

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580008754.0

[51] Int. Cl.

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100478430C

[22] 申请日 2005.3.17

[21] 申请号 200580008754.0

[30] 优先权

[32] 2004.3.19 [33] US [31] 60/554,998

[86] 国际申请 PCT/US2005/008853 2005.3.17

[87] 国际公布 WO2005/093030 英 2005.10.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.18

[73] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 宋新北 P·K·雷迪

J·J·沙伊贝尔 J·德特林

C·莫克-诺布洛克 D·伯克

[56] 参考文献

WO03050219 A1 2003.6.19

WO0049126 A1 2000.8.24

US2003224964 A1 2003.12.4

审查员 李 伟

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈 平

权利要求书 4 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

包含改性的聚氨基酰胺的洗涤剂组合物

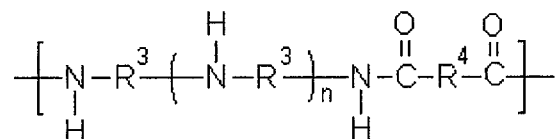
[57] 摘要

洗涤剂组合物，所述洗涤剂组合物包含改性的聚氨基酰胺和一种表面活性剂体系，以改善污垢清洁性能和污垢分散性能。

1. 一种洗涤剂组合物, 所述洗涤剂组合物包含:

(I) 按所述洗涤剂组合物的重量计0.01%至90%的表面活性剂体系;

(II) 按所述洗涤剂组合物的重量计0.01%至20%的包含式(I)结构的改性的聚氨基酰胺



(I)

其中式(I)中的 n 为 1 至 500 的整数; 式(I)中的 R^3 选自 C_2 - C_8 链烷二基, 优选 1, 2-乙二基或 1,3-丙二基; 式(I)中的 R^4 选自 C_1 - C_{20} 链烷二基, 包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮的杂原子的 C_1 - C_{20} 链烷二基, 包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮的杂原子并还包含一个或多个羟基的 C_1 - C_{20} 链烷二基, 取代或未取代的二价芳基, 以及它们的混合物; 其中式(I)在所述聚合物主链中包含仲氨基, 在所述改性的聚氨基酰胺中, 所述氨基氢被选择性地取代, 通过用至少一个具有式(II)结构的烷氧基部分选择性地取代至少一个氨基氢, 使得所述改性的聚氨基酰胺包含部分季铵化的所述仲氨基, 其中所述式(II)结构如下:



(II)

其中式(II)中的 A 选自氢或酸性基团, 所述酸性基团选自 $-\text{B}^1-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}^1-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 和 $-\text{B}^2-\text{COOH}$; 使得式(II)中的 B^1 为单键或 C_1 - C_6 链烷二基; 并且式(II)中的 B^2 为 C_1 - C_6 链烷二基; 式(II)中的 R^1 独立地选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_8 链烯基、 C_6 - C_{16} 芳基或 C_6 - C_{16} -芳基- C_1 - C_4 -烷基; 式(II)中的 R^2 独立地选自氢或甲基; 并且式(II)中的 p 是数均值为至少 10 的整数;

所述仲氨基中的残余氨基氢选自电子对、氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_6 - C_{16} -芳基- C_1 - C_4 -烷基和式(III)Alk-O-A, 其中:

式(III)中的 A 为氢或酸性基团, 所述酸性基团选自 $-B^1-PO(OH)_2$ 、 $-B^1-S(O)_2OH$ 和 $-B^2-COOH$; 使得式(III)中的 B^1 选自单键或 C_1 - C_6 链烷二基; 并且式(III)中的 B^2 选自 C_1 - C_6 链烷二基, 并且式(III)中的 Alk 为 C_2 - C_6 -链烷-1,2-二基;

还可选择使式(I)中的仲氨基包含至少一个具有式(IV)结构的烷基化部分:

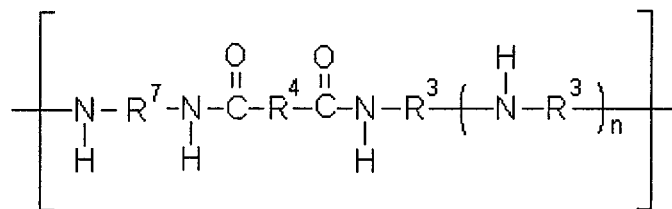


(IV)

其中式(IV)中的 R 选自: C_1 - C_6 烷基、 C_6 - C_{16} -芳基- C_1 - C_4 -烷基、和式(III)Alk-O-A, 以及式(II)- $(CH_2-CR^1R^2-O-)_pA$; 和

式(IV)中的 X 为离去基团, 其选自卤素、烷基卤素、硫酸根、烷基磺酸根、芳基磺酸根、烷基硫酸根, 以及它们的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物, 其中所述改性的聚氨基酰胺还包含脂族、芳族或脂环族二胺以得到通式(VI):



(VI)

其中式(VI)中的 R^3 、 R^4 和 n 与式(I)中相同; 式(VI)中的 R^7 为含有 1 至 20 个碳原子的二价有机基团, 包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮的杂原子的 C_1 - C_{20} 链烷二基, C_1 - C_{20} 链烷二基, 包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮的杂原子并还包含一个或多个羟基的 C_1 - C_{20} 链烷二基, 取代或未取代的二价芳基, 以及它们的混合物。

3. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的洗涤剂组合物, 其中所述改性的聚氨基酰胺还包含对于所述烷氧基部分、所述烷基化部分以及它们的混合物的酯化部分, 前提条件是在所述烷氧基部分和所述烷基化部分中包含羟基。

4. 如权利要求 3 所述的洗涤剂组合物, 其中所述酯化部分选自氯磺酸、三氧化硫、氨基磺酸、多磷酸盐、磷酰氯、五氧化磷, 以及它们的混合物。
5. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的洗涤剂组合物, 其中聚氨基酰胺在所述聚合物主链中包含伯氨基。
6. 如权利要求 5 所述的洗涤剂组合物, 其中所述聚合物主链中的伯氨基包含氨基氢, 所述氨基氢通过包含至少一个具有式(IV)结构的烷氧基部分而被修饰, 所述仲氨基上的残余氨基氢被选自以下的基团进一步修饰: 电子对、氢、 C_1-C_6 烷基、 C_6-C_{16} -芳基- C_1-C_4 -烷基, 以及式(III)Alk-O-A, 并且所述伯氨基还通过包含至少一个具有式(IV)结构的烷基化部分而被修饰。
7. 如权利要求 6 所述的洗涤剂组合物, 其中当在所述烷氧基部分和所述烷基化部分中包含羟基时, 所述改性的聚氨基酰胺还包含对于所述烷氧基部分、所述烷基化部分以及它们的混合物的酯化部分。
8. 如权利要求 7 所述的洗涤剂组合物, 其中所述酯化部分选自氯磺酸、三氧化硫、氨基磺酸、多磷酸盐、磷酰氯、五氧化磷, 以及它们的混合物。
9. 如权利要求 6 所述的洗涤剂组合物, 其中当在所述烷氧基部分和所述烷基化部分中包含羟基时, 所述改性的聚氨基酰胺还包含对于所述烷氧基部分、所述烷基化部分以及它们的混合物的醚化部分。
10. 如权利要求 9 所述的洗涤剂组合物, 其中所述醚化部分选自式(XIV)L-B³-A', 其中式(XIV)中的 A' 选自 -COOH、-SO₃H 和 -PO(OH)₂, 式(XIV)中的 B³ 选自 C_1-C_6 链烷二基; 并且式(XIV)中的 L 为可被亲核物质取代的离去基团。
11. 如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物, 所述洗涤剂组合物还包含按所述洗涤剂组合物的重量计1%至80%的助洗剂。
12. 如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物, 所述洗涤剂组合物还包含按所述洗涤剂组合物的重量计0.0001%至2%的酶。

-
13. 如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物, 其中所述组合物为衣物洗涤剂组合物。
 14. 如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物, 其中所述衣物洗涤剂组合物为固体。
 15. 如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物, 其中所述衣物洗涤剂组合物为液体。
 16. 使用如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物清洁织物的方法, 所述方法通过使如权利要求 1 所述的洗涤剂组合物接触所述织物的至少一部分然后漂洗所述织物。

包含改性的聚氨基酰胺的洗涤剂组合物

发明领域

本申请涉及洗涤剂组合物，所述洗涤剂组合物通过使用改性的聚氨基酰胺，对于疏水粒状污垢（尤其是粘土物质）具有良好的污垢移除特性和良好的分散特性。

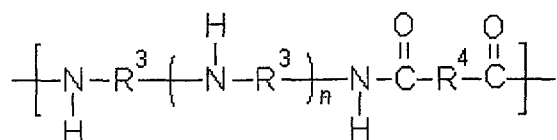
发明背景

已知某些聚合物通过使污垢在洗涤液体中保持稳定来用于预防污垢的再沉淀。其中有羧甲基纤维素(CMC)、腐植酸、聚丙烯酸以及马来酸和丙烯酸的共聚物（参见“Powdered Detergents”，编辑：Michael S. Showell, Surfactant Sci. Ser., 第 71 卷, Marcel Decker, New York 1998, 第 111 至 114 页；“Liquid Detergents”，编辑：Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., 第 67 卷, Marcel Decker, New York 1997, 第 303 页）。

已知聚氨基酰胺是主链包含氨基官能团(NH)和酰胺官能团(NH-C(O))的聚合物。从例如 GB 1218394、EP 1025839、EP 1192941 和 W003/050219 中获知，改性的聚氨基酰胺包含聚醚侧链，所述聚醚侧链连接在聚合物主链的氨基氮原子和聚合物端基的氨基氮原子（如果存在的话）上。在现有技术的改性的聚氨基酰胺中，聚醚侧链中的重复单元平均数在大多数情况下为 1 至 6。到目前为止，聚氨基酰胺既没有被提议作为抗再沉淀剂，也没有被用于辅助污垢的移除。因此，持续需要可用作洗涤助剂的化合物以预防污垢再沉淀并有助于污垢的移除。

发明概述

本申请涉及洗涤剂组合物，所述洗涤剂组合物包含按所述洗涤剂组合物的重量计约 0.01% 至约 90% 的表面活性剂体系和约 0.01% 至约 20% 的包含式(I)结构的改性的聚氨基酰胺



(I)

其中式(I)中的 n 为 1 至 500 的整数; 式(I)中的 R^3 选自 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 链烷二基, 优选 1, 2-乙二基或 1, 3-丙二基; 式(I)中的 R^4 选自化学键, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 链烷二基, 包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮的杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 链烷二基, 包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮的杂原子并还包含一个或多个羟基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 链烷二基, 取代或未取代的二价芳基, 以及它们的混合物; 其中式(I)在聚合物主链中包含仲氨基, 所述仲氨基包含氨基氢。在改性的聚氨基酰胺中, 所述氨基氢被选择性地取代, 通过用至少一个具有式(II)结构的烷氧基部分选择性地取代至少一个氨基氢, 使得改性的聚氨基酰胺包含部分季铵化的仲氨基, 其中所述式(II)结构如下:



(II)

其中式(II)中的 A 选自氢或酸性基团, 所述酸性基团选自 $-\text{B}^1\text{-PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}^1\text{-S}(\text{O})_2\text{OH}$ 和 $-\text{B}^2\text{-COOH}$; 使得式(II)中的 B^1 为单键或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 链烷二基; 并且式(II)中的 B^2 为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 链烷二基; 式(II)中的 R^1 独立地选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ 芳基或 $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ -芳基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基; 式(II)中的 R^2 独立地选自氢或甲基; 并且式(II)中 p 是包含数均值为至少 10 的整数;

仲氨基中的残留氨基氢选自电子对、氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ -芳基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基, 以及式(III) Alk-O-A , 其中

式(III)中的 A 是氢或酸性基团, 所述酸性基团选自 $-\text{B}^1\text{-PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}^1\text{-S}(\text{O})_2\text{OH}$ 和 $-\text{B}^2\text{-COOH}$; 使得式(III)中的 B^1 选自单键或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 链烷二基; 并且式(III)中的 B^2 选自 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 链烷二基, 并且式(III)中的 Alk 为 $\text{C}_2\text{-C}_6$ -链烷-1, 2-二基;

还可选择使式(I)中的仲氨基包含至少一个具有式(IV)结构的烷基化部分:



(IV)

其中式(IV)中的 R 选自: C_1-C_6 烷基、 C_6-C_{16} -芳基- C_1-C_4 -烷基、以及式(III) $Alk-O-A$, 式(II) $-(CH_2-CR^1R^2-O-)_pA$ 。

发明详述

本申请涉及包含改性的聚氨基酰胺的洗涤剂组合物。这些组合物可以是任何常规的形式, 即为液体、粉末、颗粒、附聚物、糊剂、片剂、小袋、条、凝胶、以双隔室容器递送的类型、喷雾或泡沫洗涤剂、预润湿的擦拭物(即, 所述洗涤剂组合物与非织造材料相结合, 如 Mackey 等人的 US 6,121,165 中所述的那种)、消费者用水活化的干擦拭物(即, 洗涤剂组合物与非织造材料相结合, 如 Fowler 等人的 US 5,980,931 中所述的那种)、以及其它均匀的或多相的消费者清洁产品形式。

通常这些洗涤剂组合物还另外包含表面活性剂和其它洗涤辅助成分, 下面将更详细地讨论。在一个实施方案中, 本申请的洗涤剂组合物为液体或固体衣物洗涤剂组合物。

改性的聚氨基酰胺包括对聚合物主链上的和对如下定义的氨基端基(如果存在的话)上的至少部分氨基氮进行修饰, 并且还经由如下定义的酯化部分或醚化部分进行任选的进一步修饰。

本文所用的“氨基氢”是指与聚合物主链中的仲氨基和位于未改性的聚氨基酰胺原料末端上的伯氨基(如果存在的话)相键合的氢原子, 以区别于键合在聚合物主链中酰胺基氮上的氢。

本文所用术语“ C_1-C_{12} 烷基”是指具有 1 至 12 个, 优选 1 至 6 个碳原子的饱和直链或支链烃基, 例如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、正壬基、2-壬基(异壬基)、正癸基或正十二烷基。

本文所用术语“ C_2-C_{12} 链烯基”是指具有 2 至 12 个, 优选 2 至 6 个, 尤其是 2 至 4 个碳原子, 并且在任意位置上具有一个双键的直链或支链单不饱和烃基, 即例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基等。

本文所用术语“ C_6-C_{16} 芳基”是指具有 6 至 16 个碳原子的芳烃基, 如苯基或萘基, 环上可带有 1、2、3 或 4 个取代基, 所述取代基选自 C_1-C_{12} 烷基和 C_2-C_{12} 链烯基, 其中相邻碳原子上的 2 个取代基可形成环, 如四氢萘基或二氢茚基中的环。

本文所用术语“ C_6-C_{16} -芳基- C_1-C_4 -烷基”是指具有 1 至 4 个碳原子的饱和直链或支链烃基, 所述烃基带有一个 C_6-C_{16} 芳基。实施例是苄基、1-苯乙基和 2-苯乙基。

术语“ C_x-C_y 链烷二基”是指具有如下标所示的 x 至 y 个碳原子的二价亚烷基链 (如 C_1-C_{20} 链烷二基)。链烷二基的实施例是亚甲基 (CH_2), 1,1-乙二基、1,2-乙二基、1,1-丙二基、1,2-丙二基、2,2-丙二基、1,3-丁二基、1,4-丁二基、2,2-丁二基、2,3-丁二基等。

如同本文明确写明的, 当写成“X 至 Y”的形式时, 本文所合并和包括的是全部范围的数字。应当理解, 在整个说明书中给出的每一限定值将包括每一个下限或上限, 视具体情况而定, 如同该下限或上限在本文也有明确写明一样。在整个说明书中给出的每一范围将包括包含在该较宽范围内的所有较窄范围, 即如同该较窄范围在本文有明确写明一样。

改性的聚氨基酰胺

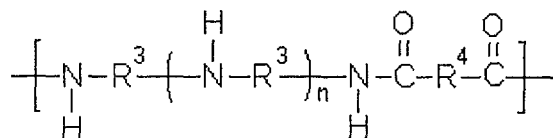
本申请涉及洗涤剂组合物, 所述洗涤剂组合物包含按所述洗涤剂组合物的重量计约 0.01% 至约 20%, 优选约 0.01% 至约 10%, 更优选约 0.01% 至约 8% 的改性的聚氨基酰胺。

依照本申请, 根据它们的烷氧基化度, 改性的聚氨基酰胺具有的数均分子量 (M_n) 为 1,000 至 1,000,000, 优选 2,000 至 1,000,000, 并且更优选 2,000 至 50,000。

通常, 聚氨基酰胺是主链包含氨基官能团 ($*-NH-*$) 和酰胺官能团 ($*-NH-C(O)-*$) 的聚合物; 所示星号表示聚合物主链。聚氨基酰胺还包

含位于聚合物链末端的伯氨基 ($-\text{NH}_2$) 和/或羧基 ($-\text{COOH}$)。本文所用术语“氨基”包括聚合物主链中的仲氨基官能团和位于聚合物链末端的伯氨基官能团。通常, 聚氨基酰胺是直链的。

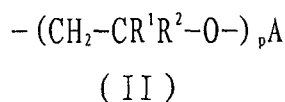
本申请洗涤剂组合物中的改性的聚氨基酰胺包含式(I)结构



(I)

其中式(I)中的 n 为 1 至 500, 优选 1 至 100, 更优选 1 至 20, 更优选 1 至 10, 并且最优选 1、2 或 3 的整数。式(I)中的 R^3 选自 $\text{C}_2\text{--C}_8$ 链烷二基, 优选 $\text{C}_2\text{--C}_6$ 链烷二基, 并且更优选 1,2-乙二基或 1,3-丙二基。式(I)中的 R^4 选自化学键, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 链烷二基, 包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮(亚氨基)的杂原子的 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 链烷二基, 包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮(亚氨基)的杂原子并还包含一个或多个羟基的 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 链烷二基、取代或未取代的二价芳基、以及它们的混合物。包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮(亚氨基)的杂原子的 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 链烷二基可包含 1 个或 2 个碳-碳双键。包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮(亚氨基)杂原子的 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 链烷二基可完全或部分地成为一个或多个饱和或不饱和 5 元至 8 元碳环的一部分。优选地, R^4 为 $\text{C}_2\text{--C}_6$ 链烷二基。

包含式(I)结构的改性的聚氨基酰胺在聚合物主链中包含仲氨基。所述仲氨基包含氨基氢, 并且所述氨基氢被选择性地取代, 通过用至少一个具有式(II)结构的烷氧基部分选择性地取代至少一个氨基氢, 使得改性的聚氨基酰胺包含部分季铵化的仲氨基, 其中所述式(II)结构如下:



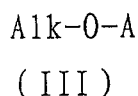
其中式(II)中的 A 选自氢或酸性基团, 所述酸性基团选自 $-\text{B}^1\text{---PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}^1\text{---S}(\text{O})_2\text{OH}$ 和 $-\text{B}^2\text{---COOH}$, 它们可以酸或阴离子的形式存在。优选地, A 选自氢、 $-\text{B}^1\text{---PO}(\text{OH})_2$ 和 $-\text{B}^1\text{---S}(\text{O})_2\text{OH}$ 。式(II)中的 B^1 选自化学单键或 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 链烷二基。式(II)中的 B^2 选自 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 链烷二基。

式(II)中的 R^1 独立地选自氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_8 链烯基、 C_6-C_{16} 芳基或 C_6-C_{16} -芳基- C_1-C_4 -烷基, 优选氢和 C_1 -烷基(甲基)。

式(II)中的 R^2 独立地选自氢或甲基, 优选氢。

式(II)中的指数 p 是数均值为至少 10 的整数。式(II)中 p 的数均值优选为至少 15, 并且更优选为至少 21。通常, p 的数均值不超过 200, 优选 150, 并且更优选 100。最优选地, p 的数均值范围为 15 至 70, 尤其是 21 至 50。

仲氨基中的残余氨基氢选自电子对、氢、 C_1-C_6 烷基、 C_6-C_{16} -芳基- C_1-C_4 -烷基和式(III):



式(III)中的 A 选自氢或酸性基团, 所述酸性基团选自 $-B^1-PO(OH)_2$ 、 $-B^1-S(O)_2OH$ 和 $-B^2-COOH$, 它们可以酸或阴离子的形式存在。优选地, A 选自氢、 $-B^1-PO(OH)_2$ 和 $-B^1-S(O)_2OH$ 。式(II)中的 B^1 选自化学单键或 C_1-C_6 链烷二基。式(II)中的 B^2 选自 C_1-C_6 链烷二基。式(V)中的 $A1k$ 选自 C_2-C_6 1,2-链烷二基。

还可选择使式(I)中的仲氨基包含至少一个具有式(IV)结构的烷基化部分:

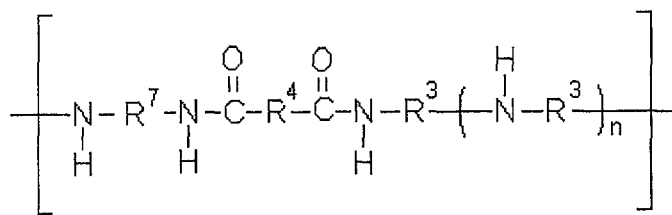


式(IV)中的 R 选自 C_1-C_6 烷基、 C_6-C_{16} -芳基- C_1-C_4 -烷基、和式(III) $A1k-O-A$ 以及式(II) $-(CH_2-CR^1R^2-O-)_pA$ 。

式(IV)中的 X 是能够被氮以及具有 2 至 6 个碳原子的环氧化物(通常为 C_2-C_6 烯化氧)取代的离去基团。式(IV)中的适宜离去基团 X 为卤素(尤其是氯、溴或碘), 硫酸盐(即 $-O-SO_3H$ 或 $-O-SO_3^-$), 烷基磺酸盐如甲基磺酸盐, 芳基磺酸盐如甲苯基磺酸盐和烷基硫酸盐如硫酸二甲酯(即 $-O-SO_2-OCH_3$)。优选的烷基化部分是 C_1-C_6 卤化烷、二- $(C_1-C_6$ 烷基)*硫酸盐和苄基卤化物。上述烷基化剂的实施例是氯乙烷、溴乙烷、氯甲烷、溴甲烷、苄氯、硫酸二甲酯和硫酸二乙酯。优选的 C_2-C_6 烯化氧是环氧乙烷和环氧丙烷。

还可选择使改性的聚氨基酰胺包含如下面所述的、任何存在于式(II)、(III)、(IX)、(X)、(XI)和(XII)中的羟基的酯化或醚化部分。适宜的酯化部分可选自硫酸、磷酸和同样的成酯衍生物。适宜的醚化部分选自式(V) $L-B^3-A'$ ，其中式(V)中的 A' 选自 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 和 $-PO(OH)_2$ ，式(V)中的 B^3 选自 C_1-C_6 链烷二基；并且式(V)中的 L 为可被亲核物质取代的离去基团。

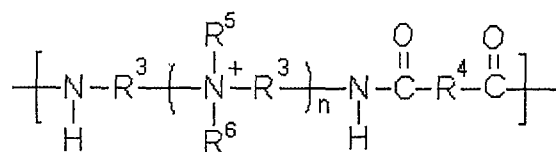
本申请洗涤剂组合物中的改性的聚氨基酰胺还可包含脂族、芳族或脂环族二胺，如式(VI)中所示：



(VI)

其中式(VI)中的 R^3 、 R^4 和指数 n 与式(I)中的定义相同。式(VI)中的 R^7 是含有 1 至 20 个碳原子的二价有机基团， C_1-C_{20} 链烷二基，包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮(亚氨基)的杂原子的 C_1-C_{20} 链烷二基，包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮(亚氨基)的杂原子并还包含一个或多个羟基的 C_1-C_{20} 链烷二基，取代或未取代的二价芳基，以及它们的混合物。包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮(亚氨基)杂原子的 C_1-C_{20} 链烷二基可包含 1 个或 2 个碳-碳双键。包含 1 至 6 个选自氧、硫和氮(亚氨基)杂原子的 C_1-C_{20} 链烷二基可完全或部分成为一个或多个饱和或不饱和的 5 元至 8 元碳环的一部分。当式(VI)中的 R^7 选为二价芳基时，其优选选自 1,2-、1,3- 或 1,4-亚苯基。二价芳基还可带有 1 个、2 个或 3 个取代基，所述取代基选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_3-C_7 环烷基、卤素、羟基等。优选地，式(VI)中的 R^7 是 C_1-C_4 链烷二基，或被 1、2、3 或 4 个不相邻氧原子相隔的 C_4-C_{20} 链烷二基。

本申请改性的聚氨基酰胺的一个实施方案包含式(VII)结构：



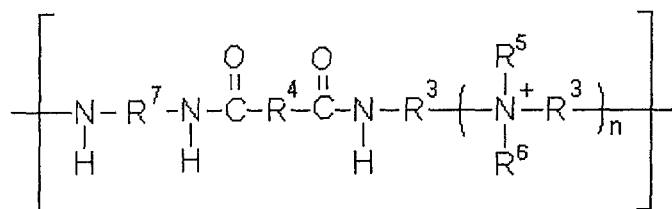
(VII)

式(VII)中的指数 n 和 R^3 与式(I)中的描述相同。式(VII)中的 R^4 为化学键, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 链烷二基, 被氧、硫和/或亚氨基相隔的 C_{1-20} 链烷二基, 所述链烷二基可包含 1 或 2 个碳-碳双键, 完全或部分地包含一个或多个饱和或不饱和的 5 元至 8 元碳环, 其中所述链烷二基可带有一个或多个羟基。优选 R^4 为 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 链烷二基。

式(VII)中的 R^5 选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ -芳基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、和式(III) A1k-O-A , 以及式(II) $\text{-(CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-O-)}_p\text{A}$ 。

式(VII)中的 R^6 至少有一次作为式(II) $\text{-(CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-O-)}_p\text{A}$ 存在, 式(VII)中剩余的任何 R^6 选自电子对(即非季铵化)、氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ -芳基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、和式(III) A1k-O-A , 以及式(III) $\text{-(CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-O-)}_p\text{A}$ 。

本申请改性的聚氨基酰胺的一个实施方案包含式(VIII)结构:



(VIII)

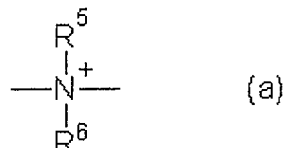
其中式(VIII)中的 R^3 、 R^4 和指数 n 与式(I)中的定义相同。式(VIII)中的 R^7 与式(VI)中的定义相同。式(VIII)中的 R^5 和 R^6 与式(VII)中的定义相同。

在式(II)、(VI)、(X)和(XI)中, 优选至少有 30% 摩尔, 更优选至少有 50% 摩尔的式(II)中的重复单元 $\text{CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-O}$, 式(II)中的 R^1 和 R^2 均为氢。

在另一个优选的实施方案中, 式(II)包含至少 90% 摩尔的式为 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ 的重复单元, 即式(II)中的 R^1 和 R^2 均为氢。

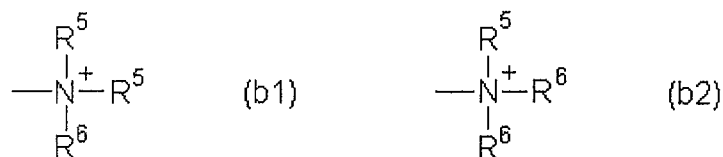
在另一个优选的实施方案中，式(II)包含 10% 至 70% 摩尔，优选 10% 至 50% 摩尔的式为 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O}$ 的重复单元，和 30% 至 90% 摩尔，尤其是 50% 至 90% 摩尔的重复单元 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ 。在这个实施方案中，不同的重复单元可随机排列，或优选区块排列。

在本申请的改性的聚氨基酰胺中，选择使至少部分氨基（即聚合物主链中的氨基）成为季铵化官能团，如式(a)中所示：



式(a)中的 R^5 与式(VII)中的定义相同。式(a)中的 R^6 与式(VII)中的定义相同。

如果改性的聚氨基酰胺中存在伯（端）氨基，依照本申请也可选择使其被季铵化，如式(b1)和(b2)中所示：



式(b1)和(b2)中的 R^5 与式(VII)中的定义相同。式(b1)和(b2)中的 R^6 与式(VII)中的定义相同。

在本申请的改性的聚氨基酰胺中，至少有一部分聚合物氨基氮原子被具有如上所述式(a)、(b1)和(b2)的季铵化官能团所替换。聚合物中，优选至少 50% 摩尔，更优选至少 70% 摩尔的氨基被季铵化。优选地，在本申请的改性的聚氨基酰胺中，式(a)、(b1)和(b2)中的季铵化部分量为 0.1mol/kg 至 3.0mol/kg，且优选 0.2mol/kg 至 2mol/kg。

季铵化部分的量可根据未季铵化产物与季铵化聚氨基酰胺中胺值之差来计算。可依照 DGF 标准方法-H 部分-表面活性剂，方法 H-III 20a(98) “Potentiometric titration of the total basic nitrogen I surfactants” (DGF Einheitsmethoden - Abteilung H - Tenside, Methode H-III 20a(98) “Potentiometrische Titration des Gesamtbasenstickstoffs von Tensiden”) 中描述的方法来测定胺值。

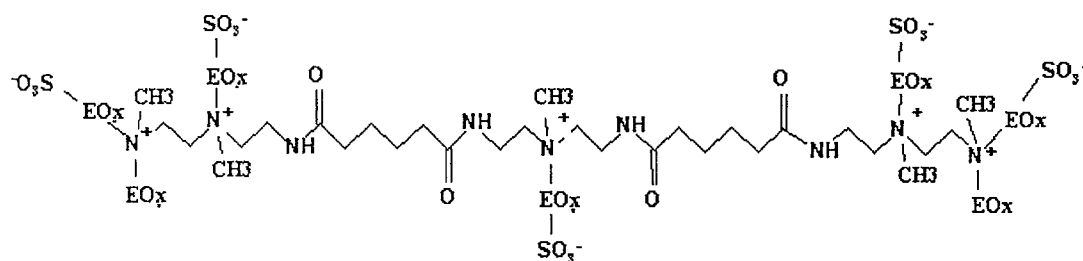
在本申请的改性的聚氨基酰胺中，其中式(II)和(III)中的 A 是酸性基团，所述酸性基团能够以中和（阴离子）的形式或酸的（即中性）形式存在。因而，改性的聚氨基酰胺的净电荷将取决于酸性基团与季铵化部分（即当烷氧基部分和烷基化部分均在主链的同一氮上；式(VII)以及(a)、(b1)和(b2)中的 R^5 和 R^6 均以足够的量存在于一主链上，以形成季铵化）的相对摩尔量，取决于各酸性基团的电荷数，并取决于酸性基团的中和度。

当改性的聚氨基酰胺的净电荷为正时，从无机酸中选择适宜的抗衡离子以抵消改性的聚氨基酰胺的净电荷。优选的无机酸包括硫酸根、硫酸氢根、单烷基酯硫酸根、磷酸根、磷酸氢根、氯化物等。当改性的聚氨基酰胺的净电荷为负时，从碱性金属离子如钠，铵离子如 NH_4^+ ，衍生自乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺等的铵离子中选择适宜的抗衡离子，以抵消改性的聚氨基酰胺的净电荷。

在本申请的第一实施方案中，式(IV)中的 R 选自 C_1-C_6 烷基或苄基，优选甲基、乙基或苄基。在本申请的另一个实施方案中，式(IV)中的 R 是如上定义的式(III) $[A1k-O-A]$ ，优选 1,2-乙二基和 1,2-丙二基。

在本申请的一个优选实施方案中，至少 25% 摩尔，且尤其至少 50% 摩尔的式(II)和式(III)（如果存在的话）带有酸性/阴离子基团 A，即 A 不是氢。具体地讲，酸性基团选自 $B^1-PO(OH)_2$ 和 $B^1-S(O)_2OH$ ，其中式(II)和(III)中的 B^1 如上定义，且尤其是单键。在本申请的另一个实施方案中，酸性基团是式(II)和(III)中的 B^2-COOH ，且尤其是 CH_2-COOH 。

在一个优选的实施方案中，洗涤剂组合物包含具有式(IX)结构的改性的聚氨基酰胺：



(IX)

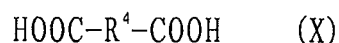
其中式(IX)中的 x 为 10 至 200, 优选约 15 至约 150, 最优选约 21 至约 100。最优选地, 式(IX)中 x 的数均值为 15 至 70, 尤其是 21 至 50。式(IX)中的 E0 代表乙氧基部分。

在另一个优选的实施方案中, 洗涤剂组合物包含改性的聚氨基酰胺, 其中二羧酸与多亚烷基多胺的比率为 4:5 和 35:36; 多亚烷基多胺被季铵化, 如上面式(a)、(b1)和(b2)中所述。

方法

未改性的聚氨基酰胺作为用于制备本申请洗涤剂组合物中改性的聚氨基酰胺的原料通常是二羧酸与多亚烷基多胺以及任选与脂族、芳族或脂环族二胺的缩合物。

用于制备未改性的聚氨基酰胺的适宜二羧酸及其成酰胺衍生物用式(X)表示:



式(X)中的 R^4 如式(I)中所述。优选地, 式(X)中的 R^4 为 C_2 - C_6 链烷二基。

具体地讲, 适宜的二羧酸是具有 2 至 10 个碳原子的那些二羧酸, 如草酸、丙二酸、琥珀酸、酒石酸、马来酸、衣康酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸。同样适宜的有二元氨基酸, 如亚氨基二乙酸、天冬氨酸和谷氨酸。优选的酸是己二酸、戊二酸、天冬氨酸和亚氨基二乙酸。二羧酸当然可以彼此形成混合物来使用。在一个本申请尤其优选的实施方案中, 二羧酸是己二酸。

二羧酸的适宜成酰胺衍生物是酸酐、酯、酰胺或酰卤, 具体地讲是酰氯。上述衍生物的实施例是马来酸酐、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐和衣康酸酐; 己二酰二氯; 优选与 C_1 - C_2 醇形成的酯, 如己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、酒石酸二甲酯和亚氨基二乙酸二甲酯; 酰胺, 如己二酸二酰胺、己二酸单酰胺和戊二酸二酰胺。优选使用游离的羧酸或羧酸酸酐。

本文所用的“多亚烷基多胺”应被理解为是指由具有末端氨基官能团的饱和烃链构成的化合物, 所述饱和烃链被至少一个仲氨基(亚氨基)间隔。适宜的多亚烷基多胺可用式(XI)描述:



式(XI)中的指数 n 和 R^3 与式(I)中的描述相同。

适宜的多亚烷基多胺包括二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二氨基丙基亚乙基二胺 (N, N' -二(3-氨基丙基)-1,2-二氨基乙烷)、亚乙基亚丙基三胺、3-(2-氨基乙基)氨基丙胺、二亚丙基三胺、二(六亚甲基)三胺和摩尔质量优选为 300 至 20,000、尤其是 300 至 5,000 的聚乙烯亚胺。优选具有 3 至 10 个氮原子的多 C_2 - C_3 亚烷基胺。其中尤其优选二亚乙基三胺、3-(2-氨基乙基)氨基丙胺、二亚丙基三胺和二氨基丙基亚乙基二胺。多亚烷基多胺当然可以彼此形成混合物来使用。

适宜的脂族、芳族或脂环族二胺可用式(XII)描述:



式(XII)中的 R^7 如式(VII)中所述。当式(XII)中的 R^7 被选为二价芳基时,其优选选自 1,2-、1,3- 或 1,4-亚苯基。二价芳基还可带有 1 个、2 个或 3 个取代基,所述取代基选自 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_3 - C_7 环烷基、卤素、羟基之类。优选地, (XII) 中的 R^7 是 C_1 - C_6 链烷二基,或被 1、2、3 或 4 个不相邻氧原子间隔的 C_4 - C_{20} 链烷二基。

适宜二胺的实施例包括 1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、1,4-二氨基环己烷、二-(4-氨基环己基)甲烷、二(氨基丙基)甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,4-二-(3-氨基丙基)哌嗪、3-氧杂戊烷-1,5-二胺、3-氧杂己烷-1,6-二胺、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4,8-二氧杂十一烷-1,11-二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺和 4,7,10-三氧杂十三碳烷-1,13-二胺。

二羧酸与多亚烷基多胺和任选二胺组合总量的摩尔比 [即二羧酸:(多亚烷基多胺和任选二胺)的摩尔比] 通常为 2:1 至 1:2, 优选 1:1 至 1:2, 更优选 1:1.05 至 1:1.7, 且尤其为 1:1.1 至 1:1.5。

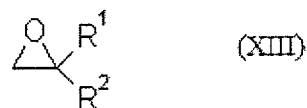
通常,二胺的比例不超过(多亚烷基多胺和任选二胺)总摩尔量的 50% 摩尔,且优选 30% 摩尔。如果需要,二胺的比例可达到(多亚烷基多胺和任选二胺)总摩尔量的 1% 至 50% 摩尔,优选 5% 至 30% 摩尔。在一个优选的实施方案中,二胺的比例低于(多亚烷基多胺和任选二胺)总摩尔量的 5% 摩尔。

因此,用于制备本申请洗涤剂组合物中所用的改性的聚氨基酰胺的未改性的聚氨基酰胺具有的数均分子量(M_n)为150至50,000,优选250至10,000。可用 ^1H -、 ^{13}C -和 ^{15}N 核磁共振谱以及质谱(MS)来描述未改性的聚氨基酰胺的特征。可使用MALDI MS来测定分子量分布和重复单元类型。通过核磁共振,可测定端基类型。由于未改性的聚氨基酰胺具有直链结构,分子量的数均值可通过核磁共振信号的积分比率来测定。

未改性的聚氨基酰胺的修饰

可通过以下通法制备用于受权利要求书保护的本申请洗涤剂组合物中的改性的聚氨基酰胺:

- i) 对未改性的聚氨基酰胺中的每摩尔氨基氢,用至少10摩尔的且至少一个具有式(XIII)结构的环氧化物与未改性的聚氨基酰胺反应



其中 R^1 和 R^2 如式(II)中定义;

- ii) 使步骤 i) 中的改性的聚氨基酰胺与至少一个烷基化部分(式(IV) $[-\text{RX}]$)反应,其中 R 和 X 如上面式(IV)中定义,从而获得阳离子改性的聚氨基酰胺;和
- iii) 用以下物质任选地酯化/醚化由步骤 ii) 中获得的阳离子改性的聚氨基酰胺中的羟基:
 - (a) 硫酸或磷酸或它们的成酯衍生物;或
 - (b) 用具有式(XIV) $\text{L}-\text{B}^3-\text{A}'$ 结构的化合物醚化由步骤 ii) 中获得的阳离子改性的聚氨基酰胺中的羟基,其中式(XIV)中的 A' 选自 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{PO}(\text{OH})_2$,式(XIV)中的 B^3 选自 C_1-C_6 链烷二基;并且式(XIV)中的 L 是可被亲核物质取代的离去基团。

用类似于已知的胺烷氧基化方法可实现本申请方法中的步骤 i)。优选地,在第一步中,在没有催化剂的存在下,使未改性的聚氨基酰胺原料与具有式(XIII)结构的环氧化物反应。聚氨基酰胺中的大部分或所

有氨基氢被基团 $\text{CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-OH}$ 所取代, 其中式(II)中的 R^1 和 R^2 与上文相同, 并且式(II)中的 p 等于 1。为获得式(II)中的 p 大于 1 的改性聚酰氨基胺, 优选在碱作为催化剂的情况下, 使用更多量的具有式(XIII)结构的环氧化物。适宜碱的实施例是碱金属和碱土金属氢氧化物、碱金属醇盐、氯化钠、氯化钙和碱金属碳酸盐。优选的碱是碱金属氢氧化物和碱金属醇盐。通常, 碱的用量按所述原料的总重量计为 0.05% 至 10%, 优选 0.5% 至 2%。

然后, 使步骤 i) 中获得的烷氧基化聚氨基酰胺与烷基化部分反应 (步骤 ii)。本文所用术语“烷基化部分”是指式(IV) $[-\text{RX}]$, 其中 R 和 X 与上文式(IV)中的定义相同。通常, 参见 Houben-Weyl 的 “Methoden der organischen Chemie” 第 4 版第 XI/2 卷, 第 608 至 613 页。烷基化部分的量决定了聚合物主链中季铵化氨基的量, 即式(a)、(b1)和(b2)中所示的季铵化部分的量。通常, 对于每摩尔由步骤 i) 获得的改性的聚氨基酰胺中的氨基, 烷基化部分的量为 0.1 摩尔至 2 摩尔, 尤其是 0.5 摩尔至 1.5 摩尔, 并且更优选 0.7 摩尔至 1.2 摩尔。通常, 对于每摩尔由步骤 i) 获得的改性的聚氨基酰胺中的氨基, 用作烷基化剂的环氧化物的量为 0.1 摩尔至 2 摩尔, 尤其是 0.5 摩尔至 2 摩尔, 并且更优选 0.7 摩尔至 1.5 摩尔。

由此获得的阳离子改性的聚氨基酰胺带有羟基以作为式(II)中的端基, 并且如果存在的话, 当式(III)中的 A 选为氢时, 为式(III)中的 Alk-OH 基团形式。在步骤 iii) 中, 这些羟基可被酯化, 从而获得酯化的聚氨基酰胺, 其中式(II)和(III)中的 A 选自 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 和 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 。参见 W.H. de Groot: “Sulfonation Technology in Detergent Industry”, Kluwer Academic Publ., Dordrecht 1991 (三氧化硫酸); WO 02/12179 (二烷基硫酸盐); Ullmann 的 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第六版, 2000, “Electronic Release SURFACTANTS – Anionic Surfactants” (Kurt Kosswig), 6.3. “硫酸盐”和 6.4 “磷酸盐”; “THIN-FILM REACTORS – Thin Film Reactors for Industrial Sulfonation” (Bernhard Gutsche, Christoph Breucker, Günter Panthel); “CHLOROSULFURIC ACID – Chemical Properties” (Joachim Maas, Fritz Baunack);

Stache(Hrsg.), "Anionic Surfactants - Organic Chemistry", S. 647-696, New York: Dekker 1995.

这些羟基也可用具有如上文定义的式 (XIV) $L-B^3-A'$ 结构的化合物来醚化。通过用卤代羧酸 $Hal-B^2-COOH$ ($Hal =$ 卤素, 尤其是氯或溴, 式 (II) 和 (III) 中的 B^2 如上定义), 尤其是 α -卤代羧酸如氯乙酸, 醚化末端羟基, 可实现在聚醚侧链的端位上引入式 (XIV) $L-B^3-A'$, 尤其是式 (II) 和 (III) 中的羧酸官能团 $-B_2-COOH$ 。用类似于已知的羧甲基纤维素的制备方法 (Houben-Weyl E20, 第 2072 至 2076 页, 和 Ullman, 第 5 版, A5, 第 477 至 478 页) 可实施醚化。

表面活性剂

用于本申请中的表面活性剂可包括表面活性剂或表面活性剂体系, 所述表面活性剂体系包含的表面活性剂选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、半极性非离子表面活性剂、其它助剂如烷基醇、或它们的混合物。

本申请的洗涤剂组合物还包含按所述洗涤剂组合物的重量计约 0.01% 至约 90%, 优选约 0.01% 至约 80%, 更优选约 0.05% 至约 60%, 最优选约 0.05% 至约 30% 的具有一种或多种表面活性剂的表面活性剂体系。

阴离子表面活性剂

可用于本发明的阴离子表面活性剂的非限制性实施例包括 $C_{11}-C_{18}$ 烷基苯磺酸盐 (LAS); $C_{10}-C_{20}$ 伯烷基、支链烷基和任意烷基的硫酸盐 (AS); $C_{10}-C_{18}$ 仲 (2,3) 烷基硫酸盐; $C_{10}-C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐 (AE_xS), 其中 x 优选为 1 至 30; 优选包含 1 至 5 个乙氧基单元的 $-C_{18}$ 烷基烷氧基羧酸盐; 如 US 6,020,303 和 US 6,060,443 中所述的中链支化的烷基硫酸盐; 如 US 6,008,181 和 US 6,020,303 中所述的中链支化的烷基烷氧基硫酸盐; 如 WO 99/05243、WO 99/05242、WO 99/05244、WO 99/05082、WO 99/05084、WO 99/05241、WO 99/07656、WO 00/23549 和 WO 00/23548 中所述的改性烷基苯磺酸盐 (MLAS); 甲酯磺酸盐 (MES); 和 α -烯烃磺酸盐 (AOS)。

非离子表面活性剂

非离子表面活性剂的非限制性实施例包括： C_{12} - C_{18} 烷基乙氧基化物；如购自 Shell 的 NEODOL[®] 非离子表面活性剂； C_6 - C_{12} 烷基酚烷氧基化物，其中烷氧基化物单元是乙烯氧基和丙烯氧基单元的混合物； C_{12} - C_{18} 醇和 C_6 - C_{12} 烷基酚与环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物的缩合物，如购自 BASF 的 PLURONIC[®]；如 US 6,150,322 中所述的 C_{14} - C_{22} 中链支化的醇，BA；如 US 6,153,577、US 6,020,303 和 US 6,093,856 中所述的 C_{14} - C_{22} 中链支化的烷基烷氧基化物，BAE_x，其中 x 为 1 至 30；如 1986 年 1 月 26 日公布的 Llenado 的 US 4,565,647 中所述的；具体地讲，是如 US 4,483,780 和 US 4,483,779 中所述的烷基多苷；如 US 5,332,528、WO 92/06162、WO 93/19146、WO 93/19038 和 WO 94/09099 中所述的多羟基脂肪酸酰胺；和如 US 6,482,994 和 WO 01/42408 中所述的醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂。

洗涤剂辅助材料和使用方法

通常，洗涤剂助剂是将仅包含最少量必要成分的洗涤剂组合物转化为用于洗衣店、消费者、商业和/或工业清洁用途的洗涤剂组合物所需要的任何物质。在某些实施方案中，洗涤剂助剂容易被本领域的技术人员认为是洗涤剂产品的绝对特征，尤其是为消费者在家庭环境直接使用而设计的洗涤剂产品。

这些附加组分的确切性质及其掺入的含量将取决于所述洗涤剂组合物的物理形式以及使用其进行洗涤操作的性质。

如果与漂白剂合用，该洗涤剂辅助成分将随之具有良好的稳定性。根据法规的需要，本文洗涤剂组合物的某些实施方案应不含硼和/或不含磷酸盐。洗涤剂助剂的含量按所述洗涤剂组合物的重量计为约 0.00001% 至约 99.9%。总洗涤剂组合物的使用量可根据预期的用途而大范围变化，例如从溶液中的几个 ppm 至所谓的“直接应用”纯洗涤剂组合物于待清洁的表面。

非常典型地，本文洗涤剂组合物如衣物洗涤剂、衣物洗涤剂添加剂、硬质表面清洁剂、合成和皂基洗涤皂块、织物软化剂和织物处理液体、固体和多种处理制品将需要若干助剂，尽管某些简单配制的产品（如漂白添加剂）可能只需要诸如氧漂白剂和本文所述的表面活性剂。适宜的洗涤或清洁辅助材料详尽的列表以及方法可参见 WO 99/05242。

助剂物质

常用的助剂包括助洗剂、酶、酶稳定剂、漂白剂、漂白活化剂、催化性物质和类似的聚合物，不包括任何已被上面定义成本发明组合物基本组分的那部分物质。本文的其它助剂可以包括增泡剂、抑泡剂（消泡剂）之类，除上述以外的各种活性成分或专用物质如分散聚合物（例如，购自 BASF Corp. 或 Rohm & Haas）、有色斑块、抗腐蚀剂、染料、填充剂、杀菌剂、碱度来源、水溶助长剂、抗氧化剂、前香料、香料、增溶剂、加工助剂、颜料和用于液体的制剂、溶剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、增白剂、抑泡剂、染料、结构弹性剂、织物软化剂、抗磨蚀剂、水溶助长剂、加工助剂和其它织物护理剂。这些其它助剂的合适实施例及用量可见于美国专利 5,576,282、6,306,812 B1 和 6,326,348 B1 中。

助洗剂

本申请的洗涤剂组合物优选包含一种或多种洗涤剂助剂或助洗剂体系。如果含有助洗剂，该组合物典型包含按重量计至少约 1%，优选约 5%，更优选约 10% 至约 80%，优选至约 50%，更优选至约 30% 的洗涤剂助剂。

助洗剂包括，但不限于，多磷酸的碱金属盐、铵盐和链烷醇铵盐、碱金属硅酸盐、碱土金属和碱金属碳酸盐、硅铝酸盐助洗剂多羧酸盐化合物、醚羧基多羧酸盐、马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物、1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸和羧甲氧基琥珀酸、多乙酸的各种碱金属盐、铵盐或取代的铵盐，如 1,2-乙二胺四乙酸和氨三乙酸，以及多羧酸盐，如苯六甲酸、琥珀酸、氧联二琥珀酸、聚马来酸、1,3,5-间三苯甲酸、羧甲氧基琥珀酸，以及它们的可溶性盐。

酶

通常，洗涤剂中酶的含量按所述纯酶组合物的重量计为 0.0001% 至 2%，优选 0.001% 至 0.2%，更优选 0.005% 至 0.1%。洗涤剂组合物可包含以下一种或多种酶：蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶、脂肪酶、角质酶、酯酶、糖酶如甘露聚糖酶、果胶酸酯、裂解酶、环糊精葡萄糖基转移酶和木葡聚糖酶。最终含有增强剂的漂白酶包括，例如过氧化物酶、漆酶、氧酶（如儿茶酚、1,2-二氧酶、脂氧合酶(WO 95/26393)、

(非亚铁血红素) 卤代过氧化物酶。通常通过蛋白质/基因工程技术来改性野生型酶, 以使它们在洗涤剂组合物中的性能达到最佳。

酶稳定剂

任何已知的稳定剂体系可以用来稳定酶, 所述稳定剂体系如钙和/或镁化合物、硼化合物和取代的硼酸、芳族硼酸酯、肽和肽衍生物、多元醇、低分子量羧酸盐、相对疏水的有机化合物 [如某些酯, 二烷基乙二醇醚, 醇或醇的烷氧基化物]、烷基醚羧酸盐, 还有钙离子源、苜蓿次氯酸盐、低级脂族醇和羧酸、N,N-二(羧甲基)丝氨酸盐; (甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物和 PEG; 木质素化合物、聚酰胺低聚物、乙醇酸或它的盐; 聚六亚甲基双胍或 N,N-二-3-氨基丙基十二烷基胺或它的盐; 以及它们的混合物。在液体基质中, 通过蛋白酶可逆抑制剂 [如肽或蛋白质类型], 可避免第二种酶中蛋白分解酶的降解, 具体地讲是第 VI 属的改性枯草杆菌蛋白酶和 plasminostreptin; 亮抑酶肽, 肽三氟甲基酮, 肽醛。

漂白剂

适用于本申请洗涤剂组合物中的漂白剂可选自催化金属复合物、活性过氧源、漂白活化剂、漂白增强剂、光漂白剂、自由基引发剂和冰岩漂白剂。参见美国专利 5,576,282, 美国专利 5,597,936。适宜的过渡金属 MRL 可按照已知的方法方便地制得, 例如 WO 00/332601 和 U.S. 6,225,464 中提出的方法。

合适的活性过氧源包括但不限于预先形成的过酸、与漂白活化剂组合的过氧化氢源, 或它们的混合物。合适的预先形成的过酸包括但不限于选自下列物质的化合物: 过羧酸及其盐、过碳酸及其盐、过亚氨酸及其盐、过一硫酸及其盐、以及它们的混合物。适宜的过氧化氢源包括但不限于选自下列物质的化合物: 过硼酸盐化合物、过碳酸盐化合物、过磷酸盐化合物以及它们的混合物。适宜类型和含量的活性过氧源可见于美国专利 5,576,282、6,306,812 B1 和 6,326,348 B1 中, 这些文献被引入以供参考。

适宜的漂白活化剂包括但不限于可全水解的酯和可全水解的酰亚胺, 如四乙酰基乙二胺、辛酰基己内酰胺、苯甲酰氧基苯磺酸酯、壬酰

氧基苯磺酸酯、苯甲酰基戊内酰胺、十二烷酰氧基苯磺酸酯。适宜的漂白增强剂包括但不限于描述于美国专利 5,817,614 中的那些。

作为一种实际应用，而不是方法上的限制，本文所述的洗涤剂组合物和清洁方法可被调整至在清洗用水溶液中提供大约至少一亿分之一的催化金属复合物。当含有过氧化氢源时，过氧化氢源的含量按所述洗涤剂组合物的重量计典型为约 1% 至约 30%。若含有过酸或漂白活化剂，过酸或漂白活化剂的含量按所述洗涤剂组合物的重量计典型为约 0.1% 至约 60%。作为一种实际应用，而不是方法上的限制，本文的洗涤剂组合物和清洁方法可被调整至在洗涤剂溶液中提供大约至少一亿分之一的漂白增强剂。

使用方法

本申请包括用于清洁某部位、特别是表面或织物的方法。这些方法包括以下步骤：按实施方案将申请人的清洁组合物以不含水的形式在洗涤液体中稀释，与至少表面或织物的一部分相接触，然后漂洗这些表面或织物。优选地，使所述表面或织物在上述漂洗步骤之前先进行洗涤步骤。为了达到本申请的效果，洗涤包括但不限于擦洗和机械搅拌。

如本领域的技术人员所认可的，本申请洗涤剂组合物可理想地适用于洗涤用途。因此，本申请包括洗涤织物的方法。所述方法包括将待洗涤的织物与洗涤溶液相接触的步骤，所述洗涤溶液包含至少一种构成本申请的洗涤剂组合物、清洁助剂或它们的混合物的实施方案。织物可包括任何能够在正常消费者使用条件下洗涤的大部分任何织物。溶液优选 pH 为约 8 至约 10。所述组合物在溶液中使用的浓度优选为约 500ppm 至约 10,000ppm。水温优选在约 5℃ 至约 60℃ 范围内。水与织物的比率优选为约 1:1 至约 20:1。

测试方法

可依照 DGF Einheitsmethoden - Abteilung H - Tenside, 方法 H-III 20a (98) “Potentiometrische Titration des Gesamtbasenstickstoffs von Tensiden” (DGF 标准方法 - H 部分 - 表面活性剂, 方法 H-III 20a (98) “Potentiometric titration of the total basic nitrogen I surfactants”) 中描述的方法来测定胺值。

可依照“Europäisches Arzneibuch” 4. Ausgabe 2002 S. 127 (“Pharmacopoea Europaea”, 第4版, 2002年, 第127页)或 DGF Einheitsmethoden - Abteilung C - Fette, 方法 C-V (DGF 标准方法 - F 部分- 脂肪, 方法 C-V) 中描述的方法, 来测定酸数。

通过 R. Preussmann 等人的 “Arzneim.-Forschung” 19, 1059 (1969) 中的步骤, 来测定烷基化作用。

合成实施例

步骤 I. 合成未改性的聚氨基酰胺

在室温下 (15°C-20°C), 将多亚烷基多胺加入到配备有蒸馏连接器的 21 玻璃圆底烧瓶中。用氮气吹洗反应器, 并加入 x g (x 定义于下表 1 中) 去离子水。温度升至约 50°C。将混合物加热至 60°C, 并在 5 分钟内加入己二酸。温度升至约 100°C。将反应混合物加热至 120°C, 并在此温度下搅拌一小时。缓慢将温度增加至 180°C 至 190°C, 并用至少 3 小时蒸去水和未反应的胺, 直至缩合水的量达到至少产物完全缩合时的理论值, 并且酸值低于 10mg KOH/g。将反应混合物冷却至 120°C 至 180°C, 并用 y g (y 在下文中定义) 去离子水稀释, 以得到白色或浅黄色的聚氨基酰胺溶液, 其具有的活性物质含量按重量计为 60% 至 90%。根据活性物质含量、缩合度以及胺和酸组分的特性, 产物是具有高粘度的液体或固体。

原料和用量示于表 1 中。

表 1

聚氨基 酰胺	胺组分	胺 m [g]	酸 [g]	胺: 酸的摩尔 比	水 x [g]	水 y [g]	活性物质 含量 [%]
A1	DETA ¹	587	780	20: 19	173	740	60
A2	DETA ¹	361	460	10: 9	110	170	89
A3	DETA ¹	516	585	5: 4	129	240	88
A4	N4-胺 ²	471	355	10: 9	115	185	85
A5	N4-胺 ²	479	322	5: 4	120	180	81
A6	N4-胺 ²	522	292	3: 2	131	186	80

¹DETA: 二亚乙基三胺, ²N4-胺: N, N'-二(3-氨基丙基)-1, 2-乙二胺

步骤 II. 未改性的聚氨基酰胺的烷氧基化

可选方案 1. 每摩尔 NH-基团, 用 1 摩尔环氧乙烷反应

将聚氨基酰胺的水溶液加入到 2L 金属反应器中, 然后三次施加 300 至 500kPa (3 至 5 巴) 的氮气, 使其处于惰性气氛中。将反应器内容物加热至 90°C 至 130°C, 并分批加入所需量的环氧乙烷 (总摩尔量等于聚氨基酰胺中所含的氨基氢) 以使压力缓慢上升。通过再加入氮气来增加压力, 直至达到 500kPa 至 800kPa (5 至 8 巴) 的压力, 然后在 90°C 至 130°C 下搅拌反应混合物, 直至压力保持不变。将反应混合物冷却至 70°C 至 80°C。用 300kPa (3 巴) 的氮气吹洗反应器, 并在旋转蒸发仪上除去残余的环氧乙烷。所得的烷氧基化聚氨基酰胺颜色上是黄色或浅褐色, 并且根据活性物质含量、缩合度以及胺和酸组分的特性, 产物是具有高粘度的液体或固体。

可选方案 2. 方法 A 至 C

方法 A:

依照步骤 I, 获得改性的聚氨基酰胺水溶液, 将催化剂和二甲苯加入到 2L 金属反应器中, 并如可选方案 1 中所述使其处于惰性气氛中。在氮气流下将混合物加热至 130°C 至 160°C, 以从反应混合物中除去水。使反应器内容物冷却至 120°C 至 150°C, 然后分批加入环氧乙烷, 以使压力缓慢上升。通过再加入氮气来增加压力, 直至达到 500kPa 至 800kPa (5 至 8 巴) 的压力。在 120°C 至 150°C 下搅拌反应混合物, 直至压力保持不变。冷却至 80°C。用 300kPa (3 巴) 的氮气吹洗反应器以除去残余的环氧乙烷。通过导入 400kPa (4 巴) 的热气流, 在 120°C 下除去二甲苯。所得的烷氧基化聚氨基酰胺是茶褐色的水溶液, 具有的活性物质含量为 67%, 并且 pH 为 10.5。

方法 B:

依照步骤 1, 获得聚氨基酰胺水溶液, 并混入催化剂。在 80°C 至 120°C 下, 减压除去水和其它挥发性组分。将混合物加入到 2L 金属反应器中, 并如可选方案 1 中所述, 使其处于惰性气氛中。在 120°C 至 150°C 下, 分批加入烯化氧以使压力缓慢上升。通过再加入氮气来增加压力, 直至达到 500kPa 至 800kPa (5 至 8 巴) 的压力。在 120°C 至 150°C 下搅拌反应混合物, 直至压力保持不变。如果需要分步加入不同的烯化氧, 在加入每种烯化氧后, 经过至少 2 小时再加入另一种

烯化氧，期间压力保持不变。在加入了所有的烯化氧后，冷却至 80℃ 至 90℃。用 300kPa (3 巴) 的氮气吹洗反应器，并在旋转蒸发仪上除去残余的环氧乙烷 (烯化氧)。

方法 C:

在 80℃ 至 120℃ 下，从依照步骤 1 获得的聚氨基酰胺水溶液中减压除去水。使混合物冷却至 50℃，并在氮气氛下加入催化剂。在 80℃ 至 120℃ 下，从混合物中减压除去挥发性化合物。将混合物加入到 21 金属反应器中，并如可选方案 1 中所述，使其处于惰性气氛中。在 120℃ 至 150℃ 下，分批加入烯化氧以使压力缓慢上升。通过再加入氮气来增加压力，直至达到 500kPa 至 800kPa (5 至 8 巴) 的压力。在 120℃ 至 150℃ 下搅拌反应混合物，直至压力保持不变。冷却至 80℃ 至 90℃。用 300kPa (3 巴) 的氮气吹洗反应器，并在旋转蒸发仪上除去残余的环氧乙烷。

制备改性的聚氨基酰胺的原料和用量示于表 2 中。

表 2

	聚氨基酰胺 ¹⁾		烯化氧			催化剂	方法
	类型 ²⁾	用量 [g] ³⁾	类型 ⁴⁾	[g]	[mol] ⁵⁾		
C1	A1	205g (69% 水溶液 + 280g 二甲苯)	E0	524	24	1.6g 40% 的 KOH 水溶液	A
C2	A2	125g (92% 水溶液)	E0	1154	44	0.6g 结晶叔丁醇钾	C
C3	A3	110.1g (86% 水溶液)	E0	250	10	0.47g 结晶叔丁醇钾	B
			P0	365	10		
			E0	665	24		
C4	A3	105.2 (86% 水溶液)	E0	609	24	0.45g 结晶叔丁醇钾	B
C5	A4	166.5 (85% 水溶液)	E0	907	24	0.71g 结晶叔丁醇钾	B
C6	A5	166.7 (84% 水溶液)	E0	1298	30	0.7g 结晶叔丁醇钾	B
C7	A6	129g (86.5% 水溶液)	E0	54	24	0.56g 结晶叔丁醇钾	C

- 1) 步骤 I 中的改性的聚氨基酰胺
- 2) 依照步骤 I 的未改性的聚氨基酰胺原料, 其被用于可选方案 I 中
- 3) 依照步骤 I 获得的作为水溶液的聚氨基酰胺量
- 4) EO = 环氧乙烷; PO = 环氧丙烷
- 5) 对于未改性的聚氨基酰胺中每摩尔氨基键合氢, 所用烯化氧的摩尔数

步骤 III. 季胺化 (实施例 1 至 7):

a) 与硫酸二甲酯反应

实施例 1: (聚氨基酰胺 D1: [DETA : AA 20:19] + 24 摩尔 EO/NH, 75% 甲基季胺[用甲基季胺化的氨基氮%])

依照步骤 II, 获得 390g 改性的聚氨基酰胺水溶液 C1 (66% 活性物质含量)。在氮气氛下, 将改性的聚氨基酰胺加入到 0.5L 反应烧瓶中。将混合物加热至 60°C 至 70°C, 并在 4 小时内, 分批加入 25.3g 硫酸二甲酯 (每摩尔氨基使用 1 摩尔)。在 60°C 至 70°C 下保持反应混合物, 直至用于测定烷基化物质的 Preussmann 测试结果为负值。获得季胺化度为 75% (根据胺值计算) 的改性的聚氨基酰胺, 其是茶褐色液体, pH 为 5.5。

实施例 2 至 6: 一般方法 (改性的聚氨基酰胺 D2 to D6)

依照步骤 II, 获得改性的聚氨基酰胺 (100% 活性物质含量)。在氮气氛下, 将聚氨基酰胺加入到 1L 反应烧瓶中。将混合物加热至 60°C, 并分批加入硫酸二甲酯, 使得在第一次加入显著量的硫酸二甲酯后, 温度升至约 70°C。在 70°C 至 80°C 下保持反应混合物, 直至 Preussmann 测试结果为负值。获得季胺化度高于 90% (根据胺值计算) 的改性的聚氨基酰胺, 其是茶褐色固体或粘稠液体, 具有酸性 pH 值。原料和硫酸二甲酯的用量示于表 3 中。

表 3:

实施例		原料 类型	[g]	硫酸二甲酯		季铵化* [%]
				[g]	当量	
2	D2	C2	900	52.2	0.95	93
3	D3	C3	800	43.5	1.0	92
4	D4	C4	667	56.5	0.95	93
5	D5	C5	916	89.2	0.93	93
6	D6	C6	850	69.9	0.945	94

* 根据胺值计算

b) 用苄氯季铵化

实施例 7: (聚氨基酰胺 D7: [N4-胺: AA 3: 2] + 24 E0/NH, 68% 苄基季胺 [用苄基季胺化的氨基氮 %])

依照步骤 II, 获得 365g 改性的聚氨基酰胺水溶液 C7 (100% 活性物质含量)。在氮气氛下, 将聚氨基酰胺加入到 1L 反应烧瓶中, 并用 56.4g 蒸馏水稀释。将溶液加热至 90℃, 并在 15 分钟内加入 28.6g 苄氯 (每摩尔胺官能团, 使用 0.75 摩尔)。在 90℃ 下保持反应混合物 90 分钟, 然后加入 2.5g 按重量计 50% 的氢氧化钠水溶液。在 90℃ 下将反应混合物再搅拌 3 小时。为分解残余的苄氯, 向反应混合物中加入 4.7g 醋酸钠溶于 38g 蒸馏水所形成的溶液, 并在 90℃ 下将所得混合物再搅拌 4 小时。

步骤 IV 导入酸性基团 (实施例 8 至 14)

a) 反式-硫酸化-方法

实施例 8 至 11: 一般方法 (改性的聚氨基酰胺 E1、E3、E5 和 E6)

依照步骤 III 实施例 1、3、5 和 6, 获得改性的聚氨基酰胺 D1、D3、D5 或 D6 (作为活性物质含量大于 98% 的水溶液或物质)。在氮气氛下, 将聚氨基酰胺加入到 1L 反应烧瓶中, 并加热至 60℃。分批加入浓硫酸, 从而将混合物的 pH 降低至小于或等于 2.4。在 90℃ 和小于或等于 2kPa (20 毫巴) 的压力下将反应混合物搅拌 3 小时, 用氮气通过混合物, 以除去水和形成的甲醇。用氮气减压, 并冷却至 60℃。分批加入 z g (z 在下文中定义) 按重量计 50% 的氢氧化钠水溶液, 以获得产物, 为褐色水溶液 (活性物质含量按重量计大于

95%)，其具有的 pH 范围为 8 至 9。产物为具有高粘度的液体或蜡状固体。原料的类型和反应物相对量示于表 4 中。

表 4

实施例		原料 类型 [g]		硫酸 [g]	NaOH 溶液 z [g]	季铵化度	硫酸化度
8	E1	D1	365	3.8	7.0	92	92
9	E3	D3	400	6.4	8.2	92	78
10	E5	D5	515	6.1	6.8	86	86
11	E6	D6	450	4.5	5.3	81	82

b) 用硫酸硫酸化

实施例 12: 合成 E2: [DETA: AA10: 9] + 44 EO/NH, 93% 甲基季胺, 100% 硫酸化:

依照步骤 III 实施例 2, 获得 202g 改性的聚氨基酰胺 D2。在氮气气氛下, 加入到 0.5L 反应烧瓶中, 并加热至 60℃。加入 4g 浓硫酸, 并在 90℃ 和 ≤2kPa (20毫巴) 压力下将反应混合物搅拌 8 小时, 用氮气通过混合物, 以除去甲醇和形成的缩合水。用氮气减压, 并冷却至 60℃。通过加入按重量计 50% 的氢氧化钠水溶液, 将 pH 调至 8.5。获得产物, 为具有高粘度的褐色液体。

c) 与多磷酸反应

实施例 13 和 14, 一般方法 (改性的聚氨基酰胺 E4 和 E7)

依照步骤 III 实施例 4 和 7, 获得改性的聚氨基酰胺 D4 和 D7。在氮气气氛下, 将聚氨基酰胺加入到 0.25 至 0.5L 反应烧瓶中, 并加热至 65℃。(对于实施例 E7, 首先蒸去水。) 在 10 至 30 分钟内加入多磷酸, 并同时温度升至 75℃。在 75℃ 下搅拌 6 小时。获得产物, 为茶褐色蜡状固体, 具有的 pH 值为 2 至 3.5。反应物的量和磷酸化度示于表 5 中。

表 5

实施例		原料			HPO ₃ *	磷酸化度
		类型	季铵化	用量 [g]	[g]	
13	E4	D4.	93% 甲基	275	24.25	100
14	E7	D7.	68% 苄基 水溶液)	238 (80%	9.05	50

* 多磷酸

适宜洗涤剂组合物的一个实施例作为 LD5 示于下表 6 中。给出了作为参照洗涤剂组合物的 LD4。

表 6

	LD 4	LD 5
成分	[% 按重量计]	[% 按重量计]
直链烷基苯磺酸盐	10-15	10-15
C ₁₂₋₁₅ 醇乙氧基 (1.1 - 2.5) 硫酸盐	1-5	1-5
C ₁₂₋₁₃ 醇乙氧基化物 (7 - 9)	1-5	1-5
椰油二甲基氧化胺	0.1 - 1	0.1 - 1
脂肪酸	1-5	1-5
柠檬酸	1-5	1-5
聚合物 a ¹	0.1-1.5	
聚合物 b ²	0.1-1.5	
聚合物 c ³		0.5 - 3
羟基化蓖麻油(构型剂)	5 - 20	5 - 20
水、香料、染料和其它痕量组分	加至 100	加至 100

¹ 如 VanderMeer 等人的 US 4,891,160 中所述的一种或多种聚合物

² 如 Price 等人的 WO 00/105923 中所述的一种或多种聚合物

³ 依照本申请的上述任何一个聚氨基酰胺实施例的聚合物

发明详述中所有引用文献的相关部分均引入本文以供参考；任何文献的引用不可解释为是对其作为本申请的现有技术的认可。尽管已用具体实施方案来说明和描述了本发明，但对于本领域的技术人员显而易见

的是，在不背离本申请的精神和保护范围的情况下可作出许多其它的变化和修改。因此，有意识地在附加的权利要求书中包括属于本申请范围内的所有这些变化和修改。