



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102959069 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180031228. 1

C11D 3/43(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 22

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10167227. 7 2010. 06. 24 EP

US 2008242579 A1 , 2008. 10. 02,

US 2009069207 A1 , 2009. 03. 12,

US 6126954 A , 2000. 10. 03,

W0 2004056958 A1 , 2004. 07. 08,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 24

审查员 李亚楠

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/041460 2011. 06. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/163371 EN 2011. 12. 29

(73) 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 R. 拉贝克 R. 布莱 M. 延内魏因

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐晶 李炳爱

(51) Int. Cl.

C11D 3/22(2006. 01)

C11D 3/37(2006. 01)

C11D 17/00(2006. 01)

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

包含颗粒形式的阳离子聚合物的稳定的非水性液体组合物

(57) 摘要

本发明可通过使用非水性分散剂将阳离子纤维素聚合物混入非水性组合物中来满足对于提供改善的织物护理有益效果且便于使用的、稳定的致密组合物的需要。此类组合物具有优良的物理稳定性,几乎没有或没有颗粒形式的阳离子聚合物的团块。

1. 一种非水性液体组合物, 所述非水性液体组合物包含:

a) 颗粒形式的阳离子聚合物, 其中所述阳离子聚合物为阳离子多糖;

b) 非水性分散剂, 其中所述非水性分散剂为醇, 选自: 乙醇、甘油、分子量为 100 至 400 的聚乙二醇; 和

c) 间隔颗粒, 其中所述间隔颗粒具有小于 5 微米的面积平均 D90 直径, 为带阴离子电荷的, 并且包含聚丙烯酸盐聚合物或共聚物;

其中所述阳离子聚合物被稳定地分散在所述非水性液体组合物中。

2. 如权利要求 1 所述的非水性液体组合物, 其中所述非水性分散剂是多元醇, 选自: 甘油和分子量为 100 至 400 的聚乙二醇。

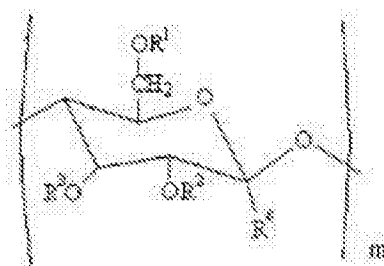
3. 如权利要求 1 所述的非水性液体组合物, 其中所述颗粒形式的阳离子聚合物为部分水合的和 / 或溶剂化的。

4. 如前述权利要求中任一项所述的非水性液体组合物, 其中所述颗粒形式的阳离子聚合物具有小于 300 微米的面积平均 D90 直径。

5. 如权利要求 4 所述的非水性液体组合物, 其中所述颗粒形式的阳离子聚合物具有小于 200 微米的面积平均 D90 直径。

6. 如权利要求 5 所述的非水性液体组合物, 其中所述颗粒形式的阳离子聚合物具有小于 150 微米的面积平均 D90 直径。

7. 如权利要求 1 所述的非水性液体组合物, 其中所述阳离子多糖为具有以下结构的阳离子纤维素:



结构式 I

其中:

a. m 为 20 至 10,000 的整数

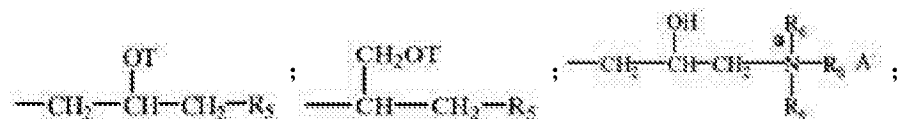
b. 每个 R⁴ 为 H, 并且 R¹、R²、R³ 各自独立地选自: H、C₁-C₃₂ 烷基; C₁-C₃₂ 取代的烷基、C₅-C₃₂

芳基、C₅-C₃₂ 取代的芳基或 C₆-C₃₂ 烷基芳基、或 C₆-C₃₂ 取代的烷基芳基、和 $\left(\text{CH}_2 \overset{\text{R}^5}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{O} \right)_n \text{Rx}$;

其中:

n 为选自 0 至 10 的整数, 并且

Rx 选自: R₅;





其中所述多糖中的至少一个 R_x 具有选自以下的结构： $\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{OT})\text{---CH}_2\text{---N}^+(\text{R}_5)_2\text{---R}_6\text{---A}^-$ ；和



其中 A 为适宜的阴离子；

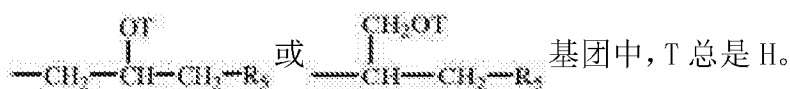
q 为选自 1 至 4 的整数；

每个 R_5 独立地选自： H 、 $\text{C}_1\text{--C}_{32}$ 烷基； $\text{C}_1\text{--C}_{32}$ 取代的烷基、 $\text{C}_5\text{--C}_{32}$ 芳基、 $\text{C}_5\text{--C}_{32}$ 取代的芳基、 $\text{C}_6\text{--C}_{32}$ 烷基芳基、 $\text{C}_6\text{--C}_{32}$ 取代的烷基芳基和 OH ；

每个 R_6 独立地选自： H 、 $\text{C}_1\text{--C}_{32}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{32}$ 取代的烷基、 $\text{C}_5\text{--C}_{32}$ 芳基、 $\text{C}_5\text{--C}_{32}$ 取代的芳基、 $\text{C}_6\text{--C}_{32}$ 烷基芳基和 $\text{C}_6\text{--C}_{32}$ 取代的烷基芳基；

每个 T 独立地选自以下基团： H 和 $\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{OH})\text{---CH}_2\text{---R}_5$ ； $\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{---CH}_2\text{---R}_5$ ；

其中所述多糖中的每个 v 为 1 至 10 的整数；所述多糖中的每个 R_x 中所有 v 指数的和为 1 至 30 的整数；并且链中最后的 $\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{OT})\text{---CH}_2\text{---O---R}_5$ 、 $\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{CH}_2\text{OT})\text{---CH}_2\text{---O---R}_5$ ；



8. 如权利要求 7 所述的非水性液体组合物, 其中所述 $\text{C}_5\text{--C}_{32}$ 芳基是 $\text{C}_6\text{--C}_{32}$ 芳基, 和 / 或 $\text{C}_5\text{--C}_{32}$ 取代的芳基是 $\text{C}_6\text{--C}_{32}$ 取代的芳基。

9. 如前述权利要求 1-3 和 7 中任一项所述的非水性液体组合物, 所述非水性液体组合物包含按重量计 0.01% 至 20% 的颗粒形式的阳离子聚合物。

10. 如权利要求 9 所述的非水性液体组合物, 所述非水性液体组合物包含按重量计 0.1% 至 15% 的颗粒形式的阳离子聚合物。

11. 如权利要求 10 所述的非水性液体组合物, 所述非水性液体组合物包含按重量计 0.6% 至 10% 的颗粒形式的阳离子聚合物。

12. 如权利要求 1-3 和 7 中任一项所述的非水性液体组合物, 所述非水性液体组合物包含按重量计 0.05% 至 98% 的非水性分散剂。

13. 如权利要求 12 所述的非水性液体组合物, 所述非水性液体组合物包含按重量计 0.5% 至 75% 的非水性分散剂。

14. 如权利要求 13 所述的非水性液体组合物, 所述非水性液体组合物包含按重量计 3% 至 50% 的非水性分散剂。

15. 如权利要求 1-3 和 7 中任一项所述的非水性液体组合物, 其中所述非水性分散剂具有 23 至 36 的 Hansen 参数。

16. 如权利要求 15 所述的非水性液体组合物, 其中所述非水性分散剂具有 27 至 29 的

Hansen 参数。

17. 如权利要求 1-3 和 7 中任一项所述的非水性液体组合物,其中所述组合物还包含 0.1% 至 30% 的间隔颗粒。

18. 如权利要求 17 所述的非水性液体组合物,其中所述间隔颗粒的量是 0.5% 至 15%。

19. 如权利要求 17 所述的非水性液体组合物,其中所述间隔颗粒具有小于 5 微米的面积平均 D90 直径。

20. 如权利要求 19 所述的非水性液体组合物,其中所述间隔颗粒具有 0.1 微米至 1 微米的面积平均 D90 直径。

21. 如权利要求 1-3 和 7 中任一项所述的非水性液体组合物,其中所述组合物还包含阳离子,所述阳离子选自:烷基三甲基铵盐或它们的羟烷基取代的类似物;和/或多价阴离子。

22. 如权利要求 21 所述的非水性液体组合物,其中所述烷基三甲基铵盐是 C12 烷基三甲基氯化铵。

23. 如权利要求 21 所述的非水性液体组合物,其中所述多价阴离子选自:柠檬酸、二亚乙基三胺五醋酸(DTPA)、1-羟乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)、马来酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸/马来酸共聚物、琥珀酸、以及它们的混合物。

24. 如权利要求 1-3 和 7 中任一项所述的非水性液体组合物,其中所述组合物还包含按重量计 0.01% 至 10% 的外部结构化体系。

25. 如权利要求 24 所述的非水性液体组合物,其中所述外部结构化体系的量是按重量计 0.1% 至 4%。

26. 如权利要求 1-3 和 7 中任一项所述的非水性液体组合物,其中所述组合物被封装在水溶性或分散性膜中,所述膜包含:聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、以及它们的混合物。

27. 一种制备权利要求 1 的非水性液体组合物的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

- a. 通过将所述阳离子聚合物与所述分散剂混合来提供阳离子聚合物分散体;以及
- b. 将所述阳离子聚合物分散体与非水性液体进料混合。

包含颗粒形式的阳离子聚合物的稳定的非水性液体组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及稳定的、易于倾倒的、递送良好织物护理有益效果的非水性液体组合物。所述发明还涉及在非水性液体组合物中稳定地悬浮阳离子聚合物的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 当今消费者期望方便地使用具有改善的织物护理有益效果的洗衣用产品。所述改善的织物护理有益效果包括：改善的柔软性，减少的织物褶皱，在洗涤期间更少的机械损伤，更少的小球/绒毛和更少的颜色转移或褪色。阳离子聚合物在本领域已知用于提供改善的织物护理，尤其是柔软性及更好的织物感觉。因此，强烈地期望将这些聚合物添加到液体组合物中，包括致密组合物和单位剂量的液体衣物洗涤制品。

[0004] 由于液体衣物洗涤组合物变得越来越致密，希望降低或消除不改善性能的那些成分，包括水。然而，某些成分如阳离子聚合物，在几乎没有或没有水存在时难于溶解。同样，这些成分在低水浓度下使组合物的粘度增加至不可接受的水平。已尝试各种方法来克服该问题。具有低水量的预溶解阳离子聚合物导致非常粘稠的难于加工的预混合物。从而 WO 2007/107215 公开了方法，阳离子纤维素聚合物起初被溶解于水和任选的溶剂中。此外，最近已发现对于单位剂量制品，阳离子聚合物可与包封的、通常带阴离子电荷的水溶性或分散性膜复合。这导致差的膜溶解度。

[0005] 因此，仍然需要一种稳定地将此类阳离子聚合物混入非水性液体组合物中的装置。还需要一种稳定地将阳离子聚合物混入包含液体的单位剂量制品中而不会影响包封的膜的溶解度的装置。

[0006] 发明概述

[0007] 根据本发明提供了液体非水性组合物，所述组合物包含：颗粒形式的阳离子聚合物；和非水性分散剂；其中所述阳离子聚合物被稳定地分散在非水性液体组合物中。本发明还提供了用于制备非水性液体组合物的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：通过将所述阳离子聚合物与分散剂混合提供阳离子聚合物分散体；以及将所述阳离子聚合物分散体与非水性液体进料混合。

[0008] 发明详述

[0009] 本发明解决了提供稳定的、低水的包含阳离子聚合物的液体组合物的的问题。已令人惊讶地发现，通过非水性组合物中形成颗粒形式的阳离子聚合物的稳定的悬浮液，可避免在此类组合物中增溶阳离子聚合物的问题。

[0010] 不添加非水性分散剂，所述阳离子聚合物颗粒在整个非水性组合物中极难均匀分布。此外，颗粒分散体是不稳定的，趋于沉淀并形成极其难于再分散的块状物或团块。通过使用非水性分散剂来分散阳离子聚合物颗粒，同样避免了对于高度粘稠的聚合物预混合物的需求。还已发现，非水性分散剂的添加改善了最终组合物中的阳离子聚合物分散体的物理稳定性。在此类组合物中，如果确实形成了块状物或团块，它们将能够通过简单的摇动再分散。例如，摇动相当于在使用期间人们将期望的分散时的搅拌，或在初始相的洗涤期间，单位剂量制品的搅拌。如果阳离子聚合物颗粒为部分水合的或溶剂化的，则此类团块甚至

更容易再分散。部分水合的或溶剂化的颗粒是以不足以导致颗粒完全溶解的含量包含水和/或其它溶剂的那些。在包含液体的单位剂量制品中,具有颗粒形式的阳离子聚合物抑制它们降低水溶性或分散性的膜的溶解度,因为阳离子聚合物不能与所述膜复合。

[0011] 本文所用的所有百分比、比率和比例按所述非水性液体组合物的重量百分比计。当提及单位剂量制品时,本文所用的所有的百分比、比率和比例为按所述单位剂量隔室的内容物的重量百分比计。即,不包括包封材料的重量。除非另外指明,对于多隔室单位剂量制品,本文所用的百分比、比率和比例是按所述单个单位剂量隔室的内容物的重量百分比计的。

[0012] 非水性液体组合物:

[0013] 如本文所用,“非水性液体组合物”是指包含按重量计小于 20%,优选小于 15%,更优选小于 12%,最优选小于 8%的水的任何液体组合物。例如,除了被其它组分成分夹带的以外,不包含附加的水。术语液体还包括粘稠的形式,如凝胶和糊剂。非水性液体可包括其它固体或气体的适宜地细分形式,但是不包括为总体非液体的形式,如片剂或颗粒。

[0014] 本发明的非水性组合物按重量计还可包含 2%至 40%,更优选 5%至 25%的非水性溶剂。如本文所用,“非水性溶剂”是指不包含氨基官能团的任何有机溶剂。优选的非水性溶剂包括一元醇、二元醇、多元醇、甘油、二醇,包括聚亚烷基二醇如聚乙二醇、以及它们的混合物。更优选的非水性溶剂包括一元醇、二元醇、多元醇、甘油、以及它们的混合物。高度优选的为溶剂的混合物,尤其是下列两种或更多种的混合物:低级脂族醇如乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇;二醇如 1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇;和甘油。还优选丙二醇、以及其与二甘醇的混合物,其中所述混合物不包含甲醇或乙醇。因此,本发明的非水性液体组合物的实施方案可包括其中使用丙二醇但不使用甲醇和乙醇的实施方案。

[0015] 优选的非水性溶剂在环境温度和压力(即 21℃和 1 个大气压)下为液体,并且包含碳、氢和氧。当制备预混合物时或在最终非水性组合物中可存在非水性溶剂。

[0016] 颗粒形式的阳离子聚合物:

[0017] 本发明的非水性液体组合物可包含按重量计 0.01%至 20%,优选 0.1%至 15%,更优选 0.6%至 10%的颗粒形式的阳离子聚合物。即,阳离子聚合物在非水性液体组合物中为不溶解的,或在非水性液体组合物中不完全溶解。

[0018] 所述阳离子聚合物颗粒优选具有小于 300 微米,优选小于 200 微米,更优选小于 150 微米的面积平均 D90 直径。面积平均 D90 直径被定义为 90%的所述颗粒具有的面积比具有直径 D90 的圆的面积更小。对于测量粒度的方法提供于测试方法中。阳离子聚合物颗粒优选尽可能小。具有更小的颗粒导致更快的溶解,尤其是在更低的温度下。在低温织物处理期间,制备此类颗粒尤其适于提供织物护理有益效果。

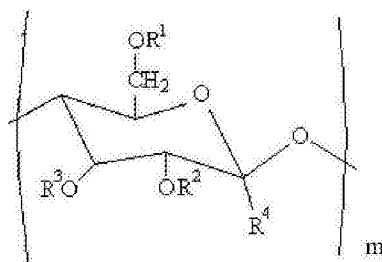
[0019] 适宜的颗粒形式包括完全不含水和/或其它溶剂的固体,但另外包括部分水合和/或溶剂化的固体。部分水合和/或溶剂化阳离子聚合物的有益效果为,如果形成任何附聚物,那么它们具有低的块状物强度并易于再分散。此类水合或溶剂化的颗粒一般包含 0.5%至 50%,优选 1%至 20%的水或溶剂。虽然水是优选的,但可使用任何能够部分溶剂化所述阳离子聚合物的溶剂。

[0020] 在所述非水性液体组合物的 pH 下,阳离子聚合物优选具有 0.005 至 23,更优选 0.01 至 12,最优选 0.1 至 7 毫当量/g 的阳离子电荷密度。通过将每个重复单元的净电荷

数除以所述重复单元的分子量,计算出电荷密度。正电荷可位于聚合物主链和/或聚合物侧链上。

[0021] 术语“阳离子聚合物”还包括在非水性组合物的 pH 下,具有净的阳离子电荷的两性的聚合物。适宜的阳离子聚合物的非限制性实例为多糖、蛋白质和合成聚合物。阳离子多糖包括阳离子纤维素衍生物、阳离子瓜耳胶衍生物、脱乙酰壳多糖和衍生物、以及阳离子淀粉。适宜的阳离子多糖包括阳离子改性的纤维素,尤其是阳离子羟乙基纤维素和阳离子羟丙基纤维素。用于本文的优选的阳离子纤维素包括可能疏水改性的那些或可能没有疏水改性的那些,包括具有疏水性取代基,具有 50,000 至 2,000,000,更优选 100,000 至 1,000,000,并且最优选 200,000 至 800,000 的分子量的那些。这些阳离子材料具有重复的取代脱水葡萄糖单元,其对应于如下的结构通式 I:

[0022]



结构式 I

[0023] 其中:

[0024] a. m 为 20 至 10,000 的整数

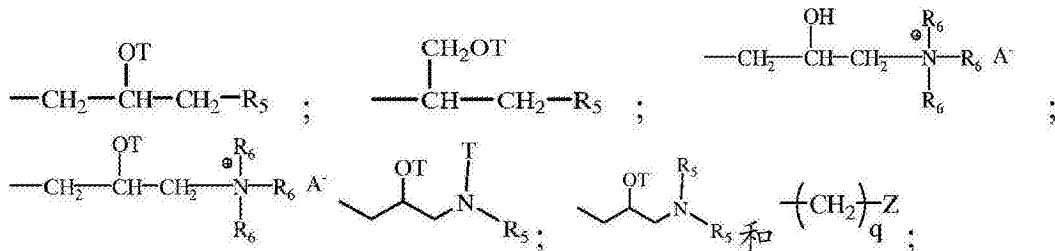
[0025] b. 每个 R₄ 为 H, 并且 R¹、R²、R³ 各自独立地选自: H; C₁-C₃₂ 烷基; C₁-C₃₂ 取代的烷基、C₅-C₃₂ 或 C₆-C₃₂ 芳基、C₅-C₃₂ 或 C₆-C₃₂ 取代的芳基或 C₆-C₃₂ 烷基芳基、或 C₆-C₃₂ 取代的烷基芳基, 并且 $\left(\text{CH}_2 \overset{\text{R}^5}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{O} \right)_n$ 优选地, R¹、R²、R³ 各自独立地选自: H; 和 C₁-C₄ 烷基;

[0026] 其中:

[0027] n 为选自 0 至 10 的整数, 并且

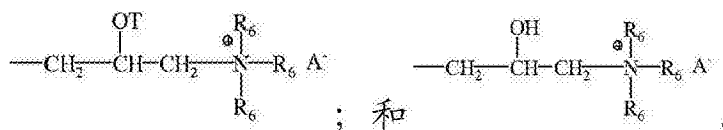
[0028] R_x 选自: R₅;

[0029]



[0030] 其中所述多糖中的至少一个 R_x 具有选自以下的结构:

[0031]



[0032] 其中 A 为适宜的阴离子。优选地, A 选自: Cl⁻、Br⁻、I⁻、甲硫酸盐、乙酯硫酸盐、甲

苯磺酸盐、羧酸盐和磷酸盐；

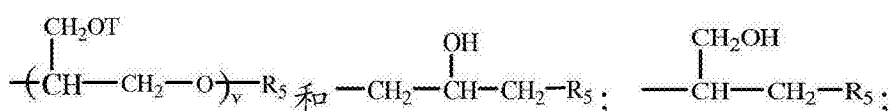
[0033] Z 选自羧酸盐、磷酸盐、膦酸盐和硫酸盐。

[0034] q 为选自 1 至 4 的整数；

[0035] 每个 R_5 独立地选自：H； C_1-C_{32} 烷基； C_1-C_{32} 取代的烷基、 C_5-C_{32} 或 C_6-C_{32} 芳基、 C_5-C_{32} 或 C_6-C_{32} 取代的芳基、 C_6-C_{32} 烷基芳基、 C_6-C_{32} 取代的烷基芳基和 OH。优选地，每个 R_5 选自：H、 C_1-C_{32} 烷基和 C_1-C_{32} 取代的烷基。更优选地， R_5 选自 H、甲基和乙基。

[0036] 每个 R_6 独立地选自：H、 C_1-C_{32} 烷基、 C_1-C_{32} 取代的烷基、 C_5-C_{32} 或 C_6-C_{32} 芳基、 C_5-C_{32} 或 C_6-C_{32} 取代的芳基、 C_6-C_{32} 烷基芳基和 C_6-C_{32} 取代的烷基芳基。优选地，每个 R_6 选自：H、 C_1-C_{32} 烷基和 C_1-C_{32} 取代的烷基。

[0037] 每个 T 独立地选自以下基团：H、 $\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{OT}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_v$ 、



[0038] 其中所述多糖中的每个 v 为 1 至 10 的整数。优选地，v 为 1 至 5 的整数。所述多糖中的每个 R_x 中所有 v 指数的和为 1 至 30 的整数，更优选 1 至 20，甚至更优选 1 至 10。

链中最后的 $-\text{CH}_2 - \overset{\text{OT}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_5$ ， $-\overset{\text{CH}_2\text{OT}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_5$ ； $-\text{CH}_2 - \overset{\text{OT}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{R}_5$ 或 $-\overset{\text{CH}_2\text{OT}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{R}_5$ 基团中，T 总是 H。

[0039] 所述聚合物葡糖酐环上的烷基取代的范围可为聚合材料中每个葡萄糖单元 0.01% 至 5%，更优选每个葡萄糖单元 0.05% 至 2%。

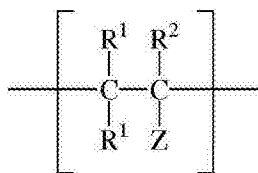
[0040] 当在环境温度下被加入到水中时，阳离子纤维素可能与二醛，如乙醛酐发生轻度交联，以防止形成块状物、节结或其它附聚物。

[0041] 具有结构式 I 结构的阳离子纤维素醚还包括可商购获得的那些，并且还包括通过可商购获得的材料的常规化学改性制得的材料。结构式 I 类型的可商购获得的纤维素醚包括具有 INCI 名称聚季铵盐 10 的那些，如以商品名：Ucare Polymer JR 30M、JR 400、JR 125、LR 400 和 LK 400 聚合物出售的那些；聚季铵盐 67，如以商品名 Softcat SK™ 出售的那些，所有这些由 Amerchol Corporation (Edgewater, NJ) 市售；和聚季铵盐 4，如以商品名：Celquat H200 和 Celquat L-200 出售的那些，购自 National Starch and Chemical Company (Bridgewater, NJ)。其它适宜的多糖包括用缩水甘油基 $C_{12}-C_{22}$ 烷基二甲基氯化铵季铵化的羟乙基纤维素或羟丙基纤维素。此类多糖的实例包括具有 INCI 名称聚季铵盐 24 的聚合物，如以商品名 Quaternium LM 200 由 Amerchol Corporation (Edgewater, NJ) 出售的那些。阳离子淀粉描述于 CRC Press 公布的 D. B. Solarek 的“Modified Starches, Properties and Uses” (1986) 和美国专利 No. 7, 135, 451 第 2 栏第 33 行 - 第 4 栏第 67 行中。适宜的阳离子半乳甘露多糖包括阳离子瓜耳胶或阳离子刺槐豆胶。阳离子瓜尔胶的实例为羟丙基瓜尔胶的季铵衍生物，如以商品名：Jaguar C13 和 Jaguar Excel 出售的那些，购自 Rhodia, Inc (Cranbury NJ)，以及由 Aqualon (Wilmington, DE) 出售的 N-Hance。

[0042] 合成阳离子聚合物也可用作阳离子聚合物。合成聚合物包括具有通式结构的合成

加聚物：

[0043]



结构式 II

[0044] 其中每个 R^1 可独立地为：氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的苄基、 $-OR_a$ ，或 $-C(O)OR_a$ ，其中 R_a 可选自：氢、 C_1 - C_{24} 烷基、以及它们的组合。 R^1 优选为：氢、 C_1 - C_4 烷基、或 $-OR_a$ 、或 $-C(O)OR_a$ ；

[0045] 其中每个 R^2 可独立地选自：氢、羟基、卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 $-OR_a$ 、取代或未取代的苯基、取代或未取代的苄基、碳环基、杂环基、以及它们的组合。 R^2 优选地选自：氢、 C_1 - C_4 烷基、以及它们的组合。

[0046] 每个 Z 可独立地为：氢、卤素；直链或支化的 C_1 - C_{30} 烷基、次氮基、 $N(R_3)_2-C(O)N(R_3)_2$ ； $-NHCHO$ （甲酰胺）； $-OR^3$ 、 $-O(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-O(CH_2)_nN^+(R^3)_3X$ 、 $-C(O)OR^4$ ； $-C(O)N(R^3)_2$ ； $-C(O)O(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-C(O)O(CH_2)_nN^+(R^3)_3X$ 、 $-OCO(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-OCO(CH_2)_nN^+(R^3)_3X$ 、 $-C(O)NH-(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-C(O)NH(CH_2)_nN^+(R^3)_3X$ 、 $-(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-(CH_2)_nN^+(R^3)_3X$ 。

[0047] 每个 R_3 可独立地选自：氢、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_2 - C_8 羟烷基、苄基、取代的苄基以及它们的组合；

[0048] 每个 R_4 可独立地选自：氢、 C_1 - C_{24} 烷基、 $-(CH_2-CH(R_5)-O)_m$ 以及它们的组合。

[0049] X 可为水溶性阴离子。 n 可为 1 至 6。

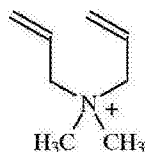
[0050] R_5 可独立地选自：氢、 C_1 - C_6 烷基、以及它们的组合。

[0051] 得自结构式 II 的 Z 还可选自：包含季铵离子的非芳族氮杂环、包含 N -氧化物部分的杂环、其中一个或多个氮原子可被季铵化的芳族含氮杂环；其中至少一个氮可为 N -氧化物的芳族含氮杂环、以及它们的组合。包含杂环 Z 单元的加成聚合单体的非限制性实例包括 1- 乙烯基-2- 吡咯烷酮、1- 乙烯基咪唑、季铵化乙烯基咪唑、2- 乙烯基-1,3- 二氧杂环戊烷、4- 乙烯基-1- 环己烯-1,2- 环氧化物、以及 2- 乙烯基吡啶、2- 乙烯基吡啶 N -氧化物、4- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶 N -氧化物。

[0052] 可被制得以就地形成阳离子电荷的 Z 单元的非限制性实例可为 $-NHCHO$ 单元（甲酰胺）。配制人员可制备包含甲酰胺单元的聚合物或共聚物，其中一些充分水解形成乙烯胺等价物。

[0053] 所述聚合物或共聚物还可包含一个或多个衍生自环聚单体的环状聚合物单元。环聚单体的实例为具有下式的二甲基二烯丙基铵：

[0054]



[0055] 适宜的共聚物可由一种或多种阳离子单体和任选的第二单体制得，所述阳离子单体选自：甲基丙烯酸 N ， N - 二烷基氨基烷基酯、丙烯酸 N ， N - 二烷基氨基烷基酯、 N ， N - 二烷

基氨基烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺、季铵化的甲基丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯、季铵化的丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯、季铵化的 N,N-二烷基氨基烷基丙烯酰胺、季铵化的 N,N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺、乙烯胺及其衍生物、烯丙胺及其衍生物、乙烯基咪唑、季铵化乙烯基咪唑和二烯丙基二烷基氯化铵、以及它们的组合,所述第二单体选自由下列组成的组:丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酰胺、丙烯酸 C₁-C₁₂烷基酯、丙烯酸 C₁-C₁₂羟烷基酯、聚丙烯酸亚烷基二醇酯、甲基丙烯酸 C₁-C₁₂烷基酯、甲基丙烯酸 C₁-C₁₂羟烷基酯、聚甲基丙烯酸亚烷基二醇酯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯基甲酰胺、乙烯基乙酰胺、乙烯基烷基醚、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑和衍生物、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、丙烯酰胺基丙基甲磺酸 (AMPS) 和它们的盐、以及它们的组合。所述聚合物可任选为交联的。适宜的交联单体包括二丙烯酸乙二醇酯、二乙烯基苯、丁二烯。

[0056] 在某些实施方案中,合成聚合物为:聚(丙烯酰胺-共聚-二烯丙基二甲基氯化铵)、聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵)、聚(丙烯酰胺-共聚-N,N-二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯)、聚(丙烯酰胺-共聚-N,N-二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯)、聚(丙烯酸羟乙酯-共聚-二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯)、聚(丙烯酸羟丙酯-共聚-甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵)、聚(丙烯酰胺-共聚-二烯丙基二甲基氯化铵-共聚-丙烯酸)、聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵-共聚-丙烯酸)。其它适宜的合成聚合物的实例是聚季铵盐-1、聚季铵盐-5、聚季铵盐-6、聚季铵盐-7、聚季铵盐-8、聚季铵盐-11、聚季铵盐-14、聚季铵盐-22、聚季铵盐-28、聚季铵盐-30、聚季铵盐-32 和聚季铵盐-33。其它阳离子聚合物包括聚乙烯胺及其衍生物和聚酰氨基胺-环氧氯丙烷 (PAE) 树脂。在一个方面中,聚乙烯衍生物可为以商品名 Lupasol SK 出售的聚乙烯胺的酰胺衍生物。还包括的为烷氧基化的聚氮丙啶;烷基聚乙烯亚胺和季铵化的聚乙烯亚胺。这些聚合物描述于由 L. L. Chan, TAPPI Press (1994 年) 编辑的湿强度树脂和它们的应用中。由相对于聚环氧乙烷标准物的尺寸排阻色谱法和 RI 检测测得,所述聚合物的重均分子量一般为 10,000 至 5,000,000,或 100,000 至 200,000,或 200,000 至 1,500,000 道尔顿。使用的移动相为 Waters Linear Ultrahydrogel 色谱柱上的 20% 甲醇在 0.4M MEA、0.1MNaNO₃、3% 乙酸中的溶液,2 个串联。色谱柱和检测器保持在 40℃。流速设定为 0.5mL/min。

[0057] 非水性分散剂:

[0058] 本发明的非水性组合物包括非水性分散剂,其将阳离子聚合物分散在整个非水性组合物中。按重量计,非水性液体组合物可包含 0.05% 至 98%,优选 0.5% 至 75%,更优选 3% 至 50% 的非水性分散剂。出人意料地,已发现非水性分散剂还极大地改善了在非水性组合物中阳离子聚合物颗粒的物理稳定性。此外,具有非水性分散剂的存在导致任何可随着时间形成的,容易被温和地摇动再分散的附聚物。适宜的分散剂包括具有 23 至 36,优选 27 至 29 的 Hansen 溶解度参数的非水性分散剂。计算 Hansen 溶解度参数的方法在测试方法中给出。尤其优选的为醇或多元醇,所述多元醇选自:乙醇、甘油、分子量为 100 至 400 的聚乙二醇。虽然分子量为 100 至 400 的聚乙二醇可被认为是适宜的非水性溶剂,如果存在的话,它们作为非水性的分散剂存在。

[0059] 可形成的任何附聚物的强度通过添加间隔颗粒进一步降低。适宜的间隔颗粒可具

有小于 5 微米,优选 0.1 微米至 1 微米的面积平均 D90 直径。所述间隔颗粒可为聚合或非聚合的。适宜的非聚合的间隔颗粒包括云母。适宜的聚合间隔颗粒包括包含聚合物和 / 或共聚物的那些。优选地,间隔颗粒为带阴离子电荷的,如包含聚丙烯酸盐聚合物或共聚物的那些。据信阴离子电荷将间隔颗粒吸引至阳离子聚合物颗粒上。本发明的非水性组合物可包含按重量计 0.1% 至 30%,优选 0.5% 至 15% 的间隔颗粒。

[0060] 阳离子聚合物颗粒的任何存在的附聚物,还可通过可溶解的阳离子和 / 或多价阴离子的存在被弱化。即使一价的阳离子已显示提供有益效果,然而多价阳离子,尤其是具有衍生自不同的带电基团的电荷的那些是优选的。据信形成双层的阳离子能够降低介于阳离子聚合物颗粒之间的吸引。适宜的单物质多价阳离子包括镁和钙阳离子。适宜的阳离子表面活性剂优选为水溶性的,但也可水分散性或水不溶性的。此类阳离子表面活性剂具有至少一个季铵化的氮和至少一个长链烃基。也包括包含两个、三个或甚至四个长链烃基的化合物。实例包括烷基三甲基铵盐如 C12 烷基三甲基氯化铵、或它们的羟烷基取代的类似物。本发明还包含按重量计 1% 或更多的阳离子表面活性剂。两性的表面活性剂,尤其是在非水性组合物的 pH 下具有净的阳离子电荷的那些,同样对于本发明可用的阳离子。适宜的多价阴离子包括:柠檬酸;二亚乙基三胺五醋酸 (DTPA);1-羟乙烷-1,1-二膦酸 (HEDP);马来酸;聚丙烯酸酯;聚丙烯酸 / 马来酸共聚物;琥珀酸、以及它们的混合物。非水性组合物可包含按重量计 0.1% 至 30%,优选 0.5% 至 15% 的阳离子和 / 或多价阴离子。

[0061] 衣物洗涤助剂:

[0062] 本发明的非水性液体组合物可包括常规的衣物洗涤剂成分,所述衣物洗涤剂成分选自:阴离子和非离子表面活性剂、附加的表面活性剂、酶、酶稳定剂、清洁聚合物,包括:两亲烷氧基化的油脂清洁聚合物、粘土污垢清洁聚合物、去垢性聚合物和污垢悬浮聚合物;漂白体系、光学增白剂、调色染料、颗粒材料、香料和其它气味控制剂、水溶助长剂、抑泡剂、织物护理有益剂、pH 调节剂、染料转移抑制剂、防腐剂、非织物直接染料以及它们的混合物。可使用的一些任选成分更详细地描述如下:

[0063] 阴离子和非离子表面活性剂:本发明的非水性液体组合物可包含按重量计 1% 至 70%,优选 10% 至 50%,并且更优选 15% 至 45% 的阴离子和 / 或非离子表面活性剂。

[0064] 本发明的非水性液体组合物优选地包含 1 重量% 至 70 重量%,更优选 5 重量% 至 50 重量% 的一种或多种阴离子表面活性剂。优选的阴离子表面活性剂选自:C11-C18 烷基苯磺酸盐、C10-C20 支化和无规烷基硫酸盐、C10-C18 烷基乙氧基硫酸盐、中链支化的烷基硫酸盐、中链支化的烷基烷氧基硫酸盐、包含 1-5 个乙氧基单元的 C10-C18 烷基烷氧基羧酸盐、改性的烷基苯磺酸盐、C12-C20 甲酯磺酸盐、C10-C18 α -烯烴磺酸盐、C6-C20 磺基琥珀酸盐、以及它们的混合物。然而,就其本质而言,可使用洗涤剂组合物领域已知的每种阴离子表面活性剂,如由 W. M. Linfield, Marcel Dekker 编辑的“Surfactant Science Series”第 7 版中公开的那些。然而,本发明组合物优选地包含至少一种磺酸表面活性剂如直链烷基苯磺酸,或水溶性盐形式。

[0065] 适用于本文的阴离子磺酸盐或磺酸表面活性剂包括酸和盐形式的直链或支化 C5-C20,更优选 C10-C16,最优选 C11-C13 烷基苯磺酸盐, C5-C20 烷基酯磺酸盐、C6-C22 伯或仲烷基磺酸盐、C5-C20 磺化多元羧酸、以及它们的混合物。上述表面活性剂在其 2- 苯基异构体含量内可广泛变化。适用于本发明组合物中的阴离子硫酸盐包括:具有直链或支化

烷基或烯基部分的伯和仲烷基硫酸盐,所述烷基或烯基部分具有 9 至 22 个碳原子,更优选 12 至 18 个碳原子; β -支化烷基硫酸盐表面活性剂;以及它们的混合物。中链支化的烷基硫酸盐或磺酸盐也是适用于本发明组合物中的阴离子表面活性剂。优选的是 C5-C22,优选地 C10-C20 中链支化的伯烷基硫酸盐。当使用混合物时,烷基部分的适宜平均碳原子总数优选在 14.5 至 17.5 的范围内。优选的一甲基支化的伯烷基硫酸盐选自 3-甲基十五烷醇硫酸盐至 13-甲基十五烷醇硫酸盐、对应的十六醇硫酸盐、以及它们的混合物。可类似地使用具有轻度支化的二甲基衍生物或其它能够生物降解的烷基硫酸盐。其它适用于本文的阴离子表面活性剂包括脂肪酸甲酯磺酸盐、和 / 或烷基乙氧基硫酸盐 (AES)、和 / 或烷基多烷氧基化羧酸盐 (AEC)。可使用阴离子表面活性剂的混合物,例如烷基苯磺酸盐和 AES 的混合物。

[0066] 阴离子表面活性剂通常以其与链烷醇胺或碱金属如钠和钾的盐形式存在。优选地,阴离子表面活性剂用链烷醇胺中和,如单乙醇胺或三乙醇胺,并可完全溶解于非水性液体组合物中。

[0067] 本发明的非水性液体组合物按重量计可包括 1 至 70%,优选 5 至 50% 的非离子表面活性剂。适宜的非离子表面活性剂包括但不限于 C12-C18 烷基乙氧基化物 (“AE”) (包括俗称的窄峰烷基乙氧基化物)、C6-C12 烷基酚烷氧基化物 (尤其是乙氧基化物和混合的乙氧基化物 / 丙氧基化物)、C6-C12 烷基酚的嵌段环氧烷缩合物、C8-C22 链烷醇的环氧烷缩合物和环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段聚合物 (Pluronic®-BASF Corp.)、以及半极性非离子物 (例如氧化胺和氧化膦)。适宜的非离子表面活性剂的广泛公开可见于美国专利 3,929,678 中。

[0068] 烷基多糖如美国专利 4,565,647 中公开的也用于本发明组合物中的非离子表面活性剂。还适宜的是烷基多葡萄糖苷表面活性剂。在一些实施方案中,适宜的非离子表面活性剂包括具有式 $R_1(OC_2H_4)_nOH$ 的那些,其中 R_1 为 C10-C16 烷基或 C8-C12 烷基苯基,并且 n 为 3 至 80。在一些实施方案中,非离子表面活性剂可为 C12-C15 醇与每摩尔醇 5 至 20 摩尔环氧乙烷的缩合产物,例如 C12-C13 醇与每摩尔醇 6.5 摩尔环氧乙烷缩合。此外适宜的非离子表面活性剂包括具有下式的多羟基脂肪酸酰胺:

[0069]



[0070] 其中 R 为 C9-C17 烷基或烯基, R_1 为甲基,并且 Z 为衍生自还原糖或其烷氧基化衍生物的缩水甘油基。实例是 N-甲基 N-1-脱氧葡萄糖基椰油酰胺和 N-甲基 N-1-脱氧葡萄糖基油酰胺。

[0071] 其它表面活性剂:本发明的非水性液体组合物可包含附加的表面活性剂,所述表面活性剂选自:阴离子、阳离子、非离子、两性性和 / 或两性离子表面活性剂、以及它们的混合物。

[0072] 适用于所述组合物中的两性去污表面活性剂包括广泛描述为脂族仲胺和叔胺衍生物的那些表面活性剂,其中脂族基团可为直链或支链的,并且其中一个脂族取代基包含 8 至 18 个碳原子,并且一个脂族取代基包含阴离子基团,如羧基、磺酸基、硫酸基、磷酸基或膦酸基。适用于本发明的两性去污表面活性剂包括但不限于:椰油酰两性基乙酸盐、椰油酰

两性基二乙酸盐、月桂酰两性基乙酸盐、月桂酰两性基二乙酸盐、以及它们的混合物。

[0073] 适用于非水性液体组合物中的两性离子清洁表面活性剂是本领域熟知的,并且包括广泛描述为脂族季铵、~~磷~~和钨化合物的衍生物的那些表面活性剂,其中脂族基团可为直链或支化的链,并且其中一个脂族取代基包含 8 至 18 个碳原子,并且一个脂族取代基包含阴离子基团,例如羧基、磺酸基、硫酸基、磷酸基和膦酸基。两性离子化物如甜菜碱也适用于本发明。此外,具有式: $R(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH_2R')_2 \cdot qH_2O$ 的氧化胺表面活性剂也可用于本发明组合物中。R 为较长链烃基部分,其可为饱和或不饱和的,直链或支链的,并且可包含 8 至 20 个,优选 10 至 16 个碳原子,并且更优选为 C12-C16 伯烷基。R' 为短链部分,优选选自氢、甲基和 $-CH_2OH$ 。当 $x+y+z$ 异于 0 时,EO 是乙烯氧基,PO 是丙烯氧基,并且 BO 是丁烯氧基。氧化胺表面活性剂由 C12-C14 烷基二甲基氧化胺示出。

[0074] 适用于所述组合物中的其它阴离子、两性离子、两性或任选其它表面活性剂的非限制性实例描述于由 M. C. Publishing Co. 出版的 McCutcheon 的“Emulsifiers and Detergents”1989 年刊和美国专利 3,929,678、2,658,072、2,438,091、2,528,378 中。

[0075] 酶:本发明的非水性液体组合物可包含 0.0001 重量%至 8 重量%的去污酶,所述去污酶提供清洁性能和 / 或织物护理有益效果。此类组合物优选具有 6 至 10.5 的组合物 pH。适宜的酶可选自:脂肪酶、蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶、甘露多糖酶、果胶酸裂合酶、木葡多糖酶、以及它们的混合物。优选的酶组合物包含常规去污酶如脂肪酶、蛋白酶、纤维素酶和淀粉酶的混合物。去污酶更详细地描述于美国专利 6,579,839 中。

[0076] 酶稳定剂:可使用任何已知的稳定剂体系来稳定酶,所述稳定剂体系如钙和 / 或镁化合物、硼化合物和取代的硼酸、芳族硼酸酯、肽和肽衍生物、多元醇、低分子量羧酸盐、相对疏水的有机化合物[例如某些酯、二烷基二醇醚、醇或醇烷氧基化物]、烷基醚羧酸盐,以及钙离子源、苄脒次氯酸盐、低级脂族醇和羧酸、N,N-二(羧甲基)丝氨酸盐;(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物和 PEG;木质素化合物、聚酰胺低聚物、乙醇酸或它的盐;聚六亚甲基双胍或 N,N-二-3-氨基丙基十二烷基胺或盐;以及它们的混合物。

[0077] 织物护理有益剂:非水性组合物可包含按重量计 1%至 15%,更优选 2%至 7%的织物护理有益剂。如本文所用,“织物护理有益剂”是指可提供织物护理有益效果的任何材料。织物护理有益效果的非限制性实例包括但不限于:织物软化、颜色保护、颜色复原、减少结球 / 起毛、抗磨蚀和抗褶皱。织物护理有益剂的非限制性实例包括:硅氧烷衍生物,如聚二甲基硅氧烷和氨基官能的硅氧烷、油性糖衍生物、可分散的聚烯烃、聚合物胶乳、阳离子表面活性剂以及它们的组合。

[0078] 清洁聚合物:本文的非水性液体组合物可包含按重量计 0.01%至 10%,优选 0.05%至 5%,更优选 0.1%至 2.0%的提供对于表面和织物宽范围污垢清洁性能的清洁聚合物。可使用任何适宜的清洁聚合物。可用的清洁聚合物描述于 US 2009/0124528A1 中。可用的清洁聚合物类别的非限制性实例包括:两亲烷氧基化油脂清洁聚合物;粘土污垢清洁聚合物;去污聚合物和污垢悬浮聚合物。可用于改善污垢清洁的其它阴离子聚合物包括:天然来源且合成来源的非含有机硅聚合物。适宜的阴离子非含有机硅聚合物可选自黄原胶、阴离子淀粉、羧甲基瓜尔胶、羧甲基羟丙基瓜尔胶、羧基甲基纤维素和醚改性的羧甲基纤维素、N-羧烷基脱乙酰壳多糖、N-羧烷基脱乙酰壳多糖酰胺、果胶、角叉菜胶、硫酸软骨素、半乳甘露多糖、基于透明质酸和基于藻酸的聚合物和它们的衍生物、以及它们的混合

物。更优选,阴离子非含有机硅聚合物可选自羧甲基瓜尔胶、羧甲基羟丙基瓜尔胶、羧甲基纤维素和黄原胶和它们的衍生物、以及它们的混合物。优选的阴离子非含有机硅聚合物包括可从 CPKelco 商购获得的那些,以商品名 Kelzan[®] RD 出售,以及从 Aqualon 商购获得的那些,以商品名 Galactosol[®] SP722S、Galactosol[®] 60H3FD 和 Galactosol[®] 70H4FD 出售。

[0079] 光学增白剂:这些还被称为纺织品的荧光增白剂。优选的含量为按所述非水性液体组合物重量计 0.001% 至 2%。适宜的增白剂公开于 EP686691B 中,并且包括疏水性以及亲水性类型。增白剂 49 优选用于本发明中。

[0080] 调色染料:调色染料或织物调和染料为在非水性液体组合物中可用的衣物洗涤助剂。适宜的染料包括具有调色或遮蔽效果的蓝色和 / 或紫色染料。参见例如 WO 2009/087524 A1、WO2009/087034A1 以及其中的参考文献。适用于本发明的近期发展包括具有锌或铝中心原子的磺化酞菁染料。本文的非水性液体组合物可包含 0.00003 重量% 至 0.1 重量%,优选 0.00008 重量% 至 0.05 重量%的织物调色染料。

[0081] 颗粒物质:所述非水性组合物可包含附加的颗粒物质,如粘土、抑泡剂、包封的氧化敏感性和 / 或热敏感性成分如香料(香料微胶囊)、漂白剂和酶;或美观助剂如珠光剂,包括云母、颜料颗粒等。适宜的含量按所述非水性组合物的重量计为 0.0001% 至 10%,或 0.1% 至 5%。

[0082] 香料和其它气味控制剂:在优选的实施方案中,非水性组合物包含游离的和 / 或微胶囊包封的香料。如果存在,则游离香料的混入量按所述非水性组合物的重量计通常为 0.001 至 10%,优选 0.01% 至 5%,更优选 0.1% 至 3%。

[0083] 如果存在,则通过用壁材料至少部分包围所述香料原料来形成香料微胶囊。优选地所述微胶囊壁材料包含:与甲醛交联的三聚氰胺、聚脲、与甲醛交联的脲、或与戊二醛交联的脲。适宜的香料微胶囊和香料毫微囊包括描述于下列参考文献中的那些:US 2003215417 A1;US 2003216488 A1;US2003158344 A1;US 2003165692 A1;US 2004071742 A1;US 2004071746A1;US 2004072719 A1;US 2004072720 A1;EP 1393706 A1;US2003203829 A1;US 2003195133 A1;US 2004087477 A1;US 20040106536A1;US 6645479;US 6200949;US 4882220;US 4917920;US 4514461;US RE 32713;US 4234627。

[0084] 在其它实施方案中,所述非水性组合物包含气味控制剂,如 US5,942,217 中描述的未配合的环糊精。其它适宜的气味控制剂包括描述于下列中的那些:US 5,968,404、US 5,955,093、US 6,106,738、US 5,942,217 和 US 6,033,679。

[0085] 水溶助长剂:本发明的非水性液体组合物通常以有效量包含水溶助长剂,按重量计优选至多 15%,更优选 1% 至 10%,最优选 3% 至 6%,以便所述组合物容易地溶解于水中。适用于本文的水溶助长剂包括阴离子型水溶助长剂,尤其是二甲苯磺酸钠、二甲苯磺酸钾和二甲苯磺酸铵,甲苯磺酸钠、甲苯磺酸钾和甲苯磺酸铵,异丙基苯磺酸钠、异丙基苯磺酸钾和异丙基苯磺酸铵,以及它们的混合物,如 US 3,915,903 中所公开的。

[0086] 多价水溶性有机助洗剂和 / 或螯合剂:本发明非水性液体组合物可包含按重量计 0.6% 至 25%,优选 1% 至 20%,更优选 2% 至 7%的多价水溶性有机助洗剂和 / 或螯合剂。水溶性有机助洗剂提供大范围的有益效果,包括钙和镁的螯合作用(在硬水中改善清洁)、提供碱度、过渡金属离子络合作用、金属氧化物胶体的稳定以及提供基本的表面电荷用于其它固体的胶溶作用和悬浮。螯合剂可选择性地结合过渡金属(如铁、铜和锰),这影响在

洗涤溶液中的去污效果以及漂白成分,如有机漂白剂催化剂的稳定性。优选地,本发明多价水溶性有机助洗剂和/或螯合剂选自:MEA 柠檬酸盐、柠檬酸、氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)、碱金属乙烷 1-羟基二膦酸盐、以及次氨基三亚甲基膦盐、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)、乙烯二胺四(亚甲基膦酸)(DDTMP)、1,6-己二胺四(亚甲基膦酸)、羟基乙烯 1,1 二膦酸(HEDP)、羟乙烷二亚甲基膦酸、乙烯二胺二琥珀酸(EDDS)、乙烯二胺四乙酸(EDTA)、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、次氨基三乙酸(NTA)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、亚氨基二琥珀酸(IDS)、羟乙基亚氨基二琥珀酸(HIDS)、羟乙基亚氨基二乙酸(HEIDA)、甘氨酸二乙酸(GLDA)、二亚乙基三胺五醋酸(DTPA)、以及它们的混合物。

[0087] 外部结构化体系:如果非水性液体组合物还包含外部结构剂,在非水性液体组合物中阳离子聚合物颗粒的物理稳定性可进一步改善。外部结构化体系为或提供足够屈服应力或低剪切粘度以稳定非水性液体组合物的化合物或化合物的混合物,其独立于或外在于组合物中任何去污表面活性剂的结构化效应。所述非水性液体组合物可包含按重量计 0.01% 至 10%, 优选 0.1% 至 4% 的外部结构化体系。适宜的外部结构化体系包括非聚合晶状羟基官能化结构剂、聚合物结构剂、或它们的混合物。

[0088] 所述外部结构化体系优选赋予 1 至 1500cps 的高剪切粘度(在 20s^{-1} 和 21°C 下)和大于 5000cps 的低剪切粘度(在 0.05s^{-1} 和 21°C 下)。使用得自 TA Instruments 的 AR 550 流变仪,采用具有 40mm 直径的板钢锭子和 $500\text{ }\mu\text{m}$ 的间隙尺寸来测量所述粘度。 20s^{-1} 下的高剪切粘度和 0.5s^{-1} 下的低剪切粘度可由在 21°C 下在 3 分钟时间内 0.1s^{-1} 至 25s^{-1} 的对数剪切速率扫描来获得。

[0089] 所述外部结构化体系可包含非聚合晶状羟基官能化结构剂。此类非聚合晶状羟基官能化结构剂一般包含可结晶的甘油酯,所述甘油酯可被预乳化以有助于分散到最终非水性组合物中。优选的可结晶甘油酯包括氢化蓖麻油或“HCO”和其衍生物,前提条件是它能够在非水性组合物中结晶。适宜的外部结构化体系的其它实施方案可包含天然源和/或合成聚合物结构剂。适宜的天然源聚合物结构剂的实例包括:羟乙基纤维素、疏水改性的羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、多糖衍生物、以及它们的混合物。适宜的多糖衍生物包括:果胶、藻酸盐、阿拉伯半乳多糖(阿拉伯树胶)、角叉菜胶、结冷胶、黄原胶、瓜尔胶、以及它们的混合物。适宜合成聚合物结构剂的实例包括:聚羧酸酯、聚丙烯酸酯、疏水改性的乙氧基化聚氨酯、疏水改性的非离子多元醇、以及它们的混合物。

[0090] 单位剂量制品

[0091] 本发明的非水性液体组合物可包含在具有至少一个液体填充的隔室的单位剂量的制品中。液体填充的隔室是指包含能够润湿织物,如衣服的液体的单位剂量制品的隔离区域。此类单位剂量制品包含在单一的易于使用的剂型中:颗粒形式的阳离子聚合物,借助于非水性分散剂稳定地悬浮在非水性组合物中,胶囊包封在水溶性或分散性的膜中。

[0092] 单位剂量制品可为任何适于容纳非水性组合物的形式、形状和材料,即,在将单位剂量制品与水接触之前不允许从单位剂量制品中释放非水性组合物和任何附加组分。例如,精确的执行将取决于在单位剂量制品中组合物的类型和数量,在单位剂量制品中隔室的数目,并取决于欲容纳、保护和递送或释放组合物或组分的单位剂量制品所需的特性。

[0093] 所述单位剂量制品包括完全围绕至少一个包含所述非水性组合物的内体积的水溶性或分散性的膜。单位剂量制品可任选地包括包含非水性液体和/或固体组分的附加的

隔室。作为另外一种选择,任何附加的固体组分可被悬浮在液体填充的隔室中。多隔室单位剂型因下列原因而被期望,如:分离化学不相容成分;或期望一部分成分较早或较晚被释放到洗涤液中时。

[0094] 可能优选的是任何包含液体组分的隔室还包含气泡。所述气泡可具有小于 50%, 优选小于 40%, 更优选小于 30%, 更优选小于 20%, 最优选小于 10% 所述隔室的体积空间的体积。不受理论的约束,据信气泡的存在提高了单位剂量制品对于隔室中液体组分移动的容限,从而降低了液体组分从隔室中渗出的风险。

[0095] 水溶性或分散性的膜:水溶性或分散性的膜通常具有至少 50%, 优选至少 75%, 更优选至少 95% 的溶解度。用于测定膜的水溶解度的方法在测试方法中给出。水溶性或分散性的膜通常具有小于 100 秒, 优选小于 85 秒, 更优选小于 75 秒, 最优选小于 60 秒的溶解时间。用于测定膜的溶解时间的方法在测试方法中给出。

[0096] 优选的薄膜是聚合材料, 优选形成薄膜或片材的聚合物。如本领域已知的, 所述薄膜能够通过将所述聚合物材料浇铸、吹塑、挤出或吹胀挤出来获得。优选地, 水溶性或分散性的膜包含: 聚合物、共聚物或其衍生物, 包括聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯基吡咯烷酮、聚环氧烷、丙烯酰胺、丙烯酸、纤维素、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚羧酸和盐、聚氨基酸或肽、聚酰胺、聚丙烯酰胺、马来酸 / 丙烯酸共聚物、包括淀粉和明胶在内的多糖、天然树胶如黄原胶和角叉菜胶、以及它们的混合物。更优选地, 水溶性或分散性的膜包括: 聚丙烯酸酯和水溶性丙烯酸酯共聚物、甲基纤维素、羧甲基纤维素、糊精、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糊精、聚甲基丙烯酸酯、以及它们的混合物。最优选地, 水溶性或分散性的膜包括: 聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物、羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、以及它们的混合物。优选地, 聚合物或共聚物在所述膜中的含量按重量计为至少 60%。所述聚合物或共聚物优选地具有 1000 至 1,000,000, 更优选 10,000 至 300,000, 甚至更优选 15,000 至 200,000, 并且最优选 20,000 至 150,000 的重均分子量。

[0097] 还可使用聚合物的共聚物和混合物。这对于根据其应用和需要来控制隔室或单位剂量制品的机械和 / 或溶解性质特别有用。例如, 优选在所述薄膜中存在聚合物混合物, 从而一种聚合物材料具有高于另一种聚合物材料的水溶解度, 和 / 或一种聚合物材料具有高于另一种聚合物材料的机械强度。使用聚合物的共聚物和混合物可具有其它有益效果, 包括改善的水溶性或分散性的膜对洗涤剂成分的长期回弹力。例如, US 6,787,512 公开了包含乙酸乙烯酯和第二磺酸单体的水解共聚物的聚乙烯醇共聚物膜, 用于相对洗涤剂成分改善的回弹力。此类膜的实例以商品名 M8900 由 Merrillville (Indiana, US) 的 Monosol 出售。可能优选的是使用具有不同的重均分子量的聚合物的混合物, 例如重均分子量为 10,000 至 40,000 的聚乙烯醇或其共聚物, 与具有 100,000 至 300,000 重均分子量的另一种聚乙烯醇或共聚物的混合物。

[0098] 还可用的是共混聚合物组合物, 例如包含可水解降解的水溶性共混聚合物如聚交酯和聚乙烯醇, 其可通过将聚交酯和聚乙烯醇混合来制得, 通常包含按重量计 1% 至 35% 的聚交酯和按重量计 65% 至 99% 的聚乙烯醇。存在于膜中的聚合物可为 60% 至 98% 水解的, 更优选 80% 至 90% 以改善膜材料的溶解 / 分散。

[0099] 本文水溶性或分散性的膜可包含不是聚合物或共聚物材料的添加剂成分。例如, 其可被有益地加入: 增塑剂, 如甘油、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、山梨醇、以及它们的混合

物 ;附加的水 ;和 / 或分解助剂。

[0100] 可商购获得的水溶性薄膜的其它适宜实例包括聚乙烯醇和部分水解的聚乙酸乙烯酯、藻酸酯、纤维素醚如羧甲基纤维素和甲基纤维素、聚环氧乙烷、聚丙烯酸酯、以及这些的组合。最优选的为与包含膜的聚乙烯醇具有相似特性的膜,以商品参考 M8630 为已知的,由 Merrillville (Indiana, US) 的 Monosol 出售。

[0101] 制备方法:

[0102] 本发明还提供用于制备本发明非水性组合物的优选的方法,所述方法包括以下步骤:(i) 通过混合阳离子聚合物与分散剂来提供阳离子聚合物分散体,和(ii) 混合阳离子聚合物分散体与非水性液体进料。优选地,阳离子聚合物分散体包含按重量计 1%至 35%,更优 10%至 25%的阳离子聚合物。由于阳离子聚合物为颗粒形式,阳离子聚合物分散体的粘度保持为低的,并且其能够通过典型的混合方法容易地混入到非水性液体进料中。非水性进料可包含一些或所有剩余的成分,包括阴离子和 / 或非离子表面活性剂。在一个实施方案中,阳离子聚合物分散体另外包含水和 / 或溶剂,使得阳离子聚合物部分水合或溶剂化。如果存在的话,水和 / 或溶剂按所述阳离子聚合物分散体的重量计,优选地以 1%至 50%的含量存在。在另一个实施方案中,方法可包括形成外部结构剂预混合物,并将所述外部结构剂预混合物与阳离子聚合物分散体或非水性进料,或混合的阳离子聚合物分散体 / 非水性进料混合的步骤。

[0103] 所述非水性液体组合物可包含在单位剂量制品中。此类单位剂量制品可根据本领域已知的方法制备。例如,水溶性或分散性的膜被切割成适当的尺寸,然后折叠以形成隔室所必须的数量和尺寸。然后使用任何适宜的技术密封所述边缘,例如热密封、润湿密封或压力密封。优选地,将密封源接触所述膜,并应用热量或压力密封膜材料。

[0104] 水溶性或分散性的膜通常被牵引至模具并应用真空,以便所述膜与所述模具的内表面平齐,从而在所述膜材料中形成凹痕或凹陷。这被称为真空成形。另一种适宜的方法是热成型。热成型通常涉及在应用热量的模具中形成水溶性或分散性的膜的步骤,其中所述模具容许所述膜变形并呈现模具形状。

[0105] 通常多于一种的水溶性或分散性的膜材料片被用于制备单位剂量制品。例如,第一片膜材料可被真空抽吸到模具中,以便所述第一片膜材料与模具内壁齐平。然后第二片膜材料可被定位,使得其完全与所述第一片膜材料重叠。将第一片膜材料与第二片膜材料密封在一起。第一片和第二片水溶性或分散性的膜可由相同的材料或可由不同的材料制得。

[0106] 在用于制备多隔室单位剂量制品的方法中,一片水溶性或分散性的膜材料被折叠至少两次,或使用至少三片膜材料,或使用至少两片膜材料,其中至少一片膜材料被折叠至少一次。第三片膜材料,或折叠的膜材料片形成阻碍层,当所述膜材料被密封到一起时,将单位剂量制品的内部体积分成两个或更多个隔室。

[0107] 多隔室单位剂量制品还可通过将第一片膜材料装配至模具中制备。然后组合物或其组分可被倾入到模具中。然后预成形的隔室能够被置于包含组合物或其组分的模具之上。预成形的隔室还优选地包含组合物或其组分。预成形的隔室和所述第一片水溶性或分散性的膜材料被密封到一起以形成多隔室单位剂量制品。

[0108] 测试方法:

[0109] 1)pH 测量:

[0110] 所述 pH 在 25℃ 下,使用具有凝胶填充的探针(如 Toledo 探针,产品型号 52 000 100),根据说明书校准的 Santarius PT-10P pH 计,在纯的组合物上测量。

[0111] 2)Hansen 溶解度参数:

[0112] Hansen 溶解度参数是三成分测量体系,包括色散力成分(δ_d)、氢键成分(δ_h)和极性成分(δ_p)。Hansen 溶解度参数“ δ ”衍生自以下事实:总内聚能(断裂全部内聚键所需的能量)是色散力(d)、分子偶极力(p)和氢键力(h)依照以下公式的组合:

$$[\text{0113}] \quad \delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2. \quad (1)$$

[0114] 色散力是非极性分子之间较弱的吸引力。这些力的大小取决于分子的极化度,并且色散力 Hansen 溶解度参数 δ_d 通常随分子体积(和大小)的增大而增大,所有其它的性能大致相同。参数“ δ_p ”随分子极性的增加而增大。

[0115] 在 25℃ 用 ChemSW's Molecular Modeling Pro v.6.1.9 软件包来计算 Hansen 溶解度参数。所述软件包使用未公布的专利算法,该算法基于 Allan F. M. Barton 的 Handbook of Solubility Parameters and Other Parameters (CRC 出版社,1983 年)中公布的值,用于由 Hansen 用实验方法得到的溶剂。本文报道的所有 Hansen 溶解度参数值以 $\text{MPa}^{0.5}$ (兆帕平方根)为单位。Hansen 最初确定对于聚合物溶液的溶剂的溶解度参数。

[0116] 3) 测量粒度的方法:

[0117] Occhio 流动池 FC200-S (Angleur, Belgium) 被用来测量粒度分布。包含欲被分析的颗粒的样品使用 PEG200 被稀释成 2 重量%,以确保单个颗粒检测。根据装置提供的用法说明分析 2ml 稀释的样品。

[0118] 4) 测量水溶性或分散性的膜的溶解度的方法:

[0119] 将 5.0 克 ± 0.1 克水溶性或分散性的膜加入到预称重的 400mL 烧杯中,并且加入 245ml ± 1 ml 蒸馏水。在设置为 600rpm 的磁力搅拌器上,将其剧烈搅拌 30 分钟。然后,使所述混合物过滤通过具有最大 20 微米孔径的多孔玻璃过滤器。通过任何常规的方法将收集的滤液中的水分干燥,并测定剩余材料的重量(其为溶解或分散的部分)。然后可计算溶解度或分散度的百分比。

[0120] 5) 测量水溶性或分散性的膜的溶解时间的方法:

[0121] 所述膜被切割并被安装到折叠的 24mm 乘 36mm 的幻灯片膜的幻灯片夹的框架内,无玻璃(产品型号 94.000.07,由 Else, The Netherlands 供应,然而可使用得自其他供应商的塑料折叠的框架)。

[0122] 在 10℃ 下,标准的 600ml 玻璃烧杯被填充 500ml 的自来水,并使用电磁搅拌棒搅拌,使得涡旋的底部在所述烧杯的 400ml 刻度线的高度。

[0123] 所述幻灯片夹被剪成竖线,并被悬浮到水中,具有 36mm 的侧面水平地沿着所述烧杯的直径,使得幻灯片夹的边缘离所述烧杯侧 5mm,并且幻灯片夹的顶部在 400ml 刻度线的高度。在幻灯片夹被置于水中时立即启动秒表,并当膜完全溶解时停止。该时间被记录为“膜溶解时间”。

实施例

[0124] 实施例 1 至 16 为本发明具有良好稳定性并提供优异的柔软性有益效果的实施方

案。这些实施方案完全稳定,或表现出具有颗粒形式的阳离子聚合物的略微沉降,所述沉降通过温和地摇动被容易地再分散,甚至在 35°C 下老化 4 周以后。

[0125]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
成分	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
聚合物 LK400 ¹	10	14.5	-	-	15	15	15
聚合物 LR400 ¹	-	-	16	-	-	-	-
聚合物 JR30M ¹	-	-	-	13	-	-	-
Pluriol E200 (聚乙二醇 200)	90	82	81.5	-	45	75	84
Pluriol E400 (聚乙二醇 400)	-	-	-	84	-	-	-
1,2 丙二醇 ²	-	-	-	-	40	-	-
Acusol OP301 ⁵	-	3.5	2.5	3	-	-	-
柠檬酸	-	-	-	-	-	-	1
水	-	-	-	-	-	10	-

[0126]

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
成分	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
直链烷基苯磺酸	-	-	-	15	13	16	14	15	16
C12-14 烷基 3-乙氧基化的硫酸	-	-	-	7	7.5	6	12	7.5	6
C12-14 烷基-7-乙氧基化物	-	5	10	10	11	10.5	0.5	11	10
柠檬酸	-	-	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5
聚合物 LK400 ¹	15	15	15	6.5	-	-	-	-	-
聚合物 LR400 ¹	-	-	-	-	6	-	-	-	-
聚合物 JR30M ¹	-	-	-	-	-	7	-	-	-
季铵 LM200 ¹	-	-	-	-	-	-	5	-	-
Jaguar C13 ³	-	-	-	-	-	-	-	5.5	-
Lupasol SK ⁴	-	-	-	-	-	-	-	-	7
Pluriol E200 (聚乙二醇 200)	80	80	45	35.5	30.5	45	35.5	30	44
1,2 丙二醇 ²	-	-	26.5	20	26.5	12	20	25	13.5
Acusol OP301 ⁵	-	-	-	2	1.5	3	1.5	2	3
氢化蓖麻油 (HCO) ⁶	-	-	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
C12/14 烷基二甲基氧化胺	5	-	-	-	-	-	-	-	-

[0127] ¹ 由 Dow Chemicals (Edgewater, NJ) 供应

[0128] ² 1,2 丙二醇具有 30.3 的 Hansen 参数

[0129] ³ Rhodia, Inc. (Cranbury NJ)

[0130] ⁴ BASF Corporation (North Mount Olive, NJ)

[0131] ⁵ 具有 0.17 微米平均粒度的 40 重量%的苯乙烯 / 丙烯酸盐共聚物的分散体。

[0132] ⁶ 经由外部结构剂体系预混合物引入

[0133] 适宜的间隔颗粒的存在导致更小的阳离子聚合物颗粒,并且还抑制阳离子聚合物颗粒附聚。例如实施例 2,其中存在 3.5 重量%的 Acusol 0P301 (包含尺寸为 0.17 微米,40 重量%的苯乙烯 / 丙烯酸盐共聚物颗粒) 导致对于阳离子聚合物颗粒 18 微米的面积平均 D90。这与实施例 1 的阳离子聚合物颗粒的 56 微米的面积平均 D90 相比较。

[0134] 与实施例 1 至 16 相对比,比较实施例 1 至 5 是不稳定的。在比较实施例 1 中,颗粒形式的阳离子聚合物不超过一天就沉淀了,形成不能用温和的搅拌完全再分散的沉淀物。比较实施例 2 至 4 在制备时立即形成了不适合加工的、高度粘稠的糊剂。比较实施例 5 也是高度粘稠的并难于加工,具有阳离子聚合物颗粒沉淀并形成不能通过摇动或再搅拌而再分散的团块。

[0135]

	比较实施 例 1	比较实施 例 2	比较实施 例 3	比较实施 例 4	比较实施 例 5
成分	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
C12-14 烷基-7-乙氧基化物	-	85	85	45	80
柠檬酸	-	-	-	-	1.5
聚合物 LK400 ¹	15	15	-	15	15
异丙醇 ⁵	85	-	-	-	-
氢化蓖麻油 (HCO) ⁴	-	-	-	-	3.5
水	-	-	15	40	-

[0136] ¹ 由 Dow Chemicals 提供

[0137] ⁴ 经由外部结构剂体系预混合物引入

[0138] ⁵ 具有 30.3 的 Hansen 参数的异丙醇

[0139] 实施例 1 至 16 的非水性液体组合物还可被胶囊包封在水溶性膜 (如 M8630, 由 Monosol 供应), 以形成本发明稳定的含液体的单位剂量制品。

[0140] 本文所公开的量纲和值不旨在被理解为严格地限于所述的精确值。相反,除非另外指明,每个上述量纲旨在表示所述值以及该值附近的函数等效范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约 40mm”。