

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C11D 17/00
C11D 3/22
C11D 11/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 98803229.5

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 31 日 [11] 授权公告号 CN 1216976C

[22] 申请日 1998.3.4 [21] 申请号 98803229.5 [30] 优先权 [32] 1997. 3.13 [33] DE [31] 19710254.9 [86] 国际申请 PCT/EP1998/001203 1998.3.4 [87] 国际公布 WO1998/040463 德 1998.9.17 [85] 进入国家阶段日期 1999.9.9 [71] 专利权人 亨克尔两合股份公司 地址 联邦德国杜塞尔多夫 [72] 发明人 G·布拉西 D·珠恩格 H-F·克鲁斯 F·沙姆比尔 审查员 代玲莉	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 商标事务所 代理人 吴亦华
权利要求书 3 页 说明书 11 页	

[54] 发明名称 家用洗涤或清洁活性的成形体
[57] 摘要

本发明涉及洗涤 - 或清洁 - 活性的成形体, 更特别是片形体, 诸如洗涤剂片形体、餐具洗涤剂片形体、去污渍片形体或水软化片形体。如果所述成形体包含特殊形式的、广泛用于制药中的、能增加成形体的孔隙度或毛细现象并具有高的水吸附容量的常规崩解剂, 则它们具有在家用机器中使用时所要求的良好崩解速率。其中成形体中存在的崩解剂是颗粒和任选地共颗粒形式, 崩解剂的颗粒含有至少 20wt% 的一种或多种崩解剂, 并且粒径分布(筛分析)是: 至多存在 1wt% 的粉尘细颗粒, 和总共有低于 10wt% 的崩解剂颗粒的尺寸小于 0.2mm, 至少 50wt% 的成形体的其他组分的粒径为 0.2 - 3mm。

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

1. 含至少一种能增加成形体孔隙度或毛细现象并有高水吸附容量的崩解剂的洗涤活性成形体或清洁活性成形体，其特征在于

-成形体中存在的崩解剂是颗粒形式的，崩解剂颗粒含有至少 20wt % 的一种或多种崩解剂，并且根据筛分析崩解剂颗粒的粒径分布是：至少 90wt % 的崩解剂颗粒具有至少 0.2mm 和最大 3mm 的粒径，并且至多 1wt % 的崩解剂颗粒为粉尘细颗粒，和总共有低于 10wt % 的崩解剂颗粒的尺寸小于 0.2mm，

-根据筛分析，至少 50wt % 的除崩解剂颗粒之外存在于成形体中的其它组分具有 0.2-3mm 的粒径分布，并且仅仅 0-5wt % 的所述其它组分的颗粒尺寸小于 0.2mm。

2. 根据权利要求 1 的洗涤活性成形体或清洁活性成形体，其特征在于，所述成形体为片形体。

3. 根据权利要求 1 的洗涤活性成形体或清洁活性成形体，其特征在于，该成形体包含酶。

4. 根据权利要求 1 的洗涤活性成形体或清洁活性成形体，其特征在于，该成形体包含漂白剂。

5. 根据权利要求 1 的洗涤活性成形体或清洁活性成形体，其特征在于，该成形体包含助洗剂。

6. 权利要求 1-5 任一项所述的成形体，其特征在于崩解剂颗粒含 25-100wt % 的一种或多种崩解剂。

7. 权利要求 1-5 任一项所述的成形体，其特征在于 0-5wt % 的崩解剂颗粒具有小于 0.2mm 的尺寸。

8. 权利要求 7 所述的成形体，其特征在于至少 90wt % 的崩解剂颗粒具有至少 0.3mm 和最大 1.6mm 的粒径。

9. 权利要求 1-5 任一项所述的成形体，其特征在于崩解剂颗粒含 50-100wt % 的一种或多种崩解剂。

10. 权利要求 9 所述的成形体，其特征在于崩解剂颗粒含

70-100wt%的一种或多种崩解剂。

11. 权利要求 1-5 任一项所述的成形体, 其特征在于崩解剂颗粒是以共颗粒形式存在, 并且崩解剂颗粒中崩解剂的含量大于 20wt%、小于 70wt%。

12. 权利要求 1-5 任一项所述的成形体, 其特征在于它所含的崩解剂颗粒的量为 1-25wt%。

13. 权利要求 12 所述的成形体, 其特征在于, 它所含的崩解剂颗粒的量为 2-15wt%。

14. 权利要求 13 所述的成形体, 其特征在于, 它所含的崩解剂颗粒的量为 2-10wt%。

15. 权利要求 1-5 任一项所述的成形体, 其特征在于除崩解剂颗粒之外存在于成形体中的其他组分的至少 70wt% 具有 0.2-3mm 的粒径。

16. 权利要求 1-5 任一项所述的成形体, 其特征在于它在水温 25℃ 的玻璃烧杯试验中的崩解时间小于 3 分钟; 在洗衣机中的溶解时间小于 8 分钟。

17. 权利要求 16 的成形体, 其特征在于它在水温 25℃ 的玻璃烧杯试验中的崩解时间小于 2 分钟; 在洗衣机中的溶解时间小于 5 分钟。

18. 按照权利要求 1 的洗涤活性成形体或清洁活性成形体的生产方法, 其特征在于崩解剂颗粒先与除崩解剂颗粒之外存在于成形体中的其他组分进行干混合, 然后将所得到的混合物成形为成形体。

19. 权利要求 18 的成形体, 其特征在于, 将所得到的混合物压制以形成片形体。

20. 权利要求 18 所述的方法, 其特征在于除崩解剂颗粒之外存在于成形体中的其他组分的至少 70wt% 具有 0.2-3mm 的粒径。

21. 权利要求 18 或 20 所述的方法, 其特征在于其他组分是以颗粒形式存在的。

22. 权利要求 18 或 20 所述的方法, 其特征在于其他组分被合并成一种复合物或几种复合物。

23.权利要求 1 所述的洗涤剂成形体在家用洗衣机中的应用。

24. 按照权利要求 23 的应用，其特征在于成形体是经家用洗衣机的冲入装置引入洗液的。

家用洗涤或清洁活性的成形体

本发明涉及家用，尤其是机用有洗涤-或清洁-活性的成形体，尤其片形体，诸如洗涤剂片形体、餐具洗涤剂片形体、去污渍片形体或水软化片形体，并涉及这些成形体的生产和它们的应用。

洗涤-或清洁-活性成形体、尤其片形体比粉状组合物有更多的优点，包括容易使用、计量简单和包装体积小。但也因如下事实而产生问题：在压制粉状组分时需施以比较高的压力以便到达适合的尺寸稳定性和抗破碎性。由于使用了高压，所说类型的片形体在使用中常显示不能令人满意的崩解和溶解性能，以致活性物质在洗涤或清洁过程中释放得很慢，特别是织物，在洗涤过程后有残渣遗留其上的危险。

片形体崩解慢的问题知之已久，尤其在制药工业中。在此，加入所谓片崩解剂的某些崩解助剂已使问题得到解决或缓解。根据 Roempp (9th Ed., Vol.6, P.4440) 和 Voigt “Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie (制药技术教材)” (6th Ed., 1987)，片崩解剂是有助于片剂在水中或胃液中迅速崩解并释放可吸收状态药物的辅助剂。根据其作用机制，它们分为增加片孔隙率或毛细现象（“灯芯效应”）并对水有高吸收容量的物质、用于泡腾片的放气物质或保证片形体的组分颗粒能在水中被润湿的亲水剂。第一类包括传统崩解剂物质，诸如淀粉、纤维素和纤维素衍生物、藻酸盐、葡聚糖、交联聚乙烯吡咯烷酮和其它；第二类包括弱酸体系和含碳酸盐的制剂，尤其柠檬酸和酒石酸与碳酸氢盐或碳酸盐的结合；第三类的例子是聚乙二醇脱水山梨醇脂肪酸酯。

因此，德国专利申请 938 566 提议将乙酰基水杨酸在压制前转变成颗粒，并小心但完全干燥，随后用高分散硅胶涂覆所形成的颗粒，然后可将用高分散的硅胶粉涂覆的乙酰基水杨酸颗粒与其它片形体组分（可为粉状或粒状）混合，并将得到的混合物压片。高分散硅胶分离层不仅起隔离作用和防止不需要的反应，而且也提供片形体的迅速崩解，甚至

是在长期贮存后也是如此。

德国专利申请 12 28 029 叙述了一种生产片形体的方法，其中，粉状混合物（预先不造粒）先与纤维素粉和任选地与高分散硅石混合，按照一优选实施方案进行研磨，然后将得到的混合物压片。

根据德国专利申请 41 21 127，在药片生产中的一种特别有效的辅剂含有纤维素颗粒，其表面上附有涂覆材料。所用的辅剂是尽可能细的颗粒形式，其中平均粒径 $200\mu\text{m}$ 以下被叙述为特别有利的。这些细颗粒辅剂尤其是通过在球磨机中研磨而生产的，它们在药物生产中导致了药片的相对高的抗碎裂性和相对高的崩解速率。

因此，属于上述第一类的常规片崩解剂通常或是以极细的颗粒形式在压制前与其它片组分（可以是细颗粒或颗粒形式）混合，或是其它的片形体组分用片崩解剂来涂覆或涂上粉/尘。

根据欧洲专利 EP-B 0 523 099，在药物生产中使用的崩解剂也可以在洗涤或清洁产品中使用。这些崩解剂包括可溶胀的层状硅酸盐 (Schichtsilikate)（诸如膨润土）、基于淀粉和纤维素的天然材料和它们的衍生物、藻酸盐和同类物、马铃薯淀粉、甲基纤维素和/或羟丙基纤维素。这些崩解剂可与待压颗粒混合或甚至已掺入待压颗粒中。

又根据国际专利申请 WO-A-96/06156 可获知，在洗涤或清洁片形体中掺入崩解剂也是有利的。微晶纤维素、糖（诸如山梨醇）、层状硅酸盐、尤其膨润土和绿土型的细粒可溶胀层状硅酸盐在此被用作典型的崩解剂。能形成气体的物质，诸如柠檬酸、硫酸氢盐、碳酸氢盐、碳酸盐和过碳酸盐也被述及是可能的崩解助剂。

虽然以上所列举的最后两个现有技术文献没有一个指出适合的崩解剂应有的准确粒径分布，但有关纤维素微晶度和层状硅酸盐颗粒细度的数据启示本领域技术人员，尤其涉及药片生产中已知的文献，常规崩解剂应以细的颗粒形状使用。这是与以下事实符合的，即特地作为片崩解剂出售的相对粗的产品（例如由细粉造粒获得的产品）至今还没有商业化供应。

欧洲专利申请 EP-A-0 466 485, EP - A - 0 522 766, EP-A-0 711 827,

EP-A-0 711 828 和 EP-A-0 716 144 叙述了清洁活性片形体的生产，其中使用了粒径为 180 - 2000 μm 的压紧的颗粒状材料，所得到的片形体可有均相结构和非均相结构。按照 EP-A-0 522 766，含表面活性剂和助洗剂的颗粒至少是以一粘合剂/崩解助剂（尤其聚乙二醇）的溶液或分散液涂覆。其它的粘合剂/崩解助剂是已经重复叙述过的和已知的崩解剂，例如淀粉和淀粉衍生物、市售纤维素衍生物 - 诸如交联和改性纤维素、微晶纤维素、交联聚乙烯吡咯烷酮、层状硅酸盐等。其它适合的涂覆材料是弱酸，诸如柠檬酸或酒石酸，它们与含碳酸盐源一起在与水接触时导致起泡效应，根据 Roempp 的定义，它们属于第二类崩解剂。在这些情况中同样没有对崩解剂的粒径分布提供具体的详细情况。然而它们全都（如已述及）以液体至分散形式或固体形式涂覆于颗粒的表面。在这方面，本领域技术人员已知，为了用固体颗粒涂覆颗粒，即所谓“涂粉”，要使用尽可能细的颗粒固体（即粉状固体，通常也含百分数相对高的粉尘）。

根据 EP-A-0 711 827，使用在水中有一定溶解度的主要由柠檬酸盐组成的颗粒也其次导致片形体的加速崩解。推测柠檬酸盐的溶解在一个过度时期局部增加了离子的强度，所以抑制了表面活性剂的胶凝作用，其结果是片形体的崩解未被阻止。因此，按照此专利申请，柠檬酸盐不是传统的崩解剂，而是用作为抗胶凝剂的。

所提及的解决方案在药片生产中产生了所要求的结果。虽然在洗涤剂 and 清洁产品领域中它们有助于改进洗涤-或清洁-活性片形体的崩解性能，但在许多情况中所到达的改进是不够的。当片中的粘性有机物质（例如阴离子和/或非离子表面活性剂）增加时，尤为如此。这是为什么至今能满足苛刻消费者要求的洗涤剂片形体还没有市场供应的一个原因。然而在餐具洗涤剂和洗涤添加剂领域中，片形体同样没有足够高的崩解速率，尽管常常有满意的抗碎裂性。提高餐具洗涤剂片形体崩解和溶解的速率是有利的，特别是对含在洗涤过程的开始或在相对低的温度下被认为是有效的活性物质的相来说。

所以，本发明着重的问题是提供洗涤-或清洁-活性的成形体，它含有崩解剂，该崩解剂能够增加片形体孔隙度或毛细现象并具有高水吸附

容量，而且没有任何上述的缺点。本发明着重的另一问题是提供生产这些改进的洗涤-或清洁-活性成形体的方法。

现已发现，药片生产中已知的常规崩解剂，当它们不按通常方法使用时，会导致洗涤-或清洁-活性片形体的迅速崩解。

因此，本发明的第一实施方案涉及含有至少一种能提高成形体、特别是片形体孔隙度或毛细现象并有高的水吸附容量的崩解剂的洗涤-或清洁-活性成形体，其中存在于成形体中的崩解剂是颗粒状和任选地共颗粒形式。崩解剂颗粒含至少 20wt%、优选 25 - 100wt% 的一种崩解剂或几种崩解剂，并且粒径分布（筛分析）如下：至多存在 1wt%、优选少于 1wt% 的粉尘细颗粒；总共（包括任何粉尘细颗粒）低于 10wt% 的崩解剂颗粒粒径小于 0.2mm。在一有利的实施方案中，至少 90wt% 的崩解剂颗粒的粒径至少为 0.2mm、最大为 3mm。

在本文中，颗粒形式的崩解剂或共颗粒形式的崩解剂或崩解剂颗粒应理解为任何这样的崩解剂，它们本身以细颗粒粉状形式存在并且已经用喷雾干燥、造粒、附聚、压缩、造丸或挤出法转变成较粗的颗粒。

洗涤-或清洁-活性成形体的定义含义早已给定，它们尤其是圆柱形体或片形体，可用作洗衣洗涤剂、餐具洗涤剂、漂白剂（去斑盐）和任选地作为预处理剂，例如水软化剂或漂白剂。但“成形体”一词不限于片形体，而在原则上包括可从原料（任选地基于外部容器）制成的任何三维形式。圆柱形体的高度可小于或大于或等于基底直径。但成形体也可具有角形基底，例如矩形基底、特别是正方形基底或甚至是菱形或梯形基底。其它的形式包括三角的或多于四角的基底的成形体。

由于本发明成形体的突出性能，使得可以（但不是绝对必要）用计量装置直接将成形体引入机洗过程的水液中。甚至可以将成形体或多个成形体置于市售家用机器、尤其洗衣机的冲入槽(Einspuelrinne)中。因此，在本发明的一个优选实施方案中成形体的三维形式应使其外形适合于市售家用机器的冲入室(Einspuelkammer)。

另一优选的成形体具有带有交替厚长段和薄短段的片状或板状结构，因而在预定的薄短段构成的薄弱部位可从此“条”的断裂得到一个

个的小段，然后可引入机器或引入机器的冲入室。此“条”原则也可在其它的几何形状中得以实现，例如只在它们的纵向边上互相联结的垂直三角体。

在一优选的实施方案中，本发明提供了均相或非均相成形体，尤其片形体，其中片形体的直径最好是 20 - 60mm，更优选 $40 \pm 10\text{mm}$ 。片形体高最好是 10 - 30mm，更优选 15 - 25mm。单个成形体、尤其片形体的重量最好是每个成形体或每片 15 - 60g，尤其 25 - 40g。与之对照，成形体或片形体的密度的通常在 1kg/dm^3 以上，优选 $1.1 - 1.4\text{kg/dm}^3$ 。根据应用性质、水的硬度范围和沾污程度，可以使用一个或多个成形体，例如 2 - 4 个成形体，尤其片形体。此外，本发明的成形体也可有较小的直径或尺寸，例如 10mm 数量级。

本发明中的均相成形体是其中的组分在整个成形体中均匀分布的成形体。因此，非均相成形体是其中的组分未均匀分布的成形体。非均相成形体可通过例如将各种组分压缩以形成包括几层的成形体（即至少两层）来生产，而不是制成均一的成形体。各层可有不同的崩解和溶解速率。这可给成形体提供好的应用性能。如果，例如成形体含有相互起负作用的组分，则一个组分可以并入较快崩解和溶解的层，而另一组分可以掺入崩解更慢的层，这样第一组分能预先起作用或能在第二组分溶解的时候已经反应完毕。成形体的各层可以安排成堆积形式，在这种情况下，在外层完全溶解或崩解之前内层就在成形体的边缘进行溶解过程了。但内层也可以用进一步的外层所完全包围而阻止了内层组分的过早溶解。

在本发明的另一优选实施方案中，片形体由至少三层组成，即两个外层和至少一个内层。在至少一个内层中有过氧化漂白剂，而在堆积式片形体中的两个覆盖层和在信封式的片形体的最外层是没有过氧化漂白剂的。在另一可能的实施方案中，存在的过氧化漂白剂和可能存在的漂白活化剂或漂白催化剂和/或酶可以在同一片形体/成形体中在空间上是相互分离的。这类实施方案具有的优点是，甚至在洗涤剂或漂白剂成形体/片形体加入洗衣机或手洗盆直接接触织物的情况下，也没有被漂白剂

或类似物在织物上弄上班点的危险。

非均相成形体的其它例子可见于例如欧洲专利申请 EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 和 EP-A-0 716 144。

按照上述定义, 几种崩解剂可以在同样的崩解剂颗粒中或是在不同的崩解剂颗粒中单独使用或组合使用。如果使用不同的崩解剂颗粒, 最好是每种情况下基于所用崩解剂颗粒总量的 40wt% 以上(更优选至少 50wt%、特别优选至少 60wt%) 具有上述类型的组成和粒径分布。然而因为, 正是比常用类型更粗的崩解剂能加速洗涤-或清洁-活性成形体的崩解, 所有使用的不同崩解剂颗粒具有上述的特征是特别有利的和高度期望的。

必须转变成颗粒状或共颗粒状的优选崩解剂包括淀粉和淀粉衍生物, 纤维素和纤维素衍生物, 例如微晶纤维素、CMC、MC、藻酸和其盐、羧甲基支链淀粉、聚丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮和聚乙烯基聚吡咯烷酮。可按常规方法, 例如通过水制剂的喷雾干燥或过热蒸汽干燥, 或是用造粒、造丸、挤出或辊压法, 生产崩解剂颗粒。在崩解剂中掺入已知类型的添加剂、造粒助剂、载体或涂覆剂是有利的(共颗粒形式)。在一本发明的优选实施方案中, 添加剂是洗涤剂或清洁组合物的非表面活性的活性组分, 尤其漂白活性剂和/或漂白催化剂。特别优选的崩解剂颗粒是那些含有四乙酰基乙二胺(TAED)和/或其它常规漂白活化剂作为添加剂的崩解剂颗粒。象这样的崩解剂颗粒可以方便地用崩解剂和添加剂共造粒来生产。用这种方法共造粒可以增加在成形体中、特别是在片形体中崩解剂的分布, 这在某些情况中也能使成形体/片形体的崩解速率得到改进。

按照本发明, 使用在先德国专利申请 P 197 09 911.2 中所述类型的含纤维素的崩解剂是优选的。这些崩解剂是已经被压实了的含纤维素材料, 其中优选压实的木基材料, 诸如 TMP(热机械浆料)或 CTMP(化学热机械浆料)。那些特别优选的崩解剂是例如来自 Rettenmaier Co. 的市售产品, 例如名为 Arbocel®B 和 Arbocel®BC(桉目纤维素)、Arbocel®BE(桉木亚硫酸纤维素)、Arbocel®B-SCH(棉纤维素)、Arbocel®FIC(云杉纤维素)和其它的 Arbocel® 类型(Arbocel®TF-30-HG)。

在本发明的一个实施方案中，崩解剂颗粒中的崩解剂实际含量最好是 50 - 100wt%，更优选至少 70wt%。含至少 80wt% 或甚至 90wt% 或更多的实施方案是特别有利的。几乎完全用市场供应的崩解剂制成的崩解剂颗粒，即其含 97 - 100wt% 的市场供应崩解剂，也是可以的。

在本发明的另一优选实施方案中，崩解剂颗粒中所用的崩解剂是共造粒形式，尤其是与 TAED 结合使用的形式，颗粒中崩解剂的含量大于 20wt% 并小于 70wt%，其中至少 70wt%，并且特别是 80 - 100wt%（基于崩解剂颗粒中的其他组分计算）有利地是由活性物质（诸如漂白活性剂，尤其 TAED，和/或漂白催化剂）组成的。

如果在崩解剂颗粒生产的过程中产生尺寸小于 0.2mm 的微粒，不仅最好将它们除去直至崩解剂颗粒中基本上没有粉尘的程度（在本文中，粉尘是颗粒尺寸小于 0.1mm 的颗粒，见上），而且也要使尺寸小于 0.2mm 的颗粒最大程度地减少至总共 0 - 5wt% 的程度。在另一优选实施方案中，至少 90% 的崩解剂颗粒的粒径至少为 0.3mm，并最大为 3mm，尤其至最大 2mm。

在一优选实施方案中，本发明成形体含崩解剂颗粒的量为 1 - 20wt%，优选 2 - 15wt%，特别优选达 10wt% 的量。

在本发明的另一优选实施方案中，不仅崩解剂颗粒，而且成形体的其它组分主要是以上述的颗粒形式存在的。因此，最好至少 50wt%、更优选至少 70% 的其余组分具有 0.2 - 3mm 的粒径分布。在这种情况下，其它组分应仅含 0 - 5wt% 的尺寸小于 0.2mm 的颗粒也是特别重要的。在一特别有利的实施方案中，至少 90wt% 的其他组分具有 0.2 - 3.0mm 的粒径。在其它的组分中也应尽可能地避免粉尘。这是通过其它组分以颗粒形式存在和/或合并成一个或多个复合物 (Compound) 来达到的，它们可通过常规方法生产，例如用喷雾干燥、过热蒸汽干燥、造粒/附聚、流化床造粒、辊压、造丸或挤出法。在这些复合物生产中可能产生的尺寸小于 0.2mm 的细粒最好在与崩解剂颗粒混合以前除去。已知由非常细的颗粒组成的并且不以粗颗粒形式使用的表面处理组合物，诸如涂粉剂 (Puderungsmittel)，是明确说明不包括在其他组分的总粒径分布中的。

崩解剂颗粒和其它组分都可用这种固体细粒表面处理组合物进行处理。

其它组分可以是任何常规的洗涤剂或清洁组合物的成分、预处理组合物、漂白剂和水软化剂。这些组分尤其包括阴离子、非离子、阳离子、两性和两性离子表面活性剂、无机和有机、水溶性或水不溶性助洗剂和第二助洗剂、漂白剂、尤其过氧化漂白剂以及活性氯化合物（它们最好是包覆的）、漂白活化剂和漂白催化剂、酶和酶稳定剂、泡沫抑制剂、再沉积抑制剂、防止织物再沾污的物质（所谓污物排斥剂）和常规的无机盐，诸如硫酸盐，以及有机盐，诸如膦酸盐、荧光增白剂、染料和香料。另外，在机洗餐具洗涤剂中推荐附加使用常规的银保护剂。

优选的阴离子表面活性剂包括基于石油化工的产品，诸如烷基苯磺酸盐和烷磺酸盐和有奇数碳链长的烷基（醚）硫酸盐和基于天然材料的产品，例如脂肪烷基硫酸盐和脂肪烷基（醚）硫酸盐、皂、磺基琥珀酸盐等。烷基苯磺酸盐和/或各种链段的烷基硫酸盐或烷基醚硫酸盐是特别优选的，它们可以任选地与少量的皂组合使用。在烷基苯磺酸盐中， C_{11-13} 烷基苯磺酸盐和 C_{12} 烷基苯磺酸盐是优先选择的。在烷基（醚）硫酸盐的情况下，优先选择的链段是 C_{12-16} 、 C_{12-14} 、 C_{14-16} 、 C_{16-18} 或 C_{11-15} 或 C_{13-15} 。

优选的非离子表面活性剂包括特别是每摩尔醇平均 1 - 7 摩尔 EO 的乙氧基化 C_{12-18} 脂肪醇和相应的 C_{11-17} 醇，尤其 C_{13-15} 醇，以及在洗涤剂和清洁组合物中已知的更高乙氧基化的所述链长的醇、胺氧化物、烷基聚苷、聚羟基脂肪酰胺、脂肪酸甲酯乙氧基化物和双结构表面活性剂。

优选的无机助洗剂特别是常规磷酸盐，优选三聚磷酸盐，沸石，尤其沸石 A，沸石 P，沸石 X 和它们的混合物，以及碳酸盐，碳酸氢盐和有多重洗涤循环功能的晶形和非晶形硅酸盐。常规的第二助洗剂尤其包括（聚）羧酸的（共）聚合盐，例如丙烯酸和马来酸共聚物，以及聚羧酸和其盐，诸如柠檬酸、酒石酸、戊二酸、琥珀酸、聚天冬氨酸等。本领域技术人员从无数以洗涤剂和清洁剂为主题的出版物中可得知适合在本发明中使用的有机第二助洗剂。

适合的漂白剂尤其是现今广泛使用的过氧化漂白剂，诸如过硼酸盐和过碳酸盐，尤其是与常规漂白活化剂和漂白催化剂结合使用，尤其在

餐具洗涤剂领域中，使用前所述及的活性氯化合物。

在所用的酶中，不仅蛋白酶、而且脂肪酶、淀粉酶、纤维素酶、过氧化物酶和这些酶的组合是特别有兴趣的。

在本发明的一个优选实施方案中使用含阴离子表面活性剂的化合物，这些化合物包括各种阴离子表面活性剂（例如烷基硫酸盐和烷基苯磺酸盐和/或皂或烷基硫酸盐和磺化的脂肪酸甘油酯）和/或阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的组合（例如不同链长的烷基硫酸盐、可能的话具有不同链段的多种烷基硫酸盐与乙氧基化醇和/或上述类型的其它非离子表面活性剂的组合）。例如阴离子和非离子表面活性剂也可主要地存在于两种不同的化合物中。

在本发明的另一优选实施方案中，至少有 50wt %、优选 60 - 100wt % 的其它组分是在与崩解剂颗粒混合前进行后处理的，即在造粒条件下进行喷雾或涂粉，无水后处理是优先选择的。优选的液体组分包括非离子表面活性剂和/或聚乙二醇。但尤其优选的是用在室温下是固体的非离子化合物的无水熔融体、尤其用相对分子量在 2000 以上、优选 4000 - 12000 的聚乙二醇进行后处理。如在崩解剂颗粒的情况中一样，适合的涂粉剂尤其是细颗粒沸石、硅石、硫酸盐、硬脂酸钙、磷酸盐和/或乙酸盐。在本发明的另一优选的实施方案中，在与崩解剂颗粒混合前即尽可能完全除去粉尘和尺寸小于 0.2mm 的颗粒。申请人认为，这一已知的表面处理方法推迟了在其实际崩解前成型体/片形体中颗粒的溶解，并由于这个原因在成型体生产中与具有特殊粒径分布的崩解剂颗粒相结合而对成型体在水液中的特别突出的崩解性能作出贡献。

本发明也能利用这一事实，即酸化剂（诸如柠檬酸、酒石酸或琥珀酸）和无机酸的酸式盐（“氢盐”），例如硫酸氢盐，尤其与含碳酸盐的体系结合，也能提供对成型体崩解性能的改进。但是，按照本发明，这些酸化剂也以粗颗粒的形式使用，尤其这样的颗粒形式，它们尽可能没有粉尘，并且它们的粒径分布与崩解剂颗粒的相适配。在成型体中可存在的粒状酸化剂的量为，例如 1 - 10wt %。

如已重复叙述, 本发明的成形体, 尤其至今崩解和溶解都很差的洗涤剂成形体和漂白成形体具有突出的崩解性能。这可以进行试验, 例如在苛刻(Kritisch)条件下在常规家用洗衣机中(借助于通常的计量装置、精确洗涤程序或着色洗涤(Buntwaesche), 将漂白/洗涤片形体直接用于洗液, 洗涤温度最高 40℃), 或用于水温 25℃ 的玻璃烧杯中。相应的试验将在实施例中叙述。在这些条件下, 本发明的成形体不仅在 10 分钟内完全崩解, 在玻璃烧杯中优选实施方案的崩解时间低于 3 分钟, 尤其低于 2 分钟。特别有利的实施方案具有的崩解时间甚至低于 1 分钟。在玻璃烧杯试验中低于 3 分钟的崩解时间足以保证洗涤剂成形体或洗涤添加剂成形体能够从常规家用洗衣机的冲入室被冲入洗液。因此, 在另一实施方案中, 本发明涉及洗涤的方法, 其中是将洗涤剂成形体经家用洗衣机的冲入装置(Einspuelvorrichtung)引入洗液。洗涤剂成形体在洗衣机中的优选溶解时间低于 8 分钟, 更特别优选低于 5 分钟。

本发明成形体的实际生产是首先将崩解剂颗粒与其它组分进行干混合, 然后将得到的混合物成形, 尤其用常规方法压制成片形体(例如一般专利文献中所述的制片方法, 尤其是在洗涤剂或清洁组合物领域, 尤其在上文中所引用的专利申请中所述和在题为“Tablettierung: Stand der Technik”(片化: 现有技术), SOFW Journal, Vol.122, pp. 1016-1021(1996)的文献中所述的方法)。

实施例

一种粒径分布为 90wt% 以上的颗粒尺寸在 0.2-2mm 之间的无粉尘颗粒状洗涤剂产品, 是由 12.9 重量份烷基苯磺酸盐、7.4 重量份平均含 5 个 EO 的 C₁₃₋₁₅ 醇、0.8 重量份皂、10.5 重量份碳酸钠、21 重量份沸石 A、1.8 重量份硅酸钠(1: 3.0)、3 重量份在洗涤剂中通常用作第二助洗剂的共聚物、0.5 重量份膦酸盐、16 重量份过硼酸盐一水合物、2.5 重量份酶颗粒、7 重量份颗粒状漂白活化剂(四乙酰基乙二胺)、3 重量份基于硅油的泡沫抑制剂颗粒和 8 重量份水组成, 按本发明与 4 重量份崩解剂颗粒(Arbocel®TF-30-HG, Rettenmeier 产品)(也是无粉尘的, 其 90wt% 以上颗粒的尺寸在 0.2-2mm)进行混合, 随后将所得到的混合物压制成

片形体 T1。所用的压片机是 Korsch EK4 压片机。所得到的片形体直径为 44mm，高 20mm，每片重 40 克。

作为对比，用 4 重量份微晶纤维素（Avicel® PH-102，为 FMC 公司产品，平均粒径 100 μm ）代替上述的崩解剂颗粒，生产大小和重量均相同的片形体 V1。

通过破裂变形测定片形体的硬度。其中在片形体侧面上施加力和测定片形体能够承受的最大力。

崩解速率的测定是将片形体置于盛水（600 ml 杜塞尔多夫市政用水，16° dH，温度 30℃）的玻璃烧杯中测定在无机机械作用下片形体完全崩解所需的时间。

实验数据叙述于表 1 中。

表 1:

洗涤剂片形体〔物理数据〕

片形体	T1	V1
片硬度	45N	44N
片崩解	<30 秒	>60 秒