



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106029700 B

(45)授权公告日 2019.04.12

(21)申请号 201480075832.8

(22)申请日 2014.12.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106029700 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据
61/917,507 2013.12.18 US
62/014,273 2014.06.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/070906 2014.12.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/095358 EN 2015.06.25

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 T.J.丹尼斯 A.M.佩蒂科恩
J.L.波林

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.
C08B 37/00(2006.01)
C08L 5/00(2006.01)

(56)对比文件
JP 特開2013-91771 A,2013.05.16,
JP 特開2004-149573 A,2004.05.27,全文.
王天奇等.(1→3)- α -D-葡聚糖的季铵盐合
成及其抗菌活性.《北京化工大学学报(自然科学
版)》.2007,第34卷(第04期),第418-420页.

审查员 陈聪恒

权利要求书3页 说明书45页

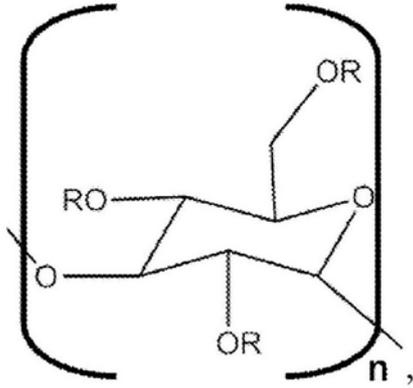
(54)发明名称

阳离子聚 α -1,3-葡聚糖醚

(57)摘要

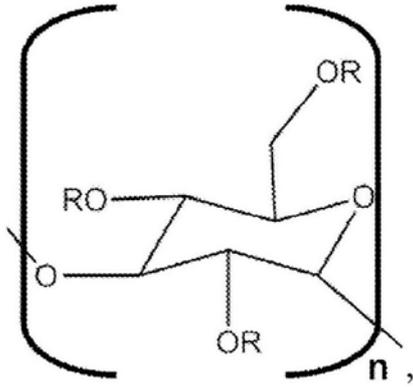
本文公开了包含带正电的有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。所述醚化合物的取代度为约0.05至约3.0。还公开了制备具有带正电的有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的方法,以及使用这些醚化合物增加含水组合物粘度的方法。还公开了包含所述醚化合物的水性胶体和水性溶液。

1. 一种包含由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的组合物:



其中

- (i) n 为至少6,
 - (ii) 每个R独立地为H或带正电的有机基团,并且
 - (iii) 所述化合物具有0.05至3.0的取代度。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中至少一个带正电的有机基团包含取代的铵基团。
 3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述带正电的有机基团包含三甲基铵基团。
 4. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述带正电的有机基团为季铵基团。
 5. 根据权利要求1所述的组合物,其中至少一个带正电的有机基团包含烷基基团或羟烷基基团。
 6. 根据权利要求5所述的组合物,其中至少一个带正电的有机基团为季铵羟丙基基团。
 7. 权利要求1-6任一项所述的组合物,其中所述组合物为个人护理产品、家用产品或工业产品。
 8. 权利要求7所述的组合物,其中所述组合物为织物护理产品。
 9. 权利要求1-6任一项所述的组合物,其中所述组合物包含至少一种表面活性剂。
 10. 权利要求1-6任一项所述的组合物,其中所述组合物包含至少一种酶。
 11. 权利要求1-6任一项所述的组合物,其中所述组合物为含水组合物。
 12. 权利要求1-6任一项所述的组合物,其中所述组合物为织物或纸材。
 13. 权利要求12所述的组合物,其中所述组合物包含纤维。
 14. 权利要求13所述的组合物,其中所述聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物在所述组合物的表面上。
 15. 权利要求13所述的组合物,其中所述纤维为天然纤维、合成纤维或半合成纤维。
 16. 一种包含由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液:



其中

(i) n 为至少6,

(ii) 每个R独立地为H或带正电的有机基团,

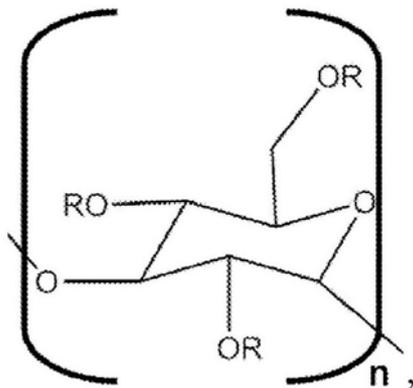
(iii) 所述化合物具有0.05至3.0的取代度,并且

(iv) 所述水性胶体或水性溶液具有至少10cPs的粘度。

17. 一种用于增加含水组合物的粘度的方法,所述方法包括:

使聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与所述含水组合物接触,其中所述含水组合物的粘度通过所述化合物来增加,

其中所述化合物由以下结构表示:



其中

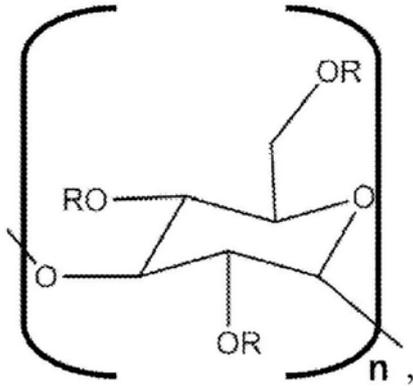
(i) n 为至少6,

(ii) 每个R独立地为H或带正电的有机基团,并且

(iii) 所述化合物具有0.05至3.0的取代度。

18. 一种处理材料的方法,所述方法包括:

使材料与包含由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的含水组合物接触:



其中

(i) n 为至少6,

(ii) 每个R独立地为H或带正电的有机基团,并且

(iii) 所述化合物具有0.05至3.0的取代度。

19. 权利要求18所述的方法,其中所述材料包括织物,任选地其中所述织物包括天然纤维、合成纤维、半合成纤维、或其任何组合。

阳离子聚 α -1,3-葡聚糖醚

[0001] 本申请要求美国临时申请61/917,507 (2013年12月18日提交) 和62/014,273 (2014年6月19日提交) 的权益,所述两篇文献全文均以引用方式并入本文。

技术领域

[0002] 本发明为聚 α -1,3-葡聚糖衍生物领域。具体地,本发明涉及阳离子聚 α -1,3-葡聚糖醚以及它们的制备方法和作为粘度调节剂的用途。

背景技术

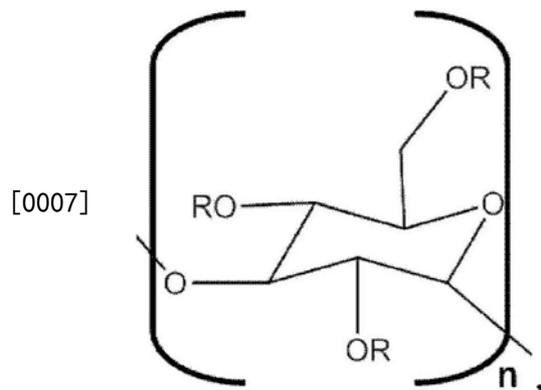
[0003] 受到利用微生物或植物宿主的酶合成或基因工程以寻找新结构多糖的期望的驱动,研究人员已经发现了可生物降解且可从基于可再生资源的原料经济地制得的多糖。一种此类多糖是聚 α -1,3-葡聚糖,其特征是具有 α -1,3-糖苷键的葡聚糖聚合物。通过使蔗糖的水性溶液与分离自唾液链球菌的葡萄糖基转移酶接触,已经分离出该聚合物(Simpson等人, *Microbiology* 141:1451-1460, 1995)。

[0004] 美国专利7,000,000公开了包含己糖单元的多糖纤维的制备,其中聚合物内至少50%的己糖单元经由 α -1,3-糖苷键,利用唾液链球菌gtfJ酶连接。该酶利用蔗糖作为聚合反应的底物,产生聚 α -1,3-葡聚糖和果糖作为终产物(Simpson等人, 1995)。本发明所公开的聚合物当它在溶剂或包含溶剂的混合物中以高于临界浓度的浓度溶解时形成液晶溶液。从该溶液纺出高度适用于纺织品的连续、强力、棉花状纤维,并且使用其。

[0005] Kiho等人(*Carb. Res.* 189:273-270, 1989)公开了从真菌茶树菇碱性提取并且分离聚 α -1,3-葡聚糖,将其进一步衍生化成羧甲基葡聚糖钠(CMG)。该醚衍生物表现出针对恶性毒瘤的抗肿瘤特性。类似地,Zhang等人(国际专利公布CN1283633)描述了从药用真菌赤芝提取聚 α -1,3-葡聚糖,以及其向CMG的衍生化。

发明内容

[0006] 在一个实施方案中,本发明涉及包含聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的组合物,所述聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物由以下结构表示:



[0008] 其中

[0009] (i) n为至少6,

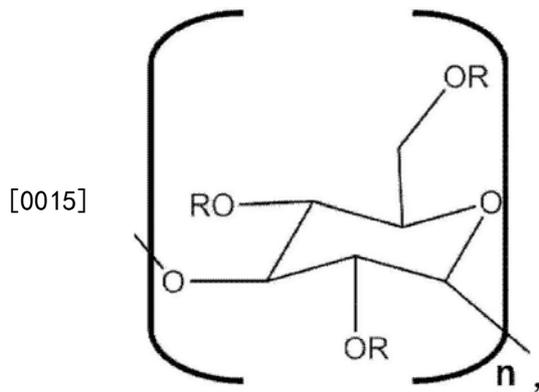
[0010] (ii) 每个R独立地为H或带正电的有机基团,并且

[0011] (iii) 所述化合物具有约0.05至约3.0的取代度。

[0012] 在第二实施方案中,至少一个带正电的有机基团包含取代的铵基团。在第三实施方案中,该带正电的有机基团可包含三甲基铵基团。在第四实施方案中,所述带正电的有机基团可为季铵基团。

[0013] 在第五实施方案中,至少一个带正电的有机基团包含烷基基团或羟烷基基团。该实施方案中的化合物可包含一类带正电的有机基团,或者两类或更多类带正电的有机基团。至少一个带正电的有机基团可为例如季铵羟丙基基团。

[0014] 在第六实施方案中,本发明涉及制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的方法。该方法包括在碱性条件下,在反应中使聚 α -1,3-葡聚糖与至少一种包含带正电的有机基团的醚化剂接触。在该接触步骤中,至少一个带正电的有机基团被醚化至聚 α -1,3-葡聚糖,从而制得由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物:



[0016] 其中

[0017] (i) n 为至少6,

[0018] (ii) 每个R独立地为H或带正电的有机基团,并且

[0019] (iii) 所述化合物具有约0.05至约3.0的取代度。可任选分离出由该方法制得的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。

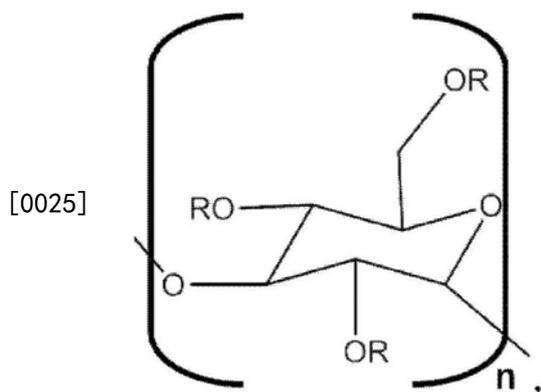
[0020] 在第七实施方案中,所述反应的碱性条件包括碱性氢氧化物溶液。

[0021] 在第八实施方案中,所述反应包括有机溶剂。在第九实施方案中,所述有机溶剂为异丙醇。

[0022] 在第十实施方案中,所述方法的接触步骤还包括加热反应,和/或中和所述反应的pH。

[0023] 在所述方法的第十一实施方案中,至少一个带正电的有机基团包括取代的铵基团。在第十二实施方案中,至少一个带正电的有机基团包括三甲基铵基团。

[0024] 在第十三实施方案中,本发明涉及包含聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液,所述聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物由以下结构表示:



[0026] 其中

[0027] (i) n 为至少6,

[0028] (ii) 每个R独立地为H或带正电的有机基团,

[0029] (iii) 所述化合物具有约0.05至约3.0的取代度,并且

[0030] (iv) 所述水性胶体或水性溶液具有至少约10cPs的粘度。

[0031] 在第十四实施方案中,本发明涉及用于增加含水组合物的粘度的方法。该方法包括使如本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物接触,从而增加含水组合物的粘度。

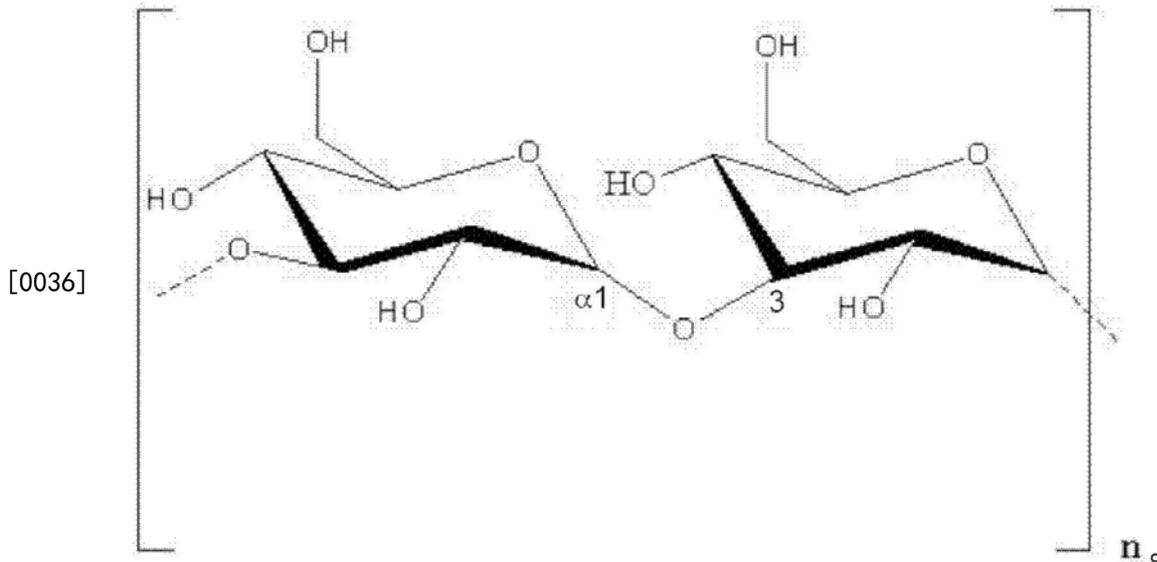
[0032] 在第十五实施方案中,本发明涉及处理材料的方法。该方法包括使材料与包含如本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的含水组合物接触。在该方法的某些实施方案中,聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物吸附到材料表面。

具体实施方式

[0033] 本文引用的所有专利和非专利文献的公开全文以引用方式并入本文。

[0034] 如本文所用,术语“发明”或“本发明所公开的”不旨在限制但一般适用于权利要求中所限定的或本文所述的任何发明。这些术语在本文中可互换使用。

[0035] 术语“聚 α -1,3-葡聚糖”、“ α -1,3-葡聚糖聚合物”和“葡聚糖聚合物”在本文中互换使用。聚 α -1,3-葡聚糖是包含经由糖苷键(即葡糖苷键)连接在一起的葡萄糖单体单元的聚合物,其中至少约50%的糖苷键为 α -1,3-糖苷键。聚 α -1,3-葡聚糖是一类多糖。聚 α -1,3-葡聚糖的结构可如下所示:



[0037] 可用于制备本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖可采用化学方法制得。另选地,聚 α -1,3-葡聚糖可通过从产生它的多种生物体如真菌中将它提取出来而制备。还另选地,聚 α -1,3-葡聚糖可使用一种或多种葡糖基转移酶(gtf)(例如gtfJ),由蔗糖酶促制得,如美国专利7,000,000和美国专利申请公布2013/0244288和2013/0244287中所述(所有文献以引用方式并入本文)。

[0038] 术语“葡糖基转移酶”、“gtf酶”、“gtf酶催化剂”、“gtf”和“葡聚糖蔗糖酶”在本文中互换使用。本文gtf酶的活性催化底物蔗糖的反应,以制得产物聚 α -1,3-葡聚糖和果糖。gtf反应的其它产物(副产物)可包括葡萄糖(在从葡糖基-gtf酶中间体复合物水解出葡萄糖的情况下)、各种可溶性低聚糖(例如DP2-DP7)和白菌二糖(在葡糖基-gtf酶中间体复合物的葡萄糖连接至果糖的情况下)。白菌二糖是由通过 α -1,5键连接的葡萄糖和果糖组成的二糖。葡糖基转移酶的野生型形式一般包含(N-末端至C-末端方向)信号肽、可变域、催化域和葡聚糖结合域。根据CAZy(碳水化合物-活性酶)数据库(Cantarel等人,Nucleic Acids Res. 37:D233-238,2009),本文中gtf被归类为配糖水解酶家族70(GH70)。

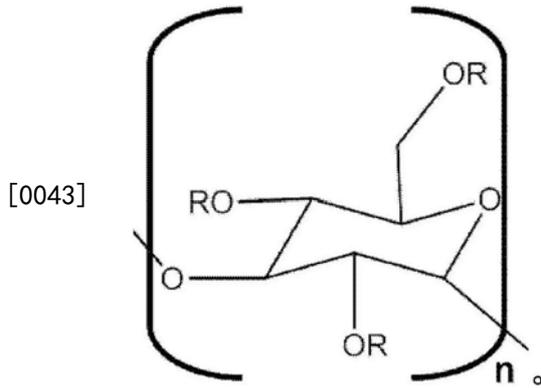
[0039] 用于制备本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体单元之间的糖苷键(为 α -1,3)百分比为至少约50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%或100%(或介于50%和100%之间的任何整数值)。因此在此类实施方案中,聚 α -1,3-葡聚糖具有小于约50%、40%、30%、20%、10%、5%、4%、3%、2%、1%或0%(或介于0%和50%之间的任何整数值)的糖苷键(不为 α -1,3)。

[0040] 用于制备本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖优选是直链/非支链的。在某些实施方案中,聚 α -1,3-葡聚糖不具有分支点,或具有为聚合物中糖苷键百分比形式的小于约10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、或1%的分支点。分支点示例包括 α -1,6分支点,如存在于变聚糖聚合物中的那些。

[0041] 术语“糖苷键连接基”和“糖苷键”在本文互换使用,并且是指将碳水化合物(糖)分子连接至另一个基团如另一个碳水化合物的共价键类型。如本文所用,术语“ α -1,3-糖苷键”是指将 α -D-葡萄糖分子通过相邻 α -D-葡萄糖环上的碳1和碳3彼此连接的共价键类型。该键在上文提供的聚 α -1,3-葡聚糖结构图中所示。本文中“ α -D-葡萄糖”将被称为“葡萄糖”。

[0042] 术语“聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物”、“聚 α -1,3-葡聚糖醚”和“聚 α -1,3-葡聚糖醚衍

生物”在本文互换使用。本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可由以下结构表示：



[0044] 就该结构化学式而言， n 可为至少6，并且每个R可独立地为氢原子(H)或带正电的有机基团。本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。由于本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有一种或多种类型的带正电的有机基团，这些化合物可被认为是“阳离子的”。

[0045] 聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物因包含子结构 $-C_G-O-C$ 而被称为“醚”，其中“ $-C_G-$ ”代表聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的葡萄糖单体单元的碳2、4或6，并且其中“ $-C-$ ”被包含于带正电的有机基团中。

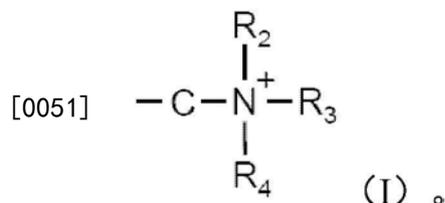
[0046] 本文公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物是人造合成化合物。

[0047] 如本文所用，“带正电的有机基团”是指具有一个或多个碳的链（“碳链”），所述链具有的一个或多个氢被另一个原子或官能团取代（即“取代的烷基基团”），其中一个或多个取代为带正电的基团的取代。当带正电的有机基团具有除了带正电基团的取代以外的取代时，此类另外的取代可为一个或多个羟基基团、氧原子（从而形成醛或酮基团）、烷基基团、和/或其它带正电的基团的取代。带正电的有机基团具有净正电荷，因为它包含一个或多个带正电的基团。

[0048] 术语“带正电的基团”、“带正电的离子基团”和“阳离子基团”在本文中互换使用。带正电的基团包含阳离子（带正电的离子）。带正电的基团的示例包括取代的铵基团、碳正离子基团、和酰基阳离子基团。

[0049] 本文“带正电的”组合物通常具有多于电子的质子，并且拒斥其它带正电的物质，但是吸引带负电的物质。

[0050] 术语“取代的铵基团”、“取代的铵离子”和“取代的铵阳离子”在本文中互换使用。本文取代的铵基团具有结构I：



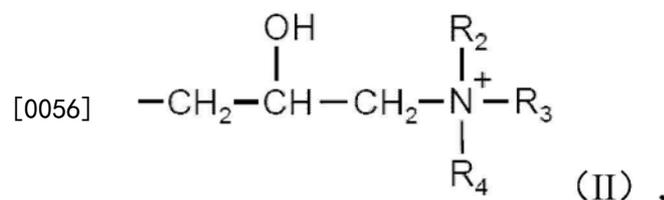
[0052] 结构I中的 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地代表氢原子或烷基、芳基、环烷基、芳烷基、或烷芳基。结构I中的碳原子(C)为带正电的有机基团的具有一个或多个碳的链（“碳链”）的成员。所述碳原子与聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体直接醚键结合，或为醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体的具有两个或更多个碳原子的链的成员。结构I中的碳原子可为 $-CH_2-$ 、-

CH- (其中H被另一个基团如羟基基团取代)、或-C- (其中两个H均被取代)。

[0053] 取代的铵基团可为“伯铵基团”、“仲铵基团”、“叔铵基团”或“季铵”基团,这取决于结构I中R₂、R₃和R₄的组成。本文伯铵基团是指结构I,其中R₂、R₃和R₄中的每一个为氢原子(即-C-NH₃⁺)。本文仲铵基团是指结构I,其中R₂和R₃中的每一个为氢原子,并且R₄为烷基、芳基、或环烷基。本文叔铵基团是指结构I,其中R₂为氢原子,并且R₃和R₄中的每一个为烷基、芳基、或环烷基。本文季铵基团是指结构I,其中R₂、R₃和R₄中的每一个为烷基、芳基、或环烷基(即R₂、R₃和R₄均不为氢原子)。

[0054] 本文季铵聚α-1,3-葡聚糖醚可包含例如三烷基铵基团(其中R₂、R₃和R₄中的每一个为烷基基团)。三甲基铵基团为三烷基铵基团示例,其中R₂、R₃和R₄中的每一个为甲基基团。应当理解,该命名中“季”所涉及的第四成员(即R₁)是醚键结合至聚α-1,3-葡聚糖的葡萄糖单体的带正电有机基团中一个或多个碳的链。

[0055] 季铵聚α-1,3-葡聚糖醚化合物的示例为三甲基羟丙基铵聚α-1,3-葡聚糖。该醚化合物的带正电的有机基团可表示为结构II:



[0057] 其中R₂、R₃和R₄中的每一个为甲基基团。结构II是季铵羟丙基基团的示例。

[0058] 本文“羟烷基”基团是指取代的烷基基团,其中所述烷基基团的一个或多个氢原子被羟基基团取代。羟烷基基团的示例为羟丙基基团;结构II包含羟丙基基团。

[0059] 本文“卤化物”是指包含一个或多个卤素原子(例如氟、氯、溴、碘)的化合物。本文卤化物可指包含一个或多个卤离子基团如氟离子、氯离子、溴离子或碘离子的化合物。卤离子基团可用作醚化剂的反应性基团。

[0060] 术语“反应”、“反应组合物”和“醚化反应”在本文中互换使用,并且涉及包含至少聚α-1,3-葡聚糖和醚化剂的反应。这些组分通常溶解和/或混合于含水碱性氢氧化物中。将反应置于醚化剂的适当条件下(例如时间、温度)以用带正电的有机基团来醚化聚α-1,3-葡聚糖的葡萄糖单元的一个或多个羟基基团,从而生成聚α-1,3-葡聚糖醚化合物。

[0061] 本文术语“碱性条件”是指至少11或12的溶液或混合物pH。碱性条件可由本领域任何已知的方法准备,诸如将碱性氢氧化物溶于溶液或混合物中。

[0062] 术语“醚化剂”和“烷基化试剂”在本文中互换使用。本文醚化剂是指可用于以带正电的有机基团醚化聚α-1,3-葡聚糖的一个或多个葡萄糖单元的一个或多个羟基基团的试剂。因此,醚化剂包含带正电的有机基团。

[0063] 本文术语“聚α-1,3-葡聚糖浆液”是指包含葡糖基转移酶酶促反应的组分的含水混合物,所述组分如聚α-1,3-葡聚糖、蔗糖、一种或多种葡糖基转移酶、葡萄糖和果糖。该组合物为浆液,因为聚α-1,3-葡聚糖不溶于其中。

[0064] 本文术语“聚α-1,3-葡聚糖湿饼”是指已从浆液中分离出来并且用水或水性溶液洗涤的聚α-1,3-葡聚糖。在制备湿饼时,聚α-1,3-葡聚糖未完全干燥。

[0065] 如本文所用,术语“取代度”(DoS)是指聚α-1,3-葡聚糖醚化合物的每个单体单元(葡萄糖)中取代的羟基基团平均数。由于聚α-1,3-葡聚糖的每个单体单元中存在三个羟基

基团,因此本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的取代度可不高于3。

[0066] 如本文所用,术语“摩尔取代度”(M.S.)是指聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的每个单体单元的带正电有机基团的摩尔数。另选地,M.S.可涉及用于与聚 α -1,3-葡聚糖中的每个单体单元反应的醚化剂的平均摩尔数(因此,M.S.可描述醚化剂的衍生度)。注意到,聚 α -1,3-葡聚糖的M.S.值可不具有上限。例如,当包含羟基基团(例如羟乙基或羟丙基)的带正电有机基团已被醚化至聚 α -1,3-葡聚糖时,所述有机基团的羟基基团可经历进一步反应,从而使更大部分的带正电的有机基团偶联至聚 α -1,3-葡聚糖。

[0067] 本文术语“交联”是指将一个或多个聚合物分子中的两个相邻原子连接的化学键、原子或原子基团。应当理解,在包含交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚的组合物中,交联可介于至少两个聚 α -1,3-葡聚糖醚分子之间(即分子间交联);也可存在分子内交联。如本文所用,“交联剂”为可形成交联的原子或化合物。

[0068] 本文“含水组合物”是指其中所述溶剂为例如至少约20重量%水,并且包含聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的溶液或混合物。本文含水组合物的示例为水性溶液和水性胶体。

[0069] 术语“水性胶体”和“水凝胶”在本文中互换使用。水性胶体是指其中水为分散介质的胶体体系。本文“胶体”是指微观分散于另一种物质中的物质。因此,本文水性胶体也可指聚 α -1,3-葡聚糖的分散体、乳液、混合物或溶液,和/或一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水溶液或水性溶液。

[0070] 本文术语“水性溶液”是指其中溶剂为水的溶液。本文聚 α -1,3-葡聚糖和/或一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可分散、混合和/或溶解于水性溶液中。水性溶液可用作本文水性胶体的分散介质。

[0071] 术语“分散剂”和“分散试剂”在本文中互换使用,是指促进一种物质在另一种物质中的分散体的形成和稳定的材料。本文“分散体”是指包含一种或多种分散或均匀分散在整个含水组合物中的颗粒(例如本文公开的个人护理产品、药学产品、食物产品、家用产品或工业产品的任何成分)的含水组合物。据信,聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可用作本文公开的含水组合物中的分散剂。

[0072] 如本文所用,术语“粘度”是指流体或含水组合物如水性胶体抵抗趋于致使其流动的力的程度量度。本文可用的粘度的各种单位包括厘泊(cPs)和帕斯卡-秒(Pa·s)。厘泊为泊的百分之一;一泊等于 $0.100\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。因此,如本文所用,术语“粘度调节剂”和“粘度调节试剂”是指可改变/调节流体或含水组合物粘度的任何材料。

[0073] 如本文所用,术语“剪切致稀行为”是指水性胶体或水性溶液的粘度随着剪切速率的提高而减小。如本文所用,术语“剪切增稠行为”是指水性胶体或水性溶液的粘度随着剪切速率的提高而增加。本文“剪切速率”是指向水性胶体或水性溶液施加的渐进式剪切变形的速率。剪切变形可轮流施加。

[0074] 如本文所用,与增加含水组合物粘度的方法相关的术语“接触”是指致使含水组合物与聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物结合在一起的任何行为。接触可由本领域已知的任何方式实施,如溶解、混合、振摇或均化。

[0075] 术语“织物”、“纺织物”和“布料”在本文中互换使用,是指具有天然和/或人造纤维的网络的织造材料。此类纤维可为例如线或纱。

[0076] 本文“织物护理组合物”为适于以一定方式处理织物的任何组合物。此类组合物的示例包括衣物洗涤剂 and 织物软化剂。

[0077] 术语“重垢型洗涤剂”和“多用途洗涤剂”在本文中互换使用,是指可用于在任何温度下常规洗涤白色和有色纺织物的洗涤剂。术语“轻垢型洗涤剂”或“精细织物洗涤剂”在本文中互换使用,是指用于精致织物护理的洗涤剂,所述精致织物如粘胶纤维、羊毛、丝绸、微纤维或其它需要特殊护理的织物。“特殊护理”可包括使用例如过量水、低速搅拌和/或无漂白剂的条件。

[0078] 本文“口腔护理组合物”为适于处理口腔中软表面或硬表面如牙齿(牙)和/或齿龈表面的任何组合物。

[0079] 本文术语“吸附”是指化合物(例如聚 α -1,3-葡聚糖醚)吸附到材料表面。

[0080] 本文聚 α -1,3-葡聚糖和聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的“分子量”可表示为数均分子量(M_n)或重均分子量(M_w)。另选地,分子量可表示为道尔顿、克/摩尔、 DP_w (重均聚合度)、或 DP_n (数均聚合度)。用于计算这些分子量量度的各种方法是本领域已知的,如高压液相色谱法(HPLC)、尺寸排阻色谱法(SEC)、或凝胶渗透色谱法(GPC)。

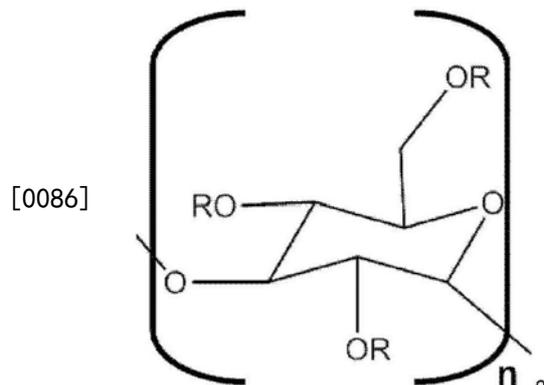
[0081] 术语“按体积计的百分比”、“体积百分比”、“体积%”和“体积/体积%”在本文中互换使用。按溶液中溶质体积计的百分比可采用下式测定: $[(\text{溶质体积}) / (\text{溶液体积})] \times 100\%$ 。

[0082] 术语“按重量计的百分比”、“重量百分比(重量%)”和“重量-重量百分比(重量/重量%)”在本文中互换使用。按重量计的百分比是指当材料包含于组合物、混合物或溶液中时,其按质量计的百分比。

[0083] 术语“提高的”、“增强的”、和“改善的”在本文中互换使用。这些术语是指更大的数量或活性,如稍大于初始数量或活性的数量或活性,或与初始数量或活性相比大过量的数量或活性,并且包括之间的所有数量或活性。另选地,这些术语可指例如提高的数量或活性与相比较的数量或活性相比,数量或活性高至少1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%、125%、150%、175%、或200%(或介于1%和200%之间的任何整数)。

[0084] 考虑到它们在多种应用中的潜在用途,开发新型聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物和制备此类衍生物的方法是可取的。对理解聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物作为水性胶体或含水组合物的粘度调节剂和流变性调节剂的适用性,存在强烈的兴趣。

[0085] 本发明所公开的实施方案涉及包含由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的组合物:



[0087] 就该结构化学式而言, n 可为至少6, 并且每个R可独立地为H或带正电的有机基团。此外, 聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。

[0088] 显著地, 本发明的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可调节其所加入的水性溶液的粘度。该粘度调节效应通常与流变性调节效应相结合。此外, 当使本文水性胶体或水性溶液与表面(例如织物表面)接触时, 一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物吸附到所述表面。

[0089] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的取代度(DoS)可另选地为约0.2至约2.0。还另选地, DoS可为至少约0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、或3.0。本领域的技术人员应当理解, 由于本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有介于约0.05至约3.0之间的取代度, 并且由于是醚, 因此所述化合物的R基团不能仅为氢。

[0090] 本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的葡萄糖单体单元之间的糖苷键(为 α -1,3)百分比为至少约50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、或100%(或介于50%和100%之间的任何整数)。因此在此类实施方案中, 所述化合物具有小于约50%、40%、30%、20%、10%、5%、4%、3%、2%、1%、或0%(或介于0%和50%之间的任何整数值)的糖苷键(不为 α -1,3)。

[0091] 本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的主链优选是直链/非支链的。在某些实施方案中, 所述化合物不具有分支点, 或具有为聚合物中糖苷键百分比形式的小于约10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、或1%的分支点。分支点的示例包括 α -1,6分支点。

[0092] 在某些实施方案中, 聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的式可具有至少6的 n 值。另选地, n 可具有例如至少25、50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400、2500、2600、2700、2800、2900、3000、3100、3200、3300、3400、3500、3600、3700、3800、3900、或4000(或介于25和4000之间的任何整数)的值。在其它示例中, n 的值可在25-250、50-250、75-250、100-250、150-250、200-250、25-200、50-200、75-200、100-200、150-200、25-150、50-150、75-150、100-150、25-100、50-100、75-100、25-75、50-75、或25-50的范围内。

[0093] 本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的分子量可作为数均分子量(M_n)或作为重均分子量(M_w)测定。另选地, 分子量可以道尔顿或克/摩尔为单位测定。它也可用于表示所述化合物的聚 α -1,3-葡聚糖聚合物组分的 DP_w (重均聚合度)或 DP_n (数均聚合度)。

[0094] 本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的 M_n 或 M_w 可为至少约1000。另选地, M_n 或 M_w 可为至少约1000至约600000。还另选地, M_n 或 M_w 可为例如至少约2000、3000、4000、5000、6000、7000、8000、9000、10000、15000、20000、25000、30000、35000、40000、45000、50000、75000、100000、150000、200000、250000、300000、350000、400000、450000、500000、550000、或600000(或介于2000和600000之间的任何整数)。

[0095] 本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的化学式中的每个R基团可独立地为H或带正电的有机基团。如上定义, 带正电的有机基团包含一个或多个碳的链, 所述链具有的一个或多个氢被另一个原子或官能团取代, 其中一个或多个取代为带正电基团的取代。

[0096] 带正电的基团可为例如取代的铵基团。取代的铵基团的示例为伯铵、仲铵、叔铵和季铵基团。结构I示出伯铵、仲铵、叔铵或季铵基团, 这取决于结构I中 R_2 、 R_3 和 R_4 的组成。结构I中 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一个独立地代表氢原子或烷基、芳基、环烷基、芳烷基、或烷芳基。另选

地, R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一个可独立地代表氢原子或烷基基团。本文烷基基团可为例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。 R_2 、 R_3 和 R_4 中的两个或三个为烷基基团时, 它们可为相同或不同的烷基基团。

[0097] 本文“伯铵聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物”可包含具有铵基团的带正电的有机基团。在该示例中, 带正电的有机基团具有结构I, 其中 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一个为氢原子。当 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一个为氢原子时, 此类带正电的有机基团的非限制性示例由结构II表示。伯铵聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的示例可简写表示为铵聚 α -1,3-葡聚糖醚。应当理解, 上文命名中“伯”所涉及的第一成员(即 R_1)是醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体的带正电有机基团中一个或多个碳的链。

[0098] 本文“仲铵聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物”可包含例如具有单烷基铵基团的带正电的有机基团。在该示例中, 带正电的有机基团具有结构I, 其中 R_2 和 R_3 中的每一个为氢原子, 并且 R_4 为烷基基团。当 R_2 和 R_3 中的每一个为氢原子并且 R_4 为烷基基团时, 此类带正电的有机基团的非限制性示例由结构II表示。仲铵聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的示例在本文中可简写表示为单烷基铵聚 α -1,3-葡聚糖醚(例如单甲基-、单乙基-、单丙基-、单丁基-、单戊基-、单己基-、单庚基-、单辛基-、单壬基-或单癸基-铵聚 α -1,3-葡聚糖醚)。应当理解, 上文命名中“仲”所涉及的第二成员(即 R_1)是醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体的带正电有机基团中一个或多个碳的链。

[0099] 本文“叔铵聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物”可包含例如具有二烷基铵基团的带正电的有机基团。在该示例中, 带正电的有机基团具有结构I, 其中 R_2 为氢原子, 并且 R_3 和 R_4 中的每一个为烷基基团。当 R_2 为氢原子并且 R_3 和 R_4 中的每一个为烷基基团时, 此类带正电的有机基团的非限制性示例由结构II表示。叔铵聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的示例可简写表示为二烷基铵聚 α -1,3-葡聚糖醚(例如二甲基-、二乙基-、二丙基-、二丁基-、二戊基-、二己基-、二庚基-、二辛基-、二壬基-或二癸基-铵聚 α -1,3-葡聚糖醚)。应当理解, 上文命名中“叔”所涉及的第三成员(即 R_1)是醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体的带正电有机基团中一个或多个碳的链。

[0100] 本文“季铵聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物”可包含例如具有三烷基铵基团的带正电的有机基团。在该示例中, 带正电的有机基团具有结构I, 其中 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一个为烷基基团。当 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一个为烷基基团时, 此类带正电的有机基团的非限制性示例由结构II表示。季铵聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的示例可简写表示为三烷基铵聚 α -1,3-葡聚糖醚(例如三甲基-、三乙基-、三丙基-、三丁基-、三戊基-、三己基-、三庚基-、三辛基-、三壬基-或三癸基-铵聚 α -1,3-葡聚糖醚)。应当理解, 上文命名中“季”所涉及的第四成员(即 R_1)是醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体的带正电有机基团中一个或多个碳的链。

[0101] 当 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一个独立地代表氢原子; 烷基基团如甲基、乙基或丙基基团; 芳基基团如苯基或萘基基团; 芳烷基基团如苄基基团; 烷芳基基团; 或环烷基基团时, 可用作本文带正电基团的取代的铵基团的其它非限制性示例示于结构I中。 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每一个还可包含例如氨基基团或羟基基团。

[0102] 由结构I表示的取代的铵基团中的氮原子与包含于带正电的有机基团中的一个或多个碳的链键合。具有一个或多个碳的该链(“碳链”)醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体, 并且除了取代的铵基团的氮原子的取代以外, 还可具有一个或多个取代。本文碳链中

可具有例如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳。举例说明,结构II的碳链长度为3个碳原子。

[0103] 除了带正电基团的取代以外,不具有取代的带正电有机基团的碳链示例包括 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。在这些示例的每一个中,所述链的第一碳原子醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体,并且所述链的最后一个碳原子连接至带正电的基团。当带正电的基团为取代的铵基团时,这些示例的每一个中,所述链的最后一个碳原子由结构I中的C表示。

[0104] 带正电的有机基团的碳链具有除了带正电基团的取代以外的取代时,此类另外的取代可为一个或多个羟基基团、氧原子(从而形成醛或酮基团)、烷基基团(例如甲基、乙基、丙基、丁基)、和/或其它带正电的基团的取代。带正电的基团通常键合至碳链的末端碳原子。

[0105] 具有一个或多个具有羟基基团的取代基的本文碳链的示例包括羟烷基(例如羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟戊基)基团和二羟基烷基(例如二羟基乙基、二羟基丙基、二羟基丁基、二羟基戊基)基团。羟基烷基和二羟基烷基(二醇)碳链的示例包括 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、和 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 。在这些示例的每一个中,所述链的第一碳原子醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体,并且所述链的最后一个碳原子连接至带正电的基团。当带正电的基团为取代的铵基团时,这些示例的每一个中,所述链的最后一个碳原子由结构I中的C表示。

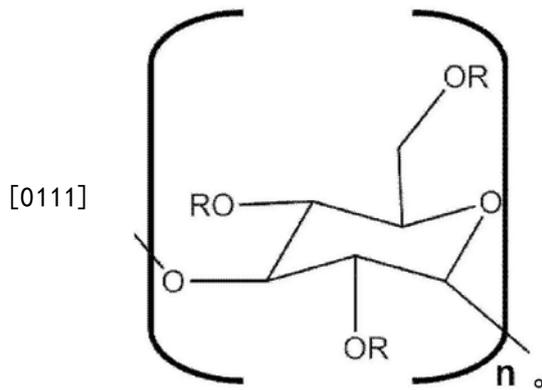
[0106] 具有一个或多个具有烷基基团的取代基的本文碳链的示例包括具有一个或多个取代基甲基、乙基和/或丙基基团的链。甲基烷基基团的示例包括 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$,二者均为具有甲基取代基的丙基基团。在这些示例的每一个中,所述链的第一碳原子醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体,并且所述链的最后一个碳原子连接至带正电的基团。当带正电的基团为取代的铵基团时,这些示例的每一个中,所述链的最后一个碳原子由结构I中的C表示。

[0107] 在某些实施方案中,本文公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可包含一类带正电的有机基团作为R基团。例如,醚键结合至聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体的一个或多个带正电的有机基团可为三甲基铵羟丙基基团(结构II);因此,该具体示例中的R基团将独立地为氢和三甲基铵羟丙基基团。

[0108] 另选地,本文公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可包含两种或更多种不同类型的带正电的有机基团作为R基团。

[0109] 本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可包含例如至少一个非离子有机基团和至少一个阴离子基团。又如,本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可包含至少一个非离子有机基团和至少一个带正电的有机基团。

[0110] 所公开的本发明还涉及包含由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液:



[0112] 就该结构化学式而言, n 可为至少6, 并且每个R可独立地为H或带正电的有机基团。此外, 聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。包含聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液具有至少约10厘泊(cps)的粘度。水性胶体或水性溶液中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可为本文所公开的任何醚化合物。

[0113] 包含本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液具有至少约10cPs的粘度。另选地, 本文水性胶体或水性溶液具有例如至少约100、250、500、750、1000、1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000、5500、6000、6500、7000、7500、8000、8500、9000、9500、10000、10500、11000、12000、13000、14000、15000、20000、30000、40000、50000、60000、70000、80000、90000、或100000cPs (或介于100和100000cPs之间的任何整数) 的粘度。

[0114] 可在例如介于约3°C至约110°C之间(或介于3和110°C之间的任何整数)的任何温度下, 测定水性胶体或水性溶液的粘度。另选地, 粘度可在介于约4°C至30°C之间, 或介于约20°C至25°C之间的温度下测定。粘度可在环境压力(约760托)或任何其它较高或较低压力下测定。

[0115] 本文所公开的水性胶体或水性溶液的粘度可使用粘度计或流变仪, 或使用本领域已知的任何其它方法测定。本领域的技术人员应当理解, 可使用流变仪测定表现出剪切致稀行为或剪切增稠行为的本发明那些水性胶体和水性溶液(即粘度随流动条件而变化的液体)的粘度。此类实施方案的粘度可在例如约10至1000rpm(每分钟转数)(或介于10和1000rpm之间的任何整数)的旋转剪切速率下测定。另选地, 粘度可在约10、60、150、250、或600rpm的旋转剪切速率下测定。

[0116] 本文公开的水性胶体或水性溶液的pH可介于约2.0至约12.0之间。另选地, pH可为约2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0; 或介于5.0至约12.0之间; 或介于约4.0至约8.0之间; 或介于约3.0和11.0之间。在某些实施方案中, 水性胶体或水性溶液的粘度在介于约3.0和11.0之间的pH下没有大幅波动。

[0117] 本文含水组合物如水性胶体或水性溶液可包含具有至少约20重量%水的溶剂。在其它实施方案中, 溶剂为例如至少约30、40、50、60、70、80、90、或100重量%的水(或介于20和100重量%之间的任何整数值)。

[0118] 本文公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可以例如至少约0.01%、0.05%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、

28%、29%、或30%的重量百分比(重量%)存在于水性胶体或水性溶液中。

[0119] 本文水性胶体或水性溶液可包含除了一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物以外的其它组分。例如,所述水性胶体或水性溶液可包含一种或多种盐如钠盐(例如NaCl、Na₂SO₄)。盐的其它非限制性示例包括具有以下的那些:(i) 铝、铵、钡、钙、铬(II或III)、铜(I或II)、铁(II或III)、氢、铅(II)、锂、镁、锰(II或III)、汞(I或II)、钾、银、钠、铯、锡(II或IV)、或锌阳离子,和(ii) 乙酸根、硼酸根、溴酸根、溴离子、碳酸根、氯酸根、氯离子、亚氯酸根、铬酸根、氰氨根、氰根、重铬酸根、磷酸二氢根、氰铁酸根、亚铁氰酸根、氟离子、碳酸氢根、磷酸氢根、硫酸氢根、硫氢根、亚硫酸氢根、氢负离子、氢氧根、次氯酸根、碘酸根、碘离子、硝酸根、氮负离子、亚硝酸根、草酸根、氧负离子、高氯酸根、高锰酸根、过氧根、磷酸根、磷负离子、亚磷酸根、硅酸根、锡酸根、亚锡酸根、硫酸根、硫负离子、亚硫酸根、酒石酸根、或硫氰酸根阴离子。因此,具有得自上文(i)的阳离子和得自上文(ii)的阴离子的任何盐可存在于例如水性胶体或水性溶液中。盐可以例如约.01%至约10.00%(或介于.01和10.00之间的任何百分比增量)的重量%存在于水性胶体或水性溶液中。

[0120] 本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物以阳离子形式存在于水性胶体或水性溶液中。本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的阳离子基团可与可存在于水性胶体或水性溶液中的盐阴离子相互作用。此类盐阴离子可为上文(ii)中所列那些中的任一种(例如氯阴离子)。

[0121] 在另选的实施方式中,包含本文聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的组合物可以是非水的(例如干燥组合物)。此类实施方式的示例包括粉末、颗粒、微胶囊、薄片、或任何其它形式的颗粒物。其它示例包括较大的组合物如球剂、条状物、内核、小珠、片剂、棒状物、或其它凝聚物。本文的非水或干燥组合物通常具有小于3、2、1、0.5、或0.1重量%的包含于其中的水。

[0122] 包含于所公开组合物中的某些实施方式中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可采用本领域已知的任何方法交联。此类交联剂可为硼酸盐交联剂,其中硼酸根来自例如任何含硼化合物(例如硼酸、二硼酸盐、四硼酸盐、五硼酸盐、聚合化合物如Polybor[®]、硼酸聚合化合物、碱性硼酸盐)。另选地,交联可具有多价金属如钛或锆。可使用例如含钛(IV)化合物如乳酸钛铵、三乙醇胺合钛、乙酰丙酮钛、和钛的多羟基配合物,提供钛交联。可使用例如含锆(IV)化合物如乳酸锆、碳酸锆、乙酰丙酮锆、三乙醇胺合锆、二异丙基胺乳酸锆、和锆的多羟基配合物,提供锆交联。还另选地,交联可具有美国专利4462917、4464270、4477360和4799550中所述的任何交联试剂,所述文献均以引用方式并入本文。交联剂(例如硼酸盐)可以例如约0.2%至20重量%,或约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、或20重量%的浓度存在于本文含水组合物中。

[0123] 本文所公开的交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与其未交联的对应物相比,在水性溶液中通常具有较高的粘度。此外,交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与其未交联的对应物相比,可具有提高的剪切增稠行为。

[0124] 本文组合物可任选包含一种或多种活性酶。适宜酶的非限制性示例包括蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、过氧化物酶、脂解酶(例如金属脂解酶)、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶(例如芳基酯酶、聚酯酶)、过水解酶、角质酶、果胶酶、果胶酸裂合酶、甘露聚糖酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶(例如胆碱氧化酶)、酚氧化酶、脂肪氧合酶、木质酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、麦芽聚糖酶、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶、金属

蛋白酶、果糖胺氧化酶、葡糖淀粉酶、阿拉伯糖呋喃糖苷酶、植酸酶、异构酶、转移酶和淀粉酶。如果包含一种或多种酶,则它可以例如约0.0001-0.1重量%(例如0.01-0.03重量%)活性酶(例如以纯酶蛋白质计算)包含于本文组合物中。

[0125] 一种或多种纤维素酶可任选包含于本文所公开的组合物中。本文纤维素酶可具有内切型纤维素酶活性(EC 3.2.1.4)、外切型纤维素酶活性(EC 3.2.1.91)、或纤维二糖酶活性(EC 3.2.1.21)。本文纤维素酶为在适于保持纤维素酶活性的条件下具有活性的“活性纤维素酶”;确定此类适宜条件属于本领域的技术。除了能够降解纤维素以外,纤维素酶在某些实施方案中也可降解纤维素醚衍生物如羧甲基纤维素。预计对纤维素酶不稳定的纤维素醚衍生物的示例公开于美国专利7012053、7056880、6579840、7534759和7576048中。

[0126] 本文纤维素酶可来源于任何微生物源,如细菌或真菌。包括化学改性的纤维素酶或蛋白质工程化突变纤维素酶。适宜的纤维素酶包括但不限于来自芽孢杆菌属、假单胞菌属、链霉菌属、木霉属、腐质霉属、镰孢属、草根霉属和枝顶孢属的纤维素酶。又如,纤维素酶可来源于特异腐质霉、嗜热毁丝霉或尖孢镰刀菌;这些和其它纤维素酶公开于美国专利4435307、5648263、5691178、5776757和7604974中,所有文献均以引用方式并入本文。示例性里氏木霉纤维素酶公开于美国专利4689297、5814501、5324649、以及国际专利申请公布W092/06221和W092/06165中,所有文献均以引用方式并入本文。示例性芽孢杆菌属纤维素酶公开于美国专利6562612中,所述文献以引用方式并入本文。纤维素酶如上述任何纤维素酶优选为缺乏N-末端信号肽的成熟形态。可用于本文的可商购获得的纤维素酶包括CELLUZYME[®]和CAREZYME[®](Novozymes A/S);CLAZINASE[®]和PURADAX[®]HA(DuPont Industrial Biosciences)、和KAC-500(B)[®](Kao Corporation)。

[0127] 另选地,本文纤维素酶可由本领域已知的任何途径制得,如美国专利4435307、5776757和7604974中所述,所述文献以引用方式并入本文。例如,纤维素酶可在异源表达体系(如微生物或真菌异源表达体系)中重组制得。异源表达体系的示例包括细菌(例如大肠杆菌、芽孢杆菌)和真核体系。真核体系可采用例如酵母(例如毕赤酵母、酿酒酵母)或真菌(例如木霉菌属如里氏木霉、曲霉属如黑曲霉)表达体系。

[0128] 当制备所公开的组合物时,可将一种或多种纤维素酶作为成分直接加入。另选地,一种或多种纤维素酶可间接(无意地)提供于所公开的组合物中。例如,纤维素酶因存在于用于制备所述组合物的非纤维素酶制剂中,从而可提供于本文组合物中。向其间接提供纤维素酶的组合物中的纤维素酶可以例如约0.1-10ppb(例如小于1ppm)存在。由于使用聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物替代纤维素醚化合物,本文组合物的有益效果在于可使用可具有本底纤维素酶活性的非纤维素酶制剂,而无需担心葡聚糖醚的期望效应因本底纤维素酶活性而失效。

[0129] 在某些实施方案中,纤维素酶可以是热稳定性的。纤维素酶热稳定性是指酶在高温(如约60-70℃)下暴露一段时间(例如约30-60分钟)后保持活性的能力。可通过以分钟、小时或天给出的纤维素酶半衰期($t_{1/2}$),测定其热稳定性,在此期间纤维素酶的一半活性在限定条件下损失。

[0130] 在某些实施方案中,纤维素酶在广泛pH值范围内(例如中性或碱性pH如~7.0至~11.0的pH)可以是稳定的。此类酶在此类pH条件下,可在预定时间段(如至少约15分钟、30分钟或1小时)保持稳定。

[0131] 例如,至少一种、两种或更多种纤维素酶可被包含于所述组合物中。本文组合物中纤维素酶的总量通常为适于在所述组合物中使用纤维素酶之目的量(“有效量”)。例如,旨在改善包含纤维素的织物的感觉和/或外观的组合物中纤维素酶的有效量为在织物感觉方面产生可测改善的量(如改善织物光滑性和/或外观,移除趋于降低织物外观锐度的绒球和纤维)。又如,本文织物石磨水洗组合物中纤维素酶的有效量为将提供所期望效应的量(例如在接缝中和在织物面料上产生磨损和褪色外观)。本文组合物中的纤维素酶的量也可取决于例如其中使用所述组合物的工艺参数(例如设备、温度、时间等)和纤维素酶活性。其中处理织物的含水组合物中纤维素酶的有效浓度可易于由技术人员测定。在织物护理过程中,纤维素酶可以例如最低约0.01-0.1ppm总纤维素酶蛋白质,或约0.1-10ppb总纤维素酶蛋白质(例如小于1ppm)至最高约100、200、500、1000、2000、3000、4000、或5000ppm总纤维素酶蛋白质的浓度存在于其中处理织物的含水组合物(例如洗涤液体)中。

[0132] 本文聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚对纤维素酶降解是基本上或完全稳定的(耐抗的)。例如,聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物被一种或多种纤维素酶降解的百分比小于10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、或1%,或为0%。可通过例如比较用纤维素酶处理一段时间(例如~24小时)之前和之后聚合物的分子量,测定此降解百分比。

[0133] 本发明的水性胶体和水性溶液可具有剪切致稀行为或剪切增稠行为。剪切致稀行为观察为水性胶体或水性溶液的粘度随剪切速率提高而减小,而剪切增稠行为观察为水性胶体或水性溶液的粘度随剪切速率提高而增加。本文水性溶液剪切致稀行为或剪切增稠行为的调节归因于聚 α -1,3-葡聚糖醚组合物和含水组合物的混合。因此,可将一种或多种本发明聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物加入到含水液体组合物中,以调节其流变学特征(即调节含水液体、溶液或混合物的流动特性)。而且,可将一种或多种本发明聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物加入到含水组合物中,以调节其粘度。

[0134] 可通过测定随旋转剪切速率提高(例如约10rpm至约250rpm)的粘度,观察本发明水性胶体和水性溶液的流变特性。例如,本文所公开的水性胶体或水性溶液的剪切致稀行为可观察为,随着旋转剪切速率从约10rpm增至60rpm,从10rpm增至150rpm,从10rpm增至250rpm,从60rpm增至150rpm,从60rpm增至250rpm,或从150rpm增至250rpm,粘度(cPs)下降至少约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或95%(或介于5%和95%之间的任何整数)。又如,本文所公开的水性胶体或水性溶液的剪切增稠行为可观察为,随着旋转剪切速率从约10rpm增至60rpm,从10rpm增至150rpm,从10rpm增至250rpm,从60rpm增至150rpm,从60rpm增至250rpm,或从150rpm增至250rpm,粘度(cPs)增加至少约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%、125%、150%、175%、或200%(或介于5%和200%之间的任何整数)。

[0135] 本文所公开的水性胶体或水性溶液可为个人护理产品、药学产品、食物产品、家用产品或工业产品形式,和/或包含于其中。本文聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可用作这些产品中每一种的增稠剂和/或分散剂。如果需要,此类增稠剂可与一种或多种其它类型的增稠剂一起使用,如美国专利8541041中所公开的那些,所述文献的公开内容以引用方式并入本文。

[0136] 本文个人护理产品没有具体的限制,并且包括例如护肤组合物、化妆品组合物、抗真菌组合物、和抗菌组合物。本文个人护理产品可为例如洗剂、霜膏、糊剂、香脂、油膏剂、润发油、凝胶、液体、这些的组合等的形式。如果需要,本文公开的个人护理产品可包含至少一种活性成分。一般来讲,认为活性成分是产生预期药理效应的成分。

[0137] 在某些实施方案中,可将护肤产品施用于皮肤,以解决与缺乏水分相关的皮肤损伤。也可使用护肤产品来解决皮肤视觉外观(例如减少起皮、开裂和/或发红的皮肤外观)和/或皮肤触觉感受(例如降低皮肤粗糙度和/或干燥度,同时改善皮肤柔软度和敏感度)。护肤产品通常可包含至少一种活性成分以治疗或预防皮肤疾病,提供美容效果,或向皮肤提供保湿有益效果,所述活性成分如氧化锌、凡士林、白凡士林、矿物油、鱼肝油、羊毛脂、聚二甲基硅氧烷、硬脂肪、维生素A、尿囊素、炉甘石、高岭土、甘油、或胶状燕麦、以及这些的组合。护肤产品可包含例如一种或多种天然保湿因子,如神经酰胺、透明质酸、甘油、角鲨烷、氨基酸、胆固醇、脂肪酸、三甘油酯、磷脂、糖鞘脂、脲、亚油酸、糖胺聚糖、黏多糖、乳酸钠、或吡咯烷酮甲酸钠。可包含于护肤产品中的其它成分包括但不限于甘油酯、杏仁油、低芥酸菜籽油、角鲨烷、角鲨烯、椰油、玉米油、霍霍巴油、霍霍巴蜡、卵磷脂、橄榄油、红花油、芝麻油、牛油脂、大豆油、甜杏仁油、向日葵油、茶树油、牛油脂、棕榈油、胆固醇、胆固醇酯、蜡酯、脂肪酸、和橙油。

[0138] 本文个人护理产品也可为例如以下形式:化妆品、唇膏、睫毛膏、胭脂、粉底、胭脂、眼线、唇线笔、唇彩、其它化妆品、防晒霜、防晒乳、指甲油、摩丝、喷发胶、定型发胶、护甲霜、沐浴露、沐浴乳、沐浴液、洗面奶、洗发水、毛发调理剂(免洗型或洗去型)、润丝膏、染发剂、毛发着色产品、亮发产品、护发素、毛发抗毛躁产品、发梢分叉端修复产品、润唇膏、皮肤调理剂、冷霜、保湿剂、身体喷雾剂、肥皂、身体磨砂剂、去角质剂、收敛剂、紧肤水、脱毛剂、烫发液、去头屑制剂、止汗剂组合物、除臭剂、剃须产品、剃须前产品、剃须后产品、清洁剂、皮肤凝胶、冲洗剂、牙粉组合物、牙膏、或漱口水。

[0139] 本文药学产品可为例如乳液、液体、酞剂、凝胶、悬浮液、溶液、霜膏或油膏剂的形式。而且,本文药学产品可为本文所公开的任何个人护理产品形式,如抗菌或抗真菌组合物。药学产品还可包含一种或多种药学上可接受的载体、稀释剂和/或药学上可接受的盐。本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物也可用于胶囊、包封材料、片剂包衣中,并且作为药物和药剂的赋形剂。

[0140] 本文食物产品的非限制性示例包括蔬菜饼、肉饼和豆饼;再成形海鲜;再成形奶酪棒;奶油汤;卤汁和酱汁;沙拉酱;蛋黄酱;洋葱圈;果酱、果冻和糖浆;饼馅;马铃薯产品如炸薯条和膨化薯条;油炸食品、煎饼/华夫饼和蛋糕的面糊;宠物食品;饮料;冷冻甜品;冰淇淋;发酵乳制品如干酪、酸奶、奶酪和酸乳酪;蛋糕糖霜和蛋糕淋面;植脂奶油;发酵的和未经发酵的焙烤产品;等等。

[0141] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物、水性胶体和含水组合物可用于向食物产品(或任何个人护理产品、药学产品或工业产品)提供例如以下物理特性中的一种或多种:增稠性、冻/融稳定性、润滑性、保湿性和释水性、质地、浓稠度、保水性、乳化性、粘合性、悬浮性、分散性、和凝胶化。本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可通常以例如约0.01至约5重量%的含量用于食物产品中。

[0142] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可以提供所期望增

稠度和/或分散度的量被包含于食品或任何其它可摄入材料(例如肠道药物制剂)中。例如,产品中聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的浓度或含量按重量计可为约0.1-3重量%、0.1-4重量%、0.1-5重量%、或0.1-10重量%。

[0143] 本文家用和/或工业产品可为例如以下形式:干墙带条粘接化合物;砂浆;泥浆;水泥灰泥;喷膏;水泥粉刷;粘合剂;糊剂;墙壁/吊顶调质剂;用于流延成型、挤出成型、注塑和陶瓷的粘结剂和加工助剂;用于杀虫剂、除草剂和化肥的喷雾粘附剂和悬浮/分散助剂;织物护理产品如织物软化剂和衣物洗涤剂;硬质表面清洁剂;空气清新剂;聚合物乳液;凝胶如水基凝胶;表面活性剂溶液;涂料如水基涂料;保护性涂层;粘合剂;密封剂和填缝剂;油墨如水基油墨;金属加工液;电镀、磷化、镀锌和/或普通金属清洁操作中所用的乳液基金属清洁液;液压流体(如井下操作中用于压裂的那些);和含水矿浆。

[0144] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可以提供所期望增稠度或分散度的量被包含于例如个人护理产品、药学产品、家用产品或工业产品中。产品中聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物以重量计的浓度或含量的示例可为约0.1-3重量%,1-2重量%,1.5-2.5重量%,2.0重量%,0.1-4重量%,0.1-5重量%,或0.1-10重量%。

[0145] 本文公开的组合物可为织物护理组合物形式。本文织物护理组合物可用于例如手洗、机洗和/或其它用途,如织物浸泡和/或预处理。织物护理组合物可采取例如衣物洗涤剂;织物调理剂;任何洗涤-、漂洗-、或烘干机-添加产品;单位剂型;或喷雾剂形式。液体形式的织物护理组合物可为如本文所公开的含水组合物形式。在其它方面,织物护理组合物可为干燥形式,如颗粒状洗涤剂或烘干机-添加的织物软化剂片。本文织物护理组合物的其它非限制性示例包括:颗粒或粉末形式的多用途或重垢型洗涤剂;液体、凝胶或糊剂形式的多用途或重垢型洗涤剂;液体或干燥精细织物(例如精致织物)洗涤剂;清洁助剂如漂白添加剂、“去污棒”或预处理物;载有基底的产品如干擦拭物和湿擦拭物、垫或海绵;喷剂和雾化剂。

[0146] 本文洗涤剂组合物可为任何可用形式,如为粉末、颗粒、糊剂、条块、单位剂型、或液体。液体洗涤剂可以是含水的,通常包含至多约70重量%的水和0重量%至约30重量%的有机溶剂。它也可仅为包含约30重量%水的致密凝胶类型的形式。

[0147] 本文洗涤剂组合物通常包含一种或多种表面活性剂,其中所述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、以及它们的混合物。在一些实施方案中,所述表面活性剂的含量按所述洗涤剂组合物的重量计为约0.1%至约60%,而在另外的实施方案中,所述含量为约1%至约50%,而在其它实施方案中,所述含量为从约5%至约40%。洗涤剂通常包含0重量%至约50重量%的阴离子表面活性剂,如直链烷基苯磺酸盐(LAS)、 α -烯烴磺酸盐(AOS)、烷基硫酸盐(脂肪醇硫酸盐)(AS)、醇乙氧基硫酸盐(AEOS或AES)、仲烷基磺酸盐(SAS)、 α -磺基脂肪酸甲酯;烷基或链烯基琥珀酸、或皂。此外,洗涤剂组合物可任选包含0重量%至约40重量%的非离子表面活性剂,如醇乙氧基化物(AEO或AE)、羧化醇乙氧基化物、壬基酚乙氧基化物、烷基聚葡糖苷、烷基二甲基胺氧化物、乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺、脂肪酸单乙醇酰胺、或多羟基烷基脂肪酸酰胺(如例如W0 92/06154中所述,所述文献以引用方式并入本文)。

[0148] 本文洗涤剂组合物通常包含一种或多种洗涤剂助洗剂或助洗剂体系。在掺入至少

一种助洗剂的一些实施方案中,所述清洁组合物包含按所述组合物的重量计至少约1%,约3%至约60%,或甚至约5%至约40%的助洗剂。助洗剂包括但不限于:聚磷酸的碱金属盐、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;聚羧酸盐化合物;醚羟基聚羧酸盐;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;和羧甲基氧基琥珀酸;聚乙酸(如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸)的多种碱金属盐、铵盐和取代的铵盐;以及聚羧酸盐,如苯六甲酸、琥珀酸、柠檬酸、氧联二琥珀酸、聚马来酸、苯1,3,5-三甲酸、羧甲基氧基琥珀酸以及它们的可溶性盐。实际上,预期任何合适的助洗剂将应用于本发明的各种实施方案。洗涤剂助洗剂或络合剂的示例包括沸石、二磷酸盐、三磷酸盐、膦酸盐、柠檬酸盐、次氨基三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTMPA)、烷基琥珀酸或链烯基琥珀酸、可溶性硅酸盐或层状硅酸盐(例如来自Hoechst的SKS-6)。所述洗涤剂也可未构建的,即基本上不含洗涤剂助洗剂。

[0149] 在一些实施方案中,助洗剂形成水溶性硬度离子配合物(例如螯合助洗剂),如柠檬酸盐和聚磷酸盐(例如三聚磷酸钠与六水合三聚磷酸钠、三聚磷酸钾、以及三聚磷酸钠与三聚磷酸钾的混合物等)。预期任何适宜的助洗剂将应用于本发明,包括本领域已知的那些(参见例如EP2100949)。

[0150] 在一些实施方案中,用于本发明的助洗剂包括磷酸盐助洗剂和非磷酸盐助洗剂。在一些实施方案中,助洗剂为磷酸盐助洗剂。在一些实施方案中,助洗剂为非磷酸盐助洗剂。如果存在,助洗剂的用量按所述组合物的重量计为0.1%至80%,或5%至60%,或10%至50%。在一些实施方案中,产品包含磷酸盐助洗剂和非磷酸盐助洗剂的混合物。适宜的磷酸盐助洗剂包括单磷酸盐、二磷酸盐、三聚磷酸盐或低聚磷酸盐,包括这些化合物的碱金属盐,包括钠盐。在一些实施方案中,助洗剂可为三聚磷酸钠(STPP)。另外,所述组合物可包含碳酸盐和/或柠檬酸盐,优选有助于获得中性pH组合物的柠檬酸盐。其它适宜的非磷酸盐助洗剂包括多元羧酸和它们部分或完全中和的盐的均聚物和共聚物,单体多元羧酸和羟基羧酸以及它们的盐。在一些实施方案中,上述化合物的盐包括铵和/或碱金属盐,即锂盐、钠盐和钾盐,包括钠盐。适宜多元羧酸包括无环、脂环、杂环和芳族羧酸,其中在一些实施方案中,它们可包含至少两个羧基,其在每种情况下彼此间隔,在一些情况下,间隔不大于两个碳原子。

[0151] 本文洗涤剂组合物可包含至少一种螯合剂。适宜的螯合剂包括但不限于铜、铁和/或锰螯合剂、以及它们的混合物。在其中使用至少一种螯合剂的实施方案中,所述组合物包含按所述组合物的重量计约0.1%至约15%,或甚至约3.0%至约10%的螯合剂。

[0152] 本文洗涤剂组合物可包含至少一种沉积助剂。适宜的沉积助剂包括但不限于聚乙二醇;聚丙二醇;聚羧酸盐;去垢聚合物,如聚对苯二甲酸;粘土,如高岭土、蒙脱土、绿坡缕石、伊利石、膨润土、多水高岭土;以及它们的混合物。

[0153] 本文洗涤剂组合物可包含一种或多种染料转移抑制剂。合适的聚合物染料转移抑制剂包括但不限于:聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺N-氧化物聚合物、N-乙烯吡咯烷酮与N-乙烯咪唑的共聚物、聚乙烯噁唑烷酮和聚乙烯咪唑或它们的混合物。附加的染料转移抑制剂包括锰酞菁、过氧化物酶、聚乙烯吡咯烷酮聚合物、多胺N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮与N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑和/或它们的混合物;螯合剂,其示例包括乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺五亚甲基膦酸(DTPMP)、羟基乙烷二膦酸

(HEDP)、乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、丙二胺四乙酸(PDTA)、2-羟基吡啶-N-氧化物(HPNO)或甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、谷氨酸N,N-二乙酸[N,N-二羧甲基谷氨酸四钠盐(GLDA)]、次氨基三乙酸(NTA)、4,5-二羟基间苯二磺酸、柠檬酸及其任何盐、N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、三乙烯四胺六乙酸(TTHA)、N-羟乙基亚氨基二乙酸(HEIDA)、二羟乙基甘氨酸(DHEG)、乙二胺四丙酸(EDTP)、以及它们的衍生物,这些可单独使用或与上述任何一者组合使用。在其中使用至少一种染料转移抑制剂的实施方案中,本文组合物可包含按所述组合物的重量计约0.0001%至约10%,约0.01%至约5%,或甚至约0.1%至约3%的染料转移抑制剂。

[0154] 本文洗涤剂组合物可包含硅酸盐。在这些实施方案的一些中,使用硅酸钠(例如二硅酸钠、偏硅酸钠和/或结晶层状硅酸钠)。在一些实施方案中,按组合物的重量计,硅酸盐以约1%至约20%的含量存在。在一些实施方案中,按组合物的重量计,硅酸盐以约5%至约15%的含量存在。

[0155] 本文洗涤剂组合物可包含分散剂。合适的水溶性有机材料包括但不限于均聚酸或共聚酸或它们的盐,其中多元羧酸包含至少两个彼此相隔不超过两个碳原子的羧基。

[0156] 本文洗涤剂组合物还可包含一种或多种酶。酶的示例包括以下的任何组合:蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、过氧化物酶、脂解酶(例如金属脂解酶)、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶(例如芳基酯酶、聚酯酶)、过水解酶、角质酶、果胶酶、果胶裂合酶、甘露聚糖酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶(例如胆碱氧化酶、酚氧化酶)、酚氧化酶、脂肪氧合酶、木质酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、麦芽聚糖酶、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶、金属蛋白酶、果糖胺氧化酶、葡糖淀粉酶、 α -淀粉酶、 β -淀粉酶、半乳糖苷酶、半乳糖聚糖酶、过氧化氢酶、卡拉胶酶、透明质酸酶、角蛋白酶、乳糖酶、木质酶、过氧化物酶、磷酸酶、聚半乳糖醛酸酶、支链淀粉酶、鼠李糖半乳糖醛酸酶、鞣酸酶、转谷氨酰胺酶、木葡聚糖酶、木糖苷酶、金属蛋白酶、阿拉伯糖呋喃糖苷酶、植酸酶、异构酶、转移酶和/或淀粉酶。

[0157] 上文所公开的任何纤维素酶被设想用于所公开的洗涤剂组合物中。适宜的纤维素酶包括但不限于特异腐质霉纤维素酶(参见例如美国专利4435307)。设想用于本文的示例性纤维素酶是对于纺织物具有颜色护理有益效果的那些。提供颜色护理有益效果的纤维素酶的示例公开于EP0495257、EP0531372、EP531315、W096/11262、W096/29397、W094/07998; W098/12307; W095/24471、W098/08940和美国专利5457046、5686593和5763254中,所有文献均以引用方式并入本文。可用于洗涤剂中的可商购获得的纤维素酶的示例包括CELLUSOFT[®]、CELLUCLEAN[®]、CELLUZYME[®]、和 CAREZYME[®](Novo Nordisk A/S和Novozymes A/S); CLAZINASE[®]、PURADAX HA[®]、和REVITALENZ[™](DuPont Industrial Biosciences); BIOTOUGH[®](AB Enzymes); 和KAC-500(B)[™](Kao Corporation)。其它纤维素酶公开于例如US7595182、US8569033、US7138263、US3844890、US4435307、US4435307、和GB2095275中。

[0158] 在本发明的一些实施方案中,本发明的洗涤剂组合物可包含一种或多种酶,每种酶的含量按所述组合物的重量计为约0.00001%至约10%,并且余量为按组合物重量计的清道剂材料。在本发明的某些其它实施方案中,所述洗涤剂组合物还包含酶,每种酶的含量按所述组合物的重量计为约0.0001%至约10%,约0.001%至约5%,约0.001%至约2%,约0.005%至约0.5%。

[0159] 适宜的蛋白酶包括动物、植物或微生物来源的那些。在一些实施方案中,使用微生物蛋白酶。在一些实施方案中,包括经化学改性或经基因修饰的突变体。在一些实施方案中,所述蛋白酶是丝氨酸蛋白酶,优选碱性微生物蛋白酶或胰蛋白酶样蛋白酶。碱性蛋白酶的示例包括枯草杆菌蛋白酶,尤其是来源于芽孢杆菌属的那些枯草杆菌蛋白酶(例如,枯草杆菌蛋白酶、迟缓芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶、解淀粉芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶、枯草菌溶素、枯草杆菌蛋白酶309、枯草杆菌蛋白酶147、和枯草杆菌蛋白酶168)。其它示例包括美国专利RE34606、5955340、5700676、6312936和6482628中所述的那些突变体蛋白酶,所述文献均以引用方式并入本文。其它蛋白酶示例包括但不限于胰蛋白酶(例如猪源或牛源的胰蛋白酶),以及W089/06270中所述的镰孢属蛋白酶。在一些实施方案中,可商购获得的蛋白酶包括但不限于MAXATASE[®]、MAXACAL[™]、MAXAPEM[™]、

OPTICLEAN[®]、OPTIMASE[®]、PROPERASE[®]、PURAFECT[®]、PURAFECT[®] OXP、PURAMAX[™]、EXCELLASE[™]、PREFERENZ[™]蛋白酶(例如P100、P110、P280)、EFFECTENZ[™]蛋白酶(例如P1000、P1050、P2000)、EXCELLENZ[™]蛋白酶(例如P1000)、ULTIMASE[®]、和PURAFAST[™](Genencor); ALCALASE[®]、SAVINASE[®]、PRIMASE[®]、DURAZYM[™]、POLARZYME[®]、OVOZYME[®]、KANNASE[®]、LIQUANASE[®]、NEUTRASE[®]、RELEASE[®]和ESPERASE[®](Novozymes): BLAP[™]和BLAP[™]变体(Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Duesseldorf, Germany)、和KAP(B.alkalophilus subtilisin;Kao Corp., Tokyo, Japan)。各种蛋白酶描述于W095/23221、W092/21760、W009/149200、W009/149144、W009/149145、W011/072099、W010/056640、W010/056653、W011/140364、W012/151534、美国专利公布2008/0090747和美国专利5801039、5340735、5500364、5855625、RE34606、5955340、5700676、6312936、6482628、8530219、以及各种其它专利中。在某些其它实施方案中,中性金属蛋白酶可用于本发明中,包括但不限于W01999014341、W01999033960、W01999014342、W01999034003、W02007044993、W02009058303和W02009058661中所述的中性金属蛋白酶,所有文献均以引用方式并入本文。示例性金属蛋白酶包括nprE(在枯草芽孢杆菌中表达的中性金属蛋白酶重组形式)(参见例如W007/044993)和PMN(得自解淀粉芽孢杆菌的纯化中性金属蛋白酶)。

[0160] 适宜的甘露聚糖酶包括但不限于来源于细菌或真菌的那些。一些实施方案中包括经化学改性或经基因修饰的突变体。可用于本发明中的各种甘露聚糖酶是已知的(参见例如美国专利6566114、6602842和6440991,所有文献均以引用方式并入本文)。可用于本发明中的可商购获得的甘露聚糖酶包括但不限于MANNASTAR[®]、PURABRITE[™]、和MANNAWAY[®]。

[0161] 合适的脂肪酶包括来源于细菌或真菌的那些。包括化学改性的、蛋白分解改性的、或蛋白工程化的突变体。可用脂肪酶的示例包括来自以下种属的那些:腐质霉属(例如柔毛腐质霉,EP258068和EP305216;特异腐质霉属,W096/13580)、假单胞菌属(例如产碱假单胞菌或类产碱假单胞菌,EP218272;洋葱假单胞菌,EP331376;固氮斯氏假单胞菌,GB1372034;荧光假单胞菌和假单胞菌菌株SD 705,W095/06720和W096/27002;威斯康星假单胞菌,

W096/12012); 和芽孢杆菌属(例如枯草芽孢杆菌, Dartois等人, Biochemica et Biophysica Acta 1131:253-360; 嗜热脂肪芽孢杆菌, JP64/744992; 短小芽孢杆菌, W091/16422)。此外, 多种克隆的脂肪酶可用于本发明一些实施方案中, 包括但不限于沙门柏干酪青霉脂肪酶(参见Yamaguchi等人, Gene 103:61-67[1991])、白地霉脂肪酶(参见Schimada等人, J.Biochem., 106:383-388[1989]), 以及多种根霉属脂肪酶, 如德氏根霉脂肪酶(参见Hass等人, Gene 109:117-113[1991])、雪白根霉脂肪酶(Kugimiya等人, Biosci.Biotech.Biochem. 56:716-719[1992])和米根霉脂肪酶。可用于本文的其它脂肪酶包括例如W092/05249、W094/01541、W095/35381、W096/00292、W095/30744、W094/25578、W095/14783、W095/22615、W097/04079、W097/07202、EP407225和EP260105中所公开的那些。其它类型的脂肪酶多肽酶如角质酶也可用于本发明的一些实施方案中, 包括但不限于来源于门多萨假单胞菌的角质酶(参见W088/09367)和来源于豌豆根腐镰孢菌的角质酶(参见W090/09446)。可用于本文的某些可商购获得的脂肪酶的示例包括M1LIPASETM、LUMAFastTM、和LIPOMAXTM(Genencor); LIPEX[®]、LIPOLASE[®]和LIPOLASE[®]ULTRA(Novozymes); 和LIPASE PTM“Amano”(Amano Pharmaceutical Co.Ltd., Japan)。

[0162] 适宜的聚酯酶包括例如W001/34899、W001/14629和美国专利6933140中所公开的那些。

[0163] 本文洗涤剂组合物还可包含2,6-β-D-果聚糖水解酶, 其可有效地用于去除/清洁家庭和/或工业纺织物/衣物上存在的某些生物膜。

[0164] 适宜的淀粉酶包括但不限于来源于细菌或真菌的那些。一些实施方案中包括经化学改性或经基因修饰的突变体。可用于本发明的淀粉酶包括但不限于得自地衣芽孢杆菌的α-淀粉酶(参见例如GB1296839)。其它适宜的淀粉酶包括公开于W09510603、W09526397、W09623874、W09623873、W09741213、W09919467、W00060060、W00029560、W09923211、W09946399、W00060058、W00060059、W09942567、W00114532、W002092797、W00166712、W00188107、W00196537、W00210355、W09402597、W00231124、W09943793、W09943794、W02004113551、W02005001064、W02005003311、W00164852、W02006063594、W02006066594、W02006066596、W02006012899、W02008092919、W02008000825、W02005018336、W02005066338、W02009140504、W02005019443、W02010091221、W02010088447、W00134784、W02006012902、W02006031554、W02006136161、W02008101894、W02010059413、W02011098531、W02011080352、W02011080353、W02011080354、W02011082425、W02011082429、W02011076123、W02011087836、W02011076897、W094183314、W09535382、W09909183、W09826078、W09902702、W09743424、W09929876、W09100353、W09605295、W09630481、W09710342、W02008088493、W02009149419、W02009061381、W02009100102、W02010104675、W02010117511、和W02010115021中的那些, 所有文献均以引用方式并入本文。

[0165] 适宜的淀粉酶包括例如可商购获得的淀粉酶, 如STAINZYME[®]、STAINZYME PLUS[®]、NATALASE[®]、DURAMYL[®]、TERMAMYL[®]、TERMAMYL ULTRA[®]、FUNGAMYL[®]和BANTM(Novo Nordisk A/S和Novozymes A/S); RAPIDASE[®]、POWERASE[®]、PURASTAR[®]和PREFERENZTM(DuPont

Industrial Biosciences)。

[0166] 设想在组合物中使用的适宜过氧化物酶/氧化酶包括来源于植物、细菌或真菌的那些。包括化学改性的或蛋白工程化的突变体。可用于本文的过氧化物酶的示例包括来自鬼伞属的那些(例如灰色鬼伞, W093/24618、W095/10602、和W098/15257), 以及W02005056782、W02007106293、W02008063400、W02008106214、和W02008106215中标引的那些。可用于本文的可商购获得的过氧化物酶包括例如GUARDZYME™(Novo Nordisk A/S和Novozymes A/S)。

[0167] 在一些实施方案中, 在本发明组合物中过氧化物酶与过氧化氢或其来源(例如, 过碳酸盐、过硼酸盐或过硫酸盐)组合使用。在一些可供选择的实施方案中, 氧化酶与氧气组合使用。两种类型的酶均用于“溶液漂白”(即, 将染色织物与另一种织物一起在洗涤液体中洗涤时, 用于防止纺织物染料从染色织物转移到另一种织物), 优选连同增强剂一起(参见例如W0 94/12621和W0 95/01426)。适宜的过氧化物酶/氧化酶包括但不限于来源于植物、细菌或真菌的那些。一些实施方案中包括经化学改性或经基因修饰的突变体。

[0168] 可被包含于本文洗涤剂组合物中的酶可使用常规稳定剂稳定, 所述常规稳定剂如多元醇, 如丙二醇或甘油; 糖或糖醇; 乳酸; 硼酸或硼酸衍生物(如芳族硼酸酯)。

[0169] 本文洗涤剂组合物可包含约1重量%至约65重量%的洗涤剂助洗剂或配位剂, 如沸石、二磷酸盐、三磷酸盐、膦酸盐、柠檬酸盐、次氨基三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTMPA)、烷基琥珀酸或链烯基琥珀酸、可溶性硅酸盐或层状硅酸盐(例如来自Hoechst的SKS-6)。所述洗涤剂也可为未构建的, 即基本上不含洗涤剂助洗剂。

[0170] 在某些实施方案中, 洗涤剂组合物除了聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物以外, 还可包含一种或多种其它类型的聚合物。可用于本文的其它类型的聚合物的示例包括羧甲基纤维素(CMC)、聚(乙烯吡咯烷酮)(PVP)、聚乙二醇(PEG)、聚(乙烯醇)(PVA)、聚羧酸酯(如聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物、和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物)。

[0171] 本文洗涤剂组合物可包含漂白体系。例如, 漂白体系可包含H₂O₂源如过硼酸盐或过碳酸盐, 其可与形成过酸的漂白活化剂(如四乙酰乙二胺(TAED)或壬酰氧苯磺酸(NOBS))组合。另选地, 漂白体系可包含过氧酸(例如酰胺、酰亚胺或砷类型的过氧酸)。还另选地, 漂白体系可为包含过水解酶的酶漂白体系, 例如W02005/056783中所述的体系。

[0172] 本文洗涤剂组合物还可包含常规洗涤剂成分, 如织物调理剂、粘土、泡沫促进剂、抑泡剂、抗腐蚀剂、污垢悬浮剂、抗污垢再沉积剂、染料、杀菌剂、变色抑制剂、荧光增白剂、或香料。本文洗涤剂组合物的pH(在使用浓度下, 在水性溶液中测定)通常为中性或碱性的(例如约7.0至约11.0的pH)。

[0173] 可适于本文所公开用途的洗涤剂组合物的具体形式公开于例如US20090209445A1、US20100081598A1、US7001878B2、EP1504994B1、W02001085888A2、W02003089562A1、W02009098659A1、W02009098660A1、W02009112992A1、W02009124160A1、W02009152031A1、W02010059483A1、W02010088112A1、W02010090915A1、W02010135238A1、W02011094687A1、W02011094690A1、W02011127102A1、W02011163428A1、W02008000567A1、W02006045391A1、W02006007911A1、W02012027404A1、EP1740690B1、W02012059336A1、US6730646B1、W02008087426A1、W02010116139A1、和W02012104613A1中, 所有文献均以引用

方式并入本文。

[0174] 本文衣物洗涤剂组合物可任选为重垢型(多用途)衣物洗涤剂组合物。示例性重垢型衣物洗涤剂组合物包含去污表面活性剂(10%-40%重量/重量),包括阴离子去污表面活性剂(选自直链或支链或无规链的、取代或未取代的烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基烷氧基化硫酸盐、烷基磷酸盐、烷基膦酸盐、烷基羧酸盐、和/或它们的混合物)和任选的非离子表面活性剂(选自直链或支链或无规链的、取代或未取代的烷基烷氧基化醇,例如C8-C18烷基乙氧基化醇和/或C6-C12烷基酚烷氧基化物),其中阴离子去污表面活性剂(具有从6.0至9的亲水指数(HIc))与非离子去污表面活性剂的重量比大于1:1。适宜的去污表面活性剂还包括阳离子去污表面活性剂(选自烷基吡啶鎓化合物、烷基季铵化合物、烷基季磷化合物、烷基叔硫化合物、和/或它们的混合物);两性离子和/或两性去污表面活性剂(选自链烷醇胺磺基甜菜碱);两性表面活性剂;半极性非离子表面活性剂、以及它们的混合物。

[0175] 本文洗涤剂如重垢型衣物洗涤剂组合物可任选包含表面活性增强聚合物,所述表面活性增强聚合物由两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物(选自具有支化亲水性和疏水性特性的烷氧基化聚合物,如在0.05重量%-10重量%范围内的烷氧基化聚亚烷基胺)和/或无规接枝聚合物(通常包含具有选自以下的单体的亲水性主链:不饱和的C1-C6羧酸、醚、醇、醛、酮、酯、糖单元、烷氧基单元、马来酸酐、饱和多元醇如甘油、以及它们的混合物;以及选自以下的一个或多个疏水性侧链:C4-C25烷基基团、聚丙烯、聚丁烯、饱和C1-C6单羧酸的乙烯基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的C1-C6烷基酯、以及它们的混合物)组成。

[0176] 本文洗涤剂如重垢型衣物洗涤剂组合物可任选包含其它聚合物如去垢性聚合物(包括阴离子封端的聚酯,例如SRP1、包含至少一种选自以下的单体单元(多糖、二元羧酸、多元醇、以及它们的组合)的无规或嵌段构型的聚合物、基于对苯二甲酸乙二醇酯的无规或嵌段构型的聚合物及其共聚合物(例如REPEL-0-TEX SF、SF-2和SRP6、TEXCARE SRA100、SRA300、SRN100、SRN170、SRN240、SRN300和SRN325、MARLOQUEST SL)、抗再沉积聚合物(0.1重量%至10重量%)(包括羧酸酯聚合物,如包含至少一种单体的聚合物,所述单体选自丙烯酸、马来酸(或马来酸酐)、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸、亚甲基丙二酸、以及它们的任何混合物)、乙烯基吡咯烷酮均聚物和/或聚乙二醇(分子量在500至100,000Da范围内);和聚合羧酸酯(如马来酸酯/丙烯酸酯无规共聚物或聚丙烯酯均聚物)。

[0177] 本文洗涤剂如重垢型衣物洗涤剂组合物还可任选包含饱和或不饱和的脂肪酸,优选饱和或不饱和的C12-C24脂肪酸(0重量%至10重量%);除本文所公开聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物以外的沉积助剂(其示例包括多糖、纤维素聚合物、聚二烯丙基二甲基铵卤化物(DADMAC),以及无规或嵌段构型的DAD MAC与乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、咪唑、咪唑啉卤化物、以及它们混合物的共聚物,阳离子瓜尔胶,阳离子淀粉,阳离子聚丙烯酰胺,以及它们的混合物)。

[0178] 本文洗涤剂如重垢型衣物洗涤剂组合物还可任选包含染料转移抑制剂,其示例包括锰酞菁、过氧化物酶、聚乙烯吡咯烷酮聚合物、多胺N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑和/或它们的混合物;螯合剂,其示例包括乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺五亚甲基膦酸(DTPMP)、羟基乙烷二膦酸(HEDP)、乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、丙二胺四乙酸(PDTA)、2-羟基吡啶-N-氧化物(HPNO)、或甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、

谷氨酸N,N-二乙酸(N,N-二羧甲基谷氨酸四钠盐)(GLDA)、次氨基三乙酸(NTA)、4,5-二羟基间苯二磺酸、柠檬酸和它们的任何盐、N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、三乙烯四胺六乙酸(TTHA)、N-羟乙基亚氨基二乙酸(HEIDA)、二羟乙基甘氨酸(DHEG)、乙二胺四丙酸(EDTP)、以及它们的衍生物。

[0179] 本文洗涤剂如重垢型衣物洗涤剂组合物可任选包含基于硅氧烷或脂肪酸的抑泡剂;调色染料、钙离子和镁离子、可视信号成分、消泡剂(0.001重量%至约4.0重量%)、和/或结构剂/增稠剂(0.01重量%至5重量%,其选自甘油二酯和甘油三酯、二硬脂酸乙二醇酯、微晶纤维素、微纤维纤维素、生物聚合物、黄原胶、结冷胶、以及它们的混合物)。除了一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖化合物以外,此类结构剂/增稠剂也将被包含于所述洗涤剂中。

[0180] 本文洗涤剂可为例如重垢型干燥/固体衣物洗涤剂组合物的形式。此类洗涤剂可包含:(i)去污表面活性剂,如本文所公开的任何阴离子去污表面活性剂、本文所公开的任何非离子去污表面活性剂、本文所公开的任何阳离子去污表面活性剂、本文所公开的任何两性离子和/或两性去污表面活性剂、任何两性电解质表面活性剂、任何半极性非离子表面活性剂、以及它们的混合物;(ii)助洗剂,如任何无磷助洗剂(例如0重量%至小于10重量%范围内的沸石助洗剂)、任何磷酸盐助洗剂(例如0重量%至小于10重量%范围内的三聚磷酸钠)、柠檬酸、柠檬酸盐和次氨基三乙酸、任何硅酸盐(例如0重量%至小于10重量%范围内的硅酸钠或硅酸钾或偏硅酸钠);任何碳酸盐(例如0重量%至小于80重量%范围内的碳酸钠和/或碳酸氢钠)、以及它们的混合物;(iii)漂白剂,如任何光漂白剂(例如磺化酞菁锌、磺化酞菁铝、咕吨染料、以及它们的混合物)、任何疏水性或亲水性漂白活化剂(例如十二碳酰羟基苯磺酸盐、癸酰羟基苯磺酸盐、癸酰羟基苯甲酸或它们的盐、3,5,5-三甲基己酰羟基苯磺酸盐、四乙酰乙二胺-TAED、壬酰氧基苯磺酸盐-NOBS、腈季铵化合物、以及它们的混合物)、任何过氧化氢源(例如无机过氧化氢合物盐,其示例包括单或四水合过硼酸钠盐、过碳酸钠盐、过硫酸钠盐、过磷酸钠盐、或过硅酸钠盐)、任何预成形亲水性和/或疏水性过酸(例如过羧酸和盐、过碳酸和盐、perimidic acid和盐、过氧单硫酸和盐、以及它们的混合物);和/或(iv)任何其它组分如漂白催化剂(例如亚胺漂白增效剂,其示例包括亚胺阳离子和聚离子、亚胺两性离子、改性胺、改性氧化胺、N-磺酰亚胺、N-膦酰亚胺、N-酰基亚胺、噻二唑二氧化物、全氟亚胺、环糖酮、以及它们的混合物)、和含金属的漂白催化剂(例如铜、铁、钛、钆、钨、钼、或锰阳离子连同辅助金属阳离子如锌或铝和多价螯合剂如EDTA、乙二胺四(亚甲基膦酸))。

[0181] 本文所公开的组合物可为盘碟洗涤剂组合物的形式。盘碟洗涤剂的示例包括自动盘碟洗涤剂(通常用于盘碟洗涤机中)和手洗盘碟洗涤剂。盘碟洗涤剂组合物可为例如本文所公开的任何干燥或液体/含水形式。可被包含于盘碟洗涤剂组合物的某些实施方案中的组分包括例如一种或多种磷酸盐;氧基或氯基漂白剂;非离子表面活性剂;碱性盐(例如偏硅酸盐、碱金属氢氧化物、碳酸钠);本文所公开的任何活性酶;抗腐蚀剂(例如硅酸钠);消泡剂;减缓自陶瓷上去除釉料和图案的添加剂;香料;抗结块剂(在颗粒洗涤剂中);淀粉(在基于片剂的洗涤剂中);胶凝剂(在基于液体/凝胶的洗涤剂中);和/或砂(粉末状洗涤剂)。

[0182] 盘碟洗涤剂如自动盘碟洗涤机用洗涤剂或液体盘碟洗涤剂可包含(i)含量为0至10重量%的非离子表面活性剂,包括任何乙氧基化非离子表面活性剂、醇烷氧基化表面活性剂、环氧基封端的聚(烷氧基化)醇、或氧化胺表面活性剂;(ii)约5-60重量%范围内的助

洗剂,包括任何磷酸盐助洗剂(例如单磷酸盐、二磷酸盐、三聚磷酸盐、其它低聚-多磷酸盐、三聚磷酸钠-STPP)、任何无磷助洗剂(例如基于氨基酸的化合物,包括甲基甘氨酸二乙酸[MGDA]及其盐或衍生物、谷氨酸-N,N-二乙酸[GLDA]及其盐或衍生物、亚氨基二琥珀酸(IDS)及其盐或衍生物、羧甲基菊粉及其盐或衍生物、次氨基三乙酸[NTA]、二亚乙基三胺五乙酸[DTPA]、B-丙氨酸二乙酸[B-ADA]及其盐)、聚羧酸的共聚物和均聚物和它们的部分或完全中和的盐、0.5重量%至50重量%范围内的单体聚羧酸和羟基羧酸及其盐、或约0.1重量%至约50重量%范围内的磺化/羧基化聚合物;(iii)约0.1重量%至约10重量%范围内的干燥助剂(例如聚酯,尤其是阴离子聚酯,任选连同具有3至6个官能团(通常为有利于聚缩的酸、醇或酯官能团)的其它单体,聚碳酸酯-、聚氯酯-和/或聚脲-聚有机硅氧烷化合物或它们的前体化合物,尤其是活性环状碳酸酯和脲类型);(iv)约1重量%至约20重量%范围内的硅酸盐(例如硅酸钠或硅酸钾,如二硅酸钠、偏硅酸钠和结晶层状硅酸钠);(v)无机漂白剂(例如过氧化氢合物盐,如过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐和过硅酸盐)和/或有机漂白剂(例如有机过氧酸,如二酰基和四酰基过氧化物,尤其是双过氧化十二烷二酸、双过氧化十四烷二酸、和双过氧化十六烷二酸);(vi)漂白活化剂(例如约0.1重量%至约10重量%范围内的有机过酸前体)和/或漂白催化剂(例如锰三氮杂环壬烷和相关配合物;Co、Cu、Mn和Fe双二吡啶胺和相关配合物;和戊胺乙酸钴(III)和相关配合物);(vii)约0.1重量%至5重量%范围内的金属护理剂(例如苯并三唑、金属盐和配合物、和/或硅酸盐);和/或(viii)约0.01至5.0mg活性酶每克自动盘碟洗涤剂组合物范围内的本文所公开的任何活性酶、和酶稳定剂组分(例如低聚糖、多糖、和无机二价金属盐)。

[0183] 下文公开了包含至少一种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物(例如季铵聚 α -1,3-葡聚糖诸如三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖)的洗涤剂制剂的各种示例(1-19):

[0184] 1) 配制成颗粒的具有至少600g/L堆密度的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约7-12重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约1-4重量%的醇乙氧基硫酸盐(例如C12-18醇,1-2个亚乙基氧[E0])或烷基硫酸盐(例如C16-18);约5-9重量%的醇乙氧基化物(例如C14-15醇);约14-20重量%的碳酸钠;约2-6重量%的可溶性硅酸盐(例如 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$);约15-22重量%的沸石(例如 NaAlSiO_4);约0-6重量%的硫酸钠;约0-15重量%的柠檬酸钠/柠檬酸;约11-18重量%的过硼酸钠;约2-6重量%的TAED;至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约0-3重量%的其它聚合物(例如马来酸/丙烯酸共聚物、PVP、PEG);约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如抑泡剂、香料、荧光增白剂、光漂白剂)。

[0185] 2) 配制成颗粒的具有至少600g/L堆密度的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约6-11重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约1-3重量%的醇乙氧基硫酸盐(例如C12-18醇,1-2个E0)或烷基硫酸盐(例如C16-18);约5-9重量%的醇乙氧基化物(例如C14-15醇);约15-21重量%的碳酸钠;约1-4重量%的可溶性硅酸盐(例如 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$);约24-34重量%的沸石(例如 NaAlSiO_4);约4-10重量%的硫酸钠;约0-15重量%的柠檬酸钠/柠檬酸;约11-18重量%的过硼酸钠;约2-6重量%的TAED;至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约1-6重量%的其它聚合物(例如马来酸/丙烯酸共聚物、PVP、PEG);约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如抑泡剂、香料、荧光增白剂、光漂白剂)。

[0186] 3) 配制成颗粒的具有至少600g/L堆密度的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约5-9重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约7-14重量%的醇乙氧基硫酸盐(例如C12-18醇,7个EO);约1-3重量%的为脂肪酸的皂(例如C16-22脂肪酸);约10-17重量%的碳酸钠;约3-9重量%的可溶性硅酸盐(例如 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$);约23-33重量%的沸石(例如 NaAlSiO_4);约0-4重量%的硫酸钠;约8-16重量%的过硼酸钠;约2-8重量%的TAED;约0-1重量%的膦酸盐(例如EDTMPA);至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约0-3重量%的其它聚合物(例如马来酸/丙烯酸共聚物、PVP、PEG);约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如抑泡剂、香料、荧光增白剂)。

[0187] 4) 配制成颗粒的具有至少600g/L堆密度的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约8-12重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约10-25重量%的醇乙氧基化物(例如C12-18醇,7个EO);约14-22重量%的碳酸钠;约1-5重量%的可溶性硅酸盐(例如 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$);约25-35重量%的沸石(例如 NaAlSiO_4);约0-10重量%的硫酸钠;约8-16重量%的过硼酸钠;约2-8重量%的TAED;约0-1重量%的膦酸盐(例如EDTMPA);至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约1-3重量%的其它聚合物(例如马来酸/丙烯酸共聚物、PVP、PEG);约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如抑泡剂、香料)。

[0188] 5) 含水液体洗涤剂组合物,所述组合物包含:约15-21重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约12-18重量%的醇乙氧基化物(例如C12-18醇,7个EO;或C12-15醇,5个EO);约3-13重量%的为脂肪酸的皂(例如油酸);约0-13重量%的链烯基琥珀酸(C12-14);约8-18重量%的氨基乙醇;约2-8重量%的柠檬酸;约0-3重量%的膦酸盐;至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约0-3重量%的其它聚合物(例如PVP、PEG);约0-2重量%的硼酸盐;约0-3重量%的乙醇;约8-14重量%的丙二醇;约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如分散剂、抑泡剂、香料、荧光增白剂)。

[0189] 6) 含水结构化液体洗涤剂组合物,所述组合物包含:约15-21重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约3-9重量%的醇乙氧基化物(例如C12-18醇,7个EO;或C12-15醇,5个EO);约3-10重量%的为脂肪酸的皂(例如油酸);约14-22重量%的沸石(例如 NaAlSiO_4);约9-18重量%的柠檬酸钾;约0-2重量%的硼酸盐;至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约0-3重量%的其它聚合物(例如PVP、PEG);约0-3重量%的乙醇;约0-3重量%的锚固聚合物(例如甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物,摩尔比25:1,MW 3800);约0-5重量%的甘油;约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如分散剂、抑泡剂、香料、荧光增白剂)。

[0190] 7) 配制成颗粒的具有至少600g/L堆密度的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约5-10重量%的脂肪醇硫酸盐、约3-9重量%的乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺;约0-3重量%的为脂肪酸的皂;约5-10重量%的碳酸钠;约1-4重量%的可溶性硅酸盐(例如 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$);约20-40重量%的沸石(例如 NaAlSiO_4);约2-8重量%的硫酸钠;约12-18重量%的过硼酸钠;约2-7重量%的TAED;至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约1-5重量%的其它聚合物(例如马来酸/丙烯酸共聚物、PEG);约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如荧光增白剂、抑泡剂、香料)。

[0191] 8) 配制成颗粒的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约8-14重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约5-11重量%的乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺;约0-3重量%的为脂肪酸的皂;约4-10重量%的碳酸钠;约1-4重量%的可溶性硅酸盐(例如 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$);约30-50重量%的沸石(例如 NaAlSiO_4);约3-11重量%的硫酸钠;约5-12重量%的柠檬酸钠;至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约1-5重量%的其它聚合物(例如PVP、马来酸/丙烯酸共聚物、PEG);约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如抑泡剂、香料)。

[0192] 9) 配制成颗粒的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约6-12重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约1-4重量%的非离子表面活性剂;约2-6重量%的为脂肪酸的皂;约14-22重量%的碳酸钠;约18-32重量%的沸石(例如 NaAlSiO_4);约5-20重量%的硫酸钠;约3-8重量%的柠檬酸钠;约4-9重量%的过硼酸钠;约1-5重量%的漂白活化剂(例如NOBS或TAED);至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约1-5重量%的其它聚合物(例如聚羧酸酯或PEG);约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如荧光增白剂、香料)。

[0193] 10) 含水液体洗涤剂组合物,所述组合物包含:约15-23重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约8-15重量%的醇乙氧基硫酸盐(例如C12-15醇,2-3个EO);约3-9重量%的醇乙氧基化物(例如C12-15醇,7个EO;或C12-15醇,5个EO);约0-3重量%的为脂肪酸的皂(例如月桂酸);约1-5重量%的氨基乙醇;约5-10重量%的柠檬酸钠;约2-6重量%的水溶助长剂(例如甲苯磺酸钠);约0-2重量%的硼酸盐;至多约1重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约1-3重量%的乙醇;约2-5重量%的丙二醇;约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如分散剂、香料、荧光增白剂)。

[0194] 11) 含水液体洗涤剂组合物,所述组合物包含:约20-32重量%的直链烷基苯磺酸盐(作为酸计算);约6-12重量%的醇乙氧基化物(例如C12-15醇,7个EO;或C12-15醇,5个EO);约2-6重量%的氨基乙醇;约8-14重量%的柠檬酸;约1-3重量%的硼酸盐;至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约1-3重量%的乙醇;约2-5重量%的丙二醇;约0-3重量%的其它聚合物(例如马来酸/丙烯酸共聚物、锚固聚合物如甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物);约3-8重量%的甘油;约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如水溶助长剂、分散剂、香料、荧光增白剂)。

[0195] 12) 配制成颗粒的具有至少600g/L堆密度的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约25-40重量%的阴离子表面活性剂(例如直链烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、 α -烯烴磺酸盐、 α -磺基脂肪酸甲酯、烷基磺酸盐、皂);约1-10重量%的非离子表面活性剂(例如醇乙氧基化物);约8-25重量%的碳酸钠;约5-15重量%的可溶性硅酸盐(例如 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$);约0-5重量%的硫酸钠;约15-28重量%的沸石(NaAlSiO_4);约0-20重量%的过硼酸钠;约0-5重量%的漂白活化剂(例如TAED或NOBS);至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-3重量%的微量成分(例如香料、荧光增白剂)。

[0196] 13) 如上文(1)-(12)中所述的洗涤剂组合物,但是其中所有或部分直链烷基苯磺酸盐被C12-C18烷基硫酸盐替代。

[0197] 14) 配制成颗粒的具有至少600g/L堆密度的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约9-

15重量%的C12-C18烷基硫酸盐;约3-6重量%的醇乙氧基化物;约1-5重量%的多羟基烷基脂肪酸酰胺;约10-20重量%的沸石(例如NaAlSiO₄);约10-20重量%的层状二硅酸盐(例如得自Hoechst的SK56);约3-12重量%的碳酸钠;0-6重量%可溶性硅酸盐(例如Na₂O 2SiO₂);约4-8重量%的柠檬酸钠;约13-22重量%的过碳酸钠;约3-8重量%的TAED;至多约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约0-5重量%的其它聚合物(例如聚羧酸酯和PVP);约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的微量成分(例如荧光增白剂、光漂白剂、香料、抑泡剂)。

[0198] 15) 配制成颗粒的具有至少600g/L堆密度的洗涤剂组合物,所述组合物包含:约4-8重量%的C12-C18烷基硫酸盐;约11-15重量%的醇乙氧基化物;约1-4重量%的皂;约35-45重量%的沸石MAP或沸石A;约2-8重量%的碳酸钠;0-4重量%的可溶性硅酸盐(例如Na₂O2SiO₂);约13-22重量%的过碳酸钠;约1-8重量%的TAED;至多约3重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚;约0-3重量%的其它聚合物(例如聚羧酸酯和PVP);约0.0001-0.1重量%的任选一种或多种酶(作为纯酶蛋白计算);和约0-3重量%的微量成分(例如荧光增白剂、光漂白剂、香料)。

[0199] 16) 如上文(1)-(15)中所述的洗涤剂制剂,但是其包含稳定的或胶囊包封的过酸作为附加组分,或作为已指定的一种或多种漂白体系的替代物。

[0200] 17) 如上文(1)、(3)、(7)、(9)和(12)中所述的洗涤剂组合物,但是其中过硼酸盐被过碳酸盐替代。

[0201] 18) 如上文(1)、(3)、(7)、(9)、(12)、(14)和(15)中所述的洗涤剂组合物,但是其还包含锰催化剂。锰催化剂为例如由Hage等人(1994,Nature 369:637-639)所述的化合物之一,所述文献以引用方式并入本文。

[0202] 19) 配制成非水性洗涤剂液体的洗涤剂组合物,所述组合物包含液体非离子表面活性剂(例如直链烷氧基化伯醇)、助洗剂体系(例如磷酸盐)、聚 α -1,3-葡聚糖醚、任选的一种或多种酶、和碱。所述洗涤剂还可包含阴离子表面活性剂和/或漂白体系。

[0203] 据信,多种可商购获得的洗涤剂制剂可适于包含聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。示例包括PUREX[®]ULTRAPACKS(Henkel)、FINISH[®]QUANTUM(Reckitt Benckiser)、CLOROX[™]2PACKS(ClOrOX)、OXICLEAN MAX FORCE POWER PAKS(Church&Dwight)、TIDE[®]STAIN RELEASE、CASCADE[®]ACTIONPACS、和TIDE[®]PODS[™](Procter&Gamble)。

[0204] 本文所公开的组合物可为口腔护理组合物形式。口腔护理组合物的示例包括提供某些口腔护理形式(例如龋齿[蛀齿]、齿龈炎、牙斑、牙垢和/或牙周病的治疗或预防)的牙粉、牙膏、漱口水、漱口液、口香糖和食用条。口腔护理组合物也可用于处理“口腔表面”,其包括口腔内的任何软或硬表面,包括舌面、硬腭和软腭、颊粘膜、齿龈和牙齿表面。本文“牙齿表面”是天然牙齿表面或人造齿列硬表面,包括例如牙冠、牙帽、牙体填料、牙桥、假牙、或种植牙。

[0205] 通常被包含于口腔护理组合物中的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物在本文中作为增稠剂和/或分散剂提供,其可用于向所述组合物赋予期望的稠度和/或口感。本文口腔护理组合物可包含例如约0.01-15.0重量%(例如~0.1-10重量%或~0.1-5.0重量%,~0.1-2.0重量%)的一种或多种本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物(例如季铵聚 α -1,3-葡聚糖诸如三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-

葡聚糖)。本文口腔护理组合物中还可提供例如一种或多种其它增稠剂和/或分散剂,如羧乙烯基聚合物、角叉菜胶(例如L-角叉菜胶)、天然树胶(例如刺梧桐树胶、黄原胶、阿拉伯树胶、黄蓍胶)、胶态硅酸镁铝、或胶态二氧化硅。

[0206] 本文口腔护理组合物可为例如牙膏或其它牙粉。此类组合物以及本文任何其它口腔护理组合物还可非限制地包含一种或多种防龋剂、抗微生物剂或抗菌剂、抗牙结石剂或牙垢控制剂、表面活性剂、磨料、pH-调节剂、发泡调节剂、湿润剂、风味剂、甜味剂、颜料/着色剂、增白剂、和/或其它适宜组分。其中可加入一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的口腔护理组合物的示例公开于美国专利申请公布2006/0134025、2002/0022006和2008/0057007中,所述文献均以引用方式并入本文。

[0207] 本文防龋剂可为口服可接受的氟离子来源。适宜的氟离子来源包括例如氟化物、单氟磷酸盐和氟硅酸盐以及氟化胺,包括奥拉氟(N'-十八烷基三亚甲基二胺-N,N,N'-三(2-乙醇)-二氢氟化物)。可存在一定量的防龋剂,向所述组合物提供例如共约100-20000ppm,约200-5000ppm,或约500-2500ppm的氟离子。在其中氟化钠为唯一氟离子来源的口腔护理组合物中,例如约0.01-5.0重量%,约0.05-1.0重量%,或约0.1-0.5重量%含量的氟化钠可存在于所述组合物中。

[0208] 适用于本文口腔护理组合物中的抗微生物剂或抗菌剂包括例如酚类化合物(例如4-烯丙基儿茶酚;对羟基苯甲酸酯如对羟基苯甲酸苄酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸丙酯;2-苄基苯酚;丁基化羟基茴香醚;丁基化羟基甲苯;辣椒碱;香芹酚;木焦油醇;丁子香酚;愈创木酚;卤化双酚,如六氯酚和溴氯芬;4-己基间苯二酚;8-羟基喹啉及其盐;水杨酸酯,如水杨酸薄荷酯、水杨酸甲酯和水杨酸苯酯;苯酚;焦儿茶酚;水杨酰苯胺;百里酚;卤化二苯醚化合物,如三氯生和三氯生一磷酸盐)、铜(II)化合物(例如氯化铜(II)、氟化铜(II)、硫酸铜(II)和氢氧化铜(II))、锌离子来源(例如乙酸锌、柠檬酸锌、葡萄糖酸锌、甘氨酸锌、氧化锌、和硫酸锌)、邻苯二甲酸及其盐(例如邻苯二甲酸单钾镁)、海克替啶、奥替尼啶、血根碱、苯扎氯铵、溴化度米芬、烷基氯化吡啶(例如十六烷基氯化吡啶、十四烷基氯化吡啶、N-十四烷基-4-乙基氯化吡啶)、碘、磺酰胺、双胍(例如阿来西定、洗必泰、葡萄糖酸氯己定)、哌啶衍生物(例如地莫匹醇、辛哌醇)、玉兰提取物、葡萄籽提取物、迷迭香提取物、薄荷醇、香叶醇、柠檬醛、桉油精、抗生素(例如奥格门汀、阿莫西林、四环素、强力霉素、米诺环素、甲硝唑、新霉素、卡那霉素、克林霉素)、和/或美国专利5776435中所公开的任何抗菌剂,所述文献以引用方式并入本文。一种或多种抗微生物剂可任选以例如约0.01-10重量%(例如0.1-3重量%)存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0209] 适用于本文口腔护理组合物中的抗牙结石剂或牙垢控制剂包括例如磷酸盐和多磷酸盐(例如焦磷酸盐)、聚氯基丙烷磺酸(AMPS),三水合柠檬酸锌、多肽(例如聚天门冬氨酸和聚谷氨酸)、聚烯烴磺酸盐、聚烯烴磷酸盐、二膦酸盐(例如氮杂环庚烷-2,2-二膦酸盐,如氮杂环庚烷-2,2-二膦酸)、N-甲基氮杂环戊烷-2,3-二膦酸、乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸(EHDP)、乙烷-1-氨基-1,1-二膦酸盐、和/或磷酰烷羧酸和它们的盐(例如它们的碱金属盐和铵盐)。可用的无机磷酸盐和多聚磷酸盐包括例如磷酸二氢钠、磷酸氢二钠和磷酸钠、三聚磷酸钠、四聚磷酸盐,焦磷酸一钠、焦磷酸二钠、焦磷酸三钠和焦磷酸四钠、焦磷酸二氢二钠、三偏磷酸钠,六偏磷酸钠、或其中钠被钾或铵替代的这些中的任一种。某些实施方案中,

其它可用的抗牙结石剂包括阴离子聚羧酸盐聚合物(例如丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸酐的聚合物或共聚物,如聚乙烯基甲基醚/马来酸酐共聚物)。其它可用的抗牙结石剂包括多价螯合剂,如羟基羧酸(例如柠檬酸、富马酸、苹果酸、戊二酸和草酸、以及它们的盐)和氨基多羧酸(例如EDTA)。一种或多种抗牙结石剂或牙垢控制剂可任选以例如约0.01-50重量%(例如约0.05-25重量%或约0.1-15重量%)存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0210] 适用于本文口腔护理组合物中的表面活性剂可为例如阴离子的、非离子的或两性的。适宜的阴离子表面活性剂包括但不限于水溶性C₈₋₂₀烷基硫酸盐、C₈₋₂₀脂肪酸的磺化单甘油酯、肌氨酸盐和牛磺酸盐。阴离子表面活性剂的示例包括月桂基硫酸钠、椰油单甘油酯磺酸钠、月桂基肌氨酸钠、月桂基羟乙磺酸钠、月桂基聚氧乙烯醚甲酸钠、和十二烷基苯磺酸钠。适宜的非离子表面活性剂包括但不限于泊洛沙姆、聚氧乙烯脱水山梨糖醇酯、脂肪醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔胺氧化物、叔膦氧化物、和二烷基亚砷。适宜的两性表面活性剂包括但不限于具有阴离子基团如羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根或膦酸根的C₈₋₂₀脂族仲胺和叔胺的衍生物。适宜两性表面活性剂的示例为椰油酰胺基丙基甜菜碱。一种或多种表面活性剂任选以例如约0.01-10重量%(例如约0.05-5.0重量%或约0.1-2.0重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0211] 适用于本文口腔护理组合物中的磨料可包括例如二氧化硅(例如硅胶、水合二氧化硅、沉淀二氧化硅)、氧化铝、不溶性磷酸盐、碳酸钙、和树脂磨料(例如脲-甲醛缩合产物)。可用作本文磨料的不溶性磷酸盐的示例为正磷酸盐、聚偏磷酸盐和焦磷酸盐,并且包括二水合正磷酸二钙、焦磷酸钙、β-焦磷酸钙、磷酸三钙、聚偏磷酸钙、和不溶性聚偏磷酸钠。一种或多种磨料任选以例如约5-70重量%(例如约10-56重量%或约15-30重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。在某些实施方案中,磨料的平均粒度为约0.1-30微米(例如约1-20微米或约5-15微米)。

[0212] 在某些实施方案中,口腔护理组合物可包含至少一种pH-调节剂。可选择此类试剂以酸化、变得更碱性或缓冲组合物的pH,至约2-10的pH范围(例如约2-8、3-9、4-8、5-7、6-10、或7-9范围内的pH)。可用于本文的pH-调节剂的示例包括但不限于羧酸、磷酸和磺酸;酸盐(例如柠檬酸单钠、柠檬酸二钠、苹果酸单钠);碱金属氢氧化物(例如氢氧化钠、碳酸盐如碳酸钠、碳酸氢盐、倍半碳酸盐);硼酸盐;硅酸盐;磷酸盐(例如磷酸二氢钠、磷酸钠、焦磷酸盐);和咪唑。

[0213] 适用于本文口腔护理组合物中的发泡调节剂可为例如聚乙二醇(PEG)。高分子量PEG是适宜的,包括例如具有约200000-7000000(例如约500000-5000000或约1000000-2500000)平均分子量的那些。一种或多种PEG任选以例如约0.1-10重量%(例如约0.2-5.0重量%或约0.25-2.0重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0214] 在某些实施方案中,口腔护理组合物可包含至少一种湿润剂。在某些实施方案中,湿润剂可为多元醇,如甘油、山梨醇、木糖醇、或低分子量PEG。最适宜的湿润剂也可用作本文甜味剂。一种或多种湿润剂任选以例如约1.0-70重量%(例如约1.0-50重量%,约2-25重量%,或约5-15重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0215] 天然或人造甜味剂可任选被包含于本文口腔护理组合物中。适宜甜味剂的示例包括右旋糖、蔗糖、麦芽糖、糊精、转化糖、甘露糖、木糖、核糖、果糖、左旋糖、半乳糖、玉米糖浆(例如高果糖玉米糖浆或玉米糖浆固体)、部分水解的淀粉、氢化淀粉水解物、山梨醇、甘露

醇、木糖醇、麦芽糖醇、异麦芽糖醇、阿斯巴甜、纽甜、糖精及其盐、基于二肽的强力甜味剂、和甜蜜素。一种或多种甜味剂任选以例如约0.005-5.0重量%的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

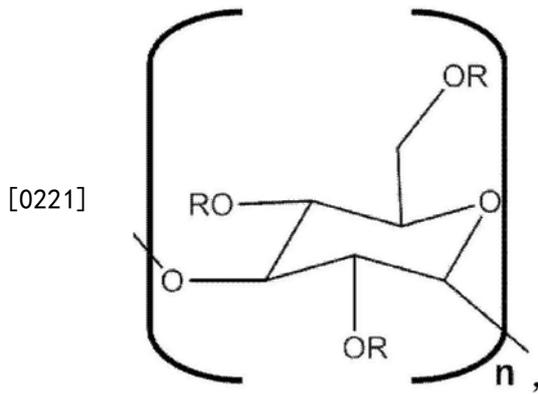
[0216] 天然或人造风味剂可任选被包含于本文口腔护理组合物中。适宜风味剂的示例包括香草醛；鼠尾草；马郁兰；欧芹油；留兰香油；肉桂油；冬青油（水杨酸甲酯）；胡椒薄荷油；丁香油；月桂油；茴香油；桉树油；柑橘油；果油；精油如来源于柠檬、橙、酸橙、葡萄柚、杏、香蕉、葡萄、苹果、草莓、樱桃或菠萝的那些；来源于豆类和坚果类的风味剂如咖啡、可可、可乐、花生或杏仁；以及吸附和包封的风味剂。还包封于本文风味剂中的是在口中提供香味和/或其它感官效应（包括凉爽或温热效应）的成分。此类成分包括但不限于薄荷醇、乙酸薄荷酯、乳酸薄荷酯、樟脑、桉树油、桉油精、茴香脑、丁子香酚、桂皮、噁烷酮、Irisone[®]、propenyl guaiethol、百里酚、里哪醇、苯甲醛、肉桂醛、N-乙基-对薄荷烷-3-甲酰胺、N,2,3-三甲基-2-异丙基丁酰胺、3-(1-薄荷氧基)-丙-1,2-二醇、肉桂醛甘油缩醛（CGA）、和薄荷酮甘油缩醛（MGA）。一种或多种风味剂任选以例如约0.01-5.0重量%（例如约0.1-2.5重量%）的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0217] 在某些实施方案中，口腔护理组合物可包含至少一种碳酸氢盐。可使用任何口服可接受的碳酸氢盐，包括例如碱金属碳酸氢盐，如碳酸氢钠或碳酸氢钾、和碳酸氢铵。一种或多种碳酸氢盐任选以例如约0.1-50重量%（例如约1-20重量%）的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0218] 在某些实施方案中，口腔护理组合物可包含至少一种增白剂和/或着色剂。适宜的增白剂为过氧化物化合物，如美国专利8540971中所公开那些中的任一种，所述文献以引用方式并入本文。本文适宜的着色剂包括例如颜料、染料、色淀以及赋予特定光泽或反射的试剂如珠光剂。可用于本文的着色剂的具体示例包括滑石；云母；碳酸镁；碳酸钙；硅酸镁；硅酸镁铝；二氧化硅；二氧化钛；氧化锌；红色、黄色、褐色和黑色氧化铁；亚铁氰化铁铵；锰紫；群青；云母钛；和氯氧化铋。一种或多种着色剂任选以例如约0.001-20重量%（例如约0.01-10重量%或约0.1-5.0重量%）的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0219] 可任选被包含于本文口腔组合物中的附加组分包括例如一种或多种酶（上文）、维生素、和抗粘剂。本文可用维生素的示例包括维生素C、维生素E、维生素B5、和叶酸。适宜抗粘剂的示例包括对羟基苯甲酸乙酯、无花果蛋白酶、和群体感应抑制剂。

[0220] 所公开的发明还涉及用于增加含水组合物粘度的方法。该方法包括使一种或多种本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与所述含水组合物接触。该步骤致使含水组合物粘度增加。该方法中所用的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可由以下结构表示：



[0222] 就该结构的化学式而言, n 可为至少6, 并且每个R可独立地为H或带正电的有机基团。此外, 聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。本文所公开的任何水性胶体和水性溶液可采用该方法制得。

[0223] 本文含水组合物可为例如水(例如去离子水)、水性溶液、或水性胶体。在约20-25 $^{\circ}$ C下测得, 接触步骤之前的含水组合物粘度可为例如约0-10000cPs(介于0-10000cPs之间的任何整数)。由于在某些实施方案中所述含水组合物可为水性胶体等, 因此应当显而易见的是, 所述方法可用于增加已经粘稠的含水组合物的粘度。

[0224] 在某些实施方案中, 使本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物接触, 增加所述含水组合物的粘度。与接触步骤之前所述含水组合物的粘度相比, 粘度的这种增加可为增加例如至少约1%、10%、100%、1000%、100000%、或1000000%(或介于1%和1000000%之间的任何整数)。应当显而易见的是, 当所述含水组合物在接触步骤之前几乎不具有至不具有粘度时, 采用所公开的方法可获得非常大百分比的粘度增加。

[0225] 在某些实施方案中, 使本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物接触, 提高所述含水组合物的剪切致稀行为或剪切增稠行为。因此, 在这些实施方案中, 聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物流变改性所述含水组合物。与接触步骤之前所述含水组合物的剪切致稀或剪切增稠行为相比, 剪切致稀或剪切增稠行为的提高可为提高例如至少约1%、10%、100%、1000%、100000%、或1000000%(或介于1%和1000000%之间的任何整数)。应当显而易见的是, 当所述含水组合物在接触步骤之前几乎不具有至不具有流变特性时, 采用所公开的方法可获得非常大百分比的流变改性增加。

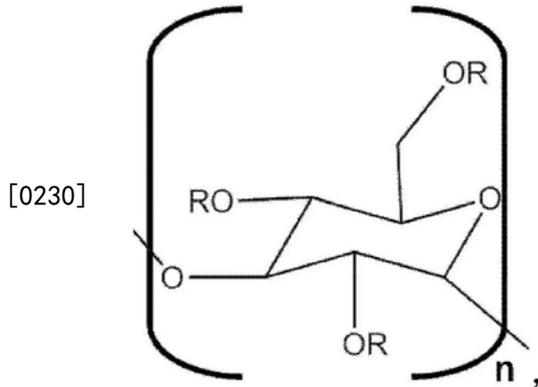
[0226] 可通过本领域已知的任何方法, 将本文所公开的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物混合或溶解于所述含水组合物中来实施接触步骤。例如, 混合或溶解可手动实施或用机器实施(例如工业搅拌器或共混机、轨道式震荡器、搅拌板、均化器、超声波破碎仪、砂磨机)。在某些实施方案中, 混合或溶解可包括均化步骤。均化(以及任何其它类型的混合)可进行约5至60、5至30、10至60、10至30、5至15、或10至15秒(或介于5和60秒之间的任何整数), 或按需要更长的时间段, 以将聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物和所述含水组合物混合。均化器可在例如约5000至30000rpm、10000至30000rpm、15000至30000rpm、15000至25000rpm、或20000rpm(或介于5000和30000rpm之间的任何整数)下使用。采用均化步骤制得的本文所公开的水性胶体和水性溶液可被称为均化的水性胶体和水性溶液。

[0227] 将聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物混合或溶解于含水组合物中后, 可将所得含水组合物过滤, 或可不过滤。例如, 用均化步骤制得的含水组合物可或可不过滤。

[0228] 上述方法的某些实施方案可用于制备本文所公开的含水组合物, 如家用产品(例

如衣物洗涤剂、织物软化剂、餐具洗涤剂)、个人护理产品(例如含水牙粉如牙膏)、或工业产品。

[0229] 所公开的发明还涉及处理材料的方法。该方法包括使材料与含水组合物接触,所述含水组合物包含至少一种本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。该方法中所用的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物由以下结构表示:



[0231] 就该结构的化学式而言, n 可为至少6,并且每个R可独立地为H或带正电的有机基团。此外,聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。

[0232] 在某些实施方案中,本文接触方法中与含水组合物接触的材料可包括织物。本文织物可包括天然纤维、合成纤维、半合成纤维、或它们的任何组合。本文半合成纤维采用已经化学衍生的天然存在材料制得,其示例为人造丝。本文织物类型的非限制性示例包括由以下制得的织物:(i) 纤维素纤维,如棉(例如宽幅细毛织品、帆布、条纹布、雪尼尔、轧光印花布、灯芯绒、印花棉布、锦缎、牛仔布、法兰绒、条格平布、提花布、针织布、马特拉斯凸纹布、牛津布、高级密织棉布、府绸、泡泡布、棉缎、泡泡纱、薄纱、毛圈布、斜纹布、天鹅绒)、人造丝(例如粘胶纤维、莫代尔、莱赛尔)、亚麻布和Tencel[®]; (ii) 蛋白质纤维诸如丝、羊毛和相关哺乳动物纤维;(iii) 合成纤维,如聚酯、丙烯酸类树脂、尼龙等;(iv) 得自黄麻、亚麻、苧麻、椰壳纤维、木棉、剑麻、龙舌兰纤维、蕉麻、大麻和印度麻的长植物纤维;以及(v) (i)-(iv) 织物的任何组合。包含纤维类型(例如天然和合成)的组合的织物包括例如具有棉纤维和聚酯二者的那些。包含一种或多种本文织物的材料/制品包括例如衣服、窗帘、消毒盖布、家具装饰材料、地毯、床单、浴巾、桌布、睡袋、帐篷、汽车内饰等。包含天然和/或合成纤维的其它材料包括例如非织造织物、填料、纸材和泡沫。

[0233] 与织物接触的含水组合物可为例如织物护理组合物(例如衣物洗涤剂、织物软化剂)。因此,在某些实施方案中,如果其中采用织物护理组合物,则处理方法可被认为是织物护理方法或衣物洗涤方法。本文织物护理组合物可实现一种或多种以下织物护理有益效果(即表面亲和效应):皱纹移除、皱纹减少、抗皱、织物磨损减少、抗织物磨损、织物起球减少、织物颜色保持、织物颜色褪色减少、织物颜色复原、织物染污减少、织物去污、织物保形、织物光滑度增强、织物上污垢抗再沉积、抗衣物泛灰、改善织物手感/触感、和/或织物收缩减少。

[0234] 用于实施本文织物护理方法或衣物洗涤方法的条件示例(例如时间、温度、洗涤/漂洗体积公开于W01997/003161以及美国专利4794661、4580421和5945394中,所述文献以引用方式并入本文。在其它示例中,包含织物的材料可与本文含水组合物接触:(i) 持续至

少约5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、或120分钟；(ii)在至少约10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、或95℃的温度下(例如就衣物洗涤或漂洗而言：约15-30℃的“冷”温，约30-50℃的“温热”温度，约50-95℃的“热”温)；(iii)约2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或12的pH(例如约2-12或约3-11的pH范围)；(iv)至少约0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、或4.0重量%的盐(例如NaCl)浓度；或(i)-(iv)的任何组合。

[0235] 织物护理方法或衣物洗涤方法中的接触步骤可包括例如洗涤、浸泡和/或漂洗步骤中的任一个。在其它实施方案中，接触材料或织物可通过本领域已知的任何方法实施，如溶解、混合、振摇、喷涂、处理、浸没、冲洗、倒于其上或其中、组合、绘涂、涂布、施用、附连和/或连通有效量的本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与所述织物或材料。在其它实施方案中，可采用接触来处理织物，以提供表面亲和效应。如本文所用，术语“织物手感”或“触感”是指人对织物的触觉响应，其可以是物理的、生理的、心理的、社会的、或它们的任何组合。在一个实施方案中，织物手感可采用用于测定相对手感值的 **PhabrOmeter**[®] 体系(购自 Nu Cybertek, Inc., Davis, CA) 来测定(American Association of Textile Chemists and Colorists(AATCC测试方法“202-2012,Relative Hand Value of Textiles:Instrumental Method”))。

[0236] 在处理包括织物的材料的某些实施方案中，所述含水组合物的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物组分吸附到所述织物。据信，该特征使得聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物(例如季铵聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物如三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖)可用作本文所公开织物护理组合物中的抗再沉积剂和/或抗泛灰剂(除了它们的粘度改性功效以外)。本文抗再沉积剂和/或抗泛灰剂有助于在污垢已被移除后，防止污垢再沉积到洗涤水中的衣物上。还预期，本文一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物对织物的吸附增强了所述织物的机械性能。

[0237] 下文示例示出，聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物如季铵聚 α -1,3-葡聚糖(例如三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖)可吸附到天然(棉、印花棉布)和人造(聚酯)织物二者以及它们的共混物(聚酯/印花棉布)。该结果是显著的，因为羧甲基纤维素(CMC)不吸附到或仅不佳地吸附到聚酯和聚酯/棉共混物(参见例如欧洲专利申请公布EP0035478)。因此，在本文处理方法的某些实施方案中，阳离子聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物(例如季铵聚 α -1,3-葡聚糖诸如三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖)吸附到包含天然纤维(例如棉)和/或合成纤维(例如聚酯)的材料。此类吸附可任选在例如约1-2重量%盐(例如NaCl)和/或约3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、或9.5的pH的条件下。

[0238] 例如，可依照下文示例中所公开的方法，测定聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物对本文织物的吸附。另选地，可采用比色技术(例如Dubois等人，1956,Anal.Chem.28:350-356；Zemljic等人，2006,Lenzinger Berichte 85:68-76；两篇文献均以引用方式并入本文)或本领域已知的任何其它方法来测定吸附。

[0239] 在上文处理方法中可接触的其他材料包括可用盘碟洗涤剂(例如自动盘碟洗涤剂或手洗盘碟洗涤剂)处理的表面。此类材料的示例包括盘碟、玻璃、盆罐、平锅、烤盘、器具和由陶瓷材料、瓷器、金属、玻璃、塑料(例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等)和木材制得的餐具(本文统称为“餐具”)的表面。因此，在某些实施方案中，处理方法可被认为是例如盘碟洗涤方法或餐具洗涤方法。用于实施本文盘碟洗涤或餐具洗涤方法的条件(例如时间、温度、洗涤体积)的示例公开于美国专利8575083中，所述文献以引用方式并入本文。在其它示例中，

在一组适宜条件下,诸如与接触包含织物的材料相关的上文所公开那些中的任一种,可使餐具制品与本文含水组合物接触。

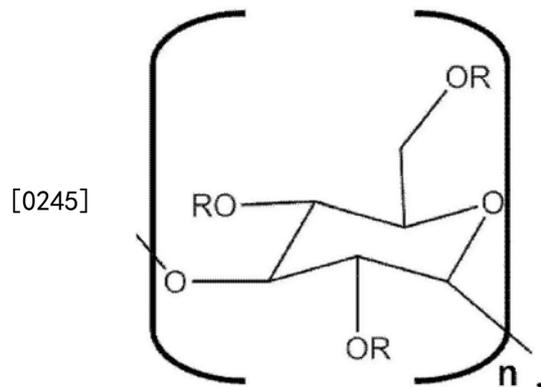
[0240] 在上文处理方法中可接触的其它材料包括口腔表面如口腔内的任何软或硬表面,包括舌面、硬腭和软腭、颊粘膜、齿龈和牙齿表面(例如天然牙齿表面或人造齿列硬表面,例如牙冠、牙帽、牙体填料、牙桥、假牙、或种植牙)。因此,在某些实施方案中,处理方法可被认为是例如口腔护理方法或牙齿护理方法。用于使口腔表面与本文含水组合物接触的条件(例如时间、温度)应适用于进行此类接触的指定用途。在处理方法中可接触的其它表面还包括表皮系统如皮肤、毛发或指/趾甲的表面。

[0241] 因此,所公开发明的某些实施方案涉及包含本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的材料(例如织物)。例如,此类材料可根据如所公开的材料处理方法来制得。在某些实施方案中,如果葡聚糖醚化合物吸附到或以其它方式接触材料的表面,则所述材料可包含葡聚糖醚化合物。

[0242] 本文处理材料的方法的某些实施方案还包括干燥步骤,其中材料在与所述含水组合物接触后进行干燥。干燥步骤可在接触步骤之后直接进行,或在一个或多个可能在接触步骤之后的附加步骤之后进行(例如在本文含水组合物中洗涤后,在例如水中漂洗后干燥织物)。例如,可经由本领域已知的若干方法中的任一种,如风干(例如 $\sim 20-25^{\circ}\text{C}$),或在至少约30、40、50、60、70、80、90、100、120、140、160、170、175、180、或 200°C 的温度下,进行干燥。本文已干燥的材料通常具有小于3、2、1、0.5、或0.1重量%的包含于其中的水。织物是实施任选干燥步骤的优选材料。

[0243] 用于本文处理方法中的含水组合物可为本文所公开的任何含水组合物,如在上文实施方案中或在下文实施例中所公开的。因此,含水组合物中的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚组分可为如本文所公开的任一种。含水组合物的示例包括洗涤剂(例如衣物洗涤剂或盘碟洗涤剂)和含水牙粉如牙膏。

[0244] 所公开的发明还涉及用于制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的方法。该方法包括:在碱性条件下,在反应中使聚 α -1,3-葡聚糖与至少一种包含带正电有机基团的醚化剂接触,其中将带正电的有机基团醚化至聚 α -1,3-葡聚糖,从而制得由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物:



[0246] 其中

[0247] (i) n 为至少6,

[0248] (ii) 每个R独立地为H或带正电的有机基团,并且

[0249] (iii) 所述化合物具有约0.05至约3.0的取代度。

[0250] 可任选分离由该方法制得的聚 α -1,3-葡聚糖醚。可认为该方法包括醚化反应。

[0251] 在碱性条件下,在反应中使聚 α -1,3-葡聚糖与至少一种包含带正电有机基团的醚化剂接触。例如,可如下实施该步骤:首先通过使聚 α -1,3-葡聚糖与溶剂和一种或多种碱性氢氧化物接触以提供溶液或混合物,配制碱性条件。因此,反应的碱性条件可包括碱性氢氧化物溶液。碱性条件的pH可为至少约11.0、11.2、11.4、11.6、11.8、12.0、12.2、12.4、12.6、12.8、或13.0。

[0252] 可使用各种碱性氢氧化物,如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化锂和/或四乙基氢氧化铵。具有聚 α -1,3-葡聚糖和溶剂的制剂中碱性氢氧化物的浓度可为约1-70重量%、5-50重量%、10-50重量%、10-40重量%、或10-30重量%(或介于1和70重量%之间的任何整数)。另选地,碱性氢氧化物如氢氧化钠的浓度可为至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、或30重量%。用于配制碱性条件的碱性氢氧化物可为完全水性溶液,或包含一种或多种水溶性有机溶剂如乙醇或异丙醇的水性溶液。另选地,可将碱性氢氧化物作为固体加入以提供碱性条件。

[0253] 配制反应时可任选包含的各种有机溶剂包括例如醇、丙酮、二氧杂环己烷、异丙醇和甲苯;这些溶剂中无一溶解聚 α -1,3-葡聚糖。在某些实施方案中可使用甲苯或异丙醇。有机溶剂可在碱性氢氧化物加入之前或之后加入。在包含聚 α -1,3-葡聚糖和碱性氢氧化物的制剂中有机溶剂(例如异丙醇或甲苯)的浓度可为至少约10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、或90重量%(或介于10和90重量%之间的任何整数)。

[0254] 另选地,配制反应时,可使用可溶解聚 α -1,3-葡聚糖的溶剂。这些溶剂包括但不限于氯化锂(LiCl)/N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、SO₂/二乙胺(DEA)/二甲基亚砜(DMSO)、LiCl/1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)/N₂O₄、DMSO/四丁基氟化铵三水合物(TBAF)、N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)、Ni(tren)(OH)₂[tren=1,4,7-三(2-氨基乙基)胺]水性溶液和LiClO₄·3H₂O熔融物、NaOH/脲水性溶液、氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、甲酸和离子液体。

[0255] 聚 α -1,3-葡聚糖可通过混合而与溶剂和一种或多种碱性氢氧化物接触。此类混合可在这些组分彼此加入期间或之后实施。混合可通过例如手动混合、使用顶置式搅拌器混合、使用磁力搅拌棒混合、或振摇来实施。在某些实施方案中,可首先将聚 α -1,3-葡聚糖混合于水或水性溶液中,然后将其与溶剂和/或碱性氢氧化物混合。

[0256] 在使聚 α -1,3-葡聚糖、溶剂和一种或多种碱性氢氧化物彼此接触后,可任选将所得组合物在环境温度下保持至多14天。如本文所用,术语“环境温度”是指介于约15-30℃或20-25℃之间的温度(或介于15和30℃之间的任何整数)。另选地,所述组合物可在约30℃至约150℃(或介于30和150℃之间的任何整数)的温度下回流或不回流加热至多约48小时。在某些实施方案中,所述组合物可在约55℃下加热约30分钟或60分钟。因此,可将通过将聚 α -1,3-葡聚糖、溶剂和一种或多种碱性氢氧化物彼此混合而获得的组合物在约50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、或60℃下加热约30-90分钟。

[0257] 在使聚 α -1,3-葡聚糖、溶剂和一种或多种碱性氢氧化物彼此接触后,可任选将所得组合物过滤(实施或不实施温度处理步骤)。可使用漏斗、离心机、压滤机、或本领域已知的能够从固体中移除液体的任何其它方法和/或设备来实施此类过滤。虽然过滤将移除许多碱性氢氧化物,但是过滤后的聚 α -1,3-葡聚糖将保持碱性(即丝光化的聚 α -1,3-葡聚糖)。

糖),从而提供碱性条件。

[0258] 在制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的本文方法中,在碱性条件下在反应中,可使包含带正电有机基团的醚化剂与聚 α -1,3-葡聚糖接触。例如,可将醚化剂加入到通过如上所述使聚 α -1,3-葡聚糖、溶剂和一种或多种碱性氢氧化物彼此接触而制得的组合物中。另选地,在配制碱性条件时(如可将醚化剂与聚 α -1,3-葡聚糖和溶剂混合,然后与碱性氢氧化物混合),可包含醚化剂。

[0259] 本文醚化剂是指可用于醚化如上定义的具有带正电有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单元的一个或多个羟基基团的试剂。所述反应中可使用一种或多种醚化剂。

[0260] 醚化剂可为可醚化具有带正电有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖的醚化剂,其中带正电有机基团的碳链仅具有含带正电基团的取代基(例如取代的铵基团如三甲基铵)。此类醚化剂的示例包括硫酸二烷基酯、碳酸二烷基酯、烷基卤化物(例如烷基氯化物)、碘代烷烃、三氟甲磺酸烷基酯(三氟甲烷磺酸烷基酯)和氟磺酸烷基酯,其中这些试剂中每一个的一个或多个烷基基团具有一个或多个含带正电基团的取代基(例如取代的铵基团如三甲基铵)。此类醚化剂的其它示例包括硫酸二甲酯、碳酸二甲酯、氯甲烷、碘甲烷、三氟甲磺酸甲酯、和氟磺酸甲酯,其中这些试剂中每一个的一个或多个甲基具有含带正电基团的取代基(例如取代的铵基团如三甲基铵)。此类醚化剂的其它示例包括硫酸二乙酯、碳酸二乙酯、氯乙烷、碘乙烷、三氟甲磺酸乙酯、和氟磺酸乙酯,其中这些试剂中每一个的一个或多个乙基具有含带正电基团的取代基(例如取代的铵基团如三甲基铵)。此类醚化剂的其它示例包括硫酸二丙酯、碳酸二丙酯、氯丙烷、碘丙烷、三氟甲磺酸丙酯、和氟磺酸丙酯,其中这些试剂中每一个的一个或多个丙基具有一个或多个含带正电基团的取代基(例如取代的铵基团如三甲基铵)。此类醚化剂的其它示例包括硫酸二丁酯、碳酸二丁酯、氯丁烷、碘丁烷、和三氟甲磺酸丁酯,其中这些试剂中每一个的一个或多个丁基具有一个或多个含带正电基团的取代基(例如取代的铵基团如三甲基铵)。

[0261] 醚化剂可为可醚化具有带正电有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖的醚化剂,其中带正电有机基团的碳链除了具有含带正电基团的取代基(例如取代的铵基团如三甲基铵)以外,还具有取代基(例如羟基基团)。此类醚化剂的示例包括羟烷基卤化物(例如羟烷基氯化物)如羟丙基卤化物和羟丁基卤化物,其中这些试剂中每一个的末端碳具有含带正电基团的取代基(例如取代的铵基团如三甲基铵);示例为3-氯-2-羟丙基-三甲基铵。此类醚化剂的其它示例包括环氧烷如环氧丙烷(例如1,2-环氧丙烷)和环氧丁烷(例如1,2-环氧丁烷;2,3-环氧丁烷),其中这些试剂中每一个的末端碳具有含带正电基团的取代基(例如取代的铵基团如三甲基铵)。

[0262] 被包含于任何上述醚化剂示例中的取代的铵基团可为伯、仲、叔或季铵基团。仲、叔和季铵基团的示例由结构I表示,其中 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地代表氢原子或烷基基团如甲基、乙基、丙基或丁基基团。

[0263] 本文醚化剂通常可作为氟化物、氯化物、溴化物或碘化物盐提供(其中上述卤化物中的每一种用作阴离子)。

[0264] 可组合本文所公开的任何醚化剂,以制得具有两种或更多种不同带正电有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。此类两种或更多种醚化剂可同时用于反应中,或可在反应中依次使用。当依次使用时,在每次加料之间,可任选采用下文公开的任何温度处理(例如加

热)步骤。可选择依次引入醚化剂,以控制每个带正电有机基团的期望DoS。一般来讲,如果期望醚产物中特定的醚化剂形成的带正电的有机基团具有与待加入的另一种带正电有机基团的DoS相比更高的DoS,则将首先使用所述醚化剂。

[0265] 在碱性条件下,在反应中与聚 α -1,3-葡聚糖接触的醚化剂的量可基于所制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物中需要的取代度来确定。本文制得的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物中每个单体单元上的醚取代基的量可采用核磁共振(NMR)光谱测定。聚 α -1,3-葡聚糖的摩尔取代度(MS)值没有上限。一般来讲,醚化剂可以至少约0.05摩尔每摩尔聚 α -1,3-葡聚糖的量使用。可使用的醚化剂的量没有上限。

[0266] 可任选在压力容器如Parr反应器、高压釜、振荡管或本领域熟知的任何其它压力容器中,实施用于制备本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的反应。在某些实施方案中,使用振荡管实施反应。

[0267] 在使聚 α -1,3-葡聚糖与醚化剂在碱性条件下接触的步骤之后,可任选加热本文的反应。反应温度和施加此类温度的时间可在广泛界限内变化。例如,可任选将反应在环境温度下保持至多14天。另选地,可在回流或不回流下,在介于约25°C至约200°C之间(或介于25和200°C之间的任何整数)加热反应。反应时间可相应变化:低温下时间较长,而高温下时间较短。

[0268] 在制备季铵聚 α -1,3-葡聚糖醚(例如三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖)的某些实施方案中,可将反应在约55°C下加热约1.5小时。因此,可任选将用于制备季铵聚 α -1,3-葡聚糖醚如三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的反应在例如约50-60°C下加热约1-2小时。此类反应可包含3-氯-2-羟丙基-三甲基铵作为醚化剂。

[0269] 任选地,可加热或不加热,将本文反应保持在惰性气体下。如本文所用,术语“惰性气体”是指在一组给定条件(如所公开的用于制备本文反应的那些)下,不经历化学反应的气体。

[0270] 本文所公开反应中的所有组分可同时混合在一起,并且达到所期望的反应温度,随后在或不在搅拌下保持温度,直至形成期望的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。另选地,如上所述,可使混合的组分保持在环境温度下。

[0271] 醚化后,可中和反应的pH。可使用一种或多种酸进行反应的中和。如本文所用,术语“中性pH”是指既不显著酸性也不显著碱性的pH(例如约6-8、或约6.0、6.2、6.4、6.6、6.8、7.0、7.2、7.4、7.6、7.8、或8.0的pH)。可用于该用途的各种酸包括但不限于硫酸、乙酸、盐酸、硝酸、任何矿物(无机)酸、任何有机酸、或这些酸的任何组合。

[0272] 本文反应中制得的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可任选用不易溶解所述化合物的液体洗涤一次或多次。例如,可用醇、丙酮、芳族化合物、或这些的任何组合来洗涤聚 α -1,3-葡聚糖醚,这取决于所述醚化合物在其中的溶解度(就洗涤而言,期望溶解度不足)。例如,可用包含甲醇或乙醇的水性溶液将聚 α -1,3-葡聚糖醚产物洗涤一次或多次。例如,可使用70-95重量%乙醇洗涤所述产物。在另一个实施方案中,可使用甲醇:丙酮(例如60:40)溶液洗涤聚 α -1,3-葡聚糖醚产物。

[0273] 可将所公开反应中制得的聚 α -1,3-葡聚糖醚分离。该步骤可在中和和/或洗涤步骤之前或之后实施,采用漏斗、离心机、压滤机、或本领域已知的能够从固体中移除液体的任何其它方法和/或设备。例如,可使用布氏漏斗分离聚 α -1,3-葡聚糖醚产物。可采用本领域

域已知的任何方法,如真空干燥、风干或冷冻干燥,干燥分离出的聚 α -1,3-葡聚糖醚产物。

[0274] 可使用聚 α -1,3-葡聚糖醚产物作为原料,重复任何上述醚化反应中的任一个,以进一步改性。该方法可适于增加带正电有机基团的DoS,和/或将一个或多个不同的带正电有机基团加入到所述醚产物。而且,该方法可适于加入一个或多个不带正电的有机基团,如烷基基团(例如甲基、乙基、丙基、丁基)和/或羟烷基基团(例如羟乙基、羟丙基、羟丁基)。任何没有带正电基团的取代基的上述醚化剂可用于该用途。

[0275] 可使用本领域已知的各种物理化学分析方法如NMR光谱法和尺寸排阻色谱法(SEC),确认聚 α -1,3-葡聚糖醚产物的结构、分子量和取代度。

[0276] 用于制备本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体单元之间的糖苷键(为 α -1,3)百分比为至少约50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%或100%(或介于50%和100%之间的任何整数值)。因此在此类实施方案中,聚 α -1,3-葡聚糖具有小于约50%、40%、30%、20%、10%、5%、4%、3%、2%、1%或0%(或介于0%和50%之间的任何整数值)的为 α -1,3的糖苷键。

[0277] 用于制备本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖优选是直链/非支链的。在某些实施方案中,聚 α -1,3-葡聚糖不具有分支点,或具有为聚合物中糖苷键百分比形式的小于约10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、或1%的分支点。分支点的示例包括 α -1,6分支点。

[0278] 用于制备本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖的 M_n 或 M_w 可为至少约1000至约600000。还另选地, M_n 或 M_w 可为例如至少约2000、3000、4000、5000、6000、7000、8000、9000、10000、15000、20000、25000、30000、35000、40000、45000、50000、75000、100000、150000、200000、250000、300000、350000、400000、450000、500000、550000、或600000(或介于2000和600000之间的任何整数)。

[0279] 用于制备本文聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖可使用一种或多种葡糖基转移酶(gtf),由蔗糖酶促制得。该酶促反应的聚 α -1,3-葡聚糖产物可在采用所公开方法,使用它制备醚之前进行纯化。另选地,可使用几乎不处理或不处理的gtf反应的聚 α -1,3-葡聚糖产物以制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。

[0280] 聚 α -1,3-葡聚糖浆液可直接用于任何上述方法中,以制备本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。如本文所用,“聚 α -1,3-葡聚糖浆液”是指包含gtf酶促反应组分的混合物。除了聚 α -1,3-葡聚糖自身以外,gtf酶促反应还可包含多种组分,诸如蔗糖、一种或多种gtf酶、葡萄糖、果糖、白菌二糖、缓冲剂、FermaSure[®]、可溶性低聚糖、低聚糖引物、细菌酶提取物组分、硼酸盐、氢氧化钠、盐酸、细胞裂解液、蛋白质和/或核酸。最低限度地,除了聚 α -1,3-葡聚糖自身以外,gtf酶促反应组分还可包括例如蔗糖、一种或多种gtf酶、葡萄糖和果糖。在另一个示例中,除了聚 α -1,3-葡聚糖自身以外,gtf酶促反应组分还可包括蔗糖、一种或多种gtf酶、葡萄糖、果糖、白菌二糖和可溶性低聚糖(和任选的细菌酶提取物组分)。应显而易见的是,当存在于如本文所公开的浆液中时,聚 α -1,3-葡聚糖未被纯化或洗涤。还应显而易见的是,浆液表现出gtf酶促反应,所述反应是完全的或已产生可观察量的聚 α -1,3-葡聚糖,所述聚 α -1,3-葡聚糖形成固体,因为它不溶于含水反应介质(具有例如5-7的pH)中。例如,聚 α -1,3-葡聚糖浆液可通过建立gtf反应而制得,如美国专利7,000,000或美国专利申请公布2013/0244288和2013/0244287中所公开的,所有文献均以引用方式并入本文。

可将聚 α -1,3-葡聚糖浆液加入到反应中以制备本文的任何醚化合物,如季铵聚 α -1,3-葡聚糖醚(例如三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖)。

[0281] 另选地,可将聚 α -1,3-葡聚糖湿饼直接用于上述任何方法中,以制备本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。如本文所用,“聚 α -1,3-葡聚糖湿饼”是指已从浆液中分离(例如已过滤的)并且用水或水性溶液洗涤过的聚 α -1,3-葡聚糖。可将湿饼洗涤例如至少1、2、3、4、5或更多次。制备湿饼时,聚 α -1,3-葡聚糖未干燥。由于洗涤过的聚 α -1,3-葡聚糖保留水,因此湿饼被称为“湿的”。

[0282] 可采用本领域已知的用于从液体中分离出固体的任何设备如过滤器或离心机,制得聚 α -1,3-葡聚糖湿饼。例如,可将浆液中的聚 α -1,3-葡聚糖固体收集于在滤纸上使用目筛网的布氏漏斗上。可将过滤后的湿饼再悬浮于水(例如去离子水)中,并且过滤一次或多次,以移除所述浆液的可溶性组分如蔗糖、果糖和白菌二糖。作为制备湿饼的另一个示例,可将得自浆液的聚 α -1,3-葡聚糖固体以粒料形式经由离心收集,再悬浮于水(例如去离子水)中,并且再重新粒化和再悬浮一次或多次。可将聚 α -1,3-葡聚糖湿饼加入到反应中以制备本文的任何醚化合物,如季铵聚 α -1,3-葡聚糖醚(例如三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖)。

[0283] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可采用本领域已知的任何方法交联。此类交联可介于相同聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物之间,或介于两种或更多种不同聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物之间。而且,交联可以是分子间的和/或分子内的。

[0284] 例如,可如下制备交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可溶于水或水性溶液中,以制得0.2、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或10重量%的一种或多种醚化合物的溶液。可采用本领域已知的任何方法,如通过升温、手动搅拌和/或均化(如上所述)溶解或混合一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。

[0285] 接着,将交联剂溶于聚 α -1,3-葡聚糖醚溶液或混合物中。交联剂在所得溶液中的浓度可为约0.2至20重量%,或约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、或20重量%。

[0286] 适宜交联剂的示例为含硼化合物和多价金属如钛或锆。含硼化合物包括例如硼酸、二硼酸盐、四硼酸盐、五硼酸盐、聚合物化合物如Polybor[®]、硼酸的聚合物化合物、和碱性硼酸盐。这些试剂可用于在聚 α -1,3-葡聚糖醚分子之间形成硼酸盐交联。可使用含钛(IV)的化合物(例如乳酸钛铵、三乙醇胺合钛、乙酰丙酮钛、钛的多羟基配合物)作为交联剂,形成钛交联。可使用含锆(IV)的化合物(例如乳酸锆、碳酸锆、乙酰丙酮锆、三乙醇胺合锆、二异丙基胺乳酸锆、锆的多羟基配合物)作为交联剂,形成锆交联。可用于本文的交联剂的其它示例描述于美国专利4462917、4464270、4477360和4799550中,所述文献均以引用方式并入本文。

[0287] 可将包含一种或多种交联剂和一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物二者的溶液或混合物的pH调节至碱性(例如8、8.5、9、9.5、或10的pH)。可通过本领域已知的任何方法,如用碱性氢氧化物如氢氧化钠的水性浓溶液,实现pH调节。在碱性pH下将交联剂溶于包含一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的溶液或混合物中,致使一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物交联。

[0288] 实施例

[0289] 所公开的发明将在以下的实施例中进一步阐述。应该理解, 尽管这些实例说明了本发明的某些优选方面, 但仅是以例证的方式给出的。通过上述论述和这些实例, 本领域的技术人员可确定本发明的必要特征, 并且在不脱离本发明的实质和范围内的前提下, 可对本发明进行各种变化和修改以适应多种用途和条件。

[0290] 制备聚 α -1,3-葡聚糖

[0291] 使用gtfJ酶制剂制备聚 α -1,3-葡聚糖, 如美国专利申请公布2013/0244288中所述, 所述文献全文以引用方式并入本文。

[0292] 用于测定聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物的摩尔取代度的 ^1H 核磁共振(NMR)方法

[0293] 向分析天平上的小瓶中, 称量约30mg聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物。将小瓶从天平上取下, 并且将1.0mL氧化氙加入到小瓶中。将磁力搅拌棒加入到小瓶中, 并且搅拌混合物以悬浮固体。然后将1.0mL氙代硫酸(50%体积/体积的 D_2O 溶液)加入到小瓶中, 并且将混合物在90°C下加热1小时, 以解聚并且增溶所述聚合物。使所述溶液冷却至室温, 然后使用玻璃移液管, 将0.8mL份的所述溶液转移到5-mm NMR管中。使用配备有5-mm自动切换四核探头的Agilent VNMRS 400MHz NMR光谱仪, 采集定量 ^1H NMR光谱。在399.945MHz光谱频率下, 采用6410.3Hz光谱窗口、3.744秒采集时间、10秒脉冲间延迟和64个脉冲, 采集光谱。使用0.50Hz指数乘法, 转化时域数据。

[0294] 测定聚合度

[0295] 经由尺寸排阻色谱法(SEC), 测定聚合度(DP)。就SEC分析而言, 将干燥的聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物溶于磷酸盐缓冲的盐水(PBS)(0.02-0.2mg/mL)中。所用色谱分离体系为购自Waters Corporation(Milford, MA)的AllianceTM 2695液相色谱, 其连接三个在线检测器: 购自Waters的差示折射计410、购自Wyatt Technologies(Santa Barbara, CA)的多角度光散射光度计HeleosTM8+、和购自Wyatt Technologies的差示毛细管粘度计ViscoStarTM。用于SEC的柱为两根用于含水聚合物的Tosoh Haas Bioscience TSK GMPW_{XL} g3K和g4K G3000PW以及G4000PW聚合物柱。移动相为PBS。所用色谱分离条件为柱室和检测器室30°C, 样品室和注射室30°C, 流量0.5mL/min, 并且注射体积100 μL 。用于数据整理的软件包为得自Wyatt的Astra 6版(三合一检测方法以及柱校正)。

[0296] 均化

[0297] 使用IKA ULTRA TURRAX T25数字均化器(IKA, Wilmington, NC), 实施均化。

[0298] 实施例1

[0299] 制备季铵聚 α -1,3-葡聚糖

[0300] 该实施例描述了制备季铵聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物。具体地, 制得三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0301] 在500-mL容量的圆底烧瓶中, 将10g聚 α -1,3-葡聚糖(M_w [重均分子量]=168,000)加入到100mL异丙醇, 所述圆底烧瓶配有用于温度监控的热电偶和连接至再循环浴的冷凝器、以及磁力搅拌棒。将30mL氢氧化钠(17.5%的溶液)滴加到该制剂中, 然后在加热板上将其加热至25°C。将所述制剂搅拌1小时, 然后将温度升至55°C。然后加入3-氯-2-羟丙基-三甲基氯化铵(31.25g), 以提供反应, 使其在55°C下保持1.5小时, 然后用90%乙酸中和。由此形成的固体(三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖)经由真空过滤收集, 并且用乙醇(95%)洗涤四次, 在20-25°C下真空干燥, 并且经由NMR和SEC分析, 以测定分子量和DoS。

[0302] 依照上述方法,但是采用某些工艺变化,合成另外的三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖样品。具体地,使用具有各种 M_w 的聚 α -1,3-葡聚糖样品作为原料,并且使用不同量的醚化剂(3-氯-2-羟丙基-三甲基氯化铵)。而且,反应时间(以醚化剂加入开始,并且以中和结束)变化。表1列出这些不同的工艺变化和所得的季铵葡聚糖醚产物的DoS量度。

[0303] 表1

[0304] 由聚 α -1,3-葡聚糖制得的季铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的DoS

样品名称	聚 α -1,3-葡聚糖 原料的 M_w	醚化剂量	反应时间 (小时) ^a	DoS
1A	99231	31.25g	3	1.26
1B-1	99231	31.25g	1	0.59
1B-2			2	1.05
1B-3			4	1.29
1C-1	99231	9g	1	0.39
1C-2			2	0.35
1C-3			4	0.31
1D	168000	15g	2.5	0.43
1E-1	189558	18g	1	0.34
1E-2			2	0.37
1E-3			4	0.45
1F	247182	31.25g	4	0.17
1G	163200	31.25g	3	0.52
1F	34083	31.25g	2.5	1.19

[0305] ^a从加入醚化剂的时间至反应中和的时间,测定反应时间。

[0306] 从而,制备并且分离季铵葡聚糖醚衍生物,三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0307] 实施例2

[0308] 剪切速率对季铵聚 α -1,3-葡聚糖粘度的影响

[0309] 该实施例描述了剪切速率对三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖粘度的影响。示出,该葡聚糖醚衍生物表现出剪切致稀行为。因此,将三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖加入到液体中,可改变液体的流变特性。

[0310] 如实施例1中所述,制备各种三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖样品。为制备2重量%的各样品溶液,将1g样品加入到49g的DI水中。然后将每个制剂在20,000rpm下均化12-15秒,以将三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖样品溶于水。

[0311] 为测定各2重量%的季铵葡聚糖溶液在不同剪切速率下的粘度,使用配备有控制温度(20°C)的再循环浴和ULA(超低粘度适配器)转子和适配套件的Brookfield DV III+流变仪,使各溶液经历不同的剪切速率。采用自10-250rpm提高的梯度程序,提高剪切速率,并且对于ULA转子和适配器,剪切速率每20秒提高4.91/s。实验结果列于表2中。

[0312] 表2

[0313] 季铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶液在不同剪切速率下的粘度

样品 ^a	粘度 (cPs) @ 66.18rpm	粘度 (cPs) @ 102.9rpm	粘度 (cPs) @ 183.8rpm	粘度 (cPs) @ 250rpm
1A	26.26	24.95	23.42	22.6
1B-1	98.87	83.22	70.27	64.43
1B-2	43.76	41.53	38.24	36.57
1B-3	21.53	20.08	19.16	18.72
1C-1	225.81	158.76	102.02	85.6
1C-2	1246.67	810.93	436.29	334.8
1C-3	1601.44	992.24	563.95	421.2
1E-1	739.62	493.41	269.67	224

[0316] ^a每种样品描述于表1中。

[0317] 汇总于表2中的结果表明,各种季铵聚 α -1,3-葡聚糖溶液的粘度随着剪切速率的提高而降低。该观察表明,这些溶液示出剪切致稀行为。

[0318] 因此,当溶于水性溶液中时,三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖不仅改变溶液的粘度,而且改变溶液的流变特性。因此,可将该季铵葡聚糖加入到含水液体中,以改变其流变特征。

[0319] 实施例3

[0320] 采用紫外线吸收来产生直接红80染料的校准曲线

[0321] 该实施例公开了可用于确定聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物在织物表面上的相对吸附度的校准曲线的形成。

[0322] 使用直接红80染料,制得已知浓度(ppm)的溶液。使用LAMOTTE SMART2色度计,在520或620nm下测定这些溶液的吸光度。将吸光度信息绘图,以使其可用于测定与织物样本接触的溶液的染料浓度。每个校准曲线的浓度和吸光度提供于表3中。

[0323] 表3

[0324] 直接红80染料校准曲线数据

染料 浓度 (ppm)	平均 吸光度 @520nm
25	0.823333333
22.5	0.796666667
20	0.666666667
15	0.51
10	0.37
5	0.2

[0326] 从而,绘制校准曲线,所述校准曲线可用于确定聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物在织物表面上的相对吸附度。该校准曲线用于实施例4中。

[0327] 实施例4

[0328] 季铵聚 α -1,3-葡聚糖醚在各种织物上的吸附

[0329] 该实施例公开了季铵聚 α -1,3-葡聚糖(三甲基铵羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖)在不同类型织物上的吸附度的测定。

[0330] 通过将0.105g所述聚合物溶于149.89g去离子水中,制得0.07重量%的三甲基铵

羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶液(样品1F,表1)。将该溶液分成具有不同浓度聚合物和其它组分的若干等分试样(表4)。此类其它组分为调节pH的酸(稀盐酸)或碱(氢氧化钠),或NaCl盐。

[0331] 表4

[0332] 用于织物吸附研究中的季铵聚 α -1,3-葡聚糖溶液

	NaCl 的量 (g)	溶液的量 (g)	聚合物浓度 (重量%)	酸的量 (g)	碱的量 (g)	最终 pH
	0	15	0.07	n/a	n/a	~7
	0.15	14.85	0.0693	n/a	n/a	~7
[0333]	0.3	14.7	0.0686	n/a	n/a	~7
	0.45	14.55	0.0679	n/a	n/a	~7
	0	9.7713	0.0683	0.2783	n/a	2.92
	0	9.7724	0.0684	0.2369	n/a	4.96
	0	10.0311	0.0702	n/a	0.0319	9.04
[0334]	0	9.9057	0.0693	n/a	0.1059	11.05

[0335] 将四种不同织物类型(印花棉布、聚酯、65:35聚酯/印花棉布、漂白棉)切成0.17g的片。将每片放置于48孔细胞培养板的2-mL孔中。使每个织物样本接触1mL的上述各溶液(表4),共36个样本(每个织物测试包含无聚合物的对照溶液)。使织物样本在聚合物溶液中静置至少30分钟。将织物样本从聚合物溶液中取出,并且在DI水中漂洗至少一分钟,以移除任何未结合的聚合物。然后将织物样本在60°C下干燥至少30分钟,直至达到恒干。干燥后称量织物样本,并且各自放置于干净的48孔细胞培养板的2-mL孔中。然后使织物样本接触1mL的250ppm直接红80染料溶液。使样本在染料溶液中保留至少15分钟。将每个织物样本从染料溶液中取出,之后将染料溶液稀释10倍。

[0336] 相对于对照物样本,测定稀释后的溶液的吸光度。基于实施例3中产生的直接红80染料的校准曲线,计算吸附到织物的葡聚糖聚合物的相对量。具体地,与聚合物接触的织物样本的紫外吸光度与对照物(未与聚合物接触的织物)相比的差异代表吸附到织物的聚合物的相对量。该紫外吸光度差异也可表示为与织物结合的染料量(超出与对照物结合的染料量),其可使用校准曲线计算(即将紫外吸光度转变成ppm染料)。表5提供“染料(ppm)”;正值代表超出与对照物结合的染料量的染料量,而负值代表小于与对照物结合的染料量的染料量。正值反映吸附到织物表面的葡聚糖醚化合物。

[0337] 表5

[0338] 在不同条件下与不同织物结合的季铵聚 α -1,3-葡聚糖的相对量

[0339]

印花棉布		聚酯		65:35 聚酯/印花棉布		漂白棉	
盐浓度	染料 (ppm) ^a						
0 ^b	+4.56	0 ^b	+0.48	0 ^b	+1.27	0 ^b	+3.13
1% ^b	+1.97	1% ^b	+0.46	1% ^b	+0.58	1% ^b	+3.78
2% ^b	-0.52	2% ^b	+0.0003	2% ^b	+0.16	2% ^b	+4.11
3% ^b	0	3% ^b	+0.10	3% ^b	+0.07	3% ^b	-0.13
pH ^c		pH ^c		pH ^c		pH ^c	
3	+2.06	3	-0.29	3	-0.26	3	+2.97

[0340]

5	+3.13	5	+0.13	5	-0.33	5	+2.87
9	+2.05	9	-0.003	9	+0.07	9	+4.69
11	+2.02	11	-0.59	11	+0.12	11	+2.03

[0341] ^a与织物结合的染料量。正值代表超出与对照物结合的染料量的染料量。正值染料量继而代表吸附到织物的葡聚糖醚的相对量。

[0342] ^b结合条件的pH为约7(参见表4)。

[0343] ^c结合条件不包括盐(参见表4)。

[0344] 表5中的数据表明,在不同盐和pH条件下,季铵葡聚糖聚合物可吸附到不同类型的织物。即使织物在与所述聚合物接触后进行漂洗,也发生该吸附。值得注意的是,除了吸附到棉以外,葡聚糖醚还能够吸附到聚酯和聚酯/印花棉布共混物。

[0345] 因此,含水组合物中的聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物可吸附到织物。