



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102459555 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201080026218. 4

C11D 3/10(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 29

C11D 17/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-155157 2009. 06. 30 JP

(56) 对比文件

CN 101001943 A, 2007. 07. 18, 实施例 1-4、1-5、1-7, 说明书 35 页最后一段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 13

WO 2009142135 A1, 2009. 11. 26, 说明书 8-110 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/061038 2010. 06. 29

JP 特开平 8-73888 A, 1996. 03. 19, 权利要求 1-2, 说明书 11-57 段.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/001966 JA 2011. 01. 06

JP 特开平 8-73888 A, 1996. 03. 19, 权利要求 1-2, 说明书 11-57 段.

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

JP 2004176055 A, 2004. 06. 24, 全文.

CN 101001943 A, 2007. 07. 18, 实施例 1-4、1-5、1-7, 说明书 35 页最后一段.

(72) 发明人 川元贤一郎 今泉义信 龟井崇

审查员 杨秦

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C11D 11/00(2006. 01)

C11D 1/14(2006. 01)

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

高体积密度洗涤剂粒子群的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种体积密度为 650g/L 以上的洗涤剂粒子群的制造方法, 其包括以下工序 1 ~ 3: 工序 1: 将吸油能力为 0. 4mL/g 以上的粉末原料混合的工序; 工序 2: 向通过工序 1 得到的混合粉末中添加水或者粘结剂水溶液, 用低剪切造粒机来调制基体颗粒群的工序; 以及工序 3: 将通过工序 2 得到的基体颗粒群与含有阴离子表面活性剂以及水的表面活性剂组合物混合的工序。通过使用本发明的制造方法, 能够达到收率良好地制造一般对皮肤刺激性极少、生物分解性良好、粒径分布窄的高密度洗涤剂粒子群的效果。通过使粒度分布窄, 能够实现有效率地获得不仅外观提升, 而且流动性良好, 生产率优良的洗涤剂的效果。

1. 一种体积密度为 650 g / L 以上的洗涤剂粒子群的制造方法, 其中,
所述制造方法包括以下工序 1 ~ 3:

工序 1: 将吸油能力为 0.4 mL / g 以上的粉末原料混合的工序;

工序 2: 向通过工序 1 得到的混合粉末中添加水或者粘结剂水溶液, 用弗劳德数为 0.001 以上 1.0 以下的低剪切造粒机来调制基体颗粒群的工序; 和

工序 3: 将通过工序 2 得到的基体颗粒群和含有以下 a) 成分和 b) 成分的表面活性剂组合物混合的工序, 其中, 相对于基体颗粒群 100 重量份, 混合 $30 \sim 100$ 重量份的表面活性剂组合物,

a) 由下述式 (1) 表示的阴离子表面活性剂,



式中, R 表示碳原子数为 $10 \sim 18$ 的烷基或者烯基, M 表示碱金属原子或者胺, 以及

b) 相对于上述 a) 成分 100 重量份为 $25 \sim 70$ 重量份的水,

所述粉末原料选自烧成碳酸氢钠而制成的苏打灰、芒硝、三聚磷酸钠的水合物干燥而制成的多孔粉末。

2. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其中,

在工序 2 中的低剪切造粒机为盘式造粒机或者转鼓式造粒机。

3. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其中,

在工序 3 中的表面活性剂组合物进一步含有非离子表面活性剂。

4. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其中,

在工序 3 中的表面活性剂组合物进一步含有烷基苯磺酸盐。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的制造方法, 其中,

所述制造方法进一步包括以下工序 4:

工序 4: 将在工序 3 中得到的洗涤剂粒子群用表面涂层剂进行表面改性的工序。

6. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的制造方法, 其中,

所述制造方法进一步包括以下工序 5:

工序 5: 使在工序 3 或者工序 4 中得到的洗涤剂粒子群干燥的工序。

7. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的制造方法, 其中,

在工序 2 中, 进一步进行使在该工序中得到的基体颗粒群干燥的操作。

8. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的制造方法, 其中,

在工序 3 中, 在通气下进行基体颗粒群和表面活性剂组合物的混合。

9. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的制造方法, 其中,

在工序 2 中, 使用多流体喷嘴添加水或者粘结剂水溶液。

10. 如权利要求 9 中所述的制造方法, 其中,

多流体喷嘴为二流体喷嘴。

11. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的制造方法, 其中,

在工序 1 中的粉末原料为含有轻质纯碱的粉末原料。

12. 一种洗涤剂组合物的制造方法, 其中,

由权利要求 1 ~ 11 中任一项所述制造方法得到洗涤剂粒子群, 将该洗涤剂粒子群和另外添加的洗涤剂成分混合。

高体积密度洗涤剂粒子群的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用基体颗粒群和含有阴离子表面活性剂的表面活性剂组合物来制造高体积密度洗涤剂粒子群的制造方法。进而,本发明涉及含有该洗涤剂粒子群而成的洗涤剂组合物。

背景技术

[0002] 近年来,人们针对粉末洗涤剂组成及其制造方法在寻求其经济性、环境对应等。

[0003] 作为得到粉末洗涤剂的制造方法之一,有包括将液状表面活性剂担载于表面活性剂担载用颗粒群的工序的制法。在该制法中,希望表面活性剂担载用颗粒群具有对液状表面活性剂高的担载能。即,表面活性剂担载用颗粒群所要求的担载能是由能够担载大量液状表面活性剂(担载容量)和一旦吸收了的液状表面活性剂不会渗出并能强力地保持于颗粒内部(担载力)这2个因素构成。并且分别是:担载容量因为清洁性能的原因要配合必要量的表面活性剂方面重要;而担载力在抑制液状表面活性剂的渗出方面,以及降低粉末洗涤剂的流动性,防止结块以及防止液状表面活性剂向容器或者其表面移动方面重要。

[0004] 另一方面,作为表面活性剂,配合有由式(1)表示的阴离子表面活性剂的化合物的粉末洗涤剂,至今有以高的清洁活性、提高环境对应性等为目的的各种公开。

[0005] 关于使用这样的表面活性剂担载用颗粒群以及活性剂的洗涤剂粒子群,至今也进行了种种探讨。例如,在专利文献1中,公开了洗涤剂粒子群的制造方法,其中该洗涤剂粒子群使用了将含有水溶性无机盐类的调制液喷雾干燥而得到的表面活性剂担载用颗粒群和由式(1)表示的阴离子表面活性剂的化合物。但是,在这种颗粒群的制造中必须使用喷雾干燥,从经济性的观点出发,需要不使用喷雾干燥的制造方法。

[0006] 另一方面,例如,公开有用非喷雾干燥方法的使用阴离子表面活性剂的高密度洗涤剂组合物的制造方法。在专利文献2中,公开了将表面活性剂糊状物和经干燥的洗涤剂材料用高速混合机/中速混合机/干燥机来连续地制造洗涤剂组合物的方法。在专利文献3中,公开了将表面活性剂糊状物和经干燥的洗涤剂材料用高速混合机/中速混合机/修整装置(conditioning apparatus)将微粒一边再循环一边连续制造洗涤剂组合物的方法。但是,专利文献2的制法难以调整粒度,而专利文献3的制法为了解决这个问题,使用将微粒再循环的制法,却是生产率低的制造方法。因此,需求能够更加简单地收率良好地得到有必要粒度的高密度洗涤剂粒子的制法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:特开2006-137925号公报

[0010] 专利文献2:特表平10-500716号公报

[0011] 专利文献3:特表平10-506141号公报

发明内容

[0012] 解决课题的方法

[0013] 本发明的主要内容涉及：

[0014] [1] 一种体积密度为 650g/L 以上的洗涤剂粒子群的制造方法，其包括以下工序 1 ~ 3：

[0015] 工序 1：将吸油能力为 0.4mL/g 以上的粉末原料混合的工序；

[0016] 工序 2：向通过工序 1 得到的混合粉末中添加水或者粘结剂水溶液，用低剪切造粒机来调制基体颗粒群的工序；

[0017] 工序 3：将通过工序 2 得到的基体颗粒群和含有以下 a) 成分和 b) 成分的表面活性剂组合物混合的工序，

[0018] a)：由下式 (1) 所表示的阴离子表面活性剂，

[0019] $R-O-SO_3M$ (1)

[0020] (式中，R 为碳原子数为 10 ~ 18 的烷基或者烯基，M 表示碱金属原子或者胺)，以及

[0021] b)：相对于所述 a) 成分 100 重量份为 25 ~ 70 重量份的水。

[0022] [2] 一种洗涤剂粒子群，其由上述 [1] 所记载的制造方法得到；以及

[0023] [3] 一种洗涤剂组合物，其含有由上述 [1] 所记载的制造方法得到的洗涤剂粒子群而成。

具体实施方式

[0024] 本发明涉及使用由不含喷雾干燥的方法得到的用于担载表面活性剂组合物的基体颗粒群、和含有阴离子表面活性剂的表面活性剂组合物，来制造有必要粒度的高密度洗涤剂粒子的收率良好的洗涤剂粒子群的方法。进而，本发明涉及提供含有该洗涤剂粒子群而成的洗涤剂组合物。

[0025] 通过使用将由本发明的不含喷雾干燥工序的方法得到的基体颗粒群和由式 (1) 表示的阴离子表面活性剂的化合物进行混合的制造方法，能够收率良好地制造一般对皮肤刺激性极少、生物分解性良好、且粒径分布窄的高密度洗涤剂粒子群。使粒度分布窄，能够实现有效率地获得不仅外观提升，而且流动性良好、生产率优异的洗涤剂的效果。

[0026] 在本发明中，基体颗粒是指至少含有吸油能力 (Oil-Absorbing Ability) 为 0.4mL/g 以上的粉末原料、以及水或者粘结剂水溶液的颗粒。优选为向至少含有吸油能力为 0.4mL/g 以上的粉末原料的混合粉末中添加水或者粘结剂水溶液，用低剪切造粒机进行颗粒化而得到的颗粒，是用于担载液状表面活性剂组合物的颗粒。将此颗粒的集合体称为基体颗粒群。洗涤剂粒子是指使基体颗粒担载表面活性剂组合物而成的含有表面活性剂以及助剂等的粒子，洗涤剂粒子群是指其的集合体。洗涤剂组合物是指含有洗涤剂粒子群，并含有根据需要在洗涤剂粒子群以外另外添加的洗涤剂成分（例如，助剂颗粒、荧光染料、酶、香料、消泡剂、漂白剂、漂白活化剂等）的组合物。

[0027] 水溶性是指对于 25℃ 的水的溶解度为 0.5g/100g 以上，水不溶性是指对于 25℃ 的水的溶解度小于 0.5g/100g。

[0028] 液状表面活性剂组合物是指在担载于基体颗粒群时为液状或者糊状的含有表面活性剂的组合物，也包括含有由式 (1) 表示的阴离子表面活性剂的组合物。

[0029] < 基体颗粒群的组成 >

[0030] 1. 吸油能力为 0.4mL/g 以上的粉末原料

[0031] 作为本发明中的必要成分,可以举出吸油能力为 0.4mL/g 以上的粉末原料。在本说明书中,原料、基体颗粒群等的吸油能力是指按照后述的品质评价方法所记载的方法而确定的值。具有吸油能力为 0.4mL/g 以上的吸油能力的粉末原料是指粉末内部具有 10 μm 以下的微细的细孔的基本上为多孔的物质,是在该细孔中能够担载表面活性剂的物质。吸油能力的上限,没有特定的限定,但是例如优选为 1.0mL/g 以下。所述粉末原料可以是由一种成分构成,也可以是由多种成分构成。通过实施混合该粉末原料的工序 1,从而调制混合粉末。

[0032] 从颗粒化的观点出发,该粉末原料的平均粒径优选为 50 ~ 250 μm,进一步优选为 50 ~ 200 μm,更加优选为 80 ~ 200 μm。

[0033] 另外,从溶解性的观点出发,优选水溶性的物质。作为所述的粉末原料的例子,可以举出将烧成碳酸氢钠而制成的苏打灰(例如,轻质纯碱或者重质纯碱)、芒硝、三聚磷酸钠的水合物干燥而制成的多孔粉末等。从操作的容易性以及容易得到的观点出发,优选轻质纯碱。

[0034] 作为粉末原料使用轻质纯碱的情况下,通过调节烧成碳酸氢钠时的温度,可以进一步提高表面活性剂的担载能。从担载能的观点出发,优选烧成温度为 120 ~ 250℃,进一步优选为 150 ~ 220℃,更加优选为 150 ~ 200℃。

[0035] 作为该粉末原料的含量,从担载能的观点出发,优选为 40 ~ 95 重量%,进一步优选为 45 ~ 90 重量%,更加优选为 50 ~ 85 重量%,更加优选为 50 ~ 80 重量%。另,在由于干燥工序来调节上述组成的时候,在进行干燥工序之前的颗粒群中,优选为 25 ~ 80 重量%,更加优选为 30 ~ 77 重量%,更加优选为 32 ~ 77 重量%,更加优选为 32 ~ 73 重量%。

[0036] 2. 粘结剂

[0037] 在本发明中,向混合粉末中添加水或者粘结剂的水溶液,通过使用低剪切造粒机,将混合粉末颗粒化,调制基体颗粒群。在作为粉末原料的一个成分而使用粘土矿物的情况下,使粘土矿物和粘土矿物以外的粉末原料的混合物颗粒化。在用水的情况下,利用将粉末原料溶解于一部分水中所产生的粘结性或者粘土矿物的粘结性来颗粒化。在使用粘结剂水溶液的情况下,因为可以进一步利用粘结剂所产生的粘结性,所以更加容易颗粒化。

[0038] 另外,在包括干燥工序的情况下,虽然在使用水的情况下伴随着干燥,会担心粒子强度降低,但是在使用粘结剂水溶液的情况下,即使干燥之后还可以期待粘结剂产生的效果。因此,优选使用粘结剂水溶液。

[0039] 作为粘结剂,只要是具有能使构成粉末原料中颗粒的成分之间相互结合的能力,并且具有在水中迅速溶解和/或分散的性质,就没有特别的限定。例如,可以举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯烷基醚以及它们的衍生物;聚乙烯醇及其衍生物;水溶性纤维素衍生物(作为它们的衍生物,可以举出醚类化合物);羧酸类聚合物、淀粉、糖类等有机类聚合物;非结晶的硅酸盐等无机聚合物等。

[0040] 从粘结性和清洁力的观点出发,优选水溶性纤维素衍生物、糖类以及羧酸类聚合物,更加优选丙烯酸-马来酸共聚物的盐、聚丙烯酸盐。作为盐,优选钠盐、钾盐、铵盐。另外,作为羧酸类聚合物的重均分子量,优选为 1000 ~ 100000,更加优选为 2000 ~ 80000。

[0041] 基体颗粒群中粘结剂的含量,从粘结剂以及吸油能力的观点出发,优选为基体颗粒群中的 0 ~ 35 重量%,更加优选为 5 ~ 30 重量%,更加优选为 8 ~ 20 重量%,更加优选为 10 ~ 20 重量%。另外,在通过干燥工序来调节所述组成的情况下,在进行干燥前的颗粒群中,优选为 0 ~ 30 重量%,更加优选为 3 ~ 25 重量%,更加优选为 5 ~ 17 重量%,进一步优选为 7 ~ 17 重量%。

[0042] 对于粘结剂水溶液的浓度没有特别的限定,但是在颗粒化时的粒径受到粘结剂水溶液的体积所造成的较大影响,所以最好根据必要的粘结剂的量和所希望的颗粒粒径来决定浓度。

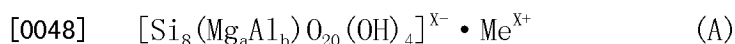
[0043] 3. 粘土矿物

[0044] 粘土矿物具有层状结构,其层间可以担载液状表面活性剂。因此,作为粉末原料的一个成分而配合粘土矿物,在增加液状表面活性剂的担载容量的同时提高担载力。

[0045] 另外,由于粘土矿物通过含有水而发挥粘结性,因此,也可以通过调整其配合量来控制基体颗粒的粒径。

[0046] 作为这样的粘土矿物,例如,可以举滑石、叶蜡石、蒙脱石(皂石、锂蒙脱石、锌蒙脱石、硅镁石、蒙脱土(Montmorillonite)、贝得石、绿脱石等)、蛭石、云母(金云母、黑云母、铁锂云母、白云母、橙玄玻璃、绿鳞石、海绿石等)、绿泥石(斜绿泥石、鲕绿泥石、镍绿泥石、锰绿泥石、铝绿泥石、片硅铝石等)、脆云母(绿脆云母、珍珠云母等)、锰黝帘石、蛇纹石矿物(叶蛇纹石、利蛇纹石、纤维蛇纹石、镁绿泥石、绿锥石、磁绿泥石、硅镁镍矿等)、高岭土矿物(高岭石、地开石、珍珠陶土、埃洛石等)等。其中,从柔软性的观点出发,优选滑石、蒙脱石、膨润性云母、蛭石、纤维蛇纹石、高岭土矿物等,更加优选蒙脱石,进一步优选蒙脱土。这些可以单独使用也可以适当组合 2 种以上使用。

[0047] 另外,从表面活性剂担载能的观点出发,优选将由以下通式(A)表示的粘土矿物作为粘土矿物的主要成分。:



[0049] 在此,a,b 以及 x 为 $0 < a \leq 6$ 、 $0 < b \leq 4$ 、 $x = 12 - 2a - 3b$,Me 为从 Na、K、Li、Ca1/2、Mg1/2 以及 NH_4 中选择的至少 1 种离子。

[0050] 作为由所述通式(A)表示的粘土矿物,可以举SÜD-CHEMIE公司制造的“ROUNDROSIL DGA212”、“ROUNDROSIL PR414”、“ROUNDROSIL DG214”、“ROUNDROSIL DGA Powder”、“EXM0242”、“Fulasoft-1 powder”, LAVIOSA 公司制造的“DETERSOFT A”、“DETERSOFT GIS”、“DETERSOFT GIB”、“DETERSOFT GISW”,CSM 公司制造的纯膨润土、标准膨润土、优质膨润土等。作为所述的粘土矿物的例子所举的物质中,虽然也存在添加粘结剂成分造粒的颗粒型粘土矿物,但是只要该粘结剂成分的添加量不损坏本发明的效果即可。

[0051] 在本发明中使用上述所举的粘土矿物的情况下,从颗粒化的观点出发,优选其形态为粉末状,只要是造粒物优选在事前破碎到合适的粒度。作为破碎所能利用的粉碎机,可以举锤式破碎机(hammer crusher)等冲击破碎机、喷雾器(atomizer)、针磨机(pin mill)等冲击粉碎机、冲刷磨(flush mill)等剪切粗碎机等。这些可以进行一次操作,也可以用同种或者不同种粉碎机进行多次操作。

[0052] 作为粘土矿物的平均粒径优选为 100 μm 以下,更加优选为 50 μm 以下,更加优选为 30 μm 以下。

[0053] 另外,由担载力和溶解性的观点出发,由通式(A)表示的粘土矿物中,碱金属离子(Na离子、K离子、Li离子)的合计和碱土类金属离子(Ca离子、Mg离子)的合计的摩尔比 $[(Na+K+Li)/(Ca+Mg)]$ 优选为1.0以上,进一步优选为1.5以上,更加优选为2.0以上。

[0054] 为了得到碱金属离子的比率高的粘土矿物,如果是天然品,可以选择产地,在制造粘土造粒物的时候,可以添加碱金属盐来调制。另外,如果是合成品,可以通过公知的方法来任意调制。

[0055] 4. 水分

[0056] 本发明的基体颗粒群可以含有在制造工序中所使用的适当量的水分。从提高该颗粒群担载表面活性剂组合物的容量的观点出发,用红外线水分计测定的水分量优选越少越好,优选为15重量%以下,更加优选为10重量%以下,更加优选为5重量%以下。

[0057] 5. 其它成分

[0058] 另外,在本发明的基体颗粒群中,即使是上述1~4中所举的以外的物质,也可以根据需要而适当配合。但是,从担载能的观点出发,这些物质的配合量优选为20重量%以下,更加优选为10重量%以下,更加优选为5重量%以下。能够配合的物质的例子如下所示。

[0059] • 螯合剂

[0060] 为了抑制金属离子产生的阻碍洗涤作用,可以配合螯合剂。作为水溶性螯合剂,只要是保持金属离子封锁能力的物质,就没有特别的规定,可以使用结晶性硅酸盐、三聚磷酸盐、正磷酸盐、焦磷酸盐等。其中,优选结晶性硅酸盐和三聚磷酸盐。对于水不溶性螯合剂,从在水中的分散性的观点出发,优选粒子的平均粒径为 $0.1 \sim 20 \mu m$ 。作为合适的水不溶性螯合剂,可以举结晶性铝硅酸盐,例如有A型沸石、P型沸石、X型沸石等,从金属离子封锁能力以及经济性的观点出发,优选A型沸石。

[0061] • 水溶性无机盐

[0062] 为了提高洗涤液的离子强度,提高皮脂污垢洗涤等的效果,优选添加水溶性无机盐。

[0063] 只要是溶解性良好,不会给清洁力带来不良影响的物质,就没有特别的规定。例如,可以举出具有硫酸根、亚硫酸根的碱金属盐、铵盐等。

[0064] 其中,优选使用离子电离度高的硫酸钠、亚硫酸钠、硫酸钾作为赋形剂。另外,从提高溶解速度的观点出发,优选和硫酸镁并用。

[0065] • 水不溶性赋形剂

[0066] 只要是在水中的分散性良好,对清洁力没有不良影响的物质,就没有特别的限定。例如,可以举结晶性或者无定形的铝硅酸盐和二氧化硅、水合硅酸化合物等。从在水中的分散性的观点出发,优选一次颗粒的平均粒径为 $0.1 \sim 20 \mu m$ 。

[0067] • 其它辅助成分

[0068] 可以举荧光染料、颜料、染料等。

[0069] 另外,对于所述成分的平均粒径可以通过在后述的物性的测定方法中记载的方法进行测定。

[0070] 本发明的洗涤剂粒子群的制造方法包括以下工序1~3。经过工序1以及工序2来调制基体颗粒群,经过工序3来调制洗涤剂粒子群。

[0071] < 基体颗粒群的制法 >

[0072] 本发明的基体颗粒群通过如下方法调制得到,所述方法不包括喷雾干燥工序,但包括搅拌或者混合吸油能力至少为 0.4mL/g 以上的粉末原料的工序,以及向得到的混合粉末中添加水或者粘结剂水溶液,用低剪切造粒机来颗粒化的工序。

[0073] 1. 工序 1

[0074] 在混合吸油能力为 0.4mL/g 以上的粉末原料的工序中,只要是能基本上将这些物质均匀混合,就可以采用任何方法。例如,可以采用在工序 2 中使用的低剪切造粒机来混合,也可以预先使用别的混合机混合之后,再移送至低剪切造粒机中。作为在粉体混合中使用的该别的混合机,例如可以举转鼓式混合机 (rotary drum mixer)、盘式混合机 (pan mixer)、螺带式混合机 (ribbon mixer)、诺塔混合机 (Nauta Mixer)、Shugi 混合机、Lödige 混合机、高速混合机等。

[0075] 在此,作为粘土矿物的含量,从担载能和粒径控制的观点出发,优选为 0 ~ 45 重量%,更加优选 0 ~ 40 重量%,更加优选为 0 ~ 35 重量%,进一步优选为 0 ~ 30 重量%。另外,在颗粒化之后,可以根据希望进行干燥,但是在通过这样的干燥工序来调整为所述组成的情况下,在进行干燥工序之前的颗粒群中,优选为 0 ~ 40 重量%,进一步优选为 0 ~ 35 重量%,更加优选为 0 ~ 30 重量%,更加优选为 0 ~ 25 重量%。

[0076] 另外,粘土矿物和粉末原料的重量比 (粘土矿物 / 粉末原料) 优选为 0/1 ~ 0/30,更加优选为 0/1 ~ 0/20,更加优选为 0/2 ~ 0/20。

[0077] 2. 工序 2

[0078] 工序 2 为向由工序 1 得到的混合粉末中添加水或者粘结剂水溶液,用低剪切造粒机来调制基体颗粒群的工序。在此工序中,生成粉末原料缓慢凝集的构造的颗粒。另外,工序 1 和工序 2 还可以同时进行。

[0079] 作为在此工序中所用的低剪切造粒机,可以是能够给颗粒以强的剪切但不产生大的压密结果的装置。例如,即使在本来具备能施加高剪切力的主翼和破碎翼的竖型或者横型造粒机中,通过将转速或者以下记载的弗劳德数 (Froude number) 设置地较低来抑制压密,从而可以在本发明的颗粒制造中进行利用。即,在本说明书中的低剪切造粒机中,即使是能给予颗粒以高剪切力的造粒机,也包括能够通过设定操作条件等降低剪切力的操作的造粒机。

[0080] 作为低剪切的造粒机,从容易颗粒化和提高担载能的观点出发,优选通过本体机身部的转动来进行颗粒化的容器旋转型造粒机,其中更加优选盘式造粒机 (pan granulator) 或者转鼓式造粒机 (rotary drum granulator)。这些装置可以使用分批式、连续式中的任意方法。另外,从粉末混合性和固液混合性的观点出发,优选设置障碍板来辅助盘式或者转鼓式的混合。

[0081] 另外,为了作为低剪切造粒机使用,从担载能的观点出发,优选将下式定义的造粒机的弗劳德数设定为 1.0 以下,更加优选为 0.8 以下,进一步优选为 0.6 以下,更加优选为 0.4 以下。

[0082] 弗劳德数 : $Fr = V^2 / (R \times g)$

[0083] V : 转速 [m/s]

[0084] R : 从旋转中心到旋转物的圆周的半径 [m]

[0085] g :重力加速度 $[m/s^2]$

[0086] 从向混合粉末中均匀添加水或者粘结剂水溶液的观点出发,优选将造粒机的弗劳德数设定为 0.001 以上,进一步优选为 0.005 以上,更加优选为 0.01 以上,更加进一步优选为 0.05 以上。

[0087] 另外,在具备主翼和破碎翼的竖型或者横型造粒机中, V 以及 R 使用主轴的值,在通过本体机身部的旋转来进行颗粒化的盘式造粒机或者转鼓式造粒机中, V 以及 R 使用本体机身部的值。另外,在具备破碎翼的盘式造粒机中, V 以及 R 使用破碎翼的值。

[0088] 在本发明中,优选将水或者粘结剂水溶液均匀分散来添加。作为用于该方法的方法,例如,有使用一流体喷嘴和二流体喷嘴等多流体喷嘴将这样的液体成分微细化的方法。

[0089] 多流体喷嘴是使液体成分和微粒化用气体(空气、氮等)通过独立的流路而流通到喷嘴前端部附近,并混合・微粒化的喷嘴,可以使用二流体喷嘴、三流体喷嘴、四流体喷嘴等。另外,液体成分和微粒化用气体的混合部分,可以是在喷嘴前端部内混合的内部混合型、或者在喷嘴前端部外混合的外部混合型中的任一种。

[0090] 在本发明中,优选使用多流体喷嘴将液体成分微细液滴化之后添加,更加优选使用二流体喷嘴。作为这样的多流体喷嘴,例如可以使用广角圆型的二流体喷嘴(Spraying Systems(Japan)(株)制造)和实心圆锥(full cone)型的二流体喷嘴((株)ATOMAX 制造)、四流体喷嘴(藤崎电机(株)制造)等。

[0091] 另外,在希望提高粘结剂的添加速度的情况下,使用多个这样的一流体或者多流体喷嘴,也具有在维持液滴的微细化的同时提高添加速度的效果。

[0092] 通过使用这样的方法,即使在高粘度的粘结剂水溶液中也均匀分散,提高产率并得到粒度分布窄的基体颗粒群。

[0093] 在本工序中,可以进一步进行使所得到的基体颗粒群干燥的操作。通过进行相关的操作,可以增加构成基体颗粒群的颗粒内的空隙,并进一步提高基体颗粒群的担载容量。

[0094] 从抑制由于颗粒的崩解而造成的担载容量降低的观点出发,优选尽可能的不加强剪切力的干燥方式。例如,在分批式中,可以举装入容器中用电干燥机或热风干燥机干燥的方法,用分批式流化床干燥的方法等,在连续式中,可以举流化床干燥机或旋转干燥机、蒸气管干燥机等。

[0095] 对于干燥温度,从干燥速度的观点出发,优选为 80°C 以上,进一步优选为 120°C 以上,更加优选为 150°C 以上,更加优选为 180°C 以上。另外,在使用有机粘结剂作为粘结剂的情况下,从抑制粘结剂的分解的观点出发,优选为 300°C 以下,进一步优选为 250°C 以下,更加优选为 220°C 以下。

[0096] <基体颗粒群的物性>

[0097] 本发明的基体颗粒群为吸油能力至少为 0.4mL/g 以上的粉末原料缓慢凝集的构造的颗粒群。因此,具有(1)粉末原料间的大空隙、(2)粉末原料内的小空隙(例如 $10\mu\text{m}$ 以下的空隙)的 2 个担载位点。其中(1)、(2)两者对于担载容量和担载能均有大的影响,而(1)对于担载速度具有大的影响,可以通过调节这 2 个担载位点来得到具有所希望的担载能的基体颗粒群。

[0098] 另外,在配合粘土矿物的情况下,因为在其层间也能够担载液状表面活性剂组合物,所以有望提高担载力。

[0099] 从确保液状表面活性剂组合物的担载容量的观点以及确保担载液状表面活性剂组合物之后的高体积分密度的观点出发,本发明的基体颗粒群的体积分密度优选为 400 ~ 550g/L,进一步优选为 400 ~ 500g/L。本发明的基体颗粒群的比较低的体积分密度被认为是通过用前述低剪切造粒机进行颗粒化而实现的。

[0100] 另外,从使用含有在基体颗粒群中担载液状表面活性剂组合物而形成的洗涤剂颗粒群的洗涤剂组合物时的成粉性和溶解性的观点出发,作为基体颗粒群的平均粒径,优选为 140 ~ 600 μm ,更加优选为 200 ~ 500 μm ,更加优选为 200 ~ 400 μm 。

[0101] 从增大液状表面活性剂组合物配合量的允许范围的观点出发,优选基体颗粒群的液状表面活性剂组合物的吸油能力为 0.4mL/g 以上,更加优选为 0.45mL/g 以上,更加优选为 0.5mL/g 以上。本发明的基体颗粒群的比较高的吸油能力被认为是通过用所述低剪切造粒机进行颗粒化而实现的。

[0102] 另外,所述体积分密度、平均粒度、液状表面活性剂组合物的吸油能力、水分量可以通过后述的物性测定方法中记载的方法进行测定。

[0103] [表面活性剂组合物中的成分]

[0104] 由式 (1) : $\text{R-O-SO}_3\text{M}$ 表示的阴离子表面活性剂的式中,R 为碳原子数为 10 ~ 18、优选为碳原子数为 12 ~ 16 的烷基或者烯基。作为 M,优选 Na、K 等碱金属原子;单乙醇胺、二乙醇胺等胺,从洗涤剂组合物的清洁力的观点出发,优选 Na、K。

[0105] [表面活性剂组合物的物性]

[0106] 含有由式 (1) 表示的阴离子表面活性剂和规定量的水的表面活性剂组合物,从制造上的操作性的观点出发,在该表面活性剂组合物的使用温度范围内,该表面活性剂组合物的粘度为 10Pa $\cdot$ s 以下,优选为希望其具有能达到 5Pa $\cdot$ s 以下的温度范围。作为这样的温度范围,从表面活性剂组合物的稳定性的观点出发,优选为存在至 70 $^{\circ}\text{C}$,更加优选存在至 60 $^{\circ}\text{C}$ 。在此,粘度可以通过共轴双重圆筒型旋转粘度计 (HAAKE 制造,传感器:SV-DIN) 在剪切速度为 50[1/s] 下测定求得。

[0107] 在工序 3 中使用的表面活性剂组合物根据含水率其粘度有较大变化。例如,在用碱化合物中和 a) 成分的酸前体来调制表面活性剂的时候,通过所用的碱化合物的水分量进行调节,从而得到所希望的含水率,即,优选调节具有所希望粘度的表面活性剂组合物。通常已知如果该表面活性剂组合物在相对于 a) 成分为 100 重量份下含有 25 ~ 70 重量份 (该表面活性剂组合物的含水率约为 20 ~ 40%) 的水的情况下,粘度会降低,操作简单,因此,在本发明中优选调整表面活性剂组合物的水分在此范围内。作为在表面活性剂中水的量的范围,从操作的观点出发,相对于 100 重量份的 a) 成分,优选为 30 ~ 70 重量份,更加优选为 35 ~ 65 重量份。

[0108] 另外,a) 成分的酸前体非常不稳定容易分解,因此,优选调制成为能抑制其分解。调整方法没有特别的限定,可以使用公知的方法。例如,可以使用环形反应器,用热交换器等除去中和热,同时注意成分的酸前体和表面活性剂组合物的温度控制。作为制造时的温度范围,为 30 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$,作为制造后的保存温度范围,可以举出 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下。另外,使用时,可以根据必要升温,使用该表面活性剂组合物。

[0109] 此外,从抑制分解的观点出发,所得到的该阴离子表面活性剂组合物优选具有过剩的碱度。

[0110] 另外,在工序3中使用的表面活性剂组合物中,也可以含有制造a)成分的酸前体时未反应的醇或者未反应的聚氧乙烯烷基醚、中和反应时生成的副产物芒硝、中和反应时添加得到的pH缓冲剂、脱色剂等。

[0111] 此外,本发明所得到的洗涤剂粒子群中a)成分的含量,从清洁力以及溶解性的观点出发,优选为10~45重量%的范围,更加优选为15~40重量%。

[0112] 在表面活性剂组合物中,作为表面活性剂可以单独使用a)成分,也可以混合使用非离子表面活性剂。特别在使用具有30℃以下熔点的非离子表面活性剂的情况下,优选并用具有提高表面活性剂的熔点的作用、熔点为45~100℃、并且分子量为1千~3万的水溶性非离子有机化合物(以下,称为熔点上升剂)或者其水溶液。而作为在本发明中使用的熔点上升剂,例如可以举聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯烷基醚、Pluronic型非离子表面活性剂等。另外,也可以根据目的并用两性表面活性剂和阳离子表面活性剂。另外,从提高低温的水中洗涤剂粒子群的分散性的观点出发,可以使用聚氧乙烯烷基醚硫酸盐和烷基苯磺酸盐等的由式(1)表示的阴离子表面活性剂以外的阴离子表面活性剂,其在洗涤剂粒子群中的量为0~10重量%的范围内,更加优选为0~5重量%,更加优选为0~3重量%。具体来说,更加优选在工序3的表面活性剂组合物中含有非离子表面活性剂和/或由式(1)表示的阴离子表面活性剂以外的阴离子表面活性剂。在此情况下,洗涤剂粒子群中相关成分的量优选为0.1~10重量%,更加优选为0.2~5重量%,进一步优选为0.5~3重量%。

[0113] 进一步,为了得到消泡效果可以并用脂肪酸盐。

[0114] 作为非离子表面活性剂,可以举聚氧乙烯烷基或者烯基醚、聚氧乙烯烷基或者烯基苯基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基或者烯基醚、商标Pluronic所代表的聚氧乙烯聚氧丙烯二醇、聚氧乙烯烷基胺、高级脂肪酸烷醇酰胺、烷基葡萄糖苷、烷基葡萄糖酰胺、氧化烷基胺等。其中,优选亲水性高的非离子表面活性剂、以及在与水混合时生成液晶的形成能低或者不生成液晶的非离子表面活性剂,更加优选聚氧化烯烷基或者烯基醚。优选为醇的氧化乙烯(以下为EO)加成物、另外优选醇的EO加成物和氧化丙烯(以下PO)加成物。作为加成顺序,优选使用在加成EO之后加成PO的加成物、加成PO之后加成EO的加成物、或者无规加成EO和PO的加成物,但是作为具有更加优选的加成顺序的加成物,为在嵌段加成EO之后,再嵌段加成PO,进一步嵌段加成EO的由以下通式表示的物质,其中,有关更优选的平均加成摩尔数的关系为 $X > 0$ 、 $Y > 0$ 、 $X+Y+Z = 6 \sim 14$, $X+Z = 5 \sim 12$, $Y = 1 \sim 4$ 。

[0115] $R-O-(EO)_X-(PO)_Y-(EO)_Z-H$

[0116] [式中,R为烃基,优选为烷基或者烯基,EO表示氧乙烯基、PO表示氧丙烯基,X、Y和Z分别表示平均加成摩尔数。]

[0117] 从提高清洁力、提高耐结块性、以及抑制成粉时呛人的观点出发,洗涤剂粒子群中非离子表面活性剂的配合量优选在清洁剂颗粒群中为0~10重量%的范围,更加优选为0~5重量%,更加优选为0~3重量%。

[0118] 在将表面活性剂组合物和基体颗粒群混合的时候,可以根据预期添加所述粉末原料以外的粉体原料,作为添加量相对于该颗粒群的100重量份,优选添加0~150重量份。作为该粉体原料,例如可以举铝硅酸盐、PREFEED(TOKUYAMA SILTECH公司制造)等的结晶性硅酸盐等。

[0119] <洗涤剂粒子群的物性>

[0120] 根据本发明的制造方法,可以得到具有所规定特性的洗涤剂粒子群。通过所述的本发明的制造方法得到的洗涤剂粒子群也包含于本发明中。本发明所得到的洗涤剂粒子群的优选物性如下所述。

[0121] 体积密度为 650g/L 以上,优选为 650 ~ 1000g/L,更加优选为 650 ~ 950g/L,进一步优选为 650 ~ 900g/L。平均粒径优选为 150 ~ 600 μm ,更加优选为 180 ~ 550 μm ,更加优选为 250 ~ 500 μm 。

[0122] 此外,所述体积密度、平均粒径可以通过后述的物性的测定方法所记载的方法进行测定。

[0123] 另外,作为本发明的洗涤剂粒子群的优选的粒度分布的指标,可以使用 Rosin-Rammler 数。Rosin-Rammler 数的计算可以使用以下的式子。

[0124] $\log(\log(100/R(D_p))) = n \log(D_p/D_e)$

[0125] $R(D_p)$: 粒径 D_p μm 以上的粉体的累积率 [%]

[0126] D_p : 粒径 [μm]

[0127] D_e : 粒度特性数 [μm]

[0128] n : Rosin-Rammler 数 [-]

[0129] Rosin-Rammler 数 n 越高表示粒度分布越窄。作为 n 优选为 1.0 以上,更加优选为 1.3 以上,更加优选为 1.5 以上,更加优选为 1.8 以上,更加进一步优选为 2.0 以上。

[0130] 作为本发明的洗涤剂粒子群优选粒度的收率,作为筛孔为 250 ~ 500 μm 的粒子的比例,优选为 35% 以上,更加优选为 40% 以上,更加优选为 45% 以上,更加优选为 50% 以上,进一步更加优选为 60% 以上。另外,作为筛孔为 125 ~ 500 μm 的颗粒的比例,优选为 45% 以上,更加优选为 50% 以上,进一步优选为 55% 以上,更加优选为 60% 以上,进一步更加优选为 70% 以上。

[0131] 作为本发明的洗涤剂粒子群的水分量,从高配合 a) 成分的观点出发,优选越少越好。具体来说,在用红外线水分计测定洗涤剂粒子群的水分量时,优选其水分量为 20 重量% 以下,更加优选为 15 重量% 以下,更加优选为 10 重量% 以下,更加进一步优选为 5 重量% 以下。

[0132] < 洗涤剂粒子群的制法 >

[0133] 得到洗涤剂粒子群的合适制法,包括以下工序 3,进一步也可以根据需要包括工序 4 或者工序 5。

[0134] 3. 工序 3

[0135] 本工序是将工序 2 所得到的基体颗粒群和以下含有 a) 成分和 b) 成分的表面活性剂组合物混合的工序。

[0136] 在本发明的制造方法中, a) 成分是由式 (1) 表示的阴离子表面活性剂, b) 成分是针对所述 a) 成分 100 重量份为 25 ~ 70 重量份、优选为 25 ~ 65 重量份的水。

[0137] 而在本工序中,至少可以使用工序 2 中得到的基体颗粒群。即,在本工序中,可以将具有担载表面活性剂的能力的其它颗粒群,例如通过喷雾干燥法等其它方法得到的颗粒群与该基体颗粒群并用。另外,在并用的情况下,可以将该基体颗粒群与通过其它方法得到的颗粒群的混合物作为基体颗粒群来进行处理。

[0138] 作为基体颗粒群中该基体颗粒群的比率,从吸油能力的观点出发,优选为 50 重

量%以上,更加优选为 70 重量%以上,更加优选为 90 重量%以上。

[0139] 3-1. 工序 3

[0140] 在本工序中,通过将基体颗粒群和表面活性剂组合物混合,使表面活性剂向基体颗粒群上加载。作为相关方法,例如可以举出使用分批式或者连续式的混合机,将基体颗粒群和表面活性剂组合物混合的方法。在此,在用分批式进行的情况下,作为向混合机中装料的方法,可以使用(1)先向混合机中装入基体颗粒群之后,再添加表面活性剂组合物,(2)重复每次少量向混合机中添加基体颗粒群和表面活性剂组合物,(3)将基体颗粒群的一部分装入混合机之后,再重复每次少量添加剩下的基体颗粒群和表面活性剂组合物等的方法。

[0141] 在将表面活性剂添加到基体颗粒群中的时候,表面活性剂的配合量越多,添加速度越重要。具体来说,优选将表面活性剂组合物的添加速度设定在基体颗粒群的吸油速度以下。通过按照这样的添加速度实施添加,可以使基体颗粒群更加内部都能进行表面活性剂组合物的吸油,其结果可以抑制由于表面活性剂的粘着性而造成的洗涤剂粒子的凝集,使所得到的洗涤剂粒子群的粒度分布狭窄。

[0142] 作为该表面活性剂组合物的具体添加速度,相对于该基体颗粒群 100 重量份,优选为 35 重量份/分钟以下,更加优选为 20 重量份/分钟以下,更加优选为 10 重量份/分钟以下,进一步更加优选为 7.5 重量份/分钟以下。

[0143] 作为向基体颗粒群中添加的表面活性剂组合物的添加量,例如,相对于基体颗粒群 100 重量份,优选为 30 ~ 100 重量份以上。从清洁力的观点出发,相对于基体颗粒群 100 重量份,优选为 30 重量份以上,更加优选为 40 重量份以上,更加优选为 50 重量份以上。另外,从溶解性的观点出发,相对于基体颗粒群 100 重量份,优选为 100 重量份以下,更加优选为 80 重量份以下,更加优选为 60 重量份以下。

[0144] 作为优选的混合装置,具体可以举以下的装置。在用分批式进行的情况下,优选为以下的(1)~(3)的装置。有(1)亨舍尔(Henschel)混合机(三井三池化工机(株)制造)、高速混合机(深江工业(株)制造)、立式造粒机(Vertical Granulator)((株)Powrex 制造)、Lödige混合机(松坂技研(株)制造)、犁铧式混合机(Ploughshare Mixer)(太平洋机工(株)制造)、特开平 10-296064 号公报记载的混合装置,特开平 10-296065 号公报记载的混合装置等;(2)螺带式混合机(日和机械工业(株)制造)、分批捏合机(Batch Kneader)(佐竹化学机械工业(株)制造)、Ribocone((株)大川原制作所制造)等;(3)诺塔混合机(HOSOKAWA MICRON(株)制造)、SV 混合机(Shinko Pantec(株)制造)等。因为可以在同样的装置中进行后述的工序 4,所以从设备的简单化的观点出发,在所述的混合机中优选Lödige搅拌机、犁铧式混合机、特开平 10-296064 号公报记载的混合装置、特开平 10-296065 号公报记载的混合装置等。其中,因为特开平 10-296064 号公报记载的混合装置、特开平 10-296065 号公报中记载的混合装置可以通过通气来调节混合物的湿度和温度,所以从抑制基体颗粒群的崩解的观点为优选。另外,从能够抑制基体颗粒群的崩解的观点出发,还优选不会施加强的剪切力,可以进行粉体和液体的混合的诺塔混合机、SV 混合机、螺带式混合机等混合装置。

[0145] 另外,也可以使用连续型的装置将基体颗粒群和表面活性剂组合物混合。另外,作为连续型的装置,可以举 FLEXOMIX((株)Powrex 制造)、Turbulizer(HOSOKAWA

MICRON(株)制造)等。

[0146] 另外,在此工序中,在使用非离子表面活性剂的情况下,优选将熔点上升剂或者其水溶液在表面活性剂组合物的添加之前、表面活性剂组合物添加的同时、表面活性剂组合物的添加途中、或者表面活性剂组合物添加之后来进行添加,或者预先添加到表面活性剂组合物中来进行添加。通过添加熔点上升剂可以抑制洗涤剂粒子群的结块性、洗涤剂粒子群中的表面活性剂的渗出性。另外,作为这些熔点上升剂,可以使用和所述洗涤剂粒子群的组成中的熔点上升剂中所示例的物质同样的物质。相对于基体颗粒群 100 重量份,熔点上升剂的使用量优选为 0.5 ~ 8 重量份,更加优选为 0.5 ~ 5 重量份,更加优选为 1 ~ 3 重量份。从抑制洗涤剂粒子群中含有的洗涤剂粒子的颗粒之间的凝集、高速溶解性以及抑制渗出性和结块性的观点出发,优选该范围。作为熔点上升剂的添加方法,通过预先和表面活性剂以任意的的方法混合添加,或者在表面活性剂的添加之后再添加熔点上升剂,这对于抑制洗涤剂粒子群的渗出性和结块性是有利的。

[0147] 在本工序中的混合机内的温度,优选调整其以便能够抑制该阴离子表面活性剂的分解,作为制造时的温度范围,优选为 30 ~ 60℃,作为制造之后的保存温度范围,优选为 60℃ 以下。

[0148] 用于得到合适的洗涤剂粒子群的分批式的混合时间,以及连续式的混合中的平均滞留时间,优选为 1 ~ 30 分钟,更加优选为 2 ~ 25 分钟,更加优选为 3 ~ 20 分钟。

[0149] 在工序 3 中,也可以在通气下进行基体颗粒群和表面活性剂组合物的混合。更加具体来说,在工序 3 中,在各原料的添加中和 / 或混合中,可以举出向混合装置的混合槽内送风通入空气等气体的操作。通过进行相关操作,基体颗粒群可以进一步运载表面活性剂组合物,所得到的洗涤剂粒子群能够更高配合表面活性剂组合物。

[0150] 作为达到这样效果的理由,推定为通过进行相关操作,来除去基体颗粒群的表面上所存在的表面活性剂组合物的水分。其结果,能够降低所得的洗涤剂粒子群的粘着性,抑制洗涤剂粒子群的凝集,所得到的洗涤剂粒子群的粒度分布也变得狭窄。

[0151] 作为送风的条件,例如送风的气体的温度优选为 10 ~ 65℃,更加优选为 30 ~ 60℃,更加优选为 50 ~ 60℃。

[0152] 作为送风量,相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份,优选为 1 ~ 15 重量份 / 分钟,更加优选为 2 ~ 10 重量份 / 分钟,更加优选为 3 ~ 8 重量份 / 分钟。

[0153] 在表面活性剂组合物的添加之前、其添加的同时、其添加途中或者其添加之后可以添加粉末表面活性剂和 / 或粉末助剂。通过添加粉末助剂,可以控制洗涤剂粒子群的粒径,另外还可以达到提高清洁力的目的。在添加阴离子表面活性剂的酸前体的情况下,从促进中和反应的观点出发,在添加该酸前体之前添加呈碱性的粉末助剂更加有效。另外,在此所说的粉末助剂是指除表面活性剂以外的粉末清洁力强化剂,具体来说,是指沸石、柠檬酸盐等显示金属离子封锁能的基剂;碳酸钠、碳酸钾等显示碱能的基剂;结晶型硅酸盐等同时具有金属离子封锁能·碱能的基剂;其它硫酸钠等提高离子强度的基剂等。

[0154] 在此,作为结晶型硅酸盐,可以将特开平 5-279013 号公报第 3 栏第 17 行(优选 500 ~ 1000℃ 下烧成的结晶化硅酸盐。)、特开平 7-89712 号公报第 2 栏第 45 行、特开昭 60-227895 号公报第 2 页右下栏第 18 行(优选第 2 表的硅酸盐。)中记载的结晶性硅酸盐作为优选的粉末助剂使用。此处,碱金属硅酸盐的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但 M 表示碱金属。) 为 0.5 ~

3.2, 优选更加适合使用 1.5 ~ 2.6。

[0155] 作为该粉末助剂的使用量, 相对于基体颗粒群 100 重量份, 优选为 0 ~ 12 重量份, 更加优选为 0 ~ 6 重量份。该洗涤剂用粉末助剂在此范围内, 溶解性良好。

[0156] 进一步, 在工序 3 之后, 优选增加表面改性洗涤剂粒子群的工序 4。

[0157] 工序 4: 将在工序 3 中得到的洗涤剂粒子群用表面涂层剂 (surface-coating agent) 进行表面改性的工序。但是, 在工序 3 中也可以同时进行破碎。

[0158] 工序 5: 使在工序 3 或者工序 4 中得到的洗涤剂粒子群干燥的工序。

[0159] 3-2. 工序 4

[0160] 在本工序中, 可以将在工序 3 中得到的洗涤剂粒子群的粒子表面进行改性。为此, 进行添加作为添加时形态的以下 (1) 微粉体、(2) 液状物这样的各种表面涂层剂的工序 4。工序 4 的次数也可以为 1 次以上。

[0161] 如果通过表面涂层剂来改性洗涤剂粒子群的粒子表面, 则有提高洗涤剂粒子群的流动性和耐结块性的倾向。因此, 在本发明的制造方法中, 优选设有表面改性工序。作为在工序 4 中使用的装置, 例如可以举在工序 3 中所例示的混合机中, 兼具搅拌翼和破碎翼的装置作为优选装置。以下针对表面涂层剂分别进行说明。

[0162] (1) 微粉体

[0163] 作为微粉体, 其一次颗粒的平均粒径优选为 10 μm 以下, 更加优选为 0.1 ~ 10 μm 。从提高洗涤剂粒子群的颗粒表面的涂层率、提高洗涤剂粒子群的流动性和耐结块性的观点出发, 平均粒径适合在此范围内。该微粉体的平均粒径可以通过利用光散射的方法, 例如粒度分析仪 ((株) 堀场制作所制造), 或者利用显微镜观察的测定等进行测定。进一步, 从清洁力的观点出发, 优选该微粉体具有高的离子交换能和高的碱能。相关的微粉体可以由一种成份构成, 也可以由多种成份构成。

[0164] 作为该微粉体, 希望为铝硅酸盐, 结晶性、无定形均可。除了铝硅酸盐以外, 也优选硫酸钠、硅酸钙、二氧化硅、膨润土、滑石、粘土、无定形二氧化硅衍生物、结晶性硅酸盐这样的微粉体。另外同样也可以使用一次颗粒的平均粒径为 0.1 ~ 10 μm 的金属皂、粉末的表面活性剂 (例如烷基硫酸盐等) 和水溶性有机盐。在使用结晶性硅酸盐的情况下, 从防止由于吸湿或者吸附二氧化碳气体造成的结晶性硅酸盐的凝集等产生的劣化的目的出发, 优选与结晶性硅酸盐以外的微粉体混合来使用。

[0165] 作为微粉体的使用量, 相对于洗涤剂粒子群 100 重量份, 优选为 0.5 ~ 40 重量份, 进一步优选为 1 ~ 30 重量份, 更加优选为 2 ~ 20 重量份。该微粉体的使用量在此范围内的话, 能提高流动性、给与消费者以良好的使用感。

[0166] (2) 液状物

[0167] 作为液状物, 可以举水溶性聚合物和脂肪酸等, 可以以水溶液或熔融状态来添加。作为相关的液状物, 可以由一种成分构成, 也可以由多种成分构成。

[0168] (2-1) 水溶性聚合物

[0169] 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、丙烯酸钠和马来酸的共聚物或者其盐等聚羧酸盐等。作为该水溶性聚合物的使用量, 相对于洗涤剂粒子群 100 重量份, 优选为 0 ~ 10 重量份, 进一步优选为 0 ~ 8 重量份, 更加优选为 0 ~ 6 重量份。该水溶性聚合物的使用量在此范围内, 可以得到显示良好的溶解性、良好的流动性、

耐结块性的洗涤剂粒子群。

[0170] (2-2) 脂肪酸

[0171] 作为脂肪酸,例如可以举出碳原子数为 10 ~ 22 的脂肪酸等。作为该脂肪酸的使用量,相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份,优选为 0 ~ 5 重量份,更加优选为 0 ~ 3 重量份。在常温下为固体的情况下,优选加热到显示流动性的温度之后,通过喷雾供给。

[0172] 3-3. 工序 5

[0173] 在本工序中,可以进一步进行使所得到的洗涤剂粒子群干燥的操作。通过进行相关的操作,可以从洗涤剂粒子群中除去由表面活性剂组合物等带来的水分。

[0174] 本工序是干燥在工序 3 或者工序 4 中得到的洗涤剂粒子群的任意工序。通过除去水分,可以提高洗涤剂粒子群中的活性剂成分。

[0175] 从抑制洗涤剂粒子群的崩解的观点出发,优选尽量不施加强的剪切力的干燥方式。例如,在分批式中,可以举出装入到容器中用电干燥或热风干燥机干燥的方法、用分批式流化床干燥的方法等,在连续式中,可以举出流化床干燥机或旋转干燥机、蒸气管干燥机等。

[0176] 对于干燥温度,从该阴离子表面活性剂的分解的抑制和干燥速度的观点出发,优选为 40 ~ 110℃,进一步优选为 50 ~ 100℃,更加优选为 60 ~ 90℃。

[0177] < 洗涤剂组合物 >

[0178] 本发明的洗涤剂组合物是含有上述洗涤剂粒子群而构成的组合物,进而是含有该洗涤剂粒子群以外另外添加的洗涤剂成分(例如,助剂颗粒、荧光染料、酶、香料、消泡剂、漂白剂、漂白活性剂等)而构成的组合物。

[0179] 从清洁力的观点出发,洗涤剂组合物中洗涤剂粒子群的含量优选为 50 重量%以上,进一步优选为 60 重量%以上,更加优选为 70 重量%以上,进一步更加优选为 80 重量%以上、100 重量%以下。

[0180] 洗涤剂粒子群以外的洗涤剂成分在洗涤剂组合物中的含量优选为 50 重量%以下,更加优选为 40 重量%以下,更加优选为 30 重量%以下,进一步更加优选为 20 重量%以下。

[0181] < 洗涤剂组合物的制法 >

[0182] 洗涤剂组合物的制法没有特别的限定,例如,可以举将所述洗涤剂粒子群和另外添加的洗涤剂成分混合的方法。通过这样得到的洗涤剂组合物,因为含有表面活性剂的担载容量多的洗涤剂粒子,所以即使少量也能够发挥充分的清洁效果。作为所述洗涤剂组合物的用途,只要是使用粉末洗涤剂的用途,就没有特别限定,例如可以举出衣物用粉末洗涤剂、自动餐具用洗涤剂等。

[0183] < 物性的测定方法 >

[0184] 1. 体积密度

[0185] 体积密度使用 JIS K 3362 所规定的方法进行测定。

[0186] 另外,在本发明中基体颗粒群的体积密度为除去 2000 μm 以上的颗粒之后的体积密度,洗涤剂粒子群的体积密度为除去 1180 μm 以上的颗粒之后的体积密度。

[0187] 2. 体积密度上升度

[0188] 在使用基体颗粒群的洗涤剂粒子群的制造方法中,作为表示洗涤剂粒子群的吸油

性的指标,可以使用下式定义的体积密度上升度。体积密度上升度的值越大,则洗涤剂粒子群的吸油性越高。在本发明中,作为洗涤剂粒子群的体积密度上升度,优选为 1.2 ~ 1.7,更加优选为 1.3 ~ 1.6。

[0189] 体积密度上升度 = (洗涤剂粒子群的体积密度) / (基体颗粒群的体积密度)

[0190] 3. 平均粒径

[0191] 对于平均粒径,可以通过以下 2 个方法测定。

[0192] (1) 对于平均粒径为 80 μm 以上的颗粒,使用 JIS K 8801 的标准筛(筛孔 2000 ~ 125 μm) 振动 5 分钟之后,从根据筛孔的尺寸的重量百分率来算出中值粒径。更详细地说,用筛孔为 125 μm 、180 μm 、250 μm 、355 μm 、500 μm 、710 μm 、1000 μm 、1400 μm 、2000 μm 的 9 级筛子和接受盘,在接受盘上从筛孔小的筛子开始叠放,从最上部的 2000 μm 的筛子上添加 100g 的粒子,盖上盖子,安装在 Ro-Tap 型震筛机上(HEIKO 制作所制造,拍击:156 次/分钟,旋转:290 转/分钟),使之振动 5 分钟之后,测定残留在各筛子以及接受盘上的该颗粒的重量,算出各筛子上的该颗粒的重量比例(%)。从接受盘开始依次计算筛孔小的筛子上的该颗粒的重量比例,将合计为 50% 时的粒径作为平均粒径。

[0193] 另外,对于平均粒径为 125 μm 以下的颗粒,用筛孔为 45 μm 、63 μm 、90 μm 、125 μm 、180 μm 、250 μm 、355 μm 、500 μm 、710 μm 、1000 μm 、1400 μm 、2000 μm 的 12 级筛子和接受盘进行同样的测定,算出平均粒径。

[0194] 此外,在本申请中,基体颗粒群的平均粒径为除去 2000 μm 以上颗粒之后的平均粒径,洗涤剂粒子群的平均粒径为全部粒子的平均粒径。

[0195] (2) 对于平均粒径为小于 80 μm 的颗粒,可以使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置 LA-920((株)堀场制作所制造),将该粒子分散于不会溶解于其中的溶剂中,测定得到的中值粒径,作为平均粒径。另外,至于(2),也可以对 150 μm 以下的颗粒进行测定。

[0196] 4. Rosin-Rammler 数

[0197] 利用与上述平均粒径的测定同样的方法,测定残留于各筛子上以及接受盘上的该粒子的重量,算出各筛(筛孔 D_p [μm]) 上的该粒子的重量比例(累积率 $R(D_p)$ [μm])。然后将相对于各 $\log D_p$ 的 $\log(\log(100/R(D_p)))$ 作图时的最小二乘拟合直线的斜率 n ,作为 Rosin-Rammler 数。

[0198] 5. 水分

[0199] 水分测定用红外线水分计法进行。即,用已知重量的样品盘量取 3g 样品,使用红外线水分计(Kett 科学研究所(株)制造 FD-240)对基体颗粒群在 200℃ 下加热,另外,对洗涤剂粒子群在 105℃ 下加热,将 30 秒内重量不变化的时点作为干燥结束。然后,从干燥后的重量和干燥前的重量来计算出水分量。

[0200] 6. 流动性

[0201] 流动时间为从 JIS K 3362 所规定的体积密度测定用的料斗中流出 100mL 粉末所需要的时间。流动时间优选为 10 秒以下,进一步优选为 8 秒以下,更加优选为 7 秒以下。

[0202] 另外,本申请中,基体颗粒群的流动性为除去 2000 μm 以上的颗粒之后的流动性,洗涤剂粒子群的流动性为除去 1180 μm 以上的颗粒之后的流动性。

[0203] <品质评价方法>

[0204] 1. 吸油能力

[0205] 将 30 ~ 35g 粉末投入吸收量测定器 ((株)ASAHISOUKEN 制造 S410) 中,用驱动翼以 200r. p. m. 使之转动。在此,将液状的非离子表面活性剂(花王(株)制造 EMULGEN 108)以液体供给速度为 4mL/min 进行滴加,可以精确探出达到最大扭矩的点。将达到此最大扭矩的点的 70%的扭矩的点的液体添加量除以粉末投入量,作为吸油能力。

[0206] 2. 基体颗粒群的收率

[0207] 本发明的颗粒收率表示在所得到的基体颗粒群中特定粒径范围内的基体颗粒的重量比例。

[0208] 3. 洗涤剂收率

[0209] 本发明的洗涤剂收率表示在所得到的洗涤剂粒子群中粒径在 250 ~ 500 μm 范围内的洗涤剂粒子群重量比例,或者表示 125 ~ 500 μm 范围内的洗涤剂粒子群重量比例。

[0210] 以下,进一步通过实施例来记载、公开本发明的实施方式。此实施例仅仅为本发明的示例,并不意味着任何限定。

[0211] 实施例

[0212] 在本实施例中,如果没有特别限定,则使用下面的原料。

[0213] 轻质纯碱:平均粒径为 100 μm (CENTRAL GLASS(株)制造;吸油能力 0.45mL/g)

[0214] 粘土矿物:DETERSOF A(LAVIOSA 公司制造)

[0215] 聚丙烯酸钠:重均分子量 1 万(花王(株)制造)

[0216] 基于以下的实施例进一步说明本发明。

[0217] <基体颗粒群 1 的制造>

[0218] 按照以下的顺序制造在实施例 1 ~ 7 中使用的基体颗粒群 1。

[0219] 将 4.2kg 轻质纯碱和 0.3kg 粘土矿物在装有隔离板的 75L 转鼓式造粒机($\phi 40\text{cm} \times \text{L}60\text{cm}$ / 转速 30r. p. m. / 弗劳德数 0.2) 中混合。混合 10 秒钟之后,使用 1 个内部混合型二流体喷嘴(Spraying Systems(Japan)(株)制造;粘结剂喷雾压 0.15MPa/微粒化用空气喷雾压 0.3MPa) 用 7 分钟添加 2.5kg35%的聚丙烯酸钠水溶液。添加之后,进行 3 分钟颗粒化之后,从转鼓式造粒机中排出,使用电干燥机在 200℃ 下干燥 2 小时。干燥后的水分为 0.5 重量%。

[0220] 得到的颗粒群 1 的物性为:平均粒径为 336 μm ,体积密度为 486g/L 的颗粒群,吸油能力为 0.48mL/g。另外,小于 2000 μm 的颗粒收率为 96%。

[0221] <基体颗粒群 2 的制造>

[0222] 按照以下的顺序制造在实施例 8 ~ 13 中使用的基体颗粒群 2。

[0223] 将 11.6kg 的轻质纯碱在装有隔离板的 122L 鼓型造粒机($\phi 50\text{cm} \times \text{L}62\text{cm}$ / 转速 18.5r. p. m. / 弗劳德数 0.1) 中混合。混合 10 秒钟之后,使用 2 个外部混合型二流体喷嘴((株)ATOMAX 制造;微粒化用空气喷雾压 0.3MPa),用 7 分钟添加 6.4kg35%的聚丙烯酸钠水溶液。添加之后,进行 1 分钟的颗粒化之后,从鼓型造粒机中排出,用电干燥机在 200℃ 下干燥 3 小时。干燥后的水分为 1.9 重量%。

[0224] 所得的颗粒群 2 的物性为:平均粒径为 305 μm ,体积密度为 487g/L 的颗粒群,吸油能力为 0.56mL/g。另外,小于 2000 μm 的颗粒收率为 94%。

[0225] 制造例 1

[0226] 此外,按照以下的顺序制造比较例 1 ~ 4 中使用的喷雾干燥颗粒群。

[0227] 向混合槽中加入 375 重量份的水,水温达到 35℃之后,添加 127 重量份的硫酸钠、5 重量份的亚硫酸钠、1 重量份的荧光染料,搅拌 10 分钟。添加 127 重量份的碳酸钠,再添加 75 重量份的 40 重量%的聚丙烯酸钠水溶液,搅拌 10 分钟,从而制成第 1 调制液。向第 1 调制液中添加 24 重量份作为微细结晶析出剂的氯化钠,搅拌 10 分钟。进一步添加 266 重量份的沸石,搅拌 30 分钟,从而得到均匀的第 2 调制液(浆料水分 42 重量%)。

[0228] 用泵向喷雾干燥塔(逆流式)中供给第 2 调制液,以 2.5MPa 的喷雾压从安装于塔顶附近的压力喷雾喷嘴中进行喷雾。供给喷雾干燥塔的高温气体从塔下部以 200℃的温度供给,从塔顶以 90℃的温度排出。所得到的喷雾干燥颗粒群是水分为 4 重量%,平均粒径为 304 μm,体积密度为 494g/L 的颗粒群。

[0229] 实施例 1

[0230] 将含有阴离子表面活性剂的表面活性剂组合物(R-OSO₃Na;C12/C14/C16 = 64/24/12(重量比);水分量 33 重量%;以下称为“组合物 A”)加热至 60℃。接下来,向 Lödige 混合机(松坂技研(株)制造,容量 20L,带夹套)中,投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 1,开始主轴(搅拌翼,转速:60rpm,圆周速度:0.9m/s)的搅拌。而且,夹套中以 10L/分钟的速度通入 60℃的温水。将 60 重量份的所述组合物 A 用 8 分钟投入其中,然后搅拌 3 分钟,排出洗涤剂粒子群,用电干燥机在 100℃下干燥 2 小时,排出洗涤剂粒子群 1。

[0231] 所得到的洗涤剂粒子群 1 为:水分为 0.6%,平均粒径为 353 μm, Rosin-Rammler 数为 1.65,250-500 μm 的洗涤剂收率为 52%,125-500 μm 洗涤剂的收率为 73%,体积密度为 755g/L,流动性为 6.0s。

[0232] 实施例 2

[0233] 将组合物 A 加热到 60℃。接下来,向 Lödige 混合机(松坂技研(株)制造,容量 20L,带夹套)中,投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 1,开始主轴(搅拌翼,转速:60rpm,圆周速度:0.9m/s)的搅拌。而且,夹套中以 10L/分钟的速度通入 60℃的温水。将 60 重量份的所述组合物 A 用 8 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 A 的 1 分钟之后,开始向混合机中送风。另外,在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份为 7.3 重量份/分钟下进行。添加所述组合物 A 结束之后搅拌 3 分钟,排出洗涤剂粒子群 2。

[0234] 所得到的洗涤剂粒子群 2 为:水分为 9.2%,平均粒径为 376 μm, Rosin-Rammler 数为 2.04,250-500 μm 的洗涤剂收率为 61%,125-500 μm 的洗涤剂收率为 76%,体积密度为 696g/L,流动性为 5.5s。

[0235] 实施例 3

[0236] 将组合物 A 加热到 60℃。接下来,向 Lödige 混合机(松坂技研(株)制造,容量 20L,带夹套)中,投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 1,开始主轴(搅拌翼,转速:60rpm,圆周速度:0.9m/s)的搅拌。而且,夹套中以 10L/分钟的速度通入 60℃的温水。将 60 重量份的所述组合物 A 用 8 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 A 的 1 分钟之后,开始向混合机中送风。另外,在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份为 7.3 重量份/分钟下进行。添加所述组合物 A 结束之后搅拌 3 分钟,排出洗涤剂粒子群,使用电干燥机在 100℃下干燥 2 小时,排出洗涤剂粒子群 3。

[0237] 所得到的洗涤剂粒子群 3 为：水分为 0.5%，平均粒径为 374 μm ，Rosin-Rammler 数为 2.10，250–500 μm 的洗涤剂收率为 61%，125–500 μm 洗涤剂收率为 76%，体积密度为 688g/L，流动性为 5.9s。

[0238] 实施例 4

[0239] 将组合物 A 加热到 60℃。接下来，向 Lödige 混合机（松坂技研（株）制造，容量 20L，带夹套）中，投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 1，开始主轴（搅拌翼，转速：60rpm，圆周速度：0.9m/s）的搅拌。而且，夹套中以 10L/分钟的速度通入 60℃的温水。将 96.7 重量份的所述组合物 A 用 13 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 A 的 1 分钟之后，开始向混合机中鼓风。另外，在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份为 5.9 重量份/分钟下进行。添加所述组合物 A 结束之后搅拌 3 分钟，排出洗涤剂粒子群，使用电干燥机在 100℃下干燥 2 小时，排出洗涤剂粒子群 4。

[0240] 所得到的洗涤剂粒子群 4 的水分为 0.3%，平均粒径为 447 μm ，Rosin-Rammler 数为 1.81，250–500 μm 的洗涤剂收率为 47%，125–500 μm 洗涤剂收率为 57%，体积密度为 716g/L，流动性为 6.2s。

[0241] 比较例 1

[0242] 使用制造例 1 中所得到的喷雾干燥颗粒群，用与实施例 1 同样的方法得到洗涤剂粒子群 5。

[0243] 所得到的洗涤剂粒子群 5 为：水分为 0.5%，平均粒径为 411 μm ，Rosin-Rammler 数为 2.40，250–500 μm 的洗涤剂收率为 58%，125–500 μm 洗涤剂收率为 69%，体积密度为 562g/L，流动性为 6.0s。

[0244] 比较例 2

[0245] 使用制造例 1 中所得到的喷雾干燥颗粒群，用与实施例 2 同样的方法得到洗涤剂粒子群 6。

[0246] 所得到的洗涤剂粒子群 6 为：水分为 10.6%，平均粒径为 423 μm ，Rosin-Rammler 数为 2.51，250–500 μm 的洗涤剂收率为 58%，125–500 μm 洗涤剂收率为 67%，体积密度为 559g/L，流动性为 5.5s。

[0247] 比较例 3

[0248] 使用制造例 1 中所得到的喷雾干燥颗粒群，用与实施例 3 同样的方法得到洗涤剂粒子群 7。

[0249] 所得到的洗涤剂粒子群 7 为：水分为 0.4%，平均粒径为 410 μm ，Rosin-Rammler 数为 2.38，250–500 μm 的洗涤剂收率为 59%，125–500 μm 洗涤剂收率为 70%，体积密度为 544g/L，流动性为 5.9s。

[0250] 比较例 4

[0251] 使用制造例 1 中所得到的喷雾干燥颗粒群，用与实施例 4 同样的方法得到洗涤剂粒子群 8。

[0252] 所得到的洗涤剂粒子群 8 为：水分为 0.4%，平均粒径为 454 μm ，Rosin-Rammler 数为 2.57，250–500 μm 的洗涤剂收率为 53%，125–500 μm 洗涤剂收率为 60%，体积密度为 565g/L，流动性为 6.2s。

[0253] 比较例 5

[0254] 使用轻质纯碱代替基体颗粒群 1, 用与实施例 1 同样的方法得到洗涤剂粒子群 9。

[0255] 所得到的洗涤剂粒子群 9 的水分为 0.5%, 平均粒径为 321 μm , Rosin-Rammler 数为 1.40, 250–500 μm 的洗涤剂收率为 42%, 125–500 μm 洗涤剂收率为 71%, 体积密度为 627g/L, 流动性为 6.1s。

[0256] 比较例 6

[0257] 使用轻质纯碱代替基体颗粒群 1, 用与实施例 2 同样的方法得到洗涤剂粒子群 10。

[0258] 所得到的洗涤剂粒子群 10 为: 水分为 9.7%, 平均粒径为 291 μm , Rosin-Rammler 数为 0.92, 250–500 μm 的洗涤剂收率为 17%, 125–500 μm 洗涤剂收率为 49%, 体积密度为 761g/L, 流动性为 5.6s。

[0259] 比较例 7

[0260] 使用轻质纯碱代替基体颗粒群 1, 用与实施例 3 同样的方法得到洗涤剂粒子群 11。

[0261] 所得到的洗涤剂粒子群 11 为: 水分为 0.7%, 平均粒径为 278 μm , Rosin-Rammler 数为 0.90, 250–500 μm 的洗涤剂收率为 17%, 125–500 μm 洗涤剂收率为 49%, 体积密度为 712g/L, 流动性为 6.4s。

[0262] 比较例 8

[0263] 使用轻质纯碱代替基体颗粒群 1, 用与实施例 4 同样的方法得到洗涤剂粒子群 12。

[0264] 所得到的洗涤剂粒子群 12 为: 水分为 0.3%, 平均粒径为 728 μm , Rosin-Rammler 数为 1.29, 250–500 μm 的洗涤剂收率为 20%, 125–500 μm 洗涤剂收率为 32%, 体积密度为 655g/L, 流动性为 6.7s。

[0265] 实施例 5

[0266] 将组合物 A 加热到 60°C。接下来, 向 Lödige 混合机 (松坂技研 (株) 制造, 容量 20L, 带夹套) 中, 投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 1, 开始主轴 (搅拌翼, 转速: 60rpm, 圆周速度: 0.9m/s) 的搅拌。而且, 夹套中以 10L/分钟的速度通入 60°C 的温水。将 60 重量份的所述组合物 A 用 2 分钟投入其中, 然后搅拌 3 分钟, 排出洗涤剂粒子群, 使用电干燥机在 105°C 下干燥 2 小时, 排出洗涤剂粒子群 13。

[0267] 所得到的洗涤剂粒子群 13 为: 水分为 0.5%, 平均粒径为 508 μm , Rosin-Rammler 数为 1.89, 250–500 μm 的洗涤剂收率为 38%, 125–500 μm 洗涤剂收率为 48%, 体积密度为 663g/L, 流动性为 6.3s。

[0268] 实施例 6

[0269] 将组合物 A 加热到 60°C。接下来, 向 Lödige 混合机 (松坂技研 (株) 制造, 容量 20L, 带夹套) 中, 投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 1, 开始主轴 (搅拌翼, 转速: 60rpm, 圆周速度: 0.9m/s) 的搅拌。而且, 夹套中以 10L/分钟的速度通入 60°C 的温水。将 60 重量份的所述组合物 A 用 4 分钟投入其中, 然后搅拌 3 分钟, 排出洗涤剂粒子群, 使用电干燥机在 105°C 下干燥 2 小时, 排出洗涤剂粒子群 14。

[0270] 所得到的洗涤剂粒子群 14 为: 水分为 0.7%, 平均粒径为 475 μm , Rosin-Rammler 数为 1.63, 250–500 μm 的洗涤剂收率为 38%, 125–500 μm 洗涤剂收率为 51%, 体积密度为 679g/L, 流动性为 5.9s。

[0271] 实施例 7

[0272] 将组合物 A 加热到 60°C。接下来, 向 Lödige 混合机 (松坂技研 (株) 制造, 容量

20L,带夹套)中,投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 1,开始主轴(搅拌翼,转速:60rpm,圆周速度:0.9m/s)的搅拌。而且,夹套中以 10L/分钟的速度通入 60℃的温水。将 60 重量份的所述组合物 A 用 4 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 A 的 1 分钟之后,开始向混合机中鼓风。另外,在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份为 7.2 重量份/分钟下进行。添加所述组合物 A 结束之后搅拌 3 分钟,排出洗涤剂粒子群,使用电干燥机在 105℃下干燥 2 小时,排出洗涤剂粒子群 15。

[0273] 所得到的洗涤剂粒子群 15 为:水分为 0.4%,平均粒径为 353 μm, Rosin-Rammler 数为 1.88, 250-500 μm 的洗涤剂收率为 57%, 125-500 μm 洗涤剂收率为 75%, 体积密度为 687g/L, 流动性为 5.9s。

[0274] 实施例 8

[0275] 将含有阴离子表面活性剂的表面活性剂组合物(R-OSO₃Na; C12/C14/C16 = 64/24/12(重量比);水分量 35 重量%;以下称为“组合物 B”)加热到 60℃。接下来,向 Lödige 混合机(松坂技研(株)制造,容量 20L,带夹套)中,投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 2,开始主轴(搅拌翼,转速:60rpm,圆周速度:0.9m/s)的搅拌。而且,夹套中以 10L/分钟的速度通入 60℃的温水。将 60 重量份的所述组合物 B 用 8 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 B 的 1 分钟之后,开始向混合机中送风。另外,在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份为 7.5 重量份/分钟下进行。添加所述组合物 B 结束之后搅拌 3 分钟,排出洗涤剂粒子群 16。

[0276] 所得到的洗涤剂粒子群 16 为:水分为 9.7%,平均粒径为 358 μm, Rosin-Rammler 数为 1.74, 250-500 μm 的洗涤剂收率为 48%, 125-500 μm 洗涤剂收率为 71%, 体积密度为 665g/L, 流动性为 5.6s。

[0277] 实施例 9

[0278] 将 60 重量份的组合物 B 和 5 重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠(花王(株)制造 EMULGEN 270J)混合(以下,称为“组合物 C”)加热到 60℃。接下来,向 Lödige 混合机(松坂技研(株)制造,容量 20L,带夹套)中,投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 2,开始主轴(搅拌翼,转速:60rpm,圆周速度:0.9m/s)的搅拌。而且,夹套中以 10L/分钟的速度通入 60℃的温水。将 65 重量份的所述组合物 C 用 8.7 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 C 的 1 分钟之后,开始向混合机中送风。另外,在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份为 7.3 重量份/分钟下进行。添加所述组合物 C 结束之后搅拌 3 分钟,排出洗涤剂粒子群 17。

[0279] 所得到的洗涤剂粒子群 17 为:水分为 9.7%,平均粒径为 429 μm, Rosin-Rammler 数为 1.93, 250-500 μm 的洗涤剂收率为 44%, 125-500 μm 洗涤剂收率为 59%, 体积密度为 706g/L, 流动性为 6.3s。

[0280] 实施例 10

[0281] 将组合物 C 加热到 60℃。接下来,向 Lödige 混合机(松坂技研(株)制造,容量 20L,带夹套)中,投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 2,开始主轴(搅拌翼,转速:60rpm,圆周速度:0.9m/s)的搅拌。而且,夹套中以 10L/分钟的速度通入 60℃的温水。将 65 重量份的所述组合物 C 用 8.7 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 C 的 1 分钟之后,开始向混合机中送风。另外,在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100

重量份为 7.3 重量份 / 分钟下进行。添加所述组合物 C 结束之后搅拌 3 分钟, 排出洗涤剂粒子群, 使用电干燥机在 105℃ 下干燥 2 小时, 排出洗涤剂粒子群 18。

[0282] 所得到的洗涤剂粒子群 18 为: 水分为 0.5%, 平均粒径为 380 μm , Rosin-Rammler 数为 1.54, 250–500 μm 的洗涤剂收率为 42%, 125–500 μm 洗涤剂收率为 64%, 体积密度为 706g/L, 流动性为 5.9s。

[0283] 实施例 11

[0284] 将 60 重量份的组合物 B 和 10 重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠 (花王 (株) 制造 EMULGEN 270J) 混合 (以下, 称为“组合物 D”) 加热到 60℃。接下来, 向 Lödige 混合机 (松坂技研 (株) 制造, 容量 20L, 带夹套) 中, 投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 2, 开始主轴 (搅拌翼, 转速: 60rpm, 圆周速度: 0.9m/s) 的搅拌。而且, 夹套中以 10L/ 分钟的速度通入 60℃ 的温水。将 70 重量份的所述组合物 D 用 9.3 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 D 的 1 分钟之后, 开始向混合机中送风。另外, 在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份为 7.1 重量份 / 分钟下进行。添加所述组合物 D 结束之后搅拌 3 分钟, 排出洗涤剂粒子群, 使用电干燥机在 105℃ 下干燥 2 小时, 排出洗涤剂粒子群 19。

[0285] 所得到的洗涤剂粒子群 19 为: 水分为 0.6%, 平均粒径为 421 μm , Rosin-Rammler 数为 1.56, 250–500 μm 的洗涤剂收率为 40%, 125–500 μm 洗涤剂收率为 58%, 体积密度为 728g/L, 流动性为 5.7s。

[0286] 实施例 12

[0287] 将 60 重量份的组合物 B 和 5 重量份的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠 (花王 (株) 制造 EMULGEN 106) 混合 (以下, 称为“组合物 E”) 加热到 60℃。接下来, 向 Lödige 混合机 (松坂技研 (株) 制造, 容量 20L, 带夹套) 中, 投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 2, 开始主轴 (搅拌翼, 转速: 60rpm, 圆周速度: 0.9m/s) 的搅拌。而且, 夹套中以 10L/ 分钟的速度通入 60℃ 的温水。将 65 重量份的所述组合物 E 用 8.7 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 E 的 1 分钟之后, 开始向混合机中送风。另外, 在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份为 7.3 重量份 / 分钟下进行。添加所述组合物 E 结束之后搅拌 3 分钟, 排出洗涤剂粒子群 20。

[0288] 所得到的洗涤剂粒子群 20 为: 水分为 9.0%, 平均粒径为 435 μm , Rosin-Rammler 数为 1.86, 250–500 μm 的洗涤剂收率为 40%, 125–500 μm 洗涤剂收率为 58%, 体积密度为 700g/L, 流动性为 7.1s。

[0289] 实施例 13

[0290] 将组合物 E 加热到 60℃。接下来, 向 Lödige 混合机 (松坂技研 (株) 制造, 容量 20L, 带夹套) 中, 投入 100 重量份所得到的基体颗粒群 2, 开始主轴 (搅拌翼, 转速: 60rpm, 圆周速度: 0.9m/s) 的搅拌。而且, 夹套中以 10L/ 分钟的速度通入 60℃ 的温水。将 65 重量份的所述组合物 E 用 8.7 分钟投入其中。进一步在开始投入所述组合物 E 的 1 分钟之后, 开始向混合机中送风。另外, 在送风条件为温度 60℃、送风量为相对于该洗涤剂粒子群 100 重量份为 7.3 重量份 / 分钟下进行。添加所述组合物 E 结束之后搅拌 3 分钟, 排出洗涤剂粒子群, 使用电干燥机在 105℃ 下干燥 2 小时, 排出洗涤剂粒子群 21。

[0291] 所得到的洗涤剂粒子群 21 为: 水分为 0.6%, 平均粒径为 412 μm , Rosin-Rammler

数为 1.65, 250~500 μm 的洗涤剂收率为 41%, 125~500 μm 洗涤剂收率为 60%, 体积密度为 697g/L, 流动性为 6.8s。

[0292] 以上所述实施例等的条件、结果如下表所示。

[0293] [表 1]

[0294]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
洗涤剂粒子群 No.	1	2	3	4	5	6	7	8
基体颗粒群/粉体原料	基体颗粒群 1	基体颗粒群 1	基体颗粒群 1	基体颗粒群 1	制造例颗粒	制造例颗粒	制造例颗粒	制造例颗粒
相对于 (a) 成分 100 重量份的 (b) 水分量 [重量份]	49	49	49	49	49	49	49	49
表面活性剂组合物添加速度[重量份/分钟]	7.5	7.5	7.5	7.4	7.5	7.5	7.5	7.4
添加/混合工序中的送风操作	无	有	有	有	无	有	有	有
洗涤剂粒子群的干燥操作	有	无	有	有	有	无	有	有
基体颗粒群/粉体原料量[重量份]	100	100	100	100	100	100	100	100
表面活性剂组合物 (组合物 A) 量 [重量份]	60	60	60	97	60	60	60	97
表面活性剂组合物 (组合物 B) 量 [重量份]	-	-	-	-	-	-	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 C) 量 [重量份]	-	-	-	-	-	-	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 D) 量 [重量份]	-	-	-	-	-	-	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 E) 量 [重量份]	-	-	-	-	-	-	-	-
洗涤剂粒子群物性								
平均粒径 [μm]	353	376	374	447	411	423	410	454
Rosin-Rammler 数 [-]	1.65	2.04	2.10	1.81	2.40	2.51	2.38	2.57
洗涤剂收率 (250~500 μm) [%]	52	61	61	47	58	58	59	53
洗涤剂收率 (125~500 μm) [%]	73	78	76	57	69	67	70	60
水分 [%]	0.6	9.2	0.5	0.3	0.5	10.8	0.4	0.4
洗涤剂粒子群 (小于 1180 μm 的制品)								
体积密度 [g/L]	755	696	688	716	562	559	544	585
体积密度上升度 [-]	1.55	1.43	1.42	1.47	1.14	1.13	1.10	1.14
流动性 [s]	6.0	5.5	5.9	6.2	6.0	5.5	5.9	6.2

[0295] [表 2]

[0296]

	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	实施例 5	实施例 6	实施例 7
洗涤剂粒子群 No.	9	10	11	12	13	14	15
基体颗粒群/粉体原料	轻质 纯碱	轻质 纯碱	轻质 纯碱	轻质 纯碱	基体颗粒群 1	基体颗粒群 1	基体颗粒群 1
相对于 (a) 成分 100 重量份的 (b) 水分量 [重量份]	49	49	49	49	49	49	49
表面活性剂组合物添加速度[重量份/分钟]	7.5	7.5	7.5	7.4	30	15	15
工序 2/工序 3 中的送风操作	无	有	有	有	无	无	有
洗涤剂粒子群的干燥操作	有	无	有	有	有	有	有
基体颗粒群/粉体原料量 [重量份]	100	100	100	100	100	100	100
表面活性剂组合物 (组合物 A) 量[重量份]	60	60	60	97	60	60	60
表面活性剂组合物 (组合物 B) 量[重量份]	-	-	-	-	-	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 C) 量[重量份]	-	-	-	-	-	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 D) 量[重量份]	-	-	-	-	-	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 E) 量[重量份]	-	-	-	-	-	-	-
洗涤剂粒子群物性							
平均粒径 [μm]	321	291	278	728	508	475	353
Rosin-Rammler 数 [-]	1.40	0.92	0.90	1.29	1.89	1.63	1.88
洗涤剂收率 (250~500μm) [%]	42	17	17	20	38	38	57
洗涤剂收率 (125~500μm) [%]	71	49	49	32	48	51	75
水分 [%]	0.5	9.7	0.7	0.3	0.5	0.7	0.4
洗涤剂粒子群 (小于 1180μm 的制品)							
体积密度 [g/L]	627	761	712	655	663	679	687
体积密度上升度 [-]	-	-	-	-	1.36	1.40	1.41
流动性 [s]	6.1	5.6	6.4	6.7	6.3	5.9	5.9

[0297] [表 3]

[0298]

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
洗涤剂粒子群 No.	16	17	18	19	20	21
基体颗粒群/粉体原料	基体颗粒群 2	基体颗粒群 2	基体颗粒群 2	基体颗粒群 2	基体颗粒群 2	基体颗粒群 2
相对于 (a) 成分 100 重量份的 (b) 水分量 [重量份]	54	54	54	54	54	54
表面活性剂组合物添加速度[重量份/分钟]	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
添加/混合工序中的送风操作	有	有	有	有	有	有
洗涤剂粒子群的干燥操作	无	无	有	有	无	有
基体颗粒群/粉体原料量[重量份]	100	100	100	100	100	100
表面活性剂组合物 (组合物 A) 量[重量份]	-	-	-	-	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 B) 量[重量份]	60	-	-	-	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 C) 量[重量份]	-	65	65	-	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 D) 量[重量份]	-	-	-	70	-	-
表面活性剂组合物 (组合物 E) 量[重量份]	-	-	-	-	65	65
洗涤剂粒子群物性						
平均粒径 [μm]	358	429	380	421	435	412
Rosin-Rammler 数 [-]	1.74	1.93	1.54	1.56	1.86	1.65
洗涤剂收率 (250~500μm) [%]	48	44	42	40	40	41
洗涤剂收率 (125~500μm) [%]	71	59	64	58	58	60
水分 [%]	9.7	9.7	0.5	0.6	9.0	0.6
洗涤剂粒子群 (小于 1180μm 的制品)						
体积密度 [g/L]	665	706	706	728	700	697
体积密度上升度 [-]	1.37	1.45	1.45	1.49	1.44	1.43
流动性 [s]	5.6	6.3	5.9	5.7	7.1	6.8

[0299] 从实施例 1 ~ 7 可知,通过将本发明所得的不用喷雾干燥法的基体颗粒群 1 和含有由式 (1) 表示的阴离子表面活性剂的组合物混合,能够收率良好地得到 650g/L 以上的高密度洗涤剂粒子。另外,从实施例 8 ~ 13 可知,通过在从本发明得到的不用喷雾干燥法的基体颗粒群 2 和含有由式 (1) 表示的阴离子表面活性剂的组合物中混合进一步含有聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠或聚氧乙烯月桂基醚的组合物,可以收率良好地得到 650g/L 以上的高密度洗涤剂粒子。

[0300] 另外,从实施例 1 ~ 4 和比较例 1 ~ 4 的比较可知,通过将用喷雾干燥法得到的颗粒群和含有由式 (1) 表示的阴离子表面活性剂的组合物混合,虽然能够得到粒度分布窄的洗涤剂粒子,但是不能稳定地得到 650g/L 以上的高密度洗涤剂粒子。

[0301] 另外,从实施例 1 ~ 4 和比较例 5 ~ 8 的比较可知,在使用轻质纯碱代替基体颗粒群 1 的情况下,通过使用由式 (1) 表示的阴离子表面活性剂的化合物来混合,虽然可以得到 650g/L 以上的高密度洗涤剂粒子,但是粒度分布宽,收率低。

[0302] 产业上的利用可能性

[0303] 根据本发明,通过使用不包括喷雾干燥的方法得到的基体颗粒群和由式 (1) 表示的阴离子表面活性剂的化合物,能够收率良好地制造具有必要粒度的高密度洗涤剂粒子。