

[19]中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1077488A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93104491.X

[51] Int.Cl⁵

C11D 3/08

[43] 公开日 1993 年 10 月 20 日

[22]申请日 93.3.11

[30]优先权

[32]92.3.11 [33]US [31]850,173

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 D·L·梅里奥 L·A·吉尔伯特

D·L·菲尔斯塔德 S·V·科斯

W·E·艾卡德

N·W·佐当

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

C11D 17/00

说明书页数: 27

附图页数:

[54]发明名称 无臭味的个人用洗涤块组合物

[57]摘要

一种无臭味个人洗涤块含有少量沸石气味控制剂。优先应用于无香味皂, 香皂或类似情况。

<22>

权 利 要 求 书

1. 一种基本上没有原料臭味的个人用洗涤块组合物, 其特征在于, 含有个人洗涤块原料和一种气味控制量的粒状沸石材料, 该材料选自中比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) γ 沸石、丝光沸石、 β -沸石和它们的混合物。

2. 根据权利要求1所述的一种个人用洗涤块组合物, 其特征是, 该沸石的 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) γ 摩尔比为 2 : 1 至 50 : 1, 所述沸石为质子、钠、钾、铵、或烷基铵形式; 且所述沸石基本不含尺寸超过 30 微米的颗粒。

3. 根据权利要求2所述的一种个人用洗涤块组合物, 其特征是, 该沸石的 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) γ 摩尔比是 2 : 1 至 20 : 1; 且所述沸石基本不含尺寸超过 15 微米的颗粒。

4. 根据权利要求2所述的一种个人用洗涤块组合物, 其特征是, 该原料选自有支链的酯、肥皂、合成表面活性剂、聚合物、润肤剂、乳化剂、增湿剂、湿润剂、水、蜡、盐类, 和它们的混合物。

5. 根据权利要求4所述的一种个人用洗涤块组合物, 其特征是, 沸石的 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) γ 摩尔比为 2 : 1 至 10 : 1, 所述沸石为质子、钠、钾、铵、或烷基铵形式。

6. 根据权利要求5所述的一种个人用洗涤块组合物, 其特征是, 沸石含量为组合物重量的 0.05% 至 5%。

7. 根据权利要求6所述的一种个人用洗涤块组合物, 其特征是, 沸石为质子钠形式, 其含量为 0.1% 至 3%。

8. 一种基本上没有原料臭味的个人用洗涤块组合物, 含有:

- A. 一种气味控制量的中比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) Y 沸石；
- B. 4 % 至 32 % 基本饱和的长链 ($\text{C}_{15} - \text{C}_{22}$ 烷基) 合成表面活性剂，其选自：烷基硫酸盐，酰基羟乙磺酸盐，烷基肌氨酸盐，烷基甘油醚磺酸盐，和它们的混合物；
- C. 4 % 至 30 % 熔点为 $130^\circ\text{F} / 54^\circ\text{C}$ 至 $180^\circ\text{F} / 82^\circ\text{C}$ 的石蜡；
- D. 20 % 至 70 % 发泡的柔性合成表面活性剂；
其中所述发泡和柔性合成表面活性剂选自 $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ 酰基羟乙磺酸盐， $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$ 烷基甘油醚磺酸盐， $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ 酰基肌氨酸盐，和它们的混合物，优选它们的钠盐；且所述洗涤块的至少 10 % 是所述柔性发泡的 $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ 酰基羟乙磺酸盐；
- E. 2 % 至 30 % 游离脂肪酸；
- F. 0 % 至 15 % 肥皂；
- G. 2 % 至 8 % 羟乙磺酸钠；
- H. 0 % 至 2 % 氯化钠；
- I. 1.5 % 至 10 % 水；和
- J. 0 % 至 5 % 的一种聚合物。

9. 根据权利要求 8 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，沸石的 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) Y 摩尔比为 2 : 1 至 50 : 1，所述沸石为质子、钠、钾、铵、或烷基铵形式，所述肥皂含量为 2 % 至 10 %。

10. 根据权利要求 9 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，沸石的 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) Y 摩尔比为 2 : 1 至 20 : 1，所述沸石为质子、钠、钾、铵、或烷基铵形式。

1 1 . 根据权利要求 1 0 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，沸石的 $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$ Y 摩尔比为 2 : 1 至 1 0 : 1，沸石为质子、钠、钾、铵或烷基铵形式。

1 2 . 根据权利要求 1 1 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，沸石含量为组合物重量的 0 . 0 5 % 至 5 %。

1 3 . 根据权利要求 1 2 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，沸石为质子钠形式。

1 4 . 根据权利要求 8 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，合成表面活性剂选自：烷基羟乙磺酸盐，线性烷基苯磺酸盐，和它们的混合物，固化物质选自蜡和表面活性剂。

1 5 . 根据权利要求 1 4 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，蜡选自蜂蜡，鲸蜡，巴西棕榈蜡，月桂子蜡，小烛树蜡，褐煤蜡，地蜡，纯地蜡，石蜡，合成蜡如Fisher-Tropsch蜡，微晶蜡，和它们的混合物；所述盐选自氯化物盐，羟乙磺酸盐，硫酸盐和磺酸盐。

1 6 . 根据权利要求 1 4 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，聚合物选自：阳离子聚合物，阴离子聚合物，两性离子聚合物，和它们的混合物。

1 7 . 根据权利要求 1 4 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，沸石含量为组合物重量的 0 . 0 5 % 至 5 %。

1 8 . 根据权利要求 1 4 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特征是，沸石的 $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$ Y 摩尔比为 2 : 1 至 5 0 : 1，所述沸石为质子、钠、钾、铵、或烷基铵形式，所述组合物不含香料。

1 9 . 根据权利要求 2 0 所述的一种个人用洗涤块组合物，其特

征是，沸石的（ $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ）Y 摩尔比为约 2 : 1 至 20 : 1，所述沸石为质子、钠、钾、铵、或烷基铵形式；所述组合物含有香料。

20. 一种个人用洗涤块，含有有效量的臭味吸附沸石和：

- A. 4% 至 32% 基本饱和的长链（ $\text{C}_{15} - \text{C}_{22}$ ）合成表面活性剂，其选自：烷基硫酸盐，酰基羟乙磺酸盐，烷基肌氨酸盐，烷基甘油醚磺酸盐，和它们的混合物；
- B. 4% 至 30% 熔点为 $130^\circ\text{F} / 54^\circ\text{C}$ 至 $180^\circ\text{F} / 82^\circ\text{C}$ 的石蜡；
- C. 20% 至 35% 发泡的柔性合成表面活性剂，其选自 $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ 酰基羟乙磺酸盐， $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$ 烷基甘油醚磺酸盐， $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ 酰基肌氨酸钠，和它们的混合物；所述洗涤块的至少 10% 为所述柔性发泡的 $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ 酰基羟乙磺酸盐；
- D. 2% 至 30% 游离脂肪酸；所述脂肪酸选自硬脂酸和月桂酸；所述硬脂酸对月桂酸之比为 0 : 1 至 2 : 1，和它们的混合物；
- E. 2% 至 15% 肥皂；
- F. 2% 至 8% 羟乙磺酸钠；
- G. 0% 至 2% 氯化钠；
- H. 1.5% 至 10% 水；
- I. 0% 至 5% 阳离子聚合物；
- J. 0% 至 2% 香料；和

所述洗涤块的 pH 值为 4.0 至 9.0。

21. 一种基本上没有原料臭味的个人用洗涤液组合物，含有个人清洁用原料和一种气味控制量的沸石材料，该材料选自中比（ SiO_2

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) γ 沸石，丝光沸石， β -沸石，和它们的混合物。

22. 一种降低个人用洗涤块组合物原料气味的方法，包括将一种中比 $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$ γ 沸石加到所述洗涤块组合物中，其中所述沸石的 $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$ γ 摩尔比为 2 至 50，所述沸石为质子、钠、钾、铵或烷基铵形式。

23. 根据权利要求 22 的方法，其中所述沸石的 $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$ γ 比为 2 至 20。

24. 根据权利要求 23 的方法，其中所述沸石的 $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$ γ 比为 2 至 10。

无臭味的个人用洗涤块组合物

本发明涉及具有气味控制剂的个人用洗涤块，其中所述气味控制剂特别适用于无味环境和／或用来提高香皂的香味质量的洗涤块中。这些气味控制剂用来抑制众多种类的有味材料，这些材料包括（但不限于）脂肪酸、胺、酮和醛类气味。

文献已经公开了众多可作为填料并适应洗涤块类性质的粘土和沸石。

个人洗涤块的一个特点是要提供一种可接受气味的产物。洗涤块中所用的许多物质具有令人不舒适的气味，或者在放置期间与空气和／或细菌接触即产生这些气味。文献中记载了许多涉及在诸如肥皂、洗涤剂、尿布和妇女卫生巾这样的产品中控制气味的参考资料。

文献已经披露了许多气味控制剂。尤其是某些沸石材料，其控制气味的性质已为公众所知。沸石材料本身已被用于肥皂中；例如1988年1月12日授权给Williams等人的US专利4,719,030就涉及一种含有硅铝酸钠的半透明肥皂。沸石也已用于洗衣皂中。

然而，相信气味控制沸石在个人清洁用洗涤块和特别是在无臭味和／或无味柔性块状合成洗涤剂中的应用是新颖的。

专利文献包括为数众多的涉及沸石本身和清洁用洗涤块本身的参考文献。

以后的详细说明和实施例中列举了许多涉及不同个人清洁用洗涤

块材料和沸石的其它专利。说明书中引用的所有文献均应结合参考。

本发明包括一种基本上没有原料固有臭味的个人清洁用洗涤块，其含有一种选自肥皂、游离脂肪酸、蜡、阳离子聚合物、合成表面活性剂及混合物的洗涤块基料粘聚混合物、一种水不溶性气味控制剂和水。

本发明还包括一种基本上没有原料臭味的个人洗涤液，其含有一种选自肥皂、游离脂肪酸、蜡、阳离子聚合物、合成表面活性剂及混合物的有味的清洁液原料粘聚混合物、一种水不溶性气味控制剂和水。

本发明特别适用于合成基料块类，其中大于 50 % 的表面活性剂是合成表面活性剂。为了生产具有可接受气味的无香味皂和具有改进气味的香皂，特别要显著地降低基本配方的臭味。术语“基本配方”指不含香料或沸石的洗涤块组合物。

气味控制剂含量一般大于最终组合物重量的 0.1 %。（为了清楚起见，气味控制剂例如沸石的加料百分数以最终颗粒的总重量计算）。

洗涤块的基础原料选自烷基硫酸盐、酰基羟乙基磺酸盐、烷基肌氨酸盐、烷基甘油醚磺酸盐、石蜡、酰基肌氨酸钠、硬脂酸、月桂酸、椰子酸、肥皂、羟乙基磺酸钠、氯化钠、水、阳离子聚合物和它们的混合物。

这里优先选用的粒状气味控制剂（或减味剂）包括选自中比（ $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ）Y 沸石、丝光沸石、大孔 β -沸石和它们的混合物中任何一个。

为了使洗涤块的费用可以接受，一种优选的沸石基本上不含尺寸大于 30 微米的颗粒，实际上，基本不含尺寸超过 15 微米的颗粒。

“基本上不含”指较大的颗粒小于约 5 %，优选小于约 4 %，更优选

小于约 3 %，由激光散射法测定。

该组合物含有一种个人清洁用洗涤块配方和至少 0 . 05% 至 5 % (优选至少 0 . 2 %) (重量) 选自沸石的粒状气味控制剂。当然，该量取决于所采用的具体基本配方中出现的臭味的程度和类型，应当按情况进行调整。

对于无香味皂，向基本配方中加入足够的沸石以便将皂中存在的气味量降低到所要求的程度。在一种通常的研磨块皂工艺中，可在工艺开始时将沸石加到混合 / 反应罐中，或加到拌和机中。为了吸附配方中随时可能放出的任何气味，可以使用更多数量的沸石。

对于香皂，在混合 / 反应罐中向基本配方加入足够的沸石以遮盖存在的任何臭味。在该处，沸石应当被挥发性组分所饱和或接近饱和。下一步，在拌和机中加入香料，并如通常那样进行加工。由于此时沸石处于饱和或近饱和状态，若是有点香料被吸附的话，也只是一些顶香。由于香味物不再与基本配方的臭味相抵消，所以成品块将有高质量的香味。应当注意只添加有效量的沸石，使其不要吸附太多的香料。

除非另有说明，这里所用的所有百分数、范围和比值都是以重量计算的。

该组合物和以本发明的方式控制气味的方法涉及使用如下更充分描述的沸石型材料。

应用这里披露的所述沸石气味控制技术的洗涤块可以利用在目前的工业实践中以其它方式为公众所知的组分制备，对此可以参考本文提及的各项专利和一般的个人清洁用品专利文献及这些项目的贸易目录。同样，用于制造个人清洁皂和类似产品的方法及设备由专利和工

程文献也可得知。

虽然个人清洁用洗涤块和类似产品所用的组分是公知的，但可以以举例的方式提出以下物质。

应当理解，本发明也包括在清洁用液体组合物中使用臭味控制沸石。

应用这里披露的所述沸石气味控制技术的洗涤块和液体清洁剂可以利用在目前的工业实践中以其它方式为公众所知的组分制造，对此可以参考这里提到的各项专利和普通个人清洁用品专利文献以及这些项目的贸易目录。这样的洗涤块和液体清洁剂一般含有一种选自肥皂、脂肪酸、蜡、丝蛋白和合成表面活性剂等的气味原料。同样，用于加工个人清洁用洗涤块和液体等的方法和设备可由专利和工程文献得知。

应当理解，本发明在于气味控制吸附材料在个人清洁用洗涤块和液体中的新应用，而不是这些组分本身。

沸石气味控制剂／减味剂

本发明实施中所用沸石材料的制备是公知的，可以参考关于一般合成方法的大量文献。

为了帮助配制和使用本发明的组合物、制品和方法(但不是限制)，请注意下列参考文献中所描述的合成方法：沸石合成，A C S 论文集 3 9 8，编者M.L.Occelli 和 H.E.Robson(1989)，2-7页；沸石分子筛，结构、化学及应用，D.W.Breck 著，John Wiley & Sons 出版社出版(1974)，245-250，313-314 和 348-352 页；分子筛沸石的现代应用，S. M. Kuznicki 的博士学位论文，U. of Utah (1980)，可由 University Microfilms International, Ann Arbor, Michigan 得到，2-8页。

应当理解，本发明优先使用的沸石不是纤维型的，例如各种丝光沸石和某些Y型沸石，因为它们会造成石棉型安全问题。所以，本发明所用术语“沸石”仅仅指非纤维沸石。而且，这里优先使用基本上疏水的沸石，因为在本发明所述的组合物和方法中使用时，它们必须在水存在时有吸附气味的作用。虽然某些天然存在的沸石能满足本发明的目的，但通常优先选用市场上可以得到的合成沸石。

总体来说，传统的沸石含有一个铝酸盐/硅酸盐骨架，带有缔合的阳离子M，使其整体为电中性。沸石骨架的经验式表示为



电中性沸石为



式中：x和y各为整数，M是阳离子，n是阳离子的电荷。如经验式所示，沸石可以含有水合的水（ $z \text{ H}_2\text{O}$ ）。参考文献指出，M可为各种类型的阳离子，例如 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、烷基铵、重金属等等。实施本发明不要求特别选定阳离子；因此，钠离子是便利而优先的。

应当理解，这里优选的第一类沸石具有与US 4,795,482和4,826,497所述沸石完全不同的 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ Y比值。换句话说，第一类沸石中整数x与y的比使得这些沸石一般被表征为“中比”硅酸盐/铝酸盐沸石，而US 4,795,482和4,826,497的沸石是“高”硅酸盐/铝酸盐沸石。

尽管不必受理论限制，但在本发明实施时采用“中等”硅酸盐/铝酸盐比的沸石可以产生若干优于“高比”沸石的优点。首先，中比沸石对胺类气味的容量比高比沸石高，例如与某些聚合物有关的胺

类。这对控制气味是很重要的。其次，中比沸石的表面积（ $700 - 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）大于高比沸石（约 $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）。以重量/重量计，这可产生更有效的气味吸附性；或者换句话说，可用较少的沸石吸附给定量的气味。第三，中比沸石对水份的耐受度稍大些，可以在水存在时保留更多的气味吸附容量。

优选的沸石摩尔比

本发明所用“中比”沸石表征为 $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3) \gamma$ 摩尔比小于约10。通常， $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3) \gamma$ 摩尔比的范围为约2至10，优选约3至8。

中比沸石的合成不是本发明的内容，因为各种合成在广泛的沸石文献中已经公知。下面阐明性简单说明一种合成方法，但不是限制。

虽然不同的起始物料可以产生不同的沸石，但相同的沸石可由不同的反应物制得。影响最终沸石结构和组成的某些反应物变量是：

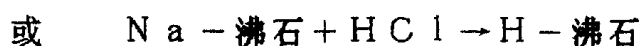
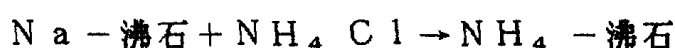
- 各反应物的具体物质、比值和加入的顺序；
- 基料的强度；
- 温度（环境温度至大约 100°C ）；
- 机械搅动例如搅拌；和
- 胶凝时间（1小时至几天）。

一旦达到所需的胶凝，凝胶即送到一个聚四氟乙烯或不锈钢容器中，并放在一个高压釜中。当凝胶在自生压力和不变或改变的温度下经过不限定的时间时，晶体开始形成。凝胶到晶体的转化基本上可以分为三个可辨认的阶段。这些阶段是：(1)诱导或成核（第一个晶体出现）；(2)晶体生长；和(3)相转变。影响晶体形成和生长的因素是温度、pH、晶种的加入或结构导向模板材料的加入、搅拌和离心分离。

相转变后，从高压釜取出浆液并过滤。洗涤并在 100℃ 下干燥晶体。如果需要还可进一步改性。

合成后改性

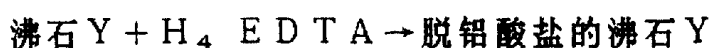
某些合成后改性是获得其它传统沸石的一种手段。例如，可以这样交换抗衡离子：



由此给予独特的吸附力和改进例如一种 A、X 或 Y 型沸石的孔径。此外，也可以稳定传统的沸石。例如，合成一种超稳定沸石 Y (USY) 如 “VALFOR CP 300-56” 的典型方法如下： $\text{NaY} + \text{NH}_4^+$ 或 NH_4^+ 交换 $\rightarrow \text{NH}_4\text{NaY} + \text{煅烧} (650 - 800^\circ\text{C}) \rightarrow \text{USY}$

稳定化沸石的合成

有几种合成后改性方法用来制造特殊的沸石。这些方法包括(1)孔改性；(2)表面改性；和(3)结构改变。前两种方法是通过在沸石内部或其上进行化学蒸汽沉积来吸附物种。孔改性剂如 SiH_4 和 BH_3 及表面改性剂如 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 SiCl_4 、 TiCl_4 和 SeCl_4 已被用来使沸石具有新的独特性质。最常用的结构改变方法是从主骨架中除去氧化铝（即脱铝酸盐）。可用几种常规方法之一进行脱铝，例如(1)酸浸提；(2)汽蒸（700 - 900℃）；或(3)在低温下用 SiCl_4 处理。一个脱铝的例子是：



下列参考文献进一步说明了本发明所用类型中沸石的合成：

Lok, B. M., Cannan, T. R. 和 Messina, C. A., “分子筛合成中有机分子的作用”，沸石 3, 282 - 291 (1983)；Barrer,

R.M. “沸石及其合成”，沸石 1，130-140 (1981)；九十年代的沸石，第八届国际沸石会议论文集，编者：P.A. Jacobs 和 R.A. Van Santen (1989). 119-372 页；和分子筛，Adv. Chem. ser. 121, 编者，W.M. Meier 和 J. B. Uytterhoeven (1973)。

这里适用的许多中比沸石可在市场上由厂家买到，例如从PQ公司；Mobil；和 UOP 购得。这些市售材料的商品名称例如为VALFOR CP 301-68, VALFOR 300-63, VALFOR CP 300-35 和 VALFOR 300-56, 以及 Conteka 的CBV100系列沸石(如上所述，非丝光沸石)。

实施本发明时可用来吸附气味的第二类气味控制剂是“高比率”沸石。这些材料例如包括，已知的ZSM“分子筛”沸石， β -沸石等，由联碳公司和UOP以商品名ABSCENTS上市的沸石材料和品种（一般颗粒大小的范围为1-10微米），这种沸石是颗粒尺寸范围为3-5微米的白色粉末（见：ABSCENTS，一种气味控制的新途径，A.J.Gioffre, 1988 由联碳公司提出的版权）。ABSCENTS的粒度范围对于本发明优选皂是太大了，然而，当需要控制与硫化物有关的气味例如硫醇类、硫醇RSH以及控制某些胺气味时，这些材料优先于“中比”沸石。

用ABSCENTS型沸石来控制气味已由1989年1月3日授权给 Gioffre 和 Marcus 的US专利4,795,482 所充分公开。通常，这些分子筛气味控制剂的作用是通过化学吸附将有味物质捕集在它们的分子晶格结构内。不论其作用方式如何，这些气味控制剂都可以用其物理参数如下表征。Gioffre 和 Marcus 报导的这些气味控制剂是含硅晶体分子筛，其中骨架四面体氧化物单元的至少约 90%，优选至少约 95%是 SiO_2 四面体，它在25℃和4.6时对水的吸附量小于10%（重量）。

在硅铝酸盐分子筛情况下，那些“高比率”沸石气体控制剂的骨架 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) Y 摩尔比为约 3.5 至无穷大，优选 200 至 500。这种含硅分子筛的孔径至少为 $5.5\text{\AA}$ ，优选至少为 $6.2\text{\AA}$ 。在 25°C 和 4.6 的水蒸汽压下 (P/P_0) 对水蒸汽的吸收容量小于 5% (重量)。如 Gioffre 和 Marcus 所称，作为水热形成的结果，这些分子筛的效力与微孔结构空穴内水合水的存在无关。事实上，至少大部分，通常全部这些原始的水合水在除去吸附剂中可能存在的任何堵塞微孔的模板剂时已经脱去。煅烧有效地除去了任何有机部分。而且，水洗、用苛性或稀无机酸溶液浸取或洗涤可有利地用来从孔系统中除去无关的合成反应物。降低碱金属含量，特别是非沸石的即夹杂的碱金属化合物也是有益的。这些工艺也可用来除去原始水合水。

如 Gioffre 和 Marcus 进一步披露，这些含硅分子筛包括微孔晶体硅铝酸盐，即沸石分子筛以及所谓的多晶氧化硅。考虑后面的组合物，其理想的晶体结构完全由 SiO_2 四面体单元形成，但这样合成的形式通常含有至少微量的来自合成反应物中杂质的铝。该硅铝酸盐分子筛包括大量已知的晶体沸石。这些高硅分子筛可以在市场上购得，也可以用现有技术已知的方法制备，包括直接水热合成或某些类型的晶体晶格脱铝。E.M. Flanigen 关于“高” Si/Al 沸石和硅分子筛的综述文章发表在“1980年那不勒斯第五届国际沸石学术报告会论文集”中，L. V. C. Rees 编辑，Heyden 出版社出版，伦敦，760-780页。应当理解，为便利起见，所有这些材料在此简单地通称为“沸石”。

就以前的 ABSCENTS 气味控制剂而论，重要的是使其孔系统敞开以便其晶体空穴可让气味分子通入。在使用大有机模板离子如四烷

基铵离子生产的硅铝酸盐或多晶氧化硅的情况下, 必须除去电荷平衡有机离子和任何封留的模板物质, 以便可以吸附气味分子。在这样一种脱除过程和脱除无机碎片的过程中, 原始水合水也被脱除。只要暴露于大气中, 就会再得到一部分水合水, 但这不会影响实施本发明的优选分子筛的性质, 也就是说, 这些分子筛既可以在水合状态也可以在脱水状态下应用, 但通常优选脱水状态。在上述大部分脱铝工艺情况下, 也除去了原始水合水, 如果需要, 同样也可以将之置换, 用于实施本发明。

Gioffre 和 Marcus 更详细地公开了中至大孔含硅分子筛, 由该分子筛基本上除去了原始的、合成后的水合水, 其吸附水的能力不大于 10% (重量), 优选不大于 6% (重量) (在 25 °C 和水蒸汽压 (p/p_0) 为 4.6 条件下测量), 该分子筛以意外的方式发挥了除味作用。许多利用有机模板剂制备的合成沸石很容易制成高硅形式—有些甚至从未特意加铝的反应混合物制得。这些沸石是明显地亲有机物的。它们包括 ZSM-5 (US 3,702,886); ZSM-11 (US 3,709,979); ZSM-35 (US 4,016,245); ZSM-23 (US 4,076,842) 和 ZSM-38 (US 4,046,859), 只举几例。按这些作者的观点, 已知作为 Silicalite 和 F-Silicalite 的这些硅分子筛特别适于用作气味控制剂。US4,061,724 和 4,073,865 分别公开了这些材料。上述硅分子筛的范围是合成到 (SiO_2 / Al_2O_3) 比大于 3.5, 它们常常适用于现有的制品, 而不必进行附加处理以提高其疏水性。不能直接合成到有所需的高 Si/Al 比和/或疏水度比的分子筛可以采用脱铝技术、氟处理等, 以产生亲有机物沸石产物。用于处理沸石 Y 以产生疏水产物形式的高温处理方法已由 P.K.Maher 等人所报导, (分子筛沸石”, Advan. Chem. ser. 101, 美国化学协会, 华盛顿 D.C, 1971,

266页)。最近报导的一种适用于制造“高”沸石物种的方法是脱铝并将硅置换到脱去铝的晶格位置。这种方法公开在1985年3月5日授予Skeels等人的US专利4,503,023中。US 4,569,833和4,297,335公开了对沸石进行卤素或卤化物处理以提高其疏水性。按US 4,331,694制备的汽蒸处理的沸石Y称为“LZ-10”，这是一种特别有用的气味控制剂。

各种其它的改性沸石类材料，例如US 4,793,833所述的锰-铝-磷-硅-氧化物分子筛(由Lok等人转让给UOP)，在此可以使用。其它的沸石型气味控制组合物可参见US 4,604,110、4,437,429和4,648,977。

沸石混合物，特别是前面提到的“中比”和“高比”(SiO₂/Al₂O₃)Y沸石的混合物，也可按照配制者的希望用来实施本发明。

作为选择成份的辅助气味控制物质

本发明的组合物和制品也可以含有有效量，也就是气体控制量的各种辅加的非沸石类气味控制物质，以便进一步扩大其控制气味的能力及受控气味的类型范围。这类物质例如包括十六烷基氯化吡啶鎓、氯化锌、EDTA、etidronate、BHT等。

本发明一种优选的洗涤块是一种改进的、无臭味的、温和的个人清洁用块状合成洗涤剂，其含有：一种沸石类臭味吸附剂、C₁₅-C₂₂优选C₁₆-C₁₈长链烷基或酰基且含基本饱和烷基的合成表面活性剂、肥皂、游离脂肪酸、一种包括C₁₂-C₁₈酰基(椰子基 cocoyl)羟乙磺酸盐在内的发泡柔性表面活性剂和一种选择的石蜡，也可以含有且最好含有一种阳离子聚合物。更具体地说，该组合物含有有效量

的臭味吸附沸石和：

- A. 约4%至32%基本饱和的长链($C_{15} - C_{22}$ 烷基)合成表面活性剂, 其选自: 烷基硫酸盐、酰基羟乙磺酸盐、烷基肌氨酸盐、烷基甘油醚磺酸盐和它们的混合物;
- B. 约4%至30%熔点为 $13.0^{\circ}\text{F} / 5.4^{\circ}\text{C}$ 至 $180^{\circ}\text{F} / 82^{\circ}\text{C}$ 的石蜡;
- C. 约20%至70%发泡柔性合成表面活性剂; 其中所述发泡柔性合成表面活性剂选自 $C_{12} - C_{18}$ 酰基羟乙磺酸盐、 $C_{12} - C_{14}$ 烷基甘油醚磺酸盐、 $C_{12} - C_{14}$ 酰基肌氨酸盐、和它们的混合物, 优选它们的钠盐; 其中所述洗涤块的至少约10%是所述柔性发泡 $C_{12} - C_{18}$ 酰基羟乙磺酸盐;
- D. 约2%至30%的游离脂肪酸;
- E. 0%至约15%, 优选约2%至10%的肥皂;
- F. 约2%至8%的羟乙磺酸钠;
- G. 0%至约2%氯化钠;
- H. 约1.5%至10%水;
- I. 0%至约5%阳离子聚合物; 和
- J. 0%至约2%香料;

其中所述洗涤块的pH值为约4.0至9.0。

当 $C_{12} - C_{18}$ 温和表面活性剂含量为洗涤块重的约40%至70%时, 所述硬脂酸对所述月桂酸(或椰子酸)之比优选约5:1至10:1。

当 $C_{12} - C_{18}$ 温和表面活性剂含量为约30%至45%时, 所述硬脂酸对月桂酸(或椰子酸)之比优选约2:1至6:1。

当 $C_{12} - C_{18}$ 温和表面活性剂含量为约20%至35%时, 所述

硬脂酸对月桂酸（或椰子酸）之比优选 0 : 1 至约 2:1。

本发明提供了这样一种改进的块状合成洗涤剂，它含有：(1) 约 4% 至 32%，优选约 5% 至约 30% $C_{15} - C_{22}$ ，优选 $C_{16} - C_{18}$ 基本饱和的长链烷基硫酸盐；酰基羟乙磺酸盐、烷基肌氨酸盐、烷基甘油醚磺酸盐或它们的混合物；(2) 约 20% 至 70%，优选约 30% 至 60%（以所述洗涤块重计）柔性高泡合成表面活性剂，其中洗涤块重的至少 10% 为 $C_{12} - C_{18}$ 酰基羟乙磺酸盐；(3) 约 2% 至 30%，优选约 3% 至 20%， $C_{10} - C_{22}$ ，优选 $C_{12} - C_{18}$ ，基本饱和的脂肪酸；(4) 0% 至约 15%，优选约 2% 至 10%， $C_{10} - C_{22}$ ，优选 $C_{12} - C_{18}$ ，碱金属皂，优选钠或钾皂；(5) 约 4% 至 30%，优选约 5% 至 28%，熔点为约 130 °F 至 180 °F，优选约 140 °F 至 165 °F，更优选约 142 °F 至 160 °F 的石蜡；(6) 0% 至约 10% 辅助塑性粘合剂如聚乙二醇和/或单酸甘油酯；(7) 约 1.5% 至 10%，优选约 2% 至 8%，更优选约 3% 至 6% 的水；(8) 0% 至约 2% 氯化钠；(9) 约 2% 至 8% 羟乙磺酸钠；(10) 0% 至约 5%，优选约 0.3% 至 4% 阳离子聚合物；和(11) 优选用量的沸石；该洗涤块的 pH 值为约 4 至 9，优选约 5 至 8。

当 $C_{12} - C_{18}$ 温和表面活性剂的含量为约 40% 至 70%（以洗涤块重计）时，所述硬脂酸对所述月桂酸之比为约 5 : 1 至 10 : 1。

当 $C_{12} - C_{18}$ 温和表面活性剂的含量为约 30% 至 45% 时，所述硬脂酸对所述月桂酸之比为 0:1 至约 2:1。

当 $C_{12} - C_{18}$ 温和表面活性剂的含量为约 20% 至 35% 时，所述硬脂酸对所述月桂酸之比为约 0 : 1 至 2 : 1。

合成洗涤剂基块的配制是一个精细的均衡措施。需要考虑许多洗

洗涤剂的使用特性：起泡性、脏污的程度、经济性、产品的pH值、块的坚固性等等。

术语“合成洗涤剂”在此也称“块状合成洗涤剂”，除非另有说明，均指合成表面活性剂比肥皂多的“洗涤剂”。除非另有说明，术语“A S 块状合成洗涤剂”指含有烷基硫酸盐表面活性剂或其等效物的合成洗涤剂块。术语“长链”指 $C_{15} - C_{22}$ ，优选 $C_{16} - C_{20}$ ，和它们的混合物。术语“ $C_{12} - C_{18}$ 酰基”与这里所用的“椰子基 (cocoyl)”是同义词。

除非另有说明，本发明所用的百分数、比值及份数均以组合物总重量为基准；所有含量和范围均为近似值；所有组分含量在此均以“固体”基计，将所有非水组分合并在一起。

一种优选的表面活性剂体系包括一种长链烷基硫酸盐（此后包括其长链等效合成表面活性剂）。这里定义为含 $C_{16} - C_{18}$ 烷基链至少约 90%，优选约 93%，更优选约 97%。该长链烷基硫酸盐（及其等效物）由其相应的饱和直链醇得到。优选的烷基硫酸盐的 $C_{16} - C_{18}$ 烷基链比率范围为约 100% C_{16} 至约 100% C_{18} （重量）。一种市场上可得到的 $C_{16} - C_{18}$ 烷基硫酸盐是 SIPON® EC-111（以前的 SIPEX® EC-111），cetearyl 硫酸钠，它含约 60% C_{16} 和 36% C_{18} 。SIPON® EC-111 由 Alcolac 公司，Baltimore, MD 21226 出售。另一来源是 Henkel 公司，Ambler, PA 19002。Henkel 的 cetearyl 硫酸钠 LANETTE E 是一种估计为 50-50% $C_{16} - C_{18}$ 的烷基硫酸盐活性物，作乳化剂出售。

其它与长链烷基硫酸盐（大部分不可溶）等效的长链表面活性剂可以用来完全或部分地取代长链烷基硫酸盐。它们的例子包括长链的

羟乙磺酸盐、肌氨酸盐、甘油醚磺酸盐等，它们都有同样低的溶解度。也可以用 $C_{16} - C_{18}$ 酰基羟乙磺酸的酯含量高且 C_{14} 酰基不超过 25% 或更低的羟乙磺酸盐的酰基酯。优选 C_{14} 3%； C_{16} 50%；和 C_{18} 47% 的硬脂酰羟乙磺酸盐。某些优选的组合物包括约 3% 至 20% 硬脂酰基羟乙磺酸盐。

已经注意到，表面活性剂的温和性可由一种皮肤屏障层破坏试验来测定，该法常用来评估表面活性剂的刺激力。在该试验中，表面活性剂越柔和，皮肤屏障层破坏得越少。皮肤屏障层的破坏根据放射性同位素示踪水 ($^3H - H_2O$) 由试验溶液穿过皮肤表皮进入渗出液室中生理缓冲液的相对量确定。

该试验由 T.J. Franz 所公开，见 J. Invest. Dermatol., 1975, 64, 190-195 页；这里应结合参考 1987 年 6 月 16 日授予 Small 等人的 US 专利 4,673,525，该专利公开了一种含有一种“标准”烷基甘油醚磺酸盐混合物的柔性烷基甘油醚磺酸盐 (AGS) 表面活性剂基合成洗涤块。屏障层破坏试验出人意外地表明，该长链烷基硫酸盐比标准的 AGS 更柔和。该长链表面活性剂和尤其是长链烷基硫酸盐优选占本发明洗涤块的 5 - 25% (重量)。

本发明含有一种柔性发泡表面活性剂，含量为约 20% 至 70%，优选约 30% 至 60%。高发泡或增泡表面活性剂 (特别是柔性的) 例子是：酰基羟乙磺酸盐；酰基肌氨酸钠和烷基甘油醚磺酸盐，尤其是那些含有 $C_{12} - C_{14}$ 烷基 / 酰基基团的。

该羟乙磺酸盐、肌氨酸盐和甘油醚磺酸盐可以是单一链长种类或由市售油如椰子油衍生得到的种类。月桂基链长度最好占给定温和表面活性剂重量的至少 20% 至 100%。

这里定义的一种“高发泡表面活性剂”是比长链 $C_{16} - C_{18}$ 烷基硫酸盐发泡好的表面活性剂。

这里定义的温和表面活性剂是比十二烷基硫酸钠更温和的表面活性剂。

这里结合参考的专利已公开了许多通用表面活性剂的例子。它们包括限定量的阴离子酰基肌氨酸盐、甲基酰基牛磺酸盐、N-酰基谷氨酸盐、酰基羟乙磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基磷酸酯、乙氧基代烷基磷酸酯、乙氧基化十三烷(trideceth)硫酸盐、蛋白质缩合物、乙氧基化烷基硫酸盐和烷基氧化胺的混合物、甜菜碱、磺基甜菜碱，以及它们的混合物。这些表面活性剂中包含有带1至12个乙氧基团的烷基醚硫酸盐，尤其是月桂基醚硫酸铵和钠。上述其它表面活性剂的烷基链是 $C_8 - C_{22}$ ，优选 $C_{10} - C_{18}$ 。烷基苷和甲基葡萄糖苷酯是优选的柔性非离子表面活性剂，在本发明的组合物中，它可以与其它柔性阴离子或两性表面活性剂相混合。

本发明的洗涤块可含最多10%的高发泡非柔性表面活性剂，但仍保持满足了洗涤块的柔性要求。这些表面活性剂的例子包括线性烷基苯磺酸盐和较短链或传统的（椰子）烷基硫酸盐。

一种优选的块状合成洗涤剂含有一种 $C_{12} - C_{18}$ 酰基羟乙磺酸盐（SCI）和线性烷基苯磺酸钠的混合物，其比例为约35：1至15：1，优选约30：1至20：1。

本发明主要的塑性粘合剂是：(1)游离脂肪酸和(2)石蜡。

本发明需要使用的脂肪酸物质包括烃链长为10至22碳原子的基本饱和的物质。这些脂肪酸可以是高纯度单一链长和/或粗混合物，例如由脂肪和油类得到的混合物。

硬脂酸对月桂酸的优选比值取决于洗涤块中柔性合成表面活性剂的含量，例如 $C_{12} - C_{14}$ 酰基羟乙磺酸盐的含量。酰基羟乙磺酸盐含量较高的产品要求硬脂酸对月桂酸比值较大。该比值对给定产品的总体可接受性及加工性能是很关键的，因为它影响产品的发泡和沫敷性。对于高含量的酰基羟乙磺酸盐 ($> 40\%$)，优选硬脂酸：月桂酸之比为约 $5:1$ 至 $10:1$ ，更优选约 $6:1$ 至 $9:1$ ；对于中等含量的酰基羟乙磺酸盐 (45% 至 30% 之间)，优选的硬脂酸：月桂酸之比为约 $2:1$ 至 $6:1$ ，更优选约 $3:1$ 至 $5:1$ ；对于低含量的酰基羟乙磺酸盐 ($< 35\%$)，优选的硬脂酸：月桂酸之比为全为月桂酸至约 $2:1$ ，更优选全为月桂酸至约 $0.5:1$ 。

该组合物可以含有由烃链长约 10 至 22 (包括羧基碳) 原料得到的肥皂，且优选饱和的。优选钠盐肥皂，但也可用其它可溶性肥皂。钾、铵、三乙醇胺和它们的混合物被看成是可接受的。这些肥皂优选通过就地皂化相应的脂肪酸而制得，但也可以用预制好的肥皂。如下所述，可优选使部分或全部肥皂与一或几种阳离子聚合物预复合。

“不可溶”肥皂如镁和锌皂不包括在本组合物定义的 $2 - 15\%$ 含量的“肥皂”中。然而，不可溶皂可用作不发泡不承担污垢的稀释剂。

本发明一种高度优选的组分是熔点 (M.P.) 为约 130°F 至 180°F ($54^{\circ} - 82^{\circ}\text{C}$) 的石蜡，优选约 140°F 至 165°F ($60^{\circ} - 74^{\circ}\text{C}$)，最优选约 142°F 至 160°F ($61^{\circ} - 71^{\circ}\text{C}$) 的石蜡。一种优选的石蜡是充分精制的石油蜡，它无气味和味道，可以满足 FDA 对于用作食品 and 食品包装涂料的要求。这样的石蜡容易购得。例如，可由 National Wax Co. 以商品名 6975

得到一种非常适合的石蜡。

该石蜡优选以约 4 % 至 30 % (重量) 的含量范围存在于洗涤块中。该石蜡组分用于该产品可以赋予皮肤温和性, 并使产品具有塑性、牢固性和可加工性。它也为洗涤块提供了一种光泽的外观和光滑的感觉。

该石蜡组分也可以由一种微晶蜡补充。一种合适的微晶蜡的熔点范围例如为约 140 °F (60 °C) 至 185 °F (85 °C), 优选约 145 °F (62 °C) 至 175 °F (79 °C)。该蜡最好应满足 FDA 对于食品级微晶蜡的要求。一种非常合适的微晶蜡由 Witco 化学公司得到, 其商品名为 Multiwax X-145A。该微晶蜡优选以约 0.5 % 至 5 % (重量) 的含量范围存在于洗涤块中。该微晶蜡组分使洗涤块在室温下具有柔韧性。

洗涤块中可以掺入 0 % 至约 10 % 辅助塑性粘合剂。这些粘合剂可以选自单酸甘油酯、聚乙二醇、脂肪醇、糖、牛脂醇乙氧基化物、和它们的混合物。其它塑性粘合剂可在公开出版物中找到, 例如由 J. Amer. Oil Chem. Soc. 1982, 59, 442。该粘合剂体系可以含有几种增塑剂。

本发明的块状合成洗涤剂可以含有 0 % 至约 5 %, 优选约 0.3 % 至 4 % 合适的快速水合型阳离子聚合物。该聚合物的分子量为约 1,000 至 5,000,000。

该阳离子聚合物 (皮肤调理剂) 选自例如下列物质:

- (I) 阳离子多糖;
- (II) 糖和合成阳离子单体的阳离子共聚物; 和
- (III) 选自下列物质的合成聚合物:

- (A) 阳离子聚亚烷基胺；
- (B) 阳离子乙氧基聚亚烷基胺；和
- (C) 阳离子聚 [N - [- 3 - (二甲基铵基) 丙基] - N' -
[3 - (乙烯氧基亚乙基二甲基铵基) 丙基] 二氯化脲]。

根据不同的应用选择本发明的其它组分。例如，香料可以用来配制洁肤用品，通常用量为组合物的约 0.1% 至 1.5%。也可以使用醇、水溶助长剂、着色剂、和填料如滑石粉、粘土、碳酸钙和糊精。Cetearyl 醇是一种鲸蜡醇与硬脂醇的混合物。防腐剂例如etidronate三钠和乙二胺四乙酸钠 (EDTA) 可以低于组合物 1% 的含量掺入清洁用品，以防止变色和变味。还可以掺入抗菌剂，含量通常低于 1.5%。也可含有有机盐和无机盐。例子包括氯化钠、羟乙磺酸钠、硫酸钠、和它们的等效物。下列专利公开或涉及可用于本发明肥皂/合成洗涤块的这些组分和配方，这里应结合参考：

专利号	公告日	发明人
4,234,464	11/1980	Morshauser
4,061,602	12/1977	Oberstar等人
4,472,297	9/1984	Bolich等人
4,491,539	1/1985	Hoskins等人
4,540,507	9/1985	Grollier
4,673,525	6/1987	Small等人
4,704,224	11/1987	Saud
4,812,253	3/1989	Small等人
4,820,447	4/1987	Medcalf等人
4,954,282	9/1990	Rys 等人

本发明的合成洗涤块在1%水溶液中的pH值为4至9。优选使pH值为约5至8，更优选为约6.5至7.5。

一种制造含沸石块状合成洗涤剂的方法

搅和（选择以下工艺）

- A. 1. 加入熔化的Cetearyl硫酸盐（50° - 75℃），开始搅拌。
2. 加NaCl，再加TiO₂，以后加EDTA，再后加etidronate，在低速搅拌情况下使搅和混合物升温至~77℃。
3. 加入称好的线性烷基苯磺酸钠。混合5 - 10分钟。
4. 加入预先测量好的苛性碱，继续缓慢搅拌。
5. 先用蒸汽喷射使温度达77° - 80℃，然后再加剩余的组分。
6. 加入硬脂酸，在~77° - 80℃下搅拌5 - 10分钟。
7. 加入最终熔化的石蜡/SCI/SI/FA预混物，继续缓慢混合大约15 - 30分钟，同时保持混合温度在70 - 80℃。
8. 喷洒除味粉，并使其在混合物中完全分散，大约15分钟。
- B. 1. 加入熔化的石蜡/SCI/SI/FA预混物，开始缓慢地搅拌，同时维持温度为70° - 80℃。
2. 加入熔化的Cetearyl硫酸盐（50° - 75℃），保持缓慢搅拌和再循环。
3. 添加NaCl、尔后TiO₂，此后EDTA，再后etidronate，继续保持温度在50° - 70℃范围内，低速搅拌并连续循环。
4. 接着添加预先称好的线性烷基苯磺酸钠。继续搅拌和再循环。

- 5 . 加入预称量的苛性碱并继续慢慢混合。
 - 6 . 加入剩余所需的硬脂酸，并在 $50^{\circ} - 75^{\circ}\text{C}$ 温度范围近上限温度下再搅拌 10 分钟。检查搅和机批料的均匀一致性。
 - 7 . 喷洒除味粉，并在将该混合物泵入贮罐前使其彻底分散。
- C . 1 . 加入熔化的 Cetearyl 硫酸盐 ($50^{\circ} - 75^{\circ}\text{C}$) 到搅和机中，并开始缓慢搅拌。
- 2 . 添加熔化的石蜡 / S C I / S I / F A 预混物，继续搅拌混合，并开始循环。
 - 3 . 添加 NaCl，接着加 TiO_2 ，此后加 E D T A，再后 etidronate，继续保持温度在 $50^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}$ 范围内，同时搅拌和再循环。
 - 4 . 下一步加入预先称好的线性烷基苯磺酸钠。继续搅拌和再循环。
 - 5 . 加入预先量好的苛性碱并继续缓慢搅拌。
 - 6 . 加入剩余所需的硬脂酸，并在 $50^{\circ} - 75^{\circ}\text{C}$ 温度范围近上限温度下再搅拌 10 分钟。检查搅和机批料的均匀一致性，继续搅拌直到没有流体和料块。
 - 7 . 喷洒除味粉，并在将混合物泵送到贮罐之前使其彻底分散。

干燥

利用一个组合的闪蒸室和激冷辊或激冷带干燥和冷却该搅和机混合物。先用一个热交换器将搅和机内混合物加热到大约 $256^{\circ} - 275^{\circ}\text{F}$ ($130^{\circ} - 135^{\circ}\text{C}$)，然后在一个位于激冷辊或激冷带上方的室中闪蒸干燥。该激冷辊或激冷带提供一种均匀的薄冷片状产物 ($85 - 95^{\circ}\text{C}$; $29 - 35^{\circ}\text{C}$)。薄片的含水量一般为约 1% 至 10%，优选约 3% 至约 5.5 - 6.5% ± 1 。按优选顺序排列的调节湿含

量的方法是：(1) 提高或降低热交换器的蒸汽压力；(2) 提高或降低送到热交换器的搅和机混合物流量；和(3) 提高或降低送到热交换器的搅和机混和物的温度。

拌和

将薄片称重并加到一个间歇拌和机中，以得到均匀的薄片尺寸和一种可以加进该片状混合物（合成洗涤剂或肥皂）中的添加剂混合物。

（选择以下工艺）：

- A. 拌和预先称好的薄片至均匀大小，将预定量的沸石除味粉喷入基料片中，并混合几分钟而不加香料。
- B. 拌和预先称好的薄片至均匀大小，将预定量的除味粉喷入基料片中，先混合几分钟；然后加入称好的香料。继续搅拌至少一分钟，以便将各组分彻底混合在一起。

研磨

设置三辊研皂机，第一辊为 $\sim 120^{\circ}\text{F}$ (49°C)，第二辊 $\sim 100^{\circ}\text{F}$ (38°C)，末辊 $\sim 68^{\circ}\text{F}$ (20°C)。使物料通过磨机几次，以提供一种香料与干片料的均匀混合物。

压条和打印

设定压条机筒体温度为约 115°F (46°C)，筒口温度为 $114^{\circ} - 122^{\circ}\text{F}$ ($45^{\circ} - 50^{\circ}\text{C}$)。理想的压条机是一两级压条机，它可以利用约 $15 - 25$ 吋 ($38 - 64\text{ cm}$) Hg柱的真空。条棒被切成 5 吋 (13 cm)的段，并利用像乙醇（如果合适）这样的模液进行冷模打印。

洗涤块的实验室评估

下列试验方法用来评估引起臭味和块触感的关键洗涤块性能。

气味评估

待评级样品放入若干干净的12盎司带盖纸杯中。将一块与样品组成相同的标准洗涤块放入一个相似的杯中。在评级前使洗涤块老化至少24小时。

多品种块皂的评级次序如下：无香味标准块及样品第一；低香味标准块及样品其次；高香味洗涤块最后。评估的方法是将样品与已知质量和等级的标准质量洗涤块相对比。对每一次试验评估在香味产生、特点和基调方面的差别。无香味皂与一种质量“好”的标准洗涤块相对比，由受过专门训练的观察者给出好、中或差的级别。香味产品用1—10的尺度分级，标准质量洗涤块的等级为9.0。湿等级用与净等级相同的适当尺度评估。湿评级通过用洗涤块洗涤来进行，密切注意皂泡气味和洗涤块本身的气味。

洗涤块触感

进行一种在26℃（80°F）水中的标准洗涤程序，由经过训练的观察者凭触感评估砂性。这里的等级表示为良好和砂质，其中砂质是不可接受的。

实例和配方

下列实例和配方是说明性的，不是用来限定本发明的范围。制造研磨皂的方法是公知的。除非另有说明，这里所用的所有含量和范围、温度、结果等都是近似值。所以，百分数总和不一定为100%。

上述块状合成洗涤剂中水含量在约6%至3%时可稳定贮存。

实施例的基本配方列于下表1中。表2列出了各例中另加的添加物（如果有）和气味及触感情况。

比较例A和B大约与基本配方相同。

表 1
无沸石的基本配方

组 份	重量%
椰子基(cocoyl)羟乙磺酸钠	49.00
线性烷基苯磺酸钠	2.00
Cetearyl 硫酸钠	11.40
石蜡	9.80
钠皂(现场制)	4.60
椰子酸	3.60
硬脂酸	8.20
氯化钠	0.50
羟乙磺酸钠	5.90
二氧化钛	0.40
香料	1.20
水	4.60

表 2

含沸石的洗涤块配方及气味和触感状况

实施例：	A	1	B	2	3	4
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
沸石1	-	0.50	-	-	0.75	-
沸石2	-	-	-	0.75	-	-
沸石3	-	-	-	-	-	1.0
气味	中	好	中	好	好	中
触感	好	好	好	砂质*	好	好

* 不能接受

沸石1是VALFOR CP300-51。

沸石2是ABSCENTS。

沸石3是佐治亚高岭土。

实施例A-1

比较例A和实施例1说明，向合成的基础洗涤块中加入沸石 (VALFOR CP300-51®) 在气味方面得到了益处。比较例A不含沸石；它气味为“中”，但对商用个人洗涤块来说是不可接受的。实施例1表明，当合成基块中含有沸石时，基本气味大大降低；这是可以接受的，“好”。

实施例2 - 3和比较例B

实施例2、3和比较例B说明粒度对洗涤块触感的重要性。含有ABSCENTS (UOP) 的实施例2表明，当沸石有太多大于

15微米的大颗粒时(6.5%), 触感明显下降。分析得知VALFOR CP 300-51[®]沸石样品中超过15微米的颗粒为2.5%, 沸石ABSCENTS中超过15微米的颗粒多于前者。实施例3含VALFOR CP 300-51, 与不含沸石的比较例B的基本配方相比, 对触感没有明显影响。

实施例4

实施例4表明, 利用亲水性粘土得不到控制气味的效果。用于该实施例的粘土是佐治亚高岭土。

表 3
全肥皂皂块配方

比较例:	5	6
组 分	重量%	重量%
牛脂皂	30	30
棕榈油硬脂酸盐皂	30	30
棕榈仁油皂	40	40
VALFOR CP300-51	0	1
气味	中等	中等

比较例5-6

比较例5与比较例6表明, 对于具体的基料, 选择气味吸附沸石时要求有选择性。将VALFOR CP300-51加进一种全肥皂皂块配方中, 即比较例5中, 相当于相同基本配方的含VALFOR CP300-51的肥皂块。令人惊奇的是, 加入该沸石竟没有得到气味方面的改善。

实施例 7

将 VALFOR CP300-51 加入下列无香料配方中以增进臭味降低效果。

表 4
无香味基本配方 D

组 分	重量%
椰子基羟乙磺酸钠	45.25
羟乙磺酸钠	2.60
十二烷基苯磺酸钠	1.80
硬脂酸	26.00
钠皂	11.70
氯化钠	0.35
二氧化钛	0.40
椰子脂肪酸	2.50
硬脂酸钠	2.40
水	7.00
其它	0.25