

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 17/00

C11D 3/06 C11D 3/20

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99813716.2

[43] 公开日 2002年1月23日

[11] 公开号 CN 1332792A

[22] 申请日 1999.11.24 [21] 申请号 99813716.2

[30] 优先权

[32] 1998.11.27 [33] GB [31] 9826097.9

[86] 国际申请 PCT/EP99/09183 1999.11.24

[87] 国际公布 WO00/32741 英 2000.6.8

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.25

[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 R·拉默斯 S·D·利姆

A·R·桑德尔森 B·斯伦德布雷克

H·塔梅斯 A·维尔马尔斯

G·M·维尔舍林

R·W·J·维斯特豪特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 王其灏

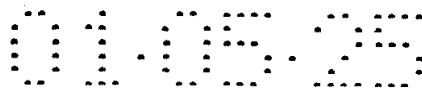
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 洗涤剂组合物

[57] 摘要

压缩颗粒状组合物的洗涤剂片剂,以及制备这种片剂的方法,其中片剂或它的区域包含有机洗涤剂和助洗剂,片剂或它的区域从含有下面组分的组合物压缩制得:(A)含有至少 60wt% 的非皂阴离子洗涤剂的颗粒;(B)含有其本身重量的至少 80% 的一种或多种水溶性材料的颗粒,所述水溶性材料选自在 20℃ 下水溶性超过 50 克/100 克水的化合物;和含有其本身重量的至少 50% 的相 I 无水形式的三聚磷酸钠。

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



权 利 要 求 书

1. 压缩颗粒组合物的洗涤剂片剂，其中片剂或它的区域包含有机洗涤剂和助洗剂，特征在于片剂或它的区域由含有下列组分的组合物压缩制得：

5 (A) 含有至少 60wt% 的非皂阴离子洗涤剂的颗粒；

(B) 含有其本身重量的至少 80% 的选自以下物质的一种或多种水溶性物质的颗粒：

· 在 20℃ 水溶性超过 50 克/100 克水的化合物； 和

· 含有本身重量的至少 50% 的相 I 无水形式的三聚磷酸钠。

10 2. 根据权利要求 1 的片剂，它含有（根据具体情况而定的片剂或它的区域的）3 - 30wt% 的所述颗粒（A）。

3. 根据权利要求 1 或 2 的片剂，它含有（根据具体情况而定的片剂或它的区域的）15 - 60wt% 的所述颗粒（B）。

15 4. 根据权利要求 3 的片剂，它含有（根据具体情况而定的片剂或它的区域的）25 - 50wt% 的所述颗粒（B）。

5. 根据前述权利要求中任一项的片剂，其中颗粒（A）含有 66 - 96wt% 的非皂阴离子洗涤剂。

6. 根据前述权利要求中任一项的片剂，其中颗粒（A）在它们的表面具有不同于阴离子洗涤剂的固体材料。

20 7. 根据前述权利要求中任一项的片剂，它含有（根据具体情况而定的片剂或它的区域的）20 - 60wt% 的所述颗粒 B，该颗粒 B 含有部分被水合以便含有其量为三聚磷酸钠的至少 1wt% 的水合水的所述三聚磷酸盐。

25 8. 根据权利要求 7 的片剂，它含有（根据具体情况而定的片剂或它的区域的）25 - 55wt% 的所述颗粒（B），所述颗粒（B）含有其本身重量的至少 95% 的所述三聚磷酸盐，该三聚磷酸盐部分被水合以便含有其量为三聚磷酸钠的至少 1wt% 的水合水。

30 9. 根据前述权利要求中任一项的片剂，它含有（根据具体情况而定的片剂或它的区域的）至少 20wt% 的所述颗粒（B），所述颗粒（B）本身含有其本身重量的至少 80% 的一种或多种在 20℃ 下水溶性超过 50 克/100 克水的盐。

10. 根据权利要求 9 的片剂，其中所述化合物是一种或多种部分

或全部被水合的柠檬酸钠，部分或全部被水合的乙酸钠和乙酸钾。

11. 根据前述权利要求中任一项的片剂，其中片剂或它的区域还含有其本身含有至少 20% 的非离子洗涤剂的颗粒。

12. 根据权利要求 11 的片剂，其中片剂或它的区域含有占片剂或它的区域的 3-30wt% 的颗粒，该颗粒含有其本身重量的 30-70wt% 的非离子洗涤剂。

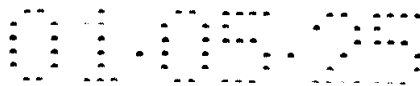
13. 根据权利要求 11 或 12 的片剂，其中在片剂或它的区域中非皂有机洗涤剂的至少 90% 包含在所述颗粒 (A) 中或在含有其本身重量的至少 20% 的非阴离子、非皂洗涤剂的颗粒中。

14. 根据前述权利要求中任一项的片剂，其中所述片剂总体上含有 5-40% 的有机洗涤剂和 15-80% 的助洗剂。

15. 根据权利要求 14 的片剂，它总体上含有按无水形式计算的 30-60wt% 的三聚磷酸钠。

16. 根据前述权利要求中任一项的片剂，其中片剂或它的区域的组成含有 10-60% 的颗粒，所述颗粒含有其本身重量的 40-80% 的助洗剂和其本身重量的 20-60% 的其它非洗涤剂材料。

17. 一种制备前述权利要求中任一项所定义的片剂的方法，该方法包含将所述颗粒 (A) 与所述颗粒 (B) 以及其它洗涤剂成分混合，然后将所得组合物压缩成片剂。



说明书

洗涤剂组合物

5 本发明涉及用于织物洗涤的片剂形式的洗涤剂组合物。这种片剂具有一些优点，它们不需要使用者去测量粉料或液体的体积。替代的一种或几种片剂提供了适宜量的组合物，用于洗衣机中单一负荷的洗涤或可能通过手工的洗涤。因此，对于用户来说，它们更容易处理和分配。

10 在许多文件中已经描述了片剂形式的洗涤剂组合物，而且市场有销售。

这些片剂一般通过压缩大量的颗粒状的洗涤剂组合物来制备。理想的是，当在使用前的干燥状态时，片剂应该具有足够的机械强度，然而，当加到洗涤水中时，很快崩解和分散/溶解。很难同时获得两种性能。因为当压缩片剂时使用更高的压力，如此片剂的密度和强度增加，但是当在使用时片剂与洗涤水接触的时候，崩解/溶解的速度也会下降。有机洗涤剂可用作粘结剂，但典型量的这种洗涤剂也能够使片剂的崩解和溶解减慢。我们的 EP-A-466485 对此作了解释：因为片剂被润湿，阴离子洗涤剂能够形成阻止水渗透到片剂内部的粘性相。

20 该 EP-A-466485 描述了其中阴离子洗涤剂包含在组合物的第一颗粒组分中的洗涤剂片剂。该第一颗粒组分占总组合物的 2-40%。在一些实施例中，洗涤剂作为含有大约 80-90% 的阴离子洗涤剂的条状或薄片状提供，在该情况下，这些条和薄片仅占组合物的少量百分数。

在该文件中的大多数实施例中，非离子洗涤剂与颗粒混合或在颗粒中携带，该颗粒占总组合物的主要量。

25 随后的开发集中在有效促进崩解的物质上，用作粘结剂的有机洗涤剂以中等浓度存在于构成组合物的主要比例的颗粒中。这已经产生了市场上销售的产品。

30 在目前市场上销售的一些片剂中，阴离子和非离子洗涤剂被引入到与其它成分一起混合的喷雾干燥基础粉料中以形成压制为片剂的组合物。

喷雾干燥的基础粉料占组合物的大约 40%。它含有基础粉料的大约 25% 的阴离子洗涤剂和相同喷雾干燥基础粉料的大约 12% 的非离子

洗涤剂。组合物的其它组分包括部分被水合的和以无水三聚磷酸钠的相 I 形式富含的三聚磷酸钠，根据我们的 EP-A-839906 的教导（它教导了该形式的三聚磷酸钠作为获得快速崩解的一种途径的功效）。该三聚磷酸钠以刚超过片剂的 30% 的量存在。

5 在市场上销售的其它片剂中，阴离子和非离子洗涤剂被引入到颗粒状、非磷酸盐的基础粉料中，该基础粉料占相关组合物的 40% 稍多。组合物的差额部分含有高水溶性盐。

这与我们的 EP-A-711827 和 EP-A-838519 相一致，它们教导了具有水不溶性非磷助洗剂的片剂的崩解速度能够通过混入高水溶性盐来加速。有机洗涤剂作为颗粒状基础粉料被包括在内。在 EP-A-838519
10 中基础粉料的一个实施例含有 20% 阴离子洗涤剂和 15% 非离子洗涤剂。

对于具有包括含有相对高浓度有机洗涤剂的颗粒的新型配制料的片剂我们已经发现良好的结果。这些片剂可以是均相的或多相的。在本说明书中，术语“均相的”用来指通过压缩单一颗粒状组合物来生
15 产的片剂，但不隐含该组合物的所有颗粒必须是相同的组成。术语“多相”用来指由许多离散区域，例如层、内插物或涂层（各通过压缩颗粒状组合物来产生）组成的片剂。在多相片剂中，片剂的各离散区域优选占片剂总重量的至少 10%。

20 根据本发明的第一方面，它提供了压缩颗粒状组合物的洗涤剂片剂，其中片剂或它的区域包含有机洗涤剂和助洗剂，特征在于片剂或它的区域从含有以下组分的组合物压缩而得：

(A) 含有至少 60wt% 的非皂阴离子洗涤剂的颗粒

(B) 增强片剂崩解的颗粒，它含有选自以下物质的一种或多种水
25 溶性物质：

- 在 20℃ 水溶性超过 50 克/100 克水的化合物；
- 三聚磷酸钠，它含有其本身重量的至少 50% 的相 I 无水形式，和优选部分被水合以便含有其量为三聚磷酸钠的至少 1wt% 的水合水。

30 我们已经发现，这种片剂得到了性能的良好结合，尤其是使用前的强度和当在使用时与水接触的时候的快速崩解。

用于增强崩解的颗粒优选基本上不含有有机洗涤剂，即含有其本身重量的至多 5% 的有机洗涤剂。

优选的是，它们含有其本身重量的至少 50%，更好至少 80% 的水溶性超过 80g/100g 水的化合物和/或规定的三聚磷酸钠。若有的话，它们含量的差额部分优选是其它水溶性物质。

本发明的片剂一般含有，总的：

5 · 至少 5wt%，最好至少 8wt%，至多不超过 40wt%，可能不超过 30wt% 的非皂有机洗涤剂，它优选是阴离子和非离子洗涤剂的结合物；

 · 至少 15wt%，最好至少 20 或 25wt%，至多 80wt%，尽可能不超过 70 或 60wt% 的一种或多种助洗剂，它可以是水溶性的，水不溶性的或水溶解性和不溶性助洗剂的混合物；

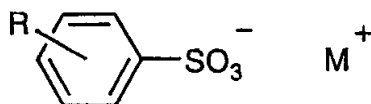
 · 任选的其它组分，它可以占片剂的至少 10wt%。

现在将更详细地讨论用于洗涤剂片剂的组成原料，并会提及各种任选或优选的特征。

阴离子洗涤剂颗粒

15 阴离子洗涤剂颗粒优选包含 60 - 99wt%，更优选 65 - 96wt% 的阴离子洗涤剂，该洗涤剂是一种或多种具有洗涤剂表面活性剂性能的非皂有机化合物。

阴离子洗涤剂可以完全或主要包含下式的线性烷基苯磺酸盐：



20

其中 R 是 8 - 15 个碳原子的线性烷基和 M^+ 是增溶阳离子，尤其钠。

具有以下结构式的伯烷基硫酸盐作为阴离子洗涤剂也具有商业重要性，并可以在本发明中使用：



25 其中 R 是 8 - 18 个碳原子，尤其 10 - 14 个碳原子的烷基或链烯基链和 M^+ 是增溶阳离子。

经常，具有以上结构式的这种线性烷基苯磺酸盐或伯烷基硫酸盐或它们的混合物就是所需的非皂阴离子洗涤剂，并可以占颗粒中阴离子非皂洗涤剂的 75 - 100wt%。

30 可使用的其它非皂阴离子洗涤剂的实例包括烯烃磺酸盐；链烷烃

磺酸盐；磺基琥珀酸二烷基酯；和脂肪酸酯磺酸盐。阴离子洗涤剂颗粒可含有一些非离子洗涤剂。阴离子洗涤剂颗粒也可含有次要成分如水、羧甲基纤维素钠、荧光增白剂、染料等等。

5 阴离子洗涤剂颗粒可任选含有 0-40wt% 的助洗剂。助洗剂原料可包含可溶性助洗剂如三聚磷酸、碳酸、硅酸、倍半碳酸、柠檬酸的盐（优选钠盐）或它们的混合物，或碳酸硫酸钠矾（复盐或者硫酸钠和碳酸钠），次氨基三乙酸盐，多羧酸单体，聚羧酸聚合物，聚羧酸/马来酸共聚物或它们的混合物。

10 助洗剂可包含不溶性助洗剂如硅铝酸盐。硅铝酸盐可包含沸石，尤其沸石 MAP、沸石 4A，非晶态硅铝酸盐或它们的混合物。然而，尤其优选的是硅铝酸盐助洗剂的量是低的。优选的是，硅铝酸盐助洗剂或其它不溶性原料占阴离子洗涤剂颗粒的 25wt% 以下，更优选 15wt% 以下。

15 阴离子洗涤剂颗粒可通过在高速混合机中混合各组分以使组分附聚来生产。

20 在 W096/06916A 和 W096/06917A(Unilever) 中给出了用于生产含有高量阴离子洗涤剂的颗粒的方法。在这些方法中，含有阴离子洗涤剂，或供选择的酸洗涤剂前体以及碱中和剂的含水糊剂被给到干燥区，在那里糊剂物质被加热以减少它的水含量，干燥原料随后在冷却区被冷却以形成洗涤剂颗粒。

干燥区理想地是在轻微的真空下以有利于水和挥发物的去除。真空可以是 100 托到最高达大气压，因为这提供了明显的方法灵活性。然而，超过 500 托到最高达大气压的真空具有减少资金投入而同时提供了真空操作的优点。

25 该方法可以在任何适合的装置中进行，但优选使用闪蒸反应器。适合的闪蒸反应器例如包括购自 VRV Spa Impianti Industriali 的快速干燥系统(Flash Drier system)。干燥区可以具有至少 10m² 的热转移区。冷却区理想地具有至少 5m² 的热转移区。

30 根据我们的 W097/32003A 所述，在冷却区的原料可以用冷却气流来处理。另外，精细分散的非洗涤剂固体材料，如沸石或二氧化硅颗粒可以被引入到该区以粘合到颗粒的表面。这些材料可以占颗粒重量的 3-25%。

以上工艺路线能够提供包含至少 60wt% (基于颗粒重量) 的阴离子洗涤剂和不高于 5wt% (基于颗粒重量) 的水的颗粒的快速干燥洗涤剂颗粒。

5 这些阴离子洗涤剂颗粒可以包含其量为颗粒的至少 66wt%，甚至最好至少 70wt%，但可能不超过 96wt% 的阴离子洗涤剂。颗粒可以具有颗粒本身体积的 0-25% 的孔隙率和粒度分布应使得颗粒的至少 80% 具有 180-1500 微米的粒度。如所述的那样，阴离子洗涤剂可以通过游离酸的中和就地形成。中和剂可以是氢氧化钠溶液或碳酸钠。然而，就地中和不大可能是适宜的，当阴离子洗涤剂是伯烷基磺酸盐 (PAS) 时，因为它的酸形式是不稳定的。

10 存在于片剂或它的区域中的阴离子洗涤剂的全部或至少高比例，即至少 50% 或 80% 可以由以上定义的阴离子洗涤剂颗粒提供。另外，以上定义的阴离子洗涤剂可以仅占片剂或它的区域中阴离子洗涤剂总含量的 10-50% 之间，和因此可用作对阴离子洗涤剂的另一来源，如基础粉料的一种补充。

阴离子洗涤剂颗粒可以占片剂或片剂区域的重量的 3% - 至少 30%。它们的量可以是至少 5%、8% 或 10%。它们的量可以不超过片剂或它的区域的重量的 20%，尤其当颗粒含有它们本身重量的至少 70 或 75% 的非皂阴离子洗涤剂时。它们的量可以不超过片剂或它的区域的重量的 10%，尤其如果阴离子洗涤剂颗粒不是片剂或它的区域中阴离子洗涤剂的唯一来源。

非离子洗涤剂颗粒

25 如上所述，本发明的片剂优选包括非离子洗涤剂。尽管一些非离子洗涤剂可包括在以上所述颗粒中的阴离子洗涤剂中，我们优选引入作为单独颗粒的非离子洗涤剂。这种非离子洗涤剂颗粒优选包含其本身重量的至少 20% 的非离子洗涤剂。

这种非离子洗涤剂颗粒优选含有低于 10wt% 的阴离子洗涤剂，和优选基本上没有阴离子洗涤剂。

30 非离子洗涤剂化合物尤其包括通过烯化氧，尤其氧化乙烯与具有疏水基团和反应活性氢原子的化合物，例如脂族醇、酸、酰胺或烷基酚的反应获得的产物。

非乙氧基化非离子洗涤剂包括烷基多苷、甘油单醚和多羟基酰胺

(葡糖酰胺(glucamide))。

特定的非离子洗涤剂化合物是烷基(C₈₋₂₂)苯酚-环氧乙烷缩合物, 线性或支化脂族 C₈₋₂₀ 伯或仲醇与环氧乙烷的缩合产物, 和由环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺的反应产物缩合所制备的产物。

5 尤其优选的是伯和仲醇乙氧基化物, 尤其用平均 3-20 摩尔环氧乙烷/每摩尔醇来乙氧基化的 C₉₋₁₁ 和 C₁₂₋₁₅ 伯和仲醇。

适合用于本发明的非离子洗涤剂颗粒一般属于两类中的一类。

10 第一类包含在水溶性载体材料上携带的非离子洗涤剂。适合的载体材料包括碳酸钠钒、倍半碳酸钠、碳酸钠、硫酸钠和它们的混合物。包含水溶性载体的非离子洗涤剂颗粒优选包含 20-50wt%, 优选 25-40wt% 的非离子洗涤剂。

水溶性载体材料优选以超过 40wt%, 优选 60wt% 或 60wt% 以上的水平存在。

15 非离子洗涤剂颗粒的第二类包含水不溶性载体材料。不溶性载体材料可包含二氧化硅或硅铝酸盐, 如沸石。然而, 优选的是, 如果硅铝酸盐存在, 其量低于 10wt%。在使用不溶性载体材料的情况下, 非离子洗涤剂的量可以超过颗粒的 50wt% (例如 52% 或 52% 以上)。

20 含有吸收在固体载体材料上的非离子洗涤剂的颗粒能够通过将非离子洗涤剂喷涂到在造粒机或一些其它类型的混合装置中的载体材料上来制备。

也可以包含用于改进颗粒物理性能的其他原料。这种原料经常被称作“结构剂”。实例是平均分子量在 4,000-12,000 范围内的聚乙二醇/聚丙二醇, 钠皂, 平均分子量在 30,000-200,000 范围内的聚乙烯醇, 碱金属琥珀酸盐等。结构剂的优选量是在 0.5-20wt% 的范围内。
25 结构剂可以与其他成分一起加入或在第二造粒步骤中加入。优选的颗粒可以含有(其本身重量的)至少 35wt% 的非离子洗涤剂, 优选 40-55wt% 的非离子洗涤剂。优选的载体是具有至少 1.0ml/g 的吸油能力的二氧化硅。吸油能力是公知的参数, 并能够通过 DIN ISO 787/5 中所述的技术来测量。优选的是, 吸油能力是至少 1.5ml/g, 更优选至少
30 少 2.0ml/g。

优选的是, 在颗粒中具有至少 10%, 更优选至少 15% 的这种二氧化硅, 和在颗粒中硅石的量高于硅铝酸盐(如果有的话)的量。颗粒

可以含有其本身重量的低于 10% 的硅铝酸盐。

非离子洗涤剂颗粒能够通过造粒机（例如，Eirich RV02 造粒机，或者设备如从日本的 Fukae Powtech Co. 购得的 Fukae 混合机，由德国的 Dierks & Sohne 提供的 Diosna V - 系列，英格兰的 the Pharma Matrix ex TH Fielder Ltd 供应的 Diosna V 系列，从德国的 Drais Werke, GmbH, Mannheim 购得的 Lodige CB 系列和 Drais T160 系列）中将组分混合在一起的一步法或二步法来生产。

非离子洗涤剂颗粒优选具有 200 - 2,000 μm 范围内的平均粒度，以使这些颗粒的至少 80% 具有在 180 - 2,000 μm 范围内的粒度。存在于片剂或它的区域内的全部或至少高比例，即至少 50% 或 80% 的非离子洗涤剂可以由以上定义的非离子洗涤剂颗粒提供。作为选择方案，以上定义的非离子洗涤剂颗粒可仅占片剂或它的区域中非离子洗涤剂总含量的 10 和 50% 之间，和因此用作对非离子洗涤剂的另一来源，如基础粉料的一种补充。

非离子洗涤剂颗粒可以占片剂或片剂区域的 2 或 3 - 30%。这种颗粒可以构成片剂的 8 - 20%，如果这些颗粒含有至少 40% 的非离子洗涤剂则更尤其如此。它们的量可以不超过片剂或它的区域的重量的 8 - 10%，如果非离子洗涤剂颗粒不是在片剂或它的区域中非离子洗涤剂的唯一来源则尤其如此。

可以包括其它类的有机洗涤剂，如两性洗涤剂，但不是优选的。理想的是，全部或基本上全部，例如至少 90wt% 的所有非皂有机洗涤剂在含有阴离子洗涤剂的所述颗粒（A）中或在含有其本身重量的至少 20% 的非阴离子、非皂有机洗涤剂的其它颗粒中含有。

崩解增强颗粒

根据本发明，片剂或它的区域的成分是含有用于加速片剂在水中崩解的原料的颗粒，该原料是高水溶性的原料或是规定形式的三聚磷酸钠，或者二者的结合物。这种原料能以片剂或它的区域组成的至少 15 或 20%，可能至少 25% 到至多 50 或 60%，以及可能更高的量存在。

属于两种可能性的一种的高水溶性原料是在 20 $^{\circ}\text{C}$ 溶解度为至少 50g/100g 水的化合物，尤其盐。在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下至少 50g/100g 水的溶解度是格外高的溶解度：被分类为水溶性的许多原料比该溶解性更低。

下面列举了可使用的一些高水溶性原料，其中它的溶解度表示为

在 20℃ 的 100 克水中形成饱和溶液的固体克数: -

原料	水溶解度 (g/100g)
柠檬酸钠二水合物	72
碳酸钾	112
5 尿素	>100
乙酸钠, 无水	119
乙酸钠三水合物	76
硫酸镁 7H ₂ O	71
乙酸钾	>200

10 与此相比, 一些其它普通原料在 20℃ 的溶解度是:

原料	水溶解度 (g/100g)
氯化钠	36
硫酸钠十水合物	21.5
无水碳酸钠	8.0
15 无水过碳酸钠	12
无水过硼酸钠	3.7
无水三聚磷酸钠	15

20 该高水溶性原料优选作为基本纯的形式 (即, 这种原料的每一颗含有超过 95wt% 的该原料) 的颗粒原料被引入。然而, 所述颗粒可含有以与其它原料的混合物存在的该溶解度的原料, 条件是规定溶解度的原料占这些颗粒的至少 50wt%, 最好至少 80wt%。

另一可能性是促进崩解的所述颗粒是含有其 50% 以上 (按颗粒的重量计算) 以无水相 I 形式存在的三聚磷酸钠的颗粒。这种颗粒可以含有至少 80wt% 和可能的话至少 95wt% 的三聚磷酸钠。

25 三聚磷酸钠作为洗涤剂组合物中的螯合助洗剂是众所周知的。它以水合形式和两种结晶无水形式存在。它们是正常的结晶无水形式, 称为属于低温形式的相 II, 和在高温下稳定的相 I。在转变温度 (大约 420℃) 以上加热时相 II 至相 I 的转化进行相当快速, 但逆反应是慢的。因此, 相 I 三聚磷酸钠在室温下是亚稳态的。

30 通过在 420℃ 以下喷雾干燥来生产含有高比例的相 I 形式的三聚磷酸钠的颗粒的方法在 US-A-4536377 中给出。

含有该相 I 形式的颗粒经常含有该相 I 形式的三聚磷酸钠, 占颗

粒中三聚磷酸钠的至少 55wt%。其它形式的三聚磷酸钠通常以更少的范围存在。在颗粒中可以包含其它盐，尽管不是优选的。

理想的是，该三聚磷酸钠是部分水合的。水合的程度应该是颗粒中三聚磷酸钠的至少 1wt%。它能以 2.5 - 4% 的范围存在，或者它可以是更高的，例如最达到 8%。

适合的原料是可商购的。供应商包括法国的 Rhone-Poulenc 和英国的 Albright & Wilson。

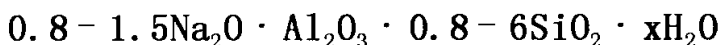
已经发现购自 Rhone-Poulenc 的“Rhodiaphos HPA 3.5”是特别适合的。该等级的三聚磷酸钠的特性是在标准 Olten 试验中水合很快。我们已经发现，它水合的速度与无水三聚磷酸钠的速度一样快，然而预水合在避免六水合物的不需要的结晶上是有益的，当原料在使用时与水接触的时候。

助洗剂

片剂或片剂区域一般含有助洗剂。它可以是刚才描述的那种三聚磷酸钠。它可以包括具有更多相 II 形式或被水合的三聚磷酸钠。它可以是一些其它类型的助洗剂。

水溶性含磷的无机助洗剂包括碱金属正磷酸盐，偏磷酸盐，焦磷酸盐和多磷酸盐，以及三聚磷酸钠和三聚磷酸钾。

碱金属硅铝酸盐作为用于织物洗涤的符合环境要求的水不溶性助洗剂是很受欢迎的。碱金属（优选钠）硅铝酸盐可以是结晶或无定型的或它们的混合物，它具有下面的通式：



这些原料含有一些结合水（表示为“xH₂O”）和要求具有至少 50mg CaO/g 的钙离子交换能力。优选的硅铝酸钠含有 1.5 - 3.5Si₂O 单元（在以上结构式中）。无定形和结晶原料能够通过硅酸钠和铝酸钠之间的反应来制备，如文献中充分描述的那样。

例如，在 GB1429143(Procter & Gamble)中描述了适合的结晶硅铝酸钠离子交换助洗剂。这种优选的硅铝酸钠是公知的商购沸石 A 和 X，和在 EP 384070(unilever)中描述和作为权利来要求的新型最大铝沸石 P。这种形式的沸石 P 也被称为沸石 MAP。它的一种商品形式被表示为沸石 A24。水不溶性助洗剂能够是层状硅酸钠，如 US4664839 中所述那样。

NaSKS-6 是由 Hoechst(一般缩写为“SK-6”)市售的结晶层状硅酸盐的商标。NaSKS-6 具有 δ - Na_2SiO_5 形态的层状硅酸盐。它能够通过如描述在 DE-A-3,417,649 和 DE-A-3,742,043 中的方法来制备。能够使用的其它这种层状硅酸盐具有通式 $\text{Na M Si}_x \text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 其中 M 是钠或氢, x 是 1.9-4, 优选 2 的数值, 和 y 是 0-20, 优选 0 的数值。

非磷水溶性助洗剂可以是有机或无机的。可存在的无机助洗剂包括碱金属(一般钠)碳酸盐, 而有机助洗剂包括聚羧酸盐聚合物, 如聚丙烯酸盐和丙烯酸/马来酸共聚物, 单体多羧酸盐如柠檬酸盐、葡萄糖酸盐、氧联二琥珀酸盐、甘油单、二和三琥珀酸酯盐、羧甲基氧基琥珀酸酯盐、羧甲基氧基丙二酸盐、吡啶二羧酸盐和羟乙基亚氨基二乙酸盐。

片剂组合物优选包括能够用作助洗剂和还抑制从洗液到织物上的不想要的沉积作用的聚羧酸盐聚合物, 更尤其聚丙烯酸盐和丙烯酸/马来酸共聚物。

助洗剂原料可以作为含有 40-80% 助洗剂的颗粒引入, 剩下的是其它原料。这种颗粒可以占组合物的 10-60%。

比例

一般, 根据本发明制备的片剂总共含有 2 或 5wt% 到最高达 40 或 50wt% 的非皂洗涤剂, 和 5 或 10wt% 到最高达 60 或 80wt% 的助洗剂。多相片剂的离散区域可以或不可含有这些比例的洗涤剂和助洗剂。

基础粉料

如上所述, 本发明的洗涤剂片剂可以含有包含至少 60wt% 阴离子表面活性剂连同阴离子表面活性剂的至少一种其它源物质的阴离子洗涤剂颗粒。该源物质可以是例如通过喷雾干燥或通过造粒生产的通常的洗涤剂基础粉料。这种基础粉料可以包含 5 和 30wt% 之间的阴离子洗涤剂, 3-20% 的非离子洗涤剂和 20-50% 的助洗剂。基础粉料能以片剂或它的区域的 30-60wt% 的量存在。

在供选择的实施方案中(对于一些市场是优选的), 片剂或它的区域可以很少或不含有这种基础粉料(低于 20wt%, 优选低于 10wt% 或 5wt%)。在这种情况下, 阴离子洗涤剂颗粒很可能是片剂或它的区域中阴离子洗涤剂的主要来源。

其它成分

根据本发明的洗涤剂片剂可以含有漂白体系。它优选包含一种或多种过氧漂白化合物，例如无机过酸盐或有机过氧酸，它可以与活化剂结合使用以改进在低洗涤温度下的漂白作用。如果存在任何过氧化物，其量很可能以片剂重量的 10-25wt% 的范围存在。

5 优选的无机过酸盐是过硼酸钠一水合物和四水合物，和过碳酸钠。在现有技术中已经广泛公开了漂白活化剂。优选的实例包括过乙酸前体，例如四乙酰基乙二胺 (TAED)，和过苯甲酸前体。在 US4751015 和 US4818426 (Lever Brothers Company) 中公开的季铵和磷漂白活化剂也是感兴趣的。可以使用但不是漂白前体的另一类漂白活化剂是在 EP-
10 A-458397、EP-A-458398 和 EP-A-549272 中公开的过渡金属催化剂。漂白体系还包括漂白稳定剂 (重金属螯合剂) 如乙二胺四亚甲基磷酸盐和二亚乙基三胺五亚甲基磷酸盐。

漂白活化剂通常以片剂的 1-10wt% 的量存在，在过渡金属催化剂的情况下可能更低，它能以片剂的 0.1wt% 或 0.1wt% 以上的量使用。

15 本发明的洗涤剂片剂还可含有因其降解各种污垢和污渍和因此有助于去除它们的能力而在本技术领域众所周知的去垢酶的一种。适合的酶包括各种蛋白酶、纤维素酶、脂肪酶、淀粉酶和它们的混合物，它们用来去除织物的各种污垢和污渍。去垢酶通常以任选具有保护涂层的颗粒或球粒 (marume) 的形式存在，以片剂重量的大约 0.1wt% -
20 大约 3.0wt% 的量使用。

本发明的洗涤剂片剂还可含有荧光增白剂，例如从瑞士的 Ciba-Geigy AG, Basel 购得的 Tinopal (商标) DMS 或 Tinopal CBS。Tinopal DMS 是 4,4'-双-(2-吗啉代-4-苯氨基-s-三嗪-6-基氨基) 芪二磺酸二钠；和 Tinopal CBS 是 2,2'-双-(苯基-苯乙烯基) 二磺酸二钠。

25 理想地，防沫材料可包括在内，如果洗涤剂片剂预计主要用于前装滚筒式自动洗衣机中尤其如此。在 EP 266863A(Unilever) 中描述了颗粒形式的防沫材料。这种防沫颗粒一般包含吸附到多孔吸收的水溶性碳酸盐型无机载体材料上的作为防沫活性原料的硅油、凡士林、疏水二氧化硅和磷酸烷基酯的混合物。

30 还理想的是，本发明的洗涤剂片剂包括适量的碱金属硅酸盐，尤其偏硅酸钠、原硅酸钠或二硅酸钠。这种碱金属硅酸盐的存在有利于对洗衣机中金属部分的腐蚀提供保护，除了提供一些助洗作用以外。

优选的是，富含洗涤剂的颗粒含有颗粒重量的 5-15% 的硅酸盐。它改进了在压片之前这些颗粒的强度和自由流动性。

能在本发明的织物清洗用洗涤剂片剂中任选使用的其它成分包括抗再沉积剂如羧甲基纤维素钠，直链聚乙烯基吡咯烷酮和纤维素醚如甲基纤维素和乙基羟乙基纤维素，织物软化剂；重金属整合剂如 EDTA；香料；和着色剂。

压片

压片需要包括压缩含有颗粒、促崩解颗粒和任何其它成分的洗涤剂的颗粒组合物。各种压片机是已知的，并能够使用。一般，它通过
10 冲压大量局限在模具中的颗粒组合物来进行。

压片可以在不用加热的情况下进行，以便在环境温度或在环境温度以上的温度下完成。为了在环境温度以上的温度下进行压片，优选将颗粒组合物供给到升高温度的压片机中。这当然会给压片机供应热量，但该机器也可以用一些其它方式来加热。

15 如果供给任何热量，可以设想，这通常通过如使颗粒组合物穿过烘箱来供给，而不是通过应用任何微波能量。

片剂大小和密度

片剂的大小适合在 10-160 克，优选 15-60 克的范围内，取决于预定用途的条件，和它是否表示用于织物洗衣机或洗碗机中的平均负荷的剂量或这种剂量的分数部分。片剂可以是任何形状的。然而，为
20 便于包装，它们优选是具有基本均匀的横截面的块状物，如圆柱体或立方体形。片剂的总密度优选在 1040 或 1050g/l 到最高达 1450g/l 或 1450g/l 以上的范围内。片剂密度适当地可以在至多 1350 或 1400g/l 的范围内。

实施例 1 和 2

25 以在 WO 97/32002 中所述的方式，使用 1.2m² VRV 快速干燥器制备含有（它们本身重量的）82% 的线性烷基苯磺酸盐的附加颗粒（LA1）。它具有三个相等的夹套区段。液体和粉料两者各自的计量入口刚好位于第一热区段之前，其中中间夹套计量入口在最后两个区段中提供。
30 沸石经位于最后一个区段中的该入口加入。电动油加热器对前两个夹套区段提供加热，其中使用在 120℃ 和 190℃ 之间的油温。在 15℃ 下的外围生产过程用于冷却最后一个区段中的夹套。通过开启废蒸汽排出

扇上的旁路，将流过反应器的补充空气流速控制在 10 和 50m³/h 之间。在全速下运转马达，得到了大约 30m/s 的最高速度。

校准一个泵以对室温 LAS 酸计量，和校准一个蠕动泵以对 47% 氢氧化钠计量。校准螺旋加料器以对碳酸钠和沸石 A24 计量。刚好在第一热区段之前加入碳酸钠和液体，但将沸石加到被冷却的第三区段中。

产物是以含有以下成分的自由流动颗粒形式存在：

线性烷基苯磺酸盐 (LAS)	82 %
碳酸钠	4 %
沸石	10 %
非洗涤剂有机杂质和水分	4 %

通过在 Eirich RV02 造粒机中对具有二氧化硅和皂的非离子洗涤剂造粒来制备含有 56% 的非离子洗涤剂的非离子洗涤剂颗粒 (ND1)。(对于大规模，Loedige 再循环器是适宜的)。

二氧化硅是由英国 Crosfield, Warrington 供应的 Sorbosil TC15。温热非离子洗涤剂，再与脂肪酸混合，然后喷涂在造粒机中的二氧化硅上，而与此同时喷涂足够的碱以中和脂肪酸。在流化床中冷却产物，同时还排出微细粉末。筛出超大颗粒 (>1400 μm)。所得颗粒含有：

非离子洗涤剂	56 %
二氧化硅	30 %
皂和水分	14 %

以上颗粒与其它原料混合以制备下表中所列出的两种洗涤剂组合物。它们包括规定含有 70% 相 I 形式和含有 3.5% 水合水的三聚磷酸钠的颗粒 (可从 Rhone-Poulenc 购得的 Rhodia-Phos HPA 3.5)

	重量份	
	实施例 1	实施例 2
阴离子洗涤剂颗粒 (LA1)	13.5	13.5
非离子洗涤剂颗粒 (ND1)	8.9	8.9
Rhodiaphos HPA3.5 三聚磷酸盐	46.65	30.2
丙烯酸盐/马来酸盐共聚物	1.5	1.5

硅酸钠	4.0	4.0
羧甲基纤维素钠颗粒 (SCMC)	0.3	0.3
在惰性载体上的荧光增白剂	0.15	0.15
过碳酸钠	15.1	15.1
TAED 颗粒	3.4	3.4
防沫颗粒	3.2	3.2
螯合剂, 污垢脱离聚合物和着色 碳酸钠颗粒	2.7	2.7
总计	99.4	82.95

用下列组成的喷雾干燥基础粉料 (BP1) 开始来制备对比洗涤剂组合物:

成分	重量份
线性烷基苯磺酸钠	11.0
C ₁₃₋₁₅ 脂肪醇 7EO	2.6
C ₁₃₋₁₅ 脂肪醇 3EO	2.4
皂	0.2
三聚磷酸钠*	16.9
丙烯酸盐/马来酸盐共聚物	1.5
硅酸钠	4.0
羧甲基纤维素钠颗粒	0.3
在惰性载体上的荧光增白剂	0.15
水分和杂质	5.95
总计	45

5

*作为含有至少 70% 相 II 形式的无水三聚磷酸钠加到淤浆中。
该粉料与如下所示的其它成分混合:

成分	重量份
基础粉料 (BP1)	45

Rhodiaphos HPA3.5 三聚磷酸盐	30.2
过碳酸钠	15.1
TAED 颗粒	3.4
防沫颗粒	3.2
螯合剂, 污垢脱离聚合物和着色碳酸钠颗粒	2.7
总计	99.6

在下表中还彼此并排地列出了这些组合物:

成分	重量份		
	实施例 1	实施例 2	对比
线性烷基苯磺酸钠	11.0	11.0	11.0
非离子洗涤剂	5.0	5.0	5.0
硅铝酸盐	1.35	1.35	0
二氧化硅	2.65	2.65	0
Rhodiaphos HPA3.5 三聚磷酸盐	46.65	30.2	30.2
其它三聚磷酸盐	0	0	16.9
丙烯酸盐/马来酸盐共聚物	1.5	1.5	1.5
硅酸钠	4.0	4.0	4.0
过碳酸钠	15.1	15.1	15.1
TAED 颗粒	3.4	3.4	3.4
防沫颗粒	3.2	3.2	3.2
在载体上的 SCMC 和荧光增白剂	0.45	0.45	0.45
螯合剂、污垢脱离聚合物和着色碳酸钠颗粒	2.7	2.7	2.7

皂、碳酸钠、水分和 杂质	2.35	2.35	6.15
总计	99.35	82.9	99.6

将 40 克一份的各组合物冲压成 44mm 直径的圆柱体形片剂。使用各种量的压缩力。还将实施例 2 的组合物冲压成 32 克的片剂，以便提供含有与 40 克对比片剂相同量的洗涤剂的该组合物的片剂。

5 借助其中片剂被放置在具有 2mm 网孔尺寸的塑料筛上，再沉浸在 9 升的在 20℃ 环境温度下的软化水中的试验工序来测试片剂溶解的速度。将筛子固定到在 200rpm 下运行的搅拌器。监控水导电率，直到它达到恒定值为止。片剂溶解的时间被看作是水导电率改变到达到它的最终值的 90% 所需的时间 (T_{90})。

10 片剂强度通过其中圆柱体形片剂在材料试验机的压板之间进行径向压缩直到片剂破裂为止的工序来测试。在崩塌时，片剂裂开和保持压板位移所需的外加力下降。当保持位移所需的外加力从它的最大值下降 25% 时终止测量。

15 最大力是在崩塌时的力 (F_f)。使用下面的等式从该力的测量值计算所谓的直径破裂应力的试验参数：

$$\sigma = 2 \frac{Ff}{\pi Dt}$$

其中 σ 是直径破裂应力 (帕斯卡)， Ff 是引起破裂的外加力 (牛顿)， D 是片剂直径 (米) 和 t 是片剂厚度 (米)。

20 引起破裂的力和由它计算的直径破裂应力是强度的直接评价和表示当在使用时由消费者处理时片剂的抗断裂性。在破裂前输入的能量 (或机械功) 是片剂抗变形性的量度，并与片剂在运输过程中的抗断裂性相关。在破裂前的该能量或功被评定为“断裂能”，它是直至破裂点时抵抗位移的力的曲线下的面积，它由下面的等式得到：

25

$$E_b = \int_0^{x_f} F(x) dx$$

其中 E_b 是断裂能 (焦耳),

x 是位移 (米),

F 是在位移 x 下的外加力 (牛顿), 和

x_f 是破裂时的位移。

- 5 溶解时间、破裂应力和断裂能的值在下面的两个表中给出, 以表示具有相似直径破裂应力 (DFS) 的片剂的对比结果:

压缩力 (kN)	实施例 1 作为 40 克片剂			对比 40 克片剂		
	DFS (kPa)	T_{90} (s)	E_b (mJ)	DFS (kPa)	T_{90} (s)	E_b (mJ)
30	55.8	180	20.5			
9.7				54.2	400	15
15	27.4	140	13.9			
9.7	18.6	105	6.7			
5.0				20.9	220	6.4
5.0	7.4	115	2.8			
2.5				6.5	190	2.25

压缩力 (kN)	实施例 2 作为 40 克片剂			实施例 2 作为 32 克片剂			对比 作为 40 克片剂		
	DFS (kPa)	T_{90} (s)	E_b (mJ)	DFS (kPa)	T_{90} (s)	E_b (mJ)	DFS (kPa)	T_{90} (s)	E_b (mJ)
9.7							54.2	400	15
15	39.1	250	20.3	36.1	275	22.9			
7.5							36.8	310	10.5
9.7	29.9	200	15.2	23.4	240	14.1			
5.0							20.9	220	6.4
5.0	10.8	145	6.1	9.8	140	5.7			
2.5							6.5	190	2.25

可以明显看出，本发明使得有可能增加断裂能、减少溶解时间和/或减少了释放相同量的洗涤剂所需的片剂的重量。

实施例 3

使用在前面的实施例中描述的附加颗粒来制备下列配方的片剂：

5

	重量份
阴离子洗涤剂颗粒(LA1)	16.0
非离子洗涤剂颗粒(ND1)	10.0
Rhodiaphos HPA3.5 三聚磷酸盐	48.0
丙烯酸盐/马来酸盐共聚物	2.0
硅酸钠	4.0
羧甲基纤维素钠颗粒	0.5
聚乙烯基吡咯烷酮	1.0
碳酸钠	7.0
硫酸钠	5.0
防沫颗粒	3.5
螯合剂、污垢脱离聚合物和着色碳酸钠颗粒	3.0
总计	100

实施例 4

使用在实施例 1 和 2 中描述的附加颗粒(LA1 和 ND1)与其它成分一起来制备具有不等重量(10 克和 30 克)的两层的 40 克片剂。总配方与实施例 1 相似，但含有略多一些的烷基苯磺酸盐和略少的三聚磷酸盐。使用与实施例 1 和 2 所用的具有相同组成但取自不同批次的基础粉料(BP1A)来制备具有不等重量的两层的对比片剂。总配方与前面的对比片剂相同。

当制备这两层片剂时，将用于一层的组合物放置在模具中并稍加压缩，然后将用于另一层的组合物加到模具中，以及将压缩力施加于模具内容物中。在下面的表中给出了配方：

	重量份					
	对比			实施例 4		
	薄层	厚层	总计	薄层	厚层	总计
基础粉料 (BP1A)	4.57	13.6	18.17	-	-	-
阴离子洗涤剂 颗粒 (LA1)	-	-	-	1.59	4.73	6.32
非离子洗涤剂 颗粒 (ND1)	-	-	-	0.90	2.67	3.57
Rhodiaphos HPA 3.5 三聚 磷酸盐	3.05	9.07	12.12	4.51	13.42	17.93
丙烯酸盐/马 来酸盐共聚物	-	-	-	0.15	0.45	0.6
硅酸钠	-	-	-	0.40	1.20	1.6
SCMC 颗粒、荧 光增白剂和污 垢脱离聚合物	-	-	-	0.07	0.20	0.27
过碳酸钠	0	6.05	6.05	0	6.05	6.05
TAED 颗粒	1.36	0	1.36	1.36	0	1.36
防沫颗粒	0	1.28	1.28	0	1.28	1.28
螯合剂和着色 碳酸钠颗粒	1.02	0	1.02	1.02	0	1.02
总计	10	30	40	10	30	40

以与以上对于实施例 1 和 2 所作的相同方式来测试片剂 and 对比片剂，结果如下：

压缩力 (kN)	实施例 4			对比 两层片剂		
	DFS (kPa)	T ₉₀ (s)	E _b (mJ)	DFS (kPa)	T ₉₀ (s)	E _b (mJ)
30	55.8	120	41.7			
20	43.1	115	28.0			
9.7	21.4	105	10.6	52.1	275	15.7
5.0	8.2	105	2.7	21.8	210	7.1
2.5				7.0	135	2.6

实施例 5 和 6

在用于生产颗粒 LA1 的相同设备中生产阴离子洗涤剂颗粒 (LA2),

5 其组成如下:

成分	wt %
线性烷基苯磺酸盐 (LAS)	70 %
沸石	25 %
碳酸钠	2 %
非洗涤剂杂质和水分	3 %

在 Lödige 再循环器中通过对沸石 A24 (它是购自 Crosfields 的
最大铝沸石 P) 与柠檬酸三钠造粒来生产非离子洗涤剂颗粒 (ND2)。非
10 离子洗涤剂与脂肪酸混合并喷雾入, 还同时喷入足够的 50% 氢氧化钠
水溶液以中和脂肪酸。所得到的产物含有:

ND2: 成分	wt %
沸石 A24	53.8
柠檬酸钠	7.9
非离子洗涤剂	24.2
皂	4.1
水	10.0

沸石助洗剂颗粒 B1 通过连续将沸石 A24、颗粒状柠檬酸三钠和丙烯酸盐/马来酸盐共聚物的 40% 溶液 (Sokolan CP5 溶液) 计量加入到 Lödige CB30 再循环器中来生产。该 CB30 在 1500rpm 下运行。经 Lödige KM300 犁铧 (120rpm) 导入现有的粉料, 在那里发生增稠作用。所得粉料在空气温度为 110°C 的流化床中干燥。所得助洗剂颗粒的组成是:

ZB1: 组成	wt %
沸石 A24	53.6
柠檬酸三钠	17.2
Sokolan CP5	19.0
水等	10.2

通过在高剪切力下混合, 随后在降低的剪切力下增稠来制备下面组成的颗粒状基础粉料 (BP2):

10

BP2: 成分	重量份	重量百分数
线性烷基苯磺酸钠	9.35	20.8
C ₁₃₋₁₅ 脂肪醇 7EO	2.68	6.0
C ₁₃₋₁₅ 脂肪醇 3EO	1.43	3.2
皂	0.72	1.6
沸石 A24	20.9	46.4
乙酸钠三水合物	2.67	5.9
碳酸钠	3.1	6.9
羧甲基纤维素钠	0.41	0.9
水分和杂质	3.74	8.3
总计	45	100

使用在实施例 1 和 2 中所述的附加颗粒 ND1 以及上述的颗粒 LA2, ND2 和 ZB1 来制备下表所示的两种配方的片剂:

使用上述颗粒状基础粉料 (BP2) 来制备对比片剂, 也表示在下表中。

15

	重量份		
	对比	实施例 5	实施例 6
基础粉料 BP2	18.3	-	-
阴离子洗涤剂 颗粒 LA2	-	5.43	5.43
在沸石颗粒上的 非离子洗涤剂 ND2	-	6.91	-
在二氧化硅颗粒上的 非离子洗涤剂 ND1	-	-	2.99
沸石助洗剂颗粒 ZB1	-	6.39	13.33
碳酸钠	-	1.26	1.26
丙烯酸盐/马来酸盐共聚物	0.53	0.53	0.53
二硅酸钠	1.44	1.44	1.44
羧甲基纤维素钠颗粒	-	0.17	0.17
过碳酸钠	5.92	5.92	5.92
TAED 颗粒	2.09	2.09	2.09
与其本身重量的 1% 的沸石混合的乙酸钠三水合物	9.29	10.38	10.38
防沫颗粒	0.74	0.74	0.74
螯合剂、荧光增白剂、污垢脱离聚合物和着色碳酸钠颗粒	1.68	1.68	1.68
总计	39.99	42.94	45.96

制备含有 40 克对比组合物，或 43 克实施例 5 的组合物或 46 克实施例 6 的组合物片剂。这些片剂都含有 3.8 份的烷基苯磺酸盐，1.67 份的非离子洗涤剂，8.5 份的沸石和 10.4 份的乙酸钠三水合物。用 9.7kN 的外加力压缩片剂，并如实施例 1 和 2 那样进行试验。获得了下列结果：

5

	对比	实施例 5	实施例 6
DFS (kPa)	26.1	18.9	21.5
T ₉₀ (s)	127	123	120
E _b (mJ)	7.0	9.2	17.3

可以指出的是，在我们的 EP838519 的实施例 3 中，20.8kPa 的 DFS 伴有 450 秒的 T₉₀。

实施例 7

10

以下列比例使用实施例 5 和 6 的颗粒状基础粉料 (BP2) 与实施例 1 的附加颗粒 (LA1) 以及其它成分来制备根据本发明的其它洗涤剂组合物：

	重量份
基础粉料 BP2	51.0
阴离子颗粒 LA1	5.2
过碳酸钠	10.6
TAED 颗粒	3.4
与其本身重量的 1% 的沸石混合的乙酸钠三水合物	20.1
丙烯酸盐/马来酸盐共聚物	1.2
二硅酸钠	2.6
防沫颗粒	1.3
螯合剂、荧光增白剂、污垢脱离聚合物和着色碳酸钠颗粒	4.1
总计	99.5

使用 9.7kN 的压缩力，制备含有 40 克的以上组合物的片剂。