(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116529285 B
(45)授权公告日 2025.05.13

(21)申请号 202180079977.5
(22)申请日 2021.12.21
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116529285 A
(43)申请公布日 2023.08.01
(30)优先权数据
20216952.0 2020.12.23 EP
20217099.9 2020.12.23 EP
21176904.7 2021.05.31 EP
21176906.2 2021.05.31 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2021/087021 2021.12.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/136389 EN 2022.06.30
(73)专利权人 巴斯夫股份公司
地址 德国路德维希港
专利权人 宝洁公司
(72)发明人 索菲亚·埃伯特 约尔格·尼佰勒O·本拉玛 凯瑟琳娜·沃尔姆斯 苏珊娜·卡瑞娜·恩格特 圭多·范德默伦 霍尔格·托克 弗兰克·许尔斯克特尔 司刚 卡塔兹娜·戈尔钦斯卡-科斯特洛 皮耶特·扬·玛丽亚·萨韦伊 纳塔莉亚·施特吉奥普卢
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 关旭颖 贺卫国
(51)Int.Cl.
C08G 73/02(2006.01)
C08G 63/685(2006.01)
C08G 63/664(2006.01)
C11D 3/37(2006.01)
C08G 65/26(2006.01)
C08G 63/91(2006.01)
C08G 63/66(2006.01)
(56)对比文件
US 2015122742 A1,2015.05.07
WO 2020083680 A1,2020.04.30
WO 2021165468 A1,2021.08.26
审查员 孔晓玲
权利要求书4页 说明书50页

(54)发明名称

两亲性烷氧基化多胺及其用途

(57)摘要

本发明涉及能够通过包括步骤a)至d)的方法获得且具有两亲特性的新型烷氧基化多胺。根据步骤a),含有至多10个胺基团的多胺本身与第一环氧烷(AO1)反应以便获得第一中间体(I1)。所述第一中间体(I1)在步骤b)中与内酯和/或羟基羧酸反应以便获得第二中间体(I2),随后是步骤c),其中所述第二中间体(I2)任选地与环氧烷反应以便获得第三中间体(I3)。然后,所述第三中间体(I3)在任选的步骤d)中与第二环氧烷(AO2)反应以便获得根据本发明的新型烷氧基化多胺。还公开了一种制备此类烷氧基化多胺的方法。本发明还涉及此类化合物在例如清洁组合物中和/或在织物和家庭护理产品中的用途,以及这些组合物或产品本身。

CN 116529285 B

1.一种能够通过包括如下步骤a)至c)和任选的步骤d)的方法获得的包含至多10个胺基团的烷氧基化多胺：

a)使i)包含至多10个胺基团的至少一种多胺与ii)至少一种第一环氧烷(AO1)反应,其中每mol的多胺NH-官能团使用0.25mol至7.0mol环氧烷(AO1),以便获得第一中间体(I1),

b)使所述第一中间体(I1)与至少一种内酯反应,其中每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用0.25mol至10mol内酯,以便获得第二中间体(I2),

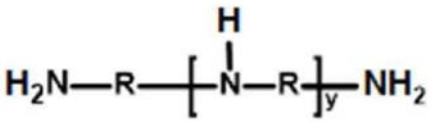
c)使所述第二中间体(I2)与至少一种第二环氧烷(AO2)反应,其中每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用至少1mol环氧烷(AO2),以便获得所述烷氧基化多胺或在使用任选的步骤d)的情况下获得第三中间体(I3),

d)任选地使所述第三中间体(I3)与至少一种第二环氧烷(AO2)反应,其中每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用至少1mol环氧烷(AO2),以便获得所述烷氧基化多胺,并且其中在步骤d)中仅使用一种第二环氧烷(AO2)的情况下,此步骤中的所述第二环氧烷(AO2)不同于环氧乙烷,

其中选择所述环氧烷AO1、或所述环氧烷AO2、或所述环氧烷AO1和AO2使得所述烷氧基化多胺中源于环氧烷(即源于AO1和AO2)的部分的总量的至少10重量%源自C3-环氧烷、或C4-环氧烷、或C3-环氧烷和C4-环氧烷,并且

其中所用的环氧烷的总量为每个多胺(即步骤a中所用的多胺)NH-官能团0.5mol,

其中步骤a)中使用的所述至少一种多胺根据通式(I)定义

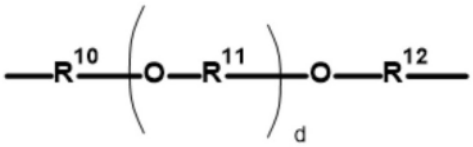
　(I)

其中变量各自定义如下：

R表示相同或不同的以下项,

i)直链或支链的C_2-C_{12}-亚烷基基团或

ii)下式(III)的醚烷基单元：

　(III)

其中变量各自定义如下：

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

d为具有在0至50范围内的值的整数或

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

y为具有在0至8范围内的值的整数。

2.根据权利要求1所述的烷氧基化多胺,其中R表示相同或不同的以下项,

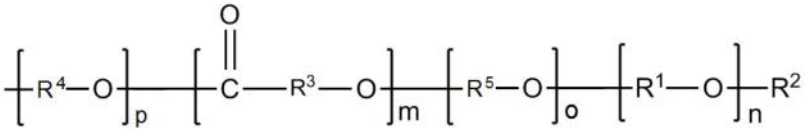
ia)选自亚乙基、亚丙基和六亚甲基的C_2-C_6-亚烷基基团,或

iib)任选地被至少一个C_1-C_3-烷基取代的C_5-C_{10}-亚环烷基基团。

3.根据权利要求1所述的烷氧基化多胺,其中R仅选自前述组ia)。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的烷氧基化多胺,其含有至少一个根据通式(IIa)

的残基



(IIa)

其中变量各自定义如下：

R^1表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团；

R^2表示氢、C_1-C_{22}-烷基、或C_7-C_{22}-芳烷基；

R^3表示直链或支链的C_1-C_{22}-亚烷基基团；

R^4表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团；

R^5表示1,2-亚乙基；

m为具有至少1且至多10的值的整数；

n为具有至少1且至多25的值的整数；

o为具有0且至多25的值的整数；

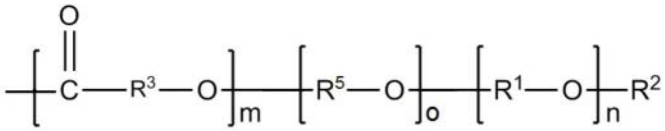
p为具有至少1且至多5的值的整数；

条件是n+o+p的总和为至多25，

其中所述烷氧基化多胺中残基R^1、R^4部分的总量的至少50重量%源自C3-环氧烷、或C4-环氧烷、或C3-环氧烷和C4-环氧烷，

并且-当o不为零时-则选择R^1和R^5，使得含有R^1和R^5的部分具有不同的化学组成或不同的化学结构(即，如果对于R^1和R^5选择多于一种环氧烷并且对于R^1和R^5两者所选择的环氧烷相同，则所述环氧烷的排列不同)。

5.根据权利要求1至3中任一项所述的烷氧基化多胺，其含有至少一个根据通式(IIb)的残基



(IIb)

其中变量各自定义如下：

R^1表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团；

R^2表示氢、C_1-C_{22}-烷基或C_7-C_{22}-芳烷基；

R^3表示直链或支链的C_1-C_{22}-亚烷基基团；

R^5表示1,2-亚乙基；

m为具有至少1且至多10的值的整数；

n为具有至少1且至多25的值的整数；

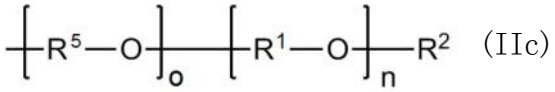
o为具有0且至多25的值的整数；

其中所述烷氧基化多胺中残基R^1和-如果所述式(IIa)的残基也存在-还有R^4部分的总量的至少50重量%源自C3-环氧烷、或C4-环氧烷、或C3-环氧烷和C4-环氧烷，

其中选择R^1和R^5使得含有R^1和R^5的部分具有不同的化学组成或不同的化学结构(即，如果对于R^1和R^5选择多于一种环氧烷并且对于R^1和R^5两者所选择的环氧烷相同，则所述环氧烷的排列不同)，

条件是n+o的总和为至多25。

6.根据权利要求1至3中任一项所述的烷氧基化多胺,其含有至少一个根据通式(IIc)的残基



(IIc)

其中变量定义如下:

R^1表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团;

R^2表示氢或C_1-C_{22}-烷基;

R^5表示1,2-亚乙基;

n为具有至少5且至多100的值的整数,

o为具有至少0至100的值的整数;

其中所述烷氧基化多胺中源于环氧烷的部分(即残基R1和-如果式IIa的残基也存在-还有R4)的总量的至少50重量%源自C3-环氧烷、或C4-环氧烷、或C3-环氧烷和C4-环氧烷,

条件是n+o的总和为至多25。

7.根据权利要求1至3中任一项所述的烷氧基化多胺,其中步骤a)在存在水的情况下或在存在碱催化剂的情况下进行。

8.根据权利要求1至3中任一项所述的烷氧基化多胺,其中所述多胺中的胺基团的数量为至多5,诸如4、3或2个胺基团。

9.根据权利要求1至3中任一项所述的烷氧基化多胺,其中

y为具有在0至3范围内的值的整数;

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

d为1至10,并且

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

10.根据权利要求1至3中任一项所述的烷氧基化多胺,其中残基(IIa)占与如步骤a)中所用的所述多胺的氨基基团附接的所有残基(IIa)、(IIb)和(IIc)的至少80重量%。

11.根据权利要求1至3中任一项所述的烷氧基化多胺,其中

i)在步骤b)中,所述内酯为己内酯,或

iii)在步骤a)中,所述第一环氧烷(AO1)为至少一种C_2-C_{22}-环氧化物,或

iv)在步骤c)中,所述第二环氧烷(AO2)为至少一种C_2-C_{22}-环氧化物。

12.根据权利要求1至3中任一项所述的烷氧基化多胺,其中

i)在步骤a)中,每mol的多胺NH-官能团使用0.5mol至2mol环氧烷(AO1),或

ii)在步骤b)中,每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用0.5mol至3mol内酯,或

iii)在步骤c)中,每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用5mol至14.5mol环氧烷(AO2)。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的烷氧基化多胺在清洁组合物中的用途。

14.根据权利要求1至12中任一项所述的烷氧基化多胺在织物和家庭护理产品中的用途。

15.根据权利要求13所述的在清洁组合物中的用途,用于

i)粘土去除,或

ii)颗粒污渍的污垢去除,或

iii)污垢的分散、或乳化、或分散和乳化,或

iv)对经处理的表面进行改性以改善随后再沾污时的去除,或

v)白度改善,

前述选项i)至v)中的每一者用于衣物护理组合物中。

16.清洁组合物、织物和家庭护理产品,其包含至少一种根据权利要求1至12中任一项所述的烷氧基化多胺。

17.根据权利要求16所述的清洁组合物用于以下项的用途

i)粘土去除,或

ii)颗粒污渍的污垢去除,或

iii)污垢的分散、或乳化、或分散和乳化,或

iv)对经处理的表面进行改性以改善随后再沾污时的去除,或

v)白度改善。

两亲性烷氧基化多胺及其用途

[0001] 说明书

[0002] 本发明涉及能够通过包括步骤a)至d)的方法获得且具有两亲特性的新型烷氧基化多胺。根据步骤a),多胺本身与第一环氧烷(AO1)反应以便获得第一中间体(I1)。所述第一中间体(I1)在步骤b)中与内酯和/或羟基羧酸(hydroxy carbon acid)反应以便获得第二中间体(I2),随后是步骤c),其中所述第二中间体(I2)与环氧乙烷反应以便获得第三中间体(I3)。之后,所述第三中间体(I3)任选地在步骤d)中与第二环氧烷(AO2)反应以便获得根据本发明的新型烷氧基化多胺。本发明还涉及一种本身用于制备此类烷氧基化多胺的方法以及此类化合物在例如清洁组合物内和/或在织物和家庭护理产品中的用途。此外,本发明还涉及那些组合物或产品本身。

[0003] 由于气候变化,如今D&C工业最重要的目标之一是通过改善冷水条件来显著降低每次洗涤的CO2排放。D&C工业的另一个重要目标是需要可生物降解的聚合物,以改善洗衣调配物的可持续性并避免不可降解的聚合物在生态系统中的聚积。尽管改善冷水清洁性能的技术障碍相当大,特别是对于油性和脂肪污渍,但在文献中已知两亲性烷氧基化多胺,特别是基于聚亚烷基亚胺如聚乙烯亚胺(PEI)的那些能够在此类条件下有助于油性/脂肪污垢去除。然而,这些结构不是可生物降解的。

[0004] WO 2020/187648也涉及根据通式(I)的多烷氧基化聚亚烷基亚胺或烷氧基化多胺。其中描述的化合物可用于例如化妆品调配物内。然而,WO 2020/187648中公开的具体化合物不同于本发明的相应化合物。因为WO 2020/187648的取代基不包含任何基于内酯和/或羟基羧酸的片段。

[0005] WO 95/32272描述了乙氧基化和/或丙氧基化的聚亚烷基胺聚合物以加强污垢分散性能,其中所述聚合物具有0.5至10个/氮的平均乙氧基化/丙氧基化。

[0006] 本发明的目的是提供基于多胺主链的新型化合物。此外,当用于组合物内时,那些新型化合物在其生物降解能力方面应当具有有益的特性。

[0007] 该目的通过一种能够通过包括如下步骤a)至c)和任选的步骤d)的方法获得的包含至多10个、优选至多8个、更优选至多6个、最优选至多5个、诸如4、3或2个胺基团的烷氧基化多胺来实现:

[0008] a)使i)包含至多10个、优选至多8个、更优选至多6个、最优选至多5个胺基团的至少一种多胺与ii)至少一种第一环氧烷(AO1)反应,其中每mol的多胺NH-官能团使用0.25mol至7.0mol环氧烷(AO1),以便获得第一中间体(I1),

[0009] b)使该第一中间体(I1)与至少一种内酯和/或至少一种羟基羧酸反应,其中每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用0.25mol至10mol内酯和/或羟基羧酸,以便获得第二中间体(I2),

[0010] c)使该第二中间体(I2)与至少一种第二环氧烷(AO2)反应,其中每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用至少1mol环氧烷(AO2),以便获得该烷氧基化多胺或在使用任选的步骤d)的情况下获得第三中间体(I3),

[0011] d)任选地使该第三中间体(I3)与至少一种第二环氧烷(AO2)反应,其中每mol多胺

(如步骤a)中所用)NH-官能团使用至少1mol环氧烷(AO2),以便获得该烷氧基化多胺,并且其中在步骤d)中仅使用一种第二环氧烷(AO2)的情况下,此步骤中的该第二环氧烷(AO2)不同于环氧乙烷,

[0012] 其中选择环氧烷AO1和/或AO2使得烷氧基化多胺中源于环氧烷(即源于AO1和AO2)的部分的总量的至少10重量%、优选至少20重量%、更优选至少30重量%、更优选至少40重量%、最优选至少50重量%源自C3和/或C4-环氧烷,并且

[0013] 其中所用的环氧烷的总量为每个多胺(即步骤a中所用的多胺)NH-官能团0.5mol、优选1mol、并且至多25mol、更优选至多20mol、甚至更优选至多17mol、并且最优选至多15mol。

[0014] 根据本发明的烷氧基化化合物可用于清洁组合物中。与根据现有技术的对应烷氧基化化合物相比,根据本发明的烷氧基化化合物导致所述组合物例如在去除脂肪和/或油方面的至少相当的并且优选甚至改善的清洁性能。除此之外,当用于组合物内,例如清洁组合物内时,根据本发明的烷氧基化化合物导致改善的生物降解能力。

[0015] 根据本发明的烷氧基化化合物的优点可从它们的两亲特性中看出,特别是由于在本发明方法的步骤d)中使用比环氧乙烷更高级的环氧烷。本发明的化合物兼具良好的生物降解能力特性和两亲特性。

[0016] 在含有本发明化合物的相应洗涤剂调配物中可看到另一优点,例如在含有至少一种表面活性剂和本发明化合物的液体和固体(粉末)调配物中,优选集中于洗衣调配物和人工餐具洗涤调配物,主要集中于液体洗衣和液体人工餐具洗涤调配物,并且非常具体地集中于含有至少一种阴离子表面活性剂、水和本发明化合物的液体洗衣调配物和用于洗衣的单个单剂量。

[0017] 为了本发明的目的,定义诸如如下文针对例如式(IIa)中的基团R^2所定义的C_1-C_{22}-烷基意指该取代基(基团)是具有1至22个碳原子的烷基基团。烷基基团可以是直链或支链的或任选环状的。同时具有环状组成部分和直链组成部分的烷基基团同样在该定义内。这同样适用于其它烷基基团诸如C_1-C_4-烷基基团。烷基基团的示例是甲基、乙基、正丙基、仲丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、2-乙基己基、叔丁基(tert-Bu/t-Bu)、戊基、己基、庚基、环己基、辛基、壬基、癸基或十二烷基。

[0018] 如本文所用的术语“C_2-C_{22}-亚烷基”是指2、3、4、5、6、10、12或多至22个碳原子的饱和二价直链或支链烃链,示例包括乙烷-1,2-二基(“亚乙基”)、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基(=1-甲基丙烷-1,3-二基)、丁烷-1,2-二基(“1,2-亚丁基”)、丁烷-2,3-二基、2-甲基-丁-1,3-二基、3-甲基-丁-1,3-二基(=1,1-二甲基丙烷-1,3-二基)、戊烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、戊烷-2,5-二基、2-甲基戊烷-2,5-二基(=1,1-二甲基丁烷-1,3-二基)和己烷-1,6-二基。

[0019] 如本文所用的术语“C_5-C_{10}-亚环烷基”是指5、6、7、8、9或10个碳原子的饱和二价烃,其中相应数量的碳原子的所有或至少一部分形成环(环)。在并非所有相应数量的碳原子形成环的情况下,这些剩余碳原子(即不形成环的那些碳原子)形成相应C_5-C_{10}-亚环烷基基团的甲烷-1,1-二基(“亚甲基”)片段或乙烷-1,2-二基(“亚乙基”)片段。所述相应亚甲基或亚乙基片段的两个化合价之一与通式(I)内的相邻氮原子结合,而所述片段的第二个化

合价与所述C_5-C_{10}-亚环烷基基团的环状片段结合。

[0020] 换句话讲,除了其环状片段之外,C_5-C_{10}-亚环烷基基团还可包含一些非环状片段,这些非环状片段构成C_5-C_{10}-亚环烷基基团的环状片段与通式(I)内的相邻氮原子的桥接或接头。此类碳接头原子的数量通常不超过3,优选1或2。例如,C_7-亚环烷基基团可含有一个C_6-环和一个C_1-接头。

[0021] 相应烃环本身可以是未取代的或至少被C_1-C_3-烷基单取代。需注意,相应C_1-C_3-烷基取代基的碳原子不被考虑用于确定C_5-C_{10}-亚环烷基基团的碳原子数。与此相反,此类C_5-C_{10}-亚环烷基基团的碳原子数仅由环状片段和任选存在的碳接头原子(亚甲基或亚乙基片段)的碳原子数确定,而没有任何取代基。

[0022] C_5-C_{10}-亚环烷基的示例包括环戊烷-1,2-二基、环己烷-1,2-二基、环已烷-1,3-二基、环已烷-1,4-二基、3-(甲烷-1,1-二基)-环已烷-1,3-二基、环庚烷-1,3-二基或环辛烷-1,4-二基,每个上述基团可至少被C_1-C_3-烷基单取代。

[0023] 优选的是相应C_5-C_{10}-亚环烷基基团作为两种或更多种具有相同环尺寸的各个亚环烷基基团的混合物使用。特别优选使用分别在环的2位或4位被甲基单取代的环已烷-1,3-二基的混合物。两种化合物的比率优选在95:5至75:25的范围内,最优选约85:15(4-甲基对2-甲基)。

[0024] 3-(甲烷-1,1-二基)-环已烷-1,3-二基是除其环状片段外还具有非环状片段的C_5-C_{10}-环亚烷基基团的优选示例。对于这种特定情况,非环状片段为C_1-接头并且环状片段为C_6-环,得到C_7-亚环烷基基团。3-(甲烷-1,1-二基)-环已烷-1,3-二基也可被至少一个C_1-C_3-烷基取代,优选被三个甲基基团取代,特别是被3,5,5-三甲基取代。后者是异佛尔酮二胺的片段,其可用作具有通式(I)的主链。

[0025] 为了本发明的目的,如下文针对例如式(IIa)中的基团R^2所定义的术语“芳烷基”意指该取代基(基团)是芳族取代基(“ar”)与烷基取代基(“烷基”)的组合。芳族“ar”部分可以是单环、双环或任选的多环芳族取代基。在多环芳族化合物的情况下,各个环可以任选地是完全或部分饱和的。芳基的优选示例是苯基、萘基或蒽基,特别是苯基。

[0026] 在本发明的上下文中,多胺是(主要,并且仅优选)在其主链内含有伯氨基和/或仲氨基部分但不含叔氨基部分的直链化合物(就其主链而言,不考虑任何烷氧基化)。

[0027] 在本发明的上下文内,术语“多胺主链”涉及本发明的烷氧基化多胺的未被烷氧基化的那些片段。多胺主链在本发明中用作离析物在步骤a)中首先与至少一种第一环氧烷(AO1)反应,随后与至少一种内酯或羟基羧酸反应(在步骤b)中),随后在步骤c)中乙氧基化,然后在步骤d)中与至少一种第二环氧烷(AO2)再次烷氧基化,以便获得本发明的烷氧基化多胺(“烷氧基化化合物”)。在步骤d)中,该步骤中的至少一种第二环氧烷(AO2)必须不同于如步骤c)中使用的环氧乙烷。多胺本身(主链或非烷氧基化化合物)是本领域技术人员已知的。

[0028] 在本发明的上下文内,术语“NH-官能团”定义如下:在(主要)直链胺(诸如像N4胺或六亚甲基二胺的二胺和低聚胺)的情况下,结构本身给出关于伯胺、仲胺和叔胺的含量的信息。伯氨基基团(-NH_2)具有两个NH-官能团,仲氨基基团仅具有一个NH官能团,并且叔氨基基团因此不具有反应性NH官能团。伯和仲(以及叔)氨基基团的精确分布可如Lukovkin G.M.,Pshezhetsky V.S.,Murtazaeva G.A.:Europ.Polymer Journal1973,9,559-565和

St.Pierre T.,Geckle M.:ACS Polym.Prep.1981,22,128-129中所述确定。

[0029] 本发明更详细地说明如下：

[0030] 本发明涉及一种能够通过包括如下步骤a)至c)和任选的步骤d)的方法获得的包含至多10个、优选至多8个、更优选至多6个、最优选至多5个、诸如4、3或2个胺基团的烷氧基化多胺：

[0031] a)使i)包含至多10个、优选至多8个、更优选至多6个、最优选至多5个胺基团的至少一种多胺与ii)至少一种第一环氧烷(AO1)反应，其中每mol的多胺NH-官能团使用0.25mol至7.0mol环氧烷(AO1)，以便获得第一中间体(I1)，

[0032] b)使该第一中间体(I1)与至少一种内酯和/或至少一种羟基羧酸反应，其中每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用0.25mol至10mol内酯和/或羟基羧酸，以便获得第二中间体(I2)，

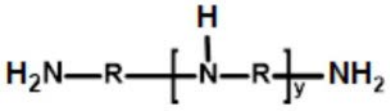
[0033] c)使该第二中间体(I2)与至少一种第二环氧烷(AO2)反应，其中每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用至少1mol环氧烷(AO2)，以便获得该烷氧基化多胺或在使用任选的步骤d)的情况下获得第三中间体(I3)，

[0034] d)任选地使该第三中间体(I3)与至少一种第二环氧烷(AO2)反应，其中每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用至少1mol环氧烷(AO2)，以便获得该烷氧基化多胺，并且其中在步骤d)中仅使用一种第二环氧烷(AO2)的情况下，此步骤中的该第二环氧烷(AO2)不同于环氧乙烷，

[0035] 其中选择环氧烷AO1和/或AO2使得烷氧基化多胺中源于环氧烷(即源于AO1和AO2)的部分的总量的至少10重量％、优选至少20重量％、更优选至少30重量％、更优选至少40重量％、最优选至少50重量％源自C3和/或C4-环氧烷，并且

[0036] 其中所用的环氧烷的总量为每个多胺(即步骤a中所用的多胺)NH-官能团0.5mol、优选1mol、并且至多25mol、更优选至多20mol、甚至更优选至多17mol、并且最优选至多15mol。

[0037] 步骤a)中使用的多胺可以是本领域技术人员已知的那些化合物中的任一种。优选的是如在步骤a)中使用的至少一种多胺根据通式(I)定义

[0038] 

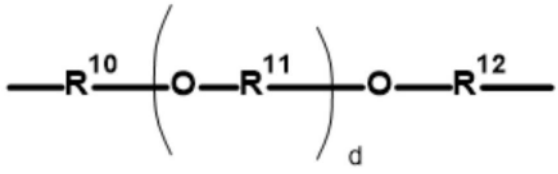
(I)

[0039] 其中变量各自定义如下：

[0040] R表示相同或不同的以下项，

[0041] i)直链或支链的C_2-C_{12}-亚烷基基团或

[0042] ii)下式(III)的醚烷基单元：

[0043] 

(III)

[0044] 其中变量各自定义如下：

[0045] R^{10}、R^{11}、R^{12}表示相同或不同的、直链或支链的C_2-C_6-亚烷基基团,并且

[0046] d为具有在0至50范围内的值的整数或

[0047] iii)任选地被至少一个C_1-C_3烷基取代的C_5-C_{10}亚环烷基基团;

[0048] y为具有在0至8范围内,优选至多6,更优选至多4,甚至更优选至多3,最优选至多2的值的整数;

[0049] 优选地,R表示相同或不同的以下项,

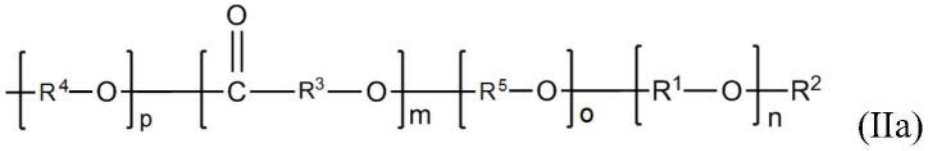
[0050] ia)选自亚乙基、亚丙基和六亚甲基的C_2-C_6-亚烷基基团,或

[0051] iib)任选地被至少一个C_1-C_3-烷基取代的C_5-C_{10}-亚环烷基基团,更优选地R为被至少一个甲基或乙基取代的至少一个C_6-C_7-亚环烷基基团,

[0052] 更优选地R仅选自前述组ia),并且甚至更优选地R选自乙烯和/或丙烯,并且最优选为乙烯。

[0053] 在其优选的实施方案中,烷氧基化多胺包含至多5个氨基基团,诸如4、3或2个氨基基团。

[0054] 在本发明的优选实施方案中,烷氧基化多胺含有至少一个根据通式(IIa)的残基

[0055] 
(IIa)

[0056] 其中变量各自定义如下:

[0057] R^1表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团;

[0058] R^2表示氢和/或C_1-C_{22}-烷基和/或C_7-C_{22}-芳烷基;

[0059] R^3表示直链或支链的C_1-C_{22}-亚烷基基团;

[0060] R^4表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团;

[0061] R^5表示1,2-亚乙基;

[0062] m为具有至少1且至多10的值的整数;

[0063] n为具有至少1且至多25、更优选至多20、甚至更优选至多15、诸如5-15的值的整数;

[0064] o为具有0且至多25、更优选至多20、甚至更优选至多15、最优选0的值的整数;

[0065] p为具有至少1且至多5的值的整数;

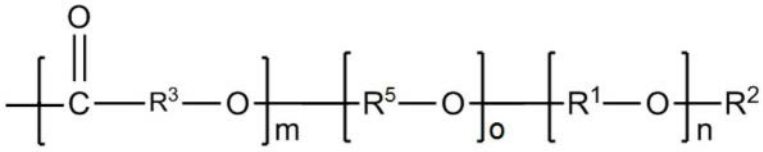
[0066] 条件是n+o+p的总和为至多25、优选至多20、甚至更优选至多17并且最优选至多15,

[0067] 其中该烷氧基化多胺中残基R^1、R^4部分的总量的至少50重量%源自C3和/或C4-环氧烷,

[0068] 并且-当o不为零时-则选择R^1和R^5,使得含有R^1和R^5的部分具有不同的化学组成和/或不同的化学结构(即,如果对于R^1和R^5选择多于一种环氧烷并且对于R^1和R^5两者所选择的环氧烷相同,则环氧烷的排列不同)。

[0069] 本发明中的"残基"意指如由结构IIa、IIb和IIc定义的具有确定化学特性的取代基,其位于多胺的氮原子上,即经由第一单元的加成反应而化学键合,该第一单元是第一环氧烷(如在结构IIa和IIc中)或源于内酯或羟基酸的第一羰基基团(如在IIb中)。

[0070] 除了存在至少一个如上所述的根据通式(IIa)的残基之外,优选的是烷氧基化多胺含有至少一个根据通式(IIb)的残基

[0071] 
(IIb)

[0072] 其中变量各自定义如下:

[0073] R^1表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团;

[0074] R^2表示氢和/或C_1-C_{22}-烷基和/或C_7-C_{22}-芳烷基;

[0075] R^3表示直链或支链的C_1-C_{22}-亚烷基基团;

[0076] R^5表示1,2-亚乙基;

[0077] m为具有至少1且至多10的值的整数;

[0078] n为具有至少1且至多25、优选至多20、更优选至多15、诸如5-15的值的整数;

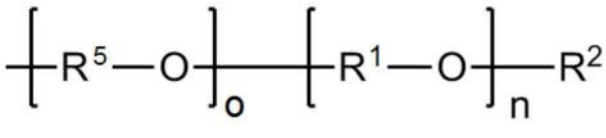
[0079] o为具有0且至多25、优选至多20、更优选至多15、优选0的值的整数;

[0080] 其中烷氧基化多胺中残基R^1和-如果式IIa的残基也存在-还有R^4部分的总量的至少50重量%源自C_3和/或C_4-环氧烷,

[0081] 其中选择R^1和R^5使得含有R^1和R^5的部分具有不同的化学组成和/或不同的化学结构(即,如果对于R^1和R^5选择多于一种环氧烷并且对于R^1和R^5两者所选择的环氧烷相同,则环氧烷的排列不同),

[0082] 条件是n+o的总和为至多25、优选至多20、甚至更优选至多17并且最优选至多15。

[0083] 在本发明的另一个实施方案中,优选的是烷氧基化多胺含有至少一个根据通式(IIc)的残基

[0084] 
(IIc)

[0085] 其中变量定义如下:

[0086] R^1表示C_2-C_{22}-(1,2-亚烷基)基团;

[0087] R^2表示氢和/或C_1-C_{22}-烷基;

[0088] R^5表示1,2-亚乙基;

[0089] n为具有至少5且至多100、优选至多25、更优选至多20、甚至更优选至多15的值的整数,

[0090] o为具有至少0至100、优选至多25、更优选至多20、甚至更优选至多15的值的整数;

[0091] 其中烷氧基化多胺中源于环氧烷的部分(即残基R1和-如果式IIa的残基也存在-还有R4)的总量的至少50重量%源自C3和/或C4-环氧烷,

[0092] 条件是n+o的总和为至多25、优选至多20、甚至更优选至多17并且最优选至多15。

[0093] 在本发明的另一个实施方案中,优选的是

[0094] i)步骤a)在水的存在下和/或在碱催化剂的存在下进行,并且/或者

[0095] ii)步骤a)中使用的多胺的重均分子量(Mw)在50g/mol至2000g/mol的范围内,优选在至多1000g/mol的范围内,更优选在至多500g/mol的范围内,并且/或者

[0096] iv)将至少两种不同的环氧烷以连续顺序用作步骤d)中的第二环氧烷(AO2),优选将环氧乙烷随后环氧丙烷以连续顺序用作步骤d)中的第二环氧烷(AO2);并且/或者

[0097] v)在步骤d)中,第二环氧烷(AO2)包含>80重量%、优选>90重量%的环氧丙烷和/或1,2-环氧丁烷;并且/或者

[0098] vi)根据通式(IIc)的残基不占烷氧基化聚亚烷基亚胺或烷氧基化多胺上所有残基的>50%。

[0099] 本领域技术人员知道如何确定/测量相应的重均分子量(M_W)。这可例如通过尺寸排阻色谱法(诸如GPC)来进行。优选地,M_W值通过如下方法确定:OECD TG 118(1996),其详细含义为

[0100] OECD(1996),Test No.118:Determination of the Number-Average Molecular Weight and the Molecular Weight Distribution of Polymers using Gel Permeation Chromatography,OECD Guidelines for the Testing of Chemicals,第1节,OECD Publishing,Paris,也可在互联网上获得,例如在https://doi.org/10.1787/9789264069848-en下获得。

[0101] 本发明的另一个实施方案仅涉及如上所述的烷氧基化多胺(本身),优选的是在多胺中

[0102] y为具有在0至3范围内的值的整数;

[0103] R表示相同或不同的、直链或支链的C_2-C_{12}-亚烷基基团或根据式(III)的醚烷基单元,其中

[0104] d为1至10,并且

[0105] R^{10}、R^{11}、R^{12}独立地选自直链或支链的C_3至C_4亚烷基基团。

[0106] 在另一个实施方案中,残基(IIa)占与如步骤a)中使用的多胺的氨基基团附接的所有残基(IIa)、(IIb)和(IIc)的至少80重量%,更优选至少90重量%,甚至更优选至少95重量%。

[0107] 在本发明的另一个实施方案中,优选的是

[0108] i)在步骤b)中,内酯为己内酯,并且/或者

[0109] ii)在步骤b)中,羟基羧酸为乳酸或乙醇酸,并且/或者

[0110] iii)在步骤a)中,第一环氧烷(AO1)为至少一种C_2-C_{22}-环氧化物,

[0111] 优选环氧乙烷和/或环氧丙烷,并且/或者

[0112] iv)在步骤c)中,第二环氧烷(AO2)为至少一种C_2-C_{22}-环氧化物,

[0113] 优选环氧丙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物。

[0114] 在本发明的另一个实施方案中,优选的是

[0115] i)在步骤a)中,每mol的多胺NH-官能团使用0.5mol至2mol环氧烷(AO1),并且/或者

[0116] ii)在步骤b)中,每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用0.5mol至3mol内酯和/或羟基羧酸,并且/或者

[0117] iii)在步骤c)中,每mol多胺(如步骤a)中所用)NH-官能团使用5mol至14.5mol环氧烷(AO2)。

[0118] 在一个实施方案中,本发明烷氧基化多胺是季铵化的。合适的季铵化程度为至多

100％,特别是10％至95％。季铵化优选地通过引入C_1-C_{22}-烷基基团、C_1-C_4-烷基基团和/或C_7-C_{22}-芳烷基基团来实现,并且可以常规方式通过与对应的烷基卤和二烷基硫酸酯反应进行。

[0119] 季铵化可能是有利的,以便将烷氧基化多胺调节成特定的组合物,诸如其中将使用它们的化妆品组合物,并且实现调配物的更好的相容性和/或相稳定性,因为例如阳离子电荷将增加亲水性,并且因此与阴离子表面的相互作用增加。

[0120] 烷氧基化多胺的季铵化优选地通过引入C_1-C_{22}烷基、C_1-C_4-烷基基团和/或C_7-C_{22}芳烷基、芳基或烷芳基基团来实现,并且可以常规方式通过与对应的烷基卤、芳烷基卤和二烷基硫酸酯反应来进行,如例如WO 09/060059中所述。

[0121] 季铵化可例如通过在存在碱的情况下使烷氧基化聚亚烷基亚胺与烷基化剂诸如C_1-C_4-烷基卤,例如与甲基溴、甲基氯、乙基氯、甲基碘、正丁基溴、异丙基溴,或与芳烷基卤,例如与苄基氯、苄基溴或与二-C_1-C_{22}烷基硫酸酯,尤其与二甲基硫酸酯或与二乙基硫酸酯反应来完成。合适的碱是例如氢氧化钠和氢氧化钾。

[0122] 烷基化剂的量决定聚合物中氨基基团的季铵化的量,即季铵化部分的量。

[0123] 季铵化部分的量可由非季铵化胺中的胺数量和季铵化胺中的胺数量的差值计算。

[0124] 胺数量可根据DIN 16945中所述的方法确定。

[0125] 季铵化可在无任何溶剂的情况下进行。然而,可使用溶剂或稀释剂如水、乙腈、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮等。反应温度通常在10℃至150℃的范围内,并优选为50℃至100℃。

[0126] 如上所述的烷氧基化多胺可以-并且优选-通过下文所述的方法制备。在下文中,更详细地描述步骤a)至d)(如上文针对烷氧基化多胺所述)。以下信息也适用于能够通过相应方法获得的上述聚合物本身。在该方法中,多胺(本身)根据步骤a)首先与第一环氧烷(AO1)反应,随后在步骤b)中使相应的中间体(I1)与至少一种内酯和/或至少一种羟基羧酸反应,随后在步骤c)中乙氧基化,然后(在步骤d)中)随后与至少一种第二环氧烷(AO2)即与至少一种不同于(步骤c)的)环氧乙烷的环氧烷反应,以便获得相应的烷氧基化化合物。

[0127] 需注意,其中多胺根据步骤a)与环氧烷诸如环氧乙烷或环氧丙烷反应的烷氧基化方法本身是本领域技术人员已知的。相同的方法可分别应用于本发明的步骤c)内或步骤d)内,其中通过与第一环氧烷反应并随后与内酯或羟基羧酸反应获得的相应中间体(I2)首先经历乙氧基化过程(在步骤c)中),随后在步骤d)中经历第二烷氧基化过程。

[0128] 相应步骤的转化率可根据技术人员已知的方法诸如NMR光谱法来确定。例如,第一反应步骤、第二反应步骤和/或第三反应步骤均可通过^{13}C-NMR光谱法和/或^{1}H-NMR光谱法来监测。

[0129] 关于用于制备烷氧基化多胺的方法的第二步骤b),使步骤a)中获得的相应中间体(I1)与至少一种内酯和/或至少一种羟基羧酸反应。该第二反应步骤本身是本领域技术人员已知的。

[0130] 然而,优选的是,在该第二反应步骤b)内,反应温度在50℃至200℃之间,更优选在70℃至180℃之间的范围内,最优选在100℃至160℃之间的范围内。

[0131] 该第二反应步骤b)可在存在至少一种溶剂和/或至少一种催化剂的情况下进行。然而,优选的是,在第二反应步骤b)内,相应的步骤在无任何溶剂和/或无任何催化剂的情

况下进行。合适的溶剂优选地选自二甲苯、甲苯、四氢呋喃(THF)、甲基叔丁基醚或二乙醚。优选的催化剂选自碱金属氢氧化物或碱金属醇盐,诸如KOMe或NaOMe。

[0132] 如上所述,该方法本身(烷氧基化,特别是乙氧基化)的第一反应步骤、第三反应步骤和/或第四反应步骤(步骤a)、c)和d))是本领域技术人员已知的。烷氧基化本身(根据本发明的方法的第一反应步骤、第三反应步骤和第四反应步骤)可彼此独立地作为一步反应进行,或者烷氧基化本身可分成两个或更多个单独的步骤。

[0133] 优选的是相应的步骤(烷氧基化)作为与步骤a)、c)和/或d)相关的单步反应进行。

[0134] 在一个优选的实施方案中,烷氧基化步骤(a)作为单步反应在不存在任何催化剂但存在水的情况下进行。

[0135] 在另一个实施方案中,烷氧基化步骤(a)至少分两步进行,第一步在不存在任何催化剂但存在水的情况下进行,第二步(和任选的其它步骤)在存在催化剂但不存在水的情况下进行。

[0136] 根据本发明,不存在水被定义为残余水含量<1重量%水,优选<0.5重量%水,更优选<0.25重量%。

[0137] 在该优选的实施方案内,烷氧基化步骤(c)和(d)在存在至少一种催化剂的情况下和/或在不存在水的情况下进行。

[0138] 在烷氧基化步骤(a)的该至少两步反应变型和烷氧基化步骤((c)和(d))的这些单步反应中,催化剂优选为碱性催化剂。合适的催化剂的示例是碱金属和碱土金属氢氧化物(诸如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙)、碱金属醇盐(特别是C_1-C_4-醇化钠和醇化钾诸如甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠和叔丁醇钾)、碱金属和碱土金属氢化物(诸如氢化钠和氢化钙)以及碱金属碳酸盐(诸如碳酸钠和碳酸钾)。优选的是碱金属氢氧化物和碱金属醇盐,特别优选的是氢氧化钾、甲醇钾和叔丁醇钾。基于聚亚烷基亚胺或多胺、羟基羧酸和环氧烷的总量,碱的典型用量为0.05重量%至10重量%,特别是0.5重量%至2重量%。

[0139] 在烷氧基化步骤(a)至少分两步进行的情况下,第一步在不存在任何催化剂但存在水的情况下进行。在该程序中,进行多胺的初始初期烷氧基化。在步骤a)的该第一部分中,多胺仅与所用环氧烷的总量的一部分反应,该分别对应于每摩尔NH部分或NH官能团约1摩尔环氧烷。(步骤a)的第一部分的)该反应通常在不存在催化剂的情况下在水溶液中,在70℃至200℃,优选80℃至160℃下,在至多10巴,特别是至多8巴的压力下进行。步骤a)的该第一部分中的水含量>1重量%、优选>5重量%并且更优选>10重量%。

[0140] 烷氧基化反应的所述第二部分(根据本发明的另选方法的步骤a))通常在存在与上文针对单一步骤烷氧基化反应(步骤(c)和(d))所描述的相同类型的催化剂的情况下进行。

[0141] 在不存在水的情况下烷氧基化的所有催化步骤可在物质中(变型a))或在有机溶剂中(变型b))进行。以下指定的工艺条件可用于烷氧基化反应的两个步骤。

[0142] 在变型a)中,在添加催化剂之后,将在第一步骤中获得的初期烷氧基化多胺的水溶液初始脱水。这可以简单的方式通过加热至80℃至150℃并在小于30毫巴的减压下蒸馏除去水来进行。与环氧烷的后续反应通常在70℃至200℃,优选100℃至180℃下并在至多10巴,特别是至多8巴的压力下实现,并且在每种情况下在约100℃至160℃和恒定压力下持续搅拌约0.5h至4h的时间。

[0143] 适用于变型b)的反应介质具体地是非极性和极性非质子有机溶剂。特别合适的非极性非质子溶剂的示例包括脂族和芳族烃,诸如己烷、环己烷、甲苯和二甲苯。特别合适的极性非质子溶剂的示例是醚(特别是环醚,诸如四氢呋喃和二氧杂环己烷)、N,N-二烷基酰胺(诸如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺)和N-烷基内酰胺(诸如N-甲基吡咯烷酮)。当然也可以使用这些非质子溶剂的混合物。优选的溶剂是二甲苯和甲苯。

[0144] 同样在变型b)中,在添加催化剂和溶剂之后,将在第一步骤中获得的溶液初始脱水,这有利地通过在120℃至180℃的温度下,优选地通过温和的氮气流支持下分离出水来进行。与环氧烷的后续反应可如在变型a)中那样实现。

[0145] 在变型a)中,烷氧基化多胺直接以物质形式获得,并且如果需要可转变为水溶液。在变型b)中,有机溶剂通常被除去并用水替代。产物当然也可以物质形式分离。

[0146] 根据例如式(IIa)、式(IIb)和/或式(IIc)的残基的量可由若干因素(诸如所采用离析物的化学计量、各个步骤内的反应温度、所采用催化剂的量和/或类型和/或所选择的溶剂)控制。在本发明的优选实施方案中,根据通式(IIc)的残基不占烷氧基化多胺上所有残基的>50%。

[0147] 本发明的另一个主题和因此的实施方案为上述烷氧基化多胺在织物和家庭护理产品中的用途,特别是清洁组合物中用于改善油性和脂肪污渍去除的用途,其中该清洁组合物优选为衣物洗涤剂调配物和/或人工餐具洗涤剂调配物,更优选液体衣物洗涤剂调配物和/或液体人工餐具洗涤剂调配物。

[0148] 因此,本发明的另一个主题和因此的实施方案为包含至少一种如上定义的烷氧基化多胺的清洁组合物、织物和家庭护理产品,优选清洁组合物和/或织物和家庭护理产品,更优选洗衣调配物。

[0149] 特别地,它是用于改善油性和脂肪污渍去除的清洁组合物,优选衣物洗涤剂调配物和/或人工餐具洗涤剂调配物,更优选液体衣物洗涤剂调配物和/或液体人工餐具洗涤剂调配物。

[0150] 因此,在一个实施方案中,烷氧基化多胺用于清洁组合物和/或织物和家庭护理产品中,优选用于清洁组合物中以用于

[0151] i)粘土去除,和/或

[0152] ii)颗粒污渍的污垢去除,和/或

[0153] iii)污垢的分散和/或乳化,和/或

[0154] iv)对经处理的表面进行改性以改善随后再沾污时的去除,和/或

[0155] v)白度改善,

[0156] 前述选项i)至v)中的每一者优选用于衣物护理组合物中,并且更优选用于衣物洗涤剂组合物中。

[0157] 本发明还包括如上文所定义的清洁组合物用于以下项的用途

[0158] i)粘土去除,和/或

[0159] ii)颗粒污渍的污垢去除,和/或

[0160] iii)污垢的分散和/或乳化,和/或

[0161] iv)对经处理的表面进行改性以改善随后再沾污时的去除,和/或

[0162] v)白度改善。

[0163] 如本文所述的至少一种烷氧基化多胺(下文也称为“本发明聚合物”或“本发明的聚合物”)存在于所述本发明清洁组合物中并且以相对于此类组合物的总重量计0.1%至10%、优选约0.25%至5%、更优选约0.5%至约3%并且最优选约1%至约3%的浓度使用;此类清洁组合物可以-并且优选确实-还包含1重量%至约70重量%的表面活性剂体系。

[0164] 类似地,前述实施方案中详述的清洁组合物和/或织物和家庭护理产品包含至少一种本发明聚合物,其浓度为相对于此类组合物的总重量计0.1%至10%、优选约0.25%至5%、更优选约0.5%至约3%、最优选约1%至约3%。

[0165] 优选地,本发明的清洁组合物为织物和家庭护理产品,优选织物和家庭护理产品,更优选衣物洗涤剂或人工餐具洗涤剂,其包含至少一种本发明聚合物并且任选地还包含至少一种表面活性剂或表面活性剂体系,从而提供改善的污垢去除、分散和/或乳化和/或经处理表面的改性和/或经处理表面的白度保持。

[0166] 本发明的另外的主题为包含上述本发明聚合物的织物和家庭护理产品。该产品可以是含有至少一种如上所述的本发明的聚合物的衣物洗涤剂、餐具洗涤剂、清洁组合物和/或织物和家庭护理产品。

[0167] 衣物洗涤剂、清洁组合物和/或织物和家庭护理产品本身是本领域技术人员已知的。本领域技术人员已知的与相应的用途有关的任何组合物等可用于本发明的上下文中。

[0168] 根据本发明的衣物洗涤剂、清洁组合物和/或织物和家庭护理产品是优选的,其中至少一种聚合物以相对于此类组合物或产品的总重量计约0.01%至约20%,优选约0.05%至15%,更优选约0.1%至约10%,并且最优选约0.5%至约5%的量存在。

[0169] 衣物洗涤剂组合物:合适的衣物洗涤剂组合物包括衣物洗涤剂粉末组合物、衣物洗涤剂液体组合物、衣物洗涤剂凝胶组合物和水溶性衣物洗涤剂组合物。

[0170] 餐具洗涤剂组合物:合适的餐具洗涤剂组合物包括手动餐具洗涤剂组合物和自动餐具洗涤剂组合物。

[0171] 表面活性剂体系:组合物包含足以提供所需清洁特性的量的表面活性剂体系。在一些实施方案中,组合物包含按组合物的重量计约1%至约70%的表面活性剂体系。在其它实施方案中,液体组合物包含按组合物的重量计约2%至约60%的表面活性剂体系。在另外的实施方案中,组合物包含按组合物的重量计约5%至约30%的表面活性剂体系。表面活性剂体系可包含选自以下的去污表面活性剂:阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性电解质表面活性剂、以及它们的混合物。本领域的普通技术人员将理解,去污表面活性剂涵盖向染污的材料提供清洁、去污或衣物洗涤有益效果的任何表面活性剂或表面活性剂的混合物。

[0172] 阴离子表面活性剂:在一些示例中,组合物的表面活性剂体系可包含按表面活性剂体系的重量计约1%至约70%的一种或多种阴离子表面活性剂。在其它示例中,组合物的表面活性剂体系可包含按表面活性剂体系的重量计约2%至约60%的一种或多种阴离子表面活性剂。在另外的示例中,组合物的表面活性剂体系可包含按表面活性剂体系的重量计约5%至约30%的一种或多种阴离子表面活性剂。在另外的示例中,表面活性剂体系可基本上由或甚至由一种或多种阴离子表面活性剂组成。

[0173] 合适的阴离子表面活性剂的具体非限制性示例包括任何常规阴离子表面活性剂。这可包括硫酸盐去污表面活性剂(例如烷氧基化和/或非烷氧基化的烷基硫酸盐材料)和/

或磺酸去污表面活性剂(例如烷基苯磺酸盐)。

[0174] 其它可用的阴离子表面活性剂可包括直链(线性)或支链构型的烷基苯磺酸的碱金属盐,其中烷基基团含有约9至约15个碳原子。

[0175] 合适的烷基苯磺酸盐(LAS)可通过使可商购获得的线性烷基苯(LAB)磺化而获得;合适的LAB包括低级2-苯基LAB,诸如以商品名Isochem®由Sasol供应的那些,或以商品名Petrelab®由Petresa供应的那些,其他合适的LAB包括高级2-苯基LAB,诸如以商品名Hyblene®由Sasol供应的那些。合适的阴离子去污表面活性剂为通过DETAL催化方法获得的烷基苯磺酸盐,虽然其它合成途径诸如HF也可是合适的。在一个方面,使用LAS的镁盐。

[0176] 去污表面活性剂可为中链支化的去污表面活性剂,在一个方面,中链支化的阴离子去污表面活性剂,在一个方面,中链支化的烷基硫酸盐和/或中链支化的烷基苯磺酸盐,例如中链支化烷基硫酸盐。在一个方面,中链支链为C_{1-4}烷基基团,通常是甲基和/或乙基基团。

[0177] 可用于本文的其它阴离子表面活性剂为以下的水溶性盐:含有约8至约24个(并且在一些示例中为约12至18个)碳原子的链烷磺酸盐和仲烷烃磺酸盐;烷基甘油醚磺酸盐,尤其是C_{8-18}醇的那些醚(例如衍生自牛脂和椰子油的那些)。烷基苯磺酸盐与上述链烷磺酸盐、仲烷烃磺酸盐和烷基甘油醚磺酸盐的混合物也是有用的。另外的合适的阴离子表面活性剂包括甲酯磺酸盐和烷基醚羧酸盐。

[0178] 阴离子表面活性剂可以酸形式存在,并且酸形式可被中和以形成表面活性剂盐。用于中和的典型试剂包括碱性金属抗衡离子诸如氢氧化物,例如NaOH或KOH。用于中和其酸形式的阴离子表面活性剂的其它合适的试剂包括氨、胺或链烷醇胺。链烷醇胺的非限制性示例包括单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和本领域已知的其它线性或支化的链烷醇胺;合适的链烷醇胺包括2-氨基-1-丙醇、1-氨基丙醇、单异丙醇胺或1-氨基-3-丙醇。可全部或部分程度完成胺中和,例如可用钠或钾中和阴离子表面活性剂混合物的一部分并且可用胺或链烷醇胺中和阴离子表面活性剂混合物一部分。

[0179] 非离子表面活性剂:组合物的表面活性剂体系可包含非离子表面活性剂。在一些示例中,表面活性剂体系包含按表面活性剂体系的重量计至多约25%的一种或多种非离子表面活性剂,例如作为辅助表面活性剂。在一些示例中,组合物包含按表面活性剂体系的重量计约0.1%至约15%的一种或多种非离子表面活性剂。在另外的示例中,组合物包含按表面活性剂体系的重量计约0.3%至约10%的一种或多种非离子表面活性剂。

[0180] 可用于本文的合适的非离子表面活性剂可包括任何常规非离子表面活性剂。这些可包括例如烷氧基化脂肪醇和氧化胺表面活性剂。

[0181] 可用于本文的非离子表面活性剂的其它非限制性示例包括:C_8-C_{18}烷基乙氧基化物,诸如来自Shell的NEODOL®非离子表面活性剂;C_6-C_{12}烷基酚烷氧基化物,其中烷氧基化物单元可为乙烯氧基单元、丙烯氧基单元、或它们的混合物;C_{12}-C_{18}醇和C_6-C_{12}烷基酚与环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物的缩合物,诸如来自巴斯夫公司(BASF)的Pluronic®;C_{14}-C_{22}中链支化的醇(BA);C_{14}-C_{22}中链支化的烷基烷氧基化物(BAE_x),其中x为1至30;烷基多糖;具体地烷基多苷;多羟基脂肪酸酰胺;以及醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂。

[0182] 合适的非离子去污表面活性剂还包括烷基多葡糖苷和烷基烷氧基化醇。合适的非离子表面活性剂还包括巴斯夫公司(BASF)以商品名Lutensol®销售的那些。

[0183] 阴离子/非离子组合:表面活性剂体系可包含阴离子和非离子表面活性剂材料的组合。在一些示例中,阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比为至少约2:1。在其它示例中,阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比为至少约5:1。在另外的示例中,阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比为至少约10:1。

[0184] 阳离子表面活性剂:表面活性剂体系可包含阳离子表面活性剂。在一些方面,表面活性剂体系包含按表面活性剂体系的重量计约0%至约7%、或约0.1%至约5%、或约1%至约4%的阳离子表面活性剂,例如作为辅助表面活性剂。在一些方面,本发明的组合物基本上不含阳离子表面活性剂和在pH低于7或pH低于6时变成阳离子的表面活性剂。阳离子表面活性剂的非限制性示例包括:季铵表面活性剂,其可具有至多26个碳原子,包括:烷氧基化季铵(AQA)表面活性剂;二甲基羟乙基季铵;二甲基羟乙基月桂基氯化铵;多胺阳离子表面活性剂;酯阳离子表面活性剂;以及氨基表面活性剂,具体地酰氨基丙基二甲基胺(APA)。

[0185] 合适的阳离子去污表面活性剂还包括烷基吡啶鎓化合物、烷基季铵化合物、烷基季鏻化合物、烷基三元锍化合物、以及它们的混合物。

[0186] 两性离子表面活性剂:两性离子表面活性剂的示例包括:仲胺和叔胺的衍生物;杂环仲胺和叔胺的衍生物;或季铵、季鏻鎓或叔锍化合物的衍生物。甜菜碱,包括烷基二甲基甜菜碱和椰油二甲基酰胺丙基甜菜碱、C_8至C_{18}(例如C_{12}至C_{18})氧化胺和磺基以及羟基甜菜碱,诸如N-烷基-N,N-二甲基氨基-1-丙烷磺酸盐,其中烷基基团可为C_8至C_{18},并且在某些实施方案中为C_{10}至C_{14}。

[0187] 两性表面活性剂:两性表面活性剂的示例包括仲胺或叔胺的脂族衍生物,或杂环仲胺和叔胺的脂族衍生物,其中脂族基团可为直链或支链,并且其中脂族取代基中的一个包含至少约8个碳原子,通常是约8至约18个碳原子,并且脂族取代基中的至少一个包含水增溶性阴离子基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根。落入该定义的化合物的示例为3-(十二烷基氨基)丙酸钠、3-(十二烷基氨基)丙烷-1-磺酸钠、2-(十二烷基氨基)乙基硫酸钠、2-(二甲基氨基)十八烷酸钠、3-(N-羧甲基十二烷基氨基)丙烷1-磺酸钠、十八烷基-亚氨基二乙酸钠、1-羧甲基-2-十一烷基咪唑和N,N-双(2-羟乙基)-2-硫酸根合-3-十二烷氧基丙胺。合适的两性表面活性剂还包括肌氨酸盐、甘氨酸盐、牛磺酸盐、以及它们的混合物。

[0188] 支化的表面活性剂:合适的支化的去污表面活性剂包括阴离子支化的表面活性剂,所述阴离子支化的表面活性剂选自支化的硫酸盐或支化的磺酸盐表面活性剂,例如,支化的烷基硫酸盐、支化的烷基烷氧基化硫酸盐和支化的烷基苯磺酸盐,其包含一个或多个无规烷基支链,例如C_{1-4}烷基基团,通常是甲基和/或乙基基团。

[0189] 支化的去污表面活性剂可为中链支化的去污表面活性剂,通常是中链支化的阴离子去污表面活性剂,例如中链支化的烷基硫酸盐和/或中链支化的烷基苯磺酸盐。在一些方面,去污表面活性剂为中链支化的烷基硫酸盐。在一些方面,中链支链为C_{1-4}烷基基团,通常是甲基和/或乙基基团。

[0190] 另外的合适的支化的阴离子去污表面活性剂包括衍生自在2-烷基位置处支化的醇的表面活性剂,诸如以商品名Isalchem®123、Isalchem®125、Isalchem®145、

Isalchem®167出售的衍生自羰基合成法的那些。由于羰基合成法,支链位于2-烷基位置。这些2-烷基支化的醇的长度通常在C_{11}至C_{14}/C_{15}的范围内,并且包括全部在2-烷基位置处支化的结构异构体。

[0191] 助剂清洁添加剂:本发明的组合物也可含有助剂清洁添加剂。合适的助剂清洁添加剂包括助洗剂、结构剂或增稠剂、粘土污垢去除/抗再沉积剂、聚合物去垢剂、聚合物分散剂、聚合物油脂清洁剂、酶、酶稳定体系、漂白化合物、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、增白剂、染料、调色剂、染料转移抑制剂、螯合剂、抑泡剂、软化剂和香料。

[0192] 酶:

[0193] 蛋白酶:除本发明的蛋白酶之外,本发明的组合物还可包含蛋白酶。两种或更多种蛋白酶的混合物可有助于在较宽的温度、循环持续时间和/或底物范围内增强清洁,并且提供优异的光泽有益效果,尤其是当与抗再沉积剂和/或磺化聚合物结合使用时。

[0194] 与本发明的变体蛋白酶组合使用的合适蛋白酶包括金属蛋白酶和丝氨酸蛋白酶,丝氨酸蛋白酶包括中性或碱性微生物丝氨酸蛋白酶,诸如枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62)。合适的蛋白酶包括动物源、植物源或微生物源的那些。在一个方面,此类合适的蛋白酶可为微生物源。合适的蛋白酶包括前述合适蛋白酶的经化学修饰或基因修饰的突变体。在一个方面,合适的蛋白酶可为丝氨酸蛋白酶,诸如碱性微生物蛋白酶或/和胰蛋白酶型蛋白酶。合适的中性或碱性蛋白酶的示例包括:

[0195] (a)枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62),特别是WO2004067737、WO2007131656、WO2015091990、WO2015024739、WO2015143360、US 6,312,936 B1、US 5,679,630、US 4,760,025、DE102006022216A1、DE102006022224A1、WO2015089447、WO2015089441、WO2016066756、WO2016066757、WO2016069557、WO2016069563、WO2016069569、WO2016174234、WO2017/215925、WO2020207944和WO2020114968中所述的来源于芽孢杆菌(Bacillus)(诸如芽孢杆菌属、迟缓芽孢杆菌(B.lentus)、嗜碱芽孢杆菌(B.alkalophilus)、枯草芽孢杆菌(B.subtilis)、解淀粉芽孢杆菌(B.amyloliquefaciens)、短小芽孢杆菌(B.pumilus)、吉氏芽孢杆菌(B.gibsonii)和秋叶氏芽孢杆菌(B.akibaii))的那些。具体地为突变S9R、A15T、V66A、A188P、V199I、Q239R、N255D(savinase编号体系)。

[0196] (b)胰蛋白酶型或胰凝乳蛋白酶型蛋白酶,诸如胰蛋白酶(例如源自猪或牛的胰蛋白酶),包括描述于WO 89/06270的镰孢属蛋白酶和描述于WO 05/052161和WO 05/052146的来源于纤维单胞菌属(Cellumonas)胰凝乳蛋白酶。

[0197] (c)金属蛋白酶,特别是WO07/044993A2中所述的来源于解淀粉芽孢杆菌(Bacillus amyloliquefaciens)、WO2014194032、WO2014194054和WO2014194117中所述的来源于芽孢杆菌(Bacillus)、短芽孢杆菌(Brevibacillus)、嗜热放线菌(Thermoactinomyces)、土芽孢杆菌(Geobacillus)、类芽孢杆菌(Paenibacillus)、赖氨酸杆菌(Lysinibacillus)或链霉菌(Streptomyces spp.)、WO2015193488中所述的来源于Kribellaalluminosa以及WO2016075078中所述的来源于链霉菌(Streptomyces)和溶杆菌(Lysobacter)的那些。

[0198] (d)与在WO92/17577(Novozymes A/S)中所述的来自芽孢杆菌属TY145,NCIMB 40339的枯草杆菌酶具有至少90%同一性的蛋白酶,包括WO2015024739和WO2016066757中所述的该芽孢杆菌属TY145枯草杆菌酶的变体。

[0199] 用于本发明的洗涤剂的特别优选的附加蛋白酶是与来自迟缓芽孢杆菌的野生型酶具有至少90％、优选至少95％、更优选至少98％、甚至更优选至少99％、特别是100％的同一性的多肽,使用如WO00/37627(其以引用方式并入本文)中所示的BPN'编号系统和氨基酸缩写,多肽在下列一个或多个、优选两个或更多个、更优选三个或更多个位置包含突变:S9R、A15T、V68A、N76D、N87S、S99D、S99SD、S99A、S101G、S101M、S103A、V104N/I、G118V、G118R、S128L、P129Q、S130A、Y167A、R170S、A194P、V205I、Q206L/D/E、Y209W、M222S、Q245R和/或M222S。

[0200] 最优选地,附加蛋白酶选自相对于PB92野生型(WO 08/010925中的SEQ ID NO:2)或枯草杆菌蛋白酶309野生型(按照PB92主链的序列,不同的是包含自然变异N87S)包含下列突变(BPN'编号系统)的组。

[0201] (i)G118V+S128L+P129Q+S130A

[0202] (ii)S101M+G118V+S128L+P129Q+S130A

[0203] (iii)N76D+N87R+G118R+S128L+P129Q+S130A+S188D+N248R

[0204] (iv)N76D+N87R+G118R+S128L+P129Q+S130A+S188D+V244R

[0205] (v)N76D+N87R+G118R+S128L+P129Q+S130A

[0206] (vi)V68A+N87S+S101G+V104N

[0207] (vii)S99AD

[0208] (viii)S9R+A15T+V68A+N218D+Q245R

[0209] 合适的可商购获得的附加蛋白酶包括以商品名Alcalase®、Savinase®、Primase®、Durazym®、Polarzyme®、Kannase®、Liquanase®、Liquanase Ultra®、Savinase Ultra®、Ovozyme®、Neutrase®、Everlase®、Coronase®、Blaze®、Blaze Ultra®和Esperase®由Novozymes A/S(Denmark)出售的那些;以商品名Maxatase®、Maxacal®、Maxapem®、Properase®、Purafect®、Purafect Prime®、Purafect Ox®、FN3®、FN4®、Excellase®、Ultimase®和Purafect OXP®由Dupont出售的那些;以商品名Opticlean®和Optimase®由Solvay Enzymes出售的那些;以及可从Henkel/Kemira获得的那些,即BLAP(序列示于US US 5,352,604的图29中,具有下列突变S99D+S101R+S103A+V104I+G159S,下文称为BLAP)、BLAP R(具有S3T+V4I+V199M+V205I+L217D的BLAP)、BLAP X(具有S3T+V4I+V205I的BLAP)和BLAP F49(具有S3T+V4I+A194P+V199M+V205I+L217D的BLAP);以及来自Kao的KAP(具有突变A230V+S256G+S259N的嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶)。

[0210] 特别优选用于本文与本发明的变体蛋白酶组合的是选自以下的商业蛋白酶:Properase®、Blaze®、Ultimase®、Everlase®、Savinase®、Excellase®、Blaze Ultra®、BLAP和BLAP变体。

[0211] 本发明产品中蛋白酶的优选含量包括约0.05mg至约10mg、更优选地约0.5mg至约7mg并且特别是约1mg至约6mg活性蛋白酶/g组合物。

[0212] 脂肪酶:酶体系优选地还包含脂肪酶。油和/或油脂的存在可进一步增加包含甘露

聚糖和其它多糖的污渍的回弹力。因此,脂肪酶在酶包装中的存在可进一步改善此类污渍的去除。合适的脂肪酶包括细菌、真菌或合成来源、以及它们的变体的那些。化学改性的或蛋白质工程化的突变型也是合适的。合适的脂肪酶的示例包括来自腐质霉属(同义词嗜热霉属(Thermomyces))例如来自柔毛腐质霉(H.lanuginosa)(疏棉状嗜热丝孢菌(T.lanuginosus))的脂肪酶。

[0213] 脂肪酶可为"第一循环脂肪酶",例如,诸如描述于WO06/090335和WO 13/116261中的那些。在一个方面,脂肪酶为第一洗涤脂肪酶,优选地为来自包含T231R和/或N233R突变的疏绵状嗜热丝孢菌的野生型脂肪酶的变体。

[0214] 优选的脂肪酶包括以商品名Lipex®、Lipolex®和Lipoclean®由Novozymes(Bagsvaerd,Denmark)出售的那些。

[0215] 其它合适的脂肪酶包括:Liprl 139,例如如WO2013/171241中所述;TfuLip2,例如如WO2011/084412和WO2013/033318中所述;Pseudomonas stutzeri脂肪酶,例如如WO2018228880中所述;Microbulbifer thermotolerans脂肪酶,例如如WO2018228881中所述;Sulfobacillus acidocaldarius脂肪酶,例如如EP3299457中所述;LIP062脂肪酶,例如如WO2018209026中所述;PinLip脂肪酶,例如如WO2017036901中所述,以及Absidia sp.脂肪酶,如WO2017005798中所述。

[0216] 合适的脂肪酶是SEQ ID NO:1的变体,其包含:

[0217] (a)取代T231R

[0218] 以及

[0219] (b)取代N233R或N233C

[0220] 以及

[0221] (c)至少三个选自E1C、D27R、N33Q、G38A、F51V、G91Q、D96E、K98L、K98I、D111A、G163K、H198S、E210Q、Y220F、D254S、

[0222] I255A和P256T的另外的置换;

[0223] 其中该位置对应于SEQ ID NO:1的位置,并且其中脂肪酶变体与具有SEQ ID NO:1的氨基酸序列的多肽具有至少90%但小于100%的序列同一性,并且其中该变体具有脂肪酶活性。

[0224] 一种优选的脂肪酶是包含下列取代的SEQ ID NO:1的变体:T231R、N233R、D27R、G38A、D96E、D111A、G163K、D254S和P256T

[0225] 一种优选的脂肪酶是包含下列取代的SEQ ID NO:1的变体:T231R、N233R、N33Q、G91Q、E210Q、I255A。

[0226] 合适的脂肪酶可从Novozymes,例如以Lipex Evity 100L、Lipex Evity200L(两种液体原料)和Lipex Evity 105T(颗粒)商购获得。这些脂肪酶与在本发明范围之外的产品Lipex 100L、Lipex 100T和Lipex Evity 100T相比具有不同的结构。

[0227] 纤维素酶:合适的纤维素酶包括源自细菌或真菌的那些。包括经化学修饰或蛋白质工程化的突变体。合适的纤维素酶包括来自芽孢杆菌属、假单胞菌属、腐质霉属、镰孢霉属、草根霉属(Thielavia)、支顶孢属(Acremonium)的纤维素酶,例如,在US 4,435,307、US 5,648,263、US 5,691,178、US 5,776,757和US 5,691,178中所公开的由特异腐质霉、嗜热毁丝菌(Myceliophthora thermophila)和尖孢镰孢菌制得的真菌纤维素酶。

[0228] 在一个方面,优选的酶包括源自微生物的内切葡聚糖酶,其表现出内切-β-1,4-葡聚糖酶活性(E.C.3.2.1.4),优选地选自以下物质:

[0229] (a)芽孢杆菌属成员的内源性细菌多肽,其具有与US 7,141,403B2中的氨基酸序列SEQ ID NO:2有至少90%、94%、97%和甚至99%的同一性的序列,优选的取代包含对应于SEQ ID NO:2的成熟多肽的位置292、274、266、265、255、246、237、224和221中的一个或多个位置,并且该变体具有纤维素酶活性;

[0230] (b)糖基水解酶,其具有对木葡聚糖和非晶形纤维素底物的酶活性,其中该糖基水解酶选自GH第5、7、12、16、44或74家族;

[0231] (c)糖基水解酶,其具有与WO09/148983中的氨基酸序列SEQ ID NO:3有至少90%、94%、97%和甚至99%的同一性的序列;

[0232] (d)变体,其表现出与WO2017106676中的SEQ ID NO:5至少70%的同一性。优选的置换包含对应于以下位置中的一个或多个位置:4、20、23、29、32、36、44、51、77、80、87、90、97、98、99、102、112、116、135、136、142、153、154、157、161、163、192、194、204、208、210、212、216、217、221、222、225、227和232;

[0233] (e)和它们的混合物。

[0234] 合适的内切葡聚糖酶以商品名Celluclean®和Whitezyme®(Novozymes A/S,Bagsvaerd,Denmark)出售。示例包括Celluclean® 5000L、Celluclean® Classic 400L、Celluclean® Classic 700T、Celluclean® 4500T、Whitezyme® 1.5T、Whitezyme® 2.0L。

[0235] 其他可商购获得的纤维素酶包括Celluzyme®、Carezyme®、Carezyme® Premium(Novozymes A/S)、Clazinase®、Puradax HA®、Revitalenz® 1000、Revitalenz® 2000(Genencor International Inc.)、KAC-500(B)®(Kao Corporation)、Biotouch® FCL、Biotouch® DCL、Biotouch® DCC、Biotouch® NCD,Biotouch® FCC、Biotouch® FLX1(AB Enzymes)。

[0236] 合适的葡聚糖酶包括内切-β-1,3-葡聚糖酶,优选地来自E.C.3.2.1.39类,优选地得自类芽孢杆菌属、食半乳聚糖卓贝尔氏黄杆菌、栖热袍菌或木霉属微生物,优选地类芽孢杆菌属或食半乳聚糖卓贝尔氏黄杆菌,最优选地类芽孢杆菌属。

[0237] 淀粉酶:优选地,本发明的组合物包含淀粉酶。合适的α-淀粉酶包括源自细菌或真菌的那些。包括经化学修饰或基因修饰的突变体(变体)。优选的碱性α-淀粉酶来源于芽孢杆菌的菌株,诸如地衣芽孢杆菌(Bacillus licheniformis)、解淀粉芽孢杆菌、嗜热脂肪芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌或其他芽孢杆菌属(Bacillus sp.),诸如芽孢杆菌属NCBI 12289、NCBI 12512、NCBI 12513、DSM 9375(USP 7,153,818)、DSM 12368、DSMZ 12649、KSM AP1378(WO 97/00324)、KSM K36或KSM K38(EP 1,022,334)。优选的淀粉酶包括:

[0238] (a)USP 5,856,164和WO99/23211、WO 96/23873、WO00/60060、WO06/002643和WO2017/192657中所述的变体,特别是相对于WO 06/002643中如SEQ ID No.12所列的AA560酶在以下位置具有一个或多个置换的变体:

[0239] 26、30、33、82、37、106、118、128、133、149、150、160、178、182、186、193、202、214、

231、246、256、257、258、269、270、272、283、295、296、298、299、303、304、305、311、314、315、318、319、339、345、361、378、383、419、421、437、441、444、445、446、447、450、461、471、482、484,这些变体优选地还包含D183*和G184*缺失。

[0240] (b)表现出与WO06/002643中的SEQ ID No.4至少85%,优选地90%同一性的变体,来自芽孢杆菌属SP722的野生型酶,尤其是在第183和184位置具有缺失的变体,以及WO 00/60060、WO2011/100410和WO2013/003659中所述的变体,尤其是相对于WO06/002643的SEQ ID No.4在以下位置具有一个或多个置换的那些变体,所述文献以引用方式并入本文:

[0241] 51、52、54、109、304、140、189、134、195、206、243、260、262、284、347、439、469、476和477。

[0242] (c)表现出与来自芽孢杆菌属707的野生型酶(US 6,093,562中的SEQ ID NO:7)至少90%的同一性的变体,特别是包含以下突变中的一个或多个突变的那些:M202、M208、S255、R172和/或M261。优选地,淀粉酶包含M202L、M202V、M202S、M202T、M202I、M202Q、M202W、S255N和/或R172Q中的一个或多个。尤其优选的是包含M202L或M202T突变的那些。基于SP707主链的另外的相关突变/缺失包含W48、A51、V103、V104、A113、R118、N125、V131、T132、E134、T136、E138、R142、S154、V165、R182、G182、H183、E190、D192、T193、I206、M208、D209、E212、V213、V214、N214、L217、R218、N219、V222、T225、T227、G229、I235、K242、Y243、S244、F245、T246、I250、S255、A256、H286、V291、T316、V317、V318、N417、T418、A419、H420、P421、I428、M429、F440、R443、N444、K445、Q448、S451、A465、N470、S472。

[0243] (d)在WO 09/149130中描述的变体,优选表现出与WO 09/149130中的SEQ ID NO:1或SEQ ID NO:2(来自嗜热脂肪芽孢杆菌(Geobacillus Stearophermophilus)的野生型酶或其截短型式)至少90%的同一性的那些。

[0244] (e)在WO10/115021中描述的变体,特别是表现出与WO10/115021中的SEQ ID NO:2(来源于芽孢杆菌属TS-23的α-淀粉酶)具有至少75%,或至少85%,或至少90%,或至少95%的那些。

[0245] (f)表现出与WO2016091688中的SEQ ID NO:1至少89%的同一性的变体,特别是在位置H183+G184处包含缺失并且还在第405位、第421位、第422位和/或第428位处包含一个或多个突变的那些。

[0246] (g)WO2014099523中描述的变体,特别是表现出与来自解凝乳类芽孢杆菌(Paenibacillus curdlanolyticus)YK9的“PcuAmylα-淀粉酶”(WO2014099523中的SEQ ID NO:3)至少60%的氨基酸序列同一性的那些。

[0247] (h)WO2014099523中描述的变体,特别是表现出与来自噬细胞菌属(Cytophaga sp.)的“CspAmy2淀粉酶”(WO2014164777中的SEQ ID NO:1和6)至少60%的氨基酸序列同一性的那些。特别是包含基于WO2014164777中SEQ ID NO:1的下列缺失和/或突变中的一个或多个缺失和/或突变的那些:R178*、G179*、T38N、N88H、N126Y、T129I、N134M、F153W、L171R、T180D、E187P、I203Y、G476K、G477E、Y303D。

[0248] (i)表现出与来自枯草芽孢杆菌的AmyE(WO2009149271中的SEQID NO:1)至少85%的同一性的变体。

[0249] (j)表现出与来自芽孢杆菌属KSM-K38的野生型淀粉酶(登录号AB051102)至少90%的同一性的变体。

[0250] (k)WO2016180748中所述的变体,特别是表现出与来自WO2016180748中的SEQ ID NO:7中的芽孢杆菌属的AAI10的成熟氨基酸序列至少80％的同一性的那些;表现出与WO2016180748中的SEQ ID NO:8中的脂环酸芽孢杆菌属(Alicyclobacillus sp)淀粉酶的成熟氨基酸序列至少80％的同一性的那些,以及表现出与WO2016180748中的SEQ ID NO:13的成熟氨基酸序列至少80％的同一性的那些,特别是包含下列突变中的一者或多者的那些:H*、N54S、V56T、K72R、G109A、F113Q、R116Q、W167F、Q172G、A174S、G184T、N195F、V206L、K391A、P473R、G476K。

[0251] (l)WO2018060216中描述的变体,特别是表现出与WO2018060216中的SEQ ID NO:4的成熟氨基酸序列(解淀粉芽孢杆菌和地衣芽孢杆菌的融合分子)至少70％的同一性的那些。特别是在位置H1、N54、V56、K72、G109、F113、R116、T134、W140、W159、W167、Q169、Q172、L173、A174、R181、G182、D183、G184、W189、E194、N195、V206、G255、N260、F262、A265、W284、F289、S304、G305、W347、K391、Q395、W439、W469、R444、F473、G476和G477处包含一个或多个置换的那些。

[0252] 优选的淀粉酶为工程化酶,其中易于漂白氧化的氨基酸中的一个或多个已被不太易于氧化的氨基酸取代。具体地,优选的是甲硫氨酸残基被任何其他氨基酸取代。具体地,优选的是最易于氧化的甲硫氨酸被取代。优选地,SEQ ID NO:11中等同于202的位置处的甲硫氨酸被取代。优选地,该位置处的甲硫氨酸被苏氨酸或亮氨酸、优选亮氨酸取代。

[0253] 合适的可商购获得的α-淀粉酶包括DURAMYL®、LIQUEZYME®、TERMAMYL®、TERMAMYL ULTRA®、NATALASE®、SUPRAMYL®、STAINZYME®、STAINZYME PLUS®、FUNGAMYL®、ATLANTIC®、ACHIEVE ALPHA®、AMPLIFY® PRIME、INTENSA®和BAN®(Novozymes A/S,Bagsvaerd,Denmark)、KEMZYM® AT 9000Biozym Biotech Trading GmbH Wehlistrasse 27b A-1200Wien Austria、RAPIDASE®、PURASTAR®、ENZYSIZE®、OPTISIZE HT PLUS®、POWERASE®、PREFERENZ S®系列(包括PREFERENZ S1000®和PREFERENZ S2000®)、PURASTAR OXAM®(DuPont.,Palo Alto,California)和KAM®(Kao,14-10Nihonbashi Kayabacho,1-chome,Chuo-ku Tokyo 103-8210,Japan)。

[0254] 优选地,组合物包含至少0.01mg、优选地约0.05mg至约10mg、更优选地约0.1mg至约6mg、特别是约0.2mg至约5mg活性淀粉酶/g组合物。

[0255] 过氧化物酶/氧化酶:合适的过氧化物酶/氧化酶包括源自植物、细菌或真菌的那些。包括经化学修饰或蛋白质工程化的突变体。可用的过氧化物酶的示例包括来自鬼伞属(Coprinus)(例如来自灰盖鬼伞(C.cinereus))的过氧化物酶及它们的变体,如WO 93/24618、WO 95/10602和WO 98/15257中所述的那些。

[0256] 可商购获得的过氧化物酶包括GUARDZYME®(Novozymes A/S)。

[0257] 果胶酸裂解酶:合适的果胶酸裂解酶包括以商品名Pectawash®、Pectaway®、X-Pect®(均得自Novozymes A/S,Bagsvaerd,Denmark)、Preferenz® F1000(DuPont Industrial Biosciences)出售的那些。

[0258] 甘露聚糖酶:该组合物优选地包含一种或多种甘露聚糖酶。如本文所用,术语“甘露聚糖酶”或“半乳甘露聚糖酶”表示以下甘露聚糖酶:其根据本领域已知定义为甘露聚糖内切-1,4-β-甘露糖苷酶,并且具有别名β-甘露聚糖酶和内切-1,4-甘露聚糖酶并催化甘露聚糖、半乳甘露聚糖、葡甘露聚糖和半乳葡甘露聚糖中的1,4-β-D-甘露糖苷键的水解。甘露聚糖酶根据酶命名法分类为EC 3.2.1.78并且属于糖基水解酶家族5、26和113。许多合适的甘露聚糖酶属于糖基水解酶家族5。可商购获得的甘露聚糖酶包括所有以商品名Mannaway® (Novozymes A/S)诸如Mannaway® 200L和Mannaway Evity 4.0T出售的那些。其他可商购获得的甘露聚糖酶包括Effectenz® M1000、Mannastar® 375、Preferenz M100和Purabrite® (均得自DuPont Industrial Biosciences)及Biotouch M7(AB Enzymes)。其他合适的甘露聚糖酶属于糖基水解酶家族26,包括WO2018191135、WO2015040159、WO2017021515、WO2017021516、WO2017021517和WO2019081515中描述的那些。甘露聚糖酶的合适混合物包括WO2019081515中描述的糖基水解酶家族5和糖基水解酶家族26甘露聚糖酶的组合。

[0259] 黄原胶降解酶:该组合物可包含一种或多种黄原胶降解酶。用于降解基于黄原胶的污渍的合适酶包括黄原胶内切葡聚糖酶,任选地与黄原胶裂解酶结合。如本文所用,术语“黄原胶内切葡聚糖酶”表示表现出内切-β-1,4-葡聚糖酶活性的酶,该酶能够任选地与合适的黄原胶裂解酶结合催化黄原胶的1,4-连接的β-D-葡萄糖聚合物主链的水解。合适的黄原胶内切葡聚糖酶在WO2013167581、WO2015181299、WO2015181292、WO2017046232、WO2017046260、WO201837062、WO201837065、WO2019038059和WO2019162000中有所描述。如本文所用,术语“黄原胶裂解酶”表示裂解黄原胶的β-D-甘露糖基-β-D-1,4-葡糖醛酸键的酶。此类酶属于E.C.4.2.2.12。合适的黄原胶裂解酶在WO2015001017、WO2018037061、WO201837064、WO2019038060、WO2019162000和WO2019038057中有所描述。

[0260] 核酸酶:优选地,该组合物包含核酸酶,诸如RNA酶或DNA酶或它们的混合物。核酸酶是能够裂解核酸的核苷酸亚单位之间的磷酸二酯键的酶。本文的核酸酶优选地为脱氧核糖核酸酶或核糖核酸酶或它们的功能性片段。所谓的功能性片段或部分是指核酸酶的催化DNA主链中磷酸二酯键的裂解的部分,并且因此是保留催化活性的核酸酶蛋白的区域。因此,它包括酶和/或变体和/或衍生物和/或同源物的功能得以维持的截短但功能性形式。

[0261] 优选地,核酸酶是脱氧核糖核酸酶,优选地选自以下类中的任一种:E.C.3.1.21.x,其中x=1、2、3、4、5、6、7、8或9,E.C.3.1.22.y,其中y=1、2、4或5,E.C.3.1.30.z,其中z=1或2,E.C.3.1.31.1以及它们的混合物。

[0262] DNA酶:合适的DNA酶包括由WO2017162836(Novozymes)中的SEQ ID NO:1、2、3、4、5、6、7、8和9定义的DNA酶的野生型和变体,和包括WO2018011277(Novozymes)中所述的那些在内的食物芽孢杆菌(Bacillus cibi)DNA酶的变体,上述文献以引用方式并入本文。优选的DNA酶如共同未决的欧洲专利申请EP18202967中所述。

[0263] RNA酶:合适的RNA酶包括由WO2018178061(Novozymes)中的SEQ ID NO:3、6、9、12、15、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、72和73定义的DNA酶的野生型和变体,上述文献以引用方式并入本文。

[0264] 氨基己糖苷酶:该组合物可包含一种或多种氨基己糖苷酶。术语氨基己糖苷酶包

括“分散蛋白”和缩写“Dsp”,其是指具有氨基己糖苷酶活性的多肽,EC 3.2.1.-该酶催化存在于微生物源污渍中的N-乙酰基-葡糖胺聚合物的β-1,6-糖苷键的水解。术语氨基己糖苷酶包括具有N-乙酰葡糖胺糖苷酶活性和β-N-乙酰葡糖胺糖苷酶活性的多肽。可根据WO2018184873中所述的测定法II来确定氨基己糖苷酶活性。合适的氨基己糖苷酶包括WO2017186936、WO2017186937、WO2017186943、WO2017207770、WO2018184873、WO2019086520、WO2019086528、WO2019086530、WO2019086532、WO2019086521、WO2019086526、WO2020002604、WO2020002608、WO2020007863、WO2020007875、WO2020008024、WO2020070063、WO2020070249、WO2020088957、WO2020088958和WO2020207944中公开的那些。由WO2020207944的SEQ ID NO:1定义的嗜糖土地芽孢杆菌氨基己糖苷酶的变体可为优选的,特别是该公布中公开的具有改善的热稳定性的变体。

[0265] 半乳聚糖酶:优选地,组合物包含半乳聚糖酶,即包含内切-β-1,6-半乳聚糖酶的细胞外聚合物降解酶。术语“内切-β-1,6-半乳聚糖酶”或“具有内切-β-1,6-半乳聚糖酶活性的多肽”是指催化聚合度(DP)高于3的1,6-3-D-低聚半乳糖水解裂解的来自糖苷水解酶家族30的内切-β-1,6-半乳聚糖酶活性(EC 3.2.1.164),以及它们在非还原末端具有4-O-甲基葡糖醛酸或葡糖醛酸酯基团的酸性衍生物。出于本公开的目的,内切-β-1,6-半乳聚糖酶活性根据WO 2015185689中的测定法I中所述的过程测定。来自EC 3.2.1.164的合适的示例描述于WO 2015185689中,诸如成熟多肽SEQ ID NO:2。

[0266] 可通过添加包含附加酶的单独酶添加剂或者包含这些附加酶中的两种或若干种或所有附加酶的组合酶添加剂来将附加酶包括在洗涤剂组合物中。这种酶添加剂可呈颗粒、液体或浆液的形式,优选地另外包含酶稳定剂。

[0267] 优选地,基于该组合物的重量计,每种附加酶将以至少0.0001重量%至约0.1重量%的纯活性酶蛋白诸如约0.0001%至约0.01%、约0.001%至约0.01%或约0.001%至约0.01%的量存在于该组合物中。

[0268] 其它酶

[0269] 酶体系可包含其它酶。合适的酶提供清洁性能和/或织物护理有益效果。其它合适的酶的示例包括但不限于半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、纤维素酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、角质素酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、地衣淀粉酶、脂氧合酶、木质素酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、麦拉宁酶、β-葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶、以及已知的淀粉酶,或它们的组合。优选的酶体系还包含常规去污酶的混合物,诸如与淀粉酶结合的蛋白酶、脂肪酶、角质酶和/或纤维素酶。去污酶在美国专利6,579,839中有更详细地描述。

[0270] 酶稳定体系:本文所述的含酶的组合物可任选地包含按组合物的重量计约0.001%至约10%,在一些示例中约0.005%至约8%,并且在其它示例中约0.01%至约6%的酶稳定体系。酶稳定体系可为与去污酶相容的任何稳定体系。在含水洗涤剂组合物包含蛋白酶的情况下,可添加可逆蛋白酶抑制剂诸如硼化合物(包括硼酸酯)、4-甲酰基苯基硼酸、苯基硼酸以及它们的衍生物、或化合物诸如甲酸钙、甲酸钠和1,2-丙二醇以进一步改善稳定性。

[0271] 助洗剂:本发明的组合物可任选地包含助洗剂。建立组合物通常包含基于组合物的总重量计至少约1%的助洗剂。液体组合物可包含按组合物的总重量计至多约10%的助

洗剂,并且在一些示例中至多约8%的助洗剂。颗粒状组合物可包含按组合物的重量计至多约30%的助洗剂,并且在一些示例中至多约5%的助洗剂。

[0272] 选自铝硅酸盐(例如沸石助洗剂,诸如沸石A、沸石P和沸石MAP)和硅酸盐的助洗剂有助于控制洗涤水中的矿物硬度,尤其是钙和/或镁,或有助于从表面去除颗粒污垢。合适的助洗剂可选自由以下项组成的组:磷酸盐,诸如多磷酸盐(例如,三聚磷酸钠),尤其是其钠盐;除了碳酸钠或倍半碳酸钠之外的碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐和碳酸盐矿物;有机一羧酸盐、二羧酸盐、三羧酸盐和四羧酸盐,尤其是酸、钠、钾或链烷醇铵盐形式的水溶性非表面活性剂羧酸盐,以及低聚或水溶性低分子量聚合物羧酸盐,包括脂族和芳族类型;以及植酸。这些可由硼酸盐补充,例如出于pH缓冲目的,或者由硫酸盐,尤其是硫酸钠和任何其它填料或载体补充,它们可能对工程化稳定表面活性剂和/或含助洗剂的组合物是重要的。其它合适的助洗剂可选自柠檬酸、乳酸、脂肪酸、聚羧酸酯助洗剂,例如丙烯酸的共聚物、丙烯酸和马来酸的共聚物、以及丙烯酸和/或马来酸与具有各种类型的附加官能团的其它合适的烯基单体的共聚物。同样适于用作本文的助洗剂的是具有链结构的合成的结晶离子交换材料或其水合物以及由以下一般酸酐形式表示的组合物:$x(M_2O) \cdot ySiO_2 \cdot zM'O$,其中M为Na和/或K,M'为Ca和/或Mg;y/x为0.5至2.0;并且z/x为0.005至1.0。

[0273] 另选地,所述组合物可基本上不含助洗剂。

[0274] 结构剂/增稠剂:合适的结构剂/增稠剂包括:

[0275] i.二亚苄基多元醇缩醛衍生物

[0276] ii.细菌纤维素

[0277] iii.经涂覆的细菌纤维素

[0278] iv.非细菌纤维素衍生的纤维素纤维

[0279] v.非聚合物结晶羟基官能材料

[0280] vi.聚合物结构剂

[0281] vii.二酰胺基胶凝剂

[0282] viii.以上物质的任何组合。

[0283] 聚合物分散剂:组合物可包含一种或多种聚合物分散剂。示例为羧甲基纤维素、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡啶-N-氧化物)、聚(乙烯基咪唑)、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。

[0284] 组合物可包含一种或多种两亲性清洁聚合物,诸如具有以下通式结构的化合物:双$((C_2H_5O)(C_2H_4O)n)(CH_3)-N^+-C_xH_{2x}-N^+-(CH_3)-bis((C_2H_5O)(C_2H_4O)n)$,其中n=20至30,并且x=3至8,或其硫酸化或磺化变体。

[0285] 组合物可包含两亲性烷氧基化的油脂清洁聚合物,该聚合物具有平衡的亲水和疏水特性,使得它们从织物和表面去除油脂颗粒。本发明的两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物的具体实施方案包含核结构和连接到该核结构的多个烷氧基化物基团。这些可包含烷氧基化的聚亚烷基亚胺,例如具有聚氧化亚乙基内部嵌段和聚氧化亚丙基外部嵌段的聚亚烷基亚胺。

[0286] 烷氧基化多胺可用于油脂和颗粒去除。此类化合物可包括但不限于乙氧基化聚亚乙基亚胺、乙氧基化六亚甲基二胺、以及它们的硫酸化形式。还可包括多丙氧基化衍生物。可将多种胺和聚亚烷基亚胺烷氧基化至各种程度。一个有用的示例是600g/mol的聚乙烯亚

胺核,其每个NH被乙氧基化至20个EO基团,并且购自BASF。

[0287] 组合物可包含具有亲水性主链的无规接枝聚合物,所述亲水性主链包含单体,例如,不饱和C_1-C_6羧酸、醚、醇、醛、酮、酯、糖单元、烷氧基单元、马来酸酐、饱和聚醇诸如甘油、以及它们的混合物;以及一条或多条疏水性侧链,例如一个或多个C_4-C_{25}烷基基团、聚亚丙基、聚亚丁基、饱和C_1-C_6一元羧酸的乙烯基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的C_1-C_6烷基酯、以及它们的混合物。此类接枝聚合物的具体示例基于聚环氧烷和乙烯基酯,特别是乙酸乙烯酯。这些聚合物通常通过在存在聚环氧烷的情况下使乙烯基酯聚合来制备,所用引发剂为过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰或过氧化二乙酰。

[0288] 组合物可包含环氧乙烷、环氧丙烷的嵌段。此类嵌段聚合物的示例包括环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷(EO/PO/EO)三嵌段共聚物,其中共聚物包含第一EO嵌段、第二EO嵌段和PO嵌段,其中第一EO嵌段和第二EO嵌段连接到PO嵌段。环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷的嵌段也可按其它方式布置,诸如(EO/PO)二嵌段共聚物、(PO/EO/PO)三嵌段共聚物。嵌段聚合物还可含有附加的环氧丁烷(BO)嵌段。

[0289] 羧酸酯聚合物—本发明的组合物还可包含一种或多种羧酸酯聚合物,诸如马来酸酯/丙烯酸酯无规共聚物或聚丙烯酸酯均聚物。在一个方面,羧酸酯聚合物为聚丙烯酸酯均聚物,其具有4,000Da至9,000Da,或6,000Da至9,000Da的分子量。

[0290] “去垢性聚合物”:本文所述的组合物可包含按组合物的重量计约0.01%至约10.0%,通常是约0.1%至约5%,在一些方面约0.2%至约3.0%的去垢性聚合物(也称为聚合物去垢剂或“SRA”)。

[0291] 去垢性聚合物通常具有亲水性链段以使疏水性纤维(诸如聚酯和尼龙)的表面亲水化,并且具有疏水性链段以沉积在疏水性纤维上,并且保持与其粘附,直至洗涤和漂洗循环完成,从而用作亲水性链段的锚定剂。这可使得用去垢剂处理后出现的污渍更易于在稍后的洗涤程序中被清洁。还据信,促进污垢的释放有助于改善或保持织物的芯吸特性。

[0292] 去垢性聚合物的结构和电荷分布可根据应用于不同的纤维或纺织物类型以及配制不同的洗涤剂或洗涤剂添加剂产品而定制。去垢性聚合物可以是直链、支链或星形的。

[0293] 去垢性聚合物还可以包括各种带电单元(例如,阴离子或阳离子单元)和/或非带电(例如非离子)单体单元。通常,当SRP与阳离子织物调理活性物质诸如季铵酯化合物组合使用时,非离子SRP可为特别优选的,以便避免SRP与阳离子活性物质之间潜在的负面相互作用。

[0294] 去垢性聚合物可包含封端部分,其在控制聚合物的分子量或改变聚合物的物理或表面活性特性方面特别有效。

[0295] 一类优选的合适的去垢性聚合物包括对苯二甲酸酯衍生的聚酯聚合物,其包含结构单元(I)和/或(II):

[0296] (I)-$[(OCHR^1\text{-}CHR^2)_a\text{-}O\text{-}OC\text{-}Ar\text{-}CO\text{-}]_d$

[0297] (II)-$[(OCHR^3\text{-}CHR^4)_b\text{-}O\text{-}OC\text{-}sAr\text{-}CO\text{-}]_e$

[0298] 其中:

[0299] a、b为1至200;

[0300] d、e为1至50;

[0301] Ar为1,4-取代的亚苯基;

[0302] sAr为在位置5被SO_3M取代的1,3-取代的亚苯基;

[0303] M为选自以下的抗衡离子:Na、Li、K、Mg/2、Ca/2、Al/3、铵、单烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵,其中烷基基团为C_1-C_{18}烷基或C_2-C_{10}羟烷基或它们的混合物;

[0304] R^1、R^2、R^3、R^4独立地选自H或C_1-C_{18}正烷基或异烷基;

[0305] 任选地,聚合物还包含一个或多个衍生自聚亚烷基二醇单烷基醚的末端基团(III),优选地选自结构(IV-a)

[0306] $-O-[C_2H_4-O]_c-[C_3H_6-O]_d-[C_4H_8-O]_e-R_7$ (IV-a)

[0307] 其中:

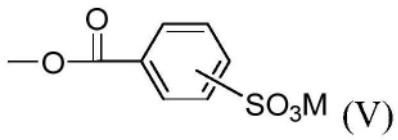
[0308] R_7为直链或支链的C_{1-30}烷基、C_2-C_{30}烯基,或具有5个至9个碳原子的环烷基基团,或C_8-C_{30}芳基基团,或C_6-C_{30}芳基烷基基团;优选C_{1-4}烷基,更优选甲基;以及

[0309] c、d和e为基于摩尔平均值独立地选自0至200的数,其中c+d+e的总和为2至500,

[0310] 其中末端基团(IV-a)的$[C_2H_4-O]$、$[C_3H_6-O]$和$[C_4H_8-O]$基团可以嵌段、交替、周期性和/或统计地排列,优选嵌段和/或统计地排列,末端基团(IV-a)的$[C_2H_4-O]$、$[C_3H_6-O]$和$[C_4H_8-O]$基团中的任一者可以连接到-R_7和/或-O。

[0311] 任选地,聚合物还包含一种或多种如EP3222647中所述的阴离子末端单元(IV)和/或(V)。其中M为选自以下的抗衡离子:Na、Li、K、Mg/2、Ca/2、Al/3、铵、单烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵,其中烷基基团为C_1-C_{18}烷基或C_2-C_{10}羟烷基或它们的混合物。

[0312] $-O-CH_2CH_2-SO_3M$ (IV)

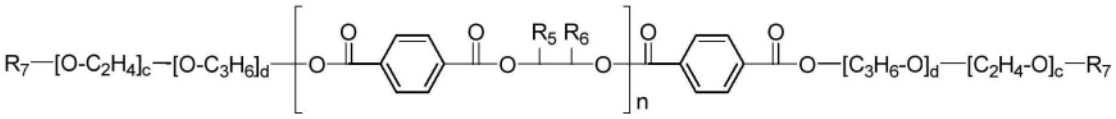
[0313] 

(V)

[0314] 任选地,该聚合物可以包含交联多官能结构单元,其具有至少三个能够进行酯化反应的官能团。官能团可以为例如酸-、醇-、酯-、酸酐-或环氧基团等。

[0315] 任选地,该聚合物可包含可用于本发明的聚酯中的其他二元羧酸或多元羧酸或其盐或其(二)烷基酯,诸如萘-1,4-二羧酸、萘-2,6-二羧酸、四氢邻苯二甲酸、偏苯三酸、二苯氧基乙烷-4,4'-二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸、2,5-呋喃二羧酸、己二酸、癸二酸、癸烷-1,10-二羧酸、富马酸、琥珀酸、1,4-环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、戊二酸、壬二酸或其盐或其(二)烷基酯,更优选其(C_1-C_4)-(二)烷基酯,以及更优选其(二)甲基酯或它们的混合物。

[0316] 优选地,合适的对苯二甲酸酯衍生的去垢性聚合物是非离子的,其不包含上述结构(II)。另外特别优选的非离子对苯二甲酸酯衍生的去垢性聚合物具有根据下式的结构:

[0317] 

[0318] 其中:

[0319] R_5和R_6独立地选自H或CH_3。更优选地,R_5和R_6中的一个为H,并且另一个为CH_3。

[0320] c、d为基于摩尔平均值独立地选自0至200的数,其中c+d的总和为2至400,

[0321] 更优选地,d为0至50,c为1至200,

[0322] 更优选地,d为1至10,c为5至150,

[0323] R_7为C_{1-4}烷基,并且更优选为甲基,

[0324] n基于摩尔平均值为1至50。

[0325] 最优选的上述合适的对苯二甲酸酯衍生的去垢性聚合物的一个示例具有R_5和R_6中的一者为H,并且另一者为CH_3;d为0;c为5-100并且R_7为甲基。

[0326] 合适的对苯二甲酸酯衍生的去垢性聚合物也可描述为磺化和未磺化的PET/POET(聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚氧乙烯对苯二甲酸酯)聚合物,两者均封端和未封端。合适的去垢性聚合物的示例包括TexCare®聚合物,包括由Clariant供应的TexCare® SRA-100、SRA-300、SRN-100、SRN-170、SRN-240、SRN-260、SRN-300、SRN UL50和SRN-325。

[0327] 其他合适的对苯二甲酸酯衍生的去垢性聚合物描述于专利WO2014019903、WO2014019658和WO2014019659中。

[0328] 另一类去垢性聚合物还包括改性纤维素。合适的改性纤维素可包括非离子改性纤维素衍生物,诸如纤维素烷基醚和纤维素羟烷基醚。此类纤维素烷基醚和纤维素羟烷基醚的示例包括甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丁基甲基纤维素。在一些实施方案中,改性纤维素可包含C_4或更高级的烃,烷基基团的优选长度可以是C_4、C_6、C_8、C_{10}、C_{12}、C_{14}、C_{16}、C_{18};合适的改性纤维素的示例描述于WO2019111948和WO2019111949中。在一些实施方案中,改性纤维素可包含另外的阳离子改性,具有另外的阳离子改性的合适的改性纤维素的示例描述于WO2019111946和WO2019111947中。

[0329] 商业去垢性聚合物的其他示例为由Rhodia提供的REPEL-O-TEX®系列聚合物,包括REPEL-O-TEX® SF、SF-2和SRP6。其他合适的去垢性聚合物为Marloquest®聚合物,诸如由Sasol供应的Marloquest® SL、HSCB、L235M B和G82。不同类型的另外合适的去垢性聚合物包括可商购获得的材料ZELCON 5126(来自DuPont)和MILEASE T(来自ICI)、Sorez100(来自ISP)。

[0330] “纤维素聚合物”:本文所述的组合物可包含按组合物的重量计约0.1%至约10%,通常是约0.5%至约7%,在一些方面约3%至约5%的纤维素聚合物。

[0331] 合适的纤维素聚合物包括烷基纤维素、烷基烷氧基烷基纤维素、羧烷基纤维素和烷基羧烷基纤维素。在一些方面,纤维素聚合物选自羧甲基纤维素、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基羧甲基纤维素、或它们的混合物。在某些方面,纤维素聚合物是羧甲基取代度为约0.5至约0.9且分子量为约100,000Da至约300,000Da的羧甲基纤维素。

[0332] 羧甲基纤维素聚合物包括Finnfix®GDA(由CP Kelko出售)、疏水改性的羧甲基纤维素,例如,以商品名Finnfix® SH1(CP Kelko)出售的羧甲基纤维素的烷基烯酮二聚体衍生物,或以商品名Finnfix®V(由CP Kelko出售)出售的嵌段羧甲基纤维素。

[0333] 附加的胺:附加的胺可在本文所述的组合物中用于增加油脂和颗粒从染污的材料中的去除。本文所述的组合物可包含按组合物的重量计约0.1%至约10%,在一些示例中约0.1%至约4%,并且在其它示例中约0.1%至约2%的附加的胺。附加的胺的非限制性示例可包括但不限于聚胺、低聚胺、三胺、二胺、五胺、四胺、或它们的组合。合适的附加的胺的具体示例包括四亚乙基戊胺、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺或它们的混合物。

[0334] 例如,烷氧基化多胺可用于油脂和颗粒去除。此类化合物可包括但不限于乙氧基化聚亚乙基亚胺、乙氧基化六亚甲基二胺、以及它们的硫酸化形式。还可包括多丙氧基化衍

生物。可将多种胺和聚亚烷基亚胺烷氧基化至各种程度。一个有用的示例是600g/mol的聚乙烯亚胺核,其每个NH被乙氧基化至20个EO基团,并且购自BASF。本文所述的组合物可包含按组合物的重量计约0.1％至约10％,并且在一些示例中约0.1％至约8％,并且在其他示例中约0.1％至约6％的烷氧基化多胺。

[0335] 烷氧基化聚羧酸酯也可用于本文的组合物中以提供油脂去除。化学上,这些材料包含聚丙烯酸酯,其每隔7-8个丙烯酸酯单元具有一个乙氧基侧链。侧链具有式-$(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$,其中m为2至3,并且n为6至12。侧链酯连接到聚丙烯酸酯“主链”,以提供“梳型”聚合物结构。分子量可变化,但是可在约2000至约50,000范围内。本文所述的组合物可包含按组合物的重量计约0.1％至约10％,并且在一些示例中约0.25％至约5％,并且在其他示例中约0.3％至约2％的烷氧基化聚羧酸酯。

[0336] 漂白化合物、漂白剂、漂白活化剂和漂白催化剂:本文所述的组合物可以含有漂白剂或漂白组合物,所述漂白组合物含有漂白剂以及一种或多种漂白活化剂。漂白剂可以基于组合物的总重量计约1％至约30％,并且在一些示例中约5％至约20％的水平存在。如果存在的话,漂白活化剂的量可为漂白组合物的约0.1％至约60％,并且在一些示例中约0.5％至约40％,所述漂白组合物包含漂白剂加上漂白活化剂。

[0337] 漂白剂的示例包括氧漂白剂、过硼酸盐漂白剂、过羧酸漂白剂及其盐、过氧漂白剂、过硫酸盐漂白剂、过碳酸盐漂白剂、以及它们的混合物。

[0338] 在一些示例中,组合物还可包含过渡金属漂白催化剂。

[0339] 除氧漂白剂以外的漂白剂也是本领域已知的,并且可以用于组合物中。它们包括例如光活化的漂白剂、或预形成的有机过酸诸如过氧羧酸或其盐,或过氧磺酸或其盐。合适的有机过酸为邻苯二甲酰亚氨基过氧己酸。如果使用的话,本文所述的组合物将通常含有按组合物的重量计约0.025％至约1.25％的此类漂白剂,并且在一些示例中包含磺酸基酞菁锌。

[0340] 增白剂:可将光学增白剂或其他增白剂或美白剂以按组合物的重量计约0.01％至约1.2％的水平掺入到本文所述的组合物中。可用于本文的商业增白剂可分类成亚类,其包括但不一定限于二苯乙烯、吡唑啉、香豆素、苯并噁唑、羧酸、次甲基花青素、5,5-二氧化二苯并噻吩、唑、5元和6元环杂环的衍生物、以及其它杂项试剂。

[0341] 在一些示例中,荧光增白剂选自由以下项组成的组:4,4’-双{[4-苯氨基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2’-二苯乙烯二磺酸二钠(增白剂15,可以商品名Tinopal AMS-GX由Ciba Geigy Corporation商购获得)、4,4’-双{[4-苯氨基-6-(N-2-双-羟乙基)-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2’-二苯乙烯二磺酸二钠(可以商品名Tinopal UNPA-GX由Ciba-Geigy Corporation商购获得)、4,4’-双{[4-苯氨基-6-(N-2-羟乙基-N-甲氨基)-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2’-二苯乙烯二磺酸二钠(可以商品名Tinopal 5BM-GX由Ciba-Geigy Corporation商购获得)。更优选地,荧光增白剂为4,4’-双{[4-苯氨基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2’-二苯乙烯二磺酸二钠。

[0342] 增白剂可以颗粒形式或作为与合适的溶剂(例如非离子表面活性剂、单乙醇胺、丙二醇)的预混物添加。

[0343] 织物调色剂:组合物可包含织物调色剂(有时被称为上色剂、上蓝剂或美白剂)。调色剂通常向织物提供蓝色或紫色色调。调色剂能够单独使用或组合使用,以产生特定的调

色色调和/或对不同的织物类型调色。这可例如通过将红色和蓝绿色染料混合以产生蓝色或紫色色调来提供。调色剂可选自任何已知化学类别的染料，包括但不限于吖啶、蒽醌类(包括多环醌类)、吖嗪、偶氮(例如，单偶氮、双偶氮、三偶氮、四偶氮、多偶氮)、包括预金属化偶氮、苯并二呋喃和苯并二呋喃酮、类胡萝卜素、香豆素、花菁、二氮杂半花菁、二苯甲烷、甲臜、半花菁、靛蓝类、甲烷、萘酰亚胺、萘醌、硝基和亚硝基、噁嗪、酞菁、吡唑类、二苯乙烯、苯乙烯基、三芳基甲烷、三苯甲烷、氧杂蒽以及它们的混合物。

[0344] 染料转移抑制剂:组合物还可包含一种或多种在清洗过程期间有效抑制染料从一种织物转移到另一种织物的材料。一般来讲，此类染料转移抑制剂可包括聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺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、酞菁锰、过氧化物酶、以及它们的混合物。如果使用，则这些试剂可以按组合物的重量计约0.0001％至约10％，在一些示例中按组合物的重量计约0.01％至约5％，并且在其它示例中按组合物的重量计约0.05％至约2％的浓度来使用。

[0345] 螯合剂:本文所述的组合物还可包含一种或多种金属离子螯合剂。合适的分子包括铜、铁和/或锰螯合剂、以及它们的混合物。此类螯合剂可选自由以下项组成的组:膦酸盐、氨基羧酸盐、氨基膦酸盐、琥珀酸盐、多官能取代的芳族螯合剂、2-羟基吡啶-N-氧化物化合物、异羟肟酸、羧甲基菊粉、以及它们的混合物。螯合剂可以酸或盐形式存在，包括其碱金属盐、铵盐、和取代的铵盐、以及它们的混合物。

[0346] 螯合剂可以按组合物的重量计约0.005重量％至约15重量％、约0.01重量％至约5重量％、约0.1重量％至约3.0重量％、或约0.2重量％至约0.7重量％、或约0.3重量％至约0.6重量％存在于本文所公开的组合物中。

[0347] 可用作螯合剂的氨基羧酸盐包括但不限于乙二胺四乙酸盐(EDTA);N-(羟乙基)乙二胺三乙酸盐(HEDTA);次氮基三乙酸盐(NTA);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(DTPA);甲基甘氨酸二乙酸(MGDA);谷氨酸二乙酸(GLDA);乙醇二甘氨酸;三亚乙基四胺六乙酸(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。

[0348] 包封物:组合物可包含包封物。在一些方面，包封物包含核、具有内表面和外表面的壳，其中壳包封核。

[0349] 在某些方面，包封物包含核和壳，其中核包含选自以下的材料:香料;增白剂;染料;驱虫剂;有机硅;蜡;风味剂;维生素;织物软化剂;皮肤护理剂，例如链烷;酶;抗菌剂;漂白剂;感觉剂;或它们的混合物;并且其中壳包含选自以下的材料:聚乙烯;聚酰胺;聚乙烯醇，任选包含其它共聚单体;聚苯乙烯;聚异戊二烯;聚碳酸酯;聚酯;聚丙烯酸酯;聚烯烃;多糖，例如藻酸盐和/或脱乙酰壳多糖;明胶;紫胶;环氧树脂;乙烯基聚合物;水不溶性无机物;硅氧烷;氨基塑料，或它们的混合物。在一些方面，在壳包含氨基塑料的情况下，氨基塑料包含聚脲、聚氨酯和/或聚脲氨酯。聚脲可包括聚甲醛脲和/或三聚氰胺甲醛。

[0350] 织物和家庭护理产品通常适合于:(a)成品纺织物的护理、成品纺织物的清洁、成品纺织物的卫生处理、成品纺织物的消毒、洗涤剂、去污剂、软化剂、织物增强剂、去污或成品纺织物处理、洗涤前和洗涤后处理、洗衣机清洁和维护，其中成品纺织物旨在包括衣物和由布制成的物品;(b)在自动、机器内洗涤中对盘碟、眼镜、陶器、烹饪锅、平底锅、器皿、刀叉餐具等的护理，包括用于洗碗机、所用水及其内容物的洗涤剂、初步处理后和机器清洁和维

护产品;或(c)人工手洗餐具洗涤剂。

[0351] 织物和家庭护理产品通常包含附加的织物和家庭护理成分,诸如上文更详细描述的那些。

[0352] 液体衣物洗涤剂组合物。织物和家庭护理产品可以是衣物洗涤剂组合物,诸如液体衣物洗涤剂组合物。合适的液体衣物洗涤剂组合物可以包含非皂表面活性剂,其中该非皂表面活性剂包括阴离子非皂表面活性剂和非离子表面活性剂。衣物洗涤剂组合物可包含按衣物洗涤剂组合物的重量计10%至60%或20%至55%的非皂表面活性剂。非皂阴离子表面活性剂比非离子表面活性剂为1:1至20:1、1.5:1至17.5:1、2:1至15:1、或2.5:1至13:1。合适的非皂阴离子表面活性剂包括直链烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐或它们的混合物。直链烷基苯磺酸盐与烷基硫酸盐的重量比可为1:2至9:1、1:1至7:1、1:1至5:1、或1:1至4:1。合适的直链烷基苯磺酸盐为C_{10}-C_{16}烷基苯磺酸、或C_{11}-C_{14}烷基苯磺酸。合适的烷基硫酸盐阴离子表面活性剂包括烷氧基化烷基硫酸盐、非烷氧基化烷基硫酸盐以及它们的混合物。优选地,HLAS表面活性剂包含大于50%的C_{12},优选大于60%,优选大于70%的C_{12},更优选大于75%的C_{12}。合适的烷氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂包括乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂。合适的烷基硫酸盐阴离子表面活性剂包括乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂,该乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的摩尔平均乙氧基化度为1至5、1至3或2至3。烷基烷氧基化硫酸盐可以具有宽烷氧基分布或峰值烷氧基分布。AES的烷基部分平均可包含13.7至约16或13.9至14.6个碳原子。至少约50%或至少约60%的AES分子可包含具有14或更多个碳原子,优选14至18或14至17或14至16或14至15个碳原子的烷基部分。烷基硫酸盐阴离子表面活性剂可包含非乙氧基化烷基硫酸盐和乙氧基化烷基硫酸盐,其中该乙氧基化烷基硫酸盐的摩尔平均乙氧基化度为1至5、1至3或2至3。烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的烷基级分可衍生自脂肪醇、羰基合成醇、格尔伯特醇或它们的混合物。优选的烷基硫酸盐包括任选乙氧基化的醇硫酸盐,其包括2-烷基支链伯醇硫酸盐,尤其是2-支链C_{12-15}伯醇硫酸盐,直链伯醇硫酸盐,尤其是直链C_{12-14}伯醇硫酸盐,以及它们的混合物。衣物洗涤剂组合物可包含按衣物洗涤剂组合物的重量计10%至50%或15%至45%或20%至40%或30%至40%的非皂阴离子表面活性剂。

[0353] 合适的非离子表面活性剂可选自宽或窄范围的醇烷氧基化物、羰基合成醇烷氧基化物、格尔伯特醇烷氧基化物、烷基酚醇烷氧基化物或它们的混合物。衣物洗涤剂组合物可包含按液体衣物洗涤剂组合物的重量计0.01%至10%、0.01%至8%、0.1%至6%或0.15%至5%的非离子表面活性剂。

[0354] 衣物洗涤剂组合物包含按衣物洗涤剂组合物的重量计1.5%至20%或2%至15%或3%至10%或4%至8%的皂诸如脂肪酸盐。此类皂可以是胺中和的,例如使用链烷醇胺如单乙醇胺。

[0355] 衣物洗涤剂组合物可包含选自包含以下各项的组的助剂成分:包括柠檬酸盐的助洗剂、酶、漂白剂、漂白催化剂、染料、调色染料、无色染料、增白剂、包括烷氧基化聚胺和聚乙烯亚胺的清洁聚合物、两亲共聚物、去垢性聚合物、表面活性剂、溶剂、染料转移抑制剂、螯合剂、二胺、香料、包封的香料、聚羧酸酯、结构剂、pH修整剂、抗氧化剂、抗菌剂、抗微生物剂、防腐剂以及它们的混合物。

[0356] 衣物洗涤剂组合物可具有2至11或6.5至8.9或7至8的pH,其中衣物洗涤剂组合物

的pH以在20℃下在去离子水中产品浓度为10％时来测定。

[0357] 液体衣物洗涤剂组合物可为牛顿或非牛顿的,优选非牛顿的。

[0358] 对于液体衣物洗涤剂组合物,组合物可包含按液体洗涤剂组合物的重量计5％至99％或15％至90％或25％至80％的水。

[0359] 根据本发明的洗涤剂组合物可以是液体衣物洗涤剂组合物。以下是示例性液体衣物洗涤剂调配物。优选地,液体衣物洗涤剂组合物包含按洗涤处理组合物的重量计基于0.1％和4.0％之间,优选介于0.5％和3％之间,更优选介于1％和2.5％之间的根据本发明的硫酸化酯胺。

[0360] 表1

[0361]

原材料	组合物 1 重量%	组合物 2 重量%	组合物 3 重量%	组合物 4 重量%
支链烷基硫酸盐	0.0	5.3	0.0	5.3
月桂基硫酸钠	0.0	3.0	0.0	3.0
直链烷基苯磺酸盐	18.0	5.0	6.0	5.0
AE3S 乙氧基化烷基硫酸盐，平均乙氧基化度为 3	5.0	0.0	1.3	0.0
C25AES 乙氧基化烷基硫酸盐，平均乙氧基化度为 2.5[1]	0.0	3.0	1.4	0.0
氧化胺	0.7	1.0	0.4	0.8
C24 烷基乙氧基化物（EO7）	8.4	0.0	12.9	5.0
C24 烷基乙氧基化物（EO9）	0.0	8.7	0.0	3.7
C45 烷基乙氧基化物（EO7）	0.0	2.7	0.0	2.7
柠檬酸	2.9	2.3	0.7	2.3
棕榈仁脂肪酸	0.0	1.0	0.0	1.0

[0362]

拔顶仁脂肪酸	2.9	0.0	2.3	0.0
甘露聚糖酶	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017
Pectawash	0.00342	0.00342	0.00342	0.00342
淀粉酶	0.00766	0.00766	0.00766	0.00766
蛋白酶	0.07706	0.07706	0.07706	0.07706
核酸酶[3]	0.010	0.01	0.01	0.01
四硼酸钠	0.0	1.7	0.0	1.7
MEA—硼酸盐	0.0	0.0	0.8	0.0
甲酸钙/甲酸钠	0.0	0.04	0.01	0.04
氯化钠/氯化钙	0.04	0.02	0.03	0.02
乙氧基化聚乙烯亚胺[2]	0.0	2.0	1.1	2.0
两亲性接枝共聚物	1.5	0.0	0.0	0.0
乙氧基化-丙氧基化聚乙烯亚胺	0.0	2.0	0.8	2.0
两性离子聚胺	0.5	0.0	0.0	0.0
非离子聚对苯二甲酸酯	1.0	1.0	1.0	1.0
本发明的聚合物	1.0	2.0	1.5	2.5
DTPA	0.0	0.1	0.2	0.1
EDDS	0.1	0.0	0.0	0.0
GLDA	0.4	0.3	0.1	0.0
MGDA	0.2	0.0	0.0	0.5
二乙烯三胺五甲叉膦酸（DTPMP）	1.1	0.0	0.0	0.0
荧光增白剂[8]	0.06	0.22	0.03	0.15
乙醇	0.7	1.9	0.0	1.9
丙二醇	5.5	5.5	0.33	5.5
山梨醇	0.01	0.01	0.0	0.01
单乙醇胺	0.2	0.2	0.6	0.2
DETA	0.1	0.08	0.0	0.08
抗氧化剂 1	0.0	0.1	0.1	0.1
抗氧化剂 2	0.1	0.0	0.0	0.0
卫生剂	0.0	0.0	0.05	0.0
NaOH	4.7	4.7	1.1	4.7
NaCS	3.2	1.7	3.2	1.7
氢化蓖麻油	0.2	0.1	0.12	0.1
美观染料	0.10	0.01	0.006	0.01
无色染料	0.05	0.01	0.0	0.01
香料	2.0	1.3	0.5	1.3
香料微胶囊	0.5	0.05	0.1	0.05
有机硅消泡剂[7]	0.02	0.01	0.0	0.01
苯氧基乙醇	0.002	0.01	0.0	0.01
调色染料	0.01	0.1	0.05	0.1
水和杂项	余量	余量	余量	余量

[0363] 上标编号的描述：

[0364] 1C12-15E02.5S烷基乙氧基硫酸盐,其中AES的烷基部分包含约13.9至14.6个碳原子。

[0365] 2可从BASF商购获得的PE-20

[0366] 3核酸酶如共同未决的欧洲专利申请19219568.3中要求保护的

[0367] 4抗氧化剂1是3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸甲酯[6386-38-5]

[0368] 5抗氧化剂2为可从BASF商购获得的Tinogard TS

[0369] 6卫生剂为可从BASF商购获得的Tinosan HP 100试剂

[0370] 7Dow Corning提供的消泡剂共混物80％-92％乙基甲基,甲基(2-苯基丙基)硅氧烷;5％-14％的MQ树脂的硬脂酸辛酯溶液;3％-7％的改性二氧化硅。

[0371] 8荧光增白剂为4,4'-双{[4-苯胺基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠或2,2'-([1,1'-联苯基]-4,4'-二基二-2,1-乙烯二基)双苯磺酸二钠盐。

[0372] 水溶性单位剂量制品。

[0373] 织物和家庭护理产品可为水溶性单位剂量制品。水溶性单位剂量制品包括被定向成产生至少一个单位剂量内部隔室的至少一个水溶性膜,其中该至少一个单位剂量内部隔室包含洗涤剂组合物。水溶性膜优选包含聚乙烯醇均聚物或聚乙烯醇共聚物,例如聚乙烯醇均聚物和/或聚乙烯醇共聚物的共混物,例如选自磺化和羧化阴离子聚乙烯醇共聚物,特别是羧化阴离子聚乙烯醇共聚物的共聚物,例如聚乙烯醇均聚物和羧化阴离子聚乙烯醇共聚物的共混物。在一些示例中,水溶性膜为由Monosol以贸易参考M8630、M8900、M8779、M8310供应的那些。洗涤剂产品包括洗涤剂组合物,更优选衣物洗涤剂组合物。优选地,封装在水溶性单位剂量制品中的衣物洗涤剂组合物包含按洗涤剂组合物的重量计0.1％至8％,优选0.5％至7％,更优选1.0％至6.0％的本发明的硫酸化酯胺。优选地,可溶性单位剂量衣物洗涤剂组合物包含非皂表面活性剂,其中非皂表面活性剂包括阴离子非皂表面活性剂和非离子表面活性剂。更优选地,衣物洗涤剂组合物包含按衣物洗涤剂组合物的重量计10％至60％之间或20％至55％之间的非皂表面活性剂。非皂阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比优选地为1:1至20:1、1.5:1至17.5:1、2:1至15:1或2.5:1至13:1。非皂阴离子表面活性剂优选包含直链烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐或它们的混合物。直链烷基苯磺酸盐与烷基硫酸盐的重量比优选为1:2至9:1、1:1至7:1、1:1至5:1、或1:1至4:1。示例性直链烷基苯磺酸盐为C_{10}-C_{16}烷基苯磺酸、或C_{11}-C_{14}烷基苯磺酸。本文中所谓的“直链”意指烷基基团是直链的。示例性烷基硫酸盐阴离子表面活性剂可包含烷氧基化烷基硫酸盐或非烷氧基化烷基硫酸盐或它们的混合物。示例性烷氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂包括乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂。示例性烷基硫酸盐阴离子表面活性剂可包含乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂,该乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的摩尔平均乙氧基化度为1至5、1至3或2至3。示例性烷基硫酸盐阴离子表面活性剂可包含非乙氧基化烷基硫酸盐和乙氧基化烷基硫酸盐,其中该乙氧基化烷基硫酸盐的摩尔平均乙氧基化度为1至5、1至3或2至3。示例性烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的烷基级分衍生自脂肪醇、羰基合成醇、格尔伯特醇或它们的混合物。优选地,衣物洗涤剂组合物包含按衣物洗涤剂组合物的重量计10％至50％之间、15％至45％之间、20％至40％之间或30％至40％之间的非皂阴离子表面活性剂。在一些示例中,非离子表面活性剂选自醇烷氧基化物、羰基合成醇烷氧基化物、格尔伯特醇烷氧基化物、烷基酚醇烷氧基化物或它们的混合物。优选地,衣物洗涤剂组合物包含按液体衣物洗涤剂组合物的重量计0.01％至10％之间或0.01％至8％之间或0.1％至6％之间或0.15％至5％之间的非离子表面活性剂。在一些示例中,衣物洗涤剂组合物包含按衣物洗涤剂组合物的重量计介于1.5％和20％之间、介于2％和15％之间、介于3％和10％之间、或介于4％和8％之间的皂,在一些示例中为脂肪酸盐,在一些示例中为胺中和的脂肪酸

盐,其中在一些示例中,胺为链烷醇胺,优选单乙醇胺。优选地,液体衣物洗涤剂组合物包含按液体衣物洗涤剂组合物的重量计少于15%或少于12%的水。优选地,衣物洗涤剂组合物包含按液体衣物洗涤剂组合物的重量计10%至40%、或15%至30%的非水性溶剂,所述非水性溶剂选自1,2-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、甘油、山梨醇、聚乙二醇或它们的混合物。优选地,液体衣物洗涤剂组合物包含按洗涤剂组合物的重量计0.1%至10%,优选地0.5%至8%的另外的去垢性聚合物,优选地选自以下的组:非离子和/或阴离子改性的聚酯对苯二甲酸酯去垢性聚合物,诸如以Texcare商标购自Clariant的那些;两亲性接枝聚合物,诸如基于聚环氧烷和乙烯基酯的那些;聚烷氧基化聚乙烯亚胺;以及它们的混合物。优选地,液体洗涤剂组合物还包含0.1%至10%,优选1%至5%的螯合剂。在一些示例中,衣物洗涤剂组合物包含选自包含以下各项的组的助剂成分:包括柠檬酸盐的助洗剂、酶、漂白剂、漂白催化剂、染料、调色染料、增白剂、包括(两性离子)烷氧基化聚氨的清洁聚合物、表面活性剂、溶剂、染料转移抑制剂、香料、包封的香料、聚羧酸酯、结构剂、pH修整剂以及它们的混合物。优选地,衣物洗涤剂组合物具有6至10之间、6.5至8.9之间或7至8之间的pH,其中衣物洗涤剂组合物的pH以在20℃下在去离子水中产品浓度为10%时来测定。当处于液体时,衣物洗涤剂组合物可为牛顿或非牛顿的,优选非牛顿的。

[0374] 以下为示例性的水溶性单位剂量制剂。组合物可为单室水溶性单位剂量制品的一部分,或可在多个隔室上分离,获得低于“跨隔室平均”的完整制品组合物。该组合物被包封在基于聚乙烯醇的水溶性物质中,该聚乙烯醇包含聚乙烯醇均聚物和阴离子(例如羧化聚乙烯醇共聚物)的共混物。

[0375] 表2

[0376]

成分	组合物4 (重量%)
脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，C_{12-14}平均乙氧基化度为7	3.8
Lutensol XL100	0.5
直链C_{11-14}烷基苯磺酸盐	24.6
AE3S乙氧基化烷基硫酸盐，平均乙氧基化度为3	12.5
柠檬酸	0.7
棕榈仁脂肪酸	5.3
核酸酶*（活性蛋白质重量%）	0.01
蛋白酶（活性蛋白质重量%）	0.07
淀粉酶（活性蛋白质重量%）	0.005
木葡聚糖酶（活性蛋白质重量%）	0.005
甘露聚糖酶（活性蛋白质重量%）	0.003
乙氧基化聚乙烯亚胺（Lutensol FP620 - PEI600EO20）	1.4
两亲性接枝共聚物**	1.6
两性离子聚胺（Lutensit Z96）	1.5
阴离子聚酯对苯二甲酸酯（Texcare SRA300）	0.6
本发明的聚合物	3.0
HEDP	2.2
增白剂49	0.4
硅氧烷消泡剂	0.3
调色染料	0.05
1,2-丙二醇	11.0

[0377]

甘油	4.7
DPG（双丙二醇）	1.7
TPG（三丙二醇）	0.1
山梨醇	0.1
单乙醇胺	10.2
K_2SO_3	0.4
$MgCl_2$	0.3
水	10.5
氢化蓖麻油	0.1
香料	2.1
美观染料和微量组分	余量至100
pH（在20℃下在去离子水中10%的产品浓度）	7.4

[0378] 上标的描述：

[0379] *核酸酶如共同未决的欧洲专利申请19219568.3中要求保护的

[0380] **聚乙二醇接枝聚合物，包含聚乙二醇主链(Pluriol E6000)和疏水性乙酸乙烯酯侧链，包含40重量%的聚乙二醇主链聚合物的聚合物体系和60重量%的接枝乙酸乙烯酯侧链的聚合物体系

[0381] 手洗餐具洗涤液体组合物。

[0382] 织物和家庭护理产品可以是餐具洗涤剂组合物，例如手洗餐具洗涤剂组合物，更优选液体手洗餐具洗涤剂组合物。优选地，液体手洗餐具洗涤剂组合物包含按洗涤剂组合物的重量计0.1％至5.0％，优选0.5％至4％，更优选1.0％至3.0％的本发明的硫酸化酯胺。液体手洗餐具洗涤剂组合物优选为含水组合物，其包含按总组合物的重量计50％至90％，优选60％至75％的水。优选地，本发明的洗涤剂组合物的pH(测量为20℃下去离子水中的10％产品浓度)被调节至在3与14之间、更优选在4与13之间、更优选在6与12之间，并且最优选在8与10之间。本发明的组合物可以是牛顿或非牛顿的，优选牛顿的。优选地，组合物的粘度为10mpa·s至10,000mpa·s，优选100mpa·s至5,000mpa·s，更优选地300mpa·s至2,000mpa·s，或最优选500mpa·s至1,500mpa·s，或者它们的组合。粘度在20℃下用布氏RT粘度计使用转子31测量，其中粘度计的RPM被调节以实现40％至60％之间的扭矩。

[0383] 该组合物包含按总组合物的重量计5％至50％，优选8％至45％，更优选15％至40％的表面活性剂体系。表面活性剂体系优选地包含按表面活性剂体系的重量计60％至90％，更优选70％至80％的阴离子表面活性剂。烷基硫酸化阴离子表面活性剂是优选的，特别是选自由以下组成的组的那些：烷基硫酸盐、烷基烷氧基硫酸盐，优选烷基乙氧基硫酸盐以及它们的混合物。烷基硫酸化阴离子表面活性剂优选地具有8至18，优选10至14，更优选12至14，最优选12至13个碳原子的平均烷基链长度。烷基硫酸化阴离子表面活性剂优选地具有小于5，优选小于3，更优选0.5至2.0，最优选0.5至0.9的平均烷氧基化度，优选乙氧基化度。烷基硫酸盐阴离子表面活性剂优选地具有超过10％，优选超过20％，更优选超过30％，甚至更优选30％至60％之间，最优选30％至50％之间的重均支化度。合适的抗衡离子包括碱金属阳离子、碱土金属阳离子、链烷醇铵或铵或取代铵，但优选钠。可商购获得的烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的合适示例包括由Shell以商标名Neodol®销售的醇衍生的那些，或由Sasol以商标名Lial®、Isalchem®和Safol®销售的那些，或由The Procter&

Gamble Chemicals company生产的一些天然醇。

[0384] 表面活性剂体系优选地包含按液体手洗餐具洗涤剂组合物的重量计0.1％至20％,更优选0.5％至15％,并且尤其是2％至10％的辅助表面活性剂。优选的辅助表面活性剂选自两性表面活性剂、两性离子表面活性剂以及它们的混合物。阴离子表面活性剂与辅助表面活性剂的重量比可为1:1至8:1,优选2:1至5:1,更优选2.5:1至4:1。辅助表面活性剂优选地为两性表面活性剂,更优选为氧化胺表面活性剂。优选地,氧化胺表面活性剂选自由以下组成的组:烷基二甲基氧化胺、烷基酰氨基丙基二甲基氧化胺以及它们的混合物,最优选C_{12}-C_{14}烷基二甲基氧化胺。合适的两性离子表面活性剂包括甜菜碱表面活性剂,优选椰油酰胺丙基甜菜碱。

[0385] 优选地,本发明的组合物的表面活性剂体系还包含按表面活性剂体系的重量计1％至25％,优选1.25％至20％,更优选1.5％至15％,最优选1.5％至5％的非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂可选自由以下组成的组:烷氧基化非离子表面活性剂、烷基多葡糖苷(“APG”)表面活性剂以及它们的混合物。合适的烷氧基化非离子表面活性剂可以为直链或支链的、伯烷基烷氧基化的或仲烷基烷氧基化的,优选烷基乙氧基化的非离子表面活性剂,在其烷基链中包含平均9至15、优选10至14个碳原子,并且每摩尔醇平均包含5至12个,优选6至10个,最优选7至8个环氧乙烷单元。最优选地,烷基多葡糖苷表面活性剂具有在10至16,优选在10至14之间,最优选在12至14之间的平均烷基碳链长度,其中平均聚合度在0.5至2.5之间,优选在1至2之间,最优选在1.2至1.6之间。C_8-C_{16}烷基多葡糖苷可从几家供应商处商购获得(例如,来自Seppic Corporation的Simusol®表面活性剂;以及来自BASF Corporation的Glucopon® 600CSUP、Glucopon® 650EC、Glucopon® 600CSUP/MB和Glucopon® 650EC/MB)。

[0386] 本文的液体手洗盘碟洗涤剂组合物可任选地包含许多其他助剂成分,诸如助洗剂(例如,优选柠檬酸盐)、螯合剂(例如,优选GLDA)、调理聚合物、包括聚烷氧基化聚亚烷基亚胺的清洁聚合物、表面改性聚合物、污垢絮凝聚合物、包括EO-PO-EO三嵌段共聚物的起泡聚合物、包括环状聚胺的油脂清洁胺、结构剂、润肤剂、湿润剂、皮肤焕新活性物质、酶、羧酸、擦洗颗粒、漂白剂和漂白活化剂、香料、恶臭控制剂、颜料、染料、遮光剂、珠粒、珠光剂颗粒、微胶囊、有机溶剂、无机阳离子如碱土金属(诸如Ca/Mg-离子)、抗菌剂、防腐剂、粘度调节剂(例如盐,诸如NaCl,以及其他一价、二价和三价盐)以及pH调节剂和缓冲剂(例如羧酸如柠檬酸、HCl、NaOH、KOH、链烷醇胺、磷酸和磺酸、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、咪唑等)。

[0387] 以下是示例性液体手洗盘碟洗涤剂调配物。调配物可以通过单独组分的标准混合来制备。

[0388] 表3

[0389]

作为100％活性物质	组合物5(重量％)
C1213AE0.6S阴离子表面活性剂(平均支化度:37.84％)	19.6
C1214二甲基氧化胺	6.5
醇乙氧基化物非离子表面活性剂(Neodol 91/8)	1.0
烷氧基化聚乙烯亚胺(PEI600E024P016)	0.2

本发明的聚合物	0.1-3.0
乙醇	2.4
NaCl	0.7
聚丙二醇(MW2000)	0.9
水+微量组分(香料、染料、防腐剂)	余量至100
pH(以在去离子水中产品浓度为10%时—用NaOH调整)	9.0

[0390] 自由流动的固体颗粒状衣物洗涤剂组合物。

[0391] 织物和家庭护理产品可以是自由流动的固体颗粒状衣物洗涤剂组合物。以下是示例性自由流动的固体颗粒状衣物洗涤剂组合物。

[0392] 表4

[0393]

成分	组合物 6（重量%）
阴离子去污表面活性剂（诸如烷基苯磺酸盐、烷基乙氧基化硫酸盐以及它们的混合物）	8 重量%至 15 重量%
非离子去污表面活性剂（诸如烷基乙氧基化醇）	0.1 重量%至 4 重量%
阳离子去污表面活性剂（诸如季铵化合物）	0 重量%至 4 重量%
其他去污表面活性剂（诸如两性离子去污表面活性剂、两性表面活性剂以及它们的混合物）	0 重量%至 4 重量%
羧酸盐聚合物（诸如马来酸和丙烯酸的共聚物和/或包含醚部分和磺酸根部分的羧酸盐聚合物）	0.1 重量%至 4 重量%
聚乙二醇聚合物（诸如包含聚乙酸乙烯酯侧链的聚乙二醇聚合物）	0 重量%至 4 重量%
聚酯去垢性聚合物（诸如 Repel-o-tex 和/或 Texcare 聚合物）	0 重量%至 2 重量%
纤维素聚合物（诸如羧甲基纤维素、甲基纤维素以及它们的组合）	0.5 重量%至 2 重量%
本发明的聚合物	0.1 重量%至 4 重量%
其他聚合物（诸如护理聚合物）	0 重量%至 4 重量%
沸石助洗剂和磷酸盐助洗剂（诸如沸石 4A 和/或三聚磷酸钠）	0 重量%至 4 重量%
其他共助洗剂（诸如柠檬酸钠和/或柠檬酸）	0 重量%至 3 重量%
碳酸盐（诸如碳酸钠和/或碳酸氢钠）	0 重量%至 20 重量%
硅酸盐（诸如硅酸钠）	0 重量%至 10 重量%
填料（诸如硫酸钠和/或生物填料）	10 重量%至 70 重量%
过氧化氢源（诸如过碳酸钠）	0 重量%至 20 重量%
漂白活化剂（诸如四乙酰基乙二胺(TAED)和/或壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)）	0 重量%至 8 重量%
漂白催化剂（诸如基于过氧亚胺正离子的漂白催化剂和/或过渡金属漂白催化剂）	0 重量%至 0.1 重量%
其他漂白剂（诸如还原漂白剂和/或预形成的过酸）	0 重量%至 10 重量%
光漂白剂（诸如磺化酞菁锌和/或磺化酞菁铝）	0 重量%至 0.1 重量%
螯合剂（诸如乙二胺-N'N'-二琥珀酸(EDDS)和/或羟基乙烷二膦酸(HEDP)）	0.2 重量%至 1 重量%
调色剂（诸如直接紫 9、66、99、酸性红 50、溶剂紫 13 以及它们的任何组合）	0 重量%至 1 重量%
增白剂（C.I.荧光增白剂 260 或 C.I.荧光增白剂 351）	0.1 重量%至 0.4 重量%
蛋白酶（诸如 Savinase、Savinase Ultra、Purafect、FN3、FN4 以及它们的任何组合）	0.1 重量%至 0.4 重量%

[0394]

淀粉酶（诸如 Termamyl、Termamyl ultra、Natalase、Optisize、Stainzyme、Stainzyme Plus 以及它们的任何组合）	0 重量%至 0.2 重量%
纤维素酶（诸如 Carezyme 和/或 Celluclean）	0 重量%至 0.2 重量%
脂肪酶（诸如 Lipex、Lipolex、Lipoclean 以及它们的任何组合）	0 重量%至 1 重量%
其他酶（诸如木葡聚糖酶、角质酶、果胶酸裂解酶、甘露聚糖酶、漂白酶）	0 重量%至 2 重量%
织物软化剂（诸如蒙脱石粘土和/或聚二甲基硅氧烷(PDMS)）	0 重量%至 15 重量%
絮凝剂（诸如聚环氧乙烷）	0 重量%至 1 重量%
抑泡剂（诸如有机硅和/或脂肪酸）	0 重量%至 4 重量%
香料（诸如香料微胶囊、喷涂香料、淀粉包封的香料谐香剂、载有香料的沸石、以及它们的任何组合）	0.1 重量%至 1 重量%
美观（诸如有色皂环和/或有色斑点/条粒）	0 重量%至 1 重量%
杂项	余量至 100 重量%

[0395] 使用方法

[0396] 本发明包括一种用于清洁目标表面的方法。如本文所用，“目标表面”可包括诸如织物、盘碟、玻璃、以及其他烹饪表面、硬质表面、毛发或皮肤的此类表面。如本文所用，“硬质表面”包括在典型的家中发现的硬质表面，诸如硬木、瓷砖、陶瓷、塑料、皮革、金属、玻璃。此类方法包括以下步骤：使包含改性多元醇化合物的组合物以纯净形式或在洗涤液中稀释的形式与目标表面的至少一部分接触，然后任选地漂洗目标表面。优选地，在前述任选的漂洗步骤之前对目标表面进行洗涤步骤。就本发明目的而言，洗涤包括但不限于擦洗、擦拭和机械搅拌。

[0397] 如本领域技术人员将会理解的，本发明的清洁组合物理想地适用于家庭护理(硬质表面清洁组合物)和/或衣物洗涤应用。

[0398] 在跨越约3至约11的广泛范围的pH中，选择该组合物溶液pH，以使其最适合待清洁的目标表面。对于个人护理如皮肤和毛发清洁，此类组合物的pH优选具有约5至约8的pH，对于衣物洗涤清洁组合物，优选具有约5至约11的pH。所述组合物优选以溶液中约200ppm至约10,000ppm的浓度使用。水温优选在约5℃至约100℃的范围内。

[0399] 为了用于衣物洗涤清洁组合物，优选在溶液(或洗涤液体)中以约200ppm至约10000ppm的浓度使用组合物。水温优选地在约5℃至约60℃的范围内。水与织物的比率优选为约1:1至约20:1。

[0400] 该方法可包括使浸渍有本发明的组合物的实施方案的非织造基底接触的步骤。如本文所用，“非织造基底”可包括具有合适基重、厚度(厚)、吸收率和强度特征的任何常规样式的非织造片材或纤维网。合适的可商购获得的非织造基底的示例包括由DuPont以商品名SONTARA®出售以及由James River Corp.以商品名POLYWEB®出售的那些。

[0401] 如本领域技术人员将会所理解的，本发明的清洁组合物理想地适用于液体餐具清洁组合物。用于使用本发明的液体餐具组合物的方法包括以下步骤：使染污的餐具与有效量(通常约0.5ml至约20ml)(每25个经处理的餐具)的稀释在水中的本发明的液体餐具清洁组合物接触。

实施例

[0402] 合成实施例:

[0403] 按照所述的程序,执行以下实施例,并且获得所示的结果(也参见表5):

[0404] 实施例1

[0405] HMDA+1 PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团

[0406] (HMDA+1PO/NH+0.25己内酯/NH+8PO/NH)

[0407] 实施例1a:HMDA+1 PO/mol NH官能团

[0408] 将245.0g六亚甲基二胺和12.3g水装入2l高压釜中。将反应器用氮气吹扫三次并加热到110℃。在10小时内添加489.8g环氧丙烷。为了完成反应,使反应混合物在110℃下再反应5小时。在90℃下真空去除挥发性化合物。获得粘稠的黄色油(730.0g)。$CDCl_3$中的^{1}H-NMR指示完全转化。

[0409] 实施例1b:HMDA+1 PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团

[0410] 在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却器的3颈反应容器中,放入278.8g六亚甲基二胺+1PO/mol NH官能团(实施例1a)并加热到110℃。在10分钟内添加91.3g己内酯。将反应混合物加热到160℃并在160℃下搅拌8小时。获得370.0g的棕色粘稠油。MeOD中的^{1}H-NMR指示己内酯的完全转化。

[0411] 实施例1c:HMDA+1 PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团

[0412] 在2l高压釜中,放入185.1g六亚甲基二胺+1PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团(实施例1b)和1.9g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在12小时内分批添加743.4g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得927.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确认身份。

[0413] 实施例2

[0414] HMDA+1 PO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团。

[0415] (HMDA+1 PO/NH+0.5己内酯/NH+8 PO/NH)

[0416] 实施例2a:HMDA+1 PO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却器的3颈反应容器中,放入139.4g六亚甲基二胺+1PO/mol NH官能团(实施例1a)并加热到70℃。在15分钟内添加91.3g己内酯。将反应混合物加热到160℃并在160℃下搅拌8小时。获得223.0g的橙色粘稠油。MeOD中的^{1}H-NMR指示己内酯的完全转化。

[0417] 实施例2b:HMDA+1 PO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团+8PO/mol NH官能团

[0418] 在2l高压釜中,放入115.4g六亚甲基二胺+1PO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团(实施例2a)和1.0g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在6小时内分批添加371.7g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得490.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确认身份。

[0419] 实施例3

[0420] EDA+1 PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团。

[0421] (EDA+1PO/NH+0.25己内酯/NH+8PO/NH)

[0422] 实施例3a:EDA+1 PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团

[0423] 在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却器的3颈反应容器中,放入146.2g乙二胺+1PO/mol NH官能团(Quadrol L,购自BASF)并加热到40℃。在5分钟内添加57.1g己内酯。将反应混合物加热到160℃并在160℃下搅拌8小时。获得202.0g的橙色粘稠油。MeOD中的^{1}H-NMR指示己内酯的98.5%转化。

[0424] 实施例3b:EDA+1PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团+8PO/mol NH官能团

[0425] 在2l高压釜中,放入101.6g乙二胺+1PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团(实施例3a)和1.1g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在8小时内分批添加464.6g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得570.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确认身份。

[0426] 实施例4

[0427] HMDA+1 EO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团。

[0428] (HMDA+1EO/NH+0.25己内酯/NH+8PO/NH)

[0429] 实施例4a:HMDA+1 EO/mol NH官能团

[0430] 将348.6g六亚甲基二胺和17.4g水装入2l高压釜中。将反应器用氮气吹扫三次并加热到90℃。在10小时内添加528.6g环氧乙烷。为了完成反应,使反应混合物在90℃下再反应5小时。在90℃下真空去除挥发性化合物。得到米色蜡(875.0g)。$CDCl_3$中的^{1}H-NMR指示完全转化。

[0431] 实施例4b:HMDA+1 EO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团

[0432] 在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却器的3颈反应容器中,放入263.2g六亚甲基二胺+1EO/mol NH官能团(实施例4a)并加热到80℃。在80℃下一次性添加102.7g己内酯。将反应混合物加热到160℃并在160℃下搅拌13小时。获得360.0g的棕色油。MeOD中的1H-NMR指示己内酯的93%转化。

[0433] 实施例4c:HMDA+1 EO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团

[0434] 在2l高压釜中,放入162.6g六亚甲基二胺+1EO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团(实施例4b)和1.9g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在12小时内分批添加743.4g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得895.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确认身份。

[0435] 实施例5

[0436] HMDA+1 EO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团。

[0437] (HMDA+1EO/NH+0.5己内酯/NH+8PO/NH)

[0438] 实施例5a:HMDA+1 EO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却器的3颈反应容器中,放入131.6g六亚甲基二胺+1EO/mol NH官

能团(实施例4a)并加热到70℃。在5分钟内添加102.7g己内酯。将反应混合物加热到160℃并在160℃下搅拌8小时。获得227.6g的深棕色油。MeOD中的1H-NMR指示己内酯的94％转化。

[0439] 实施例5b:HMDA+1 EO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团+8PO/mol NH官能团

[0440] 在2l高压釜中,放入134.0g六亚甲基二胺+1EO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团(实施例5a)和1.2g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在8小时内分批添加478.3g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得610.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确认身份。

[0441] 实施例6

[0442] PDA+1 PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团。

[0443] (PDA+1PO/NH+0.25己内酯/NH+8PO/NH)

[0444] 实施例6a:PDA+1 PO/mol NH官能团

[0445] 将222.4g 1,3-丙二胺和11.2g水装入2l高压釜中。将反应器用氮气吹扫三次并加热到110℃。在10小时内添加697.0g环氧丙烷。为了完成反应,使反应混合物在110℃下再反应5小时。在90℃下真空去除挥发性化合物。获得粘稠的浅棕色油(919.0g)。$CDCl_3$中的^{1}H-NMR指示完全转化。

[0446] 实施例6b:PDA+1PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团

[0447] 在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却器的3颈反应容器中,放入306.4g 1,3-丙二胺+1PO/mol NH官能团(实施例6a)并加热到50℃。在50分钟内添加114.1g己内酯。将反应混合物加热到160℃并在160℃下搅拌4小时。获得420g的棕色粘稠油。MeOD中的^{1}H-NMR指示己内酯的完全转化。

[0448] 实施例6c:PDA+1PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团+8PO/mol NH官能团

[0449] 在2l高压釜中,放入168.2g 1,3-丙二胺+1PO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团(实施例6b)和1.8g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在12小时内分批添加743.4g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得915.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确认身份。

[0450] 实施例7

[0451] N4胺+1 PO/mol NH官能团+0.33己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团。

[0452] (N4胺+1PO/NH+0.33己内酯/NH+10.7PO/NH)

[0453] 实施例7a:N4胺+1 PO/mol NH官能团

[0454] 将261.4g N4胺(N,N-双(3-氨基丙基)乙二胺)和13.0g水装入2l高压釜中。将反应器用氮气吹扫三次并加热到110℃。在10小时内添加522.7g环氧丙烷。为了完成反应,使反应混合物在110℃下再反应5小时。在90℃下真空去除挥发性化合物。获得粘稠的浅棕色油(784.0g)。$CDCl_3$中的^{1}H-NMR指示完全转化。

[0455] 实施例7b:N4胺+1 PO/mol NH官能团+0.33己内酯/mol NH官能团

[0456] 在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却器的3颈反应容器中,放入200.0g N4

胺+1PO/mol NH官能团(实施例7a)并加热到50℃。在50分钟内添加87.4g己内酯。将反应混合物加热到160℃并在160℃下搅拌5小时。获得420g的棕色粘稠油。MeOD中的^{1}H-NMR指示己内酯的96％转化。

[0457] 实施例7c:N4胺+1PO/mol NH官能团+0.33己内酯/mol NH官能团+8PO/mol NH官能团

[0458] 在2l高压釜中,放入150.2g N4胺+1PO/mol NH官能团+0.33己内酯/mol NH官能团(实施例7b)和1.0g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在12小时内分批添加743.4g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得900.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确认身份。

[0459] 实施例8

[0460] EDA+1 EO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团。

[0461] (EDA+1EO/NH+0.25己内酯/NH+8PO/NH)

[0462] 实施例8a:EDA+1 EO/mol NH官能团

[0463] 将199.0g乙二胺和9.9g水装入2l高压釜中。将反应器用氮气吹扫三次并加热到110℃。在12小时内添加583.4g环氧乙烷。为了完成反应,使反应混合物在110℃下再反应5小时。在90℃下真空去除挥发性化合物。获得轻质粘稠油(780.0g)。$CDCl_3$中的^{1}H-NMR指示完全转化。

[0464] 实施例8b:EDA+1 EO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团

[0465] 在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却器的3颈反应容器中,放入141.8g乙二胺+1EO/mol NH官能团(实施例8a)并加热到80℃。在80℃下一次性添加68.4g己内酯。将反应混合物加热到160℃并在160℃下搅拌8小时。获得210.0g的橙色油。MeOD中的1H-NMR指示己内酯的99％转化。

[0466] 实施例8c:EDA+1 EO/mol NH官能团+0.25己内酯/molNH官能团+8PO/mol NH官能团

[0467] 在2l高压釜中,放入106.9g乙二胺+1EO/mol NH官能团+0.25己内酯/mol NH官能团(实施例8b)和1.4g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在12小时内分批添加567.4g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得670.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确认身份。

[0468] 实施例9

[0469] HMDA+1 PO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团+2 EO/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团。

[0470] (HMDA+1PO/NH+0.5己内酯/NH+2EO/NH+8PO/OH)

[0471] 在2l高压釜中,放入151.0g六亚甲基二胺+1PO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团(实施例2a)和1.5g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在2小时内添加92.2g环氧乙烷。将反应混合物在140℃下搅拌2小时,然后在10小时内添加486.6g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得720.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$

中的^{1}H-NMR确认身份。

[0472] 实施例10

[0473] EDA+1 PO/molNH官能团+0.5己内酯/molNH官能团+2 EO/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团。()

[0474] (EDA+1PO/NH+0.5己内酯/NH+2EO/NH+8PO/NH)

[0475] 实施例10a:EDA+1 PO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团

[0476] 在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却器的3颈反应容器中,放入251.4g乙二胺+1PO/mol NH官能团(Quadrol L,购自BASF)和0.45g 2-乙基己酸锡(II)并加热到100℃。在5分钟内添加196.3g己内酯。将反应混合物加热到160℃并在160℃下搅拌4小时。获得377.0g的橙色粘稠油。MeOD中的^{1}H-NMR指示己内酯的97.5%转化。

[0477] 实施例10b:EDA+1 PO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团+2EO/mol NH官能团+8 PO/mol NH官能团

[0478] 在2l高压釜中,放入156.2g乙二胺+1PO/mol NH官能团+0.5己内酯/mol NH官能团(实施例10a)和1.6g叔丁醇钾,并将混合物加热到140℃。将容器用氮气吹扫三次。在1.5小时内添加105.7g环氧乙烷。将反应混合物在140℃下搅拌2小时,然后在12小时内添加557.6g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外10小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得821.0g的浅棕色油。通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确认身份。

[0479] 按照所述的程序,执行以下比较例,并且获得所示的结果(也参见表5):

[0480] 比较例1

[0481] 聚乙烯亚胺,分子量800g/mol,每摩尔NH-官能团用20摩尔环氧乙烷乙氧基化

[0482] (PEI800+20EO/NH),如WO9532272中所述合成

[0483] 比较例1a

[0484] 聚乙烯亚胺,分子量800g/mol,每摩尔NH-官能团用1摩尔环氧乙烷乙氧基化

[0485] 将1943.0g平均分子量为800g/mol的聚乙烯亚胺和97.0g水装入5l高压釜中。将反应器用氮气吹扫三次并加热到110℃。在14小时内添加1789.0g环氧乙烷。为了完成反应,使反应混合物再反应5小时。在90℃下真空去除水和挥发性化合物。获得高度粘稠的黄色油(3688.0g,水含量:2.6%,pH:11.05(5%水溶液))。

[0486] 比较例1b

[0487] 聚乙烯亚胺,分子量800g/mol,每摩尔NH-官能团用20摩尔环氧乙烷乙氧基化

[0488] 将类似于比较例1a的产物(144.6g,92.7%水溶液)和4.34g氢氧化钾(50%水溶液)放入2l高压釜中。将混合物在真空(<10毫巴)下加热到120℃并搅拌2小时以去除水。将反应器用氮气吹扫三次并将混合物加热到140℃。在14小时内添加1470.7g环氧乙烷。为了完成反应,使混合物再反应5小时。真空去除挥发性化合物。获得1615.0g浅棕色固体(熔点:35.4℃)。

[0489] 比较例2

[0490] HMDA+8PO/mol NH官能团

[0491] (HMDA+8PO/NH)

[0492] 在5l高压釜中放入672.9g己二胺+1PO/mol NH官能团(类似于实施例1a制备)和

16.0g氢氧化钾(50％水溶液)。将容器用氮气吹扫三次并加热到120℃。施加真空并将混合物在120℃和<20毫巴下脱水2小时。用氮气去除真空并将温度升至140℃。在35小时内添加3089.9g环氧丙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外10小时。用氮气汽提反应混合物,并且在90℃下真空去除挥发性化合物持续2小时。获得3370.0g的浅棕色油。通过CDCl3中的1H-NMR确认身份。

[0493] 表5.

[0494]

聚合物实施例	胺/亚胺	步骤a)	步骤 b)	步骤c)	步骤d)	聚合物结构信息
1	HMDA	1 PO	0.25 己内酯	8 PO		HMDA+1 PO/NH+0.25 己内酯/NH+8 PO/NH
2	HMDA	1 PO	0.50 己内酯	8 PO		HMDA+1 PO/NH+0.5 己内酯/NH+8 PO/NH
3	EDA	1 PO	0.25 己内酯	8 PO		EDA+1 PO/NH+0.25 己内酯/NH+8 PO/NH
4	HMDA	1 EO	0.25 己内酯	8 PO		HMDA+1 EO/NH+0.25 己内酯/NH+8 PO/NH
5	HMDA	1 EO	0.50 己内酯	8 PO		HMDA+1 EO/NH+0.5 己内酯/NH+8 PO/NH
6	PDA	1 PO	0.25 己内酯	8 PO		PDA+1 PO/NH+0.25 己内酯/NH+8 PO/NH
7	N4 胺	1 PO	0.33 己内酯	10.7 PO		N4 胺+1 PO/NH+0.33 己内酯/NH+10.7 PO/NH
8	EDA	1 EO	0.25 己内酯	8 PO		EDA+1 EO/NH+0.25 己内酯/NH+8 PO/NH
9	HMDA	1 PO	0.25 己内酯	2 EO	8 PO	HMDA+1 PO/NH+0.5 己内酯/NH+2 EO/NH+8 PO/OH
10	EDA	1 PO	0.5 己内酯	2 EO	8 PO	EDA+1 PO/NH+0.5 己内酯/NH+2 EO/NH+8 PO/NH
比较例 1	PEI(800)			20 EO		PEI800+20 EO/NH
比较例 2	HMDA			8 PO		HMDA+8 PO/NH

[0495] 在显示某些本发明聚合物的应用和其它测试结果的以下实施例中,无论何时提及“聚合物实施例”和数字时,均意指使用最终产物,即所得的“烷氧基化多胺”。

[0496] 聚合物生物降解能力

[0497] 使用OECD 301F呼吸计量法,一式三份测试废水中的聚合物生物降解。将30mg/mL测试物质接种到取自曼海姆废水处理厂的废水中,并在密闭烧瓶中在25℃下温育28天。使用OxiTop C(WTW)将在此期间氧气的消耗测量为烧瓶内压力的变化。使用NaOH溶液吸收所释放的CO_2。在使用空白校正之后,在测试物质的生物降解期间由微生物群体消耗的氧气的量表示为ThOD(理论需氧量)的％。

[0498] 本发明聚合物在OECD 301F测试的第28天时的生物降解数据汇总于表6中。

[0499] 表6:聚合物生物降解能力

[0500]

聚合物实施例	胺/亚胺	步骤 a)	步骤 b)	步骤 c)	生物降解%（第 28 天）
1	HMDA	1 PO	0.25 己内酯	8 PO	59
3	EDA	1 PO	0.25 己内酯	8 PO	66
4	HMDA	1 EO	0.25 己内酯	8 PO	64
比较例 1	PEI800			20 EO	<20
比较例 2	HMDA			8 PO	45

[0501] 衣物洗涤剂中的聚合物抗再沉积性能

[0502] 以下液体衣物洗涤剂组合物(表7)用作基础洗涤剂以测试聚合物抗再沉积性能。使用以下条件测试聚合物抗再沉积性能：

[0503] 3000ppm粘土、688ppm基础洗涤剂/25℃/1mM硬度/19.6ppm聚合物。

[0504] 表7.用于聚合物抗再沉积和清洁测试的液体衣物基础洗涤剂。

[0505]

	组成（重量%）
直链烷基苯磺酸盐 LAS	8.9
C_{10}-C_{16} 烷基硫酸盐 SLS	7.7
NI	7.8
氧化胺	0.6
本发明聚合物	1
柠檬酸	1.8
酶（组合）	0.079
四硼酸钠	1.5
甲酸钙/甲酸钠	0.13
DTPA	0.5
增白剂	0.08
乙醇	1.7
丙二醇	2.3
单乙醇胺	2.65
DETA	0.05

[0506]

异丙基苯磺酸钠（NaCS）	1.3
美观染料	0.01
香料	0.6
消泡剂	0.21
调色染料	0.026
水和微量成分	余量

[0507] [a]荧光增白剂是4,4'-双{[4-苯胺基-6-吗啉基-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠或2,2'-([1,1'-联苯基]-4,4'-二基二-2,1-乙烯二基)双苯磺酸二钠盐。

[0508] [b] 3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸甲酯[6386-38-5]

[0509] [c] Dow Corning提供的包含以下的消泡剂共混物:80%-92%的乙基甲基甲基(2-苯基丙基)硅氧烷;5%-14%的MQ树脂的硬脂酸辛酯溶液;3%-7%的改性二氧化硅。

[0510] 测试准备：

[0511] 提供以下织物用于白度有益效果测试：

[0512] • NA聚酯:PW19,购自Empirical Manufacturing Company(Cincinnati,OH)

[0513] • 针织棉1:测试织物,Inc 403筒状针织棉毛布CW120,购自Empirical

Manufacturing Company(Cincinnati,OH,USA)。

[0514] •涤棉布

[0515] 根据以下方法制备“经洗涤和FE处理”的织物:将400g织物在WE Miniwasher Electrolux EWC1350(3.5升水)中使用短程序(45分钟洗涤循环,随后是三次漂洗循环;总程序为90分钟),在60℃下用18.6gAriel™Compact粉末洗涤剂洗涤两次,使用该短程序在60℃下在无洗涤剂的情况下洗涤两次,然后在每次主洗涤中使用该短程序在40℃下用8.2gLenor™Concentrate(织物增强剂)洗涤三次。然后将织物在滚筒式烘干机中干燥至干,特别干。

[0516] 根据以下方法制备“经洗涤”的织物:将400g织物在WE Miniwasher Electrolux EWC 1350(3.5升水)中使用短程序(45分钟洗涤循环,随后是三次漂洗循环;总程序为90分钟),在60℃下用18.6g Ariel™Compact粉末洗涤剂洗涤两次,并且使用该短程序在60℃下在无洗涤剂的情况下洗涤两次。然后将织物在滚筒式烘干机中干燥至干,特别干。

[0517] 测试方法:

[0518] 制备四个织物样品:经洗涤的涤棉布;经洗涤的针织棉;经洗涤和FE处理的NA聚酯;经洗涤和FE处理的针织棉。

[0519] 每个样品在96孔板模拟的洗涤系统中运行,该洗涤系统使用磁化轴承来模拟根据以下条件的典型大型洗衣机的搅拌:750ppm洗涤剂浓度,150μL水/孔,25℃,1.0mM的水硬度(Ca+2:Mg+2摩尔比为2:1),8.3的洗涤液pH,3000ppm Arizona测试粉尘(由PTI提供,Powder Technology Inc)。

[0520] 将每种织物洗涤60分钟并在环境条件下在黑暗中干燥。对于每种洗涤条件,存在两块96孔板,并且每块96孔板内部重复八次,每种洗涤条件总共重复16次。

[0521] 当样品干燥时,使用Spectrolino成像系统(Gretag Macbeth,Spectro Scan 3.273)在每个96孔板点上测量L*、a*、b*和CIE WI。对于每种处理,确定平均CIE WI。如下表中所报告的,ΔCIE WI是样品的平均CIE WI与不含所测试聚合物的对照样品的平均CIE WI的差值。

[0522] 对于白度指数,使用CIE白度指数公式并如下计算ΔWI:基底上的ΔWI=WI技术-WI无洗涤剂。

[0523] 结果示于表8中,本发明的聚合物可递送明显的抗再沉积性能。

[0524] 表8:聚合物抗再沉积性能

[0525]

		对比无聚合物的ΔCIE WI				
聚合物实施例	所添加ppm	经洗涤的涤棉布	经洗涤和FE处理的NA聚酯	经洗涤和FE处理的棉	经洗涤的棉	平均值
无聚合物		参考物	参考物	参考物	参考物	参考物
1	19.6	7.7	5.1	9.0	5.6	6.9
2	19.6	7.9	6.3	10.5	7.0	7.9
3	19.6	7.2	6.2	11.6	6.1	7.8
4	19.6	10.0	6.7	11.0	7.9	8.9
5	19.6	6.4	5.8	9.6	6.5	7.1
6	19.6	6.8	5.2	9.6	5.4	6.8
7	19.6	10.3	5.6	12.3	6.7	8.7

[0526] 衣物洗涤剂中的聚合物清洁性能

[0527] 使用表7中所述的调配物进行衣物洗涤剂中的聚合物清洁性能,并且针对单次洗涤循环性能的洗涤条件可汇总如下:

[0528] 机器:Launder-o-meter

[0529] 洗涤液:500mL

[0530] 洗涤时间:30分钟

[0531] 洗涤温度:25℃。

[0532] 洗涤剂浓度:0.688g/L

[0533] 水硬度:1mmol/L;(Ca:Mg):HCO3(4:1):8

[0534] 压载物:白色棉织物(来自CFT的筒状针织棉毛布)7cm×21cm

[0535] 污染的织物:来自CFT的PC-S 94、WFK 20D、PC-S132

[0536] 在一个循环之后,将染污的织物用水漂洗两次,随后立即甩干并在室温下干燥12小时。

[0537] 为了评估对不同污渍的主要去污力,使用来自ASTM D4265的去污指数(SRI)公式测定在洗涤前后的不同染污的织物。为了使用Spectrolino成像系统(Gretag Macbeth,Spectro Scan 3.273)获得在洗涤前后两种情况下的相应织物的反射率值,在洗涤前后各取6个不同测量点的平均值。Δ反射率值越高表明主要去污力越好。

[0538] ASTM D4265-14:家庭衣物中去污性能的评估

[0539] 去污指数=SRI

[0540] SRI=100×(((ΔE*(洗涤前-未染色)-ΔE*(洗涤后-未染色))/ΔE*(洗涤前-未染色)))

[0541] $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$

[0542] 平均ΔSRI=(所有污渍的ΔSRI总和)/污渍数量

[0543] 本发明的聚合物的清洁性能汇总于表9中。本发明的聚合物可在去污,尤其是去除含有皮脂的污渍(PCS94、WFK 20D和PCS132)上提供明显的改善。

[0544] 表9.聚合物清洁性能。

[0545]

聚合物实施例		ΔSRI			平均ΔSRI
用作添加剂	添加剂 ppm	PCS 94	WFK20D	PCS132	
1	19.6	7.0	6.3	4.0	5.8
2	19.6	5.1	3.6	4.9	4.5
3	19.6	6.1	7.7	2.3	5.3
4	19.6	7.3	6.3	5.9	6.5
5	19.6	6.0	5.6	4.6	5.4
6	19.6	6.9	6.7	4.3	6.0
7	19.6	6.2	7.2	3.6	5.7

[0546] 聚合物白度性能

[0547] 白度保持(也称为白度维持)是在污垢存在下洗涤白色物品时,洗涤剂防止白色物品白度损失的能力。当污垢从脏布料上移除并悬浮在洗涤水中时,则这些污垢可能再沉积到衣服上,使得每次洗涤衣服时衣服不太白,白色衣服可能随时间推移变得看起来很脏/肮脏。

[0548] 本公开的聚合物的白度有益效果使用具有用于衣物调配物测试的10个罐的自动Tergotometer来评估。

[0549] 使用由WFK Testgewebe GmbH供应的SBL2004测试污垢条来模拟消费者污垢水平(体垢、食品、灰尘等的混合物)。平均而言,每1个SBL2004条负载有8g污垢。将SBL2004测试污垢条切成5cm×5cm正方形用于测试中。

[0550] 另外,Black Todd粘土用于进一步对系统施压。以每1L洗涤溶液0.25g添加粘土。污垢由Warwick Equest Ltd提供。

[0551] 使用购自WFK Testgewebe GmbH的下表10的白色织物样本作为白度示踪物。

[0552] 表10

[0553]

代码	纤维含量	%纤维含量	织物构造	尺寸	WFK码
CK	棉	100	纬编	(5×5cm)	19502_5×5_stamped
PC	聚酯/棉	65/35	编织	(5×5cm)	19503_5×5_stamped
PE	聚酯	100	纬编	(5×5cm)	19508_5×5_stamped
PS	聚酯/Spandex™	95/5	纬编	(5×5cm)	19507_5×5_stamped

[0554] 附加的压载物(背景织物样本)也用于模拟织物负载并在实际洗衣过程中提供机械能。压载物负载由5cm×5cm大小的棉和涤棉布针织样本构成。

[0555] 需要4个洗涤循环以完成测试:

[0556] 循环1:期望量的洗涤剂通过在每个tergotometer罐中与1L水(在限定硬度下)混合而完全溶解。此时也添加0.25g Black Todd粘土。在限定的条件下,在tergotometer罐中洗涤并漂洗60克织物(包括白度示踪物,4种类型,每种类型重复4次)、10块5cm×5cm SBL2004和压载物。

[0557] 在水溶性单位剂量组合物的测试中,洗涤液浓度为2000ppm。洗涤温度为30℃,水硬度为7gpg。

[0558] 循环2:然后按照循环1的过程与一组新的SBL2004(5cm×5cm,10块)一起再次洗涤并漂洗来自每个罐的白度示踪物和压载物。所有其它条件保持与循环1相同。

[0559] 循环3:然后按照循环1的过程与一组新的SBL2004(5cm×5cm,10块)一起再次洗涤并漂洗来自每个罐的白度示踪物和压载物。所有其它条件保持与循环1相同。

[0560] 循环4:然后按照循环1的过程与一组新的SBL2004(5cm×5cm,10块)一起再次洗涤并漂洗来自每个罐的白度示踪物和压载物。所有其它条件保持与循环1相同。

[0561] 在循环4之后,将所有白度示踪物和压载物平放干燥至干,然后使用Konica Minolta CM-3610D分光光度计测量示踪物。白度指数(WI(CIE))是Konica Minolta报告的一部分。

[0562] 以下液体洗涤剂组合物E和F通过本领域普通技术人员已知的传统方法通过混合所列出的成分来制备(表11)。

[0563] 根据用于评估聚合物的白度性能的方法,通过直接比较参考组合物E和测试组合物F的白度性能来评估本发明聚合物和比较聚合物的白度保持。在表11底部报告组合物F对比组合物E的ΔWI(CIE),作为聚合物白度性能有益效果的指示。本发明的聚合物可提供强的白度有益效果。

[0564] 表11

[0565]

	组合物E重量%	组合物F重量%
直链烷基苯磺酸盐LAS	8.9	8.9

C_{10}-C_{16}烷基硫酸盐SLS	7.7	7.7
NI	7.8	7.8
氧化胺	0.6	0.6
本发明聚合物	0	2.86
柠檬酸	1.8	1.8
酶(组合)	0.079	0.079
四硼酸钠	1.5	1.5
甲酸钙/甲酸钠	0.13	0.13
DTPA	0.5	0.5
增白剂	0.08	0.08
乙醇	1.7	1.7
丙二醇	2.3	2.3
单乙醇胺	2.65	2.65
DETA	0.05	0.05
异丙基苯磺酸钠(NaCS)	1.3	1.3
美观染料	0.01	0.01
香料	0.6	0.6
消泡剂	0.21	0.21
调色染料	0.026	0.026
水和微量成分	余量	余量

[0566] 表12.新型聚合物和非本发明聚合物的白度保持性能。

[0567]

本发明聚合物	对比参考物的ΔWI(CIE)（PC:65:35 涤棉布）	对比参考物的ΔWI(CIE)（PE）
1	1.37	3.18
2	0.91	1.65
3	1.06	2.18
4	4.49	2.87
5	3.88	4.24

[0568] 手洗餐具洗涤剂中的聚合物泡沫里程性能

[0569] 使用以下用于评估手洗餐具组合物的泡沫里程的方法来评估聚合物泡沫里程性能：

[0570] 泡沫里程指数测试的目的是比较在指定的水硬度、溶液温度和调配物浓度下，同时在定期注入污垢的影响下，不同测试调配物产生的泡沫体积随时间的变化。将数据与参考组合物比较并表示为泡沫里程指数(参考组合物的泡沫里程指数为100)。此方法的步骤如下：

[0571] 1)取决于目标组合物浓度(0.12重量％)，将限定量的测试组合物通过塑料移液管以0.67mL/sec的流速在水槽(尺寸：300mm直径和288mm高度)的底表面上方37cm的高度处分配到水流(水硬度：2gpg，水温：35℃)中，该水流以4巴的恒定压力将水槽填充至4L。

[0572] 2)在填充结束后立即记录所产生的初始泡沫体积(测量为平均泡沫高度×水槽表面积并以cm^3表示)。

[0573] 3)将固定量(6mL)的污垢立即注入水槽的中部。

[0574] 4)用位于水槽的中部的金属叶片(10cm×5cm)在空气液体交界处以45度角将所得的溶液混合,以85RPM旋转20转。

[0575] 5)在叶片旋转结束后立即记录总泡沫体积的另一测量值。

[0576] 6)重复步骤3-5,直到所测量的总泡沫体积达到400cm^3的最小水平。达到400cm^3水平所需的所添加污垢的量被认为是测试组合物的泡沫里程。

[0577] 7)每种测试条件(即水温、组合物浓度、水硬度、污垢类型)下将每种测试组合物测试4次。

[0578] 8)将平均泡沫里程计算为每个样品的4次重复测定的平均值。

[0579] 9)通过比较测试组合物样品与参考组合物样品的平均里程来计算泡沫里程指数。计算如下:

[0580] $$泡沫里程指数=\frac{测试组合物的平均污垢添加量}{参考组合物的平均污垢添加量}\times 100$$

[0581] 通过表13中所述组分的标准混合生产污垢组合物。

[0582] 表13:油脂污垢

[0583]

成分	重量%
科瑞牌蔬菜油	12.730
科瑞牌起酥油	27.752
猪油	7.638
精制精炼食用牛油	51.684
油酸,90%(Techn)	0.139
棕榈酸,99+%	0.036
硬脂酸,99+%	0.021

[0584] 手洗餐具洗涤剂中的聚合物性能

[0585] 经由本领域普通技术人员已知的传统方式,通过将所列成分混合来制备以下手洗餐具洗涤剂组合物。通过比较表14中调配物A(参考组合物)和B(具有本发明聚合物的参考组合物)的泡沫里程来评估本发明的聚合物对泡沫里程的影响。使用本文所述的用于评估手洗餐具组合物的泡沫里程的方法来评估泡沫里程性能,并且泡沫里程指数报告于表15中。

[0586] 表14

[0587]

	A（参考组合物）	B（测试组合物：具有本发明的聚合物的参考组合物）
成分	按组合物的重量计的%	
NaCl	0.9	0.9
聚丙二醇（mw 2000）	0.809	0.809
乙醇	1.7	1.7
2-甲基环己烷-1,3-二胺、4-甲基环己烷-1,3-二胺的混合物	0.23%	0.23%
七水硫酸镁	0.04286	0.04286
C12-13 AE0.6S 阴离子表面活性剂	18.61	18.61
C12-14 二甲基氧化胺	6.65	6.65
BIT	0.0045	0.0045
苯氧基乙醇	0.08	0.08
香料	0.195	0.195
黄色染料	0.004	0.004

[0588]

蓝色染料	0.00165	0.00165
本发明的聚合物	0	2
水	余量	余量
NaOH	调整至 pH9.0*	调整至 pH9.0*

[0589] *作为在22℃下去离子水中的10w/w%产品稀释液测量。

[0590] 如表15中所示,本发明的聚合物可提供明显的泡沫里程有益效果。

[0591] 表15.手洗餐具洗涤剂中的聚合物性能

[0592]

本发明的聚合物	对比A(参考组合物)的泡沫里程指数
1	110
4	120