

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 17/00

C11D 3/12

//C11D1/02,3/20,

3/10,3/32,3/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811042.5

[43]公开日 2002 年 8 月 21 日

[11]公开号 CN 1365384A

[22]申请日 2000.7.6 [21]申请号 00811042.5

[30]优先权

[32]1999.7.30 [33]GB [31]9918020.0

[86]国际申请 PCT/EP00/06467 2000.7.6

[87]国际公布 WO01/09278 英 2001.2.8

[85]进入国家阶段日期 2002.1.29

[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 M·斯塔 R·W·J·维斯特霍特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 郭广迅

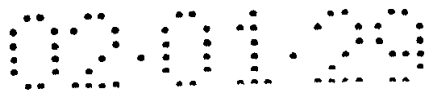
权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 洗涤剂组合物

[57]摘要

本发明提供一种用于织物洗涤的压紧的粒状组合物小片,其含有洗涤剂活性物质、助洗剂及其它成分,其特征在于该小片含有:i) 蒙脱石粘土矿物;和 ii) 具有在 20℃下每 100 克水中溶解超过 50 克的溶解度的物料,和 iii) 0.5-40 重量% 的阴离子表面活性剂。本发明的小片显示出优良的崩解性能和优良的小片强度。该小片一般还会提供织物柔软或调理的效果。也提供了蒙脱石粘土矿物在供织物洗涤之用的压紧的粒状组合物小片中作为小片崩解助剂的应用。

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



权 利 要 求 书

1. 一种用于织物洗涤的压紧的粒状组合物小片，其含有洗涤剂活性物质、助洗剂及其它成分，其特征在于该小片含有：

(i) 蒙脱石粘土矿物；和

5 (ii) 具有在 20℃ 下每 100 克水中溶解超过 50 克的溶解度的物料，和

(iii) 0.5-40 重量%的阴离子表面活性剂。

2. 权利要求 1 的小片，其中该小片含有 5-50 重量%的洗涤活性物质、15-70 重量%的助洗剂、0.5-40 重量%的粘土矿物和 5-40 重量%
10 在 20℃ 下的溶解度超过每 100 克水中溶解 50 克的物料。

3. 权利要求 1 或 2 的小片，其中该小片含有 15-60 重量%的水不溶性助洗剂。

4. 在前的权利要求任一项的小片，其中粘土矿物的存在量为 0.5-30 重量%。

15 5. 权利要求 4 的小片，其中粘土矿物的存在量为 1-15 重量%。

6. 在前的权利要求任一项的小片，其中在 20℃ 下的溶解度超过每 100 克水中溶解 50 克的物料的量至少为整个小片的 7 重量%。

7. 权利要求 1 或 2 的小片，其中粘土矿物与在 20℃ 下的溶解度超过每 100 克水中溶解 50 克的物料的重量比为 1:1-1:10。

20 8. 在前的权利要求任一项的小片，其中在 20℃ 下的溶解度超过每 100 克水中溶解 50 克的物料选自二水合柠檬酸钠、碳酸钾、脲、无水乙酸钠或三水合乙酸钠或部分水合的乙酸钠、七水合硫酸镁、乙酸钾，及其混合物。

9. 权利要求 8 的小片，其中在 20℃ 下的溶解度超过每 100 克水中
25 溶解 50 克的物料选自二水合柠檬酸钠、无水乙酸钠或三水合乙酸钠或部分水合的乙酸钠、及其混合物。

10. 在前的权利要求任一项的小片，其中该粘土矿物是织物柔软用蒙脱石粘土，其离子交换能力至少为 70 meq/100g 的干粘土。

11. 权利要求 10 的小片，其中该粘土矿物是蒙脱土。

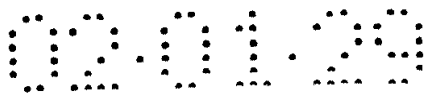
30 12. 权利要求 11 的小片，其中该粘土矿物是由所存在的皂土提供的。

13. 在前的权利要求任一项的小片，其中大部分粘土颗粒的粒度

为 0.35-0.71 mm.

14. 蒙脱石粘土矿物在供织物洗涤之用的压紧的粒状组合物小片中作为小片崩解助剂的应用。

15. 权利要求 14 的应用, 其中该小片还含有在 20℃ 下的溶解度超过每 100 克水中溶解 50 克的物料作为崩解助剂。



说明书

洗涤剂组合物

本发明涉及供织物洗涤之用的片状洗涤剂组合物。这种小片具有的优点是，它们不要求用户量出粉末或液体的用量。相反，一片或若干小片就可以为机洗或手洗的一次洗涤提供适量的组合物。因此，对于消费者而言，它们更易于处理和分配。

片状洗涤剂组合物在许多文献中已有描述，并已有商品出售。

这种小片通常通过将大量粒状的洗涤剂组合物压缩或压紧而制备。希望这些小片在使用之前、仍干燥时应该具有足够的机械强度，而被加到洗液中时能快速崩解并分散/溶解。先有的文献、包括我们的 EP-A-522766 已指出，难以同时获得这两个性能，特别是组合物含有不溶性的助洗剂如铝硅酸盐时。在压紧小片时，因为使用了更大的压力，所以小片的密度和强度上升，但是使用时在小片接触到洗液时，其崩解/溶解速度也会下降。有机洗涤活性物质用作粘合剂，但是典型量的这种洗涤剂也会延缓小片的崩解和溶解。

通过加入在水中有高溶解性的物质，在把小片放入洗液时有可能提高其崩解速度，同时保持其强度。某些市售的小片加入了尿素以用于此目的。我们的 EP-A-711827 提出使用柠檬酸钠，并且我们后来的 EP-A-838519 公开了使用三水乙酸钠用于同样的目的。然而，这种崩解助剂在用作崩解助剂以后，在洗涤液中不起其它作用。因此，更需要提供一种具有可接受的崩解性和片剂特性的小片，其具有高含量的功能成分。

已知某些具有离子交换性能的粘土用作织物柔软剂是有效的，并描述于 US 4062647、EP 26528-A、US 3959155 和 US 3936537 中。粘土也被公开在洗衣用洗涤剂条中用作增稠剂（如 GB 2145109 所述），也用于清洁人体用皂条（如 EP 210842 所述）。一些文献已经提到，在某些特定的环境中有可能将这样的粘土矿物用于片剂中。

WO 96/14834 主要涉及的是粉末状洗涤剂组合物。它提出，使粘土矿物靠近有机过氧酸漂白剂，优选它们具有同样的颗粒形式，以防止由于漂白剂造成的不均匀的褪色。它也粗略提到，在片剂中有可能应用这种体系。JP 09/087696 公开的压紧的粒状物料小片是基于非离

子表面活性剂的。这些小片含有粘土矿物，并有崩解参数。

WO 96/24656 描述通过将粘土矿物与沸石 MAP（硅酸盐与铝的比不大于 1.33 的沸石 P）相结合，获得了软化织物的协同效应，并且再次提到在片剂中使用这样的体系的可能性。

5 我们现已发现，在片剂中可以加入蒙脱石粘土矿物，用来部分代替被提出作为辅助片剂迅速崩解的助剂的高溶解性材料。这样做时，对强度和崩解速度的结合几乎没有或根本没有副作用。

从而可以得到净收益。该粘土可以提供织物软化或调理的效果，并且用来代替片剂崩解后不会产生好处的另一种材料。

10 本发明提供一种供织物洗涤之用的压紧的粒状组合物的小片，其含有洗涤活性物质、助洗剂及其它成分，其特征在于该小片含有：

(i) 蒙脱石粘土矿物；和

(ii) 在 20℃ 下每 100 克水中具有超过 50 克的溶解度的物料，和

15 (iii) 0.5-40 重量%的阴离子表面活性剂。

高水溶性的物料与蒙脱石粘土矿物的结合起到辅助含有它们的小片的崩解，而不会明显降低该小片的强度。

在第二个方面，本发明还提供蒙脱石粘土矿物在供织物洗涤之用的压紧的粒状组合物小片中作为小片崩解助剂的应用。

20 最优选蒙脱石粘土与如上所述的水溶性物料结合使用。

除非另有说明，这里使用的所有百分比指的都是基于组合物总重量的重量百分数。

25 优选该小片含有 5-50 重量%的洗涤活性物质、15-70 重量%的助洗剂、0.5-40 重量%的蒙脱石粘土矿物和 5-40 重量%在 20℃ 下的溶解度超过每 100 克水中溶解 50 克的物料。高水溶性物料的数量上限为 30 重量%，更优选 20 或 15 重量%。其下限为 8 重量%乃至 10 重量%。粘土矿物和高水溶性物料的总量可以为 5.5-40 重量%，优选至多 25 重量%或 30 重量% 其下限可达到 10 重量%或 15 重量%。

30 还优选该蒙脱石粘土矿物是织物软化用蒙脱石粘土，其具有的离子交换能力至少为 50 meq/100 g 干粘土，或更优选 70 meq/100 g 干粘土。粘土阳离子交换能力与该粘土的可膨胀性有关，还与该粘土的电荷有关，通常用电渗析测量，或通过与铵离子交换然后滴定进行

测量。这些步骤在 Grimshaw 的 "The Chemistry and Physics of Clays" 第 264-265 页, Interscience (1971) 中提出。

本发明的另一个优选特征在于该小片含有 15-60 重量% 不溶于水的助洗剂。

- 5 还优选粘土矿物与在 20℃ 下的溶解度超过每 100 克水中溶解 50 克的物料之比为 1:1-1:10。

本发明所用的物料, 以及可以使用的优选数量及其它特征将在下面更详细地论述。

10 蒙脱石粘土矿物

本发明使用蒙脱石粘土矿物来促进小片在水中的崩解。蒙脱石是 2 : 1 型的粘土矿物, 其中氧化铝或镁存在于硅酸盐晶格中。

- 15 适合的蒙脱石粘土矿物包括蒙脱土、贝得石、锂蒙脱石、绿脱石、皂石和铈蒙脱石, 特别是那些在粘土矿物各层之间有碱金属或碱土金属离子的蒙脱石粘土矿物。蒙脱土是优选的矿物, 并且含有大部分蒙脱土的粘土如皂土是这种粘土矿物的优选来源。优选该粘土至少 90% 是蒙脱土。特别优选含有钙或钠蒙脱石的皂土 (被称为钙或钠质皂土)。

- 20 出售的适合皂土的商品名为来自 Süd Chemie, Germany 的 Laundrosil DW、M630 Agglomerat 和 EX 0276 Agglomerat 粘土, 来自 Laviosa, Italy 的 Detercal G1 FC 和 Detercal G2 FC 粘土, 来自 Colin Stewart Minerals, UK 的 Bentonite QPC 200G 和 QTIC 200G 粘土。

- 25 优选大部分粘土颗粒的粒度为 0.35-0.71 mm。更优选 90% 的粘土颗粒的直径为 0.35-0.71 mm。

- 30 粘土矿物优选以占小片 0.5-40 重量% 的含量存在, 这一百分数是指粘土矿物本身的含量。该粘土矿物含量的上限可以低到 8 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量% 或 30 重量%, 其中特别优选 15 重量%。该粘土矿物含量的下限可以是 1 或 3 重量%, 以至 5 重量%。在粘土矿物以不纯形式, 例如未加工的形式提供的情况下, 不纯的粘土物质的量可能必需高于粘土矿物本身所适用的极限。

可以获得这样的粘土: 其中结晶耗费的二氧化硅低于 5 重量%,

并且其适用于本发明。在本发明中可能优选小片中的铬、镍和钴含量低于 5 ppm，该含量通常由于粘土中发现的这些痕量元素而出现的。

高水溶性的物料

5 本发明的物料在去离子水中的溶解度为，20℃下每 100 克水溶解至少 50 克。

该物料的存在量至少占小片的 5 重量%、7 重量% 或 12 重量%。一些物料可以存在于用来配制完全的小片配方的基料粉末中，而优选将占大部分的其余物料在压片之前作为后配料成分加入基料粉末中。10 优选至少 75 重量% 乃至 85 重量% 的物料不在基料粉末中，而作为后配料成分加入。

20℃下每 100 克水中至少 50 克的溶解度是异常高的溶解度：许多被归为是水溶性类的物料溶解的比这少。

在下面列出可以使用的一些高水溶性物料，其溶解度表示为 20 15 ℃下在 100 克水中形成饱和溶液所需固体的克数：

原料	水溶解度 (g/100g)
二水合柠檬酸钠	72
碳酸钾	112
脲	>100
乙酸钠(无水)	119
三水合乙酸钠	76
硫酸镁·7H ₂ O	71
乙酸钾	>200

对比一些其它普通物料在 20℃时的溶解度：

原料	水溶解度 (g/100g)
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
20 无水三聚磷酸钠	15

优选将这些高水溶性物料以基本纯净的物料颗粒的形式加入（即大部分这种颗粒含有超过 95 重量%的该物料）。然而，所述颗粒可以含有这种溶解度的物料与其它物质的混合物，只要指定溶解度的物料至少占这些颗粒的 50 重量%。

- 5 优选的高水溶性物料为二水合柠檬酸钠、碳酸钾、脲、无水或三水合乙酸钠、部分水合的乙酸钠，在喷雾干燥时也可以用硫酸镁·7H₂O 和乙酸钾。也可使用这些物料的混合物。上述物料中最优选的是二水合柠檬酸钠、无水乙酸钠、三水合乙酸钠或者部分水合的乙酸钠。还可以使用这些最优选物料的混合物。

10

洗涤剂活性物质

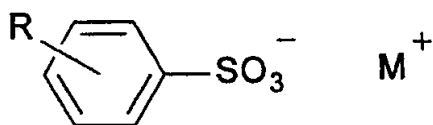
- 15 本发明的小片中所压紧的组合物包括一种或多种洗涤剂活性物质。在织物洗涤组合物中，所述活性物质优选在整个小片组合物中占 5-50 重量%，更优选占整个组合物的 8 或 9 重量%直至 25、40 或 50 重量%。洗涤剂活性物质可以是阴离子的（皂或非皂）、阳离子的、两性离子的、两性的、非离子的或其任何结合。许多适合的洗涤剂表面活性剂是市售的，并且在文献中有充分描述，例如在 Schwartz、Perry 和 Berch 的“Surface Active Agents and Detergents”，第 I 和 II 卷。

- 20 阴离子表面活性剂的存在量为该小片组合物的 0.5-40 重量%，优选 2 重量%或 4 重量%，直至 20 重量%、30 重量%或 40 重量%。

- 25 合成（即非皂）的离子表面活性剂为本领域技术人员所公知的。例子包括烷基苯磺酸盐，特别是烷链长度为 C₈-C₁₅ 的直链烷基苯磺酸钠；烯烴磺酸盐；烷烴磺酸盐；二烷基磺基丁二酸盐；以及脂肪酸酯磺酸盐。

具有通式 $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ 的伯烷基硫酸盐是具有商业重要意义的一种阴离子表面活性剂，其中 R 是 8-18 个碳原子，特别是 10-14 个碳原子的烷基或烯基链，并且 M⁺ 是溶解的阳离子。具有下式的直链烷基苯磺酸盐也是具有商业重要意义的一种阴离子表面活性剂：

30



其中 R 是 8-15 个碳原子的直链烷基链，并且 M^+ 是溶解的阳离子，特别是钠。

- 5 经常，上式所示的这种直链烷基苯磺酸盐或伯烷基硫酸盐或其混合物是所希望的阴离子表面活性剂，并且可以提供组合物中 75-100 重量%的所有阴离子非皂表面活性剂。

本发明的某些形式中，非皂阴离子洗涤剂的量占该小片组合物的 5-20 重量%。

- 10 也可能希望包括一种或多种脂肪酸皂类。它们优选天然存在的脂肪酸，例如来自椰子油、牛油、葵花油或硬化的菜籽油的脂肪酸所衍生的钠皂。

- 15 适用的非离子洗涤剂化合物特别包括具有疏水基和活泼氢原子的化合物的反应产物，例如脂族醇、酸类、酰胺类或烷基酚与环氧乙烷特别是环氧乙烷的反应产物，或与环氧乙烷和环氧丙烷的反应产物。

具体的非离子洗涤剂化合物是烷基 (C_{8-22}) 酚-环氧乙烷缩合物、直链或支链脂肪族 C_{8-20} 伯或仲醇与环氧乙烷的缩合产物、通过环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺的反应产物缩合制成的产物。其它非离子洗涤剂化合物包括烷基多苷、长链氧化胺、叔氧化膦和二烷基亚砷。

- 20 特别优选伯和仲醇的乙氧基化物，特别是 C_{9-11} 和 C_{12-15} 伯和仲醇与每摩尔醇平均 5-20 摩尔环氧乙烷的乙氧基化物。

本发明的某些形式中，非离子洗涤剂的量为该组合物的 4-40 重量%，更好是 4 或 5-30 重量%。

- 25 许多非离子洗涤剂活性物质是液态的。这些可以吸附在多孔载体上，或吸附在该组合物的颗粒上。优选的载体包括沸石；与其它物料粒化的沸石，例如 Wessalith CS (商标)、Wessalith CD (商标) 或 Vegabond GB (商标)；一水合过硼酸钠；Burkeite (喷雾干燥的碳酸钠和硫酸钠，如 Unilever 的 EP-A-221776 所公开的)；以及 US-A-4664839 所述的分层硅酸钠。

- 30 两性或两性离子洗涤剂化合物也可以用于本发明的组合物，但是

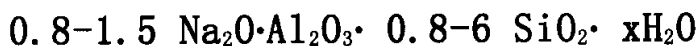
由于其相对高的成本，又通常不希望这样。如果使用任何两性或两性离子洗涤剂组分，那么通常它在组合物中的用量更小，这是基于更常用的合成阴离子和/或非离子洗涤剂组合物而言。

5 助洗剂

该助洗剂优选的存在量为 15-70 重量%，更优选 15-60 重量%，例如 20-55 重量%。特别优选含有 15-60 重量% 不溶于水的助洗剂的组合物。

10 可以完全通过水溶性的材料提供该助洗剂，或可以通过具有硬水软化性能的水不溶性材料提供大部分或甚至是全部的助洗剂。

碱金属铝硅酸盐作为环境可接受的水不溶性助洗剂用于织物洗涤是非常受欢迎的。碱金属（优选钠）铝硅酸盐可以是结晶的、无定形的或其混合物，其具有以下通式：



15 这些材料含有一些结合水（表示为“ $x\text{H}_2\text{O}$ ”），并且要求其具有的钙离子交换能力为至少 50 mg CaO/g 。优选的上式铝硅酸钠含有 1.5-3.5 个 SiO_2 单元。无定形铝硅酸盐和结晶铝硅酸盐都可以通过硅酸钠和铝酸钠的反应来制备，如文献中的充分描述。

20 适合的结晶铝硅酸钠离子交换助洗剂描述在，例如 GB 1429143（Procter & Gamble）中。优选的这种类型的铝硅酸钠是众所周知的市售沸石 A 和 X，以及在 EP 384070（Unilever）中描述和要求权利的新型沸石 P，及其混合物。

25 可以想得到，水不溶性助洗剂可以是分层的硅酸钠，如 US 4664839 中所描述的。NaSKS-6 是结晶层状硅酸盐的商标，Hoechst 出品（通常缩写为“SKS-6”）。NaSKS-6 具有 $\Delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ 形态的层状硅酸盐。它可以通过如 DE-A-3417649 和 DE-A-3742043 中描述的方法制备。可以使用其它这种层状硅酸盐，如具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的那些，其中 M 是钠或氢，x 是 1.9-4 的数，优选为 2，以及 y 是 0-20 的数，优选为 0。

30 水溶性含磷无机助洗剂包括正磷酸、偏磷酸、焦磷酸和聚磷酸的碱金属盐。无机磷酸盐助洗剂的具体例子包括三聚磷酸、正磷酸和六偏磷酸的钠盐和钾盐。

无磷的水溶性助洗剂可以是有机或无机的。可以存在的无机助洗剂包括碱金属（通常为钠）的碳酸盐；而有机助洗剂包括多羧酸酯聚合物，如聚丙烯酸酯类、丙烯酸/马来酸共聚物和丙烯酸膦酸酯；单体多羧酸酯，如柠檬酸酯、葡糖酸酯、氧联二琥珀酸酯、甘油单-、二-和三琥珀酸酯、羧甲基氧琥珀酸酯、羧甲基氧丙二酸酯、吡啶二羧酸酯和羟乙基亚胺二乙酸酯。

片状组合物优选包括多羧酸酯聚合物，更特别是聚丙烯酸酯和丙烯酸/马来酸共聚物，其作为助洗剂，也可以防止所不希望从洗液到织物上的沉积。也可以使用次氨基三乙酸酯作为助洗剂。特别优选三钠盐。

漂白体系

本发明的片状洗涤剂组合物可以含有漂白体系。优选含有一种或多种过氧漂白化合物，例如无机过酸盐类或有机过氧酸类，其可以与活化剂结合使用以改善在低洗涤温度下的漂白作用。如果存在任何过氧化物，其数量很可能为该组合物重量的 10-25%。

优选的无机过酸盐是过硼酸钠一水合物和四水合物，以及过碳酸钠，与活化剂一起使用是有利的。漂白活化剂也称为漂白前体，在本领域中已广泛公开。优选的例子包括过乙酸前体，例如四乙酰乙二胺（TAED），其现在广泛在商业上与过硼酸钠结合使用；以及过苯甲酸前体。公开在 US 4751015 和 US 4818426（Lever Brothers Company）中的季铵和含磷漂白活化剂也是所考虑的。可以使用的另一类漂白活化剂不是漂白前体，而是过渡金属催化剂，如 EP-A-458397、EP-A-458398 和 EP-A-549272 中所公开的。漂白体系也可以包括漂白稳定剂（重金属多价螯合剂），如乙二胺四亚甲基膦酸酯和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸酯。

如上所述，如果存在漂白剂并且漂白剂是水溶性的无机过氧化物漂白剂，其数量最好为该组合物重量的 10-25%。

其它洗涤剂成分

本发明的洗涤剂小片也可以含有本领域所公知的一种去污酶，因为它们具有降解能力并且有助于去除各种污垢和斑渍。适合的酶包括

各种蛋白酶、纤维素酶、脂肪酶、淀粉酶及其混合物，其用来从织物上除去各种污垢和斑点斑渍。适合的蛋白酶的例子是 Gist-Brocades N. V., Delft, Holland 提供的 Maxatase (商标) 和 Novo Industri A/S, Copenhagen, Denmark 提供的 Alcalase (商标) 和 Savinase (商标)。通常以颗粒或丸 (marumes) 形式应用去污酶，任选涂一层防护涂层，酶的数量为该组合物重量的约 0.1-3.0%；并且这些颗粒或丸不存在任何涉及将洗涤剂组合物压实成小片的问题。

本发明的洗涤剂小片也可以含有荧光增白剂 (光学增白剂)，例如 Ciba-Geigy AG, Basel, Switzerland 出品的 Tinopal (商标) DMS 或 Tinopal CBS. Tinopal DMS 是 4,4'-二-(2-吗啉代-4-苯胺基-s-三嗪-6-基氨基) 均二苯乙烯二磺酸二钠；Tinopal CBS 是 2,2'-二-(苯基-苯乙烯基) 二磺酸二钠。

包含阻泡物料是有利的，特别是，如果该洗涤剂小片主要是为应用于前开式滚筒自动洗衣机而设计。适合的阻泡物料通常是颗粒形式，如 EP 266863A (Unilever) 中所描述的那些。这种阻泡颗粒一般包括作为阻泡活性物质的硅油、石油膏、疏水二氧化硅和磷酸烷基酯的混合物，它被吸附在多孔的吸收了水溶性碳酸盐基的无机载体上。阻泡颗粒可以存在的量高达组合物的 5 重量%。

本发明的洗涤剂小片也可以含有香料组合物。该香料组合物通常由许多具有香味的香料类物料组成，并且可以包括较小比例 (少于香料的 50 重量%)、用作载体的无味有机溶剂。在织物洗涤中适用的香料组合物已经公开在包括 EP 332259 (Procter) 的许多文献中，并且可以从香料厂获得，如 Quest International, Naarden, Netherlands。香料组合物可具有除臭性能，如 US4304679、US4663068、US5501805 和 US5554588 中所公开的。

在小片中的香料总量可能为小片的 0.1-5 重量%，优选 0.1-2 重量%。在许多织物洗涤产品中，香料的量少于 1%。因此，小片中香料的总量可以为 0.1-0.5%。

任选用于本发明洗涤剂小片中的其它成分包括：抗再沉积剂，如羧甲基纤维素钠、直链聚乙烯吡咯烷酮和纤维素醚如甲基纤维素和羟乙基纤维素乙基醚；重金属多价螯合剂，如 EDTA；以及着色剂或彩色斑饰。

其它织物柔软剂

虽然小片中的粘土矿物用作织物柔软剂，但是使用另外的织物柔软剂可能是需要的，尽管本发明包括仅用粘土矿物作织物柔软剂的小片。在本发明的小片中，包括粘土矿物的数量在内的织物柔软剂总量通常为小片的 0.5 或 3 重量% 直至 30 或 50 重量%。其下限可以高达 5 重量%，而上限低到 10 重量%。

在 WO 94/24999 中讨论了被称为织物柔软剂、并且可用于本发明小片的材料。

许多适合的、并且商业上重要的织物柔软剂是含有季氮和至少一个具有 6-30 个碳原子的碳链的有机化合物，例如所述碳链在具有至少六个脂族碳原子的烷基、烯基或芳基取代的烷基或烯基中。其它适合的织物柔软剂是类似的叔胺和咪唑啉，其它具有 C₈-C₃₀ 烷基、烯基或酰基的脂族醇类、酯类、胺类或羧酸类，包括山梨聚糖的酯类和多元醇的酯类，以及矿物油。某些粘土作为织物柔软剂是重要的。另一类用作织物柔软剂的物料是疏水改性纤维素醚类。

可用于本发明小片的织物柔软剂的一些具体例子是：

(1) 无环的季铵化合物，其中两个 N-取代基是含有 15-22 个碳原子的烃基，第三个 N-取代基是含有 1-4 个碳原子的饱和烷基或羟基烷基，而第四个取代基可以如任何一个其它取代基定义或可以是苯基。优选的反阴离子选自卤化物、甲基硫酸根以及乙基硫酸根原子团。

在所有织物柔软剂的讨论中，烃基指的是烷基或烯基，其被官能团如 -OH、-O-、COHN、-COO- 等任选取代或间断。

这些四元的柔软剂的典型例子包括：二牛油二甲氯化铵；二（氢化牛油）二甲氯化铵；二（椰油）二甲氯化铵；二（椰油）二甲基甲代硫酸铵。

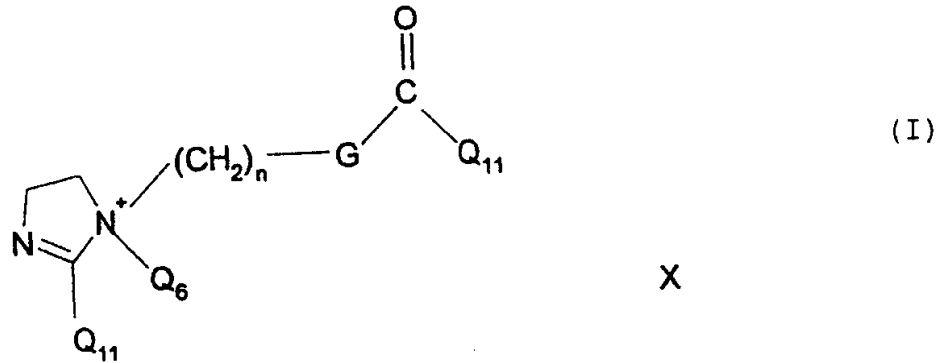
(2) 酯季铵盐类

适用于本发明小片的许多含有酯基的季铵盐包括在 FR-A-2054337 (BASF)、EP-A-345842 A2 (Procter)、EP-A-239910 (Procter) 和 US-A-4137180 (Lever) 中公开的那些。适合的物料的例子包括：N, N-二（牛油基-氧乙基）、N-甲基，N-羟乙基氯化铵

和 1,2-二牛油基氧-3-三甲基氨基丙烷氯化物。在这些物料中,牛油基可以替换为椰油基(cocoyl)、棕榈油基(palmoyl)、月桂基、油烯基、硬脂酰和棕榈基。

(3) 四元的咪唑啉盐类

5 另外一类阳离子型柔软剂物料是具有通式(I)的咪唑啉盐类。



其中 Q_{11} 是含有 6-24 个碳原子的烃基, G 是 $-N(H)-$ 或 $-O-$ 或 $-NQ_2-$, n 是 1-4 的一个整数, Q_2 和 Q_6 定义如上。

10 优选的咪唑啉盐类包括: 1-甲基-1-(牛油基酰氨基)乙基-2-牛油基-4,5-二氢咪唑啉甲代硫酸盐(methosulphate)和 1-甲基-1-(棕榈基酰胺基)乙基-2-十八烷基-4,5-二氢咪唑啉氯化物。其它有用的咪唑啉物料是 2-十七烷基-1-甲基-1-(2-硬脂酰酰胺基)乙基咪唑啉氯化物和 2-月桂基-1-羟乙基-1-油烯基咪唑啉氯化物。US 4127489 的咪唑啉织物柔软组分也是适合的。

15 (4) 伯、仲和叔胺类

作为柔软剂,伯、仲和叔胺类是有用的。一个 N-取代基是含有 6-24 个碳原子的烃基,第二个 N-取代基是氢或含有 1-22 个碳原子的烃基,第三个 N-取代基可能是氢或含有 1-6 个碳原子的烃基。优选的胺类是用盐酸、正磷酸或柠檬酸,或任何其它用于本发明洗涤组合物的类似酸类质子化了的。适用于本发明小片的叔胺类的具体例子是公开在 EP 213720(Unilever)中的那些。

(5) 纤维素酶

25 英国专利说明书 GB 1368599(Unilever)公开了溶胞酶的使用,溶胞酶即纤维素酶,用作降低粗糙剂。人们认为,纤维素酶是通过在正常洗涤过程中将在棉纤维上形成的纤维素纤丝裂开而获得其抗粗糙效应,例如其在棉布上的抗粗糙效应。这种裂开防止纤丝粘结到一

起，并因此在织物中引入一定程度的刚性。

优选使用在碱性 pH 值下具有最佳活性的纤维素酶，如在英国专利说明书 GB 2075028 A (Novo Industrie A/S)、GB 2095275 A (Kao Soap Co Ltd) 和 GB 2094826 A (Kao Soap Co Ltd) 中描述的那些。

5 这种碱性纤维素酶的例子是：通过 *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*) 族、特别是 *Humicola* 族 DSM 1800 生产的纤维素酶；通过 *Bacillus N* 的真菌或属于 *Aeromonas* 类、生产纤维素酶 212 的真菌生产的纤维素酶；以及从海洋软体动物 (*Dolabella Auricula Solander*) 的肝胰腺提取的纤维素酶。

10 通常，在本发明小片中的纤维素酶的量 0.1-10 重量%。依据纤维素酶的活性，使用的纤维素酶的数量相当于 0.25-150 个或更高的普通 C_x 单位/克洗涤剂组合物，这在本发明的优选范围中。然而，纤维素酶活性的最优选范围是 0.5-25 个普通 C_x 单位/克洗涤剂组合物。

15

粒度及分布

本发明的洗涤剂小片或这种小片的离散区是压紧的颗粒的基体。

20 优选粒状组合物具有的平均粒度为 200-2000 μm ，更优选 250-1400 μm 。如果希望，可以在压片前通过筛分除去小于 180 μm 或 200 μm 的微粒，不过我们注意到这并不总是必要的。

压片

25 压片要求将粒状组合物压实。已知并可使用各种压片机。通常，它是通过对封闭在冲模中的大量粒状组合物捣击而起作用的。

将预先决定量的一种组合物放在模子中，然后上面加入第二种组合物，接下来将冲模推进到模子中以造成压缩，这样可以制造出具有两层不同组合物的小片。

30 也可以将预先决定量的第一种组合物放入模子中，然后将冲模推进到模子中压紧，随后移开冲模，加入第二种组合物并再次压紧。

能实现这种操作的压片机是已知的。例如，从 Fette 和 Korsch 获得的适合的压片机。

压片可以在室温或高于室温的温度下进行，高于室温的温度可以使得在压实过程中以较小的外加压力获得足够的强度。为了在高于室温的温度下进行压片，优选在高温下将粒状组合物提供给压片机。当然，这要给压片机供热，但是也可以用某种其它方法加热机器。

- 5 使用微波辐射制造小片是已知的。W0 96/06156 提到，在这一特殊的情况下使用水合的物料以引起烧结。

对于本发明，如果要提供任何热量，那么可以设想，这将使用常规方法供热，如将粒状组合物通过烘箱，而不是借助于微波能的任何应用。

- 10 小片大小的合适范围为 10-160 克 (gm)，优选 15-60 克，这取决于打算使用的条件，并且小片在织物洗涤中是代表用于平均负载的一个剂量或代表这种剂量的一个部分。小片可以具有任何形状。然而，为了便于包装，它们优选为横截面基本上是均匀的块，如圆柱或立方体。小片的整体密度优选为 1040 或 1050 克/升，更好为 1100
15 克/升，直到 1300 或 1350 克/升，乃至更高。小片密度最好是高达至多 1250 乃至 1200 克/升。

- 虽然原则上起始粒状组合物可以具有任何堆积密度，但是本发明特别与通过将相对较高堆积密度的粉末压紧而制得的小片相关，因为它们更倾向于显示出崩解和分散的问题。这种小片具有下列优点：与
20 源自低堆积密度粉末的小片相比，给定剂量的组合物可能以较小的小片形式存在。

- 因此，起始粒状组合物可以具有的合适的堆积密度至少为 400 克/升，优选至少为 500 克/升，并且至少为 700 克/升是有利的。具有高堆积密度的粒状洗涤剂组合物可以通过在高速混合机/成粒机中成
25 粒并密化制备，如在 EP 340013A (Unilever)、EP 352135A (Unilever) 和 EP 425277A (Unilever) 中所描述和要求权利的，或通过连续的成粒/密化工艺制备，如在 EP 367339A (Unilever) 和 EP 390251A (Unilever) 中所描述和要求权利的，所述粒状洗涤剂组合物内在地适用于本发明。

- 30 现在仅通过实施例来描述本发明的优选实施方案。在本发明范围内的进一步改良对本领域的技术人员来说是显而易见的。

实验方法

制造的小片的强度和溶解时间如下进行测试。

使用 Instron 5566 (从 Namas 获得) 测定小片在干燥状态的强度, 并使用下列公式计算直径方向的断裂应力 (DFS):

$$DFS = \frac{2F}{\pi DH}$$

其中, F 是断裂力, D 是小片的直径, H 是小片的厚度。

小片的溶解速度通过以下试验步骤来测量: 将两个小片放在网目大小为 2 毫米的塑料筛子上, 在室温为 22℃ 下将筛子浸在 9 升软化水中, 并以 200 rpm 的速度旋转。在 30 分钟内监测水分的电导度, 或一直监测到其达到一个定值。

实施例 1

使用 Instron 5566 试验机将粒状组合物压入直径为 44 毫米的圆筒冲模中, 制得重量为 40 克的小片。使用两个不同的压紧力: 5.0 kN 和 9.7 kN, 以及 20 mm/min 的压紧速度来制备小片。

由一个对比组合物和三个本发明的组合物制造小片。所有这四个小片都含有粒化的基料粉末, 以及加入 (后配料) 到基料粉末中的其它成分。本发明的三个小片分别包含三种不同的粘土矿物之一, 重 3.2 克 (小片的 8 重量%), 同时粒化的基料粉末量减少了相应的量。所用的三种粘土矿物是:

A Laundrosil DW-洗涤剂皂土块; 特别活化的白色钠质皂土 (90 重量%), 涂有沸石 (10 重量%)。

B EX M630 Aggl-特别活化的白色钠质皂土。

C EX 0276 Aggl-天然的白色钙/镁皂石 (皂土的大部分是钙的形式)。

它们全部从 Süd Chemie, 德国获得。

粒化的基料粉末具有下列组成:

	wt%
沸石 A24	57.1
纯碱	9.2
非离子表面活性剂3EO/7EO	12.8
皂	1.2
NaLAS*	12.3
二水合柠檬酸钠	5.5
羧甲基纤维素钠	0.9
水	1.0
总计	100

* Na LAS 是烷基苯硫酸钠

小片具有下列组成:

	对比实施例A	实施例 1a, b,c
	wt%	wt%
基料粉末	52.50	44.50
粘土矿物	—	8.00
消泡剂颗粒	1.54	
荧光增白剂	1.03	
三水合乙酸钠	19.05	
AA/MA 70/30 共聚物	1.03	
硅酸钠	3.80	
TAED	5.66	
一水合过硼酸盐	14.72	
有机磷酸盐重金属多价螯合剂	0.67	
总计	100.00	100.00

5

测量强度和溶解时间，并显示如下

	DFS (kPa)	溶解时间 (秒)		溶解时间 (秒)
压紧力	5.0 kN		9.7 kN	
对比实施例 A	23.6	261	38.2	319
实施例 1a	19.4	188	33.7	260
实施例 1b	20.8	210	34.5	279
实施例 1c	22.2	233	36.3	295

这些结果显示：粘土矿物与具有高溶解度的物料（在这个实施例中是指二水合柠檬酸钠和三水乙酸钠）结合使用会减少小片溶解所用的时间，同时不会对小片强度产生明显的不利影响。

5 实施例 2

对比的小片如实施例 1 中制备，但是其重量为 42 克（对比小片 A'）。本发明的小片是通过在对比小片中加入 3.4 克的粘土矿物而制备的 45.4 克的小片。使用四种不同的粘土矿物，用相应的实施例的字母来表示：

- 10 a Laundrosil DW-参见上面（Süd Chemie, 德国）
 b Bentonite QPC 200G-白色块，钙基（Stewart Minerals, 英国）
 c Detercal G1 FC-钠/钙皂土（Laviosa, 意大利）
 d Deterdal G2 FC-钠/钙皂土（Laviosa, 意大利）

制备的小片具有下列组成:

	对比实施例A'	实施例 2a, 2b, 2c, 2d	
	wt%	重量份	wt%
基料粉末 (如实施例1)	52.50	52.50	48.57
粘土矿物	-	8.00	7.49
消泡剂颗粒	1.54	1.54	1.42
荧光增白剂	1.03	1.03	0.95
三水合乙酸钠	19.05	19.05	17.62
AA/MA 70/30 共聚物	1.03	1.03	0.95
硅酸钠	3.80	3.80	3.52
TAED	5.66	5.66	5.23
一水合过硼酸盐	14.72	14.72	13.62
有机磷酸盐重金属多价螯合剂	0.67	0.67	0.62
总计	100.00	108.00	100.00

测量强度和溶解时间, 并显示如下

5

	DFS (kPa)	溶解时间 (秒)	DFS (kPa)	溶解时间 (秒)
压紧力	5.0 kN		9.7 kN	
对比实施例 A'	22.8	198	39.3	271
实施例 2a	18.5	146	32.5	228
实施例 2b	20.4	133	34.7	198
实施例 2c	21.5	150	36.0	217
实施例 2d	21.0	154	35.2	208

结果显示: 与不含粘土矿物的对比小片 A' 相比, 本发明的小片具有更短的溶解时间, 然而它们具有类似的小片强度。

实施例 3

- 在与实施例 2 稍有不同的环境条件下进行的进一步实验中，制备具有实施例 2b 的组成的小片，这些小片具有更少和更大量的粘土矿物 Bentonite QPC 200G（实施例 2 中的粘土矿物 b）。该组成列在下表中。将小片制成重量分别为 43.7 克、46 克和 48.7 克，以便所有三种小片中除了粘土矿物以外的成分的重量与实施例 2b 中的粘土量相同。实施例 3a 的粘土物质数量减少，实施例 3b 的粘土物质数量同前，而实施例 3c 的粘土物质数量增加。

	实施例 3a	实施例 3b	实施例 3c
	重量份	重量份	重量份
基料粉末	52.50	52.50	52.50
粘土矿物	4.00	8.00	15.76
消泡剂颗粒	1.54	1.54	1.54
荧光增白剂	1.03	1.03	1.03
三水合乙酸钠	19.05	19.05	19.05
AA/MA 70/30 共聚物	1.03	1.03	1.03
硅酸钠	3.80	3.80	3.80
TAED	5.66	5.66	5.66
一水合过硼酸钠	14.72	14.72	14.72
有机磷酸盐重金属多价螯合剂	0.67	0.67	0.67
总计	104.00	108.00	115.76

	实施例3a	实施例3b	实施例3c
	wt%	wt%	wt%
基料粉末	50.46	48.57	45.28
粘土矿物	3.89	7.49	13.76
消泡剂颗粒	1.48	1.42	1.33
荧光增白剂	0.99	0.95	0.89
三水合乙酸钠	18.31	17.62	16.43
AA/MA 70/30 共聚物	0.99	0.95	0.89
硅酸钠	3.65	3.52	3.28
TAED	5.44	5.23	4.88
一水合过硼酸钠	14.15	13.62	12.69
有机磷酸盐重金属多价螯合剂	0.64	0.62	0.58
总计	100.00	100.00	100.00

	实施例3a	实施例3b	实施例3c
粘土与柠檬酸盐和乙酸盐的比	1 : 7.5	1 : 2.7	1:1.4

测量强度和溶解时间，并显示如下。

	粘土 %	DFS (kPa)	溶解时间(秒)	DFS (kPa)	溶解时间(秒)
压实力		5.0 kN		9.7 kN	
实施例 3a	3.89	20.6	190	35.0	290
实施例 3b	7.49	21.3	174	36.1	255
实施例 3c	13.76	20.5	147	35.6	228

- 5 这些结果说明，提高配方中存在的粘土矿物数量将降低小片的溶解时间，而小片的强度不受影响。

实施例 4

如实施例 2 一样，但使用不同的成粒基料粉末来制造 42 克的对比小片（对比实施例 B）；制备本发明的小片，其中将 3.4 克粘土矿

物加入到对比实施例的成分中，并将所得到的组合物做成 45.4 克的小片。所有的小片都是直径为 44 毫米的圆柱。所用的粘土矿物是：

A Laundrosil DW (Süd Chemie, 德国)

B Bentonite QPC 200G (Stewart Minerals, 英国)

5 C Detercal G2 FC (Laviosa, 意大利)

粒化的基料粉末具有下列配方：

	wt%
沸石 A24	53.9
乙酸钠灰	6.1
非离子表面活性剂 3EO/7EO	9.2
皂	1.6
NaLAS	20.9
二水合柠檬酸钠	5.5
羧甲基纤维素钠	1.0
水	1.8
总计	100.00

该小片具有下列组成：

	对比实施例B	实施例 4a, 4b, 4c	
	wt%	重量份	wt%
基料粉末	46.27	46.27	42.80
粘土矿物	0.00	8.00	7.49
消泡剂颗粒	1.85	1.85	1.71
荧光增白剂	0.98	0.98	0.91
去污用共聚物	1.13	1.13	1.05
三水合乙酸钠	23.29	23.29	21.55
AA/MA 70/30 共聚物	1.34	1.34	1.24
硅酸钠	3.06	3.06	3.33
TAED	5.24	5.24	4.85
过硼酸钠	15.63	15.63	14.45
有机磷酸盐重金属多价螯合剂	0.67	0.67	0.62
总计	100.00	108.00	100.00

测量强度和溶解时间，并显示如下

	DFS (kPa)	溶解时间 (秒)	DFS (kPa)	溶解时间 (秒)
压紧力	5.0 kN		9.7 kN	
对比实施例 B	29.6	175	48.3	301
实施例 4a	21.5	118	38.9	285
实施例 4b	30.4	149	51.0	238
实施例 4c	29.2	142	52.9	228

5 这些结果再次显示，加入粘土矿物提高了崩解速度。

实施例 5

如实施例 4 制备对比小片，但是其重量为 40 克（对比 B'）。制备本发明的 40 克的小片，其中将 2 或 4 克 Bentonite QPC 200G 加入对比实施例的成分中，并相应减少三水乙酸钠的数量。用于该实施

例的压紧速度是 500 mm/min.

	对比实施例B'	实施例5a	实施例5b	实施例5c
	wt%	wt%	wt%	wt%
基料粉末 (如实施例4)	46.27	46.27	46.27	46.27
QPC 200G 粘土	0.00	5.00	10.00	15.00
三水合乙酸钠	23.29	18.29	13.29	8.29
消泡剂颗粒	1.85	1.85	1.85	1.85
荧光增白剂	0.98	0.98	0.98	0.98
去污用共聚物	1.13	1.13	1.13	1.13
AA/MA 70/30 共聚物	1.34	1.34	1.34	1.34
硅酸钠	3.6	3.6	3.6	3.6
TAED	5.24	5.24	5.24	5.24
一水合过硼酸钠	15.63	15.63	15.63	15.63
有机磷酸盐重金属多价螯合剂	0.67	0.67	0.67	0.67
总计	100.00	100.00	100.00	100.00

	实施例5a	实施例5b	实施例5c
粘土与乙酸盐的比	1 : 4.2	1 : 1.6	1 : 0.55

测量强度和溶解时间, 并显示如下

5

	DFS (kPa)	溶解时间 (秒)	DFS (kPa)	溶解时间 (秒)
压紧力	5.0 kN		9.7 kN	
对比实施例 B'	20.0	145	38.0	200
实施例 5a	20.6	134	39.6	187
实施例 5b	20.5	145	41.4	206
实施例 5c	26.23	175	-	-

对比实施例 5A

用下列组成的基料粉末制备小片：

	wt. %
沸石A24 (无水)	46.7
乙酸钠 (无水)	3.6
非离子表面活性剂3EO/7EO	9.2
皂	1.6
NaLAS	20.8
碳酸钠 (无水)	6.7
羧甲基纤维素钠	0.6
水和其它微量成分	10.8
总计	100.00

5 这一粉末与如下表所列的其它成分混合。

	小片 I	小片 II
	wt. %	wt. %
基料粉末	50.07	50.07
过碳酸钠	15.00	15.00
去污用聚合物	1.09	1.09
荧光增白剂	1.24	1.24
消泡剂颗粒	1.79	1.79
AA/MA 70/30 共聚物	1.19	1.19
TAED	5.06	5.06
有机磷酸盐重金属多价螯合剂	0.73	0.73
二硅酸钠	3.18	3.18
彩色斑饰	1.39	1.39
酶	0.88	0.88
香料	0.38	0.38
三水合乙酸钠	18.00	8.10
碳酸钠	-	9.90

使用 Grasby Specac 实验室用压片机以不同的压紧力，将各组成的 42.5g 做成直径为 44 毫米的圆柱形的小片。

- 5 测定该小片在其由压片机制成的干燥状态的强度，作为用牛顿表示的打破该小片所需要的力，使用 Chatillon 型通用测试仪器在垂直于压缩方向的方向上进行测量。所希望的小片强度是 59 N，虽然制成的小片 I 有两种不同的强度，一个低于 59 N 而另一个超过 59 N。以下结果包括小片 I 的结果的一个线性内插值，以产生一个 $F_{\max} = 59$ N 时溶解时间的预测值。

小片	NaAc.3H ₂ O (wt.%)	T ₉₀ (分钟) (F _{max} = 59 N 时)
I	18.0	2.04+
II	8.1	3.70

+ F_{max} = 43.8 N、T₉₀ = 1.80 分钟以及 F_{max} = 62.8 N 时的线性内插值。T₉₀-2.10 分钟

5 这些结果表明在小片中用其它水溶性较小的盐(碳酸钠)代替三水乙酸钠使该小片的溶解时间显著增加。相反, 实施例 5 的结果表明, 三水乙酸钠可以用粘土矿物替代, 而不对该小片的溶解时间或小片强度有任何显著改变。

实施例 6

10 使用与对比实施例 B 相同的成粒基料粉末制备两类双层小片和一类单层小片, 其重量都为 42.5 克。双层小片的一层(层 A) 占其总重量的 25%。其余为层 B。第一个双层小片中(实施例 6a), 漂白活化剂和粘土在一层(层 A) 中, 并且漂白剂在另一层中; 第二个双层小片(实施例 6b) 的漂白剂和活化剂在两个层中都有。对于两种类型的双层小片, 一层用 5 kN 的力预先压实, 然后在模子中加入第二层

15 层的组合物, 并使用更大的压实力 9.7 kN。这些实验中的压紧速度是 500mm/min。

组分	分离出过氧酸 (实施例6a)		未分离 (实施例6b)		对比实施例C
层	A	B	A	B	单层
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
基料粉末	50.43	49.24	42.45	46.64	46.64
QPC 200G (粘土)	29.63	-	29.63	-	-
消泡剂颗粒	-	1.97	1.70	1.87	1.87
荧光增白剂	-	0.98	0.98	0.98	0.98
去污用共聚物	-	1.20	1.03	1.14	1.14
AA/MA 70/30 共聚物	-	1.42	1.22	1.35	1.35
二硅酸钠	-	3.83	3.30	3.63	3.63
TAED 白色	19.94	-	4.81	5.29	5.29
过碳酸钠	-	15.79	14.33	14.95	14.95
有机磷酸盐重金属多价 螯合剂	-	0.72	0.62	0.68	0.68
三水合乙酸钠	-	24.79	-	23.47	23.47
总计	100	100	100	100	100

测量强度和溶解时间，并显示如下。

小片	层数	DFS (kPa)	t ₉₀ (S) 溶解时间
TAED 分离	2	47.5	222
未分离	2	39.5	217
对比实施例C	1	34.7	213

- 5 结果显示，对于相似的溶解时间，从过碳酸盐漂白剂中分离 TAED 导致强度更大的小片。两个双层小片的粘土矿物都在一层中，并且它们比对比的不含粘土矿物的单层小片具有更大的强度，但具有相似的溶解时间。