

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C11D 3/37

C11D 17/06 C08J 3/12

C08G 63/688

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198593.6

[43]公开日 1999年10月20日

[11]公开号 CN 1232490A

[22]申请日 97.8.1 [21]申请号 97198593.6

[30]优先权

[32]96.8.8 [33]US [31]08/694,133

[86]国际申请 PCT/US97/13558 97.8.1

[87]国际公布 WO98/05747 英 98.2.12

[85]进入国家阶段日期 99.4.6

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 B·E·查普曼 M·T·克雷顿

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨厚昌

权利要求书 5 页 说明书 14 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 制备去污聚合物颗粒的方法

[57]摘要

本发明包括制备含有去污聚合物的颗粒组合物的方法,聚合物含有至少约 10%基本上直链的含有骨架的酯;酯是在骨架的一端或两端是未封端的或封端的;酯在其骨架中含有氧化烯氧基单元和疏水芳基二羰基单元;酯具有约 500-约 20000 的分子量;如果是固体状态聚合物在暴露于水分时具有自动重排趋向,由易溶解于水的无定形形式转变为相对不溶解于水的结晶形式,该方法包括如下步骤:a)在至少约 180℃ 的温度下取其中分散了 0%-约 25%的烷芳基或烷基磺酸盐减少结晶性的稳定剂的熔融状态的去污聚合物,将熔融聚合物迅速溶解在水中,形成聚合物浓度至多约 50%的含水聚合物溶液,溶液的平均温度保持在低于约 50℃;b)在步骤 a)之前将非离子表面活性剂分散在熔融聚合物或水中,表面活性剂是烷基乙氧基醇非离子表面活性剂,它是烷基醇和环氧乙烷的缩合产物,烷基部分是直链或支链的,饱和或不饱和的,含有约 8-约 22 个碳原子,每摩尔表面活性剂平均约 10-约 100 摩尔乙氧基,基于干重量基准,非离子表面活性剂为含水聚合物溶液的约 2%-约

20%;和 C)干燥 b)的含水聚合物溶液,从而得到水含量低于约 3%的颗粒组合物。本发明还包括含有该聚合物和非离子表面活性剂和,选择性的稳定剂的去污聚合物颗粒。

ISSN 1000-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备含有去污聚合物的颗粒组合物的方法，聚合物含有至少约 10% 基本上直链的含有骨架的酯；酯是在骨架的一端或两端是未封端的或封端的；优选的封端单元选自磺基芳酰基单元、通过酯键连接于骨架的磺化聚乙氧基/丙氧基、乙氧基化或丙氧基化苯酚磺酸盐单元和改性的聚(氧化乙烯)氧基单烷基/醚单元；在酯骨架中含有氧化烯氧基单元，优选比率为 1:1-4:1 的氧化亚乙氧基和氧化-1,2-亚丙氧基单元的混合物和疏水芳基二羧基单元；酯具有 500-20000 的分子量；如果是固体状态聚合物在暴露于水分时具有自动重排趋向，由易溶解于水的无定形形式及时转变为相对不溶解于水的结晶形式；该方法包括如下步骤：

a) 在至少约 180℃ 的温度下取其中分散了 0% -25%，优选 3% -16% 的烷基芳基或烷基磺酸盐降低结晶稳定剂的熔融状态的去污聚合物，将熔融聚合物迅速溶解在水中，形成聚合物浓度至多 50% 的含水聚合物溶液，溶液的平均温度保持在低于 50℃；

b) 在步骤 a) 之前将非离子表面活性剂分散在熔融聚合物或优选在水中，表面活性剂是烷基乙氧基醇非离子表面活性剂，它是烷基醇和环氧乙烷的缩合产物，烷基部分是直链或支链的，饱和或不饱和的，含有 8-22 个碳原子，每摩尔表面活性剂平均 10-100 摩尔乙氧基，基于干重量基准，非离子表面活性剂为含水聚合物溶液的 2% -20%；和

c) 干燥 a) 和 b) 的含水聚合物溶液，从而得到水含量低于 3% 的颗粒组合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中：

a) 形成的聚合物溶液含有 25% -40%，优选 30% -38% 所述聚合物；熔融聚合物的溶解优选在 15℃ -40℃ 的溶液平均温度下进行；

b) 以干重量基准，溶液含有 3% -12%，优选 5% -8% 所述非离子表面活性剂，烷基部分具有 12-18 个碳原子，表面活性剂含有每摩尔表面活性剂 25-80，优选 40-60 摩尔环氧乙烷；3% -16%，优选 5% -8% 所述烷基芳基稳定剂；和 8% -20%，优选 10% -14% 所述非离子表面活性剂加所述稳定剂；

c)使用喷雾干燥干燥由 a)和 b)得到的溶液,从而得到的组合物是水含量低于 2%,优选低于 1%,堆积密度 300g/l-850g/l,优选 500g/l-700g/l 的颗粒。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中聚合物含有至少 25% 聚合物酯,其中含有每摩尔酯:

i) 1-2, 优选 2 摩尔式 $(\text{MO}_3\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})-$ 的磺基苯甲酰基封端单元, 优选为邻位或间位构型, 其中 M 是成盐阳离子, 优选钠, 或 1-2, 优选 2 摩尔式 $(\text{MO}_3\text{S})(\text{CH}_2)_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{R}'\text{O})_n-$ 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元, 其中 M 是成盐阳离子, 优选钠; m 是 0 或 1, 优选 0; R' 是亚乙基、亚丙基或它们的混合物, n 是 0-4;

ii) 0.5-66, 优选 1-22 摩尔骨架单元, 其选自:

a) 氧化亚乙氧基和氧化-1,2-亚丙氧基单元的混合物, 其中单元以氧化亚乙氧基与氧化-1,2-亚丙氧基摩尔比为 4:1-1:2, 优选 3:1-1:1 存在; 和

b) a) 与聚(氧化乙烯)氧基单元的混合物, 其中聚(氧化乙烯)氧基单元具有 2-4 的聚合度; 其前提是当聚(氧化乙烯)氧基单元具有 2 的聚合度时, 聚(氧化乙烯)氧基单元与总基团 ii) 单元的摩尔比为 0:1-0.33:1; 而当聚(氧化乙烯)氧基单元具有 3 的聚合度时, 聚(氧化乙烯)氧基单元与总基团 ii) 单元的摩尔比为 0:1-0.22:1; 当聚(氧化乙烯)氧基单元具有 4 的聚合度时, 聚(氧化乙烯)氧基单元与总基团 ii) 单元的摩尔比为 0:1-0.14:1;

iii) 1-40, 优选 2-24 摩尔的骨架对苯二酰基单元; 和

iv) 0-30, 优选 0.5-9 摩尔式 $-(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SO}_3\text{M})\text{C}(\text{O})-$ 的骨架阴离子 5-磺基间苯二甲酰基单元, 其中 M 是成盐阳离子, 优选钠。

4. 权利要求 3 的方法, 其中聚合物含有至少 50% 的经验式 $(\text{CAP})_x(\text{EG/PG})_y(\text{T})_z$ 的酯, 其中 (CAP) 表示 (i) 的磺基苯甲酰基封端单元的钠盐形式; (EG/PG) 表示 (ii) 的氧化亚乙氧基和氧化-1,2-亚丙氧基单元; (T) 表示 (iii) 的对苯二酰基单元; x 是 1-2, 优选 2; y 是 2.25-9, 优选 2.5-7; z 是 1.25-8, 优选 1.5-6; 其中 x、y 和 z 表示每摩尔酯相应单元的平均摩尔数, 其中 EG/PG 为 1:1-3:1, 优选 1.3:1-2.5:1; 和其中酯分子具有 600-2000, 优选 800-1500 的分子量。

5. 权利要求 3 的方法, 其中聚合物含有至少 50% 的经验式 (CAP)_d'_e (EG/PG)_f' (T)_f' 的酯, 其中 (CAP)_d' 表示 (i) 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元的钠盐形式; (EG/PG)_f' 表示 ii) 的氧化亚乙氧基、氧化-1,2-亚丙氧基单元和聚(氧化乙烯)氧基单元; (T)_f' 表示 iii) 的对苯二酰基单元; d 是 1-2, 优选 2; e 是 0.5-7, 优选 1-6; f 是 1.5-7, 优选 2-6; 其中 d、e 和 f 表示每摩尔酯相应单元的平均摩尔数, 其中 EG/PG 为 1:1-3:1, 和其中酯分子具有 500-2500, 更优选 800-1500 的分子量。

6. 权利要求 3 的方法, 其中聚合物含有至少 50% 的经验式 (CAP)_r''_s (EG/PG)_s'' (T)_t'' (SIP)_q 的酯; 其中 (CAP)_r'' 表示 (i) 的封端单元, 优选上述磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元; (EG/PG)_s'' 表示 (ii) 的氧化亚乙氧基、氧化-1,2-亚丙氧基单元和聚(氧化乙烯)氧基单元; (T)_t'' 表示 (iii) 的对苯二酰基单元; (SIP)_q 表示 (iv) 的 5-磺基间苯二甲酰基单元; r 是 1-2, 优选 2; s 是 0.5-66, 优选 3-18; t 是 1-40, 优选 3-15; q 是 0.05-26, 优选 1-4; 其中 r、s、t 和 q 表示每摩尔酯相应单元的平均摩尔数; 其中 EG/PG 为 1:1-1:3, 优选 1.3:1-2.3:1; 其中酯分子具有 500-20000, 优选 800-5000 的分子量。

7. 权利要求 1-6 的任何一种的方法, 其中优选使用高速剪切装置以有助于熔融聚合物的分散和随后的溶解; 和其中由 a) 和 b) 得到的溶液含有, 以干重量基准, 8%-15% 所述非离子表面活性剂加所述稳定剂; 非离子表面活性剂具有平均 12-16 个碳原子的烷基, 每摩尔表面活性剂 35-70 摩尔乙氧基, 和 40°C-70°C 的熔点; 稳定剂选自具有含平均 9-13 个碳原子的烷基的烷基苯磺酸盐、具有含平均 1-4 个碳原子的一个或两个烷基的烷基苯磺酸盐和它们的混合物。

8. 去污聚合物颗粒, 其含有 70%-94%, 优选 82%-91% 聚合物, 该聚合物含有至少 25% 聚合物酯, 其含有每摩尔酯:

i) 1-2 摩尔式 (MO₃S) (C₆H₄) C(O)- 的磺基苯甲酰基封端单元, 优选为邻位或间位构型, 其中 M 是成盐阳离子, 优选钠; 或 1-2, 优选 2 摩尔式 (MO₃S) (CH₂)_m (CH₂CH₂O) (R'O)_n- 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元, 其中 M 是成盐阳离子, 优选钠; m 是 0 或 1, 优选 0; R' 是亚乙基、亚丙基或它们的混合物, 优选亚乙基; n 是 0-4;

ii) 0.5-66, 优选 1-22 摩尔骨架单元, 其选自:

a) 氧化亚乙氧基和氧化-1,2-亚丙氧基单元的混合物, 其中单元以氧化亚乙氧基与氧化-1,2-亚丙氧基摩尔比为 4:1-1:2, 优选 3:1-1:1 存在; 和

5 b) a) 与聚(氧化乙烯)氧基单元的混合物, 其中聚(氧化乙烯)氧基单元具有 2-4 的聚合度; 其前提是当聚(氧化乙烯)氧基单元具有 2 的聚合度时, 聚(氧化乙烯)氧基单元与总基团 ii) 的摩尔比为 0:1-0.33:1; 和当聚(氧化乙烯)氧基单元具有 3 的聚合度时, 聚(氧化乙烯)氧基单元与总基团 ii) 的摩尔比为 0:1-0.22:1; 当聚(氧化乙烯)氧基单元具有 4 的聚合度时, 聚(氧化乙烯)氧基单元与总基团 ii) 的摩尔比为 0:1-
10 0.14:1;

iii) 1-40, 优选 2-24 摩尔的骨架对苯二酰基单元; 和

iv) 0-30, 优选 0.5-9 摩尔式 $-(O)C(C_6H_3)(SO_3M)C(O)-$ 的骨架阴离子 5-磺基间苯二甲酰基, 其中 M 是成盐阳离子, 优选钠;

(b) 3% -12%, 优选 5% -8% 烷基乙氧基醇非离子表面活性剂, 烷基部分 15 是直链或支链, 饱和或不饱和, 具有平均 12-18 个, 优选 12-16 个碳原子, 每摩尔表面活性剂平均 25-100, 优选 35-70 摩尔乙氧基; 表面活性剂优选具有 40°C -70°C 的熔点;

(c) 3% -14%, 优选 5% -10% 烷芳基或烷基磺酸盐降低结晶性的稳定剂; 稳定剂优选选自具有含平均 9-13 个碳原子的烷基的烷基苯磺酸盐、具有含平均 1-4 个碳原子的一个或两个烷基的烷基苯磺酸盐和它们的混合物; 和

(d) 不超过 2%, 优选不超过 1% 的水;

25 颗粒具有 300g/l-850g/l, 优选 500g/l-700g/l 的堆积密度; 颗粒具有如下尺寸分布, 按重量计至少 95%, 优选至少 98% 通过 833 微米孔的筛子, 至少 90%, 优选至少 95% 保留在 246 微米孔的筛子上, 优选不超过约 1% 的颗粒通过 75 微米孔的筛子。

9. 权利要求 8 的颗粒, 其中聚合物含有至少 50% 的选自如下经验式的酯:

30 (a) $(CAP)_x(EG/PG)_y(T)_z$, 其中 (CAP) 表示 (i) 的磺基苯甲酰基封端单元的钠盐形式; (EG/PG) 表示 (ii) 的氧化亚乙氧基和氧化-1,2-亚丙氧基单元; (T) 表示 (iii) 的对苯二酰基单元; x 是 1-2; y 是 2.25-9; z 是

1. 25-8; 其中 x、y 和 z 表示每摩尔酯相应单元的平均摩尔数; 其中 EG/PG 为 1:1-3:1; 和其中酯分子具有 600-2000 的分子量; 和

5 (b) (CAP)'_d(EG/PG)'_e(T)'_f, 其中 (CAP)' 表示 i) 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元的钠盐形式; (EG/PG)' 表示 ii) 的氧化亚乙氧基、氧化-1,2-亚丙氧基单元和聚(氧化乙烯)氧基单元; (T)' 表示 iii) 的对苯二酰基单元; d 是 1-2; e 是 0.5-7; f 是 1.5-7; 其中 d、e 和 f 表示每摩尔酯相应单元的平均摩尔数, 其中 EG/PG 为 1:1-3:1, 和其中酯分子具有 500-2500 的分子量。

10 10. 权利要求 8 的颗粒, 其中酯具有如下经验式 (CAP)''_r(EG/PG)''_s(T)''_t(SIP)_q, 其中 (CAP)'' 表示 (i) 的封端单元, 优选磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元; (EG/PG)'' 表示 (ii) 的氧化亚乙氧基、氧化-1,2-亚丙氧基单元和聚(氧化乙烯)氧基单元; (T)'' 表示表示 (iii) 的对苯二酰基单元; (SIP) 表示 (iv) 的 5-磺基间苯二甲酰基单元; r 是 1-2, 优选 2; s 是 0.5-66, 优选 3-18; t 是 1-40, 优选 3-15; q 是 0.05-26, 15 优选 1-4; 其中 r、s、t 和 q 表示每摩尔酯相应单元的平均摩尔数, 其中 EG/PG 为 1:1-1:3, 优选 1.3:1-2.3:1, 和其中酯分子具有 500-20000, 优选 800-5000 的分子量, EG/PG 为 1.3:1-2.3:1, 和其中酯分子具有 800-5000 的分子量。

说明书

制备去污聚合物颗粒的方法

技术领域

5 本发明涉及制备用作颗粒洗衣产品组分的水溶性去污聚合物颗粒和
适合与洗涤剂颗粒干混的水溶性去污聚合物颗粒的方法。

发明背景

10 已知各种用作洗衣产品组分的水溶性去污聚合物。这些去污聚合物
可以是用于洗涤或漂洗织物的洗涤剂洗衣产品或织物柔软剂/抗静电产
品。

在这些产品中加入去污聚合物的常规方法是作为颗粒，它主要由聚
合物组成。聚合物颗粒可以与洗衣洗涤剂颗粒或/和其它颗粒以所需的
比率干混，聚合物的稳定性通常通过颗粒与某些常用洗衣产品组分分开
而得到改善。

15 在本发明的方法中的去污聚合物通过合成方法制备，该法在高温下
得到熔融聚合物。为保持聚合物的良好活性，需要将聚合物迅速冷却以
保持其为无定形态，而不使其转变为结晶状态。

本发明的目的是提供由热的、熔融聚合物制备去污聚合物颗粒的方
法，它们可容易地用于工业规模的颗粒制备。

20 本发明的另一目的是提供一种方法，其中大多数聚合物保持在无定
形态。

本发明还有一个目的是提供合适尺寸、堆积密度的，对于在干洗衣
产品中与洗涤剂颗粒干混具有稳定性的去污聚合物颗粒。

发明概述

25 本发明包括制备含有去污聚合物的颗粒组合物的方法，聚合物含有
至少约 10% 基本上直链的含有骨架的酯；这种酯在骨架的一端或两端是
未封端的或封端的；在其骨架中含有氧化烯氧基单元和疏水芳基二羧基
单元，具有约 500 至约 20000 的分子量；如果是固体状态聚合物在暴露
于水分时具有自动重排趋向，由易溶解于水的无定形形式最终转变为相
30 对不溶解于水的结晶形式；该方法包括如下步骤：

a) 在至少约 180°C 的温度下取其中分散了 0% 至约 25% 的烷芳基或
烷基磺酸盐稳定剂的熔融状态的去污聚合物，将熔融聚合物迅速溶解在

水中，形成聚合物浓度至多约 50% 的含水聚合物溶液，溶液的平均温度保持在低于约 50℃；

b) 在步骤 a) 之前将非离子表面活性剂分散在熔融聚合物或水中，表面活性剂是烷基乙氧基醇非离子表面活性剂，它是烷基醇和环氧乙烷的缩合产物，烷基部分是直链或支链的，饱和或不饱和的，含有约 8 至约 22 个碳原子，每摩尔表面活性剂平均约 10 至约 100 摩尔乙氧基，基于干重量基准，非离子表面活性剂为约 2% 至约 20% 的含水聚合物溶液；
和

c) 干燥 b) 的含水聚合物溶液，从而得到水含量低于约 3% 的颗粒组合物。

本发明还包括含有该聚合物和非离子表面活性剂，以及选择性的稳定剂的去污聚合物颗粒。

附图的简单说明

附图 1 是本发明的间歇方法的示意图。

附图 2 是本发明的半连续方法的示意图。

发明的详细说明

本发明包括开始由热的，熔融的聚合物制备含有去污聚合物颗粒的方法。

许多去污聚合物通过各种方法制备，它们得到热的、熔融状态存在的聚合物。优选的这种类型的去污聚合物已在 1989 年 10 月 31 日颁布的 Maldonado, Trinh 和 Gosselink 的美国专利 4877896、1993 年 3 月 23 日颁布的 Leslie 和 Clauss 的美国专利 5196133、1993 年 1 月 26 日颁布的 Morrall, Gosselink, Pan 和 Nayar 的美国专利 5182043 和 1995 年 5 月 16 日颁布的 Gosselink, Pan, Kellett 和 Hall 的美国专利 5415807 发表，均列为本文参考文献。

所有百分数以重量基准给出，除非另有说明。

本文中使用的“烷基”是指烃基链，直链或支链，饱和或不饱和的。除非另有说明，烷基是优选直链，优选饱和或具有一个或两个双键的不饱和的，更优选饱和的。

本文中使用的“芳基”是指芳香烃环。优选的芳基是苯基和萘基，尤其是苯基。“芳烷基”是指用一个或多个烷基取代的芳基。

在其最广义的方面，本发明的去污聚合物包括齐聚酯骨架，它优选在骨架的至少一端，更优选在两端被封端单元封端。封端单元是阴离子亲水物质，通过芳酰基或通过酯或醚键连接于酯骨架，阴离子源优选是磺酸盐基团。

- 5 本发明方法的聚合物包括齐聚(低分子量聚合)的，基本上直链的未封端或封端的酯。这些酯在它们的骨架中含有氧化烯氧基，优选氧化-1,2-丙氧基和氧化乙氧基单元，和疏水芳基二羧基，优选对苯二酰基单元。优选的酯还含有磺基间苯二甲酸盐单元和选择性地聚合度为约 2 至约 4 的聚(氧化乙烯)氧基单元。该酯与反应副产物等的混合物当其含有至少约 10%，优选至少约 25%，更优选至少约 50% 的本发明的酯时，保持其作为织物去污剂的能力。用于本发明的酯是相对低分子量的(通常低于成纤聚酯的范围)，典型的为约 500 至约 20000，优选约 550 至约 8000，更优选约 650 至约 2500。

15 优选的封端单元包括磺基芳酰基，尤其是式为 $(\text{MO}_3\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})-$ 的磺基苯甲酰基单元，其中 M 是成盐阳离子，例如钠或四烷基铵，优选钠。优选磺基苯甲酰基封端单元的不超过约 0.15 摩尔部分是对位形式，磺基苯甲酰基封端单元更优选是基本上邻位或间位形式。

20 优选的封端单元包括由通过酯键连接于骨架的磺化聚乙氧基/丙氧基得到的那些单元，优选式 $(\text{MO}_3\text{S})(\text{CH}_2)_m(\text{R}'\text{O})_n-$ 的单元，其中 M 是成盐阳离子，例如钠或四烷基铵；m 是 0 或 1，优选 0；R' 是亚乙基、亚丙基或它们的混合物，优选亚乙基；和 n 是平均 1 至约 20，优选约 1 至 5 的数。封端单元更优选由选自 2-(2-羟基乙氧基)乙烷磺酸钠、2-(2-(羟基乙氧基)乙氧基)乙烷磺酸钠和 2-(2-(2-(羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙烷磺酸钠的单体得到。

25 优选的封端单元包括式 $\text{MO}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OR}')_p-$ 的乙氧基化或丙氧基化苯酚磺酸盐单元，其中 M 和 R' 是如上定义的，p 是约 1 至约 20，优选约 2 至约 10。

30 优选的封端单元包括式为 $\text{R}''\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k-$ 的改性聚(氧化乙烯)氧基单烷基醚单元，其中 R'' 是约 C_1-C_4 ，优选约 C_1-C_2 饱和烷基，k 是约 3-约 100，优选约 5-约 50。

优选的封端酯基本上是双封端形式，每摩尔酯含有约 2 摩尔封端单元。

定义的本发明的聚合物酯“骨架”含有所有除封端单元以外的所有单元，所有骨架单元通过酯键与酯连接。

目标聚合物骨架的主要氧化烯氧基单元是对称(a) - OCH₂CH₂O - (氧化乙烯氧基)单元与不对称(b) - OCH(R^a)CH(R^b)O - (氧化-1, 2-亚乙氧基)单元的混合物，其中选择R^a和R^b使得在每个单元中R^a或R^b之一是H和另一个是非氢R基团(如下说明)，或R^a和R^b是不同的非氢R基团。对于优选的(b)单元，R^a和R^b之一是氢。(b)单元被认为提供了去污聚合物所需的无定形物理形式的稳定性所需的充分不对称特征，而(a)单元被认为提供了去污活力充分的对称性。所需不对称特征的一种方便的度量方法是由(a)单元对(b)单元的摩尔比率给出的。对于本发明的方法，在目标聚合物中(a)单元与(b)单元的比率为约1:2-约4:1。当比率大于约4:1时，聚合物自动迅速地由无定形改变为结晶形式，对于制备浓水溶液并保持几分钟的工业规模方法是不适用的。当比率小于约1:2时，聚合物不易由无定形改变为结晶形式。在目标聚合物中(a)单元与(b)单元的比例为约1:1-约3:1，更优选约1.3:1-约2:1。

在上一段落中，R优选是非氢、不带电荷的基团，具有低的分子量(通常低于约500)，是化学惰性的(尤其是非酯化的基团)，并由C和H，或C、H和O组成。优选的R基团选自低级正烷基。例如甲基、乙基、丙基和丁基，尤其是甲基。因此优选的氧化-1, 2-亚烷氧基单元是氧化-1, 2-亚丙基氧基、氧化-1, 2-亚丁基氧基、氧化-1, 2-亚戊基氧基和氧化-1, 2-亚己基氧基，尤其优选(b)单元氧化-1, 2-亚丙基氧基。

本发明的酯骨架含有每摩尔酯约0.5-约66摩尔氧化烯氧基单元，优选约1-约22摩尔，更优选约3-约16摩尔。

某些不带电荷的疏水芳基二羧基单元在目标聚合物的骨架中。优选的仅仅是对苯二酰基单元。如果需要其它不带电荷的疏水二羧基单元，例如间苯二酰基、己二酰基等也可以存在，只要酯的去污性质(尤其是聚酯本性)不明显削弱。这些其它的不带电荷的疏水二羧基单元可有助于在本发明的酯中提供充分的不规则性以避免太大的结晶趋势。

本发明的酯的骨架含有每摩尔酯约1-约40摩尔疏水芳基二羧基单元，优选约2-约24摩尔，更优选约3-约14摩尔。

通常如果需要改性酯单元，使用附加的亲水单元优于使用附加的不带电荷的疏水单元。为此，少量的，优选含有少于约 5% 酯的分子量的附加单元，例如二-或三-(氧化乙烯)氧基单元加入酯中。

还可以在骨架中引入带电荷的亲水单元，该单元优选少于骨架单元的约 20%，更优选少于约 14%。一个实例是引入带电荷基团 R^c 代替一个或多个上述氧化-1,2-亚烷氧基单元的 R^a 或 R^b 部分。该 R^c 部分优选具有结构 MO_3SL- 者，其中 M 是成盐阳离子，例如钠或四烷基铵，而 L 是连接于选自亚烷基、氧化亚烷基、亚烷氧基亚烷基、亚芳基、氧化亚芳基、亚烷氧基亚芳基、聚(氧化烯基)、氧化亚烷氧基亚芳基、聚(氧化烯基)氧化亚芳基、亚烷基聚(氧化烯基)和它们的混合物的部分的侧链。在本段落中使用的亚烷基是约 C_2-C_6 ，优选亚乙基或 1,2-亚丙基；亚芳基优选是亚苯基。

作为另一实例，能够形成两个酯键的阴离子亲水单元可包括在酯的骨架中。这种合适的特殊类型的阴离子亲水单元由磺化二羧基单元说明，例如磺基琥珀酰基，即：

(原文第 5 页结构式，空 2 行)

或更优选磺基间苯二甲酰基，即 $-(O)C(C_6H_3)(SO_3M)C(O)-$ ，其中 M 是成盐阳离子，例如碱金属或四烷基铵离子。

本发明的酯的骨架含有每摩尔酯 0 摩尔-约 20 摩尔磺化二羧基单元，优选约 0.5 摩尔-约 9 摩尔，更优选约 1 摩尔-约 4 摩尔。

用于本发明的优选去污聚合物酯含有，每摩尔酯：

(i) 约 1-约 2 摩尔磺基芳酰基封端单元，优选式 $(MO_3S)(C_6H_4)C(O)-$ 的磺基苯甲酰基单元，其中 M 是成盐阳离子，例如碱金属或四烷基铵，或约 1-约 2 摩尔式 $(MO_3S)(CH_2)_m(CH_2CH_2O)(R'O)_n-$ 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元，其中 M 是成盐阳离子，例如钠或四烷基铵；m 是 0 或 1， R' 是亚乙基、亚丙基或它们的混合物，n 是 0-约 4；

(ii) 约 0.5-约 66 摩尔骨架单元选自：

a) 氧化亚乙氧基和氧化-1,2-亚烷氧基，优选氧化-1,2-亚丙氧基单元的混合物，其中单元以氧化亚乙氧基与氧化-1,2-亚烷氧基摩尔比为约 4:1-约 1:2 存在；和

b) 与聚(氧化乙烯)氧基单元的混合物，其中聚(氧化乙烯)氧基单元具有 2-4 的聚合度；其前提是当聚(氧化乙烯)氧基单元具有 2 的聚合度

时，聚(氧化乙烯)氧基单元与总基团 ii) 的摩尔比为 0:1-约 0.33:1；而当聚(氧化乙烯)氧基单元具有 3 的聚合度时，聚(氧化乙烯)氧基单元与总基团 ii) 的摩尔比为 0:1-约 0.22:1；当聚(氧化乙烯)氧基单元具有 4 的聚合度时，聚(氧化乙烯)氧基单元与总基团 ii) 的摩尔比为 0:1-约 0.14:1；

5 iii) 约 1-约 40 摩尔的骨架疏水芳基二羧基，优选对苯二酰基单元；和

iv) 0-约 30 摩尔骨架阴离子二羧基单元，优选式 $-(O)C(C_6H_3)(SO_3M)C(O)-$ 的 5-磺基间苯二甲酰基单元，其中 M 是成盐阳离子，例如碱金属或四烷基铵离子。

10 优选聚合物类型的实例是如下的聚合物，其含有按重量计至少约 25%，优选约 50%-约 100% 的经验式 $(CAP)_x(EG/PG)_y(T)_z$ 的酯，其中 (CAP) 表示 (i) 的磺基苯甲酰基封端单元的钠盐形式；(EG/PG) 表示 (ii) 的氧化亚乙氧基和氧化-1,2-亚丙氧基单元；(T) 表示 (iii) 的对苯二酰基单元；
15 x 是约 1-约 2，优选约 2；y 是约 2.25-约 9，优选约 7，更优选约 5.5；z 是约 1.25-约 8，优选至约 6，更优选约 4.5；其中 x、y 和 z 表示每摩尔酯相应单元的平均摩尔数。在该类型的组合物中，氧化乙氧基:氧化-1,2-亚丙氧基摩尔比优选为约 1:2-约 4:1，更优选约 1:1-约 3:1，再优选约 1.3:1-约 2.5:1。这些酯分子(齐聚物)优选具有约 600-约
20 2000，更优选约 700-约 1800，更优选约 800-约 1500 的分子量。

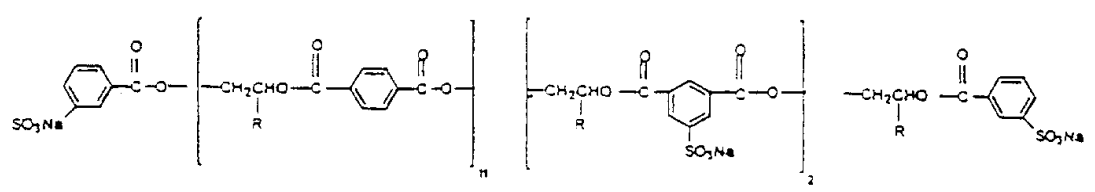
另一优选类型的聚合物的实例是如下的聚合物，其含有按重量计至少约 25%，优选约 50%-约 100% 的经验式 $(CAP)'_d(EG/PG)'_e(T)'_f$ 的酯，其中 (CAP)' 表示 i) 的磺化聚乙氧基/丙氧基封端单元的钠盐形式；(EG/PG)' 表示 ii) 的氧化亚乙氧基、氧化-1,2-亚丙氧基单元和聚(氧化
25 乙烯)氧基单元；(T)' 表示 iii) 的对苯二酰基单元；d 是约 1-约 2，优选约 2；e 是约 0.5-约 7，优选约 1-约 6；f 是约 1.5-约 7，优选约 2-约 6；其中 d、e 和 f 表示每摩尔酯相应单元的平均摩尔数。在该类型的组合物中，氧化乙氧基:氧化-1,2-亚丙氧基摩尔比优选为约 1:2-约 4:1，更优选约 1:1-约 1:3。这些酯分子(齐聚物)优选具有约 500-约
30 2500，更优选约 800-约 1500 的分子量。

如上所述，酯的骨架优选通过引入亲水物质，例如 5-磺基间苯二甲酸改性。这提供了组合物，其含有按重量计至少约 25%，优选约 50%-

约 100% 的经验式 (CAP)_r (EG/PG)_s (T)_t (SIP)_q 的酯，其中 (CAP)_r、(EG/PG)_s 和 (T)_t 是分别如上文段落中 (CAP) 和 (CAP)'、(EG/PG) 和 (EG/PG)' 和 (T) 和 (T)' 中所定义，(SIP) 表示 iv) 的 5-磺基间苯二甲酰基单元的钠盐；r 是约 0-约 2，优选约 2；s 是约 0.5-约 66，优选约 2.25-约 39，更优选约 3-约 18；t 是约 1-约 40，优选约 1.5-约 34，更优选约 3-约 15；q 是约 0.05-约 26，优选约 0.5-约 18，更优选约 1-约 4；其中 r、s、t 和 q 表示每摩尔上述酯相应单元的平均摩尔数。在该类型的聚合物中，氧化乙氧基:氧化-1,2-亚丙氧基摩尔比优选为约 1:2-约 4:1，更优选约 1:1-约 3:1。在十分优选的聚合物中，(CAP)_r 表示磺化聚乙氧基/丙氧基单元，r 是约 2，s 是约 5，t 是约 5 和 q 是约 1。在一种高度优选的聚合物中，(CAA)_r 表示磺基苯甲酰基单元，r 是约 2，s 是约 14，t 是约 11 和 q 是约 2。杰出的这些类型的去污组合物是其中酯具有约 500-约 20000，更优选约 800-约 5000 的分子量和骨架中 EG/PG 比例为约 1.3:1-约 2.3:1，优选约 1.5:1-约 1.9:1。

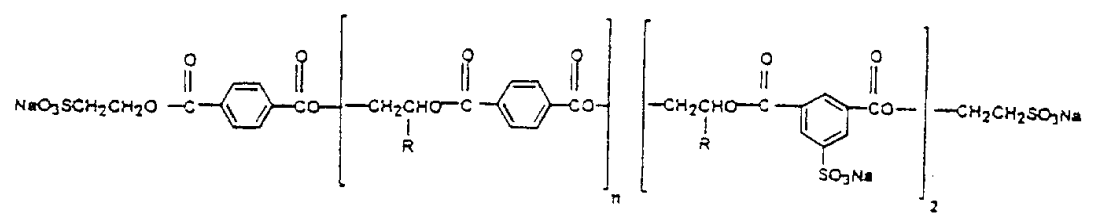
本发明的优选聚合物的实例包括如下：

聚合物 J



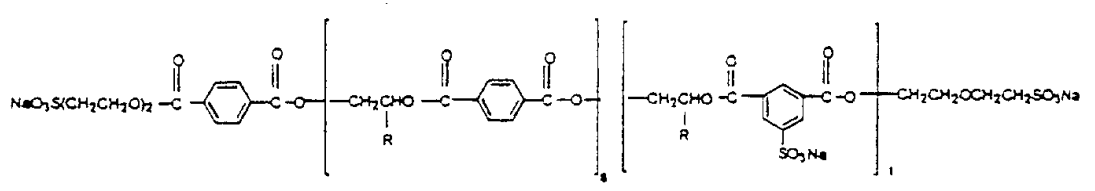
其中 R 是分别以约 2:1 比率的 H 或 CH₃；

聚合物 K



其中 R 是分别以约 2:1 比率的 H 或 CH₃；

聚合物 L



其中 R 是分别以约 1.7:1 比率的 H 或 CH₃。

本发明的方法用熔融状态的去污聚合物开始，优选在至少约 180℃，更优选约 185℃-约 280℃，更要优选约 190℃-约 260℃，最优选约 200℃-约 250℃ 的温度下。

5 在较低的温度下，本发明方法的去污聚合物具有固态无定形形式和固态结晶形式，无定形形式易溶解于水，作为去污聚合物是有用的，结晶形式不太溶解于水，因而作为去污聚合物是失活的。当无定形形式暴露于水分，例如潮湿环境时，无定形形式具有立即自发地转变为结晶形式的趋势。

10 即使在其高的熔融温度下，本发明的聚合物是相当粘稠的，难以从通常制备它们的反应容器中转移，人们发现在熔融的聚合物中加入某些降低结晶作用的稳定剂有助于降低它们的粘度。在聚合物中加入这种稳定剂有助于减缓聚合物向结晶形式的转变，并改善混合物在含水介质中的溶解性。这种稳定剂已在美国专利 5415807 中公开。

15 用于本发明方法的降低结晶作用的稳定剂包括磺酸盐型稳定剂，例如直链或支链烷基苯磺酸盐、石蜡磺酸盐和其它热稳定的烷基磺酸盐。优选的稳定剂是烷芳基或烷基磺酸盐，优选选自：

1) 烷芳基磺酸盐，其选自：

a) (R³)Ar-SO₃M;

20 b) (R¹)_nAr-SO₃M;

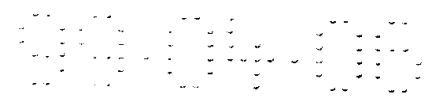
c) (R²)Ar(SO₃M)-O-(R²)Ar(SO₃M); 和

d) 它们的混合物

25 其中 Ar 是芳基，优选苯基；R³ 是约 C₅-C₁₈ 烷基，优选平均约 C₉-C₁₃；每个 R¹ 是约 C₁-C₄ 烷基；每个 R² 是约 C₁-C₁₈ 烷基，优选平均约 C₁₀-C₁₈；n 是 0-3，优选 1 或 2；而 M 是碱金属(例如钠或钾)或四烷基铵离子，优选钠；

30 2) 烷基磺酸盐，包括石蜡磺酸盐，和其它热稳定的烷基磺酸盐，例如具有约 4-约 20 个碳原子，优选约 8-约 18 个碳原子的烯烃磺酸盐和 β-烷氧基磺酸盐，其前提是烷基磺酸盐基本上没有在用于形成去污剂条件下能够参与酯化/酯基转移反应；和

3) 它们的混合物。



最优选的稳定剂是烷芳基磺酸盐，尤其是上述 1)a)和 b)的烷基苯磺酸盐。尤其优选的稳定剂包括，例如十二烷基苯磺酸钠、枯烯磺酸钠、甲苯磺酸钠、二甲苯磺酸钠和它们的混合物。当使用较高含量的稳定剂时，混合物优于单个组分以确保完全与聚合物成为整体，和降低稳定剂结晶的可能性。

为显著影响熔融聚合物的粘度，加入聚合物的稳定剂的质量优选为约 2%-约 25%，较优选约 3%-约 16%，更优选约 4%-约 12%，最优选约 5%-约 8%。

稳定剂可在制备聚合物的合适阶段加入去污聚合物中，或优选在它们的合成完成后加入熔融聚合物中。

美国专利 5182043 的第 7-10 栏中说明去污聚合物在加入含水洗衣溶液时必须基本上是无定形特征的。该所需的聚合物的无定形形式将自发地重排为结晶形式，它在含水洗衣溶液中作为去污聚合物是失活的。该专利说明迅速冷却热熔融聚合物和避免水分将保持该聚合物为无定形形式。尽管 '043 专利警告避免将聚合物与水接触，但对于工业规模的方法来说，实现聚合物这种迅速冷却的优选实践方式是用水骤冷熔融聚合物。

在水中骤冷熔融聚合物优选得到水溶性聚合物在水中的浓溶液。为迅速骤冷熔融聚合物，优选使用将熔融聚合物迅速分散在骤冷溶液中的方法。在骤冷溶液中的聚合物的迅速分散可通过当粘稠聚合物流入骤冷溶液时打碎粘稠聚合物的方法或/和在骤冷溶液中的强烈搅拌方法以迅速分散粘稠的聚合物而实现。优选使用高速剪切装置以有助于熔融聚合物的分散和它们随后的在骤冷溶液中的溶解。

聚合物在骤冷溶液中的溶解可采用间歇方法、半连续方法或连续方法。聚合物在骤冷溶液中的最大或最终浓度优选至多约 50%，更优选为约 25%-约 40%，优选约 30%-约 38%，最优选约 34%-约 37%。在加入聚合物之前，溶液还可含有任何降低结晶的稳定剂，另外，该稳定剂还可在加入聚合物之前或之后直接加入骤冷溶液中。

聚合物的分散和溶解最好在温水中进行，进入骤冷溶液的热聚合物在骤冷溶液中产生有助于溶解的温度梯度。对于溶解，至少局部发生溶解的溶液温度优选为约 10℃-约 70℃，更优选约 25℃-约 50℃，最优选约 30℃-约 40℃。

5 为了减少聚合物由无定形向结晶形式的转变，在加入熔融聚合物的过程中，骤冷溶液优选连续冷却以避免溶液持续变热。骤冷溶液的粘度随时间增加，但较低的温度延缓粘度增加的速率。骤冷溶液的平均温度优选保持在低于约 50℃，更优选约 10℃-约 40℃，最优选约 15℃-约 30℃。在聚合物溶解完成后优选进一步冷却骤冷溶液以进一步降低溶液温度至优选低于约 30℃，更优选低于约 20℃，最优选约 0℃-约 15℃。

10 本发明的骤冷溶液还含有烷基乙氧基醇非离子表面活性剂，它是烷基醇与环氧乙烷的缩合产物。该非离子表面活性剂的烷基部分是烷基链，它可以是直链或支链的，饱和或不饱和的，含有约 8-约 22 个碳原子，平均约 12-约 18 个碳原子。该非离子表面活性剂的烷基部分优选含有平均约 12-约 15 个碳原子，更优选约 16-约 18 个碳原子。该非离子表面活性剂的烷基部分优选是直链。用于本发明的典型非离子表面活性剂由天然脂肪和油来源，例如动物脂肪、猪油、椰子油、大豆油、棕榈硬脂精油、棕榈仁油等得到的脂肪醇制备。该烷基链的混合物就是指这种来源。该来源的所有脂肪部分都可以使用，或仅部分(或“一段”)脂肪部分具有所需的链长和饱和程度。不饱和部分可氢化以使得它们更加或完全饱和。

20 用于本文的术语“动物脂肪”是指如此得到的烷基部分，其中烷基混合物通常由具有如下近似分布的脂肪酸得到：约 2-4% 肉豆蔻酸、25-35% 棕榈酸、20-25% 硬脂酸、1-3% 棕榈烯酸、35-45% 油酸和 2-4% 亚油酸。具有类似烷基分布的其它来源，例如由棕榈硬脂精油和各种动物脂肪和猪油得到的物质也包括在术语“动物脂肪”中。动物脂肪还可硬化(即氢化)以转化全部或部分不饱和烷基部分为饱和烷基部分。

25 用于本文的术语“椰子油”是指由椰子油得到的烷基部分，其中烷基混合物通常由具有如下近似分布的脂肪酸得到：约 5-10% 辛酸、5-10% 己酸、45-55% 月桂酸、15-20% 肉豆蔻酸、5-10% 棕榈酸、1-3% 硬脂酸、5-10% 油酸和 1-3% 亚油酸。具有类似烷基分布的其它来源，例如由棕榈仁油和巴巴苏仁油得到的烷基部分也包括在术语“椰子油”中。

30 对于本发明的非离子表面活性剂，每摩尔表面活性剂乙氧基的摩尔数为平均约 10-约 100，优选约 25-约 80，更优选约 35-约 70，最优选约 40-约 60。



用于本发明的方法的非离子表面活性剂优选具有超过约 25℃，更优选约 40℃-约 75℃，最优选约 50℃-约 60℃的熔点。

5 如果非离子表面活性剂在熔融聚合物的温度下不开始分解，它可在用水骤冷之前与熔融聚合物混合。这有助于降低熔融聚合物粘度。这可减少或避免在熔融聚合物中加入降低结晶性的稳定剂以实现粘度下降。此外，优选在熔融聚合物加入骤冷水之前将非离子表面活性剂分散或/和溶解在骤冷水中。

10 由于非离子表面活性剂的存在，与不存在非离子表面活性剂的溶液相比，聚合物骤冷溶液在陈化时(在聚合物干燥之前)显示较慢的粘度增加速率。这是重要的，因为增加溶液粘度与增加聚合物结晶度成正相关，与聚合物去污性能成反相关。在聚合物干燥过程中，保持溶液的低粘度也很重要，因为通常希望在干燥装置中喷洒聚合物溶液小滴。随着溶液粘度增加，溶液的雾化和得到合适的颗粒尺寸和最佳干燥性能变得更难以控制。

15 以干基重量百分数表示，在聚合物骤冷溶液中非离子表面活性剂的数量为约 2%-约 20%，优选约 3%-约 12%，更优选约 4%-约 10%，最优选约 5%-约 8%。在相同的干基下，在骤冷溶液中非离子表面活性剂加上降低结晶性的稳定剂的数量为约 6%-约 30%，优选约 8%-约 20%，更优选约 10%-约 17%，最优选约 11%-约 14%。

20 为减少聚合物由无定形形式转变为结晶形式，聚合物保持在水溶液中的时间要保持最小，含水溶液的温度尽可能低。虽然如此，对于加工优选的聚合物，在干燥前聚合物在该骤冷溶液中可保持几天，而保持大于约 75%，优选大于约 90%，更优选大于约 95%的聚合物为无定形形式。

25 骤冷溶液通过提供去污聚合物颗粒的装置干燥，所述颗粒可容易地与含有洗涤剂的颗粒混合以得到颗粒洗衣产品。十分优选的干燥装置是喷雾干燥器，它以正常方式使用以得到去污聚合物的颗粒。得到的颗粒干燥至水分含量低于约 3%，优选低于约 2%，更优选 0%-约 1%。

30 干燥的颗粒优选通过大网筛(例如具有约 833 微米或稍大的孔)。过大的产品保留在大网筛上，将其收集并轻轻地粉碎，然后再循环至大网筛上。颗粒还优选通过小网筛(例如具有约 246 微米或稍小的孔)。通过

小网筛的细颗粒优选再循环至聚合物溶液以重新加工(例如在先前的物流或槽中或在随后的批量中)。

由本发明的方法制备的颗粒优选具有约 300g/l-约 850g/l, 更优选约 400g/l-约 800g/l, 最优选约 500g/l-约 700g/l 的堆积密度。

5 由本发明的方法制备的颗粒优选具有如下颗粒尺寸分布, 至少约 95% 的聚合物颗粒通过约 833 微米孔的筛子, 但至少约 90% 的颗粒保留在约 246 微米孔的筛子上, 更优选至少约 98% 通过约 833 微米孔的筛子, 但至少约 95% 保留在约 246 微米孔的筛子上。优选不超过约 1% 的颗粒通过约 75 微米孔的筛子。

10 得到的颗粒含有约 70%-约 94%, 优选约 82%-约 91%, 更优选约 85%-约 89% 的去污聚合物; 约 2%-约 20%, 优选约 3%-约 10%, 更优选约 5%-约 8% 的非离子表面活性剂; 0%-约 25%, 优选约 3%-约 14%, 更优选约 5%-约 10% 的降低结晶性的稳定剂和少于约 3%, 优选少于约 2%, 更优选 0%-约 1% 的水。颗粒优选约 6%-约 30%, 更优选约 15 8%-约 20%, 最优选约 10%-约 17%, 最优选约 11%-约 14% 的非离子表面活性剂加上该稳定剂。

附图 1 描绘了本发明的间歇方法。制备出的熔融去污聚合物批料 A, 放置在聚合物反应容器 11 中。在容器 11 中选择性地在熔融聚合物中加入稳定剂 C, 用混合器 23 均匀混合入聚合物中。

20 熔融聚合物 A 从容器 11 用泵 16 通过分散器 12, 分散器 12 将熔融聚合物切割成较小的片段, 并将熔融聚合物片段滴入盛在骤冷槽 13 的水 D 中。通过用混合器 22 剧烈搅拌将熔融聚合物迅速溶解在水中。如果表面活性剂在熔融聚合物温度是稳定的, 选择性地在容器 11 中在熔融聚合物 A 中加入非离子表面活性剂 B, 或在将熔融聚合物泵送至槽 13 之前加入骤冷槽 13 的水 D 中。在熔融聚合物加到骤冷槽 13 的过程中, 25 泵 17 通过热交换器 19 和返回骤冷槽 13 的打开的阀 20 连续循环含水聚合物溶液以保持槽 13 中的含水聚合物溶液的平均温度优选低于约 35℃。当将熔融聚合物从容器 11 泵送至骤冷槽 13 完成后, 持续溶液的循环和冷却直至它的温度优选低于约 20℃。当达到含水聚合物溶液的所需 30 温度时, 关闭阀 20, 打开阀 21, 使得含水聚合物溶液 E 流入贮槽 14 中。

含水聚合物溶液 E 由贮槽 14 用泵 18 输送至喷雾干燥器 15, 在其中从聚合物溶液中除去大部分水, 得到聚合物颗粒 F, 颗粒流出喷雾干

燥器 15, 进行筛分, 如果需要, 研磨过大的颗粒并贮存。细的颗粒可再循环。

附图 2 描绘了本发明的半连续方法。制备熔融去污聚合物 M, 放置在聚合物反应容器 31 中。在容器 31 中选择性地在熔融聚合物中加入稳定剂 P, 用混合器 41 均匀混合入聚合物中。

熔融聚合物 M 从容器 31 用泵 36 输送至管道罩高速剪切管道混合器 32 中, 在其中迅速分散为含水聚合物溶液。水 Q 也输送入管道混合器中。如果表面活性剂在熔融聚合物温度是稳定的, 选择性地在容器 31 中在熔融聚合物 M 中加入非离子表面活性剂 N 并使其分散, 或加入水流 Q 中, 因而与水 Q 一起输入高速剪切管道混合器中。从高速剪切管道混合器 32 中排出一部分含水聚合物溶液, 通过冷却溶液的热交换器 38 再循环至混合器。其余部分的含水聚合物溶液 R 流入热交换器 39 进行冷却, 并流入贮槽 34 中。这些溶液物流的优选温度与上述间歇方法中的相应溶液物流的温度相同。

含水聚合物溶液 R 由贮槽 34 用泵送至喷雾干燥器 35, 在其中从聚合物溶液中除去大部分水, 得到聚合物颗粒 S, 颗粒流出喷雾干燥器 35, 进行筛分, 如果需要, 研磨过大的颗粒并贮存。细的颗粒可再循环。

如下是本发明的方法的非限制性实施例。

实施例

根据美国专利 5415807 的实施例 V 中描述的配方和一般方法在反应容器中合成上述聚合物 L (只是 EG/PG 略有不同, 这需要改变乙二醇和丙二醇单体的数量)。由 2-(2-羟基乙氧基)-乙烷磺酸钠、对苯二甲酸二甲酯、5-磺基间苯二甲酸二甲酯、钠盐、乙二醇和丙二醇构成酯组合物。为改善最终聚合物的流动性和溶解性, 在聚合物熔融物中加入三种相等重量的稳定剂, 十二烷基苯磺酸钠、甲苯磺酸钠和枯烯磺酸钠。混合稳定剂的数量为聚合物重量的 6%。该 6% 的混合稳定剂代替美国专利 5415807 的实施例 V 中的 12% 线性十二烷基苯磺酸钠稳定剂。在合成结束时容器中聚合物/稳定剂熔融物的温度为约 200°C。

在 35°C 的温度下制备预先溶解在水中的烷基乙氧基醇非离子表面活性剂 (C_{12-15} , 每摩尔 50 个乙氧基) 的水的骤冷溶液。聚合物 L/稳定剂熔融物从容器中以熔融状态在搅拌下迅速流入骤冷溶液中, 在约 100 分钟内形成单相溶液。溶液的温度保持在 35°C。得到的水溶液含有按重量计

37%的聚合物/稳定剂，非离子表面活性剂以按聚合物/稳定剂混合物重量计6%的含量存在（约总溶液重量的2.2%）。

在聚合物溶解在含水骤冷溶液中后，将最终的溶解的聚合物溶液冷却至10℃，并保持在该温度下直至干燥冷却的含有非离子表面活性剂的溶液在干燥之前可以保持数日。冷却的溶解的聚合物溶液在喷雾干燥器中干燥以除去水，形成含有1%水分的最终颗粒去污聚合物组合物。通过筛分除去过大和尺寸过小的颗粒。留下的颗粒具有650g/l的堆积密度，99%通过833微米孔的筛子，98%保留在246微米孔的筛子上，少于1%通过75微米孔的筛子。颗粒适合于掺入洗涤剂配方中。

10 如下进行最终去污聚合物样品的去污性能试验。

在标准洗涤周期中用含有去污聚合物（以按洗涤剂配方的重量计0.1% - 1.0%的浓度）的洗涤剂洗涤溶液预处理若干类型的聚酯和聚酯/棉混合织物。这使得去污聚合物“停留”在织物表面。然后将已干燥、预处理的织物用5滴标准脂的/油/沾污（由内燃机的曲轴箱得到的“脏机油”），使污渍陈化至少4小时。随后在标准洗涤周期中用洗涤剂溶液（没有去污聚合物）洗涤脏织物并干燥。

保留在这些试验织物上的污渍与对照织物相比较，对照织物同样沾污和洗涤，但用没有去污聚合物的洗涤液预处理。用Hunter Mini-Scan分光光度计装置（Spectrophotometer unit），Model MS/S 4500L得到一组测量结果；在试验和对照织物上在污渍的中间区域采取L、a和b读数。以“清洁”（最初）、“脏”和“洗涤后”状况记录污布的三组L、a和b数据。数据记录为 L_c 、 a_c 和 b_c （清洁读数）； L_s 、 a_s 和 b_s （脏读数）；和 L_w 、 a_w 和 b_w （洗涤后的读数）。

25 分析和比较这些试验和对照织物的三组读数的颜色数据显示用去污聚合物处理的织物增强了去污性能。

尽管描述了本发明方法的具体实施方案，但对于本领域的技术人员显然可进行各种改变和改性，而不违背本发明的精神和范围。在所附的权利要求书中，打算覆盖在本发明的范围内的所有这种改变。

说明书附图

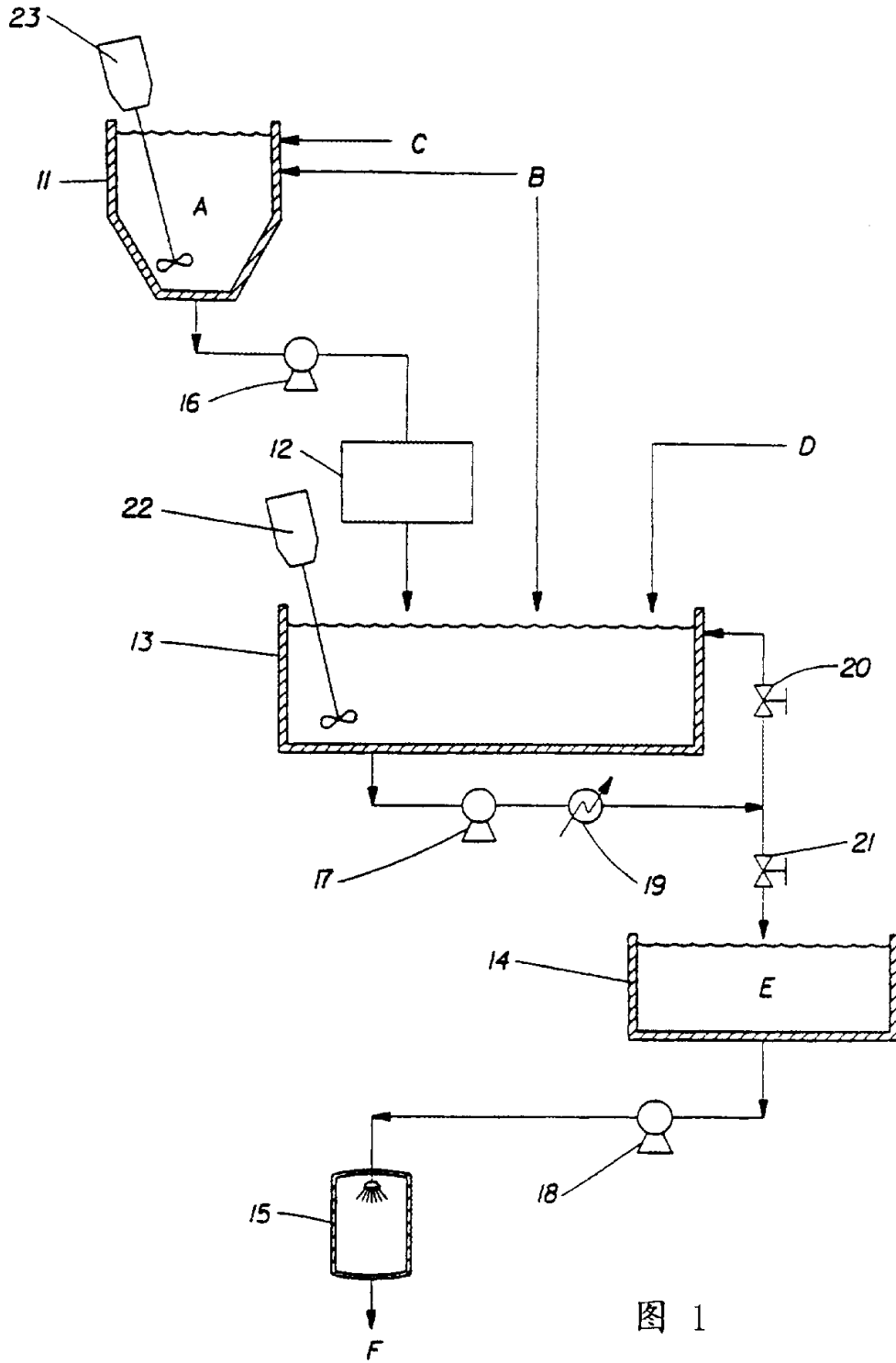


图 1

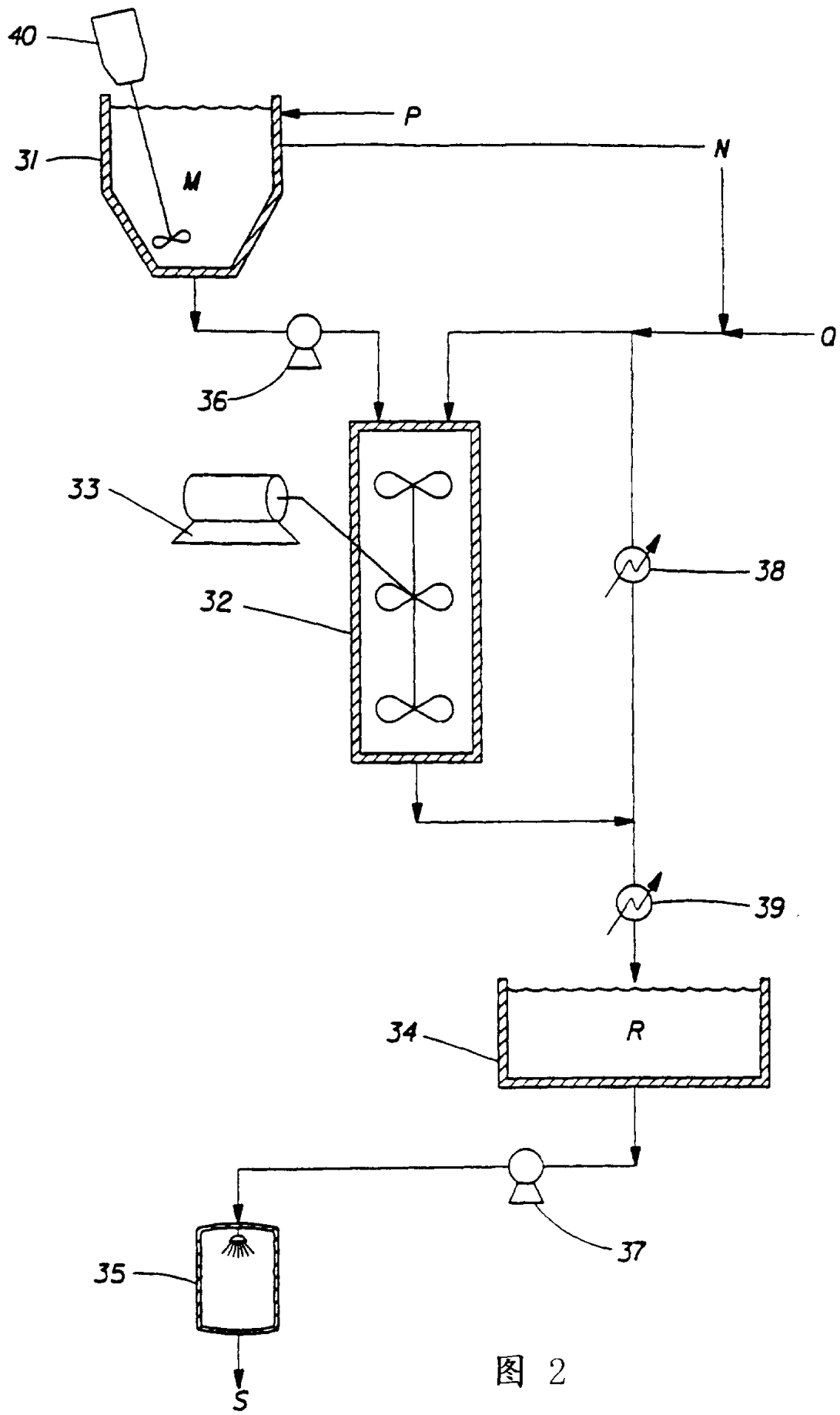


图 2