



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1981023 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200580019462.7

C11D 3/10(2006.01)

(22) 申请日 2005.03.28

C11D 3/20(2006.01)

(30) 优先权数据

10/877,049 2004.06.25 US

C11D 3/12(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.14

(56) 对比文件

WO 02068352 A2,2002.09.06, 权利要求 ; 实施例 .

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/010450 2005.03.28

GB 1442885 A,1976.07.14, 权利要求 ; 实施例 .

(87) PCT申请的公布数据

WO2006/011934 EN 2006.02.02

US 5731277 A,1998.03.24, 全文 .

EP 0387997 A,1990.09.19, 说明书第 9 也 ; 权利要求 ; 实施例 I.

(73) 专利权人 埃科莱布有限公司

地址 美国明尼苏达

WO 2005005589 A1,2005.01.20, 全文 .

DE 2539531 A,1977.03.17, 权利要求 ; 实施例 6.

(72) 发明人 K · R · 史密斯 K · E · 奥尔森

H · 凯斯特尔 M · J · 巴特尔梅

S · E · 兰特施 B · M · 鲍姆

V · F · 曼

审查员 李伟

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C11D 3/02(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 6 页

(54) 发明名称

在自动器皿洗涤剂中使用的器皿洗涤组合物

(57) 摘要

一种器皿洗涤用洗涤剂组合物, 包含清洗剂、碱源和腐蚀抑制剂。清洗剂包括洗涤量的表面活性剂。提供碱源, 其用量有效地提供 pH 为至少约 8 的使用组合物。腐蚀抑制剂包括铝离子源和锌离子源。可控制锌离子源和铝离子源的相对用量, 以降低当在硬水存在下使用器皿洗涤用洗涤剂组合物时的可视膜的形成。提供使用和制备器皿洗涤用洗涤剂组合物的方法。

1. 一种器皿洗涤用洗涤剂组合物,其包含:
  - (a) 0.5wt%至 20wt%的含洗涤量的表面活性剂的清洗剂;
  - (b) 碱源,其用量有效地提供 pH 为至少 8 且通过用水稀释器皿洗涤用洗涤剂组合物而获得的使用组合物;和
  - (c) 腐蚀抑制剂,其用量足以降低玻璃腐蚀,其中该腐蚀抑制剂包括:
    - (i) 铝离子源;
    - (ii) 锌离子源;和
    - (iii) 其中存在用量足以提供锌离子与铝离子的重量比为至少 2 : 1 的使用组合物的所述铝离子源和锌离子源,且其中所述铝离子源和所述锌离子源包括平均粒度小于 500nm 的颗粒。
2. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中存在用量足以提供锌离子与铝离子的重量比为 20 : 1 至 3 : 1 的使用组合物的所述铝离子源和锌离子源。
3. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中存在用量足以提供锌离子与铝离子的重量比为 15 : 1 至 4 : 1 的使用组合物的所述铝离子源和锌离子源。
4. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中洗涤剂组合物包含 0.5wt%至 25wt%的腐蚀抑制剂。
5. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中清洗剂包括阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂中的至少一种。
6. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中碱源包括金属碳酸盐、碱金属氢氧化物及其混合物中的至少一种。
7. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中碱源包括碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、倍半碳酸钠、倍半碳酸钾及其混合物中的至少一种。
8. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中碱源包括氢氧化钠、氢氧化钾及其混合物中的至少一种。
9. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中铝离子源包括铝酸钠、溴化铝、氯酸铝、氯化铝、碘化铝、硝酸铝、硫酸铝、乙酸铝、甲酸铝、酒石酸铝、乳酸铝、油酸铝、溴酸铝、硼酸铝、硫酸铝钾、硫酸铝锌、磷酸铝、氧化铝、硅酸铝及其混合物中的至少一种。
10. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中铝离子源包括平均粒度小于 500nm 的颗粒。
11. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中锌离子源包括氯化锌、硫酸锌、硝酸锌、碘化锌、硫氰酸锌、氟代硅酸锌、二铬酸锌、氯酸锌、锌酸钠、葡糖酸锌、乙酸锌、苯甲酸锌、柠檬酸锌、乳酸锌、甲酸锌、溴酸锌、溴化锌、氟化锌、氟代硅酸锌、水杨酸锌、氧化锌、铝酸锌、硅酸锌及其混合物中的至少一种。
12. 权利要求 1 的器皿洗涤用洗涤剂组合物,其中锌离子源包括平均粒度小于 500nm 的颗粒。
13. 使用权利要求 1-12 任一项的器皿洗涤用洗涤剂组合物的方法,该方法包括:
  - (a) 在至少 20 : 1 的水与器皿洗涤用洗涤剂组合物的稀释比下,用水稀释器皿洗涤用洗涤剂组合物,和
  - (b) 在自动器皿洗涤机内用使用组合物洗涤器皿。

14. 权利要求 13 的方法,其中稀释器皿洗涤用洗涤剂组合物用的水包括全部溶解的固体含量大于 200ppm 的水。

15. 权利要求 13 的方法,其中使用组合物包含大于 200ppm 的游离钙离子浓度。

## 在自动器皿洗涤剂中使用的器皿洗涤组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及在自动器皿洗涤剂中使用的器皿洗涤组合物,制备在自动器皿洗涤剂中使用的器皿洗涤组合物的方法,和在自动器皿洗涤剂中使用器皿洗涤组合物的方法。该自动器皿洗涤剂可以是商业和/或家庭器皿洗涤剂。器皿洗涤组合物包含腐蚀抑制剂以降低玻璃的腐蚀。该器皿洗涤组合物可提供用于硬水环境。

### [0002] 发明背景

[0003] 在自动器皿洗涤剂中反复洗涤的玻璃器皿倾向于形成不可逆的表面浊度。浊度本身常常以彩虹膜形式显现,所述彩虹膜在从玻璃表面反射的光内显示出彩虹色泽。在反复洗涤下,玻璃愈加变得更不透明。认为这一浊度是一种类型的玻璃的蚀刻或者腐蚀。在其它制品(其中包括瓷器、瓷料和陶瓷)上看到相同类型的腐蚀。

[0004] 在自动器皿洗涤剂内玻璃的腐蚀是公知的现象。D. Joubert 和 H. Van Daele 在 Soap and Chemical Specialties, 1971 年 3 月标题为“Etching of Glassware in Mechanical Dishwashing”的论文第 62、64 或 67 页讨论了各种洗涤剂组分、尤其是碱性性质的那些洗涤剂组分的影响。在 Th. Altenschoepfer 于 1971 年 4 月在 Charleroi 比利时关于“The Effect of Detergents on Glassware in Domestic Dishwashers”研讨会上提交的标题为“The Present Position of Investigations into the Behavior of Glass During Mechanical Dishwashing”的论文也讨论了这一主题。还参见再同一研讨会上 P. Mayaux 提交的标题为“Mechanism of Glass Attack by Chemical Agents”的另一论文。

[0005] 认为玻璃器皿的腐蚀问题涉及两个独立的现象;第一个是因矿物质从玻璃组合物本身中洗出以及硅酸盐网络的水解导致的腐蚀或者蚀刻,和第二个是硅酸盐材料在玻璃上的沉积和再沉积。正是二者的结合可导致在自动器皿洗涤剂内反复洗涤的玻璃器皿混浊的外观。这一浊度本身常常在早期以在反复洗涤下逐渐变得更加不透明的彩虹膜形式出现。

[0006] 腐蚀抑制剂被加入到自动器皿洗涤组合物中,以降低在玻璃上出现的蚀刻或者腐蚀。例如,参见 Wegst 等人的美国专利 No. 2447297; Bacon 等人的美国专利 No. 2514304; Baird 等人的美国专利 No. 4443270; Cilley 等人的美国专利 No. 4933101; Caravajal 等人的美国专利 No. 4908148; Beavan 的美国专利 No. 4390441。公开了锌用于防止玻璃腐蚀。例如,参见 Cilley 的美国专利 No. 4917812; Rutkowski 的美国专利 No. 3677820; Knapp 的美国专利 No. 3255117; Green 的美国专利 No. 3350318; Bacon 等人的美国专利 No. 2575576; Austin 的美国专利 No. 3755180; 和 Gray 的美国专利 No. 3966627。还公开了掺入铝盐的自动器皿洗涤剂用洗涤剂组合物以降低玻璃腐蚀。参见国际公布 No. W096/36687; Austin 的美国专利 No. 3701736; Angevaare 等人的美国专利 No. 5624892; Angevaare 等人的美国专利 No. 5624892; 和 Angevaare 等人的美国专利 No. 5598506。

### [0007] 发明概述

[0008] 本发明提供一种器皿洗涤剂用洗涤剂组合物。该器皿洗涤剂用洗涤剂组合物可包含清洁剂、碱源和腐蚀抑制剂。清洁剂可包括清洁量的表面活性剂。可提供有效量的碱源,以提

供 pH 为至少约 8 的使用组合物。腐蚀抑制剂包括铝离子源和锌离子源。当器皿洗涤用洗涤剂组合物在自动器皿洗涤机内以洗涤玻璃用的使用组合物形式提供时,提供用量足以降低玻璃腐蚀的腐蚀抑制剂。可控制锌离子源和铝离子源的用量,以在使用组合物中提供足以降低用该使用组合物洗涤过的玻璃腐蚀的锌离子与铝离子的重量比。

[0009] 玻璃腐蚀的特征可在于彩虹膜的外观,所述彩虹膜显示出从玻璃表面反射的光的彩虹色泽,其中所述玻璃表面在额外的洗涤情况下逐渐变得更加混浊。认为已有的一类腐蚀以在玻璃表面上由沉淀形成的膜形式体现。认为这类腐蚀是在硬水存在下的一个特殊问题,其中获得游离的钙离子以发生沉淀。为了降低这类腐蚀,可控制锌离子源和铝离子源的用量。例如,可控制锌离子源和铝离子源的用量,以便在使用组合物内提供至少约 2 : 1 的锌离子与铝离子的重量比。锌离子源和铝离子源之比的例举范围可介于约 20 : 1 至约 3 : 1。可提供腐蚀抑制剂的含量,以便使用组合物提供所需程度的抗蚀刻性。可在使用组合物内提供的腐蚀抑制剂的例举含量可介于约 6 ppm 至约 300 ppm。此外,可在浓缩物内提供可介于约 0.5wt% 至约 25wt% 用量的腐蚀抑制剂。

[0010] 根据本发明,可提供不包括碱源的器皿洗涤用洗涤剂组合物。也就是说,器皿洗涤用洗涤剂组合物可提供 pH 高于或低于 8 的使用组合物。另外,根据本发明,提供可在器皿洗涤机内部以外的环境内使用的清洁组合物。

[0011] 根据本发明,提供使用器皿洗涤用洗涤剂组合物的方法。该方法可包括下述步骤:在水与器皿洗涤用洗涤剂组合物的稀释比为至少约 20 : 1 下,用水稀释器皿洗涤用洗涤剂组合物;并在自动器皿洗涤机内用该使用组合物洗涤器皿。

[0012] 根据本发明,提供使用洗涤剂组合物的方法。该方法可包括下述步骤:以水与洗涤剂组合物的稀释比为至少约 20 : 1 下,用水稀释洗涤剂组合物;并采用该使用组合物洗涤硬质表面。可洗涤的例举的硬质表面包括玻璃和陶瓷。例举的玻璃表面包括窗户和镜子。

[0013] 根据本发明,提供制备器皿洗涤用洗涤剂组合物的方法。该方法可包括下述步骤:添加腐蚀抑制剂到器皿洗涤用洗涤剂组合物中。当器皿洗涤用洗涤剂组合物是浓缩物时和/或当器皿洗涤用洗涤剂组合物是使用组合物时,可将腐蚀抑制剂加入到器皿洗涤用洗涤剂组合物中。

[0014] 附图简述

[0015] 图 1 是显示指导作为水的硬度、食品污物、碱度和助洗剂含量的函数,在使用组合物中选择腐蚀抑制剂浓度的图表。

[0016] 图 2 是显示根据实施例 9,在 48 小时和 96 小时处在四种器皿洗涤组合物中硅浓度的图表。

[0017] 图 3 是显示根据实施例 9,在 48 小时和 96 小时处在四种器皿洗涤组合物中钙浓度的图表。

[0018] 图 4 是显示根据实施例 13,在 96 小时处在器皿洗涤组合物中硅浓度的图表。

[0019] 图 5 是显示根据实施例 14,铝酸钠、氯化锌和碳酸钙浓度三元图的图表。

[0020] 图 6 是显示根据实施例 15,铝酸钠、氯化锌和碳酸钙浓度三元图的图表。

[0021] 发明详述

[0022] 本发明提供在自动盘碗洗涤或者器皿洗涤机中,在自动盘碗洗涤或者器皿洗涤过程中保护制品,例如玻璃器皿避免腐蚀的器皿洗涤组合物。可以在玻璃表面上的浊度形式

检测玻璃器皿的腐蚀。浊度本身可在早期以彩虹膜形式显现,所述彩虹膜在从玻璃表面反射的光内显示出彩虹色泽,且逐渐变得更加混浊。玻璃腐蚀通常是指因玻璃蚀刻导致的玻璃劣化,所述玻璃的蚀刻是因物质从玻璃中洗出以及硅酸盐网络水解所致,和/或来自于硅酸盐材料在玻璃上的沉积与再沉积导致的膜。认为额外类型的膜可来自于钙盐在玻璃上的沉积。钙可倾向于与一些金属例如铝相互作用并沉淀,从而在玻璃上形成膜。

[0023] 向美国专利商标局于 2003 年 7 月 1 日提交的美国专利申请序列号 No. 10/612474 涉及在自动器皿洗涤剂中使用的器皿洗涤组合物,和制备并使用器皿洗涤组合物的方法。本发明至少部分涉及提供器皿洗涤组合物,所述器皿洗涤组合物提供在硬水存在下,玻璃改进的耐腐蚀性。美国专利申请序列号 No. 10/612474 的全部公开内容在此通过参考引入。

[0024] 器皿洗涤组合物可称为清洁组合物且可用于在除了自动盘碗洗涤或者器皿洗涤机内部以外的环境内清洁。应当理解,术语“器皿洗涤”是指且意味着包括器皿洗涤和盘碗洗涤。此外,器皿洗涤组合物可称为浓缩物和使用组合物。一般地,浓缩物是打算用水稀释以提供与玻璃表面接触的使用组合物的组合物,以便提供所需效果,例如清洁。

[0025] 器皿洗涤组合物包含腐蚀抑制剂,所述腐蚀抑制剂含有有效量的铝离子源和有效量的锌离子源,以提供显示出抗玻璃腐蚀的使用组合物。有效量的铝离子源和有效量的锌离子源可表征为与含有铝离子源和锌离子源中的仅仅一种而其它相同,同时浓度等于铝离子源和锌离子源结合的浓度下的组合物相比,用量足以提供显示出降低的玻璃腐蚀的使用组合物。认为,与由仅仅含有铝离子源和锌离子源之一的浓缩物制备,而其它相同,同时浓度等于结合量的浓度的浓缩物制备的使用组合物相比,结合铝离子源和锌离子源提供显示出改进的抗玻璃腐蚀的使用组合物。当抗腐蚀性的改进大于铝离子源和锌离子源所预期的累积效果时,结合的铝离子源和锌离子源可表征为协同组合。

[0026] 在自动器皿洗涤工艺中与待洗涤的制品接触的器皿洗涤组合物可称为使用组合物。在提供所需程度的洗涤性能的固体浓度下提供使用组合物。固体浓度是指在使用组合物内的非水组分的浓度。在稀释以提供使用组合物之前的器皿洗涤组合物可称为器皿洗涤组合物浓缩物或者更简单地称为浓缩物。可以各种形式,其中包括液体和固体形式,提供浓缩物。应当理解,糊剂和凝胶可认为是液体类型。另外,应当理解,粉末、聚集体、粒料、片剂和块料是固体类型。

[0027] 期望,通过就地或者在使用位置处用水稀释浓缩物,以提供使用组合物,从而使用器皿洗涤组合物。在许多情况下,当在自动盘碗洗涤或者器皿洗涤机中使用器皿洗涤组合物时,认为就地或者使用位置在自动盘碗洗涤或者器皿洗涤机内部。当在家庭或者家用型式器皿洗涤机中使用器皿洗涤组合物时,认为可将该组合物放入器皿洗涤机的洗涤剂隔室内。洗涤剂隔室常常位于器皿洗涤机门内。器皿洗涤组合物可以将单剂量的器皿洗涤组合物引入到隔室内的形式提供。一般地,单剂量是指对于单一的器皿洗涤应用来说所需的器皿洗涤组合物的用量。在许多商业盘碗洗涤或者器皿洗涤机内,和甚至对于一些家庭或者家用型式盘碗洗涤机来说,认为可在便于释放单剂量组合物的隔室内提供大量的器皿洗涤组合物以供每一器皿洗涤或者盘碗洗涤循环。这一隔室可以器皿洗涤或者盘碗洗涤机的一部分形式提供,或者可以与通过输送液体到其中的软管与器皿洗涤或者盘碗洗涤机相连的独立的结构形式提供。例如,可在给料器内提供器皿洗涤组合物的块料,并可对着块料表面喷洒水,以提供可引入到器皿洗涤机内的液体浓缩物。给料器可以是器皿洗涤机的一部

分或者它可独立于器皿洗涤剂提供。

[0028] 认为稀释浓缩物形成使用组合物所使用的稀释用水可从一个位置到另一个位置变化。也就是说,认为可在一个位置获得的水可具有相对低含量的全部溶解的固体,而在另一位置处的水可视为“硬的”。一般地,硬水被视为全部溶解的固体(TDS)含量超过200ppm的水。水的硬度可影响玻璃腐蚀。一般地,具有较高的全部溶解的固体含量的水倾向于比较低的全部溶解固体含量的水更快速地腐蚀玻璃。可用许多方式解决水的硬度。例如,可软化水。也就是说,可用钠替代钙和镁。另外,器皿洗涤组合物可包含含量足以处理硬度的助洗剂和/或螯合剂。水软化剂倾向于有时分解和/或从提供软化效果的材料中出来。另外,一些环境可提供硬度超过助洗剂或者器皿洗涤组合物螯合能力的水。在这一情况下,认为可获得游离的钙离子,所述游离的钙离子可有助于玻璃腐蚀。器皿洗涤组合物可与腐蚀抑制剂一起提供,所述腐蚀抑制剂甚至在这些条件下抗玻璃腐蚀。

[0029] 该使用组合物可具有足以提供所需清洁程度同时避免因使用太多而浪费器皿洗涤组合物的固体含量。一般地,认为使用组合物的固体含量为至少约0.05wt%,且可具有介于约0.05wt%至约0.75wt%的固体含量。可通过在提供方便使用浓缩物并提供形成具有所需清洁性能的使用组合物的稀释比下,用水稀释,从而由浓缩物制备使用组合物。认为可在水与浓缩物之比为至少约20:1下稀释浓缩物,并可在约20:1至约200:1下,以提供具有所需清洁性能的使用组合物。

[0030] 可以固体形式提供器皿洗涤组合物。在Lentsch等人的美国专利Nos. 6410495、Man等人的6369021、Wei等人的6258765、Lentsch等人的6177392、Lentsch等人的6164296、Lentsch等人的6156715和Lentsch等人的6150624中公开了例举的固体器皿洗涤组合物。这些专利每一篇中的组合物在此通过参考引入。可改性这些专利每一篇中的组合物,以提供包含有效量腐蚀抑制剂的器皿洗涤组合物,以提供所需的玻璃蚀刻和成膜的下降。

[0031] 腐蚀抑制剂

[0032] 腐蚀抑制剂包括在器皿洗涤组合物内,其用量足以提供与除了不存在腐蚀抑制剂以外其它相同的使用组合物来说的玻璃腐蚀速度相比,显示出较低玻璃腐蚀速度的使用组合物。腐蚀抑制剂是指铝离子源和锌离子源的结合。当以使用组合物形式提供器皿洗涤组合物时,铝离子源和锌离子源分别提供铝离子和锌离子。完全不清楚哪种确定的离子存在于使用组合物内。例如,当使用组合物是碱性时,认为铝离子可以铝酸盐离子形式获得。因此,应当理解,术语“铝离子”和“锌离子”是指分别含有金属铝和锌的离子。术语“铝离子”和“锌离子”不限于分别以离子形式提供的元素铝,和以离子形式提供的元素锌。

[0033] 在使用组合物中提供铝离子的任何组分可称为铝离子源,和当在使用组合物内提供时,提供锌离子的任何组分可称为锌离子源。对于铝离子源和/或锌离子源来说,不需要反应形成铝离子和/或锌离子。应当理解,铝离子可被视为铝离子源,和锌离子可被视为锌离子源。铝离子源和锌离子源可以有有机盐、无机盐及其混合物形式提供。例举的铝离子源包括铝盐,例如铝酸钠、溴化铝、氯酸铝、氯化铝、碘化铝、硝酸铝、硫酸铝、乙酸铝、甲酸铝、酒石酸铝、乳酸铝、油酸铝、溴酸铝、硼酸铝、硫酸铝钾、硫酸铝锌、氧化铝、磷酸铝及其混合物。例举的锌离子源包括锌盐,例如氯化锌、硫酸锌、硝酸锌、碘化锌、硫氰酸锌、氟代硅酸锌、二铬酸锌、氯酸锌、锌酸钠、葡糖酸锌、乙酸锌、苯甲酸锌、柠檬酸锌、乳酸锌、甲酸锌、溴酸锌、

溴化锌、氟化锌、氟代硅酸锌、水杨酸锌、氧化锌、碳酸锌及其混合物。另外，铝离子源和锌离子源可选择美国食品与药品监督管理局表示为直接或间接食品添加剂的那些组分。由于使用器皿洗涤用洗涤剂组合物洗涤接触食品的制品，因此，可希望选择美国食品与药品监督管理局表示为直接或间接食品添加剂的那些组分作为铝离子源和锌离子源。理论上，认为铝离子源和锌离子源分别提供在待洗涤的制品表面上相互作用并沉淀的铝离子和锌离子。另外，认为沉淀可与制品一起保留，直到在随后的盘子洗涤操作中除去。

[0034] 当在使用组合物内提供时，可以辅助增溶铝离子源和锌离子源以形成铝离子和锌离子的形式提供铝离子源和锌离子源。可调节铝离子源和锌离子源的大小以提高溶解度。例如，铝离子源和锌离子源可以纳米颗粒形式提供，以辅助增加溶解速度。铝离子源和锌离子源可作为粒度小于约 500nm 的颗粒形式提供。

[0035] 认为铝离子和锌离子在使用组合物内相互作用并在玻璃表面上沉淀。在碱性环境中，认为铝酸盐离子与锌离子相互作用，形成铝酸锌，和铝酸锌将沉淀。尽管铝酸锌被视为在水中不可溶，但它不会太快速地沉淀。结果，认为在洗涤循环过程中并非所有的铝酸锌沉淀，且大多数铝酸锌保持在使用组合物内，并当排放使用组合物时，从洗碗机中除去。结果，因铝酸锌沉淀导致在玻璃表面上形成的膜对人眼来说基本上是不可见的。应当理解，措辞“对人眼来说基本上是不可见的”是指没有因铝酸锌形成的可视膜。可视膜是指可始于彩虹膜的混浊外观，所述彩虹膜在从玻璃上反射的光中显示出彩虹色泽。通过控制铝离子和锌离子的沉淀，认为可控制在玻璃上形成的沉淀量，以在玻璃上提供对人眼基本上不可见且充当保护层的膜。通过充当保护层，认为通过铝离子和锌离子的沉淀形成的膜提供玻璃表面抗腐蚀性。也就是说，使用组合物中的其它组分，例如碱度和助洗剂或者多价螯合剂可进攻保护层，之后进攻玻璃表面。认为保护层可充当牺牲层，其中碱度、助洗剂或者多价螯合剂进攻保护层并除去一部分保护层，且铝离子和锌离子的控制的沉淀使保护层再生。

[0036] 在存在硬水时洗涤玻璃可能有问题，这是因为在水中的钙倾向于与腐蚀抑制剂相互作用并相当快速地在玻璃表面上沉淀，从而导致可视膜。存在可视膜可称为“成膜”且被视为一类腐蚀，这是因为它基本上不可逆。应当理解，措辞“基本上不可逆”是指因常规的洗涤导致膜不能消失的能力。认为在实验室中，一部分膜可因用一些类型的化学品仔细处理而除去。在器皿洗涤剂中，除去可视膜的这种处理是不实际的。在硬水内的钙倾向于与铝离子相互作用并在玻璃上沉淀。在铝酸根离子的情况下，认为钙与铝酸根离子相互作用，形成相对快速地沉淀的铝酸钙。

[0037] 硬水常常表征为含有全部溶解的固体 (TDS) 含量超过 200 ppm 的水。这类水常常被称为含有高固体的水。在一些位置上，水含有超过 400ppm 的全部溶解的固体含量，且甚至超过 800 ppm。溶解的固体是指存在钙和镁。可通过软化水和 / 或通过器皿洗涤组合物中使用助洗剂和 / 或多价螯合剂，来解决硬水中的这些组分。在水软化的情况下，常常使用钠来替代钙和镁。器皿洗涤组合物可包含助洗剂和 / 或多价螯合剂，以处理钙，并因此降低其与铝离子沉淀的倾向。在使用组合物中可获得的与铝离子源一起沉淀的钙可称为“游离钙离子”，且通常被视为在使用组合物内未螯合的钙离子。当游离钙离子的含量相对小时，认为可在提供因缺少蚀刻而显示出的所需抗腐蚀性的锌离子与铝离子的重量比下，提供锌离子与铝离子。由于不是特别关心游离钙离子的存在，因此认为通过沉淀钙离子和铝离子引起的成膜不是非常显著。结果，可如于 2003 年 7 月 2 日向美国专利商标局提交的美国申请



序列号 No. 10/612474 中所述,选择锌离子与铝离子之比,在此通过参考将其全文引入。作为实例,可提供范围介于约 20 : 1 到约 1 : 6 的锌离子与铝离子的重量比,且可提供范围介于约 15 : 1 至约 1 : 2 的锌离子与铝离子的重量比。在其中使用组合物内可获得含量足以引起钙离子和铝离子沉淀以提供可视膜的游离钙离子的情况下,可控制锌离子与铝离子之比,以提供抗蚀刻以及抗因钙离子和铝离子沉淀导致的可视膜的形成。例如,当使用组合物含有超过 200ppm 的游离钙离子时,可提供大于 2 : 1 的锌离子与铝离子的重量比。作为例举的范围,认为可提供介于约 20 : 1 至约 2 : 1 的锌离子与铝离子的重量比。此外,锌离子与铝离子的重量比可大于约 3 ;1,且可提供介于约 15 : 1 至约 3 : 1 的范围。另外,可提供大于约 4 : 1 的锌离子与铝离子的重量比,且可提供大于约 6 : 1 的重量比。应当理解,当仍可提供抗腐蚀性时,锌离子与铝离子之比可超过 15 : 1 和 20 : 1。此外,应当理解,提到锌离子与铝离子的重量比是指基于锌离子的锌组分和铝离子的铝组分的重量比。也就是说,正是金属的重量决定了重量比而不是可含有金属的整个分子的重量。例如,在铝酸钠的情况下,铝离子的重量是指分子中的铝组分,而不是全部铝酸根离子。

[0038] 可在使用组合物内提供含量足以降低玻璃腐蚀的腐蚀抑制剂。认为使用组合物包含至少约 6 ppm 的腐蚀抑制剂,以提供所需的腐蚀抑制性能。基于铝离子源和锌离子源的结合量来计算腐蚀抑制剂的含量。认为可在使用组合物中使用较大量的腐蚀抑制剂且没有有害的影响。认为在一些点处,随着腐蚀抑制剂的浓度增加,增加的抗腐蚀性的添加效果将丧失,和额外的腐蚀抑制剂将简单地增加使用该清洗组合物的成本。在含有超过 200ppm 游离钙离子的使用组合物的情况下,认为提供较高浓度的铝离子可增加与铝离子一起沉淀的钙离子的可获得性。因此,可选择腐蚀抑制剂浓度的上限,以避免可视膜的形成。使用组合物可包含介于约 6 ppm 至约 300ppm 的腐蚀抑制剂,和介于约 20ppm 至约 200 ppm 的腐蚀抑制剂。在打算稀释成使用组合物的浓缩物情况下,认为以介于约 0.5wt% 至约 25wt%, 介于约 0.5wt% 至约 15wt%, 介于约 1 wt% 至约 10wt%, 介于约 2wt% 至约 5wt% 的浓度下提供腐蚀抑制剂。

#### [0039] 碱源

[0040] 本发明的器皿洗涤组合物可包含有效量的一种或多种碱源,以提高底物的清洗并改进组合物的去污性能。一般地,有效量的一种或多种碱源应当被视为提供 pH 为至少约 8 的使用组合物的用量。当使用组合物的 pH 介于约 8 至约 10 时,可认为是温和的碱,和当 pH 大于约 12 时,使用组合物可被视为苛性。一般地,希望提供使用组合物作为温和的碱性清洗组合物,这是因为认为它比苛性基使用组合物更加安全。

[0041] 器皿洗涤组合物可包含金属碳酸盐和 / 或碱金属氢氧化物。可使用的例举的金属碳酸盐包括例如钠或钾的碳酸盐,碳酸氢盐、倍半碳酸盐及其混合物。可使用的例举的碱金属氢氧化物包括例如钠或钾的氢氧化物。可将碱金属氢氧化物以固体珠粒、在水溶液中溶解或者其结合形式加入到组合物中。碱金属氢氧化物以混合物粒度范围为约 12-100U. S. 筛目的造粒固体或者珠粒形式的固体,或者以例如 50wt% 和 73wt% 溶液的水溶液形式商购获得。

[0042] 器皿洗涤组合物可包含有效量的碱源,以提供 pH 为至少约 8 的使用组合物。一般地,认为浓缩物包含用量为至少约 5wt%, 至少约 10wt%, 或者至少约 15wt% 的碱源。为了给浓缩物内其它组分提供充足的空间,可在浓缩物内提供用量小于约 60wt% 的碱源。另外,

可以小于约 30wt% 和小于约 20wt% 的含量提供碱源。认为器皿洗涤组合物可提供在 pH 低于约 8 的水平下可用的使用组合物。在这些组合物中,可省去碱源,并可使用额外的 pH 调节剂,以提供具有所需 pH 的使用组合物。因此,应当理解,碱源可表示为任选的组分。

#### [0043] 清洗剂

[0044] 器皿洗涤组合物可包含至少一种含表面活性剂或者表面活性剂体系的清洗剂。可在器皿洗涤组合物中使用各种表面活性剂,例如阴离子、非离子、阳离子和两性离子表面活性剂。应当理解,表面活性剂是器皿洗涤组合物中的任选组分,且可从浓缩物中排除。器皿洗涤组合物当以浓缩物形式提供时,可包括范围介于约 0.5wt% 至约 20wt%, 介于约 0.5wt% 至约 15wt%, 介于约 1.5wt% 至约 15wt%, 介于约 1wt% 至约 10wt%, 和介于约 2wt% 至约 5wt% 的清洗剂。在浓缩物内表面活性剂的额外例举范围包括约 0.5wt% - 约 5wt%, 和约 1wt% - 约 3wt%。

[0045] 可使用的例举的表面活性剂可商购于许多来源。关于表面活性剂的讨论,参见, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, 第 8 卷, 第 900-912 页。当器皿洗涤组合物包含清洗剂时,可提供有效量的清洗剂以提供所需水平的清洗。

[0046] 在器皿洗涤组合物中可用的阴离子表面活性剂包括例如羧酸盐, 例如烷基羧酸盐(羧酸的盐)和聚烷氧基羧酸盐、醇乙氧化物羧酸盐、壬基苯酚乙氧化物羧酸盐和类似物;磺酸盐,例如烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、磺化脂肪酸酯和类似物;硫酸盐,例如硫酸化醇、硫酸化醇乙氧化物、硫酸化烷基苯酚、烷基硫酸盐、磺基琥珀酸盐、烷基醚硫酸盐和类似物;和磷酸酯,例如烷基磷酸酯和类似物。例举的阴离子表面活性剂包括烷基芳基磺酸钠、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐和脂肪醇硫酸盐。

[0047] 在器皿洗涤组合物中可用的非离子表面活性剂包括例如具有聚氧化烯聚合物作为一部分表面活性剂分子的那些。这种非离子表面活性剂包括例如氯-、苄基-、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-和其它类似的烷基封端的脂肪醇的聚乙二醇醚;不含聚氧化烯的非离子表面活性剂,例如烷基聚糖苷;脱水山梨醇和蔗糖酯及其乙氧化物;烷氧化亚乙基二胺;醇烷氧化物,例如醇乙氧化丙氧化物、醇丙氧化物、醇丙氧化乙氧化丙氧化物、醇乙氧化丁氧化物和类似物;壬基苯酚乙氧化物、聚氧乙二醇醚和类似物;羧酸酯,例如甘油酯、聚氧亚乙基酯、脂肪酸的乙氧化和二元醇酯和类似物;羧酸酰胺,例如二乙醇胺缩合物、单烷醇胺缩合物、聚氧亚乙基脂肪酸酰胺和类似物;和聚氧化烯嵌段共聚物,其中包括氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物,例如以商品名 PLURONIC<sup>®</sup> (BASF-Wyandotte) 商购的那些;和其它类似的非离子化合物。也可使用聚硅氧烷表面活性剂,例如 ABIL<sup>®</sup> B8852。

[0048] 可在器皿洗涤组合物中使用的阳离子表面活性剂包括胺,例如具有 C<sub>18</sub> 烷基或者链烯基链的伯、仲和叔单胺,乙氧化烷胺、亚乙基二胺的烷氧化物、咪唑例如 1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉、2-烷基-1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉和类似物;和季铵盐,例如烷基季铵氯化物表面活性剂,例如正烷基(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)二甲基苄基氯化铵、正十四烷基二甲基苄基氯化铵一水合物、萘取代的季铵氯化物,例如二甲基-1-萘基甲基氯化铵和类似物。可使用阳离子表面活性剂,以提供消毒性能。

[0049] 可在器皿洗涤组合物中使用的两性离子表面活性剂包括甜菜碱、咪唑啉和丙酸酯。由于器皿洗涤组合物拟用于自动盘碗洗涤或者器皿洗涤机中,因此若使用任何表面活性剂的话,则所选表面活性剂,当在盘碗洗涤或者器皿洗涤机内部使用时,可以是提供可接

受程度的发泡的那些。应当理解,在自动盘碗洗涤或者器皿洗涤机内使用的器皿洗涤组合物通常被视为低发泡组合物。

[0050] 可选择表面活性剂,以提供低的发泡性能。人们会理解,提供所需程度的清洁活性的低发泡表面活性剂在其中存在大量发泡可能成为问题的诸如器皿洗涤机之类的环境内使用是有利的。除了选择低发泡表面活性剂以外,人们会理解,可使用消泡剂以降低泡沫的生成。因此,可在器皿洗涤组合物中使用被视为低发泡表面活性剂的表面活性剂以及其它表面活性剂,并可通过添加消泡剂来控制发泡水平。

[0051] 其它添加剂

[0052] 器皿洗涤组合物可包含其它添加剂,其中包括常规的添加剂,例如螯合剂/多价螯合剂、漂白剂、洗涤剂助洗剂或者填料、硬化剂或者溶解度改性剂、消泡剂、抗再沉积剂、阈限剂、稳定剂、分散剂、酶、美学提高剂(即,染料、香料)和类似物。助剂和其它添加剂成分可根据所制备的组合物的类型而变化。应当理解,这些添加剂是任选的,且不必需包括在清洗组合物内。当包括它们时,可以提供特定类型组分效果的含量包括它们。

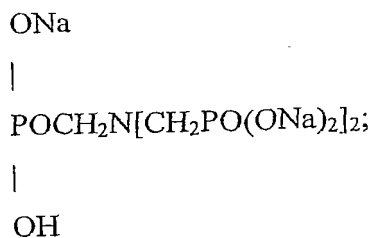
[0053] 器皿洗涤组合物可包含螯合剂/多价螯合剂,例如氨基酸、缩合磷酸盐、膦酸盐,聚丙烯酸酯,和类似物。一般来说,螯合剂是能配合(即,键合)通常存在于自然水内的金属离子的分子,以防止金属离子干扰清洗组合物内其它清洁成分的作用。一般来说,螯合剂/多价螯合剂通常可称为一类助洗剂。螯合剂/多价螯合剂当以有效用量包括时也可充当阈限剂。浓缩物可包括约 0.1 wt% - 约 70wt%,约 5wt% - 约 60wt%,约 5wt% - 约 50wt%,和约 10wt% - 约 40wt%的螯合剂/多价螯合剂。

[0054] 例举的氨基酸包括例如 N-羟乙基亚氨基二乙酸、氨三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)和类似物。

[0055] 缩合磷酸盐的一些实例包括正磷酸钠和钾,焦磷酸钠和钾,三聚磷酸钠,六偏磷酸钠和类似物。缩合磷酸盐也可通过固定组合物内存在的游离水成水合水,以有限的程度辅助硬化组合物。

[0056] 该组合物可包含膦酸盐,例如 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ (HEDP);氨基三(亚甲基膦酸)  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$ ;氨基三(亚甲基膦酸)的钠盐

[0057]



[0058] 2-羟乙基亚氨基双(亚甲基膦酸)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)  $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)的钠盐  $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$  ( $x = 7$ );六亚甲基二胺(四亚甲基膦酸)的钾盐  $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$  ( $x = 6$ );双(六亚甲基)三胺(五亚甲基膦酸)  $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_6\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ;和亚磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_3$ 。例举的膦酸盐是 HEDP、ATMP 和 DTPMP。优选使用中和或碱性膦酸盐,或膦酸盐与碱源的结合,之后加入到混合物中,以便当添加膦酸盐时,很少或没有因中和反应产生的热或气体。膦酸盐可包括有机膦酸的钾盐(膦酸钾)。可在制备固体洗涤剂的过程中,通过用氢氧

化钾的水溶液中中和磷酸,从而形成磷酸材料的钾盐。可在合适的比例下结合磷酸多价螯合剂与氢氧化钾溶液,以提供化学计量用量的氢氧化钾,以中和磷酸。可使用浓度为约 1- 约 50wt% 的氢氧化钾。可将磷酸溶解或者悬浮在含水介质内,然后可将氢氧化钾加入到磷酸中以供中和目的。

[0059] 可使用助洗剂形式的水质改善聚合物。例举的水质改善聚合物包括多羧酸盐,可用作助洗剂和 / 或水质改善聚合物的例举的多羧酸盐包括具有侧挂羧酸基 ( $-\text{CO}_2^-$ ) 的那些,和包括例如聚丙烯酸,马来酸 / 烯炔共聚物,丙烯酸 / 马来酸共聚物,聚甲基丙烯酸,丙烯酸 - 甲基丙烯酸共聚物,水解的聚丙烯酰胺,水解的聚甲基丙烯酰胺,水解的聚酰胺 - 甲基丙烯酰胺共聚物,水解的聚丙烯腈,水解的聚甲基丙烯腈,水解的丙烯腈 - 甲基丙烯腈共聚物,和类似物。关于螯合剂 / 多价螯合剂的进一步讨论,参见 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 3 版,第 5 卷,第 339-366 页和第 23 卷,第 319-320 页,其公开内容在此通过参考引入。浓缩物可包括含量介于约 0.1wt% 至约 5wt%,和介于约 0.2wt% 至约 2wt% 的水质改善聚合物。

[0060] 在增亮或者增白底物用的清洗组合物中使用的漂白剂包括在清洗工艺过程中典型地遇到的条件下能释放活性卤素物质,例如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $-\text{OCl}^-$  和 / 或  $-\text{OBr}^-$  的漂白化合物。在本发明的清洗组合物中使用的合适的漂白剂包括例如,含氯化合物,例如氯气、次氯酸盐、氯胺等。例举的释放卤素的化合物包括碱金属二氯异氰脲酸盐,氯化磷酸三钠,碱金属次氯酸盐,单氯胺和二氯胺和类似物。也可使用包封的氯源以提高氯源在组合物内的稳定性(参见,例如,美国专利 Nos. 4618914 和 4830773,其公开内容在此通过参考引入)。漂白剂也可以是在有和无活化剂如四乙酰基乙二胺和类似物情况下的过氧或者活性氧源,例如过氧化氢,过硼酸盐,碳酸钠过氧水合物,磷酸盐过氧化水合物,过单硫酸钾,以及一水合和四水合过硼酸钠。组合物可包含有效量的漂白剂。当浓缩物包括漂白剂时,它包括约 0.1wt% - 约 60wt%,约 1wt% - 约 20wt%,约 3wt% - 约 8wt% 和约 3wt% - 约 6wt% 的用量。

[0061] 组合物可包含有效量本身不充当清洗剂,但与清洗剂配合以提高组合物总体清洗能力的洗涤剂填料。适合于在本发明的清洗组合物中使用的洗涤剂填料的实例包括硫酸钠、硫化钠、淀粉、糖、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  亚烷基二醇,例如丙二醇和类似物。当浓缩物包括洗涤剂填料时,其用量为约 1wt% - 约 20wt% 和约 3wt% - 约 15wt%。

[0062] 也可在组合物内包括降低泡沫稳定性的消泡剂,以降低发泡。当浓缩物包括消泡剂时,可提供用量为约 0.01wt% 至约 3wt% 的消泡剂。

[0063] 可在组合物内使用的消泡剂的实例包括氧化乙烯 / 丙烯嵌段共聚物,例如以名称 Pluronic N-3 获得的那些,聚硅氧烷化合物,例如在聚二甲基硅氧烷内分散的氧化硅、聚二甲基硅氧烷和官能化聚二甲基硅氧烷,例如以名称 Abil B99552 获得的那些,脂肪酰胺、烃蜡、脂肪酸、脂肪酯、脂肪醇、脂肪酸皂、乙氧化物、矿物油、聚乙二醇酯、烷基磷酸酯,例如磷酸单硬脂酯和类似物。可例如在 Martin 等人的美国专利 No. 3048548、Brunelle 等人的美国专利 No. 3334147、Rue 等人的美国专利 No. 3442242 中找到有关消泡剂的讨论,其公开内容在此通过参考引入。

[0064] 组合物可包含抗再沉积剂以促进污物持续悬浮在清洗溶液内并防止所除去的污物再沉积在正清洗的底物上。合适的抗再沉积剂的实例包括脂肪酸酰胺、氟烃表面活性剂、

复合磷酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物和纤维素衍生物,例如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和类似物。当浓缩物包括抗再沉积剂时,可包括用量为约 0.5wt% - 约 10wt%,和约 1wt%至约 5wt%的抗再沉积剂。

[0065] 可使用的稳定剂包括伯脂族胺、甜菜碱、硼酸盐、钙离子、柠檬酸钠、柠檬酸、甲酸钠、甘油、maleonic acid、有机二元酸、多元醇、丙二醇及其混合物。该浓缩物不需要包括稳定剂,但当浓缩物包括稳定剂时,它可包括提供所需程度的浓缩物稳定性的用量。稳定剂的例举范围包括约 0-约 20wt%,约 0.5wt% - 约 15wt%,和约 2wt% - 约 10wt%。

[0066] 可在组合物内使用的分散剂包括马来酸/烯烃共聚物,聚丙烯酸、及其混合物。浓缩物不必需包括分散剂,但当包括分散剂时,它以提供所需分散性能的用量被包括。在浓缩物内分散剂的例举范围可以是约 0 至约 20wt%,约 0.5wt%至约 15wt%,和约 2wt%至约 9wt%。

[0067] 可包括在组合物内的酶包括辅助除去淀粉和/或蛋白质污物的那些酶。酶的例举类型包括蛋白酶、 $\alpha$ -淀粉酶及其混合物。可使用的例举蛋白酶包括由地衣芽孢杆菌 (*Bacillus Licheniformis*)、*Bacillus licheniformis*、嗜碱芽孢杆菌 (*Bacillus alcalophilus*) 和解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*) 衍生的那些。例举的  $\alpha$ -淀粉酶包括枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、解淀粉芽孢杆菌和地衣芽孢杆菌。浓缩物不必需包括酶。当浓缩物包括酶时,若以使用组合物形式提供器皿洗涤组合物,则它以提供所需酶活性的用量被包括。在浓缩物内 酶的例举范围是约 0 至约 15wt%,约 0.5wt%至约 10wt%,和约 1wt%至约 5wt%。

[0068] 可在器皿洗涤组合物内包括硅酸盐,以提供金属保护。另外已知硅酸盐提供碱度且另外充当抗再沉积剂。例举的硅酸盐包括硅酸钠和硅酸钾。可在没有硅酸盐的情况下,提供器皿洗涤组合物,但当包括硅酸盐时,它们可以提供所需金属保护的用量被包括。浓缩物可包括用量为至少约 1wt%,至少约 5wt%,至少约 10wt%,和至少约 15wt%的硅酸盐。另外,为了给浓缩物内的其它组分提供充足的空间,可提供含量小于约 35wt%,小于约 25wt%,小于约 20wt%和小于约 15wt%的硅酸盐组分。

[0069] 浓缩物可包括水。一般来说,认为水作为加工助剂形式存在,且可除去或者变为水合水。认为水可存在于液体浓缩物和固体浓缩物二者内。在液体浓缩物的情况下,认为水以介于约 5wt%至约 60wt%,介于约 10wt%至约 35wt%,和介于约 15wt%至约 25wt%的范围存在。在固体浓缩物的情况下,认为水以介于约 0wt%至约 10wt%,介于约 0.1wt%至约 10wt%,介于约 1wt%至约 5wt%,以及约 2wt%至约 3wt%的范围存在。另外应当理解,水可以去离子水或者软化水形式提供。

[0070] 各种染料、除味剂(其中包括香料)和其它美学提高剂可包括在组合物内。可包括染料以改变组合物的外观,例如 Direct Blue86 (Miles)、Fastusol Blue (Mobay Chemical Corp.)、AcidOrange7 (American Cyanamid)、Basic Violet 10 (Sandoz)、AcidYellow 23 (GAF)、Acid Yellow 17 (Sigma Chemical)、SapGreen (Keystone Aniline and Chemical)、Metanil Yellow (Keystone Aniline and Chemical)、Acid Blue 9 (Hilton Davis)、Sandolan Blue/Acid Blue 182 (Sandoz)、Hisol Fast Red (Capitol Color and Chemical)、Fluorescein (Capitol Color and Chemical)、Acid Green 25 (Ciba-Geigy) 和类似物。

[0071] 可包括在组合物内的香料或者香精包括例如萜类化合物,例如香茅醇,醛,例如戊基肉桂醛,茉莉,例如 C15- 茉莉或者乙酸苜酯、香 草醛和类似物。

[0072] 形成浓缩物所使用的各组分可包括含水介质,例如水,作为加工中的助剂。认为含水介质将辅助提供具有所需加工粘度的组分。另外,认为当希望形成固体形式的浓缩物时,含水介质可辅助硬化工艺。当以固体形式提供浓缩物时,它可以块料或者粒料形式提供。认为块料的大小至少为约 5g,且可包括大于约 50g 的大小。认为浓缩物将包括用量为约 1wt% 至约 50wt%,和约 2wt% 至约 40wt% 的水。

[0073] 当为形成浓缩物而加工的各组分被加工成块料时,认为可通过挤出技术或者铸塑技术来加工各组分。一般来说,当通过挤出技术加工各组分时,认为与铸塑技术相比,组合物可包含相对较小量的水作为加工助剂。一般来说,当通过挤出制备固体时,认为组合物可含有约 2wt% 至约 10wt% 的水。当通过铸塑制备固体时,认为可提供用量介于约 20wt% 至约 40wt% 的水。

[0074] 配制器皿洗涤组合物

[0075] 可配制器皿洗涤用洗涤剂组合物,以处理给定环境内所预期的腐蚀。也就是说,可根据使用位置的数个因素来调节腐蚀抑制剂的浓度,其中所述因素包括例如水的硬度、食品污物浓度、碱度和助洗剂浓度。认为这些中的每一种的浓度可对玻璃腐蚀具有影响。在机器器皿洗涤应用中,约 25g/ 加仑或更大的食品污物浓度被视为高,约 15- 约 24g/ 加仑被视为中等,和约 14g/ 加仑或更少的浓度被视为低。显示出 15 格令 (grains)/ 加仑或更高的水硬度被视为高,约 6- 约 14 格令 / 加仑被视为中等,和约 5 格令 / 加仑或更少被视为低。在使用组合物中,约 300 ppm 或更高的碱度被视为高,和约 200ppm- 约 300ppm 的碱度被视为中等,和约 200ppm 或更少的碱度被视为低。在使用组合物中,约 300 ppm 或更高的助洗剂浓度被视为高,约 150ppm- 约 300ppm 的浓度被视为中等,和 150ppm 或更少的助洗剂浓度被视为低。

[0076] 基于所预期的使用条件,可配制器皿洗涤用洗涤剂组合物,以提供所需程度的腐蚀和 / 或抗蚀刻性。基于对在使用位置处所预期的水硬度、食品污物浓度、碱度和助洗剂浓度的了解,可通过参考图 1,配制具有足量腐蚀抑制剂的洗涤剂组合物。在图 1 中,图表的数值代表在使用组合物内提供的腐蚀抑制剂的浓度。

[0077] 当配制或者制备洗涤剂组合物时,可基于使用位置处水的硬度、食品污物浓度、碱度和助洗剂浓度的预期水平来提供腐蚀抑制剂的用量。可基于下式来提供在使用组合物内提供所需程度的腐蚀和 / 或抗蚀刻性的腐蚀抑制剂的用量:

[0078]

腐蚀抑制剂>

$$\text{使用组合物 (ppm)} = \frac{[\text{碱度 (ppm)} + \text{助洗剂 (ppm)}]}{[\text{硬度 (格令/加仑)} + \text{食品污物 (g/加仑)}]} + \frac{[\text{碱度 (ppm)} + \text{助洗剂 (ppm)} - 200] + 10}{20}$$

[0079] 基于在使用组合物内腐蚀抑制剂所需的最小浓度,可计算在浓缩物内腐蚀抑制剂的用量,从而已知使用组合物中的固体含量,并配制浓缩物,以提供至少所需程度的腐蚀保护。

[0080] 形成浓缩物

[0081] 可混合并挤出或者铸塑各组分,形成固体,例如粒料或块料。可从外部来源施加

热,以促进混合物的加工。

[0082] 混合体系提供在高剪切下各成分的连续混合,形成其中各成分分配在全部物料内的基本上均匀的液体或者半固体混合物。混合体系包括混合各成分的设备以提供有效地维持混合物在可流动稠度且在加工过程中粘度为约 1000-1000000cP,优选约 50000-200000cP 的剪切。混合体系可以是连续流动混合器或者单或双螺杆挤出机装置。

[0083] 可在维持各成分的物理和化学稳定性的温度下,例如在约 20-80℃,和约 25-55℃ 的环境温度下加工混合物。尽管可施加有限的外部热量到混合物上,但通过混合物实现的温度可在加工过程中因摩擦、环境条件的变化和 / 或各成分之间的放热反应导致升高。任选地,例如在混合体系的入口或者出口处,混合物的温度可升高。

[0084] 成分可以是液体或者固体形式,例如干燥颗粒,且可独立地或者作为与另一成分(例如清洗剂、含水介质和额外的成分,例如第二清洗剂、洗涤剂助剂或者其它添加剂、辅助硬化剂和类似物)的预混物 的部分形式加入到混合物中。可将一种或多种预混物加入到该混合物中。

[0085] 混合各成分,形成基本上均匀的稠度,其中各成分基本上均匀地分配在整个物料中。可通过模头或者其它成形设备从混合体系中排放混合物。可将异形挤出物分成具有控制质量的有用尺寸。挤出的固体可以包装在膜内。当从混合体系中排放时混合物的温度可足够低,以便在没有首先冷却混合物的情况下,能将混合物直接铸塑或者挤出到包装体系内。可调节挤出排放和包装之间的时间,允许洗涤剂块料硬化,以供进一步的加工和包装过程中更好地处理。排放点的混合物温度可以是约 20-90℃,和约 25-55℃。可允许组合物硬化成固体形式,所述固体形式的范围可以是低密度、海绵状、延展性的、填缝稠度到高密度、熔融固体、混凝土状块料。

[0086] 任选地,可与混合装置相邻地安装加热和冷却装置,以供应或者除去热量,以便在混合器内获得所需的温度曲线。例如,可施加外部热源到混合器的一个或者多个机筒部分,例如成分入口部分、最后的出口部分等等,以增加加工过程中混合物的流度。优选地,在加工过程中混合物的温度,其中包括在排放端口处的温度,优选维持在约 20-90℃ 下。

[0087] 当完成各成分的加工时,可从混合器中通过排放模头排放混合物。由于各成分的化学反应形成 E- 形式的水合物粘合剂,从而导致组合物最终硬化。硬化工艺可持续数分钟到约 6 小时,这例如取决于铸塑或者挤出组合物的尺寸、组合物的成分、组合物的温度和其它类似的因素。优选地,铸塑或者挤出的组合物在约 1 分钟 - 约 3 小时内,优选约 1 分钟 - 约 2 小时,优选约 1 分钟 - 约 20 分钟内“凝固”或者开始硬化成固体形式。

[0088] 可提供液体形式的浓缩物。各种液体形式包括凝胶和糊剂。当然,当提供液体形式的浓缩物时,不需要硬化组合物形成固体。事实上,认为在组合物内的水含量足以阻止硬化。另外,分散剂和其它组分可掺入到浓缩物内,以维持各组分所需的分布。

[0089] 包装接受器或者容器可以是刚性或者挠性的,且由适合于包含本发明生产的组合物的任何材料,例如玻璃、金属、塑料膜或片材、硬纸板、硬纸板复合材料、纸张和类似物组成。有利的是,由于组合物在或接近环境温度下加工,因此加工过的混合物的温度足够低,以便可将混合物直接铸塑或者挤出到容器或者其它包装体系内,且在结构上没有损坏该材料。结果,与在熔融条件下加工并分配的组合物所使用的那些容器相比,可使用较宽的各种材料制备容器。容纳组合物所使用的优选包装由挠性、容易打开的膜材料制备。

[0090] 包装材料可以水溶性包装材料例如水溶性包装膜形式提供。在美国专利 Nos. 6503879、6228825、6303553、6475977 和 6632785 中公开了例举的水溶性包装膜,其公开内容在此通过参考引入。可提供包装材料的例举的水溶性聚合物包括聚乙烯醇,其中所述包装材料可用于包装浓缩物。可以单位剂量包装或者多剂量包装形式提供包装的浓缩物。在单位剂量包装的情况下,认为单一的包装单元将置于器皿洗涤剂内,例如器皿洗涤剂的洗涤剂隔室内,且在单次洗涤循环过程中用完。在多剂量包装的情况下,认为将该单元置于给料器内且水的物流会降解浓缩物的表面,以提供将引入到器皿洗涤剂内的液体浓缩物。

[0091] 在 Davidson and Sittig, Water Soluble Resins, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1968) 中公开了可在本发明中使用的合适的水溶性聚合物,在此通过参考引入。水溶性聚合物应当具有合适的特性,例如强度和弯曲性,以便允许机器处理。优选的水溶性聚合物包括聚乙烯醇、纤维素醚、聚环氧乙烷、淀粉、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚乙烯基甲醚-马来酸酐、聚马来酸酐、苯乙烯马来酸酐、羟乙基纤维素、甲基纤维素、聚乙二醇、羧甲基纤维素、聚丙烯酸盐、藻酸盐、丙烯酰胺共聚物、瓜耳胶、明胶、乙烯-马来酸酐树脂系列、聚乙烯亚胺、乙基羟乙基纤维素、乙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素。通常优选较低分子量的水溶性聚乙烯醇成膜聚合物。可使用的聚乙烯醇包括重均分子量介于约 1000 至约 300000,和介于约 2000 至约 150000,和介于约 3000 至约 100000 的那些。

[0092] 从喷洒类型的分配器,例如在美国专利 Nos. 4826661、4690305、4687121、4426362 和在美国专利 Nos. Re32763 和 32818 中公开的那些分配器中,分配根据本发明制备的清洗组合物,在此通过参考将其引入。简而言之,喷洒类型的分配器通过在固体组合物的暴露表面上碰撞水的喷洒物,使一部分组合物溶解,然后立即直接导引含组合物的浓缩物溶液离开分配器到达储存容器或者直接导引到使用点。当使用该产品时,可从包装(例如)膜中取出产品,并插入到分配器内。可通过形状与固体洗涤剂形状一致的喷嘴进行水的喷洒。分配器壳也可紧密地适配在分配体系内的洗涤剂形状,所述形状防止引入并分配不恰当的洗涤剂。

[0093] 尽管就在自动器皿洗涤剂内洗涤制品用的器皿洗涤组合物方面描述了本发明,但应当理解,所述器皿洗涤组合物可用于洗涤非器皿类物品。也就是说,器皿洗涤组合物可称为清洗组合物且可用于清洁各种物品,和尤其是可能遭受腐蚀和/或蚀刻的那些物品。应当理解,可包括在器皿洗涤组合物内的一些组分由于打算在自动器皿洗涤剂内使用,因此可不打算用于自动器皿洗涤剂的清洗组合物中排除,和反之亦然。例如,倾向于生成相当大量泡沫的表面活性剂可以在不打算用于自动器皿洗涤剂的清洗组合物中使用。含降低玻璃腐蚀的腐蚀抑制剂的清洗组合物的应用包括硬质表面的清洗。例举的硬质表面包括含有玻璃和/或陶瓷的那些。例举的表面包括窗户和镜子。应当理解,这种清洗组合物可用于车辆洗涤工业,这是因为在机动车上存在玻璃。

[0094] 可提供数种形式,其中包括固体和液体形式,的器皿洗涤组合物。当以固体形式提供时,可提供粉末、颗粒、粒料、片剂、块料、铸塑固体和挤出固体形式的器皿洗涤组合物。作为实例,粒料的尺寸可介于直径约 1mm 至约 10mm,片剂的尺寸可介于直径约 1mm 至约 10mm,片剂的尺寸可介于直径约 1cm 至约 10cm,和块料的尺寸可介于直径至少约 10cm。当以液体形式提供时,可以凝胶或者糊剂形式提供器皿洗涤组合物。表 1 中示出了当以凝胶或者糊



剂形式提供时,器皿洗涤组合物中各组分的例举的范围。表 2 中示出了当以固体形式提供时,器皿 洗涤组合物中各组分的例举的范围。

[0095] 表 1- 凝胶或者糊剂器皿洗涤组合物 (wt%)

[0096]

组分	第一例举范围	第二例举范围	第三例举范围
水	5-60	10-35	15-25
碱源	5-40	10-30	15-20
硅酸盐	5-35	10-25	15-20
助洗剂	1-30	3-20	6-15
稳定剂	0-20	0.5-15	2-10
分散剂	0-20	0.5-15	2-9
酶	0-15	0.5-10	1-5
腐蚀抑制剂	0.5-15	1-10	2-5
表面活性剂	0.5-15	1-10	2-5
香料	0-10	0.01-5	0.1-2
染料	0-1	0.001-0.5	0.01-0.25

[0097] 表 2- 固体器皿洗涤组合物 (wt%)

[0098]

组分	第一例举范围	第二例举范围	第三例举范围
水	0-10	1-5	2-3
碱源	5-40	10-30	15-20
助洗剂	1-60	25-50	35-45
漂白剂	1-55	15-45	25-35
硅酸盐	1-35	5-25	10-15
分散剂	0-10	0.001-5	0.01-1
酶	0-15	1-10	2-5
腐蚀抑制剂	0.5-15	1-10	2-5
表面活性剂	0.5-15	1-10	2-5
香料	0-10	0.01-5	0.1-2
染料	0-1	0.001-0.5	0.01-0.25

[0099] 可在水溶性包装膜内提供各种形式的器皿洗涤组合物浓缩物。也就是说,固体和液体可包装在水溶性膜内。可包装在水溶性膜内的例举的固体包括粉末、粒料、片剂和块料。可包装在水溶性膜内的例举的液体包括凝胶和糊剂。

[0100] 上述说明提供本发明宽的条件和边界的理解基础。下述实施例和试验数据提供本发明一些具体实施方案的理解。实施例不打算限制在 下述说明中列出的本发明的范围。在本发明概念内的变化对本领域的技术人员来说是显而易见的。

[0101] 实施例 1

[0102] 进行下述实施例,以比较基于数种器皿洗涤组合物对来自 Libbey 玻璃的玻璃器皿的蚀刻。所得玻璃器皿没有使用过,且刚刚从盒子中拿出。每一试验使用一种玻璃。容纳样品所使用的容器是石英塑料容器且在盖子内没有纸张衬里。

[0103] 遵循下述工序:

[0104] 1. 在洗涤玻璃之前戴上手套,以防止皮肤的油脂接触玻璃器皿。

[0105] 2. 彻底用中性 pH 的液体盘碗洗涤剂(以名称“Express”获自 Ecolab Inc. 的盆

和锅洗涤剂) 洗涤玻璃器皿, 以除去脏物和污物, 并使之空干。

[0106] 3. 用蒸馏水漂洗所有的塑料容器, 以除去任何灰尘并使之空干。

[0107] 4. 制备洗涤剂溶液。

[0108] 5. 将一块玻璃放入每一塑料容器内, 并倾倒溶液到该塑料容器内, 从而确保玻璃被完全覆盖。将盖子置于容器上, 并标记溶液名称。

[0109] 6. 将 20ml 的每一溶液倾倒入 1oz. 的塑料瓶内并标记。

[0110] 7. 将塑料容器置于搅拌的水浴内。控制水浴的温度为 160 °F。

[0111] 8. 安装水分配装置, 以在整个试验持续期间补充水浴。

[0112] 9. 每 48 小时收集 20ml 溶液样品并置于 1oz. 的塑料瓶内。

[0113] 10. 一旦完成试验, 分析样品的钙和硅含量。

[0114] 为了测量玻璃腐蚀并证明腐蚀抑制剂的保护效果, 测量从暴露于洗涤剂溶液的玻璃器皿上除去组分时的速度。在数天的时间段内, 分析测量在洗涤剂溶液样品中元素硅和元素钙浓度的变化。常见的钠钙玻璃包括硅、钠、钙、镁和铝的氧化物。由于公知洗涤剂助洗剂可与钙形成络合物, 因此测量在试验溶液内存在的钙, 以决定洗涤剂助洗剂是否加速从玻璃表面上除去钙, 从而促进腐蚀过程。在升高的温度下, 将玻璃样品浸渍在洗涤剂溶液内。使用聚乙烯瓶盛装溶液, 结果感兴趣的元素的唯一来源是玻璃样品。

[0115] 表 3 报道了在碳酸钠基洗涤剂溶液中铝酸钠和氯化锌的抑制效果。表 4 中报道了基础组合物 1 的组成。

[0116] 表 3: 锌和铝抑制剂的效果, 碳酸钠 - 基洗涤剂组合物

[0117]

洗涤剂溶液									硅浓度的暴露时间 (h)	
产品	产品浓度	NaOH (ppm)	灰分 (ppm)	助洗剂 (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	水	温度 °F	24	48
基础组合物 1		2.26	46.78	32.9	24		蒸馏水	160	2.14	3.91
基础组合物 1		2.26	46.78	32.9		16.5	蒸馏水	161	2.88	5.12
基础组合物 1		2.26	46.78	32.9	12	8.3	蒸馏水	162	0.84	1.08
基础组合物 1		2.26	46.78	32.9	24	16.5	蒸馏水	163	<0.05	0.67

[0118] 表 4: 基础组合物 1

[0119]

组分	wt%
软水	6.5
醇乙氧化物	2.5
EO、PO 嵌段共聚物	1.4
磷酸酯	0.2
氨基三亚甲基膦酸钠	5.9
碳酸钠	51

三聚磷酸钠	30
氢氧化钠	2
非离子表面活性剂	0.5

[0120] 在不存在腐蚀抑制剂的情况下,在溶液内氧化硅和钙的浓度随着时间流逝而增加,因为该材料被从玻璃表面中除去。在存在腐蚀抑制剂的情况下,氧化硅和钙的浓度仍然增加,但处于显著较低的速度下。

[0121] 该试验表明,在洗涤剂溶液内同时存在铝酸钠和氯化锌二者会降低从玻璃上除去氧化硅和钙的速度。与相同浓度的单独的任何一种相比,铝酸钠和氯化锌的结合降低了腐蚀速度。

[0122] 实施例 2

[0123] 表 5 报道了在苛性碱洗涤剂溶液内铝酸钠和氯化锌的腐蚀抑制效果。表 6 报道了形成洗涤剂溶液所使用的基础组合物 2 的组成。

[0124] 表 5 :在苛性洗涤剂组合物内玻璃腐蚀抑制剂的保护效果

[0125]

产品	产品浓度 (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	水	试验温度 °F	硅浓度 (ppm)					钙浓度 (ppm)				
						暴露时间 (h)	暴露时间 (h)	暴露时间 (h)	暴露时间 (h)	暴露时间 (h)	暴露时间 (h)	暴露时间 (h)	暴露时间 (h)	暴露时间 (h)	暴露时间 (h)
						24	48	72	96	120	24	48	72	96	120
						h	h	h	h	h	h	h	h	h	h
基础组合物 2	1200	0	0	蒸馏水	160	44	71	83	103	145	9	12	15		27
基础组合物 2	1200	12	8	蒸馏水	160	2	4	7	10		1	1	2	2	

[0126] 表 6 :基础组合物 2

[0127]

组分	wt %
水	17.000
非离子表面活性剂	1.000
多羧酸	2.000
氢氧化钠	34.000
碳酸钠	17.000
染料	0.003
三聚磷酸钠	29.00

[0128] 实施例 3

[0129] 表 7 中报道了水的硬度和苛性碱基洗涤剂组合物对玻璃腐蚀的影响。水的硬度以 gpg (格令 / 加仑) 为单位报道,其中 1 格令相当于 17.1ppm 用碳酸钙表达的水硬度。表 8 中报道了基础组合物 3 的组成。

[0130] 表 7 :水硬度和苛性碱基洗涤剂组合物的影响

[0131]

	产品浓度 (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	水硬度 (gpg)	试验温 度 °F	硅浓度 (ppm)				
						暴露时间 (h)				
						24h	48h	72h	96h	120h
基础组合物 3	1200	0	0	17	160	12	34	47	81	
基础组合物 3	1200	0	0	0	160	44	71	83	103	145

[0132] 表 8 :基础组合物 3

[0133]

组分	wt %
碳酸钠	41.100
硫酸钠	14.385
非离子表面活性剂	0.215
醇乙氧化物表面活性剂	2.500
聚丙烯酸钠	0.300
硅酸钠 $2.00\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	6.000
三聚磷酸钠	30.500
一水合过硼酸钠	5.000

[0134] 实施例 4

[0135] 表 9 报道了食品污物和苛性碱基洗涤剂组合物的影响。所提供的食品污物是在试验溶液内 2wt% 的炖牛肉污物。表 10 中报道了基础组合物 4 的组成。

[0136] 表 9 :食品污物、苛性碱基洗涤剂的影响

[0137]

	产品浓度 (ppm)	抑制剂 (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	水硬度 (gpg)	试验温度 °F	硅浓度 (ppm) 暴露时间 (h)		钙浓度 (ppm) 暴露时间 (h)	
							48h	96h	48h	96h
具有食品污物的基础组合物 4	1200	0	0	0	城市	160	23	47	7	8
不具有食品污物的基础组合物 4	1200	0	0	0	城市	160	40	94	9	19

[0138] 表 10 :基础组合物 4

[0139]

组分	wt %
水	24.000
非离子表面活性剂	1.000
多羧酸	2.000
氢氧化钠	43.000
氯化钠	10.000
次氨基三乙酸钠	20.00

[0140] 实施例 5

[0141] 表 11 报道了在碳酸钠基洗涤剂组合中腐蚀抑制剂的腐蚀抑制效果。

[0142] 表 11 :玻璃腐蚀抑制剂的的效果,碳酸钠基洗涤剂组合

[0143]

产品	产品浓度 (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	水	试验温度 °F	硅浓度 (ppm)					钙浓度 (ppm)				
						暴露时间 (h)					暴露时间 (h)				
						24	48	72	96	120	24	48	72	96	120
						h	h	h	h	h	h	h	h	h	h
基础组合物 3	1200			蒸馏水	160	27	39	51		71	6	8	10		13
基础组合物 3	1200	12	8	蒸馏水	160	0	2	3	2		0	0	1	1	

[0144] 实施例 6

[0145] 表 12 报道了食品污物和碳酸钠基洗涤剂组合对玻璃腐蚀的影响。食品污物是在试验溶液内 2wt% 的麦片粥污物。

[0146] 表 12 :食品污物、碳酸钠基洗涤剂组合物的影响

[0147]

	产品浓度 (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	水的类型	试验温度 °F	硅浓度 (ppm)		钙浓度 (ppm)	
						暴露时间 (h)		暴露时间 (h)	
						48h	96h	48h	96h
没有食品污物的基础组合物 3	1200	1	1	软水	160	7	16	4	6
具有食品污物的基础组合物 3	1200	1	1	软水	160	4	10	0	0

[0148] 实施例 7

[0149] 表 13 报道了水的硬度和碳酸钠基洗涤剂组合物的影响。

[0150] 表 13 :水的硬度、碳酸钠基洗涤剂组合物的影响

[0151]

	产品浓度 (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	水的类型	试验温度 °F	硅浓度 (ppm)		钙浓度 (ppm)	
						暴露时间 (h)		暴露时间 (h)	
						48h	96h	48h	96h
基础组合物 3	4300	41	28	软水	160	8	13	3	5
基础组合物 3	4300	41	28	硬水	160	0	0	0	0
基础组合物 3	4300	41	28	城市	160	2	3	1	3

[0152] 实施例 8

[0153] 表 14 报道了腐蚀抑制剂和非磷酸盐、NTA 基洗涤剂组合物的腐蚀抑制效果。

[0154] 表 14 :玻璃腐蚀抑制剂的的效果,非磷酸盐、NTA 基洗涤剂组合

[0155]

	产品浓度 (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	水的类型	试验温度 °F	硅浓度 (ppm) 暴露时间 (h)	钙浓度 (ppm) 暴露时间 (h)
						96h	96h
基础组合物 4	1200			蒸馏水	160	92	17
基础组合物 4	1200	12	8	蒸馏水	160	22	4

[0156] 实施例 9

[0157] 表 15 报道了在浓缩物内腐蚀抑制剂含量的影响。图 2 和 3 中图示了表 15 的数据。

[0158] 表 15 : 腐蚀抑制剂的影响

[0159]

	产品浓度 (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	水的类型	试验温度 °F	硅浓度 (ppm) 暴露时间 (h)		钙浓度 (ppm) 暴露时间 (h)	
						48h	96h	48h	96h
基础组合物 1	1200	23		软水	160	10	13	1.6	2.5
基础组合物 1	1200		16	软水	160	15	28	3	6
基础组合物 1	1200	2.3	14.00	软水	160	11	26	1	4
基础组合物 1	1200	21.00	1.60	软水	160	3	6	0.5	1

[0160] 实施例 10

[0161] 表 16 中提供了列举的器皿洗涤组合物。

[0162] 表 16- 器皿洗涤组合物

[0163]

组分	wt%
A 部分	
DI 水	21.23
羟基乙叉基二膦酸	15.50
B 部分	
氢氧化钾 (45%)	10.37
聚丙烯酸	7.00
硅酸钾	20.50
非离子表面活性剂	2.00
C 部分	
碳酸钾	5.4
氯化锌	2.00
铝酸钠	2.00
硅酸钠	7.00
硼酸	3.00
D 部分	
酶	3.00
香料	1.00
	100.00

[0164] 通过在混合下结合羟基乙叉基二膦酸和去离子水, 形成 A 部分, 混合 B 部分中的组

分,并在混合下添加 B 部分到 A 部分中,从而制备组合物。混合 C 部分的组分,然后在混合下结合 C 部分与 A 和 B 部分。使组合物冷却到 80 °F,并在混合下添加 D 部分中的组分。所得组合物可表征为糊剂。认为组合物可在软水中提供所需的抗腐蚀性。

[0165] 实施例 11 :通过电感耦合等离子体光谱法 (ICP) 定量测量玻璃的蚀刻抑制

[0166] 在软水中由实施例 10 的盘碗凝胶制备 0.46% 的使用组合物,并加入到含有 10 盎司饮料玻璃杯 (称为 Collins Glass Straight Sided Shell) 的 1-夸脱高密度聚乙烯罐内。将该罐置入设定在 160 °F 下的间歇振动摇动器内 96 小时。在  $t = 0$  和  $t = 96$  小时处取出洗涤剂溶液的样品,并通过 ICP 测试在试验之前和之后的硅含量。比较该硅含量与在 0.23% 的推荐使用组合物浓度下可商购的洗涤剂粉末 (获自 Proctor and Gamble 的 Cascade Complete) 以及在 0.43% 洗涤剂下数种其它可商购的凝胶产品。所测试的可商购的凝胶产品包括获自 Proctor and Gamble 的 Cascade Pure Rinse 凝胶,获自 Colgate Palmolive 的 Palmolive 凝胶,获自 Reckitt Benckiser 的 Electrasol 凝胶,和获自 Lever Brothers 的 Sunlight。硅的含量用作在暴露于洗涤剂溶液过程中发生的玻璃蚀刻量的量度。在 96 小时试验时间段结束时,在 Cascade Complete 溶液内检测到 71ppm 的硅浓度,和在可商购的凝胶产品内检测到 58-93ppm 的硅含量。在  $t = 0$  时,在由实施例 10 的盘碗凝胶制备的溶液中,硅的含量与起始溶液的含量相比没有增加,从而表明没有发生腐蚀。

[0167] 实施例 12 :通过人眼观察玻璃器皿定性测量玻璃的蚀刻抑制

[0168] 在与上述实施例 11 相同的实验条件下,在 96 小时之后取出在每一试验溶液内的玻璃,在软水中漂洗,并使之干燥。肉眼检测玻璃。暴露于 Cascade Complete 溶液的玻璃以彩虹着色的条纹形式显示出起始阶段的蚀刻。用由实施例 10 的凝胶获得的使用组合物测试的玻璃表明在相同的试验条件下没有蚀刻迹象。

[0169] 实施例 13 :制备具有玻璃蚀刻保护的自动盘碗洗涤的洗涤剂并通过 ICP 定量测量玻璃蚀刻抑制

[0170] 将表 17 中的组分混合在一起,形成基础器皿洗涤组合物。

[0171] 表 17 :基础器皿洗涤组合物

[0172]

组分	wt %
过碳酸钠	32.00
二亚乙基三胺五乙酸五钠	4.90
三聚磷酸钠	33.94
硬脂基单乙醇酰胺	0.21
聚醚硅氧烷	0.58
马来酸 / 烯烃共聚物的钠盐	0.30
酶	2.80
硅酸钠	12.00
硫酸钠	4.10
多羧酸的钠盐	0.30
醇烷氧化物	2.40
EO/PO 共聚物	1.30
香料	1.00

亚总计	96.00
-----	-------

[0173] 将表 17 的基础器皿洗涤组合物分成独立的较小的批料。将改变用量的氯化锌和硫酸钠加入到每一批料中,以提供 100wt% 的全部组合物。表 18 示出了氯化锌和硫酸钠加入到表 17 的基础器皿洗涤组合物中获得的各种组合物。

[0174] 表 18 :加入到基础器皿洗涤组合物中的组分

[0175]

组分	组合物 (g)				
	A	B	C	D	E
基础器皿洗涤组合物	96.00	96.00	96.00	96.00	96.00
ZnCl <sub>2</sub>	0	1.0	2.0	3.0	4.0
NaAlO <sub>2</sub>	4.0	3.0	2.0	1.0	0
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0176] 在 7 格令的硬水中制备每一盘碗洗涤剂的 0.23% 的使用组合物并加入含有 10 盎司饮料玻璃杯 (称为 Collins Glass Straight Sided Shell) 的 1 夸脱高密度聚乙烯罐内。将该罐置入设定在 160 °F 下的间歇振动摇动器内 96 小时。在 t = 0 和 t = 96 小时处取出洗涤剂溶液的样品,并通过 ICP 测试在试验之前和之后的硅含量。比较硅含量与在 0.23% 的推荐使用组合物浓度下可商购的洗涤剂粉末 (获自 Proctor and Gamble 的 Cascade Complete)。硅的含量用作在暴露于洗涤剂溶液过程中发生的玻璃蚀刻量的量度。在 96 小时试验时间段结束时,氯化锌与铝酸钠 3 : 1 的重量百分比提供最好的蚀刻保护。从洗涤剂中完全除去铝酸钠 (4% Zn/0% Al) 导致玻璃蚀刻的大大增加,而不具有氯化锌的洗涤剂样品 (0% Zn/4% Al) 仍然提供一定的蚀刻保护。图 4 报道了这一实施例的结果。

[0177] 实施例 14 :定性测量在玻璃小瓶上膜的形成

[0178] 在含有 100ppm 各种比例的氯化锌、铝酸钠和氯化钙的溶液的 40ml 玻璃小瓶上进行三元混合物实验。若需要维持 pH,则添加碳酸钠使 pH 保持在约 10 下。用试验溶液填充玻璃小瓶,并在烘箱内在 160 °F 下加热约 108 小时。然后倒空小瓶,并彻底用水漂洗。基于下述标准定性测定残留在玻璃上的后漂洗残渣:1 = 没有可视的残渣,2 = 轻的残渣,3 = 中等的残渣,4 = 严重的残渣。53 份铝酸钠:16 份氯化钙:31 份氯化锌之比接近最大后漂洗残渣区域,该区域涉及程度为 3 至 4 的密封 (sealing)。在 1 : 1 氯化锌:铝酸钠之比下,当超出洗涤剂的螯合能力时,该溶液进入最大后漂洗残渣区域内。这对应于上述标准的等级 3-4。在图 5 中的三元图上报道了这一实施例的结果。

[0179] 实施例 16 :基于变化比例的铝酸钠、氯化锌和氯化钙,定量测定玻璃蚀刻

[0180] 进行三元混合物试验,以测定玻璃小瓶中各不同含量的铝酸钠、氯化锌和氯化钙的影响,这通过在试验溶液内,在 160 °F 下 108 小时之后硅的增加来测量。用苏打粉调节试验溶液到 pH = 10。在每一小瓶内氯化锌、铝酸钠和氯化钙的总量提供 100ppm。数据曲线表明当铝酸钠含量降低时蚀刻程度增加。在图 6 的三元图中示出了这一实施例的结果。认为抗腐蚀性可能是微溶的铝酸盐沉积到玻璃表面上导致的。因此,认为可选择用于玻璃保护的腐蚀抑制剂,以提供在含有游离钙离子的硬水存在下最小沉积的可视膜。

[0181] 上述说明、实施例和数据提供制备和使用本发明组合物的全面说明。由于可在没



---

有脱离本发明的精神和范围的情况下作出本发明的许多实施方案,因此本发明在于下文所附的权利要求书。

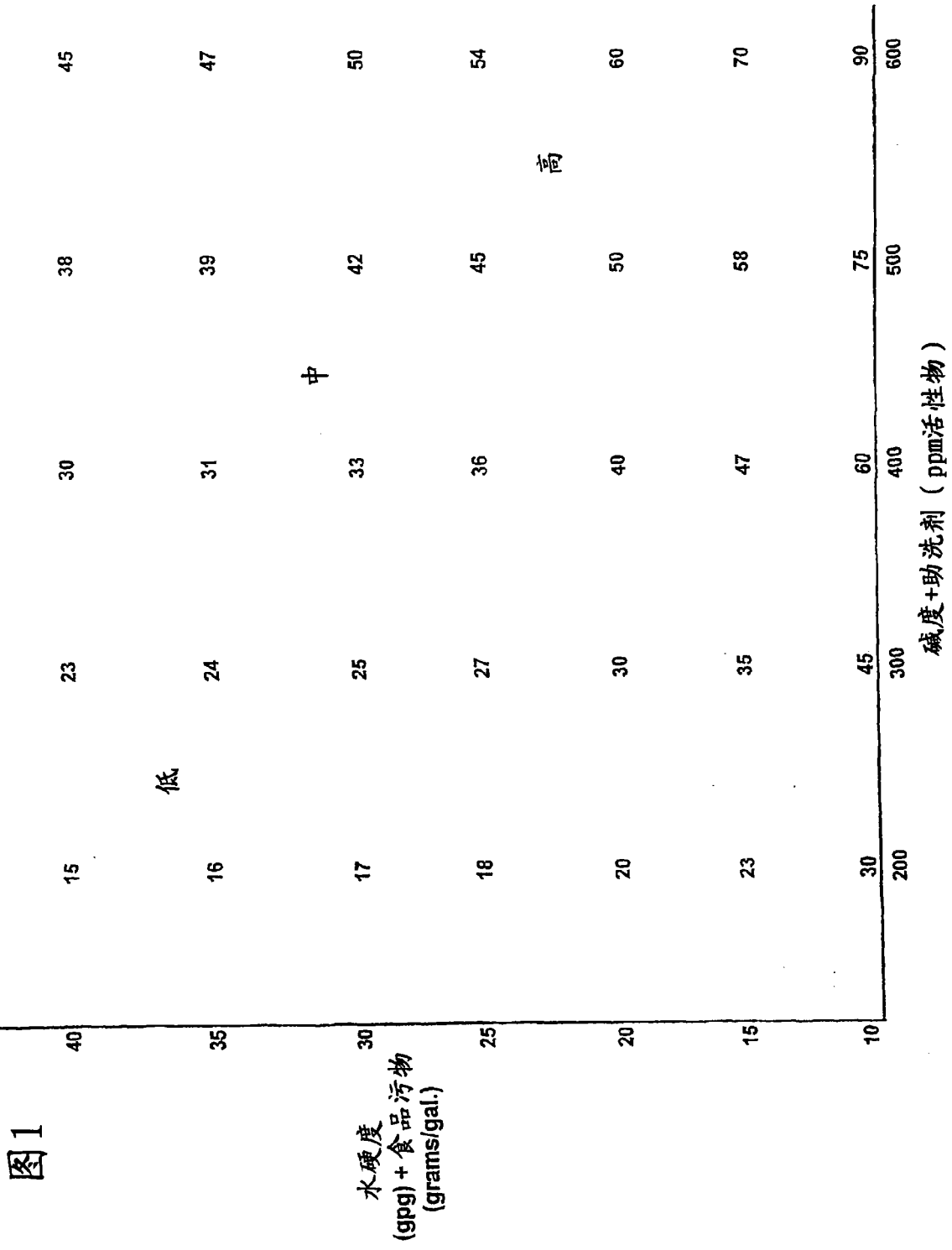
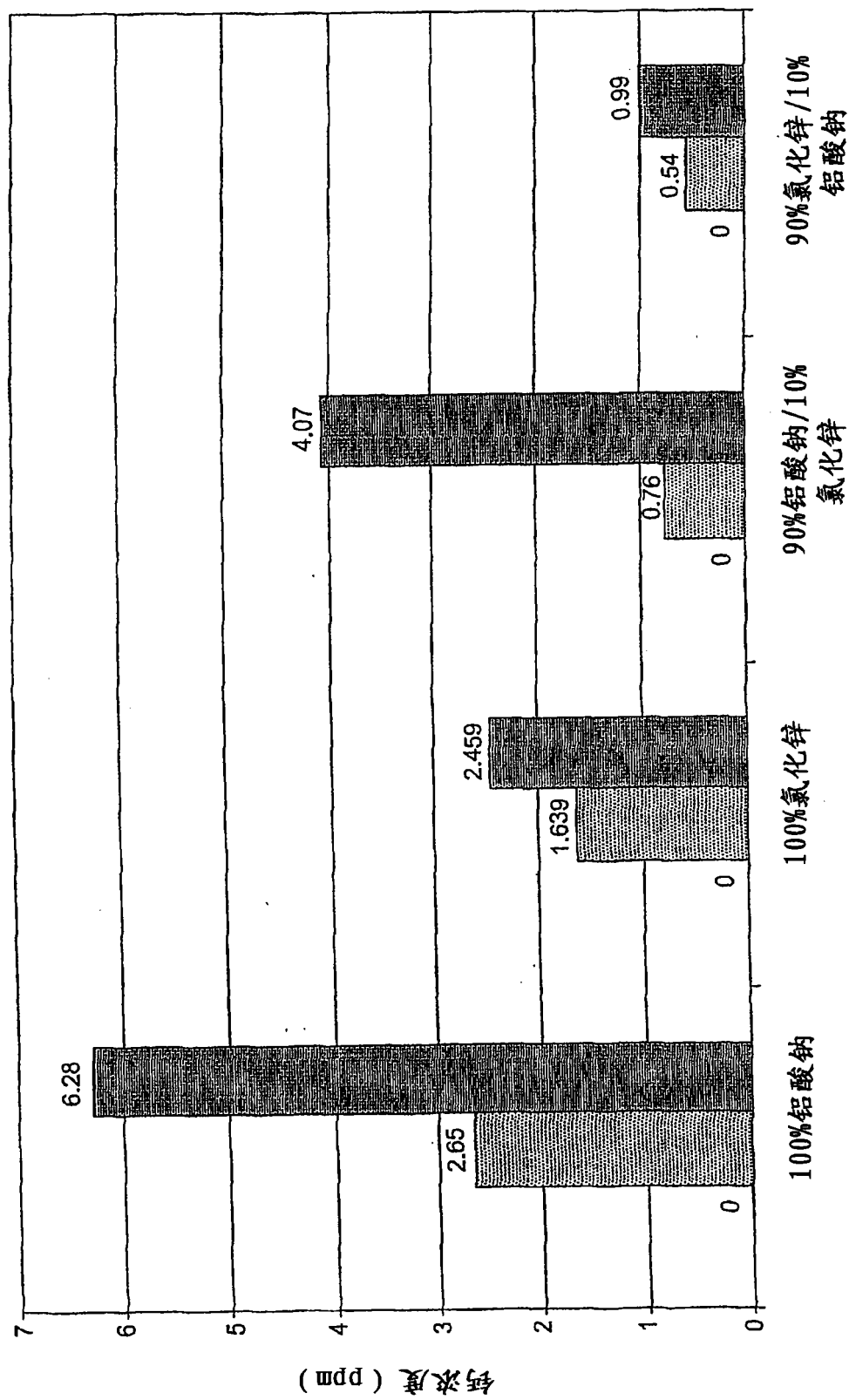


图 1

图 2



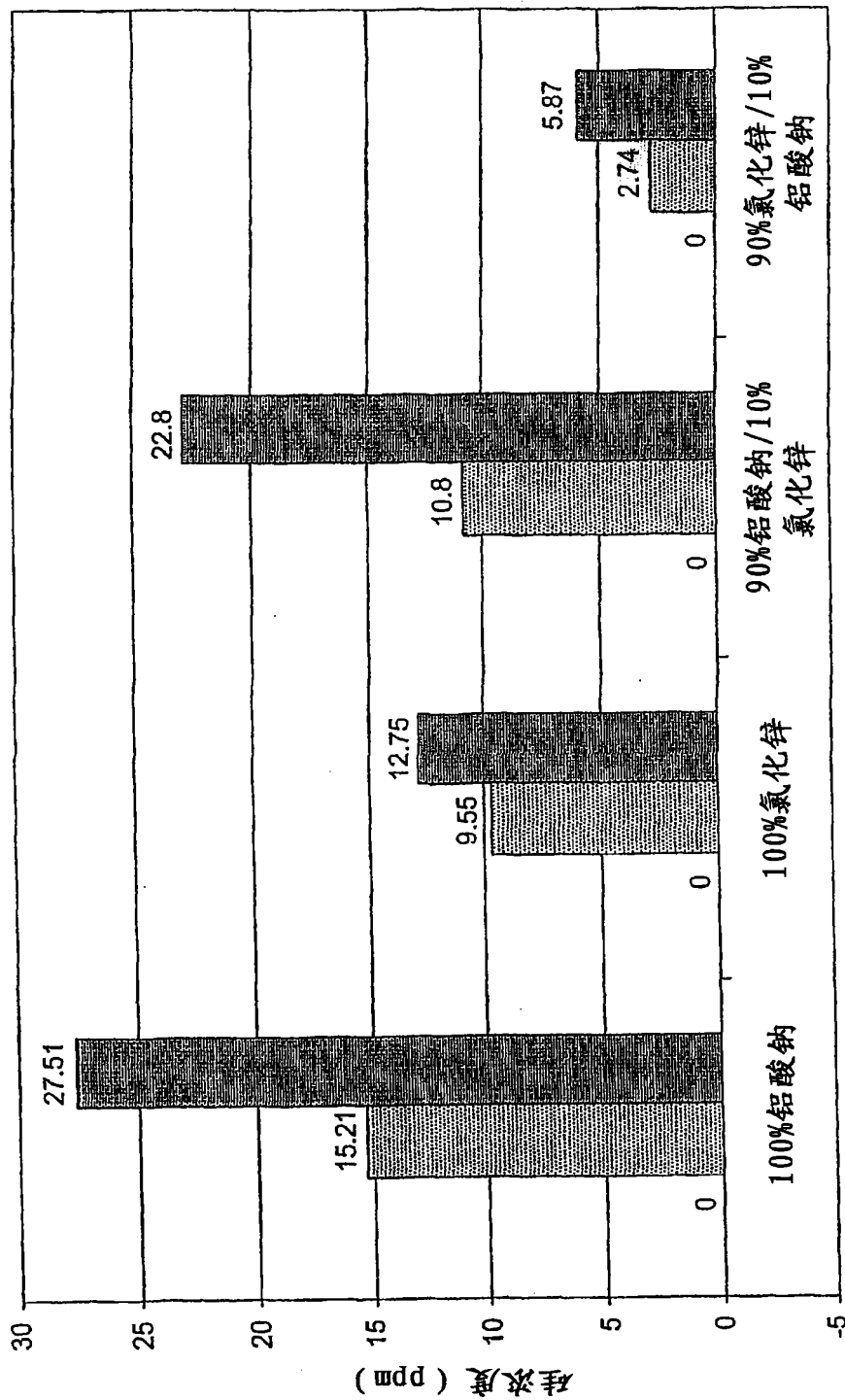


图 3

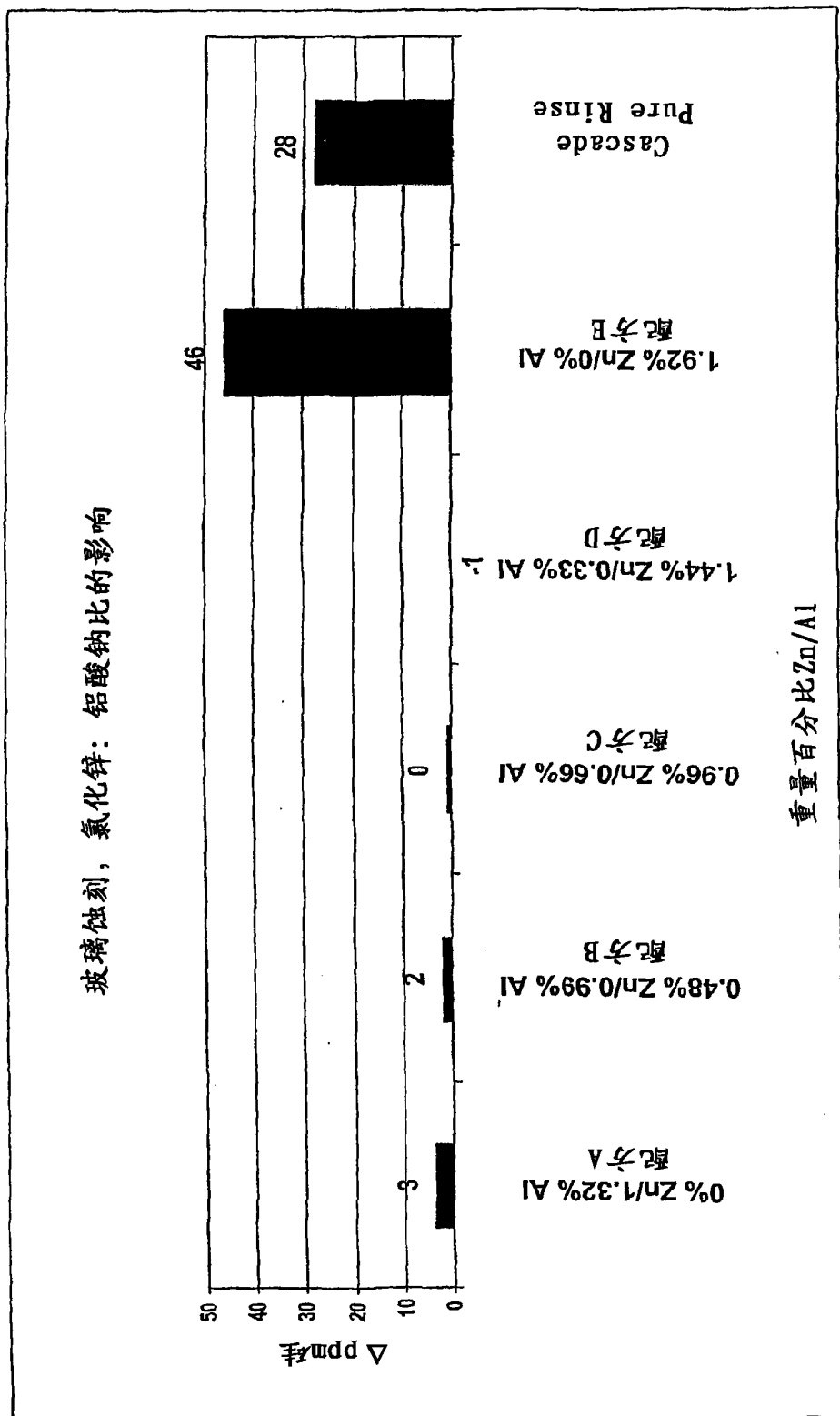


图4

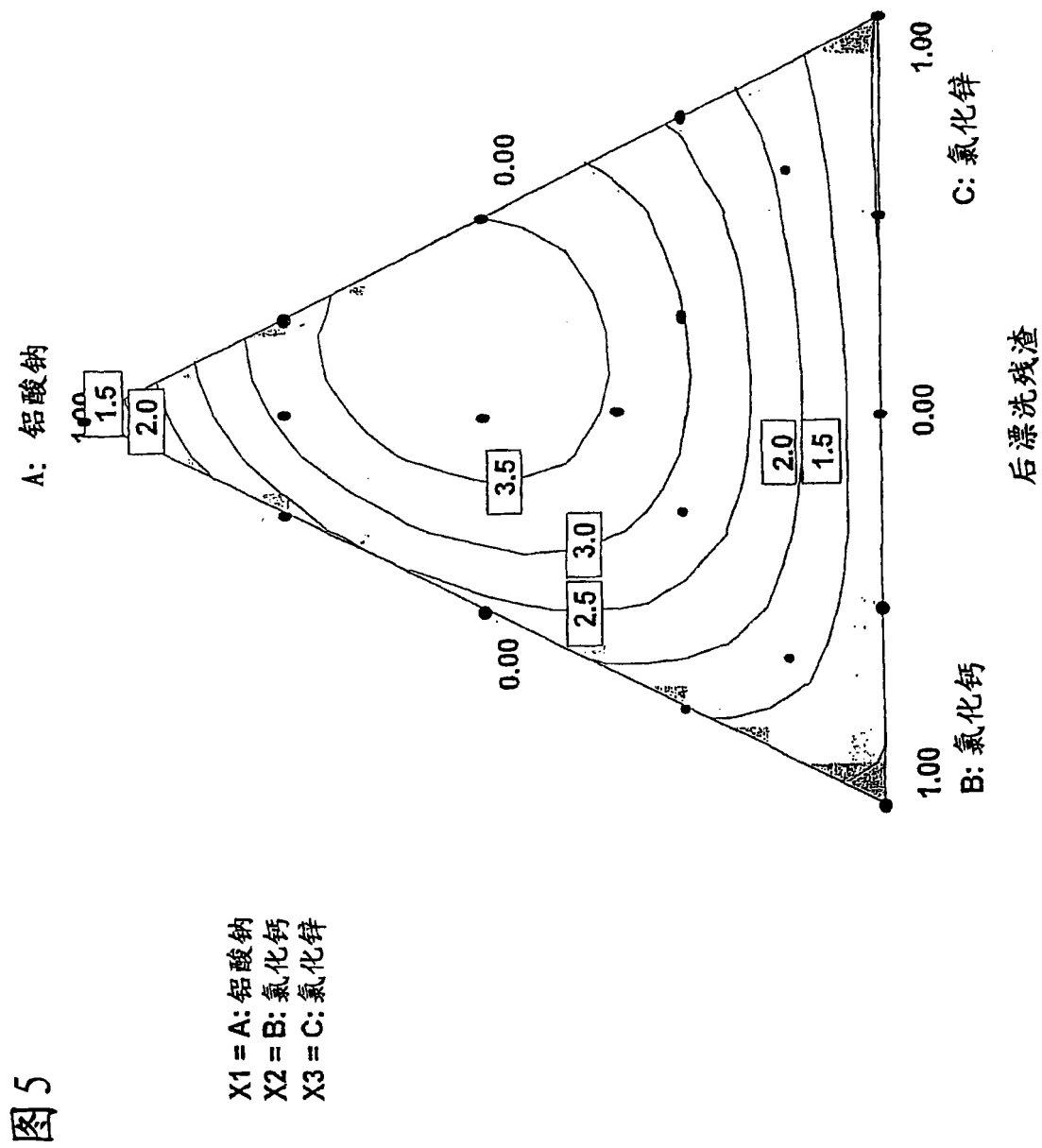
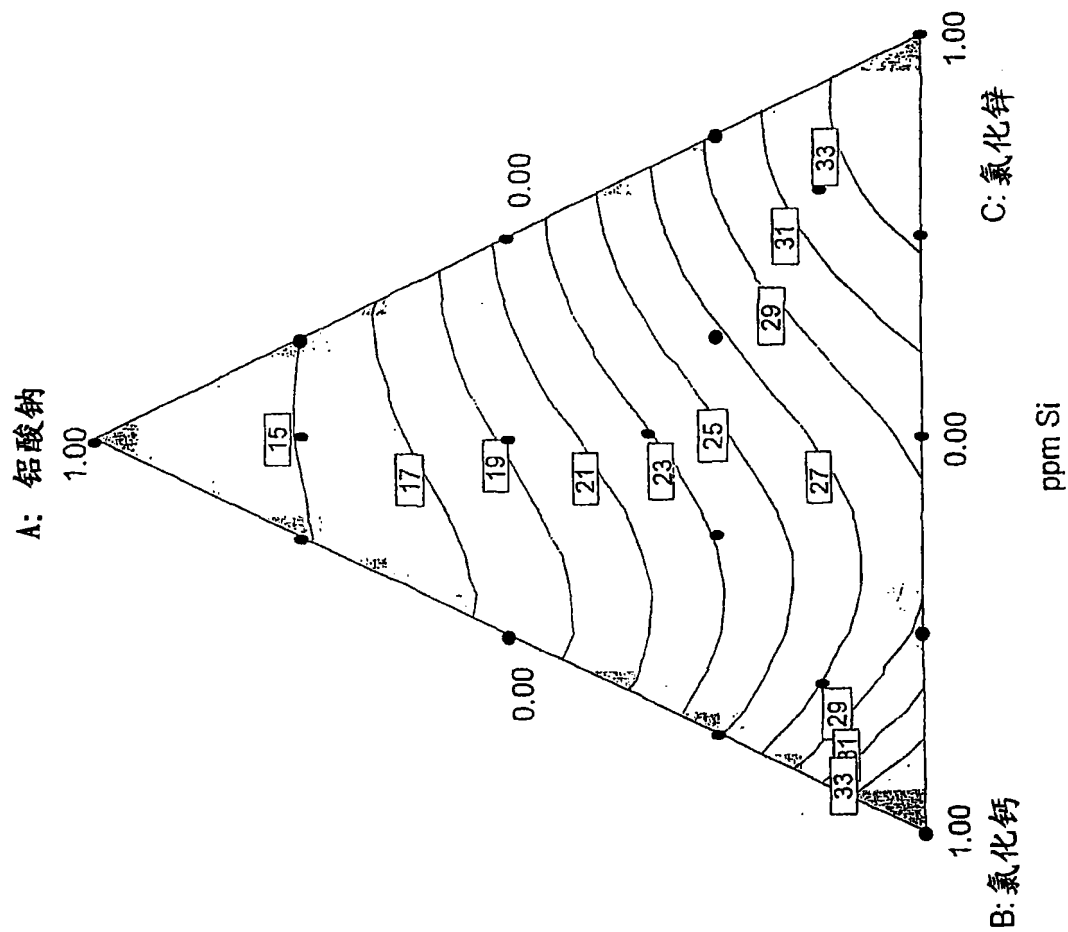


图6



X1 = A: 铝酸钠  
X2 = B: 氯化钙  
X3 = C: 氯化锌