

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 17/04

C11D 3/06

C11D 3/20

C11D 3/37



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01814646.5

[43] 公开日 2005 年 4 月 20 日

[11] 公开号 CN 1608126A

[22] 申请日 2001.8.23 [21] 申请号 01814646.5

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 25 [33] GB [31] 0020965.0

[32] 2000. 8. 25 [33] GB [31] 0021112.8

[32] 2000. 8. 25 [33] GB [31] 0021113.6

[32] 2000. 10. 18 [33] GB [31] 0025541.4

[32] 2000. 10. 18 [33] GB [31] 0025542.2

[86] 国际申请 PCT/GB2001/003821 2001. 8. 23

[87] 国际公布 WO2002/016541 英 2002. 2. 28

[85] 进入国家阶段日期 2003. 2. 25

[71] 申请人 雷克特本克斯尔荷兰有限公司

地址 荷兰霍夫多普

共同申请人 雷克特本克斯尔(英国)有限公司

[72] 发明人 罗格·凯瑟 马库斯·居兹曼

拉尔夫·维德曼

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 含有液体组合物的水溶性包装

[57] 摘要

水性液体洗涤剂组合物，其含有 20 到 50 重量%的水，而且含有至少一种多磷酸盐助洗剂、钾离子和钠离子，其中钾和钠的摩尔比为 0.55 : 1 到 20 : 1。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种包装，其内装有水性液体洗涤剂组合物，所述洗涤剂组合物被装在水溶性的或可分散于水的包装材料中，所述水性液体洗涤剂组合物含有 20 到 50 重量%的水，而且含有至少一种多磷酸盐助洗剂、钾和钠离子，其中钾和钠的摩尔比为 0.55:1 到 20:1。
2. 根据权利要求 1 的包装，其中水的含量为 30 到 40 重量%。
3. 根据权利要求 1 或 2 的包装，其中钾和钠的摩尔比为 0.6:1 到 10:1。
4. 根据权利要求 3 的包装，其中钾和钠的摩尔比为 0.65:1 到 5:1。
5. 根据权利要求 4 的包装，其中钾和钠的摩尔比为 0.9:1 到 1.6:1。
6. 根据前述权利要求任一项的包装，其中的多磷酸盐助洗剂至少部分为三聚磷酸盐的形式。
7. 根据权利要求 6 的包装，其中的多磷酸盐助洗剂至少部分为三聚磷酸钾。
8. 根据前述权利要求任一项的包装，其中的钠离子至少部分由协同助洗剂提供。
9. 根据权利要求 8 的包装，其中的协同助洗剂为低元羧酸盐或多元羧酸盐类。
10. 根据权利要求 9 的包装，其中的低元羧酸盐或多元羧酸盐类协同助洗剂选自柠檬酸钠、聚丙烯酸钠及其共聚物、葡糖酸钠及其混合物组成的组中。
11. 根据前述权利要求任一项的包装，其中的组合物未着色时是半透明或透明的液体或凝胶，采用 ELVORS 透射法测定时，该液体或凝胶的透光率大于 30%，优选大于 40%，最优选大于 50%。
12. 根据前述权利要求任一项的包装，其中的包装材料是水溶性的或可分散于水的薄膜材料。
13. 根据权利要求 12 的包装，其中的薄膜材料选自自由基于聚乙烯醇的均聚物、共聚物或接枝聚合物、聚环氧乙烷和纤维素的衍生物组成的组。
14. 根据前述权利要求 1 到 11 任一项的包装，其中的包装材料为注

塑聚乙烯醇或纤维素。

15. 根据前述权利要求任一项的包装, 其中的水性组合物是用来洗碗、协助漂清、硬水软化或洗涤衣物的组合物。

16. 根据权利要求 15 的包装, 所述包装适用于家用洗碗机或洗衣机。

5 17. 水性液体洗涤剂组合物的制备方法, 所述水性液体洗涤剂组合物含有 20 到 50 重量%的水, 而且含有至少一种多磷酸盐助洗剂、至少一种钾离子源和至少一种钠离子源, 其中钾和钠的摩尔比为 0.55:1 到 20:1, 在所述方法中, 第一步, 将至少大部分的钠离子源溶解于水, 第二步, 将多磷酸盐助洗剂溶解于所得到的水溶液中。

10 18. 根据权利要求 12 的方法, 其中在所述第一步中, 钠离子源基本上完全溶解于水中。

19. 根据权利要求 17 或 18 的方法, 其中的钠离子源是柠檬酸钠, 多磷酸盐助洗剂是三聚磷酸钾。

15 20. 根据权利要求 17 到 19 任一项的方法, 所述方法进一步包括将所述水性液体组合物装填在水溶性的或可分散于水的包装材料中。

含有液体组合物的水溶性包装

5 技术领域

本发明涉及洗涤剂组合物以及该组合物的制备方法。

背景技术

10 已知将洗涤剂或有关物质例如硬水软化剂用容器或小袋包装起来,所述容器或小袋由水溶性的或可分散于水的薄膜材料制成,就可以避免特别是有害的或刺激性物质与消费者的皮肤直接接触。此外,采用包装材料易于在使用时控制剂量,而且,只需将其加入水中,便可使容器或小袋的内容物释放出来。

15 尽管在现有技术如美国专利 No. 4,973,416 和 5,213,706、WO 94/14941 或 DE-OS 20 29 598 中,已经描述了许多水性液体洗涤剂组合物,这些洗涤剂组合物多为凝胶状,且是用于自动洗碗机或用来清洗衣物,但是,它们都没有提出将上述组合物包装在水溶性或可分散于水的薄膜材料中。

20 CA-A-1,112,534 公开了由水溶性薄膜材料制成的包装,其中装有膏状的适用于自动洗碗机的洗涤剂组合物。该文献中所描述的洗涤剂组合物是例如基于三聚磷酸钠。

25 然而,为了制备额定剂量的包装,需要得到高浓缩的液体组合物。已知三聚磷酸钾比相应的钠盐更易溶。不幸的是,用三聚磷酸钾代替三聚磷酸钠会使产品组合物不稳定,时间一长,该组合物会因吸附或失去游离水而发生重量的变化。特别是,对于透明的产品,这种重量变化可能会损害其外观,因为这样会导致产品发生混浊或结晶。此外,单独采用钾盐类助洗剂盐如三聚磷酸钾比采用相应的钠盐成本更高。

发明内容

30 本发明意在提供一种洗涤剂产品,所述洗涤剂产品含有水性液体洗涤

剂组合物,所述洗涤剂组合物被包装在水溶性的或可分散于水的包装中,而且所述洗涤剂产品的稳定性得到了提高,长时间不会发生重量变化。

本发明提供了一种包装,其内装有水性液体洗涤剂组合物,所述洗涤剂组合物被装在水溶性的或可分散于水的包装材料中,所述水性液体洗涤剂组合物含有20到50重量%的水,而且含有至少一种多磷酸盐助洗剂、钾和钠离子,其中钾和钠的摩尔比为0.55:1到20:1。

我们惊奇地发现,水性液体组合物,特别是洗涤剂组合物,当其含有20到50重量%的水,而且含有至少一种多磷酸盐助洗剂、钾和钠离子,其中钾和钠的摩尔比为0.55:1到20:1时,将这些组合物包装在水溶性的或可分散于水的包装中,这些组合物显示出良好的稳定性。可以由一种或多种钾离子源来提供钾离子,也可由一种或多种钠离子源来提供钠离子。钾离子或钠离子源还可以是多磷酸盐助洗剂。

该组合物中水的含量优选30到40重量%。

钾和钠的摩尔比优选0.6:1到10:1,更优选0.65:1到5:1,最优选0.9:1到1.6:1,即接近等摩尔比。

在本发明的一个优选实施方式中,多磷酸盐助洗剂至少部分是三聚磷酸盐的形式,优选至少部分是三聚磷酸钾。

钠离子源优选至少部分是协同助洗剂,优选低元羧酸盐或多元羧酸盐,例如选自由柠檬酸钠、聚丙烯酸钠及其共聚物、葡糖酸钠及其混合物组成的组中的化合物。

此外,该组合物未着色时优选是半透明或透明的液体或凝胶,采用ELVORS透射法测定时,该液体或凝胶的透光率大于30%,优选大于40%,最优选大于50%。

该包装的一个优选形式是,其由水溶性的或可分散于水的材料制成,该材料可特别为薄膜或模塑材料,所述薄膜或模塑材料选自由基于聚乙烯醇的均聚物、共聚物或接枝聚合物、聚环氧乙烷和纤维素的衍生物组成的组。

在一个优选实施方式中,该水性组合物是用来洗碗、协助漂清、硬水软化或洗涤衣物的组合物,例如其为洗涤剂组合物,该产品尤其适用于家用洗碗机或洗衣机。

本发明还提供了水性液体洗涤剂组合物的制备方法,所述水性液体洗涤剂组合物含有20到50重量%的水,而且含有至少一种多磷酸盐助洗剂、至少一种钾离子源和至少一种钠离子源,其中钾和钠的摩尔比为0.55:1到20:1,在所述方法中,第一步,将至少大部分(例如大于50%)的钠离子源溶解于水,第二步,将多磷酸盐助洗剂溶解于所得到的水溶液中。在第一步中,优选钠离子源基本上全部溶解于水中。

在该方法中,钠离子源优选柠檬酸钠,而多磷酸盐助洗剂优选三聚磷酸钾。

可以采用任何适当的方法制备和装填由水溶性的或可分散于水的材料所形成的包装(容器或小袋),例如,将薄膜材料热成型为袋状,将本发明的水性组合物装入袋中,然后用相同或不同的薄膜材料将袋封口。可以用热封法沿袋的边缘将其密封。也可采用其他封口方法,例如红外线法、无线电频率法、超声波法、激光法、溶剂法、振动法或纺丝焊接法。还可以采用例如该薄膜材料的水性溶液作为粘合剂。还有其他一些制备容器的方法,例如WO 01/36290所公开的方法如注射成型法。更为详细的制备方法见现有技术如CA-A-1,112,534。

适用于洗涤剂组合物的多磷酸盐助洗剂有多种,特别适合的是多磷酸如三聚磷酸、焦磷酸或偏磷酸的钠盐或钾盐。本发明优选三聚磷酸钾化合物。

本发明的组合物一个重要特点在于钾离子和钠离子的比例。不受理论的限制,我们推测,这两种离子按一定的摩尔比存在时,可以对该组合物因在长时间内的吸水或失水而引起的重量变化进行平衡控制。

尽管优选采用三聚磷酸钾作为助洗剂,同时它可作为至少一种钾离子源,但是也可以将多元磷酸钠助洗剂连同各种钾盐一起使用。

钠离子源优选低元羧酸盐或多元羧酸盐形式,例如柠檬酸钠、聚丙烯酸钠及其共聚物、葡糖酸钠或其混合物。采用这些物质的其他优点是,他们同时具有协同助洗作用,可增加洗涤能力。

该组合物还选择性地含有一种或多种添加剂。这些添加剂包括洗涤剂组合物的通用成分,例如表面活性剂、漂白剂、增白剂、银缓蚀剂、酶、酶稳定剂、去污剂、染料转移阻碍剂、增亮剂、香料、着色剂和染料等。

在制备本发明的水性组合物时，我们惊奇地发现，如果想要得到透明的组合物，各步骤需要按照特定的次序进行，即，将钠离子源如柠檬酸钠、葡糖酸钠等完全或至少主要部分（例如大于 50%）溶解于水，然后，向所得到的水溶液中加入多磷酸盐助洗剂如三聚磷酸钾。我们曾尝试首先溶解大量的多磷酸盐助洗剂，然后加入钠离子源，本来期望制得透明的产品，结果得到了不透明的乳液状产品。优选应当在主要成分完全溶解之后加入其他成分。

我们还惊奇地发现，本发明的水性组合物出人意料地易于用常用的增稠剂增稠，所述增稠剂如聚丙烯酸酯或其衍生物，或基于多糖如黄原胶，因为原本曾预料高电解质含量的浓缩组合物特别难于增稠。令人惊奇的是，本发明的水性组合物没有出现这种情况。

本发明的水性组合物的进一步详述及其他优点见如下的实施例。

具体实施方式

15 实施例

实施例 1 到 3 及对比例 1 到 3

根据下表 1 制备不同的水性组合物。对比例 1 和 2 的组合物只含有三聚磷酸钾，而不含有附加的钠离子源。对比例 3 的组合物仅含钠盐，所述钠盐包括三聚磷酸钠。

20 根据本发明的组合物 1 到 5 的制备方法为，首先向水中加入增稠剂，随后将柠檬酸钠完全溶解于其中，再向其中加入三聚磷酸钾。此后再加入其他成分如酶。在上述情况下均得到了透明的或略带珍珠光泽的水性组合物。改变向水中加入柠檬酸钠和三聚磷酸钾的顺序，则得到了十分混浊的、含有未溶颗粒的乳液状组合物。

25 根据本发明的组合物未着色时，采用 ELVORS 透射法检测发现，其具有良好的透光性。

ELVORS 透射试验法

30 在距勒克司仪（ELVORS LM-1010）130 cm 处安装一光源（500W，Düwi GmbH, 93024 型）。使光通过厚度为 5mm、面积为 25 cm² 的本发明组合物的试样。试样距光电池 4 cm。记录该仪器所测得的值，按下式计算所谓的透光率：

透光率= (对该组合物所测得的值) / (对纯水所测得的值) *100

实施例 1 到 5 的透光率为 40 到 90%。对比例 3 的透光率为 7%。

- 5 采用基于聚乙烯醇的薄膜材料来制作容器, 所述薄膜材料为 Hi Selon C-200, 来自日本大阪的日本合成化学工业公司 (Nippon Synthetic Chemical Industry Co.); MONOSOL M8543, 来自美国印第安那州加里市 (Gary) 的 Chris Craft Inc.; 以及 SOKALAN ES 95014, 来自德国路德维希港 (Ludwigshafen) 的巴斯夫公司 (BASF AG), 该薄膜的厚度为 100 μ
- 10 m。采用 Multivac 热成型设备在 115 到 120°C 下将聚乙烯醇薄膜热成型为袋状, 该袋的长为 39 mm, 宽为 29 mm, 深为 16 mm。向这样所形成的袋中装填 10 ml 本发明的水性组合物。然后, 将厚度为 75 μ m 的与袋本身相同的薄膜材置于袋的顶部, 在 144 到 148°C 下使其密封。通过切割边缘将所制成的袋分离开来。

15 表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2	对比例 3
三聚磷酸钾	30.00	30.00	30.00	33.50	25.0	54.7	50.0	-
三聚磷酸钠	-	-	-	-	-	-	-	19.8
柠檬酸钠	30.00	30.00	30.00	33.50	25.0	-	-	-
柠檬酸钾	-	-	-	-	10.0	-	-	-
二硅酸钠	-	-	-	-	-	-	-	32.0
酶	0.97	0.97	2.30	0.97	0.71	-	3.40	1.2
聚丙烯酸盐	-	0.80	0.60	0.05	0.08	-	-	-
牛脂醇	-	-	-	-	-	-	-	7.9
非离子表面活性剂 (EP/PO)	-	-	-	-	-	-	0.50	-
黄原胶	-	-	-	-	-	-	0.50	-
Sokalan CP 5	-	-	-	-	0.50	-	-	-
氢氧化钾	-	-	-	-	-	-	0.10	-
磷酸	0.10	-	-	0.10	-	-	-	-
硫酸	-	0.10	0.10	-	0.10	-	-	-
防腐剂	-	-	-	-	-	0.10	0.10	-
着色剂	-	0.05	0.05	-	0.20	0.50	-	-
水	38.680	38.080	36.950	31.880	37.87	43.7	42.0	39.1
总计	100	100	100	100	100	100	100	100

为了测试容器在装有实施例和对比例中的组合物时的稳定性, 在环境

条件稳定的房间内，也即温度为 20℃，相对湿度为 60 到 65%时，将容器的一边固定在一卡片上，容器的其余部分悬垂下来。

经过一段时间测定容器重量的增减。

直到约 30 天时，对比例 1 和 2 的组合物的重量发生了损失。其后，其重量又令人惊讶地重新增加了。对于包装在容器或小袋中的透明的洗涤剂组合物来说，不希望其重量变化不定。

在 14 天内对比例 3 的组合物的重量明显发生了损失。该配方在 6 天后开始出现结晶。

本发明的组合物在最初的几天内重量只有最高为 4%的微小损失。其后，该组合物相当稳定，没有明显的重量变化。对于上述产品来说，非常希望具有这种长期的重量稳定性。

在下面的描述中和/或权利要求中所公开的特征，无论单独就一个特征而言还是以这些特征的任意方式的结合，它们对于理解本发明的变化形式均具有实质性意义。

15 实施例 6

混合如下所示重量份的配方成分，制得强力洗衣液。

Neodol 2507 C ₁₁₋₁₅ 直链醇	18%
Biosoft D-62 烷基苯磺酸钠	5.5%
碳酸钠	2%
20 无水偏硅酸钠	5%
焦磷酸四钾	20%
柠檬酸钠	7.5%
Calsopol ETDZ 691 聚合物，来自 Goodrich	0.5%
软化水	41.5%

25 按照如下步骤将该组合物装填入容器中。

采用 Multivac 热成型设备，在温度为 25℃、相对湿度为 35% (±5%) 的环境条件下，以 6 周期/分钟的速度将聚乙烯醇薄膜热成型。该聚乙烯醇薄膜由 PVAXX ref C120 粒料吹塑而成，该薄膜的水解率为 88%，厚度为 110 μm。所形成的该聚乙烯醇薄膜中水分含量可以忽略不计。将该聚乙烯醇薄膜装在密封的聚乙烯容器内，直到使用前才打开该容器。在 30 115 到 118℃下将该聚乙烯醇薄膜热成型为矩形，该矩形的长为 39 mm，

宽为 29 mm，深为 16 mm，其底棱是半径为 10 mm 的圆弧。在这样所形成的袋中装填 17 ml 组合物，将同样的膜置于其顶部，并在 144 到 148℃ 下热密封。切割其边缘，从而将这样制得的容器分离开来。每个容器都呈圆形，而且看上去是充实的。几小时之后，他们将成为更加诱人的圆形外观。

5 实施例 7

重复进行实施例 6，所不同的是配方中含有 0.2% 的柠檬酸和 0.2% 的碳酸氢钠，而水量减少到了 41.1%。

所用的 PVOJ 薄膜为购自美国印第安那州加里市的 Chris Craft Inc. 的
10 MONOSOL M8543（含有正常含量的水），该薄膜的水解率为 88%，厚度为 100 psm。向袋中装填 10 mc 组合物，然后将厚度为 7.5 psm 的 MONOSOL M8543 PVOH 薄膜置于其顶部，在 144 到 148℃ 下热密封。