



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111655828 A

(43)申请公布日 2020.09.11

(21)申请号 201980009934.2

(22)申请日 2019.01.28

(30)优先权数据

62/622,403 2018.01.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.07.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/015394 2019.01.28

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/148090 EN 2019.08.01

(71)申请人 埃科莱布美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 温迪·罗 E·C·奥尔森

J·D·汉森 K·J·莫里纳罗

C·罗森塔爾

(74)专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

代理人 康健 王思琪

(51)Int.Cl.

C11D 1/75(2006.01)

C11D 1/83(2006.01)

C11D 1/90(2006.01)

C11D 1/92(2006.01)

C11D 1/94(2006.01)

C11D 3/04(2006.01)

C11D 3/10(2006.01)

C11D 3/20(2006.01)

C11D 11/00(2006.01)

C11D 1/14(2006.01)

C11D 1/22(2006.01)

C11D 1/29(2006.01)

权利要求书3页 说明书31页

(54)发明名称

用载体固化液体氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱表面活性剂

(57)摘要

本发明涉及用载体固化液体氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱表面活性剂以形成固化的表面活性剂组合物。确切地说,本发明涉及利用干燥装置固化液体表面活性剂,其中进料组合物含有至少一种液体表面活性剂和载体以形成固化的表面活性剂组合物。所述固化的表面活性剂组合物可适用于各种清洁组合物。

1. 一种固化的液体表面活性剂组合物,其包含:
液体表面活性剂,其包含氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱中的一种或多种;
载体,其包含阴离子表面活性剂、有机盐、无机盐或其组合;其中所述载体和所述液体表面活性剂的比率按活性物质计在约5:1到约1:30之间;
其中所述组合物是固体且所述液体表面活性剂在所述组合物中固化,并且其中所述固化的表面活性剂组合物具有小于约5重量%的水。
2. 根据权利要求1所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述载体和所述液体表面活性剂的比率在约2:1与约1:25活性物质之间。
3. 根据权利要求1到2中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述液体表面活性剂是以下中的一种或多种:十二烷基二甲基氧化胺、十三烷基二甲基氧化胺、十四烷基二甲基氧化胺、十五烷基二甲基氧化胺、十六烷基二甲基氧化胺、十七烷基二甲基氧化胺、十八烷基二甲基氧化胺、十二烷基二丙基氧化胺、十四烷基二丙基氧化胺、十六烷基二丙基氧化胺、十四烷基二丁基氧化胺、十八烷基二丁基氧化胺、双(2-羟乙基)十二烷基氧化胺、双(2-羟乙基)-3-十二烷氧基-1-羟丙基氧化胺、二甲基-(2-羟基十二烷基)氧化胺、3,6,9-三(十八烷基)二甲基氧化胺和3-十二烷氧基-2-羟丙基二-(2-羟乙基)氧化胺。
4. 根据权利要求1到3中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述液体表面活性剂是以下中的一种或多种:椰油酰基酰胺基丙基二甲基甜菜碱;十六基二甲基甜菜碱、C₁₂₋₁₄酰基酰胺基丙基甜菜碱、C₈₋₁₄酰基酰胺基己基二乙基甜菜碱、C₁₆₋₁₈酰基酰胺基二甲基甜菜碱、C₁₂₋₁₆酰基酰胺基戊烷二乙基甜菜碱和C₁₂₋₁₆酰基甲基酰胺基二甲基甜菜碱;或其组合。
5. 根据权利要求1到4中任一权利要求所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述液体表面活性剂是具有式 $(R(R^1)_2N^+R^2SO_3^-)$ 的化合物,其中R是C₆-C₁₈烷基,其中R¹是C₁-C₃烷基,且其中R²是C₁-C₆烷基。
6. 根据权利要求1到5中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述载体包含阴离子表面活性剂;其中所述阴离子表面活性剂为磺酸盐、硫酸盐或其组合。
7. 根据权利要求1到6中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述载体是 α 烯基磺酸盐、直链烷基磺酸盐、月桂基硫酸钠、烷基硫酸钠或其组合。
8. 根据权利要求1到7中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述载体是碱金属碳酸盐、碱性金属碳酸盐、碱金属乙酸盐、碱性金属乙酸盐、碱金属硫酸盐、碱性金属硫酸盐、氯化钠或其组合。
9. 根据权利要求1到8中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述载体是碳酸钠、碳酸镁、乙酸钠、乙酸镁、硫酸钠、乙酸镁或其组合。
10. 根据权利要求1到9中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述载体是固体。
11. 根据权利要求1到10中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述载体是粉末。
12. 根据权利要求1到9中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述载体是液体。
13. 根据权利要求1到12中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述载体在20

℃下的水溶性约0.2g/L或更大。

14. 根据权利要求1到13中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述固化的表面活性剂组合物具有小于约5重量%的水。

15. 根据权利要求1到14中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述固化的表面活性剂组合物含有至少约10重量%活性表面活性剂。

16. 根据权利要求1到15中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述固化的表面活性剂组合物含有至少约25重量%活性表面活性剂。

17. 根据权利要求1到16中任一项所述的固化的表面活性剂组合物,其中所述固化的表面活性剂组合物含有至少约50重量%活性表面活性剂。

18. 一种制备根据权利要求1到17中任一项所述的固化的表面活性剂组合物的方法,其包含:

将所述液体表面活性剂和所述载体添加到干燥装置中;

干燥所述液体表面活性剂和载体以形成固化的表面活性剂组合物;

其中所述液体表面活性剂在所述固化的表面活性剂组合物中固化,并且

其中所述固化的表面活性剂组合物具有小于约5重量%的水。

19. 根据权利要求18所述的固化的表面活性剂的方法,其中所述干燥装置是连续隧道式干燥器、旋转干燥器、真空干燥器、塔收缩器、振动输送收缩器、转鼓干燥器、螺旋输送干燥器、流化床、喷动床、气动输送机、喷雾干燥器或其组合。

20. 根据权利要求18到19中任一项所述的方法,其中存在至少两个串联或并联放置的干燥装置。

21. 根据权利要求18到20中任一项所述的方法,其中所述干燥工艺在分批系统中进行。

22. 根据权利要求18到21中任一项所述的方法,其中所述干燥工艺在连续系统中进行。

23. 根据权利要求18到22中任一项所述的方法,其中所述干燥装置包含流化床。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述流化床的液体流动速率在床材料磅数的约0.001与约0.15lb/min之间。

25. 根据权利要求23到24中任一项所述的方法,其中所述流化床具有每喷嘴约0psig与约100psig之间的雾化气压。

26. 根据权利要求23到25中任一项所述的方法,其中所述流化床的空气速度在约1与约100英尺/秒之间。

27. 根据权利要求23到26中任一项所述的方法,其中所述方法采用聚结工艺且所述载体是固体。

28. 根据权利要求23到27中任一项所述的方法,其中所述方法采用粒化工艺并且所述载体是液体。

29. 一种固体清洁组合物,其包含:

根据权利要求1到17中任一项所述的固化的表面活性剂组合物;和固化剂。

30. 根据权利要求29所述的清洁组合物,其中所述清洁组合物是手动器皿洗涤组合物、洗衣组合物或硬表面组合物。

31. 根据权利要求29到30中任一项所述的清洁组合物,其进一步包含选自以下组成的组的碱度源:碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、金属硅酸盐、金属硼酸盐、烷醇胺和其组

合。

32. 根据权利要求31所述的清洁组合物,其中所述碱度源的量在所述清洁组合物的约0.01重量%与约99重量%之间。

33. 根据权利要求31到32中任一项所述的清洁组合物,其中所述碱度源的量足以在使用溶液中提供约7与约14之间的pH。

34. 根据权利要求31到33中任一项所述的清洁组合物,其中所述清洁组合物在使用溶液中提供约1与约7之间的pH。

35. 根据权利要求31到34中任一项所述的清洁组合物,其进一步包含额外表面活性剂,所述额外表面活性剂选自由以下组成的组:非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、半极性非离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂和其组合。

36. 根据权利要求31到35中任一项所述的清洁组合物,其中所述清洁组合物是颗粒状固体、粒化固体、浇铸固体、挤出固体块或压制固体。

37. 根据权利要求36所述的清洁组合物,其中所述清洁组合物是压制固体。

38. 根据权利要求29到37中任一项所述的清洁组合物,其进一步包含以下额外成分中的至少一种:酸源、活化剂、抗再沉积剂、漂白剂、螯合剂、染料、添味剂、填充剂、功能性聚二甲基硅氧烷、硬化剂、可水合盐、聚合物或消毒剂。

39. 一种清洁表面的方法,其包含:

溶解根据权利要求29到38中任一项所述的清洁组合物以形成液体清洁组合物;和使所述表面与所述液体清洁组合物接触。

40. 根据权利要求39所述的方法,其中所述液体清洁组合物被稀释。

41. 根据权利要求40所述的方法,其中所述液体清洁组合物的所述稀释在所述固体清洁组合物的所述溶解之后进行,且在使所述表面与所述液体清洁组合物接触之前进行。

42. 根据权利要求39到41中任一项所述的方法,其中所述表面包含硬表面、器具或衣物。

43. 根据权利要求39到42中任一权利要求所述的方法,其进一步包含用水漂洗所述表面。

44. 根据权利要求39到43中任一项所述的方法,其中除所述固化的表面活性剂组合物是液体表面活性剂以外,所述清洁组合物提供与具有相同成分的清洁组合物大体上类似的发泡特性。

用载体固化液体氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱表面活性剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请案根据35 U.S.C.§119要求2018年1月26日提交的美国临时申请序列第62/622,403号的优先权,其以全文引用的方式并入本文中,包括但不限于表、实例和权利要求书。

[0003] 本申请案进一步涉及2018年1月26日提交的美国临时申请案序列第62/622,356号和2019年1月28日提交的美国专利申请案第16/259,015[代理案号P12085US01]号,其两者标题均是《用粘合剂及任选载体固化液体氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱表面活性剂(SOLIDIFYING LIQUID AMINE OXIDE, BETAINE, AND/OR SULFONATE SURFACTANTS WITH A BINDER AND OPTIONAL CARRIER)》,其以全文引用的方式并入本文中,包括但不限于表、实例和权利要求书。

技术领域

[0004] 本公开涉及用载体进行对液体氧化胺、磺基甜菜碱和/或甜菜碱表面活性剂的固化。确切地说,本发明涉及利用干燥装置固化液体氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂,其中进料组合物含有至少一种表面活性剂和载体。

背景技术

[0005] 许多氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂仅可以液体形式获得。期望提供呈固体形式的许多此类表面活性剂以制成固体清洁组合物。因为这些表面活性剂中的许多仅可呈液体形式获得,所以其无法容易地并入到固体调配物中或在能够包括于调配物中的活性浓度方面受限。

[0006] 过去已尝试包括呈固体形式的某些液体表面活性剂;然而,这些出于多种原因而在很大程度上不成功。在维持表面活性剂功效的同时,无法将液体氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱转化成固体表面活性剂。这已使得固体清洁组合物的性能较不合期望。另一个问题是固化的氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂通常已发现为粘性的,且因此遭受结块、压实和聚结,这已使得难以在制造工艺中包装、储存、恰当投配和分散。另外,用于使液体氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱固化的一些方法需要相当大量的粘合剂和/或载体,由此降低最终产物中表面活性剂的活性浓度。固化液体表面活性剂的其它努力为已通过使用不具有足够水溶性的化合物,例如在20℃下溶解度为约0.2g/L或更小的化合物,如煅制二氧化硅;这对于调配物和通常在水中的最终使用都构成问题。因此,需要改进。

[0007] 因此,所要求保护的发明的目标是研发来自液体氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱的固化的氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱组合物,以及制成所述组合物的方法。

[0008] 本发明的另一目标是提供自由流动的固化的氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱组合物。

[0009] 本发明的另一目标是提供清洁组合物,其包括固化的氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱组合物。

[0010] 本发明的其它目的、优点和特征将根据以下结合附图的说明而变得显而易见。

具体实施方式

[0011] 本公开涉及液体氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱表面活性剂与载体的固化以形成固化的表面活性剂组合物。固化的表面活性剂组合物具有优于现有调配物的许多优点，所述现有调配物包括与那些已呈液体形式的表面活性剂相同的表面活性剂，此在某些类型的固体调配物(包括但不限于压制固体)方面妨碍或禁止其使用。举例来说，发现许多氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱呈液体形式，且当前受市售固体活性物质限制。液体表面活性剂向固化的表面活性剂组合物的转化使得其能够以较高浓度用于固体组合物中，并且使其在固体调配物中的有用性扩大。出乎意料地，已发现在固化的表面活性剂组合物中的固化液体氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂提供关于泡沫和污垢去除特性的大体上类似的性能，其是总体良好表面活性剂性能的指标。这证实固体清洁组合物(包括但不限于压制固体)中的固化的表面活性剂组合物的有用性。另外，如本文中所描述，已发现固化的液体表面活性剂组合物可单独使用载体制备而无需粘合剂。这可增加液体表面活性剂的浓度。

[0012] 实施例不限于特定方法和/或产品，其可变化且由熟练的技术人员理解。还应理解，本文所使用的所有术语都只是出于描述特定实施例的目的，并且不旨在以任何方式或范围进行限制。举例来说，除非内容另外明确指出，否则如本说明书和所附权利要求书中所使用的单数形式“一个(种)(a/an)”以及“所述(the)”可以包括多个指示物。此外，所有单位、前缀以及符号均可以其SI接受的形式表示。

[0013] 说明书中列举的数值范围包括限定所述范围的数字，并且包括所限定范围内的每个整数。贯通本公开内容，本发明的各个方面以范围形式呈现。应当了解，呈范围格式的描述仅仅是为了方便和简洁起见并且不应该被解释为是对本发明的范围的固定限制。因此，应当认为范围的描述具有明确公开的所有可能的子范围、分数以及所述范围内的单独数值。例如，应当认为如1至6的范围的描述具有明确公开的子范围，如1至3、1至4、1至5、2至4、2至6、3至6等，以及所述范围内的单独数字，例如，1、2、3、4、5和6，以及小数和分数，例如1.2、3.8、 $1\frac{1}{2}$ 和 $4\frac{3}{4}$ 。这无论范围宽度如何均适用。

[0014] 为了可更容易地理解本发明，首先定义某些术语。除非另外定义，否则本文使用的所有技术术语和科学术语均具有与本发明实施例所属领域的普通技术人员通常所理解的相同的含义。与本文所描述的那些方法和材料类似的、修改的或等效的许多方法和材料可以用于实践本发明的实施例而无需过多的实验，本文描述了优选的材料和方法。在描述和要求本发明的实施例时，将根据下面所述的定义来使用以下术语。

[0015] 如本文中所使用的术语“约”是指可以例如通过典型的测量技术和装备相对于任何可定量变量(包括但不限于质量、体积、时间和距离)而发生的数值数量的变化。此外，在现实世界中使用的固体和液体处理程序的情况下，存在某些无意的误差和变化，这可能是由于用于制造组合物或实施方法等的成分的制造、来源或纯度的差异而引起的。术语“约”还涵盖由于由特定初始混合物产生的组合物的不同平衡条件而不同的量。术语“约”也涵盖这些变化形式。无论是否由术语“约”修饰，权利要求书都包括此数量的等效值。

[0016] 术语“活性物质”或“活性物质百分比”或“活性物质重量百分比”或“活性物质浓度”在本文中可互换使用，并且是指清洁中涉及的那些成分的浓度，表示为减去如水或盐的

惰性成分之后的百分比。

[0017] 如本文所使用,术语“烷基(alkyl/alkyl groups)”是指具有一个或多个碳原子的饱和烃,其包括直链烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等)、环烷基(或“环烷基”或“脂环基”或“碳环基”)(例如,环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等)、支链烷基(例如,异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基等)和经烷基取代的烷基(例如,经烷基取代的环烷基和经环烷基取代的烷基)。

[0018] 除非另外说明,否则术语“烷基”包括“未经取代的烷基”和“经取代的烷基”两者。如本文所使用,术语“经取代的烷基”是指具有置换烃主链的一个或多个碳上的一个或多个氢的取代基的烷基。所述取代基可以包括例如烯基、炔基、卤基、羟基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基、芳氧基羰氧基、羧酸酯基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、氨基羰基、烷基氨基羰基、二烷基氨基羰基、烷基硫基羰基、烷氧基、磷酸酯基、膦酸基、亚膦酸基、氰基、氨基(包括烷基氨基、二烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基和烷基芳基氨基)、酰胺基(包括烷基羰基氨基、芳基羰基氨基、氨甲酰基及脲基)、亚氨基、巯基、烷基巯基、芳基巯基、硫代羧酸酯基、硫酸酯基、烷基亚磺酰基、磺酸酯基、氨磺酰基、磺酰胺基、硝基、三氟甲基、氰基、叠氮基、杂环基、烷基芳基或芳香族基(包括杂芳香族基)。

[0019] 在一些实施例中,经取代的烷基可以包括杂环基。如本文所使用,术语“杂环基”包括类似于碳环基团的闭环结构,其中环中的一个或多个碳原子是除碳以外的元素,例如氮、硫或氧。杂环基可以是饱和或不饱和的。示范性杂环基包括但不限于氮丙啶、环氧乙烷(环氧化物、环氧乙烷)、硫杂环丙烷(环硫化物)、双环氧乙烷、氮杂环丁烷、氧杂环丁烷、硫杂环丁烷、二氧杂环丁烷、二硫杂环丁烷、二硫环丁烯、氮杂环戊烷、吡咯烷、吡咯啉、氧杂环戊烷、二氢呋喃和呋喃。

[0020] “抗再沉积剂”是指帮助保持悬浮于水中,而不是再沉积到所清洁的物体上的化合物。抗再沉积剂适用于本发明中以有助于减少已去除的污物再沉积到所清洁的表面上。

[0021] 如本文所使用,术语“清洁”是指用于促进或辅助污物去除、漂白、微生物群体减少和其任何组合的方法。

[0022] 术语“衣物”是指在洗衣机中洗涤的物品或制品。一般来说,衣物是指由纺织材料、织造织物、非织造织物和针织织物制成或包括纺织材料、织造织物、非织造织物和针织织物的任何物品或制品。纺织材料可以包括天然或合成纤维,如真丝纤维、亚麻纤维、棉纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维(如尼龙)、丙烯酸纤维、乙酸酯纤维和其共混物,包括棉和聚酯共混物。纤维可为经处理的或未经处理的。示范性经处理的纤维包括针对阻燃性进行处理的那些纤维。应当理解,术语“亚麻”通常用于描述包括床单、枕套、毛巾、亚麻台布、桌布、条形拖把和制服的某些类型的衣物物品。本发明额外提供了用于处理非衣物制品和包括硬表面的表面,如餐盘、玻璃杯和其它器具的组合物和方法。

[0023] 如本文所使用,术语“聚合物”通常包括但不限于均聚物、共聚物,例如嵌段、接枝、无规和交替共聚物、三元共聚物和更高级“x”聚物,还包括其衍生物、组合和其共混物。此外,除非另外明确限制,否则术语“聚合物”应包括分子所有可能的异构体构型,包括但不限于全同立构、间同立构和无规对称性,和其组合。此外,除非另外明确限制,否则术语“聚合物”将包括分子的所有可能的几何构型。

[0024] 如本文所使用,术语“污物”或“污渍”是指可以或可以不含有如矿物质粘土、沙子、

天然矿物质、炭黑、石墨、高岭土、环境粉尘等微粒物质的非极性油性物质。

[0025] 如本文所使用,术语“大体上不含”是指组合物完全不具有组分或具有如此少量的组分使得组分不影响组合物的性能。组分可作为杂质或作为污染物存在,并且应小于0.5重量%。在另一实施例中,组分的量小于0.1重量%,并且在又另一实施例中,组分的量小于0.01重量%。

[0026] 术语“阈值剂”是指抑制水硬离子从溶液结晶,但不需要与水硬离子形成特定络合物的化合物。阈值剂包括但不限于聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、烯烃/马来酸共聚物等。

[0027] 如本文所使用,术语“器具”是指例如食用和烹调用具、餐盘的物品,和其它硬表面,例如淋浴器、水槽、抽水马桶、浴缸、案台、窗户、镜子、运输车辆以及地板。如本文所使用,术语“器具洗涤”是指洗涤、清洁或漂洗器具。器具还指由塑料制成的物品。可以使用根据本发明的组合物清洁的塑料的类型包括但不限于包含聚丙烯聚合物(PP)、聚碳酸酯聚合物(PC)、三聚氰胺甲醛树脂或三聚氰胺树脂(三聚氰胺)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物(ABS)和聚砜聚合物(PS)的那些塑料。可以使用本发明的化合物和组合物清洁的其它示范性塑料包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)聚苯乙烯聚酰胺。

[0028] 如本文所使用的术语“水溶性”和“水可混溶”意指组分(例如载体或溶剂)在约20℃下以大于约0.2g/L,优选地以约1g/L或更大,更优选地以10g/L或更大,并且最优选地以约50g/L或更大的浓度可溶于或可分散于水中。

[0029] 如本文所使用的,术语“重量百分比(weight percent)”、“重量%”、“重量百分比(percent by weight)”、“重量的%”和其变化形式是指物质的浓度,即所述物质的重量除以组合物的总重量并乘以100。应当理解,如本文中所使用的“百分比”、“%”等旨在与“重量百分比”、“重量%”等同义。

[0030] 本发明的方法、系统、设备和组合物可以包含以下、基本上由以下组成或由以下组成:本发明的组分和成分以及本文所述的其它成分。如本文所使用,“基本上由……组成”意思是方法、系统、设备和组合物可以包括额外的步骤、组分或成分,但前提是额外的步骤、组分或成分不会实质性地改变所要求保护的方法、系统、设备和组合物的基本特征和新颖特征。

[0031] 固化表面活性剂的方法

[0032] 利用作为工艺功能的干燥以从液体-固体系统去除液体,以便产生干燥固体。尽管所去除的液体通常为水,但可经由干燥工艺去除其它有机液体。干燥装置和/或配置的选择取决于除流体力学、热和质量传递、化学动力学和气体固体相互作用的一般考虑因素之外的进料流状态、产物所需形式、进料温度灵敏度。装备的选择取决于材料特性、材料的干燥特性、产物质量和粉尘/溶剂回收。

[0033] 干燥装置通常以三种方式分类。首先,将干燥装置/系统的操作模式分类为分批干燥或连续干燥。一般来说,当需要的生产速率为每小时500磅干燥产物或更少时,采用分批干燥。当需要每小时大于500磅干燥产物时,连续干燥是有利的。第二,干燥装置通过用于去除水分的热传递的模式分类。直接加热干燥器(也称为绝热或对流干燥器)在蒸发的情况下使材料与热气体接触并且去除水分。当在连续操作模式中利用时,气流可被设计成与材料逆向、同时或交叉流动。间接加热干燥器(也称为非绝热干燥器)提供来自热表面的传导和/或辐射的热量。这些干燥器可以在真空下操作以降低水分蒸发的温度。第三,干燥器还可基

于材料的搅拌程度而分类。进料可以是静止的或流体化的。成功干燥装置在入口处提供过渡区以雾化流体,或将其与再循环固体预混合以增强流动。在存在热敏性固体的情况下,具有精确温度控制和/或真空条件的干燥器可为有利的。如本领域技术人员将了解,表面活性剂和其它适用的清洁剂化学物质的固化需要谨慎地考虑和权衡工艺变量以便选择适当的干燥装置。

[0034] 在本发明的一个实施例中,干燥装置为例如连续隧道式干燥器、旋转干燥器、真空干燥器、塔收缩器、振动输送收缩器、转鼓干燥器、螺旋输送干燥器、流化床、喷动床、气动输送机、喷雾干燥器或其组合。干燥装置可以并联或串联放置,其中一系列将包括一个或多个干燥装置。优选的干燥装置为流化床(也称为流化床)。

[0035] 在本发明的一个实施例中,固化的表面活性剂组合物含有小于约10重量%的水,优选地小于约5重量%的水,更优选地小于约1重量%的水,并且最优选地小于约0.5重量%的水。

[0036] 在本发明的一个优选实施例中,根据所要求保护的本发明的方法提供具有至少约10重量%,优选地至少约25重量%,优选地至少40重量%并且更优选地至少50重量%活性表面活性剂的干燥组合物。

[0037] 流化床

[0038] 在本发明的一个优选实施例中,使用流化床进行液体氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂的固化,其中自由流动的潮湿粒子经由与热气体接触而连续干燥。在不试图受本发明的特定配置或理论限制的情况下,流化床干燥器包含流化室,其中湿润粒子通过热气进料和流体化,所述热气吹过加热器到床下方的充气室中,然后通过使上文的粒子流体化的分布器板。

[0039] 流化床可进行包括固体粘合剂和/或载体的聚结工艺,或仅包括液体成分的粒化工艺。聚结工艺使用粉末进料来涂布干燥材料。粒化工艺不同于聚结工艺,因为不需要粉末进料;相反,粒化工艺通过将液体包衣连续喷射到来自所述工艺的种子材料上以连续地涂布和干燥液体,从而形成所需尺寸的固体颗粒来进行。此外,我们已发现所述工艺可在无种子材料的情况下或实际上无所述床中的任何材料的情况下执行。在其中在所述工艺开始时床中无材料的一个实施例中,所述工艺可通过粒化开始以形成种子材料,且接着可通过聚结或进一步粒化继续。

[0040] 流化床内的空气速度取决于起始材料特征、干燥速率和所需粒度,并且通常在约0.001到约1000英尺/秒,优选约0.01到约500英尺/秒,更优选约0.1到约100英尺/秒,并且最优选约1到约60英尺/秒的范围内。

[0041] 优选地,液体流动速率在床材料的约0.001lb/min/lb床材料和约0.15lb/min/lb床材料之间,更优选在约0.01lb/min/lb床材料和约0.10lb/min/lb床材料之间。在一个实施例中,其中所述工艺在床中无任何起始材料(包括无种子材料)的情况下开始,应理解,初始地质量/分钟/床材料质量计的液体流动速率不可计算,因为存在零起始床材料。然而,几乎紧接在工艺开始之后存在床材料,因为材料添加到床用于初始粒化。在此实施例中,由于床材料的较低量,所添加的液体与床材料的比率最初较高。举例来说,在床中无任何起始材料的情况下优选的液体流动速率在约0.1lb/min/lb床材料与约2lb/min/lb床材料之间,更优选地在约0.5lb/min/lb床材料与约1.5lb/min/lb床材料之间。

[0042] 流化床内的雾化气压可以是每喷嘴约0到约100psig,优选地每喷嘴约1到约75psig,并且更优选地每喷嘴约10到约60psig。

[0043] 喷雾干燥

[0044] 在本发明的一个优选实施例中,使用喷雾干燥器进行液体氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂的固化。喷雾干燥器与浆料或溶液进料相容,并且提供热敏材料和光和多孔产品所需的蒸发。喷雾干燥器配置可需要验证液体进料和固体产物上的压力效应,以便在不损坏产物的情况下进行干燥。通常,将液体或浆液进料到干燥机处理单元中,然后以细小液滴的形式喷入到热气流中。因此,进料组合物必须能够耐受小液滴形成所需的压力。一旦在喷雾干燥器中,液体蒸发快速发生,而产物的温度保持相对较低。在对工艺进行选择和设计中,还必须考虑气体固体之间的相互作用。确切地说,应关于扩散和热传递速率设计固体的入口和出口条件以及流体容量和滞留时间。

[0045] 在本发明的一个实施例中,入口进料的入口温度在约20℃到约250℃,优选约100℃到约250℃,并且更优选约150℃到约200℃范围内。在本发明的另一个实施例中,出口温度、抽吸器和泵速取决于表面活性剂在喷雾干燥器内时的降解。

[0046] 出口温度的值可基于固化的表面活性剂组合物中的组分的降解温度而变化。因此,在某些实施例中,温度可高于或低于本文所阐述的温度。然而,在本发明的实施例中,出口温度小于约150℃,更优选地在约0℃与约120℃之间,最优选地在约20℃与约100℃之间。

[0047] 固化的表面活性剂组合物

[0048] 许多氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂主要以液体形式获得。期望提供呈固体形式的许多此类表面活性剂。本发明的一个实施例发现于固化的氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱表面活性剂组合物中。本发明的另一实施例发现于制备固化的氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂表面活性剂组合物的方法中。固化的表面活性剂组合物包含液体氧化胺、甜菜碱和/或磺基甜菜碱表面活性剂和载体,以及优选呈固体形式的任选助表面活性剂。额外组分可取决于固化的表面活性剂组合物的所需特性而存在。

[0049] 在本发明的一个方面,将载体与载体一起添加到干燥装置以形成固化的表面活性剂组合物。进料到本发明的所选择的干燥装置的液体组合物包含至少一种液体表面活性剂和载体。在一个优选实施例中,固化的表面活性剂组合物大体上不含粘合剂,优选地含有小于约1重量%的粘合剂,更优选地小于约0.5重量%的粘合剂,再更优选地小于约0.1重量%,并且最优选地不含任何粘合剂。

[0050] 固化的表面活性剂组合物优选地是粉末。优选的粉末形式,包括但不限于聚结固体和粒化固体。因此,在一些实施例中,固化的表面活性剂组合物是聚结固体或粒化固体。

[0051] 载体

[0052] 固化的表面活性剂组合物可包含载体。优选地,载体在室温下为固体。在采用粒化工艺的实施例中,载体可呈液体形式且因此可呈溶解形式。合适的固体载体包括但不限于粉末、颗粒、珠粒和薄片形式。优选的载体可以包括但不限于阴离子表面活性剂、有机盐和无机盐。优选地,载体是水溶性的。在一个最优选实施例中,载体在20℃下的水溶性为约0.2g/L或更大。载体可以单独或与粘合剂一起添加到液体阴离子表面活性剂以形成固化的表面活性剂组合物。

[0053] 优选的阴离子表面活性剂包括但不限于磺酸盐表面活性剂、硫酸盐表面活性剂和

其组合。在一个优选实施例中，阴离子表面活性剂载体为固体。最优选的阴离子表面活性剂包括但不限于 α 烯烃磺酸盐、直链烷基磺酸盐、月桂基硫酸钠、烷基硫酸钠和其组合。

[0054] 优选的有机盐包括但不限于碱金属和碱性金属碳酸盐(如碳酸钠和碳酸镁)、碱金属和碱性金属乙酸盐(如乙酸钠和乙酸镁)和其组合。

[0055] 优选的无机盐包括但不限于碱金属和碱性金属硫酸盐(如硫酸钠和硫酸镁)、氯化钠和其组合。

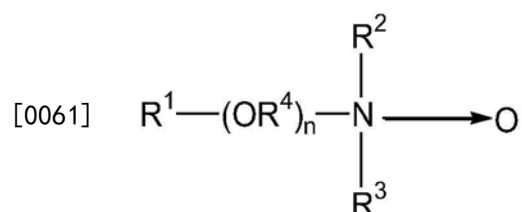
[0056] 可以适当量将载体和液体表面活性剂添加到干燥装置以实现固化的表面活性剂产物。每一成分的量可取决于正固化的特定液体表面活性剂、正使用的载体和也可以包括于固化表面活性剂产品中的任何其它任选的成分。优选地，载体和表面活性剂的活性量的比率在约5:1与约1:30之间；或在约2:1与约1:30之间；或在约1:1与约1:25之间，或在约1:1与约1:20活性物质之间。

[0057] 作为本发明的目标之一，其为能够将液体表面活性剂以固体形式并入到固体清洁组合物中，表面活性剂与载体和固化的表面活性剂组合物中的其它成分的较高浓度或比率为优选的。然而，这受到固化的表面活性剂组合物的所需物理特性的限制。举例来说，在本发明的优选方面，表面活性剂为固化颗粒而非糊状物。在本发明的另一个优选方面，固化的表面活性剂组合物具有降低的粘性或无粘性，使得其自由流动且不结块、聚结或在储存时结块。

[0058] 液体表面活性剂

[0059] 许多表面活性剂主要以液体形式获得。期望提供呈固体形式的许多此类表面活性剂。在本发明的一个方面，将液体表面活性剂与载体一起添加到干燥装置中，形成固化的表面活性剂组合物。任何合适的液体表面活性剂可以包括于固化的表面活性剂组合物中。优选的液体表面活性剂包括但不限于氧化胺、甜菜碱、磺基甜菜碱和其组合。

[0060] 氧化胺是对应于以下通式的氧化叔胺：

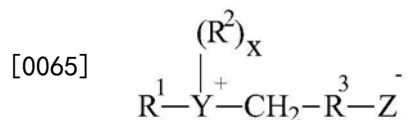


[0062] 其中箭头常规上表示半极性键；并且 R^1 、 R^2 和 R^3 可以是脂肪族、芳香族、杂环、脂环族或其组合。一般来说，对于相关洗涤剂的氧化胺， R^1 为具有约8到约18个碳原子的烷基； R^2 和 R^3 为具有1-3个碳原子的烷基或羟烷基或其混合物； R^2 和 R^3 可例如通过氧原子或氮原子彼此连接以形成环结构； R^4 为含有2到3个碳原子的碱基或羟基亚烷基；并且 n 在0到约20的范围内。

[0063] 合适的氧化胺可以包括选自以下的那些氧化胺：椰子或动物脂烷基二-（低碳数烷基）氧化胺，其具体实例是十二烷基二甲基氧化胺、十三烷基二甲基氧化胺、十四烷基二甲基氧化胺、十五烷基二甲基氧化胺、十六烷基二甲基氧化胺、十七烷基二甲基氧化胺、十八烷基二甲基氧化胺、十二烷基二丙基氧化胺、十四烷基二丙基氧化胺、十六烷基二丙基氧化胺、十四烷基二丁基氧化胺、十八烷基二丁基氧化胺、双（2-羟乙基）十二烷基氧化胺、双（2-羟乙基）-3-十二烷氧基-1-羟丙基氧化胺、二甲基-（2-羟基十二烷基）氧化胺、3,6,9-三（十

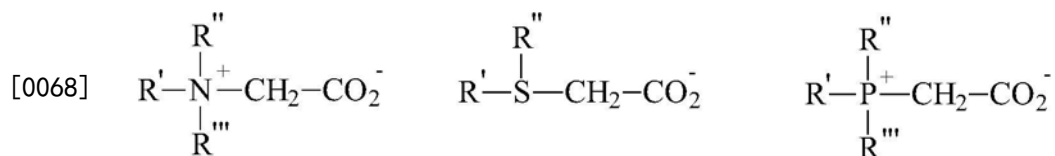
八烷基)二甲基氧化胺以及3-十二烷氧基-2-羟丙基二-(2-羟乙基)氧化胺。

[0064] 甜菜碱表面活性剂和磺基甜菜碱表面活性剂是用于本文的示范性两性离子表面活性剂。这些化合物的通式是：



[0066] 其中R¹含有具有8至18个碳原子的烷基、烯基或羟烷基,其具有0至10个环氧乙烷部分和0至1个甘油基部分;Y选自氮原子、磷原子和硫原子组成的组;R²是含有1至3个碳原子的烷基或单羟烷基;当Y是硫原子时x是1,并且当Y是氮原子或磷原子时x是2,R³是具有1至4个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基或羟基亚烷基,并且Z是选自羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根基团组成的组的基团。

[0067] 更具体的甜菜碱结构包括：



[0069] 其中R'含有具有8到18个碳原子的烷基、烯基或羟烷基,所述碳原子具有0到10个环氧乙烷部分和0到1个甘油部分;R''是含有1到3个碳原子的烷基或单羟烷基;R'''是亚烷基或羟基亚烷基或具有1到4个碳原子的羟基亚烷基。这些表面活性剂甜菜碱通常不在pH极值溶解度下呈现较强阳离子或阴离子特征,也不在其等电范围中展示水溶性降低。与“外部”季铵盐不同,甜菜碱与阴离子表面活性剂相容。合适的甜菜碱的实例包括椰油酰基酰胺基丙基二甲基甜菜碱;十六烷基二甲基甜菜碱;C₁₂₋₁₄酰基酰胺基丙基甜菜碱;C₈₋₁₄酰基酰胺基己基二乙基甜菜碱;4-C₁₄₋₁₆酰基甲基酰胺基二乙基铵基-1-羧基丁烷;C₁₆₋₁₈酰基酰胺基二甲基甜菜碱;C₁₂₋₁₆酰基酰胺基戊烷二乙基甜菜碱;以及C₁₂₋₁₆酰基甲基酰胺基二甲基甜菜碱。

[0070] 合适的磺基甜菜碱可以包括具有式(R(R¹)₂N⁺R²SO³⁻)的那些化合物,其中R是C₆-C₁₈烃基,每一R¹通常独立地是C₁-C₃烷基,例如甲基,且R²是C₁-C₆烃基,例如C₁-C₃亚烷基或羟基亚烷基。

[0071] 水和/或水可混溶溶剂

[0072] 许多液体表面活性剂在水性介质中并且含有含水量。优选水性介质包括水、水可混溶物、过氧化氢和其混合物。在本发明的一个方面,固化的表面活性剂组合物含有小于约20重量%添加的水,优选地小于约10重量%添加的水,更优选地小于约5重量%添加的水,再更优选地小于约1重量%添加的水,并且最优选地小于约0.5重量%添加的水。添加的水是指添加到组合物中的水的量,其不包括存在于其它成分(如碱度源或表面活性剂)中的水的量。优选地,固化的表面活性剂组合物含有小于约20重量%总水量,优选地小于约10重量%总水量,更优选地小于约5重量%总水量,再更优选地小于约1重量%总水量,并且最优选地小于约0.5重量%总水量。总水量是指添加到组合物中的水和存在于其它成分中的水,如碱度源或表面活性剂。应理解,添加的水量和总水量可取决于所制备的固体组合物的类型,因为一些方法需要比其它方法更多的水。

[0073] 在本发明的另一方面,根据所要求保护的本发明的方法提供至少约30%的液体进料,产生固化的表面活性剂组合物,优选地至少约50%,更优选地至少约65%,并且最优选地至少约85%。液体进料为按质量计添加到干燥装置的液体材料的量。

[0074] 固体清洁组合物

[0075] 本发明的固化的表面活性剂组合物可以包括于固体清洁组合物中。那些清洁组合物可以包括但不限于清洁剂组合物,包括例如器具洗涤组合物和洗衣组合物;漂洗助剂;和硬表面清洁组合物。那些组合物的示范性实施例提供于下表1-3中。此类组合物是示范性的而非限制性的,例如,可以用本公开的固化的表面活性剂组合物制备其它清洁组合物,并且下文反映的清洁组合物作为优选调配物的实例提供。

[0076] 表1. 示范性的手动器具洗涤组合物

成分	第一示范性范围 (重量%)	第二示范性范围 (重量%)	第三示范性范围 (重量%)
碱度源	0-10	0-5	1-10
表面活性剂	30-95	40-90	40-90
增效剂/稳定剂	0.1-40	0.1-30	0.1-40
水	0.01-20	0.1-10	0.01-10

[0078] 表2. 示范性洗衣组合物

成分	第一示范性范围 (重量%)	第二示范性范围 (重量%)	第三示范性范围 (重量%)
碱度源	30-90	40-80	50-70
表面活性剂	0.01-40	0.1-35	1-30
增效剂/稳定剂	1-50	2-40	5-30
水	0-20	0.01-10	0.1-10

[0080] 表3. 示范性硬表面清洁组合物

成分	第一示范性范围 (重量%)	第二示范性范围 (重量%)	第三示范性范围 (重量%)	第四示范性范围 (重量%)
表面活性剂	1-20	1-10	30-95	30-95
增效剂/稳定剂	0.01-30	0.1-40	0.1-40	0.1-40
碱度源	30-90	40-90	20-50	0-10
水	0.01-20	0.1-10	0.01-10	0.01-10

[0082] 在本发明的实施例中,额外成分可以包括于固体清洁组合物中。额外成分向组合物提供所需特性和功能性。出于本申请的目的,术语“功能性成分”包括在特定用途中提供有益特性的材料。在下文中更详细地进行论述功能性材料的一些特定实例,但是所论述的特定材料仅作为实例给出,并且可以使用广泛多种其它功能性成分。举例来说,下文所论述的功能性材料中的很多是指清洁、尤其是器具洗涤应用中所用的材料。然而,其它实施例可以包括用于其它应用的功能性成分。取决于组合物的所需特征和/或功能性,这类功能性材料的实例包括螯合剂/多价螯合剂;漂白剂或活化剂;消毒剂/抗微生物剂;活化剂;增效剂或填充剂;抗再沉积剂;光学增亮剂;染料;添味剂或香料;防腐剂;稳定剂;加工助剂;腐蚀抑制剂;填充剂;固化剂;硬化剂;溶解度调节剂;pH调节剂;保湿剂;助水溶剂;或广泛多种其它功能性材料。在本文所公开的一些实施例的情形下,功能性材料或成分任选地包括于固体清洁组合物内以用于其功能特性。功能性材料的一些更特定的实例在下文中更详细地进行论述,但本领域技术人员和其它人应了解,所论述的特定材料仅作为实例给出,并且

可使用广泛多种其它功能性材料。

[0083] 在本发明的一个方面,下文所描述的一些额外成分可以包括于固化的表面活性剂组合物中。可并入到固化的表面活性剂组合物中的优选额外成分包括但不限于助表面活性剂、染料和/或芳香剂(添味剂)。

[0084] 酸源

[0085] 在本发明的一些实施例中,清洁组合物可以包括酸源。合适的酸源可以包括有机和/或无机酸。合适的有机酸的实例包括羧酸,尤其如但不限于羟基乙(乙醇)酸、柠檬酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、三氯乙酸、盐酸脲和苯甲酸。根据本发明有机二羧酸尤其如草酸、丙二酸、葡萄糖酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、马来酸、富马酸、己二酸和对苯二甲酸也是适用的。这些有机酸的任何组合也可以与允许充分形成本发明组合物的其它有机酸互混或与其它有机酸一起使用。

[0086] 根据本发明适用的无机酸尤其包括硫酸、氨基磺酸、甲基氨基磺酸、盐酸、氢溴酸和硝酸。这些酸还可以与其它无机酸或与上文所提及的那些有机酸组合使用。在一个优选实施例中,酸是无机酸。

[0087] 在本发明的一些实施例中,清洁组合物可具有酸性pH。在此类实施例中,pH优选地在1与7之间。在本发明的另一方面,酸源可以作为pH调节剂或中和剂包括在碱性组合物中以实现所需pH。

[0088] 活化剂

[0089] 在一些实施例中,清洁组合物可通过添加材料而具有改进的抗微生物活性或漂白活性,所述材料在组合物投入使用时与活性氧反应,形成活化组分。例如,在一些实施例中,形成过酸或过酸盐。例如,在一些实施例中,可以在组合物内包括四乙酰乙二胺以与活性氧反应并形成充当抗微生物剂的过酸或过酸盐。活性氧活化剂的其它实例包括过渡金属和其化合物,含有羧酸、腈或酯部分的化合物或本领域中已知的其它此类化合物。在一个实施例中,活化剂包括四乙酰乙二胺;过渡金属;包括羧酸、腈、胺或酯部分的化合物;或其混合物。

[0090] 在一些实施例中,活化剂组分可以包括在至多约75重量%的清洁组合物范围内,在一些实施例中,在约0.01重量%到约20重量%范围内,或在一些实施例中,在约0.05重量%到10重量%范围内的清洁组合物。在一些实施例中,用于活性氧化合物的活化剂与活性氧组合形成抗微生物剂。

[0091] 活化剂可以通过将一种固体清洁组合物连接到另一种固体清洁组合物的多种方法中的任一种连接到固体清洁组合物。举例来说,活化剂可以呈结合、附着、胶合或以其它方式粘附到固体清洁组合物的固体形式。或者,可以在固体清洁组合物周围形成固体活化剂并且包覆固体清洁组合物。作为另一实例,固体活化剂可通过用于组合物的容器或包装连接到固体清洁组合物,例如通过塑料或收缩包裹或膜。

[0092] 碱度源

[0093] 清洁组合物可以包括有效量的一种或多种碱度源。一种或多种碱度源的有效量应被视为提供pH在约7与约14之间的组合物的量。在一个特定实施例中,清洁组合物的pH可以在约7.5与约13.5之间。在洗涤循环期间,使用溶液的pH可在约6与约14之间。在特定实施例中,使用溶液可具有约6与14之间的pH。如果清洁组合物包括酶组合物,那么pH可经调节以提供酶组合物有效性的最优pH范围。在本发明的特定实施例中,将酶组合物并入清洁组合

物中,最优pH在约10与约11之间。

[0094] 清洁组合物的合适的碱度源的实例包括但不限于基于碳酸酯的碱度源,包括例如碳酸盐,例如碱金属碳酸盐;基于苛性碱的碱度源,包括例如碱金属氢氧化物;其它合适的碱度源可以包括金属硅酸盐、金属硼酸盐和有机碱度源。可使用的示范性碱金属碳酸盐包括但不限于碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢盐、倍半碳酸钠和其混合物。可以使用的示范性碱金属氢氧化物包括但不限于氢氧化钠、氢氧化锂或氢氧化钾。可以使用的示范性金属硅酸盐包括但不限于硅酸钠或硅酸钾或偏硅酸钠或偏硅酸钾。示范性金属硼酸盐包括但不限于硼酸钠或硼酸钾。

[0095] 有机碱度源通常是强氮碱,包括例如氨(氢氧化铵)、胺、烷醇胺和氨基醇。胺的典型实例包括伯胺、仲胺或叔胺和带有至少一个氮连接的烃基的二胺,所述烃基表示具有至少10个碳原子,并且优选地16-24个碳原子的饱和或不饱和的直链或支链烷基,或含有至多24个碳原子的芳基、芳烷基或烷芳基,并且其中任选的其它氮连接基团由任选地经取代的烷基、芳基或芳烷基或聚烷氧基形成。烷醇胺的典型实例包括单乙醇胺、单丙醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、三乙醇胺、三丙醇胺等。氨基醇的典型实例包括2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、羟甲基氨基甲烷等。

[0096] 一般来说,碱度源通常以水性或粉末状形式获得。优选地,碱度源呈固体形式。可以本领域中已知的任何形式将碱度添加到组合物中,包括溶解于水溶液中的固体珠粒、粒化或微粒形式或其组合。

[0097] 一般来说,预期清洁组合物将包括约0.01重量%与约99重量%之间的量的碱度源。在一些实施例中,碱度源将在清洁组合物的总重量的约35重量%与约95重量%之间。当稀释到使用溶液时,本发明的组合物可以包括约5ppm与约25,000ppm的碱度源。

[0098] 抗再沉积剂

[0099] 清洁组合物可任选地包括抗再沉积剂,其能够促进清洁溶液或漂洗溶液中的污物的持续悬浮,并且防止去除的污物再沉积到正清洁和/或漂洗的衬底上。合适的抗再沉积剂的一些实例可以包括脂肪酸酰胺、氟碳型表面活性剂、复合磷酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物和纤维素衍生物,如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等。清洁组合物可以包括至多约10重量%,并且在一些实施例中,约1到约5重量%范围内的抗再沉积剂。

[0100] 漂白剂

[0101] 清洁组合物可任选地包括漂白剂。漂白剂可以用于使衬底增亮或增白,并且可以包括能够在清洁工艺中通常所遇到的情形下释放活性卤素物质(如 Cl_2 、 Br_2 、 $-\text{OCl}^-$ 和/或 $-\text{OBr}^-$ 等)的漂白化合物。供使用的合适的漂白剂可以包括例如含氯化合物,如氯气、次氯酸盐、氯胺等。释放卤素的化合物的一些实例包括碱金属二氯异氰脲酸盐、氯化磷酸三钠、碱金属次氯酸盐、单氯胺和二氯胺等。还可以使用封装的氯源以增强组合物中氯源的稳定性(参见例如美国专利第4,618,914号和第4,830,773号,其公开内容以引用的方式并入本文中)。漂白剂还可以包括含有或充当活性氧源的试剂。活性氧化合物用以提供活性氧源,例如可在水溶液中释放活性氧。活性氧化合物可以是无机的或有机的,或可以是其混合物。活性氧化合物的一些实例包括过氧化物或过氧化物加合物。在存在和不存在如四乙酰乙二胺等的活化剂的情况下,活性氧化合物或活性氧源的一些实例包括过氧化氢、过硼酸盐、碳酸钠过氧水合物、磷酸盐过氧水合物、过单硫酸钾和过硼酸钠单水合物及四水合物。清洁

组合物可以包括微量但有效量的漂白剂,例如在一些实施例中,至多约10重量%范围内,并且在一些实施例中,约0.1到约6重量%范围内。

[0102] 螯合剂/多价螯合剂

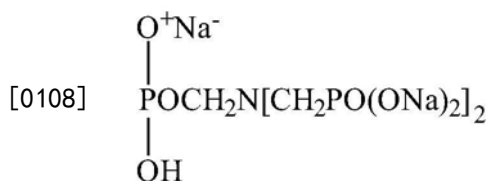
[0103] 清洁组合物还可以包括有效量的螯合剂/多价螯合剂,也被称作增效剂。另外,清洁组合物可任选地包括一种或多种额外增效剂作为功能性成分。一般来说,螯合剂是能够与通常存在于水源中的金属离子配位(即结合)以防止金属离子干扰漂洗助剂或其它清洁组合物的其它成分的作用的分子。螯合剂/多价螯合剂在按有效量包括时还可以用作水质调节剂。在一些实施例中,清洁组合物可以包括在至多约70重量%范围内或约1-60重量%范围内的螯合剂/多价螯合剂。

[0104] 通常,清洁组合物也不含膦酸盐和/或不含硫酸盐。在不含膦酸盐的固体清洁组合物的实施例中,额外功能性材料(包括增效剂)不包括含磷化合物,如缩合膦酸盐和膦酸盐。

[0105] 合适的额外的增效剂包括氨基羧酸盐和聚羧酸盐。适用作螯合剂/多价螯合剂的氨基羧酸盐的一些实例包括N-羟乙基亚氨基二乙酸、次氨基三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)等。适合用作多价螯合剂的聚合聚羧酸盐的一些实例包括具有侧接羧酸酯($-\text{CO}_2$)基的那些,并且包括例如聚丙烯酸、马来酸/烯烃共聚物、丙烯酸/马来酸共聚物、聚甲基丙烯酸、丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物、水解聚丙烯酰胺、水解聚甲基丙烯酰胺、水解聚酰胺-甲基丙烯酰胺共聚物、水解聚丙烯腈、水解聚甲基丙烯腈、水解丙烯腈-甲基丙烯腈共聚物等。

[0106] 在并非不含膦酸盐的固体清洁组合物的实施例中,添加的螯合剂/多价螯合剂可以包括例如缩合膦酸盐、膦酸盐等。缩合膦酸盐的一些实例包括正磷酸钠和正磷酸钾、焦磷酸钠和焦磷酸钾、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等。缩合膦酸盐还可以通过将存在于组合物中的游离水固定为水合水而在有限程度上有助于组合物的固化。

[0107] 在不含膦酸盐的固体清洁组合物的实施例中,组合物可以包括膦酸盐,如1-羟基乙烷-1,1-二膦酸 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$;氨基三(亚甲基膦酸) $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$;氨基三(亚甲基膦酸酯),钠盐



[0109] 2-羟乙基亚氨基双(亚甲基膦酸) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸) $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸酯),钠盐 $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$ ($x=7$);己二胺(四亚甲基膦酸酯),钾盐 $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$ ($x=6$);双(六亚甲基)三胺(五亚甲基膦酸) $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_6\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$;和磷酸 H_3PO_3 。在一些实施例中,可使用膦酸盐组合,如ATMP和DTPMP。当添加膦酸盐时,可以在添加到混合物中之前使用经中和的或碱性膦酸盐,或膦酸盐与碱金属源的组合,使得由中和反应所产生的热量或气体极少或没有。

[0110] 关于螯合剂/多价螯合剂的进一步讨论,参见Kirk-Othmer,《化工技术百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology)》,第三版,第5卷,第339-366页,和第23卷,第319-320页,其公开内容以引用的方式并入本文中。

[0111] 染料/添味剂

[0112] 各种染料、添味剂(包括香料)和其它美化增强剂也可以包括于固体清洁组合物中。可以包括染料以改变组合物的外观,如例如FD&C蓝1(西格玛化学(Sigma Chemical))、FD&C黄5(西格玛化学)、直接蓝86(Miles)、Fastusol蓝(莫贝化学公司(Mobay Chemical Corp.))、酸性橙7(美国氰胺(American Cyanamid))、碱性紫10(山德士(Sandoz))、酸性黄23(GAF)、酸性黄17(西格玛化学)、暗绿(Sap Green)(Keyston Analine and Chemical)、间胺黄(Keystone Analine and Chemical)、酸性蓝9(希尔顿·戴维斯(Hilton Davis))、山德兰蓝(Sandolan Blue)/酸性蓝182(山德士)、Hisol坚牢红(Capitol Color and Chemical)、荧光素(Capitol Color and Chemical)、酸性绿25(汽巴-嘉基(Ciba-Geigy))等。

[0113] 可以包括于固体清洁组合物中的芳香剂或香料包括例如萜类化合物(如香茅醇)、醛(如戊基肉桂醛)、茉莉(如C1S-茉莉或乙酸苯甲酯)、香草醛等。

[0114] 填充剂

[0115] 固体清洁组合物可任选地包括微量但有效量的一种或多种填充剂。合适的填充剂的一些实例可以包括氯化钠、淀粉、糖、C₁-C₁₀亚烷基二醇(如丙二醇、硫酸盐、PEG、尿素、乙酸钠、硫酸镁、乙酸钠、硫酸镁、碳酸钠等)。在一些实施例中,填充剂可以在至多约50重量%范围内的量包括在内,并且在一些实施例中,以在约1-15重量%范围内的量包括在内。

[0116] 功能性聚二甲基硅氧烷

[0117] 固体清洁组合物还可以任选地包括一种或多种功能性聚二甲基硅氧烷。例如,在一些实施例中,可以采用聚亚烷基氧化物改性的聚二甲基硅氧烷、非离子表面活性剂或聚甜菜碱改性的聚硅氧烷两性表面活性剂作为添加剂。在一些实施例中,两者均为已通过硅氢化反应而接枝有聚醚或聚甜菜碱的线性聚硅氧烷共聚物。特定硅氧烷表面活性剂的一些实例已知为可购自联合碳化物(Union Carbide)的**SILWET**[®]表面活性剂,或可购自戈德施密特化学品公司(Goldschmidt Chemical Corp.)的**ABIL**[®]聚醚或聚甜菜碱聚硅氧烷共聚物,并且描述于美国专利第4,654,161号中,其以引用的方式并入本文中。在一些实施例中,所用的特定硅氧烷可以描述为具有例如低表面张力、高湿润能力和极佳润滑性。例如,据说这些表面活性剂是能够湿润聚四氟乙烯表面的少数表面活性剂中的一些。用作添加剂的硅氧烷表面活性剂可以单独或与氟化学品表面活性剂组合使用。在一些实施例中,用作添加剂的任选地与硅烷组合的氟化学品表面活性剂可以是例如非离子氟代烃,例如氟化烷基聚氧化乙烯醇、氟化烷基烷氧基化物和氟化烷基酯。

[0118] 此类功能性聚二甲基硅氧烷和/或氟化学品表面活性剂的进一步描述在美国专利第5,880,088号;第5,880,089号;和第5,603,776号中有描述,所有专利以引用的方式并入本文中。举例来说,我们发现,在含烃类表面活性剂的混合物中使用某些聚硅氧烷共聚物得到了用于塑料器具的极佳漂洗助剂。我们还发现,某些硅酮聚硅氧烷共聚物和氟碳型表面活性剂与常规烃类表面活性剂的组合也得到了用于塑料器具的极佳漂洗助剂。发现这种组合比单独的组分好,但某些聚亚烷基氧化物改性的聚二甲基硅氧烷和聚甜菜碱聚硅氧烷共聚物除外,在这两者中,有效性大致相当。因此,一些实施例涵盖单独的聚硅氧烷共聚物并且与氟碳型表面活性剂的组合可以涉及非离子硅氧烷表面活性剂聚醚聚硅氧烷。两性硅氧烷表面活性剂,聚甜菜碱聚硅氧烷共聚物可单独用作清洁组合物中的添加剂以提供相同结

果。

[0119] 在一些实施例中,组合物可以包括在至多约10重量%范围内的量的功能性聚二甲基硅氧烷。举例来说,一些实施例可以包括约0.1到10重量%的聚亚烷基氧化物改性的聚二甲基硅氧烷或聚甜菜碱改性的聚硅氧烷,任选地与约0.1到10重量%的氟化烃非离子表面活性剂组合。

[0120] 硬化剂/固化剂/溶解度调节剂

[0121] 在一些实施例中,清洁组合物中可以包括一种或多种固化剂。硬化剂的实例包括尿素;酰胺,如硬脂酸单乙醇酰胺或月桂酸二乙醇酰胺或烷基酰胺等;硫酸盐或硫酸化表面活性剂和芳香族磺酸盐等;固体聚乙二醇或固体EO/PO嵌段共聚物等;已经通过酸或碱性处理工艺变成水溶性的淀粉;各种赋予经过加热的组合物在冷却时固化的性质的无机物等。此类化合物还可在使用期间改变组合物在水性介质中的溶解度,使得可在延长时间段内从固体组合物分配活性成分。

[0122] 合适的芳香族磺酸盐包括但不限于二甲苯磺酸钠、甲苯磺酸钠、异丙苯磺酸钠、甲苯磺酸钾、二甲苯磺酸铵、二甲苯磺酸钙、烷基萘磺酸钠和/或丁基萘钠。优选的芳香族磺酸盐包括二甲苯磺酸钠和异丙苯磺酸钠。

[0123] 包括于清洁组合物中的固化剂的量可由所需作用指定。一般来说,固化剂的有效量视为与或不与其它材料一起作用以固化清洁组合物的量。通常,对于固体实施例,清洁组合物中的固化剂的量在清洁组合物的约10重量%到约80重量%范围内,优选地在清洁组合物的约20重量%到约75重量%范围内,更优选地在清洁组合物的约20重量%到约70重量%范围内。在本发明的一个方面,固化剂大体上不含硫酸盐。举例来说,清洁组合物可具有小于1重量%、优选地小于0.5重量%、更优选地小于0.1重量%的硫酸盐。在一个优选实施例中,清洁组合物不含硫酸盐。

[0124] 在某些实施例中,可能期望具有第二固化剂。在含有第二固化剂的组合物中,组合物可以包括在至多约50重量%范围内的量的第二固化剂。在一些实施例中,第二硬化剂的存在量可以在约5到约35重量%范围内,通常在约10到约25重量%范围内,并且有时在约5到约15重量%范围内。

[0125] 在一些实施例中,必要时,一种或多种额外的硬化剂可以包括于固体清洁组合物中。硬化剂的实例包括酰胺,如硬脂酸单乙醇酰胺或月桂酸二乙醇酰胺或烷基酰胺等;固体聚乙二醇或固体EO/PO嵌段共聚物等;已经通过酸或碱性处理工艺变成水溶性的淀粉;各种赋予经过加热的组合物在冷却时固化的性质的无机物等。此类化合物还可在使用期间改变组合物在水性介质中的溶解度,使得可在延长的时间段内从固体组合物分配成分。组合物可以包括在至多约30重量%范围内的量的第二硬化剂。在一些实施例中,所存在的第二硬化剂的量可以是在约5到约25重量%的范围内,常常在约10到约25重量%的范围内,并且有时在约5到约15重量%的范围内。

[0126] 保湿剂

[0127] 固体清洁组合物还可任选地包括一种或多种保湿剂。保湿剂是对水具有亲和力的物质。可以按足以辅助减小衬底表面上的膜的可见度的量来提供保湿剂。当漂洗水含有超过200ppm的总溶解固体时,衬底表面上的膜的可见度是一个特别关注的问题。因此,在一些实施例中,相较于不含保湿剂的漂洗剂组合物,当漂洗水含有超过200ppm的总溶解固体时,

按足以减小衬底表面上的膜的可见度的量来提供保湿剂。术语“水固体成膜”或“成膜”是指在衬底表面上存在明显的连续物质层,使衬底表面看起来不干净。

[0128] 可使用的一些示范性保湿剂包括含有在50%相对湿度和室温下平衡的大于5重量%水(基于干保湿剂)的那些材料。可以使用的示范性保湿剂包括甘油、丙二醇、山梨糖醇、烷基多糖苷、聚甜菜碱聚硅氧烷及其混合物。在一些实施例中,按组合物的重量计,漂洗剂组合物可以包括在至多约75%范围内的量的保湿剂,且在一些实施例中,按组合物的重量计,在约5重量%到约75重量%范围内的量的保湿剂。

[0129] 可水合盐

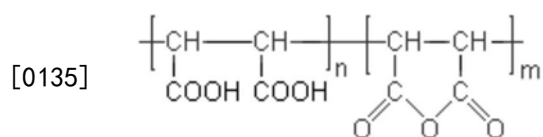
[0130] 根据本发明的固体清洁组合物可任选地包含至少一种可水合盐。在一个实施例中,可水合盐是碳酸钠(也称为苏打灰或灰分)和/或碳酸钾(也称为钾碱)。在一个优选方面,可水合盐是碳酸钠并且不包括碳酸钾。可水合盐可以在大致20重量%与大致90重量%之间,优选地在大致25重量%与大致90重量%之间,并且更优选地按可水合盐(如碳酸钠)重量计在大致30%与大致70%之间的范围内提供。本领域的技术人员将了解用于获得可比的固化基质特性的其它合适的组分的浓度范围。

[0131] 在其它实施例中,可水合盐可与其它固化剂组合。举例来说,可水合盐可与在本质上为无机的额外固化剂一起使用,且还可任选地充当碱度源。在某些实施例中,第二固化剂可以包括但不限于:额外碱金属氢氧化物、无水碳酸钠、无水硫酸钠、无水乙酸钠和其它已知可水合化合物或其组合。根据优选实施例,第二可水合盐包含偏硅酸钠和/或无水偏硅酸钠。实现固化所必需的第二固化剂的量取决于若干因素,包括所采用的确切固化剂、组合物中的水的量和其它清洁组合物组分的水合能力。在某些实施例中,第二固化剂还可充当额外碱度源。

[0132] 聚合物

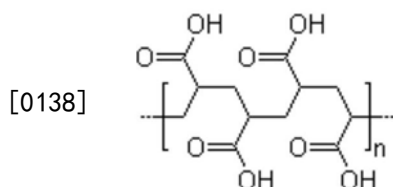
[0133] 清洁组合物可以包括由至少一种聚羧酸聚合物、共聚物和/或三元共聚物构成的聚合物或聚合物系统。本发明的尤其合适的聚羧酸聚合物包括但不限于聚马来酸均聚物、聚丙烯酸共聚物和马来酸酐/烯烃共聚物。

[0134] 聚马来酸($C_4H_2O_3$)_x或水解聚马来酸酐或顺-2-丁烯二酸均聚物具有以下结构式:



[0136] 其中n和m是任何整数。可用于本发明的聚马来酸均聚物、共聚物和/或三元共聚物(和其盐)的实例是尤其优选的,分子量为约0和约5000,更优选地在约200和约2000之间(你能确认这些MW)。市售聚马来酸均聚物包括来自BWA™水添加剂(979Lakeside Parkway, Suite 925Tucker,GA 30084,USA)的Belclene 200系列马来酸均聚物和可购自阿克苏诺贝尔公司(AkzoNobel)的Aquatreat AR-801。聚马来酸均聚物、共聚物和/或三元共聚物可以以约0.01重量%到约30重量%存在于清洁组合物中。

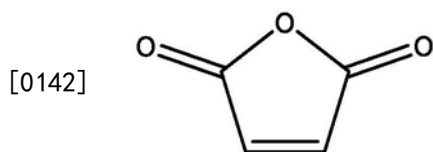
[0137] 本发明的清洁组合物可使用聚丙烯酸聚合物、共聚物和/或三元共聚物。聚丙烯酸具有以下结构式:



[0139] 其中 n 是任何整数。合适的聚丙烯酸聚合物、共聚物和/或三元共聚物的实例包括但不限于聚丙烯酸的聚合物、共聚物和/或三元共聚物、 $(C_3H_4O_2)_n$ 或2-丙戊酸、丙烯酸(acrylic acid)、聚丙烯酸、丙烯酸(propenoic acid)。

[0140] 在本发明的一个实施例中,尤其合适的丙烯酸聚合物、共聚物和/或三元共聚物的分子量在约100和约10,000之间,在优选实施例中在约500和约7000之间,在甚至更优选实施例中在约1000和约5000之间,并且在最优选实施例中在约1500和约3500之间。可用于本发明的聚丙烯酸聚合物、共聚物和/或三元共聚物(或其盐)的实例包括但不限于来自美国特拉华州威明顿市陶氏化学公司的Acusol 448和Acusol 425。在特定实施例中,可能需要具有分子量大于约10,000的丙烯酸聚合物(和其盐)。实例包括但不限于Acusol 929 (10,000MW)和Acumer 1510 (60,000MW),两者也可购自陶氏化学公司;AQUATREAT AR-6 (100,000MW),可购自阿克苏诺贝尔公司(Strawinskylaan 2555 1077ZZ Amsterdam Postbus 75730 1070AS Amsterdam)。聚丙烯酸聚合物、共聚物和/或三元共聚物可以约0.01重量%到约30重量%存在于清洁组合物中。

[0141] 马来酸酐/烯烃共聚物为聚马来酸酐与烯烃的共聚物。马来酸酐($C_2H_2(CO)_2O$)具有以下结构:



[0143] 马来酸酐的一部分可以由以下代替:马来酰亚胺、 N -烷基(C_{1-4})马来酰亚胺、 N -苯基-马来酰亚胺、富马酸、衣康酸、柠康酸、乌头酸、肉桂10酸、前述酸的烷基(C_{1-18})酯、

[0144] 前述酸的环烷基(C_{3-8})酯、硫酸化蓖麻油等。

[0145] 至少95重量%的马来酸酐聚合物、共聚物或三元共聚物的数均分子量在约700与约20,000之间,优选约1000与约100,000之间的范围内。

[0146] 出于本发明的目的,可以使用多种直链和支链 α -烯烃。尤其适用的 α -烯烃为含有4到18个碳原子的二烯,如丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯和2-甲基-1,5-己二烯;含有4到8个碳原子的1-烯烃,优选地 C_{4-10} ,如异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等。

[0147] 在本发明的一个实施例中,尤其合适的马来酸酐/烯烃共聚物的分子量在约1000与约50,000之间,在优选实施例中在约5000与约20,000之间,并且在最优选实施例中在约7500与约12,500之间。可用于本发明的马来酸酐/烯烃共聚物的实例包括但不限于来自美国特拉华州威明顿市陶氏化学公司的Acusol 460N。马来酸酐/烯烃共聚物可以约0.01重量%到约30重量%存在于清洁组合物中。

[0148] 消毒剂/抗微生物剂

[0149] 清洁组合物可任选地包括消毒剂。消毒剂也称为抗微生物剂,是可以用于固体功能性材料中以防止材料系统、表面等的微生物污染和劣化的化学组合物。一般来说,这些材

料属于特定类别,包括酚类、卤素化合物、季铵化合物、金属衍生物、胺、烷醇胺、硝基衍生物、苯胺化物、有机硫和硫-氮化合物以及混杂化合物。

[0150] 还应了解,活性氧化合物(如上文在漂白剂部分中所讨论的那些)也可以充当抗微生物剂,并且甚至可以提供消毒活性。实际上,在一些实施例中,活性氧化合物充当抗微生物剂的能力降低了对组合体内额外抗微生物剂的需要。举例来说,已经证实,过碳酸盐组合物具有极佳的抗微生物作用。尽管如此,一些实施例还是并入了额外的抗微生物剂。

[0151] 取决于化学组成和浓度,所给出的抗微生物剂可以仅限制若干微生物的进一步增殖或者可以破坏所有的或一部分的微生物群体。术语“微生物(microbe)”和“微生物(microorganism)”通常主要是指细菌、病毒、酵母、孢子以及真菌微生物。在使用时,抗微生物剂通常形成成为固体功能性材料,当任选地例如使用水流稀释和分配时,所述固体功能性材料形成含水杀菌剂或消毒剂组合物,它可以与多种表面接触,从而防止微生物群体的生长或杀死一部分微生物群体。使微生物群体减少三个对数单位产生消毒剂组合物。可以将抗微生物剂封装起来,以例如改进其稳定性。

[0152] 常见抗微生物剂的一些实例包括苯酚类抗微生物剂,如五氯苯酚、邻苯基苯酚、氯-对苄基苯酚、对氯间二甲苯酚。含有卤素的抗菌剂包括三氯异氰尿酸钠;二氯异氰酸钠(无水或二水合物);碘-聚(乙烯基吡咯烷酮)络合物;溴化合物,如2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇;以及四级抗微生物剂,如苯扎氯铵、二癸基二甲基氯化铵、二碘氯化胆碱、四甲基三溴化磷。其它抗微生物组合物因为其抗微生物性质而在本领域中出名,如六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-均三嗪;二硫代氨基甲酸酯,如二甲基二硫代氨基甲酸钠;以及多种其它材料。

[0153] 在不含膦酸盐和/或不含硫酸盐并且还包含抗微生物剂的固体清洁组合物的实施例中,选择抗微生物剂以满足那些要求。仅包括GRAS成分的固体清洁组合物的实施例可排除或省略此部分中所描述的抗微生物剂。

[0154] 在一些实施例中,清洁组合物包含抗微生物组分,所述抗微生物组分在组合物的至多约10重量%范围内,在一些实施例中,在至多约5重量%范围内,或在一些实施例中,在组合物的约0.01到约3重量%范围内,或在0.05到1重量%范围内。

[0155] 额外的表面活性剂

[0156] 固化的表面活性剂组合物可以包括任选的助表面活性剂。优选地,助表面活性剂呈固体形式。此外,本发明的固化的表面活性剂组合物可并入清洁组合物中。那些清洁组合物可以包括但不限于清洁剂组合物、器具洗涤组合物、洗衣组合物、漂洗助剂和硬表面清洁组合物。可作为助表面活性剂包括于固化的表面活性剂组合物中和/或表面活性剂包括于清洁组合物中的表面活性剂包括非离子表面活性剂、半极性非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂以及其混合物或组合。

[0157] 当在本发明的固化的表面活性剂组合物中包括助表面活性剂载体时,助表面活性剂优选地与液体表面活性剂的重量比在约1:0与约0:1之间。在本发明的另一实施例中,助表面活性剂载体的存在量为约20重量%到约90重量%,更优选约30重量%到约90重量%,并且更优选约40重量%到约80重量%。

[0158] 非离子表面活性剂

[0159] 适用的非离子表面活性剂的特征通常在于存在有机疏水基团和有机亲水基团,并

且通常通过有机脂肪族、烷基芳香族或聚氧化烯疏水化合物与亲水性碱性氧化物部分的缩合产生,所述亲水性碱性氧化物部分通常是环氧乙烷或其聚水合产物,聚乙二醇。实际上,具有带反应性氢原子的羟基、羧基、氨基或酰胺基的任何疏水性化合物都可以与环氧乙烷或其多水合加合物或其与环氧烷(例如环氧丙烷)的混合物缩合以形成非离子表面活性剂。可以容易地调节与任何特定的疏水性化合物缩合的亲水性聚氧化烯部分的长度,以得到在亲水性与疏水性特性之间具有所需平衡度的水分散性或水溶性化合物。适用的非离子表面活性剂包括:

[0160] 基于丙二醇、乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷和乙二胺作为引发剂反应性氢化合物的嵌段聚氧化丙烯-聚氧化乙烯聚合化合物。一类化合物是双官能(两个反应性氢)化合物,其通过环氧乙烷与疏水性碱缩合来形成,所述疏水性碱通过将环氧丙烷添加到丙二醇的两个羟基而形成。分子的这个疏水性部分的分子量是约1,000到约4,000。然后添加环氧乙烷,以将此疏水物夹在亲水基团之间,受长度控制以构成最终分子的约10重量%到约80重量%。另一类化合物是由向乙二胺中依次添加环氧丙烷和环氧乙烷获得的四官能嵌段共聚物。环氧丙烷水类型物(hydrotype)的分子量在约500到约7,000的范围内;并且,添加亲水物环氧乙烷,以构成分子的约10重量%到约80重量%。

[0161] 一摩尔烷基酚的缩合产物,其中直链或支链构型的烷基链,或单或双烷基成分的烷基链含有约8至约18个碳原子和约3至约50摩尔的环氧乙烷。烷基可例如以二异亚丁基、二戊基、聚合亚丙基、异辛基、壬基和二壬基为代表。这些表面活性剂可以是聚乙烯、聚丙烯和烷基酚的聚环氧丁烷缩合物。具有此化学性质的商业化合物的实例在市场上可以商标名 **Igepal®** (由罗纳·普朗克(Rhone-Poulenc)制造)和 **Triton®** (由联合碳化物公司(Union Carbide)制造)购得。

[0162] 一摩尔具有约6到约24个碳原子的饱和或不饱和、直链或支链醇与约3到约50摩尔环氧乙烷的缩合产物。醇部分可以由上文描绘的碳范围内的醇的混合物组成,或其可以由具有在此范围内的特定碳原子数的醇组成。类似的商业表面活性剂的实例可以商标名 **Neodol™** (由壳牌化学公司(Shell Chemical Co.)制造)和 **Alfonic™** (由维斯塔化学公司(Vista Chemical Co.)制造)购得。

[0163] 一摩尔具有约8到约18个碳原子的饱和或不饱和、直链或支链羧酸与约6到约50摩尔环氧乙烷的缩合产物。酸部分可由在上文所限定的碳原子范围内的酸的混合物组成,或其可由具有所述范围内的特定碳原子数的酸组成。此化学物质的商业化合物的实例可在市场上以商标 **Lipopeg™** (由Lipo Chemicals公司制造)购得。

[0164] 除通常称作聚乙二醇酯的乙氧基化羧酸以外,通过与甘油酯、甘油和多羟基(糖或脱水山梨糖醇/山梨糖醇)醇反应形成的其它烷酸酯具有在本发明中用于具体实施例的应用,尤其是间接食品添加剂应用。所有这些酯部分在其分子上全都具有一个或多个反应性氢位点,反应性氢位点可进行进一步酰化或环氧乙烷(醇盐)加成,以控制这些物质的亲水性。

[0165] 非离子低发泡表面活性剂的实例包括:

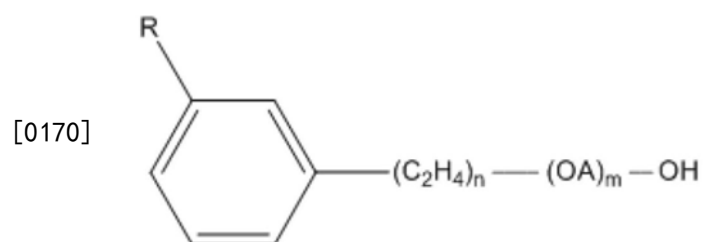
[0166] 来自(1)的化合物,其通过将环氧乙烷加入乙二醇以提供指示分子量的亲水物,然后加入环氧丙烷以获得分子外部(末端)上疏水性嵌段来改性,基本上反相。分子的疏水性部分的分子量是约1,000到约3,100,其中中间的亲水物占最终分子的10重量%到约80重

量%。分子的疏水性部分的分子量是约2,100到约6,700,其中中间的亲水物占最终分子的10重量%到80重量%。

[0167] 来自第(1)组、第(2)组、第(3)组和第(4)组的化合物,其通过以下方式改性:通过与如环氧丙烷、环氧丁烷、苄基氯等疏水性小分子;和含有1个到约5个碳原子的短链脂肪酸、醇或烷基卤化物;和其混合物反应,对(多官能部分的)一个或多个端羟基进行“封端”或“端部封闭”以减少发泡。还包括反应物,如亚硫酰氯,其将端羟基转化为氯基。对末端羟基的这种改性可以产生全嵌段、嵌混、混嵌或全混的非离子表面活性剂。

[0168] 有效的低发泡非离子表面活性剂的额外实例包括:

[0169] 1959年9月8日颁予Brown等人的美国专利第2,903,486号的烷基苯氧基聚乙氧基烷醇,并且其由下式表示:



[0171] 其中R是8到9个碳原子的烷基,A是3到4个碳原子的亚烷基链,n是7到16的整数,并且m是1到10的整数。

[0172] 1962年8月7日颁予Martin等人的美国专利第3,048,548号的聚亚烷基二醇缩合物,其具有交替亲水性氧化乙烯链和疏水性氧化丙烯链,其中末端疏水性链的重量、中间疏水性单元的重量和连接亲水性单位的重量每个占缩合物的约三分之一。

[0173] 1968年5月7日颁予Lissant等人的美国专利第3,382,178号中所公开的消泡非离子表面活性剂,其具有通式 $Z[(\text{OR})_n\text{OH}]_z$,其中Z是可烷基化物质,R是源自氧化烯的自由基,其可以是亚乙基和亚丙基,并且n是例如10至2,000或更大的整数,并且z是由反应性可烷基化基团的数目所确定的整数。

[0174] 1954年5月4日颁予Jackson等人的美国专利第2,677,700号中描述的共轭聚氧化烯化合物,其对应于式 $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$,其中Y是具有约1至6个碳原子和一个反应性氢原子的有机化合物的残基,n具有至少约6.4的平均值,如由羟基数确定,并且m的值使得氧化乙烯部分占分子的约10重量%到约90重量%。

[0175] 1954年4月6日颁予Lundsted等人的美国专利第2,674,619号中所描述的共轭聚氧化烯化合物,其具有式 $\text{Y}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}]_x$,其中Y是具有约2至6个碳原子并含有x个反应性氢原子的有机化合物的残基,其中x的值是至少约2,n的值使得疏水性聚氧化丙烯基质的分子量是至少约900,并且m的值使得分子的氧化乙烯含量是约10重量%至约90重量%。属于Y的定义范围内的化合物包括例如丙二醇、甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、乙二胺等。氧化丙烯链任选地但有利地含有少量的环氧乙烷,并且氧化乙烯链还任选地但有利地含有少量的环氧丙烷。

[0176] 有利地用于此发明的组合物中的额外共轭聚氧化烯表面活性剂对应于式: $\text{P}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}]_x$,其中P是具有约8个到18个碳原子并且含有x个反应性氢原子的有机化合物的残基,其中x的值为1或2,n的值使得聚氧化乙烯部分的分子量是至少约44,并且m的值使得分子的氧化丙烯含量是约10重量%到约90重量%。在任一情况下,氧化丙烯链可

任选地但有利地含有少量的环氧乙烷,并且氧化乙烯链还可任选地但有利地含有少量的环氧丙烷。

[0177] 适合用于本发明组合物中的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂包括具有结构式 R_2CONR_1Z 的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂,其中: R_1 是H、 C_1 - C_4 烷基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、乙氧基、丙氧基或其混合物; R_2 是 C_5 - C_{31} 烷基,其可以是直链;并且 Z 是具有带有至少3个与链直接连接的羟基的直链烷基链的多羟基烷基或其烷氧基化衍生物(优选乙氧基化或丙氧基化)。 Z 可以衍生自还原胺化反应中的还原糖;如缩水甘油基部分。

[0178] 脂肪醇与约0摩尔至约25摩尔环氧乙烷的烷基乙氧基化缩合产物适合用于本发明组合物中。脂肪醇的烷基链可以是直链或支链的伯烷基或仲烷基,并且一般含有6到22个碳原子。

[0179] 乙氧基化 C_6 - C_{18} 脂肪醇和 C_6 - C_{18} 混合的乙氧基化和丙氧基化脂肪醇是适合用于本发明组合物,尤其是水溶性组合物的表面活性剂。合适的乙氧基化脂肪醇包括乙氧基化程度是3到50的 C_6 - C_{18} 乙氧基化脂肪醇。

[0180] 尤其适用于本发明组合物中的合适非离子烷基多糖表面活性剂包括在1986年1月21日授予Llenado的美国专利第4,565,647号中公开的那些。这些表面活性剂包括含有约6到约30个碳原子的疏水基团;和多糖,例如含有约1.3到约10个糖单元的多糖苷亲水基团。可使用任何含有5或6个碳原子的还原糖,例如可用葡萄糖、半乳糖和半乳糖基部分替换葡萄糖基部分。(任选地,疏水基团连接在2、3、4等位置,因此产生葡萄糖或半乳糖而不是葡糖苷或半乳糖苷。)糖间键可以例如在额外的糖单元的一个位置与前述糖单元上的2、3、4和/或6位置之间。

[0181] 适合用于本发明组合物的脂肪酸酰胺表面活性剂包括具有下式的脂肪酸酰胺表面活性剂: $R_6CON(R_7)_2$,其中 R_6 为含有7到21个碳原子的烷基并且每个 R_7 独立地是氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 羟烷基或 $-(C_2H_4O)_xH$,其中 x 在1到3范围内。

[0182] 非离子表面活性剂的适用类别包括被限定为烷氧基化胺或最具体地说醇烷氧基化/胺化/烷氧基化表面活性剂的类别。这些非离子表面活性剂可至少部分由以下通式表示: $R^{20}-(PO)_sN-(EO)_tH$ 、 $R^{20}-(PO)_sN-(EO)_tH(EO)_uH$ 和 $R^{20}-N(EO)_tH$;其中 R^{20} 为8至20、优选12至14个碳原子的烷基、烯基或其它脂肪族基团或烷基-芳基, EO 为氧化乙烯, PO 为氧化丙烯, s 为1至20,优选2-5, t 为1-10,优选2-5,并且 u 为1-10,优选地2-5。这些化合物的范围的其它变化形式可由以下替代式表示: $R^{20}-(PO)_v-N[(EO)_wH][(EO)_zH]$,其中 R^{20} 如上定义, v 为1到20(例如1、2、3或4(优选地2)),并且 w 和 z 独立地是1-10,优选地2-5。这些化合物在商业上以由亨茨曼化工公司(Huntsman Chemicals)出售的一系列产品作为非离子表面活性剂的代表。这个类别的优选化学品包括Surfonic™ PEA25胺烷氧基化物。用于本发明组合物的优选的非离子表面活性剂包括醇烷氧基化物、 EO/PO 嵌段共聚物、烷基苯酚烷氧基化物等。

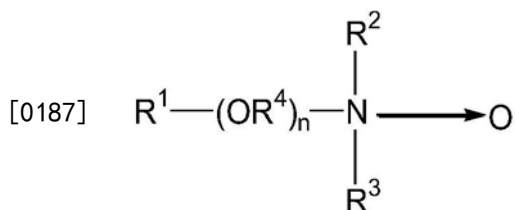
[0183] 论文《非离子表面活性剂(Nonionic Surfactants)》,由Schick,M.J.编,表面活性剂科学系列的第1卷,纽约马塞尔·德克尔公司(Marcel Dekker,Inc.),1983是关于在本发明的实践中通常所采用的多种多样的非离子化合物的极好的参考文献。这些表面活性剂的非离子类别以及物种的典型列表在Laughlin和Heuring于1975年12月30日发表的美国专利第3,929,678号中给出。其它实例在“《表面活性剂和清洁剂(Surface Active Agents and

detergents)》”(第I卷和第II卷, Schwartz、Perry和Berch著)中给出。

[0184] 半极性非离子表面活性剂

[0185] 半极性类型的非离子表面活性剂是适用于本发明的组合物中的另一类非离子表面活性剂。一般来说,半极性非离子表面活性剂是高发泡剂和泡沫稳定剂,其可限制其在CIP系统中的应用。然而,在针对高发泡清洁方法所设计的此发明的组成性实施例内,半极性非离子表面活性剂将具有直接效用。半极性非离子表面活性剂包括氧化胺、氧化膦、亚砷以及其烷氧基化衍生物。

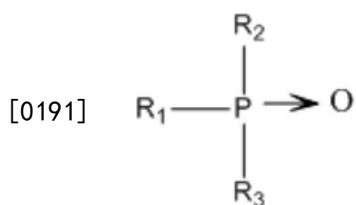
[0186] 氧化胺是对应于以下通式的氧化叔胺:



[0188] 其中箭头为半极性键的常规表示;并且, R^1 、 R^2 和 R^3 可为脂肪族基、芳香族基、杂环基、脂环基或其组合。一般来说,对于清洁剂相关的氧化胺, R^1 是约8至约24个碳原子的烷基; R^2 和 R^3 是1-3个碳原子的烷基或羟烷基或其混合物; R^2 和 R^3 可例如通过氧原子或氮原子彼此附接,以形成环结构; R^4 是含有2至3个碳原子的碱或羟基亚烷基;并且n在0至约20范围内。

[0189] 适用的水溶性氧化胺表面活性剂选自椰子或动物脂烷基二-(低碳数烷基)氧化胺,其具体实例是十二烷基二甲基氧化胺、十三烷基二甲基氧化胺、十四烷基二甲基氧化胺、十五烷基二甲基氧化胺、十六烷基二甲基氧化胺、十七烷基二甲基氧化胺、十八烷基二甲基氧化胺、十二烷基二丙基氧化胺、十四烷基二丙基氧化胺、十六烷基二丙基氧化胺、十四烷基二丁基氧化胺、十八烷基二丁基氧化胺、双(2-羟乙基)十二烷基氧化胺、双(2-羟乙基)-3-十二烷氧基-1-羟丙基氧化胺、二甲基-(2-羟基十二烷基)氧化胺、3,6,9-三(十八烷基)二甲基氧化胺以及3-十二烷氧基-2-羟丙基二-(2-羟乙基)氧化胺。

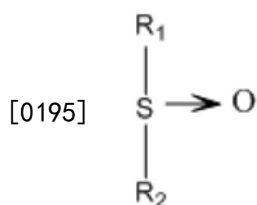
[0190] 适用的半极性非离子表面活性剂还包括具有以下结构的水溶性氧化膦:



[0192] 其中箭头为半极性键的常规表示;并且, R^1 为链长在10到约24个碳原子的范围内的烷基、烯基或羟烷基部分;并且, R^2 和 R^3 各自为分别选自含有1到3个碳原子的烷基或羟烷基的烷基部分。

[0193] 适用的氧化膦的实例包括二甲基癸基氧化膦、二甲基十四烷基氧化膦、甲基乙基十四烷基氧化膦、二甲基十六烷基氧化膦、二乙基-2-羟基辛基癸基氧化膦、双(2-羟乙基)十二烷基氧化膦以及双(羟甲基)十四烷基氧化膦。

[0194] 适用于本文的半极性非离子表面活性剂还包括具有以下结构的水溶性亚砷化合物:



[0196] 其中箭头常规上表示半极性键；并且， R^1 是具有约8至约28个碳原子、0至约5个醚键和0至约2个羟基取代基的烷基或羟烷基部分；并且 R^2 是由具有1至3个碳原子的烷基和羟烷基组成的烷基部分。

[0197] 这些亚砷的适用实例包括十二烷基甲基亚砷、3-羟基十三烷基甲基亚砷、3-甲氧基十三烷基甲基亚砷、以及3-羟基-4-十二烷氧基丁基甲基亚砷。

[0198] 用于本发明组合物的半极性非离子表面活性剂包括二甲基氧化胺，如月桂基二甲基氧化胺、肉豆蔻基二甲基氧化胺、鲸蜡基二甲基氧化胺、其组合等。适用的水溶性氧化胺表面活性剂选自辛基、癸基、十二烷基、异十二烷基、椰子或动物脂烷基二-（低碳数烷基）氧化胺，其具体实例为辛基二甲基氧化胺、壬基二甲基氧化胺、癸基二甲基氧化胺、十一烷基二甲基氧化胺、十二烷基二甲基氧化胺、异十二烷基二甲基氧化胺、十三烷基二甲基氧化胺、十四烷基二甲基氧化胺、十五烷基二甲基氧化胺、十六烷基二甲基氧化胺、十七烷基二甲基氧化胺、十八烷基二甲基氧化胺、十二烷基二丙基氧化胺、十四烷基二丙基氧化胺、十六烷基二丙基氧化胺、十四烷基二丁基氧化胺、十八烷基二丁基氧化胺、双（2-羟乙基）十二烷基氧化胺、双（2-羟乙基）-3-十二烷氧基-1-羟丙基氧化胺、二甲基-（2-羟十二烷基）氧化胺、3,6,9-三（十八烷基）二甲基氧化胺和3-十二烷氧基-2-羟丙基二-（2-羟乙基）氧化胺。

[0199] 适合与本发明的组合物一起使用的合适的非离子表面活性剂包括烷氧基化表面活性剂。合适的烷氧基化表面活性剂包括E0/P0共聚物、封端的E0/P0共聚物、醇烷氧基化物、封端的醇烷氧基化物、其混合物等。用作溶剂的合适的烷氧基化表面活性剂包括E0/P0嵌段共聚物，如Pluronic和反相Pluronic表面活性剂；醇烷氧基化物，如Dehypon LS-54 (R-(E0)₅(P0)₄)和Dehypon LS-36 (R-(E0)₃(P0)₆)；以及封端的醇烷氧基化物，如Plurafac LF221和Tegoten EC11；其混合物等。

[0200] 阴离子表面活性剂

[0201] 还适用于本发明的是分类为阴离子表面活性剂的表面活性物质，因为疏水物的电荷是负电荷；或其中分子的疏水性部分不带电荷除非pH升高到电中性或更高的表面活性剂（例如羧酸）。羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐和磷酸盐为见于阴离子表面活性剂中的极性（亲水性）溶解基团。在与这些极性基团相关联的阳离子（抗衡离子）中，钠、锂、和钾赋予水溶性；铵和经取代的铵离子提供水溶性和油溶性两者；并且钙、钡和镁促进油溶性。如本领域技术人员理解的，阴离子表面活性剂为极好的清洁剂表面活性剂，并且因此有利的添加到重负荷清洁剂组合物。

[0202] 适合用于本发明组合物中的阴离子硫酸盐表面活性剂包括烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、直链和支链伯和仲烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、脂肪油烯基甘油硫酸盐、烷基苯酚环氧乙烷醚硫酸盐、C₅-C₁₇酰基-N-（C₁-C₄烷基）和-N-（C₁-C₂羟烷基）还原葡萄糖胺硫酸盐和烷基多糖的硫酸盐，如烷基聚葡萄糖苷的硫酸盐等。还包括烷基硫酸盐、烷基聚（亚乙基氧基）醚硫酸盐和芳香族聚（亚乙基氧基）硫酸盐，如环氧乙烷和壬基苯酚（通常每分子具有1

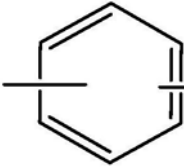
至6个氧化乙烯基团)的硫酸盐或缩合产物。

[0203] 用于本发明组合物的合适的阴离子磺酸盐表面活性剂还包括烷基磺酸盐、直链和支链伯和仲烷基磺酸盐,和具有或不具有取代基的芳香族磺酸盐。

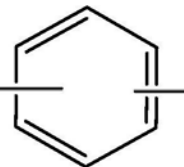
[0204] 适合用于本发明组合物中的阴离子羧酸盐表面活性剂包括羧酸(和盐)如烷酸(和烷酸盐)、羧酸酯(例如琥珀酸烷基酯)、羧酸醚、磺化的脂肪酸,如磺化的油酸等。这类羧酸盐包括烷基乙氧基羧酸盐、烷基芳基乙氧基羧酸盐、烷基聚乙氧基聚羧酸盐表面活性剂和皂类(例如烷基羧基化物)。用于本发明组合物中的仲羧酸盐包括含有连接到仲碳的羧基单元的那些。仲碳可在环结构中,例如如在对辛基苯甲酸中,或如在烷基取代的环己基羧酸盐中。仲羧酸盐表面活性剂通常不含醚键、不含酯键并且不含羟基。此外,其通常在头基(两亲性部分)中缺少氮原子。合适的仲肥皂表面活性剂通常含有11-13个总碳原子,但是可存在更多碳原子(例如至多16)。合适的羧酸盐还包括酰基氨基酸(和盐),如酰基谷氨酸盐、酰基肽、肌氨酸盐(例如N-酰基肌氨酸盐)、酒石酸盐(例如N-酰基酒石酸盐和甲基氨基乙磺酸盐的脂肪酸酰胺)等。

[0205] 合适的阴离子表面活性剂包括具有下式的烷基或烷基芳基乙氧基羧酸盐:

[0206] $R-O-(CH_2CH_2O)_n(CH_2)_m-CO_2X$ (3)

[0207] 其中R是C₈到C₂₂烷基或 R^1  其中R¹是C₄-C₁₆烷基;n是1-20的整

数;m是1-3的整数;并且X是抗衡离子,如氢、钠、钾、锂、铵或胺盐如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。在一些实施例中,n是4至10的整数,并且m是1。在一些实施例中,R是C₈-C₁₆烷基。在一些实施例中,R是C₁₂-C₁₄烷基,n是4,并且m是1。

[0208] 在其它实施例中,R为 R^1  并且R¹是C₆-C₁₂烷基。在仍又其它实施

例中,R¹是C₉烷基,n是10并且m是1。

[0209] 这类烷基和烷芳基乙氧基羧酸盐是市售的。这些乙氧基羧酸盐通常以酸形式获得,其可以容易地转化成阴离子或盐形式。市售羧酸盐包括Neodox 23-4,其是C₁₂-C₁₃烷基聚乙氧基(4)羧酸(壳牌化学(Shell Chemical)),和Emcol CNP-110,其是C₉烷芳基聚乙氧基(10)羧酸(威科化学(Witco Chemical))。羧酸盐还可由科莱恩(Clariant)购得,例如产品Sandopan[®]DTC,C₁₃烷基聚乙氧基(7)羧酸。

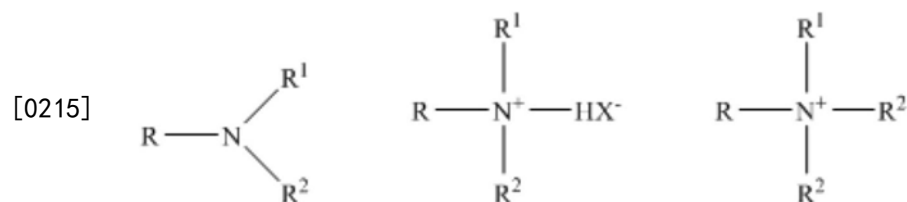
[0210] 阳离子表面活性剂

[0211] 如果在分子的助水溶剂部分上的电荷为正,那么将表面活性物质归类为阳离子型。在此组中还包括其中助水溶剂不带电荷,除非pH降低到接近中性或更低,但是然后为阳离子型(例如,烷基胺)的表面活性剂。理论上,阳离子表面活性剂可由含有“鎓”结构R_nX⁺Y⁻的要素的任何组合合成,并且可以包括除氮(铵)以外,如磷(鎓)和硫(鎓)的化合物。实际上,在阳离子表面活性剂领域中,含氮化合物占主导地位,这可能是因为含氮阳离子表面活性剂的合成途径简单直接,并且得到的产物的产量高,这些使得它们成本较低。

[0212] 阳离子表面活性剂优选地包括、更优选地是指含有至少一个长碳链疏水基团和至少一个带正电氮的化合物。长碳链基团可以通过简单的取代直接连接到氮原子上；或者在所谓的被中断的烷基胺和酰胺基胺中更优选地通过桥连官能团间接连接到氮原子上。这种官能团可以使分子更具亲水性和/或更具水分散性，更容易通过助表面活性剂混合物溶于水，和/或更具水溶性。为了提高水溶性，可以引入额外的伯氨基、仲氨基或叔氨基，或者可以使用低分子量烷基使氨基氮季铵化。此外，氮可以是不同程度的不饱和或者饱和或不饱和和杂环的支链或直链部分的一部分。此外，阳离子表面活性剂可以含有具有多于一个阳离子型氮原子的络合键。

[0213] 被分类为氧化胺、两性表面活性剂和两性离子表面活性剂的表面活性剂化合物在接近中性到酸性pH溶液中本身通常是阳离子型，并且可以与表面活性剂分类重叠。聚氧化乙烯化阳离子表面活性剂通常表现为在碱性溶液中类似于非离子表面活性剂和酸性溶液中类似于阳离子表面活性剂。

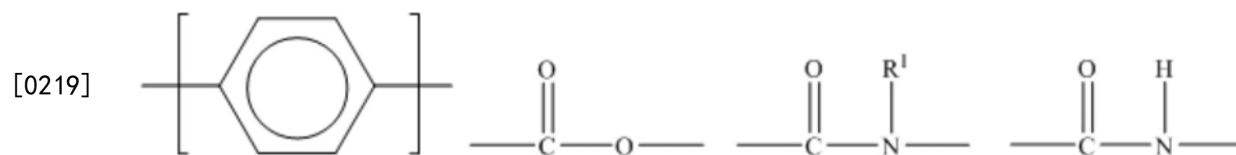
[0214] 最简单的阳离子胺、胺盐和季铵化合物可以示意性地如此描绘：



[0216] 其中，R表示烷基链，R'、R''和R'''可以为烷基链或芳基或氢，并且X表示阴离子。对于在此发明中的实际使用，胺盐和季铵化合物是优选的，因为它们的水溶性程度高。

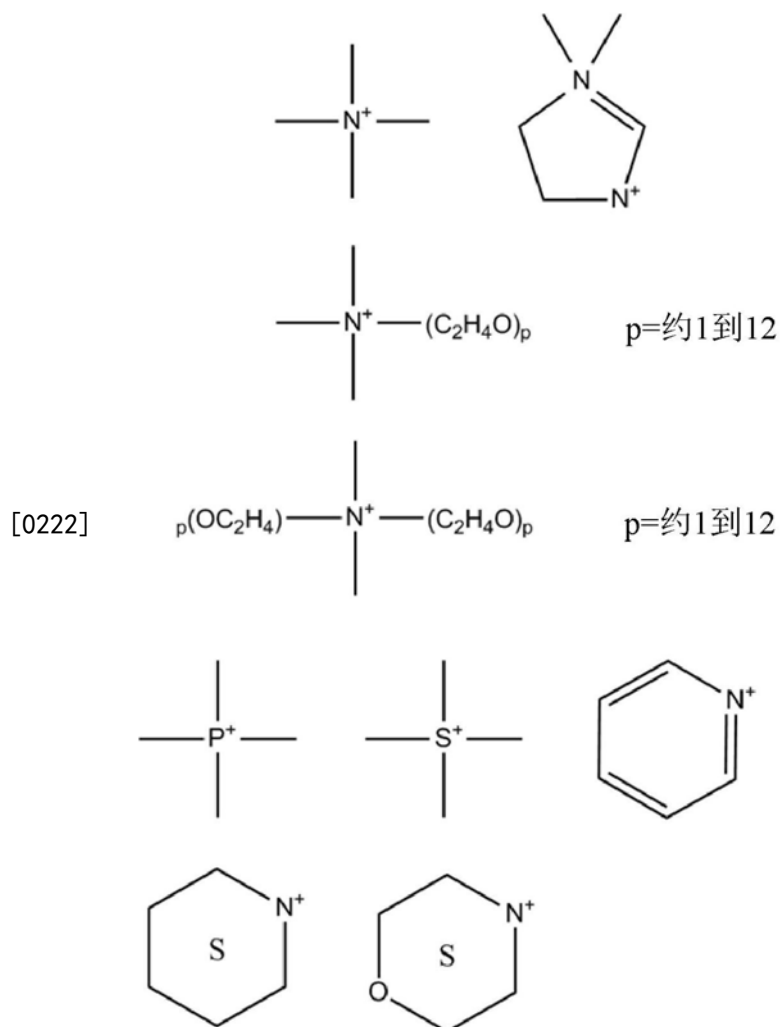
[0217] 大部分大量商业阳离子表面活性剂可以被细分成四个主要类别和额外的亚组，如本领域中的技术人员所知晓并且描述于“表面活性剂大全 (Surfactant Encyclopedia)”，《化妆品和盥洗用品 (Cosmetics & Toiletries)》，第104卷 (2) 86-96 (1989) 中。第一类包括烷基胺和其盐。第二类包括烷基咪唑啉。第三类包括乙氧基化胺。第四类包括季铵盐类，如烷基苄基二甲基铵盐、烷基苯盐、杂环铵盐、四烷基铵盐等。已知阳离子表面活性剂具有多种可在本发明组合物中有益的特性。这些期望特性可以包括在中性pH或低于中性pH的组合物中的去污力、抗微生物功效、与其它试剂协作增稠或凝胶等。

[0218] 适用于本发明组合物的阳离子表面活性剂包括具有式 $R^1_m R^2_x Y_L Z$ 的那些，其中每个 R^1 是含有直链或支链烷基或烯基、任选地被最多三个苯基或羟基取代并且任选地被以下结构中的最多四个间断的有机基团：



[0220] 或这些结构的异构体或混合物，并且其含有约8至22个碳原子。 R^1 基团可另外含有至多12个乙氧基。 m 是1至3的数。优选地，当 m 是2时，在分子中不多于一个 R^1 基团具有16个或更多个碳原子，或当 m 是3时，具有多于12个碳原子。每个 R^2 为含有1至4个碳原子的烷基或羟烷基或苄基，其中分子中不多于一个 R^2 为苄基，并且 x 是0至11，优选0至6的数。在Y基团上的其余任何碳原子位置均由氢填充。

[0221] Y是可以包括但不限于以下的基团：



[0223] 或其混合物。优选地，L是1或2，其中当L是2时，Y基由选自具有1至约22个碳原子和两个自由的碳单键的 R^1 和 R^2 类似物（优选地亚烷基或亚烯基）的部分隔开。Z是水溶性阴离子，如卤离子、硫酸根、甲基硫酸根、氢氧根或硝酸根阴离子，尤其优选的是氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根或甲基硫酸根阴离子，其数量使得与阳离子组分呈电中性。

[0224] 两性表面活性剂

[0225] 两性 (amphoteric) 或两性 (ampholytic) 表面活性剂含有碱性和酸性亲水基团两者以及有机疏水基团。这些离子实体可以是本文关于其它类型的表面活性剂所描述的阴离子或阳离子基团中的任一个。碱性氮和酸性羧酸根基团是用作碱性和酸性亲水基团的典型官能团。在一些表面活性剂中，磺酸根、硫酸根、膦酸根或磷酸根提供负电荷。

[0226] 两性表面活性剂可宽泛地描述为脂肪族仲胺和叔胺的衍生物，其中脂肪族基可以是直链或支链并且其中脂肪族取代基中的一个含有约8到18个碳原子并且一个含有阴离子水助溶基，例如羧基、磺酸基、硫酸根、磷酸根或膦酰基。两性表面活性剂被细分成两个主要类别，其由本领域的普通技术人员所知晓并且描述于“表面活性剂大全”，《化妆品和盥洗用品》，第104卷(2) 69-71 (1989) 中，其以全文引用的方式并入本文中。第一类包括酰基/二烷基乙二胺衍生物（例如，2-烷基羟乙基咪唑啉衍生物）和其盐。第二类包括N-烷基氨基酸和其盐。可设想一些两性表面活性剂符合这两类。

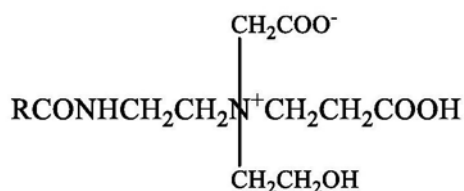
[0227] 两性表面活性剂可以通过本领域中的普通技术人员已知的方法合成。举例来说，

2-烷基羟乙基咪唑啉是通过长链羧酸(或衍生物)与二烷基乙二胺的缩合和闭环合成的。商用两性表面活性剂通过使咪唑啉环依次水解和例如借助氯乙酸或乙酸乙酯通过烷基化而开环来进行衍生化。在烷基化期间,一个或两个羧基-烷基与不同的烷基化剂反应,形成叔胺和醚键联,产生不同的叔胺。

[0228] 应用于本发明的长链咪唑啉衍生物一般具有以下通式:

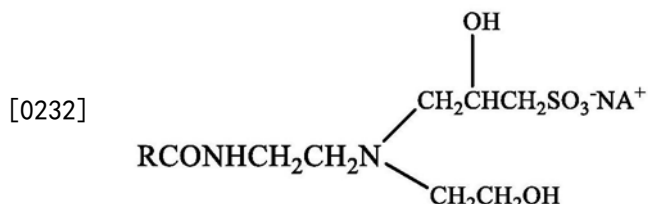
(单)乙酸盐

(二)丙酸盐



[0230] 中性pH两性离子

[0231] 两性磺酸盐



[0233] 其中R是含有约8至18个碳原子的无环疏水基团,并且M是中和阴离子的电荷的阳离子,一般是钠。可以用于本发明组合物中的商业上著名的咪唑啉衍生的两性表面活性剂包括例如:椰油酰两性丙酸盐、椰油酰两性羧基丙酸盐、椰油酰两性甘氨酸盐、椰油酰两性羧基甘氨酸盐、椰油酰两性丙基磺酸盐、以及椰油酰两性羧基丙酸。两性羧酸可以由脂肪咪唑啉产生,其中两性二羧酸的二羧酸官能团是二乙酸和/或二丙酸。

[0234] 本文以上所述的羧基甲基化化合物(甘氨酸盐)经常被称为甜菜碱。甜菜碱是下文在标题是两性离子表面活性剂的部分中论述的特殊的一类两性表面活性剂。

[0235] 长链N-烷基氨基酸容易通过RNH₂(其中R=C₈-C₁₈直链或支链烷基)、脂肪胺与卤代羧酸的反应来制备。氨基酸的伯氨基的烷基化产生仲胺和叔胺。烷基取代基可以具有提供多于一个反应性氮中心的额外的氨基。大多数商业N-烷基胺酸为β-丙氨酸或β-N(2-羧乙基)丙氨酸的烷基衍生物。应用于本发明的商业N-烷基氨基酸两性电解质的实例包括烷基β-氨基二丙酸盐,RN(C₂H₄COOM)₂和RNHC₂H₄COOM。在一个实施例中,R可以是含有约8到约18个碳原子的非环状疏水基团,并且M是用于中和阴离子的电荷的阳离子。

[0236] 合适的两性表面活性剂包括由如椰子油或椰子脂肪酸等椰子产物衍生的两性表面活性剂。额外合适的椰子衍生的表面活性剂包括乙二胺部分、烷醇酰胺部分、氨基酸部分(例如甘氨酸)或其组合作为其结构的部分;和约8至18(例如,12)个碳原子的脂肪族取代基。这种表面活性剂还可以视为烷基两性二羧酸。这些两性表面活性剂可以包括如下表示的化学结构:C₁₂-烷基-C(O)-NH-CH₂-CH₂-N⁺(CH₂-CH₂-CO₂Na)₂-CH₂-CH₂-OH或C₁₂-烷基-C(O)-N(H)-CH₂-CH₂-N⁺(CH₂-CO₂Na)₂-CH₂-CH₂-OH。椰油两性二丙酸二钠是一种合适的两性表面活性剂,并且可以商标名Miranol™ FBS从新泽西州克兰布利的罗地亚公司(Rhodia Inc., Cranbury, N.J.)购得。另一种合适的椰子衍生的化学名称是椰油两性二乙酸二钠的两性表

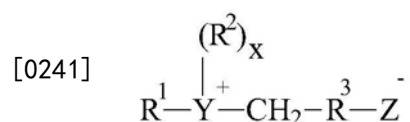
面活性剂以商标名Mirataine™ JCHA出售,也是来自于新泽西州克兰布利的罗地亚公司。

[0237] 两性类别的典型列表和这些表面活性剂的物质在1975年12月30日颁予Laughlin和Heuring的美国专利第3,929,678号中给出。其它实例在“《表面活性剂和清洁剂(Surface Active Agents and Detergents)》”(第I卷和第II卷,Schwartz、Perry和Berch著)中给出。这些参考文献各自以全文引用的方式并入本文中。

[0238] 两性离子表面活性剂

[0239] 两性离子表面活性剂可以被视为两性表面活性剂的亚组并且可以包括阴离子电荷。两性离子表面活性剂广义地可以描述为仲胺和叔胺的衍生物、杂环仲胺和叔胺的衍生物或季铵、季磷或叔铈化合物的衍生物。两性离子表面活性剂通常包括带正电荷的季铵离子,或在一些情况下,铈或磷离子;带负电荷的羧基;以及烷基。两性离子表面活性剂一般含有阳离子基团和阴离子基团,它们在分子的等电位区域中以几乎相同的程度离子化并且可产生在正-负电荷中心之间的强“内盐”吸引力。这类合成的两性离子表面活性剂的实例包括脂肪族季铵、磷和铈化合物的衍生物,其中脂肪族基团可为直链或支链,并且其中脂肪族取代基中的一个含有8到18个碳原子并且一个含有阴离子水增溶基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。

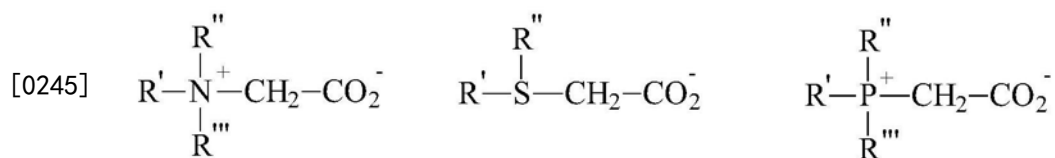
[0240] 甜菜碱表面活性剂和磺基甜菜碱表面活性剂是用于本文的示范性两性离子表面活性剂。这些化合物的通式是:



[0242] 其中R¹含有具有8至18个碳原子的烷基、烯基或羟烷基,其具有0至10个环氧乙烷部分和0至1个甘油基部分;Y选自氮原子、磷原子和硫原子组成的组;R²是含有1至3个碳原子的烷基或单羟烷基;当Y是硫原子时x是1,并且当Y是氮原子或磷原子时x是2,R³是具有1至4个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基或羟基亚烷基,并且Z是选自由羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根基团组成的组的基团。

[0243] 具有上文所列的结构的两性离子表面活性剂的实例包括:4-[N,N-二(2-羟乙基)-N-十八烷基铵]-丁烷-1-羧酸盐、5-[S-3-羟丙基-S-十六烷基二氢硫基]-3-羟基戊烷-1-硫酸盐、3-[P,P-二乙基-P-3,6,9-三氧杂二十四烷磷]-2-羟基丙-1-磷酸、3-[N,N-二丙基-N-3-十二烷氧基-2-羟丙基-铵基]-丙烷-1-膦酸盐、3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵基)-丙烷-1-磺酸盐、3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵基)-2-羟基-丙烷-1-磺酸盐、4-[N,N-二(2(2-羟乙基)-N(2-羟基十二烷基)铵基)-丁烷-1-羧酸盐、3-[S-乙基-S-(3-十二烷氧基-2-羟丙基)铈]-丙烷-1-磷酸盐、3-[P,P-二甲基-P-十二烷基膦酸酯]-丙烷-1-膦酸盐、和S[N,N-二(3-羟丙基)-N-十六烷基铵基]-2-羟基-戊烷-1-硫酸盐。所述清洁剂表面活性剂中所含的烷基可以是直链或支链并且是饱和或不饱和的。

[0244] 用于本发明的组合物的合适的两性离子表面活性剂包括具有以下通式结构的甜菜碱:



[0246] 这些表面活性剂甜菜碱通常既不在pH极值下呈现较强阳离子或阴离子特征,也不在其等电位范围中展示水溶性降低。与“外部”季铵盐不同,甜菜碱与阴离子表面活性剂相容。合适的甜菜碱的实例包括椰油酰基酰胺基丙基二甲基甜菜碱;十六烷基二甲基甜菜碱;C₁₂₋₁₄酰基酰胺基丙基甜菜碱;C₈₋₁₄酰基酰胺基己基二乙基甜菜碱;4-C₁₄₋₁₆酰基甲基酰胺基二乙基铵基-1-羧基丁烷;C₁₆₋₁₈酰基酰胺基二甲基甜菜碱;C₁₂₋₁₆酰基酰胺基戊烷二乙基甜菜碱;以及C₁₂₋₁₆酰基甲基酰胺基二甲基甜菜碱。

[0247] 适用于本发明的磺基甜菜碱包括具有式(R(R¹)₂N⁺R²SO³⁻)的那些化合物,其中R是C₆₋₁₈烷基,每个R¹通常独立地是C₁₋₃烷基,例如甲基,并且R²是C₁₋₆烷基,例如C₁₋₃亚烷基或羟基亚烷基。

[0248] 这些表面活性剂的两性离子类别和物质的典型列表在1975年12月30日授予Laughlin和Heuring的美国专利3,929,678中给出。其它实例在“《表面活性剂和清洁剂(Surface Active Agents and Detergents)》”(第I卷和第II卷,Schwartz、Perry和Berch著)中给出。这些参考文献各自以全文形式并入本文。

[0249] 制造清洁组合物的方法

[0250] 本发明的固化的表面活性剂组合物可以包括于各种清洁组合物中。优选地,清洁组合物是固体组合物。合适的固体清洁组合物包括但不限于粒状和粒化固体组合物、粉末、固体块组合物、浇铸固体块组合物、挤出固体块组合物、压制固体组合物等。优选地,清洁组合物是压制固体。

[0251] 固体颗粒清洁组合物可通过仅按适当比率共混根据本发明形成的干燥固体成分或在适当聚结系统中聚结材料来制成。粒化材料可通过在适当粒化装备中压缩固体粒状或聚结材料以产生适当尺寸粒化材料来制造。固体块和浇铸固体块材料通过将预先硬化的材料块或在容器内硬化成固体块的可浇铸液体引入容器中来制成。优选的容器包括一次性塑料容器或水溶性膜容器。用于组合物的其它合适的包装包括柔性袋、包、收缩包裹和如聚乙烯醇的水溶性膜。

[0252] 固体清洁组合物可使用分批或连续混合系统形成。在示范性实施方案中,单-或双螺杆挤出机用于在高剪切下组合和混合一种或多种组分以形成均质混合物。在一些实施例中,加工温度处于或低于组分的熔融温度。可通过成形、浇铸或其它合适方式,从混合器分配所加工的混合物,由此清洁组合物硬化成固体形式。根据本领域已知的方法,可根据基质的硬度、熔点、材料分布、晶体结构和其它类似特性来表征基质的结构。一般来说,根据本发明的方法加工的固体清洁组合物在其整个质量中的成分分布上大体上是均质的,并且尺寸稳定。

[0253] 在挤出工艺中,将液体和固体组分引入到最终混合系统中,并且连续混合,直到组分形成其中组分在整个质量中分布的大体上均质的半固体混合物。然后混合物从混合系统排入或通过模具或其它成形构件。然后包装产品。在一示范性实施例中,成形组合物在大致1分钟与大致3小时之间开始硬化成固体形式。具体地说,成形组合物在大致1分钟与大致2

小时之间开始硬化成固体形式。更具体地说,成形组合物在大致1分钟与大致20分钟之间开始硬化成固体形式。

[0254] 在浇铸工艺中,将液体和固体组分引入到最终混合系统中,并且连续混合,直到组分形成其中组分在整个质量中分布的大体上均质的液体混合物。在示例性实施例中,组分在混合系统中混合至少大致60秒。一旦混合完成,即可将产物转移到其中进行固化的包装容器。在一示范性实施例中,浇铸组合物在大致1分钟与大致3小时之间开始硬化成固体形式。具体地说,浇铸组合物在大致1分钟与大致2小时之间开始硬化成固体形式。更具体地说,浇铸组合物在大致1分钟与大致20分钟之间开始硬化成固体形式。

[0255] 在压制固体工艺中,可流动固体(如粒状固体或其它粒子固体)在压力下组合。在压制固体工艺中,组合物的可流动固体放到成形件(例如模具或容器)中。方法可以包括温和地压制在成形件中的可流动固体以产生固体清洁组合物。可通过砌块机或转盘压力机等施用压力。可以施加约1到约3000psi、约5到约2500psi或约10psi到约2000psi的压力。如本文所使用,术语“psi”或“磅/平方英寸”是指施加到被压制的可流动固体的实际压力,并且并非指在进行压制的设备中的点处测量的表压或液压压力。方法可以包括固化步骤以产生固体清洁组合物。如本文中所提到,将包括可流动固体的未固化组合物压缩以提供构成可流动固体的粒子之间充足的表面接触,使得未固化组合物将固化成稳定的固体清洁组合物。充足量的粒子(例如颗粒)彼此接触提供有效制成稳定的固体组合物的粒子彼此的结合。包括任选的固化步骤可以包括允许压制固体固化一段时间,例如几个小时或约1天(或更长)。在额外方面,方法可以包括振动形式或模具中的可流动固体,如美国专利号8,889,048中公开的方法,所述专利通过引用以其整体并入本文。

[0256] 相比于在压片机中需要高压的常规固体块或片剂组合物,或需要组合物熔融、消耗显著量的能量的浇铸,和/或需要昂贵装备和先进的技术知识的挤出,压制固体的使用提供大量的益处。压制固体克服制成固体清洁组合物需要的其它固体调配物的多种这类限制。此外,压制固体组合物在其中组合物可存储或处置的条件下保持其形状。

[0257] 通过术语“固体”意指硬化组合物不流动并且在中等应力或压力或仅仅重力下将大体上保持其形状。固体可呈多种形式,如粉末、薄片、颗粒、球粒、片剂、含片、冰球形圆块、团块、砖块、固体块、单位剂量或本领域的技术人员已知的另一种固体形式。固体铸造组合物和/或压制的固体组合物的硬度范围可以从相对致密且坚硬的熔融固体产品(例如,像混凝土)的硬度到表征为硬化糊剂的稠度。另外,术语“固体”是指清洁组合物在存储和使用固体清洁组合物的预期条件下的状态。一般来说,预期清洁组合物在暴露于至多大致100°F且确切地说至多大致120°F的温度时将保持呈固体形式。

[0258] 所得固体清洁组合物可采取包括但不限于以下的形式:浇铸固体产物;挤出、模制或成形固体球粒、块、片剂、粉末、颗粒、薄片;压制固体;或其后可将成形固体研磨或成形为粉末、颗粒或薄片。在示范性实施例中,由固化基质形成的挤出球粒材料具有在大致50克和大致250克之间的重量,由组合物形成的挤出固体具有大致100克或更大的重量,并且由组合物形成的固体块洗涤剂具有在大致1和大致10千克之间的质量。固体组合物提供稳定的功能性材料来源。在一些实施例中,可以将固体组合物溶解在例如水性或其它介质中,以产生浓缩溶液和/或使用溶液。可将溶液导引到存储容器中以用于随后使用和/或稀释,或者可将其直接施用到使用点。

[0259] 以下专利公开了可用于本发明的固体清洁组合物中的固化、结合和/或硬化剂的各种组合。以下美国专利以引用的方式并入本文中：美国专利第7,153,820号；第7,094,746号；第7,087,569号；第7,037,886号；第6,831,054号；第6,730,653号；第6,660,707号；第6,653,266号；第6,583,094号；第6,410,495号；第6,258,765号；第6,177,392号；第6,156,715号；第5,858,299号；第5,316,688号；第5,234,615号；第5,198,198号；第5,078,301号；第4,595,520号；第4,680,134号；第RE32,763号；和第RE32818号。

[0260] 液体组合物通常可通过在水性液体或水性液体溶剂系统中形成所述成分来制成。此类系统通常通过将活性成分溶解或悬浮于水中或相容溶剂中，且接着将产品稀释到适当浓度，以形成浓缩物或其使用溶液来制成。胶凝组合物可类似地通过将活性成分溶解或悬浮于包括适当浓度的胶凝剂的相容水性（水性液体或混合水性）有机系统中来制成。本说明书中的所有公开案和专利申请案指出本发明所属领域的普通技术人员的水平。所有公开案和专利申请案均通过引用并入本文，其程度就如同明确并且单独地指出每一篇单独的公开案或专利申请案通过引用并入一般。

[0261] 实例

[0262] 在以下非限制性实例中进一步对本发明的实施例进行说明。应理解尽管这些实例指出本发明的某些实施例，但是它们仅仅作为实例说明给出。通过以上论述和这些实例，本领域的技术人员可以确定本发明的必要特征，并且可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以对本发明的实施例进行各种改变和修改，以使本发明适合各种用途和条件。因此，除了本文所示和所述的那些之外，本发明的实施例的各种修改对于本领域的技术人员来说将从前面的描述中变得显而易见。这类修改也旨在落入所附权利要求书的范围内。

[0263] 在此提供以下实施例中所用的材料：

[0264] Ammonyx L0 (30%)，可购自Stepan公司的月桂基胺氧化物。

[0265] Amphosol CG，可购自Stepan公司的椰油酰胺基丙基甜菜碱。

[0266] Barlox 12，可购自龙沙集团 (Lonza) 的椰油胺氧化物。

[0267] Mackam CB35，可购自索尔维集团 (Solvay) 的椰油基甜菜碱。

[0268] Mackam LSB50，可购自罗地亚的月桂酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱。

[0269] Mackam 50SB，可购自罗地亚的椰油酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱。

[0270] 所采用的可从多个商业来源获得的额外成分包括： α 烯烃硫酸钠、氯化钠、硫酸钠、乙酸钠和硫酸镁。

[0271] 实例1

[0272] 具有载体的固化的液体表面活性剂

[0273] 根据本文所述的方法，用各种示范性固体载体将示范性液体氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂固化。这些调配物展示于表4中。

[0274] 表4

[0275]	表面活性剂	载体	额外组分	注释
	Amphosol CG	NaCl	5:1	呈现出良好的流动特性
	Mackam LSB50	NaCl	10:1	呈现出良好的流动特性

[0276] 表4证实液体表面活性剂可以用载体固化。

[0277] 以上描述或所附权利要求书中所公开的特征以其特定形式或依据用于进行本公

开功能的方式或用于达到本公开结果的方法或工艺(适当时,可单独地或以这类特征的任何组合)表达,以用于以其不同形式实现本发明。

[0278] 已由此描述本发明,将显而易见的是其可以依多种方式变化。这些变化不会被视为脱离本发明的精神和范围,并且所有这种修改旨在包括于以下权利要求的范围内。以上说明书提供了所公开的组合物和方法的制造和使用的描述。由于许多实施例可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行,因此本发明归属于权利要求书。