

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 3/39

C11D 17/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96199222.0

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121485C

[22] 申请日 1996.10.16 [21] 申请号 96199222.0
[30] 优先权
[32] 1995.10.30 [33] US [31] 08/550,269
[86] 国际申请 PCT/US96/16533 1996.10.16
[87] 国际公布 WO97/16521 英 1997.5.9
[85] 进入国家阶段日期 1998.6.19
[71] 专利权人 普罗格特 - 甘布尔公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 E·R·奥夫沙克 J·D·佩因特
M·D·阿基诺
审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 杨厚昌

权利要求书 2 页 说明书 37 页

[54] 发明名称 漂白催化剂颗粒
[57] 摘要

本发明涉及适于掺入颗粒洗涤剂组合物中的含漂白催化剂的组分颗粒和制备这些颗粒的方法,所说的组分颗粒包含:(a)约1%至约60%漂白催化剂(优选钴漂白催化剂);和(b)约40%至约99%在38℃至77℃范围内熔化的载体物质(优选选自聚乙二醇、石蜡和其混合物)。这些颗粒是洗涤剂组合物例如洗衣洗涤剂组合物、硬表面清洗剂中特别有用的组分,特别是自动洗餐具洗涤剂组合物的有用组分。

ISSN 1008-4274

1. 一种适于掺入颗粒洗涤剂组合物中的含漂白催化剂的组分颗粒，所说的组分颗粒包含：

- (a) 1%至60%漂白催化剂，该漂白催化剂的式是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{T}_y$ ，
5 其中 OAc 代表一个醋酸盐部分以及 T 是一个或多个经恰当选择并以数量 y 存在的抗衡离子，其中 y 是一个整数，以获得一种电荷平衡的盐；和
(b) 40%至99%的在38℃至77℃范围内熔化的聚乙二醇载体物质；
以及其中所述组分颗粒的平均粒径是由200-2400 微米以及自由水分
量低于6%。

10 2. 根据权利要求1的含漂白催化剂的组分颗粒，其中载体物质选自分子量为2000至12000的聚乙二醇。

3. 根据权利要求 1 的含漂白催化剂的组分颗粒，其中漂白催化剂选自 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{Cl}_2$ ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{OAc})_2$ ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{PF}_6)_2$ ；
15 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{SO}_4)$ ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{BF}_4)_2$ ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{NO}_3)_2$ ；和它们的混合物。

4. 一种特别适用于自动洗餐具机的粒状洗涤剂组合物，该组合物包含（按重量计）：

- (a) 0.1%至10%根据权利要求1的含漂白催化剂的组分颗粒；
(b) 漂白剂组分，包括有效氧为0.01%至8%的过氧漂白剂；
20 (c) 0.1%至60%由水溶性盐或盐/助洗剂混合物组成的 pH 调节组分，它们选自碳酸钠、倍半碳酸钠、柠檬酸钠、柠檬酸、碳酸氢钠、氢氧化钠和它们的混合物；
(d) 3%至10%硅酸盐（按 SiO_2 计）；
(e) 0至10%非氧化胺的低泡非离子表面活性剂；
25 (f) 0至10%抑泡剂；
(g) 0%至5%活性去污酶；和
(h) 0%至25%分散剂聚合物；

其中所说的组合物提供的洗涤溶液的 pH 为 9.5 至 11.5。

30 5. 一种特别适用于自动洗餐具机的粒状洗涤剂组合物，该组合物包含（按重量计）：

- (a) 0.1%至10%根据权利要求3的含漂白催化剂的组分颗粒；
(b) 漂白剂组分，包括有效氧为0.01%至8%的过氧漂白剂；

(c) 0.1%至 60%由水溶性盐或盐/助洗剂混合物组成的 pH 调节组分, 它们选自碳酸钠、倍半碳酸钠、柠檬酸钠、柠檬酸、碳酸氢钠、氢氧化钠和它们的混合物;

(d) 3%至 10%硅酸盐(按 SiO_2 计);

5 (e) 0 至 10%非氧化胺的低泡非离子表面活性剂;

(f) 0 至 10%抑泡剂;

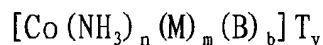
(g) 0%至 5%活性去污酶; 和

(h) 0%至 25%分散剂聚合物;

其中所说的组合物提供的洗涤溶液的pH为 9.5至11.5。

10 6. 一种适于掺入颗粒洗涤剂组合物中的含漂白催化剂的组分颗粒, 所说的组分颗粒包含:

(a) 1%至60%的漂白催化剂, 其式如下:



15 其中钴是+3价氧化态; n 是 4 或 5; M 是与钴通过一种位置配位的一种或多种配位体; m 是 0、1 或 2; B 是与钴通过两种位置配位的一种配位体; b 是 0 或 1, 以及当 b=0 时, 则 $m+n=6$, 和当 b=1 时, 则 $m=0$ 和 $n=4$; 和 T 是存在数目为 y 个的适当被选择的一种或多种抗衡离子, 其中 y 是整数以便得到电荷平衡的盐; 和其中所说的催化剂的碱水解速率常数低于 $0.23\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (25°C);

20 (b) 40%至99%的在 38°C 至 77°C 范围内熔化的聚乙二醇载体物质;

以及其中所述组分颗粒的平均粒径是由 200-2400 微米以及自由水分量低于 6%。

7. 根据权利要求6的含漂白催化剂的组分颗粒, 其中漂白催化剂选自钴五胺氯化物盐、钴五胺乙酸盐和它们的混合物。

25

漂白催化剂颗粒

技术领域

- 5 本发明涉及含漂白催化剂的颗粒和含这些漂白催化剂的颗粒的制备方法。这些颗粒是洗涤剂组合物例如洗衣洗涤剂组合物、硬表面清洗剂中特别有用的组分，特别是自动洗餐具洗涤剂组合物的有用组分。

发明背景

- 10 特别是在家用设备中的自动洗餐具与织物洗涤是十分不同的技术。家庭织物洗涤通常是在具有转滚作用的特制洗衣机中进行，它们与具有喷射作用的家用自动洗餐具设备十分不同，在后者的家用自动洗餐具设备中的喷射作用会产生泡沫。泡沫能容易地从家用洗餐具机低部的门边溢出并慢慢降低喷射作用，其又使清洗作用降低。因此在
15 家用机器洗餐具这一十分不同的领域中，通常限制使用普通的产生泡沫的洗衣洗涤剂表面活性剂。以上这些方面只是对在家用洗餐具领域中限制独特配方的一个简要说明。

- 使用漂白化学品的自动洗餐具不同于织物漂白。在自动洗餐具中，使用漂白化学品促使从餐具上去除污垢，但也发生了使污垢漂
20 白。此外，从漂白化学品带来的对污垢的抗再沉积和抗斑迹作用也是需要的。一些漂白化学品（例如过氧化氢源，单独的或与四乙酰乙二胺 TAED 的混合物）在某些情况下能有助于清洗餐具，但该技术在洗餐具方面离满意的结果相差甚远：例如去除硬茶渍的能力受到限制，特别是在硬水中，以及需要相当大量的漂白剂。开发用于洗衣的其它
25 漂白活化剂当加入自动洗餐具产品中时，特别是当它们具有过低的溶解度时甚至起相反的作用，例如增加了难看的沉积物。其它的漂白体系能损坏被洗涤的一些珍贵物品，例如银器、铝制烹饪器皿或某些塑料制品。

- 在家用自动洗餐具设备中被洗涤的消费者的玻璃器皿、餐具和盘
30 碟，特别是装饰性的物品常常易于损坏，并且更换可能是昂贵的。一般，消费者不喜欢将精致的物品分开，而宁愿能够方便和简单地将他们所有的餐具和烹饪用具混放入单一的自动洗餐具操作中。然而，这

样作的途径至今还没有实现。

由于前述的技术约制以及消费者的需要和要求，自动洗餐具洗涤剂（ADD）组合物仍在进行持续的变化和改进。另外，环境因素例如限制磷酸盐、用更少量的产品提供甚至更好的清洗效果的要求、提供更少5 的热能的要求以及要求用更少量的水以助于洗涤过程，这些都促使了需要改进的 ADD 组合物。

人们认识到 ADD 组合物中的一种需要是必须存在一种或多种组分，该组分能改善从消费者物品上去除热的饮料污渍（例如茶渍、咖啡、椰子等）。强碱性物质例如氢氧化钠、漂白剂例如次氯酸盐、助10 洗剂例如磷酸盐等在不同程度上有帮助，但它们也都能损坏或去除玻璃器皿、餐具或银器上的膜。因此，现已开发了更温和的 ADD 组合物。它们利用过氧化氢源，如说明的，任选地加有漂白活化剂例如 TAED。另外，可加入酶例如商业上的淀粉酶（例如由 Novo Nordisk S/A 购得的 TERMAMYL[®]）。该 α -淀粉酶组分给 ADD 在去除淀粉污垢性能方面15 至少提供了一些益处。含有淀粉酶的 ADD's 一般能提供在使用中稍微更适中的洗涤 pH 和能去除淀粉类污垢，同时可避免提供氢氧化钠的大重量等价物（按每克产品计），因此非常需要特别设计的与 ADD 配方相容的，特别是与酶例如淀粉酶相容的可靠的改进的漂白活化剂。另外需要在漂白活化剂存在下有可靠的更好的淀粉酶作用。另外可加入20 酶，例如商业蛋白酶（例如由 Novo Nordisk S/A 购得的 SAVINASE[®]）。

某些含有锰催化剂的机器洗餐具组合物描述于 1993 年 9 月 21 日授予 Van Dijk 等的美国专利 5,246,612 中。据说该组合物是不含氯漂白剂的机器洗餐具组合物，其包含淀粉酶和由那里给出的结构所25 定义的锰催化剂（是+3 或+4 价氧化态）。其中优选的锰催化剂是双核锰，即称为 $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u}-\text{O})_3(1,4,7\text{-三甲基}-1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2(\text{PF}_6)_2$ 的含有大环配位体的分子。

最近已发现含钴的漂白催化剂在漂白组合物例如自动洗餐具组合物中使用是特别有效的。

30 然而，以一般非常低的含量直接将小的漂白催化剂颗粒掺入颗粒洗涤剂组合物中可能存在问题。为了避免组合物中组分分离，这种颗粒组合物一般应由具有彼此都相近的平均颗粒度的颗粒构成。这种组

合物通常包括具有平均颗粒度在定义的约 400 至约 2400 微米，更通常是约 500 至约 2000 微米范围的颗粒，以得到好的流动性和不存在粉尘性质。一般为了避免颗粒分离问题，必须通过筛分除去任何细的或在这些限度之外的过大颗粒。因此向常规颗粒洗涤剂产品中加入细的颗粒漂白催化剂可能存在组分分离问题。在洗涤剂组合物基体中细的漂白催化剂颗粒还可能由于该细的颗粒倾向与其它洗涤剂组分例如其它漂白体系组分相互作用而引起的化学稳定性问题。

鉴于所有这些，由于去污性能的考虑，配方师非常希望向含有其它组分的洗涤剂基体中掺入小的漂白催化剂颗粒，其中其它组分具有一般较大的总平均颗粒度分布。然而，在这样作的过程中，配方师必须避免关于使用这里的小漂白催化剂颗粒的组分分离和化学稳定性问题。配方师还必须使该组合物达到消费者可接受的最佳美学性。

由于上述的考虑，本发明的目的是提供含漂白催化剂的组分颗粒，这种颗粒对于向颗粒洗涤剂产品，特别是自动洗餐具洗涤剂产品中掺入漂白催化剂是有用的，其以使去污渍性能、化学稳定性和消费者可接受的美学性达到最好，而使颗粒分离问题最小的形式。本发明的另一目的是以片状、微錠剂或挤出物的形式掺入这种含漂白催化剂的组分颗粒，它们具有与颗粒洗涤剂组合物的其它组分相当的尺寸分布，能使漂白催化剂颗粒释放到洗涤溶液中。通过制备和使用根据本发明的含漂白催化剂的组分颗粒可认识到这些目的。

背景技术

1989 年 3 月 7 日授予 Diakun 等人的美国专利 4,810,410;1993 年 9 月 21 日授予 Van Dijk 等人的美国专利 5,246,612 ;1993 年 9 月 14 日授予 Favre 等人的美国专利 5,244,594; 和由 Unilever NV 于 1991 年 1 月 16 日公开的欧洲专利申请 No. 408,131, 还参见 1992 年 5 月 19 日授予 Van Kralingen 等的美国专利 5,114,611 (过渡金属例如钴和非大环配位体的过渡金属配合物); 1984 年 2 月 7 日授予 Bragg 的美国专利 4,430,243 (包含催化的重金属阳离子, 包括钴的洗衣漂白组合物); 由 Unilever N.V. 于 1971 年 10 月 7 日公开的德国专利说明书 2,054,019 (钴螯合剂催化剂); 和由 Unilever PLC 于 1993 年 6 月 30 日公开的欧洲专利申请公开 No. 549,271 (在清洗组合物中的大环有机配位体)。

发明概述

本发明涉及适于掺入颗粒洗涤剂组合物中的含漂白催化剂的组分颗粒，所说的组分颗粒包含：

(a) 约 1% 至约 60% 漂白催化剂；和

5 (b) 约 40% 至约 99% 在约 38°C 至约 77°C 范围内熔化的载体物质，优选选自聚乙二醇、石蜡和其混合物；

其中所说的组分颗粒的平均颗粒度为约 200 至约 2400 微米。优选颗粒的游离水的含量低于约 10% (重量)。该颗粒还任选地含有稀释剂。

10 本发明方法涉及制备适于掺入上述的颗粒洗涤剂组合物，特别是自动洗餐具颗粒洗涤剂产品中的含漂白催化剂的组分颗粒。该方法包括以下步骤：

(a) 将漂白催化剂颗粒与在约 38°C - 77°C 范围内熔化的熔融载体物质混合，同时搅拌得到的颗粒-载体混合物形成基本均一的颗粒和载体物质的混合物；

15 (b) 冷却步骤 (a) 的颗粒-载体混合物形成颗粒和载体物质的固化混合物；和

(c) 如果需要或按需要进一步加工步骤 (b) 中形成的固化颗粒-载体物质混合物，形成需要的组分颗粒。

20 本发明还涉及用本发明的方法制备的含漂白催化剂的组分颗粒，和涉及使用这些含漂白催化剂的组分颗粒的洗涤剂组合物，特别是自动洗餐具洗涤剂产品。

本发明的组分颗粒包含具有相对小的不连续颗粒尺寸的漂白催化剂颗粒和载体物质，该组分颗粒具有与在颗粒洗涤剂组合物中使用的其它常规组分颗粒相差不大的平均颗粒度。因此当组分颗粒中的载体物质在洗涤水溶液中溶解掉时，所说的组分颗粒能使小颗粒的漂白催化剂分配到洗涤溶液中，由此释放漂白催化剂颗粒。

其它颗粒形式也是可以的，本发明的组分颗粒优选是片状或微錠剂的形式。已发现在洗涤剂基体存在下，该颗粒 (例如片和微錠剂)

30 表现出储存稳定性增强。另外，该组分颗粒与它们掺入的颗粒洗涤剂组合物中的其它颗粒不分离。最后，含这种组分颗粒的组合物比含有单独的漂白催化剂颗粒的组合物提供了消费者更愿接受的斑饰外

观。

发明详述

本发明的颗粒包含不连续的漂白催化剂颗粒和载体物质。这些颗粒可任选地含有其它组分例如稳定添加剂和/或稀释剂。以下详细说明这些物质中的每一个、该组分颗粒制备方法中的步骤、所制备的组分颗粒和含这些颗粒的粒状（例如自动洗餐具）洗涤剂：

漂白催化剂

本发明的组分颗粒包含约 1% 至约 60%（重量），更优选约 2% 至约 20%（重量），最优选约 3% 至约 10%（重量）的漂白催化剂不连续颗粒组分。这些漂白催化剂颗粒一般并且优选的平均颗粒度低于约 300 微米，优选低于约 200 微米，更优选约 1 至约 150 微米，最优选约 10 至约 100 微米。该漂白催化剂物质可为游离酸型、盐等。

一种类型的漂白催化剂是一种催化剂体系，其包含具有所定义的漂白催化活性的过渡金属阳离子例如铜、铁、钛、钨、钼或锰阳离子、几乎没有或没有漂白催化活性的辅助金属阳离子例如锌或铝阳离子，和具有定义的催化稳定常数和辅助金属阳离子的螯合剂，特别是乙二胺四乙酸、乙二胺四（亚甲基膦酸）和其水溶性盐。这类催化剂公开在美国专利 4,430,243 中。

其它类型的漂白催化剂包括公开在美国专利 5,246,621 和美国专利 5,244,594 中的以锰为基的配合物。这些催化剂优选的例子包括 $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2 - (\text{PF}_6)_2$ ， $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2 - (\text{ClO}_4)_2$ ， $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_4 - (\text{ClO}_4)_4$ ， $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2 - (1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_2 - (\text{ClO}_4)_3$ 和其混合物。其它的描述在欧洲专利申请公开号 549,272 中。适用于本发明的其它配位体包括 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和它们的混合物。

还可选择自动洗餐具组合物和浓缩粉状洗涤剂组合物中适用的漂白催化剂，它们适合用于本发明。适合的漂白催化剂的实例参见美国专利 4246612 和美国专利 5227084。

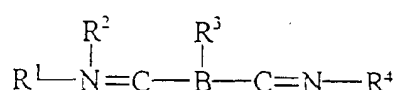
还参见美国专利 5194416，其讲述了单核锰（IV）配合物，例如

Mn (1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷) - (OCH₃)₃ - (PF₆)₃。

还有一类公开在美国专利 5114606 中的漂白催化剂是锰 (II)、
(III) 和/或 (IV) 与具有至少三个相邻的 C-OH 基团的非羧酸盐多
5 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醇、艾杜
糖醇、半乳糖醇、甘露糖醇、木糖醇、阿糖醇、阿东糖醇、内消旋赤
鲜醇、内消旋肌醇、乳糖和它们的混合物。

美国专利 5114611 讲述了包含过渡金属, 包括 Mn、Co、Fe 或
Cu, 与非 (大) 环配位体的配合物的漂白催化剂。所说的配位体具有
式;

10



15

其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自可选自 H、取代的烷基和芳基, 以使每个
R¹-N=C-R² 和 R³-C=N-R⁴ 形成五或六元环。所说的环可进一步被取代。
B 是桥基, 其选自 O、S、CR⁵R⁶、NR⁷ 和 C=O, 其中 R⁵、R⁶ 和 R⁷ 各自可
20 为 H、烷基或芳基, 包括取代或未取代基团。优选的配位体包括吡啶、
哒嗪、嘧啶、吡嗪、咪唑、吡唑和三唑环。所说的环任选地可被取代
基例如烷基、芳基、烷氧基、卤原子和硝基取代。特别优选的是配位
体 2,2'-双吡啶胺。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 Co(2,2'-双吡啶胺)
20 Cl₂、二(异硫氰酸根合)双吡啶胺-钴(II)、三二吡啶胺-钴(II)
高氯酸盐、Co(2,2'-双吡啶胺)₂O₂ClO₄、双-(2,2'-双吡啶胺)铜(II)
高氯酸盐、三(二-2-吡啶胺)铁(II)高氯酸盐和它们的混合物。

20

25

其它的实例包括葡萄糖酸锰、Mn(CF₃SO₃)₂、Co(NH₃)₅Cl 和与四
-N-配位基和二-N-配位基配位体配合的双核 Mn, 包括 N₄Mn^{III}(u-
0)₂Mn^{IV}N₄⁺和[(2,2'-联吡啶)₂Mn^{III}(u-0)
25 ₂Mn^{IV}(2,2'-联吡啶)₂](ClO₄)₃。

30

漂白催化剂也可通过将水溶性配位体与水溶性锰盐在含水介质
中混合并通过蒸发浓缩得到的混合物来制备。这里可使用任何方便
的水溶性锰盐。锰(II)、(III)、(IV)和/或(V)容易以工业规
模购得。在有些情况下,在洗涤液中可存在足够的锰,但一般情况下,
洗涤剂组合物中优选保证存在催化有效量的 Mn 阳离子。配位体的钠
盐和选自 MnSO₄、Mn(ClO₄)₂或 MnCl₂(最不优选)的一组分是以配位

体:Mn 盐的摩尔比为约 1:4 至 4:1(在中性或弱碱性 pH 下)溶解在水中。该水首先通过蒸煮脱氧并喷入氮气冷却。将得到的溶液蒸发(如果需要在 N₂ 下),得到的固体不用进一步提纯就可用于本发明的漂白和洗涤剂组合物中。

- 5 在另一实施方案中,将水溶性锰源例如 MnSO₄ 加入包含配位体的漂白/清洗组合物中或加入漂白/清洗水浴中。明显就地形成了某些类型的配合物,并且获得了漂白性能的改进。在这种就地的方法中,适宜使用比锰大大过量摩尔数的配位体,配位体:锰的摩尔比例一般是 3:1 至 15:1。多余的配位体还具有清除多变的金属离子例如铁和铜的作用,因而保护漂白剂不分解。一种可能的这种体系描述在欧洲专利申请公开号 549271 中。

本发明催化漂白剂的锰配合物的结构没有被说明,但可以推测它们包含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它水合的配位配合物。另外在该催化过程中锰阳离子的氧化态不
15 确切知道,可能是(+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,因此可以合理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,提供了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。

- 20 其它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(在硅铝酸盐上吸附的锰)、美国专利 4601845(载有锰和锌或镁盐的硅铝酸盐)、美国专利
25 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(葡萄糖酸锰催化剂)。

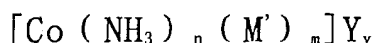
优选的是具有下式的钴(III)催化剂:



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是存在数目为y个的一种或多种适当选择的抗衡离子，其中y是整数1至3（优选2至3；当Y是带-1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置在自动洗餐具使用条件下是活泼的，其余的配位位置在自动洗餐具条件下稳定钴，使得在碱性条件下钴（III）转化为钴（II）的还原势，相对普通氢电极低于约0.4伏（优选低于约0.2伏）。

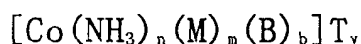
这种类型优选的钴催化剂具有式：



其中n是3至5的整数（优选4或5；最优选5）；M'是活性的配位部分，优选选自氯、溴、氢氧化物、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是存在数目为y个的适当选择的抗衡离子，其中y是整数1至3（优选2至3；当Y是带-1电荷的阴离子时，最优选y是2）以便得到电荷平衡的盐。

本发明适用的这种类型的优选钴催化剂是具有式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Y}_y$ 的钴五胺氯化物盐，特别是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。

更优选的是使用具有下式的钴（III）漂白催化剂的本发明颗粒和组合物：



其中钴是+3价氧化态；n是4或5（优选5）；M是与钴通过一种位置配位的一种或多种配位体；m是0、1或2（优选1）；B是与钴通过两种位置配位的一种配位体；b是0或1（优选0），当b=0时，则 $m+n=6$ ，和当b=1时，则 $m=0$ 和 $n=4$ ；和T是存在数目为y个的适当被选择的一种或多种抗衡离子，其中y是整数，以便得到电荷平衡的盐（优选y是1至3；当T是带-1电荷的阴离子时，最优选y是2）；和其中所说的催化剂的碱水解速率常数低于 $0.23\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ （25℃）；

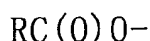
优选T选自氯、碘、 I_3^- 、甲酸根、硝酸根、亚硝酸根、硫酸根、亚硫酸根、柠檬酸根、乙酸根、碳酸根、溴、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{Ph})_4^-$ 、

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, 则任选 T 可被质子化。另外, T 可选自非过渡的有机阴离子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)、

5 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、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, 只要与钴结合是通过每部分中仅一个羧酸根, 在这种情况下, M

10 部分的其它羧酸根可以被质子化或以其盐的形式存在)。如果在 M(例如 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 $\text{HOC(O)CH}_2\text{C(O)O}^-$ 等)中存在多于一个阴离子基团, 任选 M 可被质子化。优选 M 部分是具有下式的取代和未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 羧酸根:



15 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 $-\text{NR}'_3$ 、 $-\text{NR}'_4^+$ 、 $-\text{C(O)OR}'$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{C(O)NR}'_2$, 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 至约 16 的整数, 优

20 选约 2 至约 10, 最优选约 2 至约 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 包括甲酸根、苯甲酸根、辛酸根、壬酸根、癸酸根、十二烷酸根, 丙

25 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、triflate、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。

B 部分包括碳酸根、二元和更多元的羧酸根(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 -

30 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, 其与它们的碱性水解速率一同描述在例如 M.L.Tobe, “过渡金属配合物的碱水解”,

Adv. Inorg. Bioinorg. Mech., (1983), 2, 1-94 页中。例如在 17 页表 1 中, 提供了与草酸根 ($k_{\text{OH}}=2.5 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} (25^\circ\text{C})$)、 NCS^- ($k_{\text{OH}}=5.0 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} (25^\circ\text{C})$)、甲酸根 ($k_{\text{OH}}=5.8 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} (25^\circ\text{C})$) 和乙酸根 ($k_{\text{OH}}=9.6 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} (25^\circ\text{C})$) 配位的钴五胺催化剂的碱水解速率 (在那里被表示为 k_{OH})。用于本发明最优选的钴催化剂是具有式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]T_y$ 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$; 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (本文“PAC”)。

10 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讲述的、在 1989 年 3 月 7 日授予 Diakun 等的美国专利 4,810,410; J. Chem. Ed. (1989), 66(12), 1043-1045; 无机化合物的合成和特征, 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。

在实践中, 不受限制, 本发明清洗组合物和清洗方法可被调整以提供在洗涤含水介质中约至少千万分之一份的活性漂白催化剂物质, 优选在洗涤液中提供约 0.1ppm 至约 50ppm, 更优选约 1ppm 至约 25ppm, 最优选约 2ppm 至约 10ppm 漂白催化剂物质。在自动洗餐具过程的洗涤水溶液中为了得到这种含量, 本发明典型的自动洗餐具组合物按该清洗组合物重量计将包含约 0.01% 至约 1%, 更优选约 0.01% 至约 0.36% 漂白催化剂。

25 五氨合乙酸钴 (III) 硝酸盐的合成

将 乙 酸 铵 (67.83g, 0.880mol) 和 氢 氧 化 铵 (256.62, 2.050mol, 28%) 在装有冷凝器、机械搅拌器和内部温度计的 1000ml 三颈园底烧瓶中混合。将乙酸钴 (II) 四水合物 (110.00g, 0.400mol) 加入该澄清溶液中, 当加完该金属盐时, 溶液变成褐黑色。该混合物短暂温热至 40°C 。经 20 分钟滴加入过氧化氢 (27.21g, 0.400mol, 50%)。当向该混合物中加入该过氧化物时, 反应混合物温热至 $60-65^\circ\text{C}$, 并变为红色。再搅拌 20 分钟后, 用溶

解在 50ml 水中的硝酸钠 (74.86g, 0.880mol) 溶液处理该红色混合物。当该混合物在室温下静置时, 形成红色晶体。经过滤收集固体, 用冷水和异丙醇洗涤得到 6.38g (4.9%) 为红色固体的配合物。合并滤液, 经旋转蒸发 (50-55℃, 15mmHg (水吸气器真空)) 浓缩成浆液。过滤该浆液, 用冷水和异丙醇洗涤剩下的红色固体, 得到 89.38g (68.3%) 配合物。总产量: 95.76g (73.1%)。用 HPLC, UV-Vis 和燃烧分析, 与提出的结构是一致的。

分析: $C_2H_{18}CoN_7O_8$ 的计算值: C, 7.34; H, 5.55; N, 29.97; Co, 18.01。

10 实验值: C, 7.31; H, 5.72; N, 30.28; Co, 18.65。

载体物质

本发明含漂白催化剂的组分颗粒包含为该组分颗粒重量约 40% 至约 99%, 更优选约 50% 至约 98%, 最优选约 60% 至约 97% 的载体物质。该载体物质在约 38℃ (100°F) 至约 77℃ (170°F), 优选约 15 43℃ (110°F) 至约 71℃ (160°F), 最优选约 46℃ (115°F) 至 66℃ (150°F) 熔化。

该载体物质对处理条件下和固化后的颗粒的漂白催化剂组分是反应惰性的, 另外, 载体物质优选是水溶性的。此外, 该载体物质应当优选基本上没有非结合水。

20 聚乙二醇, 特别是那些分子量在约 2000 至约 12000, 更优选约 3000 至约 10000, 最优选约 4000 (PEG4000) 至约 8000 (PEG8000) 的聚乙二醇已发现是本发明特别适合的水溶性载体。这种聚乙二醇提供了以下益处: 当其存在于洗涤溶液中时, 它们表现出分散污垢的性能并且显示很少的或没有在洗涤的物品上沉积斑迹或膜的倾向。

25 另外适合作为载体的物质是在约 38℃ (100°F) 至约 43℃ (110°F) 范围熔化的石蜡, 和 C_{16} - C_{20} 脂肪酸和乙氧基化 C_{16} - C_{20} 醇。包含适合的载体物质混合物的载体也受到注意。

颗粒水份含量

30 本发明组分颗粒应具有低的游离水含量, 以利于半成品的稳定性和减少组分颗粒粘结。该组分颗粒应优选具有游离水含量低于约 10%, 优选低于约 6%, 更优选低于约 3%, 最优选低于 1%。

组分颗粒制备方法

用包括以下基本步骤的方法制备组分颗粒:

(i) 将上述的漂白催化剂颗粒与载体物质混合, 该载体物质是处于熔融状态, 同时搅拌该混合物形成基本均一的混合物;

(ii) 快速冷却所得到的混合物, 以便使其固化; 和之后

5 (iii) 如果需要进一步加工所得到的固化混合物, 形成需要的组分颗粒。

(i) 结合/混合步骤

结合/混合步骤的目的是保证不连续的漂白催化剂颗粒分散在熔融的载体物质中。更详细地说, 该结合/混合步骤可使用例如 Perry's
10 Chemical Engineer's Handbook 中在 'Phase Contacting and Liquid/Solid Processing' 下描述的任何适合的液体/固体混合设备来进行。例如该混合和后续的混合可以间歇方式使用含熔融载体的间歇的简单搅拌罐进行。不连续的漂白催化剂颗粒可加入熔融载体中并用叶片分散。对于小批量生产, 这是优选的, 这可以快速固化(下文说明原因)。
15

另外, 结合/混合步骤可连续进行。例如可使用进料器来测量加入流动的熔融载体中的漂白催化剂(例如通过粉末喷射器)。任选地可用任何适合的连续液体/固体混合装置例如串联混合器(例如描述在 James Y. Oldshue, Fluid Mixing Technology, McGraw Hill
20 Publishing Co., 1983, 第 19 章中的那些)或静态或固定的混合器(例如由 Kenics Corporation 购得的)(其固定部件连续地将物流分割和重新混合)来进一步分散该混合物。可变化剪切速率, 使分散最优化和有利于测定最终得到的漂白催化剂的颗粒度。在一些应用中, 漂白催化剂颗粒度的进一步降低是通过使用胶体磨作为连续的液体/固体混合设备来完成的。
25

在优选的实施方案中, 进行结合/混合步骤以便使在大量漂白催化剂中可能形成的任何聚集体破碎。可接受的是混合步骤导致漂白催化剂颗粒的总平均颗粒度略有降低。

(ii) 冷却/固化和形成颗粒步骤

30 结合/混合步骤之后是一个或多个后续步骤, 包括冷却和固化由结合/混合步骤得到的混合物。后续步骤还包括形成组分颗粒。这些步骤完成了实施, 其中固化和形成颗粒步骤是同时发生的, 或要不然

这些步骤按发生的顺序相继进行。

在进行大量混合物固化的实施中,通过使用任何适合的粉碎方法例如研磨方法由固化的混合物形成颗粒。

- 5 冷却和固化可使用例如 Perry's Chemical Engineer's Handbook 中在 'Heat Exchangers for Solids' 下描述的任何常规的设备来进行。

- 10 在涉及制备片型组分颗粒的优选实施方案中,通过将混合物加入冷轧辊或冷却带上进行固化,由此在辊或带上形成一层固体物质。接下的步骤包括从辊或带上取下该层固体物质,之后粉碎该取下的固体物质。这可通过以下步骤完成:例如将该固体层状物切成更小的碎片,然后使用常规降低粒度的设备(例如 Quadro Co-mil 或笼形磨)将这些碎片降至可接受的粒度。当需要时,可进一步加工粉碎的固化物质,通过筛分粉碎的物质以提供所需平均颗粒度和颗粒分布的颗粒。

- 15 在另一涉及制备微錠剂型组分颗粒的优选实施方案中,冷却、固化和形成颗粒步骤是在组合工艺中进行,包括通过加料孔将漂白催化剂颗粒/载体物质液滴分配到冷却带上。对进料孔进行优选选择,以便有利于形成平均颗粒度约 200 至约 2400 微米,更优选约 500 至约 2000 微米,最优选约 600 至约 1400 微米的微錠剂。在这种方法中,不需要进一步加工固化混合物,就可得到所需粒度的组分颗粒。

- 20 在另一涉及制备挤压的组分颗粒的优选实施方案中,颗粒的形成是在挤压过程中发生的,其中漂白催化剂颗粒/载体物质混合物通过口模板挤压进入冷却设备(例如冷却鼓、流化床冷却器等)。对口模板孔进行优选选择,以便有利于形成直径在 400-1000 微米,优选 25 500-900 微米,更优选 600-700 微米范围和平均颗粒度(通过筛分)为约 200 至约 2400 微米,更优选约 500 至约 2000 微米,最优选约 600 至约 1400 微米的挤出物。然后对固化的挤出物进行筛分得到所需粒度部分的组分颗粒。

(iii) 任选的附加步骤

- 30 特别当涉及形成薄片或挤出物时,优选的附加步骤包括筛分颗粒步骤,以得到平均颗粒度约 200 至约 2400 微米,更优选约 500 至约 2000 微米,最优选约 600 至约 1400 微米的组分颗粒。任何过大的颗

粒可经过粒度降低步骤，任何不需要的颗粒可重新加入结合/混合步骤的熔融混合物中。

洗涤剂组合物

本发明的组分颗粒是洗涤剂组合物，特别是那些设计用于自动洗
5 餐具方法的洗涤剂组合物的有用组分。

洗涤剂组合物可另外含有任何已知的洗涤剂组分，特别是选自
pH-调节剂和助洗剂组分、其它的漂白剂、漂白活化剂、硅酸盐、分
散剂聚合物、低泡的非离子表面活性剂、阴离子辅助表面活性剂、酶、
酶稳定剂、抑泡剂、腐蚀抑制剂、填料、水溶助长剂和香料的那些组
10 分。

优选的颗粒或粉状洗涤剂组合物包含（按重量计）：

- （a）约 0.1%至约 10% 上述含漂白催化剂的组分颗粒；
- （b）漂白剂组分，包括有效氧为约 0.01%至约 8% 的过氧漂白剂；
- （c）约 0.1%至约 60% 由水溶性盐或盐/助洗剂混合物组成的 pH 调节
15 组分，它们选自碳酸钠、倍半碳酸钠、柠檬酸钠、柠檬酸、碳酸氢钠、
氢氧化钠和它们的混合物；
- （d）约 3% 至约 10% 硅酸盐（按 SiO_2 计）；
- （e）0 至约 10% 非氧化胺的低泡非离子表面活性剂；
- （f）0 至约 10% 抑泡剂；
- 20 （g）0% 至约 5% 活性去污酶；和
- （h）0% 至约 25% 分散剂聚合物。

这种组合物提供的洗涤溶液的 pH 为约 9.5 至约 11.5。

调节控制 pH/助洗剂组分

本发明洗涤剂组合物优选提供的洗涤溶液的 pH 至少为 7，因此
25 该组合物可包含调节 pH 的助洗剂组分，其选自水溶性碱性无机盐和水溶性有机或无机助洗剂。洗涤溶液的 pH 为 7 至约 13，优选约 8 至约 12，更优选约 8 至约 11.0 是适合的。选择调节 pH 的组分，以便当洗涤剂组合物溶解在水中的浓度为 2000-6000ppm 时，pH 保持在上述范围。本发明优选的调节 pH 的非磷酸盐组分选自：

- 30 （i）碳酸钠/钾或倍半碳酸钠/钾；
- （ii）柠檬酸钠/钾；
- （iii）柠檬酸；

- (iv) 碳酸氢钠/钾;
 - (v) 硼酸钠/钾, 优选硼砂;
 - (vi) 氢氧化钠/钾;
 - (vii) 硅酸钠/钾和
- 5 (viii) (i)-(vii)的混合物。

高度优选的pH-调节组分体系的实例是粒状柠檬酸钠二水合物与无水碳酸钠的二元混合物, 和粒状柠檬酸钠二水合物、碳酸钠和焦硅酸钠的三组分混合物。

- 10 在本发明洗涤剂组合物中包括的pH调节组分的含量一般是组合物重量的约0.9%至约99%, 优选约5%至约70%, 更优选约20%至约60%。

- 任何pH调节体系可补充入 (即为了得到在硬水中改善的螯合作用)其它任选的洗涤助洗剂盐, 它们选自现有技术中公知的磷酸盐或非磷酸盐洗涤助洗剂, 其包括各种水溶性的碱金属、铵或取代的铵硼酸盐、羟基磺酸盐、多乙酸盐和多羧酸盐。优选的是这种物质的碱金属盐, 特别是钠盐。可以使用另外具有螯合性质的水溶性非磷有机助洗剂。多乙酸盐和多羧酸盐助洗剂的实例为乙二胺四乙酸、乙二胺二琥珀酸 (特别是S, S-型)、次氨基三乙酸、酒石酸一琥珀酸、酒石酸二琥珀酸、氧联二乙酸、氧联二琥珀酸、羧基甲氧基琥珀酸、苯六甲酸的钠、钾、锂、铵和取代的铵盐, 和苯多羧酸钠盐。
- 15
- 20

- 助洗剂可以是现有技术中任何已知的助洗剂, 包括各种水溶性的碱金属、铵或取代的铵磷酸盐、聚磷酸盐、膦酸盐、聚膦酸盐、碳酸盐、硼酸盐、多羟基磺酸盐、多乙酸盐、羧酸盐 (例如柠檬酸盐)、硅铝酸盐和多羧酸盐。以上盐中优选的是碱金属, 尤其是钠盐, 和它们的混合物。
- 25

- 无机磷酸盐助洗剂的具体实例是三聚磷酸钠和钾, 焦磷酸钠和钾, 聚合度为约6-21的聚合的偏磷酸钠和钾, 和正磷酸钠和钾。聚膦酸盐助洗剂的实例是亚乙基二膦酸钠和钾, 乙烷1-羟基-1,1-二膦酸钠和钾, 和乙烷1,1,2-三膦酸钠和钾盐。其它含磷的助洗剂化合物公开在美国专利3,159,581;3,213,030;3,422,021;3,422,137;3,400,176 和3,400,148中, 它们在本文引用作参考。
- 30

非磷酸盐助洗剂包括,但不限于:各种水溶性的碱金属、铵或取代的铵硼酸盐、羟基磺酸盐、多乙酸盐和多羧酸盐。优选的是这种物质的碱金属盐,特别是钠盐。可以使用另外具有螯合性质的水溶性非磷有机助洗剂。多乙酸盐和多羧酸盐助洗剂的实例为乙二胺四乙酸、
5 乙二胺二琥珀酸(特别是S,S-型)、次氨基三乙酸、酒石酸一琥珀酸、酒石酸二琥珀酸、氧联二琥珀酸、羧基甲氧基琥珀酸、苯六甲酸的钠、钾、锂、铵和取代的铵盐,和苯多羧酸钠盐。

一般,洗涤剂组合物的pH值在洗涤过程中由于水和污垢的存在,可能发生变化。测定给定的组合物是否具有本文指出的pH值的最好方法如下:将它们以细颗粒的形式与需要量的水混合,达到总浓度3000ppm,制得该组合物所有组分的水溶液或分散液。在形成溶液或分散液的约2分钟内,用常规玻璃电极在室温下测定pH。需说清的是该方法涉及pH测定,其没有打算以任何方式构成对本发明的限制。例如明显认识的是本发明洗涤剂组合物的全配制实施方案可包含
15 供给作为其它组分涂层的多种组分。

漂白剂

本发明洗涤剂组合物含有氧漂白源。使用足够量的氧漂白剂,以提供为洗涤剂组合物重量的0.01%至约8%,优选约0.1%至约5.0%,更优选约0.3%至约4.0%,最优选约0.8%至约3%有效氧(AvO)。

洗涤剂组合物或漂白组分的有效氧为其相当的漂白氧含量,表示为%氧。例如商业上可购得的过硼酸钠一水合物一般具有供漂白目的的有效氧量为约15%(理论上预计最大约16%)。在生产后测定配方有效氧的方法遵守类似的化学原则,但取决于掺入其中的氧漂白剂是否是简单的过氧化氢源例如活化形式的过硼酸钠或过碳酸钠(例如
25 用四乙酰乙二胺活化的过硼酸盐)或包含预制的过酸例如单过氧邻苯二甲酸。对过氧化化合物的分析技术是现有技术已知的:参见例如Swern的出版物,如“有机过氧化物”,第I卷,D.H. Swern,编辑;Wiley,纽约,1970,LC#72-84965,本文引用作参考文献。参见例如在第499页的“活性氧百分数”的计算。该术语等同于本文使用的
30 术语“有效氧”或“有效氧百分数”。

本发明适用的过氧漂白体系是那些能在水溶液中产生过氧化氢的过氧漂白体系。这些化合物包括,但不限于:碱金属过氧化物、有

机过氧漂白化合物例如脲过氧化物,和无机过酸盐漂白化合物例如碱金属过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐等。也可使用两种或多种这些漂白化合物的混合物。

5 优选的过氧漂白化合物包括过硼酸钠,在商业上可购得的是它们的一水合物、三水合物和四水合物的形式,焦磷酸钠过氧水合物、脲过氧水合物、过碳酸钠和过氧化钠。特别优选的是过硼酸钠四水合物、过硼酸钠一水合物和过碳酸钠。过碳酸盐是特别优选的。

10 适合的氧型漂白剂还描述在 1983 年 11 月 1 日授权的美国专利 4412934 (Chung 等) 中,还可使用在 1989 年 9 月 13 日公开的 Sage1 等的欧洲专利申请 033259 中描述的过氧酸漂白剂,以上两文献在本文引用作参考。

15 最优选的过碳酸盐可以是未包覆的或包覆形式。未包覆的过碳酸盐的平均颗粒度是约 400 至约 1200 微米,最优选约 400 至约 600 微米。如果使用包覆的过碳酸盐,优选的涂层材料包括碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐、硼硅酸盐、脂肪酸和它们的混合物。

20 优选该组合物中的过氧漂白剂组分配有活化剂(过酸前体)。活化剂的含量为组合物重量的约 0.01%至约 15%,优选约 1%至约 10%,更优选约 1%至约 8%。优选的活化剂选自四乙酰乙二胺(TAED)、苯甲酰己内酰胺(BzCl)、4-硝基苯甲酰己内酰胺、3-氯代苯甲酰己内酰胺、苯甲酰氧基苯磺酸盐(BOBS)、壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)、苯基苯甲酸盐(PhBz)、癸酰氧基苯磺酸盐(C₁₀-OBS)、苯甲酰戊内酰胺(BZVL)、辛酰氧基苯磺酸盐(C₈-OBS)、可过水解的酯和它们的混合物,最优选苯甲酰己内酰胺和苯甲酰戊内酰胺。在 pH 约 8 至约 9.5 范围的特别优选的漂白活化剂是那些精选的具有 OBS 25 或 VL 离去基团的活化剂。

优选的漂白活化剂是描述在以下文献中的那些漂白活化剂: Mitchell 等的美国专利 5130045, Chung 等的美国专利 4412934, 和待审的专利申请美国序号 08/064,624, 08/064,623, 08/064,621, 08/064,562, 08/064,564, 08/082,270, 和 M. Burns, A. D. Willey, R. T. Hartshorn, C. K. Ghosh 的待审的申请, 题目为“结合酶使用的含过 30 氧酸活化剂的漂白化合物”, 其美国申请序号 08/133,691 (P&G 案 4890R), 以上所有文献在本文引用作参考。

本发明中过氧漂白化合物(以 Avo 计)与漂白活化剂的摩尔比一般从至少 1:1, 优选从约 20:1 至约 1:1, 更优选从约 10:1 至约 3:1。

还可包括四元取代的漂白活化剂。本发明洗涤剂组合物包含四元取代的漂白活化剂(QSBA)或四元取代的过酸(QSP); 更优选前者。

- 5 优选的 QSBA 结构还被描述在待审的美国申请序号 08/298,903, 08/298,650, 08/298,906 和 08/298,904, 1994 年 8 月 31 日申请, 在本文引用作参考。

二酰基过氧化物漂白剂

- 10 本发明组分颗粒还可含有约 1% 至约 50% (重量), 更优选约 5% 至约 40% (重量), 最优选约 10% 至约 35% (重量) 水不溶性二酰基过氧化物不连续颗粒组分。在本发明组分颗粒中的单个二酰基过氧化物颗粒的平均颗粒度低于约 300 微米, 优选低于约 200 微米, 更优选约 1 至约 150 微米, 最优选约 10 至约 100 微米。

- 15 二酰基过氧化物优选是具有以下通式的水不溶性二酰基过氧化物:



其中 R 和 R¹ 可以是相同或不同的, 每个包含多于 10 个碳原子的烃基。优选这些基团中的至少一个具有芳核。

- 20 适合的二酰基过氧化物的实例选自过氧化苯甲酰、苯甲酰戊二酰过氧化物、苯甲酰琥珀酰过氧化物、二-(2-甲基苯甲酰)过氧化物、二邻苯二甲酰过氧化物和它们的混合物, 更优选过氧化苯甲酰、二邻苯二甲酰过氧化物和它们的混合物。优选的二酰基过氧化物是过氧化苯甲酰。

- 25 二酰基过氧化物在洗涤条件(即一般约 38°C 至约 71°C)下热分解形成游离基。甚至当二酰基过氧化物颗粒是水不溶性时, 这也会发生。

- 30 令人吃惊的是, 颗粒度对二酰基过氧化物的性能可能起重要的作用, 不仅抑制了残余物的沉积问题, 而且还增强了去除污渍, 特别是从带污渍的塑料制品上去除污渍。在颗粒组分载体物质溶解后, 在洗涤溶液中产生的二酰基过氧化物颗粒的平均颗粒度是用激光颗粒度分析仪(例如 Malvern)对二酰基过氧化物与水的搅拌混合物进行测

定,其低于约300微米,优选低于约200微米。虽然水不溶性是本发明使用的二酰基过氧化物的必要特征,但对控制在洗涤中残余物的形成和使去除污渍性能达到最好方面来讲,颗粒所具有的粒度也是重要的。

- 5 本发明组合物中使用的优选二酰基过氧化物还被配制在载体物质中,该载体物质在约38℃至约77℃熔化,它们优选选自聚乙二醇、石蜡和它们的混合物,如在待审的1995年4月17日申请的美国专利申请序号08/424,132中讲述的。

硅酸盐

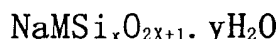
- 10 本发明所描述的这种类型的组合物任选,但优选包含碱金属硅酸盐(silicate)和/或硅酸盐(metasilicate)。下文描述的碱金属硅酸盐具有调节pH能力(如上述的)、防止金属腐蚀和防止餐具损坏、抑制玻璃器皿和瓷器腐蚀。按洗涤剂组合物的重量计, SiO_2 含量为约0.5%至约20%,优选约1%至约15%,更优选约2%至约12%,最
15 优选约3%至约10%。

SiO_2 与碱金属氧化物(M_2O ,其中M=碱金属)的比例一般是约1至约3.2,优选约1至约3,更优选约1至约2.4。优选碱金属硅酸盐是水合的,具有约15%至约25%,更优选约17%至约20%的水。

- 20 SiO_2 : M_2O 比值为2.0或更高的无水形式的碱金属硅酸盐是较不优选的,因为它们比具有相同比值的水合碱金属硅酸盐倾向有明显更低的溶解性。

- 硅酸钠和钾,特别是硅酸钠是优选的,特别优选的碱金属硅酸盐是 SiO_2 : Na_2O 比值为2.0至2.4的粒状水合硅酸钠,可由PQ公司购得,名称是Britesil H20和Britesil H24。最优选的是 SiO_2 : Na_2O
25 比值为2.0的粒状水合硅酸钠。水合硅酸盐颗粒的一般形式,即粉状和粒状是适合的,优选硅酸盐颗粒的平均颗粒度为约300至约900微米,小于150微米的颗粒少于40%,大于1700微米的颗粒少于5%。特别优选的是平均颗粒度约400至约700微米的硅酸盐颗粒,小于150微米的颗粒少于20%,大于1700微米的颗粒少于1%。

- 30 其它适合的硅酸盐包括具有以下通式的结晶层状硅酸钠:



其中M是钠或氢,x是1.9至4,y是0至20的数值。这种类型的结

晶层状硅酸钠公开在 EP-A-0164514 中,它们的制备方法公开在 DE-A-3417649 和 DE-A-3742043 中。对本发明的目的而言,在以上通式中的 x 是数值 2、3 或 4。最优选的物质是 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 可由 Hoechst AG 以 NaSKS-6 购得。

- 5 结晶层状硅酸钠物质优选在粒状洗涤剂组合物中是与固体水溶性可电离物质的紧密混合物颗粒形式存在。该固体水溶性可电离物质选自有机酸、有机和无机酸盐和它们的混合物。

分散剂聚合物

- 10 当本发明洗涤剂组合物中存在分散剂聚合物时,一般其含量为洗涤剂组合物重量的 0 至约 25%, 优选约 0.5% 至约 20%, 更优选约 1% 至约 7%。分散剂聚合物还用于改善本发明洗涤剂组合物的成膜性质,特别是在高 pH 实施方案中,例如那些洗涤 pH 超过约 9.5 的实施方案。特别优选的是能抑制碳酸钙或硅酸镁沉积在餐具上的聚合物。

- 15 适用于本发明的分散剂聚合物是 1983 年 4 月 5 日授予的美国专利 4,379,080 (Murphy) 中说明的成膜聚合物,该文献在本文引用作参考。

- 20 适合的聚合物优选是多羧酸的至少部分中和的或碱金属、铵或取代的铵(例如单、二或三乙醇铵)盐。碱金属,特别是钠盐是最优选的。该聚合物的分子量可在很宽的范围内变化,优选为约 1,000 至约 500,000,更优选约 1,000 至约 250,000,和如果洗涤剂用于北美自动洗餐具设备中,最优选约 1,000 至约 5,000。

- 25 其它适合的分散剂聚合物包括那些公开在 1967 年 3 月 7 日授予 Diehl 的美国专利 3,308,067 中的聚合物,该文献在本文引用作参考。能聚合形成适合的分散剂聚合物的未饱和单体酸包括丙烯酸、马来酸(或马来酸酐)、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸和亚甲基丙二酸。不含羧酸盐残基的单体片段例如甲基乙烯基醚、苯乙烯、乙烯等是可以存在的,只要这种片段占分散剂聚合物重量的不多于约 50%。

- 30 可使用丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物,其分子量为约 3,000 至约 100,000,优选约 4,000 至约 20,000,并且丙烯酰胺的含量低于分散剂聚合物重量的约 50%,优选低于约 20%。最优选这种分散剂聚合物

的分子量为约4,000至约20,000, 并且丙烯酰胺的含量为该聚合物重量的约0%至约15%。

特别优选的分散剂聚合物是低分子量改性的聚丙烯酸盐共聚物。这种共聚物含有作为单体的单元: a) 约90%至约10%, 优选约80%至约20% (重量) 的丙烯酸或其盐和b) 约10%至约90%, 优选约20%至约80% (重量) 取代的丙烯酸单体或其盐, 其具有通式: $-(C(R^2)C(R^1)(C(O)OR^3))-$, 其中方形骨架中未饱和的价是氢, 取代基 R^1 、 R^2 或 R^3 , 优选 R^1 或 R^2 中至少一个是1至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, R^3 是钠。

低分子量聚丙烯酸盐分散剂聚合物优选的分子量低于约15,000, 优选约500至约10,000, 最优选约1,000至约5,000。用于本发明最优选的聚丙烯酸盐共聚物的分子量为3,500, 它们是完全中和形式的聚合物, 包含约70% (重量) 丙烯酸和约30% (重量) 异丁烯酸。

其它适合的改性的聚丙烯酸盐共聚物包括低分子量的未饱和脂族羧酸的共聚物, 其公开在美国专利4,530,766和5,084,535中, 这两文献在本文引用作参考。

本发明适用的其它分散剂聚合物包括分子量为约950至约30,000的聚乙二醇和聚丙二醇, 它们可由Midland, Michigan的Dow Chemical Company得到。例如可得到分子量为1,450、3,400、4,500、6,000、7,400、9,500和20,000的这种化合物, 其熔点在约30℃至约100℃范围内。这种化合物是通过聚合乙二醇或丙二醇制得, 其具有必要摩尔数目的环氧乙烷或环氧丙烷以提供聚乙二醇和聚丙二醇分别所需的分子量和熔点。聚乙二醇、聚丙二醇和混合的二醇是指分子式: $HO(CH_2CH_2O)_m(CH_2CH(CH_3)O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_oOH$, 其中 m 、 n 和 o 是满足以上给出的分子量和温度要求的整数。

本发明适用的其它分散剂聚合物包括纤维素硫酸酯例如乙酸硫酸纤维素、纤维素硫酸盐、羟乙基纤维素硫酸盐、甲基纤维素硫酸盐和羟丙基纤维素硫酸盐。纤维素硫酸钠是该组中最优选的聚合物。

其它适合的分散剂聚合物是描述于1973年3月27日授予的Diehl的美国专利3,723,322中的羧酸化的多糖, 特别是淀粉、纤维素和藻酸盐; 在1975年11月11日授予的Thompson的美国专利3,929,107中公

5 开的多羧酸的糊精酯；在1974年4月9日授予的Jensen的美国专利3,803,285中描述的羟烷基淀粉醚、淀粉酯、氧化淀粉、糊精和淀粉水解产物；在1971年12月21日授予的Eldib的美国专利3,629,121中描述的羧酸化的淀粉；和在1979年2月27日授予的McDonald的美国专利4,141,841中描述的糊精淀粉，以上所有文献在本文引用作参考。优选的纤维素衍生的分散剂聚合物是羧甲基纤维素。

另一组可接受的分散剂是有机分散剂聚合物，例如聚天冬氨酸。
低泡非离子表面活性剂

10 本发明洗涤剂组合物可包含低泡非离子表面活性剂(LFNI)。LFNI可存在的量为0至约10% (重量)，优选约1%至约8%，更优选约0.25%至约4%。该洗涤剂组合物中最典型使用LFNI，这是由于它们赋予该洗涤剂组合物产品的改善的使水成片的作用(特别是从玻璃上)。它们还包含下文进一步说明的已知在自动洗餐具中能消除碰到的食品污垢泡沫的非聚硅氧烷、非磷酸盐聚物质。

15 优选的LFNI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它们与多个参杂的表面活性剂的混合物，例如聚氧丙烯/聚氧乙烯/聚氧丙烯逆嵌段聚合物。已知PO/EO/PO聚合物型表面活性剂具有抑泡或消泡作用，特别是对于普通的食物污垢成分例如鸡蛋。

20 本发明包括的优选实例中含有LFNI，该成分在低于约100°F下，更优选在低于约120°F下为固体。

在优选的实例中，LFNI是由含约8至约20个碳原子(包括环上的碳原子)的一元醇或烷基酚与按每摩尔醇或烷基酚计平均约6至约15摩尔环氧乙烷反应得到的乙氧基化表面活性剂。

25 特别优选的LFNI是由含约16至约20个碳原子的直链脂肪醇(C₁₆-C₂₀醇)，优选C₁₈醇与按每摩尔醇计平均约6至约15摩尔，优选约7至约12摩尔，最优选约7至约9摩尔环氧乙烷缩合得到的。优选所制得的乙氧基化非离子表面活性剂相对于平均值具有窄的乙氧基化物分布。

30 LFNI任选地含有多至约15% (重量)的环氧丙烷。其它优选的LFNI表面活性剂可用1980年9月16日授予的Buillot的美国专利4,223,163中描述的方法制备，该文献被本文引用作参考。

含有 LFNI 的本发明高度优选的洗涤剂组合物使用了乙氧基化的一元醇或烷基酚并另外包含聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段聚合物；LFNI 的乙氧基化一元醇或烷基酚部分占总 LFNI 的约 20% 至约 80%，优选约 30% 至约 70%。

- 5 满足上述要求的适合的聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物包括那些基于乙二醇、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聚合物。由引发剂化合物与单一的活性氢原子例如 $C_{12}-18$ 脂肪醇连续地乙氧基化和丙氧基化制备的聚合物在本发明洗涤剂组合物中通常不能提供对泡沫的满意控制。由 BASF Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan 出售的称为 PLURONIC® 和 TETRONIC®
- 10 的某些嵌段聚合物表面活性剂化合物适用于本发明洗涤剂组合物中。

- 特别优选的 LFNI 含有约 40% 至约 70% 聚氧丙烯/聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段聚合物混合物，该混合物包含为该混合物重量约 75% 的含有 17 摩尔环氧乙烷和 44 摩尔环氧丙烷的聚氧乙烯和聚氧丙烯逆嵌段共聚物；和为该混合物重量的约 25% 的用三羟甲基丙烷引发并且对应于每摩尔三羟甲基丙烷含有 99 摩尔环氧丙烷和 24 摩尔环氧乙烷的聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段共聚物。
- 15

- 适合用作洗涤剂组合物中的 LFNI 是那些具有相对低浊点和高亲水-疏水平衡值 (HLB) 的 LFNI。为了在水温的全范围内最好地控制起
- 20 泡，LFNI 的 1% 水溶液的浊点一般低于约 32°C，优选更低，例如 0°C。

- 还可使用的 LFNI 包括乙氧基化度为约 8 的 C_{18} 醇聚乙氧基化物，在商业上是从 Olin Corp. 以 SLF18 购得，和具有上文讨论的熔点性质的任何生物可降解的 LFNI。
- 25

阴离子辅助表面活性剂

本发明自动洗餐具洗涤剂组合物可另外含有阴离子辅助表面活性剂。当存在时，阴离子辅助表面活性剂一般为洗涤剂组合物重量的 0 至约 10%，优选约 0.1% 至约 8%，更优选约 0.5% 至约 5%。

- 30 适合的阴离子辅助表面活性剂包括支链或直链烷基硫酸盐和磺酸盐。它们可含有约 8 至约 20 个碳原子。其它的阴离子辅助表面活性剂包括在烷基部分含约 6 至约 13 个碳原子的烷基苯磺酸盐，和单

和/或二烷基苯基氧化物单和/或二磺酸盐，其中烷基含有约 6 至约 16 个碳原子。所有这些阴离子辅助表面活性剂是以稳定盐形式使用，优选钠和/或钾。

5 优选的阴离子辅助表面活性剂包括磺基甜菜碱、甜菜碱、烷基（聚乙氧基）硫酸盐（AES）和烷基（聚乙氧基）羧酸盐，它们通常是高发泡性的。任选的阴离子辅助表面活性剂进一步说明在英国专利申请 2,116,199A；美国专利 4005027, Hartman；美国专利 4116851, Rupe 等；和美国专利 4116849, Leikhim 中，所有这些文献在本文引用作参考。

10 优选的烷基（聚乙氧基）硫酸盐表面活性剂包括由 $C_6 - C_{18}$ 醇与平均约 0.5 至约 20，优选约 0.5 至约 5 环氧乙烷基团缩合得到的伯烷基乙氧基硫酸盐。 $C_6 - C_{18}$ 醇本身优选是商业可购得的。每分子被约 1 至约 5 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 $C_{12} - C_{15}$ 烷基硫酸盐是优选的。本发明组合物被配制至 pH6.5 至 9.3，优选 8.0 至 9.0，其中 pH 在这里被定义为组合物的 1% 溶液在 20°C 下测定的 pH，令人吃惊的是当
15 平均乙氧基化度为 0.5 至 5 的 $C_{10} - C_{18}$ 烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂掺入组合物中与蛋白酶例如活性酶含量为 0.005% 至 2% 的中性或碱性蛋白酶组合使用时，达到了去除顽固污垢，特别是去除蛋白性污垢。用于本发明的优选烷基（聚乙氧基）硫酸盐表面活性剂是平均乙
20 氧基化度为 1 至 5，优选 2 至 4，最优选 3 的 $C_{12} - C_{15}$ 烷基乙氧基硫酸盐表面活性剂。

制备平均乙氧基化度为 12 的常规碱催化的乙氧基化方法产生的单个乙氧基化物分布是每摩尔醇 1 至 15 乙氧基，可用各种方法得到所需的平均乙氧基化度。使用特定的乙氧基化技术和后续加工步骤例如蒸馏可制得具有不同乙氧基化度和/或不同乙氧基化物分布的混合
25 体。

适用于本发明的烷基（聚乙氧基）羧酸盐包括那些具有式 $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^-M^+$ 的羧酸盐，其中 R 是 C_6 至 C_{25} 烷基，x 是 0 至 10，M 优选选自碱金属、碱土金属、铵、一、二和三乙醇铵，最优选钠、
30 钾、铵和它们与镁离子的混合物。优选的烷基（聚乙氧基）羧酸盐是其中 R 是 C_{12} 至 C_{18} 烷基的那些羧酸盐。

本发明高度优选的阴离子辅助表面活性剂是钠、钾盐形式，其相

应的钙盐形式具有低的克拉夫特温度，例如 30℃或低于 30℃，或甚至更优选的是 20℃或低于 20℃。这种高度优选的阴离子辅助表面活性剂的实例是烷基（聚乙氧基）硫酸盐。

去污酶（包括酶添加剂）

- 5 本发明洗涤剂组合物中可以包含酶以达到各种洗涤目的，包括从表面如织物或餐具上除去蛋白质基、碳水化合物基或三甘油酯基污渍，以及为了避免例如在洗衣过程中脱落的染料迁移，和为了织物的复原。适当的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶，过氧化物酶，以及它们的混合物，它们可以是任何适当的来源，例如植物、动物、细菌、霉菌和酵母源。优选地选择它们受某些因素影响，如pH
- 10 - 活性和/或稳定性最佳值、热稳定性、和对活性洗涤剂 and 助洗剂等
- 的稳定性。在该方面，细菌或霉菌酶是优选的，如细菌淀粉酶和蛋白酶，和霉菌纤维素酶。

- 如在本文中使用的，那样，“去污酶”指在洗衣、硬表面清洗或个人护理洗涤剂组合物中具有洗涤、去污渍或其它有益效果的任何酶。
- 15 优选的去污酶是水解酶如蛋白酶，淀粉酶和脂肪酶。优选的用于洗衣用途的酶包括，但不局限于，蛋白酶，纤维素酶，脂肪酶和过氧化物酶。关于自动洗餐具高度优选的是淀粉酶和/或蛋白酶，包括通常商业可购得的类型和改进的类型，虽然越来越多的漂白剂经过不断的改进具有可相容性，但仍保留一定程度的漂白剂失活敏感度。
- 20

- 在洗涤剂或洗涤剂添加剂组合物中通常掺入足够量的酶以提供“有效清洗量”。术语“有效清洗量”指能够在底物如织物、餐具等上提供清洗、去除污渍、去污垢、增白、除臭、或变新改善效果的任何数量。在目前商业制剂的实际情况中，每克洗涤剂组合物的活性酶的典型数量是高达约5毫克重量，更典型的是0.01毫克至3毫克。除非
- 25 另有说明，本文中的组合物一般包括0.001%至5%，优选0.01% - 1%（重量）商业酶制品。蛋白酶通常以在每克组合物中足以提供0.005至0.1Anson单位（AU）的活性的含量存在于该商品制剂中。对于某些洗涤剂，例如自动洗餐具中使用的洗涤剂，可能需要增加这种商业制品的活性酶含量，以便使没有催化的活性物质的总量最小，由此改善成斑/成膜性或其它最终结果。在高浓缩的洗涤剂配方中也需要较高的活性量。
- 30

适宜的蛋白酶的例子为枯草杆菌蛋白酶，它是由枯草芽孢杆菌和地衣型芽孢杆菌的特殊菌株得到的。另一种适当的蛋白酶是由杆菌菌株得到的，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，下文中称为“Novo”和以注册商品名称 ESPERASE®销售。这种酶和类似酶的制备描述在Novo公司的英国专利说明书 GB - 1243784 中。其他适当的蛋白酶包括来自Novo的 ALCALASE®和 SAVINASE®, 和来自荷兰的 International Bio - Synthetics, Inc. 的 MAXATASE®; 以及1985年1月9日描述在欧洲专利申请130756A中的蛋白酶A, 和1987年4月28日描述在欧洲专利申请303761A和1985年1月9日描述在欧洲专利申请130756中的蛋白酶B。同时参见描述在Novo的WO 9318140A中的来自杆菌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酶洗涤剂描述在Novo的WO 9203529A中。其他优选的蛋白酶包括描述在P&G公司的W09510591A的那些蛋白酶。如果需要，从描述在P&G公司的W0 9507791中可以得到具有降低吸附和增加水解的蛋白酶。适合于本发明洗涤剂的类似胰蛋白酶的重组体蛋白酶描述在Novo的WO 9425583中。

具体而言，被称为“蛋白酶D”的特别优选的蛋白酶是具有在自然界中没有找到的氨基酸序列的羧基水解酶变种，它是从羧基水解酶前体得到的，这是通过根据解淀粉芽孢杆菌枯草菌溶素的编号，在所述羧基水解酶中相当于位置 + 76的位置处，也优选伴有在相当于选自 + 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的一种或多种氨基酸残基位置处，用多个氨基酸残基取代不同的氨基酸，如在具有美国专利申请系列号为08/322676，题目为“含有蛋白酶的洗涤组合物”的A. Baeck等人的专利申请，和具有美国专利申请系列号为08/322677，题目为“含有蛋白酶的漂白组合物”的C. Ghosh等人的专利申请中描述的，上述两篇专利申请都是在1994年10月13日递交。

适于本发明，特别是用于，但不限于自动洗餐具目的的淀粉酶包括，例如在Novo的英国专利说明书GB - 1296839中描述的 α - 淀粉

酶; International Bio-Synthetics, Inc. 的 RAPIDASE[®] 和 Novo 的 TERMAMYL[®]。来自 Novo 的 FUNGAMYL[®] 是特别有用的。改善稳定性, 例如氧化稳定性的酶工程是已知的。参见, 例如《生物化学杂志》, 第 260 卷, 第 11 期, 1985 年 6 月, 第 6518 - 6521 页。本发明组合物的某些优选的实施方案可以利用在洗涤剂例如自动洗餐具类型的洗涤剂中具有改善稳定性的淀粉酶, 尤其是针对 1993 年在商业中使用的 TERMAMYL[®] 的参照点具有改善的氧化稳定性的淀粉酶。本发明中这些优选的淀粉酶具有“稳定性增强”的淀粉酶的特征, 相对于上面确定的参照点淀粉酶测定, 其特征至少在于具有一种或多种可测得的改进: 氧化稳定性, 例如, 在 pH9 - 10 的缓冲溶液中对过氧化氢/四乙酰基乙二胺的稳定性; 热稳定性, 例如, 在通常的洗涤温度下如约 60 °C 的温度下; 或碱稳定性, 例如在 pH 从约 8 至约 11 下。稳定性可以使用现有技术中公开的任何实验技术测定。参见, 例如在 WO 9402597 中公开的参考文献。稳定性增强的淀粉酶可以从 Novo 或从 Genencor International 得到。本发明中一类非常优选的淀粉酶具有一共性, 即使用定点诱变从一种或多种杆菌淀粉酶, 尤其是杆菌 α - 淀粉酶衍生得到, 而不论是否有一种, 两种或多种淀粉酶菌株是直接前体。与上面确定的参考淀粉酶相比的氧化稳定性增强的淀粉酶被优选使用, 尤其是在漂白洗涤剂, 更优选是在与氯基漂白洗涤剂不同的氧漂白洗涤剂组合物中。这种优选的淀粉酶包括 (a) 上文中引用的 Novo 的 1994 年 2 月 3 日的 W09402597 中的淀粉酶, 其可通过突变株被进一步说明, 其中使用丙氨酸或苏氨酸, 优选苏氨酸取代位于地衣型芽孢杆菌 α - 淀粉酶的 197 位置的蛋氨酸残基, 被称为 TERMAMYL[®], 或者是类似的同系淀粉酶, 如解淀粉芽孢杆菌, 枯草芽孢杆菌, 或嗜热脂肪芽孢杆菌的同源位置变种; (b) 由 Genencor International 描述的稳定性增强的淀粉酶, 该淀粉酶由 C. Mitchinson 在 1994 年 3 月 13 - 17 日举行的第 207 次美国化学会全国会议上以题目为“抗氧化的 α - 淀粉酶”的文章发表。其中值得注意的是自动洗餐具洗涤剂中的漂白剂使 α - 淀粉酶失活, 但改善氧化稳定性的淀粉酶已经由 Genencor 从地衣型芽孢杆菌 NCIB8061 得到。蛋氨酸 (Met) 被确定为最可能被改性的残基。Met 被一次一个地取代, 取代位置在 8, 15, 197, 256, 304, 366 和 438 位, 得到特殊的突变体, 特别重要的是 M197L 和 M197T, 其

中M197T变体是最稳定的被表达变体。测量了CASCADE®和SUNLIGHT®稳定性；(c)本发明中特别优选的淀粉酶包括如在WO 9510603A中描述的在直接母体中具有其他改性的淀粉酶变体，其可以从Novo的代理商处根据DURAMYL®买到。其他特别优选的氧化稳定性增强的淀粉酶包括在Genencor International的WO 9418314和Novo的WO 9402597中描述的那些淀粉酶。可以使用任何其他的氧化稳定性增强的淀粉酶，例如，通过定点诱变从可以买到的淀粉酶的已知嵌合的，混合的或简单的突变株母体形式衍生得到。其他优选的酶改性是可以接受的。参见Novo的WO 9509909A。

10 可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌类型的纤维素酶，优选它们具有5-9.5的最佳pH范围。Barbesgoard等人的1984年3月6日授权的美国专利US4435307公开了来自Humicola insolens或腐植霉菌株DSM1800的适当的霉菌纤维素酶或者属于气单胞菌属的产生纤维素酶212的霉菌，和由海生软体动物Dolabella Auricula Solander的肝胰腺中提取的纤维素酶。适宜的纤维素酶也公开在GB-A-2075028；GB-A-2095275和DE-OS-2247832中。CAREZYME® (Novo)是特别有用的。也参见Novo的WO 9117243。

洗涤剂可使用的适当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GB-1372034中的那些。也参见在1978年2月24日特
20 许公开的日本专利申请53-20487中的脂肪酶。这种脂肪酶可从Amano Pharmaceutical Co.Ltd., Nagoya, Japan买到，商品名为脂肪酶P“Amano”或“Amano-P”。其他适当的商业脂肪酶包括Amano-CES，来自Chromobacter viscosum的脂酶，例如，Chromobacter viscosum
25 var. lipolyticum NRRLB 3673，它们来自Toyo Jozo Co., Tagata, Japan；来自U. S. Biochemical Corp., U. S. A.和荷兰的Disoynth Co.的Chromobacter viscosum脂酶，和来自唐菖蒲假单胞菌(Pseudomonas gladioli)的脂酶。由胎毛腐植菌(Humicola lanuginosa)衍生得到并且在商业上可由Novo(同样参见EP341947)
30 买到的LIPOLASE®酶是本文中优选使用的脂肪酶。对过氧化物酶稳定的脂肪酶和淀粉酶变种描述在Novo的WO 9414951A中。也参见WO 9205249和RD 94359044。

适用于本发明的果胶酶 (cutinase) 描述在 Genencor 的 WO 88809367A 中。

过氧化物酶可以与氧源, 例如, 过碳酸盐、过硼酸盐、过氧化氢等结合使用, 它们用于“溶液漂白”或避免在洗涤过程中从基物中脱落的染料或颜料迁移至洗涤溶液中存在的其它基物上。已知的过氧化物酶包括辣根过氧化物酶、木质素酶, 和卤代过氧化物酶如氯代和溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在 Novo 的 1989 年 10 月 19 日公开的 WO 89099813A 和 Novo 的 WO 8909813 中。

各种的酶物质和将它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法也公开在 Genencor International 的 WO 9307263A 和 WO 9307260A, Novo 的 WO 8908694A, 和 1971 年 1 月 5 日的 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 等人的美国专利 US4101457 和 1985 年 3 月 26 日的 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 日公开的 Venegas 的欧洲专利 EP200586 中。酶稳定化体系也描述在例如美国专利 US3519570 中。给出蛋白酶、木聚糖酶和纤维素酶的有用的杆菌 AC13 描述在 Novo 的 WO 9401532A 中。

酶稳定体系

本发明的包括, 但不限于液体组合物的含酶组合物可以含有约 0.001% 至约 10%, 优选约 0.005% 至约 8%, 最优选约 0.01% 至约 6% (重量) 的酶稳定体系。酶稳定体系可以是与去污酶配伍的任何稳定体系。该体系可以由其他配方活性物本身提供, 或者由例如配方师或备用洗涤剂酶的生产商单独加入。这种稳定体系可以含有, 例如钙离子, 硼酸, 丙二醇, 短链羧酸, boronic acids, 和它们的混合物, 并且根据洗涤剂组合物的类型和物理形式而设计以用于解决各种稳定化问题。

一种稳定化方法是在成品组合物中使用水溶性钙和/或镁离子物源, 它给酶提供这些离子。钙离子通常比镁离子更有效, 如果只使用

一种该类阳离子，本文优选使用钙离子。典型的洗涤剂组合物，尤其是液体洗涤剂，每升成品洗涤剂组合物中含有约1至约30，优选约2至约20，更优选约8至约12毫摩尔的钙离子，尽管该含量可以根据多样性，被掺入的酶的类型和含量等因素变化。优选使用水溶性钙或镁盐，包括例如氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙、苹果酸钙、马来酸钙、氢氧化钙和乙酸钙，更通常的是，可以使用硫酸钙和相应于所列举的钙盐的镁盐。进一步增加钙和/或镁的含量当然是有用的，例如促进了某些类型的表面活性剂的去脂作用。

另一稳定方法是使用硼酸盐系列。参见 Severson 的美国专利 US4537706。当使用时，硼酸盐稳定剂的含量可以是高达组合物的 10 % 或更多，尽管更通常的是高达约 3 % (重量) 含量的硼酸或其他硼酸盐化合物如硼砂或原硼酸盐适用于液体洗涤剂。取代的硼酸如苯基硼酸，丁基硼酸，对-溴苯基硼酸等可以用于代替硼酸，虽然使用了这种取代的硼衍生物，但是仍然可能降低洗涤剂组合物中的总硼含量。

某些清洗组合物，例如自动洗餐具组合物的稳定体系还可以包含 0 至约 10 %，优选约 0.01 % 至约 6 % (重量) 的氯漂白剂清除剂，其加入是为了避免许多水源中存在的氯漂白剂物质对酶的破坏和使酶失活，尤其是在碱性条件下。在水中的氯的含量可能是很小的，一般是在约 0.5 ppm 至约 1.75 ppm 范围内，而在例如洗餐具或洗涤织物时与酶接触的水的总体积中的可得氯可能是相对大量的；因此，在实际使用中有时氯对酶稳定性会出现问题。由于过硼酸盐或过碳酸盐具有与氯漂白剂反应的能力，它们可以以针对稳定体系单独计算的数量存在于某些本发明组合物中，最通常不必使用其他抗氯的稳定剂，尽管使用它们可以得到改善的结果。适当的氯清除剂阴离子物是公知的并且容易得到，如果使用的话，它们可以是含有铵阳离子的亚硫酸盐，亚硫酸氢盐，硫代亚硫酸盐，硫代硫酸盐，碘化物等。也可以使用抗氧化物如氨基甲酸盐，抗坏血酸等，有机胺如乙二胺四乙酸 (EDTA) 或其碱金属盐，单乙醇胺 (MEA)，和它们的混合物。同样，可以掺入特殊的酶抑制体系以使不同的酶具有最大的相容性。如果需要的话，可以使用其他常规的清除剂如硫酸氢盐，硝酸盐，氯化物，过氧化氢源如过硼酸钠四水合物，过硼酸钠单水合物和过碳酸钠，以及磷酸盐，

缩合磷酸盐, 乙酸盐, 苯甲酸盐, 柠檬酸盐, 甲酸盐, 乳酸盐, 苹果酸盐, 酒石酸盐, 水杨酸盐等, 以及它们的混合物。通常, 由于分别所列的在更好的确认功能下的组分可以起到氯清除剂的作用, (例如, 过氧化氢源), 因此并不绝对需要单独加入氯清除剂, 除非本发明含酶的实施方案中缺少具有达到所需程度的这种作用的化合物; 尽管如此, 加入氯清除剂仅仅是为了得到最佳的结果。另外, 如果使用氯清除剂, 配方师也会根据化学中的普通常识, 在配制时避免使用与其他活性组分大部分不相容的任何酶清除剂或稳定剂。涉及使用铵盐时, 该盐可以简单地与洗涤剂组合物混合, 但是在贮存过程中它们往往会吸水和/或放出氨。因此, 如果存在这类物质的话, 它们需要被保护于颗粒中, 如在Baginski等人的美国专利US4652392中描述的。

聚硅氧烷和磷酸酯抑泡剂

本发明洗涤剂任选地含有磷酸烷基酯抑泡剂、聚硅氧烷抑泡剂或它们的混合物。一般用量为0至约10%, 优选约0.001%至约5%。当使用聚硅氧烷抑泡剂时, 一般用量趋于较低例如约0.01%至约3%。优选的非磷酸盐组合物完全排除该磷酸酯组分。

本发明适用的聚硅氧烷抑泡剂技术和其它的消泡剂详细地描述在“消泡、理论和工业应用”中, 由P.R. Garrett, Marcel Dekker编辑, N.Y., 1973, ISBN 0-8247-8770-6, 本文引用作参考。特别是参见题目为“在洗涤剂产品中的泡沫控制”(Ferch等)和“表面活性剂消泡剂”(Blease等)这些文章。另外参见美国专利3,933,672和4,136,045。高度优选的聚硅氧烷抑泡剂是用于洗衣洗涤剂例如重垢颗粒洗涤剂中的复合类型, 但迄今仅在重垢液体洗涤剂中使用的类型也可掺入本发明组合物中。例如具有三甲基甲硅烷基或另外的封端单元的聚二甲基硅氧烷可用作聚硅氧烷。它们可与二氧化硅和/或与表面活性的非硅组分进行复合, 如由包含12%聚硅氧烷/二氧化硅、18%十八烷醇和70%颗粒形式的淀粉的抑泡剂所说明。聚硅氧烷活性化物的适合商业来源是Dow Corning Corp.。

抑泡剂的用量在某些程度上取决于组合物的起泡趋势, 例如以2000ppm使用的包含2%十八烷基二甲基氧化胺的洗涤剂组合物可能不需要存在抑泡剂。事实上, 选择比一般的椰子烷基氧化胺有固定的更低形成泡沫趋势的清洗有效的氧化胺是本发明的优点。相反, 其中

氧化胺与高泡阴离子辅助表面活性剂例如烷基乙氧基硫酸盐混合的配方由于存在抑泡剂获益显著。

磷酸酯还被认定能对银和镀银的器皿表面提供一些保护；然而，本发明组合物能对银有极好的保护，不需要磷酸酯组分。不受理论的
5 约制，相信更低pH的配方，例如那些具有pH9.5和更低的配方，加上存在必要的氧化胺，两者对改善的对银的保护均有贡献。

不过，如果需要使用磷酸酯，适合的化合物公开在1967年4月18日授予Schmolka等的美国专利3,314,891中，本文引用作参考。优选的磷酸烷基酯含有16-20个碳原子。高度优选的磷酸烷基酯是单硬脂
10 酸磷酸酯或单油酸磷酸酯或它们的盐，特别是碱金属盐或它们的混合物。

已发现在本发明组合物中优选避免使用使钙沉积的单一皂作为消泡剂，因为它们倾向于沉积在餐具上。事实上，磷酸酯完全没有这种问题，配方师通常在本发明组合物中选择使用最小量的潜在沉积
15 的消泡剂。

腐蚀抑制剂

本发明洗涤剂组合物可含有腐蚀抑制剂。这种腐蚀抑制剂是本发明自动洗餐具组合物的优选组分，优选其含量为总组合物重量的0.05%至10%，优选0.1%至5%。

适合的腐蚀抑制剂包括石蜡油，典型地是碳原子数为20至50的主要为支链的脂族烃；优选的石蜡油选自环与非环烃比率为约32:68的主要为支链的C₂₅₋₄₅物质。满足这些特征的石蜡油是由Wintershall, Salzbergen, 德国出售的，商品名为WINOG 70。

其它适合的腐蚀抑制剂化合物包括苯并三唑和其任何衍生物；硫醇或二醇，特别是具有4至20个碳原子的硫醇，包括月桂基硫醇、苯
25 硫酚、萘硫酚、巯基剂和硫代萘酚。还适合的是C₁₂-C₂₀脂肪酸或它们的盐，特别是三硬脂酸铝。C₁₂-C₂₀羟基脂肪酸或它们的盐也是适合的。磷酸化的十八烷和其它抗氧化剂例如β-羟基甲苯(BHT)也是适合的。

其它任选附加组分

在本发明洗涤剂组合物中还可存在填料物质，这取决于是否需要更大或更低程度的浓缩度。这些填料物质包括蔗糖、蔗糖酯、氯化钠、

硫酸钠、氯化钾、硫酸钾等，其用量为洗涤剂组合物的多至约70%，优选0%至约40%。优选的填料是硫酸钠、特别是具有低含量痕量杂质的优良等级的硫酸钠。

5 本发明使用的硫酸钠优选具有足够的纯度以保证其与漂白剂是非反应性的，其可另外用低量的螯合剂例如镁盐形式的磷酸盐处理。注意到优选的是，就纯度而言，应足以避免分解漂白剂，还适用于助洗剂组分。

本发明中可存在少量水溶助长剂材料例如苯磺酸钠、甲苯磺酸钠、枯烯磺酸钠等。

10 对漂白剂稳定的香料(气味是稳定的)和对漂白剂稳定的染料(例如公开在1987年12月22日授予的Roselle等的美国专利4,714,562中的那些)也可以适当的量加入本发明组合物中。其它普通洗涤剂组分不排除在外。

15 由于本发明某些洗涤剂组合物可能含有对水敏感的组分，例如包含无水的氧化胺或无水的柠檬酸的实例，因此需要保持洗涤剂组合物中游离水的含量为最少，例如为洗涤剂组合物的7%或更低，优选4%或更低；和提供对水和二氧化碳基本不渗透的包装。塑制瓶，包括再装的或重复利用的类型，以及常规有隔板的纸板盒或箱是一般适合的。当组分不是高度相容时，例如硅酸盐和柠檬酸的混合物，为了保护目的，还需要用低泡非离子表面活性剂包覆至少一种这类组分。有
20 多种蜡状物质，可容易地使用它们使任何这种否则不相容的组分形成适当的包覆颗粒。

清洗方法

25 本发明洗涤剂组合物可应用于清洗污垢餐具的方法中。优选的方法包括将餐具与pH至少为8的含水洗涤介质接触。该含水介质包含至少约0.1ppm漂白催化剂和由过氧漂白剂得到的有效氧。该漂白催化剂以本文描述的颗粒形式加入。

清洗污垢餐具的优选方法包括使用含漂白催化剂的颗粒、酶、低泡表面活性剂和助洗剂。将固体形式的自动洗餐具洗涤剂溶解在自动
30 洗餐具机中形成含水介质。特别优选的方法还包括使用低量的硅酸盐，优选约3%至约10% SiO₂。

实施例

以下实施例是用于说明本发明。这些实例不意味着限制或另外限定本发明的范围。除非另有说明，本文所有份数、百分数和比例是按重量百分数表示。

实施例I

- 5 根据本发明，按以下制备含有钴催化剂不连续颗粒（例如五氨合乙酸钴（III）硝酸盐，这里称“PAC”，按上文制备的）和作为载体的PEG8000这两组分的片状物：

10 将960g分子量为8000的聚乙二醇（PEG8000，由BASF以Pluracol E-8000粒出售）放入半加仑的塑制盆中，在最多设定7分钟的微波炉中加热使PEG8000熔融。搅拌PEG，保证均匀一致和完全熔融。熔融PEG8000的最终温度是61℃（142°F）。

将40g钴催化剂[五氨合乙酸钴（III）硝酸盐，按上文制备的]慢慢加入熔融的PEG8000中。用平勺搅拌该混合物3分钟，使粉末在熔融PEG中均匀分散。

- 15 将全部混合物立即倒在双鼓冷轧辊的两辊间的辊隙中。冷轧辊的设定如下：

间隙： 0.015mm

速度： 50rpm

水温： 13℃（55°F）（冷自来水）

- 20 在冷轧辊上形成薄片，用医用刮刀将其刮到盘子上，收集。

然后用Quadro Co-mil将该薄片粒度降低，Quadro Co-mil是一种圆锥磨，其筛网的孔直径是0.039英寸（1mm）。然后将该粒度降低的薄片每次200g用Tyler 28目、Tyler 65目和罗太普筛分机中的盘进行筛分。通过Tyler 28目，但留在Tyler 65目上的部分被收集作为可接受的薄片。

- 25 得到的薄片组成如下：

PEG8000 96%

钴催化剂 4%

- 30 可使用类似的方法，用PEG4000代替PEG8000作为起始物，得到PEG4000/钴催化剂颗粒（96%/4%）。

用类似的方法，使用800g PEG8000，120g硫酸钠和80g钴催化剂制得具有以下组成的薄片：

PEG8000	80 %
钴催化剂	8 %
硫酸钠	12 %。

实施例II

5 根据本发明的粒状自动洗餐具洗涤剂组合物如下:

表1

% (重量)

组分	A	B	C
柠檬酸钠 (无水形式)	29.00	15.00	15.00
Acusol 480N ¹ (按活性物计)	6.00	6.00	6.00
碳酸钠	—	17.50	20.00
Britesil H ₂ O (按SiO ₂ 计)	17.00	8.00	8.00
1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸	0.50	1.00	0.50
非离子表面活性剂 ²	—	—	—
非离子表面活性剂 ³	1.50	2.00	1.50
Savinase 12T	2.20	2.20	2.20
Termamyl 60T	1.50	—	0.75
Duramyl	—	1.50	—
过硼酸钠一水合物 (按AvO计)	0.30	2.20	2.20
过硼酸钠四水合物 (按AvO计)	0.90	—	—
催化剂颗粒 ⁴	2.00	2.00	2.00
TAED	—	—	3.00
二亚乙基三胺五亚甲基膦酸	0.13	—	0.13
石蜡	0.50	0.50	0.50
苯并三唑	0.30	—	0.30
硫酸盐、水等	----- 余量 -----		

¹由Rohm和Haas得到的分散剂

10 ²由Olin Corporation得到的Poly Tergent SLF-18 表面活性剂

³由BASF得到的Plurafac LF404表面活性剂

⁴实施例I的钴催化剂, 含有96% PEG8000和4% PAC钴催化剂。

实施例III

本发明的粒状自动洗餐具洗涤剂组合物列在以下表2中:

表2

% (重量)

<u>组分</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
柠檬酸钠 (无水形式)	15.00	15.00	15.00
Acusol 480N ¹ (活性物)	6.00	6.00	6.00
碳酸钠	20.00	20.00	20.00
Britesil H ₂ O (按SiO ₂ 计)	8.00	8.00	8.00
1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸	1.00	1.00	1.00
非离子表面活性剂 ²	2.00	2.00	2.00
Savinase 12T	2.00	2.00	2.00
Termamyl 60T	1.00	1.00	-
Duramyl ⁴	-	-	1.00
过氧化苯甲酰 (按活性物计)	0.80	-	0.80
过硼酸钠一水合物 (按AvO计)	2.20	2.20	1.50
催化剂颗粒 ³	2.00	2.00	1.00
硫酸钠、水等	-----	余量-----	-----

5 ¹由Rohm和Haas得到的分散剂

²由Olin Corporation得到的Polytergent SLF-18 表面活性剂

³实施例I的钴催化剂, 含有96% PEG8000和4% PAC钴催化剂

⁴由Novo Nordisk提供的淀粉酶; 可用Genencor International提供的OXAmylase代替。

10

实施例IV

本发明的粒状自动洗餐具洗涤剂组合物列在以下表3中:

表3

% (重量)

<u>组分</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>
柠檬酸钠 (无水形式)	10.00	15.00	20.00
Acusol 480N ¹ (活性物)	6.00	6.00	6.00

碳酸钠	15.00	10.00	5.00
三聚磷酸钠	10.00	10.00	10.00
Britesil H ₂ O (按SiO ₂ 计)	8.00	8.00	8.00
1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸	1.00	1.00	1.00
非离子表面活性剂 ²	2.00	2.00	2.00
Savinase 12T	2.00	2.00	2.00
Termamyl 60T	1.00	1.00	1.00
过氧化苯甲酰 (按活性物计)	0.80	0.80	0.80
过硼酸钠一水合物 (按AvO计)	1.50	1.50	1.50
催化剂颗粒 ³	1.00	1.00	1.00
TAED	-	2.20	-
硫酸钠、水等	-----	余量	-----

¹由Rohm和Haas得到的分散剂

²由Olin Corporation得到的Polytergent SLF-18 表面活性剂

³实施例I的钴催化剂, 含有96% PEG8000和4% PAC钴催化剂