

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580013618.0

[51] Int. Cl.

*C11D 3/37 (2006.01)*  
*C08F 226/06 (2006.01)*  
*C08F 26/06 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537736C

[22] 申请日 2005.4.26

[21] 申请号 200580013618.0

[30] 优先权

[32] 2004.4.27 [33] DE [31] 102004020544.2

[86] 国际申请 PCT/EP2005/004467 2005.4.26

[87] 国际公布 WO2005/105968 德 2005.11.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.27

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 G·布罗特 P·鲍姆 T·泽贝克  
M·古茨曼

[56] 参考文献

DE19805232A1 1999.8.12

WO03042262A 2003.5.22

US6172027B1 2001.1.9

审查员 陈伊诺

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 张耀宏

权利要求书 4 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

具有 N-杂环基的共聚物及其作为洗涤剂中添加剂的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种共聚物在液体和固体洗涤制剂中的用途，该共聚物包含聚合形式的：(a) 以聚合制成所述共聚物的单体总量为基准，80-99.9mol% 的至少一种单体 A，每种情况下其包含具有至少 1 个氮原子的杂环，该杂环由 3-10 个环原子和键合到该杂环碳或氮环原子上的 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>链烯基组成；和 (b) 以聚合制成所述共聚物的单体总量为基准，0.1-20mol% 的可与单体 A 共聚的至少一种单体 B，所述单体 B 包含单烯键式不饱和双键和直链或带支链的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>亚烷基氧基团，该基团具有平均 4-500 个 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>亚烷基氧单元。此外，本发明涉及制备这种共聚物的方法，以及包含至少一种这种共聚物的液体或固体洗涤制剂。

1、一种共聚物在液体和固体洗涤制剂中作为染料转印抑制剂的用途，所述共聚物包含聚合形式的：

(a) 以聚合制成所述共聚物的单体总量为基准，80 - 99.9 mol % 的至少一种单体 A，每种情况下其包含具有至少 1 个氮原子的杂环，该杂环由 3 - 10 个环原子和键合到该杂环碳或氮环原子上的 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基组成；和

(b) 以聚合制成所述共聚物的单体总量为基准，0.1 - 20 mol % 的与单体 A 共聚的至少一种单体 B，所述单体 B 包含单烯键式不饱和双键和直链或带支链的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团，该基团具有平均 4 - 500 个 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元。

2、权利要求 1 的用途，其中单体 A 包括至少一种 N-乙烯基内酰胺，并且任选地，包括至少一种 N-乙烯基咪唑；所述 N-乙烯基内酰胺和 N-乙烯基咪唑各自不具有取代基或具有分别独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基和苯基的 1、2、3 或 4 取代基。

3、权利要求 2 的用途，其中单体 A 选自 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基吡咯烷酮与 N-乙烯基咪唑的混合物。

4、权利要求 1 的用途，其中单体 B 中亚乙基氧单元的比例基于单体 B 中存在的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元为至少 50 %。

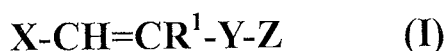
5、权利要求 2 的用途，其中单体 B 中亚乙基氧单元的比例基于单体 B 中存在的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元为至少 50 %。

6、权利要求 3 的用途，其中单体 B 中亚乙基氧单元的比例基于单体 B 中存在的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元为至少 50 %。

7、权利要求 1-6 任一项的用途，其中单体 B 中聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团具有分别独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基和苄基的 1 或 2 个端基。

8、权利要求 7 的用途，其中所述端基选自 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基。

9、权利要求 1-6 中任一项的用途，其中单体 B 具有通式 (I)：



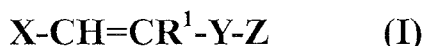
其中：X 是 H 或 COOH；

R<sup>1</sup> 是 H 或甲基；

Y 是 O、CH<sub>2</sub>-O、C(O)O、C(O)NH、NHC(O)或 CH<sub>2</sub>-NHC(O)；以及

Z 是直链或带支链的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团，包含平均 4 - 500 个 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元和分别独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基和苄基的 1 或 2 个端基。

10、权利要求 8 的用途，其中单体 B 具有通式 (I)：



其中：X 是 H 或 COOH；

R<sup>1</sup> 是 H 或甲基；

Y 是 O、CH<sub>2</sub>-O、C(O)O、C(O)NH、NHC(O)或 CH<sub>2</sub>-NHC(O)；以及

Z 是直链或带支链的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团，包含平均 4 - 500 个 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元和分别独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基和苄基的 1 或 2 个端基。

11、权利要求 9 的用途，其中式 I 中变量 X 为 H，Y 为 C(O)O 或 C(O)NH。

12、权利要求 10 的用途，其中式 I 中变量 X 为 H，Y 为 C(O)O 或 C(O)NH。

13、权利要求 11 的用途，其中 Z 中端基为 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基。

14、权利要求 12 的用途，其中 Z 中端基为 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基。

15、权利要求 1-6 中任一项的用途，其中单体 B 选自（甲基）丙烯酸  
的甲基聚乙二醇酯和乙氧基化烯丙醚。

16、权利要求 13 的用途，其中单体 B 选自（甲基）丙烯酸的甲基聚  
乙二醇酯和乙氧基化烯丙醚。

17、权利要求 14 的用途，其中单体 B 选自（甲基）丙烯酸的甲基聚  
乙二醇酯和乙氧基化烯丙醚。

18、权利要求 9 的用途，其中式 I 中变量 X 为 H，Y 为 CH<sub>2</sub>-O。

19、权利要求 10 的用途，其中式 I 中变量 X 为 H，Y 为 CH<sub>2</sub>-O。

20、权利要求 1-6 中任一项的用途，其中所述共聚物还包含 0 - 20 mol  
% 聚合形式的至少一种与单体 A 和 B 共聚的单体 C，所述单体 C 选自单

烯键式不饱和  $C_3-C_{10}$  一元羧酸和  $C_4-C_{10}$  二元羧酸、饱和  $C_1-C_{10}$  羧酸的乙烯酯、 $C_1-C_{10}$  醇的乙烯基和烯丙基醚、乙烯基甲酰胺、N-乙烯基胺和 N-烯丙基胺的季铵产物，以及它们的混合物。

21、权利要求 18 的用途，其中所述共聚物还包含 0 - 20 mol % 聚合形式的至少一种与单体 A 和 B 共聚的单体 C，所述单体 C 选自单烯键式不饱和  $C_3-C_{10}$  一元羧酸和  $C_4-C_{10}$  二元羧酸、饱和  $C_1-C_{10}$  羧酸的乙烯酯、 $C_1-C_{10}$  醇的乙烯基和烯丙基醚、乙烯基甲酰胺、N-乙烯基胺和 N-烯丙基胺的季铵产物，以及它们的混合物。

22、权利要求 19 的用途，其中所述共聚物还包含 0 - 20 mol % 聚合形式的至少一种与单体 A 和 B 共聚的单体 C，所述单体 C 选自单烯键式不饱和  $C_3-C_{10}$  一元羧酸和  $C_4-C_{10}$  二元羧酸、饱和  $C_1-C_{10}$  羧酸的乙烯酯、 $C_1-C_{10}$  醇的乙烯基和烯丙基醚、乙烯基甲酰胺、N-乙烯基胺和 N-烯丙基胺的季铵产物，以及它们的混合物。

23、权利要求 20 的用途，其中单体 C 的比例至多为 20 mol %。

24、权利要求 1-6 中任一项的用途，其中共聚物的 K 值为 10 - 150。

25、一种共聚物，包含聚合形式的：

(a) 以聚合制成所述共聚物的单体总量为基准，80 - 99.9 mol % 的至少一种单体 A，每种情况下其包含具有至少 1 个氮原子的杂环，该杂环由 3 - 10 个环原子和键合到该杂环碳或氮环原子上的  $C_2-C_6$  链烯基组成；和

(b) 以聚合制成所述共聚物的单体总量为基准，0.1 - 20 mol % 的与单体 A 共聚的至少一种单体 B，所述单体 B 具有单烯键式不饱和双键和直链或带支链的聚  $C_2-C_4$  亚烷基氧基团，该基团具有平均 4 - 500 个  $C_2-C_4$  亚烷基氧单元，条件是当单体 B 是具有直链聚  $C_2-C_4$  亚烷基氧的烯键式不饱和羧酸的酯时，单体 B 中聚  $C_2-C_4$  亚烷基氧的端基选自  $C_1-C_2$  烷基，以及

(c) 以聚合制成所述共聚物的单体总量为基准，0 - 20 mol % 与单体 A 和 B 共聚的至少一种单体 C，所述单体 C 为单烯键式不饱和  $C_3-C_{10}$  一元羧酸和  $C_4-C_{10}$  二元羧酸及其盐；烯键式不饱和磺酸及其盐；饱和  $C_1-C_{10}$  羧酸的乙烯酯；直链或支链的  $C_1-C_{10}$  醇的乙烯基醚和烯丙基醚；乙烯基甲

酰胺; N-乙烯基胺和 N-烯丙基胺的季铵产物; 单烯键式不饱和  $C_3-C_6$  一元羧酸或  $C_4-C_6$  二元羧酸与直链或支链的脂族  $C_1-C_{10}$  醇的酯; 单烯键式不饱和  $C_4-C_6$  二元羧酸与直链或支链的  $C_1-C_{10}$  醇的单酯; 单烯键式不饱和  $C_4-C_6$  二元羧酸酐; 单烯键式不饱和  $C_3-C_6$  羧酸与  $C_1-C_{12}$  伯胺和仲胺的酰胺; 不饱和腈; 和它们的混合物。

单体 (a)、(b) 和 (c) 的总量为 100 mol %。

26、一种制备权利要求 25 的共聚物的方法, 包括将至少一种单体 A 与至少一种单体 B 以及任选地, 与单体 C 自由基聚合。

27、权利要求 26 的方法, 其中在含水和/或含醇的反应介质中进行溶液聚合。

28、一种液体或固体洗涤制剂, 包含至少一种权利要求 1-24 中任一项的共聚物和常规洗涤物质。

## 具有 N-杂环基的共聚物及其作为洗涤剂中添加剂的用途

本发明涉及具有 N-杂环基团的新型共聚物及其在液体和固体洗涤制剂中的用途。在洗涤过程中，这些共聚物表现出染料转印抑制作用。

洗涤操作过程中，染料分子经常脱离着色织物，并且又能够附着到其它织物上。为了减少这种不期望的染料转印，经常使用染料转印抑制剂。它们常常是包含共聚形式的带氮杂环基(=N-杂环基或 N-杂环)的单体的聚合物。

例如，DE 4235798 描述了 a) 1-乙烯基吡咯烷酮、1-乙烯基咪唑、1-乙烯基咪唑鎓化合物或其混合物；b) 其它含氮的碱性烯键式不饱和单体；和如果适合，c) 其它单烯键式不饱和单体的共聚物，以及它们抑制洗涤操作过程中染料转印的用途。

为此目的，类似的共聚物描述在 DE 19621509 和 WO 98/30664 中。

这些文献中描述的某些共聚物表现出好的抑制洗涤过程中染料转印的作用。但是，它们与通常使用的其它洗涤组分的相容性一般较差。例如，特别在液体洗涤剂的情况下，存在不相容的风险，例如出现浑浊或分相。

为解决相容性问题，DE 10156134 建议将包含 A) 无单烯键式不饱和单元的聚合接枝主体和 B) 由 3-到 7-元环 N-乙烯基酰胺聚合形成的聚合侧链的接枝聚合物作为染料转印抑制剂，其中侧链 (B) 在整个聚合物中的比例  $\geq 60$  重量%。为此目的，类似的接枝聚合物描述在 DE 10156135 和 DE 10156133 中。

虽然这种接枝聚合物与洗涤组分，特别是液体洗涤剂表现出改善的相容性，但肯定其优点的同时，不得不接受它抑制染料转印能力较差的缺陷。此外，所达到的相容性并不完全令人满意。

现有德国专利申请 10256162.2 公开了乙烯基内酰胺与烷基聚亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸酯的共聚物，它在聚醚链的端基上具有带 3-40 个碳原子的脂族烃基。

因此,本发明的目的是提供在洗涤操作过程中具有好的染料转印抑制作用、并且与常规洗涤组分(特别在液体制剂的情况下)具有好的相容性的聚合物。

意外地已发现,基于具有 N-杂环的单体(单体 A)的共聚物达到了这一目的。该共聚物包含 0.1 - 20 mol% 共聚形式的具有聚亚烷基氧基团的烯键式不饱和单体 B。

由此,本发明涉及这种共聚物在液体或固体洗涤制剂中的用途,该共聚物包含聚合形式的:

(a) 80 - 99.9 mol% 的至少一种单体 A, 每种情况下其包含具有至少 1 个氮原子的杂环(N-杂环), 该杂环由 3 - 10 个环原子和键合到该杂环的碳或氮环原子上的 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基组成; 和

(b) 0.1 - 20 mol% 的可与单体 A 共聚的至少一种单体 B, 所述单体 B 包含单烯键式不饱和双键和直链或带支链的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团, 该基团具有平均 4 - 500 个 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元和独立选自 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基的 1 或 2 个端基,

此处和以下的关于单体的所有定量数据 mol% 都以用于制备共聚物的单体总量为基准。

本发明还涉及这种共聚物, 前提是当单体 B 是烯键式不饱和羧酸与直链聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 环氧烷的酯时, 单体 B 中聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团的端基选自 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基。本发明还涉及制备这种共聚物的方法, 包括将至少一种单体 A 和至少一种单体 B 自由基聚合。

此处和以下, N-杂环表示一般具有 3 - 10 个、特别是 4 - 8 个、尤其是 5 - 7 个环原子的芳族或非芳族的杂环基, 其中 1、2 或 3 个环原子是优选选自氮和氧的杂原子, 至少 1 个环原子是氮原子。该 N-杂环可以是芳族的(杂芳基)或部分或完全饱和的。此外, 该 N-杂环可以非必要地具有一个或多个, 例如 1、2、3 或 4 个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基和苯基的取代基。此外, 该 N-杂环可以具有羰基和/或 N-氧化物基团作为环构成部分。另外, N-杂环可以以季铵化形式存在, 例如通过将至少一个环氮原子烷基

化。而且, N-杂环也可以作为内铵化 (betainic) 结构存在, 其中杂环的至少一个氮原子经  $C_1-C_{20}$  链烷二基与选自  $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-COO^-$ 、 $-OPO(OH)O^-$ 、 $-OPO(OR^f)O^-$  或  $-PO(OH)O^-$  的阴离子基团键合, 其中  $R^f$  是  $C_1-C_6$  烷基。此处,  $C_1-C_{20}$  链烷二基表示直链或支链的脂族二价烃基, 即经两个碳原子键合的, 一般具有 1-20 个、特别是 1-10 个碳原子。

此处和以下, 烷基表示一般具有 1-10 个、特别是 1-6 个碳原子、尤其是 1-4 个碳原子的直链或带支链的脂族烃基, 例如甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-3-甲基丙基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、1-甲基己基、1-乙基己基、2-乙基己基、1-甲基庚基、1-甲基辛基或 1-甲基壬基。

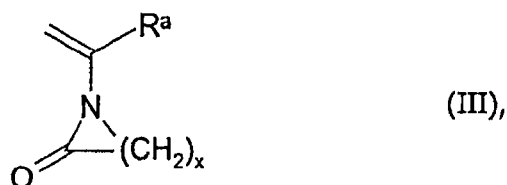
此处和以下, 环烷基表示一般具有 3-6 个碳原子的环脂族烃基, 例如环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

此处和以下, 链烯基表示一般具有 2-6 个、特别是 2-3 个碳原子的单烯键式不饱和烃基, 例如乙烯基、丙烯-1-基、丙烯-2-基、烯丙基、1-丁烯-1-基、1-丁烯-2-基、2-甲基丙烯-3-基 (甲基烯丙基)、1-戊烯-2-基和 1-己烯-2-基。特别地, 链烯基表示乙烯基和烯丙基, 更优选烯丙基。

$C_2-C_4$  亚烷基氧基团表示一般具有 2-4 个、特别是 2 个碳原子的直链或支链的链烷二基氧基团, 例如  $CH_2CH_2O$ 、 $(CH_2)_3O$ 、 $(CH_2)_4O$ 、 $CH(CH_3)-CH_2O$ 、 $CH_2-CH(CH_3)O$ 、 $CH_2-C(CH_3)_2O$ 、 $CH(CH_3)-CH(CH_3)-O$ 、 $C(CH_3)_2-CH_2O$ 、 $CH_2CH(CH_3)-CH_2O$ 、 $CH(CH_3)-(CH_2)_2O$  和  $(CH_2)_2-CH(CH_3)O$ , 特别是前述链烷烃-1,2-二基氧基团的其中之一, 尤其是  $CH_2CH_2O$ 。

单体 A 包括在其氮原子上具有  $C_2-C_6$  链烯基、特别是乙烯基的环状内

酰胺。这种内酰胺可以由通式 (III) 描述:



其中  $x$  是 1-6 的整数;

$R^a$  是 H 或  $C_1$ - $C_4$  烷基; 以及

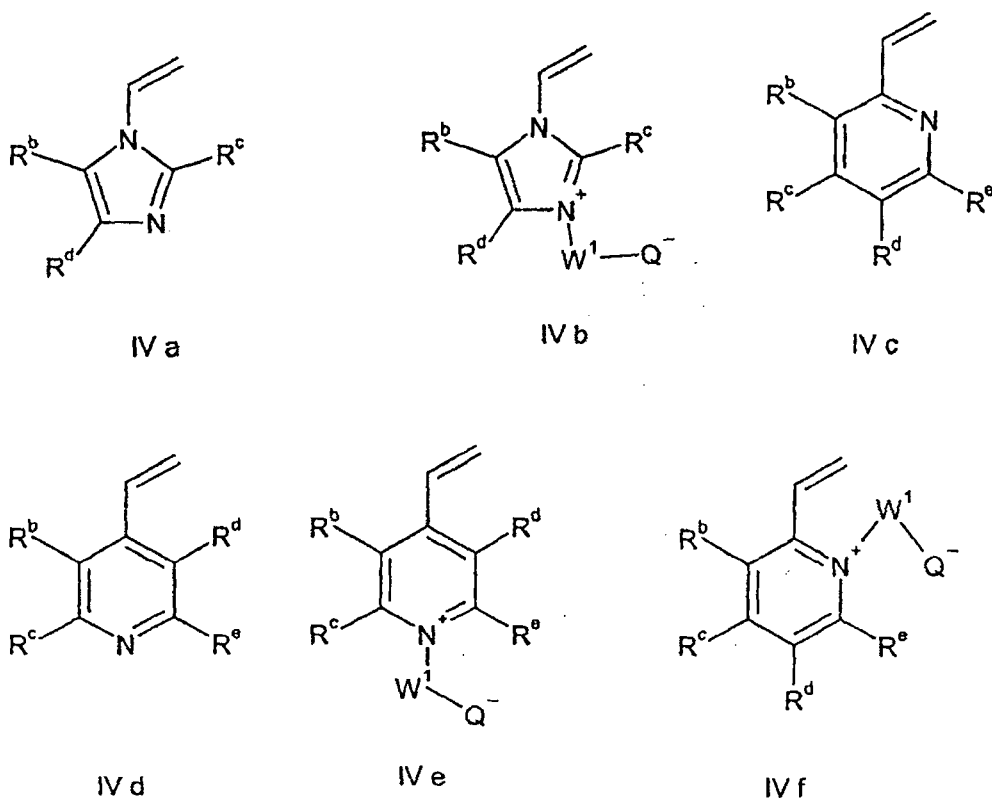
形成内酰胺环的一个或多个  $CH_2$  基非必要地具有选自  $C_1$ - $C_4$  烷基的 1 或 2 个取代基。内酰胺 III 中优选的 N-乙烯基内酰胺特别具有 5-7 个环原子。这种 N-乙烯基内酰胺的例子是 N-乙烯基吡咯烷酮, 例如 N-乙烯基-3-甲基吡咯烷酮和 N-乙烯基吡咯烷酮; N-乙烯基己内酰胺和戊内酰胺, 例如 N-乙烯基-3-甲基- $\epsilon$ -己内酰胺、N-乙烯基- $\epsilon$ -己内酰胺和 N-乙烯基- $\delta$ -戊内酰胺; N-乙烯基哌啶酮和 N-乙烯基噁唑烷酮, 例如 N-乙烯基-5-甲基噁唑烷酮和 N-乙烯基噁唑烷酮。优选的 N-乙烯基内酰胺是 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基- $\epsilon$ -己内酰胺和 N-乙烯基- $\delta$ -戊内酰胺, 更优选 N-乙烯基吡咯烷酮。内酰胺 III 以下也称为单体 A1。

单体 A 还包括具有 N-杂环的 N-乙烯基杂环单体, 所述 N-杂环选自咪唑、咪唑啉和咪唑烷、吡啶、吡咯、吡咯烷、喹啉、异喹啉、嘌呤、吡唑、三唑、四唑、中氮茛、哒嗪、嘧啶、吡嗪、吡啶、异吡啶、噁唑、噁唑烷、吗啉、哌嗪、哌啶、异噁唑、噻唑、异噻唑、羟基吡啶、靛红、二氧吡啶和乙内酰脲及其衍生物, 例如丙二酰脲、尿嘧啶及其衍生物。非内酰胺 III 的单体 A 以下称为单体 A2。所提及的单体 A2 也可以以内铵盐衍生物或季铵化产物的形式使用。

单体 A2 中的 N-杂环特别选自咪唑、吡啶、吡啶 N-氧化物及其内铵盐衍生物和季铵化产物, 尤其选自咪唑。

在优选的实施方案中, 单体 A2 选自通式 IVa 的 N-乙烯基咪唑、通式 IVb 的内铵化 N-乙烯基咪唑、通式 IVc 的 2-乙烯基吡啶、通式 IVd 的 4-

乙烯基吡啶、通式 IVe 的内铵化 4-乙烯基吡啶和通式 IVf 的内铵化 2-乙烯基吡啶:



其中  $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  和  $R^e$  分别独立地是 H、 $C_1$ - $C_4$  烷基或苯基, 优选 H 或  $C_1$ - $C_4$  烷基, 更优选 H;

$W^1$  是  $C_1$ - $C_{20}$  亚烷基, 例如  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ , 优选  $C_1$ - $C_3$  亚烷基, 特别是  $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$  或  $-(\text{CH}_2)_3-$ ;

$Q^-$  是  $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})\text{O}^-$ 、 $-\text{OPO}(\text{OR}^f)\text{O}^-$  或  $-\text{PO}(\text{OH})\text{O}^-$ , 以及

$R^f$  是  $C_1$ - $C_{24}$  烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基; 更优选  $C_1$ - $C_4$  烷基。

特别优选的单体 A2 是 N-乙烯基咪唑和  $C_1$ - $C_4$  烷基乙烯基咪唑, 例如 N-乙烯基-2-甲基咪唑、N-乙烯基-4-甲基咪唑、N-乙烯基-5-甲基咪唑、N-

乙烯基-2-乙基咪唑，特别是 N-乙烯基咪唑和甲基乙烯基咪唑，尤其是 N-乙烯基咪唑和 N-乙烯基-2-甲基咪唑；3-乙烯基咪唑 N-氧化物；2-和 4-乙烯基吡啶，例如 2-乙烯基-4-甲基吡啶、2-乙烯基-6-甲基吡啶和 2-和 4-乙烯基吡啶；乙烯基吡啶 N-氧化物，例如 2-和 4-乙烯基吡啶 N-氧化物，例如 2-乙烯基-4-甲基吡啶 N-氧化物、4-乙烯基-2-甲基吡啶 N-氧化物和 2-和 4-乙烯基吡啶 N-氧化物；以及它们的内铵化衍生物或季铵化产物。

特别优选的内铵化单体 A2 是式 IVb、IVe 和 IVf 的单体，其中  $W^1-X$  部分表示  $-CH_2-COO^-$ 、 $-(CH_2)_2-SO_3^-$  或  $-(CH_2)_3-SO_3^-$ ， $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  和  $R^e$  分别是 H。

所用的季铵化单体 A2 优选是在聚合之前或之后被季铵化的乙烯基咪唑和乙烯基吡啶。特别优选使用 1-甲基-3-乙烯基咪唑鎓硫酸二甲酯和甲氯化 1-甲基-3-乙烯基咪唑鎓。

特别地，可以使用烷基化剂，例如烷基一般具有 1-24 个碳原子的烷基卤，或一般包含具有 1-10 个碳原子的烷基的硫酸二烷基酯，进行季铵化。其中合适烷基化剂的例子有氯代甲烷、溴代甲烷、碘代甲烷、氯代乙烷、溴代乙烷、氯代丙烷、氯代己烷、氯代十二烷、月桂基氯、硫酸二甲酯和硫酸二乙酯。其它合适的烷基化剂例如是苄基卤，特别是苄基氯和苄基溴；氯乙酸；氟代硫酸甲酯；重氮甲烷；氧鎓化合物，例如三甲基氧鎓四氟硼酸盐；在酸存在下使用的环氧烷，例如环氧乙烷、环氧丙烷和缩水甘油；阳离子表面活性剂。优选的季铵化剂是氯代甲烷、硫酸二甲酯和硫酸二乙酯。

前述单体 A1 和 A2 的混合物也适合用作单体 A。

在优选的实施方案中，至少 85 mol %、特别是 90 mol % 的单体 A 选自单体 A1 (N-乙烯基内酰胺)，更优选选自 N-乙烯基吡咯烷酮。非常特别优选的 N-乙烯基内酰胺是 N-乙烯基吡咯烷酮。特别优选 N-乙烯基内酰胺，尤其是 N-乙烯基吡咯烷酮作为单独的单体 A。

在另一优选实施方案中，单体 A 包含作为单体 A1 的至少一种 N-乙烯基内酰胺和至少一种不同的单体 A2，特别是 N-乙烯基咪唑。此时，A1:A2

的摩尔比优选为 9:1 - 1:9, 特别是 4:1 - 1:4。

在特别优选的实施方案中, 单体 A 选自 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基吡咯烷酮与 N-乙烯基咪唑的混合物。

对于本发明共聚物的染料转印抑制作用, 已发现当单体 A 的比例占用于制备共聚物的单体总量的至少 85 mol%, 特别是至少 90 mol% 时有利。特别地, 单体 A 的比例基于单体总量为 85 mol% - 99.5 mol%, 更优选为 90 - 99 mol%。

对于本发明目的, 还发现当单体 B 的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团中亚乙基氧单元的比例选择为占单体 B 中所存在的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元的至少 50 mol%, 特别是 75 mol%, 尤其是约 100 mol% 时有利。

单体 B 的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团的特点是在直链结构时, 具有 2 个端基; 在带支链结构时, 具有 3 个或更多个端基, 其中一个具有烯键式不饱和基团。余下的端基可以是氢或 OH 或有机基团。优选的有机端基具有 1 - 10 个碳原子, 特别是 1 - 4 个碳原子, 并且一般选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基和苄基 (或 OH、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷氧基和苄氧基), 特别是选自 H 和 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基, 尤其是选自 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基。单体 B 优选具有 1 或 2 个这种端基, 特别是具有 1 个端基。

根据本发明合适的单体 B 优选具有通式 (I):



其中: X 是 H 或 COOH;

R<sup>1</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基, 特别是 H 或甲基;

Y 是 O、CH<sub>2</sub>-O、C(O)O、C(O)NH、NHC(O) 或 CH<sub>2</sub>-NHC(O); 以及

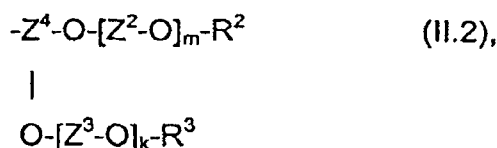
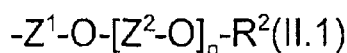
Z 是直链或带支链的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团, 包含平均 4 - 500 个 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元和分别独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基和苄基, 特别是选自 H 和 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基, 尤其是选自 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基的 1 或 2 个端基。

当 Y 基团结合到式 (I) 中的取向可以以不同方式实现时, 按从左到右读以上规定的结合方式。

在对直链或带支链的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团 Z 中 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧单元的数目规定中,“平均”在此处和以下指每单体 B 中的亚烷基氧单元的平均数目。所用的术语“烷氧基化度”意义也相同。

直链或带支链的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团 Z 的烷氧基化度一般为 4-500,特别是 6-200,优选是 6-100。

单体 B 的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基氧基团 Z 优选具有式 (II.1) 的直链结构或式 (II.2) 的支链结构:



其中

Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>和 Z<sup>3</sup>分别独立地为 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 链烷二基;

Z<sup>4</sup>是 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 链烷三基;

n+1 和 m+k+1 分别为整数, n+1 和 m+k+1 的平均分别为 4-500,特别是 6-200,优选是 6-100; 以及

R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>分别独立地为 H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基或苄基,优选为 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基,尤其为 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基。

此处和以下,链烷三基表示优选经 3 个不同碳原子与其键合的直链或带支链的脂族三价烃基,一般具有 2-4 个、特别是 3 个碳原子。

在式 (II.1) 和 (II.2) 中, Z<sup>2</sup>或 Z<sup>2</sup>和 Z<sup>3</sup>基优选分别是至少 50%、更优选至少 75%、最优选至少约 100% 的亚乙基氧单元。

在优选的实施方案中,式 (II.1) 和 (II.2) 中 R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>基分别独立地为甲基。

特别优选其中 Z 为式 (II.1) 基团的式 (I) 单体 B。

在另一优选实施方案中,式 (I) 中变量 X 为 H, Y 为 C(O)O 或 C(O)NH。在该实施方案中,式 (I) 中变量 Z 特别是以上提到的式 (II.1) 或 (II.2)

优选结构的其中之一。 $R^1$ 特别是氢或甲基。特别优选丙烯酸或甲基丙烯酸的甲基聚  $C_2$ - $C_3$  亚烷基二醇酯，其中特别优选亚乙基氧基团的比例基于  $C_2$ - $C_3$  亚烷基氧基团总量为至少 50 mol %、特别是至少 80 mol % 的那些，尤其是（甲基）丙烯酸的甲基聚乙二醇酯。

在另一优选实施方案中，式 (I) 中变量 X 为 H，Y 为  $CH_2$ -O。在该实施方案中，式 (I) 中变量 Z 特别是以上提到的式 (II.1) 或 (II.2) 优选结构的其中之一。 $R^1$ 特别是氢或甲基。特别优选烯丙醚  $C_2$ - $C_3$  烷氧基化物 ( $R^1=H$ ) 和 2-甲基烯丙基  $C_2$ - $C_3$  烷氧基化物 ( $R^1=$ 甲基)，特别优选具有甲基端基的那些，其中尤其优选亚乙基氧基的比例基于  $C_2$ - $C_3$  亚烷基氧基团总量为至少 50 mol %、特别是至少 80 mol % 的那些，非常优选为烯丙醚乙氧基化物 ( $R^1=H$ )。

单体 B 可以通过本领域技术人员已知的标准有机化学工艺（参见例如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme- Verlag, Stuttgart, 1954）制得，例如通过合适（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺、马来酸、马来酸(单)酯、马来(单)酰胺的酯化、酰胺化、转酰氨基化、酯交换或烷氧基化；通过烯丙醇的烷氧基化；通过用聚  $C_2$ - $C_4$  环氧烷酯化烯丙基卤和用乙炔乙烯基化具有 OH 或 NH 端基的聚环氧烷。由此，例如可以特别通过用聚乙二醇单甲醚酯化（甲基）丙烯酸得到甲基聚乙二醇（甲基）丙烯酸。

适用作单体 B 的烯丙醇聚烷氧基化物也可以商购，例如 BASF Aktiengesellschaft 的 Pluriol® A 010 R 和 Pluriol® A 11 RE。

关于本发明共聚物在传统使用的洗涤剂中的染料转印抑制性能，已发现当单体 B 的比例为用于制备该共聚物的单体总量的至多 15 mol %，特别是至多 10 mol % 时有利。特别地，单体 B 的比例为 0.5 - 15 mol %，更优选为 1 - 10 mol %。

除了单体 A 和 B 以外，本发明共聚物还可以包含一种或多种可与单体 A 和 B 共聚的其它单体 C。单体 C 的例子是单烯键式不饱和  $C_3$ - $C_{10}$  一元羧酸和  $C_4$ - $C_{10}$  二元羧酸，例如（甲基）丙烯酸、巴豆酸、富马酸和马来酸；

烯键式不饱和磺酸及其盐,例如乙烯基磺酸、2-丙烯酰氧乙烷磺酸、2-丙烯酰氧丙烷磺酸、3-丙烯酰氧丙烷磺酸、2-甲基-2-丙烯酰胺丙烷磺酸和苯乙烯丙烷磺酸及其钠盐;饱和  $C_1$ - $C_{10}$  羧酸的乙烯酯,例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯;直链或支链的  $C_1$ - $C_{10}$  醇的乙烯基醚和烯丙基醚,例如乙烯基乙醚、乙烯基丙醚、烯丙基甲醚、烯丙基乙醚和烯丙基丙醚;乙烯基甲酰胺,例如 N-乙烯基-N-甲基甲酰胺和 N-乙烯基甲酰胺本身;N-乙烯基胺和 N-烯丙基胺的季铵产物,例如烷基化的 N-乙烯基胺和 N-烯丙基胺,例如 N-乙烯基甲胺、N-乙烯基乙胺、N-烯丙基甲胺、N-烯丙基乙胺和 N-烯丙基丙胺;单烯键式不饱和  $C_3$ - $C_6$  一元羧酸或  $C_4$ - $C_6$  二元羧酸与直链或支链的脂族  $C_1$ - $C_{10}$  醇的酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯和甲基丙烯酸 2-乙基己酯;单烯键式不饱和  $C_4$ - $C_6$  二元羧酸与直链或支链的  $C_1$ - $C_{10}$  醇的单酯,例如马来酸单甲酯或马来酸单乙酯;单烯键式不饱和  $C_4$ - $C_6$  二元羧酸酐,例如马来酸酐;单烯键式不饱和  $C_3$ - $C_6$  羧酸与  $C_1$ - $C_{12}$  伯胺和仲胺的酰胺,例如(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺或 N-丁基(甲基)丙烯酰胺;不饱和腈,例如丙烯腈和甲基丙烯腈;所提及酸的盐、衍生物和它们的混合物。

某些应用的需要可能影响到单体 C 的类型和量的选择。例如,可能期望在使用之前将本发明的聚合物选择性地进一步转化,例如通过选择性醇解、氨解或水解。例如,对应于乙烯基醇单元的单元可以特别由乙烯酯结构单元形成,对应于乙烯基胺单元的单元可以由乙烯基甲酰胺单元形成。

在优选的实施方案中,单体 C 选自单烯键式不饱和  $C_3$ - $C_{10}$  一元羧酸和  $C_4$ - $C_{10}$  二元羧酸,特别是丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸。

在优选的实施方案中,单体 C 的比例基于共聚物总重量小于 20 mol %,特别小于 15 mol %,尤其小于 10 mol %。

在另一实施方案中,单体 C 的比例基于共聚物总重量为 1 - 20 mol %,特别是 1 - 15 mol %。

根据本发明所用的共聚物的 K 值典型地为 10 - 150,优选为 10 - 80,

更优选为 15 - 60 (按 H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Vol. 13, p. 58 - 64 和 71 - 74(1932), 在 25°C 下于水或氯化钠水溶液(NaCl 浓度为 0.1 - 7.0 wt %)中测定; 根据 K 值范围, 聚合物浓度为 0.1 - 5 wt %)。每种情况下期望的 K 值可以通过原料的组成设定。

本发明还涉及制备本发明共聚物的方法, 其中至少一种单体 A 与至少一种单体 B, 以及如果合适, 还与单体 C 进行自由基聚合。

单体的自由基聚合可以通过所有已知方法, 例如溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合或本体聚合来进行; 优选溶液聚合法和本体聚合法, 特别优选溶液聚合。

有利地, 溶液聚合在作为反应介质的水或水与有机溶剂的混合物中进行。但是, 也可以只使用有机溶剂(混合物)作为反应介质。

合适有机溶剂的例子有脂族和环脂族  $C_1$ - $C_4$  一元醇, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和叔丁醇; 多元醇, 例如  $C_1$ - $C_4$  二醇, 例如乙二醇、丙二醇、丁二醇和丙三醇; 多元醇的单烷基醚和二烷基醚, 例如所提及多元醇的  $C_1$ - $C_4$  烷基醚, 例如单甲基乙二醇、单乙基乙二醇、二甲基乙二醇和二甲基丙二醇; 醚醇, 例如二甘醇和三甘醇; 以及环醚, 例如二氧杂环己烷。优选的有机溶剂是醇。

优选地, 在包含基于溶剂总量为至少 50 vol %、特别是至少 80 vol %、更优选至少 95 vol % 水的水性聚合介质中进行聚合。特别优选地, 在水中进行聚合。

当在水性聚合介质中进行溶液聚合时, 优选在聚合期间使 pH 值保持为 2 - 10, 特别是 3 - 8。

合适的自由基引发剂特别是过氧化合物、偶氮化合物、氧化还原引发剂体系和还原化合物。要认识到, 也可以使用自由基引发剂的混合物。

在可热活化的聚合引发剂中, 优选 10 h 半衰期分解温度为 20 - 180°C、特别为 50 - 120°C 的引发剂。优选热引发剂的例子是无机过氧化合物, 例如过二硫酸盐(硫酸铵盐和碱金属盐, 优选过二硫酸钠)、过硫酸盐、过碳酸盐和过氧化氢; 有机过氧化合物, 例如过氧化二乙酰、过氧化二叔丁

基、过氧化二戊基、过氧化二辛酰、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二(邻甲苯甲酰)、过氧化琥珀酰、过乙酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过特戊酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、过新癸酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化叔丁基、叔丁基氢过氧化物、异丙苯氢过氧化物、过氧 2-乙基己酸叔丁酯和过氧二氨基甲酸二异丙酯；偶氮化合物，例如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)和偶氮二(2-氨基丙烷)二氢氯化物。

这些引发剂可以与还原化合物一起作为引发剂/调节剂体系使用。这种还原化合物的例子包括含磷化合物，例如磷酸、次磷酸盐和亚膦酸盐/酯；硫化化合物，例如亚硫酸氢钠、亚硫酸钠和甲醛合次硫酸氢钠，以及胂。合适的组合例如有叔丁基氢过氧化物/亚硫酸氢钠、叔丁基氢过氧化物/羟基甲烷亚磺酸钠；以及加入了少量氧化还原金属盐，例如铁盐的体系，例如抗坏血酸/硫酸亚铁(II)/过二硫酸钠。

优选的引发剂可以所用量溶于聚合介质中。因此，特别优选可溶于水的引发剂。特别优选的引发剂是前面提到的重氮化合物，特别是可溶于水的重氮化合物，例如偶氮二(2-氨基丙烷)二氢氯化物。

同样合适的是光引发剂，例如二苯甲酮、苯乙酮、苯偶姻醚、苄基二烷基甲酮及其衍生物。

根据待聚合物质的要求，聚合引发剂的典型用量基于待聚合单体为 0.01 - 15 wt%，优选 0.25 - 5 wt%，并且可以单独使用或彼此组合使用，以发挥有利的协同效应。

为限制本发明共聚物的摩尔质量，可以在聚合中添加常规调节剂，例如巯基化合物，例如巯基乙醇、巯基乙酸、1,4-二巯基丁烷-2,3-二醇；碱金属亚硫酸盐和亚硫酸氢盐，例如亚硫酸钠；碱金属亚磷酸盐和次磷酸盐，例如次磷酸钠等。调节剂的合适用量一般为基于待聚合单体的 0.01 - 5 wt %。

聚合温度一般为 10 - 200℃，优选为 40 - 140℃，更优选为 50 - 120℃。

聚合可以在常压下进行；如果合适，也可以在逐渐形成自生压力的密

闭系统中进行。

通常，共聚物制备后进行化学和/或物理除臭，即去除未转化的单体。在物理除臭中，使用水蒸气从聚合混合物中脱除单体，例如通过蒸馏掉部分水性聚合介质和/或通过蒸汽。在化学除臭中，通过采用更苛刻的聚合条件脱除反应混合物中未转化的单体，例如通过加入其它的聚合引发剂，经常通过加入以上提到的氧化还原引发剂，特别是通过加入氢过氧化物，例如过氧化氢和烷基氢过氧化物（例如叔丁基氢过氧化物）与还原剂，特别是含硫还原剂，例如亚硫酸氢(盐)、连二亚硫酸盐、亚硫酸氢(盐)与酮的加合物（例如丙酮-亚硫酸氢(盐)加合物）和羟基甲烷亚磺酸盐等的组合，并且如果合适，在痕量过渡金属例如  $F^{2+}$  或  $F^{3+}$  的存在下进行。

作为所述方法的可替换方案，也可以通过将单体单元 B 的聚  $C_2-C_4$  烷基氧基团 Z 经合适官能团的类聚合物反应而键合到前体聚合物上，从而获得本发明的共聚物；所述前体共聚物中存在的所述官能团键合到单体 B 的单体单元  $X-CH=CR^1-$ 。适合的类聚合物反应包括例如聚合物分子中存在的（甲基）丙烯酸单元、（甲基）丙烯酸酯单元、（甲基）丙烯酰胺单元、马来酸单元、马来酸（单）酯单元、马来酸（单）酰胺单元、乙烯基醇单元、烯丙基醇单元、乙烯基胺单元和烯丙基胺单元的酰胺化、转酰氨基作用、酯交换或烷氧基化，特别地是包含（甲基）丙烯酸单元的前体聚合物的类聚合物酯交换和酰胺化。

当本发明共聚物由此以（甲基）丙烯酸酯或（甲基）丙烯酰胺作为单体单元 B 的组分时，工艺步骤可以例如是：使与单体 B 摩尔等量的（甲基）丙烯酸和单体 A，并且如果合适，还和单体 C 共聚；随后用没有封端的，或一端被烷基、苯基或烷基苯基封端的，或一端被胺化，或一端被烷基、苯基或烷基苯基封端且一端被胺化的聚亚烷基二醇使形成的共聚物酯化或胺化。

当所用的单体 A 是乙烯基吡啶 N-氧化物时，已发现有利的是首先将期望量的相关乙烯基吡啶化合物与其余的单体共聚，随后将共聚的乙烯基吡啶氧化成乙烯基吡啶 N-氧化物单元。

本发明的共聚物特别适合作着色织物洗涤中的染料转印抑制剂。它们有效地减少或防止了织物间的染料转印。而且，它们广泛适用于差异显著的洗涤剂，例如液体和固体洗涤剂或洗涤制剂。特别地，它们与其它的洗涤组分具有好的相容性，特别是有关液体洗涤剂和洗涤制剂。

对于本发明目的，好的相容性意味着本发明的共聚物可以容易地结合或配制到包含常规组分的洗涤制剂中，而不会出现分层；意味着所得洗涤剂或洗涤制剂在典型保质期内特别就分层而言具有好的稳定性。在液体洗涤制剂情况下，这特别意味着本发明的共聚物在使用之前和期间没有明显的沉降和浑浊。

据认为，本发明共聚物的染料转印抑制作用可能归因于单体 A 的 N-杂环基团。此外，就本发明共聚物与常规洗涤剂组分好的相容性而言，据认为所述相容性归因于单体 B 中存在的亚烷基氧单元。这种效果特别意外，因为现有技术的接枝聚合物（例如参见 DE 10156134，其中有些包括类似结构特征）所具有的相容性并不完全令人满意。

本发明共聚物的用量基于洗涤剂或洗涤制剂总重量一般为 0.05 - 5 重量%，优选为 0.1 - 2 重量%。它们适用于重垢型洗涤剂和专用洗涤剂，例如颜料洗涤剂。在染料保护颜料洗涤剂中，它们的用量基于洗涤剂或洗涤制剂总重量一般为 0.1 - 1.5 重量%，优选为 0.1 - 1 重量%。

洗涤剂可以以固体形式，例如粉末、颗粒、挤出物或片状形式使用，也可以作为体积密度为 500 - 950 g/l 的压实洗涤剂，或液体形式使用。它们包含基于洗涤剂或洗涤制剂总重量为 2 - 50 重量%、优选 8 - 30 重量%的常规使用的阴离子型、非离子型和/或阳离子型表面活性剂。特别优选制成不含磷酸盐或磷酸盐含量减少的洗涤剂，其磷酸盐含量基于洗涤剂或洗涤制剂总重量至多为 25 重量%，按三聚磷酸（五）钠计算。

合适的阴离子型表面活性剂例如是 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-、优选 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-脂肪醇硫酸盐/酯，例如 C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub> 醇硫酸盐/酯、C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> 醇硫酸盐/酯、硫酸月桂酯、硫酸鲸蜡酯、硫酸肉豆蔻酯、硫酸棕榈酯、硫酸十八酯和牛脂醇硫酸酯。

其它合适的阴离子型表面活性剂是硫酸化烷氧基化的 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-、优选

C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-醇或其可溶盐。这种类型的化合物例如通过首先使醇烷氧基化,随后将烷氧基化产物硫酸化而制得。对于烷氧基化,优选使用环氧乙烷,此时对于每摩尔脂肪醇使用 2-50 摩尔、特别是 3-20 摩尔的环氧乙烷。但是,也可以用环氧丙烷或环氧丁烷进行烷氧基化。要认识到,也可以使用环氧烷的组合。此时,烷氧基化的醇可以包含嵌段或无规分布的亚乙基氧、亚丙基氧和/或亚丁基氧单元。

烷基磺酸盐/酯,特别是 C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-,尤其是 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-烷基磺酸盐/酯和皂,例如 C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-脂族羧酸盐也适合用作阴离子型表面活性剂。

其它合适的阴离子型表面活性剂是直链 C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-烷基苯磺酸盐/酯(LAS)。

阴离子型表面活性剂优选以盐的形式加入洗涤剂中。合适的阳离子是碱金属离子,例如钠、钾和锂离子;和铵离子,例如羟乙基铵、二(羟乙基)铵和三(羟乙基)铵离子。

合适的非离子型表面活性剂例如是烷氧基化的 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-,特别是 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-醇,例如脂肪醇烷氧基化物、羰基合成醇烷氧基化物和 Guerbet 醇烷氧基化物。可以用环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷进行烷氧基化。此时,烷氧基化的醇可以包含嵌段或无规分布的亚烷基氧单元。对于每摩尔醇,使用 2-50 摩尔、优选 3-20 摩尔的至少一种这些环氧烷。所用的环氧烷优选是环氧乙烷。

其它合适的非离子型表面活性剂是烷基酚烷氧基化物,特别是平均具有 5-30 个亚烷基氧单元的 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-烷基酚乙氧基化物。

其它合适的非离子型表面活性剂是 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-,特别是 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-烷基多聚葡萄糖。这些化合物包含 1-20、优选 1.1-5 个葡糖苷单元。

另一类合适的非离子型表面活性剂是结构 (NT1) 和 (NT2) 的 N-烷基



(NT1)



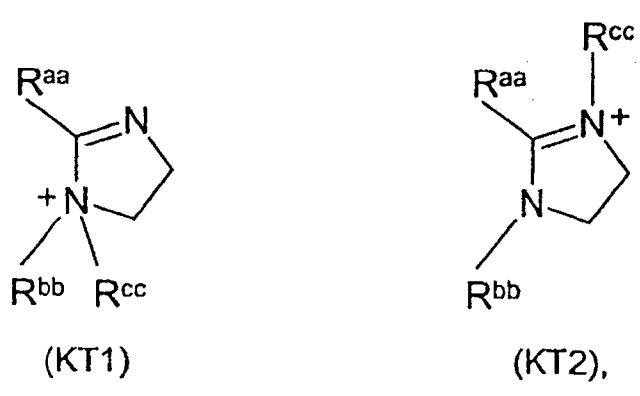
(NT2),

葡糖酰胺 (glucamide) :

其中 D 是  $C_6$ - $C_{22}$ -烷基, 优选  $C_{10}$ - $C_{18}$ -烷基; E 是氢或  $C_1$ - $C_4$ -烷基, 优选甲基; G 是具有至少 3 个羟基的多羟基- $C_5$ - $C_{12}$ -烷基, 优选多羟基- $C_5$ - $C_6$ -烷基。例如, 这种化合物通过用  $C_{10}$ - $C_{18}$ -羧酸的酰氯酰化还原胺化糖得到。

洗涤制剂优选包含由 3-12 摩尔环氧乙烷乙氧基化的  $C_{10}$ - $C_{18}$ -醇作为非离子型表面活性剂。

特别合适的阳离子型表面活性剂例如是  $C_7$ - $C_{25}$ -烷基胺;  $C_7$ - $C_{25}$ -N,N-二甲基-N-(羟烷基)铵盐; 季铵化的单和二( $C_7$ - $C_{25}$ -)烷基二甲基铵化合物; 酯季铵化物 (quat), 例如已被  $C_8$ - $C_{22}$ -羧酸酯化的季铵化酯化的单、二或三链烷醇胺; 和咪唑啉季铵化物, 例如通式 KT1 或 KT2 的 1-烷基咪唑啉鎓盐:



其中  $R^{\text{aa}}$  是  $C_1$ - $C_{25}$ -烷基或  $C_2$ - $C_{25}$ -链烯基,  $R^{\text{bb}}$  是  $C_1$ - $C_4$ -烷基或羟烷基,  $R^{\text{cc}}$  是  $C_1$ - $C_4$ -烷基、羟烷基或  $R^{\text{aa}}-(\text{CO})-\text{W}^2-(\text{CH}_2)_n$  基, 其中  $\text{W}^2 = \text{O}$  或  $\text{NH}$ ,  $n = 2$  或  $3$ , 至少一个  $R^{\text{aa}}$  是  $C_7$ - $C_{22}$ -烷基。

粉状和粒状的洗涤剂, 以及如果合适, 结构化 (多相) 液体洗涤剂还包含一种或多种无机助洗剂。合适的无机助洗剂也是常规使用的化合物, 例如硅铝酸盐、硅酸盐、碳酸盐和多磷酸盐。

具体例子包括具有离子交换性质的晶态和无定形硅铝酸盐, 例如其钠形式和其中钠已被部分交换为其它阳离子 (Li、K、Ca、Mg 或铵) 形成的沸石, 例如沸石 A、X、B、P、MAP 和 HS。

合适的硅酸盐例如是无定形和晶态的硅酸盐, 例如无定形二硅酸盐、偏硅酸钠、晶态二硅酸盐和片状硅酸盐, 例如片状硅酸盐 SKS-6 (Clariant

AG)。硅酸盐可以以其碱金属、碱土金属或铵盐的形式使用。优选使用硅酸钠、硅酸锂和硅酸镁。

适合作无机助洗剂的碳酸盐和碳酸氢盐也可以以其碱金属、碱土金属和铵盐形式使用。优选钠、锂和镁的碳酸盐和碳酸氢盐；特别优选碳酸钠和/或碳酸氢钠。特别合适的磷酸盐是三聚磷酸五钠。

无机助洗剂可以以 5-60 重量%的量存在于洗涤剂中。它们可以单独或者彼此组合结合到洗涤剂中。在粉状和粒状洗涤剂中，它们的加入量为 10-60 重量%，优选 20-50 重量%。在结构化液体洗涤剂中，无机助洗剂的用量至多 40 重量%、优选至多 20 重量%。此时，它们悬浮在液体配方组分中。

除了无机助洗剂以外，洗涤剂包含一种或多种有机助洗剂。

合适的有机助洗剂特别是：

-低分子量羧酸，例如柠檬酸、疏水性改进的柠檬酸（例如松萘三酸）、苹果酸、酒石酸、葡糖酸、戊二酸、丁二酸、亚氨二丁二酸、氧联二丁二酸、丙烷三羧酸、丁烷四羧酸、环戊烷四羧酸、烷基-和链烯基丁二酸和氨基多元羧酸，例如次氨基三乙酸、 $\beta$ -氨基丙酸二乙酸、乙二胺四乙酸、丝氨酸二乙酸、异丝氨酸二乙酸、N-(2-羟乙基) 亚氨二乙酸、乙二胺二丁二酸和甲基和乙基甘氨酸二乙酸。

-低聚和聚合羧酸，例如丙烯酸和天冬氨酸的均聚物、低聚马来酸、马来酸与丙烯酸、甲基丙烯酸或  $C_2$ - $C_{22}$  烯烃（例如异丁烯或长链  $\alpha$ -烯烃）的共聚物、乙烯基  $C_1$ - $C_8$  烷基醚、乙烯基乙酸酯、乙烯基丙酸酯、 $C_1$ - $C_8$  醇和苯乙烯的（甲基）丙烯酸酯。优选丙烯酸的均聚物和丙烯酸与马来酸的共聚物。低聚和聚合羧酸以酸形式或作为钠盐使用。

有机助洗剂在粉状和粒状以及结构化液体洗涤制剂中的存在量为 0.1-15 重量%、优选 0.25-8 重量%。在液体洗涤制剂中，它们的存在量为 0.1-20 重量%、优选 0.25-10 重量%。

粉状和粒状重垢型洗涤剂还可以包含由至少一种漂白剂和非必要的漂白活化剂和/或漂白催化剂组成的漂白体系。

合适的漂白剂例如是过氧化氢与无机盐的加合物，例如一水合过硼酸钠、四水合过硼酸钠和碳酸钠过水合物；以及以其碱金属或镁盐形式或在某些情况下以游离酸形式的无机和有机过酸。合适有机过羧酸及其盐的例子有单过邻苯二甲酸镁 (magnesium monoperphthalate)、邻苯二甲酰亚氨基过辛酸和十二烷-1,10-过二酸。无机过酸盐的例子有过氧一硫酸钾 (Oxon)。

如果使用漂白剂，它们在制剂中的存在量为 5 - 30 重量%，优选 10 - 25 重量%。

合适的漂白活化剂例如是：酰胺，例如 N,N,N',N'-四乙酰基乙二胺 (TAED)、四乙酰基甘脲、N,N'-二乙酰基-N,N'-二甲脲和 1,5-二乙酰基-2,4-二氧六氢-1,3,5-三嗪；酰化内酰胺，例如乙酰基己内酰胺、辛酰基己内酰胺和苯甲酰基己内酰胺；取代的羧酸酚酯，例如乙酸基苯磺酸钠、乙酸基苯磺酸钠、辛酰氧基苯磺酸钠和对壬酰氧基苯磺酸钠；N-甲基吗啉乙腈甲基硫酸酯和硫酸氢酯；酰化糖，例如五乙酰基葡萄糖；氨基萘酸 (anthranil) 衍生物，例如 2-甲基氨基萘酸和 2-苯基氨基萘酸；烯醇酯，例如异丙烯基乙酸酯；脲酯，例如邻乙酰丙酮脲；酸酐，例如邻苯二甲酸酐和乙酸酐。

优选使用四乙酰基乙二胺、壬酰氧基苯磺酸钠和 N-甲基吗啉乙腈甲基硫酸酯和硫酸氢酯作为漂白活化剂。

如果在洗涤剂中使用漂白活化剂，它们的存在量为 0.1 - 15 重量%，优选 1 - 8 重量%，更优选 1.5 - 6 重量%。

合适的漂白催化剂是季铵化亚胺和磺基亚胺和锰和钴的络合物。如果在洗涤制剂中使用漂白催化剂，它们的存在量至多为 1.5 重量%，优选至多为 0.5 重量%；在使用极具活性的锰络合物时，至多 0.1 重量%。

洗涤剂优选包含酶体系。这一般包括蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶或纤维素酶。酶体系可以限定为单一的酶或包含不同酶的组合。对于商用酶，一般将 0.1 - 1.5 重量%，优选 0.2 - 1 重量%的酶加入洗涤剂中。合适的蛋白酶例如是 Savinase 和 Esperase (Novo Nordisk 制造商)；合适的脂肪酶例如是 Lipolase (Novo Nordisk 制造商)；合适的纤维素酶例如是 Celluzym

(同样是 Novo Nordisk 制造商)。

洗涤剂优选还包含易去污聚合物和/或泛灰抑制剂。它们例如是由一端被二元和/或多元醇,特别是乙二醇和/或丙二醇(醇组分)封端的聚环氧乙烷和芳族二元羧酸或芳族和脂族二元羧酸(酸组分)构成的聚酯。

其它合适的易去污聚合物是在聚环氧乙烷和改性纤维素,例如甲基纤维素、羟丙基纤维素和羧基甲基纤维素上或具有它们的乙烯酯和/或丙烯酯的两性接枝聚合物和共聚物。

优选使用的易去污聚合物是在平均分子量  $M_w$  为 2500 - 8000 的聚环氧乙烷上的乙烯基乙酸酯接枝聚合物,其重量比为 1.2:1 - 3:1; 商用的聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚氧乙烯对苯二甲酸酯,其平均分子量  $M_w$  为 3000 - 25 000,由平均分子量  $M_w$  为 750 - 5 000 的聚环氧乙烷与对苯二甲酸和环氧乙烷组成,聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚氧乙烯对苯二甲酸酯的摩尔比为 8:1 - 1:1,以及嵌段缩聚物,其包含(a)平均分子量  $M_w$  为 500 - 7500 的聚亚烷基二醇和脂族二元羧酸和/或一羟基一元羧酸的酯单元,和(b)芳族二元羧酸和多元醇的酯单元的嵌段。这些两性嵌段聚合物的平均分子量  $M_w$  为 1500 - 25 000。

泛灰抑制剂和易去污聚合物在洗涤制剂中的存在量为 0 - 2.5 重量%,优选 0.2 - 1.5 重量%,更优选 0.3 - 1.2 重量%。

本发明还提供了一种固体洗涤制剂,包含:

a) 0.05 - 5 重量%、优选 0.1 - 2 重量%的本发明的染料转印抑制共聚物;

b) 0.5 - 40 重量%的至少一种非离子型、阴离子型和/或阳离子型表面活性剂;

c) 0.5 - 50 重量%的至少一种无机助洗剂;

d) 0 - 10 重量%的至少一种有机助洗剂;

e) 0 - 60 重量%的其它常规成分,例如增量剂、酶、香水、络合剂、腐蚀抑制剂、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、其它染料转印抑制剂、泛灰抑制剂、易去污聚酯、纤维和颜料保护添加剂、硅酮、染料、杀菌剂、

溶解改性剂和/或崩解剂;

组分 a) - e) 的总和为 100 重量%。

本发明还提供了一种液体洗涤制剂, 包含:

a) 0.05 - 5 重量%、优选 0.1 - 2 重量%的本发明的染料转印抑制共聚物;

b) 0.5 - 40 重量%的至少一种非离子型、阴离子型和/或阳离子型表面活性剂;

c) 0 - 20 重量%的至少一种无机助洗剂;

d) 0 - 10 重量%的至少一种有机助洗剂;

e) 0 - 60 重量%的其它常规成分, 例如碳酸钠、酶、香水、络合剂、腐蚀抑制剂、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、其它染料转印抑制剂、泛灰抑制剂、易去污聚酯、纤维和颜料保护添加剂、硅酮、染料、杀菌剂、增溶剂、水溶物、增稠剂和/或链烷醇胺; 以及

f) 0 - 99.45 重量%的水和/或与水混溶的多元醇, 例如一丙二醇、二丙二醇和丙三醇及其混合物。

洗涤剂成分的详细描述可以例如在 WO 99/06524 或 WO 99/04313 和 Kuo-Yann Lai 编辑的 *Liquid Detergents, Surfactant Sci. Ser.; Vol. 67, Marcel Dekker, New York, 1997, p. 272-304* 中找到。

此外, 本发明的共聚物适合下列应用: 清洁组合物的增白剂、织物生产中的助剂、化妆品制剂中的助剂、农药制剂中的佐剂、水处理中的添加剂、金属处理剂和冷却润滑剂中的助剂、天然气水合物抑制剂和油田中的其它应用领域。

下面的实施例用来说明本发明。

## 聚合实施例

### 实施例 1

在反应器中, 将 800 g 蒸馏水在供应氮气下加热到约 82°C (T) 的内部温度。接着, 在 3 h 内连续地 (即恒速) 计量加入 360 g 乙烯基吡咯烷酮 (VP) 以及 20.8 g 甲基丙烯酸 (MAS)、19.2 g  $\alpha$ -甲氧基  $\omega$ -甲基丙烯酰聚

乙二醇（具有数均分子量约 1000 的聚乙二醇（PEG））（MPEGMA）和 60 g 水（W1）的混合物。同时，在 4 h 内连续地计量加入在 80 g 水（W2）中的 8 g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物（V-50, Wako Chemias）（V50）。接着，在氮气气氛中 82℃下将混合物再搅拌 1 小时。在 30 分钟内，加入在 20 g 水中的 2 g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物。在 82℃下再搅拌 2 小时后，使用 50% 氢氧化钠水溶液将溶液 pH 值调到 7.2。得到淡黄色清溶液，其固体含量（S.C.）为 28%，K 值（水溶液中 1 重量%）为 28.0。

以类似实施例 1 的方式进行实施例 2-10，不同之处在于每种情况下如下表 1 给出的量使用乙烯基吡咯烷酮（VP），如果合适，作为混合物与其使用的乙烯基咪唑（VI），以及甲基丙烯酸（MAA）、 $\alpha$ -甲氧基  $\omega$ -甲基丙烯酸酯聚乙二醇（MPEGMA）、水（W1 和 W2）和 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物（V50）。

表 1:

| 实施例 | T<br>[°C] | VP<br>[g] | VP<br>[mol%] | VI<br>[g] | VI<br>[mol%] | MAA<br>[g] | MAA<br>[mol%] | MPEGMA<br>[g] | MPEGMA<br>[mol%] |
|-----|-----------|-----------|--------------|-----------|--------------|------------|---------------|---------------|------------------|
| 1   | 82        | 360       | 92.6         | -         | -            | 20.8       | 6.92          | 19.2          | 0.5              |
| 2   | 82        | 360       | 98.9         | -         | -            | -          | -             | 40            | 1.1              |
| 3   | 85        | 280       | 95.9         | -         | -            | -          | -             | 120           | 4.1              |
| 4   | 96        | 320       | 97.6         | -         | -            | -          | -             | 80            | 2.4              |
| 5   | 95        | 360       | 98.6         | -         | -            | -          | -             | 20*           | 1.3              |
| 6   | 95        | 320       | 94.2         | -         | -            | -          | -             | 80*           | 5.8              |
| 7   | 95        | 360       | 98.1         | -         | -            | -          | -             | 40*           | 1.9              |
| 8   | 95        | 320       | 97.9         | -         | -            | -          | -             | 40*           | 2.1              |
| 9   | 97        | 160       | 39.4         | 160       | 46.5         | 41.6       | 13.1          | 38.4          | 1.0              |
| 10  | 97        | 160       | 44.8         | 160       | 52.9         | -          | -             | 80            | 2.3              |

续表 1:

| 实施例 | W1 [g] | V50 [g] | W2 [g] | K 值  | S.C. [%] |
|-----|--------|---------|--------|------|----------|
| 1   | 60     | 8       | 80     | 28   | 28       |
| 2   | 40     | 8       | 80     | 35.4 | 30.4     |
| 3   | 120    | 8       | 80     | 35.9 | 28.3     |
| 4   | 80     | 12      | 120    | 31.5 | 28.6     |
| 5   | 20     | 12      | 120    | 31.4 | 29.8     |
| 6   | 80     | 12      | 120    | 33.3 | 28.9     |
| 7   | 40     | 12      | 120    | 28.8 | 27.3     |
| 8   | 40     | 12      | 120    | 30.3 | 27       |
| 9   | 80     | 16      | 160    | 32.4 | 29.2     |
| 10  | 80     | 16      | 160    | 34.4 | 28.3     |

\*MPEGMA 的  $M_n$  值为 350 g/mol

+MPEGMA 的  $M_n$  值为 550 g/mol

实施例 11-20:

实施例 11:

在反应器中, 将 385 g 蒸馏水和 80 g 乙氧基化烯丙基醚 (具有 10 个亚乙基氧 (EO) 单元的烯丙基醇) 在供应氮气下加热到 87°C (T) 的内部温度。接着, 在 3 h 内连续地计量加入 320 g 乙烯基吡咯烷酮 (VP)。大约 5 分钟之后, 在 3 h 内连续地计量加入 6.4 g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物 (V50) 在 58 g 水中的溶液。接着, 在氮气氛中 87°C 下将混合物再搅拌 1 小时。随后将混合物冷却到 60°C 的内部温度, 接着突然加入溶解在 14 g 水 (W3) 中的 2.3 g 叔丁基氢过氧化物 (70%)。随后, 在 30 分钟内加入溶解在 50 g 去离子水中的 1.6 g 亚硫酸氢钠。在 60°C 下将混合物再搅拌 1 小时。得到淡黄色清溶液, 其固体含量为 46.2%, K 值 (在 3 重量 % NaCl 水溶液中 1 重量 %) 为 33.7。

以类似实施例 11 的方式进行实施例 13、15 和 16。

实施例 12:

在反应器中, 将 385 g 蒸馏水和 80 g 乙氧基化烯丙基醚 (具有 10 个 EO 单元的烯丙基醇) 在供应氮气下加热到约 87°C 的内部温度。接着, 在 2 h 内连续地计量加入 320 g 乙烯基吡咯烷酮 (VP)。大约 5 分钟之后, 在 2 h 内连续地计量加入 6.4 g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物 (V50) 在 58 g 水中的溶液。接着, 在氮气氛中 87°C 下将混合物再搅拌 1 小时。随后将混合物冷却到 60°C 的内部温度; 接着突然加入溶解在 14 g 水中的 2.3 g 叔丁基氢过氧化物 (70%)。随后, 在 30 分钟内加入溶解在 50 g 去离子水中的 1.6 g 亚硫酸氢钠。在 60°C 下将混合物再搅拌 1 小时。得到淡黄色清溶液, 其固体含量为 46.7%, K 值 (在 3 重量 % NaCl 溶液中 1 重量 %) 为 36.7。

以类似实施例 12 的方式进行实施例 14 和 17。

**实施例 18:**

在反应器中, 将 385 g 蒸馏水和 80 g 乙氧基化烯丙基醚 (具有 16.6 个 EO 单元的烯丙基醇) 在供应氮气下加热到 87°C (T) 的内部温度。接着, 在 3 h 内连续地同时计量加入 220 g 乙烯基吡咯烷酮 (VP) 和 100 g 乙烯基咪唑 (VI)。大约 5 分钟之后, 在 3 h 内连续地计量加入 6.4 g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物 (V50) 在 58 g 水中的溶液。接着, 在氮气气氛中 87°C 下将混合物再搅拌 1 小时。得到淡黄色清溶液, 其固体含量为 48.7 %, K 值 (在 3 重量 % NaCl 水溶液中 1 重量 %) 为 41.5。

以类似实施例 18 的方式进行实施例 19。

**实施例 20:**

在反应器中, 将 385 g 蒸馏水和 80 g 乙氧基化烯丙基醚 (具有 16.6 个 EO 单元的烯丙基醇) 在供应氮气下加热到约 87°C (T) 的内部温度。接着, 在 3 h 内连续地同时计量加入 220 g 乙烯基吡咯烷酮 (VP) 和 100 g 乙烯基咪唑 (VI)。大约 5 分钟之后, 在 3 h 内连续地计量加入 6.4 g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物 (V50) 在 58 g 水中的溶液和 1.2 g 巯基乙醇 (ME) 溶解在 11 g 水中的另一溶液。接着, 在氮气气氛中 87°C 下将混合物再搅拌 1 小时。随后将混合物冷却到 60°C 的内部温度, 接着突然加入溶解在 14 g 水中的 2.3 g 叔丁基氢过氧化物 (70 %)。随后, 在 30 分钟内加入溶解在 50 g 去离子水中的 1.6 g 亚硫酸氢钠。在 60°C 下将混合物再搅拌 1 小时。得到淡黄色清溶液, 其固体含量为 45.8 %, K 值 (在 3 重量 % NaCl 水溶液中 1 重量 %) 为 34.4。

以类似实施例 20 的方式进行实施例 21。

**实施例 23:**

在反应器中, 将 385 g 蒸馏水和 80 g 乙氧基化烯丙基醚 (具有 16.6 个 EO 单元的烯丙基醇) 在供应氮气下加热到 87°C 的内部温度。接着, 在 3 h 内连续地同时计量加入 320 g 乙烯基吡咯烷酮 (VP)。大约 5 分钟之后, 在 3 h 内连续地计量加入 6.4 g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物 (V50) 在 58 g 水中的溶液和 1.6 g 巯基乙醇 (ME) 溶解在 14.4 g 水中的

另一溶液。接着，在氮气气氛中 87℃ 下将混合物再搅拌 1 小时。随后将混合物冷却到 60℃ 的内部温度；接着突然加入溶解在 14 g 水中的 2.3 g 叔丁基氢过氧化物（70%）。随后，在 30 分钟内加入溶解在 50 g 去离子水中的 1.6 g 亚硫酸氢钠。在 60℃ 下将混合物再搅拌 1 小时。得到淡黄色清溶液，其固体含量为 32%，K 值（在 3 重量 % NaCl 水溶液中 1 重量 %）为 31。

以类似实施例 23 的方式进行实施例 22，不同之处在于没有计量加入巯基乙醇（ME）。

#### 实施例 24:

在反应器中，将 385 g 蒸馏水和 80 g 乙氧基化烯丙基醚（具有 1 个 EO 单元和 42 个环氧丙烷（PO）单元的烯丙基醇）在供应氮气下加热到 87℃ 的内部温度。接着，在 3 h 内连续地同时计量加入 160 g 乙烯基吡咯烷酮（VP）和 160 g 乙烯基咪唑（VI）。大约 5 分钟之后，在 3 h 内连续地计量加入 6.4 g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物（V50）在 50 g 水中的溶液。接着，在氮气气氛中 87℃ 下将混合物再搅拌 1 小时。随后将混合物冷却到 60℃ 的内部温度，接着突然加入溶解在 14 g 水中的 2.3 g 叔丁基氢过氧化物（70%）。随后，在 30 分钟内加入溶解在 50 g 去离子水中的 1.6 g 亚硫酸氢钠。在 60℃ 下将混合物再搅拌 1 小时。得到淡黄色清溶液，其固体含量为 39.8%，K 值（在 3 重量 % NaCl 水溶液中 1 重量 %）为 40.5。

#### 实施例 25:

在反应器中，将 385 g 蒸馏水和 80 g 乙氧基化烯丙基醚（具有 1 个 EO 单元和 42 个环氧丙烷（PO）单元的烯丙基醇）在供应氮气下加热到 87℃（T）的内部温度。接着，在 3 h 内连续地同时计量加入 160 g 乙烯基吡咯烷酮（VP）和 160 g 乙烯基咪唑（VI）。大约 5 分钟之后，在 3 h 内连续地计量加入 6.4 g 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺基)二氢氯化物（V50）在 50 g 水中的一种溶液和 1.2 g 巯基乙醇（ME）在 11 g 蒸馏水中的溶液。接着，在氮气气氛中 87℃ 下将混合物再搅拌 1 小时。得到淡黄色清溶液，其固体含量为 38.4%，K 值（在 3 重量 % NaCl 水溶液中 1 重量 %）为 31.8。

下表 2a 和 2b 概括了实施例 11 - 25 的实验过程参数。

表 2a:

| 实施例 | VP<br>[g] | VP<br>[mol%] | VI<br>[g] | VI<br>[mol%] | 乙氧基化烯丙醇<br>[g]/[EO单元数]/[mol%] | V50<br>[g] | K<br>值 | S.C.<br>[%] |
|-----|-----------|--------------|-----------|--------------|-------------------------------|------------|--------|-------------|
| 11  | 320       | 94.7         | -         | -            | 80/10/5.3                     | 6.4        | 33.7   | 46.2        |
| 12  | 320       | 94.7         | -         | -            | 80/10/5.3                     | 4.0        | 36.7   | 46.7        |
| 13  | 320       | 94.7         | -         | -            | 80/10/5.3                     | 4.0        | 32.8   | 46.9        |
| 14  | 320       | 94.7         | -         | -            | 80/10/5.3                     | 4.0        | 31.5   | 45.9        |
| 15  | 340       | 96.3         | -         | -            | 60/10/3.8                     | 6.4        | 32.6   | 52.3        |
| 16  | 340       | 96.3         | -         | -            | 60/10/3.8                     | 4.0        | 35     | 53.2        |
| 17  | 340       | 96.3         | -         | -            | 60/10/3.8                     | 4.0        | 39.6   | 52.3        |
| 18  | 220       | 63.0         | 100       | 33.8         | 80/16.6/3.2                   | 6.4        | 41.5   | 48.7        |
| 19  | 160       | 44.4         | 160       | 52.5         | 80/16.6/3.1                   | 6.4        | 43.3   | 48.9        |

表 2b:

| 实施例 | VP<br>[g] | VP<br>[mol%] | VI<br>[g] | VI<br>[mol%] | 乙氧基化烯丙醇<br>[g]/EO分率 <sup>#</sup> /<br>PO分率 <sup>#</sup> /<br>[mol%] | V50<br>[g] | ME<br>[g] | K<br>值 | S.C.<br>[%] |
|-----|-----------|--------------|-----------|--------------|---------------------------------------------------------------------|------------|-----------|--------|-------------|
| 20  | 220       | 63.0         | 100       | 33.8         | 80/16.6/-/3.2                                                       | 6.4        | 1.2       | 34.4   | 45.8        |
| 21  | 160       | 44.4         | 160       | 52.5         | 80/16.6/-/3.1                                                       | 6.4        | 1.6       | 32.7   | 45.1        |
| 22  | 320       | 94.7         | -         | -            | 80/10/-/5.3                                                         | 6.4        | -         | 35.4   | 28          |
| 23  | 320       | 96.6         | -         | -            | 80/16.6/-/3.4                                                       | 6.4        | 1.6       | 31     | 32          |
| 24  | 160       | 45.4         | 160       | 53.6         | 80/1/42/1.0                                                         | 6.4        | -         | 40.5   | 39.8        |
| 25  | 160       | 45.4         | 160       | 53.6         | 80/1/42/1.0                                                         | 6.4        | 1.2       | 31.8   | 38.4        |

<sup>#</sup>EO 和 PO 单元数 (平均数)

#### 应用实施例

#### 本发明共聚物作为洗涤剂中染料转印抑制剂的测试

测试本发明共聚物作为洗涤剂中的染料转印抑制剂。为此,通过实施例制得组成如表 3 中列出的两种粒状洗涤剂 (DE1、DE2) 和两种液体洗涤剂 (DE3、DE4), 并且就本发明共聚物在各洗涤剂中的含量而言, DE1 与 DE2 不同, DE3 不同于 DE4 (DE1 = 0.15 重量%; DE2 = 0.25 重量%; DE3 = 0.15 重量%; DE4 = 1 重量%)。接着, 在表 4 给出的洗涤条件下, 在作为 0.03 或 0.06 重量%水溶液加入洗涤液中的染料的存在下, 洗涤白色测试棉织物。

利用 Elrepho 2000 光度计 (Datacolor), 对测试织物的染色情况进行

测光。在不同染料的特定最大吸收波长下，测定反射率（%）。洗涤后测试织物的白度用来评测染色。通过多次重复实验并取平均，表 5a-c 中的测量值得到了证实。

表 5a-c 列出了对比没有染料转印抑制剂的洗涤实验，本发明共聚物的洗涤实验结果。

表 3: 洗涤剂 DE1-DE4 的组成（数据:重量%）

|                                                      | DE1[%] | DE2[%] | DE3[%] | DE4[%] |
|------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> 脂肪醇硫酸酯              |        |        | 24     | 24     |
| C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> 乙氧基化脂肪醇             |        |        | 2      | 2      |
| C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> 烷基苯磺酸酯              | 9      | 9      |        |        |
| 与 7 个 EO 单元反应的 C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> 牛脂醇  | 6.6    | 6.6    | 6      | 6      |
| 椰子脂肪酸                                                |        |        | 5      | 5      |
| 皂                                                    | 1.8    | 1.8    | 0.7    | 0.7    |
| 硼砂                                                   |        |        | 2.2    | 2.2    |
| 沸石 A                                                 | 45     | 45     |        |        |
| 聚羧酸酯（丙烯酸/马来酸共聚物；w/w 为 70:30，M <sub>w</sub> 为 70 000） | 5      | 5      |        |        |
| 碳酸钠                                                  | 7      | 7      |        |        |
| 柠檬酸三钠.2H <sub>2</sub> O                              | 12     | 12     | 2.1    | 2.1    |
| 硅酸镁                                                  | 0.8    | 0.8    |        |        |
| 羧基甲基纤维素                                              | 0.8    | 0.8    |        |        |
| 丙二醇单甲醚                                               |        |        | 10     | 10     |
| 共聚物（按 100% 计算）                                       | 0.15   | 0.25   | 0.15   | 1      |
| 水                                                    | 补足 100 | 补足 100 | 补足 100 | 补足 100 |

表 4: 洗涤条件

|       | DE1                                                            | DE2                                                            |
|-------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 机器    | Laundry-o-meter                                                | Laundry-o-meter                                                |
| 循环次数  | 1                                                              | 1                                                              |
| 时间    | 30 分钟                                                          | 30 分钟                                                          |
| 水硬度   | 3.0 mmol Ca <sup>2+</sup> /l, Ca:Mg:HCO <sub>3</sub> 摩尔比 4:1:8 | 3.0 mmol Ca <sup>2+</sup> /l, Ca:Mg:HCO <sub>3</sub> 摩尔比 4:1:8 |
| 温度    | 60℃                                                            | 60℃                                                            |
| 染料引入  | 染料溶液                                                           | 染料溶液                                                           |
| 测试织物  | 棉织物                                                            | 棉织物                                                            |
| 液量    | 250 ml                                                         | 250 ml                                                         |
| 液比    | 1:12.5                                                         | 1:12.5                                                         |
| 洗涤剂浓度 | 4.5 g/l                                                        | 6 g/l                                                          |

表 5a: DE1 洗涤结果

| 实施例的共聚物 | %反射率<br>直接蓝 71 | %反射率<br>直接红 212 | %反射率<br>直接黑 22 |
|---------|----------------|-----------------|----------------|
| 1       | 69.5           | 56.1            | 64.6           |
| 2       | 70.2           | 57.3            | 62.6           |
| 3       | 68.9           | 55.7            | 64.8           |
| 4       | 69.2           | 56.1            | 64.4           |
| 5       | 70.1           | 56.6            | 65.5           |
| 6       | 68.5           | 56.0            | 66.5           |
| 7       | 70.0           | 57.4            | 67.3           |
| 8       | 68.8           | 56.6            | 68.1           |
| 9       | 72.5           | 60.4            | 67.0           |
| 10      | 74.7           | 64.6            | 70.3           |
| 无本发明共聚物 | 63.4           | 54.3            | 59.7           |
| 洗涤前白度   | 79.8           | 78.8            | 80             |

表 5b: DE2 洗涤结果

| 实施例的共聚物 | %反射率<br>直接蓝 71 | %反射率<br>直接红 212 | %反射率<br>直接黑 22 |
|---------|----------------|-----------------|----------------|
| 11      | 71.48          | 58.14           | 67.71          |
| 12      | 73.07          | 58.34           | 69.11          |
| 13      | 72.89          | 58.83           | 68.31          |
| 18      | 76.27          | 65.46           | 74.69          |
| 19      | 76.58          | 68.31           | 76.44          |
| 20      | 76.50          | 65.57           | 75.00          |
| 21      | 76.70          | 68.26           | 76.94          |
| 22      | 73.07          | 58.34           | 69.11          |
| 23      | 72.89          | 58.83           | 68.31          |
| 24      | 76.83          | 69.27           | 76.83          |
| 25      | 76.68          | 68.98           | 77.23          |
| None    | 63.6           | 53.98           | 65.54          |
| 洗涤前白度   | 79.8           | 78.8            | 80             |

表 5c: DE3 洗涤结果

| 实施例的共聚物 | %反射率<br>直接蓝 71 | %反射率<br>直接红 212 | %反射率<br>直接黑 22 |
|---------|----------------|-----------------|----------------|
| 1       | 69.8           | 57.0            | 70.5           |
| 2       | 69.8           | 56.9            | 70.1           |
| 3       | 69.0           | 57.0            | 70.0           |
| 4       | 68.2           | 56.4            | 69.8           |
| 5       | 69.4           | 55.7            | 69.1           |
| 6       | 67.6           | 55.8            | 69.9           |
| 7       | 69.1           | 56.3            | 69.7           |
| 8       | 68.1           | 55.9            | 70.5           |
| 无本发明共聚物 | 64.5           | 53.7            | 69.8           |
| 洗涤前白度   | 79.8           | 78.8            | 80             |

所得的洗涤结果证明了本发明共聚物作为染料转印抑制剂非常好的效果, 并且这与染料类型无关。

#### 对在液体洗涤剂中相容性的测试

为了评测共聚物在不同液体洗涤制剂中的稳定性, 每种情况下将 1 重量 % 共聚物配制到液体洗涤剂中, 并就分相、浑浊、不相容性等进行视觉评测。

使用液体洗涤制剂 DE4 进行稳定性测试。

表 6 中，整理出了在 40℃ 下存放 4 周后的视觉评测结果。

表 6:

| 共聚物实施例 | DE4 |
|--------|-----|
| 无共聚物   | 清澈  |
| 共聚物 1  | 清澈  |
| 共聚物 3  | 清澈  |
| 共聚物 9  | 清澈  |
| 共聚物 10 | 清澈  |
| 共聚物 11 | 清澈  |
| 共聚物 22 | 清澈  |
| 共聚物 23 | 清澈  |