



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115461437 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 09

(21) 申请号 202180030410.9

(22) 申请日 2021.04.08

(30) 优先权数据

2005911.9 2020.04.23 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.10.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/059139 2021.04.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/213807 EN 2021.10.28

(71) 申请人 雷克特本克斯尔菲尼施公司

地址 荷兰霍夫多普

(72) 发明人 A·Y·阿尔-巴亚迪 A·巴托洛梅

A·多波斯 M·哈格 罗格·凯瑟

斯蒂芬·林格勒 T·罗斯

P·罗伊 A·温克

S·雅帕尔-恩德尔斯

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

专利代理师 武肫 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

G11D 3/00 (2006.01)

G11D 3/20 (2006.01)

G11D 3/37 (2006.01)

G11D 1/72 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

自动餐具洗涤组合物

(57) 摘要

一种自动餐具洗涤组合物,其包含聚环氧琥珀酸 (PESA) 或其衍生物。

1. 一种自动餐具洗涤组合物,其包含聚环氧琥珀酸(PESA)或其衍生物。
2. 如权利要求1所述的组合物,其包含PESA和一种或多种含丙烯酸单体的聚合物和/或共聚物。
3. 如权利要求2所述的组合物,其包含PESA、一种或多种丙烯酸-磺酸共聚物和/或一种或多种丙烯酸-马来酸共聚物。
4. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物不包含一种或多种丙烯酸-磺酸共聚物。
5. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,所述组合物包含柠檬酸和/或其盐。
6. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,所述组合物不包含甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)。
7. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其PESA含量基于所述组合物的总重量为0.1重量%至15重量%。
8. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其PESA含量相对于所存在的聚合物的总量为5重量%至100重量%。
9. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,基于所述组合物的总重量,所述组合物包含3重量%至25重量%的一种或多种非离子表面活性剂。
10. 如权利要求8所述的组合物,其中,所述一种或多种非离子表面活性剂包含混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂,优选其在分子中包含比高级烷氧基化物基团更多摩尔数的低级烷氧基化物基团。
11. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,所述组合物包含在水溶性容器中,优选多室容器中。
12. 如权利要求10所述的组合物,其中,所述多室容器包含固体、液体、凝胶或糊剂形式的组合物和至少一种固体、液体、凝胶或糊剂形式的其他组合物,优选其中所述PESA存在于固体组合物中。
13. 一种制造前述权利要求中任一项所述的组合物的方法。
14. 权利要求1至11中任一项所述的组合物在自动餐具洗涤机中的用途。
15. 权利要求1至11中任一项所述的组合物在抑制污物再分布中的用途。
16. 一种自动餐具洗涤组合物在抑制银腐蚀中的用途,其中所述组合物不包含一种或多种丙烯酸-磺酸共聚物。
17. 权利要求4至11中任一项所述的组合物在抑制银腐蚀中的用途。

自动餐具洗涤组合物

[0001] 本公开涉及自动餐具洗涤组合物、及其制造方法和用途。

[0002] 所有消耗品(例如洗涤剂)都必须是可可持续的,这与消费者对更可持续的生活方式的信念增加以及倾向于使用新的生态友好的多功能产品以降低其个人二氧化碳足迹是相关出现的。这种趋势不仅影响了洗涤剂生产商及其供应链,也影响了必须适应于旨在减少水和能源消耗的法规的电器制造商。

[0003] 柠檬酸和柠檬酸盐(通常是柠檬酸三钠)已知是自动餐具洗涤(ADW)洗涤剂中的助洗剂。由于柠檬酸盐的制造过程是通过微生物发酵,因此与基于石化的氨基酸盐(例如L-谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)和甲基甘氨酸N,N-二乙酸(MGDA))相比,柠檬酸盐通常被认为是更可可持续的助洗剂。此外,与常规的氨基酸盐相比,柠檬酸盐是一种相当便宜的材料。

[0004] 然而,此类组合物的性能无法与那些基于MGDA的配方的性能相比(或实际上也无法与上一代的基于磷的配方的性能相比),因此主要用于软水地区。因此,普遍需要开发一种基于柠檬酸盐助洗剂系统的制剂,该制剂在相关的ADW性能测试中达到与常规的基于MGDA的配方类似的性能。

[0005] 通常,助洗剂材料是ADW洗涤剂制剂的关键组分,并在洗涤循环期间提供多种功能,例如:洗涤液的碱度和pH缓冲、离子强度、碱土金属离子的去除(水硬度)、从洗涤溶液中去除过渡金属离子(例如可以从 H_2O_2 中产生自由基的Ni、Cu、Cr、Co、Mn或Fe离子)、从污物中提取金属离子、去除水垢并支持在再溶解、防止污物再沉积、改善表面活性剂性能(Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子可以降低(阴离子)表面活性剂的效率)、以及从微生物的细胞壁中提取钙离子、削弱其外表面并使其更容易受到杀生物剂和防腐剂的影响(增强效果)。

[0006] 由于几个原因,在制备ADW制剂时考虑用羟基羧酸盐替换氨基酸盐螯合配体具有挑战性:

[0007] -某些成分(例如漂白性物质、聚合物或酶)针对不同的工作条件(pH、盐浓度/离子强度、水硬度等)进行了优化;

[0008] $-\log K_{\text{柠檬酸}}(Ca^{2+})$ 明显低于 $\log K_{\text{MGDA}}(Ca^{2+})$ (3.2 vs. 7.0), 因此,与MGDA相比,柠檬酸与钙离子的相互作用较差,导致洗涤液中 Ca^{2+} 的剩余浓度更高(因此柠檬酸盐被认为是“较弱”的助洗剂);和

[0009] -更强的螯合剂经常被认为有利于污物去除过程。

[0010] 与氨基酸盐相比,柠檬酸盐的螯合能力较弱,因此需要改进助洗剂体系以达到所需的性能水平。

[0011] 助洗剂通常是在其结构中含有极性基团的聚合物和共聚物,其可以结合洗涤液中存在的钙离子和镁离子。最常见的是聚羧酸盐,例如聚马来酸盐、聚丙烯酸盐和二者的共聚物。值得注意的还有磺化单体在其结构中的使用,例如AMPS(2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸)。

[0012] 助洗剂作为螯合剂的用途是两种功能之一。由于它们的聚合结构,它们还表现出有助于洗涤剂组合物清洁过程的独特特性。不希望受理论约束,认为使用大聚合物分子会导致:

[0013] -水垢晶体的生长抑制,其中正在生长的晶体的表面被阻塞,因此碳酸钙和镁不能自由地并入正在生长晶体的结构中,从而限制其尺寸;和

[0014] -污物的提起和分散,其中富含羧酸根和其它带负电基团的聚合物静电排斥污物颗粒并防止污物颗粒的聚集。

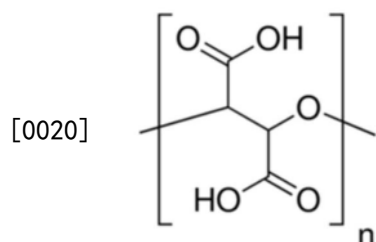
[0015] 主要助洗剂还可以参与晶体生长抑制和污物分散功能,从而限制了其发挥从洗涤液和污物结构中去除钙和镁的首要功能的能力。因此,良好的助洗剂体系解放了主要助洗剂,从而提高了性能。

[0016] 由于上述环境原因,在ADW中还需要具有高技术性能的新型可生物降解的聚合物,并且需要这种聚合物在基于柠檬酸盐的体系中具有特别高的性能水平,特别是在光泽(shine)性能方面。

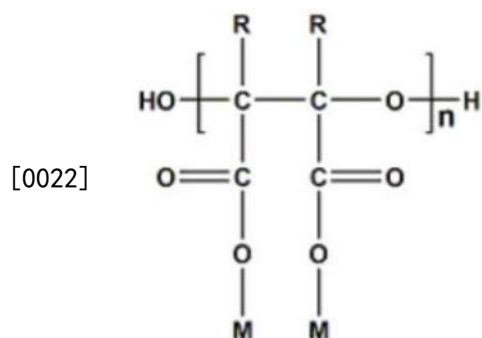
[0017] 本发明解决了上述技术问题,本发明提供了一种组合物,该组合物在光泽和清洁性能测试中表现出与标准氨基羧酸盐(例如MGDA)类制剂相当或甚至比其更优的性能,并且与柠檬酸盐类制剂相比,表现出优异的清洁和光泽性能。

[0018] 在本发明的第一方面,提供了一种包含聚环氧琥珀酸(PESA)或其衍生物的自动餐具洗涤组合物。

[0019] 聚环氧琥珀酸也称为环氧琥珀酸均聚物、聚(环氧乙烷-2,3-二甲酸)、2,3-环氧乙烷二甲酸均聚物或聚(1-氧杂环丙烷-2,3-二甲酸);并且具有以下通式结构:



[0021] 并且其中其衍生物具有以下通式结构:



[0023] 其中R可以是氢或任何有机链(但优选为酯,例如C₁₋₄烷基),并且其中M可以是任何阳离子(优选例如Na⁺、H⁺、K⁺和/或NH₄⁺)。

[0024] 除非另有说明,否则下文提及的所有PESA均指聚环氧琥珀酸或其衍生物。

[0025] 有利地,PESA的分子量(Mw)为100至10000g mol⁻¹,优选400至2000g mol⁻¹,例如400至1500g mol⁻¹,或甚至400至900g mol⁻¹。PESA可具有2至100个重复单体单元,例如2至50、2至45、2至20或甚至2至10个。

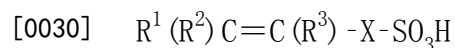
[0026] 有利地,所述组合物包含0.1至20重量%、例如0.1至15重量%、10至17重量%、11至16重量%、0.15至3重量%、0.2至1.9重量%、0.25重量%至1.5重量%、甚至0.6重量%至

1.1重量%的PESA。相对于存在的聚合物的总量,PESA优选以5至100重量%、例如85至99重量%、8至19重量%或9至15重量%的量存在。

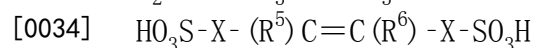
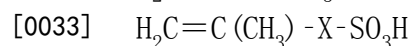
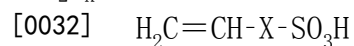
[0027] 在一个实施方式中,所述组合物包含PESA和一种或多种含丙烯酸单体的聚合物和/或共聚物。这些聚合物可以作为其相应的盐存在。

[0028] 优选地,所述组合物包含PESA、丙烯酸-磺酸共聚物和/或丙烯酸-马来酸共聚物。发明人惊讶地发现,包含PESA、丙烯酸-磺酸共聚物和丙烯酸-马来酸共聚物的组合的聚合物体系统显示出超越各单独组分的协同效应。

[0029] 丙烯酸-磺酸共聚物优选包含含有磺酸基团的单体,其是下式的单体:



[0031] 其中 R^1 至 R^3 相互独立地表示 $-CH_3$,具有2至12个碳原子的直链或支链饱和烷基,具有2至12个碳原子的直链或支链单不饱和或多不饱和烯基,被 $-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-COOH$ 取代的烷基或烯基,或表示 $-COOH$ 或 $-COOR^4$, R^4 是具有1至12个碳原子的饱和或不饱和的直链或支链烃基,并且 X 表示任选地存在的间隔基团,所述间隔基团选自 $-(CH_2)_n-$ ($n=0$ 至4)、 $-COO-(CH_2)_k-$ ($k=1$ 至6)、 $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ 和 $CH(CH_2CH_3)-$ 。这些单体中优选的是下式的那些:



[0035] 其中 R^5 和 R^6 相互独立地选自 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$,并且 X 表示任选地存在的间隔基团,所述间隔基团选自 $-(CH_2)_n-$ ($n=0$ 至4)、 $-COO-(CH_2)_k-$ ($k=1$ 至6)、 $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ 和 $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ 。

[0036] 优选的含磺酸基团的单体在此为1-丙烯酰胺基-1-丙磺酸、2-丙烯酰胺基-2-丙磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、3-甲基丙烯酰胺基-2-羟基丙磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲基烯丙氧基苯磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸3-磺基丙酯、甲基丙烯酸3-磺基丙酯、磺基甲基丙烯酰胺、磺基甲基甲基丙烯酰胺以及上述酸的混合物或其水溶性盐。特别优选的是2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸。

[0037] 磺酸基团可以以完全中和或部分中和的形式存在于聚合物中,即磺酸基团的酸性氢原子可以在一部分或全部磺酸基团中被金属离子(优选碱金属离子,特别是钠离子)取代。根据本发明,优选使用含有部分中和或完全中和的磺酸基团的共聚物。

[0038] 本发明优选使用的磺酸共聚物的摩尔质量可以改变,以使聚合物的性质适应于所需的预期应用。优选的机用餐具洗涤剂的特征在于所述共聚物的摩尔质量为2000至200000 $g\ mol^{-1}$,优选4000至25000 $g\ mol^{-1}$,特别是5000至15000 $g\ mol^{-1}$ 。

[0039] 丙烯酸-磺酸共聚物优选具有3至5的pH,例如3.5至4.5。

[0040] 丙烯酸-磺酸共聚物优选以1至10重量%、例如1.5至9%、2至8%、2.5至7%或3至6%的量存在。

[0041] 丙烯酸-马来酸共聚物可以由2-丙烯酸和2,5-呋喃二酮形成,并且由DIN19268评估的pH优选为7至9、例如7.5至8.5。

[0042] 丙烯酸-马来酸共聚物的粘度可为500至3000 $mPa\cdot s$,例如750至2500 $mPa\cdot s$,优选1000 $mPa\cdot s$ 至2000 $mPa\cdot s$ 。这种共聚物的分子量(M_w)可以为10000至100000 $g\ mol^{-1}$,例如20000

至80000g mol⁻¹, 30000至70000g mol⁻¹, 优选45000至55000g mol⁻¹。

[0043] 丙烯酸-马来酸共聚物优选以0.1%至5重量%, 例如0.15%至4%、0.2%至3%、0.3%至2%或0.5%至1.5%的量存在。

[0044] 可以存在银/铜腐蚀抑制剂。银/铜腐蚀抑制剂常常是苯并三唑(BTA)或双苯并三唑及其取代衍生物。其他合适的抑制剂是有机和/或无机氧化还原活性物质和石蜡油。苯并三唑衍生物是指芳环上的可用取代位点被部分或完全取代的那些化合物。合适的取代基是直链或支链C120烷基以及羟基、巯基、苯基或卤素(例如氟、氯、溴和碘)。优选的经取代的苯并三唑是甲基苯并三唑(TTA)。或者, 银/铜腐蚀抑制剂可包含锰盐或锰络合物。

[0045] 作为另一选择, 已令人惊讶地发现, 不含本文所定义的一种或多种丙烯酸-磺酸共聚物的自动餐具洗涤用洗涤剂组合物表现出良好的清洁性能和抑制银腐蚀时的改进。

[0046] 随着引入包含氧漂白剂的低碱性制剂, 自动餐具洗涤机中的银变色(silver tarnishing)现象增加。因此, 氧化电位有利于在清洁过程中形成黑色氧化银。为了抑制这种反应, 必须优化漂白体系的浓度, 并且必须加入银/铜腐蚀抑制剂, 例如上述的苯并三唑。然而, 这些银/铜腐蚀抑制剂和衍生物的生物降解性特性意味着希望在不使用它们的情况下实现银保护。

[0047] 不希望受理论约束, 含有一种或多种丙烯酸-磺酸共聚物的聚合物体系看上去负面地有助于含银器皿的腐蚀。

[0048] 因此, 还优选提供一种替代实施方式, 其中组合物不包含一种或多种丙烯酸-磺酸共聚物。

[0049] 有利地, 所述组合物包含柠檬酸和/或其盐。在本发明中, 使用柠檬酸盐作为洗涤剂制剂的主要助洗剂, 与氨基羧酸盐(例如MGDA和GLDA)相比具有某些明显的优势。例如, 柠檬酸的对应于三个相应的去质子化步骤的pKa值为3.1、4.8和6.4, 而MGDA的对应值为1.6、2.5和10.5。这导致MGDA与柠檬酸盐相比在显著更高的pH值下才能达到其三阴离子状态。因此, 正如它们的条件性络合物稳定性常数所示, MGDA-钙络合物在pH 10至12的区域内最稳定, 而柠檬酸盐-钙络合物的稳定性在碱性区域对pH的依赖性更小。由于柠檬酸盐与MGDA相比logK值降低, 因此认为基于柠檬酸盐的制剂在材料护理测试中腐蚀性更小(例如, 导致更少的玻璃和饰物腐蚀)。

[0050] 优选地, 并且与本领域已知的组合物不同, 所述组合物不包含甲基甘氨酸二乙酸。

[0051] 目前以MGDA为目标的工业合成路线会产生一种无色材料, 其在储存期间(高温、高湿度、存在氧化剂)显示出其美学特征上的明显劣化。特别是, 含MGDA的制剂在储存后通常会呈现黄色变色和明显的氨气味道, 并且往往含有其他添加剂或成分以减轻MGDA降解的有害影响。强氨基羧酸螯合配体也可能降低其它含金属的配方成分在洗涤中的稳定性。例如, MGDA能够从ADW制剂中常用的锰络合物中提取出中心金属离子。因此在本发明中缺乏MGDA具有一定的有益效果。

[0052] 所述组合物可以包括一种或多种表面活性剂。可以合理地使用非离子、阴离子、阳离子、两性(amphoteric)或兼性离子(zwitterionic)表面活性剂中的任一种或其合适的混合物。许多此类合适的表面活性剂见述于Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, 第22卷, 第360379页, "Surfactants and Detergent Systems", 通过引用并入本文中。通常, 本发明中优选漂白剂稳定的表面活性剂。

[0053] 在自动餐具洗涤组合物的情况下,优选使阴离子表面活性剂的量最小化。因此,优选地,所述组合物包含不超过2重量%、不超过1重量%的阴离子表面活性剂或不包含阴离子表面活性剂。优选地,所述组合物包含不超过5重量%、不超过1重量%的任何类型的离子表面活性剂或不包含任何类型的离子表面活性剂。

[0054] 非离子表面活性剂是自动餐具洗涤产品中尤其优选的替代,所述产品优选包含3至25重量%,例如4至8%、4.5至7% (例如当产品为片剂形式时),10至20%、11至19%、12至18%或13至17% (例如当产品为多室水溶性袋的形式时)的一种或多种非离子表面活性剂。

[0055] 优选地,非离子表面活性剂是任选地封端的烷基烷氧基化物。一类优选的非离子表面活性剂是乙氧基化的非离子表面活性剂,其由具有6至20个碳原子的单羟基烷醇或烷基酚的反应制备。优选地,对应于每摩尔醇或烷基酚,表面活性剂具有至少12摩尔。特别优选的非离子表面活性剂是来自具有10至20个碳原子的直链脂肪醇的非离子表面活性剂,且每摩尔醇具有至少5摩尔、例如20至30摩尔的氧化亚乙基。根据本发明的一个实施方式,非离子表面活性剂还可在分子中包含氧化亚丙基单元。优选地,这些P0单元占非离子表面活性剂总分子量的至多25重量%、优选至多20重量%、进而更优选至多15重量%。

[0056] 优选地,一种或多种非离子表面活性剂包含混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂,优选在分子中包含比高级烷氧基化物基团更多摩尔数的低级烷氧基化物基团。优选地,混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂包含E0、P0或B0基团中的至少两个,最优选仅包含E0和P0基团。

[0057] 术语“高级烷氧基化物”是指在烷氧基化物基团中具有最高碳原子数的烷氧基化物基团。术语“低级烷氧基化物”是指在烷氧基化物基团中具有最少碳原子数的烷氧基化物基团。因此,对于包含乙氧基化物(E0)和丙氧基化物(P0)基团的混合型烷氧基化物脂肪醇,E0是低级烷氧基化物,P0是高级烷氧基化物。因此,本发明的洗涤剂组合物包含混合型烷氧基化物脂肪醇,其包含比P0基团更多的E0基团。这同样适用于其他混合型烷氧基化物,例如含有E0和丁氧基化物(B0)、或甚至P0和B0基团的那些。

[0058] 混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂的低级烷氧基化物基团与高级烷氧基化物基团的摩尔比优选为至少1.1:1,最优选至少1.8:1,尤其至少2:1。还优选的是混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂包含包含3至5摩尔的高级烷氧基化物基团和6至10摩尔的低级基团,优选4或5摩尔的P0和7或8摩尔的E0,最优选4摩尔P0和8摩尔E0。

[0059] 优选地,混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂在烷基链中具有12-18个碳原子。

[0060] 特别优选的是,混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂包含E0、P0或B0基团中的至少两种,尤其是E0和P0基团的混合物,优选仅E0和P0基团。

[0061] 最优选的是,低级烷氧基化物基团与高级烷氧基化物基团的摩尔比为至少1.1:1,更优选至少1.5:1,最优选至少1.8:1,例如至少2:1或甚至至少3:1。

[0062] 本发明的特别优选的混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂包含3至5摩尔的高级烷氧基化物基团和6至10摩尔的低级烷氧基化物基团。尤其优选的是具有4或5摩尔的高级烷氧基化物基团和7或8摩尔的低级烷氧基化物基团的混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂。根据本发明的一个方面,尤其优选的是具有4或5摩尔P0和7或8摩尔E0的混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂,并且对于具有4摩尔P0和8摩尔E0的表面活性

剂,已获得良好的结果。

[0063] 在特别优选的实施方式中,混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂是C1215 8EO/4PO。

[0064] 可以使用上述类型的表面活性剂,其是乙氧基化的单羟基烷醇或烷基酚,且还包含聚氧化亚乙基-聚氧化亚丙基嵌段共聚物单元。这种表面活性剂的醇或烷基酚部分构成该非离子表面活性剂总分子量的大于30重量%、优选大于50重量%、更优选大于70重量%

[0065] 用于本发明组合物中的混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂可以通过使合适的具有6至20个碳原子的单羟基烷醇或烷基酚反应来制备。优选地,对应于每摩尔醇或烷基酚,该表面活性剂具有至少8摩尔、特别优选至少10摩尔的氧化亚烷基。

[0066] 特别优选的液体混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂是来自具有12至18个碳原子、优选12至15个碳原子的直链脂肪醇的那些,并且对应于每摩尔醇其具有至少10摩尔、特别优选至少12摩尔的氧化亚烷基。

[0067] 当使用PO单元时,它们优选构成非离子表面活性剂总分子量的至多25重量%、优选至多20重量%、更优选至多15重量%。

[0068] 所要求保护的混合型烷氧基化物脂肪醇非离子表面活性剂,特别是C12-15脂肪醇8EO,4PO表面活性剂,表现出:对塑料、玻璃、陶瓷和不锈钢的优异润湿性;在至多90℃下加工时出色的温度稳定性;与洗涤剂组合物中常用的增稠剂(例如PEG)的良好相容性;和碱性条件下的稳定性。

[0069] 另外,可以使用由糖和天然油制备的葡糖酰胺表面活性剂。优选的实例是油烯基葡糖酰胺。同样合适的还有烷基多糖苷(APG),其是植物来源的糖,这些表面活性剂通常是葡萄糖和脂肪醇衍生物。

[0070] 任何上述非离子表面活性剂的混合物的使用都适合于本发明的组合物。

[0071] 所述组合物可包含一种或多种酶。优选的是,一种或多种酶选自蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶、纤维素酶和过氧化物酶,其中最优选蛋白酶和淀粉酶。最优选的是,在本发明的组合物中包含蛋白酶和/或淀粉酶,因为此类酶在餐具洗涤用洗涤剂组合物中尤其有效。可使用多个种类。酶的总量优选为1至5重量%,例如2至4%。

[0072] 所述组合物可包括一种或多种漂白剂,优选与一种或多种漂白活化剂和/或一种或多种漂白催化剂组合。漂白剂优选选自氧释放漂白剂、氯释放漂白剂和它们中的两种或更多种的混合物。更优选地,漂白剂是氧释放漂白剂,或者包含氧释放漂白剂。

[0073] 漂白剂可包括活性漂白物质本身或该物质的前体。优选地,漂白剂选自由无机过氧化物、有机过酸及其两种或更多种的混合物组成的组。术语“无机过氧化物”和“有机过酸”包括其盐和衍生物。无机过氧化物包括过碳酸、过硼酸、过硫酸、过氧化氢及其衍生物和盐。这些无机过氧化物的钠盐和钾盐是合适的,尤其是钠盐。过碳酸钠是特别优选的。

[0074] 活性漂白剂优选以5至25重量%,例如7至23%、9至19%或11至17%的量存在。

[0075] 所述组合物还可包含一种或多种漂白活化剂和/或漂白催化剂。如果需要活化漂白剂,则可包含任何合适的漂白活化剂,例如TAED。可以使用任何合适的漂白催化剂,例如乙酸锰或双核锰络合物,例如在EP 1741774 A1中描述的那些,其内容通过引用并入本文。诸如过苯甲酸和过氧羧酸等有机过酸,例如邻苯二甲酰亚胺过氧己酸(PAP),不需要使用漂白活化剂或催化剂,因为这些漂白剂在相对较低的温度(例如约30℃)下具有活性。

[0076] 洗涤剂组合物可以是任何形式,例如粉末、片剂、凝胶或包含在可溶性容器中,并且组合物可以包含多种组合物。例如,所述组合物可以包含在水溶性容器中,优选多室容器。多室容器可包含固体、液体、凝胶或糊剂形式的组合物和至少一种固体、液体、凝胶或糊剂形式的其他组合物。有利地,PESA存在于固体组合物中。

[0077] 发明人惊讶地发现,以多室容器的片剂形式或固体形式使用本发明的组合物显著改善了片剂或固体的脆碎度(friability)。

[0078] 如本文所用,术语“水溶性”或“水分散性”容器是指在20℃下在10分钟内至少部分溶解在水中或分散在水中的包装物,从而允许包装物的内容物排放到周围的水中。优选地,产品是单位剂量或单剂量形式。换言之,产品包含机器餐具洗涤机的单次洗涤循环所需的量的一种或多种组合物。术语单剂量和单位剂量在本公开全文中可以互换使用。

[0079] 在本发明的第二方面,提供了一种制备本文所述组合物的方法。

[0080] 在本发明的第三方面,提供了本文所述的组合物在自动餐具洗涤剂中的用途。优选地,该组合物用于抑制污物再分布。

[0081] 有利地,提供了本文所述的组合物用于抑制银腐蚀的用途,其中该组合物不包含一种或多种丙烯酸-磺酸。

[0082] 应当理解的是,本文所述的组合物及其相应的量可以以任何组合方式组合,这是本领域技术人员可以理解的。

[0083] 在以下非限制性实施例中描述了本发明。

实施例

[0084] 聚合物体系的协同效应

[0085] 制备了四种基于柠檬酸盐的组合物,仅改变聚合物体系*。将这些组合物制备在多室水溶性容器中。

[0086] 基础组合物的成分列于表1中。

[0087] 表1

组分	量(重量%)
柠檬酸三钠	16%
碱性物质源	24%
漂白剂体系	20%
酶	4%
磷酸酯	6%
非离子表面活性剂	15%
辅料	4%
PVOH箔	4%
*聚合物体系	7%

[0089] *聚合物体系:

[0090] 对比组合物1

[0091] 丙烯酸-磺酸共聚物;和

[0092] 丙烯酸-马来酸共聚物

[0093] 对比组合物2

[0094] 仅丙烯酸-磺酸共聚物

[0095] 组合物3

[0096] PESA;和

[0097] 丙烯酸-磺酸共聚物

[0098] 组合物4

[0099] PESA;

[0100] 丙烯酸-磺酸共聚物;和

[0101] 丙烯酸-马来酸共聚物

[0102] IKW测试

[0103] 通过两个餐具洗涤剂程序来进行标准IKW测试。

[0104] 机器:Bosch

[0105] 程序:Eco 50°循环

[0106] 水硬度:21°GH

[0107] 表2

[0108]

产品	对比组合物1	对比组合物2	组合物3	组合物4
可漂白的	9,7	9,7	9,8	9,9
茶	9,4	9,4	9,5	9,7
加奶的茶	10,0	10,0	10,0	10,0
碱性的	10,0	10,0	10,0	10,0
奶皮	10,0	10,0	10,0	10,0
含蛋白的	10,0	10,0	10,0	10,0
奶油布蕾	10,0	10,0	10,0	10,0
蛋黄	10,0	10,0	10,0	10,0
碎肉	10,0	10,0	10,0	10,0
含淀粉的	9,5	9,6	9,5	9,5
意大利面	9,1	9,1	9,1	9,0
淀粉混合物	9,9	10,0	9,9	10,0
总评价	9,8	9,8	9,8	9,8

[0109] 机器:Bosch

[0110] 程序:1小时65°C循环

[0111] 水硬度:21°GH

[0112] 表3

[0113]

产品	对比组合物1	对比组合物2	组合物3	组合物4
可漂白的	8,1	8,0	7,8	8,2
茶	6,1	5,9	5,6	6,4
加奶的茶	10,0	10,0	9,9	10,0
碱性的	9,9	10,0	9,9	9,8
奶皮	9,9	10,0	9,9	9,8

含蛋白的	9,7	9,7	9,7	9,8
奶油布蕾	10,0	10,0	10,0	10,0
蛋黄	9,7	9,7	9,7	9,8
碎肉	9,5	9,3	9,5	9,5
含淀粉的	9,5	9,5	9,5	9,5
意大利面	9,0	9,0	8,9	9,0
淀粉混合物	10,0	10,0	10,0	9,9
总评价	9,3	9,2	9,2	9,3

[0114] IKW测试了本发明的组合物如何表现出高水平的技术性能。

[0115] 在增加的油负载下的光泽性能测试

[0116] 如上所示,在标准化测试中表现良好的组合物可能难以相互区分。由于这个原因,发明人开发了进一步的测试,其在显著增加的污物负荷下进行,通过该测试来“放大”并区分所测试的组合物。

[0117] 通过降低有污物的盘子的蛋白质水平并增加脂肪水平来改变IKW污物,从而获得与消费者更相关的测试条件。

[0118] 对一系列器皿的成斑和成膜水平进行了评估和打分,具体如下:

[0119] 5-极强的成斑/成膜

[0120] 4-非常强的成斑/成膜

[0121] 3-强成斑/成膜

[0122] 2-轻微成斑/成膜

[0123] 1-不成斑/成膜

[0124] 机器:Bosch

[0125] 程序:Eco 50°循环

[0126] 水硬度:21°GH

[0127] 结果列于表4。

[0128] 表4

[0129]

	对比组合物 1		对比组合物 2		组合物 3		组合物 4	
	成斑	成膜	成斑	成膜	成斑	成膜	成斑	成膜
玻璃器皿	5.0	2.0	5.0	2.0	4.4	3.0	2.1	3.0
刀叉餐具	3.0	3.0	5.0	2.0	5.0	2.0	2.0	2.0

[0130] 本发明的组合物显示出成斑分数的改进且不降低成膜表现。这一点特别重要,因为实际上如果成膜太重,则斑点就不太明显,反之亦然。因此,在不改变膜的情况下,成斑方面的改进代表了在防止污物重新分布方面的显著的技术性能改进,从而改进了与消费者相关的“光泽”。

[0131] 还可以看出,PESA、丙烯酸-磺酸共聚物和丙烯酸-马来酸共聚物的组合(组合物4)显示出对技术性能的协同作用,特别是改善的光泽性能,这在用单独的成分时没有显示出来。

[0132] 银腐蚀

[0133] 如表5所示,对对比洗涤剂组合物和本发明的含有PESA且无磺化共聚物的组合物

进行了对比测试。

[0134] 结果列于表6。

[0135] 表5

[0136]	材料	对比组合物 5 (重量%)	发明组合物 6 (重量%)
	漂白体系	18	18
	PESA	-	10
	磷酸酯	9	6
	AA/AMPS 共聚物	7	-
	柠檬酸三钠二水合物	26	28
	AA 均聚物	5	-
	碱	17	20
	酶	0.7	0.7
	表面活性剂	5	6
	其他	12.3	11.3

[0137] 机器:Miele G 1222SC GSL

[0138] 程序:65°C/65°C

[0139] 由经过训练的评估员进行目测检查的分数:

[0140] 5无表面改变

[0141] 4轻微的表面改变,几乎不可见

[0142] 3可见的表面改变

[0143] 2强的表面改变

[0144] 1非常强的表面改变,清晰可见

[0145] 表6

[0146]	水硬度	2°GH	
		对比组合物 5	发明组合物 6
	10 个循环	2.5	4.6
	5 个循环	2.8	4.9
	1 个循环	3.4	5.0

[0147] 图1定性地显示了使用“对比组合物5”(左边,刀叉餐具1-3)和“发明组合物6”(右边,刀叉餐具4-6)的5个洗涤周期后的对比视觉结果。

[0148] 如表6和图1所示,不含磺化共聚物的组合物导致银腐蚀水平的显著改进。

[0149] 脆碎度

[0150] 在不同时间间隔后,测试片剂形式的对比组合物和发明组合物的脆碎度(表7)。

[0151] 表7

时间	条件	对比组合物 5	发明组合物 6
		平均脆碎度 [磨损%]	平均脆碎度 [磨损%]
0 周	-	12	0.9
3 周	25°C/50%r.h.	20	0.7
	40°C/75%r.h.	23	0.4
6 周	25°C/50%r.h.	20	0.7
	40°C/75%r.h.	39	0.4
12 周	25°C/50%r.h.	31	0.7
	40°C/75%r.h.	54	0.5

[0152] 本发明的组合物显示出片剂的脆碎度的惊人降低。

[0153] 本发明由权利要求限定。



图1