



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106715665 B

(45)授权公告日 2019.10.01

(21)申请号 201480082175.X

逸见晓子 沟口大昂 松本理香

(22)申请日 2014.09.25

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106715665 A

代理人 樊云飞

(43)申请公布日 2017.05.24

(51)Int.Cl.

C11D 3/37(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 216/14(2006.01)

2017.03.24

审查员 刘乔卉

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2014/087376 2014.09.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/045026 EN 2016.03.31

(73)专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 王晓利 翟宪玲 秦鹏 刘晓艳

权利要求书3页 说明书67页

(54)发明名称

包含含磺酸根基团的聚合物的衣物洗涤剂
和清洁组合物

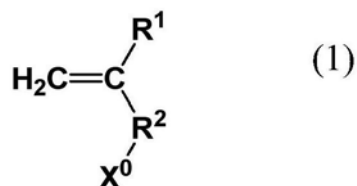
(57)摘要

本发明公开了一种包含含磺酸根基团的共
聚物的洗涤剂或清洁组合物,优选液体衣物洗涤
剂组合物,所述含磺酸根基团的共聚物可用于改
善这种洗涤剂或清洁组合物在高水硬度条件下
的抗污垢再沉积和白度保持性有益效果。本发明
还包括所述洗涤剂或清洁组合物的制备方法和
使用方法。

1. 一种包含含磺酸根基团的共聚物的洗涤剂或清洁组合物, 所述含磺酸根基团的共聚物包含:

衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a);

衍生自由下式 (1) 表示的聚氧烯单体 (B) 的结构单元 (b):



其中 R^1 表示氢原子或甲基基团; R^2 表示直接键、 CH_2 或 CH_2CH_2 ; 并且 X^0 表示由下式 (2) 表示的结构单元:



其中 Z 可相同或不同, 并且各自表示衍生自 C_2 - C_{20} 氧化烯的结构单元; R^0 表示氢原子或 C_1 - C_{30} 有机基团; 并且 n 为 1 至 200 的整数; 以及

衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c),

其中按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为 100 质量% 计, 所述含磺酸根基团的共聚物包含 20 质量% 至 90 质量% 的酸形式当量的所述结构单元 (c), 并且其中所述含磺酸根基团的共聚物的特征在于参数 $P \times \text{Mw} \times n$ 在 950,000 至 8,000,000,000 的范围内, 其中:

P 被定义为所述含磺酸根基团的共聚物中所述结构单元 (b) 与所述结构单元 (a) 的质量比,

Mw 为所述含磺酸根基团的共聚物的重均分子量, 并且

n 为所述式 (2) 中的整数; 和

选自下列的表面活性剂: 阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、以及它们的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的洗涤剂或清洁组合物, 其中所述含磺酸根基团的共聚物的重均分子量 (Mw) 为 20,000 至 200,000。

3. 根据权利要求 1 所述的洗涤剂或清洁组合物, 其中所述含磺酸根基团的共聚物的重均分子量 (Mw) 为 25,000 至 100,000。

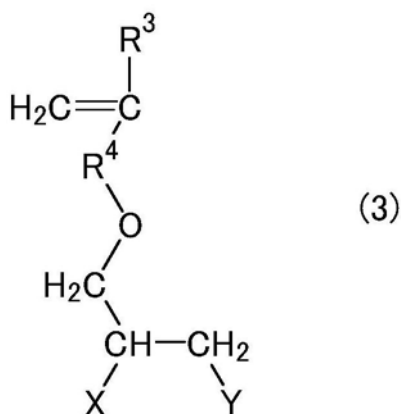
4. 根据权利要求 1 所述的洗涤剂或清洁组合物, 其中所述含磺酸根基团的共聚物的重均分子量 (Mw) 为 30,000 至 75,000。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物, 其中所述含磺酸根基团的共聚物中所述结构单元 (b) 与所述结构单元 (a) 的所述质量比 (P) 为 1.2 至 20。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物, 其中所述含磺酸根基团的共聚物中所述结构单元 (b) 与所述结构单元 (a) 的所述质量比 (P) 为 1.5 至 15。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物, 其中所述含磺酸根基团的共聚物中所述结构单元 (b) 与所述结构单元 (a) 的所述质量比 (P) 为 2 至 10。

8. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物, 其中所述含磺酸根基团的单体 (A) 为由下式 (3) 表示的化合物:



其中 R^3 表示氢原子或甲基基团； R^4 表示直接键、 CH_2 或 CH_2CH_2 ；X和Y各自表示羟基基团或 SO_3M ，其中M表示氢原子、Li、Na或K，并且X和Y中的至少一者为 SO_3M 。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计，所述含磺酸根基团的共聚物包含2质量%至38质量%的酸形式当量的所述结构单元(a)。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计，所述含磺酸根基团的共聚物包含4质量%至20质量%的酸形式当量的所述结构单元(a)。

11. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计，所述含磺酸根基团的共聚物包含5质量%至16质量%的酸形式当量的所述结构单元(a)。

12. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计，所述含磺酸根基团的共聚物包含9质量%至76质量%的所述结构单元(b)。

13. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计，所述含磺酸根基团的共聚物包含20质量%至49质量%的所述结构单元(b)。

14. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计，所述含磺酸根基团的共聚物包含30质量%至45质量%的所述结构单元(b)。

15. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中式(2)中的所述整数(n)为5至100。

16. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中式(2)中的所述整数(n)为10至80。

17. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中式(2)中的所述整数(n)为40至60。

18. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计，所述含磺酸根基团的共聚物包含25质量%至85质量%的酸形式当量的所述结构单元(c)。

19. 根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物，其中按构成所述含磺酸

根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,所述含磺酸根基团的共聚物包含35质量%至75质量%的酸形式当量的所述结构单元(c)。

20.根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物,其中按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,所述含磺酸根基团的共聚物包含40质量%至55质量%的酸形式当量的所述结构单元(c)。

21.根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物,其中所述含磺酸根基团的共聚物包含:

(i)按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,5质量%至16质量%的酸形式当量的所述结构单元(a),其中所述含磺酸根基团的单体(A)为3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸盐;

(ii)按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,30质量%至45质量%的所述结构单元(b),其中所述聚氧烯单体(B)包含具有40至60个重复氧乙烯单元的氧化乙烯衍生的基团;以及

(iii)按构成所述含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,40质量%至55质量%的酸形式当量的所述结构单元(c),其中所述含羧基基团的单体(C)为丙烯酸或其盐,

其中所述含磺酸根基团的共聚物中所述结构单元(b)与所述结构单元(a)的所述质量比(P)为2.5至5,其中所述含磺酸根基团的共聚物的重均分子量(Mw)为30,000至75,000,并且其中所述参数 $P \times Mw \times n$ 在1,000,000至50,000,000的范围内。

22.根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物,其中所述洗涤剂或清洁组合物选自衣物洗涤剂组合物、硬质表面清洁组合物、手洗餐具洗涤组合物和自动餐具洗涤组合物。

23.根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物,其中所述洗涤剂或清洁组合物为液体。

24.根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物,其中所述洗涤剂或清洁组合物为单相或多相单位剂量形式,所述单相或多相单位剂量形式包含包封在单隔室或多隔室水溶性小袋中的液体洗涤剂或清洁组合物。

25.根据权利要求1-4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物,其中所述表面活性剂为选自下列的阴离子表面活性剂:烷基苯磺酸盐、烷氧基化烷基硫酸盐、烷基硫酸盐、以及它们的混合物。

26.根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物,其中所述洗涤剂或清洁组合物为液体衣物洗涤剂组合物,所述液体衣物洗涤剂组合物还包含一种或多种选自下列的助剂清洁添加剂:助洗剂、结构剂或增稠剂、粘土污垢去除/抗再沉积剂、聚合物去垢剂、聚合物分散剂、聚合物油脂清洁剂、酶、酶稳定体系、漂白化合物、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、增白剂、染料、调色剂、染料转移抑制剂、螯合剂、抑泡剂、软化剂、香料、以及它们的混合物。

27.根据权利要求1至4中任一项所述的洗涤剂或清洁组合物,其中所述洗涤剂或清洁组合物基本上不含沸石助洗剂和磷酸盐助洗剂。

包含含磺酸根基团的聚合物的衣物洗涤剂 and 清洁组合物

技术领域

[0001] 本发明为洗涤剂或清洁组合物的领域。具体地,本发明涉及包含含磺酸根基团的共聚物的液体衣物洗涤剂组合物,所述共聚物具有衍生自以下单体的结构单元:(i)含磺酸根基团的单体、(ii)聚氧烯单体和(iii)含羧基基团的单体。此类共聚物具有特定分子量、不同结构单元之间的特定质量比以及聚氧烯单体中重复氧烯单元的特定数量,这些因素被仔细地权衡以便改善包含此类共聚物的衣物洗涤剂组合物的清洁性能。此外,本发明的共聚物与液体衣物洗涤剂组合物相容,而几乎没有相分离的风险(相分离在配制液体洗涤剂产品时是一项特别的挑战)。本发明还包括洗涤剂或清洁组合物的制备方法和使用方法。

背景技术

[0002] 洗涤剂和/或清洁组合物的重要目的是从织物去除污垢和污渍,以实现消费者可感知的清洁有益效果。具体洗涤剂或清洁组合物去除污垢和污渍的能力不仅由组合物中的表面活性剂活性水平决定,而且由许多其他因素决定。

[0003] 例如,与洗涤剂或清洁组合物一起使用的洗涤水可包含各种金属离子(例如,钙离子或镁离子),这些金属离子可与洗涤水中的表面活性剂化合而形成不溶性沉淀,这不仅使得表面活性剂对污垢/污渍去除不起作用,而且会形成浮渣,从而进一步弄污织物表面。因此,具有较高浓度金属离子(即,硬水)呈现出特别具有挑战性的洗涤条件。近期,消费者的洗衣习惯发生了变化,他们旨在降低能源消耗(例如,通过再利用洗涤水,诸如再利用洗澡水来洗衣)以及改善洗衣过程的环境可持续性(例如,通过消除磷酸盐和/或沸石助洗剂并减少洗涤剂中的总表面活性剂含量),这进一步加剧了该挑战。这也带来了另外的挑战,因为再利用的洗涤水往往具有更硬(即,高浓度的金属离子)且水平增加的污垢污染物,并且磷酸盐和/或沸石助洗剂的消除及洗涤剂或清洁组合物中总表面活性剂含量的减少可导致清洁性能的显著下降。

[0004] 近年来,本领域已在洗涤剂或清洁组合物中使用多种聚合物作为洗涤剂助洗剂,从而增强表面活性剂的清洁力。例如,一些聚合物可结合水中的钙离子和/或其他碱土金属离子,从而改善洗涤剂或清洁组合物(即,硬水)的水硬度耐受性,并且允许此类组合物中的常规磷酸盐和/或沸石助洗剂的消除或显著减少。其他聚合物可将已由表面活性剂从织物表面去除的(无机或有机)污垢粒子有效地悬浮于洗涤液中,并且防止它们在后续的洗涤和漂洗步骤期间再沉积回织物表面上。

[0005] 通过衍生自不饱和一元羧酸、不饱和聚亚烷基二醇和含磺酸根基团的烃的一种或多种单体聚合而形成的水溶性共聚物(诸如日本专利申请公布 JP2004-75977和JP2010-111792A;美国专利US6451952和US7390776中所公开的那些)已证实作为聚合物洗涤剂助洗剂具有有效性。具体地,JP2010-111792A公开了一组包含衍生自含磺酸根基团的单体、聚氧烯单体和羧酸单体的结构单元的共聚物,这些共聚物表现出抗污垢再沉积方面改善的有效性,并且可用于洗涤剂或清洁组合物中以改善其总体清洁性能。然而,此类聚合物在其抗污垢再沉积特性方面,特别是其在高水硬度条件下对亲水污垢(诸如粘土)的抗再沉积特性

方面仍然有改进空间。

[0006] 一直需要比之前已存在那些具有更优异的清洁性能的洗涤剂或清洁组合物。具体地,需要掺入有水溶性聚合物的洗涤剂或清洁组合物,所述水溶性聚合物能进一步改善抗污垢再沉积效力,尤其是在较高水硬度条件下对亲水污垢的抗再沉积效力。还将有利的是,提供在长时间反复洗涤循环后具有改善的织物白度保持性有益效果的衣物洗涤剂组合物。此外,将有利的是,提供这样的液体衣物洗涤剂组合物,其具有改善的相稳定性,即,随着时间推移,表现出很少或没有相分离,即使在由苛刻运输条件(例如,高温和日照)施加的环境应激下也是如此。

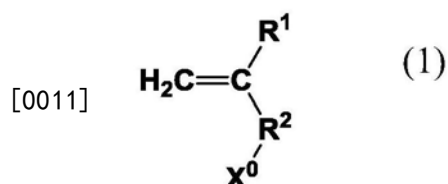
发明内容

[0007] 本发明的一个发现是,当洗涤剂或清洁组合物包含具有如JP2010-111792A广泛且一般地公开的结构单元的共聚物时(但所述共聚物的特征在于特定分子量、不同结构单元之间的特定质量比以及聚氧烯单体中重复氧烯单元的特定数量,这些因素被仔细地选择以满足下文所述的标准),则会进一步改善这种洗涤剂或清洁组合物的抗污垢再沉积效力,尤其是在以较高水硬度为特点的洗涤条件下对亲水污垢的抗污垢再沉积效力(即,较高水硬度耐受性)。本发明的洗涤剂或清洁组合物产生少量的盐沉淀,并且具有高洗涤效果,即使当在存在具有高浓度钙离子和镁离子(例如,不小于100mg/L)的硬水的地区中使用时也是如此。当洗涤剂组合物包含阴离子表面活性剂(诸如LAS)时,效果特别明显。此外,这种洗涤剂或清洁组合物为液体形式时表现出改善的织物白度保持性有益效果和/或令人满意的相稳定性。

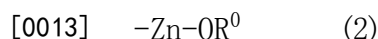
[0008] 在第一方面,本发明涉及包含含磺酸根基团的共聚物的洗涤剂或清洁组合物,所述含磺酸根基团的共聚物包含:

[0009] (i) 衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a);

[0010] (ii) 衍生自由下式(1)表示的聚氧烯单体(B)的结构单元(b):



[0012] 其中 R^1 表示氢原子或甲基基团; R^2 表示直接键、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;并且 X^0 表示由下式(2)表示的结构单元:



[0014] 其中Z可相同或不同,并且各自表示衍生自 C_2 - C_{20} 氧化烯的结构单元; R^0 表示氢原子或 C_1 - C_{30} 有机基团;并且n为1至约200的整数;以及

[0015] (iii) 衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c),其中按构成含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,含磺酸根基团的共聚物包含约20质量%至约90质量%的酸形式当量的结构单元(c),并且其中含磺酸根基团的共聚物的特征在于参数 $P \times \text{Mw} \times n$ 在约950,000至约800,000,000的范围内,其中:

[0016] P被定义为含磺酸根基团的共聚物中结构单元(b)与结构单元(a)的质量比;

[0017] Mw 为含磺酸根基团的共聚物的重均分子量;并且

[0018] n为上文所述的式(2)中的整数。

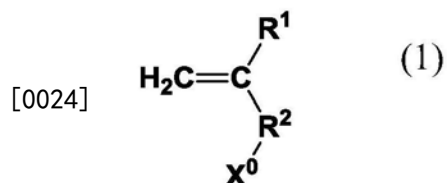
[0019] 优选地但非必要地,含磺酸根基团的共聚物的重均分子量(Mw)为约20,000至约200,000,更优选约25,000至约100,000,并且最优选约30,000至约75,000。

[0020] 含磺酸根基团的共聚物中结构单元(b)与结构单元(a)的质量比(P)优选为约1.2至约20,更优选约1.5至约15,并且最优选约2至约10。

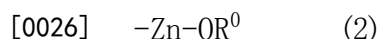
[0021] 在第二方面,本发明涉及包含含磺酸根基团的共聚物的洗涤剂或清洁组合物,所述含磺酸根基团的共聚物包含:

[0022] (i) 衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a);

[0023] (ii) 衍生自由下式(1)表示的聚氧烯单体(B)的结构单元(b):



[0025] 其中R¹表示氢原子或甲基基团;R²表示直接键、CH₂或CH₂CH₂;并且X⁰表示由下式(2)表示的结构单元:

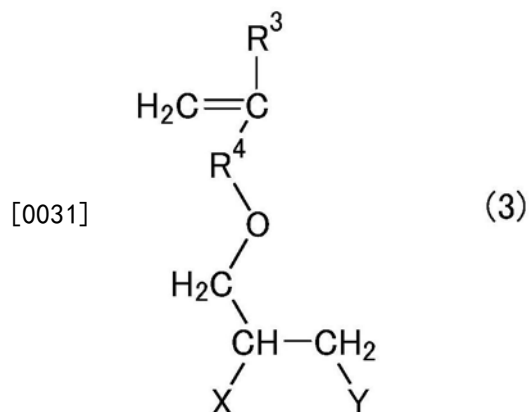


[0027] 其中Z可相同或不同,并且各自表示衍生自C₂-C₂₀氧化烯的结构单元;R⁰表示氢原子或C₁-C₃₀有机基团;并且n为1至约200的整数;以及

[0028] (iii) 衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c),其中按构成含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,含磺酸根基团的共聚物包含约20质量%至约90质量%的酸形式当量的结构单元(c);含磺酸根基团的共聚物中结构单元(b)与结构单元(a)的质量比为P,其在约1.2至约20的范围内;含磺酸根基团的共聚物具有重均分子量Mw,其在约20,000至约200,000的范围内;并且含磺酸根基团的共聚物中结构单元(b)与结构单元(a)的质量比(P)乘以含磺酸根基团的共聚物的重均分子量(Mw)的乘积(P×Mw)在约25,000至约2,000,000的范围内。

[0029] 请注意,除非另外指出,否则下文涉及“含磺酸根基团的共聚物”或简写的“共聚物”的所有描述应适用于本发明第一方面和第二方面两者的含磺酸根基团的共聚物。

[0030] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,共聚物中含磺酸根基团的单体(A)为由下式(3)表示的化合物:



[0032] 其中R³表示氢原子或甲基基团;R⁴表示直接键、CH₂或CH₂CH₂;X和Y各自表示羟基基

团或 SO_3M ,其中M表示氢原子、Li、Na或K,并且X和Y中的至少一者为 SO_3M 。

[0033] 按构成含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,上文所述的含磺酸根基团的共聚物优选包含约2质量%至约38质量%,更优选约4质量%至约20质量%,并且最优选约5质量%至约16质量%的酸形式当量的结构单元(a)。按构成含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,该共聚物还可包含约9质量%至约76质量%,优选约20质量%至约49质量%,并且更优选约30质量%至约45质量%的结构单元(b)。式(2)中的整数(n)表示结构单元(b)中重复氧烯单元的数量,其优选为约5至约100,更优选约10至约80,还更优选约25至70,并且最优选约40至约60。按构成含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,含磺酸根基团的共聚物还可包含约25质量%至约85质量%,优选约35质量%至约75质量%,并且更优选约40质量%至约55质量%的酸形式当量的结构单元(c)。

[0034] 在本发明的一个最优选实施方案中,含磺酸根基团的共聚物包含:

[0035] (i) 按构成含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,约5质量%至约16质量%的酸形式当量的结构单元(a),其中含磺酸根基团的单体(A)为3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸盐;

[0036] (ii) 按构成含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,约30质量%至约45质量%的结构单元(b),其中聚氧烯单体(B)包含具有约40至约60个重复氧乙烯单元的氧化乙烯衍生基团;以及

[0037] (iii) 按构成含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,约40质量%至约55质量%的酸形式当量的结构单元(c),其中含羧基基团的单体(C)为丙烯酸或其盐,

[0038] 其中含磺酸根基团的共聚物中结构单元(b)与结构单元(a)的质量比(P)为约2.5至约5,其中含磺酸根基团的共聚物的重均分子量(M_w)为约30,000至约75,000,并且其中参数 $P \times M_w \times n$ 在1,000,000至50,000,000的范围内。

[0039] 上文所述的洗涤剂或清洁组合物可为任何固体或液体产品形式,包括例如选自衣物洗涤剂组合物、硬质表面清洁组合物、手洗餐具洗涤组合物和自动餐具洗涤组合物。洗涤剂或清洁组合物优选为液体形式。更优选地,洗涤剂或清洁组合物为单相或多相单位剂量形式,即,包含包封在单隔室或多隔室水溶性小袋中的液体洗涤剂或清洁组合物。在一个具体实施方案中,洗涤剂或清洁组合物为单相或多相单位剂量形式,其包含包封在单隔室或多隔室水溶性小袋中的液体自动餐具洗涤组合物或液体衣物洗涤剂组合物。

[0040] 具体地,这种洗涤剂或清洁组合物还可包含(除含磺酸根基团的聚合物之外)表面活性剂,其选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、以及它们的混合物。表面活性剂可为阴离子表面活性剂,其选自烷基苯磺酸盐、烷氧基化烷基硫酸盐、烷基硫酸盐、以及它们的混合物。

[0041] 优选地,本发明的洗涤剂或清洁组合物为液体衣物洗涤剂组合物,所述液体衣物洗涤剂组合物还包含一种或多种选自下列的助剂清洁添加剂:助洗剂、结构剂或增稠剂、粘土污垢去除/抗再沉积剂、聚合物去垢剂、聚合物分散剂、聚合物油脂清洁剂、酶、酶稳定体系、漂白化合物、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、增白剂、染料、调色剂、染料转移抑制剂、螯合剂、抑泡剂、软化剂、香料、以及它们的混合物。在本发明的一个特别优选的实施方案

中,这种洗涤剂或清洁组合物基本上不含沸石助洗剂和磷酸盐助洗剂。

[0042] 结合所附权利要求阅读以下具体实施方式时,本发明的这些和其他特征对于本领域的技术人员而言将变得显而易见。注意,本发明的优选实施方案包括下文所述的那些本发明优选实施方案中的两者或更多者的任何组合。

具体实施方式

[0043] 定义

[0044] 当用于权利要求中时,本文所用冠词“一个”和“一种”被理解为是指一种或多种受权利要求书保护或描述的事物。

[0045] 如本文所用,术语“基本上不含”是指按组合物的重量计,所指示的物质以不超过约5重量%,优选不超过约2%,并且更优选不超过约1重量%的量存在。

[0046] 如本文所用,术语“基本不含”是指按组合物的重量计,所指示的物质以不超过约0.1重量%的量存在,或优选地不以分析上可检测的水平存在于此组合物中。其可包括这样的组合物,其中所指示的物质仅作为有意加入此类组合物中的一种或多种物质的杂质。

[0047] 如本文所用,短语“洗涤剂组合物”、“清洁组合物”或“洗涤剂或清洁组合物”包括被设计用于清洁染污的材料的组合物和制剂。此类组合物包括但不限于衣物洗涤剂组合物、织物软化组合物、织物增强组合物、织物清新组合物、衣物洗涤预洗剂、衣物洗涤预处理剂、衣物洗涤添加剂、喷雾产品、干洗剂或组合物、衣物洗涤漂洗添加剂、洗涤添加剂、后漂洗织物处理剂、熨烫助剂、餐具洗涤组合物、硬质表面清洁组合物、单位剂量制剂、延迟递送制剂、在多孔基底或非织造片材上或之内包含的洗涤剂、以及根据本文的教导内容对本领域技术人员显而易见的其他合适的形式。此类组合物可被用作衣物洗涤预处理剂、衣物洗涤后处理剂,或者可在衣物洗涤操作的漂洗或洗涤循环期间被添加。清洁组合物可具有选自下列的形式:液体、粉末、单相或多相单位剂量、小袋、片剂、凝胶、糊剂、棒或片。在本发明的一个优选实施方案中,本发明的洗涤剂或清洁组合物为液体衣物洗涤剂组合物。更优选地,洗涤剂或清洁组合物为单相或多相单位剂量形式,例如包含在单隔室或多隔室水溶性小袋中的液体衣物洗涤剂组合物,所述小袋由水溶性聚合物(诸如聚乙烯醇(PVA)或其共聚物)形成。

[0048] 如本文所用,术语“衣物洗涤剂”是指液体或固体组合物,并且除非另外指明,包括颗粒或粉末形式的多用途或“重污型”洗涤剂,尤其是清洁洗涤剂以及清洁辅剂如漂白添加剂或预处理类型。在本发明的一个优选实施方案中,衣物洗涤剂为液体衣物洗涤剂组合物。

[0049] 如本文所用,术语“水硬度”或“硬度”是指存在于水中的未络合阳离子(即, Ca^{2+} 或 Mg^{2+}),这些阳离子在碱性条件下可能发生沉淀,从而削弱表面活性剂的表面活性和清洁能力。另外,术语“高水硬度”或“提升的水硬度”可互换使用,并且出于本发明的目的,是相关术语,并且旨在包括但不限于包含至少12克钙离子每加仑水(gpg,“美国格令硬度”单位)的硬度水平。

[0050] 如本文所用,术语“平均分子量”是指聚合物组合物中聚合物链的重均分子量。另外,“重均分子量”(“ M_w ”)可采用以下公式计算:

$$[0051] \quad M_w = (\sum_i N_i M_i^2) / (\sum_i N_i M_i)$$

[0052] 其中 N_i 为具有分子量 M_i 的分子的数目。重均分子量必须由测试方法部分中所述的

方法测量。

[0053] 如本文所用,术语“抗污垢再沉积”是指所述聚合物阻止污垢组分在使用水的洗涤处理中再附着于纤维或材料的能力,这可通过测试方法部分中所述的方法测量。

[0054] 在本申请的测试方法部分所公开的测定法被用来确定本发明的参数的相应值。

[0055] 如上文所提及,本发明具体地提供包含含磷酸根基团的共聚物的洗涤剂或清洁组合物,所述含磷酸根基团的共聚物包含:(i) 衍生自含磷酸根基团的单体(A)的结构单元(a);(ii)

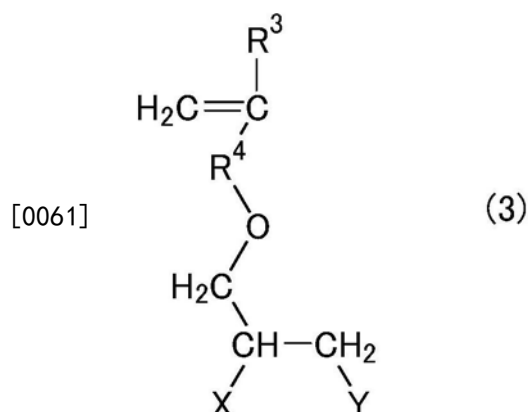
[0056] 衍生自聚氧烯单体(B)的结构单元(b);以及(iii) 衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)。

[0057] 含磷酸根基团的单体(A)

[0058] 本发明的含磷酸根基团的单体(A)也被称为含磷酸根基团的不饱和单体,其为具有磷酸根基团和碳-碳双键的单体。磷酸根基团旨在包括磷酸及其盐。磷酸的盐的示例包括但不特别限于:磷酸的金属盐、铵盐和有机胺盐。合适的金属盐优选包括例如碱金属离子,诸如钠离子或钾离子;碱土金属离子,诸如镁离子、钙离子、锶离子或钡离子;铝离子;或三价铁离子或亚铁离子。合适的有机胺盐优选包括有机胺基,例如,链烷醇胺,诸如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺;烷基胺,诸如一乙胺、二乙胺或三乙胺;或聚胺,诸如乙二胺或三亚乙基二胺。磷酸的盐优选为磷酸钾、磷酸钠、磷酸铵或磷酸的季胺。

[0059] 含磷酸根基团的单体(A)可包含一个或多个磷酸根基团。

[0060] 在本发明的一个优选的但不是必要的实施方案中,单体(A)由下式(3)表示:



[0062] 其中 R^3 表示氢原子或甲基基团; R^4 表示直接键、 CH_2 或 CH_2CH_2 ;X和Y各自表示羟基基团或 SO_3M ,其中M表示氢原子、Li、Na或K,并且X和Y中的至少一者为 SO_3M 。优选的是,上式(3)中X和Y中的一者为 SO_3M ,并且另一者为羟基基团。更优选的是,X为羟基基团,并且Y为 SO_3M 。另外,M可表示上文关于磷酸的盐所提及的铵基或有机胺基。如本文所用,术语“直接键”是指直接连接两个相邻原子的共价键。因此,当 R^4 为直接键时,与 R^4 相邻的碳原子和氧原子彼此通过共价键直接相连,其间没有任何其他原子。

[0063] 含磷酸根基团的单体(A)的合适示例包括但不限于:由上文所述的式(3)表示的化合物、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、乙烯基磺酸、2-(甲基)烯丙氧基乙烯基磺酸以及它们的盐。具体地,属于上文所述的式(3)的化合物(诸如3-(甲基)烯丙氧基-2-羟基丙磺酸和3-(甲基)烯丙氧基-1-羟基丙磺酸以及它们的盐)是本发明的含磷酸根基团的单体(A)的优选示例,因为观察到具有衍生自由式(3)表示的化合物

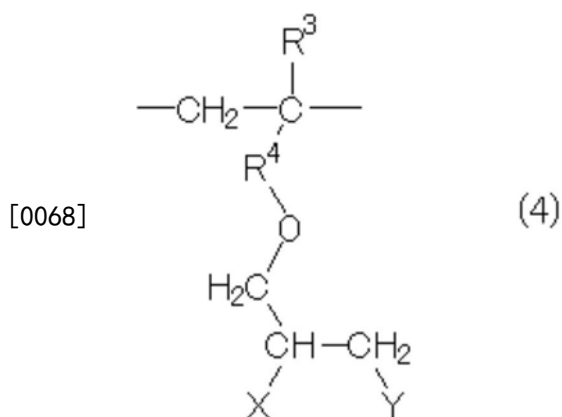
的结构单元的本发明共聚物具有改善的抗污垢再沉积特性和增强的保存稳定性。为了更顺利确保本发明功效充分,更优选3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸及其钠盐。另选地,2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及其钠盐也是用于实践本发明的含磺酸根基团的单体(A)的优选示例。

[0064] 按构成含磺酸根基团的共聚物的所有结构单元为100质量%计,含磺酸根基团的共聚物优选包含约2质量%至约38质量%,更优选约2质量%至约30质量%,还更优选约3质量%至约25质量%,进一步更优选约4质量%至约20质量%,特别优选约5质量%至约18质量%,并且最优选约5质量%至约16质量%的酸形式当量的结构单元(a)。

[0065] 另外,按构成含磺酸根基团的共聚物的所有结构单元为100质量%计,含磺酸根基团的共聚物优选包含不超过约1质量%的结构单元(a),所述结构单元(a)衍生自具有两个或更多个磺酸根基团的含磺酸根基团的单体(A)。

[0066] 本文的“酸形式当量”是指将含磺酸根基团的单体、含羧基基团的单体和其他含酸性基团的单体每一者的质量比例(组成比率)计算为每种单体的酸形式的比例。这同样适用于计算衍生自单体的结构单元的质量相对于衍生自共聚物中所含的所有单体的结构单元的质量的比例。具体地,计算丙烯酸钠或由其衍生的结构单元的质量相对于所有单体组分的质量的比例是指将丙烯酸或衍生自丙烯酸的结构单元的质量计算为丙烯酸钠的酸;计算3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸钠或由其衍生的结构单元的质量相对于所有单体组分的质量的比例是指将3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸或衍生自3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸的结构单元的质量计算为3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸钠的酸。另外,也可将含胺盐基团的单体和含胺盐结构的结构单元的质量比例分别计算为含胺(氨基基团)的单体和含胺结构(氨基基团结构)的结构单元的质量比例。

[0067] 本发明的共聚物优选包含衍生自由式(3)表示的含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)。衍生自由上文式(3)表示的含磺酸根基团的单体的结构单元(a)是通过由式(3)表示的含磺酸根基团的单体的自由基聚合所形成的共聚结构单元,其可由下式(4)表示:

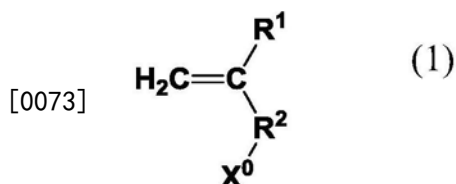


[0069] 其中 R^3 表示氢原子或甲基基团; R^4 表示直接键、 CH_2 或 CH_2CH_2 ;X和Y各自表示羟基基团或 SO_3M ,其中M表示氢原子、Li、Na或K,并且X和Y中的至少一者为 SO_3M 。优选的是,上式(4)中X和Y中的一者为 SO_3M ,并且另一者为羟基。更优选的是,X为羟基,并且Y为 SO_3M 。另外,M可表示上文关于磺酸的盐所提及的铵基或有机胺基。

[0070] 用于制备含磺酸根基团的单体(B)的方法没有特别的限制,并且可使用任何合适的方法进行制备。例如,描述向(甲基)烯丙基缩水甘油基醚的缩水甘油基加成亚硫酸氢盐的方法,作为简单制备方法的示例。

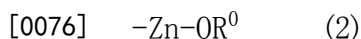
[0071] 聚氧烯单体 (B)

[0072] 本发明的聚氧烯单体 (B) 的特征在于具有由下式 (1) 表示的结构:



[0074] 在由式 (1) 表示的结构中, R^1 可为氢原子或甲基基团。 R^2 可为直接键、 CH_2 或 CH_2CH_2 。优选地, R^1 和 R^2 分别为: (i) 氢原子和 CH_2 ; (ii) 甲基基团和 CH_2 ; 或 (iii) 甲基基团和 CH_2CH_2 。更优选地, R^1 和 R^2 分别为甲基基团和 CH_2 , 或甲基基团和 CH_2CH_2 。最优选地, R^1 和 R^2 分别为甲基基团和 CH_2CH_2 。

[0075] X^0 为由下式 (2) 表示的结构单元:



[0077] 在式 (2) 中, Z 表示衍生自 C_2 - C_{20} 氧化烯的结构单元; R^0 表示氢原子或 C_1 - C_{30} 有机基团; 并且 n 表示氧化烯衍生的结构重复单元的数量, 且为约 1 至约 200 的整数。

[0078] R^0 中的有机基团的示例包括 C_1 - C_{30} 烷基、 C_2 - C_{30} 烯基和 C_6 - C_{30} 芳基。这些基团还可具有取代基团。取代基团的示例包括杂环、烷氧基基团、芳氧基基团、烷硫基基团、芳硫基基团、烷氧基羰基基团、芳氧基羰基基团、氨基磺酰基基团、酰基基团、酰氧基基团、酰胺基基团、氨基甲酰基基团、脲基、烷基磺酰基基团、芳基磺酰基基团、氨基基团、卤素、氟代烃基团、氰基基团、硝基基团、羟基、巯基以及甲硅烷基基团。 C_1 - C_{30} 有机基团的具体示例包括甲基、乙基、丁基、辛基、月桂基、环己基、苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、咪唑烷基、吗啉基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、甲基羰基以及乙基羰基。 R^0 优选为氢原子或甲基基团, 并且更优选氢原子。

[0079] 在式 (2) 中, “衍生自氧化烯的结构单元” 表示包含开环氧化烯的氧烯结构单元。例如, 在氧化烯为氧化乙烯 (EO) 的情况下, “衍生自氧化烯的结构单元” 为包含开环氧化乙烯的 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (氧乙烯) 结构单元。氧烯结构单元衍生自具有约 2 至约 20 个碳原子, 优选约 2 至约 15 个碳原子, 更优选约 2 至约 10 个碳原子, 还更优选约 2 至约 5 个碳原子, 特别优选约 2 至约 3 个碳原子, 并且最优选约 2 个碳原子的氧化烯。

[0080] 衍生自氧化烯的结构单元的示例包括衍生自诸如以下的化合物的结构单元: 氧化乙烯 (EO)、氧化丙烯 (PO)、氧化异丁烯、1-氧化丁烯、2-氧化丁烯、三甲基氧化乙烯、四亚甲基氧化物、四甲基氧化乙烯、环氧丁烯、氧化辛烯、氧化苯乙烯和 1,1-二苯基氧化乙烯。具体地, 衍生自氧化烯 (氧烯) 的结构单元优选衍生自 EO 或 PO (即, 氧乙烯或氧丙烯), 并且更优选衍生自氧乙烯。这种结构单元可包含单个种类的氧烯, 或其可包含两个或更多个种类的氧烯。

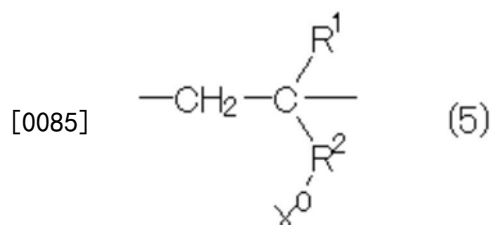
[0081] 本发明的优选聚氧烯单体 (B) 主要包含氧乙烯 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 的多个重复结构单元。在这种情况下, 短语 “主要包含…氧乙烯” 是指如果两个或更多个种类的氧烯存在于单体中, 则氧乙烯占有所有氧烯的大部分 (例如, 相对于 100 摩尔% 的所有氧烯, 不小于约 50 摩尔%, 或优选不小于约 70 摩尔%, 或更优选不小于约 80 摩尔% 或约 90 摩尔%, 或最优选约 100%)。这允许生产过程中顺利进行聚合, 并且提供优异的效果, 诸如水溶解度或抗再沉积特性的改善。如果氧乙烯的比例不小于约 50 摩尔%, 则可进一步改善由氧烯形成的基团的

亲水性。

[0082] 在式(2)中,n表示氧化烯衍生的结构重复单元的数量,并且其为约1 至约200,优选约5至约100,更优选约10至约80,还更优选约20至约 80或约25至约70,并且最优选约40至约60的整数。当n在以上优选的范围内时,往往会改善所得含磺酸根基团的共聚物与液体洗涤剂的相容性及其抗再沉积特性。

[0083] 按构成含磺酸根基团的共聚物的所有结构单元为100质量%计,本发明的含磺酸根基团的共聚物优选包含约9质量%至约76质量%,更优选约 10质量%至约70质量%,还更优选约12质量%至约65质量%,进一步更优选约15质量%至约60质量%,特别优选约18质量%至约50质量%或约 20质量%至约49质量%,并且最优选约30质量%至约45质量%的结构单元(b)。在计算衍生自本发明中所有单体的所有结构单元的总重量时,将所有单体组分中所包含的含磺酸根基团的单体、含羧基基团的单体以及其他含酸性基团的单体的重量计算为它们的酸性单体的重量。

[0084] 本发明的共聚物的特征在于具有衍生自由上文式(1)表示的聚氧烯单体 (B) 的结构单元(b)。衍生自本文的聚氧烯单体的结构单元(b)是通过由聚氧烯单体(B)的自由基聚合所形成的共聚结构单元,并且由下式(5)表示:



[0086] 其中 R^1 表示氢原子或甲基基团; R^2 表示直接键、 CH_2 或 CH_2CH_2 ;并且 X^0 表示由上文所述的式(2)表示的结构单元。

[0087] 制备聚氧烯单体(b)的方法

[0088] 上文所述的本发明的聚氧烯单体(B)可通过任何合适的方法制备。优选地,其通过方法(I)制备,在该方法中,使氧化烯加成到具有碳-碳双键的醇,诸如烯丙醇、甲代烯丙醇或异戊二烯醇;另选地,其通过方法(II)制备,在该方法中,使聚亚烷基二醇加成到具有碳-碳双键的卤化物,诸如烯丙基氯、甲基烯丙基氯、氯代异戊烯或氯乙烯。

[0089] 在上述方法(I)中,通过例如以下方式使氧化烯加成到具有碳-碳双键的醇:1)阴离子聚合,其中碱金属的氢氧化物、强碱(诸如醇盐)、或烷基胺用作碱催化剂,2)阳离子聚合,其中金属或类金属的卤化物、矿物酸或乙酸用作催化剂,或3)配位聚合,其中使用金属(诸如铝、铁或锌)的醇盐、碱土化合物和/或路易斯酸的组合。因此,氧化烯加成到醇的羟基,并且由此形成的聚氧烯链的长度由聚合期间加入的氧化烯与醇的配料比决定。

[0090] 上文所述的本发明的聚氧烯单体(B)在聚合期间具有良好稳定性。因此,所得共聚物的抗再沉积特性得以改善。另外,上文所述的本发明的聚氧烯单体(B)为共聚物提供有利的长期稳定性。另外,当将本发明的共聚物加工成用于各种应用的各种产物(组合物)时,该共聚物(即,包含衍生自上文所述的聚氧烯单体(B)的结构单元(b))表现出优异的稳定性,并且由此所得产物优选表现出稳定的性能。

[0091] 含羧基基团的单体(C)

[0092] 本发明的含羧基基团的单体(C)也被称为含羧基基团的不饱和单体,其为具有羧

基基团和碳-碳双键的单体。羧基基团旨在包括羧酸及其盐。羧酸的盐的示例包括但不特别限于羧酸的金属盐、铵盐和有机胺盐。金属盐中的金属离子的优选示例包括碱金属离子,诸如钠离子和钾离子;碱土金属离子,诸如镁离子、钙离子、锶离子和钡离子;铝离子;以及三价铁离子或亚铁离子。另外,有机胺盐的有机胺基团的优选示例包括链烷醇胺,诸如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺;烷基胺,诸如一乙胺、二乙胺和三乙胺;聚胺,诸如乙二胺和三亚乙基二胺。羧酸的盐的示例包括锂盐、钾盐、钠盐、铵盐和季铵盐。

[0093] 含羧基基团的单体 (C) 的示例包括 (甲基) 丙烯酸、马来酸及其酸酐、富马酸、衣康酸、巴豆酸、2-亚甲基戊二酸以及它们的盐。特别优选的含羧基基团的单体 (C) 为 (甲基) 丙烯酸、马来酸或其酸酐、或它们的盐,这是由于它们具有高聚合性并且能够形成具有高抗再沉积特性的共聚物。还更优选的含羧基基团的单体 (C) 为丙烯酸、马来酸或其酸酐、或它们的盐。最优选的含羧基基团的单体 (C) 为丙烯酸或其盐。在含羧基基团的单体 (C) 为可形成酸酐的化合物 (诸如马来酸) 的情况下,单体可为酸酐形式,诸如马来酸酐。上文所述的含羧基基团的单体可单独使用或以两种、三种、四种或更多种的组合使用。

[0094] 按构成含磺酸根基团的共聚物的所有结构单元为100质量%计,本发明的含磺酸根基团的共聚物包含约20质量%至约90质量%的酸形式当量的结构单元 (c)。结构单元 (c) 的量优选为约25质量%至约85质量%,更优选约 30质量%至约80质量%,还更优选约35质量%至约75质量%,还更优选约40质量%至约73质量%,并且特别优选约40质量%至约55质量%。结构单元 (c) 比例为约20质量%至约90质量%的本发明的含磺酸根基团的聚合物具有改善的抗再沉积特性、特别是在高硬度条件下对亲水污垢的抗再沉积特性。为了改善与液体洗涤剂的相容性以及抗再沉积特性,结构单元 (c) 的比例最优选为约40质量%至约55质量%。鉴于该结构,将与酸的盐相对应的含羧基基团的单体的质量比例计算为酸的质量。在含羧基基团的单体为酸酐的情况下,将单体的质量计算为二羧酸的质量,该二羧酸为由酸酐通过水解而制备的单体酸。

[0095] 按衍生自含羧基基团的单体 (C) 的所有结构单元 (c) 为100质量%计,本发明的含磺酸根基团的共聚物优选包含约1质量%至约100质量%,更优选约20质量%至约100质量%,还更优选约50质量%至约100质量%,特别优选约80质量%至约100质量%,并且最优选100质量%的酸形式当量的结构单元,所述结构单元衍生自一元羧酸,诸如 (甲基) 丙烯酸。

[0096] 本发明的共聚物包含衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c)。结构单元 (c) 是通过含羧基基团的单体 (C) 的自由基聚合所形成的共聚结构单元。例如,在含羧基基团的单体 (C) 为丙烯酸或其钠盐的情况下,对应的结构单元 (c) 由 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-$ 表示。

[0097] 其他单体

[0098] 本发明的含磺酸根基团的共聚物可包含衍生自除含磺酸根基团的单体 (A)、聚氧烯单体 (B) 和含羧基基团的单体 (C) 之外的单体 (E) 的附加结构单元 (e)。

[0099] 单体 (E) 没有特别的限制,前提条件是其可与单体 (A)、(B) 和 (C) 共聚。合适的单体 (E) 的示例包括但不限于:含羟基基团的 (甲基) 丙烯酸烷基酯,诸如 (甲基) 丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基) 丙烯酸4-羟基丁酯、以及 (甲基) 丙烯酸 α -(羟甲基) 乙酯;通过 (甲基) 丙烯酸与 C_1 - C_{18} 醇

的酯化所制备的 (甲基) 丙烯酸烷基酯, 诸如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、以及 (甲基) 丙烯酸月桂酯; 含氨基基团的丙烯酸酯, 诸如 (甲基) 丙烯酸二甲基氨基乙酯以及季铵化 (甲基) 丙烯酸二甲基氨基乙酯; 含酰胺基基团的单体, 诸如 (甲基) 丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺以及异丙基丙烯酰胺; 乙烯基酯, 诸如乙酸乙烯酯; 烯烃, 诸如乙烯和丙烯; 芳族乙烯基单体, 诸如苯乙烯; 马来酰亚胺衍生物, 诸如马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺以及环己基马来酰亚胺; 含腈基基团的乙烯基单体, 诸如 (甲基) 丙烯腈; 含磷酸 (盐) 基团的单体, 诸如乙烯基磷酸、(甲基) 烯丙基磷酸以及它们的盐; 含醛基基团的乙烯基单体, 诸如 (甲基) 丙烯醛; 烷基乙烯基醚, 诸如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚以及丁基乙烯基醚; 含其他官能团的单体, 诸如氯乙烯、偏氯乙烯、烯丙醇以及乙烯基吡咯烷酮。这些其他单体可单独使用或以两种、三种、四种或更多种的组合使用。

[0100] 衍生自本文的单体 (E) 的结构单元 (e) 是通过单体 (E) 的自由基聚合所形成的共聚结构单元。例如, 在单体 (E) 为丙烯酸甲酯的情况下, 结构单元 (e) 为由 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$ 表示的结构单元。

[0101] 含磺酸根基团的共聚物可包含上文所述的仅一个结构单元 (e), 或两个或更多个结构单元 (e)。

[0102] 优选地, 按构成含磺酸根基团的共聚物的所有结构单元为 100 质量% 计, 本发明的共聚物包含 0 质量% 至约 30 质量%, 更优选 0 质量% 至约 20 质量%, 还更优选 0 质量% 至约 10 质量%, 并且最优选 0 质量% 的衍生自单体 (E) 的结构单元 (e)。

[0103] 优选地, 结构单元 (a)、(b)、(c) 和任选的 (e) 中的两者或更多者满足本发明共聚物中的上述比例 (按质量计)。即, 包含上述优选比例 (按质量计) 的结构单元 (a)、(b)、(c) 和任选的 (e) 的组合的本发明共聚物也是本发明共聚物的优选实施方案。该组合的总比例为 100 质量%。

[0104] 含磺酸根基团的共聚物

[0105] 根据本发明第一方面的含磺酸根基团的共聚物的特征在于结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的特定质量比 P、特定重均分子量 M_w 以及氧化烯衍生的结构重复单元的特定数量 n, 使得 $P \times M_w \times n$ 的乘积在约 950,000 至约 800,000,000 的范围内。 $P \times M_w \times n$ 的乘积优选不小于约 1,000,000, 并且更优选地其在 1,000,000 至 50,000,000 的范围内。具有这种 $P \times M_w \times n$ 参数的本发明的含磺酸根基团的共聚物的特征在于进一步改善的对亲水污垢的吸附性, 这继而引起在较高水硬度条件下改善的对亲水污垢的抗再沉积特性。 $P \times M_w \times n$ 的乘积更优选不小于约 1,500,000, 并且还更优选不小于约 2,000,000。 $P \times M_w \times n$ 的乘积优选不超过约 500,000,000, 并且更优选不超过约 100,000,000。

[0106] 根据本发明第二方面的含磺酸根基团的共聚物的特征在于结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的特定质量比 P 在约 1.2 至约 20 的范围内, 以及共聚物的特定重均分子量 M_w 在约 20,000 至约 200,000 的范围内, 同时 $P \times M_w$ 的乘积为约 25,000 至约 2,000,000。

[0107] 在本发明的第一方面, 还优选的是, 结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比 P 在约 1.2 至约 20 的范围内。在本发明的第一方面和第二方面, 优选的是, 质量比 P 在约 1.3 至约 20, 更优选约 1.5 至约 15, 还更优选约 2 至约 10, 并且最优选约 2.5 至约 5 的范围内。当计算质量比 P 时, 将结构单元 (a) 的质量和结构单元 (b) 的质量计算为它们的酸形式当量的质量, 即, 将 P 确定为结构单元 (b) 的酸形式当量与结构单元 (a) 的酸形式当量的质量比。

[0108] 不受任何理论的约束,据信结构单元(b)与结构单元(a)的特定质量比P(即,约1.2至约20)有助于改善本发明共聚物的抗污垢再沉积特性,特别是改善在高水硬度条件下对亲水污垢的抗再沉积特性。另外,当质量比P为约3至约10时,据信能改善共聚物与液体洗涤剂的相容性以及其抗再沉积特性。

[0109] 在本发明的第一方面,还优选的是,含磺酸根基团的共聚物的重均分子量 M_w 在约20,000至约200,000的范围内。在本发明的第一方面和第二方面,优选的是, M_w 在约22,000至约150,000,更优选约25,000至约100,000,还更优选约30,000至约80,000,并且最优选约30,000至约75,000的范围内。

[0110] 不受任何理论的约束,据信具有指定重均分子量 M_w (即,约20,000至约200,000)的本发明的含磺酸根基团的聚合物具有改善的抗再沉积特性、特别是在高水硬度条件下对亲水污垢的抗再沉积特性。另外,为了改善与液体洗涤剂的相容性以及进一步改善抗再沉积特性,共聚物的重均分子量 M_w 特别优选在约20,000至约80,000,并且更优选约30,000至约75,000的范围内。一方面,如果共聚物的重均分子量 M_w 大于约200,000,则共聚物可能变得高度粘稠并难以处理。另一方面,如果 M_w 小于约20,000,则共聚物的抗再沉积特性显著恶化,使得作为洗涤剂助洗剂的性能变差。本发明的含磺酸根基团的共聚物的重均分子量 M_w 由下文所述的实施例中所使用的特定方法测定。

[0111] 另外,在结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P和共聚物的重均分子量 M_w 之间观察到协同效应。具体地,当质量比P乘以重均分子量 M_w 的乘积在约25,000至约2,000,000的特定范围内时,所得的含磺酸根基团的共聚物表现出显著改善的抗污垢再沉积特性、特别是在高水硬度条件下对亲水污垢的抗再沉积特性。另外,质量比P乘以重均分子量 M_w 的这种乘积可引起共聚物与液体洗涤剂的相容性以及抗再沉积特性方面的协同改善。优选地,质量比P乘以重均分子量 M_w 的乘积在约50,000至约1,500,000,更优选约70,000至约1,200,000,还更优选约100,000至约1,000,000,仍还更优选约120,000至约1,000,000,并且最优选约130,000至约1,200,000的范围内。

[0112] 另外,在含磺酸根基团的共聚物中的结构单元(b)的式(2)中,氧化烯衍生的结构重复单元的数量 n 也有助于改善共聚物的抗再沉积特性和液体洗涤剂相容性,尤其是当其结合结构单元(c)的特定比例、结构单元(b)与结构单元(a)的特定质量比P以及共聚物的特定重均分子量 M_w 在特定范围内提供时更是如此。具体地,当质量比P乘以重均分子量 M_w 、再乘以结构单元(b)的式(2)中氧化烯衍生的结构重复单元的数量 n 的乘积(即, $P \times M_w \times n$)在约950,000至800,000,000,并且更优选1,000,000至50,000,000的范围内时,并且当按构成含磺酸根基团的共聚物的所有单体结构单元为100质量%计,结构单元(c)的比例在约20质量%至90质量%的酸形式当量的结构单元(c)范围内时,与不具有此类指定参数的聚合物相比,所得共聚物在其抗污垢再沉积特性和液体洗涤剂相容性方面表现出显著的改善。

[0113] 在本发明的含磺酸根基团的共聚物中,结构单元(a)比结构单元(b)比结构单元(c)的质量比优选为(2至38)/(9至76)/(20至90),更优选(2至30)/(10至70)/(25至85),还更优选(3至25)/(12至65)/(30至80),进一步更优选(4至20)/(15至60)/(35至75),特别优选(5至18)/(18至50)/(40至73),还更优选(5至16)/(20至49)/(43至70),并且最优选(5至16)/(30至45)/(40至55)。结构单元(a)、(b)和(c)的总比例为100质量%。

[0114] 本发明的含磺酸根基团的共聚物具有改善的抗污垢再沉积能力。优选地,此类共

聚物具有至少约64%，优选约64.8%至约68.1%的抗再沉积特性。共聚物的抗再沉积性能可通过下文在标题为“抗再沉积特性的评价”的部分中所述的过程测量。考虑到它们具有增强的抗污垢再沉积特性，本发明的含磺酸根基团的共聚物特别可用于配制具有改善的白度保持性能和清洁性能的衣物洗涤剂组合物。另外，本发明的含磺酸根基团的共聚物表现出令人满意的液体洗涤剂相容性，这使它们可用于配制具有改善的相稳定性的液体衣物洗涤剂产品。

[0115] 制备含磺酸根基团的共聚物的方法

[0116] 制备本发明的含磺酸根基团的共聚物的方法没有特别限制，并且可易于使用已知的聚合方法或在此基础上的改进方法。

[0117] 制备方法优选涉及使各单体组分共聚，所述单体组分包括含磺酸根基团的单体(A)、聚氧烯单体(B)、含羧基基团的单体(C)和任选的单体(E)，它们与上文所述的那些相同。

[0118] 为了充分发挥本发明的效果，按所有单体为100质量%计，含磺酸根基团的单体(A)的比例为但不特别限于优选约2质量%至约38质量%，更优选约2质量%至约30质量%，还更优选约3质量%至约25质量%，进一步更优选约4质量%至约20质量%，特别优选约5质量%至约18质量%，并且最优选约5质量%至约16质量%的酸形式当量。

[0119] 为了充分发挥本发明的效果，按所有单体为100质量%计，聚氧烯单体(B)的比例为但不特别限于优选约9质量%至约76质量%，更优选约10 质量%至约70质量%，还更优选约12质量%至约65质量%，进一步优选约 15质量%至约60质量%，特别优选约18质量%至约50质量%，仍更优选约20%至约49%，并且最优选约30质量%至约45质量%的酸形式当量。

[0120] 为了充分发挥本发明的效果，按所有单体为100质量%计，含羧基基团的单体(C)的比例优选为约20质量%至约90质量%，更优选约25质量%至约85质量%，还更优选约30质量%至约80质量%，进一步更优选约35 质量%至约75质量%，特别优选40质量%至73质量%，仍更优选约43质量%至约70质量%，并且最优选约40质量%至约55质量%的酸形式当量。

[0121] 按所有单体为100质量%计，单体(E)的比例优选为0质量%至约30质量%，更优选0质量%至约20质量%，还更优选0质量%至约10质量%，并且最优选0质量%。

[0122] 单体组分优选包含上述优选比例的含磺酸根基团的单体(A)、聚氧烯单体(B)、含羧基基团的单体(C)以及任选的单体(E)中的两者或更多者。即，所有单体中的上述优选比例的含磺酸根基团的单体(A)、聚氧烯单体(B)、含羧基基团的单体(C)以及任选的单体(E)的组合也是制备本发明的含磺酸根基团的共聚物的方法的优选实施方案。

[0123] 在单体组分的共聚期间，单体组分优选使用聚合引发剂进行共聚。可使用本领域已知的聚合引发剂。具体地，其优选的示例包括过氧化氢；过硫酸盐，诸如过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵；偶氮化合物，诸如二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)盐酸盐、4,4'-偶氮双-4-氰基戊酸、偶氮双异丁腈以及2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)；以及有机过氧化物，诸如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过乙酸、二叔丁基过氧化物以及氢过氧化枯烯。在这些聚合引发剂之中，过氧化氢和过硫酸盐是优选的，并且过硫酸盐是最优选的。可单独使用这些聚合引发剂中的任一种，或可使用这些中的两种

或更多种的混合物。

[0124] 聚合反应中使用的聚合引发剂的量可根据使用的单体组分的量适当地控制,并且没有特别的限制。例如,按单体为100质量份计,聚合引发剂的量优选不小于约0.001质量份且不超过约20质量份,更优选不小于约0.005质量份且不超过约15质量份,并且还更优选不小于约0.01质量份且不超过约10质量份。

[0125] 另外,除聚合引发剂之外,还可优选使用链转移剂。使用的链转移剂没有特别的限制,只要其为能控制分子量的化合物即可。可使用本领域已知的链转移剂。链转移剂的具体示例是硫醇链转移剂诸如巯基乙醇、硫甘油、巯基乙醇酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、硫代苹果酸、巯基乙醇酸辛酯、3-巯基丙酸辛酯、2-巯基乙磺酸、正十二硫醇、辛硫醇以及巯基乙醇酸丁酯;卤化物诸如四氯化碳、二氯甲烷、溴仿以及三氯溴乙烷;仲醇诸如异丙醇和甘油;和低价氧化物以及它们的盐诸如亚磷酸、次磷酸及其盐(次磷酸钠、次磷酸钾等)、亚硫酸、酸式亚硫酸、连二亚硫酸、酸式偏亚硫酸及其盐(亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、连二亚硫酸钠、连二亚硫酸钾、偏亚硫酸氢钠、偏亚硫酸氢钾等)。可单独使用这些链转移剂中的任一种,或可使用这些中的两种或更多种的混合物。

[0126] 在制备本发明的含磺酸根基团的共聚物的方法中所使用的链转移剂的量为约0.5g至约10g每摩尔所有单体。这种比例的链转移剂使得易于制备具有优选分子量的含磺酸根基团的共聚物。所使用的链转移剂的量优选为约1.0g至约7.0g每摩尔所有单体,并且更优选约2.0g至约5.0g每摩尔所有单体。

[0127] 在制备本发明的含磺酸根基团的共聚物期间,可添加反应促进剂,以便减少使用的引发剂等的量。反应促进剂的示例包括重金属离子。本文的术语“重金属离子”旨在包括具有不小于约4g/cm³比重的金属。重金属离子的优选示例包括铁离子、钴离子、锰离子、铬离子、钼离子、钨离子、铜离子、银离子、金离子、铅离子、铂离子、铈离子、钕离子、钐离子、铈离子、镱离子和钇离子。可单独使用这些重金属离子中的任一种,或可组合使用这些中的两种或更多种。在这些中,更优选铁。重金属离子的离子价没有特别的限制。例如,当使用铁作为重金属时,引发剂可包含Fe²⁺形式或Fe³⁺形式的铁离子,或可包含这两种形式的铁离子。

[0128] 上述重金属离子的状态没有特别的限制,只要其以离子形式存在即可。由于易于处理的原因,优选的是使用通过溶解重金属化合物所制备的溶液。用于这种情况下的重金属化合物可为适于包含于引发剂中的包含重金属离子的任何化合物,并且它可根据使用的引发剂来确定。在所用的重金属离子为铁的情况下,使用的重金属化合物的优选示例包括莫尔盐(Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O)、七水硫酸铁、氯化亚铁以及氯化铁。此外,在所用的重金属离子为锰的情况下,重金属化合物的优选示例包括氯化锰。这些重金属化合物均为水溶性化合物。因此,可以水性溶液的形式使用这些化合物,因而具有优异的可操作性。溶解到其中的重金属化合物的溶液的溶剂不限于水,并且可使用任何溶剂,只要其在制备本发明的含疏水基团的共聚物时不干扰聚合反应并且可溶解重金属化合物即可。

[0129] 此外,按聚合反应完成时的聚合反应液体的总质量计,重金属离子含量优选为约0.1至约10ppm。当重金属离子含量以不小于约0.1ppm存在时,重金属离子的效果充分显现。当重金属离子含量以不超过约10ppm存在时,可进一步改善制备的聚合物的颜色。然而,当聚合反应液体中的重金属离子含量过高时,可导致所得聚合物变色,使得这种聚合物不适合用作洗涤剂助洗剂。因此,通过将重金属离子含量控制在上述范围内,可有效避免这些问

题。

[0130] 短语“聚合反应完成时”是指聚合反应溶液中的聚合反应已经实际完成并且已制得所需聚合物时的时间点。例如,在因聚合反应溶液中的聚合反应而形成的聚合物将被碱性组分中和的情况下,基于中和后聚合反应溶液的总质量来计算重金属离子的量。当其包含两种或更多种重金属离子时,可将重金属离子的总量控制在上文指出的范围内。

[0131] 引发剂与链转移剂的最优选组合为过硫酸盐中的一种或多种和亚硫酸盐中的一种或多种的组合。在这种情况下,过硫酸盐和亚硫酸盐可以任何比率混合。具体地,每1质量份的过硫酸盐,优选使用约0.3至约8质量份的亚硫酸盐。每1质量份的过硫酸盐,亚硫酸盐的量的下限更优选为约0.5 质量份,并且最优选约0.7质量份。每1质量份的过硫酸盐,亚硫酸盐的量的上限更优选为约7质量份,并且最优选约6质量份。不小于约0.3质量份的亚硫酸盐能够减少用于降低分子量的引发剂的总量。另外,不超过约8 质量份的亚硫酸盐能够充分抑制副反应并充分减少由此类副反应所形成的杂质。

[0132] 链转移剂、聚合引发剂和反应促进剂的组合没有特别的限制,并且这些物质可选自上文所述的那些之中的任一种。链转移剂、聚合引发剂和反应促进剂的组合的示例包括但不限于:亚硫酸氢钠(SBS)/过氧化氢(H_2O_2)、亚硫酸氢钠(SBS)/过硫酸钠(NaPS)、亚硫酸氢钠(SBS)/Fe、亚硫酸氢钠(SBS)/过氧化氢(H_2O_2)/Fe、亚硫酸氢钠(SBS)/过硫酸钠(NaPS)/Fe、亚硫酸氢钠(SBS)/过硫酸钠(NaPS)/过氧化氢(H_2O_2)、以及亚硫酸氢钠(SBS)/氧气/Fe。更优选的是亚硫酸氢钠(SBS)/过硫酸钠(NaPS)和亚硫酸氢钠(SBS)/过硫酸钠(NaPS)/Fe。最优选的是亚硫酸氢钠(SBS)/过硫酸钠(NaPS)/Fe。

[0133] 另外在制备本发明的含磺酸根基团的共聚物期间,可将用于分解聚合引发剂的催化剂加入聚合反应体系中。用于分解聚合引发剂的催化剂的示例包括:卤化金属,诸如氯化锂和溴化锂;金属氧化物,诸如氧化钛和二氧化硅;无机酸诸如盐酸、氢溴酸、高氯酸、硫酸和硝酸的金属盐;羧酸,诸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、苯甲酸,及它们的酯和金属盐;以及杂环胺及其衍生物,诸如吡啶、吡咯、咪唑和呋唑。可单独使用这些分解催化剂中的任一种,或可组合使用这些中的两种或更多种。

[0134] 也可将还原化合物加入聚合反应体系中。还原化合物的示例包括有机金属化合物,诸如二茂铁;环烷酸金属盐,诸如环烷酸铁、环烷酸铜、环烷酸镍、环烷酸钴和环烷酸锰;能够生成金属离子诸如铁、铜、镍、钴和锰的无机化合物;无机化合物,诸如三氟化硼醚加合物、高锰酸钾和高氯酸;含硫化合物,诸如二氧化硫、亚硫酸盐、硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、次硫酸盐、苯亚磺酸及它们的取代化合物,以及环状亚磺酸的同系物,诸如对甲苯亚磺酸;巯基化合物,诸如辛硫醇、十二烷硫醇、巯基乙醇、 α -巯基丙酸、巯基乙酸、硫代丙酸、 α -硫代丙酸钠磺基丙基酯以及 α -硫代丙酸钠磺基乙基酯;含氮化合物,诸如肼、 β -羟乙基肼和羟胺;醛,诸如甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛和异戊醛;以及抗坏血酸。可单独使用这些还原化合物中的任一种,或可组合使用这些中的两种或更多种。还原化合物诸如巯基化合物可作为链转移剂添加。

[0135] 使用的链转移剂、引发剂和反应促进剂的总量优选在约2g至约20g每摩尔所有单体组分的范围内。总量更优选为约2g至约15g,并且还更优选约3g至约10g。当总量在上述范围内时,可有效制备本发明的含磺酸根基团的共聚物。另外,可获得含磺酸根基团的共聚物的所需分子量分布。

[0136] 通过例如以逐滴方式添加或以分批/分份添加,将聚合引发剂和链转移剂递送到反应器中。此外,可将链转移剂单独递送到反应器中,或可将其预先与单体、溶剂等混合。

[0137] 共聚法中将单体组分、聚合引发剂等递送到反应器中的方法的示例包括:其中将所有单体组分递送到反应器中,随后将聚合引发剂递送到反应器中以执行共聚的方法;其中将单体组分的一部分递送到反应器中,随后连续地或逐步地(优选连续地)将单体组分的剩余部分和聚合引发剂递送到反应器中以执行共聚的方法;其中将聚合溶剂递送到反应器中,随后将单体组分和聚合引发剂全部递送到反应器中的方法;以及其中将单体之一(例如,聚氧烯单体)的一部分递送到反应器中,然后将聚合引发剂和剩余单体(优选连续地)添加到反应器中以执行共聚的方法。具体地,优选通过将聚合引发剂和单体组分连续逐滴地添加到反应器中来执行共聚,因为这可以获得具有窄(尖锐)分子量分布的共聚物,并且在用作洗涤剂助洗剂时共聚物的分散性得以改善。

[0138] 可通过任何方法,诸如溶液聚合、本体聚合、悬浮聚合或乳液聚合这些常用方法来执行共聚。溶液聚合是特别优选的。共聚可以连续地或分批地进行。已知的溶剂可用于这种共聚。溶剂的优选示例包括水;醇,诸如甲醇、乙醇和异丙醇;甘油;聚乙二醇;芳族或脂族烃,诸如苯、甲苯、二甲苯、环己烷和正庚烷;酯,诸如乙酸乙酯;酮,诸如丙酮和甲基乙基酮;酰胺,诸如二甲基甲酰胺;以及醚,诸如二乙醚和二氧六环。可单独使用这些溶剂中的任一种,或可组合使用这些中的两种或更多种。具体地,鉴于单体组分和所得共聚物的溶解度,优选使用选自水和C₁-C₄低级醇的一种或多种溶剂。更优选地,在这种情况下使用的溶剂为水或包含水的溶剂混合物,按溶剂的总量计,所包含的水的量为至少约50质量%。仅使用水作为溶剂是特别优选的,因为这样可省略去除溶剂的步骤。

[0139] 在制备本发明的含磺酸根基团的共聚物的方法中,如果需要,也可使用pH调节剂或缓冲液。

[0140] 聚合的温度优选不低于约70℃,更优选约75℃至约110℃,并且还更优选约80℃至约100℃。在上述范围内的聚合温度下,剩余单体组分的量往往会减少,并且所得共聚物的抗再沉积特性往往会改善。在聚合反应进行时,聚合的温度不一定始终保持恒定。例如,聚合可从室温开始;该温度可在适当温度上升时间内或以适当温度上升速率升高至设定温度;然后可保持该设定温度。另选地,可根据在聚合反应进行时在一段时间内滴入单体组分、引发剂等的方法,来改变(升高或降低)聚合温度。

[0141] 聚合时间没有特别的限制,优选在约30分钟至约420分钟,更优选约45分钟至约390分钟,还更优选约60分钟至约360分钟,并且最优选约90分钟至约240分钟的范围内。本文的术语“聚合时间”是指添加单体所需的时间。

[0142] 反应体系中的压力可为常压(大气压力)、减压和增压中的任一种。从获得的聚合物的分子量角度来看,优选在常压下进行聚合,或将反应体系密封并且在增压下进行聚合。从设备诸如加压和减压装置、耐压反应容器和管材角度来看,优选在常压(大气压力)下进行聚合。反应体系可处于空气气氛下,并且可优选处于惰性气氛下。例如,优选在聚合开始之前用惰性气体诸如氮气更换体系中的空气。

[0143] 在聚合反应体系中,聚合反应结束时水性溶液中的固体含量(即,由单体制成的聚合物固体的量或浓度)优选不小于约35质量%,并且更优选约40质量%至约70质量%。聚合反应结束时这种不小于约35质量%的高固体含量浓度能够以高浓度进行一步聚合。在这种

情况下,例如,可省略常规制备方法中可能需要的缩合步骤,以便可有效获得含磺酸根基团的共聚物组合物。因此,由于制备效率的显著改善,可显著改善含磺酸根基团的共聚物组合物的生产率并且可降低制备成本。

[0144] 在聚合反应完成后,如果需要,可适当地添加碱性组分进行后处理,并且可将所得含磺酸根基团的共聚物的中和度(最终中和度)设定在预定范围内。最终中和度没有特别的限制。这是因为共聚物的最终中和度根据不同的预期用途而有所差别。具体地,在用作弱酸性洗涤剂(被认为对皮肤较温和)的洗涤剂助洗剂时,共聚物不需要中和并且可为酸性形式,或在用于中性洗涤剂或碱性洗涤剂时,共聚物可在后处理中用碱性组分中和到约90摩尔%或更高的中和度。因此,可将最终中和度设定在约1至约100摩尔%的极宽范围。具体地,用作酸性聚合物组合物的共聚物的最终中和度优选为约1至约75摩尔%,并且更优选约5至约70摩尔%。用作中性或碱性聚合物组合物的共聚物的最终中和度优选为约70至约99摩尔%,并且更优选约80至约97摩尔%。在用作中性或碱性聚合物组合物的共聚物的最终中和度为约99摩尔%或更低时,可抑制水性聚合物溶液变色。

[0145] 用于中和的碱性组分的合适示例包括:碱金属氢氧化物,诸如氢氧化钠和氢氧化钾;碱土金属氢氧化物,诸如氢氧化钙和氢氧化镁;以及有机胺,诸如铵盐、单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。可单独使用这些碱性组分,或可使用这些中的两种或更多种的混合物。

[0146] 通过上文所述的共聚工艺所形成的共聚物组合物基本上包含本发明的含磺酸根基团的共聚物。此外,共聚物组合物可包含未反应的含磺酸根基团的单体、未反应的聚氧烯单体、未反应的含羧基基团的单体、未反应的聚合引发剂、分解的聚合引发剂、含磺酸根基团的单体与含羧基基团的单体的二元共聚物、亚硫酸氢盐加合物(其为衍生自保持未聚合的含羧基基团的单体的杂质,但可向其中加入上述亚硫酸氢盐和/或能够产生亚硫酸氢盐的化合物作为链转移剂)等。亚硫酸氢盐加合物的具体示例包括3-磺基丙酸(盐)等。优选的是,减少或最大程度降低共聚物组合物中作为共聚工艺的副产物而形成的含羧基基团的单体的均聚物的存在。因此,当共聚物用于配制衣物洗涤剂组合物时,在高水硬度条件下,洗涤期间可有效抑制从此类衣物洗涤剂组合物形成沉淀。另外,当共聚物组合物中具有减少或最大程度降低的量的含羧基基团的单体的均聚物时,包含这种共聚物组合物的液体洗涤剂表现出改善的时间稳定性(即,减少或最大程度降低的相分离)作为额外的有利效果。

[0147] 优选的是,共聚物组合物包含:基于共聚物组合物的固体含量的100质量%计,(i)小于约5质量%且更优选小于约3质量%或2质量%的未反应的聚氧烯单体,(ii)小于约5质量%且更优选小于约3质量%或2质量%的未反应的含磺酸根基团的不饱和单体,以及(iii)小于约5质量%且更优选小于约3质量%或2质量%的3-磺基丙酸(盐)。对于未反应的含酸性基团的不饱和单体而言,基于共聚物组合物的固体含量的100质量%计,共聚物组合物优选包含小于约1质量%且更优选小于约0.5质量%的这种单体。对于未反应的含羧基基团的单体而言,基于聚合物组合物的固体含量的100质量%计,共聚物组合物优选包含不超过约5000质量ppm,更优选不超过约1000质量ppm且最优选不超过约100质量ppm的这种单体。

[0148] 本发明的共聚物组合物中未反应的聚氧烯单体、未反应的含磺酸根基团的不饱和单体、未反应的含羧基基团的单体以及3-磺基丙酸(盐)的量可在下列条件下通过液相色谱法进行定量。

[0149] 测量装置:L-7000系列(Hitachi Ltd.产品)

[0150] 检测器:UV检测器,L-7400(Hitachi Ltd.产品)

[0151] 柱:SHODEX RSpak DE-413(Showa Denko K.K.产品)

[0152] 温度:40.0℃

[0153] 洗脱液:0.1%磷酸水溶液

[0154] 流速:1.0ml/min

[0155] 本文的共聚物组合物没有特别的限制,从制备效率的角度来看,优选在无需任何用于消除杂质的纯化步骤的情况下制备。另外,本文的共聚物组合物包括在聚合步骤后为了方便处理而用少量水稀释所得共聚物组合物(基于所获得的混合物的量计,大概添加约1质量%至约400质量%的水)所获得的那些共聚物组合物。

[0156] 含磺酸根基团的共聚物的用途

[0157] 含磺酸根基团的共聚物和包含这种共聚物的组合物可用作凝结剂、印刷墨、粘合剂、污垢控制(即,改性)剂、防火剂、皮肤护理剂、毛发护理剂、用于洗发剂、发胶、皂和化妆品的添加剂、阴离子交换树脂、染料媒染剂和纤维与胶片的辅剂、用于造纸的颜料分散剂、纸材增强剂、乳化剂、防腐剂、纺织品和纸材的软化剂、润滑剂的添加剂、水处理剂、纤维处理剂、分散剂、片状沉淀控制剂(片状沉淀抑制剂)、水垢控制剂(即,水垢抑制剂)、金属离子结合剂、粘度改进剂、任何类型的结合剂、乳化剂等。更具体地,含磺酸根基团的聚合物和包含这种聚合物的组合物可用于水处理剂、纤维处理剂、无机颜料分散剂、洗涤剂或清洁组合物等。

[0158] 包含含磺酸根基团的共聚物的洗涤剂或清洁组合物

[0159] 本发明提供了洗涤剂或清洁组合物,优选衣物洗涤剂组合物并且更优选液体衣物洗涤剂组合物,其包含上文所述的含磺酸根基团的共聚物以及任选的其他助剂成分。

[0160] 短语“洗涤剂组合物”、“清洁组合物”和“洗涤剂或清洁组合物”已在上文进行了广义地定义,并且可在下文互换使用。具体地,洗涤剂或清洁组合物可为任何固体或液体产品形式,并且其可为衣物洗涤剂组合物、硬质表面清洁组合物、手洗餐具洗涤组合物和自动餐具洗涤组合物。洗涤剂或清洁组合物优选为液体,并且甚至更优选地,其为单相或多相单位剂量形式,即,液体洗涤剂或清洁组合物包含于单隔室或多隔室水溶性小袋中。在一个具体实施方案中,洗涤剂或清洁组合物为单相或多相单位剂量形式,其包含包封在单隔室或多隔室水溶性小袋中的液体自动餐具洗涤组合物或液体衣物洗涤剂组合物,所述小袋例如由水溶性聚合物(诸如聚乙烯醇(PVA)和/或聚乙烯吡咯烷酮(PVP))形成。

[0161] 包含于洗涤剂或清洁组合物中的含磺酸根基团的共聚物的量没有特别的限制。要获得高助洗剂性能,基于洗涤剂或清洁组合物的总量计,以约0.1质量%至约15质量%,更优选约0.3质量%至约10质量%,并且还更优选约0.5质量%至约5质量%范围内的量提供所包含的含磺酸根基团的共聚物。

[0162] 当洗涤剂或清洁组合物为液体衣物洗涤剂组合物的形式时,其还可包含一种或多种有机溶剂,按组合物的总重量计,所述有机溶剂可以约1重量%至约80重量%,优选约10重量%至约60重量%,更优选约15重量%至约50重量%,并且最优选约20重量%至约45重量%范围内的量存在。

[0163] 由于相分离一直是液体衣物洗涤剂组合物的一个挑战(尤其是在此类组合物中的

盐含量较高时),本发明的溶剂体系被特别设计成使本发明的含磺酸根基团的共聚物稳定并最大程度降低相分离的风险。具体地,本发明的溶剂体系主要由二醇构成,诸如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、戊二醇以及它们的组合。二醇以约2重量%至约50重量%范围内的总量存在于本发明的液体衣物洗涤剂组合物中。优选地,组合物包含总量为约5重量%至约40重量%范围内的乙二醇、二乙二醇和/或丙二醇。更优选地,组合物包含约15重量%至约35重量%范围内的丙二醇。也可存在其他有机溶剂,其包括但不限于:甲醇、乙醇、甘油、异丙基苯磺酸钠、异丙基苯磺酸钾、异丙基苯磺酸铵、甲苯磺酸钠、甲苯磺酸钾、二甲苯磺酸钠、二甲苯磺酸钾、二甲苯磺酸铵或它们的混合物。还可使用其他低级醇,诸如C₁-C₄链烷醇胺,例如单乙醇胺和/或三乙醇胺。在本发明的一个特别优选的实施方案中,除二醇之外,本发明的液体衣物洗涤剂组合物还包含约5重量%至约20重量%,优选6重量%至18重量%,更优选 8重量%至16重量%的甘油。

[0164] 本发明的液体衣物洗涤剂组合物优选包含水,水作为载体与上述有机溶剂组合。在一些实施方案中,水以约20重量%至约70重量%,优选约 25重量%至60重量%,并且更优选约30重量%至约50重量%范围内的量存在于本发明的液体衣物洗涤剂组合物中。在其他实施方案中,组合物不含水并且是无水的。本发明所提供的高度优选的组合物是澄清的各向同性液体。

[0165] 本发明的洗涤剂或清洁组合物包含一种或多种表面活性剂以及一种或多种助剂清洁添加剂。表面活性剂和助剂清洁添加剂的具体形式没有特别的限制,并且根据洗涤剂领域的常识来适当选择。

[0166] 阴离子表面活性剂

[0167] 在一些实施方案中,本发明的洗涤剂或清洁组合物包含一种或多种阴离子表面活性剂。在一些实施方案中,本发明的洗涤剂或清洁组合物可包含基本上由一种或多种阴离子表面活性剂组成的、或甚至由一种或多种阴离子表面活性剂组成的表面活性剂体系。

[0168] 合适的阴离子表面活性剂的具体而非限制性示例包括任何常规阴离子表面活性剂。这可包括硫酸盐去污表面活性剂(例如烷氧基化和/或非烷氧基化的烷基硫酸盐材料)和/或磺酸去污表面活性剂(例如烷基苯磺酸盐)。

[0169] 烷氧基化烷基硫酸盐材料包括乙氧基化烷基硫酸盐表面活性剂,也被称为烷基醚硫酸盐或烷基多乙氧基化硫酸盐。乙氧基化烷基硫酸盐的示例包括有机硫反应产物的水溶性盐,具体地碱金属、铵和链烷醇铵盐,该有机硫反应产物在它们的分子结构中具有包含约8至约30个碳原子的烷基基团和磺酸及其盐。(包括在术语“烷基”中的是酰基基团的烷基部分)。在一些示例中,烷基基团包含约15个碳原子至约30个碳原子。在其他示例中,烷基醚硫酸盐表面活性剂可为烷基醚硫酸盐的混合物,所述混合物具有约12至30个碳原子范围内的平均(算术平均)碳链长度;在一些示例中具有约25个碳原子的平均碳链长度以及约1mol至4mol氧化乙烯的平均(算术平均)乙氧基化度;在一些示例中具有1.8mol氧化乙烯的平均(算术平均)乙氧基化度。在另外的示例中,烷基醚硫酸盐表面活性剂可具有介于约10个碳原子至约18个碳原子之间的碳链长度以及约1至约6mol氧化乙烯的乙氧基化度。在其他示例中,烷基醚硫酸盐表面活性剂可包含峰值乙氧基化物分布,如W01995011212A1、US5120697、US5210325、US4946984、US4902658、W02010099303A1中所述。

[0170] 非乙氧基化烷基硫酸盐也可添加到所公开的清洁组合物中,并且用作阴离子表面

活性剂组分。非烷氧基化(例如非乙氧基化)烷基硫酸盐表面活性剂的示例包括通过高级C₈-C₂₀脂肪醇的硫酸化制得的那些。在一些示例中,伯烷基硫酸盐表面活性剂具有通式:ROSO₃⁻M⁺,其中R通常为直链C₈-C₂₀烃基基团,所述烃基基团可为直链或支链,并且M为水增溶阳离子。在一些示例中,R为C₁₀-C₁₅烷基,并且M为碱金属。在其他示例中,R为C₁₂-C₁₄烷基,并且M为钠。

[0171] 其他可用的阴离子表面活性剂可包括烷基苯磺酸的碱金属盐,其中直链(线性)或支链构型的烷基基团包含约9至约15个碳原子,例如美国专利2,220,099和2,477,383中所述的那些类型。在一些示例中,烷基基团为直链的。此类直链烷基苯磺酸盐被称为“LAS”。在其他示例中,直链烷基苯磺酸盐可在烷基基团中具有约11至14个碳原子平均数。在具体示例中,线性直链烷基苯磺酸盐可在烷基基团中具有约11.8个碳原子的碳原子平均数,其可缩写为C_{11.8} LAS。此类表面活性剂及其制备描述于例如美国专利2,220,099和2,477,383中。

[0172] 合适的烷基苯磺酸盐(LAS)可通过将可商购获得的直链烷基苯(LAB)磺化获得;合适的LAB包括低级2-苯基LAB,诸如由Sasol以商品名 Isochem[®]提供的那些或由Petresa以商品名 Petrelab[®]提供的那些,其他合适的LAB包括高级2-苯基LAB,诸如由Sasol以商品名 Hyblene[®]提供的那些。合适的阴离子去污表面活性剂是通过DETAL催化方法获得的烷基苯磺酸盐,但其他合成途径(诸如HF)也是合适的。在一个方面,使用LAS 的镁盐。

[0173] 去污表面活性剂可为中链支化的去污表面活性剂,在一个方面,可为中链支化的阴离子去污表面活性剂,在一个方面,可为中链支化的烷基硫酸盐和/或中链支化的烷基苯磺酸盐,例如中链支化的烷基硫酸盐。在一个方面,中链支链为C₁₋₄烷基基团,通常为甲基和/或乙基基团。

[0174] 可用于本文的其他阴离子表面活性剂为以下物质的水溶性盐:包含约 8至约24个(并且在一些示例中为约12至18个)碳原子的链烷磺酸盐和仲烷烃磺酸盐;烷基甘油基醚磺酸盐,尤其是C₈₋₁₈醇的那些醚(例如,衍生自牛脂和椰子油的那些)。烷基苯磺酸盐与上述链烷磺酸盐、仲烷烃磺酸盐和烷基甘油基醚磺酸盐的混合物也是可用的。其他合适的阴离子表面活性剂包括甲酯磺酸盐和烷基醚羧酸盐。可用于本文的另外的合适阴离子表面活性剂可见于1981年8月25日公布的Barrat等人的美国专利 4,285,841以及1975年12月30日公布的Laughlin等人的美国专利 3,919,678,这两篇文献均以引用方式并入本文。

[0175] 阴离子表面活性剂可以酸形式存在,并且酸形式可被中和以形成表面活性剂盐。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,例如氢氧化钠或氢氧化钾。用于中和酸形式的阴离子表面活性剂的另外合适的试剂包括氨、胺或链烷醇胺。链烷醇胺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化的链烷醇胺;合适的链烷醇胺包括2-氨基-1-丙醇、1-氨基丙醇、单异丙醇胺、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。

[0176] 非离子表面活性剂

[0177] 在一些实施方案中,本发明的洗涤剂或清洁组合物包含一种或多种非离子表面活性剂。在某些特定实施方案中,洗涤剂或清洁组合物包含约0.1 重量%至约40重量%,优选

约0.2重量%至约15重量%，更优选约0.3重量%至约10重量%的一种或多种非离子表面活性剂。

[0178] 可用于本文的非离子表面活性剂可包括任何常规非离子表面活性剂。这些可包括例如烷氧基化脂肪醇和氧化胺表面活性剂。在一些示例中，清洁组合物可包含乙氧基化非离子表面活性剂。这些物质描述于1981年8月25日公布的Barrat等人的美国专利4,285,841中。非离子表面活性剂可选自由式 $R(OC_2H_4)_nOH$ 表示的乙氧基化醇和乙氧基化烷基苯酚，其中R选自包含约8至约15个碳原子的脂族烃基和其中烷基基团包含约8至约12个碳原子的烷基苯基，并且n的平均值为约5至约15。这些表面活性剂更充分地描述于1981年8月18日公布的Leikhim等人的美国专利4,284,532中。在一个示例中，非离子表面活性剂选自乙氧基化醇，在所述醇中具有平均约24个碳原子，以及每摩尔醇约9摩尔氧化乙烯的平均乙氧基化度。

[0179] 可用于本文的非离子表面活性剂的其他非限制性示例包括：C8-C18烷基乙氧基化物，诸如购自Shell的 **NEODOL**[®] 非离子表面活性剂；C6-C12烷基酚烷氧基化物，其中烷氧基化物单元可为乙烯氧基单元、丙烯氧基单元或它们的混合物；与氧化乙烯/氧化丙烯嵌段聚合物的C12-C18醇和C6-C12烷基酚缩合物，诸如购自BASF的 **Pluronic**[®]；C14-C22中链支化的醇，BA，如US 6,150,322中所论述；C14-C22中链支化的烷基烷氧基化物，BAEx，其中x为1至30，如U.S. 6,153,577、U.S. 6,020,303和U.S. 6,093,856中所论述；烷基多糖，如1986年1月26日公布的授予Llenado的 U.S. 4,565,647中所论述；具体地，如US 4,483,780和US 4,483,779中所论述的烷基多苷；多羟基脂肪酸酰胺，如US 5,332,528、WO 92/06162、WO 93/19146、WO 93/19038和WO 94/09099中所论述；以及醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂，如US 6,482,994和WO 01/42408中所论述。

[0180] 合适的非离子去污表面活性剂还包括烷基多葡糖苷和烷基烷氧基化醇。合适的非离子表面活性剂还包括BASF以商品名 **Lutensol**[®] 销售的那些。

[0181] 在一些方面，非离子表面活性剂选自烷基烷氧基化醇，诸如C₈₋₁₈烷基烷氧基化醇，例如C₈₋₁₈烷基乙氧基化醇。烷基烷氧基化醇可具有约1至约50、或约1至约30、或约1至约20、或约1至约10的平均烷氧基化度。在某些方面，烷基烷氧基化醇为具有约1至约10、或约1至约7、或约1至约5、或约3至约7的平均烷氧基化度的C₈₋₁₈烷基乙氧基化醇。烷基烷氧基化醇可以是直链或支化的，取代或未取代的。

[0182] 阳离子表面活性剂

[0183] 在一些实施方案中，本发明的洗涤剂或清洁组合物包含一种或多种阳离子表面活性剂。

[0184] 在某些方面，本发明的洗涤剂或清洁组合物包含约0.1重量%至约10重量%，优选约0.2重量%至约7重量%，并且更优选约0.3重量%至约5重量%的一种或多种阳离子表面活性剂。在一些方面，本发明的洗涤剂或清洁组合物基本上不含阳离子表面活性剂，以及在pH 7以下或在pH 6以下变成阳离子的表面活性剂。阳离子表面活性剂的非限制性示例包括：可具有至多26个碳原子的季铵表面活性剂，包括：如US 6,136,769中讨论的烷氧基化物季铵(AQA)表面活性剂；如6,004,922中讨论的二甲基羟乙基季铵；二甲基羟乙基月桂基氯化铵；如WO 98/35002、WO 98/35003、WO 98/35004、WO 98/35005和WO 98/35006中讨论的聚

胺阳离子表面活性剂;如美国专利4,228,042、4,239,660、4,260,529和US 6,022,844中讨论的阳离子酯表面活性剂;以及如US 6,221,825和WO 00/47708中讨论的氨基表面活性剂,具体地为酰胺基丙基二甲基胺(APA)。

[0185] 合适的阳离子去污表面活性剂还包括烷基吡啶鎓化合物、烷基季铵化合物、烷基季磷化合物、烷基三元铈化合物以及它们的混合物。

[0186] 合适的阳离子去污表面活性剂为具有以下通式的季铵化合物:

[0187] $(R)(R_1)(R_2)(R_3)N^+X^-$

[0188] 其中,R为直链或支化的、取代或未取代的C₆₋₁₈烷基或烯基部分,R₁和R₂独立地选自甲基或乙基部分,R₃为羟基、羟甲基或羟乙基部分,X为提供电中性的阴离子,合适的阴离子包括:卤离子(例如氯离子)、硫酸根和磺酸根。合适的阳离子去污表面活性剂为单C₆₋₁₈烷基单羟乙基二甲基季铵氯化物。高度合适的阳离子去污表面活性剂为单-C₈₋₁₀烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物,单-C₁₀₋₁₂烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物和单-C₁₀烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物。

[0189] 两性离子表面活性剂

[0190] 两性离子表面活性剂的示例包括:仲胺和叔胺的衍生物;杂环仲胺和叔胺的衍生物;或季铵、季磷鎓或叔铈化合物的衍生物。两性离子表面活性剂的示例参见美国专利3,929,678第19栏第38行至第22栏第48行;甜菜碱,其包括烷基二甲基甜菜碱和椰油二甲基酰胺丙基甜菜碱、C₈至C₁₈(例如C₁₂至C₁₈)氧化胺及磺基和羟基甜菜碱,诸如N-烷基-N,N-二甲基氨基-1-丙烷磺酸盐,其中烷基基团可为C₈至C₁₈,在某些实施方案中为C₁₀至C₁₄。

[0191] 两性表面活性剂

[0192] 两性表面活性剂的示例包括仲胺或叔胺的脂族衍生物,或杂环仲胺和叔胺的脂族衍生物,其中脂族基团可为直链或支链,并且其中脂族取代基中的一个包含至少约8个碳原子,通常约8至约18个碳原子,并且脂族取代基中的至少一个包含水增溶性阴离子基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根。属于该定义的化合物的示例为3-(十二烷基氨基)丙酸钠、3-(十二烷基氨基)丙-1-磺酸钠、2-(十二烷基氨基)乙基硫酸钠、2-(二甲基氨基)十八烷酸钠、3-(N-羧甲基十二烷基氨基)丙-1-磺酸二钠、十八烷基-亚氨基二乙酸二钠、1-羧甲基-2-十一烷基咪唑钠和N,N-双(2-羟乙基)-2-硫酸根合-3-十二烷氧基丙胺钠。两性表面活性剂的示例参见1975年12月30日公布的授予 Laughlin等人的美国专利3,929,678第19栏第18-35行。合适的两性表面活性剂还包括肌氨酸盐、甘氨酸盐、牛磺酸盐以及它们的混合物。

[0193] 支化的表面活性剂

[0194] 在一些示例中,本发明的洗涤剂或清洁组合物包含一种或多种支化的表面活性剂。合适的支化的表面活性剂包括支化的阴离子表面活性剂,其选自支化的硫酸盐或支化的磺酸盐表面活性剂,例如支化的烷基硫酸盐、支化的烷基烷氧基化硫酸盐和支化的烷基苯磺酸盐,其包含一个或多个无规烷基支链,例如C₁₋₄烷基基团,通常为甲基和/或乙基基团。

[0195] 在一些方面,支化的去污表面活性剂为中链支化的去污表面活性剂,通常为中链支化的阴离子去污表面活性剂,例如中链支化的烷基硫酸盐和/或中链支化的烷基苯磺酸盐。在一些方面,去污表面活性剂为中链支化的烷基硫酸盐。在一些方面,中链支链为C₁₋₄烷基基团,典型地为甲基和/或乙基基团。

[0196] 在一些方面,支化的表面活性剂包括由下式表示的较长烷基链、中链支化的表面活性剂化合物:

[0197] A_b-X-B

[0198] 其中:

[0199] (a) A_b 为疏水性 C_9 至 C_{22} (部分中的总碳),通常为约 C_{12} 至约 C_{18} 、中链支化的烷基部分,其具有:(1)在8至21个碳原子范围内的连接至 $-X-B$ 部分的最长直链碳链;(2)一个或多个 C_1-C_3 烷基部分,所述烷基部分自该最长直链碳链支化;(3)支化烷基部分中的至少一个直接连接至最长直链碳链在2位碳(自与 $-X-B$ 部分连接的碳#1起计)至 $\omega-2$ 位碳(末端碳减2个碳,即自最长线性碳链末端计的第三个碳)范围内的位置处的碳;并且(4)所述表面活性剂组合物在上式 A_b-X 部分中的平均碳原子总数在大于14.5至约17.5(通常约15至约17)范围内;

[0200] b) B 为亲水性部分,其选自硫酸盐、磺酸盐、氧化胺、聚氧烯(诸如聚氧乙烯和聚氧丙烯)、烷氧基化硫酸盐、多羟基部分、磷酸酯、甘油磺酸盐、聚葡萄糖酸盐、聚磷酸酯、膦酸盐、磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酰胺酸盐、聚烷氧基化羧酸盐、葡萄糖酰胺、牛磺酸盐、肌氨酸盐、甘氨酸盐、羟乙磺酸盐、二链烷醇酰胺、单链烷醇酰胺、单链烷醇酰胺硫酸盐、二乙二醇酰胺、二乙二醇酰胺硫酸盐、甘油酯、甘油酯硫酸盐、甘油醚、甘油醚硫酸盐、聚甘油醚、聚甘油醚硫酸盐、脱水山梨糖醇酯、聚烷氧基化脱水山梨糖醇酯、铵基烷烃磺酸盐、酰胺基丙基甜菜碱、烷基化季铵盐、烷基化/多羟基烷基化季铵盐、烷基化/多羟基化氧丙基季铵盐、咪唑啉、2-基-琥珀酸盐、磺化烷基酯、以及磺化脂肪酸(值得注意的是,多于一个疏水性部分可连接至 B 上,例如以 $(A_b-X)_z-B$ 形式从而产生二甲基季铵盐);并且

[0201] (c) X 选自 $-CH_2-$ 和 $-C(O)-$ 。

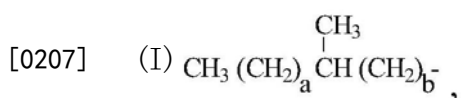
[0202] 一般来讲,在上式中, A_b 部分不具有任何季型取代的碳原子(即,4个碳原子直接连接至一个碳原子)。取决于选择的亲水性部分(B),所得的表面活性剂可以为阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂或两性电解质表面活性剂。在一些方面, B 为硫酸根并且所得的表面活性剂为阴离子型的。

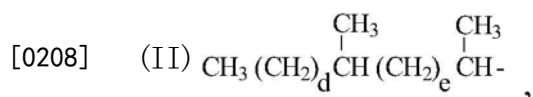
[0203] 在一些方面,支化的表面活性剂包括上式的较长烷基链的、中链支化的表面活性剂化合物,其中 A_b 部分为具有下式的支化伯烷基部分:



[0205] 其中该式的支化伯烷基部分(包括 R 、 R^1 和 R^2 支链)中的碳原子总数为13至19; R 、 R^1 和 R^2 各自独立地选自氢和 C_1-C_3 烷基(通常为甲基),前提条件是 R 、 R^1 和 R^2 不均为氢,并且当 z 为0时,至少 R 或 R^1 不为氢; w 为0至13的整数; x 为0至13的整数; y 为0至13的整数; z 为0至13的整数;并且 $w+x+y+z$ 为7至13。

[0206] 在某些方面,支化的表面活性剂包括上式的长烷基链的、中链支化的表面活性剂化合物,其中 A_b 部分为具有选自下列的式的支化伯烷基部分:





[0209] 或它们的混合物;其中a、b、d和e为整数,a+b为10至16,d+e为8至 14,并且其中另外

[0210] 当a+b=10时,a为2至9的整数,并且b为1至8的整数;

[0211] 当a+b=11时,a为2至10的整数,并且b为1至9的整数;

[0212] 当a+b=12时,a为2至11的整数,并且b为1至10的整数;

[0213] 当a+b=13时,a为2至12的整数,并且b为1至11的整数;

[0214] 当a+b=14时,a为2至13的整数,并且b为1至12的整数;

[0215] 当a+b=15时,a为2至14的整数,并且b为1至13的整数;

[0216] 当a+b=16时,a为2至15的整数,并且b为1至14的整数;

[0217] 当d+e=8时,d为2至7的整数,并且e为1至6的整数;

[0218] 当d+e=9时,d为2至8的整数,并且e为1至7的整数;

[0219] 当d+e=10时,d为2至9的整数,并且e为1至8的整数;

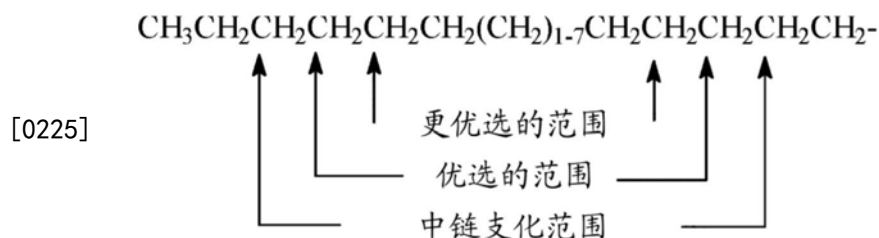
[0220] 当d+e=11时,d为2至10的整数,并且e为1至9的整数;

[0221] 当d+e=12时,d为2至11的整数,并且e为1至10的整数;

[0222] 当d+e=13时,d为2至12的整数,并且e为1至11的整数;

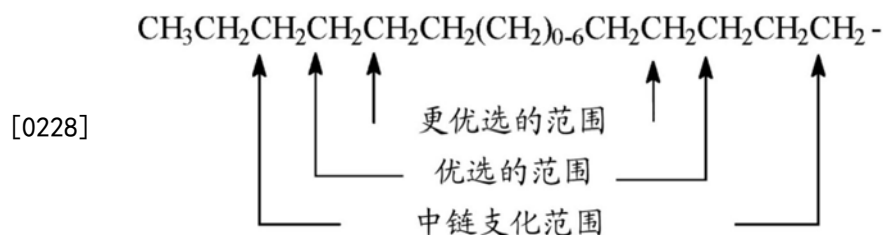
[0223] 当d+e=14时,d为2至13的整数,并且e为1至12的整数;

[0224] 在上述中链支化的表面活性剂化合物中,某些支化点(例如位于上式中R、R¹和/或R²部分的链上)比沿表面活性剂主链上的其他支化点更加优选。下式说明了一甲基支化的烷基Ab部分的中链支化范围(即支化点出现的地方),优选的中链支化范围和更优选的中链支化范围。



[0226] 对于一甲基取代的表面活性剂而言,这些范围不包括链的两个末端碳原子以及与-X-B基团直接相邻的碳原子。

[0227] 下式说明了二甲基取代的烷基Ab部分的中链支化范围,优选的中链支化范围和更优选的中链支化范围。



[0229] 其他合适的支化的表面活性剂公开于US 6008181、US 6060443、US 6020303、US 6153577、US 6093856、US 6015781、US 6133222、US 6326348、US 6482789、US 6677289、US

6903059、US 6660711、US 6335312和WO 9918929中。其他合适的支化的表面活性剂包括WO9738956、WO9738957和WO0102451中所述的那些。

[0230] 在一些方面，支化的阴离子表面活性剂包括支化改性的烷基苯磺酸盐 (MLAS)，如WO 99/05243、WO 99/05242、WO 99/05244、WO 99/05082、WO 99/05084、WO 99/05241、WO 99/07656、WO 00/23549和WO 00/23548中所讨论的。

[0231] 在一些方面，支化的阴离子表面活性剂包括基于C12/13醇的表面活性剂，其包含沿疏水性链无规分布的甲基支链，例如购自Sasol的Safol[®]、Marlipal[®]。

[0232] 其他合适的支化的表面活性剂包括公开于以下专利中的那些：US6037313 (P&G)、WO9521233 (P&G)、US3480556 (Atlantic Richfield)、US6683224 (Cognis)、US20030225304A1 (Kao)、US2004236158A1 (R&H)、US6818700 (Atofina)、US2004154640 (Smith等人)、EP1280746 (Shell)、EP1025839 (L' Oreal)、US6765119 (BASF)、EP1080084 (Dow)、US6723867 (Cognis)、EP1401792A1 (Shell)、EP1401797A2 (Degussa AG)、US2004048766 (Raths等人)、US6596675 (L' Oreal)、EP1136471 (Kao)、EP961765 (Albemarle)、US6580009 (BASF)、US2003105352 (Dado等人)、US6573345 (Cryovac)、DE10155520 (BASF)、US6534691 (du Pont)、US6407279 (ExxonMobil)、US5831134 (Peroxid-Chemie)、US5811617 (Amoco)、US5463143 (Shell)、US5304675 (Mobil)、US5227544 (BASF)、US5446213A (MITSUBISHI KASEI CORPORATION)、EP1230200A2 (BASF)、EP1159237B1 (BASF)、US20040006250A1 (NONE)、EP1230200B1 (BASF)、WO2004014826A1 (SHELL)、US6703535B2 (CHEVRON)、EP1140741B1 (BASF)、WO2003095402A1 (OXENO)、US6765106B2 (SHELL)、US20040167355A1 (NONE)、US6700027B1 (CHEVRON)、US20040242946A1 (NONE)、WO2005037751A2 (SHELL)、WO2005037752A1 (SHELL)、US6906230B1 (BASF)、WO2005037747A2 (SHELL OIL COMPANY)。

[0233] 另外合适的支化的阴离子去污表面活性剂包括如US 2010/0137649中所述的基于类异戊二烯的多支化洗涤剂醇的表面活性剂衍生物。基于类异戊二烯的表面活性剂和类异戊二烯衍生物还描述于名称为“Comprehensive Natural Products Chemistry: Isoprenoids Including Carotenoids and Steroids (第2卷), Barton和Nakanishi, © 1999, Elsevier Science Ltd”一书中，并且包括在结构E中，并以引用方式并入本文。

[0234] 另外的合适的支化阴离子去污表面活性剂包括衍生自反异醇和异醇的那些。此类表面活性剂公开于WO2012009525中。

[0235] 其他的合适的支化阴离子去污表面活性剂包括美国专利申请 2011/0171155A1和2011/0166370A1中所述的那些。

[0236] 合适的支化的阴离子表面活性剂还包括基于格尔伯特醇的表面活性剂。格尔伯特醇是支化的伯单官能化醇，其具有两个直链碳链，其中支化点常常在第二碳位置处。格尔伯特醇在化学上描述为2-烷基-1-链烷醇。格尔伯特醇一般具有12个碳原子至36个碳原子。格尔伯特醇可由下式表示： $(R_1)(R_2)CHCH_2OH$ ，其中R¹为直链烷基基团，R²为直链烷基基团，R¹和R²中碳原子的总数为10至34，并且R¹和R²两者均存在。格尔伯特醇可以商品名Isofol[®]醇从Sasol商购获得，并且以商品名Guerbetol从Cognis商购获得。

[0237] 上述支化表面活性剂中的每一种可包含生物基内容物。在一些方面，支化的表面

活性剂具有至少约50%、至少约60%、至少约70%、至少约 80%、至少约90%、至少约95%、至少约97%或约100%的生物基内容物。

[0238] 表面活性剂的组合

[0239] 在一些方面,本发明的洗涤剂或清洁组合物包含阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂,例如,C₁₂-C₁₈烷基乙氧基化物。在其他方面,本发明的洗涤剂或清洁组合物包含C₁₀-C₁₅烷基苯磺酸盐(LAS)和另一种阴离子表面活性剂,例如,C₁₀-C₁₈烷基烷氧基硫酸盐(AExS),其中x为1至30。在某些方面,本发明的洗涤剂或清洁组合物包含阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂,例如二甲基羟乙基月桂基氯化铵。在其他方面,本发明的洗涤剂或清洁组合物包含阴离子表面活性剂和两性表面活性剂,例如C₁₂-C₁₄二甲基氧化胺。

[0240] 当本发明的洗涤剂或清洁组合物包含阴离子和非离子表面活性剂物质的组合时,优选的是,阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比为至少约1.5:1,更优选至少约2:1或5:1或25:1,并且最优选至少约100:1。

[0241] 助剂清洁添加剂

[0242] 本发明的洗涤剂或清洁组合物也可包含助剂清洁添加剂。合适的助剂清洁添加剂包括助洗剂、结构剂或增稠剂、粘土污垢去除/抗再沉积剂、聚合物去垢剂、聚合物分散剂、聚合物油脂清洁剂、酶、酶稳定体系、漂白化合物、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、增白剂、染料、调色剂、染料转移抑制剂、螯合剂、抑泡剂、软化剂、香料以及它们的混合物。

[0243] 酶

[0244] 本文所述的洗涤剂或清洁组合物可包含一种或多种酶,所述酶提供清洁性能和/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、果胶裂解酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木质酶、支链淀粉酶、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、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。当存在于洗涤剂或清洁组合物中时,以洗涤剂或清洁组合物的重量计,上述附加酶可以约0.00001%至约2%、约0.0001%至约1%或甚至约0.001%至约0.5%酶蛋白的水平存在。

[0245] 在一个方面,优选的酶可包括蛋白酶。合适的蛋白酶包括金属蛋白酶和丝氨酸蛋白酶,包括中性或碱性微生物丝氨酸蛋白酶,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的。合适的蛋白酶包括经化学修饰或基因修饰的上述合适的蛋白酶的突变体。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和/或胰蛋白酶型蛋白酶。合适的中性蛋白酶或碱性蛋白酶的示例包括:

[0246] (a) 枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62),包括来源于芽孢杆菌(*Bacillus*)的那些,诸如US 6,312,936B1、US 5,679,630、US 4,760,025、US 7,262,042和W009/021867中所述的迟缓芽孢杆菌(*Bacillus lentus*)、嗜碱芽孢杆菌(*B.alkalophilus*)、枯草芽孢杆菌(*B. subtilis*)、解淀粉芽孢杆菌(*B.amyloliquefaciens*)、短小芽孢杆菌(*Bacillus pumilus*)和吉氏芽孢杆菌(*Bacillus gibsonii*)。

[0247] (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),包括W0 89/06270中所述的镰孢属(*Fusarium*)蛋白酶,以及W0 05/052161和W0 05/052146中

所述的来源于纤维单胞菌属(*Cellulomonas*)的胰凝乳蛋白酶。

[0248] (c) 金属蛋白酶,包括WO 07/044993A2中所述的来源于解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)的那些。

[0249] 优选的蛋白酶包括来源于吉氏芽孢杆菌或迟缓芽孢杆菌的那些。

[0250] 合适的可商购获得的蛋白酶包括以商品名 **Alcalase[®]**、**Savinase[®]**、**Primase[®]**、**Durazym[®]**、**Polarzyme[®]**、**Kannase[®]**、**Liquanase[®]**、**Liquanase Ultra[®]**、**Savinase Ultra[®]**、**Ovozyme[®]**、**Neutrase[®]**、**Everlase[®]**和**Esperase[®]**由 **Novozymes A/S (Denmark)** 出售的那些;以商品名 **Maxatase[®]**、**Maxacal[®]**、**Maxapem[®]**、**Properase[®]**、**Purafect[®]**、**Purafect Prime[®]**、**Purafect Ox[®]**、**FN3[®]**、**FN4[®]**、**Excellase[®]**和**Purafect OXP[®]**由 **Genencor International** 出售的那些;以商品名 **Opticlean[®]**和**Optimase[®]**由 **Solvay Enzymes** 出售的那些;得自 **Henkel/ Kemira** 的那些即 BLAP (序列示于US 5,352,604的图29中,具有下列突变 S99D+S101R+S103A+V104I+G159S,下文称为BLAP);均得自 **Henkel/Kemira** 的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);以及得自 **Kao** 的KAP (具有突变A230V+S256G+S259N的嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶)。

[0251] 合适的 α -淀粉酶包括源自细菌或真菌的那些。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属的菌株,诸如地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)、解淀粉芽孢杆菌、嗜热脂肪芽孢杆菌(*Bacillus stearothermophilus*)、枯草芽孢杆菌或其他芽孢杆菌属,诸如芽孢杆菌属NCIB 12289、NCIB 12512、NCIB 12513、DSM 9375 (USP 7,153,818) DSM 12368、DSMZ号12649、KSM AP1378 (WO 97/00324)、KSM K36或KSM K38 (EP 1,022,334)。优选的淀粉酶包括:

[0252] (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WO 96/23874中SEQ ID NO:2所列的酶,在下列位置中的一个或多个中具有置换的变体:15、23、105、106、124、128、133、154、156、181、188、190、197、202、208、209、243、264、304、305、391、408和444。

[0253] (b) USP 5,856,164以及WO 99/23211、WO 96/23873、WO 00/60060 和WO 06/002643中所述的变体,尤其是相对于WO 06/002643中 SEQ ID NO:12所列的AA560酶,在下列位置中具有一个或多个置换的变体: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,优选地还包含D183*和G184*的缺失。

[0254] (c) 表现出与WO 06/002643中的SEQ ID No:4 (来自芽孢杆菌属 SP722的野生型酶) 具有至少90%同一性的变体,尤其是在183 和184位置具有缺失的变体,以及WO 00/60060中所述的变体,该文献以引用方式并入本文。

[0255] (d) 表现出与来自芽孢杆菌属707的野生型酶 (US 6,093,562中的 SEQ ID NO:7)

具有至少95%同一性的变体,尤其是包含下列突变中的一个或多个的那些:M202、M208、S255、R¹72和/或 M261。优选地,所述淀粉酶包含M202L、M202V、M202S、M202T、M202I、M202Q、M202W、S255N和/或R¹72Q中的一个或多个。特别优选的是包含M202L或M202T突变的那些。

[0256] (e) W0 09/149130中所述的变体,优选表现出与W0 09/149130中的 SEQ ID NO:1 或SEQ ID NO:2 (来自嗜热脂肪芽孢杆菌的野生型酶或其截短类型) 具有至少90%同一性的那些。

[0257] 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 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlistrasse 27b A-1200 Wien Austria、**RAPIDASE[®]**、**PURASTAR[®]**、**ENZYSIZE[®]**、**OPTISIZE HT PLUS[®]**、**POWERASE[®]**和 **PURASTAR OXAM[®]** (Genencor International Inc., Palo Alto, California) 和 **KAM[®]** (Kao, 14-10 Nihonbashi 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。

[0258] 在一个方面,此类酶可选自:脂肪酶,包括“第一循环脂肪酶”,诸如美国专利6,939,702 B1和US PA 2009/0217464中所述的那些。在一个方面,脂肪酶为第一洗涤脂肪酶,优选包含T231R和N233R突变中的一个或多个的绵毛嗜热丝孢菌的野生型脂肪酶变体。野生型序列是Swissprot登录号为Swiss-Prot 059952 (来源于绵毛嗜热丝孢菌 (*Thermomyces lanuginosus*) (柔毛腐质霉 (*Humicola lanuginosa*))) 的269个氨基酸(氨基酸23- 291)。优选的脂肪酶将包括以商品名 **Lipex[®]**和 **Lipolex[®]**出售的那些。

[0259] 在一个方面,其他优选的酶包括源自微生物的内切葡聚糖酶,其表现出内切- β -1,4-葡聚糖酶活性(E.C.3.2.1.4),包括内源于芽孢杆菌属成员的细菌多肽,其具有与7,141,403B2中氨基酸序列SEQ ID NO:2具有至少 90%、94%、97%和甚至99%同一性的序列,以及它们的混合物。合适的内切葡聚糖酶以商品名 **Celluclean[®]**和 **Whitezyme[®]** (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark) 出售。

[0260] 其他优选的酶包括以商品名 **Pectawash[®]**、**Pectaway[®]**、**Xpect[®]**出售的果胶酸裂解酶和以商品名 **Mannaway[®]**出售的甘露聚糖酶(均得自Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark),以及以商品名 **Purabrite[®]**出售的甘露聚糖酶 (Genencor International Inc., Palo Alto, California)。

[0261] 酶稳定体系

[0262] 按组合物的重量计,本文所述的包含酶的组合物可任选地包含约 0.001%至约 10%的酶稳定体系,在一些示例中,包含约0.005%至约8%的酶稳定体系,并且在其他示例

中,包含约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。此类体系可由其他制剂活性物质自动提供,或者单独地添加,如由配制人员或洗涤剂即用型酶的生产者添加。此类稳定体系可包含例如钙离子、硼酸、丙二醇、短链羧酸、硼酸、氯漂白剂清除剂以及它们的混合物,并且根据清洁组合物的类型和物理形式,被设计用于处理不同的稳定问题。硼酸盐稳定剂的综述参见美国专利4,537,706。就包含蛋白酶的水性洗涤剂或清洁组合物而言,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、苯基硼酸及其衍生物)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。

[0263] 助洗剂

[0264] 除上文所述的含磺酸根基团的共聚物之外,本发明的洗涤剂或清洁组合物可任选地包含助洗剂。基于组合物的总重量计,助洗清洁组合物通常包含至少约1%的助洗剂。按组合物的总重量计,液体清洁组合物可包含至多约10%的助洗剂,并且在一些示例中包含至多约8%的助洗剂。按组合物的重量计,颗粒状的清洁组合物可包含至多约30%的助洗剂,并且在一些示例中包含至多约5%的助洗剂。

[0265] 选自硅铝酸盐(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,或有助于从表面除去颗粒状污垢。合适的助洗剂可选自磷酸盐,诸如多磷酸盐(例如三聚磷酸钠),尤其是其钠盐;碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐和不是碳酸钠或倍半碳酸钠的碳酸盐矿物质;有机一羧酸盐、二羧酸盐、三羧酸盐和四羧酸盐,尤其是以酸、钠、钾或链烷醇铵盐形式的水溶性非表面活性剂羧酸盐,以及低聚的或水溶性低分子量的聚合物羧酸盐,包括脂族和芳族类型;和植酸。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他填料或载体补充,它们可能对工程化稳定表面活性剂和/或包含助洗剂的清洁组合物是重要的。其他合适的助洗剂可选自柠檬酸、乳酸、脂肪酸、聚羧酸酯助洗剂,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共聚物。还适用作本文助洗剂的是合成的结晶离子交换材料,或具有链结构的它们的水合物,和由以下通式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,如在美国专利5,427,711中所提出的。

[0266] 优选地,本发明的洗涤剂或清洁组合物基本上不含其他助洗剂,尤其是无机助洗剂,更具体地,不含沸石助洗剂和磷酸盐助洗剂。

[0267] 结构剂/增稠剂

[0268] 当本发明的洗涤剂或清洁组合物为液体形式(例如作为液体衣物洗涤剂组合物)时,其可包含约0.01重量%至约1重量%、或约0.05重量%至约0.8重量%、或约0.1重量%至约0.6重量%、或甚至约0.3重量%至约0.5重量%的二亚苄基多元醇缩醛衍生物(DBPA)。合适的DBPA分子的非限制性示例公开于US 61/167604中。在一个方面,DBPA衍生物可包括二亚苄基山梨醇缩醛衍生物(DBS)。所述DBS衍生物可选自:1,3:2,4-二亚苄基山梨醇、1,3:2,4-二(对甲基亚苄基)山梨醇、1,3:2,4-二(对氯亚苄基)山梨醇、1,3:2,4-二(2,4-二甲基二亚苄基)山梨醇、1,3:2,4-二(对乙基亚苄基)山梨醇、1,3:2,4-二(3,4-二甲基二亚苄基)山梨醇或它们的混合物。这些和其他合适的DBS衍生物公开于US 6,102,999第2

栏第43行至第3栏第65行中。

[0269] 本发明的液体衣物洗涤剂组合物还可包含约0.005重量%至约1重量%的细菌纤维素网络。术语“细菌纤维素”涵盖经由醋杆菌属 (*Acetobacter*) 的细菌发酵产生的任何类型的纤维素,诸如由CPKelco U.S.提供的 **CELLULON[®]**,并且包括通俗地被称为微纤维化纤维素、网状的细菌纤维素等的材料。合适的细菌纤维素的一些示例可见于US 6,967,027、US 5,207,826、US 4,487,634、US 4,373,702、US 4,863,565和US 2007/0027108。在一个方面,所述纤维具有1.6nm至3.2nm乘以5.8nm至133nm的横截面尺寸。另外,细菌纤维素纤维具有至少约100nm或约100nm至约1,500nm的平均微纤维长度。在一个方面,细菌纤维素微纤维具有纵横比,是指约100:1至约400:1或甚至约200:1至约300:1的平均微纤维长度除以最宽的横截面微纤维宽度。

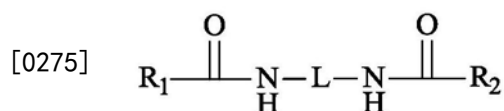
[0270] 在一个方面,细菌纤维素至少部分地包被有聚合物增稠剂。至少部分地包被的细菌纤维素可根据US 2007/0027108第8至19段中公开的方法制备。在一个方面,至少部分地包被的细菌纤维素包含约0.1重量%至约5重量%或甚至约0.5重量%至约3重量%的细菌纤维素,以及约10重量%至约90重量%的聚合物增稠剂。合适的细菌纤维素可包括上述的细菌纤维素,并且合适的聚合物增稠剂包括:羧甲基纤维素、阳离子羟甲基纤维素以及它们的混合物。

[0271] 在一个方面,按组合物的重量计,组合物还可包含约0.01%至约5%的纤维素纤维。所述纤维素纤维可从蔬菜、水果或木材中提取。可商购获得的示例为购自FMC的 **Avicel[®]**、购自Fiberstar的Citri-Fi或购自Cosun的 **Betafib**。

[0272] 在一个方面,按组合物的重量计,组合物还可包含约0.01%至约1%的非聚合结晶羟基官能结构剂。所述非聚合的结晶羟基官能结构剂一般可包含可结晶的甘油酯,其可被预乳化以有助于分散到最终的流体洗涤剂或清洁组合物中。在一个方面,可结晶的甘油酯可包括氢化蓖麻油或“HCO”或它们的衍生物,前提条件是其在液体洗涤剂或清洁组合物中能够结晶。

[0273] 本发明的液体衣物洗涤剂组合物可包含约0.01重量%至约5重量%的天然源和/或合成的聚合物结构剂。用于本发明的天然源聚合物结构剂的示例包括:羟乙基纤维素、疏水改性的羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、多糖衍生物以及它们的混合物。合适的多糖衍生物包括:果胶、藻酸盐、阿拉伯半乳聚糖(阿拉伯树胶)、角叉菜胶、结冷胶、黄原胶、瓜尔胶以及它们的混合物。用于本发明的合成聚合物结构剂的示例包括:聚羧酸酯、聚丙烯酸酯、疏水改性的乙氧基化聚氨酯、疏水改性的非离子多元醇以及它们的混合物。在一个方面,所述聚羧酸酯聚合物为聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或它们的混合物。在另一方面,聚丙烯酸酯为不饱和的一碳酸或二碳酸和(甲基)丙烯酸的C₁-C₃₀烷基酯的共聚物。所述共聚物以商品名 **Carbopol Aqua 30**购自Noveon inc。

[0274] 在一个方面,外部结构化体系可包含具有约150g/mol至约1,500g/mol或甚至约500g/mol至约900g/mol的分子量的二酰胺基胶凝剂。此类二酰胺基胶凝剂可包含至少两个氮原子,其中所述氮原子中的至少两个形成酰胺基官能取代基。在一个方面,酰胺基是不同的。在另一方面,酰胺基官能团是相同的。二酰胺基胶凝剂具有下式:



[0276] 其中:

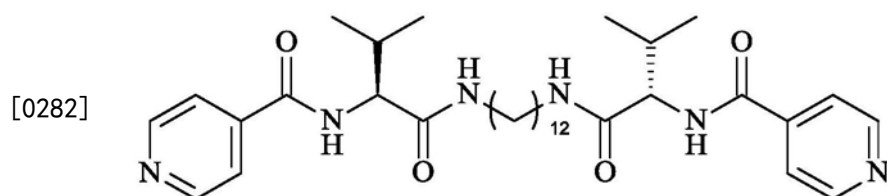
[0277] R_1 和 R_2 为氨基官能团的端基或甚至酰胺基官能团的端基,在一个方面, R_1 和 R_2 可包含pH-可调的基团,其中pH可调的酰胺基胶凝剂可具有约1至约30或甚至约2至约10的pKa。在一个方面,pH可调的基团可包括吡啶。在一个方面, R_1 和 R_2 可不同。在另一方面,它们可相同。

[0278] L是分子量为14g/mol至500g/mol的连接部分。在一个方面,L可包含含有2至20个碳原子的碳链。在另一方面,L可包含pH可调的基团。在一个方面,pH可调的基团为仲胺。

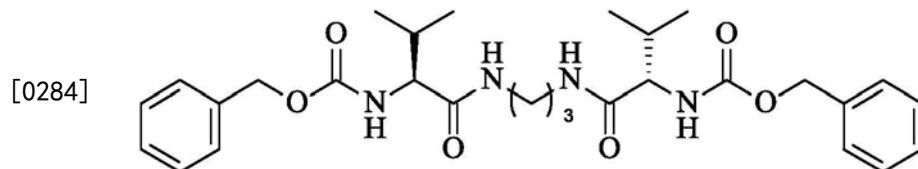
[0279] 在一个方面, R^1 、 R^2 或L中的至少一者可包含pH可调的基团。

[0280] 二酰胺基胶凝剂的非限制性示例为:

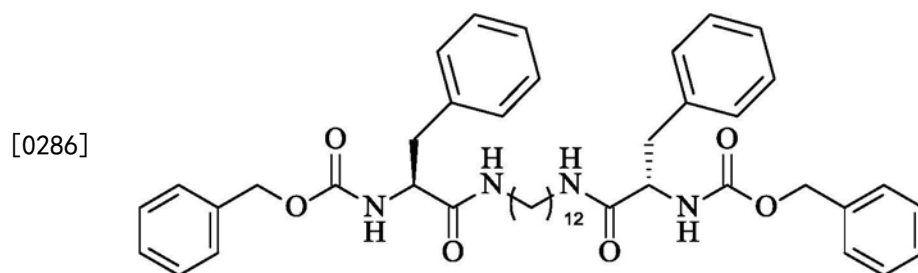
[0281] N,N'-(2S,2'S)-1,1'-(十二烷-1,12-二基双(氮烷二基))双(3-甲基-1-氧代丁烷-2,1-二基)二异烟酰胺



[0283] (2S,2'S)-1,1'-(丙烷-1,3-二基双(氮烷二基))双(3-甲基-1-氧代丁烷-2,1-二基)二氨基甲酸二苄酯



[0285] (2S,2'S)-1,1'-(十二烷-1,12-二基双(氮烷二基))双(1-氧代-3-苯基丙烷-2,1-二基)二氨基甲酸二苄酯



[0287] 聚合物分散剂

[0288] 洗涤剂或清洁组合物可包含一种或多种聚合物分散剂。示例为羧甲基纤维素、聚(乙烯吡咯烷酮)、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡啶-N-氧化物)、聚(乙烯基咪唑)、聚羧酸酯诸如聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物。

[0289] 洗涤剂或清洁组合物可包含一种或多种两亲性清洁聚合物,诸如具有下列通式结构的化合物:双((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-双((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n),其中n=20至30,并且x=3至8,或其硫酸化或磺酸化变体。

[0290] 洗涤剂或清洁组合物可包含两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物,其具有平衡的亲水性能和疏水性能,使得它们从织物和表面去除油脂颗粒。本发明的两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物的具体实施方案包括芯结构和多个连接至该芯结构的烷氧基化物基团。这些可包含烷氧基化的聚亚烷基胺,例如具有聚氧化亚乙基内部嵌段和聚氧化亚丙基外部嵌段的聚亚烷基胺。此类化合物可包括但不限于乙氧基化聚乙烯亚胺、乙氧基化六亚甲基二胺以及它们的硫酸化形式。还可包括多丙氧基化衍生物。可将多种胺和聚亚烷基胺烷氧基化至各种程度。一个有用的示例是600g/mol的乙氧基化成20个EO基团/NH的聚乙烯亚胺核,并且购自BASF。按清洁组合物的重量计,本文所述的清洁组合物可包含约0.1%至约10%的烷氧基化聚胺,在一些示例中包含约0.1%至约8%的烷氧基化聚胺,并且在其他示例中包含约0.1%至约6%的烷氧基化聚胺。

[0291] 烷氧基化聚羧酸酯(诸如从聚丙烯酸酯中制备的那些)可用于本文中,以提供附加的油脂移除性能。此类材料在WO 91/08281和PCT 90/01815中进行了描述。化学上,这些材料包含聚丙烯酸酯,其每隔7-8个丙烯酸酯单元具有一个乙氧基侧链。侧链具有式-(CH₂CH₂O)_m(CH₂)_nCH₃,其中m为2-3并且n为6-12。所述侧链酯连接到聚丙烯酸酯“主链”,以提供“梳型”聚合物结构。分子量可变化,但是通常介于约2000至约50,000的范围内。按清洁组合物的重量计,本文所述的洗涤剂或清洁组合物可包含约0.1%至约10%的烷氧基化聚羧酸酯,在一些示例中包含约0.25%至约5%的烷氧基化聚羧酸酯,并且在其他示例中包含约0.3%至约2%的烷氧基化聚羧酸酯。

[0292] 合适的两亲性接枝共聚物优选包括两亲性接枝共聚物,其包含(i)聚乙二醇主链和(ii)至少一个侧基部分,其选自聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇以及它们的混合物。优选的两亲性接枝共聚物是由BASF提供的Sokalan[®]HP22。合适的聚合物包括无规接枝共聚物,优选聚乙酸乙烯酯接枝的聚氧化乙烯共聚物,其具有聚氧化乙烯主链和多个聚乙酸乙烯酯侧链。聚氧化乙烯主链的分子量为约6000,并且聚氧化乙烯与聚乙酸乙烯酯的重量比为约40至60,并且每50个氧化乙烯单元具有不超过1个接枝点。

[0293] 羧酸酯聚合物-本发明的洗涤剂或清洁组合物还可包含一种或多种羧酸酯聚合物,诸如马来酸酯/丙烯酸酯无规共聚物或聚丙烯酸酯均聚物。在一个方面,羧酸酯聚合物为聚丙烯酸酯均聚物,其具有4,000Da至9,000Da或6,000Da至9,000Da的分子量。

[0294] 去垢性聚合物-本发明的洗涤剂或清洁组合物还可包含一种或多种去垢性聚合物,其具有由以下结构(I)、(II)或(III)中的一个所定义的结构:

[0295] (I)-[(OCHR¹-CHR²)_a-O-OC-Ar-CO-]_d

[0296] (II)-[(OCHR³-CHR⁴)_b-O-OC-sAr-CO-]_e

[0297] (III)-[(OCHR⁵-CHR⁶)_c-OR⁷]_f

[0298] 其中:

[0299] a、b和c为1至200;

[0300] d、e和f为1至50;

[0301] Ar为1,4-取代的亚苯基;

[0302] sAr为在位置5被SO₃Me取代的1,3-取代的亚苯基;

[0303] Me为Li、K、Mg/2、Ca/2、Al/3、铵、一烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵,其中所述烷基基团为C₁-C₁₈烷基或C₂-C₁₀羟烷基或它们的混合物;

[0304] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自H或 C_1 - C_{18} 正烷基或异烷基；并且

[0305] R^7 为直链或支化的 C_1 - C_{18} 烷基、或直链或支化的 C_2 - C_{30} 烯基、或具有 5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。

[0306] 合适的去垢性聚合物为聚酯去垢性聚合物，诸如Repel-o-tex聚合物，包括由Rhodia供应的Repel-o-tex SF、SF-2和SRP6。其他合适的去垢性聚合物包括Texcare聚合物，包括由Clariant提供的Texcare SRA100、SRA300、SRN100、SRN170、SRN240、SRN300和SRN325。其他合适的去垢性聚合物为Marloquest聚合物，诸如由Sasol提供的Marloquest SL。

[0307] 纤维素聚合物-本发明的消费产品也包含一种或多种纤维素聚合物，其包括选自烷基纤维素、烷基烷氧基烷基纤维素、羧基烷基纤维素、烷基羧基烷基纤维素的那些。在一个方面，纤维素聚合物选自羧甲基纤维素、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基羧甲基纤维素以及它们的混合物。在一个方面，羧甲基纤维素具有0.5至0.9的羧甲基取代度和100,000Da至 300,000Da的分子量。

[0308] 聚合物分散剂的示例可见于美国专利3,308,067、欧洲专利申请 66915、EP 193,360和EP 193,360。

[0309] 胺

[0310] 多种胺可用于本文所述的洗涤剂或清洁组合物中，以用于增加油脂和颗粒从染污的材料中的去除。按清洁组合物的重量计，本文所述的洗涤剂或清洁组合物可包含约0.1%至约10%的附加胺，在一些示例中包含约0.1%至约4%的附加胺，并且在其他示例中包含约0.1%至约2%的附加胺。胺的非限制性示例包括但不限于聚胺、低聚胺、三胺、二胺、五胺、四胺、聚醚胺或它们的组合。合适的附加的胺的具体示例包括四亚乙基五胺、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、聚醚胺或它们的混合物。

[0311] 漂白剂

[0312] 本发明的洗涤剂或清洁组合物可包含一种或多种漂白剂。漂白催化剂之外的合适漂白剂包括光漂白剂、漂白活化剂、过氧化氢、过氧化氢源、预成形过酸以及它们的混合物。通常，当使用漂白剂时，按洗涤剂或清洁组合物的重量计，本发明的洗涤剂或清洁组合物可包含约0.1%至约50%或甚至约0.1%至约25%的漂白剂。合适的漂白剂的示例包括：

[0313] (1) 光漂白剂：例如磺化的酞菁锌、磺化酞菁铝、氧杂蒽染料以及它们的混合物；

[0314] (2) 预成形过酸：合适的预成形过酸包括但不限于选自下列的化合物：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。合适的过羧酸包括具有式 $R-(C=O)O-O-M$ 的疏水和亲水过酸，其中R为烷基基团，任选支化的烷基基团；当过酸疏水时，其具有6至14个碳原子或 8至12个碳原子；当过酸亲水时，其具有小于6个碳原子或甚至小于4个碳原子；并且M为抗衡离子，例如钠、钾或氢；

[0315] (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。在本发明的一个方面，无机过氧化氢合物盐选自过硼酸钠盐、过碳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。合适的涂层包含无机盐（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

[0316] (4) 具有 $R-(C=O)-L$ 的漂白活化剂,其中R为烷基基团,任选支化的烷基基团;当漂白活化剂疏水时,其具有6至14个碳原子或8至12个碳原子;当漂白活化剂亲水时,其具有小于6个碳原子或甚至小于4个碳原子;并且L为离去基团。合适的离去基团的示例为苯甲酸及其衍生物,尤其是苯磺酸盐。合适的漂白活化剂包括十二烷酰基羟基苯磺酸盐、癸酰基羟基苯磺酸盐、癸酰基羟基苯甲酸或其盐、3,5,5-三甲基己酰基羟基苯磺酸盐、四乙酰基乙二胺(TAED)和壬酰基羟基苯磺酸盐(NOBS)。合适的漂白活化剂还公开于W0 98/17767中。虽然可采用任何合适的漂白活化剂,但在本发明的一个方面,本主题的洗涤剂或清洁组合物可包含NOBS、TAED或它们的混合物。

[0317] 当存在过酸和/或漂白活化剂时,基于织物和家居护理产品的重量计,过酸和/或漂白活化剂通常以约0.1重量%至约60重量%、约0.5重量%至约40重量%或甚至约0.6重量%至约10重量%的量存在于洗涤剂或清洁组合物中。一种或多种疏水过酸或其前体可与一种或多种亲水过酸或其前体组合地使用。

[0318] 可选择过氧化氢源与过酸或漂白活化剂的量,使得可用氧(来自过氧化物源)与过酸的摩尔比为1:1至35:1或甚至2:1至10:1。

[0319] 漂白催化剂

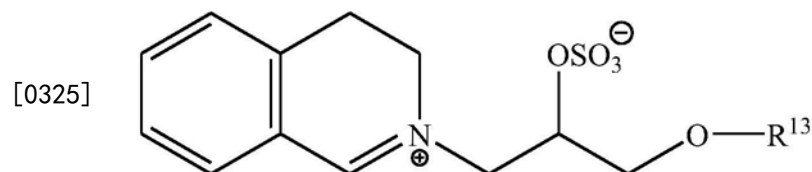
[0320] 本发明的洗涤剂或清洁组合物还可包含一种或多种漂白催化剂,所述漂白催化剂能够接纳来自过氧化酸和/或其盐的氧原子,并且能够将所述氧原子传递至可氧化的基底。合适的漂白催化剂包括但不限于:亚胺阳离子和聚离子、亚胺两性离子、改性胺、改性氧化胺、N-磺酰基亚胺、N-膦酰亚胺、N-酰基亚胺、噻二唑二氧化物、全氟亚胺、环状糖酮以及它们的混合物,如USPA 2007/0173430 A1中所述。

[0321] 在另一方面,衣物洗涤剂组合物包含漂白剂成分,该漂白剂成分具有不大于0、不大于-0.5、不大于-1.0、不大于-1.5、不大于-2.0、不大于-2.5、不大于-3.0或甚至不大于-3.5的 $\log P_{o/w}$ 。测定 $\log P_{o/w}$ 的方法更详细地描述于下文中。

[0322] 通常,漂白剂成分能够生成漂白物质,其具有0.01至约0.30、0.05至约0.25或甚至约0.10至0.20的 X_{50} 。测定 X_{50} 的方法更详细地描述于下文中。例如,具有异喹啉鎓结构的漂白成分能够生成具有过氧亚胺正离子结构的漂白物质。在该示例中, X_{50} 是过氧亚胺正离子漂白物质。

[0323] 不受理论的束缚,本发明人相信,以上述方式控制亲电性和疏水性,能够将漂白剂成分基本上仅递送至更疏水并且包含富电子污垢的织物区域,所述富电子污垢包含可见发色团,易被高度亲电的氧化剂漂白。

[0324] 在一个方面,漂白催化剂具有对应于下列通式的结构:



[0326] 其中 R^{13} 选自2-乙基己基、2-丙基庚基、2-丁基辛基、2-戊基壬基、2-己基癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基、异壬基、异癸基、异十三烷基和异十五烷

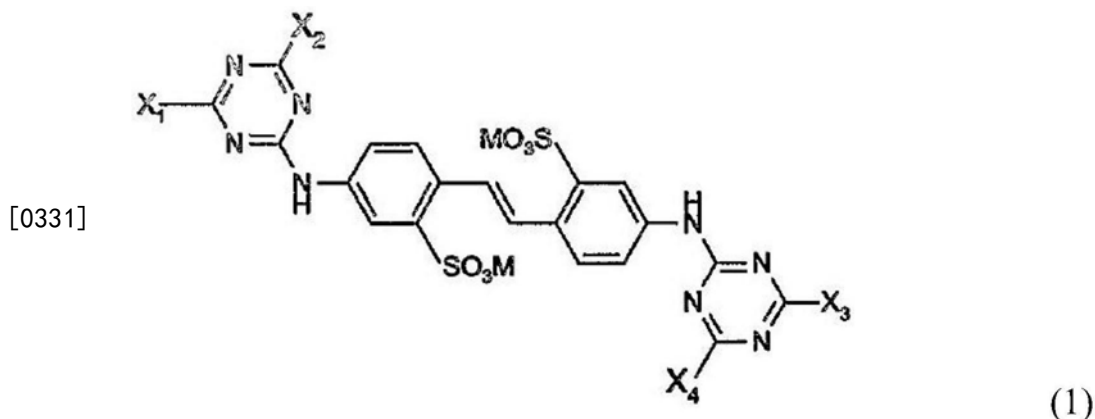
基;

[0327] Log $P_{o/w}$ 根据Brooke,D.N.,Dobbs,A.J.,Williams,N,Ecotoxicology and Environmental Safety (1986) 11 (3):251-260中的方法进行测定。参数 X_{so} 根据Adam,W.,Haas,W.,Lohray,B.B.Journal of the American Chemical Society (1991) 113 (16) 6202-6208中的方法进行测定。

[0328] 增白剂

[0329] 按组合物的重量计,可将荧光增白剂或其他增白剂或美白剂以约 0.01%至约 1.2%的水平掺入到本文所述的清洁组合物中。适用于本发明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。此类增白剂的示例公开于“The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents”,M.Zahradnik, John Wiley&Sons出版,New York (1982) 中。可用于本发明组合物中的荧光增白剂的具体非限制性示例为在美国专利4,790,856、美国专利3,646,015、美国专利7863236及其CN等同形式1764714中指出的那些。

[0330] 在一些示例中,本文的荧光增白剂包含式(1)的化合物:



[0332] 其中: X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 为 $-N(R^1)R^2$,其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、苯基、羟乙基或者未取代或取代的 C_1 - C_8 烷基,或 $-N(R^1)R^2$ 形成杂环,优选 R^1 和 R^2 独立地选自氢或苯基,或 $-N(R^1)R^2$ 形成未取代或取代的吗啉环;并且M为氢或阳离子,M优选为钠或钾,M更优选为钠。

[0333] 在一些示例中,荧光增白剂选自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从Ciba Geigy Corporation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(可以商品名Tinopal UNPA-GX从Ciba-Geigy Corporation商购获得)、4,4'-双{[4-苯氨基-6-(N-2-羟乙基-N-甲基氨基)-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠(可以商品名Tinopal 5BM-GX从Ciba-Geigy Corporation商购获得)。更优选地,荧光增白剂为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。

[0334] 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、单乙醇胺、丙二醇。

[0335] 织物调色剂:

[0336] 组合物可包含织物调色剂(有时被称为遮光剂、上蓝剂或美白剂)。所述调色剂通

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,包括但不限于吡啶、蒽醌类(包括多环醌类)、吡嗪、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、甲贲、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、氧杂蒽以及它们的混合物。

[0337] 合适的织物调色剂包括染料、染料-粘土缀合物、以及有机颜料和无机颜料。合适的染料包括小分子染料和聚合物染料。合适的小分子染料包括这样的小分子染料,其选自属于染料索引(Colour Index (C.I.))分类的直接、碱性、活性、或水解的活性、溶剂或分散染料(例如被分类为蓝、紫、红、绿或黑的)并单独地或组合地提供所期望的色调的染料。在另一方面,合适的小分子染料包括选自染料索引(英国布拉德福德的染色工作者学会(Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK))的下列编号的小分子染料:直接紫染料,诸如9、35、48、51、66、和99;直接蓝染料,诸如1、71、80和279;酸性红染料,诸如17、73、52、88和150;酸性紫染料,诸如15、17、24、43、49和50;酸性蓝染料,诸如15、17、25、29、40、45、75、80、83、90和113;酸性黑染料,诸如1;碱性紫染料,诸如1、3、4、10和35;碱性蓝染料,诸如3、16、22、47、66、75和159;分散或溶剂染料,诸如EP1794275或EP1794276中所描述的那些;或如US 7208459 B2中所公开的染料;以及它们的混合物。在另一个方面,合适的小分子染料包括选自下列染料索引编号的小分子染料:酸性紫17、直接蓝71、直接紫51、直接蓝1、酸性红88、酸性红150、酸性蓝29、酸性蓝113或它们的混合物。

[0338] 合适的聚合物染料包括选自下列的聚合物染料:包含共价结合(有时称为缀合)的色原体的聚合物(染料-聚合物缀合物)(例如具有共聚至该聚合物主链中的色原体的聚合物)以及它们的混合物。聚合物染料包括描述于W02011/98355、W02011/47987、US2012/090102、W02010/145887、W02006/055787和W02010/142503中的那些。

[0339] 在另一方面,合适的聚合物染料包括选自下列的聚合物染料:以商品名 **Liquitint[®]** (Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA) 销售的织物-实体着色剂;由至少一种活性染料形成的染料-聚合物缀合物;以及选自由包含下列部分的聚合物的聚合物,该部分选自:羟基部分、伯胺部分、仲胺部分、硫醇部分以及它们的混合物。在另一方面,合适的聚合物染料包括选自下列的聚合物染料: **Liquitint[®] Violet CT**;与活性蓝、活性紫或活性红染料共价结合的羧甲基纤维素(CMC),诸如与C.I.活性蓝19缀合的CMC(由 Megazyme (Wicklow, Ireland) 以产品名AZO-CM-CELLULOSE、产品代码 S-ACMC销售);烷氧基化的三苯基-甲烷聚合物着色剂;烷氧基化的噻吩聚合物着色剂;以及它们的混合物。

[0340] 优选的调色染料包括存在于W0 08/87497 A1、W02011/011799和 W02012/054835 中的美白剂。用于本发明中的优选的调色剂可以是这些参考文献中所公开的优选染料,包括选自W02011/011799的表5中的实施例1至42的那些。其他优选的染料公开于US 8138222 中。其他优选的染料公开于W02009/069077中。

[0341] 合适的染料粘土共轭物包括选自包含以下的染料粘土共轭物:至少一种阳离子/碱性染料和绿土粘土以及它们的混合物。在另一方面,合适的染料粘土共轭物包括选自下

列的染料粘土共轭物：一种阳离子/碱性染料，其选自：C.I.碱性黄1至108、C.I.碱性橙1至69、C.I.碱性红1至118、C.I.碱性紫1至51、C.I.碱性蓝1至164、C.I.碱性绿1至14、C.I.碱性棕1至23、CI碱性黑1至11以及粘土，所述粘土选自蒙脱石粘土、锂蒙脱石粘土、皂石粘土以及它们的混合物。在另一方面，合适的染料粘土共轭物包括选自下列的染料粘土共轭物：蒙脱石碱性蓝B7 C.I.42595缀合物、蒙脱石碱性蓝B9 C.I.52015缀合物、蒙脱石碱性紫V3 C.I.42555缀合物、蒙脱石碱性绿G1 C.I.42040缀合物、蒙脱石碱性红R¹ C.I.45160缀合物、蒙脱石C.I.碱性黑2缀合物、锂蒙脱石碱性蓝B7 C.I.42595缀合物、锂蒙脱石碱性蓝B9 C.I.52015缀合物、锂蒙脱石碱性紫V3 C.I.42555缀合物、锂蒙脱石碱性绿G1 C.I.42040缀合物、锂蒙脱石碱性红R¹ C.I.45160缀合物、锂蒙脱石C.I.碱性黑2共轭物、皂石碱性蓝B7 C.I.42595缀合物、皂碱性蓝B9 C.I.52015缀合物、皂碱性紫V3 C.I.42555缀合物、皂碱性绿G1 C.I.42040 缀合物、皂碱性红R¹ C.I.45160缀合物、皂C.I.碱性黑2缀合物以及它们的混合物。

[0342] 合适的颜料包括选自下列的颜料：黄烷士酮、蓝蒽酮、包含1至4个氯原子的氯化蓝蒽酮、皮蒽酮、二氯皮蒽酮、单溴二氯皮蒽酮、二溴二氯皮蒽酮、四溴皮蒽酮、二萘嵌苯-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺，其中所述酰亚胺基团可为未取代的或者被C1-C3烷基或苯基或杂环基取代，并且其中苯基和杂环基可另外带有不提供水中溶解度的取代基、蒽啉羧酸酰胺、蒽酮紫、异蒽酮紫、二噁嗪颜料、每个分子可包含至多2个氯原子的铜酞菁、多氯铜酞菁或每个分子包含至多14个溴原子的多溴氯铜酞菁以及它们的混合物。

[0343] 在另一方面，合适的颜料包括选自下列的颜料：群青蓝(C.I.颜料蓝 29)、群青紫(C.I.颜料紫15)以及它们的混合物。

[0344] 可组合使用上述织物调色剂(可使用织物调色剂的任何混合物)。

[0345] 包封物

[0346] 组合物可包含包封物。在一些方面，包封物包含芯，具有内表面和外表面的壳，其中壳包封芯。

[0347] 在某些方面，包封物包含芯和壳，其中芯包含选自下列的材料：香料、增白剂、染料、驱昆虫剂、硅氧烷、蜡、风味剂、维生素、织物软化剂、护肤剂(例如石蜡)、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下列的材料：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/或壳聚糖)、明胶、紫胶、环氧树脂、乙烯基聚合物、水不溶性无机物、硅树脂、氨基塑料或它们的混合物。在一些方面，其中壳包含氨基塑料，氨基塑料包含聚脲、聚氨酯和/或聚脲氨酯。聚脲可包含聚甲醛脲和/或三聚氰胺甲醛。

[0348] 在一些方面，包封物包含芯，芯包含香料。在某些方面，包封物包含壳，壳包含三聚氰胺甲醛和/或交联的三聚氰胺甲醛。在一些方面，包封物包含芯和壳，芯包含香料，壳包含三聚氰胺甲醛和/或交联的三聚氰胺甲醛。

[0349] 合适的包封物可包含芯材料和壳，其中壳至少部分地包围芯材料。至少75%、或至少85%、或甚至至少90%的包封物可具有约0.2MPa至约10MPa、约0.4MPa至约5MPa、约0.6MPa至约3.5MPa或甚至约0.7MPa至约3MPa的破裂强度，以及0%至约30%、0%至约20%或甚至0%至约5%的有益剂渗透度。

[0350] 在一些方面，至少75%、85%或甚至90%的包封物可具有约1微米至约80微米、约5

微米至60微米、约10微米至约50微米或甚至约15微米至约40微米的粒度。

[0351] 在一些方面,至少75%、85%或甚至90%的包封物可具有约30nm至约250nm、约80nm至约180nm或甚至约100nm至约160nm的颗粒壁厚。

[0352] 在一些方面,包封物的芯包含选自下列的材料:香料原料和/或任选地选自下列的材料:植物油,包括纯的和/或共混的植物油,包括蓖麻油、椰子油、棉籽油、葡萄籽油、油菜籽、大豆油、玉米油、棕榈油、亚麻籽油、红花油、橄榄油、花生油、椰子油、棕榈仁油、蓖麻油、柠檬油以及它们的混合物;植物油的酯,酯类,包括己二酸二丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、丁基苄基己二酸酯、苄基辛基己二酸酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯以及它们的混合物;直链或支链烃类,包括具有高于约80℃的沸点的那些直链或支链烃类;部分氢化的三联苯、二烷基邻苯二甲酸酯、烷基联苯,包括单异丙基联苯、烷基化萘、包括二丙基萘、石油精、包括煤油、矿物油以及它们的混合物;芳族溶剂,包括苯、甲苯或它们的混合物;硅油;以及它们的混合物。

[0353] 在一些方面,包封物的壁包含合适的树脂,诸如醛和胺的反应产物。合适的醛包括甲醛。合适的胺包括三聚氰胺、脲、苯胍胺、甘脲或它们的混合物。合适的三聚氰胺包括羟甲基三聚氰胺、甲基化羟甲基三聚氰胺、亚氨基三聚氰胺以及它们的混合物。合适的脲包括二羟甲基脲、甲基化二羟甲基脲、脲-间苯二酚或它们的混合物。

[0354] 在一些方面,合适的甲醛清除剂可与包封物一起用于例如胶囊浆液中,和/或在包封物添加到此类组合物中之前、期间或之后添加到组合物中。

[0355] 合适的胶囊公开于USPA 2008/0305982 A1和/或USPA 2009/0247449 A1中。另选地,合适的胶囊可购自Appleton Papers Inc. (Appleton, Wisconsin USA)。

[0356] 此外,用于制备上述包封物的材料可购自Solutia Inc. (St Louis, Missouri U.S.A.), Cytec Industries (West Paterson, New Jersey U.S.A.), sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri U.S.A.), CP Kelco Corp. (San Diego, California, USA); BASF AG (Ludwigshafen, Germany); Rhodia Corp. (Cranbury, New Jersey, USA); Hercules Corp. (Wilmington, Delaware, USA); Agrium Inc. (Calgary, Alberta, Canada), ISP (New Jersey U.S.A.), Akzo Nobel (Chicago, IL, USA); Stroeve Shellac Bremen (Bremen, Germany); Dow Chemical Company (Midland, MI, USA); Bayer AG (Leverkusen, Germany); Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, Missouri, USA)。

[0357] 香料

[0358] 香料和香料成分可用于本文所述的清洁组合物中。香料和香料成分的非限制性示例包括但不限于醛、酮、酯等。其他示例包括各种天然提取物和精油,其可包含各成分的复杂混合物,诸如橙油、柠檬油、玫瑰提取物、熏衣草、麝香、绿叶刺蕊草、凤仙花精油、檀木油、松油、雪松等。最终的香料可包含此类成分的极端复杂的混合物。按清洁组合物的重量计,最终的香料可以约0.01%至约2%范围内的浓度被包括在内。

[0359] 染料转移抑制剂

[0360] 织物清洁组合物还可包含一种或多种有效抑制染料在清洁过程中从一个织物转移到另一个织物上的材料。一般来讲,此类染料转移抑制剂可包括聚乙烯吡咯烷酮聚合物、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、酞菁锰、过氧化物酶以及它们的混合物。如果使用这些试剂,则按组合物的重量计,这些试剂可以约0.0001%至

约10%的浓度使用,在一些示例中以约0.01%至约5%的浓度使用,并且在其他示例中以约0.05%至约2%的浓度使用。

[0361] 螯合剂

[0362] 本文所述的洗涤剂或清洁组合物还可包含一种或多种金属离子螯合剂。合适的分子包括铜、铁和/或锰螯合剂以及它们的混合物。此类螯合剂可选自膦酸盐、氨基羧酸盐、氨基膦酸盐、琥珀酸盐、多官能取代的芳族螯合剂、2-羟基吡啶-N-氧化物化合物、异羟肟酸、羧甲基菊粉以及它们的混合物。螯合剂可以酸或盐形式存在,包括其碱金属盐、铵盐和取代的铵盐以及它们的混合物。用于本发明中的螯合剂的非限制性示例可见于美国专利7445644、美国专利7585376和美国专利公布2009/0176684A1中。

[0363] 可用作螯合剂的氨基羧酸盐包括但不限于乙二胺四乙酸盐(EDTA)、N-(羟乙基)乙二胺三乙酸盐(HEDTA)、次氨基三乙酸盐(NTA)、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(DTPA)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、谷氨酸二乙酸(GLDA)、乙醇二甘氨酸、三乙四胺六乙酸(TTHA)、N-羟乙基亚氨基二乙酸(HEIDA)、二羟基乙基甘氨酸(DHEG)、乙二胺四丙酸(EDTP)以及它们的衍生物。

[0364] 含磷螯合剂包括但不限于二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP, CAS 15827-60-8)、乙二胺四(亚甲基膦酸)(EDTMP, CAS 1429-50-1)、2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸(Bayhibit[®] AM)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)(CAS 56744-47-9)、羟基-乙烷二膦酸(HEDP, CAS 2809-21-4)、羟基乙烷二亚甲基膦酸、2-膦酰基-1,2,4-丁烷三羧酸(CAS 37971-36-1)、2-羟基-2-膦酰基-乙酸(CAS 23783-26-8)、氨基三(亚甲基膦酸)(ATMP, CAS 6419-19-8)、P,P'-(1,2-乙烷二基)双-膦酸(CAS 6145-31-9)、P,P'-亚甲基双-膦酸(CAS 1984-15-2)、三亚乙基二胺四(亚甲基膦酸)(CAS 28444-52-2)、P-(1-羟基-1-甲基乙基)-膦酸(CAS 4167-10-6)、双(六亚甲基三胺五(亚甲基膦酸))(CAS 34690-00-1)、N₂,N₂,N₆,N₆-四(膦酰甲基)-赖氨酸(CAS 194933-56-7、CAS 172780-03-9)及其盐,以及它们的混合物。优选地,这些氨基膦酸盐不包含具有超过约6个碳原子的烷基或烯基基团。

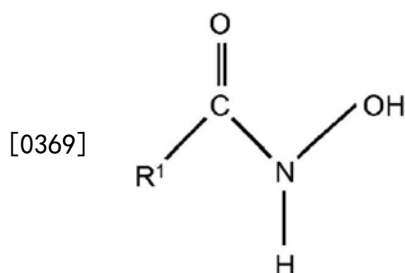
[0365] 还可用于本文的可生物降解螯合剂为乙二胺二琥珀酸盐(“EDDS”)。在一些示例中,可使用如美国专利4,704,233中所述的[S,S]异构体,当然不限于该具体示例。在其他示例中,可使用EDDA的三钠盐,但也可使用其他形式,诸如镁盐。还可使用聚合物螯合剂,诸如得自BASF的Trilon P[®]。

[0366] 多官能取代的芳族螯合剂也可用于清洁组合物中。参见1974年5月21日公布的授予Connor等人的美国专利3,812,044。酸形式的此类化合物为二羟基二磺基苯,诸如1,2-二羟基-3,5-二磺基苯,也称为钛试剂(Tiron)。还可使用其他磺化儿茶酚。除了二磺酸以外,术语“钛试剂”还可包括酸的一或二磺酸盐,诸如例如磺酸二钠盐,其与二磺酸共享相同的芯分子结构。

[0367] 根据本发明的洗涤剂或清洁组合物可包含取代或未取代的2-吡啶酚-N-氧化物化合物或其盐作为螯合剂。该化合物的互变异构体(例如1-羟基-2(1H)-吡啶酮)作为螯合剂包括在本发明范围内。在某些方面,洗涤剂或清洁组合物包含2-羟基吡啶-N-氧化物化合物,其选自:2-羟基吡啶-1-氧化物;3-吡啶羧酸,2-羟基-,1-氧化物;6-羟基-3-吡啶羧酸,1-氧化物;2-羟基-4-吡啶羧酸,1-氧化物;2-吡啶羧酸,6-羟基-,1-氧化物;6-羟基-3-吡啶

磺酸,1-氧化物;以及它们的混合物。在某些方面,洗涤剂或清洁组合物包含1-羟基-2(1H)-吡啶酮化合物,其选自:1-羟基-2(1H)-吡啶酮(CAS 822-89-9)、1,6-二氢-1-羟基-6-氧代-3-吡啶羧酸(CAS 677763-18-7)、1,2-二氢-1-羟基-2-氧代-4-吡啶羧酸(CAS 119736-22-0)、1,6-二氢-1-羟基-6-氧代-2-吡啶羧酸(CAS 94781-89-2)、1-羟基-4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2(1H)-吡啶酮(CAS 50650-76-5)、6-(环己基甲基)-1-羟基-4-甲基-2(1H)-吡啶酮(CAS 29342-10-7)、1-羟基-4,6-二甲基-2(1H)-吡啶酮(CAS 29342-02-7)、1-羟基-4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2-吡啶酮单乙醇胺(CAS 68890-66-4)、1-羟基-6-(辛氧基)-2(1H)-吡啶酮(CAS 162912-64-3)、1-羟基-4-甲基-6-环己基-2-吡啶酮乙醇胺盐(CAS 41621-49-2)、1-羟基-4-甲基-6-环己基-2-吡啶酮(CAS 29342-05-0)、6-乙氧基-1,2-二氢-1-羟基-2-氧代-4-吡啶羧酸甲酯(CAS 36979-78-9)、1-羟基-5-硝基-2(1H)-吡啶酮(CAS 45939-70-6)以及它们的混合物。这些化合物可从以下公司商购获得:例如Sigma-Aldrich(St.Louis,MO),Princeton Building Blocks(Monmouth Junction,NJ),3B Scientific Corporation(Libertyville,IL),SynFine Research(Richmond Hill,ON),Ryan Scientific,Inc.(Mt.Pleasant,SC),和/或Aces Pharma(Branford,CT)。

[0368] 异羟肟酸是羟胺被插入羧酸中并且用作螯合剂的一类化学化合物。异羟肟酸的通式结构如下:



[0370] 优选的异羟肟酸盐是其中R¹为C4至C14烷基,优选正烷基,最优选饱和烷基的那些、它们的盐以及它们的混合物。当使用C8材料时,它称为辛基异羟肟酸。

[0371] 用于本文的其他合适的螯合剂为商购的DEQUEST系列;得自Monsanto,Akzo-Nobel,DuPont,Dow的螯合剂;得自BASF和Nalco的Trilon®系列。

[0372] 按本文所公开的洗涤剂或清洁组合物的重量计,螯合剂可以约0.005重量%至约15重量%、约0.01重量%至约5重量%、约0.1重量%至约3.0重量%、或约0.2重量%至约0.7重量%、或约0.3重量%至约0.6重量%存在于本文公开的洗涤剂或清洁组合物中。

[0373] 抑泡剂

[0374] 可将用于减少或抑制泡沫形成的化合物掺入到本文所述的洗涤剂或清洁组合物中。泡沫抑制在如美国专利4,489,455、4,489,574中所述的所谓的“高浓度清洁过程”中以及在前加载式洗衣机中可能是尤其重要的。

[0375] 可使用各种各样的材料作为抑泡剂,并且抑泡剂是本领域的技术人员熟知的。参见例如Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第三版,第7卷,第430-447页(John Wiley&Sons,Inc.,1979)。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C18-C40酮(例如硬脂酮)、N-烷基化氨基三嗪,优选具有低于约100℃的熔点的含蜡烃、硅氧烷抑泡剂和仲醇。抑泡剂描述于美国专利2,954,347、4,265,779、4,265,779、3,455,839、3,933,672、4,

652,392、4,978,471、4,983,316、5,288,431、4,639,489、4,749,740和4,798,679、4,075,118;8,492,325;欧洲专利申请 89307851.9、EP 150,872;以及DOS 2,124,526中。

[0376] 其他合适的消泡剂为由苯基丙基甲基取代的聚硅氧烷衍生的那些。

[0377] 在某些示例中,洗涤剂或清洁组合物包含抑泡剂和为改性二氧化硅的主要填料,所述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。按组合物的重量计,洗涤剂或清洁组合物可包含约0.001%至约4.0%的此类抑泡剂。在其他示例中,洗涤剂或清洁组合物包含选自下列的抑泡剂:a)约80%至约92%的乙基甲基硅氧烷、甲基(2-苯基丙基)硅氧烷的混合物;约5%至约14%的MQ树脂的硬脂酸辛酯溶液;约3%至约7%的改性二氧化硅;b)约78%至约92%的乙基甲基硅氧烷、甲基(2-苯基丙基)硅氧烷的混合物;约3%至约10%的MQ树脂的硬脂酸辛酯溶液;约4%至约12%的改性二氧化硅;或c)它们的混合物,其中百分比按消泡剂的重量计。

[0378] 按组合物的重量计,本文的洗涤剂或清洁组合物可包含0.1%至约10%的抑泡剂。当用作抑泡剂时,按清洁组合物的重量计,单羧酸脂肪酸及其盐可以至多约5%的量存在,并且在一些示例中以约0.5%至约3%的量存在。按清洁组合物的重量计,硅氧烷抑泡剂可以至多约2.0%的量使用,但也可使用更高的量。按清洁组合物的重量计,一硬脂基磷酸盐抑泡剂可以约0.1%至约2%范围内的量使用。按清洁组合物的重量计,烃抑泡剂可以约0.01%至约5.0%范围内的量使用,但也可使用更高的含量。按清洁组合物的重量计,醇抑泡剂可以约0.2%至约3%范围内的浓度使用。

[0379] 具有水溶性膜的单位剂量产品形式

[0380] 本发明的组合物也可包封在单位剂量产品形式内,即包封在由水溶性膜制成的具有单隔室或多隔室的小袋内。优选的膜材料优选为聚合物材料。如本领域所已知的,膜材料可通过例如将聚合物材料浇铸、吹塑、挤出或吹塑挤出而获得。

[0381] 适用作小袋材料的优选聚合物、共聚物或其衍生物选自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧化烯、丙烯酰胺、丙烯酸、纤维素、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚羧酸和聚羧酸盐、聚氨基酸或肽、聚酰胺、聚丙烯酰胺、马来酸/丙烯酸共聚物、多糖(包括淀粉和明胶)、天然树胶(诸如黄原胶和角叉菜胶)。更优选的聚合物选自聚丙烯酸酯和水溶性丙烯酸酯共聚物、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、糊精、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糖糊精、聚甲基丙烯酸酯,并且最优选选自聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物和羟丙基甲基纤维素(HPMC)以及它们的组合。优选地,小袋材料中的聚合物(例如PVA聚合物)的含量为至少60%。聚合物可具有任意的重均分子量,优选约1000至1,000,000,更优选约10,000至300,000,还更优选约20,000至150,000。聚合物的混合物也可用作小袋材料。

[0382] 当然,可在制备本发明的隔室中采用不同的膜材料和/或不同厚度的膜。选择不同的膜的有益效果是所得的隔室可表现出不同的溶解度或释放特性。

[0383] 最优选的膜材料是由MonoSol贸易参考M8630、M8900、H8779获知的PVA膜(如申请人共同未决的专利申请参考44528和11599中所述)和描述于US 6 166 6166117和US 6 787 6787512中的那些,以及具有对应溶解度和可塑性特征的PVA膜。

[0384] 本文的膜材料还可包含一种或多种添加剂成分。例如,可能有利的是添加增塑剂,例如甘油、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、山梨醇以及它们的混合物。其他的添加剂包括待递送至洗涤水的功能性洗涤剂添加剂,例如有机聚合物分散剂等。

[0385] 增泡剂

[0386] 如果期望高度起泡,则按清洁组合物的重量计,可以约1%至约10%范围内的浓度将增泡剂(诸如C₁₀-C₁₆烷醇酰胺)掺入清洁组合物中。一些示例包括C₁₀-C₁₄单乙醇和二乙醇酰胺。如果需要,按清洁组合物的重量计,可以约0.1%至约2%的含量加入水溶性镁盐和/或钙盐(诸如MgCl₂、MgSO₄、CaCl₂、CaSO₄等),以提供附加的泡沫并增强油脂去除性能。

[0387] 调理剂

[0388] 本发明的组合物可包含高熔点脂肪化合物。可用于本文的高熔点脂肪化合物具有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。不旨在将此类低熔点化合物包括在此部分中。高熔点化合物的非限制性示例可见于International Cosmetic Ingredient Dictionary,第五版,1993和CTFA Cosmetic Ingredient Handbook,第二版,1992。

[0389] 根据提供改善的调理有益效果,诸如在施用至润湿毛发期间的光滑感,在干燥毛发上的柔软性和润湿感,按组合物的重量计,高熔点脂肪化合物以约0.1%至约40%,优选约1%至约30%,更优选约1.5%至约16%、约1.5%至约8%的含量包含在组合物中。

[0390] 本发明的组合物可包含阳离子聚合物。组合物中阳离子聚合物的浓度通常在约0.05%至约3%的范围内,在另一个实施方案中在约0.075%至约2.0%的范围内,在又一个实施方案中约0.1%至约1.0%的范围内。合适的阳离子聚合物在组合物预期用途的pH值下,将具有至少约0.5meq/gm的阳离子电荷密度,在另一个实施方案中将具有至少约0.9meq/gm的阳离子电荷密度,在另一个实施方案中将具有至少约1.2meq/gm的阳离子电荷密度,在又一个实施方案中将具有至少约1.5meq/gm的阳离子电荷密度,但在一个实施方案中还将具有小于约7meq/gm的阳离子电荷密度,并且在另一个实施方案中将具有小于约5meq/gm的阳离子电荷密度,所述pH通常在约pH 3至约pH 9的范围内,在一个实施方案中介于约pH 4和约pH 8之间。本文中,聚合物的“阳离子电荷密度”是指聚合物上的正电荷数目与聚合物的分子量的比率。此类合适的阳离子聚合物的平均分子量通常介于约10,000和1千万之间,在一个实施方案中介于约50,000和约5百万之间,并且在另一个实施方案中介于约100,000和约3百万之间。

[0391] 用于本发明组合物的合适的阳离子聚合物包含含阳离子氮的部分,诸如季铵或阳离子质子化的氨基部分。任何阴离子抗衡离子可与阳离子聚合物联合使用,只要该聚合物在水中、在组合物中或在组合物的凝聚层相中保持可溶,并且只要该抗衡离子与组合物的基本组分在物理上和化学上是相容的,或换句话讲不会不适当地损害产品的性能、稳定性或美观性。此类抗衡离子的非限制性示例包括卤素离子(例如氯离子、氟离子、溴离子、碘离子)、硫酸根和甲酯硫酸根。

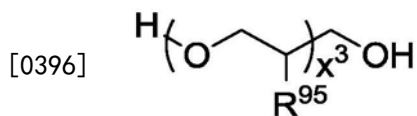
[0392] 此类聚合物的非限制性示例描述于CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary,第3版,Estrin、Crosley和Haynes编辑,(The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, Inc., Washington, D.C. (1982))。

[0393] 用于组合物的其他合适的阳离子聚合物包括多糖聚合物、阳离子瓜尔胶衍生物、包含四价氮的纤维素醚、合成聚合物、醚化纤维素的共聚物、瓜尔胶和淀粉。当使用本文的阳离子聚合物时,所使用的阳离子聚合物溶于组合物或溶于组合物中的复合凝聚层相,所述凝聚层相由本文上述的阳离子聚合物与阴离子表面活性剂、两性表面活性剂和/或两性

离子表面活性剂组分形成。阳离子聚合物的复合凝聚层也可与组合物中的其他带电物质一起形成。

[0394] 合适的阳离子聚合物描述于美国专利3,962,418、3,958,581和美国专利公布2007/0207109A1中,这些专利均以引用方式并入本文。

[0395] 本发明的组合物可包含非离子聚合物作为调理剂。具有大于约1000的分子量的聚亚烷基二醇可用于本文。可使用具有以下通式的那些:



[0397] 其中R⁹⁵选自H、甲基以及它们的混合物。组合物中可包含调理剂,具体地为硅氧烷。可用于本发明组合物的调理剂通常包括水不溶性、水分散性、非挥发性、可形成乳化液体颗粒的液体。用于组合物的合适的调理剂是通常特征为硅氧烷(例如硅油、阳离子硅氧烷、硅橡胶纯胶料、高折射硅氧烷和硅氧烷树脂)、有机调理油(例如烃油、聚烯烃和脂肪酸酯)或它们的组合物的那些调理剂,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。此类调理剂应当在物理上和化学上与组合物的基本组分相容,并且换句话说讲不应不适当地损害产品的稳定性、美观性或性能。

[0398] 组合物中调理剂的浓度应足以提供所需的调理有益效果。此类浓度可随调理剂、所需的调理性能、调理剂颗粒的平均大小、其他组分的类型和浓度以及其他类似因素而变化。

[0399] 硅氧烷调理剂的浓度通常在约0.01%至约10%的范围内。合适的硅氧烷调理剂和任选的硅氧烷悬浮剂的非限制性示例描述于以下参考文献中:美国重新公布的专利34,584、美国专利5,104,646、5,106,609、4,152,416、2,826,551、3,964,500、4,364,837、6,607,717、6,482,969、5,807,956、5,981,681、6,207,782、7,465,439、7,041,767、7,217,777,美国专利申请2007/0286837A1、2005/0048549A1、2007/0041929A1,英国专利849,433,德国专利DE 10036533中(所有这些专利以引用方式并入本文); Chemistry and Technology of Silicones, New York: Academic Press (1968); General Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE 30, SE 33, SE 54 and SE 76; Silicon Compounds, Petrarch Systems, Inc. (1984); 以及 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第15卷, 第2版, 第204-308页, John Wiley & Sons, Inc. (1989)。

[0400] 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,所述调理油可单独使用,或与其他调理剂(诸如上文所述的硅氧烷)组合使用。合适的调理油包括烃油、聚烯烃和脂肪酸酯。还适用于本文组合物的是Procter & Gamble Company描述于美国专利5,674,478和5,750,122中的调理剂。还适用于本文的是描述于美国专利4,529,586、4,507,280、4,663,158、4,197,865、4,217,914、4,381,919和4,422,853中的那些调理剂。

[0401] 卫生和恶臭

[0402] 本发明的组合物还可包含蓖麻油酸锌、百里酚、季铵盐(诸如Bardac[®])、聚乙烯亚胺(诸如得自BASF的Lupasol[®])及其锌配合物、银和银化合物(尤其是旨在缓慢释放Ag⁺或纳米银分散体的那些)中的一种或多种。

[0403] 益生菌

[0404] 组合物可包含益生菌,诸如描述于W02009/043709中的那些。

[0405] 填料和载体

[0406] 填料和载体可用于本文所述的清洁组合物中。如本文所用,术语“填料”和“载体”具有相同的含义并且可互换使用。

[0407] 液体清洁组合物和包含液体组分其他清洁组合物形式(诸如含液体的单位剂量清洁组合物)可包含水和其他溶剂作为填料或载体。合适的溶剂还包括亲脂性流体,包括硅氧烷、其他硅氧烷、烃、二醇醚、甘油衍生物(诸如甘油醚)、全氟胺、全氟化溶剂和氢氟醚溶剂、低挥发性无氟有机溶剂、二醇溶剂以及它们的混合物。

[0408] 由甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇例示的低分子量伯醇或仲醇是合适的。在一些示例中可使用一元醇来使表面活性剂增溶,也可使用多元醇,诸如包含2至约6个碳原子以及2至约6个羟基基团的那些(例如,1,3-丙二醇、乙二醇、甘油和1,2-丙二醇)。也可使用含胺溶剂,诸如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。

[0409] 按组合物的重量计,洗涤剂清洁组合物可包含约5%至约90%的此类载体,并且在一些示例中包含约10%至约50%的此类载体。对于致密或超致密重型液体或其他清洁组合物形式而言,按组合物的重量计,水的使用可低于约40%、或低于约20%、或低于约5%,或小于约4%的游离水、或小于约3%的游离水、或小于约2%的游离水、或基本上不含游离水(即无水)。

[0410] 对于粉末或棒状清洁组合物以及包含固体或粉末组分的形式(诸如含粉末的单位剂量清洁组合物)而言,合适的填料可包括但不限于硫酸钠、氯化钠、粘土或其他惰性的固体成分。填料也可包括生物质或脱色的生物质。按清洁组合物的重量计,颗粒状、棒状或其他固体清洁组合物中填料的含量可小于约80%,并且在一些示例中小于约50%。按清洁组合物的重量计,致密或超致密的粉末或固体清洁组合物可包含小于约40%、或小于约20%或小于约10%的填料。

[0411] 对于致密或超致密的液体或粉末清洁组合物或其他形式而言,可降低产品中液体或固体填料的含量,使得与非致密清洁组合物相比,相同量的活性化学物质被递送到洗涤液体,或在一些示例中,清洁组合物更有效,使得与非致密组合物相比,更少的活性化学物质被递送到洗涤液体。例如,洗涤液体可通过使清洁组合物与一定量的水接触而形成,该量使得洗涤液体中清洁组合物的浓度高于0g/l至6g/l。在一些示例中,该浓度可为约0.5g/l至约5g/l、或至约3.0g/l、或至约2.5g/l、或至约2.0g/l、或至约1.5g/l,或约0g/l至约1.0g/l、或约0g/l至约0.5g/l。这些剂量不旨在是限制性的,并且可使用对本领域普通技术人员而言将显而易见的其他剂量。

[0412] 缓冲液体系

[0413] 可配制本文所述的洗涤剂或清洁组合物,使得在水性清洁操作中使用期间,洗涤水将具有介于约7.0和约12之间的pH,并且在一些示例中,将具有介于约7.0和约11之间的pH。将pH控制在推荐的使用水平的技术包括使用缓冲液、碱或酸等,这些技术是本领域的技术人员所熟知的。这些包括但不限于使用碳酸钠、柠檬酸或柠檬酸钠、乳酸或乳酸盐、单乙醇胺或其他胺、硼酸或硼酸盐以及本领域熟知的其他pH调节化合物。

[0414] 本文的洗涤剂或清洁组合物可包括动态的洗涤中pH特征。此类清洁组合物可使用

与其他pH控制剂结合的蜡覆盖的柠檬酸颗粒,使得(i)与水接触约3分钟后,洗涤液体的pH大于10;(ii)与水接触约10分钟后,洗涤液体的pH小于9.5;(iii)与水接触约20分钟后,洗涤液体的pH小于9.0;并且(iv)任选地,其中洗涤液体的平衡pH在约7.0至约8.5的范围内。

[0415] 催化金属配合物

[0416] 洗涤剂或清洁组合物可包含催化金属配合物。一类优选的包含金属的漂白催化剂是包含以下的催化剂体系:具有确定漂白催化活性的过渡金属阳离子,诸如铜阳离子、铁阳离子、钛阳离子、钪阳离子、钨阳离子、钼阳离子或锰阳离子;具有很低或无漂白催化活性的辅助金属阳离子,诸如锌阳离子或铝阳离子;以及对于催化和辅助金属阳离子有确定稳定性常数的螯合剂,尤其是乙二胺四乙酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)以及它们的水溶性盐。此类催化剂公开于U.S.4,430,243中。如果需要,本文的组合物可使用锰化合物来催化。此类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中的基于锰的催化剂。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中。此类钴催化剂易于通过已知的方法制备,诸如U.S.5,597,936和U.S.5,595,967中提出的方法。本文的组合物还可适宜地包括配体(诸如bispidones(WO 05/042532 A1)和/或大多环刚性配体(缩写为“MRL”))的过渡金属配合物。可调节本文的组合物和工艺,来在水性洗涤介质中提供大约至少一亿分之一的活性 MRL物质,并且在洗涤液中通常将提供约0.005ppm至约25ppm、约 0.05ppm至约10ppm或甚至约0.1ppm至约5ppm的MRL。本发明过渡金属漂白催化剂中合适的过渡金属包括例如锰、铁和铬。合适的MRL包括 5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷。通过已知的方法来轻松制备合适的过渡金属MRL,诸如例如WO 00/32601和U.S.6,225,464中所提出的方法。

[0417] 其他助剂成分

[0418] 多种多样的其他成分可用于本文的洗涤剂或清洁组合物,包括其他活性成分、载体、水溶助长剂、加工助剂、染料或颜料、液体制剂及固体或其他液体填料的溶剂、赤藓红、硅胶、蜡、益生菌、表面活性素、氨基纤维素聚合物、蓖麻醇酸锌、香料微胶囊、鼠李糖脂、槐糖脂、糖肽、甲基酯磺酸盐、甲基酯乙氧基化物、磺化交内酯、可断裂表面活性剂、生物聚合物、硅氧烷、改性硅氧烷、氨基硅氧烷、沉积助剂、刺槐豆胶、阳离子羟乙基纤维素聚合物、阳离子瓜尔胶、水溶助长剂(尤其是异丙基苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、二甲苯磺酸盐和萘盐)、抗氧化剂、BHT、PVA颗粒包封的染料或香料、珠光剂、泡腾剂、颜色变化体系、硅氧烷聚氨酯、遮光剂、片状崩解剂、生物质填料、快干硅氧烷、乙二醇二硬脂酸酯、羟乙基纤维素聚合物、疏水改性的纤维素聚合物或羟乙基纤维素聚合物、淀粉香料包封物、乳化油、双酚抗氧化剂、微纤维纤维素结构剂、香料前体、苯乙烯/丙烯酸酯聚合物、三嗪、皂、过氧化物歧化酶、二苯甲酮蛋白酶抑制剂、官能化的TiO₂、二丁基磷酸盐、二氧化硅香料胶囊剂以及其他助剂成分、硅酸盐(例如,硅酸钠、硅酸钾)、胆碱氧化酶、果胶裂解酶、云母、二氧化钛涂层云母、氯氧化铋以及其他活性物质。

[0419] 本文所述的洗涤剂或清洁组合物也可包含维生素和氨基酸,诸如:水溶性维生素及其衍生物、水溶性氨基酸及其盐和/或衍生物、水不溶性氨基酸粘度改性剂、染料、非挥发性溶剂或稀释剂(水溶性的和水不溶性的)、珠光助剂、泡沫促进剂、附加的表面活性剂或非离子辅助表面活性剂、灭虱药、pH调节剂、香料、防腐剂、螯合剂、蛋白质、皮肤活性剂、防晒剂、UV吸收剂、维生素、烟酰胺、咖啡因和米诺地尔。

[0420] 本发明的洗涤剂或清洁组合物还可包含颜料物质,诸如亚硝基颜料、单偶氮颜料、重氮基颜料、类胡萝卜素颜料、三苯甲烷颜料、三芳基甲烷颜料、咕吨类颜料、喹啉颜料、噁嗪颜料、吡嗪颜料、蒽醌颜料、靛青类颜料、硫堇靛青类颜料、喹吡啶酮颜料、酞菁颜料、植物性颜料以及天然颜料,其包括水溶性组分,诸如具有C.I.名称的那些。本发明的清洁组合物也可包含抗菌剂。

[0421] 制备洗涤剂或清洁组合物的方法

[0422] 本发明的洗涤剂或清洁组合物可被配制成任何合适的形式并采用配方师选择的任何方法制备,其非限制性示例描述于实施例以及U.S. 4,990,280、U.S.20030087791A1、U.S.20030087790A1、U.S. 20050003983A1、U.S.20040048764A1、U.S.4,762,636、U.S.6,291,412、U.S.20050227891A1、EP 1070115A2、U.S.5,879,584、U.S.5,691,297、U.S. 5,574,005、U.S.5,569,645、U.S.5,565,422、U.S.5,516,448、U.S. 5,489,392、U.S.5,486,303中。

[0423] 使用洗涤剂或清洁组合物的方法

[0424] 本发明包括使用上文所述的洗涤剂或清洁组合物来清洁染污的材料的方法。如本领域的技术人员将意识到的,本发明的洗涤剂或清洁组合物适用于衣物洗涤预处理应用、衣物洗涤清洁应用以及家庭护理应用。

[0425] 此类方法包括但不限于以下步骤:使以纯形式或稀释于洗涤液体中的洗涤剂或清洁组合物与染污的材料的至少一部分接触,然后任选漂洗染污的材料。可在任选的漂洗步骤之前使染污的材料经受洗涤步骤。

[0426] 就用于衣物洗涤预处理应用而言,该方法可包括使本文所述的洗涤剂或清洁组合物与染污的织物接触。在预处理之后,染污的织物可在洗衣机中洗涤或以其他方式漂洗。

[0427] 机洗方法可包括在洗衣机中用水性洗涤溶液处理染污的衣物,所述水性洗涤溶液具有溶解或分散于其中的有效量的根据本发明所述的机洗清洁组合物。清洁组合物的“有效量”是指约20g至约300g的产品溶解或分散于约5L至约65L体积的洗涤溶液中。水温可在约5℃至约100℃范围内。水与染污的材料(例如织物)的比率可为约1:1至约30:1。组合物可以溶液中约500ppm至约15,000ppm的浓度使用。在织物洗涤组合物的情况下,用量还可不仅取决于污垢和污渍的类型和严重程度,而且取决于洗涤水温度、洗涤水的体积和洗衣机的类型(例如顶部加载式、前加载式、顶部加载式、垂直轴日式自动洗衣机)而变化。

[0428] 本文的洗涤剂或清洁组合物可用于在低洗涤温度下洗涤织物。这些洗涤织物的方法包括以下步骤:将衣物洗涤剂组合物递送到水中以形成洗涤液体,并且将洗涤织物添加到所述洗涤液体中,其中所述洗涤液体具有约 0℃至约20℃、或约0℃至约15℃、或约0℃至约9℃的温度。织物可在衣物洗涤剂组合物与水接触之前、或之后、或同时与水接触。

[0429] 另一种方法包括使浸渍有洗涤剂或清洁组合物实施方案的非织造基底与染污的材料接触。本文所用的“非织造基底”可包括具有合适定量、厚度(厚)、吸收率和强度特性的任何常规样式的非织造材料片或纤维网。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**POLYWEB**[®]出售的那些。

[0430] 手洗/浸泡方法以及手洗与半自动洗衣机组合也包括在内。

[0431] 高岭土浊度

[0432] 当洗涤剂或清洁组合物为液体形式时,洗涤剂或清洁组合物的高岭土浊度优选不超过200mg/L,更优选不超过150mg/L,还更优选不超过 120mg/L,特别优选不超过100mg/L,并且最优选不超过50mg/L。

[0433] 在将本发明的聚合物组合物添加到液体洗涤剂或清洁组合物中作为洗涤剂助洗剂时,以及在不将本发明的聚合物组合物添加到液体洗涤剂或清洁组合物中作为洗涤剂助洗剂时,高岭土浊度之间的变化(差值)量优选不超过500mg/L,更优选不超过400mg/L,还更优选不超过300mg/L,特别优选不超过200mg/L,并且最优选不超过100mg/L。

[0434] 通过以下方法测量高岭土浊度的值:将均匀搅拌的样品(液体洗涤剂)加入具有10mm厚度的50mm正方形池中,并且从其中移除泡沫。然后使用Nippon Denshoku Industries Co.,Ltd.生产的NDH2000(商品名,浊度计)在25℃下测量样品的浊度(高岭土浊度:mg/L)。

[0435] 测试方法

[0436] 本领域已知多种技术用于测定包含含磺酸根基团的聚合物的本发明洗涤剂或清洁组合物的性能,但要完全理解本文所述且受权利要求书保护的本发明,必须使用以下分析。

[0437] 测试1:重均分子量(Mw)的测量

[0438] 在下列条件下,利用凝胶渗透色谱法(GPC)技术测定聚合物的重均分子量。

[0439] 测量装置:L-7000系列(Hitachi Ltd.产品)

[0440] 检测器:RI(重均分子量),UV(残余单体)

[0441] 柱:SHODEX Asahipak GF-310-HQ、GF-710-HQ、GF-1G 7B(Showa Denko K.K.产品)

[0442] 柱温:40℃

[0443] 流速:0.5mL/min

[0444] 校准曲线:聚丙烯酸标准物(Sowa Kagaku Co.,Ltd.产品)

[0445] 洗脱液:0.1N乙酸钠/乙腈=3/1(质量比)

[0446] 测试2:固体含量的测量

[0447] 氮气氛下,使1.0g本发明含磺酸根基团的聚合物组合物和1.0g水的混合物在加热至130℃的烘箱中保留一小时,以将其干燥。由于干燥步骤之前和之后的重量差异,计算固体含量(%)和挥发性组分含量(%)。

[0448] 测试3:抗污垢再沉积测试(硬水条件下)

[0449] 该测试测量了聚合物阻止污垢沉积到织物上的能力。根据以下方法,用炭黑进行抗污垢再沉积能力测试。

[0450] (1)将选自白棉布(购自Testfabric Inc.)的测试织物裁剪为5cm×5cm的样品。通过用比色色差计(SE6000,Nippon Denshoku Industries Co.,Ltd.产品)测量反射率来测定白布样品的白度。

[0451] (2)将纯(离子交换)水添加到二水合氯化钙(5.0g)中,制得硬水条件(17kg)。

[0452] (3)将纯(离子交换)水添加到聚氧乙烯(8)月桂醚(4.0g)中,制得水性表面活性剂溶液(100.0g),并用氢氧化钠调节至pH 8.5。

[0453] (4)涤垢仪设至25℃。将硬水(1L)、水性表面活性剂溶液(5g)、2% (基于固体含量

计)水性聚合物溶液(1g)和根据JIS Z 8901的测试粉末1(类别11)(1g)添加到反应釜中,然后将反应釜中的内容物以100rpm搅拌1分钟。随后,将五块白布样品放入混合溶液中,并且以100rpm速率将混合溶液搅拌10分钟。

[0454] (5)用手绞拧白布样品,并且将25℃的硬水(1L)倒入到反应釜中,并且以100rpm速率搅拌2分钟。

[0455] (6)将白布样品各自用一块充填布按压,并进行干燥,同时使皱褶变平整。用上述比色色差计再次测量反射率,从而测量布样品的白度。

[0456] (7)根据测量结果,用以下公式来确定抗污垢再沉积比率:

$$[0457] \quad \text{抗污垢再沉积比率(\%)} = \left[\frac{\text{洗涤后白布的白度}}{\text{白布的初始白度}} \right] \times 100\%$$

[0458] 测试4:测试与液体洗涤剂的相容性

[0459] 使用下列材料,制备各自包含根据实施例的本发明含磺酸根基团的聚合物的液体洗涤剂:

[0460] • SFT-70H(或SOFTANOL 70H,其为聚氧乙烯烷基醚,NIPPON SHOKUBAI Co.,Ltd.产品):11g

[0461] • NEOPELEX F-65(十二烷基苯磺酸钠,Kao Corp.产品):32g

[0462] • 二乙醇胺:10g

[0463] • 乙醇:5g

[0464] • 丙二醇:5g

[0465] • 下文实施例中获得的新型共聚物和比较共聚物:1.0g(基于固体含量计)

[0466] • 纯(离子交换)水:余量至提供100g洗涤剂或清洁组合物。

[0467] 充分搅拌混合物,以便均匀分散所有组分。在25℃下视觉评定混合物的浊度。根据以下标准来评定结果:

[0468] (1) 优异:未视觉观察到相分离、沉淀和白浊度。

[0469] (2) 良好:观察到轻微白浊度。

[0470] (3) 一般:视觉观察到白浊度。

[0471] 测试5白度保持性分析

[0472] 该测试旨在测量衣物洗涤剂防止织物白度损失的能力(即,白度保持性)。织物白度保持性通过单循环或多循环洗涤后的图像分析来评定。通常,“白度”可以其白度指数报导,这可便利地从CIELAB(由CIE(“Commission Internationale de l’Eclairage”)开发的国际认证色标体系)转化。白度的CIE色标为最常用的白度指数,并且涉及D65照明下进行的测量,所述D65照明为室外日光的标准代表。用专业术语来说,白度为涉及(特定照明条件下接近白色材料的)白色相对程度的单一数字指数,并且数值越高,材料越白。例如,对于完全反射的非荧光白色材料,CIE白度指数(L*)将为100。

[0473] 分析样品衣物洗涤剂的白度保持性的步骤如下:

[0474] (1)根据本文表1中提供的浓度,将2.25g碱性衣物洗涤剂原料溶于300g三次过滤(0.1微米的Millipore膜过滤器与真空Buchner过滤装置一起使用)的去离子水中,从而形成1.5×浓缩碱性洗涤溶液。

[0475] 表1

[0476] 浓缩碱性洗涤溶液 (1.5×) 的配方

[0477]	原料	含量 (重量%)
	水	76.21%
	NaOH (用于将 pH 调节至 7.5%)	3.23%
	丙二醇	2.50%
	柠檬酸	1.70%
	重均乙氧基化度为约 3 的烷基乙氧基硫酸盐 (AE3S)	9.84%
	直链烷基苯磺酸(HLAS)	6.52%
	总计	100.00%

[0478] (2) 将10ml所制备的1.5×浓缩碱性洗涤溶液转移到40ml玻璃小瓶中。

[0479] (3) 然后将10ml洗涤溶液与345μl聚合物溶液混合,所述聚合物溶液包含1%根据本发明的聚合物或比较聚合物。

[0480] (4) 将包覆有特氟龙的磁体加入40ml玻璃小瓶中,提供额外的搅拌。

[0481] (5) 将3.505ml去离子(DI)水加入40ml玻璃小瓶中。

[0482] (6) 将150μl 1%储备硬水溶液加入40ml玻璃小瓶中的碱性洗涤溶液中。1%储备硬水溶液通过以下步骤制备: (i) 向1L烧杯中加入 14.08g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和4.87g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (ii) 加入800ml去离子水; (iii) 用搅拌棒和搅拌板搅拌混合物,直到其完全溶解且溶液变澄清; (iv) 将溶液倒入1L容量瓶中,并补满至1L线; (v) 将搅拌棒加入容量瓶中,再次搅拌约5分钟; (vi) 移除搅拌棒,并用去离子水将容量瓶补满至1L线; (vii) 将所得溶液保存在塑料瓶中,以供将来使用。

[0483] (7) 将1ml 45%亚利桑那粉尘(Arizona Dust)粘土溶液加入到40ml玻璃小瓶中的洗涤溶液中,形成总体积为约15ml的测试溶液。因此,测试溶液中的粘土浓度为约3重量%。亚利桑那粉尘粘土溶液通过以下步骤制备: (i) 将4.5g亚利桑那粉尘粘土加入100ml 烧杯中,然后向其中加入95.5g去离子水; (ii) 用搅拌棒和搅拌板搅拌混合物至少30分钟,直到粘土溶解。

[0484] (8) 将6.1μl人造体垢加入40ml玻璃小瓶中的洗涤溶液中,形成人造体垢组合物。根据下文的表2制备人造体垢组合物(注意,人造体垢在玻璃小瓶中将快速变为固相,因此其不影响15ml总体积的最终测试溶液):

[0485] 表2

[0486] 人造体垢组合物

[0487]

成分	含量(重量%)
棕榈仁脂肪酸	15%
油酸	15%
石蜡油	15%
橄榄油	15%
大豆油	15%

角鲨烯	5%
胆固醇 (95%)	5%
肉豆蔻酸 (95%)	5%
棕榈酸 (95%)	5%
硬脂酸 (90%+)	5%

[0488] (9) 用于进行该测试的织物选自1.5cm直径的聚酯织物 (PW19) 和 1.5cm直径的棉制织物 (CW98) (均购自Empirical Manufacturing Company (Blue Ash,Cincinnati))。将八个聚酯织物或棉制织物加入40mL玻璃小瓶中的洗涤溶液中,通过快速洗涤循环进行白度测试。

[0489] (10) 将装有洗涤溶液和测试织物 (PW19聚酯织物或CW98棉制织物) 的40ml玻璃小瓶紧固到腕式振荡器型号75 (Burrell Scientific, Pittsburgh,Pennsylvania) 的一个振荡臂上,振荡约20分钟,模拟洗涤循环。

[0490] (11) 在洗涤结束时,通过布氏漏斗清空40ml玻璃小瓶的液体内容物。

[0491] (12) 然后将留在40ml玻璃小瓶内的测试织物转移到另一个40ml玻璃小瓶中,向其中加入15mL漂洗溶液。将150 μ l 1%储备硬水溶液 (如上文在步骤(6)中所述) 加入14.85ml去离子过滤水中,制得漂洗溶液。

[0492] (13) 将装有漂洗溶液和测试织物的40ml玻璃小瓶紧固到腕式振荡器的一个振荡臂上,振荡约3分钟,模拟漂洗循环。

[0493] (14) 在漂洗结束时,将40ml玻璃小瓶从腕式振荡器取下,将测试织物从玻璃小瓶取出,并置于黑色塑料型板上风干过夜。

[0494] (15) 用Datacolor分光仪和CIELab颜色参数对每个测试织物进行两次白度测量,包括在洗涤与漂洗循环之前的第一次白度测量(即,初始值)以及在洗涤与漂洗循环之后(即,处理值)的第二次白度测量。

[0495] (16) 将初始织物的平均白度测量值与处理织物的平均白度测量值之间的差值记录delta W(即, ΔW),按如下计算每种测试聚合物的 ΔW :

[0496] ΔW = 处理织物的平均白度 - 初始织物的平均白度,

[0497] 通常, ΔW 为负值,其反映了织物洗涤后的白度损失。

[0498] (17) 如下计算每种测试聚合物的白度指数 (ΔWI):

[0499] $\Delta WI = \Delta W_{PT} - \Delta W_{PR}$

[0500] 其中:

[0501] ΔW_{PT} = 测试聚合物的 ΔW ;

[0502] ΔW_{PR} = 参考聚合物的 ΔW 。

[0503] 本文所用的参考聚合物为磺化且乙氧基化的 (E024) 六亚甲基二胺,其在US6444633的实施例1中有所描述。通常在相同的测试设置中测量测试聚合物的delta W和参考聚合物的delta W。具体地,将测试聚合物和参考聚合物加入不同玻璃小瓶中的碱性洗涤溶液中,然后将玻璃小瓶置于腕式振荡器上不同的相邻振荡臂上,同时进行振荡,模拟洗涤与漂洗循环。

[0504] (18) 测试聚合物的白度指数 (ΔWI) 表示与参考聚合物相比,该聚合物在防止洗涤所引起的织物白度损失方面的相对有效性。 ΔWI 正值表示测试聚合物能比参考聚合物更有

效地减少或防止织物白度损失。 ΔWI 负值表示测试聚合物不及参考聚合物有效。 ΔWI 值越高,测试聚合物越有效。

[0505] 实施例:

[0506] 下文中,根据实施例更详细地描述了本发明。除非另外指明,否则所有份数均按重量计,并且除非另外指明,所有百分比均按质量计。

[0507] A. 聚合物的合成

[0508] 实施例1:本发明聚合物1的合成

[0509] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(49.7g)和莫尔盐(0.010g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%丙烯酸(112.5g)(下文简写为80%AA)、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸钠的40%水性溶液(54.9g)(92mmol)(下文简写为40%HAPS)、异戊二烯醇-氧化乙烯10mol加合物的80%水性溶液(90.0g)(下文简写为80%IPN10)、15%过硫酸钠(30.2g)(下文简写为15%NaPS)、35%亚硫酸氢钠(12.9g)(下文简写为35%SBS)以及纯水(50.9g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为150分钟,80%IPN10为90分钟,15%NaPS为190分钟,35%SBS和纯水为175分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%氢氧化钠(89.1g)(下文简写为48%NaOH)中和。因此,制得固体含量浓度为44%且最终中和度为90摩尔%的水性共聚物溶液(1)(该共聚物被称为聚合物(1))。对聚合物(1)进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0510] 实施例2:本发明聚合物2的合成

[0511] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(74.1g)和莫尔盐(0.010g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(121.5g)、40%HAPS(65.9g)(111mmol)、异戊二烯醇-氧化乙烯25mol加合物的60%水性溶液(102.0g)(下文简写为60%IPN25)、15%NaPS(20.6g)以及35%SBS(11.0g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为150分钟,60%IPN25为150分钟,15%NaPS为190分钟,35%SBS和纯水为175分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH(95.7g)中和。因此,制得固体含量浓度为44%且最终中和度为90摩尔%的水性共聚物溶液(2)(该共聚物被称为聚合物(2))。对聚合物(2)进行相容性测试,其相容性被评定为“良好”。

[0512] 实施例3:本发明聚合物3的合成

[0513] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(83.1g)和莫尔盐(0.013g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(198.0g)、40%HAPS(25.9g)(44mmol)、异戊二烯醇-氧化乙烯50mol加合物的60%水性溶液(31.1g)(下文简写为60%IPN50)、15%NaPS(30.1g)以及35%SBS(10.3g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为150分钟,60%IPN50为150分钟,15%NaPS为190分钟,35%SBS和纯水为175分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不

变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用纯水(56.3g)和48% NaOH(162.6g)中和。因此,制得固体含量浓度为40%且最终中和度为90摩尔%的水性共聚物溶液(3)(该共聚物被称为聚合物(3))。

[0514] 实施例4:本发明聚合物4的合成

[0515] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(118.0g)和莫尔盐(0.012g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(157.5g)、40%HAPS(54.9g)(92mmol)、异戊二烯醇-氧化乙烯50mol加合物的60%水性溶液(60.0g)(下文简写为60%IPN50)、15%NaPS(37.3g)以及35%SBS(12.5g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为150分钟,60%IPN50为150分钟,15%NaPS为190分钟,35%SBS和纯水为175分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH(126.6g)中和。因此,制得固体含量浓度为40%且最终中和度为90摩尔%的水性共聚物溶液(4)(该共聚物被称为聚合物(4))。

[0516] 实施例5:本发明聚合物5的合成

[0517] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(75.0g)和莫尔盐(0.011g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(103.5g)、40%HAPS(85.7g)(144mmol)、60%IPN50(131.6g)、15%NaPS(22.4g)、35%SBS(9.2g)和纯水(5.0g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为60分钟,60%IPN50为100分钟,15%NaPS为210分钟,35%SBS和纯水为200分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用纯水(59.4g)和48%NaOH(56.6g)中和。因此,制得固体含量浓度为40%且最终中和度为70摩尔%的水性共聚物溶液(5)(该共聚物被称为聚合物(5))。对聚合物(5)进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0518] 实施例6:本发明聚合物6的合成

[0519] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(116.5g)和莫尔盐(0.012g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(135.0g)、40%HAPS(65.9g)(111mmol)、60%IPN50(84.0g)、15%NaPS(32.7g)和35%SBS(11.7g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为150分钟,60%IPN50为150分钟,15%NaPS为190分钟,35%SBS和纯水为175分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH(107.0g)中和。因此,制得固体含量浓度为40%且最终中和度为90摩尔%的水性共聚物溶液(6)(该共聚物被称为聚合物(6))。

[0520] 实施例7:本发明聚合物7的合成

[0521] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(88.9g)和莫尔盐(0.014g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(135.0g)、40%HAPS(75.1g)(126mmol)、60%IPN50(150.0g)、15%NaPS(23.5g)、35%SBS

(15.3g) 和纯水 (10.0g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为60分钟,60%IPN50 为100分钟,15%NaPS为210分钟,35%SBS和纯水为200分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加 80%AA。另外,在完成逐滴添加 80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用纯水 (62.4g) 和48%NaOH (106.2g) 中和。因此,制得固体含量浓度为40%且最终中和度为90摩尔%的水性共聚物溶液 (7) (该共聚物被称为聚合物 (7))。对聚合物 (7) 进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0522] 实施例8:本发明聚合物8的合成

[0523] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水 (75.0g) 和莫尔盐 (0.011g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA (112.5g)、40%HAPS (50.1g) (84mmol)、60%IPN50 (120.0g)、15%NaPS (22.8g)、35%SBS (7.7g) 和纯水 (5.0g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为60分钟,60%IPN50为 100分钟,15%NaPS为210分钟,35%SBS和纯水为200分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80% AA。另外,在完成逐滴添加 80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用纯水 (56.5g) 和48%NaOH (67.3g) 中和。因此,制得固体含量浓度为40%且最终中和度为70摩尔%的水性共聚物溶液 (8) (该共聚物被称为聚合物 (8))。对聚合物 (8) 进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0524] 实施例9:本发明聚合物9的合成

[0525] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水 (45.0g)、60%IPN50 (60.0g) 和莫尔盐 (0.014g),一边搅拌一边将温度升高至 85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA (72.0g)、40%HAPS (96.1g) (162mmol)、60%IPN50 (266.4g)、15%NaPS (70.8g)、35%SBS (10.3g) 和纯水 (10.0g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为 30分钟,60%IPN50为90分钟,15%NaPS为210分钟,35%SBS和纯水为200分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH (51.2g) 中和。因此,制得固体含量浓度为47%且最终中和度为90摩尔%的水性共聚物溶液 (9) (该共聚物被称为聚合物 (9))。对聚合物 (9) 进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0526] 实施例10:本发明聚合物10的合成

[0527] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水 (69.0g) 和莫尔盐 (0.011g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA (103.5g)、40%HAPS (25.0g) (42mmol)、60%IPN50 (147.0g)、15%NaPS (20.5g)、35%SBS (7.0g) 和纯水 (4.6g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为90分钟,60%IPN50为 100分钟,15%NaPS为210分钟,35%SBS和纯水为200分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80% AA。另外,在完成逐滴添加 80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用纯水 (70.5g) 和48%NaOH (64.3g) 中和。因此,制得固体含量浓度为40%且最终中和度为70摩尔%的水性共聚物溶液 (10) (该共聚物被称为聚合物 (10))。对聚合物 (10)

进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0528] 实施例11:本发明聚合物11的合成

[0529] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(69.6g)和莫尔盐(0.010g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(90.0g)、48%NaOH(4.2g)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的40%水性溶液(74.1g)(136mmol)(下文简称为40%AMPS)、60%IPN50(114.4g)、15%NaPS(31.9g)和35%SBS(15.7g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA和48%NaOH为180分钟,40%AMPS和60%IPN50为100分钟,15%NaPS为200分钟,35%SBS为210分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH(49.3g)和纯水(42.8g)中和。因此,制得固体含量浓度为40%且最终中和度为90摩尔%的水性共聚物溶液(11)(该共聚物被称为聚合物(11))。对聚合物(11)进行相容性测试,其相容性被评定为“良好”。

[0530] 实施例12:本发明聚合物12的合成

[0531] 通过如下方式制备水性共聚物溶液(12)(该共聚物被称为聚合物(12)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液(12)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=2.2/7.7/90.1,固体含量浓度为40%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为3.7,该共聚物的重均分子量(Mw)为42,000,结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P乘以该共聚物的重均分子量Mw的乘积(下文称为 $P \times Mw$)为154,000,并且结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P乘以该共聚物的重均分子量Mw再乘以式(2)中的n值的乘积(下文称为 $P \times Mw \times n$)为7,700,000。

[0532] 实施例13:本发明聚合物13的合成

[0533] 通过如下方式制备水性共聚物溶液(13)(该共聚物被称为聚合物(13)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液(13)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=20/29/51,固体含量浓度为40%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为1.5,该共聚物的重均分子量Mw为23,000, ($P \times Mw$)为33,400,并且($P \times Mw \times n$)为1,670,000。

[0534] 实施例14:本发明聚合物14的合成

[0535] 通过如下方式制备水性共聚物溶液(14)(该共聚物被称为聚合物(14)):使各单体聚合并如实施例1中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液(14)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=11/34/55,固体含量浓度为40%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为3.1,该共聚物的重均分子量Mw为36,000, ($P \times Mw$)为111,000,并且($P \times Mw \times n$)为1,110,000。

[0536] 实施例15:本发明聚合物15的合成

[0537] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (15) (该共聚物被称为聚合物 (15)):使各单体聚合并如实施例2中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (15) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 11/34/55$, 固体含量浓度为44%, 最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比P为 3.1, 该共聚物的重均分子量 M_w 为44,000, $(P \times M_w)$ 为136,000, 并且 $(P \times M_w \times n)$ 为3,400,000。

[0538] 实施例16:本发明聚合物16的合成

[0539] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (16) (该共聚物被称为聚合物 (16)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (16) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 38/21/41$, 固体含量浓度为39%, 最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比P 为0.55, 该共聚物的重均分子量 M_w 为50,000, $(P \times M_w)$ 为27,600, 并且 $(P \times M_w \times n)$ 为1,380,000。

[0540] 实施例17:本发明聚合物17的合成

[0541] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (17) (该共聚物被称为聚合物 (17)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (17) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 26/20/54$, 固体含量浓度为40%, 最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比P 为0.77, 该共聚物的重均分子量 M_w 为29,000, $(P \times M_w)$ 为22,300, 并且 $(P \times M_w \times n)$ 为1,110,000。

[0542] 实施例18:本发明聚合物18的合成

[0543] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (18) (该共聚物被称为聚合物 (18)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (18) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 11/12/77$, 固体含量浓度为40%, 最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比P 为1.1, 该共聚物的重均分子量 M_w 为57,000, $(P \times M_w)$ 为62,200, 并且 $(P \times M_w \times n)$ 为3,110,000。

[0544] 实施例19:本发明聚合物19的合成

[0545] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (19) (该共聚物被称为聚合物 (19)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (19) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 27/35/38$, 固体含量浓度为40%, 最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比P 为1.3, 该共聚物的重均分子量 M_w 为15,000, $(P \times M_w)$ 为19,400, 并且 $(P \times M_w \times n)$ 为3,110,000。

n) 为 972,000。对聚合物 (19) 进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0546] 实施例20:本发明聚合物20的合成

[0547] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (20) (该共聚物被称为聚合物 (20)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (20) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 16/34/50$, 固体含量浓度为 40%, 最终中和度为 90 摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比 P 为 2.1, 该共聚物的重均分子量 M_w 为 12,000, $(P \times M_w)$ 为 25,500, 并且 $(P \times M_w \times n)$ 为 1,280,000。对聚合物 (20) 进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0548] 实施例21:本发明聚合物21的合成

[0549] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (21) (该共聚物被称为聚合物 (21)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (21) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 18/40/42$, 固体含量浓度为 40%, 最终中和度为 90 摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比 P 为 2.2, 该共聚物的重均分子量 M_w 为 31,000, $(P \times M_w)$ 为 68,900, 并且 $(P \times M_w \times n)$ 为 3,440,000。

[0550] 实施例22:本发明聚合物22的合成

[0551] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (22) (该共聚物被称为聚合物 (22)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (22) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 11/34/55$, 固体含量浓度为 40%, 最终中和度为 90 摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比 P 为 3.1, 该共聚物的重均分子量 M_w 为 28,000, $(P \times M_w)$ 为 86,500, 并且 $(P \times M_w \times n)$ 为 4,330,000。对聚合物 (22) 进行相容性测试,其相容性被评定为“良好”。

[0552] 实施例23:本发明聚合物23的合成

[0553] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (23) (该共聚物被称为聚合物 (23)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (23) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 11/34/55$, 固体含量浓度为 40%, 最终中和度为 90 摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a) 的质量比 P 为 3.1, 该共聚物的重均分子量 M_w 为 57,000, $(P \times M_w)$ 为 176,000, 并且 $(P \times M_w \times n)$ 为 8,810,000。

[0554] 实施例24:本发明聚合物24的合成

[0555] 通过如下方式制备水性共聚物溶液 (24) (该共聚物被称为聚合物 (24)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液 (24) 中衍生自含磺酸根基团的单体 (A) 的结构单元 (a) 与衍生自 (聚) 氧烯单体 (B) 的结构单元 (b) 与衍生自含羧基基团的单体 (C) 的结构单元 (c) 的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 12/40/48$, 固体含量浓度为 40%, 最终中和度为 90 摩尔%。该共聚物的结构单元 (b) 与结构单元 (a)

的质量比P 为3.3,该共聚物的重均分子量 M_w 为25,000, ($P \times M_w$) 为83,300,并且 ($P \times M_w \times n$) 为4,170,000。对聚合物(24)进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0556] 实施例25:本发明聚合物25的合成

[0557] 通过如下方式制备水性共聚物溶液(25)(该共聚物被称为聚合物(25)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液(25)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=13/52/35,固体含量浓度为40%,最终中和度为70摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P 为4.0,该共聚物的重均分子量 M_w 为36,000, ($P \times M_w$) 为144,000,并且 ($P \times M_w \times n$) 为7,200,000。

[0558] 实施例26:本发明聚合物26的合成

[0559] 通过如下方式制备水性共聚物溶液(26)(该共聚物被称为聚合物(26)):使各单体聚合并如实施例10中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。水性共聚物溶液(26)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=11/50/39,固体含量浓度为40%,最终中和度为70摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P 为4.5,该共聚物的重均分子量 M_w 为65,000, ($P \times M_w$) 为295,000,并且 ($P \times M_w \times n$) 为14,800,000。

[0560] 比较例1:比较聚合物1的合成

[0561] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(46.2g)和莫尔盐(0.011g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(135.0g)、40%HAPS(135.0g)(227mmol)、IPN10(54.0g)、15%NaPS(36.6g)和35%SBS(26.1g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA 为180分钟,40%HAPS为90分钟,IPN10为120分钟,15%NaPS为190分钟,35%SBS为175分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH(106.3g)中和。因此,制得固体含量浓度为48重量%且最终中和度为94摩尔%的比较水性共聚物溶液(1)(该共聚物被称为比较聚合物(1))。对比较聚合物(1)进行相容性测试,其相容性被评定为“一般”。

[0562] 比较例2:比较聚合物2的合成

[0563] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(80.0g)和莫尔盐(0.013g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(126.0g)、40%HAPS(224.2g)(377mmol)、异戊二烯醇-氧化乙烯5mol加合物(下文简称为IPN5)(20.2g)、15%NaPS(61.4g)、35% SBS(8.4g)和纯水(10.0g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为40分钟,IPN5为90分钟,15%NaPS为190分钟,35% SBS和纯水为120分钟。除35%SBS和纯水之外,其他溶液同时开始逐滴添加。在开始逐滴添加80%AA后60分钟,开始逐滴添加35%SBS和纯水。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH(84.4g)中和。因此,制得固体含量

浓度为40重量%且最终中和度为90摩尔%的比较水性共聚物溶液(2)(该比较共聚物被称为比较聚合物(2))。对比较聚合物(2)进行相容性测试,其相容性被评定为“一般”。

[0564] 比较例3:比较聚合物3的合成

[0565] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(12.9g)和莫尔盐(0.012g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(180.0g)、40%HAPS(138.5g)(233mmol)、60%IPN50(36.9g)、15%NaPS(30.2g)和35%SBS(32.2g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为150分钟,60%IPN50为150分钟,15%NaPS为190分钟,35%SBS为175分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH(141.7g)中和。因此,制得固体含量浓度为48重量%且最终中和度为92摩尔%的比较水性共聚物溶液(3)(该比较共聚物被称为比较聚合物(3))。对比较聚合物(3)进行相容性测试,其相容性被评定为“一般”。

[0566] 比较例4:比较聚合物4的合成

[0567] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(80.3g)和莫尔盐(0.011g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(63.0g)、40%HAPS(175.8g)(295mmol)、60%IPN50(120.0g)、15%NaPS(34.2g)和35%SBS(14.7g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为150分钟,60%IPN50为150分钟,15%NaPS为190分钟,35%SBS为175分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH(37.7g)中和。因此,制得固体含量浓度为40重量%且最终中和度为90摩尔%的比较水性共聚物溶液(4)(该比较共聚物被称为比较聚合物(4))。对比较聚合物(4)进行相容性测试,其相容性被评定为“优异”。

[0568] 比较例5:比较聚合物5的合成

[0569] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(5)(该比较共聚物被称为比较聚合物(5)):使各单体聚合并如比较例2中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(5)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=32/19/48,固体含量浓度为40%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为0.59,该共聚物的重均分子量M_w为7,000,(P×M_w)为4,160,并且(P×M_w×n)为20,800。

[0570] 比较例6:比较聚合物6的合成

[0571] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(6)(该比较共聚物被称为比较聚合物(6)):使各单体聚合并如比较例2中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(6)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=10/20/70,固体含量浓度为40%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为2.0,该共聚物的重均分子量M_w为12,000,(P×M_w)为24,000,并

且 $(P \times M_w \times n)$ 为 120,000。对比较聚合物 (6) 进行相容性测试,其相容性被评定为“一般”。

[0572] 比较例7:比较聚合物7的合成

[0573] 在配备有回流冷凝器和搅拌器的500ml玻璃分液烧瓶中装入纯水(85.3g)和莫尔盐(0.011g),一边搅拌一边将温度升高至85℃。然后,从不同喷嘴逐滴添加80%AA(141.8g)、40%HAPS(60.4g)(1.02mmol)、80%IPN10(58.5g)、15%NaPS(35.8g)和35%SBS(10.7g)。相应溶液的添加时间如下:80%AA为180分钟,40%HAPS为150分钟,80%IPN10为150分钟,15%NaPS为190分钟,35%SBS为175分钟。所有溶液同时开始逐滴添加。将内容物的温度保持在85℃,直到完成逐滴添加80%AA。另外,在完成逐滴添加80%AA后30分钟内,该温度保持不变,以使反应溶液老化并完成聚合。完成聚合后,冷却反应溶液,并用48%NaOH(113.0g)中和。因此,制得比较水性共聚物溶液(7)(该比较共聚物被称为比较聚合物(7)),其中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 11/26/63$,固体含量浓度为44%,最终中和度为90摩尔%。对比较聚合物(7)进行相容性测试,其相容性被评定为“良好”。

[0574] 比较例8:比较聚合物8的合成

[0575] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(8)(该比较共聚物被称为比较聚合物(8)):使各单体聚合并如比较例7中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(8)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 32/19/49$,固体含量浓度为43%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为0.59,重均分子量 M_w 为18,000, $(P \times M_w)$ 为10,700,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为107,000。

[0576] 比较例9:比较聚合物9的合成

[0577] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(9)(该比较共聚物被称为比较聚合物(9)):使各单体聚合并如比较例7中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(9)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 21/20/59$,固体含量浓度为44%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为1.0,重均分子量 M_w 为33,000, $(P \times M_w)$ 为31,400,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为314,000。

[0578] 比较例10:比较聚合物10的合成

[0579] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(10)(该比较共聚物被称为比较聚合物(10)):使各单体聚合并如比较例7中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(10)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为 $(a)/(b)/(c) = 34/34/32$,固体含量浓度为44%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为1.0,重均分子量 M_w 为33,000, $(P \times M_w)$ 为33,000,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为330,000。

[0580] 比较例11:比较聚合物11的合成

[0581] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(11)(该比较共聚物被称为比较聚合物(11)):使各单体聚合并如比较例7中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(11)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=19/20/61,固体含量浓度为44%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为1.1,该共聚物的重均分子量 M_w 为24,000, $(P \times M_w)$ 为25,300,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为253,000。

[0582] 比较例12:比较聚合物12的合成

[0583] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(12)(该比较共聚物被称为比较聚合物(12)):使各单体聚合并如比较例7中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(12)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=17/24/59,固体含量浓度为43%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为1.4,该共聚物的重均分子量 M_w 为13,000, $(P \times M_w)$ 为18,400,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为184,000。

[0584] 比较例13:比较聚合物13的合成

[0585] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(13)(该比较共聚物被称为比较聚合物(13)):使各单体聚合并如比较例7中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(13)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=10/40/50,固体含量浓度为44%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为4.0,该共聚物的重均分子量 M_w 为15,000, $(P \times M_w)$ 为60,000,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为600,000。

[0586] 比较例14:比较聚合物14的合成

[0587] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(14)(该比较共聚物被称为比较聚合物(14)):使各单体聚合并如实施例2中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(14)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=32/19/49,固体含量浓度为40%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为0.59,该共聚物的重均分子量 M_w 为11,000, $(P \times M_w)$ 为6,530,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为163,000。

[0588] 比较例15:比较聚合物15的合成

[0589] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(15)(该比较共聚物被称为比较聚合物(15)):使各单体聚合并如实施例2中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(15)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=26/26/48,固体含量浓度为40%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为1.0,该共聚物的重均分子量 M_w 为9,000, $(P \times M_w)$ 为9,000,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为225,000。

[0590] 比较例16:比较聚合物16的合成

[0591] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(16)(该比较共聚物被称为比较聚合物(16)):使各单体聚合并如实施例2中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(16)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=32/32/36,固体含量浓度为40%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为1.0,该共聚物的重均分子量 M_w 为22,000, $(P \times M_w)$ 为22,000,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为550,000。

[0592] 比较例17:比较聚合物17的合成

[0593] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(17)(该比较共聚物被称为比较聚合物(17)):使各单体聚合并如实施例2中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(17)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=18/20/62,固体含量浓度为44%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为1.1,该共聚物的重均分子量 M_w 为23,000, $(P \times M_w)$ 为25,600,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为639,000。

[0594] 比较例18:比较聚合物18的合成

[0595] 通过如下方式制备比较水性共聚物溶液(18)(该比较共聚物被称为比较聚合物(18)):使各单体聚合并如实施例2中那样进行后处理,不同的是改变各单体的比例。比较水性共聚物溶液(18)中衍生自含磺酸根基团的单体(A)的结构单元(a)与衍生自(聚)氧烯单体(B)的结构单元(b)与衍生自含羧基基团的单体(C)的结构单元(c)的质量比为(a)/(b)/(c)=10/20/70,固体含量浓度为40%,最终中和度为90摩尔%。该共聚物的结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P为2.0,该共聚物的重均分子量 M_w 为9,000, $(P \times M_w)$ 为18,000,并且 $(P \times M_w \times n)$ 为450,000。

[0596] B. 本发明聚合物和比较聚合物的抗再沉积测试

[0597] 下表3示出了各单体组分、结构单元(a)、(b)和(c)的比例、结构单元(b)与结构单元(a)的比例、重均分子量(M_w)、结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P乘以重均分子量 M_w 的乘积、结构单元(b)与结构单元(a)的质量比P乘以含磺酸根基团的共聚物的重均分子量 M_w 再乘以式(2)中的n值的乘积、本发明实施例和比较例中所得的聚合物的抗再沉积特性的评定结果、以及与液体洗涤剂的相容性的测试结果。

[0598] 注意,使用用于不含沸石的液体洗涤剂的洗涤剂组合物来进行本发明中抗再沉积特性的评定。

[0599] 沸石是一种水软化剂,可以捕获水中的金属离子(诸如钙离子和镁离子),从而降低水的硬度。因此,与使用含沸石的洗涤剂相比,测试在更高的硬度条件下进行。另外,使用尘垢(根据JIS Z 8901的测试粉末1(第11类粘土))作为典型的亲水性颗粒污垢来进行测试。因此,抗再沉积特性的评定结果表明,本发明的聚合物在高硬度条件下对亲水性颗粒具有优异的抗再沉积特性。

[0600]

表3

	单体组分			每种结构单元的比例（质量%）			结构单元 (b)/结构 单元(a) (P)	重均分子 量(Mw)	(P)×(Mw)	(P)×(Mw)×(n)	抗再沉积 特性(%)	相容性
	含磺酸根基团 的单体(A)	(聚)氧端单体 (B)	含羧基基团的 单体(C)	结构单元 (a)	结构单元 (b)	结构单元 (c)						
实施例1	HAPS	IPN10	AA	10	40	50	4.0	27,000	108,000	1,080,000	65.8	优异
实施例2	HAPS	IPN25	AA	12	34	54	2.8	32,000	90,700	2,270,000	66.8	良好
实施例3	HAPS	IPN50	AA	5	10	85	2.0	47,000	94,000	4,700,000	66.3	一般
实施例4	HAPS	IPN50	AA	10	20	70	2.0	27,000	54,000	2,700,000	66.3	一般
实施例5	HAPS	IPN50	AA	15	42	44	2.8	70,000	196,000	9,800,000	67.3	优异
实施例6	HAPS	IPN50	AA	12	28	60	2.3	23,000	53,700	2,680,000	68.1	一般
实施例7	HAPS	IPN50	AA	11	40	49	3.6	42,000	153,000	7,640,000	67.0	优异
实施例8	HAPS	IPN50	AA	9	40	51	4.4	72,000	320,000	16,000,000	66.9	优异
实施例9	HAPS	IPN50	AA	13	64	23	4.9	44,000	217,000	10,800,000	65.5	优异
实施例10	HAPS	IPN50	AA	5	49	46	9.8	68,000	666,000	33,300,000	67.7	优异
实施例11	AMPS	IPN50	AA	16	41	43	2.6	70,000	179,000	8,970,000	64.9	良好
实施例12	HAPS	IPN50	AA	2	8	90	3.7	42,000	154,000	7,700,000	65.6	—
实施例13	HAPS	IPN50	AA	20	29	51	1.5	23,000	33,400	1,670,000	65.1	—
实施例16	HAPS	IPN50	AA	38	21	41	0.55	50,000	27,600	1,380,000	65.9	—
实施例18	HAPS	IPN50	AA	11	12	77	1.1	57,000	62,200	3,110,000	66.6	—
实施例19	HAPS	IPN50	AA	27	35	38	1.3	15,000	19,400	972,000	64.8	优异
实施例20	HAPS	IPN50	AA	16	34	50	2.1	12,000	25,500	1,280,000	65.4	优异
实施例22	HAPS	IPN50	AA	11	34	55	3.1	28,000	86,500	4,330,000	67.9	良好
实施例23	HAPS	IPN50	AA	11	34	55	3.1	57,000	176,000	8,810,000	67.4	—
实施例24	HAPS	IPN50	AA	12	40	48	3.3	25,000	83,300	4,170,000	66.7	优异
实施例26	HAPS	IPN50	AA	11	50	39	4.5	65,000	295,000	14,800,000	66.3	—
比较例1	HAPS	IPN10	AA	22	26	52	1.2	20,000	23,600	236,000	63.7	差
比较例2	HAPS	IPN5	AA	38	10	52	0.26	67,000	17,600	88,200	62.0	差
比较例3	HAPS	IPN50	AA	22	10	68	0.45	15,000	6,820	341,000	63.9	差
比较例4	HAPS	IPN50	AA	32	40	28	1.3	15,000	18,800	938,000	62.9	优异

[0601] C. 本发明聚合物和比较聚合物的白度保持性能

[0602] 对所选的根据本发明的含磺酸根基团的聚合物(即,本发明聚合物)和所选的不属于本发明范围的聚合物(即,比较聚合物)的白度保持性能进行了评定。具体地,通过使用

上文在测试5中所述的白度保持性分析法,对所选的本发明聚合物和所选的比较聚合物的白度指数(ΔWI)进行了测量,相应的结果在下文表4中示出。

[0603] 白度保持性分析测试结果表明,根据本发明的本发明聚合物比不属于本发明范围内的比较聚合物具有更佳的白度保持性能。

[0604]

表 4

	结构单元的比例 (质量%)			IPN/HAPS (P)	Mw (道尔顿)	P×Mw	P×Mw×n	ΔWI (PW19)	ΔWI (CW98)
	HAPS	IPN	AA						
本发明聚合物 2	12	34 (n=25)	54	2.8	32,000	90,667	2,266,000	2.14	2.17
本发明聚合物 8	9	40 (n=50)	51	4.4	72,000	320,000	16,000,000	2.59	3.54
本发明聚合物 24	12	40 (n=50)	48	3.3	25,000	83,333	4,166,000	0.50	2.28
本发明聚合物 23	11	34 (n=50)	55	3.1	57,000	176,182	8,809,000	0.61	3.37
本发明聚合物 5	15	42 (n=50)	44	2.8	70,000	196,000	9,800,000	1.02	3.34
比较聚合物 6	10	20 (n=5)	70	2.0	12,000	24,000	120,000	-1.92	-4.47
比较聚合物 9	21	20 (n=10)	59	1.0	33,000	31,429	314,000	-0.72	-2.29

[0605] D. 示例性洗涤剂或清洁组合物

[0606] 实施例I. 示例性液体衣物洗涤剂组合物

[0607] 经由本领域普通技术人员已知的传统装置,通过将以下成分混合,来制备以下液体衣物洗涤剂组合物。

[0608] 表5

成分 (重量%)	A	B	C
AES ¹	17.00	2.00	11.00
LAS ²	2.80	15.00	10.00
AE ³	2.30	2.37	3.44
柠檬酸	5.00	1.98	--
硼酸	--	1.00	3.00
氧化胺	1.20	--	0.50
三甲基月桂基氯化铵	--	1.50	--
本发明聚合物 (如本发明实施例1-26中所述)	0.50	1.00	2.00
脂肪酸	1.20	1.20	1.20
蛋白酶(54.5mg/g) ⁴	7.62	7.98	2.08
淀粉酶(29.26mg/g) ⁵	2.54	2.67	0.69
木葡聚糖酶 ⁶	--	--	0.15
硼砂	4.72	4.94	--
甲酸钙	0.15	0.16	0.16
[0609] 乙氧基化聚氮丙啶 ⁷	1.65	1.73	1.74
两亲性聚合物 ⁸	--	1.50	4.36
乙氧基化、季铵化、硫酸化的六亚甲基二胺 ⁹	--	--	1.68
DTPA ¹⁰ (50%活性)	0.28	0.30	0.64
Tiron [®]	0.84	0.89	--
光学增白剂 ¹¹	0.34	0.37	0.36
乙醇	0.97	4.10	2.99
丙二醇	4.90	5.16	8.49
二乙二醇	--	--	4.11
单乙醇胺(MEA)	1.12	1.17	0.23
苛性钠(NaOH)	3.50	3.74	2.10
甲酸钠	0.61	0.64	0.23
异丙基苯磺酸钠	--	--	1.00
抑泡剂	--	--	0.18
染料	0.01	--	0.02
香料	0.85	--	1.00
[0610] 防腐剂 ¹²	0.05	0.50	--
氢化蓖麻油	--	--	0.27
水	适量	适量	适量

[0611] ¹ AES可为量在0%至20%范围内的AE_{1.5}S、AE₂S和/或AE₃S。

[0612] ² LAS可以0%至20%范围内的量提供。

[0613] ³ AE为C12-14的醇乙氧基化物,其平均乙氧基化度为7至9,由Huntsman (Salt Lake City,Utah,USA) 供应。其可以0%至10%范围内的量提供。

[0614] ⁴蛋白酶可由Genencor International (Palo Alto,California,USA) 供应(例如, Purafect **Prime**[®]、 **Excellase**[®]),或由Novozymes (Bagsvaerd,Denmark) 供应(例如, **Liquanase**[®]、 **Coronase**[®])。

[0615] ⁵购自Novozymes (Bagsvaerd,Denmark) (例如, **Natalase**[®], **Mannaway**[®])。

[0616] ⁶购自Novozymes (例如, **Whitezyme**[®])。

[0617] ⁷聚乙烯亚胺(MW=600),每个-NH具有20个乙氧基化物基团。

[0618] ⁸无规接枝共聚物为聚乙酸乙烯酯接枝的聚氧化乙烯共聚物,其具有聚氧乙烯主链和多个聚乙酸乙烯酯侧链。聚氧化乙烯主链的分子量约为6000,并且聚氧化乙烯与聚乙酸乙烯酯的重量比为约40至60,并且每50个氧化乙烯单元具有不超过1个接枝点,以 Sokalan**PG101**[®]购自BASF。

[0619] ⁹具有以下通式结构的化合物:双((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-双((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n),其中n=20至30,并且x=3至8,或其硫酸化或磺酸化变体,以Lutenzit Z **96**[®]购自BASF。

[0620] ¹⁰ DTPA为二乙烯三胺五乙酸,由Dow Chemical (Midland,Michigan,USA) 供应。

[0621] ¹¹合适的荧光增白剂为例如 **Tinopal**[®] AMS、**Tinopal**[®] CBS-X、磺化酞菁锌(Ciba Specialty Chemicals (Basel,Switzerland))。其可以0%至5%范围内的量提供。

[0622] ¹²合适的防腐剂包括甲基异噻唑啉酮(MIT)或苯并异噻唑啉酮(BIT),其可以0%至1%范围内的量提供。

[0623] 实施例II.用于单位剂量(UD)产品的示例性液体洗涤剂组合物

[0624] 制备以下液体洗涤剂组合物,并将其包封在由聚乙烯醇膜形成的多隔室小袋中。

[0625] 表6

[0626]

	A	B
用量(g)	25.36	24.34
用量(ml)	23.70	22.43
洗涤体积(L)	64	64
阴离子与非离子比率	1.73	9.9
成分(重量%)		
直链C ₉ -C ₁₅ 烷基苯磺酸	18.25	22.46
HC24/25 AE2/3S 90/10共混物	8.73	15.29
C ₁₂₋₁₄ 烷基9-乙氧基化物	15.56	3.82
柠檬酸	0.65	1.55
脂肪酸	6.03	6.27

螯合剂	1.16	0.62
清洁聚合物	7.42	5.33
酶	0.11	0.12
增白剂49	0.18	0.19
结构剂	0.10	0.10
溶剂体系*	20.31	17.96
水	10.31	11.66
香料	1.63	1.70
美观剂	1.48	1.13
单乙醇胺或NaOH(或它们的混合物)	6.69	9.75
其他衣物洗涤助剂/微量组分	适量	适量

[0627] *可包括但不限于丙二醇、甘油、乙醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇。

[0628] 除非另外指明,否则所有百分比和比率均按重量计算。除非另外指明,否则所有百分比和比率均基于总组合物计算。

[0629] 应当理解,在本说明书中给出的每一最大数值限度包括每一更低数值限度,如同该更低数值限度在本文中也被明确地表示。在本说明书中给出的每一最小数值限度将包括每一更高数值限度,如同该更高数值限度在本文中也被明确地表示。在本说明书中给出的每一数值范围将包括落在该较大数值范围内的每一更窄的数值范围,如该更窄的数值范围在本文中也被明确地表示。

[0630] 本文所公开的量纲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,否则每个这样的量纲旨在表示所引用的值以及围绕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”。

[0631] 除非明确排除或以其他方式限制,否则本文所引用的每篇文献(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。任何文献的引用不是对其相对于任何本发明所公开的或本文受权利要求书保护的现有技术的认可,或不是对其单独地或以与任何其他参考文献或多个参考文献的组合提出、建议或公开了此类发明的认可。此外,如果此文献中术语的任何含义或定义与以引用方式并入本文的文献中相同术语的任何含义或定义相冲突,将以此文献中赋予该术语的含义或定义为准。

[0632] 虽然已经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,在不脱离本发明实质和范围的情况下可作出多个其他改变和修改。因此,本文旨在所附权利要求中涵盖属于本发明范围内的所有此类改变和修改。