

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 17/00

C11D 1/825

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98813679.1

[43]公开日 2001年2月21日

[11]公开号 CN 1284992A

[22]申请日 1998.10.13 [21]申请号 98813679.1

[30]优先权

[32]1998.2.20 [33]DE [31]19807321.6

[86]国际申请 PCT/EP98/06475 1998.10.13

[87]国际公布 WO99/42556 德 1999.8.26

[85]进入国家阶段日期 2000.8.18

[71]申请人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72]发明人 莫尼卡·伯克尔 马库斯·泽姆劳
格哈德·布莱茜 弗雷德·尚比尔
海因可·杰本斯 安德烈亚斯·利茨曼
克里斯蒂安·布洛克

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 丁业平 王维玉

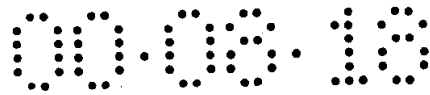
权利要求书3页 说明书24页 附图页数0页

[54]发明名称 改善了特性的洗涤剂片

[57]摘要

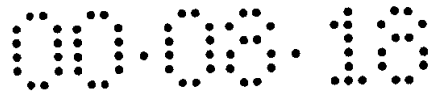
本发明涉及洗涤剂片,它既具有较高的硬度和运输及使用时的稳定性,也有非常好的分解特性。这种良好的特性是通过以下方式实现的,即模制片以10:1至1:10的比例含有以重量计0.2至10%的一种或多种选自烷基多糖苷类和/或多羟基脂肪酸酰胺类的非离子表面活性剂,以及含有以重量计1至15%的一种或多种选自烷氧基化醇的非离子表面活性剂。

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



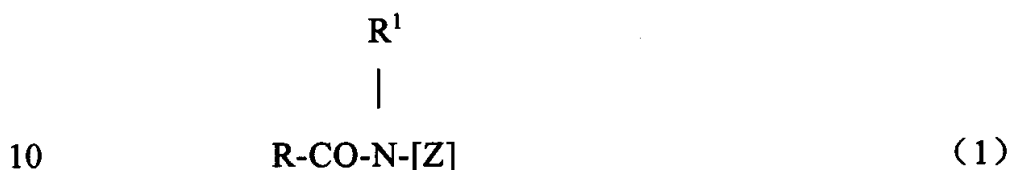
权 利 要 求 书

1. 由压实颗粒状洗涤剂构成的洗涤剂片，含有表面活性剂、助
5 洗涤剂以及任选的其它的洗涤剂成份，其特征在于该片剂以 10: 1 至 1:
10 的比例含有
- a) 0.2 至 10%重量的一种或多种选自烷基多糖苷类和/或多羟基
脂肪酸酰胺类的非离子表面活性剂，和
 - b) 最多 15%重量的一种或多种选自烷氧基化醇的非离子表面活
10 性剂。
2. 根据权利要求 1 的洗涤剂片，其特征在于非离子表面活性剂
的总含量为 1 至 15%重量。
3. 根据权利要求 1 或 2 的洗涤剂片，其特征在于选自烷基多糖
15 苷和/或葡糖酰胺类的非离子表面活性剂与选自烷氧基化醇类的非离子
表面活性剂的比例在 2: 1 至 1: 8 之间，优选在 1: 1 至 1: 7 之间，
特别优选在 1: 2 至 1: 4 之间。
4. 根据权利要求 1 到 3 中任一项所述的洗涤剂片，其特征在于
20 含有以重量计 0.2 至 8%之间，优选 0.5 至 5%之间，特别优选 1 至 3%
之间的一种或多种选自烷基多糖苷类和/或葡糖酰胺类的非离子表面活
性剂。
5. 根据权利要求 1 到 4 中任一项所述的洗涤剂片，其特征在于
25 含有以重量计 1 至 12%之间，优选 2.5 至 10%之间，特别优选 4 至 8%
之间的一种或多种选自烷氧基化醇的非离子表面活性剂。
6. 根据权利要求 1 到 5 中任一项所述的洗涤剂片，其特征在于
30 含有苷化度为 1.0 至 4.0 之间，优选 1.0 至 2.0 之间，更优选 1.1 至 1.4
之间的烷基多糖苷作为非离子表面活性剂。



7. 根据权利要求 1 到 6 中任一项所述的洗涤剂片，其特征在于含有烷基聚葡萄糖苷作为 a) 组非离子表面活性剂。

5 8. 根据权利要求 1 到 5 中任一项所述的洗涤剂片，其特征在于含有多羟基脂肪酸酰胺作为 a) 组非离子表面活性剂，它由化学式 (1) 表示：



式中，R-CO 为 6 到 22 个碳原子的脂族酰基，R¹ 表示氢、具有 1 到 4 个碳原子的烷基或羟基烷基，[Z] 为直链或分枝状具有 3 到 10 个碳原子和 3 到 10 个羟基的多羟基烷基。

15 9. 根据权利要求 8 的洗涤剂片，其特征在于采用了化学式 (1) 所示的多羟基脂肪酸酰胺，其中，R-CO 为 12 到 18 个碳原子的脂族酰基，R¹ 表示氢、具有 1 到 4 个碳原子的烷基或羟基烷基，[Z] 为葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖或木糖单元。

20 10. 根据权利要求 8 的洗涤剂片，其特征在于采用了 C₁₂₋₁₈-N-甲基葡萄糖酰胺（在化学式 1 中，R¹=CH₃；Z=葡萄糖单元）。

25 11. 根据权利要求 1 到 10 中任一项所述的洗涤剂片，其特征在于含有从 8 至 22 个碳原子，优选 8 至 20 个碳原子，特别优选 12 至 18 个碳原子的醇衍生得到的烷氧基化醇作为 b) 组非离子表面活性剂。

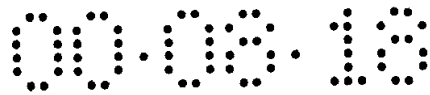
30 12. 根据权利要求 11 的洗涤剂片，其特征在于含有乙氧基化度在 2.0 至 10 之间，优选 5.0 至 8.0 之间，特别优选在 5.5 至 7.0 之间的乙氧基化醇作为 b) 组非离子表面活性剂。

13. 根据权利要求 1 到 11 中的任一项所述的洗涤剂片，其特征在于含有混合烷氧基化醇，特别是乙氧基化和丙氧基化的醇类作为 b) 组非离子表面活性剂。

5

14. 根据权利要求 1 到 13 中的任一项所述的洗涤剂片，其特征在于还含有分解助剂，优选纤维素基分解助剂，该分解助剂优选为颗粒状、聚集颗粒状或压实形式的，其含量占片剂总重量的 0.5-10%，优选 3-7%，更优选 4-6%。

10



说明书

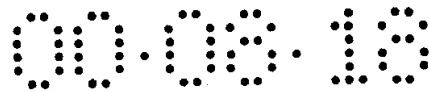
改善了特性的洗涤剂片

5 本发明涉及在特定形状模具里生产的高度致密的洗涤剂片。发明尤其涉及那些在家用洗衣机中使用的用于纺织品洗涤的洗涤剂模制体，简称为洗涤剂片。

10 目前，可从市场上购得液体或固体形式的洗涤剂，固体产品一般被制成常见的粉末或通过造粒或挤压而制成浓缩物形式。浓缩的洗涤剂与常规的粉末相比有优点，即，它们易于包装且花费较低，并且每个洗涤循环可使用较少的剂量。包装尺寸的减少还使运输和储藏费用得以降低。目前可从一些国家买到的最高度浓缩的洗涤剂形式是片剂。虽然水软化剂和清洗剂可以普通片剂形式买到，但是片状的洗衣剂却具有各种问题。这些问题至今防止他们被大规模地广泛使用并难以为消费者接受。由于表面活性剂的含量特别高，片剂中常见的问题更加严重。含有烷氧基化阴离子表面活性剂的洗涤剂片更是问题突出，因为这一类的表面活性剂对片剂的溶解度有负面影响。另一方面，所述表面活性剂却由于它们具有高的清洁性能而是特别需要的。

20 具体而言，足够的硬度和较短的分解时间之间的矛盾是一个中心问题。因为，要有足够的稳定性，也就是说，形状稳定而坚固的洗涤剂片只能通过使用相对高的制片压力才能形成，因此导致了洗涤剂片的各成分被紧密地压制在一起，从而减慢了洗涤剂片在含水洗涤液中的分解速度，也严重减慢了清洗过程中活性物质的释放。片剂分解的延缓又引起其它缺点，即常规洗涤剂片普遍不能从家用洗衣机分配盒进入洗涤程序，因为片剂不能在短时间里分解成足够小的、可以从分配盒进入洗衣机滚筒进行漂洗的次级微粒。

30 为了解决片剂硬度（即运输和使用中的稳定性）和容易分解之间



的矛盾，人们在技术上提出了许多措施。一种在药剂学上为人所熟知而扩展到片状洗涤剂领域的方法，是掺入特定的分解助剂。这种分解助剂可以让水的进入变得更加容易或在与水接触时产生溶胀或起泡或其他分解作用。专利文献中提到的其它解决办法有，将具有一定颗粒大小
5 的预混物压制成片剂，将几种成分与其它成分隔离或用粘合剂将某些成分或整个片剂进行包覆。

Unilever 的专利 EP-A-0 522 766 描述的片剂由压实颗粒状洗涤剂组合物组成，包含表面活性剂、助洗剂和分解助剂（例如纤维素基分解
10 助剂），同时片剂的至少一部分用分解助剂进行了包覆，该分解助剂在片状洗涤剂溶解于水中时产生粘结剂效果和分解作用。这一文献也指出了一个普遍的困难，即如何在保证良好溶解性的基础上制造出具有适当稳定性的片剂。在预被压制成片的混合物中颗粒大小应该超过 200 μm ，各颗粒大小的上下偏差彼此不应超过 700 μm 。

15 其他有关片状洗涤剂生产的文献是 Unilever 的专利 EP-A-0 716 144，它描述了一种带有水溶性物质外壳的片剂；以及描述具有一定溶解度的柠檬酸酯作为片状洗涤剂成分的 Unilever 的专利 EP-A-0 711 827。

20 使用有时会产生分解作用的粘结剂（特别是聚乙二醇）的发明在 Unilever 的专利 EP-A-0 711 828 中有所说明。它描述了在摄氏 28 度至粘结剂熔点的温度条件下，通过将颗粒状洗涤剂组合物压制成片而生产片状洗涤剂，一般是在上述粘结剂熔点温度之下进行压片。从该文献的实施例可以明显地看出，按照该文献的教导，在较高温度下进行
25 挤压制成的片剂显示出较高的抗断裂性。

30 将一些成分与其它成分隔开的洗涤片剂在 Unilever 的专利 EP-A-0 481 793 中有所说明。这份文献所公开的片状洗涤剂含有过碳酸钠，它与所有会影响稳定性的各种成份在空间上进行了隔离。



HenKel 的早期专利申请 19754289.1 描述的洗涤剂片同时具有高的硬度和良好的分解及溶解性能，这些性能是通过在片剂中掺入了烷基多糖苷（APG）而获得的。根据该文献的教导，APG 的含量优选为片剂重量的 0.2%。

以上所有有关洗涤剂片的现有技术文献，均没对能够改善片剂硬度和分解时间的表面活性剂组合做出说明。上述文献也都没有涉及通过有目的地加入能够补偿烷氧化非离子表面活性剂的副作用的其它类别的表面活性剂，来改善含有非离子表面活性剂的洗涤剂片的溶解性。

本项发明的目的是，提供一种含有烷氧化非离子表面活性剂的，并有较高硬度以及良好分解性能的洗涤剂片。

我们发现，如果按照相对于烷氧化非离子表面活性剂一定的比例，在片剂中添加糖类非离子表面活性剂，可以克服洗涤剂片中由烷氧化非离子表面活性剂对硬度以及分解时间带来的负面影响。

本发明为颗粒状洗涤剂经压实得到的洗涤剂片，含有表面活性剂、助洗剂以及任选的其它的洗涤剂成份，其中该片剂以 10: 1 至 1: 10 的比例含有

a) 0.2 至 10%重量的一种或多种选自烷基多糖苷类和/或多羟基脂肪酸酰胺类的非离子表面活性剂；和

b) 1 至 15%重量的一种或多种选自烷氧化醇类的非离子表面活性剂。

在本发明中，洗涤剂片中非离子表面活性剂，即 a) 组和 b) 组非离子表面活性剂的总含量优选在 1 至 15%重量之间。



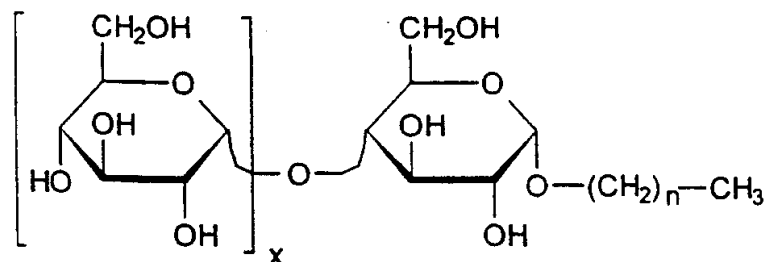
在本发明中，糖类表面活性剂 a) 对烷氧基化物 b) 的比例可以在上述范围内根据需要而变化。原则上，在 1: 10 至 10: 1 间的任意比例都是可以的，但基于洗涤剂片成本的原因，烷基多糖苷类非离子表面活性剂和/或葡糖酰胺类非离子表面活性剂与烷氧基化醇类非离子表面活性剂的比例优选在 2: 1 至 1: 8 之间，更优选在 1: 1 至 1: 7 之间，特别优选在 1: 2 至 1: 4 之间。

a) 组中的非离子表面活性剂来源于烷基多糖苷类和/或葡糖酰胺类。在本发明中，它以片剂总重量的 0.2 至 10% 添加到洗涤剂片中，在此，洗涤剂片中优选含有以重量计 0.2 至 8% 之间，较优选在 0.5 至 5% 之间，特别优选在 1 至 3% 之间的一种或多种选自烷基多糖苷类和/或葡糖酰胺类的非离子表面活性剂。

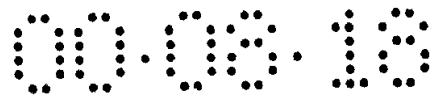
适用于本发明的烷基多糖苷类可以使用通式 $RO(G)_z$ 表示，其中 R 表示具有 8 至 22，优选 12 至 18 个碳原子的直链或者支链（优选在 2 位上有甲基分支）的饱和或未饱和脂族取代基，G 表示代表具有 5 或 6 个碳原子的糖单元，优选葡萄糖单元。苷化度 z 是 1.0-4.0，优选为 1.0-2.0，更优先为 1.1-1.4。

在本发明中，洗涤剂片中所含的作为 a) 组非离子表面活性剂的烷基多糖苷的苷化度优选在 1.0 至 4.0 之间，较优选在 1.0 至 2.0 之间，特别优选在 1.1 至 1.4 之间。

优选使用直链状烷基聚葡糖苷，即多糖苷单元为葡萄糖单元、烷基为正烷基的烷基多糖苷。它可以用以下化学式表示：



这里，x 比上述苷化度 z 小 1，一般在 0 至 3 之间，优选在 0 至



1 之间，更优选在 0.1 至 0.4 之间。亚甲基的数目 n 为 7 至 21 个碳原子，优选 11 至 17 个碳原子。

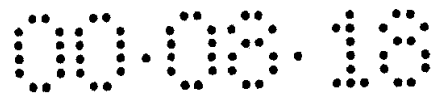
5 洗涤剂片优选含有烷基聚葡糖苷，即，APG 作为 a) 组非离子表面活性剂，APG 中的多糖苷单元为葡萄糖单元。

10 按照本发明，所采用的烷基多糖苷（以下简称为 APG）可以根据已知的工艺用已知的原材料生产。如目前将葡萄糖在酸性催化剂条件下与正丁醇混合，生成丁基多糖苷混合物，再与长链醇在酸性催化剂条件进行转糖苷化反应，生成所期望的烷基多糖苷混合物。葡萄糖也可用期望的长链醇直接进行糖苷化，生成所期望的烷基多糖苷混合物。

15 该产物的结构在一定的范围内也是可以变化的。这里，烷基残基通过选择长链醇来确定。出于经济的原因，工业上容易获取的醇为 8 至 22 个碳原子的醇，特别优选从羧酸或羧酸衍生物氢化生成的天然醇。也可采用通过人工合成的醇如羰基合成醇和齐格勒醇。

20 多糖苷单元 Gy 可以一方面通过选择碳水化合物另一方面通过调节聚合度（苷化度 y ）来确定，正如 DE 19 43 689 中所描写的那样。原则上，可以使用已知的多糖类，如淀粉、麦芽糖糊精、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、木糖等。工业上可得的碳水化合物淀粉、麦芽糖糊精，特别是葡萄糖是优选的。由于从经济角度讲，APG 的合成不是区域和立构选择性的，烷基多糖苷总是多种形式的低聚物的混合物，所述低聚物又代表各种异构体的混合物。它们总是以吡喃糖和呋喃糖形式存在，具有 α -和 β -糖苷键。两个糖单元的结合处也是不同的。

30 按照本发明，可采用的烷基多糖苷可以通过将烷基多糖苷与烷基单糖苷混合后获得。如按照 EP 092 355 公布的方法，烷基单糖苷可以通过烷基多糖苷在极性溶剂如丙酮中获得并浓缩。这里，一般烷基



多糖苷的苷化度可以通过 ^1H -核磁共振测量确定。

作为非离子表面活性剂，除了 a) 组中的烷基多糖苷类外，还可以使用葡糖酰胺类。在本专利申请中，术语“葡糖酰胺类”是多羟基脂肪酸酰胺的统称。它可由化学式 (1) 表示：



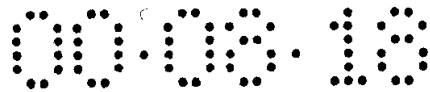
这里，R-CO 为 6 到 22 个碳原子的脂族酰基， R^1 表示氢、具有 1 到 4 个碳原子的烷基残基或羟基烷基残基，[Z] 为直链或分枝状带有 3 到 10 个碳原子和 3 到 10 个羟基的多羟基烷基。多羟基脂肪酸酰胺是一类已知物质，它一般通过对还原糖与氨、烷基胺或者链烷醇胺进行还原性的胺化，之后再与脂肪酸、脂肪酸烷基酯或脂肪酰氯进行酰化得到。

洗涤剂片优选含有化学式 (1) 所表示的多羟基脂肪酸酰胺作为非离子表面活性剂。



这里，R-CO 为 6 到 22 个碳原子的脂族酰基， R^1 表示氢、具有 1 到 4 个碳原子的烷基残基或羟基烷基残基，[Z] 为直链或分枝状带有 3 到 10 个碳原子和 3 到 10 个羟基的多羟基烷基。

优选采用的化学式 (1) 的多羟基脂肪酸酰胺，其酰基 R-CO 具有相对较窄的链分布，[Z] 残基为一般的糖残基。在本发明内，洗涤剂片优选含有化学式 (1) 的多羟基脂肪酸酰胺，这里，R-CO 为 12 到 18 个碳原子的脂族酰基， R^1 表示氢、具有 1 到 4 个碳原子的烷基残基



或羟基烷基残基，[Z]为葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖、木糖单元。

5 在本发明特别优选的实施方案中，上位概念“葡糖酰胺类”不是多羟基脂肪酸酰胺的统称，而是指葡糖酰胺，即，它是指由化学式(1)表示的，其中[Z]残基由葡萄糖派生的化合物。洗涤剂片特别优选选用C₁₂₋₁₈-N-甲基葡糖酰胺（化学式1中R¹=CH₃；Z=葡萄糖残基）。

10 在本发明中，多羟基脂肪酸酰胺，在上下文中简称为葡糖酰胺类还包括化学式(2)所示的物质。



15 这里，R为7到12个碳原子的直链或分枝状的烷基或链烯基残基，R¹表示带有2到8个碳原子的直链或分枝状或环状的烷基残基或芳基，R²表示带有1到8个碳原子的直链、支链或环状烷基或芳基或氧基烷基，优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或苯基，[Z]为直链状多羟基烷基残基，其烷基链上至少带有2个羟基取代基，或者被烷氧基化，优选采用这些残基的乙氧基或丙氧基化衍生物。

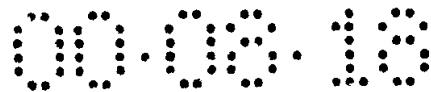
20

[Z]优选通过一种还原糖例如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖或木糖的还原性胺化得到。N-烷氧基或N-芳氧基取代的化合物例如可以按照国际专利申请WO-A-95/07331通过在一种醇化物

25 催化剂存在下与脂肪酸甲酯反应转化成所需的多羟基脂肪酸酰胺。

在本发明中，洗涤剂片中含有占片剂1至15%重量的烷氧基化醇类非离子表面活性剂作为第二组非离子表面活性剂。

30



优选 b) 组非离子表面活性剂的使用剂量范围比较窄, 因此洗涤剂片中一种或多种选自烷氧基化醇类的非离子表面活性剂的含量以重量计优选在 1 至 12% 之间, 更优选在 2.5 至 10% 之间, 特别优选在 4 至 8% 之间。

5

可选用天然或合成的长链醇作为能够通过烷氧化而提供 b) 组非离子表面活性剂的醇。出于经济的原因, 优选工业上容易获取的有 8 至 22 个碳原子的醇, 特别优选从羧酸或羧酸衍生物氢化生成的天然醇(所谓的脂肪醇)。也可采用通过人工合成的醇如羰基合成醇和齐格勒醇。

10

按照本发明, 优选选用 12 到 18 个碳原子的伯醇, 其醇部分含有直链或优选在 2-位置有甲基分枝的残基, 或一般在羰基合成醇中常见的直链与甲基分枝混合的残基。在优选的烷氧化非离子表面活性剂中, 醇部分的链分布范围比较窄, 因此, 洗涤剂片优选含有的作为非离子表面活性剂的烷氧基化醇应从具有 8 至 22 个碳原子, 优选 8 至 20 个碳原子, 特别优选 12 至 18 个碳原子的醇中获得。

15

20

然而, 特别优选具有来自天然来源的有 12 至 18 个碳原子的醇例如来自椰子油、棕榈油、硬脂或油醇的线性取代基并且每摩尔醇有平均 2 至 8 摩尔 EO 的脂肪醇乙氧基化物。优选的乙氧基化的醇包括例如每摩尔具有 3 或 4 摩尔 EO 的 C_{12-14} 醇、具有 7 摩尔 EO 的 C_{9-11} 醇、具有 3 摩尔 EO、5 摩尔 EO、7 摩尔 EO 或 8 摩尔 EO 的 C_{13-15} 醇、具有 3 摩尔 EO、5 摩尔 EO 或 7 摩尔 EO 的 C_{12-18} 醇或者它们的混合物, 例如每摩尔具有 3 摩尔 EO 的 C_{12-14} 醇和具有 5 摩尔 EO 的 C_{12-18} 醇的混合物。所给出的乙氧基化度是统计学的平均值, 对于特定的产物来说, 该值可以是一个整数或者一个分数。优选的脂肪醇乙氧基化物具有较窄的同系物分布(较窄范围的乙氧基化物, NRE)。除了这些非离子表面活性剂以外, 还可以使用每摩尔具有超过 12 摩尔 EO 的脂肪醇。这样的例子是每摩尔具有 14 摩尔 EO、25 摩尔 EO、30 摩尔 EO 或 40

25

30

摩尔 EO 的硬脂醇。

按照本发明，优选的洗涤剂片中含有乙氧基化度为 2.0-10，优选 5.0-8.0，更优选 5.5-7.0 的乙氧基化醇作为 b) 组非离子表面活性剂。

5

当然也可以采用那些不仅与环氧乙烷或环氧丙烷或其它烷氧化试剂反应而且也可以通过与几种烷氧化试剂的同步反应或相继反应获得（如乙氧基化和丙氧基化）的烷氧化醇。这种混合型烷氧基化的非离子表面活性剂可以具有各种 EO-PO 单元的统计序列或者以嵌段或接枝聚合物的形式存在。

10

因此，作为 b) 组非离子表面活性剂，洗涤剂片优选含有混合型烷氧化醇，特别是含有乙氧基化和丙氧基化的醇。

15

为了提高洗净率，按照本发明，可以使用阴离子、非离子、两性离子或阳离子表面活性剂。从经济的角度和洗净效果考虑，优选采用阴离子表面活性剂。

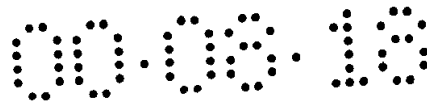
20

作为阴离子表面活性剂例如可以使用磺酸盐和硫酸盐。磺酸盐类表面活性剂优选 C₉₋₁₃ 烷基苯磺酸盐、烯烴磺酸盐(也就是说烯烴和羟基烷烴磺酸盐的混合物)以及二磺酸盐，例如由带封端或中间双键的 C₁₂₋₁₈ 单烯烴通过用气体三氧化硫磺化并接着对磺化产物进行碱性或酸性水解所得到的二磺酸。适用的还有例如由 C₁₂₋₁₈ 链烷烴通过氯磺化或者磺氧化接着水解或中和所得到的链烷磺酸盐。同样适用的还有 α-磺化脂肪酸(磺酸酯)，例如加氢椰子、棕榈仁或硬脂酸的 α-磺化的甲酯。

25

其它适用的阴离子表面活性剂是硫化的脂肪酸甘油酯。本申请上下文中的脂肪酸甘油酯是单、二和三酯及其混合物，在制备时通过用 1 至 3 摩尔脂肪酸酯化一甘油或者用 0.3-2 摩尔甘油将三甘油酯转酯化

30



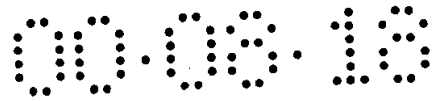
得到的。优选的硫化脂肪酸甘油酯是 6 至 22 个碳原子的饱和脂肪酸例如己酸、辛酸、癸酸、肉豆蔻酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸或山萘酸的硫化产物。

5 烷基(烯基)硫酸盐优选 C_{12-18} 脂肪醇硫酸半酯的碱金属盐，特别是钠盐，所述脂肪醇例如来自椰子脂肪醇、硬脂脂肪醇、月桂基、肉豆蔻基、鲸蜡基或硬脂基醇或者 C_{10-20} 羰基合成醇和这类链长的仲醇的半酯。另外优选的是这类链长的烷基(烯基)硫酸盐，它们含有一个合成的由石油化工原料制备的直链烷基，它们具有与基于酯化学基料的
10 的相应化合物相似的降解性质。从洗涤角度看， C_{12-16} 烷基硫酸盐和 C_{12-15} 烷基硫酸盐以及 C_{14-15} 烷基硫酸盐是优选的。2,3-烷基硫酸盐也是适用的阴离子表面活性剂，它们可以按照美国专利说明书 3,234,258 或 5,075,041 制备，并可以作为壳牌油品公司的市售产品以商品名称 DAN[®]得到。

15 适用的还有含有 1-6 摩尔环氧乙烷的乙氧基化直链或支链 C_{7-21} 醇的硫酸一酯，例如每摩尔含有平均 3.5 摩尔环氧乙烷(EO)的 2-甲基支链的 C_{9-11} 醇或每摩尔含有 1-4 摩尔 EO 的 C_{12-18} 脂肪醇的硫酸一酯。由于其具有高的起泡性质，在清洁剂中只能以较低的量使用，例如 1-
20 5wt%。

其它适用的阴离子表面活性剂还有烷基磺化琥珀酸盐类，它们也称为磺化琥珀酸盐或磺化琥珀酸酯，以及磺化琥珀酸与醇(优选脂肪醇，特别优选乙氧基化的脂肪醇)的一酯和/或二酯。优选的磺化琥珀酸酯含有 C_{8-18} 脂肪醇残基或其混合物。特别优选的磺化琥珀酸酯含有
25 由乙氧基化脂肪醇衍生的脂肪醇取代基，它们被看成是非离子表面活性剂(见如下说明)。特别优选的还有其脂肪醇取代基由较窄范围的乙氧基化脂肪醇衍生的磺化琥珀酸酯。也可以使用在烷(烯)基链上有 8 至 18 个碳原子的烷(烯)基琥珀酸或其盐。

30



其它的阴离子表面活性剂特别可以考虑皂类。适用的有饱和脂肪酸皂，例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、氢化芥酸和山萮酸的盐类，以及特别是由天然脂肪酸如椰子油、棕榈仁油或硬脂酸得到的皂类混合物。

5

包括皂类的阴离子表面活性剂可以以其钠、钾或铵盐以及有机碱如一、二或三乙醇胺的可溶性盐的形式存在。阴离子表面活性剂优选以钠或钾盐的形式存在，特别是以钠盐形式存在。

10

按照本发明，对于向洗涤剂片中添加的非离子表面活性剂的选择，没有特别的限制，而可以自由地配方。但是洗涤剂片中的皂含量一般占洗涤剂片总重量的 0.2% 以上。优选非离子表面活性剂为苯磺酸烷基酯和脂族醇硫酸酯。

15

在洗涤剂中，除了洗涤活性物质之外，助洗剂也是重要的成份。按照本发明，洗涤剂片还可以含有所有洗涤剂和清洗剂中经常使用的任何助洗剂，特别是沸石、硅酸盐、碳酸盐、有机助洗增效剂，和不存在生态问题的磷酸盐。

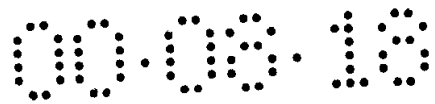
20

适用的晶体层状硅酸钠的通式为 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，其中 M 表示钠或氢，x 表示 1.9-4 的数字，y 表示 0-20 的数字，x 优选的数值为 2、3 或 4。这种晶体层状硅酸盐例如已由 EP-A-0 164 514 所描述。在优选的晶体层状硅酸盐中，M 表示钠，x 为 2 或 3。β-和 δ-二硅酸钠 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 都是特别优选的，其中 β-二硅酸钠例如可以按照国际专利申请 WO-A-91/08171 所述的方法得到。

25

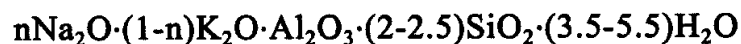
其它可用的助洗剂是非晶形的硅酸钠，其 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 系数 ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}$ 比例) 为 1:2-1:3.3，优选为 1:2-1:2.8，特别优选为 1:2-1:2.6，其溶解滞后，具有二次洗涤性能。相对于传统非晶形硅酸钠的溶解滞后可以通过不同的方式引起，例如通过表面处理、配制、致密/压制或

30



者通过过度干燥。在本发明中，“非晶形”指“X 射线非晶形”。这就是说，硅酸盐在 X 衍射试验中没有象晶体物质那样典型的清楚的 X 射线反射，而总是一个或多个分散的 X 射线最大峰，其宽度为多个衍射角度单位。当硅酸盐颗粒在电子衍射试验中具有不鲜明或者甚至锋利的衍射峰时，可以导致很好甚至特别好的助洗剂性能。这可以解释为，产物具有 10 至几百 nm 数量级范围的微晶体，其中优选该数值最大 50nm,特别是最大 20nm。这种 X 射线非晶形的硅酸盐具有相对于传统水玻璃的溶解滞后，德国专利申请 DE-A-44 00 024 对此已有描述。特别优选的是压制/致密的非晶形硅酸盐、配制的非晶形硅酸盐和过度干燥的 X 射线非晶形硅酸盐。

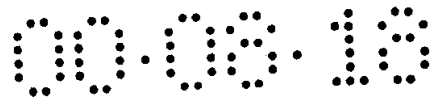
所使用的细晶状合成的并含有结晶水的沸石优选是沸石 A 和/或沸石 P。沸石 P 特别优选沸石 MAP[®](Crosfield 公司的市售产品)。适用的还有沸石 X 以及 A、X 和/或 P 的混合物。市售可得并且在本发明中优选使用的例如也可以是由沸石 X 和沸石 A 组成的共晶体(约 80wt%的沸石 X)，该物质由 CONDEA Augusta S.p.A.以商品名 VEGOBOND AX[®]出售，并可以由下式表述：



该沸石既可以在颗粒配制品中作为助洗剂，也可以用来对压制成的混合物进行整体“粉化”，其中通常以两种方式将沸石掺入到预混物中。适用的沸石具有的平均粒径小于 10 μm (体积分布；测定方法：犁刀计数器法)，优选含有 18-22wt%，特别优选 20-22wt%结晶水。

当然，也可以使用通常公知的磷酸盐作为助洗剂，假如这种使用没有生态方面的禁忌。特别适用的是正磷酸、焦磷酸和特别是三聚磷酸的钠盐。

可以使用的有机助洗剂例如是以其钠盐形式使用的多羧酸类如柠



柠檬酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、酒石酸，糖酸类如氨基酸、次氨基三乙酸（NTA）以及其混合物，只要其使用时在生态方面无问题即可。优选的盐是多羧酸类如柠檬酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、酒石酸，糖酸类及其混合物的盐。

5

为了使高压制得的洗涤剂片易于分解，也可以加入分解助剂，即所谓的洗涤剂片崩解剂，以便缩短分解时间。根据 Römpp(第 9 版，6 卷，4440 页)和 Voigt “制药工艺教科书” (第 6 版，1987 年，182-184 页)，洗涤剂片崩解剂或分解加速剂是一种助剂，该助剂在水中或胃液中可以使得洗涤剂片快速分解，并以可吸收的形式来释放药物。

10

基于该物质的崩解剂作用，其在水进入时体积变大，一方面其本身体积变大(膨胀)，另一方面通过释放气体产生压力，使得洗涤剂片分解成为小颗粒。早已公知的分解助剂例如是羧酸酯/柠檬酸体系，其中也可以加入其它有机酸。膨胀分解助剂例如是合成的聚合物如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或者天然聚合物，例如改性的天然物质如纤维素和淀粉及其衍生物，藻酚盐或酪蛋白衍生物。

15

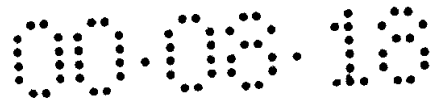
以洗涤剂片的重量为基准，优选的洗涤剂片含有 0.5-10wt%，优选 3-7wt%，特别优选 4-6wt%的一种或多种分解助剂。

20

本发明优选使用基于纤维素的分解助剂作为优选的分解助剂，因此，优选的洗涤剂片中含有 0.5-10wt%，优选 3-7wt%，特别优选 4-6wt% 基于纤维素的分解助剂。纯纤维素的分子式总组成是 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，表示纤维二糖的 β -1,4-聚缩醛，纤维二糖本身由两个葡萄糖分子组成。适用的纤维素由约 500-5000 个葡萄糖单位构成，其平均分子量为 50000-500000。本发明中，可用作纤维素基分解助剂的还有通过纤维素的聚合物相似反应得到的纤维素衍生物。这种化学改性的纤维素包括例如羟基-氢原子被取代的酯化或醚化产物。其羟基由不通过氧原子连接的官能团所代替的纤维素也可以用作纤维素衍生物。纤维素衍生

25

30



物包括例如碱金属纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、纤维素酯和纤维素醚以及氨基纤维素。上述的纤维素衍生物优选不单独用作纤维素基分解助剂，而是与纤维素混合使用。混合物中纤维素衍生物的含量优选低于 50wt%，特别优选低于 20wt%，以纤维素基分解助剂为基准。特别优选使用不含纤维素衍生物的纯的纤维素作为纤维素基分解助剂。

作为分解助剂使用的纤维素优选不以细颗粒形式使用，而是在与压制的预混物混合之前转化成一种较粗大的形式，例如通过造粒或压缩。含有粒状或必要时聚集颗粒状崩解剂的洗涤剂片已由德国专利申请 DE 197 09 991(Stefan Herzog)和 DE 197 10 254(汉高)以及国际专利申请 PCT/EP 98/1203(汉高)所公开。这些文献还进一步描述了粒状、压实或聚集颗粒状纤维素崩解剂的制备方法。这种分解助剂的粒度大多为 200 μ m 以上，优选至少 90wt%为 300-1600 μ m，尤其是至少 90wt%为 400-1200 μ m。前面所述和文献所述的粗大的纤维素基分解助剂在本发明中优选用作分解助剂，并可以由 Rettenmaier 公司以 Arbocel[®] TF-30-HG 名称得到。

可以使用微晶纤维素作为其它纤维素基分解助剂或作为该成分的组份。微晶纤维素通过纤维素的部分水解得到，其工艺条件是仅仅侵蚀和完全溶解非晶形范围的纤维素(约为纤维素总量的 30wt%)，而晶体范围(约 70wt%)则不受影响。接着解聚通过水解形成的微细纤维素，得到一次颗粒粒度约为 5 μ m 并被压缩成为平均粒度为 200 μ m 的颗粒状微晶纤维素。

本发明特别优选的洗涤剂片还含有一种分解助剂，优选含有一种纤维素基分解助剂，特别优选含有粒状、聚集颗粒状或压实形式的纤维素基分解助剂，其含量为 0.5-10wt%，优选 3-7 wt%，特别优选 4-6wt%，以洗涤剂片重量为基准。

洗涤剂片的制备通过对位于压榨机空腔内的待压制混合物施压来

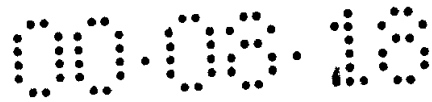


进行。在最简单的情况下，洗涤剂片的制法在下文被简称为压片，即直接压制待压制成片的混合物，而不必事先造粒。这种直接压片的优点是简单和成本低，因为没有其它的工艺步骤，也不需要其它的设备。与此相反也有缺点。应当直接压片的粉末混合物必须具有足够可塑的可加工性和良好的流动性能，另外，在存放、运输和装填模槽的过程中不能出现分离现象。这三个条件对多数混合物是很难满足的，所以直接压片法在制备洗涤剂片时并不常用。通常制备洗涤剂片以粉末状组份为原料(一级颗粒)，通过适用的方法将其聚集或造粒成为粒度较大的二次颗粒。再将这种颗粒或颗粒混合物然后与各个的粉末状添加物混合，并被送去压片。

在本发明的范围内优选的洗涤剂片通过将颗粒状的预混物压制成片得到，该预混物由至少一批含表面活性剂的颗粒和至少一种此后混合的粉末状组份组成。如果待压制的预混物具有与常见的压制洗涤剂相似的堆积密度，这对随后制得的洗涤剂片是有利的。特别优选待压制预混物的堆积密度为至少 500g/l，优选至少 600g/l，特别优选至少 700g/l。

在颗粒状预混物压制成为洗涤剂片之前，可以用细粒表面处理剂对预混物“粉化”。这对于预混物和成品洗涤剂片的性能和物理性质(存放、压制)都是有利的。细粒粉化剂是现有技术已知的，大多使用沸石、硅酸盐或其它无机盐。优选用细粒状沸石对预混物“粉化”，其中优选八面沸石型沸石。

本发明优选的洗涤剂片由一种颗粒状预混物组成，该预混物含有颗粒状组份和以后混合进来的粉末状物质，其中以后混合进来的粉末状组份是一种八面沸石型沸石，其粒度低于 100 μ m，优选低于 10 μ m，特别优选低于 5 μ m，其含量占待压制预混物重量的至少 0.2wt%，优选至少 0.5wt%，特别优选大于 1wt%。



除了上述的成份--表面活性剂、助洗剂和分解助剂之外，按照本
发明，洗涤剂片还可以含有一些洗涤剂/清洗组合中的常用的成份，
如漂白剂、漂白活化剂、酶、香料、香料载体、荧光剂、染料、泡沫
抑制剂、硅氧烷油、抗再沉淀剂、光亮剂、变色抑制剂、抗串色剂和
防腐剂等。

5

在起漂白剂作用而在水中提供 H_2O_2 的化合物中，过硼酸钠四水合
物和过硼酸钠一水合物是特别重要的。其它可以使用的漂白剂例如是
过碳酸钠、过氧化焦磷酸盐、柠檬酸盐过水合物以及提供 H_2O_2 的过
酸盐或过酸，例如过苯甲酸盐、过氧邻苯二甲酸盐、过壬二酸、邻苯
二甲酸并亚酰胺过酸或者过二十二烷二酸。

10

为了使在 $60^\circ C$ 或以下洗涤时的漂白效果更加理想，可将漂白活
化剂作为单独的组分或作为组分 b) 中的成分而掺入。作为漂白活化
剂可以使用在过水解条件下优选产生 1-10，更优选 2-4 个碳原子的脂
族过氧化羧酸和/或必要时取代的过苯甲酸的化合物。适用的物质带有
所述碳原子数的 O-和/或 N-酰基基团和/或必要时取代的苯甲酰基基
团。优选的漂白活化剂是多酰基化的亚烷基二胺，特别是四乙酰基亚
乙基二胺(TAED)；酰基化的三嗪衍生物，特别是 1,5-二乙酰基-2,4-二
氧代六氢-1,3,5-三嗪(DADHT)；酰基化的甘脲，特别是四乙酰基甘脲
(TAGU)；N-酰基亚酰胺，特别是 N-壬酰基琥珀酰亚胺(NOSI)；正-酰
基化的苯酚磺酸盐，特别是正-壬酰基-或异壬酰基氧-苯磺酸盐(正-异-
NOBS)；羧酸酐，特别是邻苯二甲酸酐；酰基化的多元醇，特别是三
醋精；乙二醇二乙酸酯和 2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃。

15

20

25

除了常规的漂白活化剂以外，洗涤剂片中还可以加入所谓的漂白
催化剂。该物质是加强漂白作用的过渡金属盐或者过渡金属络合物如
Mn-、Fe-、Co-、Ru-或者 Mo-硒络合物或者羰基络合物。也可以使用
带有含 N-三角架配位体的 Mn-、Fe-、Co-、Ru-、Mo-、Ti-、V-和 Cu-
络合物以及 Co-、Fe-、Cu-和 Ru-氨络合物作为漂白催化剂。

30

作为酶可以考虑蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶、纤维素酶或其混合物。特别适用的是由细菌或真菌菌株例如枯草芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌和灰色链霉菌得到的酶催活性物质。优选使用枯草杆菌蛋白酶类型的蛋白酶，尤其是由 *lentus* 芽孢杆菌得到的蛋白酶。混合酶例如由蛋白酶和淀粉酶或者蛋白酶和脂肪酶或者蛋白酶和纤维素酶或者纤维素酶和脂肪酶或者由蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶或者蛋白酶、脂肪酶和纤维素酶制成的混合酶，特别是含纤维素酶的混合物是特别重要的。在有些情况下也可以使用过氧化酶或氧化酶。酶可以吸附在载体物质上和/或嵌入壳层物质中，以避免过早地分解。本发明洗涤剂片中酶、混合酶或酶颗粒的重量含量例如可以是 0.1-5wt%，优选 0.1-2wt%。

此外，根据本发明，洗涤剂片还可以含有对织物的油脂洗涤有正面影响的组份(所谓的防污染剂)。当已经用本发明含有可溶解该油脂的组份的洗涤剂多次洗涤过的织物变脏时，其效果特别明显。优选使用的溶解油脂的组份包括例如非离子纤维素醚如甲基纤维素和甲基羟丙基纤维素，其甲氧基含量为 15-30 wt%，羟丙氧基含量为 1-15 wt%，以非离子纤维素醚为基准；还包括现有技术已知的邻苯二甲酸和/或对苯二甲酸的聚合物或其衍生物，特别是乙烯对苯二甲酸聚合物和/或聚对苯二甲酸乙二醇酯或者其阴离子和/或非离子改性衍生物。其中特别优选的是邻苯二甲酸和对苯二甲酸的聚合物的磺化衍生物。

洗涤剂片可以含有二氨基芪二磺酸或其碱金属盐的衍生物类型的光亮剂作为光亮剂。适用的光亮剂是 4,4'-双-(2-苯胺基-4-吗啉基-1,3,5-三嗪基-6-氨基)-芪-2,2'-二磺酸或者类似结构的化合物(后者中用一个二乙醇氨基基团、甲基氨基基团、苯胺基基团或 2-甲氧基乙基氨基基团取代了吗啉基基团)。还可以含有取代的二苯基苯乙烯基类型的光亮剂，例如 4,4'-双-(2-磺基苯乙烯基)-二苯基、4,4'-双-(4-氯-3-磺基苯乙烯基)-二苯基或 4-(4-氯苯乙烯基)-4'-(2-磺基苯乙烯基)-二苯基的碱金属盐。也可以使用上述光亮剂的混合物。

在本发明的制剂中添加染料和香料是为了改善产品的美学效果，并且为用户提供除了柔软外在视觉和感觉上“独特和不会混淆”的产品。适用的香料可以使用单一的香料化合物，例如酯、醚、醛、酮、醇和烃类型的合成产物。酯类的香料化合物例如是苜基乙酸酯、苯氧基乙基异丁酸酯、对叔丁基环己基乙酸酯、里哪基乙酸酯、二甲基苜基-甲基乙酸酯、苜基乙基乙酸酯、里哪基苜甲酸酯、苜基甲酸酯、乙基甲基苜基-甘氨酸酯、烯丙基环己基丙酸酯、styrallyl 丙酸酯和苜基水杨酸酯。醚例如是苜基乙基醚，醛例如是 8-18 个碳原子的直链烷醛、柠檬醛、香茅醛、香茅基氧基乙醛、仙客来醛、羟基香茅醛、铃兰醛和波旁醛(Bourgeonal)。酮例如是芷香酮、 ∞ -异甲基紫罗兰酮和甲基-柏木酮，醇例如是茴香脑、香茅醇、丁子香酚、香叶醇、芳樟醇、苜基乙基醇和松油醇，烃例如主要是如柠檬烯和蒎烯那样的萜烯。优选使用不同香料的混合物，它们共同产生一种相应的香味。这样的香料也可以含有来自植物的天然香料混合物，例如来自松树、柑橘、茉莉花、广霍香、蔷薇或衣兰油。同样适用的还有麝香葡萄油、洋苏叶油、甘菊油、丁香油、蜜蜂花油、薄荷油、桂皮叶油、椴花油、刺柏果油、香根草油、乳香油、波斯树脂油和岩蔷薇油以及橙花油、橙花油、橙壳油和檀香油。

按照本发明，洗涤剂片中通常含有占整个配方重量 0.01%以下的染料，而香料占总重量的 2%以下。

香料可以直接掺入到本发明洗涤剂片中，但是优选把香料施加到承载物上以加强香料与洗涤物的粘附力，以便通过缓慢释放可以长期维持纺织物上的香气。这些香料承载物可以使用如环糊精，环糊精—香料复合物，它们任选地用其它辅助成份包覆。

为了改进本发明洗涤剂片的美学效果，它们可以用适当的染料染成适当的颜色。优选的染料是专业人员能够毫无困难地选择的，它们

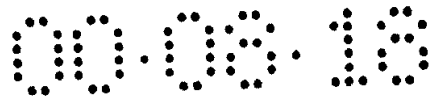


应当具有较高的储存稳定性，而且对产品的其它组份和光不敏感，以及对织物纤维没有突出的亲和性，以便不将它们着色。

5 按照本发明，在生产片剂时，首先使各成分干混在一起（所用各成分可全部或部分成粒），再采用传统工艺将所得混合物制成一定形状，特别是压片。为了制备本发明的洗涤剂片，位于模具的两个凸模之间的预混物被压制成为一种固体挤压物。在下文中简称为压片的该过程分为四个阶段：计量、压缩(弹性变形)、塑性变形和脱模。

10 首先，将预混物倒入模具中，添加量和所得片剂的重量和形状由下凸模的位置和模具的形状决定。即使是在片剂产量较大时，剂量的平均分配也优选通过预混物的体积分配方式获得。在压片的下一步，上凸模接触预混物并继续向下凸模方向运动。在压缩阶段，将预混物颗粒逐渐压实在一起，两个压模之间的填充空间持续减小。从某一个位置起（即，加在预混物上的压力足够时），开始发生塑性形变，预混物颗粒联在一起并形成片剂。按照预混物不同的物理性质，预混物颗粒可能被部分压碎，它在更大的压力下形成预混物的烧结物。压片速度越高，即产量越高时，弹性形变的时间也越短，形成的片剂可能具有或大或小的空腔。在压片的最后一个阶段，做成的片剂由下凸模
15 20 从模具中压出并用其后的运输工具运走。直到这时，片剂的重量才最终确定，而它的形状和大小由于以后的物理变化（回缩、结晶作用，冷却等）还有可能发生变化。

25 压片在市场上常见的压片机中进行，压片机可以装备一个或两个凸模。在后一种情况下，不仅上凸模产生压力，下凸模在压制过程中也向上凸模运动，同时上凸模向下运动。在小量生产时，优选使用偏心压片机，其中凸模固定在一个偏心叶片上，该叶片安装在一个以特定转速运行的轴上。压模的运动类似于常见的四冲程发动机的工作模式。压制可以靠上下凸模进行，也可以将多个凸模固定在偏心叶片上，其中凹模孔的数目相应地增加。偏心压片机的产量按照其类型由每小
30



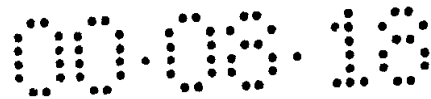
时几百至最大 3000 片变化。

5 在大量生产时，通常使用旋转压片机，其中在一个凹模台环状设置
10 有多个凹模。凹模的数目按照类型由 6 至 55 变化，其中较大的凹模也可以在市场上买到。凹模台的每个凹模都有一个上凸模和下凸模，压力既可以单独由上凸模或下凸模造成，也可以由两个凸模共同造成。凹模台和凸模围绕一个共同的垂直轴运动，其中凸模在转动过程中借助于轨道状弯道切换到装填、压缩、塑性变形和脱模位置。在需要升高或降低凸模至特殊雕刻的位置（装填、压缩、脱模），该弯道通过附加的低压块、下拉轨道和上升轨道支撑。凹模的装填通过刚性固定的加料装置-加料座进行，该装置与一个预混物储存容器相连接。预混物上的压力可以通过上凸模和下凸模的压制途径分别调节，其中压力通过脱模头在可调节压力辊上的来回滚动产生。

15 为了提高产量，旋转压片机可以配备两个加料座以便只有半圈用于制片。为了制备两层或多层洗涤剂片，可以前后安置多个加料座，而不必在继续装填之前使容易压实的第一层脱模。通过合适的压制过程也可以以此方式制备带包衣的洗涤剂片和牛眼式洗涤剂片，其具有洋葱式结构，其中在牛眼式洗涤剂片的情况下没有覆盖核心或核心层
20 的上侧，因而可以看到核心。旋转压片机也可以配备简单或复合冲模，例如外周 50 个孔和内周 35 个孔可同时用于压制。现代旋转压片机的产量可以达到每小时一百万片以上。

25 适用于本发明目的的压片机例如可以从 Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern(CH)以及 Courtoy N.V., Halle(BE/LU)公司买到。特别适用的例如是 LAEIS, D 公司制造的 HPF 630 液压双击冷锻机。

30



5

洗涤剂片可以制成预定的空间形式和预定的大小，空间形式实际上可以考虑所有可操作的构型，例如板状、棒或条状、立方体、长方六面体和带有平面侧面的相应的空间形式以及带有圆环状或椭圆形截面的圆筒状构型。该最后的构型包括片剂至高径比大于 1 的致密圆柱体状洗涤剂片。

10

分份的压制品可以由相互分开的单个元件构成，各个元件与预定的洗涤剂和/或清洁剂的剂量相适应。但也可以使多个这样的物料元件放在一个压制品中，其中特别通过预定的中断位置将其分成容易分开的小的单位。对在欧洲常见的带有水平机构的机器中使用的织物洗涤剂来说，这种分份压制品的构型可以为柱型或长方六面体形式，其中直径/高之比优选为 0.5:2 至 2:0.5。常见市售的液压压型机、偏心压型机或旋转式压型机都是适用于制备这种压制品的装置。

15

洗涤剂片另外一个实施方式的空间形式是其大小适用于常见市售家用洗衣机的分配室，使得洗涤剂片不必辅助计量装置而直接计量加入到冲洗室中，在冲洗过程中逐步溶解。当然也可以毫无问题地使用通过辅助计量装置计量的洗涤剂片。

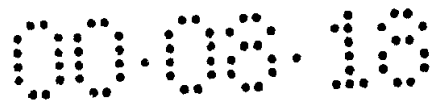
20

可以制备的另一种优选的多相洗涤剂片具有厚长和薄短片段交替出现的板状或盘式结构，其中单个的片段由薄短片段表示的“多相插销”在应该断开的位置隔开，并以此方式加入到机器中去。这种“插销状”洗涤剂片洗涤剂的原理也可以应用到其它几何形状，例如在垂直延伸的三角形上实现，这些三角形仅仅沿其一侧相互连接。

25

在另一实施方案中，也可以不把多种成份压制成一个单一的片剂，而是使片剂具有多个分层，即至少有两个分层。这里，各个分层的溶解速度可以各不相同，这样可获得的在应用特性上有很多优点的片剂。例如有的片剂含有相互能够产生不良影响的成份，那么就可以把一种成份添加到溶解较快的分层中，而把另一种成份添加到溶解较

30



慢的分层中。这样，当一种成份已经发挥完作用后，另一种成份才开始溶解。片剂的各层可以是层叠状的，这时在外层还没有完全溶解时，片剂的内层已经开始溶解了；或者，也可以使内层被一个完整的外壳包被，这样可以阻止内层物质的过早溶解。

5

在本发明另一优选的实施方案中，片剂由至少三个层组成，即有两个外层和至少一个内层，其中至少一个内层含有过氧漂白剂。这里，层叠状结构的片剂的上下两个底面和包芯状片剂的最外层均不含过氧漂白剂。另外，也可以将过氧漂白剂和可能含有的漂白活化剂和/或酶在空间上加以分隔。这种多层片剂的优点是，不仅可以通过洗涤剂槽或洗涤剂分配系统加入到洗液中使用，而且可以直接与洗衣机内的被洗物接触，而不会有漂白剂造成色斑的危险。

10

15

另外，通过将洗涤剂的每种成份在压制前进行涂覆或对整个片剂进行涂覆处理，也可以达到相近的效果。这里，例如，可以用水溶液或乳浊液对尚未涂覆的片剂进行喷涂，也可以通过已知的熔融包覆工艺获得涂层。

20

压制后的洗涤剂片具有很高的稳定性。柱型洗涤剂片的抗压强度可以通过径向抗压应力的测定值得到。该值由下式确定：

$$\phi = \frac{2P}{\pi Dt}$$

25

这里 ϕ 表示径向抗压应力(径向断裂强度，DFS)，单位是帕，P是导致对洗涤剂片施加的使其破裂的力，单位是牛顿，D是洗涤剂片的直径，单位是米，t是洗涤剂片的高度。

实施例

30

将含表面活性剂的颗粒与其它粉状成份混合制成预混物，然后放入 Korsch 压片机中压制。调节压片压力，生产出两种系列的不同硬度

的洗涤剂片。

5 按照本发明，用于生产片剂 E1 的表面活性剂颗粒 A 含有以重量计 1.1%的 APG 和 6.4%的乙氧基化醇类非离子表面活性剂(APG:乙氧基化物的比例为 1:5.82)。生产片剂 V1 的表面活性剂颗粒 B 只含有以重量计 0.5%的 APG 和 7.0%的乙氧基化醇(APG:乙氧基化物的比例为 1:14)。生产片剂 V2 的表面活性剂颗粒 C 正好含有相反比例的 APG 和乙氧基化醇(APG:乙氧基化物的比例为 14: 1)。

10 片剂 E1、V1 和 V2 以及 E1'、V1' 和 V2' 只有硬度不同，而其组成相同。表面活性剂颗粒与压片用预混物的组成见表 1 和 2。

表 1: 表面活性剂颗粒的组成(重量%)

	A	B	C
苯磺酸 C ₉₋₁₃ 烷基酯	18.6	18.6	18.6
带 7EO 的 C ₁₂₋₁₈ 脂族醇	6.4	7.0	0.5
C ₁₂₋₁₈ 脂族醇硫酸酯	4.1	4.1	4.1
C ₁₂₋₁₆ 烷基-1,4-糖苷	1.1	0.5	7.0
皂	1.6	1.6	1.6
光亮剂	0.8	0.8	0.8
碳酸钠	14.4	14.4	14.4
硅酸钠	6.7	6.7	6.7
丙烯酸-马来酸共聚物	5.3	5.3	5.3
沸石 A (无水活性物质)	27.6	27.6	27.6
水, 盐	余量	余量	余量



表 2: 预混物的组成(重量%)

表面活性剂颗粒	61.3
沸石	2.0
过硼酸钠一水合物	23.7
TAED	2.4
泡沫抑制剂	4.7
聚丙烯酸酯	1.4
香料	0.5
分解助剂(纤维素)*	4.0

* 压制纤维素(颗粒大小:90%重量 > 400 μ m)

5 将力施加在片剂的侧面上, 使片剂发生变形直至折断, 测量片剂所能承受的最大力, 从而测量片剂的硬度。

测量片剂分解性能时, 将片剂放入装有水的玻璃杯(600ml 水, 30 摄氏度)中, 测量片剂至完全分解时所需的时间。

10 借助于旋转压片机(Modell 公司)把各种预混物压成各种系列的片剂。一个系列的片剂在硬度和分解时间等方面可能有所不同, 因为旋转压片机的压力不如偏心压片那样能够准确调节。

每一系列片剂的实验数据见表 3:

15

表 3: 洗涤剂片 [物理参数]

洗涤片	E1	V1	V2	E1'	V1'	V2'
强度	43-51N	38-45N	40-47N	51-59N	53-60N	52-61N
分解时间	15-22 秒	30-37 秒	40-50 秒	23-27 秒	42-48 秒	大于 50 秒