



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104321364 B

(45)授权公告日 2016.11.16

(21)申请号 201380023846.0

(22)申请日 2013.05.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104321364 A

(43)申请公布日 2015.01.28

(30)优先权数据

12167675.3 2012.05.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/059170 2013.05.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/167467 EN 2013.11.14

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 R·多布拉瓦 S·艾伯特

S·瑟赛亚拉 F·许尔斯科特

G·迪卡普阿 P·德普兰克

M·埃弗斯 M·库特贝尔特森

G·沃德 A·布鲁克尔

P·S·利姆 M·S·朔维尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘娜 刘金辉

(51)Int.Cl.

C08G 73/02(2006.01)

C11D 1/62(2006.01)

C11D 3/37(2006.01)

(56)对比文件

WO 2008/146194 A1, 2008.12.04,

CN 101855272 A, 2010.10.06,

CN 101160385 A, 2008.04.09,

US 3838057 A, 1974.09.24,

EP 0111965 A2, 1984.06.27,

审查员 郭春亮

权利要求书1页 说明书23页

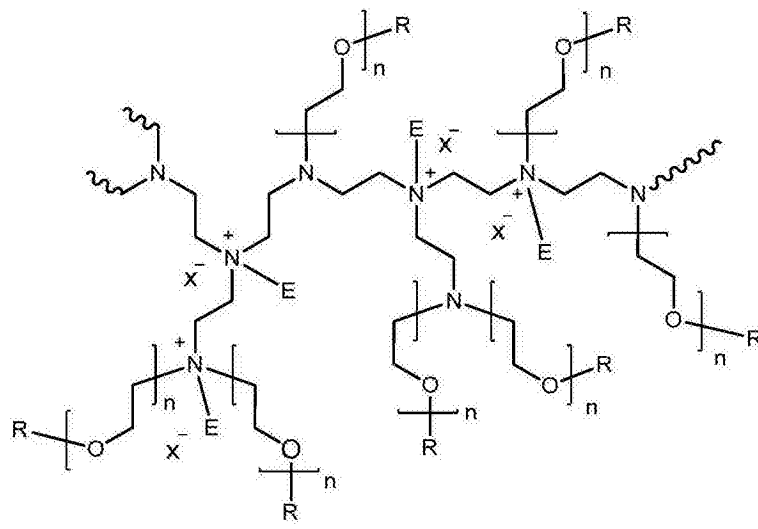
(54)发明名称

具有高季化程度的季化聚乙烯亚胺

(57)摘要

本发明涉及一种乙氧基化聚乙烯亚胺聚合物,其基本由如下构成:(a)聚乙烯亚胺骨架,(b)聚氧乙烯链,其中该聚氧乙烯链对于聚乙烯亚胺骨架中的每NH单元平均具有1至小于40个氧化乙烯单元,(3)50-100%的季化程度。

1. 一种具有式(I)的通用结构的乙氧基化聚乙烯亚胺:



其中 n 为1-40的值, R 选自氢、 C_1 - C_4 烷基及其混合物, E 表示 C_1 - C_{12} 烷基单元, X^- 表示合适的水溶性抗衡离子且聚乙烯亚胺骨架中存在的氮原子的季化程度为50-100%。

2. 根据权利要求1的乙氧基化聚乙烯亚胺,其中聚乙烯亚胺骨架中存在的氮原子的季化程度为60-95%。

3. 根据权利要求1的乙氧基化聚乙烯亚胺,其中聚乙烯亚胺骨架中存在的氮原子的季化程度为70-90%。

4. 根据权利要求1-3中任一项的乙氧基化聚乙烯亚胺,其中聚乙烯亚胺骨架具有400-10000g/mol的重均分子量。

5. 根据权利要求1-4中任一项的乙氧基化聚乙烯亚胺在化工技术应用、洗车、化妆品、纸张和卡纸板制造、皮革和纺织工业中的用途。

具有高季化程度的季化聚乙烯亚胺

[0001] 本发明涉及乙氧基化聚乙烯亚胺聚合物,其基本由如下构成:(a)聚乙烯亚胺骨架,(b)由氢原子被对于聚乙烯亚胺骨架中的每NH单元平均具有1-40个乙氧基单元的聚氧乙烯链置换构成的乙氧基化改性,(3)聚乙烯亚胺骨架中存在的氮原子的季化程度为50-100%。

[0002] 使用液体洗涤剂的表面清洁对消费者提出了持续的问题。将液体洗涤剂用作轻垢型(light-duty)液体餐具洗涤剂组合物或硬表面清洁组合物的消费者通常在洗涤之后发现表面瑕疵如残留污垢、条纹、薄膜和/或斑点。此外,消费者更喜欢清洁组合物在清洁工艺之后更快速干燥。因此,仍然需要不仅清洁硬表面,而且提供改进光泽和快速干燥的液体清洁组合物。

[0003] 同时,在自动洗餐具中使用洗涤剂的消费者通常发现放入洗碗机中待洗物品被特别难以除去的不同种类色斑沾污,尤其当它遭遇茶斑和咖啡斑时。该问题在该洗涤剂不含磷酸盐时更为尖锐。

[0004] 本发明的目的是要提供适合作为硬表面用清洁组合物的添加剂且提供改进光泽和快速干燥以及从硬表面的改进去污的聚合物。

[0005] 在清洁组合物中使用聚亚烷基亚胺是已知的。传统上讲,聚亚烷基亚胺已经用于洗衣用洗涤剂中以提供污垢悬浮的效果。聚乙烯亚胺也已用于硬表面清洁组合物中以提供不同效果。

[0006] WO 2011/051646公开了一种处理硬表面以改进抗污性,特别是抗油污性的方法,该方法包括对该表面施用包含已经嵌段丙氧基化并随后嵌段乙氧基化的季化多胺的组合物。

[0007] WO 2010/020765公开了使用包含聚亚烷基亚胺和/或其盐或衍生物的组合物来防止非金属无机物品在洗涤或漂洗工艺过程中的腐蚀。

[0008] US2007/0275868A1提到包含每氮原子具有1或2次烷氧基化改性的烷氧基化聚乙烯亚胺的液体洗涤剂组合物。永久季铵化程度可以为0-30%聚乙烯亚胺骨架氮原子。

[0009] WO 2006/108856提到包含亚乙氧基和亚丙氧基单元且具有至多50%的季化程度的两亲水溶性烷氧基化聚亚烷基亚胺用作洗衣用洗涤剂和清洁组合物的添加剂。

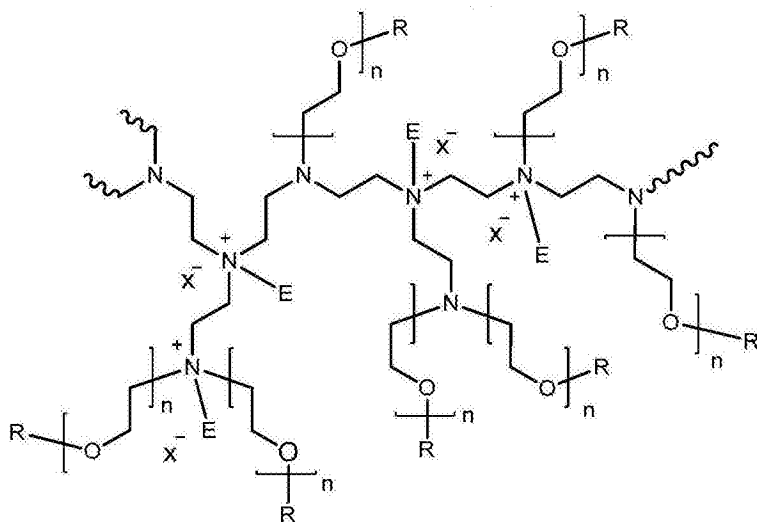
[0010] WO 2009/060059描述了包含亚乙氧基和亚丙氧基单元的两亲水溶性烷氧基化聚亚烷基亚胺用作洗衣用洗涤剂的添加剂。

[0011] 惊人地发现本发明聚合物不仅在清洁表面中有效,而且在用于轻垢型餐具洗涤或硬表面清洁时提供改进的光泽效果以及在用于自动洗餐具中时提供改进的去污。

[0012] 乙氧基化聚乙烯亚胺聚合物

[0013] 本发明的乙氧基化聚乙烯亚胺具有式(I)的通用结构:

[0014]



[0015] 其中 n 为1-40的值, R 选自氢、 C_1 - C_4 烷基及其混合物, E 表示 C_1 - C_{12} 烷基单元, X^- 表示合适的水溶性抗衡离子且聚乙烯亚胺骨架中存在的氮原子的季化程度为50-100%。

[0016] 季化优选通过与硫酸二甲酯反应而实现。

[0017] 在优选实施方案中,聚乙烯亚胺骨架中存在的氮原子的季化程度为60%-约95%。

[0018] 在另一优选实施方案中,聚乙烯亚胺骨架中存在的氮原子的季化程度为70-90%。

[0019] 本发明聚合物具有的聚乙烯亚胺骨架具有约400-约10000g/mol的重均分子量。在一个实施方案中,重均分子量优选为约400-约6000g/mol,更优选约400-约1800g/mol。或者,在另一实施方案中,该聚乙烯亚胺骨架具有约3000-约10000g/mol,优选约4000-约6000g/mol,最优选约5000g/mol。

[0020] 聚乙烯亚胺骨架的改性包括:(1)每氮原子1或2次乙氧基化改性,取决于改性是在聚乙烯亚胺骨架中的内部氮原子还是末端氮原子处进行。乙氧基化改性由氢原子被对于每次改性平均具有约1-约40个乙氧基单元,优选约1-约30个乙氧基单元,更优选约3-约20个乙氧基单元的聚氧乙烯链置换构成。乙氧基化改性的端乙氧基单元被氢、 C_1 - C_4 烷基或其混合物封闭。该聚乙烯亚胺的乙氧基取代程度为约3-约20摩尔氧化乙烯/摩尔NH,优选5-15摩尔氧化乙烯/摩尔NH,最优选6-10摩尔氧化乙烯/摩尔NH。(2)季化带有0、1或2个聚氧乙烯链的叔氮原子。季化优选通过引入 C_1 - C_{12} 烷基、芳基或烷基芳基实现并且可以通过与相应的烷基卤、烷基芳基卤和硫酸二烷基酯反应而以常规方式进行。

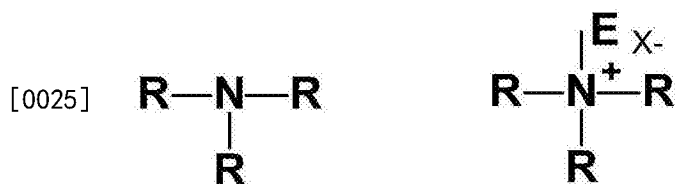
[0021] 聚乙烯亚胺骨架中存在的氮原子的季化程度为50-100%,优选50-90%,最优选70-90%的聚乙烯亚胺骨架氮原子。

[0022] 例如,但不限于此,下面示出对聚乙烯亚胺骨架中末端氮原子的可能改性,其中 R 表示亚乙基间隔基, E 表示 C_1 - C_{12} 烷基单元且 X^- 表示合适的水溶性抗衡离子,如氯、溴和碘,硫酸根(即 $-O-SO_3H$ 或 $-O-SO_3^-$),烷基磺酸根如甲基磺酸根,芳基磺酸根如甲基磺酸根,以及烷基硫酸根如甲基硫酸根(即 $-O-SO_2-OMe$)。

[0023]



[0024] 例如还有,但不限于此,下面示出对聚乙烯亚胺骨架中内部氮原子的可能改性,其中R表示亚乙基间隔基,E表示C₁-C₁₂烷基单元且X⁻表示合适的水溶性抗衡离子。



[0026] 这些聚乙烯亚胺例如可以通过在催化剂如二氧化碳、亚硫酸氢钠、硫酸、过氧化氢、盐酸、乙酸存在下聚合乙烯亚胺而制备,如G.Scherr,U.Steuerle和R.Fikentscher: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology中的“环状亚胺”以及U.Steuerle, R.Feuerhake: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry中的“氮丙啶类”所述。

[0027] 本发明烷氧基化聚亚烷基亚胺可以通过使聚亚烷基亚胺与氧化乙烯反应而以已知方式制备。

[0028] 一种优选的程序包括首先在第一步中仅进行聚亚烷基亚胺的初始乙氧基化。在该步骤中仅使聚亚烷基亚胺与所用全部量氧化乙烯中的一部分反应,该部分对应于每摩尔NH单元1mol氧化乙烯。该反应通常在不存在催化剂下在水溶液中在约70-约200℃,优选约80-约160℃的反应温度下进行。该反应可以在至多约10巴,尤其是至多约8巴的压力下进行。

[0029] 然后在第二步中通过随后与剩余量的氧化乙烯反应而进行进一步乙氧基化。该进一步乙氧基化通常在碱性催化剂存在下进行。合适催化剂的实例是碱金属和碱土金属氢氧化物如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙,碱金属醇盐,尤其是钠和钾C₁-C₄醇盐,如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾,碱金属和碱土金属氢化物如氢化钠和氢化钙,以及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,特别优选氢氧化钾和氢氧化钠。该碱的典型用量基于聚亚烷基亚胺和氧化烯的总量为0.05-10重量%,尤其是0.5-2重量%。

[0030] 该进一步乙氧基化可以在本体中进行(方案a))或者在有机溶剂中进行(方案b))。在方案a)中首先使在第一步中得到的初始乙氧基化聚亚烷基亚胺的水溶液在加入催化剂之后脱水。这可以通过加热至约80-约150℃并在约0.01-约0.5巴的减压下蒸除水而以简单方式完成。该与氧化乙烯的随后反应通常在约70-约200℃,优选约100-约180℃的反应温度下进行。该与氧化烯的随后反应通常在至多约10巴,尤其是至多8巴的压力下进行。该与氧化乙烯的随后反应的反应时间通常为约0.5-约4小时。

[0031] 适合方案b)的有机溶剂尤其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族和芳族烃如己烷、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类,尤其是环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。当然还可以使用这些有机溶剂的混合物。优选的有机溶剂是二甲苯和甲苯。

[0032] 在方案b)中,首先使在第一步中得到的溶液在加入催化剂和溶剂之后脱水,这有利地通过在约120-约180℃的温度下分离出水而进行,该分离优选由温和氮气流支持。与氧化烯的随后反应可以如方案a)进行。在方案a)中烷氧基化聚亚烷基亚胺直接在本体中得到且需要的话可以转化成水溶液。在方案b)中通常将有机溶剂除去并用水替代。产物当然也可以在本体中分离。

[0033] 乙氧基化聚乙烯亚胺的季化优选通过引入C₁-C₁₂烷基、芳基或烷基芳基实现并且可以通过与相应的烷基卤、烷基芳基卤和硫酸二烷基酯反应而以常规方式进行,例如如WO 2009060059所述。

[0034] 乙氧基化聚乙烯亚胺的季化优选通过使该胺与至少一种选自式EX化合物的烷基化化合物反应而实现,其中E为C₁-C₁₂烷基、芳基或烷基芳基且X为能够被氮(和C₂-C₆氧化烯,尤其是氧化乙烯或氧化丙烯)置换的离去基团。

[0035] 合适的离去基团X是卤素,尤其是氯、溴或碘,硫酸根(即-OSO₃H或-OSO₃⁻),烷基磺酸根如甲基磺酸根,芳基磺酸根如甲基磺酸根,以及烷基硫酸根如甲基硫酸根(即-OSO₂OMe)。优选的烷基化剂EX是C₁-C₁₂烷基卤、硫酸二(C₁-C₁₂烷基)酯和苄基卤。该类烷基化剂的实例是乙基氯、乙基溴、甲基氯、甲基溴、苄基氯、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯。

[0036] 烷基化剂的量决定了该聚合物中氨基的季化量,即季化结构部分的量。

[0037] 季化结构部分的量可以由未季化胺和季化胺的胺值差计算。

[0038] 胺值可以根据DIN 16945中所述方法测定。

[0039] 该反应可以在没有任何溶剂下进行。然而,可以使用溶剂或稀释剂如水、乙腈、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮等。反应温度通常为10-150℃,优选50-110℃。

[0040] 对本发明而言,“基本由……构成”应理解为本发明共聚物可以含有一定量的杂质或氧化乙烯以外的其他氧化烯单元。因此,本发明聚合物可以含有对于聚乙烯亚胺骨架中的每摩尔NH至多2个氧化乙烯以外的氧化烯单元,如氧化丙烯或氧化丁烯。

[0041] 包含本发明乙氧基化聚乙烯亚胺聚合物的组合物

[0042] 本发明乙氧基化聚乙烯亚胺聚合物可以以0.001-10重量%,更优选0.01-1.5重量%,最优选0.05-1.0重量%的量包含在硬表面清洁洗涤剂组合物、手洗餐具洗涤剂组合物或自动洗餐具洗涤剂组合物中。

[0043] 包含本发明乙氧基化聚乙烯亚胺聚合物的组合物可以呈选自液体、凝胶和固体的形式。

[0044] 本发明乙氧基化聚乙烯亚胺聚合物还可以包含在化工技术应用、洗车、化妆品、纸张和卡纸板制造、皮革和纺织工业中。

[0045] 在优选实施方案中,该包含本发明乙氧基化聚亚烷基亚胺聚合物的硬表面清洁组合物用于提供快速干燥和/或在家用硬表面上提供光泽。在替换的优选实施方案中,包含本发明聚合物的手洗餐具洗涤剂组合物用于在手洗餐具清洁操作中提供快速干燥和/或在盆、盘碟、玻璃器皿、刀叉等上提供光泽。在另一优选实施方案中,包含本发明聚合物的自动餐具洗涤组合物用于在自动餐具洗涤操作中提供快速干燥和/或在盆、盘碟、玻璃器皿、刀叉等上提供光泽和/或在自动餐具洗涤中由炊具/餐具除去可漂白色斑,优选茶斑和咖啡斑。

[0046] 在一个优选实施方案中,该组合物为硬表面清洁组合物,该组合物包含占整个组合物约70-约99重量%,优选约75-约95重量%,更优选约80-约95重量%的水。

[0047] 或者,在另一优选实施方案中,该组合物为手洗餐具洗涤剂组合物,该组合物包含占整个组合物约30-约95重量%,优选约40-约80重量%,更优选约50-约75重量%的水。

[0048] 在另一优选发明中,该组合物为自动洗餐具洗涤剂组合物。该组合物包含烷氧基化聚亚烷基亚胺和漂白体系。本发明组合物还包含含有漂白剂和漂白催化剂的漂白体系。

[0049] 在其中该组合物为硬表面清洁组合物的优选实施方案中,该组合物的pH为约2-约14,优选约2-约10,更优选约2-约9.5,甚至更优选约2.1-约8,这在25℃下测量。在其中该组合物为手洗餐具洗涤剂组合物的优选实施方案中,该组合物的pH为约3-约14,优选约6-约13,最优选约8-约11。

[0050] 1)液体清洁组合物

[0051] 该硬表面清洁组合物,该手洗餐具洗涤剂组合物和该自动餐具洗涤组合物—全部包含本发明乙氧基化聚亚烷基亚胺聚合物且用于提供快速干燥和/或在家用硬表面上提供光泽—可以含有下列其他成分:

[0052] 表面活性剂

[0053] 表面活性剂可以以占整个组合物0-15重量%,优选0.1-10重量%,最优选0.25-8重量%的量存在。

[0054] 表面活性剂在本文中可能是需要的,因为它们有助于本发明液体清洁组合物的清洁性能。合适的表面活性剂选自非离子表面活性剂或其混合物;阴离子表面活性剂或其混合物;两性表面活性剂或其混合物;两性离子表面活性剂或其混合物;阳离子表面活性剂或其混合物;以及它们的混合物。

[0055] 在其中该组合物为硬表面清洁组合物的优选实施方案中,该组合物包含占整个组合物1-60重量%,优选5-30重量%,更优选10-25重量%的表面活性剂。

[0056] 在其中该组合物为手洗餐具洗涤剂组合物的优选实施方案中,该组合物可以包含占整个组合物5-80重量%,优选10-60重量%,更优选12-45重量%的表面活性剂。在优选实施方案中,本文的表面活性剂具有的平均烷基链支化占整个表面活性剂的大于10重量%,优选大于20重量%,更优选大于30重量%,甚至更优选大于40重量%。

[0057] 非离子表面活性剂

[0058] 在一个优选实施方案中,该液体清洁组合物包含非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂可以是烷氧基化醇非离子表面活性剂,它们可以容易地通过本领域众所周知的缩合方法制备。

[0059] 因此,优选用于本文中的烷氧基化醇是式 $R^1O(E)_e(P)_pH$ 的非离子表面活性剂,其中 R^1 为具有约2-约24个碳原子的烃链,E为氧化乙烯,P为氧化丙烯且分别表示平均乙氧基化和丙氧基化程度的e和p为约0-约24(e+p的总和至少为1)。优选该非离子化合物的疏水性结构部分可以是具有约8-约24个碳原子的直链或支化伯或仲醇。

[0060] 优选该非离子表面活性剂以占该液体清洁组合物约2-约40重量%,优选约3-约30重量%,优选占整个组合物约3-约20重量%的典型量包含。

[0061] 还合适的是具有式 $R^3O(C_nH_{2n}O)_t(糖基)_z$ (式(III))的烷基聚糖苷,其中式(III)的 R^3 选自烷基或其混合物;烷基苯基或其混合物;羟烷基或其混合物;羟烷基苯基或其混合物;以及它们的混合物,其中烷基含有约10-约18个,优选约12-约14个碳原子;式(III)的n为约2或约3,优选约2;式(III)的t为约0-约10,优选约0;且式(III)的z为约1.3-约10,优选约1.3-约3,最优选约1.3-约2.7。该糖基优选衍生于葡萄糖。还合适的是烷基甘油醚和脱水山梨糖醇酯。

[0062] 还合适的是具有式(IV)的脂肪酸酰胺表面活性剂:



[0064] 其中式(IV)的 R^6 为含有约7-约21个,优选约9-约17个碳原子的烷基,且式(IV)的各 R^7 选自氢; C_1 - C_4 烷基或其混合物; C_1 - C_4 羟烷基或其混合物;以及 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y\text{H}$ 或其混合物,其中式(IV)的 y 为约1-约3。优选的酰胺可以是 C_8 - C_{20} 氨酰胺、单乙醇酰胺、二乙醇酰胺和异丙醇酰胺。

[0065] 在一个优选实施方案中,全部表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比为约2-约10,优选约2-约7.5,更优选约2-约6。

[0066] 阴离子表面活性剂

[0067] 适合用于该液体清洁组合物中的阴离子表面活性剂可以是硫酸盐、磺基琥珀酸盐、磺基乙酸盐和/或磺酸盐;优选烷基硫酸盐和/或烷基乙氧基硫酸盐;更优选组合乙氧基化程度小于约5,优选小于约3,更优选小于约2的烷基硫酸盐和/或烷基乙氧基硫酸盐的组合。

[0068] 硫酸盐或磺酸盐表面活性剂通常以占该液体清洁组合物至少约5重量%,优选约5-约40重量%,更优选约15-约30重量%,甚至更优选约15-约25重量%的水平存在。

[0069] 适合用于该液体清洁组合物中的硫酸盐或磺酸盐表面活性剂包括 C_8 - C_{14} 烷基或羟烷基硫酸或磺酸盐的水溶性盐或酸。合适的抗衡离子包括氢,碱金属阳离子或铵或取代铵,但优选钠。当该烃基链呈支化时,它优选包含 C_{1-4} 烷基支化单元。该硫酸盐或磺酸盐表面活性剂的平均支化百分数优选大于整个烃链的约30%,更优选约35-约80%,最优选约40-约60%。

[0070] 该硫酸盐或磺酸盐表面活性剂可以选自 C_{11} - C_{18} 烷基苯磺酸盐(LAS), C_8 - C_{20} 支链和无规伯烷基硫酸盐(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(AE_xS),其中 x 优选为1-30;优选包含约1-5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中所讨论的中链支化烷基硫酸盐;如US 6,008,181和US 6,020,303中所讨论的中链支化烷基烷氧基硫酸盐;如WO 99/05243,WO 99/05242,WO 99/05244,WO 99/05082,WO 99/05084,WO 99/05241,WO 99/07656,WO 00/23549和WO 00/23548中所讨论的改性烷基苯磺酸盐(MLAS);甲基酯磺酸盐(MES);以及 α -烯基磺酸盐(AOS)。

[0071] 链烷磺酸盐可以是单磺酸盐或二磺酸盐以及通常为其混合物,其通过磺化具有约10-约20个碳原子的链烷烃而得到。优选的磺酸盐是具有 C_{12-18} 碳原子链的那些,更优选它们为 C_{14-17} 链。

[0072] 还合适的是烷基甘油基磺酸盐表面活性剂和/或烷基甘油基硫酸盐表面活性剂。选自如下的低聚烷基甘油基磺酸盐和/或硫酸盐表面活性剂的混合物:二聚体或其混合物;三聚体或其混合物;四聚体或其混合物;五聚体或其混合物;六聚体或其混合物;七聚体或其混合物;以及它们的混合物;其中该烷基甘油基磺酸盐和/或硫酸盐表面活性剂混合物包含约0-约60重量%单体。

[0073] 其他合适的阴离子表面活性剂是烷基,优选二烷基磺基琥珀酸盐和/或磺基乙酸盐。二烷基磺基琥珀酸盐可以是二 C_6-15 线性或支化烷基磺基琥珀酸盐。烷基结构部分可以是对称的(即相同的烷基结构部分)或不对称的(即不同的烷基结构部分)。优选烷基结构部

分是对称的。

[0074] 最常见的支化阴离子烷基醚硫酸盐经由支化醇和支化醇乙氧基化物的混合物的硫酸化得到。还合适的是源自Fischer & Tropsh反应的包含至多50%支化(约40%甲基(单或二)、约10%环己基)的硫酸化脂肪醇,如由来自Sasol的Safol醇生产的那些;源自羰基合成反应的硫酸化脂肪醇,其中至少约50重量%的该醇为C₂异构体(甲基到戊基),如由来自Sasol的 **Isalchem**[®] 醇或 **Lial**[®] 醇生产的那些;源自改性羰基合成反应的硫酸化脂肪醇,其中至少约15重量%的该醇为C₂异构体(甲基到戊基),如由来自Shell的 **Neodol**[®] 醇生产的那些。

[0075] 两性离子表面活性剂和两性表面活性剂

[0076] 用于该液体清洁组合物中的两性离子和两性表面活性剂可以以占该手洗餐具洗涤剂组合物约0.01-约20重量%,优选约0.2-约15重量%,更优选约0.5-约10重量%的浓度包含。

[0077] 在优选实施方案中合适的两性离子表面活性剂同时含有碱性和酸性基团,这二者形成内盐,从而在较宽pH范围内在相同分子上同时给出阳离子和阴离子亲水基团。典型的阳离子基团是季铵基团,但可以使用其他带正电基团如 **𓄙**、咪唑 **𓄙** 和铈基团。典型的阴离子亲水基团是羧酸根和磺酸根,但可以使用其他基团如硫酸根、磷酸根等。

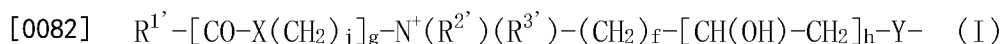
[0078] 液体清洁组合物可以优选进一步包含胺氧化物和/或内铵盐。最优的胺氧化物是椰油二甲基胺氧化物或椰油酰胺基丙基二甲基胺氧化物。胺氧化物可以具有线性或中等支化烷基结构部分。典型的线性胺氧化物包括含有一个R⁴C₈₋₁₈烷基结构部分和2个选自C₁₋₃烷基及其混合物以及C₁₋₃羟烷基及其混合物的R⁵和R⁸结构部分的水溶性胺氧化物。优选胺氧化物由式R⁴-N(R⁵)(R⁸)→O表征,其中R⁴为C₈₋₁₈烷基且R⁵和R⁸选自甲基、乙基、丙基、异丙基、2-羟基乙基、2-羟基丙基和3-羟基丙基。该线性胺氧化物表面活性剂尤其可以包括线性C₁₀₋₁₈烷基二甲基胺氧化物和线性C₈₋₁₂烷氧基乙基二羟基乙基胺氧化物。优选的线性胺氧化物包括线性C₁₀、线性C₁₀₋₁₂和线性C₁₂₋₁₄烷基二甲基胺氧化物。

[0079] 本文所用“中等支化”是指该胺氧化物具有一个具有n₁个碳原子的烷基结构部分,在该烷基结构部分上具有一个具有n₂个碳原子的烷基支链。该烷基支链位于该烷基结构部分上的氮的α碳上。该胺氧化物的这种类型支化也在本领域已知为内部胺氧化物。n₁和n₂的总和为约10-约24个,优选约12-约20个,更优选约10-约16个碳原子。该一个烷基结构部分的碳原子数(n₁)应与该一个烷基支链的碳原子数(n₂)大致相同,从而使该一个烷基结构部分和该一个烷基支链对称。本文所用“对称”是指在至少约50重量%,更优选至少约75-约100重量%的本文所用中等支化胺氧化物中|n₁-n₂|小于或等于约5个,优选约4个,最优选约0-约4个碳原子。

[0080] 该胺氧化物进一步包含两个独立地选自如下的结构部分:C₁₋₃烷基、C₁₋₃羟基烷基或含有平均约1-约3个氧化乙烯基团的聚氧化乙烯基团。优选该两个结构部分选自C₁₋₃烷基,更优选均选自C₁烷基。

[0081] 其他合适的表面活性剂包括内铵盐如烷基内铵盐、烷基酰胺基内铵盐、酰胺基 **𓄙** 内铵盐(amidazoliniumbetaine)、磺基内铵盐(INCI磺基甜菜碱),以及磷酸酯内铵盐

(phosphobetaine),并且优选满足式I:



[0083] 其中

[0084] $R^{1'}$ 为饱和或不饱和 C_{6-22} 烷基,优选 C_{8-18} 烷基,尤其是饱和 C_{10-16} 烷基,例如饱和 C_{12-14} 烷基;

[0085] X为NH,具有 C_{1-4} 烷基 $R^{4'}$ 的 $NR^{4'}$,O或S,

[0086] j为约1-约10,优选约2-约5的数,尤其是约3,

[0087] g为约0或约1,优选约1,

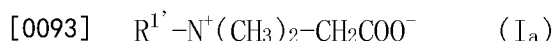
[0088] $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 独立地为 C_{1-4} 烷基,被取代的潜在羟基如羟基乙基,优选被甲基取代,

[0089] f为约1-约4的数,尤其是约1、2或3,

[0090] h为约0或1,以及

[0091] Y选自 COO^- 、 SO_3^- 、 $OP(OR^{5'})O$ 或 $P(O)(OR^{5'})O$,其中 $R^{5'}$ 为氢原子H或 C_{1-4} 烷基。

[0092] 优选的内铵盐是式(Ia)的烷基内铵盐、式(Ib)的烷基酰胺基内铵盐、式(Ic)的磺基内铵盐和式(Id)的酰胺基磺基内铵盐:



[0097] 其中 $R^{1'}$ 具有与式I中相同的含义。特别优选的内铵盐是碳内铵盐(carbobetaine),其中Y为 $[COO^-]$,尤其是式(Ia)和(Ib)的碳内铵盐,更优选式(Ib)的烷基酰胺基内铵盐。

[0098] 合适内铵盐和磺基内铵盐的实例是如下那些(按照INCI表示):杏仁油酰胺丙基内铵盐,野杏油酰胺丙基内铵盐,鳄梨油酰胺丙基内铵盐,巴巴苏油酰胺丙基内铵盐,二十二烷酰胺丙基内铵盐,二十二烷基内铵盐,内铵盐,低芥酸酰胺丙基内铵盐,辛酰/癸酰胺丙基内铵盐,肉毒碱,鲸蜡基内铵盐,椰油酰胺乙基内铵盐,椰油酰胺丙基内铵盐,椰油酰胺丙基羟基磺基甜菜碱,椰油内铵盐,椰油羟基磺基甜菜碱,椰油酰/油酰胺丙基内铵盐,椰油磺基甜菜碱,癸基内铵盐,油基甘氨酸二羟基乙基酯,大豆油基甘氨酸二羟基乙基酯,硬脂基甘氨酸二羟基乙基酯,牛脂基甘氨酸二羟基乙基酯,聚二甲基硅氧烷丙基PG-内铵盐,drucamido丙基羟基磺基甜菜碱,氢化牛脂内铵盐,异硬脂酰胺丙基内铵盐,月桂酰胺丙基内铵盐,月桂基内铵盐,月桂基羟基磺基甜菜碱,月桂基磺基甜菜碱,牛乳酰胺丙基内铵盐,牛乳酰胺丙基内铵盐,肉豆蔻酰胺丙基内铵盐,肉豆蔻基内铵盐,油酰胺丙基内铵盐,油酰胺丙基羟基磺基甜菜碱,油基内铵盐,橄榄油酰胺丙基内铵盐,棕榈酰胺丙基内铵盐,棕榈油酰胺丙基内铵盐,棕榈酰肉毒碱,棕榈仁酰胺丙基内铵盐,聚四氟乙烯乙酰氧丙基内铵盐,蓖麻醇酸酰胺丙基内铵盐,芝麻酰胺丙基内铵盐,大豆酰胺丙基内铵盐,硬脂酰胺丙基内铵盐,硬脂基内铵盐,牛脂酰胺丙基内铵盐,牛脂酰胺丙基羟基磺基甜菜碱,牛脂内铵盐,牛脂二羟基乙基内铵盐,十一烷酰胺丙基内铵盐和小麦胚芽酰胺丙基内铵盐。优选的内铵盐例如为椰油酰胺丙基内铵盐。

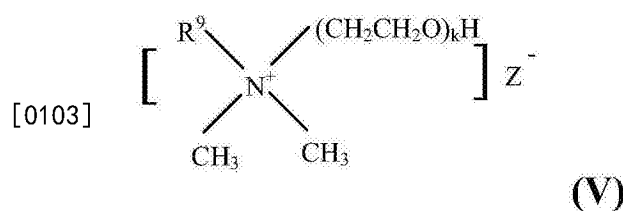
[0099] 一种特别优选用于其中该组合物为硬表面清洁组合物的优选实施方案中的两性离子表面活性剂是磺基内铵盐表面活性剂,因为它提供最佳皂垢清洁效果。

[0100] 特别合适的磺基内铵盐表面活性剂的实例包括牛脂二(羟基乙基)磺基内铵盐和

椰油酰胺丙基羟基磺基内铵盐。

[0101] 阳离子表面活性剂

[0102] 在一个优选实施方案中,该液体清洁组合物可以包含以有效量存在,更优选占该液体清洁组合物约0.1-约20重量%的阳离子表面活性剂。合适的阳离子表面活性剂是季铵表面活性剂。合适的季铵表面活性剂选自N-单C₆-C₁₆,优选C₆-C₁₀烷基或链烯基铵表面活性剂或其混合物,其中剩余的N位置被甲基、羟基乙基或羟基丙基取代。另一优选的阳离子表面活性剂是季铵醇的C₆-C₁₈烷基或链烯基酯,如季氯酯。更优选该阳离子表面活性剂具有式(V):



[0104] 其中式(V)的R⁹为C₈-C₁₈烃基或其混合物,优选C₈₋₁₄烷基,更优选C₈、C₁₀或C₁₂烷基;以及式(V)的Z为阴离子,优选氯离子或溴离子。

[0105] 任选的成分

[0106] 本发明的液体清洁组合物取决于所寻求的技术效果和所处理的表面可以包含各种任选成分。

[0107] 适合用于本文的任选成分包括碱性材料或其混合物;无机或有机酸及其盐或其混合物;缓冲剂或其混合物;表面改性聚合物或其混合物;清洁聚合物或其混合物;过氧漂白剂或其混合物;自由基清除剂或其混合物;螯合剂或其混合物;香料或其混合物;染料或其混合物;水溶助长剂或其混合物;聚合物泡沫稳定剂或其混合物;二胺或其混合物;以及它们的混合物。

[0108] 溶剂

[0109] 通常使用溶剂以确保对溶解、稠度和美观所优选的产物质量并确保更好地加工。本发明液体清洁组合物可以进一步包含溶剂或其混合物作为任选成分。通常而言,在其中该组合物为硬表面清洁组合物的优选实施方案中,该组合物可以包含占整个组合物约0.1-约10重量%,优选约0.5-约5重量%,更优选约1-约3重量%的溶剂或其混合物。在其中该组合物为手洗餐具洗涤剂组合物的优选实施方案中,该组合物含有约0.01-约20重量%,优选约0.5-约20重量%,更优选约1-约10重量%溶剂。

[0110] 在本文合适的溶剂包括式R¹⁰-OH的C₁-C₅醇,其中R¹⁰为具有约1-约5个,优选约2-约4个碳原子的饱和烷基。合适的醇是乙醇、丙醇、异丙醇或其混合物。其他合适的醇是式R¹¹-(A)_q-OH的烷氧基化C₁₋₈醇,其中R¹¹为具有约1-约8个,优选约3-约6个碳原子的烷基并且其中A为烷氧基,优选丙氧基和/或乙氧基且q为1-5,优选1-2的整数。合适的醇是丁氧基丙氧基丙醇(n-BPP)、丁氧基丙醇(n-BP)、丁氧基乙醇或其混合物。适合用于本文中的烷氧基化芳族醇是式R¹²-(B)_r-OH的那些,其中R¹²为具有约1-约20个,优选约2-约15个,更优选约2-约10个碳原子的烷基取代或非烷基取代的芳基,其中B为烷氧基,优选丁氧基、丙氧基和/或乙氧基,且r为1-5,优选1-2的整数。适合用于本文中的芳族醇是苄醇。合适的烷氧基化芳族醇是苄基乙醇和/或苄基丙醇。其他合适的溶剂包括二甘醇丁基醚、苄醇、丙氧基丙氧基丙醇

(EP 0 859 044), 醚和二醚, 二醇, 烷氧基化二醇, C₆-C₁₆二醇醚, 烷氧基化芳族醇, 芳族醇, 脂族支化醇, 烷氧基化脂族支化醇, 烷氧基化线性C₁-C₅醇, 线性C₁-C₅醇, 胺, C₈-C₁₄烷基和环烷基烃以及卤代烃, 及其混合物。

[0111] 香料

[0112] 本发明的液体清洁组合物可以包含香料成分, 或其混合物, 其量为整个组合物的至多5.0重量%, 优选约0.1-约1.5重量%。适合用于本文中的香料化合物和组合物例如是描述于EP-A-0 957 156第13页上标为“香料”段落下的那些。

[0113] 染料

[0114] 本发明的液体清洁组合物可以着色。因此, 它可以包含染料或其混合物。适合用于本文中的染料是酸稳定染料。“酸稳定”在本文是指在本文组合物的酸性环境中化学和物理稳定的化合物。

[0115] pH调节剂

[0116] 碱性物质

[0117] 优选可以存在碱性物质以调节本发明组合物的pH和/或维持本发明组合物的pH。碱性物质的量为该组合物的约0.001-约20重量%, 优选约0.01-约10重量%, 更优选约0.05-约3重量%。

[0118] 碱性物质的实例是氢氧化钠、氢氧化钾和/或氢氧化锂, 和/或碱金属氧化物, 如氧化钠和/或氧化钾, 或其混合物。优选碱度源是氢氧化钠或氢氧化钾, 优选氢氧化钠。

[0119] 酸

[0120] 本发明液体清洁组合物可以包含酸。这里可以使用本领域熟练技术人员已知的任何酸。本文的组合物通常可以包含占整个组合物至多20重量%, 优选约0.1-约10重量%, 更优选约0.1-约5重量%, 甚至更优选约0.1-约3重量%的酸。

[0121] 合适的酸选自单-和多羧酸或其混合物; 过羧酸或其混合物; 取代羧酸或其混合物; 以及它们的混合物。在本文中有用的羧酸包括C₁₋₆线性酸或含至少3个碳的环状酸。羧酸的线性或环状含碳链可以被选自羟基, 酯, 醚, 具有约1-约6个, 更优选约1-约4个碳原子的脂族基团及其混合物的取代基取代。

[0122] 合适的单-和多羧酸选自柠檬酸、乳酸、抗坏血酸、异抗坏血酸、酒石酸、甲酸、马来酸、苹果酸、丙二酸、丙酸、乙酸、脱氢乙酸、苯甲酸、羟基苯甲酸及其混合物。

[0123] 合适的过羧酸选自过乙酸、过碳酸、过硼酸及其混合物。

[0124] 合适的取代羧酸选自氨基酸或其混合物; 卤代羧酸或其混合物; 以及它们的混合物。

[0125] 优选用于本文的酸选自乳酸、柠檬酸和抗坏血酸及其混合物。更优选用于本文的酸选自乳酸和柠檬酸及其混合物。甚至更优选用于本文的酸是乳酸。

[0126] 盐

[0127] 在优选实施方案中, 本发明液体清洁组合物还包括其他盐作为pH缓冲剂。盐通常以占该组合物约0.01-约5重量%, 优选约0.015-约3重量%, 更优选约0.025-约2.0重量%的活性物水平存在。

[0128] 当包括盐时, 离子可以选自镁、钠、钾、钙和/或镁, 优选钠和镁, 并且作为氢氧化物、氯化物、乙酸盐、硫酸盐、甲酸盐、氧化物或硝酸盐加入本发明组合物中。

[0129] 二胺

[0130] 在另一优选实施方案中,本发明液体清洁组合物包含二胺或其混合物作为pH缓冲剂。该组合物优选含有占整个组合物约0-约15重量%,优选约0.1-约15重量%,优选约0.2-约10重量%,更优选约0.25-约6重量%,更优选约0.5-约1.5重量%的至少一种二胺。

[0131] 优选的有机二胺是其中 pK_1 和 pK_2 为约8.0-约11.5,优选约8.4-约11,甚至更优选约8.6-约10.75的那些。优选的物质包括1,3-二(甲基胺)环己烷(pK_a =约10-约10.5),1,3-丙二胺($pK_1=10.5$; $pK_2=8.8$),1,6-己二胺($pK_1=11$; $pK_2=10$),1,3-戊二胺(DYTEK **EP**[®])($pK_1=10.5$; $pK_2=8.9$),2-甲基-1,5-戊二胺(DYTEK **A**[®])($pK_1=11.2$; $pK_2=10.0$)。其他优选的物质包括具有C₄-C₈亚烷基间隔基的伯/伯二胺。通常据信伯二胺优于仲和叔二胺。 pK_a 在本文以与化学领域熟练技术人员通常已知的相同方式使用:在全水溶液中在25℃下且离子强度为约0.1-约0.5M的值。可以由文献,如“Critical Stability Constants:第2卷,Amines”,Smith和Martel,Plenum Press,NY和London,1975获得参考。

[0132] 螯合剂

[0133] 已经发现在本发明液体清洁组合物中加入螯合剂就其清洁能力而言提供了出人意料的改进。在优选实施方案中,本发明组合物可以包含占整个组合物约0.1-约20重量%,优选约0.2-约5重量%,更优选约0.2-约3重量%的螯合剂。

[0134] 合适的螯合剂可以选自氨基酸酸盐或其混合物;氨基膦酸盐或其混合物;多官能取代的芳族螯合剂或其混合物;以及它们的混合物。

[0135] 本文优选使用的螯合剂是基于氨基酸的螯合剂,优选谷氨酸-N,N-二乙酸(GLDA)和衍生物,和/或基于膦酸盐的螯合剂,优选二亚乙基三胺五甲基膦酸。根据本发明尤其优选GLDA(其盐和衍生物),尤其优选其四钠盐。

[0136] 还优选氨基酸酸盐,包括乙二胺四乙酸盐、N-羟乙基乙二胺三乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐、乙醇二甘氨酸;及其碱金属、铵和取代铵盐;以及它们的混合物;还有MGDA(甲基甘氨酸二乙酸),及其盐和衍生物;

[0137] 其他螯合剂包括多羧酸及其部分或完全中和盐、单体型多羧酸和羟基羧酸及其盐的均聚物和共聚物。上述化合物的优选盐是铵和/或碱金属盐,即锂、钠和钾盐,特别优选的盐是钠盐。

[0138] 合适的多羧酸是无环、脂环、杂环和芳族羧酸,此时它们含有至少约2个在每种情况下由优选不超过约2个碳原子相互分隔的羧基。包含两个羧基的多羧酸盐例如包括丙二酸、(亚乙二氧基)二乙酸、马来酸、二甘醇酸、酒石酸、羟基丙二酸和富马酸的水溶性盐。含有3个羧基的多羧酸盐例如包括水溶性柠檬酸盐。相应地,合适的羟基羧酸例如为柠檬酸。另一合适的多羧酸是丙烯酸的均聚物。优选用磺酸根封端的多羧酸盐。

[0139] 其他适合用于本文的多羧酸盐螯合剂包括乙酸、琥珀酸、甲酸;它们全部优选呈水溶性盐形式。其他合适的多羧酸盐是氧代二琥珀酸盐、羧甲基氧基琥珀酸盐以及如US 4,663,071中所述的酒石酸盐单琥珀酸和酒石酸盐二琥珀酸的混合物。

[0140] 氨基膦酸盐也适合用作螯合剂且包括乙二胺四(亚甲基膦酸盐)作为DEQUEST。优选这些氨基膦酸盐不含具有超过约6个碳原子的烷基或链烯基。

[0141] 多官能取代的芳族螯合剂也可以用于本文的组合物中,如美国专利3,812,044中

所述。优选的这类呈酸形式的化合物是二羟基二磺基苯类如1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

[0142] 水溶助长剂

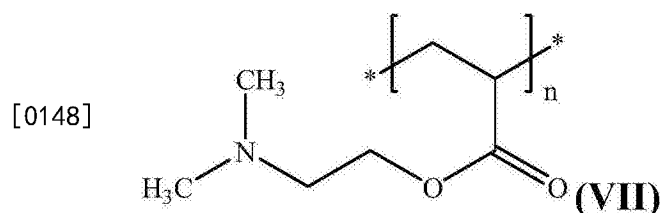
[0143] 本发明的液体清洁组合物可以任选以有效量包含水溶助长剂,从而使该组合物在水中适当相容。本发明组合物通常包含占整个组合物约0-约15重量%,优选约1-约10重量%,最优选约3-约6重量%的水溶助长剂或其混合物。适合用于本文中的水溶助长剂包括阴离子型水溶助长剂,特别是钠、钾和铵二甲苯磺酸盐,钠、钾和铵甲苯磺酸盐,钠、钾和铵枯烯磺酸盐,及其混合物,以及如美国专利3,915,903中所述相关化合物。

[0144] 聚合物泡沫稳定剂

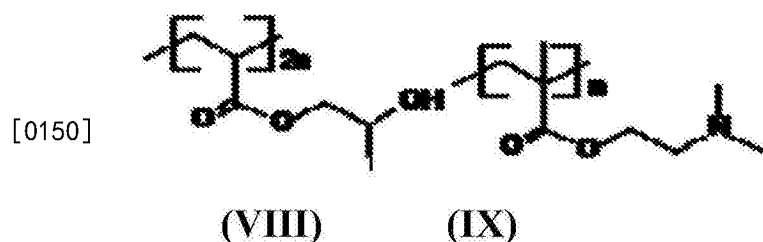
[0145] 本发明的液体清洁组合物可以任选含有聚合物泡沫稳定剂。这些聚合物泡沫稳定剂为该组合物提供扩展的泡沫体积和泡沫持续时间。该组合物优选含有占整个组合物约0.01-约15重量%,优选约0.05-约10重量%,更优选约0.1-约5重量%的聚合物泡沫促进剂/稳定剂。

[0146] 这些聚合物泡沫稳定剂可以选自(N,N-二烷基氨基)烷基酯和(N,N-二烷基氨基)烷基丙烯酸酯的均聚物。经由常规凝胶渗透色谱法测定的该聚合物泡沫促进剂的重均分子量为约1,000-约2,000,000,优选约5,000-约1,000,000,更优选约10,000-约750,000,更优选约20,000-约500,000,甚至更优选约35,000-约200,000。该聚合物泡沫稳定剂可以任选以盐-无机或有机盐-形式存在,例如(N,N-二甲基氨基)烷基丙烯酸酯的柠檬酸盐、硫酸盐或硝酸盐。

[0147] 一种优选的聚合物泡沫稳定剂为(N,N-二甲基氨基)烷基丙烯酸酯,即式(VII)所示丙烯酸酯:



[0149] 其他优选的泡沫促进聚合物是式VIII和IX所示的丙烯酸羟丙基酯/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物(HPA/DMAM共聚物):



[0151] 另一类优选的泡沫促进剂聚合物是重均分子量(M_w)低于约45,000,优选约10,000-约40,000,更优选约13,000-约25,000的疏水改性纤维素聚合物。疏水改性纤维素聚合物包括水溶性纤维素醚衍生物,如非离子和阳离子纤维素衍生物。优选的纤维素衍生物包括甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素及其混合物。

[0152] 2)自动洗餐具洗涤剂组合物

[0153] 该自动洗餐具洗涤剂组合物优选以占该洗涤剂组合物约0.0001-约10重量%,更优选约0.0005-约5重量%,最优选约0.001-约1重量%,尤其是占该洗碗机洗涤剂组合物约

0.005-约0.5重量%的水平包含聚亚烷基亚胺。

[0154] 包含本发明聚合物的该自动餐具洗涤组合物提供了显著的漂白效果。不受理论束缚,据信该聚亚烷基亚胺与该漂白催化剂形成配合物,该配合物具有的电荷和空间构型使得它被驱赶到被沾污表面,由此该漂白催化剂可以参与就地去污,而不是通常发生的在该清洁溶液本体中去污。该机理似乎对去污极为有效,尤其是对于除去茶和咖啡色斑。聚亚烷基亚胺骨架的分子量和烷氧基化聚亚烷基亚胺的总分子量之间的关系以及优选该聚亚烷基亚胺的季化程度对于形成漂白催化剂/聚亚烷基亚胺配合物至关重要,该配合物选择性达到可漂白色斑,由此改进该漂白催化剂的效力。

[0155] 季化程度也有助于该聚亚烷基亚胺在本发明组合物中的稳定性,尤其是保护该聚亚烷基亚胺以防氧化剂如漂白剂,从而有助于该组合物储存时的稳定性。

[0156] 在优选实施方案中,该漂白剂为氧漂白剂和进一步包含助漂剂的漂白剂体系。

[0157] 已经发现当该漂白催化剂为钴或优选锰漂白催化剂时出现最好的可漂白沾污去除性能,但也可以使用基于其他常见过渡金属,例如铜、铁、钼、钨等的漂白催化剂。

[0158] 本发明组合物甚至在不含磷酸盐时产生显著的可漂白沾污去除效果。当该组合物包含磺化聚合物时得到尤其良好的性能。

[0159] 漂白剂体系

[0160] 本发明组合物的漂白剂体系包含漂白剂以及任选助漂剂。该漂白催化剂和本发明聚亚烷基亚胺之间的协同作用允许降低洗涤剂组合物中漂白剂体系的水平,而不丧失以及甚至提高可漂白沾污去除效果。

[0161] 漂白剂

[0162] 无机和有机漂白剂适合用于本文中。无机漂白剂包括过氧化氢合物(perhydrate)盐如过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐和过硅酸盐。无机过氧化氢合物盐通常为碱金属盐。该无机过氧化氢合物盐可以在没有额外保护下作为结晶固体引入。或者可以涂敷该盐。

[0163] 碱金属过碳酸盐,尤其是过碳酸钠是优选用于本文中的漂白剂。该过碳酸盐最优选以提供产品内稳定性的涂敷形式掺入产品中。

[0164] 过氧单过硫酸钾是本文所用另一无机过氧化氢合物盐。

[0165] 典型的有机漂白剂是有机过酸,尤其是二过氧十二烷二酸、二过氧十四烷二酸和二过氧十六烷二酸。单-和二过壬二酸、单-和二过巴西基酸也适合用于本文中。二酰基和四酰基过氧化物,例如过氧化二苯甲酰和过氧化二月桂酰是可以用于本发明上下文中的其他有机过氧化物。

[0166] 其他典型的有机漂白剂包括过氧酸,具体实例是烷基过氧酸和芳基过氧酸。优选的代表是(a)过氧苯甲酸及其环取代衍生物,如烷基过氧苯甲酸,还有过氧- α -萘甲酸和单过邻苯二甲酸镁,(b)脂族或取代的脂族过氧酸,如过氧月桂酸、过氧硬脂酸、 ϵ -邻苯二甲酰亚胺基过氧己酸(PAP)、邻羧基苯甲酰胺基过氧己酸、N-壬烯酰胺基过己二酸和N-壬烯酰胺基过琥珀酸盐,以及(c)脂族和芳脂族过氧二羧酸,如1,12-二过氧羧酸、1,9-二过氧壬二酸、二过氧癸二酸、二过氧巴西基酸、二过氧邻苯二甲酸、2-癸基二过氧-1,4-丁二酸、N,N-对苯二甲酰基二(6-氨基过己酸)。

[0167] 优选漂白剂在本发明组合物中的水平为该组合物的约1-约20重量%,更优选约2-

约15重量%，甚至更优选约3-约12重量%，尤其是约4-约10重量%。

[0168] 助漂剂

[0169] 助漂剂通常为在60℃和以下的温度下在清洁过程中提高漂白作用的有机过酸前体。适合用于本文中的助漂剂包括在过水解条件下给出优选具有1-12个碳原子，尤其是2-10个碳原子的脂族过氧羧酸的化合物和/或任选取代的过苯甲酸。合适的物质带有具有所述碳原子数的O-酰基和/或N-酰基和/或任选取代的苯甲酰基。优选多酰化亚烷基二胺，尤其是四乙酰基乙二胺(TAED)，酰化三嗪衍生物，尤其是1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(DADHT)，酰化甘脲类，尤其是四乙酰基甘脲(TAGU)，N-酰基酰亚胺，尤其是N-壬酰基琥珀酰亚胺(NOSI)，酰化苯酚磺酸酯，尤其是正壬酰基-或异壬酰基氧基苯磺酸酯(正-或异-NOBS)，癸酰氧基苯甲酸(DOBA)，羧酸酐，尤其是邻苯二甲酸酐，酰化多元醇，尤其是三醋精、乙二醇二乙酸酯和2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃以及还有乙酰基柠檬酸三乙酯(TEAC)。助漂剂若包括在本发明组合物中的话则水平为整个组合物的约0.01-约10重量%，优选约0.1-约5重量%，更优选约1-约4重量%。

[0170] 漂白催化剂

[0171] 本文的该组合物含有漂白催化剂，优选含金属的漂白催化剂。更优选该含金属的漂白催化剂为含过渡金属的漂白催化剂，尤其是含锰或钴的漂白催化剂。

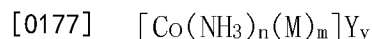
[0172] 优选用于本文中的漂白催化剂包括锰三氮杂环壬烷和相关配合物(US-A-4246612, US-A-5227084)；Co、Cu、Mn和Fe联吡啶基胺和相关配合物(US-A-5114611)以及五胺(pentamine)乙酸钴(III)和相关配合物(US-A-4810410)。适合用于本文的漂白催化剂的完整描述可以在W099/06521第34页第26行至第40页第16行中找到。

[0173] 适合用于本文中的催化剂包括具有下式的钴(III)催化剂：



[0175] 其中钴呈+3氧化态；n为0-5的整数(优选4或5；最优选5)；M表示单齿配体；m为0-的整数(优选1或2；最优选1)；B表示双齿配体；b为整数0-2；T表示三齿配体；t为0或1；Q为四齿配体；q为0或1；P为五齿配体；p为0或1且 $n+m+2b+3t+4q+5p=6$ ；Y为一个或多个以数目y存在的适当选择的抗衡离子，其中y为1-3的整数(优选2-3；最优选当Y为带-1电荷阴离子时为2)，以得到电荷平衡盐，优选的Y选自氯离子、硝酸根、亚硝酸根、硫酸根、柠檬酸根、乙酸根、碳酸根及其组合；并且其中进一步的是至少一个与钴连接的配位位置在自动餐具洗涤使用条件下不稳定且剩余配位位置在自动餐具洗涤条件下使钴稳定以使得在碱性条件下钴(III)到钴(II)的还原电势对于标准氢电极而言小于约0.4伏特(优选小于约0.2伏特)。

[0176] 优选的钴催化剂具有下式：



[0178] 其中n为3-5的整数(优选4或5；最优选5)；M为不稳定的配位结构部分，优选选自氯、溴、氢氧根、水以及(当m大于1时)其组合；m为1-3的整数(优选1或2；最优选1)；m+n=6；以及Y为以数目y存在的适当选择的抗衡离子，y为1-3的整数(优选2-3；最优选当Y为带-1电荷阴离子时为2)，以得到电荷平衡盐。

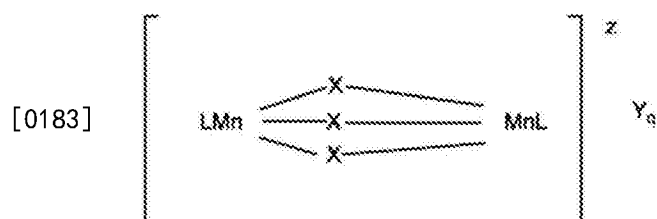
[0179] 可以用于本文中的最优选钴催化剂具有式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Y}_y$ ，尤其是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。

[0180] 适合用于本文中的M、B、T、Q和P配体是已知的，如1989年3月7日授予Diakun等的美

国专利4,810,410中所述那些配体。此外,M的实例包括吡啶和SCN;B的实例包括乙二胺、联吡啶、乙酸酯、菲咯啉、联咪唑和环庚三烯酚酮;T的实例包括三联吡啶、水杨醛的酰肼和二亚乙基三胺;Q的实例包括三亚乙基四胺、 $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ 、席夫碱(例如 $HOCH_2CH_2C=NCH_2CH_2N=CCH_2CH_2OH$);以及P的实例包括聚咪唑类和 $HOCH_2CH_2C=NCH_2CH_2NH-CH_2CH_2N=CCH_2CH_2OH$ 。

[0181] 这些钴催化剂容易由已知程序制备,例如如1989年3月7日授予Diakun等的美国专利4,810,410以及J.Chem.Ed.(1989),66(12),1043-45;The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds,W.L.Jolly(Prentice-Hall;1970),第461-3页所教导的那样。

[0182] 锰漂白催化剂优选用于本发明组合物中。这些催化剂与该聚亚烷基亚胺组合就可漂白污垢的去除提供最好结果。尤其优选用于本文的催化剂是具有如下通式的双核锰配合物:



[0184] 其中Mn为可以独自呈III或IV氧化态的锰;x各自表示选自 H_2O 、 O^{2-} 、 O^{2-} 、 OH^- 、 HO_2^- 、 SH^- 、 S_2^- 、 $>SO$ 、 Cl^- 、 N_3^- 、 SCN^- 、 $RCOO^-$ 、 NH_2^- 和 NR_3 的配位或桥接物质,其中R为H,烷基或芳基(任选被取代);L为配体,该配体为含有许多氮原子且经由所有或部分其氮原子与锰中心配位的有机分子;z表示该配合物的电荷且为可正可负的整数;Y为导致电中性的一价或多价抗衡离子,其取决于该配合物的电荷z;以及 $q=z/[\text{电荷}Y]$ 。

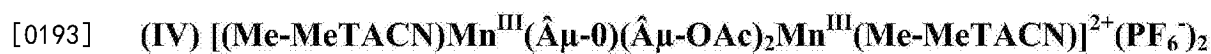
[0185] 优选的锰配合物是其中x为 CH_3COO^- 或 O^{2-} 或其混合物,最优选其中锰呈IV氧化态且x为 O^{2-} 的那些。优选的配体是经由三个氮原子与锰中心之一配位的那些,优选具有大环性质。特别优选的配体为:

[0186] (1)1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me-TACN);和

[0187] (2)1,2,4,7-四甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me-Me TACN)。

[0188] 用于电中性的抗衡离子Y的类型对该配合物的活性并不关键且例如可以选自下列抗衡离子的任一种:氯离子;硫酸根;硝酸根;甲基硫酸根;表面活性剂阴离子,如长链烷基硫酸根、烷基磺酸根、烷基苯磺酸根、甲苯磺酸根、三氟甲基磺酸根、高氯酸根(ClO_4^-)、 BPh_4^- 和 PF_6^- ,但一些抗衡离子由于产物性能和安全性而优于另一些。

[0189] 因此,可以用于本发明中的优选锰配合物是:



[0194] 下文也可以缩写为:

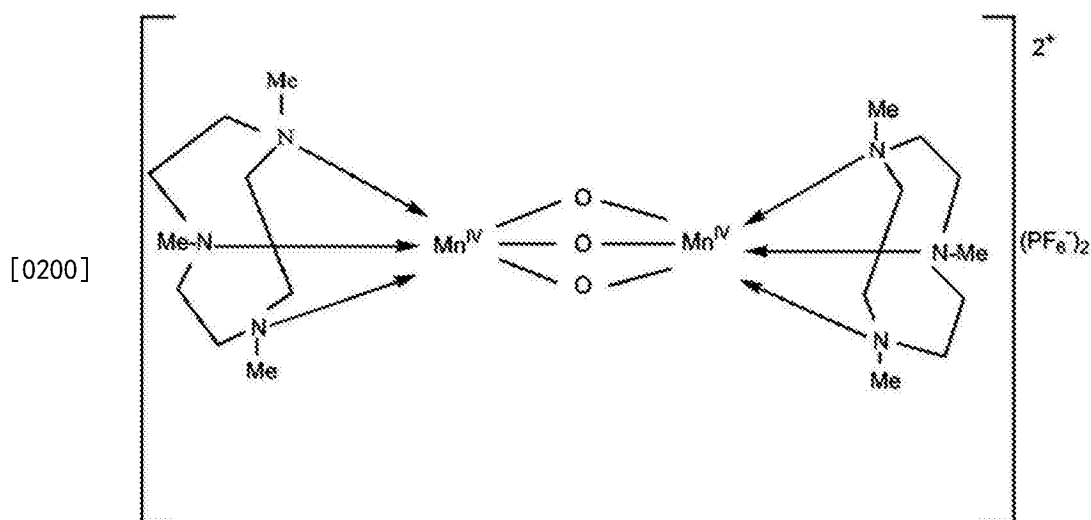
[0195] (I) $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$

[0196] (II) $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3(\text{Me-MeTACN})_2](\text{PF}_6)_2$

[0197] (III) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})(\hat{\text{A}}\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$

[0198] (IV) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})(\hat{\text{A}}\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$

[0199] I的结构如下给出：



[0201] 缩写为 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ 。

[0202] 要注意的是锰配合物也在EP-A-0458397和EP-A-0458398公开为不寻常地有效的漂白剂和氧化催化剂。在本发明的进一步描述中，它们也简称为“催化剂”。

[0203] 漂白催化剂以占整个组合物约0.001-约10重量%，优选约0.05-约2重量%的优选水平包括在本发明组合物中。

[0204] 该洗涤剂组合物除了该烷氧基化聚亚烷基亚胺和该漂白剂体系外可以包含一种或多种可以选自表面活性剂、酶、干燥助剂、金属护理剂等洗涤活性组分。

[0205] 合成实施例

[0206] 烷基化剂的量决定了该聚合物中氨基的季化量，即季化结构部分的量。

[0207] 季化结构部分的量可以由未季化胺和季化胺的胺值差计算。

[0208] 胺值可以根据DIN 16945中所述方法测定。

[0209] 实施例1：合成PEI5000+7EO/NH，用硫酸二甲酯50%季化

[0210] a) PEI5000+1EO/NH

[0211] 在3.5L高压釜中将2568.0g聚乙烯亚胺5000（平均分子量 M_w 为5000，50%水溶液）加热至80℃并用氮气吹扫3次直到压力为5巴。在温度升至110℃之后分批加入1314.2g氧化乙烯直到7巴。为完成该反应，使该混合物在110℃下后反应2小时。将反应混合物用氮气汽提并在70℃下真空除去挥发性化合物。升温至90-110℃并将该混合物真空脱水2小时。

[0212] 以深褐色粘稠油得到2580.0g具有1摩尔氧化乙烯/摩尔NH的聚乙烯亚胺5000（胺值：512mg KOH/g）。

[0213] b) PEI5000+7EO/NH

[0214] 在5L高压釜中将在实施例1a)中得到的997.6g产物和29.9g 50重量%氢氧化钾水溶液加热至80℃并用氮气吹扫3次。将该混合物在120℃和10毫巴真空下脱水2小时。在用氮气除去真空之后升温至140℃并分批加入3027.2g氧化乙烯直到7巴。为完成该反应,使该混合物在120℃下后反应2小时。将反应混合物用氮气汽提并在70℃下真空除去挥发性化合物。

[0215] 以褐色粘稠液体得到4040.0g具有7摩尔氧化乙烯/摩尔NH键的聚乙烯亚胺5000(胺值:137.4mg KOH/g;10重量%水溶液的pH:11.7;粘度(70℃):325mPas)。

[0216] c)PEI5000+7EO/NH,用硫酸二甲酯50%季化

[0217] 在2L反应容器中在恒定氮气流下将1500.0g来自实施例1b)的产物加热至70-75℃。在2小时内加入232.0g硫酸二甲酯。将反应混合物在75℃下搅拌额外2小时。

[0218] 得到1720.0g浅褐色固体(胺值:63.3mg KOH/g;10重量%水溶液的pH:7.8;粘度(70℃):838mPas)。

[0219] 实施例2:合成PEI600+10EO/NH,用硫酸二甲酯75%季化

[0220] a)PEI600+1EO/NH

[0221] 在3.5L高压釜中将1328.5g聚乙烯亚胺600(平均分子量 M_w 为600)和66.4g水加热至80℃并用氮气吹扫3次直到压力为5巴。在温度升至120℃之后分批加入1359.4g氧化乙烯直到7巴。为完成该反应,使该混合物在120℃下后反应2小时。将反应混合物用氮气汽提并在70℃下真空除去挥发性化合物。升温至90-110℃并将该混合物真空脱水2小时。

[0222] 以黄色粘稠油得到2688.0g具有1摩尔氧化乙烯/摩尔NH的聚乙烯亚胺600(胺值:549mg KOH/g;1重量%水溶液的pH:11.06)。

[0223] b)PEI600+10 EO/NH

[0224] 在5L高压釜中将704.5g在实施例1a)中得到的产物和21.1g 50重量%氢氧化钾水溶液加热至80℃并用氮气吹扫3次。将该混合物在120℃和10毫巴真空下脱水2小时。在用氮气除去真空之后升温至145℃并分批加入3206.7g氧化乙烯直到7巴。为完成该反应,使该混合物在120℃下后反应2小时。将反应混合物用氮气汽提并在70℃下真空除去挥发性化合物。

[0225] 以黄褐色粘稠液体得到3968.0g具有10摩尔氧化乙烯/摩尔NH键的聚乙烯亚胺600(胺值:101.5mg KOH/g;10重量%水溶液的pH:11.6)。

[0226] c)PEI600+10 EO/NH,用硫酸二甲酯75%季化

[0227] 在0.5L反应容器中在恒定氮气流下将120.0g来自实施例1b)的产物加热至70-75℃。在15分钟内加入20.5g硫酸二甲酯。将反应混合物在75℃下搅拌额外2小时。为了调节pH,加入1.0g NaOH(50%水溶液)。

[0228] 得到110.0g浅褐色固体(胺值:23.5mg KOH/g;10重量%水溶液的pH:9.3)。

[0229] 实施例3:合成PEI600+7EO/NH,用硫酸二甲酯75%季化

[0230] a)PEI600+7 EO/NH

[0231] 在2L高压釜中将261.0g在实施例1a)中得到的产物和7.8g 50重量%氢氧化钾水溶液加热至80℃并用氮气吹扫3次。将该混合物在120℃和10毫巴真空下脱水2小时。在用氮气除去真空之后升温至145℃并分批加入792.0g氧化乙烯直到7巴。为完成该反应,使该混合物在120℃下后反应2小时。将反应混合物用氮气汽提并在70℃下真空除去挥发性化合

物。

[0232] 以黄褐色粘稠液体得到1056.0g具有7摩尔氧化乙烯/摩尔NH键的聚乙烯亚胺600(胺值:147.8mg KOH/g;10重量%水溶液的pH:11.6)。

[0233] b)PEI600+7 EO/NH,用硫酸二甲酯75%季化

[0234] 在0.5L反应容器中以恒定氮气流下将250.0g来自实施例2a)的产物加热至70-75℃。在15分钟内加入58.4g硫酸二甲酯。将反应混合物在75℃下搅拌额外2小时。

[0235] 得到299.0g浅褐色固体(胺值:35,84mg KOH/g;10重量%水溶液的pH:6.0;碘色数(10%,在水中):4.0)。

[0236] 应用实施例

[0237] 1)光泽测试

[0238] 使用方法

[0239] 在本发明的方法方面,使脏盆与有效量,通常是约0.5-约20ml(每25个待处理盆),优选约3-约10ml在水中稀释的本发明液体洗涤剂组合物接触。液体洗涤剂组合物的实际用量基于用户的判断并且通常取决于诸如该组合物的特定产物配制剂—包括该组合物中活性成分的浓度、待清洁脏盆数目、盆上的脏污程度等的因素。该特定产品配制剂又取决于许多因素,如该组合物产品的目标市场(即美国、欧洲、日本等)。合适的实例可以如下在表I中见到。

[0240] 通常将约0.01-约150ml,优选约3-约40ml本发明的液体洗涤剂组合物与约2000-约20000ml,更典型的是约5000-约15000ml水在容量为约1000-约20000ml,更典型的是约5000-约15000ml的水槽中合并。将脏盆浸渍在含有此时得到的稀释组合物的水槽中,在其中盆的脏污表面与擦布、海绵或类似制品的接触将它们清洁。该擦布、海绵或类似制品在与盆表面接触之前可以浸渍在该洗涤剂组合物和水混合物中并且通常与盆表面接触约1-约10秒的时间,但实际时间随各应用和用户而变化。擦布、海绵或类似制品与盆表面的接触优选伴随有盆表面的同时刷洗。

[0241] 另一使用方法包括在没有任何液体洗餐具洗涤剂下将脏盆浸入水浴中或者保持在流水下。将吸收液体洗餐具洗涤剂的装置如海绵直接放入分开量的未稀释液体餐具洗涤剂组合物以接触通常为约1-约5秒的时间。然后使该吸收装置以及因此未稀释的液体餐具洗涤剂组合物各自接触各脏盆表面以除去所述脏污。该吸收装置通常与各盆表面接触约1-约10秒的时间,但实际应用时间取决于诸如盆脏污程度的因素。吸收装置与盆表面的接触优选伴随有同时刷洗。

[0242] 测试方法

[0243] 分子量测定:

[0244] 分子量通过使用串联排列的GPC柱HEMA Bio线性,40 • 8mm 10μm,HEMA Bio 100,300 • 8mm,10μm,HEMA Bio 1000,300 • 8mm,10μm和HEMA Bio 10000,300 • 8mm,10μm(由PSS Polymer Standards Service GmbH,Mainz,德国得到)的凝胶渗透色谱法(GPC)以重均分子量(M_w)测定。洗脱剂为1.5%甲酸水溶液,流速为1ml/min,注入体积为20μl,样品浓度为1%。该方法用支链淀粉标样(MW 342-1660000g/mol,由PSS Polymer Standards Service GmbH,Mainz,德国得到)校准。

[0245] 光泽测试方法

[0246] 将待测试配制剂用自来水(水硬度:15gpg,温度:40℃)稀释以获得原始配制剂的10%溶液。通过海绵将该溶液施用于3个饮用玻璃杯,然后在流水(水硬度:15gpg(格林/加仑);温度:40℃)下漂洗10秒。在漂洗之后将玻璃杯垂直储存并允许在环境温度(20℃)下干燥。在干燥之后通过以0-6级分制对光泽进行两次判断而对玻璃杯肉眼评分(0=完全不存在条纹;6=极坏条纹)。良好的光泽结果对应于小于2的评分。

[0247] 粘度测试方法

[0248] 本发明组合物的粘度在#LVDVII+型布氏粘度计上在20℃下测量。用于这些测量的锭子是S31,以适当速度测量不同粘度的产品;例如12rpm用于测量粘度大于1000cps的产品;30rpm用于测量粘度为500-1000cps的产品;60rpm用于测量粘度小于500cps的产品。

实施例

[0249] 手洗餐具实施例

[0250] 表1示出制备的已知液体清洁组合物。制备该组合物以示出通过加入如表2所示特定聚乙烯亚胺结构而在手洗餐具中得到的光泽效果。

[0251] 表1:在加入烷基化聚乙烯亚胺之前的清洁组合物

实施例	(重量%)
烷基乙氧基硫酸盐 AE_xS^*	16
胺氧化物	5.0
$C_{9-11}EO_8$	5
Ethylan 1008 [®]	-
Lutensol [®] TO 7	-
[0252] GLDA ¹	0.7
DTPMP ²	-
柠檬酸钠	-
溶剂	1.3
聚丙二醇($M_n=2000$)	0.5
氯化钠	0.8
水	余量

[0253] *烷基链中的碳原子数为12-13且x为0.5-2。

[0254] Ethylan[®]1008[®]为基于合成伯醇的非离子表面活性剂,由AkzoNobel市购。

[0255] Lutensol[®] TO 7为由饱和异-C₁₃醇制备的非离子表面活性剂。

[0256] 溶剂为乙醇。

[0257] 胺氧化物为椰油二甲基胺氧化物。

[0258] 1谷氨酸-N,N-二乙酸

[0259] 2,2-亚乙基三胺五甲基膦酸

[0260] **实施例可以具有其他任选成分,如染料、遮光剂、香料、防腐剂、水溶助长剂、加工助剂、盐、稳定剂等。

[0261] 表2示出所制备和测试光泽的一系列组合物。所有组合物的基础配制剂为来自上表1的配制剂I。除了对照样品(2A)外,各组合物包含0.1%具有该表所规定特征的乙氧基化聚乙烯亚胺。根据上面所公开的方法进行光泽测试。所有组合物提供良好清洁。组合物2A-2G不提供良好光泽。组合物2H、2I和2J在光泽上非常好。

[0262] 表2:将选定的改性聚乙烯亚胺加入清洁组合物中的光泽效果

[0263]

	2A (对照)	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I	2J
%配制剂 I	100%	999%	999%	999%	999%	999%	999%	999%	999%	999%
% PEI	0%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
PEI 性能										
PEI 骨架 MW	-	600	600	600	600	600	600	600	600	5000
EO 取代*	-	7	20	10	10	10	10	7	20	7
PO 取代**	-	0	0	16	16	16	16	0	0	0
%季化	-	12%	8%	24%	48%	73%	90%	76%	100%	50%
结果										
光泽等级	2.7	3.0	2.5	3.0	2.25	2.5	2.2	1.0	1.0	1.0

[0264] *每摩尔NH的氧化乙烯摩尔数

[0265] **每摩尔NH的氧化丙烯摩尔数

[0266] 2)漂白增强剂测试

[0267] 用于该实施例中的缩写

[0268] 在该实施例中,缩写的组分标识具有下列含义:

[0269] 过碳酸盐: 公式 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的过碳酸钠

[0270] TAED: 四乙酰基乙二胺

[0271] 钴催化剂: 五胺乙酸钴(III)硝酸盐

[0272] MnTACN: 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷

[0273] 碳酸钠: 无水碳酸钠

[0274] Acusol 588: 由Rohm & Haas供应的磺化聚合物

[0275] NI表面活性剂: 非离子表面活性剂

[0276] BTA: 苯并三唑

[0277] HEDP: 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸

[0278] MGDA: 甲基甘氨酸二乙酸

[0279] DPG: 双丙甘醇

[0280] 在下列实施例中,用量以克表示。

[0281] 实施例

[0282] 将下面列表的组合物(以克给出)引入双室水溶性包装中,第一室包含固体组合物(呈粉末形式)且液体室包含液体组合物。所用水溶性薄膜为由Monosol提供的Monosol M8630薄膜。

[0283]

粉末	A	B	C	D
过碳酸盐	1.41	1.41	1.41	1.41
TAED	0.32	0.32	0.32	0.32
钴催化剂	0.0013	0.0013	-	-
Mn TACN	-	-	0.0013	0.0013
碳酸钠	7.17	7.17	7.17	7.17
硫酸钠	2.5	2.5	2.5	2.5
淀粉酶	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
蛋白酶	0.013	0.013	0.013	0.013
Acusol 588	1.20	1.20	1.20	1.20
NI 表面活性剂	0.10	0.10	0.10	0.10
BTA	0.0080	0.0080	0.0080	0.0080
HEDP	0.10	0.10	0.10	0.10
MGDA	2.20	2.20	2.20	2.20
液体顶部				
NI 表面活性剂	1.17	1.17	1.17	1.17
DPG	0.44	0.44	0.44	0.44
胺氧化物	0.05	0.05	0.05	0.05
甘油	0.08	0.08	0.08	0.08
PEI600 EO7 PO1 90%季化	-	0.25	-	0.25

[0284] 使用50℃程序(Cold Fill)将例举的组合物在自动洗碗机Miele G1022SC中用于洗涤茶锈杯。使用硬水(20-21gpg)。将各杯在50g如下所述污物存在下洗涤。在主洗中将该污物加入洗碗机底部。在分配盒打开之后将洗涤剂送入主洗中。

[0285] 使用1-10的评分等级对各杯进行评分,其中1=高度沾污杯,10=完全清洁杯。正如可以由下表可见的那样,由包含本发明聚乙烯亚胺的组合物实现的去污远好于使用不含聚乙烯亚胺的组合物所实现的。

[0286] 根据下列配方制备污物:

成分

植物油	1580g +/-1g
植物油(在分开的容器中)	315g +/-1g
人造黄油	315g +/-1g
猪油	315g +/-1g
鸡蛋	790g +/-1g
奶油	470g +/-1g
牛奶	315g +/-1g
土豆片	110g +/-1g
卤肉粒	85g +/-1g
玉米粉	30g +/-1g
干酪粉	30g +/-1g
苯甲酸	15g +/-1g
番茄酱	315g +/-1g
英式芥末	315g +/-1g
总计	5000g

[0287]

[0288] 污物制备

[0289] 1.将鸡蛋和更大比例的植物油混在一起并用手动共混器共混。

[0290] 2.加入芥末和番茄酱并充分搅拌。

[0291] 3.将猪油、小部分油和人造黄油一起熔融,然后冷却至约40℃,然后加入该混合物中并充分共混。

[0292] 4.搅入奶油和牛奶。

[0293] 5.用杵和臼将团块(smash)捣碎成粉末。加入粉末化固体成分并将各物质混合成均匀糊。

[0294]

组合物	A	B	C	D
评分等级	3.8	7.3	7.3	10

[0295] 下面提供本发明的额外实施例。

[0296]

粉末	E	F	G	H
过碳酸盐	1.41	1.41	1.41	1.41
TAED	0.32	0.32	0.32	0.32
钴催化剂	0.0013	0.0013	-	-
Mn TACN	-	-	0.0013	0.0013
碳酸钠	7.17	7.17	7.17	7.17
硫酸钠	2.5	2.5	2.5	2.5
淀粉酶	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
蛋白酶	0.013	0.013	0.013	0.013
Acusol 588	1.20	1.20	1.20	1.20
NI 表面活性剂	0.10	0.10	0.10	0.10
BTA	0.0080	0.0080	0.0080	0.0080
HEDP	0.10	0.10	0.10	0.10
MGDA	2.20	2.20	2.20	2.20
PEI600 EO7 PO1 90%季化			0.25	
PEI600 EO7(无 PO) 75%季化	0.25			
液体顶部				
NI 表面活性剂	1.17	1.17	1.17	1.17
DPG	0.44	0.44	0.44	0.44
胺氧化物	0.05	0.05	0.05	0.05
甘油	0.08	0.08	0.08	0.08
PEI600 EO7(无 PO) 75%季化		0.25		0.25

[0297] 组合物E-H也提供显著的去污。