



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109729717 B

(45) 授权公告日 2021.09.14

(21) 申请号 201780055959.7

(22) 申请日 2017.09.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109729717 A

(43) 申请公布日 2019.05.07

(30) 优先权数据
102016217303.0 2016.09.12 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.03.12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/072406 2017.09.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/046569 DE 2018.03.15

(73) 专利权人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 W·黑贝莱因 M·松德尔
K·格哈茨

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 王冬慧 于辉

(51) Int.Cl.
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(56) 对比文件
KR 20160063877 A, 2016.06.07
US 2012048769 A1, 2012.03.01

审查员 曾勇

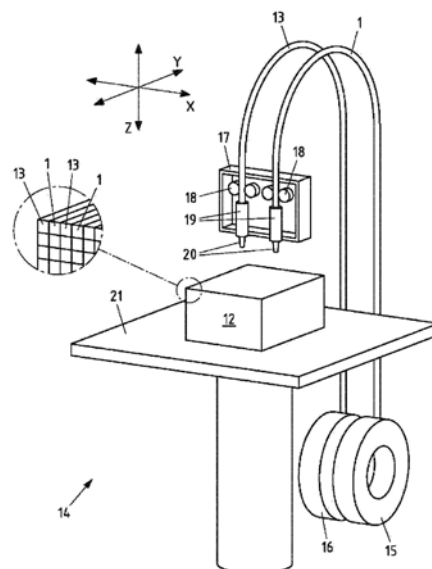
权利要求书1页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

制备长丝的方法、洗涤剂或清洁剂产品及其制备方法、以及打印模板

(57) 摘要

本发明涉及用于打印洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31)的长丝(1, 13, 24), 所述长丝包含长丝基质和结合在所述长丝基质中的至少一种洗涤剂或清洁剂组分, 所述长丝基质至少基本上由至少一种水溶性塑料材料形成, 并且所述至少一种洗涤剂或清洁剂组分容纳在所述长丝基质中。



1. 使用至少一种长丝来制备洗涤剂或清洁剂产品的方法,其中所述至少一种长丝(1, 13, 24)在3D打印机(14)中用作制备洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31)的材料,所述长丝(1, 13, 24)包含长丝基质和至少一种结合在所述长丝基质中的洗涤剂或清洁剂组分,其中所述长丝基质至少由至少一种水溶性塑料材料形成,并且所述至少一种洗涤剂或清洁剂组分被吸收在所述长丝基质中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中以小块、条带、薄膜、蜂窝状结构或球形的形式打印所述洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31)。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中由不同的长丝(1, 13, 24)打印所述洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31)。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中由不同的长丝(1, 13, 24)打印所述洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31)的不同部分(29, 30, 32, 33)。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中由至少一种长丝(1, 13, 24)打印所述洗涤剂或清洁剂产品(28, 31)的至少一个内部部分(29, 32),并且由至少一种其它长丝(1, 13, 24)打印至少一个包围所述内部部分(29, 32)的外部部分(30, 33)。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述外部部分(30, 33)完全包围所述内部部分(29, 32)。

7. 打印模板,所述打印模板用于使用长丝(1, 13, 24)来打印洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31),所述打印模板包括与将至少一种材料逐渐施加至三维洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31)有关的信息,所述长丝(1, 13, 24)包含长丝基质和至少一种结合在所述长丝基质中的洗涤剂或清洁剂组分,其中所述长丝基质至少由至少一种水溶性塑料材料形成,并且所述至少一种洗涤剂或清洁剂组分被吸收在所述长丝基质中。

8. 洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31),所述洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31)是根据权利要求1-6中任一项所述的方法、和/或根据权利要求7所述的打印模板制备的。

9. 根据权利要求8所述的洗涤剂或清洁剂产品,其特征在于,所述洗涤剂或清洁剂产品(12, 28, 31)呈小块、条带、薄膜、蜂窝状结构或球形的形式。

10. 根据权利要求8或9所述的洗涤剂或清洁剂产品,其特征在于,由至少部分不同的长丝(1, 13, 24)打印不同部分(29, 30, 32, 33)。

11. 根据权利要求10所述的洗涤剂或清洁剂产品,其中由至少部分不同的长丝(1, 13, 24)打印所述至少一个内部部分(29, 32)和至少一个包围所述内部部分(29, 32)的外部部分(30, 33)。

12. 根据权利要求11所述的洗涤剂或清洁剂产品,其中所述外部部分(30, 33)完全包围所述内部部分(29, 32)。

13. 根据权利要求8或9所述的洗涤剂或清洁剂产品,其特征在于,所述洗涤剂或清洁剂产品包含已经通过3D打印制备的容器。

制备长丝的方法、洗涤剂或清洁剂产品及其制备方法、以及打印模板

技术领域

[0001] 本发明涉及用于打印洗涤剂或清洁剂产品的长丝、制备这种长丝的方法、使用这种长丝制备洗涤剂或清洁剂产品的方法、使用长丝打印洗涤剂或清洁剂产品的打印模板(print template),以及使用这种长丝、这种方法和/或这种打印模板制备的洗涤剂或清洁剂产品。

背景技术

[0002] 市场上有许多不同的洗涤剂或清洁剂产品。这种类型的许多洗涤剂产品适用于洗涤具有各种不同污渍的各种不同的纺织品。然而,除此之外,还有一系列特定的洗涤剂产品,它们特别适用于特定的纺织品,如羊毛、运动织物或黑色织物。各种添加剂如软化剂或香料也是已知的。所有这些洗涤剂产品也可以粉末和液体洗涤剂的形式获得。此外,可针对几乎每种可以想象到的污垢购买特定的除污剂。在商业和私人环境中,因此可以合适的方式洗涤具有各种不同类型的污垢的各种不同的织物,尽管在一些情况下需要化学清洁。同样可以制备液体和固体清洁剂用于特定应用,例如洗餐具。清洁剂中也可以使用各种添加剂。

[0003] 开头所述类型的洗涤剂产品尤其被用作用于清洁织物的自动洗涤方法中的洗涤剂。然而,原则上,也可以考虑对除织物以外的物体进行自动或手动清洁。

[0004] 洗涤方法,即,特别是用于清洁织物的方法,其特征通常在于,在一个或多个方法步骤中将具有清洁效果的物质施加至待清洁物品,并在接触时间之后冲洗掉,或者在于,用洗涤剂产品或至少一种洗涤剂组分处理待清洁物品,例如在水溶液中。在这种洗涤方法中,在本发明的不同实施方案中使用不超过95℃或更低、90℃或更低、60℃或更低、50℃或更低、40℃或更低、30℃或更低、或者20℃或更低的温度。该温度信息与洗涤步骤中使用的温度有关。这些实施方案同样适用于清洁剂,特别是用于自动洗碗机的清洁剂。

[0005] 为了具有可用于即将进行的洗涤或清洁任务的最佳洗涤剂或清洁剂产品,有时需要储存许多不同的洗涤剂或清洁剂产品。由于这些产品有时以较大的单元(units)提供,因此不仅成本高昂,而且需要提供大量空间来储存产品。然而,不能排除可能存在特定类型的衣物,其中最佳洗涤产品或洗涤产品的最佳组合不可用于清洁所述衣物。然后,首先需要购买额外的洗涤产品,或者需要接受将以非最佳方式处理衣物。

[0006] 除了洗涤剂或清洁剂产品之外,也已知通过3D打印来制备这些产品的各种方法。在3D打印中,三维工件是逐渐构建的,特别是逐层构建的。根据预定的尺寸和形状,由一种或多种液体或固体材料以计算机控制的方式进行构建。产品的尺寸和形状,以及最终的三维形状由印版位置(printing plate position)给出。印版位置作为合适文件格式的文件存在,其中包含3D打印机的关于在哪里印刷或提供待加工材料的指令,例如为x、y和z坐标的形式。打印模板可以直接从CAD(计算机辅助设计)系统生成,也可以是当前的CAD文件。3D打印机是增材(additive)制备装置的子类,增材即累积的、建设性的。因此,3D打印也被称

为增材制备方法。

[0007] 为了在3D打印中由塑料材料,如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚乳酸(PLA)、尼龙或它们的组合来制备产品,已知一种称为熔融沉积成型(FDM)的方法,其也可称为熔丝制造(FFF)。对于打印,3D打印机使用缠绕在卷轴上的塑料线或塑料丝(长丝)。这些长丝被连接至挤出机,挤出机连续输送长丝通过加热元件,长丝在加热元件中熔化。熔化的或至少软化的长丝行进至挤出机的喷嘴,塑料材料在那里出来。喷嘴被称为3D打印机的打印头,通过该打印头,熔化或粘稠的塑料材料被施加至基材或待制备产品的先前打印的部分。然后,长丝的塑料材料固化,从而可以在相应的塑料层上打印额外的塑料层,直至完成最终形式的产品。然后,打印层的总和形成通过3D打印制备的产品或者物体。相比之下,可UV辐射固化的塑料材料通过立体光固化成型(stereolithography)或多重喷射成型来制备,而对于粉末塑料材料或金属,可特别考虑选择性激光烧结、选择性激光熔化或选择性电子束熔化。

[0008] 使用FDM方法进行3D打印的长丝通常是挤出的。为此,将塑料材料作为颗粒置于挤出机中,所述挤出机使塑料材料软化或熔化,并将所述塑料材料作为线料(strand)基本上连续地挤压出喷嘴。然后,根据需要,拉伸线料通过限定直径的开口,从而能够精确地规定长丝的直径。将长丝另外拉伸通过水浴或向其施加水,以冷却和固化长丝。然后卷绕长丝。在这种情况下,可以通过绕或卷绕长丝以形成线圈来将长丝从挤出机中取出。

[0009] 3D打印特别用于制备原型、小批量或高度个性化的产品,因为与许多传统的制备方法(例如注射成型)相比,不需要首先制备特定的工具。制备相应的工具通常非常昂贵和耗时。

[0010] 因此,本发明解决了在开头所述类型的每种情况下设计和开发方法、洗涤产品、长丝和打印模板的问题,使得为了能够以最佳方式执行广泛洗涤任务而需要储存的洗涤产品更少。

发明内容

[0011] 根据权利要求1,所述问题通过用于打印洗涤剂或清洁剂产品的长丝来解决,所述长丝包含长丝基质和至少一种结合(incorporated)在所述长丝基质中的洗涤剂或清洁剂组分,所述长丝基质至少基本上由至少一种水溶性塑料材料形成,并且所述至少一种洗涤剂或清洁剂组分被吸收在所述长丝基质中。

[0012] 根据权利要求6,所述问题通过制备根据权利要求1-5中任一项所述的长丝的方法进一步解决,其中,将所述至少一种水溶性塑料材料和所述至少一种洗涤剂或清洁剂组分,特别是呈至少一种颗粒的形式,在挤出机中加热,作为挤出物以一股线料的形式一起从所述挤出机的至少一个喷嘴排出,然后冷却。

[0013] 根据权利要求8,所述问题通过使用至少一种根据权利要求1-5中任一项所述的长丝来制备洗涤剂或清洁剂产品的方法进一步解决,其中所述至少一种长丝在3D打印机中用作制备洗涤剂或清洁剂产品的材料。

[0014] 此外,根据权利要求11,上述问题通过打印模板(printing template)来解决,所述打印模板用于使用根据权利要求1-5中任一项所述的长丝来打印洗涤剂或清洁剂产品,所述打印模板包括与将至少一种材料逐渐施加至三维洗涤剂或清洁剂产品有关的信息。

[0015] 最后,根据权利要求12,开头提到的问题也通过洗涤剂或清洁剂产品得到解决,所

述洗涤剂或清洁剂产品是使用根据权利要求1-5中任一项所述的长丝、根据权利要求8-10中任一项所述的方法和/或根据权利要求11所述的打印模板制备的。

具体实施方式

[0016] 本发明已经认识到,通过3D打印来制备洗涤剂或清洁剂产品是有用的。这使得能够以非常低的成本制备非常个性化和特定的洗涤剂或清洁剂产品,因为可以非常少的量制备洗涤剂或清洁剂产品。此外,不再需要在大型工厂中制备洗涤剂或清洁剂产品。相反,可以分散方式制备洗涤剂或清洁剂产品,即,特别是在使用地点或在使用地点附近。这节省了运输成本以及运输到使用地点所需的时间。在这种情况下,洗涤剂或清洁剂产品直接在使用地点制备。这对于洗涤剂或清洁剂产品的商业用途特别有用。然而,由私人终端消费者打印洗涤剂或清洁剂产品并将其用于洗涤也可能是有用的。可选地或另外地,3D打印也可以在商店中进行,例如在药店中。不是从货架上取下洗涤剂或清洁剂产品,而是可以根据需要,按照顾客的要求,在属于商店的3D打印机上打印所需数量的洗涤剂或清洁剂产品。在这种情况下,如果可以通过简单的方法,特别是熔融沉积成型(FDM)方法来进行洗涤剂或清洁剂产品的3D打印,则更有利。这不仅简单且成本有效,而且不需要特别昂贵的3D打印机,因此,不需要特殊的专业知识就可以操作所述打印机。因此,可以由个人、销售人员或洗涤剂或清洁剂产品的用户,在现场或在进行洗涤剂或清洁剂产品打印的地点附近使用3D打印机。

[0017] 通过使用形成长丝的长丝基质的水溶性塑料材料,实现了至少基本上无残留物地使用通过3D打印制备的洗涤剂或清洁剂产品。因此,塑料材料可以用作结合在其中的洗涤剂或清洁剂组分的载体基质,并且可以在洗涤期间以至少基本上无残留物的方式溶解,这意味着残留物不需要单独进行处置。在这种情况下,根据需要,可以至少部分地由洗涤剂或清洁剂产品形成长丝基质。因此,长丝基质可以具有双重功能。然而,原则上,优选地,对于作为长丝基质的适用性而言,有意识地选择长丝基质的至少一种组分,用于吸收至少一种洗涤剂或清洁剂组分,用于将洗涤剂或清洁剂组分均匀固定在长丝中,和/或就水溶性而言,有意识地选择长丝基质的至少一种组分。

[0018] 在本发明的上下文中,“水溶性”基本上是指在正常约束下,在洗涤循环期间允许至少基本上无残留物地溶解的溶解度。然而,特别地,这被理解为是指是在25°C和pH 7.0下测量时,在蒸馏水中的溶解度为至少0.1g/1,优选至少1g/1,甚至更优选至少10g/1,最优选至少100g/1。在一些实施方案中,组分在25°C测量的溶解度为至少0.1g/1至500g/1。水溶性物质优选需要少于30分钟来溶解。

[0019] 为了制备相应的长丝,可以将至少一种水溶性塑料材料和至少一种洗涤剂组分在挤出机中一起加热,然后作为挤出物以一股线料的形式一起从挤出机的至少一个喷嘴喷出。塑料材料和洗涤剂或清洁剂组分可被加热到约130°C至230°C,特别是约160°C至200°C。加热也可以通过挤出机中的摩擦和/或通过附加的加热装置进行。然后只需再次冷却挤出物,由于长丝直径小,这可能没有任何问题。在这种情况下,至少一种水溶性塑料材料和至少一种洗涤剂或清洁剂组分可以作为单独的颗粒加入挤出机中。这增加了长丝制备的灵活性,因为例如水溶性塑料材料可以与不同的洗涤剂或清洁剂组分组合,反之亦然,而不需要具有可用的不同颗粒。然而,如果颗粒已经包含至少一种水溶性塑料材料和至少一种洗涤

剂或清洁剂组分,则可能是特别优选的。在这种情况下,颗粒也被称为母料,即具有长丝最终组成的混合物的形式。如果颗粒已经作为混合物存在,则制备不均匀长丝的风险降低。

[0020] 制备洗涤剂或清洁剂产品的方法基于本身已知的3D打印方法,但不同之处在于使用至少一种根据权利要求1-5中任一项所述的长丝。借助于至少一种长丝作为材料,在3D打印机中打印三维洗涤剂或清洁剂产品。也可以使用多种长丝,即同时或接连地使用。特别地,当长丝的组成不同,特别是长丝的至少一种洗涤剂或清洁剂组分不同时,这是有用的。取决于长丝的组合,可以配混洗涤剂或清洁剂产品的所需成分或所需组成,而不需要为每种洗涤剂或清洁剂产品储存长丝。

[0021] 优选使用提供给3D打印机的打印模板并使用根据权利要求1-5中任一项所述的长丝来3D打印洗涤剂或清洁剂产品。在这种情况下,打印模板是文件的形式,并且包括与逐渐施加至少一种材料以形成三维洗涤剂或清洁剂产品有关的信息。在这种情况下,该文件可以包含关于x、y和z坐标的信息,在所述坐标处打印由至少一种长丝提供的材料。此外,可以包含关于x、y和z坐标的信息,在所述坐标处并且从所述坐标处进行长丝打印。

[0022] 为了更清晰,并且为了避免不必要的重复,长丝、方法、洗涤剂或清洁剂产品以及打印模板在下面一起描述,而没有具体区分长丝、方法、洗涤剂或清洁剂产品和打印模板中的每一个。然而,对于本领域技术人员来说,从上下文中可以看出,对于长丝、方法、洗涤剂或清洁剂产品以及打印模板,在每种情况下,哪些特征是优选的。

[0023] 在长丝的第一个特别优选的实施方案中,所述长丝的直径为0.1mm至5mm,优选0.2mm至4mm,特别是0.3mm至3mm。具有相应直径的长丝可以没有困难地在常规3D打印机上打印。此外,可以提供足够的材料,以便打印包含足量的至少一种洗涤剂或清洁剂组分的充足的洗涤剂或清洁剂产品。

[0024] 可选地或另外地,如果长丝的长度为至少5m,优选至少10m,特别是至少50m,更特别是至少100m,则是有用的。这种长度的长丝提供足够的材料来打印大量的洗涤剂产品。长丝可以节省空间的方式同时保持并以简单的方式处理。

[0025] 为了能够提供洗涤剂或清洁剂组分的均匀分布,同时提供长丝的足够的可操作性、尺寸稳定性和/或耐久性,作为分散相的至少一种洗涤剂或清洁剂组分被吸收在作为连续相的长丝基质中是有用的。在这种情况下,长丝基质同样可以由仅一种组分形成或由多种组分形成,特别是水溶性塑料材料。

[0026] 可选地或另外地,所述至少一种水溶性塑料材料可以是热塑性塑料材料。然后,通过熔融沉积成型(FDM)方法或熔丝制造(FFF),长丝可以特别有用地用于制备洗涤剂或清洁剂产品。该方法简单、快速且成本有效。

[0027] 热塑性聚合物,也称为热塑性材料或塑性体,是线性或支化的大分子,它们不交联并且可以不可分解的方式熔化,这意味着它们可以在特定的温度范围内可逆地变形。这里可以区分无定形热塑性材料和结晶热塑性材料。无定形热塑性材料的聚合物链具有无序的无规结构(“固化的熔体”)。对于半结晶热塑性材料,无定形聚合物链形成其中嵌入聚合物微晶的基质。在无定形热塑性材料的情况下,热塑性材料可以在高于玻璃化转变温度(Tg)的温度下变得可流动,而在(半)结晶热塑性材料的情况下,热塑性材料可以在高于熔化温度(Tm)的温度下变得可流动。所述热塑性材料可以通过压制、挤出、注射成型或其它成型方法在软化状态下进行加工,以形成成型部件。原则上,可以使用所有热塑性材料,特别是水

溶性无定形热塑性材料和/或结晶热塑性材料。

[0028] 通过将无定形塑料材料加热到高于玻璃化转变温度 T_g 的温度,聚合物链开始流动,材料因此变得柔软和可变形。半结晶聚合物在高于 T_g 的温度下最初作为韧性-弹性聚合物存在,并且在高于结晶区域的熔化温度 T_m 的温度下作为各向同性熔体存在。热塑性材料通过加热的这种可逆变形性允许在高于 T_g 或 T_m 的温度下对所述塑料材料进行热加工,例如通过挤出。

[0029] 当至少一种水溶性塑料材料是聚乙烯醇时,可以特别简单的方式制备和加工长丝,以形成洗涤剂或清洁剂产品。聚乙烯醇还具有非常好的水溶性,这意味着塑料材料在洗涤期间不会形成任何残留物。这尤其适用于聚乙烯醇被部分皂化,因此聚乙酸乙烯酯的比例特别地小于30重量%,优选小于20重量%,特别是小于15重量%的情况。皂化度也决定了聚乙烯醇是冷水可溶的还是热水可溶的。不超过1重量%比例的聚乙酸乙烯酯是热水可溶的。不超过12重量%比例的聚乙酸乙烯酯是冷水可溶的。这些基本参数适用于由乙烯醇和乙酸乙烯酯单元组成的聚乙烯醇共聚物。然而,术语聚乙烯醇还包括除了乙烯醇和乙酸乙烯酯单元之外,还具有选自以下的单元的共聚物:丙烯酸、甲基丙烯酸、顺式-2-丁烯酸、3-丁烯酸、肉桂酸、苯基肉桂酸、戊烯酸、亚甲基丙二酸、丙烯酰胺、马来酸、衣康酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)及其碱金属盐和铵盐。可选地或另外地,聚乙二醇、鲸蜡硬脂醇和/或硬脂醇也可以用作水溶性塑料材料。这些塑料材料也可以容易地进行加工,并且易溶于水。哪一种或哪几种塑料材料特别优选用于制备长丝,还可以取决于所使用的洗涤剂或清洁剂组分;特别地,各组分应易于混合并且良好结合。

[0030] 所述至少一种洗涤剂或清洁剂组分可以是至少一种选自以下的组分:表面活性剂、碱、增效剂、灰化抑制剂、光学增亮剂、调色染料、酶、漂白剂、光漂白剂、光催化剂、去污聚合物、填料、增塑剂、香料、防异味物质如蓖麻油酸锌、染料、营养剂、酸、淀粉、异麦芽酮糖醇(isomalt)、糖、纤维素、纤维素衍生物、羧甲基纤维素、聚醚酰亚胺、有机硅衍生物、聚甲基亚胺及它们的混合物。

[0031] 在本发明的各种实施方案中,所述至少一种表面活性剂是两性表面活性剂和/或阴离子表面活性剂,优选甜菜碱和/或烷基醚硫酸盐。甜菜碱优选烷基酰胺基丙基甜菜碱,特别是线性C8-C16烷基酰胺基丙基甜菜碱,最特别优选椰油酰胺基丙基甜菜碱,其含有{3-(十二烷酰基氨基)丙基(二甲基)铵基}乙酸盐({3-(dodecanoylamino)propyl(dimethyl)ammonio}acetate)作为主要组分。例如,相应的甜菜碱可以商品名Tego®Betain从Evonik Industries购得。

[0032] 例如,所使用的阴离子表面活性剂是磺酸盐和硫酸盐类型的表面活性剂。可以使用的磺酸盐类型的表面活性剂优选是C9-13烷基苯磺酸盐;烯烴磺酸盐,即烯烴和羟基烷烴的磺酸盐,以及二磺酸盐的混合物,它们例如由具有末端或内部双键的C12-18单烯烴通过用气态三氧化硫磺化,然后通过磺化产物的碱性或酸性水解而获得。同样合适的是由C12-18烷烴,例如通过氯磺化或磺化氧化,然后水解或中和而获得的烷烴磺酸盐。同样, α -磺基脂肪酸的酯(酯磺酸盐)也是合适的,例如氢化椰油脂肪酸、棕榈仁脂肪酸或牛油脂肪酸的 α -磺化甲酯。

[0033] 合适的烷基苯磺酸盐优选选自线性或支化烷基苯磺酸盐。优选的代表是十二烷基苄基磺酸钠。

[0034] 优选的烷(烯)基硫酸盐是C12-C18脂肪醇或C10-C20羰基合成醇的硫酸半酯以及具有该链长的仲醇的半酯的碱金属盐,特别是钠盐,C12-C18脂肪醇例如椰油脂肪醇、牛油脂肪醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇或硬脂醇。含有在石油化学基础上制备的合成线性烷基官能团并且具有与基于脂肪化学原料的适当化合物相似的降解行为的所述链长的烷(烯)基硫酸盐也是优选的。从洗涤角度来看,C12-C16烷基硫酸盐、C12-C15烷基硫酸盐和C14-C15烷基硫酸盐是优选的。

[0035] 用1-6摩尔环氧乙烷乙氧基化的直链或支化C7-21醇的硫酸单酯也是合适的,所述醇例如,平均具有3.5摩尔环氧乙烷(EO)的2-甲基支化的C9-11醇,或具有1-7个EO的C12-18脂肪醇。

[0036] 在各种实施方案中,烷基醚硫酸盐可选自脂肪醇醚硫酸盐。优选的代表是具有2摩尔EO(环氧乙烷)的Na-C12-14脂肪醇醚硫酸盐。所示乙氧基化度表示统计平均值,对于特定产物,其可以对应于整数或分数。所示烷氧基化度表示统计平均值,对于特定产物,其可以对应于整数或分数。优选的烷氧基化物/乙氧基化物具有窄的同系物分布(窄范围乙氧基化物,NRE)。

[0037] 还可以使用的其它阴离子表面活性剂特别是皂。饱和脂肪酸皂是合适的,例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、氢化芥酸和山嵛酸的盐,特别是衍生自天然脂肪酸的皂混合物,天然脂肪酸例如椰油脂肪酸、棕榈仁脂肪酸或牛油脂肪酸。阴离子表面活性剂,包括皂,可以其钠盐、钾盐或铵盐的形式,或者作为有机碱(例如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺)的可溶性盐存在。阴离子表面活性剂优选以其钠盐、钾盐或镁盐的形式存在,特别是以钠盐的形式存在。阴离子表面活性剂,包括皂,即,特别是烷基苯磺酸盐、烷基醚硫酸盐和皂,优选以特定的重量比例包含在洗涤剂 and 清洁剂中,特别是例如基于洗涤剂配制物的总重量占5-50重量%。基于洗涤剂配制物的总重量,7-20重量%的阴离子表面活性剂的量是优选的。不管洗涤剂是否含有一种或多种阴离子表面活性剂,规定的量与洗涤剂中所含的所有阴离子表面活性剂的总量有关。

[0038] 可选地或另外地,除了上述两性表面活性剂和阴离子表面活性剂之外,混合物还可含有非离子表面活性剂。优选使用的非离子表面活性剂是烷氧基化的伯醇,有利地乙氧基化的伯醇,特别是优选具有8-18个C原子且每摩尔醇平均具有1-12摩尔环氧乙烷(EO)的伯醇,其中醇官能团可以是线性的或优选在2位甲基支化的,或者可含有线性官能团和甲基支化官能团的混合物,如通常在羰基合成醇官能团中存在的。然而,特别优选具有天然来源的醇的线性官能团的醇乙氧基化物,所述天然来源的醇具有12-18个C原子,并且每摩尔醇平均具有2-8个EO,例如椰油醇、棕榈醇、牛油脂肪醇或油醇。优选的乙氧基化醇包括具有3个EO或4个EO的C12-C14醇、具有7个EO的C9-11醇、具有3个EO、5个EO、7个EO或8个EO的C13-15醇、具有3个EO、5个EO或7个EO的C12-18醇及它们的混合物,例如具有3个EO的C12-14醇和具有5个EO的C12-18醇的混合物。所示乙氧基化度表示统计平均值,对于特定产物,其可以对应于整数或分数。优选的醇乙氧基化物具有窄的同系物分布(窄范围乙氧基化物,NRE)。除了这些非离子表面活性剂之外,还可以使用具有多于12个EO的脂肪醇。这些醇的实例是具有14个EO、25个EO、30个EO或40个EO的牛油脂肪醇。

[0039] 优选使用的另一类非离子表面活性剂是烷氧基化的,优选乙氧基化的或者乙氧基化和丙氧基化的脂肪酸烷基酯,优选在烷基链中具有1-4个碳原子,特别是脂肪酸甲酯,所

述非离子表面活性剂或者用作唯一的非离子表面活性剂,或者与其它非离子表面活性剂组合使用。可以有利地使用的另一类非离子表面活性剂是烷基多糖苷(APG)。

[0040] 氧化胺类型的非离子表面活性剂,例如N-椰油烷基-N,N-二甲基氧化胺和N-牛油烷基-N,N-二羟基乙基氧化胺,以及脂肪酸的烷醇酰胺类型的非离子表面活性剂也可以是合适的。这些非离子表面活性剂的量优选不超过乙氧基化脂肪醇的量,特别是不超过乙氧基化脂肪醇的量的一半。

[0041] 碱例如通过中和、皂化或通过改善表面活性剂或酶的作用而改善洗涤行为。例如,优选硅酸盐、碳酸盐和氢氧化物。增效剂优选是去除产生硬度的物质(如钙和镁)的化合物。增效剂是例如沸石、磷酸盐、膦酸盐或丙烯酸盐,并且用于例如离子交换或形成络合物。灰化抑制剂是抗再沉积剂,例如羧甲基纤维素或多羧酸盐。相比之下,光学增亮剂是吸收紫外光并反射可见光的无色颜料。漂白剂可以是例如用于氧化污物的过碳酸钠。此外,四乙酰基乙二胺(TAED)也可以用作漂白活化剂。相比之下,使用淀粉是为了赋予衣物光泽。去污聚合物使织物纤维耐污,因此也增加了洗涤剂产品的效果。在这种情况下,去污聚合物是例如亲水聚合物。光漂白剂导致一系列不同的光化学反应,其中以光诱导的方式破坏或修饰荧光团。调色染料改善表面和织物的白度。

[0042] 在本发明的含义内,填料基本上是非洗涤活性物质,其出于工艺原因(例如挤出性或造粒性)而加入和/或将产品稀释至所需的活性物质含量。

[0043] 根据本发明,术语“增塑剂”根据DIN 55945:1999-07使用,因此表示“具有低蒸气压的液体或固体中性(indifferent)有机物质,主要是具有类似于酯的性质的物质。所述物质可以与高聚物物质以物理方式相互作用,并不发生化学反应的情况下,与高聚物物质形成均匀体系,优选通过它们的溶解和溶胀能力相互作用,然而,在一些情况下也没有所述能力。增塑剂赋予由此产生的结构或涂料特别受欢迎的物理性质,例如降低的玻璃化转变温度、增加的延展性、增加的弹性、降低的硬度和任选增强的粘合性”。在本发明的各种实施方案中,所述至少一种增塑剂选自甘油、乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、山梨糖醇及它们的混合物。

[0044] 如果需要,所述至少一种洗涤剂或清洁剂组分可包含至少一种增稠剂,特别是选自以下的增稠剂:明胶、纤维素、支链淀粉、淀粉、改性淀粉、甲基纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)和聚环氧乙烷。结果,获得了可以更有效发泡的组合物。特别优选的增稠剂是聚环氧乙烷。例如,Dow公司的商品POLYOX®可以用作聚环氧乙烷增稠剂。这些聚环氧乙烷是非离子性的,并且具有高分子量。此外,它们还具有其它种类水溶性聚合物的许多典型性质,例如润滑剂性质、粘合剂性质、水分保持性质、增稠和成膜能力。

[0045] 在各种实施方案中,液体混合物可进一步包含一种或多种通常用于洗涤剂和清洁剂的组分。所述组分包括但不限于由以下物质组成的组:酶、漂白剂、漂白活化剂、络合剂、增效剂、电解质、非水溶剂、pH调节剂、香料、香料载体、荧光剂、光学增亮剂(optical brighteners)、染料、水溶助剂、硅油、膨润土、抗再沉积剂、灰化抑制剂、抗收缩剂、抗皱剂、染料转移抑制剂、填料、抗微生物活性成分、杀菌剂、杀真菌剂、抗氧化剂、防腐剂、腐蚀抑制剂、抗静电剂、苦味剂、熨烫助剂、驱虫剂(repellents)和浸渍剂、抗溶胀剂和防滑剂,以及紫外线吸收剂。

[0046] 根据本发明的方法产品的其它成分可以是无机和有机增效剂。以弱酸性、中性或

碱性方式反应的可溶性和/或不溶性组分通常适合作为有机和无机增效剂,这些组分使得钙离子能够沉淀或以络合物方式结合。无机增效剂包括水不溶性或非水不溶性成分,例如铝硅酸盐,特别是沸石。

[0047] 其它合适的增效剂是聚缩醛,其可通过使二醛与具有5-7个C原子和至少3个羟基的多元醇羧酸反应而获得。优选的聚缩醛由二醛如乙二醛、戊二醛、对苯二甲醛及它们的混合物,以及由多元醇羧酸如葡糖酸和/或葡庚糖酸获得。

[0048] 其它合适的有机增效剂是糊精,例如碳水化合物的低聚物或聚合物,其可以通过淀粉的部分水解获得。水解可以根据常规方法进行,例如酸催化或酶催化的方法。这些糊精优选是平均摩尔质量为400-500,000g/mol的水解产物。在这种情况下,优选葡萄糖当量(DE)为0.5-40,特别是2-30的多糖,DE是与葡萄糖相比,多糖的还原效果的常用量度,葡萄糖的DE是100。可以使用DE为3-20的麦芽糖糊精和DE为20-37的干葡萄糖浆,以及具有2,000-30,000g/mol的较高摩尔质量的所谓的黄色糊精和白色糊精。在英国专利申请94 19 091中描述了优选的糊精。这类糊精的氧化衍生物是其与氧化剂的反应产物,所述氧化剂能够氧化糖环的至少一个醇官能团以形成羧酸官能团。

[0049] 其它合适的共增效剂是氧联二琥珀酸盐和二琥珀酸盐的其它衍生物,优选乙二胺二琥珀酸盐。在这种情况下,乙二胺-N,N'-二琥珀酸盐(EDDS)优选以其钠盐或镁盐的形式使用。甘油二琥珀酸酯和甘油三琥珀酸酯在这种情况下也是优选的。基于总洗涤剂或清洁剂,合适的用量为例如3-15重量%。其它合适的有机共增效剂是例如乙酰化羟基羧酸或其盐,其任选地也可以内酯形式存在,并且包含至少4个碳原子和至少一个羟基,以及不多于两个酸基。

[0050] 另一类具有共增效剂性质的物质是膦酸盐。这些尤其包括羟基烷烃膦酸盐和氨基烷烃膦酸盐。在羟基烷烃膦酸盐中,1-羟基乙烷-1,1-二膦酸盐(HEDP)作为共增效剂特别重要。它优选以钠盐形式使用,中性条件下反应的二钠盐,以及碱性(pH 9)条件下反应的四钠盐。可能优选的氨基烷烃膦酸盐包括乙二胺四亚甲基膦酸盐(EDTMP)、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐(DTPMP)及其高级同系物。它们优选以中性条件下反应的钠盐的形式使用,例如作为EDTMP的六钠盐或作为DTPMP的七钠盐和八钠盐。在这类膦酸盐中,HEDP优选用作增效剂。此外,氨基烷烃膦酸盐具有显著的重金属结合能力。因此,特别是如果洗涤剂或清洁剂还含有漂白剂,可优选使用氨基烷烃膦酸盐,特别是DTPMP,或使用所述膦酸盐的混合物。

[0051] 优选的增效剂还包括 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 模数为1:2-1:3.3,优选1:2-1:2.8,特别是1:2-1:2.6并且具有二次洗涤性能的无定形硅酸钠。压缩/压实的无定形硅酸盐、复合无定形硅酸盐和过干燥的X射线无定形硅酸盐是特别优选的。特别是在不含沸石的试剂中,(X射线)无定形硅酸盐的含量优选为1-10重量%,这相应于本发明的优选实施方案。

[0052] 特别优选的无机水溶性增效剂是碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐,优选的实施方案包括碳酸钠和碳酸钾,特别是碳酸钠。在特别是不含沸石的试剂中,碱金属碳酸盐的含量可以在非常宽的范围内变化,并且优选为1-50重量%,有利地为5-40重量%,特别是8-30重量%,碱金属碳酸盐的含量通常高于(X射线)无定形硅酸盐的含量。根据另一个优选的实施方案,根据本发明的洗涤剂或清洁剂优选不含碱金属碳酸盐。合适的有机增效剂是例如可以其碱金属盐,特别是钠盐的形式使用的多羧酸,例如柠檬酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、酒石酸、糖二酸、氨基羧酸、次氨基三乙酸(NTA),只要其使用不会因生态原因而令人不快,及

它们的混合物。优选的盐是多羧酸的盐,所述多羧酸例如柠檬酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、酒石酸、糖二酸及它们的混合物。酸本身也可以使用。除了它们的增效剂效果之外,酸通常还具有作为酸化组分的性质,因此也用于例如根据本发明的方法产品中,用于设定洗涤剂或清洁剂的较低和较温和的pH。这里特别值得注意的是柠檬酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、葡萄糖酸及它们的任何混合物。

[0053] 聚合多羧酸盐也适合作为有机增效剂。它们是例如聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的碱金属盐,例如相对分子量为500-70,000g/mol的那些。出于本文件的目的,给出的聚合多羧酸盐的摩尔质量是特定酸形式的重均摩尔质量 M_w ,其原则上使用凝胶渗透色谱(GPC),以及使用UV检测器测定。相对于外部聚丙烯酸标准品进行测量,由于其与测试聚合物的结构关系,从而产生真实的分子量值。这些规格与使用聚苯乙烯磺酸作为标准品的分子量规格显著不同。相对于聚苯乙烯磺酸测量的摩尔质量通常显著高于本文件中指定的摩尔质量。

[0054] 洗涤剂和清洁剂的其它常用组分包括灰化抑制剂(抗再沉积剂)、漂白剂和漂白活化剂、光学增亮剂、酶、织物软化物质、染料和香料,以及中性盐。

[0055] 在用作漂白剂并在水中产生 H_2O_2 的化合物组中,过硼酸钠四水合物($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$)和过硼酸钠一水合物($NaBO_2 \cdot H_2O_2$)具有特别重要的意义。合适漂白剂的一些其它实例是过碳酸盐($Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$)、过焦磷酸盐(peroxyphosphates)、柠檬酸盐过氧化氢合物和产生 H_2O_2 的过酸盐或过酸,例如过苯甲酸盐、过氧邻苯二甲酸盐、二过壬二酸(diperazelaic acid)或二过十二烷二酸(diperdodecane diacid)。试剂中漂白剂的含量优选为5-25重量%,特别是10-20重量%,有利地使用过碳酸盐。也可以使用光漂白剂和光催化剂,例如四苯并-四氮杂卟吩、或者锌或铝酞菁硫酸盐。

[0056] 漂白活化剂可以掺入配制物中,以在60°C和更低的温度下洗涤时获得改善的漂白效果。其实例是与 H_2O_2 形成有机过酸的N-酰基或O-酰基化合物,优选N,N'-四酰化二胺,例如N,N,N',N'-四乙酰基乙二胺;以及羧酸酐和多元醇的酯,例如葡萄糖五乙酸酯。在含漂白剂的试剂中,漂白活化剂的含量在正常范围内,优选1-10重量%,特别是3-8重量%。

[0057] 灰化抑制剂的作用是保持从纤维中去除的污垢悬浮在液体中,并以这种方式防止灰化。通常是有机的水溶性胶体适合于此目的,例如聚合羧酸的水溶性盐、胶料(sizing material)、明胶、淀粉或纤维素的醚羧酸或醚磺酸的盐、或者纤维素或淀粉的酸性硫酸酯的盐。含有酸基的水溶性聚酰胺也适用于此目的。此外,可使用除上述以外的可溶性淀粉配制物和淀粉产品,例如降解淀粉、醛淀粉等。聚乙烯吡咯烷酮也是合适的。优选使用羧甲基纤维素(Na盐)、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素及它们的混合物以及聚乙烯吡咯烷酮,基于试剂,其量特别地为0.5-5重量%。

[0058] 洗涤剂可含有二氨基二苯乙烯二磺酸的衍生物或其碱金属盐作为光学增亮剂。合适的是例如4,4'-双(2-苯胺基-4-吗啉基-1,3,5-三嗪-6-基氨基)-二苯乙烯-2,2'-二磺酸的盐或具有类似结构的化合物,所述化合物带有二乙醇氨基、甲基氨基、苯胺基或2-甲氧基乙基氨基代替吗啉基。此外,也可以存在取代的4,4'-二苯乙烯基-二苯基型增亮剂;例如化合物4,4'-双(4-氯-3-磺苯乙基)-二苯基。也可以使用上述光学增亮剂的混合物。

[0059] 来自蛋白酶、脂肪酶和淀粉酶类或它们的混合物的酶可以用作酶。从细菌或真菌菌株如枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)和灰色链霉菌(*Streptomyces griseus*)获得的酶活性成分特别合适。优选使用枯草杆菌蛋白

酶型蛋白酶,特别是从迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus lentus*) 获得的蛋白酶。酶可以吸附到基材上和/或嵌入壳物质中,以防止它们过早分解。

[0060] 多磷酸的盐,特别是1-羟基乙烷-1,1-二磷酸 (HEDP) 的盐可用作特别是过化合物和酶的稳定剂。

[0061] 这种对其它洗涤剂和清洁剂成分的列举决不是详尽无遗的,而仅仅反映了此类试剂最基本的典型成分。因此,在本发明的各种实施方案中,本文所述的洗涤剂和清洁剂可含有本文未描述但在现有技术中已知的各种其它成分。

[0062] 在制备长丝的方法的第一个特别优选的实施方案中,挤出物不像通常那样用水冷却。挤出物通过气体或气体混合物冷却,但为了操作简单,空气特别有用。原则上,用气体或气体混合物冷却防止长丝基质溶解或防止至少一种洗涤剂或清洁剂组分从长丝基质中溶出。这将导致不期望的损失,并损害长丝的期望应用。借助于气体冷却基本上具有传热较低的缺点;然而,由于长丝较细,这在许多情况下是可以容忍的。为了能够提供更好的传热,冷却由液体、液体混合物和/或溶液提供,液体、液体混合物和/或溶剂优选不含水,以防止长丝基质溶解或防止至少一种洗涤剂或清洁剂组分从长丝基质中溶出。

[0063] 不管挤出物的冷却类型如何,特别是在冷却过程之后,长丝特别地被切成一定长度和/或卷绕。长丝可以作为线圈卷绕,特别是卷绕到卷轴上,可以根据需要省略卷轴。卷轴的使用具有如下优点:长丝可以在卷轴上安装和运送,以防止长丝损坏,例如防止长丝断裂。然而,如果没有该卷轴,卷轴及其操作可以省去。因此,需要根据具体情况决定哪些优点占优势。

[0064] 在洗涤剂或清洁剂产品的第一个特别优选的实施方案中,所述产品呈小块、条带、薄膜、蜂窝状结构或球体的形式。如果产品具有蜂窝状结构,水可以流动通过该结构,是特别有利的。可以选择所打印的洗涤剂或清洁剂产品的形状,以便以简单和节省空间的方式处理和储存。此外,可以选择洗涤剂或清洁剂产品的形状和尺寸,使得洗涤剂或清洁剂产品在洗涤循环期间以期望的速度溶解,和/或洗涤剂或清洁剂产品在洗涤循环期间以期望的速度释放至少一种洗涤剂或清洁剂组分。特别适合于该目的是蜂窝状结构,水可以流动通过该结构,从而该结构在洗涤液或分配隔室中更快地溶解。

[0065] 为了能够使洗涤剂或清洁剂适应最佳洗涤过程的相应要求,洗涤剂或清洁剂产品,特别是洗涤剂或清洁剂产品的不同部分,可以由不同的长丝打印。在这种情况下,不同的长丝可以具有至少部分不同的洗涤剂或清洁剂组分。因此,可以用有限数量的不同长丝打印适合特定应用的各种不同的洗涤剂或清洁剂产品。

[0066] 当3D打印洗涤剂或清洁剂产品时,不同长丝的材料可以接连打印,如果需要,也可以同时打印。例如,如果相应的洗涤剂或清洁剂组分打算一起溶解,则这是有用的。如果洗涤剂或清洁剂产品的第一材料打算首先溶解,而洗涤剂或清洁剂产品的另一材料打算仅在延迟一段时间后溶解,则可以使用一种长丝打印洗涤剂或清洁剂产品的至少一个内部部分,并且可以使用另一种长丝打印包围洗涤剂或清洁剂产品的内部部分的外部部分。在这种情况下,外部部分优选完全包围内部部分,以确保错开时间 (time-staggered) 的溶解。如果需要,也可以这种方式组合多于两个部分,特别是一个部分在另一个部分内部,例如在洋葱层的意义上。然而,每个包围由另外材料制成的内部部分的外部部分也可以彼此相邻地设置。

[0067] 在具体实施方案中,洗涤剂或清洁剂产品可以具有已经通过3D打印制得的容器。

[0068] 如果需要,可以通过双重3D打印方法将洗涤剂和清洁剂嵌入封闭的或蜂窝状的可浸塑料容器中。在机用洗涤剂或清洁剂的情况下,这种塑料壳也可以由水溶性材料组成,如PVA。这种壳的优点是消费者不会直接接触洗涤剂或清洁剂。此外,该容器用于连续分配洗涤剂和清洁剂,例如在清洁剂的情况下(例如带有挂钩的马桶边缘块)。双重或多重3D打印方法适用于将洗涤剂或清洁剂产品嵌入封闭的或蜂窝状的可浸塑料容器中。

[0069] 在第一种特别优选的洗涤剂产品中,所述产品呈小块、条带、薄膜、蜂窝状结构或球形的形式。因此,可以容易地处理和/或储存洗涤剂产品。此外,可以选择洗涤剂产品的形状和尺寸,使得洗涤剂产品在洗涤循环期间以期望的速度溶解和/或在洗涤循环期间以期望的速度释放至少一种洗涤剂组分。

[0070] 可选地或另外地,不同部分,特别是至少一个内部部分和至少一个包围内部部分的外部部分由至少部分不同的长丝打印,所述外部部分优选完全包围内部部分。以这种方式,洗涤剂组分可以一起分配和/或以错开时间的方式分配。例如,内部部分的洗涤剂组分仅在外围部分已经至少基本上溶解时才溶解。

[0071] 在特定实施方案中,当通过第二喷嘴打印长丝时,长丝与大胶囊的喷射流结合。大胶囊是具有直径为1mm至30mm的尺寸的核-壳结构。活性物质,特别是香料,位于核中。这使得可以向打印的长丝提供活性物质,而不使所述物质经受长丝的打印过程。在一些实施方案中,可以规定大胶囊中活性物质的选择。在其它实施方案中,可以由消费者确定所述选择。因此,消费者可以确定例如与打印长丝结合的大胶囊中的香料。可以这样的方式提供大胶囊:在打印过程期间,内容物与打印的长丝混合和/或完整的胶囊被打印的长丝包围。最后,所述实施方案使得可以靶向地(targeted)将活性物质整合到打印的长丝中。这可以归入术语“大规模定制”。

[0072] 实施例

[0073] 下面给出了具有优选性能的长丝组合物的一些实施例。

[0074] 表1显示了三个实施例,即实施例1-3的长丝的各类成分的比例的区间范围,单位为重量%。各类成分的区间范围应被理解为,可以选择区间范围内的比例,使得相应的比例相加起来至少基本上为100%。由未列出的组分形成的少量剩余部分可以是允许的。例如,可以想到小于5重量%,特别是小于3重量%,优选小于1重量%的比例作为剩余部分。根据实施例1的长丝组合物提供最大的灵活性。特别地,除了水溶性塑料材料之外,长丝可以仅具有选定的洗涤剂组分。当对于特定的洗涤任务,可以省略特定种类的成分时,或者当洗涤剂产品由多种不同的长丝打印时,这是有用的。因此,例如,洗涤剂产品在一些范围内可具有与另一范围相比不同的组成。洗涤剂产品的至少一个内部部分和洗涤剂产品的至少一个可以包围内部部分的外部部分优选在组成方面是不同的,外部部分优选可以完全包围内部部分。因此,原则上,可以使用少量不同的长丝通过3D打印来打印多种不同的洗涤剂产品。这也适用于清洁剂。

[0075] 根据表1的实施例2显示具有所有所列各类成分的长丝,即使在一些情况下可以仅提供少量。因此,洗涤剂产品可以优选至少基本上由一种根据实施例2的长丝打印,但这不是必需的。与实施例2相比,根据表1的实施例3的长丝具有更窄范围内的各类成分。使用相应的长丝,可以打印具有许多不同性能的洗涤剂产品,这在洗涤过程中也变得明显。特别

地,因此可以使用单一长丝打印有效的洗涤剂产品。

[0076] 表1:例示性组合物

	实施例 1, 重量%	实施例 2, 重量%	实施例 3, 重量%
聚乙烯醇(PVA)	60-90	60-90	70-80
表面活性剂	1-30	5-30	10-20
去污聚合物	0-1	0.1-1	0.1-0.5
酶	0-2	0.01-1	0.1-1
光漂白剂	0-0.1	0.005-0.1	0.01-0.03
漂白剂和/或香料	0-1	0.01-1	0.1-0.5
填料和增塑剂(例如 PEG、异麦芽酮糖醇、糖、皂、纤维素和/或淀粉)	0-15	1-15	5-10

[0078] 表2显示了至少对于特定应用具有优选性能的特定长丝的实施例,即实施例4-6的组分比例。根据实施例4-6的长丝可以特别是在没有其它长丝的情况下用于制备洗涤剂产品,因为所述长丝具有用于多种应用的所有基本组分。因此,所述组合物也称为完整组合物,但是当然也可以与其它长丝一起使用来制备洗涤剂产品,例如,为了使洗涤剂产品适合特定的应用。

[0079] 表2:例示性组合物

	实施例 4, 重量%	实施例 5, 重量%	实施例 6, 重量%
具有 7 摩尔 EO 的 C12-18 脂肪醇	2	2	2
具有 7 摩尔 EO 的 C12-18 脂肪醇硫酸盐(钠盐)	1.5	1.5	1.5
线性烷基苯磺酸盐(钠盐)	10	10	10
碳酸钠	20	20	5
碳酸氢钠	6.5	0	0
二硅酸钠	4	4	4
过碳酸钠	17	17	0

[0081]	四乙酰基乙二胺(TAED)	4	4	0
	聚丙烯酸盐(钠盐)	3	3	3
	羧甲基纤维素(钠盐)	1	1	1
	膦酸盐	1	1	1
	硫酸钠	1	1	1
	酶	1	1	1
	香料	0.9	0.9	0.9
	光学增亮剂	0.08	0.08	0.08
	四苯并-四氮杂卟吩(Tinolux)	0.011	0.011	0.011
	聚乙二醇(PEG) 1000 (摩尔质量)	24	0	0
	聚乙烯醇(PVA)	0	≤ 100	≤ 100

[0082] 表3显示了同样适合作为洗涤剂产品的长丝组合物。为了提供洗涤剂产品的附加性能,除了表3中相应的长丝之外,还可以使用另外的复合长丝来打印洗涤剂产品。

[0083] 表3:例示性组合物

	实施例 7	实施例 8	实施例 9
具有 7 个 EO 的 C12-18 脂肪醇	2	2	2
具有 7 个 EO 的 C12-18 脂肪醇硫酸盐(钠盐)	1.5	1.5	1.5
线性烷基苯磺酸盐(钠盐)	10	10	10
碳酸钠	10	10	0
二硅酸钠	4	4	4
过碳酸钠	17	17	0
[0084] 聚丙烯酸盐(钠盐)	3	3	3
羧甲基纤维素(钠盐)	1	1	1
膦酸盐	1	1	1
硫酸钠	1	0	0
酶	10	10	10
香料	0.9	0.9	0.9
四苯并-四氮杂卟吩(Tinolux)	0.011	0.011	0.011
聚乙二醇(PEG) 1000 (摩尔质量)	≤ 100	0	0
聚乙烯醇(PVA)	0	≤ 100	≤ 100

[0085] 相应的组分实现了洗涤剂通常已知的功能。聚乙烯醇和聚乙二醇形成水溶性塑料材料,从而形成长丝基质。

[0086] 此外,根据表4的组合物已经证明特别适合长丝。原则上允许对该组合物进行微小的改变。

[0087] 表4:长丝组合物

	实施例 10, 重量%
[0088] 聚乙烯醇(PVA)	75
线性烷基苯磺酸盐(钠盐)	15
去污聚合物(Texcare SRA300F)	0.2
光漂白剂	0.02
聚乙二醇(PEG12000S)	9.78

附图说明

[0089] 下面参考仅示出实施方案的附图,更详细地描述本发明。在下文中,术语“洗涤剂”也称为“洗涤剂产品”。然而,这些实施方案也适用于清洁剂和清洁剂产品。在附图中:

[0090] 图1是用于制备根据本发明的长丝的根据本发明的方法的示意图;

[0091] 图2是用于制备洗涤剂产品的根据本发明的方法的示意图;

[0092] 图3是用于打印根据本发明的洗涤剂产品的打印头的示意图;

[0093] 图4是根据本发明的第一洗涤剂产品的透视图;以及

[0094] 图5是根据本发明的第二洗涤剂产品的剖视图。

[0095] 图1是用于制备长丝1的方法的示意图,所述长丝用于通过3D打印制备洗涤剂产品。在第一步中,将至少一种颗粒3进料至挤出机2。颗粒3的粒子可以已经具有待制备的长丝1的组成,使得仅需要供应一种颗粒3。然而,首先必须根据长丝1的所需组成来制备颗粒3。这优选使用挤出机进行。或者,具有不同组成的不同颗粒3也可以相对于彼此特定的比率进料至挤出机2,使得在挤出机2中制备长丝1的组合物。

[0096] 颗粒3在挤出机中至少部分熔化或软化。根据长丝1的组成,并非所有组分在130°C-230°C,特别是160°C-200°C的优选温度下熔化或软化。然而,特别地,提供至少一种热塑性塑料材料,其熔化,并且其中剩余组分然后至少基本上均匀地分布在挤出机2中。所述至少一种热塑性塑料材料特别优选是至少一种水溶性塑料材料,其因此可以形成长丝基质并吸收其中的剩余组分。然后,塑料材料优选形成连续相,其中剩余组分作为分散相以尽可能均匀的方式被吸收。在挤出机2中制备的化合物作为线料5,通过挤出机2中的至少一个螺杆4,从挤出机2的至少一个喷嘴6被挤压出来。

[0097] 在所示的方法中,并且在这方面优选的是,挤出物然后被拉伸通过板7(例如穿孔盘)中的开口,该开口提供随后的长丝1的尺寸和形状。此外,在所示的方法中,提供了用于冷却挤出物的构件8,该构件使挤出物与冷却空气流或非水冷却介质接触,以进行直接热交换。

[0098] 冷却的挤出物然后形成长丝1,长丝1被引导通过传送辊9或传送辊9的至少一个辊隙(roll nip)10,其将挤出物从挤出机2中取出,并将所述挤出物拉伸通过穿孔盘7和冷却装置8。长丝1也可以在张力下卷绕到卷轴11上,这意味着不需要传送辊9。在所示的方法中,并且在这方面优选的是,长丝1卷绕到卷轴11上。

[0099] 图2是由至少一种长丝1、13制备洗涤剂产品12的方法的示意图。在所示的3D打印机14中,并且在这方面优选的是,可以使用两种不同的长丝1、13进行打印。然而,也可以想

到额外的长丝。长丝1、13从特定卷轴15、16展开,并被引导至打印头17中,在打印头17,长丝1、13以摩擦方式保持在驱动轮18之间。通过反向旋转驱动轮18,相应的长丝1、13被挤压通过加热装置19,随后被从挤出喷嘴20挤压出来。在该过程中,长丝1、13的挤出化合物形成所需形状和尺寸的洗涤剂产品12。为此,打印头14可以在x、y和/或z方向上移动,即在所有三个空间方向上移动。或者,可以在x、y和/或z方向上调节其上打印洗涤剂产品12的表面21。这时,打印头17不需要在这个方向或这些方向上可调。打印头17和/或表面21在x、y和/或z方向上执行何种移动,以及哪种长丝1、13用于在打印头17相对于表面21的哪个位置打印,由打印模板规定,该模板以计算机可读的形式,特别是以文件的形式,具有所有相应的信息。该文件含有打印模板的数据和/或洗涤剂产品12的数据,以便能够使用特定的3D打印机14打印所述产品。根据需要,数据作为文件存储在数据载体或存储介质上。该文件可以永久存储在3D打印机中,从而可以通过用户界面重复访问该文件。也可以通过无线电、移动网络、W-LAN、蓝牙、USB棒或以其它合适的方式,将数据传输到3D打印机14,以便打印所需的洗涤剂产品12。在一些情况下,可以在已经打印洗涤剂产品12后再次删除该文件。类似于用于例如使用油墨或调色剂打印纸张的打印机,对于每个打印作业,需要将相应的文件或相应的信息传输到3D打印机14。

[0100] 如果需要,可以仅使用一种长丝1、13或者一起使用两种长丝1、13来打印整个洗涤剂产品12。特别优选的是,使用一种长丝1、13打印洗涤剂产品12的特定部分,使用另一种长丝1、13打印洗涤剂产品12的另外部分,并且如果需要,使用第三种长丝打印洗涤剂产品12的另外部分等。

[0101] 图3示出了用于打印非常不同的洗涤剂产品12的3D打印机23的打印头22。许多具有不同组成的长丝24平行地供给至打印头22。驱动机构25、加热装置26和挤出喷嘴27与每种长丝24相连。根据打印模板,然后选择用于打印的相应长丝24来打印特定的洗涤剂产品12。或者,也可以使用多种长丝24来打印洗涤剂产品12。当使用相应的打印头22时,不需要在各个打印过程之间改变待打印的长丝24。当现有长丝24用完时,可能仅需要重新装载长丝24。

[0102] 如果需要,可以打印具有两个不同部分29、30的洗涤剂产品28,这两个部分基本上彼此相邻布置。图4中所示的小块形式的洗涤剂产品28具有内部球形部分29和至少部分地包围内部球形部分29的大致立方体部分30。使用具有不同组成的不同长丝打印两个部分29、30。

[0103] 对于图5中所示的小块形式的洗涤剂产品31,同样提供了由具有一种组成的长丝打印的内部部分32和由具有另一种组成的长丝打印的外部部分33。然而,在这种情况下,外部部分33完全包围内部部分32。在洗涤期间,在内部部分32能开始溶解之前,首先外部部分33需要至少部分溶解。以这种方式,内部部分32的洗涤剂组分在延迟一段时间后被释放。如果需要,外部部分33可以再次被最外部部分完全包围。因此,洗涤剂产品31的结构可以类似于洋葱的层结构。

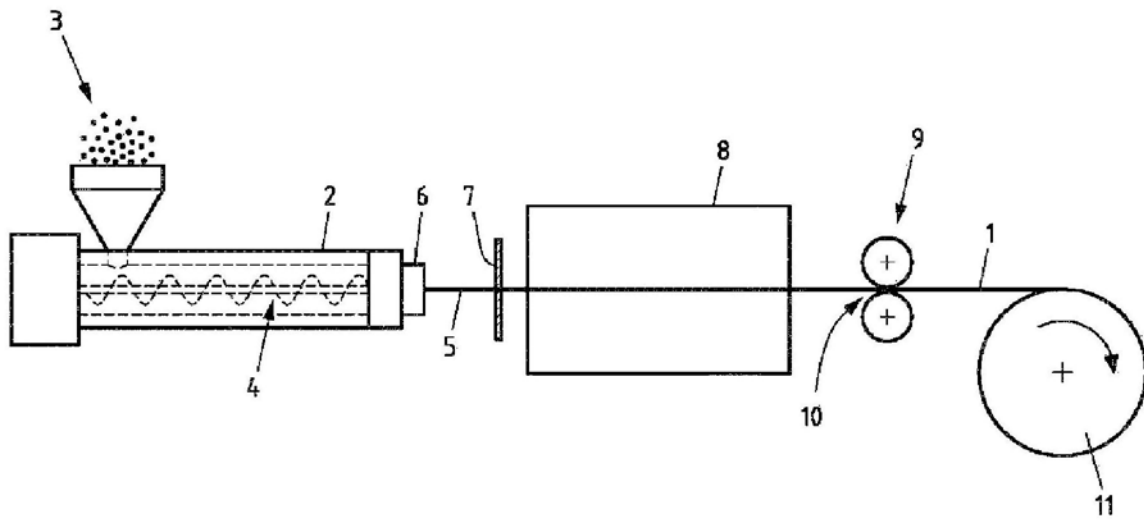


图1

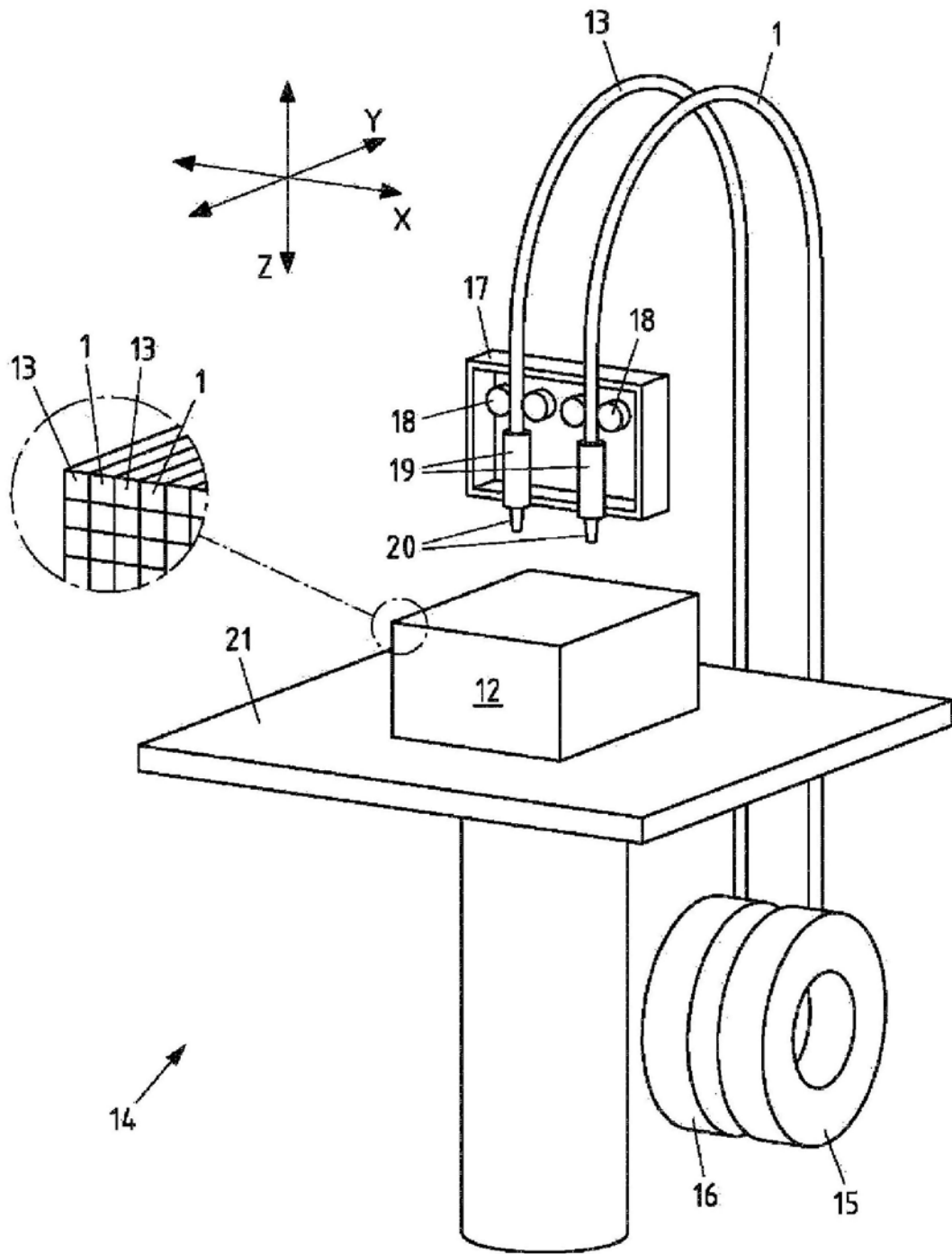


图2

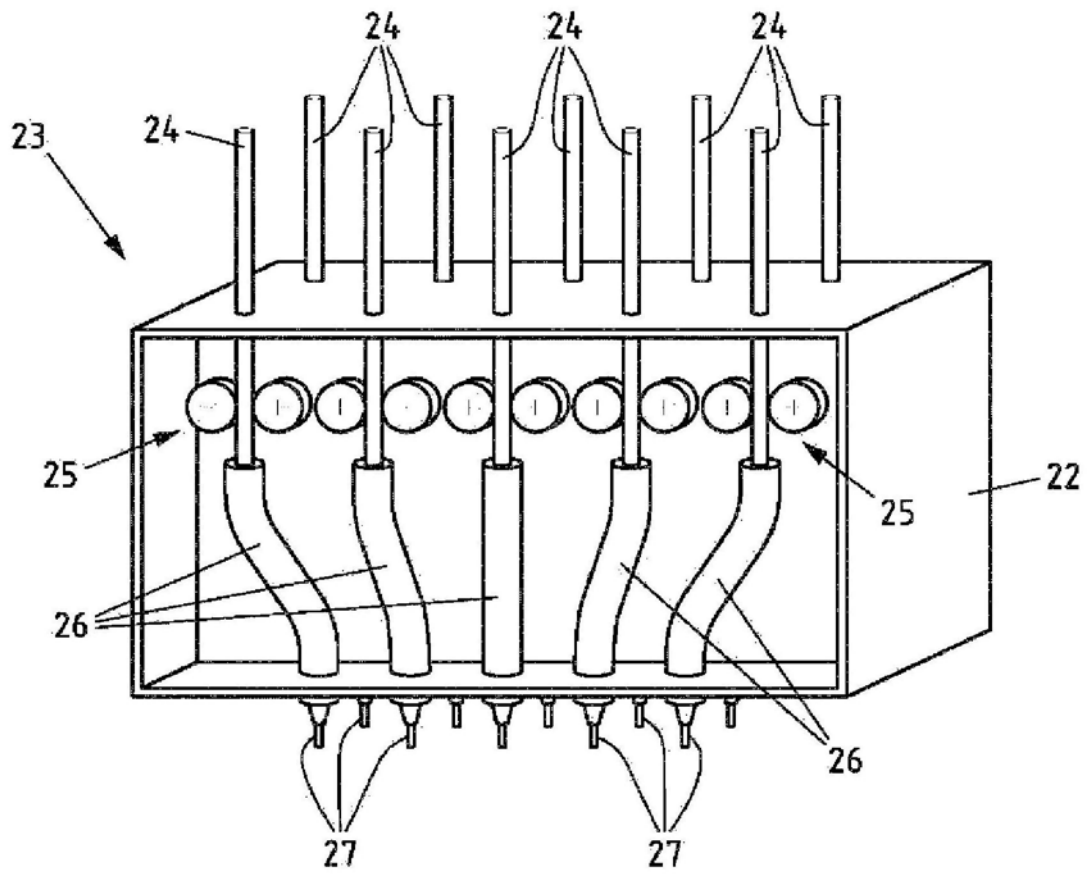


图3

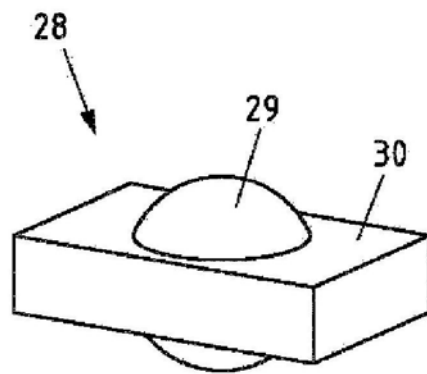


图4

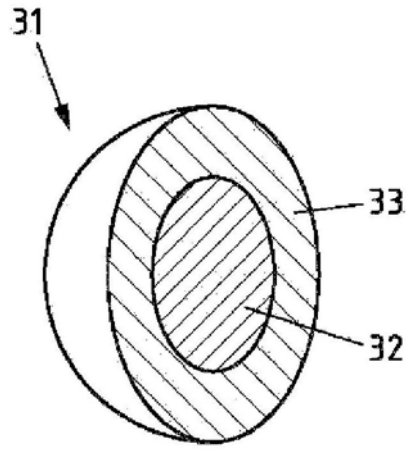


图5