



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93118836.9

[51]Int.Cl⁵

C11D 3/20

[43]公开日 1994 年 5 月 18 日

[22]申请日 93.9.1

[30]优先权

[32]92.9.1 [33]US[31]938,979

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 K·奥福苏-阿桑蒂

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含烷基两性羧酸和镁或钙离子的液体或
胶状洗碟洗涤剂组合物

[57]摘要

本发明描述了改善稳定性, 起泡性和去油脂性的
含有烷基两性羧酸和镁或钙离子的液体或胶状洗碟洗
涤剂组合物。优选含烷基两性羧酸和镁离子的稳定液
体洗涤剂组合物。

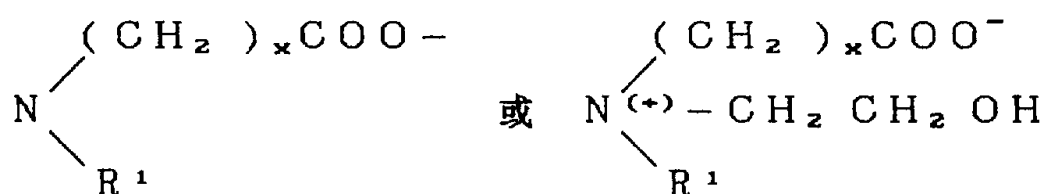
权利要求书

1. 一种液体或胶状液体洗涤剂组合物，以组合物重量计含有：

(a) 从约 5 % 至约 95 % 有如下通式的烷基两性羧酸：



其中 R 是 $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ 烷基， R_i 具有如下通式



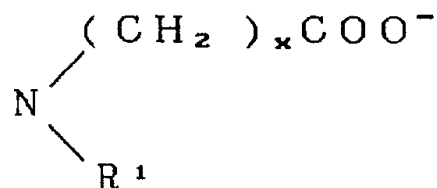
其中 R^1 是 $(\text{CH}_2)_x\text{COOM}$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，和 x 是 1 或 2，M 是阳离子；

(b) 从约 0.1 % 至约 4 % 的钙或镁离子；和

(c) 从约 40 % 至约 55 % 水；

其中所说的组合物在 20°C 10 % 水溶液中具有约 7 至约 10 之间的 pH 值。

2. 一种根据权利要求 1 的组合物，其中所说的 (a) 中的 R^1 是



其中 R^1 是 $(\text{CH}_2)_x\text{COOM}$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ， x 是 1 或 2，

M是阳离子。

3. 一种根据权利要求2的组合物，其含有从约0.3%至约3.5%的所说钙或镁离子和在20℃的10%水溶液中具有约7.5和约9之间的pH值。

4. 一种根据权利要求3的组合物，其中(a)中的R是C₁₀至C₁₄烷基。

5. 一种根据权利要求4的组合物，其中所说钙或镁离子以选自氯化物、乙酸盐、甲酸盐、硝酸盐和其混合物的形式加入到所说的组合物中。

6. 一种根据权利要求5的组合物，其还含有从约5%至约35%的辅助表面活性剂，该辅助表面活性剂选自烷基硫酸盐；烷基醚硫酸盐；聚醚羧酸盐；仲烯烃磺酸盐；肌氨酸盐；甲基酯磺酸盐；烷基丙三醇醚磺酸盐；烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烯和聚环氧丁烯缩合物；脂肪醇与环氧乙烷的烷基乙氧化物缩合产物；环氧乙烷与由环氧丙烷与丙二醇缩合形成的疏水基的缩合产物；环氧乙烷与由环氧丙烷和1,2-乙二胺反应得到的产物的缩合产物；烷基多糖化物；脂肪酸酰胺；烷基乙氧基羧酸盐；多羧基脂肪酸酰胺和它们的混合物。

7. 一种根据权利要求6的组合物，其含有从约0.5%至约2%的镁或钙离子，其中R¹是(C₂H₅)_xCOOM。

8. 一种根据权利要求6的组合物，其还含有少于约15%的泡沫增强剂，该泡沫增强剂选自甜菜碱，环氧乙烷缩合物，脂肪酸酰胺，氧化胺半极性非离子物质，阳离子表面活性剂和它们的混合物。

9. 一种根据权利要求8的组合物，其含有具有从约1:4至约1:1的镁离子与烷基两性羧酸的摩尔比的镁离子。

10. 一种根据权利要求9的组合物，其中所说的镁离子以氯化

物盐的形式加入。

1 1 . 一种根据权利要求 8 的组合物，其含有具有从约 1 : 8 至 1 : 2 的钙离子与烷基两性羧酸的摩尔比的钙离子。

1 2 . 一种根据权利要求 1 1 的组合物，其中所说的钙离子以氯化物或甲酸盐的形式加入。

1 3 . 一种根据权利要求 6 的组合物，其含有从约 0 . 5 % 至约 2 % 的钙离子和其中 R^1 是 CH_2CH_2OH 。

1 4 . 一种根据权利要求 1 3 的组合物，其中所说的钙离子以氯化物或甲酸盐的形式加入。

1 5 . 一种根据权利要求 1 4 的液体洗涤剂组合物，其还含有少于约 1 5 % 的泡沫增强剂，该泡沫增强剂选自甜菜碱、环氧乙烷缩合物，脂肪酸酰胺，氧化胺半极性非离子物质，阳离子表面活性剂，和它们的混合物。

1 6 . 一种根据权利要求 1 5 的液体洗涤剂组合物，其含有从约 1 : 8 至约 1 : 2 的钙离子与烷基两性羧酸的摩尔比。

1 7 . 一种根据权利要求 8 的液体洗涤剂组合物，其含有从约 5 % 至约 6 0 % 的所说烷基两性羧酸并且还含有从约 0 . 1 % 至 1 0 % 的 $C_1 - C_4$ 一元醇。

1 8 . 一种根据权利要求 1 7 的液体洗涤剂组合物，其中所说的 $C_1 - C_4$ 一元醇是乙醇或丙二醇。

1 9 . 一种根据权利要求 1 8 的液体洗涤剂组合物，其含有镁离子且镁离子与烷基两性羧酸的摩尔比为从约 1 : 4 至约 1 : 1。

2 0 . 一种根据权利要求 8 的胶状洗涤剂组合物，其含有从约 1 0 % 至约 4 5 % 的所说烷基两性羧酸。

说明书

含烷基两性羧酸和镁或钙离子的液体或胶状 洗碟洗涤剂组合物

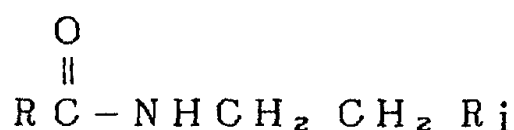
本发明涉及含烷基两性羧酸 (amphocarboxylic acid) 和镁或钙离子的液体或胶状洗碟洗涤剂组合物。

消费者最期望具有好的去油性能的液体或胶状洗碟洗涤剂组合物。钙和镁离子已被加入到某些液体或胶状洗涤剂组合物中从而改善消除油污性能。然而，必须限制pH值和/或加入螯合剂从而稳定这些组合物。在洗碟洗涤剂组合物中的两性表面活性剂通过减小阴离子表面活性剂的硬度使组合物变得温和。

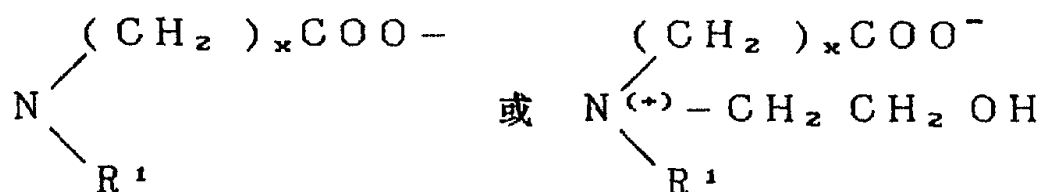
已经发现当在低碱性pH (即pH 7 - 10) 下，向含某种烷基两性羧酸的液体或胶状洗涤剂组合物中加入镁或钙离子时可显著地改善组合物的稳定性，去油能力和起泡性。

一种液体或胶状洗碟洗涤剂组合物含有，以重量计：

(a) 从约 5 % 至约 95 % 的具有如下通式的烷基两性羧酸：



其中 R 是 C₈ - C₁₈ 烷基，R_i 具有如下通式



其中 R^1 是 $(CH_2)_xCOOM$ 或 CH_2CH_2OH ，和 x 是 1 或 2 和 M 是阳离子；

(b) 从约 0.1% 至约 4% 的镁或钙离子；和

(c) 从约 40% 至约 55% 水；

其中 10% 所说组合物在 20℃ 下的 10% 水溶液中具有约 7 至约 10 的 pH 值。

一种特别优选的实施方案中还含有从约 5% 至约 95% 选自阴离子表面活性剂，非离子表面活性剂，阳离子表面活性剂，两性表面活性剂，两性离子表面活性剂和其混合物的辅助表面活性剂，和少于约 10% 的泡沫增强剂。

本发明的液体或胶状，优选液体洗碟洗涤剂组合物含有一种烷基两性羧酸，优选烷基两性二羧酸，和一种镁或钙，优选镁离子源。本文的组合物也可含有一种辅助表面活性剂，优选阴离子表面活性剂，和泡沫增强剂。下面将叙述这些和其它的一般用于液体或胶状洗碟组合物中的辅助的任选组分。

在此所用的术语“轻垢洗碟洗涤剂组合物”指的是那些用在人工（即手洗）洗碟中的组合物。

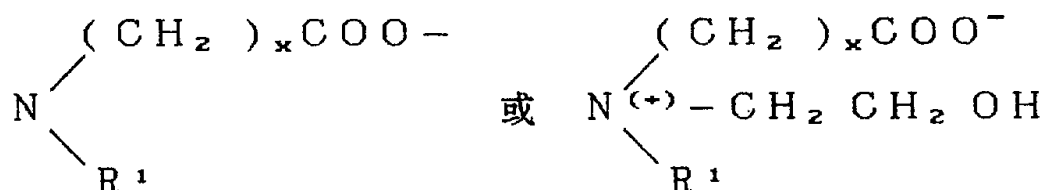
烷基两性羧酸

本发明的液体或胶状组合物含有约 5% 至 95% 的烷基两性羧酸（以组合物重量计）。本文的液体组合物优选含有从约 5% 至 60%，最优选从约 5% 至 35%（以组合物重量计）的烷基两性羧酸。本发明的胶状组合物优选含有从约 5% 至约 70%，较优选从约 10% 至约 45%，最优选从约 12% 至约 35% 的烷基两性羧酸（以组合物重量计）。

该烷基两性羧酸具有通式

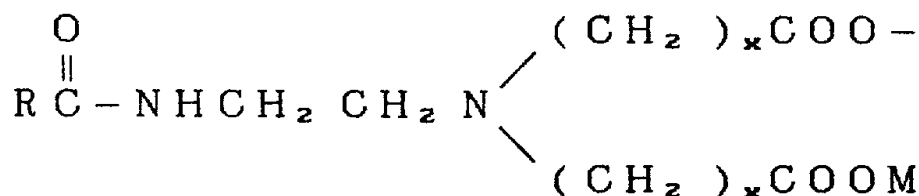


其中 R 是 C₈ - C₁₈ 烷基，和 R_i 具有通式



其中 R¹ 是 (CH₂)_xCOOM 或 CH₂CH₂OH，和 x 是 1 或 2，和 M 较好地选自碱金属，碱土金属，铵基，单，二和三乙醇胺，最好选自钠、钾、铵、和其与镁离子的混合物。优选 R 烷基链长度为 C₁₀ 至 C₁₄ 烷基。

在一优选的实施方案中，两性羧酸是由脂肪族咪唑啉制得的一种两性二羧酸，其中两性二羧酸的二羧酸官能度是双乙酸和/或双丙酸。在此所用的烷基两性二羧酸的合适例子是由 Miranol, Inc., Dayton, NJ 制造的两性表面活性剂 Mirdnol® C2M Conc., 具有通式：



其中 R 是 C₈ 至 C₁₈ 烷基，和 x 是 1 或 2，M 是阳离子。

组合物的 pH 值

习惯上，液体洗碟组合物具有约 7 的 pH 值。含有烷基两性二羧酸

的洗涤剂组合物在中性pH值和偏碱性pH值（特别是在软水条件下）两种情况下都表现出改善的去油能力。在20℃在10%水溶液中的本发明组合物的pH值为约7至约10，优选为约7.5至约9。

本发明的洗碟组合物当在使用时，即稀释和施用到油污的碟上时，将经受由食物污物产生的酸性刺激。如果一种具有pH大于7的组合物在改善性能上最有效的话，它将含有能维持组合物中和在组合物的稀释溶液中，即约0.1%至0.4%（重量）水溶液中碱性pH值的缓冲剂。

本发明的两性羧酸也具有缓冲能力，因此，另外的缓冲剂的使用将保持在最小值。这个缓冲剂的PKa值将在期望的组合物pH值（如上面所述测定）下约0.5至1.0 pH单位。优选该缓冲剂的PKa值将在约7至约9.5之间。在这些条件下，该缓冲剂在使用最小量时可最有效地控制该pH值。

该缓冲剂本身可以是活性洗涤剂，或者它可以是低分子量的有机或无机物质，用在此组合物中仅仅是维持其碱性pH值。本发明组合物的优选缓冲剂是含氮物质。一些例子是氨基酸或低级醇胺如单，二和三乙醇胺。其它优选的含氮缓冲剂是2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇，2-氨基-2-甲基丙醇，2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇，三-（羟基甲基）氨基甲烷(a.k.a. tris)和谷氨酸二钠。N-甲基二乙醇胺，1,3-二氨基-2-丙醇，N，N'-四甲基-1,3-二氨基-2-丙醇，N，N-双（2-羟基乙基）甘氨酸（a.k.a. N-二（羟乙基）甘氨酸），和N-三（羟甲基）甲基甘氨酸（a.k.a. tricine）也是优选的。上述任何化合物的混合物也是可接受的。存在于本发明组合物中的缓冲剂的量在约0.1%至15%，

优选约 1 % 至 10 %，最好在约 2 % 至 8 % 范围内，以组合物的重量计。

镁或钙离子

存在于含本发明烷基两性羧酸的组合物中的镁或钙（二价）离子大大地改善油脂污物的去除能力。特别是该组合物用于基本不含二价离子的软水中时更是这样。人们认为该二价离子增加了本发明烷基两性羧酸在油／水界面的堆积，因此降低了界面张力和改善了油脂的去除。

另外，已经发现在碱性 pH 基质中配成含这种二价离子的组合物是困难的，这是由于二价离子与羟基离子的不相容性。当二价离子和碱性 pH 值与本发明的表面活性剂结合时，去油效果优于由碱性 pH 值或二价离子单独与表面活性剂的结合。

已经发现含有镁和／或钙离子的本发明的组合物表现出良好的去油性，对皮肤显示出温和效果，并提供良好的贮存稳定性。存在于本发明组合物中的离子量在从约 0.1 % 至 4 %，优选从约 0.3 % 至 3.5 %，最好从约 0.5 % 至约 2 % 的范围内，以组合物重量计。

镁或钙离子优选以氯化物、乙酸盐、甲酸盐或硝酸盐，最好以氯化物或甲酸盐的形式加入到含烷基两性羧酸的碱金属或铵盐，优选钠盐的组合物中，并且是在该组合物用强碱中和以后。

一般地，在轻垢液体洗碟洗涤剂组合物中镁离子和羟基离子在碱性组合物中是不相容的，从而在该组合物贮存过程中形成不能接受量的沉淀。

在约 9 和 10 pH 值之间，尽管含钙和含镁组合物常常需要螯合剂以防止沉淀的形成，含钙组合物所需的这种螯合剂的量要低于含镁组

合物所需的量。而且，在较高的pH值范围内（约10），含镁离子的组合物很易形成氢氧化物沉淀。弱螯合剂的掺入将避免这种沉淀的形成而没有减弱由此得到的去油能力。随着两性羧酸的使用，特别是两性二羧酸的使用，在pH值约为10时仅需要少量（如果有的话）的附加螯合剂。两性羧酸和其衍生物的螯合能力是因为该化合物中羧基的存在。

尽管在碱性条件下镁可能更容易沉淀，然而含镁离子的本发明两性二羧组合物的配制将比含钙离子的组合物更容易。但是，使用一元羧酸化合物可将钙容易地配制在组合物中。

存在于本发明组合物中的镁或钙离子的量将取决于存在于其中的总烷基两性二羧酸的量和阴离子辅助表面活性剂的量。当钙离子和烷基两性二羧酸存在于本发明组合物中时，钙离子与总烷基两性二羧酸的摩尔比对本发明组合物而言在约1：8至约1：2范围内。对含镁离子的本发明组合物，镁离子与总烷基两性二羧酸的摩尔比在约1：4至约1：1的范围内。

辅助表面活性剂

本发明的组合物优选含有某些辅助表面活性剂，从而帮助发泡、洗涤，和／或柔软。

包含在这类中的通常用于液体或胶状洗碟洗涤剂中的是几种阴离子表面活性剂。与这些阴离子表面活性剂相结合的阳离子可以是前面为烷基两性二羧酸所述的相同阳离子。用于本发明的阴离子辅助表面活性剂的例子有下面几类：

(1)烷基苯磺酸盐，其中烷基含有9－15个碳原子，优选含有直链或支链结构的11－14个碳原子。一种特别优选的线性烷基苯磺

酸盐含有约 12 个碳原子。USP 2, 220, 099 和 2,477,383 对这些表面活性剂有详细描述。

(2) 通过将具有 8 - 22 碳原子, 优选 12 - 16 碳原子的醇硫酸化得到的烷基硫酸盐。该烷基硫酸盐具有结构式 $\text{R O S O}_3^- \text{M}^+$, 其中 R 是 C_{8-22} 烷基和 M 是一价和 / 或二价阳离子。

(3) 在其烷基部分具有 8 - 22 碳原子, 优选 12 - 16 碳原子的链烷烃磺酸盐, 这些表面活性剂在商业上以 Hostapur SAS 从 Hoechst Celanese 得到。

(4) 具有 8 - 22 碳原子, 优选 12 - 16 碳原子的链烯烃磺酸盐。USP 3, 332, 880 中具有合适的链烯烃磺酸盐的描述。

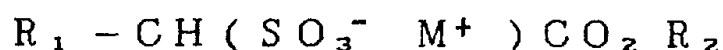
(5) 烷基醚硫酸盐, 该烷基醚硫酸盐由具有 8 - 22 碳原子, 优选 12 - 16 碳原子的一种醇用少于 30, 优选少于 12 摩尔环氧乙烷乙氧基化得到。该烷基醚硫酸盐具有如下结构式



其中 R 是 C_{8-22} 烷基, x 是 1 - 30, M 是一价或二价阳离子。

(6) 在其烷基部分具有 8 - 22 碳原子, 优选 12 - 16 碳原子的烷基甘油基醚磺酸盐。

(7) 具有如下结构式的脂肪酸酯磺酸盐:



其中 R_1 是有约 $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$, 优选 $\text{C}_{12} - \text{C}_{16}$ 的直链或支链烷基, R_2 是有约 $\text{C}_1 - \text{C}_8$, 首选 C_1 的直链或支链烷基, M^+ 表示一价或二价阳离子。

(8) 有 6 - 18, 优选 8 - 16 碳原子的仲醇硫酸盐。

(9)上述(1)－(8)的混合物。

上述阴离子表面活性剂都是商业上可得到的。应当注意到尽管在中性至微碱性pH值时二烷基磺基琥珀酸盐和脂肪酸酯磺酸盐的功能都将是很好的，但当其在pH值大于约8.5的组合物中时在化学上将不稳定。

用于本组合物中的其它有用的辅助表面活性剂是非离子脂肪烷基聚葡萄糖苷。这些表面活性剂含有直链或支链 $C_8 - C_{15}$ ，优选 $C_{12} - C_{14}$ 烷基和含有平均约1至5个葡萄糖单位，最优选平均1－2个葡萄糖单位。USP 4,393,203和4,732,704描述了这些表面活性剂，在此列为参考文献。

在USP 4,565,647 (Llenado, 1986, 1, 21颁发)中披露了烷基聚糖化物，该烷基聚糖化物具有含约6至约30碳原子，优选约10至16碳原子的疏水基和聚糖化物亲水基，例如多糖苷，其含有从约1.3至约10，优选从约1.3至约3，最优选从约1.3至约2.7糖化物单位。

本发明的合适的烷基乙氧基羧酸盐具有通式 $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^-M^+$ ，其中R是 C_{12} 至 C_{16} 烷基，x在0至约10内变化，该乙氧化物分布是这样的，以重量计，x是0的物质的量小于约20%，优选小于约15%，最优选小于约10%，x大于7的物质的量小于约25%，优选小于约15%，最优选小于约10%，当R平均值是 C_{13} 或更小时平均值x从约2至4，而当R平均值大于 C_{13} 时，平均值x从约3至6，M是阳离子，优选选自碱金属、铵基，一、二、和三乙醇铵基，最优选钠、钾、铵基和其与镁离子的混合物。优选的烷基乙氧基羧酸盐是那些R是 C_{12} 至 C_{14}

烷基的羧酸盐。

可存在于烷基乙氧基羧酸盐表面活性剂中的未羧酸化醇乙氧基化物可能损坏由此提供的性能优点。

因此，一个重要考虑是用于本发明的含烷基乙氧基羧酸盐表面活性剂含有少于约 10%（重量）其由此衍生的醇乙氧基化物。尽管商业上可得到的烷基乙氧基化羧酸盐含有 10% 或更多的醇乙氧基化物，然而有已知的方法得到期望高纯度的烷基乙氧基羧酸盐。例如，根据 U S P 4, 098, 818（实施例 I）用蒸汽蒸馏可除去未反应的醇乙氧基化物，或根据英国专利 1, 027, 481（实施例 1），通过烷基乙氧基羧酸盐的重结晶除去未反应的醇乙氧基化物。对得到所期望羧酸盐的其它方法是氢氧化钠或金属钠和一氯乙酸，或其盐与脂肪醇乙氧基化物在特定的压力和温度组合下反应，如在 U S P 3, 992, 443 和 4, 098, 818 和日本专利申请 50-24215 中描述的那样，所有这些都列为本文参考文献。

另外，位阻碱，如叔丁氧基钾可取代上述举出的专利中的氢氧化钠，从而产生高纯度烷基乙氧基羧酸盐而仅需不太苛刻的温度和压力。特别是使用结构式为 $\text{R O}^- \text{M}^+$ 的位阻碱，其一般由一个烷基、一个反应氧中心，和一个阳离子构成，该阳离子选自碱金属、铵基、低级烷醇铵离子和其混合物。该位阻碱的结构属于二级或三级并且含有一个非线性烷基（在距反应中心氧原子 3 个碳原子范围内至少有一个支链节点）和碱金属或碱土金属阳离子。该方法包括使醇乙氧基化物与上述位阻碱和或是无水氯乙酸（位阻碱与无水氯乙酸的摩尔比是 2 : 1）或是无水氯乙酸的碱金属盐或碱土金属盐（位阻碱与氯乙酸的碱金属盐或碱土金属盐的摩尔比为 1 : 1）反应，其中乙氧基化脂肪醇

与无水氯乙酸或其碱金属或碱土金属盐的摩尔比为约 1 : 0.7 至约 1 : 1.25, 其温度在约 20 °C 至 140 °C 之间, 压力在约 1 - 760 mmHg 之间。

其它的制备高纯度烷基乙氧基羧酸盐的方法是在有铂、钯或其它贵金属的存在下使醇乙氧基化物与氧反应, 如 U S P 4, 223, 460 (实施例 1 - 7); U S P 4, 214, 101 (实施例 1); U S P 4, 348, 509, 德国专利 3, 446, 561, 和日本专利申请 62, 198, 641 所述。这种反应的副产物之一是皂, 如上所说应限制这种副产物从而避免对本发明组合物提供的清洗和温和优点的副作用。这也可以通过使用含低含量非乙氧基化脂肪醇的醇乙氧基化物原料和选择催化剂来完成, 该催化剂在至少约 90 % 时间内, 优选至少约 95 % 时间内, 优先氧化醇乙氧基化物中的末端亚甲基。在脂肪醇乙氧基化物中的非末端亚甲基的氧化将由乙氧基化脂肪醇组分产生皂。

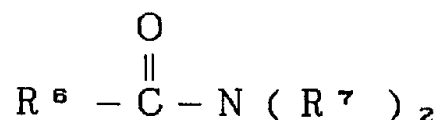
在此用于烷基乙氧基羧酸盐的阳离子可以是碱金属、碱土金属、铵离子和低级醇铵离子。用于烷基乙氧基羧酸盐的阳离子源来自烷基乙氧基羧酸的中和和另外的组分, 如增强性能的含二价离子盐。

用于本发明烷基乙氧基羧酸盐表面活性剂的优选阳离子是铵、钠和钾离子。对于具有 pH 在约 7 和 8 之间的液体或胶状洗碟洗涤剂组合物, 铵离子是最优选的, 而在 pH 值大于 8 时, 它是不期望的, 这是因为组合物中铵离子的脱质子导致少量氨气的释放。

对于本发明的含烷基乙氧基羧酸盐表面活性剂的液体组合物, 钾优于钠, 这是由于钾使得本发明组合物在低温下更能阻止沉淀的形成并且提高了组合物的溶解性。另一方面, 对于本发明的胶状组合物,

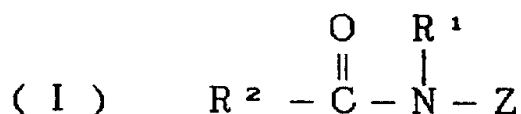
钠优于钾，这是由于钠使得组合物成胶更容易。所述阳离子的混合物也可存在于本发明组合物的任何形式中。

脂肪酸酰胺表面活性剂具有结构式



其中 R^6 是含 7 - 21 碳原子烷基，优选含 9 - 17 碳原子烷基，每一个 R^7 选自氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基， $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 羟烷基，和 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ ，其中 x 在约 1 - 3 内变化

本文中的组合物也可含有如下结构式的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂：



其中： R^1 是 H， $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基，2-羟乙基，2-羟丙基，或其混合物，优选 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基，较优选 C_1 或 C_2 烷基，最优选 C_1 烷基（即甲基）； R^2 是 $\text{C}_5 - \text{C}_{31}$ 烷基，优选直链 $\text{C}_7 - \text{C}_{19}$ 烷基或链烯基，较优选直链 $\text{C}_9 - \text{C}_{17}$ 烷基或链烯基，最优选直链 $\text{C}_{11} - \text{C}_{17}$ 烷基或链烯基，或其混合物；和 Z 是多羟基烷基（具有至少 3 个羟基直接连到链上的线性烷基链），或其烷氧基化衍生物（优选乙氧基化或丙氧基化衍生物）。Z 优选地将由还原胺化反应中的还原糖得到；更优选地 Z 是葡糖基（glycityl）。合适的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖。作为原料，高右旋糖玉米糖浆，高果糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆也象

上面所列的单一糖一样可以使用。这些玉米糖浆可产生 Z 的糖组分混合物。应当理解这决不是意味着排除其它合适的原料。Z 将优选地选自 $-\text{CH}_2 - (\text{CHOH})_n - \text{CH}_2 \text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_2 \text{OH}) - (\text{CHOH})_{n-1} - \text{CH}_2 \text{OH}$, $-\text{CH}_2 - (\text{CHOH})_2 (\text{CHOR}')(\text{CHOH}) - \text{CH}_2 \text{OH}$, 其中 n 是 3 - 5 的整数 (包括 3 和 5), R' 是 H 或环状或脂族的单糖化物, 和其烷氧基化衍生物。最优选的是葡萄糖基 (其中 n 是 4), 特别是 $-\text{CH}_2 - (\text{CHOH})_4 - \text{CH}_2 \text{OH}$ 。

在结构式 (I) 中, 例如, R^1 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 - 羟丙基。

例如, $R^2 = \text{CO} - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 可以是椰子酰胺 (cocamide), 硬脂酰胺, 油酰胺 (oleamide), 月桂酰胺, 肉豆蔻酰胺, 癸酰胺, 棕榈酰胺, 牛脂酰胺 (tallowamide), 等等。

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 - 脱氧麦芽三糖基等等。

制备多羟基脂肪酸酰胺的方法在本领域中是已知的。一般地, 它们可以通过在还原胺化反应中用烷基胺与还原糖反应从而形成相应的 N - 烷基多羟基胺, 然后在缩合 / 酰胺化步骤使 N - 烷基多羟基胺与脂肪脂族酯或甘油三酯反应形成 N - 烷基, N - 多羟基脂肪酸酰胺产物来制备。制备含多羟基脂肪酸酰胺组合物的方法也已披露, 例如, 在英国专利申请 809,060 (1959 年 2 月 18 日出版, 由 Thomas Hedley & Co., Ltd., 申请), USP 2,965,576

(1960年12月20日颁发给E.R. Wilson)和USP 2,703,798 (Anthony M. Schwartz, 1955年3月8日颁发)和USP 1,985,424 (1934年12月25日颁发给Piggott)中,上面每一个专利都列为本文参考文献。

在制备N-烷基或N-羟烷基, N-脱氧葡萄糖基脂肪酸酰胺的优选方法中, 其中葡萄糖基组分由葡萄糖得到, N-烷基或N-羟烷基官能团是N-甲基, N-乙基, N-丙基, N-丁基, N-羟乙基或N-羟丙基, 所说产物是由N-烷基或N-羟烷基葡萄糖胺与选自脂肪甲酯, 脂肪乙酯, 和脂肪三甘油酯的脂肪酯在催化剂存在下反应得到, 所说催化剂选自磷酸三锂, 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, 酒石酸钾钠, 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, 和它们的混合物。催化剂的量基于N-烷基或N-羟烷基-葡萄糖胺摩尔量优选为约0.5% (摩尔)至约50% (摩尔), 更优选约2.0% (摩尔)至约10% (摩尔)。该反应优选在约138℃至约170°温度范围内进行约20至约90分钟。当在反应混合物中使用甘油三酯作为脂肪酸酯的来源时, 该反应也可优选使用约1-10% (重量)相转移剂来进行, 以占总反应混合物的重量百分数计算, 该相转移剂选自饱和脂肪醇聚乙氧基化物, 烷基聚葡萄糖苷, 线性葡萄糖酰胺表面活性剂, 和它们的混合物。

优选地该方法按如下步骤进行:

(a)预热脂肪酸酯至约138℃到约170℃之间;

(b)将N-烷基或N-羟烷基葡萄糖胺加入到上述热的脂肪酸酯中

并混合至形成两相液/液混合物所需要的程度；

(c) 将催化剂掺到反应混合物中；和

(d) 搅拌特定的反应时间。

如果该脂肪酯是甘油三酯，向反应混合物中加入约 2 % 至约 20 % 预先形成的线性 N-烷基 / N-羟烷基，N-线性葡糖基脂肪酸酰胺产物（以反应物重量计）作为相转移剂也是优选的。这将活化该反应，因而增加了反应速率。

这些多羟基“脂肪酸”酰胺物质也为洗涤剂配方设计师提供了以下优点，即这些物质可完全或主要地从天然的，可回收的，非石油化工原料来制备并且是可降解的。它们对水生生物也表现出低毒性。

应当认识到除结构式 (I) 的多羟基脂肪酸酰胺外，产生它们所用的方法一般也将产生大量的不挥发性副产物如酯酰胺和环状多羟基脂肪酸酰胺。这些副产物的含量将取决于特定的反应物和过程条件。优选地，在此引入到洗涤剂组合物中的多羟基脂肪酸酰胺将以一种形式提供从而加入到洗涤剂中的含该多羟基脂肪酸酰胺的组合物含有少于约 10 %，优选少于约 4 % 的环状多羟基脂肪酸酰胺。上述优选的方法的优点在于它们能产生相当少的副产物，包括这样的环状酰胺副产物。

其它的两性表面活性剂也可加入到本发明的洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可粗略地描述为仲或叔胺的脂肪族衍生物，或杂环仲和叔胺的脂肪族衍生物，其中脂族基可以是直一支链。一种脂肪族取代基包含至少 8 个碳原子，一般 8 - 18 碳原子，并且至少一个脂族基含有阴离子水溶性基，如羧基，磺酸基，硫酸基。参见 U S P 3, 929, 678 (1975, 12, 30 颁发给 Laughlin 等人) 19

栏，18-35行（在此作为参考文献），这些都是有用的两性表面活性剂的例子。

两性离子表面活性剂也可引入到本发明的洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可大致地描述为仲和叔胺衍生物，杂环仲和叔胺衍生物，或季铵、季磷或叔铈化合物的衍生物。参见USP 3,929,678（1975，12，30颁发给Laughlin等人）第19栏38行到22栏48行（在此作为参考文献），这些作为有用的两性离子表面活性剂的例子。

这样的两性和两性离子表面活性剂一般与一种或多种阴离子和/或非离子表面活性剂结合使用。

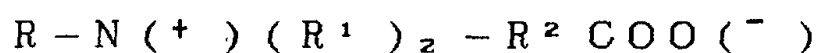
如果本发明的组合物中含有这些任选的辅加表面活性剂，则一般其存在浓度以组合物重量计为约1%至约15%，优选约2%至约10%。

辅助表面活性剂以从约0%至约35%，优选从约5%至约25%，最优选从约7%至20%的浓度存在于本发明的组合物中，其量以组合物重量计。

泡沫增强剂

本发明组合物中可含有的另一组分是泡沫稳定表面活性剂（泡沫增强剂），其量以组合物重量计为少于约15%，优选从约0.5%至12%，更优选从约1%至10%。适用于该组合物中的任选稳定泡沫的表面活性剂有五种基本类型——甜菜碱，环氧乙烷缩合物，脂肪酸酰胺，氧化胺半极性非离子物质，和阳离子表面活性剂。

本发明组合物可含有具有如下通式的甜菜碱洗涤剂表面活性剂：



其中R是选自含从约10至约22碳原子，优选从约12至约18碳原子烷基的疏水基，含类似碳原子数其苯环用相当于约2碳原子处理，并且类似的结构被酰胺键式醚键间隔的烷芳基和芳烷基；每一个 R^1 是含从1—3碳原子的烷基； R^2 是含约1—6碳原子的链烯基。

优选的甜菜碱的例子有十二烷基二甲基甜菜碱，十六烷基二甲基甜菜碱，十二烷基酰氨基丙基二甲基甜菜碱，十四烷基二甲基甜菜碱，十四烷基酰氨基丙基二甲基甜菜碱，和己酸十二烷基二甲基铵。

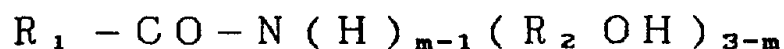
其它合适的酰氨基烷基甜菜碱在USP 3,950,417；4,137,191和4,375,421和英国专利GB 2,103,236中公开，所有这些专利都列为本文参考文献。

人们将认识到上述甜菜碱表面活性剂的烷基（和酰基）可由天然的或合成的原料得到，如，可由天然存在的脂肪酸得到；可由齐格勒法或羰基合成法制备的烯烃得到；或从经过或不经“裂解”的石油分离出的烯烃得到。

环氧乙烷浓缩物概括地定义为用有机疏水化合物（实际上可以是脂族基或烷基芳基）与环氧乙烷基（本质上为亲水基）的缩合产生的化合物。与任何具体疏水基缩合的亲水基或聚氧代链烯基的长度可容易地调节，从而产生在亲水和疏水单元之间具有期望平衡的水溶性化合物。

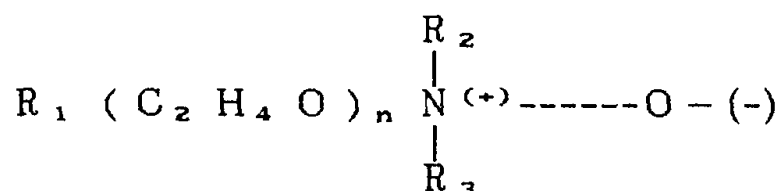
适合作为泡沫稳定剂的这种环氧乙烷缩合物的例子是脂族醇与环氧乙烷的缩合产物。脂族醇的烷基链可以是直链或支链并且为了获得作为泡沫稳定剂的最好性能通常含有从约8至约18，优选从约8至约14碳原子，环氧乙烷存在的量为每摩尔醇从约8摩尔至约30，优选从约8至约14摩尔环氧乙烷。

在此所用的酰胺表面活性剂的例子包括酰基部分含有从约 8 至约 18 碳原子的脂肪酸的氨、单乙醇和二乙醇酰胺，其通式为：

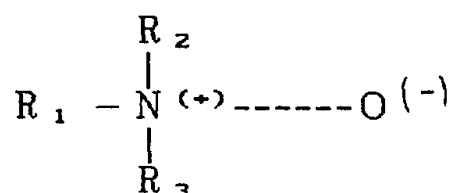


其中 R 是具有从约 7 - 21，优选从约 11 - 17 碳原子的饱和的或未饱和的脂肪族烃基；R₂ 表示亚甲基或 1, 2 - 亚乙基；和 m 是 1, 2 或 3，优选 1。所说酰胺的具体实例是单乙醇胺椰子脂肪酸酰胺和二乙醇胺十二烷基脂肪酸酰胺。这些酰基部分衍生自天然存在的甘油酯，如椰子油，棕榈油，豆油，和脂，但也可以由合成方法得到，例如，用 Fischer-Tropsch 方法进行的石油的氧化或一氧化碳的加氢。优选 C₁₂ - C₁₄ 脂肪酸的单乙醇酰胺和二乙醇酰胺。

氧化胺半极性非离子表面活性剂含有如下结构式的化合物和这些化合物的混合物：



其中 R₁ 是烷基，2 - 羟烷基，3 - 羟烷基，或 3 - 烷氧基 - 2 - 羟丙基，其中烷基和烷氧基分别含有约 8 至约 18 碳原子，R₂ 和 R₃ 各自是甲基，乙基，丙基，异丙基，2 - 羟乙基，2 - 羟丙基，或 3 - 羟丙基，n 是从 0 至约 10。特别优选如下结构式的氧化胺：



其中 R_1 是 C_{12-16} 烷基和 R_2 和 R_3 是甲基或乙基。上述环氧乙烷缩合物，酰胺，和氧化胺在 U S P 4, 3 1 6, 8 2 4 (Pancheri) 中有更详细描述，该专利在此列为参考文献。

本发明的组合物也可含有具有如下结构式的某种阳离子季铵表面活性剂：



或如下结构式的胺表面活性剂：



其中 R^1 是在烷基链上有约 6 至约 16 碳原子的烷基或烷基苄基；每一个 R^2 选自 $-CH_2CH_2-$ ， $-CH_2CH(CH_3)-$ ， $-CH_2CH(CH_2OH)-$ ， $-CH_2CH_2CH_2-$ 和它们的混合物；每一 R^3 选自 $C_1 - C_4$ 烷基， $C_1 - C_4$ 羟烷基，苄基，和当 Y 不是 0 时为氢； R^4 与 R^3 相同或是烷基链其中 R^1 加 R^4 的碳原子总数从约 8 至约 16；每一个 Y 是从 0 至约 10， Y 值的和是从 0 至约 15； X 是任何相容阴离子。

上述优选的是烷基季铵表面活性剂，尤其是上述结构式中当 R^4 选自与 R^3 相同基团时的单长链烷基表面活性剂。最优选的季铵表面活性剂是 C_{8-16} 烷基三甲基铵、 C_{8-16} 烷基二（羟乙基）甲基铵、 C_{8-16} 烷基羟乙基甲铵、 C_{8-16} 烷氧基丙基三甲基铵和 C_{8-16} 烷氧基丙基二羟基乙基甲基铵的氯化物，溴化物和甲基硫酸盐。在上述盐中，优选 C_{10-14} 烷基三甲基铵盐，例如，癸基三甲基铵甲基硫酸盐，十二烷基三甲基铵氯化物，肉豆蔻基三甲基铵溴化物和椰子基三甲基铵

氯化物和甲基硫酸盐。

用在本发明组合物中的泡沫增强剂可含有上面所列的泡沫增强剂任一个或其混合物。

另外的任选组分

除了上述组分，本发明组合物还可含有适合用于液体或胶状洗碟洗涤剂组合物中的其它普通的组分。

任选的组分包括在U S P 4, 316, 824 (Pancheri, 1982, 2,23)中披露的促进排水的乙氧基化非离子表面活性剂类型，该专利在此列为参考文献。

为了改善期望产物的相稳定性和粘度可使用醇，例如C₁ - C₄单羟基醇，优选乙醇和丙二醇。在本发明液体组合物中特别使用从0%至约15%，优选从约0.1%至约10%（以组合物重量计）的醇，如乙醇和丙二醇。

本发明的胶状组合物通常将不含有醇。这些胶状组合物可含有脲和增稠剂作为胶凝剂，其量以组合物重量计为从约10%至约30%。

其它的期望组分包括稀释剂和溶剂。稀释剂可以是无机盐，如氯化铵，氯化钠，氯化钾，等；溶剂包括水，低分子量醇，如乙醇，异丙醇等。本发明的组合物一般将含有多达80%，优选从约30%至约70%，最优选从约40%至约65%的水。

使用方法方面

在本发明的使用方法方面，油污的碟与有效量的本发明的洗涤剂组合物接触，有效量一般为约0.5 ml至约20 ml，（被处理的每25个碟），优选从约3 ml至约10 ml。使用的液体洗涤剂组合物的实际用量将根据用户自己的判断，一般将取决于一些参数，如组合物

的具体产品配方，包括组合物中活性组分的浓度，将要清洗的油污碟的数量，碟的油污程度，等等。而具体产物配方将取决于大量因素，如对组合物产物预测的市场（如美国，欧洲，日本等）。下面是一般方法的实例，其中本发明的洗涤剂组合物用于清洗碟。这些实例用来举例说明本发明的目的，而不打算限制本发明。

在一般的美国应用中，在洗涤盆中从约 3 ml 至约 15 ml，优选从约 5 ml 至约 10 ml 的液体洗涤剂组合物与从约 1,000 ml 至约 10,000 ml，优选从约 3,000 ml 至约 5,000 ml 的水混合，洗涤盆具有从约 5,000 ml 至约 20,000 ml，优选从约 10,000 ml 至约 15,000 ml 体积容量。洗涤剂组合物具有从约 2.1% 至约 4.4%（重量），优选从约 2.5% 至约 4.0%（重量）的表面活性剂混合物浓度。将油污的碟浸在含有洗涤剂组合物和水的洗涤盆中，在洗涤盆中，用布，海绵，或其类似物接触碟的油污表面来清洗。布，海绵，或类似物可在与碟表面接触前浸在洗涤剂组合物和水混合物中，一般与碟表面接触约 1 - 10 秒钟，尽管实际时间将根据应用和用户来变化。布，海绵，或类似物与碟表面的接触一般通过碟表面的并发摩擦未完成。

在一般欧洲市场应用中，在洗涤盆中从约 3 ml 至约 15 ml，优选从约 3 ml 至约 10 ml 的液体洗涤剂组合物与从约 1,000 ml 至约 10,000 ml，一般优选从约 3,000 ml 至约 5,000 ml 的水混合，该洗涤盆具有从约 5,000 ml 至约 20,000 ml，一般优选从约 10,000 ml 至约 15,000 ml 的体积容量。该洗涤剂组合物具有从约 2.0% 至约 5.0%（重量），优选从约 3.0% 至约 4.0%（重量）的表面活性剂混合物浓度。将油污碟浸在含有洗涤剂组合

物和水的洗涤盆中，用布，海绵，或类似物通过接触碟的油污表面来清洗。布，海绵，或类似物可在与碟表面接触前浸在洗涤剂组合物和水混合物中，一般与碟表面接触约 1 - 10 秒钟，尽管实际时间将随应用和用户而变化。布，海绵，或类似物与碟表面的接触一般通过碟表面的并发摩擦来完成。

在一般拉丁美洲和日本市场应用中，在洗涤盆中从约 1 ml 至约 50 ml，优选从约 2 ml 至约 10 ml 的洗涤剂组合物与从约 50 ml 至约 2000 ml，优选从约 100 ml 至约 1000 ml 的水混合，该洗涤盆具有从约 500 ml 至约 5000 ml，优选从约 500 ml 至约 2000 ml 的体积容量。该洗涤剂组合物具有从约 5 %（重量）至约 40 %（重量），优选从约 10 % 至约 30 %（重量）的表面活性剂混合物浓度。油污碟通过用布，海绵，或类似物接触该碟的表面来清洗。将布，海绵，或类似物质可在先于与碟表面接触之前浸在洗涤剂组合物和水混合物中，并一般与碟表面接触从约 1 秒至约 10 秒的时间，尽管实际时间将随应用和用户而变化。布、海绵，或类似物与碟表面的接触一般通过碟表面的并发摩擦来完成。

使用的另一方法将包括把油污碟浸在没有任何液体洗碟洗涤剂的水浴中。吸收液体洗碟洗涤剂的部件，如海绵，直接放置在另外一定量的未稀释的液体洗碟组合物中，一般放置从约 1 至约 5 秒钟。吸收部件，当然还有未稀释的液体洗碟组合物分别与每一个油污的碟表面接触从而除去所说油污。一般来说，吸收部件与每一碟表面接触从约 1 秒至约 10 秒的时间，尽管实际使用时间将取决于一些参数，如碟油污的程度。吸收部件对碟表面的接触最好伴有并发摩擦。

除非另外说明，本文中使用的百分数，份数和比例都以重量计。

下面的实施例举例说明并帮助理解本发明。

实施例 1

本发明的下列溶液通过用相同摩尔的两性羧酸 (Miranol®) 和钙或镁离子结合来制备。评价该组分的稳定性和性能。

<u>组分</u>	<u>摩 尔 数</u>					
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
两性羧酸 ¹	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
钙离子 (作为CaCl ₂ · 2H ₂ O加入)	0.002	0.002	0.002	--	--	--
镁离子 (作为MgCl ₂ · 6H ₂ O加入)	--	--	--	0.002	0.002	0.002
pH	7	8	9	7	8	9

¹ Miranol® C2M, 由 Miranol, Dayton, N.J. 得到的椰子两性二乙酸盐。

通过测量在油/水界面的界面张力 (I F T) 来测定去油脂能力。I F T 是对乳化油脂所需能量数量的测量。数值越低, 产物的油脂清洗能力越好。I F T 是用德克萨斯大学 500 型旋转滴量界面张力仪 (University of Texas Model 500 Spinning Drop Interfacial Tension meter) 测定的, 该测定是在消费者使用轻垢液体或胶状洗碟洗涤剂所遇到的有代表性的条件下进行的。因此, 该测量在 115 °F (46.1 °C) 样品温度, 用在 0 - 15 格令 (grain) 水中 0.2% 浓度的产物进行。油污为动物脂肪。用组合物溶液充满一小直径毛细管, 并小心地将一滴溶化的动物脂肪通过注射管加入。I F T 读数在将试样加入到张力仪中时立即读出, 然后在 5 和 10 分

钟时再读出。

上述镁配方使极好的油脂清除和温和结合在一起，并在较高温度下（直到 120 °F）贮存稳定。由镁组合物在pH约7至约9下得到的油脂清除比由含等量（摩尔计）钙离子的类似组合物提供的油脂清除要好。

实施例 II

除了两性羧酸和钙或镁离子以不同摩尔比（2：1）结合外，根据实施例 I 制备下面的本发明液体组合物。

<u>组分</u>	<u>摩 尔 数</u>					
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
两性羧酸	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
钙离子	0.001	0.001	0.001	--	--	--
（作为CaCl ₂ · 2H ₂ O加入）						
镁离子	--	--	--	0.001	0.001	0.001
（作为MgCl ₂ · 6H ₂ O加入）						
pH	7	8	9	7	8	9

¹ Miranol® C2M, 由 Miranol, Dayton, N.J. 得到的椰子两性二乙酸盐。

上述配方使极好的油脂去除效果和温和结合在一起，并在升高的温度（直到 120 °F）下稳定。由镁组合物在pH约7至约9下提供的油脂清除比含等量（以摩尔计）钙离子的类似组合物提供的油脂清除要好。在低含量的组合物中钙离子更有效。

实施例 III

根据下述方法制备本发明的下列液体组合物。烷基两性二羧酸与

任何辅助表面活性剂和任选组分如泡沫增强剂，缓冲剂，乙醇和水溶助长剂混合。用氢氧化钠或盐酸调节pH值至约 8 . 5，镁或钙离子以氯化物，乙酸盐，甲酸盐和 / 或硫酸盐的形式加入。

组分	<u>% (重量)</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
C ₁₂ — ₁₃ 烷基乙氧基 (ave 1) 硫酸钠	10	20	22.5
两性羧酸 ¹	18	9	6
C ₁₁ 烷基乙氧基 (9 ave) 醇	2.5	2.5	2
C _{12/13} 烷基氧化胺	2	3	2
C ₁₂ — ₁₄ 烷基酰氨基丙基甜菜碱	0.5	0.5	0.5
氯化钠	0.5	0.5	0.5
镁离子	1.4	1.1	1.1
乙醇	7	7	7
水和少量辅助物质	-----平衡-----		
pH (1 0 % 溶液)	8.5	8.5	8.5

¹ Miranol® C2M, 由 Miranol, Dayton, N.J. 得到的椰子两性乙酸盐。

本发明的这些配方提供了好的稀释溶液油脂清除性能，起泡性能以及在高温 1 2 0 °F 下的配方贮存稳定性。