



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108291177 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

---

(21) 申请号 201680068965.1 A·S·卡里卡利

(22) 申请日 2016.11.14 (74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108291177 A 代理人 吴亦华

(43) 申请公布日 2018.07.17 (51) Int.Cl.

(30) 优先权数据  
15290307.6 2015.12.10 EP C11D 3/00 (2006.01)  
C11D 3/37 (2006.01)  
C11D 17/00 (2006.01)  
C11D 17/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.05.25 (56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/061744 2016.11.14 CN 1515594 A, 2004.07.28  
CN 102459558 A, 2012.05.16

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/099943 EN 2017.06.15 EP 2913388 A1, 2015.09.02  
US 5157084 A, 1992.10.20  
US 2005059748 A1, 2005.03.17  
CN 101563369 A, 2009.10.21

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司  
地址 美国密歇根州  
专利权人 罗门哈斯公司 审查员 陈瑶

(72) 发明人 A·A·佩罗 A·奥伯林 权利要求书2页 说明书10页

---

(54) 发明名称

用于洗涤剂组合物的乳浊剂

(57) 摘要

提供了一种洗涤剂组合物,其含有具有改善的不透明特性的乳浊剂。所述组合物包含乳浊剂、表面活性剂、溶剂和任选的助洗剂,其中所述乳浊剂是有空隙胶乳颗粒的水性分散体,具有如本文所述的组成。

1. 一种洗涤剂组合物,包含:乳浊剂、表面活性剂、溶剂和任选的助洗剂,其中所述乳浊剂是有空隙胶乳颗粒的水性分散体,其包含:

(i) 至少一种核聚合物,其包含衍生自以下的聚合单元:

(a) 以所述核聚合物的重量计5至100重量%的至少一种亲水性单烯属不饱和单体,所述亲水性单烯属不饱和单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸或酸酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯及其混合物,和

(b) 以所述核聚合物的重量计0至95重量%的至少一种非离子性单烯属不饱和单体,所述非离子性单烯属不饱和单体选自乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 $C_{1-20}$ 烷基或 $C_{3-20}$ 烯基酯及其混合物;和

(ii) 至少一种壳聚合物,其由衍生自以下的聚合单元组成:

(c) 以所述壳聚合物的总重量计80至100重量%的至少一种非离子性单烯属不饱和单体,所述非离子性单烯属不饱和单体选自苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸 $C_{1-20}$ 烷基或 $C_{3-20}$ 烯基酯,和

(d) 以所述壳聚合物的总重量计0至20重量%的至少一种含酸官能团的单烯属不饱和单体,所述含酸官能团的单烯属不饱和单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯及其混合物;

其中所述有空隙胶乳颗粒含有孔隙率为25%至50%的空隙;并且其中所述有空隙胶乳颗粒具有50nm至1000nm的粒径。

2. 如权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中

所述至少一种核聚合物的亲水性单烯属不饱和单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物,并且

所述至少一种核聚合物的非离子性单烯属不饱和单体选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯,及其混合物。

3. 如权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中

所述至少一种壳聚合物的非离子性单烯属不饱和单体选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯,及其混合物。

4. 如权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中所述有空隙胶乳颗粒进一步包含中间级聚合物。

5. 如权利要求4所述的洗涤剂组合物,其中所述中间级聚合物包含以下作为聚合单元:

(a) 以所述中间级聚合物的重量计0.3至20重量%的至少一种亲水性单烯属不饱和单体,所述亲水性单烯属不饱和单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸或酸酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康

酸单甲酯及其混合物,和(b)以所述中间级聚合物的重量计80至99.7重量%的至少一种非离子性单烯属不饱和单体,所述非离子性单烯属不饱和单体选自乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸 $C_{1-20}$ 烷基或 $C_{3-20}$ 烯基酯。

6.如权利要求1所述的洗涤剂组合物,其中以所述洗涤剂组合物的总重量计,所述有空隙胶乳颗粒以0.02至1.5重量%固体的量存在。

7.如权利要求1至6中任一项所述的洗涤剂组合物,其中所述洗涤剂组合物是单位剂量的洗衣用洗涤剂或单位剂量的洗碗用洗涤剂,其中以所述洗涤剂组合物的总重量计,所述洗涤剂组合物包含不超过25重量%的水且其中所述洗涤剂组合物被包封在水溶性袋或膜中。

8.如权利要求1至6中任一项所述的洗涤剂组合物,所述洗涤剂组合物是水性洗碗或洗衣用洗涤剂。

9.一种洗涤剂小包,其包含包封在水溶性袋或膜中的如权利要求1至6中任一项所述的洗涤剂组合物。

10.一种用于使含有表面活性剂、溶剂和任选的助洗剂的洗涤剂组合物具有不透明性的方法,所述方法包括在所述洗涤剂组合物中包含乳浊剂,其中所述乳浊剂是有空隙胶乳颗粒的水性分散体,其包含:

(i)至少一种核聚合物,其包含衍生自以下的聚合单元:

(a)以所述核聚合物的重量计5至100重量%的至少一种亲水性单烯属不饱和单体,所述亲水性单烯属不饱和单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸或酸酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯及其混合物,和

(b)以所述核聚合物的重量计0至95重量%的至少一种非离子性单烯属不饱和单体,所述非离子性单烯属不饱和单体选自乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸 $C_{1-20}$ 烷基或 $C_{3-20}$ 烯基酯及其混合物;和

(ii)至少一种壳聚合物,其由衍生自以下的聚合单元组成:

(c)以所述壳聚合物的总重量计80至100重量%的至少一种非离子性单烯属不饱和单体,所述非离子性单烯属不饱和单体选自苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸 $C_{1-20}$ 烷基或 $C_{3-20}$ 烯基酯,和

(d)以所述壳聚合物的总重量计0至20重量%的至少一种含酸官能团的单烯属不饱和单体,所述含酸官能团的单烯属不饱和单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯及其混合物;

其中所述有空隙胶乳颗粒含有孔隙率为25%至50%的空隙;并且其中所述有空隙胶乳颗粒具有50nm至1000nm的粒径。

## 用于洗涤剂组合物的乳浊剂

### 技术领域

[0001] 本发明通常涉及含有改进的乳浊剂的洗涤剂组合物。

### 背景技术

[0002] 液体的洗衣和洗碗用洗涤剂在消费者的生活中起着至关重要的作用。洗涤剂有多种形式可供选择,例如消费者通常在使用前立即测量的常规洗涤剂(包括浓缩形式的洗涤剂),以及最近的单位剂量洗涤剂小包,其中预先测定量的洗涤剂被包封在水溶性薄膜中。与其他形式相比,单位剂量的洗涤剂小包通常含有更少的水。这是由于用于包封洗涤剂的典型水溶性膜,如部分水解的聚乙烯醇均聚物(PVOH),对水的存在敏感并且在过早溶解之前仅能够耐受有限量的事实。

[0003] 除了清洁性能之外,洗涤剂的美观和感觉对消费者而言是重要的考虑因素。因此,洗涤剂通常含有多种影响功能性、美观性或两者的成分,包括例如表面活性剂、溶剂、任选的助洗剂和乳浊剂。

[0004] 乳浊剂是使液体系统不透明的材料。因此,乳浊剂用于改变洗涤剂的外观或美感,例如通过将液体从透明或半透明转变为不透明。乳浊剂可以为液体产品提供均一的、丰富的、“乳液状(lotionized)”外观。乳浊剂通常由亚微米大小的颗粒形成,其作为颗粒在溶剂(通常为水)中的悬浮液被递送至制剂。

[0005] 由于乳浊剂针对制剂的美感,通常希望其内含物不干扰制剂的功能或以其他方式负面影响制剂。例如,与制剂中的其他材料显示出有限相容性、具有稳定性、出现斑点或残留物形成问题的乳浊剂是不希望的。此外,将大量水引入制剂中(例如仅在大量使用时才有效)的乳浊剂也是不受欢迎的,特别是对于期望限制水的量的那些制剂,例如浓缩洗涤剂或单位剂量小包。

[0006] 开发新的洗涤剂组合物乳浊剂在现有技术中将是一项进步,其表现出比已知材料更好的性能,例如制剂稳定性和低使用量下的有效不透明特性。

### 发明内容

[0007] 现在我们已经发现,如本文所描述的有空隙胶乳颗粒的水性分散体是用于液体洗涤剂组合物的有效乳浊剂。有利地是,与商业上已知的乳浊剂相比,所述乳浊剂是高效的,因此允许较低的使用量。例如,在一些实施例中,相对于已知的乳浊剂,可以减少乳浊剂的量并且仍然实现期望的50%以上的不透明特性。另外,本发明所述乳浊剂在常用于洗涤剂的各种溶剂(例如丙二醇和二丙二醇)中产生稳定的制剂。作为其有利性能的结果,本发明所述乳浊剂对于用于所有类型的洗涤剂(包括单位剂量洗涤剂小包)具有高度吸引力。

[0008] 因此,一方面,本发明提供了一种洗涤剂组合物。所述组合物包含:乳浊剂、表面活性剂、溶剂和任选的助洗剂,其中所述乳浊剂是有空隙胶乳颗粒的水性分散体,其包含:

[0009] (i) 至少一种核聚合物,其包含衍生自(a)以所述核聚合物的总重量计20至60重量%的含有至少一个羧酸基团的单烯属不饱和单体,和(b)以所述核聚合物的总重量计40

至80重量%的非离子性烯属不饱和单体的聚合单元;和

[0010] (ii) 至少一种壳聚合物,其包含衍生自(a)以所述壳聚合物的总重量计55至85重量%的非离子性烯属不饱和单体,和(b)以所述壳聚合物的总重量计15至45重量%的多烯属不饱和单体的聚合单元,

[0011] 其中所述有空隙胶乳颗粒含有空隙并具有从50nm至1000nm的粒径。

[0012] 在另一方面,本发明提供了一种洗涤剂小包,其包含包封在水溶性袋或膜中的如本文所描述的洗涤剂组合物。

[0013] 在又一方面,本发明涉及一种为含有表面活性剂、溶剂和任选的助洗剂的洗涤剂组合物提供不透明性的方法。所述方法包括在所述洗涤剂组合物中包含如本文所描述的有空隙胶乳颗粒的水性分散体。

### 具体实施方式

[0014] 除非另外指明,数字范围(例如“从2至10”)包括定义范围的数字(例如2和10)。除非另有说明,比例、百分比、份数等均按重量计。如本文所用,除非另有说明,短语“分子量”或Mw是指用凝胶渗透色谱法(GPC)和聚丙烯酸标准物以常规方式测量的重均分子量。GPC技术在《现代尺寸排阻色谱(Modern Size Exclusion Chromatography)(W.W.Yau, J.J.Kirkland, D.D.Bly; Wiley-Interscience, 1979)和《材料表征和化学分析指南(A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis)》(J.P.Sibilia; VCH, 1988, 第81-84页)中被详细讨论。本文以道尔顿为单位报道分子量。术语“烯属不饱和”用于描述具有一个或多个碳-碳双键的分子或部分,这使其可聚合。“聚合物”是指通过使单体(无论是相同类型还是不同类型)聚合而制备的高分子化合物。通用术语“聚合物”包括术语“均聚物”、“共聚物”和“三元共聚物”。术语“衍生自……的聚合单元”是指根据聚合技术合成的聚合物分子,其中产物聚合物包含“衍生自”作为聚合反应起始原料的构成单体的“聚合单元”。术语“烯属不饱和”包括单烯属不饱和(具有一个碳-碳双键)和多烯属不饱和(具有两个或更多个碳-碳双键)。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸,并且“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。组合物中的重量百分比(或重量%或wt%)是干重或活性物重量的百分比,即排除可能存在于组合物中的任何水。聚合物中单体单元的百分比是固体或净单体重量的百分比,即排除存在于聚合物乳液中的任何水,并且以该聚合物的总重量(由聚合物包含的单体的总重量确定)计。“洗涤剂组合物”是指手动使用或用于自动洗碗机或洗衣机中的液体洗衣或洗碗用洗涤剂。该术语包括水性、浓缩、重垢、轻垢和单位剂量型洗涤剂。

[0015] 如上所述,本发明提供了一种洗涤剂组合物,其包含:乳浊剂、表面活性剂、溶剂和任选的助洗剂。本发明所述乳浊剂是有空隙胶乳颗粒的水性分散体,其含有至少一种核聚合物和至少一种壳聚合物,并且其中所述有空隙胶乳颗粒含有空隙并具有从50nm至1000nm的粒径。

[0016] 本发明所述有空隙胶乳颗粒是包括核级聚合物(所述“核”)和壳级聚合物(所述“壳”)的多级聚合物。所述核和壳本身可以由多级组成。也可以有一个或多个中间级。优选地,所述多级聚合物包含核、中间层和壳。

[0017] 本发明所述多级聚合物的核为乳液聚合物,其包含以核的重量计5至100重量%的

至少一种亲水性单烯属不饱和单体和以核级聚合物的重量计0至95重量%的至少一种非离子性单烯属不饱和单体作为聚合单元。

[0018] 以核聚合物的总重量计包含至少5重量%的至少一种亲水性单烯属不饱和单体的核通常将导致合适程度的溶胀。可能存在这样的情况,由于某些共聚单体或其组合的疏水性与特定亲水性单体的疏水/亲水平衡相结合,以核聚合物的总重量计,该共聚物可适当地用小于5重量%的亲水性单烯属不饱和单体制备。优选地,以核的总重量计,所述核包含作为聚合单元的亲水性单烯属不饱和单体,其含量为从5至100重量%,更优选地从20至60重量%,并且最优选地从30至50重量%。亲水核聚合物可以在顺序聚合的单一阶段或步骤中制备,或者可以依次通过多个步骤制备。

[0019] 本发明所述多级乳液聚合物考虑了一种核聚合物,其中至少一种亲水单烯属不饱和单体单独聚合或与至少一种非离子性单烯属不饱和单体聚合。该工艺在术语“亲水性单烯属不饱和单体”中也考虑并包括使用含有至少一个在疏水性壳聚合物聚合之前、之中或之后吸附到核聚合物中的羧酸基团的非聚合物化合物作为亲水性核聚合物中的亲水性单烯属不饱和单体的替代物,如美国专利4,880,842所描述。此外,本发明在术语“亲水性单烯属不饱和单体”中考虑并包括使用不含亲水性单烯属不饱和单体但在水解时可溶胀成亲水性核聚合物的潜在亲水性核聚合物,如美国专利5,157,084所描述。

[0020] 用于制备核聚合物的合适的亲水性单烯属不饱和单体包括含有酸官能团的单烯属不饱和单体,例如含有至少一个羧酸基团的单体,其包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸或酸酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯等。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。甲基丙烯酸是更优选的。

[0021] 含有至少一个羧酸基团的合适的非聚合化合物包括C6-C12脂族或芳族一元羧酸和二羧酸,例如苯甲酸、间甲苯甲酸、对氯苯甲酸、邻乙酰氧基苯甲酸、壬二酸、癸二酸、辛酸、环己烷羧酸、月桂酸和邻苯二甲酸单丁酯等。

[0022] 用于制备亲水性核聚合物的合适的非离子性单烯属不饱和单体包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸(C1-C20)烷基或(C3-C20)烯基酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等。甲基丙烯酸甲酯是优选的。

[0023] 无论是通过单级工艺还是通过多级工艺获得的核在未溶胀条件下具有从50nm至1.0微米,优选地从100nm至300nm直径的平均粒径。如果核由种子聚合物获得,则该种子聚合物优选地具有从30nm至200nm的平均粒径。

[0024] 以核的总重量计,核还可以任选地包含少于20重量%,优选地从0.1至3重量%的多烯属不饱和单体,其中所用的量通常与使用的亲水性单烯属不饱和单体的量近似成正比;换句话说,随着亲水性单体的相对量增加,增加多烯属不饱和单体的量是可接受的。或者,以核聚合物的总重量计,核聚合物可以含有从0.1至60重量%的丁二烯。

[0025] 合适的多烯属不饱和单体包括含有至少两个可加成聚合的亚乙烯基的共聚单体,并且是含有2至6个酯基的多元醇的 $\alpha$ - $\beta$ 烯属不饱和一元羧酸酯。这样的共聚单体包括亚烷

基二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯,例如,乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯丙二醇二丙烯酸酯和三甘醇二甲基丙烯酸酯;1,3二(甲基丙烯酸)甘油酯;1,1,1-三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯;1,1,1-三羟甲基乙烷二丙烯酸酯;季戊四醇三甲基丙烯酸酯;1,2,6-己烷三丙烯酸酯;山梨醇五甲基丙烯酸酯;亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基双甲基丙烯酰胺、二乙烯基苯、甲基丙烯酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、乙烯基乙炔、三乙烯基苯、氰尿酸三烯丙酯、二乙烯基乙炔、二乙烯基乙烷、二乙烯基硫醚、二乙烯基醚、二乙烯基砜、二烯丙基氰胺、乙二醇二乙烯基醚、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基二甲基硅烷、甘油三乙烯基醚、己二酸二乙烯酯;(甲基)丙烯酸二环戊烯酯;(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基酯;乙二醇单二环戊烯基醚的不饱和酯;具有末端烯属不饱和度的 $\alpha,\beta$ -不饱和单羧酸和二羧酸的烯丙基酯,包括甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯等。

[0026] 本发明所述多级聚合物优选含有中间级。所述中间级聚合物(当存在时)部分或完全包封核并且其自身被壳部分或完全包封。中间级通过在核的存在下进行乳液聚合来制备。

[0027] 以中间级聚合物的重量计,中间级优选含有从0.3至20重量%,更优选地从0.5至10重量%的作为聚合单元的至少一种亲水性单烯属不饱和单体。以中间级聚合物的重量计,中间级优选含有从80至99.7重量%,更优选从90至99.5重量%的作为聚合单元的至少一种非离子性单烯属不饱和单体。用于制造核的亲水性单烯属不饱和单体和非离子性单烯属不饱和单体也可用于制造中间层。

[0028] 以壳的总量量计,本发明所述多级聚合物的壳是由从50至100重量%,优选地从80至100重量%,更优选地从90至100重量%的至少一种非离子性单烯属不饱和单体进行乳液聚合的产物。适用于核的非离子性单烯属不饱和单体也适用于壳。苯乙烯是优选的。

[0029] 以壳的重量计,壳还可以包含从0至20重量%,优选地从0至10重量%的作为聚合单元的一种或多种含酸官能团的单烯属不饱和单体。合适的含酸官能团的单烯属不饱和单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯等。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

[0030] 所用单体及其在壳中的相对比例应使其可渗透至能够溶胀核的水性或气态挥发性或固定的碱性溶胀剂。以壳聚合物的总重量计,用于制备壳的单体混合物优选含有从约0.1重量%至约10重量%的酸官能单烯属不饱和单体。优选地,壳聚合物中酸官能单烯属不饱和单体的比例不超过其在核聚合物中的比例的三分之一。

[0031] 如上所描述的有空隙胶乳颗粒可以通过几种已知工艺中的任何一种来制备,包括美国专利6,020,435中所述的那些,其全部内容通过引用并入本文。在某些实施例中,通过用含有一种或多种挥发性组分的溶胀剂溶胀核来制备胶乳颗粒的空隙。所述溶胀剂渗透壳以溶胀核。然后通过干燥胶乳颗粒来除去溶胀剂的挥发性组分,从而在胶乳颗粒内形成空隙。在某些实施例中,所述溶胀剂是水性碱。用于溶胀核的合适的水性碱包括例如氨、氢氧化铵、碱金属氢氧化物如氢氧化钠、或挥发性胺如三甲胺或三乙胺。在某些实施例中,将有空隙胶乳颗粒与存在于核中的溶胀剂一起添加到组合物中。当胶乳颗粒与核中存在的溶胀剂一起加入到组合物中时,溶胀剂的挥发性组分将在组合物干燥后被除去。在某些其

他实施例中,在除去溶胀剂的挥发性组分后,将有空隙胶乳颗粒添加到组合物中。

[0032] 在某些实施例中,有空隙胶乳颗粒含有孔隙率为从1%至70%,优选地从5%至50%,更优选地从25%至50%,甚至更优选地从35%至45%的空隙。在一些实施例中,所述有空隙胶乳颗粒含有孔隙率为至少28%,或者至少30%,或者至少35%的空隙。在一些实施例中,有空隙胶乳颗粒含有孔隙率高达50%的空隙。通过比较胶乳颗粒在离心机中稀释的分散体中被压实后占据的体积与相同组合物的无空隙颗粒的体积来确定孔隙率。在某些实施例中,通过Brookhaven BI-90测量,有空隙胶乳颗粒具有从50nm至1000nm,优选地从200nm至800nm,优选地从400nm至800nm,优选地从400nm至700nm,更优选地从400nm至600nm,并且甚至更优选地从400nm至550nm的粒径。在一些实施例中,有空隙胶乳颗粒具有从200nm至500nm的粒径。

[0033] 有空隙胶乳颗粒以水性分散体形式用于本发明组合物中。优选地,以水性分散体的总重量计,所述分散体含有从10至80固体重量%,更优选地从20至50固体重量%的空隙胶乳颗粒。

[0034] 为了提供本文所描述的有益效果,本领域普通技术人员通过适用领域的一般知识以及必要时进行的常规实验的组合,可以容易地确定应当用于特定组合物中的有空隙胶乳颗粒的有效量。作为非限制性实例,以洗涤剂组合物的总重量计,本发明组合物中的有空隙胶乳颗粒的量可以为从0.001至5固体重量%,优选地从0.02至1.5固体重量%。

[0035] 用于本发明组合物中的表面活性剂可以为阳离子性、阴离子性、非离子性、脂肪酸金属盐、两性离子性或甜菜碱表面活性剂。优选地,当洗涤剂组合物为洗衣用洗涤剂时,所述表面活性剂包含至少一种选自阴离子性和非离子性表面活性剂表面活性剂,优选地至少两种。当洗涤剂组合物为洗碗组合物时,优选的表面活性剂为非离子性表面活性剂,更优选地为低泡非离子性表面活性剂。

[0036] 优选地,非离子性表面活性剂具有含至少八个碳原子的烷基和至少五个聚合的环氧乙烷或环氧丙烷残基。优选地,非离子性表面活性剂具有至少五个聚合的环氧乙烷残基,优选地至少六个,优选地至少七个,优选地至少八个;优选地不超过十二个,优选地不超过十一个,优选地不超过十个。优选地,非离子性表面活性剂是直链醇乙氧基化物。优选地,直链醇乙氧基化物具有直链的 $C_6-C_{16}$ 烷基,优选地 $C_8-C_{14}$ 。优选地,烷基是衍生自种子油的混合物,优选地包含70% $C_8-C_{10}$ 直链烷基和70% $C_{12}-C_{14}$ 直链烷基。优选地,直链醇乙氧基化物含有5至9个环氧乙烷聚合单元,优选地7个。优选地,直链醇乙氧基化物在烷基和环氧乙烷单元之间具有2至4个环氧丙烷聚合单元,优选地3个环氧丙烷单元。

[0037] 优选地,阴离子表面活性剂具有含至少10个碳原子的烷基和阴离子基团,优选地选自磺酸盐和羧酸盐。阴离子表面活性剂也可具有环氧乙烷的聚合残基,和/或可具有芳环,例如直链烷基苯磺酸盐。一些阴离子表面活性剂为脂肪酸碱金属盐。

[0038] 合适的阳离子表面活性剂包括例如胺表面活性剂和季铵盐表面活性剂。合适的胺表面活性剂包括例如伯、仲和叔烷基胺表面活性剂;伯、仲和叔烯基胺表面活性剂;咪唑啉表面活性剂;氧化胺表面活性剂;乙氧基化烷基胺表面活性剂;乙二胺的烷氧基化物的表面活性剂;以及其中疏水基团含有至少一个酰胺键的胺表面活性剂。合适的季铵盐表面活性剂包括例如二烷基二甲基铵盐表面活性剂、烷基苄基二甲基铵盐表面活性剂、烷基三甲基铵盐表面活性剂、烷基吡啶鎓卤化物表面活性剂、通过季胺化叔胺化合物制备的表面活性

剂和酯季铵化合物(即含有至少一个含有酯键的疏水基团的季铵盐的表面活性剂)。合适的季铵盐表面活性剂具有相应的阴离子。合适的相应阴离子包括例如卤离子(例如氯离子)、甲基硫酸根离子、其它阴离子及其混合物。

[0039] 本领域普通技术人员可以容易地确定应当用于特定洗涤剂组合物中的表面活性剂的量。例如,作为非限制性实例,以洗涤剂组合物的总重量计,用于自动洗碗用洗涤剂组合物的表面活性剂的量可以在从0.5至10重量%,或者从1至8重量%的范围内。在水性洗衣用洗涤剂组合物中,以洗涤剂组合物的总重量计,表面活性剂的量可以例如是从5至80重量%,或者从7至60重量%。在单位剂量洗涤剂小包中,以洗涤剂组合物的总重量计,洗涤剂中表面活性剂的量可以是例如从20至85重量%,或者从30至70重量%。

[0040] 可用于本发明洗涤剂组合物中的溶剂包括例如水、丙二醇、二丙二醇、甘油、乙醇、聚丙二醇和聚乙二醇或其混合物。优选地,溶剂是水或是水溶性材料。溶剂通常包含余量的洗涤剂组合物,以便在选择其它所需和任意的成分的量之后使组合物达到100%。举例来说,在一些实施例中,以洗涤剂组合物的总重量计,溶剂的量(与通过有空隙胶乳颗粒分散体存在的任何溶剂独立)可以是例如从0.1至95重量%,或者从0.2至70重量%。在一些实施例中,溶剂包含水和一种或多种水溶性共溶剂。优选地,水的量为从0.1至80重量%,且水溶性共溶剂的量为从0.1至50重量%,各自以水和共溶剂的总重量计。应当理解的是,在单位剂量洗涤剂小包的情况下,加入洗涤剂组合物中的水量可以是0%(即不加水)。尽管如此,这种洗涤剂组合物仍将含有由组合物中的其他成分(包括例如乳浊剂分散体)引入的水。

[0041] 当助洗剂存在于本发明的组合物中时,优选的助洗剂包括柠檬酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硅铝酸盐、有机膦酸盐、羧酸盐、聚羧酸盐(例如聚丙烯酸或马来酸/(甲基)丙烯酸共聚物)、聚乙酰胺酸盐或其混合物。术语“碳酸盐”是指碳酸盐、碳酸氢盐、过碳酸盐和/或倍半碳酸盐。助洗剂可以以盐或以酸的形式加入。在一些实施例中,碳酸盐或柠檬酸盐是钠盐、钾盐或锂盐;优选地钠或钾;优选地钠。优选的助洗剂包括碳酸钠、碳酸氢钠、柠檬酸钠或其两种或更多种的混合物。在一些实施例中,以洗涤剂组合物的总重量计,助洗剂(当存在于本发明组合物中时)的量可以是例如从0.1至50重量%,或者从0.5至40重量%。

[0042] 共助洗剂也可以包含在本发明的组合物中。优选的共助洗剂包括但不限于聚丙烯酸及其共聚物、磺酸盐、膦酸盐(例如二亚乙基三胺五亚甲基膦酸钠)。在一些实施例中,以洗涤剂组合物的总重量计,助洗剂(当存在于本发明组合物中时)的量可以是例如从0.1至20重量%,或者从0.5至10重量%。助洗剂和共助洗剂优选存在于自动洗碗用洗涤剂的洗涤剂组合物中。

[0043] 所述洗涤剂组合物还可以包含各种其他任选成分,包括但不限于,助水溶物(例如乙醇、丙二醇)、酶(例如蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶)、防腐剂、香料、荧光剂、着色染料、附加助洗剂和/或添加剂聚合物(例如抗再沉积聚合物、抗灰化聚合物)。

[0044] 优选地,洗涤剂组合物具有从6至11,优选地从6.5至10,优选地从7至9,优选地从7至8.5,优选地从7至8的pH。调节剂pH值的合适碱包括无机碱如氢氧化钠和氢氧化钾;氢氧化铵;和有机碱例如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺;或2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇(DMAMP)。可以使用碱的混合物。调节含水介质pH值的合适酸包括无机酸如盐酸、磷酸和硫酸;和有机酸如乙酸。可以使用酸的混合物。可以用碱将制剂调节至更高的pH值,然后用酸重新滴定至以上描述的范围。

[0045] 该组合物可以以任何液体形式配制,例如作为单剂量、小袋、糊剂、液体或凝胶。使组合物形成所需形式的方法在本领域中是已知的。

[0046] 在一些实施例中,本发明的组合物形成为单位剂量的洗涤剂包装,其中洗涤剂被封装在水溶性袋或膜中。这样的小包可以用于例如洗衣或自动洗碗。用于水溶性袋或膜的合适材料包括例如聚乙烯醇(PVOH)用于形成袋的方法是已知的,例如WO 2002/060758A1中所描述。优选地,当用于单位剂量洗涤剂小包中时,洗涤剂组合物的溶剂是非水性的,例如丙二醇、甘油或其混合物。非水性溶剂的量可以例如为从5wt%至20wt%。单位剂量小包中的洗涤剂制剂可以含有水作为溶剂,尽管通常该量小于20wt%,或者小于15wt%,并且可以为至少1wt%,或者至少4wt%。单位剂量小包中的洗涤剂制剂的量可以根据所需包装的大小而变化。例如,该量可以在从3g至35g的范围内。

[0047] 在一些实施例中,本发明的洗涤剂组合物为水性洗衣用洗涤剂,例如重垢型洗衣用洗涤剂或轻垢型洗衣用洗涤剂。以组合物的总重量计,这种组合物可以含有高达95重量%的水作为溶剂。

[0048] 在一些实施例中,本发明组合物为自动洗碗组合物。自动洗碗组合物除了包含上面列举的成分之外还可以包含各种任选成分,例如以下一种或多种:碱性源(例如碱金属碳酸盐或碱金属氢氧化物)、漂白剂(例如过碳酸钠、过硼酸钠)和任选的漂白活化剂(例如四乙酰乙二胺(TAED))和/或漂白催化剂(例如乙酸锰(II)或氯化钴(II));和/或氨基羧酸盐化合物(例如MGDA)。在一些实施例中,组合物为不含磷酸盐的自动洗碗组合物。术语“无磷”是指含有少于0.5wt%磷(作为元素磷),优选地少于0.2wt%,优选地少于0.1wt%,优选地不含可检测磷的组合物。

[0049] 本发明的洗涤剂组合物可以在典型的操作条件下使用。例如,当用于自动洗碗机或洗衣机时,可以在机器制造商推荐的条件下将洗涤剂加入机器中。

[0050] 现在将在以下实例中详细描述本发明的一些实施例。

[0051] 实例

[0052] 实例1

[0053] 示例性有空隙胶乳颗粒的制备

[0054] 用于本发明所述组合物的示例性有空隙胶乳颗粒可商购获得和/或如美国专利6,020,435中所描述制备。以下提供合成有空隙胶乳颗粒的实例。

[0055] 如下制备核:5升四颈圆底烧瓶配备桨式搅拌器、温度计、氮气入口和回流冷凝器。将1760克去离子水加入釜中并在氮气氛下加热至86°C。通过混合720克去离子水、6.5克十二烷基苯磺酸钠(SDS,23%) (阴离子乳化剂)、10.0克甲基丙烯酸和780.0克甲基丙烯酸甲酯制备单体乳液(ME)。从此ME中取出164克并放置一旁。向剩余的ME中加入71.2克SDS(23%)和510克甲基丙烯酸。在釜水为86°C的情况下,向釜中加入160克去离子水、10.4克SDS(23%)和20.5克Plurafac B-25-5(Plurafac是BASF的商标)的混合物,然后加入从初始ME中取出的ME,然后加入5.5克过硫酸钠在40克去离子水中的混合物。将釜中的内容物搅拌15分钟。然后将剩余的ME在85°C下、两小时内加入釜中。单体进料完成后,将分散体在85°C保持15分钟,冷却至25°C并过滤除去任何凝结物。过滤后的分散体具有3.0的pH值、30.3%的固含量和145nm的平均粒径。

[0056] 5升四颈圆底烧瓶装有机桨式搅拌器温度计、氮气入口和回流冷凝器。将1700克去离

子水加入釜中并在氮气氛下加热至86℃。向加热的釜水中加入3.8克溶于30克去离子水中的过硫酸钠。紧接着是190.5克如上所描述制备的核。在80℃的温度下以4.5克/分钟的速率,将通过混合50克去离子水、3.0克SDS (23%)、10.8克甲基丙烯酸丁酯、106.8克甲基丙烯酸甲酯和2.4克甲基丙烯酸制备的单体乳液 (ME I) 加入釜中。完成ME I后,通过混合190克去离子水、3.8克SDS (23%) 和720克苯乙烯制备第二单体乳液 (ME II)。从此ME II中取出137克并放置一旁。ME II的初始部分以25克/分钟的速率加入釜中,并将溶于75克去离子水中的1.9克过硫酸钠的混合物以2.5克/分钟的速率共同加入该反应器中。反应混合物的温度允许升高至92℃。在完成ME II和共同进料时,将8克4-羟基TEMPO (阻聚剂) 与8克去离子水的混合物加入釜中,并将批料冷却至85℃。当反应混合物达到85℃时,将ME II的滞留部分 (137克) 加入到反应器中,然后加入42克氢氧化铵。反应混合物在85℃下保持5分钟。保持5分钟后,将溶于20克去离子水中的0.95克过硫酸钠的混合物加入釜中。将反应混合物在85℃下保持30分钟,然后冷却至室温并过滤除去任何形成的凝结物。最终的胶乳具有27.5%的固体含量、10.0的pH和404nm的粒径。酸滴定显示良好的核包封,只有4.0%的核酸 (core acid) 可滴定。该聚合物的干密度确定为0.6189g/cc。

[0057] 实例2

[0058] 不透明性能

[0059] 在本实例中,研究了两种乳浊剂的不透明性能。本实例的材料如下:

[0060] -乳浊剂1是一种对比 (市售) 乳浊剂,其由在水中含40%固体的苯乙烯/丙烯酸酯共聚物乳液组成。

[0061] -乳浊剂2是基本上如实例1中所描述制备的本发明的乳浊剂,并且用作在水中含有30%固体的分散体。该乳浊剂2具有约35至45%的孔隙率。

[0062] -测试溶剂:丙二醇、二丙二醇和聚乙二醇400。

[0063] 程序。最初,将30g的每种溶剂称量到塑料烧杯中。然后,使用机械搅拌器在400rpm的搅拌下将0.2g的每种乳浊剂加入到溶剂中。当乳浊剂在视觉上很好地分散时停止搅拌,这对应于大约2分钟的搅拌。然后将不透明的溶剂倒入Turbiscan小瓶中,并使用来自Formulaction Company公司的Turbiscan Labexpert仪器测量光反向散射。在23℃下测量结果。数据如表2所示。

[0064] 表2

乳浊剂	溶剂	以%为单位的反向散射-24H后
乳浊剂1	二丙二醇	18%
乳浊剂2	二丙二醇	45%
乳浊剂1	丙二醇	20%
乳浊剂2	丙二醇	41%
乳浊剂1	聚乙二醇400	16%
乳浊剂2	聚乙二醇400	45%

[0066] 反向散射 (BS) 越高,不透明度越高。

[0067] 如数据所证实的,当以相同的重量水平添加时,即在30g三种不同溶剂中加入0.2g乳浊剂,与对比乳浊剂1相比,本发明的乳浊剂2提供更高的不透明性能。此外,考虑到两种乳浊剂的固体百分比,数据进一步表明,与对比乳浊剂1 (水中含40%固体乳液) 相比,本发

明的乳浊剂2(水乳液中含30%固体)在较低剂量下在三种溶剂中提供更高的不透明性能。因此,本发明的乳浊剂增加了不透明性能,同时减少了所需的剂量。

[0068] 实例3

[0069] 不透明性能/减少的水

[0070] 洗涤剂行业中有一种浓缩液体洗涤剂含水越来越少的趋势。因此,在许多应用中,希望每种成分的含水量尽可能低。

[0071] 本实例比较了以上描述的两种乳浊剂(对比乳浊剂1和本发明乳浊剂2)在二丙二醇中的不透明性能。研究了作为在二丙二醇中每种乳浊剂引入的水的功能的不透明度响应。材料如下:

[0072] -乳浊剂1(对比)由60%w/w水和40%w/w固体制得(根据实例2)。

[0073] -乳浊剂2(本发明)由70%w/w水和30%w/w固体制得(根据实例2)。

[0074] 制备含有0.77%w/w乳浊剂1的原液。由于这种乳浊剂为40%固体,因此它贡献了0.46%的水。制备含有0.66%w/w乳浊剂2的原液。由于这种乳浊剂为30%固体,因此它也贡献了0.46%的水。原液用二丙二醇稀释2倍、4倍和8倍。然后将不透明溶剂分配到Turbiscan小瓶中,使用Turbiscan Labexpert仪器进行光反向散射(BS)和透射(T)测量。反向散射(BS)越高,不透明度越高。透射(T)越高,透明度越高。反向散射结果如表3所示。透射结果如表4所示。

[0075] 表3反向散射测量

[0076]	%水 <sup>1</sup>	%BS 乳浊剂 1	%BS 乳浊剂 2
	0.46	18.9	40
[0077]	0.23	14.0	29
	0.12	11.5	22
	0.06	11.0	16

[0078] <sup>1</sup>乳浊剂贡献的水的百分比

[0079] 表3中的数据表明,当本发明乳浊剂和对比乳浊剂之间由乳浊剂贡献的水量相同时,与对比乳浊剂相比,本发明乳浊剂提供更高的不透明度。这允许使用较少的乳浊剂并因此引入较少的水。例如,对于约20%的反向散射不透明度,对比乳浊剂1贡献0.46%的水,而本发明性乳浊剂2贡献仅0.12%的水。因此,通过使用本发明的乳浊剂,水的量降低了3.8倍。

[0080] 表4透射测量

[0081]	%水	%T乳浊剂1	%T乳浊剂2
	0.46	3.0	0
	0.23	16.0	0
	0.12	38.0	0.01
	0.06	62.0	5

[0082] 表4中的透射数据表明,本发明的乳浊剂2具有低且相当恒定的透射百分比(低于1%),这意味着无论由乳浊剂引入的水量如何,每种剂型基本上“不透明”。相比之下,当乳浊剂引入的水量减少时(与乳浊剂剂量的减少有关),对比乳浊剂1具有以指数方式增加的透射百分比。乳浊剂1引入0.12%的水时,制剂变得半透明。

[0083] 即使本发明的乳浊剂仅引入0.06%的水(相当于0.086重量%乳浊剂),本发明的乳浊剂仍然提供优异的不透明度。在相同的水的量上,对比乳浊剂不再是不透明的,而是半透明的。

[0084] 总之,本发明的乳浊剂在引入最少量的水的同时提供优异的不透明度,从而减少了引入制剂中的水。