

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 1/825

C11D 17/00

C11D 3/37

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193884.3

[45]授权公告日 2001 年 11 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1075110C

[22]申请日 1995.5.12
[21]申请号 95193884.3
[30]优先权
 [32]1994.9.26 [33]US [31]08/312,460
[86]国际申请 PCT/US95/06129 1995.5.12
[87]国际公布 WO96/10068 英 1996.4.4
[85]进入国家阶段日期 1996.12.30
[73]专利权人 生态实验室股份有限公司
 地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 V·F·曼恩
[56]参考文献
 EP0182461A1 1986.5.28 C11D3/32
 EP0432836A2 1991.6.19 C11D1/66
 WO88/09369A1 1988.12.1 C11D17/00
 WO88/09369A1 1988.12.1 C11D17/00
审查员 赵小凌

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
 代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 与热塑性塑料相容的漂清助剂

[57]摘要

一种与热塑性塑料相容的低泡漂清助剂以及用这种助剂使漂清水溶液在固体表面上铺展的方法。漂清助剂包括烷基聚苷(APG)和反的含聚氧乙烯的聚氧化烯嵌段共聚物。用水稀释漂清助剂形成的漂清水溶液是与热塑性塑料(如聚碳酸酯和聚砜)相容的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种水性漂清助剂, 包括:

5 (a) 5—10 重量%烷基聚苷, 所述烷基聚苷包括 1—3 个还原糖化物单元, 每个还原糖化物单元含有 5 或 6 个碳原子, 以及一种饱和或未饱和的含有 5—30 个碳原子的脂族基团;

(b) 40—5 重量%非离子、反的含聚氧乙烯的聚氧化烯嵌段共聚物; 和

(c) 余量的常规组分;

10 用水稀释后, 该漂清助剂形成具有铺展性、低泡特性和与热塑性塑料相容的漂清水溶液。

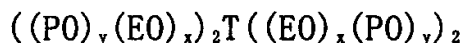
2. 如权利要求 1 所述的漂清助剂, 其特征在于反的、含聚氧乙烯的嵌段共聚物是包括 $-(EO)_x-(PO)_y$ 的反的聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物, 其中 EO 是 $-CH_2CH_2O-$, PO 是 $-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}CH_2O-$, x 为 5—20, y 为 5—20。

15 3. 如权利要求 1 所述的漂清助剂, 其特征在于反的含聚氧乙烯的嵌段共聚物具有如下通式:



其中, x 为 4—230, y 为 8—27。

20 4. 如权利要求 1 所述的漂清助剂, 其特征在于反的含聚氧乙烯的嵌段共聚物具有如下通式:



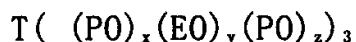
其中, T 是四官能的连接部分, x 为 1—100, y 为 8—32。

5. 如权利要求 1 所述的漂清助剂, 其特征在于反的含聚氧乙烯的嵌段共聚物具有如下通式:



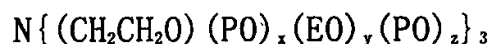
其中, x 为 7—21, y 为 10—20, z 为 5—20。

6. 如权利要求 1 所述的漂清助剂, 其特征在于反的含聚氧乙烯的嵌段共聚物具有如下通式:



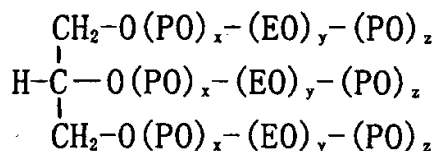
30 其中, T 是三官能连接部分, x 为 0—10, y 为 5—12, z 为 5—10。

7. 如权利要求 6 所述的漂清助剂, 其特征在于嵌段共聚物具有下列通式:



其中, x 为 0—10, y 为 5—12, z 为 5—10。

8. 如权利要求 6 所述的漂清助剂, 其特征在于嵌段共聚物具有如下通式:



其中，x 为 0-10，y 为 5-12，z 为 5-10。

5 9. 一种将权利要求 1-8 中任何一项所述的水性漂清助剂溶解而成的漂清水溶液，其中：

(a) 烷基聚苷占漂清水溶液的 5—10,000ppm；和

(b) 反的聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物占漂清水溶液的 5—10,000ppm。

10. 如权利要求 9 所述的漂清水溶液，其特征在于：

10 (a) 烷基聚苷占漂清水溶液的 20—200ppm；和

(b) 反的聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物占漂清水溶液的 20—200ppm。

11. 一种清洗餐具或厨房用具的方法，包括：

(a) 在器皿洗涤剂中使器皿与水性洗涤剂相接触，形成经洗涤的器皿；和

(b) 使经洗涤的器皿与漂清水溶液相接触，所述漂清水溶液包括：

15 (A) 5—10 重量%的烷基聚苷，所述烷基聚苷包括 1—3 个还原糖化物单元，每个还原糖化物单元含有 5 或 6 个碳原子，以及一种饱和或未饱和的含有 5—30 个碳原子的脂族基团；

(B) 40—5 重量%的非离子、反的含聚氧乙烯的聚氧化烯嵌段共聚物；
和

20 (c) 余量的常规组分；

所述漂清水溶液具有铺展性、低泡特性和与热塑性塑料的相容性。

说明书

与热塑性塑料相容的漂清助剂

5 发明领域

本发明涉及漂清助剂浓缩液、用于洗涤器皿(如碟子)的水性漂清液,以及该漂清助剂和水性漂清液在器皿洗涤中的应用。

发明背景

10 在家庭和商业上广泛使用的自动洗碟机具有不同的洗碟循环,每个循环都是多个步骤的组合,例如浸泡、预洗、主洗、漂清、消毒和干燥。在洗涤循环的漂清步骤中使用漂清水(或漂清水溶液),以基本上全部清除残余的洗涤剂组合物和松开的污物。有时将含有非离子物质的漂清助剂浓缩液(例如脂族醇乙氧基化物)溶于漂清水(或漂清水溶液)中,尤其在公共设施中的洗碟机中,以减少斑点并通过使漂清水在漂清后均匀、快速地从洗净的器皿(如碟子)上“铺展开”或
15 沥干以加快干燥。可参见美国专利 No. 4,624,713(Morganson 等人)中对漂清助剂功能的总体描述。

一般来说,在器皿洗涤的漂清步骤中不希望产生泡沫,这是因为泡沫会降低漂清水的作用,并可能导致洗碟机溢水。因此,在漂清助剂中宜使用低泡表面活性剂或具有消泡性能的表面活性剂。
20

通常用在漂清助剂中的许多表面活性剂是中性或酸性化合物。表面活性剂具有铺展性能和更快地从洗净的器皿上沥去水的机理并不完全清楚。然而,由表面活性剂而造成液体和固体器皿表面之间的表面能或界面张力的减小是一个重要的因素。

25 非离子表面活性剂常用于漂清助剂中以改善铺展性能。Morganson 等人在美国专利 No. 4,624,713 中公开了一种含有表面活性剂和尿素的固态漂清助剂。Morganson 等人发现,中间嵌段为聚氧丙烯,并且在该聚氧丙烯中间嵌段的两边是聚氧乙烯嵌段的聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物是制造漂清助剂的有用的表面活性剂。他们还发现,中间嵌段为聚氧乙烯单元而末端嵌段为聚氧丙烯单元的“反的(reverse) PLURONIC ”型表面活性剂也可用于同样的用途。R. J. Ceresa 在 Block and Graft Copolymerization, vol. 2, pp. 31-37, 98-100, 154-155, John Wiley and Sons (1976)中也公开了在漂清助剂中使用含聚氧丙烯和含聚氧
30 乙烯的嵌段共聚物。

使用洗涤剂和漂清助剂洗涤厨房用具和餐具(如器具、杯子、匙、叉等等)
35 有时会腐蚀器皿。Caravajal 在美国专利 No. 4,908,148 中公开了一种液态漂清添

加剂组合物，它能阻止玻璃器皿因自动洗碟机用洗涤剂组合物而受腐蚀。这种漂清添加剂组合物含有一种非离子型聚氧化烯表面活性剂。

目前，许多厨房用具和餐具(如器具、盘子和杯子)是由塑料(如聚砜和聚碳酸酯)制成的。在现代化洗碟机的洗涤条件下，这些塑料器皿可能会受到洗碟用化学物品的化学侵蚀(参见 van de Brom, EP-A-0432, 836)。这种化学侵蚀可能会导致塑料器皿的应力开裂。应力开裂是塑料器皿置于促使塑料器皿潜在应力(或冻结应力)释放的化学(通常是有机)物品中而产生的开裂。业已发现许多常规的漂清助剂含有与塑料器皿不相容的组分，即这些组分会侵蚀塑料导致应力开裂。van de brom 公开了在漂清助剂中使用烷基聚苷(APGs)，它对塑料的侵蚀程度要低于基于其它类型的非离子型表面活性剂的漂清助剂。该申请还公开了在组合物中最好加入长链酮类消泡剂，当非离子型表面活性剂与聚碳酸酯的相容性有限，非离子表面活性剂不是优选时。

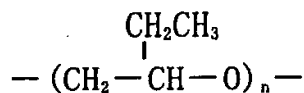
发明概述

本发明提供了一种漂清助剂，它包括一种或多种烷基聚苷(“APGs”)和一种或多种具有三个或更多嵌段的聚氧化烯非离子嵌段共聚物。该聚氧化烯嵌段共聚物至少含有一个 $-(EO)_e-(PO)_p$ 基团、一个 $-(EO)_e-(PO)_p-R$ 基团、一个 $-(EO)_e-(BO)_b$ 基团或一个 $-(EO)_e-(BO)_b-R$ 基团，其中 e、p 或 b 较好为 5 或大于 5，R 为 C_{1-12} 烷基。有用的表面活性剂类型为(1)反的 PLURONIC 含聚氧乙烯的聚氧化烯嵌段共聚物、含四个嵌段的嵌段共聚物、含五个嵌段的嵌段共聚物、含三臂或三臂以上嵌段共聚物及其这些嵌段共聚物的混合物。

该漂清助剂含有聚氧化烯嵌段共聚物和 APG 的量(经水稀释)足以形成具有要求的铺展性能的低泡水性漂清溶液，这种溶液能在自动洗碟机中用于洗涤厨房用具和餐具，例如杯叉，尤其是用于洗涤如聚碳酸酯和聚砜之类的塑料器皿。较好的是，该非离子型聚氧化烯嵌段共聚物表面活性剂是反的 PLURONIC 型 $(EO)_e$ 和 $(PO)_p$ ，(在本发明一个较好的实例中，e 是至少为 5 的数，p 是至少为 5 的数)，含有带两个或更多含 PO 末端嵌段及至少一个含烯化氧的中间嵌段含有 EO 嵌段或 EO 和 PO 的混聚或均聚的嵌段。在本文中，“EO”是指氧乙烯单元，即 $-(CH_2CH_2O)-$ ，“PO”是指氧丙烯单元，即：



“BO”是指氧丁烯单元，即：



其中 n 较好为 5 或大于 5；术语“聚氧化烯嵌段共聚物”是指基本由聚氧化烯聚合物嵌段组成的聚合物，每一个氧化烯单体单元以共价键连接在一起，其中相邻嵌段中的氧化烯单体单元是不相同的。术语“ $-(EO)_e-(PO)_p$ 聚氧化烯嵌段共聚物”是指包含聚氧乙烯(或多单元 EO)嵌段和聚氧丙烯(或多单元 PO)嵌段的嵌段共聚物。下标 e 和 p 分别代表在相应嵌段中单体单元的数目。术语“反的含 $-(EO)_e$ 的嵌段共聚物”是指包含 $(EO)_e$ 嵌段和另一种与之键合的聚氧化烯(如聚氧丙烯或聚氧丁烯)嵌段、并且嵌段链的末端嵌段为其它聚氧化烯嵌段的嵌段共聚物。“漂清助剂”或“漂清剂组合物”是指含有可作为添加剂加入水中制成水性漂清液的漂清剂的组合物。术语“漂清水溶液或漂清组合物”是直接
10 与器皿接触的漂清助剂的稀溶液。“器皿”是指用于制备或食用食物的与食物相接触的物品或制品，包括用于烹调和食用食物的厨房用具和餐具(如烹调器具、杯、碟、盘、匙、刀、叉、平底锅、锅等)。术语“化学上相容”或“相容”用于描述置于有机溶剂或含溶解的有机化合物的溶液中的塑料未发生明显的应力开裂或性能变差的倾向。

15 本发明漂清助剂含有 APG 和非离子的、反的含聚氧乙烯的聚氧化烯嵌段共聚物的量足以有效地稀释至含市售漂清助剂的漂清溶液的常用浓度，以达到要求的铺展、低泡和与热塑性塑料相容的性能

由本发明含有 APG 和反的含聚氧乙烯的聚氧化烯嵌段共聚物的漂清助剂制得的漂清水溶液在铺展效果和与热塑性塑料相容性方面都显示出优于单独的
20 APG 或单独的聚氧化烯嵌段共聚物的协同增强效果。由于这种协同效果，使少量的这种漂清助剂就能产生良好的铺展效果。该漂清水溶液与热塑性塑料(如聚砜和聚碳酸酯)相容，与含有其它常规成分(如用于市售漂清助剂的成分，如常用的聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物)的漂清水溶液相比，这种助剂对热塑性塑料的应力开裂损伤较小。

25 本发明的详细描述

“漂清水溶液”是一种洗涤后用于漂清器皿的水溶液，一般用于自动器皿
30 清洗机，该清洗机具有自动稀释漂清助剂形成要求浓度的水溶液的装置。术语“漂清剂”指存在于漂清水溶液中用于降低固体表面和漂清水溶液之间界面张力的化学试剂(如脂族醇乙氧基化物)。一种良好的漂清水溶液能在一个光滑的固体表面上形成一层光滑层，并从该表面上沥干或滴去而不留下粘附于该表面的、可见的会形成斑点的小水滴。这种过程被称为“铺展”，通过降低漂清溶液的表面张力可使这种过程变得更为容易。如上所述，漂清助剂和漂清水溶液中都含有烷基聚苷和反的含聚氧乙烯的聚氧化烯嵌段共聚物。

烷基聚苷 (APGs)

可用于本发明的烷基聚苷(如果糖化物部分是葡萄糖,它也称为烷基聚葡萄糖苷)是天然的非离子表面活性剂。

可用于本发明的烷基聚苷是糖化物或多糖的脂族醚衍生物,它是由碳水化合物与脂族醇在酸性条件下通过缩聚反应制得的。APGs 通常由谷类碳水化合物和来自天然动物油、椰子油、棕榈仁油的脂族醇制得。这种制备 APGs 的方法在本领域中是众所周知的,例如可参见美国专利 5003,057 (McCurry),它描述的制备苷的方法及其化学性能列于此引为参考。

可用于本发明的烷基聚苷含有一个来自碳水化合物的亲水性基团,并由一个或多个葡萄糖酐组成。每个葡萄糖单元可具有两个醚氧原子,三个羟基和一个端羟基,以赋予苷水溶性。烷基碳原子的存在会产生疏水活性。当碳水化合物分子与脂族醇分子反应时,形成了具有一个或多个葡萄糖酐单元的烷基聚苷分子,它们分别被称为单苷和聚苷。最终烷基聚苷产物常具有不同的葡萄糖单元的浓度分布(或聚合度)。

用于配制本发明漂清助剂的 APG 最好包括己糖或戊糖的糖化物或多糖基团(即单糖、二糖、三糖等),以及 5-30 个碳原子的脂族基团。可用于本发明的烷基聚苷可由下列通式表示:



其中 G 是含有 5-6 个碳原子的来自还原糖化物(如戊糖和己糖)的基团;R 是具有 6-20 个碳原子的脂族基团;x 是聚苷的聚合度(D.P.),表示在聚苷中单糖化物重复单元的数目。通常,x 是基于单个分子的整数,但是因在 APG 的制造方法中存在统计误差,所以当指用作本发明漂清助剂成分的 APG 时,x 可能是一个平均后的非整数。在本发明中,x 宜小于 2.5,最好在 1-2 之间。

制备 G 的糖化物的例子有:葡萄糖、果糖、甘露糖、半乳糖、塔罗糖、古洛糖、阿洛糖、阿卓糖、艾杜糖、阿拉伯糖、木糖、来苏糖和核糖。由于葡萄糖易于获得,所以在制备聚苷时优选葡萄糖。作为较好的聚苷的取代基的脂族基团最好是饱和的,尽管未饱和的脂族基团也可使用。

市售的聚苷通常具有 C_8-C_{16} 烷基链,平均的聚合度为 1.4-1.6。在本发明中,特殊的烷基聚苷用下列方式表示:“ $C_{12-16} G_{1.4}$ ”指聚苷具有 12-16 个碳原子的烷基链,在烷基聚苷分子中葡萄糖酐单元的平均聚合度为 1.4。50-70% (重量)活性浓缩的烷基聚苷水溶液可由市售购得。烷基聚苷的供应公司的例子有 Henkel Corp. 和 Union Carbide Corp.。

表 1 列出了可用于本发明的市售烷基聚苷(来自 Henkel Corp.)的例子。在表 1 中同时还列出了 APGs 中烷基的碳原子数和平均聚合度。所列出的 APG 中糖化物的平均聚合度为 1.4-1.7,脂族基团链长为 $C_{8-10}-C_{12-16}$ 。

本发明漂清助剂的优点在于它对环境的不利影响程度要小于常规的漂清助

剂。本发明使用的烷基聚苷对哺乳动物的组织具有很低的口服和皮肤毒性和刺激，使其特别适合于与食物接触的器皿。这些烷基聚苷在无氧和有氧条件下都是可生物降解的，并对植物的毒性低，从而改善了本发明漂清助剂的环境相容性。由于碳水化合物的性质和优良的水溶性，使烷基聚苷适用于强碱性和助洗剂配方。

表 1

Henkel Corp 的烷基聚苷的例子

	烷基聚苷	Henkel 表面活性剂	具有不同链长的 APGs 的比例
10	C ₈₋₁₀ G1.7	APG225	C ₈ :C ₁₀ (45:55)
	C ₉₋₁₁ G1.4	APG300	C ₉ :C ₁₀ :C ₁₁ (20:40:40)
	C ₉₋₁₁ G1.6	APG325	C ₉ :C ₁₀ :C ₁₁ (20:40:40)
	C ₁₂₋₁₆ G1.4	APG600	C ₁₂ :C ₁₄ :C ₁₆ (68:26:6)
	C ₁₂₋₁₆ G1.6	APG625	C ₁₂ :C ₁₄ :C ₁₆ (68:26:6)

表 1 中，“具有不同链长的 APGs 的比例”指在市售 APG 样品中带两种不同烷基链长的 APGs 的重量比。例如，C₈:C₁₀(45:55)指在样品中约 45 % 的 APGs 具有 8 个碳原子的烷基链长，约 55 % 的 APGs 具有 10 个碳原子的烷基链长。表 1 中所列的 APGs 具有适中的铺展性能，并与热塑性塑料(如聚碳酸酯和聚砜)在化学上相容。由于 APGs 常具有起泡的倾向，所以消泡剂(如长链酮)可与 APGs 一起使用。要求消泡剂具有优良的铺展性能并与热塑性塑料在化学上相容。在本发明中，反的含-(EO)_e-的嵌段共聚物是较好的消泡剂。

在本发明漂清助剂中 APG 的含量要做到：当这种漂清助剂稀释至含市售漂清助剂的漂清水溶液的常用浓度时，在有效消泡量的反的聚氧化烯共聚物的协同下，足以得到要求的铺展性和与塑料相容的性能。在这种漂清水溶液中，漂清助剂量常大于百万分之五。APG 宜约占本发明漂清助剂重量的 5-95 %，最好约占 5-10 %。在漂清助剂和漂清水溶液配方中可使用多种 APG 以代替一种 APG。

非离子、反的含聚氧化烯的聚氧化烯嵌段共聚物宜约占漂清助剂重量的 5-95 %，最好约占 5-40 %。

反的氧化烯嵌段共聚物

如上所述，本发明漂清助剂含有非离子、反(或逆的)型、含(EO)_e的聚氧化烯嵌段共聚物(也称烷氧化嵌段共聚物)。反的聚氧化烯嵌段共聚物，特别是-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物能有效地阻止或减小 APGs(其本身能充分起泡)的任何通常的起泡活性或性能。与许多消泡剂不同，反的聚氧化烯嵌段共聚物能增强漂清水溶液的铺展性能。业已发现，就对热塑性塑料(如聚碳酸酯和聚砜)的化学侵

蚀而言，与常规的在氧化烯嵌段共聚物链中具有 $-(EO)_e$ 末端嵌段的聚氧化烯嵌段共聚物相比，反的聚氧化烯嵌段共聚物与热塑性塑料的相容性更好。由于反的聚氧乙烯-聚氧丙烯(即反的 $-(EO)_e-(PO)_p$)嵌段共聚物的水溶性较好，因此它们优于其它反的聚氧化烯嵌段共聚物(如含有聚氧丁烯嵌段的嵌段共聚物)。

5 用于本发明的聚氧化烯嵌段共聚物可通过环氧烷和引发剂反应形成。引发剂最好是多官能团的，因为它用于形成“多支链”或“多臂”的嵌段共聚物。例如，丙二醇(二官能团)、三乙醇胺(三官能团)和乙二胺(四官能团)可作为引发剂引发环氧乙烷和环氧丙烷聚合成分别具有双支链(即聚氧化烯的臂或线型单元)、三支链和四支链的反的嵌段共聚物。这种引发剂可含有碳、氮、或其它原子，支链或臂(如聚氧乙烯 $(EO)_e$ 嵌段、聚氧丙烯 $(PO)_p$ 嵌段、聚氧丁烯 $(BO)_b$ 嵌段、 $-(EO)_e-(PO)_p$ 、 $-(EO)_e-(BO)_b$ 、或 $-(EO)_e-(PO)_p-(BO)_b$)可接在这种原子上。在这种共聚物中， $(EO)_e$ 含量越高则水溶性越大，较大量 $(PO)_p$ 或 $(BO)_b$ 可提高共聚物与热塑性塑料的相容性。可选择嵌段共聚物中 $(EO)_e$ 、 $(PO)_p$ 和 $(BO)_b$ 的含量，使反的嵌段共聚物在漂清水溶液的常用浓度下可是水溶性的并与热塑性塑料相容。

15 在本发明反的嵌段共聚物中，连接在引发剂残基上的聚氧化烯臂或链宜含有聚氧丙烯(即 $-(PO)_y$)末端的 $-(EO)_x-(PO)_y$ 末端嵌段，其中 x 约1-1000， y 约1-500；较好的是， x 约为5-20， y 约为5-20。

反的嵌段共聚物可以是直链的，如三嵌段共聚物：



20 其中， x 约为1-1000，宜为4-230； y 约为1-500，宜为8-27。可使用丙二醇作为引发剂并加入环氧乙烷和环氧丙烷制备这种共聚物。在引发剂的两端连接聚氧化烯嵌段以形成该嵌段共聚物。在这种线型嵌段共聚物中，中央嵌段 $(EO)_x$ 常含有引发剂残基，并且 x 代表连接在引发剂两端的EO的总数。引发剂残基常不在通式(如式II)中注明，因为与聚氧化烯嵌段相比其尺寸和其对分子性能的影响都是无关紧要的。同样，尽管聚氧化烯嵌段共聚物末端嵌段端接着一个-OH基团，但是末端嵌段以 $-(PO)_p$ 、 $-(EO)_x$ 、 $-(PO)_y$ 等表示，并没有特别注明-OH端基。同样， x 、 y 和 z 是统计值，表示在嵌段中单体单元的平均值。

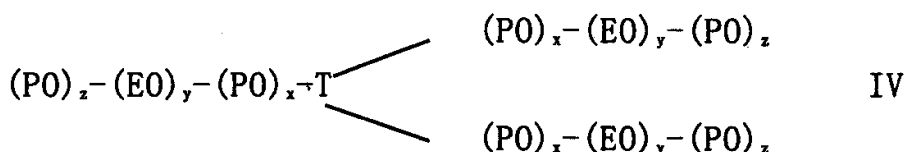
25 反的聚氧化烯嵌段共聚物可具有三个以上嵌段，这种共聚物的例子是五嵌段共聚物：



30 其中， x 约为1-1000，宜约为7-21； y 约为1-500，宜约为10-20； z 约为1-500，宜约为5-20。

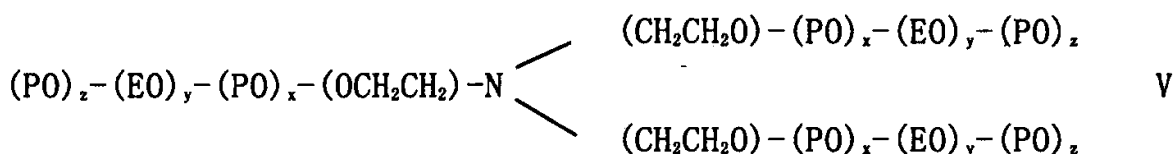
35 嵌段链中嵌段的数目可以是奇数或偶数。同样，在其它实例中，可使用具有更多的嵌段(如六、七、八和九嵌段等)的共聚物，只要末端聚氧化烯嵌段是 $(PO)_p$ 或 $(BO)_b$ 。

如上所述,反的-(EO)_y-(PO)_x嵌段共聚物也可具有带一个三官能基团 T 的支链结构, T 可以是引发剂残基。该嵌段共聚物由下式表示:



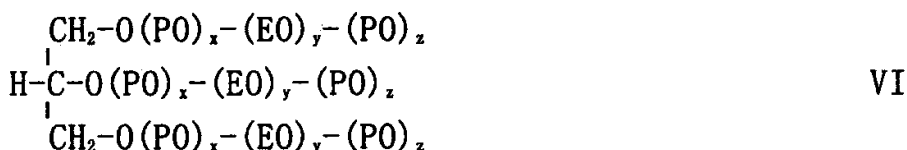
其中, x 约为 0-500, 宜约为 0-10; y 约为 1-500, 宜约为 5-12, z 约为 1-500, 宜约为 5-10。

可以生成这种支链结构的三官能引发剂的一个例子是三乙醇铵 N(CH₂CH₂OH)₃, 它生成支链的 (EO)_y-(PO)_x 嵌段共聚物:



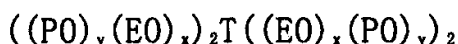
其中, x 约为 0-500, 宜约为 0-10; y 约为 1-500, 宜约为 5-12; z 约为 1-500, 宜约为 5-10。

其它合适的多官能引发剂, 例如三元醇, 可以是碳基的。由这种引发剂生成的共聚物的一个例子是:

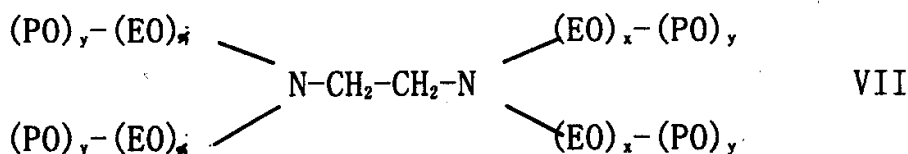


其中, x 的值约为 0-10, y 约为 5-12, z 约为 5-10。

带有四臂聚氧化烯的反的嵌段共聚物具有如下通式:



其中, T 是四官能的连接部分, x 约为 1-500, 宜约为 1-100; y 约为 1-500, 宜约为 8-32; 这种嵌段共聚物的一个较好例子是:



其中, x 约为 1-500, 宜约为 1-100; y 约为 1-500, 宜约为 8-32。

在多臂(或多支链)结构中的支链可各自含有二个以上嵌段, 只要末端嵌段是-(PO)_p或-(PO)_p-R 嵌段, 其中 R 是 C₁₋₁₂(低级)烷基或具有 1-5 摩尔环氧丁烷的-(BO)_b嵌段。制造这种聚氧化烯共聚物的方法在本领域中是众所周知的, 并且许多这种化合物是市售的(例如, BASF Wyandotte Corporation 的 TETRONIC R 系列)。表 2 列出了用于评价试验(见下面实施例)、说明与热塑性塑料相容性的反的 (EO)_y-(PO)_x 嵌段共聚物。

表 2

经评价的-(EO)e(PO)p嵌段共聚物

名 称	结 构
聚合物 - 1	$(\text{PO})_{9.5}-(\text{EO})_{13}-(\text{PO})_{12.5}-(\text{EO})_{13}-(\text{PO})_{9.5}$
聚合物 - 2	$(\text{PO})_{13}-(\text{EO})_{16.5}-(\text{PO})_{12.5}-(\text{EO})_{16.5}-(\text{PO})_{13}$
聚合物 - 3	$(\text{PO})_{25.5}-(\text{EO})_{35}-(\text{PO})_{25.5}$
TETRONIC 90R4	$ \begin{array}{ccc} (\text{PO})_{15.1}-(\text{EO})_{16.5} & & (\text{EO})_{16.5}-(\text{PO})_{15.1} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ (\text{PO})_{15.1}-(\text{EO})_{16.5} & & (\text{EO})_{16.5}-(\text{PO})_{15.1} \end{array} $
TETRONIC 50R4	$ \begin{array}{ccc} (\text{PO})_{9.75}-(\text{EO})_{8.5} & & (\text{EO})_{8.5}-(\text{PO})_{9.75} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ (\text{PO})_{9.75}-(\text{EO})_{8.5} & & (\text{EO})_{8.5}-(\text{PO})_{9.75} \end{array} $
GENAPOL PN30	$ \begin{array}{ccc} (\text{PO})_{9.9}-(\text{EO})_{11.9} & & (\text{EO})_{11.9}-(\text{PO})_{9.9} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ (\text{PO})_{9.9}-(\text{EO})_{11.9} & & (\text{EO})_{11.9}-(\text{PO})_{9.9} \end{array} $
PLURONIC 25R2	$(\text{PO})_{21.6}-(\text{EO})_{14.2}-(\text{PO})_{21.6}$
PLURONIC L10	$(\text{PO})_{10}-(\text{EO})_{11}-(\text{PO})_{16}-(\text{EO})_{11}-(\text{PO})_{10}$
聚合物 - 9	$\text{C}_4\text{H}_9-(\text{PO})_{5.3}-(\text{EO})_{10.7}-(\text{PO})_{20.7}-(\text{EO})_{10.7}-(\text{PO})_{5.3}-\text{C}_4\text{H}_9$
聚合物 - 10	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}(\text{PO})_9-(\text{EO})_{11}-(\text{PO})_5 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}(\text{PO})_9-(\text{EO})_{11}-(\text{PO})_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}(\text{PO})_9-(\text{EO})_{11}-(\text{PO})_5 \end{array} $
聚合物 - 11	$(\text{PO})_{11}-(\text{EO})_{11}-(\text{PO})_7-(\text{EO})_{11}-(\text{PO})_{11}$

5 聚合物-4 是 TETRONIC 90R4、聚合物-5 是 TETRONIC 50R4、聚合物-7 是 PLURONIC 25R2、聚合物-8 是 PLURONIC L10，购自 BASF Wyandotte Corporation，以及聚合物-6 是 GENAPOL PN30，购自 Hoechst Celanese Corporation。

本发明使用的非离子、反的聚氧化烯嵌段共聚物宜约占还含有 APG 的漂清

助剂重量的 5-95 %，最好约占 5-40 %。

尽管对反的 $(EO)_e-(PO)_p$ 嵌段共聚物(即 $-(EO)_e-(PO)_p$ 嵌段共聚物)的例子进行了具体的描述，但是其它聚氧化烯嵌段共聚物(如 $-(EO)_e-(BO)_b$ 和 $-(EO)_e-(PO)_p-(BO)_b$ 嵌段共聚物等)可以如 $-(EO)_e-(PO)_p$ 嵌段共聚物那样与 APGs 一起施用，以配制具有良好铺展特性、与热塑性塑料相容的漂清助剂和漂清溶液。在这种情况下， $(BO)_b$ 嵌段可以取代在 $-(EO)_e-(PO)_p$ 嵌段共聚物中的一些 $(PO)_p$ 嵌段。可以认为本领域中的熟练技术人员可以使用一种方法改变具有 $(EO)_e$ 、 $(PO)_p$ 和 $(BO)_b$ 部分的有机化合物，以得到在本发明实例中没有具体描述的物质，用与本发明一样的方法基本达到相同的功能，获得低泡、良好铺展性能并与热塑性塑料(如聚碳酸酯和聚砜)相容的性能。

如上所述，当漂清助剂被稀释至由市售漂清助剂制得的漂清水溶液的常用浓度时，在本发明漂清助剂中使用的反的含 $(EO)_e$ 的嵌段共聚物的量足以使漂清助剂水溶液(含有 APG 以获得要求的铺展性和与热塑性塑料的相容性)消泡。反的含 $(EO)_e$ 的嵌段共聚物宜约占漂清助剂的 5-95 %，最好约占 5-40 %。APG：反的含 $(EO)_e$ 嵌段共聚物比例越高，则漂清助剂与环境越相容但泡沫越多。在本发明漂清助剂中的 APG：反的含 $(EO)_e$ 嵌段共聚物比例常约为 1：20-20：1，宜为 1：5-2：1，较好约为 1：3-1：1，最好约为 1：3，这样可达到最佳的铺展性和与热塑性塑料相容性以及要求的低泡特性的协同结果。但是，该比例的选择还取决于漂清助剂两种成分的利用率(availability)以及经济条件。

使用水性的漂清助剂

本发明漂清助剂常用水稀释，形成的漂清溶液能以要求的铺展性、低泡和与热塑性塑料相容的特性有效地漂清热塑性塑料器皿。一般，制备漂清水溶液时，漂清助剂与水的比例约为 5ppm-1:10，最好约为 50-10,000ppm。在本发明漂清水溶液中水溶解漂清助剂中的化学助剂。通常，在漂清水溶液中用作漂清助剂的活性成分(即 APG 和反的聚氧化烯嵌段共聚物)的浓度为 1-10,000ppm，宜为 5-500ppm，较好为 15-125ppm，最好为 20-100ppm(在水稀释剂中漂清助剂的活性组分含量)。在本文中，除非另有说明，所有的 ppm 浓度指漂清助剂中活性成分的浓度。漂清水溶液的其余部分基本是水。可使用自来水(来自城市自来水公司)、蒸馏水、去离子水等。优选水作为溶剂是因为其无毒、容易获得。

通常使用漂清助剂的已知标准实施方法(如使要求温度的水通过喷射器或文氏管以抽取漂清助剂进行稀释)也可用于施用本发明漂清助剂。本发明漂清助剂可无监控地用于自动器皿洗涤系统中，如果在该器皿洗涤系统中装有自动稀释漂清助剂(如前面提到的喷射器)以形成漂清水溶液的设备，以及分送这种漂清溶液的设备。所述器皿洗涤系统可以是工业上的器皿洗涤系统或家用洗碟机，只要装有所述设备。

另外，漂清助剂可以在要求的浓度与要求温度下与水混匀，随后可用该漂清水溶液漂洗厨房用具和餐具(如器具、杯、碟等)。另一个较好的实例是使用一个自动分配器，该分配器同时抽取漂清助剂和水(例如通过两台协调好的正位移泵)以制成漂清水溶液。

A. 评价各种表面活性剂或表面活性剂混合物的铺展性

评价由本发明漂清助剂制得的漂清水溶液的铺展特性，以便与由 APGs，反的聚氧化烯嵌段共聚物或市售的漂清助剂相比较。在一系列试验中，使用洗碟机实际漂清循环中表面活性剂浓度的函数形式对单个的表面活性剂或表面活性剂的混合物的铺展性能进行评价。同时观察起泡程度。表 2 列出了含有经评价的嵌段共聚物的漂清组合物的例子。表 3 列出了本发明使用 APGs 和反的聚氧化烯嵌段共聚物的漂清水溶液配方的例子。表 3 给出的所有配方在高达 40°C (120°F) 温度下是稳定的。

表 3

成 分	水性漂清助剂的含量, %							
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
表面活性剂								
APG625	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
聚合物-2	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
聚合物-11	-	-	-	-	-	-	21.0	-
水溶助长剂								
SXS,40%	70.0	-	-	-	-	-	-	-
DOWFAX® 3B2	-	10.0	-	-	-	-	-	-
PETRO® 22	-	-	10.0	-	-	-	-	-
NAS-8D	-	-	-	10.0	-	-	-	-
PETRO® AA	-	-	-	-	10.0	30.0	30.0	-
PETRO® LBA	-	-	-	-	-	-	-	30.0
杀菌剂								
KATHON®								
CG/ICP	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
染料								
SAP GREEN	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
柠檬酸,50 %	(少量, 一般 0.05%, 将 pH 值调至 7.0)							
水	(余量)							

在表 3 配方中, 包含有任选的成分以便于使用配成的漂清助剂。例如, “KATHON® CG/ICP” 是一种杀菌剂, 能有效地保存 APGs, 防止微生物侵蚀; “SAP GREEN” 是一种绿色颜料; SXS、DOWFAX® 3B2、PETRO® 22、NAS-8D、PETRO® AA、PETRO® LBA 都是市售的阴离子水溶助长剂。这种阴离子水溶助长剂用于使产品保持稳定, 防止随时间推移而相分离, 但所使用的浓度不会产生任何铺展性能。业已发现这种阴离子水溶助长剂对塑料是“中性的”, 不会保护或损伤塑料。当将配成的漂清助剂稀释至通常漂清器皿所使用的浓度时, 任选成分的浓度将被稀释至低得不再起任何明显的作用。

对上述表 3 的配方进行评价, 发现其具有良好的低泡、铺展性, 特别是那些用聚合物-2(PO_{13} - $\text{EO}_{16.5}$ - $\text{PO}_{12.5}$ - $\text{EO}_{16.5}$ - PO_{13})的配方。良好的铺展性甚至可在热塑性塑料基材(通常比其它基材, 如瓷器, 的铺展性差)上观察到。下面实施例 1 给出铺展性评价结果。

表 2 和表 3 配方中单独的嵌段共聚物对塑料的铺展性没有所述配方那么好。因此, APG 和反的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物一起形成协同铺展效果。

实施例 1

本实施例表明水在十三种不同类型器皿洗涤基材上的铺展性结果。用于评价的基材包括聚碳酸酯碟子、聚碳酸酯面砖、玻璃杯、玻璃盘、聚丙烯盘、光滑的聚丙烯杯、粗糙的聚丙烯杯、聚丙烯托盘、聚酯托盘、聚砒碟子和聚砒匙。使用经仔细洗涤的基材进行铺展试验。

使用含 0.2% 一般(hotpoint)污物的溶液弄污基材。一般污物含有 BLUEBONNET®人造黄油和 CARNATION®脱脂奶粉(dry milk), 其比例为 907g(2 磅)人造黄油:227g 脱脂奶粉。在 Champion 1KAB 器皿洗涤机中将一般污物加入至热自来水(水温约 71-82 °C (160-180°F))中直至浓度达到 0.2 % (重量)制得一般污物水性组合物。将基材浸入带有 0.2%(重量)一般污物的器皿洗涤机中并使该洗涤机运转 30 秒弄污基材。基材被弄污后, 排掉洗涤机中的水并将基材从洗涤机中取出。随后在洗涤机中注满热自来水, 用 0.2%(重量)洗涤剂溶液将洗涤机清洗 3 分钟, 再用干净的热自来水清洗 3 分钟。

接着向该器皿洗涤机中注满热自来水并将温度控制在 160°F。然后将基材放入洗涤机。向洗涤用水中加入适量漂清添加剂, 使之在洗涤用水(或漂清水溶液)中达到要求的浓度。接着使洗涤机运行约 30 秒钟。关闭洗涤机后, 将光照入洗涤机中以观察基材上水的沥去情况。

当在沥去水的基材表面上观察到细小的水圈(pinhole)时, 就将水的沥去结果归类于“水圈铺展”。当水连续地从基材上沥去时, 水圈的尺寸会稍增加。当水从基材上沥去时, 一些水圈会消失并会形成新的水圈。当水沥干后, 在基材表面上不应留下水滴。干燥后, 在基材表面上不留下斑点。

当水从基材上以随机的无规方式流去时，就将水的沥去结果归类于“无铺展”。沥干水以后，常可观察到附于基材的水滴。

当观察到不断裂的水片附在基材表面上，当水连续地沥去时水表面不产生水圈或断裂，此时将水的沥去结果归类于“完全铺展”。在基材表面上观察不到水滴，干燥后不留下斑点。

在铺展性结果的分类中，如果观察到“完全铺展”，就认为在基材上的铺展性是优良的。如果观察到“水圈铺展”，就认为铺展性是良好的。如果在基材表面的不同部位的同时观察到“水圈铺展”和“无铺展”，就认为铺展性是中等的。如果观察到“无铺展”，就认为铺展性是差的。

在洗涤机停止运行后，通过在漂清溶液的顶部用尺测量泡沫的高度来评价起泡性。如果无泡沫或仅观察到痕量泡沫，就将漂清水溶液归类于“微泡的”。如果观察到 1/4-1/2 英寸(0.5-1cm)的泡沫，就将漂清水溶液归类于“低泡的”。如果观察到 1-2 英寸(2.5-5cm)的泡沫，就将漂清水溶液归类于“中泡的”。如果观察到大于约 3 英寸(7cm)的泡沫，就将漂清水溶液归类于“高泡的”。

评价各种表面活性剂(如表 1 所列的某些 APGs，表 2 所列的反的聚氧化烯嵌段共聚物，以及各种比例的所述表面活性剂的混合物)的铺展性和起泡性。表 4 给出了经评价的表面活性剂和表面活性剂混合物的例子。

表 4

用于评价铺展性的表面活性剂

APG 625

APG225

1:1 的 APG 625: PLURONIC 25R2

1:1 的 APG 625: 聚合物-3

3:1 的 APG 625: 聚合物-3

1:1 的 APG 625: TETRONIC 90R4

1:1 的 APG 625: GENAPOL PN30

1:3 的 APG 625: TETRONIC 50R4

1:1 的 APG 625: 聚合物-9

1:1 的 APG 550: 聚合物-10

1:3 的 APG 625: 聚合物-2

聚合物-2

1:1 的 APG 625: 聚合物-1

1:3 的 APG 625: 聚合物-1

聚合物-1

1:3 的 APG 625: 聚合物-11

聚合物 - 11

1:1 的 APG 625: PLURONIC L10

PLURONIC L10

1:1 的 APG 625: 聚合物-10

5 聚合物-10

配方-1

配方-2

配方-5

配方-6

10 配方-7

在各种浓度(在漂清水溶液中添加的漂清活性的表面活性剂浓度约为 20ppm-250ppm(重量))下评价每种组合物(单种表面活性剂或混合物)以观察铺展性和起泡性。在聚碳酸酯碟子、聚碳酸酯面砖、玻璃、玻璃盘、MELAMINE 盘、瓷盘、聚丙烯盘、光滑的聚丙烯杯子、粗糙的聚丙烯杯子、聚丙烯托盘、聚酯托盘、聚砷碟子、聚砷匙和不锈钢刀上评价漂清水溶液的铺展性。

15 评价结果表明 APGs 是很能起泡的(即高泡的)。所有评价的反之的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物与 APG 混合时, 能有效地将泡沫减少至要求的程度。在反之的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物中, (PO)_z-(EO)_y-(PO)_x-(EO)_y-(PO)_z嵌段共聚物与 APGs 一起使用能特别有效地减少泡沫。如下面将要描述的, 反之的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物与 APG 的混合物, 特别是(PO)_z-(EO)_y-(PO)_x-(EO)_y-(PO)_z嵌段共聚物与 APG625 的混合物在铺展性方面显示出协同增强的效果。

20 评价表明, 当采用自来水制漂清水溶液时, 与单独使用反之的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物或 APG 的溶液相比, 同时含有反之的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物和 APG 的溶液具有更佳的铺展特性。同样, 当采用软化的自来水制漂清水溶液时, 与仅含 APG 或仅含直链反之的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物的漂清水溶液相比, 同时含有 APG 和直链反之的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物的漂清水溶液具有更佳的铺展特性。使用相同配方的含 APG 和反之的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物的漂清水溶液, 由经软化的自来水制得的漂清水溶液比由自来水制得的漂清水溶液更具铺展性。评价结果还表明, 在漂清水溶液中 APG: 反之的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物的重量比为 3:

30 1 可得到良好的铺展性, 适当或中等的起泡性, 但降低该比例可改善成(improved)具有低泡性能。1: 1 的比例可得到总体良好的铺展性和低泡特性, 1: 3 的比例可获得总体最佳的铺展性和低泡特性结果。多支链的反之的聚氧化烯嵌段共聚物, 如 TETRONIC 90R4、TETRONIC 50R4、GENAPOL PN30 以及聚合物-10, 与 APG 组合使用时也显示出具有良好的铺展性和低泡特性。

35

B. 评价与热塑性塑料的相容性

使用筛选评价法(screening evaluation)评价在热塑性塑料(如聚碳酸酯和聚砒)上由表面活性剂造成的损伤。使用具有很小潜在内部应力的热塑性塑料条。评价前将塑料条置于室温或较高温度下。将--滴表面活性剂或表面活性剂配方物(如表 4 所示)滴在聚碳酸酯和聚砒的有弯曲应变的塑料条上。塑料条保持初始温度并观察随时间的推移而产生的损伤。鉴别发生应力开裂和断裂的情况以说明表面活性剂和配方物与热塑性塑料条的相容性。结果表明 APGs 在聚碳酸酯和聚砒上具有中等的安全性(即中等相容)。反的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物与聚碳酸酯和聚砒的相容性为中等。与相应的通用(或常用)型末端嵌段为-(EO)_e的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物相比,反的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物与聚碳酸酯和聚砒的相容性更好。尽管以聚碳酸酯和聚砒为例进行评价说明本发明漂清助剂与塑料厨房器皿的相容性,但是本发明漂清助剂可施用于在器皿洗涤时容易应力开裂的其它热塑性塑料的表面上。

实施例 2

APG/反的-(EO)_e-(PO)_p嵌段共聚物漂清助剂溶液与塑料的相容性

实施例 2 的评价说明了本发明漂清助剂与热塑性塑料(如聚砒和聚碳酸酯)的相容性。

在 77 °C (170°F)的较高温度下,将有弯曲应变(通过弯曲施加应力)的热塑性塑料(如聚碳酸酯和聚砒)条在含表面活性剂的溶液中浸泡 4 小时并测量断裂点拉伸伸长。这些塑料条是厚度均匀的哑铃形(dog-bone-biscuit-shaped)片,其长而窄的中间部分与扩展的两端相连。使用的聚碳酸酯条 0.2cm 厚,中间部分为 6.35 × 1.02cm(端点至端点的总长度为 10.16cm),聚砒条 0.31cm 厚,中间部分为 10.16 × 1.27cm(端点至端点的总长度为 19.05cm)。当使用 INSTRON 拉伸强度试验机评价塑料条的断裂点拉伸伸长时,将塑料条扩展的两端分别夹持在--对夹具上,然后拉伸中间部分。

使用在 Mobay Technical Marketing Information, “Chemical Compatibility Test for Unreinforced Thermoplastic Resins” (列于此引为参考)中披露的方法评价含表面活性剂的溶液与热塑性塑料的相容性。简而言之,在这种方法中,以--种特殊的曲率将塑料条固定在不锈钢夹具上以使塑料条产生应力,并将其浸在所选用的溶液中。按照下列公式,应变量正比于塑料条弯曲程度:

$$E_{\max}(\%) = \frac{T}{2R + T} \times 100$$

其中, $E_{\max}$ 是在试样中施加的最大应变百分数, T 是试样的厚度, R 是夹

具的曲率半径。

待评价与热塑性塑料相容性的漂清溶液中添加的漂清活性的表面活性剂浓度分别约为 125ppm(重量)。业已发现了能有效地产生要求的铺展特性的本发明漂清助剂(根据评价,包括实施例 1 的评价)的浓度。用于评价漂清助剂与热塑性塑料相容性的评价条件(如表面活性剂的浓度和温度)常是器皿洗涤机的漂清条件。

浸泡后,用水彻底冲洗塑料条,随后将其在 23 °C, 50 % 的相对湿度下至少放置 3 天。接着肉眼检查塑料条并用 INSTRON 拉伸强度试验机测定应力-应变之间的关系。INSTRON 试验机的测定是这样进行的:用夹具固定塑料试条的扩展的两端并以恒定的试验(或十字头)速度拉伸塑料条,同时连续地监测应力(荷重)。拉伸塑料条直至其断裂。测量塑料条断裂前的伸长,它被称为断裂伸长。INSTRON 测定给出了塑料条的机械性能的完整(mechanical integrity)信息。通常,断裂伸长与经受的损伤之间具有很灵敏的相反关系。塑料条浸泡在含表面活性剂溶液的过程中受到的损伤越大,则断裂伸长越小。测定结果列于表 5 和表 6。

在评价漂清助剂(或表面活性剂,或表面活性剂的混合物)与塑料的相容性时,如果在聚碳酸酯塑料条上,在 1 % 的应变水平上实施上述塑料相容性评价方法,塑料条给出的断裂伸长为 1cm 或 1cm 以上,则将漂清助剂归类于具有良好的热塑性塑料相容性这一类。定性地说,如果在施加 1 % 应变水平进行试验的聚碳酸酯试条给出的断裂伸长值高于市售漂清助剂 JET DRY 使用上述评价方法给出的断裂伸长值,就可认为漂清助剂与热塑性塑料相容。一般来说,一种漂清助剂与聚碳酸酯的相容性比另一种漂清助剂大,则这种漂清助剂与其它热塑性塑料(如聚砜)的相容性也比其它漂清助剂大。

表 5

表面活性剂对聚碳酸酯的影响, 断裂伸长(cm)

漂 清 溶 液	由弯曲产生的应变(%)			
	0	0.6	1.0	1.6
自来水	6.6	5.8	5.6	4.5
APG-625	7.4	7.0	0.6	0.5
聚合物-1	6.8	4.8	2.4	0.5
聚合物-2	6.8	3.9	0.5	0.7
APG625:聚合物 2(1:3)	7.6	5.9	4.2	0.4
配方-1	4.2	6.3	4.1	2.0
配方-2	7.4	7.4	2.8	3.9
配方-4	6.9	5.7	3.2	1.9
配方-5	7.6	7.5	3.6	0.6
配方-6	6.8	7.6	5.3	3.2
配方-8	6.4	7.1	3.5	0.6

表 6

表面活性剂对聚砜的影响, 断裂伸长(cm)

漂清溶液	由弯曲产生的应变(%)				
	0	0.2	0.4	0.6	0.8
自来水	10.1	10.1	9.0	8.6	7.2
配方-6	10.6	10.0	11.6	10.3	0.76

表 5 表明了进行评价的溶液中活性的表面活性剂浓度为 125ppm 的各种表面活性剂和表面活性剂的混合物对聚碳酸酯的影响(即损伤). 表 5 中所列的表面活性剂和表面活性剂的混合物是 APG625, 表 2 中的聚合物-1 和聚合物-2, 表 3 中的配方-1、配方-2、配方-4、配方-5、配方-6 和配方-8, 以及聚合物-2 和 APG 625 的 3: 1 的混合物.

APG 625, 一种聚砜聚合物, 该聚砜的通式如下:



其中, n 是 12、14 或 16, 平均值为 12.8; x 的平均值为 1.6, APG625 是由 Energy Group of Henkel Corp. 以 50 % 的水溶液提供的. 用于评价的反之-(EO)_c-(PO)_p 嵌段共聚物的结构列于表 2. 表 5 给出了在漂清活性的表面活性剂浓度为 125ppm 的漂清水溶液中表面活性剂对聚碳酸酯的损伤, 所述浓度类似于使用市售漂清助剂(如 JET DRY)的漂清水溶液的浓度. 表 6 给出了在漂清活

性的表面活性剂浓度为 125ppm 的配方-6 漂清水溶液中表面活性剂对聚砜的损伤。表 5 和表 6 表面活性剂和表面活性剂混合物的配方成分的详细情况列于表 3。如上所述，与市售漂清助剂制得的漂清溶液相比，含有 APG 和反的嵌段共聚物的配方具有相似的或更有效的铺展性。

5 由表 5 可见，在无应变的情况下，APG 625、聚合物-1 和聚合物-2 对聚碳酸酯条样的损伤与自来水一样小。在施加 0.6% 的低应变的情况下，APG 和反的聚氧化烯嵌段共聚物的混合物对聚碳酸酯的损伤与单独的 APG 和单独的自来水相同，并优于单独的反的聚氧化烯嵌段共聚物。在施加约 1 % 应变的情况下，APG 和反的聚氧化烯嵌段共聚物的混合物对聚碳酸酯的损伤优于单独的 APG 和单独的反的聚氧化烯嵌段共聚物，多数这种混合物对聚碳酸酯的损伤与自来水相类似。在施加 1.6% 应变的情况下，尽管 APG 和反的聚氧化烯嵌段共聚物的混合物对聚碳酸酯的损伤性没有自来水那样小，但要优于单独的 APG 和单独的反的聚氧化烯嵌段共聚物。总而言之，表 5 表明了 APG 和反的聚氧化烯嵌段共聚物的混合物在阻止聚碳酸酯应力开裂方面的协同效果。

10 表 6 表明了漂清助剂配方-6 在聚砜上的效果，表 6 给出了在施加直到 0.6% 应变的情况下，APG 和反的聚氧化烯嵌段共聚物混合物与聚砜的相容性和自来水相类似的一个例子，该结果类似于表 5 所列的漂清水溶液在聚碳酸酯上的评价结果。如同与聚碳酸酯的相容性那样，APG 和反的聚氧化烯嵌段共聚物混合物显示出类似优越的与聚砜的相容性。

15 从浸泡的评价结果(例如表 5 和表 6 所列的数据)看，发现 APGs 和反的-(EO)_e-(PO)_p 嵌段共聚物与热塑性塑料的相容性分别为中等，即用于例如聚碳酸酯和聚砜的安全性为中等。APGs 和反的-(EO)_e-(PO)_p 嵌段共聚物的混合物与这些塑料的相容性比单组分高，即造成的损伤小。当使用上述方法在聚碳酸酯上进行评价时，这些混合物评价结果表明断裂伸长为 1cm 或更长，许多断裂伸长为 3cm 或更长。

20 对表 3 的漂清助剂进行评价，并在相同的浓度下与市售的漂清助剂 A、B、C 和 D 进行比较。发现含 APG 和反的-(EO)_e-(PO)_p 嵌段共聚物的混合物的漂清助剂与热塑性塑料(如聚碳酸酯和聚砜)相容。与上述市售漂清助剂相比，发现这些混合物具有优越的与热塑性塑料的相容性和铺展性。

25 实施例 1 和实施例 2 中的数据作为实例用于说明本发明是如何实施的，它们不应被理解为对本发明的范围和权利要求的限制。

30 除非另有说明，所有百分比和比例都是重量百分比和重量比。尽管结合较好的实例描述了本发明的特点和优点，以及详细的结构、材料、功能和工艺步骤，但应该理解所披露的内容是说明性的。在不偏离本发明的范围和精神的情况下，本领域中的熟练技术人员可对本发明进行各种改变或改进，或这种改变和改进对本领域中的熟练技术人员是显而易见的。