



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92109515.5

[51] Int.Cl⁵

C11D 1/12

[43] 公开日 1993年3月24日

[22]申请日 92.7.15

[30]优先权

[32]91.7.15 [33]US [31]730,155

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 G·J·卡明斯基

F·J·米勒

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

C11D 3/10

说明书页数: 23 附图页数:

[54]发明名称 制备含有烷基硫酸盐粒子和基本颗粒
的洗涤剂组合物的方法

[57]摘要

本发明涉及含有由包括连续中和步骤制备的混合的高活性烷基硫酸盐粒子、和含有洗涤助剂、可溶的硅酸盐并基本不含烷基硫酸盐的喷雾干燥颗粒的粒状洗涤剂组合物的制备方法。

<22>

1. 制备颗粒状洗涤剂组合物的方法, 其特征在于包括:

(a) 喷雾干燥料浆, 其含有(按喷雾干燥的颗粒重量计): 低于约2%烷基硫酸盐; 0至约40%非烷基硫酸盐的阴离子表面活性剂; 约10—80%洗涤助剂; 和约1—15%可溶的硅酸盐;

(b) 用包括高效连续中和的步骤制备烷基硫酸盐粒子, 该粒子含有(按烷基硫酸盐粒子重量计): 约60—99%每摩尔烷基硫酸盐用0至约4摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C_{12-18} 烷基硫酸盐; 和

(c) 混合比例约10:90和99:1的所述喷雾干燥的颗粒与所述的烷基硫酸盐粒子。

2. 根据权利要求1的方法, 其中在所述喷雾干燥颗粒中的所述阴离子表面活性剂为 C_{10-16} 直链烷基苯磺酸盐。

3. 根据权利要求1的方法, 其中所述喷雾干燥的颗粒含有约30—60%(重量)选自碳酸盐、柠檬酸盐、铝硅酸盐和其混合物的洗涤助剂。

4. 根据权利要求2的方法, 其中所述喷雾干燥的颗粒含有约5—50%(重量)铝硅酸钠。

5. 根据权利要求3的方法, 其中所述喷雾干燥的颗粒还含有约5—60%(重量)碳酸钠和/或水溶的无机盐。

6. 根据权利要求5的方法, 其中所述料浆还含有约2—5%可溶的硅酸钠。

7. 根据权利要求1的方法, 其中所述高效连续中和作用用包括以下步骤的方法进行:

(a) 在连续中和系统中, 使 C_{12-18} 烷基磺酸与大于或等于

约 62% (重量) 氢氧化物的氢氧化钠溶液反应, 制得中和产物;

(b) 在所述中和产物形成过程中, 向所述连续中和系统中加入分子量约 2,000 至 50,000 的聚乙二醇; 式

$R(OC_2H_4)_nOH$ 的乙氧基化非离子表面活性剂, 其中 R 为 $C_{12}-18$ 烷基或 C_8-16 烷基酚基, n 为约 9 至约 80, 熔点大于或等于约 $120^\circ F (48.9^\circ C)$; 或其混合物;

其中步骤 (b) 的附加组分与步骤 (a) 的产物的重量比例为约 1:5 至约 1:20。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中 $C_{10}-16$ 直链烷基苯磺酸也加入所述的连续中和系统中, 这样所述烷基硫酸盐粒子含有约 4—25% $C_{10}-16$ 直链烷基苯磺酸盐。

9. 根据权利要求 7 的方法, 其中洗涤剂组合物原料不在连续中和系统中搅拌。

10. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述连续中和系统基本不含附加的原料。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述连续中和系统不包括气密型搅拌器。

12. 根据权利要求 9 的方法, 其中基本上洗涤助剂或附加有机原料不加入到所述连续中和系统中。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述中和产物含有低于或等于约 12% (重量) 水。

14. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述连续中和系统为连续中和回路。

15. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述步骤 (b) 的附加组

分为分子量约 3,000 至 20,000 的聚乙二醇。

16. 根据权利要求 14 的方法,其中所述步骤 (b) 附加组分与步骤 (a) 产物的重量比例为 1:10。

17. 根据权利要求 14 的方法,其中所述步骤 (b) 的附加组分为分子量 8000 的熔融聚乙二醇。

18. 根据权利要求 10 的方法,其中 R 为 C_{12-18} 烷基, n 为约 12 至 约 30。

19. 根据权利要求 1 的方法,其中所述高效连续中和用包括以下步骤的方法进行:

(a) 在高效连续中、作用回路中,使酸形式的所述烷基硫酸盐与氢氧化钠溶液反应,制得中和产物,氢氧化钠溶液为约 30—75% (重量) 氢氧化物并以化学量至略微化学过量存在;

(b) 在所述中和产物形成过程中,向所述连续高效中和回路中加入选自于谷氨酸、天冬氨酸、氨基丙二酸、氨基己二酸和 2—氨基—2—甲基戊二酸的 α —氨基二羧酸或它们的碱金属盐,这样,从步骤 (b) 产物制得的粒子含有约 0.2—15% (重量) α —氨基二羧酸盐。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中向所述中和回路中加入谷氨酸或天冬氨酸的碱金属盐。

21. 根据权利要求 20 的方法,其中所述碱金属氢氧化物溶液含有 62—73% (重量) 氢氧化物。

22. 根据权利要求 21 的方法,其中向中和回路中加入 1—10% (重量) 谷氨酸单或二钠。

23. 根据权利要求 19 的方法,其中所述碱金属氢氧化物溶液

为氢氧化钠溶液。

24. 根据权利要求20的方法，其中所述中和产物含有低于或等于约12%（重量）水。

25. 根据权利要求19的方法，包括在所述中和产物形成过程中，向中和回路中加入分子量约2,000至50,000的聚乙二醇，式 $R(OC_2H_4)_nOH$ 的乙氧基化非离子表面活性剂，其中R为 $C_{12}-18$ 烷基或 C_8-16 烷基酚基，n为约9至约80，熔点大于或等于约120°F（48.9℃）；或其混合物，其与步骤（a）组分的重量比例约1：5至1：20。

26. 根据权利要求25的方法，其中加入分子量约7000至12,000的聚乙二醇。

27. 根据权利要求26的方法，其中所述聚乙二醇分子量约8000，所述聚乙二醇与步骤（a）组分的重量比例为约1：10。

28. 根据权利要求19的方法，还包括同时冷却和挤压熔融中和产物，切割或研磨成洗涤剂粒子。

29. 根据权利要求19的方法，还包括在冷却辊上冷却步骤（b）所述产物，直至固化，并把所述固化产物从所述冷却辊上剥落成洗涤剂薄片，干燥至水分低于约5%，并机械研磨成洗涤剂粒子。

30. 根据权利要求3的方法，其中所述烷基硫酸盐粒子含有约70—90% $C_{14}-16$ 烷基硫酸钠。

31. 根据权利要求1的方法，还包括把按成品组合物重量计约2—40%洗涤助剂与所述烷基硫酸盐粒子和所述喷雾干燥颗粒混合。

32. 根据权利要求1的方法，其中所述颗粒状洗涤剂组合物中磷含量低于约2.0%。

33. 根据权利要求2的方法, 包括把按成品组合物重量计约3—10%柠檬酸有效量的香料和酶与所述烷基硫酸盐粒子和所述喷雾干燥颗粒混合。

34. 根据权利要求19的方法, 其中烷基硫酸盐粒子与喷雾干燥颗粒的比例约30:70至10:90。

制备含有烷基硫酸盐粒子和基
本颗粒的洗涤剂组合物的方法

本发明涉及通过单独制备喷雾干燥的基本颗粒和烷基硫酸盐粒子，然后将它们混合来制备粒状洗涤剂组合物的方法。

制备洗涤剂颗粒传统方法是喷雾干燥法。一般，洗涤剂组分如表面活性剂、洗助剂、硅酸盐和碳酸盐在罐中混合形成料浆，其含有约35%至50%水。此料浆接着在喷雾干燥塔中雾化减少水分。可以挤压喷雾干燥的粒子，制备高密度洗涤剂颗粒。参见1987年12月29日颁发的 Moore 等人的美国专利4,715,979。然而，喷雾干燥方法通常由于环境及安全因素含有限定量(低于40%)的有机组分，如表面活性剂。

制备洗涤剂粒子另一个可选择的方法是在例如连续的中和回路中通过连续中和作用，接着制成粒子。Mueller等人1991年1月28日申请的待审查的美国专利申请647,338号，其是1989年6月9日申请的364,721号的部分继续申请，描述使用连续中和系统，制得高活性(>50%活性)洗涤剂粒子，接着制成颗粒。在烷基磺酸和/或烷基苯磺酸与浓氢氧化钠(>约62%)中和过程中加入聚乙二醇和/或某些乙氧基化的非离子表面活性剂。该方法和由该方法制备的颗粒被包括在内。此申请如同

EP 90 306 139.8 在1990年12月12日公开。

Ofoosu — Asante 等人1990年7月16日申请(允许)的待审查的美国专利申请552,663号，描述制备高活

性洗涤剂颗粒的方法，其包括在连续的中和系统中使酸形式的阴离子表面活性剂与碱金属氢氧化物反应，在中和产物形成过程中把 α —氨基二羧酸加入中和系统中，该 α —氨基二羧酸选自谷氨酸、天冬氨酸、氨基丙二酸、氨基己二酸、2—氨基—2—甲基戊二酸或它们的碱金属盐。高活性洗涤剂颗粒包括在内。

Strauss 等人1988年12月22申请(允许)的待审查的美国专利申请288,759号，描述使用精细分散体冷却成粒作用，从高活性表面活性剂浆体制备浓缩表面活性剂颗粒的方法。该申请如同EP89306335.4在1990年1月3日公开。

1985年8月13日颁发的 Iding 等人的美国专利4,534,879，公开了从含有烷基硫酸钠、烷基苯磺酸钠和水溶的无机盐的转鼓干燥浆体制备改进的合成表面活性剂薄片的方法。该热薄片在具有低露点的低湿度环境中冷却。

以上文件没有一件公开通过使高活性烷基硫酸盐粒子与含有少量至不含烷基硫酸盐的喷雾干燥基本颗粒混合来制备颗粒状洗涤剂组合物的快速方法。上述文件也没有公开包括含有高含量烷基硫酸盐 C_{10} — C_{16} 直链烷基苯磺酸盐和/或 C_{12} — C_{18} 皂的粒子，与含有洗涤助剂和可溶的硅酸盐的基本上不含烷基硫酸盐的颗粒的组合物。

本发明涉及制备颗粒状洗涤剂组合物的方法，包括：

(a) 喷雾干燥料浆，其包括(按喷雾干燥的颗粒重量计)：低于约2%烷基硫酸盐；0至约40%非烷基硫酸盐的阴离子表面活性剂；约10—80%洗涤助剂；约1—15%可溶的硅酸盐；

(b) 通过包括连续高效中和步骤制备烷基硫酸盐粒子，该粒子包括

(按烷基硫酸盐粒子重量计): 约60—99%每摩尔烷基硫酸盐用0至约4摩尔环氧乙烷乙氧基化的 $C_{12}-18$ 烷基硫酸盐; 和
(c)使上述喷雾干燥颗粒与上述烷基硫酸盐粒子混合, 其比例分别约10:90和99:1。

为了一开始就减少来自喷雾干燥塔的烟流发射和改善高表面活性剂喷雾干燥颗粒的物理性质, 从喷雾干燥工艺中除去烷基硫酸盐, 而其被包括在单独制备的“烷基硫酸盐粒子”中。已发现从喷雾干燥塔中去除烷基硫酸盐降低了在喷雾干燥的“基本颗粒”中的粘性有机物质的总量, 这样改善了结块和粘结性质。也发现用单独方法在喷雾干燥塔外部加入烷基硫酸盐降低了塔中总的有机负荷, 这样减少了可见烟流和减少了对环境的影响。

还发现如果烷基硫酸盐以单独粒子加入时; 可增加 $n i l-p$ (非磷酸盐) 颗粒的生产率(高至约30%; 基于当量塔干燥负荷和搅拌机水分)。

认为其它主要常用的阴离子表面活性剂、直链烷基苯磺酸盐 (“LAS”) 从喷雾干燥塔单独除去不会产生如烷基硫酸盐那样烟流减少的结果。

经连续中和作用制备烷基硫酸盐粒子在上面引用的待审查的美国专利申请647,338号和552,663号中描述。

在该方法中, 喷雾干燥颗粒用常用的喷雾干燥法制备。它们包括低于约2%烷基硫酸盐、洗涤助剂和可溶的硅酸盐。其中也可加入通常加入喷雾干燥颗粒中的其它洗涤剂组分。在单独工艺中使用连续高效中和剂系统(见下述)制备烷基硫酸盐粒子。喷雾干燥的颗粒接着与烷基硫酸盐粒子混合。其它常用洗涤剂组分也可被混入。

使用本发明可得到在制备时具有少的烟流发射，较高的生产率和改善的物理性质的消费者可接受的产品。还有，通过向组合物中加入更多烷基硫酸盐粒子容易增加洗涤剂组合物中表面活性剂含量。由于混合烷基硫酸盐粒子的灵活性，更容易制备高密度颗粒状洗涤剂组合物。洗涤助剂、可溶的硅酸盐、阴离子表面活性剂和其它所需组分可以喷雾干燥的颗粒加入，较高含量的烷基硫酸盐很难加入喷雾干燥的颗粒中，其可以烷基硫酸盐粒子加入。

本说明书中术语粒子与颗粒可交换使用。

1. 烷基硫酸盐粒子

烷基硫酸盐粒子用包括连续高效中和的步骤来制备。这些粒子包括（按烷基硫酸盐粒子重量计）：约60—99%、优选约70—90%每摩尔烷基硫酸盐被0至约4摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C_{12-18} 、优选 C_{14-18} 烷基硫酸盐。烷基硫酸盐优选不被乙氧基化（0摩尔环氧乙烷）。优选的是烷基硫酸盐粒子含有（按烷基硫酸盐粒子重量计）约4—25%、优选约8—14%的 C_{10-16} 、优选 C_{11-14} 直链烷基苯磺酸盐，尤其使用非乙氧基化烷基硫酸盐。可以使用烷基硫酸盐与烷基乙氧基硫酸盐的混合物。使用烷基乙氧基硫酸盐优选每摩尔烷基硫酸盐约0.5至2摩尔环氧乙烷。优选烷基硫酸盐薄片。

有用的烷基硫酸盐表面活性剂为水溶性的盐。尤其是 C_{12-18} 线性或支链的烷基硫酸碱金属、铵和烷醇铵（如单乙醇铵或三乙醇铵）盐。

烷基硫酸盐粒子制备方法包括以下步骤：

A. 酸和苛性碱的加入

此方法第一步骤为在连续的中和系统中使 $C_{12} - 18$ 烷基(乙氧基化)硫酸、和优选的 $C_{10} - 16$ 烷基苯磺酸或其混合物与氢氧化钠溶液反应, 氢氧化钠溶液含大于或等于约62% (重量) 氢氧化物。优选不用搅拌下进行中和, 得到中和产物。中和产物优选含低于或等于约12% (重量) 的水。

优选的是洗涤剂组合物原料在连续的中和系统中不搅拌。连续的中和系统优选不包括气密型搅拌器。

优选的是连续中和系统基本不含附加的洗涤剂组合物原料。换句话说, 非表面活性剂的原料, 苛性碱和/或聚乙二醇优选不加入系统中。例如, 在连续的中和系统中应当存在低于约5%、优选低于约1%附加原料。最优选的是基本上不向连续的中和系统中加入洗涤剂或附加的有机物质。

$C_{12} - 18$ 烷基(乙氧基化)硫酸和 $C_{10} - 16$ 烷基苯磺酸可通过任意硫酸化/磺化方法来制备, 但优选在降膜反应器中用在空气中的 SO_3 来磺化。参见A. S. Davidson 和 B. Milwidsky的合成洗涤剂, 第7版, 第151-168页(John Wiley & Sons, Inc., 1987)。

在本文中, 优选使用 $C_{12} - 18$ 烷基硫酸, 和其与 $C_{10} - 16$ 直链烷基苯磺酸的混合物。两者的混合物是最优选的, 因为其改善了由混合物制备的浆液形成的洗涤剂粒子的分散性。两种酸可以单独物流加入连续的中和系统中或在加入之前混合。另外, 从每种单独酸制得的浆液可在中和之后混合。

本方法中, 优选的是 $C_{12} - 18$ 烷基硫酸钠与 $C_{10} - 16$ 直链烷基苯磺酸钠的最终比例是75:25至96:4之间, 优选的是

80 : 20 至 95 : 5。

本方法步骤 (a) 中, $C_{14} -_{16}$ 烷基硫酸比 $C_{12} -_{18}$ 烷基硫酸优选使用。 $C_{14} -_{15}$ 烷基硫酸是最优选的。

$C_{11} -_{14}$ 直链烷基苯磺酸比 $C_{10} -_{16}$ 烷基苯磺酸优选。本文中, $C_{12} -_{13}$ 直链烷基苯磺酸是最优选使用的。

在步骤 (a) 中使用的用于中和烷基硫酸和/或烷基苯磺酸的氢氧化钠大于或等于约 62%, 优选大于或等于约 68%, 最优选约 73% (重量) 的氢氧化物。此高浓度苛性碱溶液在高温下熔融, 因此苛性碱进料系统必须小心保持在所需温度下避免“冷点”。“冷点”是在进料系统、泵、测量系统、管路或阀门中达到低于苛性碱熔点 (例如, 73% 苛性碱熔点为 155°F 或 68.3°C) 温度的任意一点。该“冷点”能引起苛性碱结晶和进料系统堵塞。一般“冷点”用热水夹套、电跟踪 (electrical tracing)、电加热套来避免。

氢氧化钠使用量优选略微超过中和酸所需的化学量。若在中和系统中过量碱度 (过量苛性碱) 超过约 1.5% M₂O (其中 M 为金属属), 浆液由于其高粘度很难通过连续的中和系统循环。若过量碱度降低于约 0.1%, 由于水解, 烷基浆液不能稳定长时间。因此优选可通过用酸滴定测定的中和系统中熔融浆液的过量碱度约 0.1% 至 1.5%, 较优选约 0.2% 至 1.0, 最优选约 0.3 至 0.7%。

酸和苛性碱分别加入连续中和系统中, 优选由高剪切混合器加入, 这样它们尽可能快速混合在一起。高剪切混合器特别优选设计用于完成粘性液体的混合。

一般, 在连续的中和回路中, 组分通过泵 (一般的离心泵) 进入

系统，使物料通过回路中的热交换器循环并通过泵返回，新的物料在那里被加入。系统中的物料连续重复循环，流出的产物和进入的物料一样多。产物经通常在泵之后的控制阀流出。连续中和回路的再循环比例是约1：1至50：1。中和反应温度可通过热交换器冷却量的调解略微控制。通过改变加入的酸和苛性碱的量可控制“物料通过量”。

连续的中和回路应按如下改进来实施本方法：

- (1) 使回路绝热；
- (2) 把离心泵换成正位移泵，其能较好地输送非常粘性的物料；
- (3) 安装苛性碱进料系统，其能输送浓苛性碱（大于约50%固体）；
- (4) 经安装在生产线上的高剪切混合器加入物料；
- (5) 优选在高剪切混合器之后按装聚乙二醇和/或乙氧基化非离子表面活性剂的计量系统；和
- (6) 把酸和苛性碱的进料物流加入高剪切混合器中，以致发生可能的最高程度的混合；
- (7) 回路的温度应当足够高，以得到确保充分的再循环和混合的低粘度浆液。然而温度不应太高，它会引起烷基硫酸或烷基硫酸盐的水水解。在回路中一般的浆液温度约 180°F (82.2°C)至 230°F (110°C)，优选约 200°F (93.3°C)至 210°F (98.9°C)。

B. 聚乙二醇和/或乙氧基化非离子表面活性剂的加入

在中和产物形成过程中，向连续的中和系统中加入本方法第二步的选择组分，分子量约2000至50,000的聚乙二醇和/或式

$R(OC_2H_4)_nOH$ 的乙氧基化非离子表面活性剂, 其中 R 为 $C_{12}-18$ 烷基或 C_8-16 烷基酚基, n 为约 9 至约 80, 其熔点大于或等于约 $120^\circ F (48.9^\circ C)$ 。步骤 (b) 的附加组分与步骤 (a) 的混合物的重量比例约 1:5 至约 1:20。

聚乙二醇和/或乙氧基化的非离子表面活性剂可在任一点单独或以混合物形式加入到连续的中和系统中。在中和回路中, 这些附加组分优选在高剪切混合器之后和在再循环泵之前加入回路。附加组分在加入中和系统之前必须熔融, 以便可以计量。

这两种附加组分被选择是因为它们增强了洗涤剂性能, 在低于约 $120^\circ F (48.9^\circ C)$ 下为固体, 因此, 在室温下稳定的洗涤粒子可从中和的浆液制备。它们被选择也因为通过降低了中和回路中高活性浆液的粘度, 每个附加组分可作为方法的助剂。在中和器回路启动过程中, 表面活性剂浓度通过“中间相”区域增加, 因此粘度的降低是尤其重要的。一些烷基硫酸链长具有很高“中间相”粘度——般的浓度为 40% 至 60%。

分子量约 2,000 至 50,000 的聚乙二醇比乙氧基化的非离子表面活性剂优选。聚乙二醇分子量优选的是 3,000 至 20,000, 较优选的是 7,000 至 12,000, 最优选的是分子量为 8,000 (“PEG 8,000”) 的聚乙二醇。本发明中, 聚乙二醇与步骤 (a) 的酸/苛性碱混合物的优选重量比例为约 1:8 至约 1:12。对于分子量 8,000 的聚乙二醇, 优选的重量比例为一份 PEG 8,000 比十份酸/苛性碱混合物。

由乙二醇与足量的环氧乙烷聚合形成的聚乙二醇, 为分子量约 2000 至 50,000 的化合物。其也可由 Union Carbide

(Danbury , C T) 得到。

优选的乙氧基化非离子表面活性物质具有式 $R(OC_2H_4)_nOH$, 其中 R 为 $C_{12} - 18$ 烷基, n 为约 12 至 30。最优选的是每摩尔醇被 18 摩尔环氧乙烷乙氧基化的牛油醇(“TAE18”)。乙氧基化非离子表面活性剂的优选熔点大于约 $140^\circ F (60^\circ C)$ 。

本文其它乙氧基化非离子表面活性剂的例子为 1 摩尔癸基酚与 9 摩尔环氧乙烷, 1 摩尔十二烷基酚与 16 摩尔环氧乙烷, 1 摩尔十四烷基酚与 20 摩尔环氧乙烷或 1 摩尔十六烷基酚与 30 摩尔环氧乙烷的缩合产物。

连续的中和作用可由包括以下步骤的方法来进行:

(a) 在高活性连续中和回路中, 使酸形式的所述烷基硫酸与氢氧化钠溶液反应制得中和产物, 该氢氧化钠溶液为约 30 — 75 % (重量) 氢氧化物, 其以化学计量至略微过量的化学计量存在;

(b) 在所述中和产物形成过程中, 向该连续高活性中和回路中加入选自谷氨酸、天冬氨酸、氨基丙二酸、氨基己二酸和 2-氨基-2-甲基戊二酸的 α -氨基二羧酸或它们的碱金属盐。这样, 由于步骤 (b) 的产物制得的粒子含约 0.2 — 15 % (重量) α -氨基二羧酸盐。

优选谷氨酸或天冬氨酸的碱金属盐加入中和回路中。优选约 1 — 10 % (重量) 谷氨酸单和/或二钠加入中和回路中。

碱金属氢氧化物溶液优选为约 62 — 73 % (重量) 氢氧化物。氢氧化钠是优选的。

中和产物优选含有低于或等于约 12 % (重量) 的水。

c. 粒子的制备

制备该烷基硫酸盐粒子方法的第三步骤是制备洗涤剂粒子。洗涤剂粒子可用各种方法由连续中和作用系统流出的中和产物来制备。所需的洗涤剂粒子大小分布范围约100至1200微米，优选约150至600微米，平均300微米。

来自连续中和回路的熔融浆液可在造粒（冷却）塔中雾化成微滴。为避免完全成粒，熔融浆液可同时冷却和挤压，切割和磨细成所需的粒子大小。

第三种选择的方法是使熔融浆液在冷却辊或任意的热交换单元中冷却，直至其达到松软稠度，这时其它洗涤组分可掺入。产生的粉团接着用机械方法制成颗粒。

第四种并是优选的选择方法为使熔融浆液在冷却辊上冷却成薄片，接着把薄片磨成所需的粒子大小。若需附加干燥，在研磨之前，冷却的薄片可在转鼓中用热空气或在流化床中干燥。

II. 喷雾干燥颗粒

本方法中使用的喷雾干燥颗粒可用任意通常喷雾干燥法来制备。用包括喷雾干燥料浆的喷雾干燥法来制备，该料浆含有（按喷雾干燥的颗粒重量计）：低于约2%烷基硫酸盐；0至约40%非烷基硫酸盐的阴离子表面活性剂；约10—80%洗涤助剂；和约1—15%，优选2—5%的可溶的硅酸盐（作为结构剂）。

约5—30%阴离子表面活性剂是优选的。阴离子表面活性剂优选 $C_{10}-_{16}$ 直链烷基苯磺酸盐。约10—20% $C_{11}-C_{14}$ 直链烷基苯磺酸钠是最优选的。

N i l - P 颗粒是优选的。喷雾干燥的颗粒优选含有约30—60%（重量）选自碳酸盐、柠檬酸盐、铝硅酸盐和其混合物的洗涤

助剂。最优选的包括约5—60% (重量) 碳酸钠和/或水溶的无机盐, 优选硫酸钠。

在一个实施方案中, 喷雾干燥的颗粒含有约5—50% (重量) 铝硅酸钠。

可适用的喷雾干燥法在1987年12月29日颁发的 Moore 等人的美国专利4, 715, 979、1990年10月16日颁发的 Chamberlain 的美国专利4, 963, 226、和1982年8月17日颁发的 Allaway 等人的美国专利4, 344, 871 中描述这些专利在本文引为参考文献。

III. 混合

喷雾干燥颗粒与烷基硫酸盐粒子混合, 比例约10:90至99:1, 较优选的约50:50至99:1, 较优选的约70:30至90:10, 最优选的约85:15。混合可用常用方法。按成品组合物重量计, 优选约2—40% 洗涤助剂与(成品)颗粒混合。

烷基硫酸盐粒子和所述的喷雾干燥颗粒优选与按成品组合物重量计约3—10% 柠檬酸和有效量的香料和酶混合。

IV. 组合物要求

认为在本说明书中包括有两项发明; 制备组合物的方法, 和该组合物。后者含有烷基硫酸盐粒子, 其包括约4—20% $C_{10}-16$ 直链烷基苯磺酸盐和/或增加在冷水中的溶解力的 $C_{12}-18$ (椰子) 皂, 由于上述同样原因, 烷基硫酸盐被包括在高活性粒子中而不是在基本颗粒中。

被包括的颗粒状洗涤剂组合物含有(按成品组合物重量计):

(a) 约1—90% 烷基硫酸盐粒子, 其含有(按烷基硫酸盐粒子

重量计)：约60—99%每摩尔烷基硫酸盐被0至约4 mol% 环氧乙烷乙氧基化的 $C_{12}-18$ 烷基硫酸盐；约4—20% C_{10}

-16 直链烷基苯磺酸盐和/或 $C_{12}-18$ 皂；和

(b) 约10—99%基本颗粒，含有(按颗粒重量计)：低于约2%烷基硫酸盐，0至约40%非烷基硫酸盐的阴离子表面活性剂，约10—80%洗涤助剂和约1—15%可溶的硅酸盐。

本说明书中优选的颗粒洗涤剂组合含有(按成品组合物重量计)：

(a) 约1—90%烷基硫酸盐粒子，基本包括(按烷基硫酸盐粒子重量计)：约60—90% $C_{12}-18$ 烷基硫酸盐；约4—20% $C_{10}-16$ 直链烷基苯磺酸盐和/或 $C_{12}-18$ 皂；约5—20%分子量约2,000至50,000的聚乙二醇；约0.2—15%选自谷氨酸、天冬氨酸、氨基丙二酸、氨基己二酸和2—氨基—2—甲基戊二酸的 α -氨基二羧酸或它们的碱金属盐；约1—15%水和/或未反应物；和

(b) 约10—99%基本颗粒，含有低于约2%磷。

喷雾干燥的颗粒含有0至约40%，优选约2—40%非烷基硫酸盐的阴离子表面活性剂；约10—80%洗涤助剂；约1—15%可溶的硅酸盐。

喷雾干燥颗粒优选含有约15—20% $C_{10}-16$ 直链烷基苯磺酸盐和约2—5%可溶的硅酸钠。喷雾干燥的颗粒也优选含有约30—60%(重量)选自碳酸盐、柠檬酸盐、铝硅酸盐和其混合物的洗涤助剂。它们较优选含有约5—60%(重量)碳酸钠和/或硫酸钠。

喷雾干燥颗粒还优选含有约1—10%平均分子量约1,000

至10,000的丙烯酸或其盐的均聚物或共聚物。颗粒洗涤剂组合物中磷含量低于约2.0%，优选0。

以下是单独优选的烷基硫酸盐粒子(a)：直链烷基苯磺酸盐为约6—12% C₁₁—₁₄ LAS；烷基硫酸盐为约6.5—9.5% C₁₄—₁₆ 烷基硫酸盐；聚乙二醇约5—15%，其分子量约4,000和12,000； α -氨基二羧酸盐约1—3%，并最优选的为谷氨酸单和/或二钠；与水或/或未反应物约2—8%。

优选LAS与烷基硫酸盐的比例约60:40至80:20，最优选70:30。

组合物优选还含有(混合在两种颗粒表面)：(c)按成品组合物重量计，约2—40%，优选5—15%洗涤助剂，或(c)按成品组合物重量计，约3—10%柠檬酸和有效量的香料和酶。酶优选蛋白酶、脂酶和/或纤维素酶，其占组合物重量低于约3%，香料也如此。

(a)与(b)的比例，分别优选约50:50至1:99，最优选约30:70至10:90。

V. 选择性组分

本文中可使用的洗涤表面活性剂的例子在1971年5月18日颁发的 Collier的美国专利3,579,454第11列45行至13列64行中公开，该专利本文引为参考文献，表面活性剂的进一步讨论公开在美国专利3,936,537中，尤其11列39行至13列52行，该专利本文引为参考文献。阴离子合成表面活性剂是特别优选的。

在成品洗涤剂组合物中也可包括阳离子表面活性剂。本文中有用

的这些和其它阳离子表面活性剂在1980年10月14日颁发的
Cambré 的美国专利4, 228, 044 (本文引为参考文献)中
更完全公开。

本文洗涤剂组合物中可包括的其它选择性组分包括洗涤助剂、螯
合剂、漂白剂、防晦暗剂和防腐蚀剂、香料和色料、和列举在
Baskerville 的美国专利3, 936, 537, 19列53行至
21列21行(本文引为参考文献)中的其它选择性组分。螯合剂也
在Bush等人的美国专利4, 663, 071, 17列54行至18
列68行(本文引为参考文献)中描述。泡沫调节剂也是选择性组分,
在1976年1月20日颁发给 Bartoletta 等人的美国专利
3, 933, 672和1979年1月23日颁发给 Gault 等人的
美国专利4, 136, 045 (两者引为本文参考文献)中描述。洗
涤助剂列举在 Baskerville 人的专利, 13列54行至16列
16行和1987年5月 5日颁发的 Bush等人的美国专利
4, 663, 071 (两者引为本文参考文献)中。这种助洗剂包括,
例如磷酸盐、铝硅酸盐、硅酸盐、碳酸盐、C₁₀ - C₁₈ 烷基单羧酸
盐、多羧酸盐、多磷酸盐和其混合物。

本文中使用的所有份数、百分比和比例, 除非另有说明, 均按重
量计。

实施例 I

按以下配方制备烷基硫酸盐粒子:

	<u>重量 %</u>
(C ₁₄ - ₁₅) 烷基硫酸钠	72.8
直链(C ₁₂ - ₃) 烷基苯磺酸钠	10.6

水	2.0
硫酸钠	1.6
聚乙二醇 (MW=8000)	8.3
谷氨酸单/二钠	2.1
其它组分	2.6

首先喷雾干燥以下配方的含水料浆来制备洗涤剂组合物:

	重 量 %	
	产 品 A (对 照)	产 品 B (试 验)
直链 (C ₁₂₋₁₃) 烷基苯磺酸钠	14.88	15.39
(C ₁₄₋₁₅) 烷基硫酸钠	6.38	0.00
碳酸钠	10.96	12.02
聚丙烯酸钠 (MW=4500)	3.51	3.85
铝硅酸钠	29.48	32.34
硅酸钠 (1.6 SiO ₂ : Na ₂ O)	2.41	2.64
荧光增白剂	0.30	0.32
硫酸钠	21.58	22.79
聚乙二醇 (MW=8000)	1.62	0.99
Dearant*	0.11	0.12
水 分	8.77	9.54

*Dow Corning DC-544

在直径10英寸逆流喷雾干燥塔中,用单嘴以740 lb/hr进行喷雾干燥,入口空气温度约390°F,排出温度约200°F。

然后，根据以下配方经混合制备最终洗涤剂组合物：

喷雾干燥的颗粒	9 1 . 2 4	8 3 . 1 6
柠檬酸	5 . 5	5 . 5
香 料	0 . 3 0	0 . 3 4
蛋白酶／淀粉酶	0 . 9	0 . 9
硫酸铵	2	2
烷基硫酸盐粒子	0	8 . 0 1
泡沫抑制剂	0 . 0 6	0 . 0 6

^{**}Alcalase / Rapidase (Novo)

产品 A 代表对照洗涤剂组合物，按以上描述方法制备。产品 B 用类似方法制备，只是含有混合的烷基硫酸盐粒子。其在化学上等价于对照产品。

结 果

在消费者家用洗衣机中使用两周内（单产品随意实验），由消费者评价以上描述的两种洗衣用产品时，它们效率相等。

结 论

烷基硫酸盐粒子／喷雾干燥颗粒混合物制备洗衣用洗涤剂组合物，其化学上等价于普通洗涤剂组合物，消费者感觉无变化。该混合提供了增加容量和降低了喷雾干燥塔的有机发射的工艺优点。

实施例 II

在以下洗涤剂配制中可使用实施例 I 中描述的烷基硫酸盐粒子。

	重 量 %	
	产品 C	产品 D
	(对照)	(试验)
直链 (C ₁₂₋₁₃) 烷基苯磺酸钠	9.70	8.29
(C ₁₄₋₁₅) 烷基硫酸钠	9.70	0.00
碳酸钠	10	10
聚丙烯酸钠 (MW 4500)	3.2	3.2
铝硅酸钠	26.9	26.9
硅酸钠 (1.6 SiO ₂ : Na ₂ O)	2.2	2.2
荧光增白剂	0.27	0.27
硫酸钠	19.69	18.82
聚乙二醇 (MW = 8000)	1.48	0.37
Deaerant*	0.1	0.1
水 分	8	7.73

混合的

柠檬酸	5.5	5.5
香 料	0.30	0.34
蛋白酶/淀粉酶	0.9	0.9
硫酸铵	2	2
烷基硫酸粒子	0	13.32
泡沫抑制剂	0.06	0.06

*Dow Corning DC-544

**Alcalase / Rapidase (Novo)

这些配方在化学上彼此等价。对照产品 C 与实施例 I 的对照产品

A相同，只是表面活性剂烷基硫酸盐与直链烷基苯磺酸盐的比例从30：70变化至50：50。产品C不再可用喷雾干燥法制备，是由于由附加的烷基硫酸盐加入到喷雾干燥塔中的残余有机物的环境限制。然而，产品D可被制备，其甚至比产品A具有低的环境影响。在烷基硫酸盐为优选的表面活性剂情况下，产品D预计是较好的。

实施例Ⅲ.

在以下洗涤剂配制中可使用实施例I中描述的烷基硫酸盐粒子：

	重 量 %	
	产品 E (对照)	产品 F (试验)
直链 (C ₁₂₋₃) 烷基苯磺酸钠	19.09	17.90
(C ₁₄₋₁₅) 烷基硫酸钠	8.18	0
碳酸钠	10	10
聚丙烯酸钠 (MW 4500)	3.2	3.2
铝硅酸钠	26.9	26.9
硅酸钠 (1.6SiO ₂ : Na ₂ O)	2.2	2.2
荧光增白剂	0.27	0.27
硫酸钠	11.82	11.06
聚乙二醇 (MW=8000)	1.48	0.55
Deaernt*	0.1	0.1
水 分	8	7.78
<u>混合的</u>		
柠檬酸	5.5	5.5
香 料	0.30	0.34
蛋白酶/淀粉酶	0.9	0.9

硫酸铝	2	2
烷基硫酸盐粒子	0	11.24
泡沫抑制剂	0.06	0.06

*道氏制粒 DC-544

**Alcalase / Rapidase (Novo)

这些配方在化学上彼此等价。对照产品 E 与实施例 I 中的对照产品 A 相同，只是配方中总表面活性剂（直链烷基苯磺酸盐加上烷基硫酸盐）由 19.40% 增加至 27.27%。产品 E 不再用喷雾干燥法制备，是由于安全 and 环境影响，和因为喷雾干燥颗粒的物理性质预计是差的（即结块和粘结）。然而，产品 F 可用喷雾干燥和混合烷基硫酸盐粒子的组合方法来制备。在表面活性剂对污垢敏感方面，该产品预计比产品 A 好。

实施例 IV

在直径 10 英尺逆流喷雾干燥塔中制备以下洗涤剂组合物：

	对 照 试 验	
C ₁₂₋₃ 烷基苯磺酸钠	11.45	11.27
C ₁₄₋₅ 烷基硫酸钠	11.45	0
铝硅酸钠（水合的，20%水）	28.90	28.90
碳酸钠	17.00	17.00
硅酸钠（1.6SiO ₂ : Na ₂ O）	5.35	5.35
聚丙烯酸钠（MW=4500）	3.5	3.5
聚乙二醇（MW=8000）	1.2	0
荧光增白剂	0.22	0.22
牛油脂肪酸	1.28	1.28
水，硫酸钠	其余	其余

结块等级结果:

在 20 lb 负荷下, 破坏结块力

(lbs / in²)

5.2 2.3

分析的水

11.4 11.1

试验产品物理性质 (较差的结块等级) 的改善证明了减小喷雾干燥颗粒的表面活性剂含量的优点。即使松脆助剂聚乙二醇

(MW=8000) 与最松脆的表面活性剂烷基硫酸盐一起除去, 事实也如此。

实施例 V

适宜制粒成有流动性的粒子的高活性洗涤物质的制备方法如下:

设 备

降膜SO₃反应器用于制备酸形式的C₁₄₋₁₅ 烷基硫酸盐。把酸加入由 Chemithon Corporation of Seattle, Washington 提供的高效中和系统中。此定做的中和系统由含有用于冷却的热交换器的循环回路、适于高粘性流体的循环泵、加入反应混合物的高剪切混合器组成。

为了得到高活性粒子有流动性必需的很低含量的水, 改进了中和回路, 能容纳70%氢氧化钠熔体不同于中和回路通常使用的38—50%氢氧化钠熔体。这种改进的中和回路由热水夹套和苛性碱进料系统的电加热设备组成, 以保持70%苛性碱的熔点在约155°F (68.3°C) 以上。

另外必需的改进是加入计量系统, 其使聚乙二醇注入在高剪切混合物器出料侧的中和回路中。聚乙二醇的存在促进了浆料在循环回路中的泵输送, 降低了成品物质的粘性。具有分子量约8000的聚乙

二醇以熔体(约 160° F 或 71.1℃)形式以每 10 份活性、 $C_{14}-15$ 烷基硫酸钠约 1 份聚乙二醇 8000 的速率加入。

操 作

在起始时,中和回路装入水,用热交换器和含有循环回路的双层管路中的热水使系统维持在 180—230° F (82.2—110℃)。起动循环泵和高剪切混合器。

向高剪切混合器中加入 70% 氢氧化钠和 $C_{14}-15$ 烷基硫酸,并使其反应。计量氢氧化钠和 $C_{14}-15$ 烷基硫酸,使氢氧化钠略微过量。循环回路中被取代的物质经止回阀排出。

随着操作的继续,水从回路中被取代, $C_{14}-15$ 烷基硫酸钠的浓度增加至超过 70%。继续操作直至所需量的高活性,制得了低水分物质。停止反应物料进料,用热水冲洗反应回路。

结 果

制得的熔融料浆被冷却并手工研磨成具有以下组成的有流动性的粒状产品。

$C_{14}-15$ 烷基硫酸钠	74.9%
聚乙二醇 8000	8.5%
水	9.1%
氢氧化钠	0.6%
未反应物/其余组分	6.9%

实施例 VI

根据以下配方制备烷基硫酸盐粒子:

	公称重量 %
($C_{14}-15$) 烷基硫酸钠	75.0

水	11.0
硫酸钠	2.5
聚乙二醇 (MW=8000)	7.5
其余组分	4.0

首先喷雾干燥以下配方的含水料浆来制备洗涤剂组合物:

	重 量 %	
	产品 A	产品 B
	(对照)	(试验)
直链 (12.3) 烷基苯磺酸钠	11.90	13.25
(C ₁₄₋₁₅) 烷基硫酸钠	11.02	0.00
碳酸钠	18.21	18.87
聚丙烯酸钠 (MW=4500)	3.34	4.12
铝硅酸钠	23.39	31.40
硅酸钠 (1.6SiO ₂ : Na ₂ O)	1.82	1.90
荧光增白剂	0.31	0.28
硫酸钠	15.08	20.94
聚乙二醇 (MW=8000)	0.94	0.32
牛油钠皂	1.03	1.36
水分	7.96	7.56

在直径10英寸逆流喷雾干燥塔中,用单喷嘴以740
lb/hr 进行喷雾干燥。入口空气温度约390°F,排出温度
约200°F。

接着根据以下配方经混合制备最终洗涤剂组合物:

喷雾干燥颗粒

100.00 84.37

烷基硫酸盐粒子

0 15.63

产品 A 代表按以上描述制备的对照洗涤剂组合物。产品 B 用类似方法制备，只是含有混合的烷基硫酸盐粒子，在化学上其等价于对照产品。

结 论

烷基硫酸盐粒子／喷雾干燥的颗粒混合物制备洗衣用洗涤剂，其在化学上等价于通用的洗涤剂组合物。这种混合提供了增加容量和降低喷雾干燥塔有机发射的工艺优点。