



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92105435.1

[51] Int.Cl⁵

B01J 2/04

[43] 公开日 1993 年 1 月 27 日

[22]申请日 92.7.1

[30]优先权

[32]91.7.2 [33]EP [31]91305996.0

[71]申请人 尤尼利弗公司

地址 荷兰鹿特丹

[72]发明人 F·德尔韦尔 T·J·奥辛加
J·P·H·特尼森
J·M·弗兰肯

[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

C01B 33/32 C11D 3/08
C11D 17/06

说明书页数: 5 附图页数: 1

[54]发明名称 硅酸盐

[57]摘要

以单一步骤将碱金属硅酸盐溶液成型为颗粒。将加热的该溶液喷入一个加热的鼓形容器中,该鼓具有多个固定在快速旋转的中心轴上的臂。将气体(优选空气)加热到 150—200℃,将之与该硅酸盐溶液一同送入,从鼓的另一端得到成为颗粒的产品。

△
70
<

1. 一种制备碱金属硅酸盐颗粒的方法，该方法是以单一的干燥和造粒步骤将含约30-53%(重/重)、 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比在1.5:1 至3.3:1 范围的碱金属硅酸盐溶液制成粒度约0.2-2 毫米范围的颗粒，其中所述硅酸盐溶液是送入一个靠近其内表面有多个旋转臂的鼓形容器中，所述内表面温度为约150-200 $^{\circ}\text{C}$ ，同时向该鼓中送入温度为约175-250 $^{\circ}\text{C}$ 范围的气体。

2. 权利要求1 的方法，其特征在于所述溶液含有40-53%(重/重)的碱金属硅酸盐。

3. 权利要求1 或2 的方法，其特征在于所述气体的通入位置邻近硅酸盐溶液的通入位置。

4. 权利要求1-3 中任一项的方法，其特征在于所述硅酸盐溶液是送入该鼓的上部区域，所述气体是送入该鼓的下部区域。

5. 权利要求1-4 中任一项的方法，其特征在于所用的气体是空气。

6. 权利要求1-5 中任一项的方法，其特征在于所述硅酸盐的 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比为1.8:1 至2.2:1 。

7. 权利要求6 的方法，其特征在于所述摩尔比为1.9:1 至2.1:1 。

8. 权利要求1-7 中任一项的方法，其特征在于所述碱金属硅酸盐是硅酸钠。

9. 权利要求1-8 中任一项的方法，其特征在于所述颗粒中平均粒径为小于0.2 毫米和大于2 毫米的部分被再循环。

10. 权利要求9 的方法，其特征在于所述平均粒径小于0.2 毫米的颗粒在再循环时是将之与该气流一起送入鼓中或将之送至该鼓中靠近该气流的部位。

11. 由权利要求1-10中任一项的方法所制造的碱金属硅酸盐颗粒。
12. 一种加入有权利要求11的碱金属硅酸盐颗粒的洗涤剂组合物。

硅 酸 盐

本发明涉及碱金属硅酸盐颗粒的制造，此颗粒适于加入到洗涤剂配方制剂中。此方法使用碱金属硅酸盐溶液作为原料。

用于机械洗餐具的洗涤剂组合物通常需要能在洗涤液中提供相当大碱性的组分。具有 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比为由约1.5:1、优选由1.8:1至约3.3:1、优选至2.2:1的碱金属硅酸盐特别适于此用途，并且可以保护玻璃器皿不受腐蚀。

织物洗涤组合物也需要存在有碱金属硅酸盐，并且市场需求驱使此等组合物朝向使用更高堆积密度的产品。通常此等组合物具有高于700克/升的堆积密度，优选高于850克/升，更优选高达1.0千克/升。一般，所制造的此等组合物中不含磷酸盐，并且此一途经要求存在有其他助剂，例如沸石。当以含硅酸盐的浆液进行喷雾干燥时，后一组分形成不溶性团聚体，因此就需要使得按剂量的硅酸盐具有适当的堆积密度。在喷雾干燥步骤中，单独形成的粉末状或颗粒状碱金属硅酸盐具有较低的堆积密度，例如约650克/升，并且有结块的趋向，而且易生粉尘。

应用US 3875282 (Stauffer Chemical Co.) 和US 3931036 (Philadelphia Quartz Co.) 所述的方法，可以利用压实方法将碱金属硅酸盐制成颗粒状。可以得到堆积密度约900克/升的颗粒，但颗粒形状不是最佳，因为它是来自破碎的压制的条片；在搬运时由于颗粒互相碰撞而由颗粒边缘部分形成更多细粉末。在实践中，利用压实方法所得最高堆积密度只有约850克/升。

本发明提供一种方法，该方法是将一种碱金属硅酸盐成形，以单一的干燥和造粒步骤制成颗粒；所述溶液含约30-53%(重/重)碱金属硅酸盐，优选含40-53%(重/重)，其 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比为1.5:至3.3:1，优选1.8至2.2:1，更优选1.9至2.1:1，最优选约2.0:1，所成颗粒平均粒径约0.2-2毫米，该方法是将硅酸盐溶液送入一个鼓形容器，其中有多组旋转臂，该臂位于鼓的内表面附近，该处温度为约150-200℃，向鼓中通入气体，其温度为约175-250℃。优选，气体通入位置靠近硅酸盐溶液的通入位置。这样，气体与液体是以并流方式送入鼓中，这样使整个鼓中具有利的温度分布，亦即有大量液体存在之处温度较高，在颗粒形成之处温度较低。所用气体的种类并不十分重要，但它必须是不与硅酸盐溶液反应，优选是用空气。

优选方式是将硅酸盐液体送入该鼓的一边的上部，气体则送入鼓的下部，常见的碱金属是钠，本发明特别着重于硅酸钠。然而，本发明方法也适用于硅酸钾和硅酸锂造粒。

本方法的一项具体特征，就是所成的较细和较粗的处于0.2-2毫米范围之外的筛出组分可以再循环加入硅酸盐溶液中。这些部分可以加入到硅酸盐溶液中而不需进一步加工，例如磨碎，即使它们不能溶解于该溶液中，也可以由此而再循环。优选将平均粒径小于0.2毫米的颗粒再循环的方式是将它们与气流一起或在靠近气流处送入鼓中，这样在鼓壁上结块的情况减至最低。

具较高堆积密度的一类洗涤剂配方制品，即高于850克/升，是准备应用于机械洗餐具和织物洗涤。其堆积密度可以比上述数值高出很多，但通常不超过1000克/升。具较高堆积密度的洗衣粉的制备见之于多项专利文件中。EPA 0367339(Unilever)记载了一种两步方法，其按序使用一台高速混合-增密度机和一台低速造粒-增密度机。所述方法使用特定的起始物料。在EPA0220024(Procter & Gamble)中描述了一种

方法，即应用喷雾干燥的洗衣粉为原料，应用辊子压实机将其压实加工。一般，适用于本发明的洗涤剂配方中含有约0.1-40%(重量)的表面活性剂，约10-70%(优选20-50%)(重量)的助洗剂，例如沸石，柠檬酸盐，NTA等。

本发明提供一种方法，该方法可以以单一步骤形成碱金属硅酸盐颗粒。这些硅酸盐可以制成具所需的高堆积密度和物理性质，使之适用于机械洗餐具和后加入织物洗涤剂中。

此外，该等洗涤剂配方中可以含有聚合物物料，用于使各成分稳定化或者在洗涤中提供有益作用，例如悬浮污垢。此外，它们可以促进洗涤液中存在的组分的分散作用，这些组分如荧光剂、杀菌剂、特别是硅酸盐组分。该硅酸盐组分除提供洗涤液中一定程度的碱度之外，还起到减轻洗涤机械的腐蚀的作用和餐具洗涤时高碱度对玻璃器皿作用的保护作用。

一般而言，与本发明碱金属硅酸盐可以合用的洗涤剂活性物或助洗剂并没有限制。因此，洗涤剂活性物(即表面活性剂)可以选自阴离子、非离子、两性、两性离子型的或它们的混合物。阴离子和非离子表面活性剂可以单独使用或混合使用。适用的表面活性剂例如水溶性的具 C_8-C_{22} 烷基的碱金属有机硫酸盐和磺酸盐。烷基硫酸盐可以将得自天然源如牛羊脂或椰子油高级 C_8-C_{18} 醇硫酸化而制得。烷基(C_9-C_{20})苯磺酸钠和钾，特别是直链仲烷基($C_{10}-C_{15}$)苯磺酸钠是优选的表面活性剂。适宜的非离子表面活性剂包括具疏水基和活性氢原子的化合物，例如脂族醇、酸、酰胺或烷基酚与烯化氧特别是单独的环氧乙烷或其与环氧丙烷混合物的反应产物。

测试方法

堆积密度：在圆筒(高/直径比率约为2)中充入粉末，至量准的体积约1升，然后将样品称重。

球磨易碎性(BMF): 测定在高剪切混合条件下颗粒的破损情况。

将颗粒样品筛分, 去掉过大的(>1200微米) 和过小的(<200 微米) 部分, 然后分为两份。一份用于筛分法测粒度分布。另一份放入球磨机中。

球磨机是10×10厘米圆筒, 有50个1厘米直径的瓷球, 以90转/分钟运转, 同时有16°的下倾斜度。研磨5分钟后, 将样品取出筛分, 测其粒度分布。<200微米细颗粒增多的百分率, 表示为BMF(球磨易碎性)。

粒径: 用标准筛测定(Retsch)。

由一具体实例来阐明本发明方法, 但并非限定本发明。附图是所用造粒设备的纵剖面示意图。

所用设备包括卧式安装的双壁筒形鼓1。有热油通过夹层壁腔2, 使鼓的内表面加热至所需温度。此鼓长2米, 直径0.35米。沿筒的长轴置有转轴3, 其上有约100个臂4, 沿其长度均匀分布, 在每一接触点固定有4个臂。这些臂的端部有桨形板, 其沿着该内壁延伸, 并几乎与内壁接触。轴的转速为1100转/分钟。

所用硅酸钠溶液, 其 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为2:1, 密度为1.56千克/升, 即46%(重/重), 将其从鼓的一边在轴上方的入口5喷入鼓中, 其喷量约110升/小时, 温度60℃。用热交换(未示出)将空气加热至120℃, 从位于同一边的轴附近和靠近硅酸盐溶液送入点的入口6送入鼓中, 流量为700立方米/小时。通过鼓的另一边的出口7使颗粒状硅酸盐成品和空气送出。鼓壁温度保持在175℃。

硅酸盐溶液由于空气运动的力而迅速打碎成小液滴, 然后由于桨片的转动能量而冲击到鼓壁上。当这些小液滴由于空气的作用力而在鼓内向前移动时, 继续不断地冲击到鼓壁上。

从鼓的最低处取出硅酸盐成品, 并且基本上呈球形颗粒, 其粒度分

布为:

小于200 微米	40%(重量)
200-1000微米	50%(重量)
大于1000微米	10%(重量)

所得产品可以自由流动, 不会粘附在鼓壁上和运动的机件上。其含水量为22%(重/重), 堆积密度为1.0 千克/升, 大于200 微米颗粒的球磨磨损低于0.5%。将产品在旋风分离器中与空气和水蒸汽分开后, 筛分出粒径0.2-2.0 毫米的目的产品。不在此粒径范围的产品再循环, 加入到硅酸盐溶液中。

在一对比实例中, 硅酸盐溶液以环境温度送入到鼓中, 鼓壁保持在250 ℃, 干燥用空气为300 ℃。所得产品的堆积密度为400-500 克/升, 呈玻璃状碎片状, 流动性不良。进行磨损时, 很容易破碎开。

向鼓中送入硅酸盐溶液和空气的位置并非十分重要, 只要溶液与空气可以接触并可将溶液破开成为小滴即可。因此, 溶液可以是喷入鼓中, 或者以整注液流送入并由气流将之破成小滴。溶液和空气可以在鼓端的平板部分送入, 也可在圆筒形鼓壁处送入。

再循环的细颗粒可以与空气流一起送入, 或靠近空气流送入, 于是在空气流接触硅酸盐溶液之前, 先使那些细颗粒流态化。此一方式使壁上结块减至最小。

