

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 17/06

C11D 11/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97182399.5

[43]公开日 2000年12月6日

[11]公开号 CN 1276006A

[22]申请日 1997.10.28 [21]申请号 97182399.5

[30]优先权

[32]1997.9.11 [33]WO [31]PCT/EP97/04975

[86]国际申请 PCT/EP97/05945 1997.10.28

[87]国际公布 WO99/13045 德 1999.3.18

[85]进入国家阶段日期 2000.4.6

[71]申请人 亨克尔两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72]发明人 K·帕茨 W·拉斯

P·桑德库勒

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 吴亦华

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 粒状洗涤剂或清洗剂的制备方法

[57]摘要

本发明提供一种粒状洗涤剂或清洗剂或用于此的复合物或经处理的原料,它们甚至在表面积变小时,尤其是在它们呈球形(珠形)时,在水洗液中溶解时,具有改善的崩解特性。此外,该方法是经济的,无需采用耗费的干燥步骤。该粒状洗涤剂或清洗剂或为此的多成分混合物或经处理的原料的堆比重高于 600g/l,并且通过将洗涤剂或清洗剂复合物和/或原料混合在一起并同时或接着进行成形而制备。其是如下获得的:首先制备一种预混合物,所述的预混合物含有单种原料和/或复合物,它们在室温和 1 巴的压力下以固体形式存在,随后在施加压缩力的条件下,将该预混合物制成一种颗粒,以及必要时接着进行一步的处理或加工,其特征在于预混合物基本上是无水的,并且使用一种在成形条件下,特别是在室温和在 1 巴的压力下呈液态并以在非水溶液中溶胀的聚合物形式存在的成形助剂。

ISSN 1000-8427-4



权利要求书

1. 一种堆比重高于 600g/l 的粒状洗涤剂或清洗剂或多成分组分或经处理的原料的制备方法, 所述多成分组分或经处理的原料与其它成分混合构成所述的洗涤剂或清洗剂, 包括将洗涤剂或清洗剂复合物和/或原料混合在一起并同时或接着进行成形, 其中, 首先制备一种预混合物, 所述的预混合物含有单种原料和/或复合物, 它们在室温和 1 巴的压力下以固体形式存在, 随后在施加压缩力的条件下, 将该预混合物制成一种颗粒, 以及必要时接着进行进一步的处理或加工, 其特征在于预混合物基本上是无水的, 并且使用一种在成形条件下, 特别是在室温和在 1 巴的压力下呈液态并以在非水溶液中溶胀的聚合物形式存在的成形助剂。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 无水溶胀聚合物是由无水液体和聚合物组成的体系, 其中在室温下, 在聚合物存在下, 该体系的粘度比无水液体本身高至少 20 倍, 特别是 300 至 5000 倍。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 成形助剂的粘度在室温下是 200 至 10000mPas, 特别是 400 至 6000 mPas。

4. 权利要求 3 的方法, 其特征在于, 在更高的温度下, 成形助剂的粘度与室温下的粘度值仅略微不同, 并在 60℃ 下其粘度是 250 至 2500 mPas。

5. 权利要求 1 至 4 之一的方法, 其特征在于, 成形助剂的无水液体组分选自在室温下呈液态的、沸点(在 1 巴下)超过 80℃, 特别是超过 120℃ 的一、二或三元醇和在室温下呈液态的非离子表面活性剂。

6. 权利要求 5 的方法, 其特征在于, 成形助剂的无水液体组分选自正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、丙三醇、二-或三-乙二醇或-丙二醇或其混合物。

7. 权利要求 1 至 6 之一的方法, 其特征在于, 在无水液体中产生溶胀体系的聚合物选自聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、丙烯酸和马来酸的共聚物、聚乙烯醇、苍耳烷、部分水解的淀粉、藻酸盐、支链淀粉、携带甲基醚、羟乙基醚、羟丙基醚和/或羟丁基醚基团的淀粉或纤维素、磷酸



化的淀粉如二磷酸淀粉以及无机聚合物如层状硅酸盐以及它们的混合物。

8. 权利要求 1 至 7 之一的方法，其特征在于，在成形助剂中，聚合物在无水液体中的浓度是 5 重量% 至 20 重量%，特别是 6 重量% 至 12 重量%。

9. 权利要求 1 至 8 之一的方法，其特征在于，基于待压缩的预混合物计，成形助剂的含量是 2 重量% 至 20 重量% 以下，特别是 3 重量% 至 10 重量%。

10. 权利要求 1 至 9 之一的方法，其特征在于，使用的成形助剂在 30℃ 下，在 1 升水中 8 克的浓度下，在 90 秒内至少几乎完全溶解。

11. 权利要求 1 至 10 之一的方法，其特征在于，预混合物的总含水量不超过 15 重量%，其中水不以游离的形式存在，并且优选未与沸石和/或硅酸盐结合的水含量应不超过 10 重量% 和特别是低于 7 重量%。

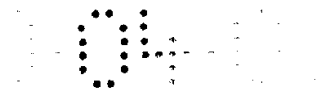
12. 权利要求 1 至 11 之一的方法，其特征在于，压缩成形通过附聚步骤进行，其中使预混合物在对此适合的设备中进行附聚造粒，并且以无水溶胀聚合物形式存在的成形助剂起粘合剂的作用。

13. 权利要求 12 的方法，其特征在于，将待压缩的预混合物的固态组分放置在造粒机中，混合器也可作为造粒机，如果需要通过加入液态非离子表面活性剂粘结可能存在的粉尘，并且在造粒机中引入成形助剂。

14. 权利要求 12 或 13 的方法，其特征在于，在附聚过程中，控制机械和操作参数以及以无水溶胀聚合物形式存在的成形助剂的种类和量，以获得在结构上至少接近球状（珠状）的粒状体。

15. 权利要求 1 至 11 之一的方法，其特征在于，通过挤压进行成形，其中预混合物在压力下压缩、塑化，通过挤压机头部的多孔喷嘴板挤压成细束状，接着借助于旋转的切碎装置优选切成近似球状（珠状）至圆柱状颗粒。

16. 权利要求 1 至 15 之一的方法，其特征在于，将具有较宽颗粒尺寸分布和较高细颗粒百分比的预混合物转变成具有较窄颗粒尺寸分布和较低细颗粒百分比的最终产品。



17. 权利要求 1 至 16 之一的方法制备的、堆比重高于 600g/l 的粒状洗涤剂或清洗剂、用于此的复合物或经处理的原料，其中，首先制备一种预混合物，所述的预混合物含有单种原料和/或复合物，它们在室温和 1 巴的压力下以固体形式存在，随后在施加压缩力的条件下，将该预混合物制成一种颗粒，以及必要时接着进行进一步的处理或加工，其中预混合物基本上是无水的，并且使用一种在成形条件下，特别是在室温和在 1 巴的压力下呈液态并以在非水溶液中溶胀的聚合物形式存在的成形助剂，其特征在于，粒状洗涤剂或清洗剂的溶解性取决于所使用的单种原料和复合物的溶解性。

18. 权利要求 17 的组合物，其特征在于，它们具有蜂窝状结构，蜂窝的巢室中填满了固体物质。

19. 权利要求 17 或 18 的的粒化或挤压的洗涤剂，其特征在于，它至少 80 重量%是由本发明制备的复合物和/或经处理的原料组成，且尤其至少 80 重量%由本发明制备的基础颗粒或基础挤出物组成，其中特别有利的是当其余的组分同样是由权利要求 1 至 15 之一的方法制备的复合物或经处理的原料。

20. 权利要求 17 至 19 之一的洗涤剂，其特征在于，它含有通过熔融附聚而粘附上的粉尘状或至少细颗粒的成分（所谓的细颗粒）作为外壳。

说明书

粒状洗涤剂或清洗剂的制备方法

本发明涉及借助于非常适合的造粒方法制备粒状洗涤剂或清洗剂或多成分组分的方法，以及由此制备的洗涤剂或清洗剂。所述多成分组分与其它成分混分构成所述洗涤剂或清洗剂。

很久以来，现有技术中已经有堆比重高于 600g/l 的粒状洗涤剂或清洗剂。近年来，伴随着堆比重的增大，出现洗涤活性成分和清洗活性成分的浓缩，使得消费者在每次洗涤或清洗过程中所需计量加入的洗涤剂的体积更小，而且质量也更少。堆比重的提高，尤其是洗涤剂或清洗剂中洗涤活性物质或清洗活性物质浓度的提高，从消费者的角度来看，通常是以溶解度变差（原因是所使用的洗涤剂的溶解速度变慢）为代价的。这种不希望有的延迟溶解尤其由一系列实际中常用的阴离子和非离子表面活性剂以及尤其是相应的表面活性剂混合物在水中溶解时易于形成凝胶相所致。这种凝胶化在表面活性剂的含量为 10 重量%（以洗涤剂总量为基础计）时已经产生，也就是说，在洗涤剂或清洗剂中的常规表面活性剂含量下就会产生凝胶化。根据经验，随着颗粒的结构越致密，这种形成凝胶的倾向也越大。

EP 0 486 592B1 公开了一种堆比重高于 600g/l 的颗粒或挤压洗涤剂或清洗剂，它们含有至少 15 重量%，至多约 35 重量%的阴离子和/或非离子表面活性剂。其可按如下方法制备：将固态、可自由流动的预混合物在 25 至 200 巴的高压下压制成本状，借助于切割装置，将从多孔挤压板排出后的束切割成预定的颗粒大小并倒圆而制成，其中所述的预混合物含有优选是表面活性剂含水浆料和/或聚合物水溶液的增塑剂和/或润滑剂。预混合物至少部分由固态成分组成，必要时与液态成分例如在室温下呈液态的非离子表面活性剂混合。如上所述，在优选的实施方式中，使用含水制剂作为增塑剂和/或润滑剂。但是，也可使用沸点较高的有机液体，必要时再将它们与水混合使用。然而，该专利未公开无水挤压时



的工艺条件。所制成的挤压物或者已经可作为洗涤剂或清洗剂使用，或者也可接着与其它的粒状或粉状组分一起被加工成即可使用的洗涤剂或清洗剂。由于颗粒的高压缩度和相对高的表面活性剂含量，也由于消费者所喜好的球形或珠状（它们与常规的颗粒相比，小得多的表面积），因此，取决于所选择的表面活性剂的组合，可能出现上面提及的麻烦。

由国际专利申请 WO-A-93/15180 已知，这种挤压洗涤剂的溶解速度可按以下方式来提高，即在固态的预混合物中使用短链的烷基硫酸盐，优选 C_8 -至最大 C_{16} -烷基硫酸盐，并将它们以确定的种类和方式加入到预混合物中。但是，要想在所有情况下使所有洗涤剂的溶解速度都提高到预期的程度，那么这种措施就显得力不从心了。

德国专利申请 DE 195 19 139A1 推荐了一种解决一方面提高单个颗粒，尤其是挤压物的压缩度，而另一方面仍然使即可使用洗涤剂或清洗剂按要求快速，尤其是不会发生凝胶化地溶解在水洗液中这两者之间矛盾的方法，堆比重高于 600g/l 的含有至少 15 重量%的阴离子和/或非离子表面活性剂的粒状洗涤剂或清洗剂使用至少两种不同的粒状组分，其中至少一种颗粒组分是被挤压的，而另一种是未被挤压的，包括皂类在内的挤压组分的表面活性剂的含量最高应为 15 重量%（基于各种挤压组分计）。制成的洗涤剂或清洗剂的其它表面活性剂组分则通过一种或多种未被挤压的组分加入到洗涤剂中。尽管这种方法解决了高压缩度和高表面活性剂含量的洗涤剂或清洗剂在水洗液中使用易于凝胶化的问题，但是又带来了一系列新的问题。即会出现分解及相应的力求达到的洗涤或清洗效果的重现性的波动。此外，经挤压的洗涤剂组分不仅密度高，而且干燥后的挤压物同时也比较硬。在运输、储存和使用的条件下，未挤压组分的比较软的颗粒组分因此而承受机械力，部分颗粒通过磨损，粒径变小，与此同时形成粉尘和细颗粒。

按常规方法，通常既可使用固体也可使用室温下液态的洗涤剂或清洗剂成分；也可将水溶液和/或分散液广泛地用作粒化助剂或如在 EP 0 486 592B1 中用作增塑剂和/或润滑剂。这种方法存在的危险是在制备洗涤剂或清洗剂的同时，已经产生了在水洗液中再溶解时会促进延时溶解的凝

胶状结构。此外，特别地其中将水、水溶液或水分散液用作粒化助剂的方法存在的缺点是，在大多数情况下，要得到自由流动的和储存稳定的最终产品，必须进行浪费能源的干燥后处理，而且，经常要对所形成的很粗的附聚物进行必要的粉碎和/或筛分（参见“经附聚而增大尺寸”（Size Enlargement by Agglomeration），W. Pietsch, John Wiley & Sons, 1990, 第 180 页）。这种方法的另一缺点是由于固态和水溶性的组分通过所包含的水特别是在挤压时的压力影响下部分溶解，导致产生颗粒增大及结晶，这通常又对制成的洗涤剂的溶解性产生不良的影响。

在含水粒化助剂存在下制备重颗粒的一方法是两步粒化法，其中首先是在常规的混合器/粒化器中制备仍然呈塑性的初始附聚体，接着在诸如成球机，旋叶涂覆机，Marumerizer 等装置中，用液体粘合剂和/或粉尘处理，随后通常进行干燥。粒化和同时进行的成球过程例如可在配备有旋转圆盘的流化床粒化器中进行。在这里，固态起始原料首先在流化床中流化，然后与经过切线指向的喷嘴加入到流化床中的液体粘合剂进行附聚（参见“经附聚而增大尺寸”（Size Enlargement by Agglomeration），W. Pietsch, John Wiley & Sons, 1990, 第 450 至 451 页）。原则上，这种方法也可用于无水方法中（熔融涂覆法），但是，这种情况下可同时起干燥作用的装置的优点未被利用。

在专业文献（参见“经附聚而增大尺寸”（Size Enlargement by Agglomeration），W. Pietsch, John Wiley & Sons, 1990, 第 440-441 页）中，只公开了在高压下进行粒化的两种方法，它们完全可在无水情况下进行。所述方法包括在压片机中压片和轧辊压制，在最后提及的方法中，通常会形成压片，随后进行粒化时，其被破碎而形成的不规则产品。基于该原因，在一些系统中，采用所谓的预破碎机，以使要进行实际粒化或研磨步骤的初始产品的形状更均匀。接着筛分掉由此制备的颗粒中不希望有的细颗粒和/或粗颗粒，必要时再循环到该过程中。

国际专利申请 WO-A-93/02176 描述了具有高堆比重的固态洗涤剂或清洗剂的制备方法，其中将固态和液态洗涤剂或清洗剂的原料混合并同时或接着进行成型，所使用的固态组分是阴离子表面活性剂和助洗剂，

液态组分是非离子表面活性剂，其中非离子表面活性剂通常是以与结构破坏剂例如聚乙二醇或聚丙二醇或具有 20 至 45EO 的乙氧基化 C_8-C_{18} -脂肪醇紧密混合物形式存在。液态非离子表面活性剂优选是乙氧基化的直链或在 2 位上具有甲基支链的醇，其碳链具有 8 至 20 个碳原子，每摩尔醇平均具有 1 至 15 摩尔环氧乙烷。除上述的结构破坏剂外，原则上，水也被描述为适合用作结构破坏剂，但是，不优选使用水，这是因为在洗涤剂贮存时，由于其内部干燥洗涤剂会失水，因此，通过使用结构破坏剂，以提高溶解速度的期望效果达不到或者完全丧失。根据该国际专利申请所述，在使用分开制备的复合物和/或原料的所有已知的粒化方法中，可以使用以溶液或分散液形式存在的非离子表面活性剂和结构破坏剂的混合物。也可能甚至优选在按照国际专利申请 WO-A-91/02047（或欧洲专利申请 EP 0 486 592B1）所述的挤压方法中使用。相应地也建议使用水溶液、浆料或水分散液，如上所述，水不作为结构破坏剂使用，通常在挤压之后，要将其干燥蒸发而除去。该专利未明确指出不用水的挤压过程；甚至在实施例中，还与非离子表面活性剂-结构破坏剂混合物分开地额外加入水溶液；尤其是，该文献未提及在无水情况下进行挤压时的工艺条件。

欧洲专利申请 EP 0 337 330 描述了在加入非离子化合物的情况下，通过在混合器中粒化，提高喷雾干燥洗涤剂堆比重的方法，所述非离子化合物是乙氧基化和/或丙氧基化的非离子表面活性剂，例如具有 8 至 20 个碳原子和每摩尔醇中具有 2 至 20 摩尔烯化氧的伯醇或仲醇，尤其是在混合器中使用具有 2 至 6EO 和 HLB 值在 11 或以下的非离子表面活性剂，也可以使用乙二醇和丙二醇作为非离子化合物。

在欧洲专利申请 EP 0 711 828 中描述了片剂的制备方法，包括压制经包裹的粒状产品。包裹物质是熔融温度在 35 至 90℃ 之间的水溶性粘合剂或崩解剂。但是，该方法的主要特征是压缩/压片是在至少 28℃ 的温度，而在各种情况下，低于粘合剂熔融温度进行的。

由国际专利申请 WO-A-96/10071 已知一种具有至少 650 克/升堆比重的颗粒的制备方法，其表面活性剂含量至少为 40 重量%，其中粒化过程



是在具有高剪切速率的混合器中，在室温至 60℃ 的温度下一步完成，作为固态原料使用的颗粒的粒度是 0.1 至 500 微米，其中至少 15 重量% 的颗粒的颗粒尺寸要大于 50 微米，但是也有很小的细颗粒存在，使得固态原料具有特别高的表面积。作为粘合剂使用的是阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的表面活性剂混合物（其重量比是 2:8-8:2），并可含至多 20 重量% 的水，非离子表面活性剂是具有 3 至 7EO 的 C₁₂-C₁₅ 伯醇。特别优选的是，在所述方法的范围内，表面活性剂混合物含至多 20 重量% 的水，因为由此可提高混合物的粘度，易于控制工艺。另外，表面活性剂混合物还可含有聚乙二醇。

美国专利说明书 US 5 108 646 描述了助洗剂附聚物的制备方法，其中 50 至 75 重量份的硅铝酸盐或结晶层状硅酸盐与 20 至 35 重量份的粘合剂进行附聚。合适的粘合剂主要是高粘度的阴离子表面活性剂浆料，它们可含至多 90 重量% 的水。但是，也可使用分子量是 1000 至 20000 的聚合物，例如聚乙二醇，同样可以使用这些物质和常规的非离子表面活性剂，例如具有 4 至 8EO 的 C₉-C₁₆ 醇的混合物，只要它们的熔融温度不低于 35 或 45℃，附聚是在所谓具有特定的较高能量输入的强力搅拌器中进行的。在输入能量超过指定值时，则发生过度附聚，形成糊状物料，在输入能量低于所述量时，则只能得到细粉末或所不希望的宽的粒度分布的极轻的附聚物。

与此相反，本发明的目的是制备一种粒状洗涤剂或清洗剂或多成分组分的方法，所述多成分组分与其它成分混合构成所述洗涤剂或清洗剂。它们甚至在表面积变小时，尤其是在它们呈球形（珠形）时，也能在于水洗液中溶解时，显示改善的崩解性能。此外，该方法是经济的，并无需采用昂贵的干燥步骤。

因此，本发明的目的是提供一种堆比重高于 600g/l 的粒状洗涤剂或清洗剂或多成分组分或经处理的原料的制备方法，所述多成分组分或经处理的原料与其它成分混合构成所述洗涤剂或清洗剂，其中将洗涤剂或清洗剂复合物和/或原料混合在一起并同时或接着进行的成形，其中，首先制备一种预混合物，所述的预混合物含有单种原料和/或复合物，它们

在室温和 1 巴的压力下以固体形式存在，随后在施加压缩力的条件下，将该预混合物制成一种颗粒，以及必要时接着进行进一步处理或加工，其特征在于预混合物基本上无水，并且使用一种在成形条件下，特别是室温和在 1 巴的压力下呈液态并以在非水溶液中溶胀的聚合物形式存在的成形助剂。

对此，在本发明的范围内，术语“基本上无水”是指液态的含量，即不是以水合水和/或结构水形式存在的液态水分别以预混合物为基础计在 2 重量%以下，优选在 1 重量%以下，特别优选在 0.5 重量%以下。与此相应地，在预混合物的制备过程中，可将水基本上仅以化学和/或物理结合形式或作为在 45℃ 以下的温度和 1 巴的压力下以固态形式存在的原料或复合物的成分（但不是以液体、溶液或分散液）引入。优选的是，预混合物的总含水量不超过 15 重量%，在此这种水也不是以液态游离的形式存在，而是以化学和/或物理结合的形式存在，特别优选的是，在固态预混合物中，未结合到沸石和/或硅酸盐上的水含量不超过 10 重量%，优选低于 7 重量%，更优选最多在 2 至 5 重量%范围内。

在本发明的范围内，术语“粒状洗涤剂或清洗剂”优选是指没有粉尘状颗粒，尤其是颗粒大小小于 200 微米颗粒的产品。至少 90 重量%的颗粒的直径至少为 400 微米的粒径分布是优选的。在本发明特别优选的实施方式中，所制成的洗涤剂或清洗剂、复合物或经处理的原料至少 70 重量%，优选至少 80 重量%，更优选达 100 重量%是由球形（珠状）颗粒组成，并且其颗粒大小分布为至少 80 重量%的颗粒粒径在 0.8-2.0mm 范围内。在本发明范围中，粒状洗涤或清洗剂也包括片形体，该片形体具有家用洗涤剂或清洗剂的常规尺寸，例如重量是 15 至 40 克，特别是 20 至 30 克，直径是约 35 至 40 毫米。

在本发明中作为成形助剂使用的无水溶胀聚合物是那些在无水液体中导致凝胶状状态的聚合物。特别合适的那些由无水液体和聚合物组成的体系，在室温下，在聚合物存在下，该体系的粘度比无水液体本身高至少 20 倍，特别是 300 至 5000 倍。例如借助于布鲁克菲尔德转动粘度计，测定的成形助剂即由无水液体和聚合物组成的组合物的粘度在室温

下优选是 200 至 10000mPas, 特别是 400 至 6000 mPas。在较高的温度下, 例如 60℃下, 粘度优选与室温下的粘度值仅略微不同, 并优选是 250 至 2500 mPas。合适的液体是在室温下呈液态的沸点(在 1 巴下)超过 80℃, 特别是超过 120℃的一、二或三元醇, 例如正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、丙三醇、二-或三-乙二醇或-丙二醇或其混合物, 特别是丙三醇和/或乙二醇, 以及下文提及的在室温下呈液态的非离子表面活性剂的代表。虽然已知这类非离子表面活性剂在与水接触时具有凝胶化的倾向, 但是在作为本发明所使用的成形助剂中的聚合物的非水溶剂使用时, 最终产品不会具有粘性。在这类无水液体中产生溶胀体系的聚合物是聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、丙烯酸和马来酸的共聚物、聚乙烯醇、苍耳烷、部分水解的淀粉、藻酸盐、支链淀粉、携带甲基醚、羟乙基醚、羟丙基醚和/或羟丁基醚基团的淀粉或纤维素、磷酸化的淀粉如二磷酸淀粉, 也可以是无机聚合物如层状硅酸盐 (Schichtsilikate) 以及它们的混合物。聚乙烯吡咯烷酮优选是那些相对分子量最高达 30000 的, 尤其是相对分子量范围在 3000 至 30000, 例如约 10000 的那些。优选使用的聚合物是羟丙基淀粉和二磷酸淀粉。在无水液体中聚合物的浓度优选是 5 重量%至 20 重量%, 特别是约 6 重量%至 12 重量%。

以待压缩的预混合物为基础计, 成形助剂的含量优选至少是 2 重量%, 但低于 20 重量%, 特别是低于 15 重量%, 特别优选的含量范围是 3 重量%至 10 重量%。在进一步描述本发明的过程中, 为简单起见, 成形助剂以一种成形助剂或该成形助剂表示。然而很显然可以使用多种不同种类的成形助剂和不同成形助剂的混合物。

“洗涤剂或清洗剂”是指可将它们用于洗涤或清洗, 而无需通常的与其它成分的混合。反之, 多成分混合物或复合物是指由至少两种通常在洗涤剂或清洗剂中使用的成分组成, 但是, 复合物通常仅与其它成分, 优选与其它复合物一起混合使用。本发明的“经处理的原料”是指颗粒比较细的原料, 它们已按本发明的方法转变成较粗颗粒。严格地说, 在本文中, 当处理剂是一种通常在洗涤剂或清洗剂中使用的成分时, 经处

理的原料是一种复合物。

在本发明方法中使用的成分除了如果需要而存在的在 45℃ 以下的温度和 1 巴的压力下呈液态的非离子表面活性剂外，可以是分别制备的粉状或粒状（细至粗颗粒）复合物，但是也可以是原料，但是，在各种情况下，在室温和 1 巴的压力下，它们是以固态形式存在。举例来说，粒状颗粒可以是经喷雾干燥制备的珠或造粒方法的附聚物等。除了水含量以外，复合物的组成对于本发明来说并不重要，如上所述水含量要这样限定，使得预混合物基本上不含水，优选含有低于 10 重量%的水合水和/或结构水。在一个优选的实施方式中，在预混合物中使用过干的复合物。这种复合物例如可通过喷雾干燥制备，其中温度控制应这样调节，使得塔出口温度高于 100℃，例如在 110℃ 或以上。同样可以在预混合物中使用固态复合物，作为液体成分，例如液态非离子表面活性剂或硅油和/或石蜡的载体。这些复合物可含有上述限定范围的水，其中复合物是自由流动的，优选在最低 45℃ 的较高温度下也是自由流动的，或者至少可被输送。但是，特别优选的是在预混合物中，使用最多含 12 重量%，优选最多含 9 重量%的水（以预混合物为基础计）的复合物。优选在预混合物中完全不含游离水，即不是以任何形式结合在固体上，因而“以液体形式存在”的水，因为甚至极低的水含量，例如基于预混合物计为 0.2 或 0.5 重量%就足以部分溶解水溶性的粘合剂。其结果是降低了最终产品的熔点或软化点并使最终产品丢失自由流动性和堆比重。

令人惊奇的是已经表明水结合到那种固态原料或结合在那种固态复合物中绝对不是无关紧要的。因此，认为结合到下文详细描述有助洗剂例如沸石或硅酸盐上的水，尤其是结合到沸石 A、沸石 P 或 MAP 和/或沸石 X 中的水不是很关键的。相反优选的是，在预混合物中优选含有 3 重量%以下的结合到非所述助洗剂的其它固态成分中的水。因此，在本发明的实施方式中，优选的是预混合物中结合水的含量应不超过 10 重量%和/或未与沸石和/或硅酸盐结合的水的含量应不超过 7 重量%，优选为至多 2 至 5 重量%。在这里，特别有利的是预混合物完全不含未与助洗剂结合的水。但是，从技术上来看很难实现，原因是在一般情况下，由

原料和复合物总是会带入痕量的水。

在预混合物中使用的固态复合物中，除了在室温下液态的成形助剂，在 45℃ 以下的温度下呈非水液态的组分的含量最好至多达 10 重量%，优选至多达 6 重量%（在每种情况下基于预混合物计）。在预混合物中，优选使用含有通常在 45℃ 以下的温度和 1 巴的压力下呈液态的非离子表面活性剂的固态复合物，它们可按任何已知的方法单独制备，例如喷雾干燥法、粒化法或载体珠的喷雾法。按这种方法可制备例如至多含约 10 重量%，优选 10 重量% 以下，更优选至多 8 重量%，例如 1-5 重量% 的非离子表面活性剂（基于最终洗涤剂计）的预混合物。

含有上述形式水和/或作为液体载体，尤其是作为室温下液态的非离子表面活性剂载体的复合物（即它含有在室温下呈液态成分并可按照本发明使用）优选不具有低于 45℃ 的软化点。同样地，单独应用的单个原料优选具有至少 45℃ 的软化点。优选在预混合物中使用的所有单个原料和复合物具有的熔点或软化点都在 45℃ 以上，优选至少为 50℃。

在本发明一个优选的实施方式中，所有在预混合物中使用的复合物和单个原料至少 80 重量%，优选至少 85 重量%，更优选至少 90 重量% 的软化点或熔点要比在成形工艺条件下达到的温度高得多。实际中，单从经济角度考虑，成形温度均不高于 150℃，优选不高于 120℃。因此，至少 80 重量% 所使用的复合物和单种原料的软化点或熔点在常压（1 巴）下高于 150℃。

除了固体组成和在室温下呈液态的成形助剂，预混合物可含有至多 10 重量% 在 45℃ 以下的温度和 1 巴的压力下呈液态的非离子表面活性剂，尤其是通常用于洗涤剂或清洗剂的烷氧基化醇，例如具有的 C 链长度为 8 至 20，特别是每摩尔醇平均具有 3 至 7 个环氧乙烷单元的脂肪醇或羰基合成醇。液态非离子表面活性剂的添加量应确保预混合物仍以可自由流动的形式存在。如果在预混合物中加入这种液态非离子表面活性剂，那么优选地要将液态非离子表面活性剂和起崩解作用的成形助剂在工艺中彼此分开加入。在本发明一个优选的实施方式中，液态非离子表面活性剂是在连续的生产过程中，尤其通过喷嘴加至粉末流并被其吸收。

但是，预混合物还含有至少一种起上述成形助剂作用的原料或复合物。以无水溶胀聚合物形式存在的成形助剂可在成形步骤之前与预混合物的其余组分混合。当通过挤压步骤或借助于压片或其它压制过程进行成形时，这是尤其优选的。也可在成形期间，将成形助剂喷雾在预混合物上或滴加到预混合物中，特别地在通过造粒成形时，这是尤其优选的。成形期间的温度优选是室温或通过成形设备的能量输入所产生的温度，然而同样可以将预混合物和如果需要在成形期间分开加入的成形助剂加热至较高的温度，例如 35 至 80℃，其中 45 至 65℃ 的温度是特别有利的。

证明有利的是，在压缩成形的工艺步骤中，成形助剂在待压缩的物料中要尽可能地均匀分布。并不希望局限于这一理论，本发明人的观点是，通过在压缩的工艺条件下，使成形助剂（粘合剂形式）在预混合物中均匀分布，使得固态复合物和必要时存在的单个原料如此地被粘合剂包裹，接着彼此粘合在一起，致使制成的最终产品几乎是由很多这些小的，由粘合剂粘附在一起的单个颗粒组成，而粘合剂则起这些单个颗粒间的优选薄的隔离层的作用。在理想的模式中，该结构象蜂窝状，蜂窝的巢室中填满了固态物质（复合物或单种原料）。在与水，例如冷水接触时，例如在机械洗涤过程的开始阶段，这种薄的隔离层几乎瞬间溶解或分解；令人惊奇的是，当成形助剂本身在室温下不能快速溶解于水中时，也会出现这样的情况。但是，优选使用这样的成形助剂，即它们在下述试验方法中，在 1 升水中的浓度为 8 克的成形助剂的情况下，它们在 30° 在 90 秒内几乎全部溶解。然而在某些情况下，通过添加剂来控制即延迟溶解是有利的。

成形助剂必须是在成形温度下具有粘合特性的这类物质。另外对于选择使用的成形助剂的种类和用量来说这一点也是重要的，即在成形步骤之后，最终产品内部的粘结特性不会丧失，由此确保最终产品的粘结，但是最终产品本身在通常的储存和运输条件下是没有粘性的。令人惊奇的是，在使用室温下呈液态成形助剂时，获得的最终产品不管在室温下，还是在略微升高的温度 30℃ 下，即在夏季温度和储存和运输条件下均不会变成粘结的。

洗涤剂或清洗剂复合物和/或原料的混合以及同时或随后进行的成形可通过一般方法进行，其中施加压缩压力例如造粒、压制如辊压或挤压、或压片（必要时在添加常规的崩解剂情况下）或造粒。其中，也可将喷雾干燥的颗粒作为预混合物中的预制复合物使用，但本发明并不局限于此。相反，按照本发明的方法优选不使用喷雾干燥的颗粒，这是因为根据本发明具有粉尘状组分的极细原料也是易于处理的，而无需进行预复合，例如喷雾干燥。

基本上无水的工艺方法不仅可以使过氧漂白剂在处理时不丧失活性，而且也可因此将过氧漂白剂和漂白活性剂一起加工进颗粒中，而不会严重地丧失其活性。

在本发明优选的实施方案中，该方法的压缩成形通过附聚步骤进行，其中使预混合物在对此适合的设备中进行附聚造粒，上述定义的成形助剂起粘合剂的作用。该造粒工艺可连续或间歇进行。优选将待压缩的预混合物的固态组分先放置在造粒机（混合器也可作为造粒机）中，如果需要通过加入液态非离子表面活性剂粘结可能存在的粉尘，并且在造粒机中引入成形助剂。所希望的颗粒的平均颗粒尺寸由成形助剂的种类和量和机械及操作参数例如转数和停留时间以及温度确定。合适的造粒机例如是造粒盘、旋转鼓、具有切碎机的犁铧混合器（Pflugscharmischer）（制造商：Firma Loedige[®]）、具有旋转混合容器和涡流产生器的高功率混合器（例如 Firmen Laeis Bucher[®]或 Eirich[®]）、具有剪切头的强力混合器（例如 Firma LIPP Mischtechnik[®]或 Imcatec[®]、Drais[®]、Fukae[®]或 Forberg-混合器）和具有水平以及倾斜至 50° 的旋转盘的所谓 Rotorcoater[®]（Firma Glatt[®]）。次之适合的是 Loedige[®]CB-混合器、Firma PK-Niro[®]的锯齿混合器、Ballestra[®]链式混合器以及 Hosokawa[®]或 Schugi[®]-混合器。流化床或卧式混合器例如 Nautamixer[®]也是比较适合的。在该实施方式中，本发明的方法优选在室温或在通过混合器或造粒机的能量输入而确定的温度下进行，也就是说无单独的加热步骤，正如例如在国际专利申请 WP 94/13779 和其中引用的现有技术中描述的。在这方面，本发明方法的优点是不必采用二步造粒法，例如在欧洲专利申

请 EP 0 367 339 中描述的方法，其中首先在高速混合器中压制粒状物，然后在低速混合器和造粒机中压制颗粒，而使用无水溶胀的聚合物可以在单步骤中进行压缩造粒。

本发明片状洗涤剂可以常规的压片方法制备，例如在 $200 \times 10^5 \text{Pa}$ 至 $1500 \times 10^5 \text{Pa}$ 压制压力下的偏心或旋转压制。

在本发明方法优选的一实施方式中，首先在室温至略微升高的温度下，优选在室温至 35°C 的温度下，将用于制备固态和可自由流动的预混合物的固体物首先在常规的混合器和/或造粒机中相互混合。本发明的压缩步骤通过对这样获得的预混合物的挤压来完成，如例如在欧洲专利 EP 0 486 592 B1 或国际专利申请 WO-A-93/02176 和 WO-A-94/09111 中所描述的。其中，在压力下，将预混合物压制成束状，将从多孔喷嘴板(Lochform)中排出的束用切割装置切割成预定的颗粒大小。均匀和固态的预混合物通常含有使混合物在压力或在特定的操作的作用下塑性软化并变成可挤压的增塑剂和/或润滑剂。根据欧洲专利 EP 0486 592B1 对此可提及的尤其是阴离子表面活性剂例如烷基苯磺酸盐和/或(脂肪)烷基硫酸盐，但是也可以是聚合物例如聚合的聚羧酸酯。然而，根据本发明的方法完全可以放弃使用这种已知的固体增塑剂和/或润滑剂，因为上面定义的成形助剂可以履行润滑剂的功能。成形助剂避免或至少降低了在设备壁和压缩装置上的粘附。这不仅适用于在挤出机中的加工，而且同样适用于例如在连续运转的混合器/造粒机或轧辊中的加工。

对此，在上述专利和专利申请中明确解释了实际的挤压方法。在本发明的一个优选实施方式中，优选连续地将预混合物输送到行星式的轧制挤压机或双轴挤压机或配有同向运转或反向运转的双螺杆挤压机中，其中可将其壳体和其挤压粒化头加热到预定的挤压温度。在挤压机螺杆的剪切作用下，在压力，优选至少 25 巴压力作用下将预混合物根据所用装置以极高的、也可能低些的通过量进行压缩、塑化，并通过挤压机机头中的多孔喷嘴板挤压成细束状，接着借助于旋转的切碎装置，优选将挤压物切碎成接近球状至圆柱状的粒状颗粒。在这种情况下，多孔喷嘴板的孔径和切割的束长度由所选择的粒径大小确定。在该实施方式中，

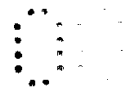
可成功地制备基本上均匀的有预定颗粒大小的颗粒，在此绝对的颗粒大小可与预期的使用目的相适应。一般，粒径优选最大为 0.8 厘米。这里，重要的是提供一种毫米级的，例如 0.5 至 5 毫米，优选 0.8 至 3 毫米的具有均匀颗粒尺寸的制备。在一个重要的实施方式中，切碎的初级颗粒的长与直径比是约 1:1-3:1。另外，挤压/压制也可在低压挤压机，例如 Kahl 压机或 Bextruder® 中进行。

此外，优选对仍具有塑性的初级颗粒提供进一步的成形加工步骤；其中，在压缩步骤之后，如果还没有在该第一压缩成形步骤中形成呈球状至接近球状的颗粒，那么倒圆原始挤压物所存在的棱角，以便获得最终呈球状至接近球状的颗粒。必要时，可在该步骤中使用少量的干粉例如沸石粉，如沸石 NaA 粉。这种成形方法可在可商购的球化机中进行。对此，要注意在该步骤中仅形成少量的细颗粒。在上述现有技术的文献中作为优选实施方式描述的干燥在本发明的范围内显得多余，因为本发明的方法基本上是在无水，即没有加入游离、非结合水的情况下进行的。

本发明一个优选的实施方式的主要特征是使预混合物的颗粒尺寸分布比本发明制备的和本发明的最终产品要宽得多。在此，预混合物可含多得多的细颗粒组分，甚至粉尘状组分，必要时也可含有粗颗粒组分，但是优选的是，将具有较宽的颗粒尺寸分布和较高量的细颗粒的预混合物转化成具有较窄颗粒尺寸分布和较低量细颗粒的最终产品。

由于本发明方法基本上无水，即除了所使用的固体原料的含水量（“以杂质存在”）外，是在无水条件下实施的，不仅将在制备过程中表面活性剂原料凝胶化的危险减至最低或完全排除，而且也提供了在生态学上有价值的方法，因为省去了随后进行的干燥步骤，不仅节省能源，而且避免了主要在传统干燥方法中出现的散发。

已表明，与传统方法制备的洗涤剂相反，按照本发明制备的洗涤剂或清洗剂的再溶解性现在基本上仅取决于单个组分的溶解性；含有溶解较快的组分越多，那么所制成的洗涤剂的溶解也就越快；含有溶解较慢的组分越多，那么洗涤剂的溶解也就越慢。在本发明方法中，以及在密度极高，例如高于 750 和 800 克/升的洗涤剂或清洗剂中，在再溶解期间



的诸如凝胶化等不希望有的相互作用显然已扮演任何角色。因此，由此制备的洗涤剂、复合物和经处理的原料与尽管具有同样的最终组成，但未按本发明方法，即未借助于无水溶胀聚合物作为成形助剂在无水条件下制备的这类洗涤剂、复合物和经处理的原料相比，溶解性得到提高。

相应地，本发明的另一目的是提供一种根据本发明方法制备的粒状洗涤剂或清洗剂，其溶解性仅取决于所使用的单种原料和复合物的溶解性。并不希望局限于这一理论，本发明人推测这种特定的溶解性是归因于颗粒的蜂窝状结构，其中蜂窝的巢室中填满了固体物质。

本发明另一个目的是提供按照本发明方法制备的复合物和经处理的原料，例如助洗剂颗粒、漂白活性剂颗粒或酶颗粒。尤其是，经处理的原料在水中表现出令人惊奇的高溶解速度，特别是当使用极细颗粒，必要时经磨细的原料时尤为如此。

特别优选的是提供球形或珠形的基础颗粒、复合物和经处理的原料。

按照本发明方法制备的最终产品具有的堆比重优选高于 700 克/升，尤其是在 750 至 1000 克/升之间。即使使用低堆比重的其它成分对颗粒进行后处理，最终产品的堆比重也不会降至通常所预料的程度。可以设想按照本发明方法制备的接近球形的洗涤剂，尤其是挤压物，与按照常规方法，尤其是含水法制备的洗涤剂和挤压物相比，更容易象具有光滑、“润滑”表面的理想球形。由此可以实现导致高堆比重的更好的空间填充，即便掺入了既非球形又不具有这种高堆比重的组分时也是如此。

本发明方法获得的最终粒状产品可直接用作洗涤剂或清洗剂，或者首先按照常规方法进行后处理和/或加工。常规后处理的实例是用细颗粒洗涤剂成分例如沸石对洗涤剂或者清洗剂进行打粉，由此进一步提高堆比重。但是，一种优选的后处理是德国专利申请 DE 195 24 287 和 DE 195 47 457 公开的方法，其中粉尘状或至少细颗粒状的成分（所述的细组分）粘合在起核芯作用的本发明方法制备的粒状最终产品中，由此形成这样的洗涤剂，它具有这种所谓的细组分作为外壳。有利的是，这又可通过附聚作用而进行，其中使用本发明方法中的成形助剂作为粘合剂。为了将细组分熔融附聚到本发明的基础颗粒和按照本发明制备的基础颗粒

上，可详细参见德国专利申请 DE-A-19524287 和 DE-A-19547457 的公开。

术语后处理通常是指按照本发明方法制备的粒状最终产品用作复合物，向其中混合其它成分，必要时也包括其它的复合物。这里，可参见引用的专利申请和专利说明书，尤其是欧洲专利 EP 0 486 592 B1 以及德国专利申请 DE 195 19 139、DE 195 24 287 和 DE 195 47 457。在后处理中，除酶、漂白活性剂和消泡剂外，尤其加入盐，例如包括偏硅酸盐的硅酸盐（晶体或无定形）、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、柠檬酸盐或其它的聚羧酸盐、有机酸如柠檬酸。这里，特别优选的是，所加入的成分是颗粒状的，并具有和本发明制备的洗涤剂 and 复合物的颗粒尺寸分布相适应的颗粒尺寸分布。

在本发明一个优选实施方式中，提供一种颗粒状的洗涤剂，其中至少 80 重量% 由本发明方法制备的复合物和/或经处理的原料组成。尤其是，至少 80 重量% 由本发明制备的基础颗粒组成。其余的组分可根据各种已知方法制备和混合。但是，优选的是，这些其余的组分（其可以是复合物和/或经处理的原料）也按照本发明方法制备。尤其由此能够制备具有基本上同样可自由流动性、堆比重、颗粒尺寸和颗粒尺寸分布的基础颗粒和其余组分。同样，由本发明制备的复合物和/或经处理的原料与上述其余成分混合可制备更大的成形体。例如片形体。然而，特别有利地，借助于本发明方法，可以使用完整的洗涤剂或清洗剂的所有组分作为预混合物，并且在无水条件下粒化成小球丸。

现在详细描述本发明洗涤剂可能有的成分和在本发明方法中使用的组分。

本发明洗涤剂的重要成分和在本发明方法中使用的重要成分是表面活性剂，尤其是阴离子表面活性剂，其用量至少占本发明洗涤剂或按照本发明制备的洗涤剂的 0.5 重量%。这里优选使用磺酸盐和硫酸盐，但也使用皂类。

磺酸盐型表面活性剂优选包括 C_{9-13} -烷基苯磺酸盐、烯烴磺酸盐，即烯烴磺酸盐和羟烷基磺酸盐以及二磺酸盐的混合物，例如通过用气态的三氧化硫磺化端部或中间位置具有双键的 C_{12-18} -单烯烴，接着用碱式或酸

式水解磺化产物而获得。可以通过氯磺化或磺化氧化 C_{12-18} -烷烃，接着水解或中和而得到的烷基磺酸盐也是适合的。同样适合的是 α -磺基脂肪酸酯（酯磺酸盐），例如氢化的椰油脂肪酸、棕榈核脂肪酸或牛油脂肪酸的 α -磺化甲酯，它们是通过 α -磺化植物和/或动物源的在脂肪酸分子中具有 8 至 20 个碳原子的脂肪酸的甲酯，接着中和成水溶性的单盐而制备的。这里，优选的是氢化的椰油脂肪酸、棕榈脂肪酸、棕榈核脂肪酸或牛油脂肪酸的 α -磺化酯，其中也可以存在少量，优选不超过约 2 至 3 重量% 的不饱和脂肪酸，例如油酸的磺化产物。特别优选的是在酯基上具有碳原子不超过 4 的烷基链的 α -磺基脂肪酸烷基酯，例如甲酯、乙酯、丙酯和丁酯。特别有利的是使用 α -磺基脂肪酸的甲酯（MES），但也可使用其皂化的二盐。其它适合的阴离子表面活性剂是磺化的脂肪酸甘油酯。脂肪酸甘油酯是一酯、二酯和三酯及其混合物，例如在制备时，通过用 1-3 摩尔脂肪酸酯化单甘油或用 0.3-2 摩尔甘油对甘油三酸酯酯基转移而获得。

烷基（烯基）硫酸盐优选是 C_{12-18} -脂肪醇（例如椰油脂肪醇、牛油脂肪醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇或硬脂醇）或 C_{10-20} -的羧基合成醇的硫酸半酯或有同样链长的仲醇的相应半酯的碱金属盐，尤其是钠盐。此外，优选的是有所述链长的烷基（烯基）硫酸盐，它们含有合成的、根据石油化学制备的直链烷基，并具有与基于油脂化学原料的相应化合物相类似的分解特性。从洗涤技术的角度来看，特别优选的是 C_{12-16} -烷基硫酸盐和 C_{12-15} -烷基硫酸盐以及 C_{14-15} -烷基硫酸盐。例如按照美国专利说明书 US 3, 234, 258 或 5, 075, 041 制备的 2, 3-烷基硫酸盐和由 Shell Oil Company 出售的商品名为 DAN[®]的产品也是适合的阴离子表面活性剂。用 1 至 6 摩尔环氧乙烷乙氧基化的直链或支链 C_{7-21} -醇，例如平均具有 3.5 摩尔环氧乙烷（EO）的 2-甲基支化的 C_{9-11} -醇或具有 1 至 4EO 的 C_{12-18} -脂肪醇的硫酸单酯也是适用的。由于它们具有高的发泡性，因此，在洗涤剂中的用量通常较低，例如为 1 至 5 重量%。其它优选的阴离子表面活性剂还可以是烷基磺基丁二酸的盐，也称作磺基琥珀酸酯或磺基丁二酸酯，和磺基丁二酸与醇，优选脂肪醇，尤其是乙氧基化的脂肪醇的一酯和/或二酯。

优选的磺基琥珀酸酯含有 C_{8-18} -脂肪醇基团或其混合物。特别优选的是，磺基琥珀酸酯含有由乙氧基化脂肪醇（其本身被认为是非离子表面活性剂）衍生的脂肪醇基团。其中，具有由窄范围同系物分布的乙氧基化脂肪醇衍生的脂肪醇基团的磺基琥珀酸酯是特别优选的。同样可使用在烷基（烯基）链上优选具有 8 至 18 个碳原子的烷基（烯基）丁二酸或其盐。其它的阴离子表面活性剂是氨基酸，例如 N-甲基牛磺酸（氨基乙磺酸盐）和/或 N-甲基甘氨酸（肌氨酸）的脂肪酸衍生物。对此，特别优选的是肌氨酸或肌氨酸酯，尤其优选较高级的，和任选单或多重不饱和脂肪酸的肌氨酸酯，例如肌氨酸油基酯。其它的阴离子表面活性剂特别是皂类，其优选用量是 0.2 至 5 重量%。特别适合的是饱和脂肪酸皂，例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、氢化的芥酸和山嵛酸的盐以及尤其是由天然脂肪酸，例如椰油脂肪酸、棕榈核脂肪酸或牛油脂肪酸衍生的皂类混合物。可与这种皂一起使用或作为其替代物还有已知的烯基琥珀酸盐。

阴离子表面活性剂（包括皂类）可以其钠、钾或铵盐以及有机碱，例如一乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺的可溶性盐的形式存在。优选的是，阴离子表面活性剂以其钠盐或钾盐，尤其是以其钠盐的形式存在。在本发明洗涤剂或本发明方法中，优选使用 1 至 30 重量%，特别是 5 至 25 重量%的阴离子表面活性剂。

除了阴离子表面活性剂和阳离子、两性离子和两性表面活性剂外，尤其优选使用非离子表面活性剂。

作为非离子表面活性剂优选使用烷氧基化，优选乙氧基化的，尤其是具有 8 至 18 个碳原子和每摩尔醇平均具有 1 至 12 摩尔环氧乙烷（EO）的伯醇，其中醇基可以是直链的或优选在 2 位上是甲基支化的或以混合物形式含有直链或甲基支化的基团，它们通常存在于羰基合成醇基团中。但是，特别优选使用具有 12 至 18 个碳原子的天然源的醇例如椰油醇、棕榈醇、牛油醇或油醇的直链基团的醇乙氧基化物，其中每摩尔醇平均具有 2 至 8 摩尔的 EO，优选的乙氧基化醇的实例是具有 3EO 或 4EO 的 C_{12-14} -醇，具有 7EO 的 C_{9-11} -醇，具有 3EO、5EO、7EO 或 8EO 的 C_{13-15} -醇，具

有 3EO、5EO 或 7EO 的 C_{12-18} -醇和它们的混合物，例如具有 3EO 的 C_{12-14} -醇和具有 7EO 的 C_{12-18} -醇的混合物。所示的乙氧基化度是统计平均值，对于特定的产品来说，可以是一个整数或分数。优选的醇乙氧基化物具有窄的同系物分布（窄范围的乙氧基化物，NRE）。还可使用具有高于 12EO 的脂肪醇作为非离子表面活性剂。对此的实例是具有 14EO、16EO、20EO、25EO、30EO 或 40EO 的（牛油）脂肪醇。

此外，通式 $RO(G)_x$ 的烷基苷可以作为非离子表面活性剂使用，其中 R 表示具有 8 至 22 个碳原子，优选 12 至 18 个碳原子的伯直链或甲基支化，尤其在 2 位上甲基支化的脂族基团，G 表示具有 5 或 6 个碳原子的葡糖单元（Glykoseeinheit），优选葡萄糖。表示单苷或低聚苷分布的低聚度 x 是 1 至 10 的任意数值；优选 x 是 1.2 至 1.4。同样适合的是式 (I) 的多羟基脂肪酸酰胺，其中 R^2CO 表示具有 6 至 22 个碳原子的脂族酰基， R^3 表示氢、具有 1 至 4 个碳原子的烷基或羟基烷基，[Z] 表示具有 3 至 10 个碳原子和 3 至 10 个羟基的直链或支链多羟基烷基。



优选多羟基脂肪酸酰胺是通过具有 5 或 6 个碳原子的还原糖，特别是葡萄糖获得的。属于多羟基脂肪酸酰胺还有式 (II) 的化合物



其中 R^4 是具有 7 至 12 个碳原子的直链或支链烷基或链烯基， R^5 表示具有 2 至 8 个碳原子的直链、支链或环状烷基或芳基， R^6 是直链、支链或环状烷基或芳基或具有 1 至 8 个碳原子的氧基烷基，其中 C_{1-4} -烷基或苯基是优选的，[Z] 表示其烷基链被至少两个羟基取代的直链多羟基烷基，或烷氧基化，优选乙氧基化或丙氧基化的这些基团的衍生物。[Z] 优选是通过糖，例如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖或木糖的还原胺化得到的。然后，例如根据国际专利申请 WO-A-95/07331 的教导，通过在作为催化剂的醇盐存在下，使 N-烷氧基或 N-芳氧基取代的化合物与脂肪酸甲酯反应，而转化为所需的多羟基脂肪酸酰胺。可以单独使用或与其它非离子表面活性剂组合使用，特别是和烷氧基化的脂肪醇和/或烷基苷一起使用的其它类优选非离子表面活性剂是烷氧基化，优选乙氧基化或丙氧基化和丙氧基化的脂肪酸烷基酯，优选在烷基链具有 1 至 4 个碳原子，尤其是脂肪酸甲酯，例如在日本专利申请 JP58/217598 中公开的，或优选按照国际专利申请 WO-A-90/13533 公开的方法制备的。非离子表面活性剂优选是平均具有 3 至 15EO，优选 5 至 12EO 的 C_{12-18} -脂肪酸甲酯。

胺氧化物型，例如 N-椰油烷基-N,N-二甲基胺氧化物和 N-牛油烷基-N,N-二羟乙基胺氧化物和脂肪酸链烷醇酰胺型的非离子表面活性剂也适用。这种非离子表面活性剂的用量优选不高于乙氧基化脂肪醇的用量，尤其是不高于其一半。

其它的表面活性剂是所谓的双结构 (Gemini) 表面活性剂。在这方面，通常是指那种在其每个分子上具有二个亲水基团和二個疏水基团的化合物。这些基团一般通过所谓的“间隔基”彼此隔开。这种间隔基一般是碳链，碳链应足够长，使得亲水基有足够的间距，因此而彼此独立地起作用。这种表面活性剂的特征是具有异常低的临界胶束浓度和明显降低水表面张力的能力。但是，在例外的情况下，双结构表面活性剂不仅可以理解成二聚的表面活性剂，而且可以是三聚的表面活性剂。合适的双结构表面活性剂例如是根据德国专利申请 DE 43 21 022 A1 的硫酸

化羟基混合醚或根据德国专利申请 DE 195 03 061 A1 的二聚醇-双-和三聚醇-三-硫酸盐和-醚硫酸盐。根据德国专利申请 DE 195 13 391, 封端的二聚和三聚混合醚的特征是其双官能性和多官能性。因此, 这种已知的封端的表面活性剂具有良好的润湿性并且低泡沫, 这使得它们尤其适合于在机械洗涤或清洗方法中使用。也可使用描述于国际专利申请 WO-A-95/19953、WO-A-95/19954 和 WO-A-95/19955 中的双结构多羟基脂肪酸酰胺或聚多羟基脂肪酸酰胺。

除了表面活性剂外, 作为洗涤剂或清洗剂最重要的成分是无机和有机助洗剂物质。

使用的细晶、合成的和含有结合水的沸石优选是沸石 A 和/或沸石 P。特别优选的沸石 P 是沸石 MAP[®] (Crosfield 公司的销售产品)。然而, 沸石 X 以及沸石 A、X 和/或 P 的混合物也是适合的。既可使用喷雾干燥粉末状的沸石, 也可使用未干燥, 来自其制备的仍潮湿、稳定的悬浮液形式的沸石。在使用悬浮液形式的沸石的情况下, 可添加少量的非离子表面活性剂作为稳定剂, 例如基于沸石计 1 至 3 重量%的具有 2 至 5 个环氧乙烷基团的乙氧基化 C₁₂₋₁₈-脂肪醇、具有 4 至 5 个环氧乙烷基团的 C₁₂₋₁₄-脂肪醇或乙氧基化的异十三烷醇。合适的沸石具有的平均颗粒尺寸小于 10 微米 (体积分布; 测量方法: Coulter 计数器) 并优选含有 18 至 22 重量%, 更优选 20 至 22 重量%的结合水。

适合于作为磷酸盐和沸石的替代物或部分替代物是通式 NaMSi_xO_{2x+1} · yH₂O 的结晶、层状硅酸钠, 其中 M 表示钠和氢, x 表示 1.9 至 4 的数, y 是 0 至 20 的数, 优选 x 表示 2、3 或 4。这种结晶、层状硅酸盐例如由欧洲专利申请 EP-A-0164514 中公开。优选的上述通式的结晶、层状硅酸盐是其中 M 表示钠、x 表示 2 或 3 的那些。优选 β-或 δ-二硅酸钠 Na₂Si₂O₅ · yH₂O。

优选的助洗剂物质是无定形硅酸钠, 其模数 Na₂O:SiO₂ 是 1:2 至 1:3.3, 优选 1:2 至 1:2.8, 特别优选 1:2 至 1:2.6, 其具有延迟溶解和二次洗涤特性。与传统的无定形硅酸钠相比, 这种延迟溶解特性可由各种方式获得, 例如通过表面处理、复合、压缩/压缩或通过过度干燥而获

得。在本发明的范围内，术语“无定形”也指“X射线无定形”。意即在X射线衍射试验中，硅酸盐没有明显的，例如对于晶态物质是典型的X射线反射，而是充其量具有一个或多个散射X射线的峰值，其具有几度衍射角的宽度。但是，当在电子衍射试验中，硅酸盐颗粒具有模糊或者甚至清晰的衍射峰值时，那么它们极有可能提供很好的助洗剂特性。这可解释为产品具有10至几百纳米的微晶范围，其中优选该值最大是50纳米，尤其最大为20纳米。例如在德国专利申请DE-A-44 00 024中公开了这种与常规水玻璃相比，同样具有延迟溶解特性的所谓X射线无定形硅酸盐。特别优选的是压缩/压缩的无定形硅酸盐、复合的无定形硅酸盐和过度干燥的X射线无定形硅酸盐。

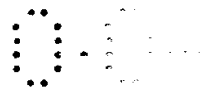
当然也可使用通常已知的磷酸盐作为助洗剂，只要这种使用不会由于生态方面的原因而受到限制。合适的是正磷酸、焦磷酸和尤其三聚磷酸盐的钠盐。其含量每种情况下基于最终洗涤剂计通常不超过25重量%，优选不超过20重量%。在一些情况下，结果表明在将三聚磷酸盐与其它助洗剂混合，甚至当三聚磷酸盐的含量较低，最多达10重量%（基于最终洗涤剂计）时，在二次洗涤性能方面就有协同改进。

对于沸石而言，合适的替代物或部分替代物是天然或合成的层状硅酸盐。这种层状硅酸盐例如是由专利申请DE 23 34 899、EP 0 026 529和DE 35 26 405公开的，其可使用性不受具体的组成或结构形式限制。但是，优选是绿土，尤其是膨润土。合适的属于遇水溶胀的绿土类的层状硅酸盐例如是蒙脱石、锂蒙脱石或皂石。此外，在上述通式的层状硅酸盐的晶格中可引入少量的铁。而且，根据其离子交换性，层状硅酸盐可含有氢、碱金属、碱土金属离子，尤其是 Na^+ 和 Ca^{++} 。水合水的含量通常是8至20重量%，并取决于溶胀程度或处理方法。可使用的层状硅酸盐例如是US 3 966 629、EP 0 026 529和EP 0 028 432中公开的。优选使用通过碱处理而基本上没有钙离子和强着色的铁离子的层状硅酸盐。

可使用的有机助洗剂例如是可以其钠盐形式使用的聚羧酸，例如柠檬酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、酒石酸、糖酸、氨基酸、次氨基三



乙酸 (NTA), 只要这种使用不会因生态学原因而受到限制, 以及它们的混合物。优选的盐是聚羧酸例如柠檬酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、酒石酸、糖酸的盐以及其混合物。也可使用酸本身。这种酸除了具有典型的助洗剂作用外, 也具有酸化组分的特性, 由此可用于建立洗涤剂或清洗剂中的低和中等 pH 值。在这方面, 优选柠檬酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、葡糖酸和这些酸的任意混合物。当在本发明的预混合物中使用这种酸并且不是随后进行混合时, 优选使用无水酸。其它合适的有机助洗剂物质是糊精, 例如碳水化合物的低聚物或聚合物, 它们是通过部分水解淀粉而获得的。水解可以常规方法, 例如酸催化或酶催化方法进行。优选的是具有平均分子量是 400 至 500000 的水解产物。在此, 一种具有葡萄糖当量 (DE) 为 0.5 至 40, 优选 2 至 30 的多糖是优选的, 其中 DE 是与 DE 为 100 的葡萄糖相比, 多糖还原作用的常用衡量尺度。不仅可使用具有 DE 是 3 至 20 的麦芽糊精和具有 DE 是 20 至 37 的干燥葡萄糖糖浆, 而且可使用所谓的具有 2000 至 30000 的较高分子量的黄糊精和白糊精。优选的糊精是在欧洲专利申请 EP 0 703 292 A1 中公开的。例如这类糊精的低聚糖的氧化衍生物中, 涉及的是糊精与氧化剂的反应产物, 这种氧化剂至少能使糖环的醇官能团氧化成羧酸官能团。例如欧洲专利申请 EP 0 232 202、EP 0 427 349、EP 0 472 042 和 EP 0 542 496 以及国际专利申请 WO 92/18542、WO 93/08251、WO94/28030、WO 95/07303、WO 95/12619 和 WO 95/20608 中公开了这种氧化糊精和其制备方法。一种在糖环的 C₆ 上氧化的产物是特别优选的。同样根据德国专利申请 DE 196 00 018 的氧化低聚糖也是适合的。其它适合的第二助洗剂是氧代二琥珀酸酯和二琥珀酸酯 (Disuccinate) 的其它衍生物, 优选亚乙基二胺二琥珀酸酯。特别优选的是甘油二琥珀酸酯和甘油三琥珀酸酯, 如在美国专利说明书 US 4 524 009、US 4 639 325、欧洲专利申请 EP 0 150 930 和日本专利申请 JP 93/339896 中描述的。在含沸石和/或含硅酸盐的制剂中, 合适用量是 3 至 15 重量%。其它可使用的第二助洗剂例如是乙酰化的羟基羧酸或其盐, 其必要时也可以内酯的形式存在, 且其含有至少 4 个碳原子和至少 1 个羟基以及至多 2 个酸基, 在国际专利申请 WO 95/20029 中描述



了这种第二助洗剂的实例。适合的聚合聚羧酸盐的实例是聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的钠盐，例如具有相对分子量是 800 至 150000（按酸计）的这类聚合物。合适的共聚的聚羧酸盐优选丙烯酸与甲基丙烯酸和丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸的共聚物。特别合适的是，含有 50 至 90 重量% 丙烯酸和 50 至 10 重量% 马来酸的丙烯酸与马来酸的共聚物。其相对分子量按游离酸计通常是 5000 至 200000，优选 10000 至 120000，更优选 50000 至 100000。洗涤剂中（共聚）聚合聚羧酸盐的含量为常规用量，优选 1 至 10 重量%。特别优选的是由二种以上不同的单体单元聚合的生物可分解的聚合物，例如根据德国专利申请 DE 43 00 772 含有丙烯酸和马来酸的盐以及乙烯醇或乙烯醇衍生物作为单体和根据德国专利 DE 42 21 381 含有丙烯酸和 2-烷基烯丙基磺酸盐以及糖衍生物作为单体的聚合物。其它优选的共聚物是在德国专利申请 DE 43 03 320 和 DE 44 17 734 中描述的，并且优选含有丙烯醛和丙烯酸/丙烯酸盐或丙烯醛和乙酸乙烯酯作为单体。同样，其它优选的助洗剂是聚合的氨基二羧酸、其盐或其前体。特别优选的是德国专利申请 DE 195 40 086 中公开的聚天冬氨酸或其盐或其衍生物，它们除了具有第二助洗剂的特性外，还具有漂白稳定性作用。其它适合的助洗剂是聚缩醛，它们是通过将二醛与具有 5 至 7 个碳原子和至少 3 个羟基的多羟基羧酸进行反应而获得的，例如在欧洲专利申请 EP 0 280 223 中描述的。优选的聚缩醛是由二醛例如乙二醛、戊二醛、对苯二甲醛以及其混合物和多羟基羧酸，例如葡糖酸和/或葡庚糖酸获得的。

此外，洗涤剂还可含有对织物的去油性和去脂性有积极作用的其它组分。当事先已经用含有这种溶油或溶脂组分的本发明洗涤剂洗涤多次的织物被弄脏时，这种效果特别明显。优选的溶油和溶脂组分例如是非离子的纤维素醚，例如甲基纤维素和具有分别基于非离子纤维素醚计的甲氧基含量为 15 至 30 重量%、羟丙氧基含量是 1 至 15 重量% 的甲基羟丙基纤维素，以及由现有技术已知的邻苯二甲酸和/或对苯二甲酸与单体和/或聚合二醇或其衍生物的聚合酯，优选对苯二甲酸乙二醇酯和/或聚乙二醇对苯二甲酸酯的聚合物或其阴离子和/或非离子改性衍生物。特别



优选的是邻苯二甲酸和对苯二甲酸聚合物的磺化衍生物。

洗涤剂中其它合适的成分是水溶性的无机盐，例如碳酸氢盐、碳酸盐、无定形硅酸盐，例如上述延迟溶解的硅酸盐或它们的混合物；优选碱金属碳酸盐和无定形碱金属硅酸盐，尤其是具有摩尔比 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 为 1:1 至 1:4.5，优选 1:2 至 1:3.5 的硅酸钠，洗涤剂中碳酸钠的含量优选至多达 20 重量%，优选 5 至 15 重量%。如果不是作为助洗剂使用，洗涤剂中硅酸钠的含量一般至多达 10 重量%，优选 2 至 8 重量%，否则也可比这更高。根据国际专利申请 WO 94/01222 的教导，碱金属碳酸盐也可用无硫的、具有 2 至 11 个碳原子和必要时具有其它羧基和/或氨基的氨基酸和/或其盐代替。在本发明范围内，可用甘氨酸或甘氨酸盐部分至全部代替碱金属碳酸盐。

其它的洗涤剂组分是再沉积抑制剂、消泡剂、漂白剂和漂白活性剂、光学增白剂、酶、织物软化剂、染料和香料以及中性盐，例如钠或钾的硫酸盐和氯化物。

为了降低洗涤剂或清洗剂的 pH 值，还可加入酸性盐或略呈碱性的盐。对此，作为酸化组分优选是使用硫酸氢盐和/或碳酸氢盐或同时也可作助洗剂使用的上述有机聚羧酸。特别优选的是在固体预混合物中使用随后被掺入（常规方法）或者无水形式的柠檬酸。

作为漂白剂的在水中提供 H_2O_2 的化合物，尤其重要的是过硼酸钠四水合物和过硼酸钠一水合物。其它可使用的漂白剂的实例是过碳酸钠、过氧焦磷酸盐、柠檬酸盐过水合物以及提供 H_2O_2 的过酸盐或过酸，例如过苯甲酸盐、过氧邻苯二甲酸盐、双过壬二酸、邻苯二甲酰亚氨基过酸或二过十二烷双酸。洗涤剂中漂白剂的含量优选是 5 至 25 重量%，更优选是 10 至 20 重量%，其中优选使用过硼酸盐一水合物或过碳酸盐。

作为漂白活性剂可以使用在过水解条件下形成优选具有 1 至 10 个碳原子，更优选 2 至 4 个碳原子的脂族过氧羧酸，和/或必要时经取代的过苯甲酸的化合物。合适的是具有所述碳原子数的 O-酰基和/或 N-酰基和/或必要时经取代的苯甲酰基的化合物。优选的漂白活性剂是多重酰化的亚烷基二胺，尤其是四乙酰基乙二胺（TAED）、酰化的三嗪衍生物、尤其



是 1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪 (DADHT)、酰化的甘脲、尤其是四乙酰基甘脲 (TAGU)、N-酰基酰亚胺、尤其是 N-壬酰基琥珀酰亚胺 (NOSI)、酰化的苯酚磺酸盐、尤其是正壬酰基-或异壬酰基氧基苯磺酸盐 (正-或异-NOBS)、羧酸酐、尤其是邻苯二甲酸酐、酰化的多元醇、尤其是三醋精、二乙酸乙二醇酯、2,5-二乙酰基-2,5-二氢咪喃和由德国专利申请 DE-A-196 16 693 和 DE-A-196 16 767 已知的烯醇酯以及乙酰化的山梨糖醇和甘露糖醇或者其在欧洲专利申请 EP-A-0 525 239 描述的混合物 (SORMAN)、酰化的糖衍生物, 尤其是五乙酰葡萄糖 (PAG)、五乙酰果糖、四乙酰木糖和八乙酰基乳糖以及乙酰化, 必要时 N-烷基化的葡糖胺和葡糖酸内酯, 和/或 N-乙酰化内酰胺, 例如 N-苯甲酰基己内酰胺, 它们由国际专利申请 WO-A-94/27970、WO-A-94/28102、WO-A-94/28103、WO-A-95/00626、WO-A-95/14759 和 WO-A-95/17498 中公开。同样也优选使用德国专利申请 DE-A-196 16 769 公开的取代的亲水酰基缩醛和德国专利申请 DE-A-196 16 770 以及国际专利申请 WO-A-95/14075 公开的酰基内酰胺。也可使用德国专利申请 DE-A-44 43 177 公开的常规漂白活性剂的混合物。这种漂白活性剂的用量为常规用量, 基于洗涤剂总量计, 优选是 1 至 10 重量%, 更优选是 2 至 8 重量%。

在用于机械洗涤方法时, 最好向洗涤剂中加入常规消泡剂。合适的消泡剂例如是天然或合成的皂类, 它们含有高含量的 C_{18-24} -脂肪酸。合适的非离子表面活性的消泡剂的实例是有机聚硅氧烷和它们与微细的, 必要时硅烷化的硅酸以及石蜡、蜡、微晶蜡的混合物和它们与硅烷化的硅酸或二硬脂酰亚乙基二酰胺的混合物。优选的是使用各种消泡剂的混合物, 例如硅酮、石蜡或蜡的混合物。优选将消泡剂, 尤其含硅酮和/或石蜡的消泡剂结合在粒状、水溶性或水分散性的载体上。在这里, 特别优选的是石蜡和二硬脂酰亚乙基二酰胺的混合物。

优选使用的多磷酸盐是诸如 1-羟乙烷-1,1-二膦酸、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸或乙二胺四亚甲基膦酸的中和反应性的钠盐, 其用量为 0.1 至 1.5 重量%

优选使用的酶是水解酶, 例如蛋白酶、脂酶、脂解酶、淀粉酶、纤



纤维素酶或它们混合物，同样氧化还原酶（Oxireduktase）也是适用的。特别适合的是由菌株或真菌，例如枯草芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌、灰色链霉菌和 *Humicola insolens* 获得的酶催活性物质。优选的是枯草菌溶素型的蛋白酶，尤其是由迟缓芽孢杆菌获得的蛋白酶。这里，特别优选的是使用蛋白酶和淀粉酶或蛋白酶和脂酶或蛋白酶和纤维素酶的酶混合物、或纤维素酶和脂酶的酶混合物。在某些情况下，过氧化物酶或氧化酶也是适用的。合适的淀粉酶是 α -淀粉酶、异淀粉酶、支链淀粉酶和果胶酶。优选的纤维素酶例如是纤维生物水解酶（Cellobiohydrolase）、内切葡聚糖酶和称为纤维二糖酶的 β -葡糖苷酶，或者它们的混合物。因为各种类型的纤维素酶的区别仅在于其 CMC 酶和微晶纤维素酶的活性，因此可通过适当混合纤维素酶而达到所要求的活性。这些酶可以吸附在载体上和/或埋置在成壳材料中，以防止它们提前分解。酶、酶混合物或酶颗粒的含量例如为约 0.1 至 5 重量%，优选 0.1 至 2 重量%。

除了上面提及的磷酸盐，洗涤剂中还可含有其它的酶稳定剂，例如可用 0.5 至 1 重量%的甲酸钠。也可使用用可溶性钙盐稳定的蛋白酶，钙含量基于酶计优选约 1.2 重量%。除钙盐外，也可使用镁盐作为稳定剂。但是，优选使用硼化合物，例如硼酸、氧化硼、硼砂和其它的碱金属硼酸盐，例如正硼酸（ H_3BO_3 ）、偏硼酸（ HBO_2 ）和焦硼酸（四硼酸 $H_2B_4O_7$ ）。

再沉积抑制剂的作用是将纤维上脱落的污物保持悬浮在水洗液中并防止污物通过洗涤而再吸附。对此，适用的是大多数有机的水溶性胶体，例如聚合羧酸、动物胶、明胶的水溶性盐、淀粉或纤维素的醚羧酸盐或醚磺酸盐或纤维素或淀粉的酸性硫酸酯的盐。含酸性基团的水溶性聚酰胺也适合于该目的。此外，可使用可溶性的淀粉制剂和不同于上述的淀粉产物，例如降解的淀粉、醛淀粉等。聚乙烯吡咯烷酮也是适用的。但是，优选的是纤维素醚，例如羧甲基纤维素（Na 盐）、甲基纤维素、羟甲基纤维素和混合醚，例如甲基羟乙基纤维素、甲基羟丙基纤维素、甲基羧甲基纤维素和它们的混合物，以及聚乙烯吡咯烷酮，其用量基于洗涤剂计是 0.1 至 5 重量%。

洗涤剂中可含有二氨基芪二磺酸的衍生物或它们的碱金属盐作为光



学增白剂。适用的例如是 4,4'-双(2-苯胺基-4-吗啉代-1,3,5-三嗪基-6-氨基)芪-2,2'-二磺酸盐或同类结构的化合物,其中的吗啉代基团用二乙醇氨基、甲基氨基、苯胺基或 2-甲氧基乙基氨基代替。此外,也可使用取代的联苯苯乙烯基型的增白剂,例如 4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯、4,4'-双(4-氯-3-磺基苯乙烯基)联苯或 4-(4-氯苯乙烯基)-4'-(2-磺基苯乙烯基)联苯的碱金属盐。还可使用上述增白剂的混合物。

实施例

实施例 1

如下制备洗涤剂 E1 至 E5 以及用于对比的非本发明的洗涤剂 V1 和 V2 (组成见表 1)。

在一个配备有刀头-破碎单元(切碎机)的间歇式混合器(20 升, Loedige®犁铧混合器)中制备组成列于表 1 中的预混合物,其中非离子表面活性剂经喷嘴喷雾到粉末流中。然后,均匀混合该混合物 2 分钟。随后将它们输送到粒化机头已预热到 50 至 65℃的双螺杆挤压机中。在挤压机螺杆的剪切作用下,塑化预混合物,然后通过挤压机头的多孔喷嘴板,在表 1 中给出的相应压力下将它们挤压成直径为 1.4 毫米的束,在离开多孔喷嘴板后,借助于切割装置将它们切割成接近球形的颗粒(长与直径比约 1,热切割)。将产生的热颗粒在商业上可获得的 Marumerizer®球化机中倒圆 1 分钟,必要时涂覆一种细粉末。

制备的挤出物的堆比重以及其在下面描述的溶解试验(L 试验)中的相应值也列于表 1 中。

可以清楚地看到,在使用本发明的无水溶胀聚合物 WQP1 至 WQP4 时,甚至在与常规的增塑剂相比更低的使用量下,在明显低(至少 30%)的挤压压力下,获得高质量的产品。

为了测定残留物或溶解特性(L 试验),在搅拌下(用置于中心、距烧杯底 1.5 厘米的实验室用搅拌器/旋转浆搅拌头以 800 转/分钟搅拌),向一个 2 升的烧杯中撒入 8 克待测试的洗涤剂,并在 30℃下搅拌 1.5 分钟。用硬度是 16⁰d 的水进行试验。接着将洗液过筛(80 微米),用极少量的冷水在筛上冲洗烧杯。在 40℃±2℃的干燥箱中干燥筛至恒重,称出



洗涤剂的残留量。测定进行 2 次；残留量是二次单独测定的平均值（%）。在各结果的彼此偏差大于 20% 时，通常进行进一步试验；但在目前的试验中并不需要。

为了进行对比，制备了在最终产品中含有与 E2 相同成分的洗涤剂 V3，但是其中共聚物不是以无水溶胀形式而是以约 30 重量% 水溶液的形式加入。接着在流化床中干燥除去过量的水。挤压物 V3 的堆比重是 770 克/升，L-试验的结果是 28%。

喷雾干燥的粉末 SP1 和 SP2 的组成：

喷雾干燥粉末 1: 26.00 重量% 的 C₉-C₁₃-烷基苯磺酸盐
 8.50 重量% 的碳酸钠
 41.33 重量% 的沸石 A, 基于无水活性物质计
 9.50 重量% 的丙烯酸和马来酸的共聚物钠盐
 1.00 重量% 的膦酸盐
 12.00 重量% 的水
 0.42 重量% 的光学增白剂
 其余 来自溶液的盐

喷雾干燥粉末 2: 26.00 重量% 的 C₉-C₁₃-烷基苯磺酸盐
 42.83 重量% 的沸石 A, 基于无水活性物质计
 5.50 重量% 的丙烯酸和马来酸的共聚物钠盐
 1.00 重量% 的膦酸盐
 5.00 重量% 的碳酸钠
 6.00 重量% 的硫酸钠
 12.00 重量% 的水
 0.42 重量% 的光学增白剂
 其余 来自溶液的盐

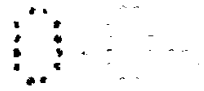


表1

组成	E1	E2	E3	E4	E5	V1	V2
喷雾干燥粉末1	62	-	62	62	64	62	-
喷雾干燥粉末2	-	62	-	-	-	-	62
C _{12/18} - 脂肪醇+7E0	6	6	6	6	5	6	6
过硼酸钠一水合物	20	20	20	20	20	20	20
C _{12/18} - 脂肪烷基硫酸盐 ^{a)}	7	7	7	7	6	7	7
盐复合物 ^{b)}	-	-	-	-	7	-	-
WQP 1 ^{c)}	5	-	-	-	-	-	-
WQP 2 ^{d)}	-	5	-	-	-	-	-
WQP 3 ^{e)}	-	-	5	-	-	-	-
WQP 4 ^{f)}	-	-	-	4	6	-	-
聚乙二醇 (4000)	-	-	-	-	-	7,5	7,5
挤出压力 [bar]	70	70	70	60	50	120	100
堆比重 [g/l]	780	790	780	810	800	780	790
L-试验	8	7	4	12	9	7	5

a) 92 重量% 的活性物质, 3.70 重量% 的硫酸钠、2.80 重量% 的其它来自原料和未磺化组分的盐、1.50 重量% 的水

b) 组成是 42.5 重量% 的碳酸钠、2.5 重量% 的硅酸钠 (模数 3.3)、45 重量% 的硫酸钠、10 重量% 水

c) 10 重量% 的聚乙烯吡咯烷酮 (Luviskol[®] K30, 制造商 BASF) 和 90 重量% 甘油的混合物

d) 10 重量% 丙烯酸/马来酸共聚物钠盐 (Sokalan[®] CP5, 制造商 BASF) 和 90 重量% 甘油的混合物

e) 10 重量% 二磷酸淀粉和 90 重量% 甘油组成的混合物

f) 由 6 重量% 的羟丙基淀粉和 94 重量% 的乙二醇组成的混合物



实施例 2

将表 2 中所列的组分（除无水溶胀聚合物，WQP 之外）以表 2 中所示的温度（温度“其余”）加入带切碎机的犁铧混合器（制造商 Firma Loedige）中，并使它们相互混合，其中为了粘结粉尘，加入液态非离子表面活性剂作为最后的组分。接着分别加入同样具有表 2 所列温度（温度 WQP）的无水溶胀聚合物，约 2 分钟之后，材料开始附聚成颗粒。再混合 8 至 10 分钟之后，获得表 2 中给出的粒状物 G1 至 G11，其具有表 2 中所示的堆比重和溶解性（测定方法同实施例 1）以及具有表 3 中所列的颗粒尺寸分布。特别值得注意的是，可以掺入常规洗涤剂中的所有组分，包括酶、去污聚合物、泡沫调节剂和漂白活性剂（TAED）颗粒（G10 和 G11）。

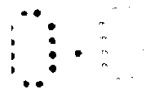


表2

组成	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
SP 1 ^{a)}	55	56	60	58	60	58	59	52	52	45	45
过硼酸钠 · 1 H ₂ O	19	19	20	20	20	20	20	17	18	15	15
C _{12/18} -脂肪烷基硫酸盐 ^{a)}	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8
脂肪醇+7E0 ^{a)}	5	5	6	5	6	5	6	5	5	5	5
沸石Na-A(粉末)	3	3	-	-	-	-	-	3	3	3	3
酶颗粒物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2
去污聚合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
泡沫调节剂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	4
漂白活性剂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	7
香料	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
WQP 5 ^{b)}	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
WQP 4 ^{c)}	11	-	7	9	7	-	-	16	-	-	-
WQP 6 ^{d)}	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-
WQP 7 ^{e)}	-	10	-	-	-	-	-	-	15	9	9
温度WQP	20	20	59	40	20	20	20	20	20	20	68
温度“其余”	20	20	20	20	58	20	20	45	45	20	68
堆比重[g/l]	661	650	710	690	740	680	690	783	790	748	730
L-试验	7,6	15,9	3,9	7,9	7,6	4,3	6,8	5,4	5,4	10,0	5,5



- a) 组成同实施例 1
- b) 由 4 重量% 羟丙基淀粉和 96 重量% 乙二醇组成的混合物
- c) 同实施例 1, 由 6 重量% 羟丙基淀粉和 94 重量% 乙二醇组成的混合物
- d) 由 8 重量% 羟丙基淀粉和 92 重量% 乙二醇组成的混合物
- e) 由 10 重量% 羟丙基淀粉和 90 重量% 乙二醇组成的混合物

表 3: 测定颗粒尺寸分布的筛分析

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
在1.60mm筛上[%]	16	16	3	6	7	7	8	9	5	5	5
在1.25mm筛上[%]	24	27	11	16	14	19	16	13	10	15	8
在1.0mm筛上[%]	16	22	11	14	12	16	12	13	13	29	18
在0.8mm筛上[%]	21	21	23	22	22	24	24	22	16	28	26
在0.4mm筛上[%]	19	13	47	38	41	29	38	39	49	22	40
通过0.4mm筛[%]	4	1	5	4	4	5	2	4	7	1	3

实施例 3

同实施例 2 制备其它的粒状洗涤剂 G12 至 G14, 但是使用带有倾斜圆盘和涡流器的强力混合器 (制造商 Fa. Eirich) 代替犁铧混合器作为造粒设备。

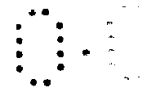


表4

组成	G12	G13	G14
SP 1 ^{a)}	47	47	45
过硼酸钠 · 1 H ₂ O	16	16	15
C _{12/18} -脂肪烷基硫酸盐 ^{a)}	8	8	8
C _{12/18} -脂肪醇+7EO ^{a)}	6	6	6
沸石Na-A(粉末)	3	3	4
酶颗粒物	3	3	3
去污聚合物	1	1	1
泡沫调节剂	4	4	4
漂白活性剂TAED	7	7	-
漂白活性剂TAED ^{b)}	-	-	7
WQP 7 ^{c)}	5	5	7
温度WQP	20	48	20
温度“其余”	20	48	20
堆比重[g/l]	813	784	737
L-试验	3,8	3,6	4,9

a) 组成同实施例 1

b) 在后处理中加入

c) 组成同实施例 2

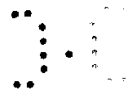


表 5: 测定颗粒尺寸分布的筛分析

	G1	G2	G3
在1.60mm筛上 [%]	4	5	5
在1.25mm筛上 [%]	8	10	13
在1.0mm筛上 [%]	12	15	20
在0.8mm筛上 [%]	17	17	20
在0.4mm筛上 [%]	47	41	35
通过0.4mm筛 [%]	12	12	7