(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113293064 A
(43)申请公布日 2021.08.24

(21)申请号 202110639886.4

(22)申请日 2013.09.04

(30)优先权数据
13/614,020 2012.09.13 US
13/965,339 2013.08.13 US

(62)分案原申请数据
201380047422.8 2013.09.04

(71)申请人 艺康美国股份有限公司
地址 美国明尼苏达

(72)发明人 C·M·西尔弗奈尔 E·C·奥尔森

(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
代理人 张钦

(51)Int.Cl.
*C11D 1/722*(2006.01)
*C11D 3/04*(2006.01)
*C11D 3/08*(2006.01)
*C11D 3/10*(2006.01)
*C11D 3/36*(2006.01)
*C11D 3/60*(2006.01)
*B08B 3/08*(2006.01)

权利要求书3页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

# 含膦基琥珀酸加合物的洗涤剂组合物及其使用方法

(57)摘要

公开了有效地控制硬水垢积聚的洗涤剂组合物。使用膦酰基琥珀酸和单-、双-和低聚膦基琥珀酸(PSO)衍生物与碱金属碳酸盐和/或碱金属氢氧化物的洗涤剂组合物在约pH 9至12.5的碱性条件下,会降低在处理过的表面上的硬水垢积聚。还提供了使用该洗涤剂组合物和防止硬水垢积聚的方法。

CN 113293064 A

1.一种洗涤剂组合物,其包含:

膦基琥珀酸衍生物;和

含碱金属氢氧化物、碳酸盐、偏硅酸盐和/或硅酸盐的碱度源,其中该洗涤剂组合物的使用溶液的pH为约9-12.5。

2.权利要求1的组合物,进一步包含水溶性聚合物。

3.权利要求2的组合物,其中所述水溶性聚合物选自多羧酸和疏水改性的多羧酸。

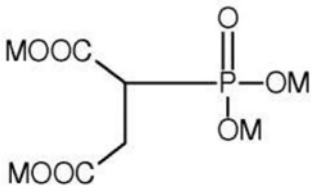
4.权利要求1的组合物,进一步包含非离子表面活性剂。

5.权利要求4的组合物,其中所述非离子表面活性剂包括环氧乙烷、环氧丙烷、或环氧乙烷与环氧丙烷的组合。

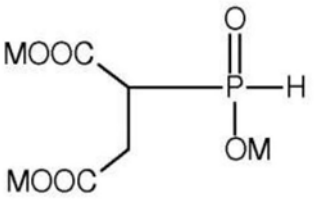
6.权利要求1的组合物,其中所述膦基琥珀酸衍生物包括至少10mol%的琥珀酸与磷之比为约1:1-20:1的加合物。

7.权利要求1的组合物,其中所述膦基琥珀酸衍生物是膦酰基琥珀酸和单-、双-和低聚膦基琥珀酸加合物的组合。

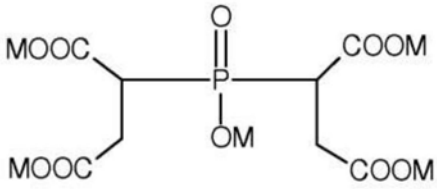
8.权利要求7的组合物,其中所述膦酰基琥珀酸(I)和单-(II)、双-(III)和低聚(IV)膦基琥珀酸加合物具有下式:



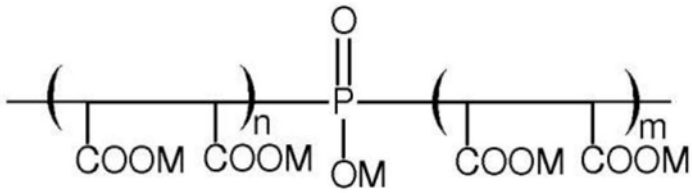

(I)




(II)




(III)




(IV)

其中M选自$H^+$、$Na^+$、$K^+$、$NH_4^+$及其混合物;其中m+n之和大于2。

9.权利要求1的组合物,其中所述使用溶液包含约100-1500ppm碱度源,约5-500ppm膦基琥珀酸衍生物,且pH为约9-12.5。

10.一种洗涤剂组合物,其包含:

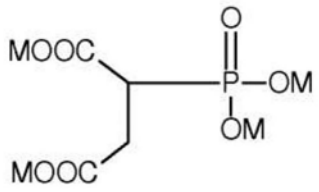
含膦酰基琥珀酸和单-、双-和低聚膦基琥珀酸加合物的膦基琥珀酸衍生物;

含碱金属氢氧化物、碳酸盐、偏硅酸盐和/或硅酸盐的碱度源;和

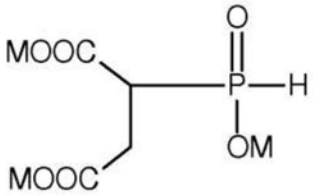
表面活性剂，其中所述洗涤剂组合物的使用溶液的pH为约9-12.5。

11.权利要求10的组合物，其中所述表面活性剂是包括环氧乙烷、环氧丙烷、和环氧乙烷与环氧丙烷的组合的非离子表面活性剂。

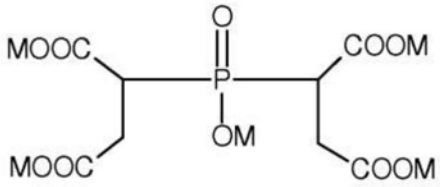
12.权利要求11的组合物，其中所述膦酰基琥珀酸(I)和单-(II)、双-(III)和低聚(IV)膦基琥珀酸加合物具有下式：



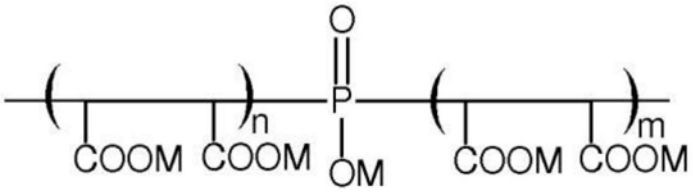

(I)




(II)




(III)




(IV)

其中M选自$H^+$、$Na^+$、$K^+$、$NH_4^+$及其混合物；其中m+n之和大于2。

13.权利要求10的组合物，其中所述组合物包含约1-90wt％碱度源、约0.01-40wt％膦基琥珀酸衍生物、和约0.1-40wt％非离子表面活性剂。

14.权利要求13的组合物，其中所述洗涤剂组合物的使用溶液包含约100-1500ppm碱度源，约1-500ppm膦基琥珀酸衍生物，约1-50ppm非离子表面活性剂，且pH为约9-12.5。

15.权利要求10的组合物，其中所述组合物包含约10-80wt％碱度源，约1-20wt％膦基琥珀酸衍生物，和约1-10wt％非离子表面活性剂。

16.权利要求10的组合物，其中所述膦基琥珀酸衍生物包括至少10mol％的琥珀酸与磷之比为约1:1-20:1的加合物。

17.一种在清洁的同时防止硬水垢在处理过的表面上积聚的方法，该方法包括：

施加洗涤剂组合物到基材表面上，

其中所述洗涤剂组合物包含膦基琥珀酸，和选自碱金属氢氧化物、碳酸盐、偏硅酸盐、硅酸盐及其组合的碱度源，和其中所述洗涤剂组合物有效地防止硬水垢在所述表面上形成、沉淀和/或沉积。

18.权利要求17的方法，其中所述表面是塑料、金属和/或玻璃表面。

19.权利要求17的方法，其中在器皿洗涤机内生成所述使用溶液。

20.权利要求17的方法,进一步包括下述步骤:生成所述洗涤剂组合物的使用溶液,其中所述洗涤剂的使用溶液的pH为约9-12.5。

# 含膦基琥珀酸加合物的洗涤剂组合物及其使用方法

[0001] 本申请是申请号为201380047422.8申请的分案申请。

## 发明领域

[0002] 本发明涉及用于有效地控制硬水垢积聚的洗涤剂组合物。特别地，提供了使用单-、双-和低聚膦基琥珀酸(PSO)衍生物并与碱金属碳酸盐和/或碱金属氢氧化物结合的洗涤剂组合物。提供了使用该洗涤剂组合物和防止水垢积聚以供在约9至12.5的碱性条件下使用的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 碱金属碳酸盐和/或氢氧化物洗涤剂常常分别称为粉末洗涤剂和苛性洗涤剂。已知使用碱金属碳酸盐和/或碱金属氢氧化物的洗涤剂配方提供有效的洗涤性。配方的腐蚀性程度，作为消费者友好和/或环境友好产品的接受度，以及其它洗涤剂特性可以变化很大。一般地，当这些洗涤剂组合物的碱度增加时，防止硬水垢积聚的难度也增加。因此需要在使用这些洗涤剂的系统中最小化和/或消除硬水垢积聚的洗涤剂组合物。

[0005] 另外，由于在洗涤剂中使用含磷原料变得更加严格地受到管控，因此工业寻求与高碱性洗涤剂有关的控制硬水垢形成的备选方式。

[0006] 因此，要求保护的发明的一个目的是开发有效地控制硬水垢积聚，同时维持有效的洗涤性的碱性洗涤剂组合物。

[0007] 本发明的进一步的目的是提供在约9-约12.5的pH下，在没有引起严重的硬水垢积聚情况下，使用碱性洗涤剂的方法。

[0008] 本发明仍然进一步的目的是使用单-、双-和低聚膦基琥珀酸(PSO) 衍生物并提供有效的洗涤性。

[0009] 附图的简要说明

[0010] 图1显示了实施例1中六个清洁的玻璃(G＝大玻璃杯)置于Raburn 机架上的布局。

[0011] 图2显示了实施例2中被污染的大玻璃杯和塑料杯置于Raburn 机架上的布局，其中P＝塑料杯，G＝大玻璃杯。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明的优点是，通过采用本发明的洗涤剂组合物，防止了中等到硬的水垢在处理过的基材表面上积聚。由此，处理过的基底表面的美学外观得到改进。

[0014] 在一种实施方案中，本发明提供一种洗涤剂组合物，其包含：膦基琥珀酸衍生物；和包含碱金属氢氧化物、碳酸盐、偏硅酸盐和/或硅酸盐的碱度源，其中该洗涤剂组合物的使用溶液的pH为约9至12.5。

[0015] 在另一实施方案中，本发明提供一种洗涤剂组合物，其包含：

[0016] 包含膦酰基琥珀酸和单-，双-和低聚膦基琥珀酸加合物的膦基琥珀酸衍生物；包含碱金属氢氧化物、碳酸盐、偏硅酸盐和/或硅酸盐的碱度源；和表面活性剂，其中该洗涤剂组合物的使用溶液的pH为约9 至12.5。

[0017] 在进一步的实施方案中，本发明提供在清洁的同时防止硬水垢在处理过的表面上

积聚的方法，该方法包括：施加洗涤剂组合物到基材表面上，其中该洗涤剂组合物包括膦基琥珀酸，和含碱金属氢氧化物、碳酸盐、偏硅酸盐、硅酸盐和/或其组合的碱度源，其中该洗涤剂组合物有效地防止在该表面上硬水垢的形成，沉淀和/或沉积。

[0018] 尽管公开了多个实施方案，但对于本领域技术人员来说，根据显示并描述本发明示意性实施方案的下述详细说明，本发明的仍然其它实施方案将变得显而易见。因此，附图和详细说明在性质上要被视为示意性而不是限制性的。

[0019] 优选实施方案的详细说明

[0020] 本发明涉及使用膦酰基琥珀酸和单-、双-和低聚膦基琥珀酸衍生物与碱金属碳酸盐，偏硅酸盐和/或硅酸盐的洗涤剂组合物。与常规的碱金属碳酸盐和/或碱金属氢氧化物洗涤剂相比，该洗涤剂组合物可具有许多优点。例如，该洗涤剂组合物在约9-约12.5的碱性条件下，提供对硬水垢积聚的有效防止。

[0021] 本发明的实施方案不限制到特定的碱性洗涤剂组合物上，它可以变化并且是本领域技术人员理解的。进一步要理解，本文中所使用的所有术语仅仅是为了描述特定实施方案的目的，且并不意欲以任何方式或范围限制。例如，正如在本说明书和所附权利要求中使用的，单数形式“一个”，“一种”和“该”可包括多个提到的对象，除非该内容另外清楚地指明。进一步地，所有单位、前缀和符号可以以其国际单位制接受形式表示。在说明书中引证的数值范围包括确定该范围的数值并且包括在该确定范围内的每一整数。

[0022] 为了可更加容易地理解本发明，首先定义某些术语。除非另有限定，在本文中所使用的所有技术和科学术语具有与本发明实施方案涉及的技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。在没有过度实验的情况下，与本文描述的那些类似、改性或相当的许多方法和材料可在本发明实施方案的实践中使用，本文描述了优选的材料与方法。在描述和要求保护本发明的实施方案中，根据以下列出的定义，使用下述术语。

[0023] 本文中所使用的术语“约”是指可以出现的数值量的变化，例如通过在现实世界中制造浓缩物或使用溶液所使用的典型的测量和液体处理工序；通过在这些工序中无意出现的误差；通过制造组合物或者实施该方法所使用的成分的制造、来源或纯度的差别；等等。术语“约”还涵盖对于由特定的起始混合物得到的组合物来说，因不同的平衡条件导致不同的量。不管是否用术语“约”修饰，权利要求包括这些数量的当量。

[0024] “抗再沉积剂”是指辅助保持悬浮在水中而不是再沉积到待清洁的物体上的化合物。抗再沉积剂可用于本发明中，以辅助减少被除去的污物再沉积到待清洁的表面上。

[0025] 本文中所使用的术语“清洁”是指实施或辅助任何除污、漂白、微生物群减少、或其组合。

[0026] 本文中所使用的术语“消泡剂”或“消泡试剂”是指能降低泡沫稳定性的组合物。消泡剂的实例包括，但不限于，环氧乙烷/丙烯嵌段共聚物，例如以名称Pluronic N-3获得的那些；硅酮化合物，例如在聚二甲基硅氧烷内分散的氧化硅、聚二甲基硅氧烷、和官能化聚二甲基硅氧烷，例如以名称Abil B9952获得的那些；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、和烷基磷酸酯，例如磷酸单硬脂酯。可例如在美国专利号 3,048,548,3,334,147，和3,442,242中找到消泡剂的讨论，其公开内容在本文中通过参考引入。

[0027] 本文中所使用的术语“给水(feed water)”、“稀释水”和“水”是指可与本发明的方

法和组合物一起使用的任何水源。适合于在本发明中使用的水源包括宽泛的品质和pH的水，且包括，但不限于，自来水、净水、由市政水系统供应的水、由专用水系统供应的水、和/或直接来自该系统或井的水。水也可包括来自用过的水的蓄水池，例如储存再循环水所使用的再循环蓄水池、储存罐、或其任何组合中的水。水也可包括食品加工或运输的水。要理解，对于本发明的系统和方法来说，与进入的水的来源无关，水源可进一步在制造装置内进一步处理。例如，可添加石灰，以供矿物沉淀，碳过滤可除去有味的污染物，额外的氯气或二氧化氯可用于消毒，或水可通过反渗透纯化，从而呈现与蒸馏水类似的性质。

[0028] 本文中所使用的术语“微生物”是指任何非细胞或单细胞(包括菌落)生物。微生物包括所有原核生物。微生物包括细菌(包括蓝藻细菌)、孢子、苔藓、真菌、原生动物、朊病毒、类病毒、病毒、噬菌体和一些藻类。本文中所使用的术语“微生物(microbe)”与微生物(microorganism)同义。

[0029] 本文中所使用的术语“不含磷”或“基本上不含磷”是指不含有磷或含磷化合物或者没有向其中添加磷或含磷化合物的组合物、混合物或成分。若因不含磷的组合物、混合物或成分被污染，导致存在磷或含磷化合物，则磷的含量应当小于0.5wt％。更优选磷含量小于 0.1wt％，和最优选磷含量小于0.01wt％。

[0030] 对于本专利申请的目的来说，当微生物群落下降至少约50％时，实现成功的微生物减少，或者通过用水洗涤，实现显著较大的微生物减少。较大的微生物群落减少提供较高水平的保护。

[0031] 术语“基本上类似的清洁性能”通常是指通过替代清洁产品或替代大体相同清洁程度(或至少没有显著较小的程度)或具有大体相同支出(或至少没有显著较小的支出)努力的清洁系统或这二者的成就。

[0032] 本文中所使用的术语“器皿”是指这样的物品，例如饮食和烹饪用具，餐具，和其它硬表面，例如淋浴器、水槽、马桶、浴缸、工作台面、窗户、镜子、运输车辆和地板。本文中所使用的术语“器皿洗涤”是指洗涤、清洁或漂洗器皿。器皿还指代由塑料制成的物品。可用本发明的组合物清洁的塑料类型包括，但不限于，包括聚碳酸酯聚合物(PC)，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物(ABS)，和聚砜聚合物(PS) 的那些。可用本发明的化合物和组合物清洁的另一示例性的塑料包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。

[0033] 本文中所使用的术语“重量百分比”，“wt-％”，“以重量计的百分比”，“％重量”及其变体是指作为物质的重量除以组合物的总重量并乘以100表示的物质的浓度。要理解，本文中所使用的“百分比”，“％”等意欲与“重量百分比”，“wt％”等同义。

[0034] 本发明的方法和组合物可包含本发明的组分和成分以及本文描述的其它成分，基本上由其组成，或者由其组成。本文中所使用的“基本上由…组成”是指方法和组合物可包括额外的步骤、组分或成分，但前体是额外的步骤，组分或成分实质上没有改变要求保护的方法和组合物的基本和新型特征。

[0035] 组合物

[0036] 根据本发明的一种实施方案，碱性洗涤剂掺入膦基琥珀酸(PSO) 衍生物。在一个方面中，碱性洗涤剂包括膦基琥珀酸(PSO)衍生物和有机碱度源的来源，由膦基琥珀酸(PSO)衍生物和有机碱度源的来源组成和/或基本上由膦基琥珀酸(PSO)衍生物和有机碱度源的来源组成。该组合物也可包括水、表面活性剂、和/或其它聚合物、及其任何组合。

[0037] 根据本发明使用的合适的洗涤剂组合物的实例可包括下述物质，由其组成，和/或基本上由其组成：约1-90wt％碱金属碳酸盐和/或氢氧化物，约10-80wt％碱度源，和优选约10-70wt％碱金属碳酸盐和/或氢氧化物；约0.01-40wt％PSO衍生物，优选约1-20wt％PSO衍生物；和任选地其它螯合剂，聚合物和/或表面活性剂，包括例如优选约 0.1-40wt％表面活性剂，优选约1-10wt％非离子表面活性剂。

[0038] 根据本发明使用的合适洗涤剂使用溶液组合物的实例可包含约 100-1500ppm碱度源，约1-500ppm膦基琥珀酸衍生物，约1-50ppm 非离子表面活性剂，由其组成和/或基本上由其组成，且pH为约9至 12.5。

[0039] 以下示出了合适的配方的进一步的说明：

[0040]

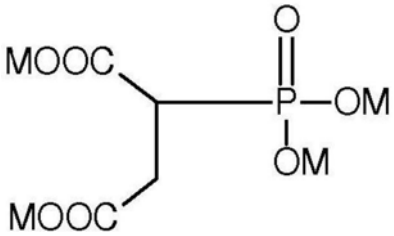
| 配方 | | | |
|---|---|---|---|
| 水 | 0-90wt％ | 10-50wt％ | 10-20wt％ |
| 碱度(例如，氢氧化钠(珠粒)) | 1-90wt％ | 10-70wt％ | 50-70wt％ |
| PSO衍生物 | 0.01-40wt％ | 1-20wt％ | 5-20wt％ |
| 任选的表面活性剂 | 0-40wt％ | 0-25wt％ | 0-10wt％ |

[0041] 该洗涤剂组合物的使用溶液的pH大于约9。在进一步的方面中，洗涤剂组合物使用溶液的pH为约9至12.5。在优选的方面中，洗涤剂组合物使用溶液的pH为约10.5至12.5。有益地，本发明的洗涤剂组合物在这种碱性pH条件下，提供在处理过的表面上有效的硬度水垢积聚防止。在没有束缚于本发明特定理论的情况下，预料不到的是，在高于pH约9的碱性条件(其中使用碱度源(例如，碳酸钠和/或氢氧化钠))下，在没有积聚硬度水垢的情况下，具有有效的清洁。

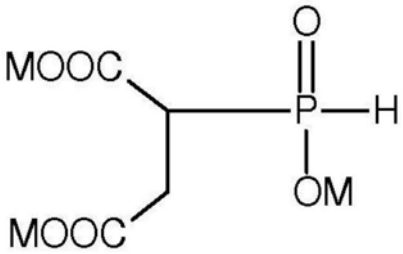
[0042] 膦基琥珀酸(PSO)衍生物

[0043] 该洗涤剂组合物使用膦基琥珀酸(PSO)衍生物。PSO衍生物也可被描述为基于膦酸的组合物。在本发明的一个方面中，PSO衍生物是单-、双-和低聚膦基琥珀酸加合物和膦酰基琥珀酸(PSA)加合物的组合。

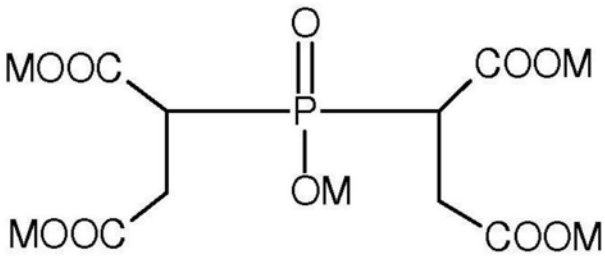
[0044] 膦酰基琥珀酸(PSA)加合物具有下式(I)：

[0045] 

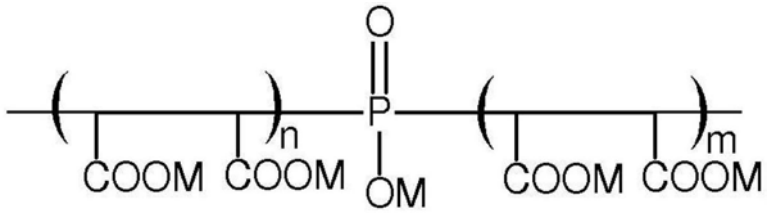

[0046] 单-膦基琥珀酸加合物具有下式(II)：

[0047] 


[0048] 双-膦基琥珀酸加合物具有下式(III)：

[0049] 


[0050] 下式(IV)示出了低聚膦基琥珀酸加合物的示例性结构：

[0051] 


[0052] 其中M是$H^+$,$Na^+$,$K^+$,$NH_4^+$或其混合物;和m+n之和大于2。

[0053] 例如在美国专利号5,085,794、5,023,000和5,018,577中列出了另外的低聚膦基琥珀酸加合物结构,其中每一篇在本文中通过参考全文引入。低聚物质也可含有膦酰基琥珀酸的酯,其中膦酸酯基用得自琥珀酸酯的烷基来酯化。此外,低聚的膦基琥珀酸加合物可包含 1-20wt%所选择的另外的单体,包括,但不限于,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、2-酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和丙烯酰胺。

[0054] 可以酸或盐形式使用式I、II、III和IV的加合物。此外,除了膦基琥珀酸和低聚物质以外,该混合物也可含有由氧化加合物II得到的一些膦酰基琥珀酸衍生物(I)以及杂质,例如化学式为$H_2PO_2^-$、$HPO_3^{2-}$和$PO_4^{3-}$的各种无机磷副产物。

[0055] 在一个方面中,可提供下述摩尔与重量比的单-、双-和低聚膦基琥珀酸加合物和膦酰基琥珀酸(PSA)。

[0056]

| 物质 | 单 | PSA | 双 | 低聚物 |
|---|---|---|---|---|
| 化学式 | $C_4H_7PO_6$ | $C_4H_7PO_7$ | $C_8H_{11}PO_{10}$ | $C_{14.1}H_{17.1}PO_{16.1}$ |
| Mw | 182 | 198 | 298 | 475.5(平均) |
| 摩尔分数(通过NMR) | 0.238 | 0.027 | 0.422 | 0.309 |
| 重量分数(作为酸) | 0.135 | 0.017 | 0.391 | 0.457 |

[0057] 洗涤剂组合物和使用方法可利用膦基琥珀酸衍生物且可包括一种或多种选自单-、双-和低聚膦基琥珀酸中的PSO衍生物和膦酰基琥珀酸,其中至少约10mol%该衍生物具有约1:1至约20:1的琥珀酸: 磷之比。更优选,膦基琥珀酸衍生物可包括一种或多种选自单-、双- 和低聚膦基琥珀酸中的PSO衍生物和任选地膦酰基琥珀酸,其中至少约10mol%该衍生物具有约1:1到约15:1的琥珀酸:磷之比。最优选,膦基琥珀酸衍生物可包括一种或多种选自单-、双-和低聚膦基琥珀酸中的PSO衍生物和任选地膦酰基琥珀酸,其中至少约10mol%该衍生物具有约1:1到约10:1的琥珀酸:磷之比。

[0058] 在美国专利号6,572,789中提供了用作本发明的PSO衍生物的合适的单-、双-和低聚膦基琥珀酸加合物的额外说明,其在本文中通过参考全文引入。

[0059] 在本发明的方面中,洗涤剂组合物不含次氨基三乙酸(NTA),以满足某些规章制度。在本发明的额外方面中,洗涤剂组合物基本上不含磷,以满足某些规章制度。要求保护

的发明的PSO衍生物可提供具有小于约0.5wt％磷的基本上不含磷的洗涤剂组合物。更优选，在洗涤剂组合物中磷的含量可以小于约0.1wt％。因此，本发明洗涤剂组合物的好处是提供在没有使用磷酸盐，例如在洗涤剂中防止硬度水垢和/或积聚常用的三聚磷酸盐情况下，能在基材表面上控制(即，防止) 硬度水垢积聚的洗涤剂组合物。

[0060] 碱度源

[0061] 根据本发明的一种实施方案，洗涤剂组合物包括碱度源。示例性的碱度源包括碱金属碳酸盐和/或碱金属氢氧化物。

[0062] 在洗涤剂配方中使用的碱金属碳酸盐常常称为基于粉末的洗涤剂和最常使用碳酸钠。额外的碱金属碳酸盐包括例如碳酸钠或碳酸钾。在本发明的方面中，碱金属碳酸盐进一步被理解为包括偏硅酸盐、硅酸盐、碳酸氢盐和倍半碳酸盐。根据本发明，任何“基于粉末的”或“碱金属碳酸盐”还应当理解为包括所有碱金属碳酸盐、偏硅酸盐、硅酸盐、碳酸氢盐和/或倍半碳酸盐。

[0063] 在洗涤剂配方中所使用的碱金属氢氧化物常常称为苛性洗涤剂。合的碱金属氢氧化物的实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、和氢氧化锂。示例性的碱金属盐包括碳酸钠、碳酸钾及其混合物。可将碱金属氢氧化物以本领域已知的任何形式(包括作为固体珠粒、在水溶液中溶解、或其组合)加入到组合物中。碱金属氢氧化物以粒状固体或珠粒形式作为固体商获，其具有粒度范围为约12-100U.S.目的混合物，或者作为水溶液，例如作为45％和50wt％溶液商购。

[0064] 除了第一碱度源以外，该洗涤剂组合物还可包括辅助碱度源。有用的辅助碱度源的实例包括，但不限于，金属硅酸盐，例如硅酸钠或硅酸钾、偏硅酸钠或偏硅酸钾；金属碳酸盐，例如碳酸钠或碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾、倍半碳酸钠或倍半碳酸钾；金属硼酸盐，例如硼酸钠或硼酸钾；和乙醇胺和胺类。这种碱度剂通常以水溶液或粉化形式获得，任何一种形式可用于配制本发明的洗涤剂组合物。

[0065] 在洗涤剂组合物中提供有效量的一种或多种碱度源。有效量在本文中称为提供pH为至少约9，优选至少约10的使用组合物的用量。当该使用组合物的pH为约9至约10时，它可被视为温和碱性，和当 pH大于约12时，该使用组合物可被视为苛性的。在一些情况下，该洗涤剂组合物可提供在低于约9的pH水平下可用的使用组合物，例如通过洗涤剂组合物的增加的稀释。

[0066] 额外的功能成分

[0067] 洗涤剂组合物中的组分可与各种额外的功能成分结合。在一些实施方案中，包括PSO衍生物和碱度源的洗涤剂组合物占大的用量，或者甚至基本上洗涤剂组合物的全部总重量，例如在其内设置有很少或者不具有额外功能成分的实施方案中。在这些实施方案中，以上针对洗涤剂组合物提供的组分浓度范围是在该洗涤剂组合物中那些相同的组分范围的代表。

[0068] 功能成分提供给洗涤剂组合物所需的性能和功能。对于本申请的目的来说，术语“功能成分”包括当分散或溶解于使用溶液和/或浓缩物，例如水溶液中时，在特定的用途中提供有益的性能的成分。以下更加详细地讨论了功能成分的一些特定的实例，但仅仅通过实例给出所讨论的特定材料，并且可使用宽范围的各种其它功能成分。例如，以下讨论的许多功能成分涉及在清洁应用中使用的材料。然而，其它实施方案可包括在其它应用中使用

的功能成分。

[0069] 示例性的额外的功能成分包括例如:助洗剂或水调理剂,包括洗涤剂助洗剂;硬化剂;漂白剂;填料;消泡剂;抗再沉积剂;稳定剂;分散剂;酶;玻璃和金属腐蚀抑制剂;香料和染料;增稠剂;等。在美国专利申请序列号No.12/977,340中列出了合适的额外的功能成分的进一步说明,其在本文中通过参考全文引入。

[0070] 表面活性剂

[0071] 在一些实施方案中,本发明的组合物包括表面活性剂。适合于与本发明的组合物一起使用的表面活性剂包括,但不限于,非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和/ 或两性离子表面活性剂。

[0072] 在一些实施方案中,本发明的组合物包括约0-40wt%表面活性剂。在其它实施方案中,本发明的组合物包括约0-25wt%表面活性剂。

[0073] 在本发明的某些实施方案中,除了PSO衍生物以外,洗涤剂组合物不要求表面活性剂和/或其它聚合物。在备选的实施方案中,洗涤剂组合物使用非离子表面活性剂,以提供组合物消泡性能。在一种实施方案中,洗涤剂组合物使用烷氧基化表面活性剂(例如,EO/PO共聚物)。

[0074] 非离子表面活性剂

[0075] 适合于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EO/PO共聚物,封端的EO/PO共聚物、醇烷氧基化物、封端的醇烷基氧化物、其混合物等。用作溶剂的合适烷氧基化表面活性剂包括EO/PO嵌段共聚物,例如**Pluronic®**和反相(reverse)表面活性剂;醇烷氧基化物;封端的醇烷氧基化物;其混合物等。

[0076] 有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,且典型地通过缩合有机脂族,烷基芳族或聚氧亚烷基疏水化合物与亲水碱性氧化物部分(在常见的实践中,它是环氧乙烷或其多水合产物,聚乙二醇)而生产。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化合物可与环氧乙烷或其多水合加合物或其与环氧烷烃(alkoxylene),例如环氧丙烷的混合物缩合,形成非离子表面活性剂。可容易地调节与任何特定的疏水化合物缩合的亲水聚氧亚烷基部分的长度,得到具有亲水和疏水性质之间所需平衡程度的水可分散或水溶性的化合物。

[0077] 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亚丙基-聚氧化亚乙基聚合物化合物是合适的非离子表面活性剂。由顺序丙氧基化和乙氧基化引发剂制造的聚合型化合物的实例以商品名**Pluronic®**和**Tetronic®**商购,其由 BASF Corp制造。

[0078] **Pluronic®**化合物是双官能团(两个反应性氢的)化合物,它通过缩合环氧乙烷与疏水碱而形成,所述疏水碱由环氧丙烷加成到丙二醇的两个羟基上而形成。这一疏水部分的分子量为约1,000-约4,000。然后添加环氧乙烷,将这一疏水部分夹在亲水基团之间,通过长度控制以占最终分子的约10wt%-约80wt%。

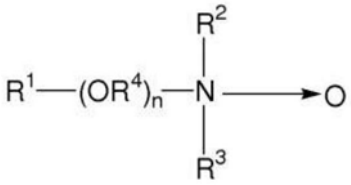
[0079] **Tetronic®**化合物是四官能嵌段共聚物,它得自顺序加成环氧丙烷和环氧乙烷到乙二胺上。环氧丙烷水类型物(hydrotype)的分子量范围为约500-约7,000;和添加亲

水的环氧乙烷，以占该分子的约10wt％- 约80wt％。

[0080] 半极性的非离子表面活性剂

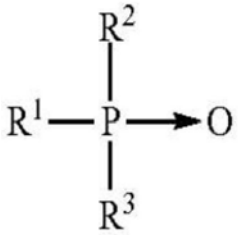
[0081] 半极性类型的非离子表面活性剂是可用于本发明组合物中的另一组非离子表面活性剂。半极性非离子表面活性剂包括胺氧化物、膦氧化物、亚砜和它们的烷氧基化衍生物。

[0082] 胺氧化物是对应于下述通式的叔胺氧化物：

[0083] 

[0084] 其中箭头是半极性键的常规表示；和$R^1$、$R^2$和$R^3$可以是脂族、芳族、杂环、脂环族或其组合。通常，对于具有洗涤剂功效的胺氧化物来说，$R^1$是约8-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$R^3$可以连接到彼此上，例如通过氧或氮原子连接到彼此上，以形成环结构；$R^4$是含有2-3个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基；和n的范围为0-约20。可由相应的胺和氧化剂，例如过氧化氢生成胺氧化物。

[0085] 有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膦氧化物：

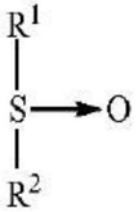
[0086] 

[0087] 其中箭头是半极性键的常规表示；和$R^1$是链长范围为10-约24 个碳原子的烷基，烯基或羟烷基部分；以及$R^2$和$R^3$各自是独立地选自含有1-3个碳原子的烷基或羟烷基中的烷基部分。

[0088] 有用的膦氧化物的实例包括二甲基癸基膦氧化物、二甲基十四烷基膦氧化物、甲基乙基十四烷基膦氧化物、二甲基十六烷基膦氧化物、二乙基-2-羟基辛基癸基膦氧化物、双(2-羟乙基)十二烷基膦氧化物和双(羟甲基)十四烷基膦氧化物。

[0089] 有用的水溶性胺氧化物表面活性剂选自辛基、癸基、十二烷基、异十二烷基、椰油或牛油烷基二-(低级烷基)胺氧化物、其具体实例是辛基二甲基胺氧化物、壬基二甲基胺氧化物、癸基二甲基胺氧化物、十一烷基二甲基胺氧化物、十二烷基二甲基胺氧化物、异十二烷基二甲基胺氧化物、十三烷基二甲基胺氧化物、十四烷基二甲基胺氧化物、十五烷基二甲基胺氧化物、十六烷基二甲基胺氧化物、十七烷基二甲基胺氧化物、十八烷基二甲基胺氧化物、十二烷基二丙基胺氧化物、十四烷基二丙基胺氧化物、十六烷基二丙基胺氧化物、十四烷基二丁基胺氧化物、十八烷基二丁基胺氧化物、双(2-羟乙基)十二烷基胺氧化物、双(2-羟乙基)-3-十二烷氧基-1-羟丙基胺氧化物、二甲基-(2- 羟基十二烷基)胺氧化物、3,6,9-三(十八烷基)二甲基胺氧化物、和 3-十二烷氧基-2-羟丙基二-(2-羟乙基)胺氧化物。

[0090] 本文中有用的半极性非离子表面活性剂还包括具有下述结构的水溶性亚砜化合物：

[0091] 

[0092] 其中箭头是半极性键的常规表示;和$R^1$是约8-约28个碳原子，0-约5个醚连接基，和0-约2个羟基取代基的烷基或羟烷基部分;和 $R^2$是由具有1-3个碳原子的烷基和羟烷基组成的烷基部分。这些亚砜的有用实例包括十二烷基甲基亚砜;3-羟基十三烷基甲基亚砜;3-甲氧基十三烷基甲基亚砜;和3-羟基-4-十二烷氧基丁基甲基亚砜。

[0093] 用于本发明组合物的优选的半极性非离子表面活性剂包括二甲基胺氧化物,例如月桂基二甲基胺氧化物,肉豆蔻基二甲基胺氧化物,鲸蜡基二甲基胺氧化物,其组合等。

[0094] 烷氧基化胺,或最特别地,醇烷氧基化/胺化/烷氧基化表面活性剂也适合于本发明使用。这些非离子表面活性剂可以至少部分用通式表示:$R^{20}$-(PO)$_s$N-EO)$_t$H,$R^{20}$-(PO)$_s$N-(EO)$_t$H(EO)$_t$H,和$R^{20}$-N(EO)$_t$H;其中$R^{20}$是烷基、烯基或其它脂族基团,或者8-20,优选12-14个碳原子的烷基-芳基,EO是氧化亚乙基,PO是氧化亚丙基,s为1-20,优选2-5,t为1-10,优选2-5,和u为1-10,优选2-5。在这些化合物范围上的其它变化可用备选的化学式表示：$R^{20}$-(PO)$_v$-N[(EO)$_w$H][(EO)$_z$H],其中$R^{20}$如上定义,v为1-20(例如,1、2、3或4(优选2)),以及w和z独立地为1-10,优选2-5。这些化合物商业上用作为非离子表面活性剂由Huntsman Chemicals销售的系列产品表示。

[0095] 阴离子表面活性剂

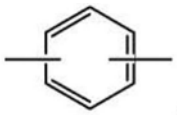
[0096] 适合于在本发明中使用的阴离子硫酸盐表面活性剂包括烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、线性和支化的伯和仲烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、脂肪油烯基甘油硫酸盐、烷基苯酚环氧乙烷醚硫酸盐、$C_5$-$C_{17}$酰基-N-($C_1$-$C_4$烷基)和-N-($C_1$-$C_2$羟烷基)葡糖胺硫酸盐、和烷基多糖的硫酸盐,例如烷基聚葡糖苷的硫酸盐等。还包括烷基硫酸盐、烷基聚(亚乙基氧基)醚硫酸盐和芳族聚(亚乙基氧基)硫酸盐,例如环氧乙烷和壬基苯酚的硫酸盐或缩合产物(通常每一分子具有1-6个氧化亚乙基)。

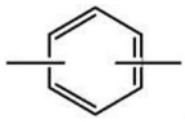
[0097] 适合于在本发明的组合物中使用的阴离子磺酸盐表面活性剂还包括烷基磺酸盐、线性和支链伯和仲烷基磺酸盐、和有或无取代基的芳族磺酸盐。

[0098] 适合于在本发明的组合物中使用的阴离子羧酸盐表面活性剂包括羧酸(和盐),例如烷酸(和烷酸盐),酯羧酸(例如琥珀酸烷酯),醚羧酸等。这种羧酸盐包括烷基乙氧基羧酸盐、烷基芳基乙氧基羧酸盐、烷基聚乙氧基多聚羧酸盐表面活性剂和皂类(例如,烷基羧基类)。在本发明的组合物中有用的仲羧酸盐包括含有与仲碳相连的羧基单元的那些。仲碳可以在环结构内,例如在对辛基苯甲酸中或者在烷基取代的环己基羧酸盐内。仲羧酸盐表面活性剂典型地不含有醚连接基,酯连接基和羟基。此外,它们在头基(两亲部分)内典型地缺少氮原子。合适的仲皂表面活性剂典型地含有11-13个全部碳原子,但可存在更多的碳原子(例如,最多16个)。合适的羧酸盐还包括酰基氨基酸(和盐),例如酰基谷氨酸盐、酰基肽、肌氨酸盐(例如N-酰基肌氨酸盐)、牛磺酸盐(例如,N-酰基牛磺酸盐和脂肪酸酰胺,如牛磺酸酰胺)等。

[0099] 合适的阴离子表面活性剂包括下式的烷基或烷芳基乙氧基羧酸盐：

[0100] $R\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_n(CH_2)_m\text{-}CO_2X$ (3)

[0101] 其中R是$C_8$-$C_{22}$烷基或，其中$R^1$是$C_4$-$C_{16}$烷基；n是整数1-20；m是整数1-3；和X是反离子，例如氢、钠、钾、锂、铵、或胺盐，例如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。在一些实施方案中，n 是整数4-10，和m为1。在一些实施方案中，R是$C_8$-$C_{16}$烷基。在一些实施方案中，R是$C_{12}$-$C_{14}$烷基，，n是4，和m为1。

[0102] 在其它实施方案中，R是和$R^1$是$C_6$-$C_{12}$烷基。

[0103] 在又一其它实施方案中，$R^1$是$C_9$烷基，n是10和m是1。

[0104] 这种烷基和烷芳基乙氧基羧酸盐是可商购的。这些乙氧基羧酸盐典型地以酸形式获得，它可容易地转化成阴离子或盐形式。可商购的羧酸盐包括Neodox 23-4，一种$C_{12-13}$烷基聚乙氧基(4)羧酸(Shell Chemical)，和Emcol CNP-110，一种$C_9$烷芳基聚乙氧基(10)羧酸 (Witco Chemical)。羧酸盐还获自于Clariant，例如产品**Sandopan®** DTC，一种$C_{13}$烷基聚乙氧基(7)羧酸。

[0105] 两性表面活性剂

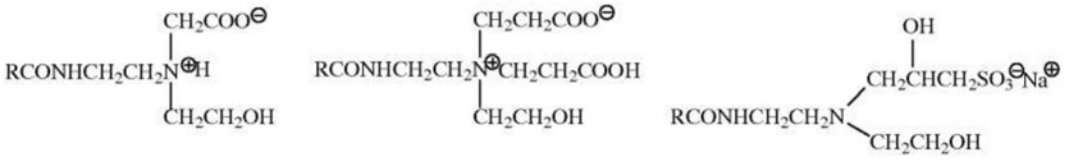
[0106] 两性(amphoteric)或两性型(ampholytic)表面活性剂含有碱性和酸性亲水基团和有机疏水基团。这些离子部分可以是本文针对其它类型表面活性剂描述的任何阴离子或阳离子基团。碱性氮和酸性羧酸根基团是用作碱性和酸性亲水基团的典型的官能团。在少数表面活性剂中，磺酸盐、硫酸盐、膦酸盐或磷酸盐提供负电荷。

[0107] 两性表面活性剂可以宽泛地描述为脂族仲和叔胺的衍生物，其中脂族基团可以是直链或支链，和其中脂族取代基之一含有约8-18个碳原子，和脂族取代基之一含有阴离子水增溶基团，例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根、或膦酰基。两性表面活性剂分成两个本领域技术人员已知的主要的组，且描述于“Surfactant Encyclopedia”Cosmetics & Toiletries，Vol.104(2)69-71(1989)中，本文通过参考将其全文引入。第一组包括酰基/二烷基乙二胺衍生物(例如，2-烷基羟乙基咪唑啉衍生物)和它们的盐。第二组包括N-烷基氨基酸和它们的盐。可以预见一些两性表面活性剂适合这两组。

[0108] 可通过本领域技术人员已知的方法，合成两性表面活性剂。例如，通过用二烷基乙二胺缩合和闭环长链羧酸(或衍生物)，合成2-烷基羟乙基咪唑啉。通过(例如用氯乙酸或乙酸乙酯)烷化，随后水解和开环咪唑啉环，衍生化商业两性表面活性剂。在烷基化过程中，一个或两个羧基-烷基与不同的烷基化试剂反应，形成叔胺和醚连接基，从而得到不同的叔胺。

[0109] 具有在本发明中的应用的长链咪唑衍生物通常具有通式：

[0110] **(单)乙酸盐** **(二)丙酸盐** **两性磺酸盐**



[0111] 中性pH-两性离子表面活性剂

[0112] 其中R是含有约8-18个碳原子的脂环族疏水基团，和M是中和阴离子的电荷的阳离子，通常是钠。可在本发明的组合物中使用的商业上卓越的得自咪唑啉的两性离子表面活性剂包括例如：椰油两性丙酸盐、椰油两性羧基-丙酸盐、椰油两性甘氨酸盐、椰油两性羧基-甘氨酸盐、椰油两性丙基-磺酸盐、和椰油两性羧基-丙酸。可由脂肪咪唑啉生产两性羧酸，其中两性二羧酸中的二羧酸官能度是二乙酸和/ 或二丙酸。

[0113] 本文以上描述的羧甲基化的化合物(甘氨酸盐)常常称为甜菜碱。甜菜碱是本文以下在标题为两性离子表面活性剂的部分中讨论的一组专门的两性表面活性剂。

[0114] 通过使$RNH_2$(其中R＝$C_8$-$C_{18}$直链或支链烷基)，脂肪胺与卤化羧酸反应，容易制备长链N-烷基氨基酸。氨基酸中伯氨基的烷基化导致仲胺和叔胺。烷基取代基可具有额外的提供大于一个反应性氮中心的氨基。大多数商用的N-烷基胺酸是β-丙氨酸或β-N(2-羧乙基)丙氨酸的烷基衍生物。在本发明中具有应用的商用的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、$RN(C_2H_4COOM)_2$和$RNHC_2H_4COOM$。在一种实施方案中，R可以是含有约8-约18个碳原子的无环疏水基团，和M是中和阴离子的电荷的阳离子。

[0115] 合适的两性表面活性剂包括得自椰子产物，例如椰油或椰油脂肪酸的那些。额外的合适的得自椰油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它们结构的一部分；和约8-18(例如，12)个碳原子的脂族取代基。这种表面活性剂也可以认为是烷基两性二羧酸。这些两性表面活性剂可包括表示为下述的化学结构：$C_{12}$-烷基-C(O)-NH-$CH_2$-$CH_2$-$N^+(CH_2$-$CH_2$-$CO_2Na)_2$-$CH_2$-$CH_2$-OH 或$C_{12}$-烷基-C(O)-N(H)-$CH_2$-$CH_2$-$N^+(CH_2$-$CO_2Na)_2$-$CH_2$-$CH_2$-OH。椰油两性二丙酸二钠是一种合适的两性表面活性剂且以商品名Miranol™ FBS 商购于Rhodia Inc.，Cranbury，N.J。化学名为椰油两性二乙酸二钠的另一合适的得自椰油的两性表面活性剂以商品名Mirataine™ JCHA 同样由Rhodia Inc.，Cranbury，N.J销售。在于1975年12月30授予Laughlin和Heuring的美国专利号3,929,678中给出了两性表面活性剂组和这些表面活性剂物质的典型列举。在“Surface Active Agents and Detergents”(第I和II卷，Schwartz，Perry和Berch) 中给出了进一步的实例，在本文中通过参考将其全文引入。

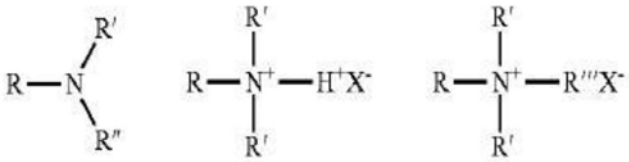
[0116] 阳离子表面活性剂

[0117] 表面活性的物质分类为阳离子表面活性剂，若在该分子的助水溶物部分上的电荷为正的话。在这一组内还包括其中助水溶物不携带电荷，除非pH下降到接近于中性或更低，否则是阳离子表面活性剂(例如烷基胺)。理论上，可由含有“鎓”结构RnX+Y--的元素的任何组合合成阳离子表面活性剂，且可包括除了氮(铵)以外的化合物，例如磷 (鏻)和硫(锍)。在实践中，阳离子表面活性剂领域由含氮化合物主导，这可能是由于含氮阳离子的合成路线简单且直接，并且得到高的产品产率，这可使得它们不那么昂贵。

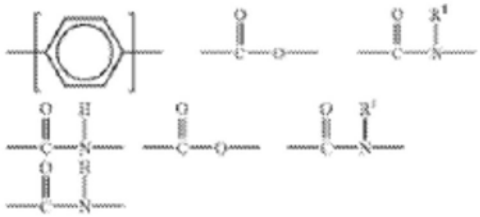
[0118] 阳离子表面活性剂优选包括，更优选是指，含有至少一个长碳链疏水基团和至少一个荷正电氮的化合物。长链碳基可以通过简单取代直接连接到氮原子上；或者更优选通过在所谓间隔的烷基胺和酰胺基胺中的一个或多个桥连官能团间接连接到氮原子上。这种官能团可使得该分子更加亲水和/或更加可水分散，更加容易通过助表面活性剂混合物而水增溶，和/或变得水可溶。对于增加的水溶性来说，可引入额外的伯、仲或叔氨基，或者可用低分子量烷基季铵化氨基氮。进一步地，氮可以是变化的不饱和程度的支化或直链部分

或者饱和或不饱和杂环环的一部分。另外，阳离子表面活性剂可含有具有多于一个阳离子氮原子的复杂的连接基。

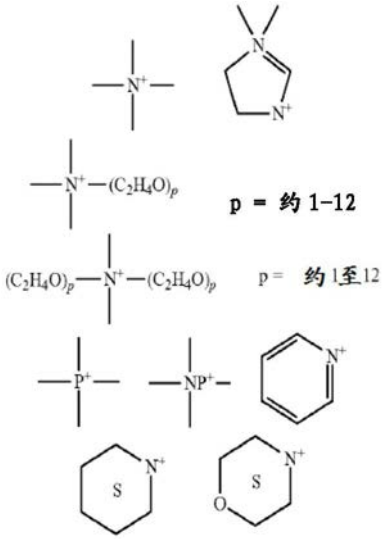
[0119] 分类为胺氧化物、两性表面活性剂和两性离子表面活性剂的表面活性剂化合物本身在近中性到酸性pH溶液中典型地是阳离子的，且可与表面活性剂的分类重叠。聚氧乙基化阳离子表面活性剂通常在碱性溶液内的行为类似于非离子表面活性剂，和在酸性溶液内的行为类似于阳离子表面活性剂。因此可以图示最简单的阳离子铵、胺盐和季铵化合物：

[0120] 

[0121] 其中R表示长烷基链，R'、R″、和R"'可以是或者长烷基链或者较小的烷基或芳基或氢，和X表示阴离子。对于在本发明中的实践用途来说，优选胺盐和季铵化合物，这是因为它们具有高度的水溶性。大多数大体积的商用阳离子表面活性剂可分成本领域技术人员已知的四个主要的组，和额外的子组，且描述于“Surfactant Encyclopedia”, Cosmetics& Toiletries，卷104(2)86-96(1989)中，在本文中通过参考将其全文引入。第一组包括烷基胺和它们的盐。第二组包括烷基咪唑啉。第三组包括乙氧基化胺。第四组包括季铵盐类，例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可能在本发明的组合物中有益的各种性能。这些所需的性能可包括在中性pH或低于中性pH下组合物的洗净性，抗微生物功效，在与其它试剂配合时的增稠或胶凝等。在本发明的组合物中有用的阳离子表面活性剂包括化学式为R1mR2xYLZ的那些，其中每一R1 是含任选地被最多三个苯基或羟基取代且任选地被最多4个下述结构或这些结构的异构体或混合物间隔且含有约8-22个碳原子的直链或支链烷基或烯基的有机基团：

[0122] 

[0123] R1基可另外含有最多12个乙氧基，m是数值1-3。优选地，在一个分子内不多于一个R1基具有16个或多于个碳原子(当m为2时)，或者大于12个碳原子(当m为3时)。每一R2是含有1-4个碳原子的烷基或羟烷基或者苄基，且在一个分子内不多于一个R2是苄基，和x 的数值为0-11，优选0-6。在Y基上的任何碳原子的位置的其余部分被氢填充。Y可以是包括，但不限于下述的基团：

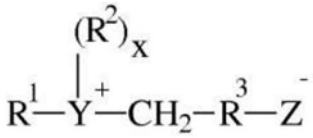
[0124] 


[0125] 或其混合物。优选地，L是1或2，且Y基被选自具有1-约22 个碳原子和两个游离碳单键(当L是2时)的R1和R2类似物中的部分 (优选亚烷基或亚烯基)隔开。Z是水溶性阴离子，例如卤离子、硫酸根、甲基硫酸根、氢氧根、或硝酸根阴离子，尤其优选氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根或甲基硫酸根阴离子，其数量将使得阳离子组分为电中性。

[0126] 两性离子表面活性剂

[0127] 两性离子表面活性剂可以被认为是两性表面活性剂的子组，且可包括阴离子电荷。两性离子表面活性剂可广义地描述为仲胺和叔胺的衍生物，杂环仲胺和叔胺的衍生物，或者季铵，季鏻或叔锍化合物的衍生物。典型地，两性离子表面活性剂包括荷正电的季铵，或者在一些情况下，锍或鏻离子；荷负电的羧基；和烷基。两性离子表面活性剂通常含有阳离子和阴离子基团，它们在该分子的等电点区域内将电离成接近相等的程度且可在正-负电荷中心之间产生强的“内盐”吸引。这种两性离子合成表面活性剂的实例包括脂族季铵、鏻和锍化合物的衍生物，其中脂族基团可以是直链或支链，和其中脂族取代基之一含有8-18个碳原子，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。

[0128] 甜菜碱和甜菜碱表面活性剂是在本文中使用的示例性的两性离子表面活性剂。这些化合物的通式是：

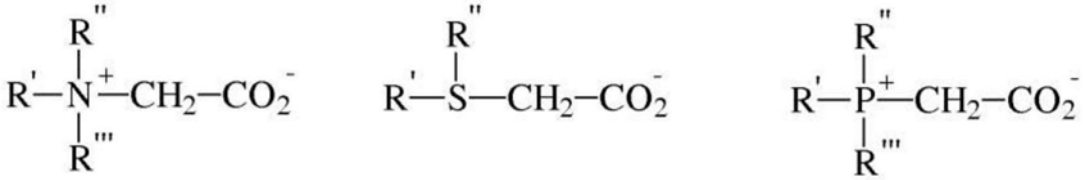
[0129] 

[0130] 其中$R^1$含有8-18个碳原子，具有0-10个环氧乙烷部分和0-1个甘油基部分的烷基、烯基或羟烷基；Y选自氮、磷和硫原子；$R^2$是含有1-3个碳原子的烷基或单羟基烷基；当Y是硫原子时x是1，和当Y 是氮或磷原子时x是2，$R^3$是亚烷基或羟基亚烷基或1-4个碳原子的羟基亚烷基，和Z是选自羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根基团中的基团。

[0131] 具有以上列出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-十八烷基铵基(ammonio)]-丁烷-1-羧酸盐；5-[S-3-羟丙基-S-十六烷基锍基(sulfonio)]-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鏻基]-2-羟基丙烷-1- 磷酸盐；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)锍基]-丙烷-1-磷酸盐;3-[P,P-二甲基-P-十二烷基磷基]-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。在所述洗涤剂表面活性剂内包含的烷基可以是直链或支链以及饱和或不饱和的。

[0132] 适合于在本发明的组合物中使用的两性离子表面活性剂包括下述通式结构的甜菜碱:

[0133] 

[0134] 这些表面活性剂甜菜碱典型地在pH极值下,没有显示出强的阳离子或阴离子特性,在它们的等电点范围内,它们也没有显示出降低的水溶性。与“外部”季铵盐不同的是,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胺基丙基二甲基甜菜碱;十六烷基二甲基甜菜碱;$C_{12-14}$酰胺基丙基甜菜碱;$C_{8-14}$酰胺基己基二乙基甜菜碱;4-$C_{14-16}$酰基甲基酰胺基二乙基铵基-1-羧基丁烷;$C_{16-18}$酰基酰胺基二甲基甜菜碱;$C_{12-16}$酰基酰胺基戊烷二乙基甜菜碱;和$C_{12-16}$酰基甲基酰胺基二甲基甜菜碱。

[0135] 在本发明中有用的磺基甜菜碱包括化学式为$(R(R^1)_2N^+R_2SO_3^-$的那些化合物,其中R是$C_6$-$C_{18}$烃基,每一$R^1$典型地独立为$C_1$-$C_3$烷基,例如甲基,和$R^2$是$C_1$-$C_6$烃基,例如$C_1$-$C_3$亚烷基或羟基亚烷基。

[0136] 在美国专利号3,929,678中给出了两性离子表面活性剂的组和这些表面活性剂的物质的典型列表,它在本文中通过参考全文引入。在“Surface Active Agents and Detergents”(第I和II卷,Schwartz,Perry和Berch)中给出了进一步的实例,在本文中通过参考将其全文引入。

[0137] 洗涤剂助洗剂

[0138] 该组合物可包括一种或多种助洗剂,也称为螯合剂或多价螯合剂 (例如助洗剂),包括,但不限于:缩合磷酸盐、碱金属碳酸盐、膦酸盐、氨基羧酸和/或聚丙烯酸盐。一般地,螯合剂是能配位(即,键合) 通常在天然水中发现的金属离子以防止金属离子干扰清洁组合物中其它洗涤性成分作用的分子。助洗剂(它也可以是螯合剂或多价螯合剂) 的优选添加水平为约0.1%-约70wt%,约1%-约60wt%,或约1.5%-约 50wt%。若提供固体组合物作为浓缩物,则该浓缩物可包括大约1%-大约60wt%,大约3%-大约50wt%,和大约6%-大约45wt%的助洗剂。助洗剂的额外范围包括约3%-大约20wt%,大约6%-大约15wt%,大约25%- 大约50wt%,和大约35%-大约45wt%。

[0139] 缩合的磷酸盐的实例包括,但不限于,正磷酸钠和正磷酸钾、焦磷酸钠和焦磷酸钾、三聚磷酸钠、和六偏磷酸钠。通过固定在组合物内存在的游离水作为水合的水,缩合的磷酸盐也可在有限的程度上辅助硬化组合物。

[0140] 膦酸盐的实例包括,但不限于:2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸 (PBTC)、1-羟基乙烷-1、1-二膦酸,$CH_2C(OH)[PO(OH)_2]_2$;氨基三(亚甲基膦酸),$N[CH_2\ PO(OH)_2]_3$;氨基三(亚甲基膦酸),钠盐(ATMP), $N[CH_2\ PO(ONa)_2]_3$;2-羟乙基亚氨基双(亚甲基膦酸), $HOCH_2CH_2\ N$

$[CH_2PO(OH)_2]_2$;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)，$(HO)_2POCH_2\ N[CH_2\ CH_2\ N[CH_2\ PO(OH)_2]_2]_2$;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸),钠盐(DTPMP),$C_9H_{(28_x)}N_3\ Na_xO_{15}\ P_5$(x＝7);六亚甲基二胺(四亚甲基膦酸盐),钾盐,$C_{10}H_{(28-x)}N_2K_x\ O_{12}P_4$(x＝6);双(六亚甲基)三胺(五亚甲基膦酸盐),$(HO_2)POCH_2\ N[(CH_2)_2N[CH_2\ PO(OH)_2]_2]_2$;和亚磷酸,$H_3PO_3$。优选的膦酸盐是PBTC、HEDP、ATMP和DTPMP。优选在加入到混合物内之前采用中和的或碱性的膦酸盐,或膦酸盐与碱源的组合,使得当添加膦酸盐时通过中和反应很少或者没有生成热量或气体。然而,在一种实施方案中,组合物不含磷。

[0141] 含很少或者不含NTA的有用的氨基羧酸材料包括,但不限于:N- 羟乙基氨基二乙酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、羟基亚乙基二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、N-羟乙基-乙二胺三乙酸(HEDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、谷氨酸-N,N-二乙酸 (GLDA)、乙二胺琥珀酸(EDDS)、2-羟乙基亚氨基二乙酸(HEIDA)、亚氨基二琥珀酸(IDS)、3-羟基-2-2'-亚氨基二琥珀酸(HIDS)和具有氨基和羧酸取代基的其它类似的酸或其盐。然而,在一种实施方案中,组合物不含氨基羧酸盐。

[0142] 配方

[0143] 根据本发明的洗涤剂组合物可被配制成固体、液体、粉末、糊剂、凝胶等。

[0144] 固体洗涤剂组合物提供某些商业优势以供本发明使用。例如,与体积更大的液体产品相比,作为压缩固体形式的结果,使用浓缩的固体洗涤剂组合物将降低运输成本。在本发明的某些实施方案中,固体产物可以以多用途固体,例如块状或多个粒料形式提供,且可反复使用,以生成洗涤剂组合物的含水使用溶液以供多次循环或者预定数量的分配循环。在某些实施方案中,固体洗涤剂组合物可具有大于约5g,例如约5g-10kg的质量。在某些实施方案中,固体洗涤剂组合物的多用途形式可具有约1kg-约10kg或更大的质量。

[0145] 使用方法

[0146] 本发明的组合物适合于在各种应用和方法中使用,包括适合于碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐洗涤剂的任何应用。本发明的方法尤其适合于采用需要在表面上防止硬水垢积聚的碱性洗涤剂的使用方法。另外,本发明的方法非常适合于在多个表面上控制水硬度积聚。本发明的方法在处理过的基底表面上防止适中到重度的积聚硬度,从而有益地改进表面的美学外观。在某些实施方案中,需要防止硬水垢积聚的表面包括例如塑料、金属和/或玻璃表面。

[0147] 本发明的方法有益地降低硬水垢,例如碳酸钙在与洗涤剂组合物接触的硬表面上形成、沉淀和/或沉积。在一种实施方案中,洗涤剂组合物用于防止在制品,例如玻璃、板、银器皿等上形成、沉淀和/或沉积硬水垢。本发明的洗涤剂组合物有益地提供防止这种硬水垢形成、沉淀和/或沉积,尽管在硬水存在下,该洗涤剂组合物的使用溶液具有高碱度。

[0148] 使用本发明的洗涤剂组合物的方法尤其适合于成批成产的器皿的洗涤。在美国专利申请序列号13/474,771,13/474,780和 13/112,412中列出了器皿洗涤应用的示例性的公开内容,包括在其内引证的所有参考文献,本文通过参考全文引入。可在任何消费者或成批生产的碟机(dish machine),其中包括例如在美国专利号 8,092,613中描述的那些中进行该方法,本文通过参考将其全文引入,包括所有图和附图。碟机的一些非限制性实例包括门式机或罩式机、传送机、台面下方机(undercounter machine)、玻璃洗涤机、飞行机(flight machine)、壶和锅机(pot and pan machine)、器具洗涤机、和消费者碟机。碟机可

以是或者单一的罐或者多个罐的机器。

[0149] 门式碟机，也称为罩式碟机(hood dish machine)，是指商用碟机，其中污染的碟子置于机架上，然后移动该机架到碟机内。门碟机一次清洁一个或两个机架。在这样的机器中，机架是静止的和洗涤与漂洗臂移动。门机包括两组臂，一组洗涤臂和漂洗臂，或者一组漂洗臂。

[0150] 门机可以是高温或低温机。在高温机中，碟子通过热水清洁。在低温机中，碟子通过化学消毒剂清洁。门机可以是或者再循环机或者倾倒和填充式机(dump and fill machine)。在再循环机中，洗涤剂溶液在洗涤循环之间再利用，或“再循环”。在洗涤循环之间调节洗涤剂溶液的浓度，以便维持充足的浓度。在倾倒和填充式机中，洗涤溶液没有在洗涤循环之间再利用。在下一洗涤循环之前，添加新的洗涤剂溶液。门机的一些非限制性实例包括Ecolab Omega HT、Hobart AM-14、Ecolab ES-2000、Hobart LT-1、CMA EVA-200、American Dish Service L-3DW和HT-25、Autochlor A5、Champion D-HB和Jackson Tempstar。

[0151] 在使用各种水源，包括硬水的器皿洗涤应用中，该洗涤剂组合物有效地防止硬水垢积聚。另外，该洗涤剂组合物适合于在工业器皿洗涤应用中典型地使用的温度范围内使用，包括例如在洗涤步骤期间，约150°F-约165°F，和在漂洗步骤期间，约170°F-约185°F。

[0152] 另外，洗涤剂组合物的使用方法还适合于CIP和/或COP工艺，以替代使用在处理过的表面上留下硬水残渣的大块洗涤剂。在其中工业标准集中在处理过的表面的品质的额外应用中，该使用方法可以是所需的，使得通过本发明的洗涤剂组合物提供的硬水垢积聚防止是理想的。这种应用可包括，但不限于，车辆护理、工业、医院和纺织品护理。

[0153] 该洗涤剂组合物的应用用用途的额外实例包括例如，有效地作为烤架和烘箱清洁剂的碱性洗涤剂、器皿洗涤的洗涤剂、衣服洗涤剂、衣服预浸剂、污水清洁剂(drain cleaner)、硬表面清洁剂、外科手术仪器清洁剂、运输车辆清洁、车辆清洁剂、碟子洗涤预浸泡液、碟洗涤的洗涤剂、饮料机清洁剂、混凝土清洁剂、建筑物外部清洁剂、金属清洁剂、地板装修清除剂、脱脂剂和燃烧污物(burned-on soil)除去剂。在各种这些应用中，具有非常高碱度的清洁组合物是最理想和有效的，然而，因硬水垢积聚引起的损坏是非所需的。

[0154] 本发明的各种使用方法利用洗涤剂组合物的用途，所述洗涤剂组合物可在使用之前或者使用时通过以本文公开的重量百分比结合PSO 衍生物、碱度源和其它所需的组分(例如，任选的聚合物和/或表面活性剂)而形成。可在各种配方中提供该洗涤剂组合物。本发明的方法可利用所公开的任何配方，包括例如液体、半固体和/或其它固体配方。

[0155] 本发明的方法也可使用浓缩物和/或构成浓缩物的水溶液或分散液的使用溶液。这种使用溶液可在洗涤工艺过程期间，例如在器皿洗涤工艺过程期间形成。

[0156] 在使用包装的固体洗涤剂组合物的本发明的方面中，产品可首先要求从任何可应用的包装(例如薄膜)中除去。之后，根据某些使用方法，可将该组合物直接插入到分配装置内和/或提供到水源中以供根据本发明清洁。这种分配系统的实例包括例如美国专利号4,826,661， 4,690,305,4,687,121,4,426,362和美国专利号Re 32,763和 32,818,其公开内容在本文中通过参考全文引入。理想地，构造或生产固体洗涤剂组合物，紧密地拟合分配系统的特定形状，以便防止引入并分配不恰当的固体产品到本发明的装置内。

[0157] 在某些实施方案中，可在使用点之前或者使用点处，混合该洗涤剂组合物与水源。

在其它实施方案中，洗涤剂组合物不要求形成使用溶液和/或进一步稀释，且可在没有进一步稀释的情况下使用。

[0158] 在使用固体洗涤剂组合物的本发明的方面中，水源接触洗涤剂组合物，以将固体洗涤剂组合物，尤其粉末转化成使用溶液。也可使用额外的分配系统，它更加适合于将备选的固体洗涤剂组合物成转化使用溶液。本发明的方法包括使用各种固体洗涤剂组合物，包括例如挤出的块料或“胶囊”类型的包装。

[0159] 在一个方面中，可使用分配器喷洒水(例如，在来自喷嘴的喷洒图案中)以形成洗涤剂的使用溶液。例如，可朝具有洗涤剂组合物的装置或其它保持蓄水池喷洒水，其中水与固体洗涤剂组合物反应以形成使用溶液。在本发明方法的某些实施方案中，可构造使用溶液，因重力向下滴落，直到洗涤剂组合物的溶解溶液被分配以供根据本发明使用。在一个方面中，该使用溶液可分配到器皿洗涤机的洗涤溶液中。

[0160] 在本说明书中，所有公布和专利申请是本发明涉及的领域的普通技术人员水平的指示。所有公布和专利申请在本文中通过参考引入，其程度与通过参考引入每一单独的公布或专利申请具体地且单独地指示的程度一样。

## 实施例

[0161] 在下述非限制性实施例中进一步限定了本发明的实施方案。应当理解，这些实施例，尽管表明了本发明的某些实施方案，但仅仅通过阐述的方式给出。根据上述讨论和这些实施例，本领域技术人员可确认本发明的根本特征，且可在没有脱离本发明的精神和范围的情况下，作出本发明实施方案的各种变化和改性，以适合于各种用途和条件。因此，除了在本文显示和描述的那些以外，根据前述说明，本发明的各种改性对本领域技术人员来说是显而易见的。这种改性同样意欲落在所附权利要求的范围内。

[0162] 实施例1

[0163] 使用100个循环玻璃的灯箱(light box)评价，进行硬水膜积聚测试。使用6个10oz.的Libby玻璃，在Hobart AM-15器皿洗涤机上，使用17格令的水(硬水水源)，进行100个循环的实验。最初使用清洁循环，准备玻璃，从玻璃表面上完全除去所有薄膜和外来物质。

[0164] 评价表1所示的实施例的组合物。对照组使用可商购的蚀刻-保护的碱金属洗涤剂组合物(获自Ecolab，Inc.的Solid Power XL)和 75％苛性(氢氧化钠)/25％水的碱性洗涤剂(对照2)。

[0165] 表1

[0166]

| 原材料 | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 水 | 12.7 | 18.5 | 14.3 | 14.3 | 14.3 | 13.6 |
| 氢氧化钠(珠粒) | 69.1 | 71.6 | 69.8 | 69.8 | 69.8 | 69.1 |
| Pluronic N3:EP/PO共聚物 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | - |
| PSO衍生物 | 17.3 | 9. | 5 | 7.5 | 10 | 17.3 |
| Acusol 445N(45%): 多羧酸 | - | - | 10 | 7.5 | 10 | - |

[0167] 设定器皿洗涤机控制器以自动分配指定量的洗涤剂到洗涤罐内。将六个清洁的玻璃(G＝大玻璃杯)置于Raburn机架上(参见附图1的布局)并将该机架置于碟机内部。

[0168] 器皿洗涤机自动分配洗涤剂组合物到器皿洗涤机内,以实现所需的浓度并维持起始浓度。干燥玻璃过夜,然后评价使用强光源的薄膜积聚。

[0169] 灯箱试验标准化在100个循环试验中运转的玻璃的评价。灯箱试验基于使用光学系统,包括照相机、灯箱、光源和测光计。通过计算机程序(Spot Advance and Image Pro Plus),控制该系统。为了评价100个循环试验之后的玻璃,将每一玻璃置于在其一侧上停留的灯箱上,并使用测光计,调节光源的强度到预定值。将100个循环试验的条件输入到计算机内。采用照相机拍摄玻璃的照片,并存储在计算机内以供通过程序分析。使用玻璃的上半部分,分析该照片,以便基于玻璃形状,避免从玻璃顶部到玻璃底部在薄膜上的暗度梯度。

[0170] 一般地,较低的灯箱等级表明更多的光能穿过玻璃。因此,灯箱等级越低,组合物防止在玻璃表面上结垢越有效。清洁的非用过的玻璃的灯箱评价具有约12,000的灯箱分值,这对应于6个玻璃总和的分值72,000。表2示出了灯箱试验的结果。

[0171] 表2

[0172]

| 实施例 | 使用浓度 | 灯箱分值 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 玻璃 | 塑料 | 总和 |
| 对照 1 | 750 ppm | 147284 | 30191 | 177475 |
| 对照 2 | 666 ppm | 393210 | 65535 | 458745 |
| 实施例 1 | 723 ppm | 147310 | 34076 | 181386 |
| 实施例 2 | 698 ppm | 215180 | 38272 | 253452 |
| 实施例 3 | 716 ppm | 202346 | 33122 | 235468 |
| 实施例 4 | 716 ppm | 246853 | 36741 | 283594 |
| 实施例 5 | 716 ppm | 170870 | 37571 | 208441 |
| 实施例 6 | 723 ppm | 116262 | 64514 | 180776 |

[0173] 该结果证明结合PSO衍生物和碱度碱金属源的根据本发明的实施例1-5比对照2的配方具有显著较好的灯箱分值。另外,根据实施例 6所示的发明,该洗涤剂组合物的配方不

要求包括任何额外的表面活性剂和/或聚合物。

[0174] 实施例2

[0175] 使用7个循环的除污和抗再沉积实验，评价根据本发明的洗涤剂组合物的清洁功效。表3所示的实施例组合物相对于可商购的对照组 (获自Ecolab，Inc.的Solid Power XL)评价。

[0176] 表3

[0177]

| 原材料 | 实施例7 |
|---|---|
| 水 | 10-20 |
| 氢氧化钠(珠粒) | 50-70 |
| PSO衍生物(40％) | 5-20 |
| 蚀刻保护剂 | 0.1-5 |
| 非离子表面活性剂 | 0-5 |
| 漂白剂 | 0-5 |
| 染料 | 0-1 |
| 香料 | 0-2 |
| 填料/额外的功能成分 | 0-15 |

[0178] 为了测试组合物清洁玻璃和塑料的能力，使用12个10oz.的 Libby耐热大玻璃杯和4个塑料杯。在使用之前清洁大玻璃杯。每一实验使用新的塑料杯。

[0179] 使用炖牛肉和热点污物(hot point soil)的50/50的组合，制备食品污物溶液。该污物包括2罐Dinty Moore炖牛肉(1360g)，1大罐土豆酱(822g)，15.5根Blue Bonnet人造黄油棒(1746g)和奶粉 (436.4g)。

[0180] 在用17格令水填充碟机之后，打开加热器。调节最终的漂洗温度到约180°F。通过在Campbell's Cream of Chicken Soup:Kemp's Whole Milk的1:1(以体积计)的混合物内滚动玻璃三次，污染大玻璃杯和塑料杯。然后将玻璃置于约160°F下的烘箱内约8分钟。尽管玻璃在干燥，但碟机上涂有约120g食品类污物溶液(它对应于在污水坑内约2000ppm的食品类污物)。

[0181] 将被污染的大玻璃杯和塑料杯置于Raburn机架上(参见附图2的布局;P＝塑料杯;G＝大玻璃杯)，并将机架置于碟机内部。针对除污测试采用杯子的头两栏，针对再沉积测试采用杯子的第二个两栏。

[0182] 然后启动碟机，并通过自动循环运转。当该循环终止时，大玻璃杯和塑料杯的顶部用干毛巾擦抹。取出用于测试除污性的大玻璃杯和塑料杯，并反复汤/奶污染工序。没有取出再沉积用大玻璃杯和塑料杯。在每一循环开始时，适量洗涤剂和食品污物被加入到洗涤罐中，以构成漂洗稀释液。污染和洗涤步骤反复7个循环。

[0183] 然后使用Commassie Brilliant Blue R染色剂，接着用乙酸/甲醇水溶液退色，对大玻璃杯和塑料杯的蛋白质积聚进行分级。通过在蒸馏水内结合1.25g Commassie Brilliant Blue R染料与45mL乙酸和455mL 50％甲醇，制备Commassie Brilliant Blue R染色剂。退色溶液由在蒸馏水内的45％甲醇和10％乙酸组成。在1-5的等级上视觉评价在染色之后在大玻璃杯和塑料杯上残留的蛋白质量。等级1表明在退色之后，没有蛋白质存在。等级2表明在退色之后，随机的区域(刚刚可察觉的)被蛋白质覆盖。等级3表明在退色之后，

约1/4到 1/2的表面被蛋白质覆盖。等级4表明在退色之后，约1/2-3/4的大玻璃杯/塑料杯的表面被蛋白质覆盖。等级5表明在退色之后，全部表面被蛋白质覆盖。

[0184] 对除污所测试的大玻璃杯的等级取平均，以测定来自玻璃表面的平均除污等级，和对除污所测试的塑料杯的等级取平均，以测定来自塑料表面的平均除污等级。类似地，对再沉积所测试的大玻璃杯的等级取平均，以测定来自玻璃表面的平均再沉积等级，和对再沉积所测试的塑料杯的等级取平均，以测定来自塑料表面的平均再沉积等级。

[0185] 表4A和4B示出了结果，证明根据本发明的洗涤剂组合物提供至少基本上类似的清洁功效，和在各种实施方案中提供比商用产品优异的功效。

[0186] 表4A

[0187]

| 涂布的玻璃 | G1 | G2 | G3 | G4 | G5 | G6 | P1 | P2 | 总和 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 对照 | 1 | 1.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 10.5 |
| 实施例7 | 1 | 1 | 1.5 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 10.5 |

[0188] 表4B

[0189]

| 再沉积的玻璃 | G1 | G2 | G3 | G4 | G5 | G6 | P1 | P2 | 总和 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 对照 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 10 |
| 实施例7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 10 |

[0190] 因此描述了本发明，显然可按照许多方式改变本发明。这样的改变不被视为脱离本发明的精神和范围，且所有这样的改性意欲包括在下述权利要求的范围内。

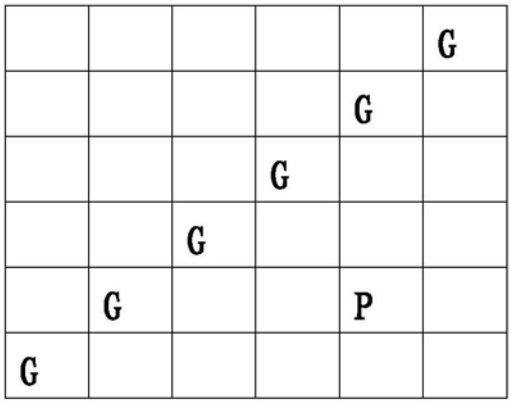



图1

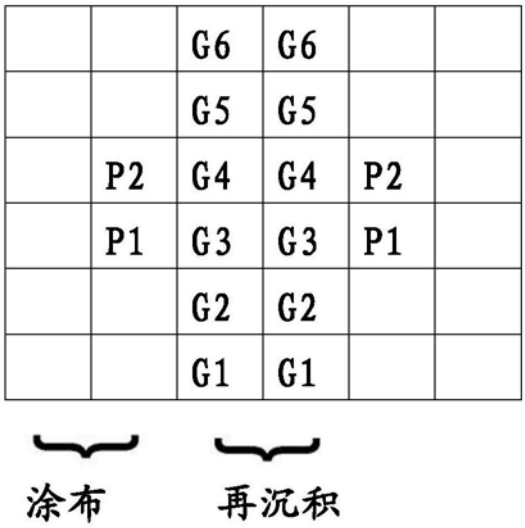



图2