



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102066546 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 18

(21) 申请号 200980124503. 7

*C11D 3/37*(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 04

(30) 优先权数据

08158991. 3 2008. 06. 25 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/046245 2009. 06. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02009/158166 EN 2009. 12. 30

(71) 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 H·H·坦塔维

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐晶 李炳爱

(51) Int. Cl.

*C11D 11/04*(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

用于制备包含阴离子去污表面活性剂和聚合材料的衣物洗涤剂组合物的中和方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备衣物洗涤剂组合物的方法,所述方法包括以下步骤:(a)使酸性表面活性剂前体与聚合材料接触以形成混合物;和(b)使所述混合物与碱度来源接触以形成包含阴离子去污表面活性剂和聚合材料的组合物。

1. 一种制备衣物洗涤剂组合物的方法,所述方法包括以下步骤:
  - (a) 使酸性表面活性剂前体与聚合材料接触以形成混合物;以及
  - (b) 使所述混合物与碱度来源接触以形成包含阴离子去污表面活性剂和聚合材料的组合物。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述酸性表面活性剂前体包含  $C_8-C_{24}$  烷基苯磺酸。
3. 如前述任一项权利要求所述的方法,其中所述聚合材料包含无规接枝共聚物,其中所述无规接枝共聚物包含:
  - (i) 亲水性主链,所述主链包含选自以下的单体:不饱和的  $C_1-C_6$  羧酸、醚、醇、醛、酮、酯、糖单元、烷氧基单元、马来酸酐、诸如甘油的饱和的多元醇、以及它们的混合物;和
  - (ii) 选自以下的一个或多个疏水性侧链: $C_4-C_{25}$  烷基、聚丙烯、聚丁烯、饱和的  $C_1-C_6$  一元羧酸的乙烯基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的  $C_1-C_6$  烷基酯、以及它们的混合物。
4. 如前述任一项权利要求所述的方法,其中所述聚合材料包含羧酸盐聚合物。
5. 如前述任一项权利要求所述的方法,其中所述碱度来源包括碳酸盐。
6. 如前述任一项权利要求所述的方法,其中所述碱度来源包括氢氧化钠。
7. 如前述任一项权利要求所述的方法,其中所述碱度来源包括硅酸盐。
8. 如前述任一项权利要求所述的方法,其中所述衣物洗涤剂组合物包含:
  - (a) 阴离子去污表面活性剂;
  - (b) 0 至 10 重量%的沸石助洗剂;
  - (c) 0 至 10 重量%的磷酸盐助洗剂;和
  - (d) 任选的 0 至 20 重量%的硅酸盐。
9. 如前述任一项权利要求所述的方法,其中所述衣物洗涤剂组合物为固体形式。

## 用于制备包含阴离子去污表面活性剂和聚合材料的衣物洗涤剂组合物的中和方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种制备衣物洗涤剂组合物的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 衣物洗涤剂组合物通常包含阴离子去污表面活性剂。将阴离子去污表面活性剂掺入到衣物洗涤剂组合物中的方法包括酸性阴离子表面活性剂前体与碱度来源如碳酸盐、氢氧化钠和 / 或硅酸盐的就地中和反应。然而,需要改善由这些就地中和反应方法制得的衣物洗涤剂产品的溶解度特征,尤其是在冷水洗涤温度如 30°C 或更低的温度下。

[0004] 本发明人已发现,在中和步骤前使酸性阴离子去污表面活性剂前体与聚合材料接触可获得溶解度特征改善的衣物洗涤剂组合物。此外,本发明人还已发现,这些衣物洗涤剂产品的清洁性能也得到显著改善。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明涉及如权利要求 1 中定义的方法。

[0007] 发明详述

[0008] 制备衣物洗涤剂组合物的方法

[0009] 所述方法包括以下步骤:(a) 使酸性表面活性剂前体与聚合材料接触以形成混合物;以及 (b) 使所述混合物与碱度来源接触以形成包含阴离子去污表面活性剂和聚合材料的组合物。

[0010] 优选在包含按所得混合物重量计小于 15% 水的环境中实施步骤 (a)。通常在中等剪切或高剪切搅拌器中实施步骤 (a)。

[0011] 衣物洗涤剂组合物

[0012] 所述衣物洗涤剂组合物通常包含:(a) 阴离子去污表面活性剂;(b) 0 至 10 重量%的沸石助洗剂;(c) 0 至 10 重量%的磷酸盐助洗剂;和 (d) 任选的 0 至 20 重量%的硅酸盐。所述衣物洗涤剂组合物通常为固体形式。

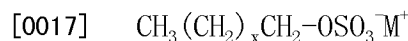
[0013] 所述组合物可为任何适宜的形式,如自由流动的粉末、片剂、通常被水溶性薄膜如聚乙烯醇包封的单位剂型小袋形式。所述组合物可为凝胶或甚至液体形式。所述组合物通常为固体形式。所述衣物洗涤剂组合物通常包含一种或多种洗涤剂助剂成分。

[0014] 阴离子去污表面活性剂

[0015] 阴离子去污表面活性剂优选包含烷基苯磺酸盐。所述阴离子去污表面活性剂优选包含按所述阴离子去污表面活性剂的重量计至少 50%, 优选至少 55%, 或至少 60%, 或至少 65%, 或至少 70%, 或甚至至少 75% 的烷基苯磺酸盐。所述烷基苯磺酸盐优选为直链或支链、取代或未取代的 C<sub>8-18</sub> 烷基苯磺酸盐。这是 C<sub>8-18</sub> 烷基苯磺酸盐提供良好清洁性能的最佳含量。C<sub>8-18</sub> 烷基苯磺酸盐可以是改性烷基苯磺酸盐 (MLAS), 如 WO 99/05243、WO99/05242、WO 99/05244、WO 99/05082、WO 99/05084、WO 99/05241、WO 99/07656、WO 00/23549 和 WO 00/23548 中更详细描述。高度优选的 C<sub>8-18</sub> 烷基苯磺酸盐为直链 C<sub>10-13</sub> 烷基苯磺酸盐。尤其优选直链 C<sub>10-13</sub> 烷基苯磺酸盐,其可通过或优选通过将可商购获得的直链烷基苯 (LAB) 磺

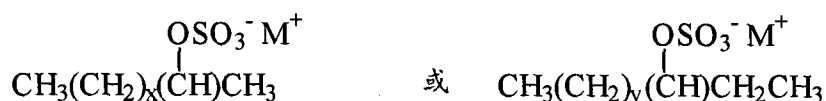
化获得；适宜的 LAB 包括低级 2- 苯基 LAB，如由 Sasol 以商品名 Isochem<sup>®</sup> 提供的那些，或由 Petresa 以商品名 Petrelab<sup>®</sup> 提供的那些，其它适宜的 LAB 包括高级 2- 苯基 LAB，如由 Sasol 以商品名 Hyblene<sup>®</sup> 提供的那些。

[0016] 阴离子去污表面活性剂可优选包含其它阴离子去污表面活性剂。优选的阴离子去污表面活性剂是非烷氧基化的阴离子去污表面活性剂。所述非烷氧基化的阴离子去污表面活性剂可以是烷基硫酸盐、烷基磷酸盐、烷基膦酸盐、烷基羧酸盐、或它们的任何混合物。非烷氧基化的阴离子表面活性剂可选自：通常具有下式结构的 C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 支链、直链和无规链的伯烷基硫酸盐 (AS)：



[0018] 其中，M 为氢或提供电中性的阳离子，优选的阳离子为钠和铵阳离子，其中 x 是至少为 7，优选至少为 9 的整数；典型具有下式的 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> 仲 (2,3) 烷基硫酸盐：

[0019]



[0020] 其中，M 为氢或提供电中性的阳离子，优选的阳离子包括钠和铵阳离子，其中 x 为至少 7，优选至少 9 的整数，y 为至少 8，优选至少 9 的整数；C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> 烷基羧酸盐；中链支化的烷基硫酸盐，如 US 6,020,303 和 US 6,060,443 中更详细描述；甲酯磺酸盐 (MES)；α-烯炔磺酸盐 (AOS)；以及它们的混合物。

[0021] 另一种优选的阴离子去污表面活性剂为烷氧基化阴离子去污表面活性剂。喷雾干燥粉末中存在烷氧基化阴离子去污表面活性剂提供了良好的油污清洁性能，赋予良好的起泡特性，并且改善所述阴离子去污表面活性剂体系对硬度的耐受性。所述阴离子去污表面活性剂体系优选包含按所述阴离子表面活性剂体系的重量计 1% 至 50%，或 5%，或 10%，或 15%，或 20%，并且至 45%，或至 40%，或至 35%，或至 30% 的烷氧基化阴离子去污表面活性剂。

[0022] 优选地，所述烷氧基化的阴离子去污表面活性剂是直链或支链的，取代或未取代的 C<sub>12-18</sub> 烷基烷氧基化的硫酸盐，其具有 1 至 30，优选 1 至 10 的平均烷氧基化度。优选地，所述烷氧基化的阴离子去污表面活性剂是直链或支链的、取代或未取代的 C<sub>12-18</sub> 烷基乙氧基化物硫酸盐，其具有 1 至 10 的平均乙氧基化度。最优选地，所述烷氧基化的阴离子去污表面活性剂是直链的未取代的 C<sub>12-18</sub> 烷基乙氧基化物硫酸盐，其具有 3 至 7 的平均乙氧基化度。

[0023] 当与烷基苯磺酸盐一起存在时，烷氧基化阴离子去污表面活性剂还可通过降低烷基苯磺酸盐在游离钙阳离子的存在下从溶液中沉淀出来的可能性，来增加烷基苯磺酸盐的活性。烷基苯磺酸盐与烷氧基化阴离子去污表面活性剂的重量比优选在 1：1 至小于 5：1，或至小于 3：1，或至小于 1.7：1，或甚至小于 1.5：1 的范围内。该比率赋予了最佳的洁白度保持性能与良好硬度耐受特征和良好起泡特征的组合。然而，烷基苯磺酸盐与烷氧基化阴离子去污表面活性剂的重量比优选大于 5：1，或大于 6：1，或大于 7：1，或甚至大于 10：1。该比率赋予了最佳的油污清洁性能与良好硬度耐受特征和良好起泡特征的组合。

[0024] 适宜的烷氧基化阴离子去污表面活性剂是：得自 Cognis 的 TexapanLEST<sup>™</sup>；得自

Sasol 的 Cosmacol AES™; 得自 Stephan 的 BES 151™; Empicol ESC70/U™; 以及它们的混合物。

[0025] 所述阴离子去污表面活性剂优选包含按所述阴离子去污表面活性剂的重量计 0% 至 10%, 优选至 8%, 或至 6%, 或至 4%, 或至 2%, 或甚至至 1% 的不饱和阴离子去污表面活性剂, 如  $\alpha$ -烯烴磺酸盐。所述阴离子去污表面活性剂优选基本上不含饱和的阴离子去污表面活性剂如  $\alpha$ -烯烴磺酸盐。“基本不含”通常是指“不包含故意添加的”。不受理论的束缚, 据信饱和阴离子去污表面活性剂如  $\alpha$ -烯烴磺酸盐的这种含量可确保所述阴离子去污表面活性剂是漂白剂相容的。

[0026] 所述阴离子去污表面活性剂优选包含 0 至 10 重量%, 优选至 8 重量%, 或至 6 重量%, 或至 4 重量%, 或至 2 重量%, 或甚至至 1 重量% 的烷基硫酸盐。所述阴离子去污表面活性剂优选基本不含烷基硫酸盐。不受理论的束缚, 据信烷基硫酸盐的这种含量可确保所述阴离子去污表面活性剂是耐硬度的。

[0027] 至少部分阴离子去污表面活性剂为喷雾干燥粉末形式。然而, 某些阴离子去污表面活性剂可为非喷雾干燥形式, 如为附聚物形式。作为另外一种选择, 基本上所有的阴离子去污表面活性剂为喷雾干燥形式。

#### [0028] 酸性阴离子表面活性剂前体

[0029] 酸性阴离子表面活性剂前体可为任何酸性前体, 优选磺酸, 优选烷基芳基磺酸。所述酸性阴离子表面活性剂前体优选包含  $C_8-C_{24}$  烷基苯磺酸。

#### [0030] 聚合材料

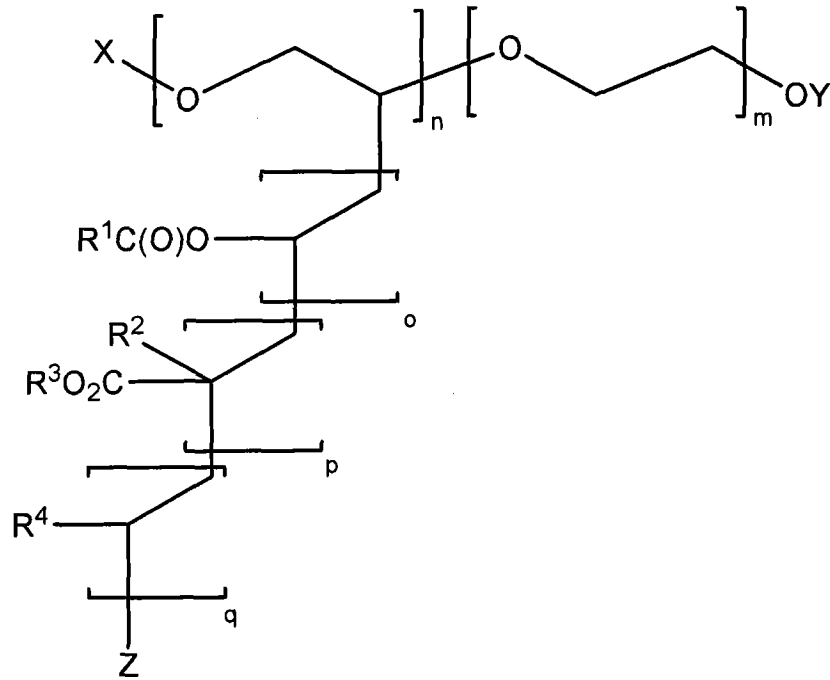
[0031] 所述聚合材料优选包含无规接枝共聚物和 / 或羧酸盐聚合物。所述聚合材料优选是疏水改性的。

#### [0032] 无规接枝共聚物

[0033] 所述无规接枝共聚物通常包含: (i) 亲水性主链, 所述主链包含选自以下的单体: 不饱和的  $C_1-C_6$  羧酸、醚、醇、醛、酮、酯、糖单元、烷氧基单元、马来酸酐、诸如甘油的饱和的多元醇、以及它们的混合物; 和 (ii) 选自以下的疏水性侧链:  $C_4-C_{25}$  烷基、聚丙烯、聚丁烯、饱和的  $C_1-C_6$  一元羧酸的乙烯基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的  $C_1-C_6$  烷基酯、以及它们的混合物;

[0034] 所述聚合物优选具有通式:

[0035]



[0036] 其中 X、Y 和 Z 是封端单元，其独立地选自 H 或 C<sub>1-6</sub> 烷基；每个 R<sup>1</sup> 独立地选自甲基和乙基；每个 R<sup>2</sup> 独立地选自 H 和甲基；每个 R<sup>3</sup> 独立地为 C<sub>1-4</sub> 烷基；并且每个 R<sup>4</sup> 独立地选自吡咯烷酮和苯基基团。所述聚环氧乙烷主链的重均分子量通常为约 1,000g/mol 至约 18,000g/mol，或约 3,000g/mol 至约 13,500g/mol，或约 4,000g/mol 至约 9,000g/mol。选择 m、n、o、p 和 q 的值，以使得侧基的含量按所述聚合物的重量计为至少 50%，或约 50% 至约 98%，或约 55% 至约 95%，或约 60% 至约 90%。可用于本文的聚合物通常具有约 1,000 至约 100,000g/mol，或优选约 2,500g/mol 至约 45,000g/mol，或约 7,500g/mol 至约 33,800g/mol，或约 10,000g/mol 至约 22,500g/mol 的重均分子量。

[0037] 适宜的接枝共聚物更详细地描述于 W007/138054、W006/108856 和 W006/113314 中。

#### [0038] 羧酸酯聚合物

[0039] 优选的聚合的聚羧酸酯包括：重均分子量优选为 1,000Da 至 20,000Da 的聚丙烯酸酯；马来酸与丙烯酸的共聚物，马来酸单体与丙烯酸单体的摩尔比优选为 1 : 1 至 1 : 10，并且重均分子量为 10,000Da 至 200,000Da；或马来酸单体与丙烯酸单体的摩尔比优选为 0.3 : 1 至 3 : 1，并且重均分子量为 1,000Da 至 50,000Da。

#### [0040] 碱度来源

[0041] 所述碱度来源优选包括碳酸盐如碳酸钠、氢氧化钠和 / 或硅酸盐如硅酸钠。

#### [0042] 沸石助洗剂

[0043] 所述组合物通常包含按所述组合物的重量计 0 至 10 重量%，优选至 9 重量%，或至 8 重量%，或至 7 重量%，或至 6 重量%，或至 5 重量%，或至 4 重量%，或至 3 重量%，或至 2 重量%，或至 1 重量%，或至小于 1 重量%的沸石助洗剂。所述组合物甚至可优选基本上不含沸石助洗剂。基本上不含沸石助洗剂通常是指所述组合物不包含有意添加的沸石助洗剂。如果期望所述组合物高度易溶，尤其优选使水不溶性残余物（例如，其可沉积在织物表面上）的量为最小，并且当高度期望得到透明洗涤液体时也是如此。沸石助洗剂包括沸石 A、沸石 X、沸石 P 和沸石 MAP。

**[0044] 磷酸盐助洗剂**

[0045] 所述组合物通常包含按所述组合物的重量计 0 至 10 重量%，优选至 9 重量%，或至 8 重量%，或至 7 重量%，或至 6 重量%，或至 5 重量%，或至 4 重量%，或至 3 重量%，或至 2 重量%，或至 1 重量%，或至小于 1 重量%的磷酸盐助洗剂。所述组合物甚至可优选基本上不含磷酸盐助洗剂。基本上不含磷酸盐助洗剂通常是指所述组合物不包含有意添加的磷酸盐助洗剂。如果期望该组合物具有非常好的环保特性，则这是尤其优选的。磷酸盐助洗剂包括三聚磷酸钠。

**[0046] 洗涤剂助剂成分**

[0047] 适宜的助剂成分包括：去污表面活性剂如阴离子去污表面活性剂、非离子去污表面活性剂、阳离子去污表面活性剂、两性离子去污表面活性剂、两性去污表面活性剂；优选的非离子去污表面活性剂是平均烷氧基化度为 1 至 20，优选 3 至 10 的  $C_{8-18}$  烷基烷氧基化醇，最优选的是平均烷氧基化度为 3 至 10 的  $C_{12-18}$  烷基乙氧基化醇；优选的阳离子去污表面活性剂是一  $-C_{6-18}$  烷基一羟乙基二甲基氯化季铵，更优选的是一  $-C_{8-10}$  烷基一羟乙基二甲基氯化季铵、一  $-C_{10-12}$  烷基一羟乙基二甲基氯化季铵、和一  $-C_{10}$  烷基一羟乙基二甲基氯化季铵；过氧源如过碳酸盐和 / 或过硼酸盐，优选过碳酸钠，过氧源优选至少部分被涂覆成分涂覆，优选完全被涂覆成分涂覆，所述涂覆成分如碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐、硼硅酸盐、或它们的混合物，包括它们的混合盐；漂白活化剂如四乙酰基乙二胺、苯酚磺酸盐漂白活化剂如壬酰苯酚磺酸盐、己内酰胺漂白活化剂、酰亚胺漂白活化剂如 N- 壬酰 -N- 甲基乙酰胺、预成形的过酸如 N, N- 邻苯二甲酰化氨基过氧化己酸、壬基酰胺过氧化己二酸或二甲甲酰过氧化物；酶如淀粉酶、糖酶、纤维素酶、漆酶、脂肪酶、氧化酶、过氧化物酶、蛋白酶、果胶裂解酶和甘露聚糖酶；抑泡体系如硅氧烷基抑泡剂；荧光增白剂；光漂白剂；盐类填充剂如硫酸盐、优选硫酸钠；织物软化剂如粘土、硅氧烷和 / 或季铵化合物；絮凝剂如聚环氧乙烷；染料转移抑制剂如聚乙烯吡咯烷酮、聚 4- 乙烯基吡啶 N- 氧化物和 / 或乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的共聚物；织物完整组分如疏水改性的纤维素和由咪唑和表氯醇缩合的低聚产物；污垢分散剂和污垢抗再沉积助剂如烷氧基化的聚胺和乙氧基化的乙烯亚胺聚合物；抗再沉积组分如羧甲基纤维素和聚酯；香料；氨基磺酸或它的盐；柠檬酸或它的盐；和染料如橙色染料、蓝色染料、绿色染料、紫色染料、粉红色染料、或它们的混合物。

[0048] 优选地，所述组合物包含小于 1% 重量的氯漂白剂和小于 1% 重量的溴漂白剂。优选地，所述组合物基本上不含溴漂白剂和氯漂白剂。“基本上不含”通常是指“不包含有意添加的”。

**实施例**

[0049] 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，在不背离本发明实质和范围的情况下可以做出多个其他改变和变型。因此，权利要求书意欲包括在本发明范围内的所有这样的改变和变型。

**[0050] 实施例 1：阴离子去污表面活性剂颗粒及其制备方法。**

[0051] 在槽罐中将 15 份  $C_8-C_{24}$  烷基苯磺酸 (HLAS) 和 2 份无规接枝共聚物混合在一起，并且形成混合物。将该混合物加压喷雾到包含 83 份轻质无水碳酸钠的 Forberg 搅拌器中，将组分混合在一起，并且中和 HLAS 以形成  $C_8-C_{24}$  烷基苯磺酸钠，并且形成阴离子去污表面

活性剂颗粒。

[0052] 1 无规接枝共聚物为聚乙酸乙烯酯接枝的环氧乙烷共聚物，其具有聚环氧乙烷主链和多个聚乙酸乙烯酯侧链。所述聚环氧乙烷主链的分子量为约 6000，并且聚环氧乙烷与聚乙酸乙烯酯的重量比率为约 40 至 60，并且每 50 个环氧乙烷单元具有不超过 1 个接枝点。

[0053] 实施例 2：阴离子去污表面活性剂颗粒及其制备方法。

[0054] 依照实施例 1 的方法，不同的是，使用马来酸 / 丙烯酸的共聚物来替代无规接枝共聚物。

[0055] 实施例 3：阴离子去污表面活性剂颗粒及其制备方法。

[0056] 依照实施例 1 的方法，不同的是，在 Forberg 搅拌器中包含 73 份轻质无水碳酸钠和 10 份 1.6R 硅酸钠来替代 83 份轻质无水碳酸钠。

[0057] 实施例 4：阴离子去污表面活性剂颗粒及其制备方法。

[0058] 在槽罐中将 15 份 C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> 烷基苯磺酸 (HLAS) 和 2 份无规接枝共聚物混合在一起，并且形成混合物。将 1.3 份 50% 重量 / 重量的氢氧化钠水溶液加入到所述槽罐中，并且将组分混合以部分中和 HLAS。将此部分中和的混合物加压喷雾到包含 81.7 份轻质无水碳酸钠的 Forberg 搅拌器中，将组分混合在一起，并且完全中和 HLAS 以形成 C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> 烷基苯磺酸钠，并且形成阴离子去污表面活性剂颗粒。

[0059] 实施例 5：颗粒状衣物洗涤剂组合物。

[0060]

组分	占颗粒状衣物洗涤剂组合物的重量百分比
实施例 1、2、3、4 中的任何颗粒或它们的任何混合物	59.38
91.6 重量% 的由 Stepan 以商品名 Nacconol 90G <sup>®</sup> 提供的活性直链烷基苯磺酸盐薄片	0.22
柠檬酸	5.00
过碳酸钠 (具有 12% 至 15% 活性 AvOx)	14.70
光漂白剂颗粒	0.01
脂肪酶 (11.00mg 活性物质/g)	0.70
淀粉酶 (21.55mg 活性物质/g)	0.33
蛋白酶 (56.00mg 活性物质/g)	0.43
四乙酰基乙二胺附聚物 (92% 重量活性物质)	4.35
抑泡剂附聚物 (11.5% 重量活性物质)	0.87
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物颗粒 (95.7% 重量活性物质)	0.29
绿色/蓝色碳酸盐斑点	0.50
硫酸钠	12.59
固体香料颗粒	0.63
总份数	100.00

[0061] 本文所公开的量纲和值不旨在被理解为严格地限于所述的精确值。相反，除非另外指明，每个这样的量纲旨在表示与所引用的数值和围绕该数值的功能上等等的范围。例如，公开为“40mm”的量纲旨在表示“约 40mm”。