

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 17/00

C11D 3/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99813770.7

[43]公开日 2001 年 12 月 26 日

[11]公开号 CN 1328599A

[22]申请日 1999.11.24 [21]申请号 99813770.7

[30]优先权

[32]1998.11.27 [33]GB [31]9826105.0

[86]国际申请 PCT/EP99/09175 1999.11.24

[87]国际公布 WO00/32740 英 2000.6.8

[85]进入国家阶段日期 2001.5.28

[71]申请人 荷兰联合利华有限公司

地址 荷兰鹿特丹

[72]发明人 R·拉姆默斯 S·D·利姆

H·塔姆梅斯 G·M·维尔舍林

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 片状洗涤剂组合物

[57]摘要

压缩颗粒状组合物的片状洗涤剂以及制备这种片剂的方法,其中片剂或其区域包括有机洗涤剂和水溶性助剂,和所述片剂或其区域由含有以下物质的组合物压制而成:(i)含有占其自身重量至少 45% 的非离子洗涤剂的颗粒,和(ii)其他成分。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 压缩颗粒状组合物的片状洗涤剂, 其中所述片剂或其区域包括有机洗涤剂和水溶性助洗剂, 其特征在于所述片剂或其区域由包含以下物质的组合物压制而成:
- 5 (i) 含有占其自身重量至少 45%(重量)的非离子洗涤剂的颗粒, 和
 (ii) 其他成分。
2. 根据权利要求 1 的片剂, 其中所述组合物含有至少 50%(重量)的非离子洗涤剂的颗粒。
- 10 3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的片剂, 其中所述片剂或区域的组合物含有 3-40%(重量)的非离子洗涤剂, 其至少一半以所述颗粒的形式存在。
4. 根据任何一项前述权利要求的片剂, 其中所述片剂或区域的组合物也包括含有其自身重量至少 20%的非皂阴离子洗涤剂的颗粒。
- 15 5. 根据权利要求 4 的片剂, 其中所述片剂或区域的组合物含有 5-50%(重量)的非皂洗涤剂, 其至少一半以含有至少 45%(重量)的非离子洗涤剂的颗粒的形式或以含有其自身重量至少 20%的其他非皂洗涤剂的颗粒的形式存在。
6. 根据任何一项前述权利要求的片剂, 其中片剂或其区域中的至少 90%的非皂有机洗涤剂包含在含有其自身重量至少 45%(重量)的非离子洗涤剂的颗粒中, 或包含在含有其自身重量至少 20%(重量)的其它非皂洗涤剂的颗粒中。
- 20 7. 根据任何一项前述权利要求的片剂, 其中所述片剂或区域的组合物包括含有其自身重量至少 80%的一种或一种以上选自以下的水溶性物质的颗粒: 20℃下每 100 克水的水溶解度超过 50 克的化合物、含有其自身重量至少 50%的 I 相无水形式的三磷酸钠, 及其混合物。
- 25 8. 根据权利要求 7 的片剂, 其中所述片剂或区域的组合物含有 15-60%(重量)的所述颗粒, 该颗粒含有其自身重量至少 80%的一种或

一种以上的水溶性物质。

9. 根据权利要求7的片剂，其中所述片剂或区域的组合物含有25-50%(重量)的所述颗粒，该颗粒含有其自身重量至少80%的一种或一种以上的水溶性物质。

5 10. 根据权利要求7-9中任一项的片剂，其中所述片剂或区域的组合物含有20-60%(重量)的所述三磷酸盐，该三磷酸盐被部分水合以便使含有的结合水的量为所述三磷酸钠的至少1%(重量)。

11. 根据权利要求7-9中任一项的片剂，其中所述片剂或区域的组合物含有25-55%(重量)的颗粒，该颗粒含有其自身重量至少95%
10 的、被部分水合以便使得结合水的含量为所述三磷酸钠的至少1%(重量)的三磷酸盐。

12. 根据权利要求7-9中任一项的片剂，其中所述片剂或区域的组合物含有至少20%(重量)的所述颗粒，所述颗粒含有占其自身重量至少80%的一种或一种以上的、在20℃下每100克水的水溶解度超过
15 50克的盐。

13. 根据权利要求12的片剂，其中所述化合物为一种或一种以上的部分或全部水合的柠檬酸钠、部分或全部水合的乙酸钠和乙酸钾。

14. 根据任何一项前述权利要求的片剂，其中总体而言所述片剂含有5-40%的非皂有机洗涤剂和15-80%的助洗剂。

20 15. 根据权利要求14的片剂，总计含有以无水形式计30-60%(重量)的三磷酸钠。

16. 根据任何一项前述权利要求的片剂，其中所述片剂或其区域的组合物含有10-60%的颗粒，该颗粒含有其自身重量40-80%的助洗剂和其自身重量20-60%的其他非洗涤剂物质。

25 17. 用于制备如在任一项前述权利要求中所定义的片剂的方法，该方法包括使本身含有其自身重量至少45%的非离子洗涤剂的所述颗粒与其他洗涤剂成分混合，然后将所得组合物压制成片剂。

说明书

片状洗涤剂组合物

5 本发明涉及片状洗涤剂组合物(特别是用于织物洗涤的片剂)。这种片剂的优点是无须使用者量出粉末或液体的体积。取而代之的是一种或多种片剂提供适宜量的用于洗涤洗衣机内的单荷载或可用于手洗的组合物。因而对消费者而言它们更容易处理及给料。

片状洗涤剂组合物在许多文献中已有描述并在市场上销售。

10 通常通过将一定量颗粒形式的洗涤剂组合物进行压缩或压紧来制备这种片剂。我们希望片剂在使用前的干燥中具有适宜的机械强度,但当加入到洗涤液时又能快速分解和分散/溶解。然而很难同时获得这两种性能。因当使用更大的压力使片剂压紧使得片剂的密度及强度得以提高的同时,在使用中当片剂与洗涤液接触时其分解/溶
15 解速度降低。有机洗涤剂起粘合剂的作用,但典型用量的这种洗涤剂也可阻碍片剂的分解和溶解。我们的 EP-A-466485 解释了当片剂得到湿润时,阴离子洗涤剂能够形成阻碍水渗透进所述片剂内部的粘滞相。

 该 EP-A-466485 描述了片状洗涤剂,其中在组合物的第一种颗粒
20 状组分内含有阴离子洗涤剂。该第一种颗粒状组分占总组合物的 2-40%。在本申请文件的大多数实施例中,使非离子洗涤剂与占整个组合物的大部分的颗粒混合或附载在这些颗粒中。

 在一些目前市售的片剂当中,将阴离子与非离子洗涤剂共同结
 合到基料粉末中,该粉末与其他成分混合以形成压制成片剂的组
25 合物。所述喷雾干燥的基料粉末构成了组合物的约 40%。其含有约为基料粉末 25%的阴离子洗涤剂和约为所述基料粉末 12%的非离子洗涤剂。

 在本发明中采用结合较高比例的非离子洗涤剂的颗粒来制备片

状洗涤剂。根据本发明，提供了一种压缩颗粒状组合物的片剂，其中所述片剂或其区包括有机洗涤剂和水溶性助洗剂，其特征在于所述片剂或其区由含有以下物质的组合物中压紧而成：

- (i) 包含占其自身重量至少 45% 的非离子洗涤剂的颗粒，和
- (ii) 其他成分。

这些片剂可以是均相，也可以是多相。在本说明书中，术语“均相”用来指通过压紧单一颗粒状组合物而制成的片剂，但并非意味着该组合物的所有颗粒必须是相同的组成。术语“多相”用来指片剂含有众多离散的区域(如层、嵌入物或涂层)，各离散区域均来自颗粒状组合物的压紧。在多相片剂中，所述片剂的每一个离散区域将优选构成所述片剂总重量的至少 10%。

通过使用这些颗粒我们可以制备出具有良好综合性能的片剂，其在使用前具有引人注目的强度，而当使用将其与水接触时又能迅速分解开来。

所述颗粒可包含足够的非离子洗涤剂至构成其自身重量的至少 50%。优选所述片剂或区域的组合物包含 1-40%(重量)的非离子洗涤剂，其至少一半以所述颗粒的形式存在。

通常还存在阴离子洗涤剂，并以包含其自身重量至少 20% 的非皂阴离子洗涤剂的颗粒的形式提供。

本发明用于织物洗涤的片剂通常将包含(总计)：

- 至少 5%(重量)、更好至少 8%(重量)、至高不超过 40%(重量)、可以不超过 30%(重量)的非皂有机洗涤剂(优选为阴离子及非离子洗涤剂的组合)；

- 至少 15%(重量)、更好至少 20 或 25%(重量)、至高 80%(重量)、可以不超过 70 或 60%(重量)的一种或多种助洗剂，可以是水溶性助洗剂、水不溶性助洗剂或水溶性和水不溶性助洗剂的混合物；

- 任选其他成分，其量至少为所述片剂的 10%(重量)。

本发明还可包括用于机器洗碟的片剂，其包含少量(如 1-8%(重

的非离子洗涤剂，条件是片剂包括所述包含至少 45 的非离子洗涤剂、20-99%的助洗剂以及可能根本不存在阴离子洗涤剂的颗粒。

现将更详细讨论洗涤剂片剂的构成物质，并将提及各种任选和优选的特征。

5

非离子洗涤剂颗粒

用于本发明中的非离子洗涤剂颗粒包含其自身重量至少 45%、更好至少 50%的非离子洗涤剂(即一种或多种非离子并具有去污表面活性剂性能的有机化合物)。优选其包含少于 10%(重量)的合成(即非皂)阴离子洗涤剂，并优选基本上不含非皂阴离子洗涤剂。

10

非离子有机洗涤剂化合物包括可通过烯化氧(特别是环氧乙烷)与具有疏水基和活性氢原子的化合物(如脂族醇、酸、酰胺或烷基苯酚)进行反应得到的产物。

15

非乙氧基化的非离子洗涤剂包括烷基多苷、甘油单醚和多羟基酰胺(葡糖酰胺)。

具体的非离子洗涤剂化合物为烷基(C_{8-22})苯酚-环氧乙烷缩合物、线性或支化脂族 C_{8-20} 伯醇或仲醇与环氧乙烷的缩合产物以及通过使环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺的反应产物进行缩合所得的产物。

20

特别优选的是伯醇和仲醇的乙氧基化物，特别是每摩尔醇平均采用 3-20 摩尔环氧乙烷进行乙氧基化的 C_{9-11} 和 C_{12-15} 伯醇和仲醇。

优选非离子洗涤剂颗粒含有多半为水不溶性的无机载体物质。所述不溶性的载体物质可包括二氧化硅或硅铝酸盐(如沸石)。然而，如果存在硅铝酸盐，则优选其量小于颗粒的 10%(重量)。非离子洗涤剂的量可超过颗粒的 50%(重量)，如 52%或以上。

25

通过在成粒机或一些其他类型的混合装置中将非离子洗涤剂喷洒到载体物质上可制备含有吸附在固体载体物质上的非离子洗涤剂的颗粒。

还可包括起改进所述颗粒物理性能作用的其他物质。通常将这

些物质称为“结构剂”。其例子为平均分子量在 4,000-12,000 范围内的聚乙二醇/聚丙二醇、钠皂、平均分子量在 30,000-200,000 范围内的聚乙烯醇。优选结构剂的量为 0.5-20%(重量)。结构剂可与其他成分一起加入,或在成粒作用的第二步骤期间加入。

5 优选的载体为吸油量至少为 1.0ml/g 的二氧化硅。吸油量是众所周知的参数,并可通过 DIN ISO 787/5 中所描述的技术进行测量。优选吸油量为至少 1.5ml/g、更优选为至少 2.0ml/g。

10 优选在颗粒中有至少 10%、更优选至少 15%的这种二氧化硅,并且颗粒中二氧化硅的量大于硅铝酸盐的量(如果存在的话)。所述颗粒包含低于其自身重量 10%的硅铝酸盐。

15 通过将各种组分在成粒机(如 Eirich RV02 成粒机,或在以下设备中:如来自日本的 Fukae Powtech Co 的 Fukae 混合机、由德国 Dierks & Sohne 提供的 Diosna V-系列、购自英国 TH Fielder Ltd 的 Pharma Matrix、来自德国 Dais Werke GmbH, Mannheim 的 Lodige CB 系列和 Dais T160 系列)中混合在一起可以一步法或两步法生产非离子洗涤剂颗粒。

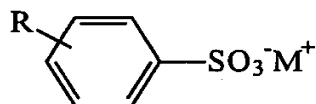
20 优选非离子洗涤剂颗粒的平均粒度范围为 200-2,000 μ m,使得至少 80%的这些颗粒的粒度在 180-2,000 μ m。非离子洗涤剂颗粒可提供由 1%、更好为 2%或 3%至 30%或可能更高的片剂或片剂的区域。更优选这些颗粒构成 8-20%的片剂或片剂的区域。

通常根据本发明的片剂或片剂的区域可包含 1%(优选 3%)-40%(重量)的非离子洗涤剂,其至少一半以含有至少其自身重量 40%的非离子洗涤剂的颗粒的形式存在。

25 阴离子洗涤剂

片剂通常包含具有去污表面活性剂性能的一种或一种以上非皂有机化合物的阴离子洗涤剂。

阴离子洗涤剂可全部或主要包括下式的线性烷基苯磺酸盐:



式中，R 为 8-15 个碳原子的线性烷基， M^+ 为加溶阳离子，尤其是钠。

具有式



- 10 的伯烷基硫酸盐在工业上是重要的阴离子洗涤剂，并可用于本发明中。式中 R 为 8-18 个碳原子、特别是 10-14 个碳原子的烷基链或烯基链， M^+ 为加溶阳离子。

通常上述线性烷基苯磺酸盐或伯烷基硫酸盐或其混合物是所需的非皂阴离子洗涤剂，并可提供 75-100% 的阴离子非皂洗涤剂。

- 15 其他可用的非皂阴离子洗涤剂的例子包括各种烯烃磺酸盐、链烷磺酸盐、磺基琥珀酸二烷基酯，以及脂肪酸酯磺酸盐。

阴离子洗涤剂颗粒可含有一些非离子洗涤剂。阴离子洗涤剂颗粒还可含有各种次要成分，如水、羧甲基纤维素钠、荧光增白剂、染料等。

- 20 优选将阴离子洗涤剂以颗粒的形式混合，这些颗粒含有至少其自身重量 20%、可能更高比例(例如至少其自身重量的 50%)的阴离子洗涤剂。通过喷雾干燥或成粒法可制备包含 20-40% 阴离子洗涤剂的颗粒。

- 25 用于生产含有高浓度阴离子洗涤剂的方法见述于 WO 96/06916A 和 WO 96/06917A(Unilever) 中。在这些方法中，将含有阴离子洗涤剂、或酸性洗涤剂前体以及碱性中和剂的含水膏状物进料至干燥区，在其中加热所述膏状物以降低其含水量，随后在冷却区中冷却干燥后的物质形成洗涤剂颗粒。

- 30 所需的干燥区处于微真空状态以便利于水分及挥发物的去除。100 托至大气压的真空可提供相当大的方法灵活性。但超过 500 托以上至大气压的真空具有减少基本投资同时又提供真空操作的优点。

所述方法可在任何适宜的装置中进行，但优选使用闪蒸反应器。

适宜的闪蒸反应器包括如可购自 VRV Spa Impianti Industriali 的 Flash Drier 系统。干燥区的传热面积至少为 10m^2 。冷却区需要的传热面积至少为 5m^2 。

正如在我们的 WO97/32003A 中所述的那样，可采用冷却气流处理冷却区中的物质。或者，可将细碎的非洗涤剂固体物质(如沸石或二氧化硅颗粒)引入到该区中以便粘附于这些颗粒的表面上。这种物质可构成颗粒重量的 3-25%。

上述工艺路径可提供包括颗粒重量的至少 60% 的阴离子洗涤剂和不超过颗粒 5%(重量)的水的急骤干燥的洗涤剂颗粒。

这些阴离子洗涤剂颗粒可包括颗粒重量的至少 66%、更好至少 70% 但不超过 96% 的阴离子洗涤剂。颗粒的孔隙率为颗粒体积的 0-25%，以及使得至少 80% 的颗粒的粒度为 180-1500 微米的粒子大小分布。如上所述，可通过游离酸中和原位形成阴离子洗涤剂。中和剂可为氢氧化钠溶液或碳酸钠。然而，当阴离子洗涤剂为伯烷基硫酸盐(PAS)时由于其酸性形式不稳定而使得原位中和似乎不是适宜的方法。

阴离子洗涤剂颗粒可提供 5%-至少 30%(重量)的片剂或片剂的区域。其量可为至少 8% 或 10%。其量不能超过片剂或区域重量的 20%，当颗粒包含其自身重量至少 70% 或 75% 的非皂阴离子洗涤剂时更是如此。

其他类型的有机洗涤剂如两性洗涤剂可包括在内，但不优选。优选至少 50%(重量)、更好至少 90%(重量)片剂或片剂区域中的所有非皂有机洗涤剂包括在含有至少 40% 非离子洗涤剂的颗粒中，或在含有至少其自身重量 20% 的非皂有机洗涤剂的其他颗粒中。

增强分解颗粒

我们发现并在此前公开过可通过某些物质来提高片剂分解的速度。因而我们的 EP-A-839906 指出可通过三磷酸钠(富含无水三磷酸

钠的 I 相形式同时还可以进行部分水合)来提高片剂分解速度。我们的 EP-A-711827 和 EP-A-838519 指出可通过高度水溶性的物质、特别是某些盐来加速具有水不溶性的非磷助洗剂的片剂分解速度。

在本发明的优选形式中，片剂或区域的组分为含有在水中起加速片剂分解作用的物质的颗粒，并且为高溶解度的物质或为特定形式的三磷酸钠，或为这两者的组合。这种物质可以组合物的至少 15 或 20%、可能至少 25%至 50 或 60%以及可能更高的片剂或其区域的形式存在。

两种可能的组分中的一种为高度水溶性物质，其为在 20℃ 下溶解度为每 100 克水至少 50 克的化合物、特别是盐。

在 20℃ 下每 100 克水至少 50 克的溶解度是一个格外高的溶解度：许多被分类为水溶性的物质的溶解度均小于此值。

以下列举一些可用的高度水溶性的物质，其溶解度表达为在 20℃ 下形成 100 克水的饱和溶液的固体的克数：

物质	溶解度(克/100 克)
二水合柠檬酸钠	72
碳酸钾	112
尿素	>100
无水乙酸钠	119
三水合乙酸钠	76
七水合硫酸镁	71
乙酸钾	>200

而一些其他常见的物质在 20℃ 下的溶解度为：

物质	溶解度(克/100 克)
氯化钠	36
十水合硫酸钠	21.5
无水碳酸钠	8.0

无水过碳酸钠	12
无水过硼酸钠	3.7
无水三磷酸钠	15

5 优选这种高度水溶性的物质以基本纯的物质的颗粒形式(即每一种这样的颗粒含有超过 95%(重量)的物质)混合。但所述颗粒可以含有具有这种溶解度的物质与其他物质的混合物,条件是特定溶解度的物质提供至少 50%(重量)、更好至少 80%的这些颗粒。

10 另一种可能性是所述促进分解的颗粒为含有超过 50%(颗粒的重量)三磷酸钠处于无水 I 相形式的颗粒。这种颗粒可含有至少 80%(重量)、可能至少 95%(重量)的三磷酸盐。

在洗涤剂组合物中三磷酸钠作为螯合助洗剂是众所周知的。它
以水合的形式和两种晶态无水的形式存在。存在低温形式的常规晶
态无水形式即公知的 II 相以及在高温下稳定的 I 相。加热至转变温
15 度(约为 420℃)以上时 II 相相当快地转化为 I 相,但逆反应较慢。因此
在室温下 I 相三磷酸钠是亚稳态的。

在 US-A-4536377 中给出了在低于 420℃ 的温度下通过喷雾干燥
生产含有高比例的三磷酸钠 I 相的颗粒的方法。

20 含有此 I 相形式的颗粒通常将含有 I 相形式的三磷酸钠(在颗粒
中至少有 55%(重量)的三磷酸盐)。其他形式的三磷酸钠通常存在的
比例很低。虽不优选,但其他盐也可包括在颗粒中。

此三磷酸钠最好是部分水合的。水合程度应至少为颗粒中三磷酸
酸钠重量的 1%。其范围可为 2.5-4%,或更高,如高至 8%。

25 适宜的物质可从市场上购得。供应商包括 Rhone-Poulenc(法国)
和 Albright & Wilson(英国)。

我们发现来自 Rhone-Poulenc 的“Rhodiaphos HPA 3.5”特别的
适合。这种品级的三磷酸钠的一个特征是其在标准的 Olten 实验中水
合得相当快。我们发现其水合速度与无水三磷酸钠一样快,但在使

用中当所述物质与水接触时，在避免六水合物发生不合需要的结晶方面预水合似乎是有益的。

助洗剂

5 片剂或片剂区域通常含有助洗剂。可以是方才描述类型的三磷酸钠。包括 II 相占多数或水合的三磷酸钠。也可以存在一些其他类型的助洗剂。

水溶性含磷无机助洗剂包括碱金属正磷酸盐、偏磷酸盐、焦磷酸盐和多磷酸盐，以及三磷酸钠和三磷酸钾。

10 对织物洗涤而言我们强烈优选碱金属硅铝酸盐作为环境可接受的水不溶性助洗剂。碱金属(优选钠)硅铝酸盐可为晶态或无定形，或其混合物，具有以下通式：



15 这些物质含有一些结合水(表示为“ $x\text{H}_2\text{O}$ ”)，并要求具有至少 50 毫克 CaO /克的钙离子交换容量。优选的硅铝酸钠含有 1.5-3.5 个 SiO_2 单元(上式中)。如在文献中所详细描述的那样，通过使硅酸钠与铝酸钠之间反应很容易制备无定形及晶态物质。

20 适宜的结晶硅铝酸钠离子交换助洗剂见述于例如 GB1429143(Procter & Gamble)中。优选的这种类型的硅铝酸钠是众所周知的市售沸石 A 和沸石 X，以及在 EP 384070(Unilever)中所描述和所要求保护的**新型最高铝沸石 P。这种形式的沸石 P 也称之为沸石 MAP。其一种商品称为沸石 A24。水不溶性的助洗剂可以是 US 4664839 中所描述的层状硅酸钠。

25 NaSKS-6 (通常缩写为“SKS-6”)是由 Hoechst 出售的结晶层状硅酸盐的商标。 NaSKS-6 具有层状硅酸盐的 $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 形态学形式。可通过如 DE-A-3,417,649 和 DE-A-3,742,043 中所述的方法进行制备。其他这种可用的层状硅酸盐具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，其中 M 为钠或氢，x 为 1.9-4 的数字(优选为 2)，和 y 为 0-20 的数字(优选为

0).

非磷的水溶性助洗剂可为有机或无机。可以存在的无机助洗剂包括碱金属(通常为钠)碳酸盐; 而有机助洗剂包括聚羧酸酯聚合物, 如聚丙烯酸酯和丙烯酸/马来酸共聚物, 单体聚羧酸酯如柠檬酸酯、葡糖酸酯、氧联二丁二酸盐(oxydisuccinates)、甘油一-、二-和三琥珀酸酯, 羧甲氧基琥珀酸酯, 羧甲氧基丙二酸酯, 吡啶二羧酸酯和羟乙基亚氨基二乙酸酯。

优选片剂组合物包括聚羧酸酯聚合物、更优选为聚丙烯酸酯和丙烯酸/马来酸共聚物, 它们能起助洗剂的作用, 同时又能抑制发生不合需要的从洗涤液中沉积于织物之上。

助洗剂可以颗粒形式混入, 其中含 40-80%(重量)的助洗剂, 剩余部分为其他物质(可能不是洗涤剂)。这种颗粒可占所述片剂或片剂的区域的组合物的 10-60%。

比例

一般而言, 根据本发明制备的片剂将总共含有 2 或 5%(重量)至 40 或 50%(重量)的非皂洗涤剂, 以及 5 或 10%(重量)至 60 或 80%(重量)的助洗剂。多相片剂的个别区域可以含有或可不含这些比例的洗涤剂和助洗剂。

其他成分

根据本发明的洗涤剂片剂可含有漂白系统。优选包括一种或一种以上过氧漂白化合物, 如无机过酸盐或有机过氧酸, 它们可与活化剂一起混合使用以改进低温洗涤的漂白活性。如果存在任何过氧化合物, 则其量的范围为 10-25%(重量)片剂。

优选的无机过酸盐为过硼酸钠一水合物和四水合物, 和过碳酸钠。在本领域中人们已广泛公开过各种漂白活性剂。其优选的例子包括各种过乙酸前体, 如四乙酰基乙二胺(TAED)和过苯甲酸前体。

公开于 US 4751015 和 US 4818426(Lever Brothers Company)的季铵和磷漂白活性剂也备受人们关注。另一种可用的但不是漂白前体的漂白活性剂类型为如公开于 EP-A-458397、EP-A-458398 和 EP-A-549272 中的过渡金属催化剂。漂白系统也可包括漂白稳定剂(重金属螯合剂), 如乙二胺四亚甲基磷酸酯和二亚乙基三胺五亚甲基磷酸酯。

通常漂白活性剂的存在量为片剂的 1-10%(重量), 在过渡金属催化剂的情况中可能较低, 为片剂的 0.1%(重量)或更高。

本发明的洗涤剂片剂还可含有一种在本领域内公知能够降解各种污垢和色斑因而有助于其去除的去污酶。适宜的酶包括各种用来从织物上去除各种污垢和色斑的蛋白酶、纤维素酶、脂酶、淀粉酶及其混合物。去污酶通常以颗粒或 marume 的形式使用(任选具有保护层), 其量为片剂的约 0.1%-约 3.0%(重量)。

本发明的洗涤剂片剂还可含有荧光增白剂, 例如可购自瑞士巴塞尔 Ciba-Geigy AG 的 Tinopal(商标)DMS 或 Tinopal CBS。Tinopal DMS 为 4,4'-双(2-吗啉并-4-苯胺基-次-三嗪-6-基氨基)芪二磺酸二钠; 而 Tinopal CBS 为 2,2'-双(苯基-苯乙烯基)二磺酸二钠。

优选包括一种消泡物质(当洗涤剂片剂主要用于前装式转鼓自动洗衣机时更是如此)。颗粒形式的消泡物质见述于 EP 266863A(Unilever) 中。这种消泡颗粒通常包括作为消泡活性物质、吸附到多孔吸附的水溶性碳酸盐基的无机载体物质上的以下各种物质的混合物: 硅油、矿脂、疏水二氧化硅和磷酸烷基酯。

同时还要求本发明的洗涤剂片剂包括一定量的碱金属硅酸盐, 特别是原硅酸钠、硅酸钠或焦硅酸钠。这种碱金属硅酸盐的存在除了提供一些去污助洗的作用外, 在防止金属成分在洗衣机内的腐蚀方面也是有益的。优选的富含洗涤剂的颗粒含有颗粒重量的 5-15%的硅酸盐。在进行压片前这些碱金属过酸盐改进了颗粒的强度及自由流动。

其他可任选用于本发明织物洗涤片状洗涤剂中的成分包括各种

抗再沉积剂(如羧甲基纤维素钠、直链聚乙烯吡咯烷酮)和各种纤维素醚(如甲基纤维素和乙基羟乙基纤维素), 各种织物软化剂; 各种重金属螯合剂(如 EDTA); 香料; 和着色剂或着色斑饰。

5 压片

压片要求将包括含有洗涤剂的颗粒、促进分解的颗粒以及任何其他成分的颗粒状组合物压实。各种压片机是公知的并可加以使用。通常将一定量封闭在模具内的颗粒状组合物进行锤击来操作。

10 压片可在不施加热的情况下, 在室温或室温以上的温度下进行。为了在室温以上的温度下进行压片, 优选将高温的颗粒状组合物送料至压片机。当然这将热量传递给了压片机, 但也可以其他的方式来加热压片机。

如果提供热量, 则我们设想通过常规方式来提供, 如将颗粒状组合物通过烘箱而不施用微波能。

15

片剂大小和密度

根据所使用的条件以及是否其大小代表了织物洗涤或洗碟机的平均负荷的剂量或部分这种剂量, 片剂的大小范围适宜在 10-160 克、优选为 15-60 克。片剂可以是任何形状。但为了便于包装, 优选其为基本上具有均匀横截面的块状, 如圆柱体或立方体。片剂总的密度范围优选为 1040 或 1050 克/升(可以为 1100 克/升)至 1450 克/升或更高。片剂的密度范围可高至 1350 或 1400 克/升。

20

实施例 1

25 采用 1.2m² VRV 急骤干燥器, 以 WO 97/32002 中所述的方式制备含有 70%(其自身重量)线性烷基苯磺酸盐的阴离子洗涤剂添加剂颗粒(LAS-A)。它有三个相等的套管截面。用于液体及粉末的进料气门紧挨着第一热截面之前, 在最后两个截面中可得到中间截面进料气门。通过这个最后截面中的气门加入沸石。电动的油加热器为第一

两个套管截面供热，使用的油温为 120-190℃。使用 15℃ 的室温加工水来冷却最后截面中的套管。通过开启排汽抽气扇上的旁路来控制通过反应器的补充空气流量为 10-50m³/hr。马达以全速运转，最高速度约为 30m/s。

- 5 校正 mono 泵来进料室温 LAS 酸，校正蠕动泵来进料 47% 的氢氧化钠。校正螺杆加料器来进料碳酸钠和沸石 A24。碳酸钠和液体在第一热截面前投加，而沸石则加入到已冷却的第三截面。

产物为自由流动颗粒的形式，含有：

LAS-A: 成分	%(重量)
线性烷基苯磺酸盐(LAS)	70%
碳酸钠	2%
沸石	25%
非洗涤剂杂质和水分	3%

- 10 通过使非离子洗涤剂与二氧化硅及肥皂在 Eirich RV02 成粒机(对于更大规模可能需要 Loedige 循环机)中造粒制备含有 56% 非离子洗涤剂的非离子洗涤剂颗粒(ND1)。

- 15 二氧化硅为由英国 Crosfield, Warrington 提供的 Sorbosil TC15。将非离子洗涤剂加热，并与脂肪酸混合，然后喷洒到成粒机内的二氧化硅上，同时喷洒足够的碱以中和所述脂肪酸。在流化床中冷却产物，同时也除去细粒。筛去超大的颗粒(>1400 μm)。

所得颗粒 ND1 含有：

ND1: 成分	%(重量)
非离子洗涤剂	56%
二氧化硅	30%
肥皂和水分	14%

通过使沸石 A24(来自 Crosfields 的最大铝沸石 P)与柠檬酸三钠

在 LÖdige 循环器内造粒来生产作为对比的非离子洗涤剂颗粒(ND2)。使非离子洗涤剂与脂肪酸混合并进行喷洒，同时还喷洒足够的 50% 氢氧化钠水溶液以中和脂肪酸。所得产物含有：

ND2: 成分	%(重量)
沸石 A24	53.8
柠檬酸钠	7.9
非离子洗涤剂	24.2
肥皂	4.1
水分	10.0

- 5 通过将沸石 A24、颗粒状柠檬酸三钠和丙烯酸酯/马来酸酯共聚物的 40%溶液(Sokolan CP5 溶液)连续进料至 LÖdige CB30 循环器内得到沸石助洗剂颗粒 ZB1。CB30 在 1500rpm 下运转。将出口粉末引入到 LÖdige KM300 犁铧(120rpm)，在其中进行增浓作用。所得粉末在流化床中干燥，空气温度为 110℃。所得助洗剂颗粒的组成如下：

ZB1: 成分	%(重量)
沸石 A24	53.6
柠檬酸三钠	17.2
Sokolan CP5	19.0
水分	10.2

10 采用洗涤剂颗粒 LAS-A 和 ND1 以及助洗剂颗粒 ZB1 和其他成分制备下表所示配方的片剂。采用 ND2 代替 ND1 颗粒制备对比片剂。

15

	重量份	
	对比	实施例 1
阴离子洗涤剂颗粒 LAS-A	5.43	5.43
非离子沸石颗粒 ND2	6.91	-
非离子二氧化硅颗粒 ND1	-	2.99
沸石颗粒 ZB1	6.39	13.33
碳酸钠	1.26	1.26
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物	0.53	0.53
焦硅酸钠	1.44	1.44
羧甲基纤维素钠颗粒	0.17	0.17
过碳酸钠	5.92	5.92
TAED 颗粒	2.09	2.09
三水合乙酸钠与占其自身重量 1%的沸石混合	10.38	10.38
消泡颗粒	0.74	0.74
螯合剂、荧光增白剂、去污聚合物和着色的碳酸钠颗粒	1.68	1.68
总计	42.94	45.96

得到含有 43 克对比组合物的片剂，或含有 46 克实施例 1 的组合物的片剂。这些片剂都含有 3.8 份烷基苯磺酸盐、1.67 份非离子洗涤剂、8.5 份沸石和 10.4 份三水合乙酸钠。采用 9.7kN 的外加力压紧片剂。

通过以下试验方法测试片剂各种可溶性组分的溶解速度：将片剂置筛目大小为 2mm、在 20℃ 的室温下浸渍于 9 升自来水中的塑料筛中。将塑料筛固定于以 200 rpm 旋转的搅拌器。监测水的电导率直至达到恒定值。将水的电导率变化至达到其最终数值 90% 的时间(T_{90})作为片剂的溶解时间。

通过以下方法测试片剂的强度：将圆柱状的片剂在材料试验机的压板之间进行径向压缩直至片剂破裂为止。破裂时片剂发生爆裂，需外加力以维持压板坠落的位移。当需要维持所述位移的外加力已跌至其最大值的 25% 时停止测量。

- 5 最大力为破裂力(F_f)。从该力的测定采用以下等式可计算出称为直径破裂应力的试验参数：

$$\sigma = 2 \frac{F_f}{\pi D t}$$

式中： σ 为直径破裂应力(帕)，

F_f 为导致破裂的外加力(牛顿)，

D 为片剂直径(米)，

- 10 t 为片剂厚度。

导致破裂的力以及从中计算出来的直径破裂应力是强度的直接评价，表明当消费者使用时片剂的耐破损性。破裂前所投入的能(或机械功)是片剂可变形性的度量并与运输期间片剂的耐破损性密切相关。我们将破裂前的这种能或功称为“破裂能”，为外加力与位移的曲线图以下、上至破裂点的面积。由以下等式给出：

15

$$E_b = \int_0^{x_f} F(X) dX$$

式中： E_b 为破裂能(焦)，

x 为位移(米)，

F 为位移 x 处的外加力(牛顿)，和

x_f 为破裂时的位移。

- 20 溶解时间、破裂应力和破裂能示于下表：

	对比	实施例 1
DFS(kPa)	18.9	21.5
T_{90} (秒)	123	120
E_b (mJ)	9.2	17.3

可以看出，实施例 1 片剂的破裂能较对比片剂的破裂能要好，而其他性能则相似。

实施例 2 和 3

5 如实施例 1 所述制备阴离子洗涤剂添加剂颗粒(LAS-B)，但洗涤剂含量较高。它们含有：

LAS-B: 成分	%(重量)
线性烷基苯磺酸盐	82%
碳酸钠	4%
沸石	10%
非洗涤剂杂质和水分	4%

10 将以上的颗粒 LAS-B 和前述实施例的非离子颗粒 ND1 与其他物质相混合以制备下表列出的两种洗涤剂组合物。包括含有 70%I 相形式和 3.5%结合水的三磷酸钠的颗粒(可购自 Rhone-Poulenc 的 Rhodia-Phos HPA 3.5)。

	重量份	
	实施例 2	实施例 3
阴离子洗涤剂颗粒(LAS-B)	13.5	13.5
非离子洗涤剂颗粒(ND1)	8.9	8.9
Rhodiaphos HPA3.5 三磷酸盐	46.65	30.2
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物	1.5	1.5
硅酸钠	4.0	4.0
羧甲基纤维素钠颗粒(SCMC)	0.3	0.3
惰性载体上的荧光增白剂	0.15	0.15
过碳酸钠	15.1	15.1
TAED 颗粒	3.4	3.4
消泡颗粒	3.2	3.2

螯合剂、去污聚合物和着色的碳酸钠颗粒	2.7	2.7
总计	99.4	82.95

由以下组成的喷雾干燥基的粉末(BP1)制备对比洗涤剂组合物:

BP1: 成分	重量份
线性烷基苯磺酸钠	11.0
C ₁₃₋₁₅ 脂肪醇 7EO	2.6
C ₁₃₋₁₅ 脂肪醇 3EO	2.4
肥皂	0.2
三磷酸钠*	16.9
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物	1.5
硅酸钠	4.0
羧甲基纤维素钠颗粒	0.3
惰性载体上的荧光增白剂	0.15
水分和杂质	5.95
总计	45

*以含有至少 70%II 相的无水三磷酸钠的形式加入到淤浆中。

5 将这种粉末与以下的其他成分混合:

成分	重量份
基料粉末(BP1)	45
Rhodiaphos HPA3.5 三磷酸盐	30.2
过碳酸钠	15.1
TAED 颗粒	3.4
消泡颗粒	3.2
螯合剂、去污聚合物和着色的碳酸钠颗粒	2.7
总计	99.6

将这些组合物彼此并排地在下表中示出:

成分	重量份		
	实施例 2	实施例 3	对比实施例
线性烷基苯磺酸钠	11.0	11.0	11.0
非离子洗涤剂	5.0	5.0	5.0
硅铝酸盐	1.35	1.35	0
二氧化硅	2.65	2.65	0
Rhodiaphos HPA3.5 三磷酸盐	46.65	30.2	30.2
其他三磷酸盐	0	0	16.9
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物	1.5	1.5	1.5
硅酸钠	4.0	4.0	4.0
过碳酸钠	15.1	15.1	15.1
TAED 颗粒	3.4	3.4	3.4
消泡颗粒	3.2	3.2	3.2
载体上的 SCMC 和荧光增白剂	0.45	0.45	0.45
螯合剂、去污聚合物和着色的碳酸钠颗粒	2.7	2.7	2.7
肥皂、碳酸钠、水分和其他的杂质	2.35	2.35	6.15
总计	99.35	82.9	99.6

将每种组合物 40 克压成 44 毫米直径的圆柱体片剂。使用不同量的压实力。将实施例 2 的组合物也压成 32 克片剂以便使得这种组合物的片剂含有与 40 克对比片剂相同数量的洗涤剂。

如实施例 1 对各片剂进行试验。结果示于下表, 设置该表显示具有相似直径破裂应力(DFS)的片剂之比较。

压实力(kN)	实施例 2(40 克片剂)			对比实施例(40 克片剂)		
	DFS(kPa)	T ₉₀ (秒)	E _b (mJ)	DFS(kPa)	T ₉₀ (秒)	E _b (mJ)
30	55.8	180	20.5			
9.7				54.2	400	15
15	27.4	140	13.9			
9.7	18.6	105	6.7			
5.0				20.9	220	6.4
5.0	7.4	115	2.8			
2.5				6.5	190	2.25

压实力(kN)	实施例 3(40 克片剂)			实施例 3(32 克片剂)			对比实施例(40 克片剂)		
	DFS(kPa)	T ₉₀ (秒)	E _b (mJ)	DFS(kPa)	T ₉₀ (秒)	E _b (mJ)	DFS(kPa)	T ₉₀ (秒)	E _b (mJ)
9.7							54.2	400	15
15	39.1	250	20.3	36.1	275	22.9			
7.5							36.8	310	10.5
9.7	29.9	200	15.2	23.4	240	14.1			
5.0							20.9	220	6.4
5.0	10.8	145	6.1	9.8	140	5.7			
2.5							6.5	190	2.25

显然本发明使得可以提高破裂能、减少溶解时间和/或降低片剂重量(而这正是运送相同重量洗涤剂所需的)。

5

实施例 4

使用如在前述实施例中的添加剂颗粒 LAS-B 和 ND1 来制备如下配方的各种片剂:

10

	重量份
阴离子洗涤剂颗粒(LAS-B)	16.0
非离子洗涤剂颗粒(ND1)	10.0
Rhodiaphos HPA3.5 三磷酸盐	48.0
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物	2.0
硅酸钠	4.0
羧甲基纤维素钠颗粒	0.5
聚乙烯基吡咯烷酮	1.0
碳酸钠	7.0
硫酸钠	5.0
消泡颗粒	3.5
螯合剂、去污聚合物和着色的碳酸钠颗粒	3.0
总计	100

实施例 5

前述实施例中所述的各种添加剂颗粒(LAS-B 和 ND1)与其他成分一起使用制备具有重量不等的两层(10 克和 30 克)的 40 克片剂。总的配方类似于实施例 2, 但含稍多的烷基苯磺酸盐和稍少的三磷酸盐。使用与实施例 2 和 3 中所用的具有相同组成但从不同批次取出的基料粉末(BP1A)来制备具有不等重量两层的对比片剂。总的配方与前述对比片剂的配方相同。

当制备这些两层片剂时, 将用于一层的组合物置于模具中并进行轻微压实, 然后将用于另一层的组合物加入模具中, 向模具施加压实力。

各种配方示于下表:

	重量份					
	对比实施例			实施例 5		
	薄层	厚层	总计	薄层	厚层	总计
基料粉末(BP1A)	4.57	13.6	18.17	-	-	-
阴离子洗涤剂颗粒 (LAS-B)	-	-	-	1.59	4.73	6.32
非离子洗涤剂颗粒 (ND1)	-	-	-	0.90	2.67	3.57
Rhodiaphos HPA3.5 三 磷酸盐	3.05	9.07	12.12	4.51	13.42	17.93
丙烯酸酯/马来酸酯共聚 物	-	-	-	0.15	0.45	0.6
硅酸钠	-	-	-	0.40	1.20	1.6
SCMC 颗粒、荧光增白 剂和去污聚合物	-	-	-	0.07	0.20	0.27
过碳酸钠	0	6.05	6.05	0	6.05	6.05
TAED 颗粒	1.36	0	1.36	1.36	0	1.36
消泡颗粒	0	1.28	1.28	0	1.28	1.28
螯合剂和着色的碳酸钠 颗粒	1.02	0	1.02	1.02	0	1.02
总计	10	30	40	10	30	40

以上述实施例 1 相同的方式对各片剂及对比片剂进行测试，得到如下结果：

压实力(kN)	实施例 5			对比实施例(两层片剂)		
	DFS(kPa)	T ₉₀ (秒)	E _b (mJ)	DFS(kPa)	T ₉₀ (秒)	E _b (mJ)
30	55.8	120	41.7			
20	43.1	115	28.0			
9.7	21.4	105	10.6	52.1	275	15.7
5.0	8.2	105	2.7	21.8	210	7.1
2.5				7.0	135	2.6