



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103649290 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201280029273. 8 *C11D 7/10*(2006. 01)
(22) 申请日 2012. 04. 20 *C11D 7/12*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *C11D 7/14*(2006. 01)
61/477, 774 2011. 04. 21 US *C11D 7/16*(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C11D 7/26*(2006. 01)
2013. 12. 13 *C11D 3/04*(2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/034538 2012. 04. 20
(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/145688 EN 2012. 10. 26
(73) 专利权人 里弗领袖可再生能源公司
地址 美国蒙大拿州
(72) 发明人 泰勒·N·史密斯 理查德·雪莉
(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204
代理人 王达佐 阴亮
(51) Int. Cl.
C11D 3/06(2006. 01)
C11D 3/08(2006. 01)
C11D 3/10(2006. 01)
C11D 3/20(2006. 01)

审查员 陈伊诺

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称
钙螯合组合物

(57) 摘要
本发明涉及能螯合钙离子且部分来源于可再生碳水化合物原料的组合物。该钙螯合组合物为含有一种或多种羟基羧酸盐、一种或多种含氧酸阴离子盐和一种或多种柠檬酸盐的混合物。

1. 钙螯合组合物,其包含如下的组合:(a)30重量%至75重量%的至少一种葡萄糖二酸盐、0重量%至20重量%的至少一种葡萄糖酸盐、0重量%至10重量%的至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、0重量%至10重量%的至少一种酒石酸盐、0重量%至10重量%的至少一种丙醇二酸盐和0重量%至10重量%的至少一种乙醇酸盐;(b)1重量%至50重量%的至少一种含氧酸阴离子盐;以及(c)1重量%至10重量%的至少一种柠檬酸盐。

2. 如权利要求1所述的钙螯合组合物,其中所述组合物包含40重量%至60重量%的至少一种葡萄糖二酸盐、5重量%至15重量%的至少一种葡萄糖酸盐、3重量%至9重量%的至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、5重量%至10重量%的至少一种酒石酸盐、5重量%至10重量%的至少一种丙醇二酸盐和1重量%至5重量%的至少一种乙醇酸盐。

3. 如权利要求1所述的钙螯合组合物,其中所述组合物包含45重量%至55重量%的至少一种葡萄糖二酸盐、10重量%至15重量%的至少一种葡萄糖酸盐、4重量%至6重量%的至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、5重量%至7重量%的至少一种酒石酸盐、5重量%至7重量%的至少一种丙醇二酸盐和3重量%至5重量%的至少一种乙醇酸盐。

4. 如权利要求1所述的钙螯合组合物,其中所述组合物包含50重量%的至少一种葡萄糖二酸盐、15重量%的至少一种葡萄糖酸盐、4重量%的至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、6重量%的至少一种酒石酸盐、6重量%的至少一种丙醇二酸盐和5重量%的至少一种乙醇酸盐。

5. 如权利要求1所述的钙螯合组合物,其中所述含氧酸阴离子盐包括硼酸盐、铝酸盐、锡酸盐、锆酸盐、钼酸盐、铈酸盐或以上的混合物。

6. 如权利要求1所述的钙螯合组合物,其中所述至少一种含氧酸阴离子盐包括:硼酸钠、硼酸钾、八硼酸二钠、偏硼酸钠、钼酸钠、钼酸钾、铝酸钠、铝酸钾、氯化铝锡酸钠、锡酸钾、锆酸钠、锆酸钾、亚铈酸钠、亚铈酸钾或以上的混合物。

7. 如权利要求1所述的钙螯合组合物,其中所述至少一种柠檬酸盐包括柠檬酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸钙、柠檬酸镁或以上的混合物。

8. 洗涤剂组合物,其包含(a)30重量%至75重量%的至少一种葡萄糖二酸盐、0重量%至20重量%的至少一种葡萄糖酸盐、0重量%至10重量%的至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、0重量%至10重量%的至少一种酒石酸盐、0重量%至10重量%的至少一种丙醇二酸盐和0重量%至10重量%的至少一种乙醇酸盐;(b)1重量%至50重量%的至少一种含氧酸阴离子盐;以及(c)1重量%至10重量%的至少一种柠檬酸盐。

9. 如权利要求8所述的洗涤剂组合物,其进一步包含一种或多种另外的功能性材料,所述功能性材料各自独立地选自:漂洗助剂、漂白剂、消毒剂/抗微生物剂、活化剂、清洁剂助剂或填料、pH缓冲剂、织物松弛剂、织物软化剂、去污剂、消泡剂、抗再沉积剂、稳定剂、分散剂、光增白剂、抗静电剂、抗皱纹剂、气味俘获剂、纤维保护剂、护色剂、染料/增味剂、UV防护剂、抗起球剂、防水剂、硬化剂/溶解度改性剂、玻璃和金属腐蚀抑制剂、酶、除垢剂、氧化剂、溶剂和驱虫剂。

10. 如权利要求8所述的洗涤剂组合物,其中所述含氧酸阴离子盐包括:硼酸盐、铝酸盐、锡酸盐、锆酸盐、钼酸盐、铈酸盐或以上的混合物。

11. 如权利要求8所述的洗涤剂组合物,其中所述至少一种含氧酸阴离子盐包括:硼酸钠、硼酸钾、八硼酸二钠、偏硼酸钠、钼酸钠、钼酸钾、铝酸钠、铝酸钾、氯化铝锡酸钠、锡酸

钾、锆酸钠、锆酸钾、亚锑酸钠、亚锑酸钾或以上的混合物。

12. 如权利要求 8 所述的洗涤剂组合物,其中所述至少一种柠檬酸盐包括柠檬酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸钙、柠檬酸镁或以上的混合物。

钙螯合组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 4 月 21 日提交的第 61/477,774 号美国临时专利申请的优先权,其内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及能螯合钙离子且部分来源于可再生碳水化合物原料的组合物。所述钙螯合组合物包含一种或多种羟基羧酸盐、一种或多种适合的含氧酸阴离子盐以及一种或多种柠檬酸盐,该羟基羧酸盐包括羟基单羧酸和羟基二羧酸。

[0004] 发明背景

[0005] 羟基羧酸和羟基羧酸盐被描述为能螯合溶液中的金属离子的螯合剂 (Mehltretter, 1953; Abbadi, 1999)。相比常见的螯合剂,如三聚磷酸钠 (STPP)、乙二胺四乙酸盐 (EDTA) 或次氨基三乙酸盐 (NTA),羟基羧酸盐作为诸如钙和镁的金属离子的螯合剂通常表现不佳。尽管具有低螯合能力,羟基羧酸盐仍能够引起人们关注,这是因为它们通常为生物可降解的、无毒的,且来源于诸如碳水化合物的可再生资源。因此,利用羟基羧酸盐作为 STPP 和 EDTA 的替代螯合剂是有利的,尤其是化合物可能被排放到环境中的应用的情况下。通过加入适合的含氧酸阴离子化合物,如硼酸盐和铝酸盐,可以提升羟基羧酸盐作为硬水离子的螯合剂的性能。性能的提升源于羟基羧酸盐和硼酸盐或铝酸盐的两个临近的羟基间的二酯复合物的形成,如 van Duin 等所述 (Carb. Res. 1987, 162, 65-78 and J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987, 8, 2051-2057)。van Duin 等工作表明二酯复合物形成伴随含有优选以苏式构型存在的两个邻位羟基的化合物发生。该复合物的稳定性取决于 pH 值,在较高的 pH 值下稳定性提高。羟基羧酸的盐和硼酸钠或铝酸钠间形成的复合物被描述为用于洗涤剂应用的钙螯合剂 (Hessen, 美国专利 4,000,083; Tumerman, 美国专利 3,798,168; 以及 Miralles 等, 美国专利 8,153,573)。因此,公知聚羟基羧酸的盐和诸如铝酸钠和硼酸钠的适合的含氧酸阴离子盐间形成的复合物作为用于诸如洗涤剂的应用中的二价金属离子螯合剂是有用的。令人吃惊的是,我们发现通过加入诸如柠檬酸盐的某些螯合剂可以提高聚羟基羧酸盐与适合的含氧酸阴离子盐之间形成的复合物的钙螯合性能。鉴于 van Duin 等描述通过加入铝酸钠或硼酸钠,柠檬酸盐的性能没有得到提高 (Carb. Res. 1987, 162, 65-78),我们的发现是令人预料不到的。

[0006] 许多传统上被用作金属螯合剂的化合物是基于磷的。根据环境法规,在该材料被排放到地表水中的应用中磷化合物的使用依旧受到限制。这些法规促进了对可用作多种应用的金属螯合剂的环境可接受材料的需求。

[0007] 其中金属螯合剂有用的一种应用为在洗涤剂配方中。洗涤剂是由表面活性剂、助洗剂、漂白剂、酶和填料组成的清洁混合物。两种主要成分为表面活性剂和助洗剂。表面活性剂负责乳化油和油脂,而助剂被加入来拓展或提高表面活性剂的清洁性能。助洗剂可以为单一物质或物质的混合物,且通常发挥多种功能。一种重要的助洗剂功能为螯合金属阳离子,通常是硬水中的钙和镁阳离子。助剂通过螯合钙和镁阳离子从而阻止诸如表面

活性剂和碳酸盐的洗涤溶液中的阳离子和阴离子成分间形成水不溶性盐而充当水软化剂。至于洗衣洗涤剂,助剂还有助于防止阳离子结合棉——棉织品上灰垢保持的主要原因。助剂的其他功能包括增加洗涤剂溶液的碱度、反表面活性剂微胶粒絮凝以及抑制腐蚀。

[0008] 首次用于商业洗涤剂的助剂为磷酸盐和磷酸盐衍生物。三聚磷酸钠 (STPP) 一度为消费洗涤剂和工业洗涤剂中最常见的助洗剂。磷酸盐助剂还被兜售为洗衣机和洗碗机的金属表面的腐蚀抑制剂。磷酸盐在过去 40 年间已经被逐步淘汰出洗涤剂,这主要是由于有关排放富含磷酸盐的废水到地表水中引起的富营养化和最终的缺氧的环境问题 (Lowe, 1978)。现在依然在寻找洗涤剂中的磷酸盐的高性能替代物。

[0009] 用于车辆护理、食品和饮料 (例如,奶制品、奶酪、糖、肉、食物和啤酒厂及其他饮料行业)、器皿洗涤和洗衣行业的常规洗涤剂包括碱性洗涤剂。碱性洗涤剂,尤其是用于机构和商业使用的碱性洗涤剂,通常含有磷酸盐、次氨基三乙酸 (NTA) 和乙二胺四乙酸 (EDTA)。磷酸盐、NTA 和 EDTA 为通常被用于洗涤剂的组分,来帮助去污和螯合诸如钙、镁和铁的金属离子。

[0010] 具体来说,由于能够目前已存在的无机盐和 / 或污物溶解, NTA、EDTA 或诸如三聚磷酸钠的聚磷酸盐以及它们的盐被用于洗涤剂中。当钙盐、镁盐和铁盐沉淀时,晶体可能会附着到清洁过的表面上并造成不良影响。例如,器皿表面上的碳酸钙沉淀可以对器皿的式样美观造成不利影响并产生不清洁的外观。在洗涤领域,如果碳酸钙沉淀并附着在织物的表面上,晶体可以使织物感觉起来较硬且摸起来较粗糙。在食品和饮料行业,碳酸钙残留物可以影响食物的酸度水平。通过防止硬度沉淀,NTA、EDTA 和聚磷酸盐去除金属离子的能力可促进溶液的去垢力,帮助去污和 / 或防止污物再沉积到洗涤液或洗涤水内。

[0011] 虽然有效,由于环境和健康问题,磷酸盐和 NTA 受到政府管制。尽管 EDTA 当前未受管制,据信由于环境持续性可能实施政府管制。因此本领域需要可供选择的,且优选环境友好的清洁组合物,其可以替代诸如磷酸盐、膦酸盐、亚膦酸盐和丙酸次膦酸盐聚合物以及诸如 NTA 和 EDTA 的非氨基羧酸盐的含磷化合物的性能。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明提供了钙螯合组合物,其包含:选自至少一种羟基单羧酸盐、至少一种羟基二羧酸盐的至少一种羟基羧酸的盐的组合,至少一种羟基单羧酸盐和至少一种羟基二羧酸盐的组合,至少一种适合的含氧酸阴离子盐 (诸如,例如硼酸盐或铝酸盐) 以及至少一种柠檬酸盐。通常,羟基单羧酸盐可以包括至少一种乙醇酸的盐、至少一种葡萄糖酸的盐和至少一种 5-酮-葡萄糖酸的盐。在一个实施方案中,所述至少一种乙醇酸的盐包括乙醇酸钠、乙醇酸钾、乙醇酸锂、乙醇酸锌、乙醇酸铵或以上的混合物。在另一个实施方案中,所述至少一种葡萄糖酸的盐可以包括葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钾、葡萄糖酸锂、葡萄糖酸锌、葡萄糖酸铵或以上的混合物。在另外的实施方案中,所述至少一种 5-酮-葡萄糖酸的盐包括 5-酮-葡萄糖酸钠、5-酮-葡萄糖酸钾、5-酮-葡萄糖酸锂、5-酮-葡萄糖酸锌、5-酮-葡萄糖酸铵或以上的混合物。

[0014] 另外,羟基二羧酸盐通常可以包括至少一种葡萄糖二酸的盐、至少一种酒石酸的盐、至少一种丙醇二酸的盐、至少一种木糖二酸的盐、至少一种半乳糖二酸的盐或以上的混合物。在一个实施方案中,所述至少一种葡萄糖二酸的盐包括葡萄糖二酸二钠、葡萄糖二酸钾、葡萄糖二酸二钾、葡萄糖二酸二锂、葡萄糖二酸二钠

锂、葡萄糖二酸钾锂或以上的混合物。在另一个实施方案中,所述至少一种酒石酸的盐包括酒石酸二钠、酒石酸钾钠、酒石酸二钾、酒石酸二锂、酒石酸钠锂、酒石酸钾锂、酒石酸锌、酒石酸二铵或以上的混合物。在另一个实施方案中,所述至少一种丙醇二酸的盐包括丙醇二酸二钠、丙醇二酸钾钠、丙醇二酸二钾、丙醇二酸二锂、丙醇二酸钠锂、丙醇二酸钾锂、丙醇二酸锌、丙醇二酸二铵或以上的混合物。

[0015] 公认的是,至少一种羟基羧酸的盐选自至少一种羟基单羧酸盐、至少一种羟基二羧酸盐,至少一种羟基单羧酸盐和至少一种羟基二羧酸盐的组合,该至少一种羟基羧酸的盐可以包括至少一种葡萄糖二酸盐、至少一种葡萄糖酸盐、至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、至少一种酒石酸盐、至少一种丙醇二酸盐和至少一种乙醇酸盐的混合物。在一个实施方案中,羟基羧酸的混合物可以包含约30%至约75%的至少一种葡萄糖二酸盐、约0%至约20%的至少一种葡萄糖酸盐、约0%至约10%的至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、约0%至约10%的至少一种酒石酸盐、约0%至约10%的至少一种丙醇二酸盐和约0%至约10%的至少一种乙醇酸盐。该混合物包含约40%至约60%的至少一种葡萄糖二酸盐、约5%至约15%的至少一种葡萄糖酸盐、约3%至约9%的至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、约5%至约10%的至少一种酒石酸盐、约5%至约10%的至少一种丙醇二酸盐和约1%至约5%的至少一种乙醇酸盐。在另一个实施方案中,该混合物包含约45%至约55%的至少一种葡萄糖二酸盐、约10%至约15%的至少一种葡萄糖酸盐、约4%至约6%的至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、约5%至约7%的至少一种酒石酸盐、约5%至约7%的至少一种丙醇二酸盐和约3%至约5%的至少一种乙醇酸盐。在另一个实施方案中,该混合物包含约50%的至少一种葡萄糖二酸盐、约15%的至少一种葡萄糖酸盐、约4%的至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、约6%的至少一种酒石酸盐、约6%的至少一种丙醇二酸盐和约5%的至少一种乙醇酸盐。

[0016] 钙螯合物通常包含约25重量%至约75重量%的至少一种羟基羧酸的盐、约1重量%至约50重量%的至少一种柠檬酸盐和约1重量%至约50重量%的至少一种适合的含氧酸阴离子盐。在一个实施方案中,该组合物包含约40重量%至约60重量%的至少一种羟基羧酸的盐、约10重量%至约35重量%的至少一种柠檬酸盐和约10重量%至约35重量%的至少一种适合的含氧酸阴离子盐。在另外的实施方案中,该组合物包含约50重量%的至少一种羟基羧酸的盐、约20重量%的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约30重量%的至少一种柠檬酸盐。

[0017] 含氧酸阴离子的适合的盐包括硼酸盐、铝酸盐、锡酸盐、锆酸盐、钼酸盐、铈酸盐的钠盐和钾盐或以上的混合物。另外公认所述至少一种钙螯合组合物的铝盐可以包括铝酸钠、氯化铝或以上的混合物。所述至少一种柠檬酸盐可以包括柠檬酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸钙、柠檬酸镁或以上的混合物。

[0018] 在另一方面,本发明提供了从介质螯合钙离子的方法,包括施用具有以下的组合的组合物:选自至少一种羟基单羧酸盐、至少一种羟基二羧酸盐的至少一种羟基羧酸的盐,以及至少一种羟基单羧酸盐和至少一种羟基二羧酸盐的组合、至少一种适合的含氧酸阴离子盐以及至少一种柠檬酸盐。所述至少一种羟基羧酸的盐可以包括葡萄糖二酸的盐、葡萄糖酸的盐、5-酮-葡萄糖酸的盐、酒石酸的盐、丙醇二酸的盐、乙醇酸的盐、甘油酸的盐、木糖二酸的盐、半乳糖二酸的盐或以上的混合物。另外,所述至少一种羟基羧酸的盐可以包括至少一种葡萄糖二酸盐、至少一种葡萄糖酸盐、至少一种5-酮-葡萄糖酸盐、至少一种酒石

酸盐、至少一种丙醇二酸盐和至少一种乙醇酸盐的混合物。适合的含氧酸阴离子的盐包括硼酸盐、铝酸盐、锡酸盐、锆酸盐、钼酸盐、铈酸盐的钠盐和钾盐或以上的混合物。另外,所述至少一种铝盐可以包括铝酸钠、氯化铝或以上的混合物。所述至少一种柠檬酸盐可以包括柠檬酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸钙、柠檬酸镁或以上的混合物。

[0019] 在另一方面,本发明提供了洗涤剂组合物,其包含选自至少一种羟基单羧酸盐、至少一种羟基二羧酸盐以及至少一种羟基单羧酸盐和至少一种羟基二羧酸盐的至少一种羟基羧酸的盐、至少一种含氧酸阴离子盐以及至少一种柠檬酸盐的钙螯合组合物。该洗涤剂组合物可以进一步包含一种或多种另外的功能性材料,诸如,例如,漂洗助剂、漂白剂、消毒剂/抗微生物剂、活化剂、洗涤剂助剂或填料、pH 缓冲剂、织物松弛剂、织物软化剂、去污剂、消泡剂、抗再沉积剂、稳定剂、分散剂、光增白剂、抗静电剂、抗皱纹剂、气味俘获剂、纤维保护剂、护色剂、染料/增味剂、UV 防护剂、抗起球剂、防水剂、硬化剂/溶解度改性剂、玻璃和金属腐蚀抑制剂、酶、除垢剂、氧化剂、溶剂和驱虫剂。

[0020] 发明的详细描述

[0021] 本发明描述了包含羟基羧酸盐、至少一种适合的含氧酸阴离子盐和至少一种柠檬酸盐的混合物的新颖的钙螯合组合物。羟基羧酸为包含一个或多个羟基以及一个或多个羧酸官能度的化合物。可以将羟基单羧酸定义为仅具有一个羧基的化合物。可以将羟基二羧酸定义为具有两个羧基的化合物。当与适合的含氧酸阴离子盐组合时,这些化合物的羟基能形成金属离子螯合复合物。与通常单独地与许多金属离子形成水不溶性盐的羟基羧酸相反,已经表明这些复合物可与诸如钙和镁的金属离子形成稳定、水溶性复合物,从而提供金属螯合性能。

[0022] 如本文中所使用,通常可以将术语“羟基羧酸”当成碳水化合物或其他多元醇的任何氧化衍生物,且不应解释为主要包括羟基单羧酸和羟基二羧酸。还可以通过氧化碳水化合物或其他多元醇化合物方便地制备适合用于本发明的羟基羧酸的混合物。可以用多种已知的方法进行碳水化合物化合物的氧化,包括在金属催化剂上用硝酸氧化、用二氧化氮氧化、用空气或氧气氧化和用诸如 TEMPO 的四烷基硝酰基化合物氧化。通常将术语多元醇定义为带有两个或更多个醇羟基的任何有机化合物。用于氧化的适合的碳水化合物或多元醇包括:简单的醛糖和酮糖,如葡萄糖、木糖或果糖;简单的多元醇,如丙三醇、山梨醇或甘露醇;还原性二糖类,如麦芽糖、乳糖或纤维二糖;还原性低聚糖,如麦芽三糖、麦芽四糖或 maltotetraose;非还原性碳水化合物,如蔗糖、海藻糖和水苏糖;单糖和低聚糖(可以包括二糖类)的混合物;具有不同葡萄糖当量值的葡萄糖糖浆;多糖类,例如但不限于淀粉、纤维素、阿拉伯半乳聚糖、木聚糖、甘露聚糖、果聚糖、半纤维素;包括以上列出的一种或多种碳水化合物或多元醇的碳水化合物和其他多元醇的混合物。可以被用于本发明的羟基羧酸的具体实例包括但不限于,葡萄糖二酸、木糖二酸、半乳糖二酸、葡萄糖酸、酒石酸、丙醇二酸、乙醇酸、甘油酸和以上的组合。在一个实施方案中,羟基羧酸包括葡萄糖二酸、木糖二酸和半乳糖二酸。另外,本领域技术人员应当理解本发明的羟基羧酸包括所有可想到的立体异构体,包括实质上纯的形式以及任何混合比混合的非对映体和对映体,包括羟基羧酸的外消旋体。

[0023] 本发明的钙螯合组合物包括本文中论述的羟基羧酸的盐形式。本领域技术人员应当理解盐通常为由酸和碱的中和反应产生的化合物。任何碳水化合物或其他多元醇的

氧化衍生物可以以其盐形式并入到本发明。羟基羧酸盐的非限制性实例包括：葡萄糖二酸二钠、葡萄糖二酸钾钠、葡萄糖二酸二钾、葡萄糖二酸二锂、葡萄糖二酸钠锂、葡萄糖二酸钾锂、葡萄糖二酸锌、葡萄糖二酸二铵、木糖二酸二钠、木糖二酸钾钠、木糖二酸二钾、木糖二酸二锂、木糖二酸钠锂、木糖二酸钾锂、木糖二酸锌、木糖二酸铵、葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钾、葡萄糖酸锂、葡萄糖酸锌、葡萄糖酸铵、半乳糖酸二钠、半乳糖酸钾钠、半乳糖酸二钾、半乳糖酸二锂、半乳糖酸钠锂、半乳糖酸钾锂、半乳糖酸锌、半乳糖酸二铵、酒石酸二钠、酒石酸钾钠、酒石酸二钾、酒石酸二锂、酒石酸钠锂、酒石酸钾锂、酒石酸锌、酒石酸二铵、丙醇二酸二钠、丙醇二酸钾钠、丙醇二酸二钾、丙醇二酸二锂、丙醇二酸钠锂、丙醇二酸钾锂、丙醇二酸锌、丙醇二酸二铵、乙醇酸钠、乙醇酸钾、乙醇酸锂、乙醇酸锌、乙醇酸铵、甘油酸钠、甘油酸钾、甘油酸锂、甘油酸锌、甘油酸铵和以上的组合。在另一个实施方案中，羟基羧酸可以包括但不限于，葡萄糖二酸二钠、葡萄糖二酸钾钠、葡萄糖二酸二钾、葡萄糖二酸锌、木糖二酸二钠、木糖二酸钾钠、木糖二酸二钾、木糖二酸锌、半乳糖酸二钠、半乳糖酸钾钠、半乳糖酸二钾、半乳糖酸锌、二木糖二酸铵和以上的组合。

[0024] 如本文中所使用，将术语“含氧酸阴离子盐”定义为含有至少一个氧原子的酸的任何水溶性盐形式。含氧酸阴离子盐可以包括但不限于硼酸盐、铝酸盐、锡酸盐、锆酸盐、钼酸盐、铈酸盐和以上的组合。在一个实施方案中，所述至少一种适合的含氧酸阴离子盐包括硼酸钠、硼酸钾、八硼酸二钠、偏硼酸钠、钼酸钠、钼酸钾、硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、甲酸铝、铝酸钠、溴化铝、氟化铝、氢氧化铝、磷酸铝、碘化铝、硫酸铝、锡酸钠、锡酸钾、锆酸钠、锆酸钾、亚铈酸钠、亚铈酸钾和以上的组合。在另一个实施方案中，铝盐包括铝酸钠和氯化铝。

[0025] 如本文中所使用，将术语“柠檬酸盐”定义为包括本领域已知的柠檬酸的任何盐形式。通常，柠檬酸盐为水溶性的。已知柠檬酸盐具有金属螯合性能，因此，本发明的组合物中可以包含本领域已知的任何柠檬酸盐。柠檬酸盐的适合的实例可以包括，但不限于柠檬酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸钙、柠檬酸镁、柠檬酸铵和以上的组合。

[0026] 钙螯合组合物通常包含约 25 重量 % 至约 75 重量 % 的至少一种羟基单羧酸或羟基二羧酸的盐、约 1 重量 % 至约 50 重量 % 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 1 重量 % 至约 50 重量 % 的至少一种柠檬酸盐。所述至少一种羟基羧酸、所述至少一种适合的含氧酸阴离子盐和至少一种柠檬酸盐的具体百分比可以根据组合物的期望的特征发生改变。通常，根据金属离子结合的介质的 pH 值，具有不同浓度的一种或多种羟基羧酸盐、适合的含氧酸阴离子盐和适合的柠檬酸盐的组合物具有不同的结合金属离子的能力。鉴于此，根据待接受钙螯合剂处理的期望介质的 pH 值，羟基羧酸、适合的含氧酸阴离子盐和适合的柠檬酸盐的相对百分比可以发生改变。钙螯合组合物通常包含约 25 重量 % 至约 75 重量 % 的至少一种羟基羧酸的盐、约 1 重量 % 至约 50 重量 % 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 1 重量 % 至约 50 重量 % 的至少一种柠檬酸盐。在一个实施方案中，该组合物包含约 40 重量 % 至约 60 重量 % 的至少一种羟基羧酸的盐、约 10 重量 % 至约 35 重量 % 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 10 重量 % 至约 35 重量 % 的至少一种柠檬酸盐。在一个实施方案中，该组合物包含约 45 重量 % 至约 55 重量 % 的至少一种羟基羧酸的盐、约 15 重量 % 至约 25 重量 % 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 15 重量 % 至约 35 重量 % 的至少一种柠檬酸盐。在其他的实施方案中，该组合物包含约 55 重量 % 的至少一种羟基羧酸的盐、约 25 重量 % 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 35 重量 % 的至少一种柠檬酸盐。在其他的实施方案中，

该组合物包含约 50 重量 % 的至少一种羟基羧酸的盐、约 20 重量 % 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 30 重量 % 的至少一种柠檬酸盐。在其他的实施方案中,该组合物包含约 45 重量 % 的至少一种羟基羧酸的盐、约 15 重量 % 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 25 重量 % 的至少一种柠檬酸盐。

[0027] 本领域技术人员应当理解本发明的钙螯合组合物中可以包含其他的添加剂,只要该添加剂不利地影响钙螯合组合物螯合金属离子的能力。典型的添加剂可以包括,但不限于有机洗涤剂、清洁剂、漂洗助剂、漂白剂、消毒剂 / 抗微生物剂、活化剂、洗涤剂助剂或填料、消泡剂、抗再沉积剂、光增白剂、染料 / 增味剂、另外的硬化 / 溶解度改性剂、表面活性剂或任何其他能改变钙螯合组合物的性能的天然或合成剂。

[0028] 可以将本发明的钙螯合组合物用于需要螯合或捕捉金属离子的任何应用中。可能利用本发明的组合物的工业应用的适合的实例包括但不限于用于工业用水处理目的和用作乙二胺四乙酸 (EDTA)、次氨基三乙酸 (NTA)、三聚磷酸钠 (STPP) 和其他常用的螯合剂的可再生替代物的洗涤剂助洗剂、除垢剂。

[0029] 可以按照本领域当前已知的任何方法制造本发明的羟基羧酸。制备常见的羟基羧酸或其盐的当前采用的商业方法主要为生物诱导的转化或发酵,例如在酒石酸 (第 2,314,831 号美国专利) 和葡萄糖酸 (第 5,017,485 号美国专利) 的制备中。也存在用于氧化的化学方法,尽管它们不如在商业生产中那么普及。适合多元醇原料的一些化学氧化方法包括:在金属催化剂上用氧气氧化 (第 2,472,168 号美国专利) 和用诸如 TEMPO 的四烷基硝酰基化合物介导的氧化 (第 6,498,269 号美国专利)。其他的方法在水溶液中采用硝酸作为氧化剂,并且已有描述 (Kiely, 第 7,692,041 号美国专利)。技术人员应当理解可以将本文中描述的任何方法以及这些方法的任何组合用来获得羟基羧酸。

[0030] 诸如葡萄糖的多元醇原料的氧化通常会制造出氧化产物的混合物。例如,通过以上列出的任何方法进行的葡萄糖的氧化会制造出葡萄糖二酸以及其他氧化产物,包括葡萄糖酸、葡萄糖二酸、酒石酸、丙醇二酸和乙醇酸,所有这些物质都是羟基羧酸,且都在本发明的范围内。通过这些氧化方法制造出的一种普遍存在的羟基羧酸包括葡萄糖二酸。本领域内已知可以通过用诸如氢氧化钾的碱性化合物滴定,从其他羟基羧酸的混合物中选择性分离出盐形式的葡萄糖二酸产物,并随后将其用作本发明的钙螯合组合物的羟基羧酸组分。可以将此类包含葡萄糖二酸作为羟基羧酸、从其余的羟基羧酸中分离出来的、通过氧化方法制得的组合物称为“提纯的”葡萄糖二酸组合物。可选地,可以将通过氧化葡萄糖制得的羟基羧酸的混合物用作本发明的组合物的羟基羧酸组分,而不需要分离出葡萄糖二酸组分。此类混合物被称为“未提纯的”葡萄糖二酸组合物。因此,未提纯的葡萄糖二酸组合物包含通过氧化供给原料制得的一种或多种羟基羧酸的混合物,且可以包括葡萄糖酸、5-酮-葡萄糖酸、葡萄糖二酸、酒石酸、丙醇二酸和乙醇酸。使用未提纯的葡萄糖二酸混合物作为当前组合物的羟基羧酸组分提供了超过本领域的多种优势,包括由于处理步骤数目减少以及产品产量增加产生的成本效益。

[0031] 本发明还包括从具有不同 pH 值水平的不同的介质螯合钙的方法。技术人员应当理解可以用本发明的钙螯合组合物处理任何介质,包括但不限于液体、凝胶、半固体和固体。通常,由于至少一种羟基羧酸和至少一种含氧酸阴离子盐可形成适合螯合金属离子的复合物这一事实,本发明的组合物是有效的。羟基羧酸盐 / 含氧酸阴离子复合物的形成取

决于 pH 值,以便该复合物可随 pH 值增加而更容易形成,且钙螯合通常随 pH 值增加而改进。另外,由于该化合物的结构特征,葡萄糖二酸被认为可提供螯合钙离子的最佳选择。此外,柠檬酸盐能从多种媒介中螯合金属离子;然而,在含氧酸阴离子存在下,柠檬酸的螯合能力不能如使用葡萄糖二酸观察到的那样得到提高,可能是由于其仅具有一个羟基且不能形成二酯复合物这一事实。令人吃惊的是,发现一种或多种羟基羧酸盐、一种或多种适合的含氧酸阴离子盐和一种或多种柠檬酸盐的组合可协同地结合金属离子。具体而言,本发明的钙螯合组合物可以以这样的程度结合钙离子,其显著大于如果羟基羧酸盐/铝酸盐的螯合能力和该柠檬酸盐的螯合能力仅为添加性时所预测的程度。

[0032] 应当注意可以将本发明的钙螯合组合物用来从具有多种 pH 值水平的介质中螯合钙离子。通常,可以将该组合物用来从具有约 6 至约 14 的 pH 值的介质中螯合钙离子。在一个实施方案中,本发明提供了从具有约 8.5 至约 11.5 的 pH 值的介质中螯合钙离子的方法,包括施用包含以下的组合的组合物:至少一种羟基羧酸的盐、至少一种适合的含氧酸阴离子盐和至少一种适合的柠檬酸盐。所述至少一种羟基羧酸的盐可以包括葡萄糖二酸的盐、葡萄糖酸的盐、5-酮-葡萄糖酸的盐、酒石酸的盐、丙醇二酸的盐、乙醇酸的盐、木糖二酸的盐、半乳糖二酸的盐和以上的组合。在一个实施方案中,所述至少一种羟基羧酸的盐可以包括至少一种葡萄糖二酸盐、至少一种葡萄糖酸盐、至少一种 5-酮-葡萄糖酸盐、至少一种酒石酸盐、至少一种乙醇酸盐和至少一种丙醇二酸盐的混合物。

[0033] 在一个实施方案中,羟基羧酸的混合物可以包含约 30% 至约 75% 的至少一种葡萄糖二酸盐、约 0% 至约 20% 的至少一种葡萄糖酸盐、约 0% 至约 10% 的至少一种 5-酮-葡萄糖酸盐、约 0% 至约 10% 的至少一种酒石酸盐、约 0% 至约 10% 的至少一种丙醇二酸盐和约 0% 至约 10% 的至少一种乙醇酸盐。在另一个实施方案中,该混合物包含约 40% 至约 60% 的至少一种葡萄糖二酸盐、约 5% 至约 15% 的至少一种葡萄糖酸盐、约 3% 至约 9% 的至少一种 5-酮-葡萄糖酸盐、约 5% 至约 10% 的至少一种酒石酸盐、约 5% 至约 10% 的至少一种丙醇二酸盐和约 1% 至约 5% 的至少一种乙醇酸盐。在另一个实施方案中,该混合物包含约 45% 至约 55% 的至少一种葡萄糖二酸盐、约 10% 至约 15% 的至少一种葡萄糖酸盐、约 4% 至约 6% 的至少一种 5-酮-葡萄糖酸盐、约 5% 至约 7% 的至少一种酒石酸盐、约 5% 至约 7% 的至少一种丙醇二酸盐和约 3% 至约 5% 的至少一种乙醇酸盐。在另一个实施方案中,该混合物包含约 50% 的至少一种葡萄糖二酸盐、约 15% 的所述至少一种葡萄糖酸盐、约 4% 的至少一种 5-酮-葡萄糖酸盐、约 6% 的至少一种酒石酸盐、约 6% 的至少一种丙醇二酸盐和约 5% 的至少一种乙醇酸盐。应当注意,所有羟基羧酸盐的百分比基于钙螯合组合物中的羟基羧酸盐组分的总重量,且不包括适合的含氧酸阴离子盐和柠檬酸盐的附加的重量。

[0034] 通常,从具有约 6 至约 14 的 pH 值的介质中螯合钙离子的方法包括使用这样的钙螯合组合物,其包含约 25 重量% 至约 75 重量% 的至少一种羟基羧酸的盐、约 1 重量% 至约 50 重量% 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 1 重量% 至约 50 重量% 的至少一种柠檬酸盐。在一个实施方案中,该组合物包含约 40 重量% 至约 60 重量% 的至少一种羟基羧酸的盐、约 10 重量% 至约 35 重量% 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 10 重量% 至约 40 重量% 的所述至少一种柠檬酸。在另外的实施方案中,该组合物包含约 45 重量% 至约 55 重量% 的至少一种羟基羧酸的盐、约 15 重量% 至约 25 重量% 的至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 25 重量% 至约 35 重量% 的至少一种柠檬酸。在其他的实施方案中,该组合物

包含约 50 重量 % 的所述至少一种羟基羧酸的盐、约 20 重量 % 的所述至少一种适合的含氧酸阴离子盐和约 30 重量 % 的所述至少一种柠檬酸盐。

[0035] 本发明还包括包含本发明的钙螯合组合物的洗涤剂组合物,且如上所述。该洗涤剂组合物可以含有可使洗涤剂组合物具有期望性能和功能的一种或多种功能性材料。为了本申请的目的,术语“功能性材料”包括这样的材料,当其散布或溶解在诸如水溶液的使用溶液和 / 或浓缩溶液中时,可提供特定用途中的有利性能。此类功能性材料的实例包括但不限于:有机洗涤剂、清洁剂;漂洗助剂;漂白剂;消毒剂 / 抗微生物剂;活化剂;洗涤剂助剂或填料;消泡剂、抗再沉积剂;光增白剂;染料 / 增味剂;二次硬化剂 / 溶解度改性剂;用于害虫控制应用的杀虫剂等,或多种其他功能性材料,这取决于洗涤剂组合物的所需的特征和 / 或功能。

[0036] 功能性材料可以为漂洗助剂组合物,例如含有与使用结合剂制得的固体组合物中的其他可选成分组合的润湿剂或覆盖剂的漂洗助剂配方。漂洗助剂组分能减少冲洗水的表面张力来促进覆盖行为和 / 或防止冲洗完成后由珠状水造成的斑点或条纹,例如在器具洗涤过程中。覆盖剂(sheeting agent)的实例包括但不限于:从均聚物或嵌段共聚物或混合共聚物结构的氧化乙烯、氧化丙烯或混合物制得的聚醚化合物。此类聚醚化合物被称为聚乙烯氧化物聚合物、聚氧化烯聚合物或聚烯烃乙二醇聚合物。此类覆盖剂需要相对疏水性的区域和相对亲水性的区域来向分子提供表面活性剂性能。

[0037] 功能性材料可以为增亮或增白基质的漂白剂,且可以包括能在冲洗过程中通常会遇到的条件下释放诸如 Cl_2 、 Br_2 、 $-\text{OCl}-$ 和 / 或 $-\text{OBr}-$ 等的活性卤素种类的漂白化合物。适合的漂白剂的实例包括但不限于:含氯化合物,如氯气、次氯酸盐或氯胺。适合的释放卤素的化合物的实例包括但不限于:碱金属二氯异氰尿酸盐、碱金属次氯酸盐、单氯胺和二氯胺。还可以使用封装的氯源来提高组合物中的氯源的稳定性。漂白剂还可以包括含有或用作活性氧源的制剂。活性氧化合物用来提供活性氧源且可以在水溶液中释放活性氧。活性氧化合物可以为无机的、有机的或以上的混合。适合的活性氧化合物的实例包括但不限于:含有和不含有诸如四乙酰基乙二胺的活化剂的过氧化物、过氧化物加合物、过氧化氢、过硼酸盐、碳酸钠过氧水合物、磷酸盐过氧水合物、过一硫酸氢钾和一水过硼酸钠和四水过硼酸钠。

[0038] 功能性材料可以为卫生消毒剂(或抗微生物剂)。卫生消毒剂,也称为抗微生物剂,为可以被用来防止微生物污染和材料系统、表面等变质的化学组合物。通常,这些材料归于具体类型中,包括酚醛、卤素化合物、季铵化合物、金属衍生物、胺类、烷醇胺、硝基衍生物、酰苯胺、有机硫和硫氮化合物以及混杂化合物。

[0039] 施用的抗微生物剂,取决于化学组合物和浓度,可以简单地限制许多微生物的进一步扩散或可以破坏整个或部分的微生物群落。术语“微生物(microbes)”和“微生物(microorganisms)”通常主要是指细菌、病毒、酵母、孢子和真菌类微生物。在使用中,抗微生物剂通常被制成固体功能性材料,任选地,例如,当使用水流稀释和分散时,其可形成含水消毒性或消毒剂组合物,可以将该组合物与多种表面接触产生生长抑制或杀灭部分的微生物群体。微生物群体的 3 个对数的减少产生消毒剂组合物。可以封装抗微生物剂,例如,来增加其稳定性。

[0040] 适合的抗微生物剂的实例包括但不限于,酚醛抗微生物剂,如五氯苯酚;邻苯基苯

酚；氯-对苯基苯酚；对氯-间二甲苯酚；季铵化合物，如烷基二甲基苄基氯化铵；烷基二甲基乙基苄基氯化铵；辛基癸基二甲基氯化铵；二辛基二甲基氯化铵；以及二癸基二甲基氯化铵。适合的含有抗菌剂的卤素的实例包括但不限于：三氯异氰尿酸钠、二氯异氰酸钠（无水或二水）、碘-聚（乙烯基吡咯烷酮）复合物、诸如 2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇的溴化物以及诸如苯扎氯铵、二癸基二甲基氯化铵、二碘代氯化胆碱和四甲基三溴化磷的季（quaternary）抗微生物剂。其他抗微生物组合物，如六氢-1,3,5-三（2-羟乙基）-均三嗪、诸如二甲基二硫代氨基甲酸钠的二硫代氨基甲酸盐以及多种其他的材料因其抗微生物性能为本领域已知。

[0041] 还应当理解活性氧化合物，诸如在上述漂白剂部分论述过的那些活性氧化合物，也可以用作抗微生物剂，并且甚至可以提供消毒活性。事实上，在一些实施方案中，活性氧化合物用作抗微生物剂的能力减少了对组合物内的另外的抗微生物剂的需求。例如，过碳酸盐组合物被证明可提供优良的抗微生物活性。

[0042] 在一些实施方案中，可以通过加入这样的材料提高洗涤剂组合物的抗微生物活性或漂白活性，当使用洗涤剂组合物时，其可与活性氧反应形成活化的组分。例如，在一些实施方案中，形成了过酸或过酸盐。例如，在一些实施方案中，可以将四乙酰基乙二胺包含在洗涤剂组合物内，来与活性氧反应并形成用作抗微生物剂的过酸或过酸盐。活性氧活化剂的其他实例包括过渡金属和它们的化合物、含有羧基、腈或酯部分的化合物，或其他本领域已知的这类化合物。在实施方案中，活化剂包括四乙酰基乙二胺；过渡金属；包括羧基、腈、胺或酯部分的化合物；或以上的混合物。在一些实施方案中，活性氧化合物的活化剂与活性氧组合来形成抗微生物剂。

[0043] 功能性材料可以为洗涤剂填料，其本身不一定作为清洁剂起功能，但可以与清洁剂合作来提高组合物的整体清洁能力。适合的填料的实例包括但不限于：硫酸钠、氯化钠、淀粉、糖类和 C_1 - C_{10} 烯烷基乙二醇，诸如丙烯基乙二醇。

[0044] 可以配制洗涤剂组合物以便用于在含水操作期间，例如在水洗操作中，使洗涤水具有期望的 pH 值。例如，组合物可以被配制设计用于提供预浸组合物，以便在用于水洗操作期间，洗涤水具有约 6.5 至约 12 的 pH 值，并且在一些实施方案中，具有约 7.5 至约 11 的 pH 值。在一些实施方案中，液体产品制剂具有（10% 稀释）约 7.5 至约 11.0 的 pH 值，并且在一些实施方案中，具有约 7.5 至约 9.0 的 pH 值。

[0045] 例如，可以将酸处理剂加入到洗涤剂组合物中，以便织物的 pH 值近似匹配适合的处理 pH 值。酸处理剂为用来中和剩余碱性物质并可减少织物的 pH 值的弱酸，以便当服装接触到人皮肤时，织物不会刺激皮肤。适合的酸处理剂的实例包括但不限于：磷酸、甲酸、乙酸、氢氟硅酸、饱和脂肪酸、二羧酸、三羧酸和以上的任意组合。饱和脂肪酸的实例包括但不限于：具有 10 个或更多个碳原子的饱和脂肪酸，如棕榈酸、硬脂酸和花生酸（C20）。二羧酸的实例包括但不限于：草酸、酒石酸、戊二酸、琥珀酸、己二酸和氨基磺酸。三羧酸的实例包括但不限于：柠檬酸和丙三羧酸（tricarballic acids）。

[0046] 功能性材料可以为加入到洗涤剂组合物中来增加织物表面的滑感的织物松弛剂。可以将织物软化剂加入到洗涤剂组合物中来增加织物表面的柔软感。

[0047] 功能性材料可以为可以提供用于包被织物的纤维来减少污物附着到纤维上的趋势的去污剂。

[0048] 功能性材料可以为用于降低气泡稳定性的消泡剂。适合的消泡剂的实例包括但不限于：诸如散布在聚二甲基硅氧烷中的二氧化硅的硅胶化合物、脂肪酰胺、烃蜡、脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪醇、脂肪酸皂、乙氧基化物、矿物油、聚乙二醇酯和诸如单硬脂酰磷酸酯的烷基磷酸酯。

[0049] 功能性材料可以为能促进污物在冲洗液中维持悬浮并防止去除的污物再沉积到被清洁的基质上的抗再沉积剂。适合的抗再沉积剂的实例包括但不限于：脂肪酸酰胺、碳氟化合物表面活性剂、复合磷酸酯、聚丙烯酸酯、苯乙烯顺丁烯二酸酐共聚物和诸如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素的纤维素衍生物。

[0050] 功能性材料可以为稳定剂。适合的稳定剂的实例包括但不限于：硼酸盐、钙 / 镁离子、丙二醇和以上的混合物。

[0051] 功能性材料可以为分散剂。可以被用于洗涤剂组合物的适合的分散剂的实例包括但不限于：马来酸 / 烯烃共聚物、聚丙烯酸和以上的混合物。

[0052] 功能性材料可以为光增白剂，也称为荧光增白剂或荧光增白剂，并可以为置于织物基质中的黄色提供光补偿。

[0053] 属于光增白剂家族的荧光化合物通常为常常含有稠环体系的芳香性或芳香族杂环材料。这些化合物的特征为存在与芳环相关的共轭双键的连续链。此类共轭双键的数目取决于取代基以及分子的荧光部分的平面性。多数增白剂化合物为芪类或 4, 4' - 二氨基芪类、联二苯、五元杂环（三唑、噁唑、咪唑等）或六元杂环（萘酰胺、三嗪等）的衍生物。用于组合物的光增白剂的选择取决于多种因子，如组合物的类型、存在于组合物中的其他组分的性质、洗涤水的温度、搅拌的程度和洗涤的材料与容器大小的比值。增白剂选择也取决于将待洗涤的材料类型，例如，棉、合成物等。因为多数洗衣洗涤剂产品被用来冲洗多种织物，洗涤剂组合物可以含有对多种织物有效的增白剂的混合物。优选地，此类增白剂混合物的个别组分是兼容的。

[0054] 适合的光增白剂的实例为可商购的并且为本领域技术人员所理解。可以将至少一些商业光增白剂分成亚组，包括但不限于：芪类、吡唑啉、羧酸、次甲基花青、二苯并噻吩 -5, 5- 二氧化物、唑类、5 元和 6 元环杂环的衍生物以及其他的混杂物。特别适合的光增白剂的实例包括但不限于：联苯乙烯联二苯二磺酸钠盐和三聚氯氰 / 二氨基芪类二磺酸钠盐。

[0055] 适合的芪类衍生物包括但不限于：二（三嗪基）氨基 - 芪类的衍生物、芪类的二酰胺基衍生物、芪类的三唑衍生物、芪类的噁二唑衍生物、芪类的噁唑衍生物和芪类的苯乙烯基衍生物。

[0056] 功能性材料可以为抗静电剂，诸如通常用于洗衣烘干行业来提供抗静电性能的那些材料。当与未经处理的织物相比时，抗静电剂可以产生至少约 50% 的静电减少百分比。静电减少百分比可以大于 70% 并且其可以大于 80%。抗静电剂的实例包括但不限于，含有季（quaternary）基团的制剂。

[0057] 功能性材料可以为抗皱纹剂来提供抗皱性能。抗皱的适合的制剂的实例包括但不限于：含有化合物和季铵化合物的硅氧烷或硅胶。抗皱纹剂的特别适合的实例包括但不限于：聚二甲基硅氧烷二季铵、硅胶共聚醇脂肪季铵和带有聚氧化烯的聚二甲基硅氧烷。

[0058] 功能性材料可以为气味俘获剂。一般来说，气味俘获剂据信通过捕获或封闭提供

气味的某些分子而发挥功能。适合的气味俘获剂的实例包括但不限于：环糊精和蓖麻酸锌。

[0059] 功能性材料可以为包被织物的纤维来减少或阻止纤维的分解和 / 或降解的纤维保护剂。纤维保护剂的实例包括但不限于，纤维聚合物。

[0060] 功能性材料可以为用于包被织物的纤维来减少染料逃离织物进入水中的趋势的护色剂。适合的护色剂的实例包括但不限于：季铵化合物和表面活性剂。

[0061] 洗涤剂组合物中还可以包含不同的染料、包括香料的增味剂以及其他的美学增强剂。适合的香味剂或香料的实例包括但不限于：诸如香茅醇的萜类、诸如戊基肉桂醛的醛类、诸如顺茉莉或茉莉吡喃 (jasmal) 的茉莉和香草醛。

[0062] 功能性材料可以为提供织物增加的 UV 防护的 UV 防护剂。在服装中，据信通过应用 UV 防护剂到服装，可能减少服装下面提供的紫外辐射对皮肤的不利影响。随着服装重量变轻，UV 光具有较大的穿透服装的趋势，并且服装下面的皮肤可能被晒伤。

[0063] 功能性材料可以为作用于突出或离开纤维的纤维部分的抗起球剂。抗起球剂可以作为诸如纤维素酶的酶供使用。

[0064] 功能性材料可以为可以被应用到织物来提高防水性能的防水剂。适合的防水剂的实例包括但不限于：过氟丙烯酸酯共聚物、烃蜡和聚硅氧烷。

[0065] 功能性材料可以为硬化剂。适合的硬化剂的实例包括但不限于：诸如硬脂单乙醇酰胺或月桂二乙醇酰胺、烷基酰胺的酰胺、固体聚乙二醇、固体 EO/PO 嵌段共聚物、通过酸或碱处理程序被制成水溶性的淀粉以及通过冷却给予固化性能到加热的组合物的不同的无机物。此类化合物还可以改变使用期间组合物在水介质中的溶解度，以便清洁剂和 / 或其他活性成分可以在延长的时期内从固体组合物散布出来。

[0066] 功能性材料可以为以多大约 30%、高至约 6% 和高至约 2% 的量存在的金属腐蚀抑制剂。以这样的量将该腐蚀抑制剂包含在洗涤剂组合物中，其足以提供这样的使用溶液，该溶液展现的玻璃腐蚀和 / 或浸蚀速率小于除没有腐蚀抑制剂外其他方面相同的使用溶液的玻璃腐蚀和 / 或浸蚀速率。适合的腐蚀抑制剂的实例包括但不限于：碱金属硅酸盐或其水合物。

[0067] 可以将有效量的碱金属硅酸盐或其水合物用于本发明的组合物和方法中，来形成具有金属保护能力的稳定的固体洗涤剂组合物。用于本发明的组合物的硅酸盐为常规上被用于固体洗涤剂制剂的那些硅酸盐。例如，典型的碱金属硅酸盐为无水的或优选含有水合水（约 5% 至约 25%，尤其是约 15% 至约 20% 的水合水）的那些粉末状、颗粒状或粒状硅酸盐。这些硅酸盐优选为硅酸钠并分别具有约 1:1 至约 1:5 的 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比，且通常含有约 5% 至约 25% 的量的可利用的水。通常，硅酸盐具有约 1:1 至约 1:3.75 的 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比，特别是约 1:1.5 至约 1:3.75，并且最特别是约 1:1.5 至约 1:2.5。硅酸盐具有约 1:2 的 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比，且约 16% 至约 22% 的水合水是最优选的。例如，此类硅酸盐可从 PQ Corporation, Valley Forge, Pa 得到，其中以粉末形式得到的为 GD 硅酸盐，且粒状形式得到的为 Britesil H-20。可以使用单硅酸盐组合物或硅酸盐的组合获得这些比值，这基于优选比值的组合结果。已经发现水合优选比值的硅酸盐，约 1:1.5 至约 1:2.5 的 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比，可提供优良的金属防护并且可快速形成固体洗涤剂。

[0068] 可以将硅酸盐包含在洗涤剂组合物中来提供金属防护，但另外已知其可提供碱性和作为抗再沉积剂提供附加功能。典范的硅酸盐包括但不限于：硅酸钠和硅酸钾。不含有

硅酸盐但当含有硅酸盐时可以提供洗涤剂组合物,包含其的量可以提供期望的金属防护。浓缩物可以包含硅酸盐的量为至少约 1%、至少约 5%、至少约 10% 和至少约 15%。另外,为了提供足够的空间给浓缩物中的其他组分,可以以小于约 35%、小于约 25%、小于约 20% 和小于约 15% 的水平提供硅酸盐组分。

[0069] 功能性材料可以为酶。可以包含在洗涤剂组合物中的酶包括帮助去除淀粉和 / 或蛋白质污染的那些酶。酶的典范类型包括但不限于:蛋白酶、 α -淀粉酶和以上的混合物。可以使用的典范的蛋白酶包括但不限于:来源于地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*)、迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus lenus*)、嗜碱芽孢杆菌 (*Bacillus alcalophilus*) 和解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*) 的那些蛋白酶。典范的 α -淀粉酶包括来源于枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*) 和地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*) 的种类。浓缩物不一定包含酶,但当浓缩物包含酶时,可以以当洗涤剂组合物被作为使用组合物提供时可提供期望的酶活性的量包含酶。浓缩物中酶的通常的范围包括高至约 10%、高至约 5% 和高至约 1%。

[0070] 功能性材料可以为除垢剂。在一个实施方案中,除垢剂包含约 0.25wt% 至约 10wt% 的洗涤剂组合物。在一些实施方案中,除垢剂包含约 2wt% 至约 5wt% 的洗涤剂组合物。在其他的实施方案中,除垢剂包含约 0.5wt% 至约 1.5wt% 的洗涤剂组合物。应当理解这些值和范围之间的所有的值和范围都涵盖在本发明中。

[0071] 在一些实施方案中,有效量的除垢剂被应用到工业化食品加工设备,以便设备上的污垢被大幅去除。在一些实施方案中,至少约 10% 的积垢被从设备去除。在其他的实施方案中,至少约 25% 的积垢被去除。在其他的实施方案中,至少约 50% 的积垢被去除。在一些实施方案中,约 90% 的积垢被去除。

[0072] 在一些实施方案中,有效量的除垢剂被应用到工业化食品加工设备,以便基本上阻止设备上污垢的形成。在一些实施方案中,至少约 10% 的积垢被阻止。在其他的实施方案中,至少约 25% 的积垢被阻止。在其他的实施方案中,至少约 50% 的积垢被阻止。在一些实施方案中,约 90% 的积垢被阻止。

[0073] 功能性材料可以为氧化剂 (oxidizing agent, oxidizer), 诸如过氧化物或过氧酸。适合的成分为诸如亚氯酸盐、溴、溴酸盐、一氯化溴、碘、一氯化碘、碘酸盐、高锰酸盐、硝酸盐、硝酸、硼酸盐、过硼酸盐的氧化剂,和诸如臭氧、氧气、二氧化氯、氯、二氧化硫的气态氧化剂,以及以上的衍生物。包括过氧化物和不同的包括过碳酸盐的过羧酸过氧化物化合物是适合的。

[0074] 过氧羧酸 (或过羧酸) 通常具有式 $R(CO_3H)_n$, 其中, 例如, R 为烷基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基, 且 n 为 1、2 或 3, 并且通过用过氧给母酸加前缀来命名。R 基可以为饱和的或不饱和的以及取代的或未取代的。中链过氧羧酸 (或过羧酸 (percarboxylic acids)) 可以具有式 $R(CO_3H)_n$, 其中 R 为 C_5 - C_{11} 烷基、 C_5 - C_{11} 环烷基、 C_5 - C_{11} 芳烷基、 C_5 - C_{11} 芳基或 C_5 - C_{11} 杂环基; 且 n 为 1、2 或 3。短链脂肪酸可以具有式 $R(CO_3H)_n$, 其中 R 为 C_1 - C_4 , 且 n 为 1、2 或 3。

[0075] 适合的过氧羧酸的实例包括但不限于:过氧戊酸、过氧己酸、过氧庚酸、过氧辛酸、过氧壬酸、过氧异壬酸、过氧癸酸、过氧十一酸、过氧十二酸、过氧抗坏血酸、过氧己二酸、过氧柠檬酸、过氧庚二酸或过氧辛二酸、以上的混合物等。

[0076] 适合的支链过氧羧酸的实例包括但不限于：过氧异戊酸、过氧异壬酸、过氧异己酸、过氧异庚酸、过氧异辛酸、过氧异壬酸、过氧异癸酸、过氧异十一酸、过氧异十二酸、过氧新戊酸、过氧新己酸、过氧新庚酸、过氧新辛酸、过氧新壬酸、过氧新癸酸、过氧新十一酸、过氧新十二酸、以上的混合物等。

[0077] 典型的过氧化物包括过氧化氢 (H_2O_2)、过乙酸、过辛酸、过硫酸盐、过硼酸盐或过碳酸盐。

[0078] 洗涤剂组合物中的氧化剂的量（如果存在）为高至约 40wt%。氧化剂的可接受的水平为高至约 10wt%，其中高至约 5% 为特别适合的水平。

[0079] 功能性材料可以为溶剂来提升去污性能或调整最终组合物的粘性。在去除疏水性污物中有用的适合的溶剂包括但不限于：氧化的溶剂，诸如低级烷醇、低级烷基醚、乙二醇、芳基乙二醇醚和低级烷基乙二醇醚。其他溶剂的实例包括但不限于：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇、异丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、混合的乙烯-丙二醇醚、乙二醇苯基醚和丙二醇苯基醚。基本上为水溶性的乙二醇醚溶剂包括但不限于：丙二醇甲基醚、丙二醇丙基醚、二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚、乙二醇丁基醚、二乙二醇甲基醚、二乙二醇丁基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇丙基醚、二乙二醇乙基醚、三乙二醇甲基醚、三乙二醇乙基醚、三乙二醇丁基醚等。

[0080] 当洗涤剂组合物中包含溶剂时，包含溶剂的量可以以高至约 25 重量 %、特别是高至约 15 重量 % 且更特别是高至约 5 重量 %。

[0081] 功能性材料可以为杀虫剂，诸如驱蚊剂。可商购的杀虫剂的一个实例为 DEET。另外，含水载体溶液可以包含去霉的防霉剂和可减少存在于某些织物上的过敏可能性和 / 或提供病菌防护性能的防过敏剂 (allergicides)。

[0082] 还可以包含在提供被配制包括有期望性能或功能的特定洗涤剂组合物中有用的多种其他成分。例如，洗涤剂组合物可以包含其他活性成分、清洁性酶、载体、加工助剂、用于液体制剂的溶剂或其他等。

[0083] 可以将洗涤剂组合物用于，例如，汽车护理应用、器具洗涤应用、洗衣应用以及食品和饮料应用。此类应用包括但不限于：机器和手工器具洗涤、预浸、衣物和织物清洁及脱色、地毯清洁及脱色、车辆清洁及护理应用、表面清洁及脱色、厨房和浴室清洁及脱色、地板清洁及脱色、适当位置清洁操作、一般目的清洁及脱色和工业或家庭清洁剂。

[0084] 通过参考以下实施例可以更好地理解本发明的化合物和方法，这些实施例试图作为本发明的说明并且不为本发明范围的限制。每个实施例阐述至少一种制备不同中间体化合物的方法并进一步阐述整个方法中使用的每种中间体。这些为某些优选的实施方案，其不试图限制本发明的范围。相反，本发明覆盖所有可以被包括在权利要求和常规实验的范围内的可选选择、修改和等同物。

[0085] 实施例 1：从水中螯合钙

[0086] 通过确立的浊度滴定方案 (Wilham, 1971) 测定了不同化合物和混合物的钙螯合能力。具体来说，将螯合剂 (1.0g 干重) 溶于去离子水中来提供 50g 总溶液。加入 2% 草酸钠水溶液 (3mL) 后，使用稀释的 HCl 或 1M 氢氧化钠溶液相应调节 pH 值。用 0.7% 氯化钙水溶液将测试溶液滴定至开始变浑浊。加入的每 mL 0.7% 氯化钙等同于 2.53mg 的螯合的 Ca。组合的螯合剂 (c) 在其中钙螯合超过任一种组合物单独的值得的那些组合物中表现出协同

作用。

[0087] 单独测量了组合物 (a) 和组合物 (b) 的钙螯合能力。随后,在相同的条件下使用浊度滴定测量了通过以给定比例的组合组合物 (a) 和组合物 (b) 制备的混合的组合物 (c) 的螯合能力。

[0088] 如上所示,如果螯合能力大于组合物 (a) 或组合物 (b) 单独的螯合能力,组合物 (a) 和组合物 (b) 的组合被认为具有协同性。另外,未提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐组合物表示包含葡萄糖二酸盐、葡萄糖酸盐、5-酮葡萄糖酸盐、酒石酸盐、羟丙二酸盐、乙醇酸和铝酸盐的组合物,而提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐组分表示仅包含葡萄糖二酸盐和铝酸盐的组合物。该实验的结果在以下的表 1-13 中给出。在所有情形下,使用的阴离子螯合剂的量均以钠盐计算。

[0089] 表 1

	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
[0090]	(a) 葡萄糖二酸盐/铝酸盐	143.0
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 葡萄糖二酸盐/铝酸盐/柠檬酸盐 (a=65%; b=35%)	147.7

[0091] 表 2

	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
[0092]	(a) 未提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐	116.7
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 未提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐/柠檬酸盐 (a=64%; b=36%)	130.1

[0093] 表 3

	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
[0094]	(a) 未提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐	116.7
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 未提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐/柠檬酸盐 (a=43%; b=57%)	94.0

[0095] 表 4

	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
[0096]	(a) 葡萄糖二酸盐/铝酸盐	70.9
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 葡萄糖二酸盐/铝酸盐/柠檬酸盐 (a=64%; b=36%)	69.5

[0097] 表 5

[0098]	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
	(a) 酒石酸盐/铝酸盐	40.5
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 酒石酸盐/铝酸盐/柠檬酸盐 (a=68%; b=32%)	61.1

[0099] 表 6

[0100]	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
	(a) 葡萄糖二酸盐/铝酸盐	8.5
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 葡萄糖二酸盐/铝酸盐/柠檬酸盐 (a=67%; b=33%)	49.7

[0101] 表 7

[0102]	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
	(a) 未提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐	116.7
	(b) EDTA	118.8
	(c) 未提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐/EDTA (a=64%; b=36%)	94.1

[0103] 表 8

[0104]	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
	(a) 未提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐	116.7
	(b) NTA	131.1
	(c) 未提纯的葡萄糖二酸盐/铝酸盐/NTA (a=50%; b=50%)	131.6

[0105] 表 9

[0106]	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
	(a) 未提纯的葡萄糖二酸盐/硼酸盐	43.3
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 未提纯的葡萄糖二酸盐/硼酸盐/柠檬酸盐 (a=64%; b=36%)	68.4

[0107] 表 10

[0108]	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
	(a) 未提纯的葡萄糖二酸盐	8.1
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 未提纯的葡萄糖二酸盐/柠檬酸盐 (a=64%; b=36%)	37.9

[0109] 表 11

[0110]	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
	(a) 葡萄糖二酸盐	27.2
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 葡萄糖二酸盐/柠檬酸盐 (a=66%; b=34%)	48.2

[0111] 表 12

[0112]	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
	(a) 铝酸盐	3.8
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 铝酸盐/柠檬酸盐 (a=24%; b=76%)	59.8

[0113] 表 13

[0114]	螯合剂	mg Ca/g 螯合剂
	(a) 硼酸盐	10.9
	(b) 柠檬酸盐	63.1
	(c) 硼酸盐/柠檬酸盐 (a=18%; b=82%)	52.2

[0115] 如从以上的表中的数据所证明,提纯的葡萄糖二酸盐 / 铝酸盐和柠檬酸盐、未提纯的葡萄糖二酸盐 / 铝酸盐和柠檬酸盐以及未提纯的葡萄糖二酸盐 / 硼砂和柠檬酸盐组合表现出预料不到的钙螯合能力协同作用的提高,其超过任何一个螯合剂单独提供的钙螯合能力。表 10 和表 12 中提供的未提纯的葡萄糖二酸盐和柠檬酸盐以及铝酸盐和柠檬酸盐的螯合能力为可预测的,证明协同作用性能不单独取决于这些组合。相反,协同作用性能取决于所有三种类型组份的螯合剂共同发挥的作用 (constituency),即羟基单羧酸盐和 / 或羟基二羧酸盐、含氧酸阴离子和柠檬酸盐。在表 7 和表 8 中还另外注意到该现象特定针对柠檬酸盐,且不延及至诸如 EDTA 和 NTA 的其他常见的螯合剂。