



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110105480 A

(43)申请公布日 2019.08.09

(21)申请号 201910330285.8

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.03.14

C08F 22/02(2006.01)

(30)优先权数据

C08F 222/02(2006.01)

61/792,244 2013.03.15 US

C08F 220/06(2006.01)

(62)分案原申请数据

C08F 220/58(2006.01)

201480027414.1 2014.03.14

C11D 3/37(2006.01)

(71)申请人 路博润先进材料公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 K·塔马莱斯利 F·L·G·徐

S·布里杰莫汉 F·I·舒斯特

J·T-Y·赖 G·马戈

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 唐秀玲

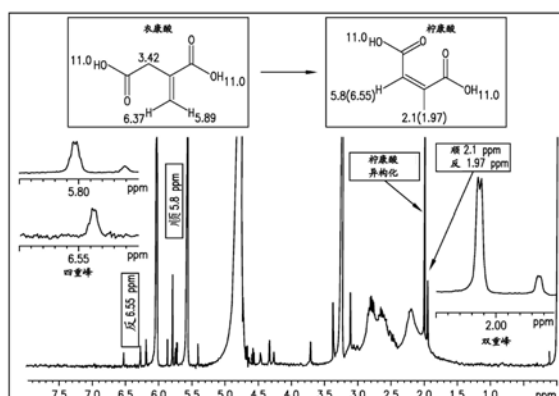
权利要求书3页 说明书66页 附图3页

(54)发明名称

衣康酸聚合物

(57)摘要

所公开的技术涉及不含较低反应性的三取代乙烯基单体(例如柠康酸或中康酸)的衣康酸聚合物,其例如可作为助洗剂用于洗涤剂应用中,例如用于个人和家庭护理市场中。



1. 一种包含衍生自衣康酸的单体单元的衣康酸聚合物,其中所述聚合物包含小于0.5摩尔%的三取代乙烯基单体杂质,并且其中不大于5摩尔%来自所有单体的全部羧酸基团被中和,其中所述聚合物包含:

(a) 50-80摩尔%衣康酸,其中0.1-20摩尔%的衣康酸衍生单体单元可被2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸衍生共聚单体单元替换,和

(b) 20-50摩尔% (甲基) 丙烯酸衍生共聚单体单元,其中0.1-20摩尔%的 (甲基) 丙烯酸衍生共聚单体单元可被2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸衍生共聚单体单元替换。

2. 根据权利要求1的聚合物,其进一步包含衍生自丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐、酯和酸酐,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸或其盐,及其组合中至少一种的共聚单体单元。

3. 根据权利要求1或2的聚合物,其包含大于25摩尔%衍生自衣康酸的单体和小于75摩尔%衍生自丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐、酯和酸酐,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸或其盐,及其组合中至少一种的单体。

4. 根据权利要求1或2的聚合物,其具有500-100,000的数均分子量。

5. 根据权利要求1或2的聚合物,其具有100-500的数均分子量。

6. 根据权利要求1或2的聚合物,其包含35-60摩尔%衍生自衣康酸的单体单元和40-65摩尔%衍生自丙烯酸的单体单元。

7. 根据权利要求1或2的聚合物,其包含60-70摩尔%衍生自衣康酸的单体单元和30-40摩尔%衍生自丙烯酸的单体单元。

8. 根据权利要求1或2的聚合物,其包含35-70摩尔%衍生自衣康酸的单体单元、15-30摩尔%衍生自丙烯酸的单体单元和0.1-20摩尔%衍生自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的单体单元。

9. 根据权利要求1或2的聚合物,其包含90-99.9摩尔%衍生自衣康酸和 (甲基) 丙烯酸的单体单元和0.1-10摩尔%衍生自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的单体单元。

10. 根据权利要求1或2的聚合物,其中聚合物为均匀的。

11. 根据权利要求1或2的聚合物,其中聚合物为无规或嵌段共聚物。

12. 根据权利要求1或2的聚合物,其中聚合物为0.1-60%酯化的。

13. 一种制备根据权利要求1-12中任一项的衣康酸聚合物的聚合物溶液的方法,其包括:在含水介质中制备衣康酸的单体溶液并在大于60°C的聚合温度下在基于所述单体总量为0.01-5摩尔%的聚合引发剂存在下聚合,其中反应混合物不含金属助催化剂,且所述方法进一步包括用小于5摩尔%中和剂/所述单体溶液中存在的全部酸基团预中和所述单体溶液的步骤。

14. 一种制备根据权利要求1-12中任一项的衣康酸聚合物的聚合物溶液的方法,其包括:在含水介质中制备大于25摩尔%衣康酸单体与小于75摩尔%包含丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸或其混合物的共聚单体组合物的单体溶液,其中在2至16小时的时间内在大于60°C的聚合温度下在基于所述单体总量为0.01-5摩尔%的聚合引发剂存在下将所述共聚单体组合物加入所述衣康酸单体中,其中反应混合物不含金属助催化剂,所述共聚单体组合物和至少一半所述引发剂在整个所述时间内单独地和连续地加入在所述介质中的溶液中的所述衣康酸单体中,且所述方法进一步包括用小于5摩尔%中和剂/所述单体溶液中存在的全部酸基团预中和所述单体溶液的步骤。

15. 根据权利要求13或14的方法, 其中所述衣康酸单体和0.5-10重量%的所述引发剂溶解在所述介质中并且所述引发剂的其余部分在所述时间内引入。

16. 根据权利要求13或14的方法, 其中所述引发剂为氧化还原体系。

17. 根据权利要求16的方法, 其中所述氧化还原体系包含过硫酸钠氧化剂和还原剂, 所述还原剂包含2-羟基-2-亚磺酸基乙酸二钠盐和亚硫酸钠的混合物。

18. 根据权利要求17的方法, 其中所述氧化还原体系包含过硫酸钠氧化剂和过新戊酸叔丁酯氧化剂和还原剂, 所述还原剂包含2-羟基-2-亚磺酸基乙酸二钠盐和亚硫酸钠的混合物。

19. 根据权利要求18的方法, 其中所述中和剂是具有小于25摩尔%羧酸官能团的碱。

20. 根据权利要求13或14的方法, 其中含水介质包含异丙醇且聚合温度为小于95℃。

21. 根据权利要求13或14的方法, 其中所述方法在漂白剂存在下进行, 所述漂白剂包含过氧化氢。

22. 根据权利要求21的方法, 其中所述方法额外地包括使所得产物与过氧化物清除剂接触的另一步骤。

23. 根据权利要求13或14的方法, 其中所述方法额外地包括用至多120摩尔%中和剂/全部酸基团后中和所述所得产物的步骤。

24. 根据权利要求13或14的方法, 其包括通过如下工艺将聚合物溶液转化成粉末或颗粒的额外步骤: (i) 喷雾干燥或(ii) 喷雾造粒预中和的聚合物溶液中的聚合物, 在无机碱存在或不存在下。

25. 一种包含根据权利要求1-12中任一项的聚合物的聚合物配制剂, 其基于溶液中存在的聚合物的总重量包含小于0.5重量%未反应单体, 且其特征在于pH大于1.8。

26. 根据权利要求25的聚合物配制剂, 其为基本透明的, 其中基本透明是指聚合物溶液具有5和100 NTU之间的浊度。

27. 一种包含根据权利要求25或26的聚合物配制剂的餐具洗涤用洗涤剂。

28. 根据权利要求27的餐具洗涤用洗涤剂, 其进一步包含选自如下的至少一种组分: 辅助螯合剂、辅助助洗剂、辅助聚合物助洗剂、表面活性剂、乳化剂、流变改性剂、增稠剂、填料、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、酶、酶活化剂、光泽添加剂、抗成膜添加剂、金属护理剂、颗粒、研磨剂、抗氧化剂、增泡剂、水溶助长剂、增溶剂、抗菌剂、缓冲剂、氧化剂、还原剂、不溶性组分、染料、着色剂、颜料、去污剂、溶剂、防腐剂; 缓冲剂、香料、玻璃和陶瓷腐蚀抑制剂、塑料护理成分及其组合。

29. 根据权利要求27或28的餐具洗涤用洗涤剂, 其呈凝胶、液体、粉末、条、糊、硬或软压制单层片剂、硬或软压制多层片剂、单相单剂量洗涤剂、多相单剂量、或单位剂量的形式。

30. 一种包含根据权利要求25或26的聚合物配制剂的洗衣洗涤剂。

31. 根据权利要求30的洗衣洗涤剂, 其进一步包含选自如下的至少一种组分: 辅助螯合剂、辅助助洗剂、表面活性剂、乳化剂、去污剂、染料转移抑制剂、流变改性剂、增稠剂、填料、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、酶、酶活化剂、光泽添加剂、抗成膜添加剂、颗粒、研磨剂、抗氧化剂、增泡剂、消泡添加剂、水溶助长剂、增溶剂、缓冲剂、氧化剂、还原剂、不溶性组分、染料、着色剂、颜料、溶剂、防腐剂; 缓冲剂、香料、荧光增白剂或增白剂、荧光剂及其组合。

32. 根据权利要求30或31的洗衣洗涤剂, 其呈凝胶、液体、粉末、条、糊、泡沫或单位剂量

的形式。

33. 一种包含根据权利要求25或26的聚合物配制剂的硬表面清洁剂。

34. 一种包含根据权利要求25或26的聚合物配制剂的化妆品上可接受的配制剂。

35. 一种从溶液中螯合金属离子的方法,其包括将根据权利要求1-12中任一项的衣康酸聚合物或共聚物加入含金属离子的溶液中或经受含金属离子的溶液。

36. 一种提供工业水处理和/或工业水净化的方法,其包括将包含根据权利要求1-12中任一项的衣康酸聚合物的沉积物控制剂加入需要工业水处理和/或工业水净化的水溶液中。

37. 一种在钻井操作和/或浆料输送应用中提供流变改性的方法,其包括将根据权利要求1-12中任一项的衣康酸聚合物加入钻井泥浆或浆料中并用所述钻井泥浆或浆料操作钻井。

38. 根据权利要求35-37中任一项的方法,其中将衣康酸聚合物与包含膦酸盐、聚马来酸和/或聚丙烯酸均聚物或共聚物的其他已知阻垢剂和/或分散剂;和/或包含甲基三唑、多磷酸盐、膦酸盐和钼酸盐的腐蚀抑制剂共混。

39. 根据权利要求35-37中任一项的方法,其中所述聚合物包含衍生自马来酸和/或丙烯酸磺化单体的单体单元和不有害地影响性能的其他可共聚单体。

40. 根据权利要求39的方法,其中所述马来酸和/或丙烯酸磺化单体选自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸。

41. 根据权利要求39的方法,其中所述其他可共聚单体选自丙烯酰胺、乙烯基酯和乙酸乙酯。

衣康酸聚合物

[0001] 本申请是申请号为201480027414.1、申请日为2014年3月14日、发明名称为“衣康酸聚合物”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 所公开的技术涉及不含较低反应性的三取代乙烯基单体(例如柠康酸或中康酸)的纯聚衣康酸均聚物和共聚物,其例如可作为助洗剂用于洗涤剂应用中,例如用于个人和家庭护理市场中。

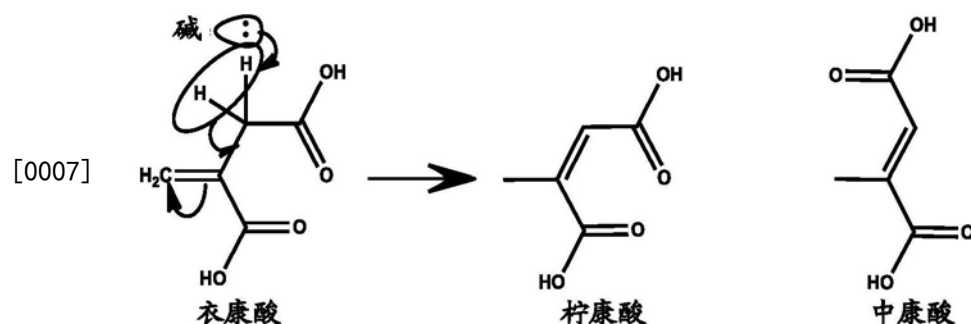
背景技术

[0003] 助洗剂(在本文中与“螯合剂”交替使用)用于洗涤清洁剂,通常含表面活性剂的体系中以扩大和改善洗涤清洁剂的清洁性能。助洗剂的功能是通过螯合或沉淀而从洗涤液中除去钙和其他不希望的金属离子。此外,助洗剂可螯合硬度(hardness)离子,并提供pH缓冲功能和某些抗再沉积功能,能提高清洁性能。无机三磷酸钠(STPP)是常规的助洗剂,历来用于洗涤清洁剂中。然而,存在感知的与STPP有关的环境问题,其使用已从许多洗涤剂产品如餐具洗涤用洗涤剂中减少或消除。STPP作为助洗剂的缺失已在餐具洗涤用洗涤剂市场中造成了直接的产品性能问题,尤其是涉及缺乏清洁效率和由于未能去除金属离子残留而形成薄膜。

[0004] 由于目前不含磷酸盐的洗涤剂体系的性能不足,在改进的功能助洗剂市场存在未被满足的需要。具有改进性能的可持续或“绿色”产品解决方案是高度需要的。

[0005] 存在提供生产衣康酸(IA)均聚物的几个现有技术方法专利。现有技术中的共同体是在工艺中使用中和。例如,美国专利号5,223,592报导了制备衣康酸的关键方面是在进行聚合反应之前提供衣康酸类单体的完全中和。完全中和被确定为对于每摩尔衣康酸具有两摩尔碱中和剂。同样,美国专利号5,336,744公开了使用5-50%中和以及多价金属离子和引发剂的方法。另一项美国专利,新罕布什尔大学的美国专利号7,910,676教导了使用部分中和度(25-75%)和引发剂以制备高分子量聚合物的方法。根据前述文献的涉及中和步骤的衣康酸聚合方法导致二取代衣康酸衍生单体重排为较低反应性的三取代乙烯基单体(例如柠康酸或中康酸衍生单体,如下式I所示)。向三取代单体的该异构化导致具有未反应残留的聚合物且随后导致螯合效率降低。

[0006] 式I



[0008] 相反,在酸性介质中聚合衣康酸不利于衣康酸重排为较低反应性的柠康酸。在酸性介质中聚合衣康酸已报导于“聚合衣康酸及其某些衍生物(Polymerization of itaconic acid and some of its derivatives)”,Marvel等人,Journal of Organic Chemistry, (1959), 24, 599和“在水溶液中聚合衣康酸:在25℃下通过碳-13NMR研究的聚合物结构和聚合动力学(Polymerization of itaconic acid In Aqueous Solution: Structure Of The Polymer And Polymerization Kinetics At 25℃ Studied By Carbon-13 NMR)”,Grespos等人,Makromolekulare Chemie, Rapid Communications (1984), 5 (9), 489-494中。然而,这些方法具有缺点如转化率差,具有冗长聚合时间和腐蚀性问题。同样,WO 2001/21677描述了包括自由基发生剂(过硫酸盐)和含磷还原剂的衣康酸聚合,得到具有不希望的磷组分的产物。

[0009] US 4,485,223教导了“基本均匀”(甲基)丙烯酸/衣康酸共聚物。‘223专利中教导的方法教导了后中和步骤和80-120℃的工艺温度以及5-20摩尔%的引发剂量。‘223工艺的聚合步骤中所需的引发剂水平导致腐蚀性共聚物溶液(pH<1),这从处理角度构成了显著的安全问题,使得扩大规模困难。此外,‘223专利中教导的聚合中使用的高水平引发剂得到具有强烈的不愉快的硫气味的深色共聚物,不适合用于个人护理或家庭护理市场。‘223工艺中使用的高温使引发剂分解迅速,造成氧化和/或硫化衣康酸杂质,导致劣化产品。

[0010] 具有改进纯度且不含三取代乙烯基单体杂质且提供改进的螯合能力、抗再沉积性、减阻和氯稳定的衣康酸聚合物和共聚物及其制备方法将是希望的。

发明内容

[0011] 因此,所公开的技术通过提供如下的聚合物、共聚物和/或三元共聚物而解决了效率低下的离子结合能力的问题:衍生自基本纯的衣康酸且不含三取代乙烯基单体杂质,因此适用于个人护理和家庭护理应用。

[0012] 此外,也已发现不含三取代乙烯基单体杂质的部分酯化的衣康酸聚合物和共聚物和/或三元共聚物提供改进的疏水性颗粒分散力,例如在洗涤剂应用如洗衣和餐具洗涤用洗涤剂中。

[0013] 在一个实施方案中,提供一种包含衍生自衣康酸的单体单元的聚合物组合物。优选地,聚合物不含三取代乙烯基单体如柠康酸和/或中康酸异构体。

[0014] 该聚合物组合物可进一步包含共聚单体单元。合适的共聚单体单元可以为衍生自例如丙烯酸、甲基丙烯酸及其盐、酯和/或酸酐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPSTM Lubrizol公司的注册商标)及其盐和/或其组合的那些。优选地,衍生自衣康酸的单体单元以大于25或50摩尔%,例如60和70或80摩尔%之间存在,共聚单体单元以小于50或75摩尔%,例如10或20和30或40摩尔%之间或50和70摩尔%之间存在。在一个实施方案中,该聚合物组合物可包含约90-约99.9摩尔%的衍生自衣康酸和(甲基)丙烯酸的单体单元和约0.1约-10摩尔%的衍生自AMPS的单体单元。

[0015] 聚合物或共聚物或三元共聚物可为约0.1-约60%酯化的。

[0016] 该聚合物组合物优选具有约500-100,000的数均分子量(Mn),并且包括在包含聚合物组合物和水的聚合物水溶液中。在一些实施方案中,该聚合物组合物可具有约100或150和500之间的Mn。在聚合物溶液中时,该溶液优选具有大于1.8的pH值,且为透明或基本

透明的。

[0017] 另一方面,所公开的技术提供了一种衣康酸聚合物或共聚物或三元共聚物的聚合物溶液。聚合物溶液可含有基于溶液中存在的聚合物总重量为小于0.5重量%的未反应单体,其特征优选可为pH值大于1.8。

[0018] 另一方面,所公开的技术提供了一种制备衣康酸聚合物或共聚物或三元共聚物的方法。该方法可包括在含水介质中制备大于约25或50摩尔%衣康酸单体与小于约50摩尔%或75摩尔%包含丙烯酸、甲基丙烯酸和AMPS或其混合物的共聚单体组合物的单体溶液的步骤,其中在约2至12或14或16小时内在大于50或60℃的聚合温度下在基于所述单体总量为约0.01-约5摩尔%的聚合引发剂存在下将所述共聚单体组合物加入所述衣康酸单体中。共聚单体组合物和至少一半所述引发剂可在整个时间内单独地和基本连续地加入在所述介质中的溶液中的衣康酸单体中。

[0019] 在一个实施方案中,衣康酸单体和约0.5-约10重量%或约2-约25重量%的引发剂溶解在介质中并且引发剂的其余部分在整个时间内引入。

[0020] 在一个实施方案中,引发剂是氧化还原体系。在优选的实施方案中,氧化还原体系含有过硫酸钠氧化剂和还原剂,其包括2-羟基-2-亚磺酸基乙酸二钠盐和亚硫酸钠的混合物。在另一实施方案中,氧化还原体系含有过硫酸钠、过新戊酸叔丁酯或过苯甲酸叔丁酯氧化剂和还原剂,其包括2-羟基-2-亚磺酸基乙酸二钠盐和亚硫酸钠的混合物。

[0021] 在一些实施方案中,所述方法可包括用小于5摩尔%中和剂/来自单体溶液中存在的所有单体的全部酸基团预中和单体溶液的额外步骤。在一些实施方案中,中和剂是具有小于25摩尔%羧酸官能团的碱。

[0022] 所述方法可进一步包括用至多120%中和剂/聚合物溶液中的酸基团后中和所得聚合物溶液的步骤。

[0023] 在另一实施方案中,所述方法可包括通过如下工艺将聚合物溶液转化成粉末的额外步骤:(i)将聚合物与无机碱造粒,(ii)喷雾干燥预中和的聚合物溶液,或(iii)将喷雾干燥的粉末与粘合剂造粒。

[0024] 所公开的技术的另一方面是包含衣康酸聚合物或共聚物或三元共聚物或者含有衣康酸聚合物或共聚物或三元共聚物的聚合物溶液的餐具洗涤用洗涤剂。类似地,所公开的技术提供了一种包含衣康酸聚合物或共聚物或三元共聚物或者含有衣康酸聚合物或共聚物或三元共聚物的聚合物溶液的洗衣洗涤剂和硬表面清洁剂。

[0025] 餐具洗涤用洗涤剂可呈凝胶、液体、粉末、条、糊、硬或软压制单层片剂、硬或软压制多层片剂、单相单剂量(unidose)洗涤剂、多相单剂量或单位剂量的形式。洗衣洗涤剂可呈凝胶、液体、粉末、条、糊、硬或软压制单层片剂、硬或软压制多层片剂、单相单剂量洗涤剂、多相单剂量或单位剂量的形式。

[0026] 在一个实施方案中,聚合物可用于化妆品上可接受的配制剂如香波或身体清洁配制剂中。

[0027] 在一个实施方案中,聚合物组合物和/或聚合物溶液可通过向化妆品、药物或工业上可接受的组合物提供聚合物组合物或聚合物配制剂而用于螯合离子的方法中。

[0028] 在另一实施方案中,该技术提供了一种方法,其提供工业水处理和/或工业水净化,包括将包含上述衣康酸聚合物的沉积物控制剂加入需要工业水处理和/或工业水净化

的水溶液中。在该实施方案中,该方法可包括将衣康酸聚合物与包含膦酸盐、聚马来酸和/或聚丙烯酸均聚物或共聚物的其他已知阻垢剂和/或分散剂;和/或包含甲基三唑、多磷酸盐、膦酸盐和钼酸盐的腐蚀抑制剂共混。

[0029] 在另一实施方案中,该技术提供了一种方法,其在钻井操作和/或浆料输送应用中提供流变改性,包括将衣康酸聚合物加入钻井泥浆或浆料中并用该钻井泥浆或浆料操作钻井。在该实施方案中,该方法可包括将衣康酸聚合物与包含膦酸盐、聚马来酸和/或聚丙烯酸均聚物或共聚物的其他已知阻垢剂和/或分散剂;和/或包含甲基三唑、多磷酸盐、膦酸盐和钼酸盐的腐蚀抑制剂共混。

附图说明

[0030] 图1:对比样品I的¹H NMR。

[0031] 图2:对比样品II的¹H NMR。

[0032] 图3:样品5的¹H NMR。

具体实施方式

[0033] 各优选技术特征和实施方案将在下文通过非限制性说明描述。

[0034] 本发明的第一方面是均匀或基本均匀的聚合物。如本文所用,术语聚合物可包括任何类型的聚合物,例如无规或嵌段共聚物、三元共聚物或含有两种以上单体的其他聚合物(“改进聚合物”)。改进聚合物可提供对于个人护理、家庭护理、医疗护理以及工业和公共机构(I&I)应用的改进助洗剂效率。改进聚合物可由衣康酸衍生单体组成,或由如下单体组成或基本由如下单体组成或包含如下单体:衣康酸衍生单体和丙烯酸、甲基丙烯酸或2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)衍生共聚单体或其他含羧酸共聚单体如马来酸和富马酸。

[0035] 如本文所用,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和甲基丙烯酸两者。进一步地,当相对于聚合物、共聚物和/或三元共聚物讨论衣康酸、(甲基)丙烯酸和AMPS时,应理解的是参考酸形式包括由其衍生的单体单元。因此,例如,衣康酸和丙烯酸的聚合物应理解为包含衍生自衣康酸的单体单元和衍生自丙烯酸的单体单元。

[0036] 衣康酸是一种有机化合物,是无毒的,可衍生自可再生资源。衣康酸可通过柠檬酸蒸馏或通过碳水化合物如葡萄糖采用土曲霉(*Aspergillus terreus*)发酵而得到。衣康酸可称为亚甲基琥珀酸或2-甲叉丁二酸。衣康酸可由式C₅H₆O₄或由式CH₂=C(COOH)CH₂COOH表示。

[0037] 改进聚合物可以是均聚物,其中聚合物骨架包含衍生自衣康酸的结构单元或其酸酐、酯或盐(统称为衣康酸)。改进聚合物也可以是共聚物或三元共聚物,其中聚合物骨架包含衍生自衣康酸的结构单元或其酸酐、酯或盐和(甲基)丙烯酸及其酸酐、酯和盐,AMPS及其盐(统称为(甲基)丙烯酸和AMPS)中至少一种。

[0038] (甲基)丙烯酸和AMPS的盐可与衣康酸的盐一样,即钠、钾或铵盐,和烷基化铵盐如三乙基铵盐,和烷基化羟铵盐如三乙醇铵盐等。

[0039] 改进聚合物可含有衍生自衣康酸的单体单元。优选地,改进聚合物可含有大于约25摩尔%、50摩尔%、60摩尔%,或大于70摩尔%衍生自衣康酸的单体单元。在一些实施方案中,改进聚合物可含有约35-约60摩尔%,或35、50或60摩尔至约70或80摩尔%衍生自衣康酸的单体单元。在某些情况下,衍生自衣康酸的单体单元可为约1-约99摩尔%,或约5-约

95摩尔%，或甚至约10–约90摩尔%，在某些情况下约20–约80摩尔%。在某些情况下，约0.1至约15或20摩尔%，或约0.5或1.0至约2.5或5或10摩尔%的衣康酸衍生单体单元可被AMPS衍生单体单元替换。

[0040] 改进聚合物可任选地含有衍生自(甲基)丙烯酸或其他含羧酸共聚单体如马来酸和富马酸的共聚单体单元。衍生自(甲基)丙烯酸或其他含羧酸共聚单体如马来酸和富马酸的共聚单体单元的量可为共聚物和/或三元共聚物的至多约75摩尔%、50摩尔%，或至多约30或40摩尔%。在某些情况下，衍生自(甲基)丙烯酸的共聚单体单元可为共聚物或三元共聚物组合物的约15或20或25摩尔%至约30或40或50摩尔%。在某些情况下，约0.1至约15或20摩尔%，或约0.5或1.0至约2.5，或5或10摩尔%的(甲基)丙烯酸衍生共聚单体单元可被AMPS衍生单体单元替换。

[0041] 改进聚合物也可任选地含有衍生自AMPS的共聚单体单元。衍生自AMPS的共聚单体单元的量可为共聚物和/或三元共聚物的至多约75摩尔%、50摩尔%，或至多约30或40摩尔%。在某些情况下，衍生自AMPS的共聚单体单元可为共聚物或三元共聚物组合物的约15或20或25摩尔%至约30或40或50摩尔%。在某些情况下，AMPS共聚单体单元可替换一部分衣康酸单体、(甲基)丙烯酸单体或其组合。AMPS衍生单体可替换约0.1–约20摩尔%，或约0.5至约10或15摩尔%，或约1至约2.5或5摩尔%的衣康酸单体、(甲基)丙烯酸单体或其组合，在该情况下其他共聚单体为共聚物和/或三元共聚物的约80或85至约99.9摩尔%，或约90或95至约99.5摩尔%，或约97.5–约99%。

[0042] 改进聚合物不含或基本不含衣康酸的三取代乙烯基单体异构体如柠康酸和中康酸的结构部分。“基本不含…三取代乙烯基单体异构体…结构部分”意指改进聚合物中存在的异构体结构部分的量不足以实现改进聚合物的效力，例如小于0.5摩尔%或0.1摩尔%，或小于0.05摩尔%，或小于0.01摩尔%，基于改进聚合物中的单体单元数。

[0043] 此外，改进聚合物溶液基于溶液中存在的聚合物的总重量包括小于0.5重量%未反应单体和共聚单体，或小于0.25重量%未反应单体和共聚单体，或不含或基本不含未反应单体和共聚单体。在这里再次地，“基本不含未反应单体”意指改进聚合物溶液中存在的未反应单体的量不足以实现溶液的效力，例如小于0.5摩尔%或0.1摩尔%，或小于0.05摩尔%，或小于0.01摩尔%，或小于0.001摩尔%，基于溶液中改进聚合物的重量，或小于2.5或2.0重量%或1重量%，或小于0.5重量%，或小于0.1重量%。

[0044] 改进聚合物可具有约500–100,000，优选约1000–50,000，更优选约2500–约25,000的数均分子量(Mn)。所述共聚物也可具有约3000–约20,000的Mn。在某些实施方案中，改进聚合物的Mn可为约500–约10,000或1000–约5000。在一些实施方案中，聚合物组合物可具有约100或150和500之间的Mn。同样，改进聚合物可具有约1–20，更优选1–10，或1至5或8的多分散性。

[0045] 改进聚合物可通过聚合衣康酸本身或主要量的衣康酸单体与(甲基)丙烯酸共聚单体、AMPS共聚单体或其组合中至少一种而制备。聚合方法可提供均匀、基本均匀、无规或嵌段聚合物和共聚物。

[0046] 嵌段共聚物在本领域定义为衍生自两种或更多种不同单体的聚合物，其中相同单体的多序列或嵌段与不同的单体嵌段连续地交替。嵌段共聚物可含有两个嵌段(二嵌段)、三个嵌段(三嵌段)或三个以上嵌段(多嵌段)。嵌段共聚物可为沿着聚合物骨架以规则交替

间隔而具有两种或更多种不同单体的交替共聚物。也存在其中两种或更多种单体以规则重复序列排列的周期共聚物和其中两种或更多种不同单体序列基于统计规律重复的统计共聚物。优选地,根据本发明方法得到的嵌段共聚物为交替多嵌段共聚物。

[0047] 在本发明的一个方面,本发明的改进聚合物可通过上述单体混合物的自由基聚合而合成。所述聚合物可通过聚合物领域熟知的溶液、分散、沉淀、大量(mass)或本体、乳液(或反相乳液)聚合技术制备。

[0048] 一方面,本发明聚合物在含水介质中通过溶液聚合制备。含水介质意指水、水和其他溶剂如醇的混合物以及醇本身。

[0049] 聚合可在各种溶剂如醇、醚、酯、芳族溶剂、二醇、二醇醚和二醇酯中进行,所有这些在本文都视为含水介质。优选的溶剂包括乙醇、异丙醇、叔丁醇、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、甲基乙基酮和二氯甲烷。这些溶剂也可与烃类溶剂如己烷、环己烷、矿油精等组合使用。优选的含水介质是水。另一优选的溶剂是异丙醇和水混合物。异丙醇是又一优选的含水介质。

[0050] 聚合方法在含水介质中在聚合引发剂的存在下且在比现有技术所教导的温度低的温度下完成。通常,(甲基)丙烯酸、AMPS、其组合和引发剂与衣康酸分开加入,但也可与衣康酸同时加入。丙烯酸、甲基丙烯酸和AMPS以与衣康酸基本相同的方式共聚,由此可在所述方法中互换或混合以得到对于给定AMPS或(甲基)丙烯酸/衣康酸摩尔比的共聚物具有基本相同分子量和改进的金属离子结合特性的产物。

[0051] 所述方法可包括预中和步骤,其中聚合溶液的pH用中和剂(即钠、钾或铵和烷基化铵如三乙基铵和烷基化羟铵如三乙醇铵等的来源)中和至大于约1.8或大于2或3的pH值。pH值越接近中性(即7),聚合物溶液的腐蚀性越小。然而,中和的量越大,衣康酸越可能异构化。因此,中和剂以适合实现大于1.8但小于衣康酸会异构化的临界阈值的pH值的量加入。通常,中和剂可在预中和步骤期间以中和不大于20摩尔%来自衣康酸单体的羧酸基团的剂量加入。优选地,中和剂可在预中和步骤期间以中和不大于20摩尔%、15摩尔%或10摩尔%,更优选不大于5摩尔%来自所有单体的全部羧酸基团的剂量加入(其涉及中和程度,基于酸的摩尔%)。在一些实施方案中,中和剂可在预中和步骤期间以中和约0.01-约20摩尔%,更优选约0.1-约15摩尔%,或约0.5-约10摩尔%,或甚至1-约5摩尔%来自所有单体的羧酸基团的剂量加入。

[0052] 所述方法还可包括后中和步骤,其中最终产物的pH用中和剂中和。后中和可使聚合物更具碱性,使其可在高pH值应用中使用。完全中和聚合物所需的中和剂的量的至多约120摩尔%或至多约100摩尔%的量可在后中和期间加入。在另一实施方案中,中和剂可以约60-约100摩尔%,或约65或70或75至约85或90或95摩尔%加入。

[0053] 中和剂可以是碱金属碱、铵和/或胺碱。适用于中和的碱金属碱包括氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂,而合适的铵和/或胺碱包括氨,氢氧化铵,在每个烷基中具有1-5个碳原子的单-、二-和三烷基胺,吡啶,吗啉和卢剔啶。中和剂也可为具有羧酸官能团的碱,但优选该中和剂具有小于25摩尔%羧酸官能团。具有羧酸官能团的中和剂的实例包括但不限于氨基酸、肽、多肽及其衍生物。氨基酸可例如选自丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸和缬氨酸。

[0054] 任何水溶性、自由基引发剂都可用作该方法的聚合引发剂。合适的引发剂包括过硫酸钠和钾以及氧化还原体系。

[0055] 如下的其他引发剂也可与水溶性引发剂组合使用：包括过氧-和/或偶氮类引发剂，例如过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰和过氧化月桂酰、过氧新戊酸叔丁酯、过氧化叔丁基枯烯基和/或氢过氧化枯烯、过氧化二叔丁基和/或氢过氧化叔丁基、过氧二碳酸乙基己基酯、过氧二碳酸二异丙酯、4-(叔丁基过氧羰基)-3-己基-6-7-(叔丁基过氧羰基)庚基环己烯(4-TBPCH)、过氧新癸酸叔丁酯和Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, Pa., 以商标Lupersol、Luperco、Lucidol和Luperox出售的其他有机过氧化物；有机过酸如过乙酸；以及油和水溶性自由基生成剂如偶氮双-二甲基戊腈、2,2'-偶氮二异丁腈、偶氮二-甲基丁腈以及DuPont, Wilmington, Del. 以商标VAZ0和WAK0 Pure Chemical Industries, Richmond, Va. 以商标V-40至V501出售的其他产品等，及其混合物。优选的油溶性引发剂为过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化二叔丁基、过氧化物叔丁基枯烯基、过氧新戊酸叔丁酯、过氧化月桂酰、氢过氧化枯烯、过氧二碳酸乙基己基酯、过氧二碳酸二异丙酯、4-(叔丁基过氧羰基)-3-己基-6-7-(叔丁基过氧羰基)庚基环己烯、氢过氧化枯烯和过氧新癸酸叔丁酯、氢过氧化叔丁基、过氧化苯甲酰及其组合。

[0056] 适用于氧化还原体系的还原剂包括硫化合物，例如羟甲基亚磺酸钠盐，2-羟基-2-亚磺酸基乙酸二钠盐和亚硫酸钠的混合物，Brüggolit™ FF6和FF7 (Brüggemann的注册商标)，亚硫酸钠，焦亚硫酸钠，硫代硫酸钠和丙酮-亚硫酸氢盐加合物。典型的氧化还原体系可包括如下物质、基本由如下物质组成或由如下物质组成：例如过硫酸钠类氧化剂与亚硫酸氢钠类还原剂如Brüggolit™ FF6。在一个实施方案中，反应混合物不含金属助催化剂(metal promoter)如铜等。

[0057] 聚合引发剂应以基于单体总量为小于约5摩尔%，例如约0.001-约5摩尔%，或0.01或0.25至约4.95摩尔%，甚至约0.1-约4.9摩尔%的量存在。所有或至少一半的引发剂可与衣康酸单体分开加入。在一个实施方案中，引发剂可在整个聚合期间基本连续地加入。引发剂可在整个聚合期间在不同时间以预估量(discreet amount)加入。优选地，约0.5至约25或50重量%的引发剂加料与衣康酸一起溶解于含水介质中，随后引发剂的其余部分(即50或75至99.5重量%) 在聚合期间引入，优选作为水溶液，或与(甲基)丙烯酸和/或AMPS单体一起。加料水溶液中引发剂的浓度通常为约0.5-10重量%。

[0058] 漂白剂可用于改进聚合物混合物的颜色。漂白剂可包括例如过氧化氢、其衍生物和释放过氧化氢的加成产物。

[0059] 聚合方法也可包括过氧化物清除剂以从可能已使用的任何漂白剂中减少和/或除去过氧化氢残留。过氧化物清除剂的实例可包括过氧化物清除酶和/或化学还原剂和/或热处理，其除去过氧化氢。过氧化物清除酶是指能够催化过氧化氢转化成水和氧气的酶，例如过氧化氢酶(EC 1.11.1.6)。过氧化氢酶实例包括衍生自细菌如芽孢杆菌属(Bacillus)、假单胞菌属(Pseudomonas)或链霉菌属(Streptomyces)菌株；酵母如假丝酵母属(Candida)、克鲁维酵母属(Kluyveromyces)、毕赤酵母属(Pichia)、酵母属(Saccharomyces)、裂殖酵母属(Schizosaccharomyces)或解脂亚罗酵母属(Yarrowia)；真菌如顶孢霉属(Acremonium)、短梗霉属(Aureobasidium)、曲霉属(Aspergillus)、烟管菌属(Bjerkandera)、Ceriporiopsis、鬼伞属(Coprinus)、革盖菌属(Coriolus)、隐球酵母属(Cryptococcus)、

Filibasidium、镰孢霉属 (*Fusarium*)、腐质霉属 (*Humicola*)、Magnaporthe、毛霉属 (*Mucor*)、毁丝霉属 (*Myceliphthora*)、Neocallimastix、脉孢菌属 (*Neurospora*)、拟青霉属 (*Paecilomyces*)、青霉属 (*Penicillium*)、Phanerochaete、射脉菌属 (*Phlebia*)、Piromyces、侧耳属 (*Pleurotus*)、裂褶菌属 (*Schizophyllum*)、Scytalidium、踝节菌属 (*Talaromyces*)、嗜热子囊菌属 (*Thermoascus*)、梭孢壳属 (*Thielavia*)、Tolypocladium、栓菌属 (*Trametes*)或木霉属 (*Trichoderma*) 菌株;或动物如猪肝、牛肝。合适过氧化氢酶的非限制性实例公开于W0 92/17571、CN 1563373、US 2003100112-A1、EP 1336659-A、US 2003/074697、美国专利号6,201,1671、美国专利号6,022,721、EP 931831-A、JP 11046760-A、W0 93/17721、W0 93/09219、JP 1086879-A和/或JP 63003788-A中。非限制性实例为T 100;Terminox™ Ultra 200L (Novazyme);Oxy-Gone 400 (GOD;Fermcolase 1000 (Mitsubishi Gas Chemical) 或 Thermocatalase CTL 200或JH CT 1800 (Mitsubishi Gas Chemical)。取决于过氧化氢酶的活性和用于施用过氧化氢酶的液体的pH值,过氧化氢酶的用量优选为0.001-1g/L,尤其是约5g/L用于施用过氧化氢酶的液体。化学还原体系是指用于通过催化过氧化氢转化成水和氧气而除去过氧化氢的任何化学还原剂。示例性还原剂包括例如硫代硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠和连二硫酸钠等。

[0060] 任选地,溶液聚合领域熟知的其他聚合添加剂和加工助剂如链转移剂、溶剂、乳化剂、加工助剂、消泡剂、缓冲剂、螯合剂、无机电解质、聚合物稳定剂、生物杀伤剂和pH调节剂可包括在聚合体系中。

[0061] 聚合可在各种溶剂如醇、醚、酯、芳族溶剂、二醇、甘油、二醇醚和二醇酯中进行。优选溶剂包括乙醇、异丙醇、叔丁醇、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、苯、甲苯和二氯甲烷。这些溶剂也可与烃类溶剂如己烷、环己烷、矿油精等组合使用。一种优选的溶剂是异丙醇和水混合物或异丙醇或水。

[0062] 聚合温度和聚合时间对确定所得共聚物的性质有影响。聚合因此可能被限制到小于80或95℃,例如约50-约95℃,或约55-约90℃,或约60-约85℃,或甚至约60-约80℃的低温。该低温聚合可在水、醇或其组合的含水介质中完成。

[0063] 在一个实施方案中,聚合在水中在大于约60℃的温度下进行。在另一实施方案中,聚合在水/醇(例如异丙醇)混合溶剂中在大于约40或50或60℃的温度下进行。在另一实施方案中,聚合在水中在99或95或90℃或更低的聚合温度下进行。在另一实施方案中,聚合在醇(例如异丙醇)溶剂中在大于50或55℃的温度下进行。

[0064] 醇溶剂的存在可导致酸基团的部分酯化,从而使所得共聚物包含酯官能团。共聚物中变酯化的酸基团百分数可部分地取决于保持聚合的温度和压力。所得聚合物或共聚物可以是约0.1-约60摩尔%酯化的,意味着约0.1-约60%来自聚合物/共聚物中所有单体的全部酸基团为酯化的。聚合物或共聚物也可以是约0.5或1至约50%酯化的,或1.5或5或10至约40%酯化的。在一些实施方案中,聚合物或共聚物可以是约0.1至约10或15%酯化的。在一些实施方案中,聚合物/聚合物基本不含或完全不含酯化酸基团。

[0065] 聚合时段可持续约2-约8小时。最终聚合溶液一般保持在聚合温度下直到在(甲基)丙烯酸和/或AMPS共聚单体和引发剂加入时段完成之后完成反应。

[0066] 通过在规定的范围内选择上述反应参数,可制备数均分子量(Mn)为约500-100,000,优选约1000-50,000,更优选1000-10,000的衣康酸、(甲基)丙烯酸和/或AMPS的均匀或

基本均匀聚合物或无规或嵌段共聚物和/或三元共聚物。在一些实施方案中,聚合物组合物可具有约100或150和500之间的 M_n 。

[0067] 重要的是,根据上述方法生产的改进聚合物如均聚物、共聚物和/或三元共聚物不含或基本不含衣康酸的三取代乙烯基单体异构体如柠康酸和中康酸的结构部分。此外,所得聚合物溶液包括基于溶液中存在的聚合物总重量为小于0.5重量%未反应单体,或小于0.25重量%,或不含或基本不含未反应单体。

[0068] 此外,聚合物溶液是透明或基本透明的。溶液的透明度可根据溶液的浊度(即溶液的浑浊度或模糊度)测量。浊度在浊度剂上以浊度单位(“NTU”)测量。透明是指溶液的浊度小于5NTU。基本透明是指聚合物溶液具有约5和100NTU之间,更优选5和50NTU之间,5-25NTU,或5-15NTU的浊度。

[0069] 本发明方法的优选实施方案包括如下的那些:其中约30-40摩尔%丙烯酸与约60-70摩尔%衣康酸共聚。在尤其优选的方法中,在约60-80℃的温度下,约30-40摩尔%丙烯酸、1-2摩尔%过硫酸钠和1-2摩尔%Bruggolit™ FF6在约3-5小时内单独加入约60-70摩尔%衣康酸的水溶液中,聚合溶液在加料之后在该温度下保持另外4小时。

[0070] 改进聚合物可基本由约30-40摩尔%(甲基)丙烯酸或AMPS衍生单元和约60-70摩尔%衣康酸衍生单元组成,或可基本由约25-35摩尔%(甲基)丙烯酸、5-15摩尔%AMPS衍生单元和约50-60摩尔%衣康酸衍生单元组成,并具有约500-100,000,优选约1000到50,000,更优选1000-10,000的数均分子量。该共聚物通常被加入含水体系中。最终聚合溶液一直接地、按需要稀释或浓缩一通常在不分离共聚物产物下使用。

[0071] 液体聚合物也可采用本领域已知的不同干燥技术[工业干燥手册(Handbook of Industrial Drying), Arun S. Mujumdar, 第三版, 2007]干燥。一些常用的聚合物干燥器为转鼓式干燥器、急骤干燥器、喷雾干燥器、流化床干燥器、振动流化床干燥器、接触流化床干燥器、桨式干燥器、板式干燥器、喷雾造粒和DRT螺旋干燥器。

[0072] 对这些改进聚合物的评价已示出其优于现有技术的衣康酸聚合物。

[0073] 改进聚合物因此可用于从溶液中螯合硬度离子的方法中(例如螯合或络合金属离子等)。该方法可包括加入含有硬度离子的溶液中,或经受含硬度离子的改进聚合物或其溶液。个人和家庭护理行业中的许多应用经受含有硬度离子的液体,例如硬水。

[0074] 硬水是具有高矿物质含量或“硬度离子”的水(与“软水”相比)。最常见的硬度离子一般是钙和镁,但其他硬度离子可包括例如铁、铝和锰等。“硬度”水平是可以测量的,例如通过取体系中硬度离子如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的总摩尔浓度的总和,单位为mol/L或mmol/L。硬度也可以其他单位测量,例如ppm,其中ppm可根据水中的矿物质含量限定,例如1mg/L $CaCO_3$ 。

[0075] 因此,改进聚合物或其溶液可用作助洗剂以改进例如家庭护理产品、水处理产品、汽车护理、表面护理、I&I和个人护理产品的洗涤性能。示例性的汽车护理应用包括例如洗车、汽车清洁剂、车用吸尘器、汽车香波等。

[0076] 本发明的聚合物可用于家庭护理以及公共机构和工业(“I&I”)应用中。可含有本发明聚合物的典型家庭和I&I产品包括但不限于此,织物护理产品如洗衣洗涤剂(粉末、液体、凝胶和单位剂量)和织物柔软剂(液体或片材),熨烫喷雾,干洗助剂,抗皱喷雾剂,污斑去除剂等;用于厨房和卫生间以及其中使用或放置的设备电器的硬表面清洁剂,例如抽水马桶凝胶、浴缸和淋浴清洁剂、硬水沉积物去除剂、地板和瓷砖清洁剂、墙壁清洁剂、门和镀

铬夹具抛光剂、碱可剥 (alkali-strippable) 的乙烯基地板清洁剂、大理石和陶瓷清洁剂、空气清新剂凝胶、液体、凝胶、粉末或单位剂量 (例如袋) 清洁剂 (用于餐具) (自动和手动) 等; 消毒清洁剂如马桶和浴盆清洁剂、消毒洗手皂、房间除臭剂、重型 (heavy duty) 洗手皂、清洁剂和消毒剂、汽车清洁剂等。

[0077] 在优选的实施方案中, 改进聚合物或其溶液用于自动餐具洗涤用洗涤剂中。该类餐具洗涤用洗涤剂可呈如下的不同形式: 例如液体、粉末、凝胶、片剂和单位剂量袋、条、糊、硬或软压制单层片剂、硬或软压制多层片剂、单相单剂量洗涤剂、多相单剂量, 其包含例如粉末、颗粒、液体和凝胶相的任何组合。在另一实施方案中, 改进聚合物可用于洗衣洗涤剂, 其处于液体、粉末、凝胶、片剂和单位剂量袋、条、糊、硬或软压制单层片剂、硬或软压制多层片剂、单相单剂量洗涤剂、多相单剂量, 其包含例如粉末、颗粒、液体和凝胶相的任何组合。

[0078] 示例性水处理应用包括例如用于饮用&工业应用的水净化工艺、冷却水处理、锅炉水处理、脱盐 (例如反渗透、蒸馏)、废水 (例如市政&工业) 处理等。在一个优选的实施方案中, 改进聚合物作为阻垢剂和/或分散剂用于水处理应用中。

[0079] 示例性沉积物控制应用, 结垢和悬浮固体分散体两者, 当施加至包括淡水、盐水和工艺水的水处理时, 包括例如冷却水处理、锅炉水处理、热和反渗透 (RO) 脱盐、市政和工业废水、地热勘探、油气勘探和生产、纸浆和纸生产、糖精炼以及采矿工艺。结垢实例包括碳酸钙; 钙磷酸盐和膦酸盐; 钙、钡和锶硫酸盐; 氢氧化镁; 氟化钙; 钙草酸盐; 二氧化硅; 和硅酸盐。在某些情况下, 改进聚合物可以用作除垢剂、流变改性剂用于钻井操作中以及用于水中悬浮的固体料浆输送。

[0080] 示例性个人护理清洁剂包括但不限于香波 (例如, 二合一香波、调理香波、bodifying香波; 保湿香波、暂时性染发香波、3合1香波、去屑香波、染发保养香波、酸 (中和) 香波、水杨酸香波、药物香波、婴儿香波等), 以及皮肤和身体清洁剂 (例如保湿沐浴液、抗菌沐浴液; 沐浴凝胶、淋浴凝胶、液体洗手皂、条皂、身体磨砂膏、泡沫浴剂、面部磨砂膏、足部磨砂膏等)。类似地, 改进聚合物可用于宠物和动物护理应用中。示例性宠物和动物护理清洁剂包括但不限于香波、药物香波、调理香波 (例如解结、抗静电、梳整) 和发泡香波。

[0081] 关于改进聚合物可掺入其中的产品的形式没有限制, 只要实现产品的使用目的。例如, 含有改进聚合物的个人护理和健康护理产品可应用于皮肤、头发、头皮和指甲, 其呈如下形式: 凝胶、喷雾 (液体或泡沫)、乳液 (面霜、奶液、糊)、液体 (润丝、香波)、条、软膏、栓、浸渍擦拭巾、膏药 (patches) 等, 但不限于此。同样, 当使用改进聚合物本身时, 改进聚合物可以与任选额外成分的组合物使用。

[0082] 已知的是施用于皮肤和黏膜以用于清洁或舒缓的个人护理和局部、皮肤、卫生护理用配制组合物与许多相同或相似的生理耐受成分混并并以相同或相似产品形式配制, 不同之处主要在于所选成分的纯度级别, 存在药物和药学上可接受的化合物, 可制造产品的控制条件。同样, 用于家庭和I&I的产品中的许多成分与之前的相同或相似, 不同之处主要在于所使用的量和材料等级。还已知的是成分的选择和允许量也可遵从政府规章, 以国家、地区、本地和国际水平。因此, 本文在下面所列举的各种有用成分的讨论可能适用于个人护理、健康护理产品、家庭和I&I产品和工业应用。

[0083] 含有本文所描述的改进聚合物的配制组合物中各成分的选择和量将取决于产品及其功能而改变, 如配制领域所熟知的那样。配制剂成分通常可包括但不限于天然和合成

皂、溶剂、表面活性剂(如清洁剂、乳化剂、增泡剂、水溶助长剂、增溶剂和悬浮剂)、非离子表面活性剂悬浮剂、抗再沉积剂、荧光增白剂、填料(例如碳酸钠、硫酸钠、硅酸钠等)、抗絮凝剂、酶和酶稳定剂、自由基清除剂、腐蚀抑制剂、盐、乳化剂、调理剂(润肤剂、湿润剂、保湿剂等)、固定剂、成膜剂、保护剂、粘合剂、助洗剂、螯合剂(chelating agent)、螯合剂(chelator)、共螯合剂(co-chelator)、抗细菌剂、抗真菌剂、去头屑剂、研磨剂、染料转移抑制剂、粘结剂、吸收剂、染料、除臭剂、止汗剂、荧光剂(flourescer)、遮光和珠光剂、抗氧化剂、防腐剂、推进剂、铺展助剂、去污剂、防晒剂、无日照皮肤晒黑加速剂、紫外线吸收剂、pH调节剂、植物制剂(botanicals)、染发剂、氧化剂、还原剂、漂白剂、颜料、生理活性剂、玻璃和陶瓷腐蚀抑制剂、塑料护理成分、消炎剂、局部麻醉剂、杀菌剂、香料和香料增溶剂等,此外还有前面讨论过的此处可能未出现的成分。物质及其常规功能和产品类别的广泛列举出现在INCI词典中,一般性地和在第七版的第2卷,第4和5章节中,特别地通过引用并入本文。

[0084] 除助洗剂外,任何清洁成分可用作本发明洗涤剂产品的一部分。所给出的水平是重量%,并指全部组成(不包括封装的水溶性材料,在具有包装或包封材料的单位剂量形式的情况下)。洗涤剂组合物可含有磷酸盐助洗剂或不含磷酸盐助洗剂,包含一种或多种可选自如下的洗涤活性成分:漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、表面活性剂、碱性源、聚合物、染色助剂、抗腐蚀剂(如硅酸钠)和护理剂。本文所用特别合适的清洁组分包括助洗剂化合物、漂白剂、碱性源、表面活性剂、去垢聚合物,例如聚合物、酶和额外的漂白剂。

[0085] 表面活性剂

[0086] 表面活性剂通常用作清洁和清洗剂、乳化剂、增泡剂、水溶助长剂和流变改性体系。本发明的聚合物可用于包含所有种类的表面活性剂,即阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂的配制剂中。本文所用术语“两性表面活性剂”包括两性离子表面活性剂。除了上述参考,表面活性剂种类的讨论在Cosmetics & Toiletries™ C&T Ingredient Resource Series,“Surfactant Encyclopedia”,第2版,Rieger(编辑),Allured Publishing Corporation(1996);Schwartz等人,Surface Active Agents,Their Chemistry and Technology,1949年出版;和Surface Active Agents and Detergents,第II卷,1958年出版,Interscience Publishers中;各自通过引用并入本文。

[0087] 阴离子表面活性剂洗涤剂

[0088] 可用于本发明中的阴离子表面活性剂为在其分子结构中含有长链烃疏水基团和亲水基团,即水溶性基团如羧酸盐、磺酸盐或硫酸盐基团或其相应酸形式的那些表面活性化合物。阴离子表面活性剂包括水溶性高级烷基芳基磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐和烷基聚醚硫酸盐的碱金属(例如钠和钾)和氮基碱(例如单胺和多胺)盐。他们还可包括脂肪酸或脂肪酸皂。优选的单阴离子表面活性剂组之一为高级烷基芳基磺酸盐的碱金属、铵或链烷醇胺盐,高级烷基硫酸盐的碱金属、铵或链烷醇胺盐,或单阴离子多胺盐。优选的高级烷基硫酸盐是其中烷基含有8-26个碳原子,优选12-22个碳原子,更优选14-18个碳原子的那些。烷基芳基磺酸盐中的烷基优选含有8-16个碳原子,更优选10-15个碳原子。特别优选的烷基芳基磺酸盐是C₁₀-C₁₆苯磺酸钠、钾或乙醇胺,例如线性十二烷基苯磺酸钠。伯和仲烷基硫酸盐可通过使长链烯烃与亚硫酸盐或亚硫酸氢盐如亚硫酸氢钠反应而制备。烷基磺酸盐也可使长链正链烷烃与二氧化硫和氧气反应而制备(如美国专利号2,503,280、2,507,088、3,372,188和3,260,741中所述)以获得适合用作表面活性剂洗涤剂的正或仲高级烷基硫酸

盐。

[0089] 烷基取代基优选是线性的,即正烷基,然而,可使用支链烷基磺酸盐,但它们就生物降解性而言不是那么好。链烷烃(即烷基)取代基可在末端磺化,或可例如结合至链的2-碳原子,即可为仲磺酸盐(secondary sulfonate)。在本领域应理解的是取代基可结合至烷基链上的任何碳上。高级烷基磺酸盐可作为碱金属盐如钠和钾使用。优选的盐是钠盐。优选的烷基磺酸盐是C₁₀-C₁₈伯正烷基钠和钾磺酸盐,更优选C₁₀-C₁₅伯正烷基磺酸盐。

[0090] 可使用高级烷基苯磺酸盐和高级烷基硫酸盐的混合物以及高级烷基苯磺酸盐和高级烷基聚醚硫酸盐的混合物。

[0091] 碱金属或乙醇胺硫酸盐可以与烷基苯磺酸盐的混合物以0-70%,优选5-50重量%的量使用。

[0092] 根据本发明使用的高级烷基聚乙氧基硫酸盐可为正或支链烷基且含有可含有两个或三个碳原子的低级烷氧基。优选正高级烷基聚醚硫酸盐,因为它们的生物降解程度比支链烷基高并且低级聚烷氧基优选为乙氧基。

[0093] 根据本发明使用的优选高级烷基聚乙氧基硫酸盐通过下式表示:

[0094] $R_1-O(CH_2CH_2O)_p-SO_3M$,

[0095] 其中R₁为C₈-C₂₀烷基,优选C₁₀-C₁₈,更优选C₁₂-C₁₅;p为1-8,优选2-6,更优选2-4;M为碱金属如钠和钾、铵阳离子或多胺。优选钠和钾盐和多胺。

[0096] 优选的高级烷基聚乙氧基硫酸盐是具有下式的三乙氧基C₁₂-C₁₅醇硫酸钠盐:

[0097] $C_{12-15}-O-(CH_2CH_2O)_3-SO_3Na$

[0098] 可根据本发明使用的合适的烷基乙氧基硫酸盐的实例是C₁₂₋₁₅正或伯烷基三乙氧基硫酸盐,钠盐;正癸基二乙氧基硫酸盐,钠盐;C₁₂伯烷基二乙氧基硫酸盐,铵盐;C₁₂伯烷基三乙氧基硫酸盐,钠盐;C₁₅伯烷基四乙氧基硫酸盐,钠盐;混合C₁₄₋₁₅正伯烷基混合三-和四乙氧基硫酸盐,钠盐;硬脂基五乙氧基硫酸盐,钠盐;和混合C₁₀₋₁₈正伯烷基三乙氧基硫酸盐,钾盐。

[0099] 正烷基乙氧基硫酸盐是容易生物降解的且是优选的。烷基聚低级烷氧基硫酸盐可以与彼此的混合物和/或以与上述高级烷基苯磺酸盐或烷基硫酸盐的混合物使用。

[0100] 碱金属高级烷基聚乙氧基硫酸盐可与烷基苯磺酸盐和/或烷基硫酸盐以0-70重量%,优选5-50重量%,更优选5-20重量%全部组合物重量的量使用。

[0101] 非离子表面活性剂

[0102] 在下文描述可根据本发明使用的非离子表面活性剂,单独地或与其他表面活性剂组合。

[0103] 众所周知,非离子表面活性剂的特点在于存在疏水基团和有机亲水基团,且通常通过有机脂族或烷基芳族疏水化合物与氧化乙烯(亲水性)缩合产生。典型的合适的非离子表面活性剂是美国专利号4,316,812和3,630,929中公开的那些。

[0104] 通常,非离子表面活性剂为聚烷氧基化亲脂体,其中所需的亲水-亲油平衡由亲水聚烷氧基加成至亲脂结构部分而获得。一类优选的非离子洗涤剂是烷氧基化链烷醇,其中链烷醇具有9-20个碳原子,并且其中氧化烯(2或3个碳原子)的摩尔数是3-20。在该类材料中,优选使用其中链烷醇为9-11或12-15个碳原子的脂肪醇,且每摩尔含有5-9或5-12个烷氧基的那些。还优选石蜡基醇(例如来自Huntsman或Sassol的非离子表面活性剂)。

[0105] 该类化合物的实例为其中链烷醇具有10-15个碳原子且每摩尔含有约5-12个氧化乙烯基团的那些,例如**Neodol**[®] 25-9和**Neodol**[®] 23-6.5,所述产品由Shell Chemical Company, Inc制备。前者为平均约12-15个碳原子的高级脂肪醇的混合物与约9摩尔氧化乙烯的缩合产物,后者为其中高级脂肪醇的碳原子含量为12-13且所存在的氧化乙烯基团数平均为约6.5的相应混合物。高级醇为伯链烷醇。

[0106] 可使用的另一子类烷氧基化表面活性剂含有精确的烷基链长度而不是上文描述的烷氧基化表面活性剂的烷基链分布。通常,这些被称为窄范围的烷氧基化物。这些的实例包括Shell Chemical Company制备的Neodol-1 (R) 系列表面活性剂。

[0107] 其他有用的非离子表面活性剂由BASF以商标**Plurafac**[®]出售的商业上熟知的一类非离子表面活性剂表示。**Plurafacs**[®]为高级线性醇与氧化乙烯和氧化丙烯混合物的反应产物,含有混合的氧化乙烯和氧化丙烯链,以羟基封端。实例包括与6摩尔氧化乙烯和3摩尔氧化丙烯缩合的C₁₃-C₁₅脂肪醇、与7摩尔氧化丙烯和4摩尔氧化乙烯缩合的C₁₃-C₁₅脂肪醇和与5摩尔氧化丙烯和10摩尔氧化乙烯缩合的C₁₃-C₁₅脂肪醇,或上述任何的混合物。

[0108] 另一类液体非离子表面活性剂可由Shell Chemical Company, Inc. 以商标**Dobanol**[®]或**Neodol**[®]市购:**Dobanol**[®] 91-5为具有平均5摩尔氧化乙烯的乙氧基化C₉-C₁₁脂肪醇,**Dobanol**[®] 25-7为每摩尔脂肪醇具有平均7摩尔氧化乙烯的乙氧基化C₁₂-C₁₅脂肪醇。

[0109] 在本发明组合物中,优选的非离子表面活性剂包括具有约6-9摩尔的较窄氧化乙烯含量的C₁₂-C₁₅伯脂肪醇和用约5-6摩尔氧化乙烯乙氧基化的C₉-C₁₁脂肪醇。

[0110] 可根据本发明使用的另一类非离子表面活性剂为苷表面活性剂。适合本发明使用的苷表面活性剂包括下式的那些:

[0111] $RO-(R_2O)_y-(Z)_x$

[0112] 其中R为含有约6-约30 (优选约8-约18) 个碳原子的单价有机基团;R₂为含有约2-4个碳原子的二价烃基;O为氧原子;y为可具有0-约12的平均值的数,但最优选为0;Z为衍生自含有5或6个碳原子的还原糖的结构部分;且x为具有1-约10 (优选约11/2-约10) 的平均值的数。

[0113] 用于本发明实践的特别优选的一组苷表面活性剂包括上述公式的那些,其中R为含有约6-约18 (优选约8-约18) 个碳原子的单价有机基团 (线性或支化的);y为零;z为葡萄糖或由其衍生的结构部分;x为具有1-约4 (优选约11/2-4) 的平均值的数。可使用的非离子表面活性剂包括如美国专利号5,312,954 (Letton等人) 所公开的多羟基酰胺和如美国专利号5,389,279 (Au等人) 所公开的乙醛酰胺 (aldobionamide)。

[0114] 通常,非离子表面活性剂构成0-75重量%,优选5-50%,更优选5-25重量%组合物。可使用两种或更多种非离子表面活性剂的混合物。

[0115] 适合用于本文的表面活性剂包括非离子表面活性剂。传统上,非离子表面活性剂已用于洗涤剂组合物中,以用于表面改性,尤其是用于扩展 (sheeting) 以避免成膜和成斑和改善光泽。已发现非离子表面活性剂也可有助于防止污物再沉积。

[0116] 一方面,本发明的洗涤剂产品为非离子表面活性剂或非离子表面活性剂体系,一

方面,非离子表面活性剂或非离子表面活性剂体系具有40-70℃,优选45-65℃的相转变温度,如在蒸馏水中以1%浓度所测量。“非离子表面活性剂体系”意指两种或更多种非离子表面活性剂的混合物。非离子表面活性剂体系通常尤其有用,因为它们似乎具有改进的清洁和整理性能和在产品中具有比单一非离子表面活性剂好的稳定性。

[0117] 相转变温度为如下的温度:低于该温度,表面活性剂或其混合物优先作为油溶胀胶束分配至水相中,高于该温度,其优先作为水溶胀反相胶束分配至油相中。相转变温度可通过确定出现浑浊的温度而视觉确定。

[0118] 非离子表面活性剂或体系的相转变温度可按如下确定:制备在蒸馏水中基于溶液重量含有1%相应表面活性剂或混合物的溶液。在相转变温度分析前,将溶液温和搅拌以确保过程发生化学平衡。在耐高温浴中通过将溶液浸入75mm密封玻璃试管中而记录相转变温度。为确保无泄漏,试管在相转变温度测量前后进行称重。温度以每分钟小于1℃的速率逐渐增加,直到温度达到在预估计的相转变温度以下几度。相转变温度在一出现浑浊就马上视觉确定。

[0119] 合适的非离子表面活性剂包括:i)通过通常具有6-20个碳原子的单羟基链烷醇或烷基酚与每摩尔醇或烷基酚至少12摩尔,至少16摩尔,或甚至至少20摩尔氧化乙烯反应而制备的乙氧基化非离子表面活性剂;ii)具有6-20个碳原子和至少一个乙氧基和丙氧基的醇烷氧基化表面活性剂。一方面,表面活性剂i)和ii)是特别有用的。

[0120] 另一类合适的非离子表面活性剂是由下式表示的乙氧基封端的聚(烷氧基化)醇: $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(OH)R^2]$ (I),其中 R^1 为具有4-18个碳原子的线性或支化脂族烷基; R^2 为具有2-26个碳原子的线性或支化脂族烷基; x 为具有0.5-1.5的平均值的整数或约1;并且 y 为具有至少15或至少20的值的整数。一方面,式I的表面活性剂,在末端环氧化物单元 $[CH_2CH(OH)R^2]$ 中至少约10个碳原子。根据本发明,合适的式I表面活性剂包括Olin Corporation的**POLY-TERGENT**[®]SLF-18B非离子表面活性剂,例如如USP 5,766,371和USP 5,576,281中所述。本文用作抗再沉积剂的合适非离子表面活性剂和/或体系可具有小于360秒,小于200秒,小于100秒或小于60秒的德拉夫斯润湿时间,如德拉夫斯润湿测试方法(使用如下条件的标准方法ISO 8022;3-g挂钩,5-g棉绞,0.1重量%水溶液,在25℃温度下)所测量。

[0121] 低发泡非离子表面活性剂

[0122] 本发明的洗涤剂组合物包含低发泡非离子表面活性剂(LFNI)。LFNI可以约0.1%-约2%的量存在。LFNI由于改进的水扩展作用(尤其是自玻璃)而最常用于洗涤剂中,使其具有洗涤剂性能。

[0123] 优选的LFNI包括非离子烷氧基化表面活性剂,特别是衍生自伯醇的乙氧基化物,及其与更复杂的表面活性剂如聚氧丙烯/聚氧乙烯/聚氧丙烯(P0/E0/P0)反向嵌段聚合物的共混物。众所周知P0/E0/P0聚合物类型表面活性剂具有抑泡或消泡作用,尤其是就普通食品污垢成分如蛋而言。

[0124] 在优选的实施方案中,LFNI为衍生自具有约8-约20个碳原子(不包括环碳原子)的单羟基醇或烷基酚与每摩尔醇或烷基酚平均约6-约15摩尔氧化乙烯反应的乙氧基化表面活性剂。

[0125] 本发明的改进聚合物尤其用于水基配制剂、无水配制剂、粉末和含水溶混性辅助

溶剂的配制剂,但不限于此。常用的有用溶剂通常是液体,例如水(去离子的、蒸馏的或净化的)、醇、多元醇等,及其混合物。非水性或疏水性辅助溶剂通常用于基本无水产品如气溶胶推进剂喷雾、汽车和家用表面清洁剂,或用于特定的功能,例如去除油性污物、皮脂、污渍,或用于溶解染料、香料等,或掺入乳液的油相中。除水外,辅助溶剂的非限制性实例包括线性和支化醇,例如乙醇、正丙醇、异丙醇、己醇等;芳族醇,例如苄醇、环己醇等;饱和C₁₂-C₃₀脂肪醇,例如月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、山~~茶~~醇等。多元醇的非限制性实例包括多元羟基醇,例如甘油,丙二醇,丁二醇,己二醇,C₂-C₄烷氧基化醇和C₂-C₄烷氧基化多元醇,例如具有约2-约30个碳原子和1-约40个烷氧基单元的醇、二元醇和多元醇的乙氧基化、丙氧基化和丁氧基化醚,聚丙二醇,聚丁二醇等。非水性辅助溶剂的非限制性实例包括聚硅氧烷和聚硅氧烷衍生物如环甲基硅酮等,酮如丙酮和甲基乙基酮;天然和合成油和蜡如菜油、植物油、动物油、精油、矿物油、C₇-C₄₀异链烷烃,烷基羧酸酯类如乙酸乙酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯等,霍霍巴油、鲨鱼肝油等。一些前述的非水性辅助溶剂也可作为稀释剂、增溶剂、调理剂和乳化剂。

[0126] 特别优选的LFNI衍生自与每摩尔醇平均约6-约15摩尔,优选约7-约12摩尔,最优选约7-约9摩尔氧化乙烯缩合的含有约16-约20个碳原子的直链脂肪醇(C₁₆-C₂₀醇),优选C₁₈醇。优选地,如此衍生的乙氧基化非离子表面活性剂具有相对于平均值窄的乙氧基化物分布。

[0127] LFNI可任选地含有其量至多约15%重量的氧化丙烯。BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Mich. 命名为**PLURONIC**[®]和**TETRONIC**[®]的某些嵌段聚合物表面活性剂化合物适用于本发明的凝胶自动洗涤剂中。其中存在LFNI的高度优选的凝胶自动洗涤剂利用乙氧基化单羟基醇或烷基酚且额外地包含聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段聚合物;LFNI的乙氧基化单羟基醇或烷基酚比例构成全部LFNI的约20%-约80%,优选约30%-约70%。

[0128] 还可使用的LFNI包括C₁₈醇聚乙氧基化物,其具有约8的乙氧基化程度,来自Olin Corp.的市购SLF18。

[0129] 配制剂可包含低泡沫非离子表面活性剂。合适的话,石蜡油和硅油可用作消泡剂和用于保护塑料和金属表面。消泡剂通常以0.001-20重量%,优选0.1-15重量%,更优选0.25-10重量%的比例使用。

[0130] 阳离子表面活性剂

[0131] 许多阳离子表面活性剂是本领域已知的,且具有约10-24个碳原子的至少一个长链烷基的几乎任何阳离子表面活性剂适用于本发明。该类化合物描述于“阳离子表面活性剂(Cationic Surfactant)”,Jungermann,1970中。

[0132] 可在本发明中用作表面活性剂的特定阳离子表面活性剂详细描述于美国专利号4,497,718中。

[0133] 与非离子和阴离子表面活性剂一样,本发明的组合物可单独使用或与本领域已知的任何其他表面活性剂组合使用阳离子表面活性剂。当然,该组合物可根本不含阳离子表面活性剂。

[0134] 两性表面活性剂

[0135] 两性合成表面活性剂可宽泛地描述为杂环仲和叔胺的脂族或脂族衍生物,其中脂

族基团可为直链或支化的,其中脂族取代基之一可含有约8-18个碳原子且至少一个含有阴离子水溶性基团如羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐。落入该定义的化合物的实例为3-(十二烷基氨基)丙酸钠、3-(十二烷基氨基)丙烷-1-磺酸钠、2-(十二烷基氨基)乙基硫酸钠、2-(二甲基氨基)十八酸钠、3-(N-羧甲基十二烷基氨基)丙烷1-磺酸二钠、十八烷基-亚氨基二乙酸二钠、1-羧甲基-2-十一烷基咪唑钠和N,N-二(2-羟基乙基)-2-硫酸根合-3-十二烷氧基(dodecoxy)丙胺钠。优选3-(十二烷基氨基)丙烷-1-磺酸钠。

[0136] 两性离子表面活性剂可宽泛地描述为仲和叔胺的衍生物、杂环仲和叔胺的衍生物,或季铵、季~~磷~~或叔硫化合物的衍生物。季铵化合物中的阳离子原子可为杂环的一部分。

在所有这些化合物中,存在至少一个含有约3-18个碳原子的直链或支化脂族基团和至少一个含有阴离子水溶性基团如羧基、磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐或膦酸盐的脂族取代基。

[0137] 可使用的两性离子表面活性剂的特定实例描述于美国专利号4,062,647中。

[0138] 额外表面活性剂的用量可为1-85重量%,优选10-50重量%。

[0139] 如所描述的那样,本发明优选表面活性剂体系为阴离子和非离子表面活性剂的混合物。

[0140] 优选地,非离子表面活性剂应构成全部表面活性剂体系的至少20%,更优选至少25%,至多约75%,以阴离子/非离子体系的百分数计。

[0141] 氧化胺

[0142] 氧化胺表面活性剂也用于本发明中且包括具有下式的线性和支化化合物: $0^{\sim}I \ R^3 (OR^4)_x \ N^+(R^5)_2$,其中 R^3 选自烷基、羟基烷基、酰基酰胺基丙基和烷基苯基,或其混合物,含有8-26个碳原子或8-18个碳原子; R^4 为含有2-3个碳原子或2个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基,或其混合物; x 为0-5或0-3;并且各 R^5 为含有1-3或1-2个碳原子的烷基或羟基烷基,或含有1-3个或甚至1个氧化乙烯基团的聚氧乙烯基团。基团 R^5 可彼此连接,例如通过氧或氮原子,以形成环结构。

[0143] 这些氧化胺表面活性剂尤其包括 C_{10} - C_{18} 烷基二甲基氧化胺和 C_8 - C_{14} 烷氧基乙基二羟基乙基氧化胺。该类材料的实例包括二甲基辛基氧化胺、二乙基癸基氧化胺、二-(2-羟基乙基)十二烷基氧化胺、二甲基十二烷基氧化胺、二丙基十四烷基氧化胺、甲基乙基十六烷基氧化胺、十二烷基酰胺基丙基二甲基氧化胺、鲸蜡基二甲基氧化胺、硬脂基二甲基氧化胺、牛脂二甲基氧化胺和二甲基-2-羟基十八烷基氧化胺。一方面,使用 C_{10} - C_{18} 烷基二甲基氧化胺和 C_{10} - C_{18} 酰基酰胺基烷基二甲基氧化胺。

[0144] 酶

[0145] 如本文所用,酶意指在洗涤剂组合物中具有清洁、去渍或其他有益效果的酶。优选的酶是水解酶如蛋白酶、淀粉酶和脂酶。就餐具洗涤而言高度优选的是淀粉酶和/或蛋白酶,包括目前的市售型和改进型。酶通常以足以提供“清洁有效量”的水平掺入本发明洗涤剂组合物中。术语“清洁有效量”是指能够对基底如食具产生清洁、去渍或去污效果的任何量。

[0146] 本文组合物可包含:约0.001重量%-约20重量%,优选约0.005重量%-约10重量%,最优选约0.01重量%-约6重量%的酶稳定体系。

[0147] 蛋白酶

[0148] 在本发明的自动餐具洗涤用洗涤剂组合物中,可使用两种或更多种蛋白酶的混合

物。蛋白酶混合物能够有助于在较宽的温和和/或基底范围增强清洁和提供优异的光泽益处,尤其是当与改进聚合物结合使用时。

[0149] 用于与本发明的变体蛋白酶组合使用的蛋白酶包括金属蛋白酶和丝氨酸蛋白酶,包括中性或碱性微生物丝氨酸蛋白酶,例如枯草杆菌蛋白酶 (EC3.4.21.62)。合适的蛋白酶包括动物、蔬菜或微生物来源的那些。优选微生物来源。包括化学或基因修饰突变体。一方面,蛋白酶可为丝氨酸蛋白酶,碱性微生物蛋白酶或糜蛋白酶或胰蛋白酶类蛋白酶。中性或碱性蛋白酶的实例包括:

[0150] (a) 枯草杆菌蛋白酶 (EC 3.4.21.62),尤其是衍生自如下的那些:芽孢杆菌如迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus lentus*)、嗜碱芽孢杆菌 (*B.alkalophilus*)、枯草芽孢杆菌 (*B.subtilis*)、解淀粉芽孢杆菌 (*B.amyloliquefaciens*)、短小芽孢杆菌 (*Bacillus pumilus*) 和吉氏芽孢杆菌 (*Bacillus gibsonii*),描述于US6,312,936B 1、US 5,679,630、US 4,760,025和USPA 2009/0170745A1中。

[0151] (b) 胰蛋白酶类或糜蛋白酶类蛋白酶如胰蛋白酶(例如猪或牛来源的),镰孢菌蛋白酶,描述于USP 5,288,627中,和衍生自纤维单胞菌 (*Cellulomonas*) 的糜蛋白酶,描述于USPA 2008/0063774A1中。

[0152] (c) 金属蛋白酶,尤其是衍生自如下的那些:解淀粉芽孢杆菌 (*B.amyloliquefaciens*),描述于USPA 2009/0263882A 1和USPA 2008/0293610A1中。合适的市购蛋白酶酶类包括Novozymes A/S(丹麦)以如下商标出售的那些:

Alcalase[®]、Savinase[®]、Primase[®]、Durazym[®]、

Polarzyme[®]、Kannase[®]、Liquanase[®]、Ovozyme[®]、Neutrase[®]、Everlase[®]

和**Esperase[®]**,Genencor International(现为Danisco US Inc.)以如下商标出售的那些:

Maxatase[®]、Maxacal[®]、Maxapem[®]、Properase[®]、Purafect[®]、Purafect

Prime[®]、Purafect Ox[®]、FN3[®]、FN4[®]、Excellase[®]和Purafect OXP[®],以及Solvay

Enzymes以如下商标出售的那些:**Opticlean[®]和Optimase[®]**,可由Henkel/Kemira获得的那些,

即BLAP (US 5,352,604的图29示出的序列,具有如下突变S99D+S101R+S 103A+V104I+G159S,下文也称为BLAP),BLAP R (BLAP,具有S3T+V4I+V199M+V205I+L217D),BLAP X (BLAP,

具有S3T+V4I+V205I) 和BLAP F49 (BLAP,具有S3T+V4I+A194P+V199M+V205I+L217D)-均来自Henkel/Kemira;以及KAP (嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌 (*Bacillus alkalophilus subtilisin*),

具有突变A230V+S256G+S259N),来自Kao。一方面,使用选自如下的市购蛋白酶:

Properase[®]、Purafect[®]、Ovozyme[®]、Everlase[®]、Savinase[®]、Excellase[®]

和**FN3[®]**。

[0153] 淀粉酶

[0154] 淀粉酶为可用于洗涤剂组合物中的另外酶。合适的淀粉酶包括描述于USPA 2009/0233831 A1和USPA 2009/0314286A1中的那些。本文使用的合适市购淀粉酶包括

STAINZYME[®]、STAINZYME PLUS[®]、STAINZYME ULTRA[®]和NATALASE[®]

(Novozymes A/S) 以及Spezyme Xtra™和Powerase™。STAINZYME **PLUS**®和Powerase™可能是特别有用的。

[0155] 纤维素酶

[0156] 一方面,本发明的洗涤剂组合物包含纤维素酶。该组合物提供不仅就清洁织物、餐具/食具而言而且就清洁机器如洗碗机而言优异的结果。

[0157] 纤维素酶包括微生物衍生的内切葡聚糖酶(endoglucanase),展示内切- β -1,4-葡聚糖酶活性(E.C.3.2.1.4),包括对于芽孢杆菌属成员内源的细菌多肽,具有氨基酸序列SEQ ID NO:2的至少90%、94%、97%和甚至99%同一性的序列(US 7,141,403B2)),及其混合物。本文使用的合适市购纤维素酶包括

Celluzyme®、**Celluclean**®、**Whitezyme**®(Novozymes A/S)和Puradax **HA**®(Genencor International-现为Danisco US Inc.)。

[0158] 其他额外酶

[0159] 适用于本发明的洗涤剂组合物中的其他额外酶可包括一种或多种选自如下的酶:半纤维素酶、纤维二糖脱氢酶、过氧化物酶、木聚糖酶、脂酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、甘露聚糖酶、果胶酸裂解酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木素酶、支链淀粉酶、单宁酶、戊聚糖酶、malanase、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶及其混合物。

[0160] 一方面,该额外酶可以选自脂酶,包括“第一周期脂酶(first cycle lipase)”,包括在野生型柔毛腐质霉(*Humicola lanuginosa*)上任何位置3,224,229,231和233处用R或K替代电中性或带负电荷的氨基酸,其序列如美国专利6,939,702B1的第5和6页中SEQ ID No 1所示出,一方面,包含T231R和N233R突变的变体。一个这样的变体以商标 **Lipex**®(Novozymes A/S,Bagsvaerd,丹麦)出售。

[0161] 酶稳定剂组分

[0162] 合适的酶稳定剂包括低聚糖、多糖和无机二价金属盐如碱土金属盐,尤其是钙盐。氯化物和硫酸盐也可能特别合适,一方面,氯化钙是尤其合适的钙盐。合适的低聚糖和多糖的实例如糊精可在USPA 2008/0004201A1中找到。在包含蛋白酶的含水组合物的情况下,可加入可逆蛋白酶抑制剂如硼化合物(包括硼酸酯和4-甲酰基苯基硼酸或三肽醛)以进一步改善稳定性。

[0163] 酶稳定体系的目的是在制备组合物的时间与使用组合物的时间之间保护组合物中的酶。优选酶活性保持约60%-100%,更优选约70%-100%,更优选约80%-100%。在一个实施方案中,稳定的酶是蛋白酶,酶活性来自该蛋白酶。

[0164] 酶稳定体系可以是任何可与去污酶且与黄原胶增稠剂相容的稳定体系-从而排除硼酸、硼砂(四硼酸钠十水合物)和碱金属硼酸盐。该类稳定体系可包含钙离子、甘油、丙二醇、短链羧酸及其混合物。

[0165] 漂白剂

[0166] 无机和有机漂白剂为适合用于本文的清洁活性剂(active)。无机漂白剂包括过氧化氢化合物盐如过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐和过硅酸盐。无机过氧化氢化合物盐通常是碱金属盐。可作为结晶固体在无额外的保护下包含无机过氧化氢化合物盐。或者,可涂

布盐。碱金属过碳酸盐,特别是过碳酸钠是本文使用的优选过氧化氢合物。过碳酸盐最优选以涂布形式掺入产品中,提供产品中稳定性。提供产品中稳定性的合适涂布材料包含水溶性碱金属硫酸盐和碳酸盐的混合盐。该类涂料与涂布方法一起已事先描述于US 4,105,827中。混合盐涂布材料与过碳酸盐的重量比为1:200-1:4,1:99-1:9或1:49-1:19。一方面,混合盐具有硫酸钠和碳酸钠,具有通式 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$,其中n为0.1-3,0.2-1.0或0.2-0.5。提供产品中稳定性的另一合适涂布材料包含 SiO_2 : Na_2O 比为1.8:1-3.0:1或1.8:1-2.4:1的硅酸钠,和/或偏硅酸钠,一方面,以基于无机过氧化氢合物盐的重量为2%-10% (通常3%-5%)的 SiO_2 水平施用。硅酸镁也可包含在涂料中。含有硅酸盐和硼酸盐或硼酸或其他无机物的涂料也是合适的。

[0167] 含有蜡、油、脂肪皂的其他涂料也可有利地在本发明范围内使用。

[0168] 过一硫酸氢钾(potassium peroxymonopersulfate)为本文使用的另一无机过氧化氢合物盐。

[0169] 典型的有机漂白剂为有机过氧酸,包括过氧化二酰基和四酰基,尤其是二过氧十二烷二酸、二过氧十四烷二酸和二过氧十六烷二酸。过氧化二苯甲酰为本文优选的有机过氧酸。单-和二过壬二酸、单-和二过巴西基酸以及N-邻苯二甲酰基氨基过氧己酸在本文也是合适的。

[0170] 过氧化二酰基,尤其是过氧化二苯甲酰,通常应以具有约0.1-约100微米,约0.5-约30微米或约1-约10微米的重均直径的颗粒形式存在。一方面,至少约25%,至少约50%,至少约75%或至少约90%的颗粒小于10微米或小于6微米。在上述粒度范围内的过氧化二酰基也已被发现提供较好的去渍,特别是自塑料餐具,同时使在自动洗碗机中使用期间不希望的沉积和成膜最小化,与较大过氧化二酰基颗粒相比。最佳过氧化二酰基粒度因此允许配制者以低水平过氧化二酰基获得良好的去渍,降低了沉积和成膜。

[0171] 其他典型的有机漂白剂包括过氧酸,特定实例是烷基过氧酸和芳基过氧酸。优选的代表是(a)过氧苯甲酸及其环取代的衍生物如烷基过氧苯甲酸,以及过氧- α -萘甲酸和单过氧邻苯二甲酸镁,(b)脂族或取代脂族过氧酸如过氧月桂酸、过氧硬脂酸、 ϵ -苯二酰亚氨基过氧己酸[苯二酰亚氨基过氧己酸(PAP)]、 o -羧基苯甲酰胺基过氧己酸、N-壬烯基酰胺基过氧己二酸和N-壬烯基酰胺基过琥珀酸盐,和(c)脂族和芳脂族(araliphatic)过氧二羧酸如1,12-二过氧羧酸、1,9-二过氧壬二酸、二过氧癸二酸、二过氧巴西基酸、二过氧苯二甲酸、2-癸基二过氧丁烷-1,4-二酸、N,N-对苯二酰基二(6-氨基过氧己酸)。

[0172] 配制剂可以包含漂白剂和合适的话漂白活化剂。漂白剂分为氧漂白剂和氯漂白剂。发现用作氧漂白剂的是碱金属过硼酸盐及其水合物以及碱金属过碳酸盐。就此而言,优选的漂白剂是呈单-或四水合物形式的过硼酸钠,过碳酸钠或过碳酸钠水合物。可同样用作氧漂白剂的是过硫酸盐和过氧化氢。典型的氧漂白剂也是有机过酸如过苯甲酸、过 α -萘甲酸、过氧月桂酸、过氧硬脂酸、苯二酰亚氨基过氧己酸、1,12-二过氧十二烷二酸、1,9-二过氧壬二酸、二过间苯二甲酸或2-癸基二过氧丁烷-1,4-二酸。此外,例如如下氧漂白剂也可用于洗涤剂配制剂中:阳离子过氧酸,描述于专利申请美国专利号5,422,028、美国专利号5,294,362和美国专利号5,292,447中;磺酰基过氧酸,描述于专利申请美国专利号5,039,447中。氧漂白剂的用量通常为0.5-30重量%,优选1-20重量%,更优选3-15重量%,基于全部洗涤剂配制剂。同样可使用氯漂白剂和氯漂白剂与过氧化漂白剂组合。已知的氯漂白剂

为例如1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲、N-氯代磺酰胺、氯胺T、二氯胺T、氯胺B、N,N'-二氯苯甲酰基脲、二氯对甲苯磺酰胺或三氯乙胺。优选的氯漂白剂是次氯酸钠、次氯酸钙、次氯酸钾、次氯酸镁、二氯异氰脲酸钾或二氯异氰脲酸钠。氯漂白剂的用量通常为0.1-20重量%，优选0.2-10重量%，更优选0.3-8重量%，基于全部洗涤剂配制剂。此外，可加入少量的漂白稳定剂，例如膦酸盐、硼酸盐、偏硼酸盐、偏硅酸盐或镁盐。它们描述于专利申请美国专利号8,262,804中。

[0173] 虽然任何氯漂白剂化合物可用于本发明的组合物中，例如二氯异氰脲酸盐，二氯-二甲基乙内酰脲或氯化TSP，碱金属或碱土金属如钾、锂、镁，尤其是钠，优选次氯酸盐。组合物应含有足量氯漂白剂化合物以提供0.2-4.0重量%有效氯，如例如用过量盐酸酸化100份组合物所测定。

[0174] 含有0.2-4.0重量%次氯酸钠的溶液含有或提供大致相同百分数的有效氯。0.8-1.6重量%有效氯是尤其优选的。例如，可以3-20%，优选7-12%的量有利地使用11-13%有效氯的次氯酸钠(NaOCl)溶液。

[0175] 漂白活化剂

[0176] 漂白活化剂通常是有机过酸的前体，其于在60°C或以下的温度下清洁过程中提高漂白作用。适合用于本文的漂白活化剂包括在过水解(perhydrolysis)条件下给出具有1-10个碳原子，尤其是2-4个碳原子的脂族过氧羧酸和/或任选取代的过苯甲酸的化合物。合适的物质带有规定碳原子数的O-酰基和/或N-酰基，和/或任选取代的苯甲酰基。优选多酰化(polyacylated)亚烷基二胺，特别是四乙酰基乙二胺(TAED)，酰化三嗪衍生物，特别是1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(DADHT)，酰化甘脲，特别是四乙酰基甘脲(TAGU)，N-酰基酰亚胺，特别是N-壬酰基琥珀酰亚胺(NOSI)，酰化酚磺酸盐，特别是正壬酰-或异壬酰氧基苯磺酸盐(正-或异-NOBS)，羧酸酐，特别是苯二甲酸酐，酰化多羟基醇，特别是三醋精，乙二醇二乙酸酯和2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃，以及乙酰基柠檬酸三乙酯(TEAC)。如果包括在本发明自动餐具洗涤用洗涤剂组合物中，则漂白活化剂的水平为全部组合物的约0.1%-约10%或约0.5%-约2重量%。

[0177] 漂白催化剂

[0178] 本文优选使用的漂白催化剂包括锰三氮杂环壬烷(manganese triazacyclononane)和相关配合物(US-6602441、US-7205267、US-A-5227084)；Co、Cu、Mn和Fe二吡啶胺和相关配合物(US-A-5114611)；和五胺乙酸钴(III)和相关配合物(US-A-4810410)。适合用于本文的漂白催化剂的完整描述可在USP 6,599,871，第34页第26行至第40页第16行中找到。如果包括在本发明洗涤剂组合物中，则漂白催化剂的水平为全部组合物的约0.1%-约10%或约0.5%-约2重量%。

[0179] 助洗剂

[0180] 除了作为主要助洗剂的改进聚合物外，其他共助洗剂适合包括在本文组合物中以协助控制矿物硬度和分散性，磷酸盐助洗剂除外。可使用无机以及有机助洗剂。本发明的一个实施方案涉及凝胶洗涤剂组合物，其中助洗剂可选自碳酸盐助洗剂、聚羧酸盐化合物、柠檬酸盐、甲基甘氨酸二乙酸和/或其盐、谷氨酸二乙酸和/或其盐及其混合物。

[0181] 碳酸盐助洗剂的实例是碱土金属和碱金属碳酸盐，公开于1973年11月15日公布的德国专利申请号2,321,001中。可使用各种等级和类型的碳酸钠和碳酸氢三钠，其中的一些

作为其他成分用载体是特别有用的,特别是:去污表面活性剂。

[0182] 适用于本发明目的的有机洗涤剂助洗剂包括但不限于各种各样的聚羧酸盐化合物。

[0183] 优选的磷酸盐助洗剂包括单磷酸盐、二磷酸盐、三磷酸盐或低聚磷酸盐。这些化合物的碱金属盐是优选的,特别是钠盐。尤其优选的助洗剂是三磷酸钠(STPP)。

[0184] 其他有用的去污助洗剂包括醚羟基聚羧酸盐,马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物,1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸,和羧甲基羟琥珀酸(oxysuccinic acid),聚乙酸如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的各种碱金属、铵和取代铵盐,以及聚羧酸盐如苯六羧酸、琥珀酸、羟二琥珀酸(oxydisuccinic acid)、聚马来酸、苯1,3,5-三甲酸、羧甲基羟琥珀酸及其可溶性盐。

[0185] 由于其自可再生资源的可获得性及其生物降解性,柠檬酸盐助洗剂如柠檬酸及其可溶性盐(特别是钠盐)适用于本文。

[0186] 甲基甘氨酸二乙酸和/或其盐(MGDA)也可作为助洗剂用于本发明组合物中。优选的MGDM化合物是甲基甘氨酸二乙酸的盐。合适的盐包括二铵盐、二钾盐,优选二钠盐。

[0187] 谷氨酸二乙酸和/或其盐(GLDA)也可作为助洗剂用于本发明组合物中。优选的GLDA化合物是谷氨酸二乙酸的盐。合适的盐包括二铵盐、二钾盐,优选二钠盐。

[0188] 螯合剂-本文组合物还可任选地含有一种或多种过渡金属选择性螯合剂,“螯合剂”或“共螯合剂”,例如铁和/或铜和/或锰螯合剂。适合用于本文的螯合剂可选自氨基酸盐、多官能取代的芳族螯合剂及其混合物。本文使用的商业螯合剂包括BEQUEST™系列和来自Monsanto,DuPont和Nalco,Inc.的螯合剂。

[0189] 配制剂可包含其他共助洗剂。可以使用水溶性和水不溶性助洗剂,其主要任务是结合钙和镁。所用其他助洗剂可为例如:低分子量的羧酸及其盐,例如碱金属柠檬酸盐,特别是无水柠檬酸三钠和柠檬酸三钠二水合物,碱金属琥珀酸盐,碱金属丙二酸盐,脂肪酸磺酸盐,羟二琥珀酸盐,烷基或链烯基二琥珀酸盐,葡糖酸,氧杂二乙酸盐(oxodiacetate),羧甲基羟琥珀酸盐,酒石酸盐单琥珀酸盐,酒石酸盐二琥珀酸盐,酒石酸盐单乙酸盐,酒石酸盐二乙酸盐, α -羟基丙酸;氧化淀粉,氧化多糖;均聚和共聚的聚羧酸及其盐,例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、马来酸-丙烯酸共聚物;单烯属不饱和单-和/或二羧酸在单糖、低聚糖、多糖或聚天冬氨酸上的接枝聚合物;氨基聚羧酸盐和聚天冬氨酸;膦酸盐如2-膦酰基-1,2,4-丁烷三甲酸,氨基三-(亚甲基膦酸),1-羟基亚乙基(1,1-二膦酸),乙二胺四亚甲基膦酸,六亚甲基二胺四亚甲基膦酸或二亚乙基三胺五亚甲基膦酸;硅酸盐如二硅酸钠和偏硅酸钠;水不溶性助洗剂如沸石和结晶性页硅酸盐。

[0190] 此外,配制剂可包含一种或多种配位剂。优选的配位剂选自次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸和甲基甘氨酸二乙酸、谷氨酸二乙酸、亚氨基二琥珀酸、羟基亚氨基二琥珀酸、乙二胺二琥珀酸、天冬氨酸二乙酸及其盐。

[0191] 本文使用的一类任选的化合物包括螯合剂或其与本发明的改进聚合物组合的混合物。螯合剂可以0.0%-10.0重量%,优选0.01%-5.0%全部组合物的量掺入本文组合物中。

[0192] 适合用于本文的膦酸盐螯合剂包括碱金属乙烷1-羟基二膦酸盐(HEDP)、亚烷基聚(亚烷基膦酸盐),以及氨基膦酸盐化合物,包括氨基氨基三(亚甲基膦酸)(ATMP),次氨基三

亚甲基膦酸盐 (NTP), 乙二胺四亚甲基膦酸盐, 和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐 (DTPMP)。膦酸盐化合物可以其酸形式或作为部分或全部其酸官能团上的不同阳离子的盐存在。待用于本文的优选膦酸盐螯合剂为二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐 (DTPMP) 和乙烷1-羟基二膦酸盐 (HEDP)。该类膦酸盐螯合剂可以商标DEQUESTTM由Italmach Chemicals市购。

[0193] 多官能取代的芳族螯合剂也可用于本文组合物中。参见美国专利号 (Connor等人, 3,812,044, 1974年5月21日提交)。呈酸形式的该类优选化合物为二羟基二磺基苯如1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

[0194] 本文所用共助洗剂包括磷酸盐助洗剂和不含磷酸盐的助洗剂。如果存在, 助洗剂的使用水平为洗涤剂组合物的5-60重量%, 10-50重量%或甚至10-50重量%。在一些实施方案中, 洗涤剂产品包括磷酸盐和非磷酸盐助洗剂混合物。

[0195] 干燥助剂

[0196] 在另一实施方案中, 本发明的洗涤剂组合物包括干燥助剂。本文“干燥助剂”意指能够降低洗涤物品上, 特别是在洗涤过程之后由于其疏水性而更易湿的塑料物品中残留水量的试剂。合适的干燥助剂包括聚酯, 尤其是衍生自如下的阴离子聚酯: 对苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸或5-磺基间苯二甲酸盐、乙二醇或聚乙二醇、丙二醇或聚丙二醇和聚亚烷基二醇单烷基醚, 任选与具有有助于缩聚的3-6个官能团 (尤其是酸、醇或酯官能团) 的其他单体一起。用作干燥助剂的合适聚酯公开于W0 2008/110816中, 且优选具有一个或多个如下性质:

[0197] (a) 约800Da-约25,000Da或约1,200Da-约12,000Da的数均分子量。

[0198] (b) 大于约40°C, 约41°C-约200°C或甚至80°C-约150°C的软化点;

[0199] (c) 在200°C下在3°德国硬度水中大于约6重量%的溶解度。

[0200] 在30°C下的溶解度通常大于约8重量%, 在40°C和50°C下的溶解度通常大于约40%, 如在3°德国硬度水中所测量。

[0201] 其他合适的干燥助剂包括特定的聚碳酸酯-、聚氨酯-和/或聚脲-聚有机硅氧烷化合物或反应性环状碳酸酯和脲类的其前体化合物, 如USPA 2010/0041574 A1和USPA 2010/0022427 A1中所述。改进的干燥也可以用非离子表面活性剂实现, 例如:

[0202] (a) $R^1O-[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)-R^2$ 其中 R^1 表示具有4-22个碳原子的线性或支化脂族烃基或其混合物, 且 R^2 表示具有2-26个碳原子的线性或支化烃基或其混合物, x 和 z 表示0-40的整数, 且 y 表示至少15或15-50的整数。例如参见W0 2009/033972; 或 (b) $RO-[CHCH(R^a)O]_i[CH_2CH_2O]_m[CH_2CH(R^1)O]_nC(O)-R^2$

[0203] 其中 R 为具有8-16个碳原子的支化或直链烷基, R^a 和 R^1 彼此独立地为氢或具有1-5个碳原子的支化或直链烷基, R^2 为具有5-17个碳原子的直链烷基; i 和 n 彼此独立地为1-5的整数, 且 m 为13-35的整数, 如USPA 2008/016721中所述。

[0204] 合适材料的实例包括Plurafac LF731或Plurafac LF-7319 (BASF) 以及Dehyquart[®] CSP和Polyquart[®] 系列 (Cognis)。

[0205] 一方面, 本发明洗涤剂组合物包含基于组合物为约0.1%-约10%, 约0.5%-约5%, 尤其是约1%-约4重量%的干燥助剂。

[0206] 流变学体系

[0207] 合适的为各种羧乙烯基聚合物, 均聚物和共聚物可由Lubrizol Advanced

Materials, Inc. Cleveland, Ohio 以商标 **CARBOPOL**[®] 市购。这些聚合物也被称为卡波姆或聚丙烯酸类。用于本发明的配制剂中的羧乙烯基聚合物分别包括 **CARBOPOL**[®] 941, 其分子量为约 1,250,000, 和 **CARBOPOL** 934、940、676、674, 其分子量为约 3,000,000-4,000,000。在制备方法中使用乙酸乙酯和环己烷的 **CARBOPOL**[®] 系列也是有用的, 包括但不限于例如 **CARBOPOL**[®] 690、691、ETD 2691、ETD 2623、EZ-2、EZ-3 和 EZ-4。

[0208] 组合物还可包含可溶性硅酸盐或缔合增稠剂来解决使用黄原胶增稠剂可能出现的任何纹理问题。也可使用半合成增稠剂如纤维素型增稠剂: 羟乙基和羟甲基纤维素 (**ETHOCEL**[®] 和 **METHOCEL**[®], 获自 Dow Chemical)。无机粘土的混合物 (例如铝硅酸盐、膨润土、气相二氧化硅) 在本文也适合用作增稠剂。优选的粘土增稠剂可以是天然存在的或合成的。合适的合成粘土是 U.S. 3,843,598 中公开的一种。天然存在的粘土包括 U.S. 4,824,590 中公开的一些绿土和美国活性白土 (attapulgite clay)。

[0209] 适合用于本文的多糖聚合物包括取代的纤维素材料如羧甲基纤维素, 乙基纤维素, 羟乙基纤维素, 羟丙基纤维素, 羟甲基纤维素, 琥珀酰聚糖和天然存在的多糖聚合物, 如黄原胶、结冷胶、瓜尔胶、刺槐豆胶、黄蓍胶、琥珀酰葡聚糖或其衍生物, 或其混合物。黄原胶可由 Kelco 以商标 Kelzan T[™] 市购。

[0210] 流变改性剂和增稠剂可以全部组合物的 0.1%-5 重量%, 更优选 0.5%-2%, 甚至更优选 0.8%-1.2% 的水平存在。

[0211] 金属护理剂

[0212] 金属护理剂可以防止或减少金属, 包括铝、不锈钢和有色金属如银和铜的锈蚀、腐蚀或氧化。合适的实例包括如下的一种或多种:

[0213] (a) 苯并三唑类, 包括苯并三唑或二-苯并三唑及其取代衍生物。苯并三唑衍生物为其中芳环上的可用取代位置被部分或完全取代的那些化合物。合适的取代基包括线性或支链 C₁-C₂₀ 烷基和羟基、硫代、苯基或卤素如氟、氯、溴和碘。

[0214] (b) 选自如下的金属盐和配合物: 锌、锰、钛、锆、钪、钒、钴、镓和铈盐和/或配合物, 其中金属呈如下氧化态之一: II、III、IV、V 或 VI。一方面, 合适的金属盐和/或金属配合物可选自硫酸锰 (II), 柠檬酸锰 (II), 硬脂酸锰 (II), 乙酰丙酮锰 (II), K₂TiF₆, K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂ 和 Ce(NO₃)₃, 锌盐如硫酸锌、水锌矿或醋酸锌;

[0215] (c) 硅酸盐, 包括硅酸钠或硅酸钾、二硅酸钠、偏硅酸钠、结晶性层状硅酸盐及其混合物。用作银/铜腐蚀抑制剂的其他合适的有机和无机氧化还原活性物质公开于 USP 5,888,954 中。

[0216] 一方面, 本发明洗涤剂组合物包含基于全部组合物为 0.1%-5%, 0.2%-4% 或 0.3%-3 重量% 的金属护理剂。

[0217] 所用腐蚀抑制剂可为例如来自如下的银保护剂: 三唑、苯并三唑、二-苯并三唑、氨基三唑、烷基氨基三唑, 和过渡金属盐或配合物。特别优选使用苯并三唑和/或烷基氨基三唑。此外, 可明显减少银表面腐蚀的含活性氯的试剂用于洗涤剂配制剂中。在不含氯的洗涤剂中, 优选使用含氧-和氮的有机氧化还原活性的化合物, 例如二-和三元酚, 例如氢醌、邻苯二酚、羟基氢醌、倍酸、间苯三酚、焦酚, 以及这些化合物类的衍生物。也经常使用盐-和配

合物型无机化合物如金属Mn、Ti、Zr、Hf、V、Co和Ce的盐。就此而言,优选选自如下的过渡金属盐:锰和/或钴盐和/或配合物,更优选钴(胺)配合物、钴(乙酸盐)配合物、钴(羰基)配合物、钴或锰的氯化物,和硫酸锰。同样可使用锌化合物或铋化合物或硅酸钠来防止器皿上腐蚀。

[0218] 配制剂也可含有一种或多种作为腐蚀抑制剂和/或防锈助剂有效的材料护理剂。

[0219] 溶剂

[0220] 本发明的改进聚合物尤其用于水基配制剂、无水配制剂、粉末和含水溶混性辅助溶剂的配制剂,但不限于此。常用的有用溶剂通常是液体,例如水(去离子的、蒸馏的或净化的)、醇、多元醇等,及其混合物。非水性或疏水性辅助溶剂通常用于基本无水产品如气溶胶推进剂喷雾、汽车和家用表面清洁剂,或用于特定的功能,例如去除油性污物、皮脂、污渍,或用于溶解染料、香料等,或掺入乳液的油相中。除水外,辅助溶剂的非限制性实例包括线性和支化醇,例如乙醇、正丙醇、异丙醇、正己醇等;芳族醇,例如苄醇、环己醇等;饱和C₁₂-C₃₀脂肪醇,例如月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、山萘醇等。多元醇的非限制性实例包括多羟基醇,例如甘油,丙二醇,丁二醇,己二醇,C₂-C₄烷氧基化醇和C₂-C₄烷氧基化多元醇,例如具有约2-约30个碳原子和1-约40个烷氧基单元的醇、二元醇和多元醇的乙氧基化、丙氧基化和丁氧基化醚,聚丙二醇,聚丁二醇等。非水性辅助溶剂的非限制性实例包括聚硅氧烷和聚硅氧烷衍生物如环甲基硅酮等,酮如丙酮、甲基乙基酮;天然和合成油和蜡如菜油、植物油、动物油、精油、矿物油、C₇-C₄₀异链烷烃,烷基羧酸酯类如乙酸乙酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯等,霍霍巴油、鲨鱼肝油等。

[0221] 有机溶剂-本发明的一个实施方案涉及包含选自如下的有机溶剂的组合物:低分子量脂族或芳族醇、低分子量亚烷基二醇、低分子量亚烷基二醇醚、低分子量酯、低分子量亚烷基胺、低分子量链烷醇胺及其混合物。

[0222] 一些上述非水性辅助溶剂也可作为稀释剂、增溶剂、调理剂和乳化剂。填料

[0223] 填料能够将洗涤剂中活性物质调节至所用剂量。填料产品包括呈粉末的硫酸钠,呈液体的水和溶剂。

[0224] 硅酸盐

[0225] 合适的硅酸盐是硅酸钠如二硅酸钠、偏硅酸钠和结晶性层状硅酸盐。如果存在,硅酸盐水平为自动餐具洗涤用洗涤剂组合物的约1%-约20%或约5%-约15%。

[0226] pH调节剂

[0227] 可将pH调节剂加入含有改进聚合物的配制剂中。因此,pH调节剂可以在最终组合物中获得所需pH值的任何量使用。碱性pH调节剂的非限制性实例包括碱金属氢氧化物如氢氧化钠和氢氧化钾;氢氧化铵;有机碱如三乙醇胺、二异丙胺、十二胺、二异丙醇胺、氨甲基丙醇、椰油胺、油胺、吗啉、三戊胺、三乙胺、氨丁三醇(2-氨基-2-羟甲基)-1,3-丙二醇)和四(羟丙基)乙二胺;无机酸的碱金属盐如硼酸钠(硼砂)、磷酸钠、焦磷酸钠等,及其混合物。酸性pH调节剂可为有机酸,包括氨基酸,无机矿物酸。酸性pH调节剂的非限制性实例包括乙酸、柠檬酸、富马酸、谷氨酸、乙醇酸、盐酸、乳酸、硝酸、磷酸、硫酸氢钠、硫酸、酒石酸等,及其混合物。调理助剂

[0228] 本发明的改进聚合物可与聚硅氧烷流体组合使用。最常用的硅氧烷聚合物类为具有通式CH₃-(Si(CH₃)₂-O)_w-Si(CH₃)₃的线性聚二甲基硅氧烷,其中w表示大于2的整数。聚硅

氧烷也可作为支化材料,其中聚合物中的一个或多个烷基被氧替代以产生支化点。聚硅氧烷流体通常为具有几个mPas至几十万mPas粘度的水不溶性油。

[0229] 一类聚硅氧烷为所谓的硅橡胶纯胶料(silicone gum),如例如美国专利号4,902,499所述,通过引用并入本文,其通常具有大于约600,000mPas的粘度(在约20℃下),具有至少约500,000道尔顿的重均分子量,如特性粘度测量所测定。

[0230] 特别地与本发明的聚合物组合使用的另一类聚硅氧烷材料是挥发性聚硅氧烷。挥发性聚硅氧烷包括环状和线性聚二甲基硅氧烷等。环状挥发性聚硅氧烷通常包含约3-约7个硅原子,其在环状环结构与氧原子交替。每个硅原子也被2个烷基(通常甲基)替代。如上所述,线性挥发性聚硅氧烷为聚硅氧烷流体,其具有不大于约25mPas的粘度。挥发性聚硅氧烷的描述可在Todd和Byers,“用于化妆品的挥发性聚硅氧烷流体(Volatile Silicone Fluids for Cosmetics)”,Cosmetics and Toiletries,第91(1)卷,第27-32页(1976),和Kasprzak,“挥发性聚硅氧烷(Volatile Silicones)”Soap/Cosmetics/Chemical Specialities,第40-43页(1986年12月)中找到,各自通过引用并入本文。

[0231] 其他硅油包括聚二甲基硅氧烷共聚醇,其为二甲基硅氧烷(二甲基硅氧烷)与氧化烯的线性或支化共聚物。聚二甲基硅氧烷多元醇可为无规或嵌段共聚物。通常有用的聚二甲基硅氧烷多元醇类别是具有聚二甲基硅氧烷嵌段和聚氧化烯嵌段如聚氧乙烯、聚氧丙烯或两者的嵌段的嵌段共聚物。聚硅氧烷流体,包括挥发性聚硅氧烷、硅橡胶纯胶料和硅氧烷共聚物,可由各种商业来源获得,例如Dow Corning、Momentive、Wacker Chemie、Shin Etsu和Lubrizol Advanced Materials。

[0232] 可与本发明的改进聚合物组合使用的其他油状材料包括例如乙酰化羊毛脂醇;羊毛脂醇浓缩物;羊毛脂脂肪酸酯如羊毛脂脂肪酸异丙酯;多元醇脂肪酸;乙氧基化醇如乙氧基化物和蓖麻油;甾醇;甾醇酯;甾醇乙氧基化物等材料。许多这样的酯和乙氧基化物也可作为非离子表面活性剂使用。

[0233] 众多的成分在本领域已知作为调理剂和保湿剂,除了先前所讨论的那些外,非限制性实例包括PCA(DL-吡咯烷酮羧酸)及其盐如赖氨酸PCA、铝PCA、铜PCA、壳聚糖PCA等,尿囊素;脲;透明质酸及其盐;神经酰胺;山梨酸及其盐;糖和淀粉及其衍生物;乳酰胺MEA等。

[0234] 色料

[0235] 改进聚合物也可用于染色组合中。因此,它们可包含染料或其混合物。香料添加剂

[0236] 香料和不起霜香料-本发明组合和方法中可使用的香料和香料成分包含各种天然和合成化学成分,包括但不限于醛、酮、酯等。

[0237] 缓冲剂

[0238] 可加入本发明组合物中的碱性缓冲剂包括单乙醇胺、三乙醇胺、硼砂等。

[0239] 其他材料如粘土,尤其是水不溶性的类型,可为本发明组合物中有用的添加剂。特别有用的是膨润土或锂皂石。这种材料主要是蒙脱石,其为水合硅酸铝,其中约1/6的铝原子可被镁原子替代,并且不同数量的氢、钠、钾、钙可与其疏松地结合。适用于洗涤剂的呈其更纯净形式的膨润土(即不含粗砂、砂石等)含有至少50%的蒙脱石,其阳离子交换能力由此为至少约50-75meq/100g膨润土。特别优选的膨润土是Wyoming或Western U.S膨润土,其已由Georgia Kaolin Co.作为Thixo-jels 1、2、3和4出售。这些膨润土已知用于软化纺织品,如英国专利号401,413(Marriott)和英国专利号461,221所述。

[0240] 此外,各种其他洗涤剂添加剂或辅助剂可存在于洗涤剂产品中以给出其额外的所需性质,功能性或美观性。

[0241] 可通过在组合物中加入少量有效量的高级脂肪酸铝盐如硬脂酸铝而实现组合物的物理稳定性和抗沉降性能的改善。硬脂酸铝稳定剂可以0-3%,优选0.1-2.0%,更优选0.5-1.5%的量加入。

[0242] 配制剂中也可包括少量土壤悬浮或抗再沉积剂,例如聚乙烯醇、脂肪酰胺、羧甲基纤维素钠、羟丙基甲基纤维素。优选的抗再沉积剂为羧甲基纤维素钠,其具有2:1的CM/MC比,以商标Relatin DM 4050出售。

[0243] 配制剂也可包含荧光增白剂如4,4'-二[(4-苯胺基-6R,1,3,5三嗪-2-基)氨基]芪2,2'-二磺酸盐或4,4'-二(2-磺基苯乙烯基)联苯。

[0244] 单位剂量

[0245] 一方面,本发明洗涤剂组合物呈剂量单位形式。呈剂量单位形式的洗涤剂产品包括片剂、胶囊、香囊、袋、荚(pod)等。洗涤剂组合物可呈液体、凝胶或粉末形式。一方面,本文所用的为用水溶性膜和水溶性袋包裹的片剂。本发明组合物的重量为约10-约25克,约12-约24克或甚至14-22克。这些重量对于洗涤剂产品分配器装配(dispenser fit)是极其方便的。在具有包封洗涤剂组合物的水溶性材料的单位剂量产品的情况下,水溶性材料不视为该组合物的一部分。一方面,单位剂量形式是水溶性袋(即包封洗涤剂组合物的水溶性膜),一方面,具有形成多个隔室的多个薄膜的多隔室袋。该构造有助于该组合物的灵活性和优化。其允许不同成分的分离和控制释放。一方面,一个隔室含有呈固体形式的洗涤剂组合物,另一个隔室含有呈液体形式的洗涤剂组合物。

[0246] 一方面,这两个隔室的膜具有不同的溶解行为,允许在不同的时间释放相同或不同的试剂。例如,来自一个隔室(第一隔室)的试剂可以在洗涤过程中在早期释放以促进去污,来自另一隔室(第二隔室)的第二试剂可在比来自第一隔室的试剂晚至少两分钟或甚至至少五分钟释放。

[0247] 多隔室组件由多种水溶性包封材料形成,其形成多个隔室,一个隔室含有本发明的自动洗涤剂组合物,另一隔室可含有液体组合物,所述液体组合物可为含水的(即基于液体组合物重量包含大于10%的水)且所述隔室可由温水可溶材料制成。在一些实施方案中,包含本发明餐具洗涤用洗涤剂组合物的隔室由冷水可溶材料制成。其允许不同成分的分离和控制释放。在其他实施方案中,所有隔室由温水可溶材料制成。

[0248] 洗衣粉末洗涤剂方法:

[0249] 一种制备高活性、高堆积密度的洗涤剂组合物的方法以及该组合物本身,该方法包括步骤(i)将包含中和或部分中和的表面活性剂、表面活性剂前体、改进聚合物和/或其盐的粘合剂组分和初始粒度为从亚微米到500 μm 的固体组分引入高剪切混合器中,从而形成颗粒状混合物和(ii)使所述混合物经受高剪切混合和由此将各组分制粒以形成尺寸为1-1200 μm 的颗粒。优选地,在该混合之后,将涂布剂即沸石加入混合器中。

[0250] 洗涤剂组合物适当地为全洗涤剂组合物。术语“全”用于指包含足够的表面活性剂、助洗剂和碱性源以充当有效织物洗涤粉末的洗涤剂组合物。碱性源是指苏打灰或磷酸盐。术语“全”并不限制以常规量如以小于5%的重量加入某些次要组分。该次要组分包括酶、漂白剂、香料、抗沉积剂或染料,以提高洗涤粉末的性能。

[0251] 如果需要,颗粒状洗涤剂组合物可作为原料用于洗涤剂生产方法中。例如,液体组分表面活性剂如非离子表面活性剂可喷雾至组合物上,然后可用例如沸石涂布。如果将洗涤剂组合物用作原料,则优选它是本发明方法的直接产物。也就是说,在其用作原料之前,额外组分没有被掺入洗涤剂颗粒中。然而,如果需要,可将颗粒与包含其他材料的单独颗粒混合。这提供的优点为允许通过一步法在一个位置生产洗涤剂组合物,并任选地与单独颗粒混合,然后按需要运到远程位置以存储或进一步加工。

[0252] 由于该粘度的增加,该方法看起来更容易控制,导致就洗涤剂组合物而言更好的粉末性质。

[0253] 这种增粘组分的实例是水,特别是脂肪酸,其与足以中和脂肪酸的化学计量的量的碱性物质(例如苛性钠)组合,这显然导致皂的形成。

[0254] 在该方法中,可包含去污助洗剂如水溶性碱性无机材料(例如用碳酸钙接种的碳酸钠)、沸石、三磷酸钠、其他水溶性无机材料如钠碳酸氢盐或硅酸盐、荧光增白剂、聚羧酸盐聚合物、抗再沉积剂和填料的固体组分与除中和或部分中和的表面活性剂外可包含水、硅酸盐溶液、液体聚合物组分、聚乙二醇、香料、脂肪酸和其他材料的粘合剂组分混合。就本发明而言,术语粘合剂组分包括在该方法期间所遇到的条件下可塑性变形的任何组分。

[0255] 可后计量加入(postdosed)至组合物中的材料的实例包括酶、漂白剂、漂白剂前体、漂白稳定剂、泡沫抑制剂、香料和染料。液体或糊状成分可方便地吸附在多孔固体颗粒(一般为无机的)上,然后可后计量加入通过本发明方法得到的组合物中。

[0256] 该方法就原料的化学组成而言是非常灵活的。可制备磷酸盐以及沸石组成的组合物。该方法还适用于制备含方解石/碳酸盐的组合物。

[0257] 颗粒状固体组分具有0.1-500 μm ,优选1-350 μm ,更优选0.1-300 μm 的初始粒度。固体组分优选包含5-95%的洗涤剂助洗剂,更优选10-80%,最优选20-60重量%。

[0258] 优选地,粘合剂组分还包含改进聚合物和/或其盐。优选地,粘合剂组分包含中和或部分中和或未中和的表面活性剂的混合物,例如含有11-14个碳原子的线性或伯烷基苯磺酸盐或磺酸和用3-7摩尔氧化乙烯/摩尔醇乙氧基化的 C_{12} - C_{15} 伯醇以阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂重量比为3:1的混合物,或 C_{14} - C_{17} 伯醇或仲醇硫酸盐与用3-7摩尔氧化乙烯/摩尔醇乙氧基化的 C_{12} - C_{15} 伯醇以重量比为2:1的混合物。

[0259] 有利地用于进行所述方法的高剪切混合器优选为Littleford (TM) FM 130D混合器。该装置主要由一个大的、静态的空心圆筒构成,其纵轴是水平的。沿着这个轴是一个旋转轴,其具有几种不同类型的叶片安装在其上。优选地,当用于实施本发明方法时,轴端的速度是1-20m/sec,更优选1-12m/sec。该混合器可配备一个或多个高速切割器,优选这些都以15-80m/sec,更优选20-70m/sec的端速运行。适用于本发明方法的其他混合器是LodigeTM、EirichTM RV02、PowrexTM VG100、ZanchettaTM、SchugiTM和FukaeTM。

[0260] 在所述方法中,固体组分被送至混合器中,然后是粘合剂组分,被喷雾至固体组分上或泵入混合器中。将组分混合优选0.2-8分钟,更优选0.25-5分钟的总停留时间。在该混合时间之后,可任选地将涂布剂如沸石加入混合器中,混合器仅以主轴运行20-60秒。通过所述方法制备的颗粒优选具有600-1150g/升的堆积密度和300-1,200 μm ,更优选400-800 μm 的粒度(通过Rosin-Rammler测量)。

[0261] 粘合剂组分与固体组分之比优选为3:2-2:3,更优选1:1-2:3的重量比。

[0262] 所述方法在环境至60℃,更优选环境至40℃的温度下操作。

[0263] 制备喷雾干燥的洗衣洗涤剂:

[0264] 制备包含如下物质的含水碱性洗衣洗涤剂浆料:水、烷基苯磺酸盐、硅酸钠;改进聚合物(例如丙烯酸/衣康酸共聚物)、硫酸钠、碳酸钠、硫酸镁和其他任选成分。这种含水浆料被喷雾到逆流喷雾干燥塔中并喷雾干燥以产生喷雾干燥洗衣洗涤剂粉末。

[0265] 除非另有指明,所描述的每种化学组分的量在排除可通常存在于市购材料中的任何溶剂或稀释剂下给出,即基于活性化学品。然而,除非另有指明,本文所涉及的每种化学品或组合物应解释为商品级材料,其可含有异构体、副产物、衍生物和通常理解为以商品级存在的其他该类材料。

[0266] 已知的是上述材料中的一些可能会在最终配制剂中相互作用,使得最终配制剂的组分可能不同于最初加入的那些。例如,金属离子(例如来自洗涤剂)可迁移到其他分子的其他酸性或阴离子部位。由此形成的产品,包括在以其意欲用途使用本发明的组合物时所形成的产品,可能不容易描述。然而,所有这些改变和反应产物包括在本发明的范围内;本发明包括通过混合上述组分制备的组合物。

[0267] 实施例

[0268] 测试方法

[0269] 粘度

[0270] Brookfield旋转锭子方法(无论是否提及,本文记录的所有粘度测量均通过Brookfield方法进行):使用Brookfield旋转锭子粘度计,型号RVT(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)在约20转/分钟(rpm)下在约20-25℃的环境室温下计算以mPa·s计的粘度测量(下文称为粘度)。锭子尺寸根据制造商的标准操作推荐选择。通常,锭子尺寸按如下选择:

[0271] 锭子尺寸推荐仅用于示例性目的。本领域熟练技术人员会选择适用于待测量体系的锭子尺寸。

[0272]	锭子尺寸编号	粘度范围(mPa·s)
	1	1 - 50
	2	500 - 1,000
	3	1,000 - 5,000
	4	5,000 - 10,000
	5	10,000 - 20,000
	6	20,000 - 50,000
	7	>50,000

[0273] 浊度测试

[0274] 含有本发明聚合物的组合物的浊度按照标准使用浊度剂用蒸馏水(NTU=0)测定,以浊度单位(NTU)表示。

[0275] 分子量测量

[0276] 本文涉及的重均分子量通过GPC测量,使用Waters型号515泵,Waters型号717WISP自动进样器,具有Waters型号2410折射率,@40℃。将约0.01g聚合物样品溶于10mL 97.5% 0.1M硝酸钠与2.5%四氢呋喃(THF)中。将测试样品溶液温和振动约2小时并且借助使样品

溶液通过0.45 μ m PTFE一次性盘式过滤器过滤。色谱条件为：流动相：97.5%0.1M硝酸钠/2.5%THF (pH=10), 0.7mL/min。样品尺寸：100 μ L柱设置：TOSOH Guard+2x TSKgel GMPWx1 (13u), 300x 7.8mm, @35°C。Waters Empower Pro LC/GPC软件用于分析结果和计算本发明聚合物的 M_w 。

[0277] 分子量校准曲线用来自Polymer Standards Service-USA的“PSS-PAAKIT”中的聚丙烯酸标样建立。将具有MW=94道尔顿的丙烯酸加入一种标样中。校准曲线覆盖94至1.10x 10⁶道尔顿的 M_p 范围。

[0278] ¹H NMR

[0279] 核磁共振(NMR)光谱为可帮助确定包括关于结构、分子动态和分子化学环境的详细信息。本文涉及的¹H NMR光谱通过将样品溶于在5mmNMR管中的D₂O溶剂中测量并通过¹H NMR在Bruker AV500上观察。

[0280] 本文涉及的¹H NMR光谱通过将样品溶于在5mm NMR管中的D₂O溶剂中测量并通过¹H NMR在Bruker AV500上观察。

[0281] 残留单体

[0282] 残留单体如衣康酸、丙烯酸和AMPS通过HPLC测量,使用Varian 5020,具有UV检测器,Spectra-Physics 4100数据分析仪和柱C-18改性二氧化硅,例如Phenomenex Jupiter 5u C-18 300A,4.6mm I.D.x 25cm,在20°C下。流动相为0.01M KH₂PO₄溶液,流速1mL/分钟。单体检测限为<5ppm。

[0283] Cl₂保留

[0284] 氯气保留数据百分数按如下生成:使用含有于水中的1%全部固体聚合物与次氯酸钠的简化配制剂(1%活性Cl₂)并用18%NaOH将配制剂的最终pH调节至pH>12。如下的滴定程序用于计算Cl₂保留的重量%。结果1.00等于100%Cl₂保留。

[0285] 滴定准备

[0286] 滴定按如下进行:

[0287] 1) 在混合氯漂白剂溶液的同时,将1.99-2.01g碘化钾溶于50mL DI水中,使用250mL Erlenmeyer烧瓶。

[0288] 2) 使用移液器加入约2mL HCl (37%分析) 并良好混合。

[0289] 3) 现称重2.5-2.7g氯漂白剂溶液至烧瓶中并以3个小数位记录量。溶液将变成红棕色。

[0290] 4) 用0.1N硫代硫酸钠开始滴定。继续直到溶液变成淡黄色。

[0291] 5) 现加入约5mL淀粉指示剂溶液。现在氯漂白剂溶液将变成蓝/黑色。

[0292] 6) 缓慢地继续0.1N硫代硫酸钠滴定直到氯漂白剂溶液变澄清。在溶液变澄清之后等待几分钟以观察其是否再变深色。如果变深色,则加入更多滴定剂。如果不变深色,则记录用量,以mL表示。

[0293] 7) 使用如下方程式计算Cl₂保留的重量%。

$$[0294] \quad \text{计算} \quad \frac{(\text{mL 滴定})(0.3546)}{\text{样品重量}} = \text{重量\% Cl}_2$$

[0295] 钙结合能力:

[0296] 聚合物的钙螯合能力使用Thermo Orion钙离子选择性电极(Calcium Ion

Selective Electrode) (ISE) 测量,其与Orion Start Plus计量仪连接。该仪器使用四个浓度为0.0001M、0.001M、0.01M和0.1M的标样(氯化钙(CaCl₂)溶液校准。1%螯合剂溶液在DI水中制备并且使用NaOH溶液将其pH调节至所需值。

[0297] 如下程序用于典型的样品滴定:

[0298] • 滴定管中装入1%螯合剂溶液。

[0299] • 在具有磁性搅拌棒的250mL烧杯中放入100mL 0.01M CaCl₂溶液。加入2mL离子强度调节剂(ISA)。

[0300] • 将ISE和参比电极用蒸馏水冲洗,擦拭并放入溶液中。

[0301] • 将螯合剂溶液自滴定管中滴定并在Orion Star Plus计量仪中检测Ca²⁺浓度。

[0302] • 逐渐加入螯合剂溶液直到计量仪显示出0.00M的Ca²⁺浓度。

[0303] • 滴定终点用于计算聚合物的钙结合能力,使用如下方程式,以mg CaCO₃/g聚合物表示:

$$[0304] \quad \text{mg CaCO}_3/\text{g 聚合物} = \frac{0.100087 * M}{0.01} * 100 * \frac{1000}{BR}$$

[0305] 其中M=CaCl₂溶液的起始摩尔浓度,BR=滴定终点时的滴定管读数,mL。

[0306] 缩写

[0307] 实施例中使用如下缩写和商标。

[0308] 缩写和商标

[0309]

缩写	化学名
IA	衣康酸
AA	丙烯酸
AMPST TM 单体	2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(Lubrizol Advanced Materials, Inc.)钠盐
SPS	过硫酸钠
FF6	还原剂(2-羟基-2-亚磺酸基乙酸二钠盐和亚硫酸钠的混合物), 可由 Brüggolit 获得
NaOH	氢氧化钠
STPP	三磷酸钠
EDTA	乙二胺四乙酸
PAA	低分子量聚丙烯酸(来源: Acusol TM 445, 来自 Dow TM (“CL1”); Noverite TM K-752, 来自 Lubrizol TM (“CL2”); Noverite K-7058, 来自 Lubrizol (“CL3”); Noverite K-732, 来自 Lubrizol (“CL4”); Sokalan TM PA 25, 来自 BASF TM (“CL5”))
PIA	聚衣康酸(来源: Itaconix TM DSP-2K (“CL6”))
MGDA	甲基甘氨酸二乙酸, 钠盐(来源: Trilon TM M, 来自 BASF (“CL7”))
GLDA	谷氨酸二乙酸, 四钠盐(来源: Dissolvine TM GL, 来自 Akzo Nobel (“CL8”))
PAA/SA	聚丙烯酸/磺酸共聚物(Noverite K775, 来自 Lubrizol (“CL9”); Acusol 588, 来自 Dow (“CL10”))
P(AA/MA)	丙烯酸/马来酸共聚物(Sokalan CP-45 (“CL11”); Sokalan CP-5, 来自 BASF (“CL12”); Acusol 460N, 来自 Dow (“CL13”))
EDDS	乙二胺二琥珀酸盐
杂化聚合物(基于天然和合成单体)	(来源: Alcogaurd TM H 5941, 来自 Akzo Nobel (“CL14”))

[0310] 样品1: 聚衣康酸

[0311] 在含有250克去离子水(D.I.)的配备有搅拌器的反应器中在氮气气氛下加入250克衣康酸并在300rpm下混合。在氮气气氛下在混合搅拌(300rpm)下将反应器内容物加热至约60℃并保持30分钟。当反应器内容物达到约60℃的温度时,将30克FF6溶液(0.084%水溶液,重量/重量)和26.25克过硫酸钠溶液(38%水溶液,重量/重量)以10分钟间隔注入加热的IA溶液中。在30分钟之后,将反应温度升至80–85℃。当反应器内容物达到约80–85℃的温度时,也将28.5%过硫酸钠溶液(水溶液,重量/重量)以0.44mL/分钟在75分钟内计量加入反应混合物中。将反应温度保持在约80–85℃下额外4小时以完成聚合。在从反应器中排出

之前,将所得聚衣康酸产物冷却至室温并用50%NaOH将产物的pH调节至<1.0至2.5。

[0312] 样品2-4:聚衣康酸

[0313] 重复样品1以用如表1所提及的预中和衣康酸制备样品2-4来研究中和对IA异构化及其转化率的影响。将基于IA单体的酸基团为不同百分数的50%NaOH中和溶液与IA一起加入并称为中和度百分数(%DN)。样品2-4分别含有5、10和20%DN中和溶液。

[0314] 对比样品I

[0315] 在回流条件下使用70%tBHP引发剂在50%DN下使用美国专利号7,910,676的实施例I的程序在水中制备聚衣康酸聚合物。

[0316] 实施例1

[0317] 对聚合物样品1-4和对比样品I的%全部固体、pH、产物粘度、转化率(通过HPLC)和IA异构化(通过¹H NMR)进行表征。结果示于下表1中。如图1所示,在对比样品I中,通过在2.1和1.97ppm处存在顺-和反-CH₃峰和在5.8和6.55ppm处存在顺-和反-次甲基-CH-峰而注意到显著量的柠康酸(IA异构体),以及差的IA转化率。样品1-4明显地不含IA异构体,具有较好转化率。

表 1: 在不同预中和条件(%DN)下制备的聚衣康酸					
样品					
测试	1	2	3	4	对比 I
%DN	0	5	10	20	50
温度°C	85	85	85	85	100
pH	2.6	2.21	2.73	3.5	4.85
[0318] %全部固体	39.5	42.3	49.7	37.3	51
粘度(mPa-s)	71	76	1340	56	540
残留单体(ppm)	1160	18500	4050	20800	45600
Cl ₂ 保留	0.97	0.93	0.91	0.93	0.89
Mn	1917	1692	2195	1564	1827
PDI	2.43	2.58	3.31	2.59	1.44
通过 ¹ H NMR 的异构化	无	无	无	痕量	显著

[0319] 样品5:90/10摩尔%衣康酸/丙烯酸共聚物

[0320] 在含有225克去离子水(D.I.)的配备有搅拌器的反应器中在氮气气氛下加入235.5克衣康酸并在300rpm下混合。在氮气气氛下在混合搅拌(300rpm)下将反应器内容物加热至约60°C并保持30分钟。当反应器内容物达到约60°C的温度时,将30克FF6溶液(0.084%水溶液,重量/重量)和26.25克过硫酸钠溶液(38%水溶液,重量/重量)以10分钟间隔注入加热的IA溶液中。在30分钟之后,将反应温度升至85°C。当反应器内容物达到约85°C的温度时,也将28.5%过硫酸钠溶液(水溶液,重量/重量)以0.44mL/分钟在75分钟内计量加入反应混合物中。同时,也将由14.5克AA单体与12.5克水混合制得的共聚单体溶液在约60分钟内逐渐计量加入(0.43g/min.)反应器中以与IA反应。将反应温度保持在约85°C下额外4小时以完成聚合。在从反应器中排出之前,将所得衣康酸和丙烯酸共聚物产物冷却至室温并用50%NaOH将产物的pH调节至2.5。

[0321] 样品6-12:衣康酸/丙烯酸共聚物

[0322] 也如样品5所述合成聚合物6-12。将基于全部单体的酸基团为5%(5%DN)的50%

NaOH中和溶液与IA一起加入样品11和12中。这些样品的单体组分示于下表2中。

[0323] 对比样品II

[0324] 在回流条件下用约20重量% (0.1摩尔%) 引发剂使用美国专利号4,485,223的实施例2B的程序制备90/10摩尔% IA/AA的共聚物。

[0325] 实施例2

[0326] 对聚合物样品6-12和对比样品II的%全部固体、pH、产物粘度、转化率和IA异构化(通过¹H NMR)进行表征。结果示于下表2中。在对比样品II制备中高引发剂水平和高温(回流)条件的组合造成引发剂快速分解,导致1) 具有深色和不希望的硫气味、具有氧化和硫化衣康酸杂质以及未反应单体的聚合物溶液(图2),和2) 就氯气保留而言差的性能。惊人地,在样品5-12中使用的较低温度(<85°C)和氧化还原引发剂(氧化剂-SPS和还原剂-FF6)包装的组合导致化妆品上可接受的颜色和气味,和较纯的共聚物产物(图3),其具有理想的Mn和其他性质。此外,使用小于5%当量预中和(称为DN)由于最终产物的低pH<1而消除有害的腐蚀性问题并且随后使得所述方法适用于商业制造选择。

[0327]

表 2: IA-AA 共聚物

测试	样品									
	5	6	7	8	9	10	11	11a	12	对比 II
摩尔% IA/AA	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	30/70	60/40	60/40	70/30	90/10
重量% IA/AA	94.2/5.8	88/12	80.8/19.2	73/27	64.8/35.6	43.6/56.4	73/27	73/27	80.8/19.2	94.2/5.8
温度°C	85	85	85	85	85	85	85	75	85	102(回流)
%DN	0	0	0	0	0	0	5	8.4	5	0
pH	2.5	2.51	2.5	2.53	2.52	2.5	2.75	2.72	2.74	<1.0
%全部固体	47	42.3	43.2	43.4	44.7	37.8	49	47.5	46.3	49.5
浓度(mPa-s)	198	137	179	268	334	250	712	1530	455	78
全部残留单体(ppm)	1455	4154	182	44	34	17	71	17	45	14870
Mn	2474	2339	3679	4087	4275	5350	4048	6498	2138	666
PDI	2.1	2.09	2	3.24	6.26	9.14	2.7	4.4	2.4	3.05
Cl ₂ 保留	0.99	0.99	0.97	0.98	0.98	0.98	0.96	0.84	0.91	0.62
NTU	2.11	0.79	0.55	0.94	1.29	0.62	3	1.3	2	50
颜色(加德纳色度)	10	9	8	5	6	4	6	10	8	16

[0328] 样品13-22:与AMPS单体的IA共聚物和三元共聚物

[0329] 聚合物13-22也如样品5所述合成(例如在85°C的反应温度下,具有0%DN),不同之处在于AMPS单体的钠盐替代AA或与AA组合而使用。这些样品的单体组分示于下表3中。

[0330] 表3:具有AMPS单体的IA共聚物 and 三元共聚物

[0331]

测试	样品									
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
摩尔 % IA/AA/AMPS	90/0/10	80/0/20	70/0/30	60/0/40	50/0/50	30/0/70	60/30/10	60/25/15	60/20/20	60/10/30
重量 % IA/AA/AMPS	83.6/0/16.4	69.4/0/30.6	57/0/43	46/0/54	36.2/0/63.8	19.6/0/80.4	63.5/17.5/19	60/13.8/26.2	56.4/10.4/33.2	52.6/4.9/46.5
pH	2.5	2.5	2.51	2.52	2.53	2.52	2.52	2.53	2.53	2.52
%全部固体	41.1	40.1	41.3	40.4	39.3	28.8	46.9	46	39.9	39.7
粘度(mPa-s)	63	60	84	80	82	67	380	314	78	78
全部残留单体 (ppm)	9410	30	30	18	12	80	45	23	15	159
Mn	2166	1398	3071	2988	3627	3210	3562	3733	2922	2566
PDI	2.05	2	2.79	3.51	4.14	5.05	4.79	5.02	3.6	4.15
Cl ₂ 保留	0.97	0.97	0.97	0.96	0.97	0.98	0.9	0.89	0.87	0.89
NTU	1.23	0.76	0.75	0.49	0.4	0.4	1.22	1.15	1.09	0.61
颜色(加德纳 色度)	9	8	6	5	4	5	6	6	6	5

[0332] 样品23

[0333] 在喷雾干燥器中,将呈浆料、溶液或糊形式的进料通过压力喷嘴或离心盘喷雾至具有在平行或相反方向上流动的高温空气的干燥室中。Buchi小型喷雾干燥器用于干燥产物。其以呈平行流的喷嘴喷雾原理操作(喷雾产物和干燥空气流在相同方向上)。制备具有约55-70%液体含量的聚合物溶液并在130-170℃的温度下,最优选在150℃下以8g/min泵入喷雾干燥器中。在150℃的温度下将室温下的聚合物水溶液泵送并雾化通过喷嘴至具有在相同方向上流动的干燥室中。从具有空气的喷雾干燥塔出来的干燥粉末经受旋风分离器,其中产物与空气料流分离。从喷雾干燥器出来的粉末温度低于150℃,干燥失重(LOD)低于10重量%。随着聚合物溶液中液体含量增加,粉末形态从白色松散粉末变为自由流动颗粒。

[0334] 样品24

[0335] 在含有500克去离子水(D.I.)的配备有搅拌器的反应器中在氮气气氛下加入365克衣康酸和15克50%NaOH并在300rpm下混合。在氮气气氛下在混合搅拌(300rpm)下将反应器内容物加热至约60℃并保持30分钟。当反应器内容物达到约60℃的温度时,将71克FF6溶液(7%水溶液,重量/重量)和52.2克过硫酸钠溶液(3.83%水溶液,重量/重量)以10分钟间隔注入加热的IA溶液中。在30分钟之后,将反应温度升至85℃。当反应器内容物达到约85℃的温度时,将8.6克35%H₂O₂分批地以两次加料而加入,然后将28.5%过硫酸钠溶液(水溶液,重量/重量)以0.43mL/分钟在135分钟内计量加入反应混合物中。同时,也将由135克AA单体与25克水混合制得的共聚单体溶液在约120分钟内逐渐计量加入(1.27g/min.)反应器中以与IA反应。将反应温度保持在约85℃下额外4小时以完成聚合。以60分钟间隔将约17克35%H₂O₂以两次加料加入作为后处理。在从反应器中排出之前,将所得衣康酸和丙烯酸共聚物产物冷却至室温并用50%NaOH将产物的pH调节至7-8。

[0336] 样品25

[0337] 在含有500克去离子水(D.I.)的配备有搅拌器的反应器中在氮气气氛下加入317.5克衣康酸和15克50%NaOH并在300rpm下混合。在氮气气氛下在混合搅拌(300rpm)下将反应器内容物加热至约60℃并保持30分钟。当反应器内容物达到约60℃的温度时,将71克FF6溶液(7%水溶液,重量/重量)和52.2克过硫酸钠溶液(3.83%水溶液,重量/重量)以10分钟间隔注入加热的IA溶液中。在30分钟之后,将反应温度升至80℃。当反应器内容物达到约80℃的温度时,将8.6克35% H_2O_2 分批地以两次加料而加入,然后将28.5%过硫酸钠溶液(水溶液,重量/重量)以0.43mL/分钟在135分钟内计量加入反应混合物中。同时,也将由87.5克AA单体与181.64克AMPS 2403单体混合制得的共聚单体溶液在约120分钟内逐渐计量加入(1.93g/min.)反应器中以与IA反应。将反应温度保持在约80℃下额外4小时以完成聚合。以60分钟间隔将约17克35% H_2O_2 以两次加料加入作为后处理。在从反应器中排出之前,将所得衣康酸和丙烯酸共聚物产物冷却至室温并用50%NaOH将产物的pH调节至7-8。

[0338] 样品26

[0339] 在含有700克去离子水(D.I.)的配备有搅拌器的反应器中在氮气气氛下加入317.5克衣康酸和15克50%NaOH并在300rpm下混合。在氮气气氛下在混合搅拌(300rpm)下将反应器内容物加热至约60℃并保持30分钟。当反应器内容物达到约60℃的温度时,将71克FF6溶液(7%水溶液,重量/重量)和52.2克过硫酸钠溶液(3.83%水溶液,重量/重量)以10分钟间隔注入加热的IA溶液中。在30分钟之后,将反应温度升至65-70℃。当反应器内容物达到约70℃的温度时,将8.6克35% H_2O_2 分批地以两次加料而加入,然后将28.5%过硫酸钠溶液(水溶液,重量/重量)以0.43mL/分钟在135分钟内计量加入反应混合物中。同时,也将由87.5克AA单体与181.64克AMPS 2403单体混合制得的共聚单体溶液在约120分钟内逐渐计量加入(1.93g/min.)反应器中以与IA反应。将反应温度保持在约80℃下额外4小时以完成聚合。以60分钟间隔将约17克35% H_2O_2 以两次加料加入作为后处理。在从反应器中排出之前,将所得衣康酸和丙烯酸共聚物产物冷却至室温并用50%NaOH将产物的pH调节至7-8,然后使用Terminox Ultra 200L(Novozyme)以0.00125%进行酶处理。在从反应器中排出之前,将最终产物在约40-85℃下加热1小时以使酶失活,然后冷却至室温。

[0340] 样品27

[0341] 制备粉末形式的样品24和25。聚合物样品24和25的喷雾干燥在Buchi190小型喷雾干燥器或2.5ft Niro喷雾干燥器上进行。制备具有约60-65%液体含量的聚合物溶液并在130-190℃的温度下,最优选在150-170℃下以5-10g/min泵入喷雾干燥器中。从具有空气的喷雾干燥塔出来的干燥粉末经受旋风分离器,其中产物与空气料流分离。从喷雾干燥器出来的粉末温度低于150℃,干燥失重(LOD)低于10重量%。出口空气温度为85-105℃,最优选90℃。样品的粉末性质在下表中提供。

[0342] 粉末性质

[0343]

	样品27a	样品27b
水分,%	7.1	8.1
堆积密度,kg/m ³	498	624
pH(1%溶液)	9.65	9.6
粒度D ₅₀ ,μm	100-1200	100-1200

[0344] 样品27c

[0345] 也研究了不同粘合剂对粉末(喷雾干燥)粒度的影响。聚合物粘合剂如聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮以及非离子表面活性剂的使用水平为1-5重量%，优选3-5重量%。加入非离子表面活性剂对在喷雾干燥之后产生的粉末粒度有影响。例如，由含有1.5-3重量%非离子表面活性剂的液体产生的喷雾干燥粉末具有约90%粉末>250微米，约55%粉末>500微米尺寸。

[0346] 样品28

[0347] 颗粒状形式的聚合物也通过转鼓干燥和喷雾造粒技术制备。来自转鼓干燥工艺的材料为片状的且具有非常低的堆积密度。然而，来自聚合物样品25的喷雾造粒(在Glatt-Powder-Coater-Granulator (GPCG) 3.1)上的产物(颗粒状形式为下表中的样品28)为自由流动的颗粒状材料，具有200-1000微米的粒度。产物中约12%颗粒<200微米。应注意的是实验性喷雾造粒方法为连续方法，将细粒(<200微米)再循环以得到具有堆积密度(500-1200kg/m³)的产物。下表中提供颗粒状样品的颗粒性质。

[0348] 颗粒性质

[0349]

	样品28
水分，%	6.1
堆积密度，kg/m ³	551
pH (1%溶液)	11
粒度D ₅₀ ，μm	200-1000
粗粒，(>1000μm) %	0.8
细粒，(<400μm) %	4.5

[0350] 样品29

[0351] 在含有520克去离子水(D.I.)的配备有搅拌器的反应器中在氮气气氛下加入520克异丙醇和474.5克衣康酸并在300rpm下混合。在氮气气氛下在混合搅拌(300rpm)下将反应器内容物加热至约82℃并保持30分钟。当反应器内容物达到约82℃的温度时，将97.5克FF6溶液(6.66%水溶液，重量/重量)、106.6克过硫酸钠溶液(26.7%水溶液，重量/重量)和18.7克35%H₂O₂注入加热的IA溶液中。立即地，启动在105分钟内以0.85mL/分钟计量加入26.8%过硫酸钠溶液(水溶液，重量/重量)至反应混合物中。与计量加入的引发剂一起，在约90分钟内也逐渐计量加入(1.86g/min.)由175.5克AA单体制备的共聚单体溶液至反应器中以与IA反应。将反应温度保持在约82-85℃下额外4小时以完成聚合，然后在65℃下用水进行溶剂置换。在从反应器中排出之前，将所得共聚物产物冷却至室温并用50%NaOH将pH调节至3.0-3.5。基于质子NMR(1.24ppm处的峰，来自IPA酯含量)确定最终产物为衣康酸和丙烯酸的共聚物，具有部分IPA酯化。额外地，最终产物含有内酯结构(1.47和1.39ppm处的峰)，其可来自衣康酸和丙烯酸两者。

[0352] 样品30-32

[0353] 对于再现性，如样品29所述也合成聚合物样品30-32。这些实施例的单体组分示于下表中。所有聚合物含部分酯化和痕量内酯结构(在骨架上)。

[0354]

在水/IPA 混合物中部分酯化的衣康酸/丙烯酸共聚物											
样品 ID	重量% IPA/DIW	摩尔% IA/AA	重量% IA/AA	温度 °C	%T S	粘度 mPa-s	%转化率 (全部, ppm)	Mn	PDI	NT U	颜色(加德纳)
29	50/50	60/40	73/27	82	44.2	145	99.8	1568	1.6	5.5	<1
30	60/40	60/40	73/27	82	45.5	261	99.95	2557	1.9	3.4	1
31	50/50	60/40	73/27	75	40.8	254	99.8	1891	1.6	3.4	<1
32	50/50	60/40	73/27	82	44.6	296	99.9	3254	2.6	2.7	4

[0355] 样品33

[0356] 在含有475克去离子水(D.I.)的配备有搅拌器的反应器中在氮气气氛下加入475克异丙醇和456.25克衣康酸并在300rpm下混合。在氮气气氛下在混合搅拌(300rpm)下将反应器内容物加热至约82℃并保持30分钟。当反应器内容物达到约82℃的温度时,将1:1(重量/体积)去离子水和异丙醇中的37克4.43%过新戊酸叔丁酯溶液、46.8克FF6溶液(6.66%水溶液,重量/重量)、101.6克过硫酸钠溶液(26.7%水溶液,重量/重量)、17.8克35%H₂O₂注入加热的IA溶液中。立即地,启动在105分钟内以0.88mL/分钟计量加入26.8%过硫酸钠溶液(水溶液,重量/重量)至反应混合物中。与计量加入的引发剂一起,在约90分钟内也逐渐计量加入(1.86g/min.)由168.75克AA单体制备的共聚单体溶液至反应器中以与IA反应。将反应温度保持在约82-85℃下额外4小时以完成聚合。在从反应器中排出之前,将所得共聚物产物冷却至室温并用50%NaOH将产物pH调节至3.0-3.5。基于质子NMR(1.24ppm处的峰,来自IPA酯含量)确定最终产物为衣康酸和丙烯酸的共聚物,具有部分IPA酯化。额外地,最终产物含有内酯结构(1.47和1.39ppm处的峰),其可来自衣康酸和丙烯酸两者。

[0357] 样品34-43

[0358] 如样品33所述也合成聚合物样品34-43,改变单体或溶剂或溶剂比。这些样品的单体组分示于下表中。所有聚合物含有部分酯化和痕量内酯结构(在骨架上)。

[0359]

在水/IPA 混合物中部分酯化的衣康酸/丙烯酸共聚物											
样品 ID	重量% IPA/DIW	摩尔% IA/AA	重量% IA/AA	温度 °C	%TS	粘度 mPa-s	%转化率 (全部, ppm)	Mn	PDI	NTU	颜色(加德纳)
33	50/50	60/40	73/27	82	44.9	166	99.8	1691	1.6	4	<1
34	60/40	60/40	73/27	82	45.2	285	99.7	2521	1.9	1.4	<1
35	50/50	60/40	73/27	75	43.4	174	99.8	1952	1.7	4.2	<1
36	50/50	40/60	54.6/45.4	75	37.9	153.6	99.99	2826	2.6	5.5	<1
37	50/50	50/50	64.4/35.6	75	42.5	242	99.99	2470	2	3.1	<1
38	50/50	25/75	36.4/63.6	75	43.1	240	99.999	2938	2.8	2.9	<1
39	50/50	75/25	84.4/15.6	75	43.3	116	98.5	1586	1.6	3.5	2
40	75/25	60/40	73/27	75	44.1	177	98.8	1635	1.7	5	2
41	25/75	60/40	73/27	75	44.2	310	99.999	2775	1.9	3.1	<1
42	50/50	35/65		75	42	256.8	99.98	3331	2.7	4.4	<1
43	50/50	30/70	43.8/56.2	75	42.7	290		3248	2.8		

[0360]

44	50/50-乙醇/水	40/60	54.6/45.4	75	43	330		3882	3.3		
----	------------	-------	-----------	----	----	-----	--	------	-----	--	--

[0361] 样品45

[0362] 在含有540克去离子水(D.I.)的配备有搅拌器的反应器中在氮气气氛下加入339克异丙醇和571.5克衣康酸并在300rpm下混合。在氮气气氛下在混合搅拌(300rpm)下将反应器内容物加热至约82℃并保持30分钟。当反应器内容物达到约82℃的温度时,将71.5克FF6溶液(10.0%水溶液,重量/重量)、133.2克过硫酸钠溶液(27.0%水溶液,重量/重量)、15.4克35% H_2O_2 注入加热的IA溶液中。立即地,启动在105分钟内以1.15mL/分钟计量加入25.1%过硫酸钠溶液(水溶液,重量/重量)至反应混合物中。与计量加入的引发剂一起,在约90分钟内也逐渐计量加入(4.69g/min.)由157.5克AA单体和328.2克AMPS 2403单体制备的共聚单体溶液至反应器中以与IA反应。将反应温度保持在约82-85℃下额外4小时以完成聚合,然后在65℃下用水进行溶剂置换。在从反应器中排出之前,将衍生自衣康酸/丙烯酸/AMPS的所得产物冷却至室温并用50%NaOH将pH调节至3.0-3.5。基于质子NMR(1.24ppm处的峰,来自IPA酯含量)确定最终产物为衣康酸、丙烯酸和AMPS的三元共聚物,具有部分IPA酯化。额外地,最终产物含有内酯结构(1.47和1.39ppm处的峰),其可来自衣康酸和丙烯酸两者。

[0363] 样品46

[0364] 如样品45所述也合成聚合物样品46,改变溶剂和溶剂比。这些样品的单体组分示于下表中。所有聚合物含有部分酯化和痕量内酯结构(在骨架上)。

[0365]

在水/IPA 混合物中部分酯化的衣康酸/丙烯酸/AMPS 三元共聚物											
样 品 ID	溶剂比	摩尔% IA/AA/AMPS	重量% IA/AA/AMPS	温度 ℃	%TS	粘度 mPa-s	%转化 率(全部, ppm)	Mn	PDI	NTU	颜色 (加德纳)
45	63/37	60/30/10	63.5/17.5/19	82	46.4	182	99.999	2531	1.9	1.5	2
IPA/DIW											
46	50/50-乙醇/水	60/30/10	63.5/17.5/19	75	42.4	263		3674	2.1		

[0366] 实施例3

[0367] 在11.5、9.5和8.5的变化pH水平下测试衣康酸均聚物的钙结合能力。较高的Ca结合值对于螯合是优选的。数据示出pH在聚合物的Ca结合能力方面具有重要作用。改进聚合物示出与对比聚合物和螯合剂类似或改进的性能。

[0368] 表4示出在变化的pH水平下制备的改进聚合物的Ca结合能力。较高的Ca结合能力是优选的。样品1的聚合物具有比市购衣康酸聚合物CL6好的Ca结合能力。

[0369] 表5示出在pH 8.5、9.5和11.5下IA-AA共聚物的Ca结合能力。在pH 11.5下,样品5具有比对比样品II高得多的结合能力。

[0370] 市购螯合剂的Ca结合能力示于表6中。

[0371] 螯合物沉淀行为取决于聚合物组成而显著地不同。在Ca螯合之后来自AA均聚物(CL1-CL5)的沉淀为粘粘的,而由IA/AA共聚物滴定沉淀的螯合物是粉末状的。

[0372] 表7示出IA-AA-AMPS三元共聚物的Ca结合能力。即使在pH 11.5下三元共聚物的Ca结合能力低于IA-AA共聚物,这些聚合物也在与Ca螯合之后具有降低得多的沉淀。在pH 8.5

下样品19具有比其他三元共聚物和IA-AA共聚物好的Ca结合能力。

表 4

样品	Ca 结合, mg CaCO ₃ /g 聚合物		
	pH 11.5	pH 9.5	pH 8.5
1	464.0	350.3	228.3
CL1	287.0	155.9	180.5
CL2	282.7	176.4	161.8
CL6	392.9	NA	NA

表 5

样品	Ca 结合, mg CaCO ₃ /g 聚合物		
	pH 11.5	pH 9.5	pH 8.5
对比样品 II	320.3	NA	NA
5	670.6	178.5	NA
7	500.4	407.0	231.6
8	558.6	400.3	171.6
11	614.8	NA	NA
12	557.0	314.2	248.4

[0375] 对于部分酯化衣康酸共聚物在pH 10.5下的Ca²⁺结合能力归纳于下表中。在pH 10.5下所有本发明聚合物具有比市购PAA聚合物 (CL1和CL2) 优异的Ca结合能力。共聚物样品1-16示出与市购CL11和CL12共聚物相同或更好的性能。

[0376]

表 5A	
样品 ID	mg CaCO ₃ /g 聚合物, 在 pH 10.5 下
CL11	206.77
CL12	255.22
CL1	176.82
CL6	309.64
CL2	149.34
29	263.39
30	297.13
31	340.92
32	312.77
33	272.46
34	280.84
35	351.92
36	288.48
37	297.2
38	227.69
39	241.24
40	233.53
41	271.66
42	289.4
43	265.1
44	266.9
45	189.05

表 6 市购螯合剂

样品	Ca 结合, mg CaCO ₃ /g 聚合物		
	pH 11.5	pH 9.5	pH 8.5
STPP	479.5	387.4	274.5
CL7	284.8	NA	NA
CL8	228.1	NA	NA
柠檬酸	NA	127.28	NA
EDTA	NA	249.05	NA

[0377]

表 7		
样品	pH 11.5 pH 8.5	
	pH 11.5	pH 8.5
19	368.2	252.9
20	315.9	NA
21	265.9	198.7
22	258.8	155.2

7

[0378] 实施例4-自动餐具洗涤配制剂:

[0379] 4A. 液体自动餐具洗涤用洗涤剂凝胶

[0380] 列于表8和9中的配制剂D1-D6是液体自动餐具洗涤用洗涤剂的各种配制剂。表8含有具有漂白剂的配制剂。表9含有具有酶的配制剂。这些配制剂通过如下一般方法制备:

- [0381] 1) 将水加入混合槽中
- [0382] 2) 在混合的同时筛入Carbopol聚合物676直至水合
- [0383] 3) 在搅拌的同时加入对比或本发明螯合剂
- [0384] 4) 在混合的同时加入NaOH溶液
- [0385] 5) 在混合的同时加入碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠、柠檬酸钠、丙二醇和硅酸钠
- [0386] 6) 如果需要, 加入次氯酸钠
- [0387] 7) 在混合的同时将CaCl₂溶液与酶预混合并将预混物加入槽中, 其中使用酶
- [0388] 8) 后计量加入相应的漂白剂体系和酶和其他物质。然后快速混合以确保成分的良好分布。
- [0389] 表8中的自动餐具洗涤液体 (ADL) 配制剂通过使用2.0-5.0重量% 聚合物活性或基准助洗剂和1重量% 氯气而制备。
- [0390]

表 8

化学品	功能	D1	D2	D3	D4*	D5	D6
螯合剂类型		样品 7	样品 8	CL6	CL3+CL9	样品 8+CL9	样品 19
全部螯合剂活性物, 重量%		5	35	35	35	25	2
样品 7 (43.1%)	聚合物助洗剂	11.6	0	0	0	0	0
样品 8 (43.5%)	聚合物助洗剂	0	8.06	0	0	287	0
CL6	聚合物助洗剂	0	0	4.12	0	0	0
CL3 (50%)	聚合物助洗剂	0	0	0	3.5	0	0
样品 19 (50%)	聚合物助洗剂	0	0	0	0	0	4.0
CL9 (50%)	抗成膜聚合物	0	0	0	3.5	2.5	0
Carbopol® 676 聚合物	流变改性剂	1	1	1	1	1	1
氢氧化钠(50%)	中和剂	8	7.5	4.5	8	8	7.5
碳酸钠(260-dense)	助洗剂	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
硅酸钠(RU)	助洗剂	20	20	20	20	20	20
Chemoxide LO	表面活性剂	0	0	0	0	0	0
次氯酸钠(9.63%)	消毒剂	10.4	10.38	10	10.4	10.4	10.38
全部(q.s.水)		100	100	100	100	100	100

- [0391] *在48h内分离的配制剂, 仍在每次循环之前通过良好混合而用于性能测试;

表 9

样品	D7	D8
水	53.6	53.6
Carbopol 676	1	1
样品 7		12
样品 8	12	
50% NaOH	0.4	0.4
三乙醇胺	12	12
硫酸钠	8	8
柠檬酸钠	5	5
丙二醇	5	5
CaCl ₂ 溶液(0.1%)	0.5	0.5
淀粉酶 ¹	1.5	1.5
蛋白酶 ¹	0.5	0.5
MISC	0.5	0.5

[0392] ¹合适的淀粉酶可由Novozymes购买,例如以商标Stainzyme **Plus**[®] 出售的淀粉酶,或可由Genencor购买,以商标 **Powerase**[®] 出售。

[0394] 使用ADL(自动餐具洗涤液体)的餐具洗涤测试-US条件

[0395] 选择含有共聚物的ADL以测试在300ppm水中在机器餐具洗涤期间防止在玻璃器皿和塑料器皿上成斑和成膜的能力。测试根据如下进行:“CMSA洗涤剂测试方法简编(CMSA Detergents Test Methods Compendium)”,第三版,1995;ASTM D3556-85(2009)“在机械餐具洗涤期间在玻璃器皿上沉积的标准测试方法(Standard Test Method for Deposition on Glassware during Mechanical Dishwashing)”,如下文所述。

[0396] 装置:透明的未加装饰的玻璃杯(4),透明的未加装饰的塑料杯(4),餐盘,10英寸直径(6),碟,7英寸直径(4),刀(6),叉(6),匙(6),脱脂奶粉,人造黄油,自动洗碗机,实验室规模(敏感度0.1克),柠檬酸,氯化钙溶液。所有的物品都被清洗干净,并确保在开始新的测试之前是无斑点的。

[0397] 程序:污物由80%人造黄油和20%奶粉组成。加热黄油至流动(不超过100°F)。将奶粉缓慢筛入融化的人造黄油中并充分混合。通过用手指或刮勺涂抹将5克污物分布在6个餐盘的每一个上。在洗碗机的下架中,6个脏餐盘和4个碟都是均匀分布的。在上架中,杯都是均匀分布的。所有的银器放在保持架中。洗碗机主杯装填60克洗涤剂并且预洗杯装填18克洗涤剂。洗碗机使用热水(52摄氏度)以正常循环运行而启动。洗涤完毕后,戴手套取出玻璃和塑料杯,并在特制光盒中检查斑和膜。通过该方法测定的体系将杯的斑和膜评级:

[0398] 评级 *

[0399]

1	无斑点	无
2	无规斑点	几乎察觉不到
3	约 1/4 表面被覆盖	轻度
4	约 1/2 表面被覆盖	中度
5	基本完全被覆盖	重度

[0400] *取自CMSA洗涤剂分支测试方法简编-第三版-1995-第I-6页。

[0401] 使用同组物品用每种ADL重复测试5次。较低评级表明在特殊属性方面较好性能。

[0402] 表10示出在300ppm硬水中在第5次洗涤循环之后在玻璃板上的成斑和成膜评级。

[0403]

表 10						
ADL 配制剂	螯合剂	在 ADL 中螯合剂浓度, %	玻璃		塑料	
			成斑	成膜	成斑	成膜
			洗涤 5 次	洗涤 5 次	洗涤 5 次	洗涤 5 次
D1	样品 7	5	2	1	2	1
D2	样品 8	3.5	2.1	2	2.1	2
D3	CL6	3.5	2.75	2.5	2.75	2.5
D4*	CL3+CL9	3.5	1.5	5	NA	NA
D5*	样品 8+CL9	2.5	1	3.5	NA	NA
D6*	样品 19	2	1	3.5	NA	NA

[0404] *在主洗中使用45mL全部洗涤剂且无预洗的测试

[0405] 表10示出在塑料和玻璃上具有2.5%样品8/CL9组合的氯气凝胶配制剂(D5)的自动餐具洗涤性能比具有3.5%CL3+CL9组合的凝胶(D4)好。在相似条件下,具有2%样品19的凝胶性能显著好于具有3.5%CL3+CL9组合的D4凝胶。

[0406] 由上表明可见,在洗碗机测试中在300ppm下ADL配制剂的性能受螯合剂类型和使用水平影响。本发明的改进聚合物显示出在玻璃和塑料上在3.5%使用水平下比在D3中CL6的对比样品显著更好的性能。在4或5次洗涤循环之后,在玻璃上的性能优于塑料,具有几乎看不见的成斑和成膜。

[0407] 4B自动餐具洗涤用洗涤剂粉末

[0408] 表11中列出的配制剂D7-D12为含有自动餐具洗涤用洗涤剂粉末的各种配制剂,含或不含酶。这些配制剂通过如下方法制备:

[0409] 1) 向造粒机中加入碳酸钠和硫酸钠。食品处理器用于这些实施例。

[0410] 2) 在运行条件下向所选造粒机中逐渐加入来自本发明的IA-AA共聚物(样品7或样品8)直至达到所需粒度

[0411] 3) 加入硅酸钠粉末

[0412] 4) 加入SLF-18,然后快速混合

[0413] 5) 任选地干燥和/或筛分颗粒

[0414] 6) 后计量加入相应的漂白剂体系和酶和其他物质。然后快速混合以确保良好分布。

表 11 (重量%)						
样品	D7	D8	D9	D10	D11	D12
碳酸钠	55	49	51	55	53	53
样品 7		12		18	16	
样品 8	18		14			16
硅酸钠粉末	7	7	7	1.5	5	5
SLF18	1.5	1.5	1.5		3	3
过碳酸钠	15	15	15	11		
TAED	0.5	0.5	0.5	3.8		
漂白催化剂(1%活性物)	0.5		0.5	0.6		
CDB Clearon					5	5
CL11					2	2
淀粉酶 ¹	1.3	1.8	1.5	0.7		
硫酸钠	1	12.7	8.5	9	15.5	15.5
MISC	0.2	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5

[0416] ¹合适的淀粉酶可由Novozymes购买,例如以商标Stainzyme **Plus**[®]出售的淀粉酶,或可由Genencor购买,以商标**Powerase**[®]出售。

[0417] 4C液体自动餐具洗涤用洗涤剂片剂

[0418] 表12中列出的配制剂D13-D16为含有液体自动餐具洗涤用洗涤剂片剂的各种配制剂,含或不含酶。这些配制剂通过如下方法制备:

[0419] 1) 混合双丙甘醇、SLF-18、甘油、氧化胺直至均匀

[0420] 2) 在混合的同时加入来自本发明的IA-AA共聚物

[0421] 3) 在混合的同时筛入Carbopol聚合物674直至水合

[0422] 4) 在混合的同时加入三乙醇胺

[0423] 5) 加入所有其余成分并良好混合

[0424] 6) 将20克产物装入PVA袋。

表 12 (重量%)

样品	D13	D14	D15	D16
双丙甘醇	34	34	32	30
SLF18	34	34	32	10
甘油	4	4	2	4
氧化胺	1	1	1	1
样品 7		12		20
样品 8	12		15	
三乙醇胺	12	12	15.5	21
Carbopol 674	0.5	0.5		0.5
CL11				1
淀粉酶 ¹	1.5	1.5	2.0	2.0
蛋白酶 ¹	0.5	0.5		
硫酸钠				10
MISC	0.5	0.5	0.5	0.5

[0426] ¹合适的淀粉酶可由Novozymes购买,例如以商标Stainzyme **Plus**[®]出售的淀粉酶,或可由Genencor购买,以商标**Powerase**[®]出售。

[0427] 通过干混表13中所示成分制备其他单位剂量自动餐具洗涤粉末。将液体Plurafac SLF 180与碳酸钠和硫酸钠预混。当使用液体助洗剂时,基于配制剂中所需的活性物水平计算其量。

[0428]

表 13

成分	功能	粉末编号(#P1-P6, 对于样品 27b 使用水平对性能的影响)wt(g)					
		P1	P2	P3	P4	P5	P6
柠檬酸钠, chemistry connection	助洗剂	3	3	3	6	6	6
碳酸钠, dense 260, FMC	助洗剂	3	3	3	3	3	3
Plurafac SLF 180, BASF	非离子表面活性剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
过碳酸钠, Aldrich	漂白剂	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
TAED, 90%, Acros	漂白活化剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
二硅酸钠, Britesil H20, PQ	腐蚀抑制剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Savinase 6.0T, Novozymes	蛋白酶	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Termamyl 120T, Novozymes	淀粉酶	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
样品 27b (93.1%)	聚合物助洗剂	0.6	1.6	2.6	0.6	1.6	2.6
硫酸钠, Mallinckrodt	填料	9.2	8.2	7.2	6.2	5.2	4.2
全部		20	20	20	20	20	20

[0429] 自动餐具洗涤性能测试(欧洲条件):

[0430] 在GE餐具洗涤机器中使用400ppm硬水测试单位剂量配制剂。供应至洗碗机的水的温度为48-52℃。在硬水中钙:镁离子比为2:1。洗碗机放入清洁玻璃和塑料杯,6盘,4碟和银器(4勺、4叉、4刀)。

[0431] 1) 在表玻璃中取25克的IKW渣土(ballast soil)(DM-SBL,来自CFT),并放置在洗碗机顶架上。

[0432] 2) 将1洗涤剂剂量放置在洗涤剂隔室中。

[0433] 3) 选择具有‘热干’选项的‘正常’循环。

[0434] 4) 每次洗完后,在光盒里拍摄所有杯子的照片,根据上文就自动洗碗机液体所述的程序对杯子的成斑和成膜评级。

[0435] 5) 相同洗碗机用于用配制剂完成所有5次洗涤循环。

[0436] 6) 洗涤完毕后,戴手套取出玻璃和塑料杯,并在特制光盒中检查斑和膜。通过该方法测定的体系将杯的斑和膜评级:

[0437]

评级*	成斑	成膜
1	无斑点	无
2	无规斑点	几乎察觉不到
3	约 1/4 表面被覆盖	轻度
4	约 1/2 表面被覆盖	中度
5	基本完全被覆盖	重度

*取自 CMSA 洗涤剂分支测试方法简编 - 第三版 - 1995 - 第 I-6 页。

使用同组物品用每种 ADW 单位剂量重复测试 5 次。下表中记录的数据为成斑和成膜评级汇总。较低评级表明在特殊属性方面较好性能。

[0438] 表14具有对于粉末配制剂P1-P6(单位剂量大小=20g)在5次洗涤之后玻璃和塑料的成斑和成膜评级汇总。

[0439]

表 14.对于表 19 中所示的配制剂在 5 次洗涤之后的自动餐具洗涤性能结果				
粉末	柠檬酸盐, 重量%	样品 27b, 重量%	玻璃(成斑+成膜评级)	塑料(成斑+成膜评级)
P1	15%	3	5.583	7.5
P2		8	4.917	5
P3		13	3.834	5
P4	30%	3	6	6.5
P5		8	4.583	5.875
P6		13	3.25	5.875

[0440] 表14示出对于含有15或30%柠檬酸钠的标准自动餐具洗涤配制剂底板(chassis),成斑和成膜性能随着样品27b从3增加至13%而改进。

[0441]

表 15 15%柠檬酸盐, 3%聚合物			
成分	功能	P1	对比, 对于 P1 – (“CP1”)
柠檬酸钠	助洗剂	3	3
碳酸钠, dense 260, FMC	缓冲剂	3	3
Plurafac SLF 180, BASF	非离子表面活性剂	0.6	0.6
过碳酸钠, Aldrich	漂白剂	2.4	2.4
TAED, 90%, Acros	漂白活化剂	0.4	0.4
二硅酸钠, Britesil H20, PQ	腐蚀抑制剂	0.6	0.6
Savinase 6.0T, Novozymes	蛋白酶	0.1	0.1
Termamyl 120T, Novozymes	淀粉酶	0.1	0.1
CL4	聚合物助洗剂	0	0.3
CL9	抗成膜聚合物	0	0.3
样品 27b, (93.1%)	聚合物助洗剂	0.6	0
硫酸钠, Mallinckrodt	填料	9.2	9.2
全部		20	20

[0442]

表 16. 15%柠檬酸盐, 3%聚合物			
粉末	助洗剂聚合物	玻璃(成斑+成膜)	塑料(成斑+成膜)
P1	样品 27b	5.583	7.5
CP1 (对比例, 对于#1)	CL4+CL9	5.92	8

[0443] 如表15和16所示的配方P1的性能就在玻璃和塑料上的成斑和成膜而言比具有CL4 (丙烯酸酯聚合物助洗剂) 和CL9 (抗成膜聚合物) 的配方CP1好。

[0444]

表 17. 30%柠檬酸盐, 13%聚合物				
成分	功能	P6	对比 – CP6A	对比– CP6B
柠檬酸钠	助洗剂	6	6	6
碳酸钠, dense 260, FMC	缓冲剂	3	3	3
Plurafac SLF 180, BASF	非离子表面活性剂	0.6	0.6	0.6
过碳酸钠, Aldrich	漂白剂	2.4	2.4	2.4
TAED, 90%, Acros	漂白活化剂	0.4	0.4	0.4

[0445]

二硅酸钠, Britesil H20, PQ	腐蚀抑制剂	0.6	0.6	0.6
Savinase 6.0T, Novozymes	蛋白酶	0.1	0.1	0.1
Termamyl 120T, Novozymes	淀粉酶	0.1	0.1	0.1
CL4	聚合物助洗剂	0	1.3	0
CL9	抗成膜聚合物	0	1.3	0
样品 27b, (93.1%)	聚合物助洗剂	2.6	0	0
CL6	聚合物助洗剂	0	0	2.6
硫酸钠, Mallinckrodt	填料	4.2	4.2	4.2
全部		20	20	20

[0446]

表 18. 30%柠檬酸盐, 13%聚合物			
粉末	助洗剂聚合物	玻璃(成斑+成膜)	塑料(成斑+成膜)
P6	样品 27b	3.25	5.875
CP6A	CL4+CL9	5.25	5.25
CP6B	CL6	6.5	6.5

[0447] 基于表17和18中的配制剂和数据,在13%水平下P6就在玻璃上的成膜和成斑而言且就在塑料上的成斑而言具有比含有CL4+CL9的CP6A好的性能。其也具有比含有CL6的对比配制剂CP6B好的性能。

[0448] 表19示出含有13%对比助洗剂和0.3%CL13的对比配制剂CP3a-CP3e。CL13作为聚合物抗再沉积剂掺入。配制剂为就作为具有13%样品27B和15%柠檬酸盐的配制剂的P3而言的对比例。

[0449]

表 19. 用于测试餐具洗涤性能的含有竞争性助洗剂的对比配制剂实例。			
成分/wt, g	功能	P3	对比例, 对于 CP3a-CP3e
助洗剂		样品 27B	对比材料
柠檬酸钠	助洗剂	3	3
螯合剂量	聚合物助洗剂	2.6	2.6
CL13	抗成膜聚合物	0	0.06
碳酸钠, dense 260, FMC	缓冲剂	3	3
Plurafac SLF 180, BASF	非离子表面活性剂	0.6	0.6
过碳酸钠, Aldrich	漂白剂	2.4	2.4

[0450]

TAED, 90%, Acros	漂白活化剂	0.4	0.4
二硅酸钠, Britesil H20, PQ	腐蚀抑制剂	0.6	0.6
Savinase 6.0T, Novozymes	蛋白酶	0.1	0.1
Termamyl 120T, Novozymes	淀粉酶	0.1	0.1
硫酸钠, Mallinckrodt	填料	7.2	7.14
全部		20 g	20 g

[0451]

表 20. 使用表 19 中配制剂在自动餐具洗涤性能测试中在 5 次洗涤之后在玻璃和塑料上的成斑和成膜结果。(对比例, 对于 P3)

	技术		对比助洗剂			
	P3	CP3a	CP3b	CP3c	CP3d	CP3e
助洗剂	27b	CL5	CL6	CL14	EDDS	CL13
玻璃(成斑+成膜)	3.834	7	6	5.42	5.75	7.33
塑料(成斑+成膜)	5	9.5	9.5	9	9	8.25

[0452] 表19和20示出具有13%样品27B的P3配制剂在自动餐具洗涤性能方面优于CP3a-CP3e对比助洗剂。预期加入抗再沉积聚合物CL13能够提高在洗碗机中的性能。但助洗剂与CL13的组合没有示出相对于仅含有样品27B作为多功能助洗剂的类似配制剂的改进。

[0453]

表 21. 溶剂聚合的共聚物 vs. CL6

成分/wt, g	功能	样品 45 – (“P7”)	CL6 (“CP7”)
柠檬酸钠	助洗剂	3	3
螯合聚合物	聚合物助洗剂	2.6 (样品 45)	2.6 (CL6)
CL13	抗成膜聚合物	0	0.06
碳酸钠, dense 260, FMC	缓冲剂	3	3
Plurafac SLF 180, BASF	非离子表面活性剂	0.6	0.6
过碳酸钠, Aldrich	漂白剂	2.4	2.4
TAED, 90%, Acros	漂白活化剂	0.4	0.4
二硅酸钠, Britesil H20, PQ	腐蚀抑制剂	0.6	0.6
Savinase 6.0T, Novozymes	蛋白酶	0.1	0.1
Termamyl 120T, Novozymes	淀粉酶	0.1	0.1
硫酸钠, Mallinckrodt		7.2	7.14
全部	填料	20 g	20 g

[0454]

表 22. 具有样品 45 和 CL6 的 ADW 粉末在 5 次餐具洗涤循环之后的成斑和成膜性能。

竞争性基准	P7 (样品 45)	CP7 (CL6)
玻璃(成斑+成膜)	5.17	7
塑料(成斑+成膜)	6.5	9.5

[0455] 表21和22示出具有样品45的ADW粉末配制剂提供在玻璃上比具有市购CL6的配方好的成斑和成膜性能。

[0456] 表23中的配制剂通过干混各成分制备。将市购聚合物助洗剂溶液喷雾干燥以得到用于掺入配方中的聚合物细粉。

表 23. 用于多循环成膜测试的餐具洗涤原型(prototype)

成分/重量%	P8	P9	P10	P11	P12	CP8
柠檬酸钠, chemistry connection	30	30	30	30	30	30
CL7	0	0	3	0	0	0
碳酸钠, dense 260, FMC	15	15	15	15	15	15
Plurafac SLF 180, BASF	5	5	5	3	3	5
过碳酸钠, Aldrich	12	12	12	12	12	12
TAED, 90%, Acros	2	2	2	2	2	2
二硅酸钠, Britesil H20, PQ	3	3	3	3	3	3
Savinase 6.0T, Novozymes	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Termamyl 120T, Novozymes	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
样品 27b	8	0	0	8	20	0
样品 27a	0	8	8	0	0	0
CL10	0	0	0	0	0	8
Dequest 2016D	1	1	1	0	0	1
硫酸钠, Mallinckrodt	23	23	20	26	14	23
全部, 重量%	100	100	100	100	100	100

[0457] 自动餐具洗涤粉末配制剂P8-P12为用于欧洲餐具洗涤条件的高性能配制剂的实例。P8和P9为具有本发明聚合物和柠檬酸盐且具有5%非离子表面活性剂的配制剂。P10为含有本发明聚合物与柠檬酸盐和CL7组合的配制剂。P11为含有本发明聚合物和柠檬酸盐且具有降低水平的非离子表面活性剂且不含磷酸盐的实例。P12以20%使用水平含有本发明聚合物(样品27b)且不含磷酸盐。CP8为就P8而言的对比例,具有CL10。表24中这些实例和结果有助于证实常用成分与本发明聚合物的各种组合实现在多循环成膜测试中在各种基底上改进的清洁性能。

[0459] 多循环成膜测试在每个原型上使用20g单位剂量/餐具洗涤循环来进行。Fresenius标准方法方法2009版本01用于在Miele连续机器中测试原型。水硬度为21°d且温度为65℃。在每次洗涤中使用包含番茄酱、芥末汁、马铃薯淀粉、苯甲酸、蛋黄、人造奶油、牛奶和水的50g标准冻碴土。该机器放入玻璃、三聚氰胺和玻璃板和不锈钢刀具。每个原型以30次洗涤循环测试进行评价,使用8分制等级评分在每10、20和30次洗涤循环之后对玻璃、刀具和板评价成膜,其中8表示没有成膜,1表示非常强烈的成膜。

[0460]

表 24 具有在 10、20 和 30 次洗涤循环之后平均成膜结果												
原型	玻璃			三聚氰胺板			玻璃板			不锈钢刀具		
	10 次 洗涤	20 次 洗涤	30 次 洗涤	10 次 洗涤	20 次 洗涤	30 次 洗涤	10 次 洗涤	20 次 洗涤	30 次 洗涤	10 次 洗涤	20 次 洗涤	30 次 洗涤
P8	5	4.7	4	6	6	6	5	4	4	6	5	5
P9	4.1	3.4	3.1	8	7	5	6	5	3	7	5	5
P10	4.5	4.2	3.4	7	6	4	5	5	4	5	4	3
P11	4.8	4.3	3	6	5	2	6	5	2	6	4.5	3.5
P12	4.4	3.9	3.6	6	5	3	5	4	4	5	4.5	4.5
CP8	4.6	3.7	3.4	7	6	5	4	3	3	6	5	4
*Finish [®] Powerball All-in-1 (西班牙)	6	5.2	2	7	5	1	8	7	3	7	6	4
*Lidl W5 (比利时)	5.2	3	2	7	6	5	6	4	2	7	4	2

[0461] *市购最终产物

[0462] 表24中的结果示出在30次洗涤循环之后原型配制剂性能比市购最终产品好。同样,在10、20和30次洗涤循环之后在玻璃杯和板上P8性能比CP8好。

[0463] 酶凝胶配制剂

[0464] 使用表25中的配制剂制备含有酶的自动餐具洗涤凝胶。

[0465]

表 25. 含有酶的自动餐具洗涤凝胶-“E1”		
成分	功能	重量%
初始水	稀释剂	59
Carbopol 690	流变改性剂	1.5
样品 26	聚合物助洗剂	6.84
NaOH 至 pH 8.5	中和剂/pH 调节剂	3.35
柠檬酸钠	助洗剂	20
硅酸钠 RU	腐蚀抑制剂	1
柠檬酸(50%)至 pH 8.5	pH 调节剂	0.35
甘油	水溶助长剂	2
Plurafac SLF 180	非离子表面活性剂	2
Savinase Ultra	蛋白酶	1

[0466]

Termamyl 330 L DX	淀粉酶	1
水	稀释剂	q.s. 100
全部		100

[0467] 使用IKW碴土在400ppm硬水中测试来自表25的酶凝胶。在5次洗涤循环之后成斑和成膜评级示于表26中(数值越低越好)。

表 26. 在 5 次洗涤循环之后在玻璃和塑料上的成斑和成膜性能

[0468]

	E1	酶产品, 具有 CL8
玻璃(成斑+成膜)	4.83	7.5
塑料(成斑+成膜)	5	7.5

[0469] 表26示出来自表25的E1的ADW洗涤性能,与含有CL8的类似酶餐具洗涤产品相比。

[0470] 有效去除茶渍的粉末ADW配制剂

[0471] 通过干混表27中所示成分制备单位计量自动餐具洗涤粉末。将液体Plurafac SLF 180与碳酸钠和硫酸钠预混。

表 27.

[0472]

成分	P14	P15	CP14	CP15
	Wt, g	Wt, g	Wt, g	Wt, g
柠檬酸钠	6	6	5.4	5.4
CL7	0	0	1.6	1.6
碳酸钠, dense 260, FMC	3	3	3	3
Plurafac SLF 180, BASF	1	1	1	1
过碳酸钠, Aldrich	2.4	2.4	2.4	2.4
MnOx, Clariant	0.11	0	0.11	0
MnTACN, Clariant	0	0.0075	0	0.0075
二硅酸钠, Britesil H20, PQ	0.6	0.6	0.6	0.6
Savinase 6.0T, Novozymes	0.1	0.1	0.1	0.1
Termamyl 120T, Novozymes	0.1	0.1	0.1	0.1
样品 27b	1.6	1.6	0	0
CL9	0	0	0.6	0.6
Dequest 2016D	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸钠, Mallinckrodt	4.6	4.6	4.6	4.6
全部, g	20	20	20	20

[0473] 去除茶渍方法:标准预染茶板(DM-11,来自Center for Testmaterials(CFT,荷兰)用于该测试。在GE餐具洗涤机器中使用400ppm硬水测试单位剂量配制剂。供应至洗碗机的水的温度为48-52℃。在硬水中钙:镁离子比为2:1。洗碗机放入清洁玻璃和塑料杯,6盘,4碟和银器(4勺、4叉和4刀)。

[0474] 1) 在使用亨特色度计之前测量茶板的L*、a*、b*色值。

[0475] 2) 将1个茶染的板放入洗碗机顶架中。

[0476] 3) 在表玻璃中取25克的IKW碴土(DM-SBL,来自CFT),并放置在洗碗机顶架上。

[0477] 4) 将1洗涤剂剂量放置在洗涤剂隔室中。

[0478] 5) 选择具有‘热干’选项的‘正常’循环并启动洗碗机。

[0479] 6) 洗完后,使用亨特色度计测量L*、a*、b*色值。

[0480] 7) 每种配制剂使用上述步骤测试3次,每次用新的茶染的板。

[0481] 对于每个板的去渍指数使用如下方程式计算:

$$[0482] \quad RI = \sqrt{[(L_i - L_f)^2 + (a_i - a_f)^2 + (b_i - b_f)^2]}$$

[0483] 其中RI=茶渍去除指数,且下标i和f表示来自亨特色度计的初始和最终L*、a*、b*读数。表34示出每种配制剂的平均去渍。

[0484] 表28

[0485]

配制剂	平均去渍指数	标准偏差
P14	12.7985	0.9249
P15	18.9306	0.9963
CP14	9.63079	0.7557
CP15	17.5926	0.6402

[0486] 表27和28示出在配制剂中使用Mn-基漂白催化剂与过碳酸钠有效地在洗碗机中去除板上的茶渍。来自具有MnO_x (P14、CP14) 和MnTACN (P15和CP15) 的配制剂的茶渍去除表明当样品27b作为助洗剂存在于配制剂中时去渍更好,相比于CL7助洗剂。

[0487] 在洗碗机中颜色护理:

[0488] 理想的是延长使用自动餐具洗涤用洗涤剂不损坏或破坏玻璃板上的彩色图案。一些助洗剂可能造成褪色或色斑,其可在连续使用50、100或200个餐具洗涤循环之后变得明显。本发明聚合物和作为对比材料的CL7的颜色护理性质使用如下方法测定:

[0489] 1.) 在去离子水中制备1%螯合剂溶液。使用样品27b和CL7粉末。

[0490] 2.) 用温和的皂和水清洁具有红、黄、橙和绿条的恰好相同的染色设计的2个同样玻璃杯。杯为5英寸高。

[0491] 3.) 将每个杯浸泡在烧杯中的1L螯合剂溶液中。将烧杯置于45℃烘箱中5天。这些条件意指加速助洗剂/螯合剂的破坏作用。

[0492] 4.) 在5天之后,将各杯从每种溶液中取出,用水冲洗并视觉和通过光学显微术评价。从彩色条上剥离掉薄聚合物涂层并使用扫描电子显微镜 (SEM) 和X射线能谱仪 (EDS) 分析。

[0493] 表29归纳了在CL7和本发明聚合物27b的水溶液在45℃下浸泡5天之后的玻璃杯表面的视觉和显微术分析。

[0494]

表 29		
分析	1%螯合剂溶液	
	样品 27b	CL7 (对比)
视觉外观	具有鲜艳色彩的条纹	具有大量麻点/斑点的条纹
光学显微术	在彩色条纹上的聚合物涂层完整	在彩色条纹上的聚合物涂层 脱附(disadhered)
SEM/EDS	在膜上极少颜料斑点	在膜上大面积颜料。通过 EDS 检测的金属:
		红条-硒、镉
		绿条-钴、镍、锌
		黄条-硒、镉
*也通过 EDS 分析未覆盖染色条带的一片膜作为基线,发现是干净的,在该膜中没有任何颜料或金属。		

[0495] 显微术和元素分析证实CL7的颜色腐蚀能力,通过与颜料和/或颜料中金属而相互作用引起。本发明聚合物27b对颜色显著更温和,其能够说明在洗碗机中长期使用之后的彩色图案的耐久性。

[0496] 实施例5-硬表面清洁剂

[0497] 硬表面清洁剂:本发明的改进聚合物可在硬表面清洁剂中用作螯合剂,如表30所示。配制剂通过如下方法制备。

[0498] 在去离子水中,加入Novethix L-10聚合物并良好混合。加入样品7聚合物,并使用三乙醇胺将配制剂中和至pH 8-8.5。在混合的同时加入表面活性剂和其余成分。

[0499]

表 30. 多功能清洁剂配方			
	化学名称	重量%	功能
	去离子水	93.00	稀释剂
	Novethix L-10 聚合物(30%) (来源: Lubrizol Advanced Materials, Inc.)	0.50	流变改性剂
	三乙醇胺	0.95	中和胺
	Chemoxide CAW(30 %)	1.00	表面活性剂
	Tomadol 25-7	1.00	表面活性剂
	乙醇	3.00	溶剂(增溶剂)
	样品 7	0.50	螯合剂
	防腐剂	0.05	膜发光

[0500] 实施例6-洗衣洗涤剂

[0501] 经由喷雾干燥的6A洗衣洗涤剂基础粉末组合物

[0502] 表31中所列实施例L1-L4为洗衣洗涤剂基础粉末的各种配制剂。可将其他成分如酶、增白剂、香料、染料和其他次要成分与基础粉末一起后共混。这些基础粉末配制剂的浆料通过如下方法制备：

[0503] 1) 向混合槽中加入水、本发明IA/AA共聚物、烷基苯磺酸和椰油脂肪酸

[0504] 2) 用NaOH溶液中和体系

[0505] 3) 在混合的同时加入所有其余成分直至均匀。

[0506] 4) 将浆料泵送至喷雾干燥塔以形成洗涤剂粉末。对于实验室操作，将步骤3的浆料放置到非金属盘上并微波直至干燥；然后研磨至所需尺寸。(通过实验室方法制备的粉末具有比喷雾干燥粉末高的堆积密度。但其有利于评价去污性)。

[0507] 5) 后计量加入其他成分如酶颗粒、增白剂、香料、染料或其他有益成分。然后快速混合以确保成分的良好分布。

[0508] 6) 可进一步加工来自步骤5的产物以将其压制成片剂或包装成PVA袋。

[0509]

表 31				
实施例	L1	L2	L3	L4
水	34	34	25.2	26.7
样品 7		9		17
样品 8	9		17	
烷基苯磺酸	15	15	8	8
50% NaOH	4.5	4.5	2.3	2.3
碳酸钠	25	25	30	30
硫酸钠	7	7	10	8
硅酸钠	2	2	2	2
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物	3	3	5	5
椰油脂肪酸				0.5
MISC	0.5	0.5	0.5	0.5

[0510] 经由附聚的6B洗衣洗涤剂基础粉末组合物

[0511] 表32中所列配制剂L5-L8为洗衣洗涤剂基础粉末的各种配制剂。可将其他成分如酶、增白剂、香料、染料和其他次要成分与基础粉末一起后共混。这些基础粉末配制剂的浆料通过如下方法制备：

[0512] 1) 将碳酸钠、硫酸钠加入食品处理器中：简短地共混以良好分布

[0513] 2) 在混合的同时一次一种地加入本发明IA-AA共聚物、烷基苯磺酸、乙氧基化脂肪醇和椰油脂肪酸直至所需粒度

[0514] 3) 加入硅酸钠粉末、丙烯酸酯/马来酸酯共聚物粉末和其他物质：简短地共混直至均匀

[0515] 4) 后计量加入其他成分如酶颗粒、增白剂、香料、染料或其他有益成分。然后快速混合以确保成分的良好分布。

[0516] 5) 可进一步加工来自步骤4的产物以将其压制成片剂或包装成PVA袋。

表 32

样品	L5	L6	L7	L8
碳酸钠	66	66	68.5	69.5
硫酸钠	5	5	4	4
样品 7		6		10
样品 8	6		11	
烷基苯磺酸	15	15	8	8
乙氧基化脂肪醇			2	2
椰油脂肪酸				0.5
硅酸钠	2	2	2	2
CL11	3	3	4	3.5
MISC	0.5	0.5	0.5	0.5

[0517] 洗衣去污性测试:选择含有本发明共聚物的粉末洗衣配制剂以在具有300ppm硬度的水中通过使用涤垢仪在不同的洗涤条件下或用低效洗涤产品测试清洁能力。测试配制剂用于在标准条件下一起洗涤预染污的“测试布”。被染污的织物用于将污物提供给体系以及测量配制剂的清洁效率。在洗涤之后,将测试布冲洗、干燥并测量其反射率。

[0519] 测试配制剂

表 33-粉末洗涤剂配制剂

化学品	功能	L9	L10	L11
Biosoft [®] S-101 ⁵	表面活性剂	10	10	10
螯合剂	助洗剂/螯合剂	-	5	5
苏打灰	助洗剂/碱	90	85	85
全部		100	100	100

[0521] ⁵来自Stepan

[0522] 硬水储备溶液—通过将4.41g氯化钙二水合物 (CaCl₂ • 2H₂O) 和2.03g氯化镁六水合物 (MgCl₂ • 6H₂O) 溶于去离子水中至1L体积来制备硬水储备溶液。该溶液含有4000ppm硬度(以碳酸钙表示),具有3:1的Ca:Mg摩尔比。300ppm溶液通过取75mL储备溶液并用水稀释至1L而制得。

[0523] 测试布:被染污的测试布(去污性监测器)为STC EMPA 101,3in.X 4in。棉样本用碳黑和橄榄油染污。三个被染污的测试布包括在每个洗涤测试桶中。

[0524] 测试洗涤程序

[0525] 1) 允许涤垢仪浴平衡至88-90°F

[0526] 2) 将1L 300ppm硬度洗水加入每个桶中并允许平衡至88-90°F

[0527] 3) 将10g洗涤剂加入每个桶中并搅拌1分钟

[0528] 4) 将测量样本加入每个桶中

[0529] 5) 洗涤样本10分钟

[0530] 6) 倾倒洗水并挤压样本

[0531] 7) 用DI水冲洗桶和轴

[0532] 8) 将1L 300ppm硬水加入每个桶中并允许平衡至88-90°F

[0533] 9) 展开样本并按前述置入相同桶中

[0534] 10) 冲洗3分钟

[0535] 11) 挤压样本、展开并允许干燥

[0536] 12) 当干燥时再测量样本

[0537] 在洗涤之前和之后测量样本的反射率值(全谱,紫外线除外)。每个样本测量三次,然后取平均值。

[0538] 颗粒状污物去除评价(去污指数(“SRI”)测量,来自ASTMD3050-05):颗粒状污物去除评价由在温水中在32.2℃(90°F)下单洗进行。亨特反射计用于测量L、a和b。取这些值以使用如下方程式计算SRI指数值:

$$[0539] \quad SRI = 100 - [(L_c - L_w)^2 + (a_c - a_w)^2 + (b_c - b_w)^2]^{1/2}$$

[0540] 其中:

[0541] L=反射率(白色/黑色),

[0542] a=红色/绿色,

[0543] b=黄色/蓝色,

[0544] c=未染污的织物,和

[0545] w=染污的织物。

[0546] 表34示出在EMPA 101染污的棉样本完全洗涤之后的SRI值。较高SRI值表明具有本发明聚合物(样品7)的洗衣洗涤剂配制剂(L11)就在300ppm硬水中去污而言显著地优于对比洗涤剂L9(无螯合剂)和L10(具有STPP)。

表 34

LD 配制剂	螯合剂		dL*	da*	db*	SRI
[0547] L9	对照	无螯合剂	9.57	0.33	1.05	10.21
L10	STPP	标准螯合剂	10.36	0.30	1.04	9.95
L11	样品 7	70/30 衣康酸/丙烯酸	12.29	0.16	0.52	12.30

[0548] 6C-洗衣浆料配制剂

[0549] 选择含有本发明共聚物的洗衣浆料(LS)配制剂以测试多功能能力(加工助剂/螯合)。表35归纳了在40%水含量下所有浆料的配制剂组成。

[0550] 制备浆料的程序:向表面活性剂和水混合物中加入聚合物并通过NaOH中和。在聚合物完全中和之后,加入苏打灰以避免形成CO₂。然后加入其余成分并充分混合,同时温度保持为40-50℃,优选45℃。粘度通过具有平行板的TA AR-G2流变仪测量。

[0551]

表 35 浆料组成汇总, 在 40%含水量下							
原料(%固体)	功能	LS - 对照	LS 1	LS 2	LS 3	LS 4	LS 5
水(DI)	溶剂	10	8.09	7.62	8.03	7.82	8.33
十二烷基苯磺酸钠(40%)	表面活性剂	50	50	50	50	50	50
样品 5 (52.2%)	螯合剂/加工助剂	0	1.91	0	0	0	0
样品 6 (42%)	螯合剂/加工助剂	0	0	2.38	0	0	0
样品 19 (50.8%)*	螯合剂/加工助剂	0	0	0	1.97	0	0
样品 8 (45.7%)*	螯合剂/加工助剂	0	0	0	0	2.18	0
CL11 (92%)	螯合剂	0	0	0	0	0	1.67
碳酸钠-Dense (苏打灰)	螯合剂/缓冲剂	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
沸石 A (Valfor 100)	螯合剂	10	10	10	10	10	10
碳酸钠-Dense	螯合剂/缓冲剂	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
硫酸钠	填料	20	20	20	20	20	20
全部		100	100	100	100	100	100
在 25°C 下的粘度(Pa.s), 在 3 (1/s)剪切速率下		92.22	66.43	49.58	63.34	46.51	129.5
在 40°C 下的粘度(Pa.s), 在 3 (1/s)剪切速率下		36.58	34.02	19.09	35.5	22.26	40.24
在 50°C 下的粘度(Pa.s), 在 3 (1/s)剪切速率下		13.7	22.53	11.02	25.98	14.56	21.14

[0552] *以与在样品制备中所列不同的%固体再运行和得到的批次(lots)

[0553] 由上述数据观察到聚合物样品6和8在25°C、40°C和50°C下显著地降低粘度,与不加入聚合物的对照浆料比较。在表35中所有本发明IA/AA共聚物(5、6、8和19)给出在室温下比对照浆料低的25°C下粘度,而具有CL11聚合物的浆料LS5给出比不含聚合物的对照浆料高得多的粘度。这表明本发明的IA/AA共聚物可具有在较低温度下在处置作为加工助剂的浆料中的优点。

[0554] 表36归纳了在50°C下在各剪切速率下测试的所有浆料的配制剂组成和粘度。

[0555]

表36- 浆料组成汇总

[0556]

原料	功能	LS- 对照	LS1	LS2	LS6	LS7	LS3	LS8	LS4
水(DI)	溶剂	10	8.09	7.62	7.82	7.75	8.03	7.82	7.82
十二烷基苯磺酸钠(40%)	表面活性剂	50	50	50	50	50	50	50	50
样品 5(52.2%)	螯合剂/加工 助剂	0	1.91	0	0	0	0	0	0
样品 6(42%)	螯合剂/加工 助剂	0	0	2.38	0	0	0	0	0
样品 7(45.7%)	螯合剂/加工 助剂	0	0	0	2.18	0	0	0	0
样品 19a(44.3%)*	螯合剂/加工 助剂	0	0	0	0	2.25	0	0	0
样品 19a(50.8%)*	螯合剂/加工 助剂	0	0	0	0	0	1.97	0	0
样品 22(45.8%)	螯合剂/加工 助剂	0	0	0	0	0	0	2.18	0
样品 8(45.7%)*	螯合剂/加工 助剂	0	0	0	0	0	0	0	2.18
碳酸钠-Dense	螯合剂/缓冲 剂	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
沸石 A (Valfor 100)	螯合剂	10	10	10	10	10	10	10	10
碳酸钠-Dense	螯合剂/缓冲 剂	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
硫酸钠	填料	20	20	20	20	20	20	20	20
全部		100	100	100	100	100	100	100	100
在 50°C 下的粘度(Pa.s), 在 100 (1/s)剪切速率下		2.34	1.49	1.77	1.91	2	1.82	1.25	1.6
在 50°C 下的粘度(Pa.s), 在 250 (1/s)剪切速率下		1.31	0.75	1.14	0.94	1.02	0.93	0.74	0.84
在 50°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下		0.8	0.43	0.6716	0.5792	0.6034	0.5469	0.4872	0.5822

[0557] *以与在样品制备中所列不同的%固体再运行和得到的批次

[0558] 表36中粘度数据示出具有IA/AA共聚物(5-8、19和22)的浆料具有在50°C下在100 1/s、250 1/s和500 1/s的剪切速率下比不含聚合物的对照浆料(LS对照)低的粘度。在不同剪切速率下较低的浆料粘度能够使浆料加工更容易。

[0559] 环路测试结果

[0560] 为了研究浆料的粘度改变和稳定化,在60°C下使用锥形同心圆筒在60°C下的从1 (1/s)至500 (1/s)的剪切速率下进行环路测试,进行2次全循环。

[0561]

表 37 通过使用环路测试测量的浆料粘度				
原料	功能	LS – 对照 2	LS 9	LS10
水(DI)	溶剂	5	2.82	3.39
十二烷基苯磺酸钠(40%)	表面活性剂	50	50	50
样品 8 (45.9%)*	螯合剂/加工助剂	0	2.18	0
CL12	螯合剂	x	x	1.61
碳酸钠-Dense	螯合剂/缓冲剂	3.3	3.3	3.3
沸石 A (Valfor 100)	螯合剂	10	10	10
碳酸钠-Dense	螯合剂/缓冲剂	6.7	6.7	6.7
硫酸钠	填料	25	25	25
全部		100	100	100
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 1 至 500 1/s		0.46	0.36	1.33
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 500 至 1 1/s		0.44	0.35	1.26
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 1 至 500 1/s		1.09	0.29	1.15
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 500 至 1 1/s		1.13	0.29	1.19

[0562] *以与在样品制备中所列不同的%固体再运行和得到的批次

[0563] 表37中结果显示IA/AA聚合物样品8在环路测试中具有比CL12低的粘度。对照浆料(不含聚合物)具有较高粘度且粘度随着循环而提高,表明浆料不稳定性的潜在问题。

[0564] 制备使用烷基苯磺酸(线性烷基苯磺酸-“LAS酸”)以与NaOH水溶液就地形成烷基苯磺酸钠的浆料。以下为由LAS酸制备的浆料的结果。浆料中水的水平低于33%。

[0565]

表 38 浆料粘度							
原料	功能	LS- 对照 3	LS 11	LS 12	LS 13	LS 14	LS 15
水(DI)	溶剂	29.02	25.8	25.8	25.6	26.8	26.8
氢氧化钠 (50%)	中和剂	5.43	6.43	6.43	6.43	6.02	6.43
Calsoft LAS-99 (97.3%)	表面活性剂 酸形式	20.55	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6

[0566]

样品 6(42.0%)	螯合剂/加工助剂	0	0	0	238	0	0
样品 19(44.3%)*	螯合剂/加工助剂	0	2.26	0	0	0	0
样品 19(50.8%)*	螯合剂/加工助剂	0	0	0	0	0	0
样品 8(44.3%)*	螯合剂/加工助剂	0	0	2.26	0	0	0
CL6	螯合剂	x	x	x	x	x	1.18
CL2	螯合剂	x	x	x	x	1.61	x
碳酸钠-Dense	螯合剂/缓冲剂	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
沸石 A(Valfor 100)	螯合剂	10	10	10	10	10	10
碳酸钠-Dense	螯合剂/缓冲剂	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
硫酸钠	填料	25	25	25	25	25	25
全部		100	100	100	100	100	100
H ₂ O, 在浆料中		32.94	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s) 剪切速率下-从 1 至 500 1/s		0.61	0.68	0.36	0.59	1.42	0.92
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s) 剪切速率下-从 500 至 1 1/s		0.69	0.69	0.39	0.57	1.36	0.91
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s) 剪切速率下-从 1 至 500 1/s		2.08	0.86	0.47	0.51	1.5	0.96
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s) 剪切速率下-从 500 至 1 1/s		2.12	0.91	0.53	0.52	1.52	1.02

[0567] *以与在样品制备中所列不同的%固体再运行和得到的批次

[0568] 表38中结果示出具有IA/AA共聚物(样品6、8和19)的浆料显示出比对照浆料低得多的粘度。具有本发明聚合物的浆料也具有比CL6和CL2低的粘度。

[0569] 6d-具有酯化聚合物的洗衣浆料配制剂:

[0570] 选择含有本发明共聚物的洗衣浆料(LS)配制剂以测试多功能能力(加工助剂/螯合)。表39归纳了在<35%水含量下所有浆料的配制剂组成。

[0571] 由LAS酸制备浆料的程序:向水和NaOH混合物中加入聚合物。在中和聚合物之后,逐渐加入LAS酸以形成去污性钠LAS,然后加入苏打灰。然后加入其余成分并充分混合,同时温度保持为40-50°C,优选45°C。

[0572] 环路测试结果

[0573] 为了研究浆料的粘度改变和稳定化,在60℃下使用锥形同心圆筒在60℃下的从1至500 1/s下进行环路测试,进行2次全循环。

[0574]

表 39 使用环路测试的浆料粘度

原料		ELS1(对照)	ELS 2	ELS 3	ELS 4	ELS 5	ELS 6	ELS 7
水(DI)	溶剂	29	25.8	25.8	25.8	26.8	26.8	28.4
氢氧化钠 (50%)	中和剂	5.43	6.43	6.43	6.43	6.02	6.43	5.07
Calsoft LAS-99 (97.3%)	表面活性剂 酸形式	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	15.4
样品 32 (44.6%)	螯合剂 / 加工助剂	0	2.24	0	0	0	0	0
样品 34 (45.2%)	螯合剂 / 加工助剂	0	0	2.21	0	0	0	0
样品 30 (45.5%)	螯合剂 / 加工助剂	0	0	0	2.2	0	0	0
CL6	螯合剂	0	0	0	0	0	1.18	0
CL2	螯合剂	0	0	0	0	1.61	0	0
CL11		0	0	0	0	0	0	1.09
碳酸钠-Dense	螯合剂/ 缓冲剂	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
沸石 A (Valfor 100)	螯合剂	10	10	10	10	10	10	15
碳酸钠-Dense	螯合剂/ 缓冲剂	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
硫酸钠	填料	25	25	25	25	25	25	25
全部		100	100	100	100	100	100	100
在 60℃ 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 1 至 500 1/s		0.61	0.82	0.78	0.73	1.42	0.92	0.85
在 60℃ 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 500 至 11/s		0.69	0.83	0.81	0.76	1.36	0.91	0.91

[0575]

在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 1 至 500 1/s	2.08	1.17	1.19	1.34	1.5	0.96	1.22
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 500 至 1 1/s	2.12	1.23	1.31	1.46	1.52	1.02	1.27

[0576] 表39中结果示出部分酯化的IA/AA聚合物样品30、32和34在环路测试中具有比对照(不含聚合物)低的粘度。对照浆料(不含聚合物)的粘度随着循环而提高,表明浆料不稳定性潜在问题。具有本发明聚合物的浆料也具有比CL2低的粘度。

[0577] 下表40归纳了具有25%H₂O的浆料的粘度数据。

[0578]

表 40A 具有 26.96%H ₂ O 的浆料的粘度					
配制剂 ID	ELS00	ELS7	ELS8	ELS9	ELS10
水(DI)	24.52	22.3	22.4	22.26	22.29
氢氧化钠溶液(50%)	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07
Calsoft LAS-99 (97.3%)	15.41	15.4	15.4	15.41	15.41
对照样品 1	0	2.26	0	0	0
样品 29	0	0	0	2.26	0
样品 33	0	0	0	0	2.23
CL1 (48.12%)	0	0	2.08	0	0
碳酸钠-Dense	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
沸石 A (Valfor 100)	20	20	20	20	20
碳酸钠-Dense	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
硫酸钠	25	25	25	25	25
全部	100	100	100	100	100
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切 速率下-从 1 至 500 1/s	1.5	0.78	0.77	0.086	0.61
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切 速率下-从 500 至 1 1/s	1.45	0.77	0.73	0.077	0.68
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切 速率下-从 1 至 500 1/s	1.1	0.75	0.75	0.232	0.86
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切 速率下-从 500 至 1 1/s	1.12	0.73	0.72	0.221	0.89

[0579]

表40B 具有 25% H ₂ O 的浆料的粘度							
配制剂 ID	ELS000	ELS11	ELS12	ELS13	ELS14	ELS15	ELS16
水(DI)	22.25	19.9	19.9	19.62	19.87	19.92	19.98
氢氧化钠溶液(50%)	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07
样品 31 (42.7%)	0	2.35	0	0	0	0	0
样品 37 (42.52%)	0	0	2.35	0	0	0	0
样品 36 (37.99%)	0	0	0	2.63	0	0	0
样品 40 (44.1%)	0	0	0	0	0	0	2.27
样品 42 (42.03%)	0	0	0	0	2.38	0	0
样品 44 (43.0%)	0	0	0	0	0	2.33	0
Calsoft LAS-99 (97.3%)	15.41	15.41	15.41	15.41	15.41	15.41	15.41
碳酸钠-Dense	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57
沸石 A (Valfor 100)	20	20	20	20	20	20	20
碳酸钠-Dense	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
硫酸钠	25	25	25	25	25	25	25
全部	100	100	100	100	100	100	100
在 60°C 下的粘度(Pas), 在 500 (1/s)剪切速率下-从1 至 500 1/s	1.01	1.13	0.87	0.37	0.552	0.127	0.947
在 60°C 下的粘度(Pas), 在 500 (1/s)剪切速率下-从500 至 11/s	1.73	1.13	0.96	0.36	0.56	0.144	0.82
在 60°C 下的粘度(Pas), 在 500 (1/s)剪切速率下-从1 至 500 1/s	1.66	1.44	1.21	0.32	0.664	0.658	1.248
在 60°C 下的粘度(Pas), 在 500 (1/s)剪切速率下-从500 至 11/s	1.69	1.47	1.24	0.28	0.675	0.642	1.3

[0580] 表40A和40B中结果显示出部分酯化的IA/AA共聚物样品31、37、38、40、42和44具有比对照 (ELS00或ELS000- 不含聚合物) 低的粘度。具有本发明聚合物的浆料也具有比CL1低或与其相同的粘度。

[0581] 下表41给出具有20% H₂O的较低水含量的浆料粘度的汇总。

[0582]

表 41 具有 20% H ₂ O 的浆料的粘度		
配制剂 ID	LS17	LS18

[0583]

水(DI)	15.4	15.5
氢氧化钠溶液(50%)	5.34	5.34
样品 37 (37.99%)	2.77	3.94
Calsoft LAS-99 (97.3%)	16.2	16.2
碳酸钠-Dense	5.86	5
沸石 A (Valfor 100)	21.1	21.1
碳酸钠-Dense	7.05	7
硫酸钠	26.3	26
全部	100	100
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 1 至 500 1/s	1.81	1.4
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 500 至 1 1/s	1.8	1.38
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 1 至 500 1/s	2.21	1.44
在 60°C 下的粘度(Pa.s), 在 500 (1/s)剪切速率下-从 500 至 1 1/s	2.49	1.46

[0584] 实施例6d:疏水性和亲水性颗粒分散体

[0585] 通过在室温下使用疏水性颗粒-碳黑和亲水性颗粒-高岭土测试分散能力。水硬度为120ppm(以CaCO₃计),聚合物浓度为10ppm。向玻璃罐中加入聚合物溶液和硬水两者并混合以得到准确浓度,然后加入颗粒状污物。将混合物混合5min以形成分散体。然后测量在一定时间内的分散体透射率(T%)或浊度(NTU)。T%越低,分散能力越高。借助NTU,越高NTU值表明越高分散能力。结果列于表42中。

[0586]

表 42 在室温下的分散体稳定性				
样品 ID	碳黑分散体的 T%		高岭土分散体的浊度(NTU)	
	初始	5 min	初始	5 min
样品 32	29.4	65.9	1000	469
样品 37	31.8	58.4	NT	NT
CL6	32.6	67	628	270
CL4	52.7	72.6	816	146
CL1	6	58.2	1000	848
不含聚合物	39.3	60.3	850	330

[0587] 水硬度为120ppm,聚合物浓度为10ppm

[0588] 样品32和37显示出比CL6和CL4好的碳黑分散能力,样品32显示出比CL6和CL4好的

高岭土分散能力。

[0589] 实施例6e:抗结壳性(Antiencrustation)

[0590] 作为抗结壳性的指数,通过测量浊度在室温下评价CaCO₃晶体生长抑制。将聚合物溶液和Na₂CO₃溶液混合在一起,然后加入硬水以制备具有300ppm水硬度和0.15%Na₂CO₃的最终溶液。将溶液保持混合并随着时间监测浊度。浊度(NTU)越低,CaCO₃晶体生长抑制效率越高。一些结果列于下表中。明显地,本发明聚合物显示出比CL6和CL5好的CaCO₃晶体抑制。

[0591]

表 43 抗结壳性(晶体生长抑制)		
聚合物	浓度, ppm	在 35 min 下的浊度(NTU)
样品 37	2.5	1.5
样品 38	2.5	1.98
样品 42	2.5	0.8
CL6	30	93
CL5	2.5	13

[0592] 以上提及的各文献通过引用并入本文,包括任何在先申请,无论是否在上文具体列出,要求其优先权。任何文件的提及不是承认该文件有资格作为现有技术或以任何权限构成本领域技术人员的公知常识。除在实施例中外,或者其中另外明确指明,本说明书中所有指定材料量、反应条件、分子量、碳原子数等的数值量应理解为通过词“约”修订。应理解本文所述的量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地,对于本发明各成分的范围和量可与任何其他成分的范围或者量一起使用。如本文所用,与“包括”、“含有”或“特征在于”同义的过渡性术语“包含”为包括性的或开放式的,不排除额外的、未列举的成分或方法步骤。然而,在本文每次提及“包含”中,也意指该术语包括作为替代实施方案的短语“基本由...组成”和“由...组成”,其中“由...组成”排除未规定的任何成分或步骤,“基本由...组成”允许包括不在实质上影响所考虑的组合物或方法的基本和新特征的额外的未列举成分或步骤。

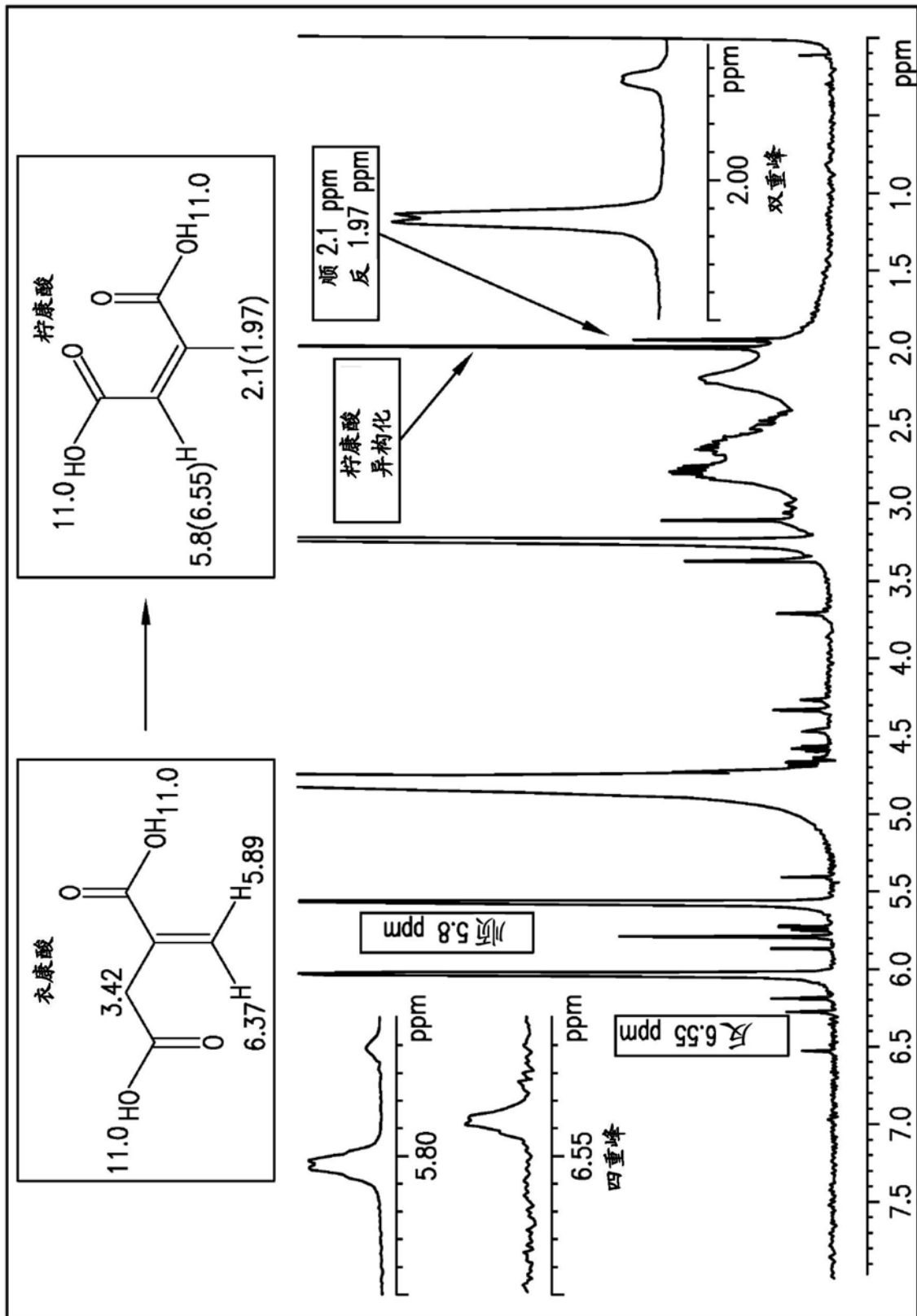


图1

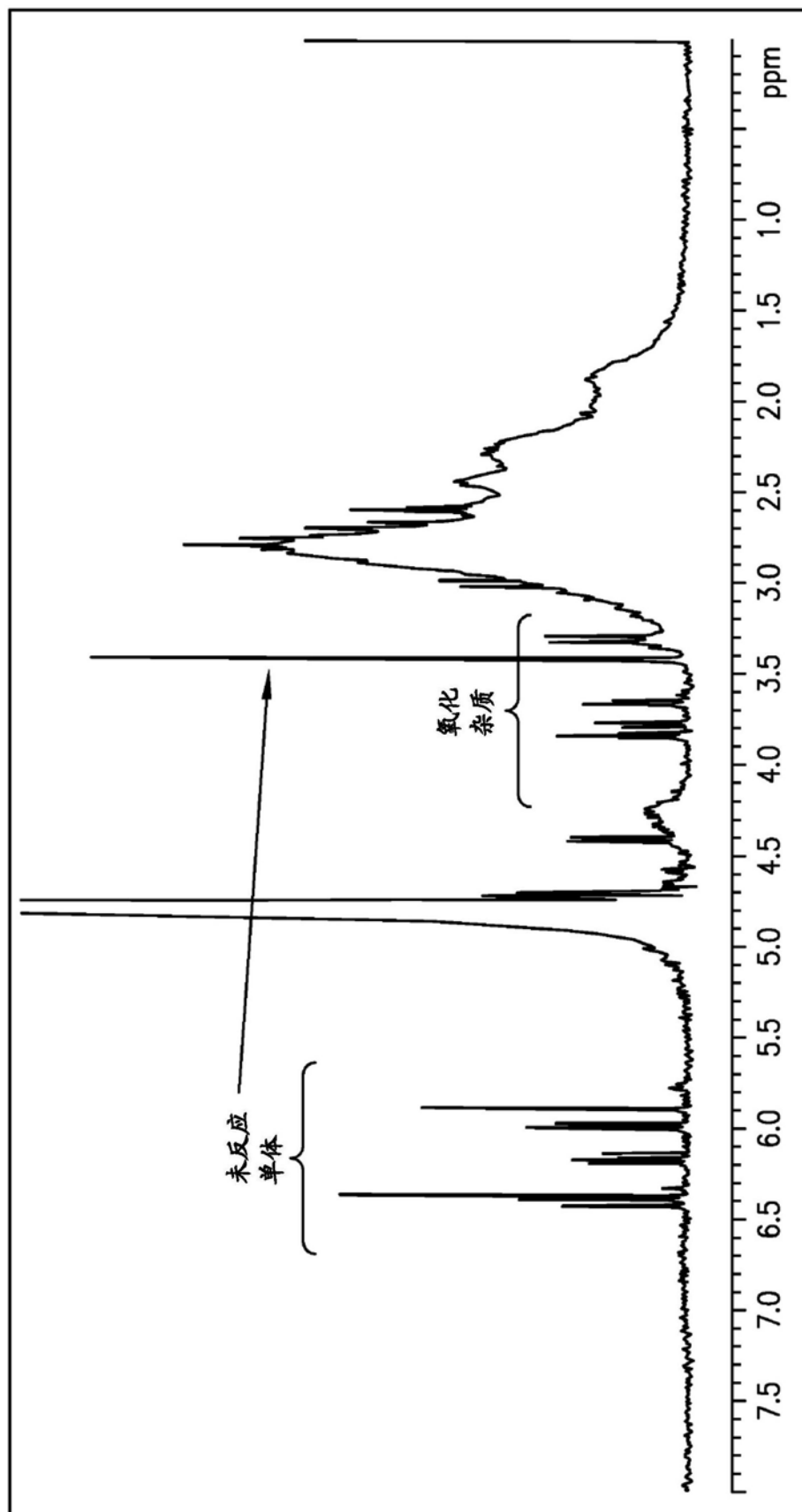


图2

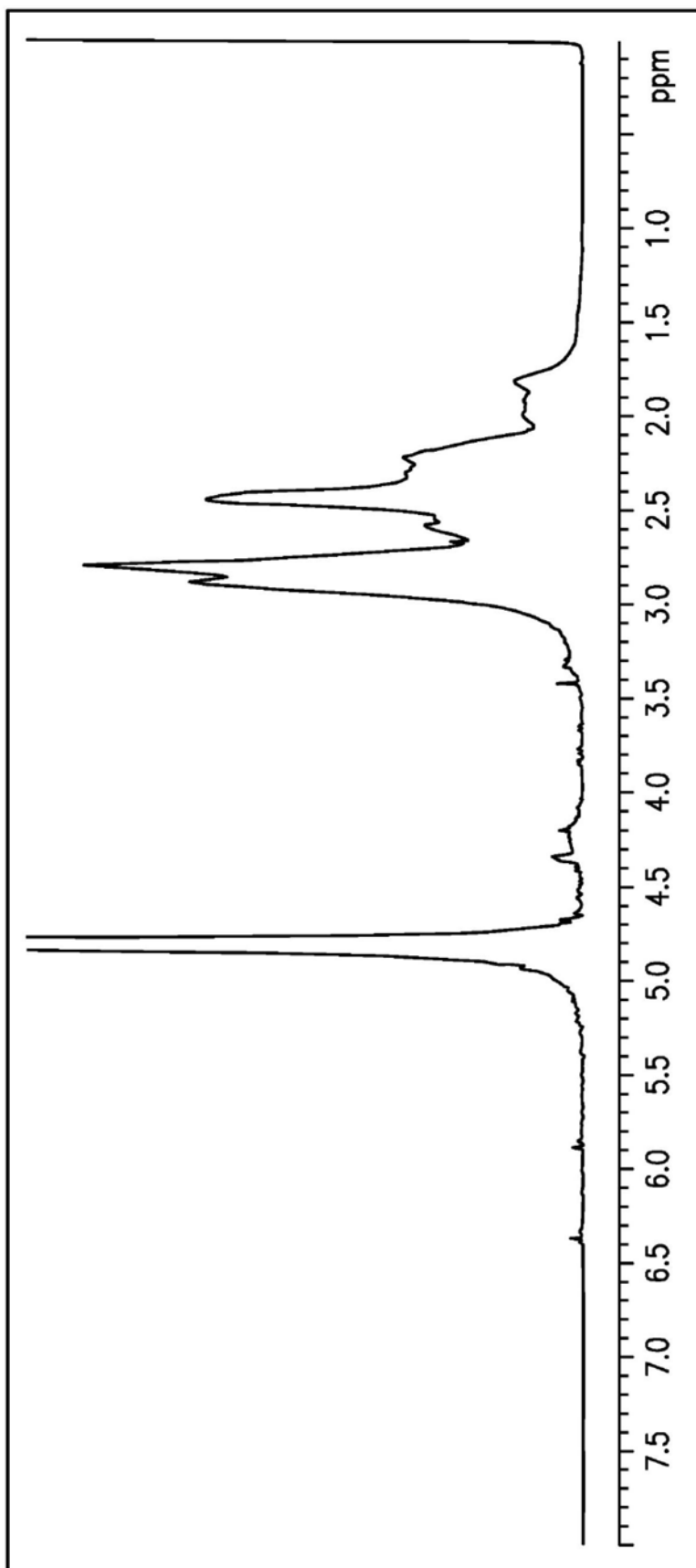


图3