(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117813341 A
(43)申请公布日 2024.04.02

(21)申请号 202280056260.3

(22)申请日 2022.08.17

(30)优先权数据
21192175.4 2021.08.19 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/072993 2022.08.17

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/021103 EN 2023.02.23

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国

(72)发明人 H·图尔克 E·沃尔夫
G·梵德米伦

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.
C08G 73/02(2006.01)
C08G 63/66(2006.01)
C08G 63/91(2006.01)
C08G 65/26(2006.01)
C11D 3/37(2006.01)
C08G 63/664(2006.01)
C08G 63/685(2006.01)

权利要求书5页 说明书43页

(54)发明名称

改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和改性的烷氧基化低聚胺

(57)摘要

本发明涉及可通过包括步骤a)至b)的方法获得的新颖的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和改性的烷氧基化低聚胺。根据步骤a),使重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺或重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺本身与环氧烷(AO)反应以便获得中间体(I)。在步骤b)中使所述中间体(I)与内酯和/或羟基碳酸反应以便获得根据本发明的新颖的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺。本发明进一步涉及用于制备此类改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺的方法本身以及此类化合物在例如清洁组合物和/或织物和家庭护理产品中的用途。此外,本发明还涉及那些组合物或产品本身。

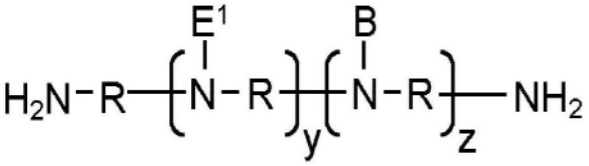
CN 117813341 A

1.一种改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其可通过包括如下步骤a)至b)的方法获得:

a)使i)至少一种重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺或至少一种重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺与ii)至少一种环氧烷(AO)反应,其中每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺的NH-官能团使用至少10mol的环氧烷(AO),以便获得中间体(I),

b)使该中间体(I)与至少一种内酯(LA)和/或至少一种羟基碳酸(HA)反应,其中每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺(如步骤a)中所使用的)的NH-官能团使用至少1.0mol的内酯(LA)和/或羟基碳酸(HA),以便获得该改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或该改性的烷氧基化低聚胺。

2.根据权利要求1所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其中,如步骤a)中所使用的该至少一种重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺或该至少一种重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺根据以下通式(I)定义

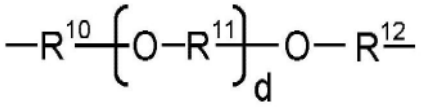
　　(I)

其中变量各自定义如下:

R表示相同或不同的

i)直链或支链C_2-C_{12}-亚烷基基团或

ii)具有下式(III)的醚烷基单元:

　　(III)

其中变量各自定义如下:

R^{10}、R^{11}、R^{12}表示相同或不同的直链或支链C_2-C_6-亚烷基基团,并且

d是具有在0至6范围内的值的整数,或

iii)可选地被至少一个C_1-C_3烷基取代的C_5-C_{10}亚环烷基基团;

y是具有在0至8范围内的值的整数;

E^1表示相同或不同的

i)氢,或

ii)氢和/或C_1-C_{18}-烷基;

B表示该低聚亚烷基亚胺通过支化的附加部分;

z是具有在0至8范围内的值的整数;

y+z之和是具有在0至8范围内、优选在0至7范围内的值的整数;

优选地,R表示相同或不同的

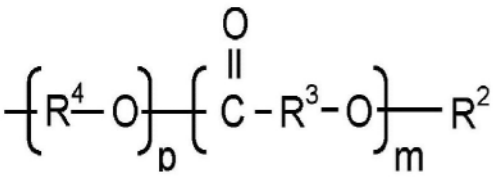
i)直链或支链C_2-C_{12}-亚烷基基团,更优选地R是亚乙基、亚丙基或六亚甲基,或

ii)可选地被至少一个C_1-C_3-烷基取代的C_5-C_{10}-亚环烷基基团,更优选地R是被至少一个甲基或乙基取代的至少一个C_6-C_7-亚环烷基基团;

优选地,E^1表示H和/或甲基;

更优选地,E^1表示H。

3.根据权利要求1或2所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其含有至少一个根据以下通式(IIa)的残基



(IIa)

其中变量各自定义如下:

R^2是氢或者选自未取代的或至少单取代的C_1-C_{22}-烷基、C_7-C_{22}-芳烷基、-(CO)-C_1-C_{22}-烷基、-(CO)-C_2-C_{30}-烯基和/或-(CO)-C_7-C_{22}-芳烷基的组并且取代基选自-COOH或其盐;

R^3表示直链或支链C_1-C_{22}-亚烷基基团;

R^4表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团;

m是具有至少1至20的值的整数;

p是具有至少10至100的值的整数;

优选地通式(IIa)中的这些变量定义如下:

R^2表示氢、C_1-C_4-烷基、-(CO)-C_1-C_4-烷基,更优选氢、甲基、乙基或-(CO)-C_1-C_2-烷基,最优选氢;和/或

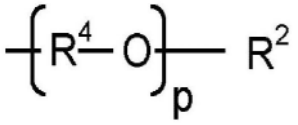
R^3表示直链或支链C_2-C_{10}-亚烷基基团,更优选直链或支链C_2-C_5-亚烷基基团;和/或

R^4表示1,2-亚乙基和/或1,2-亚丙基,更优选1,2-亚乙基;和/或

m是具有在1至15、更优选1至10、最优选2至10范围内的值的整数;和/或

p是具有在10至50、更优选15至40、最优选20至35范围内的值的整数。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其含有至少一个根据以下通式(IIb)的残基



(IIb)

其中变量定义如下:

R^2是氢或者选自未取代的或至少单取代的C_1-C_{22}-烷基、C_7-C_{22}-芳烷基、-(CO)-C_1-C_{22}-烷基、-(CO)-C_2-C_{30}-烯基和/或-(CO)-C_7-C_{22}-芳烷基的组并且取代基选自-COOH或其盐;

R^4表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团;

p是具有至少10至100的值的整数;

优选地通式(IIb)中的这些变量定义如下:

R^2表示氢、C_1-C_4-烷基、-(CO)-C_1-C_4-烷基,优选氢、甲基、乙基或-(CO)-C_1-C_2-烷基,最优选氢;和/或

R^4表示1,2-亚乙基和/或1,2-亚丙基,更优选1,2-亚乙基;和/或

p是具有在10至50、更优选15至40、最优选20至35范围内的值的整数。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其中,

i)步骤a)在不存在水下和/或在催化剂的存在下进行,和/或

ii)步骤a)以两步反应进行,其中第一步骤在水的存在下进行并且第二步骤在没有任何水的情况下、但在催化剂的存在下进行,和/或

iii)超过50wt.-%的在步骤a)中使用的该环氧烷(AO)是基于环氧乙烷,和/或

iv)在步骤a)中使用的该低聚亚烷基亚胺或该低聚胺的重均分子量(Mw)在60至390g/mol的范围内、优选在60至360g/mol的范围内;或者

v)在步骤a)中使用的该低聚亚烷基亚胺或该低聚胺的重均分子量(Mw)在100至200g/mol的范围内;或者

vi)在步骤a)中使用的该低聚亚烷基亚胺或该低聚胺的重均分子量(Mw)在250至350g/mol的范围内。

6.根据权利要求2至5中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺,其中,这些变量各自定义如下:

R是亚乙基和/或亚丙基,优选亚乙基;

y+z之和是具有在1至8范围内、优选在1至7范围内的值的整数。

7.根据权利要求2至5中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其中,

y是具有在0至8范围内、优选在0至7范围内的值的整数;

z是0;

E^1表示H和/或甲基;

R表示相同或不同的直链或支链C_2-C_{12}-亚烷基基团或根据式(III)的醚烷基单元,其中

d是0至6,并且

R^{10}、R^{11}、R^{12}独立地选自直链或支链C_3至C_4亚烷基基团;

优选地,R表示相同或不同的直链C_2和/或C_3-亚烷基基团。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其中,该改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺中存在的氮原子的最高达100%被进一步季铵化,优选地该改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺中存在的该氮原子的季铵化度在10%至95%的范围内。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其中,

i)在步骤a)中,该环氧烷(AO)是至少一种C_2-C_{22}-环氧化物,优选环氧乙烷和/或环氧丙烷,更优选环氧乙烷,

ii)在步骤b)中,该内酯(LA)是己内酯或丙交酯,和/或

iii)在步骤b)中,该羟基碳酸(HA)是乳酸或乙醇酸。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其中,

i)在步骤a)中,每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺的NH-官能团使用10至100mol、优选10至50mol、更优选15至40mol、最优选20至35mol的环氧烷(AO),和/或

ii)在步骤b)中,每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺(如步骤a)中所使用的)的NH-官能团使用1.0至10mol、优选1.0至6.0mol、更优选2.0至4.0mol的内酯(LA)和/或1.0至20mol、优选2.0至15mol、更优选3.0至10mol的羟基碳酸(HA)。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其中,

i)在步骤a)中,该环氧烷(AO)是环氧乙烷,

ii)在步骤a)中,每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺的NH-官能团使用10至100mol、优选10至50mol、更优选15至40mol、最优选20至35mol的环氧烷(AO),和/或

iii)在步骤b)中,该内酯是己内酯,并且每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺(如步骤a)中所使用的)的NH-官能团使用1.0至10mol、优选1.0至6.0mol、更优选2.0至4.0mol的己内酯。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺在清洁组合物中、在织物和家庭护理产品中、在化妆品配制品中、作为原油破乳剂、在用于喷墨油墨的颜料分散体中、在用于电镀的配制品中、在粘结性组合物中和/或作为用于农用化学配制品的分散剂的用途。

13.根据权利要求12所述的用途,其在清洁组合物中和/或在织物和家庭护理产品中、优选在清洁组合物中用于

i)改进的油性/脂肪污渍的去除,和/或

ii)粘土去除,和/或

iii)微粒污渍的污垢去除,和/或

iv)污垢的分散和/或乳化,和/或

v)经处理表面的改性以改进以后再弄脏时的去除,和/或

vi)白度改进和/或

vii)-当存在选自由脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、DNA酶、甘露聚糖酶、木聚糖酶、分散酶、氧化还原酶、角质酶、果胶裂解酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶、以及前述类型中的至少两种的组合组成的清单,优选选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、和前述类型中的至少两种的组合的至少一种酶,更优选选自脂肪酶的至少一种酶时-额外用于改进油性/脂肪污渍的去除、食物污渍去除和/或复合污渍的去除,

最优选在清洁组合物中用于

i)改进的油性/脂肪污渍的去除,

前述选项i)至vii)中的每一项优选地用于衣物洗涤剂配制品和/或手洗餐具洗涤剂配制品、更优选用于液体衣物洗涤剂配制品和/或液体手洗餐具洗涤剂配制品中。

14.一种清洁组合物、织物和家庭护理产品、工业和机构清洁产品、化妆品配制品、原油破乳剂、用于喷墨油墨的颜料分散体、用于电镀的配制品、粘结性组合物和/或用于农用化学配制品的分散剂,其包含至少一种根据权利要求1至11中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,

优选地一种清洁组合物和/或织物和家庭护理产品和/或工业和机构清洁产品,其包含至少一种根据权利要求1至11中任一项所述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺。

15.根据权利要求14所述的清洁组合物

i)改进的油性/脂肪污渍的去除,和/或

ii)粘土去除,和/或

iii)微粒污渍的污垢去除,和/或

iv)污垢的分散和/或乳化,和/或

v)经处理表面的改性以改进以后再弄脏时的去除,和/或

vi)白度改进和/或

vii)-当存在选自由脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、DNA酶、甘露聚糖酶、木聚糖酶、分散酶、氧化还原酶、角质酶、果胶裂解酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶、以及前述类型中的至少两种的组合组成的清单,优选选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、和前述类型中的至少两种的组合的至少一种酶,更优选选自脂肪酶的至少一种酶时-额外用于改进油性/脂肪污渍的去除、食物污渍去除和/或复合污渍的去除,

最优选在清洁组合物中用于

i)改进的油性/脂肪污渍的去除,

前述选项i)至vii)中的每一项优选地用于衣物洗涤剂配制品和/或手洗餐具洗涤剂配制品、更优选用于液体衣物洗涤剂配制品和/或液体手洗餐具洗涤剂配制品和/或固体或液体自动洗餐具配制品中。

改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和改性的烷氧基化低聚胺

[0001] 本发明涉及可通过包括步骤a)至b)的方法获得的新颖的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和改性的烷氧基化低聚胺。根据步骤a),使重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺或重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺本身与环氧烷(AO)反应以便获得中间体(I)。在步骤b)中使所述中间体(I)与内酯和/或羟基碳酸反应以便获得根据本发明的新颖的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺。本发明进一步涉及用于制备此类改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺的方法本身以及此类化合物在例如清洁组合物和/或织物和家庭护理产品中的用途。此外,本发明还涉及那些组合物或产品本身。

[0002] 由于气候变化,现今D&C行业最重要的目标之一是通过改进冷水状态来显著降低每次洗涤的CO_2排放。D&C行业的另一个重要目标是对可生物降解聚合物的需求,以改进洗衣配制品的可持续性和避免不可降解聚合物在生态系统中的积累。虽然改进冷水清洁性能、尤其是针对油性和脂肪类污渍的冷水清洁性能的技术障碍相当大,但是在文献中已经知道两亲性烷氧基化多胺、尤其是基于聚亚烷基亚胺像聚亚乙基亚胺(PEI)的那些能够在此类条件下有助于油性/脂肪污垢去除。然而,目前已知的烷氧基化聚亚乙基亚胺不能在任何显著程度上生物降解,当然不能如许多使用者,尤其是洗涤剂领域所要求在限定条件下在28天内生物降解,也不能如世界上一些国家和地区根据适用的法规在未来的要求进行生物降解。

[0003] WO 2015/028191涉及水溶性烷氧基化聚亚烷基亚胺,其具有包含5至18个聚环氧乙烷单元的聚环氧乙烷内嵌段、包含1至5个聚环氧烷单元的聚环氧烷中间嵌段以及包含2至14个聚环氧乙烷单元的聚环氧乙烷外嵌段。中间嵌段由聚环氧丙烷单元、聚环氧丁烷单元和/或聚环氧戊烷单元形成。另外,WO 2015/028191涉及水溶性烷氧基化多胺。WO 2015/028191未披露含有以下任何取代基的任何烷氧基化聚亚烷基亚胺或烷氧基化多胺,这些取代基具有基于环氧烷的片段,接着是基于内酯和/或羟基碳酸的片段。

[0004] WO 2020/187648也涉及根据通式(I)的聚烷氧基化聚亚烷基亚胺或烷氧基化多胺。其中描述的化合物可以用于例如化妆品配制品中。然而,WO 2020/187648中披露的特定化合物不同于本发明的相应化合物,因为WO 2020/187648的取代基不包含基于内酯和/或羟基碳酸的任何片段。

[0005] GB-A 2 562 172涉及根据通式(I)的特定官能化聚亚烷基亚胺聚合物,该组合物用作颜料分散体。GB-A 2 562 172未披露含有以下任何取代基的任何烷氧基化聚亚烷基亚胺或烷氧基化多胺,这些取代基具有基于环氧烷的片段,接着是基于内酯和/或羟基碳酸的片段。

[0006] WO 95/32272描述了用来提高污垢分散性能的乙氧基化和/或丙氧基化聚亚烷基胺聚合物,其中所述聚合物具有每个氮0.5至10的平均乙氧基化/丙氧基化度。

[0007] EP-A 0 759 440披露了基于在化合物如聚氨酯的端基处的膦酸化的固体分散剂。聚氨酯本身通过胺与环氧烷或碳酸亚烷基酯的反应获得,其中相应胺的NH-官能团的50%至100%被氧基化(oxylated)。之后,相应的中间体(氨基醇)再与羟基羧酸或二酸和二醇反

应以便获得聚酯,或者进行与二异氰酸酯的相应反应以便获得此种聚氨酯。第二反应步骤的各种单独的中间体之后在最后的反应步骤中被膦酸化。因此,EP-A 0759 440未披露可通过如下文定义的包括步骤a)至b)的方法获得的根据本发明的任何改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺。

[0008] WO 2020/83680披露了酯化的聚亚烷基亚胺聚烷氧基化物、其用来增加含有此类聚亚烷基亚胺衍生物的洗涤剂和清洁剂的初级洗涤和清洁力的用途。这些聚合物可以通过使聚烷氧基化聚亚烷基亚胺与羟基-或氨基烷基羧酸和/或反应性羟基-或氨基烷基羧酸衍生物反应来获得。这些化合物可以用于改进衣物的脂肪/油性污垢去除和硬表面的清洁。没有披露那些化合物改进与脂肪/油性污垢去除组合的其他污垢,例如微粒污垢的去除的另外用途。WO 2020/83680也未披露重均分子量(Mw)低于400g/mol的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺本身。

[0009] 本发明的目的是提供新颖的基于重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺主链或重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺主链的化合物。此外,那些新颖的化合物在用于组合物时在其可生物降解性方面应具有有利的特性。

[0010] 该目的通过可通过包括如下步骤a)至b)的方法获得的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺实现:

[0011] a)使i)至少一种重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺或至少一种重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺与ii)至少一种环氧烷(AO)反应,其中每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺的NH-官能团使用至少10mol的环氧烷(AO),以便获得中间体(I),

[0012] b)使该中间体(I)与至少一种内酯(LA)和/或至少一种羟基碳酸(HA)反应,其中每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺(如步骤a)中所使用的)的NH-官能团使用至少1.0mol的内酯(LA)和/或羟基碳酸(HA),以便获得该改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或该改性的烷氧基化低聚胺。

[0013] 根据本发明的改性的烷氧基化化合物可以用于清洁组合物。与根据现有技术的相应烷氧基化化合物相比,它们使所述组合物产生至少相当并且优选地甚至改进的清洁性能,例如在去除脂肪和/或油方面。除此之外,已经出人意料地发现根据本发明的改性的烷氧基化化合物在用于组合物,例如清洁组合物时产生改进的可生物降解性。尤其对于主链的重均分子量(Mw)低于400g/mol的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,发现了改进的清洁性能和/或改进的可生物降解性。

[0014] 根据本发明的改性的烷氧基化化合物的一个优点可以在它们的两亲性特性中看出,尤其是由于在本发明方法的步骤a)中使用大量的环氧烷、尤其是亲水性环氧乙烷,结合在本发明方法的步骤b)中形成基于内酯或羟基碳酸的疏水性嵌段。本发明的化合物将由于疏水性嵌段中的酯键的良好可生物降解性特性与由于其两亲性性质在洗涤剂应用中优异的清洁特性组合。

[0015] 另一个优点可以在相应的含有本发明化合物的洗涤剂配制品中,例如在含有至少一种表面活性剂和本发明化合物的液体和固体(粉末)配制品中看出,优选地着重于洗衣配制品和手洗餐具配制品、主要着重于液体洗衣和液体手洗餐具配制品、并且非常具体地着重于液体洗衣配制品和洗衣用单一单剂量,其含有至少一种阴离子表面活性剂、水和本发明化合物。

[0016] 出于本发明的目的,表述/术语“改性的”涉及由于进行了步骤b)而在本发明改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺(可通过包括步骤a)至b)的方法获得)中存在(主要为)基于内酯或羟基碳酸的疏水性聚酯嵌段。换句话表达,这意指步骤a)中获得的(烷氧基化)中间体(由于所使用的低聚亚烷基亚胺或低聚胺(主链)的烷氧基化)在步骤b)中进一步与至少一种内酯(LA)和/或至少一种羟基碳酸(HA)反应/用其改性以便获得所希望的改性。因此,在几个残基如根据式(IIa)的由变量R^3和m表示的残基的周边,获得了具有(主要为)疏水性聚酯嵌段的片段。具有(主要为)疏水性聚酯嵌段的那些片段产生两亲性性质并因此使本发明聚合物在洗涤剂应用中产生优异的清洁特性。

[0017] 如本文所用,术语“聚合物”、“本发明的聚合物”或“本发明聚合物”是指如下文和/或所附权利要求书中描述的改性的烷氧基化(低)聚亚烷基亚胺。

[0018] 出于本发明的目的,定义比如如下文针对例如式(IIa)中的基团R^2所定义的C_1-C_{22}-烷基意指此取代基(基团)是具有1至22个碳原子的烷基基团。烷基基团可以是直链或支链或可选地环状的。具有环状组分和直链组分二者的烷基基团同样地在此定义的范围之内。同样适用于其他烷基基团如C_1-C_4-烷基基团。烷基基团的实例是甲基、乙基、正丙基、仲丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、2-乙基己基、叔丁基(tert-Bu/t-Bu)、戊基、己基、庚基、环己基、辛基、壬基、癸基或十二烷基。

[0019] 如本文所用的术语“C_2-C_{22}-亚烷基”是指具有2、3、4、5、6、10、12或最多达22个碳原子的饱和的二价直链或支链烃链,实例包括乙烷-1,2-二基(“亚乙基”)、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基(=1-甲基丙烷-1,3-二基)、丁烷-1,2-二基(“1,2-亚丁基”)、丁烷-2,3-二基、2-甲基-丁烷-1,3-二基、3-甲基-丁烷-1,3-二基(=1,1-二甲基丙烷-1,3-二基)、戊烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、戊烷-2,5-二基、2-甲基戊烷-2,5-二基(=1,1-二甲基丁烷-1,3-二基)以及己烷-1,6-二基。

[0020] 如本文所用的术语“C_5-C_{10}-亚环烷基”是指具有5、6、7、8、9或10个碳原子的饱和二价烃,其中所有或至少一部分相应数目的碳原子形成环(cycle/ring)。在不是所有相应数目的碳原子形成环的情况下,此类剩余的碳原子(即,不形成环的那些碳原子)形成相应的C_5-C_{10}-亚环烷基基团的甲烷-1,1-二基(“亚甲基”)片段或乙烷-1,2-二基(“亚乙基”)片段。所述相应的亚甲基或亚乙基片段的两个化合价之一与通式(I)中的相邻氮原子结合,而所述片段的第二个化合价与所述C_5-C_{10}-亚环烷基基团的环状片段结合。

[0021] 换句话表达,C_5-C_{10}-亚环烷基基团除了其环状片段之外还可以包含一些非环状片段,其构建了C_5-C_{10}-亚环烷基基团的环状片段到通式(I)中的相邻氮原子的桥(bridge)或连接基。此类碳连接基原子的数目通常不超过3、优选1或2。例如,C_7-亚环烷基基团可以含有一个C_6-环和一个C_1-连接基。

[0022] 相应的烃环本身可以是未取代的或至少被C_1-C_3-烷基单取代。必须指出的是,对于C_5-C_{10}-亚环烷基基团的碳原子数目的确定,不考虑相应的C_1-C_3-烷基取代基的碳原子。与此相比,此种C_5-C_{10}-亚环烷基基团的碳原子数目仅在没有任何取代基的情况下确定,而且仅通过环状片段和可选地存在的碳连接基原子(亚甲基或亚乙基片段)的碳原子数目确定。

[0023] C_5-C_{10}-亚环烷基的实例包括环戊烷-1,2-二基、环己烷-1,2-二基、环己烷-1,3-二基、环己烷-1,4-二基、3-(甲烷-1,1-二基)-环己烷-1,3-二基、环庚烷-1,3-二基或环辛烷-

1,4-二基,上述基团中的每个可以至少被C_1-C_3-烷基单取代。

[0024] 优选的是,相应的C_5-C_{10}-亚环烷基基团作为两个或更多个单独的具有相同环尺寸的亚环烷基基团的混合物使用。特别优选使用分别在环的2位或4位上被甲基单取代的环己烷-1,3-二基的混合物。两种化合物的比率优选地在95:5至75:25的范围内,最优选约85:15(4-甲基:2-甲基)。

[0025] 对于除了其环状片段之外还具有非环状片段的C_5-C_{10}-亚环烷基基团,3-(甲烷-1,1-二基)-环己烷-1,3-二基是优选的实例。对于此具体情况,非环状片段是C_1-连接基并且环状片段是C_6-环,从而产生C_7-亚环烷基基团。3-(甲烷-1,1-二基)-环己烷-1,3-二基还可以被至少一个C_1-C_3-烷基取代,优选地被三个甲基、特别是3,5,5-三甲基取代。后者是异佛尔酮二胺的片段,其可以用作具有通式(I)的主链。

[0026] 出于本发明的目的,分别如下文针对例如式(IIa)中的基团R^2所定义的术语"芳烷基(aralkyl)"或"C_7-C_{22}-芳烷基"意指取代基(基团)是与烷基取代基("烷基")组合的芳香族基团(aromatic)("ar")。芳香族基团("ar")部分可以是单环、二环或可选地多环芳香族基团。在多环芳香族基团的情况下,单个环可以可选地是完全或部分饱和的。芳基的优选实例是苯基、萘基或蒽基,特别是苯基。芳香族基团和烷基片段的碳原子之和是具有7至22个碳原子的基团。

[0027] 如下文例如在针对式(IIa)中的基团R^2的定义中使用的术语"-(CO)-C_1-C_{22}-烷基"意指此取代基含有与如上定义的具有1至22个碳原子的烷基基团结合的羰基(CO)。烷基基团可以是直链或支链或可选地环状的。具有环状组分和直链组分二者的烷基基团同样地在此定义的范围之内。这同样适用于术语"-(CO)-C_7-C_{22}-芳烷基"的定义(关于与如上定义的具有总计为7至22个碳原子的芳香族基团和烷基片段的基团结合的羰基(CO))。

[0028] 出于本发明的目的,定义比如如下文例如作为式(IIa)中的基团R^2的术语"-(CO)-C_2-C_{30}-烯基"的一部分所定义的C_2-C_{30}-烯基意指取代基(基团)的此部分是具有2至30个碳原子的烯基基团。此种碳基团优选地是单一不饱和的,但还可以可选地是双重不饱和或多重不饱和的。关于直链、支链和环状构成部分,以上针对C_1-C_{30}-烷基基团所述的类似地适用。出于本发明的目的,C_2-C_{30}-烯基优选地是乙烯基、1-烯丙基、3-烯丙基、2-烯丙基、顺式-或反式-2-丁烯基、ω-丁烯基。术语"-(CO)-C_2-C_{30}-烯基"进而涉及含有与如上定义的此种具有2至30个碳原子的烯基基团结合的羰基(CO)的取代基。

[0029] 如下文例如在式(IIa)中的R^2中所定义的术语"未取代的或至少单取代的C_1-C_{22}-烷基、C_7-C_{22}-芳烷基、-(CO)-C_1-C_{22}-烷基、-(CO)-C_2-C_{30}-烯基和/或-(CO)-C_7-C_{22}-芳烷基"意指所提及/列出的基团(取代基)如C_1-C_{22}-烷基或-(CO)-C_7-C_{22}-芳烷基中的每个可以是未取代的或至少被如(以下)上下文中定义的特定取代基单取代。为完整起见,还表明本领域技术人员已知所提及的取代基替代了相应基团(取代基)如C_1-C_{22}-烷基或-(CO)-C_7-C_{22}-芳烷基的氢原子。在取代基选自-COOH或其盐的情况下,相应的盐为技术人员已知的。优选地,盐选自碱金属盐如钠盐或钾盐,特别是钠盐(-COONa)。

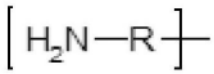
[0030] 在本发明的上下文中,术语"低聚亚烷基亚胺"和"低聚胺"与相应术语"聚亚烷基亚胺"和"多胺"的不同之处在如在步骤a)中用作游离物(educt)的化合物本身的重均分子量(Mw)方面或在如本发明方法的步骤b)中获得的相应的改性的烷氧基化化合物本身的主链中。然而,在本发明的上下文中,"低聚亚烷基亚胺"和"低聚胺"具有低于400g/mol的重均

分子量(Mw)(在不考虑任何烷氧基化就其主链而言),根据本发明的相应的“聚亚烷基亚胺”和“多胺”具有400g/mol或更高的重均分子量(Mw)(在不考虑任何烷氧基化就其主链而言)。

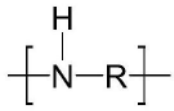
[0031] 此外,在本发明的上下文中,术语“低聚亚烷基亚胺”与相应术语“低聚胺”不同,尤其是在如在步骤a)中用作游离物的化合物本身的支化方面或在如本发明方法的步骤b)中获得的相应的改性的烷氧基化化合物本身的主链中。然而,在本发明的上下文中,低聚胺(主要地)是直链化合物(在不考虑任何烷氧基化的情况下就其主链而言),这些直链化合物在其主链中含有伯和/或仲氨基部分但没有叔氨基部分,根据本发明的相应的低聚亚烷基亚胺(主要地)是支链分子(在不考虑任何烷氧基化的情况下就其主链而言),这些支链分子除了伯和/或仲氨基部分之外还必须含有叔氨基部分,其导致低聚物主链(基本骨架)中(直链)主链支化成若干侧链。因此,既作为主链也作为改性的烷氧基化化合物的低聚亚烷基亚胺是落入通式(I)的定义内的化合物,其中z是至少1的整数和/或y是至少1的整数并且变量(残基)E^1中的至少一种是C_1-C_{18}-烷基。与此相比,既作为主链也作为改性的烷氧基化化合物的低聚胺是具有式(I)的那些化合物,其中z是0并且E^1是氢,或者其中z和y二者都是0。

[0032] 因此,本发明的重均分子量(Mw)低于400g/mol的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和重均分子量(Mw)低于400g/mol的改性的烷氧基化低聚胺具有基本骨架(主链),其中该基本骨架(主链)包含通过亚烷基基团R(如下文所定义)连接且呈随机排列的以下部分的形式的伯、仲和/或叔胺氮原子:

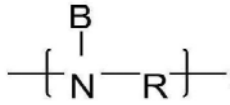
[0033] -伯氨基部分,其将基本骨架的主链和侧链封端并且其氢原子随后被亚烷氧基单元替代:

[0034]  和/或—NH_2

[0035] -仲氨基部分,其氢原子随后被亚烷氧基单元替代:

[0036] 

[0037] -叔氨基部分,其使主链和侧链支化:

[0038]  和/或 

[0039] 为完整起见,表明指示根据通式(I)的化合物的低聚亚烷基亚胺主链的支化的变量B含有具有至少一个另外的氨基部分如-[-NE^1-R]$_y$-、H_2N-R或其组合的至少一个片段,其包括两倍、三倍或甚至更高的支化度。必须指出的是,具有C_1-C_{18}-烷基的变量E^1还提供了相应主链以及因此另一种类型的叔氨基部分的支化,但与变量B的定义相反,变量E^1不含任何另外的氨基部分。然而,叔氨基部分都不存在于低聚胺化合物的主链中。支化度可以例如通过NMR-光谱法如^{1}H-NMR或优选^{13}C-NMR来确定。

[0040] 为了获得根据本发明的相应的(改性的)烷氧基化化合物,基本低聚亚烷基亚胺或低聚胺骨架的伯和/或仲氨基的氢原子被取代基(如根据如下文定义的式(IIa)的那些)替代。

[0041] 在本发明的上下文中,术语“低聚亚烷基亚胺主链”涉及本发明改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺的未烷氧基化且未进一步改性的那些片段。低聚亚烷基亚胺主链在本发明中

在步骤a)中用作游离物来首先与至少一种环氧烷(AO)反应,然后与至少一种内酯或羟基碳酸反应(在步骤b)中)以便获得本发明改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺。低聚亚烷基亚胺本身(主链或未烷氧基化化合物)为本领域技术人员已知的。

[0042] 在本发明的上下文中,术语“低聚胺主链”涉及本发明改性的烷氧基化低聚胺的未烷氧基化且未进一步改性的那些片段。低聚胺主链在本发明中在步骤a)中用作游离物来首先与至少一种环氧烷(AO)反应,然后与至少一种内酯或羟基碳酸反应(在步骤b)中)以便获得本发明改性的烷氧基化低聚胺。低聚胺本身(主链或未烷氧基化化合物)为本领域技术人员已知的。

[0043] 在本发明的上下文中,术语“NH-官能团”被定义如下:在定义的有机胺,如二胺和低聚胺像BAPMA、N4-胺或1,6-六亚甲基二胺的情况下,结构本身给出了关于伯、仲和叔胺的含量的信息。伯氨基(-NH2)具有两个NH-官能团,仲氨基仅具有一个NH官能团,并且叔氨基因此不具有反应性NH官能团。在直链和支链低聚产物,比如如上描述的那些的情况下,相应的低聚物可以含有伯氨基和仲氨基和叔氨基的混合物。伯、仲和叔氨基的确切分布可以如Lukovkin G.M.,Pshezhetsky V.S.,Murtazaeva G.A.:Europ.Polymer Journal[欧洲聚合物杂志]1973,9,559-565和St.Pierre T.,Geckle M.:ACS Polym.Prep.[ACS聚合物制备]1981,22,128-129中描述的或根据DIN 16945通过确定伯、仲和叔氨基数目来确定。在用内酯或羟基碳酸和环氧烷进行改性的情况下,此信息然后被用来计算低聚亚烷基亚胺中NH官能团的总量,其充当反应中使用的改性试剂的量的基础。

[0044] 出于本发明的目的,术语“整数”-如例如针对不同重复单元的数目(如根据通式(IIa)的残基的变量m或n)所定义-涉及此特定残基的不同重复单元中的每一种的平均数目,即,涉及在如通过相应的合成/聚合条件获得的所有存在的根据通式(IIa)的特定残基之中最频繁的残基的不同重复单元中的每一种的数目。本领域技术人员清楚的是,聚合物组合物通常分别含有单独聚合物的统计分布的混合物或根据例如通式(IIa)的单独残基的统计分布的混合物。因此,本领域技术人员清楚的是,在根据通式(IIa)的单独残基的此种统计分布的混合物中,单独残基本身可能在所述重复单元的数目方面不同。对于根据本发明的任何其他特定残基如根据通式(IIb)或(IIc)的残基来说也是如此。重复单元的平均数目可以通过分析方法如NMR和GPC来确定。优选地,在本发明的实施例中,重复单元的平均数目,如根据通式(IIa)的残基中的变量m或n的确定通过使用^{13}C-NMR-光谱法和/或^{1}H-NMR-光谱法密切监测合成步骤a)-b)中的每一个的转化率来进行。

[0045] 如下更详细地说明本发明:

[0046] 本发明涉及一种改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺,其可通过包括如下步骤a)至b)的方法获得:

[0047] a)使i)至少一种重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺或至少一种重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺与ii)至少一种环氧烷(AO)反应,其中每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺的NH-官能团使用至少10mol的环氧烷(AO),以便获得中间体(I),

[0048] b)使该中间体(I)与至少一种内酯(LA)和/或至少一种羟基碳酸(HA)反应,其中每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺(如步骤a)中所使用的)的NH-官能团使用至少1.0mol的内酯(LA)和/或羟基碳酸(HA),以便获得该改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或该改性的烷氧基化低聚胺。

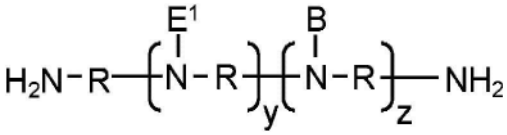
[0049] 在步骤a)中,可能的是一次性添加全部量的至少一种环氧烷(AO),但还可能的是分批地、分两批或更多批添加部分的至少一种环氧烷(AO)。

[0050] 在步骤a)中使用的重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺或重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺可以是本领域技术人员已知的任何化合物。

[0051] 重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺的实例是定义的N-烷基-取代的有机胺像N,N-双-(3-氨基丙基)甲基胺(缩写为“BAPMA”)以及如WO 2017009220中描述的重均分子量低于400g/mol的包含此类胺作为单体的低聚产物。为完整起见,表明术语重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺还包含亚胺,其除了两个末端伯氨基部分之外还具有仅一个(叔)氨基部分,如上所述。因此,术语重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺包含具有至少三个氨基部分的亚胺。

[0052] 重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺的实例是定义的有机胺像1,2-亚乙基二胺(EDA)、1,3-亚丙基二胺(PDA)、1,6-六亚甲基二胺(HMDA)、N,N’-双-(3-氨基丙基)-亚乙基二胺(N4-胺),亚乙基亚胺的低聚物像二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)和四亚乙基五胺(TEPA),亚丙基亚胺的低聚物像二亚丙基三胺(DPTA)、三亚丙基四胺(TPTA)和四亚丙基五胺(TPPA),以及如EP 2961819B1和WO 2014131649 A1中所述的重均分子量低于400g/mol的包含此类胺作为单体的低聚产物。为完整起见,表明术语重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺还包含具有仅两个伯氨基部分且不具有另外的仲氨基部分的胺,如上所述。因此,术语重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺包含具有至少两个氨基部分的胺。

[0053] 优选的是如步骤a)中所使用的该至少一种重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺或该重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺根据以下通式(I)定义

[0054] 

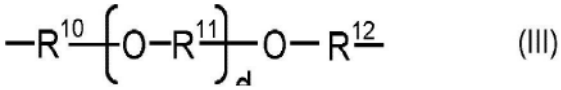
(I)

[0055] 其中变量各自定义如下:

[0056] R表示相同或不同的

[0057] i)直链或支链C_2-C_{12}-亚烷基基团或

[0058] ii)具有下式(III)的醚烷基单元:

[0059] 

(III)

[0060] 其中变量各自定义如下:

[0061] R^{10}、R^{11}、R^{12}表示相同或不同的直链或支链C_2-C_6-亚烷基基团,并且

[0062] d是具有在0至6范围内的值的整数,或

[0063] iii)可选地被至少一个C_1-C_3烷基取代的C_5-C_{10}亚环烷基基团;

[0064] y是具有在0至8范围内的值的整数;

[0065] E^1表示相同或不同的

[0066] i)氢,或

[0067] ii)氢和/或C_1-C_{18}-烷基;

[0068] B表示该低聚亚烷基亚胺通过支化的附加部分;

[0069] z是具有在0至8范围内的值的整数;

[0070] y+z之和是具有在0至8范围内、优选在0至7范围内的值的整数；

[0071] 优选地，R表示相同或不同的

[0072] i)直链或支链C_2-C_{12}-亚烷基基团，更优选地R是亚乙基、亚丙基或六亚甲基，或

[0073] ii)可选地被至少一个C_1-C_3-烷基取代的C_5-C_{10}-亚环烷基基团，更优选地R是被至少一个甲基或乙基取代的至少一个C_6-C_7-亚环烷基基团；

[0074] 优选地，E^1表示H和/或甲基；

[0075] 更优选地，E^1表示H。

[0076] 为完整起见，表明指示根据通式(I)的低聚亚烷基亚胺化合物的支化的变量B含有具有至少一个另外的氨基部分如-[-NE^1-R]$_y$-、H_2N-R或其组合的至少一个片段，其包括两倍、三倍或甚至更高的支化度。必须指出的是，具有C_1-C_{18}-烷基的变量E^1还提供了相应主链以及因此(另一种类型的)叔氨基部分的支化，但与变量B的定义相反，变量E^1不含任何另外的氨基部分。然而，所提及的叔氨基部分都不存在于根据通式(I)的低聚胺化合物中。

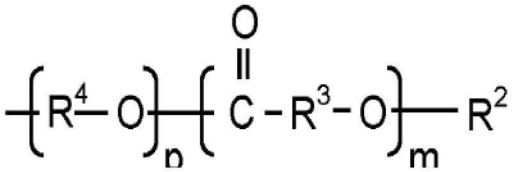
[0077] 在本发明的一个优选实施例中，在步骤a)中使用的该低聚亚烷基亚胺或该低聚胺的重均分子量(Mw)在60至390g/mol的范围内、优选在60至360g/mol的范围内。

[0078] 在本发明的另一个优选实施例中，在步骤a)中使用的该低聚亚烷基亚胺或该低聚胺的重均分子量(Mw)在100至200g/mol的范围内。

[0079] 在本发明的另一个优选实施例中，在步骤a)中使用的该低聚亚烷基亚胺或该低聚胺的重均分子量(Mw)在250至350g/mol的范围内。

[0080] 为完整起见，表明在定义的聚亚烷基亚胺和多胺如BAPMA和HMDA(单一化合物)用作本发明方法的步骤a)中的起始材料的情况下，重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)相同。因此，Mw和Mn与其摩尔质量相同。

[0081] 在本发明的优选实施例中，改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺含有至少一个根据以下通式(IIa)的残基

[0082] 

(IIa)

[0083] 其中变量各自定义如下：

[0084] R^2是氢或者选自未取代的或至少单取代的C_1-C_{22}-烷基、C_7-C_{22}-芳烷基、-(CO)-C_1-C_{22}-烷基、-(CO)-C_2-C_{30}-烯基和/或-(CO)-C_7-C_{22}-芳烷基的组并且取代基选自-COOH或其盐；

[0085] R^3表示直链或支链C_1-C_{22}-亚烷基基团；

[0086] R^4表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团；

[0087] m是具有至少1至20的值的整数；

[0088] p是具有至少10至100的值的整数；

[0089] 优选地通式(IIa)中的这些变量定义如下：

[0090] R^2表示氢、C_1-C_4-烷基、-(CO)-C_1-C_4-烷基，更优选氢、甲基、乙基或-(CO)-C_1-C_2-烷基，最优选氢；和/或

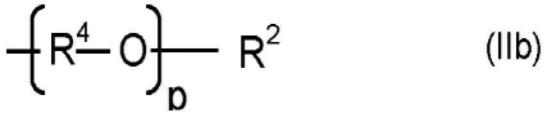
[0091] R^3表示直链或支链C_2-C_{10}-亚烷基基团，更优选直链或支链C_2-C_5-亚烷基基团；和/或

[0092] R^4表示1,2-亚乙基和/或1,2-亚丙基,更优选1,2-亚乙基;和/或

[0093] m是具有在1至15、更优选1至10、最优选2至10范围内的值的整数;和/或

[0094] p是具有在10至50、更优选15至40、最优选20至35范围内的值的整数。

[0095] 在本发明的另一个实施例中,优选的是除了至少一个根据如上描述的通式(IIa)的残基的存在之外,改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺还含有至少一个根据以下通式(IIb)的残基

[0096]  (IIb)

[0097] 其中变量定义如下:

[0098] R^2是氢或者选自未取代的或至少单取代的C_1-C_{22}-烷基、C_7-C_{22}-芳烷基、-(CO)-C_1-C_{22}-烷基、-(CO)-C_2-C_{30}-烯基和/或-(CO)-C_7-C_{22}-芳烷基的组并且取代基选自-COOH或其盐;

[0099] R^4表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团;

[0100] p是具有至少10至100的值的整数;

[0101] 优选地通式(IIb)中的这些变量定义如下:

[0102] R^2表示氢、C_1-C_4-烷基、-(CO)-C_1-C_4-烷基,优选氢、甲基、乙基或-(CO)-C_1-C_2-烷基,最优选氢;和/或

[0103] R^4表示1,2-亚乙基和/或1,2-亚丙基,更优选1,2-亚乙基;和/或

[0104] p是具有在10至50、更优选15至40、最优选20至35范围内的值的整数。

[0105] 在本发明的另一个实施例中,优选的是

[0106] i)步骤a)在不存在水下和/或在催化剂的存在下进行,和/或

[0107] ii)步骤a)以两步反应进行,其中第一步骤在水的存在下进行并且第二步骤在没有任何水的情况下、但在催化剂的存在下进行,和/或

[0108] iii)超过50wt.-%的在步骤a)中使用的该环氧烷(AO)是基于环氧乙烷,和/或

[0109] iv)在步骤a)中使用的该低聚亚烷基亚胺或该低聚胺的重均分子量(Mw)在60至390g/mol的范围内、优选在60至360g/mol的范围内;或者

[0110] v)在步骤a)中使用的该低聚亚烷基亚胺或该低聚胺的重均分子量(Mw)在100至200g/mol的范围内;或者

[0111] vi)在步骤a)中使用的该低聚亚烷基亚胺或该低聚胺的重均分子量(Mw)在250至350g/mol的范围内。

[0112] 本领域技术人员知道如何确定/测量相应的重均分子量(M_W)。这可以例如通过尺寸排阻色谱法(如GPC,例如与光散射组合)来完成。优选地,M_W值通过如下方法确定:OECD TG 118(1996),其详细地意指OECD(1996),测试编号118:Determination of the Number-Average Molecular Weight and the Molecular Weight Distribution of Polymers using Gel Permeation Chromatography[使用凝胶渗透色谱法确定聚合物的数均分子量和分子量分布],OECD Guidelines for the Testing of Chemicals[用于测试化学品的OECD指南],第1节,OECD Publishing[OECD出版],巴黎,其也可在网络上获得,例如,在https://doi.org/10.1787/9789264069848-en下。

[0113] 多胺起始材料的分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)来确定。测量可以在以下

三个柱的组合上进行:HFIP-LG Guard、PL HFIPGEL和PL HFIPGel。洗脱可以用六氟异丙醇和0.05wt.-%三氟乙酸钾在1mL/min的恒定流速下进行。注射的样品可以经Millipore Millex FG(0.2μm)预过滤,可以以1.5mg/mL的浓度(在洗脱液中稀释)注射50μL。流出物可以通过UV检测器DRI Agilent 1100在λ=230和280nm下监测。校准可以使用PMMA标准物(PSS公司,美因茨市,德国)(具有800至2 200 000g/mol的分子量)进行。超出校准范围的值可以外推。

[0114] 改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和改性的烷氧基化低聚胺的分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)来确定。测量可以在两个柱(苯乙烯-二乙烯基苯和聚酯共聚物,长度均为25cm)的组合上使用六氟异丙醇中的0.05wt.-%三氟乙酸钾作为洗脱液进行。分子量可以通过使用RI检测器和PEO标准物(聚合物实验室/安捷伦公司(Polymer Laboratories/Agilent),美国)进行校准来获得。另外,绝对摩尔质量可以通过多角度光散射(MALLS)来确定。

[0115] 本发明的另一个实施例涉及如上描述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺(本身),优选的是变量各自定义如下:

[0116] R是亚乙基和/或亚丙基,优选亚乙基;

[0117] y+z之和是具有在1至8范围内、优选在1至7范围内的值的整数。

[0118] 本发明的另一个实施例涉及如上描述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺(本身)或改性的烷氧基化低聚胺(本身),优选的是变量各自定义如下:

[0119] y是具有在0至8范围内、优选在0至7范围内的值的整数;

[0120] z是0;

[0121] E^1表示H和/或甲基;

[0122] R表示相同或不同的直链或支链C_2-C_{12}-亚烷基基团或根据式(III)的醚烷基单元,其中

[0123] d是0至6,并且

[0124] R^{10}、R^{11}、R^{12}独立地选自直链或支链C_3至C_4亚烷基基团;

[0125] 优选地,R表示相同或不同的直链C_2和/或C_3-亚烷基基团。

[0126] 在本发明的另一个实施例中,优选的是

[0127] i)在步骤a)中,该环氧烷(AO)是至少一种C_2-C_{22}-环氧化物,优选环氧乙烷和/或环氧丙烷,更优选环氧乙烷,和/或

[0128] ii)在步骤b)中,该内酯(LA)是己内酯或丙交酯,和/或

[0129] iii)在步骤b)中,该羟基碳酸(HA)是乳酸或乙醇酸。

[0130] 在本发明的另一个实施例中,优选的是

[0131] i)在步骤a)中,每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺的NH-官能团使用10至100mol、优选10至50mol、更优选15至40mol、最优选20至35mol的环氧烷(AO),和/或

[0132] ii)在步骤b)中,每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺(如步骤a)中所使用的)的NH-官能团使用1.0至10mol、优选1.0至6.0mol、更优选2.0至4.0mol的内酯(LA)和/或1.0至20mol、优选2.0至15mol、更优选3.0至10mol的羟基碳酸(HA)。

[0133] 在本发明的另一个实施例中,优选的是

[0134] i)在步骤a)中,该环氧烷(AO)是环氧乙烷,

[0135] ii)在步骤a)中,每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺的NH-官能团使用10至100mol、优选10至50mol、更优选15至40mol、最优选20至35mol的环氧烷(AO),和/或

[0136] iii)在步骤b)中,该内酯是己内酯,并且每mol的低聚亚烷基亚胺或低聚胺(如步骤a)中所使用的)的NH-官能团使用1.0至10mol、优选1.0至6.0mol、更优选2.0至4.0mol的己内酯。

[0137] 在本发明的另一个实施例中,优选的是该改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺中存在的氮原子的最高达100%被进一步季铵化,优选地该改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺中存在的氮原子的季铵化度在10%至95%的范围内。

[0138] 如上所提及,本发明改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺也可以是季铵化的。合适的季铵化度最高达100%,特别是10%至95%。季铵化优选地通过引入C_1-C_{22}-烷基、C_1-C_4-烷基和/或C_7-C_{22}-芳烷基来进行并且可以以惯用方式通过与相应的烷基卤和硫酸二烷基酯反应来进行。

[0139] 季铵化可以是有利的,以便将改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺调整为特定组合物如使用它们的洗衣组合物,并实现配制品的更好的相容性和/或相稳定性。

[0140] 改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺的季铵化优选地通过引入C_1-C_{22}烷基、C_1-C_4-烷基和/或C_7-C_{22}芳烷基、芳基或烷基芳基来实现并且可以以惯用方式通过与相应的烷基-、芳烷基-卤和二烷基硫酸酯反应来进行,如例如WO 09/060059中所述。

[0141] 季铵化可以例如通过使烷氧基化低聚胺或改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺与烷基化剂如C_1-C_4-烷基卤,例如与甲基溴、甲基氯、乙基氯、甲基碘、正丁基溴、异丙基溴,或与芳烷基卤,例如与苄基氯、苄基溴或与硫酸二-C_1-C_{22}-烷基酯、尤其是硫酸二甲酯或硫酸二乙酯在碱的存在下反应来完成。合适的碱是例如氢氧化钠和氢氧化钾。

[0142] 烷基化剂的量决定了低聚物中氨基的季铵化的量,即季铵化部分的量。

[0143] 季铵化部分的量可以由非季铵化胺与季铵化胺中胺数目的差异来计算。

[0144] 胺数目可以根据DIN 16945中描述的方法来确定。

[0145] 季铵化可以在没有任何溶剂的情况下进行。然而,可以使用溶剂或稀释剂像水、乙腈、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮等。反应温度通常在10℃至150℃的范围内并且优选地为50℃至100℃。

[0146] 本发明的另一个主题是一种用于制备如上描述的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺的方法。在下文中,更详细地描述了步骤a)至b)(如上所述)。以下信息也适用于以上描述的可通过相应的方法获得的聚合物本身。在此方法中,重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚亚烷基亚胺(本身)或重均分子量(Mw)低于400g/mol的低聚胺(本身)根据步骤a)首先与至少一种环氧烷(AO)反应,然后在步骤b)中使相应的中间体(I)与至少一种内酯和/或至少一种羟基碳酸反应以便获得相应的改性的烷氧基化化合物。在步骤a)中使用两种或更多种环氧烷的情况下,相应的烷氧基化化合物可以含有相应的环氧烷片段的无规取向或嵌段取向。进一步优选的是,在步骤a)中使用两种或更多种环氧烷的情况下,超过50wt.-%的使用的AO是环氧乙烷(EO)。

[0147] 相应步骤中的每一个的转化率可以根据技术人员已知的方法,如NMR-光谱法来确

定。例如,第一反应步骤和第二反应步骤二者可以通过^{13}C-NMR-光谱法和/或^{1}H-NMR-光谱法监测。如上所述,根据本发明的方法的第一反应步骤(步骤a))本身(烷氧基化,特别是乙氧基化)为本领域技术人员已知的。烷氧基化本身(根据本发明的方法的第一反应步骤)可以彼此独立地作为一步反应进行,或者烷氧基化本身可以分成两个或更多个单独的步骤。

[0148] 在本发明中优选的是相应步骤(烷氧基化)作为两步反应来进行。

[0149] 在本发明的另一个实施例中,烷氧基化步骤a)在不存在任何水、但在催化剂的存在下作为单一步骤反应进行。

[0150] 在本发明的优选实施例中,烷氧基化步骤a)至少在两个步骤中进行,第一步骤在不存在任何催化剂下、但在水的存在下进行,第二步骤(以及可选地另外的步骤)在催化剂的存在下、但在不存在水下进行。

[0151] 根据本发明,不存在水被定义为残余水水平为<1wt.-%水、优选<0.5wt.-%水并且更优选<0.25wt.-%水。

[0152] 在烷氧基化步骤a)的此至少两步反应变体中,催化剂优选地是碱性催化剂。合适的催化剂的实例是碱金属和碱土金属的氢氧化物如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙,碱金属醇盐、特别是钠和钾的C1-C4-醇盐,如甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠和叔丁醇钾,碱金属和碱土金属的氢化物如氢化钠和氢化钙,和碱金属碳酸盐如碳酸钠和碳酸钾。优选碱金属氢氧化物和碱金属醇盐,特别优选氢氧化钾、甲醇钾和叔丁醇钾。基于低聚亚烷基亚胺或低聚胺、羟基碳酸和环氧烷的总量,碱的典型使用量是按重量计0.05%至10%、特别是按重量计0.5%至2%。此外,催化剂还可以是多金属氰化物络合物、优选DMC(双金属氰化物)催化剂,其为本领域技术人员已知的并且描述于例如WO 01/083107中。还可能的是,催化剂是布朗斯台德酸(Brönsted acid)催化剂,如蒙脱土,或路易斯酸(Lewis acid)催化剂,如三氟化硼。

[0153] 在烷氧基化步骤a)至少在两个步骤中进行的情况下,第一步骤在不存在任何催化剂下、但在水的存在下进行。在此程序中,进行了低聚亚烷基亚胺或低聚胺的初始的初期烷氧基化。在步骤a)的此第一部分中,使低聚亚烷基亚胺或低聚胺仅与所用环氧烷的总量的一部分反应,该部分分别对应于每摩尔NH部分或NH官能团约1摩尔的环氧烷。(步骤a)的第一部分的)此反应通常在不存在催化剂下在水溶液中在70℃至200℃、优选80℃至160℃下在最高达10巴、特别是最高达8巴的压力下进行。步骤a)的此第一部分的水含量为>1wt.-%、优选>5wt.-%并且更优选>10wt.-%。

[0154] 在不存在水下的烷氧基化的所有经催化步骤可以在物质(变体a))或有机溶剂(变体b))中进行。下文说明的方法条件可以用于烷氧基化反应的两个步骤。

[0155] 在变体a)中,在添加催化剂之后,对第一步骤中获得的早期烷氧基化的低聚亚烷基亚胺或低聚胺的水溶液进行初始脱水。这可以以简单的方式通过加热至80℃至150℃并在低于30毫巴的减压下蒸馏掉水来完成。与环氧烷的随后反应典型地在70℃至200℃、优选100℃至180℃且在最高达10巴、特别是最高达8巴的压力下进行,并且在每种情况下在约100℃至160℃和恒定压力下接着是约0.5至4h的连续搅拌时间。

[0156] 适合于变体b)的反应介质特别地是非极性和极性非质子有机溶剂。特别合适的非极性非质子溶剂的实例包括脂肪族和芳香族烃如己烷、环己烷、甲苯和二甲苯。特别合适的极性非质子溶剂的实例是醚,特别是环状醚如四氢呋喃和二噁烷,N,N-二烷基酰胺如二甲

基甲酰胺和二甲基乙酰胺,以及N-烷基内酰胺如N-甲基吡咯烷酮。当然还可能使用这些非质子溶剂的混合物。优选的溶剂是二甲苯和甲苯。

[0157] 同样在变体b)中,在添加催化剂和溶剂之后,对第一步骤中获得的溶液进行初始脱水,这有利地通过在120℃至180℃的温度下分离出水来完成,优选地由温和氮气流辅助。与环氧烷的随后反应可以如变体a)中进行。

[0158] 在变体a)中,以物质形式直接获得了烷氧基化的低聚亚烷基亚胺或低聚胺(中间体(I))。在变体b)中,典型地去除了有机溶剂。优选地,中间体(I)以物质形式最后被分离并且直接地且无需进一步纯化用于下一反应步骤b)。在本发明的一个实施例中,中间体(I)可以在进一步使用之前纯化,例如通过在真空中去除挥发性有机化合物如残余单体和/或副产物,例如1,4-二噁烷。

[0159] 关于用于制备改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺的根据本发明的方法的第二反应步骤b),如步骤a)中获得的相应的中间体(I)与至少一种内酯和/或至少一种羟基碳酸反应。此第二反应步骤本身为本领域技术人员已知的。

[0160] 合适的内酯和/或羟基碳酸可以是脂肪族、脂环族或芳香族的。

[0161] 特别合适的芳香族羟基碳酸是羟基-取代的苯甲酸和萘羧酸,如对羟基乙基苯甲酸和2-羟基萘-6-甲酸。优选脂肪族羟基碳酸、尤其是在ω位具有羟基的那些,以及其内酯。通常,脂肪族羟基碳酸具有1至22个亚烷基基团、优选2至10个亚烷基基团、更优选2至5个亚烷基基团。亚烷基基团可以是直链或支链的。可以提及的实例是乙醇酸、乳酸及其丙交酯、γ-羟基丁酸和γ-丁内酯、δ-羟基戊酸及γ-和δ-戊内酯、ε-羟基己酸和ε-己内酯、12-羟基硬脂酸和蓖麻油酸、以及还有混合物,该混合物尤其包含天然存在的酸。优选地,使用乙醇酸、乳酸、ε-己内酯或丙交酯、或其混合物,甚至更优选ε-己内酯。

[0162] 此第二反应步骤b)中优选的是反应温度在50℃至200℃之间、更优选在70℃至180℃之间的范围内,最优选在100℃至170℃之间的范围内。

[0163] 此第二反应步骤b)可以在至少一种溶剂和/或至少一种催化剂的存在下进行。合适的溶剂优选地选自二甲苯、甲苯、四氢呋喃(THF)、甲基-叔丁基醚或二乙基醚。然而,在第二反应步骤b)中优选的是相应步骤在没有任何溶剂的情况下进行。在本发明的优选实施例中,催化剂用于第二反应步骤b)。优选的催化剂选自碱金属氢氧化物或碱金属醇盐,如KOMe和NaOMe,或锡-、钛-或锌-基催化剂如二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、四丁酸钛、乙酸锌或草酸锌。

[0164] 根据本发明方法的第二反应步骤b)的酯化可以通常如本领域技术人员已知并且例如Houben-Weyl,Methoden der Organischen Chemie[有机化学方法],第4版,第XIV/2卷,第1至30页(1963)和DE 19529242中描述的进行。因此,氨基醇或氨基醚醇与羟基碳酸的酯化可以通常在80℃至250℃、优选120℃至200℃下进行。此外,所述酯化可以在本领域技术人员已知的常规酯化催化剂,如有机金属盐或酸,例如丁醇钛(IV)、环烷酸锆、乙酸锌或对甲苯磺酸(通常为0.05至3wt.-%、优选0.1至1wt.-%,相对于反应物的总量)的存在下进行,但也在没有催化剂的存在下进行,在存在或不存在惰性有机溶剂、优选与水形成共沸物的溶剂的情况下去除反应期间形成的水。当使用酸内酯或丙交酯时,酯化作为加成或聚加成反应(“开环聚合”)发生,可以通常在70℃至200℃、特别地120℃至160℃的温度下进行,优选地还在酯化催化剂的存在下进行,例如,可以在存在或不存在有机溶剂的情况下使用

二月桂酸二丁基锡、二氧化锡、四丁酸钛。与乳酸的酯化也可以在水的存在下进行,如果之后去除水以便完成反应的话。

[0165] 在本发明的一个实施例中,初始获得的聚酯嵌段的末端羟基进一步在本发明方法的第二反应步骤b)中与烷基化试剂如烷基卤和/或碳酸和/或碳酸衍生物如碳酸酸酐、碳酸酯或碳酰卤(carbon acid halide)反应,以获得选自未取代的或至少单取代的C_1-C_{22}-烷基、C_7-C_{22}-芳烷基、-(CO)-C_1-C_{22}-烷基、-(CO)-C_2-C_{30}-烯基和/或-(CO)-C_7-C_{22}-芳烷基的末端端基R^2,其中取代基选自-COOH或其盐。优选碳酸酸酐,具体地烷基-链-取代的琥珀酸酐,实例是C6至C20-取代的琥珀酸酐。可商购的产品的实例包括Pentasize 8或Pentasize 68(分别为C18烯基琥珀酸酐或C16/C18烯基琥珀酸酐,来自德国精工化学公司(Trigon Chemie GmbH))。

[0166] 根据例如式(IIa)和/或式(IIb)的残基的量可以由若干因素,如所使用的游离物的化学计量、单独步骤的反应温度、所使用的催化剂的量和/或类型和/或所选择的溶剂控制。在本发明的优选实施例中,根据通式(IIa)的残基占改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或改性的烷氧基化低聚胺的所有残基的超过50%。

[0167] 本发明改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和改性的烷氧基化低聚胺的分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC),例如通过使用六氟异丙醇和0.05%三氟乙酸钾盐作为溶剂,优选地与多角度激光散射(MALLS)检测器组合以获得绝对重均分子量(Mw)来确定。

[0168] 最后获得的根据本发明的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和改性的烷氧基化低聚胺具有1000至50000g/mol、优选1500至30000g/mol并且甚至更优选2000至25000g/mol的重均分子量(基于GPC数据)。在本发明的优选实施例中,改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和改性的烷氧基化低聚胺具有2500至20000g/mol的重均分子量。因此,在本发明的上下文中,最后获得的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺和改性的烷氧基化低聚胺被描述为本发明“聚合物”。

[0169] 本发明的另一个主题是上述改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺在织物和家庭护理产品中、在化妆品配制品中、作为原油破乳剂、在用于喷墨油墨的颜料分散体中、在用于电镀的配制品中、在粘结性组合物(cementitious composition)中和/或作为用于农用化学配制品的分散剂,优选在清洁组合物和/或织物和家庭护理产品、特别是用于改进的油性和脂肪污渍去除的清洁组合物中的用途,其中该清洁组合物优选地是衣物洗涤剂配制品和/或手洗餐具洗涤剂配制品、更优选液体衣物洗涤剂配制品和/或液体手洗餐具洗涤剂配制品和/或固体或液体-优选固体-自动餐具洗涤配制品。

[0170] 本发明改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺可以添加到化妆品配制品中,作为原油破乳剂,用于喷墨油墨的颜料分散体中,用于电镀的配制品中,粘结性组合物中。然而,本发明化合物还可以添加到(用于)洗涤或清洁组合物中。

[0171] 因此,本发明的另一个主题是一种清洁组合物、织物和家庭护理产品、工业和机构清洁产品、化妆品配制品、原油破乳剂、用于喷墨油墨的颜料分散体、用于电镀的配制品、粘结性组合物和/或用于农用化学配制品的分散剂,其包含至少一种如上定义的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺。

[0172] 优选地,它是清洁组合物和/或织物和家庭护理产品(其包含至少一种如上定义的改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或烷氧基化低聚胺,优选地用于改进的油性和脂肪污渍去

除)、优选衣物洗涤剂配制品和/或手洗餐具洗涤剂配制品、更优选液体衣物洗涤剂配制品和/或液体手洗餐具洗涤剂配制品和/或固体或液体-优选固体-自动餐具洗涤配制品。

[0173] 在本发明的另一个优选实施例中,清洁组合物可以用于微粒污渍和/或油性和脂肪污渍的污垢去除,以及额外地用于白度维持,优选地在衣物护理中。

[0174] 在另一个实施例中,本发明的清洁组合物是可以用于清洁各种表面如硬木材、瓷砖、陶瓷、塑料、皮革、金属、玻璃的硬表面清洁组合物。

[0175] 在另一个实施例中,清洁组合物被设计用于个人护理和宠物护理组合物如洗发剂组合物、沐浴露配制品、液体或固体皂。

[0176] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种组合物,其包含如本文之前描述的本发明聚合物,进一步包含如下文披露的抗微生物剂(优选地选自由2-苯氧基乙醇组成的组),更优选地包含范围为该组合物的按重量计2ppm至5%的量的所述抗微生物剂;甚至更优选地包含0.1%至2%的苯氧基乙醇。

[0177] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种保存水性组合物防止微生物污染或生长的方法,此种组合物包含如上文描述的本发明聚合物,此种组合物优选地是洗涤剂组合物,此种方法包括添加至少一种选自如下文披露的所披露的抗微生物剂的抗微生物剂,此种抗微生物剂优选地是2-苯氧基乙醇。

[0178] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种组合物、优选清洁组合物、更优选液体衣物洗涤剂组合物或液体手洗餐具组合物(hand dish composition)、甚至更优选液体衣物洗涤剂组合物或洗衣用液体柔顺剂组合物,此种组合物包含如上文描述的本发明聚合物,此种组合物进一步包含各自按组合物的重量计0.001%至3%、优选0.002%至1%、更优选0.01%至0.6%的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。

[0179] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种洗烫织物或清洁硬表面的方法,该方法包括用清洁组合物、更优选液体衣物洗涤剂组合物或液体手洗餐具组合物、甚至更优选液体衣物洗涤剂组合物或洗衣用液体柔顺剂组合物处理织物或硬表面,此种组合物包含如上文描述的本发明聚合物,此种组合物进一步包含4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。

[0180] 本发明中还优选的是清洁组合物额外地包含(除如上描述的至少一种改性的烷氧基化低聚亚烷基亚胺或至少一种烷氧基化低聚胺之外)至少一种酶,该至少一种酶优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、DNA酶、甘露聚糖酶、木聚糖酶、分散酶(dispersin)、氧化还原酶、角质酶、果胶裂解酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶、以及前述类型中的至少两种的组合,优选选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、以及前述类型中的至少两种的组合,更优选地至少一种酶选自脂肪酶。

[0181] 优选地,此种本发明清洁组合物是织物和家庭护理产品或工业和机构(I&I)清洁产品、优选织物和家庭护理产品、更优选衣物洗涤剂或手洗餐具洗涤剂,其包含至少一种本发明聚合物,并且可选地进一步包含至少一种表面活性剂或表面活性剂体系,从而提供改进的污垢的去除、分散和/或乳化和/或经处理表面的改性和/或经处理表面的白度维持。

[0182] 至少一种如本文描述的本发明聚合物以相对于此种组合物的总重量0.1至10、优选约0.25%至5%、更优选约0.5%至约3%、并且最优选约1%至约3%的浓度存在于所述本发明清洁组合物中;此种清洁组合物可以-并且优选地的确-进一步包含按重量计约1%至

约70％的表面活性剂体系。

[0183] 甚至更优选地,包含至少一种本发明聚合物、并且可选地进一步包含至少一种表面活性剂或表面活性剂体系的本发明的清洁组合物是用于衣物和手洗餐具应用中的初级清洁(即污渍的去除)、甚至更具体地用于去除油性和脂肪污渍(如织物和餐具上的那些)的那些,并且可以额外地包含至少一种酶,该至少一种酶选自由脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、DNA酶、甘露聚糖酶、木聚糖酶、分散酶、氧化还原酶、角质酶、果胶裂解酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶、以及前述类型的酶中的至少两种的组合组成的清单,优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、以及前述类型中的至少两种的组合,更优选地至少一种酶选自脂肪酶。

[0184] 在一个优选实施例中,本发明的清洁组合物是液体或固体衣物洗涤剂组合物。

[0185] 在另一个优选实施例中,本发明的清洁组合物是用于手动或自动餐具洗涤的液体或固体(例如粉末或片剂/单位剂量)洗涤剂组合物、优选液体手洗餐具洗涤剂组合物和/或固体或液体自动餐具洗涤配制品。

[0186] 在一个实施例中,本发明的本发明聚合物可以用于包含表面活性剂体系的清洁组合物,该表面活性剂体系包含作为主要表面活性剂的C10-C15烷基苯磺酸盐(LAS)以及一种或多种选自非离子、阳离子、两性、两性离子或其他阴离子表面活性剂,或其混合物的额外表面活性剂。

[0187] 在另外的实施例中,本发明的本发明聚合物可以用于清洁组合物,如任何种类的衣物洗涤剂等,其包含作为主要表面活性剂的具有1-5个乙氧基单元的C8-C18直链或支链烷基醚硫酸盐以及一种或多种选自非离子、阳离子、两性、两性离子或其他阴离子表面活性剂,或其混合物的额外表面活性剂。

[0188] 在另外的实施例中,本发明的本发明聚合物可以用于清洁组合物,如任何种类的衣物洗涤剂等,其包含作为主要表面活性剂的具有5-10个乙氧基单元的C12-C18烷基乙氧基化物表面活性剂以及一种或多种选自阴离子、阳离子、两性、两性离子或其他非离子表面活性剂,或其混合物的额外表面活性剂。

[0189] 在本发明的一个实施例中,根据本发明的聚合物是清洁组合物的组分,如优选衣物或餐具洗涤配制品、更优选液体衣物或手洗餐具配制品,其各自额外地包含至少一种表面活性剂、优选至少一种阴离子表面活性剂。这些实施例中的额外表面活性剂的选择可以取决于应用和所需益处。

[0190] 如本文所用,冠词“一个/种(a和an)”在用于权利要求或实施例中时,被理解为意指所要求保护或所描述的中的一个/种或多个/种。如本文所用,术语“包括/含(include(s))”和“包括/含(including)”意指非限制性的,并且因此涵盖不止那些词语后面提及的具体项。

[0191] 本披露的组合物可以“包含(comprise)”本披露的组分(即含有其他成分)、“基本上由其组成(consist essentially of)”(主要地或几乎仅包含提及的成分以及仅非常少量的主要仅作为杂质的其他成分)、或“由其组成(consist of)”(即仅含有提及的成分并且另外仅可以含有在技术环境中不可避免的杂质,优选地仅含有这些成分)。

[0192] 类似地,本文中可以使用术语“基本上不含……(substantially free of…)”或“基本上不含……(substantially free from…)”或“基本上不(含有/包含)

((containing/comprising)essentially no…)”;这意味着指示的材料至少并非有意添加到组合物中形成其一部分,或者优选地不以分析上可检测的水平存在。这意味着包括其中指示的材料仅作为杂质存在于有意包含的其他材料之一中的组合物。指示的材料(如果有的话)可以以按组合物的重量计小于1%、或甚至小于0.1%,或甚至更小于0.01%、或甚至0%的水平存在。

[0193] 如本文所用,术语“约(about)”涵盖了作为例如“约X%”等提及的确切数字“X”、以及X的小变化,包括偏离X减去5%至加上5%(其中对于此计算,X被设定为100%)、优选减去2%至加上2%、更优选减去1%至加上1%、甚至更优选减去0.5%至加上0.5%以及更小的变化。当然,如果给定的值X本身已经是“100%”(如针对纯度等),则术语“约”可以清楚地并因此的确仅意指其小于“100”的偏差。

[0194] 除非另外指出,否则所有组分或组合物水平都是关于此组分或组合物的活性部分,并且不包括可能存在于此类组分或组合物的可商购来源的杂质,例如残余溶剂或副产物。

[0195] 除非另有指示,否则本文中的所有温度都以摄氏度(℃)计。除非另有说明,否则本文中所有测量在20℃下且在大气压下进行。在本披露的所有实施例中,除非另有具体说明,否则所有百分比都是按总组合物的重量计。除非另有具体说明,否则所有比率都是重量比。

[0196] 清洁组合物、配制品及其成分的说明

[0197] 如本文所用的短语“清洁组合物”包括设计用于清洁弄脏的材料的组合物和配制品。此类组合物和配制品包括设计用于清洁任何种类的弄脏的材料或表面的那些。

[0198] 用于“工业和机构清洁”的组合物包括被设计用于工业和机构清洁的此类清洁组合物,如用于清洁任何种类的弄脏的材料或表面的那些,如用于任何种类的表面(包括瓷砖、地毯、PVC-表面、木制表面、金属表面、涂漆的表面)的硬表面清洁剂。

[0199] “用于织物和家庭护理的组合物”包括清洁组合物和配制品,其包括但不限于衣物清洁组合物和洗涤剂、织物柔顺组合物、织物增强组合物、织物洁净组合物、衣物预洗剂、衣物预处理剂、洗衣添加剂、喷雾产品、干燥清洁剂或组合物、衣物冲洗添加剂、洗涤添加剂、后冲洗织物处理剂、熨烫助剂、餐具洗涤组合物、硬表面清洁组合物、单位剂量配制品、迟延递送配制品、多孔基材或非织造片材上或中包含的洗涤剂、以及本领域技术人员鉴于本文的传授内容可以显而易见并且下文在描述组合物时详述的其他合适形式。此类组合物可以用作预洗烫处理剂、后洗烫处理剂,或者可以在洗烫操作的冲洗或洗涤循环期间、优选在洗烫或餐具洗涤操作的洗涤循环期间添加,并且如下文在描述本发明聚合物和包含此种聚合物的组合物的用途和应用时进一步详述。

[0200] 本发明的清洁组合物可以呈任何形式,即呈以下的形式:液体;固体,如粉末、颗粒、附聚物、糊剂、片剂、袋状物、条状物、凝胶;乳液;双-或多-隔室容器中递送的类型;单相或多相单位剂量;喷雾或泡沫洗涤剂;预湿的擦拭物(wipe)(即,与非织造材料组合的清洁组合物,如US 6,121,165,Mackey等人中论述的那种);由使用者或消费者用水活化的干燥擦拭物(即,与非织造材料组合的清洁组合物,如US 5,980,931,Fowler等人中论述的那种);以及其他均匀、非均匀或单相或多相清洁产品形式。

[0201] 本发明的液体清洁组合物优选地具有50至10000mPa*s的粘度;液体手洗餐具清洁组合物(也为液体手动“餐具洗涤组合物”)具有在201/s和20℃下优选100至10000mPa*s、更

优选200至5000mPa*s并且最优选500至3000mPa*s的粘度;液体衣物清洁组合物具有在201/s和20℃下优选50至3000mPa*s、更优选100至1500mPa*s并且最优选200至1000mPa*s的粘度。

[0202] 本发明的液体清洁组合物可以具有任何合适的pH-值。优选地,组合物的pH被调节至4与14之间。更优选地,组合物具有6至13、甚至更优选6至10、最优选7至9的pH。组合物的pH可以使用本领域已知的pH调节成分调节并且在25℃下以脱矿质水中10%产物浓度测量。例如,可以使用NaOH并且NaOH的实际重量%可以改变并调整到所需pH如pH 8.0。在本发明的一个实施例中,通过使用胺、优选烷醇胺、更优选三乙醇胺来调节pH>7。

[0203] 清洁组合物如用于工业和机构清洁的织物和家庭护理产品和配制品、更具体地如衣物洗涤剂和手洗餐具洗涤剂为本领域技术人员已知的。本领域技术人员已知的与相应用途有关的任何组合物等可以在本发明的上下文中通过包含至少一种本发明聚合物、优选至少一种聚合物来使用,该聚合物的量适合于在此种组合物中表达某种特性,尤其是当此种组合物用于其用途领域时。

[0204] 本发明的一个方面还是本发明聚合物作为洗涤剂配制品、特别是液体洗涤剂配制品、优选浓缩液体洗涤剂配制品、或洗衣用单一剂量的添加剂的用途。

[0205] 本发明的清洁组合物可以-并且优选地的确-含有辅助(adjunct)清洁添加剂(本文中也缩写为“辅助剂”),此类辅助剂优选地作为如前定义的表面活性剂体系的补充。

[0206] 合适的辅助清洁添加剂包括助洗剂、共助洗剂、结构化剂或增稠剂、粘土污垢去除/抗再沉积剂、聚合物去污剂、分散剂如聚合物分散剂、聚合物油脂清洁剂、增溶剂、螯合剂、酶、酶稳定体系、漂白化合物、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、增亮剂、臭味控制剂(malodor control agent)、颜料、染料、遮光剂、调色剂(hueing agent)、染料转移抑制剂、螯合剂、增泡剂、抑泡剂(消泡剂)、淡斑剂(color speckle)、银色护理剂(silver care)、防锈剂和/或抗腐蚀剂、碱度来源、pH调节剂、pH-缓冲剂、助水溶剂(hydrotrope)、擦洗粒子、抗细菌剂、抗氧化剂、柔顺剂、载体、加工助剂、香料前体(pro-perfume)、以及香料。

[0207] 液体清洁组合物额外地可以包含-并且优选地的确包含以下中的至少一种:流变控制剂/改性剂、润肤剂(emollient)、润湿剂、皮肤再生活性物、和溶剂。

[0208] 固体组合物额外地可以包含-并且优选地的确包含以下中的至少一种:填料、漂白剂(bleaches)、漂白活化剂和催化材料。

[0209] 此类清洁辅助剂的合适实例和使用水平在WO 99/05242、美国专利号5,576,282、6,306,812B1和6,326,348B1中找到。

[0210] 本领域普通技术人员将理解,去污表面活性剂涵盖了为弄脏的材料提供清洁、污渍去除、或洗烫益处的任何表面活性剂或表面活性剂的混合物。

[0211] 因此,本发明的清洁组合物如织物和家庭护理产品和用于工业和机构清洁的配制品、更具体地如衣物和手洗餐具洗涤剂优选地额外地包含表面活性剂体系以及更优选地还有另外的辅助剂,如以上和以下更详细地描述的那种。

[0212] 表面活性剂体系可以由一种表面活性剂或选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂、及其混合物的表面活性剂的组合构成。本领域普通技术人员将理解,洗涤剂的表面活性剂体系涵盖了为弄脏的材料提供清洁、污渍去除、或洗烫益处的任何表面活性剂或表面活性剂的混合物。

[0213] 本发明的清洁组合物优选地包含足以提供所需清洁特性的量的表面活性剂体系。在一些实施例中,清洁组合物包含按组合物的重量计约1%至约70%的表面活性剂体系。在其他实施例中,液体清洁组合物包含按组合物的重量计约2%至约60%的表面活性剂体系。在另外的实施例中,清洁组合物包含按组合物的重量计约5%至约30%的表面活性剂体系。表面活性剂体系可以包含选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂、及其混合物的去污表面活性剂。

[0214] (a)洗衣组合物

[0215] 在洗衣配制品中,阴离子表面活性剂到目前为止通常贡献此种配制品中的表面活性剂的最大份额。因此,优选地,用于洗衣的本发明清洁组合物包含至少一种阴离子表面活性剂以及可选地另外的表面活性剂,该另外的表面活性剂选自本文描述的任何表面活性剂类别、优选选自非离子表面活性剂和/或两性表面活性剂和/或两性离子表面活性剂和/或阳离子表面活性剂。

[0216] 本文可用的阴离子表面活性剂(也可能与多于一种表面活性剂组合使用)的非限制性实例包括C_9-C_{20}直链烷基苯磺酸盐(LAS)、C_{10}-C_{20}伯、支链和无规烷基硫酸盐(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(AExS),其中x是1至30;包含1至5个乙氧基单元的C_{10}-C_{18}烷基烷氧基羧酸盐;如US 6,020,303和US 6,060,443中论述的中链支链烷基硫酸盐;如US 6,008,181和US 6,020,303中论述的中链支链烷基烷氧基硫酸盐;如WO 99/05243、WO 99/05242和WO 99/05244中论述的改性的烷基苯磺酸盐(MLAS);甲酯磺酸盐(MES);以及α-烯烃磺酸盐(AOS)。

[0217] 合适的阴离子表面活性剂的优选实例是以下的碱金属盐和铵盐:硫酸C_8-C_{12}-烷基酯,C_{12}-C_{18}-脂肪醇醚硫酸酯,C_{12}-C_{18}-脂肪醇聚醚硫酸酯,乙氧基化C_4-C_{12}-烷基酚(乙氧基化:3至50mol的环氧乙烷/mol)的硫酸半酯,C_{12}-C_{18}-烷基磺酸,C_{12}-C_{18}磺基脂肪酸烷基酯,例如C_{12}-C_{18}磺基脂肪酸甲基酯,C_{10}-C_{18}-烷基芳基磺酸、优选正-C_{10}-C_{18}-烷基苯磺酸,C_{10}-C_{18}烷基烷氧基羧酸酯和皂例如像C_8-C_{24}-羧酸。优选上述化合物的碱金属盐、特别优选钠盐。

[0218] 在本发明的一个实施例中,阴离子表面活性剂选自正-C_{10}-C_{18}-烷基苯磺酸和脂肪醇聚醚硫酸酯,其在本发明的上下文中特别地是乙氧基化C_{12}-C_{18}-烷醇(乙氧基化:1至50mol的环氧乙烷/mol)的硫酸半酯,优选正-C_{12}-C_{18}-烷醇的硫酸半酯。

[0219] 在本发明的一个实施例中,还可以使用衍生自支链(即合成的)C_{11}-C_{18}-烷醇(乙氧基化:1至50mol的环氧乙烷/mol)的醇聚醚硫酸酯。

[0220] 优选地,基于C_{12}-C_{18}-脂肪醇或基于支链(即合成的)C_{11}-C_{18}-醇的两种类型的烷氧基化烷基硫酸酯的烷氧基化基团是乙氧基化基团,并且任何烷氧基化烷基硫酸酯的平均乙氧基化度为1至5、优选1至3。

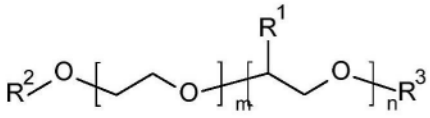
[0221] 优选地,本发明的衣物洗涤剂配制品包含基于特定的总组合物(包含其他组分以及水和/或溶剂)至少1wt.-%至50wt.-%、优选在大于或等于约2wt.-%至等于或小于约30wt.-%范围内、更优选在大于或等于3wt.-%至等于或小于25wt.-%范围内、并且最优选在大于或等于5wt.-%至等于或小于25wt.-%范围内的一种或多种如上描述的阴离子表面活性剂。

[0222] 在本发明的优选实施例中,阴离子表面活性剂选自C10-C15直链烷基苯磺酸盐、具有1-5个乙氧基单元的C10-C18烷基醚硫酸盐以及C10-C18烷基硫酸盐。

[0223] 非离子表面活性剂(其也可能与多于一种其他表面活性剂组合使用)的非限制性实例包括:C_8-C_{18}烷基乙氧基化物,如来自壳牌公司(Shell)的NEODOL®非离子表面活性剂;环氧乙烷/环氧丙烷嵌段烷氧基化物,如来自巴斯夫公司(BASF)的PLURONIC®;C_{14}-C_{22}中链支链烷基烷氧基化物BAEx,其中x是1至30,如US 6,153,577、US 6,020,303和US 6,093,856中所论述;如1986年1月26日发布的U.S.4,565,647Llenado中论述的烷基多糖;具体地如US 4,483,780和US 4,483,779中论述的烷基多糖苷;如US 5,332,528中论述的多羟基脂肪酸酰胺;以及如US 6,482,994和WO 01/42408中论述的醚封端的聚(氧烷基化)醇表面活性剂。

[0224] 非离子表面活性剂的优选实例特别地是烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇、环氧乙烷和环氧丙烷的二-和多嵌段共聚物以及脱水山梨糖醇与环氧乙烷或环氧丙烷的反应产物,此外还有烷基酚乙氧基化物、烷基糖苷、多羟基脂肪酸酰胺(葡糖酰胺)。(额外的)两性表面活性剂的实例是所谓的胺氧化物。

[0225] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的优选实例是例如具有以下通式(A)的化合物

[0226] 

[式 (A)]

[0227] 其中变量定义如下:

[0228] R^1选自直链C_1-C_{10}-烷基、优选乙基并且特别优选甲基,

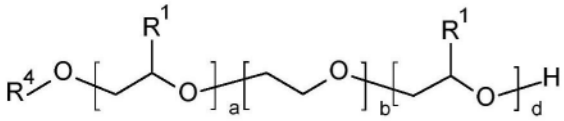
[0229] R^2选自C_8-C_{22}-烷基,例如正C_8H_{17}、正$C_{10}H_{21}$、正$C_{12}H_{25}$、正$C_{14}H_{29}$、正$C_{16}H_{33}$或正$C_{18}H_{37}$,

[0230] R^3选自C_1-C_{10}-烷基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基(isopentyl)、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基(isoamyl)、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基或异癸基,

[0231] m和n在0至300的范围内,其中n和m之和为至少1。优选地,m在1至100的范围内并且n在0至30的范围内。

[0232] 在此,具有通式(A)的化合物可以是嵌段共聚物或无规共聚物,优选嵌段共聚物。

[0233] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的其他优选实例是例如具有以下通式(B)的化合物

[0234] 

[式 (B)]

[0235] 其中变量定义如下:

[0236] R^1相同或不同并且选自直链C_1-C_4-烷基,优选地在每种情况下相同并且是乙基并且特别优选甲基,

[0237] R^4选自C_6-C_{20}-烷基,特别是正-C_8H_{17}、正-$C_{10}H_{21}$、正-$C_{12}H_{25}$、正-$C_{14}H_{29}$、正-$C_{16}H_{33}$、正-$C_{18}H_{37}$,

[0238] a是在0至6、优选1至6范围内的数,

[0239] b是在0至20、优选4至20范围内的数,

[0240] d是在4至25范围内的数。

[0241] 优选地,a和b中的至少一个大于零。

[0242] 在此,具有通式(B)的化合物可以是嵌段共聚物或无规共聚物,优选嵌段共聚物。

[0243] 进一步合适的非离子表面活性剂选自二-和多嵌段共聚物,其由环氧乙烷和环氧丙烷构成。进一步合适的非离子表面活性剂选自乙氧基化或丙氧基化脱水山梨糖醇酯。烷基酚乙氧基化物或烷基多糖苷或多羟基脂肪酸酰胺(葡糖酰胺)同样是适合的。合适的另外的非离子表面活性剂的概述可以在EP-A 0 851 023和DE-A 198 19 187中找到。

[0244] 当然也可以存在两种或更多种不同非离子表面活性剂的混合物。

[0245] 在本发明的优选实施例中,非离子表面活性剂选自$C_{12/14}$和$C_{16/18}$脂肪醇烷氧基化物、$C_{13/15}$氧代醇烷氧基化物、C_{13}-醇烷氧基化物、以及2-丙基庚基醇烷氧基化物,它们中的每一个具有3-15个乙氧基单元、优选5-10个乙氧基单元,或具有1-3个丙氧基单元和2-15个乙氧基单元。

[0246] 两性表面活性剂(其也可能与多于一种其他表面活性剂组合使用)的非限制性实例包括:水溶性胺氧化物,其含有具有约8至约18个碳原子的一个烷基部分以及选自由含有约1至约3个碳原子的烷基部分和羟基烷基部分组成的组的2个部分;和水溶性亚砜,其含有具有约10至约18个碳原子的一个烷基部分以及选自由具有约1至约3个碳原子的烷基部分和羟基烷基部分组成的组的部分。参见WO 01/32816、US 4,681,704、和US 4,133,779。因此,合适的表面活性剂包括所谓的胺氧化物,如月桂基二甲基胺氧化物(“月桂胺氧化物”)。

[0247] 两性表面活性剂的优选实例是胺氧化物。优选的胺氧化物是烷基二甲基胺氧化物或烷基酰胺基丙基二甲基胺氧化物、更优选烷基二甲基胺氧化物并且尤其是椰油二甲基氨基氧化物。胺氧化物可以具有直链或中支链烷基部分。典型的直链胺氧化物包括水溶性胺氧化物,其含有一个$R^1=C_{8-18}$烷基部分以及选自由C_1-C_3烷基和C_1-C_3羟基烷基组成的组的两个R^2和R^3部分。优选地,胺氧化物的特点由下式表示:

[0248] R^1-N(R^2) (R^3)-O

[0249] 其中R^1是C_{8-18}烷基并且R^2和R^3选自由以下组成的组:甲基、乙基、丙基、异丙基、2-羟乙基、2-羟基丙基和3-羟基丙基。直链胺氧化物表面活性剂特别地可以包括直链C_{10}-C_{18}烷基二甲基胺氧化物和直链C_8-C_{12}烷氧基乙基二羟基乙基胺氧化物。优选的胺氧化物包括直链C_{10}、直链C_{10}-C_{12}、和直链C_{12}-C_{14}烷基二甲基胺氧化物。如本文所用,“中支链”意指胺氧化物具有一个具有n1个碳原子的烷基部分,在该烷基部分上具有一个具有n2个碳原子的烷基分支。烷基分支位于相对于烷基部分上的氮的α碳。这种类型的胺氧化物分支在本领域中也称为内部胺氧化物。n1和n2的总和为10至24个、优选12至20个、并且更优选10至16个碳原子。一个烷基部分的碳原子数目(n1)应该与一个烷基分支的碳原子数目(n2)大致相同,使得该一个烷基部分和该一个烷基分支是对称的。如本文所用,“对称的”意指在至少50wt.-%、更优选至少75wt.-%至100wt.-%的本文中使用的中支链胺氧化物中,(n1-n2)小于或等于5、优选4、最优选0至4个碳原子。胺氧化物进一步包含两个部分,其独立地选自C_1-C_3烷基、C_1-C_3羟基烷基、或含有平均约1至约3个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷基团。优选地,两个部分选自C_1-C_3烷基,更优选地两个均选为C_1烷基。

[0250] 在本发明的优选实施例中,两性表面活性剂选自C_8-C_{18}烷基-二甲基胺氧化物和C_8-C_{18}烷基-二(羟基乙基)胺氧化物。

[0251] 清洁组合物还可以含有两性离子表面活性剂(其也可能与多于一种其他表面活性剂组合使用)。

[0252] 合适的两性离子表面活性剂包括甜菜碱,如烷基甜菜碱、烷基酰胺基甜菜碱、咪唑啉盐甜菜碱(amidazoliniumbetaine)、磺基甜菜碱(sulfobetaine)(INCI:磺基甜菜碱(Sultaine))以及磷酸酯甜菜碱(phosphobetaine)。合适的甜菜碱和磺基甜菜碱的实例是以下项(根据INCI命名):杏仁油酰胺丙基甜菜碱、野杏油酰胺丙基甜菜碱、鳄梨油酰胺丙基甜菜碱、巴巴苏油酰胺丙基甜菜碱、山嵛酰胺丙基甜菜碱、山嵛基甜菜碱、低芥酸菜子油酰胺丙基甜菜碱、辛酰/癸酰胺丙基甜菜碱、肉毒碱、鲸蜡基甜菜碱、椰油酰胺乙基甜菜碱、椰油酰胺丙基甜菜碱、椰油酰胺丙基羟基磺基甜菜碱、椰油甜菜碱、椰油羟基磺基甜菜碱、椰油/油酰胺丙基甜菜碱、椰油磺基甜菜碱、癸基甜菜碱、二羟基乙基油基甘氨酸盐、二羟基乙基大豆基甘氨酸盐、二羟基乙基硬脂基甘氨酸盐、二羟基乙基牛脂基甘氨酸盐、聚二甲基硅氧烷丙基PG-甜菜碱、芥酸酰胺丙基羟基磺基甜菜碱、氢化牛脂基甜菜碱、异硬脂酰胺丙基甜菜碱、月桂酰胺丙基甜菜碱、月桂基甜菜碱、月桂基羟基磺基甜菜碱、月桂基磺基甜菜碱、牛奶酰胺丙基甜菜碱、貂油酰胺丙基甜菜碱、肉豆蔻酰胺丙基甜菜碱、肉豆蔻基甜菜碱、油酰胺丙基甜菜碱、油酰胺丙基羟基磺基甜菜碱、油基甜菜碱、橄榄油酰胺丙基甜菜碱、棕榈油酰胺丙基甜菜碱、棕榈酰胺丙基甜菜碱、棕榈酰肉毒碱、棕榈仁油酰胺丙基甜菜碱、聚四氟乙烯乙酰氧丙基甜菜碱、蓖麻醇酸酰胺丙基甜菜碱、芝麻酰胺丙基甜菜碱、大豆油酰胺丙基甜菜碱、硬脂酰胺丙基甜菜碱、硬脂基甜菜碱、牛脂酰胺丙基甜菜碱、牛脂酰胺丙基羟基磺基甜菜碱、牛脂基甜菜碱、牛脂基二羟基乙基甜菜碱、十一碳烯酰胺丙基甜菜碱以及小麦胚芽油酰胺丙基甜菜碱。

[0253] 优选的甜菜碱是例如C_{12}-C_{18}-烷基甜菜碱和磺基甜菜碱。两性离子表面活性剂优选地是甜菜碱表面活性剂,更优选椰油酰胺丙基甜菜碱表面活性剂。

[0254] 阳离子表面活性剂(其也可能与多于一种其他表面活性剂组合使用)的非限制性实例包括:季铵表面活性剂,其可以具有最高达26个碳原子,包括:如US 6,136,769中论述的烷氧基化季铵(AQA)表面活性剂;如US 6,004,922中论述的二甲基羟基乙基季铵;二甲基羟基乙基月桂基氯化铵;如WO 98/35002、WO 98/35003、WO 98/35004、WO 98/35005、和WO 98/35006中论述的多胺阳离子表面活性剂;如美国专利号4,228,042、4,239,660、4,260,529和US 6,022,844中论述的阳离子酯表面活性剂;以及如US 6,221,825和WO 00/47708中论述的氨基表面活性剂,具体地酰胺丙基二甲基胺(APA)。

[0255] 根据本发明的组合物可以包含至少一种助洗剂。在本发明的上下文中,助洗剂与在别处称为“共助洗剂”的此类组分之间将不做区分。助洗剂的实例是络合剂,在下文中也称为络合剂、离子交换化合物、和沉淀剂。助洗剂选自柠檬酸盐、磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐、膦酸盐、氨基羧酸盐和多羧酸盐。

[0256] 在本发明的上下文中,术语柠檬酸盐包括柠檬酸的单-和二碱金属盐并且特别是单钠盐和优选地三钠盐、柠檬酸的铵盐或取代的铵盐以及柠檬酸。柠檬酸盐可以用作无水化合物或水合物,例如柠檬酸钠二水合物。关于无水柠檬酸三钠,计算柠檬酸盐的数量。

[0257] 术语磷酸盐包括偏磷酸钠、正磷酸钠、磷酸氢钠、焦磷酸钠和多磷酸盐如三聚磷酸钠。优选地,然而,根据本发明的组合物不含磷酸盐和多磷酸盐,其中磷酸氢盐被包括在内,例如不含磷酸三钠、三多磷酸五钠和偏磷酸六钠(“不含磷酸盐的”)。关于磷酸盐和多磷酸

盐,“不含(free from)”在本发明的上下文中应理解为意指磷酸盐和多磷酸盐的含量总计在按相应组合物的重量计10ppm至0.2%范围内,经重量法确定。

[0258] 术语碳酸盐包括碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐,优选的是钠盐。特别优选的是Na_2CO_3。

[0259] 膦酸盐的实例是羟基烷烃膦酸盐和氨基烷烃膦酸盐。在羟基烷烃膦酸盐之中,1-羟基乙烷-1,1-二膦酸酯(HEDP)作为助洗剂是特别重要的。它优选地作为钠盐使用,二钠盐是中性的并且四钠盐是碱性的(pH 9)。合适的氨基烷烃膦酸盐优选地是乙二胺四亚甲基膦酸盐(EDTMP)、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐(DTPMP)、以及还有它们的高级同系物。它们优选地以中性反应钠盐的形式使用,例如作为EDTMP的六钠盐或DTPMP的七-和八-钠盐使用。

[0260] 氨基羧酸盐和多羧酸盐的实例是次氮基三乙酸盐、乙二胺四乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、丙二胺四乙酸、乙醇-二甘氨酸(ethanol-diglycine)、甲基甘氨酸二乙酸盐、和谷氨酰胺二乙酸盐。术语氨基羧酸盐和多羧酸盐还包括它们相应的未取代或取代的铵盐以及碱金属盐如钠盐,特别是相应的完全中和的化合物。

[0261] 在本发明的上下文中,硅酸盐特别地包括二硅酸钠和偏硅酸钠、铝硅酸盐例如像沸石和页硅酸盐,特别是具有式α-$Na_2Si_2O_5$、β-$Na_2Si_2O_5$、和δ-$Na_2Si_2O_5$的那些。

[0262] 根据本发明的组合物可以含有一种或多种选自以上未提及的材料的助洗剂。助洗剂的实例是α-羟基丙酸和氧化淀粉。

[0263] 在本发明的一个实施例中,助洗剂选自多羧酸盐。术语“多羧酸盐”包括非聚合的多羧酸盐如琥珀酸、C_2-C_{16}-烷基二琥珀酸盐、C_2-C_{16}-烯基二琥珀酸盐、乙二胺N,N’-二琥珀酸、酒石酸二乙酸盐、碱金属丙二酸盐、酒石酸单乙酸盐、丙烷三羧酸、丁烷四羧酸和环戊烷四羧酸。

[0264] 低聚或聚合的多羧酸盐是例如聚天冬氨酸或特别是(甲基)丙烯酸均聚物或(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐。

[0265] 合适的共聚单体是单烯键式不饱和的二羧酸如马来酸、富马酸、马来酸酐、衣康酸和柠康酸。合适的聚合物特别地是聚丙烯酸,其优选地具有在2000至40 000g/mol、优选2000至10 000g/mol、特别是3000至8000g/mol范围内的重均分子量M_w。进一步合适的共聚的多羧酸盐特别地是丙烯酸与甲基丙烯酸的那些以及丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸和/或富马酸的那些。

[0266] 还可以使用来自由单烯键式不饱和的C3-C10-单-或C4-C10-二羧酸或其酸酐,如马来酸、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸和柠康酸组成的组的至少一种单体与至少一种如下列出的亲水地或疏水地改性的共聚单体的共聚物。

[0267] 合适的疏水性共聚单体是例如异丁烯,二异丁烯,丁烯,戊烯,己烯和苯乙烯,具有十个或更多个碳原子的烯烃或其混合物,例如像1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、1-二十二碳烯、1-二十四碳烯和1-二十六碳烯、C_{22}-α-烯烃,C_{20}-C_{24}-α烯烃和每个分子具有平均12至100个碳原子的聚异丁烯的混合物。

[0268] 合适的亲水性共聚单体是具有磺酸酯或膦酸酯基团的单体,以及还有具有羟基官能团或环氧烷基团的非离子单体。通过举例,可以提及:烯丙醇、异戊二烯醇、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯、甲

氧基聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯和乙氧基聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯。聚亚烷基二醇在此可以包含每个分子3至50个、特别是5至40个并且尤其是10至30个环氧烷单元。

[0269] 在此特别优选的含有磺酸基团的单体是1-丙烯酰胺基-1-丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基-2-丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、3-甲基丙烯酰胺基-2-羟基丙烷磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲基烯丙氧基苯磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙烷磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、3-磺丙基丙烯酸酯、2-磺乙基甲基丙烯酸酯、3-磺丙基甲基丙烯酸酯、磺基甲基丙烯酰胺、磺甲基甲基丙烯酰胺、以及所述酸的盐如其钠盐、钾盐或铵盐。

[0270] 特别优选的含有膦酸酯基团的单体是乙烯基膦酸及其盐。

[0271] 此外,两性聚合物也可以用作助洗剂。

[0272] 根据本发明的组合物可以包含例如总计在按重量计0.1％至70％、优选按重量计10％至50％范围内、优选按重量计最高达20％的助洗剂,尤其是在固体配制品的情况下。根据本发明的液体配制品优选地包含在按重量计0.1％至8％范围内的助洗剂。

[0273] 根据本发明的配制品可以包含一种或多种碱性载体。碱性载体确保了例如至少9的pH,如果需要碱性pH的话。合适的是例如以上提及的碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐和碱金属偏硅酸盐,以及额外地碱金属氢氧化物。优选的碱金属在每种情况下是钾,特别优选钠。在本发明的一个实施例中,通过使用胺、优选烷醇胺、更优选三乙醇胺来调节pH>7。

[0274] 在本发明的一个实施例中,根据本发明的洗衣配制品额外地包含至少一种酶。

[0275] 可用的酶是例如一种或多种水解酶,该一种或多种水解酶选自脂肪酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、DNA酶、甘露聚糖酶、木聚糖酶、分散酶、氧化还原酶、角质酶、果胶裂解酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶、以及前述类型中的至少两种的组合,优选选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、以及前述类型中的至少两种的组合,更优选地至少一种酶选自脂肪酶。

[0276] 这样的酶可以以足以提供有效的清洁量的水平掺入。在根据本发明的洗涤剂组合物中,优选的量为在按重量计0.001％至5％范围内的活性酶。还可以与酶一起使用酶稳定体系,例如像钙离子、硼酸(boric acid)、硼酸(boronic acid)、丙二醇和短链羧酸。在本发明的上下文中,短链羧酸选自每个分子具有1至3个碳原子的单羧酸以及每个分子具有2至6个碳原子的二羧酸。优选的实例是甲酸、乙酸、丙酸、草酸、琥珀酸、$HOOC(CH_2)_3COOH$、己二酸和来自前述中的至少两种的混合物、以及相应的钠盐和钾盐。

[0277] 根据本发明的组合物可以包含一种或多种漂白剂(bleaching agent)(漂白剂(bleaches))。

[0278] 优选的漂白剂选自过硼酸钠,无水的或例如作为一水合物或四水合物或所谓的二水合物形式,过碳酸钠,无水的或例如作为一水合物形式,以及过硫酸钠,其中术语“过硫酸盐”在每种情况下包括过酸H_2SO_5的盐以及还有过氧二硫酸盐。

[0279] 鉴于此,碱金属盐在每种情况下还可以是碱金属碳酸氢盐、碱金属过硼酸氢盐和碱金属过硫酸氢盐。然而,在每种情况下二碱金属盐是优选的。

[0280] 根据本发明的配制品可以包含一种或多种漂白催化剂。漂白催化剂可以选自基于

氧杂吖丙啶鎓(oxaziridinium)的漂白催化剂、增强漂白的过渡金属盐或过渡金属络合物例如像锰-、铁-、钴-、钌-或钼-salen络合物或羰基络合物。具有含氮三脚配体的锰、铁、钴、钌、钼、钛、钒和铜络合物以及还有钴-、铁-、铜-和钌-胺络合物也可以用作漂白催化剂。

[0281] 根据本发明的配制品可以含有一种或多种漂白活化剂,例如四乙酰基乙二胺、四乙酰基亚甲基二胺、四乙酰基甘脲、四乙酰基己二胺、酰化酚磺酸酯例如像正-壬酰基-或异壬酰氧基苯磺酸酯、N-甲基吗啉鎓-乙腈盐("MMA盐")、三甲基铵乙腈盐、N-酰基酰亚胺例如像N-壬酰基琥珀酰亚胺、1,5-二乙酰基-2,2-二氧代六氢-1,3,5-三嗪("DADHT")或腈季铵盐(三甲基铵乙腈盐)。

[0282] 根据本发明的配制品可以包含一种或多种腐蚀抑制剂。在本发明情况下,这被理解为包括抑制金属腐蚀的那些化合物。合适的腐蚀抑制剂的实例是三唑,特别是苯并三唑、双苯并三唑、氨基三唑、烷基氨基三唑,还有苯酚衍生物例如像对苯二酚、邻苯二酚、羟基对苯二酚、没食子酸、间苯三酚或连苯三酚。

[0283] 在本发明的一个实施例中,根据本发明的配制品包含总计在按重量计0.1%至1.5%范围内的腐蚀抑制剂。

[0284] 根据本发明的配制品还可以进一步包含清洁聚合物和/或去污聚合物。

[0285] 额外的清洁聚合物可以包括但不限于"多官能聚亚乙基亚胺"(例如巴斯夫公司的Sokalan®HP20)和/或"多官能二胺"(例如巴斯夫公司的Sokalan®HP96)。此类多官能聚亚乙基亚胺典型地是乙氧基化聚亚乙基亚胺,其重均分子量M_w在3000至250000、优选5000至200000、更优选8000至100000、更优选8000至50000、更优选10000至30000、并且最优选10000至20000g/mol的范围内。合适的多官能聚亚乙基亚胺具有基于材料的总重量80wt.-%至99wt.-%、优选85wt.-%至99wt.-%、更优选90wt.-%至98wt.-%、最优选93wt.-%至97wt.-%或94wt.-%至96wt.-%的环氧乙烷侧链。乙氧基化聚亚乙基亚胺典型地基于聚亚乙基亚胺核和聚环氧乙烷壳。合适的聚亚乙基亚胺核分子是聚亚乙基亚胺,其重均分子量M_w在500至5000g/mol的范围内。优选使用的是500至1000g/mol的分子量,甚至更优选的是600至800g/mol的M_w。乙氧基化聚合物于是每个NH-官能团具有平均5至50个、优选10至35个并且甚至更优选20至35个环氧乙烷(EO)单元。

[0286] 合适的多官能二胺典型地是乙氧基化C_2至C_{12}亚烷基二胺、优选六亚甲基二胺,其是进一步季铵化的以及可选地硫酸化的。典型的多官能二胺具有在2000至10000、更优选3000至8000、并且最优选4000至6000g/mol范围内的重均分子量M_w。在本发明的优选实施例中,可以使用乙氧基化六亚甲基二胺(进一步季铵化的和硫酸化的),其含有每个NH-官能团平均10至50个、优选15至40个并且甚至更优选20至30个环氧乙烷(EO)基团,并且优选地携带两个阳离子铵基团和两个阴离子硫酸根基团。

[0287] 在本发明的优选实施例中,清洁组合物可以含有至少一种多官能聚亚乙基亚胺和/或至少一种多官能二胺以改进清洁性能,如优选地改进污渍去除能力,尤其是衣物洗涤剂对聚酯织物上微粒污渍的初级去污力。根据以上描述的多官能聚亚乙基亚胺或多官能二胺或其混合物可以以基于特定的总组合物(包含其他组分以及水和/或溶剂)通常0.05至15wt.-%、优选0.1至10wt.-%并且更优选0.25至5wt.-%并且甚至低至高达2wt.-%的量添加到衣物洗涤剂和清洁组合物中。

[0288] 因此,本发明的一个方面是一种衣物洗涤剂组合物、特别是液体衣物洗涤剂,其包

含(i)至少一种本发明聚合物以及(ii)选自多官能聚亚乙基亚胺和多官能二胺及其混合物的至少一种化合物。

[0289] 在本发明的一个实施例中,至少一种本发明聚合物与(ii)选自多官能聚亚乙基亚胺和多官能二胺及其混合物的至少一种化合物的比率为10:1至1:10、优选5:1至1:5并且更优选3:1至1:3。

[0290] 包含本发明聚合物的洗衣配制品还可以包含至少一种抗微生物剂。

[0291] 对于清洁组合物和织物和家庭护理产品并且具体地在洗衣配制品中尤其感兴趣的是以下抗微生物剂和/或防腐剂中的任何一种:

[0292] 4,4'-二氯2-羟基二苯基醚(其他名称:5-氯-2-(4-氯苯氧基)苯酚、羟基二氯二苯醚(Diclosan)、DCPP)、Tinosan®HP 100(在1,2-丙二醇中的30wt.-%的DCPP);2-苯氧基乙醇(其他名称:苯氧基乙醇、甲基苯基二醇、苯氧基乙醇、乙二醇苯基醚、乙二醇单苯基醚、2-(苯氧基)乙醇、2-苯氧基-1-乙醇);2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇(其他名称:2-溴-2-硝基-1,3-丙烷二醇、溴硝丙二醇);戊二醛(Glutaraldehyde)(其他名称:1-5-戊二醛、戊烷-1,5-二醛、戊二醛(glutaral)、戊二醛(glutardialdehyde));乙二醛(其他名称:ethandial、oxylaldehyde、1,2-ethandial);5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷(其他名称:5-溴-5-硝基-间二噁烷、Bronidox ®);苯氧基丙醇(其他名称:丙二醇苯基醚、苯氧基异丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、2-苯氧基-1-丙醇);葡精蛋白(Glucoprotamine)(化学说明:谷氨酸和烷基丙二胺的反应产物,其他名称:葡精蛋白50);环已基羟基二氮烯鎓-1-氧化物,钾盐(其他名称:N-环已基-二氮烯鎓二氧化物,钾HDO,Xyligene);甲酸(Formic acid)(其他名称:甲酸(methanoic acid)、Protectol® FM、Protectol® FM 75、Protectol® FM 85、Protectol® FM 99、Lutensol®FM)及其盐,例如甲酸钠);四氢-3,5-二甲基-1,3,5-噻二嗪-2-硫酮(其他名称:3,5-二甲基-1,3-5-噻二嗪烷-2-硫酮、棉隆(Dazomet);2,4-二氯苄醇(其他名称:二氯苄醇、2,4-二氯-苯甲醇、(2,4-二氯-苯基)-甲醇、DCBA);1-丙醇(其他名称:正丙醇、丙-1-醇、正丙基醇;1,3,5-三-(2-羟基乙基)-六氢-1,3,5-三嗪(其他名称:六氢三嗪、三(羟乙基)-六氢三嗪、六氢-1,3-5-三(2-羟基乙基)-s-三嗪、2,2′,2″-(六氢-1,3,5-三嗪-1,3,5-三基)三乙醇);2-丁基-苯并[d]异噻唑-3-酮("BBIT");2-甲基-2H-异噻唑-3-酮("MIT");2-辛基-2H-异噻唑-3-酮("OIT");5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮("CIT"或"CMIT");5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮("CMIT")和2-甲基-2H-异噻唑-3-酮("MIT")的混合物(CMIT/MIT的混合物);1,2-苯并异噻唑-3(2H)-酮("BIT");六-2,4-二烯酸(俗名"山梨酸")及其盐,例如山梨酸钙、山梨酸钠;(E,E)-六-2,4-二烯酸钾(山梨酸钾);乳酸及其盐;L-(+)-乳酸;尤其是乳酸钠;苯甲酸和苯甲酸的盐,例如苯甲酸钠、苯甲酸铵、苯甲酸钙、苯甲酸镁、MEA苯甲酸盐、苯甲酸钾;水杨酸及其盐,例如水杨酸钙、水杨酸镁、MEA水杨酸盐、水杨酸钠、水杨酸钾、TEA水杨酸盐;苯扎氯铵、苯扎溴铵、苯扎糖精铵;二癸基二甲基氯化铵("DDAC");N-(3-氨基丙基)-N-十二烷基丙烷-1,3-二胺("二胺");过乙酸;过氧化氢。

[0293] 至少一种抗微生物剂或防腐剂可以以相对于组合物的总重量0.001%至10%的浓度添加到本发明组合物中。

[0294] 抗微生物剂可以选自由以下组成的清单:2-苯氧基乙醇(CAS号122-99-6,例如可从巴斯夫公司获得的Protectol®PE)和4,4'-二氯-2-羟基二苯基醚(CAS:3380-30-1)、及

其组合。

[0295] 4,4'-二氯-2-羟基二苯基醚可以用作溶液,例如在1,2-丙二醇中的30wt.-%的4,4'-二氯-2-羟基二苯基醚的溶液,例如可从巴斯夫公司获得的Tinosan® HP 100。

[0296] 本发明洗衣配制品可以包含至少一种来自上述清单的抗微生物剂和/或其组合,和/或与至少一种另外的在此未列出的抗微生物剂的组合。

[0297] 抗微生物剂可以以相对于组合物的总重量0.0001wt.-%至10wt.-%的浓度添加到本发明洗衣配制品中。

[0298] 优选地,配制品含有0.01wt.-%至5wt.-%、更优选0.1wt.-%至2wt.-%的浓度的2-苯氧基乙醇和/或0.001wt.-%至1wt.-%、更优选0.002wt.-%至0.6wt.-%的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚(在所有情况下相对于组合物的总重量)。

[0299] 根据本发明的配制品还可以包含水和/或额外的有机溶剂,例如乙醇或丙二醇。

[0300] 进一步可选的成分可以是但不限于粘度改性剂、阳离子表面活性剂、增泡剂或减泡剂、香料、染料、光学增白剂、以及染料转移抑制剂。

[0301] (b)餐具洗涤组合物

[0302] 本发明的另一个方面还是一种餐具洗涤组合物,其包含至少一种如上描述的本发明聚合物。

[0303] 因此,本发明的方面还是如上描述的本发明聚合物在餐具洗涤应用,如手动或自动餐具洗涤应用中的用途。

[0304] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以呈以下的形式:液体、半液体、膏、洗剂、凝胶、或固体组合物,固体实施例涵盖例如粉末和片剂。对于手洗餐具应用液体组合物典型地是优选的,而对于自动餐具洗涤组合物,固体配制品和袋式配制品(其中这些袋除了液体成分之外还可以含有固体)典型地是优选的;然而,在世界的一些地区,还使用液体自动餐具洗涤组合物并且其因此当然也被涵盖在术语"餐具洗涤组合物"中。

[0305] 餐具洗涤组合物旨在直接或间接应用在餐具以及金属和玻璃表面,如饮用和其他玻璃杯、烧杯、餐具和炊具像锅碗瓢盆、以及刀叉餐具(cutlery)如叉子、勺子、刀子等上。

[0306] 本发明的清洁餐具、金属和/或玻璃表面的方法包括以下步骤:将餐具洗涤清洁组合物(优选地呈液体形式)直接或借助清洁工具,即以纯的形式施用到表面上。组合物被直接施用到有待处理的表面上和/或清洁器具或工具如餐具洗涤布、海绵或餐具洗涤刷等上,而在(临)施用之前无需进行大量稀释。清洁器具或工具在向其上递送组合物之前或之后优选地是湿的。在本发明的方法中,组合物还可以以稀释的形式施用。

[0307] 纯施用和稀释施用都给出了优越的清洁性能,即含有至少一种本发明聚合物的本发明的配制品展现出优异的脱脂特性。由于本发明聚合物的存在,从餐具、金属和/或玻璃表面去除脂肪和/或油性污垢更不费力,即使当所使用的表面活性剂的水平低于常规组合物时。

[0308] 优选地,组合物被配制成提供优越的油脂清洁(脱脂)特性、持久的泡沫和/或在降低的温度暴露下改进的粘度控制;优选地至少两种、更优选所有三种特性都存在于本发明餐具洗涤组合物中。本发明手洗餐具组合物的可选的-优选存在的-另外的益处包括污垢去除、光亮、和/或护手;更优选地至少两种并且最优选所有三种另外的益处都存在于本发明餐具洗涤组合物中。

[0309] 在本发明的一个实施例中,本发明聚合物是额外地包含至少一种表面活性剂、优选至少一种阴离子表面活性剂的手洗餐具配制品的一种组分。

[0310] 在本发明的另一个实施例中,本发明聚合物是额外地包含至少一种阴离子表面活性剂和至少一种其他表面活性剂(优选地选自两性表面活性剂和/或两性离子表面活性剂)的手洗餐具配制品的一种组分。在本发明的优选实施例中,手洗餐具配制品含有至少一种两性表面活性剂、优选胺氧化物,或至少一种两性离子表面活性剂、优选甜菜碱,或其混合物,以助于洗涤剂组合物的发泡、去污、和/或温和性。

[0311] 以上已经针对洗衣组合物提及了合适的阴离子表面活性剂的实例。

[0312] 优选的用于餐具洗涤组合物的阴离子表面活性剂选自C_{10}-C_{15}直链烷基苯磺酸盐、具有1-5个乙氧基单元的C_{10}-C_{18}烷基醚硫酸盐以及C_{10}-C_{18}烷基硫酸盐。

[0313] 优选地,本发明的手洗餐具洗涤剂配制品包含基于特定的总组合物(包含其他组分以及水和/或溶剂)至少1wt.-%至50wt.-%、优选在大于或等于约3wt.-%至等于或小于约35wt.-%范围内、更优选在大于或等于5wt.-%至等于或小于30wt.-%范围内、并且最优选在大于或等于5wt.-%至等于或小于20wt.-%范围内的一种或多种如上描述的阴离子表面活性剂。

[0314] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种两性表面活性剂。

[0315] 以上已经针对洗衣组合物提及了合适的用于餐具洗涤组合物的两性表面活性剂的实例。

[0316] 优选的用于餐具洗涤组合物的两性表面活性剂选自C_8-C_{18}烷基-二甲基胺氧化物和C_8-C_{18}烷基-二(羟基乙基)胺氧化物。

[0317] 本发明的手洗餐具洗涤剂组合物优选地包含组合物的1wt.-%至15wt.-%、优选2wt.-%至12wt.-%、更优选3wt.-%至10wt.-%的两性表面活性剂、优选胺氧化物表面活性剂。优选地,本发明的组合物包含重量比为小于约10:1、更优选小于约8:1、更优选约5:1至约2:1的阴离子表面活性剂和烷基二甲基胺氧化物的混合物。

[0318] 两性表面活性剂的添加在餐具洗涤组合物中提供了良好的发泡特性。

[0319] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种两性离子表面活性剂。

[0320] 以上已经针对洗衣组合物提及了合适的用于餐具洗涤组合物的两性离子表面活性剂的实例。

[0321] 优选的用于餐具洗涤组合物的两性离子表面活性剂选自甜菜碱表面活性剂、更优选椰油酰胺丙基甜菜碱表面活性剂。

[0322] 在本发明的优选实施例中,两性离子表面活性剂是椰油酰胺丙基甜菜碱。

[0323] 本发明的手洗餐具洗涤剂组合物可选地包含组合物的1wt.-%至15wt.-%、优选2wt.-%至12wt.-%、更优选3wt.-%至10wt.-%的两性离子表面活性剂、优选甜菜碱表面活性剂。

[0324] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种阳离子表面活性剂。

[0325] 以上已经针对洗衣组合物提及了合适的用于餐具洗涤组合物的阳离子表面活性剂的实例。

[0326] 当存在于组合物中时,阳离子表面活性剂以有效量、更优选组合物的0.1wt.-%至5wt.-%、优选0.2wt.-%至2wt.-%存在。

[0327] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种非离子表面活性剂。

[0328] 以上已经针对洗衣组合物提及了合适的用于餐具洗涤组合物的非离子表面活性剂的实例。

[0329] 优选的非离子表面活性剂是格尔伯特(Guerbet)醇与每摩尔醇2至18、优选2至15、更优选5-12摩尔的环氧乙烷的缩合产物。本文中使用的其他优选的非离子表面活性剂包括脂肪醇聚二醇醚、、烷基聚葡糖苷和脂肪酸葡糖酰胺。

[0330] 本发明的手动手洗餐具洗涤剂组合物可以包含组合物的0.1wt.-%至10wt.-%、优选0.3wt.-%至5wt.-%、更优选0.4wt.-%至2wt.-%的具有2至6、优选3至5的平均烷氧基化度的直链或支链C10烷氧基化非离子表面活性剂。优选地,直链或支链C10烷氧基化非离子表面活性剂是具有2至6、优选3至5的平均乙氧基化度的支链C10乙氧基化非离子表面活性剂。优选地,组合物包含总直链或支链C10烷氧基化非离子表面活性剂的60wt.-%至100wt.-%、优选80wt.-%至100wt.-%、更优选100wt.-%的支链C10乙氧基化非离子表面活性剂。直链或支链C10烷氧基化非离子表面活性剂优选地是具有3至5的平均乙氧基化度的2-丙基庚基乙氧基化非离子表面活性剂。合适的具有4的平均乙氧基化度的2-丙基庚基乙氧基化非离子表面活性剂是Lutensol®XP40,其可从德国路德维希港巴斯夫股份公司(BASF SE)商购。具有3至5的平均乙氧基化度的2-丙基庚基乙氧基化非离子表面活性剂的使用产生了改进的泡沫水平和持久的泡沫。

[0331] 因此,本发明的一个方面是一种手洗餐具洗涤剂组合物、特别是液体手洗餐具洗涤剂组合物,其包含(i)至少一种本发明聚合物、以及(ii)至少一种另外的具有3至5的平均乙氧基化度的2-丙基庚基乙氧基化非离子表面活性剂。

[0332] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含有效量的至少一种助水溶剂,以确保液体手洗餐具洗涤剂组合物与水的相容性。

[0333] 本文中使用的合适的助水溶剂包括阴离子助水溶剂,特别是钠、钾和铵的二甲苯磺酸盐,钠、钾和铵的甲苯磺酸盐,钠、钾和铵的异丙苯磺酸盐,及其混合物,以及如美国专利3,915,903中所披露的相关化合物。

[0334] 本发明的液体手洗餐具洗涤剂组合物典型地包含总液体洗涤剂组合物的0.1wt.-%至15wt.-%、优选总液体手洗餐具组合物的1wt.-%至10wt.-%、最优选2wt.-%至5wt.-%的助水溶剂、或其混合物。

[0335] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种有机溶剂。

[0336] 有机溶剂的实例是C_4-C_{14}醚和二醚、二醇、烷氧基化二醇、C_6-C_{16}二醇醚、烷氧基化芳香族醇、芳香族醇、脂肪族支链醇、烷氧基化脂肪族支链醇、烷氧基化直链C_1-C_5醇、直链C_1-C_5醇、胺、C_8-C_{14}烷基和环烷基烃和卤代烃、及其混合物。

[0337] 当存在时,液体餐具洗涤组合物将含有液体洗涤剂组合物的0.01wt.-%至20wt.-%、优选0.5wt.-%至15wt.-%、更优选1wt.-%至10wt.-%、最优选1wt.-%至5wt.-%的溶剂。这些溶剂可以与水性液体载体如水结合使用,或者它们可以在不存在任何水性液体载体的情况下使用。在较高溶剂体系中,粘度绝对值可能下降,但在粘度曲线上存在局部最大值点。

[0338] 本文中的餐具洗涤组合物可以进一步包含30wt.-%至90wt.-%的包含水的水性液体载体,其他的必要成分和可选成分溶解、分散或悬浮在其中。更优选地,本发明的组合

物包含45wt.-%至85wt.-%、甚至更优选60wt.-%至80wt.-%的水性液体载体。然而,水性液体载体可以含有其他材料,这些其他材料在室温(25℃)下为液体或者溶解于液体载体中并且还可以提供除惰性填料功能之外的一些其他功能。

[0339] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种电解质。

[0340] 合适的电解质优选地选自无机盐,甚至更优选地选自一价盐、最优选氯化钠。

[0341] 根据本发明的液体手洗餐具组合物可以包含组合物的0.1wt.-%至5wt.-%、优选0.2wt.-%至2wt.-%的电解质。

[0342] 包含本发明聚合物的手洗餐具配制品还可以包含至少一种抗微生物剂。

[0343] 以上已经针对洗衣组合物提及了合适的用于餐具洗涤组合物的抗微生物剂的实例。

[0344] 抗微生物剂可以以相对于组合物的总重量0.0001wt.-%至10wt.-%的浓度添加到本发明手洗餐具洗涤组合物中。优选地,配制品含有0.01wt.-%至5wt.-%、更优选0.1wt.-%至2wt.-%的浓度的2-苯氧基乙醇和/或0.001wt.-%至1wt.-%、更优选0.002wt.-%至0.6wt.-%的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚(在所有情况下相对于组合物的总重量)。

[0345] 进一步额外的成分是如但不限于调理聚合物、清洁聚合物、表面改性聚合物、污垢絮凝聚合物、流变改性聚合物、酶、结构化剂、助洗剂、螯合剂、环状二胺、结构化剂、润肤剂、润湿剂、皮肤再生活性物、羧酸、擦洗粒子、漂白剂和漂白活化剂、香料、臭味控制剂、颜料、染料、遮光剂、珠粒、珠光粒子、微胶囊、抗细菌剂、pH调节剂(包括NaOH和烷醇胺如单乙醇胺)以及缓冲物质(buffering means)。

[0346] (c)通用清洁组合物和配制品

[0347] 除了所有其他提及的成分之外,在此章节中披露的液体配制品还可以包含0至2%、优选约1%的2-苯氧基乙醇。

[0348] 除了所有其他提及的成分之外,以上和以下披露的液体配制品还可以包含0-0.2%、优选约0.15%的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。除了所有其他提及的成分之外,不含漂白剂的固体洗衣组合物还可以包含0-0.2%、优选约0.15%的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。

[0349] 在此章节中披露的配制品还可以-除了所有其他提及的成分之外-包含一种或多种酶,该一种或多种酶选自上文中披露的那些、更优选蛋白酶和/或淀粉酶,其中甚至更优选地蛋白酶是与EP 1921147 B1的SEQ ID NO:22具有至少90%序列同一性并且具有氨基酸取代R101E(根据BPN的编号)的蛋白酶,并且其中淀粉酶是与WO 2021032881 A1的SEQ ID NO:54具有至少90%序列同一性的淀粉酶,这样的酶优选地以按组合物的重量计约0.00001%至约5%、优选约0.00001%至约2%、更优选约0.0001%至约1%、或甚至更优选约0.001%至约0.5%酶蛋白的水平存在于配制品中。

[0350] 以下示出的以下组合物(包括表中的那些)披露了某些类型的通用清洁组合物,其对应于与如世界各地区和国家典型地使用的典型洗涤条件相关的典型组合物。至少一种本发明聚合物可以以如本文概述的合适量添加到这样的配制品中。

[0351] 当示出的组合物不包含本发明聚合物时,此种组合物是对比组合物。当它包含本发明聚合物,尤其是以在本文中被描述为优选的、更优选的等的范围的量包含时,此类组合物被认为落在本发明的范围内。

[0352] 在优选实施例中,根据本发明的聚合物用于衣物洗涤剂中。

[0353] 根据本发明的液体衣物洗涤剂由以下构成:

[0354] 0.05% - 20% 的至少一种本发明聚合物

1% - 50% 的表面活性剂

0.1% - 40% 的助洗剂、共助洗剂和/或螯合剂

0.1% - 50% 其他辅助剂

[0355] 合计100%的水。

[0356] 优选的根据本发明的液体衣物洗涤剂由以下构成:

0.2% - 6% 的至少一种本发明聚合物

5% - 40% 的选自 C10-C15- LAS 和含有 1-5 个乙氧基单元的 C10-C18 烷基醚硫酸盐的阴离子表面活性剂

1.5% - 10% 的选自含有 3 - 10 个乙氧基单元的 C10-C18-烷基乙氧基化物的非离子表面活性剂

[0357] 2% - 20% 的选自 C10-C18 脂肪酸、二-和三羧酸、羟基-二-和羟基三羧酸以及多羧酸的可溶性有机助洗剂/共助洗剂

0.05% - 5% 的含有至少一种适合于洗涤剂用途的酶的酶体系、以及优选地还有酶稳定体系

0.5% - 20% 的选自乙醇、异丙醇、乙二醇或丙二醇的单-或二醇

0.1% - 20% 其他辅助剂

[0358] 合计至100%的水。

[0359] 根据本发明的固体衣物洗涤剂(像例如粉末、颗粒或片剂)由以下构成:

[0360] 0.05% - 20%的至少一种本发明聚合物

1% - 50% 的表面活性剂

0.1% - 80% 的助洗剂、共助洗剂和/或螯合剂

[0361] 0-50% 填料

0 - 40% 漂白活性物

0.1% - 30% 其他辅助剂和/或水

[0362] 其中成分的总和合计100%。

[0363] 优选的根据本发明的固体衣物洗涤剂由以下构成:

0.2% - 6% 的至少一种本发明聚合物

5% - 30% 的选自 C_{10}-C_{15}- LAS、C_{10}-C_{18} 烷基硫酸盐和含有 1-5 个乙氧基单元的 C_{10}-C_{18} 烷基醚硫酸盐的阴离子表面活性剂

1.5% - 7.5% 的选自含有 3 - 10 个乙氧基单元的 C_{10}-C_{18}-烷基乙氧基化物的非离子表面活性剂

5% - 50% 的选自碳酸钠、碳酸氢钠、沸石、可溶性硅酸盐、硫

[0364] 酸钠的无机助洗剂

0.5% - 15% 的选自 C_{10}-C_{18} 脂肪酸、二-和三羧酸、羟基二-和羟基三羧酸以及多羧酸的共助洗剂

0.1% - 5% 的含有至少一种适合于洗涤剂用途的酶的酶体系、以及优选地还有酶稳定体系

0.5% - 20% 的选自乙醇、异丙醇、乙二醇或丙二醇的单-或二醇

0.1% - 20% 其他辅助剂

[0365] 合计至100%的水

[0366] 在优选实施例中,根据本发明的聚合物用于手洗餐具洗涤剂中。

[0367] 根据本发明的液体手洗餐具洗涤剂由以下构成:

[0368] 0.05%-10%的至少一种本发明聚合物

[0369] 1%-50%的表面活性剂

[0370] 0.1%-50%的其他辅助剂

[0371] 合计100%的水。

[0372] 优选的根据本发明的液体手洗餐具洗涤剂由以下构成:

0.2% - 5% 的至少一种本发明聚合物

5% - 40% 的选自 C_{10}-C_{15}- LAS、含有 1-5 个乙氧基-单元的 C_{10}-C_{18} 烷基醚硫酸盐、和 C_{10}-C_{18} 烷基硫酸盐的阴离子表面活性剂

2% - 10% 的椰油酰胺丙基甜菜碱

0 - 10% 的月桂胺氧化物

[0373]

0 - 2% 的非离子表面活性剂、优选 C_{10}-格尔伯特醇烷氧基化物

0 - 5% 的酶、优选淀粉酶以及优选地还有酶稳定体系

0.5% - 20% 的选自乙醇、异丙醇、乙二醇或丙二醇的单-或二醇

0.1% - 20% 其他辅助剂

[0374] 合计至100%的水

[0375] 由于本发明的改性的烷氧基化聚亚烷基亚胺是可生物降解的,并且尤其地清洁配

制品典型地具有约7或更高的pH,并且额外地通常还含有酶-这些酶被包含在此类清洁配制品中以使将通过清洁组合物去除的污渍和污物中存在的可生物降解物质如油脂、蛋白质、多糖等降解,因此需要进行一些考虑来配制本发明的那些可生物降解聚合物。合适的此类配制品原则上是已知的,并且包括呈以下形式的配制品:固体-其中酶和聚合物可以通过涂层或将其以混合的单独粒子添加来分离-以及液体和半液体,其中聚合物和酶可以通过在不同的隔室,如具有不同室的多室袋或瓶的不同隔室中配制它们来分离,液体以确保来自每个室的每种组分的每个单独使用点施用适当的量的预定量从这些不同室中同时倒出。此类多隔室袋和瓶等同样为技术人员已知的。

[0376] 以下表示出了某些类型的通用清洁组合物,其对应于与如世界各地区和国家典型地使用的典型洗涤条件相关的典型组合物。至少一种本发明聚合物可以以如本文概述的合适量添加到这样的配制品中。

[0377] 表1:根据本发明的衣物洗涤剂组合物的通用配方:

[0378]

成分	液体框架配制品中成分的范围
直链烷基苯磺酸	0 至 30%

[0379]

椰油脂肪酸	1%至 12%
脂肪醇醚硫酸酯	0 至 25%
NaOH 或者单或三乙醇胺	最高达 pH 7.5 至 9.0
醇乙氧基化物	3%至 10%
1,2-丙二醇	1%至 10%
乙醇	0 至 4%
柠檬酸钠	0 至 8%
水	直至 100%

[0380] 表2:根据本发明的液体洗衣框架配制品:

[0381]

活性物						
（数字：%活性物）	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**	**F6**
醇乙氧基化物 7EO	5.40	10.80	12.40	7.30	1.60	7.60
椰油脂肪酸 K12-18	2.40	3.10	3.20	3.20	3.50	6.40
脂肪醇醚硫酸酯	5.40	8.80	7.10	7.10	5.40	14.00
直链烷基苯磺酸	5.50	0.00	14.50	15.50	10.70	0.00
1,2 丙二醇	6.00	3.50	8.70	8.70	1.10	7.80
三乙醇胺						
单乙醇胺			4.00	4.30	0.30	
NaOH	2.20	1.10				1.00
甘油		0.80	3.00	2.80		
乙醇	2.00				0.38	0.39
柠檬酸 Na	3.00	2.80	3.40	2.10	7.40	5.40
本发明聚合物（总计）	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5
蛋白酶	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1
淀粉酶	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
纤维素酶	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3
脂肪酶	0 - 0.2	0 - 0.2	0 - 0.2	0 - 0.2	0 - 0.2	0 - 0.2
甘露聚糖酶	0 - 0.2	0 - 0.2	0 - 0.2	0 - 0.2	0 - 0.2	0 - 0.2
果胶裂解酶	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3	0 - 0.3

[0382]

水	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**

[0383] 表2-续:根据本发明的液体洗衣框架配制品:

[0384]

活性物（数字：%活性物）	**F7**	**F8**	**F9**	**F10**	**F11**	**F12**	**F13**	**F14**
醇乙氧基化物 7EO	3.80	0.30	13.30	8.00	5.70	20.00	9.20	29.00
椰油脂肪酸 K12-18	2.80	3.00	1.70	1.80	2.50	5.00	8.60	10.40
脂肪醇醚硫酸酯	2.80	4.50	3.90	4.10		10.00	22.20	
直链烷基苯磺酸	6.30	5.43	11.45	5.90	10.10	10.00	28.00	27.00
1,2 丙二醇	0.50		2.50	0.40	6.00	10.00	7.00	7.00
三乙醇胺				8.10				
单乙醇胺	0.40	1.80					8.00	7.00
NaOH			2.20		3.30	1.50		
甘油		0.60	0.20	1.90			7.00	10.00
乙醇			1.84					
柠檬酸 Na	4.60	3.30	3.30	1.40		1.50		
本发明聚合物（总计）	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5
蛋白酶	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 3	0 - 3	0 - 3
淀粉酶	0 - 0.5	0-0.5	0-0.5	0 - 0.5	0-0.5	0 - 0.5	0-0.5	0 - 0.5
纤维素酶	0 - 0.3	0-0.3	0-0.3	0 - 0.3	0-0.3	0 - 0.3	0-0.3	0 - 0.3
脂肪酶	0 - 0.2	0-0.2	0-0.2	0 - 0.2	0-0.2	0 - 0.2	0-0.2	0 - 0.2
甘露聚糖酶	0 - 0.2	0-0.2	0-0.2	0 - 0.2	0-0.2	0 - 0.2	0-0.2	0 - 0.2
果胶裂解酶	0 - 0.3	0-0.3	0-0.3	0 - 0.3	0-0.3	0 - 0.3	0-0.3	0 - 0.3
水	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**

[0385] 表3:根据本发明的洗衣粉末框架配制品:

[0386]

	不含漂白剂的粉末					
醇乙氧基化物 7EO	0.6	0	1	0	0	5.2
椰油脂肪酸 K12-18	1.2	0	0	0	0	0
脂肪醇醚硫酸酯	1.5	0	0	0	0	6
直链烷基苯磺酸	12.1	11.2	13.6	21.9	18.7	12.7
漂白活化剂	0	0	0	0	0	0
过碳酸盐	0	0	0	0	0	0
乙酸 Na	0	0	0	0.1	0	0.1
柠檬酸 Na	0	0	0	0	0	14
硅酸 Na	27.9	5.8	6.6	2	15	20.3
碳酸 Na	17.2	35	37.3	30.1	37	1
磷酸 Na	0	0	0	14	0.3	0
碳酸氢 Na	0.7	0.9	0.5	2.7	0.4	10.5
沸石 4A	4.2	0.1	5.1	10.2	1.8	11.6
HEDP	0	0	0	0	0	0.13
MGDA	0	1.1	0	0	0	0
纤维素酶	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
脂肪酶	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4
甘露聚糖酶	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4
蛋白酶	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5
淀粉酶	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
硫酸 Na	30.8	1.3	33	11	22	3
氯化 Na	0.2	43	0.1	0	0.1	0.1
光学增白剂	0.02	0		0.1	0.06	
本发明聚合物（总计）	1	0	0.2	2	0.5	3

[0387] 表3-续:根据本发明的洗衣粉末框架配制品:

[0388]

	含有漂白剂的粉末					
醇乙氧基化物 7EO	1.2	5	4	0.5	0.5	0
椰油脂肪酸 K12-18	0	0	0	0.3	0	0.6
脂肪醇醚硫酸酯	0	3.9	4.4	1.6	0	0
直链烷基苯磺酸	7.6	12.1	11.5	12.2	6.5	10.4
漂白活化剂	0.2	9.5	9.5	0.5	0.8	2.2
过碳酸盐	3.6	19.4	16.6	2.2	11.5	5.8
乙酸 Na	0	6.7	7.1	0.3	1	0.7
柠檬酸 Na	0	1.6	8.2	0.3	0.9	1.7
硅酸 Na	3.6	11.3	16.4	10.2	9.1	16.5
碳酸 Na	21.6	8.7	1.4	8	22.9	14.8
磷酸 Na	0	0	0	0	0	0
碳酸氢 Na	0.2	2.8	1.6	0.8	0.5	0.5
沸石 4A	1.6	1.4	2.4	1.6	1.8	2.3
HEDP	0	0.27	0.16	0	0	0.17
MGDA	0	0	0	0	0	0
纤维素酶	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
脂肪酶	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4
甘露聚糖酶	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4
蛋白酶	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5
淀粉酶	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
硫酸 Na	51	4	6	57	38	37
氯化 Na	1	1	0.5	1.2	0.2	1
光学增白剂		0.29	0.1	0.23	0.13	0.19
本发明聚合物（总计）	2.2	9.2	2.2	0.7		0.4

[0389] 表4:根据本发明的液体手洗餐具框架配制品:

[0390]

成分	MDW.1	MDW.2	MDW.3	MDW.4	MDW.5	MDW.6	MDW.7	MDW.8
直链 C_{12}-C_{14}-烷基苯磺酸	8	0	6	0	6	0	6	0
C_{12}-C_{14}-脂肪醇×2 EO 硫酸盐	8	16	6	12	6	12	6	12
椰油酰胺丙基甜菜碱	0	0	4	4	0	0	2	2
月桂胺氧化物	0	0	0	0	4	4	2	2
2-丙基庚醇 × 4 EO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
本发明聚合物（总计）	1	1	1	1	1	1	1	1
乙醇	2	2	2	2	2	2	2	2
2-苯氧基乙醇（防腐剂）	1	1	1	1	1	1	1	1
氯化钠	1	1	1	1	1	1	1	1
脱矿质水	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100
氢氧化钠	加至 pH 8	加至 pH 8	加至 pH 8	加至 pH 8	加至 pH 8	加至 pH 8	加至 pH 8	加至 pH 8

[0391] 以下实例将进一步说明本发明而不限制本发明的范围。

[0392] 被残基例如像根据式(IIa)的那些取代的低聚亚烷基亚胺或低聚胺的量和类型和/或可选地氢的存在可以通过在^{13}C-NMR中识别伯、仲和叔氨基来确定，如针对聚亚乙基亚胺在Lukovkin G.M.,Pshezhetsky V.S.,Murtazaeva G.A.:Europ.Polymer Journal[欧洲聚合物杂志]1973,9,559-565和St.Pierre T.,Geckle M.:ACS Polym.Prep.[ACS聚合物制备]1981,22,128-129中描述的或根据DIN 16945通过确定伯、仲和叔氨基数目来确定。

[0393] ^{13}C-NMR光谱是在室温下用Bruker AV-401仪器在$CDCl_3$中记录的。^{1}H-NMR光谱是在室温下用Bruker AV-401仪器在$CDCl_3$或CD_3OD中记录的。

[0394] 皂化值根据DIN EN ISO 3657:2013测量。

[0395] 如贯穿本披露描述的具体实施例作为本发明的一部分涵盖在本发明内；各种另外的选项在本发明说明书中被披露为“可选的”、“优选的”、“更优选的”、“甚至更优选的”或“最优选的”(或“优选地”等)，具体实施例的选项可以单独地且独立地(除非此种独立选择由于该特征的性质而是不可能的或如果此种独立选择被明确排除)选择并然后与任何其他

实施例组合(其中其他此类选项和优选项也可以单独地且独立地选择,除非此种独立选择由于该特征的性质而是不可能的或如果此种独立选择被明确排除),其中每个和任何和所有此类可能的组合作为单独的实施例被包括为本发明的一部分。

[0396] 合成实例:

[0397] 1)根据本发明的化合物的合成

[0398] 1.1)低聚胺

[0399] 三亚丙基四胺(TPTA)(Mw:188.31g/mol)可从德国路德维希港巴斯夫股份公司商购;

[0400] 三亚乙基四胺(TETA)(Mw:146.24g/mol)可从美国盐湖城亨斯曼化学公司(Huntsman Chemical Corp.)商购。

[0401] 1.2)本发明聚合物和对比聚合物的合成

[0402] 本发明实例1:

[0403] 改性的乙氧基化三亚丙基四胺["改性的-乙氧基-TPTA"](P.1)的合成

[0404] 步骤1a(TPTA+0.8EO/NH)

[0405] 向2L高压釜中装入110g的TPTA和10g水。将反应器用氮气吹扫三次并加热至100℃。在6小时内添加20.5g环氧乙烷。为了完成反应,使反应混合物在100℃下进行后续反应持续3小时。随后在真空中去除挥发性化合物。获得粘性黄色油状物(127.8g)。

[0406] 步骤1b(TPTA+0.8EO/NH+19.2EO/NH)

[0407] 将105g的先前获得的产物装填到钢制压力反应器中,并且添加2.8g的甲醇钾(32.5wt.-%溶液)。在减压下在90℃下去除水和甲醇。将反应器用氮气吹扫以去除空气,并且设定1巴的氮气压力。将反应器加热至120℃并且在10小时内将397g的环氧乙烷计量到反应器中。使混合物进行后续反应持续3小时。在真空下去除挥发性化合物,并且获得498g的呈深黄色粘性油状物的乙氧基化中间体(I1.1)。

[0408] 步骤2(TPTA+20EO/NH+3CL/NH)

[0409] 将200g的先前获得的中间体(I1.1)在50℃下在微波中熔化并然后添加到配备有N2入口、温度计、搅拌器和蒸馏桥的500mL四颈圆底烧瓶中。在搅拌和氮气气氛下将118g的ε-己内酯经由滴液漏斗缓慢添加到反应混合物中。在进料结束时,经由一次性注射器添加1.6g的2-乙基己酸锡(II)(在甲苯中1wt.-%)。然后将反应混合物加热至150℃并搅拌24小时。获得300g的呈黄色蜡状物的产物(P.1)。

[0410] 本发明实例2:

[0411] 改性的乙氧基化三亚乙基四胺["改性的-乙氧基-TETA"](P.2)的合成

[0412] 步骤1a(TETA+0.8EO/NH)

[0413] 向2L高压釜中装入130g的TETA和13g水。将反应器用氮气吹扫三次并加热至100℃。在6小时内添加31.3g环氧乙烷。为了完成反应,使反应混合物在100℃下进行后续反应持续3小时。随后在真空中去除挥发性化合物。获得粘性黄色油状物(159g)。

[0414] 步骤1b(TETA+0.8EO/NH+19.2EO/NH)

[0415] 将125g的先前获得的产物装填到钢制压力反应器中,并且添加4.2g的甲醇钾(32.5wt.-%溶液)。在减压下在80℃下去除水和甲醇。将反应器用氮气吹扫以去除空气,并且设定1巴的氮气压力。将反应器加热至120℃并且在10小时内将580g的环氧乙烷计量到反

应器中。使混合物进行后续反应持续3小时。在真空下去除挥发性化合物,并且获得697g的呈深黄色粘性油状物的乙氧基化中间体(I1.2)。

[0416] 步骤2(TETA+20EO/NH+3CL/NH)

[0417] 将178g的先前获得的中间体(I1.2)在50℃下在微波中熔化并然后添加到配备有N2入口、温度计、搅拌器和蒸馏桥的500mL四颈圆底烧瓶中。在搅拌和氮气气氛下将81.6g的ε-己内酯经由滴液漏斗缓慢添加到反应混合物中。在进料结束时,经由一次性注射器添加1.3g的2-乙基己酸锡(II)(在甲苯中1wt.-%)。然后将反应混合物加热至150℃并搅拌24小时。获得235g的呈黄色蜡状物的产物(P.2)。

[0418] 对比实例1:

[0419] 乙氧基化且丙氧基化的聚亚乙基亚胺(PEI)(CP.1)的合成

[0420] 乙氧基化且丙氧基化的聚亚乙基亚胺(Mw 600g/mol)(PEI 600+24EO/NH+16PO/NH)

[0421] 如EP 2209837 B1的实例1中描述的进行合成。

[0422] 3施用实验

[0423] 油性/脂肪污渍上的初级清洁性能

[0424] 为了确定初级去污力,对棉布、聚酯棉布(polycotton)和聚酯织物(CFT公司,弗拉尔丁恩市,荷兰)上的16种不同油性/脂肪污渍的清洁性能通过使用反射计(Datacolor SF600 plus)确定洗涤后的污渍与未弄脏的白色织物之间的色差(ΔE)来测量。将含有16种不同的圆形油性/脂肪污渍(唇膏、化妆品、牛脂肪、油炸脂肪、烧焦的黄油、棕榈油、皮脂BEY、皮脂Tefo、衣领污渍;全部在不同织物上)的每个实验重复6次,并使用获得的数据计算平均ΔE值。

[0425] 通过使用这些ΔE值,已经针对每种单独的污渍计算了所谓的“标准化清洁性能”(ΔΔE)。“标准化清洁性能”(ΔΔE)是分别包含本发明或对比聚合物的衣物洗涤剂对比分别不含任何本发明或对比聚合物的衣物洗涤剂的性能差异。

[0426] 表5示出了衣物洗涤剂的组成,表6示出了洗涤测试条件并且表7总结了获得的标准化清洁性能。表7中示出的标准化清洁性能是所有16种污渍的标准化清洁性能的总和。ΔE值的总和越大,本发明或对比聚合物分别对清洁性能的正面贡献越大。

[0427] 表5.液体衣物洗涤剂的组成。

[0428]

成分	LLD.1 *
直链 $C_{12}C_{14}$-烷基苯磺酸	5.50
C_{12}-脂肪醇 ×2 EO 硫酸盐	5.40
$C_{12}C_{15}$-脂肪醇 ×7 EO	5.40
椰子油 C12-C18 脂肪酸	2.40
氢氧化钠	2.20
1,2-丙二醇	6.00
乙醇	2.00
柠檬酸钠	3.00
脱矿质水	加至 100
pH 值	8.5

[0429] *)所有数据都是wt.-%活性成分,与相应的产物形式无关。

[0430] 表6.用于评估对油性/脂肪污渍的初级清洁性能的洗涤条件。

[0431]

洗涤条件	
器具	来自美国罗克希尔市锡莱亚太拉斯公司（SDL Atlas, Rock Hill, USA）的 Launder-O-Meter
洗涤液	250 mL
洗涤时间	60 分钟
洗涤温度	30°C
洗涤剂浓度	3.0 g/L
水硬度（Ca : Mg : HCO3）	2.5 mmol/L（4 : 1 : 8）（14 °dH）

[0432]

织物与液比率	1:10
聚合物（本发明或对比）	按重量计2.83%(对比液体衣物洗涤剂)的聚合物，100%活性成分
测试织物*	16种不同的圆形油性/脂肪污渍（KC-H122、KC-H176、KC-H015、KC-H187、PC-H082、PC-H212、PC-H210、PC-H252、P-H122、P-H129、P-H015、P-H187、P-H082、P-H212、P-H210、P-H252）（CFT公司，弗拉尔丁恩市，荷兰）
压载织物	聚酯和棉布压载物，以每次实验产生聚酯/棉布织物的1:1比率

[0433] *)洗涤实验后,将测试织物用14°dH水冲洗(2次),然后在环境室温干燥过夜,之后用反射计进行测量。

[0434] 表7.来自洗涤测试的结果(对油性/脂肪污渍的初级清洁性能)。

[0435]

洗涤剂	实例	聚合物添加剂的浓度*	标准化清洁性能（ΔΔE总和）
LLD.1	**P.1**	2.83 wt.-%	32.6
LLD.1	**P.2**	2.83 wt.-%	27.4
LLD.1	**I1.1**	2.83 wt.-%	2.3
LLD.1	**CP.1**	2.83 wt.-%	106.9

[0436] *)所有数据都是wt.-%活性成分,与相应的产物形式无关。

[0437] 测试结果:

[0438] 测量误差是+/-10ΔΔE个单位。因此,>10的任何值(ΔΔE总和)意味着相应的聚合物展现出对相应的洗涤剂配制品的整体清洁性能的定向且明显的贡献;>20的任何值(ΔΔE总和)意味着相应的聚合物甚至展现出对整体清洁性能的显著贡献,即相应的聚合物使配制品产生了显著改进。

[0439] 生物降解数据:

[0440] 使用OECD 301F测压呼吸计量法,一式三份对废水中的生物降解进行测试。OECD 301F是通过测量氧气消耗来测量样品的生物降解的有氧测试。向一定测量体积的介质中,添加100mg/L测试物质(其为名义上唯一的碳源)与接种物(30mg/L,从曼海姆市(Mannheim)废水处理厂取得的曝气污泥)。将其在封闭的烧瓶中在恒定温度(20℃或25℃)下搅拌28天。

氧气消耗通过使用OxiTop®C(Xylem 35Analytics Germany Sales GmbH&Co KG)测量装置中的压力变化来确定。将释放的二氧化碳吸收在氢氧化钠溶液中。将硝化抑制剂添加到烧瓶中以防止由于硝化而使用氧气。在测试物质的生物降解期间微生物种群摄取的氧气量(通过空白接种物校正摄取,并行运行)表示为ThOD(理论需氧量,其通过化合物的元素分析测量)的百分比。对于每个柜,阳性对照葡萄糖/葡萄糖胺与测试样品一起运行。

[0441] 表8.生物降解测试

[0442]

实例	生物降解数据
P.1	++
P.2	++
I1.1	o
CP.1	o

[0443] 测试结果:

[0444] 只有本发明聚合物P.1和P.2在OECD 301F测试中在28天后展现出显著的生物降解特性(>10%)。因此,只有本发明材料(聚合物P.1和P.2)示出良好的清洁性能(即配制品的明显改进)和生物降解的组合。

[0445] o=<10%

[0446] +=10%-20%

[0447] ++=20%-50%

[0448] +++=>50%