

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 3/04

C11D 3/08

C11D 3/37 C11D 11/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193437.6

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1077135C

[22] 申请日 1995.4.3 [24] 颁证日 2002.1.2

[21] 申请号 95193437.6

[30] 优先权

[32] 1994.4.14 [33] EP [31] 94302676.5

[86] 国际申请 PCT/US95/04210 1995.4.3

[87] 国际公布 WO95/28462 英 1995.10.26

[85] 进入国家阶段日期 1996.12.4

[73] 专利权人 普罗格特 - 甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 S·J·唐诺休 K·M·A·尚普

[56] 参考文献

DE 2814287 1979.10.11 C11D3/28

EP579295 1993.1.19 C11D3/00

US5133924 1992.7.28 C11D17/06

审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 谭明胜

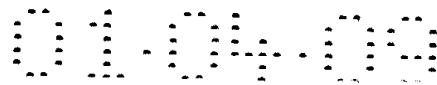
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 包含染料转移抑制剂的洗涤剂组合物及其生产方法

[57] 摘要

本发明提供了一种堆积密度至少为 600g/l 的自由流动粉末, 该粉末包含: (a) 20% - 95% (重量, 按无水的计) 的选自铝硅酸盐、柠檬酸盐、二氧化硅、碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐、水溶性聚合物及其混合物的洗涤剂成分; 和 (b) 5% - 50% (重量) 的 N - 乙烯基吡咯烷酮和 N - 乙烯基咪唑的共聚物。此外, 还提供了一种生产自由流动颗粒的方法。

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



权 利 要 求 书

1. 一种具有堆积密度至少为 600g/l 的自由流动粉末洗涤剂添加剂, 该洗涤剂添加剂主要由以下物质组成:

5 (a) 按无水基计 20%-95%(重量)的选自硅铝酸盐、柠檬酸盐、二氧化硅、碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐、水溶性聚合物及其混合物的洗涤剂成分; 和

(b) 5%-50%(重量)的聚合物染料转移抑制剂, 其选自多胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物及其混合物。

10 2. 根据权利要求 1 的自由流动粉末洗涤剂添加剂, 该洗涤剂添加剂主要由以下物质组成:

(a) 按无水基计 50%-75%(重量)的硅铝酸盐; 和

(b) 10%-30%(重量)的聚合物染料转移抑制剂, 其选自多胺 N-氧化物聚合物和 N-乙烯基吡咯烷酮与 N-乙烯基咪唑的共聚物及其混合物。

15 3. 根据权利要求 2 的自由流动粉末洗涤剂添加剂, 该洗涤剂添加剂主要由以下物质组成: 多胺 N-氧化物(i)和 N-乙烯基吡咯烷酮与 N-乙烯基咪唑的共聚物(ii)的混合物, 其中(i)与(ii)的重量比为 5:1-1:5。

4. 根据权利要求 3 的自由流动粉末洗涤剂添加剂, 其中(i)与(ii)的重量比为 5:1-1:1。

20 5. 一种生产包含吸湿性聚合物粉末的自由流动颗粒的方法, 该方法包括以下步骤:

(a)将粉状聚合物与另外的粉末混合, 以形成粉末预混物, 所述粉状聚合物选自多胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物及其混合物, 所述另外的粉末选自硅铝酸盐、柠檬酸盐、二氧化硅、碳酸盐、

25 碳酸氢盐、硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐、水溶性聚合物及其混合物; 和

(b)将该粉末预混物与多胺 N-氧化物的水溶液在高剪切混合机中混合以形成自由流动的颗粒,

其中成品颗粒含有按无水基计 20-95%(重量)的另外的粉末和 5-50%(重量)的多胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物, 及其

混合物。

6. 根据权利要求 5 的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 将 5%-25%(重量)的 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的粉状共聚物与按无水基计 50%-75%(重量)的硅铝酸钠混合，以形成预混物，和

5 (b) 将该粉末预混物与按有效成分计 5%-25%(重量)的多胺 N-氧化物在高剪切混合机中混合以形成自由流动的颗粒。

7. 根据权利要求 6 的方法，该方法还包括以下步骤：

(c) 干燥预混物和粘合剂水溶液的混合物以形成自由流动颗粒。

包含染料转移抑制剂的洗涤剂组合物及其生产方法

5 本发明涉及具有高堆积密度的自由流动粉末，该粉末包含某些用作染料转移抑制剂可使例如洗涤的衣物洁净的聚合物。

本发明还涉及生产这种自由流动粉末的方法。

在洗涤剂组合物中使用各种不同的聚合物作为染料转移抑制剂已在现有技术中作了介绍。一种将聚合物掺入粒状洗涤剂组合物的方法必须
10 将粉状聚合物与其他粒状组分干混。

然而已注意到，采用这种方法会随着使用吸湿性聚合物粉末而产生粒状洗涤剂结块和结饼的问题。此外，散装贮运这些粉末也有许多困难。

US 5259994 已致力于解决上述问题，即通过将聚乙烯吡咯烷酮与沸石、水合盐（例如碳酸盐）以及粘合剂混合以制备自由流动的洗涤剂添
15 加剂。然而，这种细小的无水添加剂在与水接触时容易吸收水分。所生成的凝胶对产品的配制有不利的影晌。

US 4414130 公开了一种“易崩解、不溶性的洗涤剂助洗剂粒状附聚物，其中包含用水溶性粘合剂结合的[铝硅酸盐]。”所提及的这种粘合剂是 Polyclar[®]（GAF 供应的 PVP）。生产附聚物的方法包括采用喷水
20 雾以促进粘附。实施例 2(B) 公开了一种与沸石附聚的聚乙烯吡咯烷酮和聚乙烯醇的溶液。然而，该专利并未涉及配制和加工染料转移抑制剂的问题。

虽然聚乙烯吡咯烷酮可以用作染料转移抑制剂，然而仍在寻找其他更有效的聚合物。更有效的聚合物是一种用量比聚乙烯吡咯烷酮少、价
25 格便宜而能达到同样效果的聚合物。

在当今的粒状洗涤剂市场中，特别重要的是寻找一种高效的染料转移抑制聚合物（或一些聚合物的混合物），这种聚合物应呈高堆积密度颗粒而易于贮运，且可少量地添加到致密的产品中而不会对产品的配制产生不利影晌。

30 本发明提供了一种高密度的附聚物，该附聚物包含 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物，其含量通常为 5 % - 50 %（重量）。

本发明还提供了一种方法，其中，在附聚之前先制备特定的吸湿性染料转移抑制聚合物与沸石（或其他粉末）的预混物。

发明概述

5 第一方面，本发明提供了一种堆积密度至少为 600g/l 的自由流动粉末，该粉末包含：

（a）20 %-95 %（重量，按无水的计）的选自铝硅酸盐、柠檬酸盐、二氧化硅、碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐、水溶性聚合物及其混合物的洗涤剂成分；和

10 （b）5 %-50 %（重量）的 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物。

虽然自由流动的粉末可以包含其他的组分，然而优选表面活性剂的含量低于该粉末重量的 2 %。

该自由流动的粉末优选包含（a）50 %-75 %（重量，按无水的计）的铝硅酸盐和（b）多胺 N-氧化物与 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑共聚物的混合物，该聚合物的总含量为粉末重量的 10 %-30 %。

多胺 N-氧化物与 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑共聚物的混合物，其比例通常为 5:1 至 1:5，且优选约 1:1。

第二方面，本发明提供了一种生产包含吸湿性聚合物粉末的自由流动颗粒的方法，该方法包括以下步骤：

20 （a）将包含多胺 N-氧化物和/或 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑共聚物的粉末与另外的粉末混合，以形成粉末预混物，所述另外的粉末选自铝硅酸盐、柠檬酸盐、二氧化硅、碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐、水溶性聚合物及其混合物；和

25 （b）将该预混物与水性粘合剂在高剪切混合机中混合以形成自由流动的颗粒。

步骤（b）中的水性粘合剂优选多胺 N-氧化物的水溶液。

一种优选的方法包括以下步骤：

30 （a）将 5 %-25 %（重量）的 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的粉状共聚物与 50 %-75 %（重量，按无水的计）的铝硅酸钠混合，以形成预混物，和

（b）将该预混物与 5 %-25 %（重量，按有效成分计）的多胺 N-氧化物的水溶液在高剪切混合机中混合以形成自由流动的颗粒。

在本方法中也可以任选包括干燥预混物和粘合剂水溶液的混合物以形成自由流动颗粒的步骤 (c)。

铝硅酸盐以及任一种其他存在的盐通常在进入高剪切混合机之前将其充分水合。

5

发明详述

除非另有说明，本文中所有的百分数均以自由流动粉末的重量计。

本发明的自由流动粉末的主要成分是聚合染料转移抑制剂。通常是将聚合染料转移抑制剂掺入洗涤剂组合物中，以便抑制染料从有色织物转印到以此洗涤的织物上。在染料有机会附着到洗涤中的其他衣物之前，这些聚合物具有配合或吸附染色织物上洗出的易褪色的染料的能力。

10

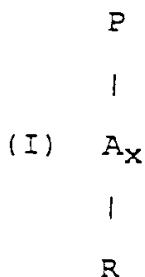
特别适宜的聚合染料转移抑制剂是多胺 N-氧化物的聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮聚合物、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑或其混合物。

15

a) 多胺 N-氧化物的聚合物

适用的多胺 N-氧化物的聚合物含有如下结构式的单元：

20



25

式中，P 是可被连接到 R-N-O 基团上的聚合性单元或其中 R-N-O 基团可形成该聚合性单元的部分或两者的结合；

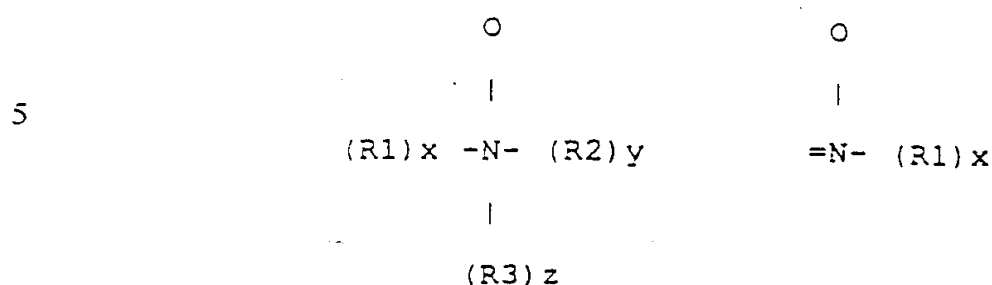
0 0 0

A 是 NC、CO、C、-O-、-S-、-N-； x 是 0 或 1；

30

R 是脂族、乙氧基化的脂族、芳族、杂环族或脂环族基团或其任何的组合，这些基团可被连接到 N-O 基团的氮上或其中 N-O 基团的氮是这些基团的部分。

N-O 基团可由以下通式结构代表:



- 10 式中, R1、R2 和 R3 是脂族、芳族、杂环族或脂环族基团或其组合, x 或/和 y 或/和 z 为 0 或 1 且其中 N-O 基团的氮可被连接或其中 N-O 基团的氮形成上述基团的部分。

N-O 基团可以是聚合性单元(P)的部分或可被连接到聚合物骨架上或这两者的结合。

- 15 其中 N-O 基团形成聚合性单元的部分的适宜多胺 N-氧化物包含其中 R 选自脂族、芳族、脂环族或杂环族基团的多胺 N-氧化物。

- 所述多胺 N-氧化物中的一类, 包含其中 N-O 基团的氮形成 R-基团的部分的多胺 N-氧化物类。优选的多胺 N-氧化物是其中 R 是杂环族基团例如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶、喹啉、吡啶及其衍生物的多胺 N-氧化物。

20 另一类所述多胺 N-氧化物包含其中 N-O 基团的氮被连接到 R-基团的多胺 N-氧化物类。

其它适宜的多胺 N-氧化物是其中 N-O 基团被连接到聚合性单元的多胺氧化物。

- 25 优选的多胺 N-氧化物是具有通式 (I) 的多胺 N-氧化物, 其中, R 是芳族、杂环族或脂环族基团且其中 N-O 官能团的氮是所述 R 基团的部分。

上述几类的实例是其中 R 是杂环化合物例如吡啶、吡咯、咪唑及其衍生物的多胺氧化物。

- 30 另一类优选的多胺 N-氧化物是具有通式 (I) 的多胺氧化物, 其中, R 是芳族、杂环族或脂环族基团且其中 N-O 官能团的氮被连接到所述 R-基团上。

这些种类的实例是其中 R 基团可以是芳族例如苯基的多胺氧化物。

只要所形成的胺氧化物的聚合物是水溶性的且具有抑制染料转移性能，就可以采用任一种聚合物骨架。适宜的聚合物骨架的实例是聚乙烯类、聚亚烷基类、聚酯类、聚醚类、聚酰胺类、聚酰亚胺类、聚丙烯酸酯类及其混合物。

本发明的胺 N-氧化物的聚合物通常具有的胺与胺 N-氧化物之比为 10:1 至 1:1000000。然而，多胺氧化物聚合物中存在的胺氧化物基团的数量可根据适当的共聚或适当的 N-氧化程度而变化。优选胺与胺 N-氧化物之比为 2:3 至 1:1000000、更优选 1:4 至 1:1000000、最优选 1:7 至 1:1000000。本发明的聚合物实际上包括一种单体类型是胺 N-氧化物而其它的单体类型或是或不是胺 N-氧化物的无规或嵌段共聚物。多胺 N-氧化物的胺氧化物单元具有 $pK_a < 10$ ，优选 $pK_a < 7$ ，更优选 $pK_a < 6$ 。

多胺氧化物几乎可以按任意的聚合度制得。如果该材料具有所要求的水溶性和悬浮染料的能力，则聚合度不是关键的。

通常，平均分子量为 500-1,000,000，优选 1,000-50,000，更优选 2,000-30,000，最优选 3,000-20,000。

b) N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物

用于本发明的 N-乙烯基咪唑 N-乙烯基吡咯烷酮聚合物具有的平均分子量为 5,000-1,000,000，优选 20,000-200,000。非常优选用于本发明的洗涤剂组合物的聚合物包含选自 N-乙烯基咪唑 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的聚合物，其中所述聚合物的平均分子量为 5,000-50,000，更优选 8,000-30,000，最优选 10,000-20,000。平均分子量的范围采用光散射法测定，该方法叙述于 Barth H.G. 和 Mays J.W. 化学分析 (Chemical Analysis) Vol 113，"鉴定聚合物的现代方法 (Modern Methods of Polymer Characterization)"。

非常优选的 N-乙烯基咪唑 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的平均分子量为 5,000-50,000，更优选 8,000-30,000，最优选 10,000-20,000。

N-乙烯基咪唑 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的特征在于，具有所述平均分子量的范围，可以提供极好的抑制染料转移的性能而不会对用其配制的洗涤剂组合物的清洗性能产生不利的影响。

本发明的 N-乙烯基咪唑 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物具有 N-乙烯基咪唑与 N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比为 1 至 0.2，更优选 0.8 至 0.3，最优

选 0.6 至 0.4。

c) 聚乙烯吡咯烷酮

本发明的洗涤剂组合物也可以使用聚乙烯吡咯烷酮 ("PVP", 具有平均分子量为约 2,500-约 400,000, 优选约 5,000-约 200,000, 更优选约 5,000-约 50,000, 最优选约 5,000-约 15,000)。适宜的聚乙烯吡咯烷酮可以在市场上从 ISP Corporation, New York, NY 和 Montreal, Canada 按产品名 PVP K-15 (粘度分子量为 10,000)、PVP K-30 (平均分子量为 40,000)、PVP K-60 (平均分子量为 160,000) 以及 PVP K-90 (平均分子量为 360,000) 买到。PVP K-15 也可以从 ISP Corporation 买到。其他可在市场上从 BASF Cooperation 购买的适宜的聚乙烯吡咯烷酮包括 Sokalan HP 165 和 Sokalan HP 12。聚乙烯吡咯烷酮是洗涤剂领域的技术人员所熟知的; 参见例如 EP-A-262,897 和 EP-A-256,696。

d) 聚乙烯噁唑烷酮:

本发明的洗涤剂组合物也可以使用聚乙烯噁唑烷酮 ("PVP", 具有平均分子量为

本发明的洗涤剂组合物也可以使用聚乙烯噁唑烷酮作为聚合染料转移抑制剂。所述聚乙烯噁唑烷酮具有平均分子量为约 2,500-约 400,000, 优选约 5,000-约 200,000, 更优选约 5,000-约 50,000, 且最优选约 5,000-约 15,000。

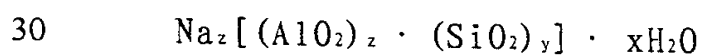
e) 聚乙烯基咪唑:

本发明的洗涤剂组合物也可以使用聚乙烯基咪唑 ("PVP", 具有平均分子量为

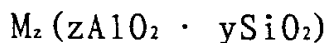
本发明的洗涤剂组合物也可以使用聚乙烯基咪唑作为聚合染料转移抑制剂。所述聚乙烯基咪唑具有平均分子量为约 2,500-约 400,000, 优选约 5,000-约 200,000, 更优选约 5,000-约 50,000, 且最优选约 5,000-约 15,000。

本发明自由流动粉末的非常优选的成分是铝硅酸盐。

铝硅酸钠可以采用多种形式。实例之一是下式的晶态铝硅酸盐离子交换材料



式中, z 和 y 至少为约 6, z 与 y 的摩尔比为约 1.0-约 0.4, z 为约 10-约 264。本发明可用的非晶态水合铝硅酸盐材料具有以下实验式



其中M是钠、钾、铵或取代铵，z为约0.5-约2，y为1，所述材料具有镁离子交换容量为每克无水铝硅酸盐至少约50毫克当量CaCO₃硬度。粒度为约1-10微米的水合钠Zeolite A是优选的。

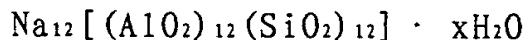
5 本发明的铝硅酸盐离子交换助洗剂材料呈水合形式，如果是晶态的则含水量为约5%-约28%（重量），如果是非晶态的则含水量可能更高。

非常优选的晶态铝硅酸盐离子交换材料在其结晶基体中含约15%-约22%的水。该晶态铝硅酸盐离子交换材料的特征还在于其粒径约为
10 0.1微米至约10微米。非晶态的材料通常更小，例如小到小于约0.01微米。优选的离子交换材料具有的粒径为约0.2微米至约4微米。本文中所用的术语“粒径”表示以给定离子交换材料重量为基准的平均粒径，它是采用常规的分析方法例如利用扫描电子显微镜的显微镜检测法测定的。本发明的晶态铝硅酸盐离子交换材料的特征通常还在于它们的钙离子
15 交换容量，以无水的为基准计算该交换容量至少为约200毫克当量CaCO₃水硬度/克铝硅酸盐，且通常为约300至约352毫克当量/克。本发明的铝硅酸盐离子交换材料的特征还在于它们的钙离子交换速率，该速率至少为约2格令Ca⁺⁺/加仑/分/克/加仑铝硅酸盐（以无水的计），且通常处于约2至约6格令/加仑/分/克/加仑（以钙离子硬度计）范围内。
20 用作助洗剂的最佳铝硅酸盐可显示出的钙离子交换速率至少为约4格令/加仑/分/克/加仑。

非晶态的铝硅酸盐离子交换材料通常具有的Mg⁺⁺交换容量至少为约50毫克当量CaCO₃/克（12毫克Mg⁺⁺/克）且Mg⁺⁺的交换速率至少为约1格令/加仑/分/克/加仑。当采用Cu辐射（1.54埃单位）检验时，非晶
25 态的材料未表现出可观察到的衍射图样。

用于实施本发明的铝硅酸盐离子交换材料可在市场上买到。用于本发明的铝硅酸盐在结构上可以是晶态的或非晶态的且可以是天然存在的铝硅酸盐或合成而得的。1976年10月12日颁发的美国专利3,985,669（Krummel等人）中讨论了一种生产铝硅酸盐离子交换材料的方法，该
30 专利引入本文作为参考。优选用于本发明的合成晶态铝硅酸盐离子交换材料可按牌号Zeolite A、Zeolite B、Zeolite MAP和Zeolite X买到。在一个特别优选的实施方案中，晶态铝硅酸盐离子交换材料具有下

式结构



式中 x 为约 20 至约 30、特别是约 27，且具有的粒度通常为小于约 5 微米。

- 5 本发明的铝硅酸盐可以任选地完全或部分被其他的颗粒材料例如柠檬酸盐、硅酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、磷酸盐、二氧化硅及其混合物代替。

除了上列聚合染料转移抑制剂之外，可将水溶性聚合物掺入本发明的自由流动粉末中。这类聚合物的典型实例是低级羧基烷基纤维素钠、
10 低级烷基纤维素钠和低级羟基烷基纤维素钠，例如羧甲基纤维素钠、甲基纤维素钠和羟丙基纤维素钠、聚乙烯醇类（通常也包括一些聚乙酸乙烯酯）、聚丙烯酰胺类、聚丙烯酸酯类和各种共聚物，例如马来酸和丙烯酸的共聚物。这类聚合物的分子量很宽，但大多数为 2,000-100,000。

聚合多羧酸盐助洗剂在 1967 年 3 月 7 日颁发给 Diehl 的美国专利
15 3,308,067 中作了叙述。这类材料包括脂族的羧酸例如马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、阿康酸、柠康酸和亚甲基丙二酸的均聚物和共聚物的水溶性盐。

本发明的自由流动粉末优选包含低于 2 %（重量）的表面活性剂，且最好不含任何表面活性剂。然而，在掺入表面活性剂的场合，可以使
20 用阴离子、非离子、阳离子、两性的和两性离子的表面活性剂。

方法

本发明优选的方法包括以下步骤：

（a）将包含 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑共聚物的粉末与另外的粉末混合，以形成粉末预混物；和

25 （b）将该预混物与水性粘合剂在高剪切混合机中混合以形成自由流动的颗粒。

步骤（b）中的水性粘合剂优选多胺 N-氧化物聚合物的水溶液，优选聚（4-乙烯基吡啶 N-氧化物）的水溶液。

适用于本发明的高剪切混合机包括 Fukae Powtech Kogyo Co., Japan
30 生产的 Fukae^R FS-G 系列；该装置基本上呈碗形容器形式，可通过顶部开口进料，接近其底部装有基本竖直轴搅拌器，在侧壁安装了切削刀具。搅拌器和切削刀具可以彼此独立地且分别在不同速度下操作。该容器可

以安装冷却夹套，或如果需要可安装低温装置。

适用于本发明方法的其他类似的混合器包括 Dierks & Sohne, Germany 的 Diosna^R V 系列；以及 Pharma Matrix^R，由 TK Fielder Ltd., England 生产。其他认为适用于本发明方法的混合器是 Fuji Sangyo Co., Japan 的 Fuji^R VG-C 系列；以及 Roto^R，由 Zanchetta & Co srl, Italy 生产。

其他优选的适宜的装置包括 Eirich^R RV 系列（Gustau Eirich Hardheim, Germany 生产）；Lodige^R，用于间歇混合的 FM 系列，用于连续混合/附聚的 Baud KM 系列（Lodige Maschinenbau GmbH, Paderborn Germany 生产）；Drais^R T160 系列（Drais Werke GmbH, Mannheim Germany 生产）；和 Winkworth^R RT 25 系列（Winkworth Machinery Ltd., Berkshire, England 生产）。特别优选的混合器组合是后面串联 Lodige^R KM 混合器的 Lodige^R CB 混合器。

装有内切碎刮刀的 # FM-130-D-12 型 Littleford 混合器和装有 7.75 英寸（19.7 厘米）刮刀的 # DCX-Plus 型 Cuisinart Food Processor 是两种适用的混合器实例。其他任一种具有细分散混合和制粒能力以及具有停留时间为约 0.1-10 分钟的混合器均可采用。在旋转轴上装有一些刮刀的“涡轮式”叶轮混合器是优选的。本发明可以按间歇或连续作业进行实施。

在混合步骤之后，可以采用附加的干燥步骤。连续式流化床干燥器适用于这一作业。

本发明的自由流动颗粒的粒度也是重要的，特别是与水接触时有形成凝胶的趋势，对产品的配制会产生不利的影响。优选避免使用小颗粒、特别是“细料”。优选平均粒度大于 300 微米、更优选大于 450 微米、最优选大于约 550 微米。通过筛孔递减的分级筛将产品分成一系列的粒级，然后测出各粒级的重量，可以很方便地计算出平均粒度。

成品组合物

可以预期，本发明的自由流动颗粒定能添加到其他的粒状成分中从而制成成品组合物。其他粒状成分可通过任一种适宜的方法制备，这些方法包括喷雾干燥、喷雾冷却和附聚。本发明的致密洗涤剂组合物（即，其堆积密度至少为 600g/l）通常包含 0.001 % - 10 %、优选 0.01 % - 2 %、更优选 0.05 % - 1 %（重量）的聚合染料转移抑制剂。

堆积密度

所有本发明涉及的堆积密度都是采用非致密重灌杯 (non-compacted repour cup) 密度法测定的。该方法采用一种由装在 500ml 杯上方的漏斗组成的装置, 从漏斗底部到杯顶部的距离为 50mm。用来自
5 漏斗 (通过 40mm 直径的孔) 的产品将杯中充满至溢出。不敲击杯而用刮砂板沿着杯的顶部将过量的产品刮去。然后测定产品的净重并作记录, 根据杯的容积计算堆积密度。

实施例

在实施例中采用以下缩写:

10 PVPVI 分子量为 10000 的 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物。

PVNO 分子量为 10000 的聚 (4-乙烯基吡啶 N-氧化物) 。

实施例 1

在间歇立式混合 (vertomix) 混料机中制备以下预混物:

15 Zeolite 4A 80 份 (重量)

PVPVI 10.5 份 (重量)

采用螺旋给料器将该预混物连续地输送到 Loedige[®] CB 高剪切混合机 (在 1700rpm 下运行) 的进口。将 PVNO (有效成分含量为 35 %) 的水溶液泵送到混合机中的喷嘴处。同时将水泵送到混合机中的另一个
20 喷嘴处。按以下比例添加下列成分:

预混物 90.5 份 (重量)

PVNO 溶液 30 份 (重量)

水 8 份 (重量)

将高剪切混合机出口的湿粉末直接输送到 Loedige[®] KM 混合机 (在
25 140rpm 下运行) 的进口。

在第二台混合机中进一步附聚该湿粉末以形成湿附聚物。将第二台混合机的出口闸门完全打开, 通过振动管将湿附聚物输送到连续操作的流化床 (供以 120 °C 的空气) 。

生成的自由流动粉末具有的堆积密度为 700g/l, 其组成如下:

30 Zeolite (以无水的计) 65 %

PVPVI 10.5 %

PVNO 10.5 %

水 9 %

其他 5 %

(* 其他: 主要是沸石带入该过程的杂质)。

实施例 2

- 5 除了在连续螺带式混料机中制备预混物之外, 重复实施例 1 的方法, 接着采用气动输送系统和螺旋给料器将其输送到 Loedige® CB 混合机的进口。Loedige® CB 混合机在 1000ppm 下运行。

实施例 3

- 10 在 10cm 堰的流化床中重复实施例 1 的方法。该堰具有将在流化床中的停留时间提高到 5-10 分钟的作用。

实施例 4

在 Eirich® 高剪切混合机中制备实施例 1 的预混物。然后将 PVNO 溶液直接添加到引起预混物附聚的 Eirich® 混合机中以形成湿颗粒。然后将该颗粒输送到间歇式流化床 (供以 100 °C 的空气) 中, 并进行干燥。