                    | 8 . 0         |               | 8 . 0         |
| 碳酸钠                                                     | 17 . 5        | 17 . 3        | 17 . 5        |
| 硅酸钠 ( $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$<br>= 1 . 6 ) | 3 . 5         | 3 . 0         | 3 . 5         |
| 香料                                                      | 0 . 4         | 0 . 4         | 0 . 4         |
| 硅氧烷流体                                                   | 0 . 5         | 0 . 5         | 0 . 5         |
| 其他 ( 填料盐、酶、漂白剂<br>污物解脱聚合物等 )                            | <u>19 . 3</u> | <u>26 . 8</u> | <u>19 . 4</u> |
|                                                         | 100 . 0       | 100 . 0       | 100 . 0       |

实施例 1—3 的组合物最好以浓度约 6000 ppm ( 以洗涤水重量为基 ), 在约 30℃—95℃ 温度下使用。这些组合物是通过将基粒组份作成浆料然后喷雾干燥至约含 9% 的水份而制得的。将保持干燥的粉状或粒状组分掺和, 然后喷上最后的液体组分添加料。

| 基 粒                       | <u>4</u> | <u>5</u> | <u>6</u> |
|---------------------------|----------|----------|----------|
| 直链 $\text{C}_{12}$ 烷基苯磺酸盐 | 5 . 9    |          |          |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基<br>脂脂肪酰胺  |          |          | 7 . 1    |
| $\text{C}_{14-15}$ 烷基硫酸盐  |          | 5 . 9    | 5 . 9    |
| $\text{C}_{16-18}$ 烷基硫酸盐  | 2 . 5    | 2 . 5    | 2 . 5    |
| 沸石                        | 20 . 5   | 14 . 0   | 20 . 5   |
| 聚丙烯酸酯 ( 4500MW )          | 3 . 9    | 3 . 9    | 3 . 9    |
| 柠檬酸钠                      |          | 6 . 0    |          |

|      |      |      |      |
|------|------|------|------|
| 碳酸钠  | 12.7 | 16.0 | 12.7 |
| 水和其他 | 8.1  | 8.2  | 8.7  |

### 掺和与喷涂

N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基

月桂酰胺 7.1

N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基

椰子酰胺 6.6

其他（漂白剂、填料盐、

|           |             |             |             |
|-----------|-------------|-------------|-------------|
| 助洗剂盐、酶、等） | <u>39.3</u> | <u>36.9</u> | <u>38.7</u> |
|           | 100.00      | 100.0       | 100.0       |

实施例 4—6 示出了以浓度约 8000 ppm（以洗涤水为基），在约 30℃—约 95℃ 之间用的标准密度的重垢型粒状洗涤剂组合物。这些组合物是通过将基粒组分的浆料经喷雾干燥至约含 10—13% 的水份，加入附加的干粉状组分（如漂白剂、活性剂和其他辅料）然后喷上液体，如香料，非离子表面活性剂或抑泡剂流体而制得的。

### 实施例 7—20

这些实施例表明了含有多羟基脂肪酰胺、烷基硫酸盐和抑泡剂的重垢型粒状洗涤剂组合物。

| 基 粒                       | <u>7</u> | <u>8</u> | <u>9</u> | <u>10</u> |
|---------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| C <sub>14-15</sub> 烷基硫酸盐  | 18.7     | 10.1     | 11.3     |           |
| C <sub>14-15</sub> 烷基乙氧基  |          |          |          |           |
| (2.25) 硫酸盐                |          |          | 5.6      |           |
| C <sub>12-18</sub> 烷基硫酸盐  |          |          |          | 16.9      |
| 直链 C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸盐 |          | 10.1     |          |           |

# N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基

|              |             |             |             |             |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 椰子酰胺         | 3. 8        | 2. 4        | 5. 6        | 5. 6        |
| 沸石 A         | 30. 1       | 18. 8       | 18. 8       | 30. 1       |
| 柠檬酸钠         |             | 11. 3       | 11. 3       |             |
| 碳酸钠          | 16. 9       | 16. 9       | 16. 9       | 16. 9       |
| 硅酸钠          | 3. 1        | 2. 5        | 2. 5        | 2. 5        |
| 硫酸钠          | 15. 0       | 15. 0       | 15. 1       | 15. 1       |
| 脂脂肪酸         | 1. 1        | 1. 1        | 1. 1        |             |
| 其他           | 3. 1        | 3. 2        | 2. 7        | 4. 4        |
| <u>掺和与喷涂</u> |             |             |             |             |
| 其他           | 2. 5        | 3. 5        | 3. 5        | 2. 5        |
| 抑泡剂薄片*       | 0. 5        |             | 0. 5        | 1. 0        |
| 剩余水          | <u>5. 0</u> | <u>5. 0</u> | <u>5. 0</u> | <u>5. 0</u> |
|              | 100. 0      | 100. 0      | 100. 0      | 100. 0      |

\* 抑泡剂薄片含有约 5 % 的硅石/硅氧烷油分散体，该分散体包封在主要含聚乙二醇（“ P E G ” 8 0 0 0 M W ）（大于 8 0 % ）和少量任意的可溶性组分的薄片内。

实施例 7—10 示范说明最好以约 1 4 0 0 p p m （以洗涤水重量为基）的低于 5 0 °C 使用的配方。上述实施例是通过将基本颗粒组分浆化为料浆并喷雾干燥使其剩余水份含量约为 4—8 %，其余的干组分以颗粒或粉末形式在旋转混合筒中与喷雾干燥颗粒掺和，并且将液体组分（非离子表面活性剂和香料）喷于其上而制得。



| 基    粒                                              | <u>1 1</u>   | <u>1 2</u>   |
|-----------------------------------------------------|--------------|--------------|
| 直链 C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸盐                           | 7 . 6        |              |
| C <sub>14-15</sub> 烷基硫酸盐                            | 3 . 3        |              |
| 脂脂肪酸                                                |              | 3 . 0        |
| 沸石 A                                                | 1 3 . 4      | 1 9 . 8      |
| 聚丙烯酸酯 ( 4500 MW )                                   | 3 . 5        | 4 . 5        |
| 聚乙二醇 ( 8000 MW )                                    | 2 . 0        | 2 . 0        |
| 硅酸钠 ( SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O = 1 . 6 ) | 2 . 0        | 2 . 0        |
| 碳酸钠                                                 | 1 5 . 0      | 1 5 . 0      |
| 硫酸钠                                                 | 1 2 . 0      | 6 . 0        |
| 其他                                                  | 1 . 5        | 1 . 0        |
| <u>掺和与喷涂</u>                                        |              |              |
| 实施例 29 的洗涤颗粒                                        | 1 4 . 3      |              |
| 实施例 30 的洗涤颗粒                                        |              | 3 0 . 0      |
| 沸石 A                                                | 5 . 0        | 5 . 0        |
| 柠檬酸钠                                                | 5 . 0        |              |
| 抑泡剂薄片*                                              | 0 . 5        | 0 . 5        |
| 其他                                                  | 7 . 1        | 5 . 0        |
| 剩余水                                                 | <u>7 . 8</u> | <u>6 . 2</u> |
|                                                     | 100 . 0      | 100 . 0      |

\* 抑泡剂薄片含有约 5 % 的硅石/硅氧烷油分散体，它们被包封在约 85 % PEG ( 8000 WM ) 和约 10 % 脂脂肪酸的薄片内。

实施例 11 和 12 优选地以约 1000 ppm ( 以洗涤水重量为基 ) 在低于约 50 °C 下使用。它们是通过将基本粒组分作成料浆并喷

雾干燥至其含水量约为 7—10%，然后掺和或喷涂其他剩余组分而制得的。

| <u>基    粒</u>                                   | <u>1 3</u> | <u>1 4</u> | <u>1 5</u> |
|-------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| C <sub>14-15</sub> 烷基硫酸盐                        | 4. 3       | 6. 0       |            |
| C <sub>16-18</sub> 脂肪酸                          | 2. 2       |            | 2. 2       |
| 沸石 A                                            | 7. 0       | 7. 0       | 7. 0       |
| 聚丙烯酸酯 ( 4500 MW )                               | 3. 3       | 3. 3       | 3. 3       |
| 聚乙二醇 ( 8000 WM )                                | 1. 3       | 1. 3       | 1. 3       |
| 碳酸钠                                             | 10. 7      | 10. 7      | 10. 7      |
| 硫酸钠                                             | 5. 0       | 5. 0       | 5. 0       |
| 硅酸钠 ( SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O = 2 ) | 5. 0       | 5. 0       | 5. 0       |
| 其他                                              | 7. 1       | 7. 1       | 7. 1       |
| <u>掺和与喷涂</u>                                    |            |            |            |
| 沸石 A                                            | 5. 0       | 5. 0       | 5. 0       |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基                                 |            |            |            |
| 椰子酰胺                                            |            | 6. 4       | 6. 4       |
| 实施例 28 的洗涤颗粒                                    | 21. 3      |            |            |
| C <sub>12-18</sub> 烷基硫酸盐                        |            | 13. 1      | 13. 1      |
| C <sub>12-18</sub> 烷基乙氧基                        |            |            |            |
| ( 2 ) 硫酸盐                                       |            |            | 6. 0       |
| 抑泡剂薄片 *                                         |            | 1. 0       | 0. 5       |
| 任选的掺和组分                                         | 17. 2      | 17. 2      | 16. 5      |
| C <sub>12-13</sub> 烷基乙氧基化物                      |            |            |            |
| ( 6. 5 摩尔 )                                     | 2. 0       | 2. 0       | 2. 0       |

|      |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|
| 香料   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
| 水和其他 | 8.2   | 9.4   | 8.4   |
| 总 计  | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

\*抑泡剂薄片含有约5%的，包封在主要含PEG(8000WM)(大于80%)和少量任选的水溶性组分的薄片内的硅石/硅氧烷油分散体。

实施例13—15的组合物代表缩合的粒状配方，它们是通过将基粒组分浆化再经喷雾干燥至含水量约为5%再混入附加的粉状干组分而制成。通过喷上液体组分而使所得的混合物脱尘。该产物旨在以约1000ppm的浓度，在约低于30℃的洗涤温度下使用。

| 基 粒                                  | 16   | 17   |
|--------------------------------------|------|------|
| C <sub>14-15</sub> 烷基硫酸盐             |      | 4.6  |
| C <sub>10-18</sub> 烷基硫酸盐             | 2.4  | 2.4  |
| 直链 C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸盐            | 7.6  |      |
| C <sub>16-18</sub> 烷基乙氧基化物<br>(11摩尔) | 1.1  | 1.1  |
| 脂脂肪酸                                 | 1.1  | 1.1  |
| 沸石                                   | 21.3 | 22.0 |
| 丙烯酸酯/马来酸盐共聚物<br>(60000MW)            | 4.3  | 5.6  |
| 水和其他                                 | 10.1 | 9.2  |
| 掺和与喷涂                                |      |      |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基                      |      |      |
| 椰子酰胺                                 |      | 7.0  |

N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基

|                            |                |                |
|----------------------------|----------------|----------------|
| 脂脂肪酰胺                      | 4 . 0          |                |
| 柠檬酸钠                       | 3 . 0          |                |
| 碳酸钠                        | 1 7 . 5        | 1 7 . 3        |
| 硅酸钠 ( 1 . 6 的比率 )          | 3 . 5          | 3 . 0          |
| 香料                         | 0 . 4          | 0 . 4          |
| 硅氧烷流体                      | 0 . 5          | 0 . 5          |
| 其他 ( 漂白剂、填料盐、酶、<br>助洗剂盐等 ) | <u>1 8 . 3</u> | <u>2 5 . 7</u> |
|                            | 1 0 0 . 0      | 1 0 0 . 0      |

实施例 1 6 和 1 7 的组合物优选地在约 3 0 °C—9 5 °C 温度范围，以浓度约 6 0 0 0 p p m ( 以洗涤水重量为基 ) 使用。这些组合物可通过将基粒组分浆化并喷雾干燥至含水量为约 9 % 而制得。剩余的干燥粉末或颗粒状组分在旋转混合筒中加入并混合，然后喷涂最后的液体组分添加料。

| 基 粒                       | <u>1 8</u> | <u>1 9</u> | <u>2 0</u> |
|---------------------------|------------|------------|------------|
| 直链 C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸盐 | 5 . 9      |            |            |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基           |            |            |            |
| 脂脂肪酰胺                     |            |            | 7 . 1      |
| C <sub>14—15</sub> 烷基硫酸盐  |            | 5 . 9      | 5 . 9      |
| C <sub>16—18</sub> 烷基硫酸盐  | 2 . 5      | 2 . 5      | 2 . 5      |
| 沸石                        | 2 0 . 5    | 1 4 . 0    | 2 0 . 5    |
| 脂脂肪酸                      | 1 . 1      | 1 . 1      |            |

|                    |         |         |         |
|--------------------|---------|---------|---------|
| 聚丙烯酸酯 ( 4500 M W ) | 3 . 9   | 3 . 9   | 3 . 9   |
| 柠檬酸盐               |         | 6 . 0   |         |
| 碳酸钠                | 1 2 . 7 | 1 5 . 6 | 1 2 . 7 |
| 水和其他               | 8 . 1   | 8 . 2   | 8 . 7   |

### 掺和与喷涂

N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基

月桂酰胺, 7 . 1

N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基

椰子酰胺 7 . 1

香料 0 . 4 0 . 4 0 . 4

硅氧烷流体 1 . 0 0 . 5 0 . 5

其他 ( 漂白剂、填料盐

助洗剂盐、酶、等 ) 3 6 . 8 3 4 . 8 3 7 . 8

100 . 0 100 . 0 100 . 0

实施例 18~20 示出了以浓度约 8000 ppm ( 以洗涤水重量为基 ) 洗涤温度约 30℃~95℃之间使用的标准密度重役粒状洗涤剂组合物。该组合物通过喷雾干燥基粒组分的料浆至约 10—13% 的含水量, 加入附加的干燥粉末组分, 例如漂白剂、活性剂、和其他辅剂, 然后喷涂液体如香料、非离子、或抑泡剂液而制成。

### 实施例 21—27

下面这些实施例代表含有烷基硫酸盐和多羟基脂肪酰胺的重役型液体组合物。

| 组 分                      | <u>21</u>   | <u>22</u>   | <u>23</u>   | <u>24</u>   |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C <sub>12-14</sub> 烷基硫酸盐 | 12.9        | 12.9        | 9.0         | 11.5        |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基椰子酰胺      | 3.4         |             | 8.4         |             |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基油酰胺       |             | 8.4         |             | 6.5         |
| 油酸                       | 1.8         | 1.8         | 3.5         | 2.0         |
| 柠檬酸                      | 4.1         | 4.1         | 10.0        | 9.0         |
| 十二碳烯基琥珀酸                 | 11.1        | 11.1        | 4.0         | 5.0         |
| 硅氧烷油                     | 0.2         | 0.2         | 0.2         | 0.2         |
| 其他（如溶剂、酶、增艳剂、稳定剂、缓冲剂）    | 16.1        | 16.1        | 16.6        | 17.7        |
| 水                        | <u>45.5</u> | <u>45.5</u> | <u>48.3</u> | <u>48.1</u> |
|                          | 100.0       | 100.0       | 100.0       | 100.0       |

实施例 21—24 优选地以约 12000 ppm（以洗涤水重量为基）于 30—95℃ 温度下使用。

| 组 分                               | <u>25</u> | <u>26</u> | <u>27</u> |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基椰子酰胺               | 4.2       | 3.1       | 3.1       |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基油酰胺                |           |           |           |
| C <sub>14-15</sub> 烷基乙氧基（2.25）硫酸盐 | 8.4       | 6.1       |           |

|                            |              |              |              |
|----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| C <sub>14-15</sub> 烷基硫酸盐   | 4. 2         | 3. 1         |              |
| C <sub>12-18</sub> 烷基乙氧基   |              |              |              |
| (2. 5) 硫酸盐                 |              |              | 6. 2         |
| C <sub>12-14</sub> 烷基硫酸盐   |              |              | 3. 1         |
| C <sub>12-14</sub> 烷基乙氧基化物 | 3. 4         | 0. 0         | 0. 0         |
| 十二烷基三甲基氯化铵                 | 0. 5         | 0. 0         | 0. 0         |
| 十二碳烯基琥珀酸盐                  |              |              | 5. 0         |
| 柠檬酸盐                       | 3. 4         | 0. 0         | 15. 0        |
| T M S / T D S (80/20) *    | 3. 4         | 0. 0         | 0. 0         |
| C <sub>12-14</sub> 脂肪酸     | 3. 0         | 0. 0         | 0. 0         |
| 氧联二琥珀酸盐                    |              | 20. 0        |              |
| 乙氧基化的四亚乙基五胺                | 1. 5         | 0. 0         | 0. 0         |
| 聚丙烯酸酯 (4500 M W)           |              | 1. 5         | 1. 5         |
| 其他 (酶、增艳剂、污物解脱             |              |              |              |
| 剂、稳定剂, 等)                  | 15. 3        | 14. 9        | 14. 9        |
| 水                          | <u>52. 7</u> | <u>51. 2</u> | <u>51. 2</u> |
|                            | 100. 0       | 100. 0       | 100. 0       |

\* T M S / T D S 是酒石酸一元琥珀酸盐 / 酒石酸二元琥珀酸盐。

实施例 25—27 优选以约 2000 ppm (以洗涤水重量为基) 于洗涤温度低于 50℃ 使用。

实施例 21—27 是通过将非水溶剂、含水表面活性剂浆料或溶液, 熔融的脂肪酸、聚羧酸盐助洗剂和其它盐的水溶液、含水乙氧基化的四亚乙基五胺、缓冲剂、氢氧化物和剩余水结合而制成。或用柠檬酸水溶液, 或用氢氧化钠溶液将 pH 调至约为 3. 5。调整 pH 值

后，加入最后的组分如污物解脱剂、酶、色料和香料，并将此混合物搅至单一相为此。

### 实施例 28—30

下面实施例说明了适用于直接加入到重役型粒状洗涤剂组合物中的含有烷基硫酸盐和多羟基脂肪酰胺的洗涤颗粒。

| <u>组 分</u>               | <u>28</u>  | <u>29</u>  | <u>30</u>  |
|--------------------------|------------|------------|------------|
| C <sub>12-18</sub> 烷基硫酸盐 | 75.0       |            |            |
| C <sub>14-15</sub> 烷基硫酸盐 |            | 65.0       | 83.0       |
| N—甲基 N—1—脱氧葡萄糖基<br>椰子酰胺  | 18.7       | 21.7       | 12.0       |
| 其他                       | 1.3        | 8.3        |            |
| 剩余水和其他                   | <u>5.0</u> | <u>5.0</u> | <u>5.0</u> |
|                          | 100.0      | 100.0      | 100.0      |

实施例 26—28 是通过将 70℃—100℃ 之间熔化的多羟基脂肪酰胺混合到烷基硫酸盐料浆中而制得。然后将该产物干燥至小于 5% 的含水量，最后破碎并使其尺寸约为 0.1—1 mm 直径而制得。

### 实施例 31

一种制备本文所用的多羟基脂肪酰胺的可供选择的方法如下。采用含 84.87 g 脂肪酸甲酯（来自 Procter & Gamble 甲酯（E1270），75 g N—甲基—D—葡萄糖胺（来源：Aldrich Chemical Company M4700—O）、1.04 g 甲醇钠（来源：Aldrich Chemical Company 16,499—2）、和 68.51 g 甲醇的反应混合物。该反应器包括装有干燥管的回流装置、冷凝器和搅拌棒。在这种工艺过程中，



随着在氩气氛下的搅动 N-甲基葡萄糖胺与甲醇结合，并随良好的搅拌开始加热（搅拌棒、回流）。15—20 分钟后，当该溶液达到所希望的温度时，加入酯和甲醇钠催化剂。周期取样以监测反应的进程，应注意使溶液完全清彻需 63.5 分钟。实际上，就在这点上判断出反应接近完成了。将该反应混合物在回流下保持 4 小时。去除甲醇后，得到 156.16 g 粗产物。经真空干燥和提纯后，得到总计为 106.96 g 的提纯产物。然而百分数产率不以此为基数计算，因为在整个反应过程中周期取样使得总的产率百分数毫无意义了。该反应可以 80% 和 90% 的反应剂浓度用最多 6 小时的时间进行而产出副产物极少的产物。

以下的并非企图限制本发明，而是打算进一步说明该技术的一个附加的方面（该技术是可被用多羟基脂肪酰胺来制造多种洗涤剂组合物的配方师所考虑的）。

很明显，由于多羟基脂肪酰胺的酰胺键的缘故，它们在强酸或强碱条件下承受某种不稳定。虽然某些分解是可以承受的，但较好不让这些物料长时间地处于 pH 高于 11，更好是不大于 10 也不低 3 的条件下。最终产物的 pH（液体）一般为 7.0—9.0。

在制备多羟基脂肪酰胺的过程中，通常需中和少部分的用于形成酰胺键的碱性催化剂。虽然任何酸都可用于此目的，但洗涤剂配方师将意识到，使用一种能为成品洗涤剂组合物提供另有用处和打算的阴离子的酸是简单而方便的事情。如，柠檬酸可用于这种中和目的，并且所产生的柠檬酸根离子（约 1%）能与约 40% 的多羟基脂肪酰胺料浆共存，然后被泵送到整个洗涤剂制造工艺的后面的制备阶段。物料的酸形式如氧化二琥珀酸、次氨基三乙酸、亚乙基二胺四乙酸、酒

石酸／琥珀酸及类似物都可类似地使用。

由椰子烷基脂肪酸（主要是  $C_{12}-C_{14}$ ）衍生的多羟基脂肪酰胺比它们的动物脂烷基（主要是  $C_{16}-C_{18}$ ）的对应物更易溶。因此， $C_{12}-C_{14}$  物料较易配制于液体组合物中，并在冷水洗液中更易溶。然而  $C_{16}-C_{18}$  物料也是十分有用的，特别是在温—至—热洗涤水的环境下使用尤为有用。的确， $C_{16}-C_{18}$  物料是一种比其  $C_{12}-C_{14}$  对应物更好的洗涤剂表面活性剂。因此，配方师在选择用于给定配方的具体的多羟基脂肪酰胺时，可以期望在制备的方便和性能之间达到平衡。

也很明显的是，多羟基脂肪酰胺的溶解性可通过在脂肪酸部分具有未饱和的和／或链分支的点而得以提高。因此，如由油酸和异硬脂酸得到的多羟基脂肪酰胺要比其  $n$ -烷基对应物更易溶。

同样，由二糖、三糖等制备的多羟基脂肪酰胺要比其由单糖衍生的对应物的可溶性大。当配制液体组合物时，这种较高的可溶性是特别有帮助的。进而，其中的多羟基基团是由麦芽糖衍生的多羟基脂肪酰胺当其常规的烷基磺酸盐（“LAS”）表面活性剂结合使用时，它表现出非常好的作为洗涤剂的功能。虽然并不企图为理论所限制，但清楚的是 LAS 与多糖，如麦芽糖所衍生的多羟基脂肪酰胺的结合可引起大的和意想不到的界面张力的下降，因而提高了洗净能力。（由麦芽糖衍生的多羟基脂肪酰胺的制备将述于下。）

不仅可由纯糖生产多羟基脂肪酰胺，也可由水解淀粉，如玉米淀粉，土豆淀粉或其它任何含有配方师所希望的单一，二—等糖的便利的植物所产生的淀粉而制得。从经济观点考虑，这点很重要。因此“高葡萄糖玉米糖浆”、“高麦芽糖”玉米糖浆等可很便利和经济地使用。

去木质的，水解的纤维素纸浆也可成为多羟基脂肪酰胺的原料来源。

如前所提示的，由高糖，如麦芽糖、乳糖等衍生的多羟基脂肪酰胺比其葡萄糖对应物更为可溶。进而清楚的是更为可溶的多羟基脂肪酰胺在不同程度上帮助其不太可溶的对应物溶解。因此，配方师例如可选择使用含高葡萄糖玉米糖浆的原料，而又含有少量麦芽糖（如1%或较多）的糖浆。通常，由此所得到的多羟基脂肪酸酰胺在很宽的温度和浓度范围内比“纯”葡萄糖衍生的多羟基脂肪酰胺表现出更好的可溶性。因此，除了用糖的混合物在经济上比用纯糖反应剂优越外，由混合糖制备的多羟基脂肪酰胺就其性能和/或易于配制方面而言还都提供了实质性的优点。然而在某些例子中观察到，当脂肪酸麦芽酰胺含量大于25%时，会损失一些除去油污（洗盘子）的性能，而且发泡损失大于33%（所述百分比系指在混合物中麦芽酰胺衍生的多羟基脂肪酰胺与葡萄糖衍生的多羟基脂肪酰胺相比的百分数）。这可能是取决于脂肪酸部分的链长的细微变化。然而，选用这类混合物的配方师很容易发现：选择单糖（如葡萄糖）与二，或高糖（如麦芽糖）的比为约4:1—约99:1的多羟基脂肪酰胺混合物是有益的。

由脂肪族酯和N-烷基聚醇制备不成环的多羟基脂肪酰胺最好在约30℃—90℃（优选为约50℃—80℃）温度下在醇类溶剂中进行。如现已明确的，对液体洗涤剂配方师而言，在1,2-丙二醇溶剂中进行这种工艺是方便的，因为将反应产物用于最终洗涤剂配方之前无需将此醇溶剂从反应产物中完全去除。同样，例如固体（一般为粒状）洗涤剂组合物配方师可发现在含乙氧基化醇（如乙氧基化（EO3—8）C<sub>12</sub>—C<sub>14</sub>醇，例如购得的NEODOL 23 EO 6.5（Shell））的溶剂中，在30℃—90℃很便于进行

此工艺。当使用这类乙氧基化物时，它们以不含大量的未乙氧基化的醇为宜，更好是不含大量的单一乙氧基化的醇（“T”规定）。

虽然制备多羟基脂肪酰胺的方法本身并不构成本发明的一部分，但配方师可以注意到如下所述的其它的合成多羟基脂肪酰胺的方法。

一般，工业规模地制备优选的不成环多羟基脂肪酰胺的反应步骤将包括：步骤1—通过形成N—烷基酰胺和糖的加合物来制备由所希望的糖或糖的混合物衍生的N—烷基多羟基胺，然后在存有催化剂的条件下与氢反应；随后通过步骤2—优选将前述的多羟基胺同脂肪族酯反应以形成酰胺键。尽管多种现有技术公开的方法都可用来制备用于反应步骤2中的各种N—烷基多羟基胺，但下述方法是便利的，并得以使用经济的糖浆作原料。应理解，当使用这类糖浆作原料而要得到最好的效果，生产者应选择颜色非常浅，最好是无色（“水、白”色）的糖浆。

用植物所产生的糖浆制备N—烷基多羟基胺

I. 形成加合物——下面是一个标准工序，其中将约420克、约55%的加纳尔颜色低于1的葡萄糖溶液（玉米糖浆，约231克葡萄糖、约1.28摩尔）与约119、约50%的甲胺水溶液（59.5克甲胺，1.92摩尔）反应。该甲胺（MMA）溶液是用N<sub>2</sub>清洁并保护，而且冷却至约10℃或以下。该玉米糖浆用N<sub>2</sub>清洁并保护在温度约为10℃~20℃下。按所示的指定的反应温度条件，将玉米糖浆缓慢加到MMA溶液中，在各指定时间（分）（大约的）测定加纳尔颜色。

|        |            |     |     |       |       |       |
|--------|------------|-----|-----|-------|-------|-------|
|        | 表 1        |     |     |       |       |       |
| 时间(分): | 1 0        | 3 0 | 6 0 | 1 2 0 | 1 8 0 | 2 4 0 |
| 反应温度℃  | 加纳尔颜色(近似值) |     |     |       |       |       |
| 0      | 1          | 1   | 1   | 1     | 1     | 1     |
| 2 0    | 1          | 1   | 1   | 1     | 1     | 1     |
| 3 0    | 1          | 1   | 2   | 2     | 4     | 5     |
| 5 0    | 4          | 6   | 1 0 | —     | —     | —     |

从以上数据可以看出,当温度高于约30℃和在约50℃时,该加合物的加纳尔颜色要差的多,而且加合物的加纳尔颜色低于7的时间只有约30分钟。对于更长时间的反应和/或保持时间,该反应温度应低于20℃。颜色好的葡糖胺,加纳尔颜色应低于7,最好低于4。

在采用较低的形成加合物的温度时,用较高的胺对糖比例,缩短了加合物达到大体平衡浓度的时间。所指的胺对糖比为1.5:1摩尔比时,反应温度约为30℃时,达到平衡要约2小时;为1.2:1摩尔比时,同样条件下,该时间至少约要3小时。为了颜色好,要对胺与糖比例、反应温度和反应时间的配合进行选择、以利达到基本平衡的转化,如高于约90%、优选高于约95%、更好甚至要高于99%(以糖为基准),而使加合物颜色约低于7,优选约低于4,更好约低于1。

以低于20℃的反应温度和所示的不同加纳尔颜色的玉米糖浆采用上述方法,则MMA加合物的颜色(在至少约2小时达到基本平衡之后)列在下表中:

表 2

|      | 加纳尔颜色 (大约) |       |       |       |   |   |     |
|------|------------|-------|-------|-------|---|---|-----|
| 玉米糖浆 | 1          | 1     | 1     | 1 +   | 0 | 0 | 0 + |
| 加合物  | 3          | 4 / 5 | 7 / 8 | 7 / 8 | 1 | 2 | 1   |

从上面可以看出,为了使加合物绝对可被接受,糖原料必须是近于无色;当糖的加纳尔颜色约为1时,则加合物有时是可接受有时是不可接受的。当加纳尔颜色大于1时,所产生的加合物是不可接受的。该糖的原始颜色越好,则加合物的颜色就越好。

II. 加氢反应——根据以下程序对上述加纳尔颜色为1或更小的加合物进行氢化。

把约539克在水中的加合物和约23.1克 United Catalyst G 49 B Ni 催化剂加入一个1升压热器中,用200磅/吋<sup>2</sup>的H<sub>2</sub>在20℃吹扫两次。将H<sub>2</sub>压强升高到约1400磅/吋<sup>2</sup>,温度升高到约50℃。然后压强升高到约1600磅/吋<sup>2</sup>,温度保持在约50~55℃长约3小时。在这一点上反应物有95%被氢化。然后温度升到85℃,长约30分钟,然后,馏出反应混合物,过滤出催化剂。蒸发除去水和MMA之后,产物是白色粉末的约95% N—甲基葡萄糖胺。

用约23.1克Raney Ni 催化剂以以下改变重复上述过程。该催化剂要洗涤三次。放有催化剂的反应器,用200磅/吋<sup>2</sup>压力的H<sub>2</sub>吹扫两次,用1600磅/吋<sup>2</sup>的H<sub>2</sub>给反应器加压2小时,在1个小时将气压放掉,再把反应器加压到1600磅/吋<sup>2</sup>。然后在200磅/吋<sup>2</sup>压力和20℃下,将加合物泵送入反应器中,用200磅/吋<sup>2</sup>的H<sub>2</sub>吹扫反应器,等等如上。

在每种情况下产生的产物都是高于约 95 % 的 N—甲基葡萄糖胺：  
含有少于该葡萄糖胺的约 10 ppm 的镍，而且溶液颜色小于加纳尔 2。

该粗 N—甲基葡萄糖胺短时间内暴露于约 140 °C，颜色是稳定不变的。

重要的是有好的，有低糖含量（低于约 5 %，最好低于约 1 %）和好的颜色（小于约 7，优选小于约 4 加纳尔，最好小于约 1）的加合物。

在另一个反应中，制备加合物是先把约 159 克约 50 % 的甲胺水溶液用  $N_2$  在约 10—20 °C 下吹扫并保护起来。把约 330 克约 70 % 的玉米糖浆（近乎水—白色）在约 50 °C 用  $N_2$  脱气，然后在低于 20 °C 时把该糖浆缓慢加到甲胺溶液中。将该溶液混合 30 分钟，有约 95 % 加成物生成，它是很淡的黄色溶液。

把约 190 克在水中的加合物和约 9 克的 United Catalyst G 49 B Ni 催化剂加到一个 200 毫升压热器中，再于约 20 °C 下用  $H_2$  吹扫三次。然后将  $H_2$  气压升到约 200 磅/吋<sup>2</sup>，温度升到约 50 °C。再把  $H_2$  压升到 250 磅/吋<sup>2</sup>，温度保持约 50~55 °C 长 3 小时。然后在这一点上有 95 % 氢化了的产物被升温到约 85 °C，长约 30 分钟，除去水并蒸发之后，产物是约 95 % 的 N—甲基葡萄糖胺，一种白色粉末。

还有一点很重要的是当  $H_2$  气压低于约 1000 磅/吋<sup>2</sup> 时，要使加合物和催化剂之间的接融达到最少，以使此葡萄糖胺中镍的含量为最小值。这个反应中 N—甲基葡萄糖胺中镍的含量是约 100 ppm，与前面那个反应相比要少 10 ppm。

进行下面的与  $H_2$  反应来直接比较反应温度的影响。

按照类似于前面给出的典型程序在不同温度下用一个 200 毫升高压热反应器来制备加合物并进行氢化反应。

制备用于制造葡萄糖胺的加合物是通过将约 420 克约 55% 的葡萄糖（玉米糖浆）溶液（231 克葡萄糖，1.28 摩尔）（该溶液是用来自 CarGill 的 99 DE 玉米糖浆制成的，该溶液颜色少于加纳尔 1）和约 119 克 50% 的甲胺（59.5 克 MMA，1.92 摩尔）（得自 Air Products）掺和在一起而成的。

该反应程序如下：

1. 把约 119 克 50% 甲胺溶液放入一个  $N_2$  吹扫过的反应器中，用  $N_2$  保护并冷却到约  $10^\circ C$  以下。
2. 在  $10-20^\circ C$  用  $N_2$  对该 55% 的玉米糖浆溶液进行脱气和/或吹扫，以除去溶液中的氧，
3. 慢慢地把此玉米糖浆溶液加到甲胺溶液中，并保持温度在约  $20^\circ C$  以下，
4. 一旦所有的玉米糖浆溶液都加入，搅拌约 1—2 小时。

加合物制成之后马上用于氢化反应中。或者在低温下贮存以防止进一步分解。

葡萄糖胺加合物氢化反应如下：

1. 把约 134 克加合物（颜色少于加纳尔 1）和约 5.8 克的 G49B Ni 加到一个 200 毫升压热器中，
2. 在约  $20-30^\circ C$  用约 200 磅/吋<sup>2</sup> 的  $H_2$  吹扫反应混合物两次，
3. 用  $H_2$  加压到约 400 磅/吋<sup>2</sup>，温度升到约  $50^\circ C$ ，
4. 将压强升到约 500 磅/吋<sup>2</sup> 反应约 3 小时，保持温度在约



50~55℃。取样1。

5. 将温度升到约85℃(约30分钟)。

6. 淹析并过滤除去Ni催化剂。取样2。

恒温反应情况：

1. 把约134克加合物和约5.8克G49B Ni 加到一个200毫升压热器中，

2. 在低温用约200磅/吋<sup>2</sup> H<sub>2</sub> 吹扫两次，

3. 用H<sub>2</sub> 加压到约400磅/吋<sup>2</sup>，升温到约50℃，

4. 提高压强到约500磅/吋<sup>2</sup>，反应约3.5小时，保持温度在给定值。

5. 淹析并滤去Ni催化剂，试样3是在约50~55℃条件下，试样4是在约75℃，试样5是在约85℃(85℃的反应时间约为45分钟)取得。

试验都产生相似纯度的N—甲基葡萄糖胺(约94%)；而且刚反应完时各次试验加纳尔颜色都相似，但只有那个二级加热处理产生的产物才有良好的颜色稳定性；85℃的试验在刚反应后颜色刚刚够标准。

### 实施例 3 2

下面是制备本发明的洗涤剂组合物中使用的N—甲基麦芽糖胺的脂(硬化的)脂肪酰胺的方法。

步骤 1——反应物：麦芽糖—水合物(Aldrich, lot 01318 KW)；甲胺(40%(重量)，在水中)(Aldrich, lot 03325 TM)；Raney Ni, 50%浆料(UAD52—73 D, Aldrich, lot 12921 LW)。

把反应物加到玻璃衬管中(250克麦芽糖, 428克甲胺溶液, 100克催化剂浆料—50克Raney Ni)将之放到3升摇动压热器中, 压热器是用氮气( $3 \times 500$ 磅/吋<sup>2</sup>)和氢气( $2 \times 500$ 磅/吋<sup>2</sup>)吹扫过的, 并在室温H<sub>2</sub>下摇动, 经过一周末温度范围为28℃到50℃。把粗反应混合物通过一个带有硅胶塞的玻璃微纤维过滤器进行真空过滤两次(2x), 把滤液浓缩成粘性物质。通过将此物质溶解在甲醇里, 然后用旋转式蒸发器除去甲醇/水再共沸除去最后的痕量水。在高真空下进行最后的干燥。把此粗产物溶解在回流的甲醇中、过滤、冷却至再结晶, 过滤并把滤饼在35℃真空下干燥。这是#1馏份。把滤液浓缩直到有沉淀物开始形成, 然后在冰箱中过夜, 把固体过滤并在真空下干燥, 这是#2馏份。再把滤液浓缩至体积的一半, 然后再结晶, 形成非常少的沉淀。加入少量甲醇, 把溶液放在冰箱里过一周末。在真空下过滤并干燥该固体物质。该混合固体含有N-甲基麦芽糖胺, 它用于整个合成过程步骤2中。

步骤2——反应物: N-甲基麦芽糖胺(来自步骤1); 硬化的牛脂甲酯; 甲醇钠(25%, 在甲醇中); 无水甲醇(溶剂); 胺: 酯的摩尔比为1:1; 催化剂初始含量为10摩尔%(w/r 麦芽糖胺), 升高到20摩尔%, 溶剂含量50%(重量)。

在一个密封瓶里, 把20.36克牛脂甲酯加热到其熔点(水浴), 然后倒入一个有机械搅拌的250毫升三口圆底烧瓶里。烧瓶加热到约70℃, 以防止酯固化。分别把25.0克N-甲基麦芽糖胺与45.36克甲醇混合在一起, 再把产生的浆料随充分搅拌加到牛脂酯中。加入1.51克25%的甲醇钠的甲醇溶液。4小时后反应混合物还没有透明, 由于加入另外10摩尔%催化剂(总量达20摩尔%),

反应继续过夜（大约 68℃），这段时间后混合物透明了。然后把反应烧瓶改装以便蒸馏。温度升高到 110℃。在大气压下持续蒸馏 60 分钟。然后开始高真空蒸馏，至持续 14 分钟，这时的产物非常粘稠。在 110℃（外界温度）下把产物留在反应烧瓶中保持 60 分钟。把产物从烧瓶里刮下来磨碎，放在乙醚中过一周末。用旋转蒸发器除去乙醚，把产物贮存在烘箱中过夜，然后研成粉末。用硅胶从产物中除去任何剩下的 N-甲基麦芽糖胺。把在 100% 甲醇中的硅胶浆料放在漏斗中，用 100% 甲醇洗涤几次。把该产物浓缩的试样（20 克产物在 100 毫升 100% 甲醇中）放到硅胶上，用真空和几批甲醇洗液洗脱几次。把收集到的洗脱液蒸发至干燥（旋转蒸发器）。任何剩余的牛脂酯通过在乙酸乙酯中研制过夜，接着过滤而除去，滤饼经真空干燥过夜。产物就是牛脂烷基 N-甲基麦芽糖酰胺。

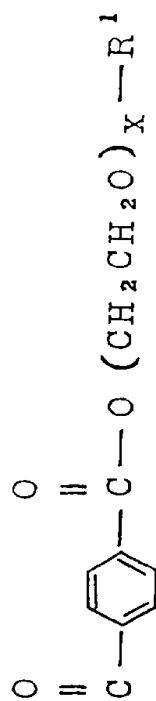
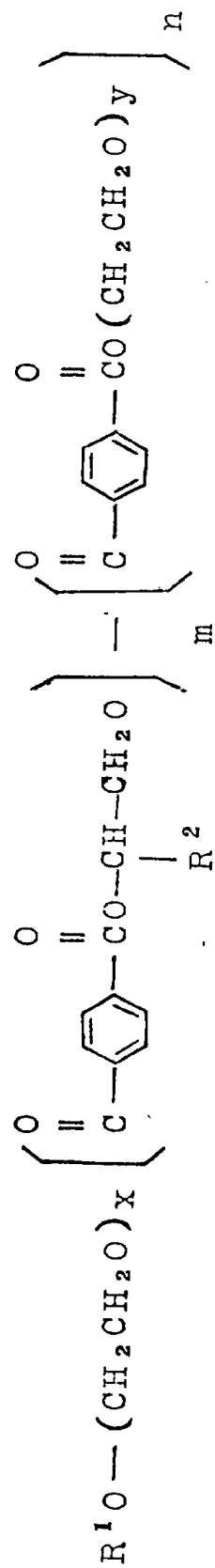
另一种替代模式中，上述反应过程的步骤 1 可以用市售玉米糖浆来进行。该玉米糖浆包含葡萄糖或葡萄糖与通常为 5% 或更高的麦芽糖的混合物。产生的多羟基脂肪酰胺和混合物可以用于本文的任何洗涤剂组合物中。

在另一种模式中，上述反应过程的步骤 2 可以在 1, 2-丙二醇或 N E O D O L 中进行。凭配方师自行决定，在该反应产物用于配制洗涤剂组合物之前并非必需除去其中的丙二醇或 N E O D O L。而且根据配方师的意愿，可以用柠檬酸中和甲醇盐催化剂，而形成可以留在多羟基脂肪酰胺中的柠檬酸钠。

取决配方师的意愿，本文组合物可以含有或多或少的各种抑泡剂。一般，洗碟需要高泡，所以不用抑泡剂；在顶装洗衣机中洗涤织物需要对泡沫有所控制，在前装洗衣机中洗涤织物需要对泡沫有相当程度

的控制。多种抑泡剂在现有技术中是已知的并可以按常规选用在本发明中。确实，为任何具体洗涤组合物选择抑泡剂或混合抑泡剂，不仅要根据所用的多羟基脂肪酰胺的用量，而且要根据配方中存有的其他表面活性剂而定。然而显而易见，对与多羟基脂肪酰胺一起使用而言，各类以硅氧烷为基的泡沫控制剂比种种其它类型抑泡剂更为有效（即用量可以低一些）。特别适用于本发明的是可以X 2—3 4 1 9 和Q 2—3 3 0 2为商标（Dow Corning）购得的硅氧烷抑泡剂。

以含污物解脱剂为有益的织物洗涤剂配方师有种类广泛的已知材料可供选择，如从（美国专利U S. 3, 9 6 2, 1 5 2; 4, 1 1 6, 8 8 5; 4, 2 3 8, 5 3 1; 4, 7 0 2, 8 5 7; 4, 7 2 1, 5 8 0; 和4, 8 7 7, 8 9 6）选取。适用于此处的另外污物解脱材料包括一种反应混合物的非离子低聚的酯化产物，该反应混合物含有一种C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>烷氧基为端基的聚乙氧基单元的来源（如CH<sub>3</sub>〔OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>〕<sub>16</sub>OH）、一种对苯二酰单元的来源（如二甲基对苯二酸酯）、一种多（氧乙烯）氧单元的来源（如聚乙二醇1500）、一种氧异亚丙基氧单元的来源（如1,2-丙二醇）和一种氧亚乙基氧单元的来源（如1,2-亚乙基二醇），尤其是其中氧亚乙基氧单元：氧异亚丙基氧单元的摩尔比至少约为0.5：1。这类非离子污物解脱剂具有下列通式：



其中 $R^1$ 是低级(如 $C_1-C_4$ )烷基,尤其是甲基; $x$ 和 $y$ 各是一个约6—约100的整数; $m$ 是约0.75—约30的一个整数; $n$ 是约0.25—约20的一个整数; $R^2$ 是使氧亚乙基氧:氧异亚丙基氧的摩尔比至少为约0.5:1的H和 $CH_3$ 的混合物。

另一种适用于本文的优选污物解脱剂是美国专利U.S.4,877,896中所描述的一般阴离子型污物解脱剂,但条件是这样的污物解脱剂基本不含 $HO R O H$ 型单体,其中 $R$ 是丙烯或更高烷基。因此,例如美国专利U.S.4,877,896中的污物解脱剂可以包括由二甲基对苯二酸酯、1,2—亚乙基二醇、1,2—丙二醇和3—钠代磺基苯甲酸反应的产物。同时这些辅助的污物解脱剂可以包括:例如由二甲基对苯二酸酯、1,2—亚乙基二醇、5—钠代磺基间苯二酸酯和3—钠代磺基苯甲酸反应的产物。这些试剂优选用在粒状洗衣洗涤剂中。

配方师还肯定,含非过硼酸盐漂白剂是有益的,在重垢型粒状洗衣洗涤剂中尤其如此。多种过氧漂白剂为市售的,并可用于本文,但它们之中的过碳酸盐则方便而经济。因此,本文的组合物可含有固体过碳酸盐漂白剂,通常以其钠盐形式使用,其加入量为该组合物重量的3%~20%,优选为5%~18%,且最好为8%~15%。

过碳酸钠为化学式相应于 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 的加合物,且为一种晶形固体而市售。多数的市售材料含有低量的重金属螯合剂,如EDTA、1—羟基亚乙基1,1—双膦酸(HEDP)或氨基膦酸盐,这些都在生产过程中混入。在本文的使用中,过碳酸盐可不另加保护地混合在洗涤剂组合物中,但本发明的优选方案则采用该物质的稳定形式(FMC)。虽然可使用多种包膜层,但最经济的是硅酸钠,

作为溶液，其中 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比率为 $1.6 : 1$ 至 $2.8 : 1$ ，较佳为 $2.0 : 1$ ，而干燥后硅酸盐固体含量为过碳酸盐重量的 $2\% - 10\%$ （通常为 $3\% \sim 5\%$ ）。硅酸镁也可使用，并且上文提及的螯合剂之一也可包含在涂层中。

晶形过碳酸盐的颗粒尺寸范围为 $350\mu\text{m} - 450\mu\text{m}$ ，平均颗粒尺寸约为 $400\mu\text{m}$ 。包覆后，该晶体尺寸范围为 $400 - 600\mu\text{m}$ 。

虽然可通过在该反应混合物中加入螯合剂而来控制存在于用来生产过碳酸盐的碳酸钠中的重金属，但过碳酸盐还需要保护以免受产品的其它组分中作为杂质存在的重金属的影响。还发现，产品中铁、铜和锰离子的总含量不应超过 $25\text{ppm}$ ，且较佳应低于 $20\text{ppm}$ 以避免对过碳酸盐稳定性的不可接受的有害作用。

一种现代的、缩合洗衣洗涤剂颗粒如下。

### 实施例 33

| 组 分                               | % (重量)                   |
|-----------------------------------|--------------------------|
| $\text{C}_{14-15}$ 烷基醇磺酸          | 1.3                      |
| $\text{C}_{14-15}$ 烷基多乙氧基(2.25)磺酸 | 5.60                     |
| $\text{C}_{12-13}$ 烷基多乙氧基化物(6.5)  | 1.45                     |
| $\text{C}_{12-14}$ 脂肪酸 N-甲基葡萄糖酰胺  | 2.50                     |
| 硅铝酸钠(如水合沸石 A)                     | 25.2                     |
| 层状结晶的硅酸盐助洗剂 <sup>1</sup>          | 23.3                     |
| 柠檬酸                               | 10.0                     |
| 碳酸钠                               | 以得到洗液 $\text{pH} = 9.90$ |
| 聚丙烯酸钠(m. w. 2000~4500)            | 3.2                      |

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| 五醋酸二亚乙基三胺             | 0 . 4 5 |
| Savinase <sup>2</sup> | 0 . 7 0 |
| 6—壬酰胺—6—氧基—过氧己酸       | 7 . 4 0 |
| 过硼酸钠—水合物              | 2 . 1 0 |
| 壬酰氧苯磺酸                | 5 . 0 0 |
| 增艳剂                   | 0 . 1 0 |

<sup>1</sup> 层状硅酸盐助洗剂在本技术领域中公知。优选层状硅酸钠。例如参见 U S. 4, 664, 859 (1987年5月12日授于 H. P. Rieck) 中的层状硅酸钠助洗剂, 该专利经引证结合于本文。适用的层状硅酸盐助洗剂可从 Hoechst 公司以 SKS—6 商品名购得。

<sup>2</sup> . 从 Novo Nordisk A/S, Copenhagen 购得。

很优选的前述类型的颗粒是那些含有约 0 . 0001 % ~ 约 2 % (重量) 的活性酶和至少约 1 % (重量) 的所述多羟基脂肪酸酰胺, 并且最为优选的是其中的阴离子表面活性剂不为烷基苯磺酸盐表面活性剂的颗粒。

### 实施例 3 4

下面实施例表明了通过在混合筒中掺和所列组分而制得的本发明过硼酸盐漂白—加—漂白活性剂洗涤剂组合物。

在本实施例中, 沸石 A 指水合晶状沸石 A (含有约 20 % 水和平均颗粒尺寸为 1—10, 优选为 3~5 微米); LAS 指 C<sub>12-3</sub> 直链烷基苯磺酸钠; AS 指 C<sub>14-15</sub> 烷基硫酸钠; 非离子指用与每摩尔醇 6.5 摩尔的环氧乙烷缩合并用未乙氧基化的和一乙氧基化的醇汽提过的椰子醇, 它也缩写为 CnAE 6.5 T.; 而 DTPA 指



二亚乙基三胺五醋酸钠。

| 基 粒 <sup>1</sup>                 | 占最终组合物中<br>的份数 (重量) | 占颗粒 %       |
|----------------------------------|---------------------|-------------|
|                                  | 5 1 . 9 7           | 1 0 0 . 0 0 |
| A S                              | 9 . 4 4             | 1 8 . 1 6   |
| L A S                            | 2 . 9 2             | 5 . 6 2     |
| 水份                               | 4 . 4 7             | 8 . 6 0     |
| 硅酸钠 ( 1 . 6 的比率 )                | 1 . 3 5             | 2 . 6 0     |
| 硫酸钠                              | 6 . 4 7             | 1 2 . 4 5   |
| 聚丙烯酸钠 ( 4 5 0 0 M W )            | 2 . 6 1             | 5 . 0 2     |
| P E G 8 0 0 0                    | 1 . 1 8             | 2 . 2 7     |
| 非离子物                             | 0 . 4 6             | 0 . 8 9     |
| 碳酸钠                              | 1 3 . 2 9           | 2 5 . 5 7   |
| 增艳剂                              | 0 . 2 0             | 0 . 3 8     |
| 硅铝酸钠                             | 9 . 1 1             | 1 7 . 5 3   |
| D T P A                          | 0 . 2 7             | 0 . 5 2     |
| 香料                               | 0 . 2 0             | 0 . 3 8     |
| <u>N A P A A 颗粒 <sup>2</sup></u> | 6 . 0 9             | 1 0 0 . 0 0 |
| N A P A A                        | 2 . 8 6             | 4 6 . 9 6   |
| L A S                            | 0 . 3 0             | 4 . 9 3     |
| 硫酸盐和其它杂项                         | 2 . 9 3             | 4 8 . 1 1   |
| <u>N O B S 颗粒 <sup>3</sup></u>   | 3 . 8 8             | 1 0 0 . 0 0 |
| N O B S                          | 3 . 1 5             | 8 1 . 1 9   |
| L A S                            | 0 . 1 2             | 3 . 0 9     |

|                                       |             |             |
|---------------------------------------|-------------|-------------|
| P E G 8 0 0 0                         | 0 . 1 9     | 4 . 9 0     |
| 其他                                    | 0 . 4 2     | 1 0 . 8 2   |
| <u>沸石颗粒<sup>4</sup></u>               | 1 2 . 0 0   | 1 0 0 . 0 0 |
| 硅铝酸钠                                  | 7 . 3 9     | 6 1 . 5 8   |
| P E G 8 0 0 0                         | 1 . 5 0     | 1 2 . 4 7   |
| 非离子物                                  | 1 . 1 6     | 9 . 7 0     |
| 水份                                    | 1 . 6 6     | 1 3 . 8 3   |
| 其他                                    | 0 . 2 9     | 2 . 4 2     |
| <u>掺和</u>                             |             |             |
| S K S—6 层状硅酸钠                         | 1 5 . 8 4   |             |
| 蛋白酶 ( 0 . 0 7 8                       |             |             |
| m g / g 活性 )                          | 0 . 5 2     |             |
| 过硼酸钠—水合物                              | 1 . 3 3     |             |
| 柠檬酸                                   | 6 . 7 9     |             |
| C <sub>12</sub> —C <sub>14</sub> N—甲基 |             |             |
| 葡萄糖酰胺                                 | 1 . 5 8     |             |
| 最终组合物总量                               | 1 0 0 . 0 0 |             |

<sup>1</sup> . 该基粒是将所列组分的水液搅和混合物喷雾干燥而制得。

<sup>2</sup> . 获得的新制得的 N A P A A 湿润饼块样品，它典型地由约 6 0 % 水、约 2 % 过氧酸得到的氧 ( A V O ) ( 相应于约 3 6 % 的 N A P A A ) 和其余的 ( 约 4 % ) 未反应原料构成。这种湿润饼块是 N A A A ( 己二酸的一壬基酰胺 )、硫酸、和过氧化氢的粗反应产物，它随后通过加入水而急冷，再其后过滤，用蒸馏水洗涤、磷酸盐缓冲

液洗涤和最终吸滤以得到湿润饼块。湿润饼块一部份在室温下风干以得到典型地含 50 % AVO (相应于约 90 % NAPAA) 和约 10 % 未反应起始原料的干样品。当干燥时, 样品的 PH 为 4.5。

NAPAA 颗粒的制备是在 CUISINART 混合器中混合约 51.7 份的经干燥的 NAPAA 湿润饼块 (约含 10 % 未反应物)、约 11.1 份 C<sub>12-3</sub> 直链烷基苯磺酸钠 (LAS) 料浆 (45 % 活性)、约 43.3 份的硫酸钠、和约 30 份水。干燥后, 将颗粒通过 No. 14 Tyler 目筛子并保留不通过 No. 65 目的所有颗粒以给颗粒 (含约 47 % NAPAA) 确定尺寸。通过 Malvern 颗粒尺寸分析确定, 过氧酰胺颗粒 (附集物) 的平均尺寸约为 5~40 微米, 中位颗粒尺寸约为 10—20 微米。

<sup>3</sup>. 依据美国专利 US, 4, 997, 596 (1991 年 3 月 5 日授予 Bowling 等人) 中的方法制备 NOBS (壬酰氧基苯硫酸盐) 颗粒, 该专利经引证结合于本文。

<sup>4</sup>. 通过在 Eirich RO8 高能混合器中混合沸石 A 与 PEG 8000 和 CnAE 6.5 T 而制备含有下面组合物的沸石颗粒。

|              | <u>份 (重量)</u> |            |
|--------------|---------------|------------|
|              | <u>干燥前</u>    | <u>干燥后</u> |
| 沸石 A (包括结合水) | 70.00         | 76.99      |
| PEG 8000     | 10.80         | 12.49      |
| CnAE 6.5 T * | 8.40          | 9.72       |
| 游离水分         | 10.80         | 0.80       |

PEG 8000 为含有 50 % 水的水溶液形式并且处于约 55 °F (12.8 °C) 的温度。CnAE 6.5 T 为液态并且保持在约 90 °F

(32.2°C)。通过经过12个单元的静态混合器的泵送而将此两种液体结合。由此产生的粘合剂物料的出口温度约75°F (23.9°C)和约5000 cps. 的粘度。通过静态混合器的PEG 8000和CnAE 6.5 T的比率为72:28。

以分批的模式操作Eirich R08高能混合器。首先,将34.1 Kg的粉末沸石A放入混合器的盘中,首先以逆时针方向,75转/分(rpm)的转速转动此盘然后以1800 rpm顺时针旋转其旋转叶片来启动混合器。然后将粘合剂物料从静态混合器中直接泵入含有沸石A的Eirich R08高能混合器中。粘合剂物料喂料速度约为2分钟。该混合器再继续混合1分钟,这一批料总的混合时间为3分钟。然后将这批料放出并收集到纤维筒中。

重复这一批量生产步骤直至收集到约225Kg的湿产物。由此得到的产物然后在240—270°F (116~132°C)的流化床中干燥。干燥步骤去除了大部份的游离水并改变了上述组合物。在这种批量周期中通过混合器输给产物的总能量为 $1.31 \times 10^{12}$  erg/Kg (速度约为 $2.18 \times 10^9$  erg/Kg·s)。

由此得到的自由流动的自由聚物具有的平均颗粒尺寸约为450~500微米。

### 实施例 35

一种适用于以相当高浓度用于普通前装料自动洗衣机(特别是在欧洲)及适用于大温度范围的粒状洗衣洗涤组合物如下:

| 组 分     |                                | % (重量) |
|---------|--------------------------------|--------|
| SOKALAN | CP5 (100%活性, 如钠盐) <sup>1</sup> | 3.52   |
| DEQUEST | 2066 (100%, 如酸) <sup>2</sup>   | 0.45   |

|                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| T I N O P A L    D M S <sup>3</sup>                       | 0 . 2 8   |
| MgSO <sub>4</sub>                                         | 0 . 4 9   |
| 沸石 A (无水的)                                                | 1 7 . 9 2 |
| C M C ( 1 0 0 % 活性 ) <sup>4</sup>                         | 0 . 4 7   |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                           | 9 . 4 4   |
| 柠檬酸                                                       | 3 . 5     |
| 层状硅酸盐 S K S—6                                             | 1 2 . 9   |
| 脂烷基硫酸盐 ( 1 0 0 % 活性; 钠盐 )                                 | 2 . 8 2   |
| C <sub>14</sub> —C <sub>15</sub> 烷基硫酸盐 ( 1 0 0 % 活性; 钠盐 ) | 3 . 5     |
| C <sub>12</sub> —C <sub>15</sub> 烷基 EO ( 3 ) 硫酸盐          | 1 . 7 6   |
| C <sub>16</sub> —C <sub>18</sub> N—甲基葡萄糖酰胺                | 4 . 1     |
| DOBANOL    C <sub>12</sub> —C <sub>15</sub> EO ( 3 )      | 3 . 5 4   |
| LIPOLASE ( 1 0 0 , 0 0 0   LU / g ) <sup>5</sup>          | 0 . 4 2   |
| SAVINASE ( 4 . 0   KNPU ) <sup>6</sup>                    | 1 . 6 5   |
| 香料                                                        | 0 . 5 3   |
| X 2—3 4 1 9 <sup>7</sup>                                  | 0 . 2 2   |
| 淀粉                                                        | 1 . 0 8   |
| 十八烷醇                                                      | 0 . 3 5   |
| 过碳酸钠 (涂覆的)                                                | 2 2 . 3   |
| 四乙酰基亚乙基二胺 ( T A E D )                                     | 5 . 9     |
| 锌酞菁                                                       | 0 . 0 2   |
| 水 (来自沸石)                                                  | 余量        |

<sup>1</sup> SOKALAN 为可由 Hoechst 获得的聚丙烯酸钠 / 马来酸钠。

<sup>2</sup> 五酞酰基甲基二亚乙基三胺的 Monsanto 的商标。

<sup>3</sup> 从 Ciba Geigy 得到的荧光增白剂。

<sup>4</sup> 从 Metasaliton 得到的商品名 FINNFIX。

<sup>5</sup> 从 Novo 得到的 LIPOLEASE 脂解的酶。

<sup>6</sup> 从 Novo 得到的 SAVINASE 蛋白酶。

<sup>7</sup> X2—3419 是由 Dow Corning 得到的硅氧烷抑泡剂。

制备该颗粒的工序如下，包括各种塔式干燥、附聚、干添加等。  
其中的重量百分数基于最终组合物。

#### A. 通过塔进行搅和及吹风

使用标准技术将下面组分搅和并塔式干燥。

|              |       |
|--------------|-------|
| SOKALAN CP 5 | 3.52% |
| DEQUEST 2066 | 0.45% |
| TINOPAL DMS  | 0.28% |
| 硫酸镁          | 0.49% |
| 沸石 A (无水)    | 7.1%  |
| CMC          | 0.47% |

#### B. 表面活性剂附聚物

B<sub>1</sub>. 牛脂烷基硫酸钠和 C<sub>12</sub>—<sub>15</sub>EO(3) 硫酸钠料浆的附聚——

依据下面配方将牛脂烷基硫酸盐50%活性料浆和70%C<sub>12</sub>—C<sub>15</sub>EO(3)硫酸盐料浆与沸石 A 和碳酸钠进行附聚（附聚物干燥后提供给洗涤剂配方）。

|                                           |       |
|-------------------------------------------|-------|
| 牛脂烷基硫酸盐                                   | 2.82% |
| C <sub>12</sub> — <sub>15</sub> EO(3) 硫酸盐 | 1.18% |
| 沸石 A                                      | 5.3%  |
| 碳酸钠                                       | 4.5%  |

B<sub>2</sub> . C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub> 烷基硫酸盐、C<sub>12</sub>—15 烷基乙氧基硫酸盐、  
DOBANOL C<sub>12</sub>—C<sub>15</sub> EO(3) 和 C<sub>10</sub>—18 N—甲基葡萄糖酰胺的  
附聚物——C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub> 葡萄糖酰胺非离子物料是在甲基酯与 N—甲  
基葡萄糖胺反应期间与存在的 DOBANOL C<sub>12</sub>—15 EO(3)  
 合成的。C<sub>12</sub>—15 EO(3) 起了熔点降低剂的作用，它可以使  
 反应进行，而不形成不希望的环境葡萄糖酰胺。

得到 20% 的 DOBANOL C<sub>12</sub>—15 EO(3) 和  
 80% 的 C<sub>10</sub>—18 N—甲基葡萄糖酰胺的表面活性剂混合物，然后  
 与 10% 的碳酸钠共附聚。

然后将上述颗粒与 C<sub>14</sub>—C<sub>15</sub> 烷基硫酸钠和 C<sub>12</sub>—15 EO(3)  
 硫酸盐和沸石 A 以及额外的碳酸钠的高活性浆料 (70%) 共附聚。  
 这种颗粒在 C<sub>10</sub>—18 N—甲基葡萄糖酰胺的冷水中具有良好的分散  
 性。

这种颗粒 (在该附聚物干燥后提供给洗涤剂配方) 的完整配方为:

|                                        |        |
|----------------------------------------|--------|
| C <sub>10</sub> —18 N—甲基葡萄糖酰胺          | 4.1 %  |
| DOBANOL C <sub>12</sub> —15 EO(3)      | 0.94 % |
| 碳酸钠                                    | 4.94 % |
| 沸石 A                                   | 5.3 %  |
| C <sub>14</sub> —C <sub>15</sub> 烷基硫酸钠 | 3.5 %  |
| C <sub>12</sub> —15 EO(3) 硫酸钠          | 0.59 % |

### C. 干燥的添加剂

加入下列组分

|                  |        |
|------------------|--------|
| 过碳酸盐             | 22.3 % |
| TAED (四乙酰基亚乙基二胺) | 5.9 %  |

|                              |             |
|------------------------------|-------------|
| 层状硅酸盐 S K S 6 ( 购自 Hoechst ) | 1 2 . 9 0 % |
| 柠檬酸                          | 3 . 5 %     |
| 脂酶 ( lipolase )              | 0 . 4 2 %   |

1 0 0 , 0 0 0 L U / g

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| SAVINASE 4 . 0 K N P U | 1 . 6 5 % |
| 锌酞菁 ( 感光漂白剂 )          | 0 . 0 2 % |

#### D. 喷涂

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| DOBANOL C <sub>12-15</sub> EO (3) | 2 . 6 0 % |
| 香料                                | 0 . 5 3 % |

#### E. 抑泡剂

购自 Dow Corning 的硅氧烷抑泡剂 X 2 — 3 4 1 9

( 9 5 % — 9 7 % 高分子量的直链硅氧烷: 3 % ~ 5 % 疏水硅石 ) 与沸石 ( 尺寸 2 ~ 5  $\mu$  )、淀粉和十八烷醇粘合剂共附聚。这种颗粒具有下面配方:

|               |           |
|---------------|-----------|
| 沸石 A          | 0 . 2 2 % |
| 淀粉            | 1 . 0 8 % |
| X 2 — 3 4 1 9 | 0 . 2 2 % |
| 十八烷醇          | 0 . 3 5 % |

当该洗涤剂制品用于欧洲的洗衣机, 如用 8 5 g 洗涤剂在 A E G 商标的洗衣机以 3 0 °C、4 0 °C、6 0 °C 和 9 0 °C 操作过程洗涤时呈现出优良的可溶性、优越的性能和优良的泡沫控制。

#### 实施例 3 7

在任一上述的实施例中, 可用等量的来自植物糖源的麦芽酰胺表面活性或葡萄糖酰胺 / 麦芽酰胺表面活性剂的混合物来代替脂肪酸葡萄糖



酰胺表面活性剂。在这种组合物中，采用乙醇酰胺表现出有助于最终配方的低温稳定性。更进一步，使用硫代甜菜碱（aka “sultaine”）表面活性剂也提供优越的泡沫。

在需要特别高泡沫的组合物的情况下，所优选的是含有小于约 5%，更优选为约小于 2%，最优选为基本不含  $C_{14}$  或更高级脂肪酸，因为这些物质抑制泡沫。因此，高泡沫组合物配方师希望避免将泡沫抑制量的这类脂肪酸随多羟基脂肪酰胺加到高泡沫组合物中，和/或避免在最终组合物储存时形成  $C_{14}$  和更高级脂肪酸。一个简单的方法是用  $C_{12}$  酯反应剂来制备文中的多羟基脂肪酰胺。幸运的是，使用氧化胺或硫代甜菜碱表面活性剂可克服由脂肪酸引起的一些起泡负效应。

希望添加阴离子荧光增白剂到含有相当高浓度（如 10% 和更高）阴离子或聚阴离子取代物（如聚羧酸盐助洗剂）的液体洗涤剂中的配方设计师可发现这可将增白剂与水或多羟基脂肪酰胺预混合，然后将预混合物加入到最终组合物中是有效的。

聚谷氨酸或聚天冬氨酸分散剂可有效地与沸石助洗洗涤剂一起使用。AE 液体或薄片和 DC-544（Dow Corning）是本文中有效抑泡剂的另外的例子。

本技术领域的普通技术人员应理解的是文中用二和更高级糖如麦芽糖制备多羟基脂肪酰胺将形成其中直链取代基 Z 被多羟基环结构“封端”的多羟基脂肪酸酰胺。这类物料用于本发明是完全希望的，并且也不脱离本发明所公开的和权利要求的精神和范围。