



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I637053 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：104108103

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 13 日

(51)Int. Cl. : C11D7/26 (2006.01)

C08G63/02 (2006.01)

C08G63/78 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/14 美國

61/953,239

(71)申請人：美商盧伯利索先進材料有限公司 (美國) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(US)

美國

(72)發明人：塔瑪瑞歇芙 克禮絲蘭 TAMARESELVY, KRISHNAN (US)；許 馮龍高登 HSU, FENG-LUNG GORDEN (US)；布里莫罕 史密塔 BRIJMOHAN, SMIITA (IN)；休斯特 法蘭西林 I SHUSTER, FRANCINE I. (US)；賴 約翰大原 LAI, JOHN TAYUAN (US)；馬勾 高拉夫 MAGO, GAURAV (IN)；周 雲平 ZHU, YUNPENG (US)；柯林斯 蘭帝 B COLLINS, RANDY B. (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

CN 101898837A

CN 101955266A

EP 0079165A2

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 108 頁

(54)名稱

聚合物、製備其聚合物溶液之方法及從溶液中鉗合金屬離子之方法

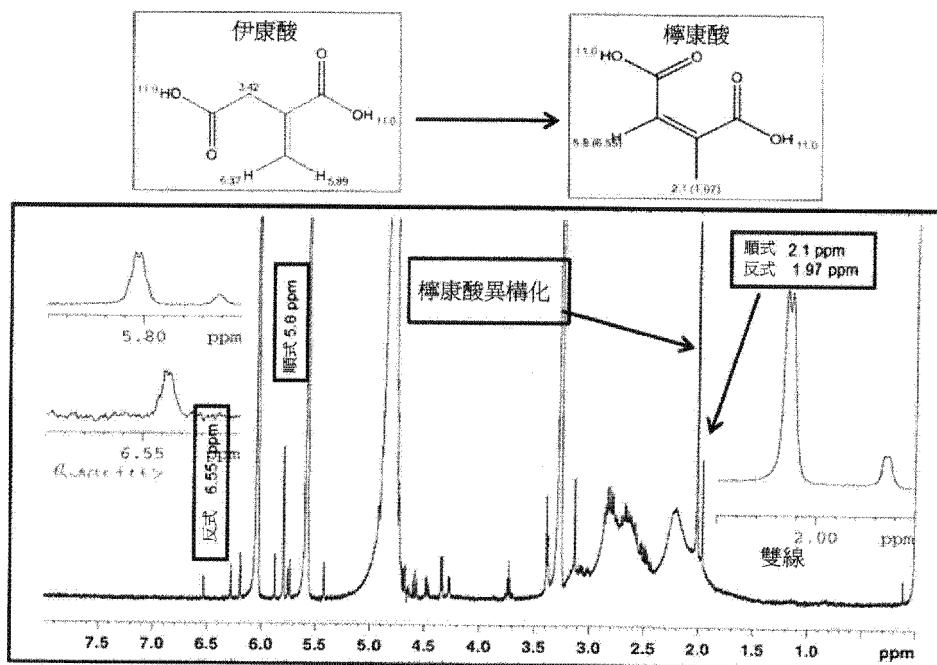
POLYMERS, PROCESS FOR PREPARING POLYMER SOLUTION THEREOF, AND PROCESS OF CHELATING METAL IONS FROM SOLUTION

(57)摘要

本發明揭示的技術關於衍生自無反應性較低的三取代乙烯基單體(例如檸康酸或中康酸)之伊康酸之經酯化及/或含醚聚合物，其可作為如個人及家庭護理市場中例如清潔劑應用的洗滌劑。

The disclosed technology relates to esterified and/or ether containing polymers derived from itaconic acid that are free of the less reactive tri-substituted vinyl monomers (e.g., citraconic acid or mesaconic acid) that may be used, for example, as builders in detergent applications, such as in the personal and home care market.

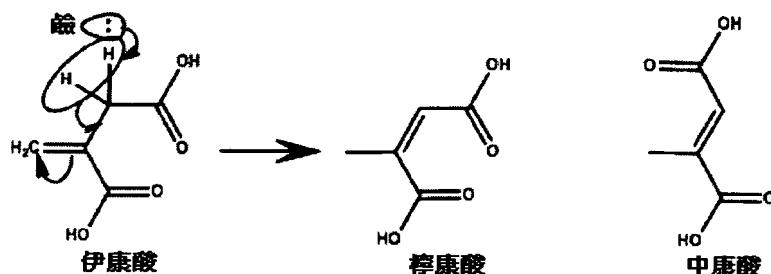
指定代表圖：



第 1 圖

【0004】提供製造伊康酸(IA)同元聚合物之方法的先行技藝中有多件方法專利。先行技藝的共通點之一為在該方法使用中和。例如美國專利第 5,223,592 號報告製備伊康酸之重要態樣為在進行聚合反應之前，將伊康酸型單體完全中和。完全中和經確認為每莫耳伊康酸為 2 莫耳鹼中和劑。類似地，美國專利第 5,336,744 號揭示一種使用 5 至 50% 之中和連同多價金屬離子及引發劑之方法。另一件美國專利，University of New Hampshire 之美國專利第 7,910,676 號，教示一種使用部分中和程度 (25-75%) 及引發劑製造高分子量聚合物之方法。根據以上的參考資料，該伊康酸聚合方法涉及中和步驟而導致二取代伊康酸所衍生的單體重組成為反應性較低的三取代乙烯基單體(例如以下式 I 所示的檸康酸或中康酸所衍生的單體)。此產生三取代單體的異構化生成具有未反應殘基之聚合物，結果造成鉗合效率降低。

式 I



【0005】相反地，伊康酸在酸性介質中聚合不利於伊康酸重組成為反應性較低的檸康酸。Marvel 等人之“Polymerization of itaconic acid and some of its derivatives”, Journal of Organic Chemistry, (1959), 24, 599，及 Grespos 等人之“Polymerization of Itaconic Acid

In Aqueous Solution: Structure Of The Polymer And Polymerization Kinetics At 25°C Studied By Carbon-13 NMR", Makromolekulare Chemie, Rapid Communications (1984), 5(9), 489-494, 報告在酸性介質中聚合伊康酸。然而，這些方法有如轉化率不良的缺點，及聚合時間長與腐蝕性的問題。類似地，WO 2001/21677 號專利 揭述一種伊康酸聚合方法，其包含自由基產生劑(過硫酸鹽)及含磷還原劑而產生具有不欲的磷成分之產物。

【0006】美國專利第 4,485,223 號教示一種「基本上均質」的(甲基)丙烯酸/伊康酸共聚合物。'223 號專利教示的方法教示後中和步驟，及 80 至 120°C 之範圍的製程溫度，以及 5 至 20 莫耳百分比之引發劑量。'223 號專利方法之聚合步驟所需的引發劑含量生成腐蝕性共聚合物溶液($\text{pH} < 1$)，由難以規模放大的處理觀點來看，其有重大的安全顧慮。此外，用於'223 號專利所教示的聚合之高引發劑含量產生具有強烈的硫惡臭味之暗色共聚合物，其不適合用於個人護理或家庭護理市場。用於'223 號專利方法之高溫造成引發劑快速分解而生成氧化及/或硫化伊康酸雜質，且生成劣質產物。

【0007】現在需要純度改良且無三取代乙稀基單體雜質之伊康酸聚合物及共聚合物，以及製備其之方法，而提供改良的鉗合力及疏水性分散液。

【發明內容】

【0008】因此，本發明揭示的技術藉由提供衍生自實質上純伊康酸，且無三取代乙稀基單體雜質之聚合物、

共聚合物、及/或三聚聚物，而解決離子結合力不足的問題，因此適合個人護理及家庭護理應用。

【0009】此外現已發現，無三取代乙烯基單體雜質之經酯化之伊康酸聚合物及共聚合物提供改良的粒子分散性(例如在如洗衣劑及洗碗劑之清潔劑應中)，以及較相同聚合物之未酯化版本為改良的黏度線形。

【0010】一具體實施例提供一種包含衍生自伊康酸的單體單元之經酯化之聚合物組成物。較佳為該聚合物無三取代乙烯基單體，如檸康酸及/或中康酸異構物。

【0011】該經酯化之聚合物組成物可進一步包含共單體單元。合適的共單體單元可為衍生自例如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸(AMPSTM，Lubrizol Corporation 之註冊商標)、苯乙烯磺酸鈉、或其鹽及/或組合者。較佳為衍生自伊康酸的單體單元為大於50 莫耳百分比之量，例如 60 至 70 或 80 莫耳百分比之間，及該共單體單元為小於 50 莫耳百分比之量，如 15 或 20 至 30 或 40 莫耳百分比之間。在一具體實施例中，該聚合物組成物可包括約 90 至約 99.9 莫耳百分比之衍生自伊康酸及(甲基)丙烯酸的單體單元、及約 0.1 至約 10 莫耳百分比之衍生自 AMPS 及/或苯乙烯磺酸鈉的單體單元。

【0012】該經酯化之聚合物或共聚合物可有約 0.1 至約 60% 被酯化。

【0013】該經酯化之聚合物組成物較佳為具有約 500 至 100,000 之間的數量平均分子量(M_n)，且被包括於包

含該聚合物組成物及水之水性聚合物溶液中。當在聚合物溶液中時，該溶液較佳為 pH 大於 1.8，且為透明或實質上透明。

【0014】在又一態樣中，本發明揭示的技術提供一種伊康酸聚合物或共聚合物之經酯化之聚合物溶液。該聚合物溶液按存在於溶液中的聚合物總重量計可含有小於 0.5% w/w 之未反應單體，且較佳為特徵可為 pH 大於 1.8。

【0015】在一態樣中，本發明揭示的技術提供一種製備任何前述請求項之伊康酸聚合物的聚合物溶液之方法，其包含：在水性介質中製備伊康酸之單體溶液，及在按該單體總量計為約 0.01 至約 5 莫耳百分比之聚合引發劑存在下，在高於約 60°C 之聚合溫度進行聚合。

【0016】在另一態樣中，本發明揭示的技術提供一種製備伊康酸聚合物或共聚合物之方法。該方法的步驟可包括在含至少一種醇之水性介質中，製備大於約 25 莫耳百分比之伊康酸、與小於約 75 莫耳百分比之共單體組成物(包含丙烯酸、甲基丙烯酸、及 AMPS 及/或苯乙烯磺酸鈉、或其混合物)的單體溶液，其中將該共單體組成物在按該單體總量計為約 0.01 至約 5 莫耳百分比之聚合引發劑存在下，在高於 100°C 之聚合溫度，經過約 2 至 12、或 14、或 16 小時之時間加入該伊康酸單體。該共單體組成物及至少一半的該引發劑在全部時間可分別及基本上連續加入該介質之溶液中的伊康酸單體。

【0017】在一具體實施例中，將該伊康酸單體、及約 0.5 至約 10 重量百分比、或約 2 至約 25 重量百分比之引發劑溶於該介質，且將其餘引發劑隨時間經過而引入。

【0018】在一具體實施例中，該引發劑為氧化還原系統。在一較佳具體實施例中，該氧化還原系統含有過硫酸鈉氧化劑、及包括 2-羥基-2-亞磺醯乙酸之二鈉鹽與亞硫酸鈉的混合物之還原劑。在另一具體實施例中，該引發劑為過硫酸鈉氧化劑與過三甲基乙酸第三丁酯氧化劑、及包含 2-羥基-2-亞磺醯乙酸之二鈉鹽與亞硫酸鈉的混合物之還原劑之氧化還原系統。

【0019】在一些具體實施例中，該方法的額外步驟可包括將單體溶液以按存在於單體溶液中的全部單體之總酸基計為小於 5 莫耳百分比之中和劑進行前中和 (pre-neutralizing)。在一些具體實施例中，該中和劑為羧酸官能基小於 25 莫耳百分比之鹼。

【0020】該方法的步驟可進一步包括將生成聚合物溶液以按聚合物溶液中的酸基計為至多 120% 之中和劑進行後中和 (post-neutralizing)。

【0021】在另一具體實施例中，該方法的額外步驟可包括藉由 (i) 將聚合物以無機鹼粒化，或 (ii) 將經前中和之聚合物溶液噴灑乾燥，而將聚合物溶液轉化成為粉末。

【0022】本發明揭示的技術之一額外態樣為一種洗碗劑，其包含經酯化之聚合物或共聚合物、或含經酯化之伊康酸聚合物或共聚合物之聚合物溶液。類似地，本發明揭示的技術提供一種洗衣劑及硬表面淨化劑，其包含伊康酸聚合物或共聚合物、或含該伊康酸聚合物或共聚合物之聚合物溶液。該洗碗劑可為凝膠、液體、粉末、條體、糊體、硬或軟壓縮單層片劑、硬或軟壓縮多層片

劑、單相單劑量清潔劑、多相單劑量、或單位劑量之形式。該洗衣劑可為凝膠、液體、粉末、條體、糊體、硬或軟壓縮單層錠、硬或軟壓縮多層錠、單相單劑量清潔劑、多相單劑量、或單位劑量之形式。

【0023】在一具體實施例中，該聚合物組成物及/或聚合物溶液可被用於藉由對化妝、醫藥、或工業可接受組成物提供該聚合物組成物或聚合物調配物，而鉗合離子之方法。

【0024】在又一具體實施例中，本發明技術提供一種提供工業水處理及/或工業水純化之方法，其包含依工業水處理及/或工業水純化之需求，將包含上述伊康酸聚合物之沉積控制劑加入水溶液。在此具體實施例中，該方法可包括將該伊康酸聚合物摻合其他已知的防垢劑及/或分散劑，其包含膦酸鹽、聚順丁烯二酸及/或聚丙烯酸同元或共聚合物；及/或腐蝕抑制劑，其包含甲苯基三唑、聚磷酸鹽、膦酸鹽、與鉬酸鹽。

【0025】在又一具體實施例中，本發明技術提供一種在鑽井操作及/或漿料運輸應用中修改流變性之方法，其包含將伊康酸聚合物加入鑽泥或漿料，及以該鑽泥或漿料操作鑽頭。在此具體實施例中，該方法可包括將伊康酸聚合物摻合其他已知的防垢劑及/或分散劑，其包含膦酸鹽、聚順丁烯二酸及/或聚丙烯酸同元或共聚合物；及/或腐蝕抑制劑，其包含甲苯基三唑、聚磷酸鹽、膦酸鹽、與鉬酸鹽。

【圖式簡單說明】

【0026】第 1 圖：比較性樣品 I 之 ^1H NMR

【0027】第 2 圖：比較性樣品 II 之 ^1H NMR

【0028】第 3 圖：樣品 5 之 ^1H NMR

【實施方式】

【0029】以下藉非限制例證說明各較佳特徵及具體實施例。

● 【0030】本發明之第一態樣為一種均質或實質上均質聚合物。在此使用的術語聚合物可包括任何型式的聚合物，例如無規或嵌段共聚合物、三共聚合物、或含有超過二種單體之其他聚合物（「改良聚合物」）。該改良聚合物可對個人護理、家庭護理、保健、及工業與機構（I&I）應用提供改良的洗滌劑效率。該改良聚合物可由伊康酸所衍生的單體所組成，或者由以下所組成、基本上由以下所組成、或包含以下：伊康酸所衍生的單體及丙烯酸、甲基丙烯酸、或 2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸（AMPS）及/或苯乙烯磺酸鈉所衍生的共單體、或其他的含羧酸共單體（如順丁烯二酸與反丁烯二酸）。

● 【0031】在此使用的術語（甲基）丙烯酸係指丙烯酸與甲基丙烯酸。此外應了解，當關於聚合物、共聚合物及/或三共聚合物而討論伊康酸、（甲基）丙烯酸、及 AMPS 與苯乙烯磺酸鈉時，指稱的酸形式包含由其衍生的單體單元。因此應了解，例如伊康酸與丙烯酸的聚合物為包含衍生自伊康酸的單體單元、及衍生自丙烯酸的單體單元。

【0032】伊康酸為非毒性且可衍生自再生來源之有機化合物。伊康酸可藉由將檸檬酸蒸餾，或者使用土麴菌(*Aspergillus terreus*)將碳水化合物(如葡萄糖)發酵而獲得。伊康酸可稱為亞甲基琥珀酸或2-亞甲基丁二酸。伊康酸可由式 $C_5H_6O_4$ 或由式 $CH_2=C(COOH)CH_2COOH$ 表示。

【0033】該改良聚合物可為其中聚合物主幹包含衍生自伊康酸、或其酐、酯、或鹽(概括稱為伊康酸)的結構單元之同元聚合物。該改良聚合物亦可為其中聚合物主幹包含衍生自伊康酸、或其酐、酯、或鹽，及(甲基)丙烯酸、與其酐、酯與鹽至少之一、AMPS、及/或苯乙烯磺酸鈉及其鹽(概括稱為(甲基)丙烯酸與AMPS)的結構單元之共聚合物或三共聚合物。

【0034】(甲基)丙烯酸與AMPS之鹽可與伊康酸之鹽相同，即鈉、鉀或銨鹽，及烷化銨鹽(如三乙銨鹽)與烷化羥基銨鹽(如三乙醇銨鹽)等。

【0035】該改良聚合物可含有衍生自伊康酸的單體單元。較佳為該改良聚合物可含有大於約25莫耳百分比、50莫耳百分比、60莫耳百分比、或大於70莫耳百分比之衍生自伊康酸的單體單元。在一些具體實施例中，該改良聚合物可含有約30莫耳百分比至約60莫耳百分比、或35、50、60莫耳百分比至約70或80莫耳百分比之衍生自伊康酸的單體單元。在特定情況，該衍生自伊康酸的單體單元可為約1至約99莫耳百分比、或約5至約95莫耳百分比、或甚至約10至約90莫耳百分比，及

在一些情況為約 20 至約 80 莫耳百分比。在特定情況，約 0.1 至約 15 或 20 莫耳百分比、或約 0.5 或 1.0 至約 2.5 或 5 或 10 莫耳百分比之伊康酸所衍生的單體單元可被 AMPS 所衍生的單體單元取代。

【0036】該改良聚合物可視情況含有衍生自(甲基)丙烯酸或其他含羧酸共單體(如順丁烯二酸與反丁烯二酸)的共單體單元。衍生自(甲基)丙烯酸或其他含羧酸共單體(如順丁烯二酸與反丁烯二酸)的共單體單元之量可為該共聚合物及/或三共聚合物之至多約 75 莫耳百分比、50 莫耳百分比、或至多約 30 或 40 莫耳百分比。在特定情況，該衍生自(甲基)丙烯酸的共單體單元可為該共聚合物或三共聚合物組成物之約 15 或 20 或 25 莫耳百分比至約 30 或 40 或 50 莫耳百分比。在特定情況，約 0.1 至約 15 或 20 莫耳百分比、或約 0.5 或 1.0 至約 2.5 或 5 或 10 莫耳百分比之(甲基)丙烯酸所衍生的共單體單元可被 AMPS 所衍生的共單體單元取代。

【0037】該衍生自(甲基)丙烯酸或其他含羧酸共單體(如順丁烯二酸與反丁烯二酸)的共單體單元可為酯形式，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯等。代表性酯單體包括但不限於(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲

基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、與(甲基)丙烯酸蘿酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、聚乙氧化甲基丙烯酸月桂酯(LEM)、聚乙氧化甲基丙烯酸鯨蠟硬脂酯(CEM)、聚乙氧化甲基丙烯酸蘿酯(CSEM)、聚乙氧化甲基丙烯酸硬脂酯、聚乙氧化甲基丙烯酸花生酯、聚乙氧化甲基丙烯酸蘿酯(BEM)、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯，其得自德國 Darmstadt 之 Evonik Röhm GmbH 的產品名稱 Visiomer® MPEG 750 MA W、MPEG 1005 MA W、MPEG 2005 MA W、與 MPEG 5005 MA W；賓州 Ambler 之 GEO Specialty Chemicals 的 Bisomer® MPEG 350 MA 與 MPEG 550 MA；Blemmer® PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000、及其混合物。該共單體之酯形式可為該共聚合物及/或三共聚合物之大約至多 3 莫耳百分比、或至多 5 莫耳百分比、或至多 10 莫耳百分比、及甚至至多 20 莫耳百分比，如 0.01 至 10 或 20 莫耳百分比、或約 0.1 至約 5 莫耳百分比、或甚至約 1 至約 3 莫耳百分比。

【0038】該改良聚合物亦可視情況含有衍生自 AMPS 及/或苯乙烯磺酸鈉的共單體。該衍生自 AMPS 及/或苯乙烯磺酸鈉的共單體之量可為該共聚合物及/或三共聚合物之至多約 75 莫耳百分比、50 莫耳百分比、或至多約 30 或 40 莫耳百分比。在特定情況，該衍生自 AMPS 及/或苯乙烯磺酸鈉的共單體單元可為該共聚合物或三共聚合物組成物之約 15 或 20 或 25 莫耳百分比至約 30

或 40 或 50 莫耳百分比。在一些情況，該 AMPS 及/或苯乙烯磺酸鈉共單體單元可取代一部分的伊康酸單體、(甲基)丙烯酸單體、或其組合。該 AMPS 及/或苯乙烯磺酸鈉所衍生的單體可取代約 0.1 至約 20 莫耳百分比、或約 0.5 至約 10 或 15 莫耳百分比、或約 1 至約 2.5 或 5 莫耳百分比之伊康酸單體、(甲基)丙烯酸單體、或其組合，在此情形，其他的共單體為該共聚合物及/或三共聚合物之約 80 或 85 至約 99.9 莫耳百分比、或約 90 或 95 至約 99.5 莫耳百分比、或約 97.5 至約 99 莫耳百分比之範圍。

【0039】醚亦可被包括於該改良聚合物作為共單體單元。在一具體實施例中，該改良聚合物可包括衍生自烯丙醚的共單體單元，例如烯丙基丁醚、烯丙基烯烴醚、及/或烷氧化烯丙醚。在另一具體實施例中，該改良聚合物可包括衍生自二烷基醚的共單體單元，例如正丁醚等。代表性醚單體為烯丙基丁醚、烯丙基乙醇、與烯丙基 PEG-PPG 醚類(烷氧化烯丙醚)。市售烯丙基 PEG-PPG 醚類之實例為由 Clariant Corporation 銷售的商標名 Emulsogen® R109、R208、R307、RAL109、RAL208、與 RAL307；由 Bimax, Inc. 銷售的 BX-AA-E5P5；及其組合。EMULSOGEN® R109 為實驗式為 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化 1,4-丁二醇乙烯醚；Emulsogen® R208 為實驗式為 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化 1,4-丁二醇乙烯醚；Emulsogen® R307 為實驗式為 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙

氧化 1,4-丁二醇乙稀醚；Emulsogen® RAL109 為實驗式為 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化乙稀丙醚；Emulsogen® RAL208 為實驗式為 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化乙稀丙醚；Emulsogen® RAL307 為實驗式為 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化乙稀丙醚；及 BX-AA-E5P5 為實驗式為 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化乙稀丙醚。烯丙醚單體之其他實例為由 Rhodia 市售的 1-烯丙氧基-2-羥基丙基磺酸鈉，及由日本 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 市售的含硫酸鈉側鏈之烷基聚氧化乙二醇之烯丙醚(HITENOL KH-10)。衍生自醚的共單體單元之量可為該共聚合物及/或三共聚合物之大約至多 3 莫耳百分比、或至多 5 莫耳百分比、或至多 10 莫耳百分比、及甚至至多 20 莫耳百分比，如 0.01 至 10 或 20 莫耳百分比、或約 0.1 至約 5 莫耳百分比、或甚至約 1 至約 3 莫耳百分比。

【0040】該改良聚合物無、或實質上無伊康酸之三取代乙稀基單體異構物的部分，如檸康酸與中康酸。「實質上無三取代乙稀基單體異構物的部分」表示存在於該改良聚合物中的異構物部分之量不足以影響該改良聚合物之功效，例如按該改良聚合物中的單體單元數量計為小於 0.5 莫耳百分比、或 0.1 莫耳百分比、或小於 0.05 莫耳百分比、或小於 0.01 莫耳百分比。

【0041】此外，該改良聚合物溶液包括按存在於該溶液中的聚合物總重量計為小於 0.5% w/w、或小於 0.25% w/w 之未反應單體與共單體，或無或實質上無未反應單體與共單體。「實質上無未反應單體」再度表示存在於該改良聚合物溶液中的未反應單體之量不足以影響該溶液之功效，例如按該溶液中的改良聚合物重量計為小於 0.5 莫耳百分比、或 0.1% w/w、或小於 0.05% w/w、或小於 0.01% w/w、或小於 0.001% w/w，或者小於 2.5 或 2.0 重量百分比、或小於 0.5 重量百分比、或小於 0.1 重量百分比。

【0042】該改良聚合物可具有約 500 至 100,000，較佳為約 1,000 至 50,000，更佳為約 2,500 至約 25,000 之數量平均分子量(M_n)。在一些具體實施例中，該改良聚合物之 M_n 可為約 500 至約 10,000、或 1,000 至約 5,000。同樣地，該改良聚合物可具有約 1 至 20，更佳為 1 至 10，或 1 至 5 或 8 之聚合度分佈性。

【0043】該改良聚合物可藉由聚合伊康酸本身，或主要量伊康酸單體及(甲基)丙烯酸共單體、AMPS 共單體或其組合至少之一而製備。該聚合方法可提供均質、實質上均質、無規或嵌段聚合物及共聚合物。

【0044】嵌段共聚合物在所屬技術領域定義為衍生自二種或以上的不同單體之聚合物，其中同一單體之多重序列或嵌段與不同單體嵌段串接交錯。嵌段共聚合物可含有二種嵌段(二嵌段)、三種嵌段(三嵌段)、或超過三種嵌段(多嵌段)。嵌段共聚合物可為沿聚合物主幹以規律

的交錯間隔具有二種或以上的不同單體之交錯共聚合物。亦有其中二種或以上的單體以規律的重複順序排列之週期共聚合物，及其中二種或以上的不同單體之序列按統計規則重複之統計共聚合物。較佳為依照本發明方法所製造的嵌段共聚合物為交錯多嵌段共聚合物。

【0045】在本發明之一態樣中，本發明之改良聚合物可藉上述單體混合物之自由基聚合合成。該聚合物可經由聚合物技術領域熟知的溶液、分散、沉澱、整體、或乳化(或反乳化)聚合技術製備。

【0046】在一態樣中，本發明之聚合物在水性介質中藉溶液聚合製備。水性介質表示如水與醇之溶劑。

【0047】該聚合可在各種溶劑中進行，如醇、醚、酯、芳香族溶劑、二醇、二醇醚、及二醇酯，其在此均視為水性介質。較佳溶劑包括乙醇、異丙醇、第三丁醇、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、甲乙酮、與二氯甲烷。這些溶液亦可結合烴溶劑使用，如己烷、環己烷、礦油精等。一較佳水性介質為水。一更佳溶劑為異丙醇與水混合物。異丙醇為另一較佳的水性介質。

【0048】該聚合方法係在水性介質中，在聚合引發劑存在下，及在比先行技藝所教示為低的溫度完成。通常將(甲基)丙烯酸、AMPS、其組合、及引發劑，與伊康酸分別加入，但是亦可隨伊康酸同時加入。丙烯酸、甲基丙烯酸、及AMPS基本上以與伊康酸相同的方式共聚合，因此在該方法中可交換或混合，而對於特定AMPS或(甲基)丙烯酸/伊康酸莫耳比的共聚合物產生分子量基本上相同及金屬離子結合特徵改良的產物。

【0049】該方法可包括前中和步驟，其中將聚合溶液之 pH 以中和劑(即鈉、鉀、或銨與烷化銨(如三乙銨)、及烷化羥基銨(如三乙醇銨)等之來源)中和成為 pH 大於約 1.8、或大於約 2 或 3。pH 越接近中性(即 7)，則聚合物溶液之腐蝕性越小。然而，中和量越大，則伊康酸越易異構化。因此，將中和劑以適合達到 pH 大於 1.8 但小於伊康酸異構化之臨界值之量加入。通常在前中和步驟期間可將中和劑以中和來自伊康酸單體的羧酸基之不超過 20 莫耳百分比之劑量加入。較佳為在前中和步驟期間可將中和劑以中和來自全部單體的全部羧酸基之不超過 20 莫耳百分比、15 莫耳百分比、或 10 莫耳百分比，更佳為不超過 5 莫耳百分比之劑量加入。在一些具體實施例中，在前中和步驟期間可將中和劑以中和來自全部單體的羧酸基之約 0.01 至約 20 莫耳百分比，更佳為來自全部單體的羧酸基之約 0.1 至約 15 莫耳百分比、或約 0.5 至約 10 莫耳百分比、或甚至 1 至約 5 莫耳百分比之劑量加入。

【0050】該方法亦可包括後中和步驟，其中將最終產物之 pH 以中和劑中和。後中和可使聚合物更鹼而可將其用於高 pH 應用。在後中和步驟期間可添加完全中和聚合物所需的中和劑之至多約 120 莫耳百分比、或至多約 100 莫耳百分比之量。在另一具體實施例中可添加約 60 至約 100 莫耳百分比、或約 65 至 70 或 75 至約 85 或 90 或 95 莫耳百分比之中和劑。

【0051】該中和劑可為鹼金屬鹼、銨、及/或胺鹼。適合用於中和之鹼金屬鹼包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、與氫氧化鋰，而合適的銨與胺鹼包括氨、氫氧化銨、各烷基具有1至5個碳原子之單、二與三烷基胺、吡啶、嗎啉、與二甲基吡啶。該中和劑亦可為具有羧酸官能基之鹼，雖然較佳為此中和劑具有小於25莫耳百分比之羧酸官能基。具有羧酸官能基之中和劑的實例包括但不限於胺基酸、肽、多肽、及其衍生物。該胺基酸可選自例如丙胺酸、精胺酸、天冬醯胺酸、天冬胺酸、半胱胺酸、麩醯胺酸、麩胺酸、甘胺酸、異白胺酸、白胺酸、離胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、脯胺酸、絲胺酸、蘇胺酸、色胺酸、酪胺酸、與纈胺酸。

【0052】任何水溶性自由基引發劑均可作為此方法之聚合引發劑。合適的引發劑包括過硫酸鹽，如過硫酸鈉與鉀，以及氧化還原系統。

【0053】其他的引發劑包括過氧及/或偶氮型引發劑，如過氧化氫、過氧化苯甲醯基、過氧化乙醯基、與過氧化月桂醯基、過氧2-甲基丙酸第三丁酯(*t*-butyl peroxy pivalate)、過氧化第三丁基異丙苯基及/或氫過氧化異丙苯、過氧化二第三丁基及/或氫過氧化第三丁基、過氧二碳酸乙酯己酯、過氧二碳酸二異丙酯、4-(第三丁基過氧基過氧基-羰基)-3-己基-6-7-(第三丁基過氧基羰基)庚基-1-環己烯(4-TBPCH)、過氧新癸酸第三丁酯，及由賓州費城之Elf Atochem North America, Inc.以商標名Lupersol、Luperco、Lucidol、與Luperox銷售的其他有

機過氧化物；有機過氧酸，如過乙酸；及油與水溶性自由基產生劑，如偶氮雙-二甲基戊腈、2,2'-偶氮雙異丁腈、偶氮雙-甲基丁腈，且亦可將由德拉瓦州 Wilmington 之 DuPont 以商標名 VAZO、及由維吉尼亞州 Richmond 之 WAKO Pure Chemical Industries 以商標名 V-40 至 V501 銷售者等、及其混合物結合水溶性引發劑使用。較佳的油溶性引發劑為過氧苯甲酸第三丁酯、過氧化二第三丁基、過氧化第三丁基異丙苯基、過氧 2-甲基丙酸第三丁酯、過氧化月桂醯基、氫過氧化異丙苯、過氧二碳酸乙酯己酯、過氧二碳酸二異丙酯、4-(第三丁基過氧基過氧基-羰基)-3-己基-6-7-(第三丁基過氧基羰基)庚基-1-環己烯、氫過氧化異丙苯、與過氧新癸酸第三丁酯、氫過氧化第三丁基、過氧化苯甲醯基、及其組合。

【0054】適合該氧化還原系統之還原劑包括硫化合物，例如羥基甲磺酸之鈉鹽、及 2-羥基-2-亞磺醯乙酸之二鈉鹽與亞硫酸鈉的混合物、Brüggolit™ FF6 與 FF7(Brüggemann 之註冊商標)、亞硫酸鈉、二亞硫酸鈉、硫代硫酸鈉、及丙酮-二亞硫酸鹽加成物。典型氧化還原系統可包括、基本上由其所組成、或由其所組成例如過硫酸鈉型氧化劑與二亞硫酸鈉型還原劑，如 Brüggolit™ FF6。在一具體實施例中，該反應產物無金屬促進劑，如銅等。

【0055】該聚合引發劑之量按單體總量計應為小於約 5 莫耳百分比，如按單體總量計為約 0.005 或 0.001 至約 1 或 5 莫耳百分比、或 0.01 至約 4.95 莫耳百分比、及甚

至約 0.1 或 1 至約 4.9 莫耳百分比。全部或至少一半的引發劑可與伊康酸單體分別加入。在一具體實施例中，該引發劑可在全部聚合期間基本上連續加入。該引發劑亦可在聚合期間之各時間以不連續量加入。較佳為將約 0.5 至 25 或 50 重量百分比之引發劑裝載連同伊康酸溶於水性介質，然後將其餘引發劑(即 50 或 75 至 99.5 重量百分比)，較佳為成為水溶液，在聚合期間或隨(甲基)丙烯酸及/或 AMPS 單體引入。該引發劑在水性添加液中的濃度通常為約 0.5 至 10 重量百分比。

【0056】該改良聚合物可藉由將共單體在添加劑(即共單體以外的材料)存在下反應而製備。在一具體實施例中，在共單體反應期間所包括的添加劑可包括例如衍生自澱粉或醇者，如多羥基醇或聚乙醇。合適的澱粉可包括例如衍生自玉米及習知的玉米混雜體者，如糯玉米與高直鏈澱粉(大於 40% 直鏈澱粉)玉米，以及其他澱粉，如馬鈴薯、樹薯、小麥、稻米、豌豆、西米、燕麥、大麥、黑麥、與莧菜，包括習知的混雜材料或基因改造材料。多羥基醇可包括例如含 1 至 24 個碳原子及超過 1 個羥基之多元醇，例如醣醇、1,2,3-丙三醇(甘油)、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、丁二醇、丁四醇、季戊四醇、新戊二醇、蘇糖醇、木糖醇、山梨糖醇、庚七醇、麥芽糖醇、麥芽三糖醇、與麥芽四糖醇。合適的聚乙醇為數量平均分子量("M_n")小於 100,000、或 M_n 小於 50,000、或甚至 M_n 小於 10,000 者，如 M_n 為 1,000 至 10,000。澱粉或醇之量可為該共聚合物及/或三共聚合

物之大約至多 3 莫耳百分比或至多 5 莫耳百分比、或至多 10 莫耳百分比或 20 莫耳百分比，如 0.001 至 10 或 20 莫耳百分比、或約 0.01 至約 5 莫耳百分比、或甚至約 0.1 或 1 至約 3 莫耳百分比。

【0057】其可使用漂白劑改良該聚合物混合物的顏色。漂白劑可包括例如過氧化氫、其衍生物、及釋放過氧化氫之加成產物。

【0058】該聚合方法亦可包括過氧化物清除劑，以減少或移除來自任何可能已被使用的漂白劑之過氧化氫殘留物。過氧化物清除劑之實例可包括過氧化物清除酵素及/或移除過氧化物之化學還原劑。過氧化物清除酵素係指可催化過氧化氫成爲水與氧之轉化的酵素，如過氧化氫分解酶(EC 1.11.1.6)。過氧化氫分解酶實例包括衍生自細菌者，如芽孢桿菌屬(*Bacillus*)、假單孢菌屬(*Pseudomonas*)、或鏈絲菌屬(*Streptomyces*)菌株；酵母，如念珠菌屬(*Candida*)、克魯維乳酸酵母屬(*Kluyveromyces*)、畢赤酵母菌屬(*Pichia*)、酵母菌屬(*Saccharomyces*)、裂殖酵母菌屬(*Schizosaccharomyces*)、或耶氏解脂酵母屬(*Yarrowia*)；真菌，如枝頂孢屬(*Acremonium*)、出芽短梗黴菌屬(*Aureobasidium*)、麴菌屬(*Aspergillus*)、烟管菌屬(*Bjerkandera*)、蠟孔菌屬(*Ceriporiopsis*)、一夜蕈屬(*Coprinus*)、革蓋菌屬(*Coriolus*)、芽生菌屬(*Cryptococcus*)、黑粉酵母屬(*Filibasidium*)、梭黴菌屬(*Fusarium*)、腐質黴菌屬(*Humicola*)、巨座殼屬

(*Magnaporthe*)、白黴菌屬 (*Mucor*)、毀絲黴屬 (*Myceliphthora*)、多毛厭氣壺菌屬 (*Neocallimastix*)、紅黴菌屬 (*Neurospora*)、擬青黴菌屬 (*Paecilomyces*)、青黴菌屬 (*Penicillium*)、顯絲菌屬 (*Phanerochaete*)、射脈菌屬 (*Phlebia*)、瘤胃真菌屬 (*Piromyces*)、菇菌屬 (*Pleurotus*)、裂褶菌屬 (*Schizophyllum*)、柱孢黴菌屬 (*Scytalidium*)、籃狀菌屬 (*Talaromyces*)、嗜熱子囊菌屬 (*Thermoascus*)、梭孢殼菌屬 (*Thielavia*)、多孔木黴菌屬 (*Tolypocladium*)、栓菌屬 (*Trametes*)、或木黴菌屬 (*Trichoderma*)菌株；或動物，如豬肝、牛肝。合適的過氧化氫分解酶之非限制實例揭示於 WO 92/17571 號專利、CN 1563373 號專利、US 2003100112-A1 號專利、EP 1336659-A 號專利、US 2003/074697 號專利、美國專利第 6,201,1671 號、美國專利第 6,022,721 號、EP 931831-A 號專利、JP 11046760-A 號專利、WO 93/17721 號專利、WO 93/09219 號專利、JP 1086879-A 及/或 JP 63003788-A 號專利。非限制實例為 T100；Oxy-Gone 400 (GOD)；Fermcolase 1000 (Mitsubishi Gas Chemical)；或 Thermocatalase CTL 200 或 JH CT 1800 (Mitsubishi Gas Chemical)。依過氧化氫分解酶之活性、及用以供應過氧化氫分解酶之母液的 pH 而定，較佳為過氧化氫分解酶之使用量為 0.001 至 1 克/升，尤其是約 5 克/升之用以供應過氧化氫分解酶之母液。化學還原系統係指任何藉由催化過氧化氫成為水與氧之轉化而移除過氧化氫的化學還原劑。例示性還原劑包括例如硫代硫酸鈉、二亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、與次硫酸鈉等。

【0059】溶液聚合技術領域所熟知的其他聚合添加劑及處理助劑，如鏈轉移劑、溶劑、乳化劑、處理助劑、消泡劑、緩衝劑、鉗合劑、無機電解質、聚合安定劑、殺生物劑、及 pH 調整劑，可視情況被包括於該聚合系統。

【0060】聚合溫度及聚合時間對於決定生成共聚合物的本質有影響性。因此，聚合可限於低溫，例如約 50 至約 95°C、或約 55 至約 90°C、或約 60 至約 85°C、或甚至約 60 至約 80°C。此低溫聚合可在水、醇、或其組合之水性介質中完成。

【0061】在一具體實施例中，聚合在溫度高於約 60°C 的水中進行。在另一具體實施例中，聚合在溫度高於約 40 或 50 或 60°C 的水/醇(例如異丙醇)混合溶劑液中進行。在又一具體實施例中，聚合在溫度為 99°C 或 90°C 或以下的水中進行。在又一具體實施例中，聚合在溫度高於 50 或 55°C 的醇(例如異丙醇)溶劑中進行。

【0062】存在醇溶劑會造成酸基部分酯化而使生成的共聚合物包含酯官能基。被酯化之共聚合物中的酸基百分比可部分依維持聚合之溫度及壓力而定。生成聚合物或共聚合物可有約 0.1 至約 60 莫耳百分比被酯化，其表示來自聚合物/共聚合物之全部單體的全部酸基之約 0.1 至約 60 莫耳百分比被酯化。該聚合物或共聚合物亦可有約 0.5 或 1 至約 50% 被酯化，或 1.5、或 5、或 10 至約 40% 被酯化。在一些具體實施例中，該聚合物或共聚合物可有約 0.1 至約 10 或 15% 被酯化。在一些具體實施例中，該聚合物/共聚合物基本上無或完全無酯化酸基。

【0063】聚合時間可持續約 2 至約 8 小時。在(甲基)丙烯酸及/或 AMPS 共單體及引發劑添加時間結束後，通常將最終聚合溶液維持在聚合溫度直到完成反應。

【0064】選擇以上指定範圍內的反應參數，則可製備數量平均分子量 (M_n) 為約 500 至 100,000，較佳為約 1,000 至 50,000，更佳為 1,000 至 10,000 之伊康酸、(甲基)丙烯酸及/或 AMPS 之均質或實質上均質聚合物、或無規或嵌段共聚合物及/或三共聚合物。在一些具體實施例中，該聚合物組成物之 M_n 可為約 100 或 150 至 500 之間。

【0065】依照以上方法所製備的改良聚合物、共聚合物及/或三共聚合物無或實質上無伊康酸之三取代乙烯基單體異構物(如檸康酸與中康酸)的部分為重要的。此外，生成的聚合物溶液包括按存在於該溶液中的聚合物總重量計為小於 0.5% w/w、或小於 0.25% w/w 之未反應單體，或無或實質上無未反應單體。

【0066】另外，該聚合物溶液為透明或實質上透明。溶液之透明性可按溶液濁度換算而測量；即溶液之混濁度或霧度。濁度係以比濁計測量比濁計濁度單位(“NTU”)。透明表示溶液的濁度小於 5 NTUs。實質上透明表示聚合物溶液的濁度為約 5 至 100 NTUs，或更佳為 5 至 50 NTUs、5 至 25 NTUs、或 5 至 15 NTUs 之間。

【0067】本發明方法之較佳具體實施例包括其中約 30 至 40 莫耳百分比之丙烯酸與約 60 至 70 莫耳百分比之伊康酸共聚合者。在一特佳方法中，在約 60 至 80 °C

之間的溫度，將約 30 至 40 莫耳百分比之丙烯酸、1 至 2 莫耳百分比之過硫酸鈉、及 1 至 2 莫耳百分比之 Brüggolit™ FF6，以約 3 至 5 小時的時間分別加入約 60 至 70 莫耳百分比之伊康酸的水溶液，且在添加後將聚合溶液在此溫度保持又 4 小時。

【0068】該改良聚合物可基本上由約 30 至 40 莫耳百分比之(甲基)丙烯酸或 AMPS 衍生單元、及約 60 至 70 莫耳百分比之伊康酸衍生單元所組成，或者可基本上由約 25 至 35 莫耳百分比之(甲基)丙烯酸、5 至 15 莫耳百分比之 AMPS 衍生單元、及約 50 至 60 莫耳百分比之伊康酸衍生單元所組成，且數量平均分子量為約 500 至 100,000，較佳為約 1,000 至 50,000，更佳為 1,000 至 10,000。共聚合物通常被加入水性系統。通常不隔離共聚合物產物而直接使用如所需而稀釋或濃縮之最終聚合溶液。

【0069】液態聚合物亦可使用先行技藝已知的各種乾燥技術乾燥 [Arun S. Mujumdar 之 *Handbook of Industrial Drying*，第三版，2007]。一些常用的聚合物乾燥器為轉動式乾燥器、急速乾燥器、噴灑乾燥器、流體化床乾燥器、振動式流體化床乾燥器、接觸式流體床乾燥器、槳式乾燥器、板式乾燥器、與 DRT 螺旋乾燥器。

【0070】評估這些改良聚合物已證明其優於先行技藝之伊康酸聚合物。

【0071】該改良聚合物因此可被用於從溶液鉗合硬度離子之方法(例如鉗合或螯合金屬離子等)。該方法可包

含將該改良聚合物或其溶液加入含有或易於含有硬度離子溶液。個人護理及家庭護理界之許多應用易於接受到含硬度離子之液體，例如硬水。因此，該改良聚合物或其溶液可在例如家庭護理產品、水處理產品、車輛保養、表面保養、I&I、及個人護理產品中作為洗滌劑，而改良清潔劑性能。例示性車輛保養應用包括例如洗車劑、汽車保護劑、汽車淨化劑、洗車精等。

【0072】本發明之聚合物可被用於家庭護理、及工業與機構("I&I")應用。可含有本發明聚合物之典型家庭護理及 I&I 產品包括但不限於織物保養產品，如織物清潔劑(粉末、液體、凝膠、與單位劑量)及織物柔軟劑(液體或片)、熨燙噴劑、乾洗助劑、除皺噴劑、去漬及去斑劑等；廚房與浴室、及其中所使用或位於其中的設施與器材用之硬表面淨化劑，如馬桶清潔膠、浴缸與淋浴間淨化劑、硬水沉積移除劑、地板與瓷磚淨化劑、牆壁淨化劑、地板與鍍鉻材質拋光劑、鹼剝離性乙烯基地板淨化劑、大理石與陶瓷淨化劑、空氣芳香膠、液體或粉末洗碗劑(洗碗機及人工)等；殺菌淨化劑，如馬桶與坐浴桶淨化劑、殺菌洗手皂、室內除臭劑、強效洗手皂、淨化劑與消毒劑、車輛淨化劑等。

【0073】在一較佳具體實施例中，該改良聚合物或其溶液被用於洗碗機清潔劑。此洗碗劑可為不同的形式，例如液體、粉末、凝膠、錠劑與單位劑量包、條體、糊體、硬或軟壓縮單層錠、硬或軟壓縮多層錠、單相單劑量清潔劑、包含例如粉末、顆粒、液體、與凝膠相的任

何組合之多相單劑量。在另一具體實施例中，該改良聚合物可以液體、粉末、凝膠、錠劑與單位劑量包、條體、糊體、硬或軟壓縮單層錠、硬或軟壓縮多層錠、單相單劑量清潔劑、包含例如粉末、顆粒、液體、與凝膠相的任何組合之多相單劑量，用於洗衣劑。

【0074】例示性水處理應用包括例如移動式及工業用途之水純化方法、冷卻水處理、鍋爐水處理、海水淡化(例如逆滲透、蒸餾)、廢水(例如都市及工業)處理等。在一較佳具體實施例中，該改良聚合物被用於水處理應用，如防垢劑及/或分散劑。

【0075】應用於水處理(包括淡水、鹽水、與加工水)之例示性沉積控制應用(水垢與懸浮固體分散液)包括例如冷卻水處理、鍋爐水處理、熱與逆滲透(RO)海水淡化、都市及工業廢水、地熱探勘、油氣探勘及生產、紙漿與紙、製糖、以及採礦方法。水垢實例包括碳酸鈣；磷酸鈣與磷酸鈣；硫酸鈣、鋇、與鋯；氫氧化鎂；氟化鈣；草酸鈣；氧化矽；及矽酸鹽。在一些情形，該改良聚合物可在鑽井操作以及懸浮在水中的固體之漿體運輸作為除垢劑、流變調節劑。

【0076】例示性個人護理洗淨劑包括但不限於洗髮精(例如二合一洗髮精、護髮洗髮精、沐浴洗髮精、加濕洗髮精、短期染髮洗髮精、三合一洗髮精、抗頭皮屑洗髮精、髮色維持洗髮精、酸性(中和)洗髮精、柳酸洗髮精、醫藥洗髮精、嬰兒洗髮精等)、及皮膚與身體洗淨劑(例如加濕身體洗劑、殺菌性身體洗劑、沐浴膠、淋浴膠、

液態洗手皂、香皂、身體去角質劑、泡泡浴劑、臉部去角質劑、足部去角質劑等)。類似地，該改良聚合物可用於寵物及動物護理應用。例示性寵物及動物護理洗淨劑包括但不限於洗髮精、醫藥洗髮精、護髮洗髮精(例如防糾結、抗靜電、梳理)、及泡沫洗髮精。

【0077】將該改良聚合物併入的產品形式並無限制，只要能達到使用該產品之目的。例如可將含該改良聚合物之個人護理及保健產品以不限於凝膠、噴劑(液體或泡沫)、乳液(乳霜、洗劑、糊體)、液體(潤絲精、洗髮精)、條體、軟膏、栓劑、濕巾、貼片等之形式，塗佈於皮膚、頭髮、頭皮、與指甲。同樣地，雖然可直接使用該改良聚合物，亦可將該改良聚合物與選用的額外成分以組成物使用。

【0078】已知將個人護理及局部、皮膚、保健用調配組成物(為了洗淨或舒緩而塗佈於皮膚及黏膜)，在藥物或醫藥可接受化合物存在下，及以可製造產品之控制條件，複合許多種相同或類似的生理可容忍成分，且調配成相同或類似之產品形式，差別主要在於所選擇的成分之純度等級。同樣地，許多種用於家庭及 I&I 之產品的成分與以上相同或類似，差別主要在於所使用之量及材料等級。亦已知成分之選擇及許可量亦因國家、區域、地方、及國際等級而受政府法規管制。因此，在此下列各種可用成分之討論可應用於個人護理、保健產品、家庭及 I&I 產品、及工業應用。

【0079】含在此所述的改良聚合物之調配組成物中的成分之選擇及量依產品及其功能而改變，且為調配技術領域者所熟知。先前討論但未在此出現之成分以外，調配成分一般可包括但不限於染料轉移抑制劑、污垢釋放劑、玻璃與陶瓷腐蝕抑制劑、塑膠保護成分、天然與合成皂、溶劑、界面活性劑(如淨化劑、乳化劑、起泡劑、增溶劑、溶解劑、與懸浮劑)、非界面活性劑懸浮劑、抗再沉積助劑、亮光劑、填料(例如碳酸鈉、硫酸鈉、矽酸鈉等)、去絮凝劑、酵素與酵素安定劑、自由基清除劑、腐蝕抑制劑、鹽類、乳化劑、調理劑(軟化劑、保濕劑、加濕劑等)、固定劑、膜形成劑、保護劑、黏合劑、洗滌劑、鉗合劑、螯合劑、共螯合劑、抗微生物劑、抗真菌劑、抗頭皮屑劑、磨料、黏著劑、吸收劑、染料、除臭劑、除汗劑、失透與珠光劑、抗氧化劑、防腐劑、推進劑、散佈助劑、防曬劑、非日曬皮膚曬黑加速劑、紫外光吸收劑、pH調整劑、植物源、染髮劑、氧化劑、還原劑、漂白劑、顏料、生理活性劑、消炎劑、局部麻醉劑、殺菌劑、香精與香精溶解劑等。物質及其習知功能與產品類別之延伸列表大致發表於 INCI Dictionary，尤其是第七版之第 2 卷，第 4 及 5 節，其納入此處作為參考。

【0080】洗滌劑以外的任何淨化成分可作為本發明清潔劑產品之一部分。所示含量為重量百分比，且係參照全部組成物(在具有包裝或封裝材料之單位劑量形式的情形，排除所封裝的水溶性材料)。清潔劑組成物可含有磷酸鹽洗滌劑或無磷酸鹽洗滌劑，且包含一種或以上的

清潔劑活性成分，其可選自漂白劑、漂白活化劑、漂白觸媒、界面活性劑、鹼性來源、聚合物、染色助劑、防腐蝕劑(例如矽酸鈉)、及防護劑。特別適合在此使用的淨化組成物包括洗滌劑化合物、漂白劑、鹼性來源、界面活性劑、防垢聚合物(例如聚合物、酵素、及額外的漂白劑)。

《界面活性劑》

【0081】界面活性劑通常作為淨化及洗淨劑、乳化劑、起泡劑、增溶劑、及流變性調節系統。本發明之聚合物可用於含有所有種類的界面活性劑(即陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、兩性界面活性劑)之調配物。在此使用的術語「兩性界面活性劑」包括兩性離子性界面活性劑。除了以上的參考資料，界面活性劑種類之討論在 *Cosmetics & Toiletries™ C&T Ingredient Resource Series*, “*Surfactant Encyclopedia*”，第 2 版，Rieger(編者)，Allured Publishing Corporation (1996)；Schwartz 等人之 *Surface Active Agents, Their Chemistry and Technology*, published 1949；及 *Surface Active Agents and Detergents*，第 II 卷，1958 年出版，Interscience Publishers；其各納入此處作為參考。

《陰離子性界面活性劑清潔劑》

【0082】可用於本發明之陰離子性表面活化劑為在其分子結構中含有長鏈烴疏水性基與親水性基(即水溶性基，如羧酸基、磺酸基、或硫酸基、或其對應酸形式)

之表面活化化合物。陰離子性表面活化劑包括水溶性高碳烷基芳基磺酸、烷基磺酸、烷基硫酸、與烷基聚醚硫酸之鹼金屬(例如鈉與鉀)及氮系鹼(例如單胺與多胺)鹽。其亦可包括脂肪酸或脂肪酸皂。較佳類別的單陰離子性表面活化劑之一為高碳烷基芳基磺酸之鹼金屬、銨、或烷醇胺鹽，及高碳烷基硫酸之鹼金屬、銨、或烷醇胺鹽，或單陰離子性多胺鹽。較佳的高碳烷基硫酸鹽為其中烷基含8至26個碳原子，較佳為12至22個碳原子，且更佳為14至18個碳原子者。烷基芳基磺酸鹽中的烷基較佳為含8至16個碳原子，且更佳為10至15個碳原子。特佳的烷基芳基磺酸鹽為C₁₀至C₁₆苯磺酸鈉、鉀、或乙醇胺鹽，例如線形十二基苯磺酸鈉。一級及二級烷基硫酸鹽可藉由將長鏈烯烴以亞硫酸鹽或二亞硫酸鹽(例如二亞硫酸鈉)反應而製造。烷基磺酸鹽亦可藉由將長鏈正鏈烷烴以二氧化硫及氧反應而製造，如美國專利第2,503,280、2,507,088、3,372,188、與3,260,741號所掲述，而獲得適合作為界面活性劑清潔劑之正或二級高碳烷基硫酸鹽。

【0083】該烷基取代基較佳為線形，即正烷基，然而，亦可使用分支鏈烷基磺酸鹽，雖然其關於生物降解性並不太好。烷類(即烷基)取代基可在終端磺酸化，或者可結合例如鏈之2-碳原子，即可為二級磺酸鹽。所屬技術領域已了解，該取代基可結合烷鏈上的任何碳。該高碳烷基磺酸鹽可如鹼金屬鹽而使用，如鈉與鉀。較佳的鹽為鈉鹽。較佳的烷基磺酸鹽為C₁₀至C₁₈一級正烷基磺酸鈉與鉀鹽，更佳為C₁₀至C₁₅一級正烷基磺酸鹽。

【0084】其可使用高碳烷基苯磺酸鹽與高碳烷基硫酸鹽的混合物，以及高碳烷基苯磺酸鹽與高碳烷基聚醚硫酸鹽的混合物。

【0085】該硫酸鹼金屬或乙醇胺鹽可以 0 至 70，較佳為 5 至 50 重量百分比之量混合烷基苯磺酸鹽而使用。

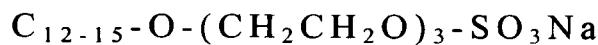
【0086】用於本發明之高碳烷基聚乙氧基硫酸鹽可為正或分支鏈烷基，且含有低碳烷氧基，其可含 2 或 3 個碳原子。正高碳烷基聚醚硫酸鹽因其生物降解力程度比分支鏈烷基高而較佳，且低碳聚烷氧基較佳為乙氧基。

【0087】用於本發明之較佳的高碳烷基聚乙氧基硫酸鹽由下式表示：



其中 R_1 為 C_8 至 C_{20} 烷基，較佳為 C_{10} 至 C_{18} ，且更佳為 C_{12} 至 C_{15} ； p 為 1 至 8，較佳為 2 至 6，且更佳為 2 至 4；及 M 為鹼金屬，如鈉與鉀、銨陽離子或多胺。較佳為鈉與鉀鹽及多胺。

【0088】較佳的高碳烷基聚乙氧化硫酸鹽為下式的三乙氧基 C_{12} 至 C_{15} 醇硫酸之鈉鹽：



【0089】可用於本發明之合適的烷基乙氧基硫酸鹽之實例為 C_{12-15} 正或一級烷基三乙氧基硫酸鈉鹽、正癸基二乙氧基硫酸鈉鹽、 C_{12} 一級烷基二乙氧基硫酸銨鹽、 C_{12} 一級烷基三乙氧基硫酸鈉鹽、 C_{15} 一級烷基四乙氧基硫酸鈉鹽、混合 C_{14-15} 正一級烷基混合三與四乙氧基硫酸鈉鹽、硬脂基五乙氧基硫酸鈉鹽、及混合 C_{10-18} 正一級烷基三乙氧基硫酸鉀鹽。

【0090】該正烷基乙氧基硫酸鹽為易生物降解性而較佳。烷基聚低碳烷氧基硫酸鹽可彼此混合及/或混合以上討論的高碳烷基苯磺酸鹽或烷基硫酸鹽而使用。

【0091】該高碳烷基聚乙氧基硫酸鈸金屬鹽可與烷基苯磺酸鹽及/或與烷基硫酸鹽以全部組成物的 0 至 70，較佳為 5 至 50，且更佳為 5 至 20 重量百分比之量使用。

〈非離子性界面活性劑〉

【0092】以下 揭述可單獨或結合其他界面活性劑而用於本發明之非離子性界面活性劑。

【0093】如所熟知，非離子性界面活性劑特徵為有疏水性基及有機親水性基，且一般藉由縮合有機脂肪族或烷基芳香族疏水性化合物與環氧乙烷(本質為親水性)而製造。合適的典型非離子性界面活性劑為美國專利第 4,316,812 與 3,630,929 號所揭示者。

【0094】通常非離子性界面活性劑為聚烷氧化親脂性，其中將親水性聚烷氧基加入親脂性部分而獲得所欲的親水性-親脂性平衡。較佳類別的非離子性清潔劑為其中烷醇具有 9 至 20 個碳原子，及其中(2 或 3 個碳原子之)環氧烷部分的莫耳數為 3 至 20 之烷氧化烷醇。此材料中較佳為使用其中烷醇為 9 至 11 個或 12 至 15 個碳原子，及其每莫耳含有 5 至 9 個或 5 至 12 個烷醇基之脂肪醇者。亦較佳為鏈烷烴系醇(例如得自 Huntsman 或 Sassol 之非離子性體)。

【0095】此化合物之例示為其中烷醇具有 10 至 15 個碳原子，及其每莫耳含有約 5 至 12 個環氧乙烷基者，例

如 Neodol® 25-9 與 Neodol® 23-6.5，此產品由 Shell Chemical Company, Inc. 製造。前者為平均約 12 至 15 個碳原子，具有約 9 莫耳之環氧乙烷之高碳脂肪醇的混合物之縮合產物，後者為其中高碳脂肪醇之碳原子含量為 12 至 13 個，及環氧乙烷基數量為平均 6.5 的對應混合物。該高碳醇為一級烷醇。

【0096】另一種可使用的烷氧化界面活性劑子類含有精確的烷鏈長度，而非上述烷氧化界面活性劑之烷鏈分布。一般而言，其稱為窄範圍烷氧化物。其實例包括由 Shell Chemical Company 製造之 Neodol-1(R) 系列界面活性劑。

【0097】其他可用的非離子性體由商業上熟知種類的 BASF 之商標名 Plurafac® 之非離子性體代表。Plurafac® 為高碳線形醇、及環氧乙烷與環氧丙烷的混合物之反應產物，其含有環氧乙烷與環氧丙烷之混合鏈，以羥基封端。實例包括將 C_{13} - C_{15} 脂肪醇以 6 莫耳之環氧乙烷及 3 莫耳之環氧丙烷縮合、將 C_{13} - C_{15} 脂肪醇以 7 莫耳之環氧丙烷及 4 莫耳之環氧乙烷縮合、將 C_{13} - C_{15} 脂肪醇以 5 莫耳之環氧丙烷及 10 莫耳之環氧乙烷縮合、或以上任何的混合物。

【0098】另一組液態非離子性體為由 Shell Chemical Company, Inc. 市售的商標名 Dobanol® 或 Neodol®：Dobanol® 91-5 為每莫耳脂肪醇具有平均 5 莫耳之環氧乙烷的乙氧化 C_9 - C_{11} 脂肪醇，及 Dobanol® 25-7 為每莫耳脂肪醇具有平均 7 莫耳之環氧乙烷的乙氧化 C_{12} - C_{15} 脂肪醇。

【0099】在本發明之組成物中，較佳的非離子性界面活性劑包括環氧乙烷含量相當窄，在約 6 至 9 莫耳之範圍的 $C_{12}-C_{15}$ 一級脂肪醇，及以約 5-6 莫耳之環氧乙烷乙氧化之 C_9-C_{11} 脂肪醇。

【0100】另一種可用於本發明之非離子性界面活性劑為糖苷界面活性劑。適合用於本發明之糖苷界面活性劑包括下式：



其中 R 為含約 6 至約 30 個(較佳為約 8 至約 18 個)碳原子之單價有機基團； R_2 為含約 2 至 4 個碳原子之二價烴基團； O 為氧原子； y 為平均值可為 0 至約 12 之數目，但是最佳為零； Z 為衍生自含約 5 或 6 個碳原子之還原醣的部分；及 x 為平均值為 1 至約 10(較佳為約 1 1/2 至約 10)之數目。

【0101】用於本發明實務之特佳類別的糖苷界面活性劑包括其中 R 為含約 6 至約 18 個(尤其是約 8 至約 18 個)碳原子之單價有機基團(線形或分支)； y 為零； Z 為葡萄糖或由其衍生的部分； x 為平均值為 1 至約 4(較佳為約 1 1/2 至 4)之數目之上式。可使用的非離子性界面活性劑包括如 Letton 等人之美國專利第 5,312,954 號所討論的多羥基醯胺、及如 Au 等人之美國專利第 5,389,279 號所討論的醛雙糖醯胺。

【0102】通常非離子性體包含 0-75 重量百分比，較佳為 5 至 50 重量百分比，更佳為 5 至 25 重量百分比之組成物。其可使用二種或以上的非離子性界面活性劑的混合物。

【0103】適合在此使用的界面活性劑包括非離子性界面活性劑。傳統上為了表面修改目的，尤其是用以片化以避免膜化及起斑且改良亮度，已將非離子性界面活性劑用於清潔劑組成物。現已發現，非離子性界面活性劑亦可助於防止污垢再沉積。

【0104】在一態樣中，本發明之清潔劑產品包含非離子性界面活性劑或非離子性界面活性劑系統，在一態樣中，以在蒸餾水中為 1% 之濃度測量，該非離子性界面活性劑或非離子性界面活性劑系統具有 40°C 至 70°C，較佳為 45°C 至 65°C 之間的相反轉溫度。「非離子性界面活性劑系統」表示二種或以上的非離子性界面活性劑的混合物。非離子性界面活性劑系統一般因其似乎具有改良的淨化及修整性質，且在產品中的安定性優於單一非離子性界面活性劑而特別有用。

【0105】相反轉溫度為比其低則界面活性劑或其混合物偏向分配至水相中成為油膨脹微胞，比其高則偏向分配至油相中成為水膨脹反轉微胞之溫度。相反轉溫度可藉由證驗發生混濁的溫度而目視測定。

【0106】非離子性界面活性劑或系統之相反轉溫度可如下測定：製備含 1 重量百分比之對應界面活性劑或混合物於蒸餾水的溶液。在相反轉溫度分析前將該溶液溫和攪拌，以確保該方法在化學平衡下發生。在熱安定浴中將該溶液浸如 75 毫米密封玻璃試管中而測量相反轉溫度。為了確保不滲漏，在相反轉溫度測量前後將該試管稱重。將溫度以每分鐘小於 1°C 之速率逐漸提高，直

到溫度到達比預先估計的相反轉溫度低數度。一有混濁的現象則目視測定相反轉溫度。

【0107】合適的非離子性界面活性劑包括：i)將具有 6 至 20 個碳原子之單羥基烷醇或烷基酚，一般以每莫耳醇或烷基酚為至少 12 莫耳、至少 16 莫耳、或甚至至少 20 莫耳之環氧乙烷反應而製備的乙氧化非離子性界面活性劑；ii)具有 6 至 20 個碳原子、及至少一個乙氧基與丙氧基之醇烷氧化界面活性劑。在一態樣中，界面活性劑 i) 與 ii)的混合物特別有用。

【0108】另一類合適的非離子性界面活性劑為由下式表示的環氧基封端聚（氧化烷化）醇：

$$R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(OH)R^2] \quad (I)$$
 其中 R^1 為具有 4 至 18 個碳原子之線形或分支脂肪族烴基團； R^2 為具有 2 至 26 個碳原子之線形或分支脂肪族烴基團； x 為平均值為 0.5 至 1.5 之整數；及 y 為至少 15、或至少 20 之整數。在一態樣中，式 I 之界面活性劑之終端環氧化物單元 $[CH_2CH(OH)R^2]$ 有至少約 10 個碳原子。依照本發明，合適的式 I 之界面活性劑包括 Olin Corporation 之 POLY-TERGENT® SLF-18B 非離子性界面活性劑，如例如美國專利第 5,766,371 與 5,576,281 號所 揭述。適合在此作為抗再沉積劑的非離子性界面活性劑及/或系統可具有小於 360 秒、小於 200 秒、小於 100 秒、或小於 60 秒之 Draves 潤濕時間，其係根據 Draves 潤濕法（標準方法 ISO 8022，使用以下條件：3 克之吊鈎，5 克之棉絲，0.1 重量百分比之水溶液，在 25°C 之溫度）而測量。

《低泡非離子性界面活性劑》

【0109】本發明之清潔劑組成物包含低泡非離子性界面活性劑(LFNI)。LFNI之量可為約0.1至約2%。LFNI最常基於其賦予清潔劑之改良水片化(water-sheeting)作用(尤其是來自玻璃)的理由用於清潔劑。

【0110】較佳的LFNI包括非離子性烷氧化界面活性劑，尤其是衍生自一級醇的乙氧化物，及其與更複雜的界面活性劑的摻合物，如聚氧丙烯/聚氧乙烯/聚氧丙烯(PO/EO/PO)反嵌段聚合物。已知PO/EO/PO聚合物型界面活性劑具有抑制起泡或消泡作用，尤其是關於常見的食品污垢成分，如蛋。

【0111】在較佳具體實施例中，LFNI為將具有約8至約20個碳原子(除了環狀碳原子以外)之單羥基烷醇或烷基酚，以每莫耳醇或烷基酚平均為約6至約15莫耳之環氧乙烷反應而衍生的乙氧化界面活性劑。

【0112】本發明之改良聚合物對於水系調配物、無水調配物、粉末、及含與水互溶的輔助溶劑之調配物特別有用，但不限於此。常用的可用溶劑一般為液體，如水(去離子、蒸餾、或純化)、醇、多元醇等、及其混合物。非水性或疏水性輔助溶劑常用於實質上無水產品，如氣溶膠推進劑噴劑、汽車及家庭表面淨化劑，或用於指定功能，如移除油污、皮脂、污漬，或用於溶解染料、香精等，或者被併入乳液之油相。除了水以外，輔助溶劑之非限制實例包括線形及分支醇，如乙醇、丙醇、異丙醇、己醇等；芳香族醇，如苄醇、環己醇等；飽和C₁₂-C₃₀

脂肪醇，如月桂醇、肉豆蔻醇、鯨蠟醇、硬脂醇、蘿醇等。多元醇之非限制實例包括多羥基醇，如甘油、丙二醇、丁二醇、己二醇、C₂-C₄ 烷氧化醇及 C₂-C₄ 烷氧化多元醇(如具有約 2 至約 30 個碳原子及 1 至約 40 個烷氧化單元之醇、二元醇、與多元醇的乙氧化、丙氧化、與丁氧化醚)、聚丙二醇、聚丁二醇等。非水性輔助溶劑之非限制實例包括聚矽氧及聚矽氧衍生物，如環聚二甲矽氧烷(cyclomethicone)等；酮，如丙酮與甲乙酮；天然及合成油與蠟，如蔬菜油、植物油、動物油、精油、礦物油、C₇-C₄₀ 異烷烴、羧酸烷酯(如乙酸乙酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯等)、荷荷芭油、鯊魚魚肝油等。一些以上的非水性輔助溶劑亦可為稀釋劑、溶解劑、調理劑、與乳化劑。

【0113】特佳的 LFNI 衍生自將含約 16 至約 20 個碳原子之直鏈脂肪醇(C₁₆-C₂₀ 醇)，較佳為 C₁₈ 醇，以每莫耳醇為平均約 6 至約 15 莫耳，較佳為約 7 至約 12 莫耳，且最佳為約 7 至約 9 莫耳之環氧乙烷縮合。較佳為如此衍生的乙氧化非離子性界面活性劑相對平均值為窄乙氧化分布。

【0114】LFNI 可視情況含有至多約 15 重量百分比之量的環氧丙烷。密西根州 Wyandotte 之 BASF-Wyandotte Corp.的代號 PLURONIC®及 TETRONIC®的某些嵌段聚合物界面活性劑化合物適合本發明之膠體洗碗機清潔劑。其中有 LFNI 之在此極佳的膠體洗碗機清潔劑利用乙氧化單羥基醇或烷基酚，且視情況包含聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段聚合化合物；LFNI 之乙氧化單羥基醇或烷基酚

部分為全部 LFNI 之約 20%至約 80%，較佳為約 30%至約 70%。

【0115】亦可使用的 LFNI 包括由 Olin Corp. 市售之 SLF18，乙氧化程度為約 8 之 C_{18} 醇聚乙氧化物。

【0116】調配物可包含低泡非離子性界面活性劑。如果合適則使用石蠟油及聚矽氧油作為消泡劑，且保護塑膠及金屬表面。消泡劑通常以 0.001 重量百分比至 20 重量百分比，較佳為 0.1 至 15 重量百分比，且更佳為 0.25 至 10 重量百分比之比例使用。

《陽離子性界面活性劑》

【0117】所屬技術領域者已知許多種陽離子性界面活性劑，且幾乎任何具有至少一個約 10 至 24 個碳原子之長鏈烷基的陽離子性界面活性劑均適合本發明。此化合物係 揭述於“Cationic Surfactants”，Jungermann, 1970。

【0118】可在本發明中作為界面活性劑之指定陽離子性界面活性劑係詳述於美國專利第 4,497,718 號。

【0119】如同非離子性及陰離子性界面活性劑，本發明之組成物可使用陽離子性界面活性劑單獨或結合所屬技術領域已知的任何其他界面活性劑。當然，該組成物可完全不含陽離子性界面活性劑。

《兩性界面活性劑》

【0120】兩性合成界面活性劑可廣義 揭述為脂肪族之衍生物、或雜環二級與三級胺之脂肪族衍生物，其中脂肪族基團可為直鏈或分支，及其中脂肪族取代基之一含有約 8 至 18 個碳原子，且至少之一含有陰離子性水溶性

基，例如羧酸基、磺酸、硫酸基。在此定義內的化合物之實例為 3-(十二碳胺基)丙酸鈉、3-(十二碳胺基)丙-1-磺酸鈉、2-(十二碳胺基)乙基硫酸鈉、2-(二甲胺基)十八酸鈉、3-(N-羧基甲基十二碳胺基)丙-1-磺酸二鈉、十八基-亞胺基二乙酸二鈉、1-羧基甲基-2-十一基咪唑鈉、與 N,N-貳(2-羥基乙基)-2-硫醯基-3-十二烷氧基丙胺鈉。較佳為 3-(十二碳胺基)丙-1-磺酸鈉。

【0121】兩性離子界面活性劑可廣義 揭述為二級與三級胺之衍生物、雜環二級與三級胺之衍生物、或四級銨之衍生物、四級鎳或三級鎘化合物。四級化合物中的陽離子性原子可為雜環之一部分。所有的此種化合物均有至少一個含約 3 至 18 個碳原子之直鏈或分支脂肪族基、及至少一個含陰離子性水溶性基(例如羧酸基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、或膦酸基)之脂肪族取代基。

【0122】可使用的兩性離子界面活性劑之指定實例係 揭述於美國專利第 4,062,647 號。

【0123】額外界面活性劑的使用量可為 1 至 85 重量百分比，較佳為 10 至 50 重量百分比。

【0124】應注意，本發明之較佳界面活性劑系統為陰離子性與非離子性界面活性劑的混合物。

【0125】較佳為，非離子性的百分比按陰離子性/非離子性系統計應為全部界面活性劑系統之至少 20%，更佳為至少 25%，至多約 75%。

《氧化胺》

【0126】氧化胺界面活性劑亦可用於本發明，且包括具有下式的線形及分枝化合物： $O^{\prime\prime}I R^3(OR^4)^x N^+(R^5)_2$ ，其中 R^3 選自含 8 至 26 個碳原子、或 8 至 18 個碳原子之烷基、羥基烷基、丙烯醯胺基丙基、與烷基苯基、或其混合物； R^4 為含 2 至 3 個碳原子、或 2 個碳原子之伸烷基或羥基伸烷基、或其混合物； x 為 0 至 5、或 0 至 3；及各 R^5 為含 1 至 3 個、或 1 至 2 個碳原子之烷基或羥基烷基，或含 1 至 3 個、或甚至 1 個環氧乙烷基之聚環氧乙烷基。 R^5 基可彼此附接，例如經由氧或氮原子，或者形成環結構。

【0127】這些氧化胺界面活性劑尤其是包括氧化 $C_{10}-C_{18}$ 烷基二甲胺、及氧化 C_8-C_{14} 烷氧基乙基二羥基乙胺。此材料之實例包括氧化二甲基辛胺、氧化二乙基癸胺、氧化貳(2-羥基乙基)十二碳胺、氧化二甲基十二碳胺、氧化二丙基四癸胺、氧化甲基乙基十六碳胺、氧化十二醯胺基丙基二甲胺、氧化鯨蠟基二甲胺、氧化硬脂基二甲胺、氧化牛脂基二甲胺、氧化二甲基-2-羥基十八碳胺。在一態樣中使用氧化 $C_{10}-C_{18}$ 烷基二甲胺、及氧化 $C_{10}-C_{18}$ 鹽基醯胺基烷基二甲胺。

《酵素》

【0128】在此使用的術語酵素表示任何在清潔劑組成物中具有淨化、去漬、或其他有益效果的酵素。較佳的酵素為水解酶，如蛋白分解酶、澱粉分解酶、及纖維分解酶。對洗碗極佳為澱粉分解酶及/或蛋白分解酶，包括

目前市售型式及改良型式。酵素通常以足以提供「淨化有效量」之含量併入本發明清潔劑組成物中。術語「淨化有效量」係指任何可對如餐具之基材產生淨化、去漬、或去污效果之量。

【0129】該組成物在此可為酵素安定系統之約 0.001 至約 20，較佳為約 0.005 至約 10，最佳為約 0.01 至約 6 重量百分比。

《蛋白分解酶》

【0130】本發明之洗碗機清潔劑組成物可使用二種或以上的蛋白分解酶的混合物。蛋白分解酶的混合物可在更大的溫度範圍及/或對更多的基材種類助於強化淨化，且提供優異的光亮益處，尤其是當結合該改良聚合物使用時。

【0131】適合用於結合本發明之不同蛋白分解酶的蛋白分解酶包括金屬蛋白分解酶及絲胺酸蛋白分解酶，其包括中性或鹼性微生物絲胺酸蛋白分解酶，如枯草桿菌蛋白酶(EC 3.4.21.62)。合適的蛋白分解酶包括動物、蔬菜、或微生物來源者。較佳為微生物來源。其包括經化學或基因改造突變種。該蛋白分解酶可為絲胺酸蛋白分解酶，在一態樣中為鹼微生物蛋白分解酶、或似胰凝乳蛋白酶或似胰蛋白酶蛋白分解酶。中性或鹼性蛋白分解酶之實例包括：

(a) 枯草桿菌蛋白酶(EC 3.4.21.62)，尤其是衍生自芽孢桿菌屬者，如 US 6,312,936B1、US 5,679,630、US 4,760,025、及 USPA 2009/0170745A1 號專利所揭述

的豆型芽孢桿菌 (*Bacillus latus*)、嗜鹼芽孢桿菌 (*B. alkalophilus*)、枯草桿菌 (*B. subtilis*)、芽孢枯草桿菌 (*B. amyloliquefaciens*)、短小芽孢桿菌 (*Bacillus pumilus*)、與吉氏芽孢桿菌 (*Bacillus gibsonii*)。

- (b) 似胰蛋白酶或似胰凝乳蛋白酶蛋白分解酶，如胰蛋白酶(例如豬或牛來源)、美國專利第 5,288,627 號所揭示的梭菌屬 (*Fusarium*) 蛋白分解酶、及由 USPA 2008/0063774A1 號專利之纖維桿菌屬 (*Cellumonas*) 所衍生的胰凝乳蛋白酶蛋白分解酶。
- (c) 金屬蛋白分解酶，尤其是衍生自 USPA 2009/0263882A1 及 USPA 2008/0293610A1 號專利所揭示的芽孢枯草桿菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*) 者。合適的市售蛋白分解酶酵素包括由 Novozymes A/S(丹麥)以商標名 Alcalase®、Savinase®、Primase®、Durazym®、Polarzyme®、Kannase®、Liquanase®、Ovozyme®、Neutrase®、Everlase®、與 Esperase®銷售者，由 Genencor International(現為 Danisco US Inc.)以商標名 Maxatase®、Maxacal®、Maxapem®、Properase®、Purafect®、Purafect Prime®、Purafect Ox®、FN3®、FN4®、Excellase®、與 Purafect OXP®銷售者，及由 Solvay Enzymes 以商標名 Opticlean®與 Optimase®銷售者，得自 Henkel/Kemira 者，即 BLAP(美國專利第 5,352,604 號之第 29 圖所示的序列，加以下的突變體：S99D+S101 R+S 103A+V104I+G159S，以下稱為 BLAP)、BLAP R(BLAP

加 S3T+V4I+V199M+V205I+L217D)、BLAP X(BLAP 加 S3T+V4I+V205I)、及 BLAP F49(BLAP 加 S3T+V4I+A194P+V199M+V205I+L217D)-其均得自 Henkel/Kemira；及得自 Kao 的 KAP(嗜鹼芽孢桿菌枯草桿菌蛋白酶加突變體 A230V+S256G+S259N)。在一態樣中使用選自由 Properase®、Purafect®、Ovozyme®、Everlase®、Savinase®、Excellase®、與 FN3®所組成的群組之市售蛋白分解酶。

● 〈澱粉分解酶〉

【0132】澱粉分解酶酵素為可用洗滌劑組成物之額外酵素。合適的澱粉分解酶包括 USPA 2009/0233831A1 及 USPA 2009/0314286A1 號專利所 揭述者。適合在此使用的市售澱粉分解酶包括 STAINZYME®、STAINZYME PLUS®、STAINZYME ULTRA®、與 NATALASE® (Novozymes A/S)、及 Spezyme Xtra™與 Powerase™。STAINZYME PLUS®及 Powerase™特別有用。

● 〈纖維分解酶〉

【0133】在一態樣中，本發明之清潔劑組成物包含纖維分解酶酵素。此組成物不僅關於淨化纖物、碗盤/餐具，關於淨化如洗碗機之機器亦提供優良的結果。

【0134】纖維分解酶酵素包括呈現內- β -1,4-葡聚糖酶活性之衍生自微生物的內葡聚糖酶(E.C. 3.2.1.4)，其包括由芽孢桿菌屬一員內生的細菌多肽(其序列之至少 90%、94%、97%、及甚至 99%與美國專利第 7,141,403B2 號的胺基酸序列 SEQ ID NO:2 相同)、及其混合物。適合

在此使用的市售纖維分解酶包括 Celluzyme®、Celluclean®、Whitezyme® (Novozymes A/S)、及 Puradax HA®(Genencor International-現為 Danisco US Inc.)。

《其他的額外酵素》

【0135】適合用於本發明清潔劑組成物之其他額外酵素可包含一種或以上的選自由半纖維素酶、纖維雙糖脫氫酶、過氧化酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯解酶、角質酶、果膠酶、甘露聚糖酶、果膠裂解酶、角蛋白酶、還原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂肪加氧酶、木質酶、支鏈澱粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、馬蘭酶(malanase)、 β -聚葡萄糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明質酸酶、軟骨素酶、漆酶、及其混合物所組成的群組之酵素。

【0136】在一態樣中，此額外的酵素可選自由脂肪酶所組成的群組，包括「第一期脂肪酶」，其包含在野生型柔毛腐質黴(Humicola Lanuginosa)之任何位置 3、224、229、231、與 233，將電中性或負電性胺基酸以 R 或 K 取代，其序列在美國專利第 6,939,702B1 號之第 5 及 6 頁示為 SEQ ID No. 1，一態樣為包含 T231R 與 N233R 突變之變體。此種變體以商標 Lipex®(丹麥 Bagsvaerd 之 Novozymes A/S)銷售。

《酵素安定劑成分》

【0137】合適的酵素安定劑包括寡醣、多醣，及無機二價金屬鹽，如鈰土金屬鹽，尤其是鈣鹽。氯化物及硫酸鹽特別適合，在一態樣中氯化鈣為特別適合的鈣鹽。合適的寡醣及多醣(如糊精)之實例可在 USPA

2008/0004201A1 號專利中發現。在包含蛋白分解酶之水性組成物的情形，可加入可逆性蛋白分解酶抑制劑，如硼化合物(包括硼酸鹽與 4-甲醯基苯基硼酸)或三肽醛，以進一步改良安定性。

【0138】酵素安定劑系統之目的為在製造組成物至使用組成物之間的時間保護組成物中的酵素。較佳為酵素活性維持在約 60%至 100%之間，更佳為約 70%至 100%之間，更佳為約 80%至 100%之間。在一具體實施例中，該經安定酵素為蛋白分解酶且具有此蛋白分解酶之酵素活性。

【0139】該酵素安定劑系統可為任何可與洗滌劑酵素及與黃原膠增稠劑相容-因而排除硼酸、硼砂(四硼酸鈉十水合物)、及鹼金屬硼酸鹽之安定系統。此安定系統可包含鈣離子、甘油、丙二醇、短鏈羧酸、及其混合物。

《漂白劑》

【0140】無機及有機漂白劑均為適合在此使用的淨化活性物。無機漂白劑包括過氫氧鹽(perhydrate)，如過硼酸鹽、過碳酸鹽、過磷酸鹽、過硫酸鹽、及過矽酸鹽。無機過氫氧鹽通常為鹼金屬鹽。可包括無機過氫氧鹽，作為無額外保護之結晶固體。或者可塗覆該鹽。在此使用之較佳過氫氧鹽為鹼金屬過氫氧鹽，尤其是過碳酸鈉。最佳為將過碳酸鹽以提供產品中安定性之塗覆形式併入產品中。提供產品安定性之合適塗覆材料包含水溶性鹼金屬硫酸鹽與碳酸鹽的混合鹽。此塗料連同塗覆方法過去已在美國專利第 4,105,827 號中揭述。混合鹽塗覆

材料對過碳酸鹽的重量比例為 1:200 至 1:4、1:99 至 1:9、或 1:49 至 1:19 之範圍。在一態樣中，該混合鹽為通式為 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 的硫酸鈉與碳酸鈉，其中 n 為 0.1 至 3、0.2 至 1.0、或 0.2 至 0.5。另一種提供產品安定性之合適塗覆材料包含 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比例為 1.8:1 至 3.0:1、或 1.8:1 至 2.4:1 之矽酸鈉，及 / 或偏矽酸鈉，在一態樣中，其係以按無機過氫氧鹽重量計為 2% 至 10% (通常為 3% 至 5%) 之 SiO_2 含量塗佈。亦可將矽酸鎂包括於塗料中。含有矽酸鹽與硼酸鹽或硼酸或其他無機物之塗料亦適合。

【0141】本發明亦可有利地使用含有蠟、油、脂肪皂之其他塗料。

【0142】過氫單過硫酸鉀為另一種在此有用的無機過氫氧鹽。

【0143】典型的有機漂白劑為有機過氧化物，包括過氧化二醯基與四醯基，尤其是二過氧化基十二酸、二過氧化十四酸、與二過氧化基十六酸。過氧化二苯甲醯基為在此較佳的有機過氧化物。單與二過壬二酸、單與二過十三烷二酸、及 N-鄰苯二甲醯基胺基過氧化己酸在此亦合適。

【0144】過氧化二醯基，尤其是過氧化二苯甲醯基，一般應以重量平均直徑為約 0.1 至約 100 微米、約 0.5 至約 30 微米、或約 1 至約 10 微米之粒子的形式存在。在一態樣中，至少約 25%、至少約 50%、至少約 75%、或至少約 90% 之粒子小於 10 微米，或者小於 6 微米。亦已發現，以上粒度範圍內的過氧化二醯基在用於洗碗機期間提供優於較大的過氧化二醯基粒子之去漬力，尤其

是從塑膠碗盤，同時將不欲的沉積及膜化最小化。最適的過氧化二醯基粒度因此可使調配者以低過氧化二醯基含量獲得良好的去漬力，而減少沉積及膜化。

【0145】其他的典型有機漂白劑包括過氧酸，特定實例為烷基過氧酸及芳基過氧酸。較佳代表為(a)過氧苯甲酸及其環取代衍生物，如烷基過氧苯甲酸，以及過氧- α -萘甲酸與單過鄰苯二甲酸鎂，(b)脂肪族或經取代脂肪族過氧酸，如過氧月桂酸、過氧硬脂酸、 ϵ -鄰苯二甲醯亞胺基過氧己酸[鄰苯二甲醯亞胺基過氧己酸(PAP)]、 α -羧基苯甲醯胺基過氧己酸、N-壬烯基醯胺基過己二酸、與N-壬烯基醯胺基過琥珀酸，及(c)脂肪族及芳脂肪族過氧二羧酸，如1,12-二過氧羧酸、1,9-二過氧壬二酸、二過氧癸二酸、二過氧十三烷二酸、二過氧鄰苯二甲酸類、2-癸基二過氧丁-1,4-二酸、N,N-對苯二甲醯基二(6-胺基過氧己酸)。

【0146】調配物可包含漂白劑，如果適合則及漂白劑活化劑。漂白劑被細分成氧漂白劑及氯漂白劑。現已發現，鹼金屬過硼酸鹽及其水合物、以及鹼金屬過碳酸鹽可作為氧漂白劑。關於此點，較佳的漂白劑為單或四水合物形式的過硼酸鈉、過碳酸鈉或過碳酸鈉之水合物。同樣可作為氧漂白劑為過硫酸鹽及過氧化氫。典型氧漂白劑亦為有機過氧酸，如過苯甲酸、過氧- α -萘甲酸、過氧月桂酸、過氧硬脂酸、鄰苯二甲醯亞胺基過氧己酸、1,12-二過氧十二烷二酸、1,9-二過氧壬二酸、二過氧異苯二甲酸、或2-癸基二過氧丁-1,4-二酸。另外，例如亦

可在清潔劑調配物中使用以下的氧漂白劑：美國專利第 5,422,028 號、美國專利第 5,294,362 號、及美國專利第 5,292,447 號所 揭述的陽離子性過氧酸；美國專利第 5,039,447 號所 揭述的礦醯基過氧酸。氧漂白劑係以按總清潔劑調配物計通常為 0.5 至 30 重量百分比，較佳為 1 至 20 重量百分比，更佳為 3 至 15 重量百分比之量使用。同樣可使用氯漂白劑及氯漂白劑與過氧化漂白劑的組合。已知的氯漂白劑為例如 1,3-二氯-5,5-二甲基尿囊素、N-氯礦醯胺、氯胺 T、二氯胺 T、氯胺 B、N,N'-二氯苯甲醯脲、二氯-對-甲苯礦醯胺、或三氯乙胺。較佳的氯漂白劑為次氯酸鈉、次氯酸鈣、次氯酸鉀、次氯酸鎂、二氯異三聚氯酸鉀、或二氯異三聚氯酸鈉。氯漂白劑係以按總清潔劑調配物計通常為 0.1 至 20 重量百分比，較佳為 0.2 至 10 重量百分比，更佳為 0.3 至 8 重量百分比之量使用。另外可加入少量的漂白劑安定劑，例如磷酸鹽、硼酸鹽、偏硼酸鹽、偏矽酸鹽、或鎂鹽。其 揭述於美國專利第 8,262,804 號。

【0147】雖然任何氯漂白劑均可用於本發明之組成物，如二氯異三聚氯酸鹽、二氯-二甲基尿囊素、或氯化 TSP，但較佳為次氯酸鹼金屬或鹼土金屬鹽，例如鉀、鋰、鎂、尤其是鈉鹽。該組成物應含有足量的氯漂白劑化合物而提供 0.2 至 4.0 重量百分比之可用氯，例如將 100 份之組成物以過量氫氯酸酸化而測定。含 0.2 至 4.0 重量百分比之次氯酸鈉的溶液大致含有或提供同等百分比之可用氯。特佳為 0.8 至 1.6 重量百分比之可用氯。例如可

有利地使用可用氯量為 3 至 20%，較佳為 7 至 12% 的 11 至 13% 次氯酸鈉 (NaOCl) 溶液。

《漂白劑活化劑》

【0148】漂白劑活化劑一般為在淨化期間，在 60°C 或以下的溫度強化漂白作用之有機過氧酸先質。適合在此使用的漂白劑活化劑包括在過水解條件下，產生具有 1 至 10 個碳原子，尤其是 2 至 4 個碳原子之脂肪族過氧羧酸，及/或視情況經取代過苯甲酸的化合物。合適的物質帶有指定的碳原子數量及/或視情況經取代苯甲醯基之 O-醯基及/或 N-醯基。較佳為多醯化伸烷二胺，尤其是四乙醯基乙二胺 (TAED)，醯化三唑衍生物，尤其是 1,5-二乙醯基-2,4-二氫六氫-1,3,5-三唑 (DADHT)，醯化乙炔脲，尤其是四乙醯基醯化乙炔脲 (TAGU)，N-醯基醯亞胺，尤其是 N-壬醯基琥珀醯亞胺 (NOSI)，醯化酚磺酸酯，尤其是正壬醯基或異壬醯基氧基苯磺酸酯 (n- 或 iso-NOBS)，羧酸酐，尤其是鄰苯二甲酸酐，醯化多羥基醇，尤其是三乙酸甘油酯、乙二醇二乙酸酯、與 2,5-二乙酰基-2,5-二氫呋喃、及三乙基乙醯基檸檬酸酯 (TEAC)。如果包括於本發明之洗碗機清潔劑組成物中，則漂白劑活化劑之含量為總組成物之約 0.1 至約 10、或約 0.5 至約 2 重量百分比。

《漂白劑觸媒》

【0149】在此使用的較佳漂白劑觸媒包括錳三氮環壬烷、及相關錯合物 (US-6602441、US-7205267、US-A-5227084 號專利)；Co、Cu、Mn、與 Fe 貳吡啶胺、

及相關錯合物(US-A-5114611 號專利)；及戊胺乙酸鈷(III)、及相關錯合物(US-A-4810410 號專利)。適合在此使用的漂白劑觸媒之完整說明可在美國專利第6,599,871號，第34頁第26行至第40頁第16行發現。如果包括於本發明之清潔劑組成物中，則漂白劑觸媒之含量為總組成物之約0.1至約10、或約0.5至約2重量百分比。

〈洗滌劑〉

【0150】除了以改良聚合物作為主要洗滌劑，其他的共洗滌劑(除了磷酸鹽洗滌劑以外)亦適合在此包括於組成物中，以輔助控制礦物硬度及分散性。其可使用無機及有機洗滌劑。本發明之一具體實施例關於一種膠體清潔劑組成物，其中洗滌劑可選自由碳酸鹽洗滌劑、多羧酸鹽化合物、檸檬酸鹽、甲基甘胺酸二乙酸及/或其鹽、麩胺酸二乙酸及/或其鹽、及其混合物所組成的群組。

【0151】碳酸鹽洗滌劑之實例為鹼土及鹼金屬碳酸鹽，如1973年11月15日公告之德國專利申請案第2,321,001號所揭示。其可使用各種等級及型式之碳酸鈉及二碳酸氫鈉，其中某些作為其他成分之載劑特別有用，尤其是清潔性界面活性劑。

【0152】適合用於本發明目的之有機清潔劑洗滌劑包括但不限於廣泛種類之多羧酸鹽化合物。

【0153】較佳的磷酸鹽洗滌劑包括單磷酸鹽、二磷酸鹽、三聚磷酸鹽、或寡聚磷酸鹽。較佳為這些化合物之鹼金屬鹽，尤其是鈉鹽。特佳的洗滌劑為三聚磷酸鈉(STPP)。

【0154】其他可用的清潔性洗滌劑包括醯羥基多羧酸鹽、順丁烯二酸酐與伸乙基或乙烯基甲基醚的共聚合物、1,3,5-三羥基苯-2,4,6-三磺酸、及羧基甲氧基琥珀酸，多乙酸(如乙二胺四乙酸與氨基三乙酸)之各種I鹼金屬、銨、與經取代銨鹽，以及多羧酸鹽，如苯六甲酸、琥珀酸、氨基二琥珀酸、聚順丁烯二酸、苯1,3,5-三羧酸、羧基甲氧基琥珀酸、及其可溶性鹽。

【0155】檸檬酸鹽洗滌劑，例如檸檬酸及其可溶性鹽(尤其是鈉鹽)，由於其可得自再生來源及其生物降解性而為適合在此使用的洗滌劑。

【0156】在本發明之組成物中亦可使用甲基甘胺酸二乙酸及/或其鹽(MGDA)作為洗滌劑。較佳的MGDA化合物為甲基甘胺酸二乙酸之鹽。合適的鹽包括二銨鹽、二鉀鹽、及較佳的二鈉鹽。

【0157】在本發明之組成物中亦可使用麩胺酸二乙酸及/或其鹽(GLDA)作為洗滌劑。較佳的GLDA化合物為麩胺酸二乙酸。合適的鹽包括二銨鹽、二鉀鹽、及較佳的二鈉鹽。

【0158】鉗合劑-該組成物在此亦可視情況含有一種或以上的過渡金屬選擇性螯合劑、「螯合劑」或「共鉗合劑」，例如鐵及/或銅及/或錳鉗合劑。適合在此使用的鉗合劑可選自由胺基羧酸鹽、多官能基經取代芳香族鉗合劑、及其混合物所組成的群組。在此使用的商業鉗合劑包括BEQUESTTM系列，以及得自Monsanto、DuPont、及Nalco, Inc.之螯合劑。

【0159】調配物可包含其他的共洗滌劑。其可使用主要工作包括結合鈣及鎂之水溶性及水不溶性洗滌劑。使用的其他洗滌劑可為例如低分子量羧酸及其鹽，如鹼金屬檸檬酸鹽，尤其是無水檸檬酸三鈉或檸檬酸三鈉二水合物，鹼金屬琥珀酸鹽、鹼金屬丙二酸鹽、脂肪酸磺酸鹽、氨基二琥珀酸鹽、烷基或烯基二琥珀酸鹽、葡萄糖酸、草醯乙酸鹽、羧基甲氨基琥珀酸鹽、酒石酸單琥珀酸鹽、酒石酸二琥珀酸鹽、酒石酸單乙酸鹽、酒石酸二乙酸鹽、 α -羥基丙酸；氧化澱粉、氧化多醣；同元及共聚合多羧酸及其鹽，如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、順丁烯二酸與丙烯酸的共聚合物；單乙烯不飽和單及/或二羧酸對單醣、寡醣、多醣、或聚天冬胺酸的接枝聚合物；氨基多羧酸及聚天冬胺酸；膦酸鹽，如 2-膦-1,2,4-丁三羧酸、氨基三(亞甲基膦酸)、1-羥基伸乙基(1,1-二膦酸)、乙二胺四亞甲基膦酸、六亞甲基二胺四亞甲基膦酸、或二伸乙三胺五亞甲基膦酸；矽酸鹽，如二矽酸鈉與偏矽酸鈉；水不溶性洗滌劑，如沸石與結晶片狀矽酸鹽。

【0160】另外，調配物可包含一種或以上的錯合劑。較佳的錯合劑選自由氨基三乙酸、乙二胺四乙酸、二伸乙三胺五乙酸、羥基乙基乙二胺三乙酸、與甲基甘胺酸二乙酸、麩胺酸二乙酸、亞胺基二琥珀酸、羥基亞胺基二琥珀酸、乙二胺二琥珀酸、天冬胺酸二乙酸、及其鹽所組成的群組。

【0161】一類在此使用的選用化合物包括鉗合劑或其混合物結合該改良的本發明聚合物。鉗合劑在此可以總

組成物的 0.0 至 10.0 重量百分比，較佳為 0.01 至 5.0 重量百分比之範圍之量併入組成物中。

【0162】適合在此使用的膦酸鹽鉗合劑可包括鹼金屬乙烷 1-羥基二膦酸鹽 (HEDP)、伸烷基聚(伸烷基膦酸鹽)，及胺基膦酸鹽化合物，包括胺基胺基三(亞甲基膦酸) (ATMP)、氨基三亞甲基膦酸鹽 (NTP)、乙二胺四亞甲基膦酸鹽、與二伸乙三胺五亞甲基膦酸鹽 (DTPMP)。膦酸鹽化合物可以其酸形式，或在其一些或全部酸官能基以不同的陽離子之鹽而存在。在此使用的較佳膦酸鹽鉗合劑為二伸乙三胺五亞甲基膦酸鹽 (DTPMP)、與乙烷 1-羥基二膦酸鹽 (HEDP)。此膦酸鹽鉗合劑由 Italmach Chemicals 以商標名 DEQUEST™ 市售。

【0163】多官能基經取代芳香族鉗合劑亦可用於此組成物。參見 1974 年 5 月 21 日頒予 Connor 等人之美國專利第 3,812,044 號。較佳的酸形式此型化合物為二羥基二磺酸基苯，如 1,2-二羥基-3,5-二磺酸基苯。

【0164】在此使用的共洗滌劑包括磷酸鹽洗滌劑及磷酸鹽自由洗滌劑。若有，則洗滌劑以清潔劑組成物的 5 至 60、10 至 50、或甚至 10 至 50 重量百分比之含量使用。在一些具體實施例中，清潔劑產品包含磷酸鹽與非磷酸鹽洗滌劑的混合物。

《乾燥助劑》

【0165】在另一具體實施例中，本發明之清潔劑組成物包含乾燥助劑。「乾燥助劑」在此表示可減少遺留在清洗品項上的水量之試劑，尤其是由於其疏水性本性而

在清洗方法後較易潤濕之塑膠品項。合適的乾燥助劑包括聚酯，尤其是衍生自對苯二甲酸、5-磺酸基異苯二甲酸或5-磺酸基異苯二甲酸之鹽、乙二醇或聚乙二醇、丙二醇或聚丙二醇、及聚伸烷二醇單烷基醚的陰離子性聚酯，視情況連同具有3至6個進行多縮合之官能基(尤其是酸、醇或酯官能基)之其他單體。適合作為乾燥助劑之聚酯揭示於WO 2008/110816號專利，且較佳為具有以下性質之一或以上：

- (a) 數量平均分子量為約800 Da至約25,000 Da、或約1,200 Da至約12,000 Da；
- (b) 軟化點高於約40°C、從約41°C至約200°C、或甚至80°C至約150°C；
- (c) 在3°德國硬度水中，在200°C的溶解度大於約6重量百分比。

【0166】根據在3°德國硬度水中所測量，在30°C，該溶解度一般大於約8重量百分比，在40°C及50°C，該溶解度一般大於約40重量百分比。

【0167】其他合適的乾燥助劑包括指定的聚碳酸酯-、聚胺甲酸酯-及/或聚脲-聚有機矽氧烷化合物、或反應性環狀碳酸酯與脲型的先質化合物，如USPA 2010/0041574A1、及USPA 2010/0022427A1號專利所 揭述。亦可使用非離子性界面活性劑改良乾燥，如：

- (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至22個碳原子之線形或分支脂肪族烴基團、或其混合物，及 R^2 表示具有2至26個碳

原子之線形或分支脂肪族烴基團、或其混合物， x 與 z 表示 0 至 40 之整數，及 y 表示至少 15、或 15 至 50 之整數。參見例如 WO 2009/033972 號專利；或

(b) $RO-[CHCH(R^a)O]_i[CH_2CH_2O]_m[CH_2CH(R^1)O]_nC(O)-R^2$ ，其中 R 為具有 8 至 16 個碳原子之分支或未分支烷基基團， R^a 與 R^1 彼此獨立為氫、或具有 1 至 5 個碳原子之分支或未分支烷基基團， R^2 為具有 5 至 17 個碳原子之未分支烷基基團； i 與 n 彼此獨立為 1 至 5 之整數，及 m 為 13 至 35 之整數，如 USPA 2008/016721 號專利所 揭述。

【0168】合適的材料之實例包括 Plurafac LF731 或 Plurafac LF-7319 (BASF)、及 Dehy quart® CSP 與 Poly quart® 系列 (Cognis)。

【0169】在一態樣中，本發明之清潔劑組成物包含組成物之約 0.1 至約 10、約 0.5 至約 5、尤其是約 1 至約 4 重量百分比的乾燥助劑。

● 〈流變性系統〉

【0170】各種合適的羧基乙烯基聚合物、同元聚合物、及共聚合物由俄亥俄州 Cleveland 之 Lubrizol Advanced Materials, Inc. 以商標名 CARBOPOL® 市售。亦已知這些聚合物為卡波姆 (carbomer) 或聚丙烯酸。可用於本發明調配物之羧基乙烯基聚合物包括分子量為約 1,250,000 之 CARBOPOL® 941、及分子量分別為約 3,000,000 與 4,000,000 之 CARBOPOL 934、940、676、674。亦可使用在製造方法中使用乙酸乙酯及環己烷之

CARBOPOL®系列，其包括但不限於例如 CARBOPOL® 690、691、ETD 2691、ETD 2623、EZ-2、EZ-3、與 EZ-4。

【0171】該組成物亦包含可溶性矽酸鹽或結合性增稠劑，以解決使用黃原膠增稠劑可能引起的任何紋理問題。亦可使用半合成增稠劑，如纖維素型增稠劑：羥乙基與羥甲基纖維素(得自 Dow Chemical 之 ETHOCEL®與 METHOCEL®)。無機黏土(例如矽酸鋁、膨土、發煙矽石)的混合物亦適合在此作為增稠劑。較佳的黏土增稠劑可為天然產生或合成。合適的合成黏土為美國專利第 3,843,598 號所揭示者。天然產生黏土包括一些膨潤土及鎂質膨土黏土，如美國專利第 4,824,590 號所揭示。

【0172】適合在此使用的多醣聚合物包括經取代纖維素材料，如羧甲基纖維素、乙基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥甲基纖維素、琥珀醯葡聚糖，及天然產生多醣聚合物，如黃原膠、結冷膠、瓜爾膠、刺槐豆膠、黃蓍膠、琥珀醯葡聚糖膠、或其衍生物、或其混合物。黃原膠由 Kelco 以商標名 Kelzan T™市售。

【0173】流變性調節劑及增稠劑之含量可為總組成物之 0.1 至 5，更佳為 0.5 至 2，甚至更佳為 0.8 至 1.2 重量百分比。

〈金屬保養劑〉

【0174】金屬保養劑可防止或減少金屬(包括鋁、不銹鋼、及非鐵質金屬，如銀與銅)之鏽污、腐蝕、或氧化。合適的實例包括以下之一或以上：

- (a) 芬并三唑，包括芬并三唑或雙芬并三唑、及其經取代衍生物。芬并三唑衍生物為其中芳香族環上的可用取代基之位置被部分或完全取代的化合物。合適的取代基包括線形或分支鏈 C_1-C_{20} -烷基、及硫基、羥基、苯基、或鹵素(如氟、氯、溴、與碘)。
- (b) 金屬鹽及錯合物，其選自由鋅、錳、鈦、鋯、鉻、釔、鈷、鎵、與鉑鹽及/或錯合物所組成的群組，該金屬為氧化狀態 II、III、IV、V、或 VI 之一。在一態樣中，合適的金屬鹽及/或金屬錯合物可選自由硫酸錳(II)、檸檬酸錳(II)、硬脂酸錳(II)、乙醯丙酮酸錳(II)、 K_2TiF_6 、 K_2ZrF_6 、 $CoSO_4$ 、 $Co(NO_3)_2$ 、與 $Ce(NO_3)_3$ 、鋅鹽(例如硫酸鋅、水鋅礦、或乙酸鋅)所組成的群組；
- (c) 硼酸鹽，包括硼酸鈉或鉀、二硼酸鈉、偏硼酸鈉、結晶頁硼酸鹽、及其混合物。其他適合作為銀/銅腐蝕抑制劑之有機及無機氧化還原活性物質揭示於美國專利第 5,888,954 號。

【0175】在一態樣中，本發明之清潔劑組成物包含總組成物的 0.1 至 5、0.2 至 4、或 0.3 至 3 重量百分比之金屬保養劑。

【0176】所使用的腐蝕抑制劑可例如為三唑、芬并三唑、雙芬并三唑、胺基三唑、烷基胺基三唑、及過渡金屬鹽或錯合物之類的銀保護劑。特佳為使用芬并三唑及/或烷基胺三唑。另外，可明顯降低銀表面腐蝕之活性含氯試劑經常用於清潔劑調配物。無氯清潔劑較佳為使用含氧及含氮有機氧化還原活性化合物，如二與三羥基

酚、例如氫醌、兒茶酚、羥基氫醌、五倍子酸、間苯三酚、五倍子酚、及這些化合物類別之衍生物。亦經常使用鹽及錯合物型無機化合物，如金屬 Mn、Ti、Zr、Hf、V、Co、與 Ce 之鹽。關於此點，較佳為過渡金屬鹽，其選自由錳及/或鈷鹽及/或錯合物所組成的群組，更佳為選自由鈷(胺)錯合物、鈷(乙酸)錯合物、鈷(羥基)錯合物、鈷或錳之氯化物、及硫酸錳所組成的群組。同樣可使用鋅化合物或鉻化合物、或矽酸鈉，防止器具腐蝕。

【0177】調配物亦可含有一種或以上的有效作為腐蝕抑制劑及/或防銹助劑之材料保養劑。

《溶劑》

【0178】本發明之改良聚合物對於水系調配物、無水調配物、粉末、及含與水互溶的輔助溶劑之調配物特別有用，但不限於此。常用的可用溶劑一般為液體，如水(去離子、蒸餾、或純化)、醇、多元醇等、及其混合物。非水性或疏水性輔助溶劑常用於實質上無水產品，如氣溶膠推進劑噴劑、汽車及家庭表面淨化劑，或用於指定功能，如移除油污、皮脂、污漬，或用於溶解染料、香精等，或者被併入乳液之油相。除了水以外，輔助溶劑之非限制實例包括線形及分支醇，如乙醇、丙醇、異丙醇、己醇等；芳香族醇，如苄醇、環己醇等；飽和 C_{12} - C_{30} 脂肪醇，如月桂醇、肉豆蔻醇、鯨蠟醇、硬脂醇、蘿醇等。多元醇之非限制實例包括多羥基醇，如甘油、丙二醇、丁二醇、己二醇、 C_2 - C_4 烷氧化醇及 C_2 - C_4 烷氧化多元醇(如具有約 2 至約 30 個碳原子及 1 至約 40 個烷氧基

單元之醇、二元醇、與多元醇的乙氧化、丙氧化、與丁氧化醚)、聚丙二醇、聚丁二醇等。非水性輔助溶劑之非限制實例包括聚矽氧及聚矽氧衍生物，如環聚二甲矽氧烷等；酮，如丙酮與甲乙酮；天然及合成油與蠟，如蔬菜油、植物油、動物油、精油、礦物油、C₇-C₄₀異烷烴、羧酸烷酯(如乙酸乙酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯等)、荷荷芭油、鯊魚魚肝油等。

【0179】有機溶劑-本發明之一具體實施例關於一種包含有機溶劑之組成物，該有機溶劑係選自由低分子量脂肪族或芳香族醇、低分子量伸烷二醇、低分子量伸烷二醇醚、低分子量酯、低分子量伸烷胺、低分子量烷醇胺、及其混合物所組成的群組。

【0180】一些以上的非水性輔助溶劑亦可為稀釋劑、安定劑、調理劑、及乳化劑。

《填料》

【0181】填料可將清潔劑中的活性物質調整成為使用的劑量。填料產品包括硫酸鈉粉末、水、及液態溶劑。

《矽酸鹽》

【0182】合適的矽酸鹽為矽酸鈉，如二矽酸鈉、偏矽酸鈉、與結晶頁矽酸鈉。若有，則矽酸鹽之含量為洗碗機清潔劑組成物之約 1 至約 20、或約 5 至約 15 重量百分比。

《pH 調整劑》

【0183】pH 調整劑可被加入含改良聚合物之調配物。因此，pH 調整劑可以在最終組成物獲得所欲 pH 值

的所需量使用。鹼性 pH 調整劑之非限制實例包括鹼金屬氫氧化物，如氫氧化鈉與氫氧化鉀；氫氧化銨；有機鹼，如三乙醇胺、二異丙胺、十二烷胺、二異丙醇胺、胺基甲基丙醇、古柯命(cocamine)、油胺、嗎啉、三戊胺、三乙胺、三木甲胺(tromethamine)、(2-胺基-2-羥基甲基)-1,3-丙二醇、與肆(羥基丙基)乙二胺；及無機酸之鹼金屬鹽，如硼酸鈉(硼砂)、磷酸鈉、焦磷酸鈉等；及其混合物。酸性 pH 調整劑可為有機酸(包括胺基酸)及無機礦物酸。酸性 pH 調整劑之非限制實例包括乙酸、檸檬酸、反丁烯二酸、麩胺酸、羥乙酸、氫氯酸、乳酸、硝酸、磷酸、硫酸氫鈉、硫酸、酒石酸等、及其混合物。

〈調理助劑〉

【0184】本發明之改良聚合物可結合聚矽氧流體而使用。聚矽氧聚合物之最常見類別為通式為 $\text{CH}_3-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_w-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 的線形聚二甲基矽氧烷，其中 w 表示大於 2 之整數。聚矽氧亦可為分支材料，其中聚合物中一個或以上的烷基經氧取代而製造分支點。聚矽氧流體一般為黏度為數 mPas 至數十萬 mPas 之範圍的水不溶性油。

【0185】一類聚矽氧為所謂的聚矽氧膠，如例如美國專利第 4,902,499 號所揭示(其納入此處作為參考)，其通常具有大於約 600,000 mPas 之黏度(在約 20°C)，及具有至少約 500,000 道耳頓之重量平均分子量，如固有黏度測量所測定。

【0186】另一類結合本發明聚合物特別有用的聚矽氧材料為揮發性聚矽氧。揮發性聚矽氧包括環狀及線形聚二甲基矽氧烷等。環狀揮發性聚矽氧一般含約 3 至約 7 個在環狀環結構中與氧原子交錯之矽原子。各矽原子亦經 2 個烷基取代，一般為甲基。線形揮發性聚矽氧為黏度不超過約 25 mPas 之上述聚矽氧流體。揮發性聚矽氧之說明在 Todd 與 Byers 之“Volatile Silicone Fluids for Cosmetics”, Cosmetics and Toiletries, 第 91(1)卷，第 27-32 頁(1976)，及 Kasprzak 之“Volatile Silicones”, Soap/Cosmetics/Chemical Specialities, 第 40-43 頁(1986 年 12 月)中發現，其各納入此處作為參考。

【0187】其他的聚矽氧油包括二甲聚矽氧烷共聚多元醇，其為二甲基矽氧烷(二甲聚矽氧烷)與環氧烷之線形或分支共聚合物。二甲聚矽氧烷多元醇可為無規或嵌段共聚合物。二甲聚矽氧烷多元醇之通常使用類別為具有聚二甲基矽氧烷嵌段與聚環氧烷嵌段(如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、或兩者之嵌段)的嵌段共聚合物。聚矽氧流體，包括揮發性聚矽氧、聚矽氧膠、與聚矽氧共聚合物，得自各種商業來源，如 Dow Corning、Momentive、Wacker Chemie、Shin Etsu、及 Lubrizol Advanced Materials。

【0188】其他可結合本發明之改良聚合物使用的油狀材料包括例如乙醯化羊毛脂醇；羊毛脂醇濃縮物；羊毛脂脂肪酸之酯，如羊毛脂脂肪酸異丙酯；多元醇脂肪酸；乙氧化醇，如乙氧化物與蓖麻油；固醇；固醇酯；乙氧化固醇等材料。許多此種酯及乙氧化物亦可作為非離子性界面活性劑。

【0189】所屬技術領域已知許多作為調理劑及保濕劑之成分，且除了以上所討論者，非限制實例包括 PCA(DL-吡咯啶酮羧酸)及其鹽，如離胺酸 PCA、PCA 鋁鹽、PCA 銅鹽、幾丁質 PCA 等；尿囊素；尿素；玻尿酸及其鹽；神經醯胺；山梨酸及其鹽；糖類及澱粉、及其衍生物；乳醯胺 MEA 等。

〈顏色〉

【0190】該改良聚合物亦可用於著色組成物。因而其可包含染料或其混合物。

〈香精添加劑〉

【0191】香精及淡香香精-可用於本發明組成物及方法之香精及香精成分包含許多種類的天然及合成化學成分，其包括但不限於醛、酮、酯等。

〈緩衝劑〉

【0192】可被加入本發明組成物之鹼性緩衝劑包括單乙醇胺、三乙醇胺、硼砂等。

【0193】如黏土之其他材料，尤其是水不溶性型，可為本發明組成物之有用添加物。膨土或合成鋰皂石特別有用。此材料主要為微晶高嶺石，其為其中約 1/6 之鋁原子可被鎂原子取代，且可隨意結合各種量之氫、鈉、鉀、鈣等的水合矽酸鋁。適合用於清潔劑之較純化形式(即無任何粗粒、砂等)的膨土含有至少 50% 之微晶高嶺石，因此其陽離子性交換力為每 100 克之硼土至少約 50 至 75 meq。特佳的膨土為 Wyoming 或 Western U.S. 膨土，其已由 Georgia Kaolin Co. 以 Thixo-jels 1、2、3、

與 4 銷售。這些膨土對為軟化紡織品已知的，如 Marriott 之英國專利第 401,413 號、及英國專利第 461,221 號專利所 揭述。

【0194】另外，各種其他的清潔劑添加劑或添加物均可存在於清潔劑產品中，而賦予功能性或美學本質之額外的所欲性質。

【0195】該組成物之物理安定性及抗沉降性質的改良可藉由對組成物添加低有效量的高脂肪酸之鋁鹽而達成，例如硬脂酸鋁。硬脂酸鋁安定劑可以 0 至 3%，較佳為 0.1 至 2.0%，且更佳為 0.5 至 1.5% 之量加入。

【0196】該調配物亦可包括微量的污垢懸浮或抗再沉積劑，例如聚乙烯醇、脂肪醯胺、羧甲基纖維素鈉鹽、羥丙基甲基纖維素。較佳的抗再沉積劑為 CM/MC 比為 2:1 之羧甲基纖維素鈉鹽，其係以商標名 Relatin DM 4050 銷售。

〈單位劑量〉

【0197】在一態樣中，本發明之清潔劑組成物為單位劑量形式。單位劑量形式之清潔劑產品包括錠劑、膠囊、封袋、囊袋、長夾等。清潔劑組成物可為液體、凝膠、或粉末之形式。在一態樣中，在此使用以水溶性膜及水溶性囊袋包裝的錠體。本發明組成物之重量為約 10 至約 25 克、約 12 至約 24 克、或甚至 14 至 22 克。這些重量對清潔劑產品分配器裝配極為方便。在以水溶性材料封包清潔劑組成物之單位劑量產品的情形，水溶性材料不視為組成物之一部分。在一態樣中，單位劑量形式為水

溶性囊袋(即以水溶性膜封包之清潔劑組成物)，一態樣爲以複數膜形成複數個室之多室囊袋。此組態有助於組成物之彈性及最適化。其可分離及控制不同成分之釋放。在一態樣中，一室含有固體形式的清潔劑組成物，且另一室含有液體形式的清潔劑組成物。

【0198】在一態樣中，此二室之膜具有不同的溶解線形，而可在不同的時間釋放相同或不同的試劑。例如可在清洗方法早期輸送來自一室(第一室)之試劑以助於去污，及可在比來自第一室之試劑晚至少 2 分鐘、或甚至 5 分鐘，輸送來自另一室(第二室)之第二試劑。

【0199】多室包裝係藉複數種水溶性封包材料形成，其形成複數室，一室含有本發明之洗碗機清潔劑組成物，另一室可含有液體組成物，該液體組成物可爲水性(即含有超過該液體組成物之 10 重量百分比之水)，且該室可由溫水溶解材料製成。在一些具體實施例中，包含本發明洗碗機清潔劑組成物之室由冷水溶解材料製成。其可分離及控制不同成分之釋放。在其他具體實施例中，所有的室均由溫水溶解材料製成。

〔洗衣粉清潔劑之方法〕

【0200】製造高活性、高體密度清潔劑組成物、及該組成物本身之方法的步驟包含：(i)將包含經中和或部分中和界面活性劑、界面活性劑先質、改良聚合物、及/或其鹽、及最初粒度爲次微米至 500 微米之固體成分的黏合劑成分引入高剪切混合器中，因而形成粒狀混合物，及(ii)使該混合物接受高剪切，因而將該成分粒化形成粒

度為 1 至 1200 微米之範圍的顆粒。較佳為在此混合之後，將如沸石之塗覆劑加入混合器。

【0201】該清潔劑組成物適當為全效清潔劑組成物。使用術語「全效」表示包含充分之界面活性劑、洗滌劑、及功能為有效的織物清衣粉之鹼性來源的清潔劑組成物。鹼性來源係指蘇打灰或磷酸鹽。術語「全效」不限至添加習知量之特定微量成分，例如小於 5 重量百分比。此微量成分包括酵素、漂白劑、香精、抗沉積劑、或染料，以強化洗衣粉之性能。

【0202】如果需要，則粒子清潔劑組成物可作為清潔劑製造方法之原料。例如可將如非離子性界面活性劑之液體成分界面活性劑噴灑在組成物上，然後可將其以例如沸石塗覆。如果使用清潔劑組成物作為原料，則較佳為將其作為本發明方法之直接產物。即在作為原料使用之前，不將額外成分併入清潔劑粒子中。然而如果需要，則可將該粒子混合包含其他材料之分別粒子。如此提供藉單步驟方法在單一位置製造清潔劑組成物及視情況混合分別的粒子，然後運輸至遠處儲存或如所需而進一步處理之優點。

【0203】此黏度增加的結果為似乎更易控制該方法，而使清潔劑組成物生成較佳的粉末性質。

【0204】此黏度提高成分之實例為水及特別是脂肪酸，結合足以將脂肪酸中和的化學計量之量的鹼性材料（如苛性鹼），如此顯然形成皂。

【0205】在該方法中，將固體成分，其可包含如水溶性鹼性無機材料(例如以碳酸鈣播種之碳酸鈉)之清潔性洗滌劑、沸石、三聚磷酸鈉、其他的水溶性無機材料(例如碳酸氫鈉或矽酸鈉)、螢光增加劑、聚羧酸酯聚合物、抗再沉積劑、及填料，混合黏合劑成分，其除了經中和或部分經中和界面活性劑以外可包含水、矽酸鹽溶液、液態聚合物成分、聚乙二醇、香精、脂肪酸、及其他材料。在本發明之內文中，術語黏合劑成分包括任何在該方法期間所遭遇的條件下可塑性變形之成分。

【0206】可對組成物後調劑之材料的實例包括酵素、漂白劑、漂白劑先質、漂白劑安定劑、泡沫抑制劑、香精、及染料。液體或糊體成分可在固態多孔性粒子(通常為無機性)上便利地吸收，然後將其對藉本發明方法所獲得的組成物後調劑。

【0207】該方法對於起始材料之化學組成物非常有彈性。其可製造磷酸鹽及沸石洗滌組成物。該方法亦適合用以製備含方解石/碳酸鹽之組成物。

【0208】該粒狀固體成分具有 0.1 至 500 微米，較佳為 1 至 350 微米，更佳為 0.1 至 300 微米之最初粒度。該固體成分較佳為清潔劑洗滌劑之 5 至 95，更佳為 10 至 80，最佳為 20 至 60 重量百分比。

【0209】較佳為該黏合劑成分亦包含該改良聚合物及/或其鹽。較佳為該黏合劑成分包含經中和或部分經中和、或未中和界面活性劑的混合物，例如含 11 至 14 個碳原子之線形或一級烷基苯磺酸鹽或磺酸、與每莫耳醇

經 3 至 7 莫耳之環氧乙烷乙氧化之 C₁₂ 至 C₁₅ 一級醇的混合物(陰離子性對非離子性重量比例為 3 比 1)，或 C₁₄ 至 C₁₇ 一級或二級醇硫酸酯、與每莫耳醇經 3 至 7 莫耳之環氧乙烷乙氧化之 C₁₂ 至 C₁₅ 一級醇的混合物(陰離子性對非離子性重量比例為 2 比 1)。

【0210】有利地使用以進行該方法之高剪切混合器較佳為 Littleford™ FM 130D 混合器。此設備基本上包括有其縱軸為水平的大型靜態中空圓筒。沿此軸為具有數種不同型葉片安裝於其上之轉軸。較佳為當用以進行本發明方法時，軸尖速度為 1 米/秒至 20 米/秒之間，更佳為 1 米/秒至 12 米/秒之間。該混合器可裝有一個或以上的高速切割器，且其較佳為以 15 米/秒至 80 米/秒，更佳為 20 米/秒至 70 米/秒之頂端速度操作。其他適合本發明方法之混合器為 Lodige™、Eirich™ RVO2、Powrex™ VG100、Zanchetta™、Schug i™、及 Fukae™。

【0211】該方法將固體成分進料至混合器中，繼而為黏合劑成分，其係被噴灑在固體成分上或被泵入混合器中。將成分混合較佳為 0.2 至 8 分鐘，更佳為 0.25 至 5 分鐘之總停留時間。最適為在此混合時間之後，可將如沸石之塗覆劑加入混合器，且將混合器僅以主軸操作 20 至 60 秒。藉此方法製造的顆粒較佳為具有 600 克/升至 1150 克/升之體密度，及 300 至 1,200 微米，較佳為 400 至 800 微米之粒度(藉 Rosin-Rammler 測量)。

【0212】黏合劑成分對固體成分的比例較佳為 3:2 至 2:3，更佳為 1:1 至 2:3 之重量比例。

【0213】該方法在周溫至 60°C，更佳為周溫至 40°C 之溫度操作。

〔噴灑乾燥洗衣劑之製備〕

【0214】製備一種水性鹼性洗衣劑漿液，其包含：水、烷基苯磺酸鹽、矽酸鈉、改良聚合物(例如丙烯酸/伊康酸共聚合物)、硫酸鈉、碳酸鈉、硫酸鎂、及其他選用成分。將此水性漿液噴灑至逆流噴灑乾燥塔中，且噴灑乾燥而製造噴灑乾燥洗衣劑粉末。

【0215】所述各化學成分之量係排除任何溶劑或稀釋劑而表示，其可按商業材料之習慣表示，即，按活性化學物計，除非另有指示。然而，除非另有指示，否則在此所指的各化學物或組成物應解讀成商業級材料，其可含有異構物、副產物、衍生物、及其他通常理解存在於商業級之材料。

【0216】已知一些上述材料可在最終調配物中交互作用，使得最終調配物之成分會與最初加入者不同。例如(例如清潔劑之)金屬離子可移動至其他分子之其他酸性或陰離子性位置。其不易簡單說明如此形成的產品，包括以其意圖用途而使用本發明組成物時所形成的產物。儘管如此，所有此種修改及反應產物均被包括在本發明之範圍內；本發明包含混合上述成分所製備的組成物。

〔實施例〕

《測試方法》

《黏度》

【0217】布氏轉軸法(不論是否提及，所有在此報告的黏度測量均以布氏法進行)：黏度測量係使用布氏轉軸黏度計 RVT 型 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)，在約 20 至 25°C 之室溫，以每分鐘約 20 圈(rpm)計算 mPa·s(以下稱為黏度)。心軸尺寸係依照製造者之標準操作推薦而選擇。通常如下選擇心軸尺寸：

心軸尺寸號碼	黏度範圍(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

【0218】心軸尺寸推薦僅為例證目的。所屬技術領域者會選擇適合欲測量系統之心軸尺寸。

《濁度測試》

【0219】含有本發明聚合物之組成物的濁度係使用比濁計，以蒸餾水(NTU=0)為標準品而測定比濁計濁度單位(NTU)。

《分子量測定》

【0220】在此指稱的重量平均分子量係藉 GPC，使用 Waters 515 型泵、Waters 717 型 WISP 自動取樣機、及 Waters 2410 型折射率偵測器在 40°C 測量。將大約 0.01 克之聚合物樣品溶於 10 毫升之 97.5% 0.1M 硝酸鈉與 2.5% 四氫呋喃(THF)。將測試樣品溶液溫和搖動約 2 小時，及使樣品溶液通過 0.45 微米 PTFE 可棄式濾碟而過濾。層析條件為：移動相：97.5% 0.1M 硝酸鈉 / 2.5% THF

(pH=10)，0.7 毫升/分鐘。樣品大小：100 微升。管柱組：*TOSOH Guard + 2 x TSKgel GMPWx1 (13u)*，300 x 7.8 毫米 @35°C。使用 *Waters Empower Pro LC/GPC* 軟體分析結果及計算本發明聚合物之 M_w 。

【0221】以得自 *Polymer Standards Service-USA* 之“PSS-PAAKIT”所含的聚丙烯酸標準品建立分子量校正曲線。將 MW=94 道耳頓之丙烯酸加入一種標準品。該校正曲線涵蓋 94 至 1.10×10^6 道耳頓之 Mp 範圍。

《¹H NMR》

【0222】核磁共振(NMR)光譜術為可幫助測定關於分子之結構、分子動力學、及化學環境之詳細資訊等的分析技術。在此指稱的 ¹H NMR 光譜係在 5 毫米 NMR 管中將樣品溶於 D₂O 溶劑，及以 *Bruker AV500* 之 ¹H NMR 觀察而測量。

【0223】在此指稱的 ¹H NMR 光譜係在 5 毫米 NMR 管中將樣品溶於 D₂O 溶劑而測定，及以在 *Bruker AV500* 上之 ¹H NMR 觀察。

《殘餘單體》

【0224】殘餘單體，如伊康酸、丙烯酸、與 AMPS，係藉 HPLC，使用具有 UV 偵測器之 *Varian 5020*、*Spectra-Physics 4100* 資料分析儀、及經 C-18 修改氧化矽管柱，如 *Phenomenex Jupiter 5u C-18 300A*，內徑 4.6 毫米 x 25 公分，在 20°C 測量。移動相為 0.01M KH₂PO₄ 溶液，流速為 1 毫升/分鐘。單體偵測限度為 <5 ppm。

《鈣結合力》

【0225】聚合物之鈣鉗合力係使用 Thermo Orion 鈣離子選擇性電極 (ISE) 連接 Orion Start Plus Meter 而測量。使用 4 種標準品 (氯化鈣 (CaCl_2)) 溶液校正該儀器，其濃度為 0.0001M、0.001M、0.01M、與 0.1M。在 DI 水中製備 1% 鉗合劑溶液，且使用 NaOH 溶液將其 pH 調整成所欲值。

【0226】典型樣品滴定係使用以下步驟：

- 將量管填充 1% 鉗合劑溶液。
- 在有磁性攪拌棒之 250 毫升燒杯中放置 100 毫升之 0.01M 的 CaCl_2 溶液。添加 2 毫升之離子強度調整劑 (ISA)。
- 將 ISE 及參考電極以蒸餾水沖洗，擦乾，及置於溶液中。
- 將鉗合劑溶液從量管滴定，且以 Orion Start Plus Meter 監測 Ca^{2+} 濃度。
- 逐漸添加鉗合劑溶液，直到該錶顯示 Ca^{2+} 濃度為 0.00M。
- 使用以下方程式，使用滴定終點計算聚合物之鈣結合力為 CaCO_3 毫克/聚合物克：

$$\text{CaCO}_3 \text{ 毫克/聚合物克} = \frac{0.100087 \cdot M}{0.01} \cdot 100 \cdot \frac{1000}{BR}$$

其中 $M = \text{CaCl}_2$ 溶液之起始莫耳濃度，及 $BR =$ 量管讀數，滴定終點之毫升數。

《簡寫》

【0227】在實施例中使用以下的簡寫及商標名。

簡寫及商標名

簡寫	化學名稱
IA	伊康酸
AA	丙烯酸
AMPSTM單體	2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸(Lubrizol Advanced Materials, Inc.)鈉鹽
SPS	過硫酸鈉
FF6	得自 Brüggolit 之還原劑(2-羥基-2-亞磺醯乙酸之二鈉鹽與亞硫酸鈉的混合物)
NaOH	氫氧化鈉
STPP	三聚磷酸鈉
EDTA	乙二胺四乙酸
PAA	低分子量聚丙烯酸(來源： ¹ 得自 Dow 之 Acusol 445; ² 得自 Lubrizol 之 Noverite K-752)
PLA	聚伊康酸(來源： ³ Itaconix DSP-2K)
P(AA/MA)	丙烯酸/順丁烯二酸共聚合物(得自 BASF 之 ⁴ Sokalan CP-45 與 ⁵ Sokalan CP-5)
MaA	順丁烯二酸
MA	丙烯酸甲酯
ABE	烯丙基丁醚
EA	丙烯酸乙酯
AOE	烯丙基乙醇
Hitenol KH-10	由日本 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.市售的含硫酸鈉側鏈之烷基聚氧化乙二醇之烯丙醚
RAL 100	烷氧化烯丙醚
nBA	丙烯酸正丁酯
2EHA	丙烯酸 2-乙基己酯
SSS	苯乙烯磺酸鈉
COPS1	烯丙基-2-羥基丙磺酸鈉
A55	Perfectocote A55 漬粉
PVA	聚乙烯醇
PE	季戊四醇

¹CL1、²CL2、³CL3、⁴CL4；及⁵CL5。

〔樣品 1〕

【0228】對容納 520 克之去離子水(D.I.)的裝有攪動器之反應器，在氮大氣下添加 520 克之異丙醇、與 474.5 克之伊康酸，且以 300 rpm 混合。將反應器之內容物在氮大氣下混合攪動(300 rpm)而加熱至約 82°C，歷時 30 分鐘。當反應器之內容物達到大約 82°C 之溫度時，將 97.5 克之 FF6 溶液(6.66%水溶液，重量/重量)、106.6 克之過硫酸鈉溶液(26.7%水溶液，重量/重量)、18.7 克之 35% H₂O₂ 注射至經加熱的 IA 溶液中。立刻開始將 26.8%過硫酸鈉溶液(水溶液，重量/重量)以 0.85 毫升/分鐘計量添加至反應混合物中，歷時 105 分鐘。亦將由 175.5 克之 AA 單體製成的共單體溶液隨計量的引發劑經過約 90 分鐘的時間逐漸計量(1.86 克/分鐘)至反應器中，而與 IA 反應。將反應溫度在約 82-85°C 維持又 4 小時而完成聚合，繼而以 65°C 水進行溶劑交換。將生成的共聚合物產物冷卻至室溫，及以 50% NaOH 將 pH 調整成 3.0-3.5，然後從反應器排放。基於質子 NMR，最終產物經證驗為伊康酸與丙烯酸的共聚合物，且有部分 IPA 酯化(在 1.24 ppm 有來自 IPA 酯內容物之峰)。另外，最終產物含有可來自伊康酸與丙烯酸之內酯結構(在 1.47 及 1.39 ppm 之峰)。

〔樣品 2-4〕

【0229】為了再現性，如樣品 1 所述而亦合成聚合物樣品 2 至 4。這些實施例之單體成分如以下表 1 所述。所有的聚合物均在主幹上含有部分酯化、及微量的內酯結構。

表 1 於水/IPA 混合物中的經部分酯化伊康酸/丙烯酸共聚合物

樣品 ID	重量% IPA/DIW	莫耳% IA/AA	重量% IA/AA	溫度 °C	%TS	黏度 cP	轉化% (總共, ppm)	Mn	PDI	NTU	顏色 (Gardner)
1	50/50	60/40	73/27	82	44.2	145	99.8	1568	1.57	5.54	<1
2	60/40	60/40	73/27	82	45.5	261	99.95	2557	1.93	3.38	1
3	50/50	60/40	73/27	75	40.8	254	99.8	1891	1.64	3.44	<1
4	50/50	60/40	73/27	82	44.6	296	99.9	3254	2.56	2.71	4

〔樣品 5〕

【0230】對容納 475 克之去離子水 (D.I.) 的裝有攪動器之反應器，在氮大氣下添加 475 克之異丙醇、與 456.25 克之伊康酸，且以 300 rpm 混合。將反應器之內容物在氮大氣下混合攪動 (300 rpm) 而加熱至約 82°C，歷時 30 分鐘。當反應器之內容物達到大約 82°C 之溫度時，將 37 克之 4.43% 的過三甲基乙酸第三丁酯於 1:1 重量/體積之去離子水及異丙醇的溶液、46.8 克之 FF6 溶液 (6.66% 水溶液，重量/重量)、101.6 克之過硫酸鈉溶液 (26.7% 水溶液，重量/重量)、17.8 克之 35% H₂O₂ 注射至加熱 IA 溶液中。立刻開始將 26.8% 過硫酸鈉溶液 (水溶液，重量/重量) 以 0.88 毫升/分鐘計量添加至反應混合物中，歷時 105 分鐘。亦將由 168.75 克之 AA 單體製成的共單體溶液隨計量的引發劑經過約 90 分鐘的時間逐漸計量 (1.86 克/分鐘) 至反應器中，而與 IA 反應。將反應溫度在約 82-85°C 維持又 4 小時而完成聚合。將生成的共聚合物產物冷卻至室溫，及以 50% NaOH 將 pH 調整成 3.0-3.5，然後從反應器排放。基於質子 NMR，最終產物經證驗為伊康酸與丙烯酸的共聚合物，且有部分 IPA 酯化 (在 1.24

ppm 有來自 IPA 酯內容物之峰)。另外，最終產物含有可來自伊康酸與丙烯酸之內酯結構(在 1.47 及 1.39 ppm 之峰)。

〔樣品 6-16〕

【0231】如樣品 5 所述，改變單體或溶劑或溶劑比例而亦合成聚合物樣品 6 至 16。這些樣品之單體成分敘述於以下表 2。所有的聚合物均在主幹上含有部分酯化、及微量的內酯結構。

表 2 於水/IPA 混合物中的經部分酯化伊康酸/丙烯酸共聚合物

樣品 ID	重量% IPA/DIW	莫耳% IA/AA	重量% IA/AA	溫度 ℃	%TS	黏度 cP	轉化% (總共, ppm)	Mn	PDI	NTU	顏色 (Gardner)
5	50/50	60/40	73/27	82	44.9	166	99.8	1691	1.63	4.04	<1
6	60/40	60/40	73/27	82	45.2	285	99.7	2521	1.93	1.37	<1
7	50/50	60/40	73/27	75	43.4	174	99.8	1952	1.69	4.17	<1
8	50/50	40/60	54.6/45.4	75	37.9	153.6	99.99	2826	2.56	5.54	<1
9	50/50	50/50	64.4/35.6	75	42.5	242	99.99	2470	1.95	3.12	<1
10	50/50	25/75	36.4/63.6	75	43.1	240	99.999	2938	2.78	2.92	<1
11	50/50	75/25	84.4/15.6	75	43.3	116	98.5	1586	1.64	3.49	2
12	75/25	60/40	73/27	75	44.1	177	98.8	1635	1.72	4.97	2
13	25/75	60/40	73/27	75	44.2	310	99.999	2775	1.89	3.11	<1
14	50/50	35/65		75	42.03	256.8	99.98	3331	2.72	4.41	<1
15	50/50	30/70	43.8/56.2	75	42.7	290		3248	2.8		
16	50/50										
	乙醇/水	40/60	54.6/45.4	75	43	330		3882	3.32		

〔樣品 17〕

【0232】對容納 540 克之去離子水(D.I.)的裝有攪動器之反應器，在氮大氣下添加 339 克之異丙醇、與 571.5 克之伊康酸，且以 300 rpm 混合。將反應器之內容物在氮大氣下混合攪動(300 rpm)而加熱至約 82°C，歷時 30

分鐘。當反應器之內容物達到大約 82°C 之溫度時，將 71.5 克之 FF6 溶液 (10.0% 水溶液，重量/重量)、133.2 克之過硫酸鈉溶液 (27.0% 水溶液，重量/重量)、15.4 克之 35% H₂O₂ 注射至經加熱的 IA 溶液中。立刻開始將 25.1% 過硫酸鈉溶液 (水溶液，重量/重量) 以 1.15 毫升/分鐘計量添加至反應混合物中，歷時 105 分鐘。亦將由 157.5 克之 AA 單體、與 328.2 克之 AMPS 2403 單體製成的共單體溶液隨計量的引發劑經過約 90 分鐘的時間逐漸計量 (4.69 克/分鐘) 至反應器中，而與 IA 反應。將反應溫度在約 82-85°C 維持又 4 小時而完成聚合，繼而以 65°C 水進行溶劑交換。將衍生自伊康酸/丙烯酸/AMPS 之生成產物冷卻至室溫，及以 50% NaOH 將 pH 調整成 3.0-3.5，然後從反應器排放。基於質子 NMR，最終產物經證驗為伊康酸、丙烯酸、與 AMPS 的三共聚合物，且有部分 IPA 酯化 (在 1.24 ppm 有來自 IPA 酯內容物之峰)。另外，最終產物含有可來自伊康酸與丙烯酸之內酯結構 (在 1.47 及 1.39 ppm 之峰)。

〔樣品 18〕

【0233】如樣品 17 所述，改變溶劑及溶劑比例而亦合成聚合物樣品 18。這些樣品之單體成分敘述於以下表 3。所有的聚合物均在主幹上含有部分酯化、及微量的內酯結構。

表 3 於水/IPA 或乙醇混合物中的經部分酯化伊康酸/丙烯酸/AMPS 三共聚合物

樣品 ID	溶劑比 IPA/DIW	莫耳% IA/AA/AMPS	重量% IA/AA/AMPS	溫度 ℃	%TS	黏度 cP	轉化% (總共, ppm)	Mn	PDI	NTU	顏色 (Gardner)
17	63/37	60/30/10	63.5/17.5/19	82	46.4	182	99.999	2531	1.91	1.53	2
	IPA/DIW										
18	50/50	60/30/10	63.5/17.5/19	75	42.4	263		3674	2.1		

〔樣品 19-23〕

【0234】如樣品 17 所述，改變溶劑比例及其他共單體(如順丁烯二酸(MaA)或丙烯酸甲酯(MA))以製造其他的共聚合物，而亦合成聚合物樣品 19-23。這些樣品之共單體成分敘述於以下表 3A。所有的聚合物均在主幹上含有部分酯化、及微量的內酯結構。另外，聚合物 21-23 含有來自丙烯酸甲酯之酯峰。應注意，在室溫老化幾乎 1 年時，三種含順丁烯二酸的聚合物(19、20、與 23)之顏色安定性優於非順丁烯二酸版本。

表 3A 具有其他單體之經部分酯化共聚合物

樣品 ID	重量% IPA/DIW	莫耳% IA/AA/其他單體	溫度 ℃	%TS	黏度 cP	轉化% (總共, ppm)	Mn	PDI	NTU
19	60/40	36/62.4/1.6 MaA	75	41.71	231	99.999	2660	2.66	11.5
20	60/40	31.5/66.9/1.6 MaA	75	42.8	309	99.999	2750	2.75	13.6
21	50/50	32.5/63.5/4 MA	75	42.32	354	99.999	2796	2.8	16.0
22	50/50	32.5/63.5/4 MA	75	51.87	1376	99.999	3120	3.08	1.05
23	50/50	34/59/5.5 MA/1.5 MaA	75	49.53	1120	99.999	3140	3.18	1.32

〔樣品 24〕

【0235】對容納 675 克之去離子水(D.I.)的裝有攪動器之反應器，在氮大氣下添加 9.0 克之 50 重量百分比 NaOH 溶液、9 克之甲酸鈉、與 208.8 克之伊康酸，且以 300 rpm 混合。將反應器之內容物在氮大氣下混合攪動(300 rpm)而加熱至約 60-70℃，歷時 30 分鐘。當反應器之內容物達到大約 75℃ 之溫度時，將 52.62 克之由 0.094

重量百分比過三甲基乙酸第三丁酯溶液混合 0.003 重量百分比十二烷基硫酸鈉而製成的引發劑溶液、34 克之 FF6 溶液(0.084%水溶液，重量/重量)、83.7 克之過硫酸鈉溶液(30%水溶液，重量/重量)、與 12.86 克之 35% H_2O_2 以 5 分鐘區間注射至經加熱的 IA 溶液中。在 5 分鐘之後亦將 30% 過硫酸鈉溶液(水溶液，重量/重量)以 0.52 毫升/分鐘計量至反應混合物中，歷時 120 分鐘。同時將由 225 克之 AA 單體混合 16.2 克之 MA 單體而製成的共單體溶液經過約 120 分鐘的時間逐漸計量(1.91 克/分鐘)至反應器中，而與 IA 反應。將反應溫度在約 75°C 維持又 4 小時而完成聚合。將伊康酸/丙烯酸/丙烯酸甲酯產物的生成共聚合物冷卻至室溫，及以 50% NaOH 將產物的 pH 調整成 3.5，然後從反應器排放。

〔樣品 25-34〕

【0236】如樣品 24 所述，改變共單體型式以製造含酯基的共聚合物，而亦合成聚合物樣品 25-34。這些樣品之單體成分敘述於以下表 3B。所有的聚合物由於有不同的酯單體而均含有酯峰。

表 3B 含酯共單體之三共聚合物

樣品 ID	酯共單體	莫耳% IA/AA	HCOONa	%TS	黏度 cP	NTU	Mn	PDI
24	MA	32.5/63.5/4	2	34.35	104	1.26	5083	4.62
25	MA/MaA	34/59/5.5/1.5	1	34.14	98.4	0.77	4999	4.45
26	MA	35/59/6	2	34.99	108	1.1	4131	4.59
27	MA	35/55/10	2	35.51	115.2	2.26	4549	4.85
28	ABE	35/62/3	2	33.72	115.2	14.4	4527	4.73
29	EA	35/62/3	2	36.01	185.6	4.19	5481	4.96
30	AOE	35/62/3	2	36.68	314.4	2.64	6635	7.25
31	Kitenol KH-10	35/64/1	2	35.48	261	2.19	6387	7.79
32	RAL 100	35/64/1	2	35.38	202.4	5.52	5976	8.36
33	nBA	35/63.5/1.5	2	34.97	149	12.8	5451	5.53
34	2EHA	35/64/1	2	34.82	144	235	5435	5.36

〔樣品 35-49〕

【0237】如樣品 24 所述，加入不同含量之各種添加劑 (A55、PVA、PE、甲酸鈉、檸檬酸鈉) 以降低生成聚合物之分子量，而亦合成聚合物樣品 25-34。這些樣品之單體成分敘述於以下表 3C。

表 3C 具有添加劑之伊康酸共聚合物

樣品 ID	共單體	莫耳% IA/AA	添加劑	檸檬酸鈉	甲酸鈉	%TS	黏度 cP	NTU	Mw	PDI
35	無	35/65	無	無	0	36.05	384	7.23	9233	5.93
36	無	35/65	無	無	2	35.56	282.4	4.99	7741	5.72
37	無	35/65	5 wt% A55	無	2	35.57	99.23	3	4160	4
38	無	35/65	3 wt% A55	2	無	35.98	104	1.83	3398	6.45
39	無	35/65	10 wt% A55	2	無	35.42	106	8	3243	7.19
40	MA	40/50/10	3 wt% A55	2	無	38.24	156.8	10.6	3261	5.97
41	COPS1	40/58/2	3 wt% A55	2	無	38.81	218.4	9.88	4037	6.73
42	MA	40/50/10	3 wt% A55	無	2	37.55	138.4	10.3	3453	5.29
43	SSS	40/58/2	3 wt% A55	無	2	37.80	132.0	8.02	3249	4.90
44	MA	40/50/10	1 wt% PVA	無	2	36.22	138.4	22.3	3580	6.95
45	MA	40/50/10	3 wt% PVA	無	2	37.65	319.2	119	4557	9.54
46	SSS	40/58/2	1 wt% PVA	無	2	36.81	140.0	8.44	3777	5.48
47	SSS	40/58/2	1 wt% PE	無	2	36.89	116.8	6.11	3772	3.48
48	MA	40/50/10	1 wt% PE	無	2	36.86	123.2	5.41	4037	4.16
49	MA	40/50/10	2 wt% PE	無	2	37.24	145.6	7.07	4665	4.17

【0238】經部分酯化伊康酸共聚合物在 pH 10.5 之 Ca^{2+} 結合力歸納於以下表 4。所有的本發明共聚合物在 pH 10.5 均具有優於 CL1 及 CL2 的 Ca^{2+} 結合力。共聚合物樣品 1 至 16 顯示出等於或優於 CL4 及 CL5 的性能。

表 4 經部分酯化 IA 共聚合物在 pH 10.5 之 Ca^{2+} 結合力

樣品 ID	在 pH 10.5 之 CaCO_3 毫克/聚合物克
CL1	176.82
CL2	149.34
CL3	309.64
CL4	206.77
CL5	255.22
1	263.39
2	297.13
3	340.92
4	312.77
5	272.46
6	280.84
7	351.92
8	288.48
9	297.2
10	227.69
11	241.24
12	233.53
13	271.66
14	289.4
15	265.1
16	266.9
17	189.05
18	247.13
24	230.43
25	232.76
26	238.18
27	225.36
28	286.39
29	275.92
30	274.96
31	275.25
32	266.03
33	274.38
34	289.35

〔對照樣品 1〕

【0239】對容納 500 克之去離子水(D.I.)的裝有攪動器之反應器，在氮大氣下添加 317.5 克之伊康酸、與 15 克之 50% NaOH，且以 300 rpm 混合。將反應器之內容物在氮大氣下混合攪動(300 rpm)而加熱至約 60°C，歷時 30 分鐘。當反應器之內容物達到大約 60°C 之溫度時，將 71 克之 FF6 溶液(7%水溶液，重量/重量)、與 52.2 克之過硫酸鈉溶液(3.83%水溶液，重量/重量)以 10 分鐘區間注射至經加熱的 IA 溶液中。在 30 分鐘之後將反應溫度提高到 80°C。當反應器之內容物達到大約 80°C 之溫度時，將 8.6 克之 35% H₂O₂ 分 2 批加入，繼而將 28.5%過硫酸鈉溶液(水溶液，重量/重量)以 0.43 毫升/分鐘計量添加至反應混合物中，歷時 135 分鐘。同時將由 87.5 克之 AA 單體混合 181.64 克之 AMPS 2403 單體而製成的共單體溶液經過約 120 分鐘的時間逐漸計量(1.93 克/分鐘)至反應器中，而與 IA 反應。將反應溫度在約 80°C 維持又 4 小時而完成聚合。將約 17 克之 35% H₂O₂ 以 60 分鐘區間分 2 批加入作為後處理。將伊康酸與丙烯酸產物的生成共聚合物冷卻至室溫，及以 50% NaOH 將產物的 pH 調整成 7-8，然後從反應器排放。

〔實施例 1-洗衣漿液調配物〕

【0240】選擇含有本發明共聚合物之洗衣漿液(LS)調配物用於測試多功能能力(處理助劑/鉗合)。表 5 歸納的調配組成物之全部漿液均為 <35% 水含量。

【0241】從 LAS 酸製造漿液的步驟：對水與 NaOH 混合物添加聚合物。在將聚合物中和之後，逐漸加入 LAS 酸而形成清潔劑 LAS 鈉鹽，繼而添加蘇打灰。然後將溫度保持在 40°C 至 50°C 之間，較佳為 45°C，而加入其餘成分且完全混合。

【0242】對於沸石漿液製備，在添加蘇打灰之後加入沸石。將溫度控制在約 45°C。

【0243】對於 STPP(三聚磷酸鈉)漿液製備，在添加蘇打灰之後加入 STPP。將溫度控制在約 55°C。

〈迴路測試結果〉

【0244】為了調查漿液之黏度變化及安定性，使用錐形同心圓筒，在 60°C 從 1 至 500 1/秒循環 2 次，而在 60°C 實行 2 個完整循環之迴路測試。

表 5 使用迴路測試之漿液黏度

調配物 ID		LS0	LS1	LS2	LS3	LS4	LS5	LS6
水(DI)	溶劑	29.02	25.78	25.81	25.82	26.82	26.84	28.43
氫氧化鈉(50%)	中和劑	5.43	6.43	6.43	6.43	6.02	6.43	5.07
Calsoft LAS-99 (97.3%)	界面活性劑酸形式	20.55	20.55	20.55	20.55	20.55	20.55	15.41
樣品 4 (44.6%)	鉗合劑/處理助劑	0	2.24	0	0	0	0	0
樣品 6 (45.2%)	鉗合劑/處理助劑	0	0	2.21	0	0	0	0
樣品 2 (45.5%)	鉗合劑/處理助劑	0	0	0	2.2	0	0	0
CL3	鉗合劑	0	0	0	0	0	1.18	0
CL2	鉗合劑	0	0	0	0	1.61	0	0
CL4		0	0	0	0	0	0	1.09
碳酸鈉-濃	鉗合劑/緩衝劑	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
沸石 A (Valfor 100)	鉗合劑	10	10	10	10	10	10	15
碳酸鈉-濃	鉗合劑/緩衝劑	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
硫酸鈉	填料	25	25	25	25	25	25	25
總共		100	100	100	100	100	100	100
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 1 至 500 1/秒		0.61	0.82	0.78	0.73	1.42	0.92	0.85
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 500 至 1 1/秒		0.69	0.83	0.81	0.76	1.36	0.91	0.91
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 1 至 500 1/秒		2.08	1.17	1.19	1.34	1.5	0.96	1.2
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 500 至 1 1/秒		2.12	1.23	1.31	1.46	1.52	1.02	1.27

【0245】表 5 之結果顯示，在迴路測試中，經部分酯化 IA/AA 聚合物樣品 2、4、及 6 具有比對照 (LS0-無聚合物) 低的黏度。對照漿液黏度隨循環增加而增加，表示漿液不安定之潛在問題。具有本發明聚合物之漿液亦具有比 CL2 低的黏度。

【0246】以下表 6A 及 6B 歸納水含量分別為 26.96% 及 25% H₂O 的漿液之黏度資料。

表 6A 具有 26.96% H₂O 之漿液的黏度

調配物 ID	LS00	LS7	LS8	LS9	LS10
水(DI)	24.52	22.26	22.44	22.26	22.29
氫氧化鈉溶液(50%)	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07
Calsoft LAS-99 (97.3%)	15.41	15.41	15.41	15.41	15.41
對照樣品 1	0.00	2.26	0.00	0.00	0.00
樣品 1	0.00	0.00	0.00	2.26	0.00
樣品 5	0.00	0.00	0.00	0.00	2.23
CL1 (48.12%)	0.00	0.00	2.08	0.00	0.00
碳酸鈉-濃	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30
沸石 A (Valfor 100)	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
碳酸鈉-濃	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70
硫酸鈉	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
總共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 1 至 500 1/秒	1.50	0.78	0.77	0.086	0.61
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 500 至 1 1/秒	1.45	0.77	0.73	0.077	0.68
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 1 至 500 1/秒	1.10	0.75	0.75	0.23	0.86
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 500 至 1 1/秒	1.12	0.73	0.72	0.22	0.89

表 6B 具有 25% H₂O 之漿液的黏度

調配物 ID	LS000	LS11	LS12	LS13	LS14	LS15	LS16
水(DI)	22.25	19.90	19.90	19.62	19.87	19.92	19.98
氫氧化鈉溶液 (50%)	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07
樣品 3 (42.7%)	0.00	2.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樣品 9 (42.52%)	0.00	0.00	2.35	0.00	0.00	0.00	0.00
樣品 8 (37.99%)	0.00	0.00	0.00	2.63	0.00	0.00	0.00
樣品 12 (44.1%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.27
樣品 14 (42.03%)	0.00	0.00	0.00	0.00	2.38	0.00	0.00
樣品 16 (43.0%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.33	0.00
Calsoft LAS-99 (97.3%)	15.41	15.41	15.41	15.41	15.41	15.41	15.41
碳酸鈉-濃	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57
沸石 A (Valfor 100)	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
碳酸鈉-濃	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70
硫酸鈉	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
總共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 1 至 500 1/秒	1.01	1.13	0.87	0.37	0.55	0.13	0.95
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 500 至 1 1/秒	1.73	1.13	0.96	0.36	0.56	0.14	0.82
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 1 至 500 1/秒	1.66	1.44	1.21	0.32	0.66	0.66	1.25
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s) -從 500 至 1 1/秒	1.69	1.47	1.24	0.28	0.67	0.64	1.30

【0247】表 6A 及 6B 之結果顯示，經部分酯化 IA/AA 共聚合物樣品 3、8、9、12、14、及 16 具有比對照 (LS00 或 LS000-無聚合物) 低的黏度。具有本發明聚合物之漿液亦具有比 CL1 低或相等的黏度。

【0248】以下表 7 歸納具有 20% H₂O 之低水含量的漿液之黏度。

表 7 具有 20% H₂O 之漿液的黏度

調配物 ID	LS17	LS18
水(DI)	15.39	15.45
氫氧化鈉溶液(50%)	5.34	5.34
樣品 8 (37.99%)	2.77	3.94
Calsoft LAS-99 (97.3%)	16.22	16.22
碳酸鈉-濃	5.86	5.00
沸石 A (Valfor 100)	21.05	21.05
碳酸鈉-濃	7.05	7.00
硫酸鈉	26.32	26.00
總共	100.00	100.00
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s)		
-從 1 至 500 1/秒	1.81	1.40
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s)		
-從 500 至 1 1/秒	1.80	1.38
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s)		
-從 1 至 500 1/秒	2.21	1.44
剪切率為 500 (1/秒) 之 60°C 黏度(Pa.s)		
-從 500 至 1 1/秒	2.49	1.46

《使用輪葉軸之漿液黏度測量：迴路測試結果》

【0249】藉具有輪葉軸料號 546026.901，秤錘長度 = 42 毫米，秤錘直徑 = 28 毫米之 TA AR-G2 測量漿液黏度。經由在指定溫度之迴路測試測量黏度相對剪切率以獲得流動曲線，而評估漿液。為了調查漿料之黏度變化及安定性，如所示在 60°C 或 65°C 實行 2 或 3 個完整循環之迴路測試。測量係以輪葉軸(料號 546026.901)，在 60°C 從 1 至 500 1/秒循環 2 或 3 次，或者在 65°C 從 0.1 至 500 1/秒而進行。

【0250】使用輪葉軸以 3 次迴路循環評估以下漿液。

表 7A 沸石清潔劑漿液之組成物概要

調配物 ID	LS0007A 對照	LS19	LS20	LS21	LS22
水(DI)	23.90	21.6	20.99	21.97	21.88
氫氧化鈉溶液(50%)	5.63	5.63	5.63	5.63	5.63
樣品 21 (43.46%)	0.00	2.3	0.00	0.00	0.00
樣品 24 (34.35%)	0.00	0	2.91	0.00	0.00
樣品 23 (49.53%)	0.00	0	0.00	0.00	2.02
Calsoft LAS-99 (97.3%)	17.12	17.12	17.12	17.12	17.12
碳酸鈉-濃	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56
沸石 A (Valfor 100)	8.89	8.89	8.89	8.89	8.89
碳酸鈉-濃	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56
硫酸鈉	33.34	33.34	33.34	33.34	33.34
總共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
實際 H ₂ O	27.71	26.71	26.71	26.71	26.71
60°C 黏度(Pa.s)					
在 100 1/秒	2.572	1.588	1.54	2.61	2.36
在 251.2 1/秒	1.44	0.8607	0.86	1.44	1.32
在 500 1/秒	1.033	0.5997	0.57	0.94	0.85

*黏度取自第二迴路。

【0251】由表 7A 之黏度資料明顯可知，所有測試的聚合物在 500 1/秒之剪切率均產生黏度比對照低的漿液，雖然其水含量比對照少 1%。尤其是具有樣品 21 及 24 之漿液在 251.2 1/秒產生低於 1 Pa.s 之黏度。表 7B 列出無沸石清潔劑漿液之黏度資料。

表 7B 無沸石清潔劑漿液

調配物 ID	F0007B 對照	CL5-7B	LS23	LS24
水(DI)	23.72	22.63	20.81	21.34
氫氧化鈉溶液(50%)	6.39	6.39	6.39	6.39
樣品 14 (42.03%)	0.00	0.00	0.00	2.38
樣品 24 (34.35%)	0.00	0.00	2.91	0
CL5(丙烯酸-順丁烯二酸共聚合物)	0.00	1.09	0.00	0
Calsoft LAS-99 (97.3%)	19.43	19.43	19.43	19.43
碳酸鈉-濃	12.62	12.62	12.62	12.62
硫酸鈉	37.84	37.84	37.84	37.84
總共	100.00	100.00	100.00	100.00
實際的總 H ₂ O	28.01	27.01	27.01	27.01
60°C 黏度(Pa.s)				
在 100 1/秒	1.843	滑溜*	3.37	1.998
在 251.2 1/秒	1.255	滑溜*	1.5	1.001
在 500 1/秒	1.074	滑溜*	0.6966	0.6569

*漿液變成軟物質。

【0252】在表 7B 中，具有樣品 14 及樣品 24 之無沸石漿液在 500 1/秒之剪切率具有比對照漿液(F0007B)低的黏度。在第二迴路，具有 CL5(丙烯酸-順丁烯二酸共聚合物)之漿液變滑溜，且當將軸從杯中提高時觀察到漿液變成軟物質。

【0253】表 7C 顯示 STPP 清潔劑漿液之黏度。在漿液製備期間，樣品 31 生成塊狀漿液。

表 7C STPP 清潔劑漿液

調配物 ID	LS25	LS26
水(DI)	23.58	23.58
氫氧化鈉溶液(50%)	4.60	4.60
樣品 31(35.48%)	2.82	0.00
樣品 27 (35.51%)	0.00	2.82
Calsoft LAS-99 (97.3%)	14.00	14.00
STPP	20.00	20.00
碳酸鈉-濃	5.00	5.00
沸石 A	0.00	0.00
硫酸鈉	30.00	30.00
總共	100.00	100.00
實際 H ₂ O	28.52	28.52
在 500 1/秒之 60°C 黏度(Pa.s)	0.5799*	1.59

*在漿液製備期間，具有樣品 31 之漿液由於聚合物具有界面活性劑側鏈而看似具有塊狀材質，但是在高剪切時，其結構易於瓦解。結果在 500 1/秒之黏度低。

表 7D STPP 清潔劑漿液(續)

調配物 ID	LS0007D 對照	CL1-7D	LS27	LS28	LS29
水(DI)	26.55	25.29	24.87	24.28	24.37
氫氧化鈉溶液(50%)	4.84	4.84	5.65	5.65	5.65
CL1 (45.31%)	0.00	2.21	0.00	0.00	0.00
樣品 37 (35.57%)	0.00	0.00	0.00	2.81	0.00
樣品 14 (45%)	0.00	0.00	2.22	0.00	0.00
樣品 46 (36.81%)	0.00	0.00	0.00	0.00	2.72
Calsoft LAS-99 (97.3%)	18.61	18.61	18.61	18.61	18.61
STPP	20.00	14.56	14.56	14.56	14.56
碳酸鈉-濃	2.00	6.09	6.09	6.09	6.09
硫酸鈉	28.00	28.40	28.00	28.00	28.00
總共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
實際 H ₂ O	30.06	30.01	30.01	30.01	30.01
黏度(65°C)					
在 500 1/秒	滑溜	1.461	1.318	1.439	1.328
在 1.256 1/秒	52.36	47.6	46.65	49.94	43.82*

*剪切率為 1.581 1/秒。

【0254】表 7D 列出水含量為大約 30 重量百分比之含 STPP 漿液的黏度資料。具有樣品 14、37、與 46 之漿液滑順，且在 500 1/秒之剪切率產生較低的黏度。相反地，無任何聚合物之對照漿液(LS0007D)滑溜且無法得到穩定的黏度值。在低剪切率，具有樣品 14、37、與 46 之漿液具有比對照低的黏度。整體而言，以上結果顯示添加本發明聚合物而降低 STPP 清潔劑漿液的黏度之益處。

【0255】表 7E 列出相較於表 7D 之組成物， Na_2CO_3 重量百分比低而 STPP 重量百分比高之 STPP 清潔劑漿液的黏度資料。樣品 44 及 47 均產生滑順的漿液。其表示該聚合物對不同的組成物為強效且有用。

表 7E STPP 清潔劑漿液(續)

調配物 ID	LS30	LS31
水(DI)	24.02	24.25
氫氧化鈉溶液(50%)	5.83	5.65
樣品 44 (36.22%)	2.76	0.00
樣品 47 (36.89%)	0	2.71
Calsoft LAS-99 (97.3%)	18.61	18.61
STPP	18.78	18.78
碳酸鈉-濃	2.00	2.00
硫酸鈉	28.00	28.00
總共	100.00	100.00
實際 H_2O	29.77	29.87
黏度(65°C)		
在 500 1/秒	1.132	1.685
在 1.581 1/秒	50.35	57.58

【0256】以下表 7F 顯示具有 20% STPP 之漿液的黏度。對照漿液無法產生穩定的黏度值，其可能由於漿液在剪切時不安定。以樣品 14 製造的漿液產生黏度值穩定且滑順的漿液。該穩定而滑順的漿液可使處理極容易。

表 7F 20% STPP 之 STPP 清潔劑漿液

調配物 ID	F0007F 對照	LS32	LS33
水(DI)	25.38	23.16	19.76
氫氧化鈉溶液(50%)	6.01	6.01	7.18
樣品 14 (45.0%)	0	2.22	4.44
Calsoft LAS-99 (97.3%)	18.61	18.61	18.61
STPP	20.00	20.00	20.00
碳酸鈉-濃	2.00	2.00	2.00
硫酸鈉	28.00	28.00	28.00
總共	100.00	100.00	100.00
實際 H ₂ O	30.00	28.68	27.36
在 500 (1/秒) 之 60°C 黏度 Pa.s	不安定	1.30	1.522
在 10 (1/秒) 之 60°C 黏度 Pa.s	不安定	16.7	20.26

〔 實施例 1b：疏水性及親水性粒子分散液 〕

【0257】在室溫使用疏水性粒子-碳黑、與親水性粒子-高嶺土黏度測試分散能力。水硬度為 120 ppm 之 CaCO₃，且聚合物濃度為 10 ppm。將聚合物溶液及硬水加入玻璃瓶且混合而獲得適當的濃度，然後添加粒狀污垢。將該混合物混合 5 分鐘而形成分散液。然後測量特定時間之後的穿透率(T%)或濁度(NTU)。T%越低則分散液能力越高。關於 NTU，NTU 值越高表示分散能力越高。結果列於表 8。

表 8 在室溫之分散液安定性

樣品 ID	碳黑分散液之 T%		高嶺土分散液之濁度(NTU)	
	最初	5 分鐘	最初	5 分鐘
樣品 4	29.4	65.9	1000	469
樣品 8	31.8	58.4	NT	NT
CL3	32.6	67	628	270
CL4	52.7	72.6	816	146
CL1	6	58.2	1000	848
無聚合物	39.3	60.3	850	330

水硬度為 120 ppm，及聚合物濃度為 10 ppm。

【0258】樣品 4 及 8 顯示碳黑分散能力較 CL3 及 CL4 為佳，且樣品 4 顯示高嶺土之分散能力較 CL3 及 CL4 為佳。

〔實施例 1C：抗結垢性〕

【0259】在室溫測量濁度而評估 CaCO_3 結晶生長抑制作為抗結垢指數。將聚合物溶液及 Na_2CO_3 溶液混合在一起，然後加入硬水而製造水硬度為 300 ppm 及 0.15% Na_2CO_3 之最終溶液。將溶液保持混合且隨時間經過監測濁度。濁度(NTU)越低則 CaCO_3 結晶生長抑制功效越高。一些結果列於下表。顯然本發明聚合物顯示優於 CL3 及 CL5 之 CaCO_3 結晶抑制。

表 9 抗結垢性(結晶生長抑制)

聚合物	濃度, ppm	35 分鐘時 濁度(NTU)	40 分鐘時 濁度(NTU)	45/50 分鐘時 濁度(NTU)
樣品 8	2.5	1.50	-	-
樣品 9	2.5	1.98	-	-
樣品 14	2.5	0.80	-	-
樣品 20	5.0	-	-	1.39
樣品 22	5.0	-	0.58	0.85
樣品 23	5.0	-	0.56	0.58
樣品 25	5.0		1.1	-
樣品 27	5.0	-	1.69	-
樣品 38	5.0	-	0.75	-
樣品 41	5.0	-	0.7	0.8
樣品 42	5.0	-	0.7	0.5
樣品 43	5.0	-	0.64	0.5
樣品 44	5.0	-	0.56	0.98
樣品 46	5.0	-	-	0.9
樣品 47	5.0	-	-	0.9
CL3	30	93	-	-
CL5	2.5	13	-	-
無聚合物	0.0	280	278	-

〔 實施例 1D：洗衣清潔性測試 〕

【0260】洗衣清潔性測試：使用 Tergotometer，將聚合物在合適的水硬度條件下進行後調劑至清洗母液中，連同示範性基本粉末而選擇用以測試淨化效率之本發明共聚合物。使用測試調配物在標準條件下一起清洗已先弄髒的「測試布料」。使用髒織物對系統供應污垢，且亦測量調配物之淨化效率。在清洗後將測試布料洗淨，乾燥，及藉 Hunter LabScan XE 測量其反射度。

【0261】一般測試條件：硬水原料溶液-水硬度為 3000 ppm- 將 2.938 克之氯化鈣二水合物 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、與 2.031 克之氯化鎂六水合物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶於去離子水成為 1 公升之體積，而製備硬水原料溶液。此溶液之硬度為 3000 ppm(以碳酸鈣表示)且 Ca:Mg 莫耳比例為 2:1。取 100 毫升之原料溶液及以水稀釋成 1 公升而製成 300 ppm 溶液。取 50 毫升之原料溶液及以水稀釋成 1 公升而製成 150 ppm 溶液。

【0262】測試布料：測試髒布為清潔性測試用之 STC EMPA 標準污垢，3 吋 X 4 吋。各清洗測試槽包括 4 份測試髒布及 1 份白色棉布。

《清潔性測試步驟》

- 1) 將 Tergotometer 浴平衡成為指定溫度。
- 2) 對各槽添加 1 公升具有指示水硬度之硬水，且平衡成為指定溫度。
- 3) 將指定量之清潔劑加入各槽且攪動 1 分鐘，然後將指示聚合物(如 TS)加入槽中且混合 2 至 3 分鐘而確保其溶解。

- 4) 將預先測量的小塊布樣加入各槽用於淨化。
- 5) 將小塊布樣清洗 15 分鐘。
- 6) 將清洗水倒掉且將水從小塊布樣擠乾。
- 7) 以 DI 水沖洗槽及軸。
- 8) 對各槽添加 1 公升之指定硬水，且平衡成為指定溫度。
- 9) 將小塊布樣攤開且置於同一槽中。
- 10) 沖洗 3 分鐘。
- 11) 將水從小塊布樣擠乾，攤開及乾燥。
- 12) 乾燥時測量小塊布樣。

【0263】在清洗前後測量小塊布樣的反射度值(紫外線以外之全光譜)。將各小塊布樣測量 3 次然後平均。

【0264】使用 Hunter 反射計測量 L、a、與 b 值。取這些值使用以下方程式計算 ΔE 值：

$$\Delta E = [(L_w - L_b)^2 + (a_w - a_b)^2 + (b_w - b_b)^2]^{1/2}$$

其中：

L =反射度(白/黑)，

a =紅色/綠色，

b =黃色/藍色，

w =經清洗織物，及

b =髒織物。

【0265】 a 與 b 的變化表示顏色變化。該值表示在清洗前後在 L、a、與 b 色域中的顏色變化距離。

【0266】 ΔE 值越高則表示在測試條件下除污/除漬之清潔性越高。

《示範性洗衣劑基本粉末組成物經由微波爐乾燥》

【0267】表 9A 所列的實施例為洗衣劑基本粉末之調配物。其可將其他成分，如酵素、美白劑、香精、染料、及其他少量成分，後摻合該基本粉末。藉以下方法製備此基本粉末之漿液：

- 1) 將 DI 水、NaOH 水溶液加入燒杯。
- 2) 攪拌加入烷基苯磺酸(Calsoft LAS-99)。將烷基苯磺酸以 NaOH 中和形成烷基苯磺酸鈉。
- 3) 添加碳酸鈉，繼而添加沸石 A，同時保持混合及將溫度維持在約 50°C。
- 4) 添加硫酸鈉且保持混合直到得到滑順及均質漿液。
- 5) 然後將該漿液裝載至玻璃器皿中，及置於微波爐中乾燥；將乾燥漿體研磨成所欲的尺寸。
- 6) 藉快速混合以確保成分完全分布，而可對示範性粉末後調劑其他成分，如酵素顆粒、美白劑、香精、染料、或其他的有益成分。

【0268】使用以下的示範性基本粉末清潔劑評估清潔性。

表 9A 示範性基本粉末清潔劑

原料	重量百分比
水(DI)	1.37
Na LAS	15.00
碳酸鈉-濃	18.67
沸石 A (Valfor 100)	13.41
硫酸鈉	51.55
總共	100.00

【0269】表 9B 歸納具有本發明聚合物且具有示範性基本粉末之經測試基本粉末的 ΔE 值。基本粉末劑量為 1.1 克/升，及聚合物為 0.030 克/升(如 TS)，清洗溫度為 70°F，水硬度為 300 ppm，及清洗時間為 15 分鐘。

表 9B 無及有聚合物而清洗的小塊布樣之 ΔE 值

織布	污垢本質	基本粉末	30 ppm 樣品 31	30 ppm 樣品 27
EMPA 101	沾碳黑/橄欖油之棉	16.54	18.62	19.75
EMPA 104	沾碳黑/橄欖油之聚酯/棉	13.96	14.65	14.96
EMPA 106	沾 IEC 碳黑/礦物油之棉	6.65	7.18	7.82
EMPA 118	沾皮脂/顏料之棉	5.81	6.11	5.47

【0270】在表 9B 中，EMPA 101 及 EMPA 104 之 ΔE 值隨聚合物添加而增加。尤其是就 ΔE 增加值而言，添加聚合物顯著增加 EMPA 101 除污。其表示該聚合物助於去除棉織物上的粒狀污垢。

【0271】表 9C 列出具有各種在清洗母液中的濃度之樣品 14 的示範性基本粉末、及無聚合物之基本粉末的平均 ΔE 值。表 9C 中的 EMPA 101 及 EMPA 111 之 ΔE 值顯示，添加聚合物(樣品 14)強化去除 EMPA 101 及 EMPA 111 之污垢。對於去除其他污垢，1% 程度之聚合物無顯著的負面影響。

表 9C 隨基本粉末添加聚合物的示範性基本粉末之 ΔE 值

鱗布	污垢本質	0% (無聚合物)	0.5%之 樣品 14	1.0%之 樣品 14
EMPA 101	沾碳黑/橄欖油之棉	16.54	18.04	17.13
EMPA 104	沾碳黑/橄欖油之聚酯/棉	13.96	13.61	13.65
EMPA 106	沾 IEC 碳黑/礦物油之棉	6.65	5.97	6.6
EMPA 118	沾皮脂/顏料之棉	5.81	5.69	5.25
EMPA 111	沾豬血之棉	30.78	33.18	34.1
EMPA 112	沾可可之棉	8.15	5.98	7.77
EMPA 116	沾血/牛乳/墨水之棉	11.2	11.04	11.46
EMPA 117	沾血/牛乳/墨水之聚酯/棉	9.97	10.76	10.49

清洗條件：清潔劑粉末劑量為 1.1 克/升，清洗溫度為 70°F，及水硬度為 300 ppm，清洗時間為 15 分鐘。

【0272】表 9D 中的 ΔE 值顯示，聚合物濃度增加則草漬及 EMPA 101 之 ΔE 值增加。相較於示範性基本粉末，添加聚合物則改良 EMPA 101 及草漬之淨化效率。

表 9D 添加不同程度的聚合物之 ΔE 值

污漬	污垢本質	添加的樣品 14 聚合物(ppm)			
		0	10	30	50
EMPA101	沾碳黑/橄欖油之棉	17.89	20.31	19.4	19.19
EMPA118	沾皮脂/顏料之棉	5.18	6.22	5.93	6.08
EMPA116	沾血/牛乳/墨水之棉	13.3	13.12	13.96	13.46
草	沾草漬之棉	3.48	4.00	4.34	4.66

清洗條件：示範性基本粉末為 0.70 克/升，清洗溫度為 90°F，清洗時間為 15 分鐘，水硬度為 150 ppm。

〔 實施例 2：碗盤調配物 〕

【0273】以下表 10 及 11 顯示具有經部分酯化共聚合物樣品之 ADW 粉末調配物及性能。以下表 11 提供表 10 之洗碗機 (“ADW”) 粉末調配物在 5 次洗碗循環後的起斑及膜化性能。

表 10 經部分酯化共聚合物相對 CL3

成分/重量克數	功能	樣品 30	DF1
檸檬酸鈉	洗滌劑	3	3
鉗合聚合物(樣品 30)	聚合物洗滌劑	2.6	0
CL3	聚合物洗滌劑	0	2.6
CL4	抗膜化聚合物	0	0.06
碳酸鈉，濃 260，FMC	緩衝劑	3	3
Plurafac SLF 180, BASF	非離子性界面活性劑	0.6	0.6
過碳酸鈉，Aldrich	漂白劑	2.4	2.4
TAED, 90%, Acros	漂白劑活化劑	0.4	0.4
二矽酸鈉，Britesil H20, PQ	腐蝕抑制劑	0.6	0.6
Savinase 6.0T, Novozymes	蛋白分解酶酵素	0.1	0.1
Termamyl 120T, Novozymes	澱粉分解酶酵素	0.1	0.1
硫酸鈉，Mallinckrodt		7.2	7.14
總共	填料	20 克	20 克

表 11 經部分酯化共聚合物相對 CL3

	樣品 2	DF1
玻璃(起斑+膜化)	5.17	7
塑膠(起斑+膜化)	6.5	9.5

【0274】表 10 及 11 顯示，具有經部分酯化共聚合物樣品之 ADW 粉末調配物對玻璃提供較具有 CL3 的配方 (DF1) 為佳的起斑及膜化性能。

【0275】以上參考的各文件均納入此處作為參考，其中包括任何請求優先權益之先申請案，不論以上是否特別列出。提及任何文件絕非同意此文件合格作為先行技術，或者貢獻所屬技術領域者之常識。應了解，除了在實施例中或另有明確指示之處之外，本說明中所有指定材料量、反應條件、分子量、碳原子數量等之數值均以文字「約」修飾。應了解，在此所述的上下限、範圍、及比例限制均可獨立組合。類似地，本發明之各要素之

範圍及量可連同任何其他要素之範圍或量一起使用。在此使用的轉折術語「包含 (comprising)」，其與「包括 (including)」、「含有 (containing)」、或「特徵為 (characterized by)」同義，為包容性或開放式，且不排除額外的未陳述要素或方法步驟。然而，在此每次敘述「包含 (comprising)」則意圖為該術語亦包含片語「本質上由 … 組成 (consisting essentially of)」及「由 … 組成 (consisting of)」作為替代性具體實施例，其中「由 … 組成」排除任何未指定的要素或步驟，及「本質上由 … 組成」可包含實際上不影響所考量的組成物或方法之基本及新穎特徵之額外的未陳述要素或步驟。

【符號說明】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚合物、製備其聚合物溶液之方法及從溶液中鉗合金屬離子之方法

POLYMERS, PROCESS FOR PREPARING POLYMER

SOLUTION THEREOF, AND PROCESS OF CHELATING METAL IONS FROM SOLUTION

【技術領域】

【0001】本發明揭示的技術關於無反應性較低的三取代乙烯基單體(例如檸康酸或中康酸)之經酯化之聚伊康酸同元及共聚合物，其可作為如個人及家庭護理市場中例如清潔劑應用的洗滌劑。

【先前技術】

【0002】洗滌劑被用於清潔性淨化劑，一般為含界面活性劑之系統，以擴展及改良清潔性淨化劑之淨化性質。洗滌劑之功能為藉螯合或沉澱從清洗液移除鈣及其他不欲的金屬離子。另外，洗滌劑可鉗合硬度離子，且提供pH緩衝功能及一些可強化淨化性能之抗再沉積功能。無機三聚磷酸鈉(STPP)為過去已用於清潔性淨化劑之習知洗滌劑。然而，現已意識到STPP有環境問題而在許多清潔劑產品中減少或排除使用，例如洗碗劑。無STPP作為洗滌劑立即在洗碗劑市場發生產品性能問題，尤其是關於無法移除金屬離子殘渣而無淨化效率及膜形成。

【0003】現有的無磷酸鹽清潔劑系統性能不佳而無法滿足改良功能性洗滌劑之市場需求。現在非常需要性能改良的永續性或「綠色」產品溶液。

I637053

發明摘要

※ 申請案號：104108103

※ 申請日： 104/03/13

※IPC 分類：
C11D 7/26 (2006.01)
C08G 63/02 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚合物、製備其聚合物溶液之方法及從溶液中鉗合金屬離子之方法

POLYMERS, PROCESS FOR PREPARING POLYMER SOLUTION THEREOF, AND PROCESS OF CHELATING METAL IONS FROM SOLUTION

【中文】

本發明揭示的技術關於衍生自無反應性較低的三取代乙烯基單體(例如檸康酸或中康酸)之伊康酸之經酯化及/或含醚聚合物，其可作為如個人及家庭護理市場中例如清潔劑應用的洗滌劑。

【英文】

The disclosed technology relates to esterified and/or ether containing polymers derived from itaconic acid that are free of the less reactive tri-substituted vinyl monomers (e.g., citraconic acid or mesaconic acid) that may be used, for example, as builders in detergent applications, such as in the personal and home care market.

申請專利範圍

1. 一種聚合物，其包含衍生自伊康酸的單體單元、及基於單體總量約 0.01 至約 4.95 莫耳百分比的聚合引發劑，其中該聚合物實質上無三取代乙烯基單體雜質及磷成分，及其中來自該聚合物中全部單體的全部酸基之約 0.1 至約 60% 被酯化，含有醚鍵聯，或其組合。
2. 如請求項 1 之聚合物，其包含大於約 25 莫耳百分比之衍生自伊康酸的單體，及小於約 75 莫耳百分比之衍生自丙烯酸、甲基丙烯酸、AMPS、苯乙烯磺酸鈉、其鹽、其酯、烯丙醚單體、及其組合至少之一的單體。
3. 如請求項 1 或 2 之聚合物，其數量平均分子量 (M_n) 為約 500 至 100,000。
4. 如請求項 1 或 2 之聚合物，其數量平均分子量 (M_n) 為約 100 至約 500。
5. 如請求項 1 或 2 之聚合物，其包含約 30 至約 60 莫耳百分比之衍生自伊康酸的單體單元、及約 40 至約 70 莫耳百分比之衍生自丙烯酸的單體單元。
6. 如請求項 1 或 2 之聚合物，其包含約 60 至約 70 莫耳百分比之衍生自伊康酸的單體單元、及約 30 至約 40 莫耳百分比之衍生自丙烯酸的單體單元。
7. 如請求項 1 或 2 之聚合物，其包含約 35 至約 70 莫耳百分比之衍生自伊康酸的單體單元，約 15 至約 30 莫耳百分比之衍生自丙烯酸的單體單元，及約 0.1 至約 20 莫耳百分比之衍生自 AMPS 及/或苯乙烯磺酸鈉的單

- 體單元。
- 8.如請求項 1 或 2 之聚合物，其包含約 90 至約 99.9 莫耳百分比之衍生自伊康酸與(甲基)丙烯酸的單體單元，及約 0.1 至約 10 莫耳百分比之衍生自 AMPS 及/或苯乙烯磺酸鈉的單體單元。
- 9.如請求項 1 或 2 之聚合物，其包含大於 25 莫耳百分比之衍生自伊康酸的單體單元，小於 75 莫耳百分比之衍生自丙烯酸的單體單元，及小於 10 莫耳百分比之(甲基)丙烯酸酯單體單元、烯丙醚單體單元及其組合。
- 10.如請求項 1 或 2 之聚合物，其進一步包含澱粉添加劑、數量平均分子量小於 100,000 的聚乙稀醇添加劑、多羥基醇添加劑、或其混合物。
- 11.如請求項 1 或 2 之聚合物，其中該聚合物有約 0.1 至約 60% 被酯化。
- 12.如請求項 1 或 2 之聚合物，其中該聚合物中的單體之 0.1 至約 20 莫耳百分比衍生自烯丙醚單體。
- 13.一種製備如請求項 1 至 12 中任一項之聚合物的聚合物溶液之方法，其包含：在水性介質中製備單體之單體溶液，其中該單體溶液包含伊康酸單體；及在按該單體總量計為約 0.01 至約 4.95 莫耳百分比之聚合引發劑存在下，在高於約 60°C 之聚合溫度下聚合該單體。
- 14.如請求項 13 之方法，其中該單體溶液保持在聚合溫度為 99°C 以下，該聚合引發劑為氧化還原系統，該氧化還原系統包括過硫酸鈉氧化劑、及包含 2-羥基-2-亞磺醯乙酸之二鈉鹽與亞硫酸鈉的混合物之還原劑；及/

或該方法的步驟另外包含將該單體溶液以按存在於該單體溶液內的總酸基計為小於 5 莫耳百分比之中和劑進行前中和 (pre-neutralizing)。

15. 一種從溶液中鉗合金屬離子之方法，其包含對含有金屬離子之溶液，添加如請求項 1 至 12 中任一項之聚合物。