(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117836337 A
(43)申请公布日 2024.04.05

(21)申请号 202280055146.9
(22)申请日 2022.08.10
(30)优先权数据
21191081.5 2021.08.12 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/072405 2022.08.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/017064 EN 2023.02.16
(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国
(72)发明人 J·O·穆勒 O·本拉玛 N·贝克尔 A·布埃奇斯 V·塞特尔斯 P·J·弗莱克肯斯坦 J·E·比恩 A·德拉雷尼奥 F·许尔斯科特 司刚 K·戈尔辛斯卡科斯特洛 K·M·麦克拉基
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 王丹丹 刘金辉
(51)Int.Cl.
C08F 283/06(2006.01)
C08L 51/08(2006.01)
C11D 3/37(2006.01)
C11D 3/386(2006.01)

权利要求书4页 说明书57页

(54)发明名称

可生物降解的接枝聚合物

(57)摘要

本发明涉及新颖的接枝聚合物,这些接枝聚合物包含作为接枝基质的聚合物主链(A),其上具有接枝的聚合物侧链(B)。这些聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地另外的单体(B2)的聚合获得,其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5。该聚合物主链(A)可通过环氧乙烷的聚合获得,并且该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn在500至5000之内。本发明进一步涉及一种用于获得这样的接枝聚合物的方法,该方法优选地通过自由基聚合进行。本发明还涉及这样的接枝聚合物在例如织物和家庭护理产品中的用途。还要求保护了含有这样的接枝聚合物的织物和家庭护理产品。

CN 117836337 A

1.一种接枝聚合物,其包含:

(A)20%至95%、优选地30%至90%、更优选地40%至85%、最优选地50%至80%的作为接枝基质的聚合物主链,

该聚合物主链可通过环氧乙烷的聚合获得,

其中该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn在500至5000之内、优选不超过3500、更优选地不超过3000、甚至更优选地不超过2500、并且最优选地不超过2000,如不超过1800,和

(B)5%至80%、优选地10%至70%、更优选地15%至60%、最优选地20%至50%的接枝到该聚合物主链上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)、和可选地至少一种其他单体(B2)的聚合获得,其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且甚至更优选地小于0.1,并且最优选地不包含(B2),

其中所有百分比作为相对于该接枝聚合物的总重量的重量百分比。

2.根据权利要求1所述的接枝聚合物,其包含:

(A)作为接枝基质的聚合物主链(A),

该聚合物主链可通过环氧乙烷的聚合获得,和

(B)接枝到该聚合物主链上的聚合物侧链,其中所述聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)、和可选地至少一种其他单体(B2)的聚合获得,其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1,并且

其中公式

P=[该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn]×[基于总聚合物重量的聚合物侧链(B)的量的百分比,其中聚合物重量被设定为"1"并且该(B)的量的百分比为其分数]

的乘积在50至1500范围内、优选地不超过1200、更优选地不超过1000、甚至更优选地不超过800、并且最优选地不超过600如不超过400、或甚至不超过300、并且

优选地至少100、并且更优选地至少120。

3.根据权利要求1或2所述的接枝聚合物,其中,满足以下i)、ii)和iii)中的至少一个:

i)该聚合物主链(A)可以携带一个或两个羟基作为两个端基或者可以在一个末端或两个末端上用C1至C22-烷基、优选地C1至C4烷基封端;

ii)该接枝聚合物具有<5、优选地<3.5、更优选地<3、并且最优选地在1.0至2.5范围内的多分散性Mw/Mn(其中Mw=重均分子量并且Mn=数均分子量[g/mol/g/mol]);以及

iii)该聚合基本上不使用单体(B2)来获得这些侧链(B)。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的接枝聚合物,其中,乙烯基酯单体(B1)的总量的至少10重量百分比选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地乙酸乙烯酯,并且其中,剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少60、更优选地至少70、甚至更优选地至少80、甚至更优选地至少90重量百分比、并且最优选地基本上仅(即约100wt%或甚至100wt%)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所使用的乙烯基酯单体B1的总重量)。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的接枝聚合物,其中,该接枝聚合物基本上不含单体(B2)。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的接枝聚合物,其中,当根据OECD301F测试时,该接枝聚合物的可生物降解度为在28天内至少30、优选地至少35、甚至更优选地至少40%。

7.一种用于获得根据权利要求1至6之一所述的接枝聚合物的方法,其中,至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地至少一种其他单体(B2)在至少一种聚合物主链(A)的存在下聚合,其中这些聚合物侧链(B)通过自由基聚合、使用自由基形成化合物引发该自由基聚合而获得。

8.根据权利要求7所述的方法,其包括至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地至少一种其他单体(B2)在至少一种聚合物主链(A)、自由基形成引发剂(C)和可选地基于组分(A)、(B1)、可选的(B2)、和(C)的总和按重量计最高达50%的至少一种有机溶剂(D)的存在下在该引发剂(C)具有40至500min的分解半衰期的平均聚合温度下的聚合,其方式为使得未转化接枝单体(B1)和可选的(B2)、和引发剂(C)在反应混合物中的分数相对于该聚合物主链(A)持续地保持为数量不足,其中优选地乙烯基酯单体(B1)的总量的至少10重量百分比选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少60、更优选地至少70、甚至更优选地至少80、甚至更优选地至少90重量百分比、并且最优选地基本上仅(即约100wt%或甚至100wt%)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所使用的乙烯基酯单体B1的总重量),并且其中-如果存在(B2)的话-可选的单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1。

9.根据权利要求7或8中任一项所述的方法,其中,除该单体(B1)之外,基本上不使用单体(B2)。

10.根据权利要求7至9中任一项所述的方法,其中,该方法包括至少一个另外的选自i)至iv)的方法步骤:

i)后聚合;ii)纯化;iii)浓缩;以及iv)干燥。

11.根据权利要求7至10中任一项所述的方法,其中,该方法包括至少一个另外的选自以下的方法步骤:

i)后聚合方法步骤,其在主聚合反应之后进行,其中优选地在0.5小时且最高达3小时、优选约1至2小时、更优选约1小时的时间段内添加另外量的引发剂(可选地溶解在该溶剂中),其中该自由基引发剂和用于该引发剂的该溶剂典型地-并且优选地-与用于该主聚合反应的那些相同;并且其中在该聚合反应之后并且在该后聚合反应之前,优选地等待一段时间,其时使该主聚合反应继续进行,然后通过开始添加另外的自由基引发剂而开始该后聚合反应,这样的时间段优选地为10分钟且最高达4小时、优选最高达2小时、甚至更优选最高达1小时、并且最优选最高达30分钟;并且其中该后聚合方法步骤的温度-优选地-与该主聚合反应中相同,或者提高,与该主聚合反应的温度相比,这样的提高优选地高出约5℃至40℃、优选10℃至20℃;

ii)使如从该主聚合或-如果进行的话,该后聚合方法-获得的该接枝聚合物经受浓缩和/或干燥的手段以去除一部分或几乎全部的剩余溶剂(只要它们由于其沸点可去除)和/或挥发物如残余单体的步骤,其中

a.该浓缩通过以下方式进行:通过优选地施加蒸馏过程如热蒸馏或真空蒸馏、优选真

空蒸馏,去除一部分的该溶剂和可选地还有挥发物以增加固体聚合物浓度,进行该蒸馏过程直至获得期望的固体含量,优选地进行该蒸馏过程直至去除期望部分或全部的挥发性组分如挥发性溶剂和/或未反应的挥发性单体;

b.该干燥通过以下方式进行:使至少含有残余量的挥发物如剩余的溶剂和/或未反应单体等的该接枝聚合物经受去除该挥发物的手段,如使用辊筒的干燥、喷雾干燥器、真空干燥或冷冻干燥,优选-主要出于成本原因-喷雾干燥;以及可选地将这样的干燥方法步骤与团聚或制粒的手段组合以获得经团聚的或经制粒的接枝聚合物颗粒,这样的过程优选地选自喷雾-团聚、制粒或在流化床干燥器、喷雾-制粒装置等中干燥。

12.根据权利要求7至11中任一项所述的方法,其中,水的量是低的,优选地基于总溶剂低于5wt%、更优选地低于1wt%。

13.至少一种根据权利要求1至6中任一项所述的或者通过根据权利要求7至12中任一项所述的方法获得的或可获得的接枝聚合物在组合物,即,织物和家庭护理产品,清洁组合物,工业和机构清洁产品,化妆品或个人护理产品,油田配制品如原油破乳剂,用于油墨如喷墨油墨的颜料分散体,电镀产品,粘结性组合物,漆,油漆,农用化学配制品中的用途。

14.根据权利要求13所述的用途,其是在清洁组合物和/或织物和家庭护理产品、优选地用于织物和家庭护理的清洁组合物中的用途,该清洁组合物优选地是衣物洗涤剂配制品或洗餐具洗涤剂配制品,

可选地进一步包含至少一种酶,该至少一种酶优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、乳糖酶、果胶酸裂合酶、角质酶、脱氧核糖核酸酶、木聚糖酶、氧化还原酶、分散酶、甘露聚糖酶和过氧化物酶、以及前述类型中的至少两种的组合,优选地至少一种酶选自脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶,

其中该至少一种接枝聚合物以相对于这样的组合物或产品的总重量范围为约0.01%至约20%、优选地约0.05%至15%、更优选地约0.1%至约10%、并且最优选地约0.5%至约5%的量存在,并且

这样的产品或组合物进一步包含按重量计约1%至约70%的表面活性剂体系。

15.一种组合物,其是织物和家庭护理产品、清洁组合物、工业和机构清洁产品、化妆品或个人护理产品、油田配制品如原油破乳剂、用于油墨如喷墨油墨的颜料分散体、电镀产品、粘结性组合物、漆、油漆、农用化学配制品,优选地衣物洗涤剂、餐具洗涤组合物、清洁组合物和/或织物和家庭护理产品,各自含有至少一种根据权利要求1至6中任一项所述的或者通过根据权利要求7至12中任一项所述的方法获得的或可获得的接枝聚合物。

16.根据权利要求15所述的组合物,其进一步包含抗微生物剂,该抗微生物剂选自由2-苯氧基乙醇组成的组;优选地包含按该组合物的重量计范围为2ppm至5%的量的所述抗微生物剂;更优选地包含0.1%至2%的苯氧基乙醇。

17.根据权利要求15或16所述的组合物,其包含0.001%至3%、优选0.002%至1%、更优选0.01%至0.6%——各自按该组合物的重量计——的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。

18.一种保存根据权利要求15或17中任一项所述的组合物防止微生物污染或生长的方法,该方法包括将选自由2-苯氧基乙醇组成的组的抗微生物剂添加到该组合物中,该组合

物是包含水作为溶剂的水性组合物,使得该组合物优选地包含范围为按该组合物的重量计2ppm至5%、更优选地占0.1%至2%的量的苯氧基乙醇。

19.一种洗涤织物或清洁硬表面的方法,该方法包括用根据权利要求15或16中任一项所述的组合物处理织物或硬表面,其中该组合物包含4,4'-二氯2-羟基二苯基醚,优选地包含0.001%至3%、优选0.002%至1%、更优选0.01%至0.6%——各自按该组合物的重量计——的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。

可生物降解的接枝聚合物

[0001] 本发明涉及新颖的接枝聚合物,这些接枝聚合物包含作为接枝基质的聚合物主链(A),其上具有接枝的聚合物侧链(B)。这些聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地-但并非优选的-另外的单体(B2)的聚合获得,其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5。该聚合物主链(A)可通过环氧乙烷的聚合获得,并且其中该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn在500至5000之内。本发明进一步涉及一种用于获得这样的接枝聚合物的方法,该方法优选地通过自由基聚合进行。此外,本发明涉及这样的接枝聚合物在例如织物和家庭护理产品中的用途。本发明的另一个主题是织物和家庭护理产品本身,其含有这样的接枝聚合物。

[0002] 许多国家已经出台了禁止微塑料的举措,尤其是在化妆品产品中。除了禁止不溶性微塑料之外,还存在关于消费产品中所使用的可溶性聚合物的未来要求的激烈对话。因此,高度期望确认用于这样的应用的新的更好的可生物降解成分。这一问题对于通过基于仅碳主链(不含杂原子如氧的主链)的自由基聚合产生的聚合物而言非常严重,因为仅碳主链对微生物来说特别难降解。即使是具有工业重要性的具有聚乙二醇主链的自由基方式生产的接枝聚合物在废水中也仅示出有限的生物降解。然而,由本发明所描述的聚合物优选地通过自由基接枝聚合制备,并且与现有技术相比提供了增强的生物降解特性。

[0003] WO 2007/138053披露了基于水溶性聚环氧烷(A)作为接枝基质和通过乙烯基酯组分(B)的聚合所形成的侧链的两亲性接枝聚合物,所述聚合物具有<一个接枝位点/50个环氧烷单元的平均值和3 000至100 000的平均摩尔质量M。WO 2007/138053不含有关于其中披露的相应接枝聚合物的可生物降解度(也称为“生物降解”)的任何披露内容,也不含有如本发明所定义的接枝聚合物。

[0004] WO 03/042262涉及接枝聚合物,其包含(A)不具有单烯键式不饱和单元的聚合物接枝主链和(B)由各自包含含氮杂环的两种不同的单烯键式不饱和单体(B1)和(B2)的共聚物所形成的聚合物侧链,其中侧链(B)的比例总计为总聚合物的35wt%至55wt%。然而,根据WO 03/042262的接枝聚合物不是基于接枝到主链上的相应聚合物侧链中的乙烯基酯单体。除此之外,WO 03/042262不具有关于其中披露的接枝聚合物的可生物降解度的任何披露内容。

[0005] US-A 5,318,719涉及一类新颖的具有构建、抗成膜、分散和阈值晶体抑制特性的可生物降解的水溶性接枝共聚物,其包含(a)酸官能单体和可选地(b)与接枝至包含聚环氧烷和/或聚烷氧基化材料的可生物降解基材的(a)可共聚合的其他水溶性单烯键式不饱和单体。然而,US-A5,318,719要求所述接枝聚合物的相应侧链必须包含大量的酸官能单体,如丙烯酸或甲基丙烯酸。此种类型的酸单体在本发明的上下文中不可用。

[0006] US2019/0390142涉及包含接枝共聚物的织物护理组合物,该接枝共聚物可以由以下构成:(a)聚环氧烷,如聚环氧乙烷(PEG);(b)N-乙烯基吡咯烷酮(VP);以及(c)乙烯基酯,如乙酸乙烯酯。然而,US 2019/0390142并未披露如本发明需要的接枝聚合物。

[0007] WO 2020/005476披露了织物护理组合物,其包含接枝共聚物和所谓的处理辅助剂,该接枝共聚物包含作为主链的基于环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷的聚环氧烷、优选聚

环氧乙烷,以及作为该主链上的接枝侧链的N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基酯,并且其中主链和两种单体处于特定比率。

[0008] WO 2020/264077披露了含有酶与聚合物的组合的清洁组合物,这样的组合物适合于从弄脏的材料中去除污渍。

[0009] 此公开物披露了所谓的“悬浮接枝共聚物”,其选自由聚(乙酸乙烯酯)-g-聚(乙二醇)、聚(乙烯基吡咯烷酮)-聚(乙酸乙烯酯)-g-聚(乙二醇)、及其组合组成的组。然而,并未披露如本发明定义的接枝聚合物。

[0010] WO 0018375披露了药物组合物,其包含通过至少一种脂肪族C1-C24-羧酸的乙烯基酯在聚醚存在下的聚合获得的接枝聚合物,其中乙烯基酯优选地是乙酸乙烯酯。在最优选的形式中,该接枝聚合物由以下方式制备:将乙酸乙烯酯接枝在Mw为6000g/mol的PEG上以及其后将乙酸乙烯酯水解成醇(其然后将类似于由假想单体“乙烯基醇”获得的聚合物)。主要用途是在固体药物剂型如片剂等上形成涂层和膜。

[0011] 作为聚合物主链,WO 0018375中披露了聚醚,其具有在低于500000范围内、优选在300至100000范围内、特别优选在500至20000范围内、非常特别优选在800至15000g/mol范围内的数均分子量。进一步提及为有利的是使用环氧乙烷的均聚物或者环氧乙烷含量为按重量计40%至99%的共聚物并且因此在环氧乙烷聚合物中优选地使用40至100mol%的含量的环氧乙烷单元。据说适合作为这些共聚物的共聚单体的是环氧丙烷、环氧丁烷和/或环氧异丁烷,其中据说合适的实例是环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物,环氧乙烷和环氧丁烷的共聚物,以及环氧乙烷、环氧丙烷和至少一种环氧丁烷的共聚物。据称共聚物中的环氧乙烷含量优选地为40至99mol%,环氧丙烷含量为1至60mol%并且共聚物中的环氧丁烷含量为1至30mol%。据说不仅直链的而且支链的均聚物或共聚物可用作接枝的接枝基质。

[0012] 然而,在WO 0018375中例示的只有PEG 6000和9000,“聚乙二醇/聚丙二醇嵌段共聚物”(平均分子量为“约8000”)和“聚甘油”(平均分子量为“2200”)(全部以g/mol计)。五个实例仅使用乙酸乙烯酯,并且只有一个实例使用乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸甲酯作为单体。并未例示其他单体。所有实例都将聚合的乙酸乙烯酯单体的水解用作最终步骤。

[0013] 因此,WO 0018375中没有生产和表征如本发明要求保护的含有非水解的乙酸乙烯酯的聚合物。

[0014] 而且,WO 0018375中没有披露也没有要求保护如本发明需要的由低分子量聚环氧乙烷聚合物作为聚合物主链制成的特定接枝聚合物。

[0015] 该披露本身专注于仅包含中等至高分子量PEG的不同组合物,该PEG上接枝有乙酸乙烯酯并然后被水解为乙烯基醇以在药物应用中用作成膜聚合物。

[0016] WO 0018375中也没有披露如本文披露的这样的聚合物用于洗涤剂和清洁或织物护理应用的用途。此披露中完全没有提及这样的应用或用途。

[0017] 本发明的目的是提供新颖的接枝聚合物。此外,当用于组合物如清洁组合物时,这些新颖的接枝聚合物应当在可生物降解度和/或其洗涤行为方面具有有益特性。

[0018] 此目的通过包含以下的接枝聚合物实现:

[0019] (A)20%至95%的作为接枝基质的聚合物主链,

[0020] 该聚合物主链可通过环氧乙烷的聚合获得,

[0021] 其中该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn在500至5000之内,

[0022] 以及

[0023] (B)5％至80％的接枝到该聚合物主链上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)、和可选地至少一种其他单体(B2)的聚合获得,其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5。

[0024] (其中所有百分比作为相对于该接枝聚合物的总重量的重量百分比)。

[0025] 根据本发明的接枝聚合物可以用于例如清洁组合物和/或织物和家庭护理产品中。与根据现有技术的相应聚合物或接枝聚合物相比,它们产生在这样的组合物或产品中至少相当且优选地甚至改进的抗再沉积和清洁性能,例如在污物再沉积和污渍去除方面。除此之外,当用于这样的组合物或产品,例如清洁组合物和/或织物和家庭护理产品中时,根据本发明的接枝聚合物产生改进的可生物降解度。

[0026] 根据本发明的具有增强的生物降解的接枝聚合物可以有利地用于洗涤和清洁组合物中,其中它们尤其支持通过表面活性剂从纺织品或硬表面去除疏水性污物并且从而改进这些配制品的洗涤和清洁性能。此外,它们使去除的污物更好地分散在洗涤液或清洁液中,并且防止其再沉积到洗涤过或清洁过的材料的表面上。

[0027] 如本文所用,当在权利要求中使用时,冠词“一个/一种(a/an)”应理解为意指被要求保护或描述的一个/种或多个/种。如本文所用,术语“包括(include(s))”和“包括(including)”意指非限制性的。

[0028] 本披露的组合物可以“包含/包括(comprise)”(即含有其他成分)本披露的组分、“基本上由本披露的组分组成”(主要或几乎仅包含所提及的成分和仅以非常少量的其他成分,主要仅作为杂质)或“由本披露的组分组成”(即仅含有所提及的成分并且另外可以仅含有在技术环境中不可避免的杂质,优选地仅含有这些成分)。

[0029] 类似地,本文可以使用术语“基本上不含……(substantially free of)”或“基本上不含……(substantially free from)”或“基本上不(含有/包含)……”;这意味着所指示的材料以非有意添加至组合物中以形成其一部分的非常小的量,或者,优选地,不以分析可检测的水平存在。其意指包括其中所指示的材料仅作为杂质存在于有意包括的其他材料之一中的组合物。如果有的话,所指示的材料可以以组合物的按重量计小于1％、或甚至小于0.1％、或甚至远小于0.01％、或甚至0％的水平存在。

[0030] 如本文所用的术语“约”涵盖所提及的确切数字“X”,例如“约X％”等,以及X的小变化,包括偏离X-5％至+5％(对于该计算,X设置为100％)、优选地-2％至+2％、更优选地-1％至+1％、甚至更优选地-0.5％至+0.5％和更小的变化。当然,如果给定的值X本身已经是“100％”(如针对纯度等),则术语“约”可以清楚地并因此的确仅意指其小于“100”的偏差。

[0031] 短语“织物护理组合物”意指包括用于处理织物所设计的组合物和配制品。这样的组合物包括但不限于衣物清洁组合物和洗涤剂、织物柔顺组合物、织物增强组合物、织物洁净组合物、衣物预洗剂、衣物预处理剂、洗衣添加剂、喷雾产品、干燥清洁剂或组合物、衣物漂洗添加剂、洗涤添加剂、漂洗后织物处理剂、熨烫助剂、单位剂量配制品、迟延递送配制品、多孔基材或非织造片材上或中包含的洗涤剂、以及鉴于本文的传授内容对本领域技术人员可以显而易见并且下文在描述组合物时详述的其他合适形式。这样的组合物可以用作预洗涤处理剂、后洗涤处理剂,或者可以在洗涤操作的漂洗或洗涤循环期间添加,并且如下文在描述本发明接枝聚合物和包含这样的接枝聚合物的组合物的用途和应用时进一步详

述。

[0032] 除非另有说明,否则所有组分或组合物水平是指该组分或组合物的活性部分,并且不包括可能存在于这样的组分或组合物的可商购来源中的杂质,例如,残余溶剂或副产物。

[0033] 除非另有说明,否则本文的所有温度均以摄氏度(℃)为单位。除非另有规定,否则本文的所有测量均在20℃下和在大气压下进行。在本披露的所有实施例中,除非另有具体说明,否则所有百分比均按总组合物的重量计。除非另有具体说明,否则所有比率均是重量比。

[0034] 接枝聚合物

[0035] 因此,本发明的第一主题涉及一种接枝聚合物,其包含:

[0036] (A)20%至95%、优选地30%至90%、更优选地40%至85%、最优选地50%至80%的作为接枝基质的聚合物主链,

[0037] 该聚合物主链可通过环氧乙烷的聚合获得,

[0038] 其中该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn在500至5000之内、优选不超过3500、更优选地不超过3000、甚至更优选地不超过2500、并且最优选地不超过2000,如不超过1800,和

[0039] (B)5%至80%、优选地10%至70%、更优选地15%至60%、最优选地20%至50%的接枝到该聚合物主链上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)、和可选地至少一种其他单体(B2)的聚合获得,其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1,并且-最优选地-基本上不存在单体(B2)。

[0040] (其中所有百分比作为相对于该接枝聚合物的总重量的重量百分比)。

[0041] 如本发明例示的接枝聚合物中聚合物主链(A)相对于聚合物侧链(B)的比率可以不限于特定值;原则上可以使用本领域技术人员已知的任何比率。然而,当使用如之前详述的比率时,获得了良好的结果。

[0042] 聚合物主链(A)本身以及用于产生这样的共聚物主链的方法是本领域技术人员已知的。这样的方法典型地是使用已知手段的环氧乙烷聚合。

[0043] 因此,在本发明中使用的合适的聚合物主链(A)可以容易地通过标准烷氧基化聚合方法使用环氧乙烷获得。

[0044] 在可替代的实施例中,本发明还涵盖一种接枝聚合物,其包含:

[0045] (A)作为接枝基质的聚合物主链,该聚合物主链可通过环氧乙烷的聚合获得,

[0046] 以及

[0047] (B)接枝到该聚合物主链上的聚合物侧链,其中所述聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)、和可选地至少一种其他单体(B2)的聚合获得,其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1,并且

[0048] 其中公式

[0049] P=[该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn]×[基于总聚合物重量的聚合物侧链(B)的量的百分比,其中聚合物重量被设定为“1”并且该(B)的量的百分比为其分数]

[0050] 的乘积在50至1500范围内、优选地不超过1200、更优选地不超过1000、甚至更优选地不超过800、并且最优选地不超过600如不超过400、或甚至不超过300、并且

[0051] 优选地至少100、并且更优选地至少120。

[0052] 根据本发明的接枝聚合物优选地具有低多分散性。

[0053] 优选的是,本发明的和/或如之前详述的接枝聚合物具有<5、优选地<3.5、更优选地<3并且最优选地在1.0至2.5的范围内的多分散性M_w/M_n(其中M_w=重均分子量并且M_n=数均分子量;其中多分散性不含单位[g/mol/g/mol])。M_w和/或M_n的相应值可以如以下实验部分中所描述的确定。

[0054] 关于先前实施例的和/或如之前详述的接枝聚合物,进一步优选的是聚合没有使用单体(B2)来获得侧链(B)。

[0055] 根据本发明的和/或如之前详述的接枝聚合物中所含有的聚合物主链(A)可以在主链的相应端基处封端或不封端(未封端)。因此,在本发明中,可能的是共聚物主链(A)可选地在一个或两个端基处封端,优选地共聚物主链(A)在两个端基处都不封端。封端通过C_1-C_{25}-烷基、优选地C1至C4-基团完成。

[0056] 关于根据本发明的接枝聚合物中所含有的聚合物侧链(B),优选的是聚合物侧链(B)通过至少一种乙烯基酯单体(B1)的自由基聚合获得。

[0057] 作为乙烯基酯单体(B1),选择了乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯中的至少一种。除所提及的至少一种乙烯基酯单体(B1)之外,可以使用本领域技术人员已知的另外的乙烯基酯单体(B1),如戊酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、和/或苯甲酸乙烯酯。

[0058] 在可选的另外的单体(B2)用于制备根据本发明的接枝聚合物中的聚合物侧链(B)的情况下,必须的乙烯基酯单体(B1)相对于所述另外的单体(B2)的比率原则上可以具有本领域技术人员已知的任何值。乙烯基酯单体(B1)的量通常不小于按重量计1%(相对于(B1)和(B2)的总和)。

[0059] 然而,在优选实施例中,本发明的和/或如之前详述的接枝聚合物包含聚合物侧链(B),其通过至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地至少一种其他单体(B2)在聚合物主链(A)的存在下的自由基聚合获得或可获得,

[0060] 其中乙烯基酯单体(B1)的总量的至少10重量百分比选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少60、更优选地至少70、甚至更优选地至少80、甚至更优选地至少90重量百分比、并且最优选地基本上仅(即约100wt%或甚至100wt%)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所使用的乙烯基酯单体B1的总重量),

[0061] 并且其中优选地基本上不使用其他单体(B2)。

[0062] 更甚于此,在甚至更优选的实施例中,本发明的和/或如之前详述的接枝聚合物包含

[0063] (A)20%至95%、优选地30%至90%、更优选地40%至85%、最优选地50%至80%的作为接枝基质的聚合物主链,

[0064] 该聚合物主链可通过环氧乙烷的聚合获得,

[0065] 其中该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn在500至5000之内、优选不超过3500、更优选地不超过3000、甚至更优选地不超过2500、并且最优选地不超过2000,如不超过1800,

[0066] 以及

[0067] (B)5％至80％、优选地10％至70％、更优选地15％至60％、最优选地20％至50％的接枝到该聚合物主链上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)、和可选地至少一种其他单体(B2)的聚合获得,其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1,

[0068] (其中所有百分比作为相对于该接枝聚合物的总重量的重量百分比),

[0069] 其中至少一种乙烯基酯单体(B1)的总量的至少10重量百分比选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少60、更优选地至少70、甚至更优选地至少80、甚至更优选地至少90重量百分比、并且最优选地基本上仅(即约100wt％或甚至100wt％)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所使用的乙烯基酯单体B1的总重量),

[0070] 并且其中-更优选地-基本上不使用其他单体(B2)。

[0071] 在可替代的(对于前述实施例)更优选的实施例中,本发明的和/或如之前详述的接枝聚合物包含

[0072] (A)作为接枝基质的聚合物主链(A),

[0073] 该聚合物主链可通过环氧乙烷的聚合获得,

[0074] 以及

[0075] (B)接枝到该聚合物主链上的聚合物侧链,其中所述聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)、和可选地至少一种其他单体(B2)的聚合获得,其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1,并且

[0076] 其中公式

[0077] P＝[该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn]×[基于总聚合物重量的聚合物侧链(B)的量的百分比,其中聚合物重量被设定为“1”并且该(B)的量的百分比为其分数]

[0078] 的乘积在50至1500范围内、优选地不超过1200、更优选地不超过1000、甚至更优选地不超过800、并且最优选地不超过600如不超过400、或甚至不超过300、并且

[0079] 优选地至少100、并且更优选地至少120,

[0080] 其中至少一种乙烯基酯单体(B1)的总量的至少10重量百分比选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少60、更优选地至少70、甚至更优选地至少80、甚至更优选地至少90重量百分比、并且最优选地基本上仅(即约100wt％或甚至100wt％)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所使用的乙烯基酯单体B1的总重量),

[0081] 并且其中-更优选地-基本上不使用其他单体(B2)。

[0082] 本发明的接枝聚合物可以含有一定量的由乙烯基酯制成的未接枝聚合物(“未接枝侧链”),例如在仅使用乙酸乙烯酯的情况下,聚乙酸乙烯酯,和/或-当使用另外的单体时-乙烯基酯与其他单体的均聚物和共聚物。取决于反应条件,这样的未接枝的乙烯基酯-均聚物和共聚物的量可以是高或低的,但优选地被降低并且因此是低的。通过该降低,接枝侧链的量优选地被增加。这样的降低可以通过合适的反应条件来实现,如乙烯基酯和自由基引发剂的剂量及其相对量,并且还与存在的主链的量有关。这对于本领域技术人员通常是众所周知的。

[0083] 本发明的接枝聚合物可以通过它们的接枝程度(聚合物主链(A)上聚合物侧链(B)的接枝位点的数目)进行表征。取决于反应条件,接枝程度可以是高或低的。优选地,接枝程度是低至中等的、更优选地低的。在这方面“低”意指存在统计上小于2个接枝位点/50个环氧烷单元。

[0084] 接枝程度和未接枝聚合物的量的这种调节可以用于优化特定感兴趣领域中的性能,例如某些(例如洗涤剂-)配制品、应用领域或期望的清洁等性能。

[0085] 在本发明的另一个-非优选的-实施例中,根据本发明的接枝聚合物的聚合物侧链(B)在获得接枝聚合物本身之后完全地或-更优选的-至少部分地水解。这意味着接枝聚合物的聚合物侧链(B)的完全或至少部分水解是在聚合物侧链(B)的聚合过程完成之后进行的。

[0086] 由于根据本发明的接枝聚合物的聚合物侧链(B)的这种完全或至少部分的水解,来源自至少一种乙烯基酯单体(B1)的相应侧链单元在聚合物侧链(B)中从相应的酯官能团变为醇官能团。必须注意到,由于稳定性方面,对应的乙烯基醇不适合在聚合物侧链(B)的聚合过程中用作单体。为了在根据本发明的接枝聚合物的聚合物侧链(B)中获得醇官能团(羟基取代基),醇官能团典型地通过将侧链的酯官能团水解来引入。

[0087] 从理论的角度来看,聚合物侧链(B)的每个酯官能团都可以被醇官能团(羟基)代替。在这样的情况下,聚合物侧链是完全地水解的(“皂化的”)。

[0088] 水解可以通过本领域技术人员已知的任何方法进行。例如,水解可以通过添加合适的碱,如氢氧化钠或氢氧化钾来诱导。

[0089] 然而,在本发明的此实施例中,优选的是聚合物侧链(B)的水解仅部分地进行,例如到最高达20wt%、40wt%或60wt%(相对于聚合物侧链的总重量)的程度。在此实施例中,甚至更优选的是聚合物侧链(B)在聚合后完全地或部分地水解,优选地到相对于聚合中使用的至少一种乙烯基酯单体(B1)的量最高达50%的程度。

[0090] 然而,在本发明的最优选的实施例中,聚合物侧链(B)在聚合后不水解。

[0091] 优选的是,在本发明的和/或如之前详述的接枝聚合物中,除如以上结合至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地存在的另外的单体(B2)所定义的那些之外,用于获得聚合物侧链(B)的相应聚合方法中不使用其他单体。然而,如果存在除根据(B1)和可选地(B2)的单体之外的任何另外的聚合物单体,则这样的单体(除了B1和B2之外)以用于获得聚合物侧链(B)的单体的总量的小于1%的量存在。优选地,所述的额外的单体的量为按重量计小于0.5%、甚至更优选地按重量计小于0.01%,最优选地,除单体(B1)和可选地(B2)之外,完全不存在任何额外的单体。

[0092] 在其更优选实施例中,单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、

更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1;甚至还更优选地,单体(B2)还以用于获得聚合物侧链(B)的单体的总量的小于1%的量存在。甚至更优选地,单体(B2)的量为按重量计小于0.5%、甚至更优选地按重量计小于0.01%,最优选地,除单体(B1)之外,基本上不存在单体(B2)。

[0093] 单体(B2)原则上可以是与乙烯基酯单体(B1)可聚合的任何单体。

[0094] 在本发明中,特别优选的是,不使用包含酸官能团的单体。特别地,用于获得根据本发明的接枝聚合物的聚合物侧链(B)的单体不包含任何酸官能单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、乙烯基-乙酸或丙烯酰氧基-丙酸等。

[0095] 本发明的聚合物具有以下特性中的至少一种、优选地两种或更多种,以成功地被用于针对本发明的各种应用领域中:

[0096] a)一定水平的可生物降解度,当根据OECD301F测试时,接枝聚合物的这样的可生物降解度为在28天内至少30%、优选地至少35%、甚至更优选地至少40%如至少45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%或85%(测量方法参见实验部分)。

[0097] b)这些聚合物的一定程度的水-溶解度,以能够在典型地存在于如通常针对本发明的应用领域中的水性环境内采用这些聚合物。优选地,本发明的聚合物应当在水性配制品的环境中展现出中等至良好、更优选地非常良好的溶解度,如典型地在用于各种配制品,例如餐具洗涤、自动餐具洗涤、硬表面清洁、织物清洁、织物护理、化妆品配制品等的这样的领域中使用的环境中。

[0098] c)这些聚合物溶液的粘度应当使得聚合物的固体浓度相当高,以便在生产中和之后处理并且提供给使用者,其可以例如作为"纯"(则典型地液体)产品,溶解在溶剂中,典型地含有水和有机溶剂、仅水或仅有机溶剂的水性溶液,这样的聚合物或聚合物溶液的粘度在允许典型技术工艺步骤(如浇注、泵送、定量给料等)的范围内。因此,在优选地至少10wt%、更优选地至少20wt%并且甚至更优选地至少40wt%并且最优选地至少50wt%如至少60wt%、70wt%、80wt%或甚至90wt%的聚合物浓度(基于溶液中聚合物的总固体含量,如由聚合物溶液的总重量中干燥聚合物的重量百分比所定义的)下,这些粘度应当优选地在约最高达小于4000mPas、更优选地最高达3500mPas、甚至更优选地最高达3000mPas的范围内,如最高达4500、3750、3250、2750或甚至2600或低于如2500、2000、1750、1500、1250、1000、750、500、250、200、150、或100mPas。粘度可以在25℃下或在升高的温度(例如50℃或甚至60℃的温度)下测量。通过该方式,可以在商业规模上适当处理聚合物溶液。当然,显而易见的是,取决于所添加的溶剂的量,当溶剂的量增加时,粘度更低,反之亦然,因此允许在期望的情况下进行调节。还显而易见的是,所测量的粘度取决于其被测量时的温度,例如当在更低温度下测量时,具有例如80wt%的给定固体含量的给定聚合物的粘度将更高,并且当在更高温度下测量时,粘度将更低。在优选实施例中,固体含量在70与99wt%之间、更优选地在75与85wt%之间,除了所制备的聚合物之外,不添加额外的溶剂。在更优选的实施例中,当在60℃下测量时,固体含量在70与99wt%之间、更优选地在75与95wt%之间,除了所制备的聚合物之外,不添加额外的溶剂,并且粘度低于3000mPas、更优选地3250、或甚至低于2750、2600、2500、2000、1750、1500、1250、1000、750、500或甚至250mPas。粘度可以如通常针对这样的聚合物所已知的、优选地如以下在实验部分所描述的确定。

[0099] 为了实现这些要求a)、b)和/或c),可以就如何实现本发明的聚合物的这样的特性

给出以下指导：

[0100] 在以下条件中的至少一种的情况下，可生物降解度通常增加：

[0101] • 与更高分子量相比，聚合物主链(A)的分子量更低；

[0102] • 与更高重量百分比相比，被接枝到主链上的聚合物侧链(单体B)的重量百分比更低。

[0103] 当然，作为另外的标准，需要评价特定聚合物的单独性能，并且从而对特定应用领域中的每种单独配制品分等级。由于本发明的聚合物的广泛有用性，详尽的概述是不可能的，但是本说明书和实例给出了关于如何制备和选择具有期望特性的可用聚合物以及如何将这些特性调整至期望需求的指导。家庭护理并且尤其是织物护理领域的一个这样的标准，当然是在洗涤时的性能，例如使展现出某些材料污渍的某种材料经受所界定的洗涤程序。

[0104] 这些实例为织物洗涤的应用(即织物护理的通用领域)提供了一些指导。

[0105] 取决于对展现出界定的生物降解程度、水溶解度和粘度(即处理特性)的聚合物的单独需求，本文的通用和特定教导-不旨在限于所给出的具体实例-将指导如何获得这样的聚合物。

[0106] 方法

[0107] 本发明的另一个主题是一种用于制备如以上在各种实施例及其变体中所描述的本发明的接枝聚合物的方法。在用于获得至少一种根据本发明的接枝聚合物的此方法中，至少一种单体(B1)和可选地另外的单体(B2)在至少一种聚合物主链(A)的存在下聚合。

[0108] 必须注意的是，接枝方法本身(其中聚合物主链，如聚合物主链(A)，用聚合物侧链接枝)是本领域技术人员已知的。技术人员在这方面已知的任何方法都可以在本发明中使用。

[0109] 在本发明的方法中，优选的是通过自由基聚合获得聚合物侧链(B)。

[0110] 自由基聚合本身也是技术人员已知的。本领域技术人员还知晓，本发明的方法可以在自由基形成引发剂(C)和/或至少一种溶剂(D)的存在下进行。技术人员知晓相应的组分本身。

[0111] 如本发明的上下文内所使用的术语“自由基聚合”除了自由基聚合之外还包含其变体，如可控自由基聚合。合适的控制机制是各自对于技术人员已知的RAFT、NMP或ATRP，包括合适的控制剂。

[0112] 在优选实施例中，用来生产本发明的和/或如之前详述的接枝聚合物的方法包括至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地至少一种另外的单体(B2)在至少一种聚合物主链(A)、自由基形成引发剂(C)和(如果期望的话)基于组分(A)、(B1)、可选地(B2)、和(C)的总和最高达按重量计50％的至少一种有机溶剂(D)的存在下在该引发剂(C)具有40至500min的分解半衰期的平均聚合温度下的聚合，其方式为使得未转化接枝单体(B1)和可选的单体(B2)和引发剂(C)在反应混合物中的分数相对于该共聚物主链(A)持续地保持为数量不足。在优选实施例中，不使用单体(B2)。

[0113] 在每种情况下基于聚合物侧链(B)，(自由基形成)引发剂(C)的量优选地为按重量计0.1％至5％、特别是按重量计0.3％至3.5％。

[0114] 对于根据本发明的方法，优选的是在平均聚合温度下存在的自由基的稳态浓度基

本上恒定,并且接枝单体(B1)或(B2)在反应混合物中仅恒定地以低浓度(例如总计不超过按重量计5%)存在。这允许反应是受控制的,并且可以以受控的方式以期望的低多分散性制备接枝聚合物。

[0115] 然而,为了确保安全的温度控制-尤其当聚合在高固体浓度下或以大量的方式开始和/或开始于从一开始就存在的大量单体时-可取的并且因此优选的是使用额外且有效的措施来控制温度。这可以通过外部和/或内部冷却来完成;这样的冷却可以通过内部或外部冷却器(如热交换器)、或者在溶剂的沸腾温度下或溶剂混合物在给定的温度/压力-组合下工作时使用回流冷凝器来完成。

[0116] 相同的措施当然可以用于之前提及的优选实施例,其中在延长的时间段内添加单体,并且因此反应体积中的单体浓度随着时间的推移持续地是低的。

[0117] 然而,在这样的条件下,温度控制通常不是关键点,因为温度也至少部分地通过控制自由基浓度和可聚合单体的可用量由聚合反应的进展来控制。当然,这取决于聚合反应的规模,当该规模变得足够大以至于聚合混合物的体积与表面的比率变得非常大时,如前所述的这样的额外的冷却对于两种变体-分批反应或批量反应,其具有从一开始就存在的大量单体,或具有典型地恒定低单体浓度的半连续或连续聚合反应-而言可能是必要的。

[0118] 然而,这对于商业规模聚合领域的技术人员是众所周知的,并且因此可以适应于这些需求。

[0119] 术语“平均聚合温度”在此旨在意指,尽管该方法基本上是等温的,但由于反应的放热性,可能存在温度变化,其优选地保持在+/-10℃的范围内、更优选地+/-5℃的范围内。

[0120] 根据本发明,(自由基形成)引发剂(C)在平均聚合温度下应当具有40至500min、优选地50至400min并且更优选地60至300min的分解半衰期。

[0121] 根据本发明,有利地以使得反应混合物中存在低且基本上恒定浓度的未分解引发剂和接枝单体(B1)和/或(B2)的方式添加引发剂(C)和接枝单体(B1)和/或(B2)。基于单体添加期间所计量的引发剂的总量,未分解引发剂在整个反应混合物中的比例优选地是按重量计≤15%,特别是按重量计≤10%。

[0122] 在更优选的实施例中,该方法包括至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地至少一种其他单体(B2)在至少一种聚合物主链(A)、自由基形成引发剂(C)和(如果期望的话)基于组分(A)、(B1)、可选的(B2)、和(C)的总和按重量计最高达50%的至少一种有机溶剂(D)的存在下在该引发剂(C)具有40至500min的分解半衰期的平均聚合温度下的聚合,其方式为使得未转化接枝单体(B1)和可选的(B2)和引发剂(C)在反应混合物中的分数相对于该聚合物主链(A)持续地保持为数量不足,其中优选地乙烯基酯单体(B1)的总量的至少10重量百分比选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少60、更优选地至少70、甚至更优选地至少80、甚至更优选地至少90重量百分比、并且最优选地基本上仅(即约100wt%或甚至100wt%)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所使用的乙烯基酯单体B1的总重量),并且其中-如果存在(B2)的话-可选的单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1。

[0123] 在之前前述实施例的甚至更优选实施例中,除单体(B1)之外,基本上不使用单体

(B2)。

[0124] 平均聚合温度适当地在50℃至140℃、优选地60℃至120℃并且更优选地65℃至110℃的范围内。

[0125] 其分解半衰期在50℃至140℃的温度范围内是20至500min的合适引发剂(C)的实例是:

[0126] -叔-C_4-C_{12}-烷基氢过氧化物和叔-(C_9-C_{12}-芳烷基)氢过氧化物的O-C_2-C_{12}-酰化衍生物,如过氧乙酸叔丁酯、单过氧马来酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧新戊酸叔丁酯、过氧新庚酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过氧新癸酸叔戊酯、过氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧新癸酸枯酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔戊酯和二过氧邻苯二甲酸二叔丁酯;

[0127] -叔-C_8-C_{14}-亚烷基双过氧化物的二-O-C_4-C_{12}-酰化衍生物,如2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧)己烷和1,3-二(2-新癸酰基过氧异丙基)苯;

[0128] -二(C_2-C_{12}-烷酰基)和二苯甲酰基过氧化物,如过氧化二乙酰、过氧化二丙酰、过氧化二琥珀酰、过氧化二辛酰、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、过氧化二(4-氯苯甲酰)和过氧化二(2,4-二氯苯甲酰);

[0129] -叔-C_4-C_5-烷基过氧(C_4-C_{12}-烷基)碳酸酯,如叔戊基过氧(2-乙基己基)碳酸酯;

[0130] -过氧二碳酸二(C_2-C_{12}-烷基)酯,如过氧二碳酸二(正丁基)酯和过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯。

[0131] 取决于平均聚合温度,特别合适的引发剂(C)的实例是:

[0132] -在50℃至60℃的平均聚合温度下:

[0133] 过氧新庚酸叔丁酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧新癸酸叔戊酯、过氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧新癸酸枯酯、1,3-二(2-新癸酰基过氧异丙基)苯、过氧二碳酸二(正丁基)酯和过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯;

[0134] -在60℃至70℃的平均聚合温度下:

[0135] 过氧新戊酸叔丁酯、过氧新庚酸叔丁酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新戊酸叔戊酯和过氧化二(2,4-二氯苯甲酰);

[0136] -在70℃至80℃的平均聚合温度下:

[0137] 过氧新戊酸叔丁酯、过氧新庚酸叔丁酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧化二丙酰、过氧化二辛酰、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)和2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷;

[0138] -在80℃至90℃的平均聚合温度下:

[0139] 过氧异丁酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化二丙酰、过氧化二辛酰、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)、过氧化二苯甲酰和过氧化二(4-甲基苯甲酰);

[0140] -在90℃至100℃的平均聚合温度下:

[0141] 过氧异丁酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、单过氧马来酸叔丁酯、过氧-2-乙基

己酸叔戊酯、过氧化二苯甲酰和过氧化二(4-甲基苯甲酰)；

[0142] -在100℃至110℃的平均聚合温度下：

[0143] 单过氧马来酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯和过氧(2-乙基己基)碳酸叔戊酯；

[0144] -在110℃至120℃的平均聚合温度下：

[0145] 单过氧马来酸叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯和过氧(2-乙基己基)碳酸叔戊酯。

[0146] 优选的引发剂(C)是叔-C_4-C_5-烷基氢过氧化物的O-C_4-C_{12}-酰化衍生物，特别优选考虑的是过氧新戊酸叔丁酯和过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0147] 特别有利的聚合条件可以通过精确调节引发剂(C)和聚合温度毫不费力地建立。例如，在使用过氧新戊酸叔丁酯的情况下，优选的平均聚合温度是60℃至80℃，并且，在使用过氧-2-乙基己酸叔丁酯的情况下，是80℃至100℃。

[0148] 本发明聚合反应可以在(优选地少量的)有机溶剂(D)的存在下进行。当然也可以使用不同溶剂(D)的混合物。优先考虑使用水溶性或水混溶性溶剂。

[0149] 当使用溶剂(D)作为稀释剂时，在每种情况下基于组分(A)、(B1)、可选地(B2)、和(C)的总和，通常使用按重量计1％至40％、优选地按重量计1％至35％、更优选地按重量计1.5％至30％、最优选地按重量计2％至25％。

[0150] 合适的溶剂(D)的实例包括：

[0151] -一元醇，优选地脂族C_1-C_{16}-醇、更优选地脂族C_2-C_{12}-醇、最优选地C_2-C_4-醇，如乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、仲丁醇和叔丁醇；

[0152] -多元醇，优选地C_2-C_{10}-二醇、更优选地C_2-C_6-二醇、最优选地C_2-C_4-亚烷基二醇，如乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇；

[0153] -亚烷基二醇醚，优选地亚烷基二醇单(C_1-C_{12}-烷基)醚和亚烷基二醇二(C_1-C_6-烷基)醚、更优选地亚烷基二醇单-和二(C_1-C_2-烷基)醚、最优选地亚烷基二醇单(C_1-C_2-烷基)醚，如乙二醇单甲基醚和-乙基醚以及丙二醇单甲基醚和-乙基醚；

[0154] -聚亚烷基二醇、优选具有2-20个C_2-C_4-亚烷基二醇单元的聚(C_2-C_4-亚烷基)二醇、更优选具有2-20个乙二醇单元的聚乙二醇和具有2-10个丙二醇单元的聚丙二醇、最优选具有2-15个乙二醇单元的聚乙二醇和具有2-4个丙二醇单元的聚丙二醇，如二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇和三丙二醇；

[0155] -聚亚烷基二醇单醚，优选地具有2-20个亚烷基二醇单元的聚(C_2-C_4-亚烷基)二醇单(C_1-C_{25}-烷基)醚、更优选地具有2-20个亚烷基二醇单元的聚(C_2-C_4-亚烷基)二醇单(C_1-C_{20}-烷基)醚、最优选地具有3-20个亚烷基二醇单元的聚(C_2-C_3-亚烷基)二醇单(C_1-C_{16}-烷基)醚；

[0156] -羧酸酯，优选地C_1-C_6-羧酸的C_1-C_8-烷基酯、更优选地C_1-C_3-羧酸的C_1-C_4-烷基酯、最优选地C_2-C_3-羧酸的C_2-C_4-烷基酯，如乙酸乙酯和丙酸乙酯；

[0157] -优选地具有3至10个碳原子的脂族酮，如丙酮、甲乙酮、二乙酮和环己酮；

[0158] -环状醚、特别是四氢呋喃。

[0159] 溶剂(D)有利地是那些溶剂，其也被用于配制供使用的本发明的接枝聚合物(例如在洗涤和清洁组合物中)，并且因此可以保留在聚合产物中。

[0160] 这些溶剂的优选实例是具有2-15个乙二醇单元的聚乙二醇、具有2-6个丙二醇单

元的聚丙二醇以及特别是C_6-C_8-醇的烷氧基化产物(亚烷基二醇单烷基醚和聚亚烷基二醇单烷基醚)。

[0161] 在此特别优选考虑具有高支化度的C_8-C_{16}-醇的烷氧基化产物,其允许配制在40℃-70℃下自由流动并且在相对低的粘度下具有非常低的聚合物含量的聚合物混合物。支链可以存在于醇的烷基链中和/或聚烷氧基化物部分中(至少一种环氧丙烷、环氧丁烷或环氧异丁烷单元的共聚合)。这些烷氧基化产物的特别合适的实例是用1-15mol的环氧乙烷烷氧基化的2-乙基己醇或2-丙基庚醇、用1-15mol的环氧乙烷和1-3mol的环氧丙烷烷氧基化的C_{13}/C_{15}氧代醇或C_{12}/C_{14}或C_{16}/C_{18}脂肪醇,优选考虑的是用1-15mol的环氧乙烷和1-3mol的环氧丙烷烷氧基化的2-丙基庚醇。

[0162] 在可替代的实施例中,使用至少一种有机溶剂和水的混合物进行聚合。

[0163] 在另外的可替代的实施例中,使用水作为(D)进行聚合。

[0164] 自由基引发剂(C)优选地以在之前提及的溶剂之一中的浓缩溶液的形式使用。当然,浓度取决于自由基引发剂的溶解度。优选的是,浓度尽可能高以允许将尽可能少的有机溶剂引入聚合反应中。在引发剂可溶于水并且因此水用作用于引入引发剂的溶剂的情况下,从残余水量的角度来看浓度并不重要。

[0165] 在优选实施例中,水的量是低的,优选地基于总溶剂低于5wt%、更优选地低于1%。

[0166] 在根据本发明的方法中,通常将聚合物主链(A)、接枝单体(B1)和(如果适当的话)(B2)、引发剂(C)以及(如果适当的话)溶剂(D)在反应器中加热至所选择的平均聚合温度。

[0167] 根据本发明,聚合以这样的方式进行,即,使得过量的聚合物(聚合物主链(A)和所形成的接枝聚合物(B))持续地存在于反应器中。聚合物与未接枝单体和引发剂的定量比率通常是≥10:1、优选地≥15:1并且更优选地≥20:1。

[0168] 根据本发明的聚合方法原则上可以在各种反应器类型中进行。

[0169] 所使用的反应器优选地是搅拌罐,其中最初将聚合物主链(A)(如果适当的话)与接枝单体(B1)或接枝单体(B2)、引发剂(C)和溶剂(D)的特定总量的按重量计通常最高达15%的部分一起完全地或部分地装入并且加热至聚合温度,并且将剩余量的(B)、(C)和(如果适当的话)(D)计量入内,优选地单独计量入内。将剩余量的(B)、(C)和(如果适当的话)(D)优选地经≥2h、更优选地≥4h并且最优选地≥5h的时间段计量入内。

[0170] 在特别优选的、基本上无溶剂的方法变体的情况下,最初将全部量的聚合物主链(A)作为熔体装入,并且将接枝单体(B1)和(如果适当的话)(B2)以及还有优选地呈在这些溶剂(D)之一中的按重量计10%至50%溶液的形式存在的引发剂(C)计量入内,控制温度使得所选择的聚合温度在聚合期间平均维持在尤其是+/-10℃、特别是+/-5℃的范围内。

[0171] 在进一步特别优选的低溶剂方法变体中,除了在聚合期间将溶剂(D)计量入内以便限制反应混合物的粘度之外,程序如以上所描述。也可以仅在稍后的时间通过后期聚合(advanced polymerization)以计量添加溶剂开始,或将其分批添加。

[0172] 可以在标准压力下或在减压或升压下进行聚合。当超过在所选择的压力下所使用的单体(B1)或(B2)或任何稀释剂(D)的沸点时,聚合在回流冷却下进行。

[0173] 可以在主聚合反应之后增加后聚合方法步骤。为此,可以经0.5小时和典型地最高达3小时、优选地约1至2小时、更优选地约1小时的时间段(然而这样的持续时间还取决于反

应器的规模)添加另外量的引发剂(溶解在溶剂中),其中自由基引发剂和用于引发剂的溶剂典型地-并且优选地-与用于主聚合反应的引发剂和溶剂相同。当然也可以使用不同的自由基引发剂和/或不同的溶剂。

[0174] 后聚合方法步骤的温度可以与主聚合反应中的温度相同(这在本发明中是优选的),或者可以升高。在升高的情况下,其典型地可以高出约5℃至40℃、优选地10℃至20℃。

[0175] 在后聚合与主聚合之间可以等待一定的时间段,其中主聚合反应继续进行,然后通过开始添加另外的自由基引发剂开始后聚合反应。

[0176] 对于具有在大气压下大约小于110℃-120℃的沸点的溶剂,这样的溶剂可以-作为纯化步骤-通过全部在环境压力或减压下热蒸馏或真空蒸馏或者用气体如水蒸气或氮气汽提(如用由水制得的水蒸气汽提)、优选真空蒸馏来部分地或基本上完全地去除,而更高沸点的溶剂将通常留在所获得的聚合物产物中。当巯基乙醇用作链转移调节剂时,水蒸气蒸馏是优选的纯化步骤。因此,较高沸点溶剂像1-甲氧基-2-丙醇、1,2-丙二醇和三丙二醇将留在聚合物产物中,并且因此当这样的溶剂仅用于引入引发剂时,它们的量应该通过使用尽可能高的浓度的自由基引发剂而尽可能地最小化,除非这样的溶剂还形成其中将使用接枝聚合物的配制品的一部分。

[0177] 也可以使本发明的接枝聚合物,即从方法获得的聚合物溶液,经受浓缩或干燥的手段。

[0178] 所获得的接枝聚合物溶液可以通过去除一种或多种溶剂的一部分来浓缩以增加固体聚合物浓度。这可以通过蒸馏过程来实现,如热蒸馏或真空蒸馏,其进行直到达到期望的固体含量。这样的过程可以与如之前披露的纯化步骤组合,其中所获得的接枝聚合物溶液通过去除一部分或全部的挥发性组分如挥发性溶剂和/或未反应的挥发性单体、通过去除期望量的溶剂来纯化。

[0179] 接枝聚合物溶液还可以在主聚合和/或可选的后聚合步骤以及可选的纯化步骤之后通过以下方式进一步被浓缩或干燥:使接枝聚合物溶液经受部分地或完全地去除挥发物的手段,如干燥如转鼓(roller-drum)干燥、喷雾-干燥、真空干燥或冷冻-干燥,优选-主要出于成本原因-喷雾-干燥。这样的干燥过程还可以与团聚或制粒过程组合,如喷雾-团聚、制粒或在流化床干燥器中干燥。

[0180] 用途

[0181] 原则上,本发明的接枝聚合物可以被用于任何应用中以代替相同或非常相似组成的常规接枝聚合物(就聚合物主链和接枝单体的相对量而言,尤其是当接枝单体的类型和量相似或相当时)。这样的应用是例如:

[0182] 化妆品、个人护理:这样的组合物和配制品包括洗发水、润肤液、凝胶、喷雾剂、肥皂、化妆粉、口红、头发定型剂。

[0183] 技术应用:这样的组合物和配制品包括任何种类的非水并且-优选地-基于水的液体配制品或固体配制品的胶,在任何种类的分散体中用作分散剂,如在油田应用、汽车应用中,典型地其中固体或液体将被分散在另一种液体或固体内的应用中。

[0184] 漆、油漆和着色剂配制品:这样的组合物和配制品包括非水并且-优选地-基于水的漆和着色剂、油漆、整饰剂。

[0185] 农业配制品:这样的组合物和配制品包括在液体、半固体、混合的-液体-固体或固

体环境中含有农用化学活性物的配制品和组合物。

[0186] 芳香化学品配制品:这样的组合物和配制品包括将芳香化学品溶解或分散于液体或固体组合物中的配制品,以均匀分散和/或保持其稳定性,以便例如经延长的时间段保持其芳香特性;还涵盖示出芳香化学品随时间释放的组合物,如延时释放或缓释配制品。

[0187] 因此,本发明的另一个主题是本发明的和/或通过本发明的方法获得的或可获得的和/或如之前详述的接枝聚合物在以下中的用途:在织物和家庭护理产品中,在化妆品和个人护理配制品中,作为原油破乳剂,在技术应用中(包括在用于喷墨油墨的颜料分散体中),在用于电镀的配制品中,在粘结性组合物(cementitious composition)中,在农用化学配制品中作为例如分散剂、晶体生长抑制剂和/或增溶剂,在漆和着色剂配制品中,优选在农用化学组合物和清洁组合物中以及在织物和家庭护理产品中,特别是在清洁组合物中用于改进的油性和脂肪污渍去除、固体污物如粘土的去除、防止织物表面灰化和/或防垢剂,其中清洁组合物优选地是衣物洗涤剂配制品和/或洗餐具洗涤剂配制品、更优选地液体衣物洗涤剂配制品和/或液体手洗餐具洗涤剂配制品,或在可替代的优选实施例中,在农用化学组合物中例如用作分散剂、晶体生长抑制剂和/或增溶剂。

[0188] 因此,本发明的另一个主题还是一种清洁组合物、织物和家庭护理产品、工业和机构清洁产品、化妆品或个人护理产品、油田配制品如原油破乳剂或分散剂或气体水合物抑制剂、用于例如含有接枝聚合物的喷墨油墨和油墨的颜料分散体、电镀产品、粘结性组合物、漆、油漆、农用化学配制品,其优选地在衣物洗涤剂中、在清洁组合物中和/或在织物和家庭护理产品中各自包含至少一种如以上所定义的或者通过本发明方法获得的或可获得的和/或如本文详述的接枝聚合物。

[0189] 本发明的另外的主题是一种织物和家庭护理产品、清洁组合物、工业和机构清洁产品、化妆品或个人护理产品、油田配制品如原油破乳剂、用于油墨如喷墨油墨的颜料分散体、电镀产品、粘结性组合物、漆、油漆、农用化学配制品,优选地衣物洗涤剂、清洁组合物和/或织物和家庭护理产品,各自含有至少一种本发明的和/或如之前描述的接枝聚合物。

[0190] 衣物洗涤剂、清洁组合物和/或织物和家庭护理产品本身是本领域技术人员已知的。本领域技术人员已知的与相应用途有关的任何组合物等可以在本发明的上下文中使用。

[0191] 在优选实施例中,其是一种清洁组合物和/或织物和家庭护理产品和/或工业和机构清洁产品,其包含至少一种如以上所定义的接枝聚合物。特别地,其是一种用于改进的清洁性能和/或-(优选地“和”)-改进的抗再沉积(例如在污物再沉积和污渍去除方面)的清洁组合物、优选地衣物洗涤剂配制品和/或手洗餐具洗涤剂配制品、更优选地液体衣物洗涤剂配制品和/或液体手洗餐具洗涤剂配制品。

[0192] 接枝聚合物支持通过表面活性剂从纺织品或硬表面去除各种疏水和亲水污物,如身体污物、食物和油脂污物、微粒污物如粘土或炭黑、草地污物、化妆用品(make-up)、机油等,并因此改进配制品的洗涤和清洁性能。

[0193] 此外,接枝聚合物还使去除的污物更好地分散在洗涤液或清洁液中,并且防止其再沉积到洗涤过或清洁过的材料的表面上。在本文中,去除的污物包括洗衣过程中存在的所有典型的污物,例如身体污物、食物和油脂污物、微粒污物如粘土或炭黑、草地污物、化妆用品、机油等。这样的抗再沉积作用可以在各种织物类型上观察到,包括棉、聚脂棉

(polycotton)、聚酯、聚醚/聚脲的共聚物(Spandex™)等。另外,这样的抗再沉积作用对于具有织物增强剂历史的织物、或者当织物洗涤在织物增强剂或其他洗衣添加剂如清新珠(freshness bead)或漂白剂(bleach)的存在下进行时也是有效的。

[0194] 在一个实施例中,在本发明中还优选的是,清洁组合物额外地包含(除至少一种如以上描述的接枝聚合物之外)至少一种酶,该酶优选地选自一种或多种可选地进一步包含至少一种酶,该酶优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、乳糖酶、果胶酸裂合酶、角质酶、脱氧核糖核酸酶、木聚糖酶、氧化还原酶、分散酶(dispersin)、甘露聚糖酶和过氧化物酶(oxicoreductase)、以及前述类型中的至少两种的组合,优选地至少一种酶选自脂肪酶。

[0195] 因此,本发明的另一个主题是一种包含至少一种如以上所定义的接枝聚合物的清洁组合物,如织物和家庭护理产品以及工业和机构(I&I)清洁产品,并且特别是用于改进的清洁和抗再沉积性能(如之前详述的这样的作用)的清洁组合物。

[0196] 如本文描述的至少一种接枝聚合物以相对于这样的组合物或产品的总重量范围为约0.01%至约20%、优选地约0.05%至15%、更优选地约0.1%至约10%、并且最优选地约0.5%至约5%的量存在于所述本发明的清洁组合物中;这样的清洁组合物可以-并且优选地确实-进一步包含按重量计约1%至约70%的表面活性剂体系。

[0197] 优选地,这样的本发明的清洁组合物是织物和家庭护理产品或工业和机构(I&I)清洁产品、优选地织物和家庭护理产品、更优选地衣物洗涤剂或手洗餐具洗涤剂,其包含至少一种本发明的接枝聚合物,并且可选地进一步包含至少一种表面活性剂或表面活性剂体系,提供污物的改进的去除、分散和/或乳化和/或经处理的表面的修饰和/或经处理的表面的白度维持。

[0198] 甚至更优选地,包含至少一种本发明的接枝聚合物、并且可选地进一步包含至少一种表面活性剂或表面活性剂体系-如之前详述的-的本发明的清洁组合物是用于衣物和手洗餐具应用中的清洁和抗再沉积性能、甚至更具体地用于改进的清洁和抗再沉积性能(如之前详述的这样的作用)(如织物和餐具上的那些)的那些,并且可以额外地包含至少一种酶,该酶选自由以下组成的清单:可选地进一步包含至少一种酶,该酶优选地选自一种或多种可选地进一步包含至少一种酶,该酶优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、乳糖酶、果胶酸裂合酶、角质酶、脱氧核糖核酸酶、木聚糖酶、氧化还原酶、分散酶、甘露聚糖酶和过氧化物酶、以及前述类型中的至少两种的组合,优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、以及前述类型中的至少两种的组合,更优选地至少一种酶选自脂肪酶。

[0199] 在本发明的一个实施例中,本发明的接枝聚合物可以用于改进的清洁和抗再沉积性能(如之前详述的这样的作用)例如初级洗涤和/或微粒污渍和/或油性和脂肪污渍的污物去除,和/或额外地用于白度维持,优选地在衣物护理中。在另一个优选实施例中,本发明的接枝聚合物可以用于减少织物的灰化(抗灰化),优选地之前提及的作用中的多于一项存在,即改进的清洁、抗再沉积、初级洗涤、微粒污渍和/或油性和脂肪污渍的污物去除、白度维持和/或抗灰化中的多于一项由本发明的接枝聚合物展示。

[0200] 在一个优选实施例中,本发明的清洁组合物是液体或固体衣物洗涤剂组合物。

[0201] 在另一个优选实施例中,本发明的清洁组合物是用于手动或自动餐具洗涤的液体

或固体(例如粉末或标签/单剂量)洗涤剂组合物,优选地液体手动餐具洗涤剂组合物。这样的组合物是本领域技术人员已知的。

[0202] 在另一个实施例中,本发明的清洁组合物是硬表面清洁组合物,其可以用于清洁各种表面,如硬木、瓷砖、陶瓷、塑料、皮革、金属、玻璃。

[0203] 在另一个实施例中,清洁组合物被设计用于化妆品产品、个人护理和宠物护理组合物中,如洗发水组合物、沐浴露配制品、液体或固体肥皂。

[0204] 在一个实施例中,本发明的接枝聚合物可以用于包含表面活性剂体系的清洁组合物中,该表面活性剂体系包含C10-C15烷基苯磺酸盐(LAS)作为主要表面活性剂和一种或多种选自非离子、阳离子、两性、两性离子或其他阴离子表面活性剂、或其混合物的额外的表面活性剂。

[0205] 在另外的实施例中,本发明的接枝聚合物可以用于任何类型的清洁组合物,如衣物洗涤剂等,其包含具有1-5个乙氧基单元的C8-C18直链或支链烷基醚硫酸盐作为主要表面活性剂和一种或多种选自非离子、阳离子、两性、两性离子或其他阴离子表面活性剂、或其混合物的额外的表面活性剂。

[0206] 在另外的实施例中,本发明的接枝聚合物可以用于任何类型的清洁组合物,如衣物洗涤剂等,其包含具有5-10个乙氧基单元的C12-C18烷基乙氧基化物表面活性剂作为主要表面活性剂和一种或多种选自阴离子、阳离子、两性、两性离子或其他非离子表面活性剂、或其混合物的额外的表面活性剂。

[0207] 在本发明的一个实施例中,接枝聚合物是清洁组合物如优选地衣物或餐具洗涤配制品、更优选地液体衣物或手动餐具洗涤配制品的组分,其各自额外包含至少一种表面活性剂、优选地至少一种阴离子表面活性剂。

[0208] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种组合物,其包含如上文描述的接枝聚合物,进一步包含如下文披露的抗微生物剂(优选地选自由2-苯氧基乙醇组成的组),更优选地包含范围为该组合物的按重量计2ppm至5%的量的所述抗微生物剂;甚至更优选地包含0.1%至2%的苯氧基乙醇。

[0209] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种保存水性组合物防止微生物污染或生长的方法,这样的组合物包含如上文所描述的接枝聚合物,这样的组合物优选地是洗涤剂组合物,这样的方法包括添加至少一种选自如后文所披露的披露抗微生物剂的抗微生物剂,这样的抗微生物剂优选地是2-苯氧基乙醇。

[0210] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种组合物、优选清洁组合物、更优选液体衣物洗涤剂组合物或液体手动餐具组合物(hand dish composition)、甚至更优选液体衣物洗涤剂组合物或洗衣用液体柔顺剂组合物,这样的组合物包含如上文描述的接枝聚合物,这样的组合物进一步包含各自按组合物的重量计0.001%至3%、优选地0.002%至1%、更优选地0.01%至0.6%的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。

[0211] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种洗涤织物或清洁硬表面的方法,该方法包括用清洁组合物、更优选液体衣物洗涤剂组合物或液体手动餐具组合物、甚至更优选液体衣物洗涤剂组合物或洗衣用液体柔顺剂组合物处理织物或硬表面,这样的组合物包含如上文描述的接枝聚合物,这样的组合物进一步包含4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。

[0212] 这些实施例中的额外表面活性剂的选择可以取决于应用和所期望的益处。

[0213] 清洁组合物、配制品及其成分的描述

[0214] 如本文所用的短语“清洁组合物”包括设计用于清洁弄脏的材料的组合物和配制品。这样的组合物和配制品包括被设计用于清洁任何类型的污物材料或表面的组合物和配制品。

[0215] 用于“工业和机构清洁”的组合物包括被设计用于工业和机构清洁的这样的清洁组合物,如用于清洁任何种类的弄脏的材料或表面的那些,如用于任何种类的表面(包括瓷砖、地毯、PVC-表面、木制表面、金属表面、涂漆的表面)的硬表面清洁剂。

[0216] “用于织物和家庭护理的组合物”包括清洁组合物,其包括但不限于衣物清洁组合物和洗涤剂、织物柔顺组合物、织物增强组合物、织物洁净组合物、衣物预洗剂、衣物预处理剂、洗衣添加剂、喷雾产品、干燥清洁剂或组合物、衣物漂洗添加剂、洗涤添加剂、漂洗后织物处理剂、熨烫助剂、餐具洗涤组合物、硬表面清洁组合物、单位剂量配制品、迟延递送配制品、多孔基材或非织造片材上或中包含的洗涤剂、轻垢型液体洗涤剂组合物、重垢型液体洗涤剂组合物、通常用于洗衣的洗涤剂凝胶、漂白组合物、洗衣添加剂、织物增强剂组合物、以及鉴于本文的传授内容对本领域技术人员可以显而易见的其他合适形式。这样的组合物可以被用作洗涤前处理、洗涤后处理,或者可以在洗涤操作的漂洗或洗涤循环期间、优选地在衣物洗涤或餐具洗涤操作的洗涤循环期间添加。更优选地,用于织物和家庭护理的这样的组合物是衣物清洁组合物、衣物护理产品或衣物洗涤产品,最优选液体衣物洗涤剂配制品或液体衣物洗涤剂产品。

[0217] 本发明的清洁组合物可以呈任何形式,即呈“液体”组合物的形式,包括含有液体的组合物类型如糊剂、凝胶、乳液、泡沫和摩丝;呈固体组合物的形式,如粉末、料粒、微胶囊、珠粒、面点(noodle)、珠光球、团块、片剂、料粒组合物、片材、锭剂、珠粒、纤维状制品、条、薄片;或其混合物;单-、双-或多-隔室袋或容器中递送的类型;单相或多相单剂量;喷雾或泡沫洗涤剂;预湿擦拭物(即,与非织造材料组合的清洁组合物,如US 6,121,165,Mackey,等人中所讨论的清洁组合物);干擦拭物(即,与非织造材料组合的清洁组合物,如US 5,980,931,Fowler,等人中所讨论的清洁组合物),其由使用者或消费者用水活化;以及其他均匀、非均匀或单相或多相清洁产品形式。

[0218] 组合物可以包封在单或多隔室袋中。多隔室袋可以具有至少两个、至少三个或至少四个隔室。多隔室袋可以包括并排的和/或叠合的隔室。袋或其隔室中包含的组合物可以是液体、固体(如粉末)、或其组合。

[0219] “液体”/”液体组合物”的非限制性实例包括轻垢型和重垢型液体洗涤剂组合物、织物增强剂、通常用于洗衣的洗涤剂凝胶、漂白和洗衣添加剂。在液体中可能包含气体,例如悬浮气泡,或固体,例如颗粒。

[0220] 本发明的液体清洁组合物优选地具有50至10000mPa*s的粘度;在20 1/s和20℃下,液体手动餐具洗涤清洁组合物(也称为液体手动“餐具洗涤组合物”)具有优选地100至10000mPa*s、更优选地200至5000mPa*s并且最优选地500至3000mPa*s的粘度;在20 1/s和20℃下,液体衣物清洁组合物具有优选地50至3000mPa*s、更优选地100至1500mPa*s并且最优选地200至1000mPa*s的粘度。

[0221] 本发明的液体清洁组合物可以具有任何合适的pH-值。优选地,将组合物的pH调节至4与14之间。更优选地,组合物具有6至13、甚至更优选地6至10、最优选地7至9的pH。组合

物的pH可以使用本领域中已知的pH调节成分来调节,并且以25℃下脱矿质水中的10%产物浓度来测量。例如,可以使用NaOH,并且可以改变NaOH的实际重量%并且调整直至期望的pH值,如pH 8.0。在本发明的一个实施例中,通过使用胺、优选地烷醇胺、更优选地三乙醇胺来调节pH>7。

[0222] 清洁组合物,如织物和家庭护理产品以及用于工业和机构清洁的配制品,更具体地如衣物洗涤剂和手洗餐具洗涤剂,是本领域技术人员已知的。本领域技术人员已知的任何组合物等(结合各自的用途)可以通过包括至少一种本发明的聚合物,优选地至少一种聚合物以适用于在这样的组合物中表现某种特性(尤其是当这样的组合物被用于其用途领域中时)的量在本发明的上下文中使用。

[0223] 本发明的一个方面也是本发明的聚合物作为用于洗涤剂配制品、特别是用于液体洗涤剂配制品、优选地浓缩液体洗涤剂配制品、或用于衣物的单剂量的添加剂的用途。

[0224] 本发明的清洁组合物可以-并且优选地确实-含有辅助清洁添加剂(在本文中也缩写为“辅助剂”),这样的辅助剂优选地是除了如之前所定义的表面活性剂体系之外的。

[0225] 合适的辅助清洁添加剂包括助洗剂、共助洗剂、表面活性剂体系、脂肪酸和/或其盐、结构化剂、增稠剂和流变改性剂、粘土/污物去除/抗再沉积剂、聚合物去污剂、分散剂如聚合物分散剂、聚合物油脂清洁剂、增溶剂、两亲性共聚物(包括不含乙烯基吡咯烷酮的那些)、螯合剂、酶、酶稳定体系、包封有益剂(benefit agent)如包封香料、漂白化合物、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、催化材料、增亮剂、恶臭控制剂、颜料、染料、乳浊剂、珠光剂、色调剂、染料转移抑制剂、织物柔顺剂、载体、增泡剂、泡沫抑制剂(消泡剂)、色斑去除剂(color speckle)、银护理物、防变色剂和/或防腐蚀剂、碱度源、pH调节剂、pH缓冲剂、水溶助剂、洗涤颗粒、抗细菌剂和抗微生物剂、防腐剂、抗氧化剂、柔顺剂、载体、填料、溶剂、加工助剂、香料前体(pro-perfume)和香料。

[0226] 辅助剂可以以适合于组合物的预期用途的水平存在于组合物中。典型的使用水平的范围为按组合物的重量计低至0.001%的辅助剂如光学增亮剂至按组合物的重量计50%的助洗剂。

[0227] 除表面活性剂体系和接枝聚合物之外,液体清洁组合物还额外地可以包含-并且优选地确实包含以下中的至少一种:流变控制剂/改性剂、润肤剂(emollient)、润湿剂、焕肤活性物质(skin rejuvenating active)、和溶剂。

[0228] 固体组合物额外可以包含-并且优选地确实包含-填料、漂白剂、漂白剂活化剂和催化材料中的至少一种。

[0229] 这样的清洁辅助剂的合适实例和使用水平可见于WO 99/05242、美国专利号5,576,282、6,306,812B1和6,326,348B1中。

[0230] 本领域普通技术人员将理解,去污表面活性剂涵盖为污物材料提供清洁、污渍去除、或洗涤益处的任何表面活性剂或表面活性剂的混合物。

[0231] 因此,本发明的清洁组合物如织物和家庭护理产品,以及用于工业和机构清洁的配制品,更具体地如衣物洗涤剂和手洗餐具洗涤剂,优选地额外包含表面活性剂体系,并且更优选地还包含另外的辅助剂,如以上和以下更详细地描述的辅助剂。

[0232] 表面活性剂体系可以由一种表面活性剂或由选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂及其混合物的表面活性

剂的组合组成。本领域普通技术人员将理解,用于洗涤剂的表面活性剂体系涵盖为污物材料提供清洁、污渍去除、或洗涤益处的任何表面活性剂或表面活性剂的混合物。

[0233] 本发明的清洁组合物优选地包含以足以提供期望的清洁特性的量的表面活性剂体系。在一些实施例中,按组合物的重量计,清洁组合物包含约1%至约70%的表面活性剂体系。在其他实施例中,按组合物的重量计,液体清洁组合物包含约2%至约60%的表面活性剂体系。在另外的实施例中,按组合物的重量计,清洁组合物包含约5%至约30%的表面活性剂体系。表面活性剂体系可以包含选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂及其混合物的去污表面活性剂。

[0234] 洗衣组合物

[0235] 在洗衣配制品中,阴离子表面活性剂通常在这样的配制品中贡献最大份额的表面活性剂。因此,优选地,用于衣物中的本发明的清洁组合物包含至少一种阴离子表面活性剂和可选地另外的表面活性剂,该另外的表面活性剂选自本文所描述的任何表面活性剂类别、优选地选自非离子表面活性剂和/或两性表面活性剂和/或两性离子表面活性剂和/或阳离子表面活性剂。

[0236] 可用于本文的阴离子表面活性剂-其可以被用于多于一种表面活性剂的组合中-的非限制性实例包括C9-C20直链烷基苯磺酸盐(LAS)、C10-C20伯链、支链和无规烷基硫酸盐(AS);C10-C18仲链(2,3)烷基硫酸盐;C10-C18烷基烷氧基硫酸盐(AExS),其中x是1至30;包含1至5个乙氧基单元的C10-C18烷基烷氧基羧酸盐;中链支链烷基硫酸盐,如US 6,020,303和US 6,060,443中所讨论的;中链支链烷基烷氧基硫酸盐,如US 6,008,181和US 6,020,303中所讨论的;改性烷基苯磺酸盐(MLAS),如WO 99/05243、WO 99/05242和WO 99/05244中所讨论的;甲基酯磺酸盐(MES);和α-烯烃磺酸盐(AOS)。

[0237] 合适的阴离子表面活性剂的优选实例是以下的碱金属盐和铵盐:C_8-C_{12}-烷基硫酸酯,C_{12}-C_{18}-脂肪醇醚硫酸酯,C_{12}-C_{18}-脂肪醇聚醚硫酸酯,乙氧基化C_4-C_{12}-烷基酚(乙氧基化:3至50mol的环氧乙烷/mol)的硫酸半酯,C_{12}-C_{18}-烷基磺酸,C_{12}-C_{18}磺基脂肪酸烷基酯,例如C_{12}-C_{18}磺基脂肪酸甲基酯,C_{10}-C_{18}-烷基芳基磺酸、优选正-C_{10}-C_{18}-烷基苯磺酸,C_{10}-C_{18}烷基烷氧基羧酸酯和皂例如像C_8-C_{24}-羧酸。优选考虑前述化合物的碱金属盐、特别优选地钠盐。

[0238] 在本发明的一个实施例中,阴离子表面活性剂选自n-C_{10}-C_{18}-烷基苯磺酸和脂肪醇聚醚硫酸盐,在本发明的上下文内,其特别是乙氧基化C_{12}-C_{18}-烷醇(优选地n-C_{12}-C_{18}-烷醇)的硫酸半酯(乙氧基化:1至50mol的环氧乙烷/mol)。

[0239] 在本发明的一个实施例中,还可以采用衍生自支链(即合成的)C_{11}-C_{18}-烷醇的醇聚醚硫酸盐(乙氧基化:1至50mol的环氧乙烷/mol)。

[0240] 优选地,基于C_{12}-C_{18}-脂肪醇或基于支链(即合成的)C_{11}-C_{18}-醇的两种类型的烷氧基化烷基硫酸盐的烷氧基化基团是乙氧基化基团,并且任何烷氧基化烷基硫酸盐的平均乙氧基化程度是1至5、优选地1至3。

[0241] 优选地,基于特定的总体组合物,包括其他组分和水和/或溶剂,本发明的衣物洗涤剂配制品包含至少1wt%至50wt%、优选地在大于或等于约2wt%至等于或小于约30wt%的范围内、更优选地在大于或等于3wt%至小于或等于25wt%的范围内并且最优选地在大于或等于5wt%至小于或等于25wt%的范围内的一种或多种如以上所描述的阴离子表面活

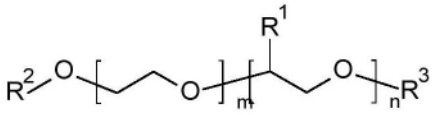
性剂。

[0242] 在本发明的优选实施例中,阴离子表面活性剂选自C10-C15直链烷基苯磺酸盐、具有1-5个乙氧基单元的C10-C18烷基醚硫酸盐和C10-C18烷基硫酸盐。

[0243] 非离子表面活性剂-其也可以与多于一种其他表面活性剂的组合使用-的非限制性实例包括:C8-C18烷基乙氧基化物,如,来自壳牌公司(Shell)的NEODOL®非离子表面活性剂;作为来自巴斯夫公司(BASF)的PLURONIC®的环氧乙烷/环氧丙烷嵌段烷氧基化物;C14-C22中链支链烷基烷氧基化物,BAEx,其中x是1至30,如US 6,153,577、US 6,020,303和US 6,093,856中所讨论的;烷基多糖,如在Llenado,1986年1月26日发布的U.S.4,565,647中所讨论的;具体地,烷基多糖苷,如US 4,483,780和US 4,483,779中所讨论的;多羟基脂肪酸酰胺,如US 5,332,528中所讨论的;以及醚封端的聚(氧烷基化)醇表面活性剂,如US 6,482,994和WO 01/42408中所讨论的。

[0244] 非离子表面活性剂的优选实例特别是烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇、环氧乙烷和环氧丙烷的二嵌段和多嵌段共聚物以及脱水山梨糖醇与环氧乙烷或环氧丙烷的反应产物,此外烷基酚乙氧基化物、烷基糖苷、多羟基脂肪酸酰胺(葡糖酰胺)。(额外的)两性表面活性剂的实例是所谓的胺氧化物。

[0245] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的优选实例是例如通式(A)的化合物

[0246] 

[式 (A)]

[0247] 其中变量定义如下:

[0248] R1选自直链C1-C10-烷基、优选地乙基并且特别优选地甲基,

[0249] R2选自C8-C22-烷基,例如n-C8H17、n-C10H21、n-C12H25、n-C14H29、n-C16H33或n-C18H37,

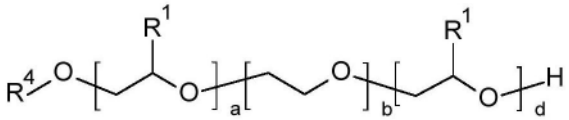
[0250] R3选自C1-C10-烷基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基或异癸基,

[0251] m和n在零至300的范围内,其中n和m的总和至少是一。

[0252] 优选地,m在1至100的范围内并且n在0至30的范围内。

[0253] 在此,通式(A)的化合物可以是嵌段共聚物或无规共聚物,优选考虑的是嵌段共聚物。

[0254] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的其他优选实例是例如通式(B)的化合物

[0255] 

[式 (B)]

[0256] 其中变量定义如下:

[0257] R^1是相同或不同的并且选自直链C_1-C_4-烷基,优选地在每种情况下相同并且是乙基,并且特别优选地甲基,

[0258] R^4选自C_6-C_{20}-烷基,特别是n-C_8H_{17}、n-$C_{10}H_{21}$、n-$C_{12}H_{25}$、n-$C_{14}H_{29}$、n-$C_{16}H_{33}$、n-$C_{18}H_{37}$,

[0259] a是零至6、优选地1至6的范围内的数,

[0260] b是零至20、优选地4至20的范围内的数,

[0261] d是4至25的范围内的数。

[0262] 优选地,a和b中的至少一个大于零。

[0263] 在此,通式(B)的化合物可以是嵌段共聚物或无规共聚物,优选考虑的是嵌段共聚物。

[0264] 另外的合适非离子表面活性剂选自由环氧乙烷和环氧丙烷构成的二嵌段和多嵌段共聚物。另外的合适非离子表面活性剂选自乙氧基化或丙氧基化的脱水山梨糖醇酯。烷基酚乙氧基化物或烷基多糖苷或多羟基脂肪酸酰胺(葡糖酰胺)同样地合适。合适的另外的非离子表面活性剂的概述可以见于EP-A 0 851 023中和DE-A 198 19 187中。

[0265] 当然也可以存在两种或更多种不同的非离子表面活性剂的混合物。

[0266] 在本发明的优选实施例中,非离子表面活性剂选自C12/14和C16/18脂肪醇烷氧基化物、C13/15氧代醇烷氧基化物、C13-醇烷氧基化物、以及2-丙基庚基醇烷氧基化物,它们中的每一个具有3-15个乙氧基单元、优选5-10个乙氧基单元,或具有1-3个丙氧基单元和2-15个乙氧基单元。

[0267] 两性表面活性剂-其也可以与多于一种其他表面活性剂的组合使用-的非限制性实例包括:含有约8至约18个碳原子的一个烷基部分和选自由含有约1至约3个碳原子的烷基部分和羟基烷基部分组成的组的2个部分的水溶性胺氧化物;以及含有约10至约18个碳原子的一个烷基部分和选自由约1至约3个碳原子的烷基部分和羟基烷基部分组成的组的部分的水溶性亚砜。参见WO 01/32816、US 4,681,704和US 4,133,779。因此,合适的表面活性剂包括所谓的胺氧化物,如月桂基二甲基胺氧化物("月桂基胺氧化物")。

[0268] 两性表面活性剂的优选实例是胺氧化物。优选的胺氧化物是烷基二甲基胺氧化物或烷基酰胺基丙基二甲基胺氧化物、更优选地烷基二甲基胺氧化物并且尤其是椰油基二甲基氨基氧化物。胺氧化物可以具有直链或中间支链烷基部分。典型的直链胺氧化物包括含有一个R1=C8-18烷基部分和选自由C1-C3烷基和C1-C3羟基烷基组成的组的两个R2和R3部分的水溶性胺氧化物。优选地,胺氧化物的特征在于以下式

[0269] R1-N(R2)(R3)-O

[0270] 其中R1是C8-18烷基,并且R2和R3选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、2-羟基乙基、2-羟基丙基和3-羟基丙基组成的组。直链胺氧化物表面活性剂特别地可以包括直链C10-C18烷基二甲基胺氧化物和直链C8-C12烷氧基乙基二羟基乙基胺氧化物。优选的胺氧化物包括直链C10、直链C10-C12和直链C12-C14烷基二甲基胺氧化物。如本文所用,"中间支链"意指胺氧化物具有一个具有n1个碳原子的烷基部分,其中在具有n2个碳原子的烷基部分上具有一个烷基支链。烷基支链位于来自烷基部分上的氮的α碳上。胺氧化物的该类型的支化在本领域中也称为内部胺氧化物。n1和n2的总和是10至24个碳原子、优选地12至20个并且更优选地10至16个。该一个烷基部分的碳原子数目(n1)应当与该一个烷基支链的碳原子数目(n2)大致相同,使得该一个烷基部分和该一个烷基支链是对称的。如本文所用,"对称"意指在至少50wt%、更优选地至少75wt%至100wt%的用于本文的中间支链胺氧化物中,(n1-n2)小于或等于5个、优选地4个、最优选地0至4个碳原子。胺氧化物进一步包含两个部分,其

独立地选自C1-C3烷基、C1-C3羟基烷基、或含有平均约1至约3个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷基团。优选地,这两个部分选自C1-C3烷基,更优选地这两个部分均选自C1烷基。

[0271] 在本发明的优选实施例中,两性表面活性剂选自C8-C18烷基-二甲基氨基氧化物和C8-C18烷基-二(羟基乙基)氨基氧化物。

[0272] 清洁组合物也可以含有两性离子表面活性剂-其也可以被用于多于一种其他表面活性剂的组合中。

[0273] 合适的两性离子表面活性剂包括甜菜碱,如烷基甜菜碱、烷基酰胺基甜菜碱、咪唑啉鎓甜菜碱(amidazoliniumbetaine)、磺基甜菜碱(INCI磺基甜菜碱(Sultaine))以及磷酸甜菜碱。合适的甜菜碱和磺基甜菜碱的实例如下(根据INCI命名):杏仁油酰胺基丙基甜菜碱(Almond amidopropyl of betaine)、杏仁油酰胺基丙基甜菜碱(Apricotamidopropyl betaine)、鳄梨油酰胺基丙基甜菜碱、巴巴苏油酰胺基丙基甜菜碱、山萮酰胺基丙基甜菜碱、山嵛基甜菜碱、低芥酸酰胺基丙基甜菜碱、辛酰/癸酰胺基丙基甜菜碱、肉碱、鲸蜡基甜菜碱、椰油酰胺基乙基甜菜碱、椰油酰胺基丙基甜菜碱、椰油酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱、椰油甜菜碱、椰油羟基磺基甜菜碱、椰油/油酰胺基丙基甜菜碱、椰油磺基甜菜碱、癸基甜菜碱、油基甘氨酸二羟基乙酯、大豆基甘氨酸二羟基乙酯、硬脂基甘氨酸二羟基乙酯、牛脂甘氨酸二羟基乙酯、聚二甲基硅氧烷丙基PG-甜菜碱、芥酸酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱、氢化牛脂甜菜碱、异硬脂酰胺基丙基甜菜碱、月桂酰胺基丙基甜菜碱、月桂基甜菜碱、月桂基羟基磺基甜菜碱、月桂基磺基甜菜碱、牛奶酰胺基丙基甜菜碱、貂油酰胺基丙基甜菜碱、肉豆蔻酰胺基丙基甜菜碱、肉豆蔻基甜菜碱、油酰胺基丙基甜菜碱、油酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱、油基甜菜碱、橄榄油酰胺基丙基甜菜碱、棕榈油酰胺基丙基甜菜碱、棕榈酰胺基丙基甜菜碱、棕榈酰基肉碱、棕榈仁油酰胺基丙基甜菜碱、聚四氟乙烯乙酰氧基丙基甜菜碱、蓖麻油酰胺基丙基甜菜碱、芝麻油酰胺基丙基甜菜碱、大豆油酰胺基丙基甜菜碱、硬脂酰胺基丙基甜菜碱、硬脂基甜菜碱、牛油酰胺基丙基甜菜碱、牛油酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱、牛油甜菜碱、牛油二羟基乙基甜菜碱、十一碳烯酰胺基丙基甜菜碱和小麦胚芽油酰胺基丙基甜菜碱。

[0274] 优选的甜菜碱是例如C_{12}-C_{18}-烷基甜菜碱和磺基甜菜碱。两性离子表面活性剂优选地是甜菜碱表面活性剂、更优选地椰油酰胺基丙基甜菜碱表面活性剂。

[0275] 阳离子表面活性剂-其也可以与多于一种其他表面活性剂的组合使用-的非限制性实例包括:季铵表面活性剂,其可以具有最高达26个碳原子,包括:如US 6,136,769中所讨论的烷氧基化季铵(AQA)表面活性剂;如US 6,004,922中所讨论的二甲基羟基乙基季铵;二甲基羟基乙基月桂基氯化铵;如WO 98/35002、WO 98/35003、WO 98/35004、WO 98/35005和WO 98/35006中所讨论的多胺阳离子表面活性剂;如美国专利号4,228,042、4,239,660、4,260,529和US 6,022,844中所讨论的阳离子酯表面活性剂;以及如US 6,221,825和WO 00/47708中所讨论的氨基表面活性剂,具体地酰胺基丙基二甲基胺(APA)。

[0276] 根据本发明的组合物可以包含至少一种助洗剂。在本发明的上下文中,将不区分助洗剂与别处称为“共助洗剂”的这样的组分。助洗剂的实例是络合剂,在下文中也称为络合剂、离子交换化合物、分散剂、阻垢剂和沉淀剂。助洗剂选自柠檬酸盐、磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐、膦酸盐、氨基羧酸盐和多羧酸盐。

[0277] 在本发明的上下文中,术语柠檬酸盐包括柠檬酸单碱金属盐和二碱金属盐,并且

特别是柠檬酸的单钠盐和优选地三钠盐、柠檬酸的铵盐或取代的铵盐以及柠檬酸。柠檬酸盐可以被用作无水化合物或用作水合物,例如用作柠檬酸钠二水合物。参照无水柠檬酸三钠计算柠檬酸盐的量。

[0278] 术语磷酸盐包括偏磷酸钠、正磷酸钠、磷酸氢钠、焦磷酸钠和多聚磷酸盐如三聚磷酸钠。然而,优选地,根据本发明的组合物不含磷酸盐和多聚磷酸盐,其中磷酸氢盐被包含在内,例如不含磷酸三钠、三聚磷酸五钠和偏磷酸六钠(“不含磷酸盐”)。关于磷酸盐和多聚磷酸盐,在本发明的上下文中“不含”应当被理解为意指磷酸盐和多聚磷酸盐的含量总共在相应组合物的按重量计10ppm至0.2%的范围内,通过重量法确定。

[0279] 术语碳酸盐包括碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐,优选的是钠盐。特别优选的是Na_2CO_3。

[0280] 膦酸盐的实例是羟基烷膦酸盐和氨基烷膦酸盐。在羟基烷膦酸盐之中,1-羟基乙烷-1,1-二膦酸盐(HEDP)作为助洗剂尤为重要。其优选地被作为钠盐使用,二钠盐是中性的并且四钠盐是碱性的(pH 9)。合适的氨基烷膦酸盐优选地是乙二胺四亚甲基膦酸盐(EDTMP)、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐(DTPMP)以及还有其更高的同系物。它们优选地呈中性反应钠盐的形式使用,例如作为EDTMP的六钠盐或作为DTPMP的七钠盐和八钠盐。

[0281] 氨基羧酸盐和多羧酸盐的实例是次氮基三乙酸盐、乙二胺四乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、丙二胺四乙酸盐、乙醇-二甘氨酸盐、甲基甘氨酸二乙酸盐和谷氨酰胺二乙酸盐。术语氨基羧酸盐和多羧酸盐还包括它们各自的未取代或取代的铵盐和碱金属盐,如钠盐,特别是各自完全中和的化合物的钠盐。

[0282] 在本发明的上下文中,硅酸盐特别地包括二硅酸钠和偏硅酸钠、铝硅酸盐如例如沸石和层状硅酸盐,特别是式α-$Na_2Si_2O_5$、β-$Na_2Si_2O_5$和δ-$Na_2Si_2O_5$的那些。

[0283] 根据本发明的组合物可以含有一种或多种选自以上未提及的材料的助洗剂。助洗剂的实例是α-羟基丙酸和氧化淀粉。

[0284] 在本发明的一个实施例中,助洗剂选自多羧酸盐。术语“多羧酸盐”包括非聚合的多羧酸盐,如琥珀酸、C_2-C_{16}-烷基二琥珀酸盐、C_2-C_{16}-烯基二琥珀酸盐、乙二胺N,N'-二琥珀酸、酒石酸二乙酸盐、碱金属丙二酸盐、酒石酸单乙酸盐、丙烷三羧酸、丁烷四羧酸和环戊烷四羧酸。

[0285] 低聚物或聚合物多羧酸盐是例如聚天冬氨酸及其碱金属盐、特别是其钠盐,(甲基)丙烯酸均聚物和(甲基)丙烯酸共聚物及其碱金属盐、特别是其钠盐。

[0286] 合适的共聚单体是单烯键式不饱和二羧酸,如马来酸、富马酸、马来酸酐、衣康酸和柠康酸。合适的聚合物特别地是聚丙烯酸,其优选地具有在2000至40 000g/mol、优选地2000至10 000g/mol、特别是3000至8000g/mol的范围内的重均分子量M_w。进一步合适的共聚物多羧酸盐特别地是丙烯酸与甲基丙烯酸的那些以及丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸和/或富马酸或其酸酐如马来酸酐的那些。合适的共聚物特别地是重均分子量Mw在2000至100000、优选3000至80000范围内的丙烯酸和马来酸的共聚物。

[0287] 聚天冬氨酸的优选的重均分子量Mw在1000g/mol与20 000g/mol之间、优选在1500与15 000g/mol之间并且特别优选在2000与10 000g/mol之间的范围内。

[0288] 也可以使用由单烯键式不饱和C_3-C_{10}-单-或C_4-C_{10}-二羧酸或其酸酐组成的组的至少一种单体(如马来酸、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸和柠康酸)与如以下

所列的至少一种亲水或疏水改性的共聚单体的共聚物。

[0289] 合适的疏水性共聚单体是例如异丁烯、二异丁烯、丁烯、戊烯、己烯和苯乙烯、具有十个或更多个碳原子的烯烃或其混合物,如,例如,1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、1-二十二碳烯、1-二十四碳烯和1-二十六碳烯、C_{22}-α-烯烃、C_{20}-C_{24}-α-烯烃和具有平均12至100个碳原子/分子的聚异丁烯的混合物。

[0290] 合适的亲水性共聚单体是具有磺酸酯或膦酸酯基团的单体,以及还有具有羟基官能团或环氧烷基团的非离子单体。作为实例,可以提及:烯丙醇、异戊二烯醇、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚(环氧丙烷-共聚-环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯和乙氧基聚(环氧丙烷-共聚-环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯。在此聚亚烷基二醇可以包含3至50个、特别是5至40个并且尤其是10至30个环氧烷单元/分子。

[0291] 在此特别优选的含磺酸基团的单体是1-丙烯酰胺基-1-丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基-2-丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、3-甲基丙烯酰胺基-2-羟基丙烷磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲基烯丙氧基苯磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙烷磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸3-磺基丙酯、甲基丙烯酸2-磺基乙酯、甲基丙烯酸3-磺基丙酯、磺基甲基丙烯酰胺、磺基甲基甲基丙烯酰胺和所述酸的盐,如其钠、钾或铵盐。

[0292] 特别优选的含膦酸酯基团的单体是乙烯基膦酸及其盐。

[0293] 进一步合适的低聚物或聚合物多羧酸盐包括(甲基)丙烯酸或马来酸在多糖如降解淀粉,羧甲基化多糖如羧甲基化纤维素、羧甲基化菊粉或羧甲基化淀粉或聚环氧琥珀酸及其碱金属盐、特别是其钠盐上的接枝聚合物。

[0294] 此外,两性聚合物也可以被用作助洗剂。

[0295] 根据本发明的组合物可以包含例如总计在按重量计0.1%至90%、优选按重量计5%至80%范围内,优选按重量计最高达70%的助洗剂,尤其是在固体配制品的情况下。根据本发明的液体配制品优选地包含在按重量计0.1%至20%范围内,如按重量计最高达85%、75%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、35%、15%、或10%的助洗剂。

[0296] 根据本发明的配制品可以包含一种或多种碱性载体。例如,如果期望碱性pH,则碱性载体确保至少9的pH。合适的是,例如,以上所提及的碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐和碱金属偏硅酸盐,以及,额外地,碱金属氢氧化物。在每种情况下,优选的碱金属是钾,特别优选考虑的是钠。在本发明的一个实施例中,通过使用胺、优选地烷醇胺、更优选地三乙醇胺来调节pH>7。

[0297] 在本发明的一个实施例中,根据本发明的洗衣配制品额外地包含至少一种酶。

[0298] 可用的酶是例如选自脂肪酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶以及前述类型中的至少两种的组合的一种或多种水解酶。

[0299] 这样的酶可以以足以提供用于清洁的有效量的水平掺入。优选的量是在根据本发明的洗涤剂组合物中按重量计0.001%至5%的范围内的活性酶。也可以与酶一起使用酶稳定体系,如例如钙离子、硼酸(boric acid)、硼酸(boronic acid)、丙二醇和短链羧酸。在本发明的上下文中,短链羧酸选自具有1至3个碳原子/分子的单羧酸和选自具有2至6个碳原

子/分子的二羧酸。优选的实例是甲酸、乙酸、丙酸、草酸、琥珀酸、HOOC(CH2)3COOH、己二酸和来自前述中的至少两种的混合物,以及各自的钠盐和钾盐。

[0300] 优选地,至少一种酶是洗涤剂酶。

[0301] 在一个实施例中,酶被分类为氧化还原酶(EC 1)、转移酶(EC 2)、水解酶(EC 3)、裂解酶(EC 4)、异构酶(EC 5)、或连接酶(EC 6)。EC编号根据国际生物化学与分子生物学联合会命名委员会的酶命名法建议(1992),包括1993-1999年发布的其补编。优选地,酶是水解酶(EC 3)。

[0302] 在优选实施例中,酶选自由以下组成的组

[0303] 蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、甘露聚糖酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、乳糖酶、过氧化物酶、木聚糖酶、角质酶、果胶酸裂合酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木质素酶、支链淀粉酶、单宁酶、戊聚糖酶、苹果酸酶(malanase)、β-葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶、核酸酶、脱氧核糖核酸酶、磷酸二酯酶、植酸酶、碳水化合物酶、半乳聚糖酶、黄原胶酶、木葡聚糖酶、氧化还原酶、过水解酶、氨基肽酶、天冬酰胺酶、碳水化合物酶、羧肽酶、过氧化氢酶、几丁质酶、环糊精糖基转移酶、α-半乳糖苷酶、β-半乳糖苷酶、葡糖淀粉酶、α-葡糖苷酶、β-葡糖苷酶、转化酶、核糖核酸酶、转谷氨酰胺酶和分散酶(dispersin),以及前述类型中的至少两种的组合。更优选地,酶选自由蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、甘露聚糖酶、木聚糖酶、脱氧核糖核酸酶、分散酶、果胶酶、氧化还原酶和角质酶以及前述类型中的至少两种的组合组成的组。最优选地,酶是蛋白酶、优选地丝氨酸蛋白酶、更优选地枯草杆菌蛋白酶。

[0304] 优选地,蛋白酶是与EP 1921147 B1的SEQ ID NO:22具有至少90%序列同一性并且具有氨基酸取代R101E(根据BPN'编号)的蛋白酶。优选地,淀粉酶是与WO 2021032881 A1的SEQ ID NO:54具有至少90%序列同一性的淀粉酶。

[0305] 本发明的组合物可以包含一种类型的酶或多于一种不同类型的酶,例如淀粉酶和蛋白酶,或多于一种相同类型的酶,例如两种或更多种不同的蛋白酶,或其混合物,例如淀粉酶和两种不同的蛋白酶。

[0306] 酶可以以足以提供用于实现有益效果、优选地用于初级洗涤效果和/或次级洗涤效果,如抗灰化或抗起毛效果(例如,在纤维素酶的情况下)的有效量的水平掺入组合物中。优选地,酶以组合物的按重量计约0.00001%至约5%、优选地约0.00001%至约2%、更优选地约0.0001%至约1%、或甚至更优选地约0.001%至约0.5%酶蛋白的水平存在于组合物中。

[0307] 优选地,含酶组合物进一步包含酶稳定体系。

[0308] 优选地,本文所描述的含酶组合物包含按组合物的重量计约0.001%至约10%、约0.005%至约8%、或约0.01%至约6%的酶稳定体系。酶稳定体系可以是与酶相容的任何稳定体系。

[0309] 优选地,酶稳定体系包含至少一种选自由以下组成的组的化合物:多元醇(优选地,1,3-丙二醇、乙二醇、甘油、1,2-丙二醇、或山梨糖醇)、无机盐(优选地,CaCl2、MgCl2、或NaCl)、短链(优选地,C1-C3)羧酸或其盐(优选地,甲酸、甲酸盐(优选地,甲酸钠)、乙酸、乙酸盐、或乳酸盐)、硼酸盐、硼酸(boric acid)、硼酸(boronic acid)(优选地,4-甲酰基苯基硼酸(4-FPBA))、肽醛、肽缩醛和肽醛亚硫酸氢盐加合物。优选地,酶稳定体系包含选自由

盐、多元醇和短链羧酸组成的组的化合物中的至少两种的组合,并且优选地选自由硼酸盐、硼酸(boric acid)、硼酸(boronic acid)(优选地,4-甲酰基苯基硼酸(4-FPBA))、肽醛、肽缩醛和肽醛亚硫酸氢盐加合物组成的组的化合物的一种或多种的组合。特别地,如果组合物中存在蛋白酶,则可以添加蛋白酶抑制剂,优选地选自硼酸盐、硼酸(boric acid)、硼酸(boronic acid)(优选地,4-FPBA)、肽醛(优选地,肽醛如Z-VAL-H或Z-GAY-H)、肽缩醛和肽醛亚硫酸氢盐加合物。

[0310] 根据本发明的组合物可以包含一种或多种漂白剂(漂白剂)。

[0311] 优选的漂白剂选自过硼酸钠、无水或例如作为一水合物或作为四水合物或所谓的二水合物、过碳酸钠、无水或例如作为一水合物和过硫酸钠,其中术语“过硫酸盐”在每种情况下包括过酸H_2SO_5的盐和过二硫酸盐。

[0312] 有鉴于此,碱金属盐在每种情况下也可以是碱金属碳酸氢盐、碱金属过硼酸氢盐和碱金属过硫酸氢盐。然而,在每种情况下,二碱金属盐是优选的。

[0313] 根据本发明的配制品可以包含一种或多种漂白剂催化剂。漂白剂催化剂可以选自基于氧杂吖丙啶鎓(oxaziridinium)的漂白剂催化剂、漂白剂促进过渡金属盐或过渡金属络合物,如,例如,锰-、铁-、钴-、钌-或钼-salen络合物或羰基络合物。具有含氮三脚架型配体的锰、铁、钴、钌、钼、钛、钒和铜络合物以及还有钴-、铁-、铜-和钌-胺络合物也可以被用作漂白剂催化剂。

[0314] 根据本发明的配制品可以包含一种或多种漂白剂活化剂,例如四乙酰基乙二胺、四乙酰基亚甲基二胺、四乙酰基甘脲、四乙酰基己二胺、酰化酚磺酸盐如例如正壬酰基-或异壬酰氧基苯磺酸盐、N-甲基吗啉鎓-乙腈盐(“MMA盐”)、三甲基铵乙腈盐、N-酰亚胺如例如N-壬酰基琥珀酰亚胺、1,5-二乙酰基-2,2-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(“DADHT”)或腈季铵(三甲基铵乙腈盐)。

[0315] 根据本发明的配制品可以包含一种或多种腐蚀抑制剂。在本情况下,这应被理解为包括抑制金属的腐蚀的那些化合物。合适的腐蚀抑制剂的实例是三唑,特别是苯并三唑、双苯并三唑、氨基三唑、烷基氨基三唑,以及苯酚衍生物,如,例如,氢醌、焦儿茶酚、羟基氢醌、没食子酸、间苯三酚或连苯三酚。

[0316] 在本发明的一个实施例中,根据本发明的配制品总共包含按重量计0.1%至1.5%的范围内的腐蚀抑制剂。

[0317] 根据本发明的配制品还可以进一步包含清洁聚合物和/或去污聚合物和/或抗泛灰聚合物。

[0318] 另外的清洁聚合物可以包括但不限于“多官能聚亚乙基亚胺”(例如巴斯夫公司的Sokalan®HP20)和/或“多官能二胺”(例如巴斯夫公司的Sokalan®HP96)。这样的多官能聚乙烯亚胺典型地是具有在3000至250000、优选地5000至200000、更优选地8000至100000、更优选地8000至50000、更优选地10000至30000并且最优选地10000至20000g/mol的范围内的重均分子量M_w的乙氧基化聚乙烯亚胺。基于材料的总重量,合适的多官能聚乙烯亚胺具有80wt%至99wt%、优选地85wt%至99wt%、更优选地90wt%至98wt%、最优选地93wt%至97wt%或94wt%至96wt%的环氧乙烷侧链。乙氧基化聚乙烯亚胺典型地基于聚乙烯亚胺核和聚环氧乙烷壳。合适的聚乙烯亚胺核心分子是具有在500至5000g/mol的范围内的重均分子量M_w的聚乙烯亚胺。优选地采用的是500至1000g/mol的分子量,甚至更优选的

是600至800g/mol的M_w。然后,乙氧基化聚合物平均具有5至50个、优选地10至35个并且甚至更优选地20至35个环氧乙烷(EO)单元/NH-官能团。

[0319] 合适的多官能二胺典型地是乙氧基化的C2至C12亚烷基二胺、优选地六亚甲基二胺,其进一步被季铵化和可选地硫酸化。典型的多官能二胺具有在2000至10000、更优选地3000至8000并且最优选地4000至6000g/mol的范围内的重均分子量M_w。在本发明的优选实施例中,可以采用进一步被季铵化和硫酸化的乙氧基化六亚甲基二胺,其平均含有10至50个、优选地15至40个并且甚至更优选地20至30个环氧乙烷(EO)基团/NH-官能团,并且其优选地带有两个阳离子铵基团和两个阴离子硫酸根基团。

[0320] 合适的另外的多官能聚亚乙基亚胺、多官能二胺和低聚胺包括如WO 2022/136408 A1、WO 2022/136409 A1和WO 2021/165468中要求保护的那些。

[0321] 在本发明的优选实施例中,清洁组合物可以含有至少一种多官能聚亚乙基亚胺和/或至少一种多官能二胺和/或低聚胺,具体地来自WO 2022/136408 A1、WO 2022/136409 A1和/或WO 2021/165468中要求保护的聚合物中任一种以改进清洁性能,如优选地改进污渍去除能力,尤其是衣物洗涤剂对聚酯织物上微粒污渍的初级去污力。可以将根据以上描述的多官能聚亚乙基亚胺或多官能二胺或低聚胺或其混合物以基于特定的总体组合物(包括其他组分和水和/或溶剂)通常0.05至15wt%、优选地0.1至10wt%并且更优选地0.25至5wt%并且甚至低至2wt%的量添加至衣物洗涤剂和清洁组合物中。

[0322] 因此,本发明的一个方面是一种衣物洗涤剂组合物、特别是液体衣物洗涤剂,其包含(i)至少一种本发明的聚合物和(ii)至少一种选自多官能聚亚乙基亚胺和多官能二胺和低聚胺及其混合物的化合物。

[0323] 在本发明的一个实施例中,至少一种本发明聚合物与(ii)选自多官能聚亚乙基亚胺和多官能二胺和低聚胺及其混合物的至少一种化合物的比率为10:1至1:10、优选5:1至1:5并且更优选3:1至1:3。

[0324] 合适的抗泛灰聚合物包含丙烯酸或马来酸和苯乙烯的共聚物、丙烯酸在麦芽糖糊精或羧甲基化纤维素及其碱金属盐、特别是其钠盐上的接枝聚合物。

[0325] 包含本发明聚合物的洗衣配制品还可以包含至少一种络合剂。

[0326] 优选的络合剂是甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)和谷氨酸二乙酸(GLDA)及其盐。特别优选的络合剂是甲基甘氨酸二乙酸及其盐。根据本发明,优选按重量计1%至50%、优选地1至20wt%的络合剂。

[0327] MGDA和GLDA可以作为外消旋物或对映异构体纯的化合物存在。GLDA优选地选自L-GLDA或L-GLDA的富含对映异构体的混合物,该混合物中存在至少80mol%、优选至少90mol%的L-GLDA。

[0328] 在本发明的一个实施例中,络合剂是外消旋MGDA。在本发明的另一个实施例中,络合剂选自L-MGDA以及L-和D-MGDA的对映异构体混合物,其中L-MGDA占绝大多数并且其中L/D摩尔比在55:45至95:5、优选60:40至85:15的范围内。L/D摩尔比可以例如通过旋光法(polarimetry)或色谱手段,优选地通过具有手性柱,例如具有环糊精作为固定相或在柱上固定化的光学活性铵盐的HPLC来确定。例如,可以使用固定化D-青霉胺盐。

[0329] MGDA或GLDA优选地用作盐。优选的盐是铵盐和碱金属盐,特别优选钾盐并且特别是钠盐。这些可以例如具有以下通式(CA I)或(CA II):

[0330] $[CH_3-CH(COO)-N(CH_2-COO)_2]Na_{3-x-y}\ K_xH_y$(CA I)

[0331] x在0.0至0.5的范围内、优选最高达0.25,

[0332] y在0.0至0.5的范围内、优选最高达0.25,

[0333] $[OOC-(CH_2)_2-CH(COO)-N(CH_2-COO)_2]Na_{4-x-y}K_xH_y$(CA II)

[0334] x在0.0至0.5的范围内、优选最高达0.25,

[0335] y在0.0至0.5的范围内、优选最高达0.25。

[0336] 非常特别地优选MGDA的三钠盐和GLDA的四钠盐。

[0337] 包含本发明的聚合物的洗衣配制品还可以包含至少一种抗微生物剂。

[0338] 抗微生物剂是杀死微生物或抑制其生长或繁殖的化学化合物。微生物可以是细菌、酵母菌或霉菌。防腐剂是可以被添加至水性产品和组合物中以通过杀死污染微生物或抑制其生长来维持产品和组合物的原始性能、特性和完整性的抗微生物剂。

[0339] 组合物/配制品可以含有如专利WO 2021/115912 A1(“Formulations comprising a hydrophobically modified polyethyleneimine and one or more enzymes[包含疏水改性的聚亚乙基亚胺和一种或多种酶的配制品]”)在第35至39页所列出的一种或多种抗微生物剂和/或防腐剂。

[0340] 对清洁组合物以及织物和家庭护理产品并且具体地在洗衣配制品中尤其感兴趣的是任何以下抗微生物剂和/或防腐剂:

[0341] 4,4’-二氯2-羟基二苯基醚(另外的名称:5-氯-2-(4-氯苯氧基)苯酚、羟基二氯二苯醚(Diclosan)、DCPP)、Tinosan®HP 100(在1,2-丙二醇中的30wt%的DCPP);2-苯氧基乙醇(其他名称:苯氧基乙醇、甲基苯基二醇、苯氧基乙醇、乙二醇苯基醚、乙二醇单苯基醚、2-(苯氧基)乙醇、2-苯氧基-1-乙醇);2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇(其他名称:2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、溴硝丙二醇);戊二醛(Glutaraldehyde)(其他名称:1-5-戊二醛、戊烷-1,5-二醛、戊二醛(glutaral)、戊二醛(glutardialdehyde));乙二醛(Glyoxal)(其他名称:ethandial、oxylaldehyde、1,2-ethandial);5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷(其他名称:5-溴-5-硝基-间二噁烷、Bronidox ®);苯氧基丙醇(其他名称:丙二醇苯基醚、苯氧基异丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、2-苯氧基-1-丙醇);葡萄糖精蛋白(Glucoprotamine)(化学品描述:谷氨酸和烷基丙二胺的反应产物,另外的名称:Glucoprotamine 50);环已基羟基二氮烯鎓-1-氧化物,钾盐(其他名称:N-环已基-二氮烯鎓二氧化物,钾HDO,Xyligene);甲酸(Formic acid)(其他名称:甲酸(methanoic acid)、Protectol®FM、Protectol®FM 75、Protectol®FM 85、Protectol®FM 99、Lutensol®FM)及其盐,例如甲酸钠);四氢-3,5-二甲基-1,3,5-噻二嗪-2-硫酮(另外的名称:3,5-二甲基-1,3-5-噻二嗪烷-2-硫酮、棉隆(Dazomet);2,4-二氯苄醇(另外的名称:二氯苄醇、2,4-二氯-苯甲醇、(2,4-二氯-苯基)-甲醇、DCBA);1-丙醇(另外的名称:正丙醇、丙-1-醇、正丙基醇;1,3,5-三-(2-羟基乙基)-六氢-1,3,5-三嗪(另外的名称:六氢三嗪、三(羟乙基)-六氢三嗪、六氢-1,3-5-三(2-羟基乙基)-s-三嗪、2,2′,2″-(六氢-1,3,5-三嗪-1,3,5-三基)三乙醇);2-丁基-苯并[d]异噻唑-3-酮(“BBIT”);2-甲基-2H-异噻唑-3-酮(“MIT”);2-辛基-2H-异噻唑-3-酮(“OIT”);5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮(“CIT”或“CMIT”);5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮(“CMIT”)和2-甲基-2H-异噻唑-3-酮(“MIT”)的混合物(CMIT/MIT的混合物);1,2-苯并异噻唑-3(2H)-酮

("BIT");六-2,4-二烯酸(俗名"山梨酸")及其盐,例如山梨酸钙、山梨酸钠;(E,E)-六-2,4-二烯酸钾(山梨酸钾);乳酸及其盐;L-(+)-乳酸;尤其是乳酸钠;苯甲酸和苯甲酸的盐,例如苯甲酸钠、苯甲酸铵、苯甲酸钙、苯甲酸镁、MEA苯甲酸盐、苯甲酸钾;水杨酸及其盐,例如水杨酸钙、水杨酸镁、MEA水杨酸盐、水杨酸钠、水杨酸钾、TEA水杨酸盐;苯扎氯铵、苯扎溴铵、苯扎糖精铵;二癸基二甲基氯化铵("DDAC");N-(3-氨基丙基)-N-十二烷基丙烷-1,3-二胺("二胺");过乙酸;过氧化氢。

[0342] 可以将至少一种抗微生物剂或防腐剂以相对于组合物的总重量0.001%至10%的浓度添加至本发明的组合物中。

[0343] 优选地,组合物含有0.1%至2%的浓度的2-苯氧基乙醇或0.005%至0.6%的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯醚(DCPP)。

[0344] 本发明的洗衣配制品可以包含至少一种来自上述清单的抗微生物剂和/或其组合,和/或与至少一种另外的在此未列出的抗微生物剂的组合。

[0345] 根据本发明的配制品还可以包含水和/或额外的有机溶剂,例如乙醇或丙二醇,和/或填料如硫酸钠。

[0346] 另外的可选成分可以是但不限于粘度调节剂、阳离子表面活性剂、泡沫促进剂或减泡剂、香料、染料、光学增亮剂和染料转移抑制剂。

[0347] 餐具洗涤组合物

[0348] 本发明的另一方面还是一种餐具洗涤组合物,其包含至少一种如以上所描述的本发明的聚合物。

[0349] 因此,本发明的一个方面还是如以上所描述的本发明的聚合物在餐具洗涤应用(如手动或自动餐具洗涤应用)中的用途。

[0350] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以呈液体、半液体、乳膏、洗剂、凝胶、或固体组合物的形式,固体实施例涵盖例如粉末和片剂。液体组合物典型地优选用于手动餐具洗涤应用,而固体配制品和小袋配制品(其中小袋除了液体成分之外还可以含有固体)典型地优选用于自动餐具洗涤组合物;然而,在世界上的一些地区,还使用液体自动餐具洗涤组合物,并且因此当然也涵盖在术语"餐具洗涤组合物"中。

[0351] 餐具洗涤组合物旨在直接或间接应用于餐具以及金属和玻璃表面上,如饮料和其他玻璃杯、烧杯、餐具和烹饪用具如锅和平底锅,以及刀具如叉子、勺子、刀具等。

[0352] 清洁餐具、金属和/或玻璃表面的本发明的方法包括将优选地呈液体形式的餐具洗涤清洁组合物直接或借助于清洁工具(即,呈纯形式)施用到表面上的步骤。将组合物直接施用到有待处理的表面上和/或清洁装置或工具上,如餐具布、海绵或餐具刷等,而无需在施用前(紧接)经历大量的稀释。清洁装置或工具在将组合物递送至其之前或之后优选地是湿的。在本发明的方法中,组合物也可以呈稀释形式施用。

[0353] 纯和稀释施用两者均产生优异的清洁性能,即含有至少一种本发明的聚合物的本发明配制品展现出优异的脱脂特性。由于本发明的聚合物的存在,从餐具、金属和/或玻璃表面去除脂肪和/或油性污物的努力降低,即使在所使用的表面活性剂水平低于常规组合物中时。

[0354] 优选地,组合物被配制成在降低的温度暴露下提供优异的油脂清洁(脱脂)特性、持久的泡沫和/或改进的粘度控制;优选地至少两种、更优选地所有三种特性都存在于本发

明的餐具洗涤组合物中。可选的-优选地存在-本发明的手动餐具洗涤组合物的另外的益处包括污物去除、擦亮、和/或手部护理;更优选地至少两种并且最优选地所有三种另外的益处都存在于本发明的餐具洗涤组合物中。

[0355] 在本发明的一个实施例中,本发明的聚合物是额外地包含至少一种表面活性剂、优选地至少一种阴离子表面活性剂的手动餐具洗涤配制品的一种组分。

[0356] 在本发明的另一个实施例中,本发明的聚合物是额外地包含至少一种阴离子表面活性剂和至少一种优选地选自两性表面活性剂和/或两性离子表面活性剂的其他表面活性剂的手动餐具洗涤配制品的一种组分。在本发明的优选实施例中,手动餐具洗涤配制品含有至少一种两性表面活性剂、优选地胺氧化物,或至少一种两性离子表面活性剂、优选地甜菜碱,或其混合物,以辅助洗涤剂组合物的起泡、洗涤力、和/或温和性。

[0357] 合适的阴离子表面活性剂的实例已经对于洗衣组合物在以上提及。

[0358] 对于餐具洗涤组合物的优选阴离子表面活性剂选自C10-C15直链烷基苯磺酸盐、具有1-5个乙氧基单元的C10-C18烷基醚硫酸盐和C10-C18烷基硫酸盐。

[0359] 优选地,基于特定的总体组合物,包括其他组分和水和/或溶剂,本发明的手动餐具洗涤剂配制品包含至少1wt%至50wt%、优选地在大于或等于约3wt%至等于或小于约35wt%的范围内、更优选地在大于或等于5wt%至小于或等于30wt%的范围内并且最优选地在大于或等于5wt%至小于或等于20wt%的范围内的一种或多种如以上所描述的阴离子表面活性剂。

[0360] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种两性表面活性剂。

[0361] 餐具洗涤组合物的合适的两性表面活性剂的实例已经对于洗衣组合物在以上提及。

[0362] 对于餐具洗涤组合物的优选两性表面活性剂选自C8-C18烷基-二甲基氨基氧化物和C8-C18烷基-二(羟基乙基)氨基氧化物。

[0363] 本发明的手动餐具洗涤剂组合物优选地包含组合物的1wt%至15wt%、优选地2wt%至12wt%、更优选地3wt%至10wt%的两性表面活性剂、优选地胺氧化物表面活性剂。优选地,本发明的组合物包含以小于约10:1、更优选地小于约8:1、更优选地约5:1至约2:1的重量比的阴离子表面活性剂和烷基二甲基胺氧化物的混合物。

[0364] 两性表面活性剂的添加在餐具洗涤组合物中提供良好的起泡特性。

[0365] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种两性离子表面活性剂。

[0366] 餐具洗涤组合物的合适的两性离子表面活性剂的实例已经对于洗衣组合物在以上提及。

[0367] 用于餐具洗涤组合物的优选两性离子表面活性剂选自甜菜碱表面活性剂、更优选地选自椰油酰胺基丙基甜菜碱表面活性剂。

[0368] 在本发明的优选实施例中,两性离子表面活性剂是椰油酰胺基丙基甜菜碱。

[0369] 本发明的手洗餐具洗涤剂组合物可选地包含组合物的1wt%至15wt%、优选地2wt%至12wt%、更优选地3wt%至10wt%的两性离子表面活性剂、优选地甜菜碱表面活性剂。

[0370] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种阳离子表面活性剂。

[0371] 餐具洗涤组合物的合适的阳离子表面活性剂的实例已经对于洗衣组合物在以上

提及。

[0372] 当存在于组合物中时,阳离子表面活性剂以有效量、更优选地组合物的0.1wt%至5wt%、优选地0.2wt%至2wt%存在。

[0373] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种非离子表面活性剂。

[0374] 餐具洗涤组合物的合适的非离子表面活性剂的实例已经对于洗衣组合物在以上提及。

[0375] 优选的非离子表面活性剂是格尔伯特醇与每摩尔醇2至18摩尔、优选地2至15摩尔、更优选地5-12摩尔的环氧乙烷的缩合产物。用于本文的其他优选非离子表面活性剂包括脂肪醇聚二醇醚、烷基多葡糖苷和脂肪酸葡糖酰胺。

[0376] 本发明的手动餐具洗涤剂组合物可以包含组合物的0.1wt%至10wt%、优选地0.3wt%至5wt%、更优选地0.4wt%至2wt%的具有2至6、优选地3至5的平均烷氧基化程度的直链或支链C10烷氧基化非离子表面活性剂。优选地,直链或支链C10烷氧基化非离子表面活性剂是具有2至6、优选地3至5的平均乙氧基化程度的支链C10乙氧基化非离子表面活性剂。优选地,组合物包含总直链或支链C10烷氧基化非离子表面活性剂的60wt%至100wt%、优选地80wt%至100wt%、更优选地100wt%的支链C10乙氧基化非离子表面活性剂。直链或支链C10烷氧基化非离子表面活性剂优选地是具有3至5的平均乙氧基化程度的2-丙基庚基乙氧基化非离子表面活性剂。具有4的平均乙氧基化程度的合适的2-丙基庚基乙氧基化非离子表面活性剂是Lutensol®XP40,其可商购自德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF SE,Ludwigshafen,Germany)。使用具有3至5的平均乙氧基化程度的2-丙基庚基乙氧基化非离子表面活性剂导致改进的泡沫水平和持久的泡沫。

[0377] 因此,本发明的一个方面是一种手动餐具洗涤剂组合物、特别是液体手动餐具洗涤剂组合物,其包含(i)至少一种本发明的聚合物,和(ii)至少一种具有3至5的平均乙氧基化程度的另外的2-丙基庚基乙氧基化非离子表面活性剂。

[0378] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含以有效量的至少一种水溶助剂,以确保液体手动餐具洗涤剂组合物与水的相容性。

[0379] 用于本文的合适的水溶助剂包括阴离子水溶助剂,特别是二甲苯磺酸钠、二甲苯磺酸钾和二甲苯磺酸铵,甲苯磺酸钠、甲苯磺酸钾和甲苯磺酸铵,异丙基苯磺酸钠、异丙基苯磺酸钾和异丙基苯磺酸铵,以及其混合物,以及相关化合物,如美国专利3,915,903中所披露的。

[0380] 本发明的液体手动餐具洗涤剂组合物典型地包含总液体洗涤剂组合物的0.1wt%至15wt%,优选地总液体手动餐具洗涤组合物的1wt%至10wt%、最优选地2wt%至5wt%的水溶助剂、或其混合物。

[0381] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种有机溶剂。

[0382] 有机溶剂的实例是C4-C14醚和二醚、二醇、烷氧基化二醇、C6-C16二醇醚、烷氧基化芳族醇、芳族醇、脂族支链醇、烷氧基化脂族支链醇、烷氧基化直链C1-C5醇、直链C1-C5醇、胺、C8-C14烷基和环烷基烃以及卤代烃及其混合物。

[0383] 当存在时,液体餐具洗涤组合物将含有液体洗涤剂组合物的0.01wt%至20wt%、优选地0.5wt%至15wt%、更优选地1wt%至10wt%、最优选地1wt%至5wt%的溶剂。这些溶剂可以与水性液体载体(如水)结合使用,或者它们可以在不存在任何水性液体载体的情况

下使用。在更高的溶剂体系下,粘度的绝对值可能下降,但在粘度曲线中存在局部最大值点。

[0384] 本文的餐具洗涤组合物可以进一步包含30wt%至90wt%的包含水的水性液体载体,其他必需和可选成分被溶解、分散或悬浮在其中。更优选地,本发明的组合物包含45wt%至85wt%、甚至更优选地60wt%至80wt%的水性液体载体。然而,水性液体载体可以含有在室温(25℃)下为液体或溶解在液体载体中并且除惰性填料之外还可以发挥一些其他功能的其他材料。

[0385] 根据本发明的餐具洗涤组合物可以包含至少一种电解质。

[0386] 合适的电解质优选地选自无机盐、甚至更优选地选自单价盐、最优选地氯化钠。

[0387] 根据本发明的液体手动餐具洗涤组合物可以包含组合物的0.1wt%至5wt%、优选地0.2wt%至2wt%的电解质。

[0388] 包含本发明的聚合物的手动餐具洗涤配制品还可以包含至少一种抗微生物剂。

[0389] 餐具洗涤组合物的合适的抗微生物剂的实例已经对于洗衣组合物在以上提及。

[0390] 可以将抗微生物剂以相对于组合物总重量0.0001wt%至10wt%的浓度添加至本发明的手动餐具洗涤组合物中。优选地,配制品含有以0.01wt%至5wt%、更优选地0.1wt%至2wt%的浓度的2-苯氧基乙醇和/或以0.001wt%至1wt%、更优选地0.002wt%至0.6wt%的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯醚(在所有情况下,相对于组合物的总重量)。

[0391] 另外的额外成分是如但不限于调节聚合物、清洁聚合物、表面改性聚合物、污物絮凝聚合物、流变改性聚合物、酶、结构化剂、助洗剂、螯合剂、环二胺、润肤剂、润湿剂、焕肤活性物质、羧酸、洗涤颗粒、漂白剂和漂白活化剂、香料、恶臭控制剂、颜料、染料、乳浊剂、珠粒、珠光颗粒、微胶囊、抗细菌剂、包括NaOH的pH调节剂和烷醇胺如单乙醇胺和缓冲手段。

[0392] 通用清洁组合物和配制品

[0393] 由于本发明的聚合物是可生物降解的,并且尤其是清洁配制品典型地具有约7或更高的pH,并且额外经常还含有酶-其被包含在这样的清洁配制品中以降解存在于应当被清洁组合物去除的污渍和污垢中的可生物降解物质如油脂、蛋白质、多糖等-需要考虑一些因素来配制本发明的那些可生物降解聚合物。这样的合适的配制品原则上是已知的,并且包括呈固体的配制品-其中酶和聚合物可以通过涂层被分离或将其添加进被混合的单独颗粒中-以及呈液体和半液体的配制品,其中聚合物和酶可以通过在不同的隔室(如具有不同腔室的多腔室小袋或瓶的不同隔室)中配制它们而被分离,其中液体以预定的量同时从隔室中倒出以确保每个腔室中的每种组分在每个单独使用点以适当的量施用。这样的多隔室小袋和瓶等对技术人员也是已知的。

[0394] 除了所有其他提及的成分之外,在此章节中披露的液体配制品还可以包含0至2%、优选约1%的2-苯氧基乙醇。

[0395] 以上和以下所披露的液体配制品可以包含0-0.2%、优选地约0.15%的4,4'-二氯2-羟基二苯醚,以及所有其他提及的成分。不含漂白剂的固体洗衣组合物可以包含0-0.2%、优选地约0.15%的4,4'-二氯2-羟基二苯醚,以及所有其他提及的成分。

[0396] 在此章节中披露的配制品还可以-除了所有其他提及的成分之外-包含一种或多种酶,该一种或多种酶选自上文中披露的那些、更优选蛋白酶和/或淀粉酶,其中甚至更优选地蛋白酶是与EP 1921147 B1的SEQ ID NO:22具有至少90%序列同一性并且具有氨基酸

取代R101E(根据BPN的编号)的蛋白酶,并且其中淀粉酶是与WO 2021032881 A1的SEQ ID NO:54具有至少90％序列同一性的淀粉酶,这样的酶优选地以按组合物的重量计约0.00001％至约5％、优选约0.00001％至约2％、更优选约0.0001％至约1％、或甚至更优选约0.001％至约0.5％酶蛋白的水平存在于配制品中。

[0397] 以下示出的以下组合物(包括表中的那些)披露了某些类型的通用清洁组合物,其对应于与如世界各地区和国家典型地使用的典型洗涤条件相关的典型组合物。可以将该至少一种本发明的聚合物以如本文所概述的适当量添加至此一种或多种配制品中。

[0398] 当所示组合物不包含本发明的接枝聚合物时,这样的组合物是对比组合物。当它包含本发明接枝聚合物,尤其是以在本文中被描述为优选的、更优选的等的范围的量包含时,这样的组合物被认为落在本发明的范围内。

[0399] 在优选实施例中,根据本发明的接枝聚合物被用于衣物洗涤剂中。

[0400] 根据本发明的液体衣物洗涤剂由以下构成:

[0401] 0.05-20％的至少一种本发明的聚合物

[0402] 1-50％的表面活性剂

[0403] 0.1-40％的助洗剂、共助洗剂和/或螯合剂

[0404] 0.1-50％的其他辅助剂

[0405] 水,合计为100％。

[0406] 根据本发明的优选液体衣物洗涤剂由以下构成:

[0407] 0.5-15％的至少一种本发明的聚合物

[0408] 5-40％的阴离子表面活性剂,其选自C10-C15-LAS和含有1-5个乙氧基-单元的C10-C18烷基醚硫酸盐

[0409] 1.5-10％的非离子表面活性剂,其选自含有3-10个乙氧基-单元的C10-C18-烷基乙氧基化物

[0410] 2-20％的选自C10-C18脂肪酸、二-和三羧酸、羟基-二羧酸和羟基三羧酸、氨基多羧酸盐以及多羧酸的可溶性有机助洗剂/共助洗剂

[0411] 0.05-5％的酶体系,其含有至少一种适合用于洗涤剂用途的酶以及优选地还有酶稳定体系

[0412] 0.5-20％的选自乙醇、异丙醇、乙二醇、或丙二醇的单醇或二醇

[0413] 0.1-20％的其他辅助剂

[0414] 水,合计为100％。

[0415] 根据本发明的固体衣物洗涤剂(如例如粉末、颗粒或片剂)由以下构成:

[0416] 0.2-20％的至少一种本发明的聚合物

[0417] 1-50％的表面活性剂

[0418] 0.1-90％的助洗剂、共助洗剂和/或螯合剂

[0419] 0-50％的填料

[0420] 0-40％的漂白活性物

[0421] 0.1-30％的其他辅助剂和/或水

[0422] 其中这些成分的总和合计为100％。

[0423] 根据本发明的优选固体衣物洗涤剂由以下构成:

[0424] 0.5-10％的至少一种本发明的聚合物

[0425] 5-30％的阴离子表面活性剂,其选自C10-C15-LAS、C10-C18烷基硫酸盐和含有1-5个乙氧基-单元的C10-C18烷基醚硫酸盐

[0426] 1.5-7.5％的非离子表面活性剂,其选自含有3-10个乙氧基-单元的C10-C18-烷基乙氧基化物

[0427] 20-80％的选自碳酸钠、碳酸氢钠、沸石、可溶性硅酸盐、硫酸钠的无机助洗剂和填料

[0428] 0.5-15％的选自C10-C18脂肪酸、二-和三羧酸、羟基二羧酸和羟基三羧酸、氨基多羧酸盐以及多羧酸的共助洗剂

[0429] 0.1-5％的酶体系,其含有至少一种适合用于洗涤剂用途的酶以及优选地还有酶稳定体系

[0430] 0.5-30％的漂白活性物

[0431] 0.1-20％的其他辅助剂

[0432] 水,合计为100％

[0433] 在优选实施例中,根据本发明的聚合物被用于手动餐具洗涤剂中。

[0434] 根据本发明的液体手动餐具洗涤剂由以下构成:

[0435] 0.05-10％的至少一种本发明的聚合物

[0436] 1-50％的表面活性剂

[0437] 0.1-50％的其他辅助剂

[0438] 水,合计为100％。

[0439] 根据本发明的优选的液体手动餐具洗涤剂由以下构成:

[0440] 0.2-5％的至少一种本发明的聚合物

[0441] 5-40％的阴离子表面活性剂,其选自C10-C15-LAS、含有1-5个乙氧基-单元的C10-C18烷基醚硫酸盐和C10-C18烷基硫酸盐

[0442] 2％-10％的椰油酰胺基丙基甜菜碱

[0443] 0-10％的月桂基胺氧化物

[0444] 0-2％的非离子表面活性剂,优选地C10-格尔伯特醇烷氧基化物

[0445] 0-5％的酶,优选地淀粉酶,以及优选地还有酶稳定体系

[0446] 0.5-20％的选自乙醇、异丙醇、乙二醇、或丙二醇的单醇或二醇

[0447] 0.1-20％的其他辅助剂

[0448] 水,合计为100％

[0449] 根据本发明的衣物洗涤剂组合物的通用配方:

[0450] (数字:wt％)

[0451]

成分	液体框架(frame)配制品中成分的范围
直链烷基苯磺酸	0至30
椰油脂肪酸	1至12
脂肪醇醚硫酸盐	0至25
NaOH或单或三乙醇胺	达到pH 7.5至pH 9.0
醇乙氧基化物	3至10

1,2-丙二醇	1至10
乙醇	0至4
柠檬酸钠	0至8
水	直至100

[0452] 根据本发明的液体衣物框架配制品：

[0453]

活性物质						
（数字：wt%活性物）	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**	**F6**
醇乙氧基化物 7EO	5.40	10.80	12.40	7.30	1.60	7.60
椰油脂肪酸 K12-18	2.40	3.10	3.20	3.20	3.50	6.40
脂肪醇醚硫酸盐	5.40	8.80	7.10	7.10	5.40	14.00
直链烷基苯磺酸	5.50	0.00	14.50	15.50	10.70	0.00
1,2 丙二醇	6.00	3.50	8.70	8.70	1.10	7.80
三乙醇胺	0	0	0	0	0	0
单乙醇胺	0	0	4.00	4.30	0.30	0
NaOH	2.20	1.10	0	0	0	1.00
甘油	0	0.80	3.00	2.80	0	0
乙醇	2.00	0	0	0	0.38	0.39
柠檬酸 Na	3.00	2.80	3.40	2.10	7.40	5.40
本发明的一种或多种聚合物（总计）	0.2 - 15	0.2 - 15	0.2 - 15	0.2 - 15	0.2 - 15	0.2 - 15
其他聚合物	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10

[0454]

至少一种酶（每种）	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1
水	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**

[0455] 根据本发明的液体衣物框架配制品-续：

[0456]

活性物质（数字：wt%活性物）	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14
醇乙氧基化物 7EO	3.80	0.30	13.30	8.00	5.70	20.00	9.20	29.00
椰油脂肪酸 K12-18	2.80	3.00	1.70	1.80	2.50	5.00	8.60	10.40
脂肪醇醚硫酸盐	2.80	4.50	3.90	4.10	0	10.00	22.20	0
直链烷基苯磺酸	6.30	5.43	11.45	5.90	10.10	10.00	28.00	27.00
1,2 丙二醇	0.50	0	2.50	0.40	6.00	10.00	7.00	7.00
三乙醇胺	0	0	0	8.10	0	0	0	0
单乙醇胺	0.40	1.80	0	0	0	0	8.00	7.00
NaOH	0	0	2.20	0	3.30	1.50	0	0
甘油	0	0.60	0.20	1.90	0	0	7.00	10.00
乙醇	0	0	1.84	0	0	0	0	0
柠檬酸 Na	4.60	3.30	3.30	1.40	0	1.50	0	0
本发明的一种或多种聚合物（总计）	0.2-15	0.2-15	0.2-15	0.2-15	0.2-15	0.2-15	0.2-15	0.2-15

[0457]

其他聚合物	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10
至少一种酶（每种）	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 3	0 - 3	0 - 3
水	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**	**至 100**

[0458] 根据本发明的衣物粉末框架配制品：

[0459]

活性物（数字：wt%活性物）	无漂白剂粉末					
醇乙氧基化物 7EO	0.6	0	1	0	0	5.2
椰油脂肪酸 K12-18	1.2	0	0	0	0	0
脂肪醇醚硫酸盐	1.5	0	0	0	0	6
直链烷基苯磺酸	12.1	11.2	13.6	21.9	18.7	12.7
漂白剂活化剂	0	0	0	0	0	0
过碳酸盐	0	0	0	0	0	0
乙酸 Na	0	0	0	0.1	0	0.1
柠檬酸 Na	0	0	0	0	0	14
硅酸 Na	27.9	5.8	6.6	2	15	20.3
碳酸 Na	17.2	35	37.3	30.1	37	1
磷酸 Na	0	0	0	14	0.3	0
碳酸氢 Na	0.7	0.9	0.5	2.7	0.4	10.5
沸石 4A	4.2	0.1	5.1	10.2	1.8	11.6
HEDP	0	0	0	0	0	0.13
MGDA	0	1.1	0	0	0	0
至少一种酶（每种）	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5
硫酸 Na	30.8	1.3	33	11	22	3
氯化 Na	0.2	43	0.1	0	0.1	0.1
光学增亮剂	0.02	0		0.1	0.06	
本发明的一种或多种聚合物（总计）	0.2 - 10	0.2 - 10	0.2 - 10	0.2 - 10	0.2 - 10	0.2 - 10
其他聚合物	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10

[0460] 根据本发明的衣物粉末框架配制品-续：

[0461]

活性物（数字：wt%活性物）	含漂白剂粉末					
醇乙氧基化物 7EO	1.2	5	4	0.5	0.5	0
椰油脂肪酸 K12-18	0	0	0	0.3	0	0.6
脂肪醇醚硫酸盐	0	3.9	4.4	1.6	0	0
直链烷基苯磺酸	7.6	12.1	11.5	12.2	6.5	10.4
漂白剂活化剂	0.2	9.5	9.5	0.5	0.8	2.2
过碳酸盐	3.6	19.4	16.6	2.2	11.5	5.8
乙酸 Na	0	6.7	7.1	0.3	1	0.7
柠檬酸 Na	0	1.6	8.2	0.3	0.9	1.7
硅酸 Na	3.6	11.3	16.4	10.2	9.1	16.5
碳酸 Na	21.6	8.7	1.4	8	22.9	14.8
磷酸 Na	0	0	0	0	0	0
碳酸氢 Na	0.2	2.8	1.6	0.8	0.5	0.5
沸石 4A	1.6	1.4	2.4	1.6	1.8	2.3
HEDP	0	0.27	0.16	0	0	0.17
MGDA	0	0	0	0	0	0
至少一种酶（每种）	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5
硫酸 Na	51	4	6	57	38	37
氯化 Na	1	1	0.5	1.2	0.2	1
光学增亮剂		0.29	0.1	0.23	0.13	0.19
本发明的一种或多种聚合物（总计）	0.2 - 10	0.2 - 10	0.2 - 10	0.2 - 10	0.2 - 10	0.2 - 10
其他聚合物	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10	0 - 10

[0462] 以下三个表格示出另外的典型液体洗涤剂配制品LD1、LD2和LD3：(数字：wt％活性物)

[0463] 液体洗涤剂1-LD1“优异”洗涤剂；

[0464]

液体洗涤剂配制品	
烷基苯磺酸（C_{10}-C_{13}）钠 LAS	9.5

[0465]

C_{13}/C_{15}-氧代烷醇与 7 摩尔的 EO 反应	4.5
1,2 丙二醇	6
乙醇	2
椰子皂钾	2.4
NaOH	2.2
月桂基醚硫酸盐（Texapon）	5.0
柠檬酸钠	3
Sokalan HP 20	2
本发明的聚合物或对比	0.2-5
接枝聚合物*	0-2
水	至 100

[0466] 液体洗涤剂2-LD2“中等”性能洗涤剂

[0467]

液体洗涤剂配制品	
烷基苯磺酸(C_{10}-C_{13})钠	5.5
C_{13}/C_{15}-氧代烷醇与7摩尔的EO反应	5.4
1,2丙二醇	6
乙醇	2
椰子皂钾	2.4
单乙醇胺	2.5
月桂基醚硫酸盐	5.4
柠檬酸钠	3
Sokalan HP96	2
本发明的聚合物或对比	0.1-4
接枝聚合物*	0-2
水	至100

[0468] 液体洗涤剂3-LD3“中等”性能“生物基”洗涤剂

[0469]

液体洗涤剂配制品	
MGDA	5.5

[0470]

APG，支链 C13 葡萄糖苷	3.5
1,2 丙二醇	6
乙醇	2
椰子皂钾	4.4
NaOH	2.2
月桂基醚硫酸盐	9.5
柠檬酸钠	3
本发明的聚合物或对比	0.1-4
接枝聚合物*	0-2
水	至 100

[0471] 所有先前的关于LD1、LD2、LD3的三个表:*“接枝聚合物”＝(作为接枝基质的具有Mn 6000g/mol的聚乙二醇,其接枝有40重量％乙酸乙烯酯(基于总聚合物重量;按照WO 2007138054 A1的通用披露内容产生))

[0472] 根据本发明的液体手动餐具洗涤框架配制品:

[0473]

成分	MDW.1	MDW.2	MDW.3	MDW.4	MDW.5	MDW.6	MDW.7	MDW.8
直链 C_{12}-C_{14}-烷基苯磺酸	8	0	6	0	6	0	6	0
C_{12}-C_{14}-脂肪醇 x 2 EO 硫酸盐	8	16	6	12	6	12	6	12
椰油酰胺丙基甜菜碱	0	0	4	4	0	0	2	2
月桂基胺氧化	0	0	0	0	4	4	2	2

[0474]

物								
2-丙基庚醇 x 4 EO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
本发明的一种或多种聚合物（总计）	0.5 - 5	0.5 - 5	0.5 - 5	0.5 - 5	0.5 - 5	0.5 - 5	0.5 - 5	0.5 - 5
乙醇	2	2	2	2	2	2	2	2
2-苯氧基乙醇（防腐剂）	1	1	1	1	1	1	1	1
氯化钠	1	1	1	1	1	1	1	1
脱矿质水	添加，100	添加，100	添加，100	添加，100	添加，100	添加，100	添加，100	添加，100
氢氧化钠	添加 pH 8	添加 pH 8	添加 pH 8	添加 pH 8	添加 pH 8	添加 pH 8	添加 pH 8	添加 pH 8

[0475] 优选的是,在相应的衣物洗涤剂、清洁组合物和/或织物和家庭护理产品中,至少一种接枝聚合物以相对于这样的组合物或产品的总重量相对于这样的组合物或产品的总重量、各自相对于这样的组合物或产品的总重量以重量％计约0.01％至约20％、优选地约0.05％至15％、更优选地约0.1％至约10％、并且最优选地约0.5％至约5％的浓度、以及其之间的并且包括所有范围的所有数值存在,这些所有范围通过选择所提及的并且进一步包括0.2、0.3、0.4、1、1.5、2、2.5、3、3.5和4的下限值中任一个并与所提及的并且包括19、18、17、16、14、13、12、11、9、8、7、和6的上限值中任一个组合产生。

[0476] 本发明涵盖如贯穿本披露所描述的具体实施例作为本发明的一部分;在本说明书中作为具体实施例的“可选的”、“优选的”、“更优选的”、“甚至更优选的”或“最优选的”选项披露的各种另外的选项可以单独地且独立地选择(除非这样的独立选择由于该特征的性质而不可能或如果明确排除这样的独立选择),并且然后在任何其他实施例内组合(其中其他这样的选项和优选也可以单独地且独立地选择),其中每个和任何以及所有这样的可能的组合作为本发明的一部分作为单独实施例被包括在内。

[0477] 关于最优选的实施例的章节

[0478] 以下特定实施例额外地形成本发明的一部分:

[0479] 在第一最优选的实施例中,本发明的接枝聚合物包含:

[0480] (B)20％至95％、优选地30％至90％、更优选地40％至85％、最优选地50％至80％

的作为接枝基质的聚合物主链，

[0481] 该聚合物主链可通过环氧乙烷的聚合获得，

[0482] 其中该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn在500至5000之内、优选不超过3500、更优选地不超过3000、甚至更优选地不超过2500、并且最优选地不超过2000，如不超过1800，

[0483] 以及

[0484] (B)5％至80％、优选地10％至70％、更优选地15％至60％、最优选地20％至50％的接枝到该聚合物主链上的聚合物侧链(B)，其中所述聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)、和可选地至少一种其他单体(B2)的聚合获得，其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1。

[0485] (其中所有百分比作为相对于该接枝聚合物的总重量的重量百分比)。

[0486] 在另外的最优选的实施例中，先前的最优选的实施例并且具体地此章节中的那些的接枝聚合物包含：

[0487] (A)作为接枝基质的聚合物主链(A)，

[0488] 该聚合物主链可通过环氧乙烷的聚合获得，

[0489] 以及

[0490] (B)接枝到该聚合物主链上的聚合物侧链，其中所述聚合物侧链(B)可通过至少一种乙烯基酯单体(B1)、和可选地至少一种其他单体(B2)的聚合获得，其中-如果存在的话-单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1，并且

[0491] 其中公式

[0492] P＝[该聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn]×[基于总聚合物重量的聚合物侧链(B)的量的百分比，其中聚合物重量被设定为“1”并且该(B)的量的百分比为其分数]

[0493] 的乘积在50至1500范围内、优选地不超过1200、更优选地不超过1000、甚至更优选地不超过800、并且最优选地不超过600如不超过400、或甚至不超过300、并且

[0494] 优选地至少100、并且更优选地至少120。

[0495] 在另外的最优选的实施例中，先前的最优选的实施例并且具体地此章节中的那些的接枝聚合物

[0496] i)包含聚合物主链(A)，其携带一个或两个羟基作为两个端基或者可以在一个末端或两个末端上用C1至C22-烷基、优选地C1至C4烷基封端；和/或

[0497] ii)具有<5、优选地<3.5、更优选地<3并且最优选地在1.0至2.5范围内的多分散性Mw/Mn(其中Mw＝重均分子量并且Mn＝数均分子量[g/mol/g/mol])；和/或

[0498] iii)在侧链(B)中基本上不包含单体(B2)。

[0499] 在另外的最优选的实施例中，任一先前的最优选的实施例并且具体地此章节中的那些的接枝聚合物含有乙烯基酯单体(B1)总量的至少10重量百分比选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯，更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯，并且最优选地乙酸乙烯酯，并且剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯，其中优选地至少60、更优选地至少70、甚至更优选地至少80、甚至更优选地至少90重量百分比、并且最优选地基本上仅

(即约100wt％或甚至100wt％)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所使用的乙烯基酯单体B1的总重量)。

[0500] 在另外的最优选的实施例中,任一先前的最优选的实施例并且具体地此章节中的那些的接枝聚合物基本上不含单体(B2)。

[0501] 在另外的最优选的实施例中,任一先前的最优选的实施例并且具体地此章节中的那些的接枝聚合物具有当根据OECD301F测试时在28天内至少30、优选地至少40、甚至更优选地至少50％的可生物降解度。

[0502] 在另外的最优选的实施例中,涵盖了一种用于获得如本披露中详述的任一实施例、并且具体地任一先前的最优选的实施例并且具体地此章节中的那些的所详述的接枝聚合物的方法,该方法包括至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地至少一种其他单体(B2)在至少一种聚合物主链(A)的存在下的聚合,其中这些聚合物侧链(B)通过自由基聚合、使用自由基形成化合物来引发该自由基聚合而获得。

[0503] 在如本文详述的方法的甚至更优选的实施例(包括具体地此章节中的前述段落的实施例)中,该方法包括至少一种乙烯基酯单体(B1)和可选地至少一种其他单体(B2)在至少一种聚合物主链(A)、自由基形成引发剂(C)和(如果期望的话)基于组分(A)、(B1)、可选的(B2)、和(C)的总和按重量计最高达50％的至少一种有机溶剂(D)的存在下在该引发剂(C)具有40至500min的分解半衰期的平均聚合温度下的聚合,其方式为使得未转化接枝单体(B1)和可选的(B2)和引发剂(C)在反应混合物中的分数相对于该聚合物主链(A)持续地保持为数量不足,其中优选地乙烯基酯单体(B1)的总量的至少10重量百分比选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少60、更优选地至少70、甚至更优选地至少80、甚至更优选地至少90重量百分比、并且最优选地基本上仅(即约100wt％或甚至100wt％)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所使用的乙烯基酯单体B1的总重量),并且其中-如果存在(B2)的话-可选的单体(B2)与单体(B1)的重量比为小于0.5、优选地小于0.4、更优选地小于0.3、甚至更优选地小于0.2、并且最优选地小于0.1。

[0504] 在如本文详述的方法的另外的最优选的实施例(包括具体地如此章节之前详述的这样的方法的任一最优选的实施例)中,该方法除单体(B1)之外基本上不使用单体(B2)。

[0505] 在如本文详述的方法的另外的最优选的实施例(包括具体地如此章节之前详述的这样的方法的任一最优选的实施例)中,该方法包括至少一个另外的选自以下i)至iv)的方法步骤:i)后聚合;ii)纯化;iii)浓缩;以及iv)干燥。

[0506] 在如本文详述的方法的另外的最优选的实施例(包括具体地如此章节之前详述的这样的方法的任一最优选的实施例)中,该方法包括至少一个另外的选自以下的方法步骤:

[0507] i)后聚合方法步骤,其在主聚合反应之后进行,其中优选地在0.5小时且最高达3小时、优选约1至2小时、更优选约1小时的时间段内添加另外量的引发剂(可选地溶解在该溶剂中),其中该自由基引发剂和用于该引发剂的该溶剂典型地-并且优选地-与用于该主聚合反应的那些相同;并且其中在该聚合反应之后并且在该后聚合反应之前,优选地等待一段时间,其时使该主聚合反应继续进行,然后通过开始添加另外的自由基引发剂而开始该后聚合反应,这样的时间段优选地为10分钟且最高达4小时、优选最高达2小时、甚至更优

选最高达1小时、并且最优选最高达30分钟;并且其中该后聚合方法步骤的温度-优选地-与该主聚合反应中相同,或者提高,与该主聚合反应的温度相比,这样的提高优选地高出约5℃至40℃、优选10℃至20℃;

[0508] ii)使如从该主聚合或-如果进行的话,该后聚合方法-获得的该接枝聚合物经受浓缩和/或干燥的手段以去除一部分或几乎全部的剩余溶剂(只要它们由于其沸点可去除)和/或挥发物如残余单体的步骤,其中

[0509] a.该浓缩通过以下方式进行:通过优选地施加蒸馏过程如热蒸馏或真空蒸馏、优选真空蒸馏,去除一部分的该溶剂和可选地还有挥发物以增加固体聚合物浓度,进行该蒸馏过程直至获得期望的固体含量,优选地进行该蒸馏过程直至去除期望部分或全部的挥发性组分如挥发性溶剂和/或未反应的挥发性单体;

[0510] b.该干燥通过以下方式进行:使至少含有残余量的挥发物如剩余的溶剂和/或未反应单体等的该接枝聚合物经受去除该挥发物的手段,如使用辊筒的干燥、喷雾干燥器、真空干燥或冷冻干燥,优选-主要出于成本原因-喷雾干燥;以及可选地将这样的干燥方法步骤与团聚或制粒的手段组合以获得经团聚的或经制粒的接枝聚合物颗粒,这样的过程优选地选自喷雾-团聚、制粒或在流化床干燥器、喷雾-制粒装置等中干燥。

[0511] 在如本文详述的方法的另外的最优选的实施例(包括具体地如此章节之前详述的这样的方法的最优选的实施例)中,水的量是低的,优选地基于总溶剂低于5wt%、更优选地低于1%。

[0512] 在另外的最优选的实施例中,本文披露的任一实施例、并且具体地此章节中的任一先前的最优选的实施例的或者通过本文披露的任一实施例、并且具体地此章节中的任一先前的最优选的实施例获得的接枝聚合物用于组合物,即,织物和家庭护理产品,清洁组合物,工业和机构清洁产品,化妆品或个人护理产品,油田配制品如原油破乳剂,用于油墨如喷墨油墨的颜料分散体,电镀产品,粘结性组合物,漆,油漆,农用化学配制品中。

[0513] 在另外的最优选的实施例中,本文的此章节中披露的任一实施例、并且具体地任一先前的最优选的实施例的或通过本文的此章节中披露的任一实施例、并且具体地任一先前的最优选的实施例获得的接枝聚合物用于清洁组合物和/或织物和家庭护理产品、优选地用于织物和家庭护理的清洁组合物中,该清洁组合物优选地是衣物洗涤剂配制品或洗餐具洗涤剂配制品,

[0514] 可选地进一步包含至少一种酶,该至少一种酶优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、角质酶、脱氧核糖核酸酶、木聚糖酶、甘露聚糖酶、分散酶、氧化还原酶、乳糖酶和过氧化物酶、以及前述类型中的至少两种的组合,更优选地至少一种酶选自脂肪酶,

[0515] 其中该至少一种接枝聚合物以相对于这样的组合物或产品的总重量范围为约0.01%至约20%、优选地约0.05%至15%、更优选地约0.1%至约10%、并且最优选地约0.5%至约5%的量存在,

[0516] 以及

[0517] 这样的产品或组合物进一步包含按重量计约1%至约70%的表面活性剂体系。

[0518] 在另外的最优选的实施例中,组合物也作为本发明的一部分被包括在内,该组合物是织物和家庭护理产品、清洁组合物、工业和机构清洁产品、化妆品或个人护理产品、油

田配制品如原油破乳剂、用于油墨如喷墨油墨的颜料分散体、电镀产品、粘结性组合物、漆、油漆、农用化学配制品,优选地衣物洗涤剂、餐具洗涤组合物、清洁组合物和/或织物和家庭护理产品,其各自含有至少一种本文披露的任一实施例、并且具体地此章节中的任一先前的最优选的实施例的或通过本文披露的任一实施例、并且具体地此章节中的任一先前的最优选的实施例获得的接枝聚合物。

[0519] 在另外的最优选的实施例中,衣物洗涤剂、清洁组合物或织物和家庭护理产品包含至少一种本文披露的任一实施例、并且具体地此章节中的任一先前的最优选的实施例的或者通过本文披露的任一实施例、并且具体地此章节中的任一先前的最优选的实施例获得的、或者通过如本文披露的任何这样的实施例(包括具体地此章节中的披露了这样的方法的任一先前的最优选的实施例)所详述的方法获得的接枝聚合物。

[0520] 在如本发明的任一实施例并且具体地任一先前的最优选的实施例所详述的这样的衣物洗涤剂、清洁组合物或织物和家庭护理产品中,至少一种接枝聚合物-如本文披露的任何这样的实施例(包括具体地此章节中的披露了这样的接枝聚合物的任一先前的最优选的实施例)所详述-以各自相对于这样的组合物或产品的总重量的以重量%计的约0.05%至约10%、优选地约0.1%至8%、更优选地约0.2%至约6%、并且甚至更优选地约0.2%至约4%的浓度、并且最优选地以最高达2%、其之间的并且包括通过选择任一下限值并与任一上限值组合获得的所有范围的所有数值(各自相对于这样的组合物或产品的总重量以重量%计)的量存在,并且可选地进一步包含至少一种酶,该酶优选地选自一种或多种脂肪酶,选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、角质酶、脱氧核糖核酸酶、木聚糖酶、甘露聚糖酶、分散酶、氧化还原酶、乳糖酶和过氧化物酶、以及前述类型中的至少两种的组合,并且进一步可选地包含选自由2-苯氧基乙醇组成的组的抗微生物剂;优选地包含范围为按组合物的重量计2ppm至5%的量的所述抗微生物剂,更优选地包含0.1至2%的苯氧基乙醇,并且可选地进一步包含各自按该组合物的重量计0.001%至3%、优选0.002%至1%、更优选0.01%至0.6%的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚,并且进一步包含按这样的洗涤剂、组合物或产品的重量计约1%至约70%的表面活性剂体系。

[0521] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种组合物,其包含各自如上文并且具体地此章节中的描述这样的聚合物和/或主链的任一最优选的实施例所描述的接枝聚合物和/或聚合物主链,进一步包含如下文披露的抗微生物剂(优选地选自由2-苯氧基乙醇组成的组),更优选地包含范围为按该组合物的重量计2ppm至5%的量的所述抗微生物剂;甚至更优选地包含0.1%至2%的苯氧基乙醇。

[0522] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种保存水性组合物防止微生物污染或生长的方法,这样的组合物包含各自如上文并且具体地此章节中的描述这样的聚合物和/或主链的任一最优选的实施例所描述的接枝聚合物和/或聚合物主链,这样的组合物优选地是洗涤剂组合物,这样的方法包括添加至少一种选自如下文披露的所披露的抗微生物剂的抗微生物剂,这样的抗微生物剂优选地是2-苯氧基乙醇。

[0523] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种组合物、优选清洁组合物、更优选液体衣物洗涤剂组合物或液体手动餐具组合物、甚至更优选液体衣物洗涤剂组合物或洗衣用液体柔顺剂组合物,这样的组合物包含各自如上文并且具体地此章节中的描述这样的聚合物和/

或主链的任一最优选的实施例所描述的接枝聚合物和/或聚合物主链,这样的组合物进一步包含各自按组合物的重量计0.001％至3％、优选地0.002％至1％、更优选地0.01％至0.6％的浓度的4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。

[0524] 在另外的实施例中,本发明还涵盖一种洗涤织物或清洁硬表面的方法,该方法包括用清洁组合物、更优选液体衣物洗涤剂组合物或液体手动餐具组合物、甚至更优选液体衣物洗涤剂组合物或洗衣用液体柔顺剂组合物处理织物或硬表面,这样的组合物包含各自如上文并且具体地此章节中的描述这样的聚合物和/或主链的任一最优选的实施例所描述的接枝聚合物和/或聚合物主链,这样的组合物进一步包含4,4'-二氯2-羟基二苯基醚。

[0525] 以下实例应进一步说明本发明而不限制本发明的范围。

[0526] 实例

[0527] 聚合物测量

[0528] K-值测量稀释聚合物溶液的相对粘度并且是平均分子量的相对量度。当特定聚合物的平均分子量增加时,K-值也趋于增加。根据H.Fikentscher在"Cellulosechemie[纤维素化学]",1932,13,58中的方法,在23℃下在按重量计3％的NaCl溶液和1％聚合物的聚合物浓度中确定K-值。

[0529] 本发明接枝聚合物的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和多分散性M_w/M_n通过在四氢呋喃中的凝胶渗透色谱法确定。所使用的流动相(洗脱液)是包含0.035mol/L二乙醇胺的四氢呋喃。接枝聚合物在四氢呋喃中的浓度是2.0mg/mL。过滤之后(孔径0.2μm),将100μL的该溶液注入GPC系统中。使用四种不同的柱(加热至60℃)用于分离(SDV预柱、SDV 1000A、SDV 100000A、SDV 1000000A)。GPC系统以1mL/min的流速操作。使用DRI Agilent 1100作为检测系统。使用具有106至1 378 000g/mol的分子量M_n的聚(乙二醇)(PEG)标准品(PL)用于校准。

[0530] 用于测量聚合物可生物降解度的方法

[0531] 使用OECD 301F测压呼吸计量法,一式三份对废水中的生物降解进行测试。将30mg/mL测试物质接种到从曼海姆废水处理厂提取的废水中,并且在25℃下在密闭烧瓶中温育28天。在该时间期间,氧气消耗使用OxiTop C(WTW)测量为烧瓶内压力的变化。使用NaOH溶液吸收逸出的CO2。使用空白校正之后,微生物种群在测试物质的生物降解期间所消耗的氧气的量表示为ThOD(理论需氧量)的％。

[0532] 使用如表1和表2中进一步指示的材料和比率和量进行以下(通用)程序。

[0533] 其他本发明和对比接枝聚合物可以按照那些程序通过调节聚合物主链的类型和分子量和组成以及用于其上接枝的单体的量和类型来合成。

[0534] 本发明聚合物的合成程序实例1-实例7

[0535] 实例1:乙酸乙烯酯(50wt％)在PEG(Mn 600g/mol;50wt％)上的接枝聚合

[0536] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入500g的PEG并将其加热至90℃。

[0537] 在6:10h内将溶解于29.86g的三丙二醇中的含有3.57g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56％的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(500g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min

内将溶解于40.12g的三丙二醇中的由4.90g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0538] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0539] 实例2:乙酸乙烯酯(30wt%)在PEG(Mn 600g/mol;70wt%)上的接枝聚合

[0540] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入700g的PEG并将其加热至90℃。

[0541] 在6:10h内将溶解于47.61g的三丙二醇中的含有10.20g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56%的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(300g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于22.39g的三丙二醇中的由4.90g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0542] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0543] 实例3:乙酸乙烯酯(30wt%)在PEG(Mn 1500g/mol;70wt%)上的接枝聚合

[0544] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入595g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0545] 在6:10h内将溶解于42.76g的三丙二醇中的含有10.41g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56%的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(255g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于16.75g的三丙二醇中的由4.16g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0546] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0547] 实例4:乙酸乙烯酯(25wt%)在PEG(Mn 1500g/mol;75wt%)上的接枝聚合

[0548] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入750g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0549] 在6:10h内将溶解于29.86g的三丙二醇中的含有3.57g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56%的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(250g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于40.12g的三丙二醇中的由4.90g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0550] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0551] 实例5:乙酸乙烯酯(20wt%)在PEG(Mn 1500g/mol;80wt%)上的接枝聚合

[0552] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入800g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0553] 在6:10h内将溶解于29.86g的三丙二醇中的含有3.57g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56%的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(200g的乙酸乙烯酯)

并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于40.12g的三丙二醇中的由4.90g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0554] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0555] 实例6:乙酸乙烯酯(15wt%)在PEG(Mn 1500g/mol;85wt%)上的接枝聚合

[0556] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入850g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0557] 在6:10h内将溶解于29.86g的三丙二醇中的含有3.57g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56%的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(150g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于41.00g的三丙二醇中的由4.90g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0558] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0559] 实例7:乙酸乙烯酯(20wt%)和月桂酸乙烯酯(5wt%)在PEG(Mn 1500g/mol;75wt%)上的接枝聚合

[0560] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入750g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0561] 在6:10h内将溶解于29.50g的三丙二醇中的含有3.57g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56%的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(200g的乙酸乙烯酯)和进料3(50g的月桂酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于40.48g的三丙二醇中的由4.90g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料4在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0562] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0563] 实例8:乙酸乙烯酯(60wt%)在PEG(Mn 1500g/mol;40wt%)上的接枝聚合

[0564] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入400g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0565] 在6:10h内将溶解于47.61g的三丙二醇中的含有10.20g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56%的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(600g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于22.39g的三丙二醇中的由4.80g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0566] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0567] 实例9:乙酸乙烯酯(10wt%)在PEG(Mn 1500g/mol;90wt%)上的接枝聚合

[0568] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入900g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0569] 在6:10h内将溶解于42.88g的三丙二醇中的含有5.60g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56％的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(100g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于27.11g的三丙二醇中的由3.54g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0570] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0571] 实例10:乙酸乙烯酯(40wt％)在PEG(Mn 1500g/mol;60wt％)上的接枝聚合

[0572] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入560g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0573] 在6:10h内将溶解于40.05g的三丙二醇中的含有5.23g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56％的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(374g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于25.32g的三丙二醇中的由3.31g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0574] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0575] 实例11:乙酸乙烯酯(40wt％)在PEG(Mn 2406g/mol;60wt％)上的接枝聚合

[0576] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入480g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0577] 在6:10h内将溶解于34.30g的三丙二醇中的含有4.48g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56％的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(320g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于21.69g的三丙二醇中的由2.83g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0578] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0579] 实例12:乙酸乙烯酯(20wt％)在PEG(Mn 2406g/mol;80wt％)上的接枝聚合

[0580] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入420g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0581] 在6:10h内将溶解于22.51g的三丙二醇中的含有2.94g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56％的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(105g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于14.23g的三丙二醇中的由1.86g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0582] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0583] 实例13:乙酸乙烯酯(40wt％)在PEG(Mn 3055g/mol;60wt％)上的接枝聚合

[0584] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入480g的PEG并

使其在90℃下熔化。

[0585] 在6:10h内将溶解于34.30g的三丙二醇中的含有4.48g的过氧-2-乙基已酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56％的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(320g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于21.69g的三丙二醇中的由2.83g的过氧-2-乙基已酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0586] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0587] 实例14:乙酸乙烯酯(10wt％)在PEG(Mn 3055g/mol;90wt％)上的接枝聚合

[0588] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入540g的PEG并使其在90℃下熔化。

[0589] 在6:10h内将溶解于25.73g的三丙二醇中的含有3.36g的过氧-2-乙基已酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56％的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(60g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量到反应容器中。进料完成后,在56min内将溶解于16.27g的三丙二醇中的由2.12g的过氧-2-乙基已酸叔丁酯组成的进料3在90℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在90℃下搅拌一小时。

[0590] 通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0591] 对比聚合物的合成程序对比实例1-对比实例4

[0592] 对比实例1:乙酸乙烯酯(40wt％)在PEG(Mn 6000g/mol;60wt％)上的接枝聚合

[0593] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入660g的PEG(Mn 6000g/mol)并使其在90℃下熔化。在6:10h内将溶解于35.09g的1,2-丙二醇中的含有4.42g的过氧-2-乙基已酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56wt％的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(440g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量。进料1和2完成后,将温度升高至95℃并且在56min内将溶解于23.21g的1,2-丙二醇中的由2.81g的过氧-2-乙基已酸叔丁酯组成的进料3在95℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在95℃下搅拌一小时。通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0594] 对比实例2:乙酸乙烯酯(30wt％)在PEG(Mn 6000g/mol;70wt％)上的接枝聚合

[0595] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入700g的PEG(Mn 6000g/mol)并使其在90℃下熔化。在6:10h内将溶解于50.30g的三丙二醇中的含有12.24g的过氧-2-乙基已酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56wt％的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(300g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量。进料1和2完成后,将温度升高至95℃并且在56min内将溶解于19.70g的三丙二醇中的由4.80g的过氧-2-乙基已酸叔丁酯组成的进料3在95℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在95℃下搅拌一小时。通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0596] 对比实例3:乙酸乙烯酯(40wt%)在PEG(Mn 4000g/mol;60wt%)上的接枝聚合

[0597] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入600g的PEG(Mn 4000g/mol)并使其在90℃下熔化。在6:10h内将溶解于29.90g的三丙二醇中的含有3.57g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56wt%的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(400g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量。进料1和2完成后,将温度升高至95℃并且在56min内将溶解于41.00g的三丙二醇中的由4.90g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在95℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在95℃下搅拌一小时。通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0598] 对比实例4:乙酸乙烯酯(60wt%)在PEG(Mn 6000g/mol;40wt%)上的接枝聚合

[0599] 最初在氮气气氛下向配备有搅拌器和回流冷凝器的聚合容器中装入400g的PEG(Mn 6000g/mol)并使其在90℃下熔化。在6:10h内将溶解于23.6g的三丙二醇中的含有4.8g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯的进料1在90℃下计量到搅拌容器中。在前10min内计量5.56wt%的进料1并且将其余部分以恒定的进料速率计量持续6:00h。在进料1开始之后10分钟,开始进料2(600g的乙酸乙烯酯)并且在6:00h内将其在恒定的进料速率和90℃下计量。进料1和2完成后,将温度升高至95℃并且在56min内将溶解于15.70g的三丙二醇中的由3.16g的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3在95℃下以恒定的流速计量。这些进料完全添加后,将混合物在95℃下搅拌一小时。通过在95℃和500毫巴下真空蒸馏持续1h来去除残余量的单体。

[0600] 表1

[0601]

实例	PEG 主链 M_n [g/mol]	侧链单体 (B)	聚合物主链与侧链单体的重量比 (A):(B1)	P	生物降解 [%], 28 天
对比实例 1	6000	VAc	60 : 40	2400	15
对比实例 2	6000	VAc	70 : 30	1800	15
对比实例 3	4000	VAc	60 : 40	1600	38
对比实例 4	6000	VAc	40 : 60	3600	28

[0602] 表2

[0603]

实例	PEG 主链 M_n [g/mol]	侧链单体 (B)	聚合物主链与侧链单体的重量比 (A) : (B1)	P	生物降解 [%], 28 天
实例 1	600	VAc	50 : 50	300	54
实例 2	600	VAc	70 : 30	180	64
实例 3	1500	VAc	70 : 30	450	47
实例 4	1500	VAc	75 : 25	375	61
实例 5	1500	VAc	80 : 20	300	65
实例 6	1500	VAc	85 : 15	225	72
实例 7	1500	VAc + VLau	75 : 20 + 5	375	59
实例 8	1500	VAc	40 : 60	900	40
实例 9	1500	VAc	90 : 10	150	71
实例 10	1500	VAc	60 : 40	600	46
实例 11	2406	VAc	60 : 40	962	67
实例 12	2406	VAc	80 : 20	481	71
实例 13	3055	VAc	60 : 40	1222	54
实例 14	3055	VAc	90 : 10	305	78

[0604] 注释表1和表2:

[0605] P＝[聚合物主链的以g/mol计的分子量Mn]×[基于总聚合物重量的聚合物侧链(B)的接枝百分比,其中聚合物重量被设定为“1”并且该接枝百分比为其分数]

[0606] VAc:乙酸乙烯酯;VLau:月桂酸乙烯酯

[0607] 液体洗涤剂的聚合物白度和清洁性能

[0608] 以下水溶性单位剂量(SUD)洗涤剂组合物A和B通过本领域普通技术人员已知的传统手段通过混合所列出的成分(表3)来制备。

[0609] 本发明的聚合物的白度维持根据用于评估聚合物的白度性能的方法通过直接比较参考组合物A和测试组合物B的白度性能来评估。组合物A相对于组合物B的ΔWI(CIE)作为聚合物白度性能益处的指示报告于表4中。组合物A相对于参考组合物B的ΔSRI作为聚合物清洁性能的指示报告于表5中。

[0610] 表3:洗衣组合物

[0611]

成分	SUD A（参考组合物）	SUD B（测试组合物：参考组合物 + 本发明的聚合物）
LAS（wt%）	23.29	23.29
AES（wt%）	11.99	11.99
AE NI（wt%）	1.92	1.92
泡沫抑制剂（wt%）	0.25	0.25
聚合物实例（wt%）	0.00	5.9
DTPA（wt%）	0.49	0.49
HEDP（wt%）	2.12	2.12
单乙醇胺（wt%）	7.68	7.68
1,2 丙二醇（wt%）	8.52	8.52
二丙二醇（wt%）	1.53	1.53
亚硫酸氢钠（wt%）	0.17	0.17
K_2SO_3（wt%）	0.37	0.37

[0612]

$MgCl_2$（wt%）	0.30	0.30
柠檬酸（wt%）	0.66	0.66
脂肪酸（wt%）	1.53	1.53
丙三醇（wt%）	4.49	4.49
增亮剂（wt%）	0.37	0.37
蓝色染料（wt%）	0.0059	0.0059
酶（包括蛋白酶、淀粉酶、和甘露聚糖酶）（wt%）	0.0657	0.0657
防腐剂（wt%）	0.009	0.009
氢化蓖麻油（wt%）	0.09	0.09
香料（wt%）	2.17	2.17
色调染料（wt%）	0.053	0.053
水/微量物（wt%）	余量	余量

[0613] 用于评估洗涤剂的白度维持性能的方法

[0614] 测试准备：

[0615] 提供以下织物以进行白度益处测试：

[0616] • NA聚酯:PW19,其可获得自Empirical制造公司(Empirical Manufacturing Company)(辛辛那提市,俄亥俄州,美国)

[0617] • 针织棉1:测试织物,圆筒状的Inc 403棉双罗纹针织物

[0618] • CW120,其可获得自Empirical制造公司(辛辛那提市,俄亥俄州,美国)。

[0619] • 聚脂棉

[0620] 根据以下方法制备“洗涤过的且FE处理过的”织物:将400g织物在WE小型洗涤机(3.5升水)中使用短程序(45分钟洗涤循环,之后进行三个漂洗循环;总程序是90分钟)在60℃下用18.6g Ariel™压实粉末洗涤剂洗涤两次,使用短程序在60℃下零洗涤剂洗涤两次,并且然后使用短程序在40℃下用8.2g Lenor™浓缩物(织物增强剂)洗涤三次进入各自的主洗涤。然后将织物在滚筒式干燥机中以特干的方式干燥直至干燥。

[0621] 根据以下方法制备“洗涤过的”织物:将400g织物在WE小型洗涤机(3.5升水)中使用短程序(45分钟洗涤循环,之后进行三个漂洗循环;总程序是90分钟)在60℃下用18.6g Ariel™压实粉末洗涤剂洗涤两次并且使用短程序在60℃下零洗涤剂洗涤两次。然后将织物在滚筒式干燥机中以特干的方式干燥直至干燥。

[0622] 测试方法:

[0623] 制备四种织物样品:洗涤过的聚脂棉;洗涤过的针织棉;洗涤过的且FE处理过的NA聚酯,洗涤过的且FE处理过的针织的。

[0624] 在使用磁化轴承来模拟典型的全尺寸洗涤机的搅动的96孔板模拟洗涤系统中根据以下条件运行每个样品:750ppm洗涤剂浓度,每个孔150μL水,25℃,2.5mM的水硬度(2:1Ca+2:Mg+2摩尔比),8.3的洗涤pH,3000ppm亚利桑那州测试粉尘(由PTI公司(粉末技术公司(Powder Technology Inc))供应)。

[0625] 表5中列出的每种聚合物以洗涤溶液的15ppm添加。将每种织物洗涤60分钟并在黑暗中在环境条件下干燥。对于每种洗涤条件,存在两块96孔板,并且每块96孔板进行八次内部重复,每种洗涤条件总计16次重复。

[0626] 当样品是干的时,在每块96孔板点上使用Spectrolino成像系统(格林达麦克贝斯公司(Gretag Macbeth),Spectro Scan 3.273)测量L*、a*、b*和CIE WI。对于每次处理,确定平均CIE WI。如下表报告,ΔCIE WI是样品的平均CIE WI相对于不含所测试的聚合物的对照样品的平均CIE WI的差。

[0627] 如下计算如在几种不同纤维材料上确定的白度指数(WI-指数)(参见下表):

[0628] 对于白度指数,使用CIE白度指数公式并且如下计算ΔWI:基材上的ΔWI=WI技术-WI零。

[0629] “可比较的比例指标”(对于所列出的实例)=(总和(用技术A测试的所有织物的WI)×100)/总和(用零技术测试的所有织物的WI),其中对于不使用接枝聚合物的测试,该比较被设定为“100”。

[0630] 表4:可比较的比例指标

[0631]

成分	Δ白度指数,4种织物的平均值
零	100
实例01	113

[0632] 表5:如针对几种不同织物类型-接枝的聚合物所确定的WI-指数

[0633]

本发明的实例	ΔWI				可比较的比例指标
	洗涤过的聚脂棉	洗涤过的且FE处理过的NA聚酯	洗涤过的且FE处理过的棉	洗涤过的棉	
（在没有接枝聚合物下）零	0	0	0	0	100
实例1	4.9	3.4	5.7	3.5	113
实例2	3.2	1.6	1.2	2.0	106
实例3	4.9	2.4	2.6	3.5	110
实例4	4.2	3.4	3.2	2.8	110
实例5	3.7	1.6	3.6	2.4	109
实例6	3.9	1.4	1.4	1.5	106
实例7	-0.4	2.5	5.1	2.8	108

[0634] 用于评估聚合物的清洁益处的方法

[0635] 使用涡轮式去污机(tergotometer)评估聚合物的清洁益处。适合于此测试的一些示例测试污渍是：

[0636] 标准草地,ex Equest

[0637] 标准黑色托德(Todd)粘土,ex Equest

[0638] ASTM粉尘皮脂,ex CFT

[0639] 在聚脂棉上的高度辨别性皮脂,ex CFT

[0640] 在针织棉上的烧焦的黄油,ex Equest

[0641] 在针织棉上的染色过的培根,ex Equest

[0642] 使用可商购的图像分析系统对污渍的L、a、b值进行分析。

[0643] 本发明的聚合物典型地与用于测试的其他成分一起配制成成品。通过将测试产品

用水(在限定的硬度下)稀释至限定的洗涤浓度来制备洗涤溶液。

[0644] 在水溶性单位剂量组合物的测试中,还将额外的47ppm PVOH膜添加到涡轮式去污机筒(tergotometer pot)中。洗涤温度是30℃,并且水硬度是8gpg。

[0645] 有待在每个涡轮式去污机筒中洗涤的织物包括2片每种测试污渍(2次内部重复)、13种5×5cm WfK SBL 2004污物片材的样本、和额外的针织棉花压载物(ballast)以构成最高达60g的总织物重量。

[0646] 一旦将所有织物都添加到含有洗涤溶液的涡轮式去污机筒中,就将洗涤溶液搅拌40分钟。然后排出洗涤溶液,并且使织物在被排出并旋干之前经受5分钟漂洗步骤一次或两次。将洗涤过的污渍在气流柜中干燥,然后使用可商购的图像分析系统针对L、a、b值进行分析。

[0647] 进一步重复此程序,以给出总计3-4次外部重复。

[0648] 使用以下示出的公式由L、a、b值计算污渍去除指数(SRI)。SRI越高,污渍去除越佳。

[0649] $SRI = 100*((\Delta E_b - \Delta E_a)/\Delta E_b)$

[0650] $\Delta E_b = \sqrt{((L_c-L_b)^2+(a_c-a_b)^2+(b_c-b_b)^2)}$

[0651] $\Delta E_a = \sqrt{((L_c-L_a)^2+(a_c-a_a)^2+(b_c-b_a)^2)}$

[0652] 下标‘b’指示洗涤前污渍的数据

[0653] 下标‘a’指示洗涤后污渍的数据

[0654] 下标‘c’指示未弄脏的织物的数据

[0655] 组合物A相对于参考组合物B的ΔSRI作为聚合物清洁性能的指示报告于表6中。

[0656] 如表6所示,本发明的聚合物在液体衣物洗涤剂中提供了显著的清洁益处,尤其在皮脂污渍上。

[0657] 表6

[0658]

本发明的聚合物	主链(PEG)	接枝类型(wt%)	相对于参考物的ΔSRI[a]
实例1	PEG(Mn=600)	VAc(50)	+4.5
实例2	PEG(Mn=600)	VAc(30)	+3.3
实例3	PEG(Mn=1500)	VAc(30)	+9.5
实例5	PEG(Mn=1500)	VAc(20)	+9.5

[0659] [a]在聚脂棉上的高度辨别性皮脂,ex CFT。