



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106255707 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201480075648.3

(22)申请日 2014.12.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106255707 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(30)优先权数据

61/916360 2013.12.16 US

62/014271 2014.06.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/070341 2014.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/095046 EN 2015.06.25

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 R.B.卡萨特 J.L.鲍林
A.M.佩迪康 T.J.登内斯
R.纳姆比亚尔 M.W.科布

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.

C08B 37/00(2006.01)

C08L 5/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 特開2000-159806 A, 2000.06.13,
CN 1283633 A, 2001.02.14,

审查员 陈聪恒

权利要求书3页 说明书61页

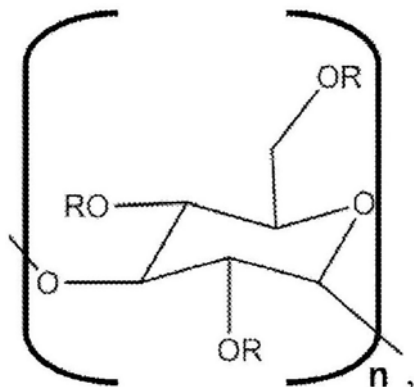
(54)发明名称

聚 α -1,3-葡聚糖醚类作为粘度调节剂的用途

(57)摘要

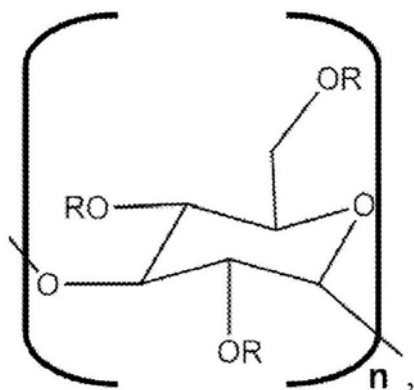
本发明公开了一种具有至少约10厘泊(cPs)的粘度的包含聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液。这些组合物中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。还公开了一种使用聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物来增加水性胶体或含水组合物的粘度的方法。

1. 一种包含由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液：



其中

- (i) n 为至少6,
 - (ii) 每个 R 独立地为 H 或有机基团,
 - (iii) 所述化合物具有0.05至3.0的取代度,并且
 - (iv) 所述水性胶体或水性溶液具有至少10cPs的粘度;
- 其中所述水性胶体或水性溶液为衣物洗涤剂或织物柔软剂。
2. 根据权利要求1所述的水性胶体或水性溶液,其中至少一个有机基团选自烷基、羟烷基和羧烷基。
3. 根据权利要求2所述的水性胶体或水性溶液,其中至少一个有机基团选自羧甲基、甲基、乙基、羟丙基、二羟丙基和羟乙基。
4. 根据权利要求2所述的水性胶体或水性溶液,其中所述化合物含有一种类型的有机基团。
5. 根据权利要求2所述的水性胶体或水性溶液,其中所述化合物含有两种或更多种类型的有机基团。
6. 根据权利要求1所述的水性胶体或水性溶液,其中所述取代度为0.2至2.0。
7. 根据权利要求1所述的水性胶体或水性溶液,其包含羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖。
8. 根据权利要求1-7任一项所述的水性胶体或水性溶液,其中所述聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物是交联的。
9. 根据权利要求1-7任一项所述的水性胶体或水性溶液,其为衣物洗涤剂。
10. 根据权利要求1-7任一项所述的水性胶体或水性溶液,其为织物柔软剂。
11. 根据权利要求9所述的水性胶体或水性溶液,其进一步包含至少一种酶。
12. 根据权利要求10所述的水性胶体或水性溶液,其进一步包含至少一种酶。
13. 一种用于增加含水组合物的粘度的方法,所述方法包括:
- 使聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与所述含水组合物接触,其中所述含水组合物的粘度通过所述化合物来增加,
- 其中所述化合物由以下结构表示:



其中

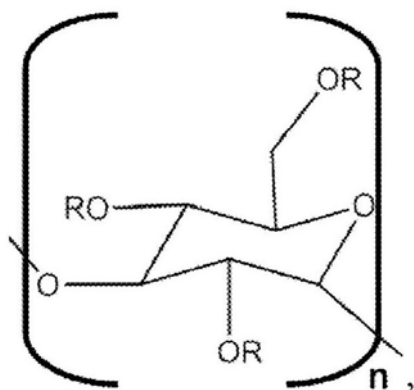
- (i) n 为至少6,
 - (ii) 每个R独立地为H或有机基团,并且
 - (iii) 所述化合物具有0.05至3.0的取代度,
- 并且其中所述方法制备衣物洗涤剂或织物柔软剂。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述接触通过在所述含水组合物中混合或溶解所述聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物来执行,并且其中在所述混合或溶解之后不过滤所述含水组合物。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述混合或溶解包括均化步骤。

16. 一种处理织物的方法,所述方法包括:

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

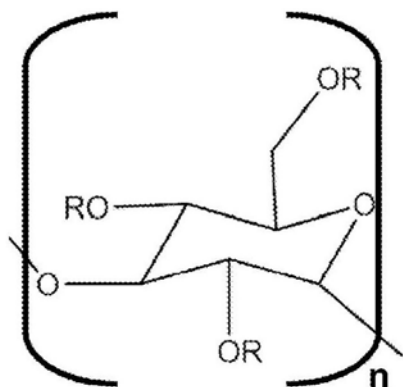


其中

- (i) n 为至少6,
- (ii) 每个R独立地为H或有机基团,并且
- (iii) 所述化合物具有0.05至3.0的取代度。

17. 权利要求16所述的方法,其中所述织物包括天然纤维、合成纤维、半合成纤维或其任何组合。

18. 一种织物,其包含由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物:



其中

(i) n 为至少6,

(ii) 每个R独立地为H或有机基团,并且

(iii) 所述化合物具有0.05至3.0的取代度;

并且其中所述化合物吸附至所述织物的表面。

19. 权利要求18所述的织物,其中所述织物包括天然纤维、合成纤维、半合成纤维或其任何组合。

聚 α -1,3-葡聚糖醚类作为粘度调节剂的用途

[0001] 本申请要求美国临时申请号61/916,360 (2013年12月16日提交) 和62/014,271 (2014年6月19日提交) 的权益,它们全文均以引用方式并入本文中。

技术领域

[0002] 本发明涉及粘度调节剂的领域。具体地,本发明涉及将聚 α -1,3-葡聚糖醚类用作粘度调节剂。

背景技术

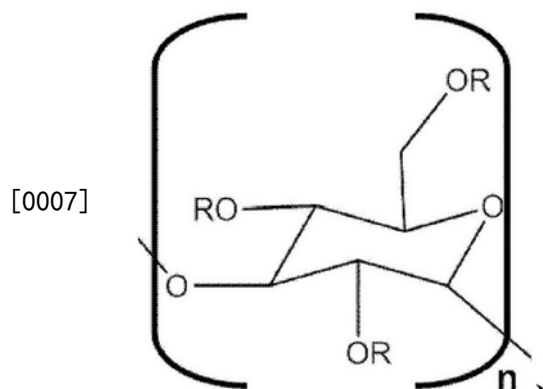
[0003] 在使用酶合成或者微生物或植物宿主的基因工程来找到新型结构多糖的愿望的驱动下,研究人员已发现可生物降解并可由基于可再生资源的原料经济地制成的多糖。一种此类多糖是聚 α -1,3-葡聚糖,葡聚糖聚合物的特征在于具有 α -1,3-糖苷键。该聚合物已经通过使蔗糖的水性溶液与从唾液链球菌分离的葡糖基转移酶接触而分离(Simpson等人, Microbiology 141:1451-1460, 1995)。

[0004] 美国专利7,000,000公开了利用唾液链球菌gtfJ酶连接,包含己糖单元的多糖纤维的制备,其中在聚合物内至少50%的己糖单元经由 α -1,3-糖苷键连接。在聚合反应中,该酶利用蔗糖作为底物,产生聚 α -1,3-葡聚糖和果糖作为最终产物(Simpson等人, 1995)。所公开的聚合物当其在溶剂或包含溶剂的混合物中以高于临界浓度的浓度溶解时形成液晶溶液。从该溶液中,高度适用于纺织品的连续的、强韧的、棉状的纤维被纺丝和使用。

[0005] Kihō等人(Carb. Res. 189:273-270, 1989)公开了从真菌、茶树菇中碱性提取和分离聚 α -1,3-葡聚糖,其进一步衍生成羧甲基瓜尔胶(CMG)钠。此醚衍生物显示出抗肉瘤的抗肿瘤特性。类似地,Zhang等人(国际公开号CN1283633)描述了从药用真菌、灵芝中提取聚 α -1,3-葡聚糖并且其衍生成CMG。

发明内容

[0006] 在一个实施方案中,本发明涉及一种包含由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化化合物的水性胶体或水性溶液:



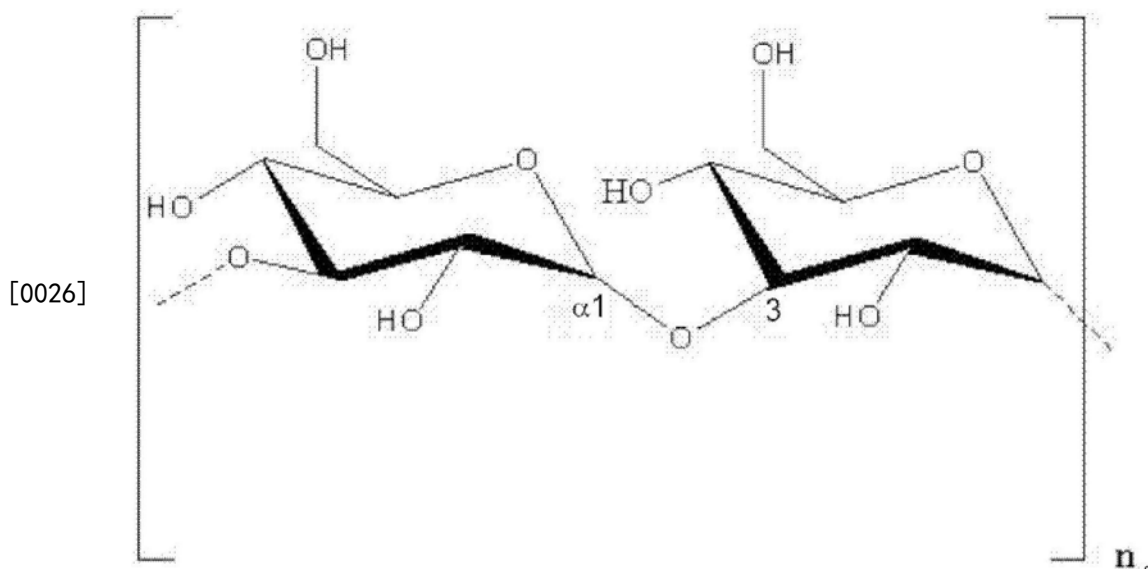
[0008] 其中:

[0009] (i) n 为至少6,

- [0010] (ii) 每个R独立地为H或有机基团，
- [0011] (iii) 该化合物具有约0.05至约3.0的取代度，并且
- [0012] (iv) 该水性胶体或水性溶液具有至少约10cPs的粘度。
- [0013] 在第二实施方案中，至少一个有机基团选自烷基、羟烷基、和羧烷基。该实施方案中的化合物可含有一种类型的有机基团或者两种或更多种类型的有机基团。例如，至少一种有机基团选自羧甲基、甲基、乙基、羟丙基、二羟丙基和羟乙基基团。在第三实施方案中，化合物包含一种类型的有机基团，而在第四实施方案中，化合物包含两种或更多种类型的有机基团。
- [0014] 在第五实施方案中，聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的取代度为约0.2至约2.0。
- [0015] 在第六实施方案中，聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物是交联的。
- [0016] 在第七实施方案中，水性胶体或水性溶液的pH介于约2.0至约12.0之间。
- [0017] 在第八实施方案中，水性胶体或水性溶液具有剪切致稀行为或剪切增稠行为。
- [0018] 在第九实施方案中，水性胶体或水性溶液呈个人护理产品、药学产品、食物产品、家用产品、或工业产品的形式。
- [0019] 在第十实施方案中，本发明涉及用于增加含水组合物的粘度的方法。该方法包括使如本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物接触，由此增加含水组合物的粘度。
- [0020] 在第十一实施方案中，该方法的接触步骤通过在含水组合物中混合或溶解聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物来执行。在第十二实施方案中，由该混合或溶解而得到的含水组合物未被过滤。在第十三实施方案中，混合或溶解包括均化步骤。
- [0021] 在第十四实施方案中，含水组合物的剪切致稀行为或剪切增稠行为通过该方法的接触步骤来提高。
- [0022] 在第十五实施方案中，本发明涉及处理材料的方法。该方法包括使材料与包含如本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的含水组合物接触。在该方法的某些实施方案中，聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物吸附到材料的表面。

具体实施方式

- [0023] 本文引用的所有专利和非专利文献的公开全文以引用方式并入本文。
- [0024] 如本文所用，术语“发明”或“本发明所公开的”不旨在进行限制但一般适用于权利要求中所限定的或本文所述的任何发明。这些术语在本文中可互换使用。
- [0025] 术语“聚 α -1,3-葡聚糖”、“ α -1,3-葡聚糖聚合物”和“葡聚糖聚合物”在本文中可互换使用。聚 α -1,3-葡聚糖是包含通过糖苷键(即，葡糖苷键)连接在一起的葡萄糖单体单元的聚合物，其中糖苷键的至少约50%是 α -1,3-糖苷键。聚 α -1,3-葡聚糖是一种多糖。聚 α -1,3-葡聚糖的结构可如下所示：



[0027] 可用于制备本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖可利用化学方法来制备。另选地,它可通过从产生聚 α -1,3-葡聚糖的各种生物如真菌中提取它来制备。另选地,聚 α -1,3-葡聚糖可例如使用一种或多种葡糖基转移酶(gft)(例如,gtfJ)从蔗糖中酶促产生,如在美国专利号7,000,000,和美国专利申请公开号2013/0244288和2013/0244287中所述(所有这些均以引用方式并入本文)。

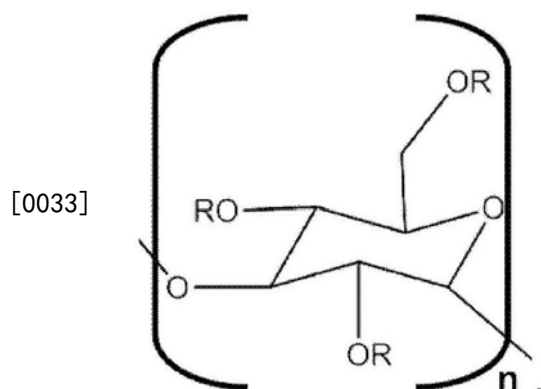
[0028] 术语“葡萄糖基转移酶”、“gft酶”、“gft酶催化剂”、“gft”、以及“葡聚糖蔗糖酶”在本文中可互换使用。本文中的gft酶的活性催化底物蔗糖的反应以制得产品聚 α -1,3-葡聚糖和果糖。gft反应的其它产品(副产品)可包括葡萄糖(从在葡萄糖从葡糖基gft酶中间复合物中水解的情况下所得)、各种可溶性低聚糖(例如,DP2-DP7)和白菌二糖(从在葡糖基gft酶中间复合物的葡萄糖连接到果糖的情况下所得)。白菌二糖是由 α -1,5键连接的葡萄糖和果糖组成的二糖。葡萄糖基转移酶的野生型形式通常包含(沿N端至C端方向)信号肽、可变结构域、催化结构域、和葡聚糖结合结构域。本文中的gft根据CAZy(碳水化合物-活性酶)数据库分类为糖苷水解酶家族70(GH70)(Cantarel等人,核酸研究37:D233-238,2009)。

[0029] 在用于制备本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体单元之间的 α -1,3的糖苷键的百分比为至少约50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、或100%(或50%至100%之间的任何整数值)。在此类实施方案中,相应地,聚 α -1,3-葡聚糖具有小于约50%、40%、30%、20%、10%、5%、4%、3%、2%、1%、或0%(或介于0%和50%之间的任何整数值)的不是 α -1,3的糖苷键。

[0030] 用于生产本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖优选为直链/无支链的。在某些实施方案中,聚 α -1,3-葡聚糖不具有分支点或具有小于约10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、或1%的分支点作为聚合物中的糖苷键的百分比。分支点的示例包括 α -1,6-分支点,诸如存在于变聚糖聚合物中的那些。

[0031] 术语“糖苷键(glycosidic linkage)”和“糖苷键(glycosidic bond)”在本文中可互换使用,并且是指使碳水化合物(糖)分子连接到另一基团如另一种碳水化合物的一类共价键。如本文所用,术语“ α -1,3-糖苷键”是指通过在邻近 α -D-葡萄糖环上的碳1和碳3彼此连接 α -D-葡萄糖分子的一类共价键。这种键在以上所提供的聚 α -1,3-葡聚糖结构中示出。本文中,“ α -D-葡萄糖”将被称为“葡萄糖”。

[0032] 术语“聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物”、“聚 α -1,3-葡聚糖醚”和“聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物”在本文中可互换使用。本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可由以下结构表示：



[0034] 关于该结构的式, n 可为至少6, 并且每个 R 可独立地为氢原子 (H) 或有机基团。本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。例如, 在美国专利申请公开号2014/0179913 (以引用方式并入本文) 以及本文公开的那些聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可用于制备本发明的水性胶体或水性溶液。

[0035] 聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物借助于包含结构 $-C_G-O-C-$ 被称为本文中的“醚”, 其中“ $-C_G-$ ”表示聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的葡萄糖单体单元的碳2、4、或6, 并且其中“ $-C-$ ”被包含在有机基团中。

[0036] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物是合成的、人造的化合物。

[0037] 如本文所用的“有机基团”基团是指以下一个或多个碳的链: (i) 具有式 $-C_nH_{2n+1}$ (即, 完全饱和的烷基) 或 (ii) 大部分饱和的, 但具有由另一原子或官能团取代的一个或多个氢 (即, “取代的烷基”)。此类取代可利用一个或多个羟基、氧原子 (由此形成醛或酮基)、羧基、或其它烷基。换句话说, 其中 R 是有机基团, R 可以是一个或多个饱和碳原子的链、或具有由羟基、氧原子 (由此形成醛或酮基团)、羧基、或烷基取代一个或多个氢的碳原子的链。本文的有机基团可以是不带电荷的或阴离子 (阴离子有机基团的示例是羧基基团)。

[0038] 本文的“羟烷基”基团是指其中烷基的一个或多个氢原子被羟基取代的取代烷基。本文的“羧烷基”基团是指其中烷基的一个或多个氢原子被羧基取代的取代烷基。

[0039] 本文的“卤化物”是指包含一个或多个卤素原子 (例如, 氟、氯、溴、碘) 的化合物。本文的卤化物可指包含一个或多个卤化物基团诸如氟化物、氯化物、溴化物、或碘化物的化合物。卤化物基团可用作醚化剂的反应性基团。

[0040] 术语“反应”、“反应组合物”和“醚化反应”在本文中可互换使用, 并且指包含至少聚 α -1,3-葡聚糖和醚化剂的反应。这些成分通常溶解和/或混合在含水碱性氢氧化物中。在合适的条件 (例如, 时间, 温度) 下进行醚化剂的反应以用有机基团醚化聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单元中的一个或多个羟基, 从而产生聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。

[0041] 本文中的术语“碱性条件”是指 pH 为至少11或12的一种溶液或混合物。碱性条件可由本领域中已知的任何方法来制备, 诸如通过在溶液或混合物中溶解碱性氢氧化物。

[0042] 术语“醚化剂”和“烷基化剂”在本文中可互换使用。本文中的醚化剂是指可用于利用有机基团醚化聚 α -1,3-葡聚糖的一个或多个葡萄糖单元的一个或多个羟基的试剂。因此醚化剂包含有机基团。

[0043] 本文中的术语“聚 α -1,3-葡聚糖浆液”是指包含葡糖基转移酶反应的组分的含水

混合物,如聚 α -1,3-葡聚糖、蔗糖、一种或多种葡糖基转移酶、葡萄糖和果糖。该组合物是一种浆液,因为聚 α -1,3-葡聚糖不溶于其中。

[0044] 本文中的术语“聚 α -1,3-葡聚糖湿饼”是指已经从浆液分离并且用水或水性溶液洗涤的聚 α -1,3-葡聚糖。当制备湿饼时,聚 α -1,3-葡聚糖未完全干燥。

[0045] 如本文所用的术语“取代度 (DoS)”是指在聚 α -1,3-葡聚糖醚化化合物的每个单体单元(葡萄糖)中被取代的羟基的平均数目。由于在聚 α -1,3-葡聚糖中的每个单体单元中具有三个羟基,在本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物中的取代度可不高于3。

[0046] 如本文所用的术语“摩尔取代 (M.S.)”是指聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的每单体单元的有机基团的摩尔数。另外,M.S.可以是指用于与聚 α -1,3-葡聚糖中的每个单体单元反应的醚化剂的平均摩尔数(因此M.S.可描述醚化剂的衍生度)。值得注意的是,聚 α -1,3-葡聚糖的M.S.值可以没有上限。例如,当含羟基(例如羟乙基或羟丙基)的有机基团已被醚化成聚 α -1,3-葡聚糖时,有机基团的羟基基团可进行进一步反应,由此使更多的有机基团联接到聚 α -1,3-葡聚糖。

[0047] 本文中的术语“交联”是指连接一个或多个聚合物分子中的两个相邻的原子的化学键、原子、或者原子基团。但是应当理解,在包含交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚的组合物中,交联可在至少两个聚 α -1,3-葡聚糖醚分子(即,分子间交联)之间;也可以是分子内交联。如本文所用的“交联剂”是可形成交联的原子或化合物。

[0048] 例如,本文中的“含水组合物”是指一种溶液或混合物,其中所述溶剂为至少约20重量%的水,并且其包含聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。本文中的含水组合物的示例是水性溶液和水性胶体。

[0049] 术语“水性胶体”和“水凝胶”在本文中可互换使用。水性胶体是指水是分散介质的一种胶体体系。本文中的“胶体”是指微分散在整个另一种物质的物质。因此,本文中的水性胶体也可指在水中或水性溶液中的聚 α -1,3-葡聚糖和/或一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的分散体、乳液、混合物、或溶液。

[0050] 本文中的术语“水性溶液”是指溶剂为水的一种溶液。本文中的聚 α -1,3-葡聚糖和/或一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可分散、混合、和/或溶解在水性溶液中。本文中的水性溶液可用作胶体的分散介质。

[0051] 在本文中可互换使用的术语“分散体”和“分散剂”是指促进一种物质在另一种物质中的分散的形成和稳定的材料。本文中的“分散体”是指包含分散、或均匀地分散在整个含水组合物中的一种或多种颗粒(例如,本文所公开的个人护理产品、药学产品、食物产品、家用产品、或工业产品中的任意成分)的含水组合物。据信,聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可用作如本文所公开的含水组合物中的分散剂。

[0052] 如本文所用的术语“粘度”是指流体或含水组合物诸如胶体抵抗趋于引起其流动的力的程度的量度。可用于本文的粘度的各种单位包括厘泊(cPs)和帕斯卡-秒(Pa·s)。厘泊是泊的百分之一;1泊等于 $0.100\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。因此,如本文所用的术语“粘度调节物”和“粘度调节剂”是指可改变/调节流体或含水组合物的粘度的任何物质。

[0053] 如本文所用的术语“剪切致稀行为”是指随着剪切速率的增加,水性胶体或水性溶液的粘度降低。如本文所用的术语“剪切增稠行为”是指随着剪切速率的增加,水性胶体或水性溶液的粘度增加。本文中的“剪切速率”是指渐进的剪切变形被施加到水性胶体或水性

溶液的速率。剪切变形可旋转施加。

[0054] 如本文所用的术语“接触”相对于增加含水组合物的粘度的方法是指导致含水组合物与聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物结合在一起的任何动作。接触可例如通过本领域中已知的任何方法来进行,诸如溶解、混合、摇动、或均化。

[0055] 术语“织物”、“纺织物”和“布”在本文中可互换使用,是指具有天然和/或人造纤维的网络的编织材料。例如,这种纤维可以是线或纱。

[0056] 本文中的“织物护理组合物”是适于以某种方式处理织物的任何组合物。此类组合物的示例包括衣物洗涤剂 and 织物柔软剂。

[0057] 术语“重垢洗涤剂”和“多用途洗涤剂”在本文中可互换使用,是指用于在任何温度下常规洗涤白色和有色纺织品的洗涤剂。术语“低垢洗涤剂”或“精细织物洗涤剂”在本文中可互换使用,是指用于护理精细织物如粘胶、羊毛、丝绸、微纤维或需要特别护理的其它织物的洗涤剂。“特殊护理”可包括例如使用过量的水、低搅拌、和/或没有漂白的条件。

[0058] 本文中的“口腔护理组合物”是适于处理口腔中的软表面或硬表面如齿(牙齿)和/或牙龈表面的任何组合物。

[0059] 本文中的术语“吸附”是指一种化合物(例如,聚 α -1,3-葡聚糖醚)对材料的表面的粘附。

[0060] 本文中的聚 α -1,3-葡聚糖和聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的“分子量”可表示为数均分子量(M_n)或重均分子量(M_w)。另选地,分子量可表示为道尔顿、克/摩尔、DP_w(重均聚合度)、或DP_n(数均聚合度)。用于计算这些分子量量度的各种手段在本领域中是已知的,如高压液相色谱(HPLC)、尺寸排阻色谱法(SEC)或凝胶渗透色谱法(GPC)。

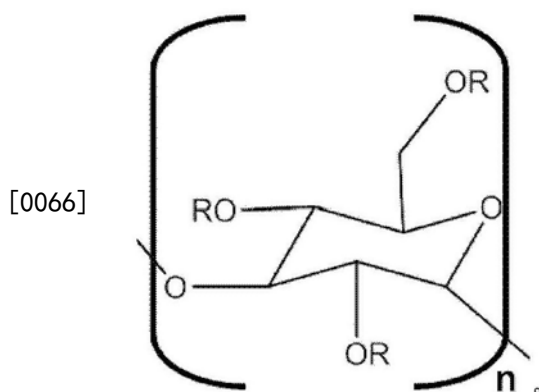
[0061] 术语“体积%”、“体积百分比”、“vol%”和“v/v%”在本文中互换使用。可使用下式来确定在溶液中的溶质的体积的百分比。 $[(\text{溶质的体积}) / (\text{溶液的体积})] \times 100\%$;

[0062] 术语“重量%”、“重量百分比”以及“重量-重量百分比(w/w%)”在本文互换使用。重量%是指物质在其被包含在组合物、混合物或溶液中时以质量计的百分比。

[0063] 术语“增加的”、“提高的”和“改善的”在本文中互换使用。这些术语是指较大的量或活性诸如稍微大于原来的量或活性的量或活性,或者与原始量或活性相比大大超过的量或活性,并且包括两者之间的所有量或活性。另选地,这些术语可指与被比较的量或活性相比,高例如至少1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%、125%、150%、175%或200%(或在1%至200%之间的任意整数)的量或活性。

[0064] 考虑到它们在各种应用中的潜在效用,新型聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物和制备这种衍生物的方法的发展是期望的。对理解聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物的应用,如水性胶体或含水组合物的粘度和流变改性剂方面存在浓厚的兴趣。

[0065] 本发明所公开的实施方案涉及包含由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液:



[0067] 关于该结构的化学式, n 可以是至少6, 并且每个R可独立地为H或有机基团。另外, 聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。包含聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液具有至少约10厘泊(cPs)的粘度。

[0068] 显著地, 在本发明中使用的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可调节其被加入的水性溶液的粘度。该粘度调节效果常常与流变调节效果有关。另外, 当本文中的水性胶体或水性溶液与表面(例如, 织物表面)接触时, 一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物吸附到表面。

[0069] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的取代度(DoS)可另选地为约0.2至约2.0。仍然另选地, DoS可为至少约0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、或3.0。本领域的技术人员将理解, 由于本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度, 并且由于是醚, 因此该化合物的R基团不是仅为氢。

[0070] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的DoS可影响包含该化合物的水性胶体或水性溶液的粘度。例如, 包含具有约0.4-0.6的DoS的羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖(CMG)的水性胶体或水性溶液具有比包含具有更高的DoS(例如, 约0.8-1.0)的CMG的水性胶体或水性溶液的粘度更大的粘度。

[0071] 在聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的葡萄糖单体单元之间的 α -1,3的糖苷键的百分比为至少约50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、或100%(或50%至100%之间的任何整数)。在这种实施方案中, 因此, 该化合物具有小于约50%、40%、30%、20%、10%、5%、4%、3%、2%、1%、或0%(或0%至50%之间的任何整数值)的不是 α -1,3的糖苷键。

[0072] 本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的主链优选地为直链/无支链的。在某些实施方案中, 该化合物不具有分支点或具有小于约10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、或1%的分支点作为聚合物中的糖苷键的百分比。分支点的示例包括 α -1,6分支点。

[0073] 在某些实施方案中聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的化学式可具有至少6的 n 值另选地, n 可具有例如至少25、50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400、2500、2600、2700、2800、2900、3000、3100、3200、3300、3400、3500、3600、3700、3800、3900、或4000(或25与4000之间的任何整数)的值。在另外其它的示例中, n 的值可在25-250、50-250、75-250、100-250、150-250、200-250、25-200、50-200、75-200、100-200、150-200、25-150、50-150、75-150、100-150、25-100、50-100、75-100、25-75、50-75、或25-50的范围内。

[0074] 本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的“分子量”可测量为数均分子量(M_n)或重均

分子量 (M_w)。另选地,分子量可以道尔顿或克/摩尔进行测量。对于指该化合物的聚 α -1,3-葡聚糖聚合物组分的 DP_w (重均聚合度)或 DP_n (数均聚合度)也可以是有用的。

[0075] 本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的 M_n 或 M_w 可为至少约1000。另选地, M_n 或 M_w 可为至少约1000至约600000。仍然另选地, M_n 或 M_w 可为例如至少约2000、3000、4000、5000、6000、7000、8000、9000、10000、15000、20000、25000、30000、35000、40000、45000、50000、75000、100000、150000、200000、250000、300000、350000、400000、450000、500000、550000或600000(或2000与600000之间的任意整数)。

[0076] 本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的式中的每个R基团可独立地为H或有机基团。有机基团可例如为烷基诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、或癸基。

[0077] 另选地,有机基团可为存在烷基的一个或多个碳的取代的取代烷基。一个或多个取代可为一个或多个羟基、醛、酮、和/或羧基。例如,取代的烷基可为羟烷基、二羟烷基、或羧烷基。

[0078] 合适的羟烷基的示例是羟甲基($-\text{CH}_2\text{OH}$)、羟乙基(例如, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)、羟丙基(例如, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$)、羟丁基和羟戊基。其它示例包括二羟烷基(二醇),例如二羟甲基、二羟乙基(例如, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$)、二羟丙基(例如, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)、二羟丁基和二羟苯基。

[0079] 合适的羧烷基的示例为羧甲基($-\text{CH}_2\text{COOH}$)、羧乙基(例如, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_3$)、羧丙基(例如, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$)、羧丁基和羧戊基。

[0080] 仍然另选地,烷基中的一个或多个碳可用另一烷基的取代。这些取代的烷基的示例是甲基、乙基和丙基。为了说明,R基团可例如为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$,其是具有甲基取代的两个丙基。

[0081] 从以上各种取代的烷基的示例中应当清楚,在某些实施方案中烷基上的取代(例如羟基或羧基)可键合到烷基基团的末端碳原子,其中末端碳基团与至葡聚糖醚化合物(上述式)的葡萄糖基团的醚键的末端相反。这种末端取代的示例是羟丙基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。另选地,取代可在烷基的内部碳原子上。内部取代的示例为羟丙基 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 。烷基可具有一个或多个取代,其可以是相同的(例如,两个羟基基团[二羟基])或不同的(例如,羟基基团和羧基基团)。

[0082] 在某些实施方案中本文中所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可含有一种类型的有机基团。例如,醚连接到上述式的葡萄糖基团的一个或多个R基团可为甲基基团;因此,在该具体的示例中,R基团将独立地为氢和甲基。仅含有一种类型的有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的某些实施方案不具有作为有机基团的羧烷基(例如,羧甲基)。

[0083] 另选地,本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可含有两种或更多种不同类型的有机基团。这种化合物的示例含有(i)两个不同的烷基作为R基团,(ii)烷基和羟烷基作为R基团(一般来讲,烷基羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖),(iii)烷基和羧烷基作为R基团(一般来讲,烷基羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖),(iv)羟烷基和羧烷基作为R基团(一般来讲,羟烷基羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖),(v)两个不同的羟烷基作为R基团,或(vi)两个不同的羧烷基作为R基团。这种化合物的具体的非限制性示例包括乙基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖(即,其中R基团独立地为H、乙基或羟乙基)、羟烷基甲基聚 α -1,3-葡聚糖(即,其中R基团独立地为H、羟烷基或甲基)、羧甲基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖(即,其中R基团独立地为H、羧甲基或羟乙基)、以及羧甲基羟丙基

聚 α -1,3-葡聚糖(即,其中R基团独立地为H、羧甲基或羟丙基)。

[0084] 本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可例如包含至少一个非离子有机基团和至少一个阴离子基团。又如,本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可包含至少一个非离子有机基团和至少一个带正电荷的有机基团。

[0085] 包含本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的水性胶体或水性溶液具有至少约10cPs的粘度。另选地,本文中的水性胶体或水性溶液具有例如至少约100cPs、250cPs、500cPs、750cPs、1000cPs、1500cPs、2000cPs、2500cPs、3000cPs、3500cPs、4000cPs、4500cPs、5000cPs、5500cPs、6000cPs、6500cPs、7000cPs、7500cPs、8000cPs、8500cPs、9000cPs、9500cPs、10000cPs、10500cPs、11000cPs、12000cPs、13000cPs、14000cPs、15000cPs、20000cPs、30000cPs、40000cPs、50000cPs、60000cPs、70000cPs、80000cPs、90000cPs、或100000cPs(或100cPs至100000cPs之间的任意整数)的粘度。

[0086] 粘度可例如在水性胶体或水性溶液中在约3°C至约110°C(或3°C至110°C之间的任意整数)之间的任何温度下测量。另选地,粘度可在约4°C至30°C,或约20°C至25°C之间的温度下测量。粘度可在大气压(约760torr)或任何其它更高或更低的压力下测量。

[0087] 可用粘度计或流变仪或使用本领域中已知的任何其它工具测量本文所公开的水性胶体或水性溶液的粘度。本领域技术人员将理解,流变仪可用于测量本发明的表现出剪切致稀行为或剪切增稠行为的那些水性胶体和水性溶液的粘度(即,具有随流动条件而变化的粘度的液体)。这样的实施方案的粘度可例如在约10rpm至1000rpm(每分钟转数)(或10rpm至1000rpm之间的任何整数)的旋转剪切速率下来测量。另选地,粘度可在约10rpm、60rpm、150rpm、250rpm或600rpm的旋转剪切速率下进行测量。

[0088] 本文所公开的水性胶体或水性溶液的pH可介于约2.0至约12.0之间。另选地,pH可为约2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0;或介于5.0至约12.0之间;或约4.0至约8.0之间;或约3.0至11.0之间。在某些实施方案中,水性胶体或水性溶液的粘度在约3.0至11.0之间的pH下不会大幅度波动。

[0089] 本文中的含水组合物诸如水性胶体或水性溶液可包含具有至少约20重量%的水的溶剂。在其它实施方案中,溶剂例如为至少约30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、或100重量%(或20重量%至100重量%之间的任何整数值)的水。

[0090] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可以例如至少约0.01%、0.05%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、或30%的重量百分比存在于在水性胶体或水性溶液中。

[0091] 本文中的水性胶体或水性溶液可包含除了一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物之外的其它组分。例如,水性胶体或水性溶液可包含一种或多种盐,诸如钠盐(例如,NaCl、Na₂SO₄)。盐的其它非限制性示例包括那些具有(i)铝、铵、钡、钙、铬(II或III)、铜(I或II)、铁(II或III)、氢、铅(II)、锂、镁、锰(II或III)、汞(I或II)、钾、银、钠、铯、锡(II或IV)、或锌阳离子,以及(ii)乙酸盐、硼酸盐、溴酸盐、溴化物、碳酸盐、氯酸盐、氯化物、亚氯酸盐、铬酸盐、氨脒、氰化物、重铬酸盐、磷酸二氢盐、铁氰化物、亚铁氰化物、氟化物、碳酸氢盐、磷酸氢

盐、硫酸氢盐、硫化氢、亚硫酸氢盐、氢化物、氢氧化物、次氯酸盐、碘酸盐、碘化物、硝酸盐、氮化物、亚硝酸盐、草酸盐、氧化物、高氯酸盐、高锰酸盐、过氧化物、磷酸盐、磷化物、亚磷酸盐、硅酸盐、锡酸盐、亚锡酸盐、硫酸盐、硫化物、亚硫酸盐、酒石酸盐、或硫氰酸根阴离子。因此，例如具有来自以上 (i) 的阳离子和来自以上 (ii) 的阴离子的任何盐可为水性胶体或水性溶液。盐可以例如约0.01%至约10.00% (或0.01%至10.00%之间的任何百分增量) 的重量%存在于水性胶体或水性溶液中。

[0092] 本领域技术人员将理解，在本发明的某些实施方案中，聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可为水性胶体或水性溶液中的阴离子形式。示例可包括具有有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物，所述有机基团包括由羧基取代的烷基。在羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物中的羧基 (COOH) 基团可转化成在含水条件下的羧酸根 (COO⁻) 基团。这种阴离子基团可与盐的阳离子相互作用诸如在以上 (i) 中列出的那些中的任意 (例如，钾、钠或锂阳离子)。因此，聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可例如为羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚钠 (例如，羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖醚钠)、羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚钾 (例如，羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖醚钾)、或羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚锂 (例如，羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖醚锂)。

[0093] 在替代实施方案中，本文中的包含聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的组合物可为非水性的 (例如，干燥的组合物)。这种实施方案的示例包括粉末、颗粒、微胶囊、片、或颗粒物的任何其它形式。其它示例包括更大的组合物，诸如丸粒、棒、仁、珠粒、片剂、条、或其它附聚物。本文中的非水性的或干燥的组合物通常具有被包含在其中的小于3重量%、2重量%、1重量%、0.5重量%、或0.1重量%的水。

[0094] 被包含于本文所公开的组合物的某些实施方案中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可使用本领域中已知的任何方法进行交联。这种交联可为硼酸盐交联，其中硼酸盐来自例如任何含硼化合物 (例如，硼酸、二硼酸盐、四硼酸盐、五硼酸盐、聚合化合物如Polybor[®]、硼酸盐的聚合化合物、碱性硼酸盐)。另选地，交联可具有多价金属如钛或锆。例如，使用诸如钛乳酸铵、钛三乙醇胺、乙酰丙酮钛、和钛的多羟基复合物之类的含第IV族钛的化合物可提供钛交联。例如，使用诸如乳酸锆、碳酸锆、乙酰丙酮锆、锆三乙醇胺、锆二异丙胺乳酸盐和锆的多羟基复合物的含第IV族锆的化合物可提供锆交联。仍然另选地，交联可具有在美国专利号4462917、4464270、4477360和4799550中描述的任意交联剂，其全部以引用方式并入本文中。交联剂 (例如，硼酸盐) 可例如以约0.2%至20重量%，或约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、或20重量%的浓度存在于本文含水组合物中。

[0095] 与其非交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物相比，本文所公开的交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物通常在水性溶液中具有较高的粘度。另外，与其非交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物相比，交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可具有增加的剪切增稠行为。例如，与其非交联的羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物相比，硼酸盐交联的羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物 (例如，二羟丙基葡聚糖醚) 可具有增加的剪切增稠行为。

[0096] 本文中的组合物可任选地含有一种或多种活性酶。合适的酶的非限制性示例包括蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、过氧化物酶、脂解酶 (例如，金属脂解酶)、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶 (例如，芳基酯酶、聚酯酶)、过水解酶、角质酶、果胶酶、果胶酸裂合酶、甘露聚糖酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶 (例如，胆碱氧化酶)、酚氧化酶、脂氧合酶、木质素酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、malanases、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素

酶、漆酶、金属蛋白酶、阿马道里酶、葡糖淀粉酶、阿拉伯呋喃糖苷酶、肌醇六磷酸酶、异构酶、转移酶和淀粉酶。如果包含酶,那么本文中的组合物可例如包含约0.0001-0.1重量%(例如,0.01-0.03重量%)的活性酶(例如,作为纯酶蛋白质计算)。

[0097] 在本文公开的组合物中可任选地包含一种或多种纤维素酶。本文中的纤维素酶可具有内切纤维素酶活性(EC 3.2.1.4)、外切纤维素酶活性(EC 3.2.1.91)、或纤维二糖酶的活性(EC 3.2.1.21)。本文中的纤维素酶是在维持纤维素酶活性的适当条件下具有活性的“活化的纤维素酶”;它由本领域的技术人员来确定这种适当的条件。除了能够降解纤维素,在某些实施方案中,纤维素酶也可降解纤维素醚衍生物如羧甲基纤维素。期望无法稳定到纤维素酶的纤维素醚衍生物的示例在美国专利号7012053、7056880、6579840、7534759和7576048中公开。

[0098] 本文中的纤维素酶可以从任何微生物源诸如细菌或真菌中衍生。化学改性的纤维素酶或蛋白工程化突变体纤维素酶也包括在内。合适的纤维素酶包括,但不限于,来自芽孢杆菌属、假单胞菌属、链霉菌属、木霉属、腐质霉属、镰孢属、草根霉属和顶孢霉的纤维素酶。作为其它示例,纤维素酶可以从特异腐质霉、嗜热毁丝或尖孢镰刀菌中衍生;这些和其它纤维素酶在美国专利号4435307、5648263、5691178、5776757和7604974中公开。这些均以引用方式并入本文中。示例性的里氏木霉的纤维素酶在美国专利号4689297、5814501、5324649和国际专利申请公开号W092/06221和W092/06165中公开,这些均以引用方式并入本文中。示例性芽孢杆菌的纤维素酶在美国专利号6562612中公开,其以引用方式并入本文中。纤维素酶,诸如上述中的任意一种,优选是缺乏N-末端信号肽的成熟形式。可用于本文的可商购的纤维素酶包括CELLUZYME[®]和CAREZYME[®] (Novozymes A/S);CLAZINASE[®]和PURADAX[®] HA (DuPont Industrial Biosciences)和KAC-500(B)[®] (Kao Corporation)。

[0099] 另选地,本文中的纤维素酶可通过本领域中已知的任何方法来生产,诸如在美国专利号4435307、5776757和7604974中描述的,这些均以引用方式并入本文中。例如,纤维素酶可在异源表达系统诸如微生物或真菌异源表达系统中重组产生。异源表达系统的示例包括细菌(例如,大肠杆菌、芽孢杆菌)和真核系统。真核系统可例如采用酵母(例如,毕赤酵母属、酵母属菌种)或真菌(例如,木霉属物种诸如里氏木霉,曲霉属菌种诸如黑曲霉)表达系统。

[0100] 在制备所公开的组合物时,可直接加入一种或多种纤维素酶作为一种成分。另选地,在所公开的组合物中可间接(无意地)提供一种或多种纤维素酶。例如,纤维素可借助于存在于用于制备该组合物的非纤维素酶制剂中而提供于本文的组合物中。在间接提供纤维素酶的组合物中的纤维素酶可例如以约0.1-10ppb(例如,小于1ppm)存在。本文中的组合物的益处,借助于采用聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物而不是纤维素醚化合物,是可具有本底纤维素酶活性的非纤维素酶制剂可在不涉及葡聚糖醚的期望效果将通过本底纤维素酶活性被否定的情况下使用。

[0101] 在某些实施方案中纤维素酶可以是热稳定的。纤维素酶的热稳定性是指酶在暴露于升高的温度(例如约60-70℃)一段时间(例如,约30-60分钟)之后保持活性的能力。在半数纤维素酶活性在限定条件下损失期间,通过以分钟、小时或天数给出的其半衰期($t_{1/2}$)

可测量纤维素酶的热稳定性。

[0102] 在某些实施方案中纤维素酶可稳定在pH值的宽范围内(例如,中性或碱性pH,例如pH为约7.0至约11.0)。这种酶可在这样的pH条件下在预定的时间段内(例如,至少约15分钟、30分钟、或1小时)保持稳定。

[0103] 在组合物中可包含例如至少一种、两种、或更多种纤维素酶。在本文的组合物中的纤维素酶的总量通常是适用于在组合物中使用纤维素酶的目的的量(“有效量”)。例如,旨在用于改善含纤维素织物的手感和/或外观的组合物中的纤维素酶的有效量是,产生在织物的手感上的可测量的改善(例如,改善织物的平滑度和/或外观,除去倾向于降低织物外观清晰度的丸粒和纤维)的量。又如,在本文中的织物石磨组合物的纤维素酶的有效量是将提供所需效果的量(例如,以在接缝中和在织物面上产生磨损和褪色的外观)。在本文中的组合物中的纤维素酶的量也可例如取决于组合物中所使用的工艺参数(例如,设备、温度、时间等)和纤维素酶活性。本领域技术人员可容易地确定在其中织物被处理的含水组合物中的纤维素酶的有效浓度。在织物护理过程中,纤维素酶可存在于含水组合物(例如,洗涤液)中,其中织物例如以最低约0.01-0.1ppm的总纤维素酶蛋白质,或约0.1-10ppb的总纤维素酶蛋白(例如,小于1ppm)至最大约100ppm、200ppm、500ppm、1000ppm、2000ppm、3000ppm、4000ppm、或5000ppm的总纤维素酶蛋白的浓度处理。

[0104] 本文中的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚是大部分或完全稳定(抗性)以避免被纤维素酶降解。例如,聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物被一种或多种纤维素酶降解的百分比小于10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、或1%、或为0%。这样的降解百分比可例如通过对用纤维素酶处理一段时间内(例如,约24小时)之前和之后的聚合物的分子量进行比较来确定。

[0105] 本文所公开的实施例表明,本发明的水性胶体和水性溶液可具有剪切致稀行为或剪切增稠行为。当随着剪切速率的增加水性胶体或水性溶液的粘度降低时,观察到剪切致稀行为,而当随着剪切速率的增加水性胶体或水性溶液的粘度增加时,观察到剪切增稠行为。本文中的水性溶液的剪切致稀行为或剪切增稠行为的改变是由于聚 α -1,3-葡聚糖醚组分掺合到含水组合物。因此,本发明的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可加入到含水组合物中以改变其流变学特性(即,含水液体、溶液或混合物的流动性质改变)。此外,本发明的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可加入到含水组合物中以改变其粘度。

[0106] 本发明的水性胶体和水性溶液的流变特性可通过测定增加旋转剪切速率(例如,从约10rpm到约250rpm)时的粘度时而观察到。例如,随着旋转剪切速率从约10rpm到60rpm,10rpm到150rpm,10rpm到250rpm,60rpm到150rpm,60rpm到250rpm,或者150rpm到250rpm增加,粘度(cPs)减小至少约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或95%(或5%至95%之间的任意整数)可观察到本文中所公开的水性胶体或水性溶液的剪切致稀行为。又如,随着旋转剪切速率从约10rpm到60rpm,10rpm到150rpm,10rpm到250rpm,60rpm到150rpm,60rpm到250rpm,或者150rpm到250rpm增加,粘度(cps)增加至少约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%、125%、150%、175%、或200%(或5%至200%之间的任意整数)可观察到本文中所公开的水性胶体或水性溶液的剪切增稠行为。

[0107] 本文所公开的水性胶体或水性溶液可为个人护理产品、药学产品、食物产品、家用产品、或工业产品的形式,和/或被包含在个人护理产品、药学产品、食物产品、家用产品、或工业产品中。本文中的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可用作在这些产品中的每一种中的增稠剂和/或分散剂。这种增稠剂,如果需要,可与一种或多种其它类型的增稠剂结合使用,诸如在美国专利号8541041中公开的那些,其公开内容以引用方式并入本文中。

[0108] 本文中的个人护理产品没有具体的限制,并且包括例如皮肤护理组合物、化妆品组合物、抗真菌组合物、以及抗菌组合物。本文中的个人护理产品可以是以下形式,例如洗剂、霜膏、糊剂、香油、油膏、润发油、凝胶、液体、这些的组合等。本文所公开的个人护理产品可包括至少一种活性成分,如果需要的话。活性成分通常被认为是引起预期的药理学作用的成分。

[0109] 在某些实施方案中,皮肤护理产品可施用到皮肤以用于解决与缺乏水分相关的皮肤损伤。皮肤护理产品还可用于解决皮肤的视觉外观(例如,减少出现片状、破裂、和/或红皮肤出现)和/或皮肤的触感(例如,降低皮肤的粗糙度和/或干燥同时提高皮肤的柔软性和细腻)。皮肤护理产品通常可包含用于处理或预防皮肤疾病、提供美容效果、或用于向皮肤提供保湿益处的至少一种活性成分,诸如氧化锌、凡士林、白凡士林、矿物油、鱼肝油、羊毛脂、聚二甲基硅氧烷、硬脂肪、维生素A、尿囊素、炉甘石、高岭土、甘油、或胶态燕麦片、以及这些的组合。皮肤护理产品可例如包括一种或多种天然保湿因子诸如神经酰胺、透明质酸、甘油、角鲨烷、氨基酸、胆固醇、脂肪酸、甘油三酯、磷脂、鞘糖脂、脲、亚油酸、糖胺聚糖、粘多糖、乳酸钠、或吡咯烷酮羧酸钠。可包含在皮肤护理产品中的其它成分包括,但不限于,甘油酯、杏仁油、低芥酸菜籽油、角鲨烷、角鲨烯、椰子油、玉米油、霍霍巴油、霍霍巴蜡、卵磷脂、橄榄油、红花油、芝麻油、牛油树脂、大豆油、甜杏仁油、向日葵油、茶树油、牛油树脂、棕榈油、胆固醇、胆固醇酯、蜡酯、脂肪酸、和橙色油。

[0110] 本文中的个人护理产品也可例如为如下形式:化妆品、唇膏、睫毛膏、胭脂、粉底、腮红、眼线笔、唇线笔、唇彩、其它彩妆、防晒剂、防晒霜、指甲油、摩丝、发胶、定型发胶、指甲调理剂、沐浴液、沐浴凝胶、沐浴露、洗面奶、洗发水、毛发调理剂(免洗型或洗去型)、营养发水、染发剂、染发产品、毛发光泽产品、毛发血清、抗发毛躁产品、毛发分叉修复产品、润唇膏、皮肤调理剂、冷霜、润肤霜、身体喷雾剂、香皂、身体磨砂膏、剥离素、收敛剂、洁肤乳液、脱毛剂、烫发液、去头皮屑制剂、止汗剂组合物、除臭剂、剃须产品、剃须前产品、剃须后产品、清洁剂、皮肤凝胶、冲洗剂、牙粉组合物、牙膏、或漱口水。

[0111] 本文中的药学产品可例如为乳液、液体、酏剂、凝胶、悬浮液、溶液、霜剂、或油膏的形式。另外,本文中的药学产品可为本文中公开的任何个人护理产品的形式,诸如抗菌或抗真菌组合物。药学产品还可包含一种或多种药学上可接受的载体、稀释剂、和/或药学上可接受的盐。本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物也可以胶囊剂、封装剂、片剂涂层并且作为药物和药品的赋形剂使用。

[0112] 本文中的食物产品的非限制性示例包括蔬菜、肉类和大豆馅饼;改良的海产品;改良的奶酪棒;奶油汤;肉汁和调味料;沙拉酱;蛋黄酱;洋葱圈;果酱、果冻、和糖浆剂;饼馅;土豆制品诸如炸薯条和膨化薯条;油炸食品、煎饼/华夫饼和蛋糕的面糊;宠物食品;饮料;冷冻甜点;冰淇淋;发酵乳制品,诸如干酪、酸奶、干酪和酸奶油;蛋糕糖霜和蛋糕淋面;植脂

奶油;发酵的和未经发酵的烘焙食品等。

[0113] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物、水性胶体和含水组合物可例如用于向食品提供以下物理特性中的一个或多个(或任何个人护理产品、药学产品、或工业产品):增稠性、冻/融稳定性、润滑性、保湿性和释水性、质地、浓稠度、保形性、乳化性、粘合性、悬浮性、分散性、和凝胶化。本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物通常可例如以约0.01至约5重量%的含量用于食物产品。

[0114] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可以提供所需增稠度和/或分散度的量包含在食品或任何其它可食用材料(例如,肠内药物制剂)中。例如,在产品中的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的浓度或量按重量计可为约0.1-3重量%、0.1-4重量%、0.1-5重量%、或0.1-10重量%。

[0115] 本文中的家庭和/或工业产品可例如为以下形式:石膏板胶带接合化合物;灰浆;薄浆;水泥浆;喷胶布;水泥粉刷;粘合剂;糊剂;墙壁/天花板的调质剂;用于条带铸造的粘结剂和加工助剂,挤出成形,注塑和陶瓷;用于杀虫、除草和化肥的喷雾粘合剂和悬浮/分散助剂;织物护理产品,诸如织物软化剂和衣物洗涤剂;硬表面清洗剂;空气清新剂;聚合物乳液;凝胶诸如水基凝胶;表面活性剂溶液;涂料诸如水基涂料;保护性涂层;粘合剂;密封剂和填缝剂;油墨诸如水基油墨;金属工作流体;在电镀、磷化、镀锌和/或一般金属清洗作业中使用的乳液型金属清洗流体;液压流体(例如,在井下作业中用于压裂的那些);以及含水矿物泥浆。

[0116] 本文中公开的聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可例如以提供所需增稠度或分散度的量包含于个人护理产品、药学产品、家用产品或工业产品中。在产品中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的浓度或量的示例按重量计可为约0.1-3重量%、1-2重量%、1.5-2.5重量%、2.0重量%、0.1-4重量%、0.1-5重量%、或0.1-10重量%。

[0117] 本文所公开的组合物可为织物护理组合物的形式。本文中的织物护理组合物可例如用于手洗、机洗和/或其它目的,诸如织物的浸泡和/或预处理。织物护理组合物可采取以下形式,例如,衣物洗涤剂;织物调理剂;任何洗涤、漂洗、或添加干燥剂产品;单位剂量;或喷雾。液体形式的织物护理组合物可为如本文所公开的含水组合物的形式。在其它方面,织物护理组合物可为干燥的形式,诸如粒状洗涤剂或添加干燥剂的织物软化剂片。本文中的织物护理组合物的其它非限制性示例包括:粒状或粉末状的多用途或重垢型洗涤剂;液体、凝胶或糊状的多用途或重垢型洗涤剂;液态或固态精细织物(如贴身衣物)的洗涤剂;清洁助剂,诸如漂白添加剂,“去污棒”或预处理剂;载有基底的产品,诸如干擦拭物和湿擦拭物、垫、或海绵;喷雾剂和雾剂。

[0118] 本文中的洗涤剂组合物可为任何可用的形式,例如粉末、颗粒、糊剂、条状、单位剂量或液体。液体洗涤剂可为含水的,其通常包含最高至约70重量%的水和0重量%至约30重量%的有机溶剂。它也可仅为含约30重量%水的致密凝胶类型的形式。

[0119] 本文中的洗涤剂组合物通常包含一种或多种表面活性剂,其中所述表面活性剂选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、半极性非离子表面活性剂和它们的混合物。在一些实施方案中,按洗涤剂组合物的重量计,表面活性剂以约0.1%至约60%的含量存在,而在另外的实施方案中,含量为约1%至约50%,而在其它另外的实施方案中,含量为约5%至约40%。洗涤剂通常包含0重

量%至约50重量%的阴离子表面活性剂,诸如直链烷基苯磺酸盐(LAS)、 α -烯类磺酸盐(AOS)、烷基硫酸盐(脂肪醇硫酸盐)(AS)、脂肪醇乙氧基硫酸盐(AEOS或AES)、仲链烷烃磺酸盐(SAS)、 α -磺基脂肪酸甲酯、烷基或链烯基酸、或皂。此外,洗涤剂组合物可任选地包含0重量%至约40重量%的非离子表面活性剂,诸如脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO或AE)、羧基醇聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、烷基多糖苷、烷基二甲基氧化胺、乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺,脂肪酸单乙醇酰胺、或聚羟烷基脂肪酸酰胺(如例如在W092/06154中所述的,其以引用方式并入本文中)。

[0120] 本文中的洗涤剂组合物通常包含一种或多种洗涤剂助洗剂或助洗剂体系。在一些结合有至少一种助洗剂的实施方案中,按组合物的重量计,清洁组合物包含至少约1%,约3%至约60%,或者甚至约5%至约40%的助洗剂。助洗剂包括但不限于:聚磷酸盐的碱金属盐、铵盐和链烷醇铵盐;碱金属硅酸盐;碱土金属和碱金属碳酸盐;硅铝酸盐;聚羧酸盐化合物;醚羟基聚羧酸盐;马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物;1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸;和羧甲基氧基琥珀酸;聚乙酸(如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸)的多种碱金属盐、铵盐和取代的铵盐;以及聚羧酸盐,如苯六甲酸、琥珀酸、柠檬酸、氧联二琥珀酸、聚马来酸、苯1,3,5-三甲酸、羧甲基氧基琥珀酸以及它们的可溶性盐。实际上,预期任何合适的助洗剂将应用于本发明的各种实施方案。洗涤剂助洗剂或络合剂的示例包括沸石、二磷酸盐、三磷酸盐、膦酸盐、柠檬酸盐、次氨基三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTMPA)、烷基琥珀酸或链烯基琥珀酸、可溶性硅酸盐或层状硅酸盐(例如来自Hoechst的SKS-6)。洗涤剂也可未构建的,即基本上不含洗涤剂助洗剂。

[0121] 在一些实施方案中,助洗剂形成水溶性硬度离子络合物(例如螯合助洗剂),诸如柠檬酸盐和聚磷酸盐(例如三聚磷酸钠与六水合三聚磷酸钠、三聚磷酸钾,以及三聚磷酸钠与三聚磷酸钾的混合物等)。预期任何合适的助洗剂将应用于本发明中,包括本领域已知的那些助洗剂(参见例如,EP 2100949)。

[0122] 在一些实施方案中,用于本文的助洗剂包括磷酸盐助洗剂和非磷酸盐助洗剂。在一些实施方案中,助洗剂为磷酸盐助洗剂。在一些实施方案中,助洗剂为非磷酸盐助洗剂。如果存在,助洗剂以按组合物的重量计的0.1%至80%、或5%至60%、或10%至50%的含量使用。在一些实施方案中,产品包含磷酸盐助洗剂和非磷酸盐助洗剂的混合物。适宜的磷酸盐助洗剂包括单磷酸盐、二磷酸盐、三聚磷酸盐或低聚磷酸盐,包括这些化合物的碱金属盐,包括钠盐。在一些实施方案中,助洗剂可为三聚磷酸钠(STPP)。此外,组合物可包含碳酸盐和/或柠檬酸盐,优选有助于实现中性pH的组合物的柠檬酸盐。其它合适的非磷酸盐助洗剂包括多元羧酸和它们的部分或完全中和的盐的均聚物和共聚物,单体的聚羧酸和羟基羧酸和它们的盐。

[0123] 在一些实施方案中,上述化合物的盐包括铵盐和/或碱金属盐,即锂盐、钠盐和钾盐,包括钠盐。合适的多元羧酸包括无环的、脂环族、杂环状和芳族羧酸,其中在一些实施方案中,它们可包含在各种情况下至少两个彼此相隔,在一些情况下,不超过两个碳原子的羧基。

[0124] 本文中的洗涤剂组合物可包含至少一种螯合剂。合适的螯合剂包括但不限于铜、铁和/或锰螯合剂以及它们的混合物。在使用至少一种螯合剂的实施方案中,按组合物的重量计,组合物包含约0.1%至约15%或甚至约3.0%至约10%的螯合剂。

[0125] 本文中的洗涤剂组合物可包含至少一种沉积助剂。合适的沉积助剂包括但不限于：聚乙二醇；聚丙二醇；聚羧酸盐；去垢性聚合物，如聚对苯二甲酸；粘土，如高岭土、蒙脱土、绿坡缕石 (atapulgitite)、伊利石、膨润土、多水高岭土；以及它们的混合物。

[0126] 本文中的洗涤剂组合物可包含一种或多种染料转移抑制剂。合适的聚合物染料转移抑制剂包括但不限于：聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺N-氧化物聚合物、N-乙烯吡咯烷酮与N-乙烯咪唑的共聚物、聚乙烯噁唑烷酮和聚乙烯咪唑或它们的混合物。另外的染料转移抑制剂包括锰酞菁、过氧化物酶、聚乙烯吡咯烷酮聚合物、多胺N-氧化物聚合物、N-乙烯吡咯烷酮与N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑和/或它们的混合物；螯合剂，其示例包括乙二胺四乙酸 (EDTA)、二乙烯三胺五亚甲基膦酸 (DTPMP)、羟基乙烷二膦酸 (HEDP)、乙二胺-N,N'-二琥珀酸 (EDDS)、甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA)、二亚乙基三胺五乙酸 (DTPA)、丙二胺四乙酸 (PDTA)、2-羟基吡啶-N-氧化物 (HPNO)；或甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA)、谷氨酸N,N'-二乙酸[N,N'-二羧甲基谷氨酸四钠盐 (GLDA)]、次氨基三乙酸 (NTA)、4,5-二羟基间苯二磺酸、柠檬酸及其任何盐、N-羟乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA)、三乙烯四胺六乙酸 (TTTA)、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。其可单独使用或以与以上中任一个的组合使用。在使用至少一种染料转移抑制剂的实施方案中，按组合物的重量计，本文中的组合物可包含约0.0001%至约10%、约0.01%至约5%或甚至约0.1%至约3%的染料转移抑制剂。

[0127] 本文中的洗涤剂组合物可包含硅酸盐。在这些实施方案中的一些中，使用硅酸钠（例如，二硅酸钠、偏硅酸钠和结晶页硅酸钠）。在一些实施方案中，按组合物的重量计，硅酸盐以约1%至约20%的含量存在。在一些实施方案中，按组合物的重量计，硅酸盐以约5%至约15%的含量存在。

[0128] 本文中的洗涤剂组合物可包含分散剂。合适的水溶性有机材料包括但不限于均聚酸或共聚酸或它们的盐，其中多元羧酸包含至少两个彼此相隔不超过两个碳原子的羧基。

[0129] 本文中的洗涤剂组合物可另外包含一种或多种酶。酶的示例包括任意组合的蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、过氧化物酶、脂解酶（例如，金属脂解酶）、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶（例如，芳基酯酶、聚酯酶）、过水解酶、角质酶、果胶酶、果胶酸裂合酶、甘露聚糖酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶（例如，胆碱氧化酶、酚氧化酶）、酚氧化酶类、脂氧合酶、木质素酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、malanases、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶、金属蛋白酶、阿马道里酶、葡糖淀粉酶、 α -淀粉酶、 β -淀粉酶、半乳糖苷酶、半乳聚糖酶、过氧化氢酶、carageenases、透明质酸酶、角蛋白酶、乳糖酶、木质素酶、过氧化物酶、磷酸酶、多聚半乳糖醛酸酶、支链淀粉酶、rhamnogalactouronases、鞣酸酶、转谷氨酰胺酶、木葡聚糖酶、木糖苷酶、金属蛋白酶、阿拉伯呋喃糖苷酶、肌醇六磷酸酶、异构酶、转移酶和/或淀粉酶。

[0130] 设想以上所公开的任何纤维素酶用于所公开的洗涤剂组合物中。合适的纤维素酶包括但不限于特异腐质霉 (*Humicola insolens*) 纤维素酶（参见例如，美国专利号 4435307）。本文中设想使用的示例性纤维素酶是对于纺织物具有颜色护理益处的那些。提供颜色护理益处的纤维素酶的示例在EP0495257、EP0531372、EP531315、W096/11262、W096/29397、W094/07998；W098/12307；W095/24471、W098/08940，和美国专利号 5457046、5686593 和 5763254 中公开，所有这些均以引用方式并入本文。可用于洗涤剂中的可商购的纤维素酶

的示例包括CELLUSOFT[®]、CELLUCLEAN[®]、CELLUZYME[®]和CAREZYME[®] (Novo Nordisk A/S和Novozymes A/S); CLAZINASE[®]、PURADAX HA[®]和REVITALENZ[™] (DuPont Industrial Biosciences); BIOTOUGH[®] (AB Enzymes); 和KAC-500 (B)[™] (Kao Corporation)。另外的纤维素酶在例如US7595182、US8569033、US7138263、US3844890、US4435307、US4435307和GB2095275中公开。

[0131] 在本发明的一些实施方案中,本发明的洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计各自含量为约0.00001%至约10%的一种或多种酶,余量为按组合物的重量计的清洁辅助材料。在本发明的一些其它实施方案中,所述洗涤剂组合物还包含按组合物的重量计各自含量为约0.0001%至约10%、约0.001%至约5%、约0.001%至约2%、约0.005%至约0.5%的酶。

[0132] 合适的蛋白酶包括动物、植物或微生物来源的那些。在一些实施方案中,使用微生物蛋白酶。在一些实施方案中,包括经化学改性或经基因修饰的突变体。在一些实施方案中,蛋白酶是丝氨酸蛋白酶,优选地是碱性微生物蛋白酶或胰蛋白酶样蛋白酶。碱性蛋白酶的示例包括枯草杆菌蛋白酶,尤其是来源于芽孢杆菌属的那些枯草杆菌蛋白酶(例如,枯草杆菌蛋白酶、迟缓芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶、解淀粉芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶、枯草菌溶素、枯草杆菌蛋白酶309、枯草杆菌蛋白酶147和枯草杆菌蛋白酶168)。另外的示例包括在美国专利号RE 34,606、5955340、5700676、6312936、和6482628中所述的那些突变蛋白酶,所有这些均以引用方式并入本文中。另外的蛋白酶的示例包括但不限于胰蛋白酶(例如,猪源或牛源的胰蛋白酶),以及W0 89/06270中描述的镰刀菌属(*Fusarium*)蛋白酶。在一些实施方案中,可商购的蛋白酶包括,但不限于,MAXATASE[®], MAXACAL[™], MAXAPEM[™], OPTICLEAN[®], OPTIMASE[®], PROPERASE[®], PURAFECT[®], PURAFECT[®] OXP, PURAMAX[™], EXCELLASE[™], PREFERENZ[™]蛋白酶(例如:P100、P110、P280), EFFECTENZ[™]蛋白酶(例如P1000、P1050、P2000), EXCELLENZ[™]蛋白酶(例如P1000), ULTIMASE[®]和PURAFAST[™] (Genencor); ALCALASE[®], SAVINASE[®], PRIMASE[®], DURAZYM[™], POLARZYM E[®], OVOZYME[®], KANNASE[®], LIQUANASE[®], NEUTRASE[®], RELEASE[®]和 ESPERASE[®] (Novozymes); BLAP[™]和BLAP[™]变体(Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Duesseldorf, 德国), 以及KAP (*B. alkalophilus subtilisin*; Kao Corp., 东京, 日本)。在W095/23221, W092/21760, W009/149200, W009/149144, W009/149145, W011/072099, W010/056640, W010/056653, W011/140364, W012/151534, 美国专利公开号2008/0090747和美国专利号5801039, 5340735, 5500364, 5855625, RE34606、5955340, 5700676, 6312936, 6482628, 8530219以及各种其它专利中描述了各种蛋白酶。在一些另外的实施方案中,中性金属蛋白酶用于本发明,包括但不限于,在W01999014341, W01999033960, W01999014342, W01999034003, W02007044993, W02009058303和W02009058661中描述的中性金属蛋白酶,所有这些均以引用方式并入本文中。示例性金属蛋白酶包括nprE, 以枯草杆菌(参见例如, W007/044993)和PMN来表达的中性金属蛋白酶

的重组形式,从解淀粉芽孢杆菌的纯化的中性金属蛋白酶。

[0133] 合适的甘露聚糖酶包括但不限于来源于细菌或真菌的甘露聚糖酶。一些实施方案包括经化学改性或经基因修饰的突变体。已知多种甘露聚糖酶均用于本发明中(参见例如,美国专利号6566114、6602842和6440991,所有这些均以引用方式并入本文中)。可用于本发明中的可商购获得的甘露聚糖酶包括但不限于 **MANNASTAR[®]**、**PURABRITE[™]**和 **MANNAWAY[®]**。

[0134] 合适的脂肪酶包括来源于细菌或真菌的那些脂肪酶。包括了化学改性的、蛋白分解改性的、或蛋白工程化的突变体。有用的脂肪酶的示例包括来自腐质霉属(例如, *H.lanuginosa*, EP258068和EP305216; *H.insolens*, W096/13580), 假单胞菌(例如, 产碱假单胞菌或类产碱假单胞菌, EP218272; 洋葱假单胞菌, EP331376; 施氏假单胞菌, GB1372034; 荧光假单胞菌和假单胞菌属菌株SD 705, W095/06720和W096/27002; *P.wisconsinensis*, W096/12012)的脂肪酶; 和来源于芽孢杆菌属(例如, 枯草芽孢杆菌, Dartois等人, *Biochemica et Biophysica Acta* 1131:253-360; *B.stearothermophilus*, JP64/744992; 短小芽孢杆菌, W091/16422)的脂肪酶。此外, 多种克隆的脂肪酶可用于本发明的一些实施方案中, 包括但不限于: 卡门柏青霉 (*Penicillium camembertii*) 脂肪酶(参见Yamaguchi等人, *Gene* 103:61-67[1991])、白地霉 (*Geotricum candidum*) 脂肪酶(参见Schimada等人, *J.Biochem.*, 106:383-388[1989]), 以及多种根霉属 (*Rhizopus*) 脂肪酶, 诸如德氏根霉 (*R.delemar*) 脂肪酶(参见Hass等人, *Gene* 109:117-113[1991])、雪白根霉 (*R.niveus*) 脂肪酶(Kugimiya等人, *Biosci.Biotech.Biochem.* 56:716-719[1992]) 以及米根霉 (*R.oryzae*) 脂肪酶。可用于本文的另外的脂肪酶包括例如在W092/05249, W094/01541, W095/35381, W096/00292, W095/30744, W094/25578, W095/14783, W095/22615, W097/04079, W097/07202, EP407225和EP260105中公开的那些脂肪酶。在本发明的一些实施方案中还应用了其它类型的脂肪酶多肽酶诸如角质酶, 包括但不限于来源于门多萨假单胞菌 (*Pseudomonas mendocina*) 的角质酶(参见W0 88/09367)、来源于豌豆根腐镰孢菌 (*Fusarium solani pisi*) 的角质酶(参见W0 90/09446)。可用于本文的某些可商购获得的脂肪酶的示例包括 **M1LIPASE[™]**, **LUMA FAST[™]**和**LIPOMAX[™]** (Genencor); **LIPEX[®]**, **LIPOLASE[®]**和 **LIPOLASE[®]ULTRA** (Novozymes); 和**LIPASE P[™]**“Amano”(Amano Pharmaceutical Co.Ltd., 日本)。

[0135] 适宜的聚酯酶包括例如在W001/34899, W001/14629和美国专利号6933140中公开的那些聚酯酶。

[0136] 本文中的洗涤剂组合物还可包含2,6- β -D-果聚糖水解酶, 其可有效地用于去除/清洁家庭和/或工业纺织物/衣物上存在的某些生物膜。

[0137] 合适的淀粉酶包括但不限于来源于细菌或真菌的淀粉酶。一些实施方案包括经化学改性或经基因修饰的突变体。可用于本发明的淀粉酶包括但不限于从地衣芽孢杆菌获得的 α -淀粉酶(参见例如GB 1296839)。其它适合的淀粉酶包括在W09510603, W09526397, W09623874, W09623873, W09741213, W09919467, W00060060, W00029560, W09923211, W09946399, W00060058, W00060059, W09942567, W00114532, W002092797, W00166712, W00188107, W00196537, W00210355, W09402597, W00231124, W09943793, W09943794,

W02004113551, W02005001064, W02005003311, W00164852, W02006063594, W02006066594, W02006066596, W02006012899, W02008092919, W02008000825, W02005018336, W02005066338, W02009140504, W02005019443, W02010091221, W02010088447, W00134784, W02006012902, W02006031554, W02006136161, W02008101894, W02010059413, W02011098531, W02011080352, W02011080353, W02011080354, W02011082425, W02011082429, W02011076123, W02011087836, W02011076897, W094183314, W09535382, W09909183, W09826078, W09902702, W09743424, W09929876, W09100353, W09605295, W09630481, W09710342, W02008088493, W02009149419, W02009061381, W02009100102, W02010104675, W02010117511, 和W02010115021中公开的那些淀粉酶,所有这些均以引用方式并入本文中。

[0138] 合适的淀粉酶包括例如可商购的淀粉酶,如 STAINZYME[®], STAINZYME PLUS[®], NATALASE[®], DURAMYL[®], TERMAMYL[®], TERMAMYL ULTRA[®], FUNGAMYL[®]和BAN[™](Novo Nordisk A/S and Novozymes A/S); RAPIDASE[®], POWERASE[®], PURASTAR[®]和PREFERENZ[™](DuPont Industrial Biosciences)S。

[0139] 设想在组合物中使用的合适的过氧化物酶/氧化酶包括植物、细菌或真菌来源的那些。包括化学改性的或蛋白工程化的突变体。本文中有用的过氧化物酶的示例包括来自于鬼伞属(例如, C.cinereus, W093/24618, W095/10602, 和W098/15257)的那些过氧化物酶,以及在W02005056782, W02007106293, W02008063400, W02008106214, 和W02008106215中引用的那些过氧化物酶。本文中有用的可商购获得的过氧化物酶包括例如GUARDZYME[™](Novo Nordisk A/S和Novozyms A/S)。

[0140] 在一些实施方案中,在本发明的组合物中结合地使用过氧化物酶与过氧化氢或其来源(例如,过碳酸盐、过硼酸盐或过硫酸盐)。在一些可替代的实施方案中,结合地使用氧化酶与氧气。这两种类型的酶均优选连同增强剂一起用于“溶液漂白”(也就是说,将染色织物与另一织物一起置于洗涤液中洗涤时,用于防止染色织物的纺织品染料转移到另一织物)(参见例如W0 94/12621和W0 95/01426)。合适的过氧化物酶/氧化酶包括但不限于来源于植物、细菌或真菌的过氧化物酶/氧化酶。一些实施方案包括经化学改性或经基因修饰的突变体。

[0141] 在本文中可被包含在洗涤剂组合物中的酶可使用常规的稳定剂,例如多元醇如丙二醇或甘油,糖或糖醇,乳酸,硼酸或硼酸衍生物(例如芳族硼酸酯)来稳定。

[0142] 本文中的洗涤剂组合物可包含约1重量%至约65重量%的洗涤剂助洗剂或络合剂,诸如沸石、二磷酸盐、三磷酸盐、膦酸盐、柠檬酸、次氨基三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTMPA)、烷基琥珀酸或链烯基琥珀酸、可溶性硅酸盐或层状硅酸盐(例如来自Hoechst的SKS-6)。洗涤剂也可未构建的,即基本上不含洗涤剂助洗剂。

[0143] 在某些实施方案中的洗涤剂组合物除了聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物之外还可包含一种或多种其它类型的聚合物。在本文中有用的其它类型的聚合物的示例包括羧甲基纤维素(CMC)、聚(乙烯吡咯烷酮)(PVP)、聚乙二醇(PEG)、聚乙烯醇(PVA)、聚羧酸酯(诸如聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物)。

[0144] 本文中的洗涤剂组合物可包含漂白体系。例如,漂白体系可包含H₂O₂源诸如过硼酸盐或过碳酸盐,其可与形成过酸的漂白活化剂(诸如四乙酰乙二胺(TAED)或壬酰氧苯磺酸(NOBS))混合。另选地,漂白体系可包含过氧酸(例如,酰胺、酰亚胺或砜型过氧酸)。仍然另选地,漂白体系可以例如是包含过水解酶的酶促漂白体系,诸如在W02005/056783中描述的体系。

[0145] 本文中的洗涤剂组合物还可包含常规的洗涤剂成分,诸如例如织物调理剂、粘土、泡沫促进剂、抑泡剂、抗腐蚀剂、污垢悬浮剂、抗污垢再沉积剂、染料、杀菌剂、变色抑制剂、荧光增白剂、或香料。本文中的洗涤剂组合物的pH(在使用浓度下的水性溶液中测量)通常为中性或碱性(例如,pH为约7.0至约11.0)。

[0146] 可适于本文中所公开的目的的特定形式的洗涤剂组合物公开在,例如,US20090209445A1,US20100081598A1,US7001878B2,EPI504994B1,W02001085888A2,W02003089562A1,W02009098659A1,W02009098660A1,W02009112992A1,W02009124160A1,W02009152031A1,W02010059483A1,W02010088112A1,W02010090915A1,W02010135238A1,W02011094687A1,W02011094690A1,W02011127102A1,W02011163428A1,W02008000567A1,W02006045391A1,W02006007911A1,W02012027404A1,EP1740690B1,W02012059336A1,US6730646B1,W02008087426A1,W02010116139A1,和W02012104613A1中,所有这些均以引用方式并入本文中。

[0147] 本文中的衣物洗涤剂组合物可任选为重垢型(多用途)衣物洗涤剂组合物。示例性重垢型衣物洗涤剂组合物包含去污表面活性剂(10%-40%wt/wt),该去污表面活性剂包括阴离子去污表面活性剂(选自直链或支链或无规链的、取代或未取代的烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基烷氧基化硫酸盐、烷基磷酸盐、烷基膦酸盐、烷基羧酸盐、和/或它们的混合物),和任选的非离子表面活性剂(选自直链或支链或无规链的、取代或未取代的烷基烷氧基化醇,例如C8-C18烷基乙氧基化醇和/或C6-C12烷基酚烷氧基化物),其中阴离子去污表面活性剂(具有从6.0至9的亲水指数(HIc))与非离子去污表面活性剂的重量比大于1:1。合适的去污表面活性剂也包括阳离子去污表面活性剂(选自烷基吡啶鎓化合物、烷基季铵化合物、烷基季磷化合物、烷基叔硫化合物、和/或它们的混合物);两性离子和/或两性去污表面活性剂(选自链烷醇胺硫代甜菜碱);两性电解质表面活性剂;半极性非离子表面活性剂以及它们的混合物。

[0148] 本文中的洗涤剂诸如重垢型衣物洗涤剂组合物可任选地包含表面活性增强聚合物,其由两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物(选自具有亲水性和疏水性支链的烷氧基化聚合物,诸如在0.05重量%-10重量%范围内的烷氧基化聚亚烷基胺)和/或无规接枝聚合物(通常包含具有选自以下的单体的亲水性主链:不饱和的C1-C6羧酸、醚、醇、醛、酮、酯、糖单元、烷氧基单元、马来酸酐、饱和多元醇诸如甘油、以及它们的混合物;以及选自以下的一个或多个疏水侧链:C4-C25烷基基团、聚亚丙基、聚亚丁基、饱和C1-C6单羧酸的乙烯基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的C1-C6烷基酯、以及它们的混合物)组成。

[0149] 本文中的洗涤剂诸如重垢型衣物洗涤剂组合物可任选地包含另外的聚合物诸如去垢性聚合物(包括阴离子封端的聚酯,例如SRP1、包含选自糖类、二元羧酸、多元醇以及它们的组合的至少一种单体单元的聚合物、无规或嵌段构型的基于对苯二甲酸乙二酯的聚合物和无规或嵌段构型的它们的共聚物,例如REPEL-O-TEX SF、SF-2和SRP6、TEXCARE

SRA100、SRA300、SRN100、SRN170、SRN240、SRN300和SRN325、MARLOQUEST SL), 抗再沉积聚合物(0.1重量%至10重量%、包括羧酸酯聚合物, 诸如包含选自丙烯酸、马来酸(或马来酸酐)、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠檬酸、亚甲基丙二酸和它们的任何混合物的至少一种单体的聚合物, 乙烯基吡咯烷酮均聚物、和/或聚乙二醇、分子量在500至100,000Da的范围内); 和聚合羧酸酯(诸如马来酸酯/丙烯酸酯无规共聚物或聚丙烯酸酯均聚物)。

[0150] 本文中的洗涤剂诸如重垢型衣物洗涤剂组合物可任选地还包含饱和或不饱和的脂肪酸, 优选地饱和或不饱和的C12-C24脂肪酸(0重量%至10重量%); 除了本文中公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物之外的沉积助剂(其示例包括多糖, 纤维素聚合物, 聚二烯丙基二甲基铵卤化铵(DADMAC), 和DADMAC与乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、咪唑、咪唑啉卤化物以及它们的混合物的无规或嵌段构型的共聚物, 阳离子瓜尔胶, 阳离子淀粉, 阳离子聚丙烯酰胺, 以及它们的混合物。

[0151] 本文中的洗涤剂诸如重垢型衣物洗涤剂组合物可任选地还包含染料转移抑制剂, 其示例包括锰酞菁, 过氧化物酶, 聚乙烯吡咯烷酮聚合物, 多胺N-氧化物聚合物, N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物, 聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑和/或它们的混合物; 螯合剂, 其示例包括乙二胺四乙酸(EDTA), 二乙烯三胺五亚甲基膦酸(DTPMP), 羟基乙烷二膦酸(HEDP), 乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS), 甲基甘氨酸二乙酸(MGDA), 二亚乙基三胺五乙酸(DTPA), 丙二胺四乙酸(PDPA), 2-羟基吡啶-N-氧化物(HPNO)、或甲基甘氨酸二乙酸(MGDA), 谷氨酸N,N-二乙酸(N,N-二羧甲基谷氨酸四钠盐(GLDA), 次氨基三乙酸(NTA), 4,5-二羟基间苯二磺酸, 柠檬酸和它们的任何盐, n-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA), 三乙烯四胺六乙酸(TTHA), N-羟乙基亚氨基二乙酸(HEIDA), 二羟乙基甘氨酸(DHEG), 乙二胺四丙酸(EDTP), 以及它们的衍生物。

[0152] 本文中的洗涤剂诸如重垢型衣物洗涤剂组合物可任选地包含硅氧烷或基于脂肪酸的抑泡剂; 调色染料, 钙离子和镁离子, 可视信号成分, 消泡剂(0.001重量%至约4.0重量%)、和/或选自以下的结构剂/增稠剂(0.01重量%至5重量%): 甘油二酯和甘油三酯, 乙二醇二硬脂酸酯, 微晶纤维素, 微纤维纤维素, 生物聚合物, 黄原胶, 结冷胶, 以及它们的混合物)。这种结构剂/增稠剂将是除了包含在洗涤剂中的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖化合物之外的结构剂/增稠剂。

[0153] 本文中的洗涤剂可以例如是重垢型干/固体衣物洗涤剂组合物的形式。这种洗涤剂可包括: (i) 去污表面活性剂, 诸如本文所公开的任意阴离子去污表面活性剂、本文所公开的任意非离子去污表面活性剂、本文所公开的任意阳离子去污表面活性剂、本文所公开的任意两性离子去污表面活性剂和/或两性去污表面活性剂、任意两性电解质表面活性剂、任意半极性非离子表面活性剂, 以及它们的混合物; (ii) 助洗剂, 诸如任意无磷酸盐助洗剂(例如, 在0重量%至小于10重量%的范围内的沸石助洗剂)、任意磷酸盐助洗剂(例如, 在0重量%至小于10重量%的范围内的三聚磷酸钠)、柠檬酸、柠檬酸盐和次氨基三乙酸、任意硅酸盐(例如, 在0重量%至小于10重量%的范围内的硅酸钠或硅酸钾或偏硅酸钠); 任意碳酸盐(例如, 在0重量%至小于80重量%的范围内的碳酸钠和/或碳酸氢钠), 以及它们的混合物; (iii) 漂白剂, 如任意光漂白剂(例如, 磺化酞菁锌、磺化酞菁铝、咕吨染料、和它们的混合物), 任意疏水或亲水漂白活化剂(例如, 十二烷基羟基苯磺酸盐、癸基羟基苯磺酸盐、癸基羟基苯甲酸或其盐、3,5,5-三甲基己酰基羟基苯磺酸盐、四乙酰基乙二胺TAED、

壬酰基羟基苯磺酸盐-NOBS、腈季铵化合物、以及它们的混合物),过氧化氢的任意来源(例如,无机过氧化氢合物盐、其示例包括过硼酸盐、过碳酸盐、过硫酸盐、过磷酸盐、或过硅酸盐的单水合物钠盐或四水合物钠盐),任意预形成的亲水性和/或疏水性的过酸(如过羧酸及其盐、过碳酸及其盐、过亚胺酸及其盐、过氧单硫酸及其盐、和它们的混合物);和/或(iv)任意其它组分诸如漂白催化剂(例如,亚胺漂白增效剂,其示例包括亚胺盐阳离子和聚离子、亚胺两性离子、改性的胺、改性的氧化胺、N-磺酰基亚胺、N-膦酰亚胺、N-酰基亚胺、噻二唑二氧化物、全氟亚胺、环状糖酮、以及它们的混合物),以及含金属的漂白催化剂(例如,铜、铁、钛、钆、钼、或锰阳离子与辅助金属阳离子,诸如锌或铝,以及螯合剂,诸如EDTA、乙二胺四(亚甲基膦酸))。

[0154] 本文所公开的组合物可为盘碟洗涤剂组合物的形式。盘碟洗涤剂的示例包括自动盘碟洗涤剂(通常用于洗碗机中)和手洗盘碟洗涤剂。盘碟洗涤剂组合物可以例如是如本文所公开的任何干的或液体/含水形式。在某些实施方案中可被包含于盘碟洗涤剂组合物的组分包括例如磷酸盐;氧类漂白剂或氯类漂白剂;非离子表面活性剂;碱性盐(例如,偏硅酸盐、碱金属氢氧化物、碳酸钠);本文所公开的任意活性酶;抗腐蚀剂(例如,硅酸钠);消泡剂;减缓从陶瓷中除去釉和图案的添加剂;香水;抗结块剂(粒状洗涤剂);淀粉(基于片剂的洗涤剂);胶凝剂(基于液体/凝胶的洗涤剂);和/或砂(粉末洗涤剂)中的一种或多种。

[0155] 盘碟洗涤剂如自动洗碗机洗涤剂或液体盘碟洗涤剂可包含(i)非离子表面活性剂,包括以0至10重量%的量存在的任意乙氧基化的非离子表面活性剂,醇烷氧基化的表面活性剂,环氧基封端的(烷氧基化的)醇、或氧化胺表面活性剂;(ii)在约5-60重量%范围内的助洗剂,其包括任意磷酸盐助洗剂(例如,单磷酸盐,二磷酸盐,三磷酸盐,其它低聚-多磷酸盐,三聚磷酸钠-STPP),任意无磷助洗剂(例如,基于氨基酸的化合物,其包括甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)和它们的盐或衍生物,谷氨酸-N,N-二乙酸(GLDA)和它们的盐或衍生物,亚氨基二琥珀酸(IDS)和它们的盐或衍生物,羧甲基菊粉和它们的盐或衍生物,次氨基三乙酸(NTA),二亚乙基三胺五乙酸(DTPA),B-丙氨酸二乙酸(B-ADA)和它们的盐),聚羧酸的均聚物和共聚物以及它们的部分或完全中和的盐,0.5重量%至50重量%的范围内的单体聚羧酸和羟基羧酸及其盐;或约0.1重量%至约50重量%的范围内的磺化/羧基化聚合物;(iii)约0.1重量%至约10重量%的范围内的助干剂(例如,聚酯,尤其是阴离子聚酯,任选地连同另外的具有3至6种官能团(通常为有利于聚缩的酸、醇或酯官能团)的单体,聚碳酸酯,聚氨酯和/或聚脲-聚有机硅氧烷化合物或它们的前体化合物,特别是活性环状碳酸酯和脲型);(iv)约1重量%至约20重量%的范围内的硅酸盐(例如,硅酸钠或硅酸钾,诸如二硅酸钠,偏硅酸钠和结晶层状硅酸盐);(v)无机漂白剂(例如过氧化氢合物盐诸如过硼酸盐,过碳酸盐,过磷酸盐,过硫酸盐和过硅酸盐)和/或有机漂白剂(例如,有机过氧酸,诸如二酰基和四酰基过氧化物,尤其是双过氧化十二烷基二酸,双过氧化十四烷基二酸,和双过氧化十六烷基二酸);(vi)漂白活化剂(例如,约0.1重量%至约10重量%的范围内的有机过酸前体)和/或漂白催化剂(例如,锰三氮杂环壬烷和相关络合物,Co,Cu,Mn和Fe双吡啶胺和相关络合物,以及戊胺乙酸钴(III)和相关络合物);(vii)约0.1重量%至5重量%的范围内的金属护理剂(例如,苯并三唑,金属盐和络合物、和/或硅酸盐);和/或(viii)在每克自动盘碟洗涤剂组合物从约0.01到5.0mg活性酶范围内的本文所公开的任意活性酶,以及酶稳定剂组分(例如,低聚糖,多糖,和无机二价金属盐)。

[0156] 包含至少一种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物(例如,羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚,诸如羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖[CMG])的洗涤剂配方的各种示例在以下(1-19)中公开:

[0157] 1) 配制为具有至少600g/L的堆积密度的颗粒的洗涤剂组合物,其包含:约7-12重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约1-4重量%的醇乙氧基硫酸盐(例如,C12-18的醇,1-2环氧乙烷[E0])或烷基硫酸盐(例如,C16-18);约5-9重量%的醇乙氧基化物(例如,C14-15的醇);约14-20重量%的碳酸钠;约2-6重量%的可溶性硅酸盐(例如,Na₂O₂SiO₂);约15-22重量%的沸石(例如,NaAlSiO₄);约0-6重量%的硫酸钠;约0-15重量%的柠檬酸钠/柠檬酸;约11-18重量%的过硼酸钠;约2-6重量%的TAED;最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约0-3重量%的其它聚合物(例如,马来酸/丙烯酸共聚物,PVP,PEG);任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,抑泡剂,香料,荧光增白剂,光漂白剂)。

[0158] 2) 配制为具有至少600g/L的堆积密度的颗粒的洗涤剂组合物,其包含:约6-11重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约1-3重量%的醇乙氧基硫酸盐(例如C 12-18的醇,1-2EO)或烷基硫酸盐(例如,C16-18);约5-9重量%的醇乙氧基化物(例如,C14-15的醇);约15-21重量%的碳酸钠;约1-4重量%的可溶性硅酸盐(例如,Na₂O₂SiO₂);约24-34重量%的沸石(例如,NaAlSiO₄);约4-10重量%的硫酸钠;约0-15重量%的柠檬酸钠/柠檬酸;约11-18重量%的过硼酸钠;约2-6重量%的TAED;最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约1-6重量%的其它聚合物(例如,马来酸/丙烯酸共聚物,PVP,PEG);任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,抑泡剂,香料,荧光增白剂,光漂白剂)。

[0159] 3) 配制为具有至少600g/L的堆积密度的颗粒的洗涤剂组合物,其包含:约5-9重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约7-14重量%的醇乙氧基硫酸盐(例如C 12-8的醇,7EO);约1-3重量%的脂肪酸皂(例如,C16-22脂肪酸);约10-17重量%的碳酸钠;约3-9重量%的可溶性硅酸盐(例如,Na₂O 2SiO₂);约23-33重量%的沸石(例如,NaAlSiO₄);约0-4重量%的硫酸钠;约8-16重量%的过硼酸钠;约2-8重量%的TAED;约0-1重量%的膦酸盐(例如,EDTMPA);最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约0-3重量%的其它聚合物(例如,马来酸/丙烯酸共聚物,PVP,PEG);任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,抑泡剂,香料,荧光增白剂)。

[0160] 4) 配制为具有至少600g/L的堆积密度的颗粒的洗涤剂组合物,其包括:约8-12重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约10-25重量%的醇乙氧基化物(例如C 12-8的醇,7EO);约14-22重量%的碳酸钠;约1-5重量%的可溶性硅酸盐(例如,Na₂O₂SiO₂);约25-35重量%的沸石(例如,NaAlSiO₄);约0-10重量%的硫酸钠;约8-16重量%的过硼酸钠;约2-8重量%的TAED;约0-1重量%的膦酸盐(例如,EDTMPA);最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约1-3重量%的其它聚合物(例如,马来酸/丙烯酸共聚物,PVP,PEG);任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,抑泡剂,香料)。

[0161] 5) 一种含水液体洗涤剂组合物,其包含:约15-21重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约12-18重量%的醇乙氧基化物(例如,C12-18的醇,7EO;或C12-15的醇,5EO);约3-13重量%的脂肪酸皂(例如,油酸);约0-13重量%的链烯基琥珀酸(C12-14);约8-18重

量%的氨基乙醇;约2-8重量%的柠檬酸;约0-3重量%的膦酸盐;最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约0-3重量%的其它聚合物(例如,PVP,PEG);约0-2重量%的硼酸盐;约0-3重量%的乙醇;约8-14重量%的丙二醇;任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,分散剂,抑泡剂,香料,荧光增白剂)。

[0162] 6) 一种含水结构化液体洗涤剂组合物,其包含:约15-21重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约3-9重量%的醇乙氧基化物(例如,C12-18的醇,7EO;或C12-15的醇,5EO);约3-10重量%的脂肪酸皂(例如,油酸);约14-22重量%的沸石(例如,NaAlSiO₄);约9-18重量%的柠檬酸钾;约0-2重量%的硼酸盐;最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约0-3重量%的其它聚合物(例如,PVP,PEG);约0-3重量%的乙醇;约0-3重量%的锚定聚合物(例如,甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物,摩尔比为25:1,MW 3800);约0-5重量%的甘油;任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,分散剂,抑泡剂,香料,荧光增白剂)。

[0163] 7) 配制为具有至少600g/L的堆积密度的颗粒的洗涤剂组合物,其包含:约5-10重量%的脂肪醇硫酸盐;约3-9重量%的乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺;约0-3重量%的脂肪酸皂;约5-10重量%的碳酸钠;约1-4重量%的可溶性硅酸盐(例如,Na₂O₂SiO₂);约20-40重量%的沸石(例如,NaAlSiO₄);约2-8重量%的硫酸钠;约12-18重量%的过硼酸钠;约2-7重量%的TAED;最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约1-5重量%的其它聚合物(例如,马来酸/丙烯酸共聚物,PEG);任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,荧光增白剂,抑泡剂,香料)。

[0164] 8) 配制为颗粒的洗涤剂组合物,其包含:约8-14重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约5-11重量%的乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺;约0-3重量%的脂肪酸皂;约4-10重量%的碳酸钠;约1-4重量%的可溶性硅酸盐(例如,Na₂O 2SiO₂);约30-50重量%的沸石(例如,NaAlSiO₄);约3-11重量%的硫酸钠;约5-12重量%的柠檬酸钠;最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约1-5重量%的其它聚合物(例如,PVP,马来酸/丙烯酸共聚物,PEG);任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,抑泡剂,香料)。

[0165] 9) 配制为颗粒的洗涤剂组合物,其包含:约6-12重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约1-4重量%的非离子表面活性剂;约2-6重量%的脂肪酸皂;约14-22重量%的碳酸钠;约18-32重量%的沸石(例如,NaAlSiO₄);约5-20重量%的硫酸钠;约3-8重量%的柠檬酸钠;约4-9重量%的过硼酸钠;约1-5重量%的漂白活化剂(例如,NOBS或TAED);最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约1-5重量%的其它聚合物(例如,聚羧酸酯或PEG);任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,荧光增白剂,香料)。

[0166] 10) 一种含水液体洗涤剂组合物,其包含:约15-23重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约8-15重量%的醇乙氧基化物(例如,C12-15的醇,2-3EO);约3-9重量%的醇乙氧基化物(例如,C12-15的醇,7EO;或C12-15的醇,5EO);约0-3重量%的脂肪酸皂(例如,月桂酸);约1-5重量%的氨基乙醇;约5-10重量%的柠檬酸钠;约2-6重量%的水溶助长剂(例如甲苯磺酸钠);约0-2重量%的硼酸;最高达约1重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约1-3

重量%的乙醇;约2-5重量%的丙二醇;任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,分散剂,香料,荧光增白剂)。

[0167] 11) 一种含水液体洗涤剂组合物,其包含:约20-32重量%的直链烷基苯磺酸盐(按酸计算);约6-12重量%的醇乙氧基化物(例如,C12-15的醇,7E0;或C12-15的醇,5E0);约2-6重量%的氨基乙醇;约8-14重量%的柠檬酸;约1-3重量%的硼酸盐;最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约1-3重量%的乙醇;约2-5重量%的丙二醇;约0-3重量%的其它聚合物(例如,马来酸/丙烯酸共聚物,锚定聚合物诸如甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物);约3-8重量%的甘油;任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-5重量%的少量成分(例如,水溶助长剂,分散剂,香料,荧光增白剂)。

[0168] 12) 配制为具有至少600g/L的堆积密度的颗粒的洗涤剂组合物,其包含:约25-40重量%的阴离子表面活性剂(例如,直链烷基苯磺酸盐,烷基硫酸盐, α -烯烴磺酸盐, α -磺基脂肪酸甲酯,链烷磺酸盐,皂);约1-10重量%的非离子表面活性剂(例如,醇乙氧基化物);约8-25重量%的碳酸钠;约5-15重量%的可溶性硅酸盐(例如, $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$);约0-5重量%的硫酸钠;约15-28重量%的沸石(例如, NaAlSiO_4);约0-20重量%的过硼酸钠;约0-5重量%的漂白活化剂(例如,TAED或NOBS);最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);任选的约0.0001-0.1重量%的一种或多种酶(按纯酶蛋白计算);和约0-3重量%的少量成分(例如,香料,荧光增白剂)。

[0169] 13) 如以上(1)-(12)中所述的洗涤剂组合物,其中所有或部分的直链烷基苯磺酸盐由(C12-C18)烷基硫酸盐替换。

[0170] 14) 配制为具有至少600g/L的堆积密度的颗粒的洗涤剂组合物,其包含:约9-15重量%的C12-C18烷基硫酸盐;约3-6重量%的醇乙氧基化物;约1-5重量%的多羟烷基脂肪酸酰胺;约10-20重量%的沸石(例如, NaAlSiO_4);约10-20重量%的层状二硅酸盐(例如,得自Hoechst的SK56);约3-12重量%的碳酸钠;0-6重量%的可溶性硅酸盐(例如,的 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$);约4-8重量%的柠檬酸钠;约13-22重量%的过碳酸钠;约3-8重量%的TAED;最高达约2重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约0-5重量%的其它聚合物(例如,聚羧酸酯和PVP);约0.0001-0.1重量%的任选的一种或多种酶(计算为纯酶蛋白);以及约0-5重量%的少量成分(例如,荧光增白剂,光漂白剂,香料,抑泡剂)。

[0171] 15) 配制为具有至少600g/L的堆积密度的颗粒的洗涤剂组合物,其包含:约4-8重量%的C12-C18烷基硫酸盐;约11-15重量%的醇乙氧基化物;约1-4重量%的皂;约35-45重量%的沸石MAP或沸石A;约2-8重量%的碳酸钠;0-4重量%的可溶性硅酸盐(例如,的 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$);约13-22重量%的过碳酸钠;约1-8重量%的TAED;最高达约3重量%的聚 α -1,3-葡聚糖醚(如CMG);约0-3重量%的其它聚合物(例如,聚羧酸酯和PVP);任选的约0.0001-0.1重量%的 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$ 酶(计算为纯酶蛋白);以及约0-3重量%的少量成分(例如,荧光增白剂,膦酸盐,香料)。

[0172] 16) 如以上(1)-(15)中所述的洗涤剂制剂,其包含稳定的或胶囊包封的过酸作为附加组分,或作为已指定的一种或多种漂白体系的替代物。

[0173] 17) 如以上(1),(3),(7),(9),和(12)中所述的洗涤剂组合物,其中过硼酸盐由过碳酸盐替换。

[0174] 18) 如以上(1),(3),(7),(9),(12),(14),和(15)中所述的洗涤剂组合物,其另外

包含锰催化剂。一种锰催化剂,例如,是由Hage等人(1994,Nature 369:637-639)中描述的化合物中的一种,其以引用方式并入本文。

[0175] 19)配制成非含洗涤剂液体的洗涤剂组合物,其包含液体非离子表面活性剂,例如,直链烷氧基化伯醇,助洗剂体系(例如,磷酸盐),聚 α -1,3-葡聚糖醚(例如CMG),任选地一种或多种酶,和碱。洗涤剂还可包含阴离子表面活性剂和/或漂白剂体系。

[0176] 据认为,众多的可商购获得的洗涤剂制剂可适于包含聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。示例包括PUREX[®] ULTRAPACKS (Henkel), FINISH[®] QUANTUM (Reckitt Benckiser), CLOROX[™] 2PACKS (Clorox), OXICLEAN MAX FORCE POWER PAKS (Church&Dwight), TIDE[®] STAIN RELEASE, CASCADE[®] ACTIONPACS和TIDE[®] PODS[™] (Procter&Gamble)。

[0177] 本文所公开的组合物可为口腔护理组合物的形式。口腔护理组合物的示例包括洁齿剂,牙膏,口腔清洗剂,漱口水,口香糖,和可食用的提供某种形式的口腔护理的条带(例如,治疗或预防蛀牙[龋齿]、齿龈炎、牙斑、牙垢、和/或牙周疾病)。口腔护理组合物还可用于处理“口腔表面”,其包括口腔内的任何软或硬的表面,包括舌的表面、硬和软腭、颊粘膜、牙龈和牙齿表面。本文中的“牙齿表面”是例如天然牙齿的表面或人造齿列的硬表面,包括冠、帽、填充、桥、假牙或牙植入物。

[0178] 在口腔护理组合物中包含的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物一般在其中被提供为增稠剂和/或分散剂,其可用于赋予组合物期望的一致性和/或口感。本文中的口腔护理组合物可例如包含本文所公开的约0.01-15.0重量%(例如,约0.1-10重量%或约0.1-5.0重量%,约0.1-2.0重量%)的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖和/或聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物(如,羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚诸如羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖[CMG])。一种或多种其它增稠剂或分散剂也可例如提供在本文中的口腔护理组合物中,如羧乙烯基聚合物,角叉菜胶(例如,L-角叉菜胶),天然树胶(如刺梧桐树胶,黄原胶,阿拉伯树胶,黄蓍胶),胶态硅酸镁铝,或胶态二氧化硅。

[0179] 本文中的口腔护理组合物可例如为牙膏或其它洁牙剂。这样的组合物以及本文中的任何其它的口腔护理组合物,可另外包含,但不限于,一种或多种防龋剂,抗微生物剂或抗菌剂,抗牙结石或牙垢控制剂,表面活性剂,研磨剂,pH调节剂,泡沫调节剂,湿润剂,调味剂,甜味剂,颜料/着色剂,增白剂,和/或其它合适的组分。可添加有一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的口腔护理组合物的示例在美国专利申请公开号2006/0134025、2002/0022006和2008/0057007中公开,它们均以引用方式并入本文中。

[0180] 本文中的防龋剂可以是氟化物离子的口腔可接受源。氟化物离子的合适来源例如包括氟化物、单氟磷酸盐和氟硅酸盐以及胺氟化物,包括奥拉氟(N'-十八烷基三亚甲基二胺-N,N,N'-三(2-乙醇)-二氢氟化物)。防龋剂可例如以向组合物提供总共约100-20000ppm、约200-5000ppm、或约500-2500ppm的氟化物离子的量存在。在氟化钠是氟离子的唯一来源的口腔护理组合物中,约0.01-5.0重量%、约0.05-1.0重量%、或者约0.1-0.5重量%的量的氟化钠可例如存在于组合物中。

[0181] 适用于本文口腔护理组合物中的抗微生物剂或抗菌剂包括例如酚类化合物(例如,4-烯丙基儿茶酚、对羟基苯甲酸酯如对羟基苯甲酸苄酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸丙酯;2-苄基苯酚;丁基化羟基苯甲醚;丁基

化羟基甲苯;辣椒素;香芹酚;甲酚;丁香酚;愈创木酚;卤化的双酚诸如六氯酚和溴氯苯;4-己基间苯二酚;8-羟基喹啉及其盐;水杨酸酯,例如水杨酸薄荷酯,水杨酸甲酯和水杨酸苯酯;苯酚;邻苯二酚;水杨酰苯胺;百里酚;卤代二苯醚化合物,如三氯生和三氯生单磷酸盐),铜(II)化合物(例如,铜(II)氯化物、氟化物、硫酸盐和氢氧化物),锌离子源(例如,乙酸锌、柠檬酸锌、葡萄糖酸锌、甘氨酸锌、氧化锌、和硫酸锌),邻苯二甲酸及其盐(例如,邻苯二甲酸镁单钾),海克替啶,奥替尼啶,血根碱,苯扎氯铵,度米芬,烷基吡啶鎓氯化物(如氯化十六烷基吡啶、氯化十四烷基吡啶、N-十四烷基-4-乙基氯化吡啶),碘,磺酰胺,二双胍(例如,双胍啶、氯己定、氯己定二葡萄糖酸盐),哌啶基衍生物(例如,地莫匹醇、辛哌醇),木兰提取物,葡萄籽提取物,迷迭香提取物,薄荷醇,香叶醇,柠檬醛,桉叶油素,抗生素(如,安灭菌、阿莫西林、四环素、强力霉素、米诺环素、甲硝唑、新霉素、卡那霉素、克林霉素),和/或在美国专利号5776435中公开的任意抗菌剂,其以引用方式并入本文中。一种或多种抗微生物剂可任选以约0.01-10重量%(例如,0.1-3重量%)存在,例如在所公开的口腔护理组合物中。

[0182] 适用于本文的口腔护理组合物中的抗牙结石剂或牙垢控制剂包括例如磷酸盐和多磷酸盐(例如,焦磷酸盐),聚氨基丙磺酸(AMPS),柠檬酸锌三水合物,多肽(例如,聚天冬氨酸和聚谷氨酸),聚烯烃磺酸盐,聚烯烃磷酸盐,二膦酸盐(例如,氮杂环烷-2,2-二膦酸诸如氮杂环庚烷-2,2-二膦酸)、N-甲基氮杂环戊烷-2,3-二膦酸、乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸(EHDP)、乙烷-1-氨基-1,1-二膦酸盐和/或膦酰基链烷烃羧酸以及它们的盐(例如,它们的碱金属和铵盐)。有用的无机磷酸盐和多磷酸盐包括例如磷酸二氢钠、磷酸氢二钠和磷酸三钠,三聚磷酸钠,四聚磷酸钠,焦磷酸三氢一钠、焦磷酸二钠、焦磷酸一氢三钠和焦磷酸四钠,焦磷酸二氢二钠,三偏磷酸钠,六偏磷酸钠,或者这些物质中的钠被钾或铵取代的任意物质。在某些实施方案中其它有用的抗牙结石剂包括阴离子聚羧酸酯聚合物(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、和马来酸酐的聚合物或共聚物,例如聚乙烯基甲基醚/马来酸酐共聚物)。其它有用的抗牙结石剂包括多价螯合剂诸如羟基羧酸(例如,柠檬酸、富马酸、苹果酸、戊二酸和草酸和它们的盐)和氨基多羧酸(例如,EDTA)。

[0183] 一种或多种抗牙结石剂或牙垢控制剂可任选地以例如约0.01-50重量%(例如,约0.05-25重量%或约0.1-15重量%)存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0184] 适用于本文中的口腔护理组合物中的表面活性剂可以例如是阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、或两性表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂包括但不限于,C₈₋₂₀烷基硫酸盐的水溶性盐、C₈₋₂₀脂肪酸、肌氨酸盐、和牛磺酸盐的磺化单甘油酯。阴离子表面活性剂的示例包括月桂基硫酸钠、单甘油酯磺酸盐椰子钠、月桂基肌氨酸钠、sodium lauryl isoethionate、月桂基聚氧乙烯醚羧酸钠和十二烷基苯磺酸钠。合适的非离子表面活性剂包括但不限于泊洛沙姆、聚氧乙烯脱水山梨醇酯、脂肪醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔胺氧化物、叔膦氧化物、和二烷基亚砷。合适的两性表面活性剂包括但不限于具有阴离子基团(诸如羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根或膦酸根)的C₈₋₂₀脂族仲胺和叔胺的衍生物。合适的两性表面活性剂的示例是椰油酰胺基丙基甜菜碱。一种或多种表面活性剂任选地例如以约0.01-10重量%(例如,约0.05-5.0重量%或约0.1-2.0重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0185] 适用于本文的口腔护理组合物的研磨剂可包括例如氧化硅(例如,硅胶、水化二氧

化硅、沉淀二氧化硅),氧化铝,不溶性磷酸盐,碳酸钙和树脂磨料(例如,脲-甲醛缩合产物)。本文中的可用作研磨剂的不溶性磷酸盐的示例是正磷酸盐、聚偏磷酸盐和焦磷酸盐,并且包括正磷酸二钙二水合物,焦磷酸钙, β -焦磷酸钙,磷酸三钙,聚偏磷酸钙和不溶性聚偏磷酸钠。一种或多种研磨剂任选地例如以约5-70重量%(例如,约10-56重量%或约15-30重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。在某些实施方案中的研磨剂的平均粒度为约0.1-30微米(例如,约1-20微米或约5-15微米)。

[0186] 在某些实施方案中的口腔护理组合物可包含至少一种pH调节剂。这样的试剂可被选择为酸化、使得更碱性、或使组合物的pH缓冲至约2-10的pH范围内(例如,pH在约2-8、3-9、4-8、5-7、6-10、或7-9的范围内)。可用于本文的pH调节剂的示例包括但不限于羧酸,磷酸和磺酸;酸盐(例如,柠檬酸一钠、柠檬酸二钠、苹果酸一钠);碱性金属氢氧化物(例如,氢氧化钠)、碳酸盐诸如碳酸钠、碳酸氢盐、倍半碳酸盐;硼酸盐;硅酸盐;磷酸盐(例如,磷酸二氢钠、磷酸三钠、焦磷酸盐);以及咪唑。

[0187] 适用于本文的口腔护理组合物中的泡沫调节剂可以例如是聚乙二醇(PEG)。高分子量PEG是合适的,例如包括具有约200000-7000000(例如,约500000-5000000或约1000000-2500000)的平均分子量的那些PEG。一种或多种PEG任选地例如以约0.1-10重量%(例如,约0.2-5.0重量%或约0.25-2.0重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0188] 在某些实施方案中的口腔护理组合物可包含至少一种湿润剂。在某些实施方案中湿润剂可以是多羟基醇如甘油、山梨醇、木糖醇、或低分子量的PEG。本文中最合适的湿润剂也可起到甜味剂的作用。一种或多种湿润剂任选地例如以约1.0-70重量%(例如,约1.0-50重量%、约2-25重量%或5-15重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0189] 天然或人造甜味剂可任选地被包含于本文中的口腔护理组合物中。合适的甜味剂的示例包括右旋糖,蔗糖,麦芽糖,糊精,转化糖,甘露糖,木糖,核糖,果糖,左旋糖,半乳糖,玉米糖浆(例如,高果糖玉米糖浆或玉米糖浆固体),部分水解的淀粉,氢化淀粉水解物,山梨醇,甘露糖醇,木糖醇,麦芽糖醇,异麦芽糖醇,阿斯巴甜,纽甜,糖精及其盐,基于二肽的强甜味剂,和环己烷氨基磺酸盐。

[0190] 一种或多种甜味剂任选地例如以约0.005-5.0重量%的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0191] 在本文中的口腔护理组合物中可任选地包含天然或人工调味剂。合适的调味剂的示例包括香草醛;鼠尾草;马郁兰;香菜油;留兰香油;肉桂油;冬青油(水杨酸甲酯);薄荷油;丁香油;月桂油;茴香油;桉树油;柑橘油;果油;香精诸如衍生自柠檬、橙子、酸橙、葡萄柚、杏、香蕉、葡萄、苹果、草莓、樱桃、或菠萝的那些香精;豆类和坚果类衍生的风味剂诸如咖啡豆、可可豆、可乐果、花生果、或杏仁;以及吸附的和包裹的调味剂。在本文中的调味剂中还包含提供香味和/或其它口感效果包括冷却或加温效果的成分。这些成分包括但不限于,薄荷醇、醋酸薄荷酯、乳酸薄荷酯、樟脑、桉树油、桉油精、茴香脑、丁香酚、肉桂、oxanone、Irisone[®]、丙烯基guaieithol、百里酚,芳樟醇,苯甲醛、桂皮醛、N-乙基-对甲基-3-酰胺、N,2,3-三甲基-2-异丙基丁酰胺、3-(1-薄荷氧基)-丙-1,2-二醇、桂皮醛甘油缩醛(CGA)、和薄荷酮甘油缩醛(MGA)。一种或多种调味剂任选地例如以约0.01-5.0重量%(例如,约0.1-2.5重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

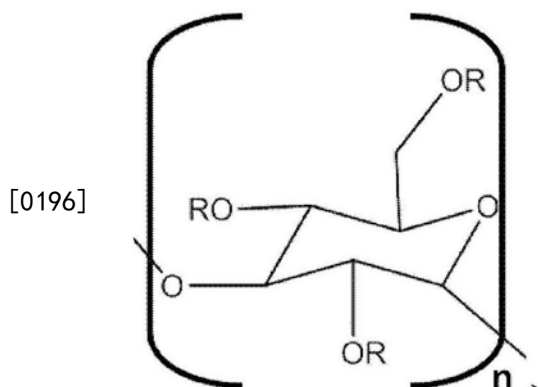
[0192] 在某些实施方案的口腔护理组合物可包含至少一种碳酸氢盐。可使用任意口腔可

接受的碳酸氢盐,例如包括碱金属碳酸氢盐诸如碳酸氢钠或碳酸氢钾,和碳酸氢铵。一种或多种碳酸氢盐任选地例如以约0.1-50重量%(例如,约1-20重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0193] 在某些实施方案的口腔护理组合物可包含至少一种增白剂和/或着色剂。合适的增白剂是过氧化物化合物,诸如在美国专利号8540971中公开的那些中的任意过氧化物化合物,其以引用方式并入本文中。适用于本文的着色剂例如包括颜料、染料、色淀和赋予特定的光泽或反射率的试剂,诸如珠光剂。可用于本文的着色剂的具体示例包括滑石粉;云母;碳酸镁;碳酸钙;硅酸镁;硅酸镁铝;二氧化硅;二氧化钛;氧化锌;红色、黄色、棕色和黑色的铁氧化物;亚铁氰化铁铵;锰紫;群青;钛酸云母;和氯氧化铋。一种或多种着色剂任选地例如以约0.001-20重量%(例如,约0.01-10重量%或约0.1-5.0重量%)的总量存在于所公开的口腔护理组合物中。

[0194] 可任选地被包含在本文中的口腔组合物中的附加组分例如包括一种或多种酶(上述酶)、维生素和抗粘附剂。可用于本文的维生素的示例包括维生素C、维生素E、维生素B5和叶酸。合适的抗粘附剂的示例包括solbro1、无花果蛋白酶、和群体感应抑制剂。

[0195] 所公开的发明还涉及用于增加含水组合物粘度的方法。该方法包括使本文所公开的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物接触。此步骤导致增加含水组合物粘度。在此方法中使用的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可由以下结构表示:



[0197] 关于该结构的化学式, n 可以是至少6,并且每个R可独立地为H或有机基团。另外,聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。可使用该方法来制备本文所公开的任意水性胶体和水性溶液。

[0198] 本文中的含水组合物可以例如是水(例如,去离子水)、水性溶液、或水性胶体。在接触步骤之前在约20-25℃下测得的含水组合物粘度可以例如是约0-10000cPs(或0-10000cPs之间的任意整数)。因为在某些实施方案中含水组合物可以是水性胶体等,应该理解,该方法可用于增加已经是粘稠的那些含水组合物粘度。

[0199] 在某些实施方案中,使本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物接触增加了含水组合物粘度。例如,与在接触步骤前的含水组合物粘度相比,粘度的增加量可为增加至少约1%、10%、100%、1000%、100000%、或1000000%(或1%至1000000%之间的任意整数)。应该明显,在接触步骤之前,含水组合物具有很小至几乎没有粘度的情况下,利用所公开的方法可获得粘度的非常大的增加百分比。

[0200] 在某些实施方案中,使本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物接触提高了含水组合物剪切致稀行为或剪切增稠行为。因此,在这些实施方案中,聚 α -1,3-葡

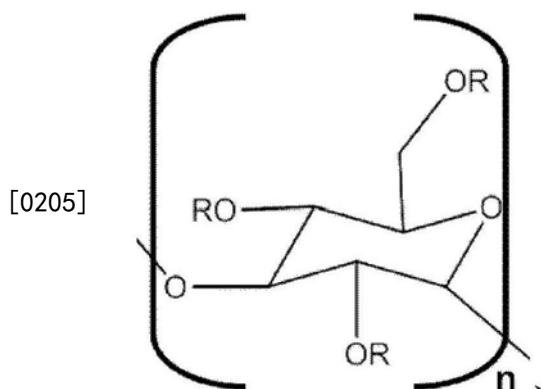
聚糖醚化合物流变地改性含水组合物。例如,与接触步骤之前的含水组合物的剪切致稀行为或剪切增稠行为相比,剪切致稀行为或剪切增稠行为的提高量可为提高至少约1%、10%、100%、1000%、100000%、或1000000% (或1%至1000000%之间的任意整数)。应该明显,在接触步骤之前,含水组合物具有很小至几乎没有流变特性的情况下,利用所公开的方法可获得流变改性的非常大的提高百分比。

[0201] 接触步骤可通过利用本领域中已知的任何方法将本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物混合或溶解于含水组合物中来执行。例如,混合或溶解可手动或用机器(例如,工业混合器或共混器、定轨摇床、搅拌机、均化器、超声波仪、珠磨机)来执行。在某些实施方案中,混合或溶解可包括均化步骤。均化(以及任何其它类型的混合)可执行约5至60秒、5至30秒、10至60秒、10至30秒、5至15秒、或10至15秒(或5至60秒之间的任意整数),或者根据需要将聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物混合较长时间段。均化可例如在约5000至30000rpm、10000至30000rpm、15000至30000rpm、15000至25000rpm、或20000rpm(或5000和30000rpm之间的任意整数)下使用。利用均化步骤制备的本文所公开的水性胶体和水性溶液可被称为均化水性胶体和水性溶液。

[0202] 在聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与含水组合物混合或溶解在含水组合物中之后,所得的含水组合物可被过滤,或者可未被过滤。例如,利用均化步骤所制备的含水组合物可被过滤或可未被过滤。

[0203] 上述方法的某些实施方案可被用于制备本文所公开的含水组合物,诸如家用产品(例如,衣物洗涤剂、织物柔软剂、洗碗机洗涤剂),个人护理产品(例如,含水洁齿剂,诸如牙膏)或工业产品。

[0204] 所公开的发明还涉及一种处理材料的方法。该方法包括使材料与包含本文所公开的至少一种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的含水组合物接触。在该方法中使用的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物由以下结构式表示:



[0206] 关于该结构的化学式, n 可以是至少6,并且每个R可独立地为H或有机基团。另外,聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物具有约0.05至约3.0的取代度。

[0207] 在某些实施方案中,在本文中的接触方法中的与含水组合物接触的材料可包含织物。本文中的织物可包含天然纤维、合成纤维、半合成纤维、或它们的任意组合。使用已被化学衍生的天然存在的材料来制备本文中的半合成纤维,所述材料的示例是人造丝。本文中的织物类型的非限制性示例包括由以下制成的织物:(i) 纤维素纤维,诸如棉(例如,横罗纹布、帆布、条纹布、雪尼尔线、轧光印花布、灯芯绒、印花棉布、锦缎、牛仔布、法兰绒、条格平布、提花布、针织布、马特拉塞凸纹布、牛津布、高级密织棉布、府绸、泡泡布、缎、泡泡纱、薄

纱、毛圈布、斜纹布、天鹅绒), 人造丝(例如, 粘胶、莫代尔、莱赛尔), 麻布和 Tencel[®]; (ii) 蛋白质纤维诸如丝、毛及相关哺乳动物纤维; (iii) 合成纤维, 诸如聚酯、丙烯酸类树脂、尼龙等; (iv) 来自黄麻、亚麻、苧麻、椰壳纤维、木棉、剑麻、龙舌兰、蕉麻、大麻和印度麻的长植物纤维; 以及 (v) (i) - (iv) 的织物的任意组合。包含纤维类型(例如, 天然和合成的)的组合的织物例如包括具有棉纤维和聚酯两者的那些织物。本文中的含有一种或多种织物的材料/制品包括例如服装、窗帘、纱帘、椅垫、地毯、床单、浴巾、桌布、睡袋、帐篷、汽车内饰等。包含天然的和/或合成的纤维的其它材料包括例如非织造织物、填充物、纸张、和泡沫。

[0208] 与织物接触的含水组合物可以是例如织物护理组合物(例如, 衣物洗涤剂、织物柔软剂)。因此, 在某些实施方案中, 如果其中采用织物护理组合物, 处理方法可认为是织物护理方法或衣物洗涤方法。本文中的织物护理组合物可影响一个或多个以下织物护理有益效果(即, 表面实质性效果): 去皱, 皱纹减少, 抗皱性, 织物的磨损减少, 织物的耐磨性, 织物起球减少, 织物颜色保持, 织物褪色还原, 织物的颜色恢复, 织物弄脏减少, 织物的去污, 织物形状保持, 织物光滑度增强, 织物上的抗污垢再沉积, 抗衣物泛灰, 改善的织物手感/处理和/或织物收缩减少。

[0209] 用于进行本文的织物护理方法或衣物洗涤方法的条件(例如, 时间、温度、洗涤/冲洗体积)的示例在W01997/003161和美国专利号4794661、4580421和5945394中公开, 这些均以引用方式并入本文中。在其它示例中, 包含织物的材料可与本文中的含水组合物接触: (i) 持续至少约5分钟、10分钟、20分钟、30分钟、40分钟、50分钟、60分钟、70分钟、80分钟、90分钟、100分钟、110分钟或120分钟; (ii) 在至少约10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、或95℃的温度下(例如, 衣物洗涤或漂洗: 约15-30℃的“冷”温度下, 约30-50℃的“温”温度下, 约50-95℃的“热”温度下); (iii) 在pH为约2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或12下(例如, pH值范围为约2-12, 或约3-11); (iv) 在盐(例如, 氯化钠)浓度为至少约0.5重量%、1.0重量%、1.5重量%、2.0重量%、2.5重量%、3.0重量%、3.5重量%、或4.0重量%下; 或者 (i) - (iv) 的任意组合。

[0210] 在织物护理方法或衣物洗涤方法中的接触步骤可例如包括洗涤、浸泡、和/或漂洗步骤中的任意一种。在另一实施方案中的接触材料或织物可通过本领域中已知的任何方法来执行, 诸如溶解、混合、摇动、喷涂、处理、浸没、潮红、浇注上或浇注入、组合、涂装、涂布、施加、附连、和/或将本文中的有效量的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物与织物或材料连通。在更进一步的实施方案中, 接触可用于处理织物, 以提供表面实质性效果。如本文所使用的, 术语“织物手感”或“处理”是指朝向织物的人的触觉感官反应, 其可以是物理的、生理的、心理的、社会的或它们的任意组合。在一个实施方案中, 织物手感可使用 PhabrOmeter[®] 系统进行测量(得自Nu Cybertek, Inc. Davis, CA) (美国纺织化学家和染色家协会(AATCC测试方法“202-2012, Relative Hand Value of Textiles: Instrumental Method”))以用于测量相对手感值。

[0211] 在处理包括织物的材料的某些实施方案中, 含水组合物的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物组分吸附到织物。此特征被认为是呈现聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物(例如, 阴离子葡聚糖醚化合物诸如羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖)可用作在本文所公开的织物护理组合物中的抗再沉积剂和/或抗泛灰剂(除了它们的粘度改性效果)。本文中的抗再沉积剂或抗老泛灰剂有助于在已去除污垢之后防止污垢再沉积到洗涤水中的衣服上。还预期到本文中的一些

种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物吸附到织物,增强了织物的机械性能。

[0212] 以下实施例表明,聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物诸如羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖吸附到天然织物(棉、印花棉布)和合成织物(聚酯),以及它们的共混物(聚酯/印花棉布)。鉴于羧甲基纤维素(CMC)没有吸附到或仅很少吸附到聚酯和聚酯/棉共混物(例如,参见欧洲专利申请公开号EP0035478),该结果是显着的。因此,在本文中的处理方法的某些实施方案中,阴离子聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物(例如,羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖诸如羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖)吸附到包含天然纤维(例如,棉)和/或合成纤维(例如,聚酯)的材料。阴离子聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的这类吸附可例如比相同葡聚糖醚到棉织物(例如,印花棉布)的吸附大至少约20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%、120%、140%、160%、180%、或200%。另外,这类吸附可例如任选地在约1-3重量%或1-4重量%的盐(例如,氯化钠),和/或pH为约3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、或9.5的条件下。本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物吸附到织物可例如根据在以下的实施例中公开的方法进行测量。另选地,吸附可使用比色技术(例如,Dubois等人,1956,Anal.Chem.28:350-356; Zemljic等人,2006,Lenzinger Berichte 85:68-76;二者均以引用方式并入本文中),或者本领域中已知的任何其它方法来测量。

[0213] 可在上述处理方法中接触的其它材料包括可用盘碟洗涤剂(例如,自动盘碟洗涤剂或手动盘碟洗涤剂)处理的表面。这种材料的示例包括由陶瓷材料、瓷器、金属、玻璃、塑料(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等)和木材制成的盘碟、玻璃、壶、锅、烘烤盘、器皿和扁平餐具的表面(本文中统称为“餐具”)。因此,在某些实施方案中,处理方法可例如被认为是盘碟洗涤方法或餐具洗涤方法。用于进行本文盘碟洗涤方法或餐具洗涤方法的条件(例如,时间、温度、洗涤体积)的示例在美国专利号8575083中公开,其以引用方式并入本文中。在其它示例中,餐具制品可与本文中的含水组合物在一组适当的条件诸如关于接触包含织物的材料的以上公开的那些中的任意条件下接触。

[0214] 可在上述处理方法中接触的其它材料包括口腔表面诸如在口腔中的任意软表面或硬表面,包括舌的表面、硬腭和软腭、颊粘膜、牙龈和牙齿表面(例如,天然牙齿或人造齿列的硬表面,诸如冠、盖、填充、桥、假牙或种植牙)。因此,在某些实施方案中的处理方法可例如被认为是口腔护理方法或牙科护理方法。用于使口腔表面与本文中的含水组合物接触的条件(例如,时间、温度)应该适合于制造这种接触的预期目的。可在处理方法中接触的其它表面还包括外皮系统的表面,如皮肤、毛发或指甲。

[0215] 因此,所公开的本发明的某些实施方案涉及包含本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的材料(例如,织物)。这样的材料可例如根据所公开的材料处理方法来制造。在某些实施方案中,如果化合物吸附到材料的表面,或以其它方式与材料的表面接触,那么材料可包含葡聚糖醚化合物。

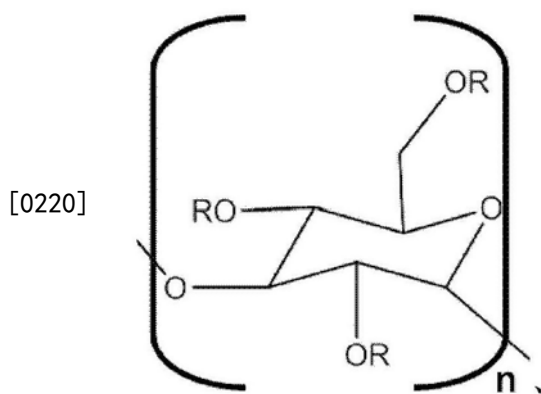
[0216] 本文中的处理材料的方法的某些实施方案还包括干燥步骤,其中在材料与含水组合物接触后对材料进行干燥。在接触步骤之后,或者在可紧跟接触步骤的一个或多个附加步骤之后,可直接进行干燥步骤(例如,在本文中的含水组合物中洗涤之后,例如在水中被冲洗之后织物的干燥)。干燥可例如通过任何本领域中已知的几种方法,诸如空气干燥(例如,约20-25℃),或在至少约30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、120℃、140℃、160℃、170℃、175℃、180℃、或200℃的温度下来进行。本文中的已干燥的材料通常具有包

含在其中的小于3重量%、2重量%、1重量%、0.5重量%、或0.1重量%的水。织物是用于进行任选的干燥步骤的优选材料。

[0217] 在本文中的处理方法中使用的含水组合物可以是本文诸如在上述实施方案或在以下实施例中所公开的任意含水组合物。因此,含水组合物的一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚组分可以是如本文所公开的任意组分。含水组合物的示例包括洗涤剂(例如,衣物洗涤剂或盘碟洗涤剂)和含水洁齿剂,例如牙膏。

[0218] 可用于制备本发明的水性胶体和水性溶液的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可例如如在美国专利申请公开号2014/0179913(通过引用并入本文)中所公开的和如本文中公开的进行制备。

[0219] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可通过包括以下步骤的方法进行制备:在碱性条件的反应中使聚 α -1,3-葡聚糖与包含有机基团的至少一种醚化剂接触,其中有机基团被醚化为聚 α -1,3-葡聚糖,由此产生由以下结构表示的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物:



[0221] 其中

[0222] (i) n 为至少6,

[0223] (ii) 每个R独立地为H或有机基团,并且

[0224] (iii) 化合物具有约0.05至约3.0的取代度。

[0225] 通过这种方法生产的聚 α -1,3-葡聚糖醚可被任选地分离。这种方法可被视为包括醚化反应。

[0226] 可采取以下步骤制备上述醚化反应。聚 α -1,3-葡聚糖可与溶剂和一种或多种碱性氢氧化物接触,以提供溶液或混合物。因此反应的碱性条件可包括碱性氢氧化物溶液。碱性条件下的pH可为至少约11.0、11.2、11.4、11.6、11.8、12.0、12.2、12.4、12.6、12.8、或13.0。

[0227] 可使用各种碱性氢氧化物,如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化锂、和/或氢氧化四乙铵。在用聚 α -1,3-葡聚糖和溶剂的制备中碱性氢氧化物的浓度可为约1-70重量%、5-50重量%、10-50重量%、10-40重量%、或10-30重量%、(或1重量%至70重量%之间的任意整数)。另选地,碱性氢氧化物如氢氧化钠的浓度可为至少约1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、15重量%、16重量%、17重量%、18重量%、19重量%、20重量%、21重量%、22重量%、23重量%、24重量%、25重量%、26重量%、27重量%、28重量%、29重量%、或30重量%。用于制备碱性条件的碱性氢氧化物可以是完全的水性溶液或包含一种或多种水溶性有机溶剂如乙醇或异丙醇的水性溶液。可选地,碱性氢氧化物可作为固体加入以提供碱性条件。

[0228] 当制备反应时,可任选地被包含的各种有机溶剂例如包括醇、丙酮、二氧六环、异丙醇和甲苯;这些溶剂中没有溶剂溶解聚 α -1,3-葡聚糖。在某些实施方案中可使用甲苯或异丙醇。在加入碱性氢氧化物之前或之后可添加有机溶剂。在包括聚 α -1,3-葡聚糖和碱性氢氧化物的制备中的有机溶剂(例如,异丙醇或甲苯)的浓度可以是至少约10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、或90重量%(或10重量%至90重量%之间的任意整数)。

[0229] 另选地,当制备反应时,可使用可溶解聚 α -1,3-葡聚糖的溶剂。这些溶剂包括但不限于,氯化锂(LiCl)/N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、SO₂/二乙胺(DEA)/二甲基亚砷(DMSO)、LiCl/1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)/N₂O₄、DMSO/四丁基氟化铵三水合物(TBAF)、N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)、Ni(tren)(OH)₂[tren1/4三(2-氨基乙基)胺]水性溶液和LiClO₄·3H₂O的熔体、NaOH/脲水性溶液、氢氧化钠水性溶液、氢氧化钾水性溶液、甲酸、和离子液体。

[0230] 聚 α -1,3-葡聚糖可通过混合与溶剂和一种或多种碱性氢氧化物接触。这种混合可在彼此添加这些组分期间或之后进行。混合可例如通过手动混合、使用顶置式混合器混合、用磁力搅拌棒、或摇动来进行。在某些实施方案中,在聚 α -1,3-葡聚糖与溶剂和/或碱性氢氧化物混合之前,它可首先在水或水性溶液中进行混合。

[0231] 在聚 α -1,3-葡聚糖、溶剂、和一种或多种碱性氢氧化物彼此接触之后,所得的组合物可任选地保持在环境温度下长达14天。如本文所用的术语“环境温度”是指在约15-30℃或20-25℃(或15℃至30℃之间的任意整数)之间的温度。另选地,该组合物可在约30℃至约150℃(或30℃至150℃之间的任意整数)的温度下具有回流或没有回流下加热长达约48小时。在某些实施方案中,组合物可在约55℃下加热约30分钟或60分钟。因此,聚 α -1,3-葡聚糖、溶剂、和一种或多种碱性氢氧化物进行彼此混合而获得的组合物可在约50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、55℃、56℃、57℃、58℃、59℃、或60℃下加热约30-90分钟。

[0232] 在使聚 α -1,3-葡聚糖、溶剂、和一种或多种碱性氢氧化物彼此接触之后,所得的组合物可任选地进行过滤(应用或不应用高温处理工序)。这种过滤可使用漏斗、离心机、压滤机、或允许从固体中去除液体的本领域已知的任何其它方法和/或设备来进行。虽然过滤将去除一些碱性氢氧化物,但是经过滤的聚 α -1,3-葡聚糖将保持碱性(即,丝光处理的聚 α -1,3-葡聚糖),由此提供碱性条件。

[0233] 包含有机基团的醚化剂可与聚 α -1,3-葡聚糖在本文中的制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化化合物的方法中的碱性条件下的反应中接触。例如,醚化剂可加入到组合物中,该组合物通过如上所述使聚 α -1,3-葡聚糖、溶剂、和一种或多种碱性氢氧化物彼此接触而制得。另选地,制备碱性条件时可包括醚化剂(例如,在与碱性氢氧化物混合之前,醚化剂可与聚 α -1,3-葡聚糖和溶剂混合)。

[0234] 本文中的醚化剂是指可用于醚化如上所定义的具有有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单元的一个或多个羟基的试剂。这种有机基团的示例包括烷基、羟烷基、和羧烷基。在反应中可使用一种或多种醚化剂。

[0235] 适于制备烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚化化合物的醚化剂包括例如二烷基硫酸酯、二烷基碳酸酯、烷基卤化物(例如,烷基氯)、碘代烷、三氟甲磺酸烷基酯(烷基三氟甲烷磺酸酯)和

氟磺酸烷基酯。因此,用于生产甲基聚 α -1,3-葡聚糖醚的醚化剂的示例包括硫酸二甲酯、碳酸二甲酯、甲基氯、碘甲烷、三氟甲磺酸甲酯和氟磺酸甲酯。用于生产乙基聚 α -1,3-葡聚糖醚的醚化剂的示例包括硫酸二乙酯、碳酸二乙酯、乙基氯、碘乙烷、三氟甲磺酸乙酯和氟磺酸乙酯。用于生产丙基聚 α -1,3-葡聚糖醚的醚化剂的示例包括硫酸二丙酯、碳酸二丙酯、丙基氯、碘丙烷、三氟甲磺酸丙酯和氟磺酸丙酯。

[0236] 用于生产丁基聚 α -1,3-葡聚糖醚的醚化剂的示例包括硫酸二丁酯、碳酸二丁酯、丁基氯、碘丁烷和三氟甲磺酸丁酯。

[0237] 适于制备羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的醚化剂包括例如环氧烷诸如环氧乙烷、环氧丙烷(例如,1,2-环氧丙烷)、环氧丁烷(例如,1,2-环氧丁烷;2,3-环氧丁烷;1,4-环氧丁烷),或它们的组合。作为示例,环氧丙烷可用作用于制备羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的醚化剂,并且环氧乙烷可用作用于制备羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖的醚化剂。另选地,羟烷基卤化物(例如,羟烷基氯)可用作用于制备羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖的醚化剂。羟烷基卤化物的示例包括羟乙基卤化物、羟丙基卤化物(例如,2-羟丙基氯化物、3-羟丙基氯化物)和羟丁基卤化物。另选地,烷撑氯醇可用作用于制备羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖的醚化剂。可使用的烷撑氯醇包括,但不限于,氯乙醇、氯丙醇、氯丁醇、或这些的组合。

[0238] 适于制备二羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的醚化剂例如包括二羟烷基卤化物(如,二羟烷基氯化物),诸如二羟乙基卤化物,二羟丙基卤化物(如,2,3-二羟丙基氯化物[即,3-氯-1,2-丙二醇]),或二羟丁基卤化物。

[0239] 2,3-二羟丙基氯化物可例如用于制备二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0240] 适于制备羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的醚化剂可包括卤代烷基化物(例如,氯代烷基化物)。卤代烷基化物的示例包括卤代乙酸盐(例如,氯乙酸盐),3-卤代丙酸盐(例如,3-氯丙酸盐)和4-卤代丁酸盐(例如,4-氯丁酸盐)。例如,氯乙酸盐(一氯乙酸盐)(例如,氯乙酸钠或氯乙酸)可用作用于制备羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖的醚化剂。

[0241] 当生产具有两个或更多个不同的有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物时,相应地,将使用两种或更多种不同的醚化剂。例如,环氧烷和烷基氯可用作用于生产烷基羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚的醚化剂。本文所公开的醚化剂中的任一种可因此被组合以产生具有两个或更多个不同的有机基团的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。这种两种或更多种醚化剂可在反应中同时使用,或者可在反应中依次使用。当依次使用时,以下公开的温度处理(例如,加热)步骤中的任一个可任选地在每次加入之间使用。为了控制各有机基团的所需的DoS,可选择依次引入醚化剂。一般情况下,如果期望特定的醚化剂在醚产物中形成的有机基团的DoS与要添加的另一个有机基团的DoS相比更高,那么将首先使用特定的醚化剂。

[0242] 待与在碱性条件下的反应中的聚 α -1,3-葡聚糖接触的醚化剂的量可基于正在生产的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物所需要的取代度来确定。在本文中生产的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物中的每个单体单元上的醚取代基团的量可使用核磁共振(NMR)谱来确定。聚 α -1,3-葡聚糖的摩尔取代度(MS)值没有上限。一般情况下,醚化剂可以每摩尔聚 α -1,3-葡聚糖的至少约0.05摩尔的量使用。可使用的醚化剂的量没有上限。

[0243] 用于生产本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的反应可任选地在压力容器例如Parr反应器、高压釜、振荡管或本领域中熟知的任何其它压力容器中进行。在某些实施方案中,振荡管被用于执行反应。

[0244] 本文中的反应可任选地根据使聚 α -1,3-葡聚糖在碱性条件下与醚化剂接触的步骤进行加热。反应温度和应用这样的温度的时间可在宽范围内变化。例如,反应可任选地保持在环境温度下长达14天。另选地,反应可在具有回流或没有回流下在约25℃至约200℃(或在25℃至200℃之间的任意整数)下被加热。反应时间可相应地变化:在低温下进行更多的时间并且在高温下进行更短的时间。

[0245] 在生产羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的某些实施方案中,反应可被加热至约75℃约3小时。用于制备羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖的反应可例如加热到约60℃约6小时。因此,用于制备本文中的羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖的反应可例如任选地被加热到约55℃至约80℃(或55℃至80℃之间的任意整数)约2小时至约7小时。

[0246] 在生产甲基聚 α -1,3-葡聚糖的某些实施方案中,反应可被加热到约55℃或70℃约17小时。用于制备乙基聚 α -1,3-葡聚糖的反应可例如被加热到约90℃约17小时。因此,用于制备本文中的烷基聚 α -1,3-葡聚糖的反应混合物可例如被加热到约55℃至约95℃(或55℃至95℃之间的任意整数)下约15小时至约20小时。

[0247] 在生产羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖的某些实施方案中,反应可被加热到约55℃约3小时。因此,用于制备本文中的羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖的反应可例如被加热到约50℃至约60℃(或50℃至60℃之间的任意整数)约2小时至约5小时。

[0248] 在生产二羟烷基(例如,二羟丙基)聚 α -1,3-葡聚糖醚的某些实施方案中,可将聚 α -1,3-葡聚糖加入到碱性氢氧化物溶液中(例如,氢氧化四乙铵)(例如,约20重量%的溶液)至最终浓度或约4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、或8重量%(例如,约6.5重量%)的聚 α -1,3-葡聚糖的质量分布。在溶解聚 α -1,3-葡聚糖的加热/搅拌步骤之后,可加入适当的醚化剂(例如,二羟烷基氯化物诸如2,3-二羟丙基氯化物)至约7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、或11重量%(例如,约9.5重量%)的最终浓度。例如,在中和所得的反应之前,该反应可在约50℃至约60℃(或在50℃至60℃之间的任意整数,例如,55℃)下保持约1.5-2.5小时(例如约2小时)。水溶性二羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖可通过采用这些步骤来生产。

[0249] 任选地,本文中的反应可在加热或不加热的情况下在惰性气体下维持。如本文所使用的,术语“惰性气体”是指在一组给定的条件下没有经历化学反应的气体,诸如用于制备本文中的反应的那些公开的气体。

[0250] 本文公开的反应的所有组分可同时混合在一起并且达到所需的反应温度,由此在搅拌或不搅拌的情况下保持温度直到形成所需的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。另选地,所混合的组分可在如上所述环境温度下保留。

[0251] 根据醚化,可中和反应的pH。可使用一种或多种酸进行反应的中和。本文中使用的术语“中性pH”,是指既不是显著酸性又不是显著碱性(如,pH为约6-8、或约6.0、6.2、6.4、6.6、6.8、7.0、7.2、7.4、7.6、7.8或8.0)的pH。可用于此目的的各种酸包括,但不限于,硫酸、乙酸、盐酸、硝酸、任何矿物(无机)酸、任何有机酸、或这些酸的任意组合。

[0252] 在本文中的反应中生产的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可任选地利用不易溶解化合物的液体洗涤一次或多次。例如,聚 α -1,3-葡聚糖醚可利用水、醇、丙酮、芳烃、或它们的任意组合来洗涤,取决于所述醚化合物在其中的溶解度(其中缺乏溶解性对于洗涤是期望的)。一般情况下,包含有机溶剂诸如醇的溶剂对于用于洗涤聚 α -1,3-葡聚糖醚是优选的。

聚 α -1,3-葡聚糖醚产物可例如利用含甲醇或乙醇的水性溶液洗涤一次或多次。例如,70-95重量%的乙醇可用于洗涤产物。在另一实施方案中,聚 α -1,3-葡聚糖醚产物可用甲醇洗涤:丙酮(例如,60:40)溶液洗涤。在某些实施方案中可使用热水(约95-100°C),诸如用于洗涤烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚(例如,乙基聚 α -1,3-葡聚糖)和烷基羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚(如,乙基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖)。

[0253] 在所公开的反应中产生的聚 α -1,3-葡聚糖醚可分离。在使用漏斗、离心机、压滤机、或允许从固体中去除液体的本领域已知的任何其它方法或设备来中和/或洗涤步骤之前或之后,可进行该步骤。例如,布氏漏斗可用于分离聚 α -1,3-葡聚糖醚产物。可使用本领域中已知的任何方法如真空干燥、空气干燥、或冷冻干燥对分离的聚 α -1,3-葡聚糖醚产物进行干燥。

[0254] 可使用聚 α -1,3-葡聚糖基醚产物作为进一步改性的起始原料重复上述醚化反应中的任一个。这种方法可适于增加有机基团的DoS,和/或向醚产物添加一种或多种不同的有机基团。例如,二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖醚产物可用作利用二羟丙基基团进一步改性的底物。

[0255] 聚 α -1,3-葡聚糖醚产物的结构、分子量和取代度可使用本领域中已知的各种物理化学分析,诸如NMR光谱法和尺寸排阻层析(SEC)来确认。

[0256] 在用于制备本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖的葡萄糖单体单元之间的 α -1,3的糖苷键的百分比为至少约50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、或100%(或50%至100%之间的任何整数值)。在这种实施方案中,因此,聚 α -1,3-葡聚糖具有小于约50%、40%、30%、20%、10%、5%、4%、3%、2%、1%、或0%(或0%至50%之间的任何整数值)的不是 α -1,3的糖苷键。

[0257] 用于制备本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖优选为直链/无支链的。在某些实施方案中,聚 α -1,3-葡聚糖不具有分支点或者具有小于约10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、或1%的分支点作为聚合物中的糖苷键的百分比。分支点的示例包括 α -1,6分支点。

[0258] 用于制备本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖的 M_n 或 M_w 可为至少约1000至约600000。仍然另选地, M_n 或 M_w 可例如为至少约2000、3000、4000、5000、6000、7000、8000、9000、10000、15000、20000、25000、30000、35000、40000、45000、50000、75000、100000、150000、200000、250000、300000、350000、400000、450000、500000、550000或600000(或2000与600000之间的任意整数)。

[0259] 用于制备本文中的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的聚 α -1,3-葡聚糖可使用一种或多种葡糖基转移酶(gft)从蔗糖中酶促产生。此酶反应的聚 α -1,3-葡聚糖产物在使用它利用所公开的工艺制备醚之前可进行纯化。另选地,在很少或没有用于制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的过程的情况下可使用gft反应的聚 α -1,3-葡聚糖产物。

[0260] 聚 α -1,3-葡聚糖浆液可直接被使用在用于生产本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的以上工艺中的任何工艺中。如本文所使用的,“聚 α -1,3-葡聚糖浆液”是指包含gft酶促反应的组分的混合物。gft酶促反应除了包括聚 α -1,3-葡聚糖本身之外,还可包括诸如蔗糖、一种或多种gft酶、葡萄糖、果糖、白菌二糖、缓冲液、FermaSure[®]、可溶性寡糖、寡糖的引物、细菌酶提取组分、硼酸盐、氢氧化钠、盐酸、细胞裂解物、蛋白质和/或核酸的各种组

分。最低限度地, gft酶促反应的组分除了包括聚 α -1,3-葡聚糖本身之外, 还可包括例如蔗糖、一种或多种gft酶、葡萄糖和果糖等。在另一示例中, gft酶促反应的组分除了包括聚 α -1,3-葡聚糖本身之外, 还可包括蔗糖、一种或多种gft酶、葡萄糖、果糖、白菌二糖和可溶性寡糖(和任选地细菌酶提取组分)。应当明显的是聚 α -1,3-葡聚糖, 当在如本文所公开的浆液中时, 还没有被纯化或洗涤。还应当明显的是, 浆液表示完整的或其中聚 α -1,3-葡聚糖的可观察到的量已经产生的gft酶促反应, 因为它在水相反应环境(例如, 具有5-7的pH)下是不溶性的, 因此其形成固体。聚 α -1,3-葡聚糖浆液可例如通过如在美国专利号7,000,000或美国专利申请公开号2013/0244288和2013/0244287中所公开的gft反应设置来制备, 所有这些均以引用方式并入本文中。聚 α -1,3-葡聚糖浆液可例如加入到用于生产羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖诸如羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖的反应中。

[0261] 另选地, 在用于生产本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化化合物的上述工艺中的任一个中可直接使用聚 α -1,3-葡聚糖的湿饼。如本文中使用的“聚 α -1,3-葡聚糖湿饼”是指已经从浆液分离(例如, 过滤)并且用水或水性溶液洗涤的聚 α -1,3-葡聚糖。湿饼可例如被洗涤至少1次、2次、3次、4次、5次、或更多次。当制备湿饼时, 聚 α -1,3-葡聚糖没有被干燥。湿饼被称为“湿的”, 因洗涤聚 α -1,3-葡聚糖而保留的水。

[0262] 聚 α -1,3-葡聚糖的湿饼可使用用于从液体中分离固体的本领域中已知的任何设备, 例如过滤器或离心机来制备。例如, 在浆液中的聚 α -1,3-葡聚糖固体可使用在滤纸上的网筛收集在布氏漏斗上。过滤的湿饼可被再悬浮于水(例如, 去离子水)中, 并且可被过滤一次或多次以去除浆液中的水溶性组分, 如蔗糖、果糖和白菌二糖。作为用于制备湿饼的另一示例, 来自浆液中的聚 α -1,3-葡聚糖固体可经由离心、再悬浮于水(例如, 去离子水)、并且重新沉淀以及重新悬浮一次或另外多次作为丸粒收集。聚 α -1,3-葡聚糖湿饼可被加入到用于生产本文中的任何醚化化合物的反应中, 诸如羧烷基聚 α -1,3-葡聚糖(例如, 羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖)。

[0263] 本文所公开的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可使用本领域中已知的任何方法进行交联。这种交联可在相同的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物之间, 或在两种或更多种不同的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物之间。另外, 交联可以是分子间和/或分子内。

[0264] 交联的聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可例如如下来制备。一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可溶解在水或水性溶液中, 以制备0.2重量%、0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、或10重量%的一种或多种醚化化合物的溶液。一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物可使用本领域中已知的任何方法, 诸如通过升高温度、手动混合和/或均化(如上所述)被溶解或混合。

[0265] 接下来, 交联剂溶解在聚 α -1,3-葡聚糖醚溶液或混合物中。在所得溶液中的交联剂的浓度可以是约0.2重量%至20重量%, 或约0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、15重量%、或20重量%。

[0266] 合适的交联剂的示例是含硼化合物和多价金属如钛或锆。含硼化合物例如包括硼酸、二硼酸盐、四硼酸盐、五硼酸盐、聚合化合物诸如Polybor[®]、硼酸聚合化合物、和碱性硼酸盐。这些试剂可用于生产在聚 α -1,3-葡聚糖醚分子之间的硼酸交联。钛交联可使用含钛IV的化合物(例如, 钛乳酸铵、钛三乙醇胺、乙酰丙酮钛、钛的多羟基复合物)作为交联剂来

生产。例如,可使用含锆IV的化合物(例如,乳酸锆、碳酸锆、乙酰丙酮锆、三乙醇胺锆、二异丙胺乳酸锆和锆的多羟基复合物)作为交联剂来生产锆交联。可用于本文的交联剂的其它示例在美国专利号4462917、4464270、4477360和4799550中进行描述,其均以引用方式并入本文中。

[0267] 含有一种或多种交联剂和一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物两者的溶液或混合物的pH可调节为碱性(例如pH为8、8.5、9、9.5、或10)。改变pH可由本领域中已知的任何手段,例如用碱性氢氧化物的浓溶液如氢氧化钠来完成。在含有一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的溶液或混合物中在碱性pH下溶解交联剂导致一种或多种聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的交联。

[0268] 实施例

[0269] 所公开的发明将在以下的实施例中进一步阐述。应该理解,尽管这些实施例说明了本发明的某些优选方面,但仅是以例证的方式给出的。通过上述论述和这些实施例,本领域的技术人员可确定本发明的必要特征,并且在不脱离本发明的实质和范围内的前提下,可对本发明进行各种变化和修改以适应多种用途和条件。

[0270] 材料

[0271] 丙酮、氢氧化钠、乙酸、和异丙醇来自EMD Chemicals(Billerica,MA)。甲基氯、乙酸、甲苯、硫酸二甲酯、乙醇和环氧丙烷来自Sigma Aldrich(St.Louis,MO)。甲醇和2-丙醇来自BDH Chemicals(Poole Dorset,UK)。

[0272] 聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0273] 使用gtfJ酶制剂,如在美国专利申请公开号2013/0244288中描述的来制备聚 α -1,3-葡聚糖,其全文以引用方式并入本文中。

[0274] 用于确定聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物的摩尔取代度的 ^1H 核磁共振(NMR)法

[0275] 在分析天平上的小瓶中称重约30mg的聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物。将小瓶从天平上移除并且将1.0mL氧化氘加入到小瓶中。将磁力搅拌棒加入到小瓶中,并且将混合物搅拌至悬浮固体。然后将1.0mL氧化硫酸(在 D_2O 的50%v/v)加入到小瓶中,并且为了解聚和溶解聚合物,将混合物在90℃下加热1小时。使该溶液冷却至室温,然后使用玻璃移液管将0.8mL部分溶液转移到5mmNMR管中。使用装配有5mm的Autoswitchable四探针的Agilent VNMRS 400MHz NMR波谱仪来获得定量 ^1H NMR谱。在399.945MHz的频谱下使用6410.3Hz的谱窗、3.744秒的采集时间、10秒和64个脉冲的脉冲间延迟来获得频谱。使用0.50Hz的指数乘法来转化时域数据。

[0276] 对羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的NMR分析的所得光谱的两个区域进行积分:从1.1ppm至1.4ppm,对存在的所有异丙基团的三甲基质子的代表进行积分;以及从4.7ppm到5.6ppm,对葡萄糖环的异头质子的代表进行积分。异丙基甲基区域的积分除以3获得存在的 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ 基团的量度。然后通过 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ 基团的量度除以存在的所有葡萄糖环的量度(异头质子的积分值)来计算 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ 基团的摩尔取代度。

[0277] 对甲基聚 α -1,3-葡聚糖的NMR分析的所得光谱的两个区域进行积分:从3.0ppm到4.2ppm,对六个葡聚糖质子加 OCH_3 质子的代表进行积分,以及从4.6ppm到5.6ppm对葡萄糖环的异头质子的代表进行积分。这后者区域的积分乘以六获得其它六个葡聚糖质子的积分。对六个非异头葡聚糖质子所计算的积分减去从3.0ppm至4.2ppm的区域的积分,以获得

OCH₃质子的积分贡献。该积分值除以3.0,以获得存在的OCH₃基团的量度。然后通过用OCH₃基团的量度除以存在的所有葡萄糖环的量度(异头质子的积分值)来计算甲基化程度。

[0278] 关于羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖的NMR分析,在光谱中线的化学位移参考用于在C₂OH处没有取代的 α 异头质子的信号。该信号应该是频谱的最左边缘的峰的第三组。在该峰组中最左边的信号被设定为5.222ppm。对参考谱的五个区域进行积分:从5.44ppm到4.60ppm的积分代表所有的异头质子;从4.46ppm到4.41ppm的积分和从4.36ppm到4.32ppm的积分来自相邻于 α 或 β C1H0H的C₂位的羧甲基CH₂;从4.41ppm到4.36ppm的积分是来自C₄位的羧甲基CH₂;并且从4.24ppm到4.17ppm的积分是来自C₆位的羧甲基CH₂。然后通过OCH₂COOH基团的积分除以二,并且然后通过将这些结果除以对所有的异头质子的积分来计算在2、4和6位的羧甲基化程度。通过将三个单独的取代度加在一起,得到总取代度。

[0279] 聚合度的确定

[0280] 聚合度(DP)通过尺寸排阻色谱法(SEC)确定。对于SEC分析,干燥的聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物溶解在磷酸盐缓冲的盐水(PBS)(0.02-0.2mg/mL)中。所使用的色谱系统是得自Waters Corporation(Milford,MA)的联接有三个在线检测器的Alliance™ 2695液相色谱仪:来自Waters的差示折光计410,来自Wyatt Technologies(Santa Barbara,CA)的多角度光散射光度计Heleos™ 8+,以及来自Wyatt Technologies的差分毛细管粘度计ViscoStar™。用于SEC的列是用于水性聚合物的两个Tosoh Haas Bioscience TSK GMPWXL g3K和g4K G3000PW和G4000PW的聚合列。流动相是PBS。所用的色谱条件为30℃的柱和检测器隔室、30℃的样品和注射器隔室,0.5mL/min的流速、以及100 μ L的注射体积。用于数据压缩的软件包是来自Wyatt的Astra version 6(三重检测法柱校准)。

[0281] 均化

[0282] 使用IKA ULTRA TURRAX T25数码均质机(IKA,Wilmington,NC)进行均化。

[0283] 实施例1

[0284] 羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0285] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0286] 将10g聚 α -1,3-葡聚糖(数均分子量[M_n]=71127)与101g甲苯和5mL20%的氢氧化钠混合。在磁力搅拌板上的500mL玻璃烧杯中在55℃下搅拌此制剂30分钟。然后在加入34g环氧丙烷之后,将制剂转移到振荡管反应器中;然后在75℃下搅拌反应3小时。然后利用20g乙酸中和反应,并且利用布氏漏斗对由此形成的羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖固体进行过滤。然后将固体在烧杯中利用70%的乙醇洗涤并且在真空烘箱中利用轻微的氮气流干燥直至实现恒定的干燥程度。干燥产品的摩尔取代度(MS)通过NMR报告为3.89。

[0287] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖进行制备和分离。

[0288] 实施例2

[0289] 羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0290] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0291] 将10g聚 α -1,3-葡聚糖(M_n=71127)与150mL异丙醇和40mL30%的氢氧化钠混合。在磁力搅拌板上的500mL玻璃烧杯中在55℃下搅拌此制剂1小时,并且然后在环境温度下搅拌过夜。然后在加入15g环氧乙烷之后,将制剂转移到振荡管反应器中;然后在60℃下搅拌反应6小时。使反应保持在密封振荡管中过夜(约16小时),然后利用20.2g乙酸中和该反应,

由此形成羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖固体。使用布氏漏斗用35微米过滤纸对固体进行过滤。然后通过加入甲醇:丙酮(60:40v/v)混合物在烧杯中洗涤该固体,并且利用搅拌棒搅拌20分钟。然后从固体过滤掉甲醇:丙酮混合物。重复该洗涤步骤两次。在真空烘箱中利用氮气流干燥具有微褐色/米色的固体。将羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖产物溶解于10%的NaOH溶液中。干燥产品的MS通过NMR报告为0.72。

[0292] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖进行制备和分离。

[0293] 实施例3

[0294] 乙基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0295] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、乙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0296] 在加入氢氧化钠(1-70%溶液)和乙基氯以提供反应之后,将聚 α -1,3-葡聚糖加入到振荡管中。将反应加热至25-200 $^{\circ}$ C,并且保持在该温度下1-48小时,然后利用乙酸中和该反应。通过真空过滤器对由此形成的固体进行收集并且洗涤,在20-25 $^{\circ}$ C的真空下干燥,并且用NMR和SEC分析,以确定乙基聚 α -1,3-葡聚糖的分子量和取代度(DoS)。

[0297] 因此,对葡聚糖醚衍生物、乙基聚 α -1,3-葡聚糖进行制备和分离。

[0298] 实施例4

[0299] 乙基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0300] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、乙基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0301] 在加入氢氧化钠(1-70%溶液)之后,将聚 α -1,3-葡聚糖加入到振荡管中。然后,加入乙基氯,之后加入环氧乙烷/乙基氯混合物以提供反应。将反应缓慢地加热至25-200 $^{\circ}$ C,并且保持在该温度下1-48小时,然后利用乙酸中和。通过真空过滤对由此形成的固体进行收集并且利用热水进行洗涤,在20-70 $^{\circ}$ C的真空下干燥,并且用NMR和SEC分析,以确定乙基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖的分子量和DoS。

[0302] 因此,制备和分离葡聚糖醚衍生物、乙基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0303] 实施例5

[0304] 甲基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0305] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、甲基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0306] 将10g聚 α -1,3-葡聚糖($M_n=71127$)与40mL30%的氢氧化钠和40mL2-丙醇混合,并且在55 $^{\circ}$ C下搅拌1小时以提供碱性聚 α -1,3-葡聚糖。然后使用布氏漏斗对该制剂进行过滤。然后将碱性聚 α -1,3-葡聚糖与150mL的2-丙醇混合以制成浆液。在振荡管反应器中加入该浆液并且加入15g甲基氯以提供反应。将反应在70 $^{\circ}$ C下搅拌17小时。将所得的甲基聚 α -1,3-葡聚糖固体进行过滤并且利用20mL90%的乙酸进行中和,接下来进行三次200mL乙醇洗涤。进行NMR分析,表明甲基聚 α -1,3-葡聚糖产物的DoS为1.2。

[0307] 表1提供了甲基聚 α -1,3-葡聚糖的各样品的DoS量度的列表,其使用与以上方法相比具有某些修改的方法制备(见表1)。对于表1中所列的工艺中的每个的丝光步骤(在加入甲基化试剂之前对聚 α -1,3-葡聚糖的碱处理)进行1小时,如上所述。

[0308] 表1

[0309] 使用各种丝光化与甲基化条件制备甲基聚 α -1,3-葡聚糖

[0310]

丝光化条件			甲基化条件			
葡聚糖 M _n	温度 (℃)	溶剂	试剂	时间 (小时)	温度 (℃)	DoS
71127	室温	甲苯 (140mL)	DMS ^a (50mL)	17	50	1.51
71127	55	2-丙醇 (150mL)	CH ₃ Cl (15 g)	17	70	1.2
71127	55	2-丙醇 (150mL)	CH ₃ Cl (25 g)	24	70	1.38
25084	55	2-丙醇 (150mL)	CH ₃ Cl (30 g)	34	70	1.0
25084	55	2-丙醇 (150mL)	CH ₃ Cl (25 g)	24	70	0.39

[0311] a硫酸二甲酯

[0312] 因此,对葡聚糖醚衍生物,甲基聚 α -1,3-葡聚糖进行制备和分离。[0313] 实施例6[0314] 水溶性甲基聚 α -1,3-葡聚糖的制备[0315] 该实施例描述了生产水溶性甲基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0316] 将10g如在实施例5中制备的甲基聚 α -1,3-葡聚糖(DoS=1.38)(表1)与40mL30%的氢氧化钠和40mL的2-丙醇混合,并且在55℃下搅拌1小时。然后使用布氏漏斗对该混合物进行过滤。加入150mL的2-丙醇以制成浆液,然后将其置于振荡管反应器中。将15g甲基氯加入到该浆液中以提供反应。在将其利用10mL乙酸中和并且与200mL丙酮混合以沉淀产物之后,将反应物在55℃下搅拌17小时。然后再用两份200mL丙酮洗涤物洗涤产物。甲基聚 α -1,3-葡聚糖产物的NMR分析表明它具有的DoS为2。

[0317] 通过在9.8g水中溶解0.2g产物,并且在室温下混合来制备甲基聚 α -1,3-葡聚糖产物的水溶液。形成一种澄清的溶液,由此表明甲基聚 α -1,3-葡聚糖产物是水溶性的。

[0318] 因此,对水溶性甲基聚 α -1,3-葡聚糖进行制备和分离。[0319] 实施例7[0320] 羟烷基甲基聚 α -1,3-葡聚糖的制备[0321] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羟烷基甲基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0322] 在加入氢氧化钠(5-70%溶液)之后,将聚 α -1,3-葡聚糖加入到容器中。将此制剂搅拌0.5-8小时。然后,将甲基氯加入到容器中以提供反应,然后将其加热到30-100℃下长达14天。然后将环氧烷(例如,环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等)加入该反应,同时控制温度。在利用酸进行中和之前,将该反应加热至25-100℃下长达14天。对由此形成的固体产物进行过滤、洗涤和干燥。

[0323] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羟烷基甲基聚 α -1,3-葡聚糖进行制备和分离。根据甲基化步骤之后所使用的环氧烷,此衍生物的示例包括:羟乙基甲基聚 α -1,3-葡聚糖、羟丙基甲基聚 α -1,3-葡聚糖、和羟丁基甲基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0324] 实施例8

[0325] 羧甲基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0326] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羧甲基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0327] 将聚 α -1,3-葡聚糖加入到400mL毫升容量振荡管中的诸如异丙醇或甲苯的物质的等份试样中,然后加入氢氧化钠(1-70%溶液)。将该制剂搅拌达48小时。然后,加入一氯乙酸以提供反应,然后将其加热到25-100℃下长达14天。然后将环氧乙烷加入该反应中,然后将其加热到25-100℃下长达14天,之后利用酸(例如乙酸、硫酸、硝酸、盐酸等)中和。由此形成的固体产物通过真空过滤进行收集、洗涤和干燥。

[0328] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羧甲基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖进行制备和分离。

[0329] 实施例9

[0330] 羧甲基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖钠的制备

[0331] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羧甲基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖钠。

[0332] 将聚 α -1,3-葡聚糖加入到400mL毫升容量振荡管中的醇诸如异丙醇的等份试样中,然后加入氢氧化钠(1-70%溶液)。将该制剂搅拌达48小时。然后,加入一氯乙酸钠以提供反应,然后将其加热到25-100℃下长达14天。然后将环氧乙烷加入该反应中,然后将其加热到25-100℃下长达14天,之后利用酸(例如乙酸、硫酸、硝酸、盐酸等)中和。由此形成的固体产物通过真空过滤进行收集、洗涤和干燥。

[0333] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羧甲基羟乙基聚 α -1,3-葡聚糖钠进行制备和分离。

[0334] 实施例10

[0335] 羧甲基羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0336] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羧甲基羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0337] 将聚 α -1,3-葡聚糖加入到400mL毫升容量振荡管中的物质诸如异丙醇或甲苯的等份试样中,然后加入氢氧化钠(1-70%溶液)。将该制剂搅拌达48小时。然后,加入一氯乙酸以提供反应,然后将其加热到25-100℃下长达14天。然后将环氧丙烷加入该反应中,然后将其加热到25-100℃下长达14天,之后利用酸(例如乙酸、硫酸、硝酸、盐酸等)中和。由此形成的固体产物通过真空过滤进行收集、洗涤和干燥。

[0338] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羧甲基羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖进行制备和分离。

[0339] 实施例11

[0340] 羧甲基羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖钠的制备

[0341] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羧甲基羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖钠。

[0342] 将聚 α -1,3-葡聚糖加入到400mL毫升容量振荡管中的物质诸如异丙醇或甲苯的等份试样中,然后加入氢氧化钠(1-70%溶液)。将该制剂搅拌达48小时。然后,加入一氯乙酸钠以提供反应,然后将其加热到25-100℃下长达14天。然后将环氧丙烷加入该反应中,然后将其加热到25-100℃下长达14天,之后利用酸(例如乙酸、硫酸、硝酸、盐酸等)中和。由此形成的固体产物通过真空过滤进行收集、洗涤和干燥。

[0343] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羧甲基羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖钠进行制备和分离。

[0344] 实施例12

[0345] 使用GtfJ酶制备聚 α -1,3-葡聚糖浆液和湿饼

[0346] 本实施例对使用葡糖基转移酶,gtfJ催化的反应生产的聚 α -1,3-葡聚糖浆液和湿饼进行了描述。这些组合物在实施例13和14中用于制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物。

[0347] 可在美国专利号7,000,000和美国专利申请公开号2013/0244288和2013/0244287(所有这些均以引用方式并入本文中)中找到关于gtfJ酶的其它信息。

[0348] 为了制备聚 α -1,3-葡聚糖的浆液,制备含有蔗糖(100g/L)、磷酸钾缓冲液(20mM)和FermaSure[®](500ppm)的水性溶液(0.75L),并且将pH值调节至6.8-7.0。然后将该溶液中加入gtfJ酶提取物(50单位/L)。酶反应溶液保持在20-25℃48小时。由于在反应中合成的聚 α -1,3-葡聚糖是水不溶性的,因此形成浆液。

[0349] 然后在没有任何过滤的情况下使用该浆液,来制备羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖(参见实施例13)。

[0350] 如上所述进行gtfJ酶反应以制备聚 α -1,3-葡聚糖湿饼。使用在40微米滤纸上装有325目筛网的布氏漏斗对在反应中产生的聚 α -1,3-葡聚糖固体进行收集。将过滤的聚 α -1,3-葡聚糖固体重悬于去离子水中并如上再过滤两次以除去蔗糖、果糖和其它低分子量可溶解副产物。然后将聚 α -J,3-葡聚糖固体的湿饼用于制备羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖(参见实施例14)。

[0351] 因此,制备聚 α -1,3-葡聚糖的浆液和湿饼。这些类型的聚 α -1,3-葡聚糖制剂可用于作用于制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的底物。

[0352] 实施例13

[0353] 从聚 α -1,3-葡聚糖浆液中制备羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖

[0354] 本实施例对使用如在实施例12中制备的聚 α -1,3-葡聚糖的浆液生产醚化合物,羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖进行了描述。这种浆液未被过滤或洗涤,并且包含用于合成聚 α -1,3-葡聚糖的葡糖基转移酶反应的组分。

[0355] 将聚 α -1,3-葡聚糖浆液(500g)放置于配备有用于温度监测的热电偶、连接至循环浴的冷凝器、和磁力搅拌棒的1升夹套反应容器中。将固体氢氧化钠(75g)加入到该浆液中,以得到具有15重量%的氢氧化钠的制剂。将这种制剂在热板上加热至25℃。然后在温度升高至55℃之前搅拌该制剂1小时。将氯乙酸钠(227.3g)加入该制剂,并且将反应温度保持在55℃3小时。然后将反应用乙酸(90%)中和。通过真空过滤收集该固体并且用乙醇(70%)洗涤四次,在20-25℃真空下干燥,通过NMR和SEC分析,来确定分子量和DoS。将所获得的固体物质鉴定为具有0.3的DoS和140,000的M_w的水溶性羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0356] 因此,可将含有葡糖基转移酶反应的组分的聚 α -1,3-葡聚糖的浆液用作用于制备聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的底物。该结果表明,用于合成聚 α -1,3-葡聚糖的葡糖基转移酶反应的产物在被用于生产聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物的反应中之前不需要任何处理(例如洗涤或纯化聚 α -1,3-葡聚糖产物)。

[0357] 实施例14

[0358] 从聚 α -1,3-葡聚糖湿饼中制备羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖

[0359] 本实施例对使用如在实施例12中制备的聚 α -1,3-葡聚糖的湿饼生产醚化合物,羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖进行了描述。在本实施例中使用之前该湿饼没有被干燥。

[0360] 将聚 α -1,3-葡聚糖湿饼(500g)放置于配备有用于温度监测的热电偶、连接至循环浴的冷凝器、和顶置式搅拌器的1升夹套反应容器中。将异丙醇(500mL)和固体氢氧化钠(79.1g)加入到该湿饼中,以得到具有15重量%的氢氧化钠的制剂。将这种制剂在热板上加热至25℃。并且然后在温度升高至55℃之前搅拌该制剂1小时。将氯乙酸钠(227.3g)加入该

制剂,并且将反应温度保持在55℃3小时。然后将反应用乙酸(90%)中和。通过真空过滤收集该固体并且用乙醇(70%)洗涤四次,在20-25℃真空下干燥,通过NMR和SEC分析,来确定分子量和DoS。将所获得的固体物质确定为具有0.7的DoS和250,000的M_w的水溶性羧甲基聚α-1,3-葡聚糖。

[0361] 因此,可将聚α-1,3-葡聚糖的湿饼用作用于制备聚α-1,3-葡聚糖醚化合物的底物。该结果表明,葡糖基转移酶反应的聚α-1,3-葡聚糖产物可在用于生产聚α-1,3-葡聚糖醚化合物的反应中处理(用水洗涤)很少的情况下使用。

[0362] 实施例15

[0363] 羧甲基聚α-1,3-葡聚糖钠的制备

[0364] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羧甲基聚α-1,3-葡聚糖钠。

[0365] 将10g聚α-1,3-葡聚糖(M_w[重均分子量]=236,854)加入到配备有用于温度监测的热电偶和连接至再循环浴的冷凝器、和磁力搅拌棒的500-mL容量的圆底烧瓶中的200mL异丙醇中。将40mL氢氧化钠(15%溶液)滴加到制剂中,然后在热板上将其加热到25℃。然后在温度升高至55℃之前,搅拌该制剂1小时。然后加入氯乙酸钠(12g)以提供反应:在利用90%的乙酸中和之前将反应温度保持在55℃3小时。通过真空过滤收集由此形成的固体并且用乙醇(70%)洗涤四次,在20-25℃真空下干燥,通过NMR和SEC分析,来确定分子量和DoS。将所获得的固体物质确定为具有0.5的DoS和580,000的M_w的水溶性羧甲基聚α-1,3-葡聚糖钠。

[0366] 表2提供了使用上述方法制备的羧甲基聚α-1,3-葡聚糖钠的各种样品的DoS测量的列表。聚α-1,3-葡聚糖原料具有各种分子量(表2)。

[0367] 表2

[0368] 由聚α-1,3-葡聚糖制备的羧甲基聚α-1,3-葡聚糖钠的DoS

[0369]

CMG 样品 名称	聚 α-1,3-葡聚 糖原料的 M _w	DoS
1A (35)	140287	0.5
1B (36)	140287	0.9
1C (39)	140287	1
1D (44)	88445	0.7
1E (47)	278858	0.7
1F (58)	248006	
1G (67)	236854	0.5
1H (72)	236854	0.9
1I (-41)	200000	0.5
1J (-39)	168584	0.5

[0370] 因此,对葡聚糖醚衍生物,羧甲基聚α-1,3-葡聚糖钠进行制备和分离。

[0371] 实施例16

[0372] 溶解方法对羧甲基聚α-1,3-葡聚糖(CMG)溶液粘度的影响

[0373] 该实施例描述了使用不同的溶解技术制备的CMG溶液的粘度。

[0374] 如实施例15中所述的制备CMG(1G,表2)的样品,然后使用三种不同的方法溶解:

[0375] a) 均化将1g CMG (1G) 加入到去离子 (DI) 水 (49g) 中以提供2重量%的CMG制剂,其然后在20,000rpm下均化12-15秒以溶解CMG。因为在溶液中没有颗粒,所以不需要过滤。

[0376] b) 机械混合使用装配有推进叶片的顶置式混合器在400rpm下搅拌DI水 (49g) 。将1gCMG (1G) 逐渐加入到由混合器形成的旋涡中以提供2重量%的CMG制剂,然后将其用水浴和热板升温至25℃以获得均匀的加热。搅拌制剂,直至所有的CMG溶解。然后将所得的溶液通过真空过滤以除去任何颗粒材料。

[0377] c) 手动摇动:将1gCMG (1G) 加入到49gDI水中,以提供2重量%的CMG制剂,然后将其通过手摇动10-15秒,允许静置过夜以完全溶解。然后将所得的溶液通过真空过滤以除去任何颗粒材料。

[0378] 为了确定在不同的剪切速率下每个CMG溶液的粘度,溶解的CMG样品使用装配有控制温度 (20℃) 的循环浴和SC4-21 **Thermosel**[®] 锭子的Brookfield III+流变仪经受10rpm、60rpm、150rpm和250rpm的剪切速率。使用从10-250rpm提高的梯度程序,剪切速率提高,并且剪切速率每20秒提高了4.9 (1/s) 。该实验的结果列于表3中。

[0379] 表3

[0380] 溶解方法对CMG粘度的影响

[0381]

CMG 样品	CMG 载量	溶解方法	粘度(cPs) @ 10rpm	粘度(cPs) @ 60rpm	粘度(cPs) @ 150rpm	粘度(cPs) @ 250rpm
1G	2%	手动摇动	405.7	317.69	201.3	168.8
1G	2%	机械搅拌	827.7	304.3	196.4	161.6
1G	2%	均化器	8379.3	980.7	442.4	327.2

[0382] 汇总在表3中的结果表明,溶解CMG的方法可对溶液的粘度具有影响。与被均化的样品相比,手动摇动或机械搅拌的样品显示出较低的粘度。看来手动摇动或机械搅拌之后的过滤步骤对降低粘度具有显著影响。

[0383] 因此,与通过手动摇动和机械搅拌而制备CMG溶液相比,通过均化而制备的CMG溶液具有较高的粘度。

[0384] 实施例17

[0385] 剪切速率对CMG粘度的影响

[0386] 本实施例描述了剪切速率对各种CMG溶液的粘度的影响,其中使用具有不同分子量的CMG来制备所述溶液。这表明,CMG溶液表现出显著的剪切致稀行为。因此,将CMG加入液体可改变液体的流变特性。

[0387] 通过如实施例16中所描述的均化来制备具有不同分子量的CMG的各种溶液。具体地,为了制备这些样品中的每个的2重量%的溶液,将1gCMG (来自表2的特定样品) 加入到49gDI水中。然后,将每种制剂在20,000rpm下均化12-15秒以溶解CMG。

[0388] 如在实施例16中对每种CMG溶液的粘度进行测量。该实验的结果列于表4中。

[0389] 表4

[0390] 在不同剪切速率下具有不同分子量的CMG溶液的粘度

	CMG 样品	CMG 载量	粘度(cPs) @ 10rpm	粘度(cPs) @ 60rpm	粘度(cPs) @ 150rpm	粘度(cPs) @ 250rpm
[0391]	1C	2%	93	73	64	60
	1D	2%	10	10	10	10
	1E	2%	1242	713.9	504	414.6
	1F	2%	5393	1044	656	454
	1J	2%	8379.3	980.7	442.4	327.2

[0392] 汇总于表4的结果表明,随着剪切速率提高,大部分CMG溶液的粘度降低。该观察结果意味着,CMG溶液显示出显著的剪切致稀行为。

[0393] 因此,当CMG溶解在水性溶液中时,不仅改变了溶液的粘度,而且改变了该溶液的流变特性。因此CMG可加入到含水液体中以改变其流变特性。

[0394] 实施例18

[0395] 温度对粘度的影响

[0396] 该实施例描述了温度对CMG溶液的粘度的影响。

[0397] 使用均化方法如在实施例16中所描述的制备2重量%的CMG溶液(1G,表2)。使用装配有控制温度的循环浴和SC4-21 **Thermosel**[®] spindle的Brookfield DV III+流变仪对CMG溶液的粘度进行测量。剪切速率恒定保持在60rpm下,同时将温度每隔2分钟升高2℃。将温度从20℃升高到70℃,并且在一定的温度下进行粘度测量。结果在表5中示出。

[0398] 表5

[0399] 温度对CMG溶液的粘度的影响

	温度 (℃)	粘度(cPs) @ 60rpm
[0400]	20	784.3
	40	491.4
	50	435.6
	60	404.6
	70	365.8

[0401] 汇总于表5的结果表明,随着温度升高,粘度降低。

[0402] 实施例19

[0403] 取代度对粘度的影响

[0404] 本实施例描述了CMG的DoS对CMG在溶液中的粘度的影响。

[0405] 使用如在实施例16中所描述的均化方法来制备2重量%的CMG的两种溶液(1G和1H,表2)。根据实施例16测量每种溶液的粘度,并且结果在表6中示出。

[0406] 表6

[0407] 取代度对粘度的影响

	CMG 样品	DoS	粘度 (cPs) @ 10rpm	粘度(cPs) @ 60rpm	粘度(cPs) @ 150rpm	粘度 (cPs) @ 250rpm
[0408]	1G	0.5	8379.3	980.8	442.4	327.2
	1H	0.9	n/a	n/a	61.8	57.2

[0409] 汇总于表6的结果表明,随着CMG聚合物的DoS增加,粘度降低。注意,Brookfield流

变仪对于具有DoS 0.9的CMG在低剪切速率(10rpm和60rpm下)不能够精确测量粘度。然而,对于此CMG随着剪切速率提高到150rpm和250rpm,仪器上的扭矩增加,并且粘度测量变得可靠。

[0410] 因此,具有较低的DoS的CMG比具有较高的DoS的CMG具有更大的粘度活性。

[0411] 实施例20

[0412] pH对CMG粘度的影响

[0413] 本实施例描述了pH对CMG在溶液中的粘度的影响。

[0414] 使用均化方法如在实施例16中所描述的制备2重量%的CMG的溶液(1G,表2)。将该溶液分成四等份,其用柠檬酸将pH调节至3.5,pH为4.5,pH为4.8或pH为5.0。

[0415] 如在实施例16中使用均化方法来制备2重量%的CMG的第二溶液(1G,表2)。将该溶液分成两等份。一等份用柠檬酸将pH调节至3.0,并且第二等份用氢氧化钠将pH调节至12。

[0416] 根据实施例16对上述各个制剂的粘度进行测量,并且结果在表7中示出。

[0417] 如在实施例16中使用均化方法来制备1重量%、1.5重量%、或2重量%的CMG的溶液(1I和1J,表2)。然后用冰乙酸将溶液的pH调节至3、pH为3.5、pH为4、pH为5、pH为6、或pH为7。根据实施例16对某些制剂的粘度进行测量(表7中所示的结果),但是进行了以下修改。使用装配有SC4-21或SC4-18Thermosel[®]锭子的Brookfield III+流变仪进行某些粘度测量。在10rpm、58.98rpm、152rpm和232.5rpm的剪切速率下进行粘度测量。

[0418] 表7

[0419] 在不同pH下的CMG溶液的粘度

[0420]

CMG 样品	CMG 载量	pH	锭子	粘度 (cPs) @ 10rpm	粘度 (cPs) @ 60rpm	粘度 (cPs) @ 150rpm	粘度 (cPs) @ 250rpm
1G	2%	3.0	SC4-21	223.2	66.2	34.9	27.6
1G	2%	3.5	SC4-21	2064.6	1255.1	n/a	440
1G	2%	4.5	SC4-21	6891.3	1573.7	607.6	386.8
1G	2%	4.8	SC4-21	10230	1734.5	673	440
1G	2%	5.0	SC4-21	7328.4	1447.5	509.7	333.6
1G	2%	12	SC4-21	2325	636.3	302.2	216
CMG 样品	载量	pH	锭子	粘度 (cPs) @ 10rpm	粘度 (cPs) @ 58.98rpm	粘度 (cPs) @ 152.0rpm	粘度 (cPs) @ 232.5rpm
1I	1%	3.5	SC4-18	1799.4	388.17	213.42	142.26
1I	1%	4.0	SC4-18	1140.48	325.14	145.06	109.82
1I	1%	5.0	SC4-18	n/a	187.64	90.59	72.99

[0421]

1I	1%	6.0	SC4-18	n/a	118.89	91.15	76.37
1I	1%	7.0	SC4-18	n/a	190.5	127.83	98.33
1I	2%	3.0	SC4-21	120	97.76	59.35	47.6
1I	2%	3.5	SC4-21	3720	1354.48	n/a	n/a
1I	2%	4.0	SC4-21	6454.2	n/a	n/a	n/a
1I	2%	5.0	SC4-21	9197.7	1351.32	534.14	n/a
1I	2%	6.0	SC4-21	7030.8	1256.71	460.72	354.4
1J	2%	3.5	SC4-18	3505.92	658.88	334.59	234.18
1J	2%	4.0	SC4-18	3269.38	658.88	307.91	216.27
1J	2%	5.0	SC4-18	3970.56	671.77	278.45	183.15
1J	2%	7.0	SC4-21	3840.9	622.84	351.2	263.2
1J	2%	5.0	SC4-21	4175.7	668.57	324.28	222.4
1J	2%	4.0	SC4-21	7008.9	763.17	313.88	273.6
1J	1.5%	4.0	SC4-18	2289.41	388.17	181.19	126.72
1J	1.5%	5.0	SC4-18	n/a	217.72	110.05	88.54

[0422] 汇总于表7中的CMG样品1G的结果表明在pH为3.5时的粘度下降。在pH水平高于4.5的CMG (1G) 溶液的粘度表明粘度没有降低,除了pH为12时粘度略有下降。

[0423] 在上述步骤中的每个CMG溶液的pH根据各溶液的制剂进行调节。为了确定加入用于调节pH的酸的顺序对溶液的粘度是否有任何影响,用柠檬酸使DI水调节至pH为3。根据实施例16使用pH为3的DI水/柠檬酸和均化来制备2重量%的CMG (1G,表2) 的溶液以溶解聚合物。如在实施例16中的对该溶液的粘度进行测量,并且在表8中示出。

[0424] 表8

[0425] CMG溶液的粘度-反向加入用于调节pH的酸

[0426]

CMG 样品	CMG 载量	pH	粘度 (cPs) @ 10rpm	粘度 (cPs) @ 60rpm	粘度 (cPs) @ 150rpm	粘度 (cPs) @ 250rpm
1G	2%	3	9188.4	1444.4	665.1	416.8

[0427] 汇总于表8中的结果表明,当在溶解CMG聚合物之前对水进行pH调节时,粘度稳定(即,在表8中的每个相应的剪切速率下的粘度值大于表7中的顶行中所列的那些粘度)。这可能是由于聚合物的缓冲效果。

[0428] 因此,pH影响CMG溶液的粘度。

[0429] 实施例21

[0430] 氯化钠对CMG的粘度的影响

[0431] 本实施例描述了氯化钠对CMG在溶液中的粘度的影响。

[0432] 如在实施例16中所描述的使用均化方法通过向147gDI水中加入3gCMG来制备2重量%的CMG (1G,表2) 溶液。将这样制备的CMG溶液分成三个等份,每份分别重49.98g、49.84g和45.63g。将氯化钠 (0.025g) 加入到49.98gCMG溶液中,以制备0.05重量%的氯化钠中的2重量%的CMG的溶液。将氯化钠 (0.15g) 加入到49.84gCMG溶液中,以制备0.3重量%的氯化钠中的2重量%的CMG的溶液。将氯化钠 (0.47g) 加入到45.63gCMG溶液中,以制备1重量%的氯化钠中的2重量%的CMG的溶液。如在实施例16中所描述的对每个溶液的粘度水平进行测量,并且在表9中示出。

[0433] 为了确定加入氯化钠的顺序对CMG溶液的最终粘度是否有任何影响,通过在49.5g的DI水中溶解0.5g氯化钠来制备1%的氯化钠溶液。如在实施例16中所描述的使用均化方法将CMG (1g) 加入49g1%的氯化钠中。如在实施例16中所描述的对溶液的粘度进行测量并且在表9中示出样品1G-1。

[0434] 表9

[0435] 氯化钠对CMG粘度的影响

[0436]	CMG 样品	CMG 载量	氯化钠 浓度	粘度(cPs) @ 10rpm	粘度(cPs) @ 60rpm	粘度 (cPs) @ 150rpm	粘度 (cPs) @ 250rpm
	1G	2%	0.05%	n/a	316.9	219	206
	1G	2%	0.3%	957.9	484.1	301.6	261.2
	1G	2%	1%	1236.2	567.6	366.5	302
	1G-1	2%	1%	1795.9	539.2	299.7	221.2

[0437] 汇总于表9中的结果表明无论是存在氯化钠还是它加入到CMG溶液中的方法均对CMG在溶液中的粘度没有显著的影响。

[0438] 实施例22

[0439] 硫酸钠对CMG的粘度的影响

[0440] 本实施例描述了硫酸钠对CMG在溶液中的粘度的影响。

[0441] 如在实施例16中所描述的使用均化方法来制备2重量%的CMG溶液 (1G, 表2)。然后将该溶液分成三个份, 每份分别重30.00g、29.69g和29.92g。将硫酸钠 (0.014g) 溶解在30.00gCMG溶液中, 以制备0.047重量%的硫酸钠的2重量%的CMG的溶液。将硫酸钠 (0.088g) 溶解在26.69gCMG溶液中, 以制备0.3重量%的硫酸钠的2重量%的CMG的溶液。将硫酸钠 (0.29g) 溶解在29.92gCMG溶液中, 以制备0.96重量%的硫酸钠的2重量%的CMG的溶液。如在实施例16中所描述的对每个溶液的粘度水平进行测量, 并且在表10中示出。

[0442] 表10

[0443] 硫酸钠对CMG粘度的影响

[0444]	CMG 样品	CMG 载量	硫酸钠 浓度	粘度 (cPs) @ 10rpm	粘度 (cPs) @ 60rpm	粘度 (cPs) @ 150rpm	粘度 (cPs) @ 250rpm
	1G	2%	0.05%	1292.7	559.8	290.6	230.8
	1G	2%	0.3%	4640.7	640.2	310.8	237.6
	1G	2%	1%	5245.2	774.2	331.62	246.4

[0445] 汇总于表10中的结果表明存在硫酸钠对CMG在溶液中的粘度没有显著的影响。

[0446] 实施例23

[0447] 蔗糖对CMG粘度的影响

[0448] 本实施例描述了蔗糖对CMG在溶液中的粘度的影响。

[0449] 如在实施例16中所描述的使用均化方法来制备2重量%的CMG溶液 (1G, 表2)。将该溶液分成两份, 每份分别重45g和20g。为了制备10重量%的蔗糖在CMG中的溶液, 其中5g蔗糖溶解在45gCMG溶液中。对于60重量%的蔗糖在CMG中的溶液, 其中30g蔗糖通过手动混合溶解于20g的CMG溶液中。如在实施例16中所描述的对每个溶液的粘度水平进行测量, 并且

在表11中示出。

[0450] 表11

[0451] 蔗糖对CMG的粘度的影响

[0452]	CMG	CMG	蔗糖	粘度	粘度	粘度	粘度
[0453]	样品	载量	浓度	(cPs) @ 10rpm	(cPs) @ 60rpm	(cPs) @ 150rpm	(cPs) @ 250rpm
	1G	2%	10%	7151.7	1067.5	430.7	322.8
	1G	2%	60%	4278	n/a	n/a	n/a

[0454] 汇总在表11中的结果表明,存在10%的蔗糖对CMG的粘度没有任何影响。然而,蔗糖的增加量(60%)降低了粘度。

[0455] 实施例24

[0456] 羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖钾/钠的制备

[0457] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖钾/钠。

[0458] 将10g聚 α -1,3-葡聚糖 ($M_w=168,000$) 加入到配备有用于温度监测的热电偶和连接至再循环浴的冷凝器、和磁力搅拌棒的500-mL容量的圆底烧瓶中的200mL异丙醇中。将40mL氢氧化钾(15%溶液)滴加到该制剂中,然后在热板上将其加热到25℃。然后在温度升高至55℃之前,搅拌该制剂1小时。然后加入氯乙酸钠(12g)以提供反应:将反应温度保持在55℃3小时,之后利用90%的乙酸中和。通过真空过滤收集由此形成的固体并且用乙醇(70%)洗涤四次,在20-25℃下真空干燥,通过NMR和SEC分析,来确定分子量和DoS。将所获得的固体物质鉴定为具有0.77的DoS的水溶性羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖钾/钠。

[0459] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖钾/钠进行制备和分离。

[0460] 此实施例中的程序可适于通过简单地使用氯乙酸而不是氯乙酸钠作为醚化剂来生产羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖钾。

[0461] 实施例25

[0462] 剪切速率对CMG钾/钠的粘度的影响

[0463] 该实施例描述了剪切速率对CMG钾/钠(KNaCMG)在溶液中的粘度的影响。它表明,KNaCMG在溶液中表现出显著的剪切致稀行为。

[0464] 因此,将KNaCMG加入液体可改变液体的流变特性。

[0465] 如在实施例24中所述制备KNaCMG样品。为了制备2重量%的KNaCMG溶液,将1gKNaCMG加入到49gDI水中。然后,将该制剂在20,000rpm下均化12-15秒以溶解KNaCMG。

[0466] 为了确定在不同的剪切速率下KNaCMG溶液的粘度,KNaCMG样品使用装配有控制温度(20℃)的循环浴和YULA15-E(Z)锭子的Brookfield III+流变仪经受各种剪切速率。使用从0.01-250rpm提高的梯度程序,剪切速率提高,并且剪切速率每20秒提高了7.36(1/s)。该实验的结果列于表12中。

[0467] 表12

[0468] 在不同剪切速率下的KNaCMG溶液的粘度

[0469]	KNaCMG 载量	粘度(cPs) @ 22.07rpm	粘度(cPs) @ 80.89rpm	粘度(cPs) @ 161.8rpm	粘度(cPs) @ 250rpm
	2%	108.52	82.06	69.47	62.12

[0470] 汇总于表12的结果表明,随着剪切速率提高,KNaCMG溶液的粘度降低。该观察结果意味着,KNaCMG溶液显示出显著的剪切致稀特性。

[0471] 因此,当KNaCMG溶解在水性溶液中时,不仅改变了溶液的粘度,而且改变了该溶液的流变特性。因此KNaCMG可加入到含水液体中以改变其流变特性。

[0472] 此实施例中的程序可容易地适于使用羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖钾(KCMG)而不是KNaCMG。

[0473] 实施例26

[0474] 羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖锂/钠的制备

[0475] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖锂/钠。

[0476] 将10g聚 α -1,3-葡聚糖($M_w=168,000$)加入到配备有用于温度监测的热电偶和连接至再循环浴的冷凝器、和磁力搅拌棒的500-mL容量的圆底烧瓶中的200mL异丙醇中。将50mL氢氧化锂(11.3%溶液)滴加到制剂中,然后在热板上将其加热到25℃。然后在温度升高至55℃之前,搅拌该制剂1小时。然后加入氯乙酸钠(12g)以提供反应:在利用90%的乙酸中和之前将反应温度保持在55℃3小时。通过真空过滤收集由此形成的固体并且用乙醇(70%)洗涤四次,在20-25℃真空下干燥,通过NMR和SEC分析,来确定分子量和DoS。将所获得的固体物质鉴定为具有0.79的DoS的水溶性CMG。

[0477] 对试剂量进行调整,以制备具有0.36的DoS的另一CMG样品。在该实施例中制备的CMG样品列于表13中。

[0478] 表13

[0479] CMG锂/钠合成

[0480]

样品名称	DoS
2A (127)	0.79
2B (130)	0.36

[0481] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖锂/钠进行制备和分离。

[0482] 此实施例中的程序可适于通过简单地使用氯乙酸而不是氯乙酸钠作为醚化剂来生产羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖锂。

[0483] 实施例27

[0484] 剪切速率对CMG锂/钠的粘度的影响

[0485] 该实施例描述了剪切速率对CMG锂/钠(LiNaCMG)在溶液中的粘度的影响。它表明,LiNaCMG在溶液中表现出显著的剪切致稀行为。因此,将LiNaCMG加入液体可改变液体的流变特性。

[0486] 为了制备2重量%的LiNaCMG溶液,将1gLiNaCMG(2A,表13)加入到49gDI水中。然后,将每种制剂在20,000rpm下均化12-15秒以溶解LiNaCMG。

[0487] 为了确定在不同的剪切速率下LiNaCMG溶液的粘度,LiNaCMG样品使用装配有控制温度(20℃)的循环浴和YULA15-E(Z)锭子的Brookfield III+流变仪经受各种剪切速率。使用从0.01-250rpm提高的梯度程序,剪切速率提高,并且剪切速率每20秒提高了7.36(1/s)。该实验的结果列于表14中。

[0488] 表14

[0489] 在不同剪切速率下的LiNaCMG溶液的粘度

[0490]

LiNaCMG 样品	LiNaCMG 载量	粘度(cPs) @ 44.13rpm	粘度(cPs) @ 80.89rpm	粘度(cPs) @ 161.8rpm	粘度(cPs) @ 250rpm
2A	2%	37.6	35.22	31.83	29.62

[0491] 汇总于表14的结果表明,随着剪切速率提高,LiNaCMG溶液的粘度降低。该观察结果意味着,LiNaCMG溶液显示出显著的剪切致稀行为。

[0492] 因此,当LiNaCMG溶解在水性溶液中时,不仅改变了溶液的粘度,而且改变了该溶液的流变特性。因此LiNaCMG可加入到含水液体中以改变其流变特性。

[0493] 此实施例中的程序可容易地适于使用羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖锂(LiCMG)而不是LiNaCMG。

[0494] 实施例28

[0495] 甲基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0496] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物,甲基聚 α -1,3-葡聚糖(MG)。除了实施例5和6之外,该实施例描述了生产MG。

[0497] 样品1

[0498] 将10g聚 α -1,3-葡聚糖($M_w=168584$)加入到具有磁力搅拌棒的400mL烧杯中的40mL异丙醇和40mL30重量%的氢氧化钠中。将烧杯以375rpm在磁力搅拌板上搅拌1小时。然后通过真空过滤来收集来自该制剂的固体,与150mL异丙醇混合,并且放置在带有盖的200mL容量广口瓶中。将该制剂静置过夜,然后转移到250mL容量的振荡管反应器。将反应器加热至70℃并且加入10g甲基氯。将反应在温度下保持17小时,然后加入另外的20g甲基氯,并且在温度下保持17小时。冷却后,用90%的乙酸中和反应。通过真空过滤来收集来自该反应的固体,并且用甲醇洗涤三次,在20-25℃真空下干燥,通过NMR分析,来确定DoS。将所获得的固体物质鉴定为具有1.75的DoS的MG。

[0499] 将8g该MG与50mL异丙醇和32mL30重量%的氢氧化钠混合在具有磁搅拌棒的400mL烧杯中。将烧杯以375rpm在磁力搅拌板上搅拌1小时。然后通过真空过滤来收集固体,与150mL异丙醇混合,并且放置在带有盖的200mL容量广口瓶中。将该制剂静置过夜,然后转移到250mL容量的振荡管反应器。将反应器加热至70℃并且加入12g甲基氯。冷却后,用90%的乙酸中和反应。通过真空过滤来收集固体并且用甲醇:丙酮(60:40)洗涤五次,在20-25℃下真空干燥,通过NMR分析,来确定DoS。将所获得的固体物质鉴定为具有1.8的DoS的MG。该MG表示为样品1

[0500] 样品2

[0501] 将20g聚 α -1,3-葡聚糖($M_w=245,000$)加入到具有磁力搅拌棒的400mL烧杯中的50mL异丙醇和80mL30重量%的氢氧化钠中。将烧杯以375rpm在磁力搅拌板上搅拌1小时。然后通过真空过滤来收集来自该制剂的固体,与150mL异丙醇混合,并且放置在带有盖的200mL容量广口瓶中。将该制剂静置过夜,之后转移到250mL容量的振荡管反应器。将反应器加热至70℃并且加入30g甲基氯。使反应在温度下保持17小时。冷却后,用90%的乙酸中和反应。通过真空过滤来收集来自该反应的固体并且用甲醇:丙酮(60:40)洗涤五次,在20-25℃真空下干燥,通过NMR分析,来确定DoS。将所获得的固体物质鉴定为具有1.39的DoS的MG。

[0502] 然后将10g该MG与50mL异丙醇和40mL30重量%的氢氧化钠溶液混合在有磁搅拌棒的400mL烧杯中。将烧杯以375rpm在磁力搅拌板上搅拌1小时。然后通过真空过滤来收集来自该制剂的固体,与100mL异丙醇混合,并且放置在带有盖的200mL容量广口瓶中。将该制剂静置过夜,之后转移到250mL容量的振荡管反应器。将反应器加热至70℃并且加入15g甲基氯。冷却后,用90%的乙酸中和反应。通过真空过滤来收集固体并且用甲醇:丙酮(60:40)洗涤五次,在20-25℃下真空干燥,通过NMR分析,来确定DoS。将所获得的固体物质鉴定为MG。该MG表示为样品2

[0503] 因此,对葡聚糖醚衍生物、甲基聚 α -1,3-葡聚糖的另外样品进行制备和分离。

[0504] 实施例29

[0505] 剪切速率对甲基聚 α -1,3-葡聚糖的粘度的影响

[0506] 该实施例描述了剪切速率对MG的粘度的影响。它表明,MG表现出显著的剪切致稀行为。因此,将MG加入液体可改变液体的流变特性。

[0507] 为了制备2重量%的MG溶液,将1g如在实施例28中制备的样品1或2加入到49gDI水中。然后,将每种制剂在20,000rpm下均化15-30秒以溶解MG。

[0508] 为了确定在不同的剪切速率每个MG溶液的粘度,MG样品使用装配有f用于控制温度(20℃)的再循环浴和SC4-21 **Thermosel**[®] 锭子或ULA (超低适配器) 锭子和适配器设置的Brookfield DV III+流变仪经受10-250rpm的剪切速率。使用从10-250rpm提高的梯度程序,剪切速率提高。对于ULA锭子和适配器,剪切速率每20秒钟提高了7.35 (1/s),并且对于SC4-21锭子每20秒钟提高了4.9 (1/s)。该实验的结果列于表15中。

[0509] 表15

[0510] 在不同剪切速率下的MG溶液的粘度

[0511]

MG 样品 (实施 例 28)	MG 载量	锭子	粘度(cPs) @ 14.72rpm	粘度(cPs) @ 66.18rpm	粘度(cPs) @ 154.4rpm	粘度(cPs) @ 250rpm
1	2%	ULA	N/A	24.84	23.42	22.67
2	2%	ULA	254.17	228.97	N/A	N/A
2	1%	ULA	N/A	24.36	25.5	25.92
MG 样品 (实施 例 28)	MG 载量	锭子	粘度(cPs) @ 14.9rpm	粘度(cPs) @ 63.88rpm	粘度(cPs) @ 152.0rpm	粘度(cPs) @ 232.5rpm
2	2%	SC4-21	193.49	257.69	226.38	208.0

[0512] 汇总于表15的结果表明,随着剪切速率提高,MG溶液的粘度降低。该观察结果意味着,MG溶液显示出剪切致稀行为。

[0513] 因此,当MG溶解在水性溶液中时,不仅改变了溶液的粘度,而且改变了该溶液的流变特性。因此MG可加入到含水液体中以改变其流变特性。

[0514] 实施例30

[0515] 乙基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0516] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、乙基聚 α -1,3-葡聚糖(EG)。除了实施例3之外,该实施例描述了用于生产EG的方法。

[0517] 将20g聚 α -1,3-葡聚糖 ($M_w=245,000$) 加入到具有磁力搅拌棒的400mL烧杯中的200mL异丙醇和109mL15重量%的氢氧化钠中。将烧杯以375rpm在磁力搅拌板上搅拌1小时。然后通过真空过滤来收集来自该制剂的固体,与100mL丙酮混合,并且放置在带有盖的200mL容量广口瓶中。将该制剂静置过夜,之后转移到250mL容量的振荡管反应器。将反应器加热至90℃并且加入85g乙基氯。使反应在温度下保持17小时。冷却后,用90%的乙酸中和反应。通过真空过滤来收集固体并且用80%的丙酮洗涤五次,在20-25℃下真空干燥,通过NMR分析,来确定DoS。将所获得的固体物质鉴定为具有1.03的DoS的EG。

[0518] 因此,对葡聚糖醚衍生物、乙基聚 α -1,3-葡聚糖进行制备和分离。

[0519] 实施例31

[0520] 剪切速率对乙基聚 α -1,3-葡聚糖的粘度的影响

[0521] 该实施例描述了剪切速率对EG的粘度的影响。它表明,EG表现出剪切致稀行为。因此,将EG加入液体可改变液体的流变特性。

[0522] 为了制备2重量%的EG的溶液,将1g如在实施例30中制备的EG加入到49gDI水中。然后,将该制剂在20,000rpm下均化15-30秒以溶解EG。另外制备1重量%EG溶液。

[0523] 为了确定在不同的剪切速率下EG溶液的粘度,EG溶液使用装配有用于控制温度(20℃)的循环浴和SC4-21 **Thermosel**[®] 锭子或ULA spindle和适配器设置的Brookfield DV III+流变仪经受各种剪切速率。使用从10-250rpm提高的梯度程序,剪切速率提高。对于ULA锭子和适配器,剪切速率每20秒钟提高了7.35 (1/s),并且对于SC4-21锭子每20秒钟提高了通过4.9 (1/s)。该实验的结果列于表16中。

[0524] 表16

[0525] 在不同剪切速率下的EG溶液的粘度

[0526]

EG 载量	锭子	粘度(cPs) @ 14.72rpm	粘度(cPs) @ 66.18rpm	粘度(cPs) @ 154.4rpm	粘度(cPs) @ 250rpm
2%	ULA	146.76	123.24	N/A	N/A
1%	ULA	12.76	13.25	12.27	11.90
载量	锭子	粘度(cPs) @ 10rpm	粘度(cPs) @ 83.47rpm	粘度(cPs) @ 152.0rpm	粘度(cPs) @ 232.5rpm
2%	SC4-21	N/A	112.53	105.24	98.8

[0527] 汇总于表16的结果表明,随着剪切速率提高,EG溶液的粘度降低。该观察结果意味着,EG溶液显示出剪切致稀行为。

[0528] 因此,当EG溶解在水性溶液中时,不仅改变了溶液的粘度,而且改变了该溶液的流变特性。因此EG可加入到含水液体中以改变其流变特性。

[0529] 实施例32

[0530] 羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0531] 该实施例描述了生产葡聚糖醚衍生物、羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖 (HPG)。除了实施例1之外,该实施例描述了用于生产HPG的方法。

[0532] 将10g聚 α -1,3-葡聚糖 ($M_w=168584$) 加入到具有磁力搅拌棒的400mL烧杯中的101mL甲苯和5mL 20重量%的氢氧化钠中。将烧杯以375rpm在磁搅拌板上在55℃下搅拌一小时。然后将该制剂放置在带有盖的200mL容量广口瓶中,并且允许静置过夜,之后转移到

250mL容量振荡管反应器。将反应器加热至75℃并加入34g1,2-环氧丙烷。使反应在温度下保持4小时。冷却后,用90%的乙酸中和反应。通过真空过滤来收集固体并且用热水洗涤三次,在20-25℃下真空干燥,通过NMR分析,来确定DoS。固体物质被确定为HPG。

[0533] 因此,对葡聚糖醚衍生物、羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的另外样品进行制备和分离。

[0534] 实施例33

[0535] 剪切速率对羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的粘度的影响

[0536] 该实施例描述了剪切速率对HPG的粘度的影响。它表明,HPG表现出剪切致稀行为。因此,将HPG加入液体可改变液体的流变特性。

[0537] 为了制备2重量%的HPG的溶液,将1g如在实施例32中制备的HPG加入到49gDI水中。然后,将该制剂在20,000rpm下均化15-30秒以溶解HPG。

[0538] 为了确定在不同的剪切速率下HPG溶液的粘度,样品使用装配有用于控制温度(20℃)的循环浴和ULA锭子和适配器设置的Brookfield DV III+流变仪经受各种剪切速率。使用从10-250rpm提高的梯度程序,剪切速率提高,并且对于ULA锭子和适配器的剪切速率每20秒提高了7.35(1/s)。实验的结果列出在表17中。

[0539] 表17

[0540] 在不同剪切速率下的HPG溶液的粘度

[0541]

HPG 载量	锭子	粘度(cPs) @ 14.72rpm	粘度(cPs) @ 66.18rpm	粘度(cPs) @ 154.4rpm	粘度(cPs) @ 250rpm
2%	ULA	45.73	35.01	26.36	20.54

[0542] 汇总于表17的结果表明,随着剪切速率提高,HPG溶液的粘度降低。该观察结果意味着,HPG溶液显示出剪切致稀行为。

[0543] 因此,当HPG溶解在水性溶液中时,不仅改变了溶液的粘度,而且改变了该溶液的流变特性。因此HPG可加入到含水液体中以改变其流变特性。

[0544] 实施例34

[0545] 二羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0546] 该实施例描述了生产二羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物。具体地,生产二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0547] 将10g聚 α -1,3-葡聚糖($M_w=138,438$)加入到配备有用于温度监测的热电偶和连接至再循环浴的冷凝器、和磁力搅拌棒的500-mL容量的圆底烧瓶中的100mL20%氢氧化四乙铵中(得到约9.1重量%的聚 α -1,3-葡聚糖)。将这种制剂搅拌并且在热板上加热至30℃。在温度升高至55℃之前,搅拌该制剂1小时以溶解固体。然后加入3-氯-1,2-丙二醇(6.7g)和11gDI水以提供反应(含有约5.2重量%的3-氯-1,2-丙二醇):在将5.6gDI水加入反应的时间之后保持在55℃下1.5小时。将反应保持在55℃另外的3小时45分钟,然后利用乙酸中和。中和之后,加入过量的异丙醇以沉淀固体。通过真空过滤来收集由此形成的固体,并且用乙醇(95%)洗涤四次,并且在20-25℃下真空干燥。将所获得的固体物质鉴定为二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖,其不是水溶性的,并且具有0.6的取代度。

[0548] 在进行一些修改的情况下重复上述程序,并且这次使用以上制备的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖样品作为原料。简言之,将5g葡聚糖醚加入到50mL20%的氢氧化四乙铵中。用磁

力搅拌棒搅拌该制剂,直到固体溶解,然后在热板上加热至30℃1小时。然后将该制剂加热至55℃并且加入3-氯-1,2-丙二醇(8g)以提供反应。然后在将其用乙酸中和的时间之后,将反应搅拌2小时。中和之后,加入过量的异丙醇以沉淀固体。通过真空过滤来收集由此形成的固体,并且用乙醇(95%)洗涤四次,并且在20-25℃下真空干燥。将所获得的固体物质鉴定为二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖,其不是水溶性的,并且具有0.89的取代度。

[0549] 因此,对水溶性二羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物进行制备和分离。

[0550] 实施例35

[0551] 二羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖的制备

[0552] 该实施例描述了生产二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖。除了实施例34之外,该实施例还描述了生产该葡聚糖醚衍生物。

[0553] 将10g聚 α -1,3-葡聚糖($M_w=138,438$)加入到配备有用于温度监测的热电偶和连接至再循环浴的冷凝器、和磁力搅拌棒的500-mL容量的圆底烧瓶中的143g20%的四乙基氢氧化铵中(得到约6.5重量%的聚 α -1,3-葡聚糖)。将这种制剂搅拌并且在热板上加热至30℃。然后在温度升高至55℃之前,搅拌该制剂1小时以溶解固体。然后加入3-氯-1,2-丙二醇(16g)以提供反应(含有约9.5重量%的3-氯-1,2-丙二醇):在利用乙酸中和之前将反应温度保持在55℃下2小时。中和之后,加入过量的异丙醇以沉淀固体。通过真空过滤来收集由此形成的固体,并且用乙醇(95%)洗涤四次,并且在20-25℃下真空干燥。将所获得的固体物质鉴定为二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖,其不是水溶性的,并且具有0.6的取代度。

[0554] 因此,对水溶性二羟烷基聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物进行制备和分离。注意,即使在本实施例中生产的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖具有0.6的取代度,它是水溶性的。该结果是与在上述实施例34中描述的第一过程中生产的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖对比的结果,其也具有0.6的取代度,但为水不溶性的。

[0555] 实施例36

[0556] 剪切速率对二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的粘度的影响

[0557] 该实施例描述了剪切速率对二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的粘度的影响。它表明,该葡聚糖醚表现出剪切致稀行为。因此,将二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖加入液体可改变液体的流变特性。

[0558] 如在实施例34和35中所述的制备二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖样品。为了制备2重量%的这些样品的溶液,将1g样品加入到49gDI水中。然后,将每种制剂在20,000rpm下均化12-15秒以溶解葡聚糖醚。

[0559] 为了确定在不同的剪切速率下每种溶液的粘度,每种溶液使用装配有保持温度恒定在20℃的再循环浴的Brookfield DV III+流变仪经受各种剪切速率。使用从10-250rpm提高的梯度程序,剪切速率提高,并且剪切速率每20秒钟提高了4.9(1/s)。实验的结果列出现在表18中。

[0560] 表18

[0561] 在不同剪切速率下的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶液的粘度

[0562]

样品	粘度(cPs) @ 66.18rpm	粘度(cPs) @ 102.9rpm	粘度(cPs) @ 183.8rpm	粘度(cPs) @ 250rpm
实施例 34	26.02	25.41	24.02	23.23
实施例 35	26.97	25.71	24.61	24.11

[0563] 汇总于表18的结果表明,随着剪切速率提高,二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶液的粘度降低。该观察结果意味着,该葡聚糖醚显示出剪切致稀行为。

[0564] 因此,当二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶解在水性溶液中时,不仅改变了溶液的粘度,而且改变了该溶液的流变特性。因此此类聚 α -1,3-葡聚糖的醚衍生物可加入到含水液体中以改变其流变特性。

[0565] 实施例37

[0566] 剪切速率对与硼酸盐交联的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的粘度的影响

[0567] 该实施例描述了剪切速率对与硼酸盐交联时的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的粘度的影响。这表明,该组合物表现出剪切增稠行为。因此,将硼酸盐交联的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖加入液体可改变液体的流变特性。

[0568] 如在实施例34中所述首先制备二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖样品。为了制备2重量%的该样品的溶液,将1g样品加入到49gDI水中。然后,将每种制剂在20,000rpm下均化12-15秒以溶解葡聚糖醚。

[0569] 然后在用20%的氢氧化钠将pH调节至9的时间之后,将0.04g硼酸溶解在以上制备的2重量%的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶液中,包括加入的适量的DI水。该程序提供了0.2重量%的硼酸盐交联的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖的溶液。

[0570] 为了确定在不同的剪切速率下该0.2重量%溶液的粘度,该溶液使用装配有保持温度恒定在20℃的循环浴的Brookfield DV III+流变仪经受各种剪切速率。使用从10-250rpm提高的梯度程序,剪切速率提高,并且剪切速率每20秒钟提高了4.9(1/s)。实验的结果列出在表19中。

[0571] 表19

[0572] 在不同的剪切速率下硼酸盐交联的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶液的粘度

[0573]	粘度(cPs) @	粘度(cPs) @	粘度(cPs) @	粘度(cPs) @
	66.18rpm	102.9rpm	183.8rpm	250rpm
[0574]	285.35	304.89	407.07	437.6

[0575] 汇总于表19的结果表明,随着剪切速率提高,硼酸盐交联的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶液的粘度提高。该观察结果意味着,该交联的葡聚糖醚显示出剪切增稠行为。该结果是相对于与非交联的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶液(实施例36)中观察到的结果(它表现出剪切致稀行为)。

[0576] 因此,当硼酸盐交联的二羟丙基聚 α -1,3-葡聚糖溶解在水性溶液中时,不仅改变了溶液的粘度,而且改变了该溶液的流变特性。因此此类交联的聚 α -1,3-葡聚糖的醚衍生物可加入到含水液体中以改变其流变特性。

[0577] 实施例38

[0578] 使用紫外吸收来创建用于甲苯胺蓝0染料的校准曲线

[0579] 本实施例公开了创建可用于确定聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物在织物表面上的吸附的相对水平的校准曲线。

[0580] 用甲苯胺蓝0染料制备已知浓度(ppm)的溶液。使用LAMOTTESMART2比色计对在520或620nm下的这些溶液的吸光度进行测量。依次对吸收信息作图,以便它可被用于确定暴露于织物样品的溶液的染料浓度。在表20中提供了每个校准曲线的浓度和吸光度。

[0581] 表20

[0582] 甲苯胺蓝0染料校准曲线数据

染料 浓度 (ppm)	平均 吸光度 @620nm
12.5	1.41
10	1.226666667
7	0.88
5	0.676666667
3	0.44
1	0.166666667

[0584] 因此,对可用于确定聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物在织物表面上的吸附的相对水平的校准曲线进行制备。此校准曲线用于实施例39中。

[0585] 实施例39

[0586] 羧甲基聚 α -1,3-葡聚糖(CMG)在各种织物上的吸附

[0587] 本实施例公开了测试聚 α -1,3-葡聚糖醚化合物(CMG)在不同类型的织物上的吸附程度。

[0588] 通过在149.625g去离子水中溶解0.375g聚合物来制备0.25重量%的CMG溶液。将该溶液分成具有不同浓度的聚合物和其它组分(表21)的若干等份。此类其它组分为用来调节pH的酸(稀盐酸)或碱(氢氧化钠)或NaCl盐。

[0589] 表21

[0590] 在织物吸附研究中使用的CMG溶液

NaCl 的 量(g)	溶液的量(g)	聚合物浓度 (重量%)	酸的量 (g)	碱的量(g)	最终 pH
0	15	0.25	n/a	n/a	~7
0.15	14.85	0.2475	n/a	n/a	~7
0.3	14.7	0.245	n/a	n/a	~7
0.45	14.55	0.2425	n/a	n/a	~7
0	9.8412	0.2459	0.1641	n/a	3.52
0	9.4965	0.2362	0.553	n/a	5.01
0	9.518	0.2319	n/a	0.752	8.98
0	9.8811	0.247	n/a	0.1189	10.93

[0592] 将四种不同的织物类型(印花棉布、聚酯、65:35聚酯/印花棉布、漂白棉)切割成每片0.17g。将每片放置在48孔细胞培养板中的2mL孔中。对于总共36个样品将每种织物样品暴露于1mL上述各溶液中(表21)(对于每种织物测试包括无聚合物的对照溶液)。允许织物

样品静置在聚合物溶液中至少30分钟。将织物样品从聚合物溶液中除去并且在DI水中漂洗至少一分钟,以除去任何未结合的聚合物。然后将织物样品在60℃下干燥至少30分钟,直至实现恒定干燥。将织物样品干燥后称重并且单独放置在干净的48孔细胞培养板中的2mL孔中。然后将织物样品暴露于1mL的250ppm的甲苯胺蓝染料溶液中。将样品保留在染料溶液中至少15分钟。在染料溶液稀释10倍之后,从染料溶液中去除每种织物样品。

[0593] 与对照样品相比,对稀释溶液的吸光度进行测量。基于在实施例38中对于甲苯胺蓝0染料创建的校准曲线,对吸附到织物的葡聚糖聚合物的相对量度进行计算。具体地,暴露于聚合物的织物样品与对照物(不暴露于聚合物的织物)的UV吸光度的差值,表示吸附到织物的聚合物的相对量度。UV吸光度的该差值也可被表示为结合到织物的染料量(超过结合至对照物的染料的量),这是使用校准曲线计算出的染料量(即,UV吸光度转化为ppm染料)。表22提供了“染料(ppm)”：正值表示,染料量与结合至对照织物的染料量相比是过量的,然而负值表示染料量小于结合至对照织物的染料量。正值反映了葡聚糖醚化合物吸附到织物表面。

[0594] 表22

[0595] 在不同条件下结合至不同织物的CMG的相对量

[0596]

印花棉布		聚酯		65:35 聚酯/印花棉布		漂白棉	
盐浓度	染料 (ppm) ^a	盐浓度	染料 (ppm) ^a	盐浓度	染料 (ppm) ^a	盐浓度	染料 (ppm) ^a
0 ^b	0.29	0 ^b	0	0 ^b	0	0 ^b	+9.28
1% ^b	+2.25	1% ^b	+5.18	1% ^b	+0.49	1% ^b	+6.26
2% ^b	-0.19	2% ^b	+3.62	2% ^b	+1.76	2% ^b	+5.57
3% ^b	+1.37	3% ^b	+1.47	3% ^b	+1.76	3% ^b	+7.62
pH ^c		pH ^c		pH ^c		pH ^c	
3.5	-1.47	3.5	+1.76	3.5	-0.39	3.5	+3.22
5	+0.02	5	+7.62	5	-1.17	5	+10.17
9	+0.78	9	+1.36	9	-1.95	9	+17.11
11	+4.39	11	+0.78	11	+2.54	11	+15.73

[0597] a结合至织物的染料量正值表示比结合至对照物的染料量过量的染料量。继而正的染料量表示葡聚糖醚吸附到织物的相对量。

[0598] b结合条件的pH为约7(参考表21)。

[0599] c结合条件不包括盐(参考表21)。

[0600] 表22中的数据表明,CMG聚合物在不同的盐和pH条件下可吸附到各种类型的织物。即使织物在暴露于聚合物之后进行冲洗,也会出现此吸附。值得注意的是,该葡聚糖醚能够吸附到聚酯和聚酯/印花棉布共混物,考虑到羧甲基纤维素不吸附到,或仅不佳地吸附到,聚酯和聚酯与棉的共混物(参见欧洲专利申请公开号EP0035478。例如)。

[0601] 因此,在含水组合物中的聚 α -1,3-葡聚糖醚衍生物可吸附到织物。

[0602] 实施例40

[0603] 甲基聚 α -1,3-葡聚糖的制备和粘度分析

[0604] 该实施例描述了使用一锅和两锅合成策略生产葡聚糖醚衍生物,甲基聚 α -1,3-葡聚糖(MG)。除了实施例5、6和28之外,该实施例还描述了生产MG。该实施例还描述了MG的粘度分析。

[0605] 一锅合成:

[0606] 将10g (0.0617摩尔)的聚 α -1,3-葡聚糖 (M_w =约160000) 和25.55g 30%的氢氧化钠 (总的NaOH=7.665g [0.192摩尔]) 加入到振荡管中。然后,加入70g (1.386摩尔)的甲基氯。将此制剂放入密封的压力容器中,加热至50℃,并且振荡10小时。然后将固体内容物分离。将40.7g固体放入150mL 95℃的水中,搅拌30秒并且过滤(滤液黄色)。将固体再次在水中在80-90℃下搅拌3分钟;固体的pH被测定为中性。过滤最终的固体材料,并且在85℃的真空烘箱中干燥,以得到7.6g的褐色固体。通过NMR对该材料进行分析,NMR确定生产出具有约1.35的DoS的甲基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0607] 两锅合成:

[0608] 将200g 30%的氢氧化钠和10g (0.0617摩尔)的聚 α -1,3-葡聚糖 (M_w =约160000) 装入具有磁力搅拌棒的三颈250mL圆底烧瓶中。将该制剂在室温下搅拌60分钟。然后将固体过滤,并且在过滤器中空气吹扫干燥5分钟,以得到35.547g灰白色固体。然后将固体装入具有100g甲基氯的压力容器中并且在50℃下搅拌内容物10小时。将固体收集并置于150mL 95℃的水中,搅拌30秒并且过滤(滤液为黄色)。将固体再次在水中在80-90℃下搅拌3分钟;固体的pH被测定为中性。过滤最终的固体材料,并且在85℃的真空烘箱中干燥,以得到7.3g的灰白色固体。通过NMR对该材料进行分析,确定生产出具有约1.41的DoS的甲基聚 α -1,3-葡聚糖。

[0609] 粘度分析

[0610] 对从一锅和两锅合成(上文)中分离的MG样品,主要根据实施例29中所描述的步骤在不同的剪切速率下的粘度分析进行分析。该实验的结果列于表23中。

[0611] 表23

[0612] 在不同剪切速率下的MG溶液的粘度

MG 样品	MG 载量	粘度(cPs)	粘度(cPs)	粘度(cPs)	粘度(cPs)
		@ 1rpm	@ 5rpm	@ 9rpm	@ 25rpm
1	2%	8777	1874	1180	650
2	2	6628	2244	1522	-

[0614] 汇总于表23的结果表明,随着剪切速率提高,MG溶液的粘度降低。该观察结果意味着,MG溶液显示出剪切致稀行为。

[0615] 因此,当MG溶解在水性溶液中时,不仅改变了溶液的粘度,而且改变了该溶液的流变特性。因此MG可加入到含水液体中以改变其流变特性。