



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1856567 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200480027444.9

C11D 3/37(2006.01)

(22) 申请日 2004.07.22

C11D 3/22(2006.01)

C11D 3/20(2006.01)

(30) 优先权数据

03447205.0 2003.08.01 EP

(56) 对比文件

WO 02055649 A1, 2002.07.18, 摘要, 实施例, 权利要求.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.03.22

WO 0036060 A2, 2000.06.22, 摘要, 实施例, 权利要求, .

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/023604 2004.07.22

DE 19918267 A1, 2000.10.26, 摘要, 实施例, 权利要求.

(87) PCT申请的公布数据

W02005/012475 EN 2005.02.10

WO 0101927 A1, 2001.01.11, 摘要, 实施例, 权利要求, 说明书第 24 - 26.

(73) 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

审查员 王彩虹

(72) 发明人 S·M·巴里 W·A·M·布勒克斯

J·C·T·R·比凯特 - 圣·劳伦特

M·A·斯柯茨那克

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 柳春琦

(51) Int. Cl.

C11D 17/00(2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

具有可见珠状物的含水液体衣物洗涤剂组合物

(57) 摘要

公开了含水液体衣物洗涤剂组合物, 该组合物是外部结构化的含水液体基质的形式, 所述含水液体基质中分散了大量明显可见的珠状物。制备这些珠状物使其为由半透膜包围的液相芯的形式, 该半透膜通过阳离子聚合材料与阴离子聚合材料的交互作用形成。这些珠状物在本文的含水液体洗涤剂组合物中是稳定的, 然而它们在经组合物混入搅拌的稀释含水洗涤液体中时会完全碎裂。

CN 1856567 B

1. 一种强力液体洗涤剂组合物，所述洗涤剂组合物是外部结构化的含水液体基质的形式，所述含水液体基质中分散了大量明显可见的珠状物，所述组合物包含：

A) 按所述组合物的重量计 5% 至 50% 的去污表面活性剂，所述去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及它们的组合；

B) 按重量计 0.1% 至 30% 的衣物洗涤添加剂，所述衣物洗涤添加剂选自去污酶、荧光增白剂、染料转移抑制剂、抑泡剂、去污聚合物、其它织物护理有益剂，以及所述衣物洗涤添加剂的组合；

C) 按重量计 0.01% 至 1% 的有机外部结构化剂，所述有机外部结构化剂选自结晶的氢化蓖麻油或结晶的氢化蓖麻蜡；

D) 按重量计 0.01% 至 5% 的明显可见的珠状物，每个所述珠状物包含阳离子或阴离子高分子电解质和半透膜，所述半透膜通过所述阳离子或阴离子高分子电解质与相反电荷的阴离子或阳离子高分子电解质交互作用形成，所述膜用于向所述珠状物赋予渗透特性，以使所述珠状物在所述组合物的所述含水液体基质中保持它们的结构完整性，但因为在洗涤操作过程中基于所述组合物含水稀释液的水的渗入使珠状物碎裂同时不留下可见残余，其中所述阴离子高分子电解质选自阴离子天然高分子电解质或阴离子合成高分子电解质，其中所述阴离子天然高分子电解质选自：藻酸盐、角叉菜胶、结冷胶、羧甲基纤维素、黄原胶或它们的混合物，并且所述阴离子合成高分子电解质选自：聚丙烯酸盐、聚甲基丙稀酸盐、聚乙烯硫酸盐、聚苯乙烯磺酸盐、聚磷酸盐或它们的混合物，并且其中所述阳离子高分子电解质选自阳离子天然高分子电解质或阳离子合成高分子电解质，其中所述阳离子天然高分子电解质选自：脱乙酰壳多糖、季脱乙酰壳多糖、氨基烷基化的并且季化的纤维素、聚-L-赖氨酸或它们的混合物，并且所述阳离子合成高分子电解质选自：聚(N, N, N-三烷基铵烷基)丙稀酸盐、聚(N-烷基吡啶)盐、聚氮丙啶、脂族紫罗烯、聚(二烯丙基二烷基铵)盐以及它们的混合物，其中所述烷基是具有 1 至 4 个碳原子的短链；和

E) 按重量计 30% 至 75% 的水。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，所述组合物额外地包含按重量计 0.1% 至 40% 的辅助洗涤剂组合物添加剂，所述添加剂选自稳定剂、去污辅助表面活性剂和助洗剂、溶剂、香料、染料和这些辅助洗涤成分的组合。

3. 如权利要求 2 所述的组合物，其中通过调节珠状物密度、基质流变特性或二者的方法将所述珠状物稳定地悬浮于所述含水液体基质中。

4. 如权利要求 2 所述的组合物，其中将至少一种所述衣物洗涤添加剂或所述辅助洗涤剂组合物添加剂结合到所述珠状物内并且用所述半透膜完全包封。

5. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述珠状物由被半透膜包围的阴离子高分子电解质形成，所述半透膜通过将所述阴离子高分子电解质与阳离子高分子电解质反应形成。

6. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述珠状物由被半透膜包围的阳离子高分子电解质形成，所述半透膜通过将所述阳离子高分子电解质与阴离子高分子电解质反应形成。

7. 如权利要求 1 所述的组合物，其中制备所述珠状物的方法包括将由包含一种所述阴离子或阳离子珠状物高分子电解质的珠状物芯液体形成的流体喷射流机械或气助切割，从而形成小滴，所述小滴随后在包含所述相反电荷高分子电解质的固化浴中被固化。

8. 如权利要求 7 所述的组合物, 其中所述珠状物具有的平均直径为 0.2 毫米至 8 毫米。

9. 如权利要求 8 所述的组合物, 其中所述珠状物具有的平均破裂强度为 20mN 至 20,000mN。

10. 如权利要求 7 所述的组合物, 其中所述珠状物的阴离子高分子电解质包含藻酸盐并且所述珠状物的阳离子高分子电解质包括脱乙酰壳多糖或季脱乙酰壳多糖。

11. 如权利要求 1 所述的组合物, 所述组合物由以下各项组成:

a) 按重量计 8% 至 40% 的所述去污表面活性剂组分;

b) 按重量计 0.5% 至 20% 的所述衣物洗涤添加剂组分;

c) 按重量计 0.05% 至 0.75% 的所述外部结构化剂;

d) 按重量计 0.05% 至 4% 的所述珠状物;

e) 按重量计 35% 至 72% 的水; 和

f) 按重量计 1% 至 30% 的辅助洗涤添加剂, 所述辅助洗涤添加剂选自稳定剂、去污辅助表面活性剂和助洗剂、溶剂、香料、染料, 以及这些辅助洗涤添加剂的组合。

12. 如权利要求 1 至 11 中任一项所述的组合物, 其中链烷醇胺不存在于所述组合物或至少不以超过用于中和所述组合物所有酸性成分的量使用。

13. 如权利要求 10 所述的组合物, 其中所述珠状物包含纳米颗粒或微粒膜渗透性调节剂, 所述调节剂也是着色剂。

14. 一种强力液体洗涤剂组合物, 所述洗涤剂组合物是外部结构化的含水液体基质的形式, 所述含水液体基质中悬浮了大量明显可见的珠状物, 所述组合物由以下各项组成:

A) 按重量计 10% 至 35% 的去污表面活性剂, 所述去污表面活性剂选自 C_{10-16} 直链烷基苯磺酸盐、包含 1 至 20 摩尔环氧乙烷的 C_{8-20} 烷基聚乙氧基硫酸盐、包含 1 至 16 摩尔环氧乙烷的 C_{8-16} 醇聚乙氧基化物, 以及所述表面活性剂的组合;

B) 按重量计 1% 至 10% 的衣物洗涤添加剂, 所述添加剂选自去污酶、荧光增白剂、硅氧烷基织物护理剂, 以及所述洗涤添加剂的组合;

C) 按重量计 0.02% 至 0.5% 的所述含水液体基质的外部结构化剂, 所述结构化剂包含结晶的氢化蓖麻油或氢化蓖麻蜡;

D) 按重量计 0.1% 至 3% 的明显可见的珠状物, 所述珠状物具有的平均直径为 0.5 毫米至 4 毫米, 每个所述珠状物包含用半透膜包封的藻酸盐芯, 所述半透膜通过将来自所述芯的藻酸盐与包含脱乙酰壳多糖的固化溶液接触形成;

E) 按重量计 40% 至 70% 的水; 和

F) 按重量计 1% 至 30% 的辅助洗涤剂组合物添加剂, 所述辅助洗涤剂组合物添加剂选自稳定剂、助洗剂、溶剂、香料、染料, 或这些辅助洗涤成分的组合。

15. 一种强力液体洗涤剂组合物, 所述洗涤剂组合物是外部结构化的含水液体基质的形式, 所述含水液体基质中分散了大量明显可见的珠状物, 所述组合物包含:

A) 按所述组合物的重量计 5% 至 50% 的去污表面活性剂, 所述去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及它们的组合;

B) 按重量计 0.1% 至 30% 的衣物洗涤添加剂, 所述衣物洗涤添加剂选自去污酶、荧

光增白剂、染料转移抑制剂、抑泡剂、去污聚合物、其它织物护理有益剂，以及所述衣物洗涤添加剂的组合；

C) 按重量计 0.01% 至 1% 的有机外部结构化剂，所述有机外部结构化剂选自结晶的氢化蓖麻油或结晶的氢化蓖麻蜡；和

D) 按重量计 0.01% 至 5% 的明显可见的珠状物，每个所述珠状物包含阳离子或阴离子高分子电解质和半透膜，所述半透膜通过所述阳离子或阴离子高分子电解质与相反电荷的阴离子或阳离子高分子电解质交互作用形成，所述膜用于向所述珠状物赋予渗透特性，以使所述珠状物在所述组合物的所述含水液体基质中保持它们的结构完整性，但因为在洗涤操作过程中基于所述组合物含水稀释液的水的渗入使珠状物碎裂同时不留下可见残余；所述珠状物的制备方法包括将由包含一种所述阴离子或阳离子珠状物高分子电解质的珠状物芯液体形成的流体喷射流机械或气助切割，从而形成小滴，所述小滴随后在包含所述相反电荷高分子电解质的固化浴中被固化，其中所述阴离子高分子电解质选自阴离子天然高分子电解质或阴离子合成高分子电解质，其中所述阴离子天然高分子电解质选自：藻酸盐、角叉菜胶、结冷胶、羧甲基纤维素、黄原胶或它们的混合物，并且所述阴离子合成高分子电解质选自：聚丙烯酸盐、聚甲基丙烯酸盐、聚乙烯硫酸盐、聚苯乙烯磺酸盐、聚磷酸盐或它们的混合物，并且其中所述阳离子高分子电解质选自阳离子天然高分子电解质或阳离子合成高分子电解质，其中所述阳离子天然高分子电解质选自：脱乙酰壳多糖、季脱乙酰壳多糖、氨基烷基化的并且季化的纤维素、聚-L-赖氨酸或它们的混合物，并且所述阳离子合成高分子电解质选自：聚(N, N, N-三烷基铵烷基)丙烯酸盐、聚(N-烷基吡啶)盐、聚氮丙啶、脂族紫罗烯、聚(二烯丙基二烷基铵)盐以及它们的混合物，其中所述烷基是具有 1 至 4 个碳原子的短链；和

E) 按重量计 30% 至 75% 的水。

具有可见珠状物的含水液体衣物洗涤剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及液体衣物洗涤剂产品，该产品实质上含水并且其在外部分结构化的液体基质中为明显可见的珠状物的悬浮液形式。

[0002] 发明背景

[0003] 市售的衣物洗涤剂产品常常涉及使用独特的产品美学效果，以帮助区分指定产品和其它相同常规类型的市售产品。有色的（例如，染色的或着色的）颗粒，如斑点或珠状物，有时被用来产生这种独特效果。一般来讲，在洗涤剂产品中明显的颗粒应大于 200 微米以使其对消费者显而易见（虽然在某些情况下许多更小的颗粒也可是可见的）。

[0004] 在洗涤剂产品中存在明显可见的颗粒（如，珠状物）可给消费者提供一种信号：该产品已经被改变和改进，其不同于先前销售的或可得到的没有这些珠状物的产品。因此，这种信号可用于表示：已将改变了的、新的和 / 或额外的织物清洁和 / 或织物处理成分加入该产品，或该产品包含可改变使用该产品的整个洗涤体验的成分。这些新的或额外的成分实际上可被混入可见的珠状物本身中或在珠状物显示其存在的同时简单地混入产品的整个基质中。如果将新的和 / 或额外的洗涤剂组合物组分混入明显可见的珠状物中，这些珠状物则可提供额外的用途：有助于稳定或保护这些被混入的洗涤剂产品成分，从而避免其与组合物的其它组分交互作用或被组合物的其它成分降解。

[0005] 在颗粒状洗涤剂环境中，该产品中可见颗粒的悬浮液是相当明显的。这是因为配制人员可自由选择明显可见的（例如，染色的或着色的）颗粒，该颗粒的密度和粒度可与整个颗粒状洗涤剂匹配。这些颗粒容易分散于整个颗粒状基质，并且在可见颗粒和其它基质成分之间几乎没有相互破坏的可能。

[0006] 然而，在液体洗涤剂环境中，尤其对于含水液体衣物洗涤剂，具有的挑战是稳定地悬浮颗粒以及当制备、运输、储存和 / 或使用该洗涤剂产品时具有这些颗粒不会成为问题。配制人员必须使用的珠状物在含水液体洗涤剂基质中是较不溶解的，并且足够坚固以可承受商业规模洗涤剂组合物制备、运输和分配的苛刻条件。然而，当将洗涤剂产品用于形成衣物洗涤溶液或液体时，这些相同的珠状物也必须适当地溶解或碎裂。当然，适宜的溶解或碎裂是指该珠状物必须在洗涤液体中溶解或碎裂到珠状物或其残余物不在所洗织物上留下可见残余物的程度。

[0007] 优选的珠状物悬浮液也需要适宜的洗涤剂产品含水液体基质制剂。为了可稳定地悬浮珠状物，液体组合物应该理想地为“结构化的”，以使其液体部分具有适宜的流变学特性。因此，该基质流变特性必须为足够粘稠以使珠状物在长期储存的基础上不会从产品中沉淀出来，然而也不可太粘稠以致该产品不易流动。因此，也可理想地加入组合物的任何“结构化剂”物质将是赋予基质“剪切致稀”特性的那种，同时不会产生美学或其它方面的困难，例如，不透明性、不稳定性或不可取的费用。

[0008] 最后用于承载和保护洗涤剂组合物成分的悬浮珠状物的优选使用需要选择珠状物物质的颗粒类型和被载组分。如果将珠状物用于这种优选的用途，该珠状物必须被加工，以使其所载物质部分地或完全地与组合物中的所有其它成分分离，该组合物可与这

些被载成分不相容。然而，当该组合物被用于洗涤织物时，该珠状物也必须能够适宜地将它们所载成分释放到洗涤液体中。

[0009] 如前文已知，仍然需要确定物质、组分组合和程序，这些可用于适宜地将期望的美学效果和性能特性通过混入明显可见的珠状物的方式赋予含水洗涤剂产品。因此，本发明的主要目的是配制具有改变美学效果的、其中明显可见的珠状物的含水液体衣物洗涤剂组合物。

[0010] 本发明的另一个目的是在优选的液体洗涤剂产品中稳定地悬浮这些明显可见的珠状物。

[0011] 本发明的另一个目的是提供珠状物，该珠状物可将期望的美学效果赋予浓缩的含水液体洗涤剂产品但不会在织物上留下可见的残余物，或换句话讲不会妨碍使用这些产品的洗涤操作。

[0012] 本发明的另一个目的是提供优选的含水液体洗涤剂组合物，该组合物利用悬浮于其中的明显可见的珠状物来将一种或多种活性衣物洗涤剂组合物添加剂承载、保护和释放到洗涤液体中。

[0013] 现已发现，为了实现上述关于本文含珠状物液体洗涤剂产品制剂的目的，具有适于制备珠状物和其中添加这些珠状物的液体洗涤剂组合物的方式和物质的精选组合。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明以外部结构化的含水液体基质的形式提供强力液体洗涤剂组合物，含水液体基质中分散了大量明显可见的珠状物。这些组合物包含：A) 按重量计 5% 至 50% 的去污表面活性剂；B) 按重量计 0.1% 至 30% 的所选类型的衣物洗涤添加剂；C) 按重量计 0.01% 至 1% 的某种有机外部结构化剂；D) 按重量计 0.01% 至 5% 的某种所选类型的明显可见的珠状物；以及 E) 按重量计 30% 至 75% 的水。

[0016] 基本的去污表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及它们的组合。该衣物洗涤添加剂选自去污酶、荧光增白剂、染料转移抑制剂、抑泡剂、去污聚合物、其它织物护理有益剂，以及这些织物洗涤添加剂的组合。

[0017] 有机外部结构化剂选自非聚合的结晶含羟基官能物质；可将剪切致稀特性赋予组合物的含水液体基质的聚合结构化剂；任何其它的结构化剂，其可赋予组合物含水液体基质的倾泻粘度在 20 秒^{-1} 为 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 至 $2.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (100 cP 至 2500 cP)，在 0.1 Pa 的恒定低应力下的粘度至少为 $1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (1500 cP)，并且恒定应力粘度值与倾泻粘度值的比率至少为 2；以及这些外部结构化剂类型的组合。结晶的含羟基官能物质是在基质中就地结晶时在整個组合物基质中形成类丝状结构体系的那些。聚合的结构化剂选自聚丙烯酸酯、聚合树胶、其它非树胶多糖、以及这些聚合材料的组合。

[0018] 分散在含水液体基质中的明显可见的珠状物分别包含液相芯溶液和半透膜，该液相芯溶液包含阳离子或阴离子聚合组分，该半透膜通过阳离子或阴离子聚合珠状物芯组分与相反电荷的阴离子或阳离子组分的交互作用形成。在各珠状物中的半透膜用于向珠状物赋予渗透特性，以使珠状物在洗涤剂组合物的含水液体基质中保持它们的结构完整性，但也因为在洗涤操作过程中基于洗涤剂组合物含水稀释液的水渗入该珠状物以使珠状物碎裂同时不留下可见残余。

[0019] 发明详述

[0020] 本文含水液体洗涤剂组合物的基本和任选组分以及组合物形态、制备和使用如下更详细地描述：（除非另外指明，所有浓度和比率均按重量计。本文所有引用的文献的相关部分均引入本文以供参考。任何文献的引用都不可认为是对其作为本发明的现有技术的认可。）

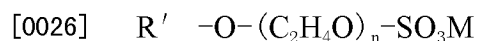
[0021] 去污表面活性剂

[0022] 本文液体洗涤剂组合物基本包含按重量计 5% 至 50%，优选 8% 至 40%，更优选 10% 至 35% 的某种去污表面活性剂组分。这种基本去污表面活性剂组分必须包含阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或这两类表面活性剂的组合。

[0023] 可用于本发明的适宜的阴离子表面活性剂可包括任何典型用于液体洗涤剂产品的常规类型阴离子表面活性剂。这些包括烷基苯磺酸及其盐以及烷氧基化的或非烷氧基化的烷基磺酸盐物质。

[0024] 优选的阴离子表面活性剂是 C₁₀₋₁₆ 烷基苯磺酸的碱金属盐，优选 C₁₁₋₁₄ 烷基苯磺酸的碱金属盐。优选地，烷基是直链的并且这些直链烷基苯磺酸盐被称为“LAS”。烷基苯磺酸盐（尤其是 LAS）在本领域是熟知的。这些表面活性剂和它们的制备描述于，例如，美国专利 2,220,099 和 2,477,383。尤其优选的是直链烷基苯磺酸的钠盐和钾盐，其中烷基中的碳原子平均数为约 11 至 14。C₁₁-C₁₄，例如，C₁₂，LAS 的钠盐是尤其优选的。

[0025] 另一类优选的阴离子表面活性剂包括乙氧基化的烷基硫酸盐表面活性剂。同样被称为烷基醚硫酸盐或烷基聚乙氧基硫酸盐的这些物质是符合下式的那些：



[0027] 其中 R' 是 C₈-C₂₀ 烷基，n 为约 1 至 20，并且 M 是成盐阳离子。优选地，R' 是 C₁₀-C₁₈ 烷基，n 为约 1 至 15，并且 M 是钠、钾、铵、烷基铵或链烷醇铵。最优选地，R' 是 C₁₂-C₁₆，n 为约 1 至 6 并且 M 是钠。

[0028] 通常以混合物的形式使用烷基醚硫酸盐，该混合物包含不同的 R' 链长和不同的乙氧基化度。这些混合物也经常不可避免地包含一些非乙氧基化的烷基硫酸盐物质，即，上述乙氧基化的烷基磺酸盐化学式中 n = 0 时的表面活性剂。也可独立地将非乙氧基化的烷基硫酸盐加入本发明的组合物并且用作或用于可以存在的任何阴离子表面活性剂组分。

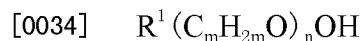
[0029] 优选的非烷氧基化的，例如，非乙氧基化的，烷基醚硫酸盐表面活性剂是由更高的 C₈-C₂₀ 脂肪醇的硫酸盐化作用产生的那些。常规的伯烷基硫酸盐表面活性剂具有通式：



[0031] 其中 R 典型地是直链 C₈-C₂₀ 烃基，其可以是直链或支链的，并且 M 为水增溶阳离子。优选地，R 为 C₁₀-C₁₅ 烷基，并且 M 为碱金属。最优选地，R 为 C₁₂-C₁₄ 并且 M 为钠。

[0032] 可用于本发明的适宜的非离子表面活性剂可包括任何典型用于液体洗涤剂产品的常规类型非离子表面活性剂。这些非离子表面活性剂包括烷氧基化的脂肪醇、环氧乙烷 (EO)-氧化丙烯 (PO) 嵌段聚合物，以及氧化胺表面活性剂。优选用于本文液体洗涤剂产品的是通常为液体的那些非离子表面活性剂。

[0033] 用于本文的优选非离子表面活性剂包括烷氧基化醇非离子表面活性剂：烷氧基化醇是符合以下通式的物质：



[0035] 其中 R^1 是 C_8-C_{16} 烷基， m 为 2 至 4， n 为约 2 至 12。优选地， R^1 是烷基，所述烷基可以是伯烷或仲烷，其包含约 9 至 15 个碳原子，更优选约 10 至 14 个碳原子。还优选地是，烷氧基化脂肪醇是每分子包含约 2 至 12 个环氧乙烷部分，更优选每分子包含约 3 至 10 个环氧乙烷部分的乙氧基化物质。

[0036] 用于本文液体洗涤剂组合物的烷氧基化的脂肪醇物质经常具有约 3 至 17 的亲水-亲脂平衡值 (HLB)。更优选地，该物质的 HLB 范围将为约 6 至 15，最优选为约 8 至 15。烷氧基化的脂肪醇非离子表面活性剂已经以商品名 Neodol 和 Dobanol 由 Shell Chemical Company 市售。

[0037] 另一类非离子表面活性剂包括环氧乙烷 (EO)-环氧丙烷 (PO) 嵌段聚合物，这类非离子表面活性剂为液体并且可用于本发明的组合物。这种类型的物质是以商品名 Pluronic 出售的熟知的非离子表面活性剂。这种物质通过将环氧乙烷部分的嵌段加到聚丙二醇链的末端形成，以调节所得嵌段聚合物的表面活性性质。这种类型的 EO-PO 嵌段聚合物非离子物更详细地描述于 Davidsohn 和 Milwidsky 的“Synthetic Detergents”，第 7 版；Longman Scientific and Technical(1987) 第 34 至 36 页和第 189 至 191 页，以及美国专利 2,674,619 和 2,677,700。

[0038] 然而可用于本发明的另一种适宜类型的非离子表面活性剂包括氧化胺表面活性剂。氧化胺是在本领域常常称为“半极性”非离子物的物质。氧化胺具有化学式： $R(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH_2R')_2.qH_2O$ 。在该式中， R 是较长链的烃基部分，其可以是饱和或不饱和的，直链或支链的，且可包含 8 至 20 个，优选 10 至 16 个碳原子，更优选为 $C_{12}-C_{16}$ 的伯烷基。 R' 为短链部分，优选选自氢、甲基和 $-CH_2OH$ 。当 $x+y+z$ 不为 0 时，EO 为乙烯氧基，PO 为丙烯氧基，且 BO 为丁烯氧基。可用 C_{12-14} 烷基二甲基氧化胺来举例说明氧化胺表面活性剂。

[0039] 在本文液体洗涤剂组合物中，基本的去污表面活性剂组分可包括阴离子和非离子表面活性剂物质的组合。如果这样，阴离子与非离子的重量比率典型地为 100 : 1 至 1 : 100，更典型地为 20 : 1 至 1 : 20。

[0040] 用于本文组合物的去污表面活性剂物质可给含水液体基质提供高于或在基质流变特性改进贡献之上的“内部”结构化效应，该贡献由下文详细说明和描述的基本“外部”结构化剂组分提供。然而，本文使用的表面活性剂不提供“内部”结构化效应，其将足以从本质上并且自行获得本发明含水液体组合物液体基质的理想流变学特性。

[0041] 衣物洗涤添加剂

[0042] 本文液体洗涤剂组合物也基本包含按重量计 0.1% 至 30%，优选 0.5% 至 20%，更优选 1% 至 10% 的一种或多种某些衣物洗涤添加剂。这些基本存在的衣物洗涤添加剂可以选自去污酶、荧光增白剂、染料转移抑制剂、抑泡剂、去污聚合物、其它织物护理有益剂，以及这些添加剂的组合。所有这些物质是按照常规用于衣物洗涤剂产品的那类物质。然而，这些物质可递送至含水洗涤液体中和 / 或在液体中洗涤的织物中，通过本发明的组合物递送尤其有效。

[0043] 去污酶

[0044] 本文组合物的衣物洗涤添加剂组分可包括一种或多种去污酶，其可提供清洁性能和/或织物护理有益效果。适宜的酶的实施例包括但不限于半纤维素酶，过氧化物酶、蛋白酶、纤维素酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、角质素酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木素酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、甘露聚糖酶、戊聚糖酶、malanases、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶和已知的淀粉酶或它们的组合。优选的酶组合包括常规的去污酶合剂，如，与淀粉酶结合的蛋白酶、脂肪酶、角质酶和/或纤维素酶。去污酶更详细地描述于美国专利 6,579,839。

[0045] 如果使用的话，通常可将酶混入本文液体衣物洗涤剂组合物，其混入含量足以提供按重量计每克组合物最多 10mg，更典型地约 0.01mg 至约 5mg 的活性酶。另外规定，本文含水液体洗涤剂组合物典型地可包含按重量计约 0.001% 至 5%，优选 0.01% 至 1% 的市售酶制剂。蛋白酶，例如，通常以能足够提供每克洗涤剂组合物 0.005 至 0.1 Anson 单位 (AU) 的活性的量存在于这些商品酶制剂中。

[0046] 荧光增白剂

[0047] 本文组合物的衣物洗涤添加剂组分可包括一种或多种荧光增白剂，其可提供织物处理有益效果。这些物质，也称为荧光增白剂 (FWAs)，通常沉淀在被洗涤的织物或衣服上并且可改变所处理基质的荧光或染色特性。

[0048] 优选的荧光增白剂性质上是阴离子的。许多是二苯乙烯衍生物。这些物质的实施例包括 4, 4' - 二 (2-乙醇氨基-4-苯氨基-s-三嗪-6-基氨基) 二苯乙烯-2: 2' - 二磺酸钠、4, 4' - 二 (2-吗啉基-4-苯氨基-s-三嗪-6-基氨基) 二苯乙烯-2: 2' - 二磺酸钠、4, 4' - 二 (2, 4-二苯氨基-s-三嗪-6-基氨基) 二苯乙烯-2: 2' - 二磺酸钠、4, 4' , 4'' - 二 (2, 4-二苯氨基-s-三嗪-6-基氨基) 二苯乙烯-2-磺酸钠、4, 4' - 二 (2-苯氨基-4-(N-甲基-N-2-羟乙基氨基)-s-三嗪-6-基氨基) 二苯乙烯-2, 2' - 二磺酸钠、4, 4' - 二 (4-苯基-2, 1, 3-三唑-2-基) 二苯乙烯-2, 2' - 二磺酸钠、4, 4' - 二 (2-苯氨基-4-(1-甲基-2-羟乙基氨基)-s-三嗪-6-基氨基) 二苯乙烯-2, 2' - 二磺酸钠、2-(苈基-4''-(萘并-1', 2': 4, 5)-1, 2, 3-三唑-2''-磺酸钠和 4, 4' - 二 (2-磺基苯乙烯基) 联苯。

[0049] 增白剂已经以商品名 TinopalTM 和 Brightener No. (#)TM 由 Ciba-Geigy 市售。它们更详细地描述于欧洲专利申请 EP-A-753 567 和美国专利 5,174,927。

[0050] 如果使用的话，典型地将荧光增白剂以按重量计 0.01% 至 1%，优选 0.05% 至 0.5% 的浓度混入本文液体衣物洗涤剂组合物。

[0051] 染料转移抑制剂

[0052] 本文组合物的衣物洗涤添加剂组分可包括一种或多种染料转移抑制剂，其可提供有色织物期望的洗涤效果。适宜的聚合染料转移抑制剂包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑，或它们的混合物。适宜的染料转移抑制剂更详细地描述于美国专利 5,783,548, 5,604,194 和 5,466,802。

[0053] 如果使用的话，典型地将染料转移抑制剂混入本文液体衣物洗涤剂组合物，其

混入浓度为按重量计从 0.0001%，更优选从 0.01%，最优选从 0.03% 至 10%，更优选至 2%，最优选至 1%。

[0054] 抑泡剂

[0055] 当用于自动洗衣机中洗涤织物时，本文组合物的衣物洗涤添加剂组分可包括一种或多种物质，该物质用作抑泡剂以减小本文组合物过度起泡。抑泡剂体系经常是基于硅氧烷或二氧化硅-硅氧烷组合。适用于本文的抑泡剂的实施例公开于美国专利 5,707,950 和 5,728,671。优选的抑泡剂是与二氧化硅复合的聚二甲基硅氧烷。

[0056] 如果使用的话，典型地将抑泡剂以按重量计 0.001% 至 2% 的浓度混入液体衣物洗涤剂组合物。更优选地，抑泡剂的含量为本文所述组合物重量的 0.01% 至 1%。

[0057] 去污聚合物

[0058] 本文组合物的衣物洗涤添加剂组分可包括一种或多种去污聚合物，其可提供织物处理有益效果。优选地，可用于本发明的聚合物去污剂包括对苯二甲酸酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷的嵌段共聚物等。

[0059] 优选的去污剂是具有对苯二甲酸酯和聚环氧乙烷的嵌段的共聚物。更具体地讲，这些聚合物由对苯二甲酸乙二酯和 / 或丙二酯与对苯二甲酸聚环氧乙烷酯的重复单元组成，其中对苯二甲酸乙二酯单元与对苯二甲酸聚环氧乙烷酯单元的摩尔比为约 25 : 75 至约 35 : 65。该对苯二甲酸聚环氧乙烷酯包含分子量为约 300 至约 2000 的聚环氧乙烷嵌段。该聚合物去污剂的分子量在约 5,000 至约 55,000 的范围内。

[0060] 适宜的去污聚合物更详细地描述于美国专利 5,574,179、4,956,447、4,861,512 和 4,702,857。如果使用的话，典型地将去污聚合物以按所述组合物重量计 0.01% 至 10%，更优选 0.1% 至 5% 的含量混入本文液体衣物洗涤剂组合物。

[0061] 其它织物护理有益剂

[0062] 除了上文所述的荧光增白剂和去污聚合物之外，本文组合物的衣物洗涤添加剂组分还可包括额外的织物护理或有益剂，该有益剂可沉淀在被洗涤的织物上并且因此可提供一种或更多种的织物护理或处理有益效果。这些有益效果可包括，例如，织物软化、防静电效果、易于熨烫有益效果、抗磨蚀有益效果、防起球效果、防脱色、去除褶皱或改善的抗皱性、织物实体香味或气味有益效果、防臭有益效果等等。

[0063] 多种适于提供这些有益效果并且可沉淀于被洗涤织物上的物质在本领域是已知的。这些物质可包括，例如，粘土；淀粉；聚胺；非官能化的和官能化的硅氧烷，如氨基硅氧烷和含季氮原子的阳离子硅氧烷；纤维质聚合物等等。这些类型的物质更详细地描述于一个或多个以下公布：US6,525,013；US 4,178,254；WO 02/40627；WO 02/18528；WO 00/71897；WO 00/71806；WO 98/39401 和 WO 98/29528。

[0064] 如果使用的话，根据将被沉积并且将提供有益效果的物质的性质，典型地将这些额外的织物护理有益剂聚合物以按重量计 0.05% 至 20% 的浓度加入本文液体衣物洗涤剂组合物。更优选地，这些织物护理有益剂的含量按所述组合物的重量计为 0.1% 至 10%。

[0065] 有机外部结构化剂

[0066] 本文液体衣物洗涤剂组合物的另一种基本成分是有有机外部结构化剂。将这种结构化剂加入本文组合物的总体目标是获得在产品稠度、产品流动性、产品荧光性质和 /

或珠状物悬浮液性能方面具有适宜功能性和令人愉悦美学效果的液体组合物。因此，该结构化剂通常用于确立液体产品适当的流变学特性并且如果没有赋予产品任何不可取的属性（例如，不可取的荧光性质或不希望的相分离）便照此进行。通常有机外部结构化剂的含量按本文所述组合物的重量计为 0.01% 至 1%，优选 0.015% 至 0.75%，更优选 0.02% 至 0.5%。

[0067] 本文组合物的结构化剂组分可描述为“外部”结构化剂。对本发明的目的而言，“外部”结构化剂是以提供液体基质流变学特性改变为主要作用的物质。因此，通常外部结构化剂不会从本质上并且自行提供任何显著的织物清洁或织物护理有益效果或任何显著的成分增溶有益效果。因此外部结构化剂不同于“内部”结构化剂，该“内部”结构化剂也可改变基质流变特性但是其被加入是为了一些另外的主要目的。因此，例如，内部结构化剂将为阴离子表面活性剂，其可用于改变液体洗涤剂的流变学特性，但其被加至产品中主要是用作清洁成分。

[0068] 本发明的组合物的外部结构化剂用于为具有某种流变学特性的组合物提供含水液体基质。这些特性中主要的一个特性是基质必须为“剪切致稀”的。剪切致稀流体是当将剪切施用于流体而粘度降低的流体。因此，在静止时，即在液体洗涤剂产品储存或运输过程中，组合物的液体基质应该具有较高的粘度。然而，当将剪切施用于组合物时，例如在将组合物从其容器流出或挤出的过程中，基质的粘度应该被降低到可容易和轻松地实现流体产品分配的程度。

[0069] 理想地，本文组合物的静止粘度足够高以致可实现若干目的。在这些目的中主要的是静止态的组合物应该足够粘稠以适宜地悬浮可见珠状物，该珠状物是本发明的另一种基本组分。较高静止态粘度的第二种有益效果是可赋予组合物稠、浓、有效产品外观的美学效果，而不是稀、淡、似水的那种。最后，应该通过外部结构化剂提供液体基质需要的流变学特性，该外部结构化剂不会不利地减损悬浮于组合物中的珠状物的可见度（即，由于使基质不透明到悬浮的珠状物不清楚的程度）。

[0070] 可通过指定倾泻粘度、在指定的固定低应力下的粘度和这两种粘度值的比率来量化液体基质的理想流变学特性，如由本文外部结构化剂与基质的所有其它成分的组合所提供的。通过使用具有 500 微米间隙的 40mm 不锈钢平行板的 Carrimed CLS 100 粘度计可测量本文组合物的这两种粘度参数。在 20°C 进行所有的粘度测量。这些测量是基于不含珠状物的含水液体洗涤剂基质的。

[0071] 应该在 20 秒^{-1} 的剪切速率下测量本文组合物的液体基质倾泻粘度。适宜的结构化剂是可提供倾泻粘度通常为 0.1Pa.s 至 2.5Pa.s (100cP 至 2500cP)，更优选 0.1Pa.s 至 1.5Pa.s (100cP 至 1500cP) 的液体洗涤剂基质的那些。

[0072] 本文组合物的含水液体基质通常也具有在所选恒定低应力值下测量的指定粘度特性。为本发明的目的所选的恒定低应力值为 0.1Pa。这个值表示根据本文组合物中使用的典型珠状物类型被施用于液体洗涤剂基质的应力。

[0073] 在 20°C，可将在 0.1Pa 恒定低应力下的含水液体基质的粘度以 5 分钟间隔的蠕变实验使用相同的 Carrimed 粘度仪再次进行测定。在基质的流变特性完全从所有前面的高剪切状态恢复后，5 分钟间隔的流变特性测量被进行并且在零剪切速率下在粘度剂中装载样品和进行测试之间保持 10 分钟。最后 3 分钟的数据被用于拟合一条直线，并且可从

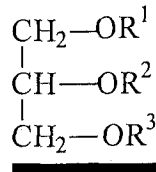
这条线的斜率计算粘度。通过使用这种程序，在 0.1Pa 的恒定低应力下测定的基质粘度将通常至少为 1.5Pa.s(1,500cP)，优选至少 10Pa.s(10,000cP)，并且甚至最优选至少 50Pa.s(50,000cP)。最后，为了显示具有对本发明的目的而言适宜的剪切致稀特性，本文组合物的含水液体基质通常应该具有如上所测的其 0.1Pa 恒定低应力粘度值与同样如上所测的倾泻粘度值的比率，该比率至少为 2。更优选地，这种恒定低应力粘度与倾泻粘度的比率将至少为 10。最优选地，这种粘度比率显著高于这些值的任一值并且至少为 100。

[0074] 在与水或其它含水液体结合时形成剪切致稀流体的物质在本领域通常是已知的。可选择这些物质以用于本文组合物，条件是它们可用于形成具有上文提出的流变学特性的含水液体基质。

[0075] 尤其可用于本发明组合物的一种结构化试剂包括非聚合的（除了常规的烷氧基化以外）结晶羟基官能物质，当该物质在基质中就地结晶时，其在整个液体基质中可形成类丝状的结构化体系。这些物质通常可描述为结晶含羟基脂肪酸、脂肪族酯或脂肪族蜡。这些物质通常选自具有下式的那些：

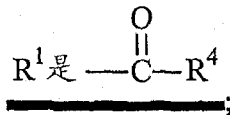
[0076] I)

[0077]



[0078] 其中：

[0079]



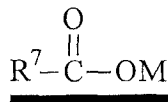
[0080] R^2 是 R^1 或 H；

[0081] R^3 是 R^1 或 H；

[0082] R^4 独立地为包含至少一个羟基的 $\text{C}_{10}\text{—C}_{22}$ 烷基或链烯基；

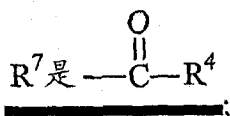
[0083] II)

[0084]



[0085] 其中：

[0086]



[0087] R^4 如上面 i) 中所定义；

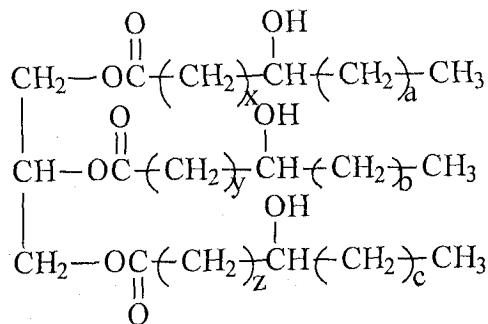
[0088] M 为 Na⁺、K⁺、Mg⁺⁺ 或 Al³⁺，或者为 H；和

[0089] III) Z-(CH(OH))_a-Z'

[0090] 其中 a 为 2 至 4，优选 2；Z 和 Z' 为疏水基团，尤其选自 C₆-C₂₀ 烷基或环烷基，C₆-C₂₄ 烷芳基或芳烷基，C₆-C₂₀ 芳基或它们的混合物。Z 可任选地包含一个或多个如醚或酯中的非极性氧原子。

[0091] 优选化学式 I 类的物质。它们可由下式更具体地阐述：

[0092]



[0093] 其中：

[0094] (x+a) 介于 11 和 17 之间；

[0095] (y+b) 介于 11 和 17 之间；和

[0096] (z+c) 介于 11 和 17 之间。

[0097] 优选地，在这个化学式中，x = y = z = 10 和 / 或 a = b = c = 5。

[0098] 优选的结晶含羟基结构化剂的具体实施例包括蓖麻油及其衍生物。尤其优选的是氢化蓖麻油衍生物，例如，氢化蓖麻油和氢化蓖麻蜡。市售的蓖麻油基结晶含羟基结构化剂包括得自 Rheox, Inc. (现为 Elementis) 的 THIXCIN[®]。

[0099] 适用作结晶含羟基结构化剂的可选择的市售物质是上文化学式 III 的那些。这类结构化剂的实施例是 R, R 和 S, S 型的 1, 4-二-O-苄基-D-苏糖醇或任何旋光活性或非旋光活性的混合物。

[0100] 如上文所述的所有这些结晶含羟基结构化剂被认为通过形成类丝状结构化剂体系起作用，所述类丝状结构化剂体系是当结构化剂在本文组合物的含水液体基质中或在用于形成这种含水液体基质的预混物中就地结晶时形成的。通过将这些物质的含水混合物加热至高于结构化剂熔点的温度，随后在维持液体处于搅拌下的同时将混合物冷却至室温，便可产生结晶。

[0101] 在某些条件下，结晶含羟基结构化剂在冷却时将在含水液体基质中形成类丝状的结构化体系。这种类丝状的体系可包括纤维状的或缠绕的类丝状网络。也可以“罗塞塔”的形式形成非纤维状的颗粒。在这个网络中的颗粒可具有的纵横比为 1.5 : 1 至 200 : 1，更优选 10 : 1 至 200 : 1。这些纤维和非纤维颗粒可具有的较小尺寸为 1 微米至 100 微米，更优选 5 微米至 15 微米。

[0102] 这些结晶含羟基物质是尤其优选的结构化剂，以向本文洗涤剂组合物提供剪切致稀流变特性。它们可有效地用于在浓度方面的目的，该浓度足够低以使组合物不会呈现非常不可取的不透明使得珠状物的可见度受到限制。这些物质和它们所形成的网络也

用于稳定本文组合物，以防止液-液或固-液（当然除了珠状物和结构化体系颗粒）相分离。因此，它们的使用允许配置人员较少使用较昂贵的非水溶剂或相稳定剂，另外其必须以更高的浓度使用从而将不可取的相分离减到最小。这些优选的结晶含羟基结构化剂以及它们向含水剪切致稀基质中的混合更详细地描述于美国专利 6,080,708 和 PCT 公布 WO 02/40627。

[0103] 除了上文所述非聚合的、结晶的、含羟基的结构化剂之外的其它类型有机外部结构化剂也可用于本文液体洗涤剂组合物。也可使用会给含水液体基质提供剪切致稀性能的聚合材料。

[0104] 适宜的聚合结构化剂包括聚丙烯酸酯、多糖或多糖衍生物类的那些。多糖衍生物典型地用作包含聚合树胶材料的结构化剂。这些树胶包括果胶、藻酸盐、阿拉伯半乳糖（阿拉伯树胶）、角叉菜胶、结冷胶、黄原胶和瓜耳胶。

[0105] 如果本文使用聚合结构化剂，优选的这类物质是结冷胶。结冷胶是由假单胞菌依落藻属微生物 (*Pseudomonas elodea*) ATCC 31461 发酵制得的杂多糖。结冷胶以商品名 KELCOGEL 由 CP Kelco U.S., Inc. 市售。制备结冷胶的方法描述于美国专利 4,326,052、4,326,053、4,377,636 和 4,385,123。

[0106] 当然，除了前述具体描述的物质之外的任何其它结构化剂也可用于本文含水液体洗涤剂组合物，条件是这些其它结构化剂物质可产生具有上文所述选择的流变学特性的组合物。同样还可利用各种结构化剂和结构化剂类型的组合，只要所得的组合物含水基质具有上文指定的倾泻粘度、恒定应力粘度和粘度比率值。

[0107] 明显可见的珠状物

[0108] 作为另一种基本组分，本文液体洗涤剂组合物包含按重量计 0.01% 至 5%，优选 0.05% 至 4%，更优选 0.1% 至 3% 的许多某种类型的明显可见的珠状物。对本发明的目的而言，术语“明显可见”具有其通常和常规的含义，该含义为珠状物在本文洗涤剂组合物中必须是容易看见的并且对于检验组合物的观察者来说是易分辨的。

[0109] 当然珠状物可见度是由许多相关因素确定的，这些因素包括珠状物的大小和珠状物及其中分散了珠状物的液体组合物的各种荧光性质。如果珠状物具有 0.2mm 的较小尺寸或更大的尺寸，与不透明或半透明珠状物组合的透明或半透明液体基质通常呈现可见的珠状物，而许多更小珠状物在某些情况下也是可见的。如果珠状物和液体的折射性质完全不同，甚至在透明液体基质中的透明珠状物也可是明显可见的。此外，如果珠状物足够大并且颜色与基质不同，甚至分散于有些不透明液体基质的珠状物也可是明显易见的。

[0110] 用于本发明的洗涤剂组合物的珠状物必须足够结实和足够稳定以可经受在商业制备液体洗涤剂产品中被引入和加工。珠状物在液体洗涤剂组合物中也必须是物理和化学稳定的以使长期储存和运输。然而，当在常规的洗涤操作的过程中将含珠状物的液体洗涤剂产品用于形成稀释的含水洗涤液体时，这些相同的珠状物及其内容物必须能够在某种意义上溶解或碎裂并且溶解或碎裂到珠状物或其可见的残留在这些稀释的含水洗涤液体中不会沉积于被洗织物上的程度。

[0111] 已经发现，某种珠状物尤其适于混入本发明的具体外部结构化液体洗涤剂产品。这是因为在这些产品中，本文所述珠状物在使用前的洗涤剂组合物中的稳定性方面

的作用尤其良好，然而在由这些产品形成的洗涤液体中相应不稳定。这种选择的珠状物包括液相芯形式的那种，其包括带电离子聚合材料和围绕的半透膜。这种膜是可由一些带电离子聚合物与另一些相反电荷的聚合材料在芯中交互作用形成的那种。

[0112] 除了包含带电离子聚合材料外，可用于本发明的液相芯还可以包含水、溶剂和多种其它物质，例如，性质上可是或可不是离子性的洗涤添加剂。当用于本发明的含水液体洗涤剂基质中时，半透膜允许水或溶剂通过渗透效应在液体珠状物芯和含水液体洗涤剂组合物基质之间移动，直到充分达到平衡。这有助于珠状物在洗涤剂组合物基质中的物理稳定性。不受理论的约束，据信当含珠状物的洗涤剂组合物与新鲜水结合形成洗涤液体时，例如在洗涤操作中，在所得洗涤液体和珠状物芯之间产生的离子强度的梯度导致水流向芯中。这样随后就在珠状物膜上施加了高压，该膜因此碎裂。这种机理有助于在使用中珠状物的碎裂和包括珠状物可负载的任何洗涤添加剂向珠状物芯物质洗涤液体中的释放。珠状物的这种碎裂通常不依赖于洗涤水的温度。事实上，珠状物在一般的居家洗涤操作（包括，例如，低温洗涤条件）过程中所遇到的所有温度范围下将会碎裂。

[0113] 通常可通过形成小滴或颗粒并且随后将这些小滴或颗粒与液体“固化浴”接触，来制备用于本发明的此类洗涤剂组合物珠状物，所述小滴或颗粒包含所需的带电离子聚合材料，所述液体“固化浴”包含所需带相反电荷的离子聚合材料。这种小滴/颗粒与固化浴的接触促使两种聚合材料的交互作用（例如，反应）发生，并且这样接着围绕每个小滴或颗粒形成所得的渗透膜。这种通常类型和用这种通常方法制备的珠状物经常被称为“微囊”。这种微囊和它们的制备及使用更详细地公开于 PCT 公布申请 WO 01/01927 和 WO 02/055649。可用于本文的尤其优选的珠状物是微囊，该微囊以及它们的制备详述于 The Procter&Gamble Company 通常持有的、同时提交的专利申请，其为 EPO 申请 EP_____ (P&G Case CM-2771F) 和 EPO 申请 EP_____ (P&G Case CM-2772F)。

[0114] 用于形成本文珠状物芯和膜的带电离子聚合材料可带阳离子电荷或阴离子电荷。这些物质也被称为“高分子电解质”。阳离子和阴离子高分子电解质必须能够彼此反应从而形成复合物，该复合物将用作珠状物的半透膜。这些高分子电解质物质可以是天然存在的聚合物或合成聚合物。（对本发明的目的而言，术语“聚合物”包括低聚物。）

[0115] 珠状物的芯可包含阴离子高分子电解质，而可与该芯反应以形成珠状物包封膜的固化浴（例如，固化溶液）可包含阳离子高分子电解质。可供选择地，其也可以是关于包含阳离子高分子电解质的芯和包含阴离子高分子电解质的固化浴的其它方式。优选地，阴离子高分子电解质处于芯中。

[0116] 适宜的阴离子天然高分子电解质可选自阴离子树胶。适宜的阴离子树胶包括藻酸盐、角叉菜胶、结冷胶、羧甲基纤维素、黄原胶以及它们的混合物。适宜的阴离子合成高分子电解质可选自聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯硫酸盐、聚苯乙烯磺酸盐、聚磷酸盐以及它们的混合物。

[0117] 适宜的阳离子天然高分子电解质可选自脱乙酰壳多糖、脱乙酰壳多糖衍生物，例如，季脱乙酰壳多糖和氨基烷基化的并且季化的纤维素和聚-L-赖氨酸以及它们的混合物。适宜的阳离子合成高分子电解质可选自聚(N, N, N-三烷基铵烷基)丙烯酸盐、聚(N-烷基吡啶)盐、聚氮丙啶、脂族紫罗烯、聚(二烯丙基二烷基铵)盐以及它们的混

合物，其中烷基优选是具有 1 至约 4 个碳原子的短链，优选为甲基。

[0118] 本文优选用作珠状物芯物质的是藻酸钠溶液。这些溶液的小滴优选与固化浴接触，该固化浴包括聚（二烯丙基二甲基铵）氯盐、脱乙酰壳多糖聚合物（具有的分子量为约 10 至 1,000kDa，优选约 50 至 500kDa）、脱乙酰壳多糖低聚物（具有的分子量为约 300 至约 9,000Da，优选约 500 至约 5,000Da）或这些脱乙酰壳多糖聚合物和低聚物的混合物。因短的反应时间和所得珠状物的低渗透性，芯溶液和固化浴的这些组合是优选的，尤其优选的是藻酸钠和聚（二烯丙基二甲基铵）氯盐的组合。

[0119] 固化浴的体积通常比珠状物形成小滴体积大至少 10 倍，优选至少 100 倍并且更优选至少 1,000 倍。因此，在固化浴中高分子电解质的量通常理想地超过在珠状物芯液体中高分子电解质的量。因此，高分子电解质在固化浴中的浓度不是非常重要的。通常高分子电解质在固化浴中的浓度按所述固化浴的重量计可在 0.5% 至 5%，更优选 0.8% 至 2% 的范围内。

[0120] 优选固化剂的 pH 值由使固化浴高分子电解质溶解的 pH 值确定。在固化浴中小滴的停留时间可根据珠状物膜的理想厚度调整。通常，在固化浴中发生的成膜反应需要固化浴保持在搅拌条件下。

[0121] 优选地，珠状物固化浴包括脱乙酰壳多糖聚合物和脱乙酰壳多糖低聚物的混合物，优选其重量比率为约 5 : 1 至约 1 : 1，更优选约 3 : 1 至约 1 : 3。这种组合提供良好强度和非常低膜渗透性的珠状物膜。

[0122] 由珠状物芯液体中的高分子电解质与固化浴中的高分子电解质交互作用形成珠状物膜是控制珠状物渗透性吸收作用的那种。通常，这种膜是完全包封芯和芯载有的所有物质的复合物。虽然确定膜末端和珠状物“芯”初始的位置是困难的，但是这种膜复合物通常具有在本领域已知渗透膜的典型厚度。作为最小值，这种厚度可以是分子。

[0123] 膜渗透性即为允许水或溶剂在载有珠状物的液体洗涤剂含水基质和珠状物芯之间转移的特性。然而该膜阻止保留于珠状物芯中的许多活性物质漏出。当珠状物遇到的含水介质具有比含水液体洗涤剂基质浓度更低的离子种类时，例如，当将珠状物混入含水洗涤液体中时，来自液体的水经膜被传送到珠状物芯中，直到珠状物在其遇到的含水洗涤条件下碎裂。

[0124] 用于形成珠状物的芯液体优选具有的粘度（在 25°C 和 1 秒⁻¹ 的剪切速率下测量）为 0.5 至 1000Pas，更优选为 5 至 800Pas。高分子电解质的浓度按所述芯液体的重量计为 1% 至 15%，更优选 2% 至 10%，最优选 3% 至 8%，该浓度通常提供所需粘度的芯液体。

[0125] 除了必需的高分子电解质和水之外，用于形成珠状物的芯液体还可包含多种额外物质。可用于珠状物形成的这些额外的物质包括密度调节剂；离子强度调节剂；基本包括于本文衣物洗涤剂组合物中的这类洗涤添加剂；任选包括于本文洗涤剂组合物中的洗涤剂组合物添加剂；膜渗透性调节剂；以及适于将所有珠状物芯液体组分溶解、乳化或分散至均一化的流体中的溶剂、分散剂和乳化剂。

[0126] 优选地，用于本发明的珠状物的芯以一定含量包含密度调节剂，该含量应使得所得珠状物的密度在 25°C 时降低至少约 10%，更优选至少约 15%。密度调节剂有助于形成预定密度的珠状物，该珠状物从而可适宜地悬浮于本文洗涤剂组合物的结构化含水液体基质中。这种密度降低通过两种类似珠状物评估，第一种由包含给定含量密度调节剂

的液体制备，而第二种由其中密度调节剂被相同重量的水取代的液体制备。

[0127] 密度调节剂是具有一定粘度的物质，该粘度优选为小于约 $1000\text{Kg}/\text{m}^3$ ，更优选小于约 $990\text{Kg}/\text{m}^3$ 并且高于约 $700\text{Kg}/\text{m}^3$ ，最优选高于约 $800\text{Kg}/\text{m}^3$ 。适宜的密度调节剂包括疏水材料和具有高于约 3,000，优选高于约 6,000，更优选高于约 10,000 的分子量的物质。优选地，在水中密度调节剂是不溶但可分散的，所述分散借助于或不借助于分散剂。如果可实现上述要求，活性洗涤剂添加剂物质可充当密度调节剂。

[0128] 用于本文珠状物芯液体的优选的密度调节剂包括硅氧烷油、玉米油、向日葵油、油菜籽油或任何其它易得的，较低成本的植物油、凡士林和低密度的疏水溶剂，例如，柠檬烯。它们经常被使用的量足以提供具有在下文提出的珠状物密度范围内密度的珠状物。典型地，这些密度调节剂的浓度按所述芯液体的重量计为 5% 至 50%，更优选 10% 至 30%。

[0129] 珠状物芯液体也可包含多种基本的和 / 或任选的洗涤剂组合物活性物质。这些物质包括疏水的那些（例如，香料油、聚硅氧烷流体、HLB 低于 10 的表面活性剂等）。对本发明的目的而言，如果物质具有的辛醇 / 水分配系数（表述为其以“10”为底的 Log 值或“ClogP”（参见英国专利 2,311,296））大于 1 时，该物质是“疏水的”。

[0130] 珠状物芯液体也可包含高分子量（大于 12,000）的亲水物质，例如酶。这些物质可被包括在珠状物芯溶液中并随之最终被载于内部并且通过包封膜保护珠状物。这些物质不易通过珠状物膜并且因此载于珠状物芯中直到珠状物在含水洗涤液体中碎裂。

[0131] 珠状物芯液体也可包含膜渗透性调节剂。这些是用于降低膜渗透性的物质，当珠状物芯液体小滴 / 颗粒与固化浴接触时，这种膜最终围绕珠状物芯液体形成。当这些渗透性调节剂优选以按所述芯液体的重量计 0.05% 至 5% 的浓度被包括于珠状物芯液体中时，则将具有低至 10,200 或甚至 3,000 的分子量的亲水洗涤剂组合物活性物质混入和载入珠状物芯中是可能的。

[0132] 一种可包括于珠状物芯液体中的有用的膜渗透性调节剂包括纳米颗粒或微粒物质，其具有的粒度为 1nm 至 10,000nm，更优选 50nm 至 5,000nm。纳米颗粒或微粒膜渗透性调节剂可包括例如 TiO_2 的物质，其也可用作颜料以染色或改变最终所得珠状物的荧光性质。其它适宜类型的纳米颗粒或微粒膜渗透性调节剂包括在指定尺寸范围内的聚丙烯酸酯颗粒或其它聚合物颗粒。

[0133] 为了促进悬浮或乳化过程，尤其如果芯溶液的任何其它组分为疏水物质或不溶性的纳米颗粒或微粒，珠状物芯液体也可包含分散剂或乳化剂。用于珠状物芯液体的优选的分散剂包括聚合物，尤其聚乙烯醇。用于珠状物芯液体的优选的乳化剂包括表面活性剂。通常以低含量使用分散剂和 / 或乳化剂，本文使用的适宜含量按所述珠状物芯液体的重量计为约 0.1% 至约 5%，优选约 0.2% 至约 3%。

[0134] 优选通过将这种珠状物芯液体通过一个或多个喷嘴或孔口以形成连贯的、优选层流的流体流来形成珠状物芯液体的小滴或颗粒（其被加至固化溶液或固化浴以完成珠状物的形成）。沿着流体流的长度方向，通过机械方式将剪切力相隔一定时间（优选有规则的间隔时间）传递给流体流，那种流体流可被“切”成独立的小滴 / 颗粒。那种剪切力可由例如刀、旋转金属丝的机械元件提供或可由切割流体（例如水）的剪切作用或空气喷射提供。

[0135] 珠状物芯液体形成的流体流（优选层流的）可由这种液体的简单重力流通过一个或多个孔口产生。然而更优选地，通过在孔口或喷嘴一侧给整个流体施加压力，来迫使珠状物芯液体通过一个或多个孔口或喷嘴。因此，这种压力的施用可用于形成层流流体流的“喷射物”，该流体流可更容易地被切成所控制的和较规则尺寸和构型的小滴或颗粒。当然根据液体所流经喷嘴或孔口的形状和尺寸并且还根据所用的挤出压力和芯液体的流变特性，这种流体流可以是任何几何构型。

[0136] 最常规地，流体喷射流通常是圆柱体状的并且切割这种流体喷射流将在切割后立刻形成圆柱体片断状的小滴或颗粒。当这种圆柱体片断将逐滴落向固化浴时，它们通常由于表面张力作用使其形成基本上球形的小滴。

[0137] 适于形成和切割流体喷射物的装置在本领域是已知的并且适于形成用于本文洗涤剂组合物的珠状物。一种这样的装置购自 GeniaLab 并且以商品名 Jet Cutter[®] 销售。使用喷射-切割器技术形成珠状物的方法和装置更详细地描述于 DE 44 24 998 和 PCT 专利公布 WO 00/48722。在优选的实施方案中，使用 Jet Cutter[®] 装置，采用 0.5g/s 至 20g/s，更优选 1g/s 至 6g/s 的通过速率将溶液通过喷嘴来形成第一种溶液的流体喷射流，该喷嘴具有的直径为 0.2mm 至 8mm，更优选 0.5mm 至约 4mm。优选通过机械方法，尤其优选旋转切割金属丝来切割这种流体喷射流，切割金属丝具有的直径为 10 μm 至 1,000 μm，更优选 50 μm 至 500 μm，并且具有的切割速度为 500rpm 至 10,000rpm，更优选 1,000rpm 至 6,000rpm。

[0138] 优选在室温下进行珠状物形成过程，当处理诸如香料和酶的热敏性芯液体物质时这是有利的。然而，如果非热敏物质被包封在珠状物中，可将该过程的芯液体加热，这是为了加快固化浴中配位反应的动力学速度。

[0139] 可用于本发明并且可以上文所述方法制备的珠状物优选具有许多特性参数，这些参数使珠状物尤其可用于本文的液体衣物洗涤剂组合物中。这些参数可概述如下：（方法、程序和用于测定各种珠状物和珠状物制备参数值的设备也在下文描述和概述。）

[0140] 珠状物尺寸 / 形状

[0141] 可用于本发明的珠状物优选在形状上是基本球形的。它们通常具有的直径（或有效直径，该有效直径是指与非球形珠状物相同质量的球体的直径）为 0.2mm 至 8mm，优选 0.3mm 至 3mm，并且更优选 0.5mm 至 4mm。优选这些范围的出发点是该珠状物用肉眼可见并且易于操作。

[0142] 珠状物密度

[0143] 可用于本发明的珠状物优选具有的密度在 25°C 下为 900Kg/m³ 至 1,300Kg/m³，更优选 950Kg/m³ 至 1,200Kg/m³，并且最优选 980Kg/m³ 至 1,100Kg/m³。如上文所述，根据洗涤剂组合物含水液体基质的流变特性，珠状物的密度与珠状物稳定悬浮于液体洗涤剂组合物中的能力相关。在本文组合物的优选实施方案中，在 25°C 时，含水液体基质密度和珠状物密度之间的差别小于 10%，更优选小于 5%，并且甚至更优选小于 3%。这有助于珠状物在液体洗涤剂组合物中的悬浮液稳定性并且允许使用少于在其它情况下稳定的珠状物悬浮液所需的外部结构化剂。

[0144] 优选地，将珠状物悬浮以致液体洗涤剂组合物在 25°C 时可稳定 4 周。通过将有色珠状物悬浮于装在透明瓶子的透明液体中，可通过直接观察或图像分析评估稳定性。

新制的洗涤剂组合物如果在4周的静态存储后按重量计小于10%，优选小于5%，并且优选小于1%的珠状物沉淀至瓶底，则被认为是稳定的。

[0145] 珠状物破裂强度

[0146] 适用于本文液体洗涤剂的珠状物应该与洗涤剂基质成分物理和化学相容，但是它们在使用中应该碎裂，而不会将残余留在要洗的织物和衣服上。因此在洗涤剂组合物的含水基质中，珠状物在破裂前优选能够承受的力为20mN至20,000mN，更优选50mN至15,000mN，并且最优选100mN至10,000mN。这种强度使其适于工业操作，包括液体洗涤剂的制备过程。它们也可承受泵送和混合操作而无显著破损并且在传送中也是稳定的。同时，在使用中由于稀释的含水介质（例如搅拌的洗涤液体）的渗透作用，本文珠状物容易碎裂。

[0147] 珠状物和珠状物制备测试程序

[0148] 用于珠状物制备的珠状物芯液体的粘度可用Physica USD200控制应力杯和平衡流变仪(Z3-25mm)来测量。在25°C时得出剪切速率曲线。在 $0.1s^{-1}$ 和 $100s^{-1}$ 的剪切速率之间，得到10秒持续时间的三十个点。根据这个实验曲线，可以推断在 $1s^{-1}$ 下的粘度。

[0149] 用于本文的珠状物的尺寸和形状可用光学显微镜(Leica MZ8)和图像分析体系(Leica Q500MC, Quips, UK)来表征。在进行分析前，将珠状物从0.9%的氯化钠溶液中取出并放于显微镜平台上。在测量过程中，使用0.9%的氯化钠溶液使珠状物保持湿润。在图像处理前，应该检查以确保所有的珠状物作为单一的实体被检测。当量圆直径是与颗粒的横截面积相同的圆的直径。

[0150] 可在21°C和25psi(1760g/cm²)下，使用Helium Pycnometer(Micromeritics AccuPyc 1330)测量本文珠状物的密度。将珠状物从0.9%的氯化钠储存溶液中取出并在测量前用薄页纸轻拍以移除过量的液体。在破裂前的珠状物可以承受的力可通过使用Dynamic Mechanical Analyzer(Perkin Elmer DMA 7e)来测量。将单个的珠状物从储存溶液(0.9% NaCl)中分离出来并放置在分析仪的平行样品板上。用一滴0.9%氯化钠溶液覆盖该珠状物。为了确定在破裂点时的力，在珠状物压缩过程中使用每分钟增加20mN的力进行静应变扫描。所施加的力和被挤压珠状物的位移被自动记录。破裂点等于静力扫描曲线的第一个肩状部位并且具体地讲对肩状部位的上和下侧向部分所作的最合适两条切线的交点。

[0151] 水

[0152] 当然，本发明的含水液体衣物洗涤剂组合物为了形成其结构化的含水液体基质会包含大量的水。通常，水的含量按本文所述组合物的重量计为30%至75%，优选35%至72%，更优选40%至70%。

[0153] 其它任选的组合物组分

[0154] 除了上文所述基本存在的洗涤添加剂之外，本文含水液体衣物洗涤剂还可任选地包含多种额外的辅助洗涤剂组合物/洗涤添加剂。这种任选使用的洗涤剂组合物添加剂可溶解于或悬浮于本文组合物的含水液体基质。可供选择地，如上文所示，也可将这些任选的物质混入本文所用可见珠状物的芯中。优选地，这些混入了珠状物的物质被完全包封在珠状物中，以使它们在洗涤操作过程中碎裂在洗涤液体中前不会从珠状物中释

放出来。

[0155] 这些任选添加的辅助添加剂包括在洗涤剂组合物常用的那些。它们包括稳定剂、辅助的去污表面活性剂、去污助洗剂、溶剂、香料、着色剂和这些辅助洗涤成分的组合。

[0156] 稳定剂用于保持本文液体组合物或其一种或多种组分（例如，酶）的化学和 / 或物理完整性。这些稳定剂的实施例包括 NaOH、芳基磺酸盐、硼酸等。

[0157] 辅助的去污表面活性剂可包括除了基本存在的阴离子和 / 或非离子表面活性剂的那些。这些辅助的表面活性剂可以是阳离子、两性性和 / 或两性离子类型的。

[0158] 去污助洗剂有助于改善本文组合物的清洁性能并且可包括任何多价螯合、螯合或沉淀类型。这些助洗剂的实施例包括 C₁₂₋₁₈ 脂肪酸和皂以及柠檬酸碱金属盐。

[0159] 类似于稳定剂的溶剂可帮助防止本文液体组合物不可取或不必要的相分离。适宜的溶剂包括这些非含水的液体，如，C₁₋₄ 链烷醇、C₄₋₈ 亚烷基二元醇，和 C₁₋₁₈ 酯和醚。

[0160] 香料可改善液体洗涤剂产品自身的美学效果。香料也可赋予使用本文洗涤剂组合物洗涤的织物期望的香味特性和 / 或臭味调节。

[0161] 着色剂也用于赋予液体洗涤剂组合物期望的美学特性并且可包括染料、颜料、遮光剂等。染料可溶于含水液体基质并且可包括群青颜料蓝染料、Acid 80 Blue 染料、Red HP Liquitint、Blue Liquitint 等。颜料，例如二氧化钛，在含水液体基质中可以是不溶解的并且可以是悬浮的。此外，可将颜料混入含水液体基质中的珠状物以赋予珠状物颜色或不透明性。

[0162] 当多种任选洗涤剂组合物或洗涤添加剂可用于本文组合物时，该组合物应该不包含会结合、软化或破坏渗透膜（其包封组合物中的珠状物）的物质。例如，较低分子量的氨基官能物质，例如，链烷醇胺优选不存在于本文组合物或至少不以超过用于中和组合物所有酸性成分的量使用。

[0163] 各种任选的洗涤添加剂，如果存在于本文组合物，应该按照常规使用的浓度使用，以给组合物或洗涤操作带来所期望的作用。经常地，这些任选洗涤添加剂的总量按本文所述组合物的重量计为 0.1% 至 40%，更优选 1% 至 30%。

[0164] 组合物制备

[0165] 本文含水液体洗涤剂组合物通常可通过在一部分水中首先形成分散了有机外部结构化剂的预混物来制备，该预混物最终用于包含本文组合物的含水液体基质。以包含结构化含水液体的方式形成这种预混物。

[0166] 当该预混物在搅拌下时，随后可将表面活性剂和基本的洗涤辅助物质连同水和任何要使用的任选洗涤剂组合物添加剂一起加入这种结构化的预混物中。这些物质向预混物添加的任何简便次序（或就此而言，这些组合物组分的同时添加）均可行。结构化的预混物与其余的组合物组分所得的组合形成含水液体基质，该基质将被加入基本的明显可见的珠状物。

[0167] 在一个尤其优选的实施方案中，其中使用了结晶的含羟基结构化剂，以下步骤可用于活化结构化剂：

[0168] 1) 通过将结晶的羟基稳定剂（优选以按所述预混物的重量计约 0.1% 至约 5% 的量）与水（其含量按所述预混物的重量计至少为 20%）以及一种或多种将被用于组合物的

表面活性剂和任选包括于洗涤剂组合物的所有盐组合，形成预混物。

[0169] 2) 将步骤 1) 中形成的预混物加热至结晶的含羟基结构化剂的熔点以上。

[0170] 3) 在搅拌该混合物的同时，将步骤 2) 中形成的热的预混物冷却至室温以使在该混合物中形成类丝状的结构化体系。

[0171] 4) 将其余的洗涤剂组合物成分（除了要形成明显可见的珠状物部分的那些之外）以任何顺序独立地连同其余的水一起混合，从而形成独立的混合物。

[0172] 5) 于是将得自步骤 3 的结构化预混物和得自步骤 4 的独立的混合物在搅拌下混合以形成结构化的含水液体基质，明显可见的珠状物将被混入该基质中。

[0173] 于是将如上文详细描述制备的明显可见的珠状物与如上文所述制备的结构化的含水液体基质结合，同时将基质保持在搅拌下以将珠状物分散于其中。可将珠状物以干珠状物形式添加，其已经被从形成它们的固化溶液浴中回收。可供选择地，可将珠状物以存在于含水盐溶液的珠状物浆液形式加入结构化含水液体基质中，该含水盐溶液包含例如按重量计约 0.9% 的溶解的氯化钠。用本文所述类型的外部结构化剂可将珠状物浆液自身结构化。

[0174] 组合物使用

[0175] 可将如上文所述制备的本发明组合物用于形成含水洗涤溶液以用于织物的洗涤。通常，优选在常规织物洗涤自动洗衣机中将有效量的该组合物加入水中，以形成这种含水洗涤溶液。接着优选在搅拌下将所形成的含水洗涤溶液与随后将被洗涤的织物接触。

[0176] 将有效量的本文液体洗涤剂组合物加入水中以形成含水洗涤溶液，该液体洗涤剂组合物的含量为在含水洗涤液体中可足以形成约 500 至 7,000ppm 的组合物。更优选地，在含水洗涤液体中将提供约 800 至 3,000ppm 的本文洗涤剂组合物。

[0177] 以下实施例阐明了本发明含珠状物含水液体洗涤剂组合物的制备。

[0178] 实施例 I

[0179] 结构化的液体洗涤剂基质的制备

[0180] 通过将常规的重载液体 (HDL) 洗涤剂组合物成分的含水预混物与结构化剂预混物结合，制备结构化的液体洗涤剂基质。这两种预混物各自可如下制备：

[0181] 通过在适宜的搅拌下在适宜的容器中将 HDL 组分与水结合，制备 HDL 组分预混物。所得的预混物具有表 I 所示的组合物。

[0182] 表 I

[0183] HDL 组分预混物

[0184] <u>组分</u>	[0185] <u>浓度</u> (重量%)
[0186] C ₁₂ LAS	7.5
[0187] C ₁₄₋₁₅ EO ₈ 醇乙氧基化物	5.7
[0188] C ₁₂₋₁₄ 胺氧化物	1.0
[0189] 柠檬酸	2.0
[0190] C ₁₂₋₁₈ 脂肪酸	5.2
[0191] 酶 (蛋白酶、淀粉酶、甘露聚糖酶)	0.6

[0192]	MEA- 硼酸盐	1.5
[0193]	DTPMP ¹ 螯合剂	0.2
[0194]	乙氧基化的聚胺分散剂	1.2
[0195]	硅氧烷 / 二氧化硅抑泡剂	0.002
[0196]	乙醇	1.4
[0197]	丙二醇	5.0
[0198]	NaOH	3.1
[0199]	香料、增白剂、水溶助长剂、着色剂、	4.2
[0200]	其它微量成分	
[0201]	水	余量至 96.5% ²

[0202] ¹ 二亚乙基三胺五（甲基膦酸）钠

[0203] ² 考虑随后结构化预混物和珠状物的添加

[0204] 通过将氢化蓖麻油和在某些情况下具有水的表 II 所示其它结构化试剂预混物成分结合，制备结构化试剂预混物。具体地将，将除了氢化蓖麻油之外的其它表 II 组分结合并且将所得混合物加热至 90°C。接着将氢化蓖麻油添加并且将混合物保持在搅拌下直到已把所有的氢化蓖麻油乳化。在完全乳化后，将混合物快速冷却至 70°C 并且保持该温度直到所有的氢化蓖麻油重新结晶。此时可使结构化试剂预混物缓慢冷却至室温。所得的结构化试剂预混物具有表 II 所示组合物。

[0205] 表 II

[0206] 结构化试剂预混物

[0207]	<u>组分</u>	<u>浓度</u>
[0208]		<u>(重量%)</u>

[0209]	氢化蓖麻油	4.0
[0210]	C ₁₂ HLAS	16.0
[0211]	偏硼酸钠	1.5
[0212]	NaOH	3.5
[0213]	水	余量至 100%

[0214] 接下来，将 2.5 份的表 II 结构化试剂预混物在缓慢搅拌下缓慢加入 96.5 份的表 I HDL 组分预混物。所得组合物是本发明 HDL 产品的含水液体基质。这种基质具有以下流变学特性：

[0215] 倾泻粘度 = 0.17Pa.s (170cP)

[0216] 0.1Pa 的恒定低应力下的粘度 = 687Pa.s (687,000cP)

[0217] 倾泻粘度与恒定应力下的粘度比率 = 4,041。

[0218] 实施例 II

[0219] 用于添加至结构化含水液体基质的珠状物的制备

[0220] 用于混入本发明含水液体衣物洗涤剂组合物的珠状物使用以下程序制备：

[0221] 将大约 160 克聚乙烯醇 (PVA)，得自 Clariant 的 Mowiol 3-83 分散到 14,406 克的去离子水中并在 60°C 下溶解。将得自褐藻类（得自 Fluka，产品号 71238）的大约 760 克的藻酸钠加入 PVA 溶液并混合。将大约 4,600 克的聚二甲基硅氧烷 (PDMS)，得自 Dow

Corning 的 DowCorning 200 fluid 100,000cSt 与藻酸盐 /PVA 混合物混合以形成高粘度（在 $1s^{-1}$ 的剪切速率下，在 $25^{\circ}C$ 为 70Pas）的溶液。这是将要形成的珠状物的芯溶液。

[0222] 接下来，用得自 GeniaLab 的 JetCutter 颗粒产生机将这种芯溶液加工形成小滴。为了完成这项工作，以 4.87g/s 的生产量通过 1.0mm 的喷嘴在 JetCutter 中挤压上述溶液并且用包含 24 根 200 微米厚的金属丝的旋转切割工具以 3150rpm 的切割速度切割该溶液，以形成直径在 1000 和 1500 微米之间的球形小滴（使用 JetCutter 的机械切割仪）。可使这些小滴落入搅拌的固化浴中，该固化浴包含 10 升被 HCl 调至 pH2.5 的 1% 脱乙酰壳多糖溶液（得自 Primex 的 Chitoclear）。

[0223] 在固化浴中 15 分钟的固化时间之后，将已被固化成珠状物的小滴通过过滤与脱乙酰壳多糖溶液分离，用去离子水快速洗涤并储存于 0.9NaCl 溶液中。所制备的珠状物密度为 $1,038Kg/m^3$ 。该珠状物具有的平均粒度为约 800 微米。

[0224] 实施例 III

[0225] 含珠状物含水液体洗涤剂组合物的制备

[0226] 将依照实施例 II 的程序形成的珠状物与依照实施例 I 制备的结构化含水液体洗涤剂组合物基质结合。这可通过将珠状物缓慢滴入结构化的液体基质中同时保持轻度搅拌实现。加入足够的珠状物，以使含量按所形成组合物的重量计为 1%。所得的重载液体衣物洗涤剂产品具有表 III 所示组合物。

[0227] 表 III

[0228] 含珠状物液体衣物洗涤剂

[0229] <u>组分</u>	<u>浓度</u>
[0230]	<u>(重量%)</u>
[0231] C ₁₂ LAS	7.9
[0232] C ₁₄₋₁₅ EO ₈ 醇乙氧基化物	5.7
[0233] C ₁₂₋₁₄ 胺氧化物	1.0
[0234] 柠檬酸	2.0
[0235] C ₁₂₋₁₈ 脂肪酸	5.2
[0236] 酶（蛋白酶、淀粉酶、甘露聚糖酶）	0.6
[0237] MEA- 硼酸盐	1.5
[0238] DTPMP ¹ 螯合剂	0.2
[0239] 乙氧基化的聚胺分散剂	1.2
[0240] 硅氧烷 / 二氧化硅抑泡剂	0.002
[0241] 乙醇	1.4
[0242] 丙二醇	5.0
[0243] NaOH	3.2
[0244] 氢化蓖麻油	0.1
[0245] 得自实施例 II 的珠状物	1.0
[0246] 香料、增白剂、水溶助长剂、着色剂、其它微量成分	4.2
[0247]	
[0248] 水	余量至 100%

[0249] 表 III 的重载液体衣物洗涤剂组合物是具有明显可见的珠状物的含水液体基质的形式，该珠状物被充分均匀地分散于其中。该产品是物理和化学稳定的。其中的珠状物在产品运输和储存过长时间时不会充分沉淀出来。

[0250] 这种液体洗涤剂产品容易从其容器分配于自动洗衣机的转筒中，其中形成了包含大约 1500ppm 洗涤剂组合物的含水洗涤液体。当将织物，甚至黑色织物，用这种含水洗涤液体以常规的方法洗涤时，并且当随后漂洗和干燥这些织物时，没有来自洗涤剂产品珠状物的可见残余保留在被洗涤织物上。