

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 17/00

C11D 3/20

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00813776.5

[43]公开日 2002 年 10 月 30 日

[11]公开号 CN 1377404A

[22]申请日 2000.7.4 [21]申请号 00813776.5

[30]优先权

[32]1999.8.5 [33]GB [31]9918505.0

[86]国际申请 PCT/EP00/06322 2000.7.4

[87]国际公布 WO01/10995 英 2001.2.15

[85]进入国家阶段日期 2002.4.1

[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 P·W·阿佩尔

R·J·A·杨森

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水软化和洗涤剂组合物

[57]摘要

通过掺入含乙酸盐(乙酸钠和/或乙酸钾)连同至少一种其它成分的颗粒来提高含水-软化剂(特别是将用作织物洗涤的助洗涤剂的水不溶性的水-软化剂)片剂的崩解速度。这里提供了这种片剂和制备所述颗粒的方法。

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

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种压实的颗粒组合物片剂，其中所述片剂或其中某区域包括15-90%重量的水-软化剂、钠和/或钾的乙酸盐和任选的其它成分，其
5 特征在于所述片剂或区域包含至少 10%重量的同时含有所述乙酸盐和至少一种其它成分的颗粒，在这些颗粒中所述乙酸盐的含量至少为每100 克颗粒 0.1 摩尔，所述其它成分的含量占所述颗粒的至少 5%重量。
2. 权利要求 1 的片剂，其中在所述颗粒中所述乙酸盐的含量为至少每 100 克颗粒 0.2 或 0.3 摩尔。
- 10 3. 权利要求 1 或 2 的片剂，其中在所述片剂或其区域中颗粒的量为 13%或 15%。
4. 前述权利要求中任一项的片剂，其中所述乙酸盐为乙酸钠。
5. 权利要求 4 的片剂，其中在所述颗粒中的水与所述颗粒中乙酸钠(以无水计)的摩尔比率为 2.5:1 至 3.5:1。
- 15 6. 前述权利要求中任一项的片剂，其中在所述片剂或区域中所述乙酸盐主要为共颗粒形式。
7. 前述权利要求中任一项的片剂，其中构成所述乙酸盐颗粒的剩余部分的物质选自水溶性和不溶性无机化合物和分子中具有不多于 3 个碳原子的水溶性有机化合物。
- 20 8. 权利要求 7 的片剂，其中构成所述乙酸盐颗粒的剩余部分的物质包括助洗涤剂或水-软化剂。
9. 权利要求 8 的片剂，其中构成所述乙酸盐颗粒的剩余部分的物质包括钠和/或钾的碳酸盐。
10. 权利要求 7 的片剂，其中构成所述乙酸盐颗粒的剩余部分的
25 物质包括水溶性崩解剂。
11. 前述权利要求中任一项的片剂，其中所述片剂或所述其中某区域包含 15-60%重量的水不溶性软化剂以及 5-60%重量的一种或多种洗涤活性化合物，以及任选的其它的洗涤剂成分。

说明书

水软化和洗涤剂组合物

5 本发明涉及含水-软化剂的片状组合物、制备用于这些片剂的颗粒材料的方法以及制备这些片剂的方法。这些片剂可用作织物洗涤的洗涤剂组合物；或用作可在织物洗涤中与含洗涤活性剂的组合物结合使用的水-软化片剂；或可用于其它用途，如作为抗垢品 (antilimescale product) 用于洗餐具机中。

10 片状洗涤剂组合物已在许多文献中描述，这些文献包括例如 GB 911204 (Unilever)、WO 90/02165 (Henkel) 和 EP-A-711827 (Unilever) 并且已有商品出售。片剂在以下几个方面优于粉剂：它们不需要计量，因此更易于处理和分配到待洗物中，并且它们更密实，从而便于更经济地包装。

15 片状洗涤剂通常通过压缩和压实包含有洗涤活性剂和助洗剂的洗涤剂粉末来制备。EP-A-522766 解释了为何难以提供干燥时具有足够强度，而加入洗涤用水时能够快速分散和溶解的片剂。已经证明含作为助洗剂的不溶性硅铝酸盐的组合物在这方面的问题特别突出，但是含三聚磷酸钠或其它水溶性助洗剂的组合物也有这方面问题。

20 EP-A-711827 指出片剂的崩解速度可通过包含作为高度水溶性盐的柠檬酸钠来提高。在该文献中示例的片剂组合物包含有二水合柠檬酸钠以及作为有机聚合物粘合剂的聚乙二醇。该文献简要地谈到了乙酸钠可作为有助于成片的润滑剂包括在所述组合物中。但是没有提供乙酸钠作为润滑剂是以何种形式混入的信息。没有提及润滑剂的用量，但只是说包括少量较为合适。

EP 264 701 也描述了包含有乙酸盐的片状洗涤剂。

包含有乙酸盐的洗涤剂组合物也可参见 DD 247 840、GB 2 318

每 100 克颗粒 0.65 摩尔，该含量相当于 53%重量的无水乙酸钠、88%重量的三水合乙酸钠或 66%重量的乙酸钾。

5 本发明的水-软化片剂可包含至少 10%重量，可至少 13%或 15%重量的这些含乙酸盐颗粒。但是不太可能包括 35%以上的颗粒，只可能包含最多可达 22%或 30%的颗粒。

因此，本发明一方面提供了一种压实的颗粒组合物片剂，其中所述片剂或其中某区域包含 15-90%重量的水-软化剂、乙酸钠和/或乙酸钾和任选的其它组分，其特征在于所述片剂或区域包含至少 10%重量的颗粒，所述颗粒同时包含所述乙酸盐和至少一种其它成分，
10 在这些颗粒中所述乙酸盐的含量至少为每 100 克颗粒 0.1 摩尔，所述其它成分的含量至少占所述颗粒的 5%重量。因此所述乙酸盐的量不大于所述颗粒的 95%重量。

在所述片剂或区域中乙酸盐的总含量可以仅为 0.01 mol/100g，或者可为 0.02 mol/100g，或者 0.05 mol/100 g。可能在所述片剂或区域中乙酸盐的量不大于 0.425 mol/100g，其上限可为 0.3 mol/100g，
15 或者低至 0.2 mol/100g、0.15 mol/100g 或甚至 0.1 mol/100g。

优选在片剂或区域中一半以上的乙酸盐包含在所述颗粒中，可以多至 75%、90%或甚至是所有的乙酸盐包含在所述颗粒(以下称为“共颗粒(co-granules)”)。

20 还优选所述乙酸盐为乙酸钠。

通过降低为了获得满意的溶解时间而所要求的在片剂中的乙酸盐含量，本发明可提高片剂中其它成分的量，从而可改善待制备片剂的性能。

25 还优选共颗粒的其它成分的存在量占所述颗粒的至少 10、15 或 20%重量。

还优选当所述乙酸盐为乙酸钠时，在所述共颗粒中存在的水(束缚或非束缚)量达到与乙酸钠的摩尔比例为 2.5:1 到 3.5:1。

本发明第二方面提供了制备上述乙酸盐共颗粒的方法，包括用

固体碱性化合物中和乙酸和将得到的混合物造粒的步骤，其中加入到乙酸中的固体物的量包括了足以中和乙酸的碱性化合物以及与乙酸盐形成共颗粒的其它物质。

5 在一种实施方案中，所述其它物质的至少一部分或全部就是所述碱性化合物，所以将超过中和所需的化学计算量的碱性化合物加入到乙酸中。

该方法也可用于制备含乙酸钠或乙酸钾或两者的颗粒。乙酸盐的性质取决于所用的固体碱性化合物。

10 如果制备乙酸钠，则优选使用乙酸溶液而非冰醋酸，以便得到的乙酸钠是至少部分水合的。

本发明第三方面提供了一种可作为选择的制备上述的乙酸钠共颗粒的方法，包括将上面水合形式的乙酸钠加热至其熔点以上，并采用至少一种固体片剂成分与得到的熔体一起造粒的步骤。

15 所述第二或第三方面的方法可延伸至将得到的含乙酸盐共颗粒加入到其它成分中来形成如在本发明第一方面所描述的颗粒组合物。这种颗粒组合物可以是将在下面作更详细描述洗涤剂组合物。

20 特别优选所述乙酸盐共颗粒具有 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以上、优选 $300\text{ }\mu\text{m}$ (0.3 mm)以上、更好在 $500\text{ }\mu\text{m}$ (0.5 mm)以上的平均粒径，以便于在压实前和压实过程中颗粒组合物的流动和处理。所述粒径可具有低于 2 mm 、优选低于 1 mm 的平均值。粉末流动性差是不利的，特别是它将导致模的不规则填充以及片剂重量和强度的不均匀。

下面将详细描述适用的材料以及其它优选物。

乙酸钠

25 众所周知乙酸钠具有无水和三水合物的形式。

无水形式是一种吸湿性粉末，非常容易溶于水中($119\text{ g}/100\text{ g}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) - 摩尔重量 82 g 。

三水合物可以透明结晶或颗粒获得($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下具有 $76\text{ g}/100\text{ g}$ 的溶

碱性物质与片剂其它成分的组合物。

- 5 适合用作共颗粒的材料可以是溶解度比共颗粒中存在的乙酸盐低的成分。或者它们可以是称为水溶性崩解剂的物质(包括 20℃下水溶性大于 50 g/100g 的物质)。另一方面, 优选的物质可具有 20℃下低于 50 g/100g 的溶解度。

20℃下每 100 克水至少 50 克的溶解度是异常高的溶解度: 许多归类为水溶性的物质均没有这么高的溶解度。

一些具有至少 50 克/100 克水的水溶解度的物质列在下面, 其溶解度表示为 20℃下在 100 克水中形成饱和溶液的固体克数:

物质	水溶解度(g/100g)
二水合柠檬酸钠	72
碳酸钾	112
脲	>100
七水合硫酸镁	71

10

水溶解度低于 50 克/100 克水(20℃)的物质包括:

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

另一种水溶性崩解剂是三聚磷酸钠的特殊形式, 其 50%以上为无水相 I 型的形式。

- 15 US-A-4536377 提出了通过在低于 420℃下的喷雾干燥来制备含这种高比例 I 相形式的三聚磷酸钠颗粒的方法。最好这种三聚磷酸钠

是部分水合的。水合的程度至少为颗粒中三聚磷酸钠的 1%重量。其范围可以为 2.5-4%，或可以更高，如最高可达 8%。

水-软化剂

5 本发明特别考虑到应用于含水不溶性软化剂，特别是碱金属硅铝酸盐的片剂。但是，本发明还可应用于含水溶性软化剂，如缩聚磷酸盐的片剂。本发明还可应用于同时含有水溶性和水不溶性软化剂的片剂 - 可用于磷酸盐助洗剂的用量受到严格限制的国家。

10 众所周知水不溶性碱金属硅铝酸盐可通过离子交换起到软化水、除去钙离子和降低镁离子含量的作用。硅铝酸盐现已为人们喜用的环境上可接受的助洗剂。

用于本发明片剂中的碱金属(优选钠)硅铝酸盐可以是晶体、无定形或两者的混合物。这种硅铝酸盐通常具有至少每克硅铝酸盐至少 50 毫克 CaO 的钙离子交换容量，并满足下面的通式：

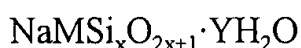
15
$$0.8-1.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.8-6 \text{ SiO}_2$$

并且掺入有一些水。优选在上式中的硅铝酸钠含 1.5-3.5 个 SiO_2 单元。无定形和结晶硅铝酸盐通过硅酸钠和铝酸钠间的反应制备，在文献中有详细的描述。

20 适用的结晶硅铝酸钠离子交换助洗剂在如 GB 1429143 (Procter & Gamble) 中描述。优选的这种类型的硅铝酸盐是众所周知的商品沸石 A 和 X，及其混合物。有意义的还有 EP 384070 (Unilever) 中所描述和要求保护的新沸石 P。

25 另一类可用作水-软化剂和助洗剂的水不溶性材料为 US-A-4464839 和 US-A-4820439，以及 EP-A-551375 中所公开并的层状硅酸钠助洗剂。

这些物质在 US-A-4820439 中定义为具有下面通式的结晶层状硅酸钠：



式中 M 为钠或氢，

x 为 1.9 到 4, 并且 y 为 0 到 20。

描述这种物质的制备所引用的参考文献包括 Glastechn. Ber. 37, 194-200 (1964), Zeitschrift für Kristallogr. 129, 396-404 (1969), Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 95, 371-382 (1972) 和 Amer. Mineral, 62, 763-771 (1977)。这些物质也起从水中除去钙和镁离子的作用。

习惯上将水溶性助洗剂(水-软化剂)与硅铝酸盐一起使用以增强水-软化效率。这种水溶性辅助性助洗剂通常的使用量不多于硅铝酸盐的量, 通常少于硅铝酸盐的量的一半。水溶性助洗剂可以是有机或无机助洗剂。可以存在的无机助洗剂包括碱金属(通常为钠)碳酸盐; 而有机助洗剂包括聚羧酸盐聚合物, 如聚丙烯酸盐、丙烯酸/马来酸共聚物和丙烯酸磷酸盐, 单体多羧酸盐, 如柠檬酸盐、葡糖酸盐、氧联丁二酸盐、甘油单、二和三丁二酸盐、羧基甲氧基琥珀酸盐、羧基甲氧基丙二酸盐、吡啶二甲酸盐和羟乙基亚氨基二乙酸盐。

特别优选的补充助洗剂是多羧酸盐聚合物, 尤其是聚丙烯酸盐和丙烯酸/马来酸共聚物和单体多羧酸盐, 更尤其是柠檬酸及其盐。

如果片剂只含水-软化剂, 其最好是在某些国家广泛用作助洗剂的三聚磷酸钠。

当使用硅铝酸盐或其它水不溶性助洗剂/水软化剂时, 工业上或法规上常常要求避免使用磷酸盐。本发明的一些片剂组合物含有不超过 5% 重量的无机磷酸盐助洗剂, 并且最好基本上不含磷酸盐助洗剂。但是含有一些磷酸盐助洗剂的片剂组合物也在本发明的广泛范围内。具体地说, 其片剂或区域除含有磷酸盐或其它水溶性助洗剂外, 还可包含至少 15% 重量的水不溶性水软化剂。

25 聚合物助洗剂

本发明的片剂可包括作为涂层施用到一些构造颗粒上, 并在所述颗粒被压成片剂时起粘合剂作用的有机水溶性聚合物。这种聚合物可以是如前面提及的作为补充助洗剂包括其中的多羧酸盐。

如果存在, 优选这种粘合剂物质在至少 35℃、更好在 40℃ 或更高的温度(在许多温带国家为常温以上)下熔融。在热带国家使用时, 优选其熔融温度在 40℃ 以上, 即在这些国家的常温以上。为便于使用, 所述粘合剂物质的熔融温度应低于 80℃。

- 5 优选的粘合剂物质是具有适合的熔融温度的合成有机聚合物, 特别是聚乙二醇。平均分子量为 1500 的聚乙二醇(PEG 1500)在 45℃ 时熔融并已证明是适用的。也可使用较高分子量, 特别是 4000 或 6000 分子量的聚乙二醇。

10 其它可用的是聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯酸盐和水溶性丙烯酸盐共聚物。

所述粘合剂适合通过例如作为溶液或分散液喷涂施用到颗粒上。使用时, 优选所述粘合剂的用量占所述片剂组合物的 0.1-10% 重量, 更优选占所述片剂的至少 1% 或甚至至少 3% 重量。优选所述量不超过 8% 或甚至 6% 重量, 除非所述粘合剂用于某些其它另外的功用。

15

片剂可包括有助于制片的其它成分。片剂润滑剂包括钙、镁和锌皂(特别是硬脂酸盐)、滑石、甘油 behapate、来自 Eastman Kodak 的 sugar Myvatex (商标名)TL、聚乙二醇和胶体二氧化硅(例如来自 Crosfield Chemicals Ltd 的 Alusil (商标名))。

- 20 正如上面所述, 本发明的组合物可具体为用于织物洗涤的洗涤剂组合物, 这种情况下所述组合物通常包含 15-60% 重量的助洗剂(特别是水不溶性硅铝酸盐)连同 5-50% 重量的一种或多种洗涤活性剂化合物。这种组合物还可包含 0.5-15% 重量的补充助洗剂(特别是多羧酸盐), 以及其它洗涤成分。

- 25 另一种可能性是本发明可具体为其主要或唯一功能是去除水硬度的片剂。在这种片剂中, 水软化剂, 特别是水不溶性硅铝酸盐可占所述片剂组合物的 50-90%。所述组合物还可包括如 2-30% 重量的水溶性补充助洗剂。

体现本发明的水软化片剂可包括一些洗涤活性剂。特别是水软化片剂可包括在片剂生产时起润滑剂作用和使用作为低泡沫洗涤剂作用的非离子表面活性剂。这些洗涤活性剂的用量不大，例如可占所述组合物的 0.2 或 0.5% 重量，最高可达 3% 或 5% 重量。

5

片状洗涤剂

用于织物洗涤的片剂通常包含 2% 或 5% 至最高可达 50% 重量，更优选 5% 或 8% 至最高可达 40% 重量的洗涤活性剂化合物。这些化合物常常是阴离子和非离子表面活性剂和它们两者的混合物。也可使用两性(包括两性离子)洗涤剂和不那么常用的阳离子洗涤剂。

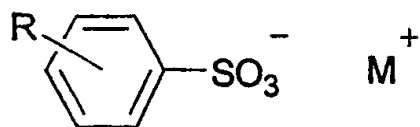
10

阴离子表面活性剂化合物

阴离子洗涤活性剂化合物可以 0.5-40% 重量，优选 2% 或 4% 到 30% 或 40% 重量的量存在。

15

合成(即非皂)阴离子表面活性剂为本领域技术人员所熟悉。所述阴离子表面活性剂可包括(全部或主要)下式的线性烷基苯磺酸盐：



式中 R 为具有 8 到 15 个碳原子的线性烷基， M^+ 为加溶阳离子，特别是钠。

20

具有式 $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ 的伯烷基硫酸盐(其中 R 为具有 8 到 18 个碳原子、特别是 10 到 14 个碳原子的烷基或链烯基链， M^+ 为加溶阳离子)也是重要的商品阴离子表面活性剂，并且可用于本发明。

上式的这种线性烷基苯磺酸盐或伯烷基硫酸盐，或它们的混合物通常是所需的非皂阴离子表面活性剂，并且可占所述组合物中任何阴离子非皂表面活性剂的 75-100% 重量。

25

其它非皂阴离子表面活性剂的例子包括烯烃磺酸盐；烷烃磺酸盐；琥珀酸二烷基酯磺酸盐；和脂肪酸酯磺酸盐。

除了非皂阴离子表面活性剂外，还可包括一种或多种脂肪酸的皂。例子有源于椰子油、牛脂、向日葵油或硬化菜籽油的脂肪酸的钠皂。

非离子表面活性剂化合物

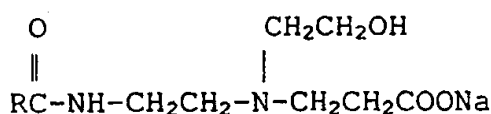
非离子表面活性剂化合物具体包括具有一个疏水基团和一个活性氢原子的化合物的反应产物，如脂族醇、酸、酰胺或烷基酚与烯化氧，特别是环氧乙烷的反应产物。

具体的非离子表面活性剂化合物是烷基(C₈₋₂₂)苯酚-环氧乙烷缩合物，线型或支化的脂族 C₈₋₂₀ 伯或仲醇与环氧乙烷的缩合产物，和通过环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺的反应产物的缩合制备的产物。

特别优选的是伯和仲醇乙氧基化物，特别是用每摩尔醇平均 3 到 20 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C₉₋₁₁ 和 C₁₂₋₁₅ 伯醇和仲醇。

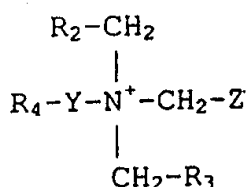
两性表面活性剂

可与阴离子或非离子表面活性剂或两者一起使用的两性表面活性剂包括下式的两性丙酸盐(amphopropionates):



式中 RCO 为具有 8 到 18 个碳原子的酰基，特别是椰油酰基。

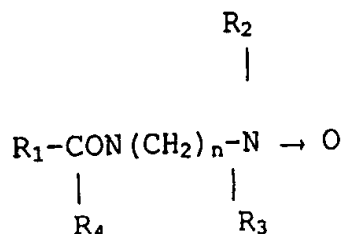
这种类型的两性表面活性剂还包括氧化胺以及两性离子表面活性剂，特别是具有下面通式的甜菜碱:



式中 R₄ 为含有 7 到 17 个碳原子的脂族烃链；R₂ 和 R₃ 独立为氢，1 到 4 个碳原子的烷基或 1 到 4 个碳原子的羟烷基，如 CH₂OH；Y 为

CH₂ 或式 CONHCH₂CH₂CH₂(酰氨基丙基甜菜碱); Z 为 COO⁻(羧基甜菜碱), 或式 CHOCH₂SO₃⁻ (磺基甜菜碱或羟基甜菜碱)。

两性表面活性剂的另一例子是下式的氧化胺:



式中 R₁ 为 C₁₀-C₂₀ 烷基或链烯基, R₂、R₃ 和 R₄ 各为氢或 C₁-C₄ 烷基, 而 n 为 1 到 5。

合成(即非皂)阴离子表面活性剂为本领域技术人员所熟悉。例子包括烷基苯磺酸盐、特别是具有 C₈-C₁₅ 烷基链长的线性烷基苯磺酸钠; 烯烃磺酸盐; 烷烃磺酸盐; 琥珀酸二烷基酯磺酸盐; 和脂肪酸酯磺酸盐。

具有式 ROSO₃⁻M⁺ 的伯烷基硫酸盐(其中 R 为具有 8 到 18 个碳原子, 特别是 10 到 14 个碳原子的烷基或链烯基链, M⁺ 为加溶阳离子)也是工业上重要的阴离子洗涤活性剂。其通常是所需的阴离子表面活性剂并且可占所述组合中任何阴离子非皂表面活性剂的 75-100% 重量。

在本发明的某些形式中, 所述非皂阴离子洗涤剂的数量占所述片剂组合物的 0.5-15% 重量。

最好还包括一种或多种脂肪酸的皂。优选这些皂为源于天然脂肪酸, 如来自椰子油、牛脂、向日葵油或硬化菜籽油的脂肪酸的钠皂。

适用的非离子洗涤剂化合物具体包括具有疏水基团和活性氢原子的化合物(如脂族醇、酸、酰胺或烷基酚)与烯化氧(特别是单独的环氧乙烷或环氧乙烷与环氧丙烷)的反应产物。

具体的非离子活性剂化合物是烷基(C₈₋₂₂)苯酚-环氧乙烷缩合物, 线型或支化的脂族 C₈₋₂₀ 伯或仲醇与环氧乙烷的缩合产物, 和通过环

氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺反应产物的缩合制备的产物。其它非离子洗涤剂化合物包括烷基多苷、长链氧化胺、叔膦氧化物和二烃基亚砷。

5 特别优选的是伯和仲醇乙氧基化物，特别是用每摩尔醇平均 5 到 20 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C_{9-11} 和 C_{12-15} 伯醇和仲醇。

在本发明的某些形式中，非离子洗涤剂的数量占所述组合物的 4-40%，更好为 4 或 5% 到 30% 重量。

10 许多非离子洗涤活性化合物是液体。它们可被吸收在多孔载体上。优选的载体包括沸石；用其它材料，如 Wessalith CS (商标)、Wessalith CD (商标) 或 Vegabond GB (商标) 造粒的沸石；一水合过硼酸钠；Burkeite (如 Unilever 的 EP-A-221776 公开的喷雾干燥的碳酸钠和硫酸钠)；和如在 US-A-4664839 中描述的层状硅酸钠。

漂白体系

15 本发明的片状洗涤组合物可包含漂白剂体系。优选所述漂白剂体系包含一种或多种过氧漂白剂化合物，例如无机过酸盐或有机过氧酸，所述化合物可与活性剂一起使用以提高在低洗涤温度下的漂白作用。如果存在任何过氧化物，其用量可为所述组合物的 10-25% 重量。

20 优选的无机过酸盐为一水合过硼酸钠和四水合过硼酸钠，以及过碳酸钠，最好与活化剂一起使用。漂白活性剂也称为漂白剂前体，本领域有许多报道。优选的例子包括过乙酸前体，如四乙酰基乙二胺(TAED)，现在工业上广泛地与过硼酸钠和过碳酸钠一起使用；和过苯甲酸前体。有意义的还有在 US 4751015 和 US 4818426 (Lever
25 Brothers Company) 中公开的季铵和季磷漂白活性剂。可使用但并非漂白剂前体的另一种类型的漂白活性剂是在 EP-A-458397、EP-A-458398 和 EP-A-549272 中公开的过渡金属催化剂。漂白剂体系也可包括漂白稳定剂(重金属螯合剂)，如乙二胺四亚甲基膦酸盐和二亚乙基三胺

五亚甲基膦酸盐。

正如上面所述，如果存在漂白剂并且是水溶性无机过氧漂白剂，则其量可占所述组合物的 10-25%重量。

5 其它成分

本发明的片状洗涤剂也可包含本领域所熟悉的具有降解和辅助去除各种污渍和污垢能力的一种去污酶。适合的酶包括各种蛋白酶、纤维素酶、脂酶、淀粉酶和它们的混合物，它们用于去除织物的各种污垢和污渍。适合的蛋白酶的例子有如由 Gist-Brocades N.V., Delft, Holland 供应的 Maxatase (商标)和由 Novo Industri A/S, Copenhagen, Denmark 供应的 Alcalase (商标)和 Savinase (商标)。去污酶通常以颗粒或 marumes 的形式使用，任选具保护涂层，其用量占所述组合物的约 0.1 至约 3.0%重量；这些颗粒或 marumes 在压实成片剂方面不会带来任何问题。

本发明的片状洗涤剂也可包含荧光剂(荧光增白剂)，例如可购自 Ciba-Geigy AG, Basel, Switzerland 的 Tinopal (商标) DMS 或 Tinopal CBS。Tinopal DMS 是 4,4'-双(2-吗啉基-4-苯胺基-s-三嗪-6-基氨基)均二苯乙烯二磺酸二钠；Tinopal CBS 是 2,2'-双(苯基-苯乙烯基)二磺酸二钠。

所述组合物最好包括消泡物质，特别是如果所述片状洗涤剂主要将用于前装式自动洗衣机中时更是如此。适合的消泡物质通常是颗粒形式，如 EP 266863A (Unilever)中所述。这种消泡颗粒通常包含作为消泡活性物的硅油、凡士林、疏水二氧化硅和烷基磷酸盐的混合物，它们吸收在多孔的吸收有水溶性碳酸盐基无机载体材料上。

消泡颗粒的存在量最多可占所述组合物的 5%重量。

本发明的片状洗涤剂最好还可包括一定量的碱金属硅酸盐，特别是原硅酸钠、硅酸钠或者优选碱金属硅酸盐，例如 0.1-10%重量的量可在提供某些构造方法和加工的益处外，还有利于提供洗衣机

金属部件的防腐蚀。

可任选在本发明的片状洗涤剂中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、重金属螯合剂(如 EDTA)、
5 香料和着色剂或斑饰剂(coloured speckles)。

粒径和分布

本发明的片剂或这种片剂的每个区域是压实颗粒的基料。

优选所述颗粒组合物具有 200-2000 μm 、更优选 250-1400 μm 的
10 粒径。如果需要可将小于 180 μm 或 200 μm 的细颗粒在制片前过筛除去，但是我们观察到这并不是总是必需的。

虽然开始的颗粒组合物原则上可具有各种堆积密度，但是本发明特别适合于通过压制较高堆积密度的粉末制成的片剂，因为它们更具有崩解和分散问题的倾向。这种片剂与源于低堆积密度粉末的
15 片剂相比，其优点在于组合物的规定剂量可为更小的片剂。

因此初始颗粒组合物可适当地具有至少 400 g/l、优选至少 500 g/l 并最好至少 700 g/l 的堆积密度。

如在 EP 340013A (Unilever)、EP 352135A (Unilever)和 EP 425277A (Unilever)所描述和要求保护的通过在高速混合器/造粒机中
20 造粒和稠化，或通过 EP 367339A (Unilever)和 EP 390251A (Unilever)所描述和要求保护的连续造粒/稠化方法制备的高堆积密度颗粒状洗涤剂组合物就适用于本发明。

本发明的片剂可以是均匀或不均匀的。在本说明书中，术语“均匀”是指通过单种颗粒组合物的压实制备的片剂，但并不意味着该
25 组合物的所有颗粒必需具有相同的组成。

术语“不均匀”是指片剂由多个分散的区域，如层、间区或涂层组成，每个区域通过一种颗粒组合物的压实得到并且足够大而构成整个片剂重量的 10-90%。

乙酸盐共颗粒可包含在不均匀片剂的一个或多个区域，诸如层或间区，但不是所有这种分散区域。这种层或间区的存在可有助于片剂在水中时的分解。

5 制片

制片包括对颗粒组合物进行压实。可使用人们所熟悉的各种制片机。所述制片机通常通过压制一定量的置于模具中的颗粒组合物来起作用。制片可在常温下进行或者在高于常温的温度下进行，较高的温度可在压实时在施加较小的压力下获得足够的强度。为了在
10 常温以上的温度下进行制片，优选将颗粒组合物在高温下供应到制片机中。这当然应向制片机供热，但是也可以其它途径向机械供热。

如果要提供任何热，则考虑按常规方法实施，如将颗粒组合物通过烘箱，而不是通过微波能供热。

现在将只通过实施例的方式对本发明的实施方案进行描述。

15

实施例 1

为了制备含乙酸钠的共颗粒，将冰醋酸与水以 4:3 的重量比混合。然后将该液体以 1:2.08 的液固比例加入到实验室用混合器中的碳酸钠(轻苏打)中。混合器的桨尖速度约为 25 m/s。造粒在 12-14 秒
20 钟内进行。得到的共颗粒(A)含 55%的碳酸钠和 45%的三水合乙酸钠。

实施例 2

使用一种作为选择的方法制备乙酸钠和碳酸钠的共颗粒，其中将三水合乙酸钠加热到 70℃，并使用与上面类似的方式以 1:1.85 的液固比例将得到的‘熔融’盐用碳酸钠(轻苏打)造粒。得到的共颗粒
25 (B)含 65%的碳酸钠和 35%的三水合乙酸钠。

实施例 3

制备用于织物洗涤的片剂，以具有下面组成的基础粉末为原料：

成分	%重量
沸石 A24 (无水)	46.65
碳酸钠(无水)	6.68
乙酸钠(无水)	3.56
线性烷基苯磺酸钠	20.84
非离子 3EO	3.19
非离子 7EO	5.97
皂	1.62
羧甲基纤维素钠	0.64
水/和其它微量成分	10.85
总计	100.00

如下表所示将该粉末与片剂崩解剂和其它洗涤剂成分混合。

成分	量(%重量)
基础粉末	50.07
过碳酸钠	15.00
去污聚合物	1.09
荧光剂	1.24
消泡颗粒	1.79
丙烯酸盐-马来酸盐共聚物	1.19
TAED(83%活化)颗粒	5.06
重金属螯合剂	0.73
二硅酸钠	3.18
斑饰剂	1.39
酶	0.88
香料	0.38
崩解剂	18.00
总计	100.00

所用的崩解剂如下:

片剂 A: 共颗粒 A

颗粒 B: 共颗粒 B

片剂 C: 三水合乙酸钠(购自 Verdugt)

5 片剂 D: 55%碳酸钠和 45%三水合乙酸钠的混合物。

因此在片剂 D 中碳酸钠和三水合乙酸钠的量与片剂 A 的相同。

使用 Grasby Specac 实验室用压片机, 以不同的压制力将每种组合物按 42.5 g 的量制成 44 mm 直径的圆片。

10 在制片机上制成后, 测定干态下片剂的强度, 该强度为碎裂所述片剂所需的力(单位为牛顿), 通过使用 Chatillon 型通用测试仪测量在直径方向上(即垂直于圆柱片剂的轴)施加的压缩力得到。所需的片剂强度为 59 N, 但是大多数片剂用两个具有不同强度的片剂制成, 一个强度在 59N 以下, 另一个在 59N 以上。

15 通过将两个片剂置于 2 mm 筛孔的塑料筛上, 并在 20℃的常温下浸入 9 升的去离子水中并以 200 rpm 旋转来测定片剂的溶解速度。监测 30 分钟时间周期的水电导率或者直到电导率达到恒定值。

20 将水电导率变化达到其最终值的 90%的时间作为片剂破碎和分散的时间(T_{90})。这也被在旋转筛上保留物质的目视观察证实。对于没有达到 59 N 强度的片剂来说, 将结果线性内推而得到 59 N 强度下 T_{90} 的预测值。

片剂	片剂中的 Ac (mol/100g)	共颗粒中的乙酸盐		T_{90} (分)
		mol/100g	%	
A	0.060	0.33	45%三水合物	1.96 (1)
B	0.046	0.26	35%三水合物	2.70
C*	0.132	-	-	2.04 (2)
D*	0.060	-	-	3.70

*对比实施例

1 由以下进行线性内推: $F_{\max} = 53.1 \text{ N}$, $T_{90} = 1.78 \text{ 分钟}$; $F_{\max} = 74.6 \text{ N}$, $T_{90} = 2.42 \text{ 分钟}$

2 由以下进行线性内推: $F_{\max} = 43.8 \text{ N}$, $T_{90} = 1.80 \text{ 分钟}$; $F_{\max} = 62.8 \text{ N}$, $T_{90} = 2.10 \text{ 分钟}$

5 这些结果表明通过使用共颗粒形式的乙酸盐, 提供适当溶解时间所要求的乙酸盐的量要少得多。此外, 通过比较片剂 A 和 D 可见, 使用共颗粒形式的乙酸盐比简单的干混入乙酸盐降低了几乎一半的溶解时间。