

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 3/37
C08G 63/688

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94193204.4

[45]授权公告日 2001 年 5 月 23 日

[11]授权公告号 CN 1066190C

[22]申请日 1994.2.10 [24]颁证日 2001.1.27

[21]申请号 94193204.4

[30]优先权

[32]1993.7.8 [33]US [31]08/088,704

[32]1993.9.17 [33]US [31]08/123,618

[86]国际申请 PCT/US94/01529 1994.2.10

[87]国际公布 WO95/02029 英 1995.1.19

[85]进入国家阶段日期 1996.2.27

[73]专利权人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 E·P·戈塞林克

R·Y·L·彭 R·G·霍尔

[56]参考文献

EP311342 1989.4.12 C11D3/37

US4721580 1988.1.2 C07C309/04

W09204433 1992.3.19 C11D3/00

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 王景朝

审查员 刘俊香

权利要求书 4 页 说明书 46 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有去污剂的洗涤剂组合物

[57]摘要

含有由阴离子性的乙氧基化或丙氧基化的羟基乙烷或丙烷磺酸盐 $\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ - 端部封端的酯作为去污剂的洗涤剂组合物。该酯进一步含有对苯二甲酸酯单元、氧-1,2-亚烷基氧基单元(优选氧亚乙基氧基单元)和磺基间苯二甲酸酯单元。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 洗衣洗涤剂组合物, 包括至少 0.1 重量%的水溶性或水分散性低聚物去污剂, 该去污剂包括至少 10%的分子量在 500-8,000 范围内的基本线型的端部封端的酯; 所述酯以摩尔量计主要由下述成分组成:

i) 1-2 摩尔结构式为 $(MO_3S)(CH_2)_m(CH_2CH_2O)(RO)_n$ - 的封端单元, 其中 M 是成盐阳离子, R 是亚乙基、亚丙基以及它们的混合物, m 为 0 或 1, n 为从 0 到 4;

ii) 0.5-66 摩尔选自下列单元的单元:

a) 氧亚乙基氧基单元;

b) 氧-1, 2-亚丙基氧基单元; 和

c) a) 和 b) 的混合物;

iii) 0-50 摩尔二(氧亚乙基)氧基单元;

iv) 0-50 摩尔聚合度至少为 3 的聚(氧亚乙基)氧基单元;

v) 1.5-40 摩尔的对苯二酰单元; 和

vi) 0.05-26 摩尔的结构式为 $-(O)C(C_6H_3)(SO_3M)C(O)-$ 的 5-磺基间苯二酰单元, 其中 M 是成盐阳离子; 但条件是: 单元 ii)、iii) 和 iv) 的总量为 0.5-66 摩尔, 且单元 iii) 和 iv) 的总量不大于单元 ii)、iii) 和 iv) 总量的 75%, 且 iii) 和 iv) 的重量百分数不大于低聚酯总重量的 50%。

2. 根据权利要求 1 的洗衣洗涤剂组合物, 进一步包括至少 1 重量%的洗涤表面活性剂。

3. 根据权利要求 2 的洗衣洗涤剂组合物, 进一步包括 5-80 重量%的常规助洗剂和 0-20 重量%的洗涤添加剂(detersive adjunct)。

4. 根据权利要求 1 的洗衣洗涤剂组合物, 其中所述去污剂由所

述单元 i)、ii)、iii)、iv)、v)和 vi)组成;所述去污剂进一步的特征是它具有由酯键连接的单元 ii)、iii)、iv)、v)和 vi)形成的线型骨架。

5. 根据权利要求 4 的洗衣洗涤剂组合物, 包括 0.1-10 重量%的经验式为: $(\text{CAP})_x(\text{EG/PG})_{y'}(\text{DEG})_{y''}(\text{PEG})_{y'''}(\text{T})_z(\text{SIP})_q$ 的所述去污剂, 其中, (CAP) 表示所述乙氧基化或丙氧基化的羟基乙烷或丙烷磺酸盐封端单元 i) 的钠盐形式; (EG/PG) 表示所述氧亚乙基氧基、氧-1,2-亚丙基氧基、及其混合物; (DEG) 表示所述二(氧亚乙基)氧基单元 ii); (PEG) 表示所述聚(氧亚乙基)氧基单元 iv); (T) 表示所述对苯二酰单元 v); (SIP) 表示所述 5-磺基间苯二酰单元 vi) 的钠盐形式; x 为 1-2; y' 为 0.5-66; y'' 为 0-50; y''' 为 0-50; z 为 1.5-40; q 为 0.05-26; 其中 x、 y' 、 y'' 、 y''' 、z 和 q 表示每摩尔所述去污剂中相应单元的平均摩尔数。

6. 根据权利要求 5 的洗衣洗涤剂组合物, 其中 x 为 2; y' 为 2-27; z 为 2-20; q 为 0.4-8。

7. 根据权利要求 6 的洗衣洗涤剂组合物, 其中 x 为 2; y' 为 5; z 为 5; q 为 1。

8. 根据权利要求 7 的洗衣洗涤剂组合物, 其中所述去污剂由至少 50 重量%分子量范围为 500 到 5000 的所述酯组成。

9. 根据权利要求 8 的洗衣洗涤剂组合物, 其中所述去污剂的所述骨架单元 ii) 主要由氧亚乙基氧基单元组成。

10. 根据权利要求 3 的洗衣洗涤剂组合物, 进一步包括预先形成的过氧酸漂白剂。

11. 根据权利要求 3 的洗衣洗涤剂组合物, 进一步包括 1%-20%的过氧漂白剂和 0.5%-20%的漂白剂活化剂。

12. 根据权利要求 11 的洗衣洗涤剂组合物, 其中所述洗涤表面活性剂是非离子的伯醇乙氧基化物; 所述过氧漂白剂是过碳酸钠; 并且其中所述洗涤剂组合物进一步包括至少 0.001% 的纤维素酶; 和 0.5%-10% 的染料转移抑制剂。

13. 洗涤织物同时对其进行去污整理的方法, 包括将所述织物与含有 1-50ppm 权利要求 1 的洗衣洗涤剂组合物水性洗衣液接触。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中, 所述洗衣洗涤剂组合物进一步包括至少 1% 的洗涤表面活性剂; 其中所述去污剂在所述水性洗衣液中的含量为 2.5-30ppm, 其进一步的特征是它包括使选自下述的化合物在至少一种常规酯交换催化剂存在下反应而得的低聚产物:

- 1) 对苯二甲酸二甲酯;
- 2) 5-磺基间苯二甲酸二甲酯;
- 3) 选自下列的一种或多种二醇反应物:
 - a) 乙二醇;
 - b) 丙二醇; 和
 - c) a) 和 b) 的混合物; 和

4) 选自所述乙氧基化或丙氧基化羟基乙烷或丙烷磺酸盐封端单元的一价阳离子盐的化合物。

15. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述织物要经过两次或多次包括如下次序步骤的循环:

- a) 在常规自动洗衣机中将所述织物与所述水性洗衣液接触或通过手洗 5 分钟到 1 小时;
- b) 用水漂洗所述织物;
- c) 晾干或转笼式干燥所述织物; 和
- d) 通过常规的穿戴或日常使用使所述织物沾染污物。

16. 根据权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中所述去污剂进一步包括 0.05-25 重量% 的乙氧基化的非离子表面活性剂处理剂 (processing agent)。

17. 根据权利要求 16 的洗涤剂组合物, 进一步包括至少 1% 的伯醇乙氧基化物非离子洗涤表面活性剂; 1%- 20% 的过碳酸钠过氧漂白剂; 0.5%-20% 的漂白剂活化剂; 至少 0.001% 的纤维素酶; 和 0.5%-10% 的染料转移抑制剂。

说明书

含有去污剂的洗涤剂组合物

技术领域

本发明涉及含有阴离子酯组合物作为去污成分的洗衣洗涤剂。

发明背景

本行业中众所周知，种类繁多的去污剂 (s. r. a. 's) 已经用于家庭的织物处理过程，如洗衣、在热空气衣物干燥器中干燥织物等等。目前，许多种 s. r. a. 's 已经工业化生产，并已用于洗涤剂组合物和织物柔软剂/抗静电剂制品和组合物中。这些 s. r. a. 's 一般包括低聚酯“骨架”和一个或多个“封端”单元。

尽管文献中有非离子 s. r. a. 's 的报道，但许多具有重要工业价值的 s. r. a. 's 都是阴离子的。这些阴离子 s. r. a. 's 通常包含一个低聚酯骨架，该骨架本身任选含有各种阴离子取代基，并通常在端部接有一个或多个也是阴离子的封端单元。例如，由磺化芳酰基取代基封端的各种氧-亚烷基/对苯二甲酸酯/磺化间苯二酰基的低聚物构成一类重要的已知用于洗衣洗涤剂和织物柔软剂的 s. r. a. 's。

可以证明，在洗衣洗涤剂和织物柔软剂之间，更难以与去污剂结合的日用洗衣产品是洗衣洗涤剂组合物，特别是颗粒洗涤剂。对去污剂的相容性要求，尤其是去污剂与这种洗涤剂组合物中通常存在的碱性、阴离子洗涤剂环境的相容性要求，带来了一

个相当的技术难题。

另外，与使用某些 s. r. a. 's 的织物柔软剂的环境相反，在日用洗衣产品中，去污剂通常会暴露于各种洗涤组分中，如阴离子表面活性剂、碱性助洗剂等。这类化学物质会降低去污剂的去污效果，例如，通过阻止去污剂在织物上沉积而降低其去污效果。反过来，去污剂也会降低洗涤组分的洗衣效果。在 "thru - the - wash" 模式中，特别重要的是没有包括去污剂在内的制剂组分促进洗涤液中悬浮的污垢再沉积，这会导致洗涤的织物失去光泽。

s. r. a. 's 用于洗涤剂组合物另一个障碍是产品的成本增加。具有磺化芳酰基封端的 s. r. a. 's 的合成是昂贵的，这主要是由于磺化芳酰的原材料价格昂贵。因此，阴离子酯型 s. r. a. 's 制造者的兴趣在于找到一种不昂贵的阴离子封端单元。阴离子封端单元要与磺化间苯二酰骨架单元相容，这一点对于洗涤剂组合物也很重要。在骨架中使用磺化间苯二甲酸酯，可以稳定酯结构并使低聚物处于所要求的无定型状态避免在储存和使用中转化为溶解性较小的结晶状态。

目前已经发现含有乙氧基化和丙氧基化的羟基乙烷和丙烷磺酸盐封端单元、磺化间苯二酰基单元、氧亚乙基氧基单元和/或氧亚丙基氧基和任选聚（氧亚乙基）氧基单元的去污剂可以作为洗涤剂组合物（特别是颗粒洗涤剂）的有效且高效的去污剂。此外，这种封端单元提供了更为廉价的用于取代目前已经用于阴离子 s. r. a. 's 的磺化芳酰基封端的手段，并与骨架中的磺化间苯二酰单元之间具有良好的相容性。

本发明的一个目的是提供一种新的便宜的 s. r. a. 's, 它可用于日用产品如颗粒洗涤剂组合物中作为有效的且与产品具有良好的相容性的去污剂。

如下面的描述所见, 可以达到这些或其它的目的。

技术背景

1988 年 1 月 26 日公告的 USP4, 721, 580 (Gosselink) 中描述了由结构式为 $\text{NaO}_3\text{S} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n -$ 的基团封端的去污剂低聚酯, 以及它们的混合物, 但是与本发明的组分具有不同的骨架酯单元。也可以参考 USP4, 968, 451 (Scheibel 等人)。

1988 年 8 月 16 日公告的 USP4, 764, 289 (Trinh) 描述了添加了干燥剂的织物制品, 其中使用了阴离子聚合物去污剂, 也可以参考 USP4, 818, 569。

1989 年 10 月 31 日公告的 USP4, 877, 869 (Maldonado 等人) 描述了使用封端酯作为洗涤剂组合物去污剂和含有对苯二甲酸酯的织物调理制品。

在此所用的各种合成及分析方法均在 Odian, Principles of Polymerization, Wiley, NY, 1981 中做了很好的说明, 在此作为参考文献。Odian 参考文献的第 2.8 章题为 "Process Conditions", PP102 - 105 介绍了聚(对苯二甲酸乙二醇酯)的合成。

发明概述

本发明包括含有基本线型的低聚端部封端的酯的洗涤剂组合物, 所述酯包括氧亚乙基氧基单元、对苯二酰基单元和磺基间苯二甲酸酯单元。优选的酯还包括氧-1, 2-亚丙基氧基单元。在此, 任选该酯进一步包括聚(氧亚乙基)氧基单元(聚合度至少为

2) (当这种酯与反应副产物等的混合物中含有至少 10W% (重量百分数, 下同) 的所述线性端部封端的酯时, 该混合物仍然保持其作为织物去污剂的用途)。在此, 这种酯具有相对较低的分子量 (即通常低于形成纤维聚酯的范围), 通常在约 500 - 约 8000 的范围内。

从最广的范围来说, 在此所用的 s. r. a. 's 包括一个低聚酯 "骨架", 该骨架的一端, 优选两端由必要的封端单元 (essential end-capping unit) 封端。

在此, 必要的封端单元是阴离子亲水基, 它衍生自乙氧基化或丙氧基化的羟基乙烷或丙烷磺酸基团, 并通过酯键连接到酯上。优选的封端单元其结构式为 $(\text{MO}_3\text{S}) (\text{CH}_2)_m (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) (\text{RO})_n -$, 其中 M 是成盐阳离子, 如钠或四烷基铵, R 是亚乙基、亚丙基或其混合物, n 为 0 - 4, m 为 0 或 1。

在此, 在低聚酯的骨架单元中某些不带电荷的疏水芳二酰基单元也是必要的。优选专指对苯二酰基单元。如果需要, 且在酯的去污性质, 尤其是聚酯的完整性不被显著降低的条件下, 其它不带电荷的疏水芳二酰基单元也可以存在, 如间苯二酰基或类似的基团。

另外, 也可以将必要的亲水单元加入酯的骨架单元中。例如, 可以使用能够形成两个酯键的阴离子亲水单元。这种特殊类型的阴离子亲水单元比较合适的代表是磺化二酰基单元, 如磺基间苯二酰基, 即 $-(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SO}_3\text{M})\text{C}(\text{O})-$, 其中, M 是成盐阳离子, 如碱金属或四烷基铵离子。

通常, 如果需要改性酯单元, 优选用其它的亲水单元而不使

用其它不带电荷的疏水单元。

因此, 本发明的酯包括:

i) 约 1 摩尔 - 约 2 摩尔结构式为 $(\text{MO}_3\text{S}) (\text{CH}_2)_m (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) (\text{RO})_n$ - 的封端单元, 其中, M 是成盐阳离子, 如钠或四烷基铵, R 是亚乙基、亚丙基或其混合物, m 为 0 或 1, n 为 0 - 4;

ii) 约 0.5 - 约 66 摩尔选自下列基团的单元:

a) 氧亚乙基氧基单元;

b) 氧 - 1, 2 - 亚丙基氧基单元; 和

c) a) 和 b) 的混合物;

iii) 0 - 约 50 摩尔二(氧亚乙基)氧基单元;

iv) 0 - 约 50 摩尔聚合度至少为 3 的聚(氧亚乙基)氧基单元;

v) 约 1.5 - 约 40 摩尔的对苯二酰单元; 和

vi) 约 0.05 - 约 26 摩尔的结构式为 $-(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SO}_3\text{M})\text{C}(\text{O})-$ 的 5 - 磺基间苯二酰单元, 其中 M 是成盐阳离子, 如碱金属或四烷基铵离子; 并且其条件是: 单元 ii)、iii) 和 iv) 的总量为约 0.5 - 约 66 摩尔, 且单元 iii) 和 iv) 的总量不大于单元 ii)、iii) 和 iv) 总量的 75%, 且 iii) 和 iv) 的重量百分数不大于低聚酯总重量的 50%。

在这些酯中所用的封端单元优选为 2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙磺酸钠、2 - [2 - (2 - 羟基乙氧基) - 乙氧基] 乙磺酸钠或 3 - [2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙氧基] 丙磺酸钠, 如 i) 所示。在此, 优选的端部封端的酯基本上是两头封端的形式, 即每摩尔所述酯中包含约 2mol 所述封端单元。

从定义上说, 本去污剂的酯 " 骨架 " 包含封端单元以外的其

它所有单元, 所有含入酯的单元都通过酯键相互连接。因此, 在一个简单实施方案中, 酯"骨架"仅包括对苯二酰单元、氧亚乙基氧基单元和5-磺基间苯二酰单元。在一个结合有氧-1,2-亚丙基氧基单元的优选实施方案中, 酯"骨架"包括对苯二酰单元、5-磺基间苯二酰单元、氧亚乙基氧基和氧-1,2-亚丙基氧基单元, 后两种类型单元的摩尔比在约0.5:1-约10:1的范围内。

在再一个优选实施方案中, 酯"骨架"包括对苯二酰单元、5-磺基间苯二酰单元、氧亚乙基氧基、氧-1,2-亚丙基氧基单元和二(氧亚乙基)氧基单元。

在再一个优选实施方案中, 酯"骨架"包括对苯二酰单元、5-磺基间苯二酰单元、氧亚乙基氧基、氧-1,2-亚丙基氧基单元、二(氧亚乙基)氧基单元和聚(氧亚乙基)氧基单元。聚(氧亚乙基)氧基单元有助于提高酯的溶解速度并降低熔融粘度, 通常占酯中的总氧亚烷基氧基单元0-约75mol%, 具体数值取决于聚(氧亚乙基)氧基单元的聚合度和酯骨架的长度。

由本发明提供的去污剂的一个很好的例子中, 含有约25W%-约100W%的, 经验式为 $(CAP)_x (EG/PG)_{y'} (DEG)_{y''} (PEG)_{y'''} (T)_z (SIP)_q$ 的酯, 其中, (CAP)表示钠盐形式的所述封端单元 i); (EG/PG)表示所述氧亚乙基氧基和氧-1,2-亚丙基氧基单元 ii); (DEG)表示所述二(氧亚乙基)氧基单元 iii); (PEG)表示所述聚(氧亚乙基)氧基单元 iv); (T)表示所述对苯二酰单元 v); (SIP)表示钠盐形式的所述5-磺基间苯二酰单元 vi); x为约1-2; y'为约0.5-约66; y''为0-约50; y'''为0-约50; y'+y''+y'''总量为约0.5-约66; z为约1.5-约40; q为约

0.05 - 约 26; 其中 x , y' , y'' , y''' , z 和 q 表示每摩尔所述酯中所含相应单元的平均摩尔数。优良的去污剂是其中至少约 50W% 的所述酯具有约 500 - 约 5000 范围分子量的产品。

在本发明的去污剂中, 更优选其中的氧亚乙基氧基/氧 - 1, 2 - 亚丙基氧基的摩尔比为约 0.5:1 - 约 10:1 范围内; x 为约 2, y' 为约 2 - 约 27, z 为约 2 - 约 20, 且 q 为约 0.4 - 约 8。最优选的去污剂是 x 为约 2, y' 为约 5, z 为约 5, q 为约 1。

本发明包括含有去污剂, 并含有至少 1%, 优选约 1% - 约 99.9%, 更优选约 5% - 约 80% 的洗涤表面活性剂的颗粒洗涤剂组合物。该洗涤剂组合物可以任选含有助洗剂和其它常规洗涤组分。去污剂一般至少为颗粒洗涤剂重量的约 0.1%, 优选约 0.1% - 约 10%, 更优选约 0.2% - 约 3.0%。

本发明也包括了洗涤织物同时进行去污整理的方法。优选的洗涤方法包括将织物与含有去污剂的洗涤剂组合物的水性洗涤液接触约 5 分钟到约 1 小时。然后用水冲洗织物, 并晾干或进行转笼干燥。

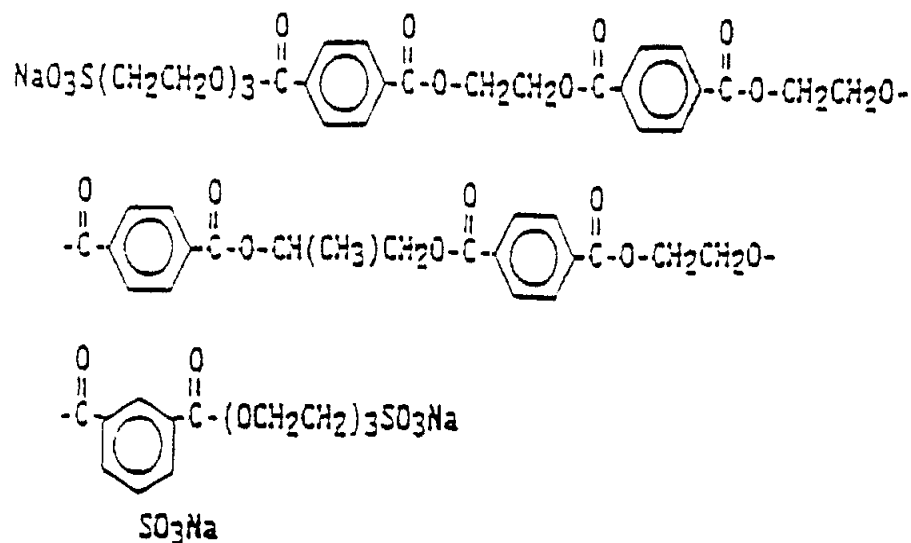
在此, 除非特别说明, 所有的百分数、比例、比率均以重量为基准。所有引用的文件都作为参考文献。

本发明的详细描述

本发明包括含有去污剂的新型颗粒洗衣洗涤剂组合物。该组合物的必要成分是一种特殊的酯, 其特征是一些必要的封端单元和必要的其它单元, 各单元之间都具有特殊的比例, 并具有如下所述的结构排列。

下面的结构是本发明的酯分子的优选结构的实例, 但不仅限

于此。



在此,这种酯可以简单地表征为包括基本线型的酯"骨架"和封端单元的低聚物,封端单元是乙氧基化或丙氧基化的羟基乙烷或丙烷磺酸盐单体,特别是2-(2-羟基乙氧基)乙磺酸盐,或乙氧基化的3-羟基-丙磺酸盐单体,尤其是3-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]丙磺酸盐。通过合适地选择酯骨架中的结构单元和使用足够量的磺化封端单元,可使这些材料具有理想的去污性能。

低聚酯——可以理解,此处的去污剂不是树脂性的、高分子量的、高分子或形成纤维的聚酯,而是分子量相对较低,并且含有更恰当的描述为低聚物而不是聚合物的物质。在此,单个的酯分子,包括封端单元在内,其分子量在约500-约8000的范围内。与乙二醇-对苯二甲酸酯纤维聚酯(通常其分子量为15000或更高)相比,有关的分子量范围在约500-约5000之内,在该分子量范围内,通常可以得到本发明所优选的、并含有必要的各种单元的

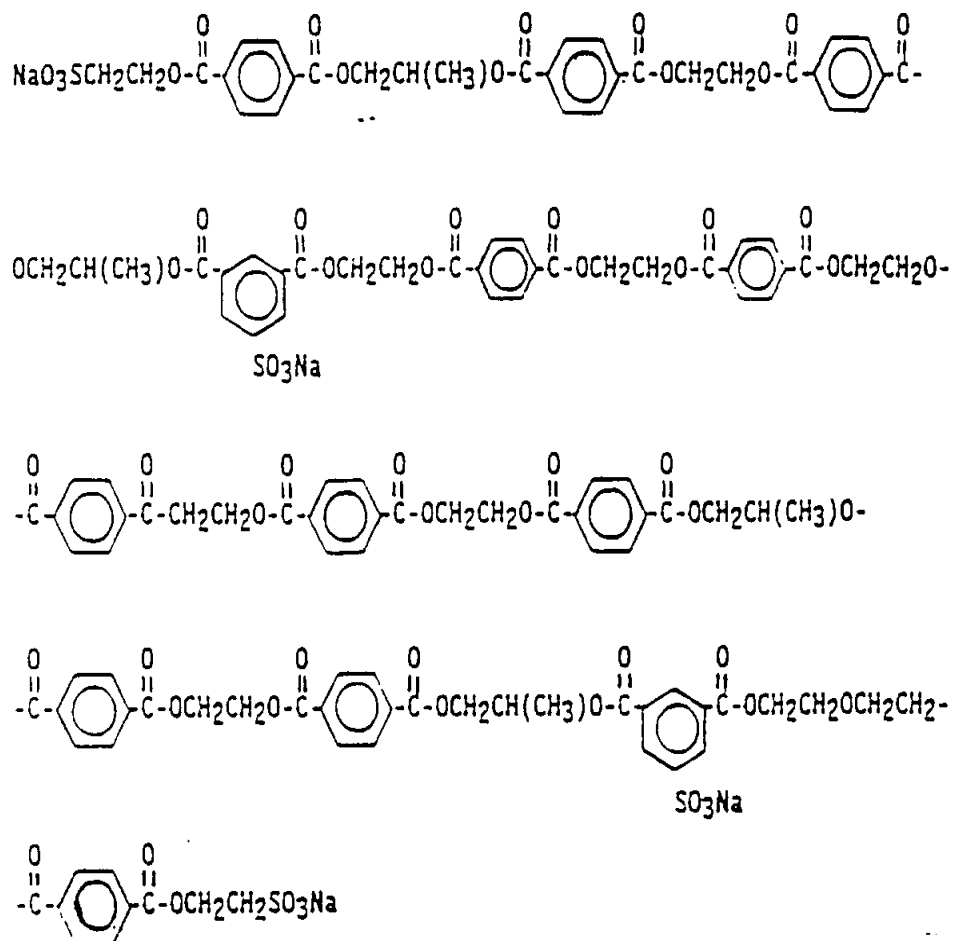
酯分子。因此,本发明的去污剂可以称为"低聚酯",而不是通俗意义上的用于指高聚物如纤维聚酯的"聚酯"。

分子几何学—本发明的酯全部是"基本线型的",其意义是指它们没有由于在其结构中结合进具有多于两个酯键形成位的单元而被显著"支链化"和"交连化"。(相反,排除在本发明定义的酯以外的支链和交链类型聚酯的典型实例,参考1985年11月19日公告的USP4,554,328 (Sinker 等人))。另外,对于本发明的目的,没有环酯是必要的,但是,在本发明的组合物中,作为酯合成期间的副产物,允许存在低含量的环状酯。优选其中环状酯不超过去污剂的约2W%;更优选不存在环状酯。

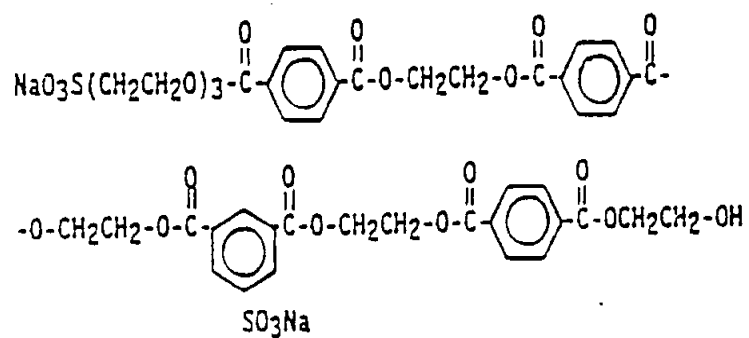
但是,与上述相反,用于本发明的酯的术语"基本线型"确实明确含有在酯形成和酯交换反应中是非反应活性的侧链的材料。因此,氧-1,2-亚丙基氧基是非对称取代类型,它们的甲基在聚合物工艺中并不构成通常所说的"支链化"(参考 Odian, Principles of Polymerization, Wiley, N. Y., 1981, P18-19, 与本发明的定义完全一致),并在酯形成的反应中是非反应性的。在本发明的酯中的任选单元同样也可以含有侧链,只要这些侧链符合同样的非反应性标准。

分子结构—下面的结构是前述优选实施方案中酯分子结构的实例,并表明了各种单元是如何连接的。

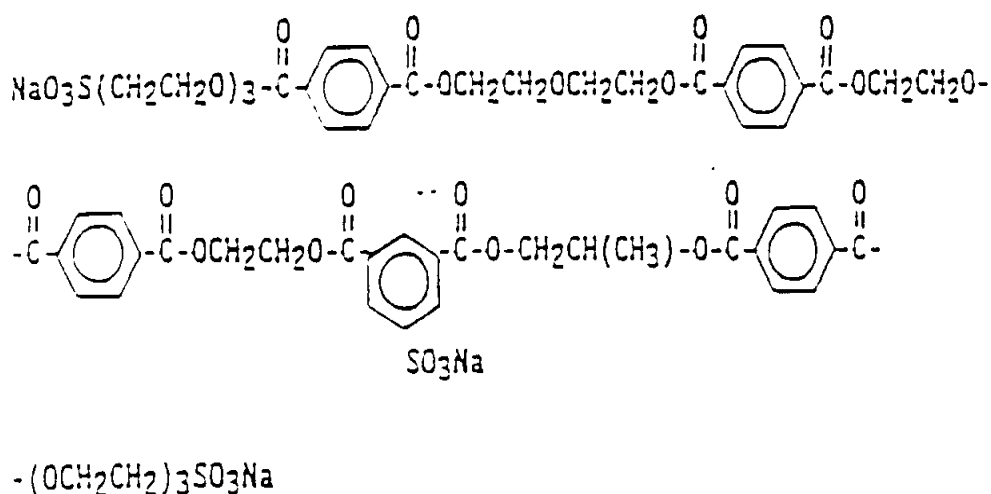
a) 由必要单元 i)、ii)、v) 和 vi) 构成的双封端酯分子:



b) 由必要单元 i)、ii)、v) 和 vi) 构成的单封端酯分子:



c) 由必要单元 i)、ii)、v) 和 vi) 构成的双封端酯分子 (在此称为 "杂化骨架" 酯分子)。单元 ii) 是氧亚乙基氧基和氧 - 1, 2 - 亚丙基氧基单元的混合物, 在下面的例子中, 其摩尔比为 2: 1 (不同于此处所列举的单个分子, 在酯组合物整体中的平均比率优选为约 0.5: 1 - 约 10: 1 的范围内)



在此所描述的酯分子结构的情况中, 应该认识到本发明包括的不只是在分子水平上各单元的排列, 而是从反应模式得到的、且具有所要求组成范围和性质的各种酯的总混合物。因此, 当给出单体单元的数量和各单元的比例时, 其数值是指本去污剂的低聚物中存在的各单体单元的平均数量。

酯骨架一如上述结构中所说明的, 在本发明的酯中, 骨架由 5 - 磺基间苯二酰基单元、对苯二酰基单元、氧亚乙基氧基、或氧亚乙基氧基、氧亚丙基氧基、二 (氧亚乙基) 氧基和聚 (氧亚乙基) 氧基单元的混合物形成, 各种单元与芳二酰基和氧亚烷基氧基单元交替连接。

在酯骨架终端的基团—同样,“本发明的酯”是这样一个术语,它包括此处所描述的新型端部双封端或单封端化合物、它们的混合物、以及所述端部封端的材料的混合物,并不可避免地含有一些端部未封端物种。尽管在所有特别优选的去污剂中后者的含量是0或很小。因此,当在此简单地说“酯”时,根据定义这是进一步指从任何单步骤制备过程得到的磺化的端部封端的和未封端的酯分子的混合物。

在本发明的组合物中存在的未完全封端的,即未由封端单元双封端的任何酯分子,必然具有某种端基,而该端基单元不是乙氧基化或丙氧基化的羟基乙烷或丙烷磺酸盐封端单元。这些端基通常是羟基或其它属于骨架形成单元反应物的基团。例如,在上述结构b)中,链的终端位置连接-H形成羟基。在其它可能形成的结构中,在终端位置可以发现 $-(O)C(C_6H_4)C(O)-OCH_3$ 那样的单元。然而,如上所指明的,在此所有最优选的酯分子中都具有两个封端单元,而没有骨架单元占据终端位置。

对称性—可以理解,在也存在氧-1,2-亚丙基氧基单元的酯中,氧-1,2-亚丙基氧基单元能够使其甲基与临近的 $-CH_2-$ 基的氢原子无序地交替排列,从而降低了酯链的对称性。因此,氧-1,2-亚丙基氧基单元可以描述为具有 $-OCH_2CH(CH_3)O-$ 取向,或具有相反的 $-OCH(CH_3)CH_2O-$ 取向。另外,在接有甲基的氧-1,2-亚丙基单元中的碳原子是不对称的,即是手性的;它们都连有四个不等同的化学基团。

在此也应该注意到,在酯的聚酯-纤维-完整性不遭到显著损害的条件下,必要的不带电的芳二酰基单元不必要唯一地是对

苯二酰基单元。因此少量异构的不带电二酰单元，如间苯二酰基或类似的基团也可以结合进酯中。另外，少量的脂肪族二酰基单元，如壬二酰基也可以存在，只要其含量不显著降低酯的去污性。

二(氧亚乙基)氧基单元—任选包含在本发明的酯中的二(氧亚乙基)氧基单元可以构成所存在的全部氧亚烷基氧基单元的0—约75mol%。优选当骨架单元包括8个或更多个对苯二酰基单元时，存在二(氧亚乙基)氧基单元，然而，至少一些二(氧亚乙基)氧基单元可以与少到1.5对苯二酰单元同时存在于酯中。

聚(氧亚乙基)氧基单元—包含在本发明的酯中的任选聚(氧亚乙基)氧基单元的聚合度至少为3，优选为约3—约200，最优选为约3—约100，并可以构成所存在的全部氧亚烷基氧基单元的0—约75mol%。在去污剂组合物中，二(氧亚乙基)氧基单元和聚(氧亚乙基)氧基单元的总平均重量百分数必须小于整个低聚物重量的约50%，并对其进行平衡，以给出可以接受的熔融粘度(即在230°C时，低于约40,000cPs，在200°C时，低于约160,000cPs)，同时保持所要求的在低于约50°C时的物理性质。同时选择的含量必须避免在冷却或随后的储存和使用期间过分加速骨架部分的结晶化。当高比例的氧亚烷基氧基单元为氧亚乙基氧基单元时，这一点特别重要。对于每分子酯中平均含有约2.5—约5个阴离子单元的阴离子去污剂组合物，如果二和/或聚(氧亚乙基)氧基单元结合进酯组合物中，其总的平均重量百分数为约1%—约25%。

在骨架中存在的聚(氧亚乙基)氧基单元的量与其聚合度有关。例如，氧亚乙基氧亚乙基氧亚乙基氧基单元(由三甘醇形成)，

其聚合度为 3, 它可以构成骨架中全部氧亚烷基氧基单元的 0 - 约 75mol%。在另一个例子中, 聚 (氧亚烷基) 氧基单元 (从 PEG - 1000 形成, 其聚合度为 22) 可以构成骨架中存在的全部氧亚烷基氧基单元的 0 - 约 33mol%。

封端单元—当酯被分散到水性介质中, 如洗涤液中时, 封端单元提供一个阴离子电荷位。封端单元起到协助在水性介质中传递的作用, 并在酯分子中提供亲水位。

在此封端单元具有如下结构式: $(\text{MO}_3\text{S}) (\text{CH}_2)_m (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) (\text{RO})_n^-$, 其中 M 是成盐阳离子, 如碱金属或四烷基铵离子, R 是亚乙基、亚丙基或其混合物, n 为 0 - 4, m 为 0 或 1。不排除酸的形式, 但是在此最通常使用的酯为钠盐、其它的碱金属盐、含氮的阳离子盐 (尤其是四烷基铵)、或是在水性环境中解离的各种离子形式。

封端基的实例包括 2 - [2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙氧基] 乙磺酸钠, 2 - (2 - [2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙氧基] 乙氧基) 乙磺酸钠, 2 - (2 - [2 - (2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙氧基) 乙氧基] 乙氧基) 乙磺酸钠, 3 - [2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙氧基] 丙磺酸盐, 和 α - 3 - 磺基丙基 - ω - 羟基聚 (氧 - 1, 2 - 乙二基) 钠, 其平均乙氧基化度为 2 - 4, 以及它们的混合物。

以摩尔量计, 在此去污剂优选每摩尔酯中含有约 1 - 约 2mol 封端单元。更优选的酯为双封端的酯, 即每摩尔酯中有两摩尔封端单元。从重量组成的角度分析, 可以很清楚地看出, 随着酯骨架的分子量增加, 封端单元对酯的分子量的贡献部分将减少。

制备端部封端酯的方法—本发明的酯去污剂可以通过任何

一种反应制备，也可以结合几种不同类型的常规反应进行制备，而每一种反应在所属领域都是熟知的。许多不同的起始材料和各种熟知的实验及分析技术都可以用于该酯的合成。

通常适用于制备本发明的酯的常规反应类型包括如下类别反应：

1. 酰卤的醇解；
2. 有机酸的酯化；
3. 酯的醇解(酯交换)；和
4. 亚烷基碳酸酯与有机酸的反应。

上述反应中，更优选 2-4 类型的反应，这是由于它们不需要使用昂贵的溶剂和卤代反应物。特别优选 2 和 3 类型的反应，它们是最经济的。

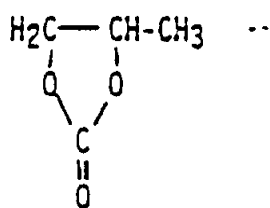
适用于制备本发明的酯的起始原材料或反应物是能够按照上述 1-4 类型的反应，或其组合，进行化合提供具有正确比例的全部上述 i) - iv) 单元的任何反应物(特别是可以酯化的或可以酯转移化的反应物)。这些反应物可以分为"简单"反应物和简单反应物的衍生物，简单反应物仅能够提供制备酯所必须的一种类型的单元，而简单反应物的衍生物分别包括制备酯所必须的两种或多种类型的单元。简单类型反应物的例子是对苯二甲酸二甲酯，它仅能够提供对苯二酰基单元。相反，对苯二甲酸二(2-羟基丙基)酯是一种可从对苯二甲酸二甲酯和 1, 2-丙二醇制备的反应物，它可以理想地用于提供制备酯的两种类型的单元，即氧-1, 2-亚丙基氧基和对苯二酰基单元。

原则上也可以使用低聚酯或聚酯，如聚(对苯二甲酸乙二醇

酯) 作为反应物, 并通过酯交换作用以与封端基结合, 同时降低分子量。但更特别优选的方法仍然是从最简单的反应物制备酯, 其过程包括分子量增加(增加到本发明规定的有限的程度) 和封端。

由于“简单”反应物是最优选和最方便使用的反应物, 因此有必要对这类反应物作更详细的说明。如, 在此 2-(2-羟基乙氧基) 乙磺酸盐可以用作必要的封端单元的来源。注意到金属阳离子可以用钾或含氮阳离子代替, 但是后者必须不过分促进低聚物在合成期间的结晶化, 并且是非反应性的, 如四烷基铵。当然, 也可以将本发明的酯在合成后再进行阳离子交换, 从而提供一种将反应性的阳离子引入酯组合物的方法。

合适的二醇或它们的环状碳酸酯衍生物可以用于提供氧-1,2-亚烷基氧基单元; 因此, 1,2-丙二醇或(当起始的羧基以酸的形式存在时) 其环状碳酸酯 (III) 在此是氧-1,2-亚丙基氧基单元的合适的来源。



氧亚乙基氧基单元可以很方便地通过乙二醇提供。当然, 作为一种变化, 当游离的羧基被酯化时, 可以使用亚乙基碳酸酯。氧二亚乙基氧基单元可以很方便地通过二甘醇提供。聚(氧亚乙基) 氧基单元可以很方便地通过三甘醇、四甘醇、高级聚 二醇以及它们的混合物提供。另外, 少量的聚(氧亚乙基) 氧基也可以作为副产物在酯合成期间形成。

芳二羧酸或它们的低级烷基酯可以用于提供必要的芳二酰基单元；因此对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯是对苯二酰基单元合适的来源。

酯的其它单元可以通过熟知的和容易识别的试剂提供，如，5-磺基间苯二甲酸二甲酯就是能够提供5-磺基间苯二酰基单元的试剂，它可以任选结合进本发明的酯中。

如上所述，当用最简单的反应物作为起始反应物时，整个合成通常需要多个步骤，包括至少两步，如开始时的酯化或酯转移（也称为酯交换）步骤，以及随后增加酯分子量的低聚步骤，但分子量只能增加到本发明规定的有限的水平。

在反应类型2和3中，酯键的形成包含了低分子量副产物的脱除，如水（反应2）或简单的醇（反应3）。后者从反应混合物中的完全脱除通常要比前者的脱除稍容易一些。然而由于酯键形成的反应通常是可逆的，因此在这两种情况中有必要通过脱除这些副产物以促进反应的进行。

在实际操作中，在第一步中（酯交换），各反应物以适当的比例混合，并在大气压力或稍高于大气压力的条件下加热熔融（优选在惰性气氛下进行，如氮气或氩气）。水和/或低分子量的醇被释放出来，并在最高约200°C的温度下从反应器中蒸出。（该步骤中，温度通常优选在约150°C - 约200°C的范围内）。

在第二步（即低聚）中，使用真空和略高于第一步的温度，连续脱除挥发性副产物和过量的反应物，直到反应完成，通过常规分光技术检测。连续抽真空时，通常的真空度为约10mmHg或更低。

在上述两个反应步骤中，一方面要求快速和完全的反应（优选需要更高的温度和更短的反应时间），同时需要避免热分解（不希望地引起变色和副产物），这两方面的平衡是必要的。通常可以使用较高的反应温度，特别是在反应器的结构能够尽可能减少过热和热点时。另外，在乙二醇存在时酯的形成反应能耐受更高的反应温度。因此，合适的低聚温度，当高比例的 EG/PG 存在时，更优选在约 150 - 约 260°C 的范围内，当低比例的 EG/PG 存在时，更优选在约 150 - 约 240°C 的范围内（假设没有采取其它的措施以控制热分解，如反应器设计）。当四烷基铵阳离子存在时，缩合温度优选为 150 - 240°C。

在上述过程中，非常重要的是要进行连续地混合，以使各种反应物总是处于良好的接触状态；特别优选的过程是在上面给定的温度范围内形成充分混合的均匀的反应物熔体。尽可能增加反应混合物暴露于真空或惰性气体中的表面积，以顺利脱除挥发性物质也是特别优选的，尤其是在低聚步骤中。最适合于该过程的设备是能够形成高剪切涡流的混合设备，它能够产生良好的气液接触。

酯化、酯交换、低聚以及其组合过程所需要的合适催化剂和合适的催化剂量在聚酯化学中都是熟知的，在此一般都可以使用。如上所述，单一催化剂就足以够用。合适的催化活性金属在美国化学文摘 CA83: 178505v 中有报道，描述了在羧基苯磺酸钾或钠用乙二醇直接酯化时，过渡金属离子的催化活性以 Sn（最好）、Ti、Pb、Zn、Mn、Co（最差）的顺序递减。

反应可以持续进行足够的时间，以保证反应完全，或可以使

用各种常规的分析检测技术以检测反应进行的情况；这种检测使其可以稍微加快该过程，并且可以在形成具有最少量可接受组分的产物时，停止反应。通常，与钠阳离子形式相比，当四烷基铵阳离子存在时，优选在反应完全完成之前停止反应，以减少热不稳定性的可能。

合适的检测技术包括测定相对和绝对粘度、测羟值、 ^1H 或 ^{13}C 核磁共振 (n. m. r.) 谱，毛细区域电泳和液相色谱等。

更方便的是，当同时使用挥发性反应物（如乙二醇）和相对不挥发的反应物（如对苯二甲酸二甲酯）时，反应可以在过量的乙二醇存在下开始。如 Odian（同上）所报道的，在酯交换的情况下，“在过程第二步的最后阶段达到固有的化学平衡”。过量的乙二醇通过蒸馏从反应混合物中脱除；因此，精确的用量不是关键性的。

因为酯组合物最后的化学计量决定于在反应混合物中残留的和结合进入酯的反应物的相对比例，因此希望在有效地保留非乙二醇反应物并避免其被蒸出和升华的条件下进行缩合反应。对苯二甲酸二甲酯和挥发度较低的对苯二甲酸简单二元醇酯具有足够的挥发性，有时会升华到反应装置的冷凝器部分。为了保证达到要求的化学计量，要求这些升华物质再返回到反应混合物中，或通过使用稍微过量的对苯二甲酸酯以补偿其升华损失。通常对例如苯二甲酸二甲酯等升华方面的损失可以通过下面的方法使其降低：1) 通过装置设计；2) 足够慢地提高反应温度，以使大量的对苯二甲酸二甲酯在达到高的反应温度之前转化成为低挥发性的乙二醇酯；3) 在低到中等压力下进行早期的酯交换（特别有效的是这样一个步骤，即使反应时间足够长，在使用真空之前

使理论收率的约 90% 以上的甲醇放出); 4) 在缩合期间控制真空度以避免使用低于 20mm Hg 的压力, 直到缩合进行到多数的对苯二甲酸酯越过其单体阶段。另一方面, 在此所用的 "挥发性" 二元醇组分, 如果使用过量时必须真正是挥发性的。通常, 在大气压力下使用沸点低于约 350°C 的低级二元醇或其混合物; 这些化合物在典型的反应条件下具有足够的可以脱出的挥发性。

通常, 当计算所用反应物的相对摩尔比例时, 需要进行下面的程序, 以下述反应物的组合为例: 2 - [2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙氧基] 乙磺酸钠 (A), 乙二醇 (B), 对苯二甲酸二甲酯 (C) 和 5 - 钠代磺基间苯二甲酸二甲酯 (D):

1. 选择要求的封端度, 在本例中, 使用本发明的最优选值, 2;
2. 选择所要求的酯骨架中对苯二甲酰单元的计算平均数, 在该例中使用 5, 该值处于本发明的最优选范围之内;
3. 选择所要求的酯骨架中 5 - 磺基间苯二甲酰单元的计算平均数, 在该例中使用 1, 该值处于本发明的最优选范围之内;
4. 因此, (A): (C): (D) 的摩尔比例应该是 2: 5: 1, 从而相应使用反应物 (A)、(C) 和 (D) 的量;
5. 选择适当过量的乙二醇; 通常取磺基间苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸二甲酯总摩尔量的 2 到 10 倍是合适的。

计算二元醇的用量要足以将所有的其它单元通过酯键连接起来。加入常规的过量通常使二元醇的相对总量为: 每摩尔所有的非二元醇有机反应物有约 1 到约 10 摩尔的二元醇。

去污剂的结晶—含有具有羟乙磺酸钠, 2 - [2 - 羟基乙氧基] 乙磺酸钠或 3 - (2 - 羟基乙氧基) 丙磺酸钠封端单元的酯的去污

剂,特别是当氧亚乙基氧基:氧-1,2-亚丙基氧基的比例约大于1时,在合成期间或当加入到洗涤液中时,可能经历不希望结晶。可以在酯的合成期间将磺酸盐型的水溶助剂或稳定剂(例如烷基苯磺酸盐或甲苯磺酸盐)混入反应物中以减少结晶的问题。加入去污剂中的稳定剂的量通常为去污剂重量的约0.5%-约20%。

下面将描述去污剂典型的合成。

实施例 I

2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙磺酸钠的合成—在装有电磁搅拌棒、改进的克来森蒸馏头、冷凝器(用于蒸馏)、温度计和温度控制器(Therm-O-Watch, I²R)的1L三口圆底烧瓶中,加入羟乙基磺酸钠盐(Aldrich, 100.0g, 0.675mol)和蒸馏水(90ml)。溶解后,加入一滴过氧化氢(Aldrich, 30W%, 水溶液)氧化微量的亚硫酸氢盐。搅拌溶液1小时。过氧化物指示剂片测试表明有非常弱的阳性反应。加入氢氧化钠片(MCB, 2.5g, 0.0625mol),接着加入二甘醇(Fisher, 303.3g, 2.86mol)。溶液在氩气氛下于190℃加热一夜,同时水从反应混合物中蒸出。¹³C-NMR(DMSO-d₆)检测显示,在53.5ppm和57.4ppm没有羟乙基磺酸盐的峰出现,表明反应进行完全。将溶液冷却到室温,并用57.4g 16.4%的一水p-甲苯磺酸的二甘醇溶液中和到PH为7。产品的¹³C-NMR谱表明在51ppm(-CH₂SO₃Na)、60ppm(-CH₂OH)和在69ppm、72ppm及77ppm有四个残留亚甲基的共振。对于在中和期间形成的p-甲苯磺酸钠,也观察到小的共振。反应得到451g 35.3%的2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙

磺酸钠的二甘醇溶液。加入 0.8mol% 的磷酸二氢钾 (Aldrich) 作为缓冲剂, 在 Kugelrohr 装置 (Aldrich) 上, 在 150°C, 于 10mmHg 的压力下加热 3 小时, 脱除过量的二甘醇, 得到要求的 2 - [2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙氧基乙磺酸钠, 为极粘稠油或玻璃状。

实施例 II

α - 3 - 磺基丙基 - ω - 羟基 - 聚 (氧 - 1, 2 - 乙二基) 钠的合成, 平均乙氧基化度为 3—在装有搅拌器和冷凝器的 500ML 三口圆底烧瓶中加入亚硫酸氢钠 (Baker, 70.1g, 0.675mol) 和 250ml 水。在全部的盐都溶解后, 加入氢氧化钠 (Aldrich, 6.24g, 0.156mol), 接着分别加入 α - 2 - 丙烯基 - ω - 羟基 - 聚 (氧 - 1, 2 - 乙二基) (100.0g, 0.526mol, 平均乙氧基度为 3) (通过将烯丙醇乙氧基化到平均乙氧基度为约 2.6, 然后分离出未乙氧基化的烯丙醇制备)、过硫酸钠 (Aldrich, 6.4g, 0.027mol) 和七水硫酸铁 (Aldrich, 0.15g, 0.00054mol)。在溶液搅拌两个小时后, 加入另外 7.3g (0.031mol) 过硫酸钠, 然后溶液在室温下搅拌过夜。¹³C - NMR (D₂O) 表明在 117ppm 和 134.5ppm 处有烯丙基乙氧化物的残留峰存在。再加入 6.3g (0.026mol) 过硫酸钠。此时溶液变为红色, 且 PH 降低到 3。用氢氧化钠 (50% 水溶液) 调整反应混合物的 PH 到约 7, 并再搅拌 3 小时。¹³C - NMR (D₂O) 表明烯丙基乙氧化物的峰消失, 并且在 24.6ppm (-CH₂CH₂SO₃Na) 和 48.2ppm (-CH₂SO₃Na) 出现产物峰, 并保留了在 60.8ppm 的峰。在 44.4ppm 和 62.9ppm 也观察到亚磺酸盐 - 磺酸盐基团

($-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Na})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) 的小峰。将过氧化氢 (Aldrich, 39.7g 30% 的水溶液, 0.35mol) 加入到溶液中, 将少量的亚磺酸盐-磺酸盐氧化到二磺酸盐, 将过量的亚硫酸氢盐氧化到硫酸氢盐。溶液变成酸性 (pH5), 并用氢氧化钠中和。溶液在室温下搅拌过夜。 $^{13}\text{C}-\text{NMR}(\text{D}_2\text{O})$ 表明在 44.3ppm 的亚磺酸盐-磺酸盐的小峰消失, 而在 56.9ppm 出现小的二磺酸盐峰。过氧化物试纸表明过氧化氢过量。加入少量的氧化铂 (IV), 溶液在室温下搅拌三天以分解过量的过氧化物。然后反应混合物进行重力过滤, 并在旋转蒸发器中在抽真空下于 60°C 进行脱水, 以沉淀无机盐。加入甲醇 (1 体积) 并混合形成浆状物, 并过滤混合物。滤饼在旋转蒸发器中于 60°C 加热 4 小时, 得到约 125g 要求的磺基丙醇三乙氧基化物, 为白色蜡状固体。不需要进一步提纯直接用作聚合物制备的封端单体。

实施例 III

2-[2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基]乙磺酸钠, 对苯二甲酸二甲酯、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐、乙二醇和丙二醇的低聚物的合成—在装有磁搅拌棒、改进的 Claisen 蒸馏头、冷凝器 (用于蒸馏)、温度计和温度控制器 (Therm-O-WatchTM, I²R) 的 250ml 三口圆底烧瓶中, 加入 2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙磺酸钠 (10.3g, 0.044mol, 制备同实施例 I)、对苯二甲酸二甲酯 (Aldrich, 21.2g, 0.109mol)、5-磺基-间苯二甲酸二甲酯钠盐 (Aldrich, 6.5g, 0.022mol)、乙二醇 (Baker, 20.3g, 0.327mol)、丙二醇 (Baker, 23.2g, 0.305mol)、水合单丁基锡氧化物 (M&T Chemicals, 0.16g, 反应物总重的 0.2%) 和醋酸钠 (MCB, 0.04g,

2mol% 的 5-磺基-间苯二甲酸二甲酯钠盐)。加热该混合物到 180°C, 在氩气氛下, 保持该温度过夜, 同时甲醇和水从反应器中蒸出。将该物料转移到 1000ml 单口圆底烧瓶中, 并且在 Kugelrohr 装置 (Aldrich) 上, 在约 0.5mm Hg 下, 用约 20 分钟的时间逐渐加热到 240°C, 并保持 2 小时。然后使反应烧瓶在真空下迅速冷却至接近室温 (~30 分钟)。反应得到 29 克所要求的橙色玻璃状的低聚物。¹³C-NMR (DMSO-d₆) 表明: 在 63.2ppm 有 -C(O)OCH₂CH₂O(O)C- 的共振吸收峰 (二酯)。在 59.4ppm -C(O)OCH₂CH₂OH 的共振吸收峰 (单酯) 仍然可以检测到。测定二酯与单酯峰高的比为 10。在 51.0ppm 的共振吸收峰表示磺基乙氧基封端基团 (-CH₂SO₃Na) 也存在。¹H-NMR (DMSO-d₆) 表明: 在 8.4ppm 的共振吸收峰相当于磺基间苯二甲酸酯上的芳氢, 而在 7.9ppm 的共振吸收峰相当于对苯二甲酸酯上的芳氢。测量在 4.7ppm 的乙二醇二酯的亚甲基峰面积与在 5.4ppm 的丙二醇二酯的亚甲基峰面积比。据此, 计算结合的乙二醇/丙二醇 (E/P 的比) 摩尔比为 1.8:1。产物溶解性试验是在 2 个小瓶中, 称入少量的产物、粉碎、加足够的蒸馏水配制 5w% 和 10w% 的溶液, 剧烈搅拌, 在这些条件下, 该产物是可溶解的。

实施例 IV

平均乙氧基化度为 3 的 α -3-磺基丙基- ω -羟基-聚(氧-1, α -乙二基)钠、对苯二甲酸二甲酯、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐、乙二醇、丙二醇和二甘醇低聚物的合成—在有磁搅拌棒、改进的 Claisen 蒸馏头、冷凝器 (用于蒸馏)、温度计、温度控

制器 (Therm - O - WatchTM, I²R) 的 250ml 三口圆底烧瓶中, 加入 α - 3 - 磺基丙基 - ω - 羟基 - 聚 (氧 - 1, α - 乙二基) 钠盐, 其平均乙氧基化度为 3 (15.3g, 0.052mol, 制备同实施例 II)、对苯二甲酸二甲酯 (Aldrich, 55.5g, 0.286mol)、5 - 磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (Aldrich, 15.4g, 0.052mol)、乙二醇 (Baker, 24.8g, 0.400mol)、丙二醇 (Baker, 27.7g, 0.364mol)、二甘醇 (Fisher, 6.6g, 0.0624mol)、水合单丁基锡氧化物 (M&T, Chemicals, 0.19g, 总反应物重量的 0.2%) 和醋酸钠 (MCB, 0.09g, 5 - 磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐的 2mol%)。加热该混合物到 180°C, 在氩气氛下保持该温度过夜, 同时甲醇从反应器中蒸出。将该物料转移到 1000ml 单口圆底烧瓶中, 并且在 Kugelrohr 装置 (Aldrich) 上, 在约 0.5mm Hg 下, 于 20 分钟的时间内逐渐加热到 240°C, 并保持 3 小时。然后使反应烧瓶在真空下用空气迅速 (30 分钟) 冷却至接近室温。该反应提供约 73 克的所要求的棕色玻璃状低聚物。¹³C - NMR (DMSO - d₆) 表明: 在 63.2 ppm 有 -C(O)OCH₂CH₂O(O)C- 的共振吸收峰 (二酯)。在 59.4ppm (单酯) 的 -C(O)OCH₂CH₂OH 的共振吸收峰没有检测到, 该单酯的峰至少比二酯的峰小 20 倍。在 48.0ppm 出共振吸收峰的磺基丙氧基聚乙氧基封端基团 (-CH₂SO₃Na) 也存在。¹H - NMR (DMSO - d₆) 表明: 在 8.4ppm 的共振吸收峰相当于磺基间苯二甲酸酯上的芳氢, 在 7.9ppm 的共振吸收峰相当于对苯二甲酸酯的芳氢。测量在 4.7ppm 的乙二醇二酯的亚甲基基团的峰面积与在 5.4ppm 的丙二醇二酯的亚甲基原子的峰面积比。据此, 计算结合的乙二醇/丙

二醇 (EG/PG 的比) 的摩尔比为 2:1。水解聚合物样品并且用气相色谱分析表明: 结合进的二甘醇占聚合物的 5w%。这相当于所有结合进的二醇总量的 12mol%。产物溶解性试验是在 2 个小瓶中, 称入少量的产物, 加足够的蒸馏水分别配成 5w% 和 10w% 的溶液, 剧烈搅拌。在这些条件下, 产物大部分是可以溶解的。

实施例 V

对苯二甲酸二甲酯、5-磺基间苯二甲酸二甲酯、乙二醇和 α -3-磺基丙基- ω -羟基-聚(氧 1,2-乙二基)钠(平均乙氧基化度为 3)的低聚物的合成—在装有磁搅拌棒、改进的 Claisen 蒸馏头, 用于蒸馏的冷凝器、温度计和 Therm-O-Watch™ (IR) 温控制器的 250ml 三口圆底烧瓶中, 加入 α -3-磺基丙基- ω -羟基-聚(氧-1,2-乙二基)钠(平均乙氧基化度为 3) (9g, 0.0306mol, 制备同实施例 II), 对苯二甲酸二甲酯 (22.9g, 0.118mol, Aldrich)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯一钠盐 (Aldrich, 7g, 0.0236mol)、乙二醇 (41.7g, 0.673mol, MCB)、醋酸钠 (MCB, 0.04g) 和水合丁基锡氧化物 (M&T Chemicals, 0.16g)。加热该混合物到 180°C, 在惰性气氛下保温过夜, 同时甲醇从反应混合物中蒸出。然后将该混合物转移到 500ml 单口圆底烧瓶中, 在 Kugelrohr 装置上 (Aldrich) 加热, 在 240°C, 约 0.3mm Hg 下保持约 1.5 小时。将该混合物迅速冷却至室温, 得到所要求的浅棕色玻璃状固体低聚物。¹³C-NMR (d_6 -DMSO) 谱表明: 在约 63.4ppm 有乙二醇二元酯 $[-C(O)OCH_2CH_2OC(O)-]$ 的峰和在约 59.6ppm 有较小的残留的乙二醇单酯 $[-C(O)OCH_2CH_2OH]$ 的峰。峰高的比为 13:1, 相当于完成指数 (completion Index) 为

13. 溶解试验是称少量的产物在小瓶中，加足够的蒸馏水配成 5w% 的溶液、剧烈搅拌。在这些条件下，该产物溶解、得到清亮的溶液。

实施例 VI

2 - (羟基乙氧基) 乙磺酸钠、对苯二甲酸二甲酯、5 - 钠磺基间苯二甲酸二甲酯、乙二醇和聚乙二醇的低聚物——在装有磁搅拌棒、内置温度计、Therm - O - WatchTM (I²R) 温度控制器、惰性气体入口及改进的 Claisen 蒸馏头的单口圆底烧瓶中，加入对苯二甲酸二甲酯 (30.6g, 0.156mol, Aldrich) 乙二醇 (44g, 0.7mol, Baker)、5 - 钠磺基间苯二甲酸二甲酯 (7.4g, 0.025mol, Aldrich)、聚(乙二醇) (MW = 200) (5.0g, 0.025mol, Aldrich) 和 Fascat - 4100TM (0.5g, M&T chem. co.), 再加入 2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙磺酸钠 (10.0g, 0.05mol) (制备同实施例 I)。将该混合物在正压惰性气氛下加热到 180°C 保持 20 小时，同时甲醇从系统中蒸出。¹³C - NMR (DMSO) 分析得到产物表明：在约 54ppm 的峰不存在，说明甲醇已完全转化。

将该物料在 Kugelrohr 装置 (Aldrich) 上，在 1mm Hg 加热到 240°C，保持 1 小时。让反应产物迅速冷至室温，得到玻璃状的固体。¹³C - NMR (DMSO) 分析产物表明：在 59~61ppm 无任何对应乙二醇单酯或未酯化的 2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙磺酸钠的峰存在，说明以高的转化率转化成为所需的低聚物。取少量粉碎的玻璃状低聚物样品，在室温下用蒸馏水制成 5w% 固体含量的溶液，剧烈搅拌，该产品溶解得很好。

实施例 VII

羟乙基磺酸钠、2-(2-羟基乙氧基)乙磺酸钠、对苯二甲酸二甲酯、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐和乙二醇低聚物的合成——在装有磁搅拌棒、改进的 Claisen 蒸馏头、冷凝器(用于蒸馏)、温度计、温度控制器(Therm-O-WatchTM, I²R)的三口圆底烧瓶中,加入羟乙基磺酸钠(Aldrich, 4.7g, 0.032mol)、2-(2-羟基乙氧基)乙磺酸钠(6.1g, 0.032mol, 制备同实施例 I)、对苯二甲酸二甲酯(27.6g, 0.142mol)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(Aldrich, 9.4g, 0.032mol)、乙二醇(Backer, 55.9g, 0.900mol)、水合单丁基锡氧化物(M&T Chemicals, 0.21g, 总反应物重量的 0.2%)、醋酸钠(MCB, 0.05g, 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 2mol%)以及十二烷基苯磺酸钠(Siponate LDS-10TM Alcolac, 真空干燥, 3.0g, 聚合物重量的 6%)。加热该混合物到 180°C, 在氩气氛下保持该温度过夜, 同时甲醇和水从反应器中蒸出。将该物料转移到 1000ml 单口圆底烧瓶中, 在 Kugelrohr 装置上, 在约 0.5mm Hg 下逐渐加热, 在约 20 分钟到达 240°C, 并保持 1 小时。在 Kugelrohr 上处理过程中, 由于起泡, 导致有少量物料损失。然后使反应烧瓶在真空下迅速用空气冷却至大约室温(30 分钟)。反应得到目的产物 10.4 克, 为不透明的棕褐色低聚物。¹³C-NMR (DMSO-d₆) 表明: 在 63.2ppm 有 -C(O)OCH₂CH₂O(O)C- 的共振吸收峰(二酯)。也检测到在 59.4ppm (单酯)的 -C(O)-OCH₂CH₂OH 共振吸收峰。测得二酯与单酯峰高的比例为 12.8。在 49.8ppm 和 51.0ppm 的共振吸收峰表示两个磺基乙氧基封端基团(-CH₂SO₃Na)也存在。¹H-NMR (DMSO-d₆) 表明:

在 8.4ppm 的共振吸收峰表示磺基间苯二甲酸酯芳氢，在 7.9ppm 的共振吸收峰表示对苯二甲酸酯芳氢。溶解试验经在 2 个小瓶中称入少量的样品，粉碎，加足够的蒸馏水，配成 5w% 和 10w% 的溶液，剧烈搅拌进行。样品的大部分在此条件下是可溶的。

试验方法—下面的试验方法可以用于测定本发明的 s. r. a's 的完成指数(completion index)。

1. 对 s. r. a 以熔体进行良好的混合，以保证取样具有代表性。并且以高于熔点的温度迅速冷至显著低于玻璃化温度的温度。例如 45°C 或更低。

2. 从 s. r. a 单体中取出固体样品。

3. 配制 s. r. a 10% 的含 1% (体积比) 四甲基硅烷的 (二甲基亚砷) - d₆ 溶液。必要时，可将上述溶液加热到 90~100°C，使 s. r. a 基本上完全溶解。

4. 将上述溶液放在 180 × 5mm 的 NMR 管 (Wilma Scientific Glass, 507 - pp - 7 Royal Imperial 薄壁 5mm NMR 样品管, 8")。

5. 在下述条件下得到¹³C - NMR 谱:

a. General Electric QE - 30 核磁共振仪

b. 探测温度 = 25°C

c. 单脉冲序列

d. 脉冲宽度 = 6.00 微秒

= 30 度

e. 探测时间 = 819.20 微秒

f. 循环时间 = 1.00 秒

g. 探测次数 = 5000

h. 数据规模 = 32768

i. 峰宽效应 = 3.00Hz

j. 旋转速率 = 13rps

k. 检测:

频率 = 75.480824MHz

比宽度 = 20000Hz

放大 = 60 * 80

l. 去偶:

标准宽谱带, 64 调制(modulation)

频率 = 4.000ppm

功率 = 2785/3000

m. 曲线刻度:

510.64Hz/cm

6.7652ppm/cm

从 225.00 到 -4.99ppm

6. 在 63.0~63.8ppm 区域中检测到的最高共振峰的高度(称为“63 峰”,与乙二醇的二元酯有关)。(在特定条件下,通常检测到单个峰,但也会出现难以分解的多重谱峰)。

7. 测量在 5.89ppm 检测到的共振吸收峰(称为 60 峰),与乙二醇的单酯有关。(当这个峰是一个大得能与基线分开的峰时,在特定条件下,这个峰正常以单个峰出现)。

8. 以“63 峰”与“60 峰”的峰高比计算值作为完成指数。

本发明的酯作为去污剂的应用—本发明的酯可特别用作在洗衣时能与常规的洗涤成分，如颗粒洗衣洗涤剂中的成分很好地相容的去污剂。另外，该酯还可用于包括必要的去污剂及任选的洗涤剂成分的洗衣助剂或预处理组合物。在此所提供的去污剂通常构成洗涤剂组合物重量的至少约 0.1%，优选约 0.1%～约 10%，更优选约 0.2～约 3.0%。

洗涤表面活性剂—在本发明所提供的全配方洗涤剂组合物中所含洗涤表面活性剂的量，依据具体所用的表面活性剂和所要求的作用，可以是洗涤剂组合物重量的约 1% 到约 99.8%。优选洗涤表面活性剂构成组合物重量的约 5% 到约 80%。

洗涤表面活性剂可以是非离子、阴离子、两性、两性离子或是阳离子表面活性剂。也可以使用上述各类表面活性剂的混合物。优选的洗涤剂组合物包含阴离子洗涤表面活性剂或阴离子表面活性剂和其它表面活性剂，特别是与非离子表面活性剂的混合物。

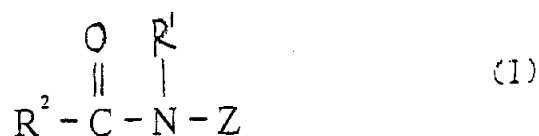
在这里所用表面活性剂的非限定性实例包括常用的 $C_{11} \sim C_{18}$ 烷基苯磺酸盐以及伯、仲以及无规烷基硫酸盐、 $C_{10} \sim C_{18}$ 的烷基烷氧基硫酸盐、 $C_{10} \sim C_{18}$ 烷基聚苷以及与之对应的聚苷硫酸盐、 $C_{12} \sim C_{18} \alpha$ -磺酸盐脂肪酸酯、 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基和烷基酚烷氧化物（特别是乙氧基化物和乙氧基/丙氧基化物的混合物）， $C_{12} \sim C_{18}$ 甜菜碱和磺化甜菜碱（“Sultaines”）， $C_{10} \sim C_{18}$ 氧化胺，以及类似物质。其它常用的表面活性剂被列在标准参考书中。

特别适用于本发明的洗涤剂组合物的一类非离子表面活性剂是环氧乙烷和憎水基团的缩合物而得的表面活性剂，具有平均

亲水亲油平衡值(HLB) 的范围为 5~17, 优选为 6~14, 更优选 7~12。性质上该憎水(亲油) 基团可以是脂肪族的, 也可以是芳香族的。与具体憎水基团缩合的聚氧乙烯基团的长度能容易地控制, 以便得到水溶性的具有所要求亲水亲油平衡度的化合物。

特别优选的这类非离子表面活性剂是每摩尔醇中含有 3~8 摩尔环氧乙烷的 $C_9 \sim C_{15}$ 伯醇乙氧基化物, 特别优选每摩尔醇含有 6~8 摩尔环氧乙烷的 $C_{14} \sim C_{15}$ 伯醇的乙氧基化物和每摩尔醇含 3~5 摩尔的环氧乙烷的 $C_{12} \sim C_{15}$ 伯醇乙氧基化物, 以及它们的混合物。

另一类适合的非离子表面活性剂包括多羟基脂肪酰胺, 其结构式为:



其中 R' 是氢, $C_1 \sim C_8$ 烷基、2-羟乙基、2-羟丙基或它们的混合物, 优选 $C_1 \sim C_4$ 烷基, 更优选 C_1 或 C_2 烷基, 最优选 C_1 烷基(即甲基); R^2 是 $C_5 \sim C_{32}$ 烷基部分, 优选 $C_7 \sim C_{19}$ 的直链烷基或烯基, 更优选 $C_9 \sim C_{17}$ 直链烷基或烯基, 最优选 $C_{11} \sim C_{19}$ 直链烷基或烯基或它们的混合物; Z 是多羟基烷基部分, 具有线型烷基, 其中线型烷基带至少 2 个(在甘油醛的情况下)或至少 3 个(在其它还原糖的情况下)羟基, 而羟基与链直接连结, 或它们的烷氧基化衍生物(优选乙氧基化物或丙氧基化物)。 Z 优选衍生自还原胺化反应中的还原糖, 更优选 Z 为糖基(glycityl)部分。适合的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖、木糖以及甘油醛。作为原

料,除上面列举的单独的糖以外,高葡萄糖玉米糖浆、高果糖玉米糖浆及高麦芽糖玉米糖浆都可使用。这些玉米糖浆都可产生用作Z混合糖成分。应该理解,决没有排斥其它适合的原料的意图。Z优选选自 $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 是 1~5 的整数,包括 1 和 5; R' 是氢或环状的单或多糖化合物,以及它们的烷氧基衍生物,更优选其中 n 为 4 的糖基(glycityl),特别是 $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

在结构式(I)中, R^1 可以是例如N-甲基、N-乙基、N-丙基、N-异丙基、N-丁基、N-异丁基、N-2-羟乙基或N-2-羟丙基。需高泡时, R^1 优选甲基或羟烷基。如需低泡, R^1 优选 $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ 的烷基,特别是正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基和2-乙基己基。

$R^2-\text{CO}-\text{N}<$ 可以是例如椰油酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酰胺、牛油酰胺等。

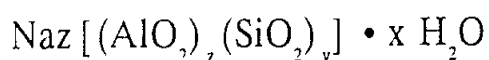
洗涤助洗剂—用于本发明的任选洗涤剂组分含有无机和/或有机洗涤助洗剂,以辅助矿物硬度的控制。如果使用助洗剂,则它们构成洗涤剂组合物重量的约5%到约80%。

无机助洗剂包括:多磷酸(例如:三聚磷酸、焦磷酸和玻璃状偏磷酸聚合物)、磷酸盐、植酸、硅酸、碳酸(包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐)、硫酸和硅铝酸的碱金属、铵和烷醇铵盐,但并不只限于此。然而在一些场所要求使用非磷酸盐助洗剂。

硅酸盐助洗剂的实例是碱金属硅酸盐,特别是那些具有

$\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 的比例在 1.6: 1~3.2: 1 范围的层状硅酸盐。如 1987 年 5 月 12 日公告的 U. S. P 4, 664, 839 (H. P. Rieck) 中描述的层状硅酸钠。在 Hoechst 可以买到商品名为 “sks” 的层状硅酸钠。sks-6 是特别优选的层状硅酸盐助洗剂。

硅铝酸盐助洗剂特别适用于本发明。优选的硅铝酸盐是具有一下结构的沸石助洗剂:



其中 z 和 y 为至少是 6 的整数, z 和 y 的摩尔比范围约为 1.0~0.5。 x 是约 15~约 264 的整数。

适用的硅铝酸盐离子交换材料可以购得。这些硅铝酸盐在结构上可以是结晶体或是无定形体, 可以是天然硅铝酸盐, 也可以由人工合成。1976 年 10 月 12 日公告的 U. S. P 3, 985, 669 (Krummel 等人) 和 1986 年 8 月 12 日公告的 U. S. P 4, 605, 509 (Corkill 等人) 中描述了制造硅铝酸盐离子交换材料的方法。在这里优选适用的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以购得, 牌号为 Zeolite A、Zeolite P(B) (包括 EPO 384, 070 中所描述的那些) 和 Zeolite X。优选硅铝酸盐具有约 0.1~10 微米的粒子直径。

适用于本发明目的的有机洗涤助洗剂包括但不限于多种多羧酸盐化合物, 如醚多羧酸盐, 包括氧联丁二酸氢盐, 1964 年 4 月 7 日公告的 U. S. P 3, 128, 287 (Berg), 1972 年 1 月 18 日公告的 U. S. P 3, 635, 830 (Lamberti 等人) 都对此有描述。也可见公告于 1987 年 5 月 5 日的 U. S. P 4, 663, 071 (Bush 等人) 的 “TMS/TDS” 助洗剂。

其它适用的洗涤助洗剂包括醚羟基多羧酸盐、马来酸酐与乙

烯或乙烯基甲醚的共聚物, 1, 3, 5 - 三羟基 - 苯 - 2, 4, 6 - 三磺酸和羧基 - 甲氧基 - 丁二酸、多乙酸、如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的各种碱金属盐、铵盐和取代的铵盐, 以及多羧酸盐, 如苯六甲酸、丁二酸、氧联二丁二酸、聚马来酸、1, 3, 5 - 苯三甲酸、羧基甲氧基 - 丁二酸和它们的可溶性盐。

柠檬酸盐助洗剂如柠檬酸和它的可溶性盐 (特别是钠盐) 是优选的多羧酸盐助洗剂, 该助洗剂特别是与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂结合时也可用于粒状组合物中。

同样适用于本发明的洗涤剂组合物的是 3, 3 - 二羧基 - 4 - 氧杂 - 1, 6 - 己二酸盐和与此有关的化合物, 详见 1986 年 1 月 28 日公告的 U. S. P 4, 566, 984 (Bush)。

在可以使用磷类助洗剂的情况下, 特别是手洗操作的块状制剂中, 可以使用各种碱金属磷酸盐, 如众所周知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和磷酸钠。膦酸盐助洗剂如乙烷 - 1 - 羟基 - 1, 1 - 二膦酸盐和其它的膦酸盐也可以使用 (例见 U. S. P 3, 159, 581; 3, 213, 030; 3, 422, 021; 3, 400, 148 和 3, 422, 137)。

任选的洗涤添加剂—作为一个优选实施方案, 在此所使用的常规洗涤剂成分可以选自典型的洗涤剂组合物的成分如洗涤表面活性剂和洗涤助洗剂。任选的洗涤剂成分可以包括一种或多种其他洗涤添加剂或其它、辅助或增强清洁性、处理待清洗的基物的情况或改善洗涤剂组合物美观性的材料。洗涤剂组合物的常用洗涤添加剂包括: U. S. P 3, 936, 537 (Baskerville 等人) 提出的各种成分。本发明中使用的洗涤剂组合物中也可包括的添加剂按常用的行业确定量使用时 (通常为洗涤剂成分的 0 到约 20%, 优选

为约 0.5% 到约 10%) 包括: 各种酶, 特别是蛋白酶、脂酶和纤维素酶; 颜色斑点; 泡沫促进剂; 抑泡剂; 防晦暗剂和/或防腐剂; 污垢悬浮剂; 染料; 填料; 荧光增白剂; 杀菌剂; 碱源; 水溶胀剂; 抗氧化剂; 酶稳定剂; 香料; 溶剂; 助溶剂; 去污/抗再沉积剂; 聚合物分散剂; 染料转移抑制剂, 包括多胺 N-氧化物, 如: 聚乙烯吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑和 N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物; 加工助剂; 织物柔软成分; 静电控制剂等等。

漂白剂—在此所使用的洗涤剂组合物任选可以包括一种或多种常规漂白剂、活化剂或稳定剂, 特别是过氧酸, 它不与本发明中的去污组分反应。通常, 配方的设计者要确保所用的漂白化合物与洗涤剂相容。常规的试验可以用于这个目的, 例如在单独的或全配方成分存在的情况下, 存储中的漂白活性试验。

过氧酸可以是预先制成的或是无机过酸盐 (如过硼酸钠或过碳酸钠) 和有机过氧酸前体的混合物, 当过酸盐和该前体的混合物溶解在水中时, 有机过氧酸前体转化成过氧酸。在洗涤剂行业中, 常把有机过氧酸前体称为漂白剂活化剂。

适用的有机过氧酸的实例在 1983 年 2 月 15 日公告的 U. S. P 4, 374, 035 (Bossu), 1987 年 7 月 21 日公告的 U. S. P 4, 681, 592 (Hardy 等人), 1987 年 1 月 6 日公告的 U. S. P 4, 634, 551 (Burns 等人), 1987 年 8 月 11 日公告的 U. S. P 4, 686, 063 (Burns), 1986 年 8 月 19 日公告的 U. S. P 4, 606, 838 (Burns) 及 1987 年 6 月 9 日公告的 U. S. P 4, 671, 891 (Hartman) 中均有描述。含有过硼酸盐漂白剂和用于它的活化剂适合于作洗衣漂白的组合物的例子可参见 1983 年 11 月公告的 U. S. P 4, 412, 934

(Chung 和 Spadini)。1985 年 8 月 20 日公告的 U. S. P 4, 536, 314 (Hardy 等人), 1987 年 7 月 21 日公告的 U. S. P 4, 681, 695 (Divo) 及 1985 年 9 月 3 日公告的 U. S. P 4, 539, 130 (Thompson 等人)。

能够用于本发明的优选过氧酸的具体实例包括: 二过氧十二烷二酸 (DPDA)、过氧丁二酸壬酰胺 (NAPSA), 过氧己二酸壬酰胺 (NAPAA) 和癸基二过丁二酸 (DDPSA)。根据上述引用的 U. S. P 4, 374, 035 所描述的方法, 优选将过氧酸加入可溶性的粒状物中。优选的漂白剂颗粒包括 1w% 到 50w% 的放热控制剂 (如硼酸); 1w% 到 25w% 的与过氧酸相容的表面活性剂 (如 C13 LAS); 0.1w% 到 10w% 的一种或多种螯合稳定剂 (如焦磷酸钠); 以及 10w% 到 70w% 的水溶性加工盐 (如 Na_2SO_4)。

过氧酸漂白剂以这样的用量使用, 即可以提供的有效氧 (AVO) 量为组合物重量的约 0.1%~10%, 优选约 0.5%~5%, 最优选约 1%~4%。

在典型的洗衣液中, 如含 65 升 16~60°C 的水中, 所用每单位剂量的本发明组合物中有效量的过氧酸漂白剂提供的有效氧 (AVO) 约为 1ppm~150ppm, 更优选约 2ppm~20ppm。这种洗衣液的 pH 应该在 7~11, 优选 7.5~10.5, 以达到过氧酸的有效漂白作用。参见 U. S. P 4, 374, 035 第 6 栏, 1~10 行。

另外, 组合物中也可以含有适合的有机前体, 该前体与水溶液中的碱性过氧化氢反应时, 产生上述的一种过氧酸。过氧化氢源可以是任何溶于水中生成过氧化氢的无机过氧化物, 例如: 过硼酸钠 (一水合物和四水合物) 和过碳酸钠。

在本发明的组合物中, 过氧漂白剂的含量为约 0.1%~95%, 优选约 1%~60%。当本发明的漂白组合物也是全配方洗涤剂组合物时, 优选过氧漂白剂的含量为约 1%~20%。

在本发明的组合物中, 漂白剂活化剂的含量为约 0.1%~60%, 优选为约 0.5~40%。为本发明的漂白组合物也是全配方的洗涤剂组合物时, 优选漂白剂活化剂含量为约 0.5%~20%。

过氧酸和去污酯的存在量优选为: 由过氧酸提供的有效氧量和去污酯的重量比为约 4:1~1:30, 更优选为约 2:1~1:15, 最优选为约 1:1~1:7.5。该混合物可以加到全配方的单独产品中, 或者它可以配制成添加剂, 与洗衣洗涤剂结合使用。

纤维素酶—在本发明中所使用的洗涤剂组合物任选包括一种或多种常规的不与本发明的去污剂组合物反应的酶。特别优选的酶是纤维素酶。在此所使用的可以是任何细菌性或霉菌性纤维素酶, 其最佳 pH 为 5~9.5 之间。适用的纤维素酶在 1984 年 3 月 6 日公告的 U. S. P 4, 435, 307 (Barbesgoard 等人) 中有描述。该专利描述了由 *insolens* 腐质霉菌 (*Humicola insolens*) 菌株产生的特别是由属于 *Aeromonas* 类的腐质霉菌 (*Humicola*) 菌株 DSM 1800 或产生纤维素酶 212 的真菌所产生的真菌纤维素酶, 以及从船蛆 (marine mullosk) (*Dolabella Auricula Solander*) 的肝脏、胰脏萃取的纤维素酶。适用的纤维素酶在 GB-A-2, 075, 028、GB-A-2, 095, 275 和 DE-OS-2, 247, 832 中也有描述。

优选的纤维素酶是在 International Patent Application WO 91/17243 中所描述的纤维素酶。例如: 可用于本发明组合物中的纤维素酶制剂主要由均匀的内葡聚糖酶成分组成。内葡聚糖酶对

相对于来自于insolens 腐质霉菌 DSM 1800 的高纯度的 43KD 纤维素酶产生的抗体来说,是免疫活性的, 或者内葡聚糖酶对上述的 43KD 内葡聚糖酶是同源的。

各种酶的通常用量为每克洗涤剂组合物中是以提供至多约 50mg, 更常用的为约 0.01mg 到约 10mg 的活性酶。换言之, 本发明任选使用的酶的有效量至少为洗涤剂组合物重量的约 0.001%, 优选 0.001%~5%, 更优选约 0.001%~1%, 最优选约 0.01%~1%。

本发明的去污剂在水性纤维洗涤液中的浓度为约 1~50ppm 时, 更优选约为 2.5~30ppm 时, 在典型的颗粒洗涤剂组分存在下, 对于在水溶液中, 优选碱性环境中 (pH 为约 7 到约 11, 更优选约 7.5 到约 10.5) 洗涤的聚酯、聚酯—棉混纺织物和其它的合成纤维能够提供有效的清洁和去污处理作用。令人吃惊的是, (特别是就 pH 和阴离子表面活性剂而论), 上述的洗涤剂成分可以按该行业公知的使用量存在于洗涤水中, 以实现它们通常的作用, 例如清洗和漂白织物等, 而同时不对酯的去污性能带来不良影响。

因此, 本发明包括洗涤织物和同时对其提供去污整理的方法。该方法简单地包括将所述织物与含有上述常规洗涤成分以及上述的有效剂量的去污剂 (即约 1~50ppm 含有至少 10% 的本发明的酯的低聚物组合物) 的水性洗衣液接触。尽管该方法对诸如存在的 pH 和表面活性剂类型等因素没有特别的限制, 应该领会的是为织物的最佳洗涤效果计, 特别理想的是在洗衣过程中使用阴离子表面活性剂, 如常用的链状烷基苯磺酸盐, 以及使用上述的较高的 pH 范围。意想不到的, 所使用的表面活性剂和 pH 范

围并不阻止本发明的酯有效作为去污剂。因此，由本发明提供的关于洗涤和去污整理的最佳组合的优选方法包括使用下列各项：

—优选含量的去污剂(2.5~30ppm)；

—阴离子表面活性剂；

—pH 约 7~11，并且使用去污剂，即本发明的优选组合物，例如由包含乙氧基化或丙氧基化的羟基乙 或丙磺酸盐封端的化合物、对苯二甲酸二甲酯、磺基间苯二甲酸二甲酯、乙二醇、丙二醇和二甘醇的反应得到的低聚产物。

在优选的方法中，使用聚酯、聚酯-棉混纺物及其它合成织物，对于它们可以得到最好的去污效果，但也可存在有其它类型的织物。

对于同时进行清洁和去污处理，最优选的方法是“多步循环”法；尽管用少至一次的洗衣/应用循环处理就可以出乎意料地得到效果，但是最好的结果还是使用包括如下次序步骤的两次或多次循环得到：

a) 在常规自动洗衣机中将所述织物与所述水性洗衣液接触或手洗约 5 分钟到 1 小时；

b) 用水漂洗所述织物；

c) 晾干或转笼式干燥所述织物；和

d) 所述织物通过正常的穿戴或日常使用使其沾染污物。

当然，可以理解该“多步循环”法包括从步骤 a) 到 d) 任何一步开始的方法，只要去污处理步骤 a) 使用两次或多次。在洗衣/使用循环中还任选包括一个“浸泡”步骤。通常使用者可以将所述织物与所述水性洗衣液接触，浸泡或预浸泡洗涤少到 5 分钟，长到

一夜或更长时间。

在上述的步骤 a) 中包括手洗或使用美国、日本、欧洲洗衣机并在其常规的时间、温度、织物载荷、水量以及洗涤剂浓度的条件下操作。同样在步骤 c) 中特别提到的“转笼式干燥”包括使用常规的家用牌号的可编程洗衣干燥器 (有时与洗衣机结合在一起), 并在其常规织物量、温度和操作时间等条件下操作。

下面的非限定性实施例说明本发明的典型的酯组合物 (实施例 III 的产品) 作为去污剂用于聚酯织物 “thru - the - wash” 的情况。

实施例 VIII - XI

制备包括下列成分的粒状洗涤剂组合物。

组分	% (wt)			
	VIII	IX	X	XI
C ₁₁ - C ₁₃ 烷基苯磺酸钠	13.3	13.7	10.4	11.1
C ₁₄ - C ₁₅ 醇硫酸钠	3.9	4.0	4.5	11.2
C ₈ - C ₁₅ 醇乙氧基 (0.5) 化硫酸钠	2.0	2.0	0.0	0.0
C ₁₂ - C ₁₃ 醇乙氧基 (6.5) 钠				
牛油酯脂肪酸	0.5	0.5	0.5	1.0
三聚磷酸钠	0.0	0.0	0.0	1.1
水合 Zeolite A (0.1 - 10 微米)	0.0	41.0	0.0	0.0
碳酸钠	25.3	0.0	21.3	25.0
聚丙烯酸钠 (45%)	23.9	12.4	25.2	16.1
硅酸钠 (比例	3.4	0.0	2.7	3.4
NaO/SiO ₂ = 1:6) (46%)	2.4	6.4	2.1	2.6
硫酸钠	10.5	10.9	8.2	5.0
过硼酸钠	1.0	1.0	5.0	10.0
聚乙二醇 (分子量: 4000) (50%)	1.7	0.4	1.0	1.1
柠檬酸	0.0	0.0	3.0	0.0
对 - 羟基苯磺酸钠的壬酯				
二过氧十二烷二酸	0.0	0.0	5.9	0.0
水分	0.0	0.0	0.0	6.0
	8.5	5.1	8.1	5.3

到 100% 的差额可包括例如少量荧光增白剂、香料、消泡剂、污垢分散剂、蛋白酶、脂肪酶、纤维素酯、螯合剂、聚乙烯吡咯烷酮、染料转移抑制剂、补充的水分以及包括碳酸钙、滑石粉、硅酸盐、粘土等的填料。

制备洗涤剂组合物中热和碱稳定组分的水性混合物并喷雾干燥，按表中所列的量掺混入其它组分，这样它们即含有表中所列量的成分。将实施例Ⅲ中的去污剂研成粉末，与洗涤剂混合，其用量要足以达到在洗涤剂组合物总重量的 0.5% 的浓度使用。

把洗涤剂颗粒和去污剂用以前洗过的 6 磅重的织物（载荷组成：10w% 的聚酯织物/50w% 聚酯—棉混纺物/40w% 棉织物）加到 Sears KENMORE 洗衣机中。所用洗涤剂和酯组合物的实际重量为：在注入 17 加仑（65 升）水的洗衣机中，前者的浓度达到 995ppm，后者的浓度达到 5ppm，所用水的硬度为 7 格令/加仑，并且在加入洗涤剂和酯组合物前的 pH 为 7~7.5（加入后为约 9~10.5）。

织物在 35°C (95°F) 洗涤一个全循环（12 分钟），在 21°C (71°F) 漂洗。然后晾干织物，并将织物暴露在各种污垢中（通常穿戴或有控制的使用）。对于每种洗涤剂组合物，洗涤和玷污的全循环重复数次。保留使用各种洗涤剂组合物的各种织物线团。在洗衣过程中，与没有使用本发明的酯去污的织物相比，所有含聚酯的织物都表现出了显著的改善的去污效果（特别是亲油类的）。

本发明的去污剂特别适用于常规的洗衣洗涤剂组合物中，如常用于颗粒洗涤剂或块状洗衣剂中的那些。1965 年 4 月 13 日公

告的 U. S. P 3, 178, 370 (Okenfuss) 描述了块状洗衣洗涤剂及其制造方法。1980 年 9 月 23 日公告的 Philippine Patent 13, 778 (Anderson) 描述了合成的洗涤剂洗衣块。使用各种挤压的方法制造块状洗衣剂的方法在本行业中是众所周知的。

实施例 XII

用标准的挤压方法制造适用于手洗污染织物的块状洗衣剂, 包含下列成分:

组分	w%
C ₁₂ 线性烷基苯磺酸盐	30
磷酸盐(如三聚磷酸钠)	7
碳酸钠	25
焦磷酸钠	7
椰子油单乙醇酰胺	2
Zeolite A (0.1~10 μm)	5
羧甲基纤维素	0.2
乙二胺二丁二酸酯螯合剂	0.4
聚丙烯酸酯(分子量: 1400)	0.2
三酰氨基苯磺酸盐	5
过碳酸钠	5
增白剂、香味剂	0.2
蛋白酶	0.3
CaSO ₄	1
MgSO ₄	1
水	4
填料	加至 100%

* 粒子的平均大小为 400~1200 微米

* * 可以选择方便的材料, 如碳酸钙、滑石粉、粘土、硅酸盐及类似的物质。

该洗涤剂洗衣块在本领域中常用的常规肥皂或洗衣剂块制造设备上加工。实施例Ⅲ中的去污剂研成粉末，混合到洗涤剂中，其用量足以使去污剂在洗涤剂组合物总重量的 0.5% 的浓度使用。用实施例Ⅷ - XI 中的试验方法进行检测。在洗涤过程中，与没有使用本发明的酯去污的织物相比，所有含聚酯的织物都表现出显著改善的去污效果(特别是亲油类的)。

任选的非离子表面活性剂处理剂 (processing agent) — 任选非离子表面活性剂加到去污剂反应物中，以降低熔体粘度和进一步提高在洗液中的溶解性。在合成过程中，去污剂特别是含有羟乙磺酸钠、2 - [2 - 羟乙氧基] 乙磺酸钠或 3 - (2 - 羟乙氧基) 丙磺酸钠封端单元和带有少量或未结合的二—和/或聚(氧亚乙基)氧基单元的双封端酯由于其粘度很高，因此难以搅拌和用泵抽送。此外，当这种去污剂放到洗液中时，溶解速度往往很低。为克服这些困难，可以与去污剂反应物一起加入乙氧基化的非离子表面活性剂，如牛油醇乙氧基化物，其乙氧基化度为约 3~50，优选约 5~11。非离子剂可以在低聚步骤接近结束之前加入；而非离子剂与去污低聚物的酯交换反应保持最小。优选非离子剂在去污剂刚好要达到最大熔融粘度之前加入。也可以紧接在低聚步骤之后，当低聚物仍处于熔融状态时，将非离子剂与去污剂充分混合。当非离子剂加到洗液中时，非离子剂降低去污剂的熔体粘度，并且使去污剂的溶解更容易。一般而言，非离子表面活性剂加到去污剂中的量为去污剂重量的约 0.05~25%，优选约 0.1~10%。

实施例 X III

羟乙磺酸钠、对苯二甲酸二甲酯、5 - 磺基间苯二甲酸二甲酯

钠盐、乙二醇、丙二醇低聚物的合成—在装有磁搅拌棒、改进的 Clasién 蒸馏头、冷凝器（用于蒸馏）、温度计、温控器 (Therm-O-WatchTM、I²R) 250ml 三口圆底烧瓶中，加入羟乙磺酸钠 (Aldrich, 7.7g, 0.052mol)、对苯二甲酸二甲酯 (55.5g, 0.286mol)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (Aldrich, 15.4g, 0.052mol)、乙二醇 (Baker, 24.2g, 0.390mol)、丙二醇 (Baker, 28.7g, 0.377mol)、二甘醇 (Aldrich, 6.6g, 0.0624mol)、水合单丁基锡氧化物 (M&T Chemicals, 0.17g, 总反应物重量的 0.2%)、醋酸钠 (MCB, 0.09g 磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐的 2mol%)、异丙基苯磺酸钠 (Ruetgers-Nease, 3.3g, 最终聚合物重量的 4%)、对一甲苯磺酸钠 (Ruetgers-Nease, 3.3g, 最终聚合物重量的 4%)。将该混合物加热到 180°C，并在氩气氛下保持该温度过夜，同时反应器中有甲醇和水蒸出。将反应物转移至 1000ml 单口圆底烧瓶中，在 Kugelrohr 装置 (Aldrich) 上，在约 2mm Hg 下逐渐加热在约 20 分钟内达到 240°C，并保持 3 小时。然后使反应烧瓶在真空下（约 30 分钟）用空气迅速冷却至接近室温。得到所希望的黄色玻璃状脆的低聚物 49 克。¹³C-NMR (DMSO-d₆) 表明：在 63.2ppm (二酯) 有 -C(O)OCH₂CH₂O(O)C- 共振吸收峰。在 59.4ppm 的 -C(O)OCH₂CH₂OH (单酯) 共振峰没有检测到，并且单酯的峰至少比二酯的峰小 40 倍。也存在有 51.0ppm 的磺基乙氧基封端基团的共振吸收峰。¹H-NMR (DMSO-d₆) 表明：在 8.4ppm 的共振吸收峰代表磺基间苯二甲酸二甲酯芳氢，而在 7.9ppm 的共振吸收峰代表对苯二甲酸酯芳氢。测量在 4.7ppm

的乙二醇二酯的亚甲基基团的峰面积与在 5.4ppm 的丙二醇二甲酯的亚甲基的峰面积的比, 据此计算乙二醇/丙二醇 (E/P 比) 的摩尔比是 1.75: 1。溶解度试验是称量少量的低聚物, 加入 2 个小瓶中, 粉碎, 加足够的蒸馏水, 分别制成 5w% 和 10w% 的溶液, 剧烈搅拌两个瓶。在这些条件下, 该低聚物仅仅是部分溶解。

重做上述试验, 但将 10 克乙氧基化的牛油醇 (乙氧基化度 = 9) 加入到真空缩合 2 小时 50 分钟后的熔融状态聚合物中。强烈混合非离子表面活性剂与熔融聚合物, 在真空条件下再继续缩合 5 分钟。冷却掺有非离子表面活性剂的聚合物, 得到玻璃状固体。在室温下, 该固体在水中溶解性要好于不混入非离子表面活性剂的样品。