



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102292428 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201080005396. 9

C11D 7/02(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 01. 29

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/148, 820 2009. 01. 30 US

US 5472512 A, 1995. 12. 05,

CN 1296523 A, 2001. 05. 23,

US 2008/0287334 A1, 2008. 11. 20,

US 5110494 A, 1992. 05. 05,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 07. 26

审查员 白雪

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2010/050419 2010. 01. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/086832 EN 2010. 08. 05

(73) 专利权人 埃科莱布有限公司

地址 美国明尼苏达

(72) 发明人 A·米拉雷斯 G·F·丹尼尔森

R·D·约翰逊 M·劳伦斯

J·H·肖普斯基

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

C11D 7/60(2006. 01)

C11D 7/26(2006. 01)

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

羟基羧酸铝助洗剂的开发

(57) 摘要

除去污物的清洁组合物包括铝盐、羟基羧酸盐、碱性源和任选地,表面活性剂体系。所述清洁组合物具有大约 9- 大约 14 的 pH 值。

1. 除去污物的清洁组合物, 包含:
 - (a) 铝盐;
 - (b) 羟基羧酸盐; 和
 - (c) 碱性源;其中所述清洁组合物的 pH 值在 9-14 之间,
其中所述铝盐和所述羟基羧酸盐结合形成羟基羧酸铝。
2. 权利要求 1 的清洁组合物, 其中所述羟基羧酸铝选自葡萄糖酸铝、葡庚糖酸铝、粘酸铝、酒石酸铝、葡糖二酸铝、糖质酸铝和苹果酸铝。
3. 权利要求 1 的清洁组合物, 其中所述羟基羧酸铝选自葡萄糖酸铝。
4. 权利要求 3 的清洁组合物, 其中所述葡萄糖酸铝具有 0.5:1.5-1.5:0.5 的葡萄糖酸与铝酸钠的摩尔比。
5. 权利要求 1 的清洁组合物, 还包含表面活性剂。
6. 权利要求 1 的清洁组合物, 其中所述羟基羧酸铝具有 40:60 到 95:1 的羟基羧酸的碱金属盐或游离羟基羧酸与溶解有碱金属氢氧化物的铝盐的重量比。
7. 洗涤剂组合物, 包含:
 - (a) 占所述洗涤剂组合物的 0.8 重量%-90 重量% 的碱性源; 和
 - (b) 占所述洗涤剂组合物的 0.01 重量%-60 重量% 的羟基羧酸铝,其中所述羟基羧酸铝选自葡萄糖酸铝、葡庚糖酸铝、粘酸铝、酒石酸铝、葡糖二酸铝、糖质酸铝和苹果酸铝。
8. 权利要求 7 的洗涤剂组合物, 其中所述羟基羧酸铝选自葡萄糖酸铝和其中所述葡萄糖酸铝具有 0.5:1.5-1.5:0.5 的葡萄糖酸与铝酸钠的摩尔比。
9. 权利要求 7 的洗涤剂组合物, 其中所述羟基羧酸铝具有 40:60 到 95:1 的羟基羧酸的碱金属盐或游离羟基羧酸与溶解有碱金属氢氧化物的铝盐的重量比。
10. 权利要求 7 的洗涤剂组合物, 其中所述洗涤剂组合物包含少于 10 重量% 的 NTA 和 EDTA。
11. 权利要求 7 的洗涤剂组合物, 其中所述洗涤剂组合物包含少于 10 重量% 的含磷化合物。
12. 权利要求 7 的洗涤剂组合物, 其中所述洗涤剂组合物包含少于 10 重量% 的磺化或硫酸化表面活性剂。
13. 权利要求 7 的洗涤剂组合物, 还包含占所述洗涤剂组合物的 0.01 重量%-50 重量% 的表面活性剂体系。
14. 除去污物的方法, 包括:
 - (a) 提供洗涤剂组合物, 其包含:
 - (i) 碱性源; 和
 - (ii) 由羟基羧酸的碱金属盐或游离羟基羧酸和溶解有碱金属氢氧化物的铝盐形成的羟基羧酸铝; 和
 - (c) 让所述洗涤剂组合物与待清洁的基材接触。
15. 权利要求 14 的方法, 其中所述洗涤剂组合物还包含表面活性剂体系。
16. 权利要求 15 的方法, 其中提供洗涤剂组合物包括与所述羟基羧酸铝分开地将所述

碱性源和表面活性剂体系混合。

17. 权利要求 14 的方法,其中所述羟基羧酸铝具有 40:60 到 95:1 的羟基羧酸的碱金属盐或游离羟基羧酸与溶解有碱金属氢氧化物的铝盐的重量比。

18. 权利要求 14 的方法,还包括按 1:10-1:10,000 的稀释比稀释所述洗涤剂组合物以形成应用溶液。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述应用溶液具有小于 400 份 / 百万份的羟基羧酸铝浓度。

羟基羧酸铝助洗剂的开发

技术领域

[0001] 本发明涉及洗涤剂领域。特别地,本发明涉及包括羟基羧酸铝作为助洗剂的洗涤剂组合物。

[0002] 背景

[0003] 用于车辆护理、饮食(例如,乳品、奶酪、糖、肉、食品和啤酒及其它饮料工业)、洗器皿和洗涤工业的常规洗涤剂包括碱性洗涤剂。碱性洗涤剂,尤其是为公共设施和商业用途设计的那些一般含有磷酸盐、次氨基三乙酸(NTA)和亚乙基二胺四乙酸(EDTA)。磷酸盐、NTA和EDTA是洗涤剂中常用于除去污物和多价螯合金属离子例如钙、镁和铁的组分。

[0004] 特别地,NTA、EDTA或多磷酸盐例如三聚磷酸钠和它们的盐用于洗涤剂,原因在于它们能够溶解先前存在的无机盐和/或污物。当钙、镁和铁盐沉淀时,晶体可以附着于正被清洁的表面并引起不希望的影响。例如,器皿表面上的碳酸钙沉淀可能负面影响器皿的美学外观,产生不清洁的外观。在洗涤区域中,如果碳酸钙沉淀并附着到织物表面上,则晶体可能使织物当触摸时感觉变硬和粗糙。在食品和饮料工业中,碳酸钙残余物可能影响食品的酸度水平。NTA、EDTA和多磷酸盐除去金属离子的能力通过防止硬度沉淀促进溶液的去污,而帮助去污和/或防止污物再沉积到洗液或洗涤水中。

[0005] 虽然有效,但是磷酸盐和NTA由于环境和健康关注常遭受政府管制。虽然当前不调节EDTA,但是据信由于环境持久性可能执行政府管制。因此本领域中仍需要替代的和优选环境友好的清洁组合物,其能替代含磷化合物例如磷酸盐、膦酸盐、亚磷酸盐和丙烯酸系亚膦酸盐聚合物,以及不能生物降解的氨基羧酸盐例如NTA和EDTA的性能。

[0006] 概要

[0007] 本发明包括除去污物的清洁组合物。所述清洁组合物包括铝盐、羟基羧酸盐、碱性源和任选地,表面活性剂体系。所述清洁组合物具有大约9-大约14的pH值。

[0008] 在一个实施方案中,本发明是洗涤剂组合物,其包括大约0.01%-大约60%羟基羧酸铝和大约0.8%-大约90%碱性源。所述羟基羧酸铝选自葡萄糖酸铝、葡庚糖酸铝、粘酸铝、酒石酸铝、葡糖二酸铝、糖质酸铝和苹果酸铝中的一种。

[0009] 在又一个实施方案中,羟基羧酸铝用于除去污物的方法。将羟基羧酸的碱金属盐或游离羟基羧酸与溶解有碱金属氢氧化物的铝盐混合以形成羟基羧酸铝。然后将所述羟基羧酸铝与碱性源混合以形成清洁组合物。然后让所述洗涤剂组合物与待清洁的基材接触。在让基材与洗涤剂组合物接触之前,可以按大约1:10-大约1:10,000的稀释比稀释洗涤剂组合物以形成应用溶液。

[0010] 虽然公开了多个实施方案,但是本发明的还有的其它实施方案对阅读了以下详细描述的本领域技术人员变得明朗,以下详细描述显示和描述本发明的说明性实施方案。

[0011] 详细描述

[0012] 本发明涉及包括羟基羧酸铝作为助洗剂的洗涤剂组合物。包括羟基羧酸铝的洗涤剂组合物显示去污、污物悬浮和抗再沉积性能。洗涤剂组合物可以在其中希望除去污物和防止镁、钙和铁沉淀的任何环境中应用。例如,洗涤剂组合物可以用于车辆护理应用、洗器

皿应用、洗涤应用和食品和饮料应用。这些应用包括,但不限于:机器和手动洗器皿、预浸、洗涤物和纺织品清洁和去污、地毯清洁和去污、车辆清洁和护理应用、表面清洁和去污、厨房和浴室清洁和去污、地板清洁和去污、原位清洁操作、通用清洁和去污和工业或家用清洁剂。还提供使用洗涤剂组合物的方法。

[0013] 与本领域中目前已知的大多数洗涤剂组合物不同,本发明洗涤剂组合物为了有效不要求存在磷、次氨基三乙酸(NTA)或亚乙基二胺四乙酸(EDTA)。因此,洗涤剂组合物可以是可生物降解的并且大体上不含磷和氨基酸盐例如 NTA 和 EDTA,这使得所述洗涤剂组合物尤其可用于其中希望使用环境友好洗涤剂组合物的清洁应用。

[0014] 洗涤剂组合物一般包括羟基羧酸铝、碱性源和任选地,表面活性剂或表面活性剂体系。当表面活性剂或表面活性剂体系包括在洗涤剂组合物中时,所述组分在洗涤剂组合物中的适合的浓度范围包括大约 1 重量%-大约 60 重量%羟基羧酸铝,大约 5 重量%-大约 80 重量%碱性源和大约 0.01 重量%-大约 50 重量%表面活性剂或表面活性剂体系。所述组分在洗涤剂组合物中的尤其适合的浓度范围包括大约 1 重量%-大约 45 重量%羟基羧酸铝,大约 20 重量%-大约 75 重量%碱性源和大约 0.5 重量%-大约 40 重量%表面活性剂或表面活性剂体系。

[0015] 在一些实施方案中,洗涤剂组合物不包括表面活性剂或表面活性剂体系并且仅包括羟基羧酸铝、碱性源和水。组分在洗涤剂组合物中的适合的浓度范围包括大约 0.01 重量%-大约 60 重量%羟基羧酸铝,大约 0.8 重量%-大约 90 重量%碱性源和大约 1 重量%-大约 99.5 重量%水。组分在洗涤剂组合物中的尤其适合的浓度范围包括大约 0.01 重量%-大约 30 重量%羟基羧酸铝,大约 10 重量%-大约 50 重量%碱性源和大约 10 重量%-大约 80 重量%水。组分在洗涤剂组合物中的更尤其适合的浓度范围包括大约 0.01 重量%-大约 5 重量%羟基羧酸铝,大约 40 重量%-大约 48 重量%碱性源和大约 40 重量%-大约 60 重量%水。

[0016] 羟基羧酸铝是如下制得的:使羟基羧酸的合适的碱金属盐(Li、Na、K、Rb、Cs)或游离羟基羧酸与溶解有碱金属氢氧化物的铝盐或铝酸盐(“铝盐”)反应。溶解有碱金属氢氧化物的适合的铝盐的实例包括,但不限于,铝酸钠和氯化铝。适合的羟基羧酸铝的实例包括,但不限于:葡萄糖酸铝、葡庚糖酸铝、粘酸铝、酒石酸铝、葡糖二酸铝、糖质酸铝和苹果酸铝。尤其适合的羟基羧酸铝是葡萄糖酸铝。羟基羧酸的碱金属盐或游离羟基羧酸与溶解有碱金属氢氧化物的铝盐的摩尔比是至少大约 1:1,尤其是大约 1:1。例如,葡萄糖酸铝的适合的摩尔比在大约 0.5:1.5-大约 1.5:0.5 的葡萄糖酸比铝酸钠之间。羟基羧酸的碱金属盐或游离羟基羧酸与溶解有碱金属氢氧化物的铝盐的重量比在大约 40:60-大约 95:1 之间。

[0017] 洗涤剂组合物还包括碱性源,例如碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属硅酸盐。适合的碱性源的实例包括,但不限于:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾或碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐的混合物。当将水添加到洗涤剂组合物中以形成应用溶液时,碱性源控制所得的溶液的 pH 值。必须维持应用溶液的 pH 值在碱性范围中以提供足够的去污性能。在一个实施方案中,应用溶液的 pH 值在大约 9-大约 12 之间。具体地说,应用溶液的 pH 值在大约 10-大约 12 之间。更具体地说,应用溶液的 pH 值在大约 11-大约 12 之间。如果应用溶液的 pH 值太低,例如,小于大约 9,则应用溶液可能不提供足够的去污性能。如果

应用溶液的 pH 值过高,例如,大于大约 12,则应用溶液可能太碱性并侵蚀或损害待清洁的表面,如果该表面不是不锈钢或不抗腐蚀。例如,在洗涤或洗器皿组合物中,应用溶液的 pH 值可以在大约 9-12 之间。在一个实施方案中,应用溶液的 pH 值在大约 12- 大约 13.5 之间并且浓缩物的 pH 值在大约 13-14 之间。例如,在食品和饮料组合物中,应用溶液的 pH 值可以在大约 12- 大约 13.5 之间并且因此包括工业强度碱性。

[0018] 洗涤剂组合物还可以包括表面活性剂或表面活性剂体系。可以使用各种表面活性剂,包括阴离子、非离子、阳离子和两性离子表面活性剂。关于表面活性剂的讨论,参见 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 3 版,第 8 卷,第 900 — 912 页,该文献引入本文供参考。

[0019] 可用于洗涤剂组合物的适合的阴离子表面活性剂的实例包括,但不限于:羧酸盐例如烷基羧酸盐(羧酸盐)和多烷氧基羧酸盐、醇乙氧基化物羧酸盐、壬基酚乙氧基化物羧酸盐等;磺酸盐例如烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、磺化脂肪酸酯等;硫酸盐例如硫酸化醇、硫酸化醇乙氧基化物、硫酸化烷基酚、烷基硫酸盐、磺基琥珀酸盐和烷基醚硫酸盐等。一些尤其适合的阴离子表面活性剂包括,但不限于:烷基芳基磺酸钠、 α -烯烴磺酸盐和脂肪醇硫酸盐。

[0020] 可用于洗涤剂组合物的非离子表面活性剂包括具有聚氧化烯聚合物作为表面活性剂分子一部分的那些。适合的非离子表面活性剂的实例包括,但不限于:脂肪醇的氯-、苄基-、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-和烷基封端的聚乙二醇醚;不含聚氧化烯的非离子表面活性剂,例如烷基多糖苷;脱水山梨醇和蔗糖酯及其乙氧化物;烷氧基化亚乙基二胺;醇烷氧基化物如醇乙氧基化物丙氧基化物、醇丙氧基化物、醇丙氧基化物乙氧基化物丙氧基化物、醇乙氧基化物丁氧基化物等;壬基酚乙氧基化物、聚氧乙二醇醚等;羧酸酯如甘油酯、聚氧化乙烯酯、脂肪酸的乙氧基化的和二醇酯等;羧酸酰胺如二乙醇胺缩合物、单烷醇胺缩合物、聚氧乙烯脂肪酸酰胺等和聚氧化烯嵌段共聚物,包括氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物。适合的可商购的非离子表面活性剂的实例包括,但不限于:可以从 BASF Corporation, Florham Park, NJ 获得的 PLURONIC 和可以从 Goldschmidt Chemical Corporation, Hopewell, VA 获得的 ABIL B8852。

[0021] 可用于包括在洗涤剂组合物中的阳离子表面活性剂包括,但不限于:胺例如具有 C18 烷基或烯基链的伯、仲和叔胺,乙氧基化的烷基胺,亚乙基二胺的烷氧基化物,咪唑如 1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉、2-烷基-1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉等;以及季铵盐例如烷基季铵氯化物表面活性剂例如正-烷基(C12-C18)二甲基苄基氯化铵、正十四烷基二甲基苄基氯化铵一水合物和萘取代的季铵氯化物如二甲基-1-萘基甲基氯化铵。对于表面活性剂的更详尽的列表,参见 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents,该文献引入本文供参考。

[0022] 在一些实施方案中,包括在本发明洗涤剂组合物中的任何表面活性剂或表面活性剂体系包括低发泡或脱泡表面活性剂。例如,可以将低泡表面活性剂或表面活性剂体系添加到食品和饮料组合物中。提供所需去污力水平的低泡表面活性剂在其中存在大量泡沫可能引起问题的环境中是有利的。因此,可以使用认为是低泡表面活性剂的表面活性剂。另外,其它表面活性剂可以与消泡剂协同使用来控制发泡的水平。

[0023] 本发明的洗涤剂组合物可以提供在洗涤剂组合物的任何各种实施方案中。在一个

实施方案中,洗涤剂组合物基本上不含含磷化合物、次氨基三乙酸 (NTA) 和亚乙基二胺四乙酸 (EDTA)。基本上不含磷是指向组合物中没有添加含磷化合物。如果含磷化合物经由污染而存在,则含磷化合物在所得的组合物中的含量小于大约 10 重量%,小于大约 5 重量%,小于大约 1 重量%,小于大约 0.5 重量%,小于大约 0.1 重量%,通常小于大约 0.01 重量%。基本上不含 NTA 或 EDTA 是指向组合物中没有添加 NTA 或 EDTA。如果 NTA 或 EDTA 经由污染而存在,则 NTA 或 EDTA 在所得的组合物中的含量小于大约 10 重量%,小于大约 5 重量%,小于大约 1 重量%,小于大约 0.5 重量%,小于大约 0.1 重量%,通常小于大约 0.01 重量%。当清洁剂组合物不含 NTA 时,清洁剂组合物也与氯相容,后者充当抗再沉积剂和污迹清除剂。当稀释至应用溶液时,洗涤剂组合物包括小于大约 100ppm,尤其小于大约 10ppm,更尤其小于大约 1ppm 的含磷组分、NTA 和 EDTA 浓度。

[0024] 其它功能性材料

[0025] 洗涤剂组合物可以含有为洗涤剂组合物提供所需性能和功能性的其它功能性材料。对本申请来说,术语“功能性材料”包括当分散或溶于使用 and / 或浓缩溶液,例如水溶液中时在特定的应用中提供有利性能的材料。这些功能性材料的实例包括,但不限于:有机洗涤剂、清洁剂;漂清助剂;漂白剂;消毒剂/抗菌剂;活化剂;清洁增效剂或填料;消泡剂,抗再沉积剂;光学增白剂;染料/增香剂;二次硬化剂/可溶性改进剂;用于虫害控制应用的杀虫剂;等等,或宽泛种类的其它功能性材料,这取决于洗涤剂组合物的所需特性和/或功能。

[0026] 特别地,洗涤剂组合物可以包括如题为“High Alkaline Detergent Composition With Enhanced Scale Control”的共同未决申请中公开的阈限体系,该文献引入本文供参考。下面将更详细地论述功能性材料的更多具体实例,但是本领域及其它领域的技术人员应当理解仅是通过举例给出所论述的具体材料,可以使用宽泛种类的其它功能性材料。例如,下面论述的许多功能性材料涉及用于清洁和/或去污应用中的材料,但是应当理解其它实施方案可以包括用于其它应用中的功能性材料。

[0027] 漂清助剂

[0028] 洗涤剂组合物可以任选地包括漂清助剂组合物,例如含有与使用粘结剂制造的固体组合物中的其它任选成分相结合的润湿或成片剂的漂清助剂配方。所述漂清助剂组分能够降低漂洗水的表面张力以促进成片作用和/或防止例如在洗器皿过程中完成漂洗后由珠子水所引起的污点或条纹。成片剂的实例包括,但不限于:由氧化乙烯、氧化丙烯或呈均聚物或嵌段共聚物或杂共聚物结构的混合物制备的聚醚化合物。此类聚醚化合物称为聚氧化烯聚合物、聚氧亚烷基聚合物或聚亚烷基二醇聚合物。此类成片剂要求相对疏水性的区域和相对亲水性的区域以为分子提供表面活性剂性能。

[0029] 漂白剂

[0030] 洗涤剂组合物可以任选地包括用于使基材明亮或增白的漂白剂,并可以包括在清洗过程中通常遇到的条件下能够释放活性卤素物质,例如 Cl_2 、 Br_2 、 $-\text{OCl}-$ 和 / 或 $-\text{OBr}-$ 等的漂白性化合物。适合的漂白剂的实例包括,但不限于:含氯化合物例如氯气、次氯酸盐或氯胺。合适的卤素释放性化合物的例子包括,但不限于:碱金属二氯代异氰脲酸盐、碱金属次氯酸盐、单氯胺和二氯胺。也可使用包封的氯源以提高氯源在组合物内的稳定性(参见,例如,美国专利号 4618914 和 4830773,其公开内容在此通过参考引入)。漂白剂还可以包

括含有活性氧源或充当活性氧源的试剂。活性氧化合物用来提供活性氧源并可以在水溶液中释放活性氧。活性氧化合物可以是无机、有机活性氧化合物或它们的混合物。适合的活性氧化合物的实例包括,但不限于:过氧化合物、过氧化合物加合物、过氧化氢、过硼酸盐、碳酸钠过氧水合物、磷酸盐过氧水合物、过一硫酸钾和过硼酸钠单和四水合物,有和没有活化剂例如四乙酰基亚乙基二胺。

[0031] 消毒剂 / 抗菌剂

[0032] 洗涤剂组合物可以任选地包括消毒剂(或抗微生物剂)。消毒剂 亦称抗微生物剂是可以用来防止材料体系、表面等的微生物污染和变质的化学组合物。一般地,这些材料符合特定的类别,包括酚类化合物、卤素化合物、季铵化合物、金属衍生物、胺、烷醇胺、硝基衍生物、酰替苯胺、有机硫和硫-氮化合物和其它化合物。

[0033] 取决于化学组成和浓度,给定的抗微生物剂可简单地限制微生物数目的进一步增殖,或可破坏所有或部分微生物群体。术语“微菌”和“微生物”通常主要是指细菌、病毒、酵母、孢子和真菌微生物。在使用中,抗微生物剂典型地形成固体功能材料,当任选地例如使用含水流体稀释并分散时,所述固体功能材料形成可与各种表面接触的水性杀菌剂或消毒剂组合物,从而防止一部分微生物群体的生长或杀死它们。微生物群体的三个对数值下降产生消毒剂组合物。例如,可包封抗微生物剂,以改进其稳定性。

[0034] 适合的抗微生物剂的实例包括,但不限于,酚类抗微生物剂例如五氯苯酚;联苯酚;氯-对苄基苯酚;对氯-间-二甲苯酚;季铵化合物例如烷基二甲基苄基氯化铵;烷基二甲基乙基苄基氯化铵;辛基癸基二甲基氯化铵;二辛基二甲基氯化铵;和二癸基二甲基氯化铵。适合的含卤素抗菌剂的实例包括,但不限于: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,例如2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇,和季类抗微生物剂,例如苯扎氯铵、二癸基二甲基氯化铵、二碘氯化胆碱和三溴化四甲基磷 磷。其它抗微生物组合物,例如六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-s-三嗪,二硫代氨基甲酸盐,例如二甲基二硫代氨基甲酸钠,和各种其它材料因其抗微生物性能是本领域已知的。

[0035] 还应该理解,活性氧化合物,例如上面漂白剂部分中论述的那些也可以充当抗微生物剂,并甚至可以提供消毒活性。事实上,在一些实施方案中,活性氧化合物充当抗微生物剂的能力将减少组合物内对额外的抗微生物剂的需要。例如,已证明过碳酸盐组合物提供优异的抗微生物作用。

[0036] 活化剂

[0037] 在一些实施方案中,可通过添加当在使用中放置洗涤剂组合物时与活性氧反应形成活化组分的材料,从而提高洗涤剂组合物的抗微生物活性或漂白活性。例如,在一些实施方案中,形成过酸或过酸盐。例如,在一些实施方案中,四乙酰基亚乙基二胺可包含在洗涤剂组合物内,以便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及其化合物,含有羧酸、腈或酯结构部分的化合物,或者本领域已知的其它这样的化合物。在一个实施方案中,活化剂包括四乙酰基乙二胺;过渡金属;含羧酸、腈、胺或酯结构部分的化合物;或其混合物。在一些实施方案中,用于活性氧化合物的活化剂与活性氧结合形成抗微生物剂。

[0038] 在一些实施方案中,洗涤剂组合物呈固体块形式,并且用于活性氧的活化剂材料

结合到该固体块上。可通过将一种固体清洁剂组合物结合到另一种上的任何各种方法,将活化剂结合到固体块上。例如,活化剂可以是键合、固定、胶合或以其它方式粘合到固体块上的固体形式。或者,固体活化剂可围绕块体形成并包埋它。作为进一步的实例,可通过用于洗涤剂组合物的容器或包装,例如通过塑料或收缩包装纸或膜,将固体活化剂结合到固体块上。

[0039] 清洁增效剂或填料

[0040] 洗涤剂组合物可以任选地包括少但是有效量的一种或多种洗涤剂填料,所述填料本身不一定起到清洁剂的作用,但可以与清洁剂协同提高组合物的总体清洁能力。适合的填料的实例包括,但不限于:硫酸钠、氯化钠、淀粉、糖和和C1-C10亚烷基二醇例如丙二醇。

[0041] pH 值缓冲剂

[0042] 此外,洗涤剂组合物可以经配制以致在使用过程中,在水溶液操作中,例如在水清洁操作中,洗涤水将具有所需 pH 值。例如,设计用于提供预浸组合物的组合物可以经配制以致在使用过程中,在水清洗操作中,洗涤水将具有大约 6.5 以大约 12,在一些实施方案中,大约 7.5- 大约 11 的 pH 值。在一些实施方案中,液体产物配方具有大约 7.5- 大约 11.0,在一些实施方案中,大约 7.5- 大约 9.0 的 (10% 稀释) pH 值。

[0043] 例如,酸化剂可以添加到洗涤剂组合物中以致织物的 pH 值大致匹配合适的加工 pH 值。酸化剂是用来中和残留碱和降低纺织品 pH 值的弱酸,满足当服装与人皮肤接触时,纺织品不刺激皮肤。适合的酸化剂的实例包括但不限于:磷酸、甲酸、乙酸、六氟络硅氢酸、饱和脂肪酸、二羧酸、三羧酸和它们的任何组合。饱和脂肪酸的实例包括,但不限于:含 10 个或更多碳原子的那些例如棕榈酸、硬脂酸和花生酸 (C20)。二羧酸的实例包括,但不限于:草酸、酒石酸、戊二酸、琥珀酸、己二酸和氨基磺酸。三羧酸的实例包括,但不限于:柠檬酸和 tricarballic acids。适合的可商购酸化剂的实例包括,但不限于:TurboLizer、Injection Sour、TurboPlex、AdvaCare 120 Sour、AdvaCare 120 Sanitizing Sour、CarboBrite 和 Econo Sour,都可以从 Ecolab Inc., St. Paul, MN 获得。

[0044] 织物松弛剂

[0045] 织物松弛剂可以添加到洗涤剂组合物中以提高织物表面的光滑外观。

[0046] 织物软化剂

[0047] 织物软化剂也可以添加到洗涤剂组合物中以软化织物表面的感觉。适合的可商购的织物软化剂的实例包括,但不限于,可以从 Ecolab Inc., St. Paul, MN 获得的 TurboFresh。

[0048] 污物释放剂

[0049] 洗涤剂组合物可以包括污物释放剂,它们可以提供用于涂覆织物的纤维以降低污物附着纤维的倾向。适合的可商购污物释放剂的实例包括,但不限于:聚合物例如可以从 Rhodia, Cranbury, NJ 获得的 Repel-0-Text SRP6 和 Repel-0-Text PF594; 可以从 Clariant Corporation, Charlotte, NC 获得的 TexaCare 100 和 TexaCare 240; 和可以从 BASF Corporation, Florham Park, NJ 获得的 Sokalan HP22。

[0050] 消泡剂

[0051] 洗涤剂组合物可以任选地包括少但是有效量的减小泡沫稳定性的消泡剂。适合的消泡剂的实例包括,但不限于:硅酮化合物例如分散在聚二甲基硅氧烷中的氧化硅,

脂肪酰胺, 烃蜡, 脂肪酸, 脂肪酯, 脂肪醇, 脂肪酸皂, 乙氧基化物, 矿物油, 聚乙二醇酯类和磷酸烷基酯例如磷酸单硬脂基酯。消泡剂的论述可以参见例如, Martin 等的美国专利号 3, 048, 548、Brunelle 等的美国专利号 3, 334, 147 和 Rue 等的美国专利号 3, 442, 242, 它们的公开内容在此引入作为参考。

[0052] 抗再沉积剂

[0053] 洗涤剂组合物可以任选地包括抗再沉积剂, 它能够促进污物在清洁溶液中维持的悬浮和防止除去的污物再沉积到正在被清洁的基材上。适合的抗再沉积剂的实例包括, 但不限于: 脂肪酸酰胺、氟烃表面活性剂、复合磷酸酯、聚丙烯酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物和纤维素质衍生物例如羟乙基纤维素、羟基丙基纤维素。

[0054] 稳定剂

[0055] 洗涤剂组合物还可以包括稳定剂。适合的稳定剂的实例包括, 但不限于: 硼酸盐、钙 / 镁离子、丙二醇和它们的混合物。

[0056] 分散剂

[0057] 洗涤剂组合物还可以包括分散剂。可以用于洗涤剂组合物的适合的分散剂的实例包括, 但不限于: 马来酸 / 烯烃共聚物、聚丙烯酸和它们的混合物。

[0058] 光学增白剂

[0059] 洗涤剂组合物可以任选地包括光学增白剂, 也称为萤光增白剂或荧光增亮剂, 并且可以对织物基材中的黄色光提供光学补偿。

[0060] 属于光学增白剂家族的荧光性化合物通常是芳族材料或芳族杂环材料, 它们通常含稠环系。这些化合物的特征是在存在与芳族环连接的共轭双键的连续链。此种共轭双键的数目取决于该分子的取代基以及荧光部分的平面性。大多数增白剂化合物是二苯乙烯或 4, 4' - 二氨基二苯乙烯、联苯、五元杂环 (三唑、噁唑、咪唑等) 或六元杂环 (萘酰胺、三嗪等) 的衍生物。用于组合物的光学增白剂的选择将取决于许多因素, 例如清洁剂的类型, 存在于清洁组合物中的其它组分的性质, 洗涤水的温度, 搅拌程度和洗涤的材料与管道尺寸的比例。增白剂选择还取决于待清洗的材料类型, 例如棉、合成物等。因为大多数洗涤剂产品用来清洗各种织物, 所以洗涤剂组合物可以含有对各种织物有效的增白剂的混合物。此种增白剂混合物的各组分相容自然是必要的。

[0061] 适合的光学增白剂的实例是可商购的并且将是本领域技术人员了解的。至少一些商业光学增白剂可以划分为次级组, 包括, 但不限于: 二苯乙烯、吡唑啉、羧酸、甲川花青、二苯并噻吩 -5, 5- 二氧化物、唑、5- 和 6- 元杂环的衍生物及其它各种试剂。尤其适合的光学增白剂的实例包括, 但不限于: 二苯乙烯基联苯二磺酸钠盐和氰尿酸氯 / 二氨基二苯乙烯二磺酸钠盐。适合的可商购光学增白剂的实例包括, 但不限于: 可以从 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Greensboro, NC 获得的 Tinopal 5 BM-GX、Tinopal CBS-CL、Tinopal CBS-X 和 Tinopal AMS-GX。光学增白剂的实例还在由 John Wiley & Sons, New York(1982) 出版的 "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik 中进行了公开, 其公开内容引入本文供参考。

[0062] 适合的二苯乙烯衍生物包括, 但不限于: 双 (三嗪基) 氨基 - 二苯乙烯的衍生物; 二苯乙烯的双酰氨基衍生物; 二苯乙烯的三唑衍生物; 二苯乙烯的噁二唑衍生物; 二苯乙烯的噁唑衍生物和二苯乙烯的苯乙炔基衍生物。

[0063] 抗静电剂

[0064] 洗涤剂组合物可以包括抗静电剂例如洗涤剂干燥工业中常用的那些以提供抗静电性能。当与没有经历处理的纺织品相比时,抗静电剂可以产生至少大约 50% 的百分率静电减少。百分率静态减少可以大于 70% 且它可以大于 80%。抗静电剂的实例包括,但不限于含季基的试剂。

[0065] 抗皱剂

[0066] 洗涤剂组合物可以包括抗皱剂以提供抗皱性能。适合的抗皱剂的实例包括,但不限于:含硅氧烷或硅酮的化合物和季铵化合物。抗皱剂的尤其适合的实例包括,但不限于:聚二甲基硅氧烷二季铵、硅酮共多元醇脂肪季铵和含聚氧亚烷基的聚二甲基硅氧烷。可商购的抗皱剂的实例包括,但不限于:可以从 Degussa/Goldschmidt Chemical Corporation, Hopewell, VA 获得的 Rewoquat SQ24; 可以从 Lambent Technologies 获得的 Lube SCI-Q 和可以从 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Greensboro, NC 获得的 Tinotex CMA。

[0067] 气味捕获剂

[0068] 洗涤剂组合物可以包括气味捕获剂。一般而言,气味捕获剂认为通过捕获或包围提供气味的某些分子而发挥作用。适合的气味捕获剂的实例包括,但不限于:环糊精和蓖麻醇酸锌。

[0069] 纤维保护剂

[0070] 洗涤剂组合物可以包括纤维保护剂,它包覆纺织品的纤维以降低或防止纤维的崩解和/或降解。纤维保护剂的实例包括,但不限于,纤维素质聚合物。

[0071] 颜色保护剂

[0072] 洗涤剂组合物可以包括用于涂覆纺织品的纤维的颜色保护剂以降低染料从纺织品逃逸到水中的倾向。适合的颜色保护剂的实例包括,但不限于:季铵化合物和表面活性剂。尤其适合的颜色保护剂的实例包括,但不限于:甲基硫酸二-(nortallow 羧乙基)羟乙基甲基铵和阳离子聚合物。可商购的表面活性剂颜色保护剂的实例包括,但不限于:可以从 Degussa/Goldschmidt Chemical Corporation, Hopewell, VA 获得的 Varisoft WE 21 CP 和 Varisoft CCS-1; 得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Greensboro, NC 的 Tinofix CL; 可以从 Clariant Corporation, Charlotte, NC 获得的 Color Care Additive DFC 9、Thiotan TR、Nylofixan P-Liquid、Polymer VRN、Cartaretin F-4 和 Cartaretin F-23; 可以从 Alcoa Inc., Pittsburgh, PA 获得的 EXP 3973 Polymer 和可以从 Croda, International Plc, Edison NJ 获得的 Coltide。

[0073] 染料/增味剂

[0074] 各种染料、包括芳香剂的增味剂、及其它美感增强剂也可以包括在洗涤剂组合物中。适合的可商购的染料的实例包括,但不限于:直接蓝 86, 可以从 Mac Dye-Chem Industries, Ahmedabad, India 获得; Fastusol 蓝, 可以从 Mobay Chemical Corporation, Pittsburgh, PA 获得; 酸性橙 7, 可以从 American Cyanamid Company, Wayne, NJ 获得; 碱性紫 10 和 Sandolan 蓝/酸性蓝 182, 可以从 Sandoz, Princeton, NJ 获得; 酸性黄 23, 可以从 Chemos GmbH, Regenstauf, Germany 获得; 酸性黄 17, 可以从 Sigma Chemical, St. Louis, MO 获得; 树液绿和间胺黄, 可以从 Keystone Aniline and Chemical, Chicago, IL 获得; 酸性蓝 9, 可以从 Emerald Hilton Davis, LLC, Cincinnati, OH 获得; Hisol 坚牢红和荧光素, 可以

从Capitol Color and Chemical Company, Newark, NJ 获得 ;和酸性绿 25, Ciba Specialty Chemicals Corporation, Greenboro, NC。

[0075] 适合的香料或芳香剂的实例包括,但不限于:萜类化合物例如香茅醇,醛类例如戊基肉桂醛,素馨例如 C15- 素馨或素馨醛和香草醛。UV 保护剂

[0076] 洗涤剂组合物可以包括UV保护剂以为织物提供增强的UV保护。在服装的情况下,据信通过对服装施用UV保护剂,可以降低紫外辐射对提供在该服装下方的皮肤的有害影响。随着服装在重量上变得更轻,UV光具有更大的穿透服装的倾向并且在该服装下方的皮肤可能变得晒黑。适合的可商购UV保护剂的实例包括,但不限于,可以从Ciba Specialty Chemicals Corporation, Greensboro, NC 获得的Tinosorb FD。

[0077] 抗起球剂

[0078] 洗涤剂组合物可以包括抗起球剂,它作用在纤维的从纤维伸出或离开的部分上。抗起球剂可以作为酶例如纤维素酶获得。可商购的抗起球剂的实例包括,但不限于:可以从Genencor International, Pal Alto, CA 获得的Puradex ;和可以从Novozyme, Franklinton, NC 获得的Endolase 和 Carezyme。

[0079] 防水剂

[0080] 洗涤剂组合物可以包括防水剂,它们可以施用于纺织品上以增强防水性能。适合的防水剂的实例包括,但不限于:全氟丙烯酸酯共聚物、烃蜡和聚硅氧烷。

[0081] 硬化剂 / 溶解改进剂

[0082] 洗涤剂组合物可以包括少但是有效量的硬化剂。适合的硬化剂的实例包括,但不限于:酰胺,如硬脂酸单乙醇酰胺或月桂酸二乙醇酰胺,烷基酰胺,固体聚乙二醇,固体E0/PO 嵌段共聚物,已经经由酸或碱处理工艺变得水溶性的淀粉,和为加热的组合物在冷却后赋予凝固性能的各种无机物。在使用过程中,此类化合物也可改变组合物在水介质内的溶解度,以致清洗剂和 / 或其它活性成分可在长的时间段内从固体组合物中分配出来。

[0083] 玻璃和金属防腐剂

[0084] 洗涤剂组合物可以按至多大约 30 重量%,至多大约 6 重量%,和至多大约 2 重量%的量包括金属防腐剂。所述防腐剂按足以提供显示的腐蚀和 / 或侵蚀玻璃的速率小于除了不存在所述防腐剂之外其余相同的应用溶液的腐蚀和 / 或侵蚀玻璃的速率的应用溶液的量包括在洗涤剂组合物中。预期应用溶液将包括至少大约 6 份 / 百万份 (ppm) 的防腐剂以提供期望的防腐性能。预期在应用溶液中使用更大量的防腐剂,而没有有害影响。应用溶液可以包括大约 6ppm- 大约 300ppm 防腐剂,和大约 20ppm- 大约 200ppm 防腐剂。适合的防腐剂的实例包括,但不限于:铝离子源和锌离子源的组合,以及碱金属硅酸盐或其水合物。

[0085] 防腐剂可以是指铝离子源和锌离子源的组合。当以应用溶液的形式提供固体清洁剂组合物时,铝离子源和锌离子源分别提供铝离子和锌离子。防腐剂的量是基于铝离子源和锌离子源的总量计算的。在应用溶液中提供铝离子的任何物质可以称为铝离子源,当提供在应用溶液中时提供锌离子的任何物质可以称为锌离子源。铝离子源和 / 或锌离子源反应形成铝离子和 / 或锌离子不是必要的。铝离子可以认为是铝离子源,锌离子可以认为是锌离子源。铝离子源和锌离子源可以作为有机盐、无机盐和它们的混合物提供。示例性的铝离子源包括,但不限于:铝盐例如铝酸钠、溴化铝、氯酸铝、氯化铝、碘化铝、硝酸铝、硫酸铝、

乙酸铝、甲酸铝、酒石酸铝、乳酸铝、油酸铝、溴酸铝、硼酸铝、硫酸铝钾、硫酸锌铝和磷酸铝。示例性的锌离子源包括,但不限于:锌盐例如氯化锌、硫酸锌、硝酸锌、碘化锌、硫氰酸锌、氟硅酸锌、重铬酸锌、氯酸锌、锌酸钠、葡萄糖酸锌、乙酸锌、苯甲酸锌、柠檬酸锌、乳酸锌、甲酸锌、溴酸锌、溴化锌、氟化锌、氟硅酸锌和水杨酸锌。

[0086] 通过控制应用溶液中铝离子与锌离子之比,可以提供与仅使用任一组分时相比降低的玻璃器皿和陶瓷的腐蚀和/或侵蚀。即,铝离子和锌离子的组合可以在降低腐蚀和/或侵蚀方面提供协同作用。铝离子源与锌离子源之比可以经控制提供协同效应。一般而言,铝离子与锌离子在应用溶液中的重量比可以为至少大约 6 : 1,可以小于大约 1 : 20,和可以为大约 2 : 1- 大约 1 : 15。

[0087] 有效量的碱金属硅酸盐或其水合物可以在本发明的组合物和方法中用来形成具有金属保护能力的稳定的固体清洁剂组合物。本发明组合物中采用的硅酸盐是常规用于固体清洁剂配方的那些。例如,典型的碱金属硅酸盐是那些粉末、颗粒或粒料硅酸盐,它们是无水的或优选含有水合水(大约 5 重量% - 大约 25 重量%,尤其是大约 15 重量% - 大约 20 重量%水合水)。这些硅酸盐优选是硅酸钠并分别具有大约 1 : 1- 大约 1 : 5 的 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比,并通常按大约 5 重量% - 大约 25 重量%的量含有可用水。一般而言,硅酸盐具有大约 1 : 1- 大约 1 : 3.75,尤其是大约 1 : 1.5- 大约 1 : 3.75,最尤其是大约 1 : 1.5- 大约 1 : 2.5 的 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比。具有大约 1 : 2 的 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比和大约 16 重量% - 大约 22 重量%水合水的硅酸盐是最优选的。例如,此类硅酸盐可以粉末形式作为 GD 硅酸盐和以粒料形式作为 Britesil H-20 获得,可以从 PQ Corporation, Valley Forge, PA 获得。这些比例可以用单一硅酸盐组合物或在组合时产生优选比例的硅酸盐组合获得。已经发现按优选比例(大约 1 : 1.5- 大约 1 : 2.5 的 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比例)的水合硅酸盐提供最佳金属保护并迅速地形成固体清洁剂。水合硅酸盐是优选的。

[0088] 硅酸盐可以包括在洗涤剂组合物中以提供金属保护,但是还已知提供碱度并且还充当抗再沉积剂。示例性的硅酸盐包括,但不限于:硅酸钠和硅酸钾。洗涤剂组合物可以不提供硅酸盐,但是当包括硅酸盐时,可以按提供所需金属保护的量包括它们。浓缩物可以按至少大约 1 重量%,至少大约 5 重量%,至少大约 10 重量%,至少大约 15 重量%的量包括硅酸盐。另外,为了为浓缩物中的其它组分提供足够的余地,可以按小于大约 35 重量%,小于大约 25 重量%,小于大约 20 重量%,和小于大约 15 重量%的水平提供硅酸盐组分。

[0089] 酶

[0090] 可以包括在洗涤剂组合物中的酶包括帮助清除淀粉和/或蛋白质污迹的那些酶。酶的示例性的类型包括,但不限于:蛋白酶、 α -淀粉酶和它们的混合物。可以使用的示例性的蛋白酶包括,但不限于:源自 *Bacillus licheniformis*、*Bacillus leneus*、嗜碱芽孢杆菌(*Bacillus alcalophilus*)和 *Bacillus amyloliquefaciens* 的那些。示例性的 α -淀粉酶包括枯草杆菌、*Bacillus amyloliquefaciens* 和地衣芽孢杆菌。浓缩物不必包括酶,但是当浓缩物包括酶时,可以按当提供洗涤剂组合物为应用组合物时提供所需酶活性的量包括它。酶在浓缩物中的示例性的范围包括至多大约 10 重量%,至多大约 5 重量%,至多大约 1 重量%。

[0091] 防垢剂

[0092] 洗涤剂组合物可以包括防垢剂。在一个实施方案中,防垢剂占洗涤剂组合物的大

约 0.25 重量% - 大约 10 重量%。在一些实施方案中,防垢剂占洗涤剂组合物的大约 2- 大约 5 重量%。在还有的其它实施方案中,防垢剂占洗涤剂组合物的大约 0.5- 大约 1.5 重量%。应该理解的是,这些值和范围间的所有值和范围被本发明涵盖。

[0093] 在一些实施方案中,将有效量的防垢剂应用于工业食品加工设备以致基本上除去设备上的污垢。在一些实施方案中,从设备除去污垢 沉积的至少大约 10%。在其它实施方案中,除去污垢沉积的至少大约 25%。在还有的其它实施方案中,除去污垢沉积的至少大约 50%。在一些实施方案中,除去污垢沉积的大约 90%。

[0094] 在一些实施方案中,将有效量的防垢剂应用于工业食品加工设备以致基本上防止设备上的污垢形成。在一些实施方案中,防止污垢沉积的至少大约 10%。在其它实施方案中,防止污垢沉积的至少大约 25%。在还有的其它实施方案中,防止污垢沉积的至少大约 50%。在一些实施方案中,防止污垢沉积的大约 90%。

[0095] 氧化剂

[0096] 洗涤剂组合物可以进一步包含氧化剂,例如过氧化物或过氧酸。适合的成分是氧化剂例如亚氯酸盐、溴、溴酸盐、一氯化溴、碘、一氯化碘、碘酸盐、高锰酸盐、硝酸盐、硝酸、硼酸盐、过硼酸盐和气态氧化剂例如臭氧、氧气、二氧化氯、氯气、二氧化硫和它们的衍生物。过氧化合物是适合的,包括过氧化物和各种过羧酸,包括过碳酸盐。

[0097] 过氧羧(或过羧)酸一般具有式 $R(CO_3H)_n$, 其中,例如, R 是烷基、芳烷基、环烷基、芳族基或杂环基, n 是 1、2 或 3,并通过把过氧放在母体酸前面而命名。R 基团可以是饱和或不饱和的以及是取代或未取代的。中链过氧羧(或过羧)酸可以具有通式 $R(CO_3H)_n$, 其中 R 是 C_5-C_{11} 烷基、 C_5-C_{11} 环烷基、 C_5-C_{11} 芳烷基、 C_5-C_{11} 芳基或 C_5-C_{11} 杂环基团; n 是 1、2 或 3。短链脂肪酸可以具有通式 $R(CO_3H)_n$, 其中 R 是 C_1-C_4 , n 是 1、2 或 3。

[0098] 适合的过氧羧酸的实例包括,但不限于:过氧戊酸、过氧己酸、过氧庚酸、过氧辛酸、过氧壬酸、过氧异壬酸、过氧癸酸、过氧十一烷酸、过氧十二烷酸、过氧抗坏血酸、过氧己二酸、过氧柠檬酸、过氧庚二酸或过氧辛二酸、它们的混合物等。

[0099] 适合的支链过氧羧酸的实例包括,但不限于:过氧异戊酸、过氧异壬酸、过氧异己酸、过氧异庚酸、过氧异辛酸、过氧异壬酸、过氧异癸酸、过氧异十一烷酸、过氧异十二烷酸、过氧新戊酸、过氧新己酸、过氧新庚酸、过氧新辛酸、过氧新壬酸、过氧新癸酸、过氧新十一烷酸、过氧新十二烷酸、它们的混合物等。

[0100] 典型的过氧化合物包括过氧化氢 (H_2O_2)、过乙酸、过辛酸、过硫酸盐、过硼酸盐或过碳酸盐。

[0101] 如果存在,洗涤剂组合物中的氧化剂的量是至多大约 40 重量%。氧化剂的可接受的水平是至多大约 10 重量%,至多大约 5%是尤其适合的水平。

[0102] 溶剂

[0103] 洗涤剂组合物可以包括溶剂以提高去污性能或调节最终组合物的粘度。可用于除去疏水性污物的适合的溶剂包括,但不限于:氧合物溶剂例如低级烷醇、低级烷基醚、二醇、芳基二醇醚和低级烷基二醇醚。其它溶剂的实例包括,但不限于:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇、异丁醇、乙二醇、二乙二醇、亚甲基二醇、丙二醇、二丙二醇、混合乙二醇-丙二醇醚、乙二醇苯基醚和丙二醇苯基醚。基本上水溶性的二醇醚溶剂包括,不限于:丙二醇甲醚、丙二醇丙醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚、乙二醇丁醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇丁醚、

乙二醇二甲醚、乙二醇丙醚、二乙二醇乙醚、三乙二醇甲醚、三乙二醇乙醚、三乙二醇丁醚等等。

[0104] 当洗涤剂组合物中包括溶剂时,它可以按至多大约 25 重量%,尤其至多大约 15 重量%,更尤其是至多大约 5 重量%的量被包括。

[0105] 驱虫剂

[0106] 洗涤剂组合物可以包括驱虫剂例如驱蚊剂。可商购的驱虫剂的实例是 DEET。另外,载体水溶液可以包括杀死霉菌的防霉剂和降低某些纺织品上存在的过敏症可能性和/或提供防细菌性能的抗过敏剂。

[0107] 其它成分

[0108] 还可以包括可用于提供给正配制的特定洗涤剂组合物以包括所需性能或功能性的各种各样其它成分。例如,洗涤剂组合物可以包括其它活性成分、清洁酶、载体、加工助剂、液体配制用溶剂或其它等。

[0109] 实施方案

[0110] 本发明涉及包括羟基羧酸铝作为助洗剂的液体和固体洗涤剂组合物。当提供为液体的洗涤剂组合物时,本发明包括凝胶或糊剂。当提供为固体的洗涤剂组合物时,洗涤剂组合物可以呈包括但不限于:浇铸、挤出、模塑或成型固体粒料、块体、片剂、粉末、颗粒、薄片等的形式。

[0111] 当作为浓缩衣物洗涤剂、浓缩洗器皿洗涤剂和浓缩食品和饮料洗涤剂提供时,洗涤剂组合物的组分的示例性范围分别示于表 1、2 和 3 中。

[0112] 表 1- 洗衣组合物

[0113]

组分	第一示例性的范围 (wt%)	第二示例性的范围 (wt%)	第三示例性的范围 (wt%)
水	5-60	10-35	15-25
碱性源	5-60	10-50	20-40
硅酸盐	0-35	5-25	10-20
羟基羧酸铝	1-45	2-20	2-5
稳定剂	0-20	0.5-15	2-10
分散剂	0-20	0.5-15	2-9
酶	0-15	0.5-10	1-5
防腐剂	0.01-15	0.5-10	1-5
表面活性剂	5-50	10-40	15-35
香料	0-10	0.01-5	0.1-2
染料	0-1	0.001-0.5	0.01-0.25

[0114] 表 2- 洗器皿组合物

[0115]

组分	第一示例性的范围 (wt%)	第二示例性的范围 (wt%)	第三示例性的范围 (wt%)
水	0-50	1-40	5-30
碱性源	5-80	20-75	50-70
羟基羧酸铝	1-60	5-50	10-40
漂白剂	0-55	5-45	10-35
硅酸盐	0-35	5-25	10-15
分散剂	0-10	0.001-5	0.01-1

[0116]

酶	0-15	1-10	2-5
防腐剂	0.01-15	0.05-10	1-5
表面活性剂	0-2	0.5-1.5	0.5-1.5
香料	0-10	0.01-5	0.1-2
染料	0-1	0.001-0.5	0.01-0.25

[0117] 表 3- 食品和饮料组合物

[0118]

组分	第一示例性的范围 (wt%)	第二示例性的范围 (wt%)	第三示例性的范围 (wt%)
水	1-99.5	10-80	40-60
碱性源	0.8-90	10-50	40-48
羟基羧酸铝	0.01-60	0.01-30	0.01-5
硅酸盐	0-65	0-21	0-10
酶	0-10	0-5	0-1
防腐剂	0-30	0-6	0-2
氧化剂	0-40	0-10	0-5
渗透剂/溶剂	0-25	0-15	0-5
溶解改进剂	0-60	0-40	0-5
表面活性剂	0-30	0-15	0-5
香料	0-10	0.01-5	0.1-2
染料	0-1	0-0.5	0-0.1

[0119] 洗涤剂组合物可以使用混合方法制备。将包括羟基羧酸铝、碱性源、表面活性剂或表面活性剂体系及其它功能性成分的洗涤剂组合物的组分混合足以使组分完全溶解以形成最终、均相组合物的时间。在一个示例性的实施方案中，混合洗涤剂组合物的组分大约 10 分钟。

[0120] 洗涤剂组合物可以包括浓缩组合物或可以稀释而形成应用组合物。一般而言，浓缩物是指将要用水稀释来提供应用溶液的组合物，该应用溶液接触物体以提供所需的清

洁、冲洗等。与待洗涤的制品接触的洗涤剂组合物可以称为应用组合物。应用溶液可以按适合于清洁、冲洗等的水平包括其它功能性成分。在一个实施方案中，应用溶液包括大约 0.05 重量% - 大约 75 重量% 其它功能性成分。

[0121] 可以从浓缩物通过用水按提供具有所需去污性能的应用溶液的稀释比稀释该浓缩物来制备应用溶液。用来稀释浓缩物以形成应用组合物的水可以称为稀释水或稀释剂，并且可以在不同场所不同。典型的稀释倍数在大约 1- 大约 500 之间，但是将取决于包括水硬度、待除去的污物量等的因素。在一个实施方案中，按大约 1 : 10- 大约 1 : 10,000 的浓缩物与水之比稀释。具体地说，按大约 1 : 100- 大约 1 : 1500 的浓缩物与水之比稀释。更具体地说，按大约 1 : 250- 大约 1 : 500 的浓缩物与水之比稀释。当将洗涤剂组合物稀释成应用溶液时，羟基羧酸铝按大约 20 份 / 百万份 (ppm) - 大约 400ppm，尤其大约 40ppm - 大约 140ppm 是有效的。特别地，羟基羧酸铝按小于大约 100ppm 且小于大约 40ppm 的浓度是有效的。

[0122] 应用组合物可以具有足以提供所需去污性能水平同时避免浪费洗涤剂组合物的固体含量。固体含量是指非水组分在应用组合物中的浓度。在一个实施方案中，当洗涤剂组合物作为应用溶液提供时，应用组合物可以具有至少大约 0.05 重量% 的固体含量以提供所需水平的清洁。另外，应用组合物可以具有小于大约 1.0 重量% 的固体含量以避免使用过多组合物。应用组合物可以具有大约 0.05 重量% - 大约 0.75 重量% 的固体含量。

[0123] 可以在使用场所用水稀释浓缩物以提供应用溶液。然后将应用溶液施加到表面上保持足以从表面除去污物的时间。在一个示例性的实施方案中，应用溶液在表面上保持至少大约 5 秒以有效地从表面除去污物。然后从表面冲洗应用溶液。

[0124] 用于本公开内容中的固体洗涤剂组合物涵盖各种形式，包括，例如，固体、粒料、块体、片剂和粉末。举例来说，粒料可以具有大约 1mm - 大约 10mm 的直径，片剂可以大约 1mm - 大约 10mm 或大约 1cm - 大约 10cm 的直径，块体可以具有至少大约 10cm 的直径。应当理解，术语“固体”是指洗涤剂组合物在该固体洗涤剂组合物的预期储存和使用条件下的状态。一般而言，预期当在高达大约 100° F 或低于 120° F 的温度下提供时，所述洗涤剂组合物将保持固体。

[0125] 在某些实施方案中，以单元剂量形式提供固体洗涤剂组合物。单元剂量是指经尺寸调整的固体清洁剂组合物单元以致在单个洗涤周期，例如，洗器皿机的单个洗涤周期中使用整个单元。当作为单元剂量提供固体清洁剂组合物时，它可以具有大约 1 克 (g) - 大约 50g 的质量。在其它实施方案中，组合物可以是具有大约 50g - 250g，大约 100g 或更大，或大约 40g - 大约 11,000g 的尺寸的固体、粒料或片剂。

[0126] 在其它实施方案中，固体清洁剂组合物以多重应用固体，例如块体或许多粒料形式提供，并且可以重复地用来产生用于多个洗涤周期的水性洗涤剂组合物。在某些实施方案中，作为具有大约 5g - 10 千克 (kg) 的质量的固体提供固体洗涤剂组合物。在某些实施方案中，多重应用形式的固体洗涤剂组合物具有大约 1kg - 大约 10kg 的质量。在其它实施方案中，多重应用形式的固体洗涤剂组合物具有大约 5kg - 大约 8kg 的质量。在其它实施方案中，多重应用形式的固体洗涤剂组合物具有大约 5g - 大约 1kg，或大约 5g - 500g 的质量。

实施例

[0127] 将在以下仅用作说明的实施例中更具体地描述本发明,因为在本发明范围内的许多改进和改变对本领域技术人员将是显而易见的。除非另作说明,在以下实施例中报道的所有份数、百分率和比例按重量计算,并且实施例中所使用的所有试剂从下述化学制品供应商获得或可获得,或可以通过常规技术合成。

[0128] 洗涤试验

[0129] 为了测定本发明组合物除去污物的能力,进行各种洗涤试验。试验的组合物包括羟基羧酸铝作为助洗剂。污染多个人工污染的棉、polycotton 和棉聚酯耐久压制样本并用各种组合物洗涤。污物包括化妆品、脏的机油、烟炱 / 橄榄油和粉尘皮脂。通过使用 Hunterlab Colorquest XE 分光光度计测量反射率或亮度 (L) 值测定每个样本上存在的污物的量。将三个大棉餐巾衬垫物 (每个含有 6 种不同类型的样本) 与布衬垫物附接。

[0130] 向洗涤机中加入大约 25-28 磅棉片连同三个衬垫物,它们均匀分布在洗鼓内。在大约 140° F 的水温下进行每个洗涤试验。每一洗涤使用大约 250g 组合物。

[0131] 在每一洗涤之后,干燥样本并再次测量反射率 (L 值)。除去的百分率污物由初始 L 值和最终 L 值之间的差值计算。去污值 (SR) 由以下公式计算:

$$[0132] \quad SR = ((L_w - L_{uw}) / (L_0 - L_{uw})) \times 100\%$$

[0133] 其中:

$$[0134] \quad SR = \text{去污} (\%)$$

[0135] L_w = 洗涤的样本的亮度

[0136] L_{uw} = 污染、未洗的样本的亮度

[0137] L_0 = 白色样本在污染之前的亮度。

[0138] 一般而言,当两种洗涤剂组合物的性能相差不超过大约 10% 时,认为两种洗涤剂组合物表现基本上相似,并因此充当彼此的有效代替物。

[0139] 实施例 1 和对比实施例 A 和 B

[0140] 实施例 1 的组合物包括本发明的洗涤剂组合物,其使用羟基羧酸铝作为助洗剂和直链烷基磺酸盐 (LAS) 作为基料 (已知具有去污性能的组分)。具体来说,实施例 1 的组合物包括葡萄糖质酸铝。

[0141] 对比实施例 A 的组合物仅包括 LAS 且对比实施例 B 的组合物包括 LAS 和三聚磷酸钠 (STPP) (具有已知的助洗剂性能的组分)。

[0142] 实施例 1 和对比实施例 A 和 B 的组合物的组分浓度示于下表 4 中。

[0143] 表 4.

[0144]

	实施例 1	对比实施例 A	对比实施例 B
LAS (wt %)	22.3	22.3	22.3
STPP (wt %)	0	0	15
葡萄糖质酸铝 (重量 %)	15	0	0

[0145] 实施例 1 和对比实施例 A 和 B 的组合物的个体和平均去污百分率列于下表 5 中。

[0146] 表 5.

[0147]

污物	平均去污 (%)		
	实施例 1	对比实施例 A	对比实施例 B
棉上的化妆品	18.25	14.78	22.25
棉上的脏机油	2.65	4.48	6.42
棉上的橄榄油和烟臭	16.77	14.39	21.75
Polycotton 上的橄榄油和烟臭	16.49	16.19	24.84
Polycotton 上的粉尘皮脂	30.54	18.33	29.52
棉上的粉尘皮脂	48.33	43.17	49.14
平均	23	19	26
标准偏差	3	4	4

[0148] 在表 5 中可以看出, 实施例 1 的组合物胜过仅包括 LAS 的对比实施例 A 的组合物, 平均大约 18%。当与对比实施例 B 的组合物相比时, 葡萄糖质酸铝平均少除去大约 11.5% 污物。然而, 当考虑标准偏差时, 葡萄糖质酸铝和 STPP 的性能方面存在少于 10% 的差异。因此, 作为衣物洗涤剂中的助洗剂, 葡萄糖质酸铝是 STPP 的适合代替物。

[0149] 实施例 2 和对比实施例 C

[0150] 实施例 2 的组合物包括本发明的使用配方 1 (可以从 Ecolab Inc., St. Paul, MN 获得的洗涤剂) 作为基料的洗涤剂组合物, 但是用葡萄糖质酸铝基于 1 : 1 重量比替代配方 1 中的 EDTA。

[0151] 对比实施例 C 的组合物仅包括配方 1, 使用 EDTA 作为助洗剂。

[0152] 实施例 2 和对比实施例 C 的组合物个体和平均去污百分率列于下表 6 中。

[0153] 表 6.

[0154]

污物	平均去污 (%)	
	实施例 2	对比实施例 C
棉上的化妆品	19.85	21.96
棉上的脏机油	6.55	4.58
棉上的橄榄油和烟臭	20.32	15.82
Polycotton 上的橄榄油和烟臭	21.71	21.86
Polycotton 上的粉尘皮脂	19.74	21.82
棉上的粉尘皮脂	34.88	37.77
平均	21	21
标准偏差	2	2

[0155] 如表 6 所示, 实施例 2 和对比实施例 C 的组合物表现基本上相似。因此, 作为衣物洗涤剂中的助洗剂, 葡萄糖质酸铝是 EDTA 的适合代替物。

[0156] 实施例 3 和对比实施例 D

[0157] 实施例 3 的组合物包括本发明的洗涤剂组合物,其使用 Ecostar(可以从 Ecolab Inc., St. Paul, MN 获得的洗涤剂)作为基料和葡萄糖质酸铝作为助洗剂。具体来说,实施例 3 的组合物用葡萄糖质酸铝基于 1 : 1 重量比替代配方 1 中的次氨基三乙酸 (NTA)。

[0158] 对比实施例 D 的组合物包括 Ecostar,使用 NTA 作为助洗剂。

[0159] 实施例 3 和对比实施例 D 的组合物个体和平均去污百分率列于下表 7 中。

[0160] 表 7.

[0161]

污物	平均去污 (%)	
	实施例 3	对比实施例 D
棉上的化妆品	14.01	23.91
棉上的脏机油	4.45	3.85
棉上的橄榄油和烟炱	17.40	14.49
Polycotton 上的橄榄油和烟炱	17.64	16.82
Polycotton 上的粉尘皮脂	14.87	16.25
棉上的粉尘皮脂	21.45	25.90
平均	15	17
标准偏差	2	2

[0162] 表 7 显示实施例 3 的组合物与对比实施例 D 的组合物相比平均少 除去大约 11.3%污物。然而,当考虑标准偏差时,葡萄糖质酸铝和 NTA 存在重叠的性能。因此,作为衣物洗涤剂中的助洗剂,葡萄糖质酸铝是 NTA 的适合代替物。

[0163] 洗器皿试验

[0164] 为了制备用于测验的板,用 17grain 硬水填充咖啡铲斗并加热到大约 185° F- 大约 195° F。添加 150Lipton 茶袋并搅拌大约 5 分钟 - 大约 7 分钟。移除茶袋,同时将液体从它们挤压到原液中。然后将铲斗中的温度降低到大约 160° F 并添加大约四个 12 盎司罐 CarnationEvaporated Milk 并搅拌大约 30 分钟。将一组 15 个板添加到铲斗中并对于每一浸渍以 1 分钟在溶液中且 1 分钟在溶液外浸渍 25 次。如果有必要的话,将去离子水添加到铲斗中以替代由于蒸发损失的任何水。

[0165] 为了测定本发明组合物除去污物的能力,进行各种洗器皿试验。在洗涤板之前,记录板上的污物的量。用 17grain 水填充贮槽并添加洗涤剂。允许洗器皿机运行一周。在确信温度在大约 150° F-155° F 下之后,将一组 3 个板放置在支架上并置于洗器皿机中。洗涤并冲洗该板一周。然后取出板并允许干燥。记录保留在板上的污物的量。

[0166] 一般而言,当两种洗涤剂组合物的性能相差不超过大约 10%时,认为两种洗涤剂组合物表现基本上相似,并因此充当彼此的有效代替物。

[0167] 试验的每种组合物使用 Solid Power(可以从 Ecolab Inc., St. Paul, MN 获得的洗涤剂)作为基料。

[0168] 实施例 4 和 5 和对比实施例 E 和 F

[0169] 实施例 4 的组合物包括本发明的洗涤剂组合物,其使用 Solid Power 作为基料,但

是用葡萄糖质酸铝按 1 : 1 重量比替代 Solid Power 中的 NTA。实施例 4 的组合物包括按 1 : 1 铝与葡萄糖酸盐之比形成的葡萄糖质酸铝。

[0170] 对比实施例 E 的组合物包括 Solid Power 和 NTA(已知的螯合剂)。

[0171] 实施例 4 和对比实施例 E 的组合物组分浓度示于下表 8 中。

[0172] 表 8.

[0173]

	去污 (%)
实施例 4	91±3
对比实施例 E	84±8

[0174] 如表 8 所示,在除去茶渍方面,实施例 4 的组合物(包括葡萄糖质酸铝)优于包括已知的助洗剂的对比实施例 E 的组合物。因此,葡萄糖质酸铝是洗器皿洗涤剂中以 1 : 1 重量替代比替代 NTA 的适合代替物。

[0175] 在确定用葡萄糖质酸铝 1 : 1 重量比替代 NTA 在除去茶渍方面有效之后,相对另一种已知的助洗剂试验葡萄糖质酸铝。实施例 5 包括本发明的洗涤剂组合物,其使用按 1 : 1 铝与葡萄糖酸盐之比形成的葡萄糖质酸铝作为助洗剂。

[0176] 对比实施例 F 的组合物包括 Solid Power 洗涤剂和 Dissolvine GL-38(已知的助洗剂)。

[0177] 实施例 5 和对比实施例 F 的组合物组分浓度示于下表 9 中。

[0178] 表 9.

[0179]

	去污 (%)
实施例 5	87±6
对比实施例 F	52±2

[0180] 如表 9 所示,实施例 5 的组合物胜过对比实施例 F 的组合物平均大约 40%。因此,葡萄糖质酸铝是洗器皿洗涤剂中以 1 : 1 重量替代比替代 Dissolvine GL-38 的适合代替物。

[0181] 实施例 4、6 和 7 和对比实施例 G

[0182] 一旦确定用葡萄糖质酸铝按 1 : 1 重量比替代已知的助洗剂仍导致有效的茶渍除去,就运行各种试验以确定有效除去污迹所需要的葡萄糖质酸铝的量。具体来说,实施例 4(上面) 的组合物包括大约 140ppm 葡萄糖质酸铝,实施例 6 的组合物包括大约 41ppm 葡萄糖质酸铝,实施例 7 的组合物包括大约 20.5ppm 葡萄糖质酸铝。

[0183] 对比实施例 G 的组合物包括大约 140ppm NTA(已知的助洗剂)。

[0184] 表 10 列出了实施例 4、6 和 7 和对比实施例 G 的组合物组分浓度以及从用实施例 4、6 和 7 和对比实施例 G 的组合物处理的板去污的百分率。

[0185] 表 10.

[0186]

	葡萄糖质酸铝 (ppm)	NTA (ppm)	去污 (%)
实施例 4	140	0	91±3
实施例 6	41	0	91±6
实施例 7	20.5	0	92.9±0.6
对比实施例 G	0	140	77±6

[0187] 表 10 显示了与 NTA 除去污迹的能力相比葡萄糖质酸铝在不同浓度下除去污迹的能力。具体来说,甚至在 20.5ppm 下,葡萄糖质酸铝也比 140ppm NTA 多除去超过 17%污迹。因此,葡萄糖质酸铝在比 NTA 低的浓度下有效除去污迹。

[0188] 实施例 8 和 9 和对比实施例 H

[0189] 然后用按不同比例形成的葡萄糖质酸铝重复去污试验以确定铝与葡萄糖酸盐之比是否影响葡萄糖质酸铝的性能。具体来说,实施例 8 和 9 的组合物包括按 1 : 1.2 铝与葡萄糖酸盐之比形成的葡萄糖质酸铝。实施例 8 的组合物包括大约 140ppm 葡萄糖质酸铝,而实施例 9 的组合物包括大约 41ppm 葡萄糖质酸铝。

[0190] 对比实施例 H 的组合物包括 Solid Power 洗涤剂和 NTA(已知的助洗剂)。

[0191] 用于所有洗涤的水和洗涤温度分别为大约 15grain 和大约 152° F。实施例 8 和 9 和对比实施例 H 的组合物的组分浓度示于下表 11 中。表 11 还列出了从用实施例 8 和 9 和对比实施例 H 的组合物处理的板除去的污迹的量。

[0192] 表 11.

[0193]

	葡萄糖质酸铝 (ppm)	NTA (ppm)	去污 (%)
实施例 8	140	0	92±2
实施例 9	41	0	92±3
对比实施例 H	0	140	86.9±0.5

[0194] 如可以在表 11 中看出的那样,即使当形成具有稍微小于大约 1 : 1 的铝与葡萄糖酸盐之比的葡萄糖质酸铝时,该葡萄糖质酸铝仍能对比实施例 H 的组合物除去更大量污迹。甚至在 41ppm 的浓度下,葡萄糖质酸铝比 140ppm NTA 多除去大约 5.5%。因此,铝与葡萄糖酸盐之比稍微小于 1 : 1 的葡萄糖质酸铝在比 NTA 低的浓度下有效除去污迹。

[0195] 实施例 10 和 11 和对比实施例 I 和 J

[0196] 然后改变铝与葡萄糖酸盐之比到大约 1 : 4 铝比葡萄糖酸盐以试验葡萄糖质酸铝在比例小于 1 : 1 下除去污迹的能力。实施例 10 的组合物以 1 : 1 重量比替代 Solid Power 中的 NTA。

[0197] 对比实施例 I 的组合物包括 Solid Power 洗涤剂和 NTA(已知的助洗剂)。

[0198] 用于所有洗涤的水和洗涤温度分别为大约 15grain 和大约 152° F。表 12 列出了实施例 10 和对比实施例 I 的组合物的去污能力。

[0199] 表 12.

[0200]

	去污 (%)
实施例 10	88±5
对比实施例 I	65±2

[0201] 如可以在表 12 中看出的那样,甚至在 1 : 4 铝与葡萄糖酸盐之比下,实施例 10 的组合物仍比 NTA 多除去大约 26% 污迹。因此,铝与葡萄糖酸盐之比为大约 1 : 4 的葡萄糖质酸铝在除去污迹方面比 NTA 更有效。

[0202] 在确定按 1 : 4 铝与葡萄糖酸盐之比形成的葡萄糖质酸铝具有比至少等量的 NTA 除去更多污迹的能力之后,相对另一种已知的螯合剂试验按 1 : 4 铝与葡萄糖酸盐之比形成的葡萄糖质酸铝。实施例 11 的组合物包括本发明的洗涤剂组合物,其使用按 1 : 4 铝与葡萄糖酸盐之比形成的葡萄糖质酸铝作为助洗剂。

[0203] 对比实施例 J 的组合物包括 Solid Power 洗涤剂和 Dissolvine GL-38 (已知的助洗剂)。

[0204] 用于所有洗涤的水和洗涤温度分别为大约 15grain 和大约 152° F。表 13 列出了从用实施例 11 和对比实施例 J 的组合物处理的板除去的污迹的百分率。

[0205] 表 13.

[0206]

	去污 (%)
实施例 11	76±10
对比实施例 J	44±13

[0207] 如表 13 所示,甚至按 1 : 4 铝与葡萄糖酸盐之比,实施例 11 的组合物仍比对比实施例 J 的组合物多除去大约 42% 污迹。因此,铝与葡萄糖酸盐之比为大约 1 : 4 的葡萄糖质酸铝在除去污迹方面比 Dissolvine GL-38 更有效。

[0208] 实施例 12、13 和 14 和对比实施例 K

[0209] 实施例 12 的组合物包括本发明的助洗剂。具体来说,实施例 13 的组合物包括具有 2 : 1 酒石酸盐与铝摩尔比的酒石酸铝。

[0210] 对比实施例 K 的组合物包括 NTA 作为助洗剂。

[0211] 表 14 示出了实施例 12 和对比实施例 K 的组合物的去污性能。

[0212] 表 14.

[0213]

	去污 (%)
实施例 12	39±15
对比实施例 K	13±3

[0214] 虽然从板除去的污迹的量对于实施例 12 和对比实施例 K 的组合物降低,但是表 14 中的数据指示酒石酸铝表现超过 NTA 将近 67%。据信,实施例 12 和对比实施例 K 的组合物表现不如其它组合物,因为板上的茶渍超过 2 天,这使得茶渍更难以除去。因此,酒石酸铝是至少 NTA 的适合的代替物。72 小时后对另一组来自相同设置的板重复相同试验。实施例 13 的组合物包括葡萄糖质酸铝作为助洗剂,实施例 14 的组合物包括具有 2 : 1 的酒石酸盐与铝摩尔比的酒石酸铝作为助洗剂。表 15 示出了在茶渍已经在板上超过 5 天之后葡萄糖质酸铝和酒石酸铝的去污性能。

[0215] 表 15.

[0216]

	去污 (%)
实施例 13	9±3
实施例 14	7±4

[0217] 虽然从板除去的污迹的量对于实施例 13 和 14 的组合物降低,但是表 15 中的数据指示葡萄糖质酸铝表现稍微好于酒石酸铝。据信,实施例 13 和 14 的组合物表现不如其它组合物,因为板上的茶渍超过 5 天,这使得茶渍更难以除去。实施例 12-14 的组合物确实显示在除去茶渍方面酒石酸铝胜过 NTA 并且类似于葡萄糖质酸铝。因此,预期酒石酸铝在除去茶渍方面比已知的商业助洗剂例如 NTA 和 DissolvineGL-38 更有效的。

[0218] Hampshire 滴定试验

[0219] 为了确定聚合物结合钙的能力,在碳酸根离子存在下用 CaCl_2 溶液滴定聚合物。该滴定试验测量在碳酸钙开始沉淀之前可以添加到含碳酸盐、碱性源和羟基羧酸铝的溶液中的钙的量。Hampshire 滴定试验已经与试验样品的螯合能力相联系。

[0220] 将含大约 1 克 (g) 聚合物、大约 10 毫升 (ml) 2% Na_2CO_3 和用量足以产生 100 克总样品重量的去离子水的溶液加热到大约 140° F,同时搅拌。当温度稳定在大约 140° F 时,通过添加 50% NaOH 或 15.75% HCl 相应地调节 pH 值。用 0.25M CaCl_2 滴定溶液直到出现相异和持久的混浊。通过稍微乳光识别在浑浊之前的阶段。

[0221] 实施例 15 和对比实施例 L

[0222] 为了确定羟基羧酸铝结合钙的能力,进行 Hampshire 滴定试验。具体来说,实施例 15 的组合物包括 1.87mmol 葡萄糖质酸铝。

[0223] 在与实施例 15 的组合物相同的条件下试验对比实施例 L 的组合物,不同之处在于对比实施例 L 的组合物包括 2.09mmol 葡萄糖酸盐。

[0224] 表 16 提供实施例 17 的组合物溶液的 pH 值、端点、钙 mmol 和 Mol 葡萄糖质酸铝 / Mol Ca^{+2} 和 Mol Ca^{+2} / Mol 葡萄糖质酸铝和对比实施例 L 的组合物溶液的 pH 值、端点、钙 mmol 和 Mol 葡萄糖酸盐 / Mol Ca^{+2} 和 Mol Ca^{+2} / Mol 葡萄糖酸盐。

[0225] 表 16

[0226]

实施例 15—Ca 被葡萄糖质酸铝的整合											
	9	9.5	10	10.5	11	11.5	12	12.5	13	13.5	14
端点 (ml)	7.47	9.23	5.25	5.32	6.38	8.5	9.42	10.13	NA	NA	NA
钙 mmol	1.87	2.31	1.31	1.33	1.6	2.13	2.36	2.53	NA	NA	NA
Mol 葡萄糖质酸铝/Mol Ca^{+2}	1.01	0.81	1.43	1.41	1.18	0.89	0.8	0.74	NA	NA	NA
Mol Ca^{+2} /Mol 葡萄糖质酸铝	0.99	1.23	0.7	0.71	0.85	1.13	1.25	1.35	NA	NA	NA
对比实施例 L—Ca 被葡萄糖酸盐的整合											
	9	9.5	10	10.5	11	11.5	12	12.5	13	13.5	14
端点 (ml)	1.13	0.4	0.55	0.517	0.617	0.65	0.55	0.866	0.283	0.2	0.15
钙 mmol	0.283	0.100	0.138	0.129	0.154	0.163	0.138	0.217	0.071	0.050	0.038
Mol 葡萄糖酸盐/Mol Ca^{+2}	7.40	20.90	15.20	16.17	13.55	12.86	15.20	9.65	29.54	41.8	55.73
Mol Ca^{+2} /Mol 葡萄糖酸盐	0.14	0.05	0.07	0.06	0.07	0.08	0.07	0.1	0.03	0.02	0.02

[0227] 表 16 中的数据显示 1 摩尔葡萄糖质酸铝在室温下在 9–12.5 的 pH 值范围内可以整合大约 1 摩尔钙。对比起来,在室温下在 9–12.5 的 pH 值范围内需要 15 摩尔葡萄糖酸盐整合 1 摩尔钙。随着 pH 值提高,整合 1 摩尔钙甚至需要更多摩尔葡萄糖酸盐。

[0228] 食品和饮料烧杯试验

[0229] 首先通过产生硬度溶液和碳酸氢钠溶液制备反应试剂。为了产生硬度溶液,将大约 33.45 克 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 23.24g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 1 升容量瓶中并用去离子水稀释到体积。为了产生碳酸氢钠溶液,将大约 56.25 克 $\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 1 升容量瓶中并用去离子水稀释到体积。

[0230] 将大约 1000 毫升 (ml) 去离子水和 1.5 英寸搅拌杆添加到四个 1000 或 1500ml 烧杯中的每一个中。将烧杯放置在热板上并加热同时添加大约 5ml 碳酸氢钠溶液。一旦水温达到大约 85° F,就将硬度溶液添加到每一烧杯中,其中每一 1ml 等于大约 2grains,并以 2grain 增量运行,除非另有规定。将大约 4ml 羟基羧酸铝添加到每一烧杯中,这等于大约 0.40% 或 1 盎司 / 2 加仑。如果样品稠或不充分流动,则基于 4ml 的重量添加更多样品。在样品完全混合之后,关掉搅拌器。

[0231] 当温度达到大约 85° F 时,测量初始透射率读数。还在 140° F 和 160° F 下在 560nm 下测量透射率读数。100%透射率指示溶液是晶体透明的并不存在任何沉淀的形成。99%或 98%透射率在仪器和方法误差范围内并也视为完全透明。虽然在 90%透射率下,溶液将对肉眼显得透明,但是一些沉淀可能开始形成。因此,如果百分率透射率在大约 98% – 大约 100%之间,则认为溶液不含沉淀。透射率的更低百分率指示一些初始微成核。

[0232] 实施例 16 和对比实施例 M

[0233] 为了确定羟基羧酸铝结合钙的能力,用 300ppm Na_2CO_3 和 330ppmNaOH 和 16grain 水硬度进行烧杯试验。具体来说,实施例 16 的组合物包括葡萄糖质酸铝。

[0234] 在与实施例 16 的组合物相同的条件下试验对比实施例 M 的组合物,不同之处在于对比实施例 M 的组合物仅包括葡庚糖酸钠。

[0235] 表 17 提供了实施例 16 和对比实施例 M 的组合物的葡萄庚糖质酸铝与水硬度之摩尔比和在 85 华氏度、140 华氏度和 160 华氏度下穿过溶液的百分率透射率。

[0236] 表 17.

[0237]

	比例	温度 (°F)			评论
		85	140	160	
实施例 16	1:1	95%	95%	76%	最初模糊, 加热同时变得混浊, 沉淀
	2:1	99%	98%	93%	透明直到 158°F, 然后在冷却同时模糊和混浊, 沉淀
	3:1	99%	99%	99%	加热期间透明并在冷却同时变得模糊
	4:1	99%	99%	99%	加热和冷却期间透明
对比实施例 M	1:1	失败	失败	失败	失败
	2:1	失败	失败	失败	失败
	3:1	失败	失败	失败	失败
	4:1	失败	失败	失败	失败

[0238] 如可以从表 17 中的对比实施例 M 的组合物的结果看出的那样, 甚至在 4 : 1 比例下, 葡萄庚糖酸盐本身不能螯合钙并因此不能控制碳酸钙沉淀。对比起来, 当相对于钙存在两倍摩尔量的葡萄庚糖质酸铝时, 葡萄庚糖质酸铝 (实施例 16) 能够控制碳酸钙沉淀, 直至 140° F。然而, 这种状况随着溶液冷却不保持。在 3 : 1 摩尔比下, 葡萄庚糖质酸铝能够防止碳酸钙沉淀。葡萄庚糖质酸铝控制碳酸钙沉淀的有效性在 4 : 1 的比例下进一步提高。

[0239] 实施例 17 和对比实施例 N

[0240] 实施例 17 的组合物包括粘酸铝并且用 300ppm Na_2CO_3 和 330ppmNaOH 和 16grain 水硬度进行试验。

[0241] 在与实施例 17 的组合物相同的条件下试验对比实施例 N 的组合物, 不同之处在于对比实施例 N 的组合物包括粘酸钠。

[0242] 表 18 提供了实施例 17 和对比实施例 N 的组合物的聚合物与水硬度之比和在 85 华氏度、140 华氏度和 160 华氏度下穿过溶液的百分率透射率。

[0243] 表 18.

[0244]

	比例	温度 (°F)			评论
		85	140	160	
实施例 17	1:1	98%	98%	98%	最初稍微蓝色/灰色色调, 模糊, 冷却同时变得混浊, 沉淀
	2:1	100%	100%	100%	加热和冷却期间透明
	1.33:1	100%	100%	100%	加热和冷却期间透明
	1.14:1	100%	100%	100%	加热和冷却期间透明
对比实施例 N	1:1	失败	失败	失败	失败
	2:1	失败	失败	失败	失败
	1.33:1	失败	失败	失败	失败
	1.14:1	失败	失败	失败	失败

[0245] 如可以在表 18 中看出的那样, 粘酸本身在所有温度下按 1 : 1 或 2 : 1 比例不能螯合钙。对比起来, 在 1 : 1 比例下粘酸铝能够防止碳酸钙沉淀。然而, 随着溶液冷却, 粘酸铝在控制碳酸钙沉淀方面不有效, 最终显示一些沉淀在溶液中。一旦确定粘酸铝在 2 : 1 比例下能防止碳酸钙沉淀, 就在稍微更低的比例下试验粘酸铝以确定在什么点粘酸铝变得有效。当按 1.14 : 1 的比例试验时, 粘酸铝能够在 85、140 和 160 华氏度下防止碳酸钙沉淀。

[0246] 溶解试验

[0247] 为了确定本发明组合物溶解钙的能力, 制备不同溶解性的两种钙化合物, 羟基磷灰石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) 和磷酸氢钙 (CaHPO_4)。 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 比 CaHPO_4 不溶解得多。搅拌淤浆并加热到大约 140° F。两种淤浆具有白色不透明色。然后将大约 100ml 的 1mol/L 葡萄糖质酸铝缓慢添加到每种淤浆中。

[0248] 实施例 18 的组合物包括向磷酸氢钙淤浆中添加葡萄糖质酸铝, 对比实施例 0 的组合物包括向羟基磷灰石淤浆中添加葡萄糖质酸铝。表 19 示出了实施例 18 和对比实施例 0 的组合物的钙源、钙量和结果。

[0249] 表 19.

[0250]

	钙源	起始 Ca (mol)	结果
实施例 18	磷酸氢钙	0.1	透明
对比实施例 0	羟基磷灰石	0.05	不透明

[0251] 如可以通过表 19 中的结果看出的那样, 当添加葡萄糖质酸铝时, 羟基磷灰石没有澄清, 而在添加葡萄糖质酸铝之后 10 分钟内磷酸氢钙具有相当大的澄清。即使磷酸氢钙中的钙的量高于羟基磷灰石, 但是葡萄糖质酸铝能够溶解磷酸氢钙。

[0252] 在进一步试验中, 使用葡萄糖酸盐和葡萄糖质酸铝试验 CaHPO_4 的溶解性。程序类

似于上面使用的程序。使用葡萄糖酸盐物质 / 钙摩尔比指示与体系中的钙络合所需要的葡萄糖酸盐物质的量。摩尔比越低,需要的葡萄糖酸盐物质越少。

[0253] 实施例 19 的组合物包括向磷酸氢钙淤浆中添加葡萄糖质酸铝,对比实施例 P 的组合物包括向磷酸氢钙淤浆中添加葡萄糖质酸铝。表 20 示出了实施例 19 和对比实施例 P 的组合物的钙的量、葡萄糖酸盐的量、结果和葡萄糖酸盐化合物与钙之比。

[0254] 表 20.

[0255]

	起始 Ca(mol)	使用的葡萄糖酸盐化合物(mol)	结果	葡萄糖酸盐化合物/Ca 之比
实施例 19	0.201	1.0	透明但是稍微模糊	4.97
对比实施例 P	0.002	0.388	稍微不太不透明	193.04

[0256] 如可以通过表 20 中的结果看出的那样,实施例 19 的组合物葡萄糖酸盐与钙之比对比实施例 P 的组合物葡萄糖酸盐与钙之比低得多。具体来说,实施例 19 的组合物比例是对比实施例 P 的组合物比例的大约 95%。因此,在增溶磷酸氢钙方面葡萄糖质酸铝表现超过葡萄糖酸盐。

[0257] 在不脱离本发明范围的情况下可以对所论述的示例性实施方案作出各种修改和添加。例如,虽然上述实施方案涉及特定的特征,本发明的范围还包括具有不同特征组合的实施方案和不包括所有上述特征的实施方案。