

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 11/00

C11D 17/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97120804.2

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1119407C

[22] 申请日 1997.12.18 [21] 申请号 97120804.2

[30] 优先权

[32] 1996.12.18 [33] JP [31] 354570/1996

[71] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 窪田辉夫 山下博之 山口修

小栗须宏

[56] 参考文献

CN1123321A 1996.05.29

审查员 赵小凌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 30 页

[54] 发明名称 非离子洗涤剂颗粒的制造方法

[57] 摘要

提供以非离子活性剂作为主基剂、松密度高、进而粉末的流动特性和非结块性优良、而且抑制粘连性的非离子洗涤剂颗粒的制造方法。利用下述工序制造松密度是 0.6~1.2g/ml 的非离子洗涤剂颗粒的方法：工序(1)：是调制含有(a)碱性剂、(b)非离子活性剂和/或其水溶液、(c)能选择层状取向的阴离子表面活性剂的酸前体、以及(d)水溶性非离子有机化合物的混合物的工序，并按照特定的形式将(c)成分加入混合机调制混合物的工序，工序(2)：是在能中和该酸前体的温度以上，使用搅拌机使以工序(1)得到的混合物转动，一边提高松密度，一边进行造粒，调制造粒物的工序。

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

1.一种非离子洗涤剂颗粒的制造方法，其特征在于采用下述的工序，得到松密度是0.6~1.2g/ml的非离子洗涤剂颗粒，

5 工序(1)：是调制含有(a)呈碱性的助洗剂和/或呈碱性的多孔性吸油载体，(b)非离子活性剂和/或非离子活性剂水溶液，(c)能选择层状取向的阴离子表面活性剂的酸前体，以及(d)选自聚醚系非离子性有机化合物或聚氧乙烯型非离子有机化合物的熔点是45℃以上、平均分子量1000以上的水溶性非离子性有机化合物的混合物的工序，即，

10 (i)预先混合(b)成分和(c)成分，加入混合机的形式，
(ii)一个个地同时将(b)成分和(c)成分加入混合机的形式，和
(iii)在(b)成分向混合机添加开始后或添加终了后，将(c)成分加入混合机的形式，

按照从上述形式组成的组中选择的任一种形式将(c)成分加入混合机，调制
15 混合物的工序，其中，呈碱性的多孔性吸油载体是在作为1g/L的20℃水溶液或分散液时的pH显示8以上、按水银压入法的细孔容积为100~600cm³/100g、按BET法的比表面积为20~700m²/g、按JIS K 5101的吸油量为100ml/100g以上、平均粒径或初级颗粒的平均粒径为10μm以下的多孔隙性吸油载体；以及

20 工序(2)：是在能中和该酸前体的温度以上，使用搅拌型混合机转动工序(1)得到的混合物，一边提高松密度，一边进行造粒，调制造粒物的工序，其中，在下述的(A)、(B)或(C)中所示的温度以上进行工序(2)，

(A)在使用混合(b)成分、(c)成分和(d)成分而得到的混合液进行工序(1)的场合，该混合液的熔融温度，

25 (B)在使用从(b)成分、(c)成分和(d)成分的3种成分中组合任意2种成分形成的混合液和残留的成分进行工序(1)的场合，该混合液的熔融温度或者残留成分的熔点中高的一方的温度，

(C)在一个个地添加(b)成分、(c)成分和(d)成分进行工序(1)的场合，这些化合物的熔点中最高的熔点。

30 2.权利要求1所述的制造方法，其中，(c)成分选自由10~22个碳原

子的饱和或不饱和脂肪酸、10~22个碳原子的烷基硫酸、10~22个碳原子的 α -磺化脂肪酸和10~22个碳原子的聚氧乙烯烷基醚硫酸组成的组，其中，氧化乙烯平均加成摩尔数是0.2~2.0。

3.权利要求1或2所述的制造方法，其中，(c)成分的配合量，相对于
5 100重量份数的(b)成分是5~100重量份数。

4.权利要求1~3中任一项所述的制造方法，其中，在工序(1)中，进而配合呈中性或酸性的助洗剂和/或喷雾干燥颗粒。

5.权利要求1~4中任一项所述的制造方法，其中，在工序(1)中的洗涤剂原料的配合量从下述的(A)或(B)中选择，

10 (A) (b)成分、(c)成分和(d)成分的配合量的合计是10~60重量份数，(a)成分是40~90重量份数，以及呈中性或酸性的助洗剂是0~10重量份数，

(B) (b)成分、(c)成分和(d)成分的配合量的合计是10~60重量份数，(a)成分是10~80重量份数，呈中性或酸性的助洗剂是0~10
15 重量份数，以及喷雾干燥颗粒是10~80重量份数。

6.权利要求1~5中任一项所述的制造方法，其中，(d)成分的熔点是45~100℃，平均分子量是1000~30000。

7.权利要求1~6中任一项所述的制造方法，其中，所得到的非离子洗涤剂颗粒的粘连性显示20%的容器残留率。

非离子洗涤剂颗粒的制造方法

5 本发明是关于非离子洗涤剂颗粒的制造方法。更详细地说，是关于以配合组成的自由度高、高松密度、进而粉末的流动特性优良、在长期保存时非结块性良好、无液体成分的渗出、并且抑制粘连性的非离子活性剂作为主基剂的非离子洗涤剂颗粒的制造方法。

10 非离子活性剂在常温多是液体物质，在多量的原样液状状态中配合粉末洗涤剂时，随时间的经过，非离子活性剂往往慢慢渗出。由于这样的渗出，渗入到纸制容器的内面上，引起结块，存在洗涤剂固结的问题。

15 在 GB2294056A 公报中，已公开非离子洗涤剂颗粒的制造方法，该方法是在非离子活性剂和能选择层状取向的阴离子表面活性剂的酸前体中配合呈碱性的助洗剂，通过中和上述酸前体，形成包含非离子活性剂的凝胶化物，将该凝胶化物加入粘合剂中，使用搅拌型混合机一边转动洗涤剂原料的混合物，一边进行造粒而得到非离子洗涤剂颗粒。这样的非离子洗涤剂颗粒是防止渗出和结块性的。但是，即使是这样的洗涤剂颗粒，在低温而且压紧状态下，在保存和运输的场合，往往引起粘连现象（洗涤剂颗粒彼此间在颗粒自重下，不流动程度的轻微相互附着在一起的现象）。这种粘连现象，能成为损害消费者的使用感和商品形象的主要原因。

20 另外，关于在长期保存洗涤剂颗粒时的洗涤剂颗粒的稳定性，更有研讨的余地。

25 因此，本发明的目的在于，提供以非离子活性剂作为主基剂、高松密度、进而粉末的流动性和非结块性优良、而且抑制粘连性的非离子洗涤剂颗粒的制造方法。

30 本发明人进行了深入研究，结果发现，在非离子活性剂和/或非离子活性剂水溶液，熔点 45℃ 以上、平均分子量 1000 以上的水溶性非离子性有机化合物，以及能选择层状取向的阴离子表面活性剂的酸前体中配合呈碱性的助洗剂和是多孔性吸油载体的碱剂，通过中和上述酸前体，形成包含非离子活性剂的凝胶化物，在该凝胶化物中加入粘合剂，使用搅拌型混合机转动洗涤剂原料的混

合物，一边提高松密，一边进行造粒，改善所得到的非离子洗涤剂颗粒的长期保存稳定性，抑制粘连性，从而完成了本发明。

即，本发明的要点是关于：

(1) 利用下述工序，以得到松密度是 0.6~1.2g/ml 的非离子洗涤剂颗粒
5 为特征的非离子洗涤剂颗粒的制造方法，

工序(1)：是调制含有(a)呈碱性的助洗剂和/或呈碱性的多孔性吸油载体、(b)非离子活性剂和/或非离子活性剂水溶液、(c)能选择层状取向的阴离子表面活性剂的酸前体、以及(d)熔点是45℃以上的平均分子量为1000以上的水溶性非离子性有机化合物的混合物的工序，即，

10 (i)将(b)成分和(c)成分预先混合，加入混合机的形式，

(ii)将(b)成分和(c)成分一个个地同时加入混合机的形式，以及

(iii)在(b)成分向混合机添加开始后或者添加终了后将(c)成分加入混合机的形式，

按照从上述形式组成的组中选择的任一种形式将(c)成分加入混合机中调制
15 混合物的工序，以及

工序(2)：是在能中和该酸前体的温度以上，使用搅拌型混合机转动工序(1)得到的混合物，一边提高松密度，一边进行造粒，调制造粒物的工序。

(2)是上述(1)记载的制造方法，(c)成分是从10~22个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸、10~22个碳原子的烷基硫酸、10~22个碳原子的
20 α -磺化脂肪酸以及10~22个碳原子的聚氧乙烯烷基醚硫酸(但，氧化乙烯平均加成摩尔数是0.2~2.0)组成的组中选择的，

(3)是上述(1)或(2)记载的制造方法，相对于100重量份数(b)成分，(c)成分的配合量是5~100重量份数，

(4)是上述(1)~(3)中任一项记载的制造方法，呈碱性的多孔性
25 吸油载体是作为1g/l的20℃水溶液或分散液场合的pH显示8以上、按水银压入法的细孔容积是100~600cm³/100g,按BET法的比表面积是20~700m²/g、按JIS K 5101的吸油量是100ml/100g以上、平均粒径或初级颗粒的平均粒径是10 μ m以下的多孔性吸油载体，

(5)是上述(1)~(4)中任一项记载的制造方法，在工序(1)中，
30 进而配合呈中性或酸性的助洗剂和/或喷雾干燥颗粒，

(6) 是上述 (1) ~ (5) 中任一项记载的制造方法, 在工序 (1) 中的洗涤剂原料的配合量是按照下述 (A) 或 (B) 选择,

(A) (b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分的配合量的合计是 10~60 重量份数, (a) 成分是 40~90 重量份数, 以及呈中性或酸性的助洗剂是 0~5 10 重量份数,

(B) (b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分的配合量的合计是 10~60 重量份数, (a) 成分是 10~80 重量份数, 呈中性或酸性的助洗剂是 0~10 重量份数, 以及喷雾干燥颗粒是 10~80 重量份数,

(7) 是上述 (1) ~ (6) 中任一项记载的制造方法, 在下述的 (A)、10 (B) 或 (C) 中表示的温度以上进行工序 (2),

(A) 在使用混合 (b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分而得到的混合液进行工序 (1) 的场合, 该混合液的熔融温度,

(B) 在使用从 (b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分的 3 种成分中组合任意 2 种成分构成的混合液和残留的成分进行工序 (1) 的场合, 该混合液的15 熔融温度或者残留成分的熔点中高的一方的温度,

(C) 在一个个地添加 (b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分进行工序 (1) 的场合, 这些化合物的熔点中最高的熔点,

(8) 是上述 (1) ~ (7) 中任一项记载的制造方法, (d) 成分的熔点是 45~100°C, 平均分子量是 1000~30000,

(9) 是上述 (8) 中记载的制造方法, (d) 成分是聚醚系非离子性有机化合物,20

(10) 是上述 (8) 中记载的制造方法, (d) 成分是聚氧乙烯型非离子性有机化合物,

(11) 是上述 (1) ~ (10) 中任一项记载的制造方法, 所得到的非离子25 洗涤剂颗粒的粘连性表示 20% 的容器残留率。

以下, 详细地说明本发明。

关于工序 (1)

工序 (1) 是调制含有 (a) 呈碱性的助洗剂和/或呈碱性的多孔性吸油载体、(b) 非离子活性剂和/或非离子活性剂水溶液、(c) 能选择层状取向的30 阴离子表面活性剂的酸前体、以及 (d) 熔点是 45°C 以上的平均分子量为 1000

以上的水溶性非离子性有机化合物的混合物的工序，即，

(i)将 (b) 成分和 (c) 成分预先混合，加入混合机的形式，

(ii)将 (b) 成分和 (c) 成分一个个地同时加入混合机的形式，以及

(iii)在 (b) 成分向混合机添加开始后或者添加终了后将 (c) 成分加入
5 混合机的形式，

按照从上述形式组成的组中选择的任一种形式将 (c) 成分加入混合机中调制混合物的工序。

作为 (a) 成分,使用呈碱性的助洗剂和/或呈碱性的多孔性吸油载体。在此，作为呈碱性的助洗剂，可以优选使用作为 1g/l 的 20℃水溶液或者分散液场合
10 的 pH 显示 8 以上、1 种以上的有机或无机的粉末助洗剂。

呈碱性的有机助洗剂，优选柠檬酸盐、聚丙烯酸盐、丙烯酸—马来酸共聚物盐、聚乙醛酸盐。尤其优选平均粒径是 500 μm 以下的柠檬酸钠、聚丙烯酸钠、丙烯酸—马来酸共聚物的钠盐、聚乙醛酸钠。它们可以单独使用，也可以 2 种以上混合使用。平均粒径的测定，在助洗剂的平均
15 粒径是 100 μm 以上时，使用 JIS Z 8801 的标准筛振动 5 分钟后，从由筛孔大小产生的重量分率进行测定。另外，在不到 100 μm 时，利用光散射的方法，例如可以使用微粒测定器（堀场制作所（株）制）测定平均粒径。

其次，作为呈碱性的无机助洗剂，可举出碳酸盐、重碳酸盐、亚硫酸盐、
20 硅酸盐、三聚磷酸盐、其他的磷酸盐、结晶硅铝酸盐、非结晶硅铝酸盐等。具体地可举出碳酸钠、碳酸钾、重碳酸钠、亚硫酸钠、倍半碳酸钠、硅酸钠（JIS 1 号或 2 号硅酸钠等）等碱性盐，具有 100CaCO₃mg/g 以上离子交换能力的结晶硅酸盐化合物，原磷酸盐，焦磷酸盐，三聚磷酸盐，偏磷酸盐，六偏磷酸盐，肌醇六磷酸盐等磷酸盐（钠、钾等的碱金属盐）以及结晶、
25 非结晶的铝硅酸钠。

在这些呈碱性的无机粉末助洗剂中，是从三聚磷酸钠、碳酸钠、重碳酸钠、亚硫酸钠、结晶硅铝酸钠以及具有 100CaCO₃mg/g 以上离子交换能力的结晶硅酸盐化合物组成的组中选择的 1 种以上的化合物，优选平均粒径是 500 μm 以下者，更优选 350 μm 以下者。无机粉末助洗剂的平均粒径，可以按照和上述的有机粉末助洗剂的平均粒径相同的测定方法进行测定。另外，也可
30

以将这些有机助洗剂和无机助洗剂混合而使用。

作为呈碱性的多孔性吸油载体，例如可以优选使用作为 1g/l 的 20℃水溶液或分散液时 pH 显示 8 以上、按水银压入法的细孔容积是 100~600cm³/100g，按 BET 法的比表面积是 20~700m²/g、按 JIS K 5101 的吸油量是 100ml/100g 以上、优选 150ml/100g 以上、平均粒径或初级颗粒的平均粒径是 10μm 以下的多孔性吸油载体。平均粒径的测定，可以和上述的助洗剂的场合相同的方法进行测定。像这样的多孔性吸油载体，作为优选的例子可以举出如下所述的。

1) 非结晶硅铝酸盐

10 以非结晶硅铝酸盐作为主成分，可举出テグサ社制造的 Aluminium Silicate P820、韩イム化学社制造的 TIXOLEX 25 等，可以优选使用以下述的通式表示的。并且它们有称作具有离子交换能力的特征。

① $x(M_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot y(SiO_2) \cdot w(H_2O)$ (式中的 M 表示钠、钾等碱金属原子，x、y、w 表示处于下面的数值范围内的各成分的摩尔数。

15 $0.2 \leq x \leq 2.0$

$0.5 \leq y \leq 10.0$

w 是包括 0 的任意整数)

20 ② $x(MeO) \cdot y(M_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot z(SiO_2) \cdot W(H_2O)$ (式中的 Me 表示钙、镁等碱土金属原子，M 表示钠、钾等碱金属原子，x、y、Z、w 表示处于下面的数值范围内的各成分的摩尔数。

$0.001 \leq x \leq 0.1$

$0.2 \leq y \leq 2.0$

$0.5 \leq z \leq 10.0$

w 是包括 0 的任意整数)

25 2) 硅酸钙

可举出德山曹达(株)制造的フローライト R、ヒューバー社制造的 HUBERSORB^R 600 等。

30 非结晶硅铝酸盐和硅酸钙可以单独使用，也可以并用。在这些多孔性吸油载体中，特别是含水率为 15~30 重量%的非结晶硅铝酸盐，富含于和脂肪酸的中和反应中，因此是优选的。另外，以其初级颗粒的平均粒径是 0.1μm 以下

者为佳，以其凝聚物的平均粒径为 50 μm 以下者为佳。在此所说的含水率是从在 800 $^{\circ}\text{C}$ 、1 小时加热处理后和加热处理前的试料重量算出的。

(b) 成分是非离子活性剂和/或非离子活性剂水溶液。

在本发明中使用的非离子活性剂不作特别的限定，可以使用通常使用的公知的非离子活性剂。在它们之中，合适的例如是在 40 $^{\circ}\text{C}$ 是液状或浆状，而且 HLB 是 9.0~16.0 的范围，污染低，起泡和消泡良好者。在此所说的 HLB 是以以下的文献定义的。即，按照 W.C.Griffin in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed. (M.Grayson ed.) vol 8 Wiley Interscience, New York 1979 pp900-930 的定义求出的。

10 作为非离子活性剂的具体例子，主非离子活性剂希望使用聚氧乙烯烷基醚，聚氧乙烯烷基苯基醚，10~20 个碳原子、优选 10~15 个碳原子、更优选 12~14 个碳原子的直链和支链伯醇和仲醇的氧化乙烯平均加成摩尔数是 5~15、优选 6~12、更优选 6~10 的聚氧乙烯烷基醚。另外，该聚氧乙烯烷基醚一般含有多量的氧化乙烯低加成摩尔数的烷基醚，但希望使用 0~3 摩尔
15 加成物是 35 重量%以下、优选 25 重量%以下者。

其他，也可以配合聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚羧酸烷基酯、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯硬化蓖麻油、聚氧乙烯烷基胺、甘油脂肪酸酯、高级链烷醇胺、烷基苷、烷基氧化胺等。

20 上述的非离子活性剂可以在常温以液状的原样状态进行配合，并且也可以以水溶液（即非离子活性剂水溶液）的状态进行配合。另外，两者也可以混合。由于以水溶液状态使用所以有促进呈碱性的助洗剂和/或呈碱性的多孔性吸油载体及能选择层状取向的阴离子表面活性剂的酸前体的中和反应的效果。作为水溶液配合时使用的非离子活性剂也可以使用和上述相同的物质。即，作为非
25 离子活性剂水溶液合适的是 10~20 个碳原子、更好 10~15 个碳原子、最好 12~14 个碳原子的直链和支链伯醇和仲醇的氧化乙烯平均加成摩尔数是 5~15、更好 6~12、最好 6~10 的聚氧乙烯烷基醚的水溶液。

非离子活性剂水溶液的水分含量较好是 15 重量%以下、更好是 10 重量%以下、最好是 8 重量%以下。从抑制混合物的液晶化、高粘度化的观点看，水
30 分量以 15 重量%以下为佳。

所谓能选择(c)的层状取向的阴离子表面活性剂的酸前体是例如具有下面的(i)或(ii)的性状的阴离子表面活性剂的酸前体。

(i)与非离子活性剂和/或非离子活性剂水溶液混合,用碳酸钠将其中和得到的混合物,用偏振光显微镜观察时显示各向异性的阴离子表面活性剂的酸前体。

在下面记述各向异性的确认方法。在确认中使用的阴离子表面活性剂的酸前体的熔点以上,使用高速剪切混合机(均化器)将80重量份数非离子活性剂、20重量份数该酸前体以及该酸前体中和量的碳酸钠粉末(平均粒径约 $5\mu\text{m}$)充分混合并中和。将上述混合物的一部分升温至该酸前体的熔点后,进行冷却,保持在 40°C ,用偏振光显微镜(Nikon社制造,OPTIPHOT-POL)进行观察。

(ii)与非离子活性剂和/或非离子活性剂水溶液混合,用碳酸钠将其中和得到的混合物,在用X射线衍射法分析时显示层状取向峰的阴离子表面活性剂的酸前体。

在下面记述测定方法。使用理学RAD系统(X射线源 $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$: $\lambda=1.5405$)、测定范围: $2\theta=2^{\circ}\sim 30^{\circ}$)测定试样((非离子活性剂和/或非离子活性剂水溶液)/阴离子表面活性剂的酸前体=80/20~20/80(重量比))。

在本发明中使用的能选择取向的阴离子表面活性剂的酸前体不作特别限定,例如可举出10~22个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸,最好12~18个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸,10~22个碳原子的烷基硫酸,最好12~14个碳原子的烷基硫酸,10~22个碳原子的 α -磺化脂肪酸,最好14~16个碳原子的 α -磺化脂肪酸,以及10~22个碳原子、氧化乙烯平均加成摩尔数为0.2~2.0的聚氧乙烯烷基醚硫酸,最好12~14个碳原子、氧化乙烯平均加成摩尔数为0.5~1.5的聚氧乙烯烷基醚硫酸等。关于上述化合物的碳原子数,从洗净力、臭的观点看,以10以上为佳,从洗净力、溶剂性的观点看,以22以下为佳。

作为在本发明中使用的上述酸前体,以脂肪酸为佳,具体地可举出从癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸等的饱和酸,以及油酸等的不饱和酸组成的组中选择的一种以上的混合物。尤其,最好使用肉豆蔻酸(ルナック MY-98,花王(株)制造等)、棕榈酸(ルナック P-95,花王(株)制造等)的饱

和酸。

另外，能选择取向的阴离子表面活性剂的酸前体的配合量不作特别限制，但相对于 100 重量份数的非离子活性剂和/或非离子活性剂水溶液，较好是 5~100 重量份数，更好是 10~60 重量份数，特别最好是 15~50 重量份数。从生成凝胶化物的观点看，该酸前体的配合量以 5 重量份数以上为佳，从抑制溶剂性的观点看，以 100 重量份数以下为佳。

(d) 成分是熔点为 45℃以上、平均分子量 1000 以上的水溶性非离子性有机化合物。由于使用 (d) 成分，能防止在得到的是造粒物的非离子洗涤剂颗粒的长期保存时的非离子活性剂的渗出，谋求提高非粘连性和非结块性。作为 (d) 成分，更合适的是熔点为 45~100℃、平均分子量 1000~30000 的水溶性非离子性有机化合物。作为这样的有机化合物，可举出聚醚系非离子性有机化合物和聚氧乙烯型非离子性有机化合物。具体地可举出聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇、聚氧乙烯烷基醚、普路罗尼克 (pluronic) 型非离子活性剂等。它们之中，从所得到的造粒物的物性的观点看，PEG 最好。作为 PEG 尤其平均分子量是 3000~30000 者为佳，4000~15000 者最佳。

另外，在工序 (1) 中，进而也可以配合呈中性或酸性的助洗剂和/或喷雾干燥颗粒。借此可以期待进一步提高溶解性和洗净性能的效果。并且，使用喷雾颗粒的目的是①抑制松密度，②提高助洗剂的吸油量。

作为呈上述的中性或酸性的助洗剂，可举出作为 1g/l 的 20℃水溶液或分散液时显示 pH 为 8 以下、1 种以上的有机或无机的粉末助洗剂。

具体的是从芒硝、氯化钠、柠檬酸、聚丙烯酸或其部分中和物、丙烯酸-马来酸共聚物的酸或其部分中和物、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、冷水可溶性氨基甲酸乙酯化聚乙烯醇等的非解离高分子组成的组中选择的 1 种以上的化合物。作为它们的粒径，平均粒径较好是 500μm 以下，特别最好是 350μm 以下。它们之中，尤其最好是从芒硝、柠檬酸、聚丙烯酸或其部分中和物、丙烯酸-马来酸共聚物的酸或其部分中和物组成的组中选择的 1 种以上的化合物。

作为喷雾干燥颗粒，例如可以使用按照公知的方法将含有上述的 1 种以上的有机或无机的助洗剂的水性料浆喷雾干燥而形成的颗粒。在上述的助洗剂中，以从三聚磷酸盐、碳酸盐、结晶或非结晶硅铝酸盐、柠檬酸盐、芒硝、亚

硫酸盐、聚丙烯酸盐、丙烯酸-马来酸共聚物的盐、聚乙醛酸盐、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、冷水可溶性氨基甲酸乙酯化聚乙烯醇等的非解离高分子、阴离子活性剂、非离子活性剂、以及荧光染料组成的组中选择的1种以上的化合物更佳。尤其以碳酸钠等的碳酸盐、结晶硅铝酸盐、柠檬酸盐、芒硝、亚硫酸钠等的亚硫酸盐、聚丙烯酸钠等的聚丙烯酸盐、丙烯酸-马来酸共聚物的钠盐等的丙烯酸-马来酸共聚物的盐、聚乙醛酸钠等的聚乙醛酸盐、阴离子活性剂、非离子活性剂、以及荧光染料组成的组中选择的1种以上的化合物最佳。并且，喷雾颗粒的平均粒径较好是100~600 μm ，特别最好是150~400 μm 。

10 另外，水性料浆的水分，较好是30~80重量%，最好是35~60重量%。在该喷雾干燥颗粒的制造中，根据需要，可以在喷雾干燥颗粒中占40重量%以下添加1种以上的阴离子、阳离子或非离子活性剂，以在喷雾干燥颗粒中占5重量%以下添加其他的添加物。

在工序(1)中的洗涤剂原料的配合量不作特别限定，但通过像下述的
15 (A)或(B)所示的设定，能够合适地调制以非离子活性剂作为主基剂的洗涤剂原料的混合物。

(A) (b)成分、(c)成分和(d)成分的配合量的合计较好是10~60重量份数，更好是15~50重量份数，特别最好是20~40重量份数；(a)成分较好是40~90重量份数，更好是50~85重量份数，特别最好是60~
20 80重量份数；以及呈中性或酸性的助洗剂较好是0~10重量份数，最好是0~5重量份数。

(B) (b)成分、(c)成分和(d)成分的配合量的合计较好是10~60重量份数，更好是15~50重量份数，特别最好是20~40重量份数；(a)成分较好是10~80重量份数，更好是15~70重量份数，特别最好是20~
25 60重量份数；呈中性或酸性的助洗剂较好是0~10重量份数%，最好是0~5重量份数；以及喷雾干燥颗粒较好是10~80重量份数，更好是15~70重量份数，特别最好是20~60重量份数。

工序(1)的混合方法不作特别限定，但不在(b)成分之前将(c)成分和(a)成分混合，具体地说，例如(i)将(b)成分和(c)成分预先混合，然后加入混合机中的形式，(ii)将(b)成分和(c)成分一个个地同时加入混合
30

机中的形式，以及(iii)在向混合机添加 (b) 成分开始后或者添加终了后将 (c) 成分加入混合机的形式，按照从上述形式组成的组中选择的任一种形式，将 (c) 成分加入混合机中调制混合物，因为促进凝胶化物形成，所以是合适的。即，为了形成凝胶化物，在 (b) 成分存在下，以使 (a) 成分和 (c) 成分进行中和反应为宜。因此，在 (b) 成分不存在下，进行 (a) 成分和 (c) 成分中和反应，存在抑制凝胶化物形成的倾向，是不合适的。

在以间歇式进行混合物的调制时，例如可以采用像下述的 (A) ~ (C) 的种种方法。

(A) 预先调制 ((b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分的混合液)，然后与 (a) 成分混合的方法。此时，混合物的温度如果是上述混合液的熔融温度以上是更合适的。更具体地说，例如可举出以下的形式。

1) 首先在混合机中装入 (a) 成分后，混合 ((b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分的混合液) 的形式。

2) 在混合机中同时装入 (a) 成分和 ((b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分的混合液) 的形式。

在上述中，1) 的形式的方法，从促进形成凝胶化物的观点看是合适的。

(B) 从 (b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分 3 种成分中预先调制任意 2 种成分组合而形成的混合液，然后将该混合液、残留的成分和 (a) 成分混合，调制混合物的方法。此时，混合物的温度如果是混合液的熔融温度或者残留成分的熔点中的高的一方的温度以上是更合适的。更具体地说，例如可举出以下的形式。

1) 在混合机中先装入 (a) 成分后，混合 ((b) 成分和 (d) 成分的混合液)，接着混合 (c) 成分的形式。

2) 在在混合机中先装入 (a) 成分后，分别同时装入 ((b) 成分和 (d) 成分的混合液) 和 (c) 成分的形式。

3) 在混合机中先装入 (a) 成分后，混合 (b) 成分，接着混合 ((c) 成分和 (d) 成分的混合液) 的形式。

4) 在混合机中先装入 (a) 成分后，同时装入 (b) 成分和 ((c) 成分及 (d) 成分的混合液) 的形式。

5) 在混合机中先装入 (a) 成分后，混合 (d) 成分，接着同时混合 ((b)

成分和 (c) 成分的混合液) 的形式。

6) 在混合机中先装入 (a) 成分后, 同时装入 (d) 成分和 ((b) 成分及 (c) 成分的混合液) 的形式。

7) 在混合机中先装入 (a) 成分后, 混合 ((b) 成分和 (c) 成分的混合液), 接着混合 (d) 成分的形式。

C) 将 (b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分一个个地与 (a) 成分混合的方法。此时, 混合物的温度如果是这些化合物的熔点中最高熔点以上的温度是更合适的。更具体地说, 例如可举出以下的形式。

1) 在混合机中先装入 (a) 成分后, 混合 (b) 成分, 接着混合 (d) 成分, 随后混合 (c) 成分的形式。

2) 在混合机中先装入 (a) 成分后, 混合 (b) 成分, 接着同时装入 (c) 成分和 (d) 成分的形式。

3) 在混合机中先装入 (a) 成分后, 同时混合 (b) 成分和 (d) 成分, 接着混合 (c) 成分的形式。

4) 在混合机中先装入 (a) 成分后, 同时混合 (b) 成分和 (c) 成分及 (d) 成分的形式。

5) 在混合机中先装入 (a) 成分后, 同时混合 (b) 成分和 (c) 成分, 接着混合 (d) 成分的形式。

关于用于从 (b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分 3 种成分中, 调制成由任意 2 种成分组成的混合液, 或者由这些 3 种成分组成的混合液的混合机和混合方法, 不作特别限定, 可以是一般的混合机和混合方法。

另外, 在以连续式进行本发明的场合, 首先将洗涤剂原料连续地进行混合或者同时进行混合及造粒, 但是, 以在 (b) 成分之前, 不先混合 (c) 成分和 (a) 成分为好, 除此之外的洗涤剂原料的供给方法不作特别限定。例如可选择下述的种种方式。

1) 连续地供给 ((b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分的混合液) 和 (a) 成分的方式。

2) 连续地供给 ((b) 成分和 (c) 成分的混合液) 及 (a) 成分、(d) 成分的方式。

3) 连续地供给 ((b) 成分和 (d) 成分的混合液) 及 (a) 成分、(c)

成分的方式。

4) 连续地供给 ((c) 成分和 (d) 成分的混合液) 及 (a) 成分、(b) 成分的方式。

5) 连续地供给 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分的方式。

另外, 本发明在连续进行非离子洗涤剂颗粒的造粒时, 作为其他的实施方式, 也可以以分批配料方式预先将 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分和 (d) 成分全部混合, 然后将该混合物连续地供给造粒工序。并且, 无论在间歇式、连续式的任何一种方法中都以将液体的成分进行喷雾供给为佳。

10 另外, 在本发明中, 关于呈中性或者酸性的助洗剂和喷雾干燥颗粒的供给方式, 无论在间歇式、连续式的任何一种方式中都不作特别限制。

再者, 关于在工序 (1) 中的混合时的温度, 以上述的温度条件为佳, 可以在能中和能选择层状取向的阴离子表面活性剂的酸前体的温度以上进行混合。在此情况下, 在工序 (1) 中同时进行工序 (2), 使混合和造粒时间缩

15 短, 从生产率的观点看, 是合适的。因此, 这样的方法也在本发明的范围内。像这样, 在工序 (1) 中为了将混合物的温度设定在所希望的温度, 例如使用具备能使温水等液体流动的水套的混合机, 可以适宜地调节温水的温度。

作为适合在本发明的工序 (1) 中使用的装置, 可举出以下的装置。在以间歇式进行的场合, 以 (1) ~ (4) 的装置为佳。

20 (1) 是在混合槽内部具有搅拌轴、在该搅拌轴上装有搅拌叶片, 进行粉末混合形式的混合机。例如有亨谢尔混合机 (三井三池化工机 (株) 制造)、高速搅拌机 (深江工业 (株) 制造)、立式制粒机 ((株) パウレック制造) 等, 但最合适的是在卧式的混合槽中在圆筒中心具有搅拌轴, 在该搅拌轴上装有搅拌叶片, 进行粉末混合形式的混合机, 例如有レディゲ混合机 (松坂技研

25 (株) 制造)、プロシエア混合机 (太平洋机工 (株) 制造)。

(2) 通过使制成 V 字型的混合槽旋转进行混合形式的混合机, 例如有 V 型混合机 (不二パウダール (株) 制造)。

(3) 通过使在半圆筒型固定的容器内形成螺旋的螺旋状叶片旋转, 进行混合形式的混合机, 例如有螺旋混合机 (不二パウダール (株) 制造)。

30 (4) 沿圆锥状的容器, 螺杆以与容器的壁平行的轴作为中心, 一边自转

一边公转，进行混合形式的混合机，例如有诺塔混合机（ホソカワミクロン（株）制造）、SV混合机（神钢パンテック（株）制造）。

作为以连续式进行的装置，适合使用以下的（1）～（3）的装置。

（1）由配备粉体投入口的立式圆筒和配备混合叶片的主旋转轴构成的、
5 在主旋转轴靠上部轴承支承、排出侧成为打开的结构连续混合机，例如有フレキシックス型（（株）パウレイク制造）。

（2）在具有搅拌枢轴的圆板上部投入原料、使该圆板高速旋转，利用剪切作用进行混合形式的连续混合机，例如有喷射混合机（（株）粉研パンテックス制造）、螺杆混合机（太平洋机工（株）制造）。

10 （3）在混合槽内部具有搅拌轴、在该搅拌轴上装有搅拌叶片、进行粉末混合形式的连续式混合机。例如有亨谢尔混合机（三井三池化工机（株）制造）。进而也可以以高速搅拌机（深江工业（株）制造）、立式制粒机（（株）パウレック制造）等的装置作为连续装置使用。最好是在卧式的混合槽中在圆筒中心具有搅拌轴、在该搅拌轴上装有搅拌叶片、进行粉末混合形式的连续式混合
15 机，例如有レディゲ混合机（松坂技研（株）制造）、プロシエア混合机（太平洋机工（株）制造）。

关于工序（2）

工序（2）是使用以工序（1）得到的混合物调制造粒物，即非离子洗涤剂颗粒的工序。在工序（2）中，在能中和（c）成分的温度以上，即在（b）
20 成分和（c）成分都成为液体的温度，使以工序（1）得到的混合物转动，边提高松密度，边进行造粒的工序。在这样的温度进行造粒操作，是因为（a）成分和（c）成分效率良好地进行反应，生成凝胶化物。

更具体地说，A）在使用混合（b）成分、（c）成分和（d）成分得到的混合液进行工序（1）の場合，可以在该混合液的熔融温度进行工序（2）
25 的造粒操作；B）在使用从（b）成分、（c）成分和（d）成分的3种成分中组合任意2种成分构成的混合液和残留的成分，进行工序（1）の場合，可以在该混合液的熔融温度或者残留成分的熔点中高的一方的温度进行工序（2）的造粒操作；或者C）在一个个添加（b）成分、（c）成分和（d）成分，进行工序（1）の場合，可以在这些化合物的熔点中的最高熔点以上温
30 度进行工序（2）的造粒操作。

在本说明书中所谓混合液的“熔融温度”是指，由2种成分以上组成的混合液的全体维持一样的液体状态的溫度中的最低溫度。熔融溫度因构成混合物的成分种类、混合比而异，作为在本发明中的熔融溫度，例如较好是100℃以下，更好是80℃以下，尤其最好是70℃以下。

- 5 在此，作为进行造粒操作的溫度，为了促进反应，如果是A)~C)的任一个所示的溫度以上，就是合适的，但若例举实用的范围，较好是比A)~C)的任一个所示的溫度高0~50℃，尤其最好高10~30℃。

再者，为了促进该反应，在工序(1)或者工序(2)中也可以适当添加水，或者在工序(1)或工序(2)中也可以按酸前体的中和当量以下的量添加碱水溶液(例如硅酸钠水溶液、苛性钠水溶液、苛性钾水溶液等)。

当产生该反应时，担载(b)成分的凝胶化物在(a)成分的表面形成，它在工序(2)的造粒工序中完成粘结剂的任务的同时，在(a)成分的表面更强地担载(b)成分，起到抑制渗出的作用。另外，工序(2)終了时的造粒物的溫度，不作特别限定，但较好是比A)~C)的任一个所示的溫度高10℃以上，最好高20℃以上。当然，虽然这样，在高温进行的工序，促进反应，但希望选择适合工业的溫度。在满足该范围时，因为促进凝胶化反应，所以能够效率良好地得到所希望的造粒物，因而是令人满意的。

像这样在工序(2)的造粒工序中，需要将混合机调节在特定的溫度，因此合适的是使用能调节溫度的混合机。例如，在混合机中具备能使温水等液体流动的水套的混合机，因为能简易地将在该水套中流动的温水等的溫度调节在规定的溫度，即A)~C)的任一个所示的溫度以上的溫度，所以是合适的。再者，为了将上述工序(2)終了时的造粒物维持在所希望的溫度，当然要适当控制水套溫度。

另外，作为混合机，在卧式的圆筒中心具有搅拌轴、在该搅拌轴上装有搅拌叶片的搅拌型混合机，从以上所述的凝胶化物作为粘结剂，效率良好地进行转动造粒的观点看，是合适的。作为具有这样的结构的搅拌型混合机，例如有亨谢尔混合机(三井三池化工机(株)制造)、高速搅拌机(深江工业(株)制造)、立式制粒机((株)パウレック制造)等的装置，最好是在卧式的混合槽中在圆筒中心具有搅拌轴、在该搅拌轴上装有搅拌叶片，进行粉末混合形式的混合机，例如有レデイゲ混合机(松坂技研(株)制造)、プロシィア混合

机（太平洋机工（株）制造）。在此场合，根据该搅拌型混合机的搅拌叶片的旋转，以下式定义的夫劳德数较好是 1~12、最好是 2~10 进行造粒。从抑制发生过剩的搅拌力，使造粒物的粒度分布狭窄的观点看，夫劳德数是 12 以下为佳。另外，从提高混合效率的观点看，夫劳德数是 1 以上为佳。

5 在此，夫劳德数如下所述定义。

$$Fr=V^2/(R \times g)$$

（但，Fr 表示夫劳德数，V 表示搅拌叶片的前端的圆周速度（m/s），R 表示搅拌叶片的旋转半径（m），g 表示重力加速度（m/s²））。

10 在工序（2）中，在用于得到合适的造粒物的间歇式造粒中的造粒时间和在连续式的造粒中的平均滞留时间，不作特别限定，但是，较好是 2~20 分钟，最好是 3~10 分钟。从促进中和反应的观点看，造粒时间和平均滞留时间以 2 分钟以上为佳，从生产率的观点看，以 20 分钟以下为佳。

关于表面被覆工序

15 在本发明中，为了被覆利用工序（2）造粒后的造粒物的表面，进而可以有以微粉体作为表面被覆剂而添加的表面被覆工序。若将造粒物的表面被覆，则有提高造粒物的流动性和非结块性的倾向，因此以添加微粉体为佳。表面被覆剂，若在造粒的初期或中期添加，就进入造粒物的内部，因为丧失有助于提高造粒物的流动性和非结块性，所以在造粒后添加。在此所说的造粒后是造粒物平均粒径被造粒成合适的范围内，即 250~800μm 的时刻。另外，微粉体
20 以初级颗粒的平均粒径是 10μm 以下者为佳。这意味着在造粒物表面被覆微粉体的时刻，可以是 10μm 以下，例如，在被覆工序中可以粉碎 20~30μm 的微粉体的凝集体进行被覆。在平均粒径是 10μm 以下时，更提高造粒物表面的被覆率，容易得到所希望的非离子洗涤剂颗粒。该微粉体的平均粒径以利用光散射的方法，例如微粒分析器（堀场制作所（株）制造），利用显微镜的观察测定
25 等进行测定。

作为该表面被覆剂，因为硅铝酸盐在洗涤时作为钙离子捕集剂起作用，所以是希望的，特别希望初级颗粒的平均粒径是 10μm 以下的硅铝酸盐。该硅铝酸盐无论是结晶、非结晶的任何种都可以。

30 除硅铝酸盐以外，初级颗粒的平均粒径是 10μm 以下硅酸钙、二氧化硅、膨润土、滑石、粘土、非晶形二氧化硅衍生物、结晶硅酸盐化合物等的无机微

粉体也是合适的。

作为硅铝酸盐的具体例子，可举出作为无机助洗剂和多孔性吸油载体例示的物质。另外，初级颗粒的平均粒径是 $10\mu\text{m}$ 以下的金属皂同样也能使用。

在上述物质中，最好是从结晶或非结晶硅铝酸盐、硅酸钙组成的组中选择
5 的1种以上的化合物。

该粉体的使用量，相对于100重量份数造粒物，较好是0.5~20重量份数，更好是1~15重量份数，特别最好是2~10重量份数。从抑制粉尘发生的观点看，相对于100重量份数造粒物，该粉体的使用量以20重量份数以下为佳。另外，从谋求提高流动性·非结块性的观点看，相对于100重量份数造粒物，该
10 粉体的使用量以0.5重量份数以上为佳。

在表面被覆工序中使用的装置不作特别限定，可以使用公知的混合机，但最好是在上述的工序(1)和(2)中例示的混合机。特别适合使用工序(2)的混合机。

利用像以上的工序(1)和(2)，最好利用工序(1)、(2)和表面
15 被覆工序，制造本发明中的非离子洗涤剂颗粒，但可以利用在工序(2)中所述的装置、以间歇式进行工序(2)和表面被覆工序。在以连续式进行工序(2)和表面被覆工序时，可以使用在这些装置中连续地进行原料供给和造粒物排出的装置。在以间歇式进行本发明的场合，利用在工序(2)中使用的搅拌型混合机，能够以同一装置进行工序(1)和(2)或者工序(1)、(2)
20 和表面被覆工序。在工序(1)中进行一部分造粒，在工序(1)終了后，通过继续搅拌混合，再进行造粒。在以同一装置进行工序(1)、(2)和表面被覆工序的场合，在卧式圆筒的混合槽中心具有水平搅拌轴形式的搅拌型混合槽是特别合适的。

另外，在以连续式进行本发明的场合，利用在工序(2)中使用的搅拌型
25 混合机能够以同一装置同时进行工序(1)和工序(2)。另外，如果在轴向具有能将在卧式圆筒的混合槽中心具有水平搅拌轴形式的搅拌型混合机的混合槽分割的结构(例如放入隔板)，就能够以同一装置连续地进行工序(1)和(2)，工序(2)和表面被覆工序，工序(1)和工序(2)及表面被覆工序。

30 另外，上述的各种洗涤剂原料向混合机中的装入量，不论是在哪一个工

序，并且不论是在间歇式还是在连续式的任何一个中，较好是全容积的 70 容量%以下，最好是 15~40 容量%。从在混合机内的洗涤剂原料的混合效率的观点看，装入量以混合机的全容量的 70 容量%以下为佳。

5 进而本发明在工序（1）、（2）中，或者在表面被覆工序后，可以使用像以下的添加物。

（1）漂白剂

例如，可举出过碳酸钠、过硼酸钠、硫酸钠过氧化氢加成物等。

（2）酶

10 如果是在洗涤剂中使用的酶，就不作特别限定，尤其作为合适的酶，可举出蛋白酶、纤维素酶、淀粉酶、脂酶等。

（3）表面活性剂的粉末

15 例如，可举出烷基苯磺酸盐、烷基或链烯基醚硫酸盐、烷基或链烯基硫酸盐、 α -链烯磺酸盐、 α -磺化脂肪酸盐或酯盐、烷基或链烯基醚羧酸盐、皂等阴离子表面活性剂的粉末，羧基甜菜碱、磺基甜菜碱等的两性活性剂粉末，双长链型季铵盐等的阳离子表面活性剂的粉末等。

（4）其他

作为其他的添加物，可举出上蓝剂、防结块剂、防氧化剂、荧光染料、光活性化漂白剂、香料和再污染防止剂等，如果它们都可以在洗涤剂中使用，就不作特别限制。

20 再者，如果使用本发明的造粒方法，就不受（1）利用洗净活性盐的水合的造粒中的组成制约和（2）为了确立在固化/破碎法中的稳定操作性的组成的制约，由粉体原料和非离子活性剂组成的洗涤剂原料是可以形成任意比例的，具有难以受组成的制约的优点。

25 另外，在下述的制造方法中，以所制造的阴离子表面活性剂作为主基剂的洗涤剂粒状组成物（例如，特开昭 61-69897、特开昭 60-72999、特开平 3-33199、特开平 3-146599、特开平 5-86400、特开昭 61-76597、特开昭 60-96698、特开平 3-115400、特开平 2-29500、特表平 6-506720、特开平 4-81500、特开昭 61-272300、特开平 1-311200、特表平 6-502212 等）中，可以以任意比例配合以本发明的制造方法得到的非离子洗涤剂颗粒。

30 作为在本发明中得到的非离子洗涤剂颗粒的物性，以下的物性是适宜的。

(1) 松密度: 0.6~1.2g/ml, 最好 0.7~1.0g/ml。从得到的颗粒的溶剂性的观点看, 以 1.2g/ml 以下为佳。

(2) 平均粒径: 较好是 250~800 μm , 最好是 300~600 μm 。平均粒径按照后述的方法求出。从得到的颗粒的溶剂性观点看, 以 800 μm 以下为佳, 从抑制发生粉尘的观点看, 以 250 μm 以上为佳。

(3) 流动性: 流动时间较好是 10 秒以下, 最好是 8 秒以下。流动时间达到从按照 JIS K 3362 规定的松密度测定用的料斗流出 100ml 的粉末所需要的时间。从得到的颗粒的加工性的观点看, 以 10 秒以下为佳。

(4) 结块性: 筛通过率较好是 90%以上, 最好是 95%以上。筛通过率按照后述的方法求出。从抑制保存时发生结块的观点看, 以 90%以上为佳。

(5) 渗出性: 在后述的实施例中记载的目视评价较好是 2 级以上, 最好是 1 级。从抑制含有非离子活性剂的粉末向运送系统的机器附着的观点看, 以 2 级以上为佳。

(6) 重量增加率: 重量增加率较好是 10%以下, 最好是 8%以下。重量增加率按照后述的方法求出。从抑制洗涤剂颗粒的发生结块的观点看, 以 10%以下为佳。

(7) 溶解性: 溶解性在初期较好是 0.5%以下, 最好是 0.3%以下。在经时后较好是 1.0%以下, 最好是 0.8%以下。溶解性(初期经时)按照后述的方法求出。从抑制向在低温洗涤后的被洗净物发生附着物的观点看, 初期溶解性以 0.5%以下为佳, 经时的溶解性以 1.0%以下为佳。

(8) 粘连性: 容器残留率较好是 20 重量%以下, 更好是 10 重量%以下, 特别最好是 5 重量%以下。测定方法使用后述的方法。

(9) 颗粒破坏强度: 较好是 20gf 以上, 最好是 30gf 以上。测定方法使用后述的方法。

以下, 按照实施例和比较例详细地说明本发明, 但是本发明并不限于这些实施例等。另外, 在以下的实施例等中, 重苏打灰、4A 型沸石是使用东ソ- (株) 制造的该物质, 粉碎轻苏打灰是使用以不二パウダール制造的微粉碎机将东ソ- (株) 制造的轻苏打灰粉碎的轻苏打灰。另外, 聚氧乙烯十二烷基醚, 其氧化乙烯平均加成摩尔数=8, 熔点是 15 $^{\circ}\text{C}$, HLB=10.14。作为非结晶硅铝酸盐, 使用花王(株)制造的硅铝酸盐, 组成是 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 细孔容积

=245cm³/100g, 比表面积=64m²/g, 吸油量=180ml/100g, 含水率=26.5%, 初级颗粒粒径=0.05μm。

另外, 在以下的实施例等中使用的助洗剂, 是多孔性吸油载体的 1g/l 的水溶液或分散液的 20°C 时的 pH 为以下的值。

- 5 重苏打灰: 11.1, 粉碎轻苏打灰: 11.0, 4A 型沸石: 9.8, 非结晶硅铝酸盐: 10.4, 芒硝: 7.1, 结晶硅酸盐: 11.5。

另外, 在以下的实施例等中使用的非离子活性剂等的熔点如下。聚氧乙烯十二烷基醚是 15°C, 聚乙二醇是 55°C, 棕榈酸是 63°C, 月桂基硫酸是 38°C。

实施例 1

- 10 将表 1 中记载的 25 重量份数非离子活性剂、2 重量份数聚乙二醇和 10 重量份数脂肪酸加热到 70°C 并进行混合, 调制成混合液。接着, 向レディゲ混合机(松坂技研(株)制造, 容量 20L, 带有水套)中投入 29 重量份数重苏打灰、10 重量份数 4A 沸石型和 24 重量份数非结晶硅铝酸盐, 开始主轴(150r/min)和切碎机(4000r/min)的搅拌。在水套中以 10L/min 流动 75°C
- 15 的温水。以 4 分钟向该混合机中投入上述混合液, 此后进行 6 分钟搅拌, 然后排出。全部装入量是 4kg。在表 3 中示出这样得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。

实施例 2

- 20 以和实施例 1 相同的造粒方法装入表 1 所示的原料, 得到非离子洗涤剂颗粒。然后向同一个レディゲ混合机中投入 8 重量份数作为表面被覆剂的 4A 型沸石, 进行 1.5 分钟搅拌后排出。在表 3 中示出这样得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。

实施例 3

- 25 将表 1 中记载的 25 重量份数非离子活性剂、2 重量份数聚乙二醇加热到 75°C 并进行混合, 调制成混合液。并且, 向レディゲ混合机(松坂技研(株)制造, 容量 20L, 带有水套)中投入 34 重量份数重苏打灰、10 重量份数 4A 型沸石和 24 重量份数非结晶硅铝酸盐, 开始搅拌。搅拌以主轴(150r/min)和切碎机(4000r/min)进行, 在水套中以 10L/min 流动 75°C 的温水。以 2.5 分钟向该混合机中投入上述混合液, 进行 4 分钟搅拌, 接着, 以 1.5 分钟投入 5
- 30 重量份数脂肪酸, 然后继续搅拌 4 分钟。随后, 投入 8 重量份数作为表面被覆

剂的 4A 型沸石，继续 1.5 分钟搅拌后排出。在表 3 中示出这样得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。

实施例 4

向レディゲ混合机（松坂技研（株）制造，容量 20L，带有水套）中投入
5 表 1 中记载的 34 重量份数重苏打灰、10 重量份数 4A 型沸石和 24 重量份数
非结晶硅铝酸盐，开始搅拌。搅拌以主轴（150r/min）和切碎机（4000r/min）
进行，在水套中以 10L/min 流动 75℃的温水。向该混合机中同时一个个地投
入 25 重量份数非离子活性剂和 2 重量份数聚乙二醇，然后继续搅拌 4 分钟。
投入所需要的时间是 2 分钟。接着，以 1.5 分钟投入 5 重量份数脂肪酸，然后
10 继续搅拌 6 分钟。随后，投入 8 重量份数作为表面被覆剂的 4A 型沸石，继续
进行 1.5 分钟搅拌后排出。在表 3 中示出这样得到的非离子洗涤剂颗粒的评价
结果。

实施例 5

在 75℃混合在表 1 中记载的 25 重量份数非离子活性剂和 5 重量份数脂肪
15 酸，调制成混合液。并且，向レディゲ混合机（松坂技研（株）制造，容量 20L，
带有水套）中投入 34 重量份数重苏打灰、10 重量份数 4A 型沸石和 24 重量份
数非结晶硅铝酸盐，开始搅拌。搅拌以主轴（150r/min）和切碎机
（4000r/min）进行，在水套中以 10L/min 流动 75℃的温水。向该混合机中投
入在表 1 中记载的 2 重量份数的粉末状聚乙二醇，然后继续搅拌 6 分钟。接着，
20 以 4 分钟投入上述混合液，然后继续搅拌 6 分钟。随后，投入 8 重量份数作为
表面被覆剂的 4A 型沸石，继续进行 1.5 分钟搅拌后排出。在表 3 中示出这样
得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。

实施例 6

在 75℃混合在表 1 中记载的 25 重量份数非离子活性剂和 5 重量份数脂肪
25 酸，调制成混合液。并且，向レディゲ混合机（松坂技研（株）制造，容量 20L，
带有水套）中投入 34 重量份数重苏打灰、10 重量份数 4A 型沸石和 24 重量份
数非结晶硅铝酸盐，开始搅拌。搅拌以主轴（150r/min）和切碎机
（4000r/min）进行，在水套中以 10L/min 流动 75℃的温水。向该混合机中以
4 分钟投入上述混合液，然后继续搅拌 6 分钟。接着，投入表 1 中记载的 2 重
30 量份数粉末状聚乙二醇，然后继续搅拌 2 分钟。随后，投入 8 重量份数作为表

面被覆剂的 4A 型沸石，继续进行 1.5 分钟搅拌后排出。在表 3 中示出这样得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。

实施例 7~13

使用表 1 和表 2 记载的原料，得到非离子洗涤剂颗粒。造粒方法和表面被覆方法是和实施例 2 相同的方法。在表 3 和表 4 中示出所得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。

实施例 14、实施例 15

使用表 5 和表 6 记载的原料，得到非离子洗涤剂颗粒。造粒方法和表面被覆方法是和实施例 2 相同的方法。在表 7 中示出所得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。在此，“喷雾干燥颗粒”是将呈碱性的助洗剂和呈碱性的多孔性吸油载体混合而使用。“喷雾干燥颗粒”是将 50 重量%水分的料浆喷雾干燥而得到的，使用表 6 记载的组成。

实施例 16

将表 5 中记载的 25 重量份数非离子活性剂、2 重量份数聚乙二醇和 5 重量份数脂肪酸加热到 70℃ 并进行混合，调制成混合液。接着，向フレキシックス 160 型混合机（（株）パウレック制造）中连续地投入 32 重量份数该混合液、40 重量份数重苏打灰、4 重量份数 4A 型沸石和 24 重量份数非结晶硅铝酸盐。此时，全部装入量是 250Kg/h，主轴的转数是 3000r/min，使用 1 个流体喷嘴（2Kg/cm² 压力）在机内喷射混合液。接着，向レディゲ混合机 KM-150D（（松坂技研（株）制造，带有水套）中连续地投入这种已混合的洗涤剂原料进行造粒。此时的主轴转数是 105r/min，切碎机的转数是 3440r/min，在水套中以 10L/min 流动 75℃ 的温水。另外，平均滞留时间是 6.1 分钟。

接着，向具有和上述レディゲ混合机同一结构的连续混合机（内容积 40L，花王（株）制造）中连续地投入 100 重量份数的上述已造粒的洗涤剂原料和 8 重量份数 4A 型沸石，并进行混合。此时的主轴转数是 130r/min，切碎机的转数是 4000r/min，在水套中以 10L/min 流动 75℃ 的温水。另外，平均滞留时间是 1.5 分钟。在表 7 中示出这样得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。

实施例 17

向レディゲ混合机 KM-150D（（松坂技研（株）制造，带有水套）中连

续地投入与实施例 16 相同的洗涤剂原料，同时进行混合和造粒。此时，全部装入量是 250Kg/h，主轴转数是 105r/min，切碎机的转数是 3440r/min，在水套中以 10L/min 流动 75℃的温水。另外，平均滞留时间是 6.0 分钟。使用 1 个流体喷嘴（2Kg/cm² 压力），向着切碎机旋转的区域喷射混合液。将造粒物的表面进行被覆的工序以和实施例 16 相同的方法进行。在表 7 中示出所得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。

比较例 1

以和实施例 2 相同的造粒方法及表面被覆方法装入表 2 所示的原料，调制 5 成非离子洗涤剂颗粒。在表 4 中示出评价结果。

10 比较例 2

在 75℃混合在表 2 中记载的 25 重量份数非离子活性剂和 2 重量份数聚乙，调制成混合液。向レディゲ混合机（松坂技研（株）制造，容量 20L，带有水套）中投入 34 重量份数重苏打灰、10 重量份数 4A 型沸石和 24 重量份数非结晶硅铝酸盐，开始搅拌。搅拌以主轴（150r/min）和切碎机（4000r/min）15 进行，在水套中以 10L/min 流动 75℃的温水。接着，向该混合机中以 1.5 分钟投入 5 重量份数脂肪酸，然后继续搅拌 4 分钟。接着，以 2.5 分钟投入上述混合液，然后继续搅拌 6 分钟。随后，投入 8 重量份数作为表面被覆剂的 4A 型沸石，继续进行 1.5 分钟搅拌后排出。在表 4 中示出这样得到的非离子洗涤剂颗粒的评价结果。

20 以上述实施例等得到的非离子洗涤剂颗粒的评价像以下进行。

松密度按照以 JIS K 3362 规定的方法测定。平均粒径使用 JIS Z 8801 的标准筛振动 5 分钟后，从由筛眼大小产生的重量分率测定。另外，粉末的流动性，以从 JIS K 3362 中规定的松密度测定用的漏斗流出 100ml 的粉末所需要的时间进行评价。

25 另外，结块性的试验方法如下。

结块试验方法

使用滤纸（东洋滤纸 No.2）制成长 10.2cm×宽 6.2cm×高 4cm 的无顶部的箱，四角用订书机固定。在该箱中装入试料 50g，在其上放置丙烯酸树脂板和铅板（或者铁板）的重量合计 15g+250g。将其放置在温度 30℃、湿度 80% 30 的恒温恒湿器中，在 7 天或 1 个月后，对结块状态进行判定。像以下那样，

通过求出通过率进行判定。

通过率

将试验后的试料轻轻地倒出在金属网（或者筛，网眼 5mm×5mm）上，计量通过金属网的粉末重量，求出相对于试验后的试料的通过率。

$$5 \quad \text{通过率 (\%)} = \frac{\text{通过粉末的重量 (g)}}{\text{试料总的重量 (g)}} \times 100$$

另外，渗出性的试验方法如下。

10 以目视评价进行结块性试验的滤纸的底部（与粉体不接触的面）的液体成分的渗出状态。渗出的评价，以底部的沾面积进行判定，作为 1~5 级。各级的状态如下。

1 级：未沾湿。

2 级：1/4 程度的面积沾湿。

15 3 级：1/2 度的面积沾湿。

4 级：3/4 程度的面积沾湿。

5 级：全面沾湿。

重量增加率是测定 7 天保存后、结块试验后的试料重量，以百分率（%）表示的相对于原来试料的重量增加量。

20 关于溶解率，取样 0.83g 试料，加入 10℃、1L 的自来水中，用电磁式搅拌器搅拌 10 分钟后，用 200 目的金属网过滤，是被干燥后的过滤残留量比率（%）。在此，所谓初期·经时是结块试验前，7 天保存后的结块试验后的溶解性。

如下所述研究颗粒破坏强度。

25 从用筛子筛选的 1000~1400μm 的非离子洗涤剂颗粒中选择任意 1 个颗粒，使用流变仪测定该颗粒的破坏强度。同样进行，求出合计 10 个颗粒的各自的破坏强度，以其平均值作为颗粒破坏强度。

如下所述研究粘连性。

30 在直径 5cm、高 15cm 的无顶部的金属制的圆柱型容器中放入 250g 试料，将该试料连同容器从 5cm 的高度下落 5 次。将其在 40℃ 的氛围下放置 24 小时

后，在 5℃ 的氛围下放置 24 小时，以像以下求出的残留率评价粘连性。

残留率

将放入上述放置处理后的试料的容器倒过来轻轻地放置在瓷盘上，测定下落在瓷盘上的粉末重量。从下落在瓷盘上的粉末重量和初期投入量求出未下落
5 残留在容器上的试料的比例，以百分率表示其值，作为残留率。

从以上的结果可清楚地知道，按照本发明的制造方法得到的实施例 1~17 的非离子洗涤剂颗粒是松密度高、流动性好的优良的非离子洗涤剂颗粒。进而可知，非结块性良好、无渗出、重量增加率·溶解性也优良，即使在高温·高湿下保存的场合，特性也稍微劣化。进而，长期保存稳定性（1 个月保存后的结
10 块性·渗出性）、颗粒破坏强度、非粘连性良好。

与此相反，在不添加（d）成分的场合，所得到的洗涤剂颗粒的长期保存稳定性（1 个月保存后的结块性·渗出性）、颗粒破坏强度、非结块性比以实施例得到的差（比较例 1）。另外，在比（b）先将（c）成分和（a）成分混合的场合，长期保存性、非结块性低劣（比较例 2）。认为这是未促进凝胶化
15 物的形成而产生的。

发明的效果

按照本发明制造方法，能够制造松密度高，粉末的流动特性、非粘连性·非结块性优良，无渗出的非离子洗涤剂颗粒，即使在高温·高湿下保存上述特性也优良，长期保存性良好，而且抑制吸湿性并能维持易溶解性的非离子洗涤剂
20 颗粒。另外，所得到的非离子洗涤剂颗粒，洗净活性非常高，组成的浓缩化是有效的，进而作为添加剂使用的场合，能够提高基础洗涤剂组成的自由度。

表 1 (重量份数)

		实 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
非离子洗涤剂	聚氧乙烯十二烷基醚	25	25	25	25	25	25	25	25
聚乙二醇	PEG6000 (平均分子量 8500)	2	2	2	2	2	2	2	2
脂肪酸	棕榈酸	10	5	5	5	5	5	—	3
烷基硫酸	月桂基硫酸	—	—	—	—	—	—	10	—
呈碱性的 助洗剂	重苏打灰 (平均粒径 290 μm)	29	34	34	34	34	34	34	24
	4A 型沸石 (平均粒径 3 μm)	10	10	10	10	10	10	5	10
呈碱性的多孔性 吸油载体	非结晶硅铝酸盐 (平均粒径 10 μm)	24	24	24	24	24	24	24	24
呈中性或酸性的 助洗剂	芒硝 (平均粒 280 μm)	—	—	—	—	—	—	—	10
表面被覆剂	4A 型沸石 (平均粒径 3 μm)	—	8	8	8	8	8	8	8

表 2 (重量份数)

		实 施 例					比 较 例	
		9	10	11	12	13	1	2
非离子活性剂	聚氧乙烯十二烷基醚	—	—25	25	25	25	25	25
非离子活性剂 水溶液	聚氧乙烯十二烷基醚 水分	30	15	—	—	—	—	—
聚乙二醇	PEG6000 (平均分子量 8500)	3	2	2	2	1	—	2
脂肪酸	棕榈酸	5	5	5	5	5	5	5
呈碱性的 助洗剂	重苏打灰 (平均粒径 290 μm)	24	26	34	24	37	40	34
	粉碎重苏打灰 (平均粒径 8 μm)	—	42	—	—	—	—	—
	4A 型沸石 (平均粒径 3 μm)	10	10	10	10	10	10	10
	结晶硅酸盐 (平均粒径 30 μm)	—	—	—	10	—	—	—
呈碱性的多孔 性吸油载体	非结晶硅铝酸盐 (平均粒径 10 μm)	29	—	24	24	22	20	24
表面被覆剂	4A 型沸石 (平均粒径 3 μm)	8	8	—	8	8	8	8
	非结晶硅铝酸盐 (平均粒径 10 μm)	—	—	3	—	—	—	—

表 3

	实 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
水套温度 (°C)	75	75	75	75	75	75	40	75
松密度 (g/ml)	0.81	0.83	0.83	0.83	0.83	0.81	0.83	0.83
平均粒径 (μm)	440	420	425	410	415	395	410	415
流动性 (秒)	6.5	5.9	5.9	6.4	6.4	6.2	6.4	6.4
结块性* (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
结块性** (%)	95	100	96	93	93	90	95	95
渗出性*	1-2	1	1	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
渗出性**	1-2	1	1-2	1-2	1-2	2	1-2	1-2
重量增加率 (%)	3.1	2.2	3.2	3.0	2.4	1.8	2.8	3.5
溶解性	初期 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	经时 (%)	0.4	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3
颗粒破坏强度 (gf)	42	58	56	60	52	57	49	61
粘连性 (%)	25	0	0	0	0	0	0	0

*: 7天保存后的值

** : 1个月保存后的值

5

表 4

	实 施 例					比 较 例	
	9	10	11	12	13	1	2
水套温度 (°C)	75	75	75	75	75	75	75
松密度 (g/ml)	0.81	0.84	0.84	0.88	0.82	0.80	0.81
平均粒径 (μm)	395	380	415	420	390	425	530
流动性 (秒)	6.2	6.6	6.1	6.2	6.3	6.9	8.1
结块性* (%)	100	100	100	100	100	100	100
粘连性** (%)	100	100	100	95	93	72	78
渗出性*	1	1	1	1-2	1-2	1-2	1-2
渗出性**	1	1-2	1	1-2	1-2	3-4	3
重量增加率 (%)	7.9	2.1	3.0	2.4	2.0	2.5	3.8
溶解性	初期 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0
	经时 (%)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4	1.2
颗粒破坏强度 (gf)	51	48	62	54	45	34	48
粘连性 (%)	0	0	0	0	0	80	20

*: 7天保存后的值

**: 1个月保存后的值

5

表 5 (重量份数)

		实施例			
		14	15	16	17
非离子活性剂	聚氧乙烯十二烷基醚	25	25	25	25
聚乙二醇	PEG6000 (平均分子量 8500)	2	2	2	2
脂肪酸	棕榈酸	5	5	5	5
呈碱性的	重苏打灰 (平均粒径 290 μm)	20	20	40	40
助洗剂	4A 型沸石 (平均粒径 3 μm)	4	4	4	4
呈碱性的多孔性 吸油载体	非结晶硅铝酸盐 (平均粒径 10 μm)	24	24	24	24

5

表 6 (重量份数)

		实施例			
		14	15	16	17
喷雾干燥颗粒*3	4A 型沸石	12.9	13.9	-	-
	芒硝	5.0	5.0	-	-
	硬脂酸钠	1.0	-	-	-
	羧甲基纤维素 Na 盐	0.1	0.1	-	-
	水分	1.0	1.0	-	-
表面被覆剂	4A 型沸石 (平均粒径 3 μm)	8	8	8	8
水套温度	($^{\circ}\text{C}$)	75	75	75	75

* 实施例 14: 松密度 0.45 (g/ml)、平均粒径 245 (μm)实施例 15: 松密度 69 (g/ml)、平均粒径 215 (μm)

表 7 (重量份数)

		实 施 例			
		14	15	16	17
松密度	(g/ml)	0.78	0.85	0.86	0.85
平均粒径	(μm)	395	380	425	415
流动性	(秒)	6.3	6.2	6.2	6.3
结块性 (7天保存)	(%)	100	100	100	100
结块性 (1个月保存)	(%)	100	100	100	100
渗出性 (7天保存)		1	1	1	1~2
渗出性 (1个月保存)		1~2	1	1~2	1~2
重量增加率	(%)	2.1	3.0	2.4	2.0
溶解性	初期 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1
	经时 (%)	0.4	0.2	0.2	0.3
颗粒破坏强度	(gf)	62	60	57	56
粘连性	(%)	0	0	0	0