

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C11D 3/32

C11D 1/835

C11D 1/52

[21] ZL 专利号 91110485.2

[45]授权公告日 1997年9月10日

[11] 授权公告号 CN 1035829C

[22]申请日 91.9.27 [24]颁证日 97.6.14

[21]申请号 91110485.2

[30]优先权

[32]90.9.28 [33]US[31]589,760

[32]91.7.11 [33]US[31]730,375

[32]91.9.6 [33]US[31]755,894

[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 J·H·科林斯 B·P·默奇

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

[56]参考文献

EP285768 C11D3 / 32

US2965576 C11D1 / 52

US3676340 C11D3 / 32

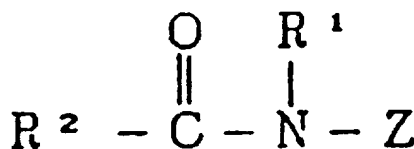
审查员 刘俊香

权利要求书 2 页 说明书 82 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改进洗涤剂组合物的去油脂和油污性能的方法和改进的洗涤剂组合物及其应用

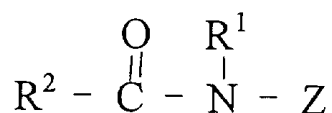
[57]摘要

非离子表面活性剂体系, 包括 (a) 下式的多羟基脂肪酸酰胺, R¹ 是 H、C₁-C₄ 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基或其混合物, R² 是 C₅-C₃₁ 烷基, Z 是有至少 3 个羟基的多羟基直链烷基, 或其烷氧化衍生物; (b) 另外的非离子表面活性剂; (a) : (b) 的重量比约 1 : 5 至 5 : 1。含有上述非离子表面活性剂体系的洗衣洗涤剂组合物, 改进了在宽的洗衣条件下对油脂 / 油污的去除性能。将上述非离子表面活性剂体系加入该洗涤剂组合物中以改进去污性能的方法。



权 利 要 求 书

1.一种改进洗涤剂组合物的去油脂和油污性能的方法,该组合物包括一种或多种非离子洗涤表面活性剂和任选的洗涤剂添加剂,其改进的特征包括将非离子表面活性剂体系加入所说的洗涤剂组合物中,非离子表面活性剂体系包括一种或多种具有下式的多羟基脂肪酸酰胺:



式中 R^1 是 H、 C_1 - C_4 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基,或其混合物, R^2 是 C_7 - C_{19} 烷基或烯基, Z 是在还原胺化反应中由还原糖衍生的糖基;其中在该组合物中多羟基脂肪酸酰胺与该非离子洗涤表面活性剂的重量比是 1:5 至 5:1。

2.根据权利要求 1 的方法,其中该多羟基脂肪酸酰胺是 C_{11-17} N-甲基葡糖酰胺, C_{11-17} N-甲基麦芽糖酰胺, C_{11-17} N-甲基果糖酰胺,或其混合物,或其烷氧基化衍生物。

3.根据权利要求 1 的方法,其中该多羟基脂肪酸酰胺中的 Z 是可由从植物源得到的单糖,二糖的混合物衍生的。

4.根据权利要求 1 的方法,其中该多羟基脂肪酸酰胺中的 R^2 是 C_{11-17} 烷基,链烯基,或其混合物。

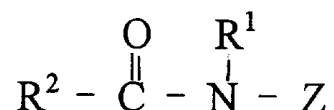
5.一种除去纤维织物上的油脂和油污的方法,其特征在于,使该纤维织物与去油污性能已按权利要求 1 的方法提高了的洗涤剂组合物接触。

6.一种除去硬表面上的油脂残留物的方法,其特征在于,使该硬表面与去油污性能已按权利要求 1 的方法提高了的洗涤剂组合物接触。

7.一种改进的洗涤剂组合物, 包括:

(a)非离子表面活性剂 C₁₀-C₁₈ 脂肪醇的环氧乙烷缩合物, 其中每摩尔醇有 2-10 个氧化乙烯基; 和

(b)通式如下的多羟基脂肪酸酰胺,



其中 R¹ 是甲基, R² 是 C₁₁₋₁₇ 烷基或其混合物, 和 Z 是在还原胺化反应中由还原糖衍生的。

8.根据权利要求 7 的组合物, 其中该多羟基脂肪酸酰胺是 C₁₁₋₁₇N-甲基葡萄糖酰胺, C₁₁₋₁₇N-甲基麦芽糖酰胺, C₁₁₋₁₇N-甲基果糖酰胺, 或其混合物, 或其烷氧化衍生物。

9.根据权利要求 7 的组合物, 其中组分(a)与组分(b)的重量比为 1:1.5 至 1.5:1。

说明书

改进洗涤剂组合物的去油脂和油污性能的方法和改进的洗涤剂组合物及其应用

洗涤剂组合物的去污性能通过使用包括一种或多种多羟基脂肪酸酰胺和一种或多种另外的非离子表面活性剂的非离子表面活性剂体系而得到改进。

常用的洗衣用洗涤剂组合物可以用各种不同方法配制以解决各种不同的洗衣问题。例如，为了解决在洗衣操作中遇到的各种洗净问题，这些洗涤剂组合物可以含有助洗剂、荧光增白剂、分散剂，等等。此外，消费者需要对可能的最宽范围污斑和污垢有效的洗涤剂组合物。洗涤剂配方设计师通过提供含有洗净性能很有效的混合表面活性剂的洗涤剂组合物来满足这种需要。

当配制洗涤剂组合物时，必须考虑和解决的一个具体问题是除去某些难于除去的油脂/油污如身体污垢、食物污垢等。在洗衣用洗涤剂组合物中包含非离子表面活性剂会改进这些组合物对油脂/油污的清除效率，但是只在有限的洗衣条件下才有效。

本发明提供包括一种或多种多羟基脂肪酸酰胺和一种或多种另外的非离子表面活性剂的非离子表面活性剂体系。本发明还提供含有这些非离子表面活性剂体系的洗衣用洗涤剂组合物。当这些非离子表面活性剂体系包含在这些洗衣用洗涤剂组合物中时，它们在广阔的洗衣条件范围内意想不到地改进了这些组合物对油脂/油污的清除效率。

现有技术中已经描述了各种多羟基脂肪酸酰胺。例如 N-酰基, N-甲基葡萄糖酰胺, 由 J.W.Goodby, M.A.Marcus, E.Chin, 和 P.L.Finn 在“一些直链碳水化合物两亲物的热致液晶性质”(Liquid Crystals, 1988, Volume3, No. 11, pp1569-1581) 中和 A. Muller-Fahrnow, V.Zabel, M. Steifa, 和 R. Hilgenfeld 在“非离子洗涤剂的分子和晶体结构:壬酰基-N-甲基葡萄糖酰胺”(J.Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, pp1573-1574) 中公开。最近, N-烷基多羟基酰胺表面活性剂在生物化学, 例如在生物膜分解中的应用是特别重要的, 例如, 参见 J. E. K. Hildreth 的杂志论文“N-D-葡萄糖-N-甲基-烷酰胺化合物, 一种膜生物化学用的新型非离子洗涤剂”(Biochem.J. (1982), Vol. 207, pp363-366)。

在洗涤剂组合物中使用 N-烷基葡萄糖酰胺也已被讨论。1960 年 12 月 20 日公布的 E.R.Wilson 的美国专利 2,965,576, 和 1959 年 2 月 18 日公布的转让给 Thomas Hedley & Co., Ltd. 的英国专利 809,060 是关于含有阴离子表面活性剂和某些酰胺表面活性剂的洗涤剂组合物, 酰胺表面活性剂可包括以低温增泡剂形式加入的 N-甲基葡萄糖酰胺。这些化合物包含具有 10-14 个碳原子的高级直链脂肪酸的 N-酰基。这些组合物也可以含有辅助的物质, 例如, 碱金属磷酸盐、碱金属硅酸盐、硫酸盐和碳酸盐。一般也指出了赋与组合物所需性质的另外的组分也可包含在该组合物内, 例如荧光染料、漂白剂、香料, 等等。

1955 年 3 月 8 日公布的 A.M.Schwartz 的美国专利 2,703,798 是关于含有 N-烷基葡萄糖胺和脂肪酸的脂族酯的缩合反应产物的含水的洗涤剂组合物。该反应产物可用于含水的洗涤剂组合物中

而不用进一步提纯。也知道如同1955年9月13日公布的A. M. Schwartz的美国专利2, 717, 894中公开的那样制备酰基化的葡糖胺的硫酸酯。

1983年12月22日公布的J. Hildreth的PCT国际申请WO 83/04412是关于含有多羟基脂族基的两亲化合物，它可用于各种目的，包括在化妆品、药物、洗发剂、洗剂和眼药膏中用作表面活性剂，用作药物的乳化剂和调制剂和生物化学中用作加溶膜、全细胞或其他组织试样，和用于制备脂质体。在该公开中包括式 $R'CON(R)CH_2R''$ 和 $R''CON(R)R'$ 的化合物，其中R是氢或有机基，R'是至少3个碳原子的脂族烃基，R''是醛糖的残基。

1988年10月12日公开的H. Kelkenberg等的欧洲专利0285768是关于在含水洗涤剂体系中N-多羟基烷基脂肪酸酰胺作为增稠剂的用途。包括式 $R_1(CO)N(X)R_2$ 的酰胺，其中 R_1 是 C_1-C_{17} （优选 C_7-C_{17} ）烷基， R_2 是氢， C_1-C_{18} （优选 C_1-C_6 ）烷基，或者烯化氧，x是有4-7个碳原子的多羟基烷基，例如N-甲基椰子脂肪酸葡糖酰胺。该酰胺的增稠性质表示在可特别用于含有烷基磺酸盐的液体表面活性剂体系中，不过该含水表面活性剂体系可含有其他阴离子表面活性剂，例如，烷基磺酸盐、烯基磺酸盐、磺化琥珀酸单酯盐和脂肪醇醚磺酸盐，及非离子表面活性剂，例如，脂肪醇聚乙二醇醚、烷基酚聚乙二醇醚、脂肪酸聚乙二醇醚、聚环氧丙烷/聚环氧乙烷混合的聚合物，等等。烷基磺酸盐/N-甲基椰子脂肪酸葡糖酰胺/非离子表面活性剂洗发剂被举例说明了。除了增稠特性外，N-多羟基烷基脂肪酸酰胺还具有好的皮肤耐药量特性。

1961年5月2日公布的Boettner等人的美国专利2,982,737是关于块状洗涤剂，其中含有尿素、月桂基硫酸钠阴离子表面活性剂，和N-烷基葡糖酰胺非离子表面活性剂，其选自N-甲基，N-山梨糖醇基月桂酰胺和N-甲基，N-山梨糖醇基肉豆蔻酰胺。

其他葡糖酰胺表面活性剂例如在1973年12月20日公布的H.W.Eckert等的DT 2, 226, 872中公开，该专利是关于含有一种或多种表面活性剂和助洗剂盐的洗涤组合物，助洗剂盐选自聚合的磷酸盐、螯合剂和洗涤碱，该组合物通过加入式 $R_1 C(O)N(R_2)CH_2(CHOH)_nCH_2OH$ 的N-酰基多羟基烷基胺进行改进，式中 R_1 是 $C_1 - C_3$ 烷基、 R_2 是 $C_{10} - C_{22}$ 烷基， n 是3或4。N-酰基多羟基烷基胺以污垢悬浮剂形式加入。

1972年4月4日公布的H.W.Eckert等人的美国专利3,654,166是关于包括至少一种选自阴离子、两性离子和非离子表面活性剂的表面活性剂，和作为织物柔软剂的式 $R_1 N(Z)C(O)R_2$ 的N-酰基，N-烷基多羟基烷基化合物，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，可以是 $-CH_2(CHOH)_mCH_2OH$ ，其中 m 是3或4。

1977年5月3日公布的H.Möller等人的美国专利4,021,539是关于皮肤护理化妆品组合物。含有包括式 $R_1 N(R)CH(CHOH)_mR_2$ 化合物的N-多羟基烷基胺，式中 R_1 是H、低级烷基、羟基低级烷基，或氨基烷基，以及杂环氨基烷基， R 与 R_1 相同，但二者不能都是H， R_2 是 CH_2OH 或 $COOH$ 。

1963年4月26日公布的转让给Commercial Solvents Cor-

poration 的法国专利 1, 360, 018 是关于对聚合稳定的甲醛与加入的式 $RC(O)N(R_1)G$ 酰胺的溶液, 式中 R 是有至少 7 个碳原子的羧酸官能团, R_1 是氢或低级烷基, G 是有至少 5 个碳原子的糖醇基。

1968 年 2 月 29 日公布的 A.Heins 的德国专利 1, 261, 861 是关于用作湿润剂和分散剂的式 $N(R)(R_1)(R_2)$ 的葡糖胺衍生物, 式中 R 是葡糖胺的糖残基, R_1 是 $C_{10}-C_{20}$ 烷基, R_2 是 C_1-C_5 酰基。

1956 年 2 月 15 日公布的转让给 Atlas Powder Company 的英国专利 745, 036 是关于杂环酰胺和其羧酸酯, 它们可用作化学中间体、乳化剂、湿润剂、分散剂、洗涤剂、织物柔软剂, 等等。该化合物用式 $N(R)(R_1)C(O)R_2$ 表示, 式中 R 是脱水的己五醇的残基或其羧酸酯, R_1 是一价烃基, $-C(O)R_2$ 是有 2-25 个碳原子的羧酸的酰基。

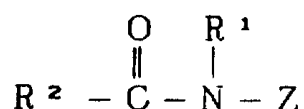
1967 年 4 月 4 日公布的 D.T.Hooker 的美国专利 3, 312, 627 公开了盥洗室固体皂条, 其基本上不含阴离子洗涤剂和碱性助剂物质, 而含有某些脂肪酸的锂皂, 非离子表面活性剂, 后者选自某些环氧丙烷/乙二胺/环氧乙烷的缩合物、环氧丙烷-丙二醇-环氧乙烷缩合物和聚乙二醇, 还含有非离子发泡组分, 其可包括式 $RC(O)NR^1(R^2)$ 的多羟基酰胺, 式中 $RC(O)$ 含有约 10-14 个碳原子, R^1 和 R^2 分别是 H 或 C_1-C_6 烷基, 上述烷基含有的碳原子总数是 2 至约 7, 羟基取代基总数是 2 至约 6。在 1967 年 4 月 4 日公布的 D. T. Hooker 的美国专利 3, 312, 626 中也可找到基本上相似的公开内容。

在现有技术中在洗涤剂组合物中使用非离子表面活性剂是已知的。

1972年4月4日公布的Eckert等的美国专利3,654,166公开的洗涤剂组合物包括选自阴离子、两性离子、非离子表面活性剂和N-烷基-N-酰基-N-多羟基烷基化合物。

本发明是关于非离子表面活性剂体系，包括：

(a) 一种或多种具有下式的多羟基脂肪酸酰胺



式中R¹是H、C₁-C₄烷基、2-羟乙基、2-羟丙基，或其混合物，R²是C₅-C₃₁烷基 Z是有直链烷基链且至少3个羟基直接连接在该链上的多羟基烷基，或其烷氧基化衍生物；和

(b) 一种或多种另外的非离子表面活性剂；其中多羟基脂肪酸酰胺(a)与另外的非离子表面活性剂的重量比是约1:5至约5:1。

本发明还提供了含有上述非离子表面活性剂体系的洗衣用洗涤剂组合物。当这些非离子表面活性剂体系包含在这些洗衣洗涤剂组合物中时，它们意想不到地改进了在宽阔的洗衣条件下该组合物对油脂/油污的去污性能。

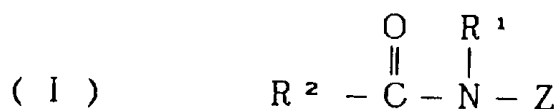
本发明进一步提供了通过将上述非离子表面活性剂体系加入该组合物中以改进洗涤剂组合物去污性能的方法。

本发明的非离子表面活性剂体系包括一种或多种多羟基脂肪酸酰胺和一种或多种另外的非离子表面活性剂。在这些非离子表面活性剂体系中，多羟基脂肪酸酰胺与另外的非离子表面活性剂的重量比是约1:5至约5:1，优选约1:3至约3:1，更优选约1:1.5至约1.5:1。

本发明的非离子表面活性剂体系的组分陈述如下。

多羟基脂肪酸酰胺

本发明的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂组分包括下面结构式的化合物：



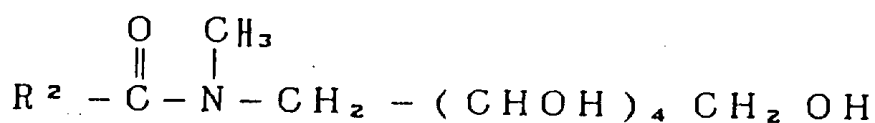
式中：R¹ 是H、C₁ - C₄ 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基、或其混合物，优选的是C₁ - C₄ 烷基，较优选的是C₁ 或C₂ 烷基，最优选的是C₁ 烷基（即甲基）；R² 是C₅ - C₃₁ 烷基，优选的是直链C₇ - C₁₉ 烷基或烯基，较优选的是直链C₉ - C₁₇ 烷基或烯基，最优选的是直链C₁₁ - C₁₇ 烷基或烯基，或其混合物，Z是有直链烷基链的多羟基烷基，至少3个羟基直接连接在该链上，或其烷氧基化衍生物（优选的是乙氧基化或丙氧基化衍生物）。优选的Z是在还原胺化反应中由还原糖衍生的；较优选的Z是糖基。合适的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖。作为原料除了使用上面列举的各个糖外，还可使用高葡萄糖玉米糖浆、高果糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆。这些玉米糖浆可产生Z的糖组分混合物。当然，这决不是想排除其他合适的原料。优选的Z选自-CH₂-(CHOH)_n-CH₂OH、-CH(CH₂OH)-(CHOH)_{n-1}-CH₂OH、-CH₂-(CHOH)₂(CHOR')-(CHOH)-CH₂OH，式中n是3-5的全部整数，R¹是H，或环状或脂族单糖，和其烷氧基化衍生物。最优选的是，其中n是4的糖基，具体是-CH₂-(CHOH)₄-CH₂OH

在式(I)中，R¹可以是，例如，N-甲基、N-乙基、N-丙基、N-异丙基、N-丁基、N-2-羟乙基或N-2-羟丙基。

$R^2 - CO - N <$ 可以是，例如，椰子酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酰胺、牛脂肪酰胺，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。

最优选的多羟基脂肪酸酰胺具有下列通式



式中 R^2 是 $C_{11} - C_{17}$ 直链烷基或烯基。

制备多羟基脂肪酸酰胺的方法在现有技术中是已知的。通常，它们的制备可通过在还原胺化反应中烷基胺与还原糖反应，生成相应的N-烷基多羟基胺，然后在缩合/酰胺化步骤中N-烷基多羟基胺与脂肪酸脂族酯或甘油三酯反应，生成N-烷基，N-多羟基脂肪酸酰胺产物。制备含有多羟基脂肪酸酰胺的组合物的方法已在例如下列专利中公开：1959年2月18日公布的Thomas Hedley & Co., Ltd.的英国专利说明书809,060，1960年12月20日公布的E. R. Wilson的美国专利2,965,576，1955年3月8日公布的Anthony M. Schwartz'的美国专利2,703,798，和1934年12月25日公布的Piggott的美国专利1,985,424。这些专利在此引入作为参考。

在制备N-烷基或N-羟烷基，N-脱氧糖基脂肪酸酰胺（其中糖基组分由葡糖衍生，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）中，产物通过N-烷基或N-羟烷基-葡糖胺与选自脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯

和脂族甘油三酯的脂族酯在催化剂存在下反应来制备，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，或它们的混合物。以N-烷基或N-羟烷基葡糖胺的摩尔为基础，优选的催化剂量是约0.5%（摩尔）至约50%（摩尔），较优选的是约2.0%（摩尔）至约10%（摩尔）。通常反应优选在约138℃至约170℃下进行约20至约90分钟。当在反应混合物中使用甘油三酯作为脂族酯源时，反应还优选约1%至约10%（重量）相转移剂（按反应混合物总重量百分数为基础计算）来进行。相转移剂选自饱和脂族醇聚乙氧基化物、烷基多糖苷、直链糖酰胺表面活性剂，和它们的混合物。

该方法优选进行如下：

- (a) 预热脂族酯到约138℃—约170℃；
- (b) 将N-烷基或N-羟烷基葡糖胺加入预热的脂肪酸酯中，并混合至需要的程度，形成两相液/液混合物；
- (c) 将催化剂混入反应混合物中；和
- (d) 搅拌到规定的反应时间。

如果脂族酯是甘油三酯时，优选将约2%—约20%（按反应物重量计）预先制备的直链N-烷基/N-羟烷基，N-直链葡糖基脂肪酸酰胺产物作为相转移剂加入反应混合物中。这能活化反应，因此提高了反应速度。在下面的“试验”中提供详细的试验方法。

在这里使用的多羟基“脂肪酸”酰胺物质对洗涤剂配制者也提供

好处，它们可以完全或基本地从天然的可回收的非石油化学原料制备，并且是可降解的。它们对水生生物也显示出低毒性。

应当认识到，除了式（I）的多羟基脂肪酸酰胺，制备它们所使用的方法一般还产生一些不挥发的副产物，例如酯酰胺和环状的多羟基脂肪酸酰胺。这些副产物的量随着具体的反应物和工艺条件而变化。加入到本发明的洗涤剂组合物中的多羟基脂肪酸酰胺以这样的形式提供，即加入洗涤剂的含多羟基脂肪酸酰胺组合物含有小于约10%，优选小于约4%的环状多羟基脂肪酸酰胺。上述的优选方法具有这样的优点，即它们能产生相当低的付产物，包括环状酰胺付产物。

非离子表面活性剂

本发明的非离子表面活性剂体系包括：除了多羟基脂肪酸酰胺组分以外，还有一种或多种本文中所描述的非离子表面活性剂。在此所述的非离子表面活性剂在下文中称为“另外的非离子表面活性剂”。除了这些另外的非离子表面活性剂之外的非离子化合物可任选地包含在本发明的非离子表面活性剂体系中。这些其他任选的非离子化合物在下文中称为“任选的非离子表面活性剂”。在这方面不受限制，认为当上述任选的非离子表面活性剂包含在本发明的非离子表面活性剂体系中时，它们不提供在这里已经描述的意想不到的去污效果。

烷基酚的聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和聚氧化丁烯的缩合物适用于本发明的非离子表面活性剂体系的另外的非离子表面活性剂，优选使用聚氧化乙烯缩合物。这些化合物包括烷基酚与氧化烯的缩合物。该烷基酚含有约6至约14个碳原子，优选约8至约14个碳原子的直链或支链构型的烷基。在优选方案中，存在的氧化乙烯量等于每摩尔烷基酚约5至约2.5摩尔，优选约3至约1.5摩尔氧化乙烯。市

场上可买到的这类非离子表面活性剂包括Igepal™ CO-630(GAF Corporation 出售); Triton™ X-45、X-114、X-100 和 X-102 (Rohm & Haas Company 出售)。这些表面活性剂一般指的是烷基酚的烷氧基化物(例如烷基酚乙氧基化物)。

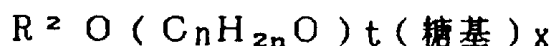
伯和仲脂肪醇与约1至约2.5摩尔氧化乙烯的缩合产物适用于作为本发明的非离子表面活性剂体系的另外的非离子表面活性剂。脂肪醇的烷基链可以是直链的或支链的, 伯的或仲的, 一般含有约8至约22个碳原子。具有含有约8—约20个碳原子, 优选约10至约18个碳原子的烷基的醇与每摩尔醇约2至10摩尔氧化乙烯的缩合产物是优选的。市场上可买到的这类非离子表面活性剂的例子包括 Tergitol™ 15-S-9 (C₁₁—C₁₅直链醇与9摩尔氧化乙烯的缩合产物)、Tergitol™ 24-L-6NMW (C₁₂—C₁₄伯醇与6摩尔氧化乙烯的缩合产物, 分子量分布窄), 两者均由Union Carbide Corporation 出售; Neodol™ 45-9 (C₁₄—C₁₅直链醇与9摩尔氧化乙烯的缩合产物)、Neodol™ 23-6.5 (C₁₂—C₁₃直链醇与6.5摩尔氧化乙烯的缩合产物)、Neodol™ 45-7 (C₁₄—C₁₅直链醇与7摩尔氧化乙烯的缩合产物)、Neodol™ 45-4 (C₁₄—C₁₅直链醇与4摩尔氧化乙烯的缩合产物), 由Shell Chemical Company 出售, 和Kyro™ EOB (C₁₃—C₁₅醇与9摩尔氧化乙烯的缩合产物), 由The Procter & Gamble Company 出售。

1986年1月21日公布的Llenado的美国专利4,565,647中公开的烷基多糖化物也可用作本发明的非离子表面活性剂体系的另外的非离子表面活性剂。该烷基多糖化物具有含有约6至约30个碳原子, 优选约10至约16个碳原子的疏水基和多糖化物, 如多糖苷,

及含有约 1.3 至约 10，优选约 1.3 至约 3，最优选约 1.3 至约 2.7 糖化物单元的亲水基。可使用任何含有 5 或 6 个碳原子的还原糖，如葡糖、半乳糖，并且半乳糖基部分可代替葡糖部分。（任选的疏水基连在 2-、3-、4- 等位置，得到和葡糖苷或半乳糖苷对应的葡糖或半乳糖。）糖化物间的键可在另外的糖化物单元中的一个位置和上述糖化物单元上的 2-、3-、4- 和 / 或 6- 位之间。

任意地希望较小的可能有连接疏水部分和多糖化物部分的聚氧化烯链存在。优选的氧化烯是氧化乙烯。典型的疏水基包括烷基，其是饱和的或不饱和的，支链或直链的，含有约 8 至约 18 个碳原子，优选约 10 至约 16 个碳原子。优选的烷基是直链饱和烷基。烷基可含有多达约 3 个羟基和 / 或聚氧化烯链可含有多达约 10 个，优选小于 5 个氧化烯部分。合适的烷基多糖化物是辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基，二、三、四、五、六葡糖苷、半乳糖苷、乳糖苷、葡糖、果糖苷、果糖和 / 或半乳糖。合适的混合物包括椰子烷基，二、三、四和五葡糖苷和牛脂烷基四、五和六葡糖苷。

优选的烷基多糖苷化物具有下式



式中 R^z 选自烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基，和它们的混合物，其中烷基含有约 10 至约 18，优选约 12 至约 14 个碳原子； n 是 2 或 3，优选 2； t 是 0 至约 10，优选 0； x 是约 1.3 至约 10，优选约 1.3 至 3，最优选约 1.3 至 2.7。糖基优选由葡糖衍生。为了制备这些化合物，首先生成醇或烷基聚乙氧基醇，然后与葡糖或葡糖源反应，生成葡糖苷（连在 1- 位上）。另外的糖基单元可连接在它

们的 1 - 位和上述的糖基单元的 2 -、3 -、4 - 和 / 或 6 位，主要在 2 - 位之间。

虽然不是优选的，但是氧化乙烯与氧化丙烯和丙二醇缩合生成的疏水基的缩合产物也适用作本发明的非离子表面活性剂体系的另外的非离子表面活性剂。这些化合物的疏水部分优选的分子量是约 1 5 0 0 至约 1 8 0 0，该部分显示水不溶性。聚氧化乙烯部分加到该疏水部分上有助于提高整个分子的水溶解性。该产物的液体特性保持到聚氧化乙烯含量是缩合产物总重量的 5 0 %，相当于具有多达约 4 0 摩尔氧化乙烯的缩合物。这类化合物的例子包括一些市场上可买到的 Pluronic™ 表面活性剂，由 B A S F 出售。

氧化乙烯与从氧化丙烯和乙二胺反应得到的产物的缩合产物，虽然适用于作为本发明的非离子表面活性剂体系的另外的非离子表面活性剂，但也不是优选的。这些产物的疏水部分由乙二胺和过量的氧化丙烯的反应产物组成，一般的分子量是约 2 5 0 0 至约 3 0 0 0。该疏水部分与氧化乙烯缩合到缩合产物含有约 4 0 % 至 8 0 % (重量) 聚氧化乙烯，其分子量约 5 0 0 0 至 1 1, 0 0 0。这类非离子表面活性剂的例子包括某些市场上可买到的 Tetronic™ 化合物，由 BASF 出售。

优选用作本发明的非离子表面活性剂体系的另外的非离子表面活性剂的是烷基酚的聚氧化乙烯的缩合产物，伯和仲脂肪醇与约 1 至约 2 5 摩尔氧化乙烯的缩合产物、烷基多糖化物，和它们的混合物。最优选的是具有 3 至 1 5 个乙氧基的 C₈ - C₁₄ 烷基酚乙氧基化物和具有 2 至 1 0 个乙氧基的 C₈ - C₁₈ 醇乙氧基化物 (优选平均 C₁₀)，和它们的混合物。

洗涤剂组合物

本发明还提供洗衣用洗涤剂组合物，包括至少 1%（重量），优选约 3% 至约 65%（重量），较优选约 10% 至约 25%（重量）的总表面活性剂。该洗衣用洗涤剂组合物的表面活性剂可仅包括本发明的非离子表面活性剂体系，或者可包括本发明的非离子表面活性剂体系和其他洗涤表面活性剂，例如阴离子、阳离子、两性、两性离子和半极性表面活性剂。这里使用的阳离子表面活性剂是具有一个长链烷基的那些阳离子表面活性剂。

本发明的洗衣用洗涤剂组合物也含有本文已经涉及的任选的非离子表面活性剂，尽管认为该任选的非离子表面活性剂不提供本发明的非离子表面活性剂体系的意想不到的去污效果。当本发明的洗衣用洗涤剂组合物含有非离子表面活性剂体系和其他任选洗涤表面活性剂时，非离子表面活性剂体系与其他洗涤表面活性剂的重量比是约 50 : 1 至约 1 : 10，优选约 10 : 1 至约 1 : 5。另外，本发明的洗衣用洗涤剂组合物可任意含有一般可用于洗涤剂组合物中的其他组分，例如助洗剂、去污剂和螯合剂，等等。

当本发明的非离子表面活性剂体系包含在洗衣用洗涤剂组合物中时，其在宽范围的洗衣条件下改善了洗衣用洗涤剂组合物的油脂/油污去除性质。

阴离子表面活性剂

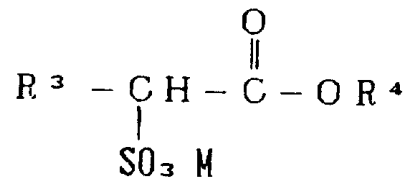
本发明的洗衣用洗涤剂组合物可含有除了本发明的非离子表面活性剂体系之外的一种或多种下述的阴离子表面活性剂。

烷基酯磺酸盐表面活性剂

本发明的烷基酯磺酸盐表面活性剂包括用气体 SO_3 磺化的 C_8 。

- C₂₀羧酸（即脂肪酸）的直链酯（按照“ The Journal of the American Oil Chemistry Society”，52（1975），pp. 323 - 329）。合适的原料包括由牛脂、棕榈油等衍生的天然的脂族物质。

特别是用于洗衣的优选的烷基酯磺酸盐表面活性剂包括下面结构式的烷基酯磺酸盐表面活性剂：



式中 R³ 是 C₈ - C₂₀ 烷基，优选烷基，或其组合，R⁴ 是 C₁ - C₆ 烃基优选烷基或其组合，M 是与烷基酯磺酸盐生成水溶性盐的阳离子。合适的生成盐的阳离子包括金属，如钠、钾和锂，和取代或未取代的铵阳离子，如一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。优选的 R³ 是 C₁₀ - C₁₆ 烷基，R⁴ 是甲基、乙基或异丙基。特别优选的是甲酯磺酸盐，其中 R³ 是 C₁₀ - C₁₆ 烷基。

烷基硫酸盐表面活性剂

本发明的烷基硫酸盐表面活性剂是通式为 R O S O₃ M 的水溶性盐或酸，式中 R 优选为 C₁₀ - C₂₄ 的烃基，优选具有 C₁₀ - C₂₀ 烷基部分的烷基或羟烷基，较优选 C₁₂ - C₁₈ 烷基或羟烷基，M 为 H 或阳离子，如碱金属阳离子（例如：钠、钾、锂），或铵或取代的铵（例如，甲基、二甲基、和三甲基铵阳离子及季铵阳离子，如四甲基铵和二甲基哌啶鎓阳离子，以及由烷基胺衍生的季铵阳离子，烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺及其混合物，等等）。通常，C₁₂ - C₁₆ 的烷基链优选用于较低的洗涤温度（如低于约 50℃），C₁₆ - C₁₈ 的烷基

链优选用于较高的洗涤温度（如高于约 50 °C）。

烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂

本发明的烷基烷氧基化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 为未取代的 $C_{10}-C_{24}$ 的烷基或具有 $C_{10}-C_{24}$ 烷基部分的羟烷基，优选 $C_{12}-C_{20}$ 烷基或羟烷基，较优选 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟基烷基，A 为乙氧基或丙氧基单元，m 大于零，一般为约 0.5 至约 6，较优选的为约 0.5 至约 3，M 为 H 或阳离子，它们可以是例如，金属阳离子（例如，钠、钾、锂、钙、镁、等等），铵或取代铵阳离子。本发明中设计使用烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐。取代的铵阳离子的具体实例包括甲基-，二甲基-，三甲基-铵阳离子和季铵阳离子如四甲基铵和二甲基哌啶阳离子，以及由烷基胺衍生的季铵阳离子，烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺，及其混合物，等等。典型的表面活性剂有 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物 (1.0) 硫酸盐 ($C_{12}-C_{18}E(1.0)M$)， $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物 (2.25) 硫酸盐 ($C_{12}-C_{18}E(2.25)M$)， $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物 (3.0) 硫酸盐 ($C_{12}-C_{18}E(3.0)M$)，及 $C_{12}-C_{18}$ 烷基聚乙氧基化物 (4.0) 硫酸盐 ($C_{12}-C_{18}E(4.0)M$)，其中 M 通常选自钠和钾。

其它阴离子表面活性剂

用于洗涤目的其它阴离子表面活性剂也包括在本发明的组合物中。这些表面活性剂包括皂盐（例如，包括钠、钾、铵和取代的铵盐，如一、二和三乙醇胺盐）。 C_8-C_{20} 直链烷基苯磺酸盐， C_8-C_{22} 伯或仲链烷磺酸盐， C_8-C_{24} 烯属磺酸盐，通过碱土金属柠檬酸盐的热解产物的磺化所制备的磺化多羧酸，（如在英国专利说明书 No.

1, 0 8 2, 1 7 9中所描述的), $C_8 - C_{24}$ 烷基聚乙二醇醚硫酸盐(含有多至10摩尔的环氧乙烷); 烷基甘油磺酸盐, 脂肪酰甘油磺酸盐, 脂肪油酰甘油磺酸盐, 烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐, 链烷基磺酸盐, 烷基磷酸盐, 羟乙磺酸盐如酰基羟乙磺酸盐, N-酰基氨基乙磺酸盐, 烷基琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酸盐, 磺基琥珀酸盐的单酯(特别是饱和及不饱和的 $C_{12} - C_{18}$ 单酯)和磺基琥珀酸盐的二酯(特别是饱和及不饱和的 $C_8 - C_{12}$ 二酯), 酰基N-甲基甘氨酸盐, 烷基多糖的硫酸盐如烷基多葡萄糖苷的硫酸盐(非离子非硫酸化的化合物将被描述在下文中), 支链伯烷基硫酸盐, 以及烷基多乙氧基羧酸盐如式 $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^-M^+$ 化合物其中R是 $C_8 - C_{22}$ 烷基, K是0至10的整数, M是可形成水溶性盐的阳离子。树脂酸和氢化树脂酸也是适宜的, 如松香, 氢化松香, 以及存在于木浆浮油中或从其中得到的树脂酸和氢化树脂酸。其它实例被描述于“表面活性剂与洗涤剂”(“Surface Active Agents and Detergents”)(vol. I II, Schmartz Perry和 Berch)中。各种这类表面活性剂一般还公开于美国专利3, 9 2 9, 6 7 8(1975年12月30日颁布给Laughlin等人)的第23栏第58行至第29栏第23行中(在此引为参考文献)。

当包含阴离子表面活性剂时, 本发明的洗衣用洗涤剂组合物一般包括约1%至约40%, 优选约3%至约20%(重量)上述阴离子表面活性剂。

其他表面活性剂

除了在这里已经描述的那些表面活性剂外, 本发明的洗衣用洗涤剂组合物还可含有阳离子、两性、两性离子和半极性表面活性剂。然

而，在这方面不受限制，认为除了在这里已经描述的那些以外，包括下述的半极性非离子氧化胺非离子表面活性剂不提供上文讨论的与本发明的非离子表面活性剂体系有关的去污效果。

适用于本发明的洗衣用洗涤剂组合物的阳离子洗涤表面活性剂是具有一个长链烷基的那些阳离子洗涤表面活性剂。这样的阳离子表面活性剂的例子包括铵表面活性剂，如卤化烷基二甲基铵，和具有下式的那些表面活性剂：



式中 R^2 是在烷基链中有约 8 - 18 个碳原子的烷基或烷基苄基，每个 R^3 选自 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ ，和其混合物；每个 R^4 选自 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 羟烷基、由两个 R^4 基结合生成的苄基环结构、 $-CH_2CHOH - CHOHCOR^6 - CHOHCCH_2OH$ ，其中 R^6 是分子量小于约 1000 的任何己糖或己糖聚合物，当 y 不是 0 时 R^6 是氢； R^5 与 R^4 相同，或是烷基链，其中 R^2 和 R^5 的碳原子总数不大于约 18；每个 y 是 0 至约 10， y 值总数是 0 至约 15， X 是任何相溶的阴离子。

在这里使用的其他阳离子表面活性剂还在 1980 年 10 月 14 日公布的 Cambre 的美国专利 4,228,044 中公开，该专利在这里以参考文献引用。

当使用阳离子表面活性剂时，本发明的洗衣用洗涤剂组合物一般包括 0% 至约 25%，优选约 3% 至约 15%（重量）上述阳离子表面活性剂。

两性表面活性剂也适用于本发明的洗衣用洗涤剂组合物中。这些

表面活性剂可概括地称为仲或叔胺的脂族衍生物，或杂环的仲或叔胺的脂族衍生物，其中脂族基可以是直链或支链。一个脂族取代基含有至少约 8 个碳原子，一般约 8 至 18 个碳原子，至少一个含有阴离子水增溶基，如羧基、磺酸根、硫酸根。关于两性表面活性剂的例子，参见 1975 年 12 月 30 日公布的 Laughlin 等的美国专利 3,929,678，第 19 栏第 18-35 行（该专利在这里以参考文献引用）。

当上述两性表面活性剂包含在本发明的洗衣用洗涤剂组合物中时，该组合物一般包括 0% 至约 15%，优选约 1% 至约 10%（重量）上述两性表面活性剂。

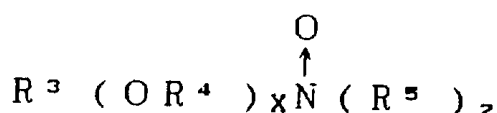
两性离子表面活性剂也适用于洗衣用洗涤剂组合物。这些表面活性剂可概括地称为仲和叔胺衍生物，杂环的仲和叔胺衍生物，或季铵、季磷或叔铈化合物的衍生物。关于两性离子表面活性剂的例子，参见 1975 年 12 月 30 日公布的 Laughlin 等的美国专利 3,929,678，第 19 栏第 38 行至第 22 栏第 48 行（该专利在这里以参考文献引用）。

当上述两性离子表面活性剂包含在本发明的洗衣用洗涤剂组合物中时，该组合物一般包括 0% 至约 15%，优选约 1% 至约 10%（重量）上述两性离子表面活性剂。

半极性非离子表面活性剂是非离子表面活性剂的特殊种类，包括水溶性氧化胺，其含有 1 个约 10-18 个碳原子的烷基部分，和 2 个选自含有约 1-3 个碳原子的烷基和羟烷基的部分；水溶性氧化膦，其含有 1 个约 10-18 个碳原子的烷基部分，和 2 个选自含有约 1-3 个碳原子的烷基和羟烷基部分；水溶性亚砷，其含有 1 个约 10

— 18个碳原子的烷基部分，和1个选自含有约1—3个碳原子的烷基或羟烷基部分。

半极性非离子洗涤剂表面活性剂包括具有下式的氧化胺表面活性剂：



式中 R^3 是含有约8—22个碳原子的烷基、羟烷基或烷基苯基，或它们的混合物； R^4 是含有约2—3个碳原子的烯基或羟烯基，或它们的混合物； X 是0—约3；每个 R^5 是含有约1—3个碳原子的烷基或羟烷基，或含有约1—3个氧化乙烯基的多氧化乙烯基。 R^5 基团可以通过例如氧或氮相互连接形成环状结构。

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

当上述半极性非离子表面活性剂包含在本发明的洗衣用洗涤剂组合物中时，该组合物一般包括0%至约15%，优选约1%至约10%（重量）的上述半极性非离子表面活性剂。

助洗剂

本发明的洗衣用洗涤剂组合物可以包括有助于矿物硬度控制的无机或有机洗涤剂助洗剂。

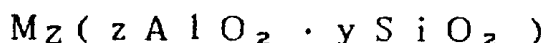
助洗剂的含量依据组合物的最终用途和其需要的物理形式可以有很大变化。液体制剂一般包括至少约1%，较好约5%至约50%，优选的约5%至约30%（重量）的洗涤剂助洗剂。颗粒制剂一般包括至少约1%，较好约10%至约80%，优选约15%至约50%（重量）的洗涤剂助洗剂。但不意味着排除助洗剂的低含量或高含量。

无机洗涤剂助洗剂包括（但不局限于）碱金属、铵和烷醇铵的多磷酸盐（例如三聚磷酸盐、焦磷酸盐和玻璃状的聚合的偏磷酸盐）、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。硼酸盐助洗剂以及含有在洗涤剂贮存或洗涤条件下生成硼酸盐物质的助洗剂（下文总称为“硼酸盐助洗剂”）也可使用。优选地，非硼酸盐助洗剂用于本发明的组合物中是想在低于约 50 °C，特别是低于约 40 °C 的洗涤条件下使用。

硅酸盐助洗剂的例子是碱金属硅酸盐，特别是 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 之比为 1.6 : 1 至 3.2 : 1 的那些，和层状硅酸盐，例如 1987 年 5 月 12 日公布的 H. P. Rieck 的美国专利 4,664,839 中描述的层状硅酸钠，该专利在此引入作为参考文献。但是，其他硅酸盐如硅酸镁也可使用，它们在颗粒制剂中可用作卷曲剂，用作氧漂白的稳定剂和泡沫抑制体系的组分。

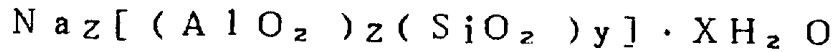
碳酸盐助洗剂的例子是碱土金属和碱金属碳酸盐，包括含有超细碳酸钙的碳酸钠、倍半碳酸钠和其混合物，正如 1973 年 11 月 15 日公布的德国专利申请 2,321,001 中所公开的，该专利所公开的内容在此引入作为参考。

硅铝酸盐助洗剂在本发明中是特别有用的。硅铝酸盐助洗剂在目前最畅销的重垢颗粒洗涤剂组合物中是很重要的，在液体洗涤剂制剂中也是有效的助洗剂组分。硅铝酸盐助洗剂包括具有下面实验式的那些硅铝酸盐：



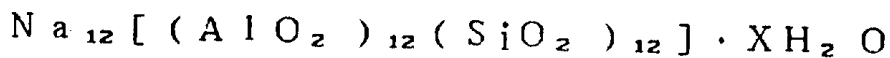
式中：M 是钠、钾、铵或取代的铵；Z 是约 0.5 - 2；y 是 1。该物质具有的镁离子交换容量为每克无水硅铝酸盐至少约 50 毫克当量

CaCO_3 硬度。优选的硅铝酸盐是具有下式的沸石助洗剂：



式中： z 和 y 是至少 6 的整数， z 与 y 的摩尔比是 1.0 - 约 0.5， x 是约 15 - 264 的整数。

有用的硅铝酸盐离子交换物质是市场上可买到的。这些硅铝酸盐在结构上可以是结晶的或非晶形的，可以是天然存在的或合成得到的。制备硅铝酸盐离子交换物质的方法在 1976 年 10 月 12 日公布的 Krummel 的美国专利 3,985,669 中公开，该专利在此引入作为参考。在本发明中使用的优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换物质以牌号沸石 A，沸石 P (B) 和沸石 X 可买到。在特别优选的具体实施例中，结晶硅铝酸盐离子交换物质具有下式：



式中： X 是约 20 - 30，特别是约 27。该物质通常称为沸石 A。

优选的硅铝酸盐的颗粒直径约 0.1 - 10 微米。

多磷酸盐的具体例子是碱金属三聚磷酸盐，焦磷酸钠、钾和铵盐，正磷酸钠和钾，聚偏磷酸钠，其聚合度范围为约 6 至约 21，以及肌醇六磷酸盐。

磷酸盐助洗剂盐的例子是乙烷 1-羟基-1,1-二磷酸盐的水溶性盐，特别是钠和钾盐，亚甲基二磷酸的水溶性盐，如三钠和三钾盐，以及取代的亚甲基二磷酸的水溶性盐，如亚乙基、亚异丙基、苄基亚甲基和卤代亚甲基磷酸三钠和三钾。上述类型的磷酸盐助洗剂盐已公开于美国专利号 3,159,581 和 3,213,030 (于 1964 年 12 月 1 日和 1965 年 10 月 19 日颁布给 Diehl)；美国专利号 3,422,021 (于 1969 年 1 月 14 日颁布给 Roy)；

美国专利号 3, 400, 148 和 3, 422, 137 (于 1968 年 9 月 3 日和 1969 年 1 月 14 日颁布给 Quimby)。所公开的内容在此引入作为参考。

多羧酸盐助洗剂通常以酸的形式加入组合物中, 但也可以中和盐的形式加入。当使用盐形式时, 优选碱金属, 如钠、钾和锂盐, 特别是钠盐, 或铵和取代铵(如烷醇铵)盐。

多羧酸盐助洗剂中包括各种类型的有用物质。一种重要类型的多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐。许多醚多羧酸盐已被公开用作洗涤助洗剂。有用的醚多羧酸盐的实例包括氧联二琥珀酸盐, 其在 Berg 的美国专利 3, 128, 287 (1964 年 4 月 7 日颁布) 和 Lamberti 等人的美国专利 3, 635, 830 (1972 年 1 月 18 日颁布) 中公开, 它们均被在此引入作为参考。

在本发明中用作助洗剂的一种特定类型的醚多羧酸盐还包括具有如下通式的化合物:

$$\text{CH}(\text{A})(\text{COOX}) - \text{CH}(\text{COOX}) - \text{O} - \text{CH}(\text{COOX}) - \text{CH}(\text{COOX})(\text{B})$$
其中 A 是 H 或 OH; B 是 H 或 $-\text{O} - \text{CH}(\text{COOX}) - \text{CH}_2(\text{COOX})$; X 是 H 或形成盐的阳离子。例如, 若在上述通式中 A 和 B 均为 H, 则化合物是氧联二琥珀酸及其水溶性盐。若 A 是 OH 及 B 是 H, 则化合物是酒石酸-琥珀酸(TMS)及其水溶性盐。若 A 是 H 及 B 是 $-\text{O} - \text{CH}(\text{COOX}) - \text{CH}_2(\text{COOX})$, 则化合物是酒石酸二琥珀酸(TDS)及其水溶性盐。在此特别优选地使用这些助洗剂的混合物。特别优选的是 TMS 和 TDS 的混合物, 其中 TMS 和 TDS 的重量比为约 97:3 至约 20:80。这些助洗剂已公开于美国专利 4, 663, 071 (于

1987年5月5日颁布给Bush等人)。

合适的醚多羧酸盐还包括环状化合物。特别是脂环化合物，如在美国专利3,923,679;3,835,163;4,158,635;4,120,874和4,102,903中所描述的，所有这些专利在此引入作为参考。

其它有用的洗涤助洗剂包括如下结构式所表示的醚羟基多羧酸盐：
$$\text{HO} - [\text{C}(\text{R})(\text{COOM}) - \text{C}(\text{R})(\text{COOM}) - \text{O}]_n - \text{H}$$
其中M是氢或阳离子，而由其所形成的盐是水溶性的，优选的是碱金属，铵或取代的铵阳离子，n是约2至约15（优选地n是约2至约10，更优选地n平均为约2至约4），每一个R是相同或不同且选自氢，C₁₋₄烷基或C₁₋₄取代的烷基（R优选为氢）。

其它醚多羧酸盐还包括马来酐与乙烯或乙烯基甲醚的共聚物，1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸以及羧甲氧基琥珀酸。

有机多羧酸盐助洗剂还包括各种碱金属、铵和取代铵的多乙酸盐。多乙酸盐助洗剂的实例为乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的钠、钾、锂、铵以及取代铵的盐。

多羧酸盐还包括如苯六甲酸、琥珀酸、多马来酸、苯-1,3,5-三羧酸、苯五羧酸和羧甲氧基琥珀酸，以及其水溶性盐。

柠檬酸盐助洗剂，例如柠檬酸和其水溶性盐是重垢液体洗涤制剂的特别重要的多羧酸盐助洗剂，但是，其也可以用于颗粒组合物。合适的盐包括金属盐，例如钠、锂和钾盐，以及铵和取代的铵盐。

其他羧酸盐助洗剂包括羧基化的碳水化合物，在1973年3月28日公布的Diehl的美国专利3,723,322中公开，该专利在此引入作为参考。

适合于本发明的洗涤剂组合物的助洗剂还有 3, 3 - 二羧基 - 4 - 氧杂 - 1, 6 - 己二酸盐及有关化合物, 它们已公开于美国专利 4, 566, 984 (Bush, 1986年1月28日颁布) 中, 该专利在此引入作为参考。有用的琥珀酸助洗剂包括 C₅ - C₂₀ 烷基琥珀酸及其盐。这种类型的特别优选的化合物是十二碳烯基琥珀酸。烷基琥珀酸一般具有通式 R - CH(COOH)CH₂(COOH), 即琥珀酸的衍生物, 其中 R 是烃基如 C₁₀ - C₂₀, 烷基或链烯基, 优选 C₁₂ - C₁₆, 或其中的 R 可被羟基, 磺基, 次磺基或砜基所取代。所有这些均被描述在上述专利中。

琥珀酸盐助洗剂优选以其水溶性盐的形式使用, 它包括钠、钾、铵和链烷醇铵盐。

琥珀酸盐助洗剂的具体实例包括: 月桂基琥珀酸盐, 肉豆蔻基琥珀酸盐, 棕榈基琥珀酸盐, 2 - 十二碳烯基琥珀酸盐 (优选), 2 - 十五碳烯基琥珀酸盐等等。月桂基琥珀酸盐在该组助洗剂中是优选的, 它描述于 1986年11月5日公开的欧洲专利申请 86200690.5 / 0, 200, 263 中。

有用的助洗剂的实例还包括钠和钾的羧甲氧基丙二酸盐, 羧甲氧基琥珀酸盐, 顺环己烷六羧酸盐, 顺环戊烷四羧酸盐, 水溶性的聚丙烯酸盐 (这些具有分子量大于约 2, 000 的聚丙烯酸盐还可用作有效的分散剂), 以及马来酐与乙烯基甲基醚或乙烯的共聚物。

其它合适的聚羧酸盐为聚缩醛羧酸盐, 它公开于美国专利 4,144, 226 (Crutchfield 等人, 1979年3月13日颁布) 中, 该专利在此引入作为参考。这些聚缩醛羧酸盐可通过在聚合条件下将二羧乙酸酯和聚合引发剂放在一起制备, 所得的聚缩醛羧酸盐被连接在化学

稳定的末端基上，从而使聚缩醛羧酸盐稳定，以防在碱性溶液中迅速解聚，并将其转化为相应的盐且加到表面活性剂中。

在美国专利 3, 308, 067 (Diehl, 于 1967 年 3 月 7 日颁布) 中也公开了聚羧酸盐助洗剂，该专利在此引入作为参考。这些物质包括脂肪族羧酸的均聚物和共聚物的水溶性盐，所述的脂肪族羧酸如马来酸，衣康酸，中康酸，富马酸，乌头酸，柠康酸和亚甲基丙二酸。

现有技术中已知的其他有机助洗剂也可使用。例如，可使用含有长链烃基的单羧酸及其水溶性盐：这将包括通常被称为“皂”的物质。一般使用 C₁₀ - C₂₀ 的链长，烃基可以是饱和或不饱和的。

酶

洗涤酶可包括在本发明的洗衣用洗涤剂组合物中是为了各种各样的目的，例如，包括除去蛋白质类型、碳水化合物类型或甘油三酯类型的污物和防止脱掉的染料的转移。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及其混合物。它们可以具有任意合适的来源，比如来源于植物、动物、细菌、真菌和酵母。然而，酶的选择取决于几种因素，比如 pH-活性和/或最佳稳定性、热稳定性，对活性洗涤剂和助洗剂的稳定性等。在这方面，细菌或真菌酶是优选的，例如细菌淀粉酶和蛋白酶，以及真菌纤维素酶。

蛋白酶的合适实例是枯草杆菌蛋白酶，它们得自于特殊菌株 B. subtilis 和 B. Licheniformis。另一种合适的蛋白酶得自于杆菌菌株，它在 8 - 12 的整个 pH 范围内具有最大活性，它是由 Novo Industries A/S 研制和出售的，注册商品名称为 Esperase[®]。Novo 的英国专利说明书 1, 243, 784 号描述了这种酶和类似酶的制备方法。

适用于除去蛋白质类型污物的蛋白酶可从市场上买到，这些酶包括 Novo Industries A/S（丹麦）以商品名称ALCALASE™ 和SAVINASE™ 出售的酶以及International Bio-Synthetics, Inc.（荷兰）以商品名称MAXATASE™ 出售的酶。

令人感兴趣的一类蛋白酶，特别是用于液体洗涤剂组合物中的蛋白酶是本文所称的蛋白酶A和蛋白酶B。蛋白酶A和其制备方法已描述在欧洲专利申请130,756（1985年1月9日公开）中，该专利在此引入作为参考。蛋白酶B是不同于蛋白酶A的蛋白酶，其不同在于在它的氨基酸序列中的位置217以亮氨酸代替了酪氨酸。蛋白酶B描述在1987年4月28日申请的序列号为87303761.8的欧洲专利申请中，该专利申请在此引入作为参考。蛋白酶B的制备方法也公开在欧洲专利申请130,756（Bott等人，1985年1月9日公开）中，该专利在此引入作为参考。

淀粉酶包括，例如，从特殊菌株*B.licheniformis* 得到的 α -淀粉酶，该淀粉酶已经在本文引作参考文献的英国专利说明书1,296,839 (Novo) 中有更详细的描述。淀粉分解蛋白质包括，例如，RAPIDASE™ (International Bio-synthetics) 和 TERMAMYL™ (Novo Industries)。

可用于本发明的纤维素酶包括细菌或真菌纤维素酶。优选地，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本文引作参考文献的美国专利4,435,307（Barbesgaard等人，1984年3月6日颁布）中，该专利公开了由*Humicola insolens* 制得的真菌纤维素酶。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。

这些纤维素酶的实例有从*Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*) 菌株、特别是*Humicola* 菌株 D S M 1 8 0 0 制得的纤维素酶；从*Bacillus N* 真菌或属于气单胞菌属类产生纤维素酶 2 1 2 的真菌制得的纤维素酶；和从水生软体动物 (*Dolabella Auricula Solander*) 的肝脏胰腺提取的纤维素酶。

用于洗涤剂的合适的脂肪酶包括那些由假单胞菌属群微生物生产的酶，例如公开在英国专利 1, 3 7 2, 0 3 4 中的假单胞菌属 *stutzeri* ATCC 19.154, 该专利在此引入作为参考。合适的脂肪酶包括那些对脂肪酶抗体显示正免疫学交叉反应的、由假单胞菌属 *fluorescens* IAM 1057 微生物生产的酶。这种脂肪酶及其纯化方法描述在 1 9 7 8 年 2 月 2 4 日对公众公开的日本专利申请 5 3 - 20487 中。该脂肪酶可从日本 Nagoya 的 Amano pharmaceutical Co. Ltd. 得到，商品名称为脂肪酶 P “Amano”，下文称之为 “Amano-P”。本发明的这些酶应当对 Amano-P 抗体显示出正免疫学交叉反应，采用 Ouchterlony (Acta. Med. Scan., 133, P76-79(1950)) 的标准和公知的免疫扩散法测定。这些脂肪酶和其与 Amano-P 免疫学交叉反应的方法也描述在美国专利 4, 7 0 7, 2 9 1 (Thom 等人, 1 9 8 7 年 1 1 月 1 7 日颁布) 中，该专利在此引入作为参考。这些酶的典型例子是 Amano-P 脂肪酶；由 *Pseudomonas fragi* FERM P 1339 制备的脂肪酶 (以商品名 Amano-B 得到)；由 *psuedomonas nitroreducens* var. *lipolyticum* FERM P 1338 制备的脂肪酶 (以商品名 Amano-CES 得到)；由 *Chromobacter viscosum*, 例如 *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 制备的脂肪酶，可从日本 Tagata 的 Toyo Jozo Co. 购买；以及从美国的 U.S. Biochemical Corp. 和荷兰的 Disoynth Co. 得到的

Chromobacter viscosum 脂肪酶和由 *Pseudomonas gladioli* 制备的脂肪酶。

过氧化物酶可与氧源如过碳酸盐、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作用物上脱掉的染料或颜料转移到洗涤溶液中的其它作用物上。过氧化物酶在现有技术中是已知的，例如包括辣根过氧化物酶、木质素酶和诸如氯-和溴-过氧化物酶的卤素过氧化物酶。例如，含过氧化物酶的洗涤剂组合物已公开在转让给 Novo Industries A/S 的 PCT 国际申请 WO 89 / 099813 (O. Kirk, 1989年10月19日公开) 中，该专利在此引入作为参考。

各种酶物质以及将它们加到合成洗涤剂颗粒中的方法，也公开在 1971 年 1 月 5 日颁布给 Mc Carty 等人的美国专利 3,553,139 (在此引入作为参考) 中。酶还公开在美国专利 4,101,457 (Place 等人, 1978年7月18日颁布) 和美国专利 4,507,219 (Hughes, 1985年3月26日颁布) 中，这两篇专利均在此引入作为参考。用于液体洗涤剂制剂的酶物质以及将它们加入制剂的方法公开在美国专利 4,261,868 (Hora 等人, 1981年4月14日颁布) 中，该专利也在此引入作为参考。

通常加入酶的量是为每克组合物足以提供多至约 5 mg (重量)，更一般地是提供约 0.05 mg 至约 3 mg 活性酶。

对于粒状洗涤剂，酶优选地用对酶惰性的助剂涂覆或造粒以使粉尘的形成降至最低程度并改进贮藏稳定性。进行涂覆或造粒的方法在本领域中是公知的。在液体制剂中，优选地采用酶稳定体系。含水液体洗涤剂组合物的酶稳定方法在本领域中也是公知的。例如，水溶液

中酶稳定方法之一是使用来源于乙酸钙、甲酸钙和丙酸钙的游离钙离子。钙离子可与短链羧酸盐结合使用，优选的是甲酸盐。例如，参见在此引入作为参考的美国专利 4, 318, 818 (Letton 等人, 1982 年 3 月 9 日颁布)。还有人提出使用象丙三醇和山梨醇的多元醇、烷氧基醇、二烷基乙二醇醚、多元醇与多官能脂肪胺 (例如烷醇胺, 如二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺等) 的混合物和硼酸或碱金属硼酸盐。另外酶稳定方法还公开和举例说明在美国专利 4, 261, 868 (Horn 等人, 1981 年 4 月 14 日颁布) 和美国专利 3, 600, 319 (Gedge 等人, 1971 年 8 月 17 日颁布) 中, 二者在此引入作为参考, 以及公开在欧洲专利申请公开 0 199 405 (申请号 86 200 586.5, 1986 年 10 月 29 日公开, Venagas) 中。非硼酸和硼酸盐稳定剂是优选的。美国专利 4, 261, 868; 3, 600, 319 和 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

本发明的洗衣用洗涤剂组合物可含有漂白剂或含有漂白剂和一种或多种漂白活化剂的漂白组合物。当其存在时, 漂白化合物的含量一般为洗衣用洗涤剂组合物的约 1% 至约 20%, 更一般地约 1% 至约 10%。通常, 漂白化合物在非液体制剂如粒状洗涤剂中为任选组分。若存在的话, 漂白活化剂的量一般为漂白组合物的约 0.1% 至约 60%, 更一般地约 0.5% 至约 40%。

在此所用的漂白剂可以是用于洗涤剂组合物的任意漂白剂, 该洗涤剂组合物用于织物洗涤, 硬表面清洗或用于现为已知的或将成为已知的其它清洗目的。它们包括氧漂白剂以及其它漂白剂。对于低于约

50℃特别是低于约40℃的洗涤条件，本发明的组合物最好不含有硼酸盐或在洗涤剂贮存或洗涤条件下能就地形成硼酸盐的物质（即形成硼酸盐的物质）。因此，在这些条件下最好使用非硼酸盐，不形成硼酸盐的漂白剂。优选地，在这些温度下使用的洗涤剂基本上无硼酸盐和形成硼酸盐的物质。所述的“基本上无硼酸盐和形成硼酸盐的物质”是指组合物含有不多于约2%重量的任意类型的含硼酸盐和形成硼酸盐的物质，优选不多于1%，更优选0%。

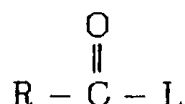
可以使用的一种类型的漂白剂包括过羧酸漂白剂及其盐。这类试剂的合适的实例包括单过氧邻苯二甲酸镁六水合物，间氯过苯甲酸镁盐，4-壬氨基-4-氧代过氧丁酸和二过氧十二碳烯双酸。这些漂白剂已公开于美国专利4,483,781（Hartman, 1984年11月20日颁布），美国专利申请740,446（Burns等, 1985年6月3日申请），欧洲专利申请0,133,354（Banks等, 1985年2月20日公开）和美国专利4,412,934（Chung等, 1983年11月1日颁布）。所有这些专利在此引入作为参考。特别优选的漂白剂还包括6-壬氨基-6-氧代过氧己酸，它已被描述于美国专利4,634,551（于1987年1月6日颁布给Burns等,）中，该专利在此引入作为参考。

可以使用的另一种类型的漂白剂包括卤素漂白剂。次卤酸盐漂白剂的实例包括三氯异氰尿酸，钠和钾的二氯异氰尿酸盐以及N-氯和N-溴链烷磺酰胺。这些物质通常以产品的0.5-10%重量加入，优选1-5%重量。

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

过氧漂白剂优选与漂白活化剂混合，从而导致在水溶液中（即在洗涤过程中）就地产生相应于漂白活化剂的过氧酸。

加入到本发明的洗衣用洗涤剂组合物中的优选的漂白活化剂具有如下通式：



其中R是含有约1至约18个碳原子的烷基，其中的由羰基碳延伸并包括羰基碳的最长直链烷基链含有约6至约10个碳原子，L是离去基团，其共轭酸的pKa范围为约4至约13，这些漂白活化剂已被描述于美国专利4,915,854（于1990年4月10日颁布给Mao等），该专利在此引入作为参考，以及美国专利4,412,934，该专利在前文中已被引入作为参考。

除氧漂白剂之外的其它漂白剂在本领域中也是已知的并且可以在此使用，一种具有特殊意义的非氧漂白剂包括光活化漂白剂如碘化锌和/或铝酞菁。在洗涤过程中这些物质沉积在作用物上，在有氧气存在的光照射下如在日光下悬挂晾晒衣服，碘化锌酞菁被活化，因此作用物被漂白。优选的锌酞菁和光活化的漂白过程已被描述于美国专利4,033,718（于1977年7月5日颁布给Holcombe等人），该专利在此引入作为参考。一般地，洗涤剂组合物含有约0.025%至约1.25%重量的碘化锌酞菁。

聚合物去污剂

本领域技术熟练的人员公知的任何聚合物去污剂均可用于本发明的洗衣用洗涤剂组合物中。聚合物去污剂的特点是具有亲水链段，它使疏水纤维如聚酯和尼龙的表面亲水，以及具有疏水链段，它沉积在

疏水纤维上并在整个洗涤和漂洗周期中保持粘附在其上面，因此，对于亲水链段来说，疏水链段起着一种固定作用。这使得用去污剂处理之后，所产生的污物很容易在后面的洗涤过程中清洗掉。

聚合物去污剂包括纤维素衍生物如羟基醚纤维素聚合物，对苯二甲酸乙二醇酯或对苯二甲酸丙二醇酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷对苯二甲酸酯的嵌段共聚物等。

可用作去污剂的纤维素衍生物可从市场上买到，它们包括羟基醚纤维素如Methocel[®] (Dow)。

纤维素去污剂还包括C₁ - C₄ 烷基和C₄ 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。用作去污剂聚合物的各种纤维素衍生物公开于美国专利 4, 000, 093 (1976年12月28日颁布给Nicol 等人)中，该专利在此引入作为参考。

以聚乙烯基酯疏水链段为特征的去污剂包括聚乙烯基酯如C₁ - C₆ 乙烯基酯的接枝共聚物，优选聚乙烯基乙酸酯接枝到聚环氧乙烷主链中，如聚环氧乙烷主链。这些物质在本领域中是已知的并已描述于欧洲专利申请0 219 048 (1987年4月22日公开，Kud等人)中。一种合适的市场上可买到的去污剂包括Sokalan[™] 类物质，如Sokalan[™] HP-22，可从BASF (西德)购买。

一种优选的去污剂是具有对苯二甲酸乙二醇酯和聚环氧乙烷 (PEO) 对苯二甲酸酯的无规嵌段的共聚物。更具体地，这些聚合物是由对苯二甲酸乙二醇酯和PEO对苯二甲酸酯的重复单元所组成，其中对苯二甲酸乙二醇酯单元与PEO对苯二甲酸酯单元的摩尔比为约25 : 75至约35 : 65，所述的PEO对苯二甲酸酯单元含有

分子量为约 3 0 0 至约 2 0 0 0 的聚环氧乙烷。该聚合物去污剂的分子量范围为约 2 5, 0 0 0 至约 5 5, 0 0 0。参见美国专利 3, 9 5 9, 2 3 0 (1 9 7 6 年 5 月 2 5 日颁布给 Hays), 该专利在此引入作为参考。另外参见美国专利 3, 8 9 3, 9 2 9 (1 9 7 5 年 7 月 8 日颁布给 Basadur), (在此引入作为参考) 该专利公开了类似的共聚物。

另一种优选的聚合物去污剂是具有对苯二甲酸乙二醇酯重复单元的聚酯, 它含有 1 0 - 1 5 % 重量的对苯二甲酸乙二醇酯单元以及 9 0 - 8 0 % 重量的聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元, 聚氧乙烯是由平均分子量为 3 0 0 - 5, 0 0 0 的聚氧化亚乙基二醇衍生的。在该聚合物中对苯二甲酸乙二醇酯单元与聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元的摩尔比为 2 : 1 至 6:1。该聚合物的实例包括可从市场上买到的物质 Zelcon[®] 5 1 2 6 (从 Dupont) 和 Milease[®] T (从 I C I)。这些聚合物及其制备方法已全部描述于美国专利 4, 7 0 2, 8 5 7 (1 9 8 7 年 1 0 月 2 7 日颁布给 Gosselink) 中, 该专利在此引入作为参考。

另一种优选的聚合物去污剂是一种基本上为线型酯低聚物的磺化产物, 它包括对苯二酰和氧亚烷基氧重复单元的低聚物酯主链且末端部分以共价键连接在该主链上。所述去污剂是由烯丙醇乙氧基化物, 对苯二甲酸二甲酯和 1, 2 - 丙二醇得到的, 其中每一低聚物的末端部分平均含有总数为约 1 至约 4 个磺酸盐基团。这些去污剂已全部描述于美国专利 4, 9 6 8, 4 5 1 (1 9 9 0 年 1 1 月 6 日颁布给 J.J. Scheibel 和 E.P. Gosselink), 美国专利申请号 0 7 / 4 7 4, 7 0 9 (1 9 9 0 年 1 月 2 9 日申请) 中, 所有这些在此引入作为参考。

其它合适的聚合物去污剂包括美国专利 4, 711, 730 (1987年12月8日颁布给Gosselink等人)中的乙基-或甲基封端的对苯二甲酸1, 2-丙二醇酯-聚氧乙烯对苯二甲酸酯聚酯。美国专利4, 721, 580(1988年1月26日颁布给Gosselink)中的阴离子封端的低聚物酯, 其中阴离子末端封端包括由聚乙二醇(PEG)衍生的磺基聚乙氧基团, 美国专利4, 702, 857(1987年10月27日颁布给Gosselink)中的嵌段聚酯低聚物, 它具有式 $X-(OCH_2CH_2)_n-$ 的聚乙氧基团末端封端, 其中n是12至约43, X是 C_1-C_4 烷基或优选甲基。所有这些专利在此引入作为参考。

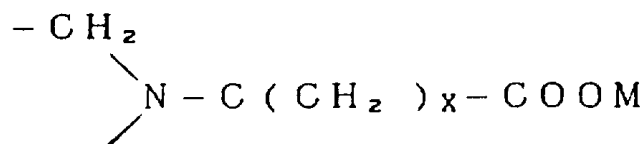
其他的去污剂聚合物包括美国专利4, 877, 896(1989年10月31日颁布给Maldonado等人)中的去污剂聚合物, 该专利公开了阴离子特别是磺芳酰基封端的对苯二甲酸酯, 所述专利在此引入作为参考。这些对苯二甲酸酯含有不对称取代的氧-1, 2-亚烷基氧单元。

若使用的话, 去污剂一般占本发明的洗衣用洗涤剂组合物重量的约0.01%至约10.0%, 优选约0.1%至约5.0%, 较优选约0.2%至约3.0%。

螯合剂

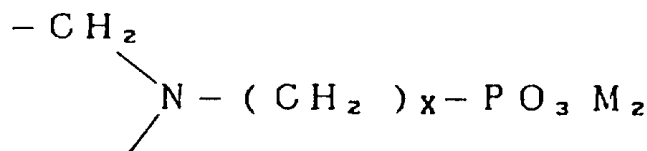
本发明的洗衣用洗涤剂组合物还可任意地含有一种或多种铁和镁螯合剂作为助洗剂添加物。这些螯合剂选自氨基羧酸盐, 氨基磷酸盐, 多官能团取代的芳香螯合剂及其混合物, 所有这些如下文中所述。不应受理论的限制, 可以认为这些物质的优点部分是由于它们具有通过形成可溶性的螯合物而从洗涤溶液中除去铁和镁离子的特殊能力。

在本发明的组合物中用作任选的螯合剂的氨基羧酸盐具有一个或多个优选至少两个如下亚结构单元:



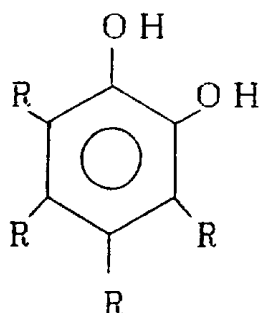
其中M是氢，碱金属，铵或取代的铵（如乙醇胺），X是1至约3优选1。优选地，这些氨基羧酸盐不含有多于约6个碳原子的烷基或链烯基。实用的胺羧酸盐包括乙二胺四乙酸盐，N-羟乙基乙二胺三乙酸盐，次氨基三乙酸盐，乙二胺四丙酸盐，三亚乙基四胺六乙酸盐，二亚乙基三胺五乙酸盐和乙醇二甘氨酸及其碱金属，铵和取代铵的盐，以及其混合物。

当在洗涤剂组合物中允许至少低含量的总磷存在时，氨基磷酸盐在本发明的洗衣用洗涤剂组合物中也适合用作螯合剂。可用的这些化合物具有一个或多个优选至少两个如下亚结构的单元:



其中M是氢，碱金属，铵或取代的铵，X是1至约3优选1，这些化合物包括乙二胺四（亚甲基磷酸盐），次氨基三（亚甲基磷酸盐）和二亚乙基三胺五（亚甲基磷酸盐）。优选地，这些氨基磷酸盐不含有多于约6个碳原子的烷基或链烯基。这些亚烷基被这些亚结构所共用。

多官能团取代的芳香螯合剂也可用于本发明的组合物中。这些物质包括具有如下通式的化合物:



其中至少一个R是 $-SO_3H$ 或 $-COOH$ ，或其可溶性的盐及其混合物。在此引入作为参考的美国专利3,812,044(1974年5月21日颁布给Connor等人)公开了多官能团取代的芳香螯合剂和多价螯合剂。这种以酸形式的优选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有以碱金属、铵或取代的铵(如一或三乙醇胺)盐的形式存在的这些物质。

如果使用的话，这些螯合剂通常占本发明的洗衣用洗涤剂组合物重量的约0.1%至约10%，更优选地，这些螯合剂占这些组合物重量的约0.1%至约3.0%。

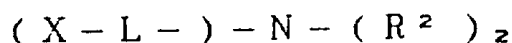
粘土污垢除去剂/抗再沉积剂

本发明的洗衣用洗涤剂组合物使用的粘土污垢除去和抗再沉积剂包括具有除去粘土污垢和抗再沉积性质的聚乙二醇和水溶性的乙氧化胺。

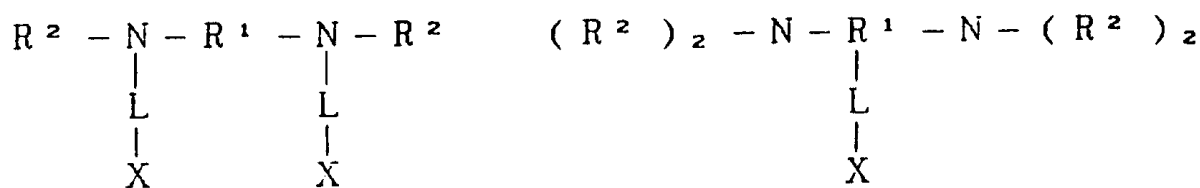
用于本发明的洗衣用洗涤剂组合物中的聚乙二醇化合物一般具有分子量为约400至约100,000，优选约1,000至约20,000，较优选约2,000至约12,000，最优选约4,000至约8,000。这些化合物可从市场上买到，它们以Carbowax[®]出售，可从位于Danbury, Conn.的Union Carbide购买。

水溶液性的乙氧化胺优选选自：

(1) 具有如下通式的乙氧化胺：



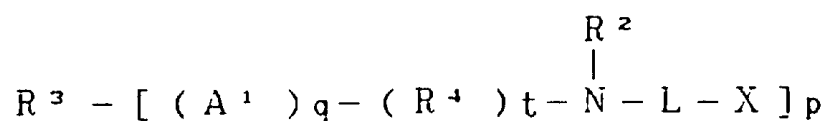
(2) 具有如下通式的乙氧化二胺：



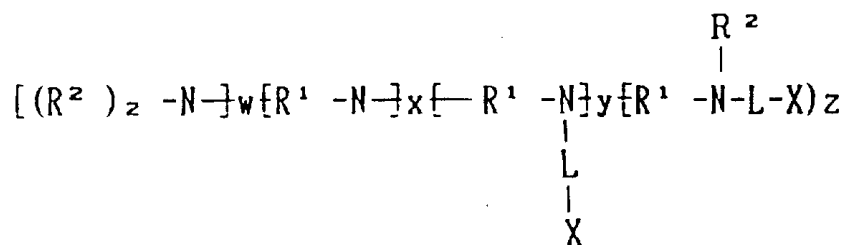
或



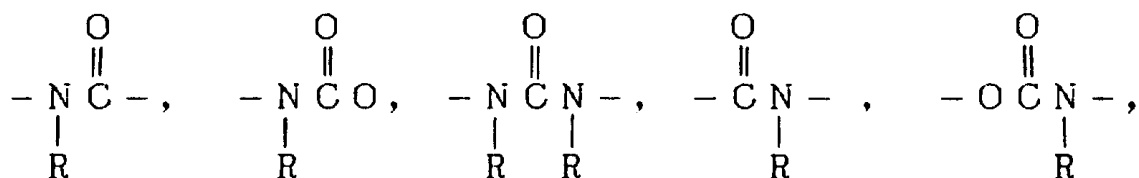
(3) 具有如下通式的乙氧化多胺：

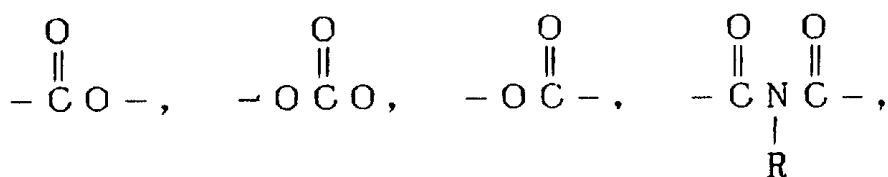


(4) 具有如下通式的乙氧化胺聚合物：



(5) 它们的混合物：其中A¹是





或 $-\text{O}-$ ；R 是 H 或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或羟烷基； R^1 是 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 亚烷基，羟亚烷基，亚烯基，亚芳基或烷基亚芳基，或具有 2 至约 20 个氧亚烷基单元的 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ 氧亚烷基部分，其条件是没有 $\text{O}-\text{N}$ 键形成；每一个 R^2 是 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或羟烷基， $-\text{L}-\text{X}$ 部分，或两个 R^2 一起形成 $-(\text{CH}_2)_r$ 、 $-\text{A}^2-(\text{CH}_2)_s-$ 部分，其中 A^2 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2-$ ， r 是 1 或 2， s 是 1 或 2 且 $r+s$ 是 3 或 4； X 是非离子基团、阴离子基团或其混合体； R^3 是取代的 $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 烷基，羟烷基，链烯基，芳基，或具有多个取代位置的烷芳基； R^4 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 亚烷基，羟亚烷基，亚链烯基，亚芳基或烷基亚芳基，或具有 2 至约 20 个氧亚烷基单元的 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ 氧亚烷基部分，其条件是没有 $\text{O}-\text{O}$ 或 $\text{O}-\text{N}$ 键形成； L 是含有聚氧亚烷基部分 $-(\text{R}^5\text{O})_m-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 的亲水链，其中 R^5 是 $\text{C}_3 - \text{C}_4$ 亚烷基或羟亚烷基， m 和 n 是使 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 部分占所述的聚氧亚烷基部分的至少约 50% 重量的数，对于所述的一胺， m 是 0 至约 4， n 至少为约 12；对于所述的二胺， m 是 0 至约 3，当 R^1 是 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ 亚烷基，羟亚烷基或亚链烯基时 n 至少为约 6，当 R^1 是除 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ 亚烷基，羟亚烷基或亚链烯基之外的基团时 n 至少为约 3；对于所述的多胺和胺聚合物， m 是 0 至约 10， n 至少为约 3； p 是 3 至 8； q 是 1 或 0； t 是 1 或 0，其条件是当 q 是 1 时 t 是 1； w 是 1 或 0； $x+y+z$ 至少为 2； $y+z$ 至少为 2。最优选的污垢除去剂和抗再沉积剂是乙氧化四亚乙基五胺。美国

专利 4, 597, 898 (Vander Meer, 1986年7月1日颁布) 也描述了典型的乙氧化胺, 该专利在此引入作为参考。另一类优选的粘土污垢除去剂/抗再沉积剂是阳离子化合物, 这些化合物已公开于欧洲专利申请 111, 965 (Oh 和 Gosselink, 于1984年6月27日公开) 中, 该专利在此引入作为参考。可以使用的其它粘土污垢除去剂/抗再沉积剂包括欧洲专利申请 111, 984 (Gosselink, 1984年6月27日公开) 中公开的乙氧化胺聚合物; 欧洲专利申请 112, 592 (Gosselink, 1984年7月4日公开) 中公开的两性离子聚合物; 以及美国专利 4, 548, 744 (Connor, 1985年10月22日颁布) 中公开的氧化胺。所有这些专利在此引入作为参考。

最优选的去污剂和抗再沉淀剂是分子量约 4, 000 至约 8 000 的乙氧基化的四亚乙基五胺和聚乙二醇。

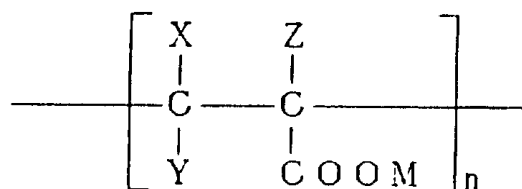
含有这些化合物的粒状洗涤剂组合物一般含有约 0.01% 至约 10.0% 重量的粘土除去剂, 液体洗涤剂组合物一般含有约 0.01% 至约 5% 重量。

聚合物分散剂

在本发明的洗衣用洗涤剂组合物中使用聚合的聚羧酸盐分散剂特别有利。这些物质有助于钙和镁硬度的控制。除了作为类似于在上面助洗剂叙述中所述的多羧酸盐助洗剂添加剂之外, 应不受理论的限制, 而应当认为这些高分子量分散剂在与其它助洗剂包括低分子量的多羧酸盐一起使用时, 进一步提高了整个洗涤助洗剂的性能, 它是通过抑制无机物的晶体生长, 颗粒污垢的胶溶以及抗再沉积来达到的。

可以用作聚合的聚羧酸盐分散剂的聚羧酸盐物质是含有至少 60%

重量的具有如下通式的链段的聚合物或共聚物：



其中 X、Y 和 Z 每一个选自氢、甲基、羧基、羧甲基，羟基和羟甲基；M 是形成盐的阳离子，n 是约 30 至约 400。优选地，X 是氢或羟基，Y 是氢或羧基，Z 是氢，M 是氢，碱金属，铵或取代的铵。

这种聚合的聚羧酸盐物质可通过将合适的饱和单体优选以其酸的形式进行聚合或共聚来制备。可以聚合形成合适的聚合的聚羧酸盐的不饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸（或马来酐），富马酸，衣康酸，乌头酸，中康酸，柠康酸和亚甲基丙二酸。含有非羧酸盐基团的单体链段如乙烯基甲基醚，苯乙烯，乙烯等存在于聚合的聚羧酸盐中也是合适的，只是这些链段的含量不多于约 40% 重量。

特别合适的聚合的聚羧酸盐是由丙烯酸得到的。可用于此的这些丙烯酸类型聚合物是聚丙烯酸的水溶性盐。以酸形式的这些聚合物的平均分子量范围为约 2,000 至 10,000，较优选约 4,000 至 7,000，最优选约 4,000 至 5,000。这些丙烯酸聚合物的水溶性盐包括如碱金属，铵和取代的铵的盐。这种可溶性的聚合物为已知物质。在洗涤剂组合物中使用这种聚丙烯酸类已被公开，例如在美国专利号 3,308,067（Diehl, 1967年3月7日颁布）中，该专利在此引入作为参考。

丙烯酸/马来酸类型共聚物也可用作分散剂的优选组分，这些物质包括丙烯酸和马来酸的共聚物的水溶性盐。以酸形式的这些共聚物的平均分子量范围为约 5,000 至 100,000，优选约 6,000

至 60,000, 较优选约 7,000 至 60,000。在这些共聚物中丙烯酸盐与马来酸盐链段之比一般为约 30:1 至约 1:1, 较优选约 10:1 至 2:1。这些丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐包括如碱金属, 铵和取代的铵的盐。这种可溶性的丙烯酸盐/马来酸盐共聚物为已知物质, 这些物质已被描述于欧洲专利申请号 66915 (1982年12月15日公开) 中, 所公开的内容在此引入作为参考。

如果使用的话, 聚合物分散剂一般占本发明的洗衣用洗涤剂组合物重量的约 0.2% 至约 10%, 优选约 1% 至约 5%。

增白剂

本技术领域技术熟练的人员公知的荧光增白剂或其他增白剂可加入本发明的洗衣用洗涤剂组合物中。但是, 增白剂的选择取决于许多因素, 例如洗涤剂类型、洗涤剂组合物中存在的其他组分的性质、洗涤水温度、搅动程度和洗涤物质与桶尺寸的比例。

增白剂的选择还取决于被洗涤物料的类型, 例如棉织品、合成织物, 等等。由于大多数洗衣用洗涤剂产品用于洗涤各种织物, 所以洗涤剂组合物应含有对各种织物有效的增白剂的混合物。当然, 该增白剂混合物的各个组分必须是相溶的。

商业上的荧光增白剂可分类成小组, 包括(但不必限于)茚的衍生物、吡啶啉、香豆素、羧酸、次甲基花菁、二苯并噻吩-5,5-二氧化物、唑类、5-和6-员杂环, 和其他各种试剂。上述增白剂的实例在 H. Zahradnik 所著的 "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents" (John Wiley & Sons 出版, New York (1982)) 中, 该公开内容在此引入作为参考。

合适的衍生物包括（但不必限制于）双（三嗪基）氨基芪衍生物；芪的双酰氨基衍生物；芪的三唑衍生物；芪的噁二唑衍生物；芪的噁唑衍生物；芪的苯乙烯基衍生物。

双（三嗪基）氨基芪的一些衍生物可以从4, 4'-二氨基-芪-2, 2'-二磺酸制备。

香豆素衍生物包括（但不必限制于）在3-位、7-位、在3-位和7-位取代的衍生物。

羧酸衍生物包括（但不必限制于）甲酸衍生物；苯甲酸衍生物；对亚苯基-二丙烯酸衍生物；萘二羧酸衍生物；杂环酸衍生物；肉桂酸衍生物。

肉桂酸衍生物可进一步分成小类，它们包括（但不必限制于）肉桂酸衍生物、苯乙烯基唑类、苯乙烯基苯并咪唑类、苯乙烯基噁二唑类、苯乙烯基三唑类，和苯乙烯基多苯类，正如在Zahradnik的书中公开的。

苯乙烯基唑类可进一步分类为苯乙烯基苯并噁唑类、苯乙烯基咪唑类和苯乙烯基噻唑类，正如Zahradnik的书中第78页所公开的。当然，这三个等同的小类不必影响苯乙烯基唑类再细分类成详尽的小组。

其他的荧光增白剂是The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第3卷, 第737-750页 (John Wiley & Son, Inc., 1962) 公开的二苯并噻吩-5, 5-二氧化物的衍生物 (该公开的内容在此引入作为参考), 并包括3, 7-二氨基二苯并噻吩-2, 8-二磺酸-5, 5-二氧化物。

其他荧光增白剂是唑类，它是五元杂环衍生物。这些可进一步分为单唑类和双唑类。单唑类和双唑类的实例在Kirk-Othmer的书中公开。

其他荧光增白剂还有在Kirk-Othmer的书中公开的六元杂环衍生物。这些化合物的实例包括由吡嗪衍生的增白剂和由4-氨基萘酰胺衍生的增白剂。

除了已经描述的增白剂外，各种试剂也可用作增白剂。该试剂的实例在Zahradnik的书的第93-95页公开，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；4,5-二苯基咪唑啉酮二磺酸，和吡啶啉-喹啉衍生物。

荧光增白剂的其他具体实例是1988年12月13日公开的Wixon的美国专利4,790,856中所描述的那些，该专利所公开的内容在此引入作为参考。这些增白剂包括Verona增白剂的Phorwhite™系列。在该参考文献中公开的其他增白剂包括：Tinopal UNPA, Tinopal CBS 和 Tinopal 5BM, 可从Ciba-Geigy 买到；Arctic WhiteCC和 Arctic White CWD, 可从意大利的Hilton-Davis 买到；2-(4-苯乙烯基苯基)-2H-萘酚[1,2-d]三唑；4,4'-双(1,2,3-三唑-2-基)-茈；4,4'-二(苯乙烯基)二苯；和γ-氨基香豆素。这些增白剂的具体例子包括4-甲基-7-二乙氨基香豆素；1,2-二(苯并咪唑-2-基)乙烷；1,3-二苯基吡啶啉；2,5-二(苯并噁唑-2-基)-噻吩；2-苯乙烯基-萘并-[1,2-d]-噁唑；和2-(茈-4-基)-2H-萘并[1,2-d]三唑。

其他荧光增白剂还包括1972年2月29日公布的Hamilton的美国专利3,646,015中公开的那些，所公开的内容在此引入作为参考文献。

如果使用，荧光增白剂占洗衣用洗涤剂组合物重量的约0.05

%至约2.0%，优选约0.1%至约1.0%。

抑泡剂

用于减少或抑制泡沫形成的已知的或将成为已知的化合物可以加入到本发明的洗衣用洗涤剂组合物中。因为本发明的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂提高了洗涤剂组合物的泡沫稳定性，因此希望加入这些物质，此后称为“抑泡剂”。当洗涤剂组合物含有一种相当高起泡的表面活性剂以及多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂时，泡沫的抑制则尤为重要，对于打算用于前面加料的自动洗衣机的组合物来说，抑泡也是特别需要的。这些机器典型的特征是有有一个容纳被洗衣物和洗涤用水的转筒，其设有一水平轴并沿此轴进行旋转。这种搅拌作用导致了高泡沫的形成，因此降低了清洗效果。在热水洗涤条件下和在高表面活性剂浓度条件下使用抑泡剂也是极其重要的。

各种物质均可用作抑泡剂。这些抑泡剂是本领域技术人员所公知的。它们一般被描述于如《Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology》，第三版，第7卷，430-447页中（John Wiley & Sons, Inc., 1979）。具有特殊意义的一类抑泡剂包括一羧基脂肪酸及其可溶性的盐。这些物质已公开于美国专利2,954,347（1960年9月27日颁布给Wayne St. John）中，该专利在此引入作为参考。用作抑泡剂的一羧基脂肪酸及其盐一般具有10至约24个碳原子优选12至18个碳原子的烃基链。合适的盐包括碱金属盐如钠、钾和锂盐，以及铵盐和链烷醇铵盐。这些物质是一类优选的洗涤剂组合物的抑泡剂。

本发明的洗衣用洗涤剂组合物还可含有非表面活性剂的抑泡剂，它们包括如高分子量的烃如石蜡，脂肪酸酯（如脂肪酸甘油三酯），

一价醇脂肪酸酯，脂族 $C_{18} - C_{30}$ 酮（如硬脂酮）等。其它抑泡剂包括 N -烷基化氨基三嗪如三至六烷基蜜胺或二至四烷基二胺氯三嗪（它们是氰尿酸氯与二摩尔或三摩尔的含 1 至 2 4 个碳原子的伯或仲胺的反应产物），环氧丙烷，以及一硬脂基磷酸酯如一硬脂醇磷酸酯和一硬脂基二碱金属（如钠、钾、锂）磷酸盐和磷酸酯。烃如石蜡和卤代石蜡可以液体形式使用，这些液体烃在室温和常压下是液体，其倾点为约 -40°C 至约 5°C ，最小沸点温度不低于约 110°C （常压）。另外，现已公知使用含蜡烃。优选的是具有低于约 100°C 熔点的含蜡烃。这些烃是用于洗涤剂组合物的一类优选的抑泡剂。这些烃抑泡剂已被描述于如美国专利 4, 265, 779（1981年5月5日颁布给Gandolfo, 等）中，该专利在此引入作为参考。这些烃还包括具有约 12 至约 70 个碳原子的饱和或不饱和的脂肪烃、脂环烃、芳香烃以及杂环烃。在讨论抑泡剂中所用术语“石蜡”是指包括真石蜡和环烃的混合物。

另一类优选的非表面活性剂抑泡剂包括硅氧烷抑泡剂。这一类包括采用聚有机硅氧烷油如聚二甲基硅氧烷，聚有机硅氧烷油的分散剂或乳化剂或树脂，以及聚有机硅氧烷与二氧化硅颗粒的结合体，其中聚有机硅氧烷被熔融化学吸附到二氧化硅上。硅氧烷抑泡剂是本领域所公知的，且已公开于如美国专利 4, 265, 779（1981年5月5日颁布给Gandolfo等）和欧洲专利申请号 89307851.9（1990年2月7日公开，Starch, M. S.）中，上述两专利在此引入作为参考。

其它硅氧烷抑泡剂已被描述于美国专利 3, 455, 839 中，该专利是关于组合物以及通过向水溶液中加入少量聚二甲基硅氧烷液

体而使水溶液消泡的方法。

硅氧烷和硅烷化的二氧化硅的混合物已被描述在如德国专利申请公开说明书 2, 1 2 4, 5 2 6 中, 用于粒状洗涤剂组合物的硅氧烷消泡剂和泡沫控制剂已公开于美国专利 3, 9 3 3, 6 7 2 (Bartolotta 等.) 和美国专利 4, 6 5 2, 3 9 2 (Baginski 等. 1 9 8 7 年 3 月 2 4 日颁布) 中。

使用于此的一种典型的硅氧烷类型抑泡剂是一种泡沫抑制量的泡沫控制剂, 其基本组成如下:

(i) 聚二甲基硅氧烷液体, 在 2 5 °C 下, 其粘度为约 2 0 cS; 至约 1 5 0 0 cS.

(ii) 每 1 0 0 份重量的 (i), 有约 5 至约 5 0 份的硅氧烷树脂, 它由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 SiO_2 单元组成, 其中 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 SiO_2 单元之比为约 0. 6 : 1 至约 1. 2 : 1; 以及

(iii) 每 1 0 0 份重量的 (i) 有约 1 至约 2 0 份的固体硅胶;

当使用时, 抑泡剂以“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所选择的能控制泡沫至所需程度的该抑泡剂的量。泡沫抑制量随所选用的洗涤表面活性剂而变化。例如, 用高泡表面活性剂比用低泡表面活性剂需要相对较多的抑泡剂才能获得所需的抑泡效果。

本发明的洗衣用洗涤剂组合物一般含有 0 % 至约 5 % 的抑泡剂。当用一羧基脂肪酸及其盐作为抑泡剂时, 一般用量为多达洗涤剂组合物重量的约 5 %。优选使用约 0. 5 % 至约 3 % 的脂肪族一羧酸盐抑泡剂。硅氧烷抑泡剂一般用量为多达洗涤剂组合物重量的约 2. 0 %, 。

不过也可使用更大的量。事实上，可行的上限主要应考虑使成本最低且以较低的量能有效地控制起泡。优选使用约 0.01% 至约 1% 的硅氧烷抑泡剂，最好使用约 0.25% 至约 0.5%。在此所用的这些重量百分比值包括可与聚有机硅氧烷一起使用的任何二氧化硅以及可以使用的任何添加物。一硬脂基磷酸盐一般用量为组合物重量的约 0.1% 至约 2%。

烃抑泡剂一般用量为约 0.01% 至约 5.0%，不过也可使用较高的含量。

其他组分

可包含在本发明的洗衣用的洗涤剂组合物中的各种其他组分包括其他活性组分、载体、水溶助长剂、加工助剂、染料或颜料、液体制剂的溶剂，等等。

液体洗涤剂组合物可含有水和作为载体的其他溶剂。低分子量伯醇或仲醇例如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇是合适的。一元醇优选用于溶解表面活性剂，但是也可使用多元醇，例如含有约 2 至约 6 个碳原子和约 2 至约 6 个羟基的多元醇（例如丙二醇、乙二醇、甘油和 1,3-丙二醇）。

本发明的洗衣用洗涤剂组合物的配制最好能使在含水洗涤操作中洗涤水的 pH 为约 6.5 至约 11，优选约 7.5 至约 10.5。液体产品制剂优选的 pH 约 7.5 至约 9.5，较优选的约 7.5 至约 9.0。调节 pH 在推荐的使用范围内的方法包括使用缓冲剂、碱、酸，等等，这对本技术领域内技术熟练的人员是熟知的。

本发明还进一步提供洗涤物品如纤维、织物、硬表面、皮肤等的方法，包括在溶剂，如水或水可溶混的溶剂（如伯醇和仲醇）存在下

使上述物品与含有本发明的非离子表面活性剂体系的洗涤剂组合物接触，其中非离子表面活性剂体系中多羟基脂肪酸酰胺与另外的表面活性剂的重量比约 1 : 5 至约 5 : 1。最好提供搅动以增加洗涤效果。提供搅动的合适方法包括用于擦洗，优选用刷子刷洗，或其他洗涤设备、自动洗衣机、自动洗餐具机，等等。

实 验

该实验举例说明本发明中使用的 N - 甲基 - 1 - 脱氧葡萄糖基月桂酰胺表面活性剂的制备方法。尽管技术熟练的化学工作者可以改变设备结构，但是本发明中使用的一个合适的设备包括一个 3 升 4 口烧瓶，其上装配电动浆式搅拌器和长度足以接触反应介质的温度计。烧瓶的另外 2 个口装配氮气吹扫和大孔侧支管（注意：在甲醇很快蒸发情况下大孔侧支管是很重要的），大孔侧支管与高效收集冷凝器和真空出口相连。而真空出口被连接到氮气泄放孔和真空表上、再与吸气器和冷阱相连。用于加热反应物的具有可调变压器温度控制器（“自耦变压器”）的 500 瓦加热套筒被放在实验支撑物上，其可容易的升高或降低以进一步控制反应温度。

将 N - 甲基葡萄糖胺（195 g，1.0 mol，Aldrich，M 4700-0）和月桂酸甲酯（Procter & Gamble CE 1270，220.9 g，1.0 mol）加入烧瓶中。在氮气吹扫下加热固 / 液混合物，同时搅拌，生成熔融物（约 25 分钟）。当熔融物温度达到 145 °C 时，加入催化剂（无水粉末状碳酸钠，10.5 g，0.1 mol，J.T.Baker）。关掉氮气吹扫，调节吸汽器和氮气泄放孔，得到 5 吋 Hg（5 / 31 atm.）真空。从这时起通过调节自耦变压器和 / 或升高或降低套筒将反应温度保持在 150 °C。

在7分钟内，首先在反应混合物的液面上观察到甲醇气泡。接着迅速发生剧烈反应。蒸出甲醇直至反应速度降下来。调节真空，得到约10吋Hg (10 / 31 atm.)真空。真空的增加大致如下(在某分时吋Hg)：3分时10，7分时20，10分时25。从甲醇蒸发开始第11分与起泡的同时停止加热和搅拌。冷却产物并使其固化。

下列实施例意欲举例说明本发明的组合物，当然不是限制或限定本发明的范围，所说的范围根据下面的权利要求确定。

实施例

下列实施例的液体洗涤剂组合物根据下述的说明制备。

通过将任何所需的表面活性剂与水或醇混合先生成表面活性剂糊。在表面活性剂糊中包含的表面活性剂包括本发明的多羟基脂肪酸酰胺。理想的表面活性剂糊在室温或高温下应是可用泵送的。

在混合容器中分别将非水溶剂、表面活性剂糊或溶液、熔融的脂肪酸、聚羧酸盐和其他盐助洗涤剂的水溶液、含水的乙氧基化的四亚乙基五胺、缓冲剂、苛性碱和水混合。用柠檬酸水溶液或氢氧化钠水溶液调节pH值至约8.5。调节pH后，加入最后的组分，例如去污剂、酶、着色剂和香料。搅拌生成的混合物直至得到单相组合物。

实施例1-2

这些实施例是关于含有多羟基脂肪酸酰胺 / 另外的非离子表面活性剂体系的重垢型液体洗涤剂组合物。

组 分	实施例号 (重量%)	
	1	2
C ₁₂₋₁₄ 烷基N-甲基葡糖酰胺	10.00	15.00
C ₁₂₋₁₃ 烷基乙氧基化物 (平均6.5)	15.00	10.00
椰子脂肪酸	3.00	3.00
氯化十二烷基三甲基铵	0.18	0.18
柠檬酸	1.00	1.00
单乙醇胺	2.50	2.50
乙氧基化的四亚乙基五胺	1.50	1.50
蛋白酶 (1 AU/gm)	0.53	0.53
水及其他物质 (溶剂, 去污聚合物, 香料, 染料, 等等。)	平衡至 100%	

实施例 3 - 7

这些实施例表示含有多羟基脂肪酸酰胺 / 另外的非离子表面活性剂体系和阴离子表面活性剂结合在一起的重垢型液体洗涤剂组合物。

组 分	实施例号				
	(重量%)				
	3	4	5	6	7
C ₁₂₋₁₄ 烷基N-甲基葡糖酰胺	4.20	5.62	16.88	6.25	5.00
C ₁₂₋₁₃ 烷基乙氧基化物 (平均6.5)	3.40	2.50	2.50	7.50	2.50
C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基 (平均2.25) 硫酸盐	12.60	16.88	5.62	-	7.50
C ₁₅₋₁₈ 烷基磺酸钠	-	-	-	11.25	10.00
酒石酸单琥珀酸盐/ 酒石酸二琥珀酸盐	3.40	-	-	-	-
椰子脂肪酸	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
氯化十二烷基三甲基铵	0.51	0.18	0.18	0.18	0.18
柠檬酸	3.40	1.00	1.00	1.00	1.00
单乙醇胺	1.05	2.50	2.50	2.50	2.50
乙氧基化的四亚乙基五胺	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
增白剂	0.11	0.11	0.11	-	-
蛋白酶 (1 AU/gm)	0.80	0.51	0.51	0.53	0.53
淀粉酶 (325M AmU)	-	0.24	0.24	-	-
丙二醇	4.50	4.00	4.00	-	-
乙醇	1.18	3.00	3.00	-	-
NaOH (pH 调节剂)	3.00	1.50	1.50	-	-
甲酸钙	0.29	0.89	0.89	-	-
甲酸钠	0.34	0.34	0.34	-	-

甲苯磺酸钠/异丙苯磺酸钠	2.91	2.00	2.00	-	-
水及其他物质		平衡至 100%			
(溶剂, 去污聚合物, 香料, 染料, 等等。					

实施例 8 - 1 0

这些实施例表示含有多羟基脂肪酸酰胺 / 另外的非离子表面活性剂体系与阴离子表面活性剂结合在一起的高复配的重垢型液体洗涤剂组合物。

<u>组 分</u>	<u>实施例号</u>		
	<u>(重量 %)</u>		
	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>1 0</u>
C ₁₂₋₁₄ 烷基-N-甲基葡萄糖酰胺	3.10	3.10	4.10
C ₁₂₋₁₃ 烷基乙氧基化物 (平均6.5)	9.30	3.10	2.10
C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基 (平均2.25) 硫酸盐	-	3.00	4.00
C ₁₅₋₁₆ 烷基磺酸钠	-	3.10	-
C _{11.8} 直链烷基苯磺酸盐	-	-	3.10
酒石酸单琥珀酸盐 / 酒石酸二琥珀酸盐	-	10.00	-
柠檬酸	-	10.00	20.00
氧联二琥珀酸盐	20.00	-	-
聚丙烯酸盐 (4500 mw)	1.50	1.50	1.50

单乙醇胺	1.00	1.00	1.00
增白剂	0.11	0.11	0.11
Maxacal	0.21	0.21	0.21
丙二醇	5.50	5.50	5.50
乙醇	0.87	0.87	0.87
NaOH (pH 调节剂)	1.39	1.39	1.39
甲酸钙	0.21	0.21	0.21
甲酸钠	0.34	0.34	0.34
甲苯磺酸钠/			
异丙苯磺酸钠	5.00	5.00	5.00
水及其他物质	---- 平衡至 100% --		
(溶剂, 去污聚合物, 香料 染料, 等等)			

实施例 11-13

含有在非离子表面活性剂体系中作为另外的非离子表面活性剂的烷基多糖化物的重垢型液体洗涤剂组合物的实施例如下。这些实施例预定洗涤温度低于约 50 °C, 优选的使用浓度约 2,000 ppm (以洗涤水重量为基础)。这些组合物用与实施例 1-10 的组合物相同的方法制备。

组 分	实施例号 (重量%)		
	1 1	1 2	1 3
C ₁₂₋₁₄ 烷基 N - 甲基葡萄糖酰胺	15.0	10.0	8.0
C ₁₂₋₁₄ 烷基多苷 (平均1.4)	10.0	10.0	-
C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基化物 (平均7.0)	-	-	10.0
C ₁₂₋₁₄ 烷基乙氧基化物 (平均7.0)	-	5.0	-
十二烷基二甲基氧化胺	-	-	4.0
C ₁₂₋₁₄ 脂肪酸	3.0	3.0	-
氯化十二烷基二甲基铵	0.2	0.2	-
氯化二牛脂基二甲基铵	-	-	3.6
柠檬酸	1.0	1.0	-
单乙醇胺	2.5	2.5	-
乙氧基化的四亚乙基五胺	1.5	1.5	1.5
任选组分和溶剂	---平衡至 100%---		

实施例 1 4 - 1 5

下列实施例是关于含有多羟基脂肪酸酰胺 / 另外的非离子表面活性剂体系的重垢型颗粒洗涤剂组合物。这些组合物在温度低于 5 0 - 6 0 °C, 以浓度约 8 0 0 p p m (以洗涤剂重量为基础) 使用。这些

组合物通过在高剪切混合器如Eirich RV02混合器中将含有酰胺、烷基乙氧基化物、增白剂和约20%（重量）水的浓缩糊与任何必要的干组分进行混合来制备。其他颗粒或粉末形式的任选的干组分可在高剪切混合器中与浓缩糊和必要的干组分混合，接着可加入旋转的混合转筒中。

组分	实施例号	
	(重量 %)	
	1 4	1 5
C ₁₂₋₁₄ 烷基 N - 甲基葡糖胺	8.0	10.0
C ₁₂₋₁₅ 烷基乙氧基化物 (平均7.0)	12.0	10.0
沸石A	30.0	15.0
柠檬酸钠	-	30.0
碳酸钠	30.0	20.0
增白剂	1.0	1.0
任选组分	10.4	5.9
剩余的水	8.6	8.1
	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>

实施例 1 6

制备在本发明中使用的多羟基脂肪酸酰胺的另外方法如下。采用由84.87g 脂肪酸甲酯（来源：Procter & Gamble 甲酯CE1270），75g N - 甲基 - D - 葡糖胺（来源：Aldrich Chemical Company M-4700-0）和68.51g 甲醇组成的反应混合物。反应容器包括标准

的回流设备，其装配干燥管、冷凝器和搅拌棒。在该方法中，N-甲基葡萄糖胺在氩气氛中在搅拌下与甲醇混合，在充分混合（搅拌棒；回流）下开始加热。15-20分钟后，当溶液达到希望的温度时，加入酯和甲醇钠催化剂。定时取样以监测反应进程，但是应注意到63.5分钟溶液才完全澄清。认为反应实际上在这时几乎完成。反应混合物在回流下保持4小时。除去甲醇后，回收的粗产物重156.16g。真空干燥和提纯后，回收总产量106.92g纯的产物。可是，不能以此为基础计算收率百分数，因为在反应过程中定时取样使总收率百分数无意义。反应可以80%和90%的反应物浓度进行直到6小时，得到产物，并只有特别少的副产物生成。

下面的说明不限制本发明，但是，只不过是继续说明在用多羟基脂肪酸酰胺制备各种各样的洗涤剂组合物中配制者可能考虑的另外方面的技术。

容易意识到多羟基脂肪酸酰胺，由于它们的酰胺键，在高碱性或高酸性条件下不稳定。尽管允许一些分解，但最好这些物质在过分延长期间的pH不高于约11，优选10，或不低于约3。最终产品（液体）pH一般是7.0-9.0。

在制备多羟基脂肪酸酰胺中，一般必须至少部分中和以形成酰胺键用的碱催化剂。尽管任何酸可用于此目的，但洗涤剂配制者认为可简单和方便地使用提供阴离子的酸，该阴离子在洗涤剂组合物成品中是有用的和所需要的。例如柠檬酸可用于中和目的，得到的柠檬酸根离子（约1%）可存在于约40%多羟基脂肪酸酰胺料浆，可用泵送入整个洗涤剂制备过程中后者的制备阶段。以酸形式的物质，例如氧联二琥珀酸盐、次氨基三乙酸盐、亚乙基二胺四乙酸盐、酒石酸

琥珀酸盐等等，同样可以使用。

由椰子烷基脂肪酸（主要是 $C_{12} - C_{14}$ ）衍生的多羟基脂肪酸酰胺比它们的牛脂烷基（主要是 $C_{16} - C_{18}$ ）对应物更可溶解。因此， $C_{12} - C_{14}$ 物质更易于配制在液体组合物中，其更可溶于冷水洗涤浴中。然而， $C_{16} - C_{18}$ 物质也是很有用的，特别是在使用温至热洗涤剂的情况下。实际上， $C_{16} - C_{18}$ 物质是一种优于它们的 $C_{12} - C_{14}$ 对应物的洗涤表面活性剂。因此，当选择具体的多羟基脂肪酸酰胺用于给定的配方时，配制者希望在易于制备和性能之间找到一种平衡。

也可认识到多羟基脂肪酸酰胺的溶解度可通过在脂肪酸部分具有不饱和度和/或链支化程度而增加。因此，像从油酸和异硬脂酸衍生的多羟基脂肪酸酰胺物质比它们的正烷基对应物是更可溶解的。

同样，由二糖、三糖等制备的多羟基脂肪酸酰胺的溶解度一般比它们的单糖衍生的对应物的溶解度大。在配制液体洗涤剂时，较高的溶解度对其是特别有益的。此外，在与常用的烷基苯磺酸盐（“LAS”）表面活性剂结合使用时，其中多羟基由麦芽糖衍生的多羟基脂肪酸酰胺似乎能特别好地起到洗涤剂的作用。在不受理论限制时，显然，LAS 与由高级糖化物如麦芽糖衍生的多羟基脂肪酸酰胺的混合将引起水介质中表面张力显著地和意想不到地降低。因此增强了净洗涤性能。（由麦芽糖衍生的多羟基脂肪酸酰胺的制备在下文中描述。）

多羟基脂肪酸酰胺不仅可以由纯糖制备，而且可以由水解淀粉制备，例如玉米淀粉、马铃薯淀粉，或其他合适的含有配制者需要的单、二等糖并可由植物衍生的淀粉。从经济观点考虑这是特别重要的。因此，“高葡萄糖”玉米糖浆、“高麦芽糖”玉米糖浆等可方便地和经济地使用。去木质素的水解纤维素浆也可提供制备多羟基脂肪酸酰胺的

原料来源。

正如上面指出的，由高级糖如麦芽糖、乳糖等衍生的多羟基脂肪酸酰胺比它们的葡糖对应物更可溶解。而且很显然，溶解性较大的多羟基脂肪酸酰胺在不同程度上有助于溶解其溶解性较小的对应物。因此，配制者可选择使用含有高葡糖玉米糖浆原料，例如选择含有少量麦芽糖（例如1%或更少）的糖浆。通常，得到的多羟基脂肪酸酰胺的混合物比“纯”葡糖衍生的多羟基脂肪酸酰胺在较宽的温度和浓度范围内显示较好的溶解度性质。因此，使用糖混合物而不使用纯糖反应物，除经济优点外，由混合糖制备的多羟基脂肪酸酰胺就其性能和/或容易配制而论可提供巨大的优点。然而在某些情况下可注意到在脂肪酸麦芽糖酰胺含量高于约25%时脱脂性能（餐具洗涤）有些降低，在高于约33%时起泡性能有些降低（所说的百分数是在混合物中麦芽糖酰胺衍生的多羟基脂肪酸酰胺对葡糖衍生的多羟基脂肪酸酰胺的百分数）。这种情况可随着脂肪酸部分的链长而稍微变化。通常，配制者选择使用上述混合物时可发现，选择含有单糖（如葡糖）与二糖和高级糖（如麦芽糖）的比例约4：1至约99：1的多羟基脂肪酸酰胺是非常有利的。

由脂族酯和N-烷基多元醇制备优选的无环多羟基脂肪酸酰胺可以在醇溶剂中在温度约30℃-90℃，优选约50℃-80℃下进行。现已确定，在1,2-丙二醇溶剂中进行该方法对液体组合物的配制者是方便的，因为在用于成品洗涤剂配制之前丙二醇溶剂不必完全从反应产物中除去。同样，固体，一般是颗粒状洗涤剂组合物的配制者可发现，在包括乙氧基化的醇，如乙氧基化（EO3-8）C₁₂-C₁₄醇，如和NEODOL 23EO6.5一样可买到的那些醇

(shell) 溶剂中, 在 $30^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C}$ 进行该方法是方便的。当使用乙氧基化物时, 优选它们不含大量未乙氧基化的醇, 最优选不含大量单乙氧基化的醇 (“T” 标记)。

尽管制备多羟基脂肪酸酰胺的方法本身不构成本发明的一部分, 配制者也可注意到下文所述的多羟基脂肪酸酰胺的其他合成方法。

通常, 制备优选的无环的多羟基脂肪酸酰胺的工业规模的反应程序包括: 第一步—从需要的糖或糖的混合物制备 N-烷基多羟基胺衍生物是通过生成 N-烷基胺和糖的加合物, 接着在有催化剂存在下与氢反应; 第二步—上述多羟基胺优选与脂族酯反应, 生成酰胺键。在用现有技术公开的各种方法制备在反应顺序的第 2 步中使用的各种 N-烷基多羟基胺时, 下列方法是方便的, 使用便宜的糖浆作为原料。当然, 为了得到最好的结果, 在使用上述糖浆原料时, 制备者应选择颜色很浅的糖浆或优选几乎无色 (无色透明) 的。

从植物得到的糖浆制备 N-烷基多羟基胺

1. 加合物的制备—下面方法是常规方法。

420 g 加纳尔颜色小于 1 的约 55% 葡糖溶液 (玉米糖浆—约 231 g 葡糖, 约 1.28 mol) 与约 119 g 约 50% 甲胺 (59.5 g 甲胺, 1.92 mol) 水溶液反应。甲胺 (MMA) 溶液用 N_2 清洗和保护, 冷却到约 10°C 或更低。在温度约 $10^{\circ} - 20^{\circ}\text{C}$ 玉米糖浆用 N_2 清洗和保护。在如同所示的给定的反应温度下, 将玉米糖浆缓慢地加入 MMA 溶液中。在给定的近似时间 (分) 测定加纳尔颜色。

表 1

时间 (分) :	10	30	60	120	180	240
反应温度 °C	加纳尔颜色 (大约的)					
0	1	1	1	1	1	1
20	1	1	1	1	1	1
30	1	1	2	2	4	5
50	4	6	10	-	-	-

正如从上面数据可看到的，加合物的加纳尔颜色随着温度升高到约 30 °C 以上和在约 50 °C 变得更差。加合物的加纳尔颜色低于 7 的时间仅约 30 分。对于较长时间的反应，和 / 或保持时间，温度应低于约 20 °C。对于颜色好的葡糖胺加纳尔颜色应小于约 7，优选小于约 4。

在使用较低的温度制备加合物时，达到加合物基本平衡浓度的时间按照使用的胺和糖的较高比例而缩短。当用提到的胺和糖的摩尔比 1.5 : 1 时，在反应温度约 30 °C 下，在约 2 小时之内达到平衡。在摩尔比 1.2 : 1，在相同的条件下，时间至少约 3 小时。为了更好的颜色，应选择胺和糖的结合比例，反应温度，反应时间，以达到基本上平衡转化，例如，以糖为基础，大于约 90%，优选大于约 95%，较优选大于约 99%。加合物颜色小于约 7，优选小于约 4，较优选小于约 1。

在反应温度小于约 20 °C，玉米糖浆有如下所示的不同加纳尔颜色时应用上述方法，MMA 加合物的颜色（在至少约 2 小时基本达到平衡以后）如下所示。

表 2

加纳尔颜色 (大约的)

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

正如从上述数据可看到的,为了一致地得到可接受的加合产物,糖原料必须几乎无色。在糖的加纳尔颜色是1时,加合物有时可接受有时不可接受。在加纳尔颜色大于1时,得到的加合物是不可接受的。糖的初始颜色越好,加合物的颜色就越好。

II 加氢反应 — 上述加纳尔颜色小于1的加合物按照下列方法加氢。

约539g加合物的水溶液和约23.1g United Catalyst的G49BNi催化剂加入1升高压釜中,用200psig H₂在约20℃清洗2次。H₂压力增加到约1400psig,温度升高到约50℃。然后压力增加到约1600psig,温度保持在约50—55℃约3小时。这时约95%加合物被加氢。然后,温度升高到约85℃约30分钟,倾析反应混合物,过滤出催化剂。在用蒸发除去水和MMA后,产物是约95%N-甲基葡糖胺,白色粉末。

用约23.1g阮内Ni催化剂重复上述方法,同时做下面的变化。催化剂洗涤3次,装入反应器中,反应器用200psig H₂清洗2次。反应器用H₂加压,在1600psig保持2小时。在1小时卸压,将反应器再加压至1600psig。加合物在200psig和20℃下用泵送入反应器。按上述方法用200psig H₂清洗反应器,等等。

在各种情况下得到的产物是大于约95%的N-甲基葡糖胺;含

有小于约 10 ppm Ni (以葡糖胺为基础)：溶液颜色小于约 2 加纳尔颜色。

粗的 N-甲基葡糖胺在约 140 °C 短时间暴露颜色是稳定的。

重要的是有糖含量低的 (小于约 5%，优选小于约 1%) 和颜色好的 (颜色小于约 7 加纳尔，优选小于约 4，较优选小于约 1) 优良加合物。

在另一个反应中，开始用约 159 g 甲胺的 50% 的甲胺水溶液制备加合物，在约 10 - 20 °C 用 N₂ 清洗和保护。约 330 g 约 70% 的玉米糖浆 (几乎无色透明) 在约 50 °C 用 N₂ 脱气，在温度低于约 20 °C 缓慢地加入甲胺溶液中。将该溶液混合约 30 分钟，得到约 95% 的加合物，是很浅的黄色溶液。

约 190 g 加合物的水溶液和约 9 g United Catalyst 的 G49 B Ni 催化剂加入 200 ml 高压釜中，在约 20 °C 用 H₂ 清洗 3 次。H₂ 压力增加至约 200 psi，温度升高至约 50 °C。压力增加至 250 psi，温度保持在 50 - 55 °C 约 3 小时。这时约 95% 的加合物被氢化。然后升高温度至约 85 °C 持续约 30 分钟，用蒸发除去水后产物是约 95% N-甲基葡糖胺，白色粉末。

也很重要是在 H₂ 压力小于约 1000 psig 时使加合物与催化催之间的接触减至最小以使葡糖胺中 Ni 含量减至最小程度。与上述反应中 Ni 含量少于 10 ppm 比较，该反应中在 N-甲基葡糖胺中的 Ni 含量为约 100 ppm。

为了直接比较反应温度的影响用 H₂ 进行下列反应。

用 200 ml 高压釜反应器，按照与上述那些反应相似的一般方法，在各种温度下进行加合反应和加氢反应。

制备葡糖胺中使用的加合物的制备是将约 4 2 0 g 约 5 5 % 葡糖 (玉米糖浆) 溶液 (2 3 1 g 葡糖; 1 . 2 8 mol) (用 9 9 D E 玉米糖浆 (C arGill) 制备溶液, 溶液的加纳尔颜色小于 1) 和约 1 1 9 g 5 0 % 甲胺 (5 9 . 5 g MMA; 1 . 9 2 mol) (Air Products) 结合。

反应方法如下:

1 . 将 1 1 9 g 5 0 % 甲胺溶液加入 N_2 清洗过的反应器中, 用 N_2 保护, 冷却至低于约 1 0 °C。

2 . 在 1 0 - 2 0 °C 用 N_2 脱气和 / 或清洗 5 0 % 玉米糖浆溶液, 以除去溶液中的氧。

3 . 玉米糖浆溶液缓慢地加入甲胺溶液中, 保持温度低于约 2 0 °C。

4 . 在玉米糖浆溶液都加入后搅拌约 1 - 2 小时。

加合物在制备后立即用于加氢反应或贮存在低温下以防止继续分解。

葡糖胺加合物加氢反应如下:

1 . 将约 1 3 4 g 加合物 (颜色小于约 1 加纳尔) 和约 5 . 8 g G 4 9 B Ni 加入 2 0 0 ml 高压釜中。

2 . 在约 2 0 - 3 0 °C 用约 2 0 0 p s i H_2 清洗反应混合物 2 次。

3 . 用 H_2 加压至约 4 0 0 p s i , 温度升高至约 5 0 °C。

4 . 增加压力至约 5 0 0 p s i , 反应约 3 小时保持温度在约 5 0 - 5 5 °C。取试样 1。

5 . 升高温度至约 8 5 °C 持续约 3 0 分钟。

6. 倾析和过滤出Ni催化剂。取试样2。

恒温反应条件：

1. 将约134 g加合物和约5.8 g G49B Ni加入200 ml高压釜中。
2. 在低温下用200 p s i H₂清洗2次。
3. 用H₂加压至约400 p s i，升高温度至约50℃。
4. 增加压力至约500 p s i，反应约3.5小时。保持在给定的温度下。
5. 倾析和过滤出Ni催化剂。在约50-55℃取试样3；在约75℃取试样4；在约85℃取试样5。（在约85℃的反应时间是约45分钟。）

所有试验均得到相同纯度的N-甲基葡糖胺（约94%）；在反应后各试验的加纳尔颜色相似，但是，只有两级加热处理才能得到好的颜色稳定性；85℃的试验反应后马上得到临界颜色。

实施例17

用于本发明的洗涤剂组合物的N-甲基麦芽糖胺的牛脂（硬化的）脂肪酸酰胺的制备如下。

步骤1-反应物：麦芽糖单水合物（Aldrich, Lot 01318KW）；甲胺（40%（重量）水溶液）（Aldrich, Lot 03325 TM）；阮内镍，50%浆液（UAD 52-73D, Aldrich, Lot 12921 LM）。

将反应物（250 g麦芽糖，428 g甲胺溶液，100 g催化剂浆液-50 g阮内镍）加入玻璃套管中，放入3 L摇摆式高压釜中，其用氮气（3×500 psig）和氢气（2×500 psig）清洗，在H₂存在下在室温下摇动一周末，温度范围在28℃至50℃。粗反应混

合物用带有硅胶堵塞物的玻璃微纤维过滤器真空过滤2次。浓缩滤液成为粘稠物质。通过将该物质溶于甲醇中然后用旋转蒸发器除去甲醇/水，从而将最后痕迹量水共沸除去。在高真空下进行最后的干燥。粗产物溶于回流的甲醇中，过滤，冷却至重结晶，过滤，在35℃真空干燥滤饼。这是第一份。滤液浓缩至开始生成沉淀，贮存在冷藏箱中过夜。过滤出固体，真空干燥。这是第二份。滤液再浓缩至其体积的一半，进行重结晶。生成很少量沉淀。加入少量乙醇，并将溶液放置在冷藏箱中一周末。过滤出固体物质，真空干燥。合并的固体包括用于全合成中的步骤2的N-甲基麦芽糖胺。

步骤2 - 反应物：N-甲基麦芽糖胺（得自步骤1）；硬化的牛脂甲酯；甲醇钠（25%的甲醇溶液）；无水甲醇（溶剂）；胺与酯的摩尔比1：1；催化剂初始含量为10%（mol）（w/r麦芽糖胺），增加到20%（摩尔）；溶剂含量50%（重量）。

在密封瓶中，将20.36g牛脂甲酯加热至其熔点（水浴），装入250ml有机械搅拌的圆底烧瓶中。加热烧瓶至约70℃以防止酯固化。25.0g N-甲基麦芽糖胺先与45.36g甲醇混合，在充分搅拌的同时将得到的浆液加入牛脂酯中。加入1.51g 25%甲醇钠的甲醇溶液。4小时后反应混合物已不澄清，加入另外的10%（摩尔）催化剂（至总量20%（摩尔））。使反应继续一夜（约68℃），这以后混合物变为澄清。然后，将反应烧瓶换成蒸馏装置。温度升至110℃。在常压下继续蒸馏60分钟。再开始高真空蒸馏并持续14分钟。这时产物非常粘稠。产物在110℃（外部温度）保持在反应烧瓶中60分钟。从烧瓶中刮出产物，并在乙醚中研制一周末。用旋转蒸发器除去乙醚。产物置于干燥箱中过夜，然后研成粉末。

用硅胶从产物中除去残存的N-甲基麦芽糖胺,将100%甲醇中的硅胶浆液放在漏斗中,用100%甲醇洗几次。将浓缩的产物试样(100ml 100%甲醇中20g)放入硅胶中,用真空洗脱几次,再用甲醇洗涤几次。蒸发收集的洗脱液至干(旋转蒸发器)。通过用乙酸乙酯研制过夜接着过滤来除去任何残存的牛脂酯,滤饼真空干燥过夜。产物为牛脂烷基N-甲基麦芽糖酰胺。

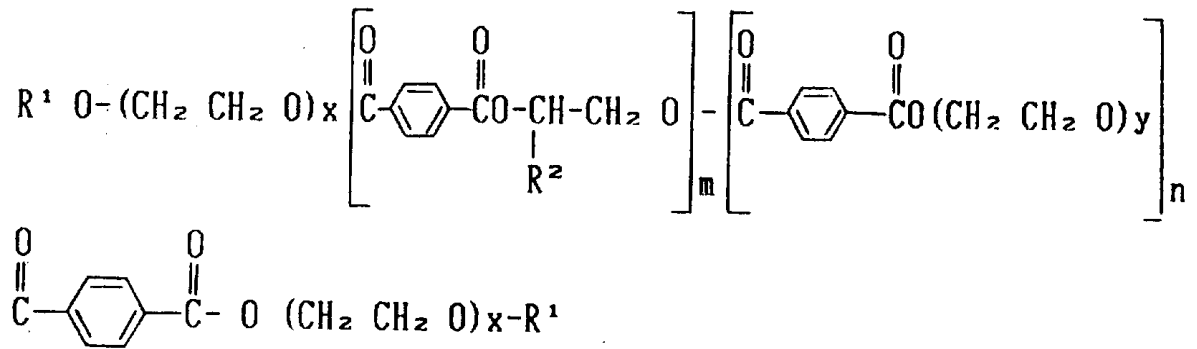
在另一方法中,上述反应程序的步骤1可用包括葡糖或葡糖和一般5%或更高的麦芽糖混合物的商品玉米糖浆来进行。得到的多羟基脂肪酸酰胺和混合物可用于本发明的任何洗涤剂组合物中。

在另外一方法中,上述反应程序的步骤2可在1,2-丙二醇或NEODOL中进行。配制者可自行决定,在反应产物用于配制洗涤剂组合物之前,不必从反应产物中除去丙二醇或NEODOL。此外,根据配制者的需要,可用柠檬酸中和甲醇盐催化剂,得到柠檬酸钠,其可保留在多羟基脂肪酸酰胺中。

根据配制者的需要,本发明的组合物可含有或多或少的各种泡沫抑制剂。通常,餐具洗涤需要高泡,因此不用泡沫抑制剂。在顶部加料式洗衣机中的织物洗涤需要适当控制泡沫;前面加料的洗衣机最好是较大程度地控制泡沫。现有技术中已知各种各样的抑泡剂,并可按常规选择使用于本发明。实际上,抑泡剂或其混合物的选择,对任何具体的洗涤剂组合物来说,不仅取决于本发明中使用的多羟基脂肪酸酰胺存在及其用量,而且取决于制剂中存在的其他表面活性剂。然而,在与多羟基脂肪酸酰胺一起使用时,各种类型的硅氧烷类抑泡剂比其他各种类型的抑泡剂更为有效(即可使用低含量)。可买到的硅氧烷抑泡剂X 2-3419和Q 2-3302(Dow Corning)在本发明中

是特别有用的。

有助于含有去污剂的织物洗涤组合物的配制者具有各种可供选择的已知物质（参见例如美国专利 3, 962, 152；4, 116, 885；4, 238, 531；4, 702, 857；4, 721, 580 和 4, 877, 896）。本发明中使用的其他去污物质包括非离子的低聚酯化反应产物混合物，反应混合物包括： $C_1 - C_4$ 烷氧基封端的聚乙氧基单元（例如 $CH_3 [OCH_2CH_2]_{16}OH$ ）源，对苯二酰单元（例如对苯二酸二甲酯）源；聚氧乙烯氧单元（例如聚乙二醇 1500）源；氧异丙烯基氧单元（例如 1, 2-丙二醇）源；和氧乙烯基氧单元（例如乙二醇）源。特别是其中氧乙烯基氧单元与氧异丙烯基氧单元的摩尔比至少是 0.5 : 1。上述非离子去污剂的通式如下：



式中： R^1 是低级（如 $C_1 - C_4$ ）烷基，特别是甲基； x 和 y 分别是约 6 - 100 的整数； m 是约 0.75 - 30 的整数； n 是约 0.25 - 20 的整数； R^2 是 H 和 CH_3 二者的混合物，以使氧乙烯基氧与氧异丙烯基氧的摩尔比至少约 0.5 : 1。

本发明中使用的去污剂的另一优选类型是美国专利 4, 877, 896 中所描述的一般的阴离子型的，但条件是这些去污剂基本上不

含H O R O H型单体，式中R是亚丙基或高级亚烷基。因此，美国专利4, 877, 896中的去污剂可包括，例如，对苯二酸二甲酯、乙二醇、1, 2-丙二醇和3-钠代磺基苯甲酸的反应产物，而这些其他去污剂可包括，例如，对苯二酸二甲酯、乙二醇、5-钠代磺基间苯二酸酯和3-钠代磺基苯甲酸的反应产物。上述去污剂优选用于粒状洗衣用洗涤剂中。

配制者可以确定，特别在重垢颗粒状洗衣用洗涤剂中包括非过硼酸盐漂白剂是有益的。各种过氧化物漂白剂在市场上可买到，可在本发明中使用。但是这些过氧化物漂白剂中过碳酸盐是合适的和经济的。因此，本发明的组合物可含有一般以钠盐形式的固体过碳酸盐漂白剂，加入量是组合物重量的3%—20%，较优选是5%—18%，最优选是8%—15%。

过碳酸钠是具有相应于式 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 的加合物，其结晶固体在市场上可买到。市场上可买到的大量物质包括低含量的重金属螯合剂，例如EDTA、1-羟基亚乙基-1, 1-二膦酸(HEDP)或氨基磷酸盐，在制备过程中加入。为了在此使用，过碳酸盐加入洗涤剂组合物中而不用保护。但是，本发明的优选方案使用稳定形式的物质(FMC)。虽然可使用各种涂层剂，但是最经济的是硅酸钠，其中 $SiO_2 : Na_2O$ 比为1.6:1—2.8:1，优选2.0:1，以水溶液形式使用，经干燥得到硅酸盐固体含量是过碳酸盐重量的2%—10%，(一般3%—5%)。也可使用硅酸镁，上述的一种螯合剂也可包含在涂层中。

结晶过碳酸钠颗粒大小的范围是350—450微米，平均大约400微米。涂覆时，结晶颗粒大小为400—600微米。

尽管制备过碳酸盐使用的碳酸钠中存在的重金属可用在反应混合物

中包含的螯合剂加以控制,过碳酸盐还需要保护以避免重金属以杂质存在于产物的其它组分中。现已发现,产物中铁、铬和锰离子的总量不应超过 25 ppm, 优选的应小于 20 ppm, 以便防止对过碳酸盐稳定性不可接受的不利影响。

下面是关于本发明优选的液体重垢型洗衣用洗涤剂的制备。可以理解在这类组合物中酶的稳定性比颗粒状洗涤中的小得多。然而,用一般的酶稳定剂如甲酸盐和硼酸,脂肪酶和纤维素酶可被保护免受蛋白酶降解。但是,在有烷基苯磺酸盐(“LAS”)表面活性剂存在下,脂肪酶的稳定性还是较差。显然,LAS使脂肪酶部分变性,而变性的脂肪酶似乎更易受到蛋白酶的破坏。

鉴于上述考虑,正如所述,该问题在液体组合物中可能更为复杂。因此,制备同时含有脂肪酶、蛋白酶和纤维素酶的液体洗涤剂组合物是很困难的。更为困难的是制备这样的三元酶体系,使之处于与洗涤表面活性剂有效混合的稳定的液体洗涤剂中。此外,很难将过氧化物酶和/或淀粉酶稳定地混合到这种组合物中。

现已确定,在某些非烷基苯磺酸盐表面活性剂存在下,脂肪酶、蛋白酶、纤维素酶、淀粉酶和过氧化物酶的各种混合物是足够稳定的,以致于可以配制有效的、重垢型均匀的液体洗涤剂。实际上,稳定的液体含酶洗涤剂组合物的配制构成了由本发明的技术所提供的非常有利及优选的实施方案。

特别是,现有技术的液体洗涤剂组合物一般含有如上所述的LAS或LAS与 $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$ 型(“AES”)表面活性剂的混合物,即LAS/AES混合物,相反,本发明的液体洗涤剂则优选包括AES和本文已公开其类型的多羟基脂肪酸酰胺的二元混合物。在存

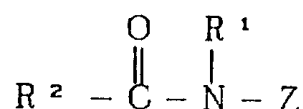
在极少量 L A S 时，当然会因此而降低酶的稳定性。因此，优选的液体组合物基本上不含 L A S（即含小于约 10%，优选小于约 5%，较优选小于约 1%，最优选 0% 的 L A S）。

本发明提供一种液体洗涤剂组合物，包括：

(a) 约 1% 至约 50%，优选约 4% 至约 40% 的阴离子表面活性剂：

(b) 约 0.0001% 至约 2% 活性洗涤剂：

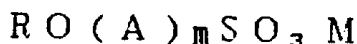
(c) 酶性能增强量（优选约 0.5% 至约 1.2%）的下式的多羟基脂肪酸酰胺物质



式中 R¹ 是 H、C₁ - C₄ 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基，或其混合物，R² 是 C₅ - C₃₁ 烷基，Z 是具有直链烷基链的多羟基烷基，直链烷基链有直接连在其上的至少 3 个羟基，或其烷氧基化衍生物；

(d) 非离子表面活性剂，特别是约 1% - 20% 有 3 - 10 个 EO 基团的烷氧基化的 C₁₂ - C₁₈ 醇；在组合物中基本上不含烷基苯磺酸盐。

此处的优选的水溶性的阴离子表面活性剂包括（“AES”）：



式中 R 是未取代的 C₁₀ - C₂₄ 烷基或 C₁₀ - C₂₄ 羟烷基，A 是乙氧基或丙氧基单元，m 是大于 0 的整数，M 是氢或阳离子。优选的 R 是未取代的 C₁₂ - C₁₈ 烷基，A 是乙氧基单元，m 是约 0.5 - 6，M 是阳离子。优选的阳离子是金属阳离子（例如优选钠、钾、锂、钙、镁，等等）或铵或取代的铵阳离子。

上述表面活性剂（“AES”）与此外的多羟基脂肪酸酰胺的比例优选是约1：2至约8：1，优选的约1：1至约5：1，最优选的约1：1至约4：1。

另一方面，本发明的液体组合物包括多羟基脂肪酸酰胺、AES和约0.5%至约5% C₈ - C₂₂（优选C₁₀ - C₂₀）直链醇与氧化乙烯的缩合产物，其中每摩尔醇约1至约2.5，优选约2至约1.8摩尔氧化乙烯。

如上所述，本发明的液体组合物优选pH值（在10%水溶液集中在20℃时）是约6.5至约11.0，更优选约7.0至约8.5。

这类组合物优选还包括约0.1%至约50%洗涤助剂。这些组合物优选含有约0.1%至约20%柠檬酸或其水溶性盐，约0.1%至约20%水溶性的琥珀酸酒石酸盐，特别是其钠盐，或它们的混合物，约0.1%至约20%（重量）氧联二琥珀酸盐或其与上述助洗剂的混合物。也可使用0.1%至50%烯基琥珀酸盐。

此处的优选的液体组合物包括约0.0001%至约2%，优选约0.0001%至约1%，最优选约0.001%至约0.5%洗涤酶，按活性组分为基础计算。这些酶最好选自蛋白酶（优选）、脂肪酶（优选）、淀粉酶、纤维素酶、过氧化物酶，或它们的混合物。优选的组合物含有两种或多种酶，最优选的组合物中一种酶是蛋白酶。

尽管在文献中有关于洗涤蛋白酶、纤维素酶的各种描述，然而对于洗涤脂肪酶还有些不熟悉。因此，为了帮助配制者，重要的脂肪酶包括Amano AKG 和 Bacillis Sp 的脂肪酶（如Solvay 酶）。也参见下列专利文献中描述的脂肪酶：1990年11月28日公布的EPA 0399681，1987年4月15日公布的EPA 021827

2, 1989年5月18日公布的PCT/DK 88/00177, 这些专利在这里以参考文献引用。

合适的霉菌脂肪酶包括由Humicola Lanuginosa 和 Thermomyces Lanuginosus 产生的这类酶。最优选的是通过无性繁殖得自Humicola lanuginosa 的基因并在Aspergillus oryzae 中表达该基因得到的脂肪酶, 正如在欧洲专利申请0258068中所描述的, 该专利在此引入作为参考, 这种脂肪酶可在市场上买到, 其商品名为LIPOLASE。

在这些组合物中可使用每克产物约2至约20,000, 优选约10至约6,000脂肪酶单位(LU/g)的脂肪酶。脂肪酶单位是在pH7.0, 温度30°C, 底物是乳化三丁酸甘油酯和阿拉伯树脂, 在磷酸盐缓冲液中有Ca⁺⁺和NaCl存在下, 每分钟产生1μmol可滴定的丁酸的脂肪酶的量。

实施例18 A-C

下列实施例说明轻垢型液体洗涤剂组合物, 特别适用于餐具洗涤和其他硬表面清洗操作。在实施例A-C中, 表面活性剂包括各种烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂, 用标准术语并缩写, 以表示它们平均乙氧基化程度。因此, C₁₂₋₁₃EO(0.8)硫酸盐表示硫酸化的混合C₁₂₋₁₃醇部分, 平均乙氧基化程度0.8。这些阴离子乙氧基硫酸盐优选以它们的Na⁺或NH₄⁺盐形式使用。C₁₂₋₁₃氧化铵是混合的C₁₂₋₁₃(平均)氧化二甲胺。C₁₂₋₁₄AP甜菜碱是C_{12/14}H_{25/29}CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂CO₂H。C₁₂₋₁₄AP磺基甜菜碱是C_{12/14}H_{25/29}CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂CH(OH)CH₂SO₃H。C₁₂₋₁₄DM甜菜碱是C_{12/14}H_{25/29}N⁺(CH₃)₂CH₂CO₂H。标明C₉₋₁₁EO(8)的乙氧基化非离子表面活性

剂指的是用平均 8 摩尔氧化乙烯乙氧基化的 C_{9-11} 醇。 Ca^{++} 和 Mg^{++} 阳离子可方便地以 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 加入到组合物中。组合物的其余部分包括葡糖酰胺表面活性剂中存在的水和柠檬酸盐 / 丙二醇 (1 - 5%) 和 1 - 3% 异丙苯磺酸盐或二甲苯磺酸盐水溶助长剂。 pH 一般是 6.8 - 7.4 (NH_4^+ 盐) 或 7 - 8.2 (Na^+ 盐)。

组 分	百分数		
	(wt.%)		
	A	B	C
C_{12-14} N - 甲基葡糖酰胺	11	8	12.7
$C_{12-13}EO(0.8)$ 硫酸盐	--	16	10.0
$C_{12-14}EO(3)$ 硫酸盐	11	--	2.7
$C_{12-13}EO(6.5)$ 硫酸盐	--	--	--
C_{12-14} AP 甜菜碱	--	--	2
C_{12-14} AP 磺基甜菜碱	--	--	--
C_{12-13} 氧化胺	2.5	--	--
C_{12-14} DM 甜菜碱	--	2.0	--
$C_{9-11}EO(8)$	0.5	8	7
Ca^{++}	--	--	0.5
Mg^{++}	0.9	0.25	--
其余	余量	余量	余量

实施例 19

在相当高的浓度下和在宽的温度范围内，特别在欧洲一般适于在前面装料的自动洗衣机中使用的液体洗衣用洗涤剂组合物如下所述。

组 分	重量%
椰子烷基(C ₁₂)N-甲基葡糖酰胺	14
C ₁₄₋₁₅ EO(2.25) 硫酸钠	10.0
C ₁₄₋₁₅ EO(7)	4.0
C ₁₂₋₁₄ 烯基琥珀酸酐 ¹	4.0
C ₁₂₋₁₄ 脂肪酸*	3.0
柠檬酸(无水)	4.6
蛋白酶(酶) ²	0.37
Termamyl (酶) ³	0.12
Lipolase (酶) ⁴	0.36
Carezyme (酶) ⁵	0.12
Dequest 2060s ⁶	1.0
NaOH (pH 至7.6)	5.5
1,2-丙二醇	4.7
乙醇	4.0
偏硼酸钠	4.0
CaCl ₂	0.014
乙氧基化的四亚乙基五胺 ⁷	0.4
增白剂 ⁸	0.13
硅烷 ⁹	0.04
去污聚合物 ¹⁰	0.2
硅氧烷(抑泡剂) ¹¹	0.4
硅氧烷分散剂 ¹²	0.2
水和次要组分	平衡量

- ¹ ICI 的 SYNPRAX 或 Monsanto 的 DTSA。
 - ² 蛋白酶B, 在 1989 年 11 月 15 日公布的 EP 0342177 中描述, 百分数为 40^g/l。
 - ³ 淀粉酶, 由 NOVO 得到, 百分数为 300 KNU / g。
 - ⁴ 脂酶, 由 NOVO 得到, 百分数为 100 KLU / g。
 - ⁵ 纤维素酶, 由 NOVO 得到, 百分数为 5000 CEVU / L。
 - ⁶ 由 Monsanto 得到
 - ⁷ LUTENSOL P6105, 由 BASF 得到
 - ⁸ BLANKOPHOR CPG 766, 由 Bayer 得到
 - ⁹ 硅烷腐蚀抑制剂, 由 Union Carbide 得到的 A 1 1 3 0, 由 Hüls 得到的 DYNASYLAN TRIAMINO。
 - ¹⁰ 聚酯, 参见美国专利 4, 7 1 1, 7 3 0。
 - ¹¹ 硅氧烷泡沫抑制剂, 由 Dow Corning 得到的 Q 2 - 3 3 0 2。
 - ¹² 硅氧烷泡沫抑制剂的分散剂, 由 Dow Corning 得到的 DC - 3 2 2 5 C。
- * 优选的脂肪酸是拔顶的棕榈核油, 含有 12% 油酸和各 2% 硬脂酸和亚油酸。

实施例 20

在相当高的浓度下和在宽的温度范围内, 特别在欧洲一般适于在前面装料的自动洗衣机中使用的颗粒状洗衣用洗涤剂组合物如下所述。

组分	重量 %
SOKALAN CP5 (100% Na盐活性组分) ¹	3.52
DEQUEST 2066 (100% 酸) ²	0.45
TINOPAL DHS ³	0.28
MgSO ₄	0.49
A沸石(无水2-5 μ)	17.92
CMC (100% 活性) ⁴	0.47
Na ₂ CO ₃	9.44
柠檬酸	3.5
层状硅酸盐SKS-6	12.9
牛脂烷基硫酸盐(100% 活性; Na 盐)	2.82
C ₁₄ -C ₁₅ 烷基硫酸盐(100%活性; Na 盐)	3.5
C ₁₂ -C ₁₅ 烷基 EO(3) 硫酸盐	1.76
C ₁₆ -C ₁₈ N-甲基葡萄糖酰胺	4.1
DOBANOL C ₁₂ -C ₁₅ EO(3)	3.54
LIPOLASE (100,000 LU/g) ⁵	0.42
SAVINASE (4.0 KNPU) ⁶	1.65
香料	0.53
X2-3419 ⁷	0.22
淀粉	1.08
硬脂醇	0.35
过碳酸钠(涂覆的)	22.3
四乙酰基乙二胺(TAED)	5.9

锌酞菁	0.02
水(得自沸石)	余量

- 1 SOKALAN是聚丙烯酸/马来酸钠, 由Hoechst得到。
- 2 Monsanto商标, 五膦酰基甲基二亚乙基三胺。
- 3 荧光增白剂, 由Ciba Geigy得到。
- 4 商品名称FINNFIX, 由Metasaliton 得到。
- 5 LIPOLASE 脂肪酶, 由NOVO得到。
- 6 SAVINASE 蛋白酶, 由NOVO得到。
- 7 X 2 - 3 4 1 9 是硅氧烷抑泡剂, 由Dow Corning 得到。

制备颗粒的方法包括各种塔干燥、附聚、干燥添加剂, 等等, 如下所述。百分数按组合物成品计。

A. 通过塔粉碎和鼓风

用常规方法将下列组分粉碎和塔干燥。

SOKALAN CP5	3.52%
DEQUEST 2066	0.45%
TINOPAL DMS	0.28%
硫酸镁	0.49%
无水A沸石	7.1%
CMC	0.47%

B. 表面活性剂附聚

B 1. 牛脂烷基硫酸钠和 C₁₂₋₁₅ EO(3) 硫酸钠糊的附聚——

50%牛脂烷基硫酸盐活性糊和70% C₁₂₋₁₅ EO(3) 硫酸盐糊用A

沸石和碳酸钠按下列配方进行附聚（附聚物干燥后分布于洗涤剂制剂中）。

牛脂烷基硫酸盐	2.82%
C ₁₂₋₁₅ EO(3) 硫酸盐	1.18%
沸石A	5.3%
碳酸钠	4.5%

B 2 . C₁₄ - C₁₅ 烷基硫酸盐, C₁₂ - C₁₅ 烷基乙氧基硫酸盐、
DOBANOL C₁₂ - C₁₅ EO (3) 和 C₁₆ - C₁₈ N - 甲基葡糖酰胺
的附聚——C₁₆ - C₁₈ 葡糖酰胺非离子物质用在甲酯和 N - 甲基葡
 糖胺反应中的 DOBANOL C₁₂₋₁₅ EO (3) 合成。C₁₂₋₁₅
 EO(3) 起熔点抑制剂的作用，使反应在不生成不需要的环状葡糖酰胺
 的情况下进行。

得到 20% DOBANOL C₁₂₋₁₅ EO(3) 和 80% C₁₆₋₁₈ N-甲基葡
 糖酰胺的表面活性剂混合物，用 10% 碳酸钠共附聚。

然后，上述颗粒再与 C₁₄ - C₁₅ 烷基硫酸钠盐高活性糊（70%）
 和 C₁₂ - C₁₅ EO (3) 硫酸盐和沸石 A，附加的碳酸钠共附聚。该
 颗粒在 C₁₆ - C₁₈ N - 甲基葡糖酰胺的冷水溶液中显示出良好的分散
 性。

该颗粒总的配方（附聚物干燥后分布于洗涤剂制剂中）如下：

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

C₁₂₋₁₅ EO(3) 硫酸钠 0.59%

C. 干燥添加剂

加入下列组分：

过碳酸钠	22.3%
TAED (四乙酰基乙二胺)	5.9%
层状硅酸盐 SKS 6 (由 Hoechst 得到)	12.90%
柠檬酸	3.5%
脂肪酶	0.42%
	100,000 LU/g
SAVINASE 4.0 KNPU	1.65%
锌酞菁 (光漂白)	0.02%

D. 喷雾

DOBANOL C ₁₂₋₁₅ EO(3)	2.60%
香料	0.53%

E. 抑泡剂

由Dow Corning 得到的硅氧烷抑泡剂 X 2 - 3 4 1 9 (9 5 % - 9 7 % 高分子量淀粉； 3 % - 5 % 疏水二氧化硅) 与沸石 A (尺寸 2 - 5 μ)、淀粉和硬脂醇粘合剂共附聚。该颗粒的配方如下：

沸石 A	0.22%
淀粉	1.08%
X2-3419	0.22%
硬脂醇	0.35%

该洗涤剂制剂用于欧洲的洗衣机中，如用 85 g 洗涤剂于 A E G 商标的洗衣机中在 30 °C、40 °C、60 °C 和 90 °C 操作过程中显示优良的溶解度，超级性能和优良的泡沫抑制性能。

实施例 2 1

在上述任何实施例中，脂肪酸葡糖酰胺表面活性剂可用等当量的麦芽糖酰胺表面活性剂或由植物糖源衍生的葡糖酰胺和麦芽糖酰胺的混合物代替。在该组合物中使用乙醇酰胺看来有助于制剂成品的低温稳定性。此外，使用磺基甜菜碱（aka “磺基甜菜碱”）表面活性剂得到良好的起泡性能。

下列实施例进一步说明特别适用于“轻垢型”用途，例如洗涤餐具的液体组合物（如上面指出的 Mg^{++} 和 Ca^{++} ）。

实施例 2 2 A - D

组分	百分数			
	(wt.%)			
	A	B	C	D
C_{12-14} 烷基乙氧基硫酸盐 (1EO)	16	9	12	--
C_{12-14} 烷基乙氧基硫酸盐 (3 EO)	--	14	--	11
C_{10} 烷基乙氧基化物 (8EO)	7	3	7	1
C_{12-14} N-甲基葡糖酰胺	8	9	12	6
椰子二乙醇酰胺	--	--	--	5
二甲基十二烷基氧化胺	--	1	--	2
椰子酰氨基丙基羧基磺基甜菜碱	--	1	3	--
椰子酰氨基丙基甜菜碱	2	--	--	--

Mg ²⁺	--	--	1	1
Ca ²⁺	0.5	1	--	--
甲苯磺酸钠	3	3	3	3
乙醇	4	4	4	4
水	----- 余 量 -----			

在需要特别高起泡性能的组合物（例如餐具洗涤）时，存在的C₁₄或更高级脂肪酸的量优选小于约5%，较优选小于约2%，最优选基本上不存在，因为它们能抑制起泡。因此，高泡组合物的配制者希望避免将泡沫抑制量的上述脂肪酸引入含有多羟基脂肪酸酰胺的高泡组合物中，和/或避免在组合物成品贮存时生成C₁₄或更高级脂肪酸酰胺。一个简单的方法是用C₁₂酯反应物制备本发明中的多羟基脂肪酸酰胺。幸而，使用氧化胺或磺基甜菜碱可克服由脂肪酸引起的一些不利的起泡作用。

当配制者希望将阴离子荧光增白剂加入含有相当高浓度（如10%或更高）阴离子或多阴离子替代物如多羧酸盐助洗剂的液体洗涤剂中时，会发现，有效的是将增白剂和水及多羟基脂肪酸酰胺预混合，然后将预混合料加入最终的组合物中。

聚谷氨酸或聚天冬氨酸分散剂可有效地与加沸石助洗剂的洗涤剂一起使用。A E液体或薄片和D C - 5 4 4（Dow Corning）是本发明中有用的泡沫抑制剂的另一个例子。

化学技术领域技术熟练的人员会意识到，用二糖或高级糖如麦芽糖制备本发明的多羟基脂肪酸酰胺将导致生成其支链取代基Z被多羟基环状结构封端的多羟基脂肪酸酰胺。充分预期该物质可用于本发明中，而不改变所公开的和要求保护的发明的实质和范围。