



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104428404 B

(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201380037095.8

(22)申请日 2013.06.21

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104428404 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据  
12176406.2 2012.07.13 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.01.12

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/063038 2013.06.21

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/164492 EN 2013.11.07

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 A·J·金马 D·诺依曼

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 张双双 刘金辉

(51)Int.Cl.  
C11D 1/42(2006.01)  
C11D 1/44(2006.01)  
C11D 1/72(2006.01)

审查员 陈伊诺

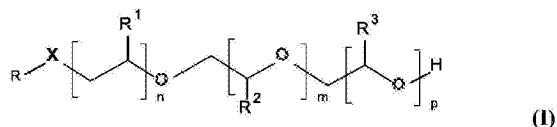
权利要求书5页 说明书20页 附图13页

## (54)发明名称

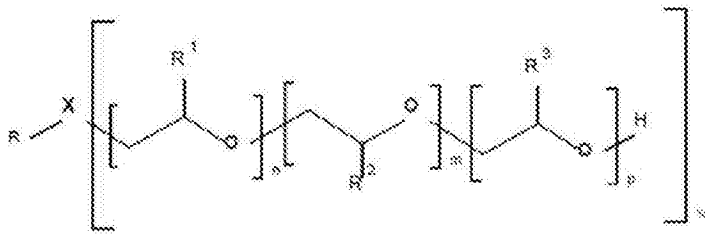
烷氧基化非离子表面活性剂在含水膜清洁组合物中作为添加剂的用途

## (57)摘要

本发明的目的涉及支化烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中该表面活性剂具有的HLB<sub>d</sub>值为9-12.5且平均支化度B<sub>s</sub>≥1.5以及其中该表面活性剂具有下式(I),其中-R为C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>线性或支化烃链,-X为O或N,-R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>相互独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基或这些的混合物,-n取值为1-8,-m取值为1-8,-p取值为0-8。



1. 烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有的HLB<sub>d</sub>值为9-12.5且平均支化度B<sub>s</sub>≥1.5以及其中所述表面活性剂具有下式:



(I),

其中

-R为C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>线性或支化烃链,

-X为O或N,其中如果X为O则w为1,如果X为N则w为2,

-R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>相互独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基或这些的混合物,

-n取值为1-8,

-m取值为1-8,

-p取值为0-8。

2. 根据权利要求1的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中平均支化度B<sub>s</sub>≥2。

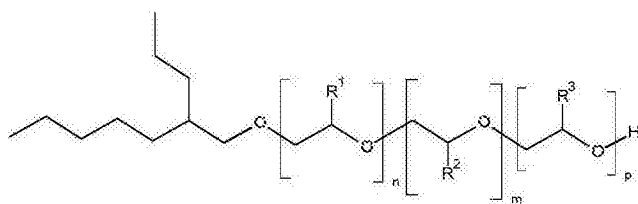
3. 根据权利要求1的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中R<sup>1</sup>为甲基,R<sup>2</sup>为氢,R<sup>3</sup>为氢或甲基。

4. 根据权利要求2的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中R<sup>1</sup>为甲基,R<sup>2</sup>为氢,R<sup>3</sup>为氢或甲基。

5. 根据权利要求1的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中R<sup>1</sup>为氢,R<sup>2</sup>为甲基,R<sup>3</sup>为氢或甲基。

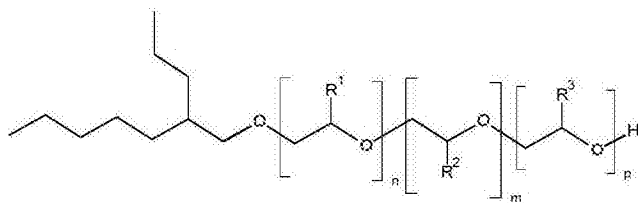
6. 根据权利要求2的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中R<sup>1</sup>为氢,R<sup>2</sup>为甲基,R<sup>3</sup>为氢或甲基。

7. 根据权利要求1的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



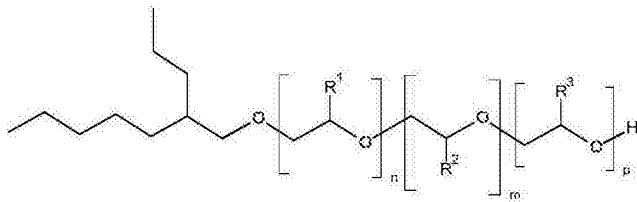
(II).

8. 根据权利要求2的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



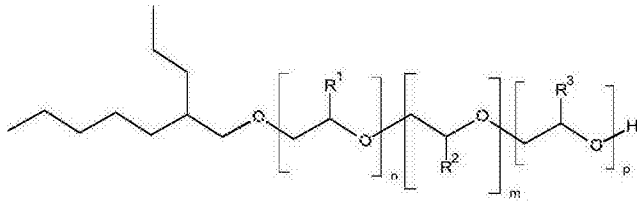
(II).

9. 根据权利要求3的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



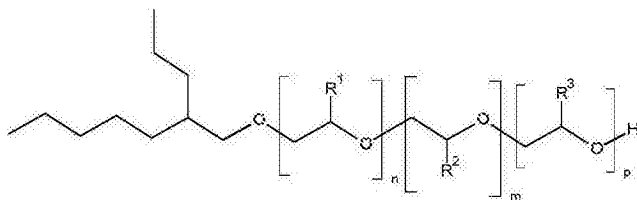
(II).

10. 根据权利要求4的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



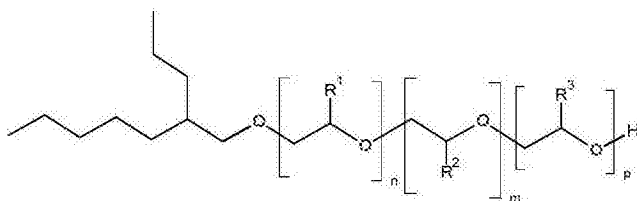
(II).

11. 根据权利要求5的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



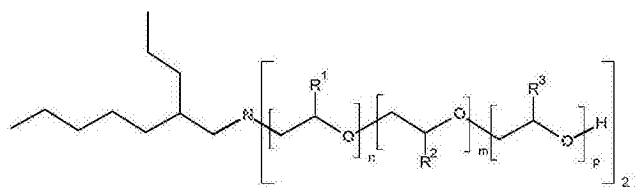
(II).

12. 根据权利要求6的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



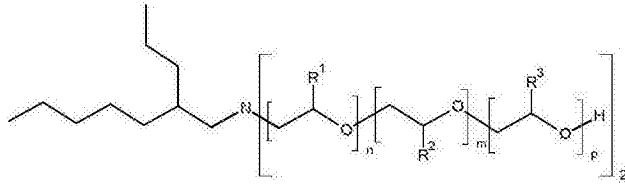
(II).

13. 根据权利要求1的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



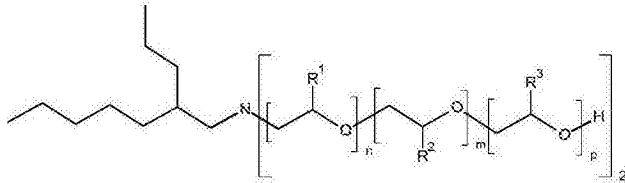
(III).

14. 根据权利要求2的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



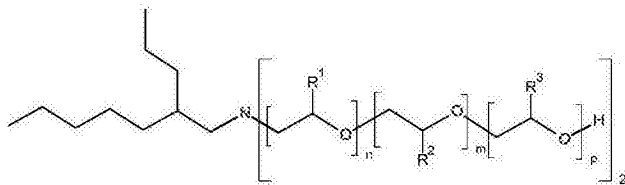
(III).

15. 根据权利要求3的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



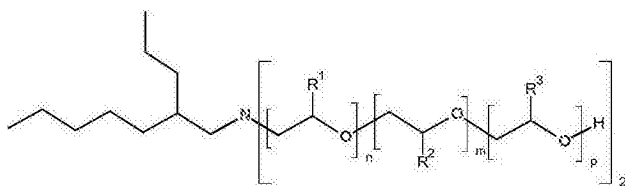
(III).

16. 根据权利要求4的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



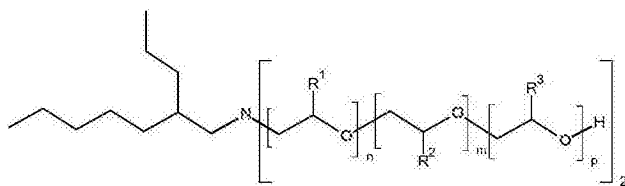
(III).

17. 根据权利要求5的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



(III).

18. 根据权利要求6的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述表面活性剂具有下式:



(III).

19. 根据权利要求1的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中

-R为具有13个碳原子的支化烷基链,

-X为0.

20. 根据权利要求2的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中

-R为具有13个碳原子的支化烷基链,

-X为0.

21. 根据权利要求3的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中

-R为具有13个碳原子的支化烷基链,

-X为O。

22. 根据权利要求4的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中

-R为具有13个碳原子的支化烷基链,

-X为O。

23. 根据权利要求5的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中

-R为具有13个碳原子的支化烷基链,

-X为O。

24. 根据权利要求6的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中

-R为具有13个碳原子的支化烷基链,

-X为O。

25. 根据权利要求1-24中任一项的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中表面活性剂在所用膜清洁组合物中的浓度为100ppm至10重量%。

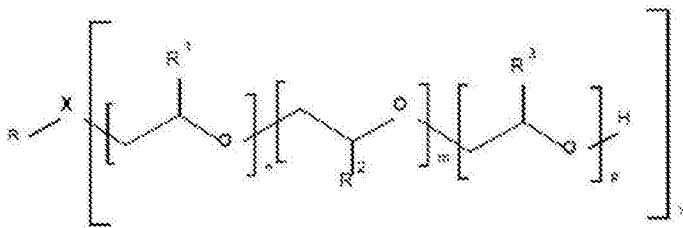
26. 根据权利要求1-24中任一项的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述膜材料为聚醚砜、聚酰胺、聚砜或聚偏二氟乙烯。

27. 根据权利要求25的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述膜材料为聚醚砜、聚酰胺、聚砜或聚偏二氟乙烯。

28. 一种由膜除污的方法,包括下列步骤:

i) 用水预洗所述膜,

ii) 使包含非离子表面活性剂的含水膜清洁组合物在所述膜上循环,其中所述表面活性剂具有的HLB<sub>d</sub>值为9-12.5且平均支化度B<sub>s</sub>≥1.5以及其中该表面活性剂具有下式:



(I),

其中

-R为C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>线性或支化烃链,

-X为O或N,其中如果X为O则w为1,如果X为N则w为2,

-R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>相互独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基或这些的混合物,

-n取值为1-8,

-m取值为1-8,

-p取值为0-8

- iii) 用所述膜清洁组合物浸泡所述膜,
- iv) 任选高流速泵送,
- v) 冲洗所述膜清洁组合物。

29. 根据权利要求1-24中任一项的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其用于pH为8-14的清洁组合物。

30. 根据权利要求1-24中任一项的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其用于pH为0-5的清洁组合物。

31. 根据权利要求1-24中任一项的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其用于含有螯合剂和/或助洗剂和/或第二助洗剂和/或酶的清洁组合物。

32. 根据权利要求31的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中所述螯合剂为甲基甘氨酸二乙酸钠和/或谷氨酸二乙酸钠。

33. 根据权利要求1-24中任一项的烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其用于含有聚磷酸盐和/或膦酸盐的清洁组合物。

## 烷氧基化非离子表面活性剂在含水膜清洁组合物中作为添加剂的用途

[0001] 本发明的目的涉及支化烷氧基化非离子表面活性剂作为含水膜清洁组合物的添加剂的用途,其中该表面活性剂具有的HLB<sub>d</sub>值为9-12.5且平均支化度B<sub>s</sub>≥1.5。

[0002] 在许多与水净化如废水处理或海水脱盐相关的工业应用中,使用膜来将水与盐和/或其他杂质分离。广泛使用的膜方法包括微滤、超滤、纳滤、反渗透、电解和渗析。微滤和超滤广泛用于食品和饮料加工(啤酒微滤、乳清浓缩)、生物技术应用和药物工业(抗生素生产、蛋白质提纯)、水净化和废水处理、微电子工业以及其他中。纳滤和反渗透膜主要用于水净化目的(即水的脱盐)。膜的性能由孔的尺寸和膜的表面材料确定。典型的膜材料是聚砜、聚醚砜、聚酰胺、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯和聚酰亚胺。在该清洁方法过程中的分离机理被认为是筛分作用,其中所施加压力的增加提高通量率。然而,膜可能因该分离方法中存在的某些物质吸附或解吸而污损,这导致膜的孔被盐和/或其他杂质堵塞。这引起膜性能在该分离方法中的降低。污损主要来自三种来源,即进料水中的颗粒、微溶性矿物的聚集和微生物生长。所有这些状况要求经常清洁。迄今所用清洁方法包括在非常酸性、中性或非常碱性pH下使用表面活性剂的清洁溶液(强力清洁)和/或对该膜施加反压(化学增强反洗)。大多数情况下将阴离子表面活性剂(LAS)用于清洁溶液中,因为直到现在也未已知不会堵塞膜的有效非离子表面活性剂。若施加的话,在所用清洁溶液中的表面活性剂浓度为100-1000ppm,因阴离子表面活性剂的发泡而受限制。非离子表面活性剂倾向于对膜呈现亲和性或显示出不良的膜清洁效率。它们难以随后洗去并且本身倾向于堵塞该膜的孔(Owners manual ECH20 Tec.Watermakers,1000-BHL-2,第9页;DOW Filmtec,Form No.609-01010-498QRP;Hydranautics Technical Application Bulletin No 109,2002年2月22日,Revision B,第3页;K.Yamagiwa,H.Kobayashi,A.Ohkawa,M.Onodura,J.Chem.Eng Jp 26, No1,13,1993)。因此更常用离子性表面活性剂,但它们具有的缺点是它们在膜清洁方法过程中产生泡沫。

[0003] WO 03/022752涉及用于在含水体系中降低生物薄膜的方法中的含有酶和表面活性剂的混合物,所述体系为交叉流过滤体系或反渗透体系。所用表面活性剂可以是非离子性、阴离子性、两性、阳离子性或其组合。

[0004] EP 2 164 939 B1涉及一种包含式R<sub>1</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-OH的格尔伯特醇乙氧基化物的液体洗涤剂组合物,其中R<sub>1</sub>为C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>烷基且n为2-10。该用于洗涤纺织品的液体洗涤剂组合物含有在用于净化纺织品洗涤工艺的废水的膜过滤单元中不影响过滤工艺的组分。

[0005] WO 2005/118760 A1描述了一种用于洗涤纺织品的糊状清洁或洗涤剂组合物,其适合用于净化来自该洗涤方法的包含脂肪醇烷氧基化物的废水。所述脂肪醇烷氧基化物具有通式R-(EO)<sub>x</sub>-(PO)<sub>y</sub>,其中R可以为支化C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>烷基链且x和y之和为至少5。

[0006] US 2009/0200234描述了一种通过施加酸性活性氧应用溶液并随后施加碱性过载溶液而从膜中除污的方法。该酸性活性氧溶液包含过氧化物和可以为非离子性、阴离子性、阳离子性、两性、两性离子或其混合物的表面活性剂。

[0007] DE 197 26 287 A1公开了一种用于以工业规模清洁织物的方法中的产品组合物,

其中该产品组合物包含线性和/或支化乙氧基化和/或丙氧基化C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>脂肪醇。在该工艺过程中聚集的废水借助膜过滤单元处理。

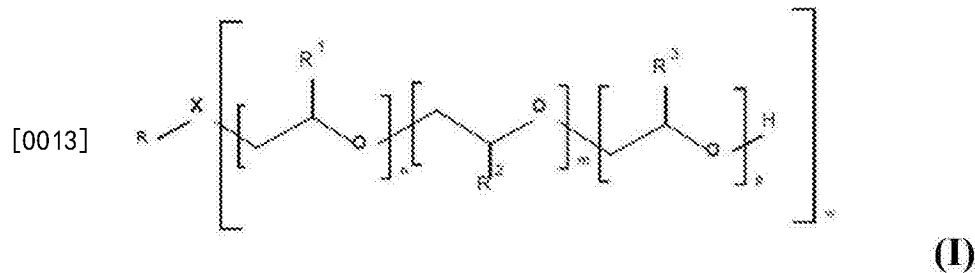
[0008] WO 02/46351 A1涉及一种含有乙氧基化支化或未支化C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>脂肪醇的洗涤剂或清洁剂,其中平均乙氧基化程度取值为5-20。在该工艺过程中聚集的废水借助膜过滤单元处理。

[0009] DE 44 45 070 A1公开了一种通过向含水体系中加入酶和二醇组分而生物薄膜除去或防止在该体系的表面上形成粘质物的方法。该二醇组分具有下式:R<sup>2</sup>(O-R<sup>1</sup>)<sub>n</sub>-O-R<sup>3</sup>,其中n为小于10的整数,R<sup>1</sup>为具有2或3个碳原子的烷基且R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>在每种情况下相互独立地为氢、具有1-6个碳原子的烷基或芳基。

[0010] 因此,本发明的目的是要找到不会沉积于膜上并堵塞孔,同时低发泡且在用于清洁膜的水溶液中显示出良好和快速清洁性能的非离子表面活性剂。

[0011] 惊人地发现式(I)所示的HLB<sub>d</sub>值为9-12.5且平均支化度≥1.5,优选≥2的烷氧基化非离子表面活性剂当用作含水膜清洁组合物的添加剂时就该膜的清洁性能和清洁速度提供了优异结果,同时具有与膜表面的降低亲和性和低发泡特性。

[0012] 所述非离子表面活性剂具有下式(I):



[0014] R为线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>烃链,

[0015] X为O或N,其中如果X为O则w为1,如果X为N则w为2,

[0016] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>相互独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基或这些的混合物且优选n取值为1-8,最优选n取值为1-6。

[0017] 优选m取值为1-8,最优选m取值为2-6。

[0018] 优选p取值为0-8,最优选p取值为1-6。

[0019] 优选本发明所用表面活性剂具有的计算HLB<sub>d</sub>值为9-12.5且平均支化度B<sub>s</sub>≥1.5,优选B<sub>s</sub>≥2。

[0020] 平均支化度

[0021] 脂肪醇的支化度定义为脂族烃中与3个额外碳原子键合的碳原子(3°碳原子)的数目加上与4个额外碳原子键合的碳原子(4°碳原子)的数目的两倍。平均支化度B<sub>h</sub>计算为各脂族烃分子的所有支化度之和除以各脂族烃分子的总数。

[0022]  $B_h = n * C(3^\circ) + 2 * m * C(4^\circ)$

[0023] 亚烷氧基链中的支化度定义为与氢以外的3个额外原子键合的碳原子(3°碳原子)的数目加上与氢以外的4个原子键合的碳原子(4°碳原子)的数目的两倍。平均支化度B<sub>a</sub>计算为各亚烷氧基分子的所有支化度之和除以各亚烷氧基分子的总数。

[0024]  $B_a = p * C(3^\circ) + 2 * q * C(4^\circ)$

[0025] 作为进一步的定义,叔胺结构部分(NR<sub>3</sub>)具有的支化度为1(B<sub>N</sub>=1)。

[0026] 表面活性剂的平均支化度 $B_s$ 为烃部分的平均支化度 $B_h$ 和来自亚烷氧基的量的支化 $B_a$ 以及若存在的话叔胺结构部分 $B_N$ 的支化之和:

$$[0027] \quad B_s = B_h + B_a + B_N$$

[0028] 支化度例如可以通过使用 $^{13}\text{C}$  NMR方法如COSY、DEPT、INADEQUATE,然后经由使用松弛试剂量化而确定。也可以使用其他NMR方法和GCMS。

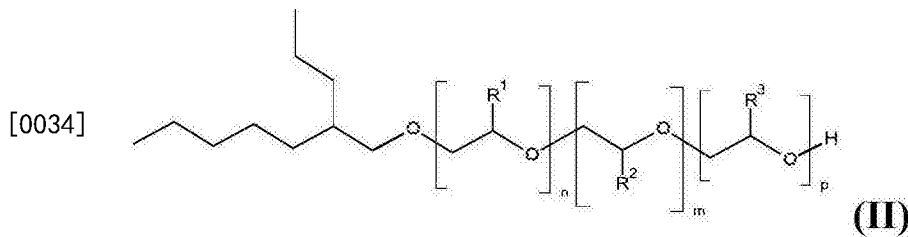
[0029] 本发明所用表面活性剂具有的平均支化度 $B_s \geq 1.5$ ,优选 $B_s \geq 2$ 。

[0030] 优选本发明所用非离子表面活性剂为乙氧基化和/或丙氧基化的。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,根据式(I), $R^1$ 为甲基, $R^2$ 为氢, $R^3$ 为氢或甲基。

[0032] 在本发明的另一实施方案中,根据式(I), $R^1$ 为氢, $R^2$ 为甲基, $R^3$ 氢或甲基。

[0033] 优选的该膜清洁组合物中所用烷氧基化表面活性剂示于式(II)中且包括2-丙基庚基混合乙氧基化和丙氧基化脂肪醇,其中根据式(I),R为2-丙基庚基且X为0:

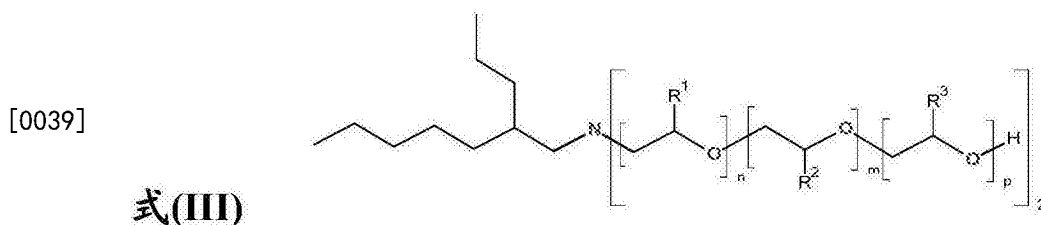


[0035] 优选n取值为1-6。

[0036] 优选m取值为1-6。

[0037] 优选p取值为0-6,最优选p取值为1-6。

[0038] 进一步优选的该膜清洁组合物中所用烷氧基化表面活性剂包括支化脂肪醇烷氧基化物,其中该表面活性剂具有下式:



式(III)

[0040] 其中根据式(I),R为2-丙基庚基且X为N。

[0041] 优选n取值为1-6。

[0042] 优选m取值为1-6。

[0043] 优选p取值为0-6,最优选p取值为1-6。

[0044] 进一步优选的该膜清洁组合物中所用烷氧基化表面活性剂包括式(I)的支化脂肪醇烷氧基化物,其中

[0045] -R为具有13个碳原子的支化烷基链,

[0046] -X为0。

[0047] 如本领域所已知,表面活性剂的计算HLB为其亲水或亲油程度的度量,通过Griffin方程确定(W.C.Griffin,J.Soc.Cosmet.Chem.1,311(1950);5,249(1954)-还参见H.Mollet等“Formulation Technology”,第1版,Wiley-VCH Verlags GmbH,Weinheim 2001,第70-73页):

$$[0048] \quad \text{HLB} = 20 * (1 - M_{\text{疏水物}} / M_{\text{总}})$$

[0049] 其中 $M_{\text{疏水物}}$ 为疏水部分的平均分子量且 $M_{\text{总}}$ 为该表面活性剂分子的总平均分子量。因此,计算HLB值基本代表该表面活性剂中亲水亚乙氧基与疏水烷基和/或芳基的比例。Griffin方程最初仅对乙氧基化物有效,对烷氧基化物无效。因为非离子表面活性剂中的亚丙氧基既不是纯疏水的也不是纯亲水的,我们将烷氧基化物的HLB<sub>d</sub>定义如下:

[0050] 
$$HLB_d = 20 * (1 - M_{\text{疏水物}}^d / M_{\text{总}})$$

[0051] 其中 $M_{\text{疏水物}}^d$ 为烷基链的平均分子量加上亚丙氧基平均分子量的一半且 $M_{\text{总}}$ 为该表面活性剂分子的总平均分子量。

[0052] 本发明所用表面活性剂具有的计算HLB<sub>d</sub>为9-12.5。

[0053] 醇烷氧基化物如EP 1675811所述合成,窄范围烷氧基化物根据US2005/0215452A1中的说明合成,胺烷氧基化物根据US 2011/0177945A1中的说明合成。

[0054] 十三烷基乙氧基化物根据EP 1675811制造。在碱性条件(KOH)下将十三烷醇(来自BASF SE的Isotridecanol N,由十二碳烯的羰基合成方法得到,而十二碳烯由丁烯三聚得到)乙氧基化成相应乙氧基化物。这些十三烷基乙氧基化物具有优异的环境特性(参见Kaluzá, U.和K. Taeger. 1996. Einfluss der chemischen Struktur auf **ökotoxikologische** Eigenschaften von Alkanol-Ethoxylaten (化学结构对醇乙氧基化物的生态毒理性能的影响). Tenside Surfactants Detergents, 33, 46-51)。

[0055] 相应地制造2-丙基庚醇乙氧基化物,其中所用工业级2-丙基庚醇由70-99重量% 2-丙基庚醇和1-30重量% 2-丙基-4-甲基己醇和/或2-丙基-5-甲基己醇构成。基于2-丙基庚基胺的表面活性剂由上述2-丙基庚醇制造。

[0056] 优选的该膜清洁组合物中所用烷氧基化表面活性剂包括2-丙基庚基混合乙氧基化和丙氧基化脂肪醇,其中氧化乙烯取代基的数目平均值为6且氧化丙烯取代基的数目平均值为1或5。

[0057] 在本发明的另一实施方案中,作为膜清洁组合物用添加剂使用的支化非离子表面活性剂具有的HLB<sub>d</sub>值为10-12.5且为包含5-7个氧化乙烯基团的乙氧基化支化十三烷醇。

[0058] 在优选实施方案中,本发明表面活性剂在所用膜清洁组合物中的浓度为100ppm至10重量%,优选1000ppm至5重量%。

[0059] 含水膜清洁组合物可以含有其他化合物如离子性表面活性剂,后者选自阴离子、阳离子、两性、两性离子表面活性剂和/或其混合物,以0-20重量%,优选3-15重量%,甚至更优选5-12重量%的浓度存在于该组合物中。

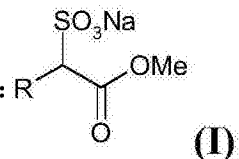
[0060] 可以存在于该膜清洁组合物中的其他化合物是消毒剂、酸、碱、助洗剂、螯合剂、酶、酶稳定剂、生物杀伤剂、水溶助长剂、增稠剂、氧化剂、还原剂。

[0061] 离子性表面活性剂

[0062] 阴离子表面活性剂的实例是羧酸盐、磺酸盐、磺基脂肪酸甲基酯、硫酸盐、磷酸盐。阳离子表面活性剂的实例是季铵化合物。两性离子表面活性剂的实例是甜菜碱或胺氧化物。

[0063] “羧酸盐”为在分子中包含至少一个羧酸根的化合物。根据本发明可以使用的羧酸盐的实例是皂类如碱金属或铵的硬脂酸盐、油酸盐、椰油酸盐以及醚羧酸盐。

[0064] “磺酸盐”为在分子中包含至少一个磺酸根的化合物。根据本发明可以使用的磺酸盐的实例是烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐、磺化油、烯烴磺酸盐、芳族磺酸盐。

[0065] “磺基脂肪酸甲基酯”为具有如下通式(I)的化合物： 其中R具有

6-20个碳原子,优选10-18个碳原子,特别优选14-16个碳原子。

[0066] “硫酸盐”为在分子中包含至少一个SO<sub>4</sub>基团的化合物。根据本发明可以使用的硫酸盐的实例是脂肪酸醇硫酸盐如椰油脂肪醇硫酸盐(CAS97375-27-4)、其他醇硫酸盐、椰油脂肪醇醚硫酸盐、其他醇醚硫酸盐。

[0067] “磷酸盐”为包含至少一个PO<sub>4</sub>基团的化合物。根据本发明可以使用的磷酸盐的实例是烷基醚磷酸盐、磷酸盐、单-和二烷基磷酸盐。

[0068] 当生产本发明的化学组合物时,阴离子表面活性剂优选作为盐加入。可接受的盐例如为碱金属盐,如钠、钾和锂盐,以及铵盐,如单(羟基乙基)铵、二(羟基乙基)铵和三(羟基乙基)铵盐。

[0069] 一组阳离子表面活性剂是季铵化合物。

[0070] “季铵化合物”为每分子包含至少一个R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>基团的化合物。在季铵化合物中有用的抗衡离子的实例是椰油脂肪-、脂肪质脂肪-或鲸蜡基/油基三甲基铵的卤素、甲基硫酸根、硫酸根和碳酸根。

[0071] 特别合适的阳离子表面活性剂是酯季化物,尤其是单-、二-和三链烷醇胺,其被C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>碳酸酯化并随后用烷基化剂季化,咪唑啉季化物,尤其是1-烷基咪唑啉盐。

[0072] 甜菜碱为每分子包含至少一个阳离子单元和至少一个阴离子单元的表面活性剂。根据本发明可以使用的甜菜碱的实例是椰油酰胺基丙基甜菜碱。

[0073] 胺氧化物为包含至少一个N-O单元的表面活性剂,胺氧化物的实例是烷基二甲基胺氧化物。

[0074] 助剂

[0075] 生物杀伤剂可以是氧化剂,卤素如氯和碘以及释放它们的物质,醇如乙醇、1-丙醇和2-丙醇,醛如甲醛、戊二醛、乙二醛,酚类,氧化乙烯,氯己定和甲硫酸美西铵(mecetroniummetilsulfate)。

[0076] 使用生物杀伤剂的优点是致病病菌很难生长。致病病菌可以是细菌、孢子、真菌和病毒。

[0077] 酸为可以有利地用于溶解或避免结垢的化合物。酸的非限制性实例是甲酸、乙酸、柠檬酸、盐酸、硫酸和磺酸,如甲磺酸。

[0078] 碱为可以用于调节对配位剂优选的pH范围的化合物。根据本发明可以使用的碱的实例是NaOH、KOH和氨基乙醇。

[0079] 还原剂是可以用于消除氧化剂的残余物的化合物,实例是亚硫酸氢钠。

[0080] 作为无机助洗剂,尤其有用的是下列:

[0081] -具有离子交换性能的结晶和无定形硅铝酸盐,如沸石:不同类型的沸石是有用的,尤其是呈其Na形式或其中Na部分被其他阳离子如Li、K、Ca、Mg或铵替代的形式的A、X、B、P、MAP和HS类型的那些;

[0082] -结晶硅酸盐,如二硅酸盐和层状硅酸盐,例如δ-和β-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。硅酸盐可以作为碱

金属、碱土金属或铵盐使用,优选Na、Li和Mg的硅酸盐;

[0083] -无定形硅酸盐,如偏硅酸钠和无定形二硅酸盐;

[0084] -碳酸盐和碳酸氢盐:这些可以作为碱金属、碱土金属或铵盐使用。优选Na、Li和Mg的碳酸盐和碳酸氢盐,尤其是碳酸钠和/或碳酸氢钠;

[0085] -聚磷酸盐,如三聚磷酸五钠,三聚磷酸钠;

[0086] -膦酸盐,

[0087] 可以用作低聚和聚合第二助洗剂的是低聚和聚合碳酸,如丙烯酸和天冬氨酸的均聚物,低聚马来酸;马来酸和丙烯酸,甲基丙烯酸或C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>烯烃,例如异丁烯或长链 $\alpha$ -烯烃,乙烯基C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基醚,乙酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>醇的(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物。优选丙烯酸的均聚物和丙烯酸与马来酸的共聚物。低聚和聚合碳酸优选以酸或钠盐使用。

[0088] 螯合剂是可以结合阳离子的化合物。它们可以用于降低水硬度并螯合重金属。螯合剂的实例是NTA,EDTA,MGDA,DTPA,DTPMP,IDS,HEDP, $\beta$ -ADA,GLDA,柠檬酸,羧基二琥珀酸和丁烷四碳酸。使用这些化合物的优点在于许多用作螯合剂的化合物在软水中更具活性这一事实。除此以外,可以降低或甚至避免结垢。

[0089] 有用的酶例如为蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶、纤维素酶、甘露聚糖酶、氧化酶和过氧化物酶、多糖酶。

[0090] 水溶助长剂为提高表面活性剂在该化学组合物中的溶解度的化合物。实例是枯烯磺酸盐。

[0091] 增稠剂是提高该化学组合物的粘度的化合物。增稠剂的非限制性实例是聚丙烯酸酯和疏水改性的聚丙烯酸酯,聚氨酯,黄原胶,膨润土。使用增稠剂的优点是具有更高粘度的液体在待处理的表面倾斜或甚至垂直时在该表面上具有更长停留时间。这导致相互作用时间提高。

[0092] 膜

[0093] 典型的膜材料是聚砜、聚醚砜、聚酰胺、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺。

[0094] 该膜由选自聚酯、聚砜、聚碳酸酯、聚丙烯、聚酰胺(PA)和聚醚砜(PES)的聚合物构成。

[0095] 聚烯烃如聚丙烯可以是由至少一种烯烃单体或由至少一种烯烃单体和马来酸系单体形成的聚合物。聚烯烃的实例是低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、双轴取向聚丙烯(BOPP)、聚丁二烯、聚四氟乙烯(Teflon-PTFE)、氯化聚乙烯和异丙烯-马来酸酐共聚物。

[0096] 聚酰胺可以是由至少一种具有酰胺基团或氨基以及羧基的单体或由至少一种具有两个氨基的单体和至少一种具有两个羧基的单体形成聚合物。具有酰胺基团的单体实例是己内酰胺。二胺的实例是1,6-二氨基己烷。二羧酸的实例是己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和1,4-萘二甲酸。聚酰胺的实例是聚己二酰六亚甲基二胺和聚己内酰胺。

[0097] 聚酯可以是由至少一种具有羟基以及羧基的单体或由至少一种具有两个羟基的单体和至少一种具有两个羧基或内酯基团的单体形成的聚合物。具有羟基以及羧基的单体的实例是己二酸。二醇的实例是乙二醇。具有内酯基团的单体实例是己内酯。

[0098] 二羧酸的实例是对苯二甲酸、间苯二甲酸和1,4-萘二甲酸。聚酯的实例是聚对苯

二甲酸乙二醇酯 (PET)。所谓的醇酸树脂也被认为属于聚酯聚合物。

[0099] 聚碳酸酯的实例是聚(芳族碳酸酯)和聚(脂族碳酸酯)。

[0100] 聚(脂族碳酸酯)可以由二氧化碳和至少一种环氧化物形成。

[0101] 砜基聚合物的实例是聚芳基砜、聚醚砜 (PES)、聚苯基砜 (PPS) 和聚砜 (PSF)。聚砜 (PSF) 是由4,4'-二氯二苯基砜和双酚A形成的聚合物。

[0102] 在一个实施方案中,本发明涉及上文所述烷氧基化非离子表面活性剂的用途,其用于pH为8-14的清洁组合物。

[0103] 在一个实施方案中,本发明涉及上文所述烷氧基化非离子表面活性剂的用途,其用于pH为0-5的清洁组合物。

[0104] 在一个实施方案中,本发明涉及上文所述烷氧基化非离子表面活性剂的用途,其用于含有螯合剂和/或助洗剂和/或第二助洗剂和/或酶的清洁组合物。

[0105] 在一个实施方案中,本发明涉及上文所述烷氧基化非离子表面活性剂的用途,其中所述螯合剂为甲基甘氨酸二乙酸钠和/或谷氨酸二乙酸钠。

[0106] 在一个实施方案中,本发明涉及上文所述本发明烷氧基化非离子表面活性剂的用途,其用于含有聚磷酸盐和/或膦酸盐的清洁组合物。本发明的另一目的是要提供一种由膜除污的方法。用于清洁膜的典型方法由下列步骤构成 (Hydranautics Technical Service Bulletin October 2011TSB107.21):

[0107] 用水预洗

[0108] 用清洁溶液循环

[0109] 浸泡

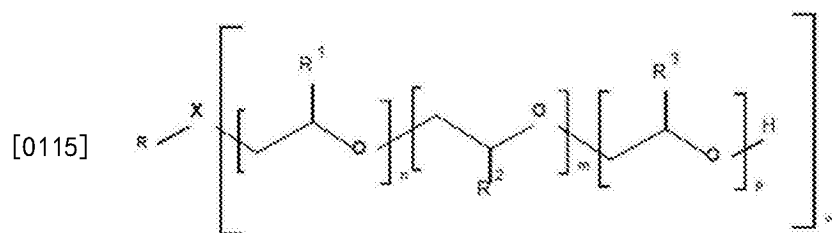
[0110] 高流速泵送

[0111] 冲洗。

[0112] 本发明方法包括下列步骤:

[0113] i) 用水预洗该膜,

[0114] ii) 使包含非离子表面活性剂的含水膜清洁组合物在该膜上循环,其中该表面活性剂具有的HLB<sub>d</sub>值为9-12.5且平均支化度B<sub>s</sub> ≥ 1.5以及其中该表面活性剂具有下式:



(I),

[0116] 其中

[0117] -R为C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>线性或支化烃链,

[0118] -X为O或N,其中如果X为O则w为1,如果X为N则w为2,

[0119] -R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>相互独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基或这些的混合物,

[0120] -n取值为1-8,

[0121] -m取值为1-8,

- [0123] -p取值为0-8
- [0124] iii) 用该膜清洁组合物浸泡该膜,
- [0125] iv) 任选高流速泵送,
- [0126] v) 冲洗该膜清洁组合物。
- [0127] 取决于污损,该整个方法可以用各种清洁溶液重复,优选2-5次。各次清洁花至多12小时,取决于污损的量和类型。

#### 实施例:

##### [0128] 聚酰胺薄膜制备 (PA层)

[0129] 在氨水溶液 (Acros Organics, 比利时Geel) 和过氧化氢 (Merck, 德国Darmstadt) 的混合物中氧化新清洁的平坦二氧化硅载体材料 (硅晶片15×20mm, GESIM, 德国或SiO<sub>2</sub>涂敷的QCM-D晶体, Q-sense, 瑞典) 或载玻片 (24×24mm, **Menzel-Gläser**, Braunschweig, 德国), 然后将它们用六甲基二硅氮烷 (ABCRC, Karlsruhe, 德国) 疏水化。然后通过施加来自PA-12溶液 (**VESTAMID**<sup>®</sup> L2101F, Evonik Industries, 德国) 的旋涂层使聚酰胺薄膜固定化。将0.2%的VESTAMID溶液溶于六氟异丙醇 (Fluka, 德国) 中并随后在4000rpm下旋涂30s (RC 5Suess Microtec, Garching, 德国)。聚酰胺薄膜显示的厚度为25±2nm (椭圆光度法, SE 400, Sentech, 德国Berlin)。

##### [0130] 聚(醚砜)薄膜制备 (PES层)

[0131] 在氨水溶液 (Acros Organics, 比利时Geel) 和过氧化氢 (Merck, 德国Darmstadt) 的混合物中氧化新清洁的平坦二氧化硅载体材料 (硅晶片15×20mm, GESIM, 德国或SiO<sub>2</sub>涂敷的QCM-D晶体, Q-sense, 瑞典) 或载玻片 (24×24mm, **Menzel-Gläser**, Braunschweig, 德国), 然后将它们用六甲基二硅氮烷 (ABCRC, Karlsruhe, 德国) 疏水化。然后通过施加来自PES溶液 (Ultrason PES Type E 6020P, BASF SE, 德国) 的旋涂层使聚醚砜薄膜固定化。将0.3%的Ultrason PES溶液溶于二氯甲烷 (Acros Organics, 德国) 中并随后在4000rpm下旋涂30s (RC 5Suess Microtec, Garching, 德国)。该Ultrason层薄膜显示的厚度为30±2nm (椭圆光度法, SE 400, Sentech, 德国Berlin)。

##### [0132] 通过石英晶体微天平 (QCM) 的表面活性剂 (清洁剂) 吸附

[0133] 表面活性剂在聚酰胺和聚醚砜薄膜上的吸附在恒定温度 (23°C) 下通过使用QCM-E4 (Q-Sense AB, Gothenburg, 瑞典) 分析。使聚合物涂敷的QCM晶体在去离子水中溶胀而获得稳定基线并随后用溶于去离子水中的不同表面活性剂 (0.025%活性物) 孵育。所得单组分层的稳定性/解吸通过用去离子水漂洗而评价。使用吸附/解吸组分诱发的频率和耗散变化来确定表面活性剂的表面浓度变化。

##### [0134] BSA/藻酸盐/腐殖酸 (海洋) 污损层的制备 (PA)

[0135] 污损层通过直接用0.25%藻酸盐溶液 (AG; 中等粘度, Sigma-Aldrich)、200ppm牛血清白蛋白 (BSA; Sigma-Aldrich) 和20ppm腐殖酸 (HA; Sigma-Aldrich) 覆盖在二氧化硅载体材料上制备的PA薄膜基材而产生。在10min吸附之后通过小心倾斜晶片并随后在60°C下干燥5min而除去过量液体。分子污损层通过将它们浸入浓CaCl<sub>2</sub> (Merck) 溶液 (8% [w/v]) 中10sec并随后进行在室温下额外干燥的步骤而稳定化。在用MilliQ漂洗之后, 将这类层用于

所有随后清洁试验。在清洁试验之前,所有分子污损层在MilliQ中浸渍1min并在室温下干燥。所得层厚通过椭圆光度法分析。

#### [0136] 乳白蛋白/酪蛋白(牛奶)污损层的制备 (PES)

[0137] 污损层通过将PES薄膜基材浸入溶于MilliQ中的过量0.1重量% $\alpha$ -乳白蛋白(LA, Sigma-Aldrich)和1%酪蛋白(CA,可溶于碱,Merck)中而制备。取出基材并在60°C下使残留在顶部的液体层的吸附进行2min。然后丢弃过量液体并将基材在60°C下干燥30min。为了稳定各层,将干燥的基材浸入浓CaCl<sub>2</sub>溶液(8% [w/w])中10sec,然后进行在室温下额外干燥步骤。将这类层用于所有随后清洁试验。在清洁试验之前,所有分子污损层在硬水(16° dH, pH 8)中浸渍1min并在室温下干燥。所得层厚由椭圆光度法分析。

#### [0138] 清洁效率的评价

[0139] 对选取的清洁条件(碱性pH)和试剂(表面活性剂)测试其降低多组分污损层厚度的潜力。除非另有指明,将所有物质溶于去离子水(pH 12)中(活性物浓度0.025%)以清洁PA表面上的BSA/AG/HA层。为了清洁PES表面上的LA/CA层(牛乳蛋白),在pH 8下在硬水(16° dH)中使用活性物浓度0.025%。在室温下将生物污损模型层浸入含有选取试剂的水溶液中10min,然后在去离子水中漂洗并在室温下干燥。残留层厚通过椭圆光度法确定。清洁效率根据下式计算:清洁效率=[1-(残留层厚/初始层厚)]\*100%。

#### [0140] 通过椭圆光度法测定层厚

[0141] 使用来自Sentech Instruments GmbH,德国的微焦点椭率计Sentech SE-400以波长 $\lambda=632.8\text{nm}$ 测定层厚。将入射角设定为65、70和75°。对于其他厚度测量,应用多层模型来计算污损层和下面聚酰胺薄膜的厚度。折射率为: $n_{(\text{Si})}=3.858$ ;  $n_{(\text{SiO}_2)}=1.4571$ ;  $n_{(\text{聚酰胺薄膜})}=1.50$ 且 $n_{(\text{污损层})}=1.47$ 。所有数据作为平均值给出。

#### [0142] 2.细菌污损层

##### [0143] 细菌菌株和生长条件

[0144] 为了产生细菌污损层,在该研究中使用海洋细菌Cobetia marina (DSMZ4741)。该菌株购自德国DSMZ菌种保藏。将海盐蛋白胨(SSP,所有成分购自Sigma-Aldrich)(海盐20g;蛋白胨18g;去离子水1,000ml,pH 7.8)用作生长培养基。将该培养原液(culture stock)维持在海盐蛋白胨琼脂(SSPA,所有成分购自Sigma-Aldrich)斜面(slant)上(海盐20g;蛋白胨18g;琼脂30g;去离子水1,000ml,pH 7.8)。在试验之前,在旋转振荡器上在180rpm和28°C下使培养物在SSP培养基中生长,以在对数成长期(logphase)获得细胞。

##### [0145] 细菌污损层的制备

[0146] 将在载玻片上制备的聚酰胺薄膜基材在人工海水(海盐20g;去离子水1,000ml,pH 7.8)中调节24小时,然后转移到细菌细胞悬浮液中。以在600nm波长下吸收度为0.2(DU 800,Beckman Coulter,Krefeld,德国)制备新生长的(对数成长期)细菌悬浮液。将调节后的复制载玻片(每个分析4块)放入二次培养皿的单个室中并加入5ml细菌悬浮液,由此完全浸渍载玻片。在28°C下在旋转振荡器(90rpm)上将各板置于孵育器中。孵育1小时后将载玻片转移到含有5ml新鲜SSP培养基的新二次培养皿中。在28°C下在旋转振荡器(90rpm)上将各板再孵育4小时以使附着的细菌在载玻片表面上增殖。在孵育结束时,将载玻片在人工海水中温和漂洗以除去任何非附着的细胞。

##### [0147] 对细菌污损层的清洁试验

[0148] 类似于使用多组分分子污损层的试验,对选取的清洁条件(pH 12)和试剂测试其除去细菌细胞和EPS基体的能力。额外地,评价单独或与表面活性剂2-丙基庚醇,6E0,1P0 (Lutensol XL 60,BASF SE)组合应用的蛋白酶枯草杆菌蛋白酶(来自地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)的VIII型枯草杆菌蛋白酶A,12U/mg,Sigma-Aldrich)和甲基甘氨酸二乙酸钠(Trilon M liquid,BASF SE)的清洁潜力。为此,将该酶(100 $\mu$ g/ml)和/或螯合剂(活性物浓度0.2%)和/或该表面活性剂(活性物浓度0.025%)溶于10mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>缓冲液(Sigma-Aldrich,pH 8.1)中。在室温下将细菌污损层浸入特定清洁溶液中10min,然后在去离子水中漂洗。然后立即将它们固定。

#### [0149] 固定和染色

[0150] 对于荧光显微法/光谱法和原子力显微法,通过将相应载玻片转移到含有4%仲甲醛(Sigma-Aldrich)的二次培养皿中固定细菌污损层。孵育15min后将各层用去离子水漂洗并通过氮气干燥。

[0151] 为了荧光染色,将载玻片放入定制孵育室中以避免背部染色。为了使EPS基体染色,在黑暗中加入溶于0.1M碳酸氢钠(Sigma-Aldrich)缓冲液(pH 8.3)中的Alexa 488共轭的伴刀豆球蛋白A(Molecular Probes,由荷兰Invitrogen分销)1小时(25 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>)。在孵育之后将该溶液取出并将样品用磷酸盐缓冲的盐水(PBS,Sigma-Aldrich)洗涤两次。为了染色细菌细胞,在黑暗中将DAPI溶液(溶于PBS中)应用于伴刀豆球蛋白A染色样品5min(25 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>)。在除去溶液之后将各层用去离子水洗涤两次。将样品从孵育室中取出并通过氮气干燥。

[0152] 对于扫描电子显微法,进行替换的固定程序以允许优化的EPS可视化。因此,将样品在PBS中洗涤并在室温下在含有2%仲甲醛、2%戊二醛和0.2%钌红的0.1M二甲基胍酸盐缓冲液pH 7.3中固定1小时。在含有7.5%蔗糖和0.1%钌红的0.1M二甲基胍酸盐缓冲液漂洗30min,然后在含有1%四氧化锇和0.05%钌红的0.1M二甲基胍酸盐缓冲液中后固定(所有试剂来自Sigma,德国;OsO<sub>4</sub>来自Roth,德国)。接下来将样品在去离子水中洗涤并临界点干燥(BAL-TEC CPD 030,Bal-Tec,Liechtenstein),用金溅射(溅射仪,BAL-TEC)并使用FEI XL 30扫描电子显微镜可视化。

#### [0153] 细菌污损层的形态分析

[0154] 在固定之后,通过显微法分析细菌污损层的形态。荧光染色的样品使用100x油物镜通过荧光光谱法(DMIRE2,Leica,Bensheim,德国)评价。因此,用360nm的激发波长和460nm的发射波长监测DAPI荧光,而对于Alexa 488共轭的伴刀豆球蛋白A,使用492nm的激发波长和520nm的发射波长。将这两个图像合并以产生叠加图。

[0155] 为了在更高分辨率下分析细菌污损层形态,使用原子力显微法(AFM)和扫描电子显微法(SEM)。AFM成像在风干样品上使用安装在Axiovert Observer D.1倒置光学显微镜(Zeiss,德国)上的JPK Nanowizard AFM(JPK Instruments,德国)进行。所用AFM悬臂具有的公称弹簧常数为60mN/m(SNL,Bruker)。优化反馈增益以得到拓扑图的最佳分辨率。拓扑图在1.5Hz的线速率下以恒定力接触模式记录,在整个测量中维持接触力 $\gg$ 200pN。SEM测量利用XL 30ESEM(FEI,荷兰)电子显微镜以高真空模式在施加5-10kV电压下在涂金样品上进行。

#### [0156] 通过荧光光谱法量化清洁效率

[0157] 将荧光染色的样品放入定制载玻片夹持器中。以使用3次闪光的顶部模式在盘判读者 (plate reader) (TECAN GENios的SPECTROFluor多孔盘判读者, Magellan软件, Crailsheim, 德国) 中测量DAPI和Alexa 488共轭的伴刀豆球蛋白A的荧光。将该盘判读者方法程序化以仿造6孔平底盘, 从而导致总数为16个测量点跨过各载玻片。使用这些点的平均数来确定在扣减空白之后附着于表面的相对细菌生物物质和EPS基体。作为空白, 使用聚酰胺载玻片, 其暴露于相同条件, 但不存在细菌。为了评价清洁效率, 将特定样品的荧光强度与未处理载玻片的荧光强度相比较, 从而显示最初沉积的生物薄膜。

[0158] 测定动态接触角

[0159] 动态接触角使用公司Dataphysics Instruments 5GmbH, Raiffeisenstr.34, Fildersstadt的OCAH 200型用于接触角测定的基于视频的高速测量仪器在旋涂载玻片上测量。

[0160] 将表1-6中所列本发明表面活性剂以0.2g/l的浓度用于水溶液中。

[0161] 在施用之后10秒内在23°C下不断测定接触角 (60次/秒)。在这些条件下在不加入表面活性剂下水的接触角保持在大约65°。支化十三烷基乙氧基化物的水溶液在PA上的接触角降至10°-33°。支化十三烷基乙氧基化物的水溶液在PES上的接触角降至17°-37°。优选在10秒之后接触角小于30°。

[0162] 表1. 支化C<sub>13</sub>醇乙氧基化物在聚酰胺上的吸附/解吸行为和清洁性能

[0163]

序号	起始醇	首基	在如下步骤后的表面活性剂层		清洁性能 [%]	平均总 M <sub>w</sub>	疏水物的平均 M <sub>w</sub>	HLB <sub>d</sub>	平均支化 B <sub>s</sub>
			4. 吸附步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]	4. 解吸步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]					

[0164]

1	支化 C <sub>13</sub> -OH	3 EO	645.0	149.1	2.8	332	200	8.0	2.2
2	支化 C <sub>13</sub> -OH	5 EO	390.7	120.6	60.0	420	200	10.5	2.2
3	支化 C <sub>13</sub> -OH	6 EO	365.7	57.9	65.0	464	200	11.4	2.2
4	支化 C <sub>13</sub> -OH	7 EO	364.8	91.2	50.9	508	200	12.1	2.2
5	支化 C <sub>13</sub> -OH	9 EO	350.8	73.2	13.3	552	200	12.8	2.2
6	支化 C <sub>13</sub> -OH	12 EO	271.6	15.4	5.5	728	200	14.5	2.2

[0165] 表2. 支化C<sub>13</sub>醇乙氧基化物在聚醚砜上的吸附/解吸行为和清洁性能

[0166]

序号	起始醇	首基	在如下步骤后的表面活性剂层		清洁性能 [%]	平均总 $M_w$	疏水物的平均 $M_w$	HLB <sub>d</sub>	平均支化 $B_s$
			4. 吸附步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]	4. 解吸步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]					
7	支化 C <sub>13</sub> -O H	3 EO	593.9	138.5	81.4	332	200	8.0	2.2
8	支化 C <sub>13</sub> -O H	5 EO	494.4	184.3	87.2	420	200	10.5	2.2
9	支化 C <sub>13</sub> -O H	6 EO	441.8	138.5	99.0	464	200	11.4	2.2
10	支化 C <sub>13</sub> -O H	7 EO	306.7	54.7	95.8	508	200	12.1	2.2
11	支化 C <sub>13</sub> -O H	9 EO	297.0	61.0	72.6	552	200	12.8	2.2
12	支化 C <sub>13</sub> -O H	12 EO	267.0	44.3	69.3	728	200	14.5	2.2

[0167] 表3. 2-丙基庚醇烷氧基化物在聚酰胺上的吸附/解吸行为和清洁性能

[0168]

序号	起始醇	首基组成	在如下步骤后的表面活性剂层		清洁性能 [%]	平均总 $M_w$	疏水物的平均 $M_w$	$HLB_d$	平均支化 $B_s$
			4. 吸附步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]	4. 解吸步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]					
13	2-丙基庚醇	3 EO	471.6	176.3	10.6	290	158	9.1	2
14	2-丙基庚醇	4 EO, 1 PO	521.9	36.3	99.5	392	216	10.5	2
15	2-丙基庚醇	4 EO, 1 PO(窄范围)	917.1	77.0	65.3	392	216	10.5	2
16	2-丙基庚醇	5 EO, 1 PO	283.3	8.3	89.5	436	216	11.4	2
17	2-丙基庚醇	5 EO, 1 PO(窄范围)	367.1	73.0	58.6	436	216	11.4	2
18	2-丙基庚醇	6 EO, 1 PO	287.7	57.8	94.7	480	216	12.4	2
19	2-丙基庚醇	7 EO, 1 PO	259.8	50.3	-3.6	524	216	12.9	2
20	2-丙基庚醇	8 EO, 1 PO	258.0	58.7	10.0	568	216	13.4	2
21	2-丙基庚醇	9 EO, 1 PO	257.6	68.6	-5.7	612	216	13.9	2
22	2-丙基庚醇	6 EO	136.8	16.5	-1.9	422	158	12.5	1

[0169] 表4. 2-丙基庚醇烷氧基化物在聚醚砜上的吸附/解吸行为和清洁性能

[0170]

序号	起始醇	首基组成	在如下步骤后的表面活性剂层		清洁性	平均总	疏水物	$HLB_d$	平均支
			4. 吸附步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]	4. 解吸步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]					

[0171]

					能 [%]	M <sub>w</sub>	的 平均 M <sub>w</sub>		化 B <sub>s</sub>
23	2-丙 基 庚 醇	3 EO				290	158	9.1	2
24	2-丙 基 庚 醇	4 EO, 1 PO	428.6	105.9	58.4	392	216	10.5	2
25	2-丙 基 庚 醇	4 EO, 1 PO(窄范 围)	424.1	32.5	88.3	392	216	10.5	2
26	2-丙 基 庚 醇	5 EO, 1 PO	281.0	62.6	54.5	436	216	11.4	2
27	2-丙 基 庚 醇	5 EO, 1 PO(窄范 围)	397.9	56.4	69.3	436	216	11.4	2
28	2-丙 基 庚 醇	6 EO, 1 PO	247.8	70.7	72.0	480	216	12.4	2
29	2-丙 基 庚 醇	7 EO, 1 PO	177.7	1.9	25.4	524	216	12.9	2
30	2-丙 基 庚 醇	8 EO, 1 PO	183.0	58.7	11.0	568	216	13.4	2
31	2-丙 基	9 EO, 1 PO	164.0	15.3	14.6	612	216	13.9	2

[0172]

	庚醇								
32	2-丙基庚醇	6 EO	169.5	4.2	16.0	422	158	12.5	1

[0173] 表5. 各种烷氧基化物在聚酰胺上的吸附/解吸行为和清洁性能

[0174]

序号	原料	首基组分	在如下步骤后的表面活性剂层		清洁性能 [%]	平均总 M <sub>w</sub>	疏水物的平均 M <sub>w</sub>	HLB <sub>d</sub>	平均支化 B <sub>s</sub>
			4. 吸附步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]	4. 解吸步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]					
33	异辛基酚	9.5 EO	238.5	0.0	-6.0	624	206	13.4	
34	支化 C <sub>13</sub> -OH	8 EO, 2 PO	269.0	20.5	51.0	668	258	12.3	4.2
35	2-丙基庚醇	8 EO, 5 PO	447.0	31.5	75.0	800	448	8.8	
35	2-丙基庚基胺	10 EO	108.3	36.5	19.3	597	157	14.7	2
36	支化 C <sub>10</sub> -OH	6 EO, 1 PO	331.7	37.1	88.4	480	187	12.2	4
37	支化 C <sub>13</sub> -OH	6 EO, 1 PO	301.5	45.6	100.6	522	229	11.2	3.2
38	2-丙基庚醇	6 EO, 5 PO	513.0	45.6	88.8	712	303	11.5	6
39	线性 C <sub>10</sub> C <sub>16</sub> -OH	6 EO, 2 PO	330.6	79.8	66.1	580	258	11.1	2
40	2-丙基庚基胺	5 EO	279.3	120.8	99.4	377	157	11.7	2
41	线性烷基苯	磺酸钠	311.2	124.3	1.3				
42	线性 C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> -OH	7 EO	342.6	152.8	4.2	508	200	12.1	0

[0175]

43	2-丙基庚基胺	7 EO	358.0	158.5	32.7	465	157	13.2	2
44	线性 C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> -OH	5 EO, 4 PO	471.6	176.3	26.0	652	316	10.3	4
45	主要呈线性的 C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -OH	7 EO	411.5	278.2	31.9	522	214	11.8	0.5
46	线性 C <sub>18</sub> -OH	9 EO	400.1	362.0	-14.5	652	256	12.1	0
47	主要呈线性的 C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -OH	5 EO, 2 BuO	1316.7	1037.4	0.0	578	286	10.1	2.5

[0176] 表6. 各种烷氧基化物在聚醚砜上的吸附/解吸行为和清洁性能

[0177]

序号	原料	首基组分	在如下步骤后的表面活性剂层		清洁性能[%]	平均总M <sub>w</sub>	疏水物的平均M <sub>w</sub>	HLB <sub>d</sub>	平均支化B <sub>s</sub>
			4. 吸附步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]	4. 解吸步骤 [ng/cm <sup>2</sup> ]					
48	线性 C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> - OH	7 EO	244.9	2.3	12.5	508	200	12.1	0
49	异辛基 酚	9.5 EO	211.3	19.9	22.0	624	206	13.4	
50	2-丙基 庚基胺	5 EO	199.5	22.8	62.8	377	157	11.7	2
51	线性 C <sub>10</sub> C <sub>16</sub> - OH	6 EO, 2 PO	323.8	35.1	61.4	580	258	11.1	2
52	2-丙基 庚醇	6 EO, 5 PO	703.7	47.6	47.0	712	303	11.5	6
53	2-丙基 庚基胺	10 EO	62.7	47.6	43.9	597	157	14.7	2

[0178]

54	支化 C <sub>13</sub> -OH	8EO, 2 PO	275.0	51.3	45.3	668	258	12.3	4.25
55	支化 C <sub>10</sub> -OH	6EO, 1 PO	262.5	62.7	55.5	480	187	12.2	4
56	支化 C <sub>13</sub> -OH	6EO, 1 PO	325.5	65.0	81.3	522	229	11.2	3.2
57	线性烷 基苯	磺酸钠	194.9	72.6	3.0				
58	主要呈 线性的 C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> - OH	7EO	315.3	87.0	19.0	522	214	11.8	0.5
59	2-丙基 庚基胺	7EO	212.0	100.3	54.2	465	157	13.2	2
60	线性 C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> - OH	5EO, 4 PO	386.1	103.4	70.0	652	316	10.3	4
61	主要呈 线性的 C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> - OH	5EO, 2 BuO	491.3	280.4		578	286	10.1	2.5
62	线性 C <sub>18</sub> -OH	9EO	374.5	305.5	19.9	652	256	12.1	0

[0179] 表7:在浸渍5、10和30分钟之后各种烷氧基化物在聚酰胺上的清洁性能[%]

[0180]

序号	产物	5min	10min	30min
63	线性烷基苯磺酸钠	-2.5	1.3	0.5
64	2-丙基庚醇,6EO,5PO	-1.0	88.8	93.4
65	支化C <sub>13</sub> -OH,7EO	0.6	50.9	94.7
66	2-丙基庚醇,4EO,1PO	3.3	65.3	93.8
67	2-丙基庚醇,6EO,1PO	49.9	94.7	94.1
68	2-丙基庚醇,3EO	3.3	10.6	9.0
69	2-丙基庚醇,6EO	-4.0	-1.9	66.0

[0181] 表8:在0.1s,1s和10s时支化十三烷基乙氧基化物在PES上的接触角

[0182]

时间[s]	水	3EO	5EO	6EO	7EO	9EO	12EO
0.1	65.4°	59.2°	53.4°	49.5°	45.0°	55.0°	49.6°

[0183]

<b>1.0</b>	<b>65.4°</b>	<b>52.9°</b>	<b>40.9°</b>	<b>37.2°</b>	<b>34.8°</b>	<b>48.8°</b>	<b>44.9°</b>
<b>10.0</b>	<b>65.3°</b>	<b>32.7°</b>	<b>21.0°</b>	<b>17.9°</b>	<b>17.9°</b>	<b>36.4°</b>	<b>33.8°</b>

[0184] 表9:在0.1s,1s和10s时支化十三烷基乙氧基化物在PA上的接触角

[0185]

时间[s]	水	3EO	5EO	6EO	7EO	9EO	12EO
0.1	65.5	59.2	53.4	50.0	48.2	50.6	51.0
1.0	65.4	52.9	40.9	30.5	32.3	35.3	42.7
10.0	65.3	32.7	21.0	10.4	10.5	18.1	31.3

[0186] 表10:在PA上各种组分对细菌污损层的清洁性能

[0187]

组分(0.025%, pH 12)	清洁性能[%]	
	细胞(DAPI)	基体(伴刀豆球蛋白 A)
2-丙基庚醇, 6 EO	25.1	0.2
线性烷基苯磺酸钠	35.9	10.8
2-丙基庚醇, 6 EO, 5 PO	52.8	15.2
2-丙基庚醇, 6 EO, 1 PO	51.7	9.6
甲基甘氨酸二乙酸钠	73.5	42.5

[0188] 表11:在PA上各种混合物对细菌污损层的清洁性能

[0189]

化合物	混合物	清洁性能[%]	
		细胞(DAPI)	基体(伴刀豆球蛋白 A)
缓冲液 pH 8.1	A	17.1	16.5
2-丙基庚醇, 6 EO, 1 PO	B	31.8	16.5
甲基甘氨酸二乙酸钠	C	47.7	42.5
枯草杆菌蛋白酶	D	17.8	10.5
2-丙基庚醇, 6 EO, 1 PO 和 枯草杆菌蛋白酶	E	44.2	31.2
甲基甘氨酸二乙酸钠和枯草 杆菌蛋白酶	F	45.1	40.4
2-丙基庚醇, 6 EO, 1 PO 和 甲基甘氨酸二乙酸钠	G	58.4	31.9
2-丙基庚醇, 6 EO, 1 PO 和 甲基甘氨酸二乙酸钠和枯草 杆菌蛋白酶	H	74.8	70.6

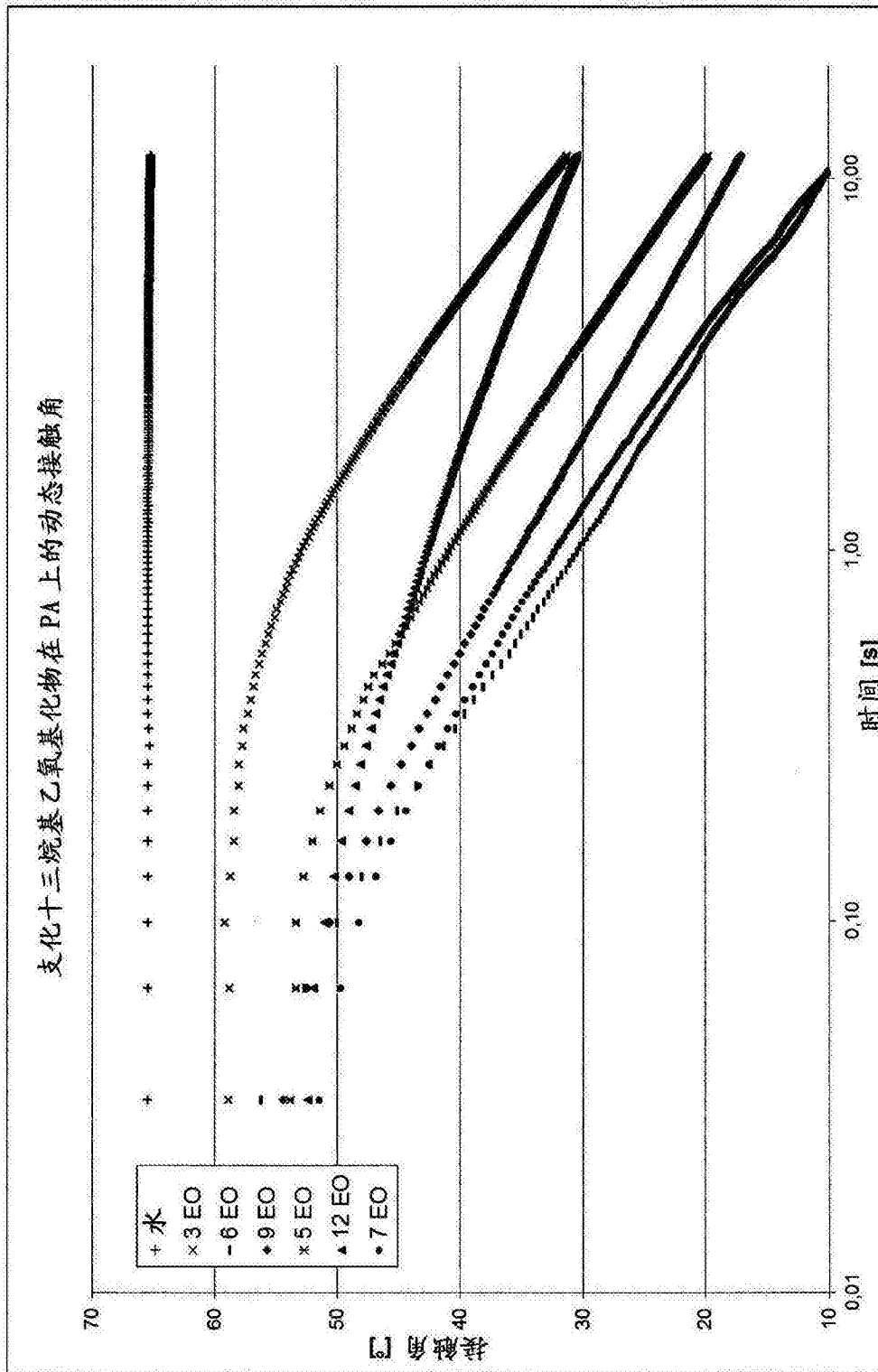


图1

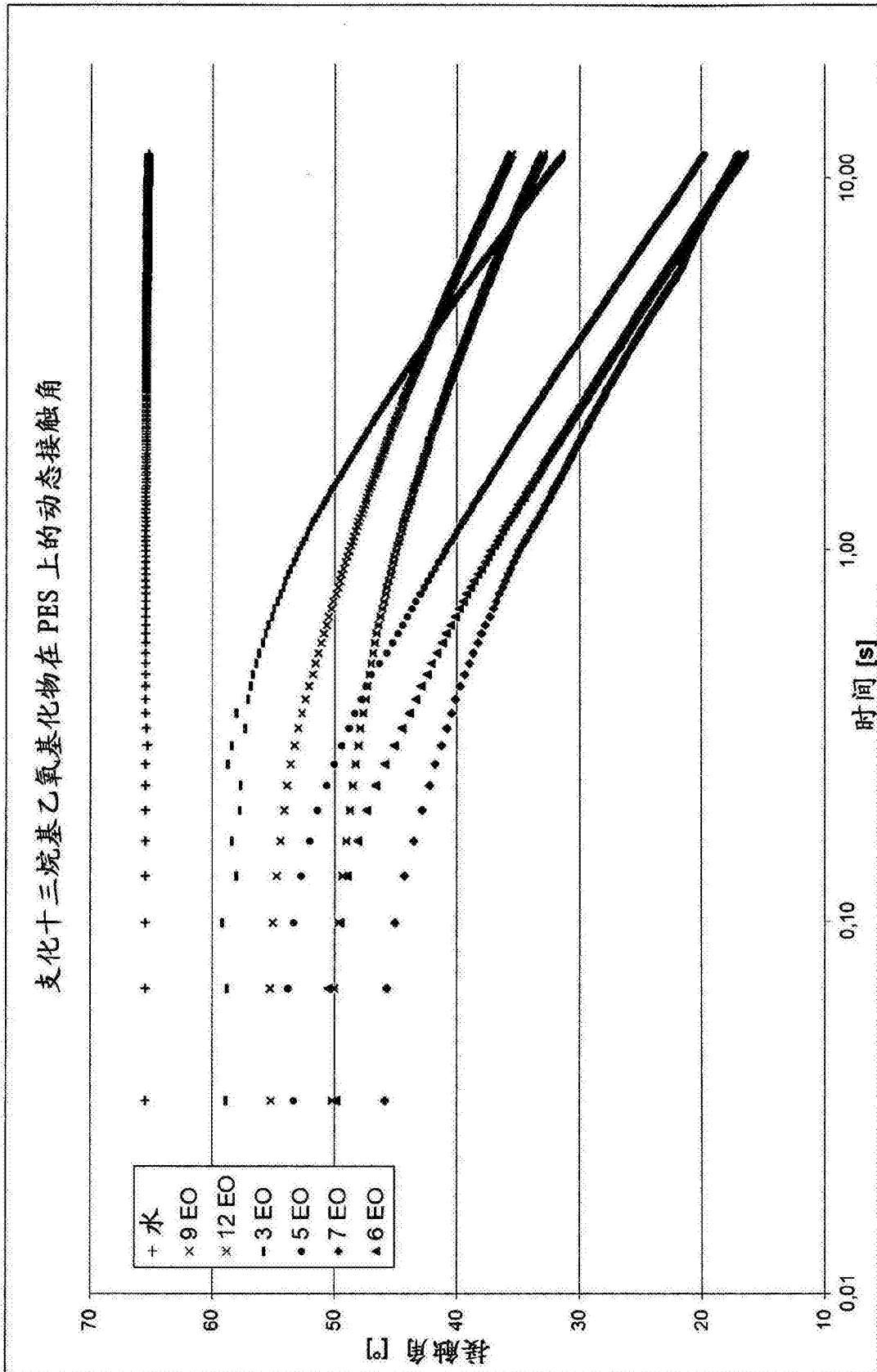


图2

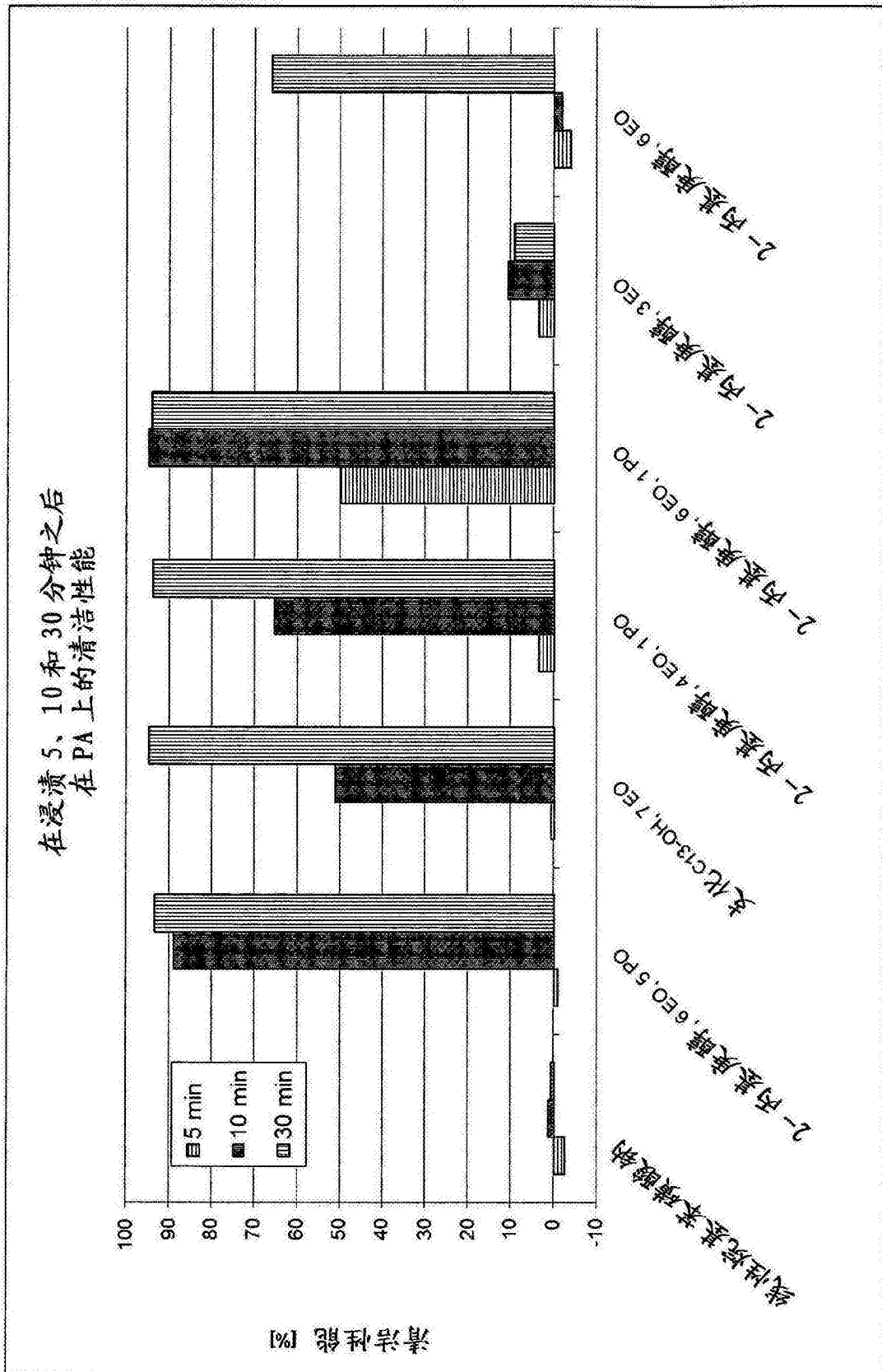


图3

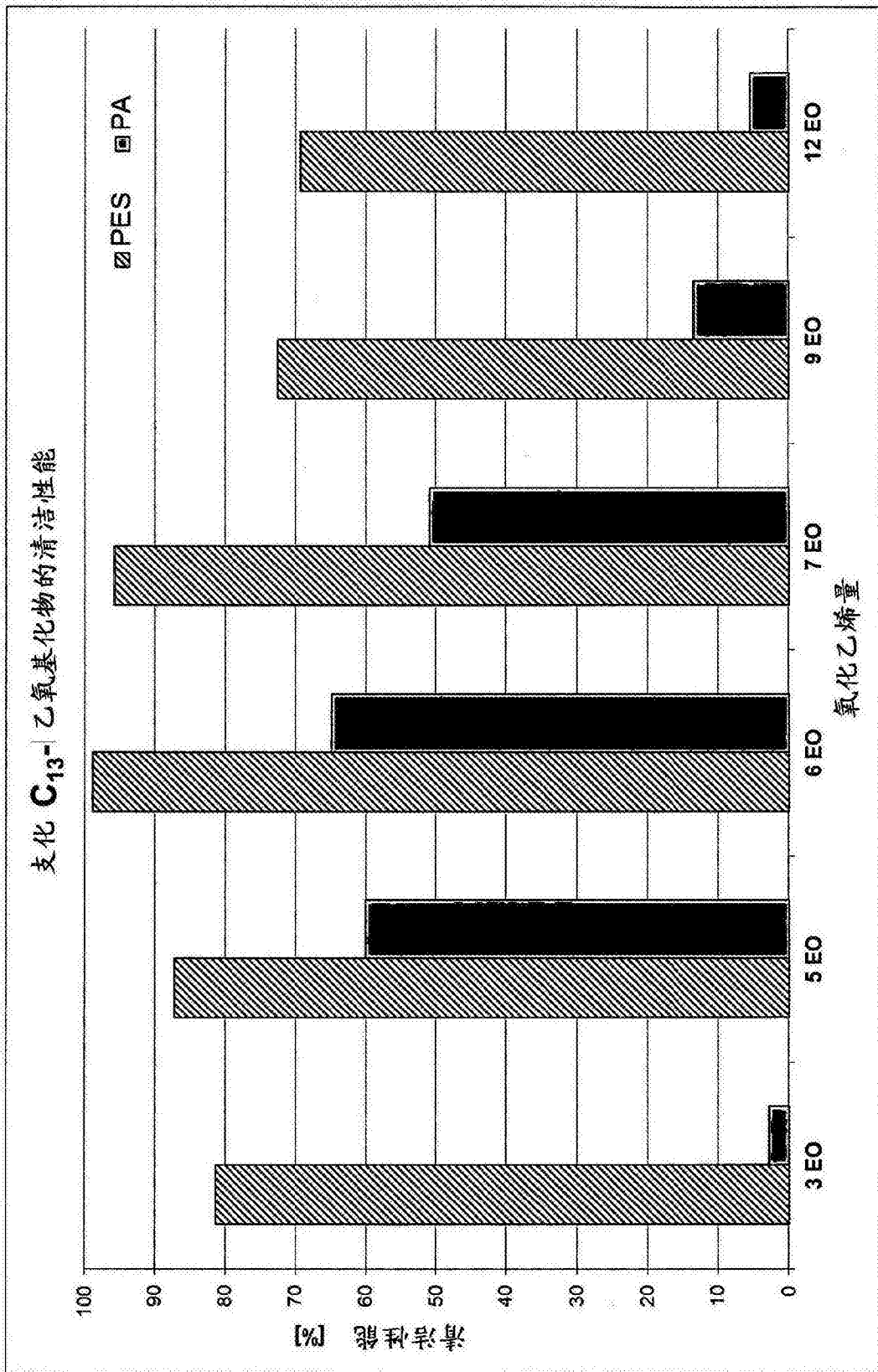


图4

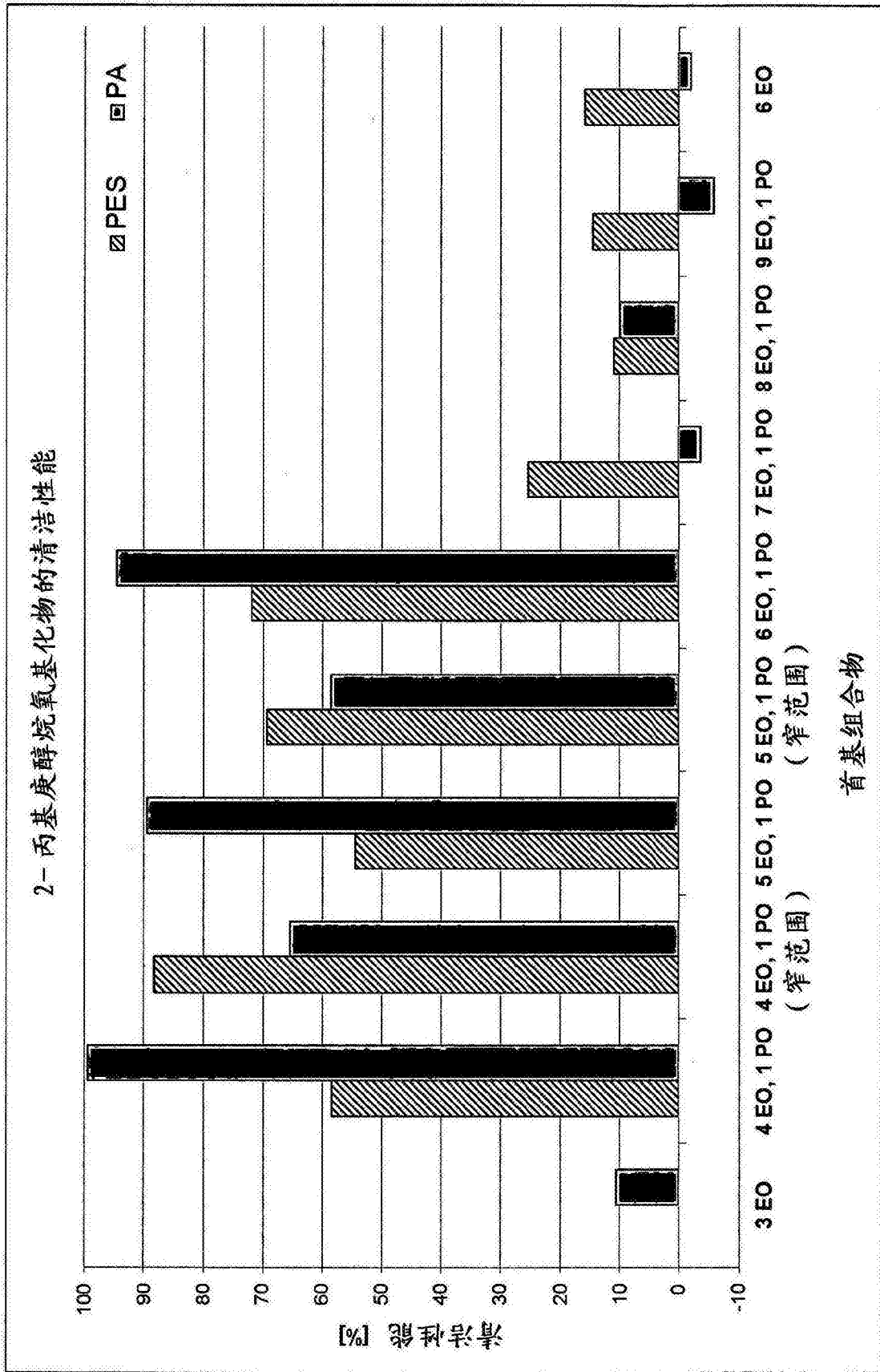


图5



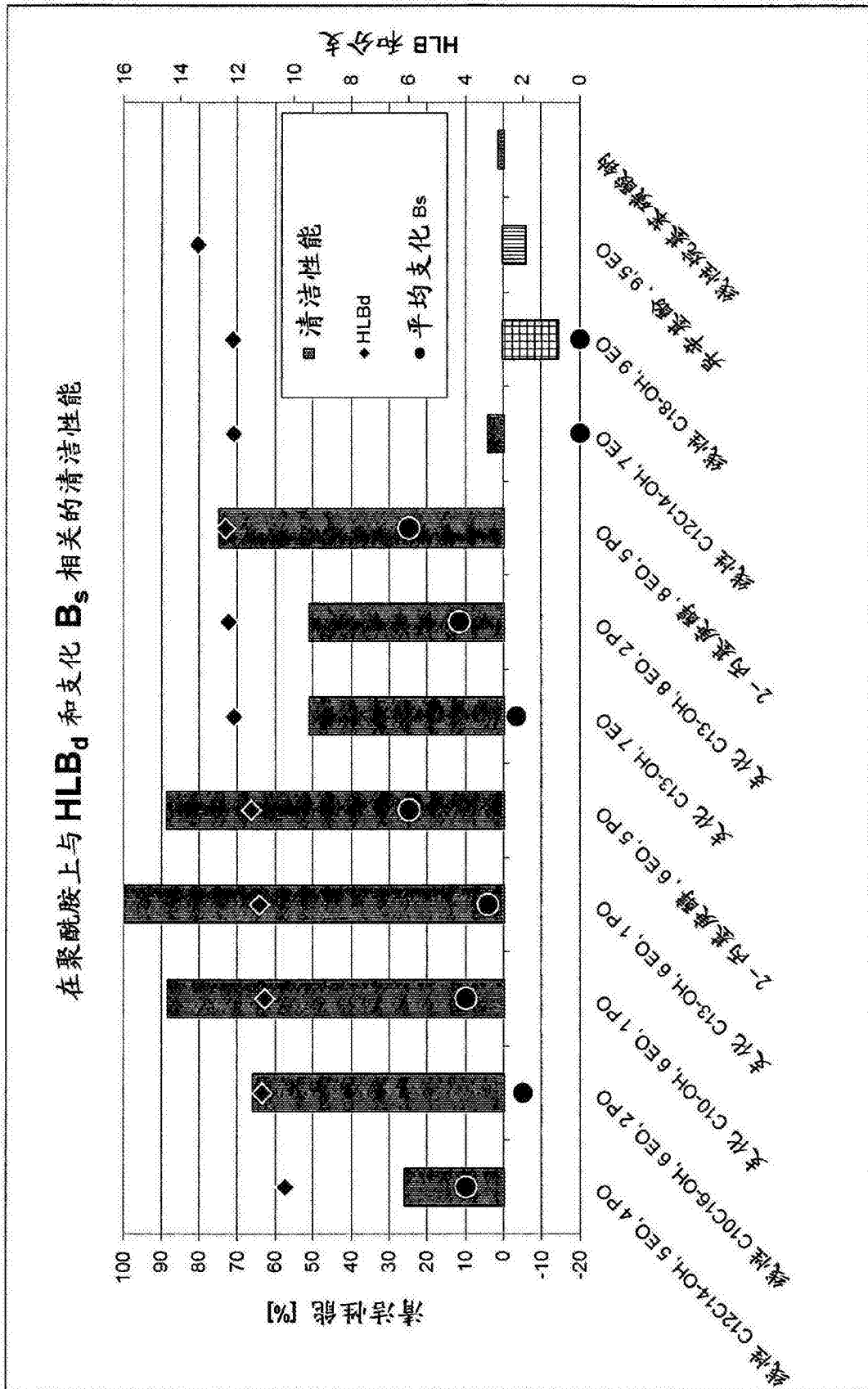


图7

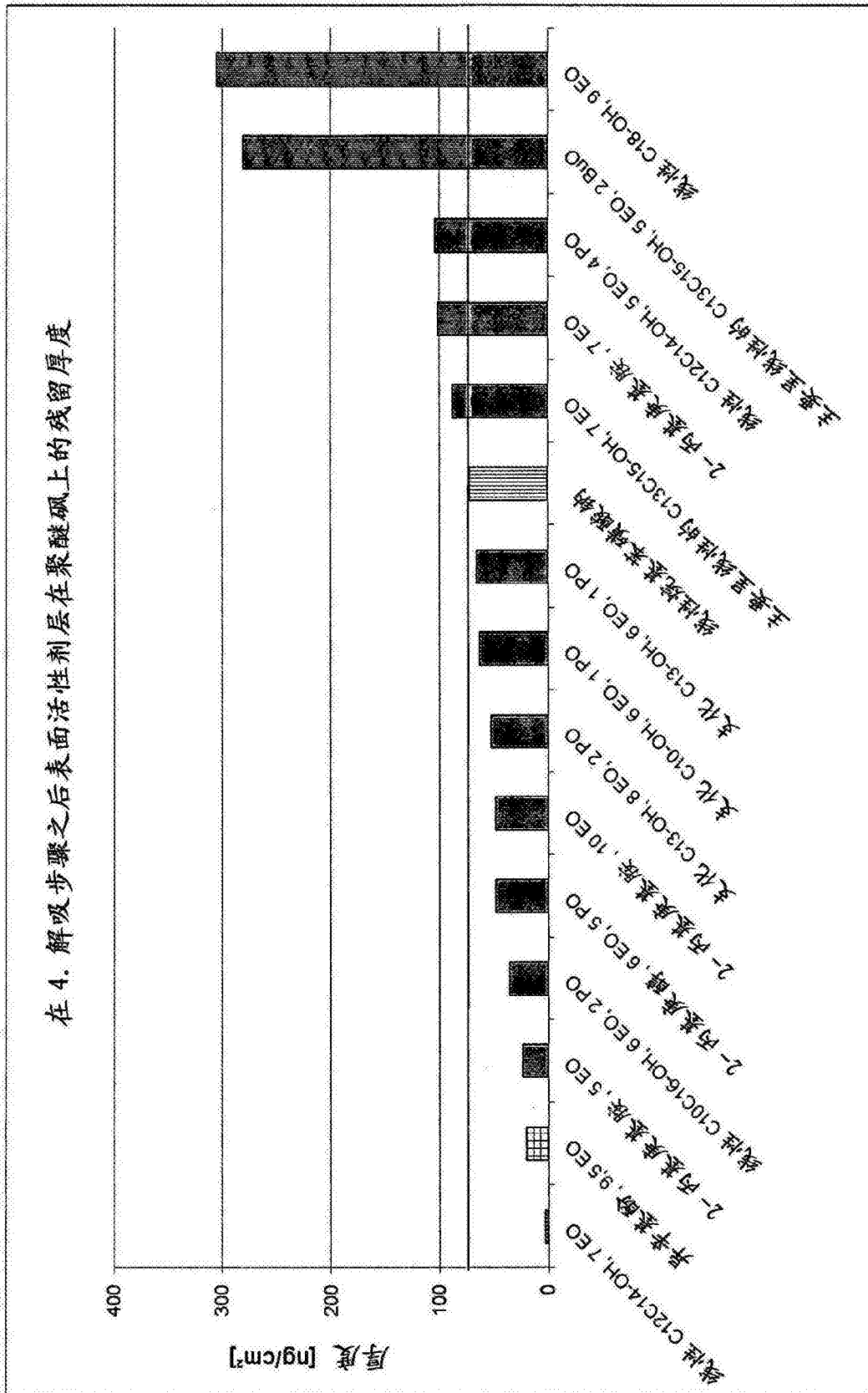


图8



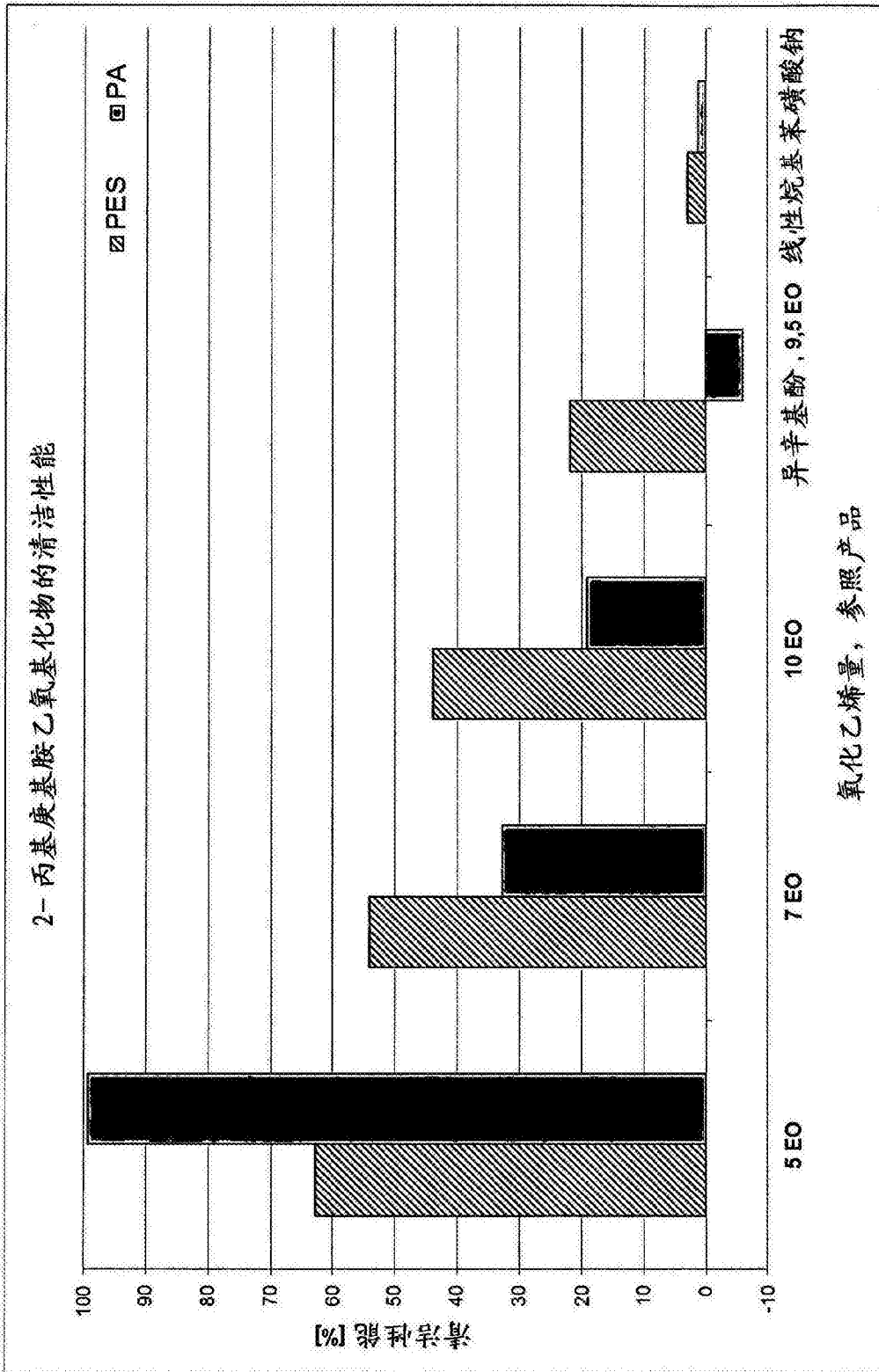


图10

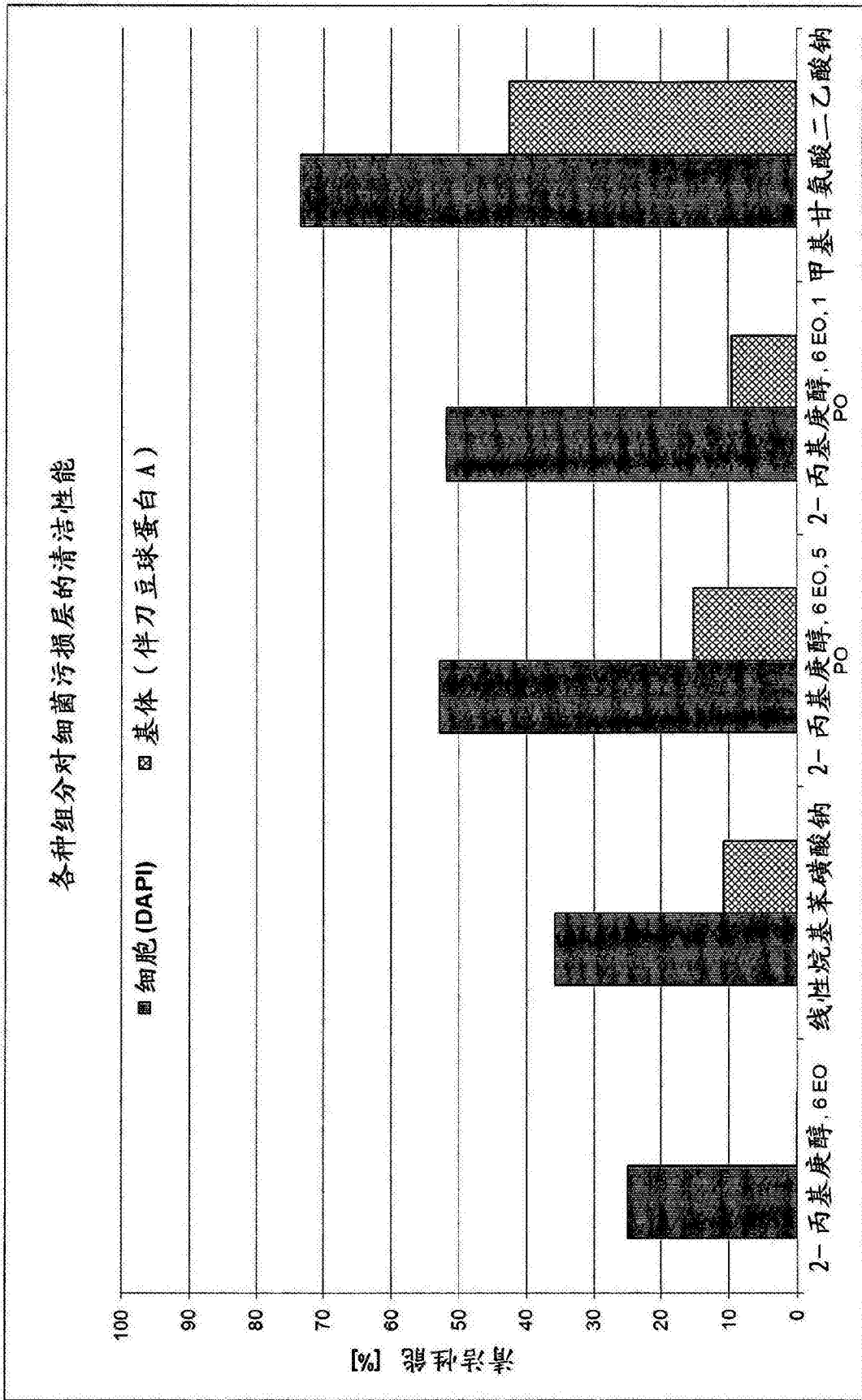


图11

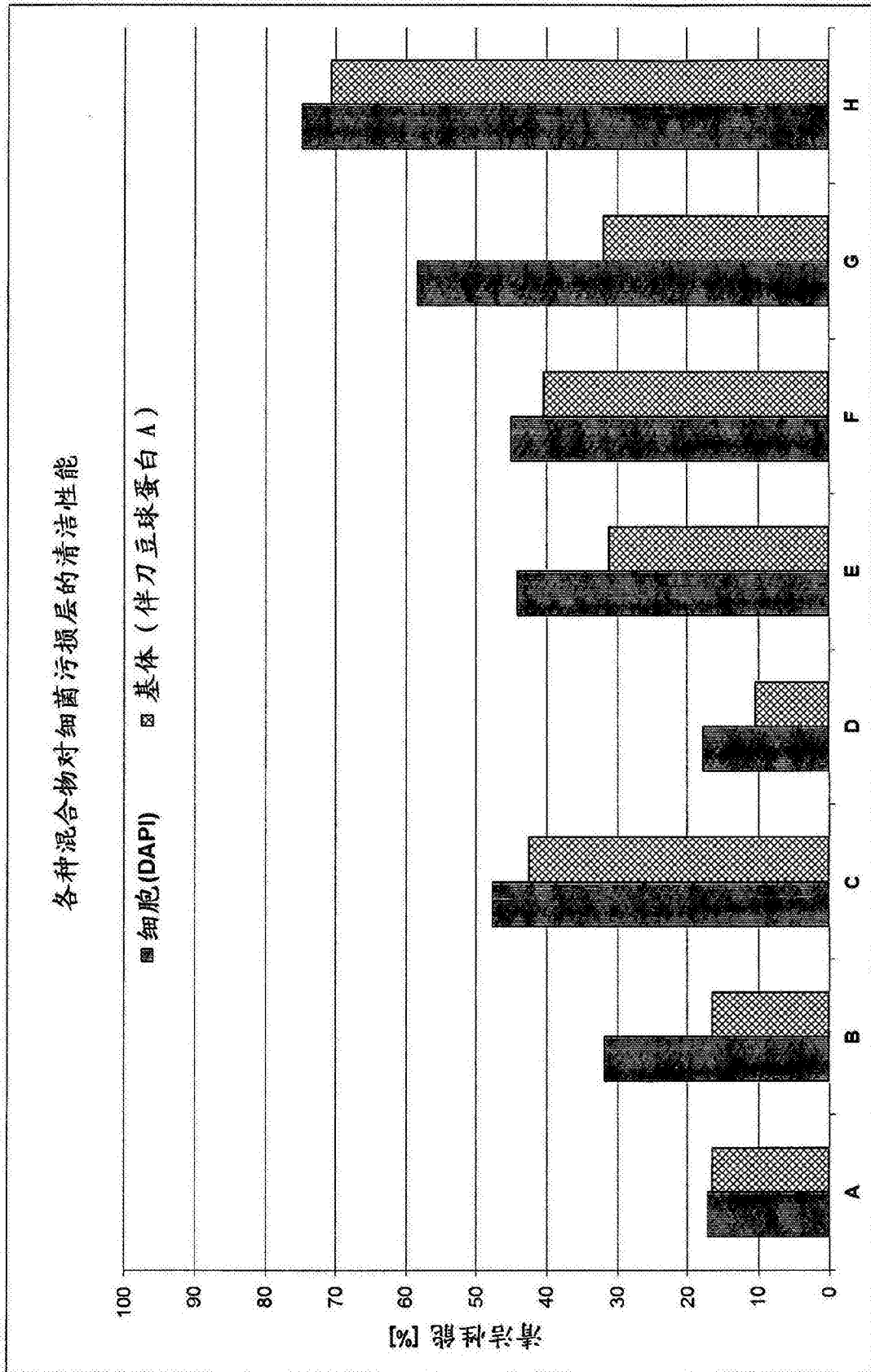


图12

对于表 11 的层 A、G 和 H 而言在清洁之后污损层的荧光光谱图

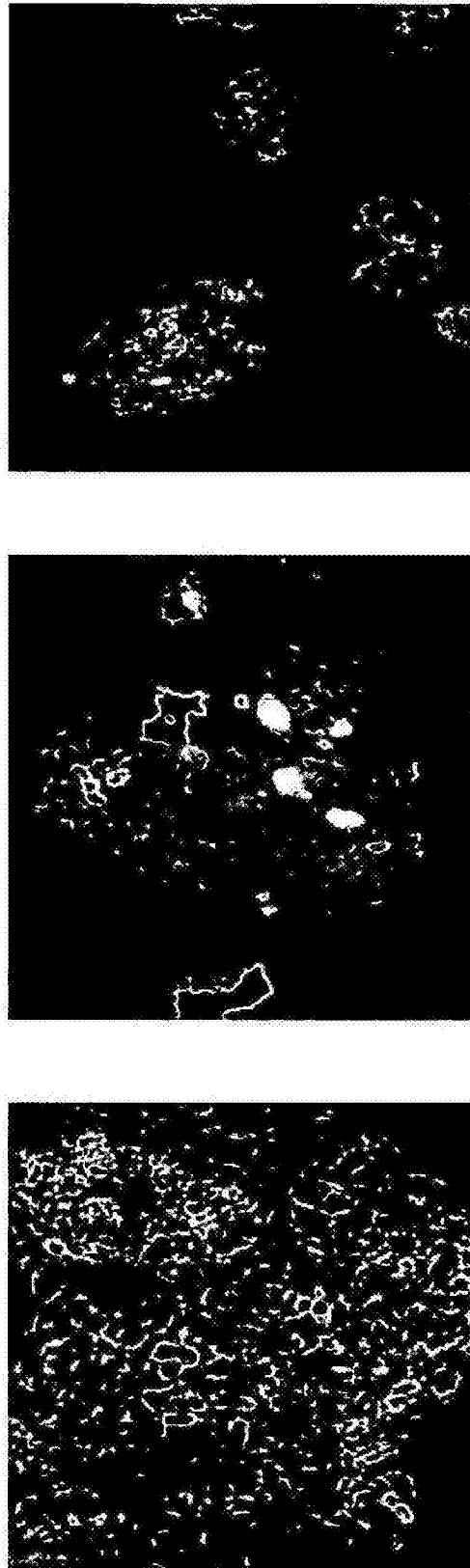


图13