(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103154224 B
(45)授权公告日 2014.12.24

(21)申请号 201180049308.X
(22)申请日 2011.09.01
(30)优先权数据
10187495.6 2010.10.14 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.04.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2011/065124 2011.09.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/048945 EN 2012.04.19
(73)专利权人 荷兰联合利华有限公司
地址 荷兰鹿特丹
(72)发明人 S·T·凯宁利
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 陈文平
(51)Int.Cl.
C11D 3/02(2006.01)
C11D 3/42(2006.01)
C11D 17/00(2006.01)
C11D 3/04(2006.01)
(56)对比文件
CN 1357035 A,2002.07.03, 全文.
DE 102006034900 A1,2008.01.31, 全文.
US 4664817 A,1987.05.12, 全文.
CN 1259988 A,2000.07.12, 全文.
审查员 耿立冬

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

包含荧光剂的颗粒洗涤剂组合物

(57)摘要

颗粒洗涤剂组合物，其包含磺酸化荧光剂，其中所述组合物包含大于40重量%的洗涤剂表面活性剂，至少70数量%的所述颗粒包含主要包含表面活性剂的核，和围绕所述核的包含水溶性无机盐和磺酸化荧光剂的涂层，每个颗粒具有正交的尺寸x、y和z，其中x为0.2-2mm，y为2.5-8mm，和z为2.5-8mm。

CN 103154224 B

1. 颗粒洗涤剂组合物，其包含磺酸化荧光剂，其中所述组合物包含大于 40 重量％的洗涤剂表面活性剂，至少 70 数量％的所述颗粒包含主要含表面活性剂的核，和围绕所述核的含水溶性无机盐和磺酸化荧光剂的涂层，每个颗粒具有正交的尺寸 x、y 和 z，其中 x 为 0.2-2mm，y 为 2.5-8mm，和 z 为 2.5-8mm。

2. 根据权利要求 1 的颗粒洗涤剂组合物，其中所述组合物中荧光剂的水平为 0.005 重量％ -2 重量％。

3. 根据权利要求 1 的颗粒洗涤剂组合物，其中所述组合物中荧光剂的水平为 0.01-1 重量％。

4. 根据权利要求 1-3 之一的颗粒洗涤剂组合物，其中每个涂覆颗粒上的涂层量为所述颗粒重量的 5-45％。

5. 根据权利要求 1-3 之一的颗粒洗涤剂组合物，其中每个涂覆颗粒上的涂层量为所述颗粒重量的 20-35％。

6. 根据权利要求 1-3 之一的颗粒洗涤剂组合物，其中所述组合物中，包含所述核和含荧光剂的涂层的颗粒的数量百分比为至少 85％。

7. 根据权利要求 4 的颗粒洗涤剂组合物，其中所述涂覆颗粒进一步包含 0.001-3 重量％的香料。

8. 根据权利要求 4 的颗粒洗涤剂组合物，其中所述涂覆颗粒的核包含少于 5 重量％的无机材料。

9. 根据权利要求 1-3 之一的颗粒洗涤剂组合物，其中所述涂覆颗粒的核包含少于 2.5 重量％的无机材料。

10. 根据权利要求 1-3 之一的颗粒洗涤剂组合物，其中所述涂层包含磺酸化荧光剂和碳酸钠，任选地与少量羧甲基纤维素钠混合，还任选地与硅酸钠、水溶性或水分散性的遮蔽染料和颜料或着色染料中的一种或多种混合。

11. 根据权利要求 1-3 之一的颗粒洗涤剂组合物，其中所述洗涤剂颗粒为扁圆球体。

12. 根据权利要求 4 的颗粒洗涤剂组合物，其中至少一些数量的所述荧光剂涂覆颗粒具有除白色外的颜色。

13. 根据权利要求 4 的颗粒洗涤剂组合物，其中大部分数量的所述荧光剂涂覆颗粒具有除白色外的颜色。

14. 根据权利要求 1-3 之一的颗粒洗涤剂组合物，其中在所述涂层中还包括蓝色染料。

15. 根据权利要求 1-3 之一的颗粒洗涤剂组合物，其中所述荧光剂为织物亲和性的。

16. 根据权利要求 1-3 之一的颗粒洗涤剂组合物，其中 x 为 1-2mm，y 和 z 为 3-6mm。

17. 根据权利要求 4 的颗粒洗涤剂组合物，其中所述涂覆颗粒彼此具有基本上相同的形状和大小。

18. 根据权利要求 4 的颗粒洗涤剂组合物，其中所述涂覆颗粒在 xyz 上的变化小于 20％。

19. 根据权利要求 18 的颗粒洗涤剂组合物，其中所述变化小于 10％。

包含荧光剂的颗粒洗涤剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及包含荧光剂的颗粒洗涤剂组合物，特别是如下组合物：其在颗粒中包含至少 40 重量％表面活性剂，所述颗粒具有挤出的表面活性剂核和包含 5-45 重量％颗粒的无机涂层。

[0002] 发明背景

[0003] 理论上，通过从组合物中除去那些仅有有限清洁作用或无清洁作用的所有成分，可以设计出具有提高的环境特性的颗粒洗涤剂组合物。这样的压缩产品还将降低包装需求。然而，在实践中实现这个目的是困难的，因为颗粒洗涤剂组合物的制造通常需要使用没有显著提供清洁作用，但仍需包含以将液体成分结构化成固体的成分，以帮助加工和提高颗粒洗涤剂组合物的操作和稳定性。

[0004] 在我们未决的申请 PCT/EP2010/055256 和 PCT/EP2010/055257 中，我们提出了通过制造新的颗粒洗涤剂组合物来解决这些问题。总体上而言，使用包括以下步骤的方法来制造：将表面活性剂混合物干燥、将其挤出并切割挤出物，以形成直径大于 2mm 和厚度大于 0.2mm 的硬核颗粒。然后将这些大的核颗粒优选进行涂覆，尤其是使用无机涂层涂覆。

[0005] 包含至少 70 重量％的这些涂覆大颗粒（其具有挤出表面活性剂核）的组合物不同于现有技术的挤出洗涤剂组合物，因为它们有很少的或没有固体结构材料来硬化或结构化表面活性剂核。相反，它们使用低水分表面活性剂的混合物来获得硬度。表面活性剂的选择使得颗粒产生良好的去污力，甚至不需要任何常规的洗涤剂增效剂，因此消除了颗粒中对这种增效剂的需求。尽管挤出颗粒足够硬，使得能够切割成所需的形状而没有变形，但它们是吸湿的并且如果没有涂覆的话将粘在一起。因此，通过在流化床中将无机材料（如碳酸钠）喷雾至核颗粒上来对其涂覆将是有利的。涂层和大的颗粒大小（直径 5mm）的组合基本上消除了任何变形或结块的趋势，并且可以生产大于常规洗涤剂颗粒的具有极好的光滑度和均一外观的新的自由流动的组合物。令人惊讶地，尽管它们的体积大并且密度高，但颗粒快速溶解，残留低，并且形成清澈的清洗液体，具有极好的初始去污力。

[0006] 对于织物清洗，通常在洗涤剂组合物中使用织物亲和性 (fabric substantive) 的光学增白剂或荧光剂。当磺酸化荧光剂添加到上述引用的共同未决申请中所描述的颗粒核时会遇到问题。

[0007] GB2076011 记载了对某些磺酸化光学增白剂进行着色，但是能够在含羟基化合物存在下被染为白色。PEG 是适合的含羟基化合物，并且荧光剂在与 PEG 混合之后从黄绿色变为白色。熔融的混合物被切片，或者，据建议而不是给出实例，在流化床中使用其喷雾到洗涤剂颗粒上（第 4 页第 40 行）。

[0008] US6159920 通过喷雾一种荧光剂和非离子型表面活性剂的混合物而制备了用荧光剂涂覆的洗涤剂颗粒。其中涂层必须为无水的。喷雾在 Lödige 混合器上进行。优选的荧光剂是 Tinopal CBS.。

[0009] 发明简述

[0010] 本发明提供了一种涂覆颗粒洗涤剂组合物，所述组合物包含磺酸化荧光剂，其中

所述组合物包含大于 50 重量%的洗涤剂表面活性剂，至少 70 数量%的所述颗粒包含主要含表面活性剂的核，和含水溶性无机盐和磺酸化荧光剂的涂层，每个颗粒具有正交的尺寸 x、y 和 z，其中 x 为 0.2-2mm，y 为 2.5-8mm（优选为 3-8mm），和 z 为 2.5-8mm（优选为 3-8mm），所述颗粒彼此具有基本上相同的形状和大小。

[0011] 每个涂覆颗粒上含荧光剂的涂层的量可以为颗粒重量的 5-45%，优选 10-45%，更优选 20-35%。

[0012] 组合物中，包含核和含荧光剂涂层的颗粒的数量百分比优选至少 85%。

[0013] 涂覆颗粒优选进一步包含 0.001-3 重量%的香料。

[0014] 涂覆颗粒的核优选包含少于 5 重量%，甚至更优选少于 2.5 重量%的无机材料。

[0015] 涂层优选包含磺酸化荧光剂和碳酸钠，任选地与少量的羧甲基纤维素钠混合，还任选地与硅酸钠、水溶性或水分散性的遮蔽染料和颜料或着色染料中的一种或多种混合。

[0016] 洗涤剂颗粒期望地为直径为 3-6mm 和厚度为 1-2mm 的扁圆球体。

[0017] 至少一些、优选大部分数量的所述颗粒可以具有除白色以外的颜色。

[0018] 颗粒可以装进任何常规类型的包装中。所述包装可以具有任何方便的尺寸。

[0019] 当基础添加剂结合到挤出的颗粒或其涂层中时，组合物可具有最高达 100 重量%的所述颗粒。组合物也可以包含，例如，消泡剂颗粒。涂覆的洗涤剂颗粒中，优选核与壳（涂层）重量比率为从 3-1 ： 1，更优选 2.5-1.51 和任选地约 2 ： 1。

[0020] 荧光剂

[0021] 涂覆洗涤剂颗粒在涂覆层中包含磺酸化荧光试剂或荧光剂（荧光增白剂）。荧光试剂是熟知的并且许多这样的荧光剂可以购得。通常，这些荧光试剂以其碱金属盐的形式来供应和使用，例如，钠盐。组合物中所用的一种或多种荧光试剂的总量通常为 0.005-2 重量%，更优选 0.01-1 重量%。

[0022] 荧光剂为磺酸化的。适合地，它以其钠盐的形式使用。适合的荧光剂可以选自二磺化二苯乙烯基联苯类、二磺化三嗪基氨基均二苯代乙烯类、双（1,2,3- 三唑 -2- 基）均二苯代乙烯类、双（苯并 [b] 呋喃 -2- 基）联苯类，和 1,3- 二苯基 -2- 吡唑啉。

[0023] 优选的荧光剂有 4,4’- 双（2- 磺苯乙烯基）联苯二钠、

[0024] 2(4- 苯乙烯基 -3- 磺苯基）-2H- 萘酚 [1,2-d] 三唑钠、

[0025] 4,4’- 双 {[(4- 苯胺基 -6-(N- 甲基 -N-2 羟乙基）氨基 1,3,5- 三嗪 -2- 基）] 氨基 } 均二苯代乙烯 -2-2’ 二磺酸二钠、

[0026] 4,4’- 双 {[(4- 苯胺基 -6- 吗啉代 -1,3,5- 三嗪 -2- 基）] 氨基 } 均二苯代乙烯 -2-2’ 二磺酸二钠，Tinopal ® DMS 是 4,4’- 双 {[(4- 苯胺基 -6- 吗啉代 -1,3,5- 三嗪 -2- 基）] 氨基 } 均二苯代乙烯 -2-2’ 二磺酸二钠的二钠盐。

[0027] 4,4’- 双 -(2- 二乙醇氨基 -4- 苯胺基 -s- 三嗪 -6- 基氨基）均二苯代乙烯 -2,2’- 二磺酸盐；

[0028] 4,4’- 双 -(2,4- 二苯氨基 -s- 三嗪 -6- 基氨基）均二苯代乙烯 -2,2’- 二磺酸盐；

[0029] 4,4’- 双 -(4- 苯基 -2,1,3- 三唑 -2- 基）均二苯代乙烯 -2,2’- 二磺酸盐；

[0030] 4,4’- 双 -(2- 苯氨基 -4(1- 甲基 -2- 羟基 - 乙氨基）-s- 三嗪 -6- 基氨基）均二苯代乙烯 -2,2’- 二磺酸盐；

[0031] 2-(均二苯代乙烯基-4”-萘并-1.,2’:4,5)-1,2,3-三唑-2”-磺酸盐(2-(stilbyl-4”-naptho-1.,2’:4,5)-1,2,3-trizole-2”-sulphonate)。

[0032] 特别优选的荧光剂为Tinopal(商标)CBS-X,二-胺均二苯代乙烯二-磺酸化合物,例如Tinopal DMS pure Xtra和Blankophor(商标)HRH,吡唑啉化合物,例如Blankophor SN和Tinopal ® CBS,4,4’-双(2-磺苯乙烯基)联苯的二钠盐。Tinopal ® DMS和Tinopal ® CBS可得自BASF,巴塞尔(Basel),瑞士。

[0033] 优选地涂层溶液中还包括染料,更优选蓝色染料。

[0034] 在涂层中加入荧光剂不仅改善涂层的外观,而且也减少紫外光进入到颗粒的核中。这对于核中存在能够被UV辐射特别是UVB辐射损害的成分的情况下是有利的,所述UVB辐射即使在非常低的水平下也能够使酶例如蛋白酶失活。如果颗粒被分配到如通常用于液体组合物一样的透明容器中,则这个益处变得特别重要。适合的透明容器由UV可穿透的PET或透明聚丙烯材料制备。

[0035] 发明详述

[0036] 颗粒由核和施加在核上的涂层或壳形成,所述核包含表面活性剂。如果核颗粒是通过挤出形成的,则涂覆颗粒的外观非常令人满意。

[0037] 颗粒的制备

[0038] 优选的制备方法阐述于PCT/EP2010/055256中。它包括将表面活性剂混合在一起,然后将它们干燥至含湿量低于1%。可以使用刮膜装置。优选的刮膜装置形式是刮膜蒸发器。一种这样的合适的刮膜蒸发器是基于可从Ballestra S.p.A获得的刮膜蒸发器的“Dryex系统”。可供选择的干燥设备包括管式干燥器,例如Chemithon Turbo Tube ®干燥器,和肥皂干燥器。离开刮膜干燥器的热的物质随后冷却并粉碎为合适尺寸的碎片以进料至挤出机中。同时冷却和粉碎成碎片可以方便地使用冷却辊进行。如果来自冷却辊的碎片不适合直接进料至挤出机中,则可以将其在研磨装置中研磨,和/或可以将其与其他液体或固体成分在混合和研磨装置中进行混合,例如带轧机。如此研磨或混合的材料理想地具有1mm或更小的颗粒尺寸以进料至挤出机。

[0039] 特别有利的是在工艺中于此时加入研磨助剂。具有10nm至10μm的平均颗粒尺寸的颗粒物质优选用作碾磨助剂。在这样的材料中,可以提及的实例为:aerosil ®、alusil ®和microsil ®。

[0040] 挤出和切割

[0041] 之后,干燥的表面活性剂混合物被挤出。挤出机提供了进一步混入除表面活性剂外的成分,或者甚至加入另外的表面活性剂的机会。然而,通常优选所有的表面活性剂,或者与水混合供应(即以糊状或以溶液形式)的其他表面活性剂被加入干燥器中,以确保可以使含湿量在干燥时降低和使进料与通过挤出机的材料是足够干燥的。因此能够混合进入挤出机的其他材料主要是在洗涤剂组合物中以非常低的水平使用的那些:例如荧光剂、遮蔽染料、酶、香料、硅酮消泡剂、聚合物添加剂、和防腐剂。现发现在挤出机中混合的这些其他材料的限值为大约10重量%,但为了获得理想的产品质量,优选保持其最大值为5重量%。固体添加剂通常是优选的。液体,例如香料可以以最高2.5重量%,优选最高1.5重量%的水平添加。固体颗粒结构化(吸收液体)的材料或增效剂,例如沸石、碳酸盐、硅酸盐优选不加入待挤出的混合物中。由于非常干燥的LAS基进料材料具有自结构化性能,这

些材料是不需要的。如果使用任何一种，总量应当小于 5 重量%，优选小于 4 重量%，最优选小于 3 重量%。在这样的水平下没有发生显著的结构化，并且无机颗粒材料为不同的目的加入，例如作为流动助剂以改进颗粒进料至挤出机中。

[0042] 离开挤出机的输出物通过所使用的模具板成型。挤出的材料在中央有相对于边缘膨胀的趋势。我们已经发现，如果圆柱形挤出物在其离开挤出机时被规则地切片，所得到的形状是具有两个凸端的短圆柱体。这些颗粒在本文中描述为扁圆球体或扁豆体 (lentils)。这种形状在视觉上是令人满意的。

[0043] 涂覆

[0044] 切片的挤出颗粒然后被涂覆。涂覆使得颗粒容易被着色。涂覆使得颗粒更适合用于可能长期暴露在高湿度下的洗涤剂组合物。

[0045] 挤出的颗粒可以认为是具有主半径 (major radius) “a” 和次半径 (minor radius) “b” 的扁圆球体。因此，表面积 (S) 与体积 (V) 的比率可以如下计算：

[0046] $$\frac{S}{V}=\frac{3}{2b}+\frac{3b}{4\in a^{2}}\ln\left(\frac{1+\in}{1-\in}\right)_{\text{mm-1}}$$

[0047] 其中∈是所述颗粒的偏心率。

[0048] 虽然本领域技术人员能够假定可以使用任何已知的涂层，例如有机的，包括聚合物涂层，但是发现使用通过从水溶液中结晶而沉积的无机涂层是特别有利的，因为这似乎提供积极的溶解益处，并且即使在较低的涂层水平上涂层仍为洗涤剂颗粒提供良好的颜色。在流化工艺期间，在流化床中涂层溶液的水性喷涂也可以使洗涤剂颗粒产生进一步制圆 (rounding)。

[0049] 合适的无机涂层溶液包括碳酸钠，其可与硫酸钠和氯化钠混合。食用染料、遮蔽染料、荧光剂和其他光学改性剂可以通过将它们溶解在喷涂溶液或分散体中来加入到涂层中。增效剂盐例如碳酸钠的使用是特别有利的，因为它通过将使用中的体系缓冲在阴离子表面活性剂体系最大去污力的理想 pH，而使得洗涤剂颗粒具有更好的性能。它也增加了离子强度（已知这样可以改进在硬水中的清洁），并且它可以相容于可与涂覆的挤出洗涤剂颗粒混合的其他洗涤剂成分。如果使用流化床来施加涂层溶液，本领域技术人员将知道如何根据 Stokes 数和可能的 Akkermans 数 (FNm) 来调节喷雾条件，以便颗粒被涂覆并且没有显著地聚结。对此有帮助的合适教导可参见 EP1187903、EP993505 和 Power technology65 (1991)257-272(Ennis)。

[0050] 本领域技术人员将能够理解可以应用具有相同或不同涂层材料的多层涂层，但出于操作简便，并且最大化涂层的厚度，优选单层涂层。为使洗涤剂颗粒获得最佳的抗结块性能结果，涂层的量应当在颗粒的 3-50 重量%，优选 20-40 重量%的范围内。

[0051] 挤出颗粒洗涤剂组合物

[0052] 由于不存在不溶性结构剂材料，例如沸石，因此涂覆颗粒容易溶解在水中，并且在溶解时留下非常低的残留物或没有残留物。由于涂层的平滑性以及下层颗粒的平滑性，涂覆颗粒具有优异的视觉外观，这也被认为是在挤出的颗粒中缺少颗粒结构化材料的结果。

[0053] 当基础添加剂加入到挤出的颗粒或其涂层中时，组合物可能具有最高 100 重量%的颗粒。组合物也可以包含，例如，消泡剂颗粒。

[0054] 形状和尺寸

[0055] 涂覆洗涤剂颗粒比常规洗涤剂粉末更大，并具有较差的球形。涂覆洗涤剂颗粒优选是曲面的。涂覆洗涤剂颗粒最优选是扁豆状的（形状像完整的干扁豆）、其为一种扁圆球体，其中 z 和 y 是赤道直径，而 x 是极直径；优选 y = z。尺寸是这样的：y 和 z 至少为 2.5mm，优选至少 4mm，且 x 在 0.2-2mm，优选 1-2mm 的范围内。

[0056] 涂覆洗衣洗涤剂颗粒可以成型为圆盘状。

[0057] 核组合物

[0058] 核主要是表面活性剂。它也可以包括洗涤添加剂，例如香料、遮蔽染料、酶、清洁聚合物和去污聚合物。

[0059] 表面活性剂

[0060] 涂覆洗涤剂颗粒包含 40-90 重量%，最优选 55-90 重量%的表面活性剂。一般而言，表面活性剂体系的非离子型和阴离子型表面活性剂可以选自“Surface Active Agents”，第 1 卷，Schwartz&Perry，Interscience 1949，第 2 卷，Schwartz，Perry&Berch，Interscience 1958；Manufacturing Confectioners Company 出版的现行版“McCutecheon’s Emulsifiers and Detergents”或“Tenside-Taschenbuch”，H.Stache，第 2 版，Carl Hauser Verlag，1981 中所述的表面活性剂。优选地，所用的表面活性剂是饱和的。

[0061] 1）阴离子表面活性剂

[0062] 可以使用的合适的阴离子型洗涤剂化合物通常是具有含有约 8 至约 22 个碳原子的烷基的有机硫酸盐和磺酸盐的水溶性碱金属盐，术语烷基用于包括高级酰基的烷基部分。合适的合成阴离子型洗涤剂化合物的实例是烷基硫酸钠和烷基硫酸钾，尤其是通过将产自例如牛脂或椰子油的高级 C_8 至 C_{18} 醇硫酸化获得的那些；烷基 C_9-C_{20} 苯磺酸钠和钾，特别是直链仲烷基 C_{10}-C_{15} 苯磺酸钠；和烷基甘油醚磺酸钠，尤其是源自牛脂或椰子油的高级醇和源自石油的合成醇的那些醚。最优选的阴离子型表面活性剂是月桂基醚硫酸钠（SLES）（特别优选具有 1-3 个乙氧基）、C_{10}-C_{15} 烷基苯磺酸钠和 C_{12}-C_{18} 烷基硫酸钠。如 EP-A-328 177（Unilever）中所述的显示出抗盐析的那些表面活性剂、EP-A-070 074 中所述的烷基多聚糖苷表面活性剂，以及烷基单糖苷也是合适的。表面活性剂的链可以是支链的或直链的。

[0063] 还可以存在皂。所用的脂肪酸皂优选含有约 16 至约 22 个碳原子，优选是直链构型。来自皂的阴离子贡献优选占总阴离子的 0-30 重量%。使用大于 10 重量%的皂是不优选的。优选地，至少 50 重量%的阴离子型表面活性剂选自：C_{11}-C_{15} 烷基苯磺酸钠、和 C_{12}-C_{18} 烷基硫酸钠。

[0064] 优选地，阴离子型表面活性剂以 15-85 重量%的水平存在于涂覆洗衣洗涤剂颗粒中，更优选 50-80 重量%。

[0065] 2）非离子型表面活性剂

[0066] 具体地，可以使用的合适的非离子型洗涤剂化合物包括具有疏水基和活性氢原子的化合物（例如，脂肪醇、酸、酰胺或烷基酚）与环氧烷（尤其是单独的环氧乙烷或其与环氧丙烷一起）的反应产物。优选的非离子型洗涤剂化合物是 C_6-C_{22} 烷基酚－环氧乙烷缩合物，一般为 5-25EO，即每个分子 5-25 个环氧乙烷单元，以及脂族 C_8-C_{18} 伯或伸直链或支链醇与环氧乙烷的缩合产物，一般为 5-50EO。优选地，非离子型是 10-50EO，更优选 20-35EO。特

别优选烷基乙氧基化物。

[0067] 优选，非离子型表面活性剂以 5-75 重量%，更优选 10 至 40 重量%的水平存在于涂覆洗衣洗涤剂颗粒中。

[0068] 阳离子型表面活性剂可以作为次要成分优选以 0-5 重量%的水平存在。

[0069] 优选地，在干燥之前将所有表面活性剂混合在一起。可以使用常规的混合设备。洗衣洗涤剂颗粒的表面活性剂核可以通过辊筒压制来形成，并且随后涂覆无机盐。

[0070] 耐钙表面活性剂体系

[0071] 在另一个方面中，核是耐钙的，并且这是优选的方面，因为这降低了对增效剂的需求。

[0072] 优选对于硬水中有效洗涤不需要存在增效剂的表面活性剂混合物。如果它们通过下文中列出的测试，将这样的混合物称为耐钙表面活性剂混合物。然而，本发明也可以用于使用天然产生的或使用水软化剂制得的软水的洗涤。在这种情况下，钙耐受性不再重要并且可以使用耐钙混合物以外的混合物。

[0073] 如下测试表面活性剂混合物的钙耐受性：

[0074] 以每升水 0.7g 表面活性剂固体的浓度来制备所测试的表面活性剂混合物，其含有足量钙离子以使 French 硬度为 40(4×10^{-3} 摩尔 Ca^{2+})。将其他不含硬度离子的电解质（如，氯化钠、硫酸钠和氢氧化钠）加入溶液中，以将离子强度调节至 0.05M 以及将 pH 调节至 10。在样品制备 15 分钟后，测量 540nm 波长光通过 4mm 样品的吸收。进行十次测量并且计算平均值。产生小于 0.08 吸收值的样品被认为是耐钙的。

[0075] 满足上述钙耐受性测试的表面活性剂混合物的实例包括具有 LAS 表面活性剂（其自身不是耐钙的）作为主要部分与一种或多种其他耐钙表面活性剂（助表面活性剂）混合，以产生几乎没有与增效剂一起使用并且通过了给定测试的足够耐钙的混合物。合适的耐钙助表面活性剂包括 SLES 1-7EO 和烷基 - 乙氧基化物非离子型表面活性剂，特别是熔点低于 40℃的那些。

[0076] LAS/SLES 表面活性剂混合物具有优于 LAS 非离子型表面活性剂混合物的泡沫性能并且因此对于需要高水平泡沫的手洗制剂是优选的。可以以最高为 30％的水平来使用 SLES。优选的耐钙涂覆洗衣洗涤剂颗粒包含 15-100 重量%的阴离子表面活性剂，其中 20-30 重量%是月桂基醚硫酸钠。

[0077] LAS/NI 表面活性剂混合物提供了更硬的颗粒，并且其更低的泡沫性能使得它更适合用于自动洗衣机使用。

[0078] 涂层

[0079] 涂层主要成分为水溶性无机盐和磺酸化荧光剂。所述荧光剂如上文所描述。涂层中可以包括其它水相容的成分。例如成膜聚合物例如羧甲基纤维素钠、遮蔽染料、硅酸盐、颜料和染料。

[0080] 水溶性无机盐

[0081] 水溶性无机盐优选选自碳酸钠、氯化钠、硅酸钠和硫酸钠，或其混合物，最优选 70-100％为碳酸钠。水溶性无机盐作为涂层存在于颗粒上。水溶性无机盐优选以将洗衣洗涤剂颗粒的粘度降至颗粒自由流动的值的水平存在。

[0082] 本领域技术人员将认识到尽管可以应用由相同或不同涂层材料制成的多层涂层，

但为了操作简便，并且最大化涂层的厚度，优选单层涂层。为使洗涤剂颗粒获得最佳的抗结块性能结果并控制从包装中的流出，涂层的含量应当在颗粒的 5-45 重量%，优选 20-40 重量%，甚至更优选 25-35 重量%的范围内。

[0083] 涂层通过从水溶性无机盐的水溶液中结晶而施加于表面活性剂核的表面。水溶液优选含有大于 50g/L，更优选大于 200g/L 的盐。现已经发现了流化床中的涂层溶液的水性喷射产生了良好的结果，并且在流化过程中还可以产生洗涤剂颗粒的轻微制圆。可能需要干燥和 / 或冷却来完成该方法。

[0084] 通过涂覆本发明的大的洗涤剂颗粒，利用例如 5 重量%的涂层水平可获得的涂层厚度比在通常尺寸的洗涤剂颗粒（直径 0.5-2mm 的球体）上获得的更大。

[0085] 为了获得最佳的溶解性能，这一表面积与体积的比率必须大于 $3mm^{-1}$。然而，涂层厚度反比于这一系数，因而对于涂层，“涂覆颗粒的表面积”除以“涂覆颗粒的体积”的比率应当低于 $15mm^{-1}$。

[0086] 涂覆洗涤剂颗粒

[0087] 涂覆洗涤剂颗粒构成 70-100 重量%，优选 85-90 重量%的洗涤剂组合物。

[0088] 优选地，涂覆洗涤剂颗粒形状和大小基本上相同，这意味着至少 90%至 100%的涂覆洗涤剂颗粒在其 x、y 和 z 尺寸上从最大至最小的涂覆洗涤剂颗粒相应尺寸的变化在 20%、优选 10%以内。

[0089] 含水量

[0090] 在 293K 和 50%相对湿度下，涂覆颗粒优选包含 0-15 重量%的水，更优选 0-10 重量%，最优选 1-5 重量%的水。这有助于颗粒的储存稳定性及其机械性能。

[0091] 其他成分

[0092] 在涂层或核中可以存在如下描述的成分。

[0093] 染料

[0094] 染料可以有利地加入涂层中；它也可以可替代地加入核中。在这种情形中优选在形成核之前将染料溶解于表面活性剂中。

[0095] 染料描述于 K.Hunger 编辑的 Industrial Dyes 2003Wiley-VCH ISBN 3-527-30426-6 中。

[0096] 染料选自阴离子型和非离子型染料。阴离子型染料在 pH 7 的水性介质中是带负电的。阴离子型染料的实例发现于颜色索引 (Colour Index)（染色工做者及配色师协会 (Society ofDyers and Colourists) 和美国纺织化学师与印染师协会 2002(American Association of Textile Chemists and Colorists 2002)）中的酸性和直接染料类别中。阴离子型染料优选含有至少一个磺酸盐或羧酸盐基团。非离子型染料在 pH 7 的水性介质中是不带电的，实例发现于颜色索引 (Colour Index) 中的分散染料类别中。

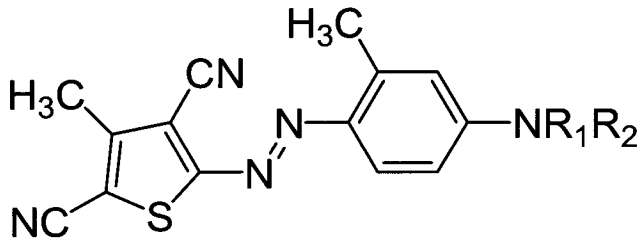
[0097] 染料可以烷氧基化。烷氧基化染料优选具有以下的通式：染料 $-NR_1R_2$。NR_1R_2 基团连接到染料的芳香环。R_1 和 R_2 独立地选自具有 2 个或更多个重复单元的聚氧化烯链，并且优选具有 2-20 个重复单元。聚氧化烯链的实例包括环氧乙烷、环氧丙烷、缩水甘油醚 (glycidol oxide)、氧化丁烯及其混合物。

[0098] 优选的聚氧化烯链是 $[(CH_2CR_3HO)_x(CH_2CR_4HO)_yR_5)$，其中 $x+y \leqslant 5$，其中 $y \geqslant 1$，并且 $z = 0-5$，R_3 选自：H、CH_3、$CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 及其混合物；R_4 选自：H、$CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 及其混合

物；以及 R_5 选自：H、和 CH_3。

[0099] 用于本发明中的优选烷氧基化染料是：

[0100]



[0101] 优选地，染料选自酸性染料、分散染料和烷氧基化染料。

[0102] 最优选地，染料是非离子型染料。

[0103] 优选地，染料选自具有蒽醌、单－偶氮、双－偶氮、呫吨、酞菁、和吩嗪发色团的那些。更优选地，染料选自具有蒽醌和单－偶氮发色团的那些。

[0104] 在优选的工艺中，染料加入涂层浆料中并搅拌，之后施涂于颗粒的核上。施涂可以通过任何合适的方法，优选喷雾到如以上详述的核颗粒上。

[0105] 染料可以是任何颜色的，优选染料是蓝色、紫色、绿色或红色。最优选，染料是蓝色或紫色。

[0106] 优选地，染料选自：酸性蓝 80、酸性蓝 62、酸性紫 43、酸性绿 25、直接蓝 86、酸性蓝 59、酸性蓝 98、直接紫 9、直接紫 99、直接紫 35、直接紫 51、酸性紫 50、酸性黄 3、酸性红 94、酸性红 51、酸性红 95、酸性红 92、酸性红 98、酸性红 87、酸性黄 73、酸性红 50、酸性紫 9、酸性红 52、食品黑 1、食品黑 2、酸性红 163、酸性黑 1、酸性橙 24、酸性黄 23、酸性黄 40、酸性黄 11、酸性红 180、酸性红 155、酸性红 1、酸性红 33、酸性红 41、酸性红 19、酸性橙 10、酸性红 27、酸性红 26、酸性橙 20、酸性橙 6、磺酸化的 Al 和 Zn 酞菁、溶剂紫 13、分散紫 26、分散紫 28、溶剂绿 3、溶剂蓝 63、分散蓝 56、分散紫 27、溶剂黄 33、分散蓝 79:1。

[0107] 染料优选是为洗衣织物赋予洁白感的遮蔽染料 (shading dye)。

[0108] 染料可以共价结合到聚合物上。

[0109] 可以使用染料组合。

[0110] 香料

[0111] 优选地，组合物包含香料。香料优选在 0.001-3 重量%，最优选 0.1-1 重量% 的范围内。在 CFTA Publications 出版的 CTFA(Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association)1992 International Buyers Guide 和 Schnell Publishing Co 出版的 OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition 中提供了许多合适的香料实例。

[0112] 在制剂中存在多种香料成分是常见的。在本发明的组合物中，可存在四种或更多种，优选五种或更多种，更优选六种或更多种，乃至七种或更多种不同的香料成分。

[0113] 在香料混合物中，优选 15-25 重量% 是头香。头香由 Poucher(Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80[1955]) 定义。优选的头香选自柑橘油、里哪醇、醋酸里哪酯、薰衣草、二氢月桂烯醇、玫瑰醚和顺 -3- 己醇。香料可以作为液体或作为包封的香料颗粒加入至核中。香料可以与非离子型材料混合，并应用作为挤出颗粒的涂层，例如通过与熔融非离子型表面活性剂混合喷雾。香料也可以利用独立的香料细粒引入至组合物中，则然后洗涤剂颗粒不需要包含任何香料。

[0114] 优选涂覆洗衣洗涤剂颗粒不含过氧漂白剂，例如，过碳酸钠、过硼酸钠和过酸。

[0115] 聚合物

[0116] 组合物可以包含一种或多种其他的聚合物。实例是羧甲基纤维素、聚（乙二醇）、聚（乙烯醇）、聚乙烯亚胺、乙氧基化聚乙烯亚胺、水溶性聚酯聚合物聚羧酸酯，如聚丙烯酸酯、马来酸 / 丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂基酯 / 丙烯酸共聚物。

[0117] 酶

[0118] 优选组合物中存在一种或多种酶。

[0119] 优选地，每种酶的水平为 0.0001 重量％至 0.5 重量％蛋白质。尤其考虑的酶包括蛋白酶、α - 淀粉酶、纤维素酶、脂肪酶、过氧化物酶 / 氧化酶、果胶酸盐裂解酶和甘露聚糖酶，或其混合物。

[0120] 合适的脂肪酶包括细菌或真菌来源的那些。包括化学修饰或蛋白质工程突变体。有用的脂肪酶实例包括来自腐质霉属 (Humicola)（也称嗜热丝孢菌属 (Thermomyces)）的脂肪酶，例如 EP 258 068 和 EP 305 216 中所述的来自柔毛腐质霉 (H.lanuginosa(T.lanuginosus)) 或如 WO96/13580 中所述的来自特异腐质霉 (H.insolens)；假单胞菌属 (Pseudomonas) 脂肪酶，例如来自产碱假单胞菌 (P.alcaligenes) 或类产碱假单胞菌 (P.pseudoalcaligenes)(EP 218 272)、洋葱假单胞菌 (P.cepacia)(EP 331 376)、斯氏假单胞菌 (P.stutzeri)(GB 1,372,034)、荧光假单胞菌 (P.fluorescens)、假单胞菌属菌株 SD 705(WO 95/06720 和 WO 96/27002)、威斯康星假单胞菌 (P.wisconsinensis)(WO96/12012)；芽孢杆菌属 (Bacillus) 脂肪酶，例如来自枯草芽孢杆菌 (B.subtilis)(Dartois 等 (1993)，Biochemica et Biophysica Acta,1131,253-360)、嗜热芽孢杆菌 (B.stearothermophilus)(JP 64/744992) 或短小芽孢杆菌 (B.pumilus)(WO 91/16422)。

[0121] 其他实例为脂肪酶变体，如 WO92/05249、WO 94/01541、EP 407 225、EP 260 105、WO 95/35381、WO 96/00292、WO 95/30744、WO 94/25578、WO 95/14783、WO 95/22615、WO 97/04079 和 WO 97/07202、WO00/60063、WO 09/107091 和 WO09/111258 中所述的那些。

[0122] 优选的脂肪酶包括 Lipolase™ 和 Lipolase Ultra™、Lipex™(Novozymes A/S) 和 Lipoclean™。

[0123] 本发明的方法可以在归类为 EC 3.1.1.4 和 / 或 EC 3.1.1.32 的磷脂酶的存在下进行。如在此所用的，术语磷脂酶是对磷脂具有活性的酶。

[0124] 磷脂，如卵磷脂或磷脂酰胆碱，其由用两个脂肪酸在外部 (sn-1) 和中间 (sn-2) 的位置酯化并且用磷酸在第三个位置酯化的甘油组成；磷酸进而可以酯化成氨基醇。磷脂酶是参与磷脂水解的酶。可以区分几种磷脂酶活性的类型，包括磷脂酶 A_1 和 A_2，其水解一个脂肪酰基（分别在 sn-1 和 sn-2 位）以形成溶血磷脂；以及溶血磷脂酶（或磷脂酶 B），其可以水解溶血磷脂中剩余的脂肪酰基。磷脂酶 C 和磷脂酶 D（磷酸二酯酶）分别释放二酰基甘油或磷脂酸。

[0125] 合适的蛋白酶包括动物、植物或微生物来源的那些。优选微生物来源。包括化学修饰或蛋白质工程突变体。蛋白酶可以是丝氨酸蛋白酶或金属蛋白酶，优选碱性微生物蛋白酶或类胰蛋白酶。适合的蛋白酶包括 Alcalase™、Savinase™、Primase™、Duralase™、Dyrazym™、Esperase™、Everlase™、Polarzyme™ 和 Kannase™(Novozymes A/S)，Maxatase™、Maxacal™、Maxapem™、Properase™、Purafect™、Purafect OxP™、FN2™ 和 FN3™(Genencor

International Inc.)

[0126] 本发明的方法可以在归类为EC 3.1.1.74的角质酶的存在下进行。根据本发明使用的角质酶可以是任何来源的。优选角质酶是微生物来源的,特别是细菌、真菌或酵母来源。

[0127] 合适的淀粉酶(α和/或β)包括细菌或真菌来源的那些。包括化学修饰或蛋白质工程突变体。淀粉酶包括,例如,获自芽孢杆菌属(Bacillus)的α-淀粉酶,例如,更详细描述于GB 1,296,839中的地衣芽孢杆菌(B.licheniformis)的特定菌株,或WO 95/026397或WO 00/060060中公开的芽孢杆菌属(Bacillus sp.)菌株。适合的淀粉酶是Duramyl™、Termamyl™、Termamyl Ultra™、Natalase™、Stainzyme™、Fungamyl™和BAN™(Novozymes A/S),Rapidase™和Purastar™(来自Genencor International Inc.)。

[0128] 合适的纤维素酶包括细菌或真菌来源的那些。包括化学修饰或蛋白质工程突变体。合适的纤维素酶包括来自芽孢杆菌属(Bacillus)、假单胞菌属(Pseudomonas)、腐质霉属(Humicola)、镰刀霉属(Fusarium)、梭孢壳属(Thielavia)、枝顶孢属(Acremonium)的纤维素酶,例如,由特异腐质霉(Humicola insolens)、土生梭孢霉(Thielavia terrestris)、嗜热毁丝霉(Myceliophthora thermophila)和尖孢镰刀菌(Fusarium oxysporum)所产生的真菌纤维素酶,其公开在US 4,435,307、US5,648,263、US 5,691,178、US 5,776,757、WO 89/09259、WO 96/029397和WO 98/012307中。纤维素酶包括Celluzyme™、Carezyme™、Endolase™、Renozyme™(Novozymes A/S)、Clazinase™和Puradax HA™(Genencor International Inc.),以及KAC-500(B)™(Kao Corporation)。

[0129] 合适的过氧化物酶/氧化酶包括植物、细菌或真菌来源的那些。包括化学修饰或蛋白质工程突变体。有用的过氧化物酶实例包括来自鬼伞属(Coprinus)的过氧化物酶,例如来自灰盖鬼伞(C.cinereus)及其变体,如WO 93/24618、WO 95/10602和WO 98/15257中所述的那些。过氧化物酶包括Guardzyme™和Novozym™ 51004(Novozymes A/S)。

[0130] 更多适用的酶公开于WO2009/087524、WO2009/090576、WO2009/148983和WO2008/007318中。

[0131] 酶稳定剂

[0132] 组合物中存在的任何酶可以使用常规的稳定剂来稳定,例如,多元醇(如丙二醇或甘油)、糖或糖醇、乳酸、硼酸或硼酸衍生物(例如,芳族硼酸酯)或苯基硼酸衍生物(如4-甲酰基苯基硼酸),并且组合物可以如在例如WO 92/19709和WO 92/19708中所描述进行配制。

[0133] 螯合剂可以存在于涂覆洗涤剂颗粒中。

[0134] 现将参照下面非限制性的实施例对本发明作进一步的描述。

实施例

[0135] 实施例1和比较例A

[0136] 将表面活性剂原料混合在一起,以获得包含85份LAS和15份非离子型表面活性剂的67重量%活性糊状物。

[0137] 所使用的原料是:

[0138] 直链烷基苯磺酸钠(LAS):Unger Ufasan 65

[0139] 非离子型(NI):BASF Lutensol AO30

[0140] 将糊状物预热至进料温度,并且进料到刮膜蒸发器的顶部以降低含水量并且产生固体紧密的表面活性剂混合物,其通过了钙耐受性测试。表 1 中给出了用于产生这种 LAS/NI 混合物的条件。

[0141] 表 1

[0142]

	夹套容器温度	81 °C
进料	额定处理量	55 kg/hr
	温度	59 °C
	密度	1.08 kg/l
产品	湿度(KF*)	0.85 %
	游离 NaOH	0.06 %

[0143] *利用 Karl Fischer 法分析

[0144] 从所述转膜蒸发器底部一出来,干燥的表面活性剂混合物就下落到冷却辊内,在冷却辊内冷却至低于 30℃。

[0145] 离开冷却辊后,使用锤式研磨机将冷却的干燥表面活性剂混合物颗粒碾碎,还将 2% Alusil ®作为研磨助剂加入锤式研磨机中。

[0146] 所得到的碾碎材料是吸湿的,因此将其储存于密封的容器中。

[0147] 将冷却的干燥碾碎组合物进料到配置有成型孔板和切割刀片的双螺杆共转(corotating)挤出机中。还将表 2 所示的多种其他成分定量进料到挤出机中。

[0148] 表 2

[0149]

	比较例 A	实施例 1
挤出机(核)		
LAS/NI 混合物	64.3	64.7
SCMC	1.0	1.0
荧光剂**	0.75	
香料	0.75	0.75

[0150] **使用的荧光剂为 Tinopal CBSX——一种磺酸化荧光剂。

[0151] 颗粒然后使用 Strea 1 流化床进行涂覆。涂层作为水溶液来加入,并在表 3 中给定的条件下完成涂覆。涂层重量%是基于涂层颗粒的重量。

[0152] 表 3

[0153]

实施例	A	1
固体质量[kg]	1.25	1.25
涂层溶液	碳酸钠（30%）	碳酸钠（30%）
		荧光剂**
涂层溶液质量[kg]	1.8	1.8
空气进口温度[℃]	80	80
空气出口温度[℃]	38	36
涂层进料速率[g/min]	16	17
涂层进料温度[℃]	55	53

[0154] ** 使用的荧光剂为 Tinopal CBSX——一种磺酸盐荧光剂。

[0155] 涂覆后测量材料性能，在表 4 中给出。

[0156] 表 4

[0157]

	实施例 A	实施例 1
流化床（涂层）		
碳酸盐	27.5	28.2
荧光剂		0.75
杂质 / 水分	5.7	4.6
颜色	黄 / 绿	灰白

[0158] 实施例 1 显示，令人惊讶地，当将荧光剂加入到涂层中而不是在比较例 A 中将荧光剂挤出到颗粒的核中时，涂覆颗粒的颜色获得改善。这并不是预期的结果。据认为，如果荧光剂藏在颗粒的核中，颗粒会具有更少的变色。

[0159] 实施例 2 和 3

[0160] 实施例 2 和 3 的颗粒如实施例 1 所描述进行制备。期望的产品颜色为白色和蓝色的混合。

[0161]

	实施例 2（白色）	实施例 3 蓝色和白色	
挤出机（核）		蓝色	白色
LAS/非离子型混合物	64.79	64.4	63.7
SCMC	1.0	1.0	1.0
荧光剂			
香料	1.0	1.0	1.0
流化床（涂层）			
碳酸盐	30	31.2	30.5
荧光剂	0.21	0.32	0.04
蓝色染料	0	0.03	
杂质/水分	3	2.05	3.76

[0162] 实施例 2，如同实施例 1，再次为接近白色。

[0163] 通过将大部分荧光剂与实施例 3 蓝色部分的蓝色染料结合，该实施例的白色部分获得进一步的改善。此外，与比较例的蓝色颗粒中不含任何荧光剂相比，该蓝色看起来是更亮的颜色。

[0164] 比较例出自 DE 10 2006 034 900A1 中公开的内容，并将其应用到大洗涤剂颗粒。

[0165] 1) 制备荧光剂“溶液”

[0166] 将 91.3 份 Lutensol AO 7 的混合物放置在烧杯上，其 pH 测定为 7。向其中加入 8.7 份之前已经使用研杵和研钵精细地研磨过的 TinopalCBS-X。

[0167] 然后使用 Silverson(Model L4RT) 高剪切均化器将 Lutensol/ 荧光剂混合物进行均化。

[0168] 2)LAS/PAS/NI 挤出物的制备

[0169] 使用 ThermoFisher 24HC 双螺杆挤出机，在 8 千克 / 小时的速率下操作，将 1100g 干燥的、磨碎的表面活性剂混合物 (LAS/PAS/NI 以重量计为 68/17/15) 挤出。将挤出机入口温度设置为 20℃，在即将到达模具板之前温度升高至 40℃。使用的模具板钻有 6 个直径为 5mm 的圆形孔。

[0170] 使用高速切割机，在模板后对挤出产物进行切割，以得到具有 1mm 厚度的自由流动产品。

[0171] 3) 用碳酸钠涂覆 LAS/PAS/NI 挤出物

[0172] 将 764g 来自实施例 2 的挤出物装载到 Strea 1 实验室流化床干燥器 (Aeromatic-Fielder AG) 的流化室，并使用顶部喷雾构造喷雾涂覆 1069g 的在 748.3g 去离子水中含有 320.7g 碳酸钠的溶液。

[0173] 将涂层溶液通过蠕动泵 (Watson-Marlow 型号 101U/R) 进料到 Streal 的喷嘴中，初始速度为 3.3 克 / 分钟，在涂覆试验的过程中升高到 9.1 克 / 分钟。

[0174] 流化床涂布器如下运行：初始空气入口温度为 55℃，在涂覆试验的过程中增加到 90℃，而在整个涂覆工艺中维持出口温度为 45-50℃。

[0175] 所得的产品为自由流动的。

[0176] 4) 含有荧光剂的挤出物的制备

[0177] 将 93.5 重量％的来自上述 3) 的 LAS/PAS/NI 挤出物放置于转鼓混合器内，并将 3.9 重量％的 Lutensol/ 荧光剂制剂喷雾至其上。然后用 2.6 重量％的 Wessalith P 将所得的产品粉末化。

[0178] 得到的混合物形成无法自由流动的粘性物质。

[0179] 5) 制备具有荧光剂的涂覆挤出物

[0180] 将 93.5 重量％的来自上述 4) 的 LAS/PAS/NI 挤出物放置于转鼓混合器内，并将 3.9 重量％的 Lutensol/ 荧光剂制剂喷雾至其上。然后用 2.6 重量％的 Wessalith P 将所得的产品粉末化。

[0181] 得到的混合物形成无法自由流动的粘性物质。