[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C11D 3/08
C11D 3/16
C11D 17/06

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92103987.5

[45]授权公告日 1998 年 2 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1037453C

[22]申请日 92.4.23 [24]颁证日 97.11.29

[21]申请号 92103987.5

[30]优先权

[32]91.4.23 [33]GB[31]9108639.7

[73]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 G·M·贝利利 M·A·J·莫斯

C·P·D·威尔金森

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

[56]参考文献

EP0416366 C11D3/08

EP337219 C11D17/06

审查员 42 13

权利要求书 6 页 说明书 39 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 粒状洗涤剂组合物及其制备方法

[57]摘要

一种颗粒组合物，含有重量比为 10%至 95%的层状晶体硅酸盐材料，其通式为 $NaMSixO_{2x+1}\cdot yH_2O$,这里 M 是钠或氢,x 是一个 1.9 到 4 的数,y 是 0 到 20 的数,和重量比为 5%至 90%的水溶性可电离的固体材料,可选自有机酸、有机和无机酸盐和其混合物，所述水溶性可电离材料的平均微粒尺寸不超过 100 微米，所述颗粒组合物不含游离水。这种颗粒可以任意地含有重量比为多至 50%的表面活性剂和/或重量比为多至 50%的其它洗涤剂组分。

也公开了含有该颗粒组合物的最终配成的洗涤剂组合物。

权 利 要 求 书

1.一种作为洗衣用固体洗涤剂或洗涤剂组分的颗粒组合物，在 20 ℃时其 1 %的蒸馏水溶液的 pH 值至少为 10，其特征在于它是选自下列的组分的紧密混合物:

a)10 % - 95 %（重量）的通式为 $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ 的层状晶体硅酸盐，这里 M 是钠或氢，x 是 1.9-4 的数，y 是 0-20 的数;

b)5 % - 90 %（重量）的含有至少 1 个 pKa 值小于 9 的酸性官能基团的水溶性可电离固体材料，选自有机酸、有机和无机酸盐和其混合物，所述水溶性可电离固体材料的颗粒的平均尺寸不超过 300 微米;

c)0 % - 20 %（重量）的至少一种粘合剂;

d)0 % - 50 %（重量）的表面活性剂，选自阴离子、非离子 、两性和两性离子表面活性剂和其混合物;

e)0 % - 50 %（重量）的不同于上述 a)-d)的洗涤剂组分。

2.根据权利要求 1 的颗粒组合物，包括 50 % - 90 %的层状晶体硅酸盐和 10 % - 50 %的水溶性可电离的固体材料。

3.根据权利要求 1 的颗粒组合物，其特征是，可电离材料包括选自下列酸的有机酸: 抗坏血酸、柠檬酸、戊二酸、琥珀酸、马来酸、苹果酸、丙二酸、草酸、乙醇酸、葡糖酸及它们的任何混合物。

4.根据权利要求 1 的颗粒组合物，其特征是，可电离材料包括选自下列的无机酸盐: 碳酸氢钠，酸式焦磷酸钠、酸式正磷酸钠、硫酸氢钠和它们的任何混合物。

5.根据权利要求 1 的颗粒组合物，它为压出物、丸状物、附聚物、薄片或挤压颗粒形式。

6.根据权利要求 5 的颗粒组合物，掺有 0.5 % - 10 %（重量）的辅助有机组分。

7.根据权利要求 6 的颗粒组合物，其特征是，辅助的有机组分是乙氧基化的非离子表面活性剂、聚乙二醇类、或聚合物洗涤剂助剂或它们的任何混合物。

8.根据权利要求 7 的颗粒组合物，含有 1 % - 5 %（重量）的固体 C_{14} - C_{18} 醇乙氧基化物。

9.根据权利要求 1 的颗粒组合物，所述的洗涤剂组分选自包括无机过水合物、漂白活性体和光敏性漂白剂的漂白剂，包括有机膦酸盐、抗再沉淀剂、污垢分散剂和污垢脱除剂的螯合剂，和其他聚合物材料、荧光增白剂、抑泡剂、酶、织物柔软剂、硫酸盐、碳酸盐和它们的任何混合物。

10.根据权利要 1 的颗粒组合物，其特征是，粘合剂的量为 1 % - 10 %，所述的至少一种粘合剂是每摩尔醇含有 5 - 100 摩尔环氧乙烷的 C_{10} - C_{20} 醇乙氧基化物。

11.根据权利要求 10 的颗粒组合物，其特征是，至少一种粘合剂是每摩尔醇含有 20 - 100 摩尔环氧乙烷的 C_{15} - C_{20} 伯醇乙氧基化物。

12.根据权利要求 1 的颗粒组合物，其中所述的层状晶体硅酸盐具有通式 δ-$Na_2Si_2O_5$(NaSKS-6)。

13.根据权利要求 12 的颗粒组合物，包含有 50 % - 90 % 的通式为 δ-$Na_2Si_2O_5$(NaSKS-6)层状晶体硅酸盐材料和 10 % - 50 % 的固体水溶性可电离材料。

14.根据权利要求 12 的颗粒组合物，其特征是，可电离材料包括选自下列的有机酸：抗坏血酸、柠檬酸、戊二酸、琥珀酸、马来酸、苹果酸、丙二酸、草酸、乙醇酸、葡糖酸和它们的任何混合物。

15.根据权利要求 12 的颗粒组合物，其特征是，可电离材料包括选自下列的无机酸盐：碳酸氢钠，酸式焦磷酸钠、酸式正磷酸钠，硫酸氢钠或它们的任何混合物。

16.根据权利要求 12 的颗粒组合物，其特征是，至少一种粘合剂是每摩尔醇含有 5 - 100 摩尔环氧乙烷的 C_{10} - C_{20} 醇乙氧基化物。

17.根据权利要求 12 的颗粒组合物，其特征是，至少一种粘合剂是每摩尔醇含有 20 - 100 摩尔环氧乙烷的 C_{15} - C_{20} 伯醇乙氧基化物。

18.根据权利要求 12 的颗粒组合物，包含 75 % - 80 %（重量）的颗粒平均尺寸不超过 300 微米的 δ-$Na_2Si_2O_5$(NaSKS-6)和 20 % - 25 %（重量）的颗粒平均尺寸不超过 300 微米的碳酸氢钠或柠檬酸。

19.根据权利要求 12 的颗粒组合物，它是压出物、丸状物、附聚物、薄片或挤压颗粒形式。

20.根据权利要求 19 的颗粒组合物，掺混有 0.5 % - 10 %（重量）的辅助有机组分。

21.根据权利要求 20 的颗粒组合物，其特征是，辅助有机组分选自乙氧基化的非离子表面活性剂、聚乙二醇或聚合物洗涤剂助剂或它们的任何混合物。

22.根据权利要求 20 的颗粒组合物，掺有 1 % - 5 %（重量）的固体 C_{14} - C_{18} 醇乙氧基化物。

23.一种制造颗粒组合物的方法，所述颗粒组合物是选自下列的组分的紧密混合物:

a)10 % - 95 %（重量）的通式为 $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ 的层状晶体硅酸盐材料，这里 M 是钠或氢，x 是一个 1.9 - 4 的数，y 是一个 0 - 20 的数;

b)5 % - 90 %（重量）的含有至少 1 个 pKa 值小于 9 的酸性官能基团的水溶性可电离固体材料，选自有机酸、有机和无机酸盐和其混合物，所述水溶性可电离材料的颗粒平均尺寸不超过 300 微米;

c)1 % - 20 %（重量）的至少一种粘合剂，其特征在于包括以下步骤:

i)混合 a), b)和 c)组分，形成紧密的、基本均匀的混合物;

ii)在 10-50kN/cm 滚宽的压力下，在滚压机中把混合物压成薄片材料;

iii)粉碎所述薄片，得到最大尺寸不超过 1200 微米的颗粒。

24.根据权利要求 23 的方法，其特征是，压力是 25kN/cm 左右滚宽。

25.根据权利要求 23 的方法，其特征是，所述颗粒的平均最大尺寸是 600 微米左右。

26.根据权利要求 23 的方法，其特征是，在步骤(i)中把占组合物总重量最多 50 % 的一种或多种洗涤剂组分加入到组分 a), b)和如果有的话 c)中。

27.按照权利要求 23 的方法，其特征是，步骤(i)中在组分 a), b)和如果有的话 c)混合后加入 0.5 % - 10 %（重量）的普通有机固体材料。

28.根据权利要求 23 的方法，其特征是，普通有机固体材料是以熔融的形式喷到组分 a), b)和如果有的话 c)的混合物上。

29.一种制造颗粒组合物的方法，所述颗粒组合物是下列组分的紧密的混合物:

a)10 % - 95 %（重量）的通式 δ-$Na_2Si_2O_5$(NaSKS-6)的层状晶体硅酸盐材料;

b)5 % - 90 %（重量）的含有至少 1 个 pKa 值小于 9 的酸性官能基团的水溶性可电离的固体材料，选自有机酸、有机和无机酸盐和其混合物，所述水溶性可电离固体材料的颗粒平均尺寸不超过 300 微米;

c)1 % - 20 %（重量）的一种或多种粘合剂；其特征在于包括如下步骤:

(i)混合组分 a), b)和 c)，形成一个紧密的、基本均匀的混合物;

(ii)在 10 – 50kN/cm 滚宽的压力下在滚压机中把混合物压成薄片材料,

(iii)粉碎所述薄片材料，得到最大颗粒尺寸不超过 1200 微米的颗粒。

30.根据权利要求 29 的方法，其特征是，压力是 25kN/cm 左右滚宽。

31.根据权利要求 29 的方法，其特征是，所述颗粒的平均最大尺寸是 600 微米左右。

32.根据权利要求 29 的方法，其特征是，在步骤 i)中，把多至占颗粒组合物重量 50 % 的一种或多种洗涤组分加入到组分 a)， b)和如果有的话 c)中。

33.根据权利要求 29 的方法，其特征是，在步骤 i)中，在组分 a)，b)和如果有的话 c)混合后加入 0.5%-10%（重量）的普通有机固体材料。

34.根据权利要求 29 的方法，其特征是，普通有机固体材料是以熔融的形式喷到组分 a)， b)和如果有的话 c)的混合物上。

35.一种固体洗涤剂组合物，含 5% – 30%（重量）的有机表面活性剂， 25 % – 60 %（重量）的洗涤剂助剂 和 10 % – 45 %（重量）的权利要求 1 所述的颗粒组合物。

36.根据权利要求 35 的颗粒洗涤剂组合物，其特征是，洗涤剂助剂选自晶体的和非晶形的硅铝酸钠沸石，柠檬酸钠，碳酸钠和其任何混合物。

37.根据权利要求 36 的粒状浓缩洗涤剂组合物，密度至少是 650g/l 。

38.根据权利要求 35 的固体洗涤剂涤组合物，其中所述的层状晶体硅酸盐具有通式 δ -$Na_2Si_2O_5$(NaSKS-6)。

39.根权利要求 38 的粒状洗涤组合物，其特征是，洗涤剂助剂选

自晶体的和非晶形的硅铝酸钠沸石，柠檬酸钠，碳酸钠和其任何混合物。

40.根据权利要求 39 的浓缩颗粒洗涤剂组合物，其密度至少是 650g/l 。

说　　明　　书

粒状洗涤剂组合物及其制备方法

本发明涉及一种掺有层状晶体硅酸钠的颗粒组合物，适合于用作一种固体洗涤剂或洗涤剂组分，特别是不排除作为织物洗涤产品。

掺有层状晶体硅酸钠的洗涤剂组合物在已公开的文献中已被人们了解，例如，DE－A－3742043和EP－A－0337219。这些文献告诉我们层状晶体形式的硅酸钠相对于对应的非晶形硅酸盐显示了优越的矿物硬性螯合能力，作为洗涤剂助洗剂材料是有利的。

EP－A－0416366中已披露了由晶体硅酸钠和质子给体结合的混合物组成的洗碟剂在洗涤剂含量为5%时的水溶液的pH值小于10。质子给体的类型有许多种，包括无机酸、有机酸和它们的水溶性盐。然而EP－A－0416366的目的是降低洗涤液的pH值，使它对皮肤和眼睛的刺激作用最小。

本申请已发现包括层状硅酸钠的特殊洗涤助剂的结合作用在织物洗涤过程中对降低无机硬性离子的数量非常有效。这使人能够配制可获得的具有超级洗涤作用的产品，或允许使用较少洗涤剂助剂和缓冲物质来配制具有相同洗涤作用的产品。从最近的高密度和小体积的所谓"浓缩"粒状洗涤产品的发展看，后者的发现有特殊的意义。

为了保护层状结晶硅酸盐的物理外形和性能优点，在其溶解于

洗涤液之前不应暴露于它能溶解的介质。这样就要防止把它们添加到将喷雾干燥以形成洗涤剂颗粒的水浆中，通常需要把它们添加到充分干燥的颗粒固体洗涤剂组合物的残留物中。然而，这种固体是非常脆的，很难大批量处理。

层状晶体硅酸盐的另一特点是比相应的非晶形硅酸盐在水溶液介质中溶解得更慢。在自动织物洗涤机洗涤循环开始时，这导致了层状硅酸盐微粒粘附在织物上，产生高pH值(>12)的局部区域。这样的高pH值区域会损坏某些织物，例如羊毛和某些织物染料，特别是当洗涤剂组合物是通过放在装有织物的洗涤机的转鼓中的分散装置加入洗涤机中时。

本申请人意外地发现虽然不能通过形成层状结晶硅酸盐和水溶性可电离的固体材料的颗粒完全克服以上的特点，在不降低1%的颗粒溶液的pH值到小于10时，上面提到的损伤织物和织物染料的问题也能减轻。事实上，按照本发明，优选的颗粒组分的1%(重量)的蒸馏水溶液在20℃时pH值接近11.8，即仅比半个pH单位高一点，而小于在相同条件下的1%的层状晶体硅酸盐材料的溶液的pH值。

这些含有层状晶体硅酸盐和水溶性可电离固体材料的颗粒在自然条件下是吸湿的。这就导致了含有这些颗粒的组分在潮湿的环境中易结块的问题。

在这样的条件下贮存，助洗剂的性能会降低。然而本申请发现在这些颗粒中掺入粘结剂能够对这两个问题起缓和作用。除导致减少结块和维持洗涤助剂性能外，引入这种粘结剂还会导致降低颗粒的脆性和通过提高气动输送效率加强操作。

按照本发明的一个方面，提供了一种颗粒组合物，在重量比为1%的蒸馏水溶液中在20℃时，pH值至少为10，可作为洗衣店用固体洗涤剂组分或组合物。所述颗粒组合物含有一种紧密的混合物：

a) 10%至95%(重量)的层状晶体硅酸盐材料，其通式为$NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$，这里M是钠或氢，x是一个从1.9至4的数，y是一个0至20的数；

b) 5%至90%(重量)的水溶性可电离固体材料，它们选自有机酸、有机和无机酸盐和它们的混合物，所述水溶性可电离固体材料的微粒平均尺寸不超过300微米；

c) 0%至20%(重量)的粘结剂；

d) 0%至50%(重量)的阴离子、非离子、 两性或两性离子表面活性剂；和

e) 0%至50%(重量)的有别于上面a)至d)的洗涤剂辅助剂。

特别地，颗粒组合物是基本不含非结合(自由)水，也就是含有重量百分比不超过10%的非结合水，不超过5%会更好， 最好是不超过3%。

按本发明优选的颗粒组合物含有重量比为75%至80%微粒平均尺寸不超过300微米的$Na_2Si_2O_5$和重量百分比为20%至25% 颗粒平均尺寸不超过300微米的柠檬酸或碳酸氢钠。

根据本发明的另一方面，也公开了一种制造洗衣店用粒状洗涤剂组合物的优选工艺，该组合物含有：

a) 10%至95%(重量)的通式为$NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$的层状晶体

硅酸盐，这里M是钠或氢，x是一个1.9至4的数，y是一个0至20的数；

b) 5%至90%(重量)的选自有机酸、 有机或无机酸盐和它的混合物的水溶性可电离的固体材料，所述水溶性可电离固体材料的颗粒平均尺寸不超过300微米；

c) 由0%至20%(重量)的粘合剂；

工艺步骤是：

i)把组分a)、b)、c)混到一起形成紧密的基本均匀的混合物；

ii)在10至30KN/cm滚宽的压力下，在滚压机中把混合物压成薄片物料，

iii)把薄片物料粉碎成颗粒，使其最大尺寸不超过1200微米。

本发明包括由重量百分比为5%—30%的有机表面活性剂、25%—60%的洗涤剂助剂和10%—45% 的上文描述的颗粒组分组成的固体尤其是颗粒状的洗衣店洗涤剂组合物。

本发明的洗衣店用颗粒洗涤剂组合物包括两个基本组分，即层状晶体硅酸盐和水溶性可电离的固体材料。根据本发明的目的，它应是水溶性的，在20℃时每100g蒸馏水中至少溶解10g，形成溶液。

层状晶体硅酸盐材料有下面的通式：

$$NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$$

这里M是钠或氢，x是1.9至4的数，y是0至20的数。层状晶体硅酸盐在EP—A—0164514中描述了，其制备方法在DE—A—3417649和DE—A—3742043中描述了。根据本发明的目的，上面通式中的x的值是2、3或4，最好是2，M最好是钠，y是0，通式的优选例有$Na_2Si_2O_5$的α-、β-、γ—和δ-形式。这些一材料可从Hoechst AG FRG获得，分别是

NaSKS—5、NaSKS—7，NaSKS—11和NaSKS—6，最好是δ—$Na_2Si_2O_5$、NaSKS—6。

这些物料做成自由流动固体，颗粒大小从150—1000微米，堆积密度至少是800g/l，最好是接近900g/l。然而，制得的晶体是很脆的，很容易破碎成尺寸不超过100微米的微粒。

本发明的颗粒形洗衣店用洗涤剂中，层状晶体硅酸盐占颗粒重量的10%—95%，较好的是50%—90%，最好的是从60%到80%。

水溶性可电离固体材料选自有机酸、有机和无机酸盐和其混合物，根本要求是这些材料应含有至少一个PKa值小于9的酸性官能基团来提供中和层状晶体硅酸盐释放出的氢氧根离子的能力。

令人惊奇地发现，为本发明的目的，可电离材料不必在溶液中pH值小于7,或以能提供与晶体硅酸盐溶解产生的氢氧根离子相等的氢离子的数量存在。事实上，在颗料贮存中，可溶解材料的中和反应尽管会降低织物损伤程度，但不能消除损伤。

可电离材料的颗粒平均尺寸也应小于300微米，最好是小于100微米，这使得可电离材料和晶体硅酸盐很容易分布均匀，相信当颗粒溶解在洗涤液中时也会促进区域pH值的减小。

合适的有机酸包括抗坏血酸、柠檬酸、戊二酸、葡糖酸、乙醇酸(glycolicacid)、苹果酸、马来酸、丙二酸、草酸、琥珀酸、酒石酸，1—羟乙基—1，1—二膦酸(EHDP)、氨基多亚甲基膦酸，如NTMP、EDTMP和DETPMP，以及前述任何酸的混合物。 合适的酸性盐包括碳酸氢钠，草酸氢钠，硫酸氢钠、酸式焦磷酸钠、酸式正磷酸钠、酒石酸氢钠以及前述任何盐的混合物。

为了本发明的目的，水溶性可电离的酸性固体材料和层状晶体硅酸钠形成紧密的混合物这一点很重要的。硅酸盐被可电离材料包裹或是两者仅仅是掺和，这不足以提供本发明的益处。通过彻底混合两个组分，使两者完全分散，这是必要的，完成这一过程的优选的方法在后面将描述。所得到的层状硅酸盐和水溶性可电离固体材料的颗粒混合物，其pH值至少为10(以20℃时1% 的蒸馏水溶液为标准测量)，通常pH值至少是11，正常值是至少11.5。

本发明的颗粒组合物也含有0%－20%(重量) 的一种或多种粘结剂。这些粘结剂有助于粘结硅酸盐和可电离水溶性材料,以生产具有所要求的物理特性的颗粒。粘结剂最好能与硅酸盐和可电离的水溶性材料形成紧密的混合物。粘结剂的溶点最好是30℃－70℃。优选粘结剂占组合物的百分含量是1%－10%，最优的占2－5%。

按照本发明优选的粘结剂包括每摩尔醇含有5－100摩尔环氧乙烷的C_{10}－C_{20}的脂肪醇乙氧基化合物，进一步优选的粘结剂是每摩尔醇含有20－100摩尔环氧乙烷的C_{15}－C_{20}的脂肪伯醇乙氧基化合物。

依照本发明，另一些优选的粘结剂材料包括某些聚合物材料，例如平均分子量为12，000－700， 000的聚乙烯吡咯烷酮和平均分子量为600－10，000的聚乙烯醇。马来酸酐和乙烯、甲基乙烯基醚或异丁烯酸的共聚物，其中马来酸酐至少占百分之二十(摩尔)的聚合物是可用作粘结剂的另一聚合材料的例子。这些聚合物材料能用作粘结剂或和如水、丙二醇和上面提到的每摩尔含有5－100摩尔的环氧乙烷的C_{10}－C_{20}的脂肪醇乙氧基化合物溶剂结合使用用作粘结

剂。按本发明用作粘结剂的进一步的例子包括$C_{10}-C_{20}$的单或双甘油醚和$C_{10}-C_{20}$的脂肪酸。包括硅酸钠的某些无机盐的溶液也可用于这一目的。

按照本发明，如甲基纤维素、羧甲基纤维素和羧乙基纤维素的纤素衍生物和多羧基酸或其盐的均聚或共聚物是粘结剂的另一实例。

如果不是本质上不相容和不干扰层状硅酸盐的增效功能，颗粒也包括在洗涤剂组合物中常用的其它组分。因此颗粒可以包括多到占颗粒重量50%的阴离子、阳离子、 两性或两性离子表面活性剂或它们的任何混合物和某些优选的具体掺混的表面活性颗粒。这些表面活性剂的实例在后面要全面描述。然而，掺混到颗粒中的任何表面活性剂材料都不能引入一定量的能部分溶解层状硅酸盐的非结合(游离)水分，为了这一目的，表面活性剂应是固体，最好是含有不高于5%的游离(非结合)水分，更好的含有不到2%的游离水分，最好的是含有小于1%的游离水分。

也可含有不超过颗粒重量50%的其它组分， 只要其符合上述对表面活性剂的同样条件即可。这些任选组分在常温下应为固体，并应含有不超过与5%(重量)的游离水分，最好不超过1%。

如果层状晶体硅酸盐在非水液体组分中的溶解度不大，那么可以掺入占颗粒重量多至20%的非水液体组分。 这也适用于通常在熔融状态下用作颗粒的附聚剂/包裹剂使用的固体组分。

本发明的颗粒组合物可以呈多种物理形态，如挤出物、丸状物、附聚物、薄片或挤压颗粒。所有这些形态表现出本发明组分的几种特性，如在20℃时1%的蒸馏水溶液中pH至少为10，组成层状硅酸盐

和可电离物的紧密的混合物，它们基本上不含有非结合水。

发现可以掺入本发明的优选组分而不需要加其它添加组分制备密实的颗粒。按本发明的工艺将本发明的优选组分混合，在干燥条件下挤压成薄片，然后粉碎得到微粒尺寸不超过1200微米的颗粒产品。

第一步是混合，将层状晶体硅酸盐，最好是δ－$Na_2Si_2O_5$(NaSKS－6)，和无水粉末状的柠檬酸或碳酸氢钠按重量比为80：20至75：25加到如立方混合器或诺塔混合器的粉末混合器中。层状硅酸盐是以细粉末的形式，如90%的微粒尺寸小于100微米，柠檬酸或碳酸氢钠也是细粉末，平均微粒尺寸接近50微米。然后这些紧密粉末混合物送入挤压滚(2200/50P型，由Bepex GmbH, Postfach1142, Daimlerstrasse8, Leingarten, Heilbron, FDR 制造)，滚压是10－30 KN/cm滚宽，最好是接近25KN/cm滚宽。

在研磨机(LHM20/16型condux摇摆研磨机，由condux-werk GmbH, D6450 Wolfgang bei Hanau, FDR 制造)中粉碎以前，在破碎机中处理片状产物得到的挤压颗粒的尺寸在150－1140微米之间，微粒的重量平均尺寸接近600微米。尺寸不足150微米的微粒返回到挤压步骤，尺寸超过1140微米的颗粒送入第二研磨机中粉碎，得到具有所要求的尺寸范围的微粒。依照上面描述的工艺制得的颗粒组分在后面要举例说明，这一工艺不仅保护了织物和染料不受损伤，而且能得到具有令人满意的物理强度的颗粒。按上面描述的工艺得到的颗粒基本不含非结合水，因为原始物料不含水，在工艺过程中也没有水加入。

然而除层状晶体硅酸盐和可电离水溶性化合物外再掺入另一些配合剂是有利的，特别是在颗粒形成方面和增强含有颗粒的洗涤剂组分的稳定性方面是有利的。特别地为了加速粘结硅酸盐和可电离水溶性材料来生产具有可接受的物理特性的颗粒，某些类型的结块需要加入一种或多种粘结剂。按本发明的粘结剂可以占组合物重量的0%—20%。粘结剂的优选的实例和优选的掺入量在前面已经描述过了。

挤出物和丸状物的制备涉及到在一个密封的容器内混合各组分和在压力下使混合物穿过小孔产生颗粒和把辅助组分加到层状硅酸盐和可电离材料中去，使之具有象蜡一样的性质，为了在挤压或成丸设备中容易处理，这通常是必要的。该组分的加入量通常占总颗粒重量的0.5%—10%，加入1.0%—5.0%更好。

如C_{14}—C_{18}的脂肪醇乙氧基化合物的乙氧基非离子表面活性剂和如聚乙二醇和马来酸酐与丙烯酸的共聚物的有机聚合材料都是这一目的的适合的辅助组分的代表。

按本发明的另一方面，洗涤剂组合物通过作为一种成份掺入层状硅酸盐颗粒组分而制得。用来洗涤织物的洗涤剂组合物通常掺有有机表面活性剂、洗涤剂助剂、氧气漂自物系、和如抗再沉淀剂和污垢分散剂、抑泡剂、重金属离子螯合剂、酶、荧光增白剂，光敏化的漂白剂、香料和颜料的辅助物。有些产品也包括织物柔软剂、抗静电剂。这些洗涤剂组合物在20℃时的1%的蒸馏水溶液的pH值至少为9.5，最好是10.0—10.5。

用在洗涤剂组合物中的表面活性剂的范围很宽。典型的阴离子、

非离子、两性或两性离子表面活性剂的种类在1975年12月30日出版的Laughlin和Heuring 的U.S.P.3,929,678中已列出， 一组阳离子表面活性剂在1981年3月31日出版的Murphy 的U.S.P. 4,259,217中列出来了。

在这里混合阴离子表面活性剂是合适的，特别是硫酸盐、磺酸盐和/或羧酸盐表面活性剂的掺混物。 常用磺酸盐和硫酸盐表面活性剂的混合物，磺酸盐和硫酸盐的重量比率为5：1到1：2，优选的是3：1到2：3，进一步优选的是3：1到1：1。优选的磺酸盐包括有9—15特别是11—13个碳原子的烷基的烷基苯磺酸盐， 和α—磺化的甲基脂肪酸酯，其中的脂肪酸是从C_{12}—C_{18}，特别是C_{16}—C_{18}的脂肪源中衍生出来的。各例中的阳离子是碱金属，最好是钠。磺酸盐硫酸盐混合物中优选的硫酸盐表面活性剂是烷基上有12—22，特别是16—18个碳原子的烷基硫酸盐。另一有用的表面活性剂物系是两种烷基硫酸盐材料的混合物，两种烷基硫酸盐的平均链长各自不同。由C_{14}—C_{15}烷基硫酸盐和C_{16}—C_{18}烷基硫酸盐的混合物组成一种这样的体系，其中C_{14}—C_{15}和C_{16}—C_{18}的重量比率为3：1到1：1。 烷基硫酸盐也可以和烷基具有10—20，最好是10—16个碳原子且平均乙氧基化程度为1—6的烷基乙氧基硫酸盐混合。各例中的阳离子是碱金属，最好是钠。

适于本发明这一目的另一阴离子表面活性剂是肌 氨酸碱金属盐，其通式是

$$R—CON(R^1)CH_2COOM$$

这里R是C_9—C_{17}的直链或支链的烷基或链烯基，R^1是C_1—C_4的

烷基，M是碱金属离子。优选的实例是月桂酰、Cocoyl(C_{12}—C_{14})、十四烷基和油(oleyl)甲基肌 氨酸的钠盐。

一类在本发明中有用的非离子表面活性剂是由环氧乙烷组成的缩合物，其上有憎水基团，得到的表面活性剂的亲水亲油性平均比率(HLB)在8—17的范围内，优选范围是9.5—13.5， 进一步优选的是10—12.5。憎水(亲油)基团在性质上可以是脂肪族或芳香族的，和其它任何特殊憎水基缩合的聚氧乙烯的长度可以调节，以生产有一定亲水性亲油性比率的水溶性化合物。

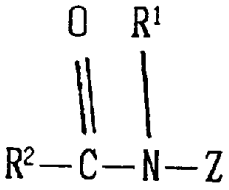
特别优选的这种类型的非离子表面活性剂是每摩尔醇含有3—8摩尔环氧乙烷的C_9—C_{15}的脂肪伯醇乙氧基化合物， 特别是每摩尔醇含有6—8摩尔环氧乙烷的C_{14}—C_{15}的脂肪伯醇和每摩尔醇含有3—5摩尔环氧乙烷的C_{12}—C_{14}的伯醇。

另一类非离子表面活性剂是烷基聚葡糖苷化合物，其通式是

$$RO(C_nH_{2n}O)_tZ_x$$

这是z是葡萄糖的衍生基团，R是饱和含12—18个碳原子的憎水烷基，t为0—10，n为2或3，x为1.1—4，该化合物包括小于10% 的未反应的脂肪醇和小于50%的短链的烷基聚葡糖苷。 这种类型的化合物和它们在洗涤剂组合物中的应用在EP—B—0070074、0070077、0075996、0094118中已公开。

另一优选的非离子表面活性剂是多羟基脂肪酸酰胺的表面活性剂化合物，其通式是：



这里R^1是H、C_1-C_4的烃基、2—羟基乙基、2—羟基丙基、 或它们的混合物，优选的是C_1-C_4的烷基，进一步优选的是C_1或C_2的烷基，最好的是C_1烷基(即甲基)；R^2是C_5-C_{31}的烃基、优选的是C_7-C_{19}的直链烷基或链烯基， 进一步优选的是C_9-C_{17}的直链烷基或链烯基，最好是$C_{11}-C_{17}$的直链烷基或链烯基，或它们的混合物；z 是至少有三个羟基直接联在链上的直链多羟基烃基，或其烷氧化衍生物，(最好是乙氧化或丙氧化的)。z最好是胺化还原反应中从还原糖衍生得到。进一步优选的z是葡萄糖。合适的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖。除上面列举的单个的糖外，高葡萄糖玉米浆、高果糖玉米浆和高麦芽糖玉米浆作为原材料都可以利用。

这些玉米浆可用来产生z的糖 组分的混合物。 这应当理解成绝不排除其它合适的原材料。z最好是从由$-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$、$-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$，$-CH_2-(CHOH)_2(CHOR^1)(CHOH)-CH_2OH$构成的组里选择，这里n是一个3—5的整数，$R^1$是H或环状的或脂肪族的单糖，和其烷氧化衍生物。最优选的是葡萄糖，这里n是4，特别是$-CH_2(CHOH)_4-CH_2OH$。

在通式(I)中，R^1例如可以是N—甲基，N—乙基、N—丙基、 N—异丙基，N—丁基，N—2—羟基乙基或N—2—羟基丙基。

R^2-CO-N〈例如可以是柯卡酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、 月桂

酰胺、豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酰胺、牛脂酰胺等。

z可以是1－脱氧葡萄糖基、2－脱氧果糖基、1－脱氧麦芽糖基、1－脱氧乳糖基、1－脱氧半乳糖基、1－脱氧甘露糖基、1－脱氧麦芽三糖基等等。优选的化合物是N－甲基N－1－脱氧葡糖基C_{14}－C_{18}脂肪酸酰胺。

另一类表面活性剂是如氧化胺的半极性表面活性剂。合适的氧化胺选自单C_8－C_{20}，特别是C_{10}－C_{14}的N－烷基或链烯基氧化胺和1,3－二胺二氧化丙烯，这里剩下的N的位置被甲基、羟乙基、羟丙基所取代。

这里洗涤组合物中也可用阳离子表面活性剂。合适的季铵表面活性剂选自单C_8－C_{16}，特别是C_{10}－C_{14}的N－烷基或链烯基铵表面活性剂，其中剩下的N的位置被甲基、羟乙基或羟丙基所取代。

洗涤剂组合物包含占组合物重量5%－30%的表面活性剂，通常是含有7%－20%，最好是10%－15%。

混合形表面活性剂是优选的，特别是阴离子－非离子和阴离子－非离子－阳离子混合物。特别优选的混合物在GB－A－2040987和EP－A－0087914中已描述了。尽管表面活性剂能作为混合物掺入组合物中，但最好还是控制每一表面活性剂加入的时间来优化组分的物理性能和避免工艺问题。

加入表面活性剂的优选的方式和顺序在后面描述。

本发明中掺有层状硅酸盐颗粒的洗涤组合物的最优选组分是由一种或多种非磷酸盐洗涤助剂组成的洗涤助剂物系。这些助剂包括，但不限于，碱金属的硅铝酸盐，单体多羧酸盐，多羧酸或其盐的均

聚或共聚物，(该多羧酸包含至少两个羧基， 每个羧基彼此相隔不超过两个碳原子)，有机膦酸盐和氨基亚烷基多(亚烷基膦酸盐)，碳酸盐、硅酸盐和任何前述各化合物的混合物。洗涤助剂占物系重量的25%－60%，优选的范围是30%－60%。

一定范围的硅铝酸盐离子交换材料能应用，优选的硅铝酸钠沸石结构单元的通式是：

$$Na_z[(ALO_2)_z(SiO_2)_y]\cdot XH_2O$$

这里z和y至少是6，z和y的摩尔比是1.0－0.5，x至少是5， 优选的是7.5－276，进一步优选的是10－264。 硅铝酸盐材料是水合形式的，最好是晶体的，结合水的含量为10%－28%，最好是18%－22%。

上述的硅铝酸盐离子交换材料的另一特征是其微粒直径在0. 1－10微米，优选范围是0.2－4微米。这里的所谓"微粒直径"是指离子交换材料的平均直径，由传统的分析技术测定，例如利用扫描电子显微镜或激光颗粒测量仪来测定。硅铝酸盐的又一特征是它的钙离子交换能力至少相当于200mg$CaCO_3$水硬度/g硅铝酸盐(以无水基计算)，通常在300mg eq./g－352mg eq./g的范围内。 硅铝酸盐的再一特征是其钙离子交换率，是至少相当于130mg $CaCO_3$/l/min.(g/l)[2格令(grains)Ca^{2+}/gallon/min/(g/gallon)]的硅铝酸盐(无水基)，基于钙离子硬度，通常是在相当于130mg $CaCO_3$/l/min./(g/l)[2格令(grains)/gallon/min./(g/gallon)]到相当于390mg $CaCO_3$/l/min/(g/l)[6格令(grains)/gallon/min/(g/gallon)]之间。

用作洗涤助剂的最有利的硅铝酸盐的钙离子交换率至少是相当

于260mg $CaCO_3$/l/min./(g/l)〔4格令(grains)/gallon/min./(g/l)〕。

本发明实践中可用的硅铝酸盐离子交换材料是在市场上可以买到的，也可以是自然界存在的，但最好是人工合成得到的。生产硅铝酸盐离子交换材料的方法在US3，985，669中已有讨论。 在这里优选使用的合成硅铝酸盐离子交换材料是名为沸石A、沸石B、沸石P、沸石X、沸石HS的沸石和它们的混合物。具体地说最好的硅铝酸盐离子交换材料是沸石A，其通式是：

$$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot XH_2O$$

这里X是20—30，最好是27。除通式为：

$$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_6]7.5H_2O$$

的沸石HS外，通式为：

$$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 276H_2O$$

的沸石X也是合适的。

合适的可溶性单体或低聚体的羧酸盐洗涤助剂可以在广泛的范围内选取，特别是第一羧基酸度常数对数(pK_1)小于9的那些化合物，优选的是2—8.5，进一步优选的是4—7.5。

酸度常数的对数是通过下述平衡定义的：

$$H^+ + A^- \leftrightharpoons HA$$

这里A是完全电离的洗涤助剂盐的羧酸盐阴离子，平衡常数是：

$$K_1 = [HA] / [H^+][A^-]$$

而 $pK_1 = \log_{10} K_1$

按本发明的目的，酸度常数是25℃和离子强度为零的情况下定义的。可以查到文献值(参看 Stability Constant of Metal - Ion

complexes, special pullicafion No. 25, The chemical society, London)，人们对此有怀疑，因为它是用玻璃电极通过电位滴定法测定的。

优选的羧酸盐也可以类似pK_1地根据它们的钙离子稳定常数来定义，定义式为：

$$pKca^{2+} = \log_{10} Kca^{2+}$$

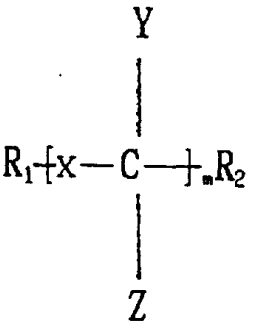
这里$Kca^{2+} = [Ca^{2+}A] / [Ca^{2+}] [A]$

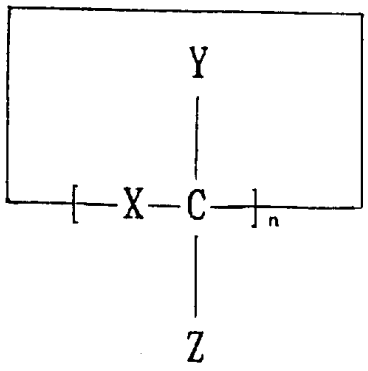
特别是，多羧酸盐的$PKca^{2+}$在约2—约7之间，最好是在约3—约6之间。稳定常数的文献值也能找到。稳定常数是在25℃和离子强度为零的情况下定义的，按Anders Ringbom在Complexation in Analytical chemistry (1963)描述的用玻璃电极方法测定。

尽管单体多羧酸盐由于其价格和性能原因通常是优选的，但羧酸盐或多羧酸盐洗涤助剂可以是单体形的或低聚体形的。

单体的或低聚体的洗涤助剂可由无环的、脂肪族的、杂环的和芳香族的羧酸盐中选取，其通式为

(a)



(b) 

或

(c) 

这里R_1代表H、被羟基、羧基、 磺基或膦酰基任意取代的或链接到含多至20个乙烯氧基的聚乙烯氧基部分上的C_{1-30}的烷基或链烯基; R_2代表 H、C_{1-4}的烷基、链烯基、羟基烷基、烷芳基、磺基或膦酰基;

X代表单键；O；S；SO；SO_2；或NR_1；

Y代表H，羧基、羟基、羧基甲氧基；或被羟基、羧基任意取代的C_{1-30}的烷基、链烯基；

Z代表H或羧基；

m为1—10的整数；

n为3—6的整数；

p、q为0—6的整数，p+q是1—6；在给定的分子式里重复出现时，X、Y和Z都可以有相同或不同的表示，至少一个Y或Z的分子里包含有一个羧基。

合适的含有一个羧基的羧酸盐包括乳酸、乙醇酸的水溶性盐和其比利时专利831,368, 821,369, 821,370中公开的乙醚衍生物。含有两个羧基的多羧酸盐包括琥珀酸 、丙二酸、(亚乙二氧基) 双

乙酸、马来酸、二甘醇酸、酒石酸、丙醇二酸和富马酸的水溶性盐，还有德国公开说明书2,446,686和2,446,687和US 3,935,257描述的乙醚羧酸盐和比利时专利840，623描述的亚硫酰基羧酸盐。含三个羧基的多羧酸盐包括，特别是水溶性的柠檬酸盐，乌头酸盐(aconitrates)和柠康酸盐，还有如GB1,379,241中描述的羧甲基含氧琥珀酸盐，GB 1,389,732中描述的乳氧琥珀酸盐(lactoxysuccinates)，荷兰申请7205873中描述的氨基琥珀酸盐这样的琥珀酸盐衍生物和如GB1,387,447中描述的2－噁-1,1，3－丙三羧酸盐的氧化多羧酸盐。

有四个羧基的多羧酸盐包括GB1，261，829中描述的氧联琥珀酸盐，1，1，2，2－乙烷四羧酸盐，1，1，3，3－丙烷四羧酸盐和1，1，2，3－丙烷四羧酸盐。含有磺基取代基的多羧酸盐包括GB－1，398，421和GB－1，398，422和US 3，936，448中公开的磺化琥珀酸盐的衍生物和GB1，439，000中描述的热分解的磺化柠檬酸盐。

脂环族和杂环的多羧酸盐包括环戊烷－顺，顺，顺－四羧酸盐，环戊二烯五羧酸盐，2，3，4，5－四氢呋喃－顺，顺，顺－四羧酸盐，2，5－四氢呋喃－顺－二羧酸盐，2，2，5，5－四氢呋喃－四羧酸盐，1，2，3，4，5，6－己烷－六羧酸盐和如山梨醇、甘露糖醇、木糖醇的多羟基醇的羧甲基衍生物。芳香族多羧酸盐包括英国专利1，425，343中描述的苯六甲酸，1，2，4，5－苯四甲酸、和邻苯二甲酸衍生物。

在上述多羧酸盐中，优选的是每摩尔含有多至三个羧基的羟基羧酸盐，特别优选的是柠檬酸盐。

按本发明，单体的或低聚体多羧酸盐螯合剂和这些盐的混合物的母体酸， 如柠檬酸或柠檬酸盐/柠檬酸混合物也可以考虑作为洗涤剂组合物的洗涤剂助剂物系的组分。

其它适用的水溶性有机盐是均聚或共聚多羧酸或它们的盐，多羧基酸至少包含两个羧基，两者分开且相隔不超过两个碳原子。后者的聚合物在GB—A—1，596，756中公开了。这些盐的实例有分子量为2000—5000的聚丙烯酸盐和它们与马来酐的共聚物，这一共聚物的分子量是20，000—70，000，特别是约40，000。

这些材料的用量通常占组合物重量的0.5%—10%优选的范围是0.75%—8%，进一步优选的范围是1%—6%。

有机膦酸盐和氨基亚烷基多(亚烷基膦酸盐)包括碱金属的乙烷1—羟基双膦酸盐、次氨基三亚甲基膦酸盐、 乙烯基二胺基四亚甲基膦酸盐和二乙烯基三胺基五亚甲基膦酸盐。尽管组合物中含磷化合物不是最好的，但需要数量极小的这些材料。

尽管水溶性硅酸盐在传统的配方中有许多用途，按照本发明它在组合物中的存在是不必要的。然而因为层状晶体硅酸盐形成了洗涤组分的洗涤助剂的一部分，必须作为一种干燥的混合物成分加进去，因而可溶性硅酸盐仍然在作为洗涤剂组合物组成部分的喷雾干燥的颗粒中是有用的结构物。特别是如果喷雾干燥颗粒中没有掺入铝硅酸盐时它是必要的，否则颗粒仅包含有有机材料。合适的硅酸盐的SiO_2：Na_2O的比率为1.6—3.4，2.0—2.8的比率是优选的。

按本发明，为了在洗涤剂组合物中掺入层状晶体硅酸盐作为洗涤剂助剂的一部分这一目的，非磷酸助剂应占组合物重量的25%—60%，

最好是占30%－60%。在优选的洗涤组分物中， 如沸石A的硅铝酸钠应占助剂总量的20－60%，单体或低聚体羧酸盐占5%－30%，层状晶体硅酸盐占10%－65%。在这些组合物中，洗涤剂助剂也掺入辅助的无机和有机助剂的混合物，如碳酸钠、马来酸酐/丙烯酸共聚物、其量可多至总助剂量的35%。

本发明的掺有层状晶体硅酸盐颗粒组合物的洗涤剂组合物，也通常包含有钠盐形式的无机过水合物漂白剂。过水合物的掺入量通常占组合物的3%－22%，进一步优选的是5%－20%，最优选的是8%－18%。

过水合物可以是任何无机盐，如过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐和过硅酸盐，习惯上是碱金属特别是钠的过硼酸盐或过碳酸盐。过硼酸钠可以是名义分子式为$NaBO_2H_2O_2$的单水合物或为$NaBO_2H_2O_2 \cdot 3H_2O$的四水合物。

过碳酸钠是优选的过水合物，是有$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$分子式的加成化合物，在市场上可买到其固体结晶物。大部分市售的材料都含有小量的重金属螯合剂，如EDTA，1－羟基亚乙基－1，1－二膦酸(HEDP)或氨基磷酸盐，它是在生产过程中加进去的。 尽管过碳酸盐可以不加保护就掺入洗涤剂组合物中，但最好是利用涂渍形式的材料来完成这一过程。涂渍形式多种多样，但最经济的是用过碳酸钠量的2%－10%(通常是3%－5%)的硅酸盐固体的水溶液来涂渍， 该硅酸盐使用SiO_2：Na_2O比率为1.6：1－3.4：1，最好2.8：1的硅酸钠。硅酸镁也可用于涂渍，其它合适的涂渍材料还有碱金属和碱金属的硫酸盐和碳酸盐。

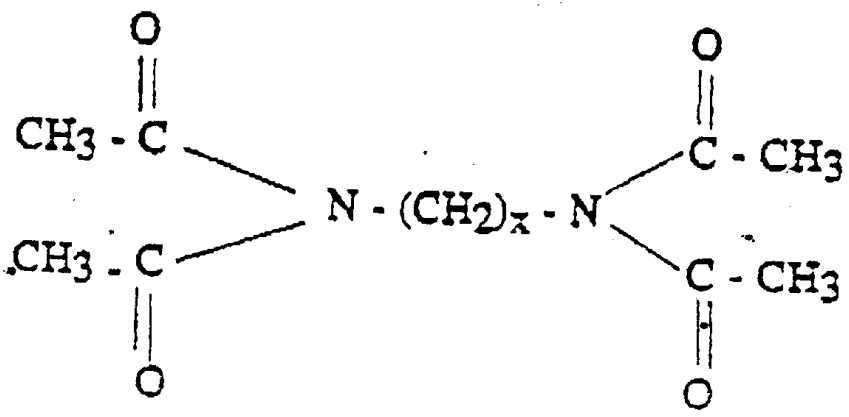
当重金属出现在用来生产过碳酸盐的碳酸钠中时，可以在混合

反应中通过螯合剂的掩蔽来控制。过碳酸盐也还需要保护不使重金属作为杂质在产品的其它混合组分中出现。按本发明，为了避免所不希望的对过碳酸盐的稳定性的不利作用，在利用过碳酸盐作为过水合物盐的洗涤剂组合物中，铁、铜、镁离子的量不能超过25ppm，最好要小于20ppm。 含有具有增强了的稳定性的碱金属过碳酸盐漂白剂的洗涤组合物在申请人的相关英国专利申请9021761．3中已作过描述。

本发明中掺入洗涤组合物的漂白剂物系最好是含有固体过氧酸漂白母体(漂白活化剂)。

这些母体可能含有一个或更多的N—或O—酰基，漂白母体可以一个广泛的范围来选取。合适的种类有酸酐、酯、亚酰胺和咪唑和肟的酰化衍生物。这些种类的有用材料的例子在GB—A—1586789中已公开。优选的种类是如GB—A—836988，864798，1147871和2143231中公开的酯和如GB—A—855735和1246338中公开的亚酰胺。

特别优选的母体化合物是N,N,N^1，N^{1}四酰化的化合物，其通式是



这里x可以是0或1—6的整数。

其例子有四乙酰基亚甲基二胺(TAMD)，这里x＝1；四乙酰基亚

乙基二胺(TAED)，即x＝2；四乙酰基亚已基二胺(TAHD)，即x＝6。这些化合物及其相似化合物在GB－A－907356中已描述了。 最优的过氧酸漂白母体化合物是TAED。

用一种酸涂渍固体过氧漂白母体来使其对织物颜色损伤最小的洗涤组合物在申请人的相关英国申请9102507.2(1991年2月6日公开)中已公开了。

合适的抗再沉淀和污垢分散剂包括如甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素的纤维素衍生物和多羧酸或其盐的均聚或共聚物。这类聚合物包括马来酸酐和乙烯、甲基乙烯基醚或异丁烯酸的共聚物，其中马来酸酐至少占共聚物20%的摩尔百分比。 这些物质的用量通常占组合物重量的0.5%－10%，进一步优选的是占0.75%－8%，最优选的是占1%－6%。

其它有用的聚合物材料是聚乙二醇，特别是分子量在1000－10000，优选的分子量是2000－8000，最好是约4000，用量为0. 20%－5%(重)，最好是0.25%－2.5%。这些聚合物和前述的均聚或共聚的聚羧酸盐对漂白性能维持、织物毛屑的沉淀、在有金属离子杂质转化的情况下洗涤粘土及含蛋白质的可氧化的污垢的性能的改进上是有价值的。

优选的荧光增白剂是阴离子的。例如：二钠4，4′－双－(2－二乙醇胺－4－苯胺基－S－三嗪－6－胺基)芪－2：2′二磺酸盐， 二钠4，4′－(2－吗啉代－4－苯胺基－2－三嗪－6－胺基)芪－2：2′－二磺酸盐，二钠4，4′－双－(2，4－二苯胺基－S－三嗪－6－胺基)芪－2：2′－二磺酸盐，单钠4′，4″ －双－(2，4－二苯胺基－

S—三嗪—6—胺基)芪—2—磺酸盐,二钠4,4′—双—(2—苯胺—4—(N—甲基—N—2—羟乙基胺基)—2—三嗪—6—胺基)芪—2,2′—二磺酸盐,二钠4,4′—双—(2—苯胺基—4—(1—甲基—2—羟乙基胺基)—S—三嗪—6—胺基)芪—2,2′—二磺酸盐和钠2(芪基—4″—(萘酚基1′,2′:4,5)—1,2,3,—三唑—2″—磺酸盐。

本发明组合物中可用的污垢脱除剂习惯上是对苯二甲酸与1，2，—亚乙基二醇和/或丙二醇的不同排列的共聚或三元共聚物。这些聚合物的例子在US 4116885、US 4711730和EP—0272033中已公开了。按EP—A—0272033中的优选的聚合物的通式是：

$$(CH_3(PEG)_{43})_{0.75}(POH)_{0.25}[T\text{-}PO)_{2.8}(T\text{-}PEG)_{0.4}]T(PO\text{-}H)_{0.25}((PEG)_{43}CH_3)_{0.75}$$

这里 PEG 是 $-(OC_2H_4)O-$，PO 是 (OC_3H_6O) 和 T 是 $(pCOC_6H_4CO)$.

如聚乙烯吡咯烷酮(分子量在5000—20000之间，优选的范围是10000—15000)的某些聚合物材料，也能形成有用的添加剂阻止洗涤过程中织物间不稳定染料的相互串色。

另一可选择的洗涤剂组分是抑泡剂，例如聚硅氧烷和硅石—聚硅氧烷的混合物。聚硅氧烷通常用烷基化聚硅氧烷，而硅石通常分得很细，例如各种类型的硅气凝胶和干凝胶和疏水硅石。这些材料可以作为颗粒掺入，颗粒中的抑泡剂被以可释出形式有利地掺到水溶性的或水分散的、实际上是非表面活性的不透水剂载体中。也可使抑泡制溶解或分散在液体载体中，通过喷到一种或多种其它组分上得到应用。

上面提到的有用的聚硅氧烷泡沫控制剂可以是上面提及的烷基化的聚硅氧烷和固体硅石的混合物。这种混合物是通过把聚硅氧烷附着到固体硅石上制得的。优选的聚硅氧烷泡沫控制剂的代表是疏水的硅烷化的(特别是三甲基硅烷化)硅石，颗粒的尺寸是10—20毫微米，比表面积超过50m^2/g，这种硅石和分子量在约500—约200，000的二甲基聚硅氧烷均匀混合， 聚硅氧烷和硅烷化的硅石的重量比为约1：1—1：2。

优选的聚硅氧烷泡沫控制在Bartollota等人的US 3，933，672中公开了。另一特别有用的抑泡剂是自乳化的聚硅氧烷抑泡剂，在1977年4月28日出版的德国专利申请DT—OS2，646，126中已有描述。这种化合物的一个例子是DC0544，它是聚硅氧烷/乙二醇的共聚物，从Dow Corning可以买到。

上面描述的抑泡剂的用量通常是组合物重量的0.001%—0.5%，优选范围是0.01—0.1%。

优选的掺混方法包括把液体形式的抑泡剂喷到组合物的一种或多种主要成分上，或者把抑泡制剂成彼此分离的颗粒，然后再和组合物的其它固体组分混合。作为彼此分离的颗粒的泡沫调节剂掺混也包括其它的泡沫控制材料，如C_{20}—C_{24}的脂肪酸、微晶的蜡，高分子量的环氧乙烷、环氧丙烷共聚物，否则会对基体的分散性有不良的影响。这些泡沫调节颗粒的制备技术在前面提及的Bartolotta等人的US 3，933，672中已公开。

本发明中另一可选择的有用的组分是一种或多种酶。

优选的酶材料有市场上可买到的淀粉酶、中性和碱性的蛋白酶、

脂肪酶、酯酶和纤维素酶，它们常掺在洗涤剂组合物中。合适的酶在US 3,519,570和3,533,139中已描述了。

按照本发明洗涤剂组合物中也可掺入织物柔软剂。这些柔软剂可是无机或有机类型的。无机柔软剂的例子有GB—A—1，400，898中公开的绿土，有机织物软柔剂有GB—A—1514276和EP—B—0011340中公开的水溶性叔胺。

单—C_{12}—C_{14}的季胺盐的混合物在EP—B—0026527和528中已公开。另一有用的有机织物柔软剂是如EP—B—0242919中公开的长链酰胺。另一织物柔软剂的有机组分包括如EP—A—0299575和0313146中公开的高分子量的聚环氧乙烷。

绿土的加入量通常占作为配料余额的干燥混合组分重量的5%—15%，最好是8%—12%。如水溶性的叔胺或长链酰胺材料的有机织物柔软剂的掺入量为0.5%—5%，最好是1%—3%，而高分子量的聚环氧乙烷材料和水溶性阳离子材料的加入量占0.1%—2%，最好是0.15%—1.5%。尽管有时用干燥的混合颗粒的形式加入或用熔融液的形式把它喷到组合物的其它组分上会更方便些，但这些材料可以加到水浆中送到喷雾干燥塔，对组合物的一部分进行喷雾干燥。

本发明的洗涤剂组合物通常由包括干燥混合、喷雾干燥、附聚、造粒的各种方法来制备，优选的方法包括这些方法的组合。一个优选的制造这一组合物的方法包括喷雾干燥、高速混合器中的附聚和干燥混合的结合。

层状晶体硅酸盐颗粒在浓缩颗粒洗涤剂中是十分有用的，相对于传统的洗衣店用的洗涤剂，本发明的洗涤组合物有较高的密度。

高密度组合物的堆积密度至少为650g/l，通常至少为700g/l，最好是超过800g/l。

堆积密度是用简单的漏斗和杯的装置测量的。漏斗是用刚性材料铸成的，在其下部有一阀门，用来把漏斗中的东西漏入放置在其下边并与其同轴的杯子中。漏斗的上端是130mm，下端是40mm。安装时，使其下端离基面140mm。杯子的总高度为90mm，内部高度87mm，内径为84mm，标定容积为500ml。

为了测量堆积密度，先用粉末装满漏斗，再打开阀门让粉末漏入杯子以致有溢出。把杯子从漏斗下取出，用刀子之类的直边工具从杯子上沿刮过，刮去多余的粉末。称量装满粉末的杯子，得到粉末的重量，加倍求得其堆积密度，单位为g/l。测量可以重复进行。

浓缩洗涤剂组合物通常掺混成至少有一个多组分的混合组分，也即不是仅仅干混单个组分来制成组合物的。干混各组分组成的洗涤剂组合物通常是粉末，溶解慢，在贮存过程中易结块，颗粒流动性差。

按本发明优选的洗涤剂组合物至少由两种多组分的颗粒组成。第一组分占组合物总重至少15%，通常是25%－50%，优选的是不超过35%，第二组分占1%－50%，优选的范围是10%－40%。

第一组分是掺有占粉末重量0.75%－40%的阴离子表面活性剂和占粉末重量99.25%－60%的一种或多种无机和/或有机盐的颗粒。颗粒可有任何合适的形式如粒状、薄片状、小球状、球状、丸状、或针状，优选粒状。这些颗粒本身可以是通过盘式或鼓式附聚作用附

聚形成的，或在管道混合器附聚形成的，但通常是通过在热空气流中对组分的水浆喷雾除去大部分水份的喷雾干燥生产的。然后这些颗粒在再附聚前进入高速切刀混合器和/或挤压机中增浓以提高密度。为了简化说明，第一组分在以后作为喷雾干燥粉末进行描述。

用于第一组分的合适的阴离子表面活性剂是溶解慢的直链烷基硫酸盐，烷基的平均碳原子数为16—22，和直链烷基羧酸盐，烷基的平均碳原子数为16—24。两种类形的表面　活性剂的烷基最好是象动物脂和海生动物油等天然资源衍生的。

形成第一组分的喷雾干燥粉末中的阴离子表面活性剂的用量的重量百分比为0.75%—40%，通常为2.5%—25%，优选的是3%—20%，最优选的为5%—15%。 可以包括象直链烷基苯磺酸盐和C_{14}—C_{15}烷基硫酸盐的水溶性表面活性剂，也可以将表面活性剂喷在喷雾干燥粉末上。

喷雾干燥粉末的另一主要成份是一种或多种有机或无机盐，它们提供了颗粒的晶体结构。 这些无机和/或有机盐可以是水溶性的或非水溶性的，后者由非水溶性洗涤剂助剂或大部分非水溶性助剂组成，这里它们形成了洗涤剂助剂的一部分。合适的水溶性无机盐包括碱金属的碳酸盐和碳酸氢盐。如果硅铝酸盐不构成喷雾干燥组分的一部分，则非晶形碱金属硅酸盐也可以用来提供喷雾颗粒的结构。

然而，在浓缩洗涤剂组合物中，硫酸钠不作为单独的组分加入，它是作为如硫(磺)酸盐表面活性剂的付产物被掺入的，它应尽量的少。

在硅铝酸盐沸石形成洗涤剂助剂组分或一部分洗涤剂助剂时，

它最好是不直接通过干燥混合加到其它组分中，而是加到多组分的组分中。

第一组分可包括多至15%(重量)的混合组分，如增亮剂、抗再沉淀剂、光敏漂白剂(如四磺酸化锌酞菁)和重金属螯合剂。这里第一组分是喷雾干燥粉末，通常情况下，干燥到水分的重量百分含量是7%—11%，最好是占喷雾干燥粉末的重量的8%—10%。其它工艺，如附聚，生产的粉末的水份含量较低，可以在1—10%的范围内。

一般地，第一组分的颗粒尺寸最好是大于1.4mm的不超过5%(重量百分比)，小于0.15mm的不超过10%(重量百分比)。优选的是至少60%，最优的至少80%(重量百分比)的粉末在0.7mm—0.25mm之间。从喷雾干燥塔出来的喷雾干燥粉末的堆积密度在540—600g/l之间。这些粉末在接下来的工序中进一步处理，例如在高速切割机/混合机中降低颗粒尺寸，再进行挤压。除喷雾干燥之外的工序也可以用来直接形成高密度的颗粒。

优选组合物的第二组分，按照本发明，是另一含有水溶性表面活性剂的多组分颗粒。

这在类型上可以是阴离子的，非离子的，阳离子的或半极性的或它们任意的混合物。合适的表面活性剂在前面已经列出，但优选的表面活性剂是C_{14}—C_{16}的烷基硫酸盐，直链的C_{11}—C_{15}烷基苯磺酸盐和C_{14}—C_{18}的脂肪甲基酯磺酸盐。

第二组分可以有任何合适的物理形状，即它可以是薄片状、小球状、丸状、针状、长条状或粒状，粒状可以是喷雾干燥或非喷雾干燥的附聚物。虽然在理论上第二组分本身可以是水溶性表面活性剂，

但实际上为了便于处理，它至少包括一种有机或无机盐。这就使颗粒具有一定的结晶度，并获得可接受的流动性能，这些盐可以是第一组分中出现的一种或多种有机或无机盐。

第二组分的颗粒尺寸必须是这样的，当掺混时，必须避免和第一组分的颗粒相互离析。因此，最大限度是大于1.4mm的不能超过5%(重量)，小于0.15mm的不能超过10%。

第二组分的堆积密度与其制备形式有关。然而最好的形式是机械混合附聚，它是通过把干燥的或有附聚剂的组分加到盘式附聚器，Z形桨混合器或最好是管道混合器(如由Schugi (荷兰)BV, 29 chroomstraat 8211 AS, Lelystad, Netherlands and Gebruder Lodige MaschinenbanGmbH, D-4790 paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Postfach 2050 F.R.G.制造的)制备的。通过这些方法获得的第二组分的堆积密度在650g/l—1190g/l之间，特别是在750g/l—850g/l之间。

优选的组合物在第二组分中包含有占组合物重量3%—15%的碱金属碳酸盐，最好是5%—12%。这样，碳酸盐占第二组分重量的20—40%。

第二组分中特别优选的组分也是不溶于水的水合硅铝酸盐离子交换材料，它是前面描述的人工合成沸石，占第二组分重量的10%—35%。用这种方式掺入的非水溶性硅铝酸盐材料的量占组合物重量1%—10%，最好是2%—8%。

在第二组分的一种制备过程中，表面活性剂就是在管道混合器中形成的。液体酸形式的表面活性剂加到具有无水碳酸钠和水合硅

铝酸钠颗粒混合物的连续高速混合机(例如Lodige KM 混合器)中，中和形成表面活性剂盐，同时保持混合物的颗粒特性。这样得到的附聚混合物形成了第二组分，然后再加到产品的其他组分中。在这种工艺的一种改进方案中，表面活性剂是预先中和的，象粘性浆料一样 加到其它组分的混合物上。在该方案中，混合机仅仅用来附聚各组分以形成第二组分。

在制造本发明的含有层状晶体硅酸盐的洗涤剂组合物的优选工序中，构成第一颗粒组分的一部分的喷雾干燥产品，在和剩余组分再混合以前，要转向用小量的非离子表面活性剂喷洒。第二颗粒组分用前述的优选的方法制造。第一和第二组分和有层状晶体硅酸盐组合物，过水合物漂白剂和任何过氧酸漂白母体颗粒，其他如羧酸盐螯合剂的干燥组分，污垢脱除聚合物和酶一起被送到传送带上，再送入水平转鼓中，在这里把香料和聚硅氧烷抑泡剂喷到产品上去。在最优选的组合物中， 要采用进一步的转鼓混合步骤来加入少量(接近重量的2%)分得很细的晶体材料，以增加其密度并改善颗粒的流动持性。

已发现在优选的掺入碱金属过碳酸盐的浓缩洗涤剂产品中，必须控制产品的重金属离子的含量和相对湿度平衡等。这种类型的含有过碳酸钠的组合物通常能增强稳定性， 这在1990年10月6日申请的英国专利申请9021767.3(Attorney's Docket No.CM343) 中已经公开。

按本发明的组合物还有利于传送系统，传送系统在洗涤循环开始时在自动洗衣机的鼓中形成了产品的暂时空位高浓区，因此，避

免了产品在机器管网和池槽中的损耗的问题。

把洗涤剂传送到鼓中可以通过把洗涤剂组合物装入一个袋或容器中很容易地实现，在洗涤循环开始时，洗涤剂能根据搅拌、温度的上升或鼓中水的深度很快地释放出来。另外，洗衣机自身也适于把洗涤剂组合物直接加到鼓中，如通过入口门的分散装置。

洗涤剂组合物的产品包裹在一个袋子和容器中，在干燥状态下容器通常是完整的以保持里面的东西不外泄，但是当暴露在洗涤环境下，能释放出容器里的东西，通常情况下是浸在容器中。

通常这种容器是柔韧的，如袋子或盒子。袋子可以有不透水的保护材料的纤维结构，用来保持袋里的洗涤剂， 正如EP0018678中公开的一样。或者是用非水溶性合成聚合物材料做成的边沿密封或有围边的在水里能破裂的盒子，这在EP0011500，0011501，0011502和0011968中也描述了。 一种方便的水脆围边是在盒子边沿或密封边用水溶性粘合胶粘合，盒由不透水的聚合物膜形成，如聚乙烯，聚丙烯膜。在其它形式的袋子或容器中， 中心柔软层浸渍和/或涂渍有一组合物，再加一层或多层的外层，用来产生像织品一样的美学结果的薄层片形产品也能应用。各层可以密封在一起，使得在使用时保持贴附在一起，或者相互分开和水相接触，使得被涂渍或浸渍材料更容易释放。

另一薄层形式是有一压纹变形层，提供一系列盒形容器，在盒形容器里放入一定量的洗涤剂组合物，还有第二层覆盖在第一层上，并且在盒形容器之间两层相互接触之处密封。组分可以颗粒、膏状或熔融形式放入，在加入水中之前，薄层应防止盒形容器中的组分

外泄。当和水接触时，两层可以是相互分离的，也可以是保持贴附的，唯一的要求是这一结构要保证盒形容器中的洗涤剂能迅速释放到溶液中。每一单位面积基片上的盒形容器的数量是一选择的问题，通常是在每平方米500－25000个之间。

依照本发明，用作柔韧薄层的合适的材料包括海绵、纸和编织的和非编织的纤维。

然而，按本发明完成这一过程的最好方式是通过一个有透过液体而不透固体的壁的可重复利用的装置把洗涤剂组合物引入在鼓中的围绕纤维的液体中。

这种装置在EP0343069和EP0343070中已经公开。后者公开了一种从打有小孔的支持环伸出来的袋形的柔韧外皮组成的装置，小孔适于使得一袋产品足够一个洗涤循环使用。一部分洗涤介质流过小孔进入袋子，溶解产品，溶液再从小孔中流出进入洗涤介质。支持环提供了一个屏弊装置防止湿的、未溶解的产品外泄。这种装置的典型的型式是由从所述的轮形中心轮毂伸出来的辐射形外伸的薄壁构成，或由有螺旋形薄壁的类似结构构成。

本发明用下面非限制性的实施例来说明，其中所有百分数除特殊说明外，都是以重量为基础的。

在洗涤剂组合物中，组分的缩略符号的意义如下：

C_{12}LAS：直链C_{12}烷基苯磺酸钠；

TAS：动物脂烷基硫酸钠；

C_{14}/15AS：C_{14}－C_{15}烷基硫酸钠；

TAEn：动物脂醇乙氧基化合物，每摩尔醇中有n摩尔环氧乙烷；

45EY：用平均摩尔数为Y的环氧乙烷缩合的主要为C_{14-15}的直链伯醇；

$CnAE_{E6.5}$：用6.5摩尔环氧乙烷缩合的$C_{12}-C_{13}$的伯醇；

PEG：聚乙二醇(分子量通常在其后注明)；

TAED：四乙酰基乙二胺；

硅酸盐：无定形硅酸钠(SiO_2：N_2O通常在其后)；

NaSKS—6：层状晶体硅酸盐δ—$Na_2Si_2O_5$；

碳酸盐：无水碳酸钠；

碳酸氢盐：无水碳酸氢钠；

CMC：羧甲基纤维素钠；

沸石—A：水合硅铝酸钠($Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12}\cdot 27H_2O$)，大部分颗粒尺寸在1—10微米之间；

聚丙烯酸酯：分子量为4000的丙烯酸均聚物；

柠檬酸盐：二水柠檬酸三钠；

光敏化漂白剂　　：四磺化锌酞菁；

MA/AA：1：4马来酸/丙烯酸共聚物，平均分子量约80000；

MVEMA：马来酸酐/乙烯基甲基醚共聚物，平均分子量为240,000，这些材料在加入前用NaOH预水解过；

过硼酸盐：四水过硼酸钠($NaBO_2\cdot 3H_2O\cdot H_2O_2$)；

一水过硼酸盐：无水过硼酸钠漂白剂，经验分子式为$NaBO_2\cdot H_2O_2$；

过碳酸盐：过碳酸钠，$2Na_2CO_3\cdot 3H_2O_2$；

酶：NOVO Industries AS出售的混合蛋白酶和淀粉酶；

增白剂：二钠4，4′—双(2—吗啉代—4—苯胺基—S—三嗪—6

一基胺)芪—2：2′—二磺酸盐；

DETPMP：二乙烯基三胺五(亚甲基膦酸)，Monsanto 出售，商品名为Dequest 2060；

混合抑泡剂：25%溶点为50℃的石蜡，17%的疏水硅石，58%的石蜡油。

实施例1：

a) 1.1Kg颗粒尺寸小于300微米的层状晶体硅酸盐δ—$Na_2Si_2O_5$(SKS—6由Hoechst.AG 提供)，和0.3Kg颗粒尺寸小于300微米的无水柠檬酸，在转速为500rpm的Eirich RVO2混合器中预混2分钟，形成两种粉末的紧密混合物。把所得到的混合物装入Bepex滚压机(L200/50P型)的进料漏斗中。漏斗中有一搅拌器，转速为50rpm，混合物连续地送入漏斗，以保持装入量为一常数，保证滚压机的进料稳定一致。然后启动滚压机，粉末混合物送进滚子的辊隙，辊间的压力为25KN/cm滚宽。所得薄片一次性地通过LHM20/16型condux研磨机研磨，再筛分，得0.7Kg平均尺寸为600微米的颗粒，有95%大于200微米，95%小于1200微米。

b) 如上述a)中的1.1Kg层状晶体硅酸盐和0.3Kg无水柠檬酸按a)中方法预混合。在送入滚压机进料漏斗以前，用0.05Kg熔融的TAE50喷到混合物上，所得薄片通过condux研磨机研磨，得到平均尺寸为600微米的颗粒，其中95%大于200微米，95%小于1200微米。如果用45E7代替TAE50非离子表面活性剂也得到类似的结果。

实施例2

制备下列各组合物(用重量份表示)

	A	B	C	D
C_{12} LAS	6.27	6.27	6.27	6.27
TAS	4.15	4.15	4.15	4.15
45E7	3.85	3.85	3.85	3.85
TAE11	1.14	1.14	1.14	1.14
沸石A	19.65	19.65	19.65	19.65
柠檬酸盐	8.0	6.0	0	6.0
MA/AA	5.08	5.08	5.08	5.08
碳酸盐	15.4	8.7	14.7	11.7
一水过硼酸盐	12.5	12.5	12.5	12.5
TAED	5.0	5.0	5.0	5.0
DETPMP	0.59	0.59	0.59	0.59
CMC	0.83	0.83	0.83	0.83
抑泡剂	0.47	0.47	0.47	0.47
增白剂	0.25	0.25	0.25	0.25
光敏性漂白剂	20ppm	20ppm	20ppm	20ppm
酶	1.4	1.4	1.4	1.4
硅酸盐(比率为2.0)	3.5	0	0	0
NaSKS6*	0	11.0	11.0	11.0

碳酸氢盐*	0	0	0	3.9
柠檬酸*	0	0	4.45	0

*表示作为层状晶体硅酸盐颗粒的组分按类似实施例1中的方式制备。

这些配料用来按下述方法进行对织物颜色损伤的实验：

在40℃时用Hotpoint自动洗衣机(9534/9530型)置于操作过程5(非牢固的颜色)对这些配料进行满标实验。 每台洗衣机的负荷是4个棉布床单(3.3Kg)，由Flexi 颗粒分散装置向洗衣机中的织物加入100g特殊的配料，织物也包括由Borval Fabrics,Albert street, Huddersfield,West Yorkshire,England 提供的红紫色(设计号为No.W3970)的100%的漂白剂敏感色羊毛织物，织物布样为43cm×43cm。每个洗衣机中加入12升Ca：Mg为3：1的硬度为150ppm(用$CaCO_3$表示)的水。

为了提供一个强化的环境，织物放在颗粒的上方，然后再围绕其基面扭转，使得在洗衣机启动前织物保持在颗粒的周围。对每一种处理都进行24个平行测定，然后通过专家小组用下列分级系统对织物布样的颜色损伤进行目测分级。

三个有颜色的布样说明不同程度的颜色损伤。 建立一个4级的标准，1级表示"实际上没有损伤"，4级表示"严重损伤"，在颜色损伤的各种描述之间用三个标准来决定中间点，即：

1 基本没有损伤

2 轻微损伤

3　　损伤

4　　严重损伤

用两个专家小组来评议，他们的结果的平均值作为总体等级。当比较总体等级时，0.2点的差别可认为是明显的差别。

用这种方法来比较使配料A、B、C和D的损伤程度，测定结果如下：

配料	总体等级
A	1.2
B	1.8
C	1.4
D	1.2

配料B在是否包含有层状晶体硅酸盐上与A有区别，它不含无定形硅酸盐，为保持碱度的对称，减少了柠檬酸盐和碳酸盐洗涤剂助剂的用量。 配料B验证了织物颜色的损伤是由于掺入了未加保护的层状晶体硅酸盐所引起的。

可以看到， 本发明的配料C和D比B产生的织物颜料损伤明显要小，而接近于配料A。

实施例3：

洗衣店用的颗粒洗涤剂的配方通常类似于实施例2中的组合物C，同时也用实施例2中的洗衣机实验方法来评估其对织物颜色的损伤。

产品仅仅在柠檬酸的掺混量和掺混方法和作为粘合剂或覆盖剂是选用TAE50或45E8上与组分C有差别。

层状硅酸盐颗粒组合物溶液的pH值和含有这种颗粒的洗涤剂对织物颜色的损伤的总体等级如下：

产品序号	颗粒组合物（组分比率）	颜色损伤总体等级	颗粒组合物pH(1%)
1	参考(No. NaSKS-6*)	1.2	NA
2	NaSKS-6+干燥混合柠檬酸78/22	1.9	11.5
3	NaSKS-6+柠檬酸78/22	1.1	11.8
4	NaSKS-6,柠檬酸,TAE50**(76/21/3)(部分中和)	1.3	12.1
5	NaSKS-6,柠檬酸,TAE50**(76/21/3)	1.1	11.8
6	NaSKS-6,柠檬酸,45E8**(76/21/3)	1.1	11.8
7	NaSKS-6,覆盖(10%柠檬酸+4%TAE50)	2.0	11.8

*为实施例2中的组分A

**按实施例1中的方法一起滚压制成

比较产品2和参考产品1就可以看出，由于掺混了NaSKS－6的硅酸盐而没有使层状晶体硅酸盐与柠檬酸紧密混合，使颜色损伤加剧。比较产品3和产品2发现，如果层状晶体硅酸盐与柠檬酸紧密混合，则颜色损伤减轻，在这些条件下部分中和柠檬酸(产品4)相对产品3产生的颜色损伤只是轻微的变坏了。产品5和6说明附聚物助剂的存

在不会影响层状晶体硅酸盐与柠檬酸紧密结合所产生的优点。最后产品7说明了在实验条件下用柠檬酸包裹NaSKS－6不能减少织物颜色损伤。