



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261388 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

-
- (21) 申请号 201180060561. 5 *C11D 3/20*(2006. 01)
- (22) 申请日 2011. 12. 12 *C11D 3/37*(2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C11D 3/39*(2006. 01)
61/424, 497 2010. 12. 17 US *C11D 3/50*(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 (56) 对比文件
2013. 06. 14 US 2005/0176599 A1, 2005. 08. 11,
US 2005/0272878 A1, 2005. 12. 08,
- (86) PCT国际申请的申请数据 审查员 魏秀丽
PCT/US2011/064424 2011. 12. 12
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02012/082624 EN 2012. 06. 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
- (72) 发明人 岳朝芳 D·L·马洛特基
J·K·哈里斯
- (74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
代理人 吴亦华
- (51) Int. Cl.
C11D 3/06(2006. 01)
C11D 3/08(2006. 01)
C11D 3/10(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

用于在洗衣用洗涤剂中释放香料的乙烯丙烯酸共聚物水分散体

(57) 摘要

本发明描述了织物护理组合物,其包含助洗剂以及包含乙烯丙烯酸共聚物和香料的水分散体。

1. 织物护理组合物,其包含:
助洗剂;和
水分散体,其包含:
乙烯丙烯酸共聚物和香料,
其中所述水分散体通过包括沉淀所述共聚物从而形成包围香料的壳的方法获得。
2. 权利要求 1 的织物护理组合物,其中所述助洗剂是三聚磷酸钠、硅酸盐、柠檬酸盐、碳酸盐、或过碳酸盐。
3. 权利要求 1 的织物护理组合物,其还包含表面活性剂。
4. 权利要求 1 的织物护理组合物,其还包含漂白剂。
5. 权利要求 1 的织物护理组合物,其中所述水分散体还包含茂金属催化的聚烯烃。
6. 权利要求 5 的织物护理组合物,其中所述茂金属催化的聚烯烃包括乙烯 / 辛烯共聚物、乙烯 / 丁烯共聚物、乙烯 / 己烯共聚物、乙烯 / 丙烯或乙烯 / 丁烯 / 己烯三元共聚物中的至少一种。
7. 权利要求 6 的织物护理组合物,其中所述茂金属催化的聚烯烃包括乙烯辛烯共聚物。
8. 权利要求 1 的织物护理组合物,其中所述水分散体在织物组组合物的 0.05wt% 至 2wt% 的范围内。
9. 权利要求 1 的织物护理组合物,其中在 pH 中性到碱性的条件下通过动态光散射测量,被所述壳限定的粒子的粒度小于 750nm。

用于在洗衣用洗涤剂中释放香料的乙烯丙烯酸共聚物水分散体

技术领域

[0001] 本申请涉及织物护理组合物。

背景技术

[0002] 很多织物护理组合物含有不溶于水的活性物质,例如香料,它可以蒸发,因此降低了消费者的满意度。克服这种困难的一种策略是隔离或囊封不溶于水的活性物质。过去,囊封需要高剪切和/或溶剂交换方法。因此,需要的是改进的方法和含有囊封或以其它方式保护的不溶于水的织物护理活性物质,特别是香料的组合物,使得保留在洗涤过的织物内的香料增加。

[0003] 发明概述

[0004] 在一种实施方式中,本发明提供了织物护理组合物,其包含助洗剂以及包含乙烯丙烯酸共聚物和香料的水分散体。

[0005] 在另一种实施方式中,本发明提供了用乙烯/丙烯酸共聚物囊封香料的方法,所述方法包括将乙烯/丙烯酸共聚物混合物的 pH 升高到超过约 7,将香料分散在所述混合物中,和沉淀所述共聚物,从而形成包围香料的壳。

[0006] 详细描述

[0007] 在一种实施方式中,本发明提供了织物护理组合物,其包含助洗剂以及包含乙烯丙烯酸共聚物和香料的水分散体。

[0008] “织物护理”涉及应用于织物的组合物。织物护理组合物的例子包括洗衣用洗涤剂、污渍处理组合物和织物柔软剂。优选地,所述织物护理组合物是洗衣用洗涤剂。在一种实施方式中,洗衣用洗涤剂是粉状洗衣用洗涤剂。在一种实施方式中,洗衣用洗涤剂是液体洗衣用洗涤剂。在一种实施方式中,所述洗衣用洗涤剂的 pH 大于 8,优选大于 9。

[0009] 在可替代实施方式中,设想了液体洗碗洗涤剂、机器洗碗液、手动洗碗洗涤剂、工业清洁剂、硬质表面护理产品和气味中和产品。

[0010] 织物护理助洗剂的例子包括适合洗衣应用的那些磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐、沸石、过碳酸盐和柠檬酸盐。

[0011] 香料包括提供令人愉悦的香味的任何组分。例子包括花、琥珀、树木、皮革、素心兰、馥香、麝香、香草、水果和/或柑橘香味。香料通常是通过提取天然物质或合成制造而得到的油。香料可以是单一(一种香精)或复合的(香精的混合物)。香料可以是如上所述通过提取天然物质或合成制造而得到的醛、酮或油。香料常常伴有辅助材料,例如固定剂、补充剂、稳定剂和溶剂。在一种实施方式中,香料是常规用于洗衣用洗涤剂的香料。在一种实施方式中,混合物中乙烯丙烯酸共聚物与香料的比率是 4 : 1 至 1 : 2。在一种实施方式中,囊封效率大于 80%,优选大于 90%,囊封效率是总负载香料中囊封香料的百分比。

[0012] 乙烯与丙烯酸共聚产生乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物,它已知作为用于泡罩包装等的软质热塑性塑料。优选的乙烯丙烯酸共聚物包含大于约 15wt% 丙烯酸,优选大于约

17wt%丙烯酸,更优选约20wt%丙烯酸。应该理解,在本公开中列举的范围包括范围的所有子组合。

[0013] 优选的EAA共聚物是PRIMACOR 5990共聚物(20wt%丙烯酸),其熔融指数为1300g/10分钟(ASTM方法D-1238,190°C下),350°F时的布氏粘度为13,000cps,并可来自The Dow Chemical Company。另一种优选的EAA共聚物是PRIMACOR 5980i共聚物(20.5wt%丙烯酸),其熔融指数为300g/10分钟(ASTM方法D-1238,190°C下),可得自The Dow Chemical Company。还可用的EAA共聚物的商品名为NUCREL2806,可得自E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc。乙烯-丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸共聚物描述在美国专利No. 4,599,392、4,988,781和5,938,437中,所述专利各自以其全部内容通过引用并入本文。

[0014] 利用机械分散、例如Parr反应器来产生水分散体。或者,可以采用在升高的温度下混合聚合物、水和碱。

[0015] 在一种实施方式中,水分散体的固体含量在约10重量%至约30重量%的范围内,优选约20重量%。

[0016] 进而,以织物护理组合物的重量计,所述水分散体的存在范围为约0.025wt%至约2wt%体,优选约0.25wt%至约2wt%。

[0017] 乙烯丙烯酸共聚物的存在范围为水分散体的固体重量的约15wt%至约60wt%。

[0018] 要理解,包含乙烯丙烯酸共聚物的水分散体可以包括其他的组分。在本发明的优选实施方式中,所述水分散体包含乙烯丙烯酸共聚物和茂金属催化的聚烯烃。通常,乙烯丙烯酸共聚物与茂金属催化的聚烯烃在聚合物中的比率为约40:60至约15:85。在这些实施方式中,水分散体的固体含量在约30重量%至约50重量%的范围内,优选约40重量%。乙烯丙烯酸共聚物的存在范围为水分散体的固体重量的约15wt%至约60wt%,优选为固体的约35wt%至约45wt%的范围内。这与乙烯丙烯酸共聚物的存在范围为水分散体重量的约1wt%至约25wt%、优选约5wt%至约20wt%相关。

[0019] 茂金属催化的聚烯烃是如美国专利No. 4,701,432、5,322,728和5,272,236所述用茂金属催化剂生产的聚烯烃,所述每个专利以其全部内容通过引用并入本文。作为本发明的具体实施方式,茂金属催化的聚烯烃是用茂金属催化剂生产的聚乙烯。这种茂金属催化的聚乙烯可得自例如The Dow Chemical Company的商标AFFINITY或ENGAGE(乙烯/辛烯共聚物)和Exxon Chemical Company的商标EXACT(乙烯/丁烯共聚物,乙烯/己烯共聚物,或乙烯/丁烯/己烯三元共聚物)。在一种实施方式中,茂金属催化的聚烯烃是乙烯/辛烯共聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/丙烯或乙烯/丁烯/己烯三元共聚物中的至少一种,优选乙烯辛烯共聚物。在另一种实施方式中,茂金属催化的聚烯烃是丙烯/ α -烯烃共聚物,其在美国专利No. 6,960,635和6,525,157中进一步详细描述,所述每个专利以其全部内容通过引用并入本文。这种丙烯/ α -烯烃共聚物可从The Dow Chemical Company的商标VERSIFY™、或ExxonMobil Chemical Company的商品名VISTAMAXX™下商购。

[0020] 在一种实施方式中,乙烯丙烯酸共聚物和茂金属催化的聚烯烃在挤压机中与水和中和剂例如氨、氢氧化钾或这两种的组合一起进行熔融捏合,形成水分散体。

[0021] 在另一种实施方式中,本发明提供了用乙烯/丙烯酸共聚物囊封香料的方法,所

述方法包括将乙烯 / 丙烯酸共聚物混合物的 pH 升高到超过约 7, 将香料分散在所述混合物中, 并沉淀所述共聚物, 从而形成包围香料的壳。

[0022] 聚烯烴酸共聚物是能够处于表面活性的聚烯烴酸共聚物。在优选实施方式中, 聚烯烴酸共聚物是可以在表面活性状态和非表面活性状态之间转换的聚烯烴酸共聚物。

[0023] 在表面活性状态中, 所述聚烯烴酸共聚物分配到疏水活性物质和水之间的界面, 形成囊封活性物质的保护性凝胶。例如, 乙烯 / 丙烯酸共聚物在与水和碱组合后变得表面活性, 条件是 pH 大于约 7。

[0024] 如果 pH 然后降到低于约 7, 则乙烯 / 丙烯酸共聚物失去它的表面活性性质并沉淀。有利地, 这种沉淀导致当所述共聚物是表面活性时悬浮的活性组分的囊封, 从而形成“硬”壳。

[0025] 在一种实施方式中, 本发明的方法包括沉淀所述共聚物, 从而形成包围活性物质粒子的壳。在一种实施方式中, 在 pH 中性到碱性的条件下通过动态光散射测量, 被所述壳限定的粒子的粒度小于 750nm, 优选小于 600nm, 优选小于 500nm, 优选大于 100nm, 优选大于 200nm, 并优选大于 250nm。

[0026] 因此, 在一种实施方式中, 聚烯烴酸共聚物是具有约 9 至约 22 重量%丙烯酸单元、优选约 18 至约 22 重量%丙烯酸单元、优选约 19 至约 21%丙烯酸单元并最优选约 20%丙烯酸单元的乙烯 / 丙烯酸共聚物。可商购的乙烯 / 丙烯酸共聚物的例子包括以商品名 PRIMACOR 5980i、PRIMACOR 5986 和 PRIMACOR 5990i 销售的那些, 它们全部可得自 The Dow Chemical Company, 和 NUCREL 2806, 可得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc. 乙烯 - 丙烯酸和乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物在美国专利 No. 4, 599, 392、4, 988, 781 和 5, 938, 437 中描述, 所述专利各以其全部内容通过引用并入本文。

[0027] 在一种实施方式中, 如美国专利 No. 3, 798, 194 所述, PRIMACOR 聚合物的分散体中包含短链醇, 以减少添加碱之后未分散材料的量, 所述美国专利在此以其全部通过引用并入本文。

[0028] 在一种实施方式中, 聚烯烴酸共聚物在水中的上限浓度是 ~ 30%。所生成的分散体可以优选被稀释到聚烯烴酸共聚物在 10% 和 26% 之间的分散体, 作为添加疏水活性物质的起始点。

[0029] 在一种实施方式中, 聚烯烴酸共聚物以约 4.5 重量%至约 50 重量%, 优选约 6.3 重量%至约 17 重量%, 最优选约 9 重量%存在于非水成分中。

[0030] 在一种实施方式中, 聚烯烴酸共聚物在 10% 和 26% 之间的分散体作为添加疏水活性物质的起始点。

[0031] 合并聚烯烴酸共聚物和碱、然后添加水, 形成所述混合物。在一种实施方式中, 碱是 NaOH、KOH 或三乙醇胺。

[0032] 活性物质优选添加到所述混合物中。

[0033] 在一种实施方式中, 活性物质和混合物是乳化的。乳化可以利用任何常规方法进行。

[0034] 在一种实施方式中, 合并期间, pH 保持大于约 7。如有必要, pH 可以保持在超过约 7, 以防止聚烯烴酸共聚物沉淀。

[0035] 在一种实施方式中, 沉淀包括降低混合物的 pH。在一种实施方式中, 用柠檬酸降低

pH。

[0036] 在一种实施方式中,所述织物护理组合物还包含常规的洗衣用辅料。在一种实施方式中,所述织物护理组合物还包含阴离子和非离子型表面活性剂,任选阳离子型表面活性剂。在一种实施方式中,表面活性剂的存在量大于组合物重量的 20wt%,优选大于 25wt%,更优选大于 26wt%,并且小于组合物重量的 60wt%,优选小于 55wt%,更优选小于 50wt%。

[0037] 在一种实施方式中,所述织物护理组合物还包含污物释放聚合物、脂肪酸皂、纤维素衍生物、分散剂、水溶助长剂、漂白剂或酶中的至少一种。在一种实施方式中,所述织物护理组合物还包含水、乙醇、聚乙二醇或二甲苯磺酸钠中的至少一种。

[0038] 用于有效获得由任选成分提供的期望性质的任选成分量可以由本领域技术人员容易地确定。

实施例

[0039] 以下实施例仅出于说明性目的,而不是想要限制本发明的范围。除非另作说明,所有百分比都以重量计。

[0040] 实施例 1

[0041] 本发明的织物护理组合物包括表 1 中列出的包含乙烯丙烯酸共聚物和香料的水分散体:

[0042] 表 1

[0043]

	批 1	批 2	批 3	批 4
PRIMACOR 5990i (19.68% 固体)	14.3 wt%	16.7 wt%		
PRIMACOR 5980i (23.72 %固体)	—		19.8 wt%	16.9 wt%
单一香料 A	28.6 wt%	—	—	—
复合香料 B	—	16.7 wt%	16.7 wt%	28.6 wt%
水	57.1 wt%	66.6 wt%	63.5 wt%	54.5 wt%

[0044] 为了制备囊封,制作 PRIMACOR 在水中的分散体。将适量的 PRIMACOR 5980i 或 5990i 20% 乙烯丙烯酸树脂、氢氧化钾和水放入装有 Cowles 叶片的 300mL Parr 反应器容器中。将所述材料在缓慢混合的同时加热到 120℃。一旦达到设定温度,将混合器高速 (~1800rpm) 运转约 25 分钟。在保持高速混合的同时,将样品用通过 HPLC 泵以 40mL/min 的速率进料至反应器中的水稀释到基于 PRIMACOR 的量为期望的固体重量%的浓度。撤去加热并继续搅拌直至温度冷却到至少 45℃。然后打开 Parr 并收集分散体,称重期望量的 PRIMACOR 水分散体,放入玻璃瓶中。

[0045] 单一香料 A 是 d- 苧烯。复合香料 B 是常规用于洗衣应用中的香精的混合物,并具有至少七个色谱可辨别的峰。将期望量的净香料添加到含有期望量的 PRIMACOR 水分散体

的瓶中。标准顶置式匀化器 (PowerGen 700D, Fisher Scientific) 在室温下以 10,000rpm 的速度应用于所述混合物约 1 分钟。

[0046] 首先通过 Coulter LS230 粒度分析器 (Beckman Coulter) 表征粒度和分布,以确认粒子的单峰分布和亚微 (submicron) 粒度分布。然后,利用 Brookhaven 90Plus 粒度分析器 (Brookhaven Instruments Corp.) 进一步表征所述粒子,以获得更精确的纳米级粒度测量值。

[0047] 实施例 2

[0048] 制作批 3 的包含乙烯丙烯酸共聚物和香料的水分散体,并基本上按照实施例 1 的方案进行试验。批 3 在 pH7.1 时的水力学直径是 364nm。批 3 在 pH10.4 时的水力学直径是 571nm。

[0049] 为了评价香料囊封效率,通过比较游离的未囊封组分的量与每种组分的总量,对批 3 进行定量。具体地说,通过用乙腈提取分散体、然后用液相色谱分析来测定分散体中的总香料;通过用 30,000MWC0 (“截留分子量”;Almicon® Ultra 系列, Millipore Corporation) 的离心装置过滤并用液相色谱分析来进行游离未囊封的测量。所有 7 种主要组分都以 88% 至 100% 的高效率囊封在 5980i 中。比较从滤液和从分散体检测到的峰的总面积,总囊封效率是 91.8%。

[0050] 实施例 3

[0051] 示例性的织物护理组合物以重量 / 重量基准 (wt%) 含有表 2 中列举的组分。

[0052] 表 2

[0053]

	批 A (本发明)	批 Y (比较)	批 Z (比较)
十二烷基苯磺酸	10 wt%	10 wt%	10 wt%
ECOSURF ^{IM} SA-9 表面活性剂	5wt%	5wt%	5wt%
复合香料 B	1 wt%	1 wt%	1 wt%
PRIMACOR 5980i	1 wt%	—	—
柠檬酸	pH 调节到 8.5	—	—
软质 CAT TM 聚合物 SL-60	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%
水	82.9 wt%	83.9 wt%	83.8 wt%
BRIJ [®] 56 聚乙二醇十六烷基醚	—	—	0.06 wt%
棉籽油	—	—	0.02 wt%

[0054] 批 A 通过以下程序制备:

[0055] 1) 首先称出 20g 的 PRIMACOR 5980i 水分散体放入玻璃瓶,然后添加 4.7g 净复合香料 B。标准顶置式匀化器以 10,000rpm 的速度应用于所述混合物约 1 分钟。

[0056] 2) 将 LAS (十二烷基苯磺酸) 和 SA9 (55.0-80.0% C6-C12 乙氧基化、丙氧基化醇, 15.0% -40.0% C10-C16 乙氧基化、丙氧基化醇, 和 1.0-2.0% 聚氧化乙烯) 添加到水中,至浓度分别为 10wt% 和 5wt%, 将所述混合物在室温下在磁性板上搅拌 10 分钟,制备代表性的洗涤剂溶液。

[0057] 3) 通过在水中添加 SL60 粉末并在磁性板上搅拌 15 分钟, 制备 1wt% 的浓 SL60 (91.0% 阳离子型羟乙基纤维素, 5.6% 水, 1.5% 乙酸钠, 1.5% 氯化钠, 和 0.4% 异丙醇) 溶液。

[0058] 4) 将 2.1g 步骤 1) 中得到的产物与 37.9g 步骤 2) 中的溶液混合, 因此复合香料 B 的最终浓度是 1wt%。所述混合物在磁性板上搅拌 5 分钟。然后用 0.1M 柠檬酸溶液将溶液调节到 pH = 8.47。

[0059] 5) 将 2g 步骤 3) 的 SL60 在磁力搅拌下以逐滴方式添加到 18g 步骤 4) 得到的溶液中。在添加了全部 SL60 溶液之后, 再将混合物搅拌 20 分钟。

[0060] 比较批 Y 的制备方法与批 A 的制备方法只有步骤 1) 和 4) 不同: 不是用 PRIMACOR 囊封, 而是将 0.4g 净复合香料 B 添加到步骤 2) 得到的 39.6g 溶液中, 因此复合香料 B 的最终浓度是 1wt%。

[0061] 比较批 Z 的制备方法与批 A 的制备方法只有步骤 1) 和 4) 不同: 在步骤 1) 中, 20g 净复合香料 B、0.4g 棉籽油、1.2g **BRIJ**[®] 56 (在 55°C 烘箱中预加热)、和 10g 水顺序地添加到玻璃瓶中。标准顶置式匀化器以 10,000rpm 的速度应用于所述混合物约 1 分 30 秒。在步骤 4) 中, 0.77g Brij56/ 复合最终浓度是 1wt%。

[0062] 这些制剂对从织物释放复合香料 B 的效果通过洗涤模型、然后通过顶空气相色谱 (HSGC) 分析进行评价。简单说, 步骤 6) 得到的制剂用超纯水稀释 40 倍, 以模拟通常欧洲洗衣的稀释比率。将 3*4 英寸的干净棉样片 (棉 400, Scientific Services S/D, Inc.) 浸渍在 200ml 容量瓶中所含的溶液中。然后将瓶固定在水平机械振荡器上, 以每秒振荡 3 次的速度振荡 30 分钟。在振荡结束时, 用镊子从瓶中取出样片, 平坦放置在不锈钢筛网上, 在室温下干燥。

[0063] 干燥 30min 之后, 在样片还湿润时, 将它们中的一组折叠并封入 5-ml 小瓶中, 1 小时以后用于 HSGC 评价。再干燥 60min 之后, 样片干燥, 将它们中的一组收集到 5-ml 小瓶中, 17 小时后用 HSGC 分析。

[0064] 表 3 概括了从样片组释放的复合香料 B 的一个主峰的峰面积:

[0065] 表 3

[0066]

	批 A (本发明)	批 Y (比较性)	批 Z (比较性)
峰面积, 湿样片	4.03	3.74	3.17
峰面积, 干样片	0.48	未测出	未测出

[0067] 在洗涤之后超过 17 小时, 本发明批 (批 A) 比未囊封的香料 (批 Y) 或表面活性剂囊封的香料 (批 Z) 能够更好地保留香料组分。

[0068] 应理解, 本发明不限于在此具体公开和示例的实施方式。本发明的各种修改对本领域技术人员将是显而易见的。这样的改变和修改可以在不背离所附权利要求的范围下做出。

[0069] 此外, 每个列举的范围包括范围的所有组合和子组合, 以及在其中包含的具体数字。另外, 在本文件中引用或描述的每个专利、专利申请和出版物的公开内容在此以其全文

通过引用并入本文。