(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120303384 A
(43)申请公布日 2025.07.11

(21)申请号 202380083959.3
(22)申请日 2023.12.08
(30)优先权数据
63/431,768 2022.12.12 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.06.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/083020 2023.12.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/129520 EN 2024.06.20
(71)申请人 宝洁公司
地址 美国
(72)发明人 O•本拉玛 亚当•布拉纳兹
罗莎•科尔贝兰罗克
索非亚•埃伯特
雷纳伊•戴安娜•福萨姆
卡塔兹娜•戈尔钦斯卡-科斯特洛
弗兰克•许尔斯克特尔
奇恩•莫拉维 扬•奥雷•穆勒
P•J•M•赛维恩
弗洛里安•舍恩 司刚
纳塔莉亚•施特吉奥普卢
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 关旭颖 贺卫国
(51)Int.Cl.
C11D 3/37(2006.01)

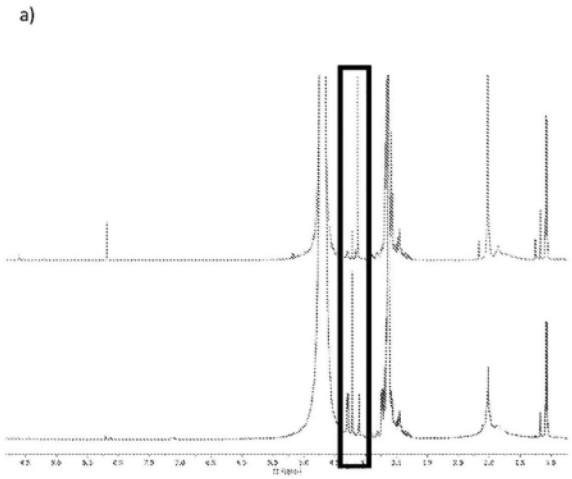
权利要求书7页 说明书94页 附图1页

(54)发明名称

织物和家庭护理组合物

(57)摘要

本发明涉及包含特定接枝聚合物的织物和家庭护理组合物。该组合物特别适合用作衣物洗涤剂组合物。



CN 120303384 A

1.一种织物和家庭护理组合物,包含:

(i)接枝聚合物;和

(ii)一种或多种织物和家庭护理成分,

其中所述接枝聚合物由以下项组成:

(A)20%至95%,优选地30%至90%,更优选地40%至85%,最优选地50%至80%的聚合物主链,所述聚合物主链作为接枝基底,

其包含至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2),其中(a1)是包含以下部分,优选地基本上由以下部分组成的单元:

衍生自至少一种环氧烷单体和/或至少一种具有两个羟基端基的聚环氧烷聚合物的部分,所述环氧烷单体选自C_2至C_{10}环氧烷,优选C_2至C_5环氧烷的组,

(a2)是包含以下部分,优选地由以下部分组成的单元:至少一种内酯和/或至少一种羟基酸,这样的亚单元(a2)是衍生自单一内酯和/或羟基酸的部分,或者是由至少一种类型的内酯和/或至少一种类型的羟基酸组成的低聚或聚合单元,

其中优选地,所述至少一种内酯和/或羟基酸选自组i)和/或组ii),其中

i)内酯,即环状酯,从α-内酯(三个环原子)开始,

接着是β-内酯(四个环原子)、γ-内酯(五个环原子),依此类推;此类内酯优选地为β-丙内酯、g-丁内酯、δ-戊内酯、g-戊内酯、e-己内酯、d-癸内酯、g-癸内酯、e-癸内酯;优选己内酯;

和

ii)羟基酸,其能够通过水解作用衍生自任何内酯,特别地衍生自以上组i)内的任何内酯,具体地为通过水解作用衍生自对应内酯的α-羟基酸、β-羟基酸或γ-羟基酸,以及乳酸、乙醇酸、4-羟基丁酸、6-羟基己酸、12-羟基硬脂酸、柠檬酸;

优选乳酸或己内酯,更优选己内酯,

其中通过以下获得所述聚合物主链:

(A1)使至少一个亚单元(a1)与至少一个亚单元(a2)发生共聚反应,其中在至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2)的所述共聚反应中,任选地还能够采用由至少一个亚单元(a1)或至少一个亚单元(a2)制备的至少一种低聚物或聚合物;

(A2)首先对亚单元(a2)进行低聚/聚合反应,随后将产物与亚单元(a1)进行聚合反应;或者

(A3)首先对亚单元(a1)进行低聚/聚合反应,随后将产物与亚单元(a2)进行共聚反应;

(A4)首先提供一侧带有封端基团的低聚或聚合亚单元(a1),所述亚单元优选地用醇类进行醚化修饰,更优选地用C_1至C_4短链醇类进行醚化修饰,所述亚单元随后作为起始嵌段与至少一个亚单元(a2)和/或至少一个亚单元(a1)进行反应,其中所述亚单元(a1)能够与所述起始嵌段中的亚单元(a1)不同,或者相较于所述起始嵌段中的亚单元(a1)能够以不同顺序排列,以将包含来自所述(共)聚合反应所采用的所述亚单元的部分的新嵌段附接至所述起始嵌段的未封端侧,从而获得二嵌段结构,即[封端基团]-[亚单元(a1)]-[亚单元(a2)]或[封端基团]-[亚单元(a1)]-[无规-{亚单元(a2)-亚单元(a1)}];

其中在所采用的低聚物或聚合物中已经存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)的情况下,这些亚单元在这种所采用的低聚物或聚合物内能够以任意顺序排列,并

且

其中在存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)用于所述聚合反应的情况下,这些亚单元(以及若使用的任选低聚物/聚合物)在获得的主链内能够以任意顺序排列;以及

(B)5%至80%,优选地10%至70%,更优选地15%至60%,最优选地20%至50%的接枝到聚合物主链(A)上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)能够通过以下单体的(共)聚合反应获得:至少一种乙烯基酯单体(B1),任选地作为单体(B2)的乙烯基吡咯烷酮,任选地其他单体(B3),以及任选地其他单体,

其中所有百分比均以所述接枝聚合物总重量为基准计,按重量百分比表示。

2.一种织物和家庭护理组合物,包含:

(i)接枝聚合物;和

(ii)一种或多种织物和家庭护理成分,

其中所述接枝聚合物由以下项组成:

(A)20%至95%,优选地30%至90%,更优选地40%至85%,最优选地50%至80%的聚合物主链,所述聚合物主链作为接枝基底,

其包含至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2),其中(a1)是包含以下部分,优选地基本上由以下部分组成的单元:

衍生自至少一种环氧烷单体和/或至少一种具有两个羟基端基的聚环氧烷聚合物的部分,所述环氧烷单体选自C_2至C_{10}环氧烷,优选C_2至C_5环氧烷的组,

(a2)是包含以下部分,优选地由以下部分组成的单元:至少一种内酯和/或至少一种羟基酸,这样的亚单元(a2)是衍生自单一内酯和/或羟基酸的部分,或者是由至少一种类型的内酯和/或至少一种类型的羟基酸组成的低聚或聚合单元,

其中优选地,所述至少一种内酯和/或羟基酸选自组i)和/或组ii),其中

i)内酯,即环状酯,从α-内酯(三个环原子)开始,

接着是β-内酯(四个环原子)、γ-内酯(五个环原子),依此类推;此类内酯优选地为β-丙内酯、g-丁内酯、δ-戊内酯、g-戊内酯、e-己内酯、d-癸内酯、g-癸内酯、e-癸内酯;优选己内酯;

和

ii)羟基酸,其能够通过水解作用衍生自任何内酯,特别地衍生自以上组i)内的任何内酯,具体地为通过水解作用衍生自所述对应内酯的α-羟基酸、β-羟基酸或γ-羟基酸,以及乳酸、乙醇酸、4-羟基丁酸、6-羟基己酸、12-羟基硬脂酸、柠檬酸;

优选乳酸或己内酯,更优选己内酯,

其中所述聚合物主链选自

(A1)由单体、低聚和/或聚合(a1)亚单元与单体、低聚和/或聚合(a2)亚单元以无规排列顺序组成的主链,其中存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2);

(A2)由低聚或聚合亚单元(a2)作为内嵌段与两个低聚和/或聚合(a1)亚单元外嵌段组成的主链,定义为"-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-",而且还可能包括更高阶嵌段聚合物,诸如5嵌段、7嵌段、9嵌段等,其中在三嵌段结构外侧进一步连接(a1)与(a2)嵌段,诸如五嵌段结构"[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌

段]-[(a1)嵌段]”等;以及

(A3)由低聚和/或聚合(a1)亚单元内嵌段与两个低聚或聚合亚单元(a2)外嵌段组成的主链,其形式为至少三嵌段聚合物,定义为“-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-”,

(A4)由以下项组成的主链

第一嵌段,

其一端带有封端基团——这种封端基团为经由醚官能团附接至所述第一嵌段的C_1至C_{18}烷基基团,优选C_1至C_4烷基基团;并且

带有低聚或聚合亚单元(a1);和

第二嵌段,其经由醚或酯官能团在所述第一嵌段的相对端处附接至所述第一嵌段(“相对”是相对于所述第一嵌段的所述封端基团),所述第二嵌段由至少一个亚单元(a2)与任选地至少一个亚单元(a1)构成,其中所述第二嵌段中的任选亚单元(a1)能够与所述第一嵌段中的亚单元(a1)不同,或者相较于所述第一嵌段中的亚单元(a1)能够以不同顺序排列,并且所述亚单元(A1)与(a2)还能够以任意顺序排列,包括无规结构,

这种二嵌段结构在仅使用亚单元(a2)的情况下具有如下理想化结构:[封端基团]-[亚单元(a1)]-[亚单元(a2)]

或者在使用亚单元(a1)和(a2)的情况下:

[封端基团]-[亚单元(a1)]-[无规-{亚单元(a2)-亚单元(a1)}];

以及

(B)5%至80%,优选地10%至70%,更优选地15%至60%,最优选地20%至50%的接枝到所述聚合物主链(A)上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)能够通过以下单体的(共)聚合反应获得:至少一种乙烯基酯单体(B1),任选地作为单体(B2)的乙烯基吡咯烷酮,任选地其他单体(B3),以及任选地其他单体,

其中所有百分比均以所述接枝聚合物总重量为基准计,按重量百分比表示。

3.根据权利要求1所述的组合物,其中至少两种不同的环氧烷用于制备所述主链/存在于所述主链中。

4.根据权利要求1至3中一项或多项所述的组合物,其中所述单体为:

(B1)至少一种乙烯基酯,其选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和/或月桂酸乙烯酯,以及本领域技术人员已知的任何其他乙烯基酯,诸如戊酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯和/或苯甲酸乙烯酯;

任选地

(B2)N-乙烯基吡咯烷酮;

任选地

(B3)至少一种其他单体,诸如1-乙烯基噁唑烷酮及其他乙烯基噁唑烷酮类、4-乙烯基吡啶-N-氧化物、N-乙烯基甲酰胺及其在聚合反应后水解生成的胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、(甲基)丙烯酸烷基酯中的任何一种或多种;以及

任选地

至少一种不同于前述单体的其他单体,这种其他单体在用于获得所述聚合物侧链(B)的单体总量中仅以少于2%的量存在,并且优选地仅作为杂质存在而非刻意添加用于聚合反应。

5.根据权利要求1至4中一项或多项所述的组合物,其中以下项的量为-如果存在(B2)-

(B)为10%至60%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,并且优选地至少为20%;

(B1)乙烯基酯基于所述接枝聚合物的总重量,其重量百分比为9%至55%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,甚至更优选地最多为35%,并且甚至更优选地最多为30%;

(B2)乙烯基吡咯烷酮基于所述接枝聚合物的总重量,其重量百分比为1%至20%,更优选地最多为15%,诸如1%至15%,更优选地为5%至15%,并且进一步诸如最多为10%,最多为19%、

18%、17%、16%、14%、13%、12%、11%,以及介于1%与20%之间的每个数值,其中优选地,(B2)的量不高于(B1)的量

并且

-如果不存在(B2)-

(B)为5%至60%,优选地最多为50%,并且优选地至少为20%;

(B1)乙烯基酯基于所述接枝聚合物的总重量,其重量百分比为(B)总量减去(B3)总量,

(B2)乙烯基吡咯烷酮为0%,

并且进一步规定,在所有前述情况下

(B3)(其他单体)为0%至10%,优选地最多为2%,更优选地最多为1%,甚至更优选地为约0%,但在所有情况下均最多为(B1)量的10%,并且不超过(B2)量。

6.根据权利要求1至5中一项或多项所述的组合物,其中

乙烯基酯单体(B1)总量的至少10重量%选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地为乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯能够是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少80重量%、更优选地至少90重量%并且最优选地基本上只有乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所用乙烯基酯单体B1的总重量)。

7.根据权利要求1至6中一项或多项所述的组合物,其中

(A)多烷氧基化物-酯主链包含衍生自以下项的部分

(i)环氧烷(AO),其包含环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)

和环氧丁烷(BO)中的至少一种,优选地包含EO和PO中的至少一种,

所述AO的量为40重量%至99重量%,优选地最多为90重量%,优选地至少为50重量%,更优选地至少为60重量%,并且甚至更优选地至少为70重量%,以及上述数值间的任意数值和范围,各自基于所述主链的总重量,

基于总AO,EO的量为0重量%至100重量%,优选地至少为10重量%,更优选地至少为20重量%,甚至更优选地至少为30重量%,甚至更优选地至少为40重量%,诸如至少为50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或甚至至少为90重量%,

PO和/或BO的总量分别为0重量%至100重量%,优选地最多为90重量%,更优选地最多为80重量%,甚至更优选地最多为70重量%,甚至更优选地最多为60重量%,并且最优选地最多为50重量%,以及上述数值间的任意数值,

诸如最多为5重量%、10重量%、15重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、55重量%、65重量%、75重量%、85重量%或最多为95重量%,并且更优选地至少为10重量%,甚至更优选地至少为20重量%,甚至进一步更优选地至少为30重量%,诸如至

少为40重量%、

50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或甚至至少为90重量%,各自基于AO的总重量,其中对于PO与BO的总和,PO与BO的总量合计为100重量%,

其中AO的总量合计为100重量%;

(ii)内酯/羟基酸单体,其量至少为1重量%且最多为60重量%,优选地最多为50重量%,更优选地最多为40重量%,最优选地最多为30重量%,并且优选地至少为2重量%,更优选地至少为3重量%,甚至更优选地至少为4重量%并且最优选地至少为5重量%,各自基于所述主链的总重量,优选地仅为己内酯;

其中所述主链(A)中的亚单元(a1)与亚单元(a2)的总重量合计为100重量%。

8.根据权利要求7所述的组合物,其中

(i)环氧烷(AO)选自环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和环氧丁烷(BO),优选地仅为EO和PO,

所述AO的量为40重量%至99重量%,优选地最多为90重量%,优选地至少为50重量%,更优选地至少为60重量%,并且甚至更优选地至少为70重量%,以及上述数值间的任意数值和范围,各自基于所述主链的总重量,

基于总AO,EO的量为10重量%至90重量%,优选地为20重量%至80重量%,更优选地为30重量%至70重量%,并且最优选地为40重量%至60重量%,

PO与BO的总量为10重量%至90重量%,优选地为20重量%至80重量%,更优选地为30重量%至70重量%,并且最优选地为40重量%至60重量%,各自基于AO的总重量,其中对于PO与BO的总和,PO与BO的总量合计为100重量%,并且

其中AO的总量合计为100重量%;

(ii)内酯/羟基酸单体,其量至少为1重量%且最多为60重量%,优选地最多为40重量%,更优选地最多为30重量%,甚至更优选地最多为25重量%,甚至进一步更优选地最多为20重量%,最优选地最多为15重量%,并且优选地至少为2重量%,更优选地至少为3重量%,甚至更优选地至少为4重量并且最优选地至少为5重量%,各自基于所述主链的总重量,优选地仅为己内酯;

其中所述主链(A)中的亚单元(a1)与亚单元(a2)的总重量合计为100重量%。

9.根据权利要求8所述的组合物,其中

环氧烷(AO)选自环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和环氧丁烷(BO),优选地仅为EO和PO,更优选地仅为EO,

基于总AO,EO的量为20重量%至100重量%,

PO与BO的总量为0重量%至80重量%,优选地最多为50重量%,更优选地最多为30重量%,甚至更优选地最多为20重量%,甚至进一步优选地最多为10重量%,并且最优选地为0重量%,诸如45重量%、45重量%、45重量%、25重量%、15重量%、7重量%和5重量%,以及上述数值间的任意数值,各自基于AO的总重量,其中对于PO与BO的总和,PO与BO的总量合计为100重量%,

其中AO的总量合计为100重量%;

(ii)内酯/羟基酸单体,其量至少为5重量%且最多为50重量%,优选地最多为40重量%,更优选地最多为35重量%,甚至更优选地最多为30重量%,并且下限优选地至少为7

重量%,更优选地至少为10重量%,甚至更优选地至少为12重量%,最优选地至少为15重量%,诸如6重量%、8重量%、9重量%、11重量%、

12重量%、13重量%、14重量%和15重量%,以及上述数值间的任意数值作为下限,并且诸如30重量%、33重量%、37重量%、45重量%以及上述数值间的任意数值作为上限,各自基于所述主链的总重量,优选地仅为己内酯;

其中所述主链(A)中的亚单元(a1)与亚单元(a2)的总重量合计为100重量%。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的组合物,其中

(B)所述单体为:

(B1)至少一种乙烯基酯,其选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和/或月桂酸乙烯酯,其量为接枝到所述主链(A)上的单体总重量的70重量%至100重量%,优选地仅为乙酸乙烯酯,以及

(B2)任选地N-乙烯基吡咯烷酮,

其中所述乙烯基酯单体(B1)任选地在聚合反应后进行部分或完全水解。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的组合物,其中基本上未使用任何其他单体(B2)或(B3)。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的组合物,其中存在单体(B1)和

(B2),并且不使用其他单体。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的组合物,其中所述至少一种乙烯基酯单体(B1)衍生的部分在所述聚合反应后进行部分或完全水解,优选地部分水解,基于所用(B1)的总摩尔数,更优选地最多为50摩尔%,并且优选地至少为20摩尔%,更优选地为20摩尔%至50摩尔%,甚至更优选地为30摩尔%至45摩尔%,诸如约40摩尔%。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其中

其中满足i)、ii)和iii)中的至少一项:

i)所述聚合物主链(A1)、(A2)和(A3)能够带有两个羟基基团作为端基,或者能够用C_1至C_{22}烷基基团,优选地C_1至C_4烷基基团封端;这种端基在所述主链最终制备完成后使用标准手段附接,而对于(A4),则是在采用亚单元(a2)进行缩聚反应前,先在低聚/聚合亚单元(a1)上完成这种封端处理;

ii)所述接枝聚合物的多分散性(PDI)Mw/Mn最多为10,优选地最多为5,更优选地最多为3,并且最优选地在1.0至2.6范围内;

并且为作为上限或下限的任一数值a,并且为其中间任意范围,诸如1.3至2.6、1至3等(其中Mw=重均分子量;Mn=数均分子量[g/mol/g/mol]);

iii)所述接枝聚合物的生物降解能力在根据OECD 301F测试时的28天内,至少为35%,更优选地至少为40%,甚至更优选地至少为45%,甚至进一步更优选地至少为50%,诸如46%、47%、48%、49%、50%、55%、60%、65%、70%、75%等,以及介于上述数值之间且最高为100%的任何数值。

15.根据权利要求1至14中任一项所述的组合物,其中所述组合物为织物和家庭护理产品,优选地为衣物洗涤剂或餐具洗涤组合物,

任选地还包含至少一种酶,优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、乳糖酶、果胶酸裂解酶、角质酶、DNA酶、木聚糖

酶、氧化还原酶、分散素、甘露聚糖酶、过氧化物酶,以及前述类型中至少两种的组合,优选地,至少一种酶选自脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶,

其中所述至少一种接枝聚合物以相对于这种组合物或产品的总重量在约0.01%至约20%、优选地约0.05%至15%、更优选地约0.1%至约10%并且最优选地约0.5%至约5%范围内的量存在,并且

这种产品或组合物还包含约1重量%至约70重量%的表面活性剂体系。

16.根据权利要求1至15中任一项所述的组合物,还包含选自由2-苯氧基乙醇组成的组的抗微生物剂;优选地包含量按所述组合物的重量计在2ppm至5%范围内的所述抗微生物剂;更优选地包含0.1重量%至2重量%的苯氧基乙醇。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的组合物,包含4,4'-二氯-2-羟基二苯醚,其浓度按所述组合物的重量计为0.001%至3%、优选地为0.002%至1%、更优选地为0.01%至0.6%。

18.根据权利要求1至17中任一项所述的组合物,包含一种或多种选自由以下项组成的组的织物和家庭护理成分:表面活性剂体系、脂肪酸和/或其盐、酶稳定剂、助洗剂、分散剂、结构剂或增稠剂、聚合物、附加胺、催化材料、漂白剂、漂白催化剂、漂白活化剂、聚合物分散剂、去污/抗再沉积剂、聚合物油脂清洁剂、两亲共聚物、荧光增白剂、织物调色剂、螯合剂、包封剂、香料、前香料、恶臭减少材料、调理剂、益生菌、有机酸、抗氧化剂、抗微生物剂和/或防腐剂、中和剂和/或pH调节剂、加工助剂、流变改性剂、腐蚀和/或抗锈蚀剂、卫生剂、珠光剂、颜料、遮光剂、溶剂、载体、水溶助长剂、抑泡剂,以及它们的混合物。

19.根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其中所述组合物的形式为液体组合物、颗粒状组合物、单隔室小袋、多隔室小袋、片状物、药片状颗粒或珠状物、纤维制品、固体制品、片剂、块状物、薄片或它们的混合物。

20.一种洗涤织物或清洁硬质表面的方法,所述方法包括用根据任一前述权利要求所述的组合物处理织物或硬质表面。

织物和家庭护理组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含特定接枝聚合物的织物和家庭护理组合物。这些接枝聚合物可以用于织物和家庭护理组合物中,优选地用于衣物洗涤剂组合物中。

背景技术

[0002] 各国已经提出了禁止特别是化妆产品中的微塑料的倡议。除了不溶性微塑料的禁止之外,对于消费产品中使用的可溶性聚合物的未来要求存在强烈的对话。因此,非常期望确定用于此类应用的新的更好的可生物降解成分。对于通过基于仅含碳主链(不包含杂原子如氧的主链)的自由基聚合生产的聚合物,该问题主要是严重的,因为仅含碳主链对于微生物特别难以降解。甚至工业上重要的具有聚乙二醇主链的自由基生产的接枝聚合物在废水中仅显示有限的生物降解。然而,本发明描述的聚合物优选通过自由基接枝聚合产生,并且与现有技术相比提供增强的生物降解性能。

[0003] 聚环氧烷是重要的聚合物,具有广泛的应用领域。它们已被广泛用作接枝聚合物的生产基础,这类聚合物普遍应用于各类消费配方产品中,包括家用清洁组合物及其他用途的清洁组合物。

[0004] 类似地,将乙烯基酯接枝到聚环氧烷聚合物上的接枝聚合物(诸如乙酸乙烯酯-接枝-聚乙二醇)是已知的聚合物。它们在洗涤剂领域以及许多其他应用领域的应用也是已知的。然而,那些聚合物缺乏生物降解性或至少遭受非常有限的生物降解性。

[0005] 然而,在使用后,此类消费产品中相当一部分(甚至可能是全部)最终会被冲洗掉,如果无法在污水处理厂通过生物降解或其他方式去除,则可能会流入河流或海洋。

[0006] 因此,生物降解能力正成为一项至关重要的特性,不仅在洗涤剂领域,因为可生物降解的聚合物能够避免在环境中持续累积的问题。

[0007] 在某些国家/地区,根据现行法律规定,此类问题将不再被允许,即便相关条款尚未生效实施,预计也将在近期完成立法程序。

[0008] 另一方面,此类聚合物所赋予的功能特性同样至关重要,因为它们不仅能实现高效清洁效果,还能在单次清洁过程中减少清洁添加剂的使用(这仅是众多优点之一),从而节省使用的材料,因此也避免了环境污染。这些特种聚合物还能实现低温、短时、低水耗的清洁效果,因此是环保清洁工艺不可或缺的关键材料。

[0009] 因此,为洗涤剂领域提供可生物降解聚合物至关重要,这既能解决环境污染问题,又不会影响清洁效率——因为清洁效率的降低反而会导致比不可避免污染更严重的环境负担。

[0010] 一种广为人知的此类聚合物是乙酸乙烯酯在PEG6000上的接枝聚合物,其重量比为60%(VAc)比40%(PEG),该聚合物以其清洁和增白有益效果而为人所知,并且广泛应用于液态洗涤配方(液体洗涤剂和凝胶状洗涤剂)与固态洗涤配方(诸如洗衣粉和洗衣片)中。

[0011] 聚环氧烷的生物降解能力较差,且随着分子量从几百克/摩尔增至高达几千克/摩尔,其生物降解能力逐渐降低。更甚于此,基于此类聚环氧烷的接枝聚合物的生物降解性能

通常甚至更差,这可能是由于接枝作用所致。

[0012] 关于接枝聚合物的现有技术

[0013] US2019/0390142涉及包括接枝共聚物的织物护理组合物,该接枝共聚物可由以下项组成:(a)聚环氧烷,诸如聚环氧乙烷(PEG);(b)N-乙烯基吡咯烷酮(VP);以及(c)乙烯酯,诸如乙酸乙烯酯。然而,US 2019/0390142没有公开目前所需的接枝聚合物。

[0014] WO2020/005476公开了一种包含接枝共聚物和所谓的处理助剂的织物护理组合物,该接枝共聚物以环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷构成的聚环氧烷为主链(优选聚环氧乙烷),并以N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基酯作为接枝于主链上的侧链,且主链与两种单体的比例需满足特定要求。

[0015] WO2020/264077公开了包含酶与聚合物的组合的清洁组合物,此类组合物适用于从染污的材料中去除污渍。

[0016] 本公布公开了一种所谓的“悬浮接枝共聚物”,其选自由以下项组成的组:聚(乙酸乙烯酯)-g-聚(乙二醇)、聚(乙烯基吡咯烷酮)-聚(乙酸乙烯酯)-g-聚(乙二醇)以及它们的组合。然而,没有公开本发明中定义的接枝聚合物。

[0017] US31816566公开了所谓的“内酯聚酯”接枝聚合物及其与PVC的共混物。内酯聚酯为ε-己内酯的均聚物,或者ε-己内酯与ε-烷基-ε-己内酯的共聚酯。现有技术中未公开任何以本发明所述的内酯与亚烷基氧化物组合作为接枝基底制备的聚合物。US31816566中所述的内酯聚酯接枝有烯键式不饱和单体,在长列表中,还提到了“脂肪族酸的乙烯基酯”,其中列举了甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。22个实施例展示了使用丙烯酸、丙烯酸丁酯、二甲氨基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯作为实际使用的唯一单体的接枝聚合反应,所有实施例均仅采用单一单体进行接枝,而未使用任何单体混合物。仅有一个实施例(实施例12)采用乙酸乙烯酯作为单体,并且以聚ε-己内酯为接枝基底(即,不含任何环氧烷的接枝基底),采用200克主链与30克乙酸乙烯酯,即基于接枝基底的乙酸乙烯酯添加量为15重量%,相当于基于总聚合物重量,乙酸乙烯酯为13重量%。US31816566未公开任何关于此类聚合物生物降解性能的信息;唯一公开的用途是作为PVC聚合物中的增塑剂。现有技术中既未公开也未暗示本发明所示类型的接枝聚合物。

[0018] BASF的WO2022/136409公开了两亲性烷氧基化聚亚烷基亚胺或胺;无接枝聚合物公开披露其以由内酯和环氧烷制成的聚合物作为接枝骨架,并通过自由基聚合接枝含有至少一种乙烯基酯的烯属不饱和单体。因此,除以下两点外,该专利公布与本发明完全无关:第一,其同样涉及用于与本发明相似技术领域的聚合物结构;第二,所述产物包含内酯和环氧烷。内酯与环氧烷聚合产生内酯-环氧烷共聚物,这些共聚物随后附接到起始化合物聚亚乙基亚胺或聚胺的胺基上。在形成这些侧链之后不进行接枝聚合。因此,无论是结构、制备工艺,还是特性、因而应用功能,此类化合物都与本发明存在本质差异。现有技术中既未公开也未暗示本发明所示类型的接枝聚合物。

[0019] US2022/0056380公开的清洁组合物以特定酶为核心成分,因而既未特别关注特定聚合物本身,也未涉及其结构、制备工艺或特性。在此类组合物的众多成分中,接枝聚合物仅作为一般成分被提及。然而,接枝聚合物是常规已知接枝聚合物(诸如优选提及的“BASF Sokalan® HP22”),该类聚合物的主链均不含内酯,因而这种主链仅由环氧烷构成。这些环氧烷(尤其是主链分子量约6000g/mol的优选聚合物)几乎不具备生物降解性能,而如本发

明所示,采用此类聚环氧烷为主链制备的接枝聚合物,其生物降解性能甚至更差。现有技术中既未公开也未暗示本发明所示类型的接枝聚合物。

[0020] 关于提高以具有聚环氧烷单元的主链为基础的接枝聚合物生物降解性能的技术课题,此前已在未公开的专利申请PCT/EP2022/065983(现公开为WO2022/263354)中得到解决,该专利公开了以含有酯官能团和聚环氧烷单元为功能单元的主链为基础的接枝聚合物。主链的制备方法为:在初始反应中将聚环氧烷氧化,随后对经氧化的PEG混合物进行酯化——既可进行自酯化,也可与额外添加的聚环氧烷发生酯化。然后用乙酸乙烯酯接枝主链。本公开中的聚合物存在主链合成需两步反应的缺陷:首先,作为初始反应步骤的氧化过程成本高昂且耗时;其次,由氧化获得的组合物难以控制,因为反应所用时间的变化会导致混合物成分改变。通常,所得混合物包含未氧化的起始材料、单端羟基基团被氧化为羧基官能团的聚环氧烷,以及两端均被氧化的聚环氧烷。因此,设计主干的灵活性受到高度限制。该专利申请也没有公开采用含氮单体制备接枝聚合物的技术方案。

[0021] 关于主链的现有技术

[0022] 本发明公开了使用三种主要类型的聚合物主链,这些主链包含(低聚/聚)环氧烷部分和(低聚/聚)内酯/羟基酸衍生的部分。

[0023] 此类主链被命名为(A1)、(A2)、(A3)和(A4)(定义参见下文),原则上属现有已知技术:

[0024] (A1)

[0025] WO2002046268(Cognis,现属BASF)公开了可生物降解聚合物作为表面活性剂、乳化剂等,通过使有机引发剂与以下物质反应获得:1.环氧烷,2.环氧烷与内酯的混合物。“有机引发剂”在第4页中被定义为单官能或多官能的醇或胺。

[0026] 为了从环氧烷和己内酯获得共聚物,使合适的起始物与环氧烷和己内酯的预混组合发生反应。

[0027] 为了从环氧烷和内酯(诸如己内酯)获得(A1)型主链共聚物,使合适的起始物与环氧烷和己内酯的预混组合发生反应。

[0028] 采用含2个羟基基团的醇类(二醇)作为起始物。此类二醇的实例为:乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷和环氧丙烷嵌段共聚物、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等。

[0029] 与己内酯组合使用的环氧烷为:环氧乙烷、1,2-环氧丙烷或1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、1,2-环氧戊烷,优选环氧乙烷和环氧丙烷。

[0030] 环氧烷和己内酯的共聚反应在烷氧基化反应的典型条件下进行。使用碱性催化剂,如氢氧化钾、氢氧化钠、甲醇钠、甲醇钾。

[0031] (A2)

[0032] (A2)型主链聚合物原则上可以通过聚内酯的烷氧基化反应获得。

[0033] 聚内酯例如可通过将内酯(诸如己内酯)聚合到具有2个羟基基团的起始物上而获得,该起始物诸如二醇,如乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷和环氧丙烷嵌段共聚物、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等。

[0034] 己内酯的聚合反应在使用各种催化剂的情况下进行,如酯交换反应催化剂链烷酸锡(II)。

[0035] 此类聚己内酯的烷氧基化反应在典型的烷氧基化条件下进行。由于烷氧基化需在碱性反应条件下进行,所以在聚己内酯中的酯键处可能发生酯交换反应。

[0036] US4281172描述了来自聚酯-聚醚共聚物的丙烯酸酯。为了获得这些结构,使由单醇、二醇、三醇或四醇衍生的聚内酯酯类化合物与环氧烷发生反应。

[0037] 聚内酯酯类化合物是根据US3169945,通过含羟基基团组分与各种催化剂(包括Ti或Sn催化剂,或者碱金属氢氧化物)进行反应而合成的。

[0038] 该烷氧基化反应用BF3-醚合物或氢氧化钾等催化。

[0039] JP07149883描述了通过使含有至少两个活性氢原子的化合物先与内酯反应,随后再与环氧烷反应来获得聚酯多元醇的方法。两个反应都用相同的催化剂进行。催化剂是碱金属氢氧化物或碱金属醇化物。

[0040] WO9636656要求保护可生物降解的环氧烷-内酯共聚物。该聚合物是通过使双官能或多官能的起始物首先与环氧烷和内酯进行共聚反应,随后采用环氧烷嵌段进行封端处理而合成的。催化剂是碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物或路易斯酸。该专利申请描述了要求保护的聚合物相较于聚环氧烷具有更优的生物降解能力,其用作表面活性剂、乳化剂等,但不可用作接枝聚合物的主链。

[0041] (A3)

[0042] (A3)型主链聚合物原则上可以通过聚亚烷基二醇与内酯的聚酯化反应获得,该反应生成(简而言之)三嵌段聚合物。

[0043] 以己内酯和环氧烷为原料,具有中间聚环氧烷嵌段的三嵌段共聚物,其合成方法包括:1.使二醇或水与环氧烷反应形成聚烷氧基化物;以及2.将己内酯聚合接枝到该聚烷氧基化物上。

[0044] 这两种反应可以分别在烷氧基化反应(生成聚烷氧基化物)的典型反应条件与己内酯聚合(生成聚己内酯嵌段)的典型反应条件下进行。

[0045] 此类具有中间聚环氧乙烷嵌段的三嵌段共聚物自20世纪90年代起已为人所知。这些聚合物用于药物释放与增溶目的(Z.Zhu等人,Journal of Polymer Science,A部分:Polymer Chemistry 1997,35(4),709-714;M.Boffito等人,Journal of Biomedical Materials Research,A部分,2015,103A(3),1276-1290)。

[0046] (A4)

[0047] (A4)型主链也是已知的:

[0048] WO96/36656公开了可生物降解的环氧烷-内酯共聚物与共聚酯,其已在上文针对(A3)进行描述。

[0049] WO2002046268(Cognis,现属BASF)公开了环氧烷-内酯共聚物,其已针对(A1)进行描述。

[0050] 然而,目前尚未知晓将此类聚合物用作接枝聚合物主链的方式,即,经由该主链向此类接枝聚合物中引入增强的生物降解性能。

[0051] 发明的目的

[0052] 已经认识到,基于常规聚环氧烷(主链不含酯基基团)的接枝聚合物表现出出人意料的低生物降解百分率,该生物降解百分率往往远低于根据纯聚环氧烷生物降解数据计算得出的预期值。

[0053] 随着用可聚合单体通过自由基接枝到此类主链上对聚环氧烷改性(通常采用具有两个羟基端基的聚环氧烷,因而此类具有羟基基团的聚环氧烷通常被称为“聚亚烷基二醇”)的程度增加(即,主链上的侧链数量增加),基于此类常规聚环氧烷的接枝聚合物通常表现出较未改性聚环氧烷和未改性聚亚烷基二醇降低的生物降解性能。这种现象有时归因于生物降解机制的阻断效应,因为聚环氧烷/二醇的降解过程似乎起始于其相应的端基,随后沿聚合物链逐步推进。因此,主链碳原子上任何额外的支链化结构(当聚合物侧链接枝到这种主链上时即形成此类结构)都会阻碍,甚至可能完全终止降解过程。由此可推断,接枝度越高(即,附接到主链的侧链越多),这种接枝聚合物的生物降解百分率就越低。遗憾的是,也常观察到:支化度越高,材料在期望应用中的性能表现就越优异,因为只有当侧链数量较高时,主链的化学结构才会发生充分改变,从而使新的接枝聚合物展现出区别于未改性主链与(未附接/未接枝的)均聚物的简单混合物的特异性性能,该均聚物将会构成接枝聚合物的侧链。

[0054] 因此,当使用聚环氧烷作为主链时,如何兼顾“具备优异应用性能的适宜接枝聚合物”与“保持未改性主链(即未改性聚环氧烷/二元醇)生物降解百分率”这对矛盾特性,这一技术难题至今尚未攻克。

[0055] 尽管未公开的专利申请PCT/EP2022/065983首次解决了聚环氧烷主链生物降解性能缺失的问题,但发现该方案的实际应用效果仍不尽如人意,这主要由于:两步反应流程冗长且成本高昂,需采用两种完全不同类型的化学反应(氧化与聚合),并且结构调控困难,因为氧化过程会生成二元醇(即起始材料聚亚烷基二醇)、单醇单碳酸(即部分氧化聚亚烷基二醇)与二羧基聚环氧烷(即完全氧化聚亚烷基二醇)这些化合物的混合物。本文所采用的特定结构无法通过该专利文献中所公开的方法获得。类似地,没有公开含氮单体。

[0056] 因此,需要改进基于聚环氧烷的常规接枝聚合物的生物降解性能,方式为:提升接枝基底的生物降解能力,并且保持接枝聚合物的整体结构,从而维持甚至提升其应用性能;还需要优化未公开专利申请PCT/EP2022/065983的成本和效率,方式为将生产过程简化为仅需一步反应(仅采用一种反应类型),同时提高化学结构的可调控性。

[0057] 尽管如本文所定义的(A1)、(A2)、(A3)型聚合物是已知的,但将此类聚合物用作主链制备接枝聚合物尚未见报道。

[0058] 因此,本发明的目的在于提供基于聚环氧烷型接枝主链的新型接枝聚合物,该主链具有酯官能团赋予能力。

[0059] 此外,当用于组合物诸如清洁组合物中时,这些新颖的接枝聚合物应具有关于生物降解性和/或其洗涤行为的有益性质。

发明内容

[0060] 本发明提供了一种织物和家庭护理组合物,其包含:

[0061] (i)接枝聚合物;和

[0062] (ii)一种或多种织物和家庭护理成分,

[0063] 其中该接枝聚合物由以下项组成:

[0064] (A)20%至95%,优选地30%至90%,更优选地40%至85%,最优选地50%至80%的聚合物主链,该聚合物主链作为接枝基底,

[0065] 其包含至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2),其中

[0066] (a1)是包含以下部分,优选地基本上由以下部分组成的单元:衍生自至少一种环氧烷单体和/或至少一种具有两个羟基端基的聚环氧烷聚合物的部分,该环氧烷单体选自C_2至C_{10}环氧烷,优选C_2至C_5环氧烷组,

[0067] (a2)是包含以下部分,优选地由以下部分组成的单元:至少一种内酯和/或至少一种羟基酸,这样的亚单元(a2)是衍生自单一内酯和/或羟基酸的部分,或者是由至少一种类型的内酯和/或至少一种类型的羟基酸组成的低聚或聚合单元,

[0068] 其中优选地,该至少一种内酯和/或羟基酸选自组i)和/或组ii),其中

[0069] i)内酯,即环状酯,从α-内酯(三个环原子)开始,接着是β-内酯(四个环原子)、γ-内酯(五个环原子),依此类推;此类内酯优选地为β-丙内酯、g-丁内酯、δ-戊内酯、g-戊内酯、e-己内酯、d-癸内酯、g-癸内酯、e-癸内酯;优选己内酯;

[0070] 和

[0071] ii)羟基酸,其可以通过水解作用衍生自任何内酯,特别地衍生自以上组i)内的任何内酯,具体地为通过水解作用衍生自对应内酯的α-羟基酸、β-羟基酸或γ-羟基酸,以及乳酸、乙醇酸、4-羟基丁酸、6-羟基己酸、12-羟基硬脂酸、柠檬酸;

[0072] 优选乳酸或己内酯,更优选己内酯,

[0073] 其中通过以下获得聚合物主链:

[0074] (A1)使至少一个亚单元(a1)与至少一个亚单元(a2)发生共聚反应,其中在至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2)的该共聚反应中,任选地还可以采用由至少一个亚单元(a1)或至少一个亚单元(a2)制备的至少一种低聚物或聚合物;

[0075] (A2)首先对亚单元(a2)进行低聚/聚合反应,随后将产物与亚单元(a1)进行聚合反应;或者

[0076] (A3)首先对亚单元(a1)进行低聚/聚合反应,随后将产物与亚单元(a2)进行共聚反应;

[0077] (A4)首先提供一侧带有封端基团的低聚或聚合亚单元(a1),该亚单元优选地用醇类进行醚化修饰,更优选地用C1至C4短链醇类进行醚化修饰,该亚单元随后作为起始嵌段与至少一个亚单元(a2)和/或至少一个亚单元(a1)进行反应,其中亚单元(a1)可以与起始嵌段中的亚单元(a1)不同,或者相较于起始嵌段中的亚单元(a1)能够以不同顺序排列,以将包含来自(共)聚合反应所采用的亚单元的部分的新嵌段附接至起始嵌段的未封端侧,从而获得二嵌段结构,即[封端基团]-[亚单元(a1)]-[亚单元(a2)]或[封端基团]-[亚单元

[0078] (a1)]-[无规-{亚单元(a2)-亚单元(a1)}];

[0079] 其中在所采用的低聚物或聚合物中已经存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)的情况下,这些亚单元在这种所采用的低聚物或聚合物内能够以任意顺序排列,并且

[0080] 其中在存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)用于该聚合反应的情况下,这些亚单元(以及若使用的任选低聚物/聚合物)在获得的主链内能够以任意顺序排列;以及

[0081] (B)5%至80%,优选地10%至70%,更优选地15%至60%,最优选地20%至50%的接枝到聚合物主链(A)上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)能够通过以下单体的

(共)聚合反应获得:至少一种乙烯基酯单体(B1),任选地作为单体(B2)的乙烯基吡咯烷酮,任选地其他单体(B3),以及任选地其他单体,

[0082] 其中所有百分比均以接枝聚合物总重量为基准计,按重量百分比表示。

[0083] 本发明还提供了一种织物和家庭护理组合物,其包含:

[0084] (i)接枝聚合物;和

[0085] (ii)一种或多种织物和家庭护理成分,

[0086] 其中该接枝聚合物由以下项组成:

[0087] (A)20%至95%,优选地30%至90%,更优选地40%至85%,最优选地50%至80%的聚合物主链,该聚合物主链作为接枝基底,

[0088] 其包含至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2),其中

[0089] (a1)是包含以下部分,优选地基本上由以下部分组成的单元:衍生自至少一种环氧烷单体和/或至少一种具有两个羟基端基的聚环氧烷聚合物的部分,该环氧烷单体选自C_2至C_{10}环氧烷,优选C_2至C_5环氧烷组,

[0090] (a2)是包含以下部分,优选地由以下部分组成的单元:至少一种内酯和/或至少一种羟基酸,这样的亚单元(a2)是衍生自单一内酯和/或羟基酸的部分,或者是由至少一种类型的内酯和/或至少一种类型的羟基酸组成的低聚或聚合单元,

[0091] 其中优选地,该至少一种内酯和/或羟基酸选自组i)和/或组ii),其中

[0092] i)内酯,即环状酯,从α-内酯(三个环原子)开始,接着是β-内酯(四个环原子)、γ-内酯(五个环原子),依此类推;此类内酯优选地为β-丙内酯、g-丁内酯、δ-戊内酯、g-戊内酯、e-己内酯、d-癸内酯、g-癸内酯、e-癸内酯;优选己内酯;

[0093] 和

[0094] ii)羟基酸,其可以通过水解作用衍生自任何内酯,特别地衍生自以上组i)内的任何内酯,具体地为通过水解作用衍生自对应内酯的α-羟基酸、β-羟基酸或γ-羟基酸,以及乳酸、乙醇酸、4-羟基丁酸、6-羟基己酸、12-羟基硬脂酸、柠檬酸;

[0095] 优选乳酸或己内酯,更优选己内酯,

[0096] 其中该聚合物主链选自

[0097] (A1)由单体、低聚和/或聚合(a1)亚单元与单体、低聚和/或聚合(a2)亚单元以无规排列顺序组成的主链,其中存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2);

[0098] (A2)由低聚或聚合亚单元(a2)作为内嵌段与两个低聚和/或聚合(a1)亚单元外嵌段组成的主链,定义为"-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-",而且还可能包括更高阶嵌段聚合物,诸如5嵌段、7嵌段、9嵌段等,其中在三嵌段结构外侧进一步连接(a1)与(a2)嵌段,诸如五嵌段结构"[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]"等;以及

[0099] (A3)由低聚和/或聚合(a1)亚单元内嵌段与两个低聚或聚合亚单元(a2)外嵌段组成的主链,其形式为至少三嵌段聚合物,定义为"-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-",

[0100] (A4)由以下项组成的主链

[0101] 第一嵌段,

[0102] 其一端带有封端基团——这种封端基团为经由醚官能团附接至所述第一嵌段的C_1至C_{18}烷基基团,优选C_1至C_4烷基基团;并且

[0103] 带有低聚或聚合亚单元(a1);和

[0104] 第二嵌段,其经由醚或酯官能团在所述第一嵌段的相对端处附接至所述第一嵌段("相对"是相对于所述第一嵌段的封端基团),所述第二嵌段由至少一个亚单元(a2)与任选地至少一个亚单元(a1)构成,其中所述第二嵌段中的任选亚单元(a1)可以与第一嵌段中的亚单元(a1)不同,或者相较于第一嵌段中的亚单元(a1)能够以不同顺序排列,并且亚单元(A1)与(a2)还能够以任意顺序排列,包括无规结构,

[0105] 这种二嵌段结构在仅使用亚单元(a2)的情况下具有如下理想化结构:[封端基团]-[亚单元(a1)]-[亚单元(a2)]

[0106] 或者在使用亚单元(a1)和(a2)的情况下:

[0107] [封端基团]-[亚单元(a1)]-[无规-{亚单元(a2)-亚单元(a1)}];

[0108] 以及

[0109] (B)5%至80%,优选地10%至70%,更优选地15%至60%,最优选地20%至50%的接枝到聚合物主链(A)上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)能够通过以下单体的(共)聚合反应获得:至少一种乙烯基酯单体(B1),任选地作为单体(B2)的乙烯基吡咯烷酮,任选地其他单体(B3),以及任选地其他单体,

[0110] 其中所有百分比均以接枝聚合物总重量为基准计,按重量百分比表示。

附图说明

[0111] 图1(a、b):新鲜样品即对比接枝聚合物1(下图)与在54℃处储存两周后的9重量%水溶液(上图)的^{1}H NMR谱图(298K,D_2O,400MHz)对比。a)全谱,b)4.0ppm至4.35ppm区域的放大图。

[0112] 图2(a、b):新鲜的本发明接枝聚合物5(本发明5)(下图)与在54℃处储存两周后的9重量%水溶液(上图)的^{1}H NMR谱图(298K,D_2O,400MHz)对比。a)全谱,b)3.75ppm至4.35ppm区域的放大图。

具体实施方式

[0113] 织物和家庭护理组合物包含:

[0114] (i)接枝聚合物;和

[0115] (ii)一种或多种织物和家庭护理成分。

[0116] 接枝聚合物

[0117] 本发明的接枝聚合物包含作为接枝基底的聚合物主链(第一结构单元),以及作为第二结构单元的聚合物侧链。

[0118] 第一结构单元(主链)

[0119] 该接枝聚合物的第一结构单元为用作本发明接枝聚合物的接枝基底的聚合物主链,其中所述聚合物主链(A)可通过至少一种亚单元(a1)与至少一种亚单元(a2)的聚合反应获得。

[0120] 亚单元(a1)由以下项制成:至少一种环氧烷单体和/或至少一种具有两个羟基端基的聚环氧烷聚合物,该环氧烷单体选自C_2至C_{10}环氧烷,优选C_2至C_5环氧烷,诸如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、1,2-环氧戊烷或2,3-环氧戊烷的组;1,4-二

醇,或者其环状类似物或低聚类似物,或基于此类1,4-二醇的聚合醚;1,6-二醇,或者其环状类似物或低聚类似物,或基于此类1,6-二醇的聚合醚;或以上各项任意比例的任何混合物,呈现为特定聚合物单元的嵌段、统计聚合物结构,或者包含一种或多种特定单体均聚物嵌段与一种或多种含多于一种这类单体的统计嵌段的聚合物,以及它们的任意组合,诸如具有两种或更多种不同单体的若干不同嵌段的聚合物,具有两种或更多种不同单体的嵌段的聚合物,或者具有两种或更多种单体的统计混合物嵌段的聚合物,等等。

[0121] 如本文所用的术语“嵌段(共)聚合物”,意指相应聚合物包含至少两个(即,两个、三个、四个、五个或更多个)通过共价键连接的均聚物或共聚物亚单元(“嵌段”)。“二嵌段”共聚物具有两个独立嵌段(均聚物和/或共聚物亚单元),而“三嵌段”共聚物则相应具有三个独立嵌段(均聚物和/或共聚物亚单元),依此类推。此类嵌段共聚物中的独立嵌段数量不受限制;相应地,“n嵌段共聚物”包含n个独立嵌段(均聚物和/或共聚物亚单元)。在各嵌段内,这种嵌段的尺寸/长度可以独立于其他嵌段而变化。最小的嵌段长度/尺寸基于两个单独的单体(作为最小值),但可能大到50个,甚至100个或200个,以及介于2个与200个之间的任何数值。用于制备嵌段共聚物主链(a1)各嵌段的相应单体可以依次添加。然而,在从一种单体向另一种单体的进料切换过程中,也可能存在过渡现象,从而产生所谓的“脏结构”,其中,在相应嵌段的边缘/交界处,在待考虑的单个嵌段内部可能含有相应相邻嵌段的少量单体(所谓的“脏结构”或“脏通道”)。然而,优选的是,根据本发明的嵌段共聚物亚单元(a1)在嵌段的相应交界处不含有任何脏结构,但出于商业原因(即,主要是反应器高效利用的成本等因素),虽然可能仍会含有少量脏结构,但这些并非刻意引入的产物。

[0122] 优选地,聚合物中的至少一种单体源于使用环氧乙烷。

[0123] 在另一个实施方案中,在聚合物亚单元(A1)的结构中包含多于一种环氧烷单体;在这种情况下,聚合物主链为无规共聚物、嵌段共聚物,或包含以下项的混合结构的共聚物:嵌段单元(其中每个嵌段本身是均聚物嵌段或无规嵌段),以及由两种或更多种环氧烷组成的统计/无规部分,其中至少一种单体为环氧乙烷。优选地,除环氧乙烷外的其他单体为环氧丙烷(PO)和/或1,2-环氧丁烷(BO),优选仅使用1,2-环氧丙烷。

[0124] 亚单元(a2)由至少一种内酯和/或至少一种羟基酸制成。

[0125] 至少一种内酯和/或羟基酸选自组i)和/或组ii),其中

[0126] i)内酯,即环状酯,从α-内酯(三个环原子)开始,接着是β-内酯(四个环原子)、γ-内酯(五个环原子),依此类推;此类内酯优选地为β-丙内酯、g-丁内酯、δ-戊内酯、g-戊内酯、e-己内酯、d-癸内酯、g-癸内酯、e-癸内酯;优选己内酯;

[0127] 和

[0128] ii)羟基酸,其可以通过水解作用衍生自任何内酯,特别地衍生自以上组i)内的任何内酯,具体地为通过水解作用衍生自对应内酯的α-羟基酸、β-羟基酸或γ-羟基酸,以及乳酸、乙醇酸、4-羟基丁酸、6-羟基己酸、12-羟基硬脂酸、柠檬酸;优选乳酸或己内酯,更优选己内酯。

[0129] 亚单元(a1)和(a2)可以根据起始材料的应用方式及其相对用量,以任意顺序进行组合。因此,通过选择期望的亚单元(a1)和(a2),具体而言,对亚单元(a1),通过选择不同环氧烷的数量、其相对量、其反应顺序等;当然也适用于亚单元(a2),通过选择特定化合物及其相对量等,可以在极宽的范围内定义(a1)与(a2)反应所获得的聚合物主链(A),具体可通

过以下三种方式实现：

[0130] -1)首先获得结构明确的(a1)亚单元,随后再与(a2)亚单元反应,

[0131] -2)使来自亚单元(a1)的单体形式环氧烷与单体形式亚单元(a2)直接反应;或者

[0132] -3)组合上述方式1)和2)。

[0133] 因此,可以限定并获得三种最重要的主链结构：

[0134] (A1)：

[0135] 亚单元(a2)可以在环氧烷聚合(a1单元)期间添加,从而生成无规共聚物;在其变型方法中,可以向这种聚合反应中添加具有两个羟基基团的聚环氧烷,从而引入特定的(a1)亚单元嵌段;当出现以下任一情况时,该变型方法具有实用价值:所使用的环氧烷中至少有一部分与用于制备同时使用的聚环氧烷时所采用的环氧烷不同,或者聚环氧烷的结构(即,其中环氧烷单元的排列顺序)与通过将用于共聚合反应的至少一种环氧烷与(a2)亚单元及聚环氧烷反应所获得的结构不同。

[0136] 在一种简化方法中,该(A1)主链可以被描述为(a1)亚单元和(a2)亚单元以无规排列顺序构成的结构。根据(a1)与(a2)的相对量及其反应性,(a1)和(a2)的嵌段长度发生变化。

[0137] 通过该方法可以获得如下所示的结构：

[0138] 聚[无规-{内酯}-{环氧烷}]

[0139] 因此,在一个优选的实施方案中,聚合物主链选自

[0140] (A1)由单体、低聚和/或聚合(a1)亚单元与单体、低聚和/或聚合(a2)亚单元以无规排列顺序组成的主链,其中存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)。

[0141] (A2)：

[0142] 亚单元(a2)可以首先进行低聚/聚合反应,再与至少一种环氧烷进行共聚,从而生成混合的无规/嵌段结构;根据内酯/羟基酸的低聚化程度以及添加环氧烷时是否仍有单体形式的内酯/羟基酸存在,通过调节(A2)主链中(a2)亚单元链的数量和长度,可以进一步调整该结构。

[0143] 与(A1)类似,在其另一种变型方法中,也可以向这种聚合反应中添加具有两个羟基基团的聚环氧烷,从而也引入特定的(a1)亚单元嵌段;当出现以下任一情况时,该变型方法具有实用价值:所使用的环氧烷中至少有一部分与用于制备同时使用的聚环氧烷时所采用的环氧烷不同,或者聚环氧烷的结构(即,其中环氧烷单元的排列顺序)与通过将用于共聚合反应的至少一种环氧烷与(a2)亚单元及聚环氧烷反应所获得的结构不同。

[0144] 在一种简化方法中,该(A2)主链可以被描述为具有一个内部(a2)嵌段和两个外部(a1)嵌段的三嵌段聚合物。(将顺序调换为相反方向生成结构(A3);参见下文。)

[0145] 通过该方法可以获得如下所示(以其最简形式)的结构：

[0146] [PAG]-[低聚/聚内酯]-[PAG]

[0147] (此处使用的“内酯”指代(a2)亚单元,因此由内酯/羟基酸制成,既可以是单一的单体单元,也可以通过初始反应步骤由单体制成低聚单元或聚合单元;此处“PAG”(即聚亚烷基二醇)用于表示(a1)亚单元)

[0148] 在(a2)亚单元起始材料尚未完全反应的情况下,该结构将不再是真正的三嵌段结构,而是会在链中额外包含更多较短的(a2)单元,因此形成多嵌段结构,甚至转向嵌段与无

规排列结构的混合体。

[0149] 因此,在一个优选的实施方案中,聚合物主链选自(A2)由低聚或聚合亚单元(a2)作为内嵌段与两个低聚和/或聚合(a1)亚单元外嵌段组成的主链,定义为“-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-”,而且还可能包括更高阶嵌段聚合物,诸如5嵌段、7嵌段、9嵌段等,其中在三嵌段结构外侧进一步连接(a1)与(a2)嵌段,诸如五嵌段结构“[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]”等。

[0150] (A3):

[0151] 亚单元(a2)可以在环氧烷低聚反应后或(近乎完全的)聚合反应后添加,从而生成含有更长的(a2)链和更长的(a1)链的嵌段结构;在添加(a2)之前完成(a1)完全聚合的情况下,所得结构可以描述为“(a2)-聚环氧烷-(a2)”;此类结构也可以通过聚环氧烷与(a2)直接反应获得。通过以下两种方法可以获得更复杂的结构:首先仅使环氧烷发生低聚反应,随后将含有环氧烷低聚物与单体形式环氧烷的混合物与(a2)反应;或者使(a2)与环氧烷以及聚环氧烷进行聚合反应。

[0152] 在一种简化方法中,该(A3)主链可以被描述为具有一个内部(a1)嵌段和两个外部(a2)嵌段的三嵌段聚合物:

[0153] (将顺序调换为相反方向生成结构(A2);参见上文。)

[0154] [低聚/聚内酯]-[PAG]-[低聚/聚内酯]

[0155] (“低聚/聚内酯”表示(a2)亚单元,因此由内酯/羟基酸制成;此处“PAG”(即聚亚烷基二醇)用于表示(a1)亚单元)

[0156] 因此,在一个优选的实施方案中,聚合物主链选自(A3)由低聚和/或聚合(a1)亚单元内嵌段与两个低聚或聚合亚单元(a2)外嵌段组成的主链,其形式为至少三嵌段聚合物,定义为“-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-”。

[0157] 与(A2)的情况类似,在(a2)亚单元起始材料尚未完全反应的情况下,该结构将不再是真正的三嵌段结构,而是会在链中额外包含更多较短的(a1)单元,因此形成多嵌段结构,甚至转向嵌段与无规排列结构的混合体。

[0158] (A1)、(A2)和(A3)的相似性

[0159] 当添加相应的其他亚单元物质时,(在(A2)主链的情况下)未反应的(a2)物质越多,或(在(A3)主链的情况下)未反应的(a1)物质越多,(A2)与(A3)之间的差异就越小。

[0160] 极端情况下,该操作的结果将成为亚单元(a1)与(a2)的完全共聚合反应,因此其结构也将与(A1)类似甚至完全相同。

[0161] 因此,(A1)、(A2)和(A3)“仅仅”是环氧烷、聚亚烷基二醇与内酯/羟基酸在添加其他起始材料前,以每一种可设想的排列顺序、比例与反应时间变化进行共聚合反应的总体原则中的极端示例。

[0162] 因此,在一个优选的实施方案中,该聚合物主链选自按以下总体原则获得的主链:在添加其他起始材料前,以每一种可设想的排列顺序、比例与反应时间变化对环氧烷、聚亚烷基二醇与内酯/羟基酸进行共聚合反应。

[0163] 在一个优选的实施方案中,作为接枝基底的聚合物主链包含至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2),其中

[0164] (a1)是包含以下部分,优选地基本上由以下部分组成的单元:衍生自至少一种环

氧烷单体和/或至少一种具有两个羟基端基的聚环氧烷聚合物的部分,该环氧烷单体选自C_2至C_{10}环氧烷,优选C_2至C_5环氧烷组,

[0165] (a2)是包含以下部分,优选地由以下部分组成的单元:至少一种内酯和/或至少一种羟基酸,这样的亚单元(a2)是衍生自单一内酯和/或羟基酸的部分,或者是由至少一种类型的内酯和/或至少一种类型的羟基酸组成的低聚或聚合单元,

[0166] 其中优选地,该至少一种内酯和/或羟基酸选自组i)和/或组ii),其中

[0167] i)内酯,即环状酯,从α-内酯(三个环原子)开始,接着是β-内酯(四个环原子)、γ-内酯(五个环原子),依此类推;此类内酯优选地为β-丙内酯、g-丁内酯、δ-戊内酯、g-戊内酯、e-己内酯、d-癸内酯、g-癸内酯、e-癸内酯;优选己内酯;和

[0168] ii)羟基酸,其可以通过水解作用衍生自任何内酯,特别地衍生自以上组i)内的任何内酯,具体地为通过水解作用衍生自对应内酯的α-羟基酸、β-羟基酸或γ-羟基酸,以及乳酸、乙醇酸、4-羟基丁酸、6-羟基己酸、12-羟基硬脂酸、柠檬酸;优选乳酸或己内酯,更优选己内酯,其中通过以下获得聚合物主链:

[0169] (A1)使至少一个亚单元(a1)与至少一个亚单元(a2)发生共聚反应,其中在至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2)的该共聚反应中,任选地还可以采用由至少一个亚单元(a1)或至少一个亚单元(a2)制备的至少一种低聚物或聚合物;

[0170] (A2)首先对亚单元(a2)进行低聚/聚合反应,随后将产物与亚单元(a1)进行聚合反应;或者

[0171] (A3)首先对亚单元(a1)进行低聚/聚合反应,随后将产物与亚单元(a2)进行共聚反应;

[0172] (A4)首先提供一侧封端的低聚或聚合亚单元(a1),该亚单元优选地用醇类进行醚化修饰,更优选地用C_1至C_4短链醇类进行醚化修饰,该亚单元随后作为起始嵌段与至少一个亚单元(a2)和/或至少一个亚单元(a1)进行反应,其中亚单元(a1)可以与起始嵌段中的亚单元(a1)不同,或者相较于起始嵌段中的亚单元(a1)能够以不同顺序排列,以将包含来自(共)聚合反应所采用的亚单元的部分的新嵌段附接至起始嵌段的未封端侧,从而获得二嵌段结构,即[封端基团]-[亚单元(a1)]-[亚单元(a2)]或[封端基团]-[亚单元(a1)]-[无规-{亚单元(a2)-亚单元(a1)}];

[0173] 其中在所采用的低聚物或聚合物中已经存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)的情况下,这些亚单元在这种所采用的低聚物或聚合物内能够以任意顺序排列,并且

[0174] 其中在存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)

[0175] 用于该聚合反应的情况下,这些亚单元(以及若使用的任选低聚物/聚合物)在获得的主链内能够以任意顺序排列;

[0176] 并且其中——任选地——该主链结构中包含至少一种起始分子。

[0177] 聚合物主链(A),特别是(A1)、(A2)和(A3),在端基处可以任选地进行封端处理,该封端处理使用已知技术,通过C_1至C_{25}烷基基团(优选C_1至C_4基团)进行。这种封端处理将在主链制备后进行,并且优选地可以在接枝前完成。

[0178] 在(A4)的情况下,需在与亚单元(a1)和/或亚单元(a2)进行缩聚反应前对一个端基实施封端处理,因为只有这样随后才可以获得(A4)结构。在另一种更优选的方法中,(A4)

的制备起始于单醇,随后使其与环氧烷反应,以获得亚单元(a1)的“单端封端”低聚物/聚合物(该低聚/聚环氧烷链末端携带一个羟基基团),继而与亚单元(a2)反应获得(A4)结构。

[0179] 当制备低聚/聚环氧烷作为起始嵌段时,可以采用二醇作为起始分子来制备该低聚/聚环氧烷,因此这种亚单元(a1)的低聚/聚合物在其结构中可以包含衍生自这种二醇的部分。此类用途的二醇与制备在其结构中包含二醇的这种低聚/聚环氧烷的方法是已知的。典型二醇包括乙二醇、丙二醇等。原则上,所有公知的二醇均可以用于此目的。

[0180] 在另一个优选的实施方案中,作为接枝基底的聚合物主链包含至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2),其中

[0181] (a1)是包含以下部分,优选地基本上由以下部分组成的单元:衍生自至少一种环氧烷单体和/或至少一种具有两个羟基端基的聚环氧烷聚合物的部分,该环氧烷单体选自C_2至C_{10}环氧烷,优选C_2至C_5环氧烷组,

[0182] (a2)是包含以下部分,优选地由以下部分组成的单元:至少一种内酯和/或至少一种羟基酸,这样的亚单元(a2)是衍生自单一内酯和/或羟基酸的部分,或者是由至少一种类型的内酯和/或至少一种类型的羟基酸组成的低聚或聚合单元,

[0183] 其中优选地,该至少一种内酯和/或羟基酸选自组i)和/或组ii),其中

[0184] i)内酯,即环状酯,从α-内酯(三个环原子)开始,接着是β-内酯(四个环原子)、γ-内酯(五个环原子),依此类推;此类内酯优选地为β-丙内酯、g-丁内酯、δ-戊内酯、g-戊内酯、e-己内酯、d-癸内酯、g-癸内酯、e-癸内酯;优选己内酯;和

[0185] ii)羟基酸,其可以通过水解作用衍生自任何内酯,特别地衍生自以上组i)内的任何内酯,具体地为通过水解作用衍生自对应内酯的α-羟基酸、β-羟基酸或γ-羟基酸,以及乳酸、乙醇酸、4-羟基丁酸、6-羟基己酸、12-羟基硬脂酸、柠檬酸;

[0186] 优选乳酸或己内酯,更优选己内酯,

[0187] 其中聚合物主链作为接枝基底(A),

[0188] 其中该聚合物主链选自

[0189] (A1)由单体、低聚和/或聚合(a1)亚单元与单体、低聚和/或聚合(a2)亚单元以无规排列顺序组成的主链,其中存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2);

[0190] (A2)由低聚或聚合亚单元(a2)作为内嵌段与两个低聚和/或聚合(a1)亚单元外嵌段组成的主链,定义为“-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-”,而且还可能包括更高阶嵌段聚合物,诸如5嵌段、7嵌段、9嵌段等,其中在三嵌段结构外侧进一步连接(a1)与(a2)嵌段,诸如五嵌段结构“[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]”等;以及

[0191] (A3)由低聚和/或聚合(a1)亚单元内嵌段与两个低聚或聚合亚单元(a2)外嵌段组成的主链,其形式为至少三嵌段聚合物,定义为“-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-”,

[0192] (A4)由以下项组成的主链

[0193] 第一嵌段,

[0194] (i)其一端带有封端基团——这种封端基团为经由醚官能团附接至所述第一嵌段的C_1至C_{18}烷基基团,优选C_1至C_4烷基基团;并且

[0195] (ii)带有低聚或聚合亚单元(a1);和

[0196] 第二嵌段,其经由醚或酯官能团在所述第一嵌段的相对端处附接至所述第一嵌段

("相对"是相对于所述第一嵌段的封端基团),所述第二嵌段由至少一个亚单元(a2)与任选地至少一个亚单元(a1)构成,其中所述第二嵌段中的任选亚单元(a1)可以与第一嵌段中的亚单元(a1)不同,或者相较于第一嵌段中的亚单元(a1)能够以不同顺序排列,并且亚单元(A1)与(a2)还能够以任意顺序排列,包括无规结构,

[0197] 这种二嵌段结构在仅使用亚单元(a2)的情况下具有如下理想化结构:[封端基团]-[亚单元(a1)]-[亚单元(a2)]

[0198] 或者在使用亚单元(a1)和(a2)的情况下:

[0199] [封端基团]-[亚单元(a1)]-[无规-{亚单元(a2)-亚单元(a1)}];

[0200] 并且其中——任选地——该主链结构中包含至少一种起始分子。

[0201] 在一个优选的实施方案中,聚合物主链(A),特别是(A1)、

[0202] (A2)和(A3),未被封端处理,但在链末端携带羟基基团。

[0203] 优选地,聚烷氧基化物-酯主链包含衍生自以下项的部分

[0204] (i)环氧烷(AO),其包含环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和环氧丁烷(BO)中的至少一种,优选地包含EO和PO中的至少一种,

[0205] 其中AO的量为40重量%至95重量%,优选地最多为90重量%,优选地至少为50重量%,更优选地至少为60重量%,并且甚至更优选地至少为70重量%,以及上述数值间的任意数值和范围,各自基于主链的总重量,

[0206] 基于总AO,EO的量为0重量%至100重量%,优选地至少为10重量%,更优选地至少为20重量%,甚至更优选地至少为30重量%,甚至更优选地至少为40重量%,诸如至少为50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或甚至至少为90重量%,

[0207] PO和/或BO的总量分别为0重量%至100重量%,优选地最多为90重量%,更优选地最多为80重量%,甚至更优选地最多为70重量%,甚至更优选地最多为60重量%,并且最优选地最多为50重量%,以及上述数值间的任意数值,诸如最多为5重量%、10重量%、15重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、55重量%、65重量%、75重量%、85重量%或最多为95重量%,并且更优选地至少为10重量%,甚至更优选地至少为20重量%,甚至进一步更优选地至少为30重量%,诸如至少为40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或甚至至少为90重量%,各自基于AO的总重量,其中对于PO与BO的总和,PO与BO的总量合计为100重量%,

[0208] 其中AO的总量合计为100重量%;

[0209] (ii)内酯/羟基酸单体,其量至少为1重量%且最多为60重量%,优选地最多为50重量%,更优选地最多为40重量%,最优选地最多为30重量%,并且优选地至少为2重量%,更优选地至少为3重量%,甚至更优选地至少为4重量%并且最优选地至少为5重量%,各自基于主链的总重量,优选地仅为己内酯;

[0210] 其中主链(A)中的亚单元(a1)与亚单元(a2)的总重量合计为100重量%。

[0211] 更优选地,基于总AO,EO的量至少为80重量%,优选地至少为约85重量%,更优选地至少为约90重量%,甚至更优选地至少为约95重量%,并且最优选地为约100重量%;基于AO的总重量,PO和/或BO的量分别为约0重量%至50重量%,更优选地最多为约30重量%,甚至更优选地最多为约20重量%,甚至更优选地为约10重量%,并且最优选地为约0重量%,各自基于总AO;在一个更优选的实施方案中,本段此前给出的PO和BO量为PO与BO的总

量之和。在一个甚至更优选的实施方案中,主链单元(a1)仅由环氧乙烷制成。

[0212] 在一个替代性但优选的实施方案中,至少两种不同的环氧烷用于制备该主链/存在于该主链中。

[0213] 因此,在一个更优选的实施方案中,聚合物主链由以下项组成

[0214] (i)环氧烷(AO),其选自环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和环氧丁烷(BO),优选地仅为EO和PO,

[0215] 基于总AO,EO的量为10重量%至90重量%,优选地为20重量%至80重量%,更优选地为30重量%至70重量%,并且最优选地为40重量%至60重量%,

[0216] PO与BO的总量为10重量%至90重量%,优选地为20重量%至80重量%,更优选地为30重量%至70重量%,并且最优选地为40重量%至60重量%,各自基于AO的总重量,其中对于PO与BO的总和,PO与BO的总量合计为100重量%,并且

[0217] 其中AO的总量合计为100重量%;

[0218] (ii)内酯/羟基酸单体,其量至少为1重量%且最多为60重量%,优选地最多为40重量%,更优选地最多为30重量%,甚至更优选地最多为25重量%,甚至进一步更优选地最多为20重量%,最优选地最多为15重量%,并且优选地至少为2重量%,更优选地至少为3重量%,甚至更优选地至少为4重量并且最优选地至少为5重量%,各自基于主链的总重量,优选地仅为己内酯;

[0219] 其中主链(A)中的亚单元(a1)与亚单元(a2)的总重量合计为100重量%。

[0220] 因此,在一个更优选的替代性实施方案中,聚合物主链由以下项组成

[0221] (i)环氧烷(AO),其选自环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和环氧丁烷(BO),优选地仅为EO和PO,更优选地仅为EO,

[0222] 基于总AO,EO的量为20重量%至100重量%,

[0223] PO与BO的总量为0重量%至80重量%,优选地最多为50重量%,更优选地最多为30重量%,甚至更优选地最多为20重量%,甚至进一步优选地最多为10重量%,并且最优选地为0重量%,诸如45重量%、45重量%、45重量%、25重量%、15重量%、7重量%和5重量%,以及上述数值间的任意数值,各自基于AO的总重量,其中对于PO与BO的总和,PO与BO的总量合计为100重量%,

[0224] 其中AO的总量合计为100重量%;

[0225] (ii)内酯/羟基酸单体,其量至少为5重量%且最多为50重量%,优选地最多为40重量%,更优选地最多为35重量%,甚至更优选地最多为30重量%,并且下限优选地至少为7重量%,更优选地至少为10重量%,甚至更优选地至少为12重量%,最优选地至少为15重量%,诸如6重量%、8重量%、9重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%和15重量%,以及上述数值间的任意数值作为下限,并且诸如30重量%、33重量%、37重量%、45重量%以及上述数值间的任意数值作为上限,基于主链的总重量,优选地仅为己内酯;

[0226] 其中主链(A)中的亚单元(a1)与亚单元(a2)的总重量合计为100重量%。

[0227] 在一个甚至更优选的实施方案中,如本文所定义的本发明接枝聚合物的任何实施方案的主链是选自结构(A1)、(A2)、(A3)和/或(A4)的结构。

[0228] 第二结构单元(接枝侧链)

[0229] 接枝聚合物的第二结构单元为聚合物侧链(B),其接枝到聚合物主链(A)上,其中

所述聚合物侧链(B)可通过以下单体的(共)聚合反应获得:至少一种乙烯基酯单体(B1),任选地含氮单体(B2),任选地其他单体(B3),以及任选地除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体。

[0230] 作为乙烯基酯单体(B1),选择乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和/或月桂酸乙烯酯中的至少一种。除这些之外,还可以使用本领域技术人员已知的其他乙烯基酯单体(B1),诸如戊酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯和/或苯甲酸乙烯酯。

[0231] 作为任选的单体(B2),可以使用N-乙烯基吡咯烷酮。

[0232] 其他单体(B3)可以用作任选的单体,此类单体不同于(B1)和(B2)并且在用于获得聚合物侧链(B)的单体总量中仅以优选地少于10%的量存在,更优选地仅作为杂质存在而非刻意添加用于聚合反应。(B3)单体可以是选自以下的任何单体:1-乙烯基噁唑烷酮及其他乙烯基噁唑烷酮类、4-乙烯基吡啶-N-氧化物、N-乙烯基甲酰胺及其在聚合反应后水解生成的胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、(甲基)丙烯酸烷基酯,以及它们的衍生物。

[0233] 除单体(B1)、(B2)和(B3)外,还可以存在至少一种不同于前述单体的其他单体,用于进行(共)聚合反应以产生侧链(B),其中这种其他单体在用于获得聚合物侧链(B)的单体总量中仅以少于2%的量存在,并且优选地仅作为杂质存在而非刻意添加用于聚合反应。

[0234] 在存在单体(B2)的情况下,基于接枝聚合物的总重量,单体用量如下:

[0235] (B)为10%至60%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,并且优选地至少为20%;

[0236] (B1)乙烯基酯基于接枝聚合物的总重量,其重量百分比为9%至55%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,甚至更优选地最多为35%,并且甚至更优选地最多为30%;

[0237] (B2)单体乙烯基吡咯烷酮基于接枝聚合物的总重量,其重量百分比为1%至25%,更优选地为5%至25%,甚至更优选地最多为15%,诸如1%至15%,更优选地为5%至15%,并且进一步诸如最多为10%,最多为20%、10%,以及介于1%与25%之间的每个数值,其中优选地,(B2)的量不高于(B1)的量;

[0238] (B3)其他单体为0%至10%,优选地最多为2%,更优选地最多为1%,甚至更优选地为约0%,但在所有情况下均最多为(B1)量的10%,并且不超过(B2)量。除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体的量如前所详述。

[0239] 在不存在单体(B2)的情况下,基于接枝聚合物的总重量,单体用量如下:

[0240] (B)为5%至60%,优选地最多为50%,并且优选地至少为20%;

[0241] (B1)乙烯基酯基于接枝聚合物的总重量,其重量百分比为(B)总量减去(B3)总量;

[0242] (B2)乙烯基吡咯烷酮为0%;

[0243] (B3)其他单体为0%至10%,优选地最多为2%,更优选地最多为1%,甚至更优选地为约0%。除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体的量如前所详述。

[0244] 在一个优选的实施方案中,乙烯基酯单体(B1)的量通常不少于10重量%(相对于(B1)和(B2)的总和)。

[0245] 优选地,任选的其他单体(B3)仅作为杂质存在而非刻意添加用于聚合反应。更优选地,基于单体(B1)的总重量,该量少于1重量%,更优选地少于0.5重量%,甚至更优选地少于0.01重量%,最优选地基本上没有此类单体(B3),并且最优选地除单体(B1)和任选的单体(B2)外甚至完全没有任何其他单体。这同样适用于除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体。

[0246] 在一个优选的实施方案中,本发明的接枝聚合物包括以下聚合物侧链(B):其通过至少一种乙烯基酯单体(B1)和任选地至少一种其他单体(B2)和任选地至少一种其他单体(B3)在聚合物主链(A)存在下的自由基聚合获得或可获得,其中乙烯基酯单体(B1)总量的至少10重量%乙烯基酯单体选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地为乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少80重量%、更优选地至少90重量%并且最优选地基本上只有乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所用乙烯基酯单体B1的总重量)。

[0247] 在前一实施方案的一个甚至更优选的实施方案中,基本上未使用任何其他单体(B3)。

[0248] 在前一实施方案的一个甚至更优选的实施方案中,基本上未使用任何其他单体(B2)或(B3)。

[0249] 在一个优选的实施方案中,本发明的接枝聚合物由单体组成,其中

[0250] (B)这些单体为:

[0251] (B1)至少一种乙烯基酯,其选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和/或月桂酸乙烯酯,其量为接枝到主链(A)上的单体总重量的70重量%至100重量%,优选地仅为乙酸乙烯酯,以及

[0252] (B2)任选地单体乙烯基吡咯烷酮,其量为接枝到主链(A)上的单体总量的0重量%至20重量%,

[0253] 其中乙烯基酯单体(B1)任选地在聚合反应后进行部分或完全水解。

[0254] 在其优选实施方案中,乙烯基酯不水解。

[0255] 在一个替代性实施方案中,除至少一种单体(B1)外,还存在乙烯基吡咯烷酮作为单体(B2),其中单体(B1)优选地包括乙酸乙烯酯,并且甚至更优选地仅为乙酸乙烯酯。甚至更优选地,乙酸乙烯酯是唯一的单体(B1),并且乙烯基吡咯烷酮是唯一的单体(B2)。

[0256] 在紧接前段所述实施方案的一个替代性实施方案中,单体(B1)可以在聚合反应后部分或完全水解。在其一个优选的实施方案中,单体(B1)部分水解,基于单体(B1)的总量,水解程度甚至更优选地最多为80摩尔%、70摩尔%、60摩尔%、50摩尔%、40摩尔%、30摩尔%、20摩尔%或10摩尔%。

[0257] 优选地,单体(B1)部分水解,水解程度至少为20%并且最多为50%。在前述实施方案中的一个最优选实施方案中,乙酸乙烯酯用作单体(B1),乙烯基吡咯烷酮用作单体(B2),并且源自乙酸乙烯酯的聚合物部分在聚合反应后部分水解,基于乙酸乙烯酯的总量,水解量优选地为约20摩尔%至50摩尔%,更优选地为约30摩尔%至45摩尔%,诸如约40摩尔%。

[0258] 在紧接前两段所述实施方案的一个替代性的、甚至更优选的实施方案中,乙烯基酯完全不进行水解。

[0259] 应当理解,(A)、(B)、(B1)、(B2)、(B3)及前述单体外的其他单体的量均可以独立地选自各种详细给出的范围,即:上限和下限也可以由针对某一要素给出的两个不同范围组合形成未明确指出的数值范围(例如针对(A)、(B)、(B1)、(B2)和(B3)的这种组合范围),但本发明明确旨在涵盖这类组合范围。

[0260] 另外,在本发明的一个实施方案中,宽范围与极特别优选的窄范围可以组合使用,

其中一种组分的范围选择独立于另一种组分的范围选择,前提是各组分总量构成“100%聚合物”:例如,(A)和(B)的最优选范围可以进行选择并且与针对(B1)/(B2)/(B3)给出的最宽可能范围进行组合,并且涵盖任何其他可能组合。

[0261] 优选地,对于(A)/(B)和(B1)/(B2)/(B3)的所有可能选择,均应采用相同选择标准,例如,全部选择“优选”范围,或更优选地全部选择“更优选”范围,或最优选地全部选择“最优选”范围。

[0262] 如前所详述的本发明接枝聚合物的多分散性(PDI)Mw/Mn最多为10,优选地最多为5,更优选地最多为3,并且最优选地在1.0至2.6范围内;并且为作为上限或下限的任一数值a,并且为其中间任意范围(诸如1.3至2.6、1至3等)(其中Mw=重均分子量,单位g/mol;Mn=数均分子量,单位g/mol;其中PDI为无量纲量),数值越低越优选,但具体取决于所用聚合物主链的Mn((A)的Mn越高,PDI通常也越高)和(B)的用量((B)相对于(A)的用量越高,PDI通常也越高)。

[0263] M_w和M_n的相应值可以使用GPC标准方法(诸如实验部分提到的方法)测定。然而,也可以计算本发明中所用主链的分子量,因为这些反应基本进行完全。因此,基于制备反应所用成分总摩尔量计算分子量同样为可行方法。本发明的接枝聚合物可以含有一定量由未与聚合物主链反应(即,未接枝到聚合物主链,或未接枝到聚合物主链上)的单体制成的未接枝聚合物(“未接枝侧链”)。

[0264] 此类未接枝聚合物的含量可能较高或较低(取决于反应条件),但优选地降低含量,因而更优选较低含量。通过这种降低,接枝侧链的量优选地增加。这种含量降低可以通过适宜的反应条件来实现,诸如控制单体与自由基引发剂的投料量及其相对用量,以及与主链用量的配比关系。这种调整原则上为本领域技术人员所公知,并且在本发明下文获得本发明接枝聚合物的工艺描述中将详细阐述。

[0265] 已发现,如前文所详述的本发明接枝聚合物在根据OECD 301F测试时的28天内,表现出生物降解能力提升,至少为35%,更优选地至少为40%,甚至更优选地至少为50%,诸如41%、42%、43%、44%、45%等,51%、52%、53%等,55%、60%、65%等,以及介于上述数值之间且最高为100%的任何数值。

[0266] 本文所述实施方案中(A)与(B)的比例如下:

[0267] (A)20%至95%,优选地30%至90%,更优选地40%至85%,最优选地50%至80%的聚合物主链,该聚合物主链作为接枝基底,以及

[0268] (B)5%至80%,优选地10%至70%,更优选地15%至60%,最优选地20%至50%的聚合物侧链(B),该聚合物侧链(B)接枝到聚合物主链(A)上,

[0269] 其中每个百分比均以接枝聚合物总重量为基准,并且(a)与(B)的总和为100重量%。

[0270] 所有与每个亚单元(a1)、(a2),作为接枝基底的聚合物主链(A)、(A1)、(A2)、(A3)和(A4)(如通过其结构或制备方法所定义),单体(B)、(B1)、(B2)、(B3),以及除(B1)、(B2)、(B3)外的其他单体,均如本文所定义并且具体地为前文在其所有实施方案、优选实施方案等和实施例中定义的那些;任何此类关于亚单元(a1)、(a2)、作为接枝基底的聚合物主链(A)、(A1)、(A2)、(A3)和(A4)(如通过其结构或制备方法所定义),单体(B)、(B1)、(B2)、(B3),以及除(B1)、(B2)、(B3)外的其他单体的实施方案,均可以单独选择并组合使用,前提

是这种选择在本文中可行并且未被排除,即:各组分总量需满足要求并且实施方案相互兼容(即,要求存在(B2)的实施方案显然不得与要求不存在(B)的实施方案组合使用。

[0271] 在一个更优选的实施方案中,本发明和/或如前所详述的接枝聚合物

[0272] 由以下项组成:

[0273] (A)作为接枝基底的至少一种聚合物主链,此类接枝基底是任何实施方案中的任一种先前所定义的聚合物主链,优选地为如先前所定义的(A1)、(A2)、(A3)和(A4)中的任一种,

[0274] 其用量如本文任何实施方案

[0275] (包括说明书、实施例和权利要求书)中所定义,

[0276] 以及

[0277] (B)接枝到聚合物主链(A)上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)可通过以下单体的(共)聚合反应获得:至少一种乙烯基酯单体(B1),任选地乙烯基吡咯烷酮(B2),任选地其他单体(B3),以及任选地其他单体,

[0278] 所有此类单体为如本文任何实施方案中所定义的任何单体,其用量如本文任何实施方案

[0279] (包括说明书、实施例和权利要求书)中所定义。

[0280] 在前一实施方案的一个实施方案中,乙烯基酯单体包含乙酸乙烯酯作为唯一的单体(B1),并且包含乙烯基吡咯烷酮作为唯一的单体(B2),最优选地不存在其他单体(B3)和除前述单体外的其他单体。

[0281] 在前一实施方案的一个优选实施方案中,乙烯基酯的水解度为约20摩尔%至50摩尔%,优选地为约30摩尔%至45摩尔%,最优选地为约40摩尔%。

[0282] 在一个具体的实施方案中,本发明的接枝聚合物由以下项组成:

[0283] (A)20%至95%,优选地30%至90%,更优选地40%至85%,最优选地50%至80%的聚合物主链,该聚合物主链作为接枝基底,其中百分比以接枝聚合物总重量为基准计,按重量百分比表示;

[0284] 其包含至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2),其中

[0285] (a1)是包含以下部分,优选地基本上由以下部分组成的单元:衍生自至少一种环氧烷单体和/或至少一种具有两个羟基端基的聚环氧烷聚合物的部分,该环氧烷单体选自C_2至C_{10}环氧烷,优选C_2至C_5环氧烷组,

[0286] (a2)是包含以下部分,优选地由以下部分组成的单元:至少一种内酯和/或至少一种羟基酸,这样的亚单元(a2)是衍生自单一内酯和/或羟基酸的部分,或者是由至少一种类型的内酯和/或至少一种类型的羟基酸组成的低聚或聚合单元,

[0287] 其中优选地,该至少一种内酯和/或羟基酸选自组i)和/或组ii),其中

[0288] i)内酯,即环状酯,从α-内酯(三个环原子)开始,接着是β-内酯(四个环原子)、γ-内酯(五个环原子),依此类推;此类内酯优选地为β-丙内酯、g-丁内酯、δ-戊内酯、g-戊内酯、e-己内酯、d-癸内酯、g-癸内酯、e-癸内酯;优选己内酯;

[0289] 和

[0290] ii)羟基酸,其可以通过水解作用衍生自任何内酯,特别地衍生自以上组i)内的任何内酯,具体地为通过水解作用衍生自对应内酯的α-羟基酸、β-羟基酸或γ-羟基酸,以及

乳酸、乙醇酸、4-羟基丁酸、6-羟基己酸、12-羟基硬脂酸、柠檬酸；

[0291] 优选乳酸或己内酯，更优选己内酯，

[0292] 其中获得聚合物主链的方式

[0293] 包括

[0294] (A1)使至少一个亚单元(a1)与至少一个亚单元(a2)发生共聚反应，其中在至少一个亚单元(a1)和至少一个亚单元(a2)的该共聚反应中，任选地还可以采用由至少一个亚单元(a1)或至少一个亚单元(a2)制备的至少一种低聚物或聚合物；

[0295] (A2)首先对亚单元(a2)进行低聚/聚合反应，随后将产物与亚单元(a1)进行聚合反应；或者

[0296] (A3)首先对亚单元(a1)进行低聚/聚合反应，随后将产物与亚单元(a2)进行共聚反应；

[0297] (A4)首先提供一侧带有封端基团的低聚或聚合亚单元(a1)，该亚单元优选地用醇类进行醚化修饰，更优选地用C_1至C_4短链醇类进行醚化修饰，该亚单元随后作为起始嵌段与至少一个亚单元(a2)和/或至少一个亚单元(a1)进行反应，其中亚单元(a1)可以与起始嵌段中的亚单元(a1)不同，或者相较于起始嵌段中的亚单元(a1)能够以不同顺序排列，以将包含来自(共)聚合反应所采用的亚单元的部分的新嵌段附接至起始嵌段的未封端侧，从而获得二嵌段结构，即[封端基团]-[亚单元(a1)]-[亚单元(a2)]或[封端基团]-[亚单元(a1)]-[无规-{亚单元(a2)-亚单元(a1)}]；

[0298] 其中在所采用的低聚物或聚合物中已经存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)的情况下，这些亚单元在这种所采用的低聚物或聚合物内能够以任意顺序排列，并且

[0299] 其中在存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)用于该聚合反应的情况下，这些亚单元(以及若使用的任选低聚物/聚合物)在获得的主链内能够以任意顺序排列；

[0300] 或者选自

[0301] (A1)由单体、低聚和/或聚合(a1)亚单元与单体、低聚和/或聚合(a2)亚单元以无规排列顺序组成的主链，其中存在多于一个亚单元(a1)和/或多于一个亚单元(a2)；

[0302] (A2)由低聚或聚合亚单元(a2)作为内嵌段与两个低聚和/或聚合(a1)亚单元外嵌段组成的主链，定义为“-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-”，而且还可能包括更高阶嵌段聚合物，诸如5嵌段、7嵌段、9嵌段等，其中在三嵌段结构外侧进一步连接(a1)与(a2)嵌段，诸如五嵌段结构“[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]”等；以及

[0303] (A3)由低聚和/或聚合(a1)亚单元内嵌段与两个低聚或聚合亚单元(a2)外嵌段组成的主链，其形式为至少三嵌段聚合物，定义为“-[(a2)嵌段]-[(a1)嵌段]-[(a2)嵌段]-”，

[0304] (A4)由以下项组成的主链

[0305] 第一嵌段，

[0306] 其一端带有封端基团——这种封端基团为经由醚官能团附接至所述第一嵌段的C_1至C_{18}烷基基团，优选C_1至C_4烷基基团；并且

[0307] 带有低聚或聚合亚单元(a1)；和

[0308] 第二嵌段,其经由醚或酯官能团在所述第一嵌段的相对端处附接至所述第一嵌段(“相对”是相对于所述第一嵌段的封端基团),所述第二嵌段由至少一个亚单元(a2)与任选地至少一个亚单元(a1)构成,其中所述第二嵌段中的任选亚单元(a1)可以与第一嵌段中的亚单元(a1)不同,或者相较于第一嵌段中的亚单元(a1)能够以不同顺序排列,并且亚单元(A1)与(a2)还能够以任意顺序排列,包括无规结构,

[0309] 这种二嵌段结构在仅使用亚单元(a2)的情况下具有如下理想化结构:[封端基团]-[亚单元(a1)]-[亚单元(a2)]

[0310] 或者在使用亚单元(a1)和(a2)的情况下:[封端基团]-[亚单元(a1)]-[无规-{亚单元(a2)-亚单元(a1)}];其中亚单元(a1)和(a2)的量如本文之前所定义;

[0311] 并且其中——任选地——该主链结构中包含至少一种起始分子;

[0312] 以及

[0313] (B)5%至80%,优选地10%至70%,更优选地15%至60%,最优选地20%至50%的接枝到聚合物主链(A)上的聚合物侧链(B),其中所述聚合物侧链(B)可通过以下单体的(共)聚合反应获得:至少一种乙烯基酯单体(B1),任选地乙烯基吡咯烷酮(B2),任选地其他单体(B3),以及任选地其他单体,

[0314] 其中百分比以接枝聚合物总重量为基准计,按重量百分比表示;

[0315] 其中这些单体为:

[0316] (B1)至少一种乙烯基酯,其选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和/或月桂酸乙烯酯,以及本领域技术人员已知的任何其他乙烯基酯,诸如戊酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯和/或苯甲酸乙烯酯;

[0317] 任选地

[0318] (B2)N-乙烯基吡咯烷酮;

[0319] 任选地

[0320] (B3)至少一种其他单体,诸如1-乙烯基噁唑烷酮及其他乙烯基噁唑烷酮类、4-乙烯基吡啶-N-氧化物、N-乙烯基甲酰胺及其在聚合反应后水解生成的胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、(甲基)丙烯酸烷基酯中的任何一种或多种;以及

[0321] 任选地

[0322] 至少一种不同于前述单体的其他单体,这种其他单体在用于获得聚合物侧链(B)的单体总量中仅以少于2%的量存在,并且优选地仅作为杂质存在而非刻意添加用于聚合反应;

[0323] 其中用量优选如下:

[0324] -如果存在(B2)-

[0325] (B)为10%至60%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,并且优选地至少为20%;

[0326] (B1)乙烯基酯基于接枝聚合物的总重量,其重量百分比为9%至55%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,甚至更优选地最多为35%,并且甚至更优选地最多为30%;

[0327] (B2)乙烯基吡咯烷酮基于接枝聚合物的总重量,其重量百分比为1%至41%,优选地最多为30%,更优选地最多为25%,诸如1%至25%,更优选地为5%至25%,甚至更优选地最多为15%,诸如1%至15%,更优选地为5%至15%,并且进一步诸如最多为10%,最多

为40％、35％、20％、10％,以及介于1％与41％之间的每个数值,其中优选地,(B2)的量不高于(B1)的量

[0328] 以及

[0329] -如果不存在(B2)-

[0330] (B)为5％至60％,优选地最多为50％,并且优选地至少为20％;

[0331] (B1)(乙烯基酯)基于接枝聚合物的总重量,其重量百分比为(B)总量减去(B3)总量,

[0332] (B2)乙烯基吡咯烷酮为0％,

[0333] 并且进一步规定,在所有前述情况下

[0334] (B3)(其他单体)为0％至10％,优选地最多为2％,更优选地最多为1％,甚至更优选地为约0％,但在所有情况下均最多为(B1)量的10％,并且不超过(B2)量;

[0335] 其中优选地乙烯基酯单体(B1)总量的至少10重量％乙烯基酯单体选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地为乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少80重量％、更优选地至少90重量％并且最优选地基本上只有乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所用乙烯基酯单体B1的总重量)。

[0336] 并且任选地,在聚合后将乙烯基酯水解。

[0337] 在前一实施方案的一个实施方案中,乙烯基酯单体包含乙酸乙烯酯作为唯一的单体(B1),并且更优选地包含乙烯基吡咯烷酮作为唯一的单体(B2),最优选地不存在其他单体(B3)和除前述单体外的其他单体。

[0338] 在前一实施方案的一个优选实施方案中,乙烯基酯的水解度为约20摩尔％至50摩尔％,优选地为约30摩尔％至45摩尔％,最优选地为约40摩尔％。

[0339] 本发明聚合物优选地具有至少一种以下附加特性,优选地具有两种或更多种以下附加特性,以在本发明所针对的各种应用领域中更成功地应用:

[0340] i)聚合物主链(A)可以带有两个羟基基团作为端基,或者可以在两端用C_1至C_{22}烷基基团(优选C_1至C_4烷基基团)封端;

[0341] ii)接枝聚合物的多分散性(PDI)Mw/Mn最多为10,优选地最多为5,更优选地最多为3,并且最优选地在1.0至2.6范围内;并且为作为上限或下限的任一数值a,并且为其中间任意范围(诸如1.3至2.6、1至3等)(其中Mw＝重均分子量;Mn＝数均分子量[g/mol/g/mol]);

[0342] iii)接枝聚合物的生物降解能力在根据OECD 301F测试时的28天内,至少为35％,更优选地至少为40％,甚至更优选地至少为45％,甚至进一步更优选地至少为50％,诸如46％、47％、48％、49％、50％、55％、60％、65％、70％、75％等,以及介于上述数值之间且最高为100％的任何数值。

[0343] 另外,该接枝聚合物优选地具有一定程度的水溶性,以便能够在典型地存在于本发明通常所针对的应用领域中的含水环境内应用该聚合物。优选地,本发明的聚合物应在含水配方的环境中表现出中等至良好的溶解度,更优选地表现出良好的溶解度,该水性配方通常用于各种配方的此类领域,例如餐具洗涤、自动餐具洗涤、硬质表面清洁、织物清洁、织物护理、化妆品配方等。

[0344] 另外,该接枝聚合物溶液优选地具有适宜的粘度,其在合理较高的聚合物固体浓度下(以满足生产过程中及生产后的处理需求,并且以用户所需形式提供,例如可以作为“纯”(此时通常为液态)产品、溶解于溶剂(典型地为水溶液(含有水和有机溶剂)、仅水或仅有机溶剂)中)时,这种聚合物或聚合物溶液的粘度应处于适宜范围内,以允许进行诸如倾倒、泵送、计量等典型技术工艺步骤。因此,该粘度应优选地在约最多不到4000mPas、更优选地最多3500mPas、甚至更优选地最多3000mPas的范围内,诸如最多4500mPas、3750mPas、3250mPas、2750mPas或甚至2600mPas,或者低于诸如2500mPas、2000mPas、1750mPas、1500mPas、1250mPas、1000mPas、750mPas、500mPas、250mPas、200mPas、150mPas或100mPas,聚合物的浓度(基于溶液中聚合物的总固体含量,定义为干聚合物在聚合物溶液总重量中所占的重量百分比)优选地至少为10重量%,更优选地至少为20重量%,并且甚至更优选地至少为40重量%,并且最优选地至少为50重量%,诸如至少60重量%、70重量%、80重量%或甚至90重量%。粘度可以在25℃或升高的温度,例如50℃或甚至60℃的温度处测量。由此,可以在商业规模上对聚合物溶液进行合适处理。当然,显而易见的是,取决于所添加的溶剂的量,当溶剂的量增加时,粘度较低,反之亦然,从而允许在期望的情况下进行调节。还显而易见的是,测量的粘度取决于所测量的温度,例如,当在较低温度处测量时,具有例如80重量%的给定固体含量的给定聚合物的粘度将较高,而当在较高温度处测量时,粘度将较低。在一个优选的实施方案中,固体含量在70重量%和99重量%之间,更优选在75重量%和85重量%之间,并且除了所制备的聚合物之外,不添加附加的溶剂。在一个更优选的实施方案中,固体含量在70重量%和99重量%之间,更优选地在75重量%和95重量%之间,除了所制备的聚合物之外没有添加附加的溶剂,并且当在60℃下测量时,粘度低于3000mPas、更优选地3250mPas、或甚至低于2750mPas、2600mPas、2500mPas、2000mPas、1750mPas、1500mPas、1250mPas、1000mPas、750mPas、500mPas、或甚至250mPas。粘度可如对于此类聚合物通常已知的进行测定,优选地如以下在实验部分中所述。

[0345] 作为进一步的标准,当然需对特定聚合物的具体性能进行评估,并据此在特定应用领域中对每种具体配方进行排序。由于本发明聚合物的用途广泛,无法对各个应用领域进行详尽概述或提供详细指导,但本说明书和实施例给出了关于如何制备和选择具有所需特性的有用聚合物以及如何调整这些特性以满足需求的指导。家庭护理领域,尤其是织物护理领域的一个这样的标准当然是其在洗涤时的性能,例如使表现出某些材料的污渍的某些材料经受规定的洗涤程序。

[0346] 实施例对洗涤织物的应用,即织物护理的一般领域提供了一些指导。

[0347] 取决于对表现出限定的生物降解度、水溶性和粘度(即操作性能)的聚合物的个体需要,本文的一般和具体教导(不旨在限于所给出的具体示例)将指导如何获得此类聚合物。

[0348] 过程

[0349] 本发明还涵盖根据如本文所定义的任何前述实施方案,特别是前一部分中的任何实施方案,以及本文所公开的任何实施例中的用于获得接枝聚合物的方法,其中至少一种乙烯基酯单体(B1),任选地乙烯基吡咯烷酮单体(B2),任选地其他单体(B3)和任选的其他单体(除(B1)、(B2)和(B3)外)在至少一种如本文所定义的聚合物主链(A)的存在下进行聚合,该聚合物主链(A)优选地选自如本文所定义的主链(A1)、(A2)、(A3)和(A4),其中聚合物

侧链(B)通过自由基聚合反应获得,优选地使用自由基形成化合物来引发自由基聚合反应,其中B1、B2和B3(以及除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体)以及(A)、(A1)、(A2)、(A3)和(A4)各自如前文(包括权利要求书与下述实施例中所例示的任何实施方案)所定义,每种组分优选地从其任何偏好等级中选取,且每种组分应尽可能单独根据其偏好进行选择,但需始终符合优选兼容性的一般要求(诸如总和不超过100%等)。

[0350] 必须注意,其中聚合物主链(诸如上文所述的聚合物主链(A))用聚合物侧链接枝的"接枝方法"本身是本领域技术人员已知的。在这方面本领域技术人员已知的任何方法原则上都可以在本发明中采用。

[0351] 自由基聚合本身也是本领域技术人员已知的。本领域技术人员还知晓,本发明方法可以在自由基形成引发剂(C)和/或至少一种溶剂(D)的存在下实施。

[0352] 技术人员知晓适合作为此类用途的各相应组分。

[0353] 在本发明的上下文中使用的术语"自由基聚合"除了自由基聚合之外还包括其变体,诸如受控自由基聚合。合适的控制机制为RAFT、NMP或ATRP,它们各自是本领域技术人员已知的,包括合适的控制剂。

[0354] 在一个优选的实施方案中,用于生产本发明接枝聚合物的方法和/或如前所详述的方法包括:在至少一种聚合物主链(A)、自由基形成引发剂(C)以及(如果需要)基于组分(A)、(B)和(C)的总和最多为50重量%的至少一种溶剂(D)存在下,使至少一种乙烯基酯单体(B1)、任选地作为单体(B2)的乙烯基吡咯烷酮、任选地至少一种其他单体(B3)与任选地其他单体(该其他单体优选地仅作为杂质存在,并且更优选地基本上不存在)在使引发剂(C)的分解半衰期为40分钟至500分钟的平均聚合温度处进行聚合反应,其中聚合物主链(A)优选地选自如前文所定义的主链(A1)、(A2)、(A3)和(A4),所采用的方式使得反应混合物中未转化的接枝单体(B1)、任选的(B2)和任选的(B3)(所述其他单体通常仅以很低,因而可忽略不计的量作为杂质存在,故无需监测)与引发剂(C)的含量始终相对于共聚物主链(A)保持定量不足状态。在优选的实施方案中,不使用单体(B2)。在一个更优选的实施方案中,既不使用单体(B2)也不使用单体(B3)。在一个甚至更优选的实施方案中,仅使用单体(B1)。一般来讲,除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体的量被最小化,优选地这些其他单体完全不存在。

[0355] 在如前段中所详述方法的任何实施方案的一个优选实施方案中,乙烯基酯单体(B1)总量的至少10重量%乙烯基酯单体选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地为乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少60重量%、更优选地至少70重量%、甚至更优选地至少80重量%、甚至更优选地至少90重量%并且最优选地基本上只有(即约100重量%或甚至100重量%)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所用乙烯基酯单体B1的总重量)。

[0356] 一般来讲,除单体(B1)、(B2)和(B3)外,还可以使用至少一种不同于前述单体的其他单体,用于进行(共)聚合反应以产生侧链(B),其中这种其他单体在用于获得聚合物侧链(B)的单体总量中仅以少于2%的量存在,并且优选地仅作为在实践方面无法避免的杂质存在而非刻意添加用于聚合反应,最优选地完全不存在。

[0357] 在前两段的一个更优选的实施方案中,关于单体用量与比例,适用以下附加规定

1)((B2)存在时的情形)和2)((B2)不存在时的情形):

[0358] 在使用单体(B2)的情况下,基于接枝聚合物的总重量,单体用量如下:

[0359] (B)为10%至60%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,并且优选地至少为20%;

[0360] (B1)乙烯基酯基于接枝聚合物的总重量,其重量百分比为9%至55%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,甚至更优选地最多为35%,并且甚至更优选地最多为30%;

[0361] (B2)乙烯基吡咯烷酮基于接枝聚合物的总重量,其重量百分比为1%至25%,更优选地为5%至20%,甚至更优选地最多为15%,诸如1%至15%,更优选地为5%至15%,并且进一步诸如最多为10%,最多为19%、18%、17%、16%、14%、13%、12%、11%、10%,以及介于1%与25%之间的每个数值,其中优选地,(B2)的量不高于(B1)的量;

[0362] (B3)(其他单体)为0%至10%,优选地最多为2%,更优选地最多为1%,甚至更优选地为约0%,但在所有情况下均最多为(B1)量的10%,并且不超过(B2)量。

[0363] 除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体的量如前所详述,并且单体(B1)、(B2)和(B3)是如前文在所公开的任何实施方案中详述的那些单体。

[0364] 在不使用单体(B2)的情况下,基于接枝聚合物的总重量,单体用量如下:

[0365] B)为5%至60%,优选地最多为50%,并且优选地至少为20%;

[0366] (B1)乙烯基酯基于接枝聚合物的总重量,其重量百分比为(B)总量减去(B3)总量,

[0367] (B2)乙烯基吡咯烷酮为0%;

[0368] (B3)(其他单体)为0%至10%,优选地最多为2%,更优选地最多为1%,甚至更优选地为约0%。

[0369] 除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体的量如前所详述,并且单体(B1)、(B2)和(B3)是如前文在所公开的任何实施方案中详述的那些单体。

[0370] 在一个优选的实施方案中,所使用的乙烯基酯单体(B1)的量通常不少于10重量%(相对于(B1)和(B2)的总和)。

[0371] 优选地,任选的其他单体(B3)也仅作为杂质存在而非刻意添加用于聚合反应。更优选地,基于单体(B1)的总重量,该量少于1重量%,更优选地少于0.5重量%,甚至更优选地少于0.01重量%,最优选地基本上没有此类单体(B3),并且最优选地除单体(B1)和任选的单体(B2)外甚至完全没有任何其他单体。这同样适用于除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体。

[0372] 在特别优选的实施方案中,基于接枝聚合物的总重量,所用单体的量如下:

[0373] (A)占如前文所定义的聚合物主链的40%至90%,优选地至少50%,更优选地至少60%,并且优选地最多80%,优选地以(A1)、(A2)和(A3)中的至少一种作为接枝基底,

[0374] (B)为10%至60%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,并且优选地至少为20%;

[0375] (B1)乙烯基酯为9%至55%,优选地最多为50%,更优选地最多为40%,甚至更优选地最多为35%,并且甚至更优选地最多为30%;

[0376] (B2)乙烯基吡咯烷酮为1%至25%,优选地最多为20%,更优选地最多为15%,甚至更优选地最多为10%,诸如甚至仅最多为5%,其中(B2)的量最多不超过(B1)的量;

[0377] (B3)(其他单体)为0%至2%,优选地最多为1%,更优选地为0%,但在所有情况下

均最多为(B1)量的10％,并且不超过(B2)量;

[0378] 更优选地,任选的其他单体(B3)以及除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体优选地仅作为杂质存在而非刻意添加用于聚合反应;更优选地,基于单体(B1)的总重量,该量少于1重量％,更优选地少于0.5重量％,甚至更优选地少于0.01重量％,最优选地基本上没有此类单体(B3)也没有其他单体,并且最优选地除单体(B1)和(B2)外甚至完全没有任何其他单体。

[0379] 乙烯基酯单体(B1)的量通常不少于10重量％(相对于(B1)和(B2)的总和)。

[0380] 在替代性地特别优选的实施方案中,基于接枝聚合物的总重量,所用单体的量如下:

[0381] (A)占如前文所定义的聚合物主链的40％至90％,优选地至少50％,更优选地至少80％,优选地以(A1)、(A2)和(A3)中的至少一种作为接枝基底;

[0382] (B)为10％至60％,优选地最多为50％,并且优选地至少为20％;

[0383] (B1)乙烯基酯为(B)总量减去(B3)总量;

[0384] (B2)为0％;

[0385] (B3)(其他单体)为0％至2％,优选地最多为1％,更优选地为0％,但在所有情况下均最多为(B1)量的10％,并且不超过(B2)量;

[0386] 乙烯基酯单体(B1)的量通常不少于10重量％(相对于(B1)和(B2)的总和);

[0387] 任选的其他单体(B3)以及除(B1)、(B2)和(B3)外的其他单体优选地仅作为杂质存在而非刻意添加用于聚合反应。更优选地,基于单体(B1)的总重量,该量少于1重量％,更优选地少于0.5重量％,甚至更优选地少于0.01重量％,最优选地基本上没有此类单体(B3)也没有其他单体,并且最优选地除单体(B1)外甚至完全没有任何其他单体。

[0388] 在每种情况下基于聚合物侧链(B)计,((游离)自由基形成)引发剂(C)的量优选为0.1重量％至5重量％,特别是0.3重量％至3.5重量％。

[0389] 对于根据本发明的方法,优选的是,在平均聚合温度处存在的自由基稳态浓度基本上保持恒定,并且接枝单体(B),尤其是(B1),更优选地(B1)和(B2),甚至更优选地(B1)、(B2)和(B3),在反应混合物中始终仅以低浓度存在(例如,总重量不超过5％)。这允许控制反应,并且可以以受控方式制备具有所需低多分散性的接枝聚合物。

[0390] 为确保温度控制安全(尤其当聚合反应以高固体浓度或本体形式启动并且/或者初始即存在大量单体时),建议因而优选采取额外有效的控温措施。这可以通过外部和/或内部冷却来完成;这种冷却可以通过内部和/或外部冷却器(诸如热交换器)实现,或者当在给定的温度/压力组合条件下以溶剂或溶剂混合物的沸点温度操作时,使用回流冷凝器完成。

[0391] 当然,相同的措施也可以用于前文提及的优选实施方案,其中单体经较长的时间段持续添加,从而使反应体系中的单体浓度随时间推移始终维持在低水平。

[0392] 然而,在此类条件下,温度控制通常并非关键控制点,因为温度至少部分地还通过调控自由基浓度与可聚合单体的可用量实现的聚合反应进程进行控制。当然,根据聚合反应规模,如前所述的这种额外冷却措施对于下述两种工艺变型可能均属必要:初始即存在大量单体的间歇式反应或本体反应,或者通常单体浓度持续较低的半连续或连续聚合反应——当反应规模变得足够大以至于聚合混合物的体积与表面积之比显著升高时。

[0393] 然而,商业规模聚合领域的技术人员通常知晓这一技术常识,因此可以进行适应性调整以满足需求。

[0394] 根据本发明,引发剂(C)和接枝单体(B)(尤其是(B1)和/或(B2)和/或(B3))的添加工艺优选采用双重“和”连接结构,以下述有利方式实现:反应混合物中存在基本恒定的低浓度未分解引发剂和接枝单体(B),其中(B1)尤其保持恒定低量,而(B2)尤其维持甚至更低浓度。基于在单体添加期间计量的引发剂的总量计,总体反应混合物中未分解的引发剂的比例优选地≤15重量%,特别是≤10重量%。

[0395] 在一个更优选的实施方案中,该方法包括在至少一种如本文所定义的聚合物主链(A)(其优选地选自(A1)、(A2)和(A3))、自由基形成引发剂(C)以及(如果需要)基于组分(A)、(B)和(C)的总和最多为50重量%的至少一种溶剂(D)存在下,使至少一种乙烯基酯单体(B1)、任选地至少一种含氮单体(B2)、任选地至少一种其他单体(B3)与任选地至少一种其他单体(更优选地仅仅是单体(B1)和(B2))在使引发剂(C)的分解半衰期为40分钟至500分钟的平均聚合温度处进行聚合反应,所采用的方式使得反应混合物中未转化的接枝单体(B)与引发剂(C)的含量始终相对于聚合物主链(A)保持定量不足状态,其中优选地乙烯基酯单体(B1)总量的至少10重量%乙烯基酯单体选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,更优选地选自乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,并且最优选地为乙酸乙烯酯,并且其中剩余量的乙烯基酯可以是任何其他已知的乙烯基酯,其中优选地至少60重量%、更优选地至少70重量%、甚至更优选地至少80重量%、甚至更优选地至少90重量%并且最优选地基本上只有(即约100重量%或甚至100重量%)乙酸乙烯酯用作乙烯基酯(重量百分比基于所用乙烯基酯单体B1的总重量)。

[0396] 在前述实施方案的一个甚至更优选的实施方案中,除单体(B1)外基本上不使用单体(B2),(B1)优选地包括乙酸乙烯酯,更优选地基本上仅包括乙酸乙烯酯,所有这些都在“本发明的接枝聚合物”部分中给出的范围和优选范围内。

[0397] 在前述实施方案的一个替代性实施方案中,除单体(B1)外基本上仅使用单体(B2),(B1)优选地包括乙酸乙烯酯,更优选地基本上仅包括乙酸乙烯酯,并且优选地存在(B2)乙烯基吡咯烷酮,所有这些都在“本发明的接枝聚合物”部分中给出的范围和优选范围内。

[0398] 主聚合反应和后聚合反应的平均聚合温度适当地在50℃至140℃范围内,优选地在60℃至120℃范围内,并且更优选地在65℃至110℃范围内。通常,后聚合反应的温度较聚合反应高5℃至40℃。

[0399] 术语“平均聚合温度”在此旨在表示,尽管该方法是基本上等温的,但由于该反应的放热性,可能存在优选保持在+/-10℃的范围内,更优选在+/-5℃的范围内的温度变化。

[0400] 根据本发明,(自由基形成)引发剂(C)在平均聚合温度处的分解半衰期应为40分钟至500分钟,优选地为50分钟至400分钟,并且更优选地为60分钟至300分钟。

[0401] 其在50℃至140℃的温度范围内的分解半衰期为20min至500min的合适的引发剂(C)的示例为:

[0402] -叔-C_4-C_{12}-烷基氢过氧化物和叔-(C_9-C_{12}-芳烷基)氢过氧化物的O-C_2-C_{12}-酰化衍生物,诸如过氧化乙酸叔丁酯、单过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新庚酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁

酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊酯、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化新癸酸叔戊酯、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化新癸酸枯基酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔戊酯和二过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯；

[0403] -叔-C_8-C_{14}-亚烷基双过氧化物的二-O-C_4-C_{12}-酰化衍生物，诸如2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基-过氧)己烷和1,3-二(2-新癸酰过氧基异丙基)苯；

[0404] -二(C_2-C_{12}-烷酰基)和二苯甲酰过氧化物，诸如过氧化二乙酰、过氧化二丙酰、过氧化二琥珀酰、过氧化二辛酰、二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰、二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物、二(4-氯苯甲酰基)过氧化物和二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物；

[0405] -过氧(C_4-C_{12}-烷基)碳酸叔-C_4-C_5-烷基酯，诸如过氧(2-乙基-己基)碳酸叔戊酯；

[0406] -过氧化二碳酸二(C_2-C_{12}-烷基酯)，诸如过氧化二碳酸二(正丁酯)和过氧化二碳酸二(2-乙基己酯)。

[0407] 取决于平均聚合温度，特别合适的引发剂(C)的示例为：

[0408] -在50℃至60℃的平均聚合温度处：

[0409] 过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊酯、过氧化新癸酸叔戊酯、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化新癸酸枯基酯、1,3-二(2-新癸酰基过氧异丙基)苯、过氧化二碳酸二(正丁酯)和过氧化二碳酸二(2-乙基己酯)；

[0410] -在60℃至70℃的平均聚合温度处：

[0411] 过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊酯和二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物；

[0412] -在70℃至80℃的平均聚合温度处：

[0413] 过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊酯、过氧化二丙酰、过氧化二辛酰、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物和2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己基过氧)己烷；

[0414] -在80℃至90℃的平均聚合温度处：

[0415] 过氧化异丁酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化二丙酰、过氧化二辛酰、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、过氧化二苯甲酰和二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物；

[0416] -在90℃至100℃的平均聚合温度处：

[0417] 过氧化异丁酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、单过氧化马来酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化二苯甲酰和二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物；

[0418] -在100℃至110℃的平均聚合温度处：

[0419] 单过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯和过氧化(2-乙基己基)碳酸叔戊酯；

[0420] -在110℃至120℃的平均聚合温度处：

[0421] 单过氧化马来酸叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯和过氧化(2-乙基己基)碳酸叔戊酯。

[0422] 优选的引发剂(C)为叔-C_4-C_5-烷基氢过氧化物的O-C_4-C_{12}-酰化衍生物，特别优选

过氧化新戊酸叔丁酯和过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0423] 特别有利的聚合条件可通过精确调整引发剂(C)和聚合温度而轻松地建立。例如,在使用过氧化新戊酸叔丁酯的情况下,优选的平均聚合温度为60℃至80℃,并且在过氧-2-乙基己酸叔丁酯的情况下,优选的平均聚合温度为80℃至100℃。

[0424] 本发明的聚合反应可以在优选少量溶剂(D)的存在下进行。当然也可以使用不同溶剂(D)的混合物。优选使用水溶性或水混溶性有机溶剂。然而,水作为唯一的溶剂原则上也是可能的,但不是优选的。

[0425] 当溶剂(D)用作稀释剂时,在每种情况下基于组分(A)、(B1)、任选地(B2)、任选地(B3)、任选的其他单体与(C)的总和,通常使用1重量%至40重量%、优选地1重量%至35重量%、更优选地1.5重量%至30重量%、最优选地2重量%至25重量%的溶剂(D)。

[0426] 合适的溶剂(D)的示例包括:

[0427] -一元醇,优选脂族C_1-C_{16}-醇,更优选脂族C_2-C_{12}-醇,最优选C_2-C_4-醇,诸如乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、仲丁醇和叔丁醇;

[0428] -多元醇,优选C_2-C_{10}-二醇,更优选C_2-C_6-二醇,最优选C_2-C_4-亚烷基二醇,诸如乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇;

[0429] -亚烷基二醇醚,优选亚烷基二醇单(C_1-C_{12}-烷基)醚和亚烷基二醇二(C_1-C_6-烷基)醚,更优选亚烷基二醇单-和二(C_1-C_2-烷基)醚,最优选亚烷基二醇单(C_1-C_2-烷基)醚,诸如乙二醇单甲基醚和乙二醇单乙基醚以及丙二醇单甲基醚和丙二醇单乙基醚;

[0430] -聚亚烷基二醇,优选具有2-20个C_2-C_4-亚烷基二醇单元的聚(C_2-C_4-亚烷基)二醇,更优选具有2-20个乙二醇单元的聚乙二醇和具有2-10个丙二醇单元的聚丙二醇,最优选具有2-15个乙二醇单元的聚乙二醇和具有2-4个丙二醇单元的聚丙二醇,诸如二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇和三丙二醇;

[0431] -聚亚烷基二醇单醚,优选具有2-20个亚烷基二醇单元的聚(C_2-C_4-亚烷基)二醇单(C_1-C_{25}-烷基)醚,更优选具有2-20个亚烷基二醇单元的聚(C_2-C_4-亚烷基)二醇单(C_1-C_{20}-烷基)醚,最优选具有3-20个亚烷基二醇单元的聚(C_2-C_3-亚烷基)二醇单(C_1-C_{16}-烷基)醚;

[0432] -羧酸酯,优选C_1-C_6-羧酸的C_1-C_8-烷基酯,更优选C_1-C_3-羧酸的C_1-C_4-烷基酯,最优选C_2-C_3-羧酸的C_2-C_4-烷基酯,诸如乙酸乙酯和丙酸乙酯;

[0433] -优选具有3至10个碳原子的脂族酮,诸如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮和环己酮;

[0434] -环醚,特别是四氢呋喃。

[0435] 溶剂(D)有利地是也用于配制本发明的接枝合物聚以供使用(例如在洗涤和清洁组合物中)并且因此可以保留在聚合产物中的那些溶剂。

[0436] 这些溶剂的优选实例为具有2至15个乙二醇单元的聚乙二醇、具有2至6个丙二醇单元的聚丙二醇,特别是C_6-C_8醇的烷氧基化产物(亚烷基二醇单烷基醚和聚亚烷基二醇单烷基醚)。此处特别优选的是具有高支化度的C_8-C_{16}醇烷氧基化产物,这类物质能够在40℃至70℃处配制出自由流动的聚合物混合物,该聚合物混合物在保持较低粘度的同时具有极低的聚合物含量。支化可以存在于醇的烷基链中和/或多烷氧基化物部分中(至少一种环氧丙烷、环氧丁烷或异丁烯氧化物单元的共聚)。这些烷氧基化产物的特别合适的实例为用1mol至15mol环氧乙烷烷氧基化的2-乙基己醇或2-丙基庚醇、用1mol至15mol环氧乙烷和1mol至3mol环氧丙烷烷氧基化的C_{13}/C_{15}羰基合成醇或者C_{12}/C_{14}或C_{16}/C_{18}脂肪醇,优选的是

用1mol至15mol环氧乙烷和1mol至3mol环氧丙烷烷氧基化的2-丙基庚醇。

[0437] 在一个替代性实施方案中,使用至少一种有机溶剂和水的混合物进行该聚合反应。

[0438] 在一个优选的实施方案中,该聚合反应期间的水量较低,基于溶剂总量,优选地最多为10重量%,更优选地最多为5重量%,更优选地最多为1重量%。

[0439] 在另一个替代性实施方案中,使用水作为溶剂(D)进行该聚合反应。然而,水作为唯一的溶剂不是优选的。

[0440] 自由基引发剂(C)优选地以前述提及的溶剂之一中的浓缩溶液的形式使用。浓度当然取决于自由基引发剂的溶解度。优选的是,该浓度尽可能高,以允许将尽可能少的有机溶剂引入聚合反应中。在引发剂可溶于水,因而采用水作为引入引发剂的溶剂的情况下,从水的残留量角度来看,该浓度无需严格控制。

[0441] 优选地,基于接枝聚合物的总重量(在聚合反应结束时)或基于(A)与(B)的总重量(在聚合反应开始时),聚合反应期间的水量最多为10重量%,优选地最多为5重量%,更优选地最多为1重量%。

[0442] 在根据本发明的方法中,聚合物主链(A)、接枝单体(B)、引发剂(C)和(若适用)溶剂(D)通常在反应器中加热至选定的平均聚合温度。

[0443] 根据本发明,该聚合反应的实施方式使得反应器内始终存在过量聚合物(聚合物主链(A)和形成的接枝聚合物)。聚合物与未接枝单体和引发剂的定量比例通常≥10:1,优选地≥15:1,并且更优选地≥20:1。

[0444] 根据本发明的聚合方法原则上可以在各种反应器类型中进行。此类反应器类型为本领域公知,不仅包括任何搅拌型反应器(诸如反应釜),而且还包括管式反应器、由反应釜或各种管式设备构成的级联反应器等。

[0445] 所使用的反应器优选地为搅拌槽,其中聚合物主链(A)(若适用)连同通常最多15重量%特定总量的接枝单体(B)、引发剂(C)和溶剂(D)的部分一起,首先完全或部分装填后加热至聚合温度,剩余量的(B)、(C)和(若适用)(D)则计量加入,优选地单独计量加入。优选地在≥2h、更优选地≥4h和最优选地≥5h的时段内计量加入剩余量的(B)、(C)和(若适用)(D)。

[0446] 在一种特别优选的、基本上无溶剂的方法变体的情况下,首先将全部量的聚合物主链(A)作为熔体装入,随后计量加入接枝单体(B1)和(若适用)(B2)和/或(B3),以及优选地以溶剂(D)之一配制的10重量%至50重量%溶液形式存在的引发剂(C),控制温度使得在聚合反应期间所选择的平均聚合温度保持在尤其+/-10℃,特别是+/-5℃的范围内。

[0447] 在另外的特别优选的低溶剂方法变体中,除了在聚合过程中计量加入溶剂(D)以限制反应混合物的粘度之外,程序如上所述。也可以仅在随后进行聚合时开始计量添加溶剂,或者将其分批添加。

[0448] 聚合可以在标准压力下或在降低或升高的压力处进行。当单体(B1)和/或(B2)(若使用则还包含单体(B3))和/或所用任何溶剂(D)的沸点在选定压力处被超过时,该聚合反应需在回流冷却下进行。

[0449] 在主聚合反应之后可以增加后聚合工艺步骤。为此,可以添加更多量的引发剂(溶于溶剂中),添加时长为0.5小时并且通常最多为3小时,优选地为约1小时至2小时、更优选

地为约1小时(但这种持续时间也取决于反应器规模),且自由基引发剂和用于该引发剂的溶剂通常并优选地与主聚合反应中所使用的那些相同。当然,也可以使用不同的自由基引发剂和/或不同的溶剂。

[0450] 后聚合工艺步骤的温度可以与主聚合反应保持一致(这在本发明中是优选的),也可以升高。在升高温度的情况下,通常可以升高约5℃至40℃,优选地10℃至20℃。

[0451] 在后聚合反应与主聚合反应之间,可以等待一定时间段(在此期间主聚合反应保留体系条件任其持续进行),待额外自由基引发剂开始添加时方启动后聚合反应。

[0452] 对于在大气压处沸点大约低于110℃至120℃的溶剂,此类溶剂可以通过(作为纯化步骤)热蒸馏、减压蒸馏或者用诸如蒸汽或氮气等气体进行汽提(诸如用水产生的水蒸汽进行汽提)实现部分或基本完全脱除(所有操作均在常压或减压处进行,优选地采用减压蒸馏),而较高沸点的溶剂通常将保留在所得聚合物产物中。

[0453] 当采用巯基乙醇作为链转移调节剂时,蒸汽蒸馏为优选的纯化步骤。因此,当使用1-甲氧基-2-丙醇、1,2-丙二醇和三丙二醇等高沸点溶剂且此类溶剂仅用于引入引发剂时,此类溶剂将保留在聚合物产物中,因此应通过采用尽可能高浓度的自由基引发剂将其用量尽可能降至最低限度;除非此类溶剂也构成接枝聚合物将用于其中的配方组分,则无需进行该减量处理。

[0454] 使用如本文所定义的方法制备的本发明接枝聚合物可以包含一定量由乙烯基酯制成的未接枝聚合物(“未接枝侧链”),例如在仅使用乙酸乙烯酯的情况下制成的聚乙酸乙烯酯,以及/或者当使用其他单体时,乙烯基酯与其他单体制成的均聚物和共聚物。此类未接枝的乙烯基酯均聚物和共聚物的量可高或低,这取决于反应条件,但优选地将被降低并且因此低。通过这种降低,接枝侧链的量优选地增加。此类降低可通过合适的反应条件来获得,诸如乙烯基酯和自由基引发剂的剂量和它们的相对量以及相对于存在的主链的量。此类反应控制和必要工艺步骤是本领域技术人员的公知常识,本文对此已作出具体指导。

[0455] 接枝度的这种调节和未接枝聚合物的这种量可用于优化在特别感兴趣的领域中的性能,例如某些(例如洗涤剂)制剂、应用领域或期望的清洁等性能。

[0456] 据信,在本文中被认为是有利的条件促进(推测具有)较高的接枝度。这种较高的接枝度与更优异的性能相关联。然而,这种推测的较高接枝度并不会损害生物降解性能(这归因于主链中的酯键可以“补偿”具有较高接枝度的接枝聚合物较低的生物降解性能),这种现象在基于聚环氧烷作为主链的“常规接枝聚合物”中可以看到。

[0457] 缺点在于,要实际验证聚合物上的这种接枝度极其困难(即便不是完全不可能),尤其当聚合物的分子量增大时,由于聚合物中接枝位点的总量相较于其分子量通常非常低;因此,就现有分析工具而言,聚合物的信噪比较低。

[0458] 在本发明的另一个替代性实施方案中,根据本发明的接枝聚合物的聚合物侧链(B)在聚合反应之后,因此在获得接枝聚合物本身之后完全或部分水解,优选地部分水解,基于所用(B1)的总摩尔数,更优选地最多为50摩尔%,优选地至少为20摩尔%,更优选地为20摩尔%至50摩尔%,甚至更优选地为30摩尔%至45摩尔%,诸如约40摩尔%。这意味着接枝聚合物的聚合物侧链(B)的完全或至少部分水解在聚合物侧链(B)的聚合过程(包括若采用任选的后聚合步骤时该步骤之后)完成后,于进一步的工艺步骤中进行。

[0459] 在另一个替代性实施方案中,在聚合物侧链(B)的聚合过程完成后,不对接枝聚合

物进行水解处理。

[0460] 由于根据本发明的接枝聚合物的聚合侧链(B)的这种完全或至少部分水解,源自至少一种乙烯基酯单体(B1)的相应侧链单元在聚合物侧链(B)内从相应酯官能团变为醇官能团。必须注意,由于“乙烯醇”单体的稳定性问题,相应的乙烯醇不适合作为聚合物侧链(B)聚合过程中使用的单体。为了在根据本发明的接枝聚合物的聚合物侧链(B)内获得醇官能团(羟基取代基),通常通过水解侧链的酯官能团来引入醇官能团。

[0461] 从理论角度来看,聚合物侧链(B)的每个酯官能团可以被醇官能团(羟基基团)部分或完全替代。在这种情况下,聚合物侧链被完全水解(“皂化”)。

[0462] 水解可以通过本领域技术人员已知的任何方法进行。例如,可以通过添加合适的碱如氢氧化钠或氢氧化钾来诱导水解。这种水解方法是现有技术中已知的。

[0463] 在前述实施方案中的一个优选实施方案中,乙酸乙烯酯用作单体(B1),乙烯基吡咯烷酮用作单体(B2),并且除(B1)和(B2)外不使用其他单体,源自乙酸乙烯酯的聚合物部分在聚合反应后部分水解,基于所用(B1)的总摩尔数,水解量优选地为20摩尔%至50摩尔%,更优选地为30摩尔%至45摩尔%,诸如最优选地为约40摩尔%。

[0464] 本发明的接枝聚合物(即,通过该工艺获得的聚合物溶液)还可以经受浓缩和/或干燥的手段。

[0465] 所获得的接枝聚合物溶液可以通过使该聚合物溶液经受去除部分挥发性物质(尤其是溶剂)的手段来浓缩,以提高固体聚合物浓度。这可以通过蒸馏工艺(诸如热蒸馏或减压蒸馏),或者采用诸如蒸汽或惰性气体(诸如氮气或氩气)等气体的汽提法实现,直至达到所需固体含量为止。这种工艺可以与如之前所公开的纯化步骤相结合,其中通过去除部分或全部挥发性组分(诸如挥发性溶剂和/或未反应的挥发性单体)以及去除所需量的溶剂,对所得接枝聚合物溶液进行纯化。

[0466] 接枝聚合物溶液在主聚合和/或任选的后聚合步骤与任选的纯化步骤后,还可以通过以下方式进一步浓缩或干燥:使接枝聚合物溶液经受部分或完全去除挥发性物质的手段(诸如针对浓缩采用蒸馏工艺,诸如热蒸馏或减压蒸馏,或者使用诸如蒸汽或惰性气体(诸如氮气或氩气)等气体进行汽提,直至达到所需固体含量为止),以及/或者干燥,诸如滚筒干燥、喷雾干燥、真空干燥或冷冻干燥,优选喷雾干燥(主要出于成本考量)。这种干燥工艺还可以与附聚或造粒工艺(诸如在流化床干燥器中喷雾附聚、造粒或干燥)结合使用。

[0467] 因此,本发明的该工艺优选地涵盖至少一个选自i)至iv)的另外的工艺步骤,包括:i)后聚合;ii)纯化;iii)浓缩;以及iv)干燥。

[0468] 更优选地,如本文在任何所定义的实施方案中详述的该工艺包括至少一个选自以下的另外的工艺步骤:

[0469] i)在主聚合反应之后进行的后聚合工艺步骤,其中优选地在0.5小时至最多3小时、优选地约1小时至2小时、更优选地约1小时的时段内添加更多量的引发剂(任选地溶于溶剂中),其中自由基引发剂和用于引发剂的溶剂通常并且优选地与用于主聚合反应的那些相同;并且其中在聚合反应结束后且在后聚合反应开始前,优选地等待一段时间使主聚合反应继续进行,之后通过开始添加额外的自由基引发剂来启动后聚合反应,这种等待时间优选地为10分钟至最多4小时,优选地最多为2小时,甚至更优选地最多为1小时,并且最优选地最多为30分钟;并且其中后聚合工艺步骤的温度优选地与主聚合反应的温度相同,

或升高,这种温度升高幅度优选地相较于主聚合反应温度高约5℃至40℃,优选地高10℃至20℃;

[0470] ii)使从主聚合工艺或(若进行)后聚合工艺获得的接枝聚合物经受纯化、浓缩和/或干燥的手段,以去除部分或几乎全部残留溶剂(根据其沸点可去除的部分)和/或挥发性物质(诸如残留单体),其中

[0471] a.浓缩通过去除部分溶剂并且任选地还去除挥发性物质(由此,该步骤还用作纯化手段)以提高固体聚合物浓度(并任选地还实现纯化),优选地施用蒸馏工艺诸如热蒸馏或减压蒸馏(优选减压蒸馏),以及/或者施用采用诸如蒸汽或惰性气体(诸如氮气,优选地使用水蒸汽)等气体的汽提法进行,该过程持续至达到所需固体含量并任选地还实现所需纯度(优选地持续至去除预期部分或全部挥发性组分(诸如挥发性溶剂和/或未反应的挥发性单体))为止;

[0472] b.干燥通过使含有至少残留量的挥发性物质(诸如残留溶剂和/或未反应单体等)的接枝聚合物经受去除挥发性物质的手段进行,该手段诸如滚筒干燥、喷雾干燥、真空干燥或冷冻干燥,优选(主要出于成本考虑)喷雾干燥;以及任选地将这种干燥工艺步骤与附聚或造粒手段相结合以获得附聚或粒状接枝聚合物颗粒,这种工艺优选地选自在流化床干燥器、喷雾造粒装置及类似装置中喷雾附聚、造粒或干燥。

[0473] 接枝聚合物的用途。

[0474] 原则上,本发明的接枝聚合物可在任何应用中使用以替代相同或非常相似的组合物(就聚合物主链和接枝单体的相对量而言,尤其是当接枝单体的类型和量相似或相当时)的常规接枝聚合物。此类应用例如包括:与根据现有技术的对应聚合物或接枝聚合物相比,实现污垢再沉积抑制与污渍去除、防止或减少二次污染或灰化或固体沉积或染料再沉积、配方中活性物质分散提升分散稳定性、表面疏水化处理、减少表面微生物生长,以及/或者气味控制等。

[0475] 如本文所定义的本发明接枝聚合物(可通过如本文所定义的方法获得,或通过如本文所定义的方法获得)可以通过替代具有类似结构或特性的不可生物降解聚合物来提高此类配方、组合物和产品的总生物降解率。因此,此类接枝聚合物可以被有利地应用——其应用效果部分地也取决于接枝所用单体B的类型,并据此调整性能以满足特定应用的具体需求;这种单体取代模式可能同样可基于简单PEG和聚亚烷基二醇的类似接枝聚合物现有技术推导得出。

[0476] 具体地,除在特定类型应用中的性能优势外,与先前已知的接枝聚合物相比,根据本发明的接枝聚合物在应用于此类组合物或产品中时引起生物降解能力提升。

[0477] 因此,本发明的另一个主题是本发明的接枝聚合物和/或通过本发明方法获得或可获得的接枝聚合物和/或如前所详述的接枝聚合物在清洁组合物、织物和家庭护理产品中的用途,具体而言,用于提升油性和脂质污渍去除效果、去除固体污垢(诸如粘土)、防止织物表面灰变或变色,以及/或者作为阻垢剂的清洁组合物,其中该清洁组合物优选地为衣物洗涤剂配方和/或餐具洗涤剂配方,更优选地为液体衣物洗涤剂配方和/或液体手洗餐具洗涤剂配方。

[0478] 优选地,这些接枝聚合物用于清洁组合物、衣物处理剂、衣物护理产品和衣物洗涤产品中,更优选地用于衣物洗涤剂配方,甚至更优选地用于液体衣物洗涤剂配方中。特别

地,本发明的接枝聚合物用于这种组合物/产品/配方中,以提高染料转移抑制效果。

[0479] 衣物洗涤剂、清洁组合物和/或织物和家庭护理产品本身是本领域技术人员已知的。本领域技术人员已知的与相应的用途有关的任何组合物等可用于本发明的上下文中。

[0480] 在一个优选的实施方案中,这是一种清洁组合物和/或织物和家庭护理产品,包含至少一种如上文所定义的接枝聚合物。特别地,这是一种用于提高清洁性能和/或(优选"和")提升抗再沉积性能(例如在污垢和染料的再沉积方面)和除去污渍的清洁组合物,优选地为衣物洗涤剂配方和/或手洗餐具洗涤剂配方,更优选地为液体衣物洗涤剂配方和/或液体手洗餐具洗涤剂配方。

[0481] 这些接枝聚合物支持通过表面活性剂从纺织物或硬质表面去除各种疏水性和亲水性污垢,诸如体垢、食物和油脂污垢、颗粒污垢(诸如粘土或炭黑)、草垢、化妆品、机油等,因此提高配方的洗涤和清洁性能。

[0482] 此外,这些接枝聚合物还使去除的污垢更好地分散在洗涤液或清洁液中,并且防止其再沉积到经洗涤或清洁材料的表面上。在本文中,去除的污垢包括洗衣过程中存在的所有典型污垢,例如体垢、食物和油脂污垢、颗粒污垢(诸如粘土或炭黑)、草垢、化妆品、机油等。此类抗再沉积效果可以在各种织物类型上观察到,包括棉、聚酯棉、聚酯、聚醚/聚脲的共聚物(Spandex™)等。此外,这种抗再沉积效果对具有织物增强剂史的织物也是有效的,或者当织物洗涤在织物增强剂或其他洗衣添加剂(诸如清新珠或漂白剂)的存在下进行时。

[0483] 在一个实施方案中,在本发明中还优选的是,该清洁组合物(除包含至少一种如上所述的接枝聚合物外)另外包含至少一种酶,该酶优选地选自以下一种或多种,任选地还包含至少一种酶,优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、乳糖酶、果胶酸裂解酶、角质酶、β-葡聚糖酶、DNA酶、木聚糖酶、氧化还原酶、分散素(dispersins)、甘露聚糖酶、过氧化物酶,以及前述类型中至少两种的组合,优选地,至少一种酶选自脂肪酶。

[0484] 至少一种如本文所述的接枝聚合物以相对于这种组合物或产品的总重量在约0.01%至约20%、优选地约0.05%至15%、更优选地约0.1%至约10%并且最优选地约0.5%至约5%范围内的量存在于所述本发明的清洁组合物中;此类清洁组合物可以-并且优选确实-还包含1重量%至约70重量%的表面活性剂体系。

[0485] 优选地,这种本发明的清洁组合物是一种织物和家庭护理产品,优选地为衣物洗涤剂或手洗餐具洗涤剂,其包含至少一种本发明的接枝聚合物,并且任选地还包含至少一种表面活性剂或表面活性剂体系,从而提供提高的污垢去除、分散和/或乳化性能,并且/或者实现经处理表面的修饰,并且/或者维持经处理表面的白度。

[0486] 甚至更优选地,本发明的清洁组合物包含至少一种本发明的接枝聚合物,并且任选地还包含至少一种表面活性剂或表面活性剂体系(如前所详述),这些清洁组合物适用于衣物洗涤和手洗餐具洗涤应用中的清洁与抗再沉积性能,甚至更具体而言,用于提高对诸如织物和餐具等基材的清洁与抗再沉积性能(此类作用机制如前所详述);并且可以另外包含至少一种选自以下列表(该列表包括任选地还包含至少一种酶)的酶,该酶优选地选自以下一种或多种,任选地还包含至少一种酶,优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、磷脂酶、酯酶、果胶酶、乳糖酶、果胶酸裂解酶、角质酶、β-葡聚糖酶、DNA酶、木聚糖酶、氧化还原酶、分散素、甘露聚糖酶、过氧化物酶以及前述类型中至

少两种的组合,优选地选自一种或多种脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶以及前述类型中至少两种的组合,更优选地,至少一种酶选自脂肪酶。

[0487] 在本发明的一个实施方案中,本发明的接枝聚合物可以用于提高清洁和抗再沉积性能(此类作用机制如前所详述),例如用于基础洗涤以及/或者去除颗粒污渍和/或油性和脂肪污渍,以及/或者额外用于维持白度,优选地在衣物护理领域应用。在另一个优选的实施方案中,本发明的接枝聚合物可以用于减轻织物灰化(抗灰化),优选地具备前面提及的多种作用中的至少两种,即:提高清洁效果、抗再沉积性能、基础洗涤能力、对颗粒污渍和/或油性和脂肪污渍的去除能力、白度维持和/或抗灰化中的至少两种,本发明的接枝聚合物可同时展现上述多项特性。

[0488] 在另一个实施方案中,本发明的接枝聚合物可以用于提高染料转移抑制效果,即,防止染料通过直接接触或经由洗涤液从一片织物转移到另一片织物。对于这种应用,优选的是,该接枝聚合物包含如本文针对此类情况所定义的作为单体(B2)的乙烯基吡咯烷酮。包含这种(B2)的此类接枝聚合物,其适宜组成和制备工艺已在本文中定义,并可通过所述组成和工艺获得。

[0489] 在一个优选的实施方案中,本发明的清洁组合物为液体或固体衣物洗涤剂组合物。

[0490] 在另一个优选的实施方案中,本发明的清洁组合物为用于人工或自动餐具洗涤的液体或固体(例如粉末或片/单位剂量)洗涤剂组合物,优选地液体人工餐具洗涤剂组合物。此类组合物是本领域技术人员已知的。

[0491] 在另一个实施方案中,本发明的清洁组合物为可用于清洁各种表面诸如硬木、瓷砖、陶瓷、塑料、皮革、金属、玻璃的硬质表面清洁组合物。

[0492] 在另一个实施方案中,该织物护理组合物的形式为固体添加剂、片状物、药片状颗粒或珠状物、纤维制品、固体制品、片剂、块状物、薄片或它们的混合物,用于处理织物(任选地在水存在下使用)。

[0493] 织物和家庭护理组合物:

[0494] 任何织物和家庭护理组合物都是合适的。组合物可以包括或可以不包括表面活性剂。优选的组合物是洗涤剂和清洁组合物。特别优选的是织物处理组合物,甚至更优选的是衣物洗涤剂组合物。

[0495] 织物和家庭护理组合物通常适合于:(a)成品纺织物的护理、成品纺织物的清洁、成品纺织物的卫生处理、成品纺织物的消毒、洗涤剂、去污剂、软化剂、织物增强剂、去污或成品纺织物处理、洗涤前和洗涤后处理、洗衣机清洁和维护,其中成品纺织物旨在包括衣物和由布制成的物品;(b)在自动、机器内洗涤中对盘碟、眼镜、陶器、烹饪锅、平底锅、器皿、刀叉餐具等的护理,包括用于洗碗机、所用水及其内容物的洗涤剂、初步处理后和机器清洁和维护产品;或(c)人工手洗餐具洗涤剂。

[0496] 优选地,该组合物可以包含0.01重量%至20.0重量%、优选地0.02重量%至10.0重量%、优选地0.05重量%至5重量%、更优选地0.1重量%至3.0重量%的接枝聚合物。

[0497] 该组合物可包含1.0重量%至70重量%的去污表面活性剂。

[0498] 织物和家庭护理组合物包括但不限于:

[0499] 衣物洗涤剂组合物:合适的衣物洗涤剂组合物包括衣物洗涤剂粉末组合物、衣物

洗涤珠、衣物洗涤剂液体组合物、衣物洗涤剂凝胶组合物、衣物洗涤片材、纤维状制品和水溶性单位剂量衣物洗涤剂组合物。

[0500] 织物增强剂:合适的织物增强剂为包括致密液体织物增强剂的液体织物增强剂和包括织物增强剂珠和片材的固体织物增强剂。

[0501] 餐具洗涤剂组合物:合适的餐具洗涤剂组合物包括手动餐具洗涤剂组合物和自动餐具洗涤剂组合物。诸如自动餐具洗涤粉末、片剂和小袋。

[0502] 硬质表面清洁剂组合物:合适的硬质表面清洁剂组合物包括可例如通过喷雾直接施用到硬质表面上的产品,以及在被施用到硬质表面上之前可在水中稀释的产品。

[0503] 织物和家庭护理成分

[0504] 合适的织物和家庭护理成分在下文更详细地描述。

[0505] 表面活性剂体系:

[0506] 组合物包含足以提供所需清洁特性的量的表面活性剂体系。在一些实施方案中,组合物包含按组合物的重量计约1%至约70%的表面活性剂体系。在其它实施方案中,组合物包含按组合物的重量计约2%至约60%的表面活性剂体系。在另外的实施方案中,组合物包含按组合物的重量计约5%至约30%的表面活性剂体系。表面活性剂体系可包含选自以下的去污表面活性剂:阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性电解质表面活性剂、以及它们的混合物。本领域的普通技术人员将理解,去污表面活性剂涵盖向染污的材料提供清洁、去污或衣物洗涤有益效果的任何表面活性剂或表面活性剂的混合物。

[0507] 合适的表面活性剂包括阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和两性表面活性剂以及它们的混合物。合适的表面活性剂可为直链或支化的、取代或未取代的,并且可衍生自石化材料或生物材料。优选的表面活性剂体系包含阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂,优选地以90:1至1:90的重量比。在一些情况下,至少1:1的阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比是优选的。然而,低于10:1的比率可为优选的。当存在时,总表面活性剂水平按该主题组合物的重量计优选地为0.1%至60%,1%至50%,或甚至5%至40%。

[0508] 阴离子表面活性剂:阴离子表面活性剂包括但不限于那些含有在其分子结构中通常含有8个至22个碳原子或通常含有8个至18个碳原子的有机疏水基团和至少一个优选选自磺酸盐、硫酸盐和羧酸盐的水溶性基团以形成水溶性化合物的表面活性化合物。通常,疏水基团将包含C_8-C_{22}烷基或酰基基团。此类表面活性剂以水溶性盐的形式使用,并且成盐阳离子通常选自钠、钾、铵、镁和单-,其中钠阳离子是通常选择的。

[0509] 本发明的阴离子表面活性剂和助剂阴离子辅助表面活性剂可以酸形式存在,并且该酸形式可被中和以形成适用于本发明洗涤剂组合物的表面活性剂盐。用于中和的典型试剂包括碱性金属抗衡离子诸如氢氧化物,例如NaOH或KOH。用于中和酸形式的本发明阴离子表面活性剂和助剂阴离子表面活性剂或辅助表面活性剂的其他优选试剂包括氨、胺、低聚胺或链烷醇胺。链烷醇胺是优选的。合适的非限制性示例包括单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、以及本领域已知的其他直链或支链链烷醇胺;例如,高度优选的链烷醇胺包括2-氨基-1-丙醇、1-氨基丙醇、一异丙醇胺、或1-氨基-3-丙醇。可全部或部分程度完成胺中和,例如可用钠或钾中和阴离子表面活性剂混合物的一部分并且可用胺或链烷醇胺中和阴离子表

面活性剂混合物一部分。

[0510] 合适的磺酸盐表面活性剂包括磺酸甲酯、α烯烃磺酸盐、烷基苯磺酸盐，尤其是烷基苯磺酸盐，优选地C_{10}-C_{13}烷基苯磺酸盐。合适的烷基苯磺酸盐(LAS)是可获得的，优选地通过使可商购获得的直链烷基苯(LAB)磺化获得。适宜的LAB包括低级2-苯基LAB，诸如以商品名Isochem®由Sasol提供的那些，或以商品名Petrelab®由Petresa提供的那些，其他适宜的LAB包括高级2-苯基LAB，诸如以商品名Hyblene®由Sasol提供的那些。适宜的阴离子表面活性剂为烷基苯磺酸盐，其通过DETAL催化方法获得，但其他合成途径诸如HF也可能是适宜的。在一个方面，使用LAS的镁盐。

[0511] 优选地，组合物可含有按衣物洗涤组合物的重量计约0.5％至约30％的HLAS表面活性剂，该HLAS表面活性剂选自烷基苯磺酸、C_{10}-C_{16}烷基苯磺酸的碱金属盐或胺盐，其中该HLAS表面活性剂包含大于50％的C_{12}，优选地大于60％，优选地大于70％的C_{12}，更优选地大于75％

[0512] 合适的硫酸盐表面活性剂包括烷基硫酸盐，优选地为C_{8-18}烷基硫酸盐，或主要为C_{12}烷基硫酸盐。

[0513] 优选的硫酸盐表面活性剂为烷基烷氧基化硫酸盐，优选地烷基乙氧基化硫酸盐，优选地C_8-C_{18}烷基烷氧基化硫酸盐，优选地C_8-C_{18}烷基乙氧基化硫酸盐，优选地烷基烷氧基化硫酸盐具有0.5至20，优选地0.5至10的平均烷氧基化度，优选地烷基烷氧基化硫酸盐为C_8-C_{18}烷基乙氧基化硫酸盐，其具有0.5至10，优选地0.5至5，更优选地0.5至3或约1.5至3或约1.8至2.5的平均乙氧基化度。烷基烷氧基化硫酸盐可以具有宽烷氧基分布或峰值烷氧基分布。AES的烷基部分平均可包含13.7至约16或13.9至14.6个碳原子。至少约50％或至少约60％的AES分子可包含具有14或更多个碳原子，优选14至18或14至17或14至16或14至15个碳原子的烷基部分。

[0514] 烷基硫酸盐、烷基烷氧基化的硫酸盐和烷基苯磺酸盐可为直链或支链，包括2-烷基取代的或中链支化类型，取代或未取代的，并且可衍生于石化材料或生物材料。优选地，支化基团是烷基。通常，烷基选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、环状烷基基团以及它们的混合物。单个或多个烷基支链可存在于用于制备本发明的洗涤剂中使用的硫酸化的阴离子表面活性剂的一种或多种起始醇的主烃基链上。最优选地，支化硫酸化的阴离子表面活性剂选自烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、以及它们的混合物。

[0515] 烷基硫酸盐和烷基烷氧基硫酸盐可商购获得，具有各种链长、乙氧基化和支化度。可商购获得的硫酸盐包括那些基于Shell company的Neodol醇、Sasol company的Lial-Isalchem和Safol、以及Procter&Gamble Chemicals company的天然醇。

[0516] 其他合适的阴离子表面活性剂包括烷基醚羧酸盐，其包含C_{10}-C_{26}直链或支链，优选地C_{10}-C_{20}直链，最优选地C_{16}-C_{18}直链烷基醇，以及2至20，优选地7至13，更优选地8至12，最优选地9.5至10.5个乙氧基化物。可使用酸形式或盐形式，诸如钠盐或铵盐，并且烷基链可包含一个顺式或反式双键。烷基醚羧酸购自Kao(Akypo®)、Huntsman(Empicol®)和Clariant(Emulsogen®)。

[0517] 其他合适的阴离子表面活性剂是鼠李糖脂。鼠李糖脂可以具有单个鼠李糖糖环或两个鼠李糖糖环。

[0518] 非离子表面活性:合适的非离子表面活性剂选自:C_8-C_{18}烷基乙氧基化物,诸如得自Shell的NEODOL®非离子表面活性剂;C_6-C_{12}烷基酚烷氧基化物,其中优选地烷氧基化物单元为乙烯氧基单元、丙烯氧基单元、或它们的混合物;C_{12}-C_{18}醇和C_6-C_{12}烷基酚与亚乙基氧/亚丙基氧嵌段聚合物的缩合物,诸如购自BASF的Pluronic®;烷基多糖,优选地烷基多苷;甲酯乙氧基化物;多羟基脂肪酸酰胺;醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂;以及它们的混合物。

[0519] 合适的非离子表面活性剂为烷基多葡萄糖苷和/或烷基烷氧基化醇。

[0520] 合适的非离子表面活性剂包括烷基烷氧基化醇,优选地C_8-C_{18}烷基烷氧基化醇,优选地C_8-C_{18}烷基乙氧基化醇,优选地烷基烷氧基化醇具有1至50,优选地1至30,或1至20,或1至10的平均烷氧基化度,优选地烷基烷氧基化醇为C_8-C_{18}烷基乙氧基化醇,其具有1至10,优选地1至7,更优选地1至5,并且最优选地3至7的平均乙氧基化度。在一个方面,烷基烷氧基化醇为具有7至10的平均乙氧基化度的C_{12}-C_{15}烷基乙氧基化醇。烷基烷氧基化醇可为直链或支化的、以及取代或未取代的。合适的非离子表面活性剂包括以商品名Lutensol®得自BASF的那些。烷基烷氧基化硫酸盐可以具有宽烷氧基分布,例如Alfonic 1214-9乙氧基化物,或者峰值烷氧基分布,例如可从Sasol商购获得的Novel 1214-9

[0521] 阳离子表面活性剂:合适的阳离子表面活性剂包括烷基吡啶鎓化合物、烷基季铵化合物、烷基季鏻化合物、烷基三元锍化合物、以及它们的混合物。

[0522] 优选的阳离子表面活性剂为具有以下通式的季铵化合物:

[0523] $(R)(R_1)(R_2)(R_3)N^+X^-$

[0524] 其中R为直链或支链、取代的或未取代的C_{6-18}烷基或烯基部分,R_1和R_2独立地选自甲基或乙基部分,R_3为羟基、羟甲基或羟乙基部分,X为提供电中性的阴离子,优选的阴离子包括:卤离子,优选地氯离子;硫酸根;和磺酸根。

[0525] 本发明的织物护理组合物可含有按组合物的重量计至多约30%,或者约0.01%至约20%,又或者约0.1%至约20%的阳离子表面活性剂。出于本发明的目的,阳离子表面活性剂包括可递送织物护理有益效果的那些。可用的阳离子表面活性剂的非限制性示例包括:脂肪胺、咪唑啉季铵盐材料和季铵表面活性剂,优选地N,N-双(硬脂酰-氧基-乙基)N,N-二甲基氯化铵、N,N-双(牛油酰-氧基-乙基)N,N-二甲基氯化铵、N,N-双(硬脂酰-氧基-乙基)N-(2羟乙基)N-甲基甲硫酸铵;N,N-双(硬脂酰-异丙氧基)N,N-二甲基甲酯硫酸铵、N,N-双(牛油酰-异丙氧基)N,N-二甲基甲酯硫酸铵、1,2二(硬脂酰-氧基)3三甲基丙烷氯化铵;二亚烷基二甲基铵盐诸如二低芥酸菜籽基二甲基氯化铵、二(硬)牛油二甲基氯化铵、二低芥酸菜籽基二甲基甲酯硫酸铵;1-甲基-1-硬脂酰氨基乙基-2-硬脂酰基咪唑啉甲基硫酸盐;1-牛油基酰氨基乙基-2-牛油基咪唑啉;N,N″-二烷基二亚乙基三胺;用脂肪酸酯化的N-(2-羟乙基)-1,2-乙二胺或N-(2-羟基异丙基)-1,2-乙二胺与乙醇酸的反应产物,其中脂肪酸为(氢化)牛油脂肪酸、棕榈脂肪酸、氢化棕榈脂肪酸、油酸、油菜籽脂肪酸、氢化油菜籽脂肪酸;聚甘油酯(PGE)、油性糖衍生物和蜡乳液以及上述物质的混合物。

[0526] 应当理解,上文公开的软化剂活性物质的组合适用于本文中

[0527] 两性或两性离子表面活性剂:合适的两性或两性离子表面活性剂包括氧化胺和/或甜菜碱。优选的氧化胺是烷基二甲基氧化胺或烷基酰氨基丙基二甲基氧化胺,更优选地烷基二甲基氧化胺,并且尤其是椰油二甲基氧化胺。氧化胺可具有直链或中间支化的烷基

部分。典型的直链氧化胺包括水溶性氧化胺,所述水溶性氧化胺含有一个R^1 C_8-C_{18}烷基部分以及选自C_1-C_3烷基基团和C_1-C_3羟烷基基团组成的组的2个R^2和R^3部分。优选地,氧化胺可通过式R^1-N(R^2) (R^3)O来表征,其中R^1为C_8-C_{18}烷基,并且R^2和R^3选自由以下组成的组:甲基、乙基、丙基、异丙基、2-羟乙基、2-羟丙基和3-羟丙基。具体地,直链氧化胺表面活性剂可包括直链C_{10}-C_{18}烷基二甲基氧化胺和直链C_8-C_{12}烷氧基乙基二羟基乙基氧化胺。

[0528] 其他合适的表面活性剂包括甜菜碱,诸如烷基甜菜碱、烷基酰胺甜菜碱、咪唑啉盐甜菜碱(amidazoliniumbetaine)、磺基甜菜碱(INCI磺基甜菜碱)以及磷酸甜菜碱。

[0529] 其他织物和家庭护理成分。

[0530] 本发明的组合物还可以含有其他织物和家庭护理添加剂。合适的织物和家庭护理添加剂包括酶、酶稳定剂、助洗剂、分散剂、结构剂或增稠剂、聚合物、附加胺、催化材料、漂白剂、漂白催化剂、漂白活化剂、聚合物分散剂、去污/抗再沉积剂、聚合物油脂清洁剂、两亲共聚物、荧光增白剂、织物调色剂、螯合剂、包封剂、香料、前香料、恶臭减少材料、调理剂、益生菌、有机酸、抗氧化剂、抗微生物剂和/或防腐剂、中和剂和/或pH调节剂、加工助剂、流变改性剂、腐蚀和/或抗锈蚀剂、卫生剂、珠光剂、颜料、遮光剂、溶剂、载体、水溶助长剂、抑泡剂,以及它们的混合物。

[0531] 酶:

[0532] 优选地,组合物包含一种或多种酶。优选的酶提供清洁性能和/或织物护理有益效果。合适的酶的示例包括但不限于:半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、纤维素酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、甘露聚糖酶、半乳聚糖酶、果胶酸裂解酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木质酶、普鲁兰酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、麦拉宁酶、β-葡聚糖酶、阿拉伯糖酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶和淀粉酶、或它们的混合物。典型的组合为可包含例如与淀粉酶结合的蛋白酶和脂肪酶的酶混合物。当存在于组合物中时,前述附加的酶可按组合物的重量计约0.00001%至约2%、约0.0001%至约1%或甚至约0.001%至约0.5%的酶蛋白的水平存在。

[0533] 蛋白酶。优选地,组合物包含一种或多种蛋白酶。合适的蛋白酶包括金属蛋白酶和丝氨酸蛋白酶,丝氨酸蛋白酶包括中性或碱性微生物丝氨酸蛋白酶,诸如枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62)。合适的蛋白酶包括动物源、植物源或微生物源的那些。在一个方面,此类合适的蛋白酶可为微生物源。合适的蛋白酶包括前述合适的蛋白酶的经化学修饰或基因修饰的突变体。在一个方面,合适的蛋白酶可为丝氨酸蛋白酶,诸如碱性微生物蛋白酶或/和胰蛋白酶型蛋白酶。合适的中性或碱性蛋白酶的示例包括:

[0534] (a)枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62),特别是WO2004067737、WO2015091989、WO2015091990、WO2015024739、WO2015143360、US6,312,936B1、US5,679,630、US4,760,025、DE102006022216A1、DE102006022224A1、WO2015089447、WO2015089441、WO2016066756、WO2016066757、WO2016069557、WO2016069563、WO2016069569、WO2017/089093、WO2020/156419中所述的来源于芽孢杆菌(Bacillus)(诸如芽孢杆菌属(Bacillus sp.)、芽孢杆菌属、迟缓芽孢杆菌(B.lentus)、嗜碱芽孢杆菌(B.alkalophilus)、枯草芽孢杆菌(B.subtilis)、解淀粉芽孢杆菌(B.amyloliquefaciens)、吉氏芽孢杆菌(B.gibsonii)、秋叶氏芽孢杆菌(B.akibaii)、克劳氏芽孢杆菌(B.clausii)和克氏芽孢杆菌(B.clarkii))的那些。

[0535] (b)胰蛋白酶型或胰凝乳蛋白酶型蛋白酶,诸如胰蛋白酶(例如源自猪或牛的胰蛋白酶),包括描述于WO 89/06270的镰孢属蛋白酶和描述于WO 05/052161和WO 05/052146的来源于纤维单胞菌属(Cellumonas)胰凝乳蛋白酶。

[0536] (c)金属蛋白酶,特别是WO07/044993A2中所述的来源于解淀粉芽孢杆菌(Bacillus amyloliquefaciens)、WO2014194032、WO2014194054和WO2014194117中所述的来源于芽孢杆菌(Bacillus)、短芽孢杆菌(Brevibacillus)、嗜热放线菌(Thermoactinomyces)、土芽孢杆菌(Geobacillus)、类芽孢杆菌(Paenibacillus)、赖氨酸杆菌(Lysinibacillus)或链霉菌(Streptomyces spp.)、WO2015193488中所述的来源于Kribellaalluminosa以及WO2016075078中所述的来源于链霉菌(Streptomyces)和溶杆菌(Lysobacter)的那些。

[0537] (d)与在WO92/17577(Novozymes A/S)中所述的来自芽孢杆菌属TY145,NCIMB 40339的枯草杆菌酶具有至少90%同一性的蛋白酶,包括WO2015024739和WO2016066757中所述的该芽孢杆菌属TY145枯草杆菌酶的变体。

[0538] 合适的可商购获得的蛋白酶包括以如下商品名由Novozymes A/S(Denmark)出售的那些:Alcalase®、Savinase®、Primase®、Durazym®、Polarzyme®、Kannase®、Liquanase®、Liquanase Ultra®、Savinase Ultra®、Liquanase® Evity®、Savinase® Evity®、Ovozyme®、Neutrase®、Everlase®、Coronase®、Blaze®、Blaze Ultra®、Blaze® Evity®、Blaze®Exceed、Blaze®Pro、Esperase®、Progress®Uno、Progress®Excel、Progress®Key、Ronozyme®、Vinzon®和Het Ultra®;以商品名Maxatase®、Maxacal®、Maxapem®、Properase®、Purafect®、Purafect Prime®、Purafect Ox®、FN3®、FN4®、Excellase®、Ultimase®和Purafect OXP®由Dupont出售的那些;以商品名Opticlean®和Optimase®由Solvay Enzymes出售的那些;以及可从Henkel/Kemira获得的那些,即BLAP(序列示于US US 5,352,604的图29中,具有下列突变S99D+S101 R+S103A+V104I+G159S,下文称为BLAP)、BLAP R(具有S3T+V4I+V199M+V205I+L217D的BLAP)、BLAP X(具有S3T+V4I+V205I的BLAP)和BLAP F49(具有S3T+V4I+A194P+V199M+V205I+L217D的BLAP);以及来自Kao的KAP(具有突变A230V+S256G+S259N的嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶)和来自BASF的Lavergy®、Lavergy®Pro、Lavergy®C Bright。

[0539] 淀粉酶。优选地,组合物可包含淀粉酶。合适的α-淀粉酶包括细菌源或真菌源的那些。包括经化学修饰或基因修饰的突变体(变体)。优选的碱性α-淀粉酶来源于芽孢杆菌(Bacillus)的菌株,诸如地衣芽孢杆菌(Bacillus licheniformis)、解淀粉芽孢杆菌(Bacillus amyloliquefaciens)、嗜热脂肪芽孢杆菌(Bacillus stearothermophilus)、枯草芽孢杆菌(Bacillussubtilis)、或其它芽孢杆菌属(Bacillus sp.),诸如芽孢杆菌属NCIB12289、NCIB 12512、NCIB 12513、DSM 9375(USP 7,153,818)、DSM12368、DSMZ no.12649、KSM AP1378(WO 97/00324)、KSM K36或KSM K38(EP 1,022,334)。优选的淀粉酶

包括：

[0540] (a)WO 94/02597、WO 94/18314、WO96/23874和WO 97/43424中所述的变体，尤其是相对于如WO 96/23874中SEQ ID No.2所列的酶在一个或多个以下位置具有取代的变体：15、23、105、106、124、128、133、154、156、181、188、190、197、202、208、209、243、264、304、305、391、408和444。

[0541] (b)USP 5,856,164和WO99/23211、WO 96/23873、WO00/60060和WO 06/002643中所述的变体，特别是相对于WO 06/002643中如SEQID No.12所列的AA560酶在以下位置具有一个或多个置换的变体：

[0542] 26、30、33、82、37、106、118、128、133、149、150、160、178、182、186、193、203、214、231、256、257、258、269、270、272、283、295、296、298、299、303、304、305、311、314、315、318、319、339、345、361、378、383、419、421、437、441、444、445、446、447、450、461、471、482、484，优选还包含D183*和G184*缺失的变体。

[0543] (c)与WO06/002643中的SEQ ID No.4表现出至少90％同一性的变体，来自芽孢杆菌属SP722的野生型酶，尤其是在183和184位具有缺失的变体，以及WO 00/60060中描述的变体，将所述文献以引用方式并入本文。

[0544] (d)变体表现出与来自芽孢杆菌属707(Bacillus sp.707)的野生型酶(US 6,093,562中的SEQ ID NO:7)，尤其是包含下列突变中的一个或多个：M202、M208、S255、R172和/或M261的那些，至少95％的同一性。优选地，所述淀粉酶包含M202L、M202V、M202S、M202T、M202I、M202Q、M202W、S255N和/或R172Q中的一者或多者。尤其优选的是包含M202L或M202T突变的那些。

[0545] (e)描述于WO 09/149130中的变体，优选地表现出与WO 09/149130中的SEQ ID NO:1或SEQ ID NO:2的至少90％同一性的那些，来自嗜热脂肪芽孢杆菌的野生型酶或其截短形式。

[0546] (f)表现出与WO2016091688中的SEQ ID NO:1至少89％的同一性的变体，特别是在位置H183+G184处包含缺失并且还在第405位、第421位、第422位和/或第428位处包含一个或多个突变的那些。

[0547] (g)表现出与来自解凝乳类芽孢杆菌YK9(Paenibacilluscurdlanolyticus YK9)的“PcuAmylα-淀粉酶”(WO2014099523中的SEQ ID NO:3)的至少60％氨基酸序列同一性的变体。

[0548] (h)表现出与来自噬细胞菌属(Cytophaga sp.)的“CspAmy2淀粉酶”(WO2014164777中的SEQ ID NO:1)的至少60％氨基酸序列同一性的变体。

[0549] (i)表现出与来自枯草芽孢杆菌的AmyE(WO2009149271中的SEQ ID NO:1)的至少85％的同一性的变体。

[0550] (j)表现出与来自芽孢杆菌属KSM-K38的野生型淀粉酶(登录号AB051102)至少90％的同一性的变体。

[0551] 合适的可商购获得的α-淀粉酶包括DURAMYL®、LIQUEZYME®、TERMAMYL®、TERMAMYL ULTRA®、NATALASE®、SUPRAMYL®、STAINZYME®、STAINZYME PLUS®、FUNGAMYL®和BAN®(Novozymes A/S,

Bagsvaerd,Denmark)、KEMZYM®AT 9000Biozym Biotech Trading GmbH Wehlistrasse 27b A-1200Wien Austria、RAPIDASE®、PURASTAR®、ENZYSIZE®、OPTISIZE HT PLUS®、POWERASE®和PURASTAR OXAM®(Genencor International Inc.,Palo Alto,California)和KAM®(Kao,14-10Nihonbashi Kayabacho,1-chome,Chuo-ku Tokyo 103-8210,Japan)。在一个方面,合适的淀粉酶包括NATALASE®、STAINZYME®和STAINZYME PLUS®以及它们的混合物。

[0552] 脂肪酶。优选地,组合物包含一种或多种脂肪酶,包括"第一循环脂肪酶",诸如美国专利6,939,702B1和US PA 2009/0217464中所述的那些。优选的脂肪酶为第一洗涤脂肪酶。在本发明的一个实施方案中,组合物包含第一洗涤脂肪酶。

[0553] 第一洗涤脂肪酶包括为具有氨基酸序列的多肽的脂肪酶,该氨基酸序列:(a)与来源于棉毛状腐质霉(Humicola lanuginosa)菌株DSM 4109的野生型脂肪酶具有至少90%的同一性;(b)与所述野生型脂肪酶相比,包括在E1或Q249的15A内的三维结构表面处的电中性或带负电氨基酸被带正电氨基酸取代;和(c)在所述C-末端包含附加肽段;和/或(d)在N-末端处包含附加肽段;和/或(e)满足以下限制:i)在所述野生型脂肪酶的E210位处包含带负电的氨基酸;ii)在对应于所述野生型脂肪酶的90-101位的区域含有带负电的氨基酸;和iii)在对应于所述野生型脂肪酶的N94的位置处包含中性或带负电的氨基酸和/或在对应于所述野生型脂肪酶的位置90-101的区域中具有负的或中性的净电荷。

[0554] 优选的是包含T231R和N233R突变中的一种或多种来自疏棉状嗜热丝孢菌(Thermomyces lanuginosus)的野生型脂肪酶的变体。野生型序列是Swissprot登录号为Swiss-Prot O59952(来源于疏绵状嗜热丝孢菌(棉毛状腐质霉(Humicola lanuginosa)))的269个氨基酸(氨基酸23-291)。其他合适的脂肪酶包括:Liprl 139,例如如WO2013/171241中所述;TfuLip2,例如如WO2011/084412和WO2013/033318中所述;施氏假单胞菌(Pseudomonas stutzeri)脂肪酶,例如如WO2018228880中所述;耐热微泡菌(Microbulbifer thermotolerans)脂肪酶,例如如WO2018228881中所述;嗜酸硫化芽孢杆菌(Sulfobacillus acidocaldarius)脂肪酶,例如如EP3299457中所述;LIP062脂肪酶,例如如WO2018209026中所述;PinLip脂肪酶,例如如WO2017036901中所述,以及犁头霉(Absidia sp.)脂肪酶,如WO2017005798中所述。

[0555] 优选的脂肪酶将包括以商品名Lipex®和Lipolex®以及Lipoclean®出售的那些。

[0556] 纤维素酶。合适的酶包括细菌或真菌源的纤维素酶。包括经化学修饰或蛋白质工程化的突变体。合适的纤维素酶包括来自芽孢杆菌属、假单胞菌属、腐质霉属、镰孢霉属、草根霉属(Thielavia)、支顶孢属(Acremonium)的纤维素酶,例如,在US 4,435,307、US 5,648,263、US 5,691,178、US 5,776,757和US 5,691,178中所公开的由特异腐质霉(Humicola insolens)、嗜热毁丝菌(Myceliophthora thermophila)和尖孢镰孢菌(Fusarium oxysporum)制得的真菌纤维素酶。合适的纤维素酶包括具有颜色护理有益效果的碱性或中性纤维素酶。可商购获得的纤维素酶包括CELLUZYME®、CAREZYME®和CAREZYME PREMIUM(Novozymes A/S)、CLAZINASE®和PURADAX HA®(Genencor

International Inc.)、以及KAC-500(B)®(Kao Corporation)。

[0557] 细菌清洁纤维素酶可为对无定形纤维素底物具有酶活性的糖基水解酶,其中糖基水解酶选自GH第5、7、12、16、44或74家族。合适的糖基水解酶还可选自由以下项组成的组:来自多粘类芽孢杆菌(Paenibacillus polyxyma)(野生型)的GH第44家族糖基水解酶,诸如US 7,361,736中描述的XYG1006或其变体。来自地衣芽孢杆菌(Bacillus licheniformis)(野生型)的GH第12家族糖基水解酶,诸如US 6,268,197中描述的SEQ ID NO:1或其变体;来自琼脂粘附芽孢杆菌(Bacillus agaradhaerens)(野生型)的GH第5家族糖基水解酶或其变体;来自类芽胞杆菌(Paenibacillus)(野生型)的GH第5家族糖基水解酶,诸如US 6,630,340中描述的XYG1034和XYG 1022或其变体;来自琼斯氏菌属(Jonesia sp.)(野生型)的GH第74家族糖基水解酶,诸如WO 2002/077242中描述的XYG1020或其变体;以及来自里氏木霉(Trichoderma Reesei)(野生型)的GH第74家族糖基水解酶,诸如US 7,172,891的序列ID NO.2中更详细描述的酶或其变体。合适的细菌清洁纤维素酶以商品名Celluclean®和Whitezyme®(Novozymes A/S,Bagsvaerd,Denmark)出售。

[0558] 组合物可包含属于糖基水解酶第45家族的具有17kDa至30kDa分子量的真菌清洁纤维素酶,例如以商品名Biotouch®NCD、DCC和DCL(AB Enzymes,Darmstadt,Germany)出售的内切葡聚糖酶。

[0559] 果胶酸裂解酶。其它优选的酶包括以商品名Pectawash®、Pectaway®、Xpect®出售的果胶酸裂解酶以及以商品名Mannaway®(均得自Novozymes A/S,Bagsvaerd,Denmark)和Purabrite®(Genencor International Inc.,Palo Alto,California)出售的甘露聚糖酶。

[0560] 核酸酶。组合物可包含核酸酶。核酸酶是能够裂解核酸的核苷酸亚单位之间的磷酸二酯键的酶。本文的核酸酶优选地为脱氧核糖核酸酶或核糖核酸酶或它们的功能性片段。所谓的功能性片段或部分是指核酸酶的催化DNA主链中磷酸二酯键的裂解的部分,并且因此是保留催化活性的核酸酶蛋白的区域。因此,它包括酶和/或变体和/或衍生物和/或同源物的功能性得以维持的截短但功能性形式。合适的DNA酶包括WO2017162836和WO2018108865详细描述的野生型和变体,以及食物芽孢杆菌(Bacillus cibi)DNA酶的变体,包括WO2018011277中描述的那些。

[0561] RNA酶:合适的RNA酶包括WO2018178061和WO2020074499中描述的DNA酶的野生型和变体。

[0562] 优选地,核酸酶是脱氧核糖核酸酶,优选地选自以下类中的任一种:E.C.3.1.21.x,其中x=1、2、3、4、5、6、7、8或9,E.C.3.1.22.y,其中y=1、2、4或5,E.C.3.1.30.z,其中z=1或2,E.C.3.1.31.1以及它们的混合物。

[0563] 氨基己糖苷酶。组合物可包含一种或多种氨基己糖苷酶。术语氨基己糖苷酶包括“分散蛋白”和缩写"Dsp",其是指具有氨基己糖苷酶活性的多肽,EC 3.2.1.-该酶催化存在于微生物源污渍中的N-乙酰基-葡糖胺聚合物的β-1,6-糖苷键的水解。术语氨基己糖苷酶包括具有N-乙酰葡糖胺糖苷酶活性和β-N-乙酰葡糖胺糖苷酶活性的多肽。可根据WO2018184873中所述的测定法II来确定氨基己糖苷酶活性。合适的氨基己糖苷酶包括

WO2017186936、WO2017186937、WO2017186943、WO2017207770、WO2018184873、WO2019086520、WO2019086528、WO2019086530、WO2019086532、WO2019086521、WO2019086526、WO2020002604、WO2020002608、WO2020007863、WO2020007875、WO2020008024、WO2020070063、WO2020070249、WO2020088957、WO2020088958和WO2020207944中公开的那些。由WO2020207944的SEQ ID NO:1定义的嗜糖土地芽孢杆菌氨基己糖苷酶的变体可为优选的,特别是该公布中公开的具有改善的热稳定性的变体。

[0564] 甘露聚糖酶。组合物可包含胞外聚合物降解酶,其包括甘露聚糖酶。术语“甘露聚糖酶”是指来自糖苷水解酶第26家族的具有甘露聚糖内切-1,4-β-甘露糖苷酶活性(EC 3.2.1.78)的多肽,其催化甘露聚糖、半乳甘露聚糖和葡甘露聚糖中1,4-3-D-甘露糖苷键的水解。甘露聚糖内切1,4-β-甘露糖苷酶的别称是1,4-3-D-甘露聚糖水解酶;内切-1,4-3-甘露聚糖酶;内切-β-1,4-甘露聚糖酶;β-甘露聚糖酶B;3-1,4-甘露聚糖-4-甘露聚糖水解酶;内切-3-甘露聚糖酶;以及β-D-甘露聚糖酶。出于本公开的目的,可使用如WO2015040159的实验部分中所述的还原末端测定法来测定甘露聚糖酶活性。来自EC 3.2.1.78类的合适示例在WO2015040159中描述,诸如其中描述的成熟多肽SEQ ID NO:1。

[0565] 半乳聚糖酶。组合物可包含细胞外聚合物降解酶,该细胞外聚合物降解酶包括内切-β-1,6-半乳聚糖酶。术语“内切-β-1,6-半乳聚糖酶”或“具有内切-β-1,6-半乳聚糖酶活性的多肽”是指催化聚合度(DP)高于3的1,6-3-D-低聚半乳糖水解裂解的来自糖苷水解酶家族30的内切-β-1,6-半乳聚糖酶活性(EC 3.2.1.164),以及它们在非还原末端具有4-O-甲基葡糖醛酸或葡糖醛酸酯基团的酸性衍生物。出于本公开的目的,内切-β-1,6-半乳聚糖酶活性根据WO 2015185689中的测定法I中所述的方法测定。来自EC 3.2.1.164的合适的示例描述于WO 2015185689中,诸如成熟多肽SEQ ID NO:2。

[0566] 酶稳定体系。

[0567] 组合物可任选地包含按组合物的重量计约0.001%至约10%,在一些示例中约0.005%至约8%,并且在其他示例中约0.01%至约6%的酶稳定体系。酶稳定体系可为与去污酶相容的任何稳定体系。在含水洗涤剂组合物包含蛋白酶的情况下,可添加可逆蛋白酶抑制剂诸如硼化合物(包括硼酸酯)、4-甲酰基苯基硼酸、苯基硼酸以及它们的衍生物、或化合物诸如甲酸钙、甲酸钠和1,2-丙二醇以进一步改善稳定性。

[0568] 助洗剂:

[0569] 组合物可任选地包含助洗剂。建立组合物通常包含基于组合物的总重量计至少约1%的助洗剂。液体组合物可包含按组合物的总重量计至多约10%的助洗剂,并且在一些示例中至多约8%的助洗剂。颗粒状组合物可包含按组合物的重量计至多约30%的助洗剂,并且在一些示例中至多约5%的助洗剂。

[0570] 选自铝硅酸盐(例如沸石助洗剂,诸如沸石A、沸石P和沸石MAP)和硅酸盐的助洗剂有助于控制洗涤水中的矿物硬度,尤其是钙和/或镁,或有助于从表面去除颗粒污垢。合适的助洗剂可选自由以下项组成的组:磷酸盐,诸如多磷酸盐(例如,三聚磷酸钠),尤其是其钠盐;除了碳酸钠或倍半碳酸钠之外的碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐和碳酸盐矿物;有机一羧酸盐、二羧酸盐、三羧酸盐和四羧酸盐,尤其是酸、钠、钾或链烷醇铵盐形式的水溶性非表面活性剂羧酸盐,以及低聚或水溶性低分子量聚合物羧酸盐,包括脂族和芳族类型;以及植酸。这些可由硼酸盐补充,例如出于pH缓冲目的,或者由硫酸盐,尤其是硫酸钠和任何其

它填料或载体补充,它们可能对工程化稳定表面活性剂和/或含助洗剂的组合物是重要的。附加合适的助洗剂可选自柠檬酸、乳酸、脂肪酸以及它们的盐。

[0571] 合适的助洗剂可包括聚羧酸盐以及它们的盐,例如丙烯酸的共聚物、丙烯酸和马来酸的共聚物、以及丙烯酸和/或马来酸与具有各种类型的附加官能团的其他合适的烯基单体的均聚物。更合适的聚羧酸酯描述于本专利的聚羧酸酯聚合物部分中。

[0572] 同样适于用作本文的助洗剂的是具有链结构的合成的结晶离子交换材料或其水合物以及由以下一般酸酐形式表示的组合物:$x(M_2O) \cdot ySiO_2 \cdot zM'O$,其中M为Na和/或K,M'为Ca和/或Mg;y/x为0.5至2.0;并且z/x为0.005至1.0。

[0573] 另选地,所述组合物可基本上不含助洗剂。

[0574] 结构剂/增稠剂:合适的结构剂/增稠剂包括:

[0575] -二亚苄基多元醇缩醛衍生物

[0576] -细菌纤维素

[0577] -涂层细菌纤维素

[0578] -非细菌纤维素衍生的纤维素纤维

[0579] -非聚合物型结晶羟基功能材料

[0580] -聚合物型结构化剂

[0581] -二酰胺基胶凝剂

[0582] -以上物质的任何组合。

[0583] 聚合物:

[0584] 组合物可包括一种或多种聚合物。通常,聚合物的含量按组合物重量计为约0.01%至约10.0%,优选地约0.1%至约5%,并且更优选地按组合物的重量计为约0.2%至约3.0%。在组合物为浓缩形式的一些情况下,诸如为消费者设计的在家稀释然后按照其常规的定量习惯使用的任何形式的浓缩织物和家庭护理产品,聚合物的含量按组合物的重量计可高于10.0%,或高于5.0%。

[0585] 根据聚合物的结构,聚合物可为组合物提供各种有益效果,包括但不限于疏水性和亲水性污渍去除、表面活性剂增强、污垢悬浮、白度保持、去垢性、恶臭控制、染料转移抑制、增强的柔软性、增强的新鲜度等。聚合物通常是多官能的,这意味着一种特定给定类型的聚合物可以提供多于一种类型的如上所述的有益效果。例如,特定的去垢性聚合物可提供去垢性有益效果作为主要有益效果,同时还提供其他有益效果,诸如白度保持、恶臭控制、污垢悬浮、染料转移抑制。

[0586] 合适的聚合物包括但不限于以下项:

[0587] 基于聚环氧烷的接枝聚合物。

[0588] 该组合物可以包含接枝聚合物,其包含作为接枝基础的聚环氧烷主链(A)和接枝于其上的聚合物侧链(B)。该聚合物侧链(B)能够通过至少一种乙烯基酯单体的聚合而获得。聚环氧烷主链(A)能够通过选自以下的组的至少一种单体的聚合获得:环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、1,2-环氧戊烷或2,3-环氧戊烷。已知此类接枝聚合物是用于疏水性和亲水性污渍、表面活性剂促进剂的有效污垢悬浮聚合物,并且有时作为染料转移抑制剂。

[0589] 合适的接枝聚合物包括两亲性接枝共聚物,其包含聚乙二醇主链(A)作为接枝基

础,以及选自聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇以及它们的混合物的至少一种侧基式侧链(B)。这种类型的优选接枝聚合物是购自BASF的Sokalan HP22。

[0590] 合适的接枝聚合物也在WO2007/138053中被描述为基于作为接枝基础的水溶性聚环氧烷(A)和通过乙烯基酯组分(B)的聚合而形成的侧链的两亲性接枝聚合物,所述聚合物具有每50个环氧烷单元平均<一个接枝位点和3 000至100 000的平均摩尔质量M。这种类型的一种特别优选的接枝聚合物是聚乙酸乙烯酯接枝的聚环氧乙烷共聚物,其具有聚环氧乙烷作为接枝基础以及多个聚乙酸乙烯酯侧链。聚亚乙基氧主链的分子量为约6000,并且聚环氧乙烷与聚乙酸乙烯酯的重量比为约40至60,并且每50个亚乙基氧单元具有不超过1个接枝点。这种类型的最优选聚合物以Sokalan PG101购自BASF。

[0591] 合适的接枝聚合物还包括包含:作为接枝基础的接枝聚合物的嵌段共聚物主链(A),其中所述嵌段共聚物主链(A)能够通过选自以下的组至少两种单体的聚合获得:环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、1,2-环氧戊烷或2,3-环氧戊烷,其中嵌段共聚物主链(A)内各个嵌段的数目(x)为整数,其中x为2至10,并且优选地3至5;以及(B)接枝到嵌段共聚物主链上的聚合物侧链,其中所述聚合物侧链(B)能够通过至少一种乙烯基酯单体的聚合获得。这种类型的合适的接枝聚合物描述于WO2021/160795和WO2021/160851中,这些聚合物具有改善的生物降解特性。

[0592] 合适的接枝聚合物还包括包含以下的接枝聚合物:聚环氧烷主链(A),其具有约1000道尔顿至约20,000道尔顿的数均分子量并且其基于环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷;以及衍生自N-乙烯基吡咯烷酮的侧链(B);以及衍生自乙烯酯的侧链(C),其衍生自包含1至6个碳原子的饱和一元羧酸和/或丙烯酸或甲基丙烯酸的甲酯或乙酯。此类接枝聚合物描述于WO2020005476中并且可用作染料转移抑制剂。

[0593] 改性聚胺分散剂。

[0594] 组合物可包括一种或多种改性聚胺分散剂。改性聚胺分散剂包含聚胺核结构和附接到该核结构的多个烷氧基化物基团。聚胺核结构包括聚亚烷基亚胺和直链或支链低聚胺。

[0595] 聚胺核结构和连接到该核结构的烷氧基化物基团可进一步衍生化。例如,聚胺核结构可进一步用C_1-C_{30}直链或支链烷基、更优选地C_1-C_{10}或甚至C_1-C_5直链或支链烷基、最优选地甲基部分或完全季铵化。烷氧基化物基团可进一步被硫酸化、磺酸化和/或被氨基官能团取代。

[0596] 合适的改性聚胺分散剂包括乙氧基化聚乙烯亚胺(EPEI)。EPEI是用于亲水性污渍,尤其是亲水性颗粒污渍诸如粘土的有效分散剂。

[0597] 在一个实施方案中,EPEI具有重均分子量在100g/mol与2000g/mol之间、优选地在200g/mol与1500g/mol之间、更优选地在300g/mol与1000g/mol之间、甚至更优选地在400g/mol与800g/mol之间、最优选地在500g/mol与700g/mol之间、优选地约600g/mol的聚乙烯亚胺主链。EPEI内的乙氧基化链可为每个乙氧基化链200g/mol至2000g/mol重均分子量,优选地400g/mol至1500g/mol重均分子量,更优选地600g/mol至1000g/mol重均分子量,最优选地约880g/mol重均分子量。EPEI内的乙氧基化链具有每个乙氧基化链平均5至40个、优选地10至30个、更优选地15至25个、甚至更优选地18至22个、最优选地约20个乙氧基单元。EPEI的总重均分子量可为5000g/mol至20000g/mol,优选地7500g/mol至17500g/mol,更优选地

10000g/mol至15000g/mol,甚至更优选地12000g/mol至13000g/mol,最优选地约12700g/mol。优选的示例是乙氧基化至每NH 20个EO基团的聚乙烯亚胺核(平均分子量为约600g/mol)。这种类型的合适的EPEI包括购自BASF的Sokalan HP20、购自BASF的Lutensol FP620。可用的聚乙烯亚胺乙氧基化物的示例还包括通过使环氧乙烷与由Nippon Shokubai制造的Epomine SP-006反应制备的那些。

[0598] 在另一个实施方案中,EPEI包含平均分子量(Mw)在1800g/mol至5000g/mol范围内(在乙氧基化之前)的聚乙烯亚胺,并且聚氧乙烯侧链具有每个键合至聚乙烯亚胺主链的侧链平均25至40个乙氧基单元。这样的EPEI描述于WO2020/030760和WO2020/030469中。

[0599] 合适的改性聚胺分散剂包括两亲性烷氧基化聚亚烷基亚胺聚合物。这些聚合物具有平衡的亲水性和疏水性,使得它们从织物和表面去除油脂和体垢颗粒,并保持颗粒悬浮在洗涤液体中。合适的两亲性水溶性烷氧基化聚亚烷基亚胺聚合物描述于WO2009/061990和WO2006/108857中,其包含聚亚烷基亚胺,优选的聚乙烯亚胺核,以及连接到核的以下烷氧基化物基团

[0600] $*-[A^2-O]_m-[CH_2-CH_2-O]_n-[A^3-O]_p-R$

[0601] (V)

[0602] 其中

[0603] “*”在每种情况下表示与核的氮原子的键的一半。

[0604] 在每种情况下,A^2独立地选自1,2-亚丙基、1,2-亚丁基和1,2-亚异丁基;

[0605] A^3为1,2-亚丙基;

[0606] 在每种情况下,R独立地选自氢和C_1-C_4-烷基,优选地氢;

[0607] m的平均值在0至2的范围内,优选地为0;

[0608] n的平均值在5至50的范围内;并且

[0609] p的平均值在3至50的范围内;

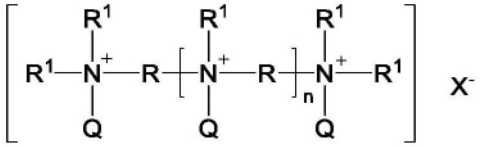
[0610] 聚合物包含在0至50、优选地0至20、并且更优选地0至10范围内的季铵化度。

[0611] 优选的烷氧基化聚亚烷基亚胺聚合物是改性的聚乙烯亚胺(MW=600),其中每个-NH具有24个乙氧基化基团,并且每个-NH具有16个丙氧基化基团。另一种优选的烷氧基化聚亚烷基亚胺聚合物是改性的聚乙烯亚胺(MW=600),其中每个-NH具有10个乙氧基化基团,并且每个-NH具有7个丙氧基化基团。

[0612] 这种类型的另一种合适的烷氧基化聚亚烷基亚胺聚合物包括购自BASF的Sokalan HP20 Booster。

[0613] 另一种合适的改性聚胺分散剂描述于WO2021061774中。

[0614] 合适的改性聚胺分散剂还包括两性离子聚胺。所述两性离子聚胺选自根据下式的两性离子聚胺:

[0615] 

[0616] R各自独立地为C_3-C_{20}直链或支链亚烷基;

[0617] R^1为具有下式的阴离子单元封端的聚亚烷氧基单元:$-(R^2O)_xR^3$,

[0618] 其中

[0619] R^2为C_2-C_4直链或支链亚烷基,优选地C_2(亚乙基);

[0620] R^3为氢、阴离子单元以及它们的混合物,其中并非所有R^3基团均为氢,优选地其中R^3阴离子单元选自-$(CH_2)_pCO_2M$;-$(CH_2)_qSO_3M$;-$(CH_2)_qOSO_3M$;-$(CH_2)_qCH(SO_3M)-CH_2SO_3M$;-$(CH_2)_qCH(OSO_3M)CH_2OSO3M$;-$(CH_2)_qCH(SO_3M)CH_2SO_3M$;-$(CH_2)_pPO_3M$;-$PO_3M$;-$SO_3M$以及它们的混合物;其中M为氢或水溶性阳离子,优选地选自钠、钾、铵以及它们的混合物,并且其量足以满足电荷平衡;

[0621] x为5至50,优选地10至40,甚至更优选地15至30,最优选地20至25;

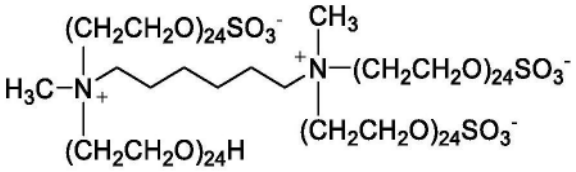
[0622] Q为选自由以下组成的组的季铵化单元:C_1-C_{30}直链或支链烷基、C_6-C_{30}环烷基、C_7-C_{30}取代或未取代的亚烷基芳基以及它们的混合物,优选地C_1-C_{30}直链或支链烷基,甚至更优选地C_1-C_{10}或甚至C_1-C_5直链或支链烷基,最优选地甲基;季铵化度优选地超过50%,更优选地超过70%,甚至更优选地超过90%,最优选地约100%;.

[0623] X^-是以足够的量存在以提供电中性的阴离子,优选地选自由以下组成的组的水溶性阴离子:氯离子、溴离子、碘离子、甲基硫酸根离子以及它们的混合物,更优选地氯离子;

[0624] n为0至8,优选地0至4,优选地0至2,最优选地0。

[0625] 合适的两性离子聚胺具有以下通式结构:双((C2H5O)(C2H4O)n)(CH3)-N+-CxH2x-N+-(CH3)-双((C2H5O)(C2H4O)n),其中n=20至30,并且x=3至8,或它们的硫酸化或磺酸化变体。

[0626] 特别优选的两性离子聚胺以商品名Lutensit Z96聚合物购自BASF(根据下式的两性离子六亚甲基二胺:100%季铵化并且约40%的聚乙氧基(EO_{24})基团被磺化)。

[0627] 

[0628] 另一种优选的两性离子聚胺是购自BASF的Sokalan HP96。

[0629] 另一种合适的两性离子聚胺是两性改性的低聚丙烯亚胺乙氧基化物,如WO2021239547中所述。

[0630] 聚酯去垢性聚合物。

[0631] 该组合物可以包含一种或多种去垢性聚合物(SRP)。

[0632] 聚酯SRP通常具有亲水性链段以使疏水性纤维(诸如聚酯和尼龙)的表面亲水化,并且具有疏水性链段以沉积在疏水性纤维上,并且保持与其粘附,直至洗涤和漂洗循环完成,从而用作亲水性链段的锚定剂。这可使得用去垢剂处理后出现的污渍更易于在稍后的洗涤程序中被清洁。还据信,促进污垢的释放有助于改善或保持织物的芯吸特性。

[0633] 聚酯SRP的结构可受到调控,以适用于不同的洗涤剂或洗涤剂添加剂产品。去垢性聚合物可以是直链、支链或星形的。去垢性聚合物还可包含多种带电荷的单元。通常,当SRP与含有阴离子表面活性剂的洗涤剂组合使用时,非离子SRP或阴离子SRP可为特别优选的,以避免SRP与阴离子表面活性剂之间潜在的负面相互作用。去垢性聚合物可包含封端部分,其在控制聚合物的分子量或改变聚合物的物理或表面吸附特性方面特别有效。

[0634] 优选的聚酯SRP去垢性聚合物包括对苯二甲酸酯衍生的聚酯聚合物,其包含结构单元(I)和/或(II):

[0635] (I)-[(OCHR1-CHR2)a-O-OC-Ar-CO-]d

[0636] (II)-[(OCHR^3-CHR^4)$_b$-O-OC-sAr-CO-]$_e$

[0637] 其中：

[0638] a、b为1至200；

[0639] d、e为1至50；

[0640] Ar独立地选自1,4-取代的亚苯基和1,3-取代的亚苯基

[0641] sAr为在位置5被-SO$_3$M取代的1,3-取代的亚苯基；其中M为选自Na、Li、K、Mg/2、Ca/2、Al/3、铵、单烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵的抗衡离子，其中烷基基团为C$_1$-C$_{18}$烷基或C$_2$-C$_{10}$羟烷基或它们的混合物；

[0642] R^1、R^2、R^3、R^{4}独立地选自H或C$_1$-C$_{18}$正烷基或异烷基；优选地选自H或C$_1$烷基。

[0643] 任选地，聚合物还包含一个或多个衍生自聚亚烷基二醇单烷基醚的末端基团(III)，优选地选自结构(III-a)

[0644] □-O-[C$_2$H$_4$-O]$_c$-[C$_3$H$_6$-O]$_d$-[C$_4$H$_8$-O]$_e$-R$_7$ (III-a)

[0645] 其中：

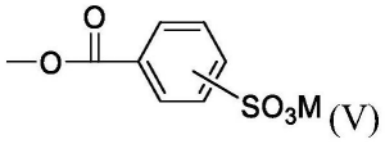
[0646] R$_7$为直链或支链的C$_{1-30}$烷基、C$_2$-C$_{30}$烯基，或具有5个至9个碳原子的环烷基基团，或C$_8$-C$_{30}$芳基基团，或C$_6$-C$_{30}$芳基烷基基团；优选C$_{1-4}$烷基，更优选甲基；并且

[0647] c、d和e为基于摩尔平均值独立地选自0至200的数，其中c+d+e的总和为2至500，

[0648] 其中末端基团(IV-a)的[C$_2$H$_4$-O]、[C$_3$H$_6$-O]和[C$_4$H$_8$-O]基团可以嵌段、交替、周期性和/或统计地排列，优选地嵌段和/或统计地排列，末端基团(IV-a)的[C$_2$H$_4$-O]、[C$_3$H$_6$-O]和[C$_4$H$_8$-O]基团中的任一者可连接到-R$_7$和/或-O。优选地，[C$_3$H$_6$-O]基团连接到-O，并且-O进一步连接到-OC-Ar-CO-或-OC-sAr-CO-。

[0649] 任选地，聚合物还包含一种或多种如EP3222647中所述的阴离子末端单元(IV)和/或(V)。其中M为选自Na$^+$、Li$^+$、K$^+$、1/2Mg^{2+}、1/2Ca^{2+}、1/3Al^{3+}、铵、单烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵的抗衡离子，其中烷基基团为C$_1$-C$_{18}$烷基或C$_2$-C$_{10}$羟烷基或它们的混合物。

[0650] -O-CH$_2$CH$_2$-SO$_3$M(IV)

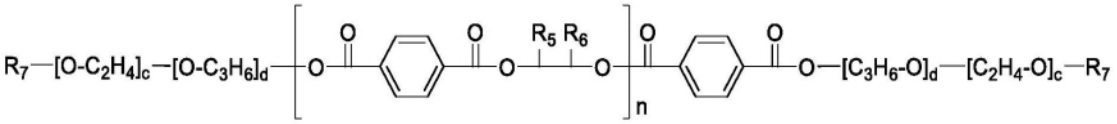
[0651] 

(V)

[0652] 任选地，该聚合物可以包含交联多官能结构单元，其具有至少三个能够进行酯化反应的官能团。官能团可以为例如酸-、醇-、酯-、酸酐-或环氧基团等。

[0653] 任选地，其他二元羧酸或多元羧酸或其盐或其(二)烷基酯可用于聚酯中，诸如萘-1,4-二羧酸、萘-2,6-二羧酸、四氢邻苯二甲酸、偏苯三酸、二苯氧基乙烷-4,4'-二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸、2,5-呋喃二羧酸、己二酸、癸二酸、癸烷-1,10-二羧酸、富马酸、琥珀酸、1,4-环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、戊二酸、壬二酸或其盐或其(二)烷基酯，优选地其(C$_1$-C$_4$)-(二)烷基酯，并且更优选地其(二)甲基酯或它们的混合物。

[0654] 一种类型的优选的聚酯SRP是不包含上述结构单元(II)的非离子聚酯SRP。特别优选的非离子对苯二甲酸酯衍生的去垢性聚合物具有根据下式的结构：

[0655] 

[0656] 其中：

[0657] R_5和R_6独立地选自H或CH_3。更优选地，R_5和R_6中的一者为H，并且另一者为CH_3。

[0658] c、d为基于摩尔平均值独立地选自0至200的数，其中c+d的总和为2至400，更优选地，d为0至50，c为1至200，更优选地，d为1至10，c为5至150，

[0659] R_7为C_1-C_4烷基，并且更优选地甲基，

[0660] n基于摩尔平均值为1至50。

[0661] 最优选的上述合适的对苯二甲酸酯衍生的非离子SRP的一个示例的R_5和R_6中的一者为H，并且另一者为CH_3；d为0；c为5-100，并且R_7为甲基，并且n为3-10。

[0662] 其他合适的对苯二甲酸酯衍生的聚酯SRP描述于专利WO2014019903、WO2014019658和WO2014019659中。这些SRP的封端基团选自

[0663] X-$(OC_2H_4)_n$-$(OC_3H_6)_m$-

[0664] 其中X为C_1-C_4烷基，并且优选地为甲基，-(OC_2H_4)基团和-(OC_3H_6)基团嵌段地排列，并且由-(OC_3H_6)基团组成的嵌段键合至COO基团，n基于摩尔平均值为40至50的数，m基于摩尔平均值为1至10并且优选地1至7的数。

[0665] 聚酯去垢性聚合物可以为可用的或转化为不同的形式，包括粉末、颗粒、液体、蜡状或预混物。在一些实施方案中，需要其它材料(例如，水、醇、其它溶剂、盐、表面活性剂等)以使聚酯去垢性聚合物转化为上述不同的形式，粉末、颗粒、液体、蜡状或预混物中活性去垢性聚合物的wt％在10％至100％的范围内，例如15％、20％、40％、60％、70％、80％、90％、95％、100％。有用的去垢性聚合物预混物示例描述于EP351759和WO2022100876中。当去垢性聚合物以液体或预混物形式存在时，该预混物可以为透明的或不透明的、白色的或微黄色的。不透明预混物可用于为最终产品或最终产品的一部分提供不透明的外观。

[0666] 聚酯可以是或可以不是可生物降解的，优选的去垢性聚合物是易于生物降解的。

[0667] 合适的去垢性聚合物的示例包括由Clariant供应的TexCare®系列，包括非离子去垢性聚合物Texcare®SRN 100、SRN 170、SRN 170C、SRN 170Terra、SRN 172、SRN 240、SRN 260、SRN 260life、SRN 260SG Terra、SRN UL50、SRN 300、SRN 325；以及阴离子去垢性聚合物TexCare®SRA 100、SRA 300、SRA300 F。合适的去垢性聚合物的示例还包括由Rhodia/Solvay供应的REPEL-O-TEX®系列聚合物，包括非离子去垢性聚合物REPEL-O-TEX®Crystal、Crystal PLUS、Crystal NAT、SRP6；以及阴离子去垢性聚合物REPEL-O-TEX®SF-2。商业去垢性聚合物的其它示例也包括由WeylChem供应的WeylClean®系列去垢性聚合物，包括非离子去垢性聚合物WeylClean®PLN1、PLN2；以及阴离子去垢性聚合物WeylClean®PSA1。商业去垢性聚合物的其它示例为Marloquest®聚合物，诸如由Sasol供应的Marloquest®SL、HSCB、L235M B和G82。另外的合适的商业去垢性聚合物包括Sorez 100(得自ISP或Ashland)。

[0668] 基于多糖的聚合物。

[0669] 各种多糖已被证明是制造用于织物和家庭护理产品的聚合物的有用起始材料，包括纤维素、淀粉、瓜尔胶、葡聚糖、聚葡萄糖、甲壳质、凝胶多糖、木糖、菊粉、普鲁兰、刺槐豆胶、肉桂胶、罗望子胶(木葡聚糖)、黄原胶、直链淀粉、支链淀粉、硬葡聚糖以及它们的混合

物。

[0670] 最常见类型的改性多糖是改性纤维素。

[0671] 改性纤维素聚合物包括用含有负电荷的官能团改性的阴离子改性纤维素聚合物。合适的阴离子改性纤维素聚合物包括羧烷基纤维素,诸如羧甲基纤维素。在一个优选的实施方案中,羧甲基纤维素具有约0.5至约0.9的羧甲基取代度和约80,000Da至约300,000Da的分子量。合适的羧甲基纤维素描述于WO2011/031599和WO2009/154933中。合适的羧甲基纤维素包括由CP Kelco或Nouryon出售的Finnfix®系列,其包括Finnfix®GDA;疏水改性的羧甲基纤维素,例如以商品名Finnfix®SH1出售的羧甲基纤维素的烷基烯酮二聚体衍生物或以商品名Finnfix®V出售的块状羧甲基纤维素。其他合适的阴离子改性纤维素聚合物包括WO2006117056中描述的磺烷基基团,WO2014124872中描述的磺乙基纤维素。

[0672] 改性纤维素聚合物还包括已被不含任何电荷的官能团改性的非离子改性纤维素聚合物。合适的非离子改性纤维素聚合物包括烷基纤维素、羟烷基纤维素、羟烷基烷基纤维素、烷基烷氧基烷基纤维素。合适的非离子改性纤维素聚合物还包括WO2015/044061中描述的非离子纤维素氨基甲酸酯;US20180346846中描述的非离子6-脱氧-6-氨基-纤维素衍生物。烷基纤维素的示例包括甲基纤维素(MC)、乙基纤维素(EC)等。合适的乙基纤维素由Dow Chemicals、DuPont或IFF以商品名Ethocel™出售。羟烷基纤维素的示例包括羟乙基纤维素(HEC)和羟丙基纤维素(HPC)。合适的HEC由Ashland以商品名Natrosol™羟乙基纤维素出售,诸如具有不同等级的Natrosol™250,其具有2.5的总摩尔取代度(MS)。合适的HEC也由Dow Chemicals以商品名CELLOSIZE™羟乙基纤维素出售。合适的HPC由Ashland以商品名Klucel™出售。羟烷基烷基纤维素的示例包括羟丙基甲基纤维素(HPMC),合适的HPMC以不同等级由Dow Chemicals、DuPont或IFF以商品名Methocel™出售,以及由Ashland以商品名Benecel™出售。

[0673] 改性纤维素聚合物还包括已通过含有阳离子电荷的官能团改性的阳离子改性纤维素聚合物。合适的阳离子改性纤维素包括季铵化羟乙基纤维素(聚季铵盐-10),其以商品名Ucare购自Dow Chemical,诸如Ucare LR400、Ucare LR30M、Ucare JR125、Ucare JR400等。合适的阳离子改性纤维素聚合物还包括具有三甲基铵和二甲基十二烷基铵阳离子取代的季铵化羟乙基纤维素(HEC)聚合物(聚季铵盐-67),其以商品名SoftCAT购自Dow Chemical,诸如SoftCAT SK、SoftCAT SK-MH、SoftCAT SX、SoftCAT SL。其他合适的阳离子改性纤维素包括由Dow Chemical以商品名SupraCare™出售的那些,诸如SupraCare™150、SupraCare™133、SupraCare™212。

[0674] 合适的阳离子改性纤维素聚合物还包括用阳离子基团和/或疏水基团改性并且在WO2019111948、WO2019111949、WO2019111946和WO2019111947中描述为去垢性聚合物的那些;合适的聚合物还公开于WO2022060754、WO2021242942和WO2020/091988中。

[0675] 另一种常见类型的改性多糖是改性瓜尔胶。类似于改性纤维素,改性瓜尔胶可以是非离子改性的和阴离子改性的。合适的非离子改性瓜尔胶包括羟丙基瓜尔胶,诸如购自Ashland的N-Hance™HP40和HP40S瓜尔胶。改性瓜尔胶的合适示例还包括阴离子和非离子改性的羧甲基羟丙基瓜尔胶(CMHPG),诸如购自Ashland的Galactasol™。其他非离子和/或阴离子改性瓜尔胶包括例如Jaguar®HP 105(羟丙基瓜尔胶)、Jaguar®SOFT和HP-120COS(羧

甲基羟丙基瓜尔胶)。

[0676] 合适的改性多糖聚合物还包括改性淀粉。改性淀粉的示例包括如WO2015144438中所述的淀粉的羧酸酯、如EP0703243中所述的淀粉与例如C_6-C_{24}烷(烯)基琥珀酸酐的酯化产物;如US 6063914所述的淀粉马来酸酯(淀粉与马来酸酐反应)。改性淀粉的示例还包括但不限于乙酰化淀粉、乙酰化己二酸二淀粉、磷酸二淀粉、羟丙基淀粉、羟丙基磷酸二淀粉、磷酸化磷酸二淀粉、乙酰化磷酸二淀粉、辛烯基琥珀酸淀粉钠。

[0677] 合适的改性多糖聚合物还包括基于其他多糖的聚合物,诸如WO2021194808中所述的阳离子葡聚糖聚合物,该阳离子葡聚糖聚合物可以商标名CDC、CDC-L、CDC-H从Meito Sangyo商购获得。

[0678] 合适的改性多糖聚合物还包括基于聚葡萄糖的聚合物。合适的改性聚葡萄糖基于α1,3-聚葡萄糖和/或1,6-聚葡萄糖。在一个实施方案中,改性聚葡聚糖可以是阳离子改性的,诸如WO2021225837中描述的阳离子改性的α1,3-聚葡萄糖;诸如WO2021257793、WO2021257932和WO2021/257786中描述的阳离子改性的α1,6-聚葡萄糖。在另一个实施方案中,改性聚葡萄糖可以是疏水和/或亲水改性的,诸如WO2018112187、WO2019246228、WO2019246171、WO2021252558、WO2021252560、WO2021252561、EP3922704、WO2021252569、WO2021252562、WO2021252559、WO2021252575、WO2021252563中描述的那些。除了疏水和/或亲水改性的聚葡萄糖之外,在WO2021252562、WO2021252559、WO2021252575、WO2021252563中描述的聚葡萄糖酯由于它们的性能和生物降解性特征是特别优选的。

[0679] 其他合适的多糖聚合物还包括基于菊粉的那些。改性菊粉的示例包括羧甲基基团改性菊粉(CMI),合适的CMI是由Cosun Beet Company出售的Carboxyline系列,包括Carboxyline 25-40D、Carboxyline 25D粉末、Carboxyline 20LSD粉末、Carboxyline 25、Carboxyline 25-30UP。改性菊粉的示例还包括阳离子改性菊粉,合适的阳离子改性菊粉如US20190274943、US20180119055中所述,合适的阳离子改性菊粉为由Cosun Beet Company出售的Quatin系列,包括Quatin 350、Quatin 380和Quatin 1280,其特征在于不同的取代度(DS)、阳离子密度(meq/g)和分子量(g/mol)。

[0680] 合适的改性多糖聚合物还包括基于其他多糖的聚合物,诸如木糖氨基甲酸酯,如US20210115358中所述;羧基或磺基烷基化支链淀粉,如WO2019243072中所述;羧基或磺基烷基化的壳聚糖,如WO2019/243108和WO2021156093中所述。

[0681] 聚羧酸酯聚合物。

[0682] 该组合物还可以包括一种或多种聚羧酸酯聚合物,其包括至少一种含羧基基团的单体。含羧基基团的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸、亚甲基丙二酸、以及它们的盐和它们的酸酐。

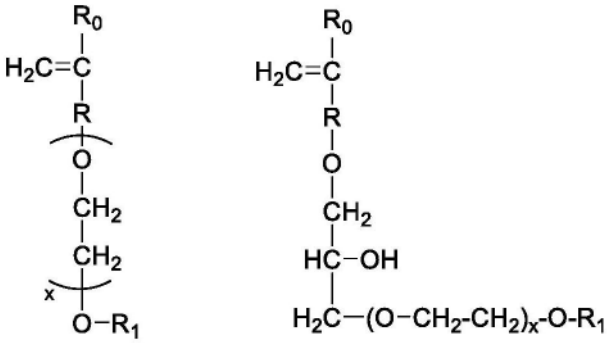
[0683] 合适的聚羧酸酯聚合物包括聚丙烯酸酯均聚物,其具有4,000Da至9,000Da或6,000Da至9,000Da的分子量。其他合适的羧酸酯聚合物包括分子量为50,000Da至120,000Da或60,000Da至80,000Da的丙烯酸(和/或甲基丙烯酸)和马来酸的共聚物。聚丙烯酸酯均聚物以及丙烯酸(和/或甲基丙烯酸)和马来酸的共聚物以Acusol 445和445N、Acusol 531、Acusol 463、Acusol448、Acusol 460、Acusol 465、Acusol 497、Acusol 490从Dow Chemicals商购获得,以及以Sokalan CP 5、Sokalan CP 7、Sokalan CP 45和Sokalan CP 12S从BASF商购获得。合适的聚羧酸酯聚合物还包括聚衣康酸酯均聚物,诸如由Itaconix出

售的Itaconix®DSP 2K™和购自Nouryon的Amaze SP。

[0684] 合适的聚羧酸酯聚合物还包括包含含羧基单体和一种或多种含磺酸根或磺酸基单体的共聚物。含磺酸根或磺酸基团的单体选自2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸(AMPS)、2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸、3-甲基丙烯酰氨基-2-羟基-丙磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、3-磺基丙基丙烯酸酯、3-磺基丙基甲基丙烯酸酯、磺基甲基丙烯酰胺、磺基甲基甲基丙烯酰胺以及它们的水溶性盐。在一个实施方案中,合适的聚合物包括马来酸、丙烯酸和3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸,此类聚合物如US8450261和US8389458中所述。在另一个实施方案中,合适的聚合物包括丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基-丙磺酸酯,诸如由Dow Chemicals以商品名Acusol588出售的那些、由BASF以商品名Sokalan CP50出售的那些、由Nouryon以商品名Aquatreat AR-545、Versaflex 310和Versaflex 310-37出售的那些。在另一个实施方案中,合适的聚合物还包括聚(衣康酸-共-AMPS)钠盐,诸如购自Itaconix的Itaconix®TSI™322和Itaconix®CHT™122。

[0685] 合适的聚合物还包括包含除含磺酸根或磺酸基的单体和含羧基的单体之外的其他结构单元的那些。合适的聚合物示例描述于WO2010024468和WO2014/032267中,本文中的附加单体为由下式(1)和(2)表示的含醚键单体:

[0686]



(1) (2)

[0687] 其中在式(1)中

[0688] R_0表示氢原子或CH_3基团,

[0689] R表示CH_2基团、CH_2CH_2基团或单键,

[0690] x表示数0-50,优选地0-20,更优选地0-5(条件是当R为单键时,x表示数1-5),并且

[0691] R_1为氢原子或C_1至C_{20}有机基团

[0692] 其中在式(2)中,

[0693] R_0表示氢原子或CH_3基团,

[0694] R表示CH_2基团、CH_2CH_2基团或单键,

[0695] x表示数0-5,并且

[0696] R_1为氢原子或C_1至C_{20}有机基团。

[0697] 该类型的特别优选的聚合物包含衍生自1重量%至49重量%的1-(烯丙氧基)-3-丁氧基丙-2-醇、50重量%至98重量%丙烯酸或甲基丙烯酸和1重量%至49重量%3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸的结构单元,并且具有约20,000至约60,000的重均分子量。该类型的特别优选的聚合物包含衍生自1重量%至10重量%1-(烯丙氧基)-3-丁氧基丙-2-醇、70重

量％至89重量％丙烯酸或甲基丙烯酸和10重量％至20重量％3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸的结构单元,并且具有约30,000至约60,000的重均分子量。在本文中,当R_0为H,R为CH_2,x为0并且R_1为正丁基(C_4-烷基)时,1-(烯丙氧基)-3-丁氧基丙-2-醇是如式(2)所表示的优选单体。

[0698] 合适的聚羧酸酯聚合物还包括包含含羧基单体和其他合适单体的共聚物。此处其他合适的单体选自含羧基单体的酯和/或酰胺,诸如丙烯酸的C_1-C_{20}烷基酯;亚烷基;乙烯基醚,诸如甲基乙烯基醚、苯乙烯以及它们的任何混合物。这种类型的一个特别优选的聚合物家族由Ashland以商品名Gantrez出售,其包括Gantrez An(甲基乙烯基醚和马来酸酐的交替共聚物)、Gantrez S(甲基乙烯基醚和马来酸的交替共聚物)、Gantrez ES(甲基乙烯基醚和马来酸酯的交替共聚物)、Gantrez MS(甲基乙烯基醚和马来酸盐的交替共聚物)。

[0699] 合适的聚羧酸酯聚合物还包括聚环氧琥珀酸聚合物(PESA)。最优选的聚环氧琥珀酸聚合物可以使用CAS号:51274-37-4或109578-44-1鉴定。合适的聚环氧琥珀酸聚合物可商购自各种供应商,诸如Aquapharm Chemicals Pvt.Ltd(商业名称:Maxinol 600);Shandong Taihe Water Treatment Technologies Co.,Ltd(商业名称:PESA)和Sirius International(商业名称:Briteframe PESA)。

[0700] 合适的聚羧酸酯聚合物还包括包含具有至少一个天冬氨酸基团或其盐的单体的聚合物,该聚合物包含至少25摩尔％、40摩尔％或50摩尔％的所述单体。优选示例是分子量为2000g/mol至3000g/mol的聚(天冬氨酸)钠盐,其以商品名Baypure®DS100购自Lanxess。

[0701] 其他聚合物。

[0702] 组合物可包含环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷的嵌段聚合物。此类嵌段聚合物的示例包括环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷(EO/PO/EO)三嵌段共聚物,其中共聚物包含第一EO嵌段、第二EO嵌段和PO嵌段,其中第一EO嵌段和第二EO嵌段连接到PO嵌段。环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷的嵌段也可按其他方式排列,诸如(EO/PO)二嵌段共聚物、(PO/EO/PO)三嵌段共聚物。嵌段聚合物还可含有附加的环氧丁烷(BO)嵌段。合适的嵌段聚合物是例如来自BASF的Pluronic PE系列,包括Pluronic PE3100、PE4300、PE6100、PE6200、PE6400、PE6800、PE8100、PE9200、PE9400、PE10100、PE10500、PE10400。合适的嵌段聚合物也可以Tergitol L系列购自Dow Chemicals,诸如Tergitol L-61、L-62、L-64、L-81、L-101。由于疏水和亲水性质,这种嵌段聚合物有时在文献中也被认为是非离子表面活性剂。

[0703] 该组合物可包含染料转移抑制试剂(也称为染料转移抑制剂或染料固定剂),其包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮聚合物(PVP)、聚(乙烯基吡啶-N-氧化物)聚合物(PVNO)、聚(乙烯基咪唑)、聚胺N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑或它们的混合物。染料转移抑制试剂可以选自由以下物质的反应产物组成的组:i)聚胺与氨腈和有机和/或无机酸,ii)氨腈与醛和铵盐,iii)氨腈与醛和胺,或iv)胺与表氯醇。

[0704] 组合物可包括一种或多种其他聚合物分散剂。示例是聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)。

[0705] 合适的聚合物还可以包含可由可再生原材料获得的单体。此类单体描述于US20200277548、US20200277549、WO2019096590中。

[0706] 附加胺:

[0707] 附加的胺可在本文所述的组合物中用于增加油脂和颗粒从染污的材料中的去除。

本文所述的组合物可包含按组合物的重量计约0.1％至约10％，在一些示例中约0.1％至约4％，并且在其它示例中约0.1％至约2％的附加的胺。附加的胺的非限制性示例可包括但不限于聚胺、低聚胺、三胺、二胺、五胺、四胺、或它们的组合。合适的附加的胺的具体示例包括四亚乙基戊胺、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺或它们的混合物。

[0708] 漂白剂。

[0709] 组合物可优选包含一种或多种漂白剂。漂白催化剂之外的合适的漂白剂包括光漂白剂、漂白活化剂、过氧化氢、过氧化氢源、预形成过酸以及它们的混合物。一般来讲，当使用漂白剂时，本发明的组合物可包含按主题组合物的重量计约0.1％至约50％，或甚至约0.1％至约25％的漂白剂或漂白剂的混合物。合适漂白剂的示例包括：

[0710] (1)光漂白剂：例如磺化酞菁锌、磺化酞菁铝、氧杂蒽染料、噻吨酮以及它们的混合物；

[0711] (2)预成型过酸：合适的预成型过酸包括但不限于选自以下的化合物：预成型过氧酸或其盐，通常为过羧酸及其盐、过碳酸及其盐、过亚胺酸及其盐、过一硫酸及其盐(例如Oxone®)、以及它们的混合物。

[0712] 尤其优选的过氧酸为苯二甲酰亚氨基过氧链烷酸，具体地讲ε-苯二甲酰亚氨基过氧己酸(PAP)。过氧酸或其盐优选地具有30℃至60℃范围内的熔点。

[0713] (3)过氧化氢源：例如，无机过氧化氢合物盐，其包括碱金属盐诸如过硼酸钠盐(通常为一水合物或四水合物)、过碳酸钠盐、过硫酸钠盐、过磷酸钠盐、过硅酸钠盐以及它们的混合物。当使用无机过氧化氢合物盐时，无机过氧化氢合物盐通常以总的织物和家居护理产品的0.05重量％至40重量％或1重量％至30重量％的量存在，并且通常以可被包覆的结晶固体形式被掺入到此类织物和家居护理产品中。合适的涂层包括：无机盐诸如碱金属硅酸盐、碳酸盐或硼酸盐或它们的混合物，或有机材料诸如水溶性或水分散性聚合物、蜡、油或脂肪皂；以及

[0714] (4)具有R-(C＝O)-L的漂白活化剂，其中R是任选地支链的烷基基团，当漂白活化剂为疏水性的时，烷基基团具有6至14个碳原子，或8至12个碳原子，并且当漂白活化剂为亲水性的时，烷基基团具有小于6个碳原子或甚至小于4个碳原子；并且L为离去基团。适宜的离去基团的示例为苯甲酸及其衍生物，尤其是苯磺酸盐。合适的漂白活性剂包括十二烷酰基羟基苯磺酸盐、癸酰基羟基苯磺酸盐、癸酰基羟苯甲酸或其盐、3,5,5-三甲基己酰基羟基苯磺酸盐、四乙酰基乙二胺(TAED)和壬酰羟苯磺酸盐(NOBS)。

[0715] (5)漂白催化剂。本发明的组合物还可包含一种或多种漂白催化剂，该漂白催化剂能够接纳来自过氧酸和/或其盐的氧原子，并且将氧原子传递至可氧化基质。适宜的漂白催化剂包括但不限于：亚胺阳离子和聚离子；亚胺鎓两性离子；改性的胺；改性的氧化胺；N-磺酰基亚胺；N-膦酰基亚胺；N-酰基亚胺；噻二唑二氧化物；全氟亚胺；环状糖酮和α-氨基酮、以及它们的混合物。一种特别优选的催化剂是酰基腙类，例如4-(2-(2-((2-羟基苯甲基)亚甲基)-肼基)-2-氧代乙基)-4-甲基氯化物。

[0716] (6)组合物可优选地包含催化金属配合物。一种优选类型的含金属的漂白催化剂是催化剂体系，该催化剂体系包含限定的漂白催化活性的过渡金属阳离子，诸如铜、铁、钛、钌、钨、钼或锰阳离子。

[0717] 如果需要，本文的组合物可借助于锰化合物来催化。这些化合物和用量是本领域

熟知的,并且包括例如公开于U.S.5,576,282中的锰基催化剂。在一些实施方案中,组合物中不存在附加的氧化剂源,来自空气的分子氧提供氧化源。

[0718] 可用于本文的钴漂白催化剂是已知的,并且描述于例如U.S.5,597,936;U.S.5,595,967。

[0719] 荧光增白剂:

[0720] 适用于本公开的商购荧光增白剂可分成亚类,其包括但不限于均二苯乙烯、吡唑啉、香豆素、苯并噁唑、羧酸、次甲基花青、5,5-二氧化硫茚、唑、5-和6-元环杂环的衍生物以及其他多种试剂。

[0721] 荧光增白剂可选自由以下项组成的组:4,4'-双{[4-苯氨基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠(增白剂15,可以商品名Tinopal AMS-GX(BASF)商购获得)、4,4'-双{[4-苯氨基-6-(N-2-双-羟乙基)-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠(以商品名Tinopal UNPA-GX商购自BASF)、4,4'-双{[4-苯氨基-6-(N-2-羟乙基-N-甲氨基)-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠(以商品名Tinopal 5BM-GX商购自巴斯夫公司(BASF))。更优选地,荧光增白剂是4,4'-双{[4-苯胺基-6-吗啉基-均-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠或2,2'-([1,1'-联苯基]-4,4'-二基二-2,1-乙烯二基)双苯磺酸二钠盐。增白剂可以颗粒形式或作为与适宜溶剂的预混物添加,例如非离子表面活性剂、丙二醇。

[0722] 织物调色剂:组合物可包括织物调色剂(有时被称为上色剂、上蓝剂或美白剂)。调色剂通常向织物提供蓝色或紫色色调。调色剂能够单独使用或组合使用,以产生特定的调色色调和/或对不同的织物类型调色。这可例如通过将红色和蓝绿色染料混合以产生蓝色或紫色色调来提供。调色剂可选自任何已知化学类别的染料,包括但不限于吖啶、蒽醌(包括多环醌类)、吖嗪、偶氮(例如,单偶氮、双偶氮、三偶氮、四偶氮、多偶氮)、包括预金属化的偶氮、苯并二呋喃和苯并二呋喃酮、类胡萝卜素、香豆素、花菁、二氮杂半花菁、二苯甲烷、甲复、半花菁、靛蓝类、甲烷、萘酰亚胺、萘醌、硝基和亚硝基、噁嗪、酞菁、吡唑类、二苯乙烯、苯乙烯基、三芳基甲烷、三苯甲烷、呫吨类以及它们的混合物。

[0723] 螯合剂。

[0724] 优选地,组合物包含螯合剂和/或晶体生长抑制剂。合适的分子包括铜、铁和/或锰螯合剂、以及它们的混合物。合适的分子包括异羟肟酸、氨基羧酸酯、氨基膦酸酯、琥珀酸酯、它们的盐、以及它们的混合物。用于本文的合适螯合剂的非限制性示例包括乙二胺四乙酸盐、N-(羟乙基)-乙-二胺-三乙酸盐、次氮基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基-四胺-六乙酸盐、二亚乙基三胺-五乙酸盐、乙醇二甘氨酸、乙二胺四(亚甲基膦酸盐)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)、乙二胺二琥珀酸盐(EDDS)、羟基乙烷二亚甲基膦酸(HEDP)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、N,N-二羧甲基谷氨酸(GLDA)及其盐、以及它们的混合物。用于本发明的螯合剂的其它非限制性示例存在于美国专利7445644、7585376和2009/0176684A1中。其他适用于本文的螯合剂是商购获得的DEQUEST系列,以及来自Monsanto、DuPont和Nalco,Inc的螯合剂。其他适宜的螯合剂包括吡啶基N氧化物类型。

[0725] 包封物:

[0726] 组合物可包含包封物。在一些方面,包封物包含核、具有内表面和外表面的壳,其中壳包封核。

[0727] 在某些方面,包封物包含核和壳,其中核包含选自以下的材料:香料;增白剂;染料;驱虫剂;硅氧烷;蜡;风味剂;维生素;织物软化剂;皮肤护理剂,例如链烷;酶;抗菌剂;漂白剂;感觉剂;或它们的混合物;并且其中壳包含选自以下的材料:聚乙烯;聚酰胺;聚乙烯醇,任选地包含其他共聚单体;聚苯乙烯;聚异戊二烯;聚碳酸酯;聚酯;聚丙烯酸酯;聚烯烃;多糖,例如藻酸盐和/或脱乙酰壳多糖;明胶;紫胶;环氧树脂;乙烯基聚合物;水不溶性无机物;硅氧烷;氨基塑料,或它们的混合物。在一些方面,在壳包含氨基塑料的情况下,氨基塑料包含聚脲、聚氨酯和/或聚脲氨酯。聚脲可包括聚甲醛脲和/或三聚氰胺甲醛。

[0728] 香料。

[0729] 优选的本发明的组合物包含香料。通常,组合物包含香料,该香料包含一种或多种香料原料,其选自WO08/87497中所述那些。然而,可使用可用于衣物洗涤护理组合物中的任何香料。将香料掺入到本发明组合物中的优选方法是经由包封的香料颗粒,该颗粒包含水溶性羟基化合物或三聚氰胺-甲醛或改性的聚乙烯醇。

[0730] 恶臭减少材料。

[0731] 本公开的清洁组合物可包含恶臭减少材料。此类材料能够减少或甚至消除一种或多种恶臭的感知。这些材料的特征在于计算的恶臭减少值("MORV"),其根据WO2016/049389中所示的测试方法计算。

[0732] 如本文所用,"MORV"是所讨论材料的经计算的恶臭减少值。材料的MORV表示此类材料减少或甚至消除一种或多种恶臭感知的能力。

[0733] 本公开的清洁组合物可包含按组合物的重量计总和为约0.00025%至约0.5%,优选地约0.0025%至约0.1%,更优选地约0.005%至约0.075%,最优选地约0.01%至约0.05%的一种或多种恶臭减少材料。清洁组合物可包含约1至约20种恶臭减少材料,更优选地1至约15种恶臭减少材料,最优选地1至约10种恶臭减少材料。

[0734] 恶臭减少材料中的一种、一些或每种可具有至少0.5,优选地0.5至10,更优选地1至10,最优选地1至5的MORV。恶臭减少材料中的一种、一些或每种可具有通用MORV,定义为如本文所述测试的恶臭的所有MORV值>0.5。恶臭减少材料的总和可具有小于3,更优选地小于约2.5,甚至更优选地小于约2,并且还更优选地小于约1,并且最优选地约0的阻断指数。恶臭减少材料的总和可具有约3至约0.001的阻断指数平均值。

[0735] 在本公开的清洁组合物中,恶臭减少材料可具有小于3,优选地小于2,更优选地小于1,并且最优选地约0的芳香保真指数,和/或3至约0.001芳香保真指数的芳香保真指数平均值。随着芳香保真指数降低,一种或多种恶臭减少材料提供越来越少的气味影响,同时持续抵制恶臭。

[0736] 本公开的清洁组合物可包含香料。恶臭减少组合物份数与香料份数的重量比可为约1:20,000至约3000:1,优选约1:10,000至约1,000:1,更优选约5,000:1至约500:1,并且最优选约1:15至约1:1。随着恶臭减少组合物与香料份数的比率缩小,一种或多种恶臭减少材料提供越来越少的气味影响,同时持续抵制恶臭。

[0737] 调理剂。

[0738] 合适的调节剂包括高熔点脂肪化合物。可用于本文的高熔点脂肪族化合物具有25℃或更高的熔点,并且选自脂肪醇、脂肪酸、脂肪醇衍生物、脂肪酸衍生物、以及它们的混合物。合适的调理剂还包括非离子聚合物和调节油,诸如烃油、聚烯烃和脂肪酯。

[0739] 合适的调理剂包括通常表征为硅酮(例如,硅酮油、聚油、硅酮树胶、高折射硅酮和硅酮树脂)、有机调节油(例如烃油、聚烯烃和脂肪酯)、或它们的组合的那些调理剂,或在本文的水性表面活性剂基质中以其他方式形成液体分散颗粒的那些调理剂。本发明的组合物还可包含约0.05%至约3%的至少一种作为调理剂的有机调理油,该调理油可单独使用,或与其他调理剂(诸如上文所述的硅氧烷)组合使用。适用的调理油包括烃油、聚烯烃和脂肪酸酯。

[0740] 益生菌。

[0741] 组合物可包含益生菌,诸如描述于WO2009/043709中的那些。

[0742] 有机酸。

[0743] 洗涤剂包含一种或多种选自由以下项组成的组的有机酸:乙酸、己二酸、天冬氨酸、羧甲基氧基丙二酸、羧甲基氧基琥珀酸、柠檬酸、甲酸、戊二酸、羟乙基亚氨基二乙酸、亚氨基二乙酸、乳酸、马来酸、苹果酸、丙二酸、氧基二乙酸、氧基二琥珀酸、琥珀酸、氨基磺酸、酒石酸、酒石酸-二琥珀酸、酒石酸-一琥珀酸或它们的混合物。优选地,洗涤剂组合物可包含选自由以下项组成的组的有机酸:乙酸、乳酸和柠檬酸。

[0744] 抗氧化剂。

[0745] 组合物可任选地包含抗氧化剂,其以约0.001重量%至约2重量%存在于该组合物中。优选地,抗氧化剂以0.01重量%至0.08重量%范围内的浓度存在。可使用抗氧化剂的混合物。

[0746] 卫生剂:

[0747] 本发明的组合物还可包含组分以递送卫生和/或恶臭有益效果,诸如蓖麻油酸锌、百里酚、季铵盐(诸如Bardac®)、聚乙烯亚胺(诸如得自巴斯夫公司(BASF)的Lupasol®)及其锌配合物、银和银化合物(尤其是设计用于缓慢释放Ag+或纳米银分散体的那些)中的一种或多种。

[0748] 本发明的清洁组合物也可包含抗微生物剂。优选地,抗微生物剂选自4-4'-二氯-2-羟基二苯醚(“禾草灵”)、2,4,4'--三氯-2'-羟基二苯醚(“三氯生”)、以及它们的组合。最优选地,抗微生物剂为4-4'-二氯-2-羟基二苯醚,可从BASF以商品名Tinosan®HP100商购获得。

[0749] 珠光剂:

[0750] 珠光剂的非限制性示例包括:云母;二氧化钛涂层云母;氯氧化铋;鱼鳞;烷撑二醇的单或二酯。珠光剂可以是乙二醇二硬脂酸酯(EGDS)。

[0751] 遮光剂:

[0752] 在一个实施方案中,组合物还可包括遮光剂。如本文所用,术语“遮光剂”是添加到材料中以便确保体系不透明的物质。在一个优选的实施方案中,遮光剂为Acusol,其可购自Dow Chemicals。Acusol遮光剂以特定固体%含量以液体形式提供。如所提供的,Acusol遮光剂的pH在2.0至5.0的范围内,并且粒度在0.17至0.45μm的范围内。在一个优选的实施方案中,可使用Acusol OP303B和301。

[0753] 在另一个实施方案中,遮光剂可以是无机遮光剂。优选地,无机遮光剂可以为TiO_2、ZnO、滑石、$CaCO_3$、以及它们的组合。复合遮光剂-微球材料易于以预选的比重形成,使得材料分离的趋势很小。

[0754] 溶剂。

[0755] 本发明组合物中的溶剂体系可为只包含水或不具有或优选具有水的有机溶剂混合物的溶剂体系。组合物可任选包含有机溶剂。合适的有机溶剂包括C_4-C_{14}醚和二醚、二醇类、烷氧基化二醇类、C_6-C_{16}二醇醚、烷氧基化芳醇、芳醇、脂族支链醇、烷氧基化脂族支链醇、烷氧基化直链C_1-C_5醇、直链C_1-C_5醇、胺、C_8-C_{14}烷基和环烷基烃和卤代烃、以及它们的混合物。优选的有机溶剂包括1,2-丙二醇、2,3-丁二醇、乙醇、甘油、乙氧基化甘油、二丙二醇、甲基丙烷二醇以及它们的混合物2乙基己醇、3,5,5,三甲基-1己醇和2丙基庚醇。溶剂可以是甘油的聚乙烯醚或甘油的聚丙二醇醚。还可使用其它低级醇、C_1-C_4链烷醇胺诸如单乙醇胺和三乙醇胺。例如来自本发明的无水固体实施方案的溶剂体系可以不存在,但更通常以有机溶剂的液体洗涤剂组合物的约0.1重量%至约98%,优选地至少约1%至约50%,更通常地约5重量%至约25重量%,或者约1%至约10重量%范围内的水平存在。这些有机溶剂可与水结合使用,或它们可在不用水的情况下使用

[0756] 水溶助长剂。

[0757] 组合物可任选包含有效量的水溶助长剂,即约0%至15%,或约1%至10%,或约3%至约6%,使得组合物在水中相容。适用于本文的水溶助长剂包括阴离子型水溶助长剂,尤其是二甲苯磺酸钠、二甲苯磺酸钾和二甲苯磺酸铵,甲苯磺酸钠、甲苯磺酸钾和甲苯磺酸铵,异丙基苯磺酸钠、异丙基苯磺酸钾和异丙基苯磺酸铵,以及它们的混合物,如美国专利3,915,903中所公开的。

[0758] 抑泡剂。

[0759] 用于减少或抑制泡沫形成的化合物可掺入水溶性单位剂量制品中。泡沫抑制可能在所谓"高浓度清洁过程"中和在前加载式洗衣机中尤其重要。抑泡剂的示例包括单羧脂肪酸及其可溶性盐、高分子量烃诸如石蜡、脂肪酸酯(例如脂肪酸甘油三酯)、一元醇的脂肪酸酯、脂族C_{18}-C_{40}酮(例如硬脂酮)、N-烷基化氨基三嗪、优选地具有低于约100℃的熔点的含蜡烃、硅酮抑泡剂和仲醇。优选的脂肪酸共混物可以是富含2-烷基脂肪酸,优选地2-甲基辛酸的混合物或脂肪酸混合物

[0760] 其他合适的消泡剂是由苯基丙基甲基取代的聚硅氧烷衍生的那些。

[0761] 洗涤剂组合物可包含抑泡剂和为改性二氧化硅的主要填料,抑泡剂选自具有芳基或烷基芳基取代基的有机改性的硅氧烷聚合物与硅氧烷树脂的组合。洗涤剂组合物可包含按组合物的重量计约0.001%至约4.0%的此类抑泡剂。

[0762] 该洗涤剂组合物包含抑泡剂,该抑泡剂选自:a)约80%至约92%乙基甲基(2-苯基丙基)甲基硅氧烷;在硬脂酸辛酯中的约5%至约14%的MQ树脂;和约3%至约7%的改性二氧化硅的混合物;b)约78%至约92%的乙基甲基(2-苯基丙基)甲基硅氧烷;在硬脂酸辛酯中的约3%至约10%的MQ树脂;约4%至约12%的改性二氧化硅的混合物;或c)它们的混合物,其中百分比是抗泡沫的重量。

[0763] 液体衣物洗涤剂组合物。

[0764] 织物和家庭护理产品可以是衣物洗涤剂组合物,诸如液体衣物洗涤剂组合物。合适的液体衣物洗涤剂组合物可以包含非皂表面活性剂,其中该非皂表面活性剂包括阴离子非皂表面活性剂和非离子表面活性剂。衣物洗涤剂组合物可包含按衣物洗涤剂组合物的重量计10%至60%或20%至55%的非皂表面活性剂。非皂阴离子表面活性剂比非离子表面活

性剂为1:1至20:1、1.5:1至17.5:1、2:1至15:1、或2.5:1至13:1。合适的非皂阴离子表面活性剂包括直链烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐或它们的混合物。直链烷基苯磺酸盐与烷基硫酸盐的重量比可为1:2至9:1、1:1至7:1、1:1至5:1、或1:1至4:1。合适的直链烷基苯磺酸盐为C_{10}-C_{16}烷基苯磺酸、或C_{11}-C_{14}烷基苯磺酸。合适的烷基硫酸盐阴离子表面活性剂包括烷氧基化烷基硫酸盐、非烷氧基化烷基硫酸盐以及它们的混合物。优选地,HLAS表面活性剂包含大于50%的C_{12},优选大于60%,优选大于70%的C_{12},更优选大于75%的C_{12}。合适的烷氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂包括乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂。合适的烷基硫酸盐阴离子表面活性剂包括乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂,该乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的摩尔平均乙氧基化度为1至5、1至3或2至3。烷基烷氧基化硫酸盐可以具有宽烷氧基分布或峰值烷氧基分布。AES的烷基部分平均可包含13.7至约16或13.9至14.6个碳原子。至少约50%或至少约60%的AES分子可包含具有14或更多个碳原子,优选14至18或14至17或14至16或14至15个碳原子的烷基部分。烷基硫酸盐阴离子表面活性剂可包含非乙氧基化烷基硫酸盐和乙氧基化烷基硫酸盐,其中该乙氧基化烷基硫酸盐的摩尔平均乙氧基化度为1至5、1至3或2至3。烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的烷基级分可衍生自脂肪醇、羰基合成醇、格尔伯特醇或它们的混合物。优选的烷基硫酸盐包括任选乙氧基化的醇硫酸盐,其包括2-烷基支链伯醇硫酸盐,尤其是2-支链C_{12-15}伯醇硫酸盐,直链伯醇硫酸盐,尤其是直链C_{12-14}伯醇硫酸盐,以及它们的混合物。衣物洗涤剂组合物可包含按衣物洗涤剂组合物的重量计10%至50%或15%至45%或20%至40%或30%至40%的非皂阴离子表面活性剂。

[0765] 合适的非离子表面活性剂可选自宽或窄范围的醇烷氧基化物、羰基合成醇烷氧基化物、格尔伯特醇烷氧基化物、烷基酚醇烷氧基化物或它们的混合物。衣物洗涤剂组合物可包含按液体衣物洗涤剂组合物的重量计0.01%至10%、0.01%至8%、0.1%至6%或0.15%至5%的非离子表面活性剂。

[0766] 衣物洗涤剂组合物包含按衣物洗涤剂组合物的重量计1.5%至20%或2%至15%或3%至10%或4%至8%的皂诸如脂肪酸盐。此类皂可以是胺中和的,例如使用链烷醇胺如单乙醇胺。

[0767] 衣物洗涤剂组合物可包含选自包含以下各项的组的助剂成分:包括柠檬酸盐的助洗剂、酶、漂白剂、漂白催化剂、染料、调色染料、无色染料、增白剂、包括烷氧基化聚胺和聚乙烯亚胺的清洁聚合物、两亲共聚物、去垢性聚合物、表面活性剂、溶剂、染料转移抑制剂、螯合剂、二胺、香料、包封的香料、聚羧酸酯、结构剂、pH修整剂、抗氧化剂、抗菌剂、抗微生物剂、防腐剂以及它们的混合物。

[0768] 衣物洗涤剂组合物可具有2至11或6.5至8.9或7至8的pH,其中衣物洗涤剂组合物的pH以在20℃下在去离子水中产品浓度为10%时来测定。

[0769] 液体衣物洗涤剂组合物可为牛顿或非牛顿的,优选非牛顿的。

[0770] 对于液体衣物洗涤剂组合物,组合物可包含按液体洗涤剂组合物的重量计5%至99%或15%至90%或25%至80%的水。

[0771] 根据本发明的洗涤剂组合物可以是液体衣物洗涤剂组合物。以下是示例性液体衣物洗涤剂配方(表1)。优选地,液体衣物洗涤剂组合物包含按洗涤处理组合物的重量计介于0.1%至20.0%之间,优选地介于0.2%至10%之间,优选地介于0.3%和5.0%之间,优选地

介于0.5%和3%之间,更优选介于1%和2.5%之间的根据本发明的接枝聚合物。

[0772] 表1.

[0773]

原材料	对比 1 重量%	对比 2 重量%	对比 3 重量%	对比 4 重量%
支链烷基硫酸盐	0.0	5.3	0.0	5.3
月桂基硫酸钠	0.0	3.0	0.0	3.0
直链烷基苯磺酸盐	18.0	5.0	6.0	5.0
AE_3S 乙氧基化烷基硫酸盐，平均乙氧基化度为 3	5.0	0.0	1.3	0.0
$C_{25}AES$ 乙氧基化烷基硫酸盐，平均乙氧基化度为 2.5[1]	0.0	3.0	1.4	0.0
氧化胺	0.7	1.0	0.4	0.8
C_{12-14} 烷基乙氧基化物（EO7）	8.4	0.0	12.9	5.0
C_{12-14} 烷基乙氧基化物（EO9）	0.0	8.7	0.0	3.7
C_{12-15} 烷基乙氧基化物（EO7）	0.0	2.7	0.0	2.7
柠檬酸	2.9	2.3	0.7	2.3
棕榈仁脂肪酸	0.0	1.0	0.0	1.0
拔顶仁脂肪酸	2.9	0.0	2.3	0.0
甘露聚糖酶	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017
Pectawash	0.00342	0.00342	0.00342	0.00342
淀粉酶	0.00766	0.00766	0.00766	0.00766
蛋白酶	0.07706	0.07706	0.07706	0.07706
核酸酶[3]	0.010	0.01	0.01	0.01
四硼酸钠	0.0	1.7	0.0	1.7

[0774]

MEA—硼酸盐	0.0	0.0	0.8	0.0
甲酸钙/甲酸钠	0.0	0.04	0.01	0.04
氯化钠/氯化钙	0.04	0.02	0.03	0.02
乙氧基化聚乙烯亚胺[2]	0.0	2.0	1.1	2.0
两亲性接枝共聚物	1.5	0.0	0.0	0.0
乙氧基化-丙氧基化聚乙烯亚胺	0.0	2.0	0.8	2.0
两性离子聚胺	0.5	0.0	0.0	0.0
非离子聚对苯二甲酸酯	1.0	1.0	1.0	1.0
本发明的接枝聚合物	1.0	2.0	1.5	2.5
DTPA	0.0	0.1	0.2	0.1
EDDS	0.1	0.0	0.0	0.0
GLDA	0.4	0.3	0.1	0.0
MGDA	0.2	0.0	0.0	0.5
二乙烯三胺五甲叉膦酸（DTPMP）	1.1	0.0	0.0	0.0
荧光增白剂[8]	0.06	0.22	0.03	0.15
乙醇	0.7	1.9	0.0	1.9
丙二醇	5.5	5.5	0.33	5.5
山梨醇	0.01	0.01	0.0	0.01
单乙醇胺	0.2	0.2	0.6	0.2
DETA	0.1	0.08	0.0	0.08
抗氧化剂 1	0.0	0.1	0.1	0.1
抗氧化剂 2	0.1	0.0	0.0	0.0
卫生剂	0.0	0.0	0.05	0.0
NaOH	4.7	4.7	1.1	4.7
NaCS	3.2	1.7	3.2	1.7
氢化蓖麻油	0.2	0.1	0.12	0.1
美观染料	0.10	0.01	0.006	0.01
无色染料	0.05	0.01	0.0	0.01
香料	2.0	1.3	0.5	1.3
香料微胶囊	0.5	0.05	0.1	0.05
有机硅消泡剂[7]	0.02	0.01	0.0	0.01
苯氧基乙醇	0.002	0.01	0.0	0.01
调色染料	0.01	0.1	0.05	0.1
水和杂项	余量	余量	余量	余量

[0775] 上标编号的描述：

[0776] 1C12-15EO2.5S烷基乙氧基硫酸盐,其中AES的烷基部分包含约13.9至14.6个碳原子。

[0777] 2可从BASF商购获得的PE-20

[0778] 3核酸酶如共同未决的欧洲专利申请19219568.3中要求保护的

[0779] 4抗氧化剂1是3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸甲酯[6386-38-5]

[0780] 5抗氧化剂2为可从BASF商购获得的Tinogard TS

[0781] 6卫生剂为可从BASF商购获得的Tinosan HP 100试剂

[0782] 7Dow Corning提供的消泡剂共混物80％-92％乙基甲基,甲基(2-苯基丙基)硅氧烷;5％-14％的MQ树脂的硬脂酸辛酯溶液;3％-7％的改性二氧化硅。

[0783] 8荧光增白剂为4,4’-双{[4-苯胺基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2’-二苯

乙烯二磺酸二钠或2,2'-([1,1'-联苯基]-4,4'-二基二-2,1-乙烯二基)双苯磺酸二钠盐。

[0784] 水溶性单位剂量制品。

[0785] 织物和家庭护理产品可为水溶性单位剂量制品。水溶性单位剂量制品包括被定向成产生至少一个单位剂量内部隔室的至少一个水溶性膜,其中该至少一个单位剂量内部隔室包含洗涤剂组合物。水溶性膜优选包含聚乙烯醇均聚物或聚乙烯醇共聚物,例如聚乙烯醇均聚物和/或聚乙烯醇共聚物的共混物,例如选自磺化和羧化阴离子聚乙烯醇共聚物,特别是羧化阴离子聚乙烯醇共聚物的共聚物,例如聚乙烯醇均聚物和羧化阴离子聚乙烯醇共聚物的共混物。在一些示例中,水溶性膜为由Monosol以贸易参考M8630、M8900、M8779、M8310供应的那些。洗涤剂产品包括洗涤剂组合物,更优选衣物洗涤剂组合物。优选地,封装在水溶性单位剂量制品中的衣物洗涤剂组合物包含按该洗涤剂组合物的重量计介于0.1%与8%之间、优选地介于0.5%与7%之间、更优选地为1.0%至6.0%的本发明接枝聚合物。优选地,可溶性单位剂量衣物洗涤剂组合物包含非皂表面活性剂,其中非皂表面活性剂包括阴离子非皂表面活性剂和非离子表面活性剂。更优选地,衣物洗涤剂组合物包含按衣物洗涤剂组合物的重量计10%至60%之间或20%至55%之间的非皂表面活性剂。非皂阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比优选地为1:1至20:1、1.5:1至17.5:1、2:1至15:1或2.5:1至13:1。非皂阴离子表面活性剂优选包含直链烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐或它们的混合物。直链烷基苯磺酸盐与烷基硫酸盐的重量比优选地为1:2至9:1、1:1至7:1、1:1至5:1、或1:1至4:1。示例直链烷基苯磺酸盐为C_{10}-C_{16}烷基苯磺酸、或C_{11}-C_{14}烷基苯磺酸。本文中所谓的"直链"意指烷基基团是直链的。示例烷基硫酸盐阴离子表面活性剂可包含烷氧基化烷基硫酸盐或非烷氧基化烷基硫酸盐或它们的混合物。示例性烷氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂包括乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂。示例烷基硫酸盐阴离子表面活性剂可包含乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂,该乙氧基化烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的摩尔平均乙氧基化度为1至5、1至3或2至3。示例烷基硫酸盐阴离子表面活性剂可包含非乙氧基化烷基硫酸盐和乙氧基化烷基硫酸盐,其中该乙氧基化烷基硫酸盐的摩尔平均乙氧基化度为1至5、1至3或2至3。示例烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的烷基级分衍生于脂肪醇、羰基合成醇、格尔伯特醇或它们的混合物。优选地,衣物洗涤剂组合物包含按衣物洗涤剂组合物的重量计10%至50%之间、15%至45%之间、20%至40%之间或30%至40%之间的非皂阴离子表面活性剂。在一些示例中,非离子表面活性剂选自醇烷氧基化物、羰基合成醇烷氧基化物、格尔伯特醇烷氧基化物、烷基酚醇烷氧基化物或它们的混合物。优选地,衣物洗涤剂组合物包含按液体衣物洗涤剂组合物的重量计0.01%至10%之间或0.01%至8%之间或0.1%至6%之间或0.15%至5%之间的非离子表面活性剂。在一些示例中,衣物洗涤剂组合物包含按衣物洗涤剂组合物的重量计介于1.5%和20%之间、介于2%和15%之间、介于3%和10%之间、或介于4%和8%之间的皂,在一些示例中为脂肪酸盐,在一些示例中为胺中和的脂肪酸盐,其中在一些示例中,胺为链烷醇胺,优选单乙醇胺。优选地,液体衣物洗涤剂组合物包含按液体衣物洗涤剂组合物的重量计少于15%或少于12%的水。优选地,衣物洗涤剂组合物包含按液体衣物洗涤剂组合物的重量计10%至40%、或15%至30%的非水性溶剂,所述非水性溶剂选自1,2-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、甘油、山梨醇、聚乙二醇或它们的混合物。优选地,液体衣物洗涤剂组合物包含按洗涤剂组合物的重量计0.1%至10%,优选地0.5%至8%的另外的去垢性聚合物,优选地选自以下的组:非离子和/或阴离

子改性的聚酯对苯二甲酸酯去垢性聚合物,诸如以Texcare商标购自Clariant的那些;两亲性接枝聚合物,诸如基于聚环氧烷和乙烯基酯的那些;聚烷氧基化聚乙烯亚胺;以及它们的混合物。优选地,液体洗涤剂组合物还包含0.1%至10%,优选1%至5%的螯合剂。在一些示例中,衣物洗涤剂组合物包含选自包含以下各项的组的助剂成分:包括柠檬酸盐的助洗剂、酶、漂白剂、漂白催化剂、染料、调色染料、增白剂、包括(两性离子)烷氧基化聚氨的清洁聚合物、表面活性剂、溶剂、染料转移抑制剂、香料、包封的香料、聚羧酸酯、结构剂、pH修整剂以及它们的混合物。优选地,衣物洗涤剂组合物具有6至10之间、6.5至8.9之间或7至8之间的pH,其中衣物洗涤剂组合物的pH以在20℃下在去离子水中产品浓度为10%时来测定。当处于液体时,衣物洗涤剂组合物可为牛顿或非牛顿的,优选非牛顿的。

[0786] 以下是示例性水溶性单位剂量配方(表2)。组合物可为单个室水溶性单位剂量制品的一部分,或可在多个隔室上分离,获得低于“跨隔室平均”的全制品组合物。该组合物被包封在基于聚乙烯醇的水溶性物质中,该聚乙烯醇包含聚乙烯醇均聚物和阴离子(例如,羧化聚乙烯醇共聚物)的共混物。

[0787] 表2.

[0788]

成分	对比 5（重量%）
脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，C_{12-14}平均乙氧基化度为 7	3.8
Lutensol XL100	0.5
直链 C_{11-14}烷基苯磺酸盐	24.6
AE_3S 乙氧基化烷基硫酸盐，平均乙氧基化度为 3	12.5
柠檬酸	0.7
棕榈仁脂肪酸	5.3
核酸酶*（活性蛋白质重量%）	0.01
蛋白酶（活性蛋白质重量%）	0.07
淀粉酶（活性蛋白重量%）	0.005
木葡聚糖酶（活性蛋白质重量%）	0.005
甘露聚糖酶（活性蛋白重量%）	0.003
乙氧基化聚乙烯亚胺（Lutensol FP620 - PEI600EO20）	1.4
两亲性接枝共聚物**	1.6
两性离子聚胺（Lutensit Z96）	1.5
阴离子聚酯对苯二甲酸酯（Texcare SRA300）	0.6
本发明的接枝聚合物	3.0
HEDP	2.2
增白剂 49	0.4
硅氧烷消泡剂	0.3
调色染料	0.05
1,2 丙二醇	11.0
丙三醇	4.7
DPG（双丙二醇）	1.7
TPG（三丙二醇）	0.1
山梨醇	0.1
单乙醇胺	10.2
K_2SO_3	0.4
$MgCl_2$	0.3
水	10.5
氢化蓖麻油	0.1

[0789]

香料	2.1
美观染料和微量组分	余量至 100
pH（在处于 20℃的去离子水中 10%的产品浓度）	7.4

[0790] 上标的描述：

[0791] *核酸酶如共同未决的欧洲专利申请19219568.3中要求保护的

[0792] **聚乙二醇接枝聚合物,包含聚乙二醇主链(Pluriol E6000)和疏水性乙酸乙烯酯侧链,包含40重量%的聚乙二醇主链聚合物的聚合物体系和60重量%的接枝乙酸乙烯酯侧链的聚合物体系

[0793] 手洗餐具洗涤液体组合物。

[0794] 织物和家庭护理产品可以是餐具洗涤剂组合物,例如手洗餐具洗涤剂组合物,更优选液体手洗餐具洗涤剂组合物。优选地,该液体手洗餐具洗涤剂组合物包含按该洗涤剂组合物的重量计介于0.1%与5.0%之间、优选地介于0.5%与4%之间、更优选地为1.0%至3.0%的本发明接枝聚合物。液体手洗餐具洗涤剂组合物优选地为含水组合物,其包含按总

组合物的重量计50％至90％,优选60％至75％的水。优选地,本发明的洗涤剂组合物的pH(测量为20℃下去离子水中的10％产品浓度)被调节至在3与14之间、更优选在4与13之间、更优选在6与12之间,并且最优选在8与10之间。本发明的组合物可以是牛顿或非牛顿的,优选牛顿的。优选地,组合物的粘度为10mpa·s至10,000mpa·s,优选100mpa·s至5,000mpa·s,更优选地300mpa·s至2,000mpa·s,或最优选500mpa·s至1,500mpa·s,或者它们的组合。粘度在20℃下用布氏RT粘度计使用转子31测量,其中粘度计的RPM被调节以实现40％至60％之间的扭矩。

[0795] 该组合物包含按总组合物的重量计5％至50％,优选8％至45％,更优选15％至40％的表面活性剂体系。表面活性剂体系优选地包含按表面活性剂体系的重量计60％至90％,更优选70％至80％的阴离子表面活性剂。烷基硫酸化阴离子表面活性剂是优选的,特别是选自由以下组成的组的那些:烷基硫酸盐、烷基烷氧基硫酸盐,优选烷基乙氧基硫酸盐以及它们的混合物。烷基硫酸化阴离子表面活性剂优选地具有8至18,优选10至14,更优选12至14,最优选12至13个碳原子的平均烷基链长度。烷基硫酸化阴离子表面活性剂优选地具有小于5,优选小于3,更优选0.5至2.0,最优选0.5至0.9的平均烷氧基化度,优选乙氧基化度。烷基硫酸盐阴离子表面活性剂优选地具有超过10％,优选超过20％,更优选超过30％,甚至更优选30％至60％之间,最优选30％至50％之间的重均支化度。合适的抗衡离子包括碱金属阳离子、碱土金属阳离子、链烷醇铵或铵或取代铵,但优选钠。可商购获得的烷基硫酸盐阴离子表面活性剂的合适示例包括由Shell以商标名Neodol®销售的醇衍生的那些,或由Sasol以商标名Lial®、Isalchem®和Safol®销售的那些,或由The Procter&Gamble Chemicals company生产的一些天然醇。

[0796] 表面活性剂体系优选地包含按液体手洗餐具洗涤剂组合物的重量计0.1％至20％,更优选0.5％至15％,并且尤其是2％至10％的辅助表面活性剂。优选的辅助表面活性剂选自两性表面活性剂、两性离子表面活性剂以及它们的混合物。阴离子表面活性剂与辅助表面活性剂的重量比可为1:1至8:1,优选2:1至5:1,更优选2.5:1至4:1。辅助表面活性剂优选地为两性表面活性剂,更优选地为氧化胺表面活性剂。优选地,氧化胺表面活性剂选自由以下组成的组:烷基二甲基氧化胺、烷基酰氨基丙基二甲基氧化胺以及它们的混合物,最优选C_{12}-C_{14}烷基二甲基氧化胺。合适的两性离子表面活性剂包括甜菜碱表面活性剂,优选椰油酰胺丙基甜菜碱。

[0797] 优选地,本发明的组合物的表面活性剂体系还包含按表面活性剂体系的重量计1％至25％,优选1.25％至20％,更优选1.5％至15％,最优选1.5％至5％的非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂可选自由以下组成的组:烷氧基化非离子表面活性剂、烷基多葡糖苷(“APG”)表面活性剂以及它们的混合物。合适的烷氧基化非离子表面活性剂可以为直链或支链的、伯烷基烷氧基化的或仲烷基烷氧基化的,优选烷基乙氧基化的非离子表面活性剂,在其烷基链中包含平均9至15、优选10至14个碳原子,并且每摩尔醇平均包含5至12个,优选6至10个,最优选7至8个环氧乙烷单元。最优选地,烷基多葡糖苷表面活性剂具有在10至16,优选在10至14之间,最优选在12至14之间的平均烷基碳链长度,其中平均聚合度在0.5至2.5之间,优选在1至2之间,最优选在1.2至1.6之间。C_8-C_{16}烷基多葡糖苷可从几家供应商处商购获得(例如,来自Seppic Corporation的Simusol®表面活性剂;以及来自BASF

Corporation的Glucopon®600CSUP、Glucopon®650EC、Glucopon®600CSUP/MB和Glucopon®650EC/MB)。

[0798] 本文的液体手洗盘碟洗涤剂组合物可任选地包含许多其他助剂成分,诸如助洗剂(例如,优选柠檬酸盐)、螯合剂(例如,优选GLDA)、调理聚合物、包括聚烷氧基化聚亚烷基亚胺的清洁聚合物、表面改性聚合物、污垢絮凝聚合物、包括EO-PO-EO三嵌段共聚物的起泡聚合物、包括环状聚胺的油脂清洁胺、结构剂、润肤剂、湿润剂、皮肤焕新活性物质、酶、羧酸、擦洗颗粒、漂白剂和漂白活化剂、香料、恶臭控制剂、颜料、染料、遮光剂、珠粒、珠光剂颗粒、微胶囊、有机溶剂、无机阳离子如碱土金属(诸如Ca/Mg-离子)、抗菌剂、防腐剂、粘度调节剂(例如盐,诸如NaCl,以及其他一价、二价和三价盐)以及pH调节剂和缓冲剂(例如羧酸如柠檬酸、HCl、NaOH、KOH、链烷醇胺、磷酸和磺酸、碳酸盐如碳酸钠、碳酸氢盐、倍半碳酸盐、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、咪唑等)。

[0799] 以下是示例性液体手洗餐具洗涤剂配方(表3)。配方可以通过单独组分的标准混合来制备。

[0800] 表3.

[0801]

作为100%活性物质	对比6(重量%)
$C_{1213}AE_{0.6}S$ 阴离子表面活性剂(平均支化:37.84%)	19.6
C_{1214} 二甲基氧化胺	6.5
醇乙氧基化物非离子表面活性剂(Neodol 91/8)	1.0
烷氧基化聚乙烯亚胺($PEI_{600}EO_{24}PO_{16}$)	0.2
本发明的接枝聚合物	1.0
乙醇	2.4
NaCl	0.7
聚丙二醇(MW2000)	0.9
水+微量组分(香料、染料、防腐剂)	余量至100
pH(以在去离子水中产品浓度为10%时—用NaOH调整)	9.0

[0802] 自由流动的固体颗粒状衣物洗涤剂组合物。

[0803] 织物和家庭护理产品可以是自由流动的固体颗粒状衣物洗涤剂组合物。以下是示例性自由流动的固体颗粒状衣物洗涤剂组合物(表4)。

[0804] 表4.

[0805]

成分	对比7(重量%)

[0806]

阴离子去污表面活性剂（诸如烷基苯磺酸盐、烷基乙氧基化硫酸盐以及它们的混合物）	8 重量%至 15 重量%
非离子去污表面活性剂（诸如烷基乙氧基化醇）	0.1 重量%至 4 重量%
阳离子去污表面活性剂（诸如季铵化合物）	0 重量%至 4 重量%
其他去污表面活性剂（诸如两性离子去污表面活性剂、两性表面活性剂以及它们的混合物）	0 重量%至 4 重量%
羧酸盐聚合物（诸如马来酸和丙烯酸的共聚物和/或包含醚部分和磺酸根部分的羧酸盐聚合物）	0.1 重量%至 4 重量%
聚乙二醇聚合物（诸如包含聚乙酸乙烯酯侧链的聚乙二醇聚合物）	0 重量%至 4 重量%
聚酯去垢性聚合物（诸如 Repel-o-tex 和/或 Texcare 聚合物）	0 重量%至 2 重量%
纤维素聚合物（诸如羧甲基纤维素、甲基纤维素以及它们的组合）	0.5 重量%至 2 重量%
本发明的接枝聚合物	0.1 重量%至 4 重量%
其他聚合物（诸如基于多糖的聚合物）	0 重量%至 4 重量%
沸石助洗剂和磷酸盐助洗剂（诸如沸石 4A 和/或三聚磷酸钠）	0 重量%至 4 重量%
其他共助洗剂（诸如柠檬酸钠和/或柠檬酸）	0 重量%至 3 重量%
碳酸盐（诸如碳酸钠和/或碳酸氢钠）	0 重量%至 20 重量%
硅酸盐（诸如硅酸钠）	0 重量%至 10 重量%
填料（诸如硫酸钠和/或生物填料）	10 重量%至 70 重量%
过氧化氢源（诸如过碳酸钠）	0 重量%至 20 重量%
漂白活化剂（诸如四乙酰基乙二胺(TAED)和/或壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)）	0 重量%至 8 重量%
漂白催化剂（诸如基于过氧亚胺正离子的漂白催化剂和/或过渡金属漂白催化剂）	0 重量%至 0.1 重量%
其他漂白剂（诸如还原漂白剂和/或预形成的过酸）	0 重量%至 10 重量%
光漂白剂（诸如磺化酞菁锌和/或磺化酞菁铝）	0 重量%至 0.1 重量%
螯合剂（诸如乙二胺-N'N'-二琥珀酸(EDDS)和/或羟基乙烷二膦酸(HEDP)）	0.2 重量%至 1 重量%
调色剂（诸如直接紫 9、66、99、酸性红 50、溶剂紫 13 以及它们的任何组合）	0 重量%至 1 重量%
增白剂（C.I.荧光增白剂 260 或 C.I.荧光增白剂 351）	0.1 重量%至 0.4 重量%
蛋白酶（诸如 Savinase、Savinase Ultra、Purafect、FN3、FN4 以及它们的任何组合）	0.1 重量%至 0.4 重量%
淀粉酶（诸如 Termamyl、Termamyl ultra、Natalase、Optisize、Stainzyme、Stainzyme Plus 以及它们的任何组合）	0 重量%至 0.2 重量%
纤维素酶（诸如 Carezyme 和/或 Celluclean）	0 重量%至 0.2 重量%
脂肪酶（诸如 Lipex、Lipolex、Lipoclean 以及它们的任何组合）	0 重量%至 1 重量%
其他酶（诸如木葡聚糖酶、角质酶、果胶酸裂解酶、甘露聚糖酶、漂白酶）	0 重量%至 2 重量%
织物软化剂（诸如蒙脱石粘土和/或聚二甲基硅氧烷(PDMS)）	0 重量%至 15 重量%
絮凝剂（诸如聚环氧乙烷）	0 重量%至 1 重量%

[0807]

抑泡剂（诸如硅氧烷和/或脂肪酸）	0重量%至4重量%
香料（诸如香料微胶囊、喷涂香料、淀粉包封的香料谐香剂、载有香料的沸石、以及它们的任何组合）	0.1重量%至1重量%
美观（诸如有色皂环和/或有色斑点/条粒）	0重量%至1重量%
杂项	余量至100重量%

[0808] 纤维状水溶性单位剂量制品。

[0809] 如本文所用,短语“水溶性单位剂量制品”、“水溶性纤维结构”和“水溶性纤维元件”是指单位剂量制品、纤维结构和纤维元件可与水混溶。换句话说,单位剂量制品、纤维结构或纤维元件能够在环境条件下与水形成均质溶液。如本文所用的“环境条件”是指23℃±1.0℃和50%±2%的相对湿度。水溶性单位剂量制品可含有不溶性材料,其在水性洗涤条件下可分散成悬浮液,平均粒度小于约20微米,或小于约50微米。

[0810] 纤维状水溶性单位剂量制品可包括存在于2018年1月26日提交的美国专利申请号15/880,594,2018年1月26日提交的美国专利申请号15/880,599,以及2018年1月26日提交的美国专利申请号15/880,604中的公开内容中的任一种,这些专利申请以引用的方式全文并入。优选的水溶性纤维结构包含具有直链烷基苯磺酸盐与烷基乙氧基化硫酸盐或烷基硫酸盐的比率大于1的颗粒。

[0811] 这些纤维状水溶性单位剂量制品可在各种洗涤条件下溶解,例如低温、低水和/或一个或多个短洗涤循环,其中消费者已经使机器过载,特别是具有高吸水能力的物品,同时提供足够的活性剂递送以达到对目标消费者基材的预期效果(具有与当今液体产品相似的性能)。此外,本文所述的水溶性单位剂量制品可通过对包含活性剂的纤维进行纺制以经济的方式生产。本文所述的水溶性单位剂量制品还具有改善的清洁性能。

[0812] 使用方法。

[0813] 如上文所述制备的本发明的组合物可用于形成在衣物洗涤/处理织物中使用的洗涤/处理水溶液。一般来讲,将有效量的此类组合物添加到水中,例如常规的织物自动洗衣机中,以形成此类衣物洗涤水溶液。接着通常在搅拌下使由此形成的洗涤水溶液与待用其洗涤/处理的织物接触。添加到水中以形成衣物洗涤水溶液的有效量的本文洗涤剂组合物可包含足够的量,以形成约500ppm至7,000ppm的组合物的洗涤水溶液,或将以洗涤水溶液形式提供约1,000ppm至3,000ppm的本文的衣物洗涤护理组合物。

[0814] 通常,通过使衣物洗涤护理组合物与一定量的洗涤水接触来形成洗涤液体,使得洗涤液体中衣物洗涤剂护理组合物的浓度为0g/l以上至5g/l,或1g/l,并且至4.5g/l,或至4.0g/l,或至3.5g/l,或至3.0g/l,或至2.5g/l,或甚至至2.0g/l,或甚至至1.5g/l。衣物洗涤织物或纺织物的方法可在顶部加载式或前加载式自动洗衣机中进行,或可用于手洗衣物洗涤应用中。在这些应用中,所形成的洗涤液体以及衣物洗涤剂组合物在洗涤液体中的浓度为主洗涤循环中的那些。在任何任选的一个或多个漂洗步骤期间,当确定洗涤液体的体积时,不包括任何加入的水。

[0815] 洗涤液体可包含40升或更少的水,或者30升或更少、或者20升或更少、或者10升或更少、或者8升或更少、或者甚至6升或更少的水。洗涤液体可包含高于0升至15升、或2升并且至12升、或甚至至8升的水。通常以每升洗涤液体0.01kg至2kg织物的剂量加入到洗涤液体中。通常以每升洗涤液体0.01kg、或0.05kg、或0.07kg、或0.10kg、或0.15kg、或0.20kg、或

0.25kg织物的剂量加入到洗涤液体中。任选地,使50g或更少、45g或更少、40g或更少、35g或更少、30g或更少、25g或更少、20g或更少、甚至15g或更少、或者甚至10g或更少的该组合物与水接触以形成洗涤液体。此类组合物通常以溶液中约500ppm至约15,000ppm的浓度使用。当洗涤溶剂为水时,水温通常在约5℃至约90℃的范围内,并且当部位包含织物时,水与织物的比率通常为约1:1至约30:1。通常,包含本发明的衣物洗涤护理组合物的洗涤液体具有3至11.5的pH。

[0816] 在一个方面,此类方法包括以下步骤:任选地洗涤和/或漂洗表面或织物,使表面或织物与本说明书中公开的任何组合物接触,然后任选地洗涤和/或漂洗表面或织物,以及任选的干燥步骤。

[0817] 此类表面或织物的干燥可通过家庭或工业环境中采用的普通方法中的任一种而实现。织物可包括能够在正常消费者或机构使用条件下被洗涤的任何织物,并且本发明适用于纤维素基底,并且在一些方面还适用于合成纺织物诸如聚酯和尼龙,并且适用于处理混合的织物和/或包含合成织物和纤维素织物的纤维、和/或纤维。合成织物的示例为聚酯、尼龙,这些可存在于与纤维素纤维的混合物中,例如涤棉布织物。溶液通常具有7至11,更通常8至10.5的pH。组合物通常以溶液中500ppm至5,000ppm的浓度使用。水温通常在约5℃至约90℃的范围内。水与织物的比率通常为约1:1至约30:1。另一种方法包括将使用洗涤剂组合物浸渍的非织造基底与染污的材料接触。如本文所用,“非织造基底”可包括具有合适基重、厚度(厚)、吸收率和强度特征的任何常规样式的非织造片材或纤维网。合适的可商购获得的非织造基底的非限制性示例包括由DuPont以商品名SONTARA®出售以及由James River Corp.以商品名POLY WEB®出售的那些。

[0818] 原料的碳源。

[0819] 用于制备表面活性剂、聚合物和其他成分的原料可基于化石碳或可再生碳。可再生碳是避免使用化石碳,诸如天然气、煤、石油的碳来源。通常,可再生碳衍生自生物质、碳捕获物或化学回收。

[0820] 生物质是在阳光存在的情况下通过光合作用或在阳光不存在的情况下通过化学合成过程形成的可再生碳源。在一些情况下,从生物质分离的聚合物可直接使用,或进一步衍生化以制备性能聚合物。例如,在织物家庭护理组合物中使用多糖(诸如淀粉)和衍生化的多糖(诸如纤维素衍生物、瓜尔胶衍生物、葡聚糖衍生物)是已知的。在一些情况下,生物质可在某些热、化学或生物条件下转化为基础化学品。例如,生物乙醇可衍生自生物质诸如稻草,并进一步转化成生物基聚乙二醇。来自生物质的可再生碳的其他非限制性示例包括植物(例如甘蔗、甜菜、玉米、马铃薯、柑橘类水果、木本植物、木质纤维素、半纤维素、纤维素废物)、动物、动物脂肪、鱼、细菌、真菌、基于植物的油和林业产品。这些资源可以是天然存在的、杂交体、或遗传工程的生物体。

[0821] 碳捕获物是另一种可再生碳源,其使用各种方法从工业或自然过程,或直接从空气中捕获CO_2或甲烷(直接捕获物)。捕获的甲烷和CO_2可转化为合成气,和/或进一步转化为基础化学品,包括但不限于甲醇、乙醇、脂肪醇诸如C_{12}/C_{14}或甚至C_{16}/C_{18}醇、其他醇、烯烃、烷烃、饱和和不饱和有机酸等。这些基础化学品可用作单体或进一步转化为单体以用于通过例如催化方法诸如费-托方法或通过C_1固定微生物的发酵转化为可用化学品。

[0822] 化学回收是另一种可再生碳源,其允许来自废物管理行业的塑料被回收并转化成

基础化学品和化学原料。在一些情况下,不能再使用或机械回收的废塑料通过气化、热解或水热处理过程转化成烃或基础石化产品,该烃和基础石化产品可进一步转化成用于聚合物的单体。在一些情况下,将废塑料解聚成单体以制备新的聚合物。还可以将废塑料解聚成低聚物,该低聚物可用作制造新聚合物的构建要素。通过各种过程转化成上述材料的废塑料原料的废塑料可以单独使用或与传统的表面活性剂原料(诸如煤油、衍生自天然气、煤、原油或甚至生物质的聚烯烃、或废脂肪/油衍生的石蜡和烯烃)组合使用,以生产用于洗涤剂和其他工业的可生物降解的表面活性剂(从而为社会提供有益效果)。

[0823] 优选地,表面活性剂、聚合物和其他成分含有可再生碳,聚合物的可再生碳指数(RCI,通过将源自可再生来源的碳的数目除以活性成分中的碳的总数的可持续性的量度)高于10%,更优选地高于30%,更优选地高于50%,更优选地高于60%,更优选地介于70%至100%之间,并且最优选地100%。

[0824] 实施例

[0825] 下面的实施例旨在详细说明本发明,但不限制本发明。除非另有明确说明,否则所有给出的百分比是重量百分比(按重量计%或重量%)。

[0826] 制备本发明接枝聚合物的下列主链。

[0827] A:35EO+3CL+9EO+3CL+35EO

[0828] B:3CL+34EO+3CL

[0829] C:51EO+3CL+9EO+3CL+51EO

[0830] D:3CL+78EO+3CL

[0831] E:1.5CL+34EO+1.5CL

[0832] F:5CL+61EO+5CL

[0833] G:1.5CL+61EO+1.5CL

[0834] H:23EO+4CL+新戊二醇+4CL+23EO

[0835] I:20EO/2PO+4CL+新戊二醇+4CL+20EO/2PO

[0836] J:20EO+1CL+新戊二醇+1CL+20EO

[0837] K:[无规-(3已内酯+35EO)]+9EO+[无规-(3已内酯+35EO)]

[0838] 主链A、C、H、I和J的通用合成方法(表5):

[0839] 己内酯在环氧烷聚合前先进行低聚,生成混合的无规/嵌段结构,主链则通过聚己内酯的烷氧基化反应获得。

[0840] 此类聚己内酯可通过将己内酯聚合到具有2个羟基基团的起始物上而获得,该起始物诸如二醇,如乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷和环氧丙烷嵌段共聚物、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等。

[0841] 己内酯的聚合反应在使用各种催化剂的情况下进行,如酯交换反应催化剂链烷酸锡(II)。

[0842] 此类聚己内酯的烷氧基化反应在典型的烷氧基化条件下进行。由于烷氧基化需在碱性反应条件下进行,所以在聚己内酯中的酯键处可能发生酯交换反应,从而获得混合的无规/嵌段结构。

[0843] 表5.

[0844]

主链	实施例		分子量*（g/mol）
A	1、2	Pluriol E 400+3 己内酯/OH+35 EO/OH（聚乙二醇（分子量 400g/mol），用 6 摩尔己内酯改性并且用 70 摩尔环氧乙烷乙氧基化）	4168
C	3、4	Pluriol E 400+3 己内酯/OH+51,1 EO/OH（聚乙二醇（分子量 400g/mol），用 6 摩尔己内酯改性并且用 102.2 摩尔环氧乙烷乙氧基化）	5590
H	12	NPG+4 己内酯/OH+23 EO/OH（新戊二醇，用 8 摩尔己内酯改性并且用 46 摩尔环氧乙烷乙氧基化）	3040
I	13、14、15、16、22、23	NPG + 4 己内酯/OH（=Capromer PD1-10）+ 20 EO/OH 与 2 PO/OH（新戊二醇，用 8 摩尔己内酯改性并且用 40 摩尔环氧乙烷与 4 摩尔环氧丙烷的混合物烷氧基化）	3009
J	17	（NPG + 1 己内酯/OH）+ 20 EO/OH（新戊二醇，用 2 摩尔己内酯改性并且用 40 摩尔环氧乙烷乙氧基化）	2092

[0845] *所给出的分子量是基于用于制备反应的成分的总摩尔量计算的重量。由于这些反应基本上进行至完全,这是计算分子量的可接受方式

[0846] 主链B、D、E、F和G的通用合成方法(表6):

[0847] 己内酯在环氧烷聚合后添加,生成嵌段结构,即聚己内酯-聚环氧烷-聚己内酯。

[0848] 以己内酯和环氧烷为原料,具有中间聚环氧烷嵌段的三嵌段共聚物,其合成方法包括:1.使二醇或水与环氧烷反应形成多烷氧基化物;以及2.将己内酯聚合接枝到该多烷氧基化物上。

[0849] 这两种反应可以分别在烷氧基化反应(生成多烷氧基化物)的典型反应条件与己内酯聚合(生成聚己内酯嵌段)的典型反应条件下进行。

[0850] 表6.

[0851]

主链	实施例		分子量*（g/mol）
D	5,6	Pluriol E 1500 + 22 EO/OH + 3 己内酯/OH（聚乙二醇（分子量 1500g/mol），用 44 摩尔环氧乙烷乙氧基化并且用 6 摩尔己内酯改性）	4165
E	7	Pluriol E 1500+1.5 己内酯/OH（聚乙二醇（分子量 1500g/mol），用 3 摩尔己内酯改性）	1842
F	8	（Pluriol E 600 + 23.6 EO/OH）+ 5 己内酯/OH（聚乙二醇（分子量 600g/mol），用 47.2 摩尔环氧乙烷乙氧基化并且用 10 摩尔己内酯改性）	3842
G	10,11	（Pluriol E 600 + 23.6 EO/OH）+ 1.5 己内酯/OH（聚乙二醇（分子量 600g/mol），用 47.2 摩尔环氧乙烷乙氧基化并且用 3 摩尔己内酯改性）	3000

[0852] *所给出的分子量是基于用于制备反应的成分的总摩尔量计算的重量。由于这些反应基本上进行至完全,这是计算分子量的可接受方式

[0853] 主链K的通用合成概念：

[0854] 使合适的起始物与环氧烷和己内酯的预混组合发生反应。

[0855]

主链	实施例	主链描述	分子量*（g/mol）
K	19、20	Pluriol E 400+3 己内酯/OH+35 EO/OH 无规（聚乙二醇（分子量 400g/mol），用 6 摩尔己内酯和 70 摩尔环氧乙烷改性）	4241

[0856] *所给出的分子量是基于用于制备反应的成分的总摩尔量计算的重量。由于这些反应基本上进行至完全,这是计算分子量的可接受方式

[0857] 合成本发明的接枝聚合物1-21：

[0858] 基于主链A-K合成以下本发明接枝聚合物1-21(表7)。

[0859] 表7.

[0860]

聚合物	主链			接枝	
	类型	分子量* (g/mol)	重量%	类型	重量%
本发明 1	A	4168	65	VAc	35
本发明 2	A	4168	50	VAc	50
本发明 3	C	5590	65	VAc	35
本发明 4	C	5590	40	VAc	60
本发明 5	D	4165	65	VAc	35
本发明 6	D	4165	70	VAc/VL	25/5
本发明 7	E	1842	80	VAc	20
本发明 8	F	3842	50	VAc/VP	30/20
本发明 9	F	3842	50	VAc	50
本发明 10	G	3000	50	VAc	50
本发明 11	G	3000	65	VAc/VP	20/15
本发明 12	H	3040	60	VAc	40
本发明 13	I	3009	65	VAc	35
本发明 14	I	3009	65	VAc/VP	30/5
本发明 15	I	3009	65	VAc/VP	25/10
本发明 16	I	3009	65	VAc/VP	20/15
本发明 17	J	2092	65	VAc/VL	25/10
本发明 18	F	3842	50	VAc** / VP	30/20
本发明 19	B	2178	65	VAc	35
本发明 20	K	4241	35	VAc	65
本发明 21	K	4241	65	VAc	35

[0861] 注意:

[0862] VAc＝乙酸乙烯酯VL＝月桂酸乙烯酯;VP＝乙烯吡咯烷酮;

[0863] *所给出的分子量是基于用于制备反应的成分的总摩尔量计算的重量。由于那些反应基本上进行至完全,这是计算分子量的可接受方式。

[0864] **部分水解:基于VAc总量,水解程度为40摩尔%。

[0865] 附加的例示性接枝聚合物实施例即本发明22和23在下面列出:

[0866]

聚合物	主链			接枝	
	类型	分子量* (g/mol)	重量%	类型	重量%
本发明 22	I	3009	65	VAc/VP	10/20
本发明 23	I	3009	55	VAc/VP	25/20

[0867] *所给出的分子量是基于用于制备反应的成分的总摩尔量计算的重量。由于那些反应基本上进行至完全,这是计算分子量的可接受方式。

[0868] 实施例1(本发明1)

[0869] 实施例1a:聚乙二醇(分子量400g/mol),用6摩尔己内酯改性

[0870] 在带有温度计、回流冷凝管、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的四颈反应釜中加入240.0g聚乙二醇(分子量400g/mol)和0.75g乙基己酸锡(II),加热至100℃。

[0871] 在15分钟内添加415.0gε-己内酯。将反应混合物加热至160℃,在氮气气氛下和该温度处持续搅拌14小时。冷却至室温后,获得645.0g橙色油状物。MeOD中的^{1}H-NMR指示己内酯的99.5%转化。

[0872] 实施例1b(主链A):聚乙二醇(分子量400g/mol),用6摩尔己内酯改性并且用70摩尔环氧乙烷乙氧基化

[0873] 在2升高压釜中加入271.2g用6摩尔己内酯改性的聚乙二醇(分子量400g/mol)(实施例1a)和2.1g叔丁醇钾,随后将混合物加热至80℃。将容器用氮气吹扫三次并且将混合物加热到140℃。在14小时内添加770.9g环氧乙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在80℃下真空去除挥发性化合物。过滤后,获得1041.0g浅棕色固体。在CDCl3中的1H-NMR证实了预期的结构。

[0874] 实施例1c(接枝聚合物)

[0875] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链A(455.00g),随后加热至90℃。进料1(2.81g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于24.76g三丙二醇的溶液)与进料2(245.00g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:9.20g/h;0小时10分至6小时10分:4.34g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:40.8g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(1.79g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于15.72g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为745g。

[0876] 实施例2(本发明2)

[0877] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链A(450.00g),随后加热至90℃。进料1(10.08g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于36.89g三丙二醇的溶液)与进料2(450.50g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:15.7g/h;0小时10分至6小时10分:7.39g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:75.0g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(3.19g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于11.66g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为961g。

[0878] 实施例3(本发明3)

[0879] 实施例3a(主链C):聚乙二醇(分子量400g/mol),用6摩尔己内酯改性并且用102.2摩尔环氧乙烷乙氧基化

[0880] 在2升高压釜中加入192.9g用6摩尔己内酯改性的聚乙二醇(分子量400g/mol)(实施例1a)和2.0g叔丁醇钾,随后将混合物加热至80℃。将容器用氮气吹扫三次并且将混合物加热到140℃。在14小时内添加801.8g环氧乙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在80℃下真空去除挥发性化合物。过滤后,获得990.0g浅棕色固体。在CDCl3中的1H-NMR证实了预期的结构。

[0881] 实施例3b(接枝聚合物):

[0882] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链C(455.00g),随后加热至90℃。进料1(2.81g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于24.76g三丙二醇的溶液)与进料2(245.00g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:9.20g/h;0小时10分至6小时10分:4.34g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:40.8g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(1.79g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于15.72g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为745g。

[0883] 实施例4(本发明4)

[0884] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链C(400.00g),随后加热至90℃。进料1(7.24g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于31.90g三丙二醇的溶液)与进料2(600.00g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:13.1g/h;0小时10分至6小时10分:5.13g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:83.4g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(4.80g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于21.12g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为1065g。

[0885] 实施例5(本发明5)

[0886] 实施例5a:聚乙二醇(分子量1500g/mol),用44摩尔环氧乙烷乙氧基化

[0887] 在2升高压釜中加入599.9g聚乙二醇(分子量1500g/mol)和2.7g叔丁醇钾,随后将混合物加热至80℃。将容器用氮气吹扫三次并且将混合物加热到140℃。在14小时内添加754.2g环氧乙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在80℃下真空去除挥发性化合物。过滤后,获得1350.0g浅棕色固体。在CDCl3中的1H-NMR证实了预期的结构。

[0888] 实施例5b(主链D):聚乙二醇(分子量1500g/mol),用44摩尔环氧乙烷乙氧基化并且用6摩尔己内酯改性

[0889] 在带有温度计、回流冷凝管、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的四颈反应釜中加入1044.1g用44摩尔环氧乙烷乙氧基化的聚乙二醇(分子量1500g/mol)(实施例5a)和1.25g乙基己酸锡(II),加热至90℃。

[0890] 在15分钟内添加205.5gε-己内酯。将反应混合物加热至160℃,在氮气气氛下和该温度处持续搅拌10小时。冷却至室温后,获得1236.0g橙色油状物。CDCl3中的^{1}H-NMR指示,己内酯转化率达98.8%。

[0891] 实施例5c(接枝聚合物)

[0892] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链D(455.00g),随后加热至90℃。进料1(2.81g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于24.76g三丙二醇的溶液)与进料2(245.00g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:9.20g/h;0小时10分至6小时10分:4.34g/

h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:40.8g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(1.79g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于15.72g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为745g。

[0893] 实施例6(本发明6)

[0894] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链D(679.00g),随后加热至90℃。进料1(10.87g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于39.76g三丙二醇的溶液)与进料2(242.50g乙酸乙烯酯与48.50g月桂酸乙烯酯的混合物)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:16.9g/h;0小时10分至6小时10分:7.97g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:48.5g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(3.43g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于12.56g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为1036g。

[0895] 实施例7(本发明7)

[0896] 实施例7a(主链E):聚乙二醇(分子量1500g/mol),用3摩尔己内酯改性

[0897] 在带有温度计、回流冷凝管、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的四颈反应釜中加入480.0g聚乙二醇(分子量1500g/mol)和0.6g乙基己酸锡(II),加热至80℃。

[0898] 在5分钟内添加109.6gε-己内酯。将反应混合物加热至160℃,在氮气气氛下和该温度处持续搅拌10小时。冷却至室温后,获得580.0g橙色油状物。CDCl3中的^{1}H-NMR指示,己内酯转化率达96.7%。

[0899] 实施例7b(接枝聚合物)

[0900] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链E(540.00g),随后加热至90℃。进料1(7.56g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于27.67g三丙二醇的溶液)与进料2(135.00g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:11.8g/h;0小时10分至6小时10分:5.55g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:22.5g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(2.39g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于8.74g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为721g。

[0901] 实施例8(本发明8)

[0902] 实施例8a:聚乙二醇(分子量600g/mol),用47.2摩尔环氧乙烷乙氧基化

[0903] 在2升高压釜中加入222.5g聚乙二醇(分子量600g/mol)和2.0g叔丁醇钾,随后将混合物加热至80℃。将容器用氮气吹扫三次并且将混合物加热到130℃。在10小时内添加770.0g环氧乙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在80℃下真空去除挥发性化合物。过滤后,获得990.0g浅棕色固体(羟值:45.8mg KOH/g)。

[0904] 实施例8b(主链F):聚乙二醇(分子量600g/mol),用47.2摩尔环氧乙烷乙氧基化并且用10摩尔己内酯改性

[0905] 在带有温度计、回流冷凝管、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的四颈反应釜中加入617.9g用47.2摩尔环氧乙烷乙氧基化的聚乙二醇(分子量600g/mol)(实施例8a)和0.9g乙基己酸锡(II),加热至80℃。

[0906] 在15分钟内添加288.8gε-己内酯。将反应混合物加热至160℃,在氮气气氛下和该温度处持续搅拌12小时。冷却至室温后,获得900.0g橙色油状物。CDCl3中的^{1}H-NMR指示,己内酯转化率达99.0%。

[0907] 实施例8c(接枝聚合物)

[0908] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链F(397.29g),随后加热至90℃。进料1(3.16g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于35.56g 1,2-丙二醇的溶液)与进料2(238.37g乙酸乙烯酯)和进料3(158.92g N-乙烯基吡咯烷酮)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:12.9g/h;0小时10分至6小时10分:6.09g/h),在进料1启动10分钟后同时开始进料2和进料3,进料2和进料3保持恒定进料速率(进料2,0小时10分至6小时10分:39.7g/h;进料3,0小时10分至6小时10分:26.5g/h)。进料1、进料2和进料3完成后,进料4(2.03g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于22.80g 1,2-丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为721g。

[0909] 实施例9(本发明9)

[0910] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链F(50.00g),随后加热至90℃。进料1(1.12g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于4.10g三丙二醇的溶液)与进料2(50.00g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:1.74g/h;0小时10分至6小时10分:0.82g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:8.33g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(0.35g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于1.30g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为107g

[0911] 实施例10(本发明10)

[0912] 实施例10a:

[0913] 聚乙二醇(分子量600g/mol),用47.2摩尔环氧乙烷乙氧基化并且用3摩尔己内酯改性(主链G)在带有温度计、回流冷凝管、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的四颈反应釜中加入669.8g用47.2摩尔环氧乙烷乙氧基化的聚乙二醇(分子量600g/mol)(实施例8a)和0.8g乙基己酸锡(II),加热至80℃。

[0914] 在15分钟内添加85.6gε-己内酯。将反应混合物加热至160℃,在氮气气氛下和该温度处持续搅拌12小时。冷却至室温后,获得746.0g橙色固体。CDCl3中的^{1}H-NMR指示,己内酯转化率达98.0%。

[0915] 实施例10b(接枝聚合物)

[0916] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链G(75.00g),随后加热至90℃。进料1(1.68g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于6.15g三丙二醇的溶液)与进料2(75.00g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:2.61g/h;0小时10分至6小时10分:1.23g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:12.50g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(0.53g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于1.94g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为160g。

[0917] 实施例11(本发明11)

[0918] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链G(97.50g),随后加热至90℃。进料1(0.60g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于6.92g 1,2-丙二醇的溶液)与进料2(30.00g乙酸乙烯酯)和进料3(22.50g N-乙烯基吡咯烷酮)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:2.51g/h;0小时10分至6小时10分:3.75g/h),在进料1启动10分钟后同时开始进料2和进料3,进料2和进料3保持恒定进料速率(进料2,0小时10分至6小时10分:5.00g/h;进料3,0小时10分至6小时10分:3.75g/h)。进料1、进料2和进料3完成后,进料4(0.38g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于4.44g 1,2-丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为162g。

[0919] 实施例12(本发明12)

[0920] 实施例12a:新戊二醇,用8摩尔己内酯改性

[0921] 在带有温度计、回流冷凝管、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的四颈反应釜中加入104.1g新戊二醇和1.0g乙基己酸锡(II),加热至140℃。在15分钟内添加913.0gε-己内酯。将反应混合物加热到160℃至205℃,在氮气气氛下和该温度处持续搅拌4小时。冷却至室温后,获得971.0g浅黄色油状物。CDCl3中的^{1}H-NMR指示,已内酯转化率达99.0%。

[0922] 实施例12b:新戊二醇,用8摩尔己内酯改性并且用46摩尔环氧乙烷乙氧基化(主链H)

[0923] 在2升高压釜中加入356.1g用8摩尔己内酯改性的新戊二醇(实施例12a)和2.01g叔丁醇钾,随后将混合物加热至80℃。将容器用氮气吹扫三次并且将混合物加热到140℃。在14小时内添加709.2g环氧乙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在80℃下真空去除挥发性化合物。添加1.1g乙酸。过滤后,获得1060.0g浅棕色固体。在CDCl3中的1H-NMR证实了预期的结构。

[0924] 实施例12c(接枝聚合物)

[0925] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链H(79.80g),随后加热至90℃。进料1(1.49g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于13.17g三丙二醇的溶液)与进料2(53.20g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:4.89g/h;0小时10分至6小时10分:0.23g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:

8.87g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(0.34g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于2.99g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为150g。

[0926] 实施例13(本发明13)

[0927] 实施例13a:新戊二醇,用8摩尔己内酯改性并且用40摩尔环氧乙烷与4摩尔环氧丙烷的混合物烷氧基化(主链I)

[0928] 在2升高压釜中加入300.0g用8摩尔己内酯改性的新戊二醇(实施例12a)和1.8g叔丁醇钾,随后将混合物加热至80℃。将容器用氮气吹扫三次并且将混合物加热到140℃。在14小时内添加519.6g环氧乙烷和68.5g环氧丙烷的混合物。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在80℃下真空去除挥发性化合物。添加0.9g乙酸。过滤后,获得880.0g浅棕色油状物。在CDCl3中的1H-NMR证实了预期的结构。

[0929] 实施例13b(接枝聚合物)

[0930] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链I(78.00g),随后加热至90℃。进料1(1.35g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于11.88g三丙二醇的溶液)与进料2(42.00g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:4.41g/h;0小时10分至6小时10分:0.23g/h),在进料1启动10分钟后开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:7.09g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(0.31g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于2.70g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为136g。

[0931] 实施例14(本发明14)

[0932] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链I(97.50g),随后加热至90℃。进料1(1.22g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于12.33g 1,2-丙二醇的溶液)与进料2(45.00g乙酸乙烯酯)和进料3(7.50g N-乙烯基吡咯烷酮)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:4.49g/h;0小时10分至6小时10分:1.25g/h),在进料1启动10分钟后同时开始进料2和进料3,进料2和进料3保持恒定进料速率(进料2,0小时10分至6小时10分:7.50g/h;进料3,0小时10分至6小时10分:1.25g/h)。进料1、进料2和进料3完成后,进料4(0.38g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于3.80g 1,2-丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为165g。

[0933] 实施例15(本发明15)

[0934] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链I(97.50g),随后加热至90℃。进料1(1.22g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于12.33g 1,2-丙二醇的溶液)与进料2(37.50g乙酸乙烯酯)和进料3(15.00g N-乙烯基吡咯烷酮)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:4.49g/h;0小时10分至6小时10分:2.12g/h),在进料1启动10分钟后同时开始进料2和进料

3,进料2和进料3保持恒定进料速率(进料2,0小时10分至6小时10分:6.25g/h;进料3,0小时10分至6小时10分:2.50g/h)。进料1、进料2和进料3完成后,进料4(0.38g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于3.80g 1,2-丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为167g。

[0935] 实施例16(本发明16)

[0936] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链I(97.50g),随后加热至90℃。进料1(1.22g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于12.33g 1,2-丙二醇的溶液)与进料2(30.00g乙酸乙烯酯)和进料3(22.50g N-乙烯基吡咯烷酮)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:4.49g/h;0小时10分至6小时10分:2.12g/h),在进料1启动10分钟后同时开始进料2和进料3,进料2和进料3保持恒定进料速率(进料2,0小时10分至6小时10分:5.00g/h;进料3,0小时10分至6小时10分:3.75g/h)。进料1、进料2和进料3完成后,进料4(0.38g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于3.80g 1,2-丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为165g。

[0937] 实施例17(本发明17)

[0938] 实施例17a:新戊二醇,用2摩尔己内酯改性

[0939] 在带有温度计、回流冷凝管、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的四颈反应釜中加入156.2g新戊二醇和0.5g乙基己酸锡(II),加热至140℃。在15分钟内添加342.4gε-己内酯。将反应混合物加热至160℃,在氮气气氛下和该温度处持续搅拌2小时。冷却至室温后,获得477.0g浅黄色油状物。CDCl3中的^{1}H-NMR指示,己内酯转化率达99.0%。

[0940] 实施例17b:新戊二醇,用2摩尔己内酯改性并且用40摩尔环氧乙烷乙氧基化(主链J)

[0941] 在2升高压釜中加入149.6g用2摩尔己内酯改性的新戊二醇(实施例17a)和1.9g叔丁醇钾,随后将混合物加热至80℃。将容器用氮气吹扫三次并且将混合物加热到140℃。在14小时内添加792.0g环氧乙烷。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在80℃下真空去除挥发性化合物。添加1.0g乙酸。过滤后,获得940.0g浅棕色油状物。在CDCl3中的1H-NMR证实了预期的结构。

[0942] 实施例17c(接枝聚合物)

[0943] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链J(97.50g),随后加热至90℃。进料1(1.68g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于6.15g三丙二醇的溶液)与进料2(37.50g乙酸乙烯酯)和进料3(15.00g月桂酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:2.61g/h;0小时10分至6小时10分:1.23g/h),在进料1启动10分钟后同时开始进料2和进料3,进料2和进料3保持恒定进料速率(进料2,0小时10分至6小时10分:6.25g/h;进料3,0小时10分至6小时10分:2.50g/h)。进料1、进料2和进料3完成后,进料4(0.54g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于1.96g三丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以

去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为159g。

[0944] 实施例18(本发明18)(水解)

[0945] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入实施例8c(110.00g),随后加热至80℃。加水(49.86g),并以恒定进料速率在1小时内加入进料1(50%氢氧化钠水溶液,11.50g)。加料完成后,将混合物在80℃处持续搅拌1小时,获得250g聚合物溶液。

[0946] 实施例19(本发明19)

[0947] 实施例19a:聚乙二醇(分子量1500g/mol),用6摩尔己内酯改性(主链B):

[0948] 在带有温度计、回流冷凝管、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的四颈反应釜中加入750.0g聚乙二醇(分子量1500g/mol)和1.1g乙基己酸锡(II),加热至90℃。

[0949] 在15分钟内添加342.4gε-己内酯。将反应混合物加热至155℃,在氮气气氛下和该温度处持续搅拌11小时。冷却至室温后,获得1100.0g橙色油状物。CDCl3中的^{1}H-NMR指示,己内酯转化率达97.5%。

[0950] 实施例19b(接枝聚合物)

[0951] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链B(480.0g),随后加热至90℃。进料1(2.97g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于26.1g 1,2-丙二醇的溶液)与进料2(258.5g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:9.70g/h;0小时10分至6小时10分:4.58g/h),在进料1启动10分钟后同时开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:43.08g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(1.88g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于16.6g 1,2-丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为781g。

[0952] 实施例20(本发明20)

[0953] 实施例20a:聚乙二醇(分子量400g/mol),用6摩尔己内酯和70摩尔环氧乙烷改性(主链K):

[0954] 在2升高压釜中加入150g聚乙二醇(分子量400g/mol)和2.7g叔丁醇钾,随后将混合物加热至80℃。将容器用氮气吹扫三次并且将混合物加热到140℃。在15小时内添加977.5g环氧乙烷和217.1g己内酯的混合物。为了完成反应,使混合物在140℃下再反应另外5小时。用氮气汽提反应混合物,并且在80℃下真空去除挥发性化合物。过滤后,获得1340.0g浅棕色固体。在CDCl3中的1H-NMR证实了预期的结构。

[0955] 实施例20b(接枝聚合物)

[0956] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链K(350.0g),随后加热至90℃。进料1(4.02g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于33.0g 1,2-丙二醇的溶液)与进料2(650.0g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:12.4g/h;0小时10分至6小时10分:5.83g/h),在进料1启动10分钟后同时开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:108.3g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(2.55g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于21.0g 1,2-丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕

后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为1059g。

[0957] 实施例21(本发明21-接枝聚合物)

[0958] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入主链K(550.0g),随后加热至90℃。进料1(3.40g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于30.0g 1,2-丙二醇的溶液)与进料2(296.2g乙酸乙烯酯)按以下程序计量加入搅拌反应釜中:首先启动进料1,其采用可变进料速率(0小时0分至0小时10分:11.1g/h;0小时10分至6小时10分:5.25g/h),在进料1启动10分钟后同时开始进料2,进料2保持恒定进料速率(0小时10分至6小时10分:49.4g/h)。进料1和进料2完成后,进料3(2.55g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于21.0g 1,2-丙二醇的溶液)在90℃处以恒定进料速率在0小时56分钟内完成计量加入。在加料完毕后,将混合物在90℃处持续搅拌1小时。将聚合混合物加热至95℃,施加500mbar真空以去除挥发性物质。聚合物溶液的产量为899g。

[0959] 合成对比接枝聚合物1(基于未公开的专利申请PCT/EP2022/065983):

[0960] 基于PEG酯主链的对比接枝聚合物1经由以下步骤合成:

[0961] 步骤1:PAG氧化

[0962] 将具有两个伯羟基端基的聚亚烷基二醇(PAG)(称为“二醇”)氧化成至少含有以下组分的混合物:具有两个羧基端基的聚环氧烷(称为“二酸”)与具有一个伯羟基端基和一个羧基端基的聚环氧烷(称为“单酸”),以及任选地还残留具有两个伯羟基端基的聚环氧烷。混合物按以下方法制备。

[0963] 将铂炭催化剂(5.0重量%Pt/C,含水量59.7重量%,283g,29.2mmol Pt)悬浮于具有两个伯羟基端基的聚环氧烷(详情参见表8)与水(详情参见表8)的混合物中,加热至52℃并以800rpm转速进行搅拌。氧气通过装有玻璃砂芯的玻璃管(以20nL/h)通入搅拌的混合物中,使温度升至60℃。氧气通量和温度在表1提及期间内保持稳定,随后停止氧气通入,并使混合物冷却至室温。通过过滤将固体与液相分离,用500mL温水洗涤滤饼。将洗涤水与滤液混合。通过刮膜蒸发器(总高度:87.2cm,直径:3.54cm,刮膜高度:43cm;进料量:4.0mL/min;44℃,绝对压力1.8kPa,600rpm)进行蒸馏,从液体混合物中去除水分。

[0964] 表8.聚合物主链--PEG的氧化

[0965]

氧化 PEG 的描述符	A1	A2
聚环氧烷的 Typ[#1] 和平均分子量 M_w [g/mol]	EO600	EO600
数均醚基数目	12	12
聚环氧烷的量[g]	1500	1750
水量[g]	3500	4083
氧化时间[h]	72	8
氧化 OH 基团占比[%] [#2]	>99[#2]	51[#2]
酸值[mg KOH/g]	55	28
物理特性	固体	固体

[0966] [#1]EO=聚环氧乙烷

[0967] [#2]基于反应溶液的酸值计算

[0968] 步骤2:酯化

[0969] 将二醇(参见表8)氧化获得的氧化聚环氧烷(参见表9)的混合物与酯化催化剂混合,并且在绝对压力1kPa、温度135℃的真空条件下加热表9中提到的时间段。

[0970] 表9.酯化成PEG-酯

[0971]

聚合物主链描述符	B1
反应物	A1（76.0g）+A2（1100g）
酯化催化剂#1	0.83 重量% TIB Kat 620#2
反应时间[h]	72

[0972]

K 值#2	20.2

[0973] #1cat＝辛酸锌

[0974] #2K值衡量稀释聚合物溶液的相对粘度,是平均分子量的相对量度指标。随着特定聚合物的聚合物平均分子量增加,K值也趋于增加。根据H.Fikentscher在“Cellulosechemie”,1932,13,58中的方法,在23℃处和1％聚合物的聚合物浓度下,在3重量％NaCl溶液中测定K值。

[0975] 步骤3:合成对比接枝聚合物1

[0976] 将聚合物主链B1(350.0g)计量加入配备不锈钢锚式搅拌器(另含两个辅助接口)的反应釜中,加热至95℃。将1.00g 14重量％过氧化-2-乙基己酸叔丁酯的三丙二醇溶液在1分钟内添加完毕。随后,开始以恒定进料速率持续7.5小时计量加入乙酸乙烯酯(350.0g)。同时,以三丙二醇配制的14重量％过氧化-2-乙基己酸叔丁酯引发剂溶液(50.0g)在8.5小时内以恒定进料速率计量加入。为使反应完全,混合物再持续搅拌180分钟。最后,在120℃处用氮气以6L N_2/h的进料速率汽提挥发性组分90分钟。

[0977] 对比聚合物即对比实施例2至对比实施例5的合成规程

[0978] 该规程遵循已公开的工艺说明,用于生产现有技术文献中已知并应用的聚合物。

[0979] 对比实施例2:乙酸乙烯酯(40重量％)在PEG(Mn6000g/mol;60重量％)上发生接枝聚合反应

[0980] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入660g PEG(Mn 6000g/mol),随后在90℃处熔融。将包含4.42g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于35.09g 1,2-丙二醇中的溶液的进料1在90℃处在6小时10分钟内计量加入搅拌反应釜中。进料1的5.56重量％在前10分钟内计量加入,剩余部分以恒定进料速率在6小时内计量加入。在进料1启动10分钟后,开始进料2(440g乙酸乙烯酯),在6小时内以恒定进料速率在90℃处计量加入。进料1和进料2完成后,将温度增加至95℃,并且在56min内以恒定流速在95℃处定量加入由溶解于23.21g 1,2-丙二醇中的2.81g过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3。在完全添加进料后,将混合物在95℃处搅拌一小时。通过在95℃和500mbar处真空蒸馏1h来去除残余量的单体。

[0981] 对比实施例3:乙酸乙烯酯(30重量％)在PEG(Mn6000g/mol;70重量％)上发生接枝聚合反应

[0982] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入700g PEG(Mn 6000g/mol),随后在90℃处熔融。将包含12.24g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于50.30g三丙二醇中的溶液的进料1在90℃处在6小时10分钟内计量加入搅拌反应釜中。进料1的

5.56重量%在前10分钟内计量加入,剩余部分以恒定进料速率在6小时内计量加入。在进料1启动10分钟后,开始进料2(300g乙酸乙烯酯),在6小时内以恒定进料速率在90℃处计量加入。进料1和进料2完成后,将温度增加至95℃,并且在56min内以恒定流速在95℃处计量加入由4.80g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于19.70g三丙二醇的溶液组成的进料3。在完全添加进料后,将混合物在95℃处搅拌一小时。通过在95℃和500mbar处真空蒸馏1h来去除残余量的单体。

[0983] 对比实施例4:乙酸乙烯酯(40重量%)在PEG(Mn 4000g/mol;60重量%)上发生接枝聚合反应

[0984] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入600g PEG(Mn 4000g/mol),随后在90℃处熔融。将包含3.57g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于29.90g三丙二醇中的溶液的进料1在90℃处在6小时10分钟内计量加入搅拌反应釜中。进料1的5.56重量%在前10分钟内计量加入,剩余部分以恒定进料速率在6小时内计量加入。在进料1启动10分钟后,开始进料2(400g乙酸乙烯酯),在6小时内以恒定进料速率在90℃处计量加入。进料1和进料2完成后,将温度增加至95℃,并且在56min内以恒定流速在95℃处计量加入由4.90g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于41.00g三丙二醇的溶液组成的进料3。在完全添加进料后,将混合物在95℃处搅拌一小时。通过在95℃和500mbar处真空蒸馏1h来去除残余量的单体。

[0985] 对比实施例5:乙酸乙烯酯(60重量%)在PEG(Mn 6000g/mol;40重量%)上发生接枝聚合反应

[0986] 在配备搅拌器和回流冷凝管的聚合反应釜中,在氮气气氛下首先装入400g PEG(Mn 6000g/mol),随后在90℃处熔融。将包含4.8g过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶于23.6g三丙二醇中的溶液的进料1在90℃处在6小时10分钟内计量加入搅拌反应釜中。在前10min内定量加入5.56重量%的进料1,并且其余部分以恒定进料速率定量加入持续6:00h。在进料1开始后10分钟,开始进料2(600g乙酸乙烯酯)并且以恒定进料速率并且在90℃处在6:00h内定量加入。进料1和进料2完成后,将温度增加至95℃,并且在56min内以恒定流速在95℃处定量加入由溶解于15.70g三丙二醇中的3.16g过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的进料3。在完全添加进料后,将混合物在95℃处搅拌一小时。通过在95℃和500mbar处真空蒸馏1h来去除残余量的单体。

[0987] 聚合物生物降解性

[0988] 使用OECD 301F呼吸计量法,一式三份测试废水中的聚合物生物降解。将30mg/mL测试物质接种到从曼海姆废水处理厂取得的废水中,并在封闭烧瓶中在25℃处温育28天。使用OxiTop C(WTW)作为烧瓶内压力的变化来测量在此期间的氧气消耗。使用NaOH溶液吸收释放的CO_2。在使用空白进行校正之后,在测试物质的生物降解期间由微生物群体消耗的氧气量表示为ThOD(理论需氧量)的%。

[0989] 本发明聚合物在OECD 301F测试第28天时的生物降解数据汇总于表10中。本发明的接枝聚合物在OECD 301F测试第28天时显示出良好的生物降解百分率。

[0990] 对比接枝聚合物实施例2至5在OECD 301F测试第28天时的生物降解数据汇总于表10A中。对比接枝聚合物实施例2至5在OECD 301F测试第28天时显示出较低的生物降解百分率。

[0991] 表10.

[0992]

聚合物	主链			接枝		生物降解百分率（%）
	类型	分子量* (g/mol)	重量%	类型	重量%	
本发明 1	A	4168	65	VAc	35	70
本发明 2	A	4168	50	VAc	50	62
本发明 3	C	5590	65	VAc	35	67
本发明 4	C	5590	40	VAc	60	49
本发明 5	D	4165	65	VAc	35	54
本发明 6	D	4165	70	VAc/VL	25/5	45
本发明 7	E	1842	80	VAc	20	68
本发明 8	F	3842	50	VAc/VP	30/20	42
本发明 10	G	3000	50	VAc	50	51
本发明 11	G	3000	65	VAc/VP	20/15	58
本发明 12	H	3040	60	VAc	40	51
本发明 13	I	3009	65	VAc	35	75

[0993]

本发明 14	I	3009	65	VAc/VP	30/5	66
本发明 15	I	3009	65	VAc/VP	25/10	67
本发明 16	I	3009	65	VAc/VP	20/15	62
本发明 17	J	2092	65	VAc / Vlau	25/10	57
本发明 19	B	2178	65	VAc	35	60
本发明 21	K	4241	65	VAc	35	51

[0994] *所给出的分子量是基于用于制备反应的成分的总摩尔量计算的重量。由于这些反应基本上进行至完全,这是计算分子量的可接受方式

[0995] 表10A-对比接枝聚合物实施例2至5

[0996]

实施例	PEG 主链 M_n [g/mol]	侧链单体 (B)	聚合物主链与侧链单体的重量比 (A):(B1)	生物降解百分率 [%], 第 28 天
对比实施例 2	6000	VAc	60 : 40	15
对比实施例 3	6000	VAc	70 : 30	15
对比实施例 4	4000	VAc	60 : 40	38
对比实施例 5	6000	VAc	40 : 60	28

[0997] 注释:VAc:乙酸乙烯酯

[0998] 本发明接枝聚合物5(本发明5)与对比接枝聚合物1的稳定性对比

[0999] 制备本发明接枝聚合物5(本发明5)和对比聚合物1(9重量%)的水溶液,将混合物在54℃处储存两周。

[1000] 在对比接枝聚合物1的储存期间形成棕色沉淀物。对沉淀物和溶液记录的^{1}H NMR谱图(298K,D_2O,400MHz)显示无差异。对比接枝聚合物新鲜样品与储存样品的^{1}H NMR谱图对比显示:如图1所示,在4.0ppm至4.35ppm(PEG-酯键特征峰区)和1.8ppm至2.2ppm(结合/非结合乙酸酯特征峰区)范围内,^{1}H NMR位移发生了显著重排。

[1001] 本发明接枝聚合物(本发明5)的新鲜样品与储存样品的^{1}H NMR谱图(298K,D_2O,

400MHz)对比显示,如图2所示,谱图中未出现显著的结构重排现象。

[1002] 实验结果清楚地表明,本发明聚合物表现出更好的水解不稳定性。

[1003] 方法

[1004] 通过凝胶渗透色谱法测量多分散性的方法。

[1005] 本发明接枝聚合物的数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和多分散性Mw/Mn可以通过凝胶渗透色谱法在二甲基乙酰胺中测定。使用的流动相(洗脱液)为含有0.5重量%LiBr的二甲基乙酰胺。接枝聚合物在四氢呋喃中的浓度为4.0mg/mL。过滤(孔径为0.2μm)后,取100μL该溶液进样到GPC系统中。可以采用四根色谱柱(预热至60℃)进行分离(PLgel预柱;3根PLgel MIXED-E色谱柱)。GPC系统以1mL/min的流速运行。检测系统可以采用Agilent1100型DRI。可以采用分子量Mn为106g/mol至1,378,000g/mol的聚乙二醇(PEG)标准品(PL系列)进行校准。

[1006] 用于评估手洗餐具组合物的泡沫里程的方法

[1007] 泡沫里程指数测试的目的是比较在指定的水硬度、溶液温度和制剂浓度下同时在周期性污垢注入的影响下,不同测试制剂产生的泡沫体积随时间的变化。将数据与参考组合物比较并表示为泡沫里程指数(参考组合物的泡沫里程指数为100)。此方法的步骤如下:

[1008] 1)根据目标组合物浓度(0.12重量%),通过塑料移液管在水槽(尺寸:直径300mm以及高度288mm)底面上方37cm的高度处以0.67mL/sec的流速将确定量的测试组合物分配到水流(水硬度:15gpg,水温:35℃)中,该水流在4巴的恒定压力下将水槽填充至4L。

[1009] 2)在填充结束后立即记录所产生的初始泡沫体积(测量为平均泡沫高度×水槽表面积并以cm^3表示)。

[1010] 3)将固定量(6mL)的污垢立即注入水槽的中部。

[1011] 4)用位于水槽的中部的金属叶片(10cm×5cm)在空气液体交界处以45度角将所得的溶液混合,以85RPM旋转20转。

[1012] 5)在叶片旋转结束后立即记录总泡沫体积的另一测量值。

[1013] 6)重复步骤3-5,直到所测量的总泡沫体积达到400cm^3的最小水平。达到400cm^3水平所需的添加的污垢量被认为是测试组合物的泡沫里程。

[1014] 7)每种测试条件(即水温、组合物浓度、水硬度、污垢类型)下将每种测试组合物测试4次。

[1015] 8)将平均泡沫里程计算为每个样品的4次重复测定的平均值。

[1016] 9)通过比较测试组合物样品与参考组合物样品的平均里程来计算泡沫里程指数。计算如下:

[1017] $$\text{泡沫里程指数} = \frac{\text{测试组合物的污垢添加的平均数}}{\text{参考组合物的污垢添加的平均数}} \times 100$$

[1018] 通过表11所述组分的标准混合来生产污垢组合物。

[1019] 表11:油脂污垢

[1020]

成分	重量%
科瑞牌蔬菜油(Crisco Oil)	12.730
科瑞牌起酥油(Crisco shortening)	27.752

猪油	7.638
精制精炼食用牛油	51.684
油酸90％(Techn)	0.139
棕榈酸,99+％	0.036
硬脂酸,99+％	0.021

[1021] 用于评估聚合物在衣物洗涤剂中的白度有益效果的方法

[1022] 白度保持(也称为白度维持)是在污垢存在下洗涤白色物品时,洗涤剂防止白色物品白度损失的能力。当污垢从脏布料上移除并悬浮在洗涤水中时,则这些污垢可能再沉积到衣服上,使得每次洗涤衣服时衣服不太白,白色衣服可能随时间推移变得看起来很脏/肮脏。

[1023] 使用具有10个用于衣物洗涤制剂测试的罐的自动Tergotometer来评估本公开的聚合物的白度有益效果。

[1024] 使用由WFK Testgewebe GmbH供应的SBL2004测试污垢条来模拟消费者污垢水平(体垢、食品、灰尘等的混合物)。平均而言,每1个SBL2004条负载有8g污垢。将SBL2004测试污垢条切成5×5cm正方形用于测试中。

[1025] 使用购自WFK Testgewebe GmbH的下表12的白色织物样本作为白度示踪物。在洗涤测试之前,所有白度示踪物的L、a、b值使用Konica Minolta CM-3610D分光光度计测量。

[1026] 表12

[1027]

代码	纤维含量	%纤维含量	织物构造	尺寸	WFK码
CK	棉	100	纬编	(5×5cm)	19502_5×5_stamped
PC	聚酯/棉	65/35	编织	(5×5cm)	19503_5×5_stamped
PE	聚酯	100	纬编	(5×5cm)	19508_5×5_stamped
PS	聚酯/Spandex™	95/5	纬编	(5×5cm)	19507_5×5_stamped

[1028] 另外的压载物(背景织物样本)也用于模拟织物负载并在实际衣物洗涤过程中提供机械能。压载物负载由5×5cm大小的棉和涤棉布针织样本构成。

[1029] 需要4个洗涤循环以完成测试:

[1030] 循环1:通过在每个振荡式涤垢仪罐中与1L水(在限定硬度处)混合使期望量的洗涤剂完全溶解。在限定的条件下,用60克织物(包括白度示踪物4种类型,每种类型重复4次)、21片5cm×5cm SBL2004和压载物在振荡式涤垢仪罐中进行洗涤和漂洗。

[1031] 在水溶性单位剂量组合物的测试中,洗涤液浓度为2000ppm。还将另外的47ppm PVOH膜添加到振荡式涤垢仪罐中。洗涤温度为30℃,水硬度为20gpg。

[1032] 循环2:然后按照循环1的过程与一组新的SBL2004(5cm×5cm,21片)一起再次洗涤和漂洗来自每个罐的白度示踪物和压载物。所有其他条件保持与循环1相同。

[1033] 循环3:然后按照循环1的过程与一组新的SBL2004(5cm×5cm,21片)一起再次洗涤和漂洗来自每个罐的白度示踪物和压载物。所有其他条件保持与循环1相同。

[1034] 循环4:然后按照循环1的过程与一组新的SBL2004(5cm×5cm,21片)一起再次洗涤和漂洗来自每个罐的白度示踪物和压载物。所有其他条件保持与循环1相同。

[1035] 在循环4之后,将所有白度示踪物和压载物在60℃-65℃之间翻滚干燥至干,然后使用Konica Minolta CM-3610D分光光度计再次测量示踪物。基于洗涤前后的L、a、b测量,

计算出白度指数变化(ΔWI(CIE))。

[1036] ΔWI(CIE)＝WI(CIE)(洗涤后)-WI(CIE)(洗涤前)。

[1037] 用于评估聚合物在衣物洗涤剂中的去污有益效果的方法

[1038] 使用搅拌式洗净力洗衣机来评估聚合物的清洁有益效果。适于此测试的测试污渍的一些示例为:

[1039] 标准小草,ex CFT

[1040] 标准粘土,ex CFT

[1041] ASTM灰尘皮脂,ex CFT

[1042] 聚酯棉上的高度辨别皮脂,ex CFT

[1043] 针织棉上的烧烤培根(使用ex Equest的烧烤培根制备)

[1044] 针织棉上的染色培根(使用ex Equest的染色培根制备)

[1045] 在洗涤之前和之后,使用用于衣物去污测试的图像分析系统分析污渍。

[1046] 使用由WFK Testgewebe GmbH供应的SBL2004测试污垢条来模拟消费者污垢水平(体垢、食品、灰尘等的混合物)。平均而言,每1个SBL2004条负载有8g污垢。将SBL2004测试污垢条切成5×5cm正方形用于测试中。

[1047] 另外的压载物(背景织物样本)也用于模拟织物负载并在实际衣物洗涤过程中提供机械能。压载物由5cm×5cm尺寸的针织棉样本组成。进行4个洗涤循环:

[1048] 通过在每个振荡式涤垢仪罐中与1L水(在限定硬度处)混合,使期望量的洗涤剂完全溶解。在限定的条件下,用60克织物、污渍(每个罐中每种污渍2次内部重复)、13片5cm×5cm SBL2004和压载物在振荡式涤垢仪罐中进行洗涤和漂洗。在水溶性单位剂量组合物的测试中,洗涤液浓度为2000ppm。还将另外的47ppm PVOH膜添加到振荡式涤垢仪罐中。洗涤温度为30℃,水硬度为7gpg。该测试具有四个外部重复。

[1049] 所有污渍在60℃-65℃之间翻滚干燥直至干燥,然后使用用于衣物去污测试的图像分析系统再次测量污渍。

[1050] 使用下文所示的公式,由L、a、b值自动计算污渍去除指数(SRI)。SRI越高,污渍去除效果越好。

[1051] $SRI＝100*((\Delta E_b-\Delta E_a)/\Delta E_b)$

[1052] $\Delta E_b=\sqrt{((L_c-L_b)^2+(a_c-a_b)^2+(b_c-b_b)^2)}$

[1053] $\Delta E_a=\sqrt{((L_c-L_a)^2+(a_c-a_a)^2+(b_c-b_a)^2)}$

[1054] 下标‘b’表示洗涤之前污渍的数据

[1055] 下标‘a’表示洗涤之后污渍的数据

[1056] 下标‘c’表示未染色织物的数据

[1057] 衣物洗涤剂染料再沉积测试方法

[1058] 制备从测试织物中提取的浓缩染料溶液。从染色测试织物中提取浓缩染料溶液,用于测定聚合物防止染料再沉积到白色测试织物上的能力。染色针织测试织物的制备条件如下:染料载量为纤维重量的3%,浴比20:1(70g/L硫酸钠盐和15g/L纯碱),并采用相同的辅助化学品、染色时间、温度和染色后洗涤工艺。将针织织物裁切成3英寸×3英寸(7.6cm×7.6cm)样本,取4块方形织物样本叠放后对折,用镊子转移到40mL玻璃闪烁小瓶(供应商Qorpak VWR,货号18087-086)中。向闪烁小瓶中添加去离子水(38mL)后,将小瓶置于加热模

块(多温区反应模块,KEM Scientific,序列号:26197)中,并安放在轨道式振荡器(VWR标准模拟振荡器,型号:3500,序列号:191011001,北美目录号:89032-092)上方,设定温度50℃、转速档位2,持续加热至少24小时以提取可用染料。将小瓶移离热源后,用去除推杆并配备玻璃纤维滤膜(Nalgene注射器玻璃纤维滤膜,直径25mm,孔径1.1微米,Thermo Scientific,目录号722-2000,批号1705032503)的注射器转移提取的染料溶液和织物。重新插入推杆,将内容物推压至新的闪烁小瓶中。测量UV-VIS光谱,并且记录λmax处的吸光度值。

[1059] 洗涤剂溶液中染料在织物上的再沉积。将浓缩提取物稀释至λmax处吸光度值为0.25AU。向20ml尿素盖PE锥形闪烁小瓶(Duran Wheaton Kimble 986546,66021-533)中添加2.8mL过滤染料溶液、0.1mL 500gpg硬度溶液(由$CaCl_2/2H_2O$与$MgCl_2/6H_2O$按3:1Ca/Mg比配制)、0.1mL稀释至8.27%的洗涤剂G。对于无聚合物参考组,添加DI水(0.495mL),使总体积达3.5mL。对于所有其他样品,添加0.175mL 0.1重量%的聚合物溶液,随后补加0.32mL溶液,以使总体积达3.5mL。用手旋动小瓶。

[1060] 向每种溶液中添加已使用分光光度计(诸如Konica Minolta CM-3610D型分光光度计)测量L*ab值的白色受体织物(2cm×2.75cm,100%棉质针织,WFK CK-19502),确保织物完全浸没于溶液中。将小瓶置于机械振荡器上,在室温处以30分钟洗涤时间进行振荡。从振荡器上取下小瓶后,使用镊子移除织物,在台式离心干燥机中离心1.5分钟去除液体。将织物转移至装有3.5mL、15gpg水的新20mL小瓶中漂洗,随后在室温处使用机械腕式振荡器振荡15分钟。使用镊子从每个小瓶中取出织物,液体经台式离心干燥机离心1.5分钟后去除。离心后,将织物置于食品脱水机的网架上,在52℃处干燥1小时。对洗涤干燥后的织物进行L*ab值测量,并将未洗涤与洗涤样本之间的色差记录为dE2000(G.Sharma、W.Wu、E.N.Dalal,"THE CIEDE2000 COLOUR-DIFFERENCE FORMULA:Implementation Notes, Supplementary Test Data,and Mathematical Observations",投稿至COLOR RESEARCH AND APPLICATION期刊,2004年1月)。

[1061] 聚合物在手洗餐具洗涤剂中的性能

[1062] 经由本领域普通技术人员已知的传统方式,通过将所列成分混合来制备以下手洗餐具洗涤剂组合物。通过对比表13中的配方A(参考配方)与配方B(具有本发明聚合物的参考配方)的泡沫里程来评估本发明聚合物对泡沫里程的影响。使用本文所述用于评估手洗餐具洗涤剂组合物的泡沫里程的方法来评估泡沫里程性能,并且泡沫里程指数报告于表14中。

[1063] 表13.

[1064]

	A（参考组合物）	B（测试组合物：具有本发明聚合物的参考配方）
成分	按组合物的重量计的%	
NaCl	0.5	0.5
聚丙二醇（mw 1000）	0.4	0.4
乙醇	0.5	0.5
硫酸镁	0.0169	0.0169
2-甲基环己烷-1,3-二胺、4-甲基环己烷-1,3-二胺的混合物	0.068	0.068
C_{12-13} AE0.6S 阴离子表面活性剂	15.36	15.36
C_{12-14} 二甲基氧化胺	5.91	5.91
BIT	0.0045	0.0045
苯氧基乙醇	0.08	0.08
香料	0.195	0.195
黄色染料	0.004	0.004
蓝色染料	0.00165	0.00165
本发明的接枝聚合物	-	2
水	余量	余量
pH 值（以 10 重量/体积%产品水溶液的浓度计）	9.0	9.0

[1065] 如表14中所指示,本发明聚合物可以提供强泡沫里程有益效果。

[1066] 表14.

[1067]

本发明聚合物	对比A(参考组合物)的泡沫里程指数
本发明1	112
本发明2	108
本发明3	113
本发明4	108
本发明5	113
本发明6	108
本发明7	113

[1068] 液体洗涤剂中的聚合物白度性能

[1069] 以下水溶性单位剂量洗涤剂组合物E、F,以及重垢型液体洗涤剂组合物G、H,均通过本领域的普通技术人员已知的传统方法通过混合所列出的成分(表15/表16)来制备。

[1070] 根据用于评估聚合物白度性能的方法,通过直接对比参考组合物E和测试组合物F的白度性能来评估本发明聚合物和对比聚合物的白度维持。在表17报告组合物F对比组合物E的ΔWI(CIE),作为聚合物白度性能有益效果的指示。

[1071] 根据用于评估聚合物白度性能的方法,通过直接对比参考组合物E和测试组合物F的白度性能来评估本发明聚合物和对比聚合物的去污性能。在表18报告组合物F对比组合物E的ΔSRI,作为聚合物白度性能有益效果的指示。

[1072] 本发明聚合物的染料再沉积性能根据染料再沉积方法进行评估,具体方法是:将不含聚合物的参考组合物G与测试组合物H进行性能对比。在表19/表20中将洗涤前后的颜色变化以dE2000报告,作为聚合物抑制染料再沉积有益效果的指示。

[1073] 表15.

[1074]

成分	E（参考组合物）	F（测试组合物：参考组合物+本发明聚合物或对比聚合物）
LAS（重量%）	24.52	24.52
AES（重量%）	12.62	12.62
AE NI（重量%）	2.02	2.02
抑泡剂（重量%）	0.3	0.3
接枝聚合物实施例（重量%）	0.00	5.96

[1075]

HEDP（重量%）	2.23	2.23
单乙醇胺（重量%）	8.09	8.09
1,2-丙二醇（重量%）	5.0	5.0
二丙二醇（重量%）	0.84	0.84
$K2SO_3$（重量%）	0.4	0.4
$MgCl_2$（重量%）	0.32	0.32
柠檬酸（重量%）	0.70	0.70
脂肪酸（重量%）	1.61	1.61
甘油（重量%）	4.76	4.76
增白剂（重量%）	0.30	0.30
酶（包括蛋白酶、淀粉酶、甘露聚糖酶、PDE）（重量%）	0.087	0.087
香料（重量%）	2.05	2.05
调色染料（蓝、绿、黄）（重量%）	0.010	0.010
水/微量组分（重量%）	余量	余量

[1076] 表16.

[1077]

成分	G（参考组合物）	H（测试组合物：参考组合物+本发明聚合物或对比聚合物）
LAS（重量%）	10.5	10.5
AES（重量%）	2.5	2.5
AE NI（重量%）	10.9	10.9
抑泡剂（重量%）	0.2	0.2
接枝聚合物实施例（重量%）	0	2.1
螯合剂（重量%）	-0.3	0.3
单乙醇胺（重量%）	2.1	2.1
1,2-丙二醇（重量%）	0.7	0.7
酶（包括蛋白酶、淀粉酶、甘露聚糖酶、Pectawash）（重量%）	1.4	1.4
香料（重量%）	0.6	0.6
水/微量组分（重量%）	余量	余量

[1078] 螯合剂＝DETA+GLDA

[1079] 如表17所示,本发明的聚合物提供显著的白度有益效果,其中,通常5个单位的白度差异即可被人眼明显察觉。

[1080] 表17

[1081]

聚合物	ΔWI(CIE)与参考

[1082]

	（在 PE 上：100%聚酯针织）
本发明 1	+16.24
本发明 2	+18.81
本发明 3	+17.01
本发明 5	+19.60
本发明 6	+12.85

[1083] 如表18所示，本发明聚合物对皮脂污渍和黑陶土污渍具有显著的去污有益效果。含有VP成分的本发明接枝聚合物（尤其当VP含量超过5％时）在去除黑陶土污渍方面表现出特别强大的有益效果。

[1084] 表18.

[1085]

聚合物	ΔSRI 对比参考		
	灰尘皮脂	区别皮脂	黑陶土污渍
本发明 1	11.0	8.7	9.0
本发明 2	12.9	8.8	7.2
本发明 3	13.0	8.3	7.7
本发明 7	10.2	7.1	7.9
本发明 8	9.0	5.3	14.8
本发明 14	5.2	2.0	5.0
本发明 15	9.2	6.3	10.4
本发明 16	7.4	4.2	14.0
本发明 18	8.3	4.7	16.7

[1086] 如表19所示，本发明聚合物表现出显著的染料转移抑制有益效果，如通过以下数据显示：相较于不含任何聚合物的同款洗涤剂，在活性红120和活性红239上，染料再沉积量减少且dE2000更低。不希望受理论束缚，对于I型接枝，随着乙烯基吡咯烷酮的重量％增加，染料转移抑制有益效果增加，并且生物降解能力保持高于60％。本发明聚合物16在活性红120的染料转移量上减少4.3个单位，并且在活性红239的染料转移量上减少1.5个单位。

[1087] 表19.

[1088]

聚合物	主链			接枝		dE2000	
	类型	Mn	重量%	类型	重量%	活性红 120	活性红 239
无聚合物	-	-	-	-	-	17.8	6.8

[1089]

本发明 14	I	3009	65	VAc/VP	30/5	15.9	6.4
本发明 15	I	3009	65	VAc/VP	25/10	16.0	6.4
本发明 16	I	3009	65	VAc/VP	20/15	13.5	5.1

[1090] 表20显示，基于F型接枝的本发明聚合物相对于不含聚合物的参考洗涤剂，同样表现出显著且明显的染料转移抑制有益效果。本发明聚合物8和18表现出显著的染料转移抑制有益效果，如通过以下数据显示：在活性红120、活性红239和活性蓝171上，染料再沉积量减少且dE2000更低。本发明聚合物18的染料转移量较本发明聚合物8甚至更少，这归因于乙酸乙烯酯经40％水解处理，从而具有更强的亲水性。

[1091] 表20.

[1092]

聚合物	主链			接枝		dE2000		
	类型	Mn	重量%	类型	重量%	活性红 120	活性红 239	活性蓝色 171
无聚合物	-	-	-	-	-	17.8	6.8	7.4
本发明 8	F	3842	50	VAc/VP	30/20	8.5	4.3	5.6
本发明 18	F	3842	50	VAc*/VP	30/20	7.8	3.8	5.1

[1093] *乙酸乙烯酯经40％水解处理。

[1094] 本文所公开的尺寸和值不应理解为严格限于所引用的精确数值。相反,除非另外指明,否则每个此类量纲旨在表示所述值以及包围该值功能上等同的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约40mm”。

[1095] 除非明确排除或换句话讲有所限制,否则将本文引用的每篇文献,包括任何交叉引用或相关专利或申请,全文均以引用方式并入本文。对任何文献的引用不是对其作为与本发明的任何所公开或本文受权利要求保护的现有技术的认可,或不是对其自身或与任何一个或多个参考文献的组合提出、建议或公开任何此类发明的认可。此外,当本发明中术语的任何含义或定义与以引用方式并入的文献中相同术语的任何含义或定义矛盾时,应当服从在本发明中赋予该术语的含义或定义。

[1096] 虽然已举例说明和描述了本发明的具体实施方案,但是对于本领域技术人员来说显而易见的是,在不脱离本发明的实质和范围的情况下可作出各种其他变化和修改。因此,本文旨在于所附权利要求中涵盖属于本发明范围内的所有此类变化和修改。

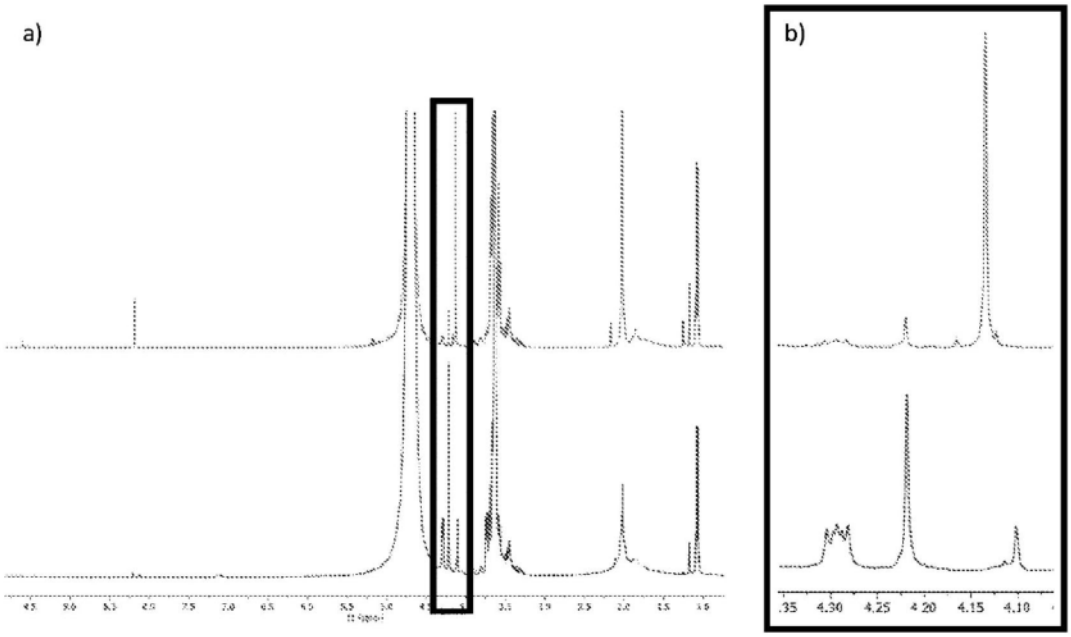

a)
b)
4.35 4.30 4.25 4.20 4.15 4.10

图1

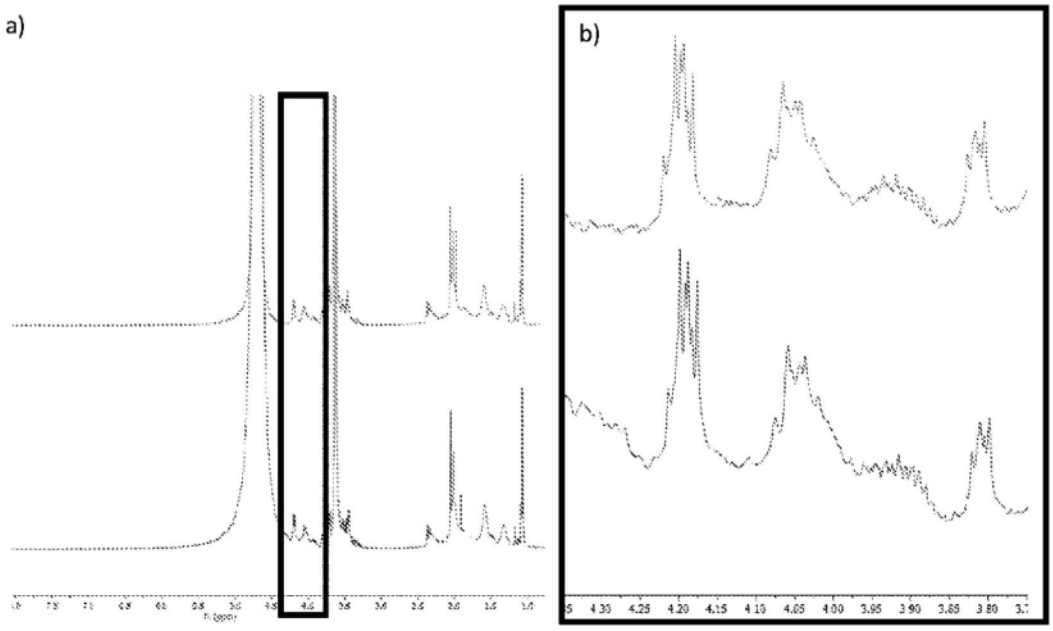

a)
b)
4.30 4.25 4.20 4.15 4.10 4.05 4.00 3.95 3.90 3.85 3.80

图2