

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 17/06

C11D 3/37 C11D 3/04

C11D 11/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00801698.4

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170921C

[22] 申请日 2000.6.13 [21] 申请号 00801698.4

[30] 优先权

[32] 1999.6.14 [33] JP [31] 167139/1999

[86] 国际申请 PCT/JP2000/003813 2000.6.13

[87] 国际公布 WO2000/077158 日 2000.12.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.13

[71] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 杉山阳一 北垣外博士 高名周治

高谷仁 山口修 山下博之

审查员 郑红蕾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 基本颗粒物和颗粒状洗涤剂

[57] 摘要

本发明涉及高堆积密度洗涤剂的制造，具体地说包括提供：将含有(A)水溶性聚合物，(B)被膜形成阻止剂和(C)被膜形成阻止剂以外的水溶性盐类的浆状物进行喷雾干燥得到的，其中表面活性剂含量为0-10重量%的载有表面活性剂的基本颗粒物，该基本颗粒物的制造方法，该基本颗粒物100重量份载有1-100重量份表面活性剂，平均粒径150-750μm，堆积密度500g/L以上的颗粒状洗涤剂及含有上述颗粒状洗涤剂的洗涤剂组合物。本发明载有表面活性剂的基本颗粒物和颗粒状洗涤剂有优异的溶解性，十分高的堆积密度和极好的吸油能力，因此能够有效地制备洗净性优良，能够抑制结块性和渗出性的洗涤剂组合物。

ISSN 1008-4274

1. 含有(A)水溶性聚合物、(B)被膜形成阻止剂和(C)被膜形成阻止剂以外的水溶性盐类的浆状物进行喷雾干燥得到的载有表面活性剂的基本颗粒物,其中含有0-3重量%表面活性剂。

5 2. 按照权利要求1记载的基本颗粒物,其中构成基本颗粒物的基本颗粒中水溶性聚合物和被膜形成阻止剂的重量比为:水溶性聚合物/被膜形成阻止剂=0.3-12。

3. 按照权利要求1或2记载的基本颗粒物,其中浆状物中还含有(D)水不溶性无机物。

10 4. 按照权利要求1或2记载的基本颗粒物,其中被膜形成阻止剂是碱金属卤化物。

5. 按照权利要求1或2记载的基本颗粒物,其中基本颗粒的表面上存在被膜形成阻止剂。

15 6. 按照权利要求1或2记载的基本颗粒物,其中基本颗粒中被膜形成阻止剂以结晶形式存在。

7. 含有至少一种(A)水溶性聚合物和碱金属卤化物的浆状物喷雾干燥得到的基本颗粒物,其中含有0-3重量%表面活性剂,其中构成该基本颗粒物的基本颗粒中的水溶性聚合物和碱金属卤化物的重量比为:水溶性聚合物/碱金属卤化物=0.3-12。

20 8. 制备载有表面活性剂的基本颗粒物的方法,包括将含有(A)水溶性聚合物、(B)被膜形成阻止剂和(C)被膜形成阻止剂以外的水溶性盐类的浆状物进行喷雾干燥步骤,基本颗粒物含有0-3重量%表面活性剂,并且其中成分(B)在浆状物中的溶解率足以抑制在得到的基本颗粒物表面上形成被膜,其中成分(B)在浆状物中的溶解率为60重量%或更高。

25 9. 颗粒状洗涤剂,其平均粒径为150-750 μm ,堆积密度为500g/L或以上,其中权利要求1-7中任意一项记载的基本颗粒物100重量份载有1-100重量份的表面活性剂。

30 10. 按照权利要求9记载的颗粒状洗涤剂,该颗粒状洗涤剂是单核性的。

11. 含有权利要求9或10记载的颗粒状洗涤剂的洗涤剂组合物。

基本颗粒物和颗粒状洗涤剂

技术领域

- 5 本发明涉及载有表面活性剂的基本颗粒物(以下称为基本颗粒物)和颗粒状洗涤剂。

技术背景

- 10 1980年代后半期,粉末洗涤剂的高堆积密度化,其紧密性大大有利于运输,携带和使用,因此紧密性洗涤剂是目前的主流。

虽然关于高堆积密度的洗涤剂的制备方法有许多研究,其中之一是包括将表面活性剂载于通过喷雾干燥得到的基本颗粒物上的技术。这种技术具有优良的皮质污物洗净性,常温下是液态的非离子表面活性剂能够大量配制等优点。

- 15 但是对于吸油性能低的基本颗粒物,当为了满足洗净性吸收足够的表面活性剂时,存在表面活性剂的渗出问题。为了抑制渗出而使用大量的表面改性剂,从经济的观点是不利的。因此使用这种技术时,基本颗粒物的吸油能力必须有极高的水平。作为提高基本颗粒物的吸油能力的技术,特开昭 57-159898 公报和特开昭 60-262898 公报公开了
20 了在喷雾干燥时将搅和器中存在的碳酸氢钠分解为二氧化碳,使基本颗粒膨胀,从而提高吸油性能的技术。但是在该技术中由于基本颗粒“膨胀”,存在堆积密度下降,洗涤剂中残留碳酸氢钠,导致作为碱化剂使用的碳酸钠和硅酸钠的碱性缓冲范围降低(pH值),因此皮质污物洗净性下降等问题。

25

发明的公开

本发明的目的是提供用于紧密性洗涤剂的有极高堆积密度,吸油性能极好的基本颗粒物,以及含有载于所述基本颗粒物上的表面活性剂
30 的单核性洗涤剂颗粒的颗粒状洗涤剂。

- 本发明的上述目的和其它目的从以下记载中可以清楚地看出。

即本发明涉及:

[1]含有(A)水溶性聚合物,(B)被膜形成阻止剂和(C)被膜形成阻

止剂以外的水溶性盐类的浆状物进行喷雾干燥得到的载有表面活性剂的基本颗粒物,其中载有基本颗粒重的0-10重量%表面活性剂;

[2]含有至少一种(A)水溶性聚合物和碱金属卤化物的浆状物喷雾干燥得到的,其中载有0-10重量%表面活性剂的基本颗粒物,其中构成该基本颗粒物的基本颗粒中的水溶性聚合物和碱金属卤化物的重量比为:水溶性聚合物/碱金属卤化物=0.1:100;

[3]制备载有0-10重量%表面活性剂的基本颗粒物的方法,包括将含有(A)水溶性聚合物,(B)被膜形成阻止剂和(C)被膜形成阻止剂以外的水溶性盐类的浆状物进行喷雾干燥的步骤,其中成分(B)在浆状物中的溶解率足以抑制在得到的基本颗粒物表面形成被膜;

[4]100重量份的上述[1]或[2]的基本颗粒物载有1-100重量份表面活性剂,平均粒径150-750 μm 和堆积密度500g/L或更大的颗粒状洗涤剂。

15 实施发明的最佳方式

1. 基本颗粒物

实质上,将含有例如水溶性聚合物、水溶性盐类和水不溶性无机物的洗涤剂助洗剂组份和表面活性剂含量低的浆状物、浆料、水溶液等(本发明以下统一称为浆状物)喷雾干燥所得的基本颗粒物,与从基本材料的比表面积或基本颗粒的细孔容积估算出的吸油能力(预计值)比较,发现其仅有极低的吸油能力。本发明人对其原因进行了研究,发现了作为确保基本颗粒的颗粒强度的水溶性聚合物组分在喷雾干燥过程中,在基本颗粒表面和附近有局部化的倾向,其结果是在基本颗粒表面,形成含水溶性聚合物和水溶性盐的无定型被膜。由此本发明人认为这种基本颗粒具有不适于载和/或吸附油状物质的表面活性剂的表面状态,因此基本颗粒不能充分发挥本来有的吸油性能。本发明人对喷雾干燥过程及基本颗粒进行研究的结果,发现某些物质具有阻止被膜形成的作用,浆状物中若含有这种物质,喷雾干燥得到的基本颗粒表面不形成被膜,即使形成被膜,其厚度也很薄,其结果得到的基本颗粒的表面状态表现出能够载有表面活性剂及容易吸油的状态。

本发明的基本颗粒物是基本颗粒的聚集体,其中表面活性剂的含量为0-10重量%,此时将含有表面活性剂的浆状物进行喷雾干燥制备

基本颗粒时,因为在得到的基本颗粒表面有形成被膜的倾向,结果是基本颗粒物的吸油能力有下降的可能性,从上述观点看,表面活性剂在基本颗粒物中的含量越少越好,实质上不含有表面活性剂最好。

5 另一方面,由于在浆状物中加入表面活性剂,有利于提高喷雾干燥的效率,因此从这一观点看,将表面活性剂加入到基本颗粒物中是有利的,从上述看出,表面活性剂在基本颗粒物中的含量优选0-5重量%,特别优选0-3重量%。

作为表面活性剂的实例,可以举出载于基本颗粒物中的表面活性剂。

10 作为本发明基本颗粒物的堆积密度,为了载有维持基本颗粒单核性的表面活性剂及对于紧密性洗涤剂必须的堆积密度,优选400-1000g/L,更优选450-800g/L,最优选500-650g/L。另外基本颗粒物的平均粒径优选150-500 μm ,更优选180-300 μm 。同时为了使基本颗粒物有低温领域去除皮质污物的效果,可以载有大量熔点40 $^{\circ}\text{C}$ 或以下的非离子表面活性剂。这种基本颗粒物,根据下述的非离子表面活性剂滴定方法测定的吸油能力,优选0.25g/g以上,更优选0.30g/g以上,更优选0.35g/g以上,最优选0.40g/g。

15 本发明的基本颗粒物从载有表面活性剂和容易吸油的观点,优选在基本颗粒的表面和/或其附近存在有被膜形成阻止剂,在基本颗粒表面和/或其附近是否存在被膜形成阻止剂,可以通过使用扫描电子显微镜(SEM)和能量色散型X射线分光法(EDS)等对基本颗粒物进行分析得知。

在本发明的基本颗粒物中,为了使基本颗粒中的被膜形成阻止剂有更好的效果,优选基本颗粒中的被膜形成阻止剂以结晶状态存在。

25 被膜形成阻止剂以结晶状态存在时,将基本颗粒物进行粉末X射线衍射分析,可以检出被膜形成阻止剂的峰。为配合于洗涤剂中的水溶性盐类,一般使用的碳酸钠和硫酸钠等,容易和水溶性聚合物相容,有部分倾向于非结晶化。另外因为碱金属卤化物的结晶性高,碱金属卤化物单独结晶,通常在本发明的基本颗粒中以结晶存在,因此优选使用碱金属卤化物作为被膜形成阻止剂。

(A)成分

成分(A)的水溶性聚合物,是25℃时在水中的溶解度为0.5g/100g或更大,分子量1000以上的有机聚合物。只要有提高洗净性能和/或提高基本颗粒的颗粒强度的效果,对水溶性聚合物没有特别的限制,例如可以举出从羧酸类聚合物,羧甲基纤维素等的纤维素衍生物,聚乙醛酸盐和聚天冬氨酸盐等的氨基酸类聚合物,可溶性淀粉,糖类中选择出的一种以上的物质,其中优选羧酸类聚合物。

在羧酸类聚合物中,丙烯酸-马来酸共聚物的盐(Na, K, NH₄等)和聚丙烯酸盐(Na, K, NH₄等)是特别优选的,其中优选分子量1千-10万的,更优选2千-8万的,特别优选5千-5万的。

10 水溶性聚合物在基本颗粒物中的含量优选2-20重量%,更优选3-17重量%,最优选4-12重量%,在上述范围内基本颗粒的强度十分高,而且从洗涤剂组合物溶解性的观点看也好。

(B)成分

15 作为成分(B)的被膜形成阻止剂,是能够添加到由(A)水溶性聚合物,(C)被膜形成阻止剂以外的水溶性盐类,和根据必要的(D)水不溶性无机物组成的浆状物中的,具有缩短浆状物干燥时间功能的物质(也称为干燥促进剂)。此处作为水溶性盐类,是于25℃对水的溶解度为0.5g/100g以上,并且分子量为不足1千的物质。作为水不溶性物质是于25℃对水的溶解度为不足0.5g/100g的物质。另外作为被膜形成阻止剂,当含在上述浆状物中时,能够使干燥颗粒的表面粗糙,有使其不连续的作用,使基本颗粒的表面状态成为容易载有和/或吸油表面活性剂的物质。被膜形成阻止剂的存在,可以通过将成分(A)、成分(C)和根据必要使用的成分(D)组成的浆状物,用远红外水份计(例如,岛津制作所制造,EB-340MOC型)进行薄膜干燥时(将浆状物3g均匀放于试样皿中加热,浆状物中的水份从50重量%干燥到3重量%形成薄膜的干燥方法)所需的时间(干燥时间),比没有被膜形成阻止剂时的干燥时间缩短来确认。另外,当干燥时,恒定干燥速度时间越长,下降干燥速度时间越短是优选的。另外当使用SEM观察形成的薄膜时,薄膜表面越粗糙的表明或越不连续是优选的。

30 作为被膜形成阻止剂,可以举出从氯化物,溴化物,碘化物,氟化物的钠,钾,钙,镁等碱金属及碱土金属卤化物中选择出的一种以上的物质,从颗粒状洗涤剂的保存稳定性考虑,优选氯化物,从影响洗净性

考虑, 优选碱金属盐, 其中从经济的观点看, 特别优选氯化钠。

将上述卤化物作为被膜形成阻止剂使用时, 只要最终在基本颗粒中有卤化物存在, 对其生成方法和添加方法没有特别的限制, 特别优选就地将卤化物添加到浆状物中。作为其它方法, 将含卤化合物如盐酸等添加到浆状物中, 在浆状物中进行如盐交换反应, 在基本颗粒中生成最终希望的含卤化合物。在此情况下例如可以举出盐酸和氢氧化钠的组合, 盐酸和碳酸钠的组合。

被膜形成阻止剂在基本颗粒物中的含量, 从充分的被膜形成阻止剂效果和洗净性能看, 优选 0.2-20 重量%, 更优选 1-12 重量%, 特别优选 2-8 重量%。

构成基本颗粒物的基本颗粒中的水溶性聚合物和被膜形成阻止剂的重量比, 即水溶性聚合物/被膜形成阻止剂优选 0.1-100, 更优选 0.3-12, 特别优选 0.6-4.5, 最优选 1-2.5。当基本颗粒中上述重量比在 100 以下时, 由于能够阻止在基本颗粒表面形成被膜, 因此提高基本颗粒物的吸油性能, 故而是优选的, 当上述重量比在 0.1 以上时, 由于可以确保基本颗粒有极好的颗粒强度, 因此是优选的。

(C) 成份

成份 (C) 是被膜形成阻止剂以外的水溶性盐类, 可以举出碳酸盐, 碳酸氢盐, 硫酸盐, 亚硫酸盐, 硫酸氢盐, 磷酸盐等的碱金属盐, 铵盐或氨盐等水溶性无机盐, 及柠檬酸盐, 富马酸盐等低分子量的水溶性有机盐类, 其中优选碳酸盐, 硫酸盐和亚硫酸盐。成份 (C) 可以单独使用, 也可以几种成份一起使用。

其中碳酸钠在洗涤液中因为显示适当的 pH 缓冲区, 作为碱化剂是优选的, 另外由于硫酸钠, 硫酸钾和亚硫酸钠等是离解度高的盐类, 在洗涤液中离子强度高, 适于皮质污物的洗净。另外亚硫酸盐能够还原自来水中的次氯酸根离子, 具有防止酶和香料等洗涤剂成份被次氯酸根离子氧化降解。另外三聚磷酸钠也可以作为成份 (C) 使用。

作为低分子量水溶性有机酸盐类, 可以举出柠檬酸盐, 富马酸盐等羧酸盐, 这些碱性物质的 $pKCa^{2+}$ 大和/或阳离子交换容量大, 预料基具有金属离子俘获能力。具体地说从洗净能力考虑可以举出甲基亚氨基二乙酸盐, 亚氨基二琥珀酸盐, 亚乙基二氨基二琥珀酸盐, 牛磺酸二乙酸盐, 羟乙基亚氨基二乙酸盐, β -丙氨酸二乙酸盐, 羟基亚氨基琥

珀酸盐, 甲基甘氨酸二乙酸盐, 谷氨酸二乙酸盐, 天冬氨酸二乙酸盐, 丝氨酸二乙酸盐是优选的。

5 另外不同于碳酸根的阴离子如硫酸根, 亚硫酸根, 及不同于钠的阳离子和钾和铵混合于基本颗粒中时, 具有在水中的抗浆形成性的效果。

另外虽然无定型硅酸盐具有提高颗粒物中的颗粒强度的作用, 然而, 当使用铝硅酸盐作为水不溶性物质含于基本颗粒物中时, 当制造基本颗粒物中将无定型硅酸盐添加到浆状物中时, 经常在水中形成难溶的凝集体, 本发明优选基本颗粒物中基本上不含有无定型硅酸盐。

10 水溶性盐类在基本颗粒物中的含量优选 5-75 重量%, 更优选 10-70 重量%, 最优选 20-60 重量%, 在此范围内, 基本颗粒的颗粒强度十分高, 而且颗粒状洗涤剂的溶解性也好。

(D) 成份

15 作为成份 (D) 的水不溶性无机物, 优选最初颗粒的平均粒径 0.1-20 μm , 更优选 0.5-10 μm , 例如可以举出结晶铝硅酸盐, 无定型铝硅酸盐, 二氧化硅, 水合硅酸盐化合物, 珍珠岩, 膨润土等粘土化合物, 从洗净能力和不产生洗涤剂中的不溶解残留物的观点看, 优选结晶铝硅酸盐。

20 合适的结晶铝硅酸盐是 A 型沸石 (例如商品名 “Toyobuilder”, Tosoh 制造), 其金属离子俘获能力及经济性好。其中根据 JIS K 5101 法测定的吸油值为 40-50mL/100g 的 A 型沸石是优选的, 此外, 优选的结晶铝硅酸盐可以举出 P 型 (例如商品名 “Doucil A24”, “ZSE064” 等, Crosfield 制造, 吸油能力 60-150mL/100g), X 型 (例如商品名 “Wessalith XD”, Degussa 制造, 吸油能力 80-100mL/100g), 国际公
25 开 98/42622 单记载的杂化沸石。

30 作为无定型铝硅酸盐, 从经过长期保存能够维持高溶解性的观点看, 优选 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比) 5.0 以下, 更优选 4.0 以下, 特别优选 3.3 以下, 例如特开平 6-179899 公报第 12 栏第 12 行-第 13 栏第 1 行, 第 17 栏第 34 行-第 19 栏第 17 行所例举的, 其中使用水银孔度计 (岛津制作所, “SHIMADZU 制造的孔度计 9320”) 测定的孔径 0.015-0.5 μm , 孔容积 0-0.7mL/g 及孔径 0.5-2 μm , 孔容积 0.30mL/g 是合适的, (D) 成份可以单独使用, 也可以几种一起使用。

水不溶无机物在基本颗粒物中的含量, 优选 20-90 重量%, 更优选 20-75 重量%, 最优选 25-70 重量%, 在此范围内, 可以得到颗粒强度和溶解性优良的基本颗粒。

从洗净性能和基本颗粒内的吸油位点考虑, 优选基本颗粒物进一步含有(D)水不溶性无机物。

另外基本颗粒中除了含有上述成份以外, 还可以含有例如适合于表面活性剂和洗涤剂组合物的荧光染料, 颜料, 染料等辅助成份。基本颗粒中的水份用红外线水份仪测定, 优选 1-10 重量%, 还优选 1.5-8 重量%, 更优选 2-6 重量%, 最优选 2-5 重量%。

10

本发明基本颗粒物的具体实施方案如下所示。

实施方案[1]: 含有(A)水溶性聚合物, (B)被膜形成阻止剂及(C)被膜形成阻止剂以外的水溶性盐类的浆状物进行喷雾干燥得到的, 表面活性剂含量 0-10 重量%的基本颗粒物;

15 实施方案[2]: 至少含有(A)水溶性聚合物和碱金属卤化物的浆状物进行喷雾干燥得到的, 表面活性剂含量 0-10 重量%的基本颗粒物, 该构成基本颗粒物的基本颗粒中水溶性聚合物和碱金属卤化物的重量比为水溶性聚合物/碱金属卤化物=0.1-100;

20 实施方案[1]的基本颗粒物是由含有(A)-(C)各成份的浆状物得到的基本颗粒物的实施方案; 实施方案[2]是由至少含有成份(A)和优选成份(B)碱金属卤化物的浆状物得到的基本颗粒物的实施方案, 在上述两个实施方案中的浆状物可进一步含有成份(D)。

2. 颗粒状洗涤剂和洗涤剂组合物

25 作为本发明的洗涤剂颗粒优选是含有表面活性剂和助洗剂的颗粒, 本发明的颗粒状洗涤剂是洗涤剂颗粒的集合体, 因此本发明的颗粒状洗涤剂虽然能够以单核性颗粒状洗涤剂或多核性颗粒状洗涤剂的状态得到, 但是优选单核性颗粒状洗涤剂。此处的颗粒状洗涤剂是在 100 重量份的本发明基本颗粒物中载有 1-100 重量份的表面活性剂, 其中颗粒状洗涤剂的平均粒径为 150-750 μm , 堆积密度为 500g/L 以上。

30

作为表面活性剂, 优选阴离子表面活性剂, 非离子表面活性剂。阴

离子表面活性剂和非离子表面活性剂虽然可以单独使用,但优选两者混合使用,而且也可以将两性表面活性剂和阳离子表面活性剂根据需要结合使用.将烷基苯磺酸盐等阴离子表面活性剂以5-25重量%加入到颗粒状洗涤剂中,可以在水中发挥抗浆形成的效果。

5 本发明颗粒状洗涤剂的平均粒径从溶解性,粉末感和保存稳定性考虑,优选150-750 μm ,更优选200-450 μm ,特别优选220-350 μm ;从运输,实用性和溶解性看,优选堆积密度为500-1200g/L,更优选600-900g/L,特别优选650-800g/L。

10 本发明的洗涤剂组合物是含有上述颗粒状洗涤剂的组合物,其中还含有除了上述颗粒状洗涤剂以外的成份(例如助洗剂颗粒,荧光染料,酶,香料,发泡剂,漂白剂,漂白活性剂等)。

上述洗涤剂组合物中的颗粒状洗涤剂的含量,从洗净能力的观点看,优选50重量%以上,更优选60重量%以上,最优选70重量%以上,特别优选80重量%以上。

15

3. 基本颗粒物的制备方法

本发明的基本颗粒物是将含有(A)水溶性聚合物,(B)被膜形成阻止剂和(C)被膜形成阻止剂以外的水溶性盐类的浆状物进行喷雾干燥步骤得到的,浆状物中(B)成份的溶解度能够达到足以阻止在基本颗粒物的表面形成被膜的程度,作为上述制备方法的实例可以举出包括

20 以下步骤(a)和步骤(b)的制备方法,而且实施方案[2]的基本颗粒物可以按照本法进行制备。

步骤(a)

25 步骤(a)是制备含有规定成份的浆状物的步骤,得到的浆状物性状是可以用泵送液的非硬化的物质。

被膜形成阻止剂的溶解度应该达到足以防止在得到的基本颗粒物表面形成被膜的程度,例如在以下步骤(b)(干燥步骤)得到的基本颗粒物的颗粒结构,为了使其表面或其附近成为被膜形成阻止剂存在的优选结构,希望在干燥过程中被膜形成阻止剂伴随水份的蒸发在颗粒表面移动,为此浆状物中的水溶性聚合物和溶解于浆状物中的被膜形成阻止剂的重量比(水溶性聚合物/被膜形成阻止剂)优选100以下,

30 更优选0.15-100,最优选0.3-12,特别优选0.6-4.5,1-2.5是更特别

优选的。从防止被膜形成的观点, 优选该重量比为 100 以下, 从配制规定量或更多量的表面活性剂和助洗剂等其它成份看, 优选该重量比 0.15 以上, 而且配制的浆状物中被膜形成阻止剂的溶解度优选 60 重量%以上, 更优选 70 重量%以上, 最优选 85 重量%以上, 特别优选 90 重量%以上, 为此浆状物中的水份优选 30-70 重量%, 更优选 35-60 重量%, 特别优选 40-55 重量%, 最优选 45-55 重量%。

浆状物中被膜形成阻止剂的溶解度可以结合公知的分析方法测定, 例如将浆状物减压过滤, 用远红外线加热式水份计(岛津制作所)测定滤液中的水份浓度 P(%), 进一步用离子色谱法求出滤液中被膜形成阻止剂的浓度 S(%), 浆状物中的水份为 Q(%), 浆状物中被膜形成阻止剂的浓度为 T(%), 按照下式计算出被膜形成阻止剂的溶解度:

$$\text{溶解度}(\%) = (S \times Q / P \times T) \times 100$$

计算出的溶解度超过 100% 时, 溶解度以 100% 计。

浆状物中各成份的溶解量, 可以根据浆状物中的水份量, 浆状物中各成份的添加顺序, 浆状物的温度及基本颗粒物中各成份的需要量适当确定。

浆状物的温度, 从水溶性成份(A, B, C)的溶解度及泵的输送液体的性能, 优选 30-80℃, 更优选 35-75℃。

作为浆状物的配制方法, 各成份的添加方法, 添加顺序可以根据情况适当变化, 例如最初将全部或基本上全部水加入到混合槽中, 设定的水温, 优选达到大约 30-45℃ 以后, 同时或依次加入其它成份。通常的添加顺序是首先添加液体成份, 然后添加水溶性的粉状原料, 再添加染料等少量辅助成份, 最后加入水不溶性成份, 此时为了提高混合效率, 可以将水不溶性成份分两次或多次添加, 并且可以将粉末原料预先混合, 可将混合物加入到水介质中。

被膜形成阻止剂应该确保达到足以阻止被膜形成程度的溶解度, 可以分为最初添加或最后添加或分批添加, 此时配合作为(C)成份的硫酸钠和碳酸钠, 当使用作为被膜形成阻止剂的氯化钠时, 优选硫酸钠, 碳酸钠和氯化钠按照顺序添加, 这可以提高基本颗粒物的吸油性能。为此, 将氯化钠溶解于硫酸钠和碳酸钠的饱和溶液中时, 析出作为磷酸钠和碳酸钠复盐的微细结晶, 结果可以发挥基本颗粒内部吸油

位点增加的效果。而且使用氯化钠时,不必全部以氯化钠添加,可以添加在浆状物中放出氯离子和钠离子的化合物,例如可以添加盐酸和氢氧化钠的组合,盐酸和碳酸钠的组合等。这样在浆状物中有充分的氯离子和钠离子存在时,在干燥步骤中,氯化钠以结晶在表面析出。为了
5 得到最终均匀的浆状物,在浆状物中加入了所有成份以后,优选混合10分钟以上,更优选混合30分钟以上。

步骤(b)

步骤(b)是将步骤(a)配制的浆状物喷雾干燥,作为喷雾干燥塔,因其热效率和提高颗粒强度优选使用对流塔,作为浆状物微粒化装置,
10 为了得到期望的平均粒径,特别优选使用压力喷雾嘴。

从干燥塔排除的气体的温度,着眼于干燥塔的热效率,优选 70-130℃,更优选 80-120℃,送风温度适当确定以使排风温度在上述范围内。

由于将被膜形成阻止剂加入到浆状物中进行喷雾干燥,得到的基本
15 颗粒物表面和/或附近有被膜形成阻止剂存在,或在基本颗粒中被膜形成阻止剂以结晶存在。

因此经过步骤(c),将表面活性剂载于本发明的基本颗粒物上可以制备颗粒状洗涤剂。

20 步骤(c)

载于基本颗粒物上的表面活性剂的数量,从洗涤效果考虑,对于基本颗粒物 100 重量份,优选 1-100 重量份,更优选 20-80 重量份,最
25 优选 30-70 重量份,特别优选 35-65 重量份。当使用阴离子表面活性剂时,对于基本颗粒物 100 重量份,优选 1-60 重量份,更优选 1-50 重量份,最优选 3-40 重量份。当使用非离子表面活性剂时,对于基本颗粒物 100 重量份,优选 1-45 重量份,更优选 1-35 重量份,最优选 4-25 重量份。两性表面活性剂或阳离子表面活性剂可以根据需要结合使用。此处所述的表面活性剂的数量,不包括步骤(a)中配制浆状物时添加的表面活性剂的数量。

30 上述非离子表面活性剂的熔点,优选 40℃ 以下,更优选 30℃ 以下,特别优选 25℃ 以下,最好是 22℃ 以下的非离子表面活性剂。例如优选聚氧亚烷基烷基(碳原子数 10-16)苯基醚,烷基(碳原子数 8-16)聚苷,

聚氧亚烷基脱水山梨醇脂肪酸(碳原子数 10-18)酯,聚氧亚烷基乙二醇脂肪酸(碳原子数 10-18)酯,聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物和聚氧亚烷基链烷醇(脂肪酸)(碳原子数 10-18)酰胺。作为阴离子表面活性剂,例如优选碳原子数 10-18 醇的硫酸酯盐,碳原子数 8-20 醇的烷基氧化物的硫酸酯盐,烷基(碳原子数 10-18)苯磺酸盐,石蜡烃(碳原子数 10-18)磺酸盐, α -烯烃(碳原子数 10-16)磺酸盐, α -磺基脂肪酸(碳原子数 10-18)盐, α -磺基脂肪酸(碳原子数 10-18)烷基酯盐或脂肪酸盐。本发明特别优选烷基链碳原子数 10-14,更优选 12-14 的直链烷基苯磺酸盐,作为抗衡离子优选碱金属或胺类,特别优选钠离子和/或钾离子,单乙醇胺,二乙醇胺。

将表面活性剂载于基本颗粒物上的方法,例如可以举出使用分批或连续混合机将基本颗粒物和表面活性剂混合的方法。当采用分批方法时,向混合机中加料的方法例如有(1)首先往混合机中加入基本颗粒物,再加入表面活性剂,(2)往混合机中一点点地加入基本颗粒物和表面活性剂,(3)往混合机中加入一部分基本颗粒物后,再一点点地加入基本颗粒物和表面活性剂。

在上述方法,特别是方法(1)中优选表面活性剂以液体状态加入,特别优选以喷雾的方式提供液体表面活性剂,采用这种添加方法由于能够在维持基本颗粒的单核性的同时,制造颗粒状洗涤剂,所以是优选的。

本发明的颗粒状洗涤剂从溶解性的观点看优选单核性颗粒状洗涤剂。

作为步骤(c)得到的颗粒状洗涤剂的单核性的指标,可以采用以下定义的颗粒成长度。本发明的单核性颗粒状洗涤剂优选成长度 1.5 以下,更优选 1.3 以下。

颗粒成长度=(最终颗粒状洗涤剂的平均粒径)/(基本颗粒物的平均粒径)

此处作为最终的颗粒状洗涤剂的平均粒径是指步骤(c)后所得颗粒状洗涤剂的平均粒径,或者将该颗粒状洗涤剂进行表面改性处理后的颗粒状洗涤剂平均粒径。

单核性颗粒用以下(α), (β)和(ν)方法中的至少一种方法确认。

5 (α)法:在颗粒状洗涤剂平均粒径附近任意取样,将颗粒切断,用SEM观察洗涤剂颗粒内部有无基本颗粒和基本颗粒的数目,确定洗涤剂颗粒的单核性。发现本发明颗粒状洗涤剂中含有的洗涤剂颗粒是以一个基本颗粒为核的单核性洗涤剂颗粒。

10 (β)法:使用不溶解洗涤剂颗粒内基本颗粒中的水溶性聚合物的有机溶剂(例如当基本颗粒中水溶性聚合物是聚丙烯酸盐,表面活性剂是阴离子表面活性剂(LAS)或非离子表面活性剂时,使用乙醇是合适的)萃取出洗涤剂颗粒中有机溶剂可溶解的组分,然后采用SEM观察不溶于有机溶剂的组份。即当用上述有机溶剂处理一个洗涤剂颗粒得到的不溶于有机溶剂的组份中有一个基本颗粒存在时,认为是单核性洗涤剂颗粒。

15 (ν)法:根据EDS或EPMA检查树脂包埋的洗涤剂颗粒的横断面的二维元素分布,确定洗涤剂颗粒的单核性。

20 表面活性剂中,例如即使加热到50-90℃温度范围仍以固体或浆料存在时,预先将其分散或溶解于黏性低的非离子表面活性剂,非离子表面活性剂水溶液和/或水中,制备成表面活性剂的混合液或水溶液,以混合液或水溶液的状态加入到基本颗粒物中。按照这种方法能够将固体或浆料状态存在的表面活性剂容易地加入到基本颗粒物中,更有利于制备单核性颗粒状洗涤剂。黏性低的表面活性剂或水和固体或浆料状态表面活性剂的比率,应该使得到的混合液或水溶液达到可以进行喷雾的黏度范围。

25 上述混合液的制备方法,包括例如将固体或浆料状态表面活性剂加入到黏性低的表面活性剂或水中的混合方法,或者在黏性低的表面活性剂或水中加入表面活性剂的酸前体,例如将阴离子表面活性剂的酸前体,用碱化剂(例如氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液)中和,配制表面活性剂的混合液。

30 另外在此步骤中,可以在添加表面活性剂前,添加表面活性剂的同时,添加表面活性剂期间或添加表面活性剂后加入阴离子表面活性剂的酸前体。添加阴离子表面活性剂的酸前体,可能改进表面活性剂的性质和质量,如高浓度,控制基本颗粒物的吸油能力,抑制非离子表

面活性剂的渗出,和颗粒状洗涤剂的流动性。

本发明中能够用作阴离子表面活性剂的酸前体,例如可以举出烷基苯磺酸,烷基醚或烯基醚硫酸,烷基或烯基硫酸, α -石蜡基磺酸, α -磺基脂肪酸,烷基醚或烯基醚羧酸,脂肪酸等,加入表面活性剂之后添加脂肪酸,从提高颗粒状洗涤剂的流动性观点看特别优选。

阴离子表面活性剂酸前体的用量,对于基本颗粒物 100 重量份,优选 0.5-30 重量份,更优选 1-20 重量份,最优选 1-10 重量份,特别优选 1-5 重量份。所述酸前体的用量不算在本发明中的表面活性剂用量。在阴离子表面活性剂酸前体的用量范围内,能够维持颗粒状洗涤剂中颗粒的单核性,因之表现出良好的高速溶解性。作为阴离子表面活性剂酸前体的添加方法,优选常温是液体的以喷雾的方式提供,常温是固体的可以以粉末添加,也可以熔融后以喷雾方式提供,但是当以粉末添加时,优选将混合机中颗粒状洗涤剂的温度提高到粉末熔融的温度。

作为步骤(c)优选使用的装置,从制造含有大量单核性洗涤剂颗粒的颗粒状洗涤剂的观点,不便使用对基本颗粒有强剪切力的装置(即不损坏基本颗粒),从分散表面活性剂的效率的观点,优选使用混合效率好的装置。作为特别优选的混合机,可以使用有水平混合槽的圆筒中间有搅拌轴,有叶轮式搅拌器的,进行粉末混合的混合机(横式混合机),包括 Lodige 混合机, PLOUGH SHARE 混合机等。另外优选使用上述混合机以连续方式将表面活性剂载于基本颗粒物上。作为除了上述混合机以外的连续型装置,例如有 Flexo 混合机(Powrex Corp 制造), TURBULIZER(Hosokawa Micron Corp. 制造)。

在该步骤中,当使用非离子表面活性剂时,在表面活性剂添加前,添加表面活性剂的同时,添加表面活性剂期间或添加表面活性剂之后,或者以与表面活性剂预先混合的方式,优选添加有提高该表面活性剂熔点作用的(以下称为熔点上升剂),熔点在 45-100℃,分子量 1 千到 3 万的水溶性非离子有机化合物或其水溶液。添加熔点上升剂,能够抑制颗粒状洗涤剂的结块性及抑制颗粒状洗涤剂中表面活性剂的渗出。作为本发明使用的熔点上升剂,例如可以举出聚乙二醇,聚丙二醇,聚氧乙烯烷基醚,普卢兰尼克(pluronic)型非离子表面活性剂等。

熔点上升剂的用量,对于基本颗粒物 100 重量份,优选 0.5-8 重量

份,更优选 0.5-5 重量份,最优选 1-3 重量份。从抑制颗粒状洗涤剂中含有的洗涤剂颗粒之间的凝聚,高速溶解性及抑制渗出性和结块性看,该范围是优选的。熔点上升剂的添加方法,优选以任意方法使熔点上升剂与表面活性剂预先混合的方法添加,或在添加表面活性剂后
5 添加熔点上升剂,这对于抑制颗粒状洗涤剂的渗出性和结块性均有利。

该步骤中混合机中的温度,优选升温到表面活性剂的流动点以上进行混合,关于表面活性剂的流动点,用 JIS K 2269 规定的方法测定。作为升温的温度,虽然为了促进载有表面活性剂,可以是高于表面活性剂流动点的温度,可举出的高于流动点的实际范围是优选高于流动点
10 50℃,更优选高于流动点 10-30℃。另外该步骤中添加阴离子表面活性剂酸前体时,优选上升到使该阴离子表面活性剂的酸前体能反应的温度进行混合。

得到合适的颗粒状洗涤剂的分批式的混合时间,及连续式混合的平均滞留时间优选 1-20 分钟,更优选 2-10 分钟。
15

另外对于添加表面活性剂水溶液或水溶性非离子有机化合物水溶液的情况,也可以包括在混合中和/或混合后将剩余的水份干燥的步骤。

在添加表面活性剂前,添加表面活性剂同时,添加表面活性剂期间或添加表面活性剂后,可以加入粉末状表面活性剂和/或粉末状的助洗剂。添加粉末状的助洗剂,能够控制颗粒状洗涤剂的颗粒粒径,能够提高洗净能力。特别是添加阴离子表面活性剂酸前体时,在添加该酸前体之前,添加呈碱性的粉末助洗剂,从促进中和反应的观点是有效的。这种粉末助洗剂有表面活性剂以外的粉末形式的洗净强化剂
20 的作用。具体地说可以举出沸石、柠檬酸盐等有金属离子俘获能力的基础材料,碳酸钠、碳酸钾等有碱性的基础材料,结晶硅酸盐等有金属离子俘获能力和碱性的基础材料,其它提高离子强度的基础材料如硫酸钠等。
25

作为结晶硅酸盐,特开平 5-279013 公报第 3 栏第 17 行(特别是
30 500-1000℃ 烧结并结晶的硅酸盐),特开平 7-89712 公报第 2 栏第 45 行,特开昭 60-227895 公报第 2 页右下栏第 18 行(特别是第 2 表的硅酸盐)记载的结晶硅酸盐作为粉末助洗剂是优选的。此处碱金属硅酸

盐的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M 表示碱金属) 为 0.5-3.2, 优选 1.5-2.6 比较合适。

这种粉末助洗剂的用量, 对于 100 重量份的基本颗粒物, 优选 5-12 重量份, 更优选 1-6 重量份。在上述洗涤剂用粉末助洗剂的使用量范围内, 适于维持颗粒状洗涤剂中的洗涤剂颗粒的单核性, 可以达到良好的高速溶解性, 而且容易控制粒径。

在步骤(c)之后, 优选增加颗粒状洗涤剂表面改性的步骤。

[表面改性步骤]

为了对本发明步骤(c)得到的载有表面活性剂的颗粒状洗涤剂的颗粒表面进行改性, 包括以(1)精细粉末或(2)液体的形式, 添加各种表面涂敷剂进行表面改性的步骤, 可以在一个步骤中完成, 也可以在两个步骤中完成。

当在本发明的颗粒状洗涤剂的颗粒表面进行涂敷时, 有可能改进颗粒状洗涤剂的流动性和结块性, 所以进行表面改性步骤是优选的, 表面改性步骤使用的装置, 优选例如步骤(c)所示的混合机, 以下对表面涂敷剂分别进行说明。

(1)精细粉末

作为精细粉末, 其最初颗粒平均粒径优选 $10\ \mu\text{m}$ 以下, 更优选 $0.1-10\ \mu\text{m}$ 。平均粒径在上述范围内时, 从提高颗粒状洗涤剂颗粒表面的涂敷率, 颗粒状洗涤剂的流动性和抗结块性考虑是合适的。精细粉末的平均粒径可以用光散射方法, 例如颗粒分析仪(Horiba 制造)或显微镜观察等方法测定。另外由于精细粉末有高的离子交换性能和高的碱性, 从洗净能力方面考虑也是优选的。

作为这种精细粉末, 可以是结晶铝硅酸盐或无定型铝硅酸盐。除了铝硅酸盐以外, 硫酸钠, 三聚磷酸钠, 硅酸钙, 二氧化硅, 膨润土, 滑石, 粘土, 无定型硅石, 结晶硅酸盐化合物那样的精细粉末也是优选的。另外同样可以使用最初颗粒 $0.1-10\ \mu\text{m}$ 的金属皂, 粉末表面活性剂(例如烷基硫酸盐等)和水溶性有机盐。当使用结晶硅酸盐时, 为了防止由于吸附水份和二氧化碳使结晶硅酸盐聚集, 优选使用结晶硅酸盐化合物以外的与精细粉末混合的形式。

精细粉末的用量, 对于 100 重量份颗粒状洗涤剂, 优选 0.5-40 重量份, 更优选 1-30 重量份, 特别优选 2-20 重量份。当精细粉末的用量

在上述范围内时,提高了流动性,给消费者以良好的质地感。

(2)液体物

作为液体物可以举出水溶性聚合物和脂肪酸等的水溶液和熔融物。

5 (2-1)水溶性聚合物

作为水溶性聚合物,可以举出羧甲基纤维素,聚乙二醇,聚丙烯酸钠,丙烯酸和马来酸或其盐的共聚物等的聚羧酸盐等等。水溶性聚合物的用量,对于100重量份的颗粒状洗涤剂,优选0.5-10重量份,更优选1-8重量份,特别优选2-6重量份。当水溶性聚合物的用量在上述
10 范围内时,可以维持颗粒状洗涤剂中的洗涤剂颗粒的单核性,同时得到具有良好的高速溶解性、良好的流动性和抗结块性的粉末。

(2-2)脂肪酸

作为脂肪酸,例如可以举出碳原子数10-22的脂肪酸等,脂肪酸的用量,对于100重量份的颗粒状洗涤剂,优选0.5-5重量份,特别优选
15 0.5-3重量份。当常温下脂的酸是固体时,加热到流动性的温度后,优选以喷雾的方式载于洗涤剂颗粒上。

本发明的基本颗粒物适于用作高堆积密度洗涤剂组合物的原料。制备洗涤剂组合物时,不进行步骤(c),根据需要一边将表面活性剂添加到步骤(b)得到的基本颗粒物中,一边进行压密化-造粒处理。

20 本发明的基本颗粒物的用途,不特别限于如步骤(c)那样载有表面活性剂的颗粒。

在本说明书中,堆积密度,平均粒径,吸油能力,水份,粉末X射线衍射用以下方法测定。

25 (堆积密度):按照JIS K 3362规定的方法测定。

(平均粒径):使用JIS Z 8801规定的筛求出。例如使用筛目为2000 μm , 1400 μm , 1000 μm , 710 μm , 500 μm , 355 μm , 250 μm , 180 μm , 125 μm 的九段筛和接受底盘,放在旋转振动器上(HEIKO SEISAKUSHO制造,
30 振动156次/分,旋转290次/分)。将100g试样振动10分钟进行筛分,按照接受底盘,125 μm , 180 μm , 250 μm , 355 μm , 500 μm , 710 μm , 1000 μm , 1400 μm , 2000 μm 的顺序求出接受底盘和各筛上累积重量

比率, 将其中累积重量比率为 50% 或更多的第一筛目的孔度作为 $a \mu\text{m}$, 比 $a \mu\text{m}$ 大一段的孔度作为 $b \mu\text{m}$, 从接受底盘到 $a \mu\text{m}$ 筛的累积重量比率计作 $c\%$, $a \mu\text{m}$ 筛上的重量比率计作 $d\%$, 可以求出平均粒径 $= 10^A$:

5 其中

$$A = \frac{50 - \left(c - \frac{d}{\log b - \log a} \times \log b \right)}{d}$$

适当调整使用的筛, 以便精确地求出被测定的粉末的颗粒大小分布。

10 (吸油能力: 非离子表面活性剂滴落法): 往内部有搅拌片的 $5\text{cm} \times 15\text{cm}$ 的圆筒型混合槽中加入 100g 试样, 于 350rpm 及 30°C 下一边搅拌, 一边以 $10\text{g}/\text{min}$ 的速度加入聚氧乙烯基烷基醚 ($\text{C}_{12}/\text{C}_{14}=6/4$, $\text{EO}=7.7$, 熔点 $=25^\circ\text{C}$), 搅拌速度最高时测定聚氧乙烯基烷基醚的投入量作为吸油能力。

15 (水份: 红外线湿度计法): 用红外线湿度计法测定基本颗粒物 (颗粒状洗涤剂) 的水份。即将 3g 试样放在已知重量的试样皿中称重 (精确到 0.01g 数量级), 在红外线湿度计中加热 3 分钟 (Ket 科学研究所 (株) 制造, 红外灯 185W), 和干燥称重的样品, 精确到 0.01g , 上述操作得到的干燥前后的皿和试样的重量差除以试样的重量, 乘 100, 得到试样的水份含量。

20 (粉末 X 射线衍射): 使用理学电器制造的 RU-200PL 型 Geiger Flex RAD-RC 进行分析, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 线作为 X 射线源, 在管电压 40kV , 管电流 120mA 下测定。

实施例

在实施例和比较例中用以下试验方法评价得到的基本颗粒物的性质。

25

(颗粒强度): 往内径 3cm 高 8cm 的圆柱状容器中加入 20g 试样, 轻敲 30 次, (筒井理化器械 (株), TVP1 型轻敲式密填充堆积密度测定器, 轻

敲条件 36 次/分,从 60mm 高自由落下),测定此时的试样高度(试样的最初高度),然后在加压机中,在容器中的试样上面以 10mm/min 的速度加压,求出荷重-变位曲线,用变化率 5%以下直线部分的斜率乘试样最初高度,除以加压面积,得到颗粒强度。

5 对于颗粒状洗涤剂用以下试验方法进行评价。

(洗净率):按照特开平 9-241697 公报第 16 栏第 1-24 行记载的方法进行测定。

(结块性):用 JIS P 3801 规定的 2 号滤纸(例如东样滤纸(株)制,“定性 2 号滤纸”)作成长 X 宽 X 高=10cm×6cm×4cm,上面开口的容器,加入 100g 试样,在其上放合计重量 15g+250g 的丙烯酸树脂板和铅板(或铁板),放在温度 30℃湿度 80%的恒温恒湿箱中,7 天后判断结块状态,判断是根据下述的通过率求出,通过率高则结块率低,则颗粒状洗涤剂具有好的物性。

(通过率):将试验后的试样平稳地放在筛上(JIS Z 8801 规定的 4760 μm 筛),计算通过的粉末的重量,求出试验后的试样的通过率。

(渗出性):用 JIS P 3801 规定的 2 号滤纸(例如东样滤纸(株)制,“定性 2 号滤纸”)作成长 X 宽 X 高=10cm×6cm×4cm,上面开口的容器,在该容器底部表面的填充试样表面,用油性笔((株)内田洋行制“Magic Ink M-700-TI”),在对角线方向划宽 0.5-1.0mm 的线,往该容器中加入 100g 试样,在其上放合计重量 15g+250g 的丙烯酸树脂板和铅板(或铁板),放入防湿容器中,在温度 30℃的恒温容器中放置,7 天后目视观察油性笔迹的模糊情况,由此判断渗出性。判断标准如下:

5 级:油性笔迹污斑宽 2cm 以上;

4 级:油性笔迹污斑宽 1cm 以上;

25 3 级:油性笔迹污斑宽 0.5cm 以上;

2 级:稍有油性笔迹污斑;

1 级:看不出油性笔迹污斑。

实施例 1

30 (基本颗粒物的配制)

按照以下方法制备实施例 1 的基本颗粒物,基本颗粒物的重量组成如表 1 所示。往有搅拌片的混合槽中加入去离子水,水温达到 55℃后,加入被膜形成阻止剂氯化钠(焙烧盐,日本制盐(株)制造),搅拌 15 分钟,再加入硫酸钠(无水中性芒硝,四国化成(株)制造),亚硫酸钠
5 (三井东亚(株)制造),荧光染料(Tinopal CBS-X:Ciba Specialty Chemical 制造),搅拌 15 分钟,加碳酸钠(DENSE ASH,中央玻璃公司制造)搅拌 15 分钟后,再加入 40 重量%的聚丙烯酸钠水溶液(重均分子量 10000:花王(株)制造),搅拌 15 分钟后加入结晶铝硅酸钠
10 (TOYOBUILDER, Tosoh 制造),搅拌 30 分钟,得到均匀的浆状物,该浆状物的最终温度为 58℃,其中的水份 48 重量%,将该浆状物喷雾干燥,得到基本颗粒物。

表1

组成	实施例										比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
氯化钠	4.0	4.0	4.0	5.2	2.0	1.0	7.5	7.0	7.0	4.0	0.0	0.0	0.1	32.0
溴化钠														
碳酸钠	26.0	26.0	26.0	22.4	26.0	26.0	25.0	25.0	25.0	26.0	26.0	28.9	26.0	18.0
硫酸钠	22.6	27.0	23.0	16.5	24.6	26.0	21.1	23.5	21.5	22.6	26.6	21.2	24.5	15.0
亚硫酸钠	1.0	0.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0
结晶硅酸钠	36.0	33.0	26.0	42.2	36.0	36.0	28.0	28.5	28.5	36.0	36.0	32.2	32.0	25.0
聚丙烯酸钠	6.0	6.0	6.0	7.8	6.0	6.0	15.0	14.0	15.0	6.0	6.0	10.0	12.0	3.0
荧光染料	0.4	0.0	0.4	0.4	0.0	0.4	0.4	0.0	0.0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
P型结晶 铝硅酸钠	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
水份	4.0	4.0	3.6	4.6	4.4	3.6	2.0	1.0	3.0	4.0	4.0	6.2	4.0	5.6
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
聚合物/阻止剂	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0	6.0	2.0	2.0	2.1	1.5	∞	∞	120.0	0.09

(颗粒状洗涤剂的制备)

- 80℃将聚氧乙烯烷基醚(乳化剂, 108KM, EO=8.5, 花王(株)制造)13重量份, 聚乙二醇(K-PEG6000, 重均分子量 8500, 花王(株)制造)1.5重量份, 相当于棕榈酸钠 0.5重量份的棕榈酸(LUNAC P-95, 花王(株)制造)和相当于LAS-Na15重量份的LAS前体(NEOPELEXFS, 花王(株)制造)混合, 并且和作为中和试剂的氢氧化钠水溶液混合, 制成含水表面活性剂混合液。然后将上述制备的基本颗粒物 50重量份加入到 Lodige 混合器中(松坡技研(株)制造, 容量 20L, 有夹套), 以主轴 150rpm 和切碎机 4000rpm 开始搅拌, 80℃的热水以 10L/分流过夹套, 然后于 2分钟加入上述含水表面活性剂化合物, 搅拌 4分钟, 加入结晶硅酸盐(SKS-6, Clariant-Japan K.K 制造) 8重量份, 无定型铝硅酸盐(TOYOBUILDER, Tosoh 制造) 4重量份和结晶铝硅酸盐(TOYOBUILDER, Tosoh 制造) 8重量份, 进行 2分钟表面改性。再加入结晶铝硅酸盐 1重量份和酶颗粒物 1重量份, 得到颗粒状洗涤剂。对于得到的基本颗粒物的组成和物性及颗粒状洗涤剂的评价如表 1 和 2 所示。

表2

	实施例											比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
浆状物水份 [%]	48	51	48	42	49	49	52	52	52	48	—	48	40	48	48
溶解度* [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	100	100
平均粒径 [μm]	250	220	250	250	250	250	250	250	250	250	—	270	230	270	250
堆积密度 [g/L]	540	510	530	700	570	560	540	530	550	550	—	520	620	510	500
颗粒强度[kg/cm ²]	210	130	190	370	200	250	350	320	310	200	—	300	270	300	260
吸油能力 [g/g]	0.46	0.46	0.49	0.33	0.35	0.29	0.40	0.41	0.38	0.41	—	0.15	0.12	0.08	0.45
平均粒径 [μm]	300	280	320	340	330	300	300	310	310	290	—	430	370	460	300
结块性 [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	83	75	70	95
渗出	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	3	1

* : 被膜形成阻止剂的溶解度

实施例 2-10, 比较例 1-4

使用同样的方法制备实施例 2-10, 比较例 1-4 的基本颗粒物和颗粒状洗涤剂。各基本颗粒物的组成和物性及颗粒状洗涤剂的评价结果如表 1 和 2 所示。作为实施例 3 的 P 型结晶铝硅酸盐, 使用 Doucil
5 A24(Crosfiled 公司制造), 同时添加 TOYOBUILDER.

(洗涤剂组合物的配制)

实施例 11

将实施例 1 的颗粒状洗涤剂 100 重量份, 漂白剂 3 重量份, 漂白活性剂 2 重量份, 纤维素酶 1 重量份, 蛋白酶 1 重量份混合, 得到实施例
10 11 的洗涤剂组合物。作为漂白剂使用过碳酸钠(三菱气体化学(株)制造), 漂白活性剂使用的是特开平 8-3593 公报第 18 栏第 14-37 行记载的漂白活性剂, 纤维素酶使用的是特开平 6-343461 公报记载的碱性纤维素酶, 蛋白酶使用特开平 5-25492 公报记载的碱性蛋白酶 K-16, 所述酶是使用按照以下方法制造的酶颗粒。

15 纤维素酶: 结晶铝硅酸盐(TOYOBUILDER, Tosoh 制造)67 重量份, 聚丙烯酸钠水溶液(重均分子量 20000:花王(株)制造)11 重量份, 糖类(MALTORICH MR-25, 昭和产业(株)制造)11 重量份, 纤维素酶 11 重量份和水配制成水份含量 55 重量%的浆状物。使用加压式喷嘴, 喷雾压力 2.5MPa 将浆状物进行喷雾。用对流式喷雾干燥塔(直径 3m, 高
20 10m), 以送风量 100m²/分, 送风温度 150℃, 喷雾量 200kg/h 进行喷雾干燥。将得到的颗粒过筛, 去除 1410μm 以上的颗粒, 得到水份含量 4.1 重量%的颗粒酶。

蛋白酶: 用结晶铝硅酸盐(TOYOBUILDER, Tosoh 制造)57 重量份, 聚丙烯酸钠水溶液(重均分子量 10000:花王(株)制造)10 重量份, 硫酸钠(无水芒硝, 四国化成(株)制造)4 重量份, 糖类(MALTORICH MR-25,
25 昭和产业(株)制造)4 重量份, 聚乙二醇(K-PEG6000, 重均分子量 8500, 花王(株)制造)5 重量份, 蛋白酶 20 重量份和水配制成水份含量 50 重量%的浆状物。在和纤维素酶同样的条件进行喷雾干燥, 过筛去除 125 μm 以下和 710 μm 以上的颗粒, 得到水份含量 3.8 重量%的颗粒酶。

30 从吸油能力的结果看出, 含有必要量被膜形成阻止剂氯化钠或溴化钠的实施例 1-10 的基本颗粒物, 比不含有这些成份时具有更高的吸油能力, 其结果颗粒状洗涤剂的结块性和渗出性也被抑制。另外在实

5 施例 1-10 中,因为氯化钠或溴化钠的含量适当,没有影响洗净能力。氯化钠使用量相对于水溶性聚合物用量少的比较例 3,吸油能力降低,所以氯化钠加入的效果不太显著。氯化钠使用量相对于水溶性聚合物用量多的比较例 4,吸油能力高,虽然结块性和渗出性也被抑制,但洗净性明显降低。另外关于实施例 11 的洗涤剂组合物,没有结块性和渗出性的问题,洗净能力良好。

10 将比较例 1-3 的基本颗粒物用 SEM 观察和 EDS 进行分析,结果证实,基本颗粒物有被膜颗粒结构,其中颗粒内存在的结晶铝硅酸钠的比率高,并证实在颗粒表面附近有大量水溶性聚合物和水溶性盐类存在。另外关于实施例 1-9,可以确认添加的氯化钠存在于颗粒表面。对实施例 1-9 和比较例 4 的基本颗粒物进行粉末 X 射线衍射分析,其结果在 $2\theta=31.7$ 度和 45.5 度检出强峰,这是由于存在氯化钠结晶的缘故。

另外实施例和比较例的颗粒状洗涤剂都含有单核性洗涤剂颗粒。

15 工业上的应用性

含有被膜形成阻止剂的浆状物得到的本发明的基本颗粒物和颗粒状洗涤剂具有优异的溶解性,十分高的堆积密度,而且有极高的吸油能力。

20 很明显,上述的本发明能够有很多变化,但是这些变化没有脱离本发明的精神和范围,对于本领域的技术人员,上述所有变化是明显的,均包括在以下权利要求的技术范围内。