

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 17/00

C11D 3/386

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808784. X

[43]公开日 2001 年 8 月 22 日

[11]公开号 CN 1309694A

[22]申请日 1999.7.9 [21]申请号 99808784. X

[30]优先权

[32]1998.7.17 [33]GB [31]9815525.2

[32]1999.5.17 [33]GB [31]9911218.7

[86]国际申请 PCT/US99/14862 1999.7.9

[87]国际公布 WO00/04128 英 2000.1.27

[85]进入国家阶段日期 2001.1.17

[71]申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 P·里齐 B·F·本尼

C·J·宾德

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 56 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 洗涤剂片

[57]摘要

一种多相洗涤剂片,其包含:a)带有至少一个模子的成型体式第一相;和 b)以粘着方式含在所述模子内的压制成形的第二相,其中第二相包含酶。该多相片的溶解性和清洗特性均得到改善,并具有良好的片完整性和强度。

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

权 利 要 求 书

1. 一种多相洗涤剂片，其包含：
 - a) 带有至少一个模子的成型体式第一相；和
 - 5 b) 以粘着方式含在所述模子内的压制成形的第二相，其中第二相包含酶。
2. 根据权利要求 1 的多相洗涤剂片，其中第二相以低于约 $350\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力压制成。
3. 一种多相洗涤剂片，其包含：
 - 10 a) 带有至少一个模子的压制成型体式第一相，所述成型体是在至少约 $350\text{ kg}/\text{cm}^2$ 压力下制备的；和
 - b) 以粘着方式含在所述模子内的压制成形的第二相，该第二相是以低于约 $350\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力压制成的，其中第二相包含酶。
4. 根据上述权利要求任一项的多相洗涤剂片，其中第二相比第
15 一相溶解更快。
5. 根据上述权利要求任一项的多相洗涤剂片，其中第二相 5 分钟后溶解到洗餐具机中。
6. 一种用于洗涤剂的多相洗涤剂片，该片包含：
 - a) 带有至少一个模子的成型体式第一相；和
 - 20 b) 以粘着方式含在所述模子内的压制成形的第二相，其中该片包含酶，其配制方式要使至少 50%，优选至少 60%，更优选至少 80% 重量酶在 10 分钟内，优选 5 分钟内，更优选 3 分钟内释放到洗涤液中。
7. 一种多相洗涤剂片，其包含：
 - 25 a) 带有至少一个模子的成型体式第一相；和
 - b) 以粘着方式含在所述模子内的压制成形的第二相，其中片组合物包含主要浓缩于第二相中的酶。
8. 根据上述权利要求任一项的多相洗涤剂片，其中第一和/或第二相包含粘合剂。
9. 根据权利要求 8 的多相洗涤剂片，其中粘合剂选自糖和糖衍生物、淀粉和淀粉衍生物、无机和有机聚合物。
- 30 10. 根据上述权利要求任一项的多相洗涤剂片，其还包含第一和

第二相之间的阻挡相。

11. 根据权利要求 10 的多相洗涤剂片，其中阻挡层包括以液体形式涂布的粘合剂。

12. 一种在洗涤剂中洗涤的方法，包括于洗涤剂中装入根据上述
5 权利要求任一项的一种或多种多相洗涤剂片。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中根据本文所述的溶解实验法，该多相洗涤剂片在短于 15 分钟内溶解或崩解在洗餐具机中。

说明书

洗涤剂片

技术领域

5 本发明涉及多相洗涤剂片。

发明背景

片状洗涤剂组合物是现有技术已知的。人们知道片状洗涤剂组合物比粒状洗涤剂组合物有几大优点，例如容易计量、操作、运输和储存。

10 洗涤剂片的制备最通常是将洗涤剂组合物的组份预混合，并使用适合的设备，例如压片机将预混合的洗涤剂组份制成片。一般情况下，压制洗涤剂组合物的组份制片要使制成的片足够坚固，能够经受住操作和运输，而不会遭受破损。除了坚固之外，片还必须充分地溶解，以至洗涤剂组份尽可能在洗涤周期开始时就能释放到洗涤水中。

然而，若将压制施加力提高，便有利也有弊，因片的溶解速度会变慢。本发明因此致力于寻求片的坚固性和片的溶解性之间的平衡。

20 由现有技术来看，解决此问题的方法包括用低压力压制片。然而，用此方法制备的片尽管有相对较快的溶解速度，但倾向于易破碎、变得破损而使消费者不满意。其他方法包括使用相对高压制备片，以便获得所需程度的坚固性，其中加入溶解助剂，例如起泡剂。

现有技术中描述的多相洗涤剂片是通过在压片机中压制第一种组合物，形成基本上呈平面的第一层来制备的。然后将另一种洗涤剂组合物供给压片机，在第一层的上部。接着将此第二种组合物压制成另一种基本上呈平面的第二层。因为在压制第二种组合物过程中，也受到压制，由此第一层一般经受多于一次压制。一般，第一次和第二次压力是同样数量级。申请人已发现在这种情况下，因为压力必须充分地

25 将第一和第二种组合物粘合在一起，在第一和第二个压制步骤中使用的压力必须在约 4000 - 20000kg (假定片的横截面为约 10cm²)。结果片的溶解速度较慢。还制备了其他的表现不同溶解度的多相片，其第二层以低于第一层的压力被压制。然而，尽管第二层的溶解速度被改善，但第二层相对第一层柔软，因此易受操作和运输引起的破

坏。

EP-B-0055100 描述了将一种慢溶解的成型体与片相结合形成的
 5 盥洗块状物。该盥洗块被设计成放到盥洗室的贮水池中，并在几天，
 优选数周内溶解。作为降低盥洗块溶解速度的方法，文献中介绍了混
 合一种或多种溶解度控制剂。所述溶解度控制剂的实例是对二氯苯、
 石蜡、长链脂肪酸和醇和其酯和脂肪烷基酰胺。用于洗衣或自动洗餐
 具的洗涤剂片必须在洗衣机或洗餐具机的一个周期，即 15-120 分钟
 内完全溶解。

发明概述

10 根据本发明的第一个方面，提供一种用于洗衣机的多相洗涤剂
 片，该片包含：

- a) 带有至少一个模子的成型体式第一相；和
- b) 压制在所述模子内的颗粒固体式第二相。

在优选实施方案中，第一相是由施加压力至少为约 40kg/cm^2 ，优
 15 选至少约 250kg/cm^2 ，更优选至少约 350kg/cm^2 (3.43kN/cm^2)，甚至
 更优选约 400-2000，特别是约 600-1200 kg/cm^2 制备的压制的成型
 体(这里的压力是施加力除以横向于施加力平面的片的横截面积-实
 际上为旋转压型机的冲模横截面积)。还优选第二相的颗粒固体(这一
 术语意思是可能包括多个“第二”相，本文有时称为‘任选的其次相’)
 20 以低于施加给第一相的施加压力被压制到所述的模子中，优选压力低
 于约 350kg/cm^2 ，优选约 40-约 300kg/cm^2 ，更优选约 70-约 270
 kg/cm^2 ，从提供最佳片的完整性和强度(例如按 Child Bite
 Strength[CBS]实验测定)和产品溶解特性的角度考虑，这种片是本发
 明优选的。本发明的片优选其 CBS 至少为约 6kg，优选大于约 8kg，
 25 更优选大于约 10kg，特别是大于约 12kg，更特别是大于约 14kg，CBS
 是按美国消费者产品安全委员会测试规定来测定的。另外，施加给第
 一和第二相的压力一般比例至少为约 1.2:1，优选至少约 2:1，更优
 选至少约 4:1。

因此，根据本发明的另一方面，提供一种用于洗涤机的多相洗涤
 30 剂片，该片包含：

- a) 带有至少一个模子的压制成型体式第一相，所述成型体是在
 至少约 350kg/cm^2 压力下制备的；和

b) 压制在所述模子内的颗粒固体式第二相, 该第二相是以低于约 350 kg/cm² 压力压制的。

在另一优选的实施方案中, 第二相是压制型或者可以例如是物理或化学粘附作用粘着在第一相体中至少一个模子中的成型体。还优选第一和第二相彼此的重量比相当高, 例如至少约 6:1, 优选至少约 10:1, 另外该片组合物含有一种或多种洗涤剂活性物(例如酶、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、表面活性剂、螯合剂等), 其主要浓缩在第二相中, 例如至少约 50%, 优选至少约 60%, 特别是约 80% 重量活性物(以片中活性物总重量计)是在片的第二相中。另外, 这种组合物对片强度、溶解性、清洗和 pH 调节特性最佳, 例如使之能够溶解在洗涤水溶液中, 以至在洗涤过程开始的 10、5、4 或甚至 3 分钟内向洗涤水溶液中释放至少 50%, 优选至少 60%, 更优选至少 80% 重量洗涤剂活性物。

因此, 根据本发明的另一方面, 提供一种用于洗涤剂的多相洗涤剂片, 该片包含:

- a) 带有至少一个模子的成型体式第一相, 和
- b) 压制在所述模子内的颗粒固体式第二相, 而其中该片包含至少一种洗涤剂活性物, 而其配制法要使得至少 50%, 优选至少 60%, 更优选至少 80% 重量洗涤剂活性物在洗涤过程的一开始 10 分钟, 优选一开始 5 分钟, 更优选一开始 3 分钟内释放到洗涤液中。

本发明的其他优点是能够实现相的分别溶解, 以至片的一相在另一相之前明显溶解, 甚至一相在其他相溶解前基本上完全溶解。这特别有利于分别提供洗涤剂活性物。

因此, 根据本发明的另一方面, 提供一种多相洗涤剂片, 其包含:

- a) 带有至少一个模子的成型体式第一相; 和
- b) 以粘着方式含于所述模子内的压制成型体第二相, 其中该片组合物包含一种或多种主要浓缩在第二相中的洗涤剂活性物, 其中第二相还包含碎裂剂。

根据本发明的另一方面, 提供一种多相洗涤剂片, 其包含:

- a) 带有至少一个模子的成型体式第一相; 和
- b) 粘着方式含于所述模子内的压制成型体第二相, 其中片组合

物包含一种或多种主要浓缩在第二相中的洗涤剂活性物，其中第二相还包含粘合剂。

一种或多种洗涤剂活性物适宜选自酶、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、表面活性剂、螯合剂、晶体生长抑制剂和其混合物，为了促进冷水洗涤或清洗操作最初阶段的清洗性能，酶活性物是特别优选的。因此本发明高度优选的是酶洗涤剂活性物，特别是包含在温度 25℃ - 55℃ 和 pH8 - 10 下有增强活性或最佳活性的酶和一种或多种酶的混合物(例如 Natalase)。

因此，根据本发明的另一方面，提供一种多相洗涤剂片，其包含：
a) 带有至少一个模子的成型体式第一相；和
b) 以粘着方式含于所述模子内的压制成型体第二相，其中第二相还包含酶。

发明详述

本发明的目的是提供一种洗涤剂片，其不仅足够坚固，经受得住操作和运输，而且至少大部分能快速溶解到洗涤水中，快速释放洗涤剂活性物。优选片的至少一相在自动洗餐具机或洗衣机的洗涤周期开始的 10 分钟，优选 5 分钟，更优选 4 分钟内溶解到洗涤水中。优选洗涤机是自动洗餐具机或洗衣机。测定多相片或其相，或洗涤剂活性组份溶解的时间根据 DIN 44990 进行，使用由 Bosch 购得的洗餐具机，在正常的 65℃ 洗涤程序中，水硬度为 18°H，重复试验最少 6 次或足够次数来保证再现性。

本发明多相洗涤剂片包含第一相、第二相和任选的其次相。第一相是成型体洗涤剂组合物，其包含一种或多种下面要介绍的洗涤剂组份。优选的洗涤剂组份包括助洗剂、漂白剂、酶和表面活性剂。洗涤剂组合物的组份通过例如干组份混合或喷到液体组份上而被混合在一起。然后使用任何适合的设备，但优选通过压制，例如在压片机中，将组份制成第一相。另外，第一相还可通过挤压、铸造等制备。第一相可采取各种几何形状，例如球体、立方体等，但优选的实施方案一般具有轴对称形状，一般有圆形、方形或矩形横截面。

制备第一相使其在成型体的表面包含至少一个模子。模子或多个模子相对第一相的尺寸、形状和其位置、方位和布局还可变化。例如，模子或多个模子一般为圆形、方形或卵形横截面；它们可形成内封闭

的空穴或在成型体的表面凹下，或它们可在成型体表面的非衔接区域之间延伸(例如轴向相对面)，在成型体上形成一个或多个布局的‘孔’；且它们可轴向排布，此外可相对第一相对称排布或可以非对称排布。在优选的实施方案中，使用特殊设计的压片机制备该模子，其中接触洗涤剂组合物的冲头表面的形状是这样的：当其接触和压制洗涤剂组合物时，能将模子或多个模子压制入多相洗涤剂片的第一相内。优选，模子具有向内凹进去的面或总的改善与第二相粘附的凹面。另外，模子可通过压制中心染料周围环状排布的洗涤剂组合物的预制体而制成，由此形成成型体的相对面之间有按轴向延伸的空穴状模子的成型体。

本发明的片还包括其他一种或多种相，由包含下述一种或多种洗涤剂组份的组合物制备。至少一个相(这里称为第二相)优选采取颗粒固体形状(该术语包括粉末、颗粒、附聚物和其他颗粒固体，包括其与液体粘合剂、可熔融的固体、喷涂物等的混合物)，它们被压制到洗涤剂片第一相的一个或多个模子内，以至第二相本身采取成型体状。任选的其他相包括为单独的层或多层的一种或多种组合物。优选的洗涤剂组份包括助洗剂、着色剂、粘合剂、表面活性剂、碎裂剂和酶，特别是淀粉酶和蛋白酶。本发明另一优选方面，第二相和任选的其次相包含碎裂剂，其可选自崩解剂或起泡剂。适合的崩解剂包括与水接触时溶胀，或在洗涤剂片中形成通路促进水流入和/或流出的试剂。适用于洗衣或洗餐具应用的任何公知的崩解剂或起泡剂都可设想用于本发明。适合的崩解剂包括淀粉(例如天然、改性和预凝胶化的淀粉，例如由玉米、大米和马铃薯淀粉得到的)、淀粉衍生物，例如 U-Sperse(商品名)、Primojel(商品名)和 Explotab(商品名)，纤维素，微晶纤维素，和纤维素衍生物，例如 Arbocel(商品名)和 Vivapur(商品名)，两者都由 Rettenmaier 购得，由 Metsa-serla 购得的 Nymcel(商品名)，Avicel(商品名)，Lattice NT(商品名)和 Hanfloc(商品名)，藻酸盐、乙酸盐三水合物、碳酸矾、式 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的一水合碳酸盐，相 I 含量至少为约 40% 的水合 STPP，羧甲基纤维素(CMC)，基于 CMC 的聚合物，乙酸钠、氧化铝。适合的起泡剂是与水接触产生气体的那些。适合的起泡剂可以是释放出氧、二氧化氮或二氧化碳的物质。优选的起泡剂的实例可选自过硼酸盐、过碳酸盐、

碳酸盐、碳酸氢盐，与羧酸或其他酸例如柠檬酸、氨基磷酸、苹果酸或马来酸组合。

5 本发明组合物的组份是通过干燥组份混合，并混合或喷洒上液体组份而被混合在一起。然后填充入第二相和任选的其次相组份，并使之保持在由第一相提供的模子中。

10 本发明优选的实施方案包括两相：第一和第二相。第一相一般包括一个模子，第二相一般由单一的洗涤剂活性组份组成。然而，设想第一相可包括多于一个模子，第二相可由多于一种洗涤剂活性组份制备。另外，还预计第二相可包含含在一个模子中的多于一种的洗涤剂活性组份。还预计在分开的各模子中含有几种洗涤剂活性组份。用此方法，可将化学敏感的洗涤剂组份分开，以避免由于组份的相互反应引起的性能的任何损失，以及可能使其成为非活性的成分或被耗尽。

15 在本发明优选的方面，第一、第二相和/或任选的其次相可包含粘合剂。当存在时，粘合剂选自有机聚合物，例如聚乙二醇和/或聚丙二醇，特别是分子量为 4000、6000 和 9000 的那些，石蜡、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，特别是分子量 90000 的 PVP，聚丙烯酸酯、糖和糖衍生物，淀粉和淀粉衍生物，例如羟丙基甲基纤维素(HPMC)和羧甲基纤维素(CMC)；和无机聚合物，例如六偏磷酸盐。如下所述，粘合剂
20 有利于片的完整性和有助于实现第一和第二相的分别溶解。

在本发明优选的方面，第一相重量大于约 3g，优选大于约 4g，更优选大于约 5g。更优选第一相重为约 10 - 约 30g，甚至更优选为约 15g - 约 25g，最优选约 18g - 约 24g。第二相和任选的其次相重少于 4g。更优选第二和/或任选的其次相重约 0.1g - 约 3.5g，优选约 1g
25 - 约 3.5g，最优选约 1.3g - 约 2.5g。

在本发明另一实施方案中，包含阻挡层组合物的阻挡层位于第一和第二相和/或任选的其次相之间或甚至位于第二相和任选的其次相之间。阻挡层组合物包含至少一种粘合剂，其选自如上所述的各类。存在阻挡层的优点是抑制或降低组份从一相向另一相的移动，例如从
30 第一相向第二相和/或任选地其次相的移动，反之亦然。

相对于制备片通常使用的压力而言，第二相和任选的其次相的组份优选以非常低的压力被压制。由此本发明的优点是由于使用了低压

力，使对热、压力或化学敏感的洗涤剂组份可掺入洗涤剂片中，不会遭受通常将这种组份掺入片中时遇到的随之性能损失。另外，第二相（或其它相）可用与第一相相同或较高的压力压制，以便实现如下所述的相的分别溶解。

5 本发明的另一优点是改善了对第二相的保护，避免由例如操作和运输引起的损坏。如上所述，现有技术已制备出多相洗涤剂片，其中第二层用低于第一层的压力压制。然而，尽管改善了溶解速度，但这些片的第二层变得易受损坏，在接触时趋向破碎或破裂。然而，本发明洗涤剂片的被轻度压制的相被保护在由洗涤剂片的第一相提供的
10 模子中。

本发明的另一个优点是能够制备多相洗涤剂片，其中一相可被设计成在另一相之前溶解，优选明显溶解。在本发明中，优选第二相和任选的其次相在第一相之前溶解。根据上述优选的重量范围，优选第一相在 5-20 分钟，更优选 10-15 分钟内溶解，第二相和/或任选的
15 其次相在短于 5 分钟，更优选短于 4.5 分钟，最优选短于 4 分钟内溶解。另外，第二相可在第一相或其他相之后溶解，例如最好在洗涤操作的结尾，提供清洗和漂清功效。第一、第二相和/或任选的其次相的溶解时间彼此无关。在本发明特别优选的方面，实现了相的分别溶解。能够实现多相洗涤剂片分别溶解的特殊优点在于由另一种组份会引起化学失活的组份可分开掺入不同相中。在这种情况下，失活的组份
20 优选位于第二相和任选的其次相中。

本发明另一优点是改善了多相片的相之间的粘附性。与现有技术公知的多相片相比，相信这种改善的粘附性是通过降低第二相的暴露实现的，结果本发明片中，相与相之间沿接触线的破裂就不太容易。

25 工艺

多相洗涤剂片可使用任何适当的制片设备来制备，例如 Courtoy R253。优选，在能够制备包含模子的片的压片机中压制来制备。本发明特别优选的实施方案中，第一相是使用特殊设计的压片机按下述步骤制备。该压片机的冲头被改进，以便接触洗涤剂组合物的冲头表面
30 为凸出的表面。

将第一种洗涤剂组合物送至压片机的模具中，降下冲头接触洗涤剂组合物，并将其压制成第一相。一般使用施加压力至少为约

250kg/cm², 优选约 350 - 2000 kg/cm², 更优选约 500 - 1500 kg/cm², 最优选约 600 - 1200 kg/cm² 来压制第一种洗涤剂组合物。然后升起冲头, 露出含模子的第一相。第二种和任选的其次洗涤剂组合物然后被送至模子中。然后第二次降下特殊设计的压片机冲头, 轻度压制第二种和任选的其次洗涤剂组合物, 形成第二相和任选的其次相。在本发明另一实施方案中, 在存在任选的其次相的情况下, 任选的其次相, 是以基本上与上述第二步压制法类似的任选其次压制步骤中制备出的。第二种和任选的其次洗涤剂组合物优选是以低于约 350 kg/cm², 更优选约 40 - 约 300 kg/cm², 最优选约 70 - 约 270 kg/cm² 的压力压制的。在压制完第二种洗涤剂组合物后, 第二次升起冲头, 从压片机中推出该多相洗涤剂片。

洗涤剂组份

本文所述的多相洗涤剂片的第一和第二相和/或任选的其次相是通过压制含洗涤剂活性组份的一种或多种组合物来制备的。这些相中使用的组合物宜包括各种不同的洗涤剂组份, 如包括助洗剂化合物、表面活性剂、酶、漂白剂、碱源、着色剂、香料、钙皂分散剂、有机聚合物, 包括聚合物染料转移抑制剂、结晶生长抑制剂、重金属离子螯合剂、金属离子盐、酶稳定剂、腐蚀抑制剂、抑泡剂、溶剂、织物柔软剂、荧光增白剂和水溶助长剂。

第一相高度优选的洗涤剂组份包括助洗剂化合物、表面活性剂、酶和漂白剂。第二相高度优选的洗涤剂组份包括助洗剂、酶、晶体生长抑制剂和碎裂剂和/或粘合剂。

助洗剂化合物

本发明的片优选含有助洗剂化合物, 按组合物的重量计, 一般其含量为 1% - 80%, 优选 10% - 70%, 最优选 20% - 60% 活性洗涤剂组份。

水溶性助洗剂化合物

适宜的水溶性助洗剂化合物包括水溶性单体多羧酸盐或其酸形式, 均聚或共聚多羧酸或其盐, 其中多羧酸包含相互间由不超过两个碳原子分隔开的至少两个羧基, 包括碳酸盐, 碳酸氢盐, 硼酸盐, 磷酸盐以及前述任何化合物的混合物。

羧酸盐或多羧酸盐助洗剂可为单体类型或低聚物类型, 但由于成

本与性能的原因，通常优选单体类型的多羧酸盐。

含有一个羧基的适宜的羧酸盐包括乳酸、乙醇酸的水溶性盐及其醚衍生物。含有两个羧基的多羧酸盐包括琥珀酸、丙二酸、(亚乙基二氧基)二乙酸、马来酸、二羟乙酸、酒石酸、丙醇二酸和富马酸的水溶性盐，以及醚羧酸盐和亚磺酰基羧酸盐。含有三个羧基的多羧酸盐具体包括水溶性柠檬酸盐、乌头酸盐和柠康酸盐，及琥珀酸盐衍生物，如英国专利 1,379,241 所述的羧甲氧基琥珀酸盐，英国专利 1389732 中所述的乳酰氧基琥珀酸盐，荷兰专利 7205873 所述的氨基琥珀酸盐，以及英国专利 1,387,447 所述的氧多羧酸盐物质，例如 2-氧杂-1,1,3-丙烷三羧酸盐。

含有四个羧基的多羧酸盐包括英国专利 1,261,829 所述的氧联二琥珀酸盐，1,1,2,2-乙烷四羧酸盐、1,1,3,3-丙烷四羧酸盐和 1,1,2,3-丙烷四羧酸盐。包含磺基取代基的多羧酸盐包括英国专利 1,398,421 和 1,398,422 及美国专利 US3,936,448 所述的磺基琥珀酸盐衍生物，以及英国专利 1,439,000 所述的磺化热解的柠檬酸盐。

脂环和杂环的多羧酸盐包括环戊烷-顺、顺、顺-四羧酸盐、环戊二烯五羧酸盐、2,3,4,5-四氢呋喃-顺、顺、顺-四羧酸盐、2,5-四氢呋喃-顺-二羧酸盐、2,2,5,5-四氢呋喃四羧酸盐、1,2,3,4,5,6-己烷六羧酸盐和多元醇，例如山梨醇、甘露醇和木糖醇的羧甲基衍生物。芳香族多羧酸盐包括英国专利 No. 1,425,343 中公开的苯六甲酸、1,2,4,5-苯四酸和邻苯二甲酸的衍生物。

以上这些化合物中，优选的多羧酸盐是每个分子中含有多至三个羧基的羟基羧酸盐，更具体地是柠檬酸盐。

单体或低聚多羧酸盐整合剂的母体酸或与其盐的混合物也可考虑作为有用的助洗剂组分，例如，柠檬酸或柠檬酸盐/柠檬酸混合物。

硼酸盐助洗剂以及在洗涤剂贮存或洗涤条件下能产生硼酸盐的、含形成硼酸盐成分的助洗剂材料也可被使用，但在低于 50℃，特别是低于 40℃ 的洗涤条件下不是优选的。

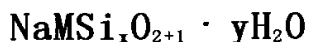
碳酸盐助洗剂的实例是碱土金属和碱金属碳酸盐，包括碳酸钠和倍半碳酸盐和其混合物，和于 1973 年 11 月 15 日公开的德国专利申请 2321001 中的超细碳酸钙。

用于本发明的高度优选的助洗剂化合物是水溶性磷酸盐助洗剂。水溶性磷酸盐助洗剂的具体实例为碱金属三聚磷酸盐，焦磷酸钠、钾和铵，正磷酸钠和钾，聚偏磷酸钠/磷酸钠，其中，聚合度为6-21，以及植酸盐。

- 5 水溶性磷酸盐助洗剂的具体实例为碱金属三聚磷酸盐，焦磷酸钠、钾和铵，正磷酸钠和钾，聚偏磷酸钠/磷酸钠，其中，聚合度为6-21，以及植酸盐。

部分可溶性或不溶性助洗剂化合物

- 10 本发明片可含有部分可溶性或不溶性的助洗剂化合物。部分可溶性和不溶性助洗剂化合物特别适用于制备用于洗衣法的片。部分水溶性助洗剂的实例包括例如 EP-A-0164514, DE-A-3417649 和 DE-A-3742043 中公开的结晶型层状硅酸盐。优选通式如下的结晶型层状硅酸钠：



- 15 其中，M为钠或氢，x为1.9-4，y为0-20。这类结晶型层状硅酸钠具有两维的‘片’结构，例如所谓的δ-层状结构，如 EP0164514 和 EP0293640 中所述。这类结晶型层状硅酸盐的制备方法公开于 DE-A-3417649 和 DE-A-3742043 中。对于本发明目的而言，以上通式中 x 为2、3或4，优选2。

- 20 最优选的结晶型层状硅酸钠化合物为式δ-Na₂Si₂O₅，称为 NaSKS-6（商品名），是从 Hoechst AG 商购。

- 25 结晶型层状硅酸钠材料优选作为与固体水溶性可电离材料的紧密混合物颗粒存在于粒状洗涤剂组合物中，如 PCT 专利申请 W092/18594 中所述。该固体水溶性可电离的材料选自有机酸、有机和无机酸盐和其混合物，优选柠檬酸。

基本上水不溶性的助洗剂的实例包括硅铝酸钠。

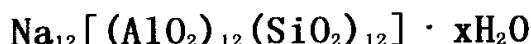
- 30 适合的硅铝酸盐包括硅铝酸盐沸石，其单元晶胞如式 Na₂[(AlO₂)_z(SiO₂)_y] · xH₂O，其中 z 和 y 至少为6，z 与 y 的摩尔比为1.0-0.5，x 至少为5，优选7.5-276，更优选10-264。硅铝酸盐材料可为水合形式，优选是结晶体，含有10-28%，优选18-22%结合水。

硅铝酸盐沸石可为天然产物，但优选是合成得到的。合成结晶型铝硅酸盐离子交换物质可按注册的沸石 A、沸石 B、沸石 P、沸石 X，沸

石 HS 及其混合物购得。

合成硅铝酸盐沸石的优选方法由 Schoeman 等描述(公开在“沸石”(1994) 14(2), 110-116 中), 其中作者描述了制备胶态硅铝酸盐沸石的方法。胶态硅铝酸盐沸石颗粒应当优选是这样的, 不多于 5% 的颗粒粒度大于 $1\mu\text{m}$, 不多于 5% 的颗粒粒度小于 $0.05\mu\text{m}$ 。优选硅铝酸盐沸石颗粒的平均粒径为 $0.01\mu\text{m}-1\mu\text{m}$, 更优选 $0.05\mu\text{m}-0.9\mu\text{m}$, 最优选 $0.1\mu\text{m}-0.6\mu\text{m}$ 。

沸石 A 为下式:



10 其中 x 为 20-30, 特别是 27。沸石 X 为式: $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ 。如 EP-B-384070 中公开的沸石 MAP 是本发明优选的沸石助洗剂。

15 优选的硅铝酸盐沸石是胶态的硅铝酸盐沸石。当胶态硅铝酸盐沸石用作洗涤剂组合物的组份时, 特别是胶态沸石 A, 就改善去污力而论, 能增强助洗性能。增强助洗性能还表现在降低织物积垢和改善织物白度保持性上; 相信这些问题是助洗差的洗涤剂组合物常遇到。

令人吃惊地发现, 包含胶态沸石 A 和胶态沸石 Y 的混合型硅铝酸盐沸石洗涤剂组合物与等量的商购沸石 A 相比提供相同的钙离子螯合性能。另外令人吃惊地发现上述混合的硅铝酸盐沸石洗涤剂组合物与等量的商购沸石 A 相比提供了改善的镁离子螯合性能。

20 表面活性剂

表面活性剂是本文所述组合物的优选的洗涤剂活性组份。适合的表面活性剂选自阴离子、阳离子、非离子、两性和两性离子表面活性剂和其混合物。自动洗餐具机用的产品应当有低发泡性质, 由此用于洗餐具方法中的表面活性剂体系的发泡必须得到抑制, 或更优选是低发泡性的, 一般是非离子性的。用于洗衣方法的表面活性剂体系引起的发泡不需要抑制到与洗餐具所需的相同程度。表面活性剂的含量一般为活性洗涤剂组合物的 0.2% - 30% 重量, 更优选 0.5% - 10% 重量, 最优选 1% - 5% 重量。

30 1975 年 12 月 30 日授权于 Laughlin 和 Heuring 的 US 3, 929, 678 中列出了阴离子、非离子、两性和两性离子表面活性剂的一般内容及其种类。适宜的阳离子表面活性剂的目录给在 1981 年 3 月 31 日授权于 Murphy 的 US 4, 259, 217 中。一般在自动洗餐具洗涤剂组合物中

包括的表面活性剂的目录给在例如 EP-A-0414549 和 PCT 申请 W093/08876 和 W093/08874 中。

非离子表面活性剂

基本上可用于去污目的的任何非离子表面活性剂都可包括在洗涤剂片中。优选的有用的非离子表面活性剂的非限制类型列在下文。

非离子型乙氧基化醇表面活性剂

脂肪醇与 1-25 摩尔环氧乙烷的烷基乙氧基化缩合产物适用于本发明。脂肪醇的烷基链可以是直链或支链，可以是伯醇或仲醇，并一般含有 6-22 个碳原子。特别优选的是含 8-20 个碳原子的烷基的醇，按每摩尔醇计，与 2-10 摩尔环氧乙烷的缩合产物。

端封的烷基烷氧基化物表面活性剂

适合的端封的烷基烷氧基化物表面活性剂是由下式表示的环氧化物封端的聚(氧烷基化)醇：

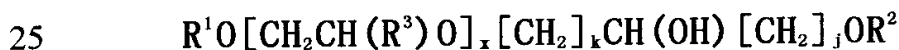


其中 R_1 是 4-18 个碳原子的直链或支链的脂族烃基； R_2 是 2-26 个碳原子的直链或支链的脂族烃基； x 是平均值为 0.5-1.5，更优选 1 的整数； y 是至少为 15，更优选至少 20 的整数。

优选式 I 的表面活性剂中，端部的环氧化物单元 $[CH_2CH(OH)R_2]$ 中有至少 10 个碳原子。根据本发明，适合的式 I 表面活性剂是例如 1994 年 10 月 13 日公布的 Olin Corporation 的 W094/22800 中描述的 Olin 公司产的 POLY-TERGENT®SLF-18B 非离子表面活性剂。

醚封端的聚(氧烷基化)醇

用于本发明优选的表面活性剂包括下式的醚封端的聚(氧烷基化)醇：



其中 R^1 和 R^2 是具有 1-30 个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的脂族或芳族烃基； R^3 是 H、或具有 1-4 个碳原子的直链脂族烃基； x 是平均值为 1-30 的整数，其中当 x 是 2 或大于 2 时， R^3 可以相同或不同， k 和 j 是平均值为 1-12，更优选 1-5 的整数。

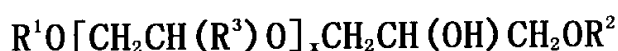
R^1 和 R^2 优选是具有 6-22 个碳原子，最优选 8-18 个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和脂族或芳族烃基。 R^3 最优选 H 或具有 1-2 个碳原子的直链脂族烃基。优选 x 是平均值为 1-20 的整数，更优选

6-15.

如上所述，在优选的实施方案中，当 x 大于 2 时， R^3 可以相同或不同。即 R^3 可在上述的任何亚烷基氧单元范围内变化。例如，若 x 是 3，可选择 R^3 为亚乙氧基 (EO) 或亚丙氧基 (PO)，和可按顺序 (EO) (PO) (EO)，(EO) (EO) (PO)，(EO) (EO) (EO)，(PO) (EO) (PO)，(PO) (PO) (EO) 和 (PO) (PO) (PO) 变化。当然，选择整数 3 仅是作为例子，若 x 为更大的整数，则变化会更大，例如包括多个 (EO) 单元和少得多的 (PO) 单元。

上述特别优选的表面活性剂包括低于 20℃ 的低浊点的那些。如下详述，这些低浊点表面活性剂可与高浊点的表面活性剂结合使用，得到优异的清洗油脂效果。

最优选的醚封端的聚(氧烷基化)醇表面活性剂是其中 k 是 1， j 是 1 的那些，这样该表面活性剂如下式：



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 定义如上， x 是平均值为 1-30，优选 1-20，甚至更优选 6-18 的整数。最优选的是其中 R^1 和 R^2 含 9-14 个碳原子， R^3 为 H (构成亚乙氧基)，和 x 为 6-15 的那些表面活性剂。

醚封端的聚(氧烷基化)醇表面活性剂包括三种一般成分，即直链或支链醇、氧化烯和封端的烷基醚。封端的烷基醚和醇作为该分子的疏水、可溶于油的部分，而氧化烯基则构成该分子的亲水、可溶于水的部分。

这些表面活性剂当与高浊点表面活性剂结合使用时，相对常规的表面活性剂，表现出明显的去斑、成膜性和去除油垢性的改进作用。

一般来说，本发明醚封端的聚(氧化烯)醇表面活性剂的制备可通过将脂族醇与环氧化物反应生成醚，然后与基料反应，生成第二种环氧化物。然后将该第二种环氧化物与烷氧基化醇反应，生成本发明新的化合物。以下描述了制备醚封端的聚(氧烷基化)醇表面活性剂的方法的实例：

C_{12/14} 烷基缩水甘油醚的制备

将 C_{12/14} 脂肪醇 (100.00g, 0.515mol) 和氯化锡 (IV) (0.58g, 2.23mmol, 从 Aldrich 购得) 混合在装有冷凝器、氮气入口管、加料漏斗、磁性搅拌棒和内温度探测器的 500ml 三颈圆底烧瓶中。将混合

物加热至 60℃。滴加入表氯醇(47.70g, 0.515mol, 从 Aldrich 购得), 要保持温度在 60-65℃。搅拌后, 在 60℃下再加热 1 小时, 冷却混合物至室温。用 50% 氢氧化钠溶液(61.80g, 0.773mol, 50%)处理该混合物, 同时机械搅拌。加完后, 混合物在 90℃下加热 1.5 小时, 冷却并借助乙醇过滤。分离滤液, 用水(100ml)洗涤有机相、经 MgSO_4 干燥, 过滤和浓缩。在 100-120℃ (0.1mmHg) 下蒸馏该油状物, 得到为油状的缩水甘油醚。

$\text{C}_{12/14}$ 烷基 - $\text{C}_{9/11}$ 醚封端的醇表面活性剂的制备

将 Neodol®91-8(由 Shell 化学公司购得 20.60g, 0.0393mol 乙氧基化醇)和氯化锡(IV) (0.58g, 2.23mmol) 混合在装有冷凝器、氩气入口管、加料漏斗、磁性搅拌棒和内温度探测器的 250ml 三颈圆底烧瓶中。将混合物加热至 60℃, 此时在 15 分钟内滴加入 $\text{C}_{12/14}$ 烷基缩水甘油醚(11.00g, 0.0393mol)。在 60℃下搅拌 18 小时后, 将混合物冷却至室温并溶解在与其相等的一份二氯甲烷中。使该溶液通过 1 英寸硅胶垫, 同时用二氯甲烷洗脱。通过旋转蒸发浓缩该滤液, 然后在 kugelrohr 恒温器(100℃, 0.5mmHg)中汽提, 得到油状的表面活性剂。

非离子型乙氧基化/丙氧基化脂肪醇表面活性剂

乙氧基化 C6-C18 脂肪醇和 C6-C18 混合的乙氧基化/丙氧基化脂肪醇是适用于本发明的表面活性剂, 特别是在水溶性的情况下。优选乙氧基化脂肪醇是乙氧基化度为 3-50 的 C10-C18 乙氧基化脂肪醇, 最优选是乙氧基化度为 3-40 的 C12-C18 乙氧基化脂肪醇。优选混合的乙氧基化/丙氧基化脂肪醇的烷基链长度为 10-18 个碳原子, 乙氧基化度为 3-30, 丙氧基化度为 1-10。

与丙二醇缩合的非离子型 EO/PO 缩合物

环氧乙烷与通过环氧丙烷与丙二醇缩合形成的疏水基再缩合的产物适用于本发明。这些化合物的疏水部分优选分子量 1500 至 1800, 并表现出水不溶解性。这种类型化合物的实例包括一些可商购的 Pluronic™ 表面活性剂, 它由 BASF 出售。

与环氧丙烷/乙二胺加成物缩合的非离子型 EO 缩合产物

环氧乙烷与由环氧丙烷和乙二胺反应得到的产物进行缩合的产物适用于本发明。这些产物的疏水部分由乙二胺与过量的环氧丙烷的

反应产物构成，并且一般具有 2500 至 3000 分子量。这种类型非离子表面活性剂的实例包括一些商业上可购得的由 BASF 出售的 Tetronic™ 化合物。

混合的非离子表面活性剂体系

- 5 在本发明优选的实施方案中，洗涤剂片包含混合的非离子表面活性剂体系，该体系包含至少一种低浊点的非离子表面活性剂和至少一种高浊点的非离子表面活性剂。

10 这里所述的“浊点”是非离子表面活性剂的公知性质，是表面活性剂随着温度上升溶解性变差的结果，观察到第二相出现时的温度被称为“浊点”（参见 Kirk Othmer 的“化学工艺百科全书”，第 3 版，第 22 卷，第 360 - 379）。

15 这里所述的“低浊点”非离子表面活性剂被定义为浊点低于 30℃，优选低于 20℃，最优选低于 10℃ 的非离子表面活性剂体系组份。一般低浊点非离子表面活性剂包括非离子烷氧基化表面活性剂，特别是由伯醇衍生的乙氧基化物，和聚氧丙烯/聚氧乙烯/聚氧丙烯 (PO/EO/PO) 反嵌段聚合物。另外，这种低浊点非离子表面活性剂包括，例如乙氧基化/丙氧基化醇（例如，Olin 公司的 Poly-Tergent®SLF18）、环氧化物封端的聚（氧烷基化）醇（例如，Olin 公司的 Poly-Tergent®SLF18B 系列非离子表面活性剂，例如 1994 年 10 月 13 日公开的 Olin 公司的 W094/22800 中所述）和醚封端的聚（氧烷基化）醇表面活性剂。

20 非离子表面活性剂可任选地含有高达 15% 重量的环氧丙烷。其他优选的非离子表面活性剂可按 1980 年 9 月 16 日授权的 Buillot 的美国专利 4223163 中所述的方法制备，该文献在本文引用作参考。

- 25 低浊点的非离子表面活性剂还包括聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段聚合物。嵌段聚氧乙烯-聚氧丙烯聚合物包括基于乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷和乙二胺作为活性氢化合物引发剂的那些。由 BASF-Wyandotte 公司，Wyandotte, Michigan 注册为 PLURONIC®、REVERSED PLURONIC®和 TETRONIC®的某些嵌段聚合物表面活性剂化合物适于本发明 ADD 组合物。优选的实例包括 REVERSED PLURONIC®25R2 和 TETRONIC®702。这种表面活性剂一般在本发明用作低浊点非离子表面活性剂。

这里所述的“高浊点”非离子表面活性剂被定义为浊点大于 40℃，优选大于 50℃，更优选大于 60℃的非离子表面活性剂体系组份。优选非离子表面活性剂体系包含乙氧基化表面活性剂，其由含有 8-20 个碳原子的一元醇或烷基酚，以平均每摩尔醇或烷基酚，与 6-15 摩尔环氧乙烷反应得到。这种高浊点非离子表面活性剂包括例如 Tergitol 15S9(由 Union Carbide 供应)、Rhodasurf TMD8.5(由 Rhone Poulenc 供应)和 Neodol 91-8(由 Shell 供应)。

对于本发明目的，还优选高浊点非离子表面活性剂进一步具有亲水-疏水平衡(“HLB”；参见上文的 Kirk Othmer)值为 9-15，优选 11-15。这种材料包括，例如 Tergitol 15S9(由 Union Carbide 供应)、Rhodasurf TMD8.5(由 Rhone Poulenc 供应)和 Neodol 91-8(由 Shell 供应)。

另一种优选的高浊点非离子表面活性剂得自含有 6-20 个碳原子的直链，或优选支链或仲脂肪醇(C₆-C₂₀ 醇)，包括仲醇和支链伯醇。优选，高浊点非离子表面活性剂是支链或仲醇乙氧基化物，更优选混合的 C9/11 或 C11/15 支链醇乙氧基化物，其每摩尔醇平均缩合 6-15 摩尔，优选 6-12 摩尔，最优选 6-9 摩尔环氧乙烷。优选这样衍生的乙氧基化非离子表面活性剂相对平均值具有窄的乙氧基化分布。

20 阴离子表面活性剂

用于去污目的的基本上任何阴离子表面活性剂都适用。这些可包括阴离子硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐和肌氨酸盐表面活性剂(例如，包括钠、钾、铵和取代的铵盐，如一、二和三乙醇胺盐等)。优选阴离子硫酸盐表面活性剂。

25 其他阴离子表面活性剂包括羟乙磺酸盐，如酰基羟乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、甲基氨基乙磺酸盐的脂肪酸酰胺、烷基琥珀酸盐和烷基磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸盐的单酯(特别是饱和和不饱和 C₁₂-C₁₈ 单酯)、磺基琥珀酸盐的二酯(特别是饱和和不饱和 C₆-C₁₄ 二酯)、N-酰基肌氨酸盐。树脂酸和氢化树脂酸也是适宜的，如松香、氢化松香，以及存在于牛油中或由牛油得到的树脂酸和氢化树脂酸。

30 阴离子硫酸盐表面活性剂

适用于本发明的阴离子硫酸盐表面活性剂包括直链和支链伯和

仲烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、脂肪油酰基甘油硫酸盐、烷基酚氧乙烯醚硫酸盐、 C_5-C_{17} 酰基-N-(C_1-C_4 烷基)和-N-(C_1-C_2 羟基烷基)葡萄糖胺硫酸盐, 和烷基多糖的硫酸盐, 如烷基聚葡萄糖苷的硫酸盐(非离子非硫酸盐化的化合物在下文描述)。

- 5 烷基硫酸盐表面活性剂优选选自直链和支链伯 $C_{10}-C_{18}$ 烷基硫酸盐, 更优选 $C_{11}-C_{15}$ 支链烷基硫酸盐和 $C_{12}-C_{14}$ 直链烷基硫酸盐。

- 烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂优选选自每摩尔被 0.5-20 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 $C_{10}-C_{18}$ 烷基硫酸盐。更优选, 烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂为每分子被 0.5-7, 优选 1-5 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 $C_{11}-C_{18}$, 优选 $C_{11}-C_{15}$ 烷基硫酸盐。

本发明特别优选的方面是采用优选的烷基硫酸盐和烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂的混合物。这种混合物公开在 PCT 专利申请号 W093/18124 中。

阴离子磺酸盐表面活性剂

- 15 适用于本发明的阴离子磺酸盐表面活性剂包括 C_5-C_{20} 直链烷基苯磺酸盐、烷基酯磺酸盐、 C_6-C_{22} 伯或仲烷烃磺酸盐、 C_6-C_{24} 烯烃磺酸盐、磺酸化多羧酸、烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油基甘油磺酸盐和其任何混合物。

阴离子羧酸盐表面活性剂

- 20 适宜的阴离子羧酸盐表面活性剂包括烷基乙氧基羧酸盐, 烷基聚乙氧基多羧酸盐表面活性剂和皂(“烷基羧化物”), 特别是如本文所述的某些仲皂类。

- 适宜的烷基乙氧基羧酸盐包括式 $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^-M^+$ 的那些, 其中, R 为 C_6-C_{18} 烷基, x 为 0-10, 乙氧基化物的分布应当使得, 以重量计, x 为 0 的物质质量小于 20%, M 为阳离子。适宜的烷基聚乙氧基多羧酸盐表面活性剂包括式 $RO-(CHR_1-CHR_2-O)-R_3$ 的那些, 其中 R 为 C_6-C_{18} 的烷基, x 为 1-25, R_1 和 R_2 选自氢、甲酸基、琥珀酸基、羟基琥珀酸基和其混合物, R_3 选自氢、1-8 个碳原子的取代或未取代的烷基, 或其混合物。

- 30 适宜的皂类表面活性剂包括仲皂表面活性剂, 其包含与仲碳原子相连的羧基单元。优选用于本发明的仲皂表面活性剂为选自下述的水溶性盐: 2-甲基-1-十一烷酸的水溶性盐、2-乙基-1-癸酸的水溶性

盐、2-丙基-1-壬酸的水溶性盐、2-丁基-1-辛酸的水溶性盐和 2-戊基-1-庚酸的水溶性盐。某些皂类也可作为抑泡剂加入。

碱金属肌氨酸盐表面活性剂

其它适宜的阴离子表面活性剂为式 $R-CON(R^1)CH_2COOM$ 的碱金属肌氨酸盐，其中 R 为 C_5-C_{17} -直链或支链烷基或链烯基， R^1 为 C_1-C_4 烷基，M 为碱金属离子。优选的实例为钠盐形式的肉豆蔻基和油酰基甲基肌氨酸盐。

两性表面活性剂

用于本发明适合的两性表面活性剂包括氧化胺表面活性剂和烷基两性羧酸。

适宜的氧化胺包括式 $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$ 的那些化合物，其中 R^3 选自含有 8-26 个碳原子的烷基、羟烷基、酰基酰氨基丙基和烷基苯基，或其混合物； R^4 为含有 2-3 个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基，或其混合物；x 为 0-5，优选 0-3；每个 R^5 为含有 1-3 个碳原子的烷基或羟烷基，或者含有 1-3 个氧乙烯基团的聚氧乙烯基团。优选 $C_{10}-C_{18}$ 烷基二甲基氧化胺和 $C_{10}-C_{18}$ 酰基酰氨基烷基二甲基氧化胺。

适宜的烷基两性二羧酸的实例为 Miranol(TM) C2M Conc.，由 Miranol, Inc.，Dayton, NJ 生产。

两性离子表面活性剂

两性离子表面活性剂也可加入本发明洗涤剂组合物中。这些表面活性剂可广泛地描述为仲胺和叔胺的衍生物、杂环仲胺和叔胺的衍生物，或季铵、季磷或叔铈化合物的衍生物。甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂是用于本发明的两性离子表面活性剂的示例。

适宜的甜菜碱为下式的化合物： $R(R^1)_2N^+R^2COO^-$ ，其中 R 为 C_6-C_{18} 烃基，每个 R^1 通常为 C_1-C_3 烷基， R^2 为 C_1-C_5 烃基。优选的甜菜碱为 $C_{12}-C_{18}$ 二甲基铵己酸盐和 $C_{10}-C_{18}$ 酰基酰氨基丙烷(或乙烷)二甲基(或二乙基)甜菜碱。复合甜菜碱表面活性剂也适用于本发明。

阳离子表面活性剂

用于本发明的阳离子酯表面活性剂优选是具有表面活性剂性质的水分散性化合物，其包含至少一个酯键(即 $-COO-$)和至少一个阳离子带电基团。其他适宜的阳离子酯表面活性剂包括胆碱酯表面活性剂，例如公开在 US 4228042、4239660 和 4260529 中的。

适合的阳离子表面活性剂包括季铵盐表面活性剂，其选自单 C_6 - C_{16} ，优选 C_6 - C_{10} N-烷基或链烯基铵表面活性剂，其中N的其余位置被甲基、羟乙基或羟丙基取代。

酶

5 酶是第一相，尤其是第二相和/或任选的其他相的优选洗涤剂组份。所述酶选自纤维素酶、半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、葡糖-淀粉酶、淀粉酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木质素酶、支链淀粉酶、单宁酶、戊聚糖酶、苹果酸酶 (malanase)、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酶、软骨素酶、漆酶或它们的混合物。

10 优选的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、过氧化物酶、角质酶和/或纤维素酶与一种或多种植物细胞壁降解酶的组合。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌或霉菌纤维素酶。优选它们的最佳pH为5-12和活度高于50CEVU (纤维素粘度单位)。适宜的纤维素酶公开在Barbesgoard等人的美国专利US4,435,307, J61078384和W096/02653中，其公开了分别由腐质霉属insolens、木霉属、草根霉属和孢子丝菌属产生的霉菌纤维素酶。EP739982描述了从新的杆菌种分离出的纤维素酶。适宜的纤维素酶还公开在GB-A-2075028;GB-A-2095275; DE-OS-2247832和W095/26398中。

20 这种纤维素酶的实例是由insolens腐质霉属 (灰色腐质霉嗜热性变种) 菌株，特别是腐质霉属菌株DSM1800产生的纤维素酶。其它适合的纤维素酶是源于insolens腐质霉属、分子量50KDa、等电点为5.5并含有415个氨基酸的纤维素酶，和由腐质霉属insolens, DSM1800衍生的具有纤维素酶活性的~43kD的葡聚糖内切酶；优选的葡聚糖内切酶组分具有PCT申请W091/17243中公开的氨基酸序列。还适合的纤维素酶是由长臂木霉属得到的EGIII纤维素酶，其描述在1994年9月29日公开的Genencor的W094/21801中。特别适合的纤维素酶是具有保护颜色作用的纤维素酶。这种纤维素酶的实例是在1991年11月6日提交的欧洲专利申请No. 91202879.2 (Novo) 中描述的那些纤维素酶。商品名Carezyme和Celluzyme (Novo Nordisk A/S) 是特别适用的。还参见W091/17244和W091/21801。具有护理织物和/或清洗性质的其他适合的纤维素酶描述在W096/34092、W096/17994和W095/24471中。

所述纤维素酶一般在洗涤剂组合物中的掺入量为洗涤剂组合物重量的0.0001% - 2% 活性酶。

过氧化物酶与氧源例如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、过氧化氢等结合使用。它们用于“漂白溶液”，即抑制洗涤过程中从底物上脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中的其他底物上。过氧化物酶在本技术领域是已知的，包括例如，辣根过氧化物酶、木质素酶，和卤代过氧化物酶，如氯代或溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在例如PCT国际申请 W0 89/099813、W089/09813中和1991年11月6日提交的欧洲专利申请No. 91202882.6中和1996年2月20日提交的EP96870013.8中。还适合的是漆酶。

优选的增效剂是取代的吩噻嗪和吩噻嗪，10-吩噻嗪丙酸（PPT），10-乙基吩噻嗪-4-羧酸（EPC），10-吩噻嗪丙酸（POP）和10-甲基吩噻嗪（描述在W094/12621中）和取代的丁香酯（C3 - C5取代的烷基丁香酯）和苯酚。过碳酸钠或过硼酸钠是优选的过氧化氢源。

所述纤维素酶和/或过氧化物酶一般在洗涤剂组合物中的掺入量为洗涤剂组合物重量的0.0001% - 2% 活性酶。

本发明洗涤剂组合物可包括的其他优选酶包括脂肪酶。洗涤剂可使用的适宜脂肪酶包括由假单胞菌属族中的微生物，如司徒茨氏（stutzeri）假单胞菌 ATCC 19.154 产生的那些脂肪酶，如公开在英国专利1372034中的。适合的脂肪酶包括由微生物荧光假单胞菌 IAM 1057产生的与脂肪酶的抗体表现出阳性免疫交叉反应的那些脂肪酶。这种脂肪酶可由Amano Pharmaceutical 有限公司，Nagoya，日本买到，商品名为脂肪酶P “Amano”，下文称之为“Amano-P”。其他适合的商业脂肪酶包括Amano-CES，由粘稠色杆菌（Chromobacter viscosum）得到的脂酶，例如由Toyo Jozo公司，Tagata，日本得到的粘稠色杆菌脂解性变种 NRRLB 3673；由U. S. Biochemical公司，U. S. A. 和荷兰的Disoynth公司得到的粘稠色杆菌脂酶和由唐菖蒲假单胞菌（Pseudomonas gladioli）得到的脂酶。特别适合的脂肪酶是诸如 M1 Lipase^R 和 Lipomax^R (Gist-Brocades) 和 Lipolase^R 和 Lipolase Ultra^R (Novo) 等脂酶，已发现当它们与本发明组合物组合使用时是非常有效的。还适合的是由Novo Nordisk描述在EP258068、

W092/05249 和 W095/22615 和 由 Unilever 描述 在 W094/03578、
W095/35381和W096/00292中的脂解酶。

还适合的酶是角质酶[EC 3.1.1.50]，认为它是一种特殊种类的
脂肪酶，称为不需要界面活化的脂肪酶。在洗涤剂组合物中加入角质
5 酶已被描述在例如W0-A-88/09367 (Genencor)；W090/09446 (Plant
Genetic System) 和W094/14963和W094/14964 (Unilever) 中。

脂肪酶和/或角质酶一般在洗涤剂组合物中的掺入量为该洗涤剂
组合物重量的0.0001% - 2% 活性酶。

适宜的蛋白酶为枯草杆菌蛋白酶，它是由枯草芽胞杆菌和地衣型
芽胞杆菌的特殊菌株得到 (枯草杆菌蛋白酶BPN和BPN')。一种适合的
10 蛋白酶是由杆菌菌株得到，它在pH8 - 12范围内具有最大活性，它由
丹麦的Novo Industries A/S公司开发并以ESPERASE®商品名销售，
下文中称为“Novo”。这种酶和类似酶的制备描述在Novo公司的
GB1243784中。其他适合的蛋白酶包括来自Novo的KANNASE®、
15 ALCALASE®、DURAZYM®和SAVINASE®，和来自Gist-Brocades的
MAXATASE®、MAXACAL®、PROPERASE®和MAXAPEM® (蛋白质工程的
Maxacal)。蛋白水解酶还包括改性的细菌丝氨酸蛋白酶，例如1987
年4月28日提交的欧洲专利申请号87303761.8中 (特别是第17、24和
98页) 描述的那些，其在本文被称为“蛋白酶B”，和1986年10月29
20 日公开的Venegas的欧洲专利申请199404中描述的那些，它们是改性的
细菌丝氨酸蛋白水解酶，在本文被称为“蛋白酶A”。适合的是本
文称为“蛋白酶C”的蛋白酶，它们是由杆菌得到的碱性丝氨酸蛋白
酶的变体，其中赖氨酸取代27位的精氨酸，酪氨酸取代104位的缬氨
酸、丝氨酸取代123位的天冬酰胺，和丙氨酸取代274位的苏氨酸。蛋
25 白酶C描述在EP90915958: 4中，其相应于1991年5月16日公开的
W091/06637。特别是蛋白酶C的遗传修饰的变体也包括在本发明中。

被称为“蛋白酶D”的优选蛋白酶是具有自然界中没有发现的氨
基酸序列的羧基水解酶变体，它从羧基水解酶前体衍生得到，这种衍
生物是根据解淀粉芽胞杆菌枯草菌溶素的编号，在所述羧基水解酶中
30 相当于+76的位置处，也优选结合相当于选自+99，+101，+103，
+104，+107，+123，+27，+105，+109，+126，+128，+135，
+156，+166，+195，+197，+204，+206，+210，+216，+217，

+ 218, + 222, + 260, + 265, 和/或 + 274位的一种或多种氨基酸残基处, 用不同的氨基酸取代所说这些位置的多个氨基酸残基而得, 如在W095/10591和1994年10月13日提交的C. Ghosh等人的美国专利申请系列号08/322677, 题目为“含有蛋白酶的漂白组合物”的专利申请中描述的。

还适合于本发明的是描述在专利申请 EP251446 和 W091/06637 中的蛋白酶、描述在 W091/02792 中的蛋白酶 BLAP[®]和描述在 W095/23221 中的它们的变体。

还参见描述在 Novo 的 WO 93/18140A 中的得自杆菌 NCIMB 40338 的高 pH 蛋白酶。含有蛋白酶, 一种或多种其他酶和可逆蛋白酶抑制剂的加酶洗涤剂描述在 Novo 的 WO 92/03529A 中。当需要时, 如在 Procter & Gamble 的 WO 95/07791 中描述的, 可以得到吸附降低和水解提高的蛋白酶。适合于本发明洗涤剂的重组类胰蛋白酶描述在 Novo 的 WO 94/25583 中。其他适合的蛋白酶描述在 Unilever 的 EP516200 中。

其他优选的蛋白酶包括为羧基水解酶变体的蛋白酶, 其具有自然界中没有发现的氨基酸序列, 其由不同的氨基酸取代羧基水解酶前体的多个氨基酸残基得到, 这里所述的前体酶中被取代的多个氨基酸残基相应于+210位残基, 并结合取代以下位点的一个或多个残基: +33, +62, +67, +76, +100, +101, +103, +104, +107, +128, + 129, +130, +132, +135, +156, +158, +164, +166, +167, +170, +209, +215, +217, +218和+222, 这里编号的位点相当于由解淀粉芽孢杆菌得到的天然产生的枯草溶菌素的编号位, 或相当于其他羧基水解酶或枯草溶菌素(例如缓慢芽孢杆菌枯草溶菌素)中的等同氨基酸残基。这类优选的酶包括在位点+210、+76、+103、+104、+156和+166处有变化的那些。

蛋白水解酶在本发明洗涤剂组合物中的掺入量, 按该组合物的重量计, 为0.0001% - 2%, 优选0.001% - 0.2%, 更优选0.005%-0.1%纯酶。

可包括淀粉酶(α和/或β)用于去除基于碳水化合物的污渍。1994年2月3日公开的Novo Nordisk A/S的WO/94/02597描述了掺入突变体淀粉酶的清洗组合物。还参见1995年4月20日公开的Novo

Nordisk A/S的W095/10603。用于清洗组合物中的其他公知的淀粉酶包括 α -和 β -淀粉酶。 α -淀粉酶是现有技术已知的，包括US5003257；EP252666；W091/00353；FR 2676456；EP285123；EP525610；EP368341和英国专利说明书1296839（Novo）中公开的那些淀粉酶。其它适合的淀粉酶是稳定性增强的淀粉酶，其描述在1994年8月18日公开的W094/18314和在1996年2月22日公开的Genencor的W096/05295中；以及95年4月公开的W095/10603中，从Novo Nordisk A/S购得的对直接母体进行附加修饰得到的淀粉酶变异体。还适合的是描述在EP277216、W095/26397和W096/23873（都由Novo Nordisk 申请的）中的淀粉酶。

商业 α -淀粉酶产品的实例是从Genencor购得的Purafect 0x Am[®]和Termamyl[®]，Ban[®]，Fungamyl[®]和Duramyl[®]，Natalase[®]，它们都可从Novo Nordisk A/S丹麦购得。W095/26397描述了其他适合的淀粉酶： α -淀粉酶，其特征在于通过Phadebas[®] α -淀粉酶活性实验测定，在25℃ - 55℃温度和pH值在8 - 10范围下具有比活度大于Termamyl[®]的比活度至少25%。以描述在W096/23873（Novo Nordisk）中的以上酶的变体为宜。其活性水平，以及热稳定性与较高活性水平相结合等性能改善的其他淀粉分解酶描述在W095/35382中。

优选的淀粉酶包括描述在W095/26397和Novo Nordisk 的未结案申请PCT/DK96/00056中的那些。

淀粉分解酶在本发明洗涤剂组合物中的掺入量，按该组合物的重量计，为0.0001% - 2%，优选0.00018% - 0.06%，更优选0.00024% - 0.048% 纯酶。

在特别优选的实施方案中，本发明洗涤剂片包含淀粉酶，特别是描述在W095/26397和Novo Nordisk 的未结案申请PCT/DK96/00056中的那些与互补淀粉酶组合的淀粉酶。

“互补”意思是添加适于洗涤目的的一种或多种淀粉酶。互补淀粉酶（ α 和/或 β ）的实例描述在下文。Novo Nordisk A/S的W094/02597和W095/10603描述了掺入突变型淀粉酶的清洗组合物。用于清洗组合物中的其他公知的淀粉酶包括 α -和 β -淀粉酶。 α -淀粉酶是现有技术已知的，包括US5003257；EP252666；W091/00353；FR 2676456；EP285123；EP525610；EP368341和英国专利说明书1296839（Novo）

中公开的那些淀粉酶。其他适合的淀粉酶是稳定性增强的淀粉酶，其描述在W094/18314和Genencor的W096/05295中；以及W095/10603中公开的从Novo Nordisk A/S购得的对直接母体进行附加修饰得到的淀粉酶变异体。还适合的是描述在EP277216（Novo Nordisk）中的淀粉酶。

商业 α -淀粉酶产品的实例是从Genencor购得的Purafect Ox Am[®]和Termamyl[®]，Ban[®]，Fungamyl[®]和Duramyl[®]，它们都可从Novo Nordisk A/S丹麦购得。W095/26397描述了其他适合的淀粉酶： α -淀粉酶，其特征在于通过Phadebas[®] α -淀粉酶活性实验测定，在25℃-55℃温度和pH值在8-10范围下具有比活度大于Termamyl[®]的比活度至少25%。以描述在W096/23873（Novo Nordisk）中的以上酶的变体为宜。其活性水平以及热稳定性与较高活性水平相结合等性能改善的其他淀粉分解酶描述在W095/35382中。本发明优选的互补淀粉酶是在W094/18314、W096/05295中描述的由Genencor按商品名Purafect Ox Am[®]销售的淀粉酶；Termamyl[®]，Fungamyl[®]、Ban[®]，Natalase[®]和Duramyl[®]都由Novo Nordisk A/S市售，和由Gist-Brocades销售的Maxamyl[®]。

所述互补淀粉酶一般在本发明洗涤剂组合物中的掺入量，按该组合物的重量计，为0.0001%-2%，优选0.00018%-0.06%，更优选0.00024%-0.048%纯酶。优选特定淀粉酶与互补淀粉酶的纯酶重量比为9:1-1:9，更优选4:1-1:4，最优选2:1-1:2。

上述酶可以有任何适宜的来源，如植物、动物、细菌、霉菌和酵母源。该源还可以是嗜温的或嗜特殊条件的（好寒性的、适冷的、嗜热的、嗜压的、嗜碱的、嗜酸的、嗜盐的等）。可使用这些酶的纯化或非纯化形式。由定义还包括天然酶的突变体。突变体可通过对天然酶的蛋白质工程和/或遗传工程、化学和/或物理改性而得到。通常的做法是通过宿主有机体表达酶，其中对产生酶的遗传物质进行克隆。

所述酶一般在洗涤剂组合物中的掺入量为洗涤剂组合物重量的0.0001%至2%活性酶。酶可作为独立的单一组分加入（含有一种酶的丸、粒、稳定的液体等…）或作为两种或多种酶的混合物加入（例如复合颗粒）。

可加入的其他适合的洗涤剂组分是酶氧化清除剂，其被描述在1992年1月31日提交的现未结案的欧洲专利申请92870018.6中。这种酶氧化清除剂的实例是乙氧基化的四亚烷基聚胺。

各种酶物质和将它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法还公开在
5 Genencor International 的 WO 9307263A 和 WO 9307260A, Novo 的
WO 8908694A, 和 1971 年 1 月 5 日授权的 McCarty 等人的美国专利
US3553139 中。一些酶还公开在 1978 年 7 月 18 日授权的 Place 等人的
的美国专利 US4101457 和 1985 年 3 月 26 日授权的 Hughes 的美国专
利 US4507219 中。用于液体洗涤剂配方的酶物质和它们掺入到这些配
10 方中的方法公开在 1981 年 4 月 14 日授权的 Hora 等人的美国专利
US4261868 中。用于洗涤剂中的酶可用各种技术使其稳定化。酶稳定
化技术公开并举例说明在 1971 年 8 月 17 日授权的 Gedge 等人的美国
专利 US3600319, EP199405 和 1986 年 10 月 29 日的 Venegas 的
EP200586 中。酶稳定体系也描述在例如美国专利 US3519570 中。产
15 生蛋白酶、木聚糖酶和纤维素酶的有用的杆菌 AC13 描述在 Novo 的 WO
9401532A 中。

漂白剂

洗涤剂组份的组合物中的高度优选的组份是漂白剂。适合的漂白剂包括释放氯和氧的漂白剂。

20 一种优选的情况，释放氧的漂白剂含有过氧化氢源和有机过氧酸
漂白剂前体化合物。通过前体与过氧化氢源的就地反应产生有机过氧
酸。优选的过氧化氢源包括无机过水合物漂白剂。在另外优选的情况
中，将预制的有机过氧酸直接加入组合物中。还考虑使用含有与预制的
有机过氧酸混合的过氧化氢源和有机过氧酸前体混合物的组合
25 物。

无机过水合物漂白剂

洗涤剂组份的组合物优选包括过氧化氢源作为释放氧的漂白剂。适合的过氧化氢源包括无机过水合物盐。

30 无机过水合物盐通常是以钠盐的形式加入，按组合物重量计，其
含量为 1% - 40%，更优选 2% - 30%，最优选 5% - 25%。

无机过水合物盐的实例是过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐和过硅酸盐。无机过水合物盐通常是碱金属盐。无机过水合物盐

可作为无附加保护的结晶固体形式被包括在内。然而，对于某些过水合物盐，这种颗粒组合物的优选实施方案使用涂覆形式的材料，这给颗粒产物中的过水合物盐提供了更好的贮存稳定性。

过硼酸钠是标准式 $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$ 的单水合物形式，或式
5 $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的四水合物形式。

碱金属过碳酸盐，尤其是过碳酸钠是本发明组合物中包括的优选过水合物。过碳酸钠是相应于 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 式的加合化合物，可商购的形式为结晶固体。过碳酸钠因是过氧化氢加合物，当溶解时其趋向十分快速地释放过氧化氢，这有增加产生局部高漂白剂浓度的趋势。
10 过碳酸盐最优选以涂覆形式掺入这种组合物中，提供在产品中的稳定性。

给产品提供稳定性的适合的涂覆材料包括混合的水溶性碱金属硫酸盐和碳酸盐。这种涂覆材料与涂覆方法先前已描述在 1977 年 3 月 9 日授予 Interlox 的 GB-1466799 中。混合盐涂料与过碳酸盐的重量比为 1:200 - 1:4，更优选 1:99 - 1:9，最优选 1:49 - 1:19。优选，
15 硫酸钠和碳酸钠混合盐通式： $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，其中 n 为 0.1 - 3，优选 n 为 0.3 - 1.0，最优选 n 为 0.2 - 0.5。

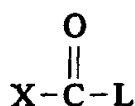
给产品提供稳定性的另一种适合的涂料包括硅酸钠， $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比例为 1.8:1 - 3.0:1，优选 1.8:1 - 2.4:1，和/或偏硅酸钠，优选其
20 涂覆量为 2% - 10% (通常 3% - 5%) SiO_2 重量无机过水合物盐。在涂层中还可包括硅酸镁。含有硅酸盐和硼酸盐或硼酸或其他无机物的涂层也是适合的。

含有石蜡、油、脂肪皂的其他涂层用于本发明中也是有利的。

过氧一过硫酸钾是可用于本发明组合物中的另一种无机过水合物盐。
25

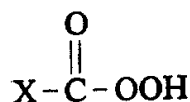
过氧酸漂白剂前体

过氧酸漂白剂前体为过水解反应中与过氧化氢反应产生过氧酸的化合物。通常，过氧酸漂白剂前体可由下式表示：



其中，L 为离去基团，X 基本为任何官能团，只要使得过水解时产生的过氧酸结构为下式即可，

5



以组合物重量计，过氧酸漂白剂前体化合物的含量优选为 0.5% -20%，更优选 1% -10%，最优选 1.5% -5%。

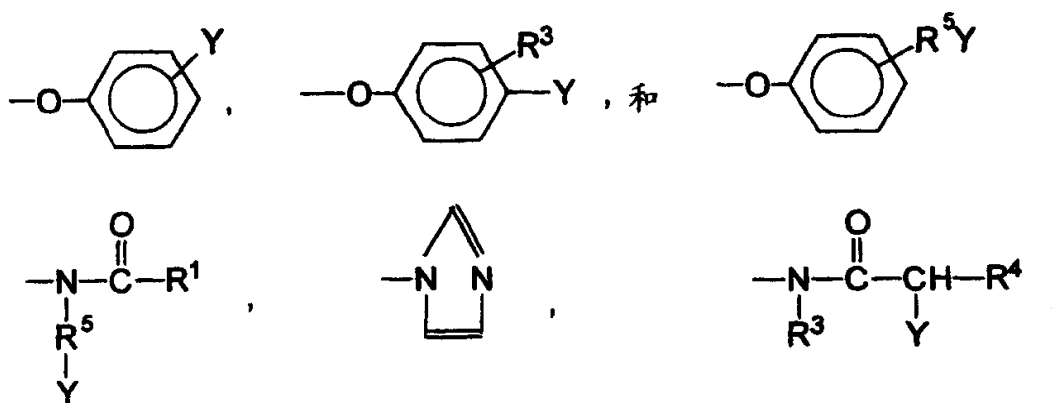
10 适宜的过氧酸漂白剂前体化合物通常包含一个或多个 N-或 O-酰基，其前体可选自广泛的类型。适宜的类型包括酸酐、酯、酰亚胺、内酰胺以及咪唑和𫔁的酰化衍生物。这些类中有用物质的实例公开于 GB-A-1586789 中。适宜的酯公开于 GB-A-836988、864798、1147871、2143231 和 EP-A-0170386 中。

离去基团

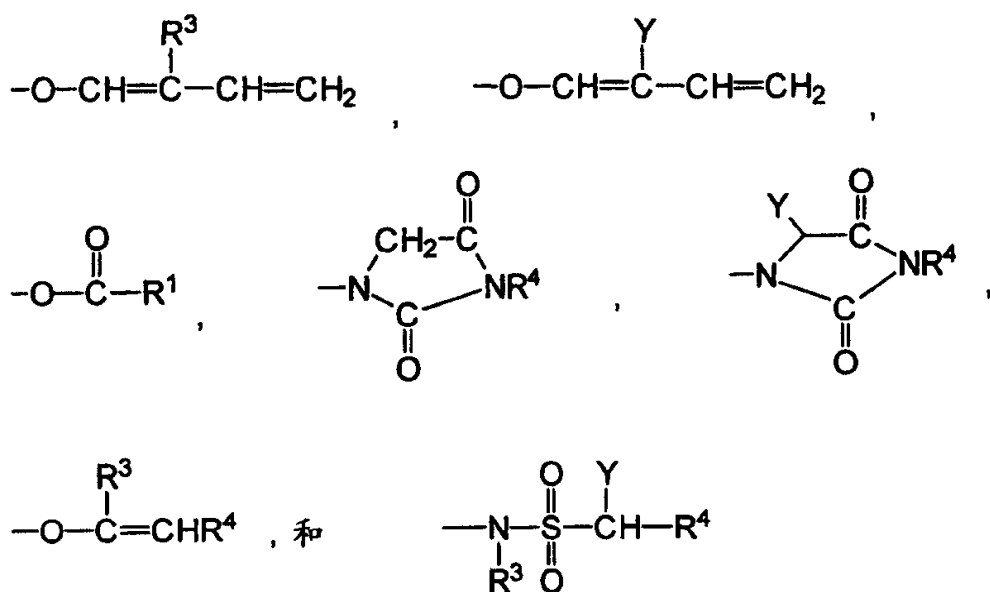
15

以下称为 L 基团的离去基团必须对发生在最佳时间段(例如洗涤周期)中的过水解反应有足够的活性。但是，如果 L 太活泼，这种活化剂将难于稳定地用于漂白组合物中。

优选的 L 基团选自下述基团或其混合物：



20



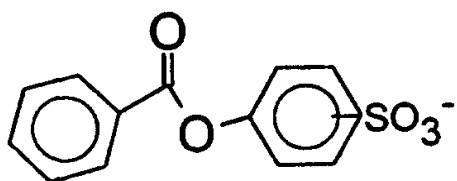
- 其中， R^1 为包含 1-14 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基， R^3 为包含 1-8 个碳原子的烷基链， R^4 为 H 或 R^3 ， R^5 为含有 1-8 个碳原子的链烯基和 Y 为 H 或增溶性基团。 R^1 、 R^3 和 R^4 中任一种可基本上被任何官能团取代，包括例如烷基、羟基、烷氧基、卤素、氨基、亚硝酰基、酰胺和铵或烷基铵基团。

- 优选的增溶性基团为 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_4^-\text{M}^+$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^3)_4\text{X}^-$ 和 $\text{O}^-\text{---N}(\text{R}^3)_3$ ，最优选 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 和 $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$ ，其中， R^3 为含有 1-4 个碳原子的烷基，M 为给漂白活化剂提供溶解性的阳离子，X 为给漂白活化剂提供溶解性的阴离子。优选 M 为碱金属、铵或取代的铵阳离子，最优选钠和钾，X 为卤素、氢氧根、甲基硫酸根或乙酸根阴离子。

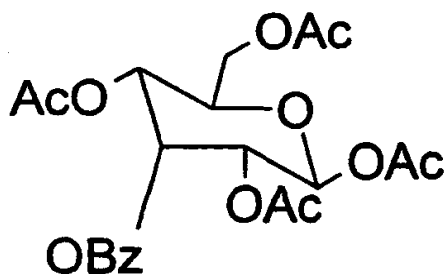
过苯甲酸前体

过苯甲酸前体化合物当过水解时提供过苯甲酸。

- 15 适合的 O-酰基化的过苯甲酸前体化合物包括取代和未取代的苯甲酰氧苯磺酸盐，包括例如苯甲酰氧苯磺酸盐：



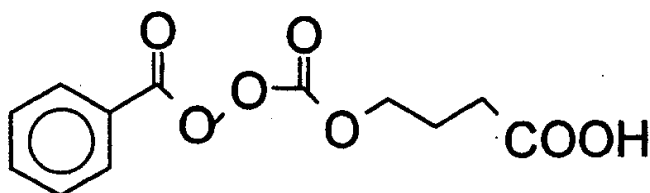
还适合的是山梨糖醇、葡萄糖和所有糖类与苯甲酰化试剂的苯甲酰化产物，包括例如：



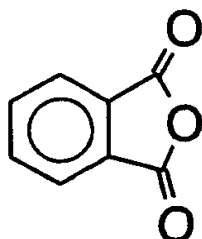
5 $\text{Ac}=\text{COCH}_3$; $\text{Bz}=\text{苯甲酰基}$ 。

亚酰胺型的过苯甲酸前体化合物包括 N-苯甲酰基琥珀酰亚胺、四苯甲酰基乙二胺和 N-苯甲酰基取代的脲。适宜的咪唑型过苯甲酸前体包括 N-苯甲酰基咪唑和 N-苯甲酰基苯并咪唑，其他有用的含 N-酰基的过苯甲酸前体包括 N-苯甲酰基吡咯烷酮、二苯甲酰基牛磺酸和苯甲酰基焦谷氨酸。

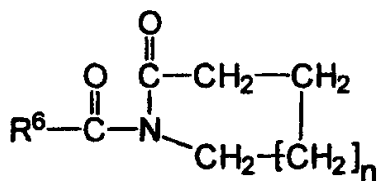
其他过苯甲酸前体包括苯甲酰二酰基过氧化物、苯甲酰四酰基过氧化物和下式的化合物：



15 邻苯二甲酸酐是本发明另一种适合的过苯甲酸前体化合物：



适合的 N-酰化内酰胺过苯甲酸前体为下式：



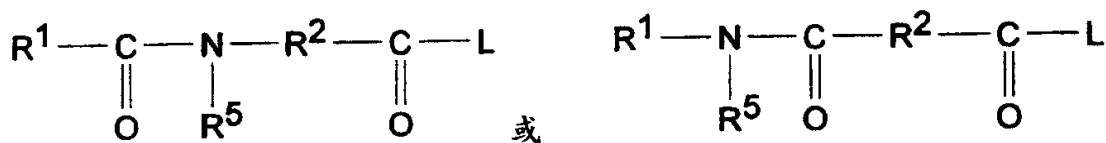
其中 n 为 0-8, 优选 0-2, 而 R^6 是苯甲酰基。

过苯甲酸衍生物前体

5 过苯甲酸衍生物前体经过水解得到取代的过苯甲酸。

适合的取代的过苯甲酸衍生物前体包括本文公开的任何过苯甲酸前体, 其中苯甲酰基被基本上任何非正电荷(即非阳离子)官能团取代, 包括例如烷基、羟基、烷氧基、卤素、胺、亚硝酰基和酰胺基团。

10 优选类型的取代过苯甲酸前体化合物是以下通式的酰胺取代的化合物:



15 其中 R^1 是具有 1-14 个碳原子的芳基或烷芳基, R^2 是含有 1-14 个碳原子的亚芳基和亚烷芳基, R^5 是 H 或含有 1-10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基, L 基本上可以是任何离去基团。 R^1 优选含有 6-12 个碳原子, R^2 优选含有 4-8 个碳原子。 R^1 可以是芳基、取代的芳基或含有支链、取代基或这两者的烷芳基, 其可由合成源或天然源得到, 包括例如牛油脂肪。类似结构的变体对 R^2 也是允许的。取代基可包括烷基、芳基、卤素、氮、硫和其他典型的取代基或有机化合物。 R^5 优选是 H 或甲基。 R^1 和 R^5 总共不应含有超过 18 个碳原子。这类酰胺取代的漂

阳离子过氧酸前体

阳离子过氧酸前体化合物在过水解时产生阳离子过氧酸。

25 通常, 阳离子过氧酸前体是通过用带正电荷的官能团, 如铵或烷基铵基团, 优选乙基或甲基铵基团, 取代适宜的过氧酸前体化合物的过氧酸部分而形成的。阳离子过氧酸前体通常作为一种带有适宜阴离

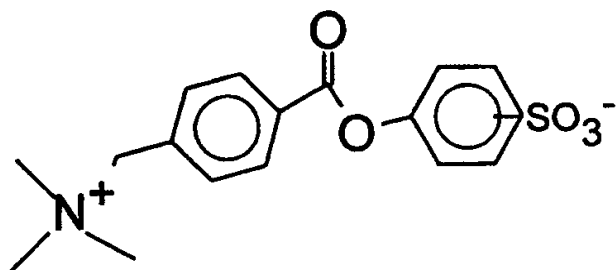
子，如卤离子或甲基硫酸根离子的盐存在于组合物中。

这种阳离子取代的过氧酸前体化合物可为过苯甲酸或其取代的衍生物，如前述的前体化合物。或者，过氧酸前体化合物可为烷基过羧酸前体化合物或如下所述的酰胺取代的烷基过氧酸前体。

- 5 阳离子过氧酸前体在下述文献中有述：US 4,904,406；4,751,015；4,988,451；4,397,757；5,269,962；5,127,852；5,093,022；5,106,528；U.K. 1,382,594；EP 475,512；458,396和284,292；JP87-318,332。

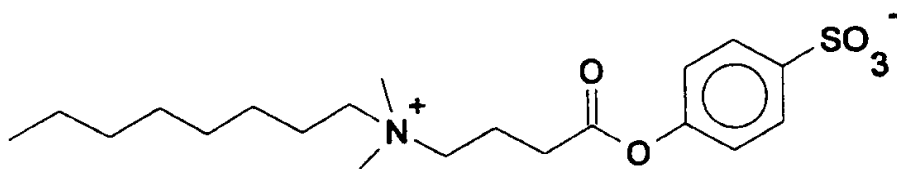
- 10 适宜的阳离子过氧酸前体包括铵或烷基铵取代的烷基或苯甲酰氧基苯磺酸盐、N-酰化己内酰胺和单苯甲酰基四乙酰基葡萄糖苯甲酰基过氧化物中的任一种。

优选阳离子取代的苯甲酰氧基苯磺酸盐是苯甲酰氧基苯磺酸盐的4-(三甲基铵)甲基衍生物：

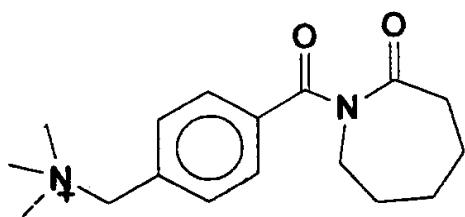


15

优选的阳离子取代的烷基氧苯磺酸盐如下式：

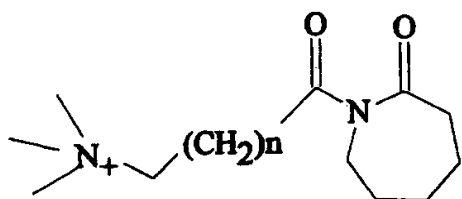


- 20 N-酰化己内酰胺类的优选阳离子过氧酸前体包括三烷基铵亚甲基苯甲酰己内酰胺，特别是三甲基铵亚甲基苯甲酰己内酰胺：



N-酰化的己内酰胺类的其他优选的阳离子过氧酸前体包括三烷基铵亚甲基烷基己内酰胺:

5



其中 n 为 0-12, 特别是 1-5。

另一种优选的阳离子过氧酸前体是氯化 2-(N,N,N-三甲基铵)乙基 4-磺基苯基碳酸钠。

10 烷基过羧酸漂白剂前体

烷基过羧酸漂白剂前体在过水解时形成过羧酸。优选的该类前体在过水解时提供过乙酸。

15 优选的酰亚胺型烷基过羧酸前体化合物包括 N,N,N',N'-四乙酰基化亚烷基二胺, 其中, 亚烷基包含 1-6 个碳原子, 特别是其中亚烷基包含 1、2 和 6 个碳原子的那些化合物。特别优选四乙酰乙二胺 (TAED)。

其他优选的烷基过羧酸前体包括 3,5,5-三甲基己酰氧基苯磺酸钠 (异-NOBS)、壬酰氧基苯磺酸钠 (NOBS)、乙酰氧基苯磺酸钠 (ABS) 和五乙酰基葡萄糖。

20 酰胺取代的烷基过氧酸前体

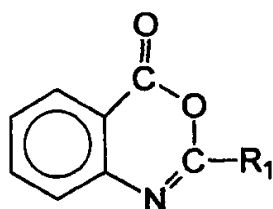
酰胺取代的烷基过氧酸前体化合物也是适合的, 包括以下通式的化合物:



- 其中， R^1 为具有 1-14 个碳原子的烷基， R^2 为具有 1-14 个碳原子的亚烷基， R^5 为 H 或包含 1-10 个碳原子的烷基，L 基本上可以是任何离去基团。 R^1 优选含有 6-12 个碳原子， R^2 优选含有 4-8 个碳原子。 R^1 可以是含支链、取代基或这两者的直链或支链烷基，并且可由合成源或天然源得到，包括例如牛油脂肪。类似结构的变体对于 R^2 也是允许的。取代基可包括烷基、卤素、氮、硫和其它典型的取代基或有机化合物。 R^5 优选是 H 或甲基。 R^1 和 R^5 总共不应含有超过 18 个碳原子。
- 10 这种类型的酰胺取代的漂白活化剂化合物描述于 EP-A-0179386 中。

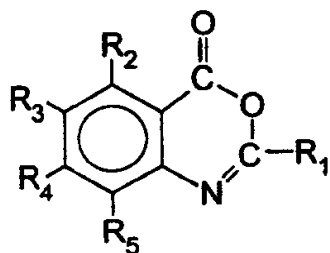
苯并𫓓嗪有机过氧酸前体

还适合的是苯并𫓓嗪型前体化合物，例如 EP-A-332, 294 和 EP-A-482, 807 中所述的那些，特别是下式的化合物：



15

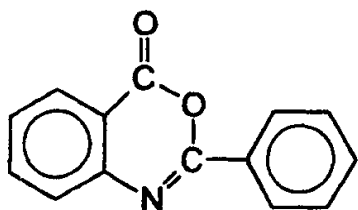
包括以下类型的取代的苯并𫓓嗪：



- 其中 R_1 是 H、烷基、烷芳基、芳基、芳烷基，和其中 R_2 , R_3 , R_4 和 R_5 可以是相同或不同的取代基，其选自 H、卤素、烷基、链烯基、芳基、
- 20

羟基、烷氧基、氨基、烷基氨基、 COOR_6 （其中 R_6 是 H 或烷基）和羰基官能团。

苯并噁嗪型的特别优选的前体是：



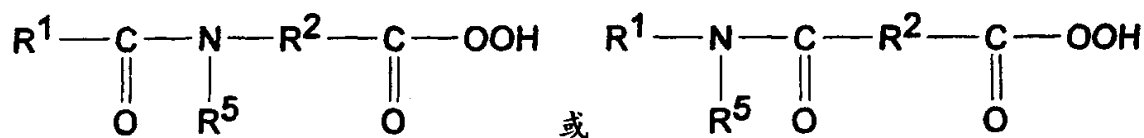
5

预制的有机过氧酸

有机过氧酸漂白体系除了含有有机过氧酸漂白剂前体化合物外，还可含有预制好的有机过氧酸，按该组合物的重量计，一般其含量为 0.5% - 25% 重量，更优选 1% - 10%。

10

优选的一类有机过氧酸化合物是以下通式的酰胺取代的化合物：



15

其中 R^1 是具有 1-14 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基， R^2 是含有 1-14 个碳原子的亚烷基、亚芳基和亚烷芳基， R^5 是 H 或含有 1-10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基。 R^1 优选含有 6-12 个碳原子， R^2 优选含有 4-8 个碳原子。 R^1 可以是直链或支链烷基，含支链、取代基或这两者的取代的芳基或烷芳基，其可由合成源或天然源得到，包括例如牛油脂肪。类似结构的变体对 R^2 也是允许的。取代基可包括烷基、芳基、卤素、氮、硫和其它典型的取代基或有机化合物。 R^5 优选是 H 或甲基。 R^1 和 R^5 总共不应含有超过 18 个碳原子。这类酰胺取代的有机过氧酸化合物描述于 EP-A-0179386 中。

20

25

其他有机过氧酸包括二酰基和四酰基过氧化物，特别是二过氧十二烷二酸、二过氧十四烷二酸和二过氧十六烷二酸。过氧化二苯甲酰是本发明优选的有机过氧酸。单-和二过壬二酸，单-或二过十三烷二酸和 N-萘甲酰基氨基过氧己酸也适合于本发明。

控制释放速度的方法

可给洗涤溶液提供控制释放漂白剂速度，特别是释放氧漂白剂速度的方法。

- 5 控制释放漂白剂速度的方法可给洗涤溶液提供控制释放的过氧化物。这种方法可包括例如向洗涤溶液中控制释放任何无机过水合物盐，作为过氧化氢源。

控制释放漂白剂速度的另一种机理是通过用涂料涂覆过的漂白剂，其被设计成提供可控的释放方式。因此涂料可包括水溶性差的物质等，或涂层足够厚，厚涂层的溶解动力学提供了可控的释放速度。

- 10 可使用各种方法涂布涂料。涂料一般是以涂料:漂白剂重量比为 1:99 - 1:2，优选 1:49 - 1:9 施涂。

适合的涂料包括甘油三酯(例如部分氢化的植物油、大豆油、棉子油)、一或二甘油酯、微结晶石蜡、明胶、纤维素、脂肪酸和其任何混合物。

- 15 其他适合的涂料可包括碱金属和碱土金属硫酸盐、硅酸盐和碳酸盐，包括碳酸钙和二氧化硅。

- 20 优选的涂料，特别是对于无机过水合物盐漂白剂源来说，包括 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比为 1.8:1 - 3.0:1，优选 1.8:1 - 2.4:1 的硅酸钠，和/或偏硅酸钠，按无机过水合物盐的重量计，优选涂布量为 2% - 10% (通常 3% - 5%) SiO_2 。硅酸镁也可包括在涂层中。

任何无机盐涂料可与有机粘合剂材料结合，得到复合的无机盐/有机粘合剂涂料。适合的粘合剂包括每摩尔醇含有 5 - 100 摩尔环氧乙烷的 $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ 醇乙氧基化物，更优选每摩尔醇含有 20 - 100 摩尔环氧乙烷的 $\text{C}_{15} - \text{C}_{20}$ 伯醇乙氧基化物。

- 25 其他优选的粘合剂包括某些聚合材料。平均分子量为 12000 - 700000 的聚乙烯基吡咯烷酮和平均分子量为 $600 - 5 \times 10^6$ ，优选 1000 - 400000，最优选 1000 - 10000 的聚乙二醇(PEG)是这种聚合材料的实例。马来酸酐与乙烯、甲基乙烯基醚或甲基丙烯酸共聚物也是可用作粘合剂的聚合材料的实例，其中马来酸酐构成该聚合物的至少 20 摩尔 %。这些聚合材料可单独使用或与溶剂，例如水、丙二醇和上述的每摩尔醇含有 5 - 100 摩尔环氧乙烷的 $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ 醇乙氧基化物组合使用。30 粘合剂的其他实例包括 $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ 单和二甘油醚，还有 $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ 脂肪

酸。

纤维素衍生物例如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素和均聚或共聚的多羧酸或其盐是适用于本发明的其他粘合剂实例。

涂布涂料的一种方法包括附聚。优选的附聚法包括使用上述任何有机粘合剂材料。可使用任何常规附聚器/混合器，包括（但不限于）釜式、滚筒式和垂直搅拌器型。还可将熔融的涂料组合物通过倾倒或原子化喷雾涂布到漂白剂的移动床上。

提供所要求的控制释放的其他方法包括改变漂白剂的物理特性，从而控制其溶解和释放速度的机械方法。适合的方案可包括压制、机械注射、手工注射和通过选择颗粒组份的粒度以调节漂白化合物的溶解性。

尽管粒度的选择取决于颗粒组份的组成和满足所需的控制释放动力学的要求，但最好粒度应大于 500 微米，优选平均颗粒直径为 800 - 1200 微米。

提供控制释放法的其他方案包括适当选择洗涤剂组合物基质的任何其他组份，以至当组合物被加入洗涤溶液中时，其中提供的离子强度环境能够达到所要求的控制释放动力学。

含金属的漂白催化剂

本文所述的含有漂白剂作为洗涤剂组份的组合物还可含有含金属的漂白催化剂作为优选组份。含金属的漂白催化剂优选是含过渡金属的漂白催化剂，更优选含锰或钴的漂白催化剂。

一种适宜类型的漂白催化剂包含具有定义的漂白催化活性的重金属阳离子，如铜、铁阳离子，具有很小或不具有漂白催化活性的辅助金属阳离子，如锌或铝阳离子，和具有催化和辅助金属阳离子所定义的稳定常数的螯合剂，特别是乙二胺四乙酸、乙二胺四（亚甲基膦酸）和其水溶性盐。这种催化剂公开于 US 4, 430, 243 中。

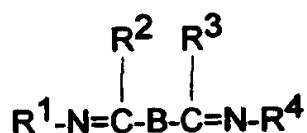
优选的漂白催化剂类型包括公开于 US 5, 246, 621 和 US 5, 244, 594 中的锰基配合物。这些催化剂的优选实例包括： $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1, 4, 7\text{-三甲基-}1, 4, 7\text{-三氮杂环壬烷})_2(\text{PF}_6)_2$ ， $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1, 4, 7\text{-三甲基-}1, 4, 7\text{-三氮杂环壬烷})_2(\text{ClO}_4)_2$ ， $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1, 4, 7\text{-三氮杂环壬烷})_4(\text{ClO}_4)_2$ ， $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1, 4, 7\text{-三甲基-}1, 4, 7\text{-三氮杂环壬烷})_2(\text{ClO}_4)_3$ ，和它们的混合物。其他描述

于欧洲专利申请公开号 549272 中。其他适用于本发明的配位体包括 1, 5, 9-三甲基-1, 5, 9-三氮杂环十二烷、2-甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷、2-甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷、1, 2, 4, 7-四甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷和其混合物。

- 5 可用于本发明组合物的漂白催化剂可加以适当选择用于本发明。例如, 适合的漂白催化剂参见美国专利 4, 246, 612 和 5, 227, 084。还参见美国专利 5, 194, 416, 其介绍了单核锰(IV)配合物例如 $\text{Mn}(1, 4, 7\text{-三甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷})-(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$ 。

- 10 公开在美国专利 5114606 中的另一类漂白催化剂是锰(III)和/或(IV)与至少具有三个连续 C-OH 基团的非羧酸盐的多羟基化合物配位体的水溶性配合物。优选的配位体包括山梨糖醇、艾杜糖醇、卫矛醇、甘露糖醇、木糖醇、阿糖醇、阿东糖醇、内消旋-赤藓醇、内消旋-肌醇、乳糖和其混合物。

- 15 美国专利 US5114611 介绍了漂白催化剂, 包括过渡金属与非(大)环配位体的配合物, 所述过渡金属包括 Mn、Co、Fe 或 Cu。所述配位体如下式:



- 20 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各可选自 H、取代的烷基和芳基, 使得每个 $\text{R}^1\text{-N}=\text{C}-\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3\text{-C}=\text{N}-\text{R}^4$ 形成五或六元环。所述环还可被取代。B 是桥基, 选自 O、S、 CR^5R^6 、 NR^7 和 $\text{C}=\text{O}$, 其中 R^5 、 R^6 和 R^7 各自可以是 H、烷基或芳基, 包括取代或未取代的基团。优选的配位体包括吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、咪唑、吡唑和三唑环。视需要所述环可以被取代基, 例如烷基、芳基、烷氧基、卤素和硝基取代。特别优选的是配位体 2, 2'-双吡啶胺。25 优选的漂白催化剂包括 Co、Cu、Mn、Fe 双吡啶甲烷和双吡啶胺配合物。高度优选的催化剂包括 $\text{Co}(2, 2'\text{-双吡啶胺})\text{Cl}_2$ 、二(异硫代氰酰)双吡啶胺钴(II)、三双吡啶胺钴(II)高氯酸盐、 $\text{Co}(2, 2'\text{-双吡啶胺})_2\text{O}_2\text{ClO}_4$ 、二(2, 2'-双吡啶胺)铜(II)高氯酸盐、三(二-2-吡啶胺)铁(II)高氯酸盐和其混合物。

优选的实例包括带有四-N-配位基和二-N-配位基配位体的双核 Mn 配合物, 包括 $N_4Mn^{III}(u-O)_2Mn^{IV}N_4^+$ 和 $[Bipy_2Mn^{III}(u-O)_2Mn^{IV}Bipy_2]-(ClO_4)_3$ 。

尽管本发明催化漂白剂的锰配合物的结构没有被阐明, 但可以推测它们包括由配位体的羧基和氮原子与锰阳离子相互作用得到的螯合物或其他水合的配位配合物。同样在该催化过程中锰阳离子的氧化态不确切知道, 可以是 (+II)、(+III)、(+IV) 或 (+V) 价态。由于配位体可能有六个点与锰阳离子接触, 因此可有理由地推测在含水漂白介质中可能存在多核物质和/或“笼状”结构。不论活性的 Mn - 配位体物质实际以何形式存在, 它都具有明显的催化作用, 提供对顽固污渍, 例如茶渍、番茄浆、咖啡、酒、果汁等改进的漂白性能。

其他漂白催化剂描述在例如欧洲专利申请公开号 408131(钴配合物催化剂)、欧洲专利申请公开号 384503 和 306089(金属卟啉催化剂)、美国专利 4728455(锰/多配位基配位体催化剂)、美国专利 4711748 和欧洲专利申请公开号 224952(在硅铝酸盐上吸附锰的催化剂)、美国专利 4601845(载有锰和锌或镁盐的硅铝酸盐)、美国专利 4626373(锰/配位体催化剂)、美国专利 4119557(三价铁配合物催化剂)、德国专利说明书 2054019(钴螯合剂催化剂)、加拿大专利 866191(含过渡金属的盐)、美国专利 4430243(带有锰阳离子和非催化金属阳离子的螯合剂) 和美国专利 4728455(锰葡萄糖酸盐催化剂)。

其他优选的实例包括下式的钴(III)催化剂:



其中钴是+3价氧化态, n 是 0 至 5 的整数(优选 4 或 5; 最优选 5), M' 表示单配位的配位体; m 是 0 至 5 的整数(优选 1 或 2, 最优选 1); B' 表示双配位的配位体; b 是 0 至 2 的整数; T' 表示三配位的配位体; t 是 0 或 1; Q 是四配位的配位体; q 是 0 或 1; P 是五配位的配位体; p 是 0 或 1; $n+m+2b+3t+4q+5p=6$; Y 是数目为 y 个的一种或多种适当选择的抗衡阴离子, 其中 y 是整数 1 至 3(优选 2 至 3; 当 Y 是 a-1 个带电荷的阴离子时, 最优选 y 是 2) 以便得到电荷平衡的盐, 优选 Y 选自氯、硝酸根、亚硝酸根、硫酸根、柠檬酸根、乙酸根、碳酸根和它们的混合物; 其中与钴结合的至少一个配位位点在自动洗餐具使

用条件下是活泼的，其余的配位位点在自动洗餐具条件下稳定钴，使得在碱性条件下钴（III）还原为钴（II）的还原势相对普通氢电极低于 0.4 伏（优选低于 0.2 伏）。

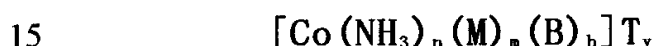
这种类型优选的钴催化剂如下式：



其中 n 是 3 至 5 的整数（优选 4 或 5；最优选 5）； M' 是不稳定的配位部分，优选选自氯、溴、氢氧根、水和（当 m 大于 1 时）它们的混合物； m 是 1 至 3 的整数（优选 1 或 2；最优选 1）； $m+n=6$ ； Y 是数目为 y 个的适当选择的抗衡阴离子，其中 y 是整数 1 至 3（优选 2 至 3；
10 当 Y 是 $a-1$ 个带电荷的阴离子时，最优选 y 是 2）以便得到电荷平衡的盐。

本发明适用的这类优选钴催化剂是式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Y}_y$ 的钴五胺氯化物盐，特别是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。

更优选的是使用下式的钴（III）漂白催化剂的本发明组合物：



其中钴是 +3 价氧化态； n 是 4 或 5（优选 5）； M 是与钴通过一个位点配位的一个或多个配位体； m 是 0、1 或 2（优选 1）； B 是与钴通过两个位点配位的配位体； b 是 0 或 1（优选 0），当 $b=0$ 时，则 $m+n=6$ ，当 $b=1$ 时，则 $m=0$ 和 $n=4$ ；而 T 是数目为 y 个的适当被选择的一个或多个抗衡阴离子，其中 y 是整数，以便得到平衡电荷的盐（优选 y 是 1 至 3；
20 当 T 是带 $a-1$ 个电荷的阴离子时，最优选 y 是 2）；其中所说的催化剂其碱水解速率常数低于 $0.23\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (25°C)。

优选 T 选自氯、碘、 I_3^- 、甲酸根、硝酸根、亚硝酸根、硫酸根、亚硫酸根、柠檬酸根、乙酸根、碳酸根、溴、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{Ph})_4^-$ 、磷
25 酸根、亚磷酸根、硅酸根、甲苯磺酸根、甲磺酸根和它们的混合物。如果在 T 中存在多于一个阴离子基团，例如 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 等，则 T 任选可被质子化。另外， T 可选自非过渡的无机阴离子物，例如阴离子表面活性剂（如直链烷基苯磺酸盐（LAS）、烷基硫酸盐（AS）、烷基乙氧基磺酸盐（AES）等）和/或阴离子聚合物（例如聚丙烯酸盐、
30 聚异丁烯酸盐等）。

M 部分包括（但不限于）例如 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NCS^- 、 SCN^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NH_3 、 PO_4^{3-} 和羧酸根（其优选是一元羧酸根，但该部分可存在多于一个

羧酸根，只要与钴结合是每个 M 部分仅通过一个羧酸根即可，在这种情况下，M 部分的其他羧酸根可被质子化或以其盐的形式存在)。如果在 M 中存在多于一个阴离子基团（例如 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 $\text{HOC(O)CH}_2\text{C(O)O}^-$ 等），M 任选可被质子化。优选 M 部分是下式的取代

5 和未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 羧酸根：



其中 R 优选选自氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ (优选 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$) 未取代和取代的烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ (优选 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$) 未取代和取代的芳基和 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ (优选 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$) 未取代和取代的杂芳基，其中取代基选自 $-\text{NR}'_3$ 、 $-\text{NR}'_4^+$ 、 $-\text{C(O)OR}'$ 、 $-\text{OR}'$ 、
10 $-\text{C(O)NR}'_2$ ，这里 R' 选自氢和 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 部分。因此这种取代的 R 包括 $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 和 $-(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_4^+$ 部分，其中 n 是 1 至 16 的整数，优选 2 至 10，最优选 2 至 5。

最优选 M 是具有上式的羧酸根，其中 R 选自氢、甲基、乙基、丙基、直链或支链 $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$ 烷基和苄基。最优选 R 是甲基。优选羧酸根 M
15 包括甲酸根、苯甲酸根、辛酸根、壬酸根、癸酸根、十二烷酸根，丙二酸根、马来酸根、琥珀酸根、己二酸根、苯二甲酸根、2-乙基己酸根、环烷酸根、油酸根、棕榈酸根、三氯甲磺酸根、酒石酸根、硬脂酸根、丁酸根、柠檬酸根、丙烯酸根、天冬氨酸根、富马酸根、月桂酸根、亚油酸根、乳酸根、苹果酸根和特别是乙酸根。

20 B 部分包括碳酸根、二元或高级羧酸根 (例如草酸根、丙二酸根、苹果酸根、琥珀酸根、马来酸根)、吡啶甲酸根和 α -和 β -氨基酸根 (例如甘氨酸根、丙氨酸根、 β -丙氨酸根、苯基丙氨酸根)。

用于本发明的钴漂白催化剂是已知的，有关其详情，例如它们的碱水解速率等描述在 M. L. Tobe, “过渡金属配合物的碱水解”，《高等无机生物无机机理》(Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.), (1983), 2, 第 1-94 页中。例如在 17 页表 1 中，提供了与草酸根 ($k_{\text{OH}}=2.5 \times 10^{-4} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (25℃))、 NCS^- ($k_{\text{OH}}=5.0 \times 10^{-4} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (25℃))、甲酸根 ($k_{\text{OH}}=5.8 \times 10^{-4} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (25℃)) 和乙酸根 ($k_{\text{OH}}=9.6 \times 10^{-4} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (25℃)) 配位的钴五
25 胺催化剂的碱水解速率 (该文中表示为 k_{OH})。用于本发明最优选的钴
30 催化剂是式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{T}_y$ 的钴五胺乙酸盐，其中 OAc 表示乙酸根部分，特别是氯化钴五胺乙酸盐 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ ；以及 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$ ；

[Co(NH₃)₅OAc](BF₄)₂; 和 [Co(NH₃)₅OAc](NO₃)₂ (本文“PAC”)。

这些钴催化剂容易用已知的方法制备, 例如在以上的 Tobe 文章中和其中引用的参考文献中, 在 1989 年 3 月 7 日授予 Diakun 等的美国专利 4,810,410 中介绍的; J. Chem. Ed. (1989), 66(12), 1043-1045; 《无机化合物的合成和表征》, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), 461-463 页; 无机化学, 18, 1497-1502 (1979); 无机化学, 21, 2881-2885 (1982); 无机化学, 18, 2023-2025 (1979); 无机合成, 173-176 (1960); 和 物理化学杂志, 56, 22-25 (1952); 以及下文提供的合成实例中讲述的。

适宜掺入本发明洗涤剂片中的钴催化剂可根据美国专利 5559261、5581005 和 5597936 中公开的合成路线制备, 其公开内容在本文引用作参考。

若根据产品美学要求, 这些催化剂可与辅助材料共同加工, 以便降低颜色的影响, 或包括在下文举例说明的含酶颗粒中, 或组合物可被制成含催化剂“色粒”。

有机聚合化合物

有机聚合化合物可作为本发明洗涤剂片的优选组份加入。有机聚合化合物意思基本上是指通常存在于洗涤剂组合物中的任何有机聚合化合物, 其具有分散剂、抗再沉积剂、污垢解脱剂或其他洗涤性质。

按组合物重量计, 有机聚合化合物一般在本发明洗涤剂组合物中的掺入量为 0.1-30%, 优选 0.5-15%, 最优选 1-10%。

有机聚合化合物的实例包括水溶性有机均聚或共聚多羧酸、改性的多羧酸或其盐, 其中多羧酸包含至少两个相互间被不超过两个碳原子分隔开的羧基。后一类型的聚合物公开于 GB-A-1,596,756 中。这种盐的实例为分子量 2000-10000 的聚丙烯酸盐及其与任何其他适合的单体单元的共聚物, 所述的其他单体单元包括改性的丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸和亚甲基丙二酸或它们的盐、马来酸酐、丙烯酰胺、亚烷基、乙烯基甲基醚、苯乙烯和其任何混合物。优选的是分子量为 20000-100000 的丙烯酸和马来酸酐的共聚物。

优选的可商购的分子量低于 15000 的含丙烯酸的聚合物包括由 BASF GmbH 以商品名 Sokalan PA30、PA20、PA15、PA10 和 Sokalan CP10

销售的那些，和由 Rohm and Haas 以商品名 Acusol 45N、480N、460N 销售的那些。

优选的含丙烯酸的共聚物包括含有以下单体单元的那些：a) 90% - 10%，优选 80% - 20% 重量丙烯酸或其盐和 b) 10% - 90%，优选 20% - 80% 重量取代的丙烯酸单体或其盐，其通式为 $-\text{[CR}_2\text{-CR}_1\text{(CO-O-R}_3\text{)]-}$ ，其中 R_1 、 R_2 或 R_3 的至少一个取代基，优选 R_1 或 R_2 是 1-4 个碳原子的烷基或羟烷基， R_1 或 R_2 可以是氢， R_3 可以是氢或碱金属盐。最优选取代的丙烯酸单体，其中 R_1 是甲基， R_2 是氢（即甲基丙烯酸单体）。这类最优选的共聚物分子量 3500 并含有 60% - 80% 重量丙烯酸和 40% - 20% 重量甲基丙烯酸。

聚胺和改性的聚胺化合物可用于本发明，包括由天冬氨酸衍生得到的那些物质，例如 EP-A-305282、EP-A-305283 和 EP-A-351629 所述。

其他任选的聚合物可以是改性和未改性的聚乙烯醇和乙酸盐、纤维素和改性的纤维素、聚氧乙烯、聚氧丙烯和其共聚物，两者都可为改性和未改性的，乙二醇或丙二醇或其混合物与聚氧亚烷基单元的对苯二甲酸酯。

适合的实例公开在美国专利 5591703、5597789 和 4490271 中。

污垢解脱剂

适合的聚合物污垢解脱剂包括具有如下组成的那些污垢解脱剂：(a) 主要由 (i) 或 (ii) 或 (iii) 组成的一种或多种非离子亲水成分，其中 (i) 是聚合度至少为 2 的聚氧乙烯部分，(ii) 是氧化丙烯或聚合度至少为 2-10 的聚氧丙烯部分，其中所述的亲水部分不包括任何氧化丙烯单元，除非该单元通过醚键连结在相邻片段两端，(iii) 含有氧化乙烯和 1-30 个氧化丙烯单元的氧亚烷基单元的混合物，所述亲水部分优选含有至少 25% 氧化乙烯单元，更优选地，特别是对于含有 20-30 个氧化丙烯单元的这种组分，至少有 50% 氧化乙烯单元；或 (b) 由 (i)，(ii)，(iii) 或 (iv) 组成的一种或多种疏水成分，其中 (i) 是 C3 氧化亚烷基对苯二甲酸酯部分，其中如果所述疏水成分还包括氧化乙烯对苯二甲酸酯，则氧化乙烯对苯二甲酸酯与 C3 氧化亚烷基对苯二甲酸酯单元的比率为 2:1 或更低，(ii) 是 C4-C6 亚烷基或氧化 C4-C6 亚烷基部分，或是它们的混合物，(iii) 是聚(乙烯基酯)部分，优选聚

合度至少为2的聚(乙酸乙烯酯)，(iv)是C1-4烷基醚或是C4羟烷基醚取代基，或者是它们的混合物，其中所述取代基以C1-4烷基醚或是C4羟烷基醚纤维素衍生物或其混合物形式存在，或者是(a)和(b)的组合。

5 一般情况下，(a)(i)中的聚氧乙烯部分的聚合度为200，尽管也可以使用更高的聚合度，但优选3-150；更优选为6-100。适合的氧化C4-6亚烷基疏水部分包括(但不限于)聚合污垢解脱剂封端部分，如 $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ，式中M是钠，n是4-6的整数，如Gosselink的1988年1月26日授权的美国专利4721580中所公开的那些。

10 本发明中使用的聚合污垢解脱剂还包括纤维素衍生物，例如羟基醚纤维素聚合物，乙二醇对苯二甲酸酯或丙二醇对苯二甲酸酯与聚氧乙烯对苯二甲酸酯或聚氧丙烯对苯二甲酸酯的共聚嵌段物等。这些试剂均有市售，其中包括如METHOCEL(Dow)的纤维素羟基醚。本发明使用的纤维素污垢解脱剂还包括C1-4烷基和C4羟烷基纤维素；参见
15 1976年12月28日授权的Nicol等人的美国专利4000093。

特征在于聚(乙烯基酯)疏水部分的污垢解脱剂包括聚(乙烯基酯)，如C1-6乙烯基酯的接枝共聚物，优选接枝于聚氧化烯骨架，如聚氧乙烯骨架上的聚(乙酸乙烯酯)。参见1987年4月22日公开的Kud等人的欧洲专利申请0219048。

20 其他适合的污垢解脱剂是具有乙二醇对苯二甲酸酯和聚氧乙烯(PEO)对苯二甲酸酯无规嵌段共聚物。这种聚合污垢解脱剂的分子量为25000-55000。参见1976年5月25日授权的Hays的美国专利3959230和1975年7月8日授权的Basadur的美国专利3893929。

25 另一种适合的聚合污垢解脱剂是带有乙二醇对苯二甲酸酯重复单元的聚酯，其中含有10%-15%(重量)的乙二醇对苯二甲酸酯单元和90%-80%(重量)的聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元，其由平均分子量为300-5000的聚氧二醇得到。

30 另一种适合的聚合污垢解脱剂是基本上为直链酯齐聚物的磺化产物，该齐聚物由对苯二甲酰基和氧亚烷基氧基重复单元的齐聚酯骨架，以及与该骨架共价相连的末端部分构成。1990年11月6日授权的J. J. Scheibel和E. P. Gosselink的美国专利4968451中对这些污垢解脱剂有完整的描述。其他适用的聚合污垢解脱剂包括1987年12月8日

授权的Gosselink等人的美国专利4711730中的对苯二甲酸酯聚酯，
1988年1月26日授权的Gosselink的美国专利4721580中阴离子封端的
齐聚酯和1987年10月27日授权的Gosselink的美国专利4702857中的
嵌段聚酯齐聚物。其他聚合污垢解脱剂还包括1989年10月31日授权的
5 Maldonado等人的美国专利4877896中的污垢解脱剂，该专利公开了阴
离子、特别是磺基芳酰基封端的对苯二甲酸酯。

另一种污垢解脱剂是具有以下重复单元的齐聚物：对苯二酰单
元、磺基间苯二酰单元、氧亚乙基氧和氧-1,2-亚丙基单元，这些
重复单元构成了齐聚物的骨架，并优选用改性的羟乙磺酸盐封端。特
10 别优选的此类污垢解脱剂包含一个磺基间苯二酰单元、5个对苯二酰
单元、比例为1.7-1.8的氧亚乙基氧和氧-1,2-亚丙基氧单元，和2
个2-(2-羟乙氧基)乙烷磺酸钠的封端单元。

重金属离子螯合剂

本发明片优选含有重金属离子螯合剂作为任选的组份。重金属离
15 子螯合剂在本文意思是指起螯合重金属离子作用的组分。这些组分也
可具有钙和镁螯合能力，但优选它们显示出对结合重金属离子如铁、
锰和铜的选择性。

重金属离子螯合剂的含量一般为组合物重量的0.005-20%，优选
0.1%-10%，更优选0.25-7.5%，最优选0.5-5%。

20 重金属离子螯合剂，其为酸性，例如具有膦酸或羧酸官能度，可
以其酸形式存在或作为与适当平衡阳离子，例如碱金属或碱土金属离
子、铵或取代的铵离子或其任何混合物的配合物/盐形式存在。优选
任何盐/配合物是水溶性的。所述平衡阳离子与重金属离子螯合剂的
摩尔比优选至少为1:1。

25 适宜用于本发明的重金属离子螯合剂包括有机膦酸盐，如氨基亚
烷基聚(亚烷基膦酸盐)，碱金属乙烷1-羟基二膦酸盐和次氨基三亚
甲基膦酸盐。上述物质中优选的是二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸盐)、
乙二胺三(亚甲基膦酸盐)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸盐)和羟基-
亚乙基1,1-二膦酸盐。

30 其他适用于本发明的重金属离子螯合剂包括次氨基三乙酸和多
氨基羧酸，如乙二胺四乙酸、亚乙基三胺五乙酸、乙二胺二琥珀酸、
乙二胺二戊二酸、2-羟基丙二胺二琥珀酸或其任何盐。

特别优选的是乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)或其碱金属、碱土金属、铵或取代的铵盐,或其混合物。优选的EDDS化合物是游离酸形式和钠或镁盐或其配合物。

晶体生长抑制剂组份

- 5 洗涤剂片优选含有晶体生长抑制剂组份,优选有机二膦酸组份,按该组合物的重量计,优选其含量为0.01% - 5%,更优选0.1% - 2%。

10 有机二膦酸,这里意思是不含有作为其化学结构一部分的氮的有机二膦酸。因此,该定义排除了有机氨基膦酸盐,然而其可包括在本发明组合物中作为重金属离子螯合剂组份。

有机二膦酸优选是 $C_1 - C_4$ 二膦酸,更优选 C_2 二膦酸,例如亚乙基二膦酸或最优选乙烷1-羟基-1,1-二膦酸(HEDP),其可以部分或完全离子化的形式存在,特别是作为盐或配合物存在。

水溶性硫酸盐

- 15 洗涤剂片任选含有水溶性硫酸盐。当存在时,按组合物的重量计,水溶性硫酸盐的含量为0.1% - 40%,更优选1% - 30%,最优选5% - 25%。

水溶性硫酸盐基本上可以是具有任何平衡阳离子的任何硫酸盐。优选的盐选自碱金属和碱土金属硫酸盐,特别是硫酸钠。

碱金属硅酸盐

20 碱金属硅酸盐是本发明片的优选组份。优选的碱金属硅酸盐是 $SiO_2:Na_2O$ 比为1.8 - 3.0,优选1.8 - 2.4,最优选2.0的硅酸钠。硅酸钠优选含量低于20%,优选1% - 15%,最优选3% - 12%重量 SiO_2 。碱金属硅酸盐可以无水盐或水合盐形式存在。

- 25 碱金属硅酸盐还可作为碱性体系的组份存在。

碱性体系还优选含有偏硅酸钠,其含量为至少0.4% SiO_2 (重量)。偏硅酸钠的 $SiO_2:Na_2O$ 标称比为1.0。所述硅酸钠与所述偏硅酸钠的重量比,按 SiO_2 测定,优选为50:1 - 5:4,更优选15:1 - 2:1,最优选10:1 - 5:2。

着色剂

30 本文所述的术语‘着色剂’意思是能吸收可见光谱中的特定波长光的任何物质。这种着色剂当加入洗涤剂组合物中时具有改变视觉颜

色的作用，因此改变了洗涤剂组合物的外观。着色剂可以例如是染料或颜料。优选着色剂在它们掺入的组合物中是稳定的。因此在高 pH 的组合物中，着色剂优选是碱稳定性的，在低 pH 的组合物中，着色剂优选是酸稳定性的。

- 5 第一和/或第二相和/或任选地其他相可含有着色剂、着色剂的混合物、着色颗粒或着色颗粒的混合物，以至各相具有不同的视觉外观。优选第一或第二相之一包含着色剂。当第一和第二相和/或其次相包含着色剂时，优选着色剂具有不同的视觉外观。

- 10 适合的染料实例包括活性染料、直接染料、偶氮染料。优选的染料包括酞菁染料、蒽醌染料、喹啉染料、一氮、二氮和多氮染料。更优选的染料包括蒽醌、喹啉和一氮染料。优选的染料包括 SANDOLAN E-HRL 180%(商品名)，SANDOLAN MILLING BLUE(商品名)，TURQUOISE ACID BLUE(商品名)和 SANDOLAN BRILLIANT GREEN(商品名)，它们都可从 Clariant UK 商购，HEXACOL QUINOLINE YELLOW(商品名)和
15 HEXACOL BRILLIANT BLUE(商品名)，两者都从 Pointings, UK 购得，可从 Holliday 购得的 ULTRA MARINE BLUE(商品名)或从 Bayer, USA 购得的 LEVAFIX TURQUOISE BLUE EBA(商品名)均可。

- 20 着色剂可用任何适合的方法掺入相中。适合的方法包括在滚筒中将所有或选定的洗涤剂组份与着色剂混合，或在滚筒中将着色剂喷洒到所有或选定的洗涤剂组份上。

着色剂当作为第一相的组份存在时，其含量为 0.001% - 1.5%，优选 0.01% - 1.0%，最优选 0.1% - 0.3%。着色剂当作为第二和/或任选地其他相的组份存在时，着色剂的含量一般为 0.001% - 0.1%，更优选 0.005% - 0.05%，最优选 0.007% - 0.02%。

25 腐蚀抑制剂化合物

适用于洗餐具方法的本发明片可含有腐蚀抑制剂，优选选自涂覆在银上的有机试剂，特别是石蜡、含氮的腐蚀抑制剂化合物和 Mn(II) 化合物，特别是有机配位体的 Mn(II) 盐。

- 30 有机银涂膜剂描述在 PCT 公开号 W094/16047 和未结案的欧洲申请 EP-A-690122 中。含氮的腐蚀抑制剂化合物公开在未结案的欧洲申请 EP-A-634478 中。用于抑制腐蚀性的 Mn(II) 化合物描述在未结案的欧洲申请号 EP-A-672749 中。

涂覆银的有机试剂，按总组合物的重量计，其含量为 0.05% - 10%，优选 0.1% - 5%。

涂覆银的试剂作用是在施用本发明组合物的洗涤物上所有银器部分形成‘使用中’的保护涂层。涂覆银试剂因此应当具有接触固体银表面的高亲和力，特别是当作为处理固体银表面的洗涤水溶液和漂白溶液的组份存在时。

本发明适合的涂覆银的有机试剂包括在烃链中具有 1 - 40 个碳原子的一元或多元醇的脂肪酸酯。

脂肪酸酯的脂肪酸部分可由烃链中具有 1 - 40 个碳原子的一元或多元羧酸得到。一元脂肪酸适合的实例包括山嵛酸、硬脂酸、油酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、乳酸、乙醇酸和 β, β' -二羟基异丁酸。适合的多羧酸的实例包括正丁基丙二酸、异柠檬酸、柠檬酸、马来酸、苹果酸和琥珀酸。

脂肪酸酯的脂肪醇部分的代表例为烃链中具有 1 - 40 个碳原子的一或多元醇。适合的脂肪醇的实例包括山嵛醇、花生醇、椰油醇、油醇和月桂醇、乙二醇、甘油、乙醇、异丙醇、乙烯醇、二甘油、木糖醇、蔗糖、赤藻糖醇、季戊四醇、山梨糖醇或脱水山梨糖醇。

优选，脂肪酸酯辅助材料的脂肪酸和/或脂肪醇的烷基链具有 1 - 24 个碳原子。

本发明优选的脂肪酸酯是乙二醇、甘油和脱水山梨糖醇酯，其中该酯的脂肪酸部分一般包括选自山嵛酸、硬脂酸、油酸、棕榈酸或肉豆蔻酸的物质。

甘油酯也是高度优选的。这些是如上述的甘油和脂肪酸的一、二或三酯。

用于本发明的脂肪醇酯的具体实例包括乙酸硬脂醇酯、二乳酸棕榈醇酯、异丁酸椰油醇酯、马来酸油醇酯、二马来酸油醇酯和丙酸牛油酯。本发明有用的脂肪酸酯包括一棕榈酸木糖醇酯、一硬脂酸季戊四醇酯、一硬脂酸蔗糖酯、一硬脂酸甘油酯、一硬脂酸乙二醇酯、脱水山梨糖醇酯、适合的脱水山梨糖醇酯包括一硬脂酸脱水山梨糖醇酯、棕榈酸脱水山梨糖醇酯、一月桂酸脱水山梨糖醇酯、一肉豆蔻酸脱水山梨糖醇酯、一山嵛酸脱水山梨糖醇酯、一油酸脱水山梨糖醇酯、二月桂酸脱水山梨糖醇酯、二硬脂酸脱水山梨糖醇酯、二山嵛酸

脱水山梨糖醇酯、二油酸脱水山梨糖醇酯，以及混合的牛油烷基脱水山梨糖醇一和二酯。

一硬脂酸甘油酯、一油酸甘油酯、一棕榈酸甘油酯、一山萘酸甘油酯和二硬脂酸甘油酯是本发明优选的甘油酯。

5 适合的涂覆银的有机试剂包括甘油三酯、一或二甘油酯，其全部或部分氢化的衍生物，和其任何混合物。适合的脂肪酸酯源包括植物和鱼油和动物脂肪。适合的植物油包括大豆油、棉子油、蓖麻油、橄榄油、花生油、红花油、向日葵油、油菜籽油、葡萄子油、棕榈油和玉米油。

10 石蜡，包括微结晶石蜡是本发明适合的涂覆银的有机试剂。优选的石蜡具有熔点 $35^{\circ}\text{C} - 110^{\circ}\text{C}$ ，一般包括 12 - 70 个碳原子。优选的是石蜡和微结晶型的石油蜡，其由长链饱和烃化合物构成。

海藻酸盐和凝胶是本发明适合的涂覆银的有机试剂。

15 二烷基氧化胺，例如 $\text{C}_{12} - \text{C}_{20}$ 甲基氧化胺，二烷基季铵化合物和其盐例如， $\text{C}_{12} - \text{C}_{20}$ 甲基卤化铵也是适合的。

其他适合的涂覆银的有机试剂包括某些聚合材料。平均分子量为 12000 - 700000 的聚乙烯基吡咯烷酮、平均分子量为 600 - 10000 的聚乙二醇 (PEG)，聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物和纤维素衍生物，例如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素是这种聚合材料的实例。

某些香料，特别是证实对金属表面有高亲和性的那些，也适合作为本发明涂覆银的有机试剂。

聚合污垢解脱剂也可用作涂覆银的有机试剂。

25 优选的涂覆银的有机试剂是石蜡油，一般其主要是碳原子数为 20 - 50 的支链脂族烃；优选的石蜡油选自主要是支链的 $\text{C}_{25} - 45$ 物质，其环状与非环状烃的比例为 1:10 - 2:1，优选 1:5 - 1:1。满足这些特征的石蜡油，其中环状与非环状烃的比例为 32:68，是德国 Wintershall, Salzbergen 按商品名 WINOG 70 销售。

含氮的腐蚀抑制剂化合物

30 适合的含氮腐蚀抑制剂化合物包括咪唑和其衍生物，例如苯并咪唑、2-十七烷基咪唑和捷克专利 139279 和英国专利 GB-A-1137741 中描述的那些咪唑衍生物，其还公开了制备该咪唑化合物的方法。

还适合作为含氮腐蚀抑制剂化合物的是吡唑化合物和其衍生物，特别是吡唑的 1、3、4 或 5 位被取代基 R_1 、 R_3 、 R_4 和 R_5 取代的那些，其中 R_1 是 H、 CH_2OH 、 CONH_3 或 COCH_3 中任何一种， R_3 和 R_5 是任何 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基或羟基， R_4 是 H、 NH_2 或 NO_2 中任何一种。

- 5 其他适合的含氮腐蚀抑制剂化合物包括苯并三唑、2-巯基苯并三唑、1-苯基-5-巯基-1, 2, 3, 4-四唑、巯萘剂、吗啉、三聚氰胺、二硬脂胺、硬脂酰基硬脂酰胺、氰尿酸、氨基三唑、氨基四唑和咧唑。

含氮的化合物例如胺，特别是二硬脂胺和铵化合物例如氯化铵、溴化铵、硫酸铵或二铵氯化柠檬酸盐也是适合的。

10 Mn(II) 腐蚀抑制剂化合物

该洗涤剂片可含有 Mn(II) 腐蚀抑制剂化合物。按组合物的重量计，Mn(II) 化合物优选含量为 0.005% - 5% 重量，更优选 0.01% - 1%，最优选 0.02% - 0.4%。优选 Mn(II) 化合物的掺入量是在任何漂白溶液中能提供 0.1ppm - 250ppm，更优选 0.5ppm - 50ppm，最优选 1ppm - 20ppm 重量 Mn(II) 离子之量。

- 15 Mn(II) 化合物可以是无水无机盐或任何水合形式。水合的盐包括硫酸锰、碳酸锰、磷酸锰、硝酸锰、乙酸锰和氯化锰。Mn(II) 化合物可以是有机脂肪酸的盐或配合物，例如乙酸锰或硬脂酸锰。

- 20 Mn(II) 化合物可以是有机配位体盐或配合物。在一种优选的情况中，有机配位体是重金属离子螯合剂。在另一优选的情况中，有机配位体是结晶生长抑制剂。

其他腐蚀抑制剂化合物

- 25 其他适合的附加腐蚀抑制剂化合物包括硫醇和二醇，特别是具有 4 - 20 个碳原子的硫醇，包括月桂基硫醇、苯硫酚、萘硫酚、巯萘剂和硫代萘酚。还适合的是饱和或不饱和 $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ 脂肪酸或它们的盐，特别是三硬脂酸铝。 $\text{C}_{12} - \text{C}_{20}$ 羟基脂肪酸或它们的盐也是适合的。膦酸化的十八烷和其他抗氧化剂，例如 β 羟基甲苯 (BHT) 也是适合的。

已发现丁二烯和马来酸的共聚物，特别是由 Polysciences Inc 以商品参考号 07787 供应的那些尤其适合用作腐蚀抑制剂化合物。

30 烃油

用于本发明的另一种优选的洗涤剂组份是烃油，一般其主要是碳原子数为 20 - 50 的长链脂族烃，优选的烃是饱和和/或支链的，优选

的烃油选自主要是支链的 C_{25-45} 物质，其中环状与非环状烃的比例为 1:10 - 2:1，优选 1:5 - 1:1。优选的烃油是石蜡。满足上述特征的石蜡油，其中环状与非环状烃的比例为 32:68，由德国 Wintershall, Salzbergen 以商品名 WINOG 70 销售。

5 水溶性铋化合物

适用于洗餐具法的本发明洗涤剂片可含有水溶性铋化合物，按组合物的重量计，优选其含量为 0.005% - 20%，更优选 0.01% - 5%，最优选 0.1% - 1%。

10 水溶性铋化合物基本上可以是带有任何无机或有机平衡阴离子的任何铋盐或配合物。优选的无机铋盐选自三卤化铋、硝酸铋和磷酸铋。乙酸铋和柠檬酸铋是带有有机平衡阴离子的优选盐。

酶稳定体系

15 本发明优选的含酶组合物可含有 0.001% 至 10%，优选 0.005% 至 8%，最优选 0.01% 至 6%（重量）的酶稳定体系。酶稳定体系可以是与洗涤酶相容的任何稳定体系。这种稳定体系可包含钙离子，硼酸，丙二醇，短链羧酸，硼酸、氯漂白剂清除剂和它们的混合物。这种稳定体系还可包含可逆的酶抑制剂，例如可逆的蛋白酶抑制剂。

钙皂分散剂化合物

20 本发明片可含有钙皂分散剂化合物，按组合物的重量计，优选其含量为 0.1% - 40%，更优选 1% - 20%，最优选 2% - 10%。

钙皂分散剂是抑制脂肪酸的碱金属、铵或胺盐被钙或镁离子沉积的物质。优选的钙皂分散剂化合物公开在 PCT 申请 W093/08877 中。

抑泡体系

25 本发明洗涤剂片当配制成用于机洗的组合物时，优选包含一种抑泡体系，按组合物的重量计，其含量为 0.01-15%，优选 0.05-10%，更优选 0.1-5%。

30 用于本发明适合的抑泡体系可包含基本上任何公知的消泡化合物，包括例如聚硅氧烷消泡化合物、2-烷基和烷醇消泡化合物。优选的抑泡体系和消泡化合物公开在 PCT 申请 W093/08876 和 EP-A-705324 中。

聚合的染料转移抑制剂

本发明洗涤剂片也可包含 0.01-10%，优选 0.05-0.5% 重量的聚合

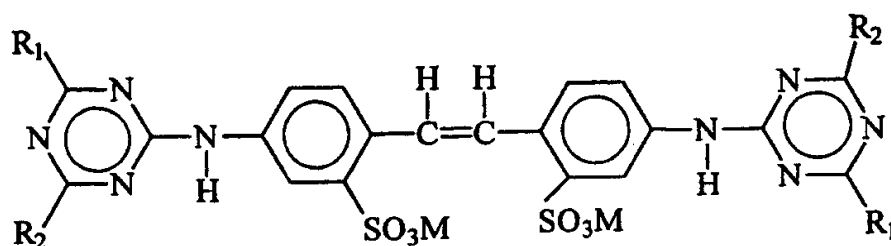
染料转移抑制剂。

聚合染料转移抑制剂优选选自聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮与 N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮聚合物或其混合物。

5 荧光增白剂

适用于本文所述的洗衣洗涤方法的洗涤剂片还任选地含有 0.005%至 5%(重量)的某些类型的亲水荧光增白剂。

可用于本发明的亲水荧光增白剂具有下式结构：



10

其中 R_1 选自苯胺基, N-2-双-羟乙基和 NH-2-羟乙基; R_2 选自 N-2-双-羟乙基, N-2-羟乙基-N-甲氨基, 吗啉代, 氯和氨基; 和 M 是成盐阳离子, 如钠或钾。

在上式中, 当 R_1 是苯胺基, R_2 是 N-2-双-羟乙基和 M 是阳离子, 如钠时, 该增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-双-羟乙基)-均三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-芪二磺酸和二钠盐。该类特殊的增白剂是由 Ciba-Geigy 公司按商品名 Tinopal-UNPA-GX 商售。Tinopal-UNPA-GX 是可用于本发明洗涤剂组合物中的优选的亲水荧光增白剂。

在上式中, 当 R_1 是苯胺基, R_2 是 N-2-羟乙基-N-2-甲氨基和 M 是阳离子, 如钠时, 该增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-羟乙基-N-甲氨基)-均三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-芪二磺酸二钠盐。该类特殊的增白剂是由 Ciba-Geigy 公司按商品名 Tinopal 5BM-GX 商售。

在上式中, 当 R_1 是苯胺基, R_2 是吗啉代和 M 是阳离子, 如钠时, 该增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-吗啉代-均三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-芪二磺酸钠盐。该类特殊的增白剂由 Ciba-Geigy 公司按商品名 Tinopal AMS-GX 商售。

粘土柔软体系

适用于洗衣清洗方法的洗涤剂片可含有粘土柔软体系, 其含有粘

土矿物化合物和任选的粘土絮凝剂。

- 粘土矿物化合物优选是绿土粘土化合物。绿土粘土公开于 US3862058、US3948790、US3954632 和 US4062647 中。Procter & Gamble Company 的欧洲专利 EP-A-299575 和 EP-A-313146 描述了合
- 5 适的有机聚合粘土絮凝剂。

阳离子织物柔软剂

也可将阳离子织物柔软剂掺入到适用于洗衣方法的本发明组合物中。合适的阳离子织物柔软剂包括水不溶性叔胺或双长链酰胺材料，如 GB-A-1514276 和 EP-B-0011340 中所公开的。

- 10 阳离子织物柔软剂一般总加入量是 0.5% - 15% 重量，通常 1% - 5% 重量。

其他任选的组分

适合包括在本发明组合物中的其他任选组分包括香料和填料盐，硫酸钠是优选的填料盐。

- 15 组合物的 pH

本发明洗涤剂片优选不被配制成具有过分高的 pH，按蒸馏水中的 1% 溶液测定，优选其 pH 为 8.0 - 12.5，更优选 9.0 - 11.8，最优选 9.5 - 11.5。

机洗餐具方法

- 20 可设想使用任何适合的机洗或清洁脏餐具的方法。

- 优选的机洗餐具方法包括用溶解或分散了有效量本发明洗涤剂片的含水液体处理脏污制品，其选自陶器、玻璃器具、银器、金属制品、刀叉餐具和它们的混合物。所谓有效量的洗涤剂片意思指将 8-60g 产品溶解或分散于体积为 3-10L 的洗涤溶液中，这是通常用于常规机
- 25 洗方法中的一般产品剂量和洗涤溶液的体积。优选洗涤剂片的重量为 15g - 40g，更优选 20g - 35g。

洗衣方法

- 本发明的机洗衣法通常包括在洗衣机中用溶解或分散了有效量的本发明机洗衣洗涤剂片组合物的洗涤水溶液处理脏污的衣物。所谓
- 30 有效量的洗涤剂片组合物是指将 40-300g 的产品溶解或分散于体积为 5-65L 的洗涤溶液中，它们是通常用于常规机洗衣方法中的一般产品剂量和洗涤溶液体积。

在一种优选的应用中，在洗涤方法中使用分配装置。分配装置装有洗涤剂产品，用于在洗涤周期开始之前，将产品直接注入洗衣机的滚筒中，其容量应使之能够装有通常用于洗涤法中的足够量的洗涤剂产品。

5 一旦洗衣机装有衣服，含有洗涤剂产品的分配装置就被放入滚筒内部。在洗衣机洗涤周期开始时，向转筒中加入水，使转筒进行周期性旋转。分配装置的设计应使得允许包含干洗涤剂产品，然后在洗涤循环中相应于随滚筒旋转搅拌释放该产品，这也是其与洗涤水接触的结果。

10 为了在洗涤过程中释放出洗涤剂产品，装置应具有多个产品可通过的开孔。或者，该装置由可渗液体、但不渗固体产品的材料制成，允许释放出溶解的产品。优选的洗涤剂产品将在洗涤周期开始时迅速释放，从而在该洗涤循环阶段，在洗衣机滚筒中提供短暂的局部高浓度产品。

15 优选的分配装置是可重复使用的，应设计成使容器在干燥状态和洗涤周期中均保持整体性。

或者，分配装置为可变形容容器，如袋或小袋。这种袋是纤维物构造，涂有不渗水保护材料，从而能保留内容物，如欧洲公布的专利申请号 0018678 中所述。或者，其可由水不溶性合成聚合材料制成，提供能在含水介质中破裂的密封边或封口，如欧洲公布的专利申请公开号 0011500、0011501、0011502 和 0011968 中所述。遇水易裂的封口适宜形式包括沿袋子一边设置并密封的水溶性粘合剂，所述小袋是由水不渗透性聚合膜，如聚乙烯或聚丙烯制成。

实施例

25 实施例中使用的缩写

在洗涤剂组合物中，缩写的组份符号定义以下：

STPP	: 三聚磷酸钠
碳酸氢盐	: 碳酸氢钠
柠檬酸	: 无水柠檬酸
碳酸盐	: 无水碳酸钠
硅酸盐	: 无定形硅酸钠 ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比率 = 2.0)
SKS-6	: 式 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的结晶层状硅酸盐

- PB1 : 无水过硼酸钠一水合物
- 非离子型 : 平均乙氧基化度为 3.8 和平均丙氧基化度为 4.5 的 $C_{13}-C_{15}$ 混合乙氧基化/丙氧基化脂肪醇, 由 BASF 以商品名 Plurafac 商售
- TAED : 四乙酰基乙二胺
- HEDP : 1-羟基乙烷 1,1-二膦酸
- PAAC : 五胺乙酸钴(III)盐
- 石蜡 : 由 Wintershall 以商品名 Winog70 销售的石蜡油
- 蛋白酶 : 蛋白水解酶
- 淀粉酶 : 淀粉水解酶
- BTA : 苯并三唑
- 硫酸盐 : 无水硫酸钠
- PEG3000 : 由 Hoechst 购得的分子量约 3000 的聚乙二醇
- PEG6000 : 由 Hoechst 购得的分子量约 6000 的聚乙二醇
- pH : 按 20℃ 的 1% 蒸馏水溶液测定

在以下实施例中, 所有含量是按重量份数表示:

实施例 I - IV

以下说明适用于洗餐具的本发明洗涤剂片实施例。

	I	II	III	IV	V	VI
<u>相 1</u>						
STPP	9.62	9.62	10.45	9.57	9.57	11.47

硅酸盐	0.50	0.67	1.60	1.00	1.00	2.40
SKS-6	1.5	1.50		2.30	2.25	
碳酸盐	2.33	2.74	3.5	3.59	4.10	5.25
HEDP	0.18	0.18	0.18	0.28	0.28	0.28
PB1	2.45	2.45	2.45	3.68	3.68	3.68
PAAC	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004
淀粉酶	0.148	0.110	0.110	0.252	0.163	0.163
蛋白酶	0.06	0.06	0.06	0.09	0.09	0.09
非离子型	0.40	0.80	0.80	1.20	1.20	1.20
PEG 6000	0.4	0.26	0.26	0.38	0.39	0.39
BTA	0.04	0.04	0.04		0.06	0.06
石蜡	0.10	0.10	0.10	0.15	0.15	0.15
香料	0.02	0.02	0.02	0.013	0.013	0.013
硫酸盐				0.502	0.05	2.843

总计 17.75g 18.55g 19.57g 23.0g 23.0g 23.0g

相 2

淀粉酶	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25
蛋白酶	0.25	0.22	0.30	0.25	0.22	0.30
柠檬酸	0.3		0.30	0.3		0.30
氨基磺酸		0.3			0.3	
碳酸氢盐	1.09	0.45	0.45	1.09	0.45	0.45
碳酸盐		0.55			0.55	
硅酸盐			0.64			0.64
CaCl ₂		0.07			0.07	
PEG 3000	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
<u>总计</u>	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g

- 按以下程序制备多相片组合物。相 I 的洗涤剂活性组合物是通过将粒状和液体组份混合，然后送入常规旋转压型机的模具中制备的。
- 5 该压型机包括有适当形状的形成模子的冲头。该模具的横截面约 30 × 38mm。然后组合物经受 940kg/cm² 压力，接着升起冲头，其上表面

便暴露出洗涤剂片中带模子的第一相。用类似方法制备相 2 的洗涤剂活性组合物，并送入模具中。然后使粒状活性组合物经受压力 $170\text{kg}/\text{cm}^2$ ，升起冲头，从压片机中排出该多相片。得到的片如上所述在 12 分钟内溶解或分解在洗涤机中，片的第二相在 5 分钟内溶解。

- 5 该片具有优异的溶解和清洗特性，具有良好的片完整性和强度。