

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780050747.6

[51] Int. Cl.

*C08F 290/06 (2006.01)*

*C08F 230/08 (2006.01)*

*C11D 3/37 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年12月30日

[11] 公开号 CN 101616943A

[22] 申请日 2007.12.10

[21] 申请号 200780050747.6

[30] 优先权

[32] 2006.12.12 [33] EP [31] 06125943.8

[86] 国际申请 PCT/EP2007/063614 2007.12.10

[87] 国际公布 WO2008/071660 英 2008.6.19

[85] 进入国家阶段日期 2009.7.31

[71] 申请人 联合利华公司

地址 荷兰鹿特丹

[72] 发明人 保罗·休·芬德利

史蒂文·保罗·兰纳德

布罗迪克·詹姆斯·拉施兰·罗伊斯

乔纳森·维克托·马克·韦弗

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 王 旭

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 1 页

[54] 发明名称

涉及支化有机-无机聚合物的改进

[57] 摘要

一种支化的杂化聚合物，所述聚合物可通过加成聚合方法，优选自由基聚合方法得到，包含有机链和无机链，其中：(a)所述聚合物包含至少两个通过不在它们的末端的桥共价连接的有机链，(b)以在有机链上的共价结合的悬垂基团或者在桥内的形式，存在至少一个无机链，以及(c)所述聚合物包含任选但是优选链转移剂的残基以及引发剂，任选但是优选自由基引发剂的残基。本发明还提供用于合成这些聚合物的方法。

1. 一种支化的杂化聚合物, 所述聚合物可通过加成聚合方法, 优选自由基聚合方法得到, 包含有机链和无机链, 其中:

(a) 所述聚合物包含至少两个通过不在它们的末端的桥共价连接的有机链,

(b) 以在有机链上的共价结合的悬垂基团或在桥内的形式, 存在至少一个无机链, 以及

(c) 所述聚合物包含任选但是优选链转移剂的残基以及引发剂, 任选但是优选自由基引发剂的残基。

2. 根据权利要求1的聚合物, 其中所述无机链包含聚[二烷基硅氧烷]低聚物。

3. 根据权利要求2的聚合物, 其中聚[二烷基硅氧烷]低聚物链作为‘墩’存在, 所述‘墩’连接至所连接的有机链中的一个(或多个)。

4. 根据权利要求2的聚合物, 其中所述桥在性质上是有机的。

5. 根据权利要求2的聚合物, 其中聚[二烷基硅氧烷]低聚物链包含所述有机链之间的所述桥的一部分。

6. 一种通过加成聚合方法, 优选自由基聚合方法合成根据前述权利要求中的任一项所述的杂化有机/无机聚合物的方法, 所述方法包括使以下化合物反应:

(a) 有机单官能单体,

(b) 具有各自可与(a)共聚的端基的有机或无机多官能非封端桥接物种, 和

(c) 具有可与(a)共聚的至少一个端基的非封端无机聚合物, 其中(b)和(c)可以相同或者不同。

7. 根据权利要求6的方法, 其中反应混合物包含:

(a) 至少一种单官能单体;

(b) 至少 0.01 摩尔%(基于单官能单体的摩尔数)的多官能单体;

(c) 任选的(在所述多官能单体是有机的情况下)单官能无机低聚物;

(d) 任选但是优选的链转移剂; 和

(e) 引发剂，任选但是优选自由基引发剂。

8. 根据权利要求7的方法，其中所述至少一种单官能单体包含(甲基)丙烯酸或其衍生物。

9. 根据权利要求7的方法，其中所述多官能单体选自在每一个末端被含乙烯基的端基封端的烷基或聚[二烷基硅氧烷]链。

10. 根据权利要求8的方法，其中：

(a) 所述多官能单体是在每一个末端被含乙烯基的端基封端的烷基链，并且

(b) 所述单官能无机低聚物存在并且包含乙烯基封端的聚[二烷基硅氧烷]。

## 涉及支化有机-无机聚合物的改进

本发明涉及支化有机-无机聚合物,其具有有机单体的聚合物以及包含聚合物或无机单体的离散区,具体地,所述无机单体包含聚二烷基硅氧烷。

许多类型的有机聚合物是已知的。这种类别的聚合物的特征在于碳主链,但是可以存在杂原子,特别是在单体之间的连接处。在最熟知的有机聚合物之中有由通式  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)\text{-COOR}^2$  的单官能乙烯类单体形成的聚合物,其中在丙烯酸酯的情况下,  $\text{R}^1$  是氢,并且在甲基丙烯酸酯的情况下,  $\text{R}^1$  是甲基。这些具有悬垂的羧酸或酯基的线型聚合物通常是水溶性的。

支化聚合物是支化的有限尺寸的聚合物分子。支化聚合物与交联聚合物网络的不同之处在于后者趋于基本上无限的尺寸,并且通常不是可溶性的。

当与类似的线型聚合物比较时,支化聚合物通常具有有利的性能。与相应的线型聚合物相比,较高分子量的支化共聚物可以更容易地进入溶液中,并且支化聚合物溶液通常不比相应的线型聚合物溶液更粘。支化聚合物可以表现出强的表面修饰的性能。

已知支化有机聚合物通过涉及单官能和多官能单体的混合物的缩聚的逐步增长机理而制备。形成其中多官能单体在支化点被引入链中的单官能单体(例如甲基丙烯酸酯)聚合物链。

WO 99/46301 公开了一种制备支化聚合物的方法,所述方法包括将单官能乙烯类单体与(单官能单体重量的)0.3 至 100 重量%的多官能乙烯类单体以及(单官能单体重量的)0.0001 至 50 重量%的链转移剂和任选的自由基聚合引发剂混合在一起的步骤。WO 99/46301 的实施例描述了主要疏水聚合物,具体为其中甲基丙烯酸甲酯构成单官能单体的聚合物的制备。这些聚合物可用作表面涂料和墨水的组分或者作为模塑树脂。

聚硅氧烷是一类熟知的无机聚合物。这些具有其中重复单元为  $[-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{-O-}]$  的主链。也许在商业上最重要的硅氧烷聚合物是聚[二甲基硅氧烷](PDMS)。PDMS 在动力学上和平衡上都是已知的最柔性链分子之

一(部分由于相对于有机聚合物的位阻干扰和分子内聚积的降低)。硅氧烷聚合物广泛用于包括头发、皮肤和织物调理产品的大量产品。硅氧烷聚合物通常不是水溶性的。

需要结合有机和无机聚合物的性能,以获得具有由各类结构得到的优点的新型杂化材料。

我们现在确定了如何以可控的方式制备杂化、支化的有机/无机聚合物。这些新的聚合物具有关于聚合物主链性质排他性地为有机的区域以及关于主链性质排他性地为无机的区域。

因此,本发明提供可通过加成(优选自由基)聚合方法得到的支化、非交联的杂化聚合物,所述杂化聚合物包含有机链和无机链,其中:

(a) 所述聚合物包含至少两个通过不在它们的末端的桥共价连接的有机链,

(b) 以在有机链上的共价结合的悬垂基团或在桥内的形式,存在至少一个无机链,以及

(c) 聚合物包含任选但是优选链转移剂的残基以及引发剂,任选但是优选自由基引发剂的残基。

优选地,无机链包含聚[二烷基硅氧烷]低聚物。本发明在此是具体参考包含聚[二烷基硅氧烷]低聚物的支化聚合物描述的,但是不排除其它无机低聚物的使用。

无机链可以作为‘墩(piers)’存在,其连接至所连接的有机链中的一个(或多个)。无机链可以包含有机链之间的桥,或者在性质上可以有机的桥的一部分。

本发明的另一个方面提供通过加成(优选自由基)聚合法合成杂化有机/无机聚合物的方法,所述方法包括使以下化合物反应:

(a) 有机单官能单体,

(b) 具有各自可与(a)共聚的端基的有机或无机多官能非封端桥接物种,和

(c) 具有可与(a)共聚的至少一个端基的非封端无机聚合物,

其中(b)和(c)可以相同或者不同。

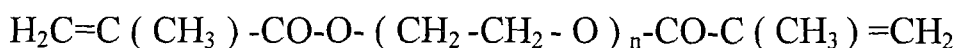
在该方法中,单官能有机单体通过聚合形成有机链的主链。作为一个

说明性实例，单体(a)可以是聚合生成聚丙烯酸酯的丙烯酸。

在将桥接物种(b)引入到链中的情况下，可以在引入桥接物种之后的初始链中，以及在桥接物种的残基的另一侧，继续作为链增长的链支化。这导致了其中存在通过桥接物种(b)的残基连接的至少两个碳主链((a)的聚合物)的分子结构。

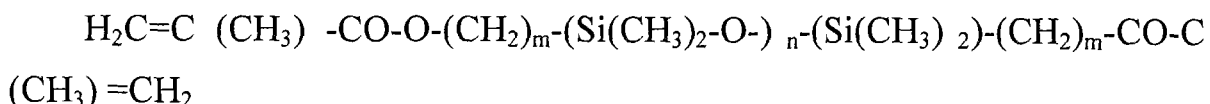
桥接物种(b)的主链性质可以全部是有机的，或者桥接物种(b)可以具有有机端基和无机中间部分。

在前一种情况下，桥接物种的一个说明性实例是甲基丙烯酸和二元醇的二酯：



其中  $n=1$  以上。

在后一种情况下，桥可衍生自在不同末端具有至少两个可与碳链单体(a)共聚的端基的非封端无机低聚物。下面显示了含有桥接基团的硅氧烷的一个说明性实例：



尽管桥接物种的无机区域可以是最终支化聚合物的仅有无机区域，但是无机性质(关于它们的主链)的区域可以通过结合非封端的单官能无机低聚物被引入到生长的碳主链的链中，所述非封端的单官能无机低聚物具有一个可与碳链单体(a)共聚以形成‘墩’基团的端基。其一个说明性实例为下面所示的甲基丙烯酸酯封端的硅氧烷：



其中 T 是取决于合成方法的非聚合端基。

在桥(b)含有无机聚合物(c)的情况下，则(b)和(c)在以下方面是相同的：

(b)是包含至少两个可与(a)共聚的端基的类型(c)的无机聚合物。

在本发明的一个特别优选的实施方案中，有机链的性质是亲水的(如在上由丙烯酸酯实例说明)。这使得聚合物是水溶性的。水溶解性与无机的、优选硅氧烷低聚物的区域的性质的结合提供了特别有用的聚合物性质。

## 定义

下列定义关于化学结构、分子链段和取代基：

如本文中所述的术语“烷基”是指可以含 1 至 12 个碳原子的支化或未支化的饱和烃基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基等。更优选地，烷基含有 1 至 6 个，优选 1 至 4 个碳原子。特别优选甲基、乙基和丙基。“取代的烷基”是指被一个或多个取代基取代的烷基。优选地，烷基和取代的烷基是未支化的。

典型的取代基包括，例如，卤素原子、硝基、氰基、羟基、环烷基、烷基、烯基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、甲酰基、烷氧基羰基、羧基、烷酰基、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷基磺酸根合(alkylsulfonato)、芳基亚磺酰基、芳基磺酰基、芳基磺酸根合、氧磷基、磷酰基、氨基甲酰基、氨基、烷基氨基、芳基、芳烷基和季铵基团，例如甜菜碱基。在这些取代基之中，卤素原子、氰基、羟基、烷基、卤代烷基、烷氧基、卤代烷氧基、氨基、羧基、氨基和季铵基团，例如甜菜碱基是特别优选的。当上述取代基中的任何一个表示或者含有烷基或烯基取代基时，这可以是线型或者支化的，并且可以包含至多 12，优选至多 6，特别是至多 4 个碳原子。环烷基可以含有 3 至 8 个，优选 3 至 6 个碳原子。芳基或者部分可以含有 6 至 10 个碳原子，苯基是特别优选的。卤素原子可以是氟、氯、溴或碘原子，并且含有卤素部分的任何基团例如卤代烷基，可以因而含有这些卤素原子中的任何一个或多个。

术语诸如“(甲基)丙烯酸”包括甲基丙烯酸和丙烯酸。术语“(甲基)丙烯酸残基”是指处于(甲基)丙烯酸的盐、酯和硅氧烷衍生物形式的(甲基)丙烯酸的残基。类似的术语应当类似地解释。

术语诸如“烷/芳基”包括烷基、烷芳基、芳烷基(例如苄基)和芳基以及

部分。

摩尔百分比基于总的单官能单体含量。

单体和聚合物的分子量表示为重均分子量，除非另外规定。

### 共聚物的结构

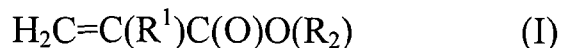
本发明的支化聚合物是支化、非交联的加成聚合物，并且包括统计、梯度和交替支化共聚物。

聚合物的通常结构示出在图 1 中。在该图(仅仅是示意性的)中，有机链以实线表示，并且标记为‘C’。无机低聚物以长方形方框表示(如在‘A’和‘P’)。链之间的连接基团是全部有机的(如在‘B’)，或者含有低聚无机区域(如在‘A’)。如果存在至少一个在图 1 中以‘P’所示类型的‘墩’链，则所有连接基团可以具有‘B’类型。

下面列举一个说明性实例，然后论述可以使用的备选化学物质，进一步详细描述共聚物的组分。

单体：

本发明中的优选一类共聚反应是其中有机单体(a)是乙烯基单体，例如包含下面显示的通式(I)的(甲基)丙烯酸(或(甲基)丙烯酸的混合物)的乙烯基单体的共聚反应：



其中 R1 是氢或者取代基，优选烷/芳基，并且 R2 是氢或者取代基。

然而，单官能单体可以包括可以通过加成聚合机理聚合的任何碳-碳不饱和化合物，例如乙烯基和烯丙基化合物。单官能单体的性质可以是亲水的、疏水的、两亲性的、阴离子的、阳离子的、中性的或两性离子的。因此，单官能单体可以选自但是不限于单体例如丙烯酸、丙烯酸酯、乙烯基芳基化合物、丙烯酸酐、乙烯基酰胺、乙烯基醚、乙烯基胺、乙烯基芳基胺、乙烯基腈、乙烯基酮，和上述化合物的衍生物及其相应的烯丙基变体。



其它适合的单官能单体包括含羟基的单体, 以及可以进行后反应(post-react)以形成羟基的单体、含酸或酸官能单体、两性离子单体和季氨基单体。

还可以使用低聚或者低官能单体, 特别是低聚(甲基)丙烯酸酯, 例如低聚[亚烷基乙二醇]或低聚[二甲基硅氧烷]的单(烷/芳基)(甲基)丙烯酸酯(参见下面的‘桥’基的描述), 或低分子量低聚物的任何其它单乙烯基或者烯丙基加合物。

还可以使用多于一种单体的混合物以得到统计、梯度或者交替共聚物。

优选的乙烯基酸及其衍生物包括(甲基)丙烯酸及其酰基卤例如(甲基)烯丙酰氯。优选的乙烯基酸酯及其衍生物包括(甲基)丙烯酸 C1-20 烷基酯(线型和支化的), 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯和(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸芳基酯例如(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸三(烷氧基)甲硅烷基烷基酯例如(甲基)丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯, 以及活化的(甲基)丙烯酸的酯例如(甲基)丙烯酸 N-羟基琥珀酰氨酯。乙烯基芳基化合物及其衍生物包括苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基吡啶、乙烯基苄基氯和乙烯基苯甲酸。乙烯基酸酐及其衍生物包括马来酸酐。乙烯基酰胺及其衍生物包括(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、氯化(甲基)丙烯酰胺基丙基三甲基铵、氯化[3-((甲基)丙烯酰胺基)丙基]二甲基铵、3-[N-(3-(甲基)丙烯酰胺基丙基)-N,N-二甲基]氨基丙磺酸酯、甲基(甲基)丙烯酰胺基甘醇酸酯甲基醚和 N-异丙基(甲基)丙烯酰胺。乙烯基醚及其衍生物包括甲基乙烯基醚。乙烯基胺及其衍生物包括(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二异丙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸单叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸吗啉代乙酯, 以及可以进行后反应以形成胺基的单体, 例如乙烯基甲酰胺。乙烯基芳基胺及其衍生物包括乙烯基苯胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑和乙烯基咪唑。乙烯基腈及其衍生物包括(甲基)丙烯腈。乙烯基酮及其衍生物包括丙烯醛(acrolein)。

含羟基单体包括乙烯基羟基单体, 例如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯以及糖单(甲基)丙烯酸酯例如葡萄糖

单(甲基)丙烯酸酯。可以进行后反应以形成羟基的单体包括乙酸乙烯酯、乙酰氧基苯乙烯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。含酸或者酸官能单体包括(甲基)丙烯酸、苯乙烯磺酸、乙烯基膦酸、乙烯基苯甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、2-(甲基)丙烯酰胺基 2-乙基丙磺酸、琥珀酸单-2-((甲基)丙烯酰氧基)乙酯和硫酸根合乙基(甲基)丙烯酸铵。两性离子单体包括(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酰基胆碱和甜菜碱,例如氢氧化[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)铵。季氨基单体包括卤化(甲基)丙烯酰氧基乙基三-(烷/芳基)铵,例如氯化(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基铵。

低聚(或者聚合)单体包括低聚(甲基)丙烯酸酯,例如单(烷/芳基)氧基低聚-环氧烷(甲基)丙烯酸酯以及单(烷/芳基)氧基低聚-二甲基-硅氧烷(甲基)丙烯酸酯。这些酯包括单甲氧基低聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基低聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单羟基低聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯以及单羟基低聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯。另外的实例包括经由开环聚合形成的预形成低聚物的乙烯基或烯丙基酯、酰胺或醚,例如低聚(己内酰胺)或低聚(己内酯),或者经由活性聚合技术形成的低聚物,例如低聚(1,4-丁二烯)。聚合单体是相同的,只是低聚物是聚合物。

大分子单体通常通过经由适合的连接单元如酯、酰胺或者醚将可聚合部分例如乙烯基或烯丙基连接至预先形成的单官能聚合物而形成。适合的聚合物的实例包括,单官能的聚(环氧烷)例如单甲氧基[聚(环氧乙烷)或单甲氧基[聚-(环氧丙烷)、硅氧烷例如聚(二甲基硅氧烷)、通过开环聚合形成的聚合物例如聚(己内酯)或聚(己内酰胺),或者经由活性聚合形成的单官能聚合物例如聚(1,4-丁二烯)。

优选的大分子单体包括单甲氧基[聚(乙二醇)]单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基[聚(丙二醇)]单(甲基)丙烯酸酯、聚(二甲基硅氧烷)单(甲基)丙烯酸酯。

在合适的情况下,还可以使用与上面列举的那些对应的烯丙基单体。

更优选的单体包括:

含酰胺单体,例如(甲基)丙烯酰胺、N,N'-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N和/或 N'-二(烷基或芳基)(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、氯化(甲基)丙烯酰胺基丙基三甲基铵、氯化[3-(甲基)丙烯酰胺基]丙基]二甲基铵、3-[N-(3-甲基)丙烯酰胺基-丙基]-N,N'-二甲基]氨基丙磺酸酯、4-(2-丙烯酰胺

基-2-甲基丙基二甲基胺基)丁酸酯、甲基丙烯酰胺基甘醇酸甲酯甲基醚和N-异丙基-(甲基)丙烯酰胺;

(甲基)丙烯酸衍生物,例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰氯(或者任何(甲基)丙烯酰卤)、(烷基/芳基)(甲基)丙烯酸酯、低聚官能化的单体例如单甲氧基聚(乙二醇)单甲基丙烯酸酯或者单甲氧基聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯和糖单(甲基)丙烯酸酯例如葡萄糖单(甲基)丙烯酸酯;

乙烯基胺,例如二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、叔丁基氨基(甲基)丙烯酸酯、吗啉代乙基甲基丙烯酸酯,或者乙烯基芳基胺例如乙烯基苯胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡啶、乙烯基咪唑;

乙烯基芳基单体,例如苯乙烯、乙烯基苄基氯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸和乙烯基苯甲酸;

乙烯基羟基单体,例如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸甘油酯,或者可以后官能化为羟基的单体例如乙酸乙烯酯,或者还可以使用乙酰氧基苯乙烯;

含酸单体,例如(甲基)丙烯酸、苯乙烯磺酸、乙烯基膦酸、马来酸、富马酸、衣康酸、2-丙烯酰胺基 2-乙基丙磺酸和单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯。或者其芳基/烷基酯。或者含酸酐单体例如马来酸酐;两性离子单体例如(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酰基胆碱、季氨基单体例如氯化甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵。

在适用的情况下,还可以在每一种情况下使用相应的烯丙基单体。

疏水性单体包括:乙烯基芳基化合物,例如苯乙烯和乙烯基苄基氯;(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸单叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 C1-20 烷基酯(直链和支链的)、(甲基)丙烯酸芳基酯例如甲基丙烯酸苄酯;低聚(甲基)丙烯酸酯,例如单(烷/芳基)氧基低聚[二甲基硅氧烷(甲基)丙烯酸酯]和(甲基)丙烯酸三(烷氧基)甲硅烷基烷基酯例如(甲基)丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯。

还可以使用官能化单体,即,具有可以被另一个部分后改性或者预先改性的反应性悬垂基团的单体,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯

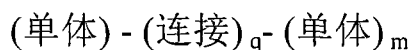
酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、(甲基)丙烯酰氯、马来酸酐、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸、乙烯基苄基氯、(甲基)丙烯酸的活化酯例如 N-羟基琥珀酰氨基(甲基)丙烯酸酯和乙酰氧基苯乙烯。

共聚物可以含有来自多官能单体的未反应可聚合基团。

取决于如何制备有机聚合物，它可以包含由链引发和链终止得到的端基(例如-CH=CH<sub>2</sub>)。这些将在下面更详细地论述。

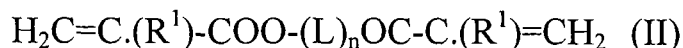
‘桥’

优选的多官能桥接物种(b)包含两个以上通过有机或者无机连接体隔开的可聚合基团。这是与上述非官能单体相反的多官能单体。桥接物种(c)和无机基团(c)密切相关，因为两者均具有以下通式：

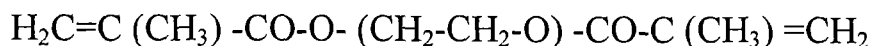


如果  $m=0$ ，则该结构形成‘墩’。如果  $m>0$ ，则该结构形成‘桥’。如果‘桥’中的连接是无机的，则无需存在墩(即桥(b)和墩(c)是相同的)。

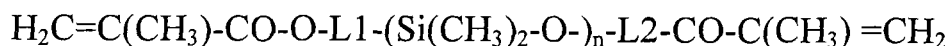
在桥物种(b)是有机的情况下，它优选采取下面所示的普通‘乙烯基-二元醇-乙烯基’形式(II)：



在基团  $\text{R}^1$  独立为氢或者取代基的情况下，优选烷/芳基，并且最优选。在最优选的形式中， $n=1$  并且 L 是  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ，因此桥接物种是(甲基)丙烯酸和乙二醇的二酯。作为一个说明性实例，给出甲基丙烯酸二酯的结构：



在连接体(L)是无机的那些情况下，最优选的是，它包含  $-\text{Si}(\text{烷基})_2-$  并且  $n$  是大的，使得桥的中部包含 PDMS 低聚物。总体上，桥可以被描述为由上面给出和下面重复的实例所示的‘乙烯基-聚[二甲基硅氧烷]-乙烯基’：



其中 L1 和 L2 基团根据合成方法变化，并且可以是例如，甲硅烷基、烷基 (L1 优选为丙基) 或者两种的混合物和组合 (L2 优选为  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_n-$ )。

多官能单体或者支化体 (brancher) 可以包括含有至少两个可以经由加成聚合而聚合的乙烯基的分子。该分子可以是亲水性的、疏水性的、两亲性的、中性的、阳离子的、两性离子的或者低聚的。这样的分子在本领域中通常被称为交联剂，并且可以通过使任何二或多官能分子与适合反应性单体反应而制备。实例包括二或多乙烯基酯、二或多乙烯基酰胺、二或多乙烯基芳基化合物以及二或多乙烯基烷/芳基醚。典型地，在低聚或多官能支化剂的情况下，利用连接反应将可聚合部分连接至二或多官能低聚物或者二或者多官能基团。支化体本身可以具有超过 1 个支化点，例如 ‘T’ 形二乙烯基低聚物。在一些情况下，可以使用超过 1 个多官能单体。

大分子交联剂或者大分子支化体 (分子量为至少 1000 道尔顿的多官能化单体) 通常通过经由适合的连接单元例如酯、酰胺或者醚将可聚合部分例如乙烯基或者芳基连接至预先形成的多官能聚合物而形成。适合的聚合物的实例包括双官能聚(氧化烯)例如聚(乙二醇)或者聚(丙二醇)、硅氧烷例如聚(二甲基硅氧烷)、通过开环聚合形成的聚合物例如聚(己内酯)或者聚(己内酰胺)，或者经由活性聚合形成的多官能聚合物例如聚(1,4-丁二烯)。

优选的大分子支化体包括聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰氧基丙基-封端的聚(二甲基硅氧烷)、聚(己内酯)二(甲基)丙烯酸酯和聚(己内酰胺)二(甲基)丙烯酰胺。

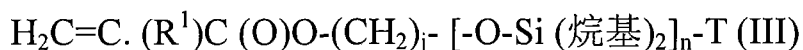
在适合的情况下，还可以使用与上面列举的那些对应的烯丙基单体。

优选的多官能化单体包括但不限于，二乙烯基芳基单体，例如二乙烯基苯；(甲基)丙烯酸酯二酯，例如甘油二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和 1, 3-亚丁基二(甲基)丙烯酸酯；低聚氧化烯二(甲基)丙烯酸酯，例如四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、低聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯和低聚(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯；二乙烯基丙烯酰胺，例如亚甲基双丙烯酰胺；含硅氧烷的二乙烯基酯或者酰胺，例如(甲基)丙烯酰氧基丙基-封端的低聚(二甲基硅氧烷)；二乙烯基醚，例如低聚(乙二醇)二乙烯基醚；以及四-或者三-(甲基)丙烯酸酯，例如季戊四醇四(甲基)丙烯

酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或者葡萄糖二-至五(甲基)丙烯酸酯。另外的实例包括经由开环聚合形成的预先形成的低聚物的乙烯基或者烯丙基酯、酰胺或者醚，例如低聚(己内酰胺)或者低聚(己内酯)，或者经由活性聚合技术形成的低聚物例如低聚(1,4-丁二烯)。

‘墩’

非封端无机聚合物(c)优选为包含末端乙烯基‘头’基以及作为‘尾’的聚[二烷基硅氧烷]低聚物的单官能物种。这采取下面所示的通式(III)：

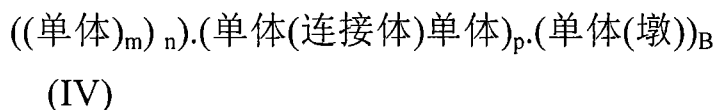


其中  $\text{R}^1$  是氢或者取代基，优选烷/芳基，并且最优选甲基，并且 T 是不聚合的端基(典型为  $-\text{OH}$  或者  $-(\text{CH}_2)_j-\text{CH}_3$ )。  $-(\text{CH}_2)_j-$  是通过合成方法确定的连接基团。

如上所述，‘墩’基团可以被理解为仅具有一个单官能端基的‘桥’基。因此上面对‘桥’的可能组分所写的那些对‘墩’也适用。

聚合物

在最通常的术语中，聚合物采取以下形式：

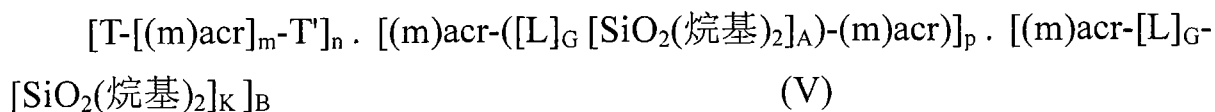


在 m 大的情况下， $n > 1$ ，在这种情况下，‘墩’包括无机低聚物，并且除非  $B > 0$ ，否则‘连接体’中的至少一些还包括无机低聚物。

共聚物优选含有至少 0.01 摩尔% (基于单官能单体的摩尔数) 的多官能单体。换言之， $p >$  式(IV)中的  $m \times n$  的 0.01%。更优选地，该百分比为 0.5-50%，还更优选为 1-40%，特别是 1-30%，尤其是 1-15%。

在图 1 中所示的实例中，m 是(在每一种情况下)大的，n 是 3(参见结构‘C’)，p 是 2(参见结构‘A’和‘B’)并且 B 是 5(参见结构‘P’)。

本发明的特别优选的支化共聚物具有下面所示的通式(V):



其中:

- (m)acr 是单官能单体残基或者残基的混合物, 优选乙烯基残基, 并且更优选一个或多个(甲基)丙烯酸酯残基或其衍生物,
- m 是(独立地)在每一个聚[单官能单体]链中的残基的数量, 并且可以随着链而变化,
- T 和 T'各自独立为可以由封端/引发反应得到的端基,
- n 是存在于支化的聚合物中的聚[(m)acr]链的数量,  $n \geq 2$ ,  $m \gg n$ ,
- $[SiO_2(\text{烷基})_2]$ 是硅氧烷重复单元(存在于‘桥’或者‘墩’中)。(‘烷基’典型为  $-CH_3$ , 使得  $[SiO_2(\text{烷基})_2]_k$  是 PDMS 低聚物,
- ‘L’是连接基团或其混合物( $-CH_2-$ 或者, 更优选  $-O-CH_2-CH_2-$ ),
- G 可以(独立地)为零, 条件是不存在连接,
- $[(m)acr-([L]_G-[SiO_2(\text{烷基})_2]_A)-(m)acr]$ 是多官能(在此情况下双官能)‘桥’,
- p 是存在的桥的数量, 优选  $p \geq (n-1)$ (典型地  $p = (n-1)$ ),
- A 是(独立地)存在于桥或者每一个桥中的硅氧烷重复单元的数量, 并且可以是 0,
- $[(m)acr-[\text{连接}]_G-[SiO_2(\text{烷基})_2]_k]$ 是单官能‘墩’, k 是(独立地)墩中的硅氧烷重复单元的数量,
- B 是存在的‘墩’的数量,  $A+B > 0$ , 在存在含硅氧烷的墩或者含硅氧烷的桥时,  $A+K \gg 0$

### 共聚物的合成

共聚物通过加成聚合方法制备, 所述加成聚合方法是常规的自由基聚合方法。为了通过常规的自由基聚合方法制备支化的聚合物, 将单官能单体与多官能单体(桥/支化剂)在链转移剂和自由基引发剂的存在下聚合。优选使用单独的链转移剂和引发剂。然而, 一些分子可以实现两种功能。

在式(V)中, 上面的 T 和 T'各自独立地表示由封端反应或者引发反应得到的端基。

在常规的自由基聚合中, 发生一些内在和不可避免的封端反应。在自由基之间的通常封端反应典型为根据单体结构变化并且导致两个自由基消灭的双分子组合和歧化反应。歧化反应被认为是最普通的, 特别是对于(甲基)丙烯酸酯的聚合, 并且涉及两个不活泼的初级链, 一个具有氢末端(T 或者 T' = H)并且另一个具有碳-碳双键(T 或者 T' = H、R 或者 CH<sub>3</sub>)。当封端反应是链转移反应时, T 或者 T'典型为可以容易地转移的原子, 通常为氢。因此, 例如, 当链转移剂是硫醇时, T 和/或 T'可以是氢原子。

自由基引发剂可以是已知引发自由基聚合的任何分子, 例如含偶氮基分子、过硫酸盐、氧化还原引发剂、过氧化物、苄基酮。这些引发剂可以经由热、光解或者化学手段活化。这些的实例包括但不限于 2,2'-偶氮双异丁腈(AIBN)、偶氮双(4-氰基戊酸)、过氧化苯甲酰、枯基过氧化物、1-羟基环己基苯基酮、过氧化氢/抗坏血酸。还可以使用所谓'引发-转移-终止剂', 例如苄基-N,N-二乙基二硫代氨基甲酸酯。在一些情况下, 可以使用超过一种引发剂。

优选地, 在自由基聚合中的引发剂的残基包括基于单体的总重量为 0 至 5 重量%, 优选 0.01 至 5 重量%, 尤其是 0.01 至 3 重量%的共聚物。

链转移剂是已知在自由基聚合过程中通过链转移机理降低分子量的分子。

这些试剂可以是任何含硫醇分子, 并且可以是单官能或者多官能的。该试剂可以是亲水性的、疏水性的、两亲性的、阴离子的、阳离子的、中性的或者两性离子的。该分子还可以是含有硫醇部分的低聚物。(该试剂还可以是受阻醇或者类似的自由基稳定剂)。还可以使用催化链转移剂例如基于过渡金属配合物的那些, 例如双(硼化二氟二甲基-乙二腈)钴(CoBF)。适合的硫醇包括但不限于 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基硫醇, 例如十二烷硫醇、巯基乙酸、硫代甘油、半胱氨酸和半胱胺。还可以使用含硫醇的低聚物, 例如低聚(半胱氨酸)或者已经后官能化以得到一个或多个硫醇基团的低聚物, 例如(二)硫代乙醇酸低聚乙二醇酯。还可以使用黄原酸酯、二硫代酯以及二硫代碳酸酯, 例如苄基二硫代乙酸枯酯。备选的链转移剂可以是已知用于在自由基



聚合中限制分子量的任何物种，包括烷基卤和过渡金属盐或者配合物。可以组合使用超过一种链转移剂。

链转移剂的残基(在式(V)中的 T 或者 T')包括 0 至 50 摩尔%，优选 0 至 40 摩尔%，尤其是 0.05 至 30 摩尔%的共聚物(基于单官能单体的摩尔数)。

在活性聚合的情况下，无需链转移剂。

聚合可以经由溶液、本体、悬浮、分散和乳液方法进行。本发明的特别优点在于，从单官能单体、多官能‘桥’物种和(需要时)单官能‘墩’物种开始，可以作为‘一锅(one pot)’反应进行共聚物的合成。

典型的反应混合物包含以下：

- (a) 至少一种如前面所限定的单官能单体；
- (b) 至少 0.01 摩尔%(基于单官能单体的摩尔数)的如前面所限定的多官能单体；
- (c) 任选的(在多官能单体是有机的情况下)单官能有机低聚物；
- (d) 任选但是优选的如前面所限定的链转移剂；和
- (e) 引发剂，任选但是优选如前面所限定的自由基引发剂；

可以通过在有机链聚合已经进行一些时间之后加入形成‘墩’和‘桥’的物种，获得对这种反应的产物的一些要素的控制。

包含共聚物的组合物：

可以将根据本发明的第一方面的共聚物掺混到仅含有载体或者稀释剂(其可以包括固体和/或液体)或者还包含活性成分的组合物中。

在所述组合物中包含的该化合物的水平按重量计典型为 0.01%至 50%，特别是 0.01%至 25%，优选 0.05%至 15%，更优选 0.1%至 10%，尤其是 0.1%至 5%，并且最优选 0.2 %至 1.5%。

当与线型类似聚合物相比时，本发明的共聚物可以表现出诸如粘度降低、沉积增加、特定/分子分散增加、润滑增加和特定分子量的溶解度增加的性质。聚合物的构造还可以对多元酸或碱的 pKa 具有影响。因此，本发明的共聚物可以用于多种用途。然而，本发明的共聚物特别适用于洗衣组合物，尤其是作为抗染料转移剂。

在组合物中的活性成分优选为表面活性剂或者织物调理剂。可以包含超过一种活性成分。对于一些用途，可以使用活性成分的混合物。

本发明的组合物可以处于任何物理形式，例如固体如粉末或者粒子、片、固体棒、糊、凝胶或者液体，尤其是水性基液体。特别是，所述组合物可以用于洗衣组合物、特别是液体、粉末或者片状洗衣组合物。

本发明的组合物优选为洗衣组合物，特别是主洗(织物清洗)组合物或者漂洗添加软化组合物。主洗组合物可以包含织物软化剂，并且在适合时，漂洗添加织物软化组合物可以包括表面活性化合物，特别是非离子表面活性化合物。

本发明的洗涤剂组合物可以含有：表面活性化合物(表面活性剂)，其可以选自皂和无皂阴离子、阳离子、非离子、两性和两性离子的表面活性化合物以及它们的混合物。许多适合的表面活性化合物是可用的，并且充分描述于以下文献中：例如，Schwartz、Perry 和 Berch 的“表面活性剂和洗涤剂(Surface-Active Agents and Detergents)”，第 I 和 II 卷。

可以使用的优选洗涤剂活性化合物是皂和合成无皂阴离子和非离子化合物。存在的表面活性剂的总量适宜在 5 至 60 重量%，优选 5 至 40 重量%的范围内。

本发明的组合物可以含有阴离子表面活性剂。实例包括烷基苯磺酸盐，例如线型烷基苯磺酸盐，特别是烷基链长为  $C_8$ - $C_{15}$  的线型烷基苯磺酸盐。优选线型烷基苯磺酸盐的水平为 0 重量%至 30 重量%，更优选 1 重量%至 25 重量%，最优选 2 重量%至 15 重量%。

本发明的组合物可以以增加上面列举的百分比的量含有其它阴离子表面活性剂。适合的阴离子表面活性剂对于本领域技术人员是熟知的。实例包括伯和仲烷基硫酸盐，特别是  $C_8$ - $C_{20}$  伯烷基硫酸盐；烷基醚硫酸盐；烯烃磺酸盐；烷基二甲苯磺酸盐；磺基琥珀酸二烷基酯；以及脂肪酸酯磺酸盐。通常优选钠盐。

本发明的组合物还可以含有非离子表面活性剂。可以使用的非离子表面活性剂包括伯和仲醇乙氧基化物，特别是被每摩尔醇平均为 1 至 20 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的  $C_8$ - $C_{20}$  脂族醇，更特别是被每摩尔醇平均为 1 至 10 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的  $C_{10}$ - $C_{15}$  伯和仲脂族醇。非乙氧基化的非离

子表面活性剂包括烷基聚糖苷、甘油单醚以及多羟基酰胺(葡糖酰胺)。

优选非离子表面活性剂的水平为 0 重量%至 30 重量%，优选 1 重量%至 25 重量%，最优选 2 重量%至 15 重量%。

还可以包含可以在织物用主洗组合物中使用的某些单-烷基阳离子表面活性剂。可以使用的阳离子表面活性剂包括通式  $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$  的季铵盐，其中 R 基团是长或短的烃链，典型为烷基、羟基烷基或乙氧基化的烷基，并且 X 是抗衡离子(例如，其中  $R^1$  为  $C_8-C_{22}$  烷基，优选  $C_8-C_{10}$  或者  $C_{12}-C_{14}$  烷基， $R^2$  为甲基，并且可以相同或者不同的  $R^3$  和  $R^4$  为甲基或者羟乙基的化合物)；以及阳离子酯(例如，胆碱酯)。

可以使用的两性性和两性离子的表面活性剂包括烷基氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱。根据本发明，洗涤剂表面活性剂(a)最优选包括阴离子磺酸盐或者任选与一种或多种助表面活性剂混合的磺酸盐表面活性剂，所述助表面活性剂选自乙氧基化的非离子表面活性剂、非乙氧基化的非离子表面活性剂、乙氧基化的硫酸盐阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、氧化胺、烷醇酰胺以及它们的组合。

表面活性化合物(表面活性剂)的选择和存在的量将取决于洗涤剂组合物的预期应用。在织物清洗组合物中，如熟练的配方设计师所熟知，可以选择用于洗手产品和预期用于不同类型的洗衣机的不同表面活性剂体系。

现在的表面活性剂的总量还取决于预期的最终应用并且可以高达 60 重量%，例如，在用于手洗织物的组合物中。在用于机洗织物组合物中，5 至 40 重量%的量通常是适合的。典型地，组合物将包含至少 2 重量%的表面活性剂，例如 2-60%，优选 15-40%，最优选 25-35%。

适用于大多数自动化织物洗衣机的洗涤剂组合物通常含有阴离子无皂表面活性剂，或者非离子表面活性剂，或者任意适合比率的两者的组合，任选与皂一起。

任何常规的织物调理剂可以用于本发明的组合物。调理剂可以是阳离子或者非离子的。如果织物调理化合物用于主洗洗涤剂组合物，则该化合物典型地是非离子的。对于在漂洗阶段的应用，典型地，它们将是阳离子的。它们可以以例如组合物 0.5 重量%至 35 重量%，优选 1 重量%至 30 重量%，最优选 3 重量%至 25 重量%的量使用。

优选地，一种或多种织物调理剂具有两个各自具有大于或者等于  $C_{16}$  的平均链长的长链烷基或者烯基链。最优选地，至少 50% 的长链烷基或者烯基具有  $C_{18}$  以上的链长。优选织物调理剂的长链烷基或者烯基主要是线型的。

织物调理剂优选为提供优异的软化的化合物，并且其特征在于链熔融  $L\beta$  至  $L\alpha$  转变温度大于  $250^\circ\text{C}$ ，优选大于  $350^\circ\text{C}$ ，最优选大于  $450^\circ\text{C}$ 。这种  $L\beta$  至  $L\alpha$  转变可以通过在“脂质双层手册(*Handbook of Lipid Bilayers*)”，D Marsh, CRC Press, Boca Raton, 佛罗里达, 1990 (第 137 和 337 页)中定义的 DSC 测量。

在本发明上下文中的基本上不溶的织物调理化合物被定义为在  $20^\circ\text{C}$  的软化水中的溶解度低于  $1 \times 10^{-3}$  重量%的织物调理化合物。优选地，织物软化化合物具有低于  $1 \times 10^4$  重量%，最优选低于  $1 \times 10^8$  至  $1 \times 10^6$  的溶解度。优选的阳离子织物软化剂包括：包含平均链长大于或者等于  $C_{20}$  的单个烷基或烯基长链的基本上水不溶性的季铵材料，或者更优选地，包含极性头基和两个平均链长大于或等于  $C_{14}$  的烷基或烯基链的化合物。

优选地，阳离子织物软化剂是季铵材料或含有至少一个酯基的季铵材料。在本文中含有至少一个酯基的季铵材料被称为酯连接的季铵化合物。

如季铵阳离子织物软化剂的上下文中所用，术语‘酯基’包括作为分子中连接基团的酯基。

酯连接的季铵化合物优选含有两个以上的酯基。在单酯和二酯季铵化合物中，如果一个或多个酯基是氮原子和烷基之间的连接基团，则它是优选的。一个或多个酯基优选经由另一个烃基连接至氮原子。

还优选含有至少一个酯基，优选两个酯基的季铵材料，其中至少一个较高分子量基团含有至少一个酯基，并且两个或三个较低分子量基团连接至共用的氮原子以产生阳离子，并且其中电平衡阴离子为卤化物、乙酸根或低级烷基硫酸根(alkosulphate)离子，例如氯化物或者甲基硫酸根。在氮上的较高分子量的取代基优选为含有 12 至 28，优选 12 至 22，例如 12 至 20 个碳原子的高级烷基，例如椰油烷基、牛油烷基、氢化牛油烷基或取代的高级烷基，并且较低分子量的取代基优选为 1 至 4 个碳原子的低级烷基，例如甲基或乙基、或取代的低级烷基。所述较低分子量的取代基中的一个

或多个可以包括芳基部分或者可以被芳基例如苄基、苯基或者其它适合的取代基取代。

优选地，季铵材料是具有两个经由至少一个酯键或者优选两个酯键连接至季铵头基的  $C_{12}$ - $C_{22}$  烷基或烯基的化合物，或者包含平均链长等于或大于  $C_{20}$  的单个长链的化合物。

更优选地，季铵材料包括具有两个平均链长等于或大于  $C_{14}$  的长链烷基或者烯基链的化合物。还更优选每一个链具有等于或大于  $C_{16}$  的平均链长。最优选地，每一个长链烷基或烯基的至少 50% 具有  $C_{18}$  的链长。如果长链烷基或者烯基主要是线型的，则它是优选的。

任选酯连接的季铵材料可以含有如本领域中已知的任选添加组分，特别是低分子量溶剂，例如，异丙醇和/或乙醇，以及助活性成分，如非离子软化剂，例如脂肪酸或者脱水山梨醇酯。

在用作主洗织物清洗组合物时，本发明的组合物还经通常含有一种或多种去垢增效剂。组合物中的去垢增效剂的总量典型地在 0 至 80 重量%，优选 0 至 60 重量%的范围内。

可以存在的无机增效剂包括：如 GB1437950(Unilever)中公开，在需要时与用于碳酸钙的结晶种组合的碳酸钠；结晶和无定形硅铝酸盐，例如，如 GB1473201 (Henkel)中公开的沸石，如 GB1473202(Henkel)中公开的无定形硅铝酸盐，以及如 GB1470250 (Procter & Gamble)中公开的混合的结晶/无定形硅铝酸盐；以及如 EP164514B(Hoechst)中公开的层状硅酸盐。无机磷酸盐增效剂，例如，正磷酸钠、焦磷酸钠和三聚磷酸钠，也适用于本发明。

本发明的组合物优选含有碱金属、优选硅铝酸钠增效剂。通常可以以 5 至 60 重量%(在无水基础上)，优选 10 至 50 重量%，尤其是 25 至 50 重量%的量掺混硅铝酸钠。

碱金属硅铝酸盐可以是结晶或者无定形的或者它们的混合物，其具有以下通式： $0.8-1.5 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 0.8-6 SiO_2$ 。

这些材料含有一些结合水，并且被要求具有至少 50 mg CaO/g 的钙离子交换容量。优选的硅铝酸钠含有 1.5-3.5 个  $SiO_2$  单元(在上式中)。如在文献中详细描述，无定形和结晶的材料都可以通过硅酸钠和铝酸钠之间的反

应而容易地制备。在例如 GB1429143 (Procter & Gamble)中描述了适合的结晶硅铝酸钠离子交换去垢增效剂。优选的这种类型的硅铝酸钠是熟知的可商购的沸石 A 和 X, 以及它们的混合物。

沸石可以是目前广泛用于洗衣洗涤剂粉的可商购沸石 4A。在本发明的备选实施方案中, 掺混到本发明的组合物中的沸石增效剂是在 EP384070A (Unilever)中所述并且要求保护的最大铝沸石 P(沸石 MAP)。沸石 MAP 被定义为硅/铝的比率不超过 1.33, 优选在 0.90 至 1.33 的范围内, 更优选在 0.90 至 1.20 的范围内的沸石 P 型的碱金属硅铝酸盐。

在沸石 MAP 的情况下, 硅与铝的比率不超过 1.07, 更优选约 1.00 的沸石 MAP 是特别优选的。按每 g 无水材料计, 沸石 MAP 的钙结合容量通常为至少 150 mg CaO。

沸石可以通过其它无机增效剂, 例如, 无定形硅铝酸盐或者层状硅酸盐例如 SKS-6 ex Clariant 补充。

沸石可以通过有机增效剂补充。可以存在的有机增效剂包括: 聚羧酸盐聚合物例如聚丙烯酸盐、丙烯酸类/马来酸类共聚物, 以及丙烯酸类次膦酸盐; 单体多羧酸盐例如柠檬酸盐、葡萄糖酸盐、氧化二琥珀酸盐、甘油单-、二和三琥珀酸盐、羧基甲基氧基琥珀酸盐、羧基甲基氧基丙二酸盐、吡啶二羧酸盐、羟乙基亚氨基二乙酸盐、烷基-和烯基丙二酸盐以及琥珀酸盐; 以及磺化的脂肪酸盐。该名单不意在是穷举性的。

特别优选的有机增效剂是以 1 至 30 重量%, 优选 5 至 30 重量%, 更优选 10 至 25 重量%的量适当地使用的柠檬酸盐; 以及以 0.5 至 15 重量%, 优选 1 至 10 重量%的量适当地使用的丙烯酸类聚合物, 更特别是丙烯酸类/马来酸类共聚物。

既是无机又是有机的增效剂优选以碱金属盐, 尤其是钠盐的形式存在。

增效剂以 10 至 80 重量%, 更优选 20 至 60 重量%的总量适当地存在。增效剂可以是无机或者有机的。

根据本发明的复配组合物可以最优选包含 10 至 80 重量%的选自沸石、磷酸盐和柠檬酸盐的去垢增效剂(b)。

洗衣洗涤剂组合物通常包含本领域熟知的其它洗涤剂成分。这些可以

适当地选自漂白成分、酶、碳酸钠、硅酸钠、硫酸钠、泡沫控制剂、泡沫促进剂、芳香剂、织物调理剂、去污聚合物、染料转移抑制剂、光漂白剂、荧光增白剂和着色片(coloured speckles)。

根据本发明的组合物可以适当地含有漂白体系。织物清洗组合物可以适宜地含有能够在水溶液中产生过氧化氢的过氧漂白化合物，例如，无机过酸盐或有机过氧酸。

适合的过氧漂白化合物包括有机过氧化物例如过氧化脲，以及无机过酸盐例如碱金属过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硅酸盐和过硫酸盐。优选的无机过酸盐是过硼酸钠一水合物和四水合物以及过碳酸钠。

特别优选具有抵抗由水分所致的不稳定的保护性包覆层的过碳酸钠。在 GB2123044B (Kao)中公开了具有包含偏硼酸钠和硅酸钠的保护性包覆层的过碳酸钠。

过氧漂白化合物适当地以 0.1 至 35 重量%，优选 0.5 至 25 重量%的量存在。过氧漂白化合物可以与漂白活化剂(漂白前体)结合使用，以提高在低洗涤温度的漂白作用。漂白前体适当地以 0.1 至 8 重量%，优选 0.5 至 5 重量%的量存在。

优选的漂白前体是过氧羧酸前体，特别是过乙酸前体和过壬酸前体。适用于本发明的特别优选的漂白前体是 N,N,N',N'-四乙酰基乙二胺(TAED)以及壬酰氧基苯磺酸钠(SNOBS)。在 US4751015 和 US4818426 (Lever Brothers Company)以及 EP402971A (Unilever)中公开的新型季铵以及磷鎓漂白前体，以及在 EP284292A 和 EP303520A (Kao)中公开的阳离子漂白前体也是令人感兴趣的。

漂白体系可以用过氧酸补充或者代替。这样的过氧酸的实例可以在 US 4686063 和 US5397501 (Unilever)中找到。优选的实例是在 EP325288A、EP349940A、DE3823172 和 EP325289 中所述的过氧酸的亚氨基过氧羧酸类。特别优选的实例是苯二甲酰亚氨基过氧己酸(PAP)。这样的过氧酸以 0.1- 12%，优选 0.5 -10%适当地存在。

漂白稳定剂(过渡金属多价螯合剂)也可以存在。适合的漂白稳定剂包括乙二胺四乙酸盐(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸盐(DTPA)、多磷酸盐例如 Dequest(商标)、乙二胺四亚甲基膦酸盐(EDTMP)以及二亚乙基三胺五亚

甲基磷酸盐(DETPMP), 以及非磷酸盐稳定剂例如 EDDS(乙二胺二琥珀酸盐)。这些漂白稳定剂也可用于去污, 特别是在含有低水平的漂白物种或无漂白物种的产品中。

特别优选的漂白体系包含过氧漂白化合物(优选任选与漂白活化剂一起的过碳酸钠)以及在 EP458397A、EP458398A 和 EP509787A (Unilever) 中所述并且要求保护的过渡金属漂白催化剂。

根据本发明的组合物还可以含有一种或多种酶。

适合的酶包括可用于掺混到洗涤剂组合物中的蛋白酶类、淀粉酶类、纤维酶类、氧化酶类、过氧化酶类以及脂肪酶类。优选的蛋白水解酶(蛋白酶类)是催化活性蛋白质材料, 其当在水解反应中以织物着色剂形式存在时, 降解或者改变着色剂的蛋白质类型的着色剂。它们可以具有任何适合的来源, 例如蔬菜、动物、细菌或酵母来源。

具有不同特性和来源并且在 4-12 的各种 pH 范围内具有活性的蛋白水解酶或蛋白酶类是可用的, 并且可以用于本发明。适合的蛋白水解酶的实例是由枯草杆菌(*B. Subtilis*)地衣芽孢杆菌(*B. licheniformis*)特殊菌株得到的枯草菌素, 例如由荷兰代夫特的 Gist Brocades N. V. 供应的可商购的枯草杆菌蛋白酶 Maxatase(商标), 以及由丹麦哥本哈根的 Novo Industri A/S 供应的 Alcalase(商标)。

特别适合的是由在 8-12 的整个 pH 范围内具有最大活性的杆菌菌株得到、可从例如 Novo Industri A/S 以注册商标 Esperase(商标)和 Savinase (商标)的名义商购的蛋白酶。在 GB1243785 中描述了这些和类似的酶的制备。其它商业化蛋白酶类是 Kazusase (商标, 可从日本的 Showa-Denko 得到)、Optimase(商标, 来自 Miles Kali-Chemie, Hannover, 西德), 以及 Superase (商标, 可从美国的 Pfizer 得到的)。

去垢酶通常按约 0.1 至约 3.0 重量%的量以粒子形式使用。然而, 可以使用任何适合的物理形式的酶。

本发明的组合物可以含有碱金属, 优选碳酸钠, 以增强去垢和便于处理。碳酸钠可以在 1 至 60 重量%, 优选 2 至 40 重量%的范围内的量适当地存在。然而, 含很少或者不含碳酸钠的组合物也在本发明的范围内。

可以通过掺混少量的粉末结构化试剂(structurant)例如, 脂肪酸(或者脂



肪酸皂)、糖、丙烯酸酯或丙烯酸酯/马来酸酯共聚物或硅酸钠而改善粉末流。一种优选的粉末结构化试剂是以 1 至 5 重量%的量适当地存在的脂肪酸皂。硅酸钠的量可以适当地在 0.1 至 5 重量%的范围内。

可以存在于本发明的洗涤剂组合物中的其它材料包括硅酸钠；抗再沉积剂，例如纤维素聚合物；去污聚合物；无机盐例如硫酸钠；在适当时的泡沫控制剂或增泡剂；蛋白水解和脂解的酶；染料；着色片；芳香剂；泡沫控制剂；荧光增白剂以及去偶聚合物(decoupling polymers)。该名单不意在是穷举性的。

在洗涤液中稀释时(在典型的洗涤循环过程中)，洗涤剂组合物通常对主洗洗涤剂产生 7 至 10.5 的洗涤液的 pH。

粒状洗涤剂组合物通过以下方式适当地制备：将可相容的对热不敏感的成分的浆液喷雾干燥，然后喷射或者后配制(post-dosing)不适于经由浆液加工的那些成分。熟练的洗涤剂配方设计师没有确定应当在浆液中包含哪些成分以及不应当包含哪些成分的困难。

本发明的粒状洗涤剂组合物优选具有至少 400 g/升，更优选至少 500 g/升的堆积密度。特别优选的组合物具有至少 650 g/升、更优选至少 700 g/升的堆积密度。

这些粉末可以通过喷雾干燥塔的后塔(post-tower)致密化或者完全通过非塔方法例如干燥混合和粒化而制备；在两种情况下，可以有利地使用高速混合器/造粒机。在例如 EP340013A、EP367339A、EP390251A 和 EP420317A (Unilever)中公开了使用高速混合器/造粒机的方法。

液体洗涤剂组合物可以通过将其必要组分和任选组分以任何需要的顺序混合以提供含有所需浓度的组分的组合物而制备。根据本发明的液体组合物也可以处于致密形式，这意味着它将含有比常规液体洗涤剂更低水平的水。

现在将通过参考下列非限制性实施例而更详细地说明本发明。

## 实施例

### 命名

在实施例中，使用下列缩写：

MMA: 单官能单体甲基丙烯酸甲酯;

PDMS/PDMSDMA: 双官能无机‘桥’, 其包含具有甲基丙烯酸甲酯端基的聚[二甲基硅氧烷](聚二甲基硅氧烷二甲基丙烯酸酯);

EGDMA: 双官能有机‘桥’, 其包含具有甲基丙烯酸甲酯端基的乙二醇(乙二醇二-甲基丙烯酸酯);

PDMSMA: 单官能无机‘墩’, 其包含具有单个甲基丙烯酸甲酯端基的聚[二甲基硅氧烷](聚二甲基硅氧烷单甲基丙烯酸酯);

DDT: 十二烷硫醇(链转移剂)。

在下面的许多实施例中, 根据下面所述的命名记录样品:

单体摩尔比(归一化为 100) 桥 Mw 以千道尔顿计的(桥) /桥摩尔比/链转移剂摩尔比

*实施例:* 比例为 100 MMA、15 PDMSDMA 和 10 DDT 的摩尔比的 MMA/PDMS 1 K/DDT 将产生:

mma pdms 11510

### 合成实施例

在下面的表 1a 和 1b 中显示了合成实施例。

除在被建议时以外, 以 20%固体进行聚合。在圆底烧瓶中, 将甲基丙烯酸甲酯(MMA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS DMA)、十二烷硫醇(DDT)和 AIBN 溶解在甲苯中。除已经通过二氧化硅柱纯化的 MMA 和已经重结晶的 AIBN 以外, 所有产物都按供应时的原样使用。

用乙二醇二甲基丙烯酸酯(EG DMA)代替支化体 PDMS DMA, 如上(参见表 1b)进行类似的反应。

双氧是反应的抑制剂, 并且必需被除去。它特别是含于硅氧烷中。因此, 通过将烧瓶在真空下于液氮浴中冷冻而将溶液脱气。这种操作进行三次。然后, 将烧瓶密封并且在 24 小时内于油浴中加热至 85°C。(除在被建议时以外)。

使用甲醇作为非溶剂以通过沉淀分离聚合物。将沉淀物收集并且在温

度为 40°C 的真空烘箱中干燥。

使用自由检测器(free detector) DAWN DSP 仪器在 THF 中进行尺寸排阻色谱法。将 25mg 聚合物溶解在 5 ml 溶剂中，并且留置通宵以确保良好的溶解。

检验流变性，以确定聚合物的弹性模量( $G'$ )和粘性模量( $G''$ )。

使用 Bolhin CVO 120 流变仪，利用动态测量(也称为振动测量，因为样品经受振动剪切)进行测量。

在频率扫描中，在控制应力下进行试验。为了确定适合的应力值，进行在振幅扫描中的第一试验，以确定粘弹性的线性区域。通过研究模量  $G'$ (Pa)与应力(Pa)，可以观察到平稳段和下降。 $G'$ 的值是在 5%的下降和相应的应力值取得的。注意对于该第一测量，将频率设定在 1Hz。

被保持用于振动测量的应力值是之前测定的值的一半。频率范围在 0.01 Hz 至 100Hz 之间。将弹性模量  $G'$ 和粘性模量  $G''$ 对频率绘图。

在不同的温度下进行试验，因为样品是热敏的。在我们的例子中，选择了三个温度：0°C、25°C和 50°C。

然后，将所得到的结果在 25°C归一化。我们可以选择不同类型的几何形状。对于这种 Bolhin 设备，存在两种几何形状：具有可变尺寸(直径、角度...)的板或者圆锥体。几何形状板-板对于我们的聚合物是最适合的。

结果显示在表 4 中。

## 性质实施例

进行  $^1\text{H}$  NMR 光谱分析、GPC 分析和流变性分析，以分析支化聚合物的结构和性质。NMR 结果显示在表 2a 和 2b 中。

表 1a: 单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)的合成实施例  
样品种类 MMA/PDMS DMA/DDT

文化体	链转移剂		聚合时间	形态	收率 (%)	<sup>1</sup> H NMR	GPC	流变性
	十二烷硫醇 (DDT)	单体的摩尔%						
聚二甲基硅氧烷二 甲基丙烯酸酯 PDMS DMA 1k 单体的摩尔%								
15%	15%	15%	24h	脆性固体	51	05or 1302	GB1	无
15%	10%	10%	24h 和 72h	硬固体	51	05or 1303	GB2	无
15%	8%	8%	24h	脆性固体	29	05or 1336	GB3	无
15%	5%	5%	24h	低Mw		05or1338		无
10%	10%	10%	24h	硬固体	46	05or 1316	GB4	无
10%	8%	8%	24h	硬固体	9.5	05or 1318	GB5	无
<b>PDMS DMA 5K</b>	<b>DDT</b>	<b>DDT</b>	<b>时间</b>	<b>形态</b>	<b>收率</b>	<b><sup>1</sup>H NMR</b>	<b>GPC</b>	<b>流变性</b>
15%	15%	15%	24h	粘稠的, 软的	59	05or 1402	GB6	mma pdms 51515
15%	10%	10%	24h	很粘稠的	66	05or1363	GB7	mmm pdms 51510
15%	8%	8%	24h	粘稠的, 软的	50	05or 1364	GB8	mhma pdms 51508
10%	10%	10%	24h	略微粘稠的	56	05or 1428	GB9	mma pdms 51010
<b>PDMS DMA 10k</b>	<b>DDT</b>	<b>DDT</b>	<b>时间</b>	<b>形态</b>	<b>收率</b>	<b><sup>1</sup>H NMR</b>	<b>GPC</b>	<b>流变性</b>
15%	15%	15%	24h	稠液体	60	05or 1403	GB10	mma pdms 101515
15%	10%	10%	24h	稠液体	48	05or 1404	GB11	mma pdms 101510
15%	8%	8%	24h	粘稠的	45	05or 1405	GB12	mma pdms 101508
10%	10%	10%	24h	软性固体, 像凝胶	71	05or 1413	GB13	mma pdms 101010
10%	8%	8%	24h	软性固体, 像凝胶	63	05or 1408	GB14	mma pdms 101008

表 1b: 合成实施例

样品种类 MMA/PDMS MA1k//EGDMA/DDT

MMA 摩尔 %	聚二甲基硅氧烷 单甲基丙烯酸酯 <u>PDMS MA 1k</u> MMA 的摩尔 %	全部单体的 (EGDMA) 摩尔 %	DDT	聚合时间	形态	收率 (%)	<sup>1</sup> H NMR
50	50	15	15	72h		28	05or1482
50	50	15	15	24h	粘性液体	27	05or1483
50	50	15	10	24h		22	05or1498
MMA	<u>PDMS MA 1k</u>	EGDMA	DDT	时间	形态	收率 (%)	<sup>1</sup> H NMR
50 重量 %	50 重量 %	15 摩尔 %	15 摩尔 %	24h	白色固体	32	
MMA	<u>PDMS MA 5k</u>	EGDMA	DDT	时间	形态	收率 (%)	<sup>1</sup> H NMR
50	50	15	15	24h	液体	48	

表 2a: NMR 结果  
样品种类 MMA/PDMS DMA/DDT

样品名称*	样品编号	Mw PDMS	进料 % PDMS 理论/实际	聚合物中的 % PEMS	比率 CH <sub>3</sub> Si/CH <sub>3</sub> O	比率 CH <sub>3</sub> Si/CH <sub>3</sub> O 理论	比率 MeSi/CH <sub>2</sub> Si 实际	比率 MeSi/CH <sub>2</sub> Si 理论	其余乙烯基团 摩尔%	聚合收率 (%)
1 15 15	05or1302	657	15/23	26.2	3	2.6	7	8	2.8	51
1 15 10	05or1303		15/23	26.2	3		8		3.2	51
1 15 8	05or1336		15/23	55.3	6.2		8.8		50	29
1 10 10	05or1316		10/15	17.8	2	1.7	8.1		1	46
1 10 8	05or1318		10/15	22.3	2.5		8.3		7	9.5
5 15 15	05or1402	5153	15/15	21.87	28	20	131	80	6.5	59
5 15 10	05or1363		15/15	21.87	28		104		18.4	66
5 15 8	05or1364		15/15	24.0	32		114		17.8	50
5 10 10	05or1428		10/10	17.29	23	13.3	127		21	56
10 15 15	05or1403	9520	15/16	24	60	40	182	116	90	60
10 15 10	05or1404		15/16	24	60		178		24	48
10 15 8	05or1405		15/16	19.2	48		163		87	45
10 10 10	05or1413		10/11	24.5	58	26	139		27	71
10 10 8	05or1408		10/11	9.7	23		127		16.5	63

表 2b: NMR 结果。  
 样品种类 MMA/PDMS MA1k/EGDMA/DDT

样品名称*	样品编号	M <sub>w</sub> PDMS	% PDMS 理论	% PDMS 实际	% 理论 EGDMA	%实际 EGDMA	比率 CH <sub>3</sub> Si/ CH <sub>3</sub> O	比率 CH <sub>3</sub> Si/ CH <sub>3</sub> O 理论	比率 MeSi/ CH <sub>2</sub> Si 实际	比率 MeSi/CH <sub>2</sub> Si 理论	其余乙烯 类基团 摩尔%	聚合 收率 (%)
15-15 72h	05or 1496	538 g/ 摩尔	50	52.5	15	4	21.4	20	15.7	15	15%	28
	50		47	5	26.6	16.9	15%	27				
15-15 24h	05or 1497	538 g/ 摩尔	50	50	15	0.4	21.0	14.8	15%	6%	22	
	50		50	0.4	21.0	14.8	6%	22				

表 3: 尺寸排阻色谱法(GPC)  
样品种类 MMA/PDMS DMA/DDT

	% 支化体	PDMS DMA	%	转移剂	DDT	PDMS Mw (*1000)	Mn	Mw	Mz
GB 1	15			15		1	2.352E+05	3.483E+06	8.727E+06
GB 2	15			10		1	2.556E+04	2.686E+04	2.810E+04
GB 3	15			8		1	3.449E+04	3.971E+04	4.510E+04
GB 4	10			10		1	4.678E+04	6.840E+04	9.248E+04
GB 5	10			8		1	7.837E+03	1.065E+04	1.331E+04
GB 6	15			15		5	1.753E+04	7.559E+04	1.921E+05
GB 7	15			10		5	3.151E+04	2.140E+05	6.430E+05
GB 8	15			8		5	1.696E+04	4.774E+04	9.447E+04
GB 10*	15			15		10	8.98E+03	1.02E+04	1.14E+04
GB 11*	15			10		10	1.70E+04	4.77E+04	9.45E+04

\*在 THF 中没有良好地检测到硅氧烷。聚合物含有 PDMS DMA 越多, 响应越不准确。因此, 含有一些 PDMS DMA 10k 的样品得到的结果不准确。曲线转变成仪器的噪音。在将聚合物溶解在甲苯中代替溶解在 THF 中的情况下, 应当获得更满意的结果。



表 4：流变性质

样品 标记	样品 形态	在0.01Hz的 弹性模量G' (Pa)	在0.01Hz的 粘性模量G'' (Pa)	在100 Hz的 弹性模量G' (Pa)	在100 Hz的 粘性模量G'' (Pa)	在弛豫时间 的最大模量	弛豫 时间/s	弛豫 时间(Hz)
mma pdms 51515	粘稠, 软的	0.0034	2.048			1000	0.004	266
mmm pdms 51510	很粘稠的	1.456	37.580	10000	5435	3300	0.200	5
mma pdms 51508	粘稠, 软的	0.03511	7.094	4134	2553	1200	0.042	24
mma pdms 51010	略微粘稠	0.1572	22.46	9761	5878	3000	0.050	20
mma pdms 101515	稠液体	0.0001545	0.1213	34300	22700	400	0.031	32
mma pdms 101510	稠液体	0.0004795	0.483	735.1	1290	1400	0.003	300
mma pdms 101508	粘稠	0.02118	4.28	2217	1577	600	0.066	15.08
mma pdms 101010	软固体, 像凝胶	22.9	96.29	4734	1437	600	3.125	0.32
mma pdms 101008	软固体, 像凝胶	242.4	434.3	13200	3406	1500	3.125	0.32

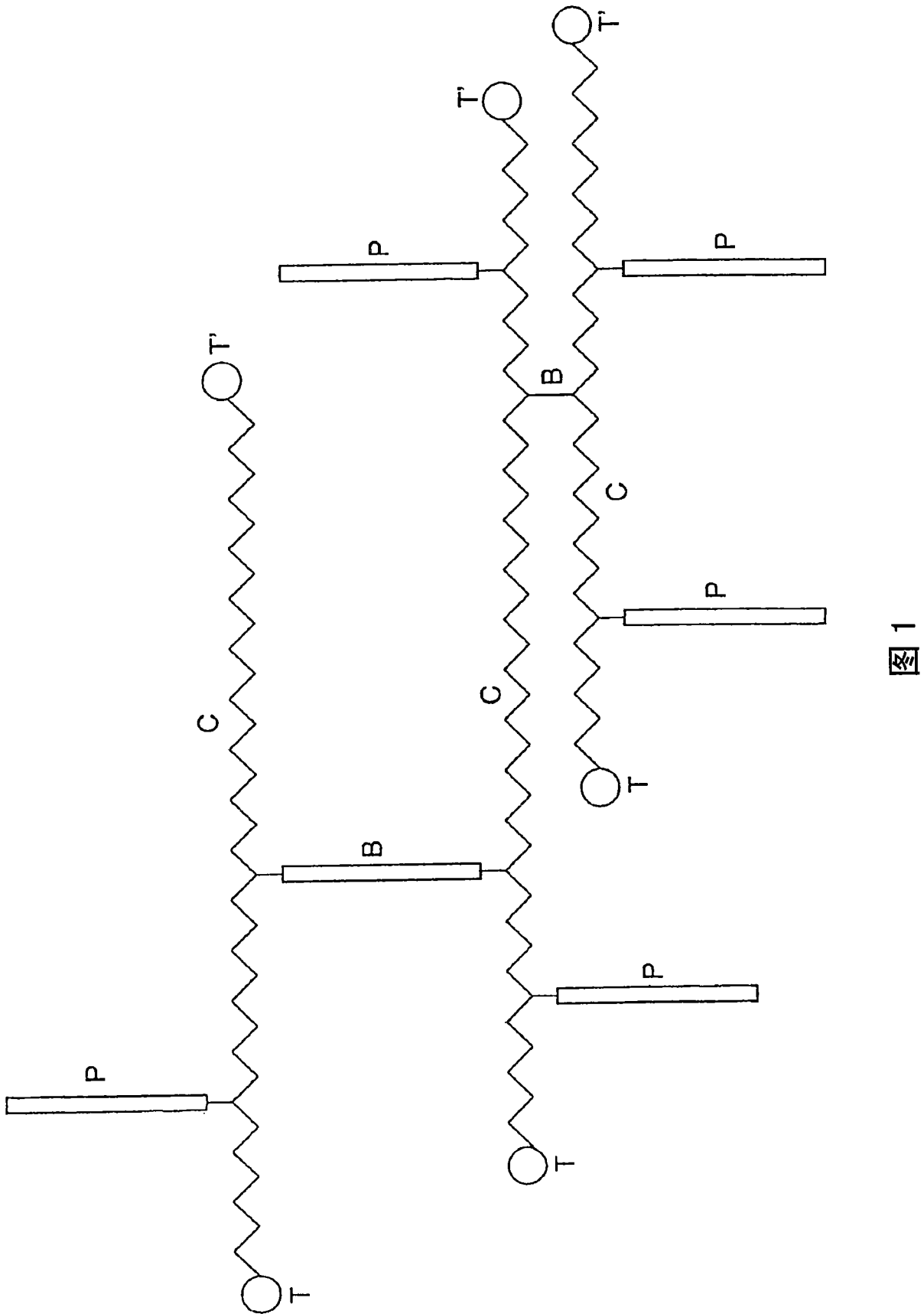


图 1