



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113490735 A

(43) 申请公布日 2021. 10. 08

(21) 申请号 202080016549.3

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

(22) 申请日 2020.02.28

代理人 王思琪 王建秀

(30) 优先权数据

62/811,656 2019.02.28 US

(51) Int.Cl.

C11D 3/33 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C11D 3/37 (2006.01)

2021.08.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/020271 2020.02.28

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/176821 EN 2020.09.03

(71) 申请人 埃科莱布美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 J·卡巴纳斯 G·潘 佐藤吉幸

中林朋子 高冈雅弘 J·曼沙

C·M·希尔弗耐尔

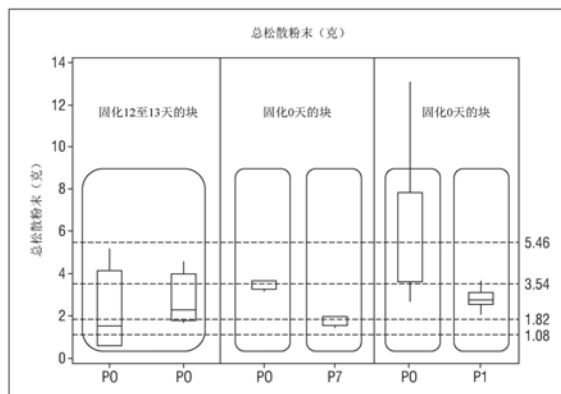
权利要求书2页 说明书24页 附图4页

(54) 发明名称

硬度添加剂和含有硬度添加剂以改善边缘硬化的块状洗涤剂

(57) 摘要

公开了固体洗涤剂组合物,其被设计成在压制固体的整个生产过程中、在机械输送期间和在从模具中脱模期间保持固体完整性。通过包括包含协同比率的聚羧酸聚合物螯合剂与氨基酸螯合剂的硬度添加剂组合物,提供了在没有固化步骤的情况下具有出乎意料的即时块硬度的固体洗涤剂组合物。还提供了制备固体洗涤剂组合物的方法和具有与不含所述硬度添加剂组合物的固体洗涤剂组合物至少基本上相似的清洁性能的固体洗涤剂组合物。



1. 一种硬度添加剂组合物,其包含:

至少一种聚羧酸聚合物螯合剂,其包含占所述组合物的约5wt-%至约40wt-%的聚丙烯酸酯或聚丙烯酸聚合物或均聚物;以及

至少一种氨基羧酸盐螯合剂,所述氨基羧酸盐螯合剂包含占所述组合物的约60wt-%至约95wt-%的乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)和谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)中的一种或多种,

其中一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与聚丙烯酸酯或聚丙烯酸聚合物的比率具有以下比率之一:

(A) 一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)或其盐以及乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐的所述比率在约0.3:1至约0.9:1之间;

(B) 一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)或其盐的所述比率在约0.06:1至约0.12:1之间;和/或

(C) 一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐的所述比率在约0.2:1至约0.5:1之间。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述氨基羧酸盐螯合剂包含乙二胺-N,N-四乙酸、甲基甘氨酸二乙酸和谷氨酸N,N-二乙酸。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)或其盐以及乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐的所述比率在约0.3:1至约0.9:1之间。

4. 根据权利要求2所述的组合物,其中一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)或其盐的所述比率在约0.06:1至约0.12:1之间。

5. 根据权利要求2所述的组合物,其中一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐的所述比率在0.2:1至约0.5:1之间。

6. 根据权利要求2所述的组合物,其中一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与聚丙烯酸酯或聚丙烯酸聚合物的比率具有以下比率中的至少两个:

(A) 一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)或其盐以及乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐的所述比率在约0.3:1至约0.9:1之间;

(B) 一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)或其盐的所述比率在约0.06:1至约0.12:1之间;和/或

(C) 一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐的所述比率在约0.2:1至约0.5:1之间。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的组合物,其中所述聚羧酸聚合物螯合剂占所述组合物的约10wt-%至约30wt-%,并且所述氨基羧酸盐螯合剂占所述组合物的约70wt-%至约90wt-%。

8. 一种固体洗涤剂组合物,其包含:

根据权利要求1至7中任一项所述的硬度添加剂组合物;

碱度源;

至少一种非离子表面活性剂;

其中所述硬度添加剂组合物的所述聚羧酸聚合物螯合剂占所述组合物的小于约

4wt-%, 优选地小于或等于约2wt-%。

9. 根据权利要求8所述的洗涤剂组合物, 其中所述碱度源是碱金属碳酸盐。

10. 根据权利要求8至9中任一项所述的洗涤剂组合物, 其中所述非离子表面活性剂包含醇乙氧基化物和/或环氧乙烷/丙烯嵌段共聚物。

11. 根据权利要求8至10中任一项所述的洗涤剂组合物, 其进一步包含附加的螯合剂。

12. 根据权利要求8至11中任一项所述的洗涤剂组合物, 其中所述组合物包含约15wt-%至约50wt-%的所述硬度添加剂组合物、约20wt-%至约90wt-%的所述碱金属碱度源、约1wt-%至约25wt-%的所述非离子表面活性剂和约1wt-%至约20wt-%的附加功能成分。

13. 根据权利要求8至12中任一项所述的洗涤剂组合物, 其进一步包含至少一种酶。

14. 根据权利要求8至13中任一项所述的洗涤剂组合物, 其中所述组合物不含硅酸盐、NTA、磷酸盐和/或膦酸盐。

15. 一种提高固体块硬度的方法, 其包含:

将根据权利要求1至7中任一项所述的硬度添加剂组合物与以下物质组合: 碱度源、至少一种表面活性剂和至少一种附加功能成分;

混合以形成均匀混合物; 以及

在模具中压制以形成固体组合物, 其中所述固体是在压制和从所述模具中取出后立即具有边缘硬度的块。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述方法不包括固化所述固体块。

17. 根据权利要求15至16中任一项所述的方法, 其进一步包含在压制和从所述模具中取出之后立即包装所述固体块的步骤。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述包装包含收缩包装。

19. 根据权利要求15至18中任一项所述的方法, 其中固体块生产的废品率小于约5%, 或优选地小于约3%。

硬度添加剂和含有硬度添加剂以改善边缘硬化的块状洗涤剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据35 U.S.C. §119要求于2019年2月28日提交的临时申请第62/811,656号的优先权,其通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及固体洗涤剂组合物,其被设计成在压制固体的整个生产过程中、在机械输送期间和在从模具中脱模期间保持固体完整性。固体洗涤剂组合物提供的固体具有出乎意料的即时块硬度而无需固化步骤,由于其中采用了分散剂聚合物的硬度添加剂组合物,因此超过了固体组合物。硬度添加剂组合物含有分散剂聚合物,即协同比率的聚羧酸聚合物螯合剂,与氨基羧酸盐螯合剂。还提供了制备固体洗涤剂组合物的方法和固体洗涤剂组合物。

背景技术

[0004] 常规的固体组合物,包括固体洗涤剂,可以通过各种固化技术制备。这些方法包括在压片机中在高压下浇铸熔融组合物、挤出和形成块或片剂。这些制备固体的方法中的每一种都具有明显的局限性。例如,昂贵的压片机只能施加其高压以形成片剂或圆盘大小的固体。压片机不适用于制备固体块。浇铸需要熔化组合物以形成液体。熔化消耗能量并且可能破坏某些清洁产品中的某些所需成分。挤出需要昂贵的设备和先进的技术知识。

[0005] 仍然需要制备固体组合物的其它方法和可通过这些方法制备的组合物。

[0006] 因此,所要求保护的组合物的目的是采用适用于包括固体洗涤剂组合物在内的各种组合物的分散剂聚合物配制硬度添加剂组合物,以提供改进的固体块硬度/刚度。

[0007] 组合物和硬度添加剂组合物的另一个目的是在完成块压制时立即提供块硬度/刚度,即不需要用于固化的固化步骤。

[0008] 组合物和硬度添加剂组合物的另一个目的是减少或消除引起固体中的产品损失的压制固体的碎屑、限界(gauge)、脆性边缘和其它结构弱点。

[0009] 本文所公开的洗涤剂组合物和其用途的其它目的、优点和特征将根据以下结合附图的说明而变得显而易见。

发明内容

[0010] 本文公开的硬度添加剂组合物和含有其的固体组合物及其用途的优点是提高了固体组合物的硬度。固体不具有引起固体材料损失的脆性或易碎边缘。

[0011] 在一个方面,本文提供了固体硬度添加剂组合物,其包含:至少一种聚羧酸聚合物螯合剂,其包含占组合物的约5wt-%至约40wt-%的聚丙烯酸酯或聚丙烯酸聚合物或均聚物;以及至少一种氨基羧酸盐螯合剂,氨基羧酸盐螯合剂包含占组合物的约60wt-%至约95wt-%的乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)和谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)中的一种或多种,其中一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与聚丙烯酸酯或聚丙烯酸聚

合物的比率具有以下比率之一：(A) 一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与谷氨酸N,N-二乙酸 (GLDA) 或其盐以及乙二胺-N,N-四乙酸 (EDTA) 或其盐的比率在约0.3:1至约0.9:1之间；(B) 一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA) 或其盐的比率在约0.06:1至约0.12:1之间；和/或 (C) 一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与乙二胺-N,N-四乙酸 (EDTA) 或其盐的比率在约0.2:1至约0.5:1之间。

[0012] 在其它实施例中，固体洗涤剂组合物包含：固体硬度添加剂组合物、碱度源、至少一种非离子表面活性剂，其中硬度添加剂组合物的聚羧酸聚合物螯合剂占组合物的小于约4wt-%，优选地小于或等于约2wt-%。

[0013] 在另一方面，本文提供了制备固体组合物的方法，其包含：将硬度添加剂组合物与碱度源、至少一种表面活性剂和至少一种附加的功能成分混合；混合以形成均匀混合物；以及在模具中压制以形成固体组合物，其中固体是在压制和从模具中取出后立即具有边缘硬度的块。

[0014] 虽然公开了多个实施例，但本文所公开的洗涤剂组合物的另外其它实施例将根据以下描述对所属领域的技术人员变得显而易见，所述以下描述显示和描述本文所公开的洗涤剂组合物的说明性实施例。因此，附图和具体实施方式在本质上应视为本质上说明性的而不是限制性的。

附图说明

[0015] 图1示出了在三次压制固体运行时损失的总松散粉末的箱形图，其将对照配方（不含硬度添加剂组合物）与含有硬度添加剂组合物的配方进行比较以证明即时块边缘硬度的改进。

[0016] 图2示出了含有硬度添加剂组合物的配方与阴性对照配方相比在压制固体产品上损失的总松散粉末的箱形图。

[0017] 图3示出了在四次压制固体运行时损失的总松散粉末的箱形图，其将对照配方（含有（阳性对照）和不含（阴性对照）硬度添加剂组合物）与含有硬度添加剂组合物的配方进行比较以证明即时块边缘硬度的改善。

[0018] 图4示出了所生产的含有硬度添加剂组合物（“新”）的压制固体与不含硬度添加剂组合物的配方（“原始”）的废品率的箱形图比较。

[0019] 将参考图式详细描述本文所公开的洗涤剂组合物的各种实施例，其中在几个视图中相同的附图标记表示相同的部分。对各种实施例的参考不限制本文公开的组合物和方法及其用途的范围。本文所呈现的图式不限制根据本文所公开的洗涤剂组合物的各种实施例且为了本文所公开的洗涤剂组合物的示范性说明而呈现。

具体实施方式

[0020] 本文公开的洗涤剂组合物、硬度添加剂组合物及其制备方法和用途的实施例不限于特定的洗涤剂组合物，其可以变化并且是本领域技术人员所理解的，并且可以作为用于各种组合物的添加剂系统被包括在内，包括例如软的或粘性的并且需要立即硬化的固体。还应当理解的是，本文中使用的术语只是为了描述具体实施例的目的，而并非意图是局限于任何方式或范围。例如，如本说明书和所附权利要求中使用的单数形式“一个(a)”、

“一种(an)”和“该(the)”可以包括复数所指对象,除非上下文另有清楚的说明。另外,所有单位、前缀以及符号均可以其SI接受的形式表示。

[0021] 在本说明书内列举的数值范围包含在限定的范围内的数值。贯穿本公开,以范围形式呈现了本文所公开的组合物或方法的各个方面或实施例。应理解,呈范围形式的描述仅仅是为了方便和简洁起见,且不应解释为对本发明的范围的固定限制。因此,对范围的描述应当被认为具有具体公开的所有可能的子范围以及在该范围内的单独数值(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)。

[0022] 为了可以更容易地理解本文公开的洗涤剂组合物和硬度添加剂组合物及其用途,首先定义某些术语。除非另有定义,本文中使用的所有技术和科学术语具有与实施例所属领域的技术人员通常所理解的相同的含义。与本文所描述的那些方法和材料类似的、修改的或等效的许多方法和材料可用于实践本发明的实施例而无需过多的实验,本文描述了优选的材料和方法。在描述和要求本发明的实施例时,将根据下面给出的定义来使用以下术语。

[0023] 如本文所使用的术语“约”是指例如通过以下各项可能发生的数量变化:用于在现实世界中制备浓缩物或使用溶液的典型的测量程序和液体处理程序;这些程序中的疏忽大意的错误;用于制备组合物或实施方法的成分的制造、来源或纯度的差异;等等。术语“约”也包括由于用于由特定初始混合物所形成组合物的不同平衡条件而不同的量。无论是否被术语“约”所修饰,权利要求包括这些数量的等同物。

[0024] 术语“活性物质”或“活性物质百分比”或“活性物质重量百分比”或“活性物质浓度”在本文中可互换使用,并且是指清洁中涉及的那些成分的浓度,表示为减去如水或盐的惰性成分之后的百分比。

[0025] 如本文所使用,术语“烷基(alkyl/alkyl groups)”是指具有一个或多个碳原子的饱和烃,其包括直链烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等)、环烷基(或“环烷基”或“脂环基”或“碳环基”) (例如,环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等)、支链烷基(例如,异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基等)和经烷基取代的烷基(例如,经烷基取代的环烷基和经环烷基取代的烷基)。

[0026] 除非另外说明,否则术语“烷基”包括“未经取代的烷基”和“经取代的烷基”两者。如本文所使用,术语“经取代的烷基”是指具有置换烃主链的一个或多个碳上的一个或多个氢的取代基的烷基。这类取代基可以包括例如烯基、炔基、卤基、羟基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基、芳氧基羰氧基、羧酸酯基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、氨基羰基、烷基氨基羰基、二烷基氨基羰基、烷基硫基羰基、烷氧基、磷酸酯基、膦酸基、亚膦酸基、氰基、氨基(包含烷基氨基、二烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基和烷基芳基氨基)、酰基氨基(包含烷基羰基氨基、芳基羰基氨基、氨甲酰基及脲基)、亚氨基、巯基、烷基硫基、芳基硫基、硫代羧酸酯基、硫酸酯基、烷基亚磺酰基、磺酸酯基、氨磺酰基、磺酰胺基、硝基、三氟甲基、氰基、叠氮基、杂环基、烷基芳基或芳香族基(包含杂芳香族基)。

[0027] 在一些实施例中,取代的烷基可以包括杂环基。如本文所使用的,术语“杂环基(heterocyclic group)”包括类似于碳环基团的闭环结构,其中环中的一个或多个碳原子为除碳以外的元素,例如氮、硫或氧。杂环基团可以是饱和或不饱和的。示范性杂环基团包括但不限于氮丙啶、环氧乙烷(环氧化物、环氧乙烷)、环硫乙烷(环硫化物)、双环氧乙烷、氮

杂环丁烷、氧杂环丁烷、硫杂环丁烷、二氧杂环丁烷、二硫杂环丁烷、二硫环丁烯、氮杂环戊烷、吡咯啉、吡咯啉、氧杂环戊烷、二氢呋喃以及呋喃。

[0028] 如本文所使用,术语“清洁”是指用来促进或辅助污垢去除的方法。

[0029] 术语“硬表面”是指实心的、基本上非柔性的表面,如台面、瓷砖、地板、墙壁、面板、窗户、卫生洁具、厨房和浴室家具、电器、发动机、电路板和餐盘。硬表面可以包括例如,医疗保健表面和食品加工表面。

[0030] 如本文所使用,术语“聚合物”通常包括但不限于均聚物、共聚物,例如嵌段、接枝、无规和交替共聚物、三元共聚物和更高级“x”聚物,还包含其衍生物、组合和其共混物。此外,除非另外特别限制,否则术语“聚合物”将包括分子的所有可能的异构构型,包括但不限于等规立构、间规立构和无规对称性和其组合。此外,除非另外特别限制,否则术语“聚合物”将包括分子的所有可能的几何构型。

[0031] 如本文所使用的,术语“废品率”是指不适合使用的固体组合物的数量或量。希望通过使用硬度添加剂组合物实现小于约5%,优选地小于约3%,最优选地约0%的废品率。对于固体块组合物的商业或大规模生产,可基于有缺陷且因此不能使用的块的总数来计算废品率。例如,在1年内,如果生产出316,000kg的固体组合物,则相当于105,334个块,并且5%的废品率将等于<5267个缺陷块,并且更优选3%的废品率将等于<3160个缺陷块。为了计算实验条件下的废品率,如本文所述的实例,废品率定义为从固体块组合物中损失的松散粉末的总量,其指示商业生产中的废品率。

[0032] 如本文所使用,术语“污垢”是指极性或非极性有机或无机物质,包含(但不限于)碳水化合物、蛋白质、脂肪、油等。这些物质可以有有机状态存在或与金属络合形成无机络合物。

[0033] 如本文所使用,术语“基本上不含(substantially free/substantially free of)”或“不含(free/free of)”是指完全不含组分或具有组分不影响所述组合物性能的如此少量组分的组合物。该组分可作为杂质或者作为致污物而存在,并且应小于0.5重量%。在另一个实施例中,组分的量小于0.1重量%,并且在又一个实施例中,组分的量小于0.01重量%。

[0034] 术语“基本上类似的清洁性能”一般是指通过具有总体上相同程度(或至少并非显著较小的程度)的清洁度或总体上相同气力消耗(或至少并非显著较小的消耗)的或这两方面的替代清洁产品或替代清洁系统来实现。如本文所提及的,包含硬度添加剂组合物的固体洗涤剂组合物提供具有与不含硬度添加剂组合物的固体洗涤剂组合物基本上类似的清洁性能的固体洗涤剂。

[0035] 如本文中所使用的术语“重量百分比”、“重量%”、“基于重量的百分比”、“基于重量的%”及它们的变体,是指该物质除以该组合物的总重量并乘以100的物质浓度。可以理解的是,如本文所使用的“百分比”、“%”等意图是与“重量百分比”、“重量%”等为同义。

[0036] 本文公开的方法、硬度添加剂组合物和洗涤剂组合物可包含本文公开的硬度添加剂组合物和/或洗涤剂组合物的组分和成分以及本文未描述的其它成分,基本上由其组成,或由其组成。如本文中所使用的“基本上由组成”表示这些方法和组合物可包括另外的步骤、组分或成分,但如果仅有另外的步骤、组分或成分并不实质地改变提出专利保护的方法和组合物的基本和新的特性。

[0037] 硬度添加剂组合物

[0038] 硬度添加剂组合物适用于各种固体组合物,包括例如固体洗涤剂组合物以提高硬度,即在压制固体组合物之后立即阻断边缘刚性。有益地,当将硬度添加剂组合物添加到各种固体组合物时,例如固体洗涤剂组合物、具有粘性稠度且将受益于增强硬化的固体配方、苛性碱配方、手动洗涤剂、衣物洗涤剂等。作为另一益处,组合物不需要用于固化的固化步骤来增加固体的强度或硬度,包括已知为压制固体的最脆弱和易碎部分的边缘。在压制固体组合物时硬度的这种立即改进是各种碱性组合物配方的意想不到的进步,这些碱性组合物可以通过压制形成固体。

[0039] 在不限于提高固体组合物硬度的特定作用机制的情况下,硬度添加剂组合物提供作为螯合剂的分散剂聚合物,即聚羧酸聚合物螯合剂,与用于抑制水硬度的氨基羧酸盐螯合剂的比率,其组合协同硬化组合物。意外的是,螯合剂的某些组合提供了改进的固体硬度。螯合剂被称为能够配位(即,结合)通常存在于天然水中的金属离子以防止金属离子干扰清洁组合物的其它去污成分的作用的分子。然而,当硬度添加剂组合物包括在固体组合物中时,它们以聚羧酸聚合物螯合剂与氨基羧酸盐螯合剂的独特比率使用,并且此外,以小于约4wt-%,优选地约2wt-%的重量计,将聚羧酸聚合物螯合剂(例如Acusol聚合物)组合在固体组合物中。这些浓度低于传统使用多羧酸聚合物进行螯合的浓度。

[0040] 硬度添加剂组合物的示范性范围以组合物的重量百分比示于表1中。在各种实施例中,硬度添加剂组合物作为与所提供的至少两种或至少三种组分的预混物提供。在实施例中,作为固体组合物的预混物提供的硬度添加剂组合物是液体预混物。

[0041] 表1

材料	第一示范性范围 wt-%	第二示范性范围 wt-%	第三示范性范围 wt-%	第四示范性范围 wt-%
[0042] 聚羧酸聚合物螯合剂	5-40	10-35	10-30	10-25
氨基羧酸盐螯合剂	60-95	65-90	70-90	75-90

[0043] 在一些实施例中,聚羧酸聚合物螯合剂与一种或多种氨基羧酸盐螯合剂的比率提供协同改进的嵌段硬化。在实施例中,聚羧酸聚合物螯合剂与氨基羧酸盐,优选地与甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)或其盐的比率为至少约0.06:1,至少约0.1:1,至少约0.12:1,至少约0.48:1,或它们之间的比率,包括例如约0.06:1至约0.48:1,或约0.06:1至约0.12:1。在另一实施例中,一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与氨基羧酸盐,优选地与谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)或其盐以及乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐的比率为至少约0.3:1至约1:1,或约0.3:1至约0.9:1。在又一实施例中,一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与氨基羧酸盐,优选地与乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐的比率为约0.2:1至约0.5:1。另外,在根据本文所公开的洗涤剂组合物不受限制的情况下,所有列举的比率范围均包含限定范围的数值且包含在所限定的比率范围内的每个整数。

[0044] 在优选的实施例中,一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与聚丙烯酸酯或聚丙烯酸聚合物的比率具有以下比率中的至少一个和/或以下比率中的至少两个:(A)一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐以及谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)或其盐的比率在约0.3:1至约0.9:1之间;(B)一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)或其盐的比率在约0.06:1至约0.48:1,或约0.06:1至约0.12:1之间;和(C)一种或

多种聚羧酸聚合物螯合剂与乙二胺-N,N-四乙酸(EDTA)或其盐的比率在0.2:1至约0.5:1之间。在又一优选的实施例中,一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂与聚丙烯酸酯或聚丙烯酸聚合物的比率满足所有三个上述比率。

[0045] 在一些实施例中,除了聚羧酸聚合物螯合剂与聚丙烯酸酯或聚丙烯酸聚合物的比率之外,还存在优选总量的含有添加到固体组合物中的硬度添加剂的预混物。在优选实施例中,将小于约15wt-%的硬度添加剂组合物预混物添加到固体组合物中,优选地将小于约14wt%,优选地小于约13wt%,优选地小于约12wt%,优选地小于约11wt%,优选地小于约10wt%,或最优选地小于约9wt-%的硬度添加剂组合物预混物添加到固体组合物中。

[0046] 固体洗涤剂组合物

[0047] 硬度添加剂组合物适于包含在各种固体组合物中,包括洗涤剂组合物,如用于清洁各种工业和消费品表面的碱金属碱性洗涤剂。洗涤剂组合物的示范性范围以固体洗涤剂组合物的重量百分比示于表2A至2B中。在表2A中,硬度添加剂组合物可以作为预混物,即液体预混物提供。配方中可以包括一种或多种附加的预混物,如表面活性剂的液体预混物。

[0048] 表2A

	材料	第一示范性范围 wt-%	第二示范性范围 wt-%	第三示范性范围 wt-%	第四示范性范围 wt-%
[0049]	硬度添加剂组合物	5-50	5-45	8-40	8-35
	碱度源	20-90	30-80	40-80	50-80
	表面活性剂	0.1-25	0.1-20	1-20	2-15
	附加功能成分	0-25	0-20	0-10	0-5

[0050] 表2B

	材料	第一示范性范围 wt-%	第二示范性范围 wt-%	第三示范性范围 wt-%	第四示范性范围 wt-%
[0051]	聚羧酸聚合物螯合剂	0.1-5	0.5-5	1-4	1-2
	氨基酸盐螯合剂	5-45	5-40	5-35	5-30
	碱度源	20-90	30-80	40-80	50-80
	表面活性剂	1-25	1-20	1-15	2-15
	附加功能成分	0-25	0-20	0-10	0-5

[0052] 本文所公开的洗涤剂组合物可以是固体浓缩物组合物。“固体”组合物是指呈固体形式(例如粉末、粒子、附聚物、薄片、颗粒、球粒、片剂、含片、冰球形圆块、小块、方料、固体块、单位剂量,或所属领域的普通技术人员已知的另一种固体形式)的清洁组合物。术语“固体”是指在固体洗涤剂组合物的预期存储和使用条件下洗涤剂组合物的状态。一般来说,预期洗涤剂组合物在暴露于100°F、112°F和优选120°F的高温下时将保持固体形式。压制的固体可以采用任何形式,包括块。当提及压制固体时,其是指硬化组合物在中等应力、压力或仅重力下将不会可察觉地流动并且将基本上保持其形状。例如,当从模具中取出时,固体保持模具的形状。尽管固体组合物的硬度可以在硬度范围内变化,但希望含有硬度添加剂组合物的压制固体具有熔融固体块的硬度,其相对致密且硬度类似于混凝土。

[0053] 含有硬度添加剂组合物的洗涤剂组合物有利地在固体块中不含碎屑和限界。作为另一益处,固体块不显示脆性边缘,并且可以有利地承受来自所采用的压制、输送和包装系统的物理应力。

[0054] 本文所公开的洗涤剂组合物可以在使用前或使用以稀释的浓缩物(或稀释和组合的多种浓缩物)形式提供,以提供用于在各种表面(即,硬表面)上施用的使用溶液。提供稍后组合或稀释的浓缩物的优点在于,可降低运输和存储成本,因为运输和存储浓缩物比使用溶液更便宜,且由于使用更少的包装而更具可持续性。

[0055] 聚羧酸聚合物螯合剂

[0056] 硬度添加剂组合物(和采用其的固体组合物)包括至少一种聚羧酸聚合物螯合剂,其为硬度添加剂组合物中的分散剂聚合物。这些螯合剂也称为水处理聚合物。聚羧酸聚合物螯合剂是不含磷的螯合剂。聚羧酸盐包括具有侧接羧酸盐($-\text{CO}_2^-$)基团的那些螯合剂聚合物,如聚丙烯酸均聚物、聚马来酸均聚物、马来酸/烯炔共聚物、磺化共聚物或三元共聚物、丙烯酸/马来酸共聚物或三元共聚物、聚甲基丙烯酸均聚物、聚甲基丙烯酸共聚物或三元共聚物、丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物、水解聚丙烯酰胺、水解聚甲基丙烯酸酰胺、水解聚酰胺-甲基丙烯酸酰胺共聚物、水解聚丙烯腈、水解聚甲基丙烯腈、水解丙烯腈-甲基丙烯腈共聚物及其组合。关于螯合剂/多价螯合剂的进一步论述,参见Kirk-Othmer,《化工技术百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology)》,第三版,第5卷,第339-366页和第23卷,第319-320页,其公开内容以引用的方式并入本文中。还可以亚化学计量水平使用这些材料,以充当晶体改性剂。

[0057] 聚羧酸聚合物螯合剂可包括聚丙烯酸均聚物和聚马来酸均聚物,以及由脂肪酸端基改性的聚合物。示范性聚丙烯酸均聚物包括分子量在约500至100,000g/mol之间,或在约1,000至50,000g/mol之间,或在约1,000至25,000g/mol之间的那些聚丙烯酸均聚物。示范性的合适的市售聚丙烯酸聚合物包括购自陶氏化学公司(Dow Chemical)的Acusol 445N(完全中和的丙烯酸均聚物)、Acusol 448和Acusol 944。

[0058] 在附加的实施例中,可以采用丙烯酸均聚物和/或包括丙烯酸酯单体的聚合物的混合物。

[0059] 在实施例中,本文公开的硬度添加剂组合物包括约5wt-%至约40wt-%的聚羧酸聚合物螯合剂,约10wt-%至约35wt-%的聚羧酸聚合物螯合剂,约10wt-%至约30wt-%的聚羧酸聚合物螯合剂,优选地约10wt-%至约25wt-%的聚羧酸聚合物螯合剂。另外,在根据本文所公开的洗涤剂组合物不受限制的情况下,所有列举的范围均包含限定范围的数值且包含在所限定的范围内的每个整数。

[0060] 在又一实施例中,含有硬度添加剂组合物的固体洗涤剂组合物包括约0.1wt-%至约5wt-%的聚羧酸聚合物螯合剂,约0.5wt-%至约5wt-%的聚羧酸聚合物螯合剂,约1wt-%至约5wt-%的聚羧酸聚合物螯合剂,约1wt-%至约4wt-%的聚羧酸聚合物螯合剂,或约1wt-%至约2wt-%的聚羧酸聚合物螯合剂。另外,在根据本文所公开的洗涤剂组合物不受限制的情况下,所有列举的范围均包含限定范围的数值且包含在所限定的范围内的每个整数。

[0061] 氨基羧酸盐螯合剂

[0062] 硬度添加剂组合物(和采用其的固体组合物)包括至少一种氨基羧酸盐(或氨基羧酸)螯合剂。在优选实施例中,氨基羧酸盐包含含有极少或不含NTA的氨基羧酸材料,或本文所公开的洗涤剂组合物不含NTA。示范性氨基羧酸盐包括,例如,N-羟乙基氨基二乙酸、乙二胺四乙酸(EDTA)(在本文中也称为乙二胺-N,N-四乙酸、2,2',2'',2'''-(乙烷-1,2-二基二硝

基苯基)四乙酸)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、羟乙基二氨基四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、N-羟乙基-乙二胺三乙酸(HEDTA)、谷氨酸N,N-二乙酸(GLDA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、亚氨基二琥珀酸(IDS)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)、3-羟基-2,2-亚氨基二琥珀酸(HIDS)、羟乙基亚氨基二乙酸(HEIDA)和具有带羧酸取代基的氨基的其它类似酸。在实施例中,氨基酸盐是乙二胺四乙酸(EDTA)。

[0063] 在优选实施例中,氨基酸盐包含以下、由以下组成或基本上由以下组成:乙二胺-N,N-四乙酸、甲基甘氨酸二乙酸和谷氨酸N,N-二乙酸。

[0064] 在各个方面,硬度添加剂组合物和固体洗涤剂组合物采用基本上不含含NTA化合物的螯合剂,使得组合物更加环境可接受。

[0065] 在实施例中,本文公开的硬度添加剂组合物包括约60wt-%至约95wt-%的氨基酸盐螯合剂,约65wt-%至约90wt-%的氨基酸盐螯合剂,约70wt-%至约90wt-%的氨基酸盐螯合剂,优选地约75wt-%至约90wt-%的氨基酸盐螯合剂。另外,在根据本文所公开的洗涤剂组合物不受限制的情况下,所有列举的范围均包含限定范围的数值且包含在所限定的范围内的每个整数。

[0066] 在又一实施例中,含有硬度添加剂组合物的固体洗涤剂组合物包括约5wt-%至约45wt-%的氨基酸盐螯合剂,约5wt-%至约40wt-%的氨基酸盐螯合剂,约5wt-%至约35wt-%的氨基酸盐螯合剂,约5wt-%至约30wt-%的氨基酸盐螯合剂,或约5wt-%至约25wt-%的氨基酸盐螯合剂。另外,在根据本文所公开的洗涤剂组合物不受限制的情况下,所有列举的范围均包含限定范围的数值且包含在所限定的范围内的每个整数。

[0067] 碱度源

[0068] 在实施例中,本文所公开的洗涤剂组合物包含碱度源。在实施例中,碱度源优选地为碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐。适合的碱金属氢氧化物和碳酸盐包含(但不限于)碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠和氢氧化钾。在另一个实施例中,碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物还应理解为包含碳酸氢盐和倍半碳酸盐。根据本文所公开的洗涤剂组合物,任何“灰基(ash-based)”或“碱金属碳酸盐”也将理解为包含所有碱金属碳酸盐、碳酸氢盐和/或倍半碳酸盐。在优选实施例中,碱度源是碱金属碳酸盐。在一些其它优选的实施例中,碱度源是碱金属碳酸盐,不含任何未反应的碱金属氢氧化物。在其它优选的实施例中,碱性清洗组合物不包含有机碱度源。

[0069] 以足以提供pH为至少约8、至少约9、至少约10、至少约11或至少约12的本文所公开的洗涤剂组合物的使用溶液的量来提供碱度源。使用溶液pH范围优选地在约8.0与约13.0之间,且更优选地在约10到12.5之间。

[0070] 在实施例中,洗涤剂组合物包括约20wt-%至约90wt-%的碱度源,约20wt-%至约80wt-%的碱度源,约30wt-%至约80wt-%的碱度源,约40wt-%至约80wt-%的碱度源,约40wt-%至约75wt-%的碱度源,和优选地约50wt-%至约80wt-%的碱度源。另外,在根据本文所公开的洗涤剂组合物不受限制的情况下,所有列举的范围均包含限定范围的数值且包含在所限定的范围内的每个整数。

[0071] 附加功能成分

[0072] 所要求的洗涤剂组合物的组分可进一步与适用于采用碱性洗涤剂或清洗组合物的器皿洗涤和其它应用的各种功能性组分组合。在一些实施例中,包括硬度添加剂组合物

(包括一种或多种聚羧酸聚合物螯合剂和氨基酸盐螯合剂)、碱度源、非离子表面活性剂和任选的另外的螯合剂/助洗剂的要求保护的洗涤剂组合物构成洗涤剂组合物的总重量的大量或甚至基本上全部。例如,在一些实施例中,将较少或没有附加功能成分设置在其中。

[0073] 在其它实施例中,附加功能成分可包含在所要求的洗涤剂组合物中。功能成分为组合物提供期望的特性和功能。为了本申请的目的,术语“功能成分”包括当分散于或溶解于使用溶液和/或浓缩液溶液(如水溶液)中时提供在特定用途中的有利特性的材料。功能性材料的一些特定实例在下文中更详细地进行论述,但是所论述的特定材料仅作为实例给出,并且可以使用广泛多种其它功能成分。举例来说,下文所论述的功能性材料中的许多涉及在清洁、尤其是器皿清洗应用中所用的材料。然而,其它实施例可包括用于其它用途使用的功能成分。

[0074] 在优选的实施例中,洗涤剂组合物不包括螯合剂NTA。在进一步优选的实施例中,洗涤剂组合物不包括硅酸盐。在更进一步优选的实施例中,洗涤剂组合物不包括磷酸盐和/或磷酸盐。在更进一步优选的实施例中,洗涤剂组合物不包括硅酸盐、NTA、磷酸盐和/或磷酸盐。

[0075] 组合物还可以包括附加的消泡剂、抗再沉淀剂、漂白剂、溶解度改性剂、分散剂、漂洗助剂、金属保护剂(抗蚀刻剂)、酶、稳定剂、腐蚀抑制剂、金属催化剂、附加的螯合物和/或螯合剂、香料和/或染料、流变改性剂或增稠剂、水溶助长剂或偶联剂、缓冲剂、溶剂等。

[0076] 消泡剂

[0077] 本文公开的洗涤剂组合物可任选地包括消泡剂。消泡剂优选地为非离子表面活性剂。在优选实施例中,消泡剂是非离子烷氧基化表面活性剂。在另优选实施例中,消泡剂是具有式 $\text{RO}-(\text{PO})_{0-5}(\text{EO})_{1-30}(\text{PO})_{1-30}$ 或 $\text{RO}-(\text{PO})_{1-30}(\text{EO})_{1-30}(\text{PO})_{1-30}$ 的非离子表面活性剂,其中R是 C_{8-18} 直链或支链烷基;EO=环氧乙烷;PO=环氧丙烷。示范性合适的烷氧基化表面活性剂包含环氧乙烷/丙嵌段共聚物(EO/PO共聚物)(例如以Pluronic或Plurafac®的名称可获得的那些)、封端的EO/PO共聚物、部分封端的EO/PO共聚物、完全封端的EO/PO共聚物、醇烷氧基化物、封端的醇烷氧基化物、其混合物,或类似者。

[0078] 其它消泡剂可包含硅酮化合物,例如分散在聚二甲基硅氧烷中的二氧化硅、聚二甲基硅氧烷和官能化的聚二甲基硅氧烷(例如以名称Abil B9952可得到的那些);脂肪酰胺;烃蜡;脂肪酸;脂肪酯;脂肪醇;脂肪酸皂;乙氧基化物;矿物油;聚乙二醇酯;磷酸烷酯,例如磷酸单硬脂基酯;等。可在例如Martin等人的美国专利第3,048,548号、Brunelle等人的美国专利第3,334,147号和Rue等人的美国专利第3,442,242号中找到消泡剂的讨论,所述专利的公开内容出于所有的目的以引用的方式并入本文。

[0079] 非离子性表面活性剂的特征通常在于存在有机疏水基团和有机亲水基团,且通常通过有机脂族、烷基芳族或聚氧化烯疏水化合物与亲水性碱性氧化物部分的缩合产生,所述亲水性碱性氧化物部分通常为环氧乙烷或其多水合产物聚乙二醇。实际上,具有带反应性氢原子的羟基、羧基、氨基或酰胺基的任何疏水性化合物都可与环氧乙烷或其聚水合加合物或其与环氧烷(例如环氧丙烷)的混合物缩合以形成非离子表面活性剂。可以容易地调节与任何特定的疏水性化合物缩合的亲水性聚氧化烯部分的长度,以得到在亲水性与疏水性性质之间具有所需平衡度的水分散性或水溶性化合物。根据本发明,适用于组合物中的非离子表面活性剂是低泡非离子表面活性剂。适用于本发明中的非离子低泡表面活性剂的

实例包括:

[0080] 基于丙二醇、乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷和乙二胺作为引发剂反应性氢化合物的嵌段聚氧化丙烯-聚氧化乙烯聚合化合物。由引发剂的依次丙氧基化和乙氧基化制备的聚合化合物的实例可以以巴斯夫公司(BASF Corp.)制造的商品名称**Pluronic®**和**Tetronic**商购获得。**Pluronic®**化合物为通过环氧乙烷与疏水性基质缩合形成的双官能(两个反应性氢)化合物,所述疏水性基质通过使环氧丙烷加成到丙二醇的两个羟基形成。分子的这个疏水性部分重1,000到4,000。然后加成环氧乙烷,以将这个疏水物夹在亲水性基团之间,受长度控制而占最终分子的约10重量%到约80重量%。**Tetronic®**化合物为由依次将环氧丙烷和环氧乙烷与乙二胺加成获得的四官能嵌段共聚物。环氧丙烷水类型物(hydrotype)的分子量在500到7,000范围内;且添加亲水物环氧乙烷以构成分子的10重量%到80重量%。

[0081] 一摩尔烷基苯酚与3到50摩尔的环氧乙烷的缩合产物,在烷基苯酚中,具有直链或支链构型或单一或双重烷基组成的烷基链含有8到18个碳原子。烷基可例如由二异亚丁基、二戊基、聚合亚丙基、异辛基、壬基和二壬基表示。这些表面活性剂可为烷基苯酚的聚乙烯、聚丙烯和聚环氧丁烷缩合物。具有这种化学物质的商业化合物的实例可在市场上以商标名**Igepal®**(由罗纳-普朗克(Rhone-Poulenc)制造)和**Triton®**(由陶氏(Dow)制造)获得。

[0082] 一摩尔具有6到24个碳原子的饱和或不饱和、直链或支链醇与3到50摩尔环氧乙烷的缩合产物。醇部分可由上文描绘的碳范围内的醇的混合物组成,或其可由具有在这个范围内的特定碳原子数的醇组成。类似的商业表面活性剂的实例可以商标名**Neodol®**(由壳牌化学公司(Shell Chemical Co.)制造)和**Alfonic®**(由维斯塔化学公司(Vista Chemical Co.)制造)获得。

[0083] 一摩尔具有8到18个碳原子的饱和或不饱和、直链或支链羧酸与6到50摩尔环氧乙烷的缩合产物。酸部分可由在上文所限定的碳原子范围内的酸的混合物组成,或其可由具有所述范围内的特定碳原子数的酸组成。具有这种化学物质的商业化合物的实例可在市场上以商品名**Nopalcol®**(由汉高公司(Henkel Corporation)制造)和**Lipopeg®**(由莱宝康化学品公司(Lipo Chemicals, Inc.)制造)获得。

[0084] 具有以下结构的化合物: $R0-(PO)_{0-5}(EO)_{1-30}(PO)_{1-30}$,其中R是C8-18直链或支链烷基;EO=环氧乙烷;PO=环氧丙烷。

[0085] 来自(1)的化合物,其通过将环氧乙烷加入乙二醇以提供指示分子量的亲水性物,然后加入环氧丙烷以获得分子外部(末端)上疏水性嵌段来改性,基本上反相。分子的疏水性部分重1,000到3,100,其中中间的亲水物包含10重量%到80重量%的最终分子。这些反相**Pluronic®**是由巴斯夫公司以商标名**Pluronic®**R表面活性剂制造的。

[0086] 通过将环氧丙烷和环氧乙烷依序添加到乙二胺中而产生的烷氧基化二胺。分子的疏水性部分重250到6,700,其中中间的亲水物包含0.1重量%到50重量%的最终分子。具有这种化学物质的商业化合物的实例可从巴斯夫公司以商标名**Tetronic™**表面活性剂获得。

[0087] 通过将环氧乙烷和环氧丙烷依序添加到乙二胺中而产生的烷氧基化二胺。分子的疏水性部分重250到6,700,其中中间的亲水物包含0.1重量%到50重量%的最终分子。具有这种化学物质的商业化合物的实例可从巴斯夫公司以商标名**Tetronic R™**表面活性剂获得。

[0088] 本文公开的化合物,其通过“封端”或“端封”末端羟基或(多官能部分的)末端羟基而改性,以通过与小疏水分子,如环氧丙烷、环氧丁烷、苄基氯反应来减少发泡;以及含有1至5个碳原子的短链脂肪酸、醇或烷基卤化物;及其混合物。还包括如亚硫酰氯的反应物,其将末端羟基转化为氯基。对末端羟基的这类改性可产生全嵌段、嵌混、混嵌或全混的非离子表面活性剂。

[0089] 有利地用于本发明的组合物的聚氧化烯表面活性剂对应于下式: $P[(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_m]_x$,其中P为具有8至18个碳原子且含有x个反应性氢原子的有机化合物的残基,其中x的值为1或2,n的值使得聚氧乙烯部分的分子量为至少44,且m的值使得分子的氧丙烯含量为按重量计10%至90%。在任一情况下,氧丙烯链可任选地但有利地含有少量的环氧乙烷,并且氧乙烯链还可任选地但有利地含有少量的环氧丙烷。

[0090] 烷氧基化胺或更具体地,醇烷氧基化/胺化/烷氧基化表面活性剂。这些非离子性表面活性剂可至少部分地由以下通式表示:

[0091] $R^{20}-(PO)_sN-(EO)_tH$,

[0092] $R_2O-(PO)_sN-(EO)_tH(EO)_tH$,以及

[0093] $R^{20}-N(EO)_tH$;

[0094] 其中 R^{20} 为具有8到20个,优选地12到14个碳原子的烷基、烯基或其它脂族基团或烷基-芳基,EO为氧乙烯,PO为氧丙烯,s为1到20,优选为2到5,t为1到10,优选为2到5,且u为1到10,优选为2到5。这些化合物范围内的其它变化形式可由以下替代式表示:

[0095] $R^{20}-(PO)_v-N[(EO)_wH][(EO)_zH]$

[0096] 其中 R^{20} 如上文所定义,v为1到20(例如,1、2、3或4(优选为2)),且w和z独立地为1到10,优选为2到5。这些化合物在商业上由亨茨曼化工公司(Huntsman Chemicals)以非离子性表面活性剂出售的一系列产品代表。这个类别的优选化学品包含Surfonic PEA 25胺烷氧基化物。

[0097] 在实施例中,洗涤剂组合物包括约0wt-%至约15wt-%的消泡剂,约0.5wt-%至约10wt-%的消泡剂,约0.5wt-%至约5wt-%的消泡剂,优选地约0.5wt-%至约3wt-%、约1wt-%、约3wt-%、约5wt-%或约10wt-%的消泡剂。另外,在根据本文所公开的洗涤剂组合物不受限制的情况下,所有列举的范围均包含限定范围的数值且包含在所限定的范围内的每个整数。

[0098] 膦酸盐

[0099] 在一些实施例中,所要求的洗涤剂组合物可包含膦酸盐。膦酸盐的实例包含(但不限于):美国专利8,871,699和9,255,242中描述的膦基琥珀酸低聚物(PSO);2-膦基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTC)、1-羟基乙烷-1,1-二膦酸、 $CH_2C(OH)[PO(OH)_2]_2$;氨基三(亚甲基膦酸)、 $N[CH_2PO(OH)_2]_3$;氨基三(亚甲基膦酸盐)、钠盐(ATMP)、 $N[CH_2PO(ONa)_2]_3$;2-羟基乙基亚氨基双(亚甲基膦酸)、 $HOCH_2CH_2N[CH_2PO(OH)_2]_2$;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、 $(HO)_2POCH_2N[CH_2CH_2N[CH_2PO(OH)_2]_2]_2$;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸盐)、钠盐(DTPMP)、 $C_9H_{(28-x)}N_3Na_xO_{15}P_5$ ($x=7$);己二胺(四亚甲基膦酸盐)、钾盐、 $C_{10}H_{(28-x)}N_2K_xO_{12}P_4$ ($x=6$);双(六亚甲基)三胺(五亚甲基膦酸)、 $(HO)_2POCH_2N[(CH_2)_2N[CH_2PO(OH)_2]_2]_2$;单乙醇胺膦酸盐(MEAP);二甘醇胺膦酸盐(DGAP)和亚磷酸、 H_3PO_3 。优选的膦酸盐为PBTC、HEDP、ATMP和DTPMP。优选的是中和的或碱性膦酸盐,或在添加到混合物中之前与膦酸盐与碱金属源的组合,使得当添加磷

酸时,存在极少的或不通过中和反应产生的热量或气体。然而,在一个实施例中,所要求的洗涤剂组合物是无磷的。

[0100] 包括于此处所公开的洗涤剂组合物中的磷酸盐的合适的量在约0重量%与约25重量%之间的洗涤剂组合物,在约0.1重量%与约20重量%之间、在约0重量%与约15重量%之间、在约0重量%与约10重量%之间、在约0重量%与约5重量%之间、在约0.5重量%与约10重量%之间、在约0.5重量%与约5重量%之间,或在约0.5重量%与约15重量%之间的洗涤剂组合物。

[0101] 表面活性剂

[0102] 在一些实施例中,本文所公开的洗涤剂组合物包含表面活性剂。在一些其它实施例中,本文所公开的洗涤剂组合物包含非离子消泡表面活性剂或试剂。在一些其它实施例中,本文所公开的洗涤剂组合物包含另外的表面活性剂以及非离子消泡表面活性剂或试剂。适用于与本文所公开的洗涤剂组合物一起使用的表面活性剂包含(但不限于)另外的非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。在又一些其它实施例中,本文所公开的洗涤剂组合物不含除一种或多种非离子消泡表面活性剂或试剂以外的任何另外的表面活性剂。

[0103] 在一些实施例中,除非离子消泡表面活性剂或试剂之外,本文所公开的洗涤剂组合物包含约0wt%到约50wt%的另外的表面活性剂,约0wt%到约25wt%、约0wt%到约15wt%、约0wt%到约10wt%或约0wt%到约5wt%、约0wt%、约0.5wt%、约1wt%、约3wt%、约5wt%、约10wt%或约15wt%的另外的表面活性剂。

[0104] 阴离子表面活性剂

[0105] 也适用于本文所公开的洗涤剂组合物中的是分类为阴离子表面活性剂的表面活性物质,因为疏水性基团的电荷为负;或其中分子的疏水性部分不带电荷(除非pH升高到中性或更高)的表面活性剂(例如,羧酸)。羧酸根、磺酸根、硫酸根和磷酸根为见于阴离子表面活性剂中的极性(亲水性)溶解基团。在与这些极性基团相关联的阳离子(抗衡离子)中,钠、锂、和钾赋予水溶性;铵和被取代的铵离子提供水溶性和油溶性两者;且钙、钡和镁促进油溶性。如所属领域的技术人员理解,阴离子表面活性剂是极好的洗涤剂表面活性剂且因此有利的添加到重负荷洗涤剂组合物。

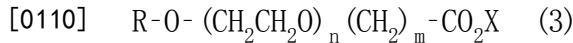
[0106] 适合用于所主张的洗涤剂组合物中的阴离子硫酸盐表面活性剂包括烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、直链和支链伯和仲烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、脂肪油烯基甘油硫酸盐、烷基苯酚环氧乙烷醚硫酸盐、 C_5-C_{17} 酰基-N-(C_1-C_4 烷基)和-N-(C_1-C_2 羟烷基)还原葡糖胺硫酸盐,和烷基多糖的硫酸盐,例如烷基聚葡萄糖苷的硫酸盐等。还包括烷基硫酸盐、烷基聚(亚乙基氧基)醚硫酸盐和芳香族聚(亚乙基氧基)硫酸盐,例如环氧乙烷和壬基苯酚的硫酸盐或缩合产物(通常每个分子具有1个到6个氧化乙烯基团)。


[0107] 适合用于所要求的洗涤剂组合物中的阴离子磺酸盐表面活性剂还包括烷基磺酸盐、直链和支链伯和仲烷基磺酸盐,和具有或不具有取代基的芳香族磺酸盐。

[0108] 适用于所要求的洗涤剂组合物中的阴离子羧酸盐表面活性剂包括羧酸(和盐),例如烷酸(和烷酸盐)、羧酸酯(例如,琥珀酸烷基酯)、羧酸醚、磺化的脂肪酸,例如磺化的油酸等。这些羧酸盐包括烷基乙氧基羧酸盐、烷基芳基乙氧基羧酸盐、烷基聚乙氧基聚羧酸盐表面活性剂和皂类(例如,烷基羧基)。用于本发明组合物中的仲羧酸盐包括含有连接到仲碳

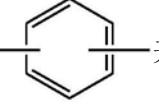
的羧基单元的那些。仲碳可以在环结构中,例如如在对辛基苯甲酸中,或如在经烷基取代的环己基羧酸盐中。仲羧酸盐表面活性剂通常不含醚键、不含酯键并且不含羟基。此外,其通常在头基(两亲性部分)中缺少氮原子。合适的仲皂类表面活性剂通常含有总计11个到13个碳原子,但是可存在更多碳原子(例如,多达16个)。适合的羧酸盐还包含酰基氨基酸(和盐),如酰基谷氨酸盐、酰基肽、肌氨酸盐(例如N-酰基肌氨酸盐)、牛磺酸盐(例如N-酰基牛磺酸盐和甲基牛磺酸的脂肪酸酰胺)等。

[0109] 合适的阴离子表面活性剂包含下式的烷基或烷基芳基乙氧基羧酸盐:



[0111] 其中R是C₈到C₂₂烷基或R¹  其中R¹是C₄-C₁₆烷基;n是1-20的整数;m是1-

3的整数;并且X是抗衡离子,如氢、钠、钾、锂、铵或胺盐,如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。在一些实施例中,n是4到10的整数并且m是1。在一些实施例中,R是C₈-C₁₆烷基。在一些实施例中,R是C₁₂-C₁₄烷基,n是4,并且m是1。

[0112] 在其它实施例中,R是R¹  并且R¹是C₆-C₁₂烷基。在再又其它实施例中,R¹

是C₉烷基,n是10并且m是1。

[0113] 此类烷基和烷基芳基乙氧基羧酸盐是可商购的。这些乙氧基羧酸盐通常以酸形式获得,其可容易地转化成阴离子或盐形式。可商购的羧酸盐包含Neodox 23-4,其为C₁₂₋₁₃烷基聚乙氧基(4)甲酸(壳牌化学(Shell Chemical)),和Emcol CNP-110,其为C₉烷基芳基聚乙氧基(10)甲酸(威科化学(Witco Chemical))。羧酸盐还可以购自科莱恩(Clariant),例如产品Sandopan[®]DTC,C₁₃烷基聚乙氧基(7)甲酸。

[0114] 阳离子表面活性剂

[0115] 阳离子季表面活性剂/季烷基胺烷氧基化物

[0116] 阳离子季表面活性剂是基于净正变化的氮中心阳离子部分的物质。合适的阳离子表面活性剂含有季铵基团。合适的阳离子表面活性剂尤其包含那些通式:N⁽⁺⁾R¹R²R³R⁴X⁽⁻⁾,其中R¹、R²、R³和R⁴彼此独立地表示烷基、脂族基、芳族基、烷氧基、聚氧化烯基、烷基酰胺基、羟烷基、芳基、H⁺离子,各自具有1个到22个碳原子,其条件是基团R¹、R²、R³和R⁴中的至少一个具有至少八个碳原子,且其中X⁽⁻⁾表示阴离子,例如卤素、乙酸根、磷酸根、硝酸根或烷基硫酸根,优选氯离子。除碳和氢原子之外,脂族基还可以含有交联基团或其它基团,例如另外的氨基。

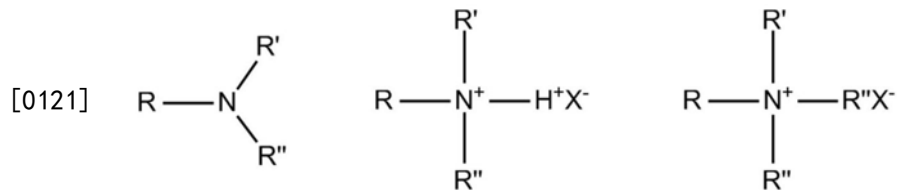
[0117] 特殊的阳离子活性成分包含例如(但不限于)烷基二甲基苄基氯化铵(ADBAC)、烷基二甲基乙基苄基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵、苄索氯铵、N,N-双-(3-氨基丙基)十二烷基胺、葡糖酸氯己定、葡糖酸氯己定的有机和/或有机盐、PHMB(聚六亚甲基双胍)、双胍的盐、被取代的双胍衍生物、含季铵盐的化合物的有机盐或含有季铵盐的化合物的无机盐或其混合物。

[0118] 阳离子表面活性剂优选地包含以下、更优选地是指以下:含有至少一个长碳链疏水性基团和至少一个带正电氮的化合物。长碳链基团可以通过简单的取代直接连接到氮原

子;或更优选地在所谓的间断的烷基胺和酰胺基胺中通过一个或多个桥连官能团间接连接到氮原子。这种官能团可使分子更具亲水性和/或更具水分散性,更容易通过助表面活性剂混合物溶于水,和/或可溶于水。为了提高水溶性,可引入附加的伯氨基、仲氨基或叔氨基,或可用低分子量烷基使氨基氮季铵化。此外,氮可为不同程度的不饱和或饱和或不饱和杂环的支链或直链部分的一部分。另外,阳离子表面活性剂可以含有具有超过一个阳离子氮原子的复合键。

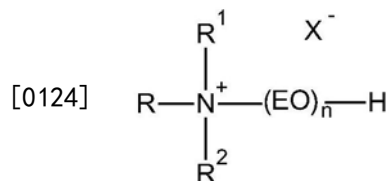
[0119] 被分类为氧化胺、两性表面活性剂和两性离子表面活性剂的表面活性剂化合物在接近中性到酸性pH溶液中本身通常是阳离子型,并且可与表面活性剂分类重叠。聚氧乙基化阳离子表面活性剂通常在碱性溶液中表现类似于非离子表面活性剂并且在酸性溶液中表现类似于阳离子表面活性剂。

[0120] 最简单的阳离子胺、胺盐和季铵化合物可以示意性地如此描绘:



[0122] 其中,R表示长烷基链,R'、R''和R'''可以是长烷基链或较小烷基或芳基或氢,且X表示阴离子。对于在本发明中实际的使用,胺盐和季铵化合物是优选的,因为其水溶性程度高。

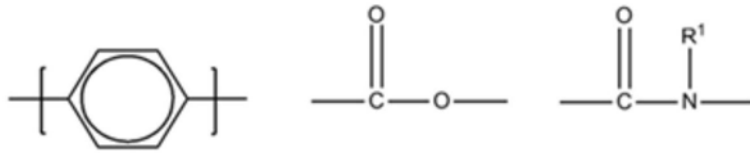
[0123] 优选的阳离子季铵化合物可示意性地显示为:



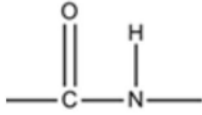
[0125] 其中R代表C8-C18烷基或烯基;R¹和R²是C1-C4烷基;n是10到25;且x是选自卤化物或硫酸甲酯的阴离子。

[0126] 大部分大量市售阳离子表面活性剂可被细分成四个主要类别和额外亚组,如所属领域的普通技术人员已知并且描述于“表面活性剂百科全书(Surfactant Encyclopedia)”,《美容和化妆用品(Cosmetics&Toiletries)》,第104卷(2)86-96(1989)中。第一类包括烷基胺和其盐。第二类包括烷基咪唑啉。第三类包括乙氧基化胺。第四类包括季铵盐类,如烷基苄基二甲基铵盐、烷基苯盐、杂环铵盐、四烷基铵盐等。已知阳离子表面活性剂具有各种可在本发明组合中有益的属性。这些期望特性可以包含在中性pH或低于中性pH的组合物中的去垢力、抗微生物功效、与其它试剂协作增稠或胶凝等。

[0127] 适用于所要求的洗涤剂组合物的阳离子表面活性剂包含具有式R¹_mR²_xYLZ的那些,其中每个R¹是含有直链或支链烷基或烯基的有机基团,其任选地被多达三个苯基或羟基取代并且任选地间杂有以下结构中的多达四个:

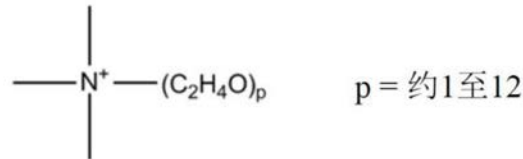
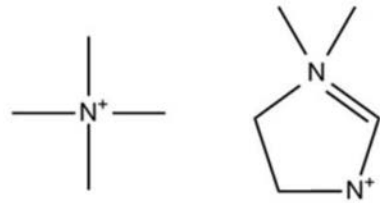


[0128]

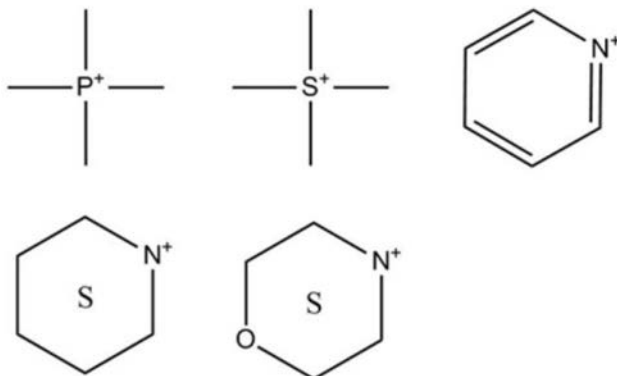
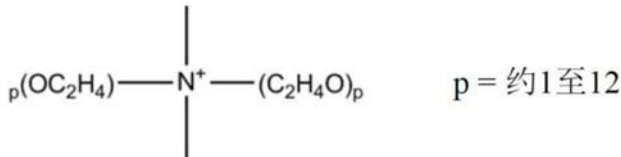


[0129] 或这些结构的异构体或混合物,并且含有约8个到22个碳原子。 R^1 基团可以额外含有多达12个乙氧基。 m 是1到3的数字。优选地,当 m 是2时,在分子中不多于一个 R^1 基团具有16个或更多个碳原子,或当 m 是3时,具有多于12个碳原子。每个 R^2 是含有1个到4个碳原子的烷基或羟烷基或苄基(其中分子中不多于一个 R^2 是苄基),且 x 是0到11,优选地0到6的数字。 Y 基团上的任何碳原子位置的其余部分由氢填充。

[0130] Y 可以是包括但不限于以下的基团:



[0131]



[0132] 或其混合物。

[0133] 优选地, L 是1或2,其中当 L 是2时, Y 基团由选自具有1个到22个碳原子和两个游离碳单键的 R^1 和 R^2 类似物(优选亚烷基或亚烯基)的部分隔开。 Z 是水溶性阴离子,例如硫酸根、甲基硫酸根、氢氧根或硝酸根阴离子,特别优选的是硫酸根或甲基硫酸根阴离子,其数目使

得阳离子组分呈电中性。

[0134] 所要求的洗涤剂组合物中的阳离子季表面活性剂的合适浓度可在所要求的洗涤剂组合物的约0重量%与约10重量%之间。

[0135] 两性表面活性剂

[0136] 两性(amphoteric/ampholytic)表面活性剂含有碱性和酸性亲水基团两者以及有机疏水基团。这些离子实体可为本文关于其它类型的表面活性剂所描述的阴离子或阳离子基团中的任一个。碱性氮和酸性羧酸酯基是用作碱性和酸性亲水基团的典型官能团。在几种表面活性剂中,磺酸根、硫酸根、膦酸根或磷酸根提供负电荷。

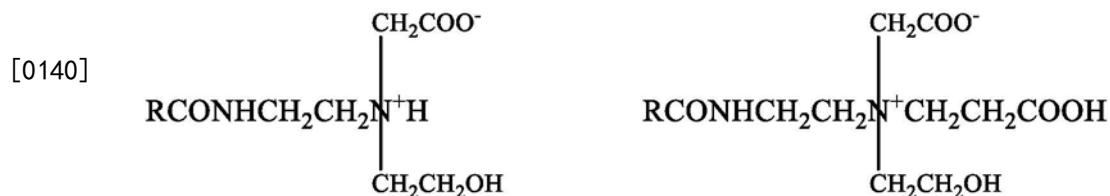
[0137] 两性表面活性剂大体上可以描述为脂族仲胺和叔胺的衍生物,其中脂族基可以是直链或支链并且其中脂族取代基中的一个含有约8个到18个碳原子并且一个含有阴离子水助溶基,例如羧基、磺酸基、硫酸根合、磷酸根合或膦酰基。两性表面活性剂细分成两个主要类别,如所属领域中的普通技术人员所知晓并且描述于“表面活性剂百科全书”,《化妆品和盥洗用品(Cosmetics&Toiletries)》,第104卷(2)69-71(1989),其以全文引用的方式并入本文中。第一类包括酰基/二烷基乙二胺衍生物(例如,2-烷基羟乙基咪唑啉衍生物)和其盐。第二类包括N-烷基氨基酸和其盐。可设想一些两性表面活性剂符合这两类。

[0138] 两性表面活性剂可以通过所属领域中的普通技术人员已知的方法合成。举例来说,2-烷基羟乙基咪唑啉通过长链羧酸(或衍生物)与二烷基乙二胺的缩合和闭环合成。商业两性表面活性剂通过例如用氯乙酸或乙酸乙酯通过烷基化使咪唑啉环发生依次水解和开环来进行衍生化。在烷基化期间,一个或两个羧基-烷基与不同的烷基化剂反应,形成叔胺和醚键联,产生不同的叔胺。

[0139] 应用于本发明的长链咪唑啉衍生物一般具有以下通式:

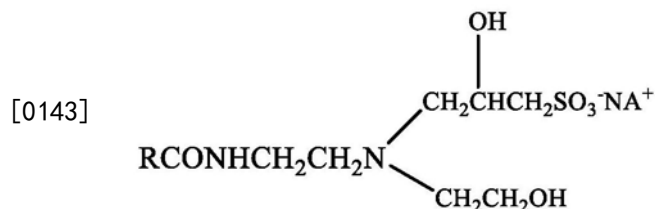
(单)乙酸盐

(二)丙酸盐



[0141] 中性pH两性离子

[0142] 两性磺酸盐



[0144] 其中R是含有约8至18个碳原子的无环疏水基团,并且M是中和阴离子的电荷的阳离子,一般是钠。可以用于本发明组合物中的商业上著名的咪唑啉衍生的两性表面活性剂包含例如:椰油酰两性丙酸盐、椰油酰两性羧基丙酸盐、椰油酰两性甘氨酸盐、椰油酰两性羧基甘氨酸盐、椰油酰两性丙基磺酸盐和椰油酰两性羧基丙酸。两性羧酸可以由脂肪咪唑啉产生,其中两性二羧酸的二羧酸官能团是二乙酸和/或二丙酸。

[0145] 本文中以上所描述的羧基甲基化化合物(甘氨酸盐)常常称为甜菜碱。甜菜碱是本文下文在标题为两性离子表面活性剂的部分中讨论的一类特殊两性表面活性剂。

[0146] 长链N-烷基氨基酸容易通过RNH₂(其中R=C₈-C₁₈直链或支链烷基)、脂肪胺与卤代羧酸的反应来制备。氨基酸的伯氨基的烷基化产生仲胺和叔胺。烷基取代基可具有提供多于一个反应性氮中心的附加氨基。大多数商业N-烷基胺酸为β-丙氨酸或β-N(2-羧乙基)丙氨酸的烷基衍生物。应用于本发明的商业N-烷基氨基酸两性电解质的实例包括烷基β-氨基二丙酸盐, RN(C₂H₄COOM)₂和RNHC₂H₄COOM。在一个实施例中, R可为含有约8至约18个碳原子的无环疏水性基团, 并且M为用于中和阴离子的电荷的阳离子。

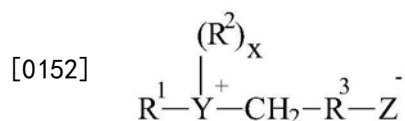
[0147] 合适的两性表面活性剂包括由如椰子油或椰子脂肪酸等椰子产物衍生的两性表面活性剂。额外合适的椰子衍生的表面活性剂包括乙二胺部分、烷醇酰胺部分、氨基酸部分(例如甘氨酸)或其组合作为其结构的部分; 和约8至18(例如, 12)个碳原子的脂肪族取代基。这种表面活性剂还可以视为烷基两性二羧酸。这些两性表面活性剂可以包括如下表示的化学结构: C₁₂-烷基-C(O)-NH-CH₂-CH₂-N⁺(CH₂-CH₂-CO₂Na)₂-CH₂-CH₂-OH或C₁₂-烷基-C(O)-N(H)-CH₂-CH₂-N⁺(CH₂-CO₂Na)₂-CH₂-CH₂-OH。椰油两性二丙酸二钠是一种适合的两性表面活性剂, 并且可在商标名Miranol™ FBS下从新泽西州克兰布利的罗地亚公司(Rhodia Inc., Cranbury, N.J.)购得。另一种适合的椰子衍生的化学名称是椰油两性二乙酸二钠的两性表面活性剂是在商标名Mirataine™ JCHA下出售, 也是来自于新泽西州克兰布利的罗地亚公司。

[0148] 两性类别的典型列表和这些表面活性剂的物质在1975年12月30日颁予Laughlin和Heuring的美国专利第3,929,678号中给出。另外的实例在《表面活性剂和洗涤剂(Surface Active Agents and detergents)》(第I卷和第II卷, Schwartz, Perry和Berch著)中给出。这些参考文献中的每一个均以全文引用的方式并入本文中。

[0149] 两性离子表面活性剂

[0150] 两性离子表面活性剂可以视为两性表面活性剂的亚组且可包含阴离子电荷。两性离子表面活性剂大体上可以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。两性离子表面活性剂通常包含带正电荷的季铵离子; 或在一些情况下, 铈或磷离子; 带负电荷的羧基; 以及烷基。两性离子表面活性剂一般含有阳离子基团和阴离子基团, 其在分子的等电位区域中以几乎相同的程度离子化, 且其可以在正-负电荷中心之间产生强“内盐”吸引力。此类两性离子合成表面活性剂的实例包含脂肪族季铵、磷和铈化合物的衍生物, 其中脂肪族基团可以是直链或支链的, 并且其中脂肪族取代基中的一种含有8个到18个碳原子, 并且一种脂肪族取代基含有阴离子水助溶基, 例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。

[0151] 甜菜碱和磺基甜菜碱表面活性剂是用于本文中的示例性两性离子表面活性剂。这些化合物的通式是:

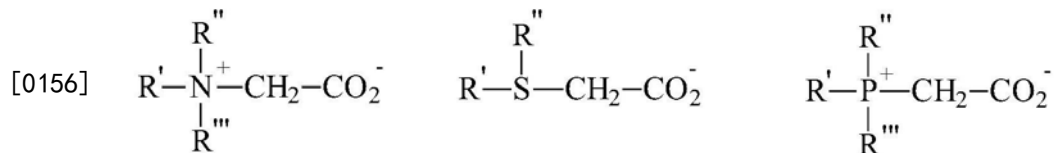


[0153] 其中R¹含有具有8个到18个碳原子的烷基、烯基或羟烷基, 具有0到10个环氧乙烷部分和0到1个甘油基部分; Y选自氮、磷和硫原子组成的组; R²是含有1到3个碳原子的烷

基或单羟烷基；当Y是硫原子时x是1，且当Y是氮或磷原子时x是2，R³是1个到4个碳原子的亚烷基或羟基亚烷基或羟基亚烷基，且Z是选自由以下组成的组的基团：羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根和磷酸根。

[0154] 具有上文所列的结构的两性离子表面活性剂的实例包括：4-[N,N-二(2-羟乙基)-N-十八烷基铵基]-丁-1-羧酸盐；5-[S-3-羟丙基-S-十六烷基二氢硫基]-3-羟基戊-1-硫酸盐；3-[P,P-二乙基-P-3,6,9-三氧杂二十四烷磷]-2-羟基丙-1-磷酸盐；3-[N,N-二丙基-N-3-十二烷氧基-2-羟丙基-铵基]-丙-1-膦酸盐；3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵基)-丙-1-磺酸盐；3-(N,N-二甲基-N-十六烷基铵基)-2-羟基-丙-1-磺酸盐；4-[N,N-二(2(2-羟乙基)-N(2-羟基十二烷基)铵基)-丁-1-羧酸盐；3-[S-乙基-S-(3-十二烷氧基-2-羟丙基)硫]-丙-1-磷酸盐；3-[P,P-二甲基-P-十二烷基膦基]-丙-1-膦酸盐和S[N,N-二(3-羟丙基)-N-十六烷基铵基]-2-羟基-戊-1-硫酸盐。含于所述洗涤剂表面活性剂中的烷基可为直链或支链的并且是饱和或不饱和的。

[0155] 用于本发明的组合物的合适的两性离子表面活性剂包括具有以下通式结构的甜菜碱：



[0157] 这些表面活性剂甜菜碱通常既不在pH极值下呈现较强阳离子或阴离子特征，也不在其等电位范围中展示水溶性降低。与“外部”季铵盐不同，甜菜碱与阴离子相容。合适的甜菜碱的实例包含椰油酰基酰胺基丙基二甲基甜菜碱；十六烷基二甲基甜菜碱；C₁₂₋₁₄酰基酰胺基丙基甜菜碱；C₈₋₁₄酰基酰胺基己基二乙基甜菜碱；4-C₁₄₋₁₆酰基甲基酰胺基二乙基铵基-1-羧基丁烷；C₁₆₋₁₈酰基酰胺基二甲基甜菜碱；C₁₂₋₁₆酰基酰胺基戊烷二乙基甜菜碱；以及C₁₂₋₁₆酰基甲基酰胺基二甲基甜菜碱。

[0158] 适用于本发明的磺基甜菜碱包括具有式(R(R¹))₂N⁺R²SO³⁻的那些化合物，其中R是C₆-C₁₈烃基，每个R¹通常独立地是C₁-C₃烷基，例如甲基，并且R²是C₁-C₆烃基，例如C₁-C₃亚烷基或羟基亚烷基。

[0159] 这些表面活性剂的两性离子类别和物质的典型列表在1975年12月30日颁予Laughlin和Heuring的美国专利第3,929,678号中给出。另外的实例在《表面活性剂和洗涤剂(Surface Active Agents and detergents)》(第I卷和第II卷, Schwartz、Perry和Berch著)中给出。这些参考文献中的每一个均全文并入本文中。

[0160] 酶

[0161] 本文所公开的洗涤剂组合物还可包含提供增强去除污垢、防止再沉积和另外减少清洗组合物的使用溶液中的泡沫的酶。酶的目的是分解附着的污垢，例如淀粉或蛋白质物质，这些污垢通常在受污染的表面中发现并进入洗涤水源中由洗涤剂组合物去除。酶可从底物移除污垢且防止污垢再沉积在底物表面上。酶还提供另外的清洗和洗涤益处，例如消泡。

[0162] 可并入洗涤剂组合物或洗涤剂使用溶液中的酶的示例性类型包含淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶、角质酶、葡糖苷酶、过氧化酶和/或其混合物。本文所公开的洗涤剂组

合物可使用来自任何合适来源(例如蔬菜、动物、细菌、真菌或酵母来源)的多于一种酶。然而,根据本文所公开的洗涤剂组合物的一优选实施例,酶是蛋白酶。如本文所使用,术语“蛋白酶(protease)”或“蛋白酶(proteinase)”是指催化肽键水解的酶。

[0163] 如所属领域的技术人员应确定的,酶被设计成对特定类型的污垢起作用。举例来说,根据本发明的实施例,器皿洗涤应用可使用蛋白酶,因为其在器皿洗涤剂的高温下是有效的并且在减少基于蛋白质的污垢方面是有效的。蛋白酶特别有利于清洗含有蛋白质的污垢,例如血液、皮肤皮屑、粘液、草、食物(例如,鸡蛋、牛奶、菠菜、肉渣、番茄酱)等。蛋白酶能够裂解氨基酸残基的大分子的蛋白质连接,并且将衬底转化为易于溶解或分散到水性使用溶液中的小片段。由于通过称为水解的化学反应分解污垢的能力,蛋白酶通常被称为去污酶。蛋白酶可以例如从枯草杆菌(*Bacillus subtilis*)、地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)和灰色链霉菌(*Streptomyces griseus*)获得。蛋白酶也可以丝氨酸内蛋白酶的形式商购。可商购的蛋白酶的实例可以以下商品名称获得:Esperase、Purafect、Purafect L、Purafect Ox、Everlase、Liquanase、Savinase、Prime L、Prosperase和Blap。

[0164] 对于本文所公开的洗涤剂组合物,可基于特定的清洗应用和需要清洗的污垢的类型来改变酶。例如,特定的清洗应用的温度将影响针对于本文所公开的洗涤剂组合物选择的酶。器皿洗涤应用例如在超过大约60°C或超过大约70°C、或在约65°-80°C之间的温度下清洗底物,且由于其在这样的高温下保持酶活性,所以例如蛋白酶的酶是期望的。

[0165] 用于本文所公开的洗涤剂组合物的酶可以是独立的实体且/或可与洗涤剂组合物组合来调配。另外,可将酶调配成各种延迟或控制释放调配物。举例来说,可在不加热的情況下制备固体模塑洗涤剂组合物。如所属领域的技术人员将了解,酶倾向于通过加热而变性,且因此在所要求的洗涤剂组合物内使用酶需要形成不依赖热量作为形成过程中的步骤的洗涤剂组合物的方法,例如凝固。

[0166] 酶可进一步以固体(即,圆盘、粉末等)或液体调配物的形式商购获得。可商购的酶通常与稳定剂、缓冲剂、辅因子和惰性载体组合。实际的活性酶含量取决于制造方法,这对于所属领域的技术人员而言是众所周知的且这些制造方法对于本发明不是至关重要的。

[0167] 替代地,可以与所要求的洗涤剂组合物分开地提供一种或多种酶,例如直接添加到特定用途的洗涤液或洗涤水中,例如洗碗机。

[0168] 适合用于本文所公开的洗涤剂组合物中的酶的另外的描述公开于例如美国专利第7,670,549号、第7,723,281号、第7,670,549号、第7,553,806号、第7,491,362号、第6,638,902号、第6,624,132号和第6,197,739号以及美国专利公开案第2012/0046211和2004/0072714号,所述专利中的每一个以全文引用的方式并入本文中。另外,以下参考文献全文并入本文中:“工业酶(Industrial Enzymes)”,Scott,D.,《化学技术柯克-奥特默百科全书(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)》,第3版,(编辑:Grayson,M.和Eckroth,D.)第9卷,第173-224页,约翰威利父子出版社(John Wiley&Sons),纽约,1980。

[0169] 在优选实施例中,本文公开的洗涤剂组合物中提供的酶的量在洗涤剂组合物的约0.01wt-%至约40wt-%,约0.01wt-%至约30wt-%,约0.01wt-%至约10wt-%,约0.1wt-%至约5wt-%,并且优选地在约0.5wt-%至约2wt-%之间。

[0170] 制备方法/提高固体块硬度的方法

[0171] 本文公开的固体组合物可通过以本文公开的重量百分比和比率组合组分来形成。

本文公开的洗涤剂组合物可作为固体提供,并且在器皿洗涤过程(或其它应用)期间形成使用溶液。

[0172] 本文公开的固体洗涤剂组合物可以使用硬度添加剂组合物形成,硬度添加剂组合物可以作为预混物提供,或者硬度添加剂组合物的单独组分可以与洗涤剂组合物的另外组分单独混合并在制备时混合。该方法包括将硬度添加剂组合物与洗涤剂组合物组分混合以形成均匀的混合物。该方法进一步包括将混合物压入模具中以形成固体组合物的步骤。

[0173] 生产固体的方法可以使用间歇或连续混合系统进行。在示范性实施例中,使用单螺杆或双螺杆挤出机将组分组合并混合,包括任选地在高剪切下,以形成均匀的混合物。根据本发明的方法加工的固体洗涤剂组合物就成分在所述组合物的整个质量中的分布而言是基本上均匀的并且是尺寸稳定的。

[0174] 具体地,在成型过程中,液体和固体组分两者被引入到最终的混合系统中,并被连续地混合直到组分形成基本均匀的半固体混合物,其中组分分布在所述混合物的整个质量中。在示范性实施例中,将组分在混合系统中混合至少约5秒,至少约15秒,至少约30秒或更长时间。然后将混合物从混合系统排放到模具中进行压制。将固体从模具中取出,并且出乎意料地提供立即硬化的固体,例如边缘不易碎并且不需要固化步骤的固体块。在实施例中,固体未固化。

[0175] 可使用各种压力来形成固体组合物。例如,在一些实施例中,制备固体的方法可在固体上采用高达约90,000psi,高达约80,000psi,高达约70,000psi或高达约60,000psi的压力。

[0176] 压制固体的立即硬化有利地有助于通过机械输送系统保持物理完整性,包括从压模中脱模。固体可以在从压模中脱模或取出时立即包装。在示范性实施例中,所形成的固体在几秒钟至约1分钟内立即开始硬化成固体形式。固体不表现出脆性边缘,大的或小的碎屑和/或限界或块,这些碎屑和/或限界或块在压制的机械输送系统期间由于破裂而散开。这有利地允许不需要固化固体块的连续加工或生产系统,其通常需要从输送系统取出固体块(且通常在包装之前需要额外时间)。

[0177] 所得固体洗涤剂组合物可采取包括但不限于以下的形式:压制的固体块。基于所需模具的选择,固体可形成为各种形状。如本领域技术人员将理解的,固体的重量和大小可以变化,包括在约50克与约250克之间,约100克或更大,或在约1与约10千克之间。在一些实施例中,可以将固体组合物溶解在例如水溶液或其它介质中,以产生浓溶液和/或使用溶液。可以将溶液导引到贮藏容器中以用于稍后使用和/或稀释,或可以将其直接施用到使用点处。

[0178] 本说明书中的所有公开案和专利申请案指示本发明所属领域的普通技术人员的水平。所有的出版物和专利申请均通过引用并入本文,其程度如同每个单独的出版物或专利申请被专门地且单独地指示通过引用并入。

[0179] 实例

[0180] 在以下非限制性实例中进一步限定了本文公开的固体洗涤剂组合物、硬度添加剂组合物及其制备方法的实施例。应当理解的是,这些实例虽然说明了本文所公开的洗涤剂组合物、硬度添加剂组合物及其制备方法的某些实施例,但仅以举例说明的方式给出。根据以上讨论和这些实施例,本领域技术人员可确定实施例的基本特征,并且在不脱离其精神

和范围的情况下,可对本文公开的洗涤剂组合物的实施例进行各种改变和修改以使其适应各种用途和条件。因此,除了本文示出和描述的那些之外,根据前面的描述,本文公开的实施例的各种修改对于本领域技术人员将是显而易见的。这种修改也旨在落在所附权利要求的范围内。

[0181] 如实例的表3所示评价各种固体洗涤剂组合物。表3中采用的各种组分均指通用名和商品名,包括:

[0182] 灰-碳酸钠;

[0183] Trilon M-甲基甘氨酸-N,N-二乙酸钠盐(MGDA),78%活性;

[0184] EDTA-乙二胺-N,N-四乙酸,99%活性;

[0185] GLDA-N,N-二羧基甲基谷氨酸四钠盐;

[0186] 购自陶氏化学公司的Acusol 445-聚丙烯酸;

[0187] 购自陶氏化学公司的Acusol 944-丙烯酸均聚物;

[0188] 酶-蛋白酶。

[0189] 表3A

[0190]

	阴性对照						阳性对照	阳性对照
名称	P0	P1	P2	P3	P4	P7	P8	P9
灰(100%)	70.25	68.25	68.25	68.25	68.25	68.25	56.80	67.00
腐蚀保护剂	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.00
氢氧化物	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.56	0.00
EDTA(100%)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	0.00	0.00
TRILON M(100%)	15.08	15.08	15.08	15.08	15.08	14.08	0.00	3.50
GLDA(47%)	2.50	2.50	1.79	2.50	1.79	2.50	0.00	0.00
HEDP(60%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.69	0.00
液体EDTA(40%)	4.50	4.50	3.21	4.50	3.21	4.50	0.00	4.50
ACUSOL 445(48%)	0.00	2.00	4.00	0.00	0.00	2.00	3.56	3.50
ACUSOL 944(47%)	0.00	0.00	0.00	2.00	4.00	0.00	0.00	0.00
非离子性表面活性剂	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.50
酶	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00
STPP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	25.00	25.00
硅酸钠	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	17.00
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Acusol/Trilon M	0.00	0.06	0.13	0.06	0.12	0.07	不适用	0.48
Acusol/GLDA+EDTA	0.00	0.32	0.90	0.32	0.88	0.32	不适用	不适用
Acusol/EDTA	0.00	0.22	0.51	0.22	0.50	0.22	不适用	不适用
Acusol/浓灰	0.00	0.02	0.03	0.02	0.00	0.02	0.03	0.03

[0191] 表3B

[0192]

	阳性对照								
名称	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18
灰(100%)	80.4	66.25	70.25	68.25	68.25	65.25	80.25	74.00	69.25
腐蚀保护剂	0.00	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
氢氧化物	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

EDTA (100%)	0.00	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	1.00
TRILON M (100%)	2.00	15.08	14.08	14.08	14.08	14.08	4.08	14.08	14.08
GLDA (47%)	0.00	3.21	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	0.50	2.50
液体EDTA (40%)	0.00	5.79	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	1.75	1.00
ATMP	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ACUSOL 445 (48%)	0.00	2.00	1.00	3.00	4.00	6.00	2.00	2.00	2.00
ACUSOL 944 (47%)	0.00	2.00	1.00	3.00	4.00	6.00	2.00	2.00	2.00
ACUSOL 448 (48%)	3.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
非离子性表面活性剂	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.00	4.00	4.00
酶	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
防垢剂	3.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
液体蔗糖	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	17.00
柠檬酸钠	2.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Acusol/Trilon M	0.00	0.06	0.03	0.10	0.14	0.20	0.24	0.07	0.07
Acusol/GLDA+EDTA	不适用	0.25	0.16	0.48	0.65	0.97	0.32	1.03	0.61
Acusol/EDTA	不适用	0.20	0.11	0.33	0.45	0.67	0.22	0.30	0.69
Acusol/浓灰	0.00	0.02	0.01	0.02	0.03	0.05	0.01	0.02	0.02

[0193] 实例1

[0194] 根据以下程序评价块的边缘硬度：

[0195] 1. 在压制块从压机中脱模的2分钟内，将块从输送线上取下。

[0196] 2. 将压制块插入塑料容器中，该塑料容器能够收集将从块中落下的所有松散粉末。块的底部应与塑料容器接触。

[0197] 3. 用双手（使用耐化学性手套）抓住该块的顶部1/4。前后摇晃块6次，以松动块边缘上的任何粉末。

[0198] 4. 摇动试验块后，立即将试验块绕试验块的整个底边顺时针滚动两次，逆时针滚动两次。

[0199] 5. 除去松散粉末的最后步骤是用可用的手刷掉任何未落入塑料容器中的剩余松散粉末。最后一步不会迫使粉末脱离块；而是除去松散的颗粒。

[0200] 6. 取塑料容器中剩余粉末，称重并记录数量。

[0201] 7. 对每批至少5块重复此方法。对于长时间的完整生产批次，从批次的开始、中间和结束处取5块。

[0202] 这些方法旨在量化压制块组合中薄弱底部边缘的质量（克）损失。可接受的散粉损失阈值是基于产品的商业生产规模确定的结果。例如，对于3000克固体块，需要小于约0.7克损失的松散粉末。需要最少的块体质量损失（通过松散粉末的总重量测量）。在实施例中，从制造的角度来看，目标是从生产中获得至少约95%，或优选地97%的产率（分别代表5%，或3%的损失或“废品率”）。

[0203] P0配方（不含硬度添加剂组合物的对照）的初始生产产生显著更大的损失率并且不能实现97%的生产收率。该评价旨在鉴定含有硬度添加剂组合物的组合物，其在总损失粉末损失方面相对于P0（对照）有所改善。根据箱形图，粉末质量损失的所需阈值小于3.54克（表示25%的废品率），优选地小于1.82克（表示5%或更低的废品率），最优选地<1.08克。

基于3000克固体块组合物,1.82克和2.75克之间的测量结果产生小于约5%的废品率,并且低于1.36克的是约0%的废品率。本领域技术人员能够基于使用硬度添加剂组合物的固体组合物的不同大小(即总块重量)来计算期望的废品率。

[0204] 与P1和P7配方相比,对来自P0(不含硬度添加剂组合物的对照块)的总松散粉末的评估进行评价。结果示于图1中的箱形图示出了来自三次评价的总松散粉末;第一次评价包括对块进行12至13天固化(为块提供额外的12至13天以硬化块);第二次和第三次评价不包括固化,而是在将块从压模取出之后立即进行边缘硬度评估。即使在固化12至13天后,评估配方P0(不含硬度添加剂组合物的对照)的第一组数据表现出超过可接受阈值的粉末从块中的损失。组合物P7表现出约<1.82克的损失并且P1表现出约<2.75克的损失,说明这些配方中的硬度添加剂组合物在压制之后立即改进边缘硬度(无固化期)。

[0205] 实例2

[0206] 与P1、P2、P3和P4相比,配方P0的其它块的边缘硬度根据表3的配方和实施例1中所述的方法进行。如图2所示,阴性对照P0继续没有显示出足够的块硬度,如通过总松散粉末质量损失所测量的。通过配方P1、P2、P3和P4表现出改善的块硬度,表明总松散粉末质量损失减少。这些配方中的每一种表现出约<2.75克的损失,说明配方中的硬度添加剂组合物在压制后立即改善边缘硬度(无固化期)。

[0207] 实例3

[0208] 根据表3的配方和实施例1中所述的方法进行配方P1、P2、P3、P4、P7、P8(阳性对照)和P9(阳性对照)的另外的块的边缘硬度。在与其余测试不同的位置(相同的设置和方法)对P8和P0进行测试。如图3所示,除了块的质量重量损失(克)之外,由于立即离开压机的不充分硬化而被认为失效的压制块料的总百分比由于块的脆性边缘而导致粉末损失。如图所示,实例1中提到的商业上可接受的阈值全部具有5%或更少的块失效,优选地0%的失效。

[0209] 图3示出了P0阴性对照剂导致具有不可接受水平的松散粉末质量损失的压制固体,包括至少25%或至少50%的报废率。不允许P0配方固化(与实例1和图1不同),表明P0阴性对照的即时块硬度比固化块强度差。这进一步表明在压制固体之后立即的块硬度是更难以满足的条件。P7配方的变化是由于从P1中除去1%的Trilon M,导致更湿的配方。图3还示出了对于各种评价的配方P1、P2、P3、P4和P7,与P0相比改善的块硬度。不包括硬化添加剂组合物的阳性对照P8、P9、P10也能很好地提供即时硬度,这被认为是不含Acusol 445的P8和P9配方和含Acusol 448的P10配方的结果,导致配方中磷酸盐增加的P8配方和硅酸盐化的P9配方。

[0210] 图4示出了基于生产过程的废品率,与含有硬度添加剂组合物的所有评价配方(“新”)相比于不含硬度添加剂组合物的配方(“原始”)的总体比较。如图所示,在硬度添加剂组合物的即时块硬度方面存在统计上显著的改善。对于含有硬度添加剂组合物的改进的固体组合物,小于约5%的废品率是所需的商业结果。如本文所提及的,废品率是指不满足商业上可接受的标准每100块的块数的商业生产阈值,例如块在从压模中脱模后具有任何配方块缺失,或对于3000克固体块,在收缩包装内小于约0.7克损失的松散粉末和直径大于1”的块。如图所示,含有硬度添加剂组合物的新配方的废品率显著降低。

[0211] 已如此描述本发明,将显而易见的是其可以以多种方式变化。这些变化不会被视为脱离本发明的精神和范围,并且所有这种修改旨在包括于以下权利要求的范围内。以上

说明书提供了所公开的组合物和方法的制造和使用的描述。由于许多实施例可在不脱离本发明的精神和范围的情况下执行,因此本发明归属于权利要求书。

[0212] 在前面的描述或所附权利要求或附图中所公开的特征,以它们的具体形态或者在用于执行所公开功能的手段、或者用于获得所公开结果的方法或工艺方面,任选地,可单独地或者以这种特征的任意组合,被用于以其不同形态实现本发明。

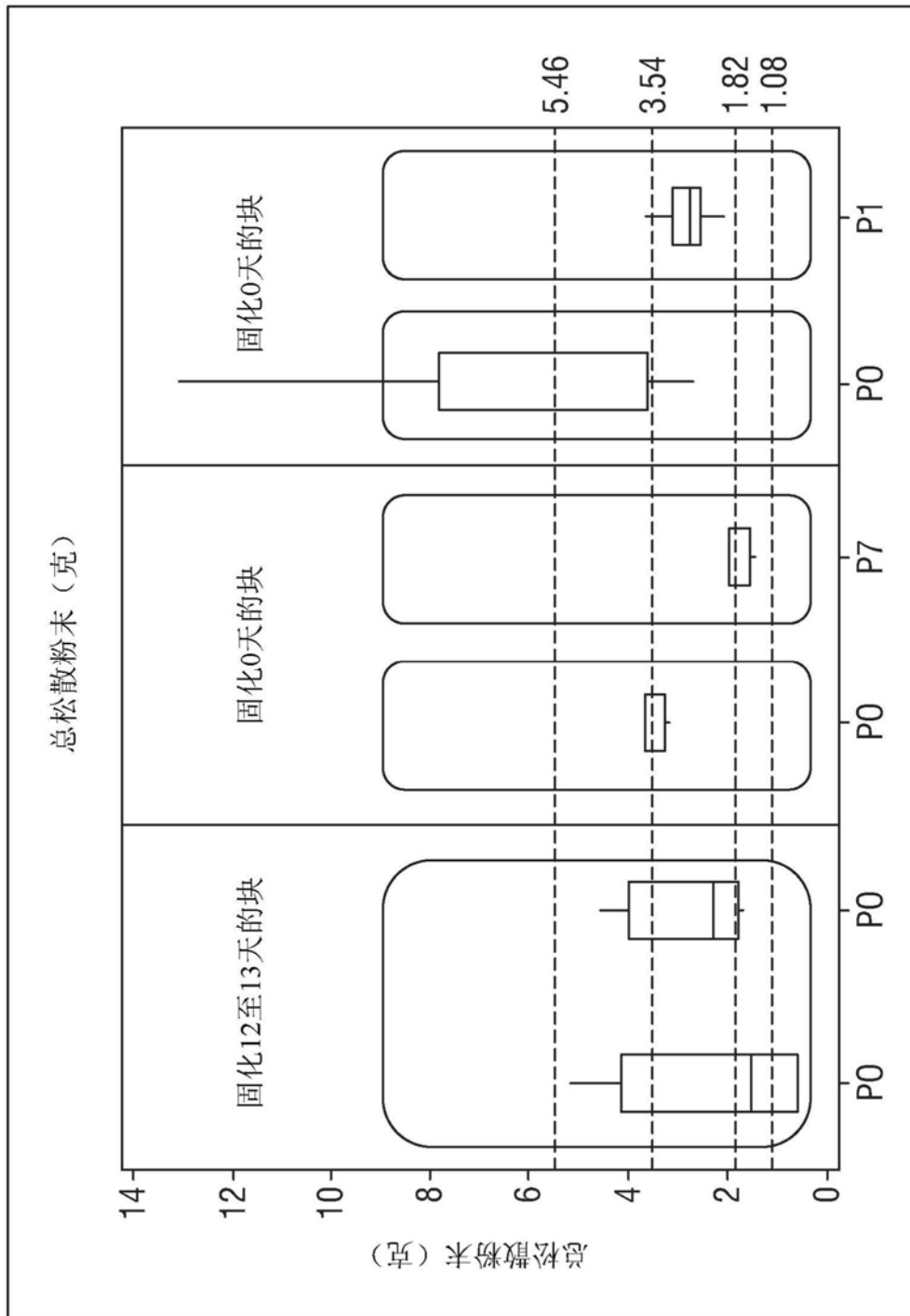


图1

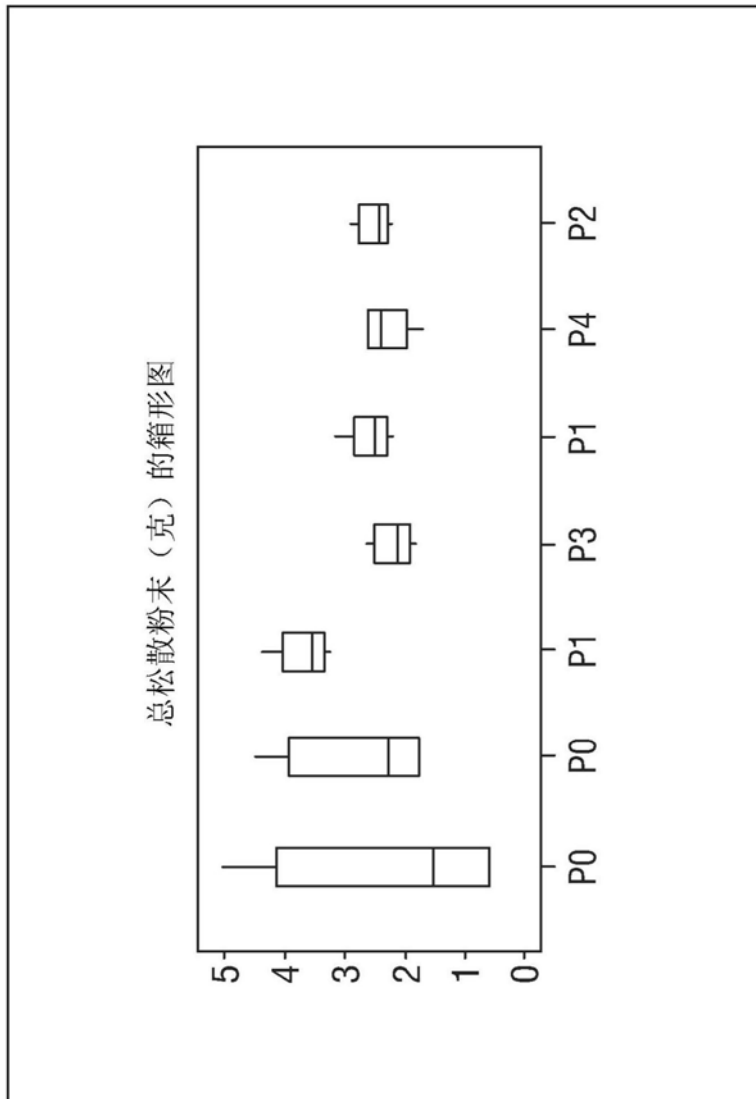


图2

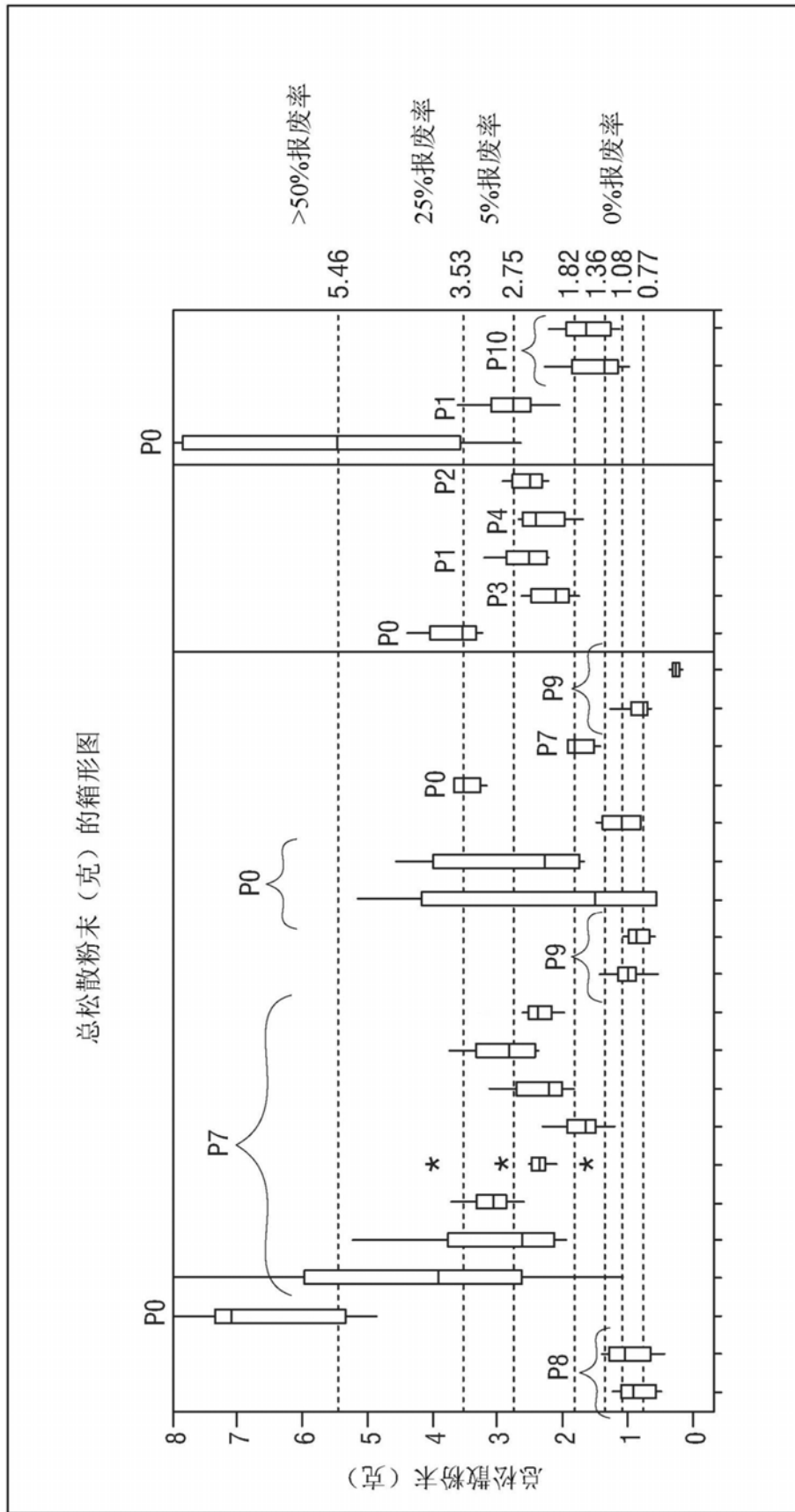


图3

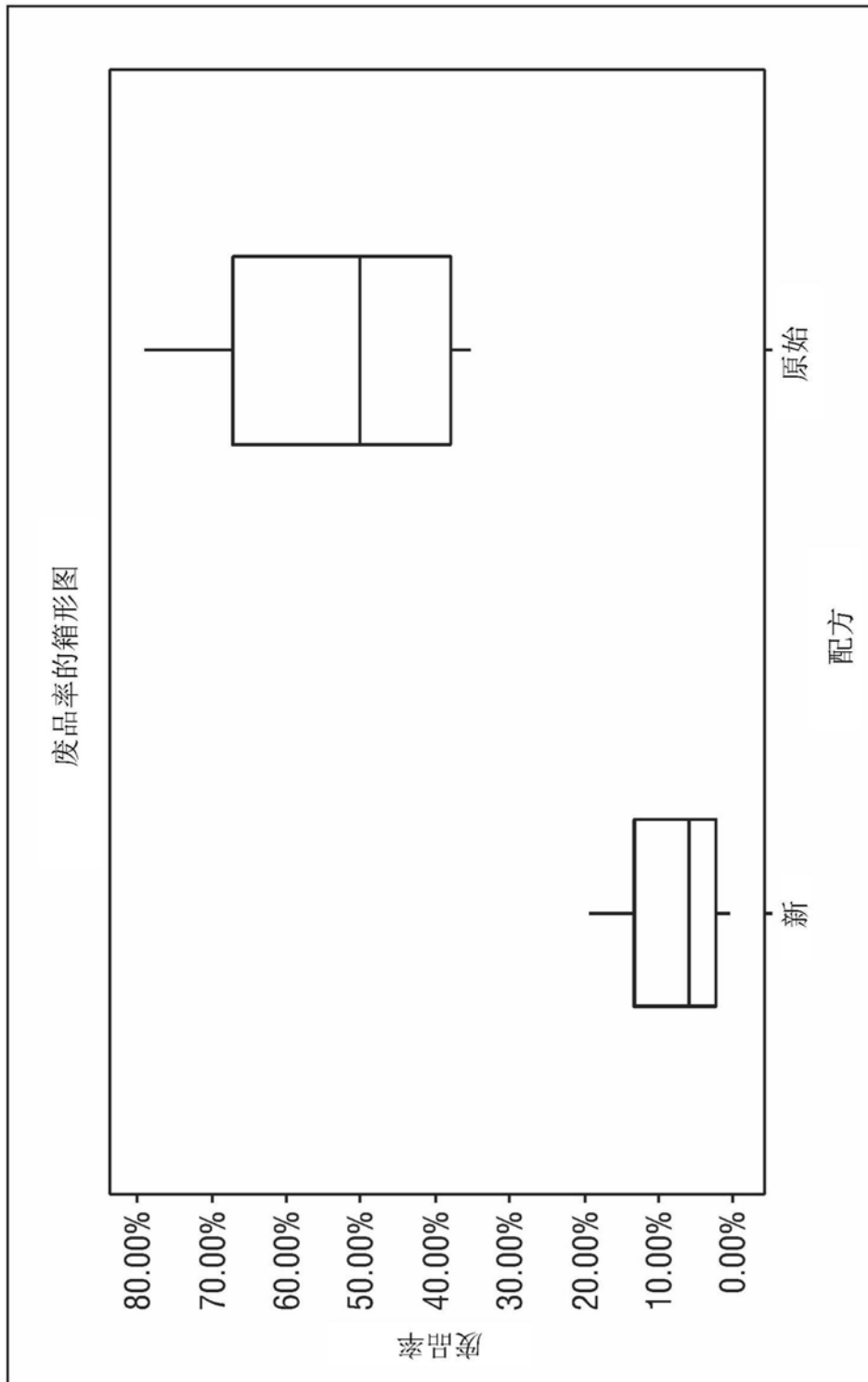


图4