

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680041272. X

C11D 17/00 (2006.01)  
C11D 3/33 (2006.01)  
C11D 3/37 (2006.01)  
C11D 7/32 (2006.01)  
C11D 17/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 11 月 5 日

[11] 公开号 CN 101300337A

[22] 申请日 2006. 10. 30

[21] 申请号 200680041272. X

[30] 优先权

[32] 2005. 11. 7 [33] GB [31] 0522659. 2

[86] 国际申请 PCT/GB2006/004053 2006. 10. 30

[87] 国际公布 WO2007/052004 英 2007. 5. 10

[85] 进入国家阶段日期 2008. 5. 5

[71] 申请人 雷克特本克斯尔荷兰有限公司

地址 荷兰霍夫多普

[72] 发明人 卡尔 - 路德维格 · 吉布斯

克里斯 · 埃夫斯塔西奥斯 · 豪斯曼克  
雷德斯

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 谭 辉

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 2 页

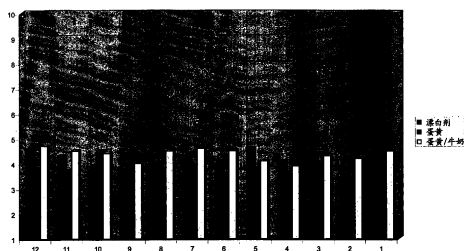
[54] 发明名称

递送盒

[57] 摘要

本发明涉及一种洗碗机清洁剂递送盒，所述递送盒包含多个由洗碗机清洁剂组合物形成的单位剂量元件，所述组合物基本上是聚结体，并且包含至少 20 重量%的甲基甘氨酸二乙酸和/或其盐和/或谷氨酸二乙酸和/或其盐。已发现这样的组合物在多剂量应用中具有优异的稳定性和/或效力。

配方 1 对所有污渍的清洁效力 (根据 IEC)：虽然在洗碗机中保存 12 个循环，但是显示没有显著失去效力。(Miele G51 SC, 55 °C, 21 °GD)



1. 一种洗碗机清洁剂递送盒，所述递送盒包含多个由洗碗机清洁剂组合物形成的单位剂量元件，所述组合物基本上是聚结体，并且包含至少 20 重量%的甲基甘氨酸二乙酸和/或其盐和/或谷氨酸二乙酸和/或其盐。

2. 如权利要求 1 所述的递送盒，其中所述组合物包含 5 重量%~50 重量%的一种或多种另外的助洗剂，所述助洗剂选自无机助洗剂和有机助洗剂，所述无机助洗剂选自碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、硅酸盐、铝硅酸盐、磷酸盐和膦酸盐；所述有机助洗剂选自单体多元羧酸和/或其酸形式，合适的是单体或低聚物；柠檬酸盐、酒石酸盐、乳酸盐、乙醇酸盐、琥珀酸盐、丙二酸盐、马来酸盐、二甘醇酸盐和富马酸盐；聚丙烯酸酯、和丙烯酸酯与马来酸的共聚物以及磺化聚合物；聚天冬氨酸及其盐；和亚氨基二琥珀酸及其盐。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的递送盒，其中所述组合物包含 0.1 重量%~30 重量%的润滑剂。

4. 如前述任一项权利要求所述的递送盒，其中所述组合物包含润滑剂，所述润滑剂选自：脂肪酸及其衍生物；聚乙二醇；以脂肪酸羧酸酯官能团化的 PEG/甘油；蔗糖甘油酯；油；和低熔点的非离子表面活性剂。

5. 如前述任一项权利要求所述的递送盒，其中所述组合物包含粘合剂。

6. 如权利要求 5 所述的递送盒，其中所述组合物包含 0.1 重量%~5 重量%的作为粘合剂的聚乙烯吡咯烷酮。

7. 如前述任一项权利要求所述的递送盒，其中所述组合物包含 0.01 重量%~3 重量%的一种或多种酶。

8. 如权利要求 7 所述的递送盒，其中所述酶包裹或包封在所述清洁剂组合物内。

9. 如前述任一项权利要求所述的递送盒，其中所述组合物基本不含漂白剂。

10. 如前述任一项权利要求所述的递送盒，其中所述单位剂量元件不溶解或不太溶解于预洗冷水中，但溶解于主洗热水中。

11. 如前述任一项或多项权利要求所述的递送盒，其中所述组合物通过成型方法制得，所述成型方法包括提高所述组合物的温度而形成所述单位剂量元件。

12. 如前述任一项权利要求所述的递送盒，其中所述递送盒是包含多个存放所述单位剂量元件的腔室的再充填式装置，所述单位剂量元件彼此分离，所述递送盒适合用于放置在外壳内，所述外壳构造在洗碗机中或独立于洗碗机。

13. 如前述任一项或多项权利要求所述的递送盒，其中所述递送盒中的第一单位剂量元件的清洁效力与所述递送盒中的最后单位剂量元件的清洁效力的差异不超过 20%。

14. 提供前述任一项权利要求所述的递送盒的方法，所述方法包括在不使用片剂压实法的情况下形成所述单位剂量元件。

15. 如权利要求 14 所述的提供递送盒的方法，其中通过注塑或挤出或浇铸来制备所述单位剂量元件。

16. 一种洗碗机清洁剂组合物，所述组合物是聚结体，并包含至少 20 重量%的甲基甘氨酸二乙酸和/或其盐和/或谷氨酸二乙酸和/或其盐，以及 0.1 重量%~5 重量%的聚乙烯吡咯烷酮。

17. 一种在洗碗机中洗涤厨房用具的方法，所述方法使用权利要求 1~13 任一项所述的递送盒来提供所需的所述洗碗机清洁剂组合物。

18. 一种在洗碗机中洗涤厨房用具的方法，所述方法使用权利要求 16 所述的洗碗机清洁剂组合物。

## 递送盒

### 技术领域

本发明涉及一种用于洗碗机的装置，所述装置包含多个由可溶或可分散的清洁剂组合物形成的单位剂量元件。

### 背景技术

现有的商品化的洗碗组合物通常是通过颗粒物的压缩和固结来形成的片剂。为了使这样的片剂处在良好的状态，通常将它们单独包装。然而，对消费者来说不方便的是，每次洗涤都必须打开片剂的包装。

洗碗机清洁剂组合物的重要组分是助洗剂、漂白剂、漂白活性剂、酶和表面活性剂(在给定组合物中，所有这些组分可能不是都存在)。最常见的助洗剂是磷酸盐，例如三聚磷酸钠(STPP)。磷酸盐是洗碗组合物中最有效的助洗剂，其用作螯合剂来对抗或捕获溶液中的金属离子。磷酸盐不仅能结合钙离子和镁离子，它们还能与所存在的其他化学品一起用作洗涤液的碱性源，用来将洗涤液缓冲为约 pH 9。磷酸盐还能使存在的碳酸钙以分散形式保留在洗涤液中，从而防止弄脏餐具。如果存在漂白剂体系，则磷酸盐还加强漂白剂体系的漂白功效。

通常将次氯酸盐(即，二氯异氰尿酸钠)或氧基漂白剂(例如过硼酸盐、过碳酸盐、过硫酸盐或其他过氧化衍生物)与漂白活性剂(例如 TAED)一起用作漂白剂。漂白剂有助于将可漂白的污渍从餐具上去除。淀粉酶和蛋白酶是可有效去除淀粉污物和蛋白污物的酶。表面活性剂可使脂质污物乳化。

在本发明中，本发明人想要在递送盒中供给清洁剂组合物，所述递送盒包含多个由所述组合物形成的单位剂量元件。所述组合物可能保存在一系列独立的腔室中，某些所述单位剂量元件可在洗碗机中经历数个循环。目前常用的上述清洁剂制剂不适合在洗碗机的严苛条件下(温度高

达 75°C, 湿度为 100%) 经历数个循环。其原因之一是所述配方中的漂白剂组分和酶的温度和湿度敏感性。在这些条件下, 过硼酸盐和过碳酸盐会分解。尤其是, 已知当酶在这些条件下存在较长的时间时, 酶会受热和/或湿度的不利影响。这种影响在漂白剂组分的存在下会进一步加剧。此外, 由于诸如粉末或片剂等现有的清洁剂形式具有微孔结构, 对于洗碗机环境而言, 它们具有较高的表面积, 因而加速了分解。这类清洁剂易于吸水, 并因此失去其结构和形状。

日本 JP002000063894AA 公开了包含 2 重量%~75 重量%的谷氨酸二乙酸钠的清洁剂组合物。据称可以安全地处理所述组合物。

还披露了在自动洗碗机中提供接收/保存多个清洁剂单位剂量的装置; 参见, 例如, 美国 US2005/0139241 和 US2002/0117511。

本发明的一个目的是找到一种对清洁效力和诸如污垢和成膜等其他性能指标没有损害的稳定的组合物和/或产品形式。特别是, 本发明的一个目的是找到在经历两个或两个以上的自动洗碗机循环的情况下显示可接受的稳定性的组合物或形式。

## 发明内容

本发明人发现, 某些有机助洗剂, 特别是甲基甘氨酸二乙酸和/或其盐(下文统称为 MGDA)和/或谷氨酸二乙酸(glutamatic diacetic acid)和/或其盐(下文统称为 GDA), 与所限定的清洁剂形式组合使用可提供适合于所期望的用途的高度稳定的清洁剂。

本发明的第一方面提供了一种包含多个由洗碗机清洁剂组合物形成的单位剂量元件的洗碗机清洁剂递送盒, 所述组合物基本上是聚结体(coherent mass), 并且包含至少 20 重量%的甲基甘氨酸二乙酸和/或其盐(在此也统称为 MGDA)和/或谷氨酸二乙酸和/或其盐(在此也统称为 GDA)。

本发明的第二方面提供了一种提供本发明的第一方面的递送盒的方法, 所述方法包括在不使用片剂压实法(tablet compaction method)的情况下形成所述单位剂量元件。

本发明的第三方面提供了一种洗碗机清洁剂组合物，所述组合物是聚结体，并且包含至少 20 重量%的甲基甘氨酸二乙酸和/或其盐和/或谷氨酸二乙酸和/或其盐，以及 0.1 重量%~5 重量%的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。

本发明的第四方面提供了一种在洗碗机中洗涤厨房用具的方法，所述方法使用第一方面的递送盒来提供所需要的所述洗碗机清洁剂组合物。

本发明的第五方面提供了一种在洗碗机中洗涤厨房用具的方法，所述方法使用第三方面的所述洗碗机清洁剂组合物。

已发现，本发明提供一种洗碗机清洁剂递送盒，所述递送盒在洗碗机中经历两次或两次以上洗涤时仍显示所述单位剂量元件的良好稳定性。特别是，在洗碗机中使用的过程中，所述盒内的全部单位剂量元件都显示良好的稳定性，从而在洗碗机中使用和储存之后，所述盒中的第一单位剂量元件和最后单位剂量元件间在诸如溶解性等物理特性或效力方面没有明显差异。在洗碗机中储存后，所述单位剂量元件的化学稳定性也同样如此。

根据本发明的一个特别优选的方面，所述盒中的所述第一单位剂量元件和所述最后单位剂量元件的清洁效力的差异不大于 30%，优选为不大于 20%，最优选为不大于 15%。该值通过下述方法计算：将所述第一单位剂量元件对可漂白污物、蛋白质和淀粉的效力值指定为 100%，将最后的制剂对相同污物的效力值表示为其百分比。用对这三种污物的效力的平均值来评价从所述第一单位剂量元件到所述最后单位剂量元件的效力差异。因此，优选的是，所述最后单位剂量元件的平均效力值不小于所述第一元件的平均效力值的 70%。

在本说明书中，当本发明人提到“组合物基本上是聚结体”时，意思是所述组合物具有实体的(solid)或非孔性的或非颗粒状的微观结构，或者所述组合物是连续的。所述组合物可作为其他组分的基质，例如颗粒状物(例如酶)。可通过例如注塑或挤出来形成所述单位剂量元件，但不采用压制颗粒物的方法。

在本说明书全文中，除非另有明确说明，否则“重量%”表示指定组分的重量在所述组合物的总重量中的百分比。

已经提出将 MGDA 作为洗碗组合物的可能组分。例如 WO01/12768 披露了包含 5 重量%~70 重量%MGDA 和 30 重量%~95 重量%多元羧酸酯或盐的混合粉末或颗粒组合物。

WO97/36989 描述了包含过碳酸盐和 MGDA 的漂白组合物。可将所述漂白组合物添加到还包含助洗剂和/或表面活性剂的洗涤剂组合物中。其中对压实成型法进行了描述。

WO97/36990 是描述包含磷酸盐助洗剂和氨基三羧酸阳离子螯合剂的清洁剂组合物的相关专利申请。其中对压实成型法进行了描述。

优选的是，MGDA 和/或 GDA 在本发明所用的组合物中的存在量为至少 25 重量%，优选为至少 30 重量%，更优选为至少 35 重量%，最优选为至少 40 重量%。

优选的是，MGDA 和/或 GDA 的存在量为至多 70 质量%，优选为至多 60 重量%，优选为至多 50 重量%。

当 MGDA 和 GDA 都存在时，此处给出的百分比定义适用于 MGDA 和 GDA 的组合。在两种物质都存在的情况下，考虑到效力原因，优选具有至少 50 重量%，更优选为至少 75 重量%的 MGDA 和 GDA 的混合物。

MGDA 和/或 GDA 作为助洗剂存在。可存在一种或多种另外的助洗剂。

优选的 MGDA 化合物是甲基甘氨酸二乙酸盐。合适的盐包括二铵盐、二钾盐以及优选的二钠盐。

优选的 GDA 化合物是谷氨酸二乙酸盐。合适的盐包括二铵盐、二钾盐以及优选的二钠盐。

在本发明中，无机助洗剂可作为附加的助洗剂存在。合适的无机助洗剂可包括碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、硅酸盐、铝硅酸盐、诸如 STPP 等磷酸盐和膦酸盐。

在存在另外的助洗剂的情况下，该助洗剂优选为一种或多种有机助洗剂；所述助洗剂优选选自水溶性单体多元羧酸和/或其酸形式，合适的

是单体或低聚物。合适的有机助洗剂的实例包括柠檬酸、酒石酸、乳酸、乙醇酸、琥珀酸、丙二酸、马来酸、二甘醇酸和富马酸的水溶性盐。其他合适的有机助洗剂是聚丙烯酸酯、丙烯酸酯与马来酸的共聚物以及磺化聚合物。其他合适的有机助洗剂是聚天冬氨酸及其盐和亚氨基二琥珀酸及其盐。

一种或多种另外的助洗剂的合适的存在量可以为至少 5 重量%，优选为至少 10 重量%，更优选为至少 15 重量%(当存在超过一种的另外的助洗剂时，所述存在量指总量)。

一种或多种另外的助洗剂的合适的存在量为至多 50 重量%，优选为至多 30 重量%，更优选为至多 25 重量%(当存在一种以上的另外的助洗剂时，所述存在量指总量)。

所述清洁剂成型制剂通常包含润滑剂。已发现这样的材料在单位剂量元件的形成中显示优异的特性。也就是说，润滑剂可有助于将清洁剂组合物转移到例如注塑模具中，或有助于清洁剂组合物在例如注塑模具中转移，或使挤出过程能够进行。

此外，已发现润滑剂可有利地避免清洁剂组合物的敏感组分(特别是酶)在洗碗机的温暖潮湿的环境中降解。它们似乎形成了这样的基质，其中酶(或其他敏感组分)被所选择的润滑剂基本或完全覆盖。在加工中，特别是在注塑成型加工中，润滑剂似乎在所述元件的表面上形成了保护层，这一事实增强了上述保护效果。

润滑剂的存在量优选为 0.1 重量%~30 重量%，更优选为 10 重量%~20 重量%。

润滑剂的优选实例包括：脂肪酸及其衍生物，例如脂肪酸羧酸的碱金属盐和铵盐(例如，硬脂酸铵、油酸钠、月桂酸钾)，以及经脂肪酸羧酸酯官能团化的聚乙二醇(PEG)/甘油(例如单油酸 PEG 酯、蓖麻醇酸 PEG 酯、单蓖麻醇酸甘油酯)；蔗糖甘油酯；油类(例如橄榄油、硅油、石蜡油)；和低熔点的非离子表面活性剂，优选的是熔点在 60℃ 以下，更优选为熔点在 55℃ 以下，最优选为熔点在 50℃ 以下的那些表面活性剂。

最优选的是，所述润滑剂包含分子量为 500~30000 的聚乙二醇，分



子量更优选为 1000~5000, 最优选为 1200~2000。聚乙二醇的优选实例包括分子量为 1500 或 3000 的那些聚乙二醇。PEG 的级别是根据它们的标称分子量出售的, 当谈到例如分子量为 500~30000 的 PEG 时, 指的是基于 PEG 化合物出售时的名称的标称分子量。

诸如聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 例如来自 BASF 的 Luvitec<sup>RTM</sup> VA 64)等粘合剂的添加对清洁剂组合物元件在洗涤循环中的溶解速度有很大的影响。在 0.1 重量%~5 重量%范围内, 增加 PVP 的浓度可降低清洁剂组合物元件的溶解速度。采用 PVP 可将溶解速度调节到一定水平, 使得棒状物能经受冷预洗循环, 而将全量清洁剂递送到需要所述清洁剂的主洗循环中。当然, 溶解速度取决于温度, 在冷水中, 溶解变慢, 在热水(主洗循环)中, 溶解加快。优选的是, PVP 的存在量为至少 0.1 重量%, 优选为至少 0.2 重量%。优选的是, PVP 的存在量为至多 5 重量%, 更优选为至多 4 重量%, 最优选为至多 2 重量%或 1 重量%。

特别是, 所述组合物还可独立地包含诸如蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶、纤维素酶和过氧化物酶等酶。这样的酶是可商购的, 并由例如 Nova Industries A/S 以 Esperase<sup>RTM</sup>、Alcalase<sup>RTM</sup> 和 Savinase<sup>RTM</sup>, 以及由 International Biosynthetics, Inc. 以 Maxatase<sup>RTM</sup> 的商标名出售。希望所述酶在所述组合物中的存在量为 0.01 重量%~3 重量%, 特别是 0.01 重量%~2 重量%(所存在的全部酶补充物)。这些数量涉及的是包含其他材料的商业制剂; 在通常情况下, 所存在的纯酶的等量大概为所提供的量的五分之一。

优选的是, 将诸如酶等颗粒组分包裹或包封在所述清洁剂组合物中。

所述组合物可包含诸如阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂或两性离子表面活性剂或其混合物。在 Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 第 3 版, 第 22 卷, 第 360~379 页的“Surfactants and Detergent Systems”中描述了许多这样的表面活性剂, 在此通过参考将其引入。

一种或多种表面活性剂在所述组合物中的存在量可以是至少 1 重量%, 优选为至少 2 重量%, 更优选为至少 3 重量%(全部补充物)。一种或多种

表面活性剂在所述组合物中的存在量可以是至多 30 重量%或 20 重量%，优选为至多 10 重量%，更优选为至多 5 重量%(全部补充物)。

在存在表面活性剂的情况下，优选的是非离子表面活性剂。

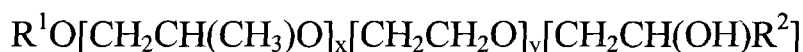
非离子表面活性剂的一种可能的种类是通过下述方法制得的乙氧基化的非离子表面活性剂：使具有 6~20 个碳原子的单羟基烷醇或烷基酚与环氧乙烷反应，环氧乙烷的量优选为每摩尔醇或烷基酚至少 12 摩尔，特别优选为每摩尔醇或烷基酚至少 16 摩尔，进一步优选为每摩尔醇或烷基酚至少 20 摩尔。

特别优选的非离子表面活性剂是由具有 16~20 个碳原子的直链脂肪醇和环氧乙烷制得的非离子表面活性剂，环氧乙烷的量为每摩尔醇至少 12 摩尔，特别优选为至少 16 摩尔，进一步优选为至少 20 摩尔。

根据本发明的一个优选实施方式，非离子表面活性剂在分子中另外包含环氧丙烷单元。优选的是，该环氧丙烷(PO)单元占非离子表面活性剂的总分子量的至多 25 重量%，优选为至多 20 重量%，进一步优选为至多 15 重量%。特别优选的表面活性剂是另外包含聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物单元的乙氧基化的单羟基烷醇或烷基酚。这样的表面活性剂的醇或烷基酚部分占非离子表面活性剂的总分子量的大于 30 重量%，优选为大于 50 重量%，更优选为大于 70 重量%。

另一类合适的非离子表面活性剂包括聚氧乙烯和聚氧丙烯的反式嵌段共聚物，以及由三羟甲基丙烷引发的聚氧乙烯和聚氧丙烯的嵌段共聚物。

另一类优选的非离子表面活性剂可由下式表示：



其中  $R^1$  代表直链或支链的具有 4~18 个碳原子的脂肪族烃基或其混合物， $R^2$  代表直链或支链的具有 2~26 个碳原子的脂肪族烃基或其混合物， $x$  是 0.5~1.5 间的值， $y$  是至少 15 的值。

另一组优选的非离子表面活性剂是具有下式的封端的聚氧烷基化非离子表面活性剂：



其中  $R^1$  和  $R^2$  代表直链或支链的、饱和或不饱和的、脂肪族或芳香族的、具有 1~30 个碳原子的烃基,  $R^3$  代表氢原子或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基或 2-甲基-2-丁基,  $x$  是 1~30 间的值,  $k$  和  $j$  是 1~12 间的值, 优选为 1~5。当  $x$  值为大于 2 时, 上式中的各  $R^3$  可以不同。 $R^1$  和  $R^2$  优选为直链或支链的、饱和或不饱和的、脂肪族或芳香族的、具有 6~22 个碳原子的烃基, 其中特别优选具有 8~18 个碳原子的基团。对于基团  $R^3$ , 特别优选的是 H、甲基或乙基。特别优选的  $x$  值为 1~20 的值, 优选为 6~15 的值。

如上所述, 如果  $x > 2$ , 则所述式中的各  $R^3$  可以不同。例如, 当  $x=3$  时, 可以选择基团  $R^3$  以构成环氧乙烷单元( $R^3=H$ )或环氧丙烷单元( $R^3=$ 甲基), 所述单元可以以各种单一顺序使用, 例如(PO)(EO)(EO)、(EO)(PO)(EO)、(EO)(EO)(PO)、(EO)(EO)(EO)、(PO)(EO)(PO)、(PO)(PO)(EO)和(PO)(PO)(PO)。 $x$  值为 3 只是一个实例, 可以选择更大的数值, 由此产生数量更多的(EO)或(PO)单元的变化。

特别优选的是, 上式的封端的聚氧烷基化醇是  $k=1$  且  $j=1$  时所得到的具有以下简式的那些聚氧烷基化醇:



在本发明范围内, 使用不同的非离子表面活性剂的混合物是适合的, 例如, 烷氧基化醇和包含羟基的烷氧基化醇的混合物。

WO 95/01416 中披露了其他合适的表面活性剂, 在此特意引入其内容作为参考。

本发明的洗碗机清洁剂还可包含一种或一种以上的泡沫控制剂。用于此目的的合适的泡沫控制剂是本领域使用的所有的泡沫控制剂, 例如, 有机硅和石蜡油。

所述泡沫控制剂在本发明的洗碗机清洁剂中的存在量优选为小于所述清洁剂总重量的 5 重量%。

本发明的洗碗机清洁剂还可包含酸性源或碱性源, 使得在溶解时获得所需的 pH。上述任何酸性组分都可以是合适的酸性源, 例如多元羧酸。上述任何碱性组分都可以是合适的碱性源, 例如任何强碱弱酸盐。然而,

可存在另外的酸或碱。在碱性组合物的情况下，硅酸盐可以是合适的添加剂。优选的硅酸盐是诸如二硅酸钠和偏硅酸钠等硅酸钠类，以及晶体层状硅酸盐类。

所述清洁剂成型制剂可进一步包含其他常见的清洁剂组分，例如缓蚀剂(例如在银或玻璃上所用的那些缓蚀剂)、表面活性剂、芳香剂、抗菌剂、防腐剂、颜料或染料。

还可以包含漂白剂，必要时可同时包含漂白活性剂。当存在漂白剂时，其在所述组合物中的存在量优选为至少 1 重量%，较优选为至少 2 重量%，更优选为至少 4 重量%；并且该存在量为至多 30 重量%，更优选为至多 20 重量%，最优选为至多 15 重量%。所述漂白剂优选选自诸如过氧化单过硫酸盐(KMPS)等无机过氧化氢合物或有机过酸类及其盐；例如邻苯二甲酰亚氨基过己酸(PAP)。

然而，在没有漂白剂的情况下，即使对于通常认为需要漂白剂的茶锈，也获得了良好的清洁效力。因此，在本发明的组合物中，漂白剂并非优选，因此根据一个方面，所述清洁剂组合物优选包含 10 重量%以下的漂白剂，更优选包含 5 重量%以下的漂白剂，最优选包含 2 重量%以下的漂白剂，特别优选的是所述组合物(基本)不含漂白剂。已发现通过限制组合物中的漂白剂的水平，可获得更好的稳定性，尤其是化学稳定性。

磺化聚合物适合用于本发明。优选的实例包括  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_3\text{R}^4-\text{SO}_3\text{X}$  与任何合适的其他单体单元的共聚物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  各自独立地是 1~6 个碳的烷基或氢，X 是氢或碱，所述单体单元包括改性的丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、乌头酸、甲基延胡索酸、柠康酸和亚甲基丙二酸或它们的盐、马来酸酐、丙烯酰胺、烷撑、乙烯基甲基醚、苯乙烯和其任何混合物。其他用于添加到磺化的(共)聚合物中的合适的磺化单体是 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、3-甲基丙烯酰胺基-2-羟基-丙烷磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙烷磺酸、2-甲基-2-丙烯基-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸 3-磺基丙基酯、甲基丙烯酸 3-磺基丙基酯、磺基甲基丙烯酰胺、磺基甲基甲基丙烯

酰胺及其水溶性盐。在美国 US 5308532 和 WO 2005/090541 中也对合适的磺化聚合物进行了描述。

在存在磺化聚合物的情况下，优选的是，其在所述组合物中的存在量为至少 0.1 重量%，优选为至少 0.5 重量%，更优选为至少 1 重量%，最优选为至少 3 重量%。

在存在磺化聚合物的情况下，优选的是，其在所述组合物中的存在量为至多 40 重量%，优选为至多 25 重量%，更优选为至多 15 重量%，最优选为至多 10 重量%。

在清洁应用中，磺化聚合物用作分散钙磷酸盐化合物并防止其沉积的聚合物。令人惊讶的是，本发明人发现即使与本发明优选的不含磷的组合物组合，所述磺化聚合物仍能提供清洁益处。

本发明的组合物非常适合通过这样的成型方法来制备，所述方法包括提高所述组合物的温度，然后在液化或软化时使其成形。该方法的实例包括注塑(例如，根据 WO 2005/035709 中所描述的方法)、浇模或浇铸和挤出。挤出法是本领域熟知的方法，在此无需对其进行进一步描述。在这些方法中，所述组合物的温度可以是 30°C~60°C，优选为 40°C~50°C。发现即便在存在酶的情况下，所述组合物也没有任何实质性水平的降解；当然，酶是热敏感的。可能是所述组合物的聚结形式(例如基质)为酶提供了保护作用。

虽然注塑和挤出是特别优选的方法，但可以使用制备聚结体的任何其他合适的方法。

本发明中所用的单位剂量元件优选为自支持的(self supporting)，例如，可以是菱形、棒形或球形。

本发明的单位剂量元件优选为在预洗的冷水(通常为 5°C~25°C)中不溶解或不太溶解，但能轻易溶解于主洗的热水中。“不太溶解”是指在预洗中溶解的单位剂量元件不超过 10 重量%。

可用能将所述清洁剂与空气隔绝的试剂(例如，合适的塑料包装材料)包住所述单位剂量元件。但这并非是必须的。令人惊讶的是，本发明人发现，在通常潮湿的环境中，即使在一个再充填体(refill)中包含多个单位

剂量元件，并且一次分别溶解一个单位剂量元件，本发明的清洁剂组合物的单位剂量元件看来仍能在使用期内耐受空气降解。在本发明人的实验中，即使是最后所要溶解的单位剂量元件也仍能保持良好的状态。

优选的是，第一方面的递送盒是具有多个腔室的再充填式装置，所述腔室保留有第一方面的组合物的单位剂量元件，所述单位剂量元件彼此分离，所述递送盒适合放置在外壳内，所述外壳构造在洗碗机中或独立于洗碗机。然而，所述递送腔室的精确设计据认为对于本发明并不重要。本发明是基于这样的发现：此处所述的组合物的单位剂量能耐受反复暴露于温暖潮湿的 ADW(自动洗碗机)条件下。这使得多剂量递送盒成为可能。

本发明的第二方面提供了一种制备第一方面的递送盒的方法，所述方法包括在不使用片剂压实法的情况下形成单位剂量元件。该方法适合包括：制备单位剂量元件并将其导入递送盒内；然而并不排除这样的方法：在制备过程中，在所述递送盒的腔室内形成单位剂量元件。

本发明的第三方面提供了一种洗碗机清洁剂组合物，所述组合物基本上是聚结体，包含至少 20 重量%的 MGDA 和/或 GDA，以及 0.1 重量%~5 重量%的聚乙烯吡咯烷酮。

本发明的第四方面提供了一种在洗碗机内洗涤厨房用具的方法，所述方法采用第一方面的递送盒来提供所需的洗碗机清洁剂组合物，或采用第二方面的洗碗机清洁剂组合物。

在第四方面的一个优选方法中，所述组合物在预洗阶段基本保持不溶解，在主洗中基本溶解。

### 具体实施方式

将通过实施例并参考本发明的下述七个说明性配方对本发明进行进一步描述。

本发明范围内的进一步的改进对本领域技术人员而言是显而易见的。

### 实施例

### 实施例 1

采用下述表 1 中所示的组分准备配方 1~7。按照表 1 中所给的顺序将所述配方添加到 Ruberg-mixer 100 中，同时在 47 rpm 搅拌 4 分钟，从而制备聚结制剂。

在已知条件和表 1 所给的温度下，用约 200 巴的压力对配方 1~7 进行注塑，从而制备清洁剂棒状物。通常可以使用约 150 巴~1000 巴的压力来制备所述棒状物。

作为选择，可用合适的条件将所述组合物挤出，从而制备清洁剂棒状物。

表 1 中所给出的所有量都是用于制备所述配方的所指原料基于配方总重量的百分比。

表 1

原料	配方 1		配方 2		配方 3		配方 4		配方 5		配方 6		配方 7	
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
PEG 1500	5.00	19.00	8.00	15.89	16.00	5.00	15.89	16.00	5.00	16.00	5.00	5.00	5.00	5.00
MGDA 二钠盐		55.55			35.55			35.55						
MGDA 二钠盐/PEG 1500 4:1 混合物(重量:重量)	69.45		40.00						69.45				69.45	
亚氨基二琥珀酸钠四钠盐			16.50											
聚天冬氨酸钠盐			16.50											
谷氨酸二乙酸钠盐				55.56										
三聚磷酸钠 STTP					20.00			20.00						
碳酸钠	7.85	8.05	5.60	7.50	7.75	5.60	7.50	7.75	6.85	7.75	6.85	7.85	7.85	7.85
非离子表面活性剂 C16-18/25 EO 脂肪醇	2.00	2.00	2.00	5.00	5.00	2.00	5.00	5.00	2.00	5.00	2.00	2.00	2.00	2.00
非离子表面活性剂 C16-18/3EO-PO 脂肪醇, 低起泡性	3.40	3.40	3.40	1.40	1.40	3.40	1.40	1.40	3.40	1.40	3.40	1.90	1.90	1.90
改性脂肪醇聚乙二醇醚*1													1.50	1.50
AMPS 磺化聚合物*2	5.00	5.00	3.00	5.00	5.00	3.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
聚丙烯酸酯聚合物*3	5.00	5.00	3.00	5.00	5.00	3.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
酶(蛋白酶)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
酶(淀粉酶)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
聚乙炔吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物(PVP/VA)*4				2.00	2.00		2.00	2.00		2.00				
硅消泡液	0.20			0.20	0.20		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
芳香剂	0.10			0.10	0.10		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ZnSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O				0.35			0.35							
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
注塑温度(°C)	55	53	55	52	52	55	52	52	53	52	53	54	54	54

\*1: Dehypon 3697 GRA M(来自 Cognis, 德国); \*2: Acusol 588G(来自 Rohm & Haas); \*3: Norasol LMW 45, 分子量 4000 (来自 Rohm & Haas); \*4: Luvitech VA64 (来自 BASF, 德国)。Dehypon、Acusol、Norasol 和 Luvitech 是注册商标。



## 实施例 2: GLDA 和 MGDA 浓度对效力的影响的比较

根据下述的 IKW 测试法, 在 Miele 651SC 自动洗碗机中采用 21°GH 和 50°C 的正常洗碗机程序对包含不同水平 MGDA 的组合物的清洁效力进行了测试。

制备包含不同水平的 MGDA 并具有下面表 2 中的配方的制剂 8a~8e。最多使用 60 重量%的 MGDA(基于所述组合物的总重量), 在一些制剂中用柠檬酸三钠代替 MGDA, 以使助洗剂的总量保持为 60 重量%。

表 2

组分	重量%				
	8a	8b	8c	8d	8e
MGDA	60.0	40.0	35.0	30.0	20.0
柠檬酸三钠	0.0	20.0	25.0	30.0	40.0
PEG 1500	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0
碳酸钠	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
非离子表面活性剂 C16-18/25 EO 脂肪醇	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
非离子表面活性剂 C16-18/3EO-PO 脂肪醇, 低起泡性	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
AMPS 磺化聚合物*2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
聚丙烯酸酯聚合物*3	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
酶(蛋白酶)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
酶(淀粉酶)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硅消泡液	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
芳香剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

使用 Ruberg mixer 100 在 47 rpm 将表 2 中的组分混合 4 分钟以形成实施例 1 中所述的聚结体, 从而制备上述制剂 a~e。然后将这样制得的制剂用常规条件和实施例 1 所述的方法进行注塑。

将制剂 a(60%MGDA)对可漂白污渍、淀粉、蛋白质和烧焦污渍的清洁效力作为参照, 并将该值定为 100。将制剂 b~e 的清洁效力表示为相对于制剂 a 的值的百分比, 并将其列于下面的表 3 中。

表 3

	a	b	c	d	e
可漂白污渍	100.0	76.0	68.0	57.0	41.0
淀粉	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
蛋白质	100.0	89.0	81.0	75.0	65.0
烧焦污渍	100.0	100.0	100.0	92.0	81.0

表3中的结果清楚地证明了提高制剂中的MGDA水平对所述组合物的清洁效力的优点。

### 实施例3：固体聚结产品和相应的粉末产品的比较

根据下面提到的IKW测试法测试了实施例1的配方1、2和5对茶锈的清洁效力。通常认为茶锈是需要漂白处理的污渍。等级设为1~10；等级数越高，效力越好。水的硬度为21°GH，在Miele 651SC Plus洗碗机中。结果列于下面的表4中。

表4

	配方1	配方5	配方5
粉末	4.0	4.4	4.4
棒状物	5.4	5.5	5.5

这样，在各个情况下都发现，即使各个情况下的化学起始组成和剂量(20g)都相同，棒状物的清洁效力仍比粉末的清洁效力好。结论是材料的聚结性提供了该益处。

### 实施例4：清洁效力

接下来，根据在SOFW-Journal, 132, 2006年3月, 第55-70页中所公布的IKW(Industrieverband für Körper-und Waschpflege, 法兰克福, 德国)法, 采用Miele 651 SC Plus洗碗机、55°C洗涤温度(漂洗循环中为65°C)和21°GH硬度来评价配方1从第一次洗涤到第十二次洗涤对茶锈、蛋黄污渍和蛋黄/牛奶混合污渍的清洁效力。也就是说, 采用包含12个组合物棒状物的盒。1个棒状物用于洗碗, 而其他11个保存在洗碗机的盒装置中经受洗碗机内的温度和湿度条件, 但将其包封以防止与水直接接触。在下一个循环中, 采用另一个棒状物; 再下一个循环使用另一个棒状物; 以此类推。最后要使用的棒状物已在洗碗机中经历了之前的11个洗涤循环。

这些测试的结果列于图1中, 其中x轴边上的数字表示所述盒中存在的棒状物的数目; 从12然后到11, 直至降到1。可以看出, 从第一次洗涤到第十二次洗涤, 对这些污渍的清洁效力没有显著损失。考虑到组合物的某些组分被认为对温度和湿度相当敏感 — 特别是蛋白酶 — 这些结果非常令人吃惊。

在另一系列的测试中，评价了注塑的棒状物的溶解速度，特别是添加不同量的来自 BASF 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)粘合剂(Luvitec VA 64)的影响。所期望的是所述棒状物能耐受冷预洗，使得其基本保持完整，从而完全溶解在主洗中。所述结果示于图 2 中。没有 PVP 存在时，50℃时溶解速度为约 1g 组合物用 7.5 秒。添加 PVP 使溶解变慢，因此当 PVP 为 2%时，溶解 1g 组合物用了 25.5 秒。

配方 1 对有关污渍的清洁效力 (根据 IKW); 虽然在洗碗机中保存 12 个循环, 但是显示没有显著失去效力; (Miele 651 SC, 55 °C, 21 °GH)

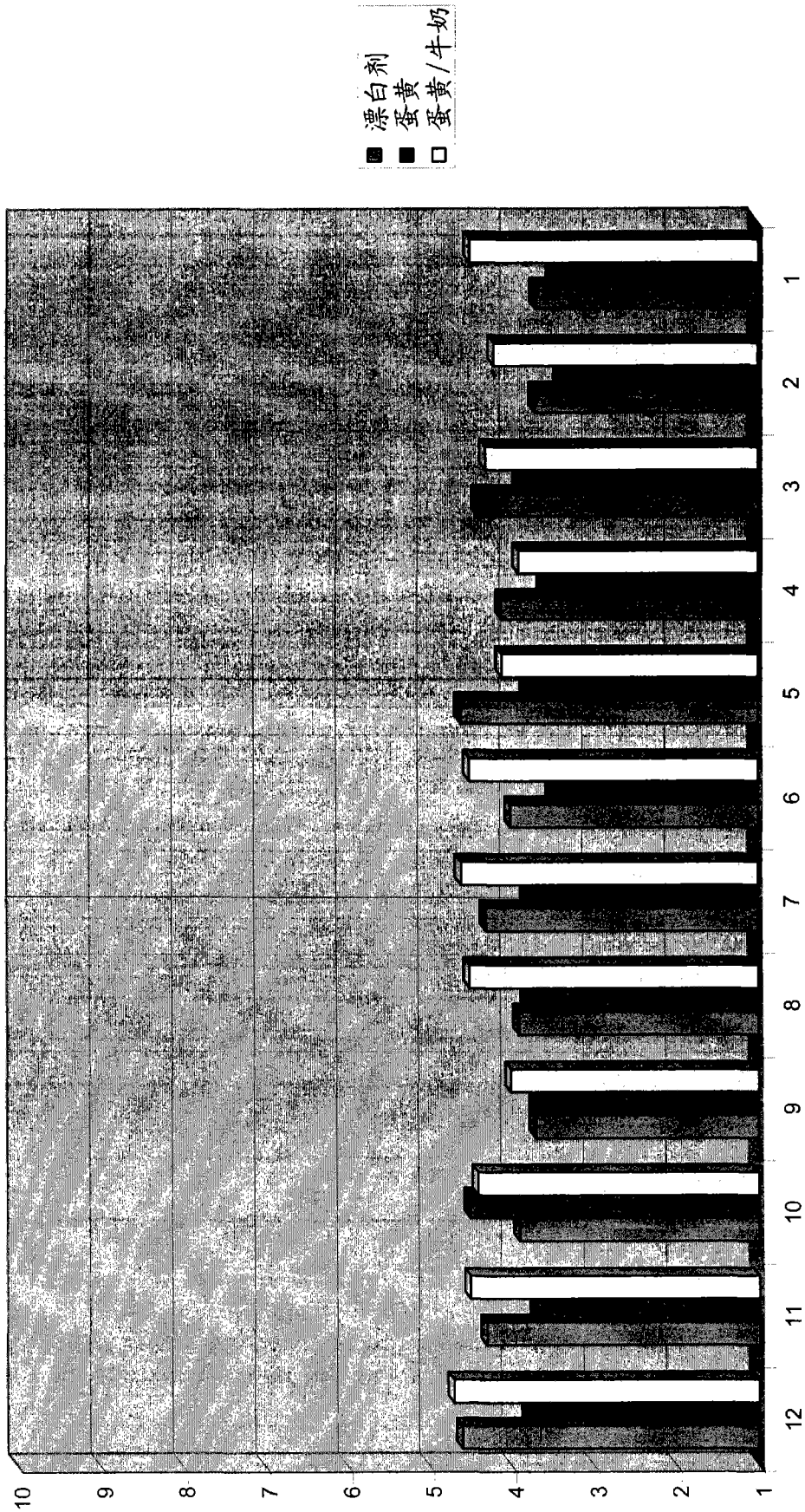
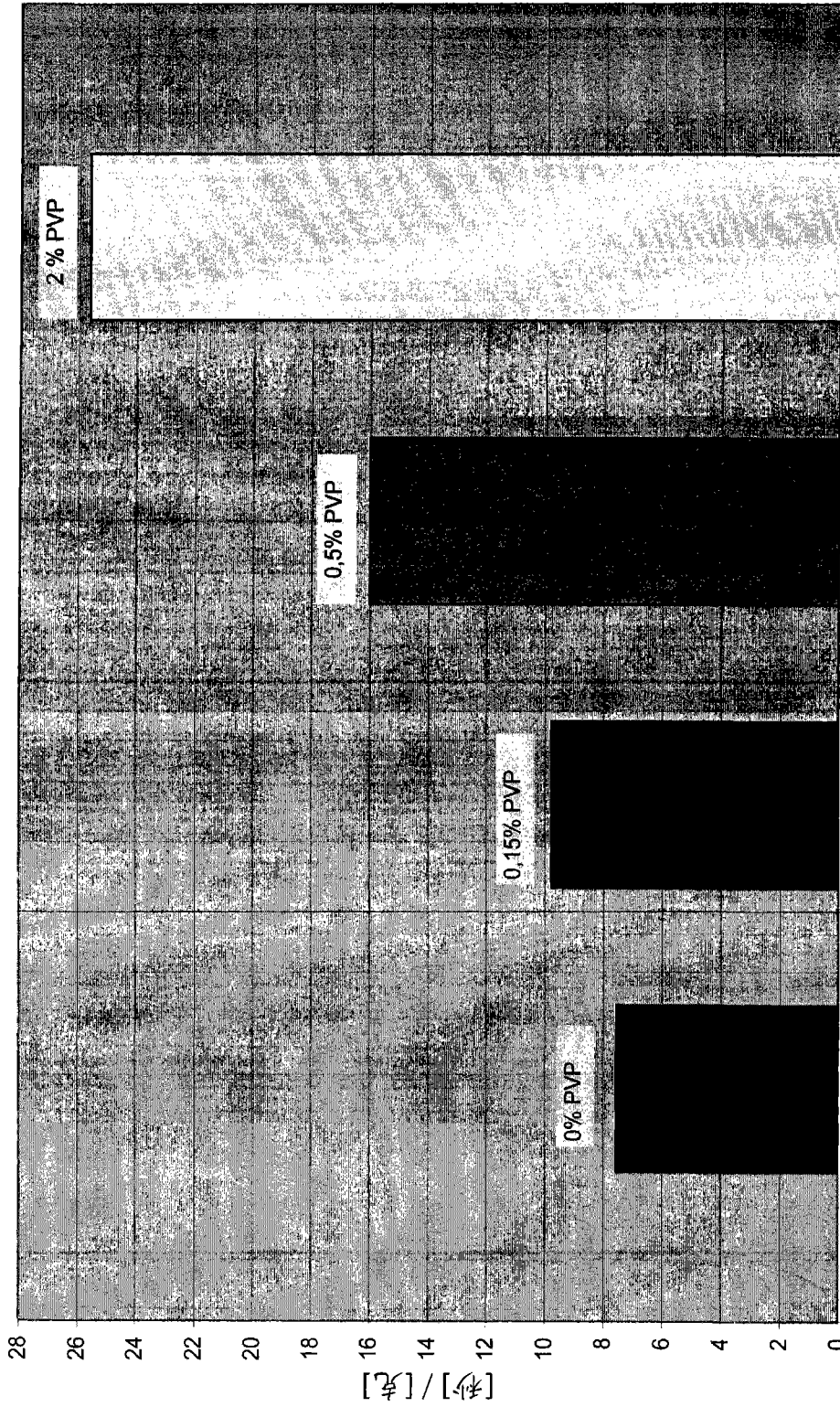


图 1

在 50 °C 溶解 1 克清洁剂的时间 [ 秒 ]



1  
图 2