

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C11D 3/36

C11D 1/83

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99107135.2

[43]公开日 1999年12月8日

[11]公开号 CN 1237620A

[22]申请日 99.6.2 [21]申请号 99107135.2

[30]优先权

[32]98.6.2 [33]US[31]089,095

[71]申请人 埃科莱布有限公司

地址 美国明尼苏达

[72]发明人 S·E·兰特史 V·F·曼

K·E·奥尔桑

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 稳定的固体块状保护金属的器皿清洗用洗  
涤剂组合物

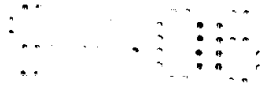
[57]摘要

尺寸稳定的碱性固体块状器皿洗涤剂使用 E-形粘  
合剂生成包括碳酸钠碱源、保护金属腐蚀的碱金属硅酸  
盐组合物、螯合剂、表面活性剂以及其它任选材料 的固  
体。此固体块是尺寸稳定的并在公共机构和工业环境中  
从器皿的表面高度 有效地除去污垢。E-形水合物包括  
有机膦酸盐和水合的碳酸盐。

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

## 权利要求书

1. 一种固体块状器皿清洗用洗涤剂组合物包括:
  - (a) 约 10-80%(重量)的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;
  - (b)  $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  为约 1:1-1:5 的碱金属硅酸盐;以及
  - (c) 有效量的有机膦酸盐硬度螯合剂;其中块包括非水合的碳酸钠和包括水合的碳酸钠和有机膦酸盐的粘合剂, 以及其中块基本上无第二种碱源。
2. 权利要求 1 的方法, 其中碱金属硅酸盐的水含量约为 5-25%(重量)。
3. 权利要求 1 的组合物, 其中块包括每摩尔碳酸钠约 0.1-2.0 摩尔的水。
4. 权利要求 1 的组合物, 其中水合的碳酸钠包括一水合物, 洗涤剂包括约 1.5-15%(重量)的表面活性剂组合物, 表面活性剂组合物包括阴离子表面活性剂、非离子的聚合物的表面活性剂或它们的混合物。
5. 权利要求 1 的块, 其中混合的物料经挤出形成块。
6. 权利要求 1 的组合物, 其中块的质量约大于 10 克。
7. 权利要求 1 的块, 其中有机膦酸盐螯合剂包括膦酸钾以及其用量为约 0.5-20%(重量)。
8. 权利要求 7 的块, 其中螯合剂还包括缩合的无机磷酸盐。
9. 权利要求 8 的块, 其中螯合剂包括 3-20%(重量)的有机膦酸盐, 此外还包括三聚磷酸盐螯合剂。
10. 权利要求 1 的块, 其中每摩尔碳酸钠有约低于 1.7 摩尔的水。
11. 权利要求 1 的块, 其中固体产品基本上没有  $\text{NaOH}$ 。
12. 权利要求 1 的块, 其中硅酸盐包括约为 1:1.5-1:2.5 的  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 。
13. 权利要求 1 的块, 其中块包括约 10-30%(重量)的碱金属硅酸盐。
14. 用保护金属的抗腐蚀的碱性洗涤剂洗涤器皿的方法, 此法包括:
  - (a) 使器皿同包括约 20-60%(重量)的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、约 10-30%(重量)的  $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  为约 1:1-1:5 的碱金属硅酸盐和约 0.1-20% 重量的有机膦酸盐硬度螯合剂的碱性固体器皿洗涤剂接触;块包括非水合的碳酸钠



和粘合剂，粘合剂包括水合的碳酸钠和有机膦酸盐；其中块基本上没有第二碱源，得到洗好的器皿；以及

(b) 将洗过的器皿漂洗。

15. 权利要求 14 的方法，其中在含水碱性洗涤剂中洗涤剂的浓度为每 1 百万重量份含水洗涤剂为约 100-2500 份的洗涤剂。
16. 权利要求 15 的方法，其中碱金属硅酸盐的水含量为约 5-25%(重量)。
17. 权利要求 15 的方法，其中碱金属硅酸盐的  $M_2O:SiO_2$  为约 1:1-1:2.5。
18. 权利要求 14 的方法，其中洗涤剂包括约 15-30%(重量)的  $M_2O:SiO_2$  为约 1:2 的碱金属硅酸盐和约 15-20%(重量)的水。

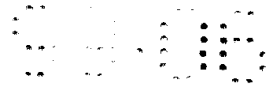
# 说明书

## 稳定的固体块状保护金属的器皿清洗用洗涤剂组合物

本发明涉及基本上无机的微碱性的抗腐蚀保护金属的器皿清洗用洗涤剂材料，这种材料可以制成固体块形式并包装出售。在制造此固体洗涤剂中，将洗涤混合物挤出形成固体。此种固体水溶性或分散性的洗涤剂一般由喷涂型分配器均匀地分散，而没有洗涤剂浓缩物的下冲和上冲，分配器将水喷于可溶性固体产品上得到含水浓缩物。含水浓缩物施于使用处如器皿清洗机，以清洗器皿而对金属器皿不会造成严重腐蚀。

在公共机构和工业清洗操作中使用固体块状洗涤剂的技术先驱是 Fernholz 等的美国再发布专利 32,762, 和 32,818。另外还有 Gladfelter 等人的美国专利 5,078,301、5,198,198 和 5,234,615 中所示的球状材料。在 Gladfelter 等人的美国专利 5,316,688 中公开了挤出的材料。固体块状形式是一种安全、方便和有效的产品。在先驱技术中，对占相当大部分的氢氧化钠的高碱性材料如何浇铸和固化投入了相当的注意。早期的固体块状产品（以及早期的粉状产品）使用了相当大部分的固化剂水合氢氧化钠，在冷冻过程用低熔点的一水合的氢氧化钠（约 50-65℃）将浇铸的材料固化。洗涤剂中的活性成分同熔融的氢氧化钠混合并冷却固化。得到的固体是水合的氢氧化钠基体和溶解于或分散于水合基体的洗涤剂成分。在这一先有技术中的浇铸固体和其它先有技术中的水合固体，水合化合物同水反应，水合反应进行到基本完成。氢氧化钠在洗涤器皿系统中和其它需要快速和完全除污处也具有相当的清洗能力。在这些早期产品中，氢氧化钠由于高碱性提供了优秀的清洗能力而是理想的候选产品。在 Heile 等人的美国专利 4,595,520 和 4,680,134 中公开了使用基本上水合的钠材料的另一种氢氧化钠和碳酸钠浇铸固体法。

相似地，Ecolab Inc. 还曾率先使用了涉及使用固体球状碱性洗涤剂组合物的先驱技术，这些组合物呈溶于水的袋和包装在水溶性薄膜中的挤出的碱性固体材料的形式。在水溶性袋系统中的这些产品可以直接加入

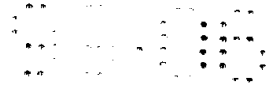


喷涂分配器中，在其中，水将袋溶解，接触可溶性球或挤出的固体，将有效的洗涤成分溶解，在用处构成有效的洗涤溶液。

近年来，由于制造、加工等优点，把注意力已集中到由苛性较小的苏打灰也称碳酸钠制造高效洗涤材料。碳酸钠是中度的碱，比氢氧化钠的碱性低 ( $K_b$  较小)。在等分子比较下，碳酸钠的 pH 比相同溶液的氢氧化钠低一个单位 (碱度强度单位降低)。由于碱度的这一差别，在重役清洗操作中在工业上未加认真的考虑碳酸钠的配方。工业界认为，在公共机构和工业清洗市场上所要求的时间、污垢负荷和类型以及温度等条件下碳酸钠不能达到足够的清洗。已经制成几种碳酸钠配方并用于清洗效率不是主要要求的领域。另外，基本上由水合物制成的固体洗涤剂，每摩尔碳酸钠至少含约 7 摩尔水合水的碳酸钠，其尺寸是不稳定的。水合的块状洗涤剂常溶胀，陈化后破裂。溶胀和破裂的原因是块内碳酸钠水合状态的改变。最后，在制造这种材料时熔融水合物的加工能引起稳定性问题。在水存在下在高熔融温度下某些材料能分解或恢复成活性低或非活性材料。碳酸钠洗涤剂在某些情况下能腐蚀金属表面。由活泼金属如铝制造的器皿当使用碳酸钠作为碱源时会受到这种腐蚀。

因此，迫切需要与苛性钠洗涤剂相比具有同样清洗性能而没有严重金属腐蚀的机械稳定的固体碳酸钠洗涤产品。另外，迫切需要成功的非熔融法以制造碳酸钠类洗涤剂，这种洗涤剂同钠碱缔合的最少量的水合水形成固体。这些产品和方法必须混合各成分并成功地得到稳定的固体产品，以及包装、储存、分配和用于各种用途。

本发明涉及固体块状洗涤剂，它基于碳酸盐水合物和非水合的碳酸盐物质以及保护金属的抗腐蚀硅酸盐成分使用新的水合的物质(称之为 E - 形式水合物组合物)而使之固化。此固体可含其它的清洗成分和控制量的水。固体碳酸盐 / 硅酸盐类洗涤剂用 E - 形式水合物固化，E - 形式水合物作为粘结材料或粘合剂分散于整个固体中。E - 形式粘合剂至少包括有机膦酸盐和水并有缔合的碳酸盐。固体块状洗涤剂使用大量的足以得到非腐蚀清洗性质的水合的碳酸盐、非水合的碳酸盐和硅酸盐组合物，用新的制法用新的 E - 形式粘合剂形成新结构的固体。包括碳酸盐、硅



酸盐和它的清洗组合物的洗涤剂的固体整体由包括有机膦酸盐、基本上所有加到洗涤剂系统中的水以及碳酸盐的缔合部分的E-形式粘合成成分保持着。在本发明的洗涤剂块中，令人惊奇地发现使用硅酸钠和碳酸钠同膦酸钾是形成稳定快速固化的块的优选的组合物。这种E-形式水合物粘合成成分分布在整个固体中并将水合的碳酸盐和非水合的碳酸盐以及其它的洗涤成分粘合成稳定的固体块状洗涤剂。

碱金属碳酸盐用于一配方中，该配方还包括有效量的保护金属的硅酸盐和硬度螯合剂，此螯合剂既可螯合硬离子如钙、镁和锰，也提供去污垢和悬浮性能。此配方还可包含一种表面活性剂系统，该系统连同碳酸钠和其它成分，在典型应用温度和浓度下有效地除去污垢。此块状洗涤剂还可含其它普通添加剂如表面活性剂、助洗剂、增稠剂、抗污垢再沉积剂、酶、氯源、氧化或还原漂白剂、消泡剂、漂洗助剂、染料、香料等。

这些块状洗涤材料优选基本不含能同碱金属碳酸盐或E-形式材料竞争水合水和干扰固化的成分。最普通的干扰材料包括第二碱源。此洗涤剂优选含少于固化干扰量的第二碱源，可含低于5%(重量)，优选低于4%(重量)的包括氢氧化钠的普通碱源。尽管小量的氢氧化钠可以在配方中存在以有助于改善性能，但是，大量的氢氧化钠的存在会干扰固化。在这些配方中氢氧化钠优选与水结合，有效地防止水参与E-形式水合物粘合成剂和参与碳酸盐的固化。就摩尔计算，固体洗涤剂材料对于每一总摩尔下的两种NaOH可含5摩尔以上的碳酸钠。

我们发现，高度有效的洗涤剂块状材料中可以含少量水（即低于11.5%(重量)，优选低于10%(重量)）。Fernholz等人的固体洗涤组合物根据组合物要求最少含约12-15%(重量)的水合水以便于成功地加工。Fernholz固化法要求在加工或加热时水能使材料或熔体足够地流动，从而可以倾入模如塑料瓶或胶囊中以固化。使用更少的水，则材料太粘，不能充分流动有效制造产品。但是，碳酸盐类材料可以在几乎无水下用挤出法制造。我们发现，当材料挤出时，水合水常同膦酸盐成分缔合，根据条件，一部分无水碳酸钠用于材料的制造。如果加入的水不同E-



形式水合物缔合，而是同其它材料如氢氧化钠或硅酸钠不适当地缔合，则呈现不充分的固化，得到的产品类似于膏脂、糊或更象湿混凝土。我们发现，在本发明的固体块状洗涤剂中的水的总量在总的化学组合物中占不足 11-12%(重量) (不包括容器的重量)。优选的固体洗涤剂中的每摩尔碳酸盐包括低于约 2.0，更优选为约 0.9-1.7 摩尔的水。对本专利申请来说，在这些权利要求中叙述的水合水主要涉及加到组合物中的水，主要同包括一部分碳酸钠、磷酸盐和水合水的粘合剂水合和缔合。加到本发明方法或产品中的带水合水的化合物不计算入所叙述的加入的水合水中，其中，水合水仍同该化合物缔合 (不从该化合物分解和同其它缔合)。优选的硬尺寸稳定的固体洗涤剂将包括约 5-20%(重量)，优选为 10-15%(重量)的无水碳酸盐。其余的碳酸盐包括碳酸盐一水合物。另外，在洗涤剂的制造中，可以使用某些少量的碳酸盐一水合物，但是，这些水合水用在这种计算中。

对本申请来说，“固体块”一词包括挤出的重量 50-250 克的球状物质，重量约 100 克或更大的挤出的固体，或质量约 1-10 千克的固体块状洗涤剂。

图 1 是包装的固体洗涤剂的等比例图。

本发明的固体块状洗涤剂可包括一碱源，优选为碱金属碳酸盐，保护金属的碱金属硅酸盐、螯合剂的碱金属盐，优选为有机膦酸的钾盐，和 E - 形式水合物粘合剂。

#### 活性成分

本发明的方法适于制造各种固体清洗组合物，例如，挤出的球粒，挤出的块等洗涤剂组合物。本发明的清洗组合物包括传统的碱性碳酸盐清洗剂、保护金属的碱金属硅酸盐、螯合剂以及其它活性成分，这些成分根据要制造的组合物的类型可以有所不同。主要的成分如下：

### 固体基体组合物

化合物	百分比范围
有机磷酸的碱金属盐	1-30%(重量), 优选为 3-15%(重量)的有机磷酸的钾盐
水	5-15%(重量), 优选为 5-12%(重量)
碱金属硅酸盐	12-25%(重量), 优选为 15-30%(重量)的水合的硅酸盐 (5-25%水)
碱金属碳酸盐	25-80%(重量), 优选为 30-55%(重量)
表面活性剂	0-25%(重量), 优选为 0.1-20%(重量)

当这种材料凝固时, 形成单一的 E-形式水合物粘合剂组合物。这种水合物粘合剂不是碳酸盐成分的简单的水合物。我们认为, 此固体洗涤剂包括主要部分的碳酸盐一水合物, 一部分的非水合的 (基本上无水的) 碱金属碳酸盐和包括一部份碳酸盐材料、一定量的有机磷酸盐和水合水的 E-形式的粘合剂组合物。此碱性洗涤剂组合物可包括一定量的碱源, 优选为碱金属硅酸盐金属保护剂, 这不会干扰固化, 以及少量但有效量的其它成分, 如表面活性剂、包括磷酸盐、聚磷酸盐的螯合剂/螯合剂, 包括漂白剂、次氯酸钠或过氧化氢的漂白剂, 脂酶、蛋白酶或淀粉酶等酶等。

#### 碱源

按本发明生产的清洗组合物可以包括有效量的一或多种碱源以增强组合物对被洗物的清洗力和改进除污垢性能。由于存在有包括水合水的粘合剂水合物组合物, 碱性基体结合于固体。组合物含约 10-80%(重量), 优选约 15-70%(重量)的碱金属碳酸盐源, 最优选约 20-60%(重量)。总碱源可包括约 5%(重量)或更低的碱金属氢氧化物。可以使用金属碳酸盐如钠或钾的碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐和它们的混合物等。适宜的碱



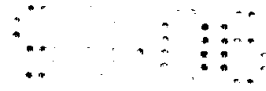
金属氢氧化物包括，例如氢氧化钠或氢氧化钾。可以在此组合中加入固体珠状形式或溶于水溶液中或以它们的混合物形式的碱金属氢氧化物。碱金属氢氧化物可以粒径约 12-100 美国筛目的混合的颗粒固体或珠状或水溶液例如 50%(重量)和 73%(重量)溶液从市场购得。

### 保护金属的硅酸盐

我们已经发现，有效量的碱金属硅酸盐或其水合物可以用在本发明的组合和方法中，以得到稳定的具有金属保护能力的固体器皿洗涤剂。用在本发明的组合物的硅酸盐是传统用在器皿洗涤配方中的硅酸盐。例如，典型的碱金属硅酸盐是粉状的、颗粒状的，它们可以是无水的或优选含水合水（5-25%(重量)，优选为 15-20%(重量)的水合水）。这些硅酸盐优选是硅酸钠并各具有  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  的比值约为 1:1-1:5，一般含结合水的量约 5-25%(重量)。总之，本发明的硅酸盐具有  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  的比值 1:1-1:3.75，优选为约 1:1.5-1:3.75，最优选为 1:1.5-约 1:2.5。最优选的是  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  的比值为约 1:2 和含约 16-22%(重量)的水合水。例如，由 PQ Corporation 得到的粉状的 GD Silicate 和颗粒状的 Britesil H-20。这些比值可以用单一的硅酸盐组合物或硅酸盐混合物得到，这些混合物混合后得到优选比值的硅酸盐。已经发现，以优选的比值  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  为约 1:1.5-1:2.5 的水合的硅酸盐可以提供最适宜的金属保护并迅速生成固体块状洗涤剂。用于生成本发明组合物的硅酸盐的用量，根据水合程度常在 10-30%(重量)之间变化，优选约为 15-30%(重量)，水合的硅酸盐是优选的。

### 清洗剂

组合物可包括至少一种清洗剂。清洗剂优选为表面活性剂或表面活性剂系统。各种表面活性剂可以用于清洗组合物，包括阴离子、非离子、阳离子和两性离子表面活性剂，这些表面活性剂在市场上可从多家公司购得。优选是阴离子和非离子表面活性剂。为讨论表面活性剂，请参考 Kirk-Othmer 的化学工艺大百科全书 (Encyclopedia of Chemical Technology)，第三版，8 卷，900-912 页。清洗组合物优选包括的清洗剂的量可有效提供所要求的清洗，优选为约 0-20%(重量)，更优选为约



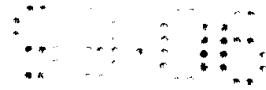
1.5-15%(重量)。

用于本发明清洗组合物的阴离子表面活性剂包括，例如羧酸盐如烷基羧酸盐和聚烷氧基羧酸盐、醇乙氧基化物羧酸盐、壬基酚乙氧基化物羧酸盐等，磺酸盐如烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、磺化的脂肪酸酯等，硫酸盐如硫酸化的醇、硫酸化的醇乙氧基化物、硫酸化的烷基酚、烷基硫酸盐、磺基琥珀酸盐、烷基醚硫酸盐等，磷酸盐酯如烷基磷酸盐酯等。优选的阴离子表面活性剂是烷基芳基磺酸钠、 $\alpha$ -烯炔磺酸钠和脂肪醇硫酸钠。

用于清洗组合物的非离子表面活性剂包括具有聚烯化氧聚合物作为表面活性剂分子一部分的非离子表面活性剂。这些非离子表面活性剂包括，例如氯-、苄基-、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-和其它的烷基封端的脂肪酸聚亚乙基二醇醚，无聚烯化氧的非离子表面活性剂如烷基聚苄基醚、脱水山梨醇和蔗糖酯以及它们的乙氧基化物，烷氧基化的乙二胺，醇烷氧基化物如醇乙氧基化物丙氧基化物、醇丙氧基化物、醇丙氧基化物乙氧基化物丙氧基化物、醇乙氧基化物丁氧基化物等，壬基酚乙氧基化物，聚氧亚乙基二醇醚等，羧酸酯如甘油酯、聚氧亚乙基酯、脂肪酸的乙氧基化的和二醇酯等，羧酸酰胺如二乙醇胺缩合物、单烷醇胺缩合物、聚氧亚乙基脂肪酰胺等，以及包括环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物的聚亚烷基氧嵌段共聚物如市场购得的商标为 PLURONIC<sup>®</sup> (BASF-Wyandotte) 等，以及其它的非离子化合物。还可以使用诸如 ABIL<sup>®</sup> B8852 的硅氧烷表面活性剂。

用于本发明组合物的卫生和织物软化用的阳离子表面活性剂包括胺类，如具有 C<sub>18</sub> 烷基或链烯基链的伯、仲和叔一元胺、乙氧基化的烷基胺、乙二胺的烷氧基化物、咪唑类如 1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉，2-烷基-1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉等，以及季铵盐，例如，氯化烷基季铵表面活性剂如正-烷基 (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) 二甲基苄基氯化铵、正-四癸基二甲基苄基氯化铵一水合物，萘取代的氯化季铵如二甲基-1-萘基甲基氯化铵等，以及其它的阳离子表面活性剂。

其它添加剂

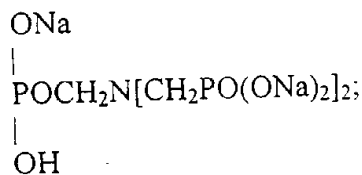


本发明的固体清洗组合物还可以包括传统的添加剂如螯合剂/螯合剂、漂白剂、碱源、第二硬化剂或溶解度改进剂、洗涤填料、消泡剂、抗再沉积剂、低限剂或系统、美观增进剂（即染料、香料）等。辅助剂和其它添加成分根据要制造的组合物的类型而不同。组合物可以包括螯合剂/螯合剂如氨基酸、缩合的磷酸盐、膦酸盐、聚丙烯酸盐等。总之，螯合剂是能够同天然水中通常存在的金属离子配位（即结合）的分子，可防止金属离子干扰清洗组合物的其它洗涤成分的作用。当有效量存在时，螯合剂/螯合剂还可起低限剂的作用。清洗组合物优选包括约 0.1-70% (重量)，优选约 5-60% (重量) 的螯合剂/螯合剂。

有效的氨基酸包括，例如，N-羟乙基亚胺基二醋酸（NTA）、乙二胺四醋酸（EDTA）、N-羟乙基-乙二胺三醋酸（HEDTA）、二亚乙基三胺五醋酸（DTPA）等。

用于本发明组合物的缩合的磷酸盐的实例包括正磷酸酯的钠和钾盐、焦磷酸的钠和钾盐、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等。缩合的磷酸盐还可在有限的程度通过将组合物中存在的游离水固定为水合水而有助于组合物的固化。

组合物可以包括膦酸盐如 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]$  (HEDP)、氨基三(亚甲基膦酸)  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$ 、氨基三(亚甲基膦酸)钠、



2-羟乙基亚胺基双(亚甲基膦酸)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ 、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)  $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ 、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸钠)  $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$  ( $x=7$ )、六亚甲基二胺(四亚甲基膦酸钾)  $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$  ( $x=6$ )、双(六亚甲基)三胺(五亚甲基膦酸)  $(\text{HO}_2)\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_6\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$  以及磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_3$ 。

优选的膦酸盐是 HEDP、ATMP 和 DTPMP。在加到混合物之前中性的或

碱性的膦酸盐或膦酸盐同碱源的混合物是优选的，从而当膦酸盐加入时中和反应产生的气体或热很少或没有。最优选的膦酸盐包括有机膦酸的钾盐（膦酸钾）。生成膦酸钾盐一个优选的方式是在制造固体块状洗涤剂时用氢氧化钾水溶液中和膦酸。在一优选的方式中，膦酸螯合剂可以同氢氧化钾水溶液以适当的比例混合，以提供化学计量的氢氧化钾中和膦酸。可以使用浓度为约 1-50% (重量) 的氢氧化钾。膦酸可以溶解或悬浮于含水介质中，然后加入氢氧化钾以中和。

适用于用作清洗剂的聚合的聚羧酸盐具有悬挂的羧酸根基团 ( $-\text{CO}_2^-$ )，包括，例如聚丙烯酸、马来酸/烯烃共聚物、丙烯酸/马来酸共聚物、聚甲基丙烯酸、丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物、水解的聚丙烯酰胺、水解的聚甲基丙烯酰胺、水解的聚酰胺-甲基丙烯酰胺共聚物、水解的聚丙烯腈、水解的聚甲基丙烯腈、水解的丙烯腈-甲基丙烯腈共聚物等。为进一步讨论螯合剂/螯合剂，请参考 Kirk-Othmer 的化学工艺大百科全书，第三版，5 卷，339-366 页，和 23 卷，319-320 页，这些内容在此作为参考。

用于清洗组合物的漂白剂是用于被洗物的光亮或白化，包括在清洗过程中遇到的条件下能够释放出活性卤如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $-\text{OCl}^-$  和/或  $-\text{OBr}^-$  的漂白化合物。用在本组合物的适宜的漂白剂包括，例如含氯化物，如次氯酸盐、氯胺。优选的释放卤的化合物包括碱金属二氯异氰尿酸盐、氯化磷酸三钠、碱金属次氯酸盐、单氯胺和二氯胺等。还可以使用包胶的氯源以增加氯源在组合物中的稳定性（例如参看美国专利 4,618,914 和 4,830,773，这些内容在此作为参考）。漂白剂还可以是过氧化物或活性氧源，如过氧化氢、过硼酸盐、碳酸钠过氧水合物、磷酸盐过氧水合物、过一硫酸钾和过硼酸钠一和四水合物，加或不加诸如四乙酰胺基乙二胺等的活化剂。清洗组合物可以包括少量但有效量的漂白剂，优选为约 0.1-10% 重量，优选为约 1-6% (重量)。

#### 洗涤助洗剂或填料

清洗组合物可以包括少量但有效量的一种或多种洗涤填料，这些填料本身不起清洗剂作用，但是同清洗剂配合可增加组合物的总的清洗能力。适用于本清洗组合物的填料的实例包括硫酸钠、氯化钠、淀粉、糖、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$

亚烷基二醇如丙二醇等。优选地洗涤填料用量约 1-20%(重量), 优选为约 3-15%(重量)。

### 消泡剂

为降低泡沫稳定性, 少量但有效量的消泡剂可以加入本发明的清洗组合物中。优选地清洗组合物包括约 0.0001-5%(重量)的消泡剂, 优选为约 0.01-3%(重量)。

适用于本发明组合物的消泡剂的实例包括硅氧烷化合物, 如分散于聚二甲基硅氧烷、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、烷基磷酸酯如磷酸单硬脂酸酯等中的硅石。在 Martin 等人的美国专利 3,048,548、Brunelle 等人的美国专利 3,334,147 和 Rue 等人的美国专利 3,442,242 中可以找到对消泡剂的讨论, 其中的内容在此作为参考。

### 抗再沉积剂

清洗组合物还可以包括抗再沉积剂, 抗再沉积剂能够促进污垢持续悬浮在清洗溶液中并防止已除去的污垢再沉积在被清洗的物体上。适宜的抗再沉积剂包括脂肪酸酰胺、氟碳表面活性剂、配位的磷酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物以及纤维素衍生物如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等。清洗组合物可以包括约 0.5-10%(重量), 优选为约 1-5%(重量)的抗再沉积剂。

### 染料/增味剂

各种染料、包括香料的增味剂以及其它的美观增进剂也可以加到组合物中。为改进组合物的外观加入的染料包括, 例如直接蓝 86 (Miles)、坚牢蓝 (Mobay Chemical Corp.)、酸性橙 7 (American Cyanamid)、碱性紫 10 (Sandoz)、酸性黄 23 (GAF)、酸性黄 17 (Sigma Chemical)、Sap Green (Keyston Aniline and Chemical)、(酸性) 间胺黄 (Keystone Aniline and Chemical)、酸性蓝 9 (Hilton Davis)、Sandolan Blue / 酸性蓝 182 (Sandoz)、Hisol 坚牢红 (Capitol Color and Chemical)、荧光素 (Capitol Color and Chemical)、酸性绿 25 (Ciba-Geigy) 等。

可以在组合物中加入的香料包括, 例如萜类化合物如香茅醇, 醛类如

戊基肉桂醛，茉莉如 CIS-茉莉或茉莉醛、香草醛等。

### 含水介质

为得到均匀的混合物、有助于固化、提供有效的粘度以加工混合物以及为加工的组合物在排放中和硬化后提供所要求的坚固性和粘接力，将这些成分可以任选地在少量但有效量的含水介质如水中处理。在加工时组合物一般包括约 0.2-12%(重量)的含水介质，优选为约 0.5-10%(重量)。

### 组合物的加工

本发明提供了加工固体清洗组合物的方法。按照本发明，将清洗剂 and 任选的其它成分同有效固化量的成分在含水介质中混合。由外源稍微加热以促进混合物的加工。

混合系统提供了在高切变下的连续混合各成分，生成基本上均匀的液体或半固体的混合物，其中各种成分分布在整个块中。优选地，混合系统包括混合各成分的工具，以提供切变以有效地将混合物保持在可流动的稠度。在加工中的粘度约为 1,000-1,000,000 厘泊，优选为 50,000-200,000 厘泊。混合系统优选是连续流动混合器，更优选是单或双螺杆挤压设备，双螺杆挤压机是高度优选的。

混合物的加工温度一般要能保持各成分的物理和化学性能的稳定，优选为 20-80℃ 的常温，更优选为约 25-55℃。虽然可以由外部加入少量的热，但是在加工中由于摩擦、普通条件的改变以及各成分间的放热反应，混合物的温度会升高。任选地，混合物的温度可以升高，例如在混合系统的入口和出口处。

一种成分可以呈液体或固体的形式如干的颗粒，并分别或作为同另一成分的预混物的一部分加到混合物中，这些另一成分为，例如清洗剂、含水介质以及附加成分如第二清洗剂、洗涤助剂或其它添加剂、第二硬化剂等。可以在混合物中加入一种或多种预混物。

各成分经混合基本上均匀稠度，其中各成分基本上均匀分布。然后，从混合系统经模或其它成型工具排出。然后，将挤出物分成可控而适用的尺寸。挤出的固体优选包装在薄膜中。当由混合系统排出时混合物的

温度优选为足够低，可使混合物浇铸或直接挤出进入包装系统而不用先将混合物冷却。挤出排放和包装之间的时间可以调节，使洗涤剂块的硬化在进一步加工和包装时可以更好地处理。在排出点混合物的温度优选是约 20-90℃，优选为约 25-55℃。然后，使组合物硬化成由低密度海绵似的有展性的填缝稠度到高密度熔融固体的似混凝土块的固体形式。

在混合设备附近可以任选安装加热和冷却装置，以便加热或将热除去以得到混合器所要求的温度。例如，可以将一外部热源施于混合器的一或多个机筒，如成分的入口、最后的出口等，以提高加工时混合物的流动性。包括排出口的加工时的混合物的温度优选保持在约 20-90℃。

当各成分加工完成后，将混合物经排出模由混合器中排出。由于各成分间的化学反应生成 E-形式水合物粘合剂，最终组合物硬化。固化过程可持续几分钟到约六小时，这要取决于，例如浇铸物或挤出的组合物的尺寸、组合物的成分、组合物的温度等因素。优选地，浇铸物或挤出的组合物开始硬化成固体形式的时间约为 1 分钟到 3 小时，优选为约 1 分钟到 2 小时，优选为 1 分钟到 20 分钟。

### 包装系统

包装容器可以是硬质的或软质的，可以由适用于容纳本发明制造的组合物的任何材料组成，例如玻璃、金属、塑料薄膜或薄板、纸板、纸板复合材料、纸等。由于组合物的加工是在接近常温下，加工的混合物的温度足够低是有利的，这可使得混合物可以直接浇铸或挤入容器或其它包装系统中而不会损害材料的结构。结果，用于制造容器的材料比用于要在熔融条件下加工和分配的组合物的材料要多。优选的用于包装组合物的材料是由柔质的易打开的薄膜材料制造。

### 加工的组合物分配

本发明制造的清洗组合物由喷涂型分配器分配，这种分配器在美国专利 4,826,661、4,690,305、4,687,121、4,426,362 和 美国专利 Re 32,763 和 32,818 公开过，这些内容在此用作参考。简言之，喷涂型分配器的工作是通过将水喷于固体组合物的露出的表面使一部分组合物溶解，然后将分配器出来的包含组合物的浓缩溶液立即送到储存器或直接送到使用



点。优选的产品形状示于图 11。当使用时，将产品除去包装（例如）薄膜并装入分配器。喷水可以由形状和固体洗涤剂形状一样的喷嘴制造。分配器外壳也可严密适应分配系统的洗涤剂形状，这可防止不正确的洗涤剂的引入和分配。

图 1 是本发明包装的固体块状洗涤剂的优选的具体实施方案图。此洗涤剂具有独特收缩的椭圆轮廓。此轮廓确保具有其独特轮廓的块仅适在分配器喷涂，此分配器具有供固体块状洗涤剂相应成型的位置。我们不知道在市场上有任何具有这种形状的固体块状洗涤剂。这种固体块状形状确保，这种材料的不适宜的代用品不能放入分配器中用于器皿清洗机。在图 1 中，整个产品 10 具有浇铸的固体块 11（除去包装 12 后现出）。包装包括标签 13。薄膜包装可以通过加在包装上的撕裂线 15 或 15a 或破裂线 14 或 14a 除去。

上述说明提供了理解本发明广泛要求和限制的基础。下面的实施例和试验数据提供了对本发明的某些特殊具体实施方案的理解并包含最好的模式。通过参考下面的详细的实施例将进一步讨论本发明。这些实施例不是对上面叙述中提出的本发明的范围进行限制。对此领域熟悉的人来说，在本发明的概念内的变化是可以理解的。

#### 实施例 1

用下面的组合物生成了固体块状洗涤剂组合物：

成分	%(重量)
软水	2.9
非离子表面活性剂	2.5
NaOH (50%活性)	2.9
非离子消泡剂	0.2
ATMP (Briquest 301 Low AM)	3.8
粉状预混物	31.8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (密实灰)	38.3
GD 硅酸盐	17.5

在混合槽中，将软水、NaOH 中和剂和 ATMP（氨基三（亚甲基-磷酸））混合。并升温到约 115°F。操作装有各种螺杆部分和液体和粉末供料口的 Teledyne 糊加工机，以制造固体块状洗涤剂组合物。在附加供料口中将分别计量的密实灰、粉状预混物、GD 硅酸盐、螯合剂水溶液和非离子表面活性剂加到糊加工机中。在温度约 120°F 完成挤出。从挤出机挤出的材料是软质的但在不到 30 分钟内固化成硬的块状洗涤剂，然后包装在塑料膜中。

## 实施例 2

### 斑点和薄膜清洗性能试验：

10 次循环的斑点、薄膜、淀粉特殊试验/蛋白质和口红清除

#### 目的

为评价含 17.5%GD 硅酸盐的保护金属的洗涤剂的清洗性能

#### 试验条件

1000ppm 洗涤剂浓度

2000ppm 食物污垢

无漂洗助剂

Hobart C- 44 洗盘机

自来水（5.5 格令）

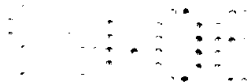
3 支再沉积杯

5 支浸于全乳中并干燥的杯

在湿度室（100°F/65%相对湿度）8 分钟

用实施例 1 的方法可以固化的下面配方在灰基固体配方（Ash Based Solid Formula）通过分别将各成分加到机器中用于试验。

<u>原料</u>	<u>%</u>	<u>初始循环（克）</u>	<u>每循环（克）</u>
水	3.8	5.0	0.3
氨基三（亚甲基- 磷酸）(Briquest 301 Low AM)	5.8	7.5	0.4
NaOH, 50%	4.5	5.8	0.3
粉状预混物 <sup>1</sup>	31.8	41.1	2.2



非离子表面活性剂	2.5	3.2	0.2
非离子消泡剂	0.2	0.3	0.01
密实灰 (CaCO <sub>3</sub> )	33.8	43.6	2.4
GD 硅酸盐 18% 水 (NaO:SiO <sub>2</sub> -1:2)	17.5	22.6	1.2
总计	100.0000		
炖牛肉污垢/热点		172	9
污垢相加			
土豆芽		86	4.6

试验条件:

自来水 (~ 4-5 格令硬度) ; 2000ppm 3 食物污垢 ; Hobart C-44; 10 循环

再沉积=3 支再沉积杯

涂布的=5 支浸在全乳中的杯并在湿度室 ( 100°F/65%相对湿度) 干燥

8 分钟

粉末预混物 成分	% (重量)
颗粒三聚磷酸钠	94.2
非离子型	3.6
硬脂酸的单乙醇酰胺	0.6
硅氧烷表面活性剂	1.6

表 1

洗涤剂 and 硅酸盐

洗涤剂	玻璃	斑点	薄膜	淀粉	口红	口红	蛋白质	评论
					循环 2-10	循环 1		
金属融解	涂布的	3	1	2	—	—	3	无泡沫
1000ppm	再沉积	1.75	1	1.75	1	1	—	涂布的再沉积- 斑点
(上述, 有硅酸盐)								无口红痕迹



表 2  
无硅酸盐

洗涤剂	玻璃	斑点	薄膜	淀粉	口红	口红	蛋白质	评论
					循环 2-10	循环 1		
金属融解	涂布的	3.5	1	1.75	—	—	3	无泡沫
1000ppm	再沉积	2	1	1.5	1	1.5	—	涂布的一斑点 再沉积-条纹
(相应的配 方, 无硅酸 盐)								仅在第一循环有 少量偶红痕迹

表 1 和表 2 证实了本发明洗涤剂的优秀的清洗性能。

在下面的表 3-6 中, 用除了指出的硅酸盐用量外其它与实施例 2 相同的配方的固体块状洗涤剂进行了腐蚀试验。在下面的表中, 先用软海绵将铝试样用洗涤剂小心洗净。然后在甲苯中干燥, 并置于干燥器中平衡。将平衡后的铝试样装在与要试验的洗涤剂溶液的玻璃瓶中, 然后置于 54.5°C (130°F) 的水浴上 8 小时。处理完后, 用去离子水漂洗铝试样, 并浸于硝酸中 3 分钟, 再次用去离子水漂洗。然后称量铝试样看损失的毫克数并检查最后的外观。下面的表 3-6 证实了本发明的碳酸盐硅酸盐洗涤剂的抗腐蚀能力, 当与苛性钠类洗涤剂相比时, 显示出惊人的抗腐蚀性。

表 3

金属腐蚀-铝非包层覆盖的试样

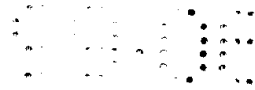
超过 250 密耳/年的腐蚀率表明产品被认为对这种特殊金属是腐蚀的

<u>%溶液</u>	<u>重量损失</u> (毫克)	<u>腐蚀率</u> (密耳/年)	<u>平均腐蚀率</u> 密耳/年	<u>最后外观</u>
<u>对比 (去离子水)</u>				
1	2.1	13.6920		暗灰
2	2	13.0400		暗灰
3	2	13.0400	13.2573	暗灰
<u>650ppm 洗涤剂</u>				
<u>17.5%GD 硅酸盐</u>				
4	20.8	135.6160		褐/灰
5	20.8	135.6160		褐/灰
6	20.7	134.9640	135.3987	褐/灰
<u>750ppm 洗涤剂</u>				
<u>17.5%GD 硅酸盐</u>				
7	22.8	148.6560		褐/灰
8	1.3	8.4760		亮灰
9	1.6	10.4320	55.8547	亮灰
<u>850ppm 洗涤剂</u>				
<u>17.5%GD 硅酸盐</u>				
10	1	6.5200		亮灰
11	0.6	3.9120		亮灰
12	0.9	5.8680	5.433	亮灰
<u>1125ppm 洗涤剂</u>				
<u>17.5%GD 硅酸盐</u>				
13	0.9	5.8680		亮灰
14	0.5	3.2600		亮灰
15	1.1	7.1720	5.4333	亮灰



表 4

<u>%溶液</u>	<u>重量损失</u> (毫克)	<u>腐蚀率</u> (密耳/年)	<u>平均腐蚀率</u> 密耳/年	<u>最后外观</u>
<u>对比 (去离子水)</u>				
1	2.3	14.9960		暗灰
2	2	13.0400		暗灰
3	3	19.5600	15.8653	暗灰
<u>2000 ppm 洗涤剂</u>				
<u>5%GD 硅酸盐</u>				
4	46.4	302.5280		灰/褐
5	47.4	309.0480		灰/褐
6	46.6	303.8320	305.1360	灰/褐
<u>2000ppm 洗涤剂</u>				
<u>10%GD 硅酸盐</u>				
7	0.6	3.9120		亮灰
8	0.4	2.6080		亮灰
9	0.3	1.9560	2.8253	亮灰
<u>600ppm 洗涤剂</u>				
<u>15%GD 硅酸盐</u>				
10	19.8	129.0960		褐/灰
11	20.4	133.0080		褐/灰
12	20.6	134.3120	132.1387	褐/灰
<u>600ppm 洗涤剂</u>				
<u>20%GD 硅酸盐</u>				
13	1.3	8.4760		亮灰
14	1.2	7.8240		亮灰
15	1.1	7.1720	7.8240	亮灰
<u>600ppm 洗涤剂</u>				
<u>25%GD 硅酸盐</u>				



16	0.4	2.6080		亮灰
17	0.7	4.5640		亮灰
18	0.7	4.5640	3.9120	亮灰
<u>600ppm 洗涤剂</u>				
<u>30%GD 硅酸盐</u>				
19	0.4	2.6080		亮灰
20	0.5	3.2600		亮灰
21	0.3	1.9560	2.6080	亮灰

表 5

<u>%溶液</u>	<u>重量损失</u> (毫克)	<u>腐蚀率</u> (密耳/年)	<u>平均腐蚀率</u> 密耳/年	<u>最后外观</u>
<u>对比 (去离子水)</u>				
1	3.2	20.8640		暗灰
2	3.2	20.8640		暗灰
3	2	13.0400	18.2560	暗灰
<u>750ppm 洗涤剂</u>				
<u>7.5%GD 硅酸盐</u>				
4	22.4	146.0480		褐/灰
5	22.9	149.3080		褐/灰
6	23.9	155.8280	150.3947	褐/灰
<u>750ppm 洗涤剂</u>				
<u>12.5%GD 硅酸盐</u>				
16	22.3	145.3960		褐/灰
17	22.9	149.3080		褐/灰
18	23.4	152.5680	149.0907	褐/灰
<u>1125ppm 洗涤剂</u>				
<u>12.5%GD 硅酸盐</u>				
19	1.3	8.4760		亮灰



20	0.7	4.5640		亮灰
21	1.1	7.1720	6.7373	亮灰
750ppm 洗涤剂				
15%GD 硅酸盐				
22	23.0	149.9600		黄/褐
23	22.7	148.0040		黄/褐
24	23.3	151.9160	149.9600	黄/褐
1125ppm 洗涤剂				
15%GD 硅酸盐				
25	0.6	3.9120		亮灰
26	0.6	3.9120		亮灰
27	0.6	3.9120	3.9120	亮灰
750ppm 洗涤剂				
17.5%GD 硅酸盐				
28	1.1	7.1720		亮灰
29	1	6.5200		亮灰
30	1.1	7.1720	6.9547	亮灰
1125ppm 洗涤剂				
17.5%GD 硅酸盐				
31	0.5	3.2600		亮灰
32	0.5	3.2600		亮灰
33	0.4	2.6080	3.0427	亮灰

表 6

金属腐蚀-铝非包层覆盖试样

%溶液	重量损失 (毫克)	腐蚀率 (密耳/年)	平均腐蚀率 密耳/年	最后外观
对比 (去离子水)				



1	2.6	16.9520		暗灰
2	0	0.0000		暗灰
3	1.9	12.3880	9.7800	暗灰
1200ppm 洗涤剂				
15%GD 硅酸盐				
10	0.5	3.2600		亮灰
11	0.2	1.3040		亮灰
12	-1.3	-8.4760	-1.3040	亮灰
1200ppm 洗涤剂				
20%GD 硅酸盐				
13	0.1	0.6520		亮灰
14	-0.1	-0.6520		亮灰
15	-0.2	-1.3040	-0.4347	亮灰
1200ppm 苛性洗涤剂				
加有硅酸盐				
22	42.4	276.4480		褐/灰
23	44	286.8800		褐/灰
24	43.4	282.9680	282.0987	褐/灰
2000ppm 苛性洗涤剂				
加有硅酸盐				
25	2.4	15.6480		灰
26	2.1	13.6920		灰
27	2.3	14.9960	14.7787	灰

### 实施例 3

#### 用 HEDP 的 K<sup>+</sup>盐增进固化

用上面的挤出法通过制备下面所示的预混物制成了本发明的固体块状洗涤剂。通过将预混物依序混合、包装、然后使材料在容器中固化进行



了模拟挤出。或者，将预混物混合在一起并压成片。

KOH 或混合的 KOH/NaOH 可以用来中和液体磷酸 1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸 ( Dequest 2010/Briquest ADPA )。重要的是，Dequest 2010/Briquest ADPA 的钾盐由下面所示的配方表示。这个通式的实验室模拟挤出得到极好的结果——5 分钟后牢固，10 分钟后固化。最值得注意的是，7 天后压成的片不溶胀或不破裂。

预混物	配方%	水的总量
预混物 1:		
水	0.0	0.0
KOH, 45%	8.0	4.4
Dequest 2010 (1-羟基亚乙基-1,1-磷酸)	5.5	2.2
中和的水		1.2
预混物 2:		
粉末预混物	31.8	
预混物 3:		
非离子型	2.7	
预混物 4:		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	34.5	
硅酸盐-Na <sub>2</sub> O: SiO <sub>2</sub> (1:2) (18%(重量)的水合水)	17.500	
总计	100.00	



粉末预混物 成分	%(重量)
颗粒三聚磷酸钠	94.2
非离子型	3.6
硬脂酸的单乙醇酰胺	0.6
硅氧烷表面活性剂	1.6

#### 实施例 4

使用实施例 3 的方法，将下面的预混物配方混合，生成固体块状洗涤剂。

预混物	配方%
预混物 1:	
水	0.0
KOH, 45%	8.0
1-羟基亚乙基 1,1-膦酸 (Briquest ADPA 60 AW)	5.5
预混物 2:	
粉状预混物	31.8
预混物 3:	
非离子表面活性剂	2.7
预混物 4:	
密实灰- $\text{Na}_2\text{CO}_3$	34.4
$\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2(1:2)$ -18%(重量)的水合水 -颗粒状-Britesil H-20	17.5
总计	100.0

<sup>1</sup> 参看实施例 3

将此混合材料如实施例 1 中讨论地挤出，并很快地在约 5 分钟固化，形成固体块状洗涤剂，此产品是尺寸稳定的（不溶胀）并且提供优秀的器皿洗涤性能，并可保护金属铝。

总之，用于试验的本发明的碳酸盐/硅酸盐组合物每年的腐蚀量为低于 10 密耳。这比一般的苛性类的洗涤剂是重大的改进，而苛性类洗涤剂对铝的腐蚀率为每年高于 500 密耳。而且，当用量为高于约 12.5%（重量），优选为高于 15%（重量）的固体洗涤材料时，本发明的保护金属组合物能保持亮灰色的外观。在此种洗涤剂的总浓度高于约 600ppm 时，洗涤剂的抗腐蚀效果和清洗效果最明显。清洗效果来自碳酸盐硅酸盐碱源、非离子和硅氧烷表面活性剂以及水调节剂。我们发现，本发明的固体块状洗涤剂是稳定的不溶胀块，在由一般的水喷涂分配器分配时均匀分散而不会过量或缺少有效的洗涤剂。

上述的说明书、实施例和数据为在理解本发明中公开的特殊的具体实施方案提供了良好的基础。因为本发明可以包括各种具体实施方案，所以本发明归属于后面附属的权利要求中。

说明书附图

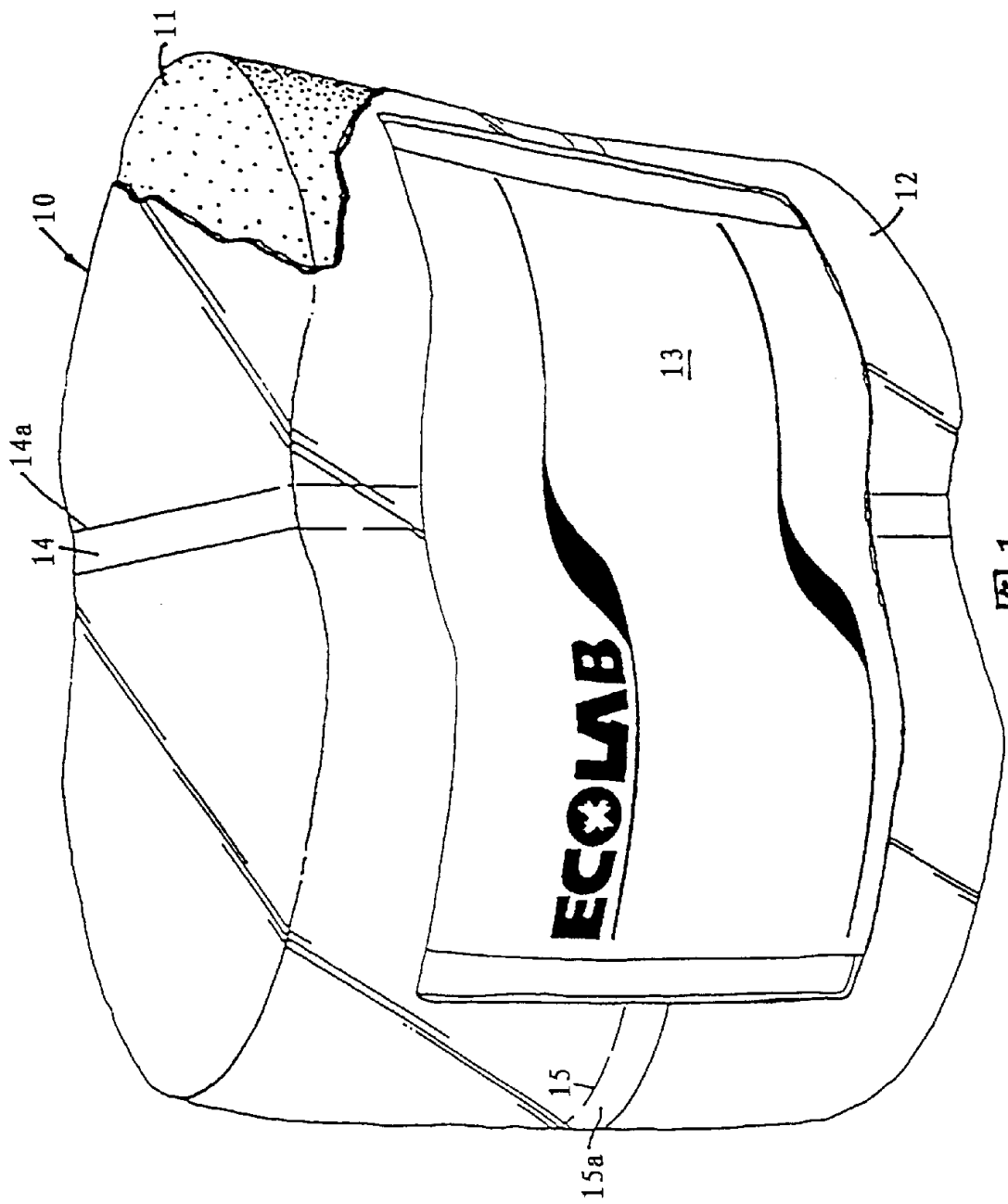


图1