

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11D 3/37 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680003257.6

[43] 公开日 2008 年 1 月 16 日

[11] 公开号 CN 101107349A

[22] 申请日 2006.1.24

[21] 申请号 200680003257.6

[30] 优先权

[32] 2005.1.26 [33] DE [31] 102005003715.1

[86] 国际申请 PCT/EP2006/050409 2006.1.24

[87] 国际公布 WO2006/079626 德 2006.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.26

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·贝克尔 V·布赖格

L·赫瑞拉·塔博阿达

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

基于改性聚胺的聚合物用于洗涤剂添加剂的用途

[57] 摘要

本发明涉及水溶性或水可分散的聚合物作为洗涤剂添加剂的用途。所述聚合物可以通过以下组分的反应获得：(a)多亚烷基多胺、聚酰胺型胺、吡丙啶接枝的聚酰胺型胺或它们的混合物，(b)如果需要的话，至少双官能交联剂，和(c)单烯属不饱和羧酸，单烯属不饱和羧酸的盐、酯、酰胺或腈，氯羧酸和/或缩水甘油基化合物，所述组分(a)具有20000-2000000的平均分子量 M_w ，且在所述组分(a)中的氮上的氢原子与所述组分(b)的摩尔比是1:0.7至1:0.9。

1. 一种通过以下组分的反应获得的水溶性或水可分散的聚合物用作洗衣洗涤剂添加剂的用途:

(a) 多亚烷基多胺、聚酰胺型胺、吡丙啶接枝的聚酰胺型胺或它们的混合物,

(b) 如果需要的话, 至少双官能交联剂, 和

(c) 单烯属不饱和羧酸, 单烯属不饱和羧酸的盐、酯、酰胺或腈, 羧酸和/或缩水甘油基化合物,

所述组分(a)具有 20000-2000000 的平均分子量 Mw, 且在所述组分(a)中的氮上的氢原子与所述组分(b)的摩尔比是 1: 0.7 至 1: 0.9.

2. 根据权利要求 1 的用途, 其中所述组分(a)是聚亚烷基亚胺。

3. 根据权利要求 1 或 2 的用途, 其中所述组分(b)是具有卤代醇、缩水甘油基、氮丙啶或异氰酸酯单元或卤原子作为官能团的双官能交联剂。

4. 根据权利要求 1-3 的用途, 其中所述组分(c)是单烯属不饱和羧酸。

5. 根据权利要求 1-4 的用途, 其中在所述组分(a)中存在的最多 2% 的活性 N-H 键已经与交联剂(b)反应。

6. 根据权利要求 1-5 的用途, 其中所述聚合物用作用于分散在洗涤中产生的颗粒物质的添加剂。

7. 根据权利要求 6 的用途, 其中所述颗粒物质是来自要洗涤的织物材料的污垢、石灰皂或石灰。

8. 根据权利要求 6 或 7 的用途, 其中所述聚合物用作用于分散石灰皂的添加剂。

9. 一种洗衣洗涤剂配料, 其包含根据权利要求 1-5 的所述聚合物作为添加剂。

10. 一种液体洗衣洗涤剂配料, 其包含:

(A) 0.05-20 重量%的至少一种根据权利要求 1-5 的聚合物,

(B) 0.5-50 重量%的至少一种非离子、阴离子、阳离子和/或两亲性

表面活性剂，

(C) 0-25 重量%的至少一种皂，

(D) 0-30 重量%的非皂助洗剂体系，

(E) 0-80 重量%的其它常规组分，例如碳酸钠、酶、香料、配合剂、抗腐蚀剂、漂白剂、漂白活性剂、漂白催化剂、染料转移抑制剂、抗污垢再沉积剂、荧光增白剂、去污聚酯、纤维和着色保护剂、有机硅、染料、杀菌剂、泡沫调节剂、有机溶剂、增溶剂、水溶助长剂、增稠剂和/或链烷醇胺，以及

(F) 0-99.45 重量%的水。

11. 一种固体洗衣洗涤剂配料，其包含：

(A) 0.05-20 重量%的至少一种根据权利要求 1-5 的聚合物，

(B) 0.5-40 重量%的至少一种非离子、阴离子、阳离子和/或两亲性表面活性剂，

(C) 0-25 重量%的至少一种皂，

(D) 0-60 重量%的非皂助洗剂体系，

(E) 0-60 重量%的其它常规组分，例如有机硅、酶、香料、配合剂、抗腐蚀剂、漂白剂、漂白活性剂、漂白催化剂、染料转移抑制剂、抗污垢再沉积剂、荧光增白剂、去污聚酯、纤维和着色保护剂、有机硅、染料、杀菌剂、泡沫调节剂、溶解改进剂和/或崩解剂，

所述组分 (A) 至 (E) 总计 100 重量%。

基于改性聚胺的聚合物用于洗涤剂添加剂的用途

本发明涉及一种通过以下组分的反应获得的聚合物用作洗衣洗涤剂添加剂的用途:

(a) 多亚烷基多胺、聚酰胺型胺、吡丙啶接枝的聚酰胺型胺或它们的混合物,

(b) 如果需要的话, 至少双官能交联剂, 和

(c) 单烯属不饱和羧酸, 单烯属不饱和羧酸的盐、酯、酰胺或腈, 羧酸和/或缩水甘油基化合物,

所述组分(a)具有 20000-2000000 的平均分子量 M_w , 且在所述组分(a)中的氮上的氢原子与所述组分(b)的摩尔比是 1: 0.7 至 1: 0.9。

本发明还涉及包含这些聚合物作为添加剂的洗衣洗涤剂配料。

在织物材料的机洗中使用的洗衣洗涤剂的重要任务是使在洗涤中产生的颗粒物质分散在洗涤液中, 并防止这些物质再次沉积在织物材料上。要分散的物质特别是来自织物材料的污垢, 例如含颜料的或泥质的污垢; 与来自自来水的硬离子形成的石灰; 以及通过包含在洗衣洗涤剂中的皂而与自来水的硬离子形成的石灰皂。

皂是长链脂肪酸的水溶性盐; 特别是饱和和不饱和脂族 C_8-C_{24} 羧酸的碱金属盐, 尤其是钠和钾的盐, 和铵盐。皂的例子是脂族 $C_{10}-C_{18}$ 羧酸的钠盐和钾盐, 特别是从牛油和棕榈油衍生并具有 $C_{16}-C_{18}$ 羧酸结构部分的皂, 和从椰子和棕榈核油衍生并具有 $C_{10}-C_{14}$ 羧酸结构部分的皂。

皂特别是液体洗衣洗涤剂配料的组分, 其中它们用作表面活性剂(即, 作为洗涤活性物质), 用作助洗剂(即, 螯合对水硬度起作用的碱土金属离子), 以及用作泡沫调节剂。高的水硬度引起形成石灰皂, 其沉积在织物材料上和其它地方。

所公开的液体洗衣洗涤剂石灰皂分散剂包括马来酸酐与疏水单体的

共聚物，所述疏水单体例如是二异丁烯、1,8-萜二烯、里哪醇和/或苯乙烯（EP-A-768 370），以及基于被聚亚烷基二醇酯化的丙烯酸的均聚物和它们与丙烯酸氨基磺酸的共聚物（EP-A-147 745, US-A-4 797 223）。

WO-A-97/42292 和 97/42293 公开了包含基于乙氧基化聚乙烯亚胺作为棉污垢释放添加剂的洗衣洗涤剂，其氮原子可以另外被季化和/或氧化。

DE-A-18 12 166 涉及包含聚乙烯亚胺与丙烯酸的反应产物作为组分的洗衣洗涤剂，其具有 500-2000000 的平均分子量，以及氨基的转化程度在 50-100% 范围内。实施例使用了具有不同分子量的产物，但是没有公开各自的转化程度。

JP-A-2004-2589 公开了包含聚乙烯亚胺与丙烯酸的反应产物或与丙烯酸和马来酸的反应产物的洗衣洗涤剂，以防止颗粒污垢的再沉积。在实施例中所用的聚乙烯亚胺的平均分子量 Mw 不超过 7500，不饱和羧酸的量不超过 65mol%，基于在聚乙烯亚胺中的氮原子的总量计。

JP-A-2003-286 344 描述了为了同一目的的聚乙烯亚胺和丙烯酸和马来酸的相似反应产物，但是仍然具有较低的平均分子量 Mw 和仅仅在一个特殊情况下达到 72% 的转化率（基于在聚乙烯亚胺中的氮原子总量计），而在其它情况下具有显著更低的转化率。

本发明为其目的提供用作分散剂的聚合物，所述分散剂用于分散在洗涤中产生的颗粒物质，特别是用于分散石灰皂。

我们发现该目的通过使用由以下组分的反应获得的聚合物作为洗衣洗涤剂添加剂来实现：

(a) 多亚烷基多胺、聚酰胺型胺、吡丙啶接枝的聚酰胺型胺或它们的混合物，

(b) 如果需要的话，至少双官能交联剂，和

(c) 单烯属不饱和羧酸，单烯属不饱和羧酸的盐、酯、酰胺或腈，羧酸和/或缩水甘油基化合物，

所述组分 (a) 具有 20000-2000000 的平均分子量 Mw，且在所述组分 (a) 中的氮上的氢原子与所述组分 (b) 的摩尔比是 1: 0.7 至 1: 0.9。

根据本发明使用的聚合物描述在 WO-A-05/73357 中，其在本发明的优先权日并未公开，并用于硬表面清洁剂中。

所述聚合物是通过组分 (a)、(c) 和如果需要的 (b) 反应获得的。因此，它们可以以交联或未交联的形式存在，但是在任一情况下组分 (a) 都被组分 (c) 改性。

当使用组分 (b) 时，组分 (a) 和 (b) 优选以 100: 1 至 1: 1000 的摩尔比使用，更优选 20: 1 至 1: 20。选择组分 (a) 和 (c) 的摩尔比，使得在组分 (a) 中的氮上的氢原子与所述组分 (c) 的摩尔比是 1: 0.7 至 1: 0.9，优选 1: 0.75 至 1: 0.85。

根据本发明使用的聚合物最优选是初始已交联的聚合物，即最多 2%、优选最多 1.5% 和更优选最多 1% 的在组分 (a) 中所含的活性 N-H 键已经与交联剂 (b) 反应。

组分 (a) 选自多亚烷基多胺、聚酰胺型胺、吡丙啶接枝的聚酰胺型胺或它们的混合物，它们各自具有 20000-2000000、优选 20000-1000000 的平均分子量 Mw (在各种情况下通过光散射测定)。

多亚烷基多胺在这里应当理解为包含 3 或更多个氮原子的化合物，例如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二氨基亚丙基乙二胺、三氨基丙胺和聚乙烯亚胺。

多亚烷基多胺可以是部分酰胺化的状态。这种产品例如通过多亚烷基多胺与羧酸、羧酸酯、羧酸酐或羰基卤反应来制备。酰胺化的多亚烷基多胺优选被酰胺化到 1-30% 的程度，更优选最多 20%，以用于随后的反应。它们仍然需要具有自由 N-H 基团以使它们与化合物 (b) 和 (c) 反应。合适的用于酰胺化多亚烷基多胺的羧酸是通常具有 1-28 个碳原子的饱和和不饱和的脂族或芳族羧酸，例如甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和二十二烷酸。当然，也可以通过多亚烷基多胺与烷基双烯酮反应进行酰胺化。

多亚烷基多胺也可以以部分季化的形式用作组分 (a)。有用的季化剂包括例如烷基卤，例如甲基氯、乙基氯、丁基氯、表氯醇和己基氯，硫

酸二烷基酯，例如硫酸二甲酯和硫酸二乙酯，以及苯甲酰氯。当季化的多亚烷基多胺用作组分(a)时，它们的季化度优选是1-30%，更优选最多20%。

也用作组分(a)的聚酰胺型胺是例如通过C₄-C₁₀二羧酸与多亚烷基多胺反应来获得，在其分子中优选含有3-10个碱性氮原子。有用的二羧酸包括例如琥珀酸、马来酸、己二酸、戊二酸、辛二酸、癸二酸或对苯二甲酸。也可以使用羧酸的混合物，例如己二酸与戊二酸或己二酸的混合物。己二酸优选用于制备聚酰胺型胺。用于与二羧酸缩合的多亚烷基多胺是在上面提到的那些，例如有用的多亚烷基多胺是二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二亚丙基三胺、三亚丙基四胺、双六亚甲基三胺、氨基丙基乙二胺和双氨基丙基乙二胺。多亚烷基多胺也可以以混合物的形式使用以制备聚酰胺型胺。聚酰胺型胺优选在不存在任何溶剂的情况下制备，但是如果合适的话，也可以在惰性溶剂中制备。二羧酸与多亚烷基多胺的缩合反应在提高的温度下进行，例如120-220℃。反应水从反应混合物中蒸馏出去。该缩合反应在合适时可以在具有4-8个碳原子的羧酸的内酯或内酰胺的存在下进行。多亚烷基多胺的用量通常是0.8-1.4mol/每mol二羧酸。如此获得的聚酰胺型胺具有伯和仲NH基团，并能溶于水中。

组分(a)可以相似地是吡丙啶接枝的聚酰胺型胺。吡丙啶接枝的聚酰胺型胺可以通过吡丙啶在上述聚酰胺型胺上在布朗斯台德酸或路易斯酸存在下的作用来制备，例如硫酸、磷酸或三氟化硼醚合物。在所述条件下，吡丙啶接枝到聚酰胺型胺上。例如，1-10个吡丙啶单元可以接枝到在聚酰胺型胺中的每个碱性氮原子上。

多亚烷基多胺优选用作组分(a)。特别优选多亚烷基多胺，特别是聚乙烯亚胺，其平均分子量M_w是20000-2000000，特别是20000-1000000，尤其是20000-750000。

用作组分(b)的至少双官能交联剂具有卤代醇、缩水甘油基、氮丙啶或异氰酸酯单元或卤原子作为官能团。

有用的交联剂包括例如表卤醇，优选表氯醇，以及 α, ω -二(氯代醇)

聚亚烷基二醇醚和 α, ω -二环氧化物（聚亚烷基二醇醚的），由其通过用碱处理来获得。氯醇醚可以例如通过聚亚烷基二醇与表氯醇以 1: 2 至 1: 5 的摩尔比反应来制备。有用的聚亚烷基二醇包括例如聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇，以及 C_2 - C_4 -环氧烷的嵌段共聚物。聚亚烷基二醇的平均分子量 M_w 通常是 100-6000，优选 300-2000。 α, ω -二（氯代醇）聚亚烷基二醇醚例如描述在 US-A-4 144 123 中。最近的文献也指出双缩水甘油醚可以通过用碱处理相应的二氯醇醚来获得。

有用的交联剂还包括 α, ω -二氯聚亚烷基二醇，例如公开在 EP-A-025 515 中。这些 α, ω -二氯聚亚烷基二醇可以如下获得：使二元醇、三元醇或四元醇（优选烷氧基化的二元醇、三元醇或四元醇）与硫酰氯通过消除 HCl 反应并随后通过消除二氧化硫而催化分解氯磺化的化合物来获得，或者与光气通过消除 HCl 形成相应的二氯碳酸酯并随后通过消除二氧化碳进行随后的催化分解。

二元醇、三元醇或四元醇优选是乙氧基化和/或丙氧基化的二醇，其已经与 1-100、尤其 4-40mol 环氧乙烷/每 mol 二醇反应。

有用的交联剂还包括 α, ω -或连位的二氯烷烃，例如 1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,3-二氯丙烷、1,4-二氯丁烷和 1,6-二氯己烷。

有用的交联剂还可以通过使至少三元醇与表氯醇反应获得，使得反应产物包含至少两个氯代醇单元。有用的多元醇包括例如甘油、乙氧基化或丙氧基化的甘油，在分子中具有 2-15 个甘油单元的聚甘油，以及可以在合适时被乙氧基化和/或丙氧基化的聚甘油。这种交联剂例如公开在 DE-A 29 16 356 中。有用的交联剂还包括含有封端异氰酸酯基的那些，例如被 2,2,3,6-四甲基-4-哌啶酮封端的三甲基六亚甲基二异氰酸酯。这些交联剂例如公开在 DE-A40 28 285 中。

有用的交联剂还包括包含氮丙啶单元并基于聚醚或取代烃的那些，例如 1,6-二（N-氮丙啶基）己烷。

可以理解的是，也可以使用两种或多种交联剂的混合物。

优选的组分（b）是表卤醇，特别是表氯醇， α, ω -二（氯醇）聚亚烷

基二醇醚，聚亚烷基二醇醚的 α, ω -二（环氧化物），和聚亚烷基二醇的二缩水甘油醚。

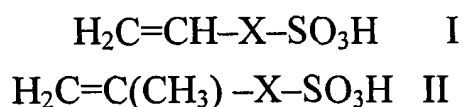
组分（c）选自单烯属不饱和羧酸，它们的盐、酯、酰胺或腈，氯羧酸或缩水甘油基化合物，或它们的混合物。

用作组分（c）的单烯属不饱和羧酸优选在烷基中包含 3-18 个碳原子。特别有用的羧酸例如是丙烯酸、甲基丙烯酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、烯丙基乙酸、乙烯基乙酸、马来酸、富马酸、衣康酸、亚甲基丙二酸、柠康酸、油酸和亚油酸。其中，丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸是优选的。

当使用这些羧酸的盐时，这些羧酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐特别用作组分（c）。钠盐、钾盐和铵盐是优选的。铵盐可以不仅衍生自氨，还可以衍生自胺或胺衍生物，例如乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。镁盐和钙盐特别用作碱金属盐。

用作组分（c）的单烯属不饱和羧酸特别衍生自一元的 C_1 - C_{20} 醇或二元的 C_2 - C_6 醇。特别有用的酯是（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丙酯、（甲基）丙烯酸异丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、（甲基）丙烯酸棕榈基酯、（甲基）丙烯酸月桂基酯、（甲基）丙烯酸硬脂基酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸异丙酯、（甲基）丙烯酸 2-羟乙酯、（甲基）丙烯酸 2-羟丙酯、（甲基）丙烯酸 3-羟丙酯、（甲基）丙烯酸羟丁基酯和（甲基）丙烯酸羟己基酯。

用作组分（c）的单烯属不饱和羧酰胺包括例如（甲基）丙烯酰胺和油酰胺，以及这些羧酸（特别是（甲基）丙烯酸）与酰氨基链烷磺酸的反应产物。特别有用的酰胺具有下式 I 或 II：



其中每个 X 是化学键或以下间隔基团之一：

$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-[\text{CH}_2-\text{n}(\text{CH}_3)_\text{n}]-(\text{CH}_2)_\text{m}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 或
 $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-[\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]-$, 其中 n 是 0-2, m 是 0-3。

特别优选 1-丙烯酰氨基-1-丙磺酸(式 I: $\text{X} = -\text{C}(\text{O})-\text{NH}-[\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]-$)、2-丙烯酰氨基-1-丙磺酸(式 I: $\text{X} = -\text{C}(\text{O})-\text{NH}-[\text{CH}(\text{CH}_3)]-\text{CH}_2-$)、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸(式 I: $\text{X} = -\text{C}(\text{O})-\text{NH}-[\text{C}(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2-$)、2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸(式 II: $\text{X} = -\text{C}(\text{O})-\text{NH}-[\text{C}(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2-$)和乙烯基磺酸(式 I: $\text{X} = \text{化学键}$)。

丙烯腈和甲基丙烯腈特别是最终的使用组分(c)的单烯属不饱和羧酸腈。

使用组分(c)的化合物还包括氯羧酸,其优选包含 2-5 个碳原子和最多 2 个氯原子。特别有用的例子是氯乙酸、2-氯丙酸、2-氯丁酸、二氯乙酸和 2,2'-二氯丙酸。

使用组分(c)的化合物还包括式 III 的缩水甘油基化合物:



其中 X 是 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OM}$ 或 $-\text{OR}$;

M 是 H 、 Na 、 K 或铵;

R 是 C_1 - C_4 -烷基或 C_2 - C_4 -羟基烷基。

优选的式 III 化合物是环氧丙酸、其钠盐、钾盐、铵盐、镁盐和钙盐,环氧丙酰胺和缩水甘油酸酯,例如缩水甘油酸甲酯、缩水甘油酸乙酯、缩水甘油酸正丙酯、缩水甘油酸正丁酯、缩水甘油酸异丁酯、缩水甘油酸 2-乙基己基酯、缩水甘油酸 2-羟基丙酯和缩水甘油酸 4-羟基丁酯。特别优选环氧丙酸、其钠盐、钾盐和铵盐,以及环氧丙酰胺。

特别优选使用组分(c)的是单烯属不饱和羧酸,特别是丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸,其中最优选丙烯酸。

根据本发明使用的水溶性或可水分散的聚合物可以通过常规公知方法制备。有用的制备方法例如描述在 DE-A-42 44 194 中,其中组分(a)先与组分(c)在加入组分(b)之前反应,或组分(c)和组分(b)同时

与组分(a)反应。

但是,优选,通过先将组分(a)用组分(b)交联(步骤i))并然后与组分(c)反应(步骤ii))来制备聚合物。

交联(步骤i))可以按照公知的方式进行。通常,交联剂(b)作为水溶液使用,使得反应在水溶液中进行。反应温度通常在10-200℃的范围内,优选30-100℃。该反应通常在大气压下进行。反应时间取决于所用的组分(a)和(b),范围通常是0.5-20小时,特别是1-10小时。获得的产物可以分离,或优选在步骤ii)中以所得溶液的形式直接反应。

在步骤ii)中,在步骤i)中获得的产物按照迈克尔加成的方式与包含单烯属不饱和双键的(c)组化合物反应,而氯羧酸和式III的缩水甘油基化合物经由氯基团或经由环氧基团与在步骤i)中获得的初始交联产物的伯或仲氨基反应。该反应通常在水溶液中于10-200℃、优选30-100℃和在大气压下进行。反应时间取决于所用的组分,通常是5-100小时,特别是1-50小时。

根据本发明用于洗衣洗涤剂中的聚合物用作在洗涤中产生的颗粒物质的分散剂。

颗粒物质可以是由洗衣洗涤剂与硬自来水的相互作用形成的石灰皂;由自来水的硬离子形成的石灰;或来自要洗涤的织物的污垢颗粒,例如由于茶、咖啡、红酒、水果和果汁、蔬菜和草以及化妆品的着色成分产生的带色污垢;或粘土矿物。

根据本发明使用的聚合物在分散石灰皂方面是特别重要的。

所以,聚合物更优选用于液体洗衣洗涤剂中,但是其对于所有颗粒物质的分散作用使得它们对于固体洗衣洗涤剂也是有利的。

本发明进一步提供液体洗衣洗涤剂配料,其特别包含:

(A) 0.05-20 重量%的至少一种根据本发明的聚合物,

(B) 0.5-50 重量%的至少一种非离子、阴离子、阳离子和/或两亲性表面活性剂,

(C) 0-25 重量%的至少一种皂,

(D) 0-30 重量%的非皂助洗剂体系,

(E) 0-80 重量%的其它常规组分,例如碳酸钠、酶、香料、配合剂、抗腐蚀剂、漂白剂、漂白活性剂、漂白催化剂、染料转移抑制剂、抗污垢再沉积剂、荧光增白剂、去污聚酯、纤维和着色保护剂、有机硅、染料、杀菌剂、泡沫调节剂、有机溶剂、增溶剂、水溶助长剂、增稠剂和/或链烷醇胺,以及

(F) 0-99.45 重量%的水。

本发明的固体洗衣洗涤剂配料优选具有以下组成:

(A) 0.05-20 重量%的至少一种根据本发明的聚合物,

(B) 0.5-40 重量%的至少一种非离子、阴离子、阳离子和/或两亲性表面活性剂,

(C) 0-25 重量%的至少一种皂,

(D) 0-60 重量%的非皂助洗剂体系,

(E) 0-60 重量%的其它常规组分,例如有机硅、酶、香料、配合剂、抗腐蚀剂、漂白剂、漂白活性剂、漂白催化剂、染料转移抑制剂、抗污垢再沉积剂、荧光增白剂、去污聚酯、纤维和着色保护剂、有机硅、染料、杀菌剂、泡沫调节剂、溶解改进剂和/或崩解剂,

所述组分(A)至(E)总计 100 重量%。

本发明的固体洗衣洗涤剂配料可以以粉末、颗粒、挤出物或片料的形式存在。

有用的非离子表面活性剂(B)特别包括:

- 烷氧基化 C_8-C_{22} 醇,例如脂肪醇烷氧基化物、羰基合成醇烷氧基化物和格尔伯特醇乙氧基化物:烷氧基化反应可以用环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷进行。可以存在嵌段共聚物或无规共聚物。它们通常含有 2-50mol、优选 3-20mol 的至少一种环氧烷/每 mol 醇。环氧乙烷是优选的环氧烷。醇优选具有 10-18 个碳原子。

- 烷基酚烷氧基化物,特别是烷基酚乙氧基化物,包含 C_6-C_{14} 烷基链和 5-30mol 的环氧烷/mol。

- 烷基聚苷，包含 C_8 - C_{22} 烷基链、优选 C_{10} - C_{18} 烷基链，和通常 1-20 个、优选 1.1-5 个葡萄糖苷单元。

- N-烷基葡萄糖酰胺，脂肪酸酰胺烷氧基化物，脂肪酸链烷醇酰胺烷氧基化物，以及环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷的嵌段共聚物。

有用的阴离子表面活性剂包括例如：

- 具有 8-22 个、优选 10-18 个碳原子的（脂肪）醇的硫酸酯，特别是 C_9 - C_{11} -醇硫酸酯、 C_{12} - C_{14} -醇硫酸酯、 C_{12} - C_{18} -醇硫酸酯、硫酸月桂基酯、硫酸十六烷基酯、硫酸肉豆蔻基酯、硫酸棕榈基酯、硫酸硬脂基酯和牛油脂肪醇硫酸酯。

- 硫酸盐化的烷氧基化 C_8 - C_{22} -链烷醇（烷基醚硫酸盐）：这种化合物例如通过先将 C_8 - C_{22} -醇、优选 C_{10} - C_{18} -醇（例如脂肪醇）烷氧基化，然后将烷氧基化产物进行硫酸盐化而制备。烷氧基化反应优选使用环氧乙烷进行。

- 直链 C_8 - C_{20} -烷基苯磺酸盐（LAS），优选直链 C_9 - C_{13} -烷基苯磺酸盐和直链 C_9 - C_{13} -烷基甲苯磺酸盐。

- 链烷磺酸盐，特别是 C_8 - C_{24} -和优选 C_{10} - C_{18} -链烷磺酸盐。

- 皂，例如 C_8 - C_{24} -羧酸的钠盐和钾盐。

阴离子表面活性剂优选以盐的形式包含在洗衣洗涤剂中。这里，有用的盐包括例如碱金属盐，例如钠、钾和锂盐，铵盐，例如羟基乙基铵、二（羟基乙基）铵和三（羟基乙基）铵盐。

特别有用的阳离子表面活性剂是：

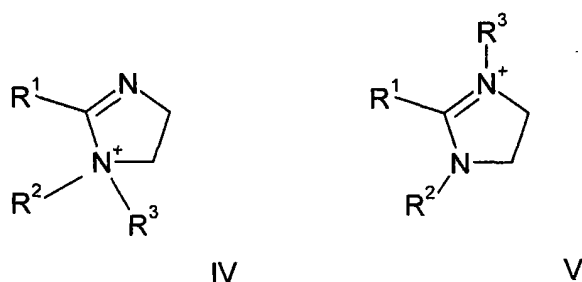
- C_7 - C_{25} -烷基胺；

- N,N-二甲基-N-（羟基- C_7 - C_{25} -烷基）铵盐；

- 烷基化季化的单-和二（ C_7 - C_{25} -烷基）二甲基铵化合物；

- 酯季化物，特别是季酯化的单-、二-和三链烷醇胺，被 C_8 - C_{22} -羧酸酯化；

- 咪唑啉季化物，特别是式 IV 或 V 的 1-烷基咪唑啉鎓盐：



其中:

R^1 是 C_1 - C_{25} -烷基或 C_2 - C_{25} -链烯基;

R^2 是 C_1 - C_4 -烷基或羟基- C_1 - C_4 -烷基;

R^3 是 C_1 - C_4 -烷基、羟基- C_1 - C_4 -烷基或式 $R^1-(CO)-X-(CH_2)_p$ -的基团 (X 是 $-O-$ 或 $-NH-$; p 是 2 或 3);

前提是至少一个 R^1 是 C_7 - C_{22} -烷基。

有用的两亲性表面活性剂包括例如烷基甜菜碱、烷基酰胺甜菜碱、氨基丙酸酯、氨基甘氨酸酯和两性咪唑𬀩化合物。

有用的无机助洗剂特别是:

- 具有离子交换性能的结晶和无定形的硅铝酸盐, 特别是沸石; 各种类型的沸石是有用的, 特别是沸石 A、X、B、P、MAP 和 HS, 以其钠形式或以其中钠部分被其它阳离子例如锂、钾、钙、镁或铵代替的形式。

- 结晶硅酸盐, 特别是二硅酸盐和片状硅酸盐, 例如 δ -和 β - $Na_2Si_2O_5$ 。硅酸盐可以以其碱金属盐、碱土金属盐或铵盐的形式使用, 优选钠、锂和镁硅酸盐。

- 无定形的硅酸盐, 例如偏硅酸钠和无定形二硅酸盐。

- 碳酸盐和碳酸氢盐: 它们可以以其碱金属盐、碱土金属盐或铵盐的形式使用。优选钠、锂和镁的碳酸盐和碳酸氢盐, 特别是碳酸钠和/或碳酸氢钠。

- 多磷酸盐, 例如三磷酸五钠。

有用的有机助洗剂特别是:

- 低分子量羧酸, 例如柠檬酸、疏水改性的柠檬酸, 例如藻酸、苹果酸、酒石酸、葡糖酸、戊二酸、琥珀酸、亚氨基琥珀酸、氧基二琥珀酸、

丙烷三甲酸、丁烷四甲酸、环戊烷四甲酸、烷基-和链烯基琥珀酸，和氨基多羧酸，例如次氨基三乙酸、 β -苯胺二乙酸、乙二胺四乙酸、丝氨酸二乙酸、异丝氨酸二乙酸、N-(2-羟基乙基)亚氨基二乙酸、乙二胺二琥珀酸和甲基-和乙基甘氨酸二乙酸。

- 低聚和聚合的羧酸，例如丙烯酸和天冬氨酸的均聚物，低聚马来酸，马来酸与丙烯酸、甲基丙烯酸或 C_2 - C_{22} -烯烃的共聚物，例如异丁烯或长链 α -烯烃，乙烯基 C_1 - C_8 -烷基醚，乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯， C_1 - C_8 -醇的(甲基)丙烯酸酯与苯乙烯。优选使用丙烯酸的均聚物以及丙烯酸与马来酸的共聚物。低聚和聚合的羧酸以酸形式或作为钠盐使用。

有用的漂白剂包括例如过氧化氢与无机盐的加合物，例如过硼酸钠一水合物，过硼酸钠四水合物和碳酸钠过氧化氢合物，和过羧酸，例如邻苯二甲酰氨基过己酸。

有用的漂白活化剂包括例如 N,N,N',N'-四乙酰基乙二胺 (TAED)，对壬酰氧基苯磺酸钠和 N-甲基吗啉代乙腈硫酸二甲酯。

优选用于洗衣洗涤剂中的酶是蛋白酶、脂酶、淀粉酶、纤维素酶、氧化酶和过氧化酶。

有用的染料转移抑制剂包括例如 1-乙烯基吡咯烷酮、1-乙烯基咪唑或 4-乙烯基吡啶 N-氧化物的均聚物、共聚物和接枝聚合物。已经与氯乙酸反应的 4-乙烯基吡咯烷酮的均聚物和共聚物也用作染料转移抑制剂。

另外，洗衣洗涤剂的组分是公知的。详细的描述参见例如 WO-A-99/06524 和 99/04313; Liquid Detergents, 编辑: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., 第 67 卷, Marcel Decker, New York, 1997, p. 272-304。

实施例

I. 制备根据本发明使用的聚合物

聚合物 1

将 196g 的无水聚乙烯亚胺 (Mw: 25000; Lupasol® WF; BASF) 在氮气氛下放入配备有金属搅拌器和回流冷凝器的四颈烧瓶中,并用 588g

水稀释到 25 重量%。在搅拌下加热到 70℃之后，快速加入 40ml 的 22 重量%交联剂水溶液（聚乙二醇（Mw: 1500）与表氯醇按照摩尔比 1: 2 的反应产物）。在随后于 70℃搅拌 5 小时并进一步加热到 80℃之后，于 80℃在 3 小时内滴加 263.2g 的丙烯酸。然后于 80℃搅拌 1 小时。

在冷却之后，获得固含量为 42 重量%的粘稠的橘黄色聚合物溶液。该聚合物具有 17 的 K 值（在 1 重量%水溶液中于 25℃检测）和 80%的转化程度，基于在聚乙烯亚胺中的 N-H 键计。

聚合物 2

将 350g 的聚乙烯亚胺（56%，Mw: 25000; Lupasol HF）在氮气氛下放入配备有金属搅拌器和回流冷凝器的四颈烧瓶中，并用 456g 水稀释。在搅拌下加热到 70℃之后，快速加入 18ml 的 50 重量%交联剂水溶液（聚乙二醇（Mw: 660）与表氯醇按照摩尔比 1: 2 的反应产物）。在随后于 70℃搅拌 5 小时并进一步加热到 80℃之后，于 80℃在 3 小时内滴加 259.4g 的丙烯酸。然后于 95℃搅拌 1 小时。

在冷却之后，获得固含量为 44.1 重量%的粘稠的橘黄色聚合物溶液。该聚合物具有 23.1 的 K 值（在 1 重量%水溶液中于 25℃检测）和 80%的转化程度，基于在聚乙烯亚胺中的 N-H 键计。

对比聚合物 V1

重复聚合物 1 的制备，不同的是仅仅 50%的 N-H 键与丙烯酸反应。

对比聚合物 V2

重复聚合物 2 的制备，不同的是仅仅 50%的 N-H 键与丙烯酸反应。

II.a 制得的聚合物在洗衣洗涤剂中的应用

为了检测抗表面硬化性能，将 5 重量%的各聚合物（活性）加入三种不同的液体洗衣洗涤剂中。这些洗衣洗涤剂的组成列在表 1 中。

然后在表 2 列出的条件下洗涤棉测试布 (BW283, 来自 Reichenbach, Einbeck 以及 EMPA 211, Swiss Materials Testing Institute, St. Gallen, Switzerland)。

在 15 倍洗涤之后, 通过在 700℃ 灰化测定测试布的灰分含量, 这是在织物材料上的有机沉积物的量度。

获得的结果列在表 3a 和 b 中。为了比较, 也在各种情况下用不包含聚合物的洗衣洗涤剂洗涤棉布。

表 1:

	LD1 [重量%.]	LD2 [重量%]	LD3 [重量%]
直链烷基苯磺酸盐 (50%)	10	5	-
C ₁₃ C ₁₅ 烷基合成醇 × 7 EO	25	25	26
C ₁₂ 脂肪醇硫酸酯 × 2 EO	-	-	6.1
椰子脂肪酸	10	15	14.3
氢氧化钾	4.8	7	5.4
碳酸钠	-	-	1.4
柠檬酸钠 × 2 H ₂ O	-	2	4.1
丙二醇	-	8	-
聚丙二醇 600	2	-	-
乙醇	5	-	2
异丙醇	3	-	-
水	加到 100	加到 100	加到 100

表 2: 洗涤条件

设备	Launder-o-meter, 来自 Atlas, Chicago, USA
洗液	250 ml
洗涤时间	30 min , 60°C
洗涤循环	15
洗涤剂量	6 g/l
水硬度	8 mmol/l Ca:Mg = 4 : 1
液比	12.5 : 1
测试布	BW 283 棉布

表 3a: 结果 (BW 283 测试布)

	灰分含量 [重量%]		
	LD1	LD2	LD3
无聚合物	4.7	3.8	4.3
聚合物 1	3.9	1.6	1.7
聚合物 2	3.5	1.7	-
聚合物 V1	5.0	3.6	-
聚合物 V2	4.8	3.9	-

表 3b: 结果 (EMPA 211 测试布)

	灰分含量 [重量%]		
	LD1	LD2	LD3
无聚合物	3.3	2.0	2.3
聚合物 1	2.0	1.4	1.9

这些结果显示当使用本发明的聚合物 1 和 2 时, 灰分含量和进而无机织物沉积物显著降低。

IIb. 检查抑制沉积的作用

将 15ml 的 0.5 重量%油酸钠水溶液和 15ml 的 1 重量%聚合物 1 或 2 的水溶液的混合物用完全不含离子的水在 100ml 玻璃烧瓶中加入到 60ml。然后将玻璃板（3.5x7.5cm）悬挂在搅拌的溶液中 1 分钟。然后加入 30ml 完全不含离子的水，其中已经加入氯化物形式的 750ppm 钙和 250ppm 镁，将整个混合物再搅拌 5 分钟。

然后从溶液中取出玻璃板，并目测。为了比较，代替聚合物溶液，使用相应量的完全不含离子的水。

用聚合物溶液进行的实验仅仅在玻璃板后留下很薄的细膜，而对比实验的玻璃板带有厚的结晶沉积物。