[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
**C11D 3/12**
C11D 3/37 C11D 7/20
C11D 9/08 C11D 17/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96197708.6

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1105170C

[22] 申请日 1996.9.3 [21] 申请号 96197708.6
[30] 优先权
[32] 1995. 9. 1 [33] EP [31] 95306121.5
[86] 国际申请 PCT/US96/14106 1996.9.3
[87] 国际公布 WO97/09406 英 1997.3.13
[85] 进入国家阶段日期 1998.4.17
[71] 专利权人 普罗格特－甘布尔公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 M·K·芬内 J·韦弗斯
[56] 参考文献
US 4844821 1989.07.04 D06M13/26,13/46
US 5443750 1995.08.22 C11D3/386
审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 包含颗粒尺寸小于 250 微米的粘土絮凝聚合物的洗涤剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及颗粒洗涤剂组合物，其含有(i)柔软粘土和(ii)粘土絮凝聚合物，还涉及制备组合物的方法。 组合物尤其适用于“在洗涤过程中柔软”的产品。 在将其加入到颗粒洗涤剂组合物中之前，筛选或研磨粘土絮凝聚合物，使得按重量计至少 95% 的粘土絮凝聚合物具有小于 250 微米，优选小于 150 微米的颗粒尺寸。

ISSN1008-4274

1. 一种颗粒洗涤剂组合物，其含有(i)柔软粘土和(ii)粘土絮凝聚合物，其特征在于按重量计至少95%的粘土絮凝聚合物具有小于250微米的颗粒尺寸。

2. 根据权利要求1的颗粒洗涤剂组合物，其中按重量计至少95%的粘土絮凝聚合物具有小于150微米的颗粒尺寸。

3. 根据权利要求1或2的颗粒洗涤剂组合物，其中粘土絮凝聚合物是平均分子量为100,000至10,000,000的聚环氧乙烷。

4. 根据权利要求3的颗粒洗涤剂组合物，其中粘土絮凝聚合物是平均分子量为150,000至800,000的聚环氧乙烷。

5. 制备根据权利要求1－4中任一项的颗粒洗涤剂组合物的方法，所述颗粒洗涤剂组合物还包含选自硅铝酸盐、硅酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐、磷酸盐或其混合物的粉末，所述方法包括将粘土絮凝聚合物与粉末预混合以形成预混合物，和随后将预混合物与其它洗涤剂组分混合的步骤。

6. 根据权利要求5的方法，其中预混合物由比率为1:20至20:1的粘土絮凝聚合物和硅铝酸盐组成。

# 包含颗粒尺寸小于250微米的粘土絮凝聚合物的洗涤剂组合物

本发明涉及颗粒洗涤剂组合物，其含有(i)柔软粘土和(ii)粘土絮凝聚合物，还涉及制备组合物的方法。组合物尤其适用于“在洗涤过程中柔软”的产品。

粘土絮凝聚合物，例如高分子量的聚环氧乙烷以 100 % 的活性粉末可商业购买到。

1989 年 1 月 18 日公开的 EP-A-0299575 公开了颗粒洗涤剂组合物，其包含柔软粘土和聚合粘土絮凝聚合物。它说明，在制备颗粒洗涤剂组合物过程中，聚合粘土絮凝剂可以各种方式加入。它可在喷雾干燥之前加到搅和机混合物中；或作为水或有机溶剂的溶液喷洒在颗粒洗涤剂上；或以颗粒的形式与颗粒洗涤剂干混合。该申请未提到粘土絮凝聚合物的优选颗粒尺寸。

然而，当聚合粘土絮凝聚合物与颗粒洗涤剂干混时，观察到不符合要求的不均匀的粘土沉积或残留。不均匀沉积是指沉积在织物表面上的粘土可见块。这是因为在粘土分散之前粘土颗粒迅速絮凝而引起的。这导致沉积在织物表面上的粘土块的形成。残留是因为存在于配方中的粘土絮凝聚合物的高局部浓度与水接触时形成凝胶而引起的，这导致产物分散性差和增加了产物沉积在织物上的风险。

此外，粘土絮凝聚合物在以颗粒形式操作时，会产生操作和爆炸问题。

## 发明概述

根据本发明，在加入到颗粒洗涤剂组合物中之前，通过筛选或研磨粘土絮凝聚合物使得按重量计至少 95 % 的粘土絮凝聚合物具有小于 250 微米，优选小于 150 微米的颗粒尺寸，从而避免了不合乎需要的不均匀粘土沉积和残留。

粘土絮凝聚合物优选是平均分子量为 100,000 至 10,000,000，更优选 150,000 至 800,000 的聚环氧乙烷。

在本发明的另一方面，提供了制备颗粒洗涤剂组合物的方法．其

包括将粘土絮凝聚合物与选自硅铝酸盐、硅酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐、磷酸盐或它们的混合物的粉末预混合，和随后将预混合物与其它洗涤剂组分混合的步骤。

预混合物优选由比率为 1:20 至 20:1 的粘土絮凝聚合物和硅铝酸盐组成。

发明的详细描述

柔软粘土

柔软粘土可以是未改性的或有机改性的。未有机改性的粘土可描述为可膨胀的三层粘土，即硅铝酸盐和硅酸镁，粘土的离子交换能力至少为 50meq/100g 粘土，优选至少为 60meq/100g 粘土。用于有机改性粘土的起始粘土可类似地描述。用于描述粘土的术语“可膨胀的”与层状粘土结构与水接触时溶胀或膨胀的能力有关。本发明使用的三层可膨胀粘土是地质学上分类为绿土的物质。存在两种不同类型的绿土型粘土，它广义地可根据对于在外层中给定数目的硅-氧原子在中心层中八面金属-氧排列的数目区分。粘土矿物质更完整的描述在“粘土胶体化学”， H. van Olphen, John Wiley & Sons (Interscience Publishers)，纽约， 1963，第六章，尤其是 66-69 页中给出。

绿土(或蒙脱石类)粘土系列包括如下三八面体矿物质：滑石；水辉石；滑石粉；锌蒙脱石；蛭石；和如下二八面体矿物质： prophyllite；蒙脱石；铬蒙脱石；和囊脱石。

在这些组合物中使用的粘土含有阳离子抗衡离子，例如，质子、钠离子、钾离子、钙离子和锂离子。人们通常根据一种主要地或排他地吸附的阳离子来区分粘土。例如钠粘土是其中吸附的阳离子主要是钠的粘土。该吸附的阳离子可与存在于水溶液中的阳离子进行交换反应。含有绿土型粘土的典型交换反应由如下反应式表示：

$$\text{绿土粘土}(Na)^{+} + NH_4OH \Rightarrow \text{绿土粘土}(NH_4)^{+} + NaOH$$

由于在前面的平衡反应中，等重量的铵离子替换等重量的钠，人们通常以每 100 克粘土的毫克当量(meq/100g)测量阳离子交换能力(有时称为“碱交换能力”)。粘土的阳离子交换能力可以若干方法测定，包括电泳法、与铵交换然后通过滴定、或通过亚甲基兰方法，所有这些方法在 Grimshaw“粘土的化学和物理”， 264-265 页， Interscience(19~1)中完整地说明。粘土材料的阳离子交换能力与因素如粘土的可膨胀性

质、粘土的电荷(其又至少部分地由晶格结构确定)等有关。对于某些绿土粘土，粘土的离子交换能力可在约 2meq/100g 高岭土至约 150meq/100g，和更大的范围内广泛变化。

优选的绿土型粘土是钠蒙脱石、钾蒙脱石、钠水辉石和钾水辉石。本发明使用的粘土具有高达约 1 微米的颗粒尺寸。

本发明使用的任何粘土可以是天然或合成得到的。

粘土絮凝聚合物

大多数粘土絮凝聚合物是由单体如环氧乙烷、丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮和吖丙啶得到的相当长的长链聚合物和共聚物。胶，如瓜耳胶也是合适的。

优选的是环氧乙烷、丙烯酰胺或丙烯酸的聚合物。这些聚合物如果它们的分子量在 100 000 至 10 000 000 的范围内则显著地改善织物柔软粘土的沉积。优选的是重均分子量为 150000 至 5000000 的聚合物.

最优选的聚合物是聚(环氧乙烷)。分子量分布可使用凝胶渗透色谱法对照窄分子量分布的聚(环氧乙烷)标准容易地测定。

方法

聚合物的颗粒尺寸通过标准研磨操作或通过颗粒的物理筛分降低。然后任选地将原料与粉末，例如细硅铝酸盐(沸石 A)在混合器中混合，然后加入到成品工序中。沸石作为聚合物的载体起作用，有助于其在成品制备中的分散。

可使用许多类型的颗粒尺寸改变设备以降低粘土絮凝聚合物的平均颗粒尺寸至低于 250 微米。连续筛分机，例如 Russel Finex 和 Mogenson 振荡筛分机或连续刮研筛分机。包括 RoTap 变量的间歇筛分操作也可用于少量的情况。对于较大规模的操作，可使用连续空气喷射研磨机，其可同时使材料尺寸降低和分类.

在本发明的特殊实施方案中，聚合物颗粒可通过微粉化处理以进一步降低平均颗粒尺寸。

其它洗涤剂组分

通常将本发明的颗粒组分掺入最终洗涤剂产物中，尤其是包含柔软粘土的产物。通常可使用其它常规洗涤剂组分，例如阴离子和阳离子表面活性剂、助洗剂、漂白剂、漂白活化剂、抑泡剂、酶(例如蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶、脂酶)、香料、增白剂、去污聚合物。

实施例

在这些实施例中，所有百分数是按重量计，除非另有说明，使用如下缩写：

PEO(原样)：聚环氧乙烷聚合物，由联合碳化公司以 WSRN750(商品名)提供。典型的颗粒尺寸分布：

2 % 大于 710 微米

8 % 在 710-500 微米之间

20 % 在 500-250 微米之间

30 % 在 250-150 微米之间

40 % 小于 150 微米

PEO(筛分)：如上的物质，但经尺寸降低工序除去 95 % 大于 150 微米的材料。典型的颗粒尺寸分布：

至少 100 % 小于 300 微米

至少 95 % 小于 150 微米

至少 50 % 小于 106 微米

沸石 A：由 Industrial Zeolite Ltd., Thurrock, England 提供。典型平均颗粒尺寸：2-10 微米。

轻质苏打灰 A：轻密度碳酸钠，通常 97 % 纯度的碳酸盐，平均颗粒尺寸为约 100 微米，充气密度平均为 550g/l。

实施例 1

通过 RoTap 间歇筛分方法在 150 微米筛子上将 PEO 试样(原样)转变为 PEO(筛分)。得到的聚合物与在小型食品加工机中以比率:1 份 PEO(筛分)比 2 份沸石 A 混合至均匀状态。

PEO/沸石 A 预混合物在间歇旋转混合器中与如下所示的“在洗涤过程中柔软”的洗涤剂组合物的颗粒组分混合。然后在上面喷洒液体组分。最终的组合物具有杰出的粘土沉积和柔软性质。

| | 实施例 1(按重量计的百分数) |
|---|---|
| PEO/沸石 A 预混合物 | 0.5 |
| 柔软粘土 | 18 |
| 阴离子表面活性剂附聚物 | 26 |
| 阳离子表面活性剂附聚物 | 6 |
| 非离子表面活性剂 | 3 |

| | |
|---|---|
| 过碳酸钠 | 13 |
| 层状硅酸盐/柠檬酸 | 12 |
| 沸石 | 4 |
| 漂白活化剂颗粒 | 4 |
| 抑泡剂 | 3.5 |
| 碳酸钠、酶、香料、去污聚合物、增白剂和其它少量组分 | 余量至 100 |

实施例 2

重复实施例 1，只是尺寸降低步骤通过使 PEO(原样)通过装有 150 微米筛的连续 Russel Finex 振荡筛分系统完成。

实施例 3

重复实施例 1，只是尺寸降低步骤包括在小间歇咖啡磨中研磨 PEO(原样)，然后完成 RoTap 间歇筛分。这样避免了任何 PEO(原样)损耗。

实施例 4

重复实施例 1，只是尺寸降低步骤通过使 PEO(原样)通过标准非振荡筛板进行，所述筛板装有 150 微米筛网并安装旋转刷以改善筛分效率。

实施例 5

重复实施例 1，只是尺寸降低步骤通过使 PEO(原样)通过标准空气喷射研磨进行，使得仅小于 150 微米的颗粒夹带在空气流中，除去并收集。这方法避免了 PEO(原样)的损耗，并有用于大规模体积需要。

实施例 6

重复实施例 4，只是将 PEO(筛分)与沸石 A 在间歇 verto 混合器或类似设备中混合，所述设备加入一同心混合器，它带有绕其自身轴旋转的螺杆，它同时环绕混合室运转。

实施例 7

重复实施例 6，只是得到的预混合物含有比率为 1 份:1 份的 PEO(筛分)与沸石 A。

实施例 8

重复实施例 6，只是得到的预混合物含有比率为 1 份:10 份的 PEO(筛分)与沸石 A。

实施例 9

重复实施例 8，只是得到的预混合物含有比率为 1 份:10 份的 PEO(筛分)与细轻质苏打灰。

实施例 10

重复实施例 6，只是将预混合物在喷洒任何液体之前直接加入到连续洗涤剂制备工序中。

实施例 11

重复实施例 6，只是将预混合物在喷洒任何液体之后撒粉于通过连续制备方法制得的洗涤剂表面上。