

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C11D 3/50

C11D 17/00 C11D 17/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97199809.4

[43]公开日 1999 年 12 月 8 日

[11]公开号 CN 1238006A

[22]申请日 97.9.10 [21]申请号 97199809.4

[30]优先权

[32]96.9.18 [33]US[31]60/026,931

[86]国际申请 PCT/US97/15630 97.9.10

[87]国际公布 WO98/12298 英 98.3.26

[85]进入国家阶段日期 99.5.17

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 A·苏鲁特兹迪斯

M·J·勒布朗

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

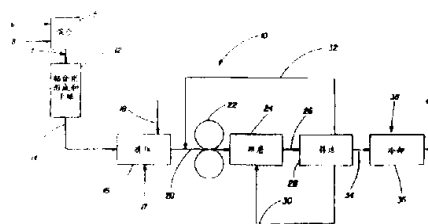
代理人 孟八一 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 31 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 生产用于香料传递具有改善物理性质的颗粒洗衣添加剂组合物的双重涂覆方法

[57]摘要

本发明揭示了一种生产主要在洗衣洗涤剂 and 织物软化产品中 用于香料传递的颗粒洗衣添加剂组合物的方法。本发明满足了现有技术中的上述需要,本发明提供了主要在洗衣洗涤剂和织物软化产品中用于香料传递的颗粒洗衣添加剂组合物的生产方法。该方法基本上包括下列步骤:将第一包封物料和多孔载体颗粒(例如,沸石 X)的含水混合物加入挤压机,然后挤压第一包封物料和具有多孔载体颗粒以便形成热挤出物,其中该包封物料优选是玻璃状碳水化合物物料,该多孔载体颗粒优选附载着香料。然后,完成冷却和将挤出物研磨成颗粒的步骤。在最后步骤中,将第二包封物料涂覆到颗粒上以使载体颗粒中的香料再包衣。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种生产颗粒洗衣添加剂组合物的方法，其特征在于下列步骤：

5 (a) 将第一包封物料和多孔载体颗粒加入挤压机中，其中香料已被吸附进所述多孔载体颗粒中；

(b) 挤压所述多孔载体颗粒和所述第一包封物料，以形成含有用所述第一包封物料包衣的所述多孔载体颗粒的挤压物；

(c) 冷却所述挤压物；

(d) 将所述挤压物研磨成颗粒；和

10 (e) 用第二包封物料涂覆所述颗粒，由此形成所述颗粒洗衣添加剂组合物。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述第一和第二包封物料基本上无水。

3. 根据权利要求1-2的方法，其中所述第一和第二包封物料是玻璃状相，并且具有30-200℃的玻璃化转变温度。

4. 根据权利要求1-3的方法，其中所述第一和第二包封物料选自淀粉，多糖，低聚糖，二糖，单糖基藻酸酯 (monosaccharidesalginate esters)，角叉菜胶，琼脂，果胶酸，脱乙酰壳多糖，壳多糖，纤维素乙酸酯纤维素乙酸邻苯二甲酸酯，羧甲基纤维素，硅酸盐，磷酸盐，硼酸盐，聚乙二醇，聚乙烯醇，非离子表面活性剂和它们的混合物。

5. 根据权利要求1-4的方法，其特征还在于向所述挤压机加入颜料的步骤。

6. 根据权利要求5的方法，其中所述颜料选自二氧化钛，二氧化硅，硅铝酸钠，群青，荧光增白剂和它们的混合物。

7. 根据权利要求1-6的方法，其中所述冷却步骤包括在20-100℃温度范围内冷却所述挤压物。

8. 根据权利要求1-7的方法，其中所述冷却步骤在1-120秒内完成。

30 9. 根据权利要求1-8的方法，其中所述多孔载体物料选自无定形硅酸盐，结晶非层状硅酸盐，层状硅酸盐，碳酸钙，碳酸钙/钠复盐，碳酸钠，粘土，沸石，方钠石，碱金属磷酸盐，大孔沸

石，壳多糖微珠，羧烷基纤维素，羧基淀粉，环糊精，多孔淀粉和它们的混合物；所述多孔固体具有至少 50 平方米/克的比表面积。

5 10. 一种生产颗粒洗衣添加剂组合物的方法，其特征在于下列步骤：

(a) 将第一碳水化合物物料和多孔载体颗粒加入挤压机中，其中香料已被吸进所述多孔载体颗粒中；

(b) 混合所述多孔载体颗粒和所述第一包封物料以形成含有用所述第一包封物料包衣的所述多孔载体颗粒的颗粒混合物；

10 (c) 冷却所述颗粒混合物；

(d) 将所述颗粒混合物研磨成更细颗粒；和

(e) 用第二碳水化合物物料涂覆所述颗粒，由此形成所述颗粒洗衣添加剂组合物。

15

说明书

生产用于香料传递具有改善物理性质的颗粒 洗衣添加剂组合物的双重涂覆方法

发明领域

本发明总的涉及生产颗粒洗衣添加剂组合物的方法，具体而言，本发明涉及生产在洗衣洗涤剂组合物，尤其是那些以颗粒、附聚物、洗衣条或锭剂形式的洗衣洗涤剂组合物中，用于香料传递的双重涂覆颗粒洗衣添加剂的挤压加工方法。该方法改善了现有的方法，它提供了具有意想不到的更好的物理性质的组合物，所述物理性质如外观（“洁白”）、保护水分和香料，后者由从颗粒中发出的气味大大减小所证实。本发明方法也可以用于生产织物软化和餐具洗涤的颗粒添加剂组合物以及洗衣洗涤剂组合物。

发明背景

大部分消费者希望使用有香味的洗涤产品，并且希望经洗涤的织物也有宜人的芳香。香料添加剂使消费者感到洗衣组合物更具有美感，在某些情况下香料能给其处理的织物赋予宜人的芳香。但是，从洗衣水浴中带到织物上的香料量通常是有限的。因此，在洗涤剂生产工业中，人们已经进行了长期的研究以寻找用于洗涤产品中的有效香料传递体系，该体系可给产品提供持久的贮存稳定香味，以及给其洗涤的织物提供香味。

含有与组合物混合或者喷洒在组合物上的香料的洗涤和其它织物护理组合物，在现有技术和现行的商业化生产中是公知的。由于香料是由挥发性化合物混合制备的，加有香料的简单溶液和干燥混合物可以不断放出香料。人们已经开发了多种技术以阻滞或延迟香料从组合物中释放，以使它们长时间地保持美好气味。但是，时至今日，几乎没有一种方法能使经过长期贮存后的产品传送给织物明显的芳香气味。

而且，人们不断地在寻找从洗衣溶液中将香料有效和高效地传送到织物表面的方法和组合物。从下列现有技术中的公开文件可以看到，已经开发的各种传送香料的方法涉及保护香料经受洗

涤循环并且将香料释放到织物上。例如，一种方法涉及借助脂肪季铵盐经过洗涤和干燥循环传送包括香料的织物调理剂。另一种方法涉及微胶囊技术，该技术涉及壳材料的配制，这种壳材料允许香料仅仅在某一温度下扩散出胶囊。还有一种方法涉及将香料掺入蜡制颗粒中，以保护香料能经受干燥组合物中的贮存和通过洗涤过程。据称可在干燥器中使香料通过该蜡扩散到织物上。其它现有技术文件涉及将香料用不溶于水的非聚合载体材料分散，并且通过用不溶于水的易碎涂覆材料涂覆而包于保护壳中，以及涉及一种用粘土保护的香料/环糊精配合物，其能给至少部分润湿的织物提供香味。

在洗涤循环中传送香料的另一方法涉及将香料与乳化剂和水溶性聚合物结合，将混合物制成颗粒，将它们加入洗衣组合物中。香料也可以被吸附到多孔载体材料上，如聚合材料。香料也被吸附到粘土或沸石材料上，然后混入颗粒洗涤剂组合物中。通常，优选的沸石是 A 型或 4A 型沸石，其标称孔径为大约 4 埃单位。现在认为，使用 A 或 4A 沸石，香料被吸附到沸石表面，实际上只有相当小量的香料吸附到沸石孔中。将香料吸附到沸石或聚合载体上或许比将纯香料加入洗涤剂组合物中进行混合能带来某些改善，但是，工业上仍然在寻找经长时间贮存的洗衣组合物不损失其香料特征、不改变传送给织物的香味强度或数量、和所处理织物表面香味持久度等得以改善的方法。而且，即使本领域的技术人员已经做了这些基本工作，人们仍然需要一种简单、更有效和高效的香料传送系统，优选颗粒形式的香料传送系统，其可以与洗衣组合物混合，给经过洗衣产品处理的织物提供初始和持久的香味。

与香料传递系统、尤其是那些以颗粒形式的香料传递系统有关的另一问题，涉及制备这种颗粒香料传送系统的方法。以经济和有效的方式生产香料传递系统，尤其是涉及沸石或聚合载体的香料传递系统是困难的。通常，在加工过程以及使用之前贮存时，有大量香料从载体材料挥发。此外，包括在香料传递系统中避免香料沉积在织物上之前挥发的许多物料在生产过程中会降解，结果丧失其作用。因此，颗粒香料传递系统有时可能会放出贮存在

成品中的香料组分，因此影响了产品中含有的其它香料的所需气味。因此，不仅需要用于对洗衣洗涤剂的有效香料传递系统或添加剂，而且需要一种方法，该方法可以生产所述有效、经济的洗衣用香料传递添加剂，并且在加工过程中减少或消除香料挥发和物料降解。

因此，现有技术中有前面的描述，人们仍然需要一种生产用于洗衣洗涤剂和其它清洗或织物软化产品中进行香料传递的颗粒洗衣添加剂组合物的方法。此外，人们还需要该方法不仅更经济和有效，而且在生产过程中还减少香料挥发和降低以生产期间所用物料的降解。

背景技术

1985 年 9 月 3 日授权的 Ramachandran 等人的美国专利 US4539135 公开了含有携带香料的粘土或沸石材料的颗粒洗衣产品。1987 年 12 月 15 日授权给 Tai 的美国专利 US4713193 公开了含有液体或油状添加剂和沸石材料的自由流动的颗粒洗涤剂添加剂。1992 年 8 月 10 日出版的 Nishishiro 的日本专利 HEI 4[1992]-218583 公开了包括香料和沸石的控制释放材料。1981 年 12 月 8 日授权于 Corey 等人的美国专利 US4304675 提到了一种用于使物品脱臭气的方法和含有沸石的组合物。1987 年 8 月 12 日出版的东德专利公开号 248508；1979 年 9 月 12 日出版的东德专利公开号 137599；Unilever PLC 的 1993 年 4 月 7 日出版的欧洲专利申请公开号 EP535942，和 1993 年 4 月 14 日出版的欧洲专利申请公开号 EP536942；和 1994 年 8 月 9 日授权给 Garner-Gray 等人的美国专利 US5336665；和 1994 年 12 月 8 日出版的 WO 94/28107。

发明概述

本发明满足了现有技术中的上述需要，本发明提供了主要在洗衣洗涤剂和织物软化产品中用于香料传递的颗粒洗衣添加剂组合物的生产方法。该方法基本上包括下列步骤：将第一包封物料和多孔载体颗粒（例如，沸石 X）的含水混合物加入挤压机中，然后挤压该带有多孔载体颗粒的第一包封物料以形成热挤出物，其中该包封物料优选玻璃状碳水化合物物料，该多孔载体颗粒优

选载负有香料。然后，进行冷却和将挤出物研磨成颗粒的步骤。在最后步骤中，将第二包封物料涂覆到颗粒上以使载体颗粒中的香料再包衣。该方法的结果是出乎意料的，香料明显被更好地封闭在载体物料中，足以使其直到进行洗衣或软化过程才暴露或浸提出。

本发明中使用的术语“挤压物”指从实际上可以具有任何所需形状的挤压机中挤出形成的连续相物料。本发明中使用的术语“包衣”或“涂覆”指碳水化合物物料基本上覆盖了载体颗粒，而不管被包衣或涂覆的所有颗粒或物料的形状，例如附聚物，挤压物或颗粒。本发明中使用的术语“玻璃相”或“玻璃状”物料指具有玻璃化转变温度 T_g 的微观无定形的固体材料。本发明中使用的术语“连续相”指单独或离散的颗粒的单一熔合体。本发明中使用的术语“中值颗粒度”指“平均”颗粒度，即，指有约 50% 的颗粒数目（不是质量）的颗粒度比该颗粒度大和约 50% 的颗粒数目的颗粒度比该颗粒度小，该颗粒度通过标准筛析测量。除非另有说明，本发明中使用的所有百分数和比率是重量百分数（以干重计）。所有文献被本文引用作为参考。

本发明一方面提供了一种生产颗粒洗衣添加剂组合物的方法。该方法包括下列步骤：（a）将第一包封物料和多孔载体颗粒加入挤压机中，其中香料被吸附在多孔载体颗粒中；（b）挤压多孔载体颗粒和第一包封物料以形成含有第一包封物料包衣的多孔载体颗粒的挤压物；（c）冷却挤压物；（d）将挤压物研磨成颗粒；和（e）用第二包封物料涂覆颗粒，由此形成颗粒洗衣添加剂组合物。

本发明另一方面提供了另一种生产颗粒洗衣添加剂组合物的方法。该方法包括下列步骤：（a）将第一种碳水化合物物料和多孔载体颗粒加入挤压机中，其中香料被吸附在多孔载体颗粒中；（b）混合多孔载体颗粒和第一包封物料以形成含有第一包封物料包衣的多孔载体颗粒的颗粒混合物；（c）冷却颗粒混合物；（d）将颗粒混合物研磨成细颗粒；和（e）用第二种碳水化合物物料混合物涂覆颗粒，由此形成颗粒洗衣添加剂组合物。本发明还提供了根据本发明描述的任何方法制备的颗粒洗衣添加剂组合物。

因此，本发明的目的是提供一种生产在洗衣洗涤剂和其它清洗或织物软化产品中用以传递香料的颗粒洗衣添加剂组合物的方法。本发明的另一目的是提供更经济和有效，并且减少产品变色和香料挥发的方法，同时降低了生产过程中使用的物料的降解。

5 本领域的技术人员通过阅读下列优选实施方案的详细说明、附图和附带的权利要求书之后，会清楚地理解本发明这些目的和其它目的、特征和伴随的优点。

附图的简要说明

10 附图 1 是包括优选实施方案的本发明方法的示意图，其中将尺寸过小的颗粒在临近冷却步骤之前加回去而进行尺寸过小颗粒的循环步骤。

优选实施方案的详细描述

方法

15 本发明出乎意料地提供了一种方法，利用该方法可以制备含香料的颗粒洗衣添加剂组合物，并且该组合物在加工过程中没有太多的变色和香料挥发或降解现象，该组合物在织物洗涤过程中，在使用它之前是能保持香料的颗粒组合物。在使用之前保持住香料是指香料在产品容器中贮存时不释放出，仅仅当香料沉积在想要洗涤的织物上时和沉积之后香料才放出。并且，该方法出

20 乎意料地避免了香料从多孔载体颗粒进入包封物料中。

虽不打算受理论的束缚，但人们认为该方法通过将包封物料再一次涂覆包衣到负载香料的载体颗粒上，出乎意料地避免了香料被置换。包封物料的再涂覆在测量尺寸操作之后完成，并且可以通过用各种已知的加工方法来完成。作为实例，再涂覆可以通过

25 喷雾或者在流动床涂覆器或者类似的装置中完成。包封物料优选具有高玻璃化转变温度（例如 T_g 大于 130°C ）的碳水化合物物料，其实例在下文中提供。

现在回到附图 1，它提供了方法 10 的优选实施方案的示意图，方法 10 的第一步涉及将第一包封物料 6 以含水形式，和任

30 选加入颜料 8 一起进入混合器 5 以形成含水混合物 7。混合器 5 可以是其中装有搅拌或搅动装置的任何常规的罐或容器。将含水混合物 7 加入粘合剂形成/干燥装置 12 中以形成包胶流体 14。在

粘合剂形成/干燥装置 12 中，至少部分由含水包封物料 6 带入的水在该装置 12 中经过干燥步骤被蒸发。这里指的部分水被蒸发，是指得到的包胶流体 14 含有约 5% 至约 50% 包封物料 6 中含有的起初水分。但是，优选包胶流体 14 基本上不含水。

5 如果加入任选颜料 8，其加入量是最终产品重量的约 0.1% 至约 10%，最优选约 0.5% 至约 5%。颜料 8 优选选自二氧化钛，二氧化硅，硅铝酸钠，群青，荧光增白剂和它们的混合物，尽管也可以使用其他物料。其中的某些物料在下文中列出。最优选的颜料 8 是二氧化钛。加入颜料 8 避免形成的最终产物变色的同时，
10 也可以起到保持包胶流体 14 的玻璃化转变温度、降低粘度和提供更好的封胶性能的作用，使得包胶流体能够避免该添加剂在所洗涤的织物上沉积之前放出香料。粘合剂/干燥装置 12 在包封物料 6 是熔化相情况时，可以是 Wiped Film Evaporator (WFE)，或被加热的挤压机，或者当包封物料 6 是固相时可以是常规的喷雾-干燥塔或类似装置。优选包封物料 6 是碳水化合物物料，更优选其在冷却之后是玻璃相的。

本发明方法的下一步是将包胶流体 14 加入挤压机 16。应该理解的是挤压机 16 可以是混合装置，优选是挤压机。将上文中详细描述的多孔载体颗粒或物料 18 也加入挤压机 16，优选加入到接近挤压机 16 的端部。挤压机 16 可以是任何已知的混合、挤压、
20 复合或其他装置，包括（但不局限于）从 APV Baker (CP Series)，Werner & Pfleiderer (Continua and ZSK Series)，Wenger (TF Series)；Leistritz (ZSE Series)，Buss (LR Series)，Reiten Lausar (BT Series)；Weber (DS Series)，和 Columbo (RC series) 商购的挤压机。

在本发明方法的任选步骤中，向挤压机 16 中加入颜料 17 有助于解决变色问题和调整被挤压的混合物的粘度。应该理解的是，通过如附图 1 中所示和本文中单独描述的那样加入颜料 17，或者此外向前面描述的那样加入颜料 6 可以获得本发明方法的好
30 处。颜料 6 和 17 可以相同或不同或者是前面描述的颜料的各种混合物。同样，加入的颜料 17 的量一般是最终产品重量的约 0.1% 至约 5%，最优选约 1% 至约 2%。另一方面，可以使用染料一般

以 0.01% 至约 1% 的量，最优选约 0.02% 至约 0.05% 的量代替颜料。

挤压机 16 优选保持在温度为约 50℃ 至约 200℃，更优选约 110℃ 至约 170℃，最优选约 120℃ 至约 160℃。以这种方式确保适当地混合多孔载体颗粒 18 和包封物料 14。多孔载体颗粒 18 和包胶流体 14 在挤压机 16 中的停留时间优选是约 0.1 至约 10 分钟，更优选约 0.1 至约 5 分钟，最优选约 0.1 至约 2 分钟。挤压机任选可以被减压至约 100mmHg 至约 750mmHg，更优选约 450mmHg 至约 735mmHg，最优选约 710mmHg 至约 550mmHg。

在挤压机 16 中形成用包胶流体 14 包衣的含有多孔载体颗粒 18 的热挤出物 20，将其优选在冷轧辊/刨片机 22 或类似装置中进行冷却步骤。冷却步骤优选将挤压物 20 冷却至约 20℃ 至约 100℃ 温度范围，更优选约 20℃ 至约 80℃，最优选约 20℃ 至约 60℃。优选冷却步骤在约 1 至约 120 秒完成，更优选约 1 至约 60 秒，最优选约 1 至约 30 秒。挤压物 20 具有其在冷轧辊/刨片机 22 中存在的那种微粒物理形式。在一种具体的实施方案中，挤压物 20 可以以面条形式，其随后如下文中描述那样被加工。

然后将挤压物 20 经过研磨步骤 24，该步骤可以用任何已知的研磨装置如锤磨机进行。将得到的颗粒 26 用筛选装置 28 筛选得到颗粒 34，该颗粒具有的中值颗粒度范围是约 150 微米至约 1100 微米，更优选约 200 微米至约 800 微米，更优选约 400 微米至约 600 微米。

本发明方法选择性地还包括将颗粒 26 筛选或分离成尺寸过小或过“细”和过大或“过粗”颗粒，其中过小的颗粒 32 具有小于约 150 微米的中值颗粒度，过大的颗粒 30 具有至少 1100 微米的中值颗粒度。在这点上，将前面提到的过小颗粒循环至冷却步骤或冷轧辊/刨片机 22 之前，而将过大颗粒送回研磨步骤 24。本领域的普通技术人员过去通常认为应该将过大颗粒 30 和过小颗粒 32 循环至挤压机 16。但是，本发明描述的循环步骤没有沿用这种方式，而是适当地循环至冷却和/或研磨步骤。使用这些处理步骤导致减少碳水化合物和香料的降解，因为被循环的颗粒仅仅经受高温相当短时间。

两者优选是碳水化合物物料。

第一包封物料

本发明方法的第一包封物料 6 是由一种或多种至少部分水溶性的羟基化合物衍生得到的玻璃化材料。用于本发明的至少部分水溶性的羟基化合物优选选自下列物料。

1. 碳水化合物，其可以是下列 i) - iv) 的任何一种或它们的混合物：i) 单糖；ii) 低聚糖（定义为由 2-10 个单糖分子组成的糖链）；iii) 多聚糖（定义为由至少 35 个单糖分子组成的糖链）；和 iv) 淀粉包括改性淀粉。

可以使用直链和支链碳水化合物链。此外可以使用化学改性的淀粉和聚糖/低聚糖。典型的改性包括加入以烷基，芳基等形式的疏水部分，它们等同于那些在表面活性剂中存在，赋予这些化合物某些表面活性的疏水部分。

2. 所有天然或合成树胶，如藻酸酯，角叉菜胶，琼脂，果胶酸，和天然树胶，如阿拉伯树胶，黄胶和刺梧桐胶。

3. 壳多糖和脱乙酰壳多糖。

4. 纤维素和纤维素衍生物。其实例包括：i) 乙酸纤维素和乙酸邻苯二甲酸纤维素 (CAP)；ii) 羟丙基甲基纤维素 (HPMC)；iii) 羧甲基纤维素 (CMC)；iv) 所有肠溶的/水合的 (enteric/aquateric) 涂覆剂和它们的混合物。

5. 硅酸盐，磷酸盐和硼酸盐。

6. 聚乙烯醇 (PVA)。

7. 聚乙二醇 (PEG)。

8. 增塑剂。

在这些物质中，不是至少部分水溶性的，和具有低于本文中约 0°C 下限的玻璃化转变温 T_g 的物料，在本发明中仅仅以使产生的玻璃状颗粒具有低于约 80% 的所需吸湿度之量，与本发明中有用的具有所需更高 T_g 的羟基化合物混合。

通常缩写成“ T_g ”的玻璃化转变温度是公知的，并且容易以此确定玻璃材料的性质。这种转变被描述为当加热通过 T_g 区时，将处于玻璃状态的物料转变为液态物料。这不是相转变，如熔化，气化，或升华。[参见 William P. Brennan, “ T_g 是什么？”，

性淀粉和多聚糖/低聚糖。典型的改性包括加入与表面活性剂中相同的烷基、芳基等形式的疏水部分，以便赋予这些化合物某些表面活性。

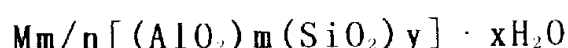
第二包封物料的碳水化合物优选具有的右旋糖当量 DE 是约 20 或更小，更优选约 15 或更小，最优选约 10 或更小。优选第二包封物料的碳水化合物是淀粉或经改性的淀粉，或麦芽糖糊精。适当的麦芽糖糊精包括可以从 Grains Products Processing 商购的 Maltrin M040™，适当的淀粉或经改性的淀粉包括 Capsul E™ 和 Amiogum23™，它们可以分别从 National Starch Chemical Co. 和 American Maze Co. 商购。

第二包封物料可以包括任选添加剂成分如增塑剂，抗附聚剂，和它们的混合物。任选的增塑剂包括山梨醇，聚乙二醇，丙二醇，低分子量碳水化合物等，其中最优选的是山梨醇和聚乙二醇与小分子量多元醇的混合物。增塑剂的使用量是约 0.01% 至约 5%。本发明的抗附聚剂优选是表面活性剂，以低于第二包封物料的 1% 低含量加入。本发明中使用的适当的表面活性剂包括可以从 Imperial Chemicals 公司商购的 TWEEN 80™。

多孔载体颗粒

本发明中使用的“多孔载体颗粒”指能够负载（例如，通过吸附到表面或吸附到孔中）香料剂，掺入颗粒组合物中的任何物料。这种物料包括选自下列的多孔固体：无定形硅酸盐，结晶非层状硅酸盐，层状硅酸盐，碳酸钙，碳酸钙钠复盐，碳酸钠，粘土，沸石，方钠石，碱金属磷酸盐，大孔沸石，壳多糖微珠，羧烷基纤维素，羧基淀粉，环糊精，多孔淀粉和它们的混合物。

优选的香料载体物料是沸石 X，沸石 Y 和它们的混合物。本发明中使用的术语“沸石”指结晶硅铝酸盐。沸石的结构式基于结晶晶胞，结构式的最小单元用下式表示：



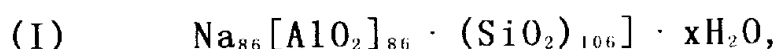
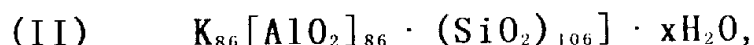
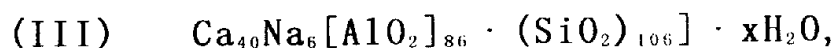
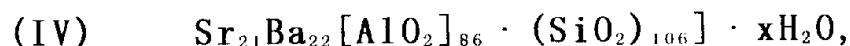
其中 n 是阳离子 M 的化合价，x 是每个晶胞的水分子数，m 和 y 是每个晶胞的四面体总数，而 y/m 是 1 至 100。最优选 y/m 是 1 至 5。阳离子 M 可以是 IA 族和 IIA 族元素，如钠，钾，镁，和钙。

本文中使用的沸石是八面型沸石，包括 X 型沸石或 Y 型沸石，

它们都有约 8 埃单位的标称孔孔径，一般是在约 7.4 至约 10 埃单位范围内。

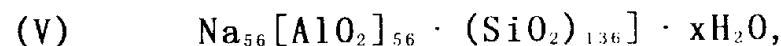
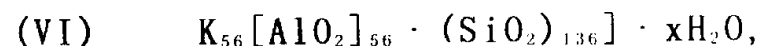
用于本发明实例中的硅铝酸盐沸石材料可以商购。生产 X 和 Y 型沸石的方法是公知的，并且可以在标准的教科书中得到。用于本文中的优选的合成结晶硅铝酸盐材料可以以名称 X 型或 Y 型买到。

为了说明而不是限制的目的，优选的实施方案中，结晶硅铝酸盐材料是 X 型，并且选自下列材料：



和它们的混合物，其中 x 是约 0 至约 276。式 (I) 和 (II) 沸石具有 8.4 埃单位的标称孔径或开口。式 (III) 和 (IV) 沸石具有 8.0 埃单位的标称孔径或孔。

在另一实施方案中，结晶硅铝酸盐材料是 Y 型，并且选自下列材料：



和它们的混合物，其中 x 是约 0 至约 276。式 (V) 和 (VI) 沸石具有 8.0 埃单位的标准孔径或开口。

本发明中使用的沸石是具有平均颗粒尺寸约 0.5 微米至约 120 微米，优选约 0.5 微米至约 30 微米的颗粒形式，该尺寸通过标准颗粒尺寸分析技术测量。

沸石颗粒的尺寸使得它们可以被传送至它们接触的织物中。一旦在织物表面存在（在洗涤过程中它们的涂覆基质被全部或部分洗出），该沸石可以开始释放它们渗入的洗衣用试剂，尤其是当遇到热或潮湿条件时。

在沸石中加入香料

本发明中使用的 X 型或 Y 型沸石优选含有低于约 15% 可解吸的水，更优选含有低于约 8% 的可解吸水，最优选含有低于 5% 的可解吸水。这种材料可以首先通过加热至约 150 - 350℃，任选地

任何化学上可配伍的物料，都可以用于本发明加香组合物中。

香料还包括前芳香物，如缩醛前芳香物，缩酮前芳香物，酯前芳香物（例如，琥珀酸二香叶酯），可水解的无机有机前芳香物，和它们的混合物。这些前-芳香物可以经过简单的水解释放出香料物质，可以是 pH 变化引发的芳香物（例如，pH 下降时）或者可以是酶催释放的前芳香物。

本发明使用的优选的香料剂定义如下。

对暴露在洗衣洗涤过程的含水介质中的本发明组合物的目的而言，香料分子的某些特征参数对于鉴定和定义来说是很重要的：它们最长和最宽的尺寸；横截面积；分子体积；和分子表面积。对于单独香料分子，这些值通过用 CHEMX 最佳化的标准几何学确定最小能量构象分子时使用的 CHEMX 程序（来自 Chemical Design, Ltd.）和使用标准原子范德瓦耳半径来计算。参数的定义如下：

“最长长度”：由分子范德瓦耳半径增大的分子中原子间的最大距离（埃）。

“最大宽度”：在垂直于分子“最长”轴的平面上分子的投影中由分子范德瓦耳半径增大的分子中原子间的最大距离（埃）。

“横截面积”：在垂直于最长轴的平面上由分子投影占据的面积（平方埃单位）。

“分子体积”：最低能量构型的分子占据的体积（立方埃单位）。

“分子表面积”：平方埃级的适宜单位（为了校准目的，甲基 β 萘基酮，水杨酸苄基酯，和樟脑树脂分子相应地具有 128 ± 3 ， 163.5 ± 3 ，和 122.5 ± 3 单位的测量表面积）。

分子的形状对于进入孔中也是重要的。例如，小到足以包入沸石通道的对称性很好的球形分子没有优选的取向，它可以从任何接近方向进入。但是，对于长度超过孔尺寸分子，其进入便有一个优选的“接近取向”。本文中使用分子体积/表面积比率的计算值表示分子的“形状指数”。该值越高，分子越呈球形。

对本发明而言，根据洗衣用试剂被加入沸石孔中的能力，因而也就明它们作为传送成分从沸石载体通过含水环境的应用能力

来将试剂分类。将体积/表面积比率对横截面积绘图，在图中标出这些试剂可以根据其进入沸石的能力来很方便地将试剂分类。具体而言，根据本发明，对于沸石 X 和 Y 载体，如果试剂落在由下列方程式定义的线（本文中称为“进入线”）下面，则试剂可以进入：

$$y = -0.01068x + 1.497$$

其中 x 是横截面积，y 是体积/表面积比率。落在加入线下面的试剂本文中称为“可传送试剂”；落在该线上面的试剂本文中称为“非可传送试剂”。

对于通过洗涤可传送试剂在沸石载体中的保留量，是可传递试剂对载体的亲和力相对于可传递试剂竞争的函数。亲和力受分子尺寸，亲水性，官能度，挥发性等影响，并且可以受在沸石载体中的可传送试剂之间的相互作用的影响。这些相互作用使得加入的可传送试剂混合物通过洗涤红保留度得到改善。具体而言，对于本发明，使用具有至少一种与沸石载体孔尺寸很接近的可传送试剂可放慢含水洗涤环境中的其他可传送试剂的损失。有这方面作用的可传送试剂本文中称为“阻滞剂”，它们在本文中用体积/表面积比率与横截面积之间的关系被定义，即落在“加入线”（如上文定义）下面，但是在下列方程式定义的线（本文中称为“阻滞剂线”）上面的可传送试剂分子：

$$y = -0.01325x + 1.46$$

其中 x 是横截面积和 y 是体积/表面积比率。

对于利用沸石 X 和 Y 作为载体的本发明组合物，低于“加入线”的所有可传送试剂可以从本发明组合物传送和释放，其中优选的材料是那些落在“阻滞剂线”下面的材料。优选的还有阻滞剂和其他可传送试剂的混合物。用于本发明洗衣用颗粒的洗衣用香料试剂混合物优选含有占洗衣用试剂混合物重量的约 5% 至约 100%（优选约 25% 至约 100%；更优选约 50% 至约 100%）的可传送试剂；和优选含有约 0.1% 至约 100%（更优选约 0.1% 至约 50%）阻滞剂。

显然，对于香料试剂被组合物传送的本发明组合物，需要具有消费者能发现的感官上的优点。对于本发明香料组合物，本文

中使用的最优选的香料试剂具有低于或等于十亿分之十（“10ppb”）的可感觉下限值（在小心控制的 GC 条件下，如下文中详细描述的那样，测量气味觉察下限值（“ODT”））。ODT 值在 10ppb 和百万分之一（“1ppm”）之间的试剂不是优选的。

5 并优选避免使用 ODT 值超过 1ppm 的试剂。用于本发明洗衣用颗粒的洗衣用试剂香料混合物优选含有约 0% 至约 80% 的 ODT 值在 10ppb 至 1ppm 之间的可传送试剂，和约 20% 至约 100%（优选约 30% 至约 100%；更优选约 50% 至约 100%）的 ODT 值低于或等于 10ppb 的可传送试剂。

10 还优选将香料通过洗涤过程运载然后释放到干燥织物周围的空气中（例如，贮存时织物周围的空间）。这需要将香料移出沸石孔随后分配到织物周围的空气中。由此优选的香料试剂根据它们的挥发性进一步确定。本文中使用沸点作为挥发性的量度，优选的材料具有低于 300℃ 的沸点。用于本发明洗衣用颗粒的洗衣用试剂香料混合物优选含有至少约 50% 的沸点低于 300℃ 的可传
15 送试剂（优选至少约 60%；更优选至少约 70%）。

此外，本发明优选的洗衣用颗粒含有其中至少约 80%，更优选至少约 90% 的可传送试剂具有大于约 1.0 的“ClogP 值”的混合物。ClogP 值由下面所述得到。

20 ClogP 值的计算：

这些香料成分的特征在于它们的辛醇/水分配系数 P。香料成分的辛醇/水分配系数是它在辛醇和水中的平衡浓度之间的比率。由于大部分香料成分的分配系数很大，所以以其 10 为底的对数 logP 的形式给出更为方便。

25 许多香料成分的 logP 已经被报道过；例如，可以从 Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS) 商业购买的 Pomona 92 数据库含有许多该类数据，以及引自的原始文献。

但是，logP 值最方便的是通过“CLOGP”程序（也可以从
30 Daylight CIS 得到）计算。当 logP 值可以在 Pomona92 数据库中得到时，该程序也列出实验的 logP 值。“计算的 logP 值”（ClogP）通过 Hansch 和 Leo 的片段近似法确定（参见 A. Leo，

《医药化学大全》(Comprehensive Medicinal Chemistry) 第 4 卷, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor 和 C. A. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990)。片段近似法是基于每个香料成分的化学结构, 并且考虑原子的数目和类型, 原子的连通性, 和化学键。ClogP 值是最可靠的并且被广泛用于估算该物理化学性质, ClogP 值可以用于代替实验的 logP 值来选择香料成分。

能觉察气味的下限值的确定:

气相色谱测定被注射器注入的物料的精确体积, 精确的分裂比率, 和使用已知浓度和链长分布的标准烃的烃应答。精确测量空气流速, 假设人体吸入的时间最多是 0.2 分钟, 计算取样体积。因为在任何时候检测器的精确浓度是已知的, 单位体积吸入的物质量是已知的, 因此物料浓度也是已知的。为了确定物料是否具有低于 10ppb 的下限值, 将溶液以倒计算的浓度传送至吸入口。一专门小组吸入 GC 流出物并且确定察觉到气味的保留时间。由专门小组所得平均值确定可察觉下限值。

将分析物的需要量注入柱中以便在检测器上获得 10ppb 的浓度。测定气味觉察下限值的典型气相色谱参数如下:

GC: 带有 FID 检测器的 5890 系列 II

7673 自动取样器

柱: J&W Scientific DB-1

长度 30 米, ID0.25mm, 膜厚 1 微米

方法:

分流注射: 17/1 分流比

自动取样器: 1.13 微升/注射

柱流速: 1.10 毫升/分钟

空气流速: 345 毫升/分钟

入口温度: 245℃

检测器温度: 285℃

温度信息

起始温度: 50℃

升温速度: 5℃/分钟

最终温度：280℃

最后时间：6 分钟

前提假设：每次吸入加入样品稀释的 GC 空气 0.02 分钟。

香料固定剂

5 香料可以选择性地与香料固定剂结合。本发明使用的香料固定剂物料以其几个标准特别适用于本发明为特征。使用的固定剂是可分散，毒理学上可接受，不刺激皮肤，对香料是惰性的，可降解和/或可以从再生源得到，和相对无味的添加剂。据认为香料固定剂延缓了易挥发的香料组分的蒸发。

10 适当的固定剂实例选自邻苯二甲酸二乙酯，麝香和它们的混合物。如果使用的话，香料固定剂占香料重量的约 10% 至约 50%，优选约 20% 至约 40%。

附加洗衣或清洗成分

15 用于或与本发明洗衣或清洗颗粒组合物一起使用的附加成分选自表面活性剂，香料，漂白剂，漂白促进剂，漂白活性剂，漂白催化剂，螯合剂，antiscalant，阈值抑制剂，染料转移抑制剂，光漂白剂，酶，催化抗体，增白剂，织物-直接染料，杀真菌剂，抗菌剂，驱虫剂，去污聚合物，织物柔软剂，染料固定剂，pH 跳跃剂，和它们的混合物。可以认识到，用于洗衣或清洗组合物的可以掺入到本发明颗粒组合物中的这些试剂，可以与用于配
20 制本发明方法生产的颗粒组合物的洗衣和清洗组合物的其余部分试剂相同或不同。例如，颗粒组合物可以含有香料试剂，而相同或不同的试剂可以与含香料的颗粒组合物一起掺入到成品组合物中。这些试剂根据所配制的组合物类型的需要来选择，如颗粒洗衣洗涤剂组合物，颗粒自动洗碗机组合物，或硬表面清洗剂。
25

下面描述用于洗衣和清洗组合物中的各种类型的试剂。含有颗粒组合物的组合物可以选择性地包括一种或多种其他洗涤剂附加物料或其他有助或增强清洗性能、被清洗基质的处理、或改善洗涤剂组合物美学性质的物料。

洗涤表面活性剂

30 颗粒和/或附聚物包含前面所述含量的表面活性剂。洗涤表面活性剂可以选自阴离子表面活性剂，非离子表面活性剂，阳离子

表面活性剂，两性离子表面活性剂和它们的混合物。用于本发明的表面活性剂的非限定性实例包括常规的 C_{11-18} 烷基苯磺酸盐（“LAS”）和伯，支链和无规 C_{10-20} 烷基硫酸盐（“AS”），式 $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ 和 $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ 的 C_{10-18} 仲（2，3）烷基硫酸盐，其中 x 和 $(y+1)$ 是至少为约 7，优选至少为约 9 的整数，和 M 是水增溶性阳离子，尤其是钠，饱和硫酸盐如油基硫酸盐， C_{10-18} 烷基烷氧基硫酸盐（“AE₁S”；尤其是 EO 1-7 乙氧基硫酸盐）， C_{10-18} 烷基烷氧基羧酸盐（尤其是 EO 1-5 乙氧基羧酸盐）， C_{10-18} 甘油醚， C_{10-18} 烷基聚苷和它们对应的硫酸化聚苷，和 C_{12-18} α -磺化脂肪酸酯。如果需要的话，常见的非离子和两性表面活性剂，如 C_{12-18} 烷基乙氧基化物（“AE”）包括所谓的窄峰烷基乙氧基化物和 C_{6-12} 烷基苯酚烷氧基化物（尤其是乙氧基化物和混合的乙氧基/丙氧基化物）， C_{12-18} 甜菜碱和磺基甜菜碱（“sultaines”）， C_{10-18} 胺氧化物等等，也可以包括在上述所有组合物中。本发明也可以使用 C_{10-18} N-烷基多羟基脂肪酸酰胺。典型的实例包括 C_{12-18} N-甲基葡萄糖酰胺。参见 W09206154。其他的糖衍生的表面活性剂包括 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，如 C_{10-18} N（3-甲氧基丙基）葡萄糖酰胺。N-丙基至 N-己基 C_{12-18} 葡萄糖酰胺可以用于低泡组合物。也可以使用 C_{10-20} 常见的皂。如果需要高泡组合物，可以使用支链 C_{10-16} 皂。阴离子和非离子表面活性剂的混合物是特别有用的。其他常见的有用的表面活性剂列于标准教科书中。

对于本发明描述的含纤维素酶洗涤剂， C_{10-18} 烷基烷氧基硫酸盐（“AE₁S”；尤其是 EO 1-7 乙氧基硫酸盐）和 C_{12-18} 烷基乙氧基化物（“AE”）是最优选的。

助洗剂

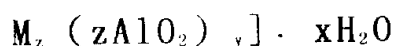
颗粒和附聚物优选包含前面所述含量的助洗剂。为此目的，可以使用无机和有机助洗剂。也可以使用结晶以及无定形助洗剂物料。助洗剂一般用于织物洗涤组合物中以有助于除去颗粒污垢和消除或减小洗涤过程中水硬度的影响。

无机或含磷助洗剂包括（但不局限于此）下面的碱金属、铵和烷醇铵盐：聚磷酸盐（例如三聚磷酸盐，焦磷酸盐，和玻璃状

聚合的偏磷酸盐), 膦酸盐, 肌醇六磷酸, 硅酸盐, 碳酸盐 (包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐), 硫酸盐, 和硅铝酸盐。但是, 在某些地区需要非磷酸盐助洗剂。重要的是, 甚至在所谓的“弱”助洗剂 (与磷酸盐比较) 如柠檬酸盐存在下, 或在所谓的“复配不足”情况下 (这种情况在使用沸石或层状硅酸盐助洗剂时会发生) 本发明组合物的性能也出乎意料地好。

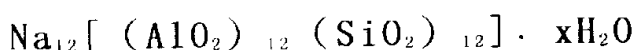
硅酸盐助洗剂的实例是碱金属硅酸盐, 特别是那些 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比率在 1.6:1 至 3.2:1 范围内的硅酸盐和层状硅酸盐, 如在 1987 年 5 月 12 日授权的 H. P. Rieck 的美国专利 US4664839 中描述的层状硅酸钠。NaSKS-6 是由 Hoechst 销售的层状结晶硅酸盐的商标 (在本文中通常缩写为“SKS-6”)。不象沸石助洗剂, NaSKS-6 硅酸盐助洗剂不含铝。NaSKS-6 是具有 $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ 形态学形式的层状硅酸盐。其可以通过 DE-A-3417649 和 DE-A-3742043 中描述的方法制备。SKS-6 是本文中使用的非常优选的层状硅酸盐, 但本发明也可以使用其它的层状硅酸盐, 如具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, 其中 M 为钠或氢, x 为 1.9 至 4 的数值, 优选为 2, y 为 0 至 20 的数值, 优选为 0 的层状硅酸盐。从 Hoechst 购得的各种其它层状硅酸盐包括 NaSKS-5, NaSKS-7, 和 NaSKS-11, 其 α 、 β 和 γ 形式。正如上面所提到的, $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ (NaSKS-6 形式) 是本文中最优选使用的。其它的硅酸盐也是有用的, 例如硅酸镁, 其可作为颗粒配方中的松脆剂, 作为氧漂白剂的稳定剂和控泡体系的组分。

碳酸盐助洗剂的实例是 1973 年 11 月 15 日公开的德国专利申请 2321001 中的碱土金属和碱金属碳酸盐。如前面所述, 硅铝酸盐助洗剂在本发明中是有用的。硅铝酸盐助洗剂在最流行的市售重垢颗粒洗涤剂组合物中非常重要, 在液体洗涤剂配方中也可以是重要的助洗剂成分。硅铝酸盐助洗剂包括具有下列经验式的助洗剂:



其中 z 和 y 为至少是 6 的整数, z 与 y 的摩尔比在 1.0 至约 0.5 的范围内, x 是约 15 至约 264 的整数。

有用的硅铝酸盐离子交换材料是商业上可购买的。这些硅铝酸盐可以是结晶或无定形结构，并且可以是天然存在的硅铝酸盐或是合成得到的。制备硅铝酸盐离子交换材料的方法揭示于1976年10月12日授权的Krummel等人的美国专利US3985669中。用于本文的优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可以按注册商标以沸石A、沸石P(B)、沸石MAP和沸石X购买到。在特别优选的实施方案中，结晶硅铝酸盐离子交换材料具有下式：



其中x为约20至约30，尤其是约为27。该物质称为沸石A。脱水沸石(x=0-10)也可以在本文中使用。硅铝酸盐优选具有直径约为0.1-10微米的颗粒度。

适合本发明用途的有机助洗剂包括(但不局限于此)各种多羧酸类化合物。本文中所使用的“多羧酸类”指的是具有许多个羧酸类基团，优选至少3个羧酸基团的化合物。多羧酸类助洗剂通常可以以酸形式加入组合物中，但也可以以中和盐的形式加入。当以盐的形式使用时，碱金属，如钠、钾和锂或烷醇铵盐是优选的。

多羧酸类助洗剂中包括多种有用的材料。一种重要类型的多羧酸盐助洗剂是醚多羧酸盐，包括氧联二琥珀酸盐，如1964年4月7日授权的Berg的美国专利US 3128287和1972年1月18日授权的Lamberti等人的美国专利US 3635830中公开的那些。也参见1987年5月5日授权的Bush等人的美国专利US 4663071中的“TMS/TDS”助洗剂。适合的醚多羧酸盐也包括环状化合物，特别是脂环族化合物，如在美国专利US 3923679；US 3835163；US 4158635；US 4120874和US 4102903中所描述的那些。

其他有用的脱垢助洗剂包括醚羟基多羧酸盐，马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物，1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸，和羧基甲氧基琥珀酸，各种多乙酸，如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的碱金属、铵和取代铵盐，以及多羧酸如苯六甲酸，琥珀酸，氧联二琥珀酸，聚马来酸，苯-1,3,5-三羧酸，羧甲氧基琥珀酸和它们的水溶性盐。

柠檬酸盐助洗剂，例如，柠檬酸和其水溶性盐(特别是钠盐)是重垢液体洗涤剂配方中特别重要的多羧酸盐助洗剂，原因是它

们可由再生资源得到和它们的生物降解能力。柠檬酸盐也可以用于颗粒组合物中，尤其是可以与沸石和/或层状硅酸盐助洗剂结合使用。氧联二琥珀酸盐在这些组合物和组合中也是特别有用的。

5 适合在本发明洗涤剂组合物中使用的还有1986年1月28日授权的Bush的美国专利US4566984中公开的3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二酸盐以及有关的化合物。有用的琥珀酸助洗剂包括C5-C20烷基和链烯基琥珀酸和它们的盐。这种类型中特别优选的化合物是十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂的具体实例包括：月桂基琥珀酸盐，肉豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二
10 碳烯基琥珀酸盐（优选），2-十五碳烯基琥珀酸盐等。月桂基琥珀酸盐是该组中优选的助洗剂，并被描述在1986年11月5日公开的欧洲专利申请86200690.5/0200263中。

其他适合的多羧酸盐公开在1979年3月13日授权的Crutchfield等人的美国专利US4144226和1967年3月7日授权的
15 Diehl的美国专利US3308067中。也参见美国专利US3723322。

脂肪酸，例如C₁₂-C₁₈单羧酸，也可以单独地掺入组合物中，或与前述的助洗剂，尤其是柠檬酸盐和/或琥珀酸盐助洗剂结合掺入组合物中，以提供额外的助洗剂活性。使用脂肪酸一般会导致起泡性降低，这是配方师应当考虑的。

20 在可以使用磷基助洗剂的情况下，尤其是在用于手洗操作的条块配方中，可以使用各种碱金属磷酸盐如公知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。也可以使用膦酸盐助洗剂如乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸盐和其他公知的膦酸盐（参见，例如，美国专利US3159581；3213030；3422021；3400148和3422137）。

25 其他附加成分

洗涤剂组合物还可以包含酶，酶稳定剂，增白剂，聚合物分散剂（即聚丙烯酸酯），载体，水溶助剂，泡沫促进或抑制剂，去污剂，染料转移抑制剂，加工助剂。

为了使本发明更容易被理解，下面参考实施例，这些实施例
30 仅仅用于说明本发明而不是用于限制本发明的范围。

实施例1

将82%的固体碳水化合物物料（右旋糖当量为62）和平衡量水的溶液在被搅动的混合容器中与1.5%（重量）的TiO₂粉末（按照商品名Tronox从Kerr McGee 化学公司商购）预混合形成碳水化合物包胶流体溶液。将碳水化合物流体在Luwa™ Wiped Film Evaporator（“WFE”）中干燥至水分含量为2%，然后冷却形成固体玻璃状物质。得到的碳水化合物流体水分含量是2.0%。然后将碳水化合物和装有16%（重量）香料的沸石X（“PLZ”）以重量比1:1加入没有安装模板的12桶Werner & Pfleiderer ZSK 30双螺杆挤压机（“TSE”）中，以形成附聚物。TSE的桶1-4保持在80℃，桶5和6保持在90℃，桶7和8保持在130℃，桶9和10保持在135℃，桶11和12保持在13℃。将碳水化合物流体在160℃加入到TSE的桶7中，将PLZ加入桶11中并且与排放温度为145℃和速度为500克/分钟的作为挤出物预先离开TSE的碳水化合物流体充分混合。产物在室温下冷却形成自由流动的颗粒，颗粒在Fitz Mill™（从Fitzpatrick公司商购）中研磨，并且经过筛选尺寸得到颗粒度为150微米至1180微米的颗粒。然后将经过筛选的颗粒输送至Wurster流动床涂覆器中，涂覆器中加入含有22.5%的Maltrin M040™（可以从Grain Processing公司商购），1.0%的D-Sorbitol™（可以从J. T. Baker商购），1.0%的聚乙二醇（Carbowax™ PEG 600，可以从联合碳化物公司商购），0.5%的表面活性剂（TWEEN 80™，可以从帝国化学公司（ICI）商购）的含水混合物。将经涂覆的颗粒干燥生产得到非常适合用作洗衣添加剂组合物的颗粒组合物。

形成的颗粒出乎预料地具有高级的“净产品气味”（“NPO”），经过统计学上有效数量的评级师小组成员观察，没有放出任何可以鉴别的除了基本产品气味之外的气味。这有力地证明了不会从载体颗粒放出香料以外的气味。

实施例II

下面例举了根据本发明制备的特别用于上装式洗衣机的几种洗涤剂组合物，其中加入了实施例I中制备的香料颗粒。

	% (重量)		
基料颗粒	A	B	C
硅铝酸盐	18.0	22.0	24.0
硫酸钠	10.0	19.0	6.0
聚丙烯酸钠聚合物	3.0	2.0	4.0
聚乙二醇 (MW = 400)	2.0	1.0	—
C ₁₂₋₁₃ 直链烷基苯磺酸钠	6.0	7.0	8.0
C ₁₄₋₁₆ 仲烷基硫酸钠	3.0	3.0	—
C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基化硫酸钠	3.0	9.0	—
硅酸钠	1.0	2.0	3.0
增白剂 24/47 ¹	0.3	0.3	0.3
碳酸钠	7.0	26.0	—
羧甲基纤维素	—	—	1.0
DTPMPA ²	—	—	0.5
DTPA ³	0.5	—	—
混合附聚物			
C ₁₄₋₁₅ 烷基硫酸钠	5.0	—	—
C ₁₂₋₁₃ 直链烷基苯磺酸钠	2.0	—	—
碳酸钠	4.0	—	—
聚乙二醇 (MW = 4000)	1.0	—	—
混合物			
碳酸钠	—	—	13.0
C ₁₂₋₁₅ 烷基乙氧基化物 (EO = 7)	2.0	0.5	2.0
C ₁₂₋₁₅ 烷基乙氧基化物 (EO = 3)	—	—	2.0
喷雾香料	0.3	0.4	0.3
香料颗粒 ⁴	0.5	0.5	0.5
聚乙烯基吡咯烷酮	0.5	—	—
聚乙烯基吡啶N-氧化物	0.5	—	—
聚乙烯基吡咯烷酮 - 聚乙烯基咪唑	0.5	—	—
二硬脂胺和枯烯磺酸	2.0	—	—
去污聚合物 ⁵	0.5	—	—
Lipolase 脂肪酶 (100,000LU/l) ⁶	0.5	—	0.5
Termamyl 淀粉酶 (60KNU/g) ⁶	0.3	—	0.3
CAREZYME® 纤维素酶 (1000CEVU/g) ⁶	0.3	—	—
蛋白酶 (40mg/g) ⁷	0.5	0.5	0.5
NOBS ⁸	5.0	—	—
TAED ⁹	—	—	3.0
过碳酸钠	12.0	—	—
过硼酸钠单水合物	—	—	22.0
聚二甲基硅氧烷	0.3	—	3.0
硫酸钠	—	—	3.0
其他 (水等)	余量	余量	余量
总量	100.0	100.0	100.0



1. 从Ciba-Geigy购买
2. 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸
3. 二亚乙基三胺五乙酸
4. 来自实施例I

5 5. 根据 1995 年 5 月 16 日授权的 Gosselink 等人的美国专利

US5415807 制备

6. 从Novo Nordisk A/S购买
7. 从Genencor购买
8. 壬酰氧基苯磺酸盐
9. 四乙酰基乙二胺

实施例 III

下面含有实施例I香料颗粒根据本发明的洗涤剂组合物特别适合于前装式洗衣机。

	% (重量)	
	A	B
<u>基料颗粒</u>		
硅铝酸盐	15.0	-
硫酸钠	2.0	-
C ₁₂₋₁₃ 直链烷基苯磺酸钠	3.0	-
DTPMPA ¹	0.5	-
羧甲基纤维素	0.5	-
丙烯酸/马来酸共聚物	4.0	-
<u>混合附聚物</u>		
C ₁₄₋₁₅ 烷基硫酸钠	-	11.0
C ₁₂₋₁₃ 直链烷基苯磺酸钠	5.0	-
C ₁₈₋₂₂ 烷基硫酸钠	2.0	-
硅酸钠	4.0	-
硅铝酸盐	12.0	13.0
羧甲基纤维素	-	0.5
丙烯酸/马来酸共聚物	-	2.0
碳酸钠	8.0	7.0
<u>混合物</u>		
喷雾香料	0.3	0.5
香料颗粒 ²	0.5	0.5
C ₁₂₋₁₅ 烷基乙氧基化物 (EO = 7)	4.0	4.0
C ₁₂₋₁₅ 烷基乙氧基化物 (EO = 3)	2.0	2.0
丙烯酸/马来酸共聚物	-	3.0
结晶层状硅酸盐 ³	-	12.0
柠檬酸钠	5.0	8.0
碳酸氢钠	5.0	5.0
碳酸钠	6.0	15.0
聚乙烯基吡咯烷酮	0.5	0.5
Alcalase蛋白酶 ⁴ (3.0AU/g)	0.5	1.0
Lipolase脂肪酶 ⁴ (100,000LU/l)	0.5	0.5
Termamyl淀粉酶 ⁴ (60KNU/g)	0.5	0.5
CAREZYME®纤维素酶 ⁴ (1000CEVU/g)	0.5	0.5
硫酸钠	4.0	0.0
其他 (水等)	<u>余量</u>	<u>余量</u>
总量	100.0	100.0

1. 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸
 2. 来自实施例 I
 3. SKS 6 可以从 Hoechst 商购
 4. 从 Novo Nordisk A/S 购买
- 实施例 IV

5

本发明的下列洗涤剂组合物适合于洗涤体积小的上装式洗衣机。

	% (重量)
<u>基料颗粒</u>	<u>A</u>
硅铝酸盐	7.0
硫酸钠	3.0
聚乙二醇 (MW = 4000)	0.5
丙烯酸/马来酸共聚物	6.0
阳离子表面活性剂 ¹	0.5
C ₁₄₋₁₆ 仲烷基硫酸钠	7.0
C ₁₂₋₁₃ 直链烷基苯磺酸钠	13.0
C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基化硫酸钠	6.0
结晶层状硅酸盐 ²	6.0
硅酸钠	2.0
油脂肪酸钠	1.0
增白剂49 ³	0.3
碳酸钠	28.0
DTPA ⁴	0.3
<u>混合物</u>	
C ₁₂₋₁₅ 烷基乙氧基化物 (EO = 7)	1.0
喷雾香料	1.0
香料颗粒 ⁵	1.0
去污聚合物 ⁶	0.5
聚乙烯基吡咯烷酮	0.3
聚乙烯基吡啶N-氧化物	0.1
聚乙烯基吡咯烷酮-聚乙烯基咪唑	0.1
Lipolase脂肪酶 (100,000LU/g) ⁷	0.3
Termamyl淀粉酶 (60KNU/g) ⁷	0.1
CAREZYME®纤维素酶 (1000CEVU/g) ⁷	0.1
Savinase蛋白酶 (4KNPU/g) ⁷	1.0
NOBS ⁸	4.0
过硼酸钠单水合物	5.0
其他 (水等)	<u>余量</u>
总量	100.0

1. C_{12-14} 二甲基羟乙基季铵盐化合物

2. SKS 6 可以从 Hoechst 商业购买

3. 从 Ciba-Geigy 购买

4. 二亚乙基三胺五乙酸

5 5. 来自实施例 I

6. 根据 1995 年 5 月 16 日授权的 Gosselink 等人的美国专利
US5415807 制备

7. 从 Novo Nordisk A/S 购买

8. 壬酰氧基苯磺酸盐

10 实施例 V

本发明的下列洗涤剂组合物适合于洗衣机和手洗操作。
其基料颗粒通过常规的喷雾干燥方法制备，其中起始成分被制成
浆液并且通过具有热空气（200 - 400℃）的逆流物流的喷雾干燥
塔以形成多孔颗粒。剩余的辅助洗涤剂成分被喷雾或干燥加入。

	%(重量)		
<u>基料颗粒</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
C ₁₂₋₁₃ 烷基苯磺酸钠	19.0	18.0	19.0
阳离子表面活性剂 ¹	0.5	0.5	-
DTPMPA ²	0.3	-	-
DTPA ³	-	0.3	-
三聚磷酸钠	25.0	19.0	29.0
丙烯酸/马来酸共聚物	1.0	0.6	-
羧甲基纤维素	0.3	0.2	0.3
增白剂49/15/33 ⁴	0.2	0.2	0.2
硫酸钠	28.0	39.0	15.0
硅酸钠 (2.0R)	7.5	-	-
硅酸钠 (1.6R)	-	7.5	6.0
<u>混合物</u>			
碳酸钠	5.0	6.0	20.0
C ₁₂₋₁₃ 烷基乙氧基化物 (EO = 7)	0.4	-	1.2
Savinase ⁵ 蛋白酶 (4KNPY/g)	0.6	-	1.0
Termamyl ⁵ 淀粉酶 (60KNU/g)	0.4	-	-
Lipolase ⁵ 脂肪酶 (100,000LU/l)	0.1	0.1	0.1
Sav/Ban ⁵ (6KNPU/100KNU/g)	-	0.3	-
CAREZYME® ³ 纤维素酶 (1000CEVU/g)	-	0.1	-
去污聚合物 ⁶	0.1	0.1	0.3
喷雾香料	0.4	0.4	0.4
Quantum (酞菁磺酸锌)	2.0	2.0	2.0
香料颗粒 ⁷	1.5	1.5	2.0
其他 (水等)	<u>余量</u>	<u>余量</u>	<u>余量</u>
总量	100.0	100.0	100.0

1. C₁₂₋₁₄二甲基羟乙基季铵盐化合物

2. 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸

3. 二亚乙基三胺五乙酸

4. 从Ciba-Geigy购买
5. 从Novo Nordisk A/S购买
6. 根据1995年5月16日授权的Gosselink等人的美国专利US5415807制备

5 7. 来自实施例I

实施例VI

本发明的下列洗涤剂组合物是特别适合于手洗操作的洗衣条形物。

	% (重量)
	<u>A</u>
椰子脂肪烷基硫酸盐	30.0
三聚磷酸钠	5.0
焦磷酸四钠	5.0
碳酸钠	20.0
硫酸钠	5.0
碳酸钙	5.0
$\text{Na}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	15.0
硅铝酸盐	2.0
椰子脂肪醇	2.0
香料颗粒 ¹	1.0
喷雾香料	1.0
其他 (水等)	<u>余量</u>
总量	100.0

10

1. 来自实施例I

由于已经详细地描述了本发明，显然，本领域的普通技术人员在不脱离本发明范围的情况下可以进行各种改变，本发明不应该受说明书的描述所限制。

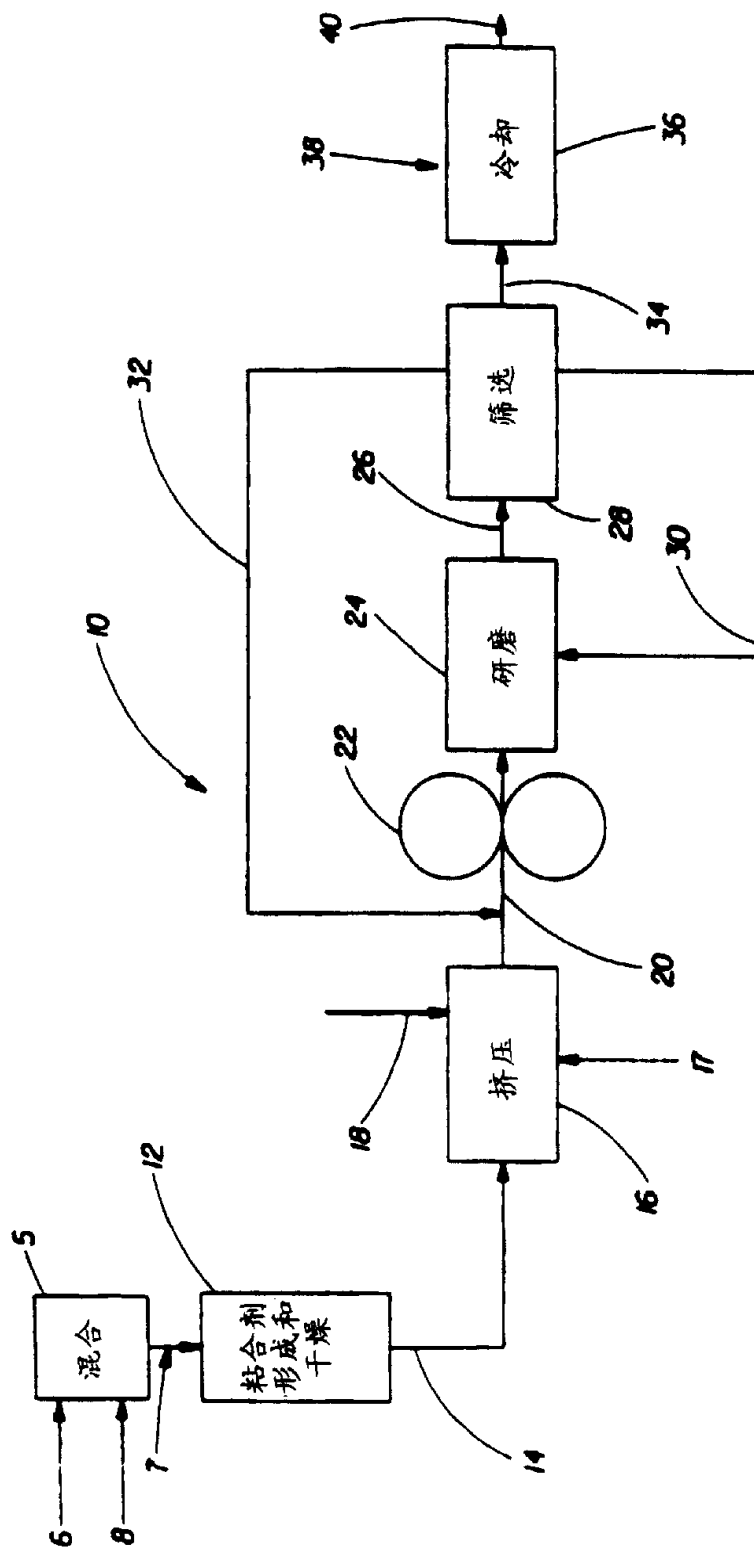


图 1