

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580022859.1

[51] Int. Cl.

C11D 7/26 (2006.01)

C11D 7/08 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 6 月 13 日

[11] 公开号 CN 1981027A

[22] 申请日 2005.7.8

[21] 申请号 200580022859.1

[30] 优先权

[32] 2004.7.8 [33] GB [31] 0415291.4

[86] 国际申请 PCT/GB2005/002681 2005.7.8

[87] 国际公布 WO2006/005919 英 2006.1.19

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.5

[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

[72] 发明人 法维奥·科拉迪尼

[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 谭 辉

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

去除洗衣尘垢的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种去除洗衣尘垢的方法，具体地说是一种去除和防止硬水水垢在洗衣机中沉积的方法。所述方法具体涉及去除和防止在洗衣机主要洗涤以后所累积的水垢。本发明涉及将 pH 为 1~6 的缓冲组合物加到洗衣机的漂洗循环中。本发明还涉及用于所述方法的水软化组合物。

1. 一种去除和防止洗衣机中的水垢沉积物的方法，所述方法通过提供 pH 为 1.0~6.0 的组合物来进行，所述组合物包含酸化剂和 pH 缓冲剂，该 pH 缓冲剂的 pKa 在所述组合物的所述 pH 的 ± 2 之间。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述组合物另外还包含选自离子交换剂、离子俘获剂、抗成核剂或它们的任意混合物中的水软化剂，该水软化剂在所述酸化剂或 pH 缓冲剂本身是水软化试剂时对于所述酸化剂或 pH 缓冲剂而言是另外的水软化剂。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述组合物为增稠液体形式。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，将所述组合物加入到洗衣机的织物软化分配盒中。

5. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中，将所述组合物加入到洗衣机的漂洗循环中。

6. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中，将所述组合物加入到洗衣机的主要洗涤循环中。

7. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述组合物基本上不含有织物软化活性物质、表面活性剂和/或漂白剂。

8. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述酸化剂为有机酸，优选为柠檬酸、乙酸、甲酸、羟基乙酸或草酸，或者是硼酸、氨基磺酸或磷酸。

9. 如前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述酸化剂和缓冲剂是酸和该酸的共轭碱，并且所述酸与其共轭碱的摩尔比为 10:1 至 0.1:1，优选为 5:1 至 2:3。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述酸化剂和缓冲剂以 1:1 至 2:3 的摩尔比存在。

11. 一种在去除和防止洗衣机中的水垢沉积物的方法中使用的组合物，该组合物是 pH 为 1~6 的缓冲组合物。

去除洗衣尘垢的方法

技术领域

本发明涉及一种去除和防止硬水水垢在洗衣机中沉积的方法。所述方法具体涉及去除和防止洗衣机在主要洗涤以后累积水垢。本发明还涉及用于所述方法的水软化组合物。

背景技术

众所周知，某些金属化合物，特别是钙化合物，当存在于水中时，对水的性质有着显著的影响。例如，含有大量可溶性钙和镁化合物的“硬”水可能需要大量的肥皂或洗涤剂以形成泡沫。这种水容易在例如加热或pH变化或蒸发时形成水垢沉积物。这些水垢沉积物可以是在与硬水接触的表面上留下来的结壳。问题特别出现在诸如洗碗机和洗衣机等物品清洗机器中。特别是水垢硬壳可留在机器表面以及在其中洗涤的物品上。尤其是加热器件上结壳会产生问题，这将缩短其寿命和效率。还有一个问题是，在洗衣机中洗涤的衣物表面会出现水垢硬壳，这将使穿着者有粗糙的感觉。

已有许多用于从水溶液中去金属离子的提案。工业环境中，所述提案包括用于从通道内流过的水溶液中俘获重金属离子的滤垫和高分子过滤器。在EP992238A和GB20869564A中给出了例子。在家庭环境中，可以向洗涤用水溶液中加入螯合剂组合物，这些螯合剂组合物可以俘获例如钙离子等金属离子。在EP892040A中给出了螯合剂组合物的实例。

通常在物品清洗机器中提供有清洗组合物，该清洗组合物为提供水软化作用和提高其中所使用的洗涤剂的效力的“助洗剂(built)”。然而，这些组合物并不能有效地用于软化物品清洗机器漂洗循环中的水，这是因为这些组合物会在漂洗循环前随着脏水排出机器。因此，水垢沉积物可在洗涤机器的硬表面（如加热器件）以及被洗物品的织物上形成。

我们先前已发现(WO 3080918), 通过对物品清洗机器的漂洗循环提供供水软化剂, 可以获得非常明显的效果, 如减少结壳量和/或漂洗循环中形成的水印。另外, 我们发现这还有利于洗涤后织物的柔顺、织物收缩程度的减轻以及洗涤后织物上起皱数量的减少。

通常, 这些组合物具有的酸度仅能够中和来自主要洗涤循环的碱性残留物。此外, 通常利用该组合物的 Ca^{2+} 螯合能力来结合 (build) 漂洗用水中的 Ca^{2+} 。

发明内容

我们发现, 通过提高漂洗中添加的组合物的酸度和通过提供缓冲剂, 可以获得令人惊讶的改善益处。特别是可以去除机器中已有的水垢。

因此, 作为本发明的特征, 我们提供了一种去除和防止洗衣机中水垢沉积物的方法, 该方法通过提供 pH 至少为 1.0、1.5、2.0、2.1、2.3、2.5、2.7、2.9、3.1、3.2、3.3、3.5、3.7、3.9 或 4.1 并且至多为 6.0、5.5、5.0、4.5、4.0、3.5、3.0 或 2.9 的组合物来实现, 所述组合物除了包含酸化剂之外, 还包含缓冲剂, 该缓冲剂的 pKa 在该组合物的 pH 的 ± 2 范围内, 理想为该组合物的 pH 的 ± 1.8 、1.6、1.4、1.2、1.0、0.8 或 0.6 范围内, 优选将该组合物加入到洗衣机的漂洗循环用水中。

优选在洗衣机正用于洗衣时实施本方法。作为另外一种选择, 本发明也可定义为洗衣方法, 其中所定义的方法可用于去除或防止水垢沉淀物。

作为本发明的又一个定义, 我们提出了一种去除和/或防止洗衣机中的水垢沉积物的方法, 该方法通过在洗衣机的漂洗循环中提供 pH 为 1~6 的缓冲组合物来实现。

优选所述组合物基本上不含有任何织物软化活性物质、表面活性剂和/或漂白剂。对于“基本上不含有”, 我们是指上述所列成分中的每一种以及任意组合或者全部小于 15 重量%、小于 12 重量%、小于 10 重量%、小于 8 重量%、小于 6 重量%、小于 4 重量%、小于 2 重量%、小于 1 重量%、小于 0.5 重量%、小于 0.1 重量%或小于 0.01 重量%。

不难想象有许多可以用于在漂洗循环中向洗衣机输送水软化剂的不同技术。

在洗衣机中可以采用一种简单技术，其中，将组合物加入到通常用于存放织物柔顺剂的分配盒(dispensing drawer)中。作为另外一种选择，可在洗衣机上选择“漂洗维持”循环，这可在大多数机器上找到并可用于使使用者能在漂洗循环中加入漂白剂，而组合物可直接加入到漂洗循环用水中，还可选择性地加到漂白组合物或者织物软化组合物中。

较复杂的技术有：经洗涤和漂洗循环以单一产品实现水软化活性物质的持续释放。可采用水软化剂的延迟释放，使得该试剂仅在漂洗循环中释放，或大多数组合物(超过 50%)基本上都在漂洗循环中释放。

延迟释放或持续释放可通过多种方法实现。

在一种优选方法中，水软化活性物质在主要洗涤循环过程中提供，除本发明的方法外，采用在漂洗循环中提供。优选在两个阶段均加入含有酸化剂和缓冲剂的相同组合物。

作为本发明的特征，我们提出了一种包括两次单独添加水软化组合物的方法，所述添加为：

- 1) 加入到主要洗涤循环中；
- 2) 加入到漂洗循环中；

其中，为使用者提供这样的建议：在洗衣机的洗涤循环中加入水软化组合物和在洗衣机的漂洗循环中加入水软化组合物，优选每次添加的是相同的水软化组合物。

第一次添加的物质还可包含重垢型或轻垢型洗衣用洗涤剂 — 但并不需要非得如此 — 但第二次添加的物质优选为不包含重垢型或轻垢型洗衣用洗涤剂。

酸性

所述酸化剂优选为有机酸。

合适的有机酸包括柠檬酸、乙酸、甲酸、乙醇酸和草酸。所述酸优选为羧酸，更优选为多羧酸，最优选为含有 2~4 个羧基的多羧酸。所述

酸最优选为柠檬酸。作为另外一种选择,该酸化剂可以是非有机酸,例如为磷酸、氨基磺酸或硼酸。

缓冲剂

理想的是还存在 pH 缓冲剂(buffering means)。pH 缓冲剂的水平可以为 0.1 重量%~10 重量%。优选 pH 缓冲剂或者其混合物为整个组合物的 0.2 重量%~8 重量%,优选为 0.3 重量%~5 重量%,更优选为 0.3 重量%~3 重量%,并且最优选为 0.3 重量%~2 重量%。然而,优选 pH 缓冲剂以 0.3 重量%~30 重量%的水平存在,该水平优选为 5 重量%~25 重量%,最优选为 10 重量%~20 重量%。

对于“pH 缓冲剂”,在此处是指任何在与 pH 较高的其它溶液混合时可以使所得溶液能够抗氢离子浓度下降的化合物。

此处优选使用的 pH 缓冲剂包含酸和该酸的共轭碱,所述酸的 pKa 值(如果只有一个)或者所述酸的至少一个 pKa 值为 2~6.5,优选为 3~5。

优选此处的所述酸缓冲剂由此处定义的酸及其盐组成,所述酸与该酸的盐的重量比(根据加入而形成组合物的化合物来测定)优选为 0.1 : 1 至 10 : 1,更优选为 0.2 : 1 至 5 : 1。进一步优选酸化剂 : 盐的比率为 5 : 1 至 2 : 3,更优选为 2 : 1 至 2 : 3,特别是 1 : 1 至 2 : 3。高度优选所述酸与该酸的盐的比率是 1,因为这是实现最佳缓冲能力的最优组合,或者可以略低于 1。

此处优选给定的 pH 缓冲剂将用于缓冲这样的组合物,该组合物的 pH 为: $\text{pH} = \text{pKa} - 1$ 至 $\text{pH} = \text{pKa} + 1$,其中 pKa 为该组合物的每一个 pKa。

合适的 pH 缓冲剂可以基于柠檬酸、乙酸、磷酸或者硼酸,或者在文献中描述的任何其它缓冲体系。

水软化试剂

理想的是还存在水软化试剂(除酸化剂和缓冲剂外,根据其选择,酸化剂和/或缓冲剂还可以是水软化剂)。优选所述(另外的)水软化剂的存在量为 5 重量%~80 重量%,优选为 1 重量%~30 重量%,优选为 2 重量%~

20 重量%，最优选为 5 重量%~15 重量。

水软化剂的作用方式主要有如下所述的三种类型：

1)离子交换剂 — 这类试剂包括碱金属(优选为钠)硅铝酸盐(结晶的、无定形的或二者的混合物)。所述硅铝酸盐通常具有至少 50 mg CaO/克硅铝酸盐的钙离子交换容量，其符合如下通式：

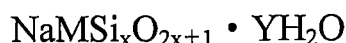


并混合有一些水。上式中硅铝酸钠优选含有 1.5-3.0 个 SiO_2 单元。无定形硅铝酸盐和结晶性硅铝酸盐都可按文献所述通过硅酸钠和铝酸钠之间的反应来制备。

适合的结晶性硅铝酸钠离子交换去污性助洗剂在例如 GB 1429143 (Procter & Gamble)中有描述。优选的这种类型硅铝酸钠是公知的市售沸石 A 和 X，以及它们的混合物。同样可用的有在 EP 384070 (Unilever)中描述的沸石 P。

在本发明组合物中使用的另一类化合物是层状硅酸钠助洗剂，例如在 US-A-4464839 和 US-A-4820439 中公开的层状硅酸钠助洗剂，也可参考 EP-A-551375 中的层状硅酸钠助洗剂。

所述材料在 US-A-4820439 中被定义为具有以下通式的结晶性层状硅酸钠：



其中：

M 表示钠或氢，

x 为 1.9~4 且 y 为 0~20。

描述所述材料的制备的引用参考文献包括 Glastechn. Ber. 37, 194-200 (1964)、Zeitschrift für Kristallogr. 129, 396-404 (1969)、Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 95, 371-382 (1972)和 Amer. Mineral, 62, 763-771 (1977)。所述材料起到从水中去除钙和镁离子的作用。还包括也表现为有效的水软化剂的锌盐的材料。

2)离子俘获剂 — 该类试剂用于防止金属离子形成不溶性盐或与表面活性剂反应，例如多磷酸盐、诸如柠檬酸或柠檬酸盐等单体多羧酸盐、

诸如聚丙烯酸盐(酯)、丙烯酸/马来酸共聚物等多羧酸盐(酯)聚合物,以及丙烯酸膦酸盐(酯)、EDTA、藻酸(algin)、藻酸盐。

3) 抗成核剂 — 防止晶种生长的试剂,例如多羧酸盐(酯)聚合物,例如为聚丙烯酸盐(酯)、丙烯酸/马来酸共聚物以及丙烯酸膦酸盐(酯)和磺酸盐(酯)。这些聚合物同时也可用作离子俘获剂。

优选的可存在的有机水溶性水软化剂包括多羧酸盐(酯)聚合物,例如聚丙烯酸盐(酯)、丙烯酸/马来酸共聚物和丙烯酸膦酸盐(酯);单体多羧酸盐(酯),例如柠檬酸盐(酯)、葡萄糖酸盐(酯)、氧化丁二酸氢盐(酯)、单琥珀酸甘油酯、二琥珀酸甘油酯和三琥珀酸甘油酯、羧基甲基氧化丁二酸盐(酯)、羧基甲基氧化丙二酸盐(酯)、吡啶二羧酸盐(酯)、羟乙基亚氨基二乙酸盐(酯)、磷酸盐(酯)、亚氨基丁二酸氢盐(酯)、聚天冬氨酸、丁基化羟基甲苯(BHT)、磷酸盐(酯)稳定剂,例如以商品名 Dequest 2060 和 Dequest 2066 由 Monsanto Chemical Co.提供的二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)及其相应的五钠盐、DTPMP 和 DTPMA (Dequest 2010)以及 HEDP。

优选水溶性软化剂是中和的或部分中和的羧酸,例如柠檬酸、琥珀酸或马来酸,和/或中和的或部分中和的多羧酸,例如重均分子量(Mw)为 4000~8000 的聚丙烯酸酯(例如 Acusol 445N (Rohm & Haas), CAS 注册号为 66019-18-9,或来自 BASF 的 Sokalan)。

因此,用于本发明的优选组合物含有同时也是水软化剂的酸化剂;和作为缓冲剂的所述酸的盐,优选该盐同时也是水软化剂。

在本发明中,所述方法用于连续洗涤,例如至少 10 次洗涤;所述方法优选并非作为特殊的洗涤措施来进行的方法。

本发明的又一方面提供了此处定义的关于本发明的方法的组合物。现在参考如下实施例,通过实施方式来描述本发明。

实施例 1-4

实施例 1~4 是如下表列出的成分的混合物。

功能	成分	实施例 1	实施例 1	实施例 3	实施例 4
酸化剂	柠檬酸	6.50	8.90	11.50	10.00
缓冲剂	二水合柠檬酸三钠	12.60	17.20	18.10	19.30
水软化聚合物	Acusol 445	10.20	6.50	9.80	9.50
增稠剂	黄原胶	0.09	0.14	0.10	0.15
稳定剂(螯合)	IDS (亚氨基丁二酸氢盐)	0.50	-	0.40	0.40
防腐剂	Acticide F (N)	0.10	0.15	0.10	0.10
微量物质-染料、香料	专用 (Proprietary)	0.10	0.10	0.10	0.10
溶剂	水	余量	余量	余量	余量

将所述组合物加入到洗衣机的主要洗涤循环(40 ml)和漂洗循环(40 ml)中。如果每次洗涤, 组合物都是为“保持清洁效果”目的(有时不是为“获得清洁效果”目的)而使用, 则测试方案为在 60℃洗涤衣物 100 次(常规程序)。发现每种组合物在提供良好的水软化和避免洗衣尘垢(laundry ash)的累积方面表现出优异的性能。

实施例 5

10%~30%柠檬酸

10%~35%柠檬酸三钠

其他(水、防腐剂、增稠剂、香料、染料)

如下结果指含有 30%柠檬酸和 10%柠檬酸盐(pH 2.7, 60 ml 剂量)的制剂在 60℃进行 24 个洗涤循环(普通棉料程序)所获得的结果。

对洗衣尘垢的结果(3 种不同标准样品(Empa 221、WFK10A、蜂巢型(honeycomb))的平均值):

Persil Regular	6.0%
Persil Reg. + Calgon Tab	4.2%
Persil Reg. + 漂洗助剂	0.7%

注意，由未洗涤的样品获得的结果大约为 0.2%~0.5%。

	HE incr.	洗衣尘垢(LA)%
单独的 Omo Matik (TK)	850 mg	6.3%
Omo Matik + Calgon Tab	630 mg	5.8%
Omo Matik + 实施例 5	20 mg	0.1%