

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 17/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780049552.X

[43] 公开日 2009年11月11日

[11] 公开号 CN 101578358A

[22] 申请日 2007.11.30

[21] 申请号 200780049552.X

[30] 优先权

[32] 2007.1.12 [33] EP [31] 07100459.2

[86] 国际申请 PCT/EP2007/063046 2007.11.30

[87] 国际公布 WO2008/083877 英 2008.7.17

[85] 进入国家阶段日期 2009.7.9

[71] 申请人 荷兰联合利华有限公司

地址 荷兰鹿特丹

[72] 发明人 S·A·巴内特 A·P·帕克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 林毅斌 范 赤

权利要求书2页 说明书19页

[54] 发明名称

洗衣组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种凝胶化的藻酸盐珠粒，所述珠粒包含：(a)M与G的比率为0.1:1至小于1:1的藻酸盐；(b)一种或多种阳离子物质，优选一价或多价金属阳离子；和(c)一种或多种有益剂。本发明还涉及一种使用所述珠粒进行织物处理的方法；本发明还涉及所述珠粒在缓慢释放所含有益剂中的用途，以及包含所述珠粒的洗衣处理组合物。

1. 一种凝胶化的藻酸盐珠粒, 所述珠粒包含:
 - (a)M 与 G 的比率为 0.1:1 至小于 1:1 的藻酸盐;
 - (b)一种或多种阳离子物质, 优选二价或多价金属阳离子; 和
 - (c)一种或多种有益剂。
2. 权利要求 1 的珠粒, 其中所述藻酸盐的 M 与 G 的比率为 0.1:1 至 0.8:1, 优选 0.2:1 至 0.8:1。
3. 权利要求 1 或 2 的珠粒, 其中所述阳离子物质为二价或多价金属阳离子。
4. 权利要求 3 的珠粒, 其中所述阳离子物质为二价金属阳离子, 优选钙。
5. 权利要求 4 的珠粒, 其中所述有益剂为织物有益剂。
6. 权利要求 5 的珠粒, 其中所述织物有益剂选自氯/氧清除剂、抗氧化剂、螯合剂、香料、抗微生物剂、抗菌剂、抗真菌剂、润滑剂、UV 吸收剂、着色染料、荧光增白剂、分散剂、抗再沉积剂、去污剂、酶(用于除去起毛或起球或防止沾污)、染料转移抑制剂、染料螯合剂、染料固色剂、柔软剂、晶体生长抑制剂或其混合物。
7. 权利要求 5 的珠粒, 其中所述织物有益剂选自: 温和还原剂、螯合剂、香料、荧光增白剂、着色染料、抗微生物剂或其混合物。
8. 前述权利要求中任一项的珠粒, 其中所述有益剂为水溶性的。
9. 前述权利要求中任一项的珠粒, 其中当溶胀时所述珠粒的直径为 0.005 至 10mm。
10. 权利要求 9 的珠粒, 其中当溶胀时所述珠粒的直径为 0.005 至 0.2mm。
11. 一种洗衣处理组合物, 所述组合物包含权利要求 1-10 中任一项的珠粒和至少一种其他洗衣成分, 优选纺织品相容的载体。

12. 一种凝胶化的藻酸盐珠粒在将所述有益剂缓慢释放至含水介质优选洗衣洗液中的过程中的用途，所述珠粒包含：

- (a) M 与 G 的比率为 0.1:1 至小于 1:1 的藻酸盐；
- (b) 一种或多种阳离子物质，优选一价或多价金属阳离子；和
- (c) 一种或多种有益剂。

13. 一种使用包含织物有益剂的洗液处理织物的方法，所述织物有益剂由一种或多种权利要求 1-10 中任一项的珠粒提供，其中在洗衣过程期间所述织物有益剂缓慢释放。

洗衣组合物

发明领域

本发明涉及一种凝胶化的藻酸盐珠粒。更具体地讲,本发明涉及一种包含一定比率的 D-甘露糖醛酸盐(M)与 L-古洛糖醛酸盐(G)残基的凝胶化的藻酸盐珠粒以及制备所述珠粒的方法。本发明还涉及包含本发明的珠粒的洗衣处理组合物以及所述珠粒在缓慢释放有益剂中的用途。

发明背景

活性物质的包封或固定为众所周知的技术,其可提供多种优点,例如稳定/保护不然的话将不稳定或具有反应性的活性物质。藻酸盐是已知的包封物质。

藻酸盐为由 β -1,4 连接的 D-甘露糖醛酸盐(M)残基及其 C-5 差向异构体 α -1,4 连接的 L-古洛糖醛酸盐(G)残基组成的线形多糖。沿着藻酸盐的线形链具有这些 M 和 G 残基的嵌段聚合物排列。这些嵌段的排列可描述为重复 M 残基、重复 G 残基或交替 M 和 G 残基的嵌段。存在于藻酸盐中的 D-甘露糖醛酸盐(M)与 L-古洛糖醛酸盐(G)残基的比率称为 M 与 G 的比率。

EP 1 632 560 A1 (P&G)公开了用于液体洗涤剂组合物的微胶囊。该微胶囊具有核和聚阴离子-聚阳离子复合壳,其中在钙的存在下聚阴离子能凝胶化。壳用作隔膜并保护核或包含在核中的活性物质免受周围介质破坏。优选的聚阴离子为 M 与 G 的比率为至少 1:1 的藻酸盐,更优选较高 M 与 G 的比率(例如 1.1:1 和 2:1)的藻酸盐。

WO 00/46337 (Quest International B. V.)涉及一种包含大于 5%重量的表面活性剂和胶囊的液体洗涤剂组合物,所述胶囊包含大于 10%

重量的活性物质和交联的阴离子胶。所述阴离子胶可为藻酸盐，且所述活性物质可为香精。所述活性物质实质上不溶于水和/或足够大(分子量为至少 5000)，使得能被藻酸盐包封。

许多制剂，特别是洗衣洗涤剂 and 调理剂(例如粉末和液体)，通常在洗涤/漂洗过程开始时即将其所有成分分配到水中。

因此，期望找到一种可将有益剂缓慢释放到含水介质中或另一底物上的体系。

因此，本发明提供了一种包含有益剂的凝胶化的藻酸盐珠粒。所述珠粒在主洗涤阶段过程之后既提供有益剂的缓慢释放又提供保持力。

发明概述

第一方面，本发明涉及一种凝胶化的藻酸盐珠粒，所述珠粒包含：

- (a)M 与 G 的比率为 0.1:1 至小于 1:1 的藻酸盐；
- (b)一种或多种阳离子物质，优选二价或多价金属阳离子；和
- (c)一种或多种有益剂。

第二方面，本发明涉及一种洗衣处理组合物，所述组合物包含本发明的珠粒和至少一种其他洗衣成分。

所述洗衣处理组合物可为主洗涤组合物，或者为用于洗衣过程的一个或多个漂洗阶段的组合物。

本发明的另一方面涉及凝胶化的藻酸盐珠粒在将所述有益剂缓慢释放至含水介质(优选洗衣洗液)中的过程中的用途，所述珠粒包含：

- (a)M 与 G 的比率为 0.1:1 至小于 1:1 的藻酸盐；
- (b)一种或多种阳离子物质，优选二价或多价金属阳离子；和
- (c)一种或多种有益剂。

本发明的再一方面涉及一种使用包含织物有益剂的洗液处理织物的方法，所述织物有益剂由一种或多种本发明的珠粒提供，其中在洗衣过程期间所述织物有益剂缓慢释放。

形成所述凝胶化的藻酸盐珠粒的通用方法包括以下步骤:

(a)提供包含M与G的比率为0.1:1至小于1:1的藻酸盐与一种或多种有益剂的混合物的第一溶液;

(b)形成所述第一溶液的小滴; 和

(c)将所述小滴与包含阳离子物质的第二溶液接触。

形成所述凝胶化的藻酸盐珠粒的可选方法包括以下步骤:

(a)提供包含M与G的比率为0.1:1至小于1:1的藻酸盐与一种或多种有益剂的混合物的第一溶液; 和

(b)形成藻酸盐:有益剂基质颗粒。

本发明的珠粒在使用时具备众多优点。例如,本发明的珠粒可用作载体,使有益剂能够经较长时间缓慢释放。如果当在洗衣过程的相当大比例中(即在主洗涤和至少一个漂洗阶段中)存在有益剂可提供改进的益处时,这点特别有用。这种有益剂可为润滑剂、温和还原剂或螯合剂。

本发明的另一优点在于在洗衣过程完成后可释放有益剂。在这种情况下,香料或抗微生物剂特别可用作有益剂;消费者感到香料的延迟释放是受欢迎的,原因是在洗衣过程之后较长的时间可持续闻到香味;且延迟释放抗微生物剂可有助于中和引起衣服上的气味的细菌。

本发明的另一优点为将水溶性有益剂缓慢释放至洗液中。

发明详述

本文使用的术语“包含”是指包括(including)、由其制成(made up of)、包含(composed of)、由其组成(consisting of)和/或基本上由其组成(consisting essentially of)。

除非另外说明,否则提到的所有百分比为重量百分比。

除了在工作实施例和对比实施例中,或者另外明确说明,否则在本说明书中用于说明物质的量或比率或反应条件、物质的物理性质和/或用途的所有数值应理解为用词语“约”修饰。

在本文中“缓慢释放”可与“逐步”释放或“可控”释放互换使用，是指所选的有益剂以延迟方式释放。例如，存在于含水介质(例如洗衣洗涤/漂洗液)中的有益剂的浓度在某一时间段内自动地并优选连续地补充、增加或采用别的方式加入(otherwise added)。有益剂的这种自动延迟释放与手动加入额外的有益剂部分不同，这是因为手动加入不是自动、连续释放有益剂。

优选当将珠粒加入到含水介质中时，包含在其中的有益剂在一定的时间内连续释放，直至有益剂全部释放。

优选，当用于洗衣过程时，藻酸盐珠粒将：

- a)在洗衣过程的整个时程内以恒定的速率释放全部有益剂，或者
- b)在洗衣过程的整个时程内以恒定的速率释放部分有益剂，保留部分有益剂在存储/穿戴过程中释放。

本文使用的术语“凝胶化”应理解为是指阴离子藻酸盐物质已与阳离子物质形成交联的网络。

凝胶化的藻酸盐珠粒

本发明提供了凝胶化的藻酸盐珠粒。珠粒的形状自然地由所选制造方法所产生。但是，珠粒通常并优选为球形。

凝胶化的藻酸盐珠粒可认为是包封一种或多种有益剂的交联的藻酸盐/阳离子基质(matrix)网络。

优选将凝胶化的藻酸盐珠粒分类为“基质”胶囊，并优选不采用核/壳胶囊的形式，在核/壳胶囊中核含有被保护性壁或阻挡材料包围的有益剂。

所述凝胶化的藻酸盐珠粒可通过各种路线制备。这些路线的实例包括：

1. 扩散凝固(setting)，中性 pH：将藻酸钠和/或藻酸在合适的溶剂(例如水)中混合。通过将该溶液与包含二价或多价金属离子(优选钙)的另一溶液接触形成凝胶化的基质。

2. 扩散凝固, 酸性 pH: 制备藻酸盐、一种或多种有益剂和在中性 pH 下不溶的钙盐的溶液。当与酸性溶液接触时, 钙盐溶解, 且与藻酸盐反应, 形成凝胶。

3. 内凝固, 中性和酸性 pH: 制备藻酸盐、一种或多种有益剂和缓慢溶解的钙盐以及合适的钙螯合剂(例如磷酸盐或柠檬酸盐)的溶液。螯合剂结合游离钙, 并防止混合过程中及将其浇铸成所需形状之前预凝胶化。

4. 热处理后凝固: 将藻酸盐、一种或多种有益剂、钙盐和螯合剂溶解于合适的溶剂中, 并保持热度。由于藻酸盐链的热运动, 高温阻碍了凝胶化。冷却时开始凝胶化。

阳离子物质

阳离子物质与藻酸盐形成凝胶化的交联基质。所述阳离子物质可为能与藻酸盐形成凝胶化网络的任何阳离子物质。但是, 优选金属阳离子。优选的阳离子物质为得自二价或多价金属盐溶液的那些。在一个优选的实施方案中, 所述阳离子物质为氯化钙盐形式的钙。

藻酸盐

“藻酸盐”为藻酸及其盐的通用名称。藻酸盐为由 β -1,4 连接的 D-甘露糖醛酸盐(M)残基及其 C-5 差向异构体 α -1,4 连接的 L-古洛糖醛酸盐(G)残基组成的线形多糖。沿着藻酸盐的线形链具有这些 M 和 G 残基的嵌段聚合物排列。这些嵌段的排列可描述为重复 M 残基、重复 G 残基或交替 M 和 G 残基的嵌段。

存在于藻酸盐中的 D-甘露糖醛酸盐(M)与 L-古洛糖醛酸盐(G)残基的比率在本领域众所周知称为 M 与 G 的比率。由于藻酸盐的来源或生长条件, 藻酸盐的 M 与 G 的比率可变化。一种常见藻酸盐来源为褐藻(*Phaeophyceae*)。

用于本发明的藻酸盐的 M 与 G 的比率为 0.1:1 至小于 1:1, 例如 0.1:1 至 0.99:1。这意味着比起 M 残基, 本文使用的藻酸盐包含更大数目的 G 残基。M 与 G 的比率优选为 0.1:1 至 0.8:1, 更优选为 0.2:1

至 0.8:1。本发明的某些实施方案的珠粒包含 M 与 G 的比率为 0.25 至 0.75 的藻酸盐。这些藻酸盐的合适的来源为由北方海带(*Laminaria hypervorea*)的叶和叶柄得到的那些。

所述凝胶化的藻酸盐珠粒包含具有如上定义的 M 与 G 的比率的藻酸盐。优选存在于珠粒中的所有藻酸盐具有上述 M 与 G 的比率。

根据有益剂的性质和所需的释放特性，藻酸盐的分子量可在 1,000 至 3,000,000 道尔顿之间。

所述藻酸盐便利地以钠盐形式使用。

具有所需 M 与 G 的比率的合适的藻酸盐以商品名 “Manugel” 例如 “Manugel GMB” 得自国际特品公司 (International Speciality Products); 以 “Protonal” 得自 FMC Biopolymer; 和以 “Satialgine”、 “Cecalgum” 和 “Algogel” 得自 Texturant Systems。

有益剂

本发明的珠粒包含有益剂。本文所述的珠粒可用于递送水溶性和水不溶性有益剂或其组合。

在本发明的一个实施方案中，所述有益剂为水溶性的。“水溶性的”是指于 25°C 下有益剂溶解于水中的程度为至少 90% 重量的有益剂溶解于水中。本发明的珠粒在延迟释放高度水溶性的有益剂方面是特别有利的。

珠粒中有益剂的含量取决于达到所需益处需要的量、有益剂的释放特性和钙用量。

在有益剂例如为香料、荧光增白剂或着色染料(其在低用量时有效)的情况下，含量为 0.00001g 至 0.2g 有益剂/g 藻酸盐(0.001% 至 20% 重量)。

对于其他有益剂，例如温和还原剂和螯合剂，含量可高达 0.6g 有益剂/g 藻酸盐(60% 重量)。

优选有益剂的分子量低于 5000 道尔顿，更优选低于 4000 道尔顿。

任何有益剂适用于本发明。但是，优选所述有益剂为用于洗衣目的的织物有益剂。

优选所述织物有益剂选自：氯/氧清除剂、抗氧化剂、螯合剂、香料、抗微生物剂、抗菌剂、抗真菌剂、润滑剂、UV吸收剂、着色染料、荧光增白剂、分散剂、抗再沉积剂、去污剂、酶(用于除去起毛或起球或防止沾污)、染料转移抑制剂、染料螯合剂、染料固色剂、柔软剂或晶体生长抑制剂。所述织物有益剂还可为两种或更多种上述有益剂的混合物。

最优选所述织物有益剂选自：温和还原剂、螯合剂、香料、荧光增白剂、着色染料、抗微生物剂或其混合物。

术语“温和还原剂”是指相对于标准氢电极的氧化还原电势在0到-800mV之间的还原剂。

标准氢电极详见：“Encyclopaedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory & Instrumentation(分析化学百科全书：应用、理论及仪器)”，R. A. Meyers, 2000, 第2卷, 第1258-1259页(John Wiley & Sons 出版, ISBN 0471976709)。

使用该技术测量的氧化还原电势的列举可参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics(CRC 化学物理手册)”，第86版, 第8.20-8.29页(CRC 出版, ISBN 0849304865)。列举了一种优选的还原剂硫代硫酸钠的氧化还原电势为-571mV。

在本发明中可用作有益剂的螯合剂包括：乙二胺二琥珀酸盐 (“OctaquestTM E30”，Octel Performance Chemicals)、亚胺二琥珀酸钠 (“BaypureTM CX”，拜耳(Bayer))、乙二胺四亚甲基膦酸盐 (“DequestTM 2047”，Solutia)、羟乙磷酸四钠 (“TurpinalTM 4NP”，Solutia)。优选所述螯合剂为乙二胺二琥珀酸盐。

一个可选的实施方案包括采用螯合剂和温和还原剂二者用作珠粒中的有益剂。对于该实施方案，优选螯合剂和还原剂以相同的比例存在于藻酸盐基质中。

如果存在香料，优选香料的分子量为 50 至 500 道尔顿。

香料的沸点适宜为 30 至 500℃。

如果出于美学需要，所述珠粒还可任选包含有色物质。

珠粒大小

通过珠粒直径测量的珠粒大小为 0.005 至 10mm。

所述珠粒可为干燥状态或可为溶胀状态。溶胀状态是指例如当洗衣过程中珠粒遇液体(通常为水)时完全水合。本文公开的珠粒大小可适用于干燥状态或溶胀状态的珠粒。

在所选的制造方法中可容易地改变珠粒大小。例如，在本文所述的方法中，可改变藻酸盐-有益剂混合物通过的管的直径，以按需产生较大或较小的小滴。

在本发明的涉及织物有益剂的一个实施方案中，优选非常小的珠粒直径。这种珠粒直径为 0.005 至 0.2mm，优选为 0.01 至 0.15mm，更优选为 0.025 至 0.1mm。尽管不希望被任何理论束缚，但将这些珠粒设计成足够小以沉积在织物衣服上，存在于织物衣服中的纤维拟作舀起小珠粒的渔网。则在洗衣过程之后(即在织物的存储或穿戴期间)小珠粒可缓慢释放织物有益剂。可特别用于该体系的织物有益剂为香精(包括香料和香料混合物)和抗微生物物质。

或者，本发明的珠粒可具有较大的直径，例如为 0.2mm 至 10mm。在这种实施方案中，优选珠粒的直径为 0.2 至 5mm，更优选为 0.3 至 3mm。

本发明的形式

洗衣处理组合物在本文中描述为包括主洗涤和漂洗产品。优选所述洗衣处理组合物为主洗洗衣洗涤剂组合物。或者，所述洗衣处理组合物仅为漂洗组合物，例如漂洗调理剂。

如果所述洗衣处理组合物用于主洗周期，即作为洗衣洗涤剂组合物，则可采用各向同性液体、表面活性剂-结构化的液体、粒状、喷雾干燥或干混的粉末、片剂、糊膏、模塑固体的形式或本领域技术人

员已知的任何其他洗衣洗涤剂形式。在这些情况下，所述洗衣处理组合物包含一种或多种清洁用表面活性剂。

或者，所述洗衣处理组合物可采用漂洗添加产品形式，例如漂洗调理剂。在另一实施方案中，根据在哪个阶段加入洗衣组合物，加到所述洗衣处理组合物中的珠粒的大小足够大(例如为 0.2mm 至 10mm) 以便在主洗涤-漂洗周期步骤之间或漂洗-漂洗周期步骤之间保留在洗衣机的转筒中。

藻酸盐珠粒可作为辅助剂加入到现有的产品中。

凝胶化的藻酸盐珠粒在洗衣洗涤或漂洗液中的典型用量水平为 0.01 至 3.0g 珠粒/升洗液。

各种洗衣处理组合物成分

本发明的凝胶化的藻酸盐珠粒通常与洗衣处理组合物中的纺织品相容的载体结合使用。

除了凝胶化的藻酸盐珠粒提供的那些益处以外，所述纺织品相容的载体还可提供各种益处，例如柔软、清洁等。所述载体可为洗涤剂-活性化合物或纺织品柔软剂或调理化合物或其他合适的洗涤剂或纺织品处理剂。这些物质中的许多落入本文使用的更通用的定义“表面活性剂”中。所述表面活性剂可包括全部载体，或者可存在其他非表面活性剂载体物质。

在洗衣过程中，作为常规纺织品洗涤产品(例如洗涤剂组合物)的一部分，纺织品相容的载体通常为洗涤剂-活性化合物。然而，如果所述纺织品处理产品为漂洗调理剂，则纺织品相容的载体为纺织品柔软和/或调理化合物。这些在下文中进一步详述。

所述液体组合物还可包括产生珠光外观的试剂，例如有机珠光化合物如乙二醇二硬脂酸酯，或无机珠光颜料如细微云母或涂二氧化钛(TiO_2)的云母。所述液体组合物可为乳液或其乳液前体形式。

洗涤剂活性化合物

如果本发明的组合物本身为洗涤剂组合物形式,则纺织品相容的载体可选自皂类和非皂类阴离子、阳离子、非离子、两性离子和两性离子洗涤剂活性化合物及其混合物。

许多合适的洗涤剂活性化合物是可得到,且详细描述于文献中,例如“Surface-Active Agents and Detergents (表面活性剂和洗涤剂)”,第 I 和 II 卷, Schwartz、Perry 和 Berch 著。

优选的可使用的纺织品相容的载体为皂类和合成的非皂类阴离子和非离子化合物。

阴离子表面活性剂为本领域技术人员众所周知。其实例包括烷基苯磺酸盐,特别是烷基链长为 C₈-C₁₅ 的直链烷基苯磺酸盐;伯和仲烷基硫酸盐,特别是 C₈-C₁₅ 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;二烷基磺基琥珀酸盐;和脂肪酸酯磺酸盐。通常优选钠盐。

可使用的非离子表面活性剂包括伯和仲醇乙氧基化物,特别是每摩尔醇被平均 1-20 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C₈-C₂₀ 脂族醇,更特别是每摩尔醇被平均 1-10 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C₁₀-C₁₅ 伯和仲脂族醇。非乙氧基化的非离子表面活性剂包括烷基多葡萄糖苷、甘油单醚和多羟基酰胺(葡萄糖酰胺)。

可使用的阳离子表面活性剂包括具有通式 R₁R₂R₃R₄N⁺X 的季铵盐,其中 R 基团独立为 C₁-C₂₂ 链长的烃基链(通常为烷基)、羟烷基或乙氧基化的烷基,且 X 为增溶阳离子(例如这样的化合物,其中 R₁ 为 C₈-C₂₂ 烷基,优选 C₈-C₁₀ 或 C₁₂-C₁₄ 烷基; R₂ 为甲基;且 R₃ 和 R₄ 可相同或不同,为甲基或羟乙基);和阳离子酯(例如胆碱酯)和吡啶鎓盐。

所述组合物中的洗涤用表面活性剂的总量适宜为 0.1 至 60% 重量,例如 0.5 至 55% 重量,例如 5 至 50% 重量。

优选阴离子表面活性剂(如果存在)的量为所述组合物总重量的 1 至 50% 重量。更优选阴离子表面活性剂的量为 3 至 35% 重量,例如 5 至 30% 重量。

优选非离子表面活性剂(如果存在)的量为2至25%重量,更优选为5至20%重量。

还可使用两性表面活性剂,例如氧化胺或甜菜碱。

助洗剂

所述洗衣洗涤剂组合物可适宜地包含10至70%,优选15至70%重量的去垢助洗剂。优选助洗剂的量为15至50%重量。

所述洗涤剂组合物可包含结晶硅铝酸盐作为助洗剂,优选碱金属硅铝酸盐,更优选硅铝酸钠。

通常硅铝酸盐的加入量可为10至70%重量(基于无水物质计算),优选为25至50%。硅铝酸盐为具有以下通式的物质:



其中M为一价阳离子,优选钠。这些物质包含一些结合水,且需要钙离子交换容量为至少50mg CaO/g。优选的硅铝酸钠在上式中包含1.5至3.5个SiO₂单元。如文献中充分描述的,所述硅铝酸钠可容易地通过硅酸钠与铝酸钠之间的反应制备。

作为另一种选择,可使用磷酸盐助洗剂,或在硅铝酸盐助洗剂之外,还可使用磷酸盐助洗剂。

纺织品柔软和/或调理剂化合物

如果所述洗衣处理组合物为纺织品调理剂组合物形式,则纺织品相容的载体为纺织品柔软和/或调理化合物(下文中称为“纺织品柔软化合物”),其可为阳离子或非离子化合物。

所述柔软和/或调理化合物可为水不溶性季铵化合物。所述化合物可存在的量至多为8%重量(基于所述组合物的总量计算),在这种情况下,认为所述组合物为稀组合物;或者所述化合物可存在的量为8%重量至约50%重量,在这种情况下,认为所述组合物为浓缩物。

如果以合适的形式使用,适用于在漂洗阶段递送的组合物还可在转筒干燥机中递送至纺织品。因此,另一产品形式为适用于转筒干燥

机周期期间涂布在底物(例如柔性片材或海绵)或合适的分配器上以及从底物或合适的分配器递送的组合物(例如糊膏)。

合适的阳离子纺织品柔软化合物为基本上水不溶性季铵物质,该物质包含平均链长大于或等于 C_{20} 的单烷基或链烯基长链。更优选柔软化合物包括极性首基和平均链长大于或等于 C_{14} 的两个烷基或链烯基链。优选所述纺织品柔软化合物具有各自平均链长大于或等于 C_{16} 的两个长链烷基或链烯基链。

最优选至少 50% 的长链烷基或链烯基的链长为 C_{18} 或以上。优选纺织品柔软化合物的长链烷基或链烯基主要为直链的。

具有两个长链脂族基团的季铵化合物广泛用于市售可得的漂洗调理剂组合物,例如二硬脂基二甲基氯化铵和二(硬化牛油基烷基)二甲基氯化铵。这些阳离子化合物的其他实例可见“Surface-Active Agents and Detergents (表面活性剂和洗涤剂)”,第 I 和 II 卷, Schwartz、Perry 和 Berch 著。任何常规类型的这些化合物可用于本发明组合物。

所述纺织品柔软化合物优选为提供优异柔软性的化合物,且其特征为链熔融转化温度 $L\beta$ 至 $L\alpha$ 大于 25°C , 优选大于 35°C , 最优选大于 45°C 。该 $L\beta$ 至 $L\alpha$ 的转化可通过在“Handbook of Lipid Bilayers(脂质体双层手册)”, D Marsh, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990 (第 137 和 337 页)中所定义的 DSC 来测量。

基本上水不溶性纺织品柔软化合物定义为于 20°C 下在软水中的溶解度小于 $1 \times 10^{-3}\%$ 重量的纺织品柔软化合物。优选溶解度小于 $1 \times 10^{-4}\%$ 重量, 更优选小于 1×10^{-8} 至 $1 \times 10^{-6}\%$ 重量的纺织品柔软化合物。

特别优选为具有通过至少一个酯键(优选两个酯键)与分子连接的两个 C_{12-22} 烷基或链烯基的水不溶性季铵物质的阳离子纺织品柔软化合物。二(牛油酰氧基乙基)二甲基氯化铵和/或其硬化牛油基类似物为此类特别优选的化合物。其他优选的物质包括 1,2-双(硬化牛油酰氧基)-3-丙基三甲基氯化铵。其制备方法例如描述于 US 4 137 180 (Lever

Brothers Co)。优选这些物质包括少量在 US 4 137 180 中所述的相应的单酯，例如 1-硬化牛油酰氧基-2-羟基-3-丙基三甲基氯化铵。

其他可用的阳离子柔软剂为烷基吡啶鎓盐和取代的咪唑啉物质。同样可用的有伯、仲和叔胺以及脂肪酸与烷基多元胺的缩合产物。

作为另一种选择，所述组合物可包含如 GB 2 039 556B (联合利华(Unilever))所述的水溶性阳离子纺织品柔软剂，或者，所述组合物额外地包含如 GB 2 039 556B (联合利华(Unilever))所述的水溶性阳离子纺织品柔软剂。

所述组合物可包含阳离子纺织品柔软化合物和油，例如如 EP-A-0829531 所公开的。

作为另一种选择，所述组合物可包含非离子纺织品柔软剂，例如羊毛脂及其衍生物，或者，所述组合物额外地包含非离子纺织品柔软剂，例如羊毛脂及其衍生物。

卵磷脂同样是合适的柔软化合物。

非离子柔软剂包括形成 L β 相的糖酯(如 M Hato 等人的 Langmuir 12, 1659, 1666, (1996)所述)和相关的物质，例如甘油单硬脂酸酯或脱水山梨糖醇酯。通常这些物质与阳离子物质结合使用以助于沉积(例如参见 GB 2 202 244)。聚硅氧烷采用类似的方式作为助柔软剂与阳离子柔软剂一起用于漂洗处理(例如参见 GB 1 549 180)。

所述组合物还可适宜地包含非离子稳定剂。合适的非离子稳定剂为被 10-20 摩尔氧化烯烷氧基化的直链 C₈-C₂₂ 醇、C₁₀-C₂₀ 醇、或其混合物。

有利的是，所述非离子稳定剂为被 10-20 摩尔氧化烯烷氧基化的直链 C₈-C₂₂ 醇。优选非离子稳定剂的用量为 0.1-10%重量，更优选为 0.5 至 5%重量，最优选为 1 至 4%重量。季铵化合物和/或其他阳离子柔软剂与非离子稳定剂的摩尔比适宜地为 40:1 至约 1:1，优选为 18:1 至约 3:1。

所述组合物还可包含脂肪酸,例如 C₈-C₂₄ 烷基或链烯基一元羧酸或其聚合物。优选使用饱和脂肪酸,特别是硬化牛油基 C₁₆-C₁₈ 脂肪酸。优选所述脂肪酸为非皂化的,更优选所述脂肪酸为游离酸,例如油酸、月桂酸或牛油基脂肪酸。优选脂肪酸物质的用量大于 0.1%重量,更优选大于 0.2%重量。浓缩组合物可包含 0.5 至 20%重量的脂肪酸,更优选 1%至 10%重量。季铵物质或其他阳离子柔软剂与脂肪酸物质的重量比优选为 10:1 至 1:10。

任选的成分

本发明组合物可包含去污聚合物,例如聚环氧乙烷与对苯二甲酸酯的嵌段共聚物。

其他任选的成分包括乳化剂、电解质(例如氯化钠或氯化钙)(优选为 0.01 至 5%重量)、pH 缓冲剂和香料(优选 0.1 至 5%重量)。

其他任选的成分包括非含水溶剂、香料载体、着色剂、水助溶剂、消泡剂、酶和遮光剂。

合适的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、过氧化物酶及其混合物。

此外,所述组合物可包含一种或多种防缩剂、抗皱剂、防斑点剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗氧化剂、UV 吸收剂(防晒剂)、染料固色剂、防腐蚀剂、垂悬剂(drape imparting agents)、抗静电剂和熨烫辅助剂。任选的各种成分的列举并非穷举。

以下非限制性实施例将更充分地说明本发明的具体实施方案。除非另外说明,否则本文及所附权利要求中涉及的所有份、百分比和比例基于重量计算。

实施例

如下制备凝胶化的藻酸盐珠粒:

将藻酸盐(4.5g)和有益剂(五水合硫代硫酸钠, 4.5g)溶解于软水(200ml)中,混合直至均匀。随后通过窄孔(内径 0.6mm)管泵送该溶液,

并从约 20cm 的高度滴至氯化钙溶液(3.5g/l, 500ml)中, 同时通过磁力搅拌器连续缓慢搅拌。

当将所有藻酸盐溶液泵送至氯化钙溶液中时, 将凝胶化的藻酸盐珠粒通过 0.5mm 筛网过滤, 并在多张吸收性纸之间干燥。随后将珠粒转移至大的平玻璃盘中, 并于 70°C 下干燥, 直至所有珠粒已皱缩形成小于 1mm 的不规则珠粒。

如下制备包含硫代硫酸钠(在洗衣领域中已知的温和还原剂)的凝胶化的藻酸盐珠粒:

实施例 1-基础藻酸盐珠粒

将 4.5g Manugel™ GMB 溶解于 200ml 软水中, 并滴至 500ml 氯化钙(3.5g/l)中。随后将珠粒过滤并干燥。根据最终的重量可计算加入到珠粒中的钙的量。由此还可计算实施例 2 和 3 中硫代硫酸盐的量。

干燥珠粒的质量 = 4.75g

组成 = 94.7%藻酸盐、5.3%钙。

实施例 2-对比实施例

将 4.5g Manucol™ DH(藻酸钠, M 与 G 的比率为 2.33, 购自国际特品公司(International Speciality Products))与 4.5g 五水合硫代硫酸钠混合, 并滴至 3.5g/l 氯化钙溶液中。

干燥后珠粒质量: 6.17g

组成 = 72.9%藻酸盐、4.1%钙、23.6%硫代硫酸钠。

实施例 3-本发明实施例

如实施例 1 所述, 但是用 M 与 G 的比率为 0.43 的 Manugel™ GMB 代替 Manucol™ DH。

干燥后珠粒质量: 6.22g

组成 = 72.3%藻酸盐、4.0%钙、23.7%硫代硫酸钠。

实施例 2 和 3 的硫代硫酸盐释放

使用 Iodimetric 波谱测量硫代硫酸盐经时释放速率。

为了确定释放特性，将 2.5ml 0.05N 碘用 197.5ml 软水或表面活性剂溶液(1g/l 直链烷基苯磺基盐 + 1g/l Neodol 25/7-7EO C₁₂/C₁₅ 直链醇乙氧基化物)稀释。将该溶液泵送通过分光计中的流动池，并记录于 453nm 下的吸收。随后恒定搅拌下加入所需量的藻酸盐珠粒，且测量经 1 小时的吸收下降。表 1 说明两种颗粒的释放速率的差异：

表 1 说明在 1 小时期间由珠粒释放的硫代硫酸盐的百分比(通过测量吸光度得到)

时间 (分钟)	Manugel DH 于 45nm 下的吸光 度 (实施例 2)	%释放的 硫代硫酸钠	Manugel GMB 于 45nm 下的吸光 度(实施例 3)	%释放的 硫代硫酸钠
0	0.4671	0.00	0.4671	0.00
5	0.0669	85.68	0.3928	15.90
10	0.0411	91.20	0.3169	32.16
15	0.0359	92.31	0.2498	46.51
20	0.0349	92.53	0.1901	59.30
25	0.0358	92.35	0.1385	70.35
30	0.0354	92.42	0.0951	79.63
35	0.0354	92.42	0.0599	87.18
40	0.0366	92.17	0.0340	92.72
45	0.0358	92.34	0.0165	96.47
50	0.0360	92.29	0.0041	99.13
55	0.0349	92.52	0.0004	99.92
60	0.0348	92.56	0.0003	99.95

基于高 M 与 G 的比率藻酸盐的藻酸盐珠粒(Manugel™ DH)显示在 5 分钟内释放 86%且在 60 分钟后释放 92.5%。基于低 M 与 G 的比率的本发明的藻酸盐珠粒显示所需的延迟释放特性。

该实验还表明,本发明的珠粒显示另外的优点,在该时间段内接近 100%释放。对于不希望在洗涤后的织物上存在残留物的某些过程,这点是有利的。

表 2 说明在 1 小时期间由实施例 3 的珠粒释放至水和表面活性剂溶液中的硫代硫酸盐的百分比(通过测量吸光度得到)

时间 (分钟)	释放至 水中	%释放的 硫代硫酸钠	释放至 表面活性剂溶液 中	%释放的 硫代硫酸钠
0	0.4671	0.00	0.4671	0.00
5	0.3928	15.90	0.3888	16.76
10	0.3169	32.16	0.3025	35.24
15	0.2498	46.51	0.2191	53.10
20	0.1901	59.30	0.1490	68.11
25	0.1385	70.35	0.0945	79.78
30	0.0951	79.63	0.0570	87.80
35	0.0599	87.18	0.0326	93.03
40	0.0340	92.72	0.0175	96.26
45	0.0165	96.47	0.0089	98.10
50	0.0041	99.13	0.0046	99.02
55	0.0004	99.92	0.0020	99.57
60	0.0003	99.95	0.0004	99.92

实施例 4-在前开门式洗衣机中侧浪洗涤(cross-wash)时的释放

为了证明藻酸盐颗粒的以下能力: (a)主洗涤后在洗衣机中的保留能力; 和(b)在漂洗阶段释放有益剂的能力, 在以下实验中使用如实施例 3 中所述制备的凝胶化的藻酸盐珠粒。

制备包含相同量的未染色的非荧光机织和编织棉(50 × 50cm 大小, 每种织物 1.25kg)的三种负载。

使用以下洗涤程序, 将各负载在计算机控制的 Miele™ 前开门式洗衣机中洗涤:

1. 填充 15 升软水
2. 于 40℃ 下洗涤 35 分钟
3. 注满至 21 升
4. 排水
5. 填充 21 升软水
6. 漂洗 120 秒
7. 排水
8. 于 90rpm 下旋转 60 秒
9. 步骤 5-8 再重复 3 次
10. 于 400rpm 下旋转 120 秒
11. 于 1200rpm 下旋转 300 秒
12. 于 90rpm 下旋转 60 秒

在每个排水阶段之前从洗衣机中将洗液样品取出, 这样可测量硫代硫酸钠的量。

使用的洗衣粉末为 110g Persil™ Colour(市售可得的商品无漂白剂的洗衣粉)。

洗涤 2(即下表中的手动添加列)在主洗和四次漂洗阶段的每一次的注水过程中分别加入 0.2g 五水合硫代硫酸钠。

洗涤 3(即下表中的仅主洗列)在主洗阶段加入 3.3g 凝胶化的藻酸盐珠粒(期望在洗涤中递送 1g 五水合硫代硫酸钠)。

在实验完成时, 让洗液样品冷却至室温。测量 pH, 随后使用 1.0N 的盐酸将 pH 调节至 7。随后通过 0.45 μ m 纤维素过滤器过滤, 从样品中除去残留的粉末。

随后将 5ml 各已过滤的样品加至光程长度 50mm 的池中的 10ml 碘溶液(4ml 0.05M 碘在 1 升软水中)中, 并测量于 453nm 下的吸收。

随后用该吸收计算存在于洗液中的硫代硫酸盐的量。

得到的结果如下:

	藻酸盐颗粒	手动添加*	仅主洗*
主洗	0.5040g	0.2000g	1.0000g
第 1 次漂洗	0.1000g	0.2167g	0.0832g
第 2 次漂洗	0.1430g	0.2181g	0.0069g
第 3 次漂洗	0.1100g	0.2182g	0.0006g
第 4 次漂洗	0.1120g	0.2182g	0.0001g

对于藻酸盐颗粒，总释放量为 0.969g。仅主洗添加的数值基于从一个阶段到下一个阶段的携带使用实验获得的保水值 70%(那么，在每个阶段结束时，2.5kg 负载将保留 1.75kg 洗液)。

在所有漂洗阶段中存在硫代硫酸盐说明，在洗衣过程中凝胶化的藻酸盐珠粒已保留在机器内，其水平不能归因于从一个漂洗阶段到下一个漂洗阶段的洗液携带。