

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 17/00

C11D 3/10 C11D 3/36

C11D 7/12 C11D 3/33

C11D 17/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98801816.0

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1194082C

[22] 申请日 1998.1.6 [21] 申请号 98801816.0

[30] 优先权

[32] 1997. 1. 13 [33] US [31] 08/781,493

[32] 1997. 1. 13 [33] US [31] 60/034,931

[32] 1997. 12. 12 [33] US [31] 08/989,824

[86] 国际申请 PCT/US1998/000453 1998. 1. 6

[87] 国际公布 WO1998/030675 英 1998. 7. 16

[85] 进入国家阶段日期 1999. 7. 13

[71] 专利权人 埃科莱布有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 G·J·韦 S·E·兰特施

K·E·奥尔森 V·F·曼

审查员 代玲莉

[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 1 页 说明书 22 页 附图 9 页

[54] 发明名称 固体块功能材料用的粘合剂

[57] 摘要

一种固体功能材料包括功能剂如螯合物、
卫生剂、漂洗剂等呈固体块形式。此固体块通过
粘合剂行程，此粘合剂在固体块中形成活性成分。
此粘合剂包括磷酸盐或氨基醋酸盐掩蔽剂、碳酸盐
和水呈 E - 型水合物。这些材料以特殊的摩尔比形
成新的粘合剂，后者能在固体基体形式形成功能材
料。

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

1.一种碱性的固体洗涤剂组合物，包括：

(a) 低于5重量%的选自氢氧化钠和碱性硅酸钠的碱源，和

(b) 分散于整个固体洗涤剂中的粘合剂，粘合剂由碱金属碳酸盐一水合物、有机磷酸或其盐和水组成，其中，在此粘合剂中，相对于每一摩尔的有机磷酸或其盐，具有3-10摩尔碱金属碳酸盐一水合物和5-15摩尔水，以便水与金属碳酸盐的摩尔比为0.9:1-1.3:1，其中粘合剂的熔融转变温度为120℃-160℃，其中有机磷酸或其盐选自氨基三(亚甲基膦酸)或其钠盐，1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸或其钠盐，和二亚乙基三氨基五(亚甲基膦酸)或其钠盐。

2.权利要求1的组合物，其中组合物还包括一种含三聚磷酸钠、次氨基三乙酸钠或它们的混合物的助洗剂。

3.权利要求1的组合物，其中组合物还包括一种包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或它们的混合物的表面活性剂的表面活性剂。

4.权利要求1的组合物，其中固体组合物为容器内形成固体块形式。

5.权利要求1的组合物还包括0.1-15%重量的非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或它们的混合物。

固体块功能材料用的粘合剂

本发明涉及用于粘合以固体块形式制造的功能材料的粘合剂。这种可溶于水的或可在水中分散的固体功能材料一般使用喷雾型分配器进行分配，可将固体块溶解，生成有效浓度的功能材料的含水浓缩体。将此含水浓缩体施于使用处。“功能材料”是指器皿和衣物洗涤剂或其它的活性化化合物或材料，这些材料当溶解于或分散于含水相时能对用于使用处时提供有益的性能。

在公共机构和工业操作中使用固化技术和固体块洗涤剂起源于 Fernholz 等在美国再公开专利 32,762 和 32,818 所授权的 SOLID POWER[®] 技术。此外，在美国专利 4,595,520 和 4,680,134 中 Heile 等公开了使用基本上水合的碳酸钠材料的碳酸钠水合物浇铸固体产品。近年来，注意力指向由较低苛性材料如苏打灰也称为碳酸钠生产高效洗涤材料。在开发碳酸钠类洗涤剂的早期工作中发现，碳酸钠水合物类材料会发生溶胀（即固化后尺寸不稳定）。这种溶胀会干扰包装、分配和使用。这种固体材料尺寸不稳定性与在制备碳酸钠固体材料时制备的各种水合物形式的不稳定的性质有关。由水合的碳酸钠制备的早期产品一般含 1 摩尔的水合物、7 摩尔的水合物、十摩尔的水合物或它们的多种的混合物。制造后在室温下储存时，最初产品的水合态会发生变化。这种变化常涉及由密集的水合物变为不太密集的水合物，并使块状产品的体积增加。这种水合物的变化被认为是块状化合物产品尺寸不稳定性的原因。曾进行努力制造含化学和尺寸稳定的一摩尔水合物的固体。在这一研究和开发项目中曾取得相当的成功。但是，进一步的工作涉及浇铸固体块制造中的化学和方法问题。详细的试验指向用于制造碳酸钠洗涤剂中可以使用的不同的组合物。另外，进行相当多的方法研究以开发在制造固体块洗涤剂中改进过程的参数。

EP 0 363 852 讨论了包括碳酸钠、过碳酸钠和稳定剂的集体组合物。

此组合物被认为是碳酸钠过氧载体。W092/02611 讨论了固体浇铸非溶胀洗涤剂组合物的制造。这一参考文献讨论一般讨论含可水合的化合物的清洗组合物，这些可水合的化合物能形成密度大不相同的各种水合形式。

曾发起各种研究项目探讨使用浇铸和挤出技术制造固体块洗涤剂的参

数。对固体产品的经济性、加工性、实用性和产品的稳定性继续进行研究获得对质量的改进和得到有效的产品。

在过去，通过使用热塑性有机或无机凝固剂或经过其它机制用低熔点氢氧化钠水合物冷冻使固体块洗涤剂固化。我们发现，这种固化技术可以推广到除洗涤剂以外的产品，以及使用为了在固化混合物中专门制备的粘合剂可以制备改进的固体块功能材料。此粘合剂在粘合剂材料中包括碳酸盐、有机醋酸盐或膦酸盐成分和水，这被称作 E-型水合物。在 E-型水合物粘合剂中，每一摩尔有机膦酸盐或氨基醋酸盐约有占粘合剂重量的 3-10 摩尔份的碱金属碳酸盐一水合物和 5-15 摩尔份的水。在所述的碳酸盐材料中迄今未生成此水合物。

在我们的在碳酸钠固体块洗涤剂使用有机膦酸盐掩蔽剂的试验中，已经发现存在水合配合物的结论性证据，并不同于早期的碳酸盐洗涤剂。新的配合物包括碱金属碳酸盐、有机膦酸盐掩蔽剂和水。此配合物明显不同于一般的碳酸钠一水合物或更高的水合物形式 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 其中 X 是 1-10)。在现有含碳酸盐的固体块洗涤剂的制造中，最有效的凝固剂包括碳酸钠一水合物。我们发现，可以制造的固体洗涤剂包括碳酸钠、有机膦酸盐或醋酸盐、每一摩尔碳酸钠不足约 1.3 摩尔水和其它的任意的成分包括非离子表面活性剂、消泡剂、氯源。在这些条件下，由既有水合的碳酸钠也有非水合的碳酸钠成分的混合物制成独特的浇铸固体块功能材料。使用包括一部分碳酸钠、有机膦酸盐或醋酸盐掩蔽剂和水的水和配合物将此混合物制成固体块。大多数水在全部配合物内生成碳酸钠一水合物。此配合物似乎基本上是无定形材料，在 X-射线结晶研究中基本上无结晶结构。由此配合物固化的材料大部分，约 10-85%重量是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (一水合物)。低于约 25%重量，优选为约 0.1-15%重量是无水碳酸盐。

E-型水合物作为粘合材料或粘合剂分散在含各种成分的整体中，提供功能材料和所要求的性能。固体块洗涤剂使用大部分的足以得到功能性能的活性成分，如洗涤剂、润滑剂、卫生剂、表面活性剂等，以及水合的碳酸盐和非水合的碳酸盐，即用新的 E-型的粘合剂在新的制造方

法中生成新型结构的固体。包括无水碳酸盐和其它清洗组分的功能材料的固体整体是由于存在含碳酸盐、有机膦酸盐或醋酸盐、加到洗涤剂系统（碳酸盐同配合物的缔合部分）的基本上所有水的 E-型粘成分而保持着。此 E-型水合物粘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和其它洗涤剂成分粘合成稳定的固体块洗涤剂。

碱金属碳酸盐用在配方中，此配方还可包括有效量的硬性掩蔽剂，既能掩蔽硬离子如钙、镁和锰，还可提供除污和悬浮性能。配方还能含表面活性剂系统，同碳酸钠和其它成分配合在典型的使用温度和浓度下有效地除污。此块结构还可含其它的通用添加剂，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。

这些块功能材料优选基本不含能同碱金属碳酸盐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。洗涤剂优选含低于固化干扰量的第二碱源，可含低于 5%重量的，优选低于 4%重量的包括氢氧化钠或碱性硅酸钠的普通碱源，其中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 约为 2:1-1:1。尽管小比例的氢氧化钠可以存在配方中有助于提高性能，但是，存在大量的氢氧化钠可能会干扰固化。氢氧化钠优先同配方中的水结合，事实上防止了水参与生成 E-型水合物粘合剂，并参与碳酸钠的固化。每摩尔氢氧化钠和硅酸钠的固体洗涤剂材料含高于 5 摩尔的碳酸钠。

我们发现，用少量水（即占块的 11.5%重量以下，优选 10%重量以下的水）可以得到高效的固体材料。Fernholz 等人的固体洗涤剂组合物根据不同的组合物要求最低含 12-15%重量的水合水以成功的加工。Fernholz 固化法需要水使在加工和加热时材料能流动或熔融流动，从而能倾入如塑料瓶或囊中以固化。如果水量再少，则材料太粘，基本不能流动而影响有效产品的制造。然而，碳酸盐类材料可以用少量水以挤出法制造。我们发现，当材料被挤出时水合水常同膦酸盐成分缔合，根据条件，还同用于制造此材料的一部分无水碳酸钠缔合。如果加入的水同其它材料如氢氧化钠或硅酸钠缔合，则发生不充分的固化，得到的产品类似于脂膏、糊或更象湿混凝土。我们已发现，在本发明的固体块洗涤剂中存在

的总水量为总的化学成分（不包括容器重量）的约 11-12%重量。优选的固体功能材料每摩尔碳酸钠包括低于约 1.5，更优选为约 0.9-1.3 摩尔的水。对于本专利申请来说，在权利要求中提到的水合水主要指的是加到组合物中的水，它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。在描述添加的水合水中不考虑被加到本发明的过程和产品中带水合水的化合物，其中水合仍保持同该化合物缔合（不从该化合物解离和同另一种化合物缔合）。硬的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。碳酸盐的不足部分包括一水合碳酸盐。另外，在制造洗涤剂中可以使用少量的碳酸钠一水合物，但是，这些水合水要计算在内。

对于本专利申请来说，“固体块”包括重量 50 克-250 克的挤出的粒料，以及重量约 100 克或更高的挤出的固体，或质量约 1-10 公斤的固体块洗涤剂。这些洗涤剂可以用于洗衣和洗涤器皿。洗衣洗涤剂可以包括表面活性剂、增白剂、软化剂和未用在洗涤器皿的其它组合物。

图 1-8 显示热数据、照片证据和相图，这些说明 E-型水合物的存在和其性质，这种 E-型水合物和传统的碳酸盐水合物之间的不同以及有用的水合物性质。图 9 表明优选的产品形状。

本发明的固体块功能材料可包括碱性洗涤剂、表面活性剂、润滑剂、漂洗剂、碱源、卫生剂和包括碳酸盐/磷酸盐/水配合物的 E-型粘合剂。

活性成分

本方法适用于制造各种固体清洗组合物，例如，浇铸固体、挤出的粒料、挤出的块等功能组合物。本发明的功能制剂或组合物包括传统的功能剂和其它的活性成分，这些其它活性成分根据由粘合剂形成的固体基料中制造的组合物的类型不同而有不同。

粘合剂

粘合剂中的基本成分如下：

粘合剂组合物中材料的摩尔比
(以粘合剂总重量计)

化合物	在粘合剂中的摩尔当量范围
有机膦酸盐;或有机氨基醋 酸盐掩蔽剂	1 摩尔
水	每摩尔掩蔽剂 5-15 摩尔
碱金属碳酸盐一水合物	每摩尔掩蔽剂 3-10 摩尔

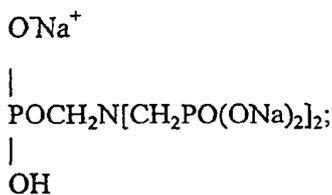
掩蔽剂可以占固体块的约 0.1-70%重量, 优选为 5-60%重量。当这种材料凝固时就形成了简单的 E-型粘合剂组合物, 它粘合并固化洗涤剂成分。在成分的平衡形成固体块时, 一部分成分缔合生成粘合剂。此种水合物粘合剂不是简单的碳酸盐成分的水合物。我们认为, 固体洗涤剂包括主要部分的碳酸盐一水合物、一部分非水合(基本上无水的)碱金属碳酸盐以及包括一部分碳酸盐材料、一定量的有机膦酸盐和水合水的 E-型水合物配合物。E-型水合物配合物的熔融转变温度是 120-160℃。

典型的固体功能材料包括功能成分和粘合剂。粘合剂一般包括包括碳酸盐、包括有机膦酸盐或氨基醋酸盐和水的掩蔽剂。优选的碳酸盐包括碱金属碳酸盐如碳酸钠或碳酸钾。在本发明的 E-型水合物中使用的有机膦酸盐包括 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸、氨基三亚甲基膦酸、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)和其它的相似的有机膦酸盐。这些材料是已知的掩蔽剂, 但作为固化配合物材料的成分未曾报道。此配合物或者在 E-型的配合物中能包括氨基羧酸型掩蔽剂。有效的氨基羧酸材料包括例如, N-羟基乙基氨基二醋酸、羟基亚乙基二胺四醋酸、二亚乙基三胺五醋酸、和其它的具有由羧酸取代基的氨基的相似的酸。除了含一部分粘合剂的掩蔽剂之外, 组合物还包括一种螯合剂/掩蔽剂如氨基羧酸、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存在的金属离子配位(即结合), 从而防止金属离子干扰清洗组合物中的其它重要成分的作用。当加入有效量时, 螯合剂/掩蔽剂还可以起低限剂的作用。清洗组合物优选包括约 0.1-70%重量, 优选为约 5-60%重量的螯合/掩蔽剂。

有效的氨基羧酸包括例如, N-羟基乙基亚氨基二醋酸、次氨基三醋酸(NTA)、乙二胺四醋酸(EDTA)、N-羟基乙基-乙二胺三醋酸(HEDTA)、二亚乙基三胺五醋酸(DTPA)等。

用在本发明组合物中的缩合的磷酸盐的实例包括正磷酸的钠和钾盐、焦磷酸的钠和钾盐、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等。缩合的磷酸盐还可以在有限的程度上通过将组合物中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 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ 、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), 钠盐



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(亚甲基膦酸钠) $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ 、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 H_3PO_4 。优选的膦酸盐的结合是 ATMP 和 DTPMP。当加入膦酸盐时在被加到混合物之前优选加入中和过的或碱性的膦酸盐, 或膦酸盐同碱源的混合物, 这样中和反应产生的热或气体就很少或不产生。

对于只要掩蔽性质可用其它的掩蔽剂。用在本组合物的缩合的磷酸盐的实例包括正磷酸钠和钾、焦磷酸钠和钾、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等。缩合的磷酸盐在有限程度上通过将组合物中存在的游离水固定为水合水有助于组合物的固化。

适用作本发明的功能材料的掩蔽剂的聚合的聚羧酸盐具有悬挂的羧酸根, 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。进一步讨论

整合剂/掩蔽剂,可参看 Kirk-Othmer 的化学工艺百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology) 第三版, 5 卷, 339-366 页和 23 卷, 319-320 页, 这些内容在此作为参考。

功能材料

对于本申请来说,“功能材料”包括当分散或溶解于水溶液时能在具体使用处提供有益性能的材料。这些功能材料的实例包括有机和无机洗涤剂、润滑剂组合物、卫生洗涤组合物、漂洗助剂组合物等。

无机洗涤剂或碱源

本发明生产的清洗组合物可包括少而有效量的一种或多种碱源以促进被洗物的清洗和改进组合物的除垢性能。由于存在粘合剂水合物组合物包括其水合水,碱性的基体结合成固体。组合物包括约 10-80%重量,优选为约 15-70%重量的碱金属碳酸盐源,最优选为约 20-60%重量。

有机洗涤剂、表面活性剂或清洗剂

组合物能包括至少一种优选是表面活性剂或表面活性剂体系的清洗剂。各种的表面活性剂可以用在清洗组合物中,包括阴离子型、非离子型、阳离子型和两性离子型表面活性剂,这些表面活性剂可以在市场上从许多来源购得。优选的是阴离子型和非离子型表面活性剂。为进一步讨论表面活性剂,可参考 Kirk-Othmer 的化学工艺百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology) 第三版, 8 卷, 900-912 页。清洗组合物优选包括有效量的清洗剂以提供所要求水平的清洗,优选为约 0-20%重量,更优选为约 1.5-15%重量。

用在本清洗组合物中的阴离子表面活性剂包括例如,羧酸盐如烷基羧酸盐(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,以及磷酸盐酯、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、 α -烯烃磺酸盐和脂肪醇硫酸盐。

用在清洗组合物中的非离子表面活性剂包括具有聚亚烷基氧聚合物作

为表面活性剂分子的一部分的化合物。这些非离子型表面活性剂包括例如，氯-、苄基-、甲基、乙基、丙基、丁基、和其它以烷基封端的脂肪醇的聚乙二醇醚，没有聚亚烷基氧的非离子表面活性剂如烷基聚苷，脱水山梨醇和蔗糖酯和其乙氧基化物，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、聚氧乙二醇醚等，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、单链醇胺缩合物、聚氧亚乙基脂肪酸酰胺等，以及聚亚烷基氧嵌段共聚物包括环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物如在市场上以商标 PLURONIC (BASF-Wyandotte) 可购得的等以及其它的非离子化合物。也可以使用硅氧烷表面活性剂如 ABIL B8852。

加入清洗组合物中以卫生洗涤或织物软化所用的阳离子表面活性剂包括胺类如伯、仲、叔 C_{18} 烷基或链烯链的单胺、乙氧基化的烷基胺、乙二胺的烷氧基化物、咪唑如 1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉、2-烷基-1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉等，以及季铵盐例如烷基季铵氯化物表面活性剂如正-烷基 (C_{12} - C_{18}) 二甲基苄基氯化铵、正十四烷基二甲基苄基氯化铵一水合物、萘取代的季铵氯化物如二甲基-1-萘基甲基氯化铵等，以及其它的阳离子表面活性剂。

其它的添加剂

由本发明制备的固体清洗组合物还可包括传统的添加剂如螯合/掩蔽剂、漂白剂、碱源、第二硬化剂或溶解度改进剂、洗涤剂填料、消泡剂、抗再沉积剂、低限剂或系统、美感增进剂(即染料、香料)等。根据要制造的组合物的类型，助剂和其它的填加剂成分会有不同。

卫生剂

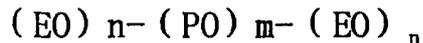
卫生剂也称作抗微生物剂，是可以用在固体块功能材料的化学组合物以防止微生物沾污和商品材料系统、表面等的变质。一般地说，这些材料属于包括酚类、卤化合物、季铵化合物、金属衍生物、胺、链醇胺、硝基衍生物、analides、有机硫和硫-氮化合物和各种化合物的特殊一类。根据化学组成和浓度所确定的抗微生物剂可以只限制微生物数目的繁殖

或可以全部或大部破坏微生物的群落。“微生物”一般主要是指细菌和霉菌微生物。使用时，抗微生物剂制成固体功能材料，当用含水流稀释和分散时，生成含水的消毒剂或卫生剂组合物，可同各种表面接触，从而防止大部分的微生物群落的生长或将其杀死。卫生剂组合物可使微生物群落减少五倍。通常的抗微生物剂包括酚抗细菌剂如五氯酚、邻苯基酚。含卤抗细菌剂包括三氯异氰尿酸钠、碘-聚(乙烯基 pyrrolidinomen) 配合物，溴化合物如 2-溴-2-硝基丙烷-1, 3-二醇四元抗微生物剂如、氯化苯甲烃铵、十六烷基氯化吡啶盐、含胺和硝基抗微生物组合物如六氢-1, 3, 5-三(2-羟乙基)对称-三嗪，二硫氨基甲酸盐如二甲基二硫氨基甲酸钠。以及各种的其它的已知的抗微生物材料。

漂洗助剂功能材料

本发明的功能材料可以包括配制的漂洗助剂成分，其中在用本发明的水合物配合物制造的固体块中含有其它任选成分混合的润湿或制片剂。本发明的浇铸固体漂洗助剂的漂洗助剂成分是可溶于水或可分散的低泡沫有机材料，能够降低漂洗水的表面张力以促使制片作用并防止在洗涤器皿时漂洗完成后由珠状水引起的结斑或成条痕。这些制片剂一般是具有特征浊点的有机表面活性剂材料。表面活性剂漂洗或制片剂的的浊点的定义是当加温时表面活性剂的 1%重量的水溶液转变为浑浊的温度。因为在商业的器皿洗涤剂中一般有两类漂洗周期，一般认为第一类是卫生洗涤漂洗周期，使用的漂洗水的温度为约 180°F，约 80°C 或更高。第二类非卫生洗涤剂使用低温非卫生洗涤漂洗，一般的温度约 125°F，约 50°C 或更高。在这些申请中使用的表面活性剂是具有浊点高于得到的热水的含水漂洗液。因此，本发明表面活性剂测定的最低有用的浊点约为 40°C。浊点也可以是 60°C 或更高，70°C 或更高，80°C 或更高等，这取决于使用处的热水温度以及漂洗周期的温度和类型。一般地说，优选的制片剂包括由环氧乙烷、环氧丙烷，或以均聚物或嵌段或混杂共聚物结构的混合物制备的聚醚化合物。这些聚醚化合物作为聚亚烷基氧聚合物、聚氧亚烷基聚合物或聚亚烷基二醇聚合物是已知的。这些堆片剂要求有相对憎水区和相对亲水区以提供将表面活性剂性能提供于分子。这些制片

剂的分子量范围为约 500-15000。在此聚合物分子中含至少一嵌段聚 (PO) 和至少一嵌段聚 (EO) 的某些类型的 (PO)(EO) 聚合的漂洗助剂是有效的。在分子中可以生成其它的聚 (EO)、聚 PO 或无规的聚合区嵌段。特别有效的聚氧亚丙基聚氧亚乙基嵌段共聚物是包括中央的聚氧亚丙基单元嵌段和在中央的每侧有聚氧亚乙基单元嵌段的聚合物。这些聚合物具有下面的通式:



式中 n 是 20-60 的整数, 每一端是相互无关的 10-130 的整数。另一个有用的嵌段共聚物是具有中央聚氧亚乙基嵌段和在中央嵌段每侧有聚氧亚丙基嵌段的嵌段共聚物。这些共聚物具有下面的通式:



式中 m 是 15-175 的一个整数, 每端相互无关地是约 10-30 的整数。本发明的固体功能材料常能使用水溶助长剂有助于保持制片和润湿剂的溶解度。水溶助长剂可以用来改进水溶液使有机材料的溶解度增加。优选的水溶助长剂是低分子量的芳族磺酸盐材料如二甲苯磺酸盐和二烷基二苯基氧化物磺酸盐材料。

为使被洗物漂白或增白用在本发明的配方中的漂白剂包括在清洗过程一般遇到的条件下能够释放出活性卤素如 Cl_2 、 Br_2 、 $-OCl^-$ 和/或 $-OBr^-$ 的漂白化合物。用在本清洗组合物中的适宜的漂白剂包括例如, 含氯化合物如氯、次氯酸盐、氯胺。优选的释放卤素的化合物包括二氯异氰尿酸碱金属盐、氯化的磷酸三钠、次氯酸碱金属盐、单氯胺和二氯胺等。包胶的氯源也可以用于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)。漂白剂也可以是过氧、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, 加或不加活化剂如四乙酰基乙二胺等。清洗组合物可以包括少而有效量的漂白剂, 优选约为 0.1-10%重量, 优选约 1-6%重量。

洗涤剂助洗剂或填料

清洗组合物可以包括少而有效量的一种或多种洗涤剂填料, 这些填料

本身不起清洗剂的作用，但是同清洗剂合作可以协同增加组合物的总体清洗能力。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、 C_1-C_{10} 亚烷基二醇如丙二醇等。洗涤剂用量优选为约 1-20%重量，优选为约 3-15%重量。

消泡剂

用于降低泡沫稳定性的少而有效量的消泡剂也可以加在本发明的清洗组合物中，清洗组合物中优选包括约 0.0001-5%重量的消泡剂，优选约为 0.01-3%重量。

适宜用于本发明的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、磷酸烷基酯如磷酸单十八烷基酯等的硅石。关于消泡剂的讨论可以在例如 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 中找到，这些内容在此作为参考。

抗再沉积剂

清洗组合物中还可包括能够促使污垢持久悬浮在清洗溶液并防止已除去的污垢再沉积在被洗物上的抗再沉积剂。适宜的抗再沉积剂的实例包括脂肪酸酰胺、氟氯烃表面活性剂、配合的磷酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物和纤维素衍生物如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等。清洗组合物可包括约 0.5-10%重量，优选为约 1-5%重量的抗再沉积剂。

光增白剂

光增白剂也指荧光增白剂或荧光增亮剂用以向被洗织物的发黄浇铸品提供光补偿。使用光增白剂，发黄由与黄色相当区域的光增白剂发出的光取代。由光增白剂提供的紫-蓝光同由该位置反射的其它光混合提供基本上完整或增亮的白色外观。由增白剂经荧光产生此附加的光。光增白剂吸收紫外领域 275-400nm 的光，并发射紫外蓝光谱 400-500nm 的光。

属于光增白剂类的荧光化合物一般是常含稠环系统的芳族或芳族杂环材料。这些化合物的一个重要特征是存在与芳族环有关的未间断的共轭双键。这些共轭双键的数目去决于取代基以及分子荧光部分的平面性。

大多数增白剂化合物是茛或 4,4'-二氨基茛、联苯、五节杂环（三唑、唑、咪唑等）或六节杂环（香豆素、萘亚甲胺、三嗪等）的衍生物。用于洗涤剂组合物的光增白剂的选择取决于许多因素，如洗涤剂类型、存在于洗涤剂组合物中的其它成分的性质、洗涤水的温度、搅拌程度、所洗材料与管径的比值。增白剂的选择还取决于所洗材料的类型，例如棉、合成纤维等。因为大多数洗衣用洗涤剂产品用于清洗各种织物，所以洗涤剂组合物中应含对各种织物有效的增白剂的混合物。当然，这些增白剂混合物的各种成分应是相容的。

用在本发明中的光增白剂可由市场购得，为本专业人员所熟悉。可以用于本发明商业光增白剂可以分成小类，其中包括但不一定限于茛、吡唑啉、香豆素、羧酸、次甲基花青、二苯并噻吩-5,5-二氧化物、吡咯、5-和 6-节环和其它各种试剂。这些类型的增白剂的实例公开在“荧光增白剂的生产和应用 (The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents)”，著者为 M. Zahradnik, New York 的 John Wiley & Sons 出版 (1982)，这些内容在此作为参考。

可以用于本发明的茛衍生物包括但不一定限于双（三嗪基）氨基茛的衍生物、茛的双酰基氨基衍生物、茛的三吡咯衍生物、茛的噁二唑衍生物、茛的噁唑衍生物以及栖的苯乙烯基衍生物。

染料/增味剂

各种染料、包括香料的增味剂以及其它的美感增进剂也可以加入到组合物中。加入染料可以改变组合物的外观，例如，直接蓝 86 (Miles)、坚牢蓝 (Mobay 化学公司)、酸性橙 7 (American Cyanamid)、碱性紫 10 (Sandoz)、酸性黄 23 (GAF) 酸性黄 17 (Sigma Chemical)、Sap Green (Kyston Aniline and Chemical)、Metanil Yellow (Keystone Aniline and Chemical)、酸性蓝 9 (Hilton Davis)、Sandolan Blue/酸性蓝 182 (Sandoz)、Hisol Fast Red (Capitol Color and Chemical)、Fluorescein (Capitol Color and Chemical)、酸性绿 25 (Ciba-Geigy) 等。

可以加到组合物中的香料包括，例如类萜如香茅醇，醛如戊基肉桂醛，茉莉如 CIS 茉莉或乙酸苧酯、香草醛等。

其它成分

用于洗涤剂组合物中的其他各种成分包括其它的活性成分、助洗剂、载体、加工助剂、染料或颜料、香料、液体制剂的溶剂、水溶助长剂（如下讨论的）等。液体洗涤剂组合物可含水和其它溶剂。由甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇为代表的低分子量的伯醇或仲醇是适宜的。一元醇用于加溶表面活性剂是优选的，但是也可以使用含约 2-6 个碳原子和约 2-6 个羟基的多元醇（例如丙二醇、乙二醇、丙三醇和 1, 2-丙二醇）。

这里的预浸渍组合物将优选配制，使得在用于含水的清洗操作时洗涤水的 pH 为约 6.5-11，优选为约 7.5-10.5。液体产品制剂优选（10% 稀释）的 pH 是 7.5-10.0，更优选的是 7.5-9.0。将 pH 控制在推荐的使用水平的方法包括使用缓冲剂、碱、酸等，熟悉此专业人员是知道的。

含水介质

将各成分任选在少而有效量的含水介质如水中加工，以得到均匀混合物、有助于固化、提供有效的粘度以加工混合物以及在排放时和硬化后为加工的组合物提供坚实度和粘结力。在加工中混合物一般包括约 0.2-12%重量的含水介质，优选约 0.5-10%重量。

我们已发现，本发明的独特的粘合剂可以用于形成除洗涤剂外的固体功能材料。我们发现，在卫生剂、漂洗剂、含水润滑剂和其它功能材料中的活性成分用本发明的粘合剂可以制成固体形式。这些材料同足够量的碱金属碳酸盐水合物、有机掩蔽剂和水混合，得到稳定的固体块材料。

组合物的加工

本发明提供加工固体清洗组合物的方法。根据本发明，功能剂和任选的其它成分在含水介质中同有效的固化量的各成分混合。由外源将最低量的热加入以促使混合物的加工。

在高切变力下，将各成分连续混合，混合物系统可生成基本上均匀的液体或半固体混合物，其中各成分分布在整个块中，混合系统优选包括将个成分混合的设备以提供保持混合物处于可流动的稠度的切变力，在加工时的粘度为约 1,000-1,000,000 厘泊 (1-1000 Pa·s)，优选为约 50,000-200,000 厘泊 (50-200 Pa·s)。混合系统优选是连续流动混合器，或更优选为单或双螺杆挤压机，双

螺杆挤压机是优选的。

混合物一般在能保持各成分的物理和化学稳定性的温度下加工，优选在约 20–80℃ 的常温下进行，更优选为约 25–55℃。尽管可以用外源将有限的热加到混合物中，但在加工中由于摩擦、普通条件的变化和/或各成分间的放热反应，混合物的温度会升高。混合物的温度任选例如在混合系统的进口或出口可以升高。

成分可以呈液体或诸如干的颗粒的固体形式，可以分别地或作为同另一成分如清洗剂、含水介质和其它成分如第二清洗剂、洗涤剂助剂或其它添加剂、第二硬化剂等预混物的一部分加到混合物中。一种或多种预混物可以加到混合物中。

将各成分混合形成基本均匀稠度，其中各成分均匀分布在块中，然后经过模头或其它成型设备将混合物从混合系统排出。然后，将挤出物分割成控制的适宜的大小。挤出的固体优选包装在薄膜中。当从混合系统中排出时混合物的温度优选要足够低，使得混合物不用先冷却而直接被浇铸或挤到包装系统中。挤压排出和包装之间的时间可以调节，使洗涤剂块的硬化以便在进一步加工和包装时能更好地处理。在排出口的温度优选为约 20–90℃，优选为约 25–55℃。然后将组合物硬化为固体形式，可由低密度、海绵状、展性的腻子稠度到高密度、熔化的固态的象混凝土的块。

加热和冷却装置可以任选安装在相邻于混合设备以便加热和除去热使混合器中得到所要求的温度分布。例如，外部热源可以施于混合器的一个或多个桶部如成分进口部、最后出口部等，以增加混合物在加工中的流动性。在加工中，包括在排出口的混合物的温度优选保持在约 20–90℃。

当各成分加工完成时，将混合物从混合器经排出模排出。由于各成分的化学反应生成 E-型水合物粘合剂，组合物最终硬化。固化过程可以由几分钟到约 6 小时，取决于例如浇铸或挤出组合物的尺寸、组合物的成分、组合物的温度等因素。浇铸或挤出的组合物优选在约 1 分钟到约 3 小时内，优选约 1 分钟到约 2 小时，优选约 1 分钟到约 20 分钟内“起始”

或开始硬化成固体。

包装系统

包装容器可以是硬质的或软质的，以及可由任何适用于容纳由本发明生产的组合物的材料组成，例如玻璃、金属、塑料薄膜或薄板、纸板、复合纸板、纸等。

因为组合物的加工是在或接近常温下，加工混合物的温度最好足够低使得混合物可以在结构上不损害材料下直接浇铸或挤出到容器或其它包装系统中。结果，制造容器比在熔融条件下加工和分配组合物可用的材料要多。用于容纳组合物所用的包装优选由柔软的易打开的薄膜材料制造。

加工后的组合物的分配

由本发明制造的清洗组合物用喷涂型分配器如在美国专利 4,826,661、4,690,305、4,687,121、4,426,362 和美国专利 Re 32,763 和 32,818 所公开的分配器进行分配，这些内容在此作为参考。简言之，将水喷在固体组合物暴露的表面以溶解组合物的一部分，然后立即将包括分配器来的组合物的浓溶液送到储存处或直接送到使用处。优选的产品形状示于图 9。当使用时，从包装（例如）薄膜中取出产品，并插进分配器。由喷嘴喷水，喷嘴的形状与固体洗涤剂的形状一致。在分配器系统中分配器的外壳也能与洗涤剂的形状紧密一致，以防止不正确的洗涤剂的导入和分配。

上述的说明为理解本发明的广泛的要求和限制提供了基础。下面的实施例和试验数据为本发明的某些特殊的具体实施方案提供了解释并包含最好的模式。通过参考下面详细的实施例将进一步讨论本发明。这些实施例并不是限制上面叙述的本发明的范围。对熟悉本专业的人员来说，在本发明的概念内的变化是容易理解的。

实施例 1

进行试验是为了测定挤出碳酸钠产品所需的水量。为此，本实施例不在权利要求的范围内。本实施例的产品是预浸渍物，但同样用于洗涤剂器皿洗涤剂产品。用水、9.5 摩尔 EO (NPE 9.5) 的壬基酚乙氧基化物、直接蓝 86 染料、香料和 Silicone Antiform 544

制造液体预混物。在装有船用螺旋浆搅拌器的有夹套的混合容器中进行这些成分的混合。将这一预混物的温度保持在 85-90°F 以防止胶凝。这一试验的其余成分是三聚磷酸钠、碳酸钠和 LAS 90%片，这些都是由另一个粉末进料器提供的。这些材料以示于表 1 中的百分比送到 Teledyne 2”糊加工机中。

这一试验的生产速率在 20-18 磅/分钟之间变化。此试验分成五个不同的部分。每一部分有不同液体预混物进料速度，逐步降低了配方中水量。降低的百分比示于表 1。经过弯管和 1-1/2”直径卫生洗涤管从 Teledyne 中排出。表 1 中还包括每一试验的水与碳酸钠的比值。表中还有试验的结果，水与碳酸钠的比值高（约 1.8-1.5），则会产生严重的破裂和溶胀。只有当水量接近 1.3 或再低时我们未看到块的破裂和溶胀。在水与碳酸钠摩尔比 1.25 时结果最好。这说明，挤出的碳酸钠类产品可以制得，但为了防止破裂和溶胀，水量应保持较低。

表 1
固体功能产品的专利样品
预混物液体-第一个液体口

	%	%	%	%	%
软水	12.1	11.2	10.1	8.9	7.6
壬基酚乙氧基化物 (9.5 摩尔)	9.4	8.7	7.8	6.9	5.9
直接蓝 86	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
香料	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
SILICONE ANTIFOAM 544	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

粉-第一个粉末口

	%	%	%	%	%
三聚磷酸钠	33.5	34.2	35.1	36.0	37.0
碳酸钠	39.0	39.8	40.8	41.9	43.1
LAS 90%片	5.5	5.7	5.8	6.0	6.1
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

	%	%	%	%	%
碳酸盐摩尔	0.0037	0.0038	0.0039	0.0040	0.0041
水的摩尔	0.0067	0.0062	0.0056	0.0049	0.0042
水/碳酸钠 的摩尔比	1.8	1.66	1.46	1.25	1.04
结果	坏/溶涨	坏/溶涨	临界/稍溶涨 和破裂	最好/无溶涨 和破裂	好/一些干斑点 /破裂或溶涨

实施例 2

第二个实施例是在 5" (12.7cm) Teledyne 糊加工机生产的器皿洗涤剂
剂的实例。由 Surfactant Premix 3 (84%非离子 pluronic 型非离子表面

活性剂和 16%的混合的一和二（约 C_{16} ）烷基磷酸酯)同大颗粒的三聚磷酸钠和喷淋干的 ATMP（氨基三（亚甲基膦酸）制造预混物。在喷淋干燥之前将喷淋干燥的 ATMP 中和成 pH 12-13。此预混物的目的是制造均匀的材料以送到 Teledyne 而不发生分离。这一试验的配方如下：

原料	%
软水	10.972
非离子表面活性剂	3.500
稠灰, Na_2CO_3	49.376
三聚磷酸钠, 大颗粒	30.000
表面活性剂	1.572
氨基三（亚甲基膦酸）	4.500
染料	0.080

将染料直接蓝 86 在混合槽中同软水预混合。这一试验的生产速率是 30 磅/分钟(13.6 千克/分)，每批 350 磅(59kg)。这一试验的水与碳酸钠的摩尔比是 1.3。Teledyne 加工的挤压机在排出口装有 5-1/2" (14cm) 圆弯管和卫生洗涤直管。将块切成约 3 磅(1.4 千克)的大小。Teledyne 以 300 转/分钟速度操作，排出压力约 20 磅/英寸²(138kPa)。此试验的水温保持在 15℃ (59°F)，表面活性剂的温度是 26℃ (80°F)，平均块排出温度是 46℃(114°F)。在由 Teledyne 排出后生产操作使块硬化完要 15-20 分钟。这一试验没有发生破裂或溶胀。

实施例 3

制备实验样品以测定 ATMP、碳酸钠和水的相图。用在实施例 2 的喷淋干燥的中和后的 ATMP 和用在这一试验的是相同的材料。无水的轻密度的碳酸钠（FMC 级 100）和水用于其它成分。这些混合物进行反应并在 38℃ (100°F) 炉中过夜以达到平衡。然后用 DSC 分析样品以测定每一样品的水合分解峰开始。这些试验的结果是图 8 中的相图。当 ATMP 加到混合物时可看到水合分解温度开始的移动。在很低的 ATMP 下看到通常的一水合的碳酸钠峰。但是，随着 ATMP 量的增加，发现更大比例的更稳定的 E-型水合物粘合剂的区域。我

们认为是 ATMP、水和碳酸钠的配合物。我们还认为，这是同含 ATMP 产品的块的更大改进的硬化有关的组合物。含 ATMP 的块比不含 ATMP 的块少破裂。而且，含 ATMP 的块能比不含 ATMP 的块含更多的水。

实施例 4

这一试验除了用 Bayhibit AM(2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸)代替 ATMP 外，其它与实施例 3 相同。将所用的材料中和成 pH 12-13 并干燥。然后制备此材料、碳酸钠和水的混合物，并在 100°F(38°C) 炉中过夜平衡。然后样品经 DSC 分析找到水合分解的开始温度。这系统得到较高的水合分解开始的温度。

这时，我们认为，在配方中加入膦酸盐可以得到改进的挤出碳酸钠类的固体。我们认为，膦酸盐、碳酸钠、水 E-型的配合物是这些系统的主要固化方法。这是比现有的碳酸钠一水合物的更卓越的固化系统，因为能提供更硬、更强的固体并且不易破裂和溶胀。

图 1-7 的数据证明本发明的新的 E-型的水合物存在并且不同于简单的碳酸钠水合物形式。通过各图中的差示扫描量热分析图证实新的水合物的存在并不同于传统的碳酸钠水合物。

本发明产品的差示扫描量热法(DSC)分析图显示一吸热峰，这峰属于温度显著高于碳酸钠一水合物和其它已知水合物的所预期温度的配合物。更高的洗热峰是包括碳酸盐、有机膦酸盐和水的无定形配合物的特征。X-射线谱显示没有结晶度而证实这种材料的无定形性。

图 1 表示含具有水合开始温度约 134.7°C 的水合的配合物的产品的 DSC 分析图以及表示具有开始水合峰温度约 110.2°C 的碳酸钠的一水合物的参考 DSC 分析图。开始温度的差别是明显的。我们认为，开始温度的不同证实了在此固体块洗涤剂中存在不同的组合物，开始温度的差别是由于存在碳酸盐/膦酸盐/水配合物材料。“开始温度”是指材料或成为放热的或吸热的 DSC 分析图的温度。

通过对含此配合物产品掺加已知的碳酸钠一水合物进一步证实存在碳酸盐/膦酸盐/水配合物。试验结果示于图 2。除了在 128.3°C 开始的水合的配合物的特征峰外，由于 30%碳酸钠一水合物掺加，除了水合配合物在

128.3℃开始时的峰特征外,开始的吸热 DSC 峰如预期的那样出现在 109.1℃(碳酸钠一水合物的特征)。我们还发现,在具有尺寸稳定性和产品整体性的固体块中,过程条件经最优化以确保很少或没有碳酸钠 7 水合物或十水合物生成,由存在包括碳酸盐/膦酸盐/水的水合的配合物而固体块洗涤剂固化,有机膦酸盐/水的摩尔比是重要的。我们认为,最好的固体材料每摩尔膦酸盐约含 5-15 摩尔的水。通过水/膦酸盐(ATMP)网显然提高了碳酸钠一水合物的熔融温度。我们假定,形成笼或笼形物,在其中,水和膦酸盐协同在一或多个碳酸盐水合物分子周围形成一结构。这种结构一旦生成和稳定化,其熔点就比游离的碳酸盐一水合物的熔点高的多。在开放的盘的差示扫描量热法中,在网中的水分子在低于 80℃蒸发。蒸发后,碳酸钠一水合物可在接近正常的熔点约 105-110℃融化。在一密封的 DSC 盘中抑制了水的蒸发,成网的碳酸钠一水合物一般在约 130℃或稍高的温度下融化。

图 3 表示这样的尺寸和物理性质不稳定的用和不用碳酸钠一水合物掺加的产品 DSC 分析图,证实存在有碳酸钠一水合物成分,也存在有水合的配合物碳酸盐/膦酸盐/水粘合剂。

在开始的试验中,我们已发现,有机膦酸盐氨基三亚甲基膦酸盐的存在协同生成碳酸钠水合物配合物。在我们的试验中,我们制备了碳酸钠和氨基三亚甲基膦酸盐在去离子水中各种摩尔比的溶液。溶液经干燥,对每一混合物检测了碳酸钠/膦酸盐/水的最后化学计量。所附的照片(图 6)是用所指出的不同的摩尔比的碳酸钠/膦酸盐制造的配合物产品。这些材料看起来是不同的,说明在所示的摩尔比内材料的变化。我们发现,在水合的配合物碳酸盐/膦酸盐/水粘合剂的存在通过降低在配合物中的水的活性有助于保持水。膦酸盐含量高还增加了干燥速率,被认为协同生成碳酸钠固体块。在此系列中,每摩尔膦酸盐加以五摩尔碳酸钠很快生成碳酸盐/膦酸盐/水水合的配合物的水合的晶体。

我们已经发现证据,如在图 5 中,在不同的碳酸钠与膦酸盐的比值下,配合物可以有不同的配合物比值的特征熔点。使用具有包括 5 摩尔碳酸盐同 1 摩尔膦酸盐的配合物的热性质证据的密封盘的差示扫描量热法在

133℃显示一小峰，在 159℃显示一大峰。这些峰被认为是具有不同材料比配合物的代表。另外，加到块的水可能涉及到配合物碳酸盐/膦酸盐/水粘合剂或可能作为不同任何成分强烈缔合而仅保持松散结合的水。产品的热解重量分析开放盘的分析显示两峰，一峰是约在 37℃显示松散结合的水，而在于 80℃的峰涉及配合物生成。本发明产品的 TGA 数据表明在固体洗涤剂中水的两种状态。在约 40℃显示 TGA 峰的水的一种状态似乎是同粘合剂缔合的水（总水量的 2.7%重量）。水的第二种状态似乎是具有熔点 80℃的碳酸钠一水和物，这占浇铸固体材料的约 7.2%重量。水的这种状态的证据示于具有两个可分辨的 TGA 峰的图 7 中。

上述的说明书、实施例和数据为本发明组合物的制造和使用提供了完整的说明。因为本发明的许多的具体实施方案可以在不偏离本发明的精神和范围下实现，所以本发明定义后面附录的权利要求中。

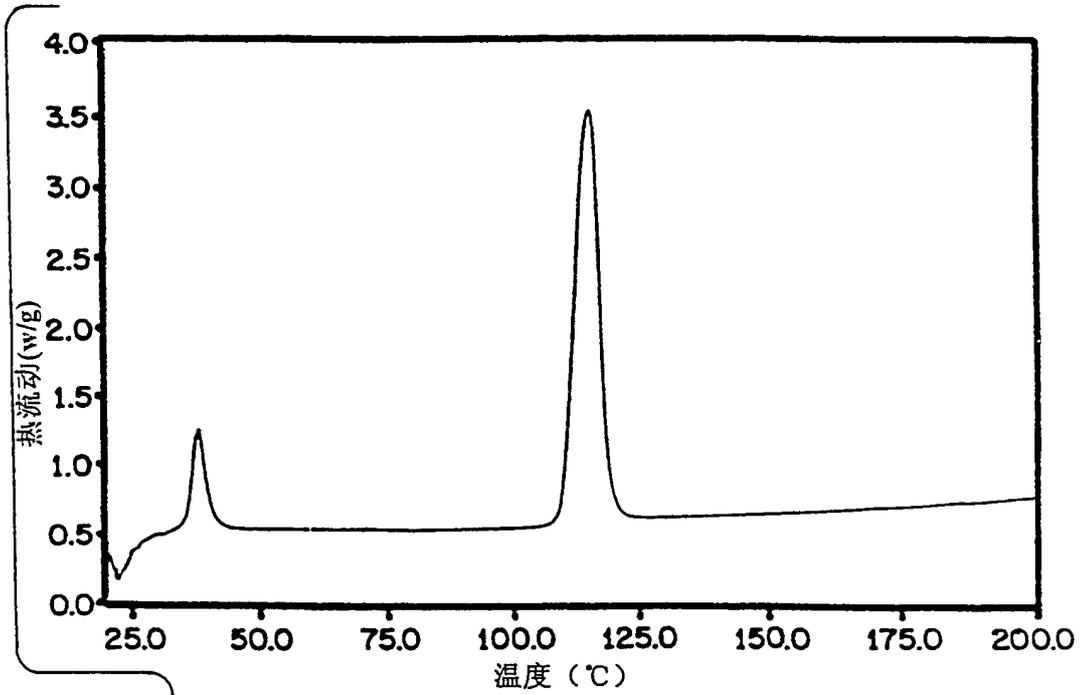
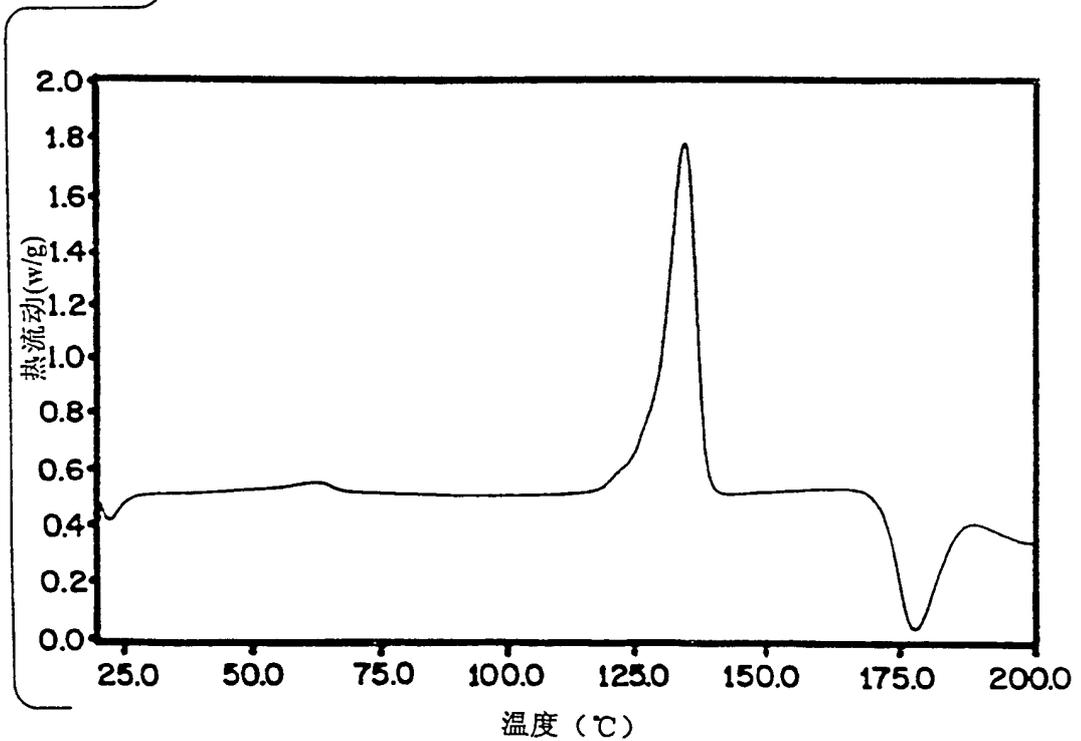


图 1



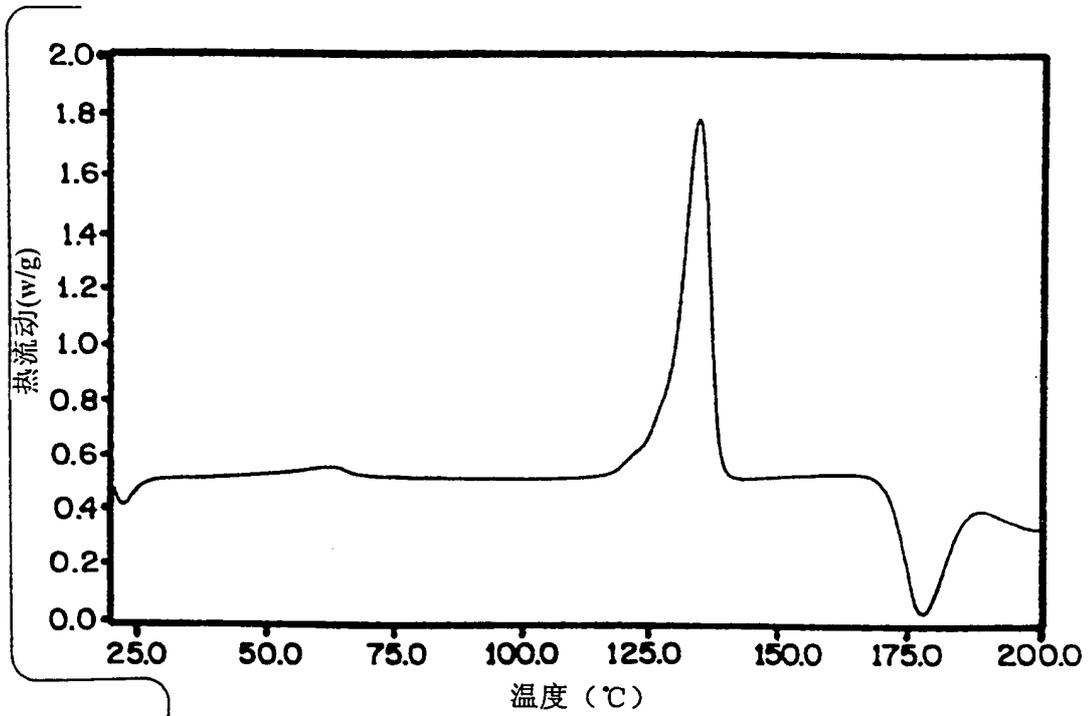
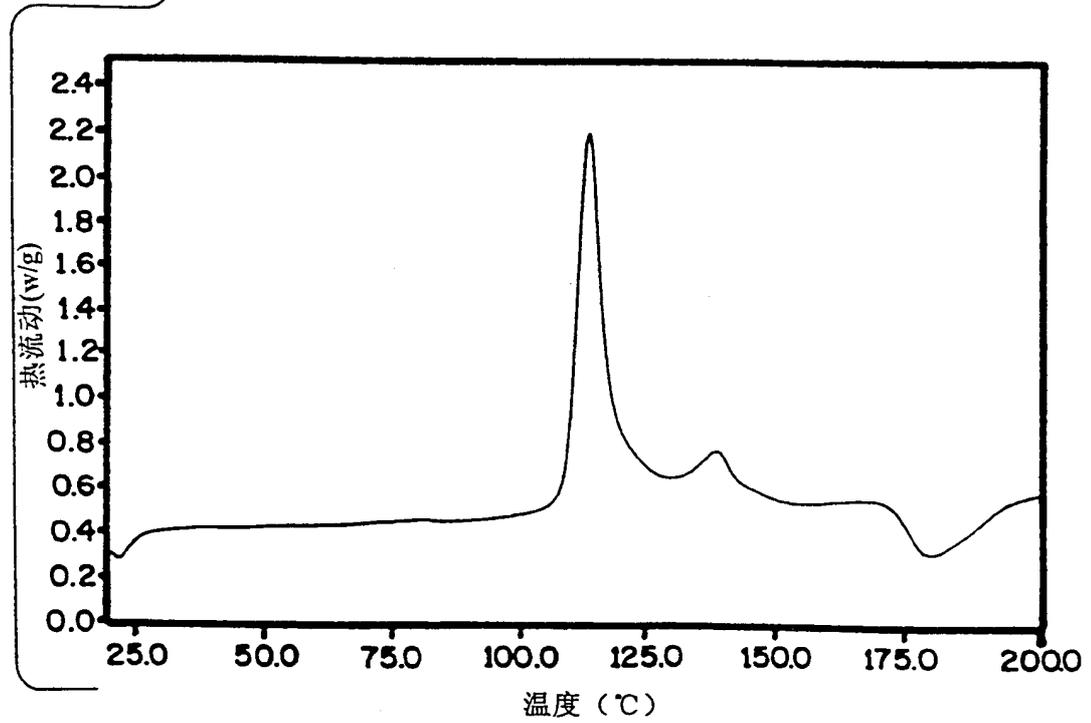


图 2



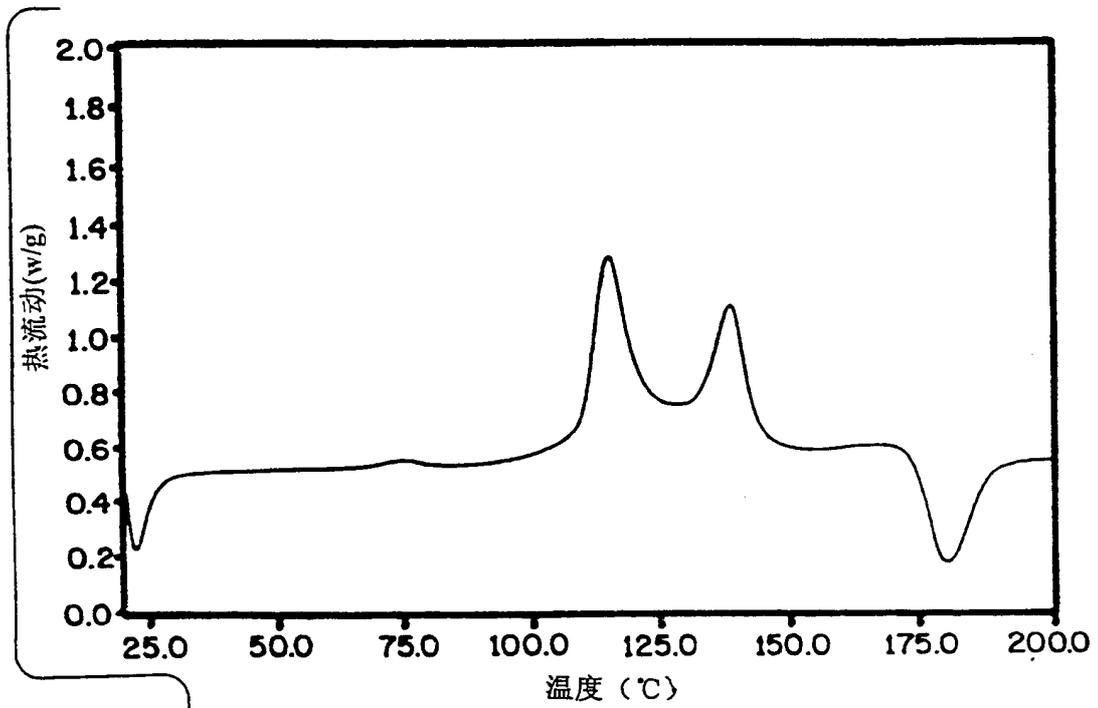
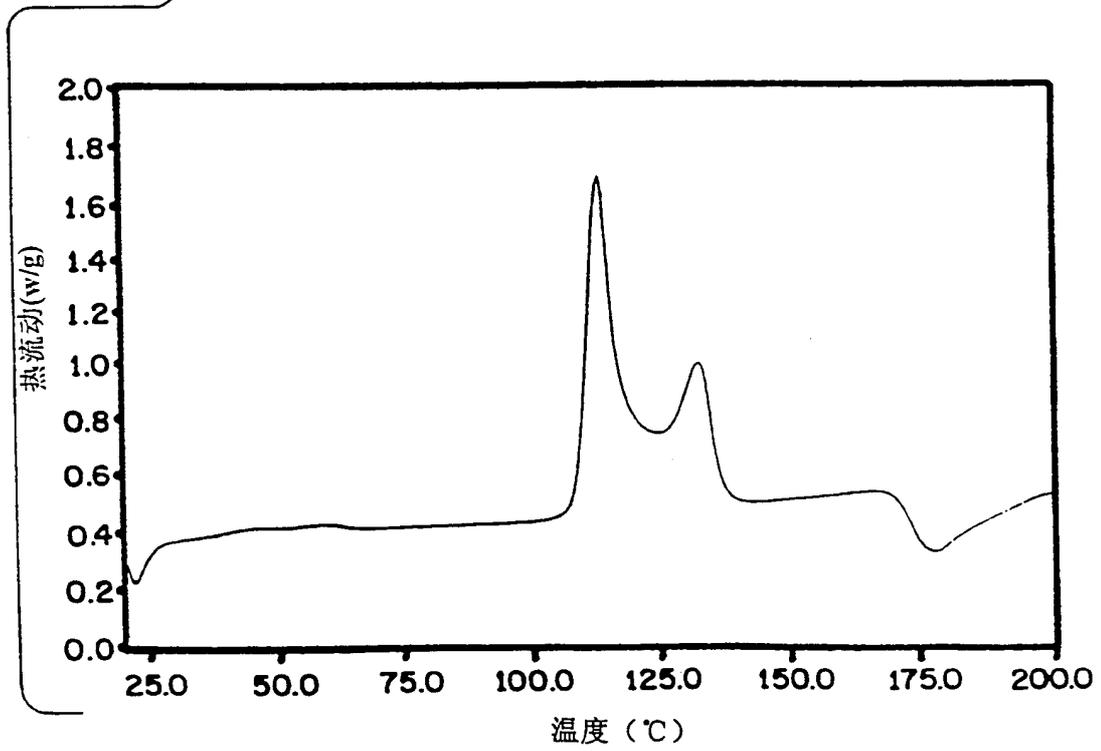
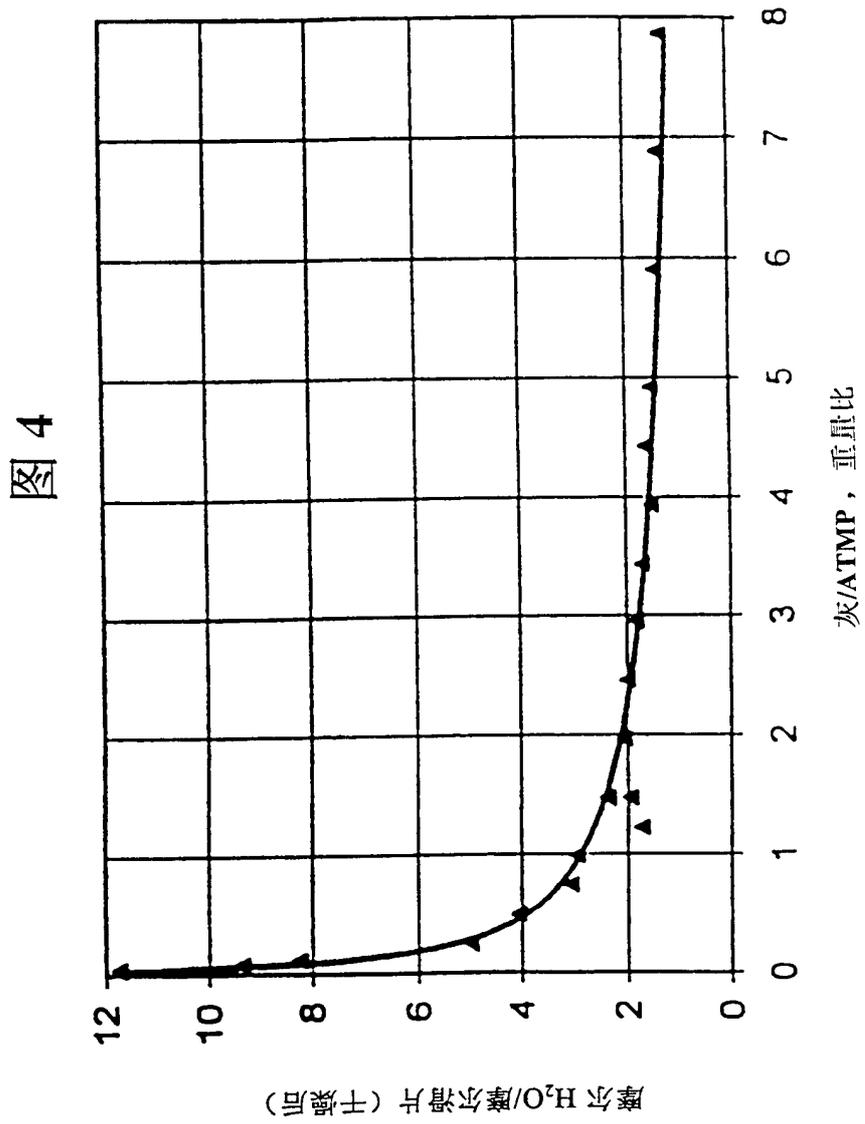
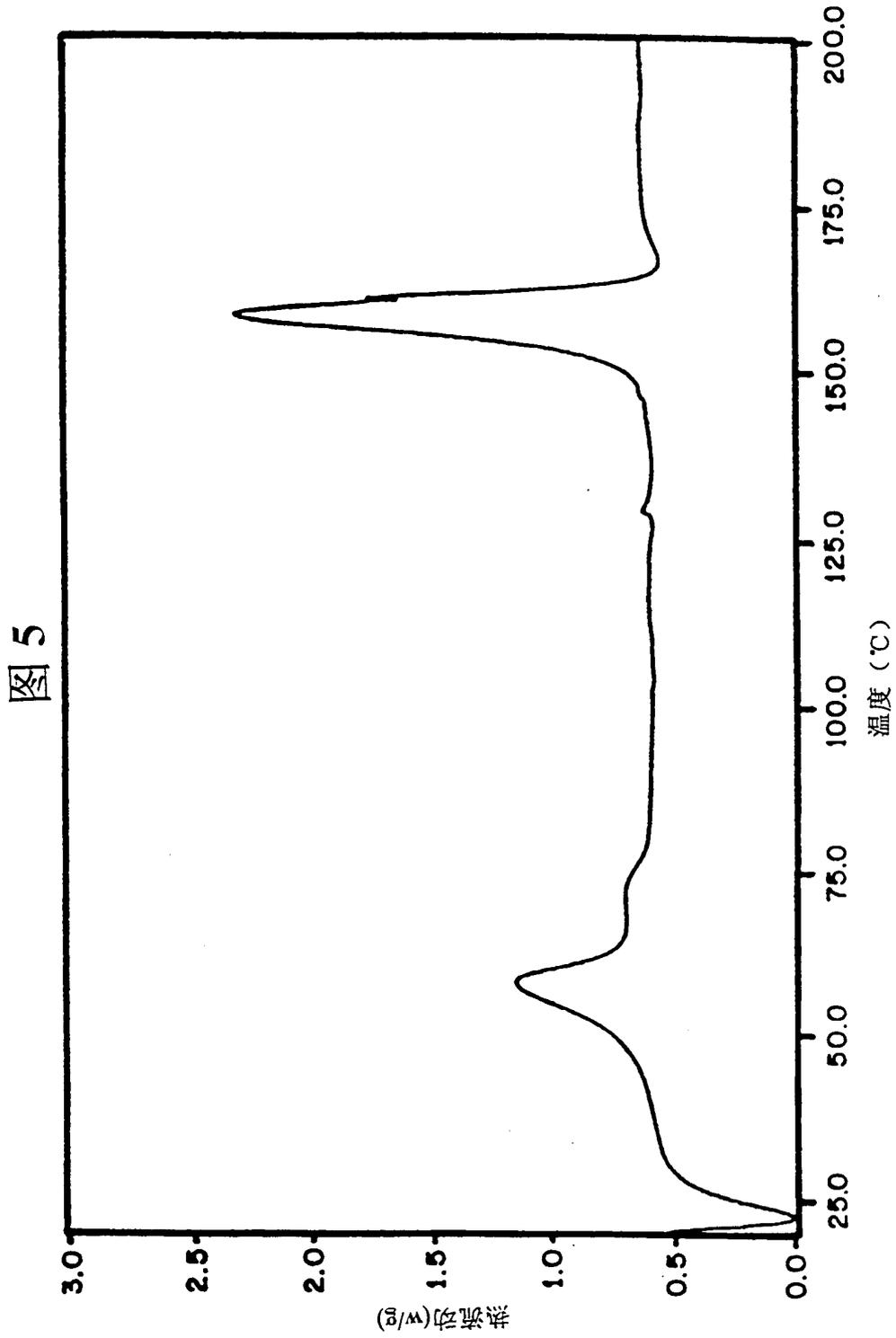
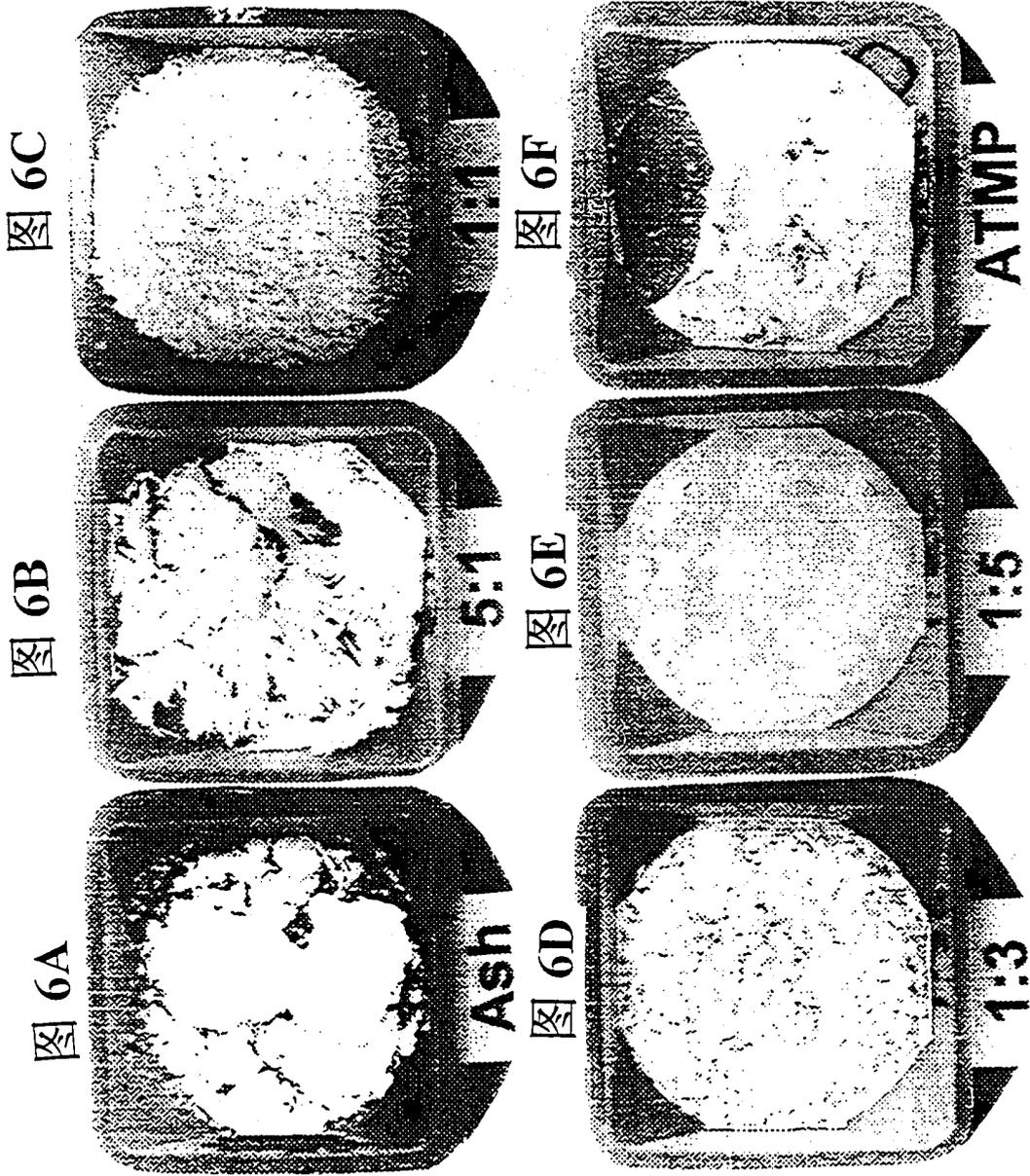


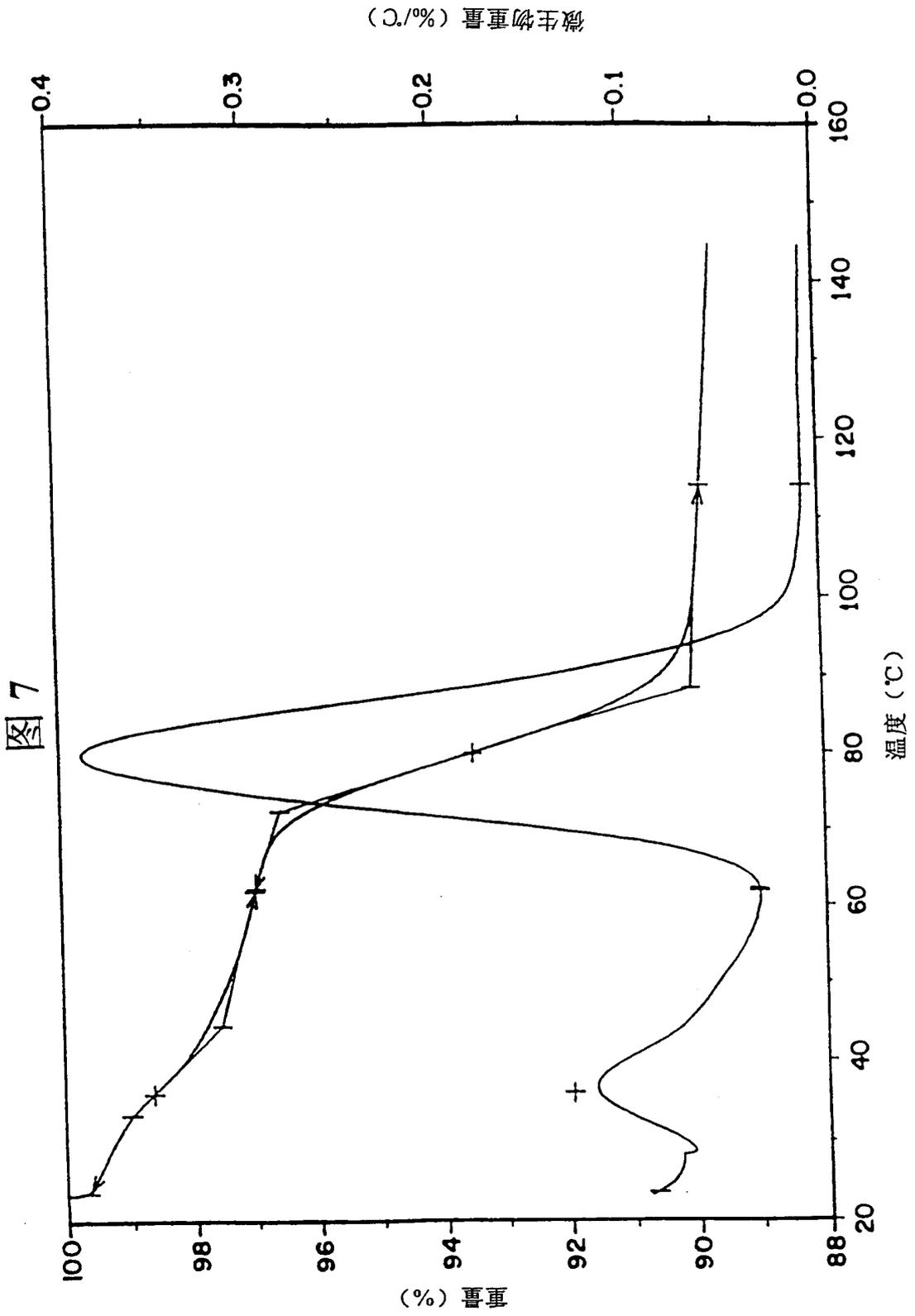
图 3

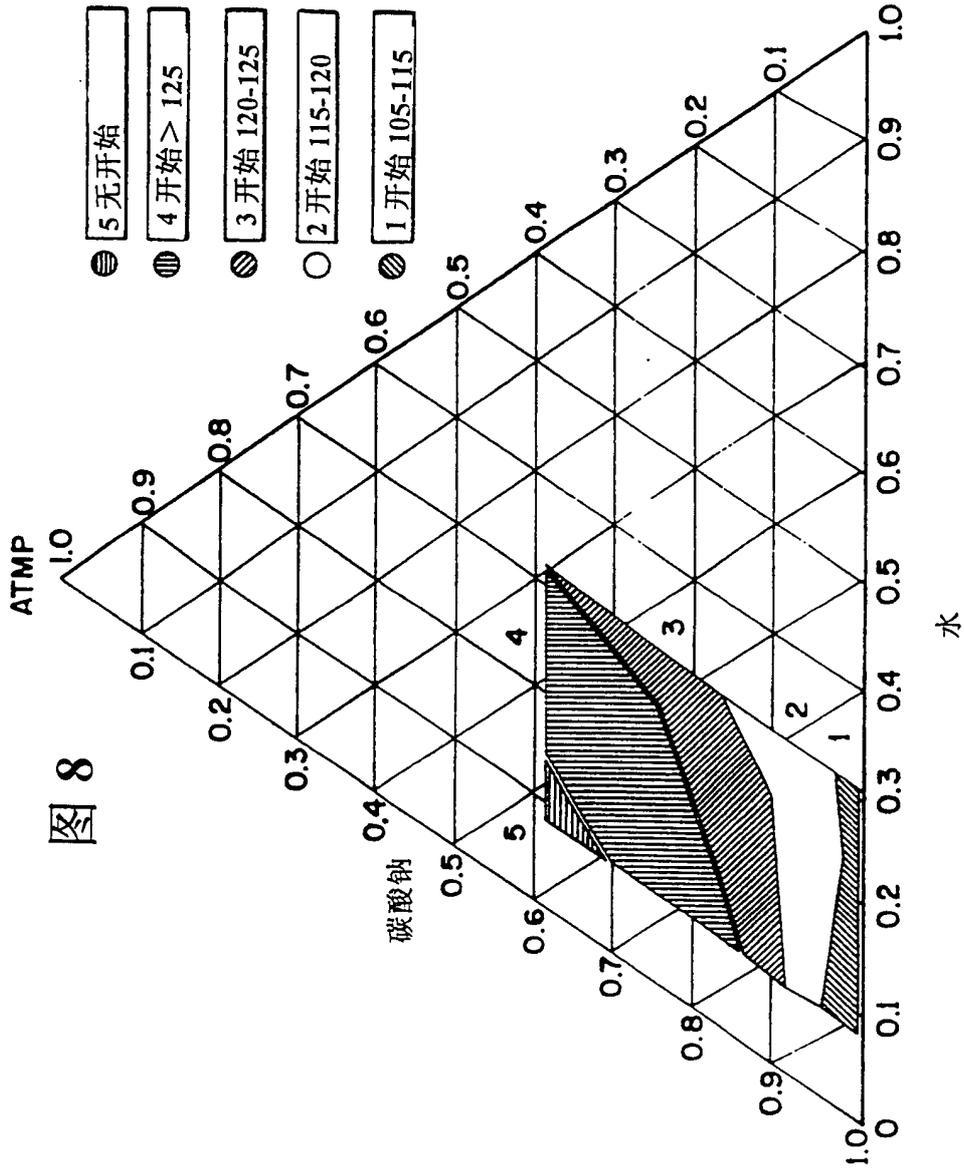












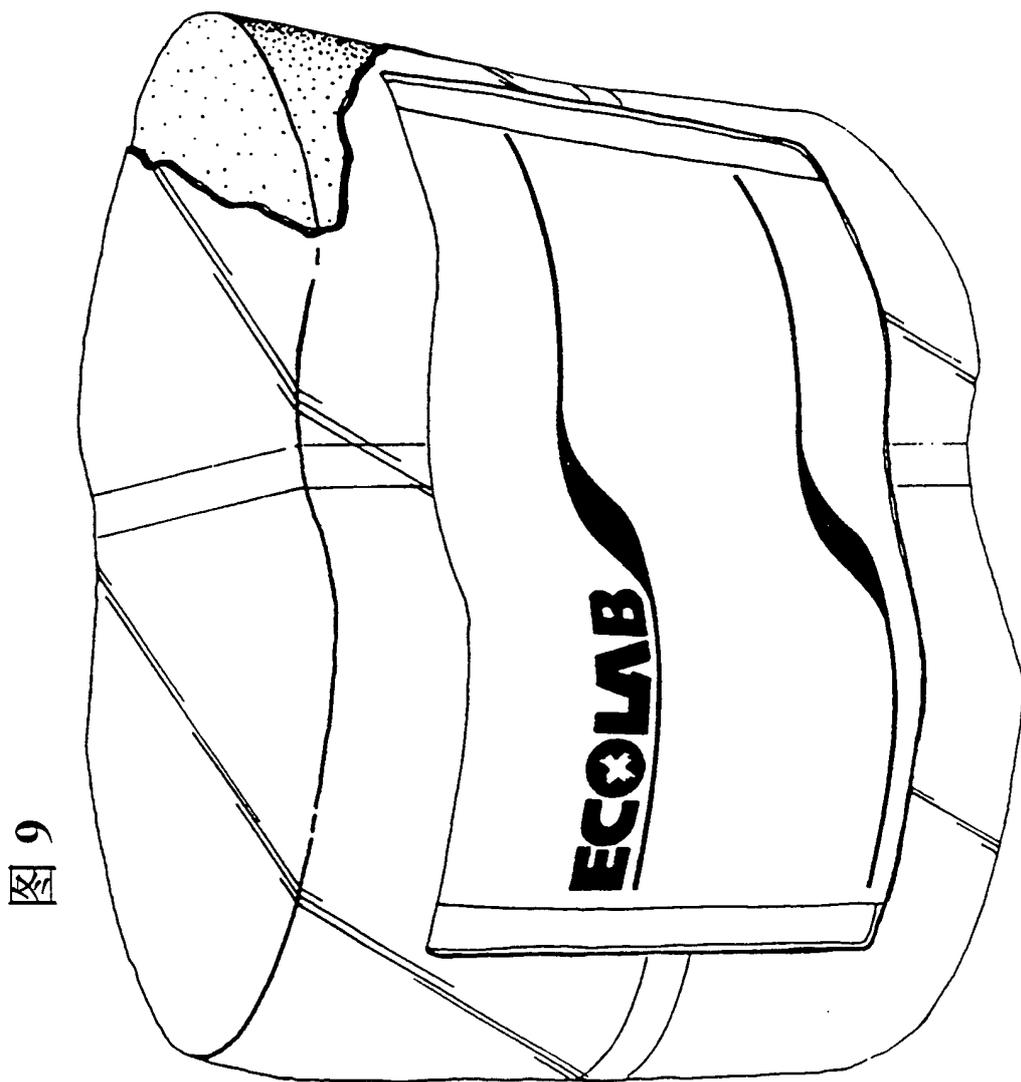


图9