

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-18756

(P2010-18756A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 1 1 D 11/00 (2006.01)	C 1 1 D 11/00	4 H 0 0 3
C 1 1 D 17/06 (2006.01)	C 1 1 D 17/06	
C 1 1 D 1/14 (2006.01)	C 1 1 D 1/14	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-182443 (P2008-182443)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成20年7月14日 (2008.7.14)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 O号
		(74) 代理人	100087642
			弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100091845
			弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408
			弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	合田 尚
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒状アニオン界面活性剤の製造法

(57) 【要約】

【課題】 最適な粒径範囲にあり、更に全粒度組成が均一である粒状アニオン界面活性剤の製造法の提供。

【解決手段】 次の工程1及び2を有する、アニオン界面活性剤含有量が80～99.5重量%の粒状アニオン界面活性剤の製造法、これらの製造法により得られる粒状アニオン界面活性剤。

工程1：アニオン界面活性剤に対して、1～50重量%の該アニオン界面活性剤以外の粉体原料と、該アニオン界面活性剤とを、水分4～15重量%の条件下に混合する工程

工程2：工程1で得られた混合物に、減圧下でアニオン界面活性剤ペーストを添加しつつ、乾燥と同時に造粒を行う工程

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の工程 1 及び 2 を有する、アニオン界面活性剤含有量が 80 ～ 99.5 重量%の粒状アニオン界面活性剤の製造法。

工程 1：アニオン界面活性剤に対して、1 ～ 50 重量%の該アニオン界面活性剤以外の粉体原料と、該アニオン界面活性剤とを、水分 4 ～ 15 重量%の条件下に混合する工程

工程 2：工程 1 で得られた混合物に、減圧下でアニオン界面活性剤ペーストを添加しつつ、乾燥と同時に造粒を行う工程

【請求項 2】

工程 1 と工程 2 の間に、下記粉化工程を有する、請求項 1 記載の製造法。

粉化工程：工程 1 で得られた混合物を、温度が 50 を越えない範囲まで攪拌下で昇温して粉化する工程

【請求項 3】

工程 2 を、攪拌翼及び解砕翼を有する造粒機内で、粒状物の温度が 35 ～ 75 で、その温度変化が ± 5 以内となるように制御して行う、請求項 1 又は 2 記載の製造法。

【請求項 4】

工程 2 における造粒機内圧力が、0.67 ～ 40 kPa である、請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の製造法。

【請求項 5】

アニオン界面活性剤以外の粉体原料が、水溶性無機塩及び非水溶性無機塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の製造法。

【請求項 6】

工程 2 で得られた粒状物の一部を、工程 1 の原料として用いる、請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の製造法。

【請求項 7】

粒状アニオン界面活性剤を粒度別に分級した時の、下記式 (IV) で表されるアニオン界面活性剤以外の粉体原料含有量の標準偏差 σ が 1.50 以下である、請求項 1 ～ 6 いずれかに記載の製造法。

【数 1】

$$\sigma = \sqrt{[(t1 - Ave)^2 + (t2 - Ave)^2 + \dots + (tn - Ave)^2] / n} \quad (IV)$$

[式中、 σ = アニオン界面活性剤以外の粉体原料含有量の標準偏差、 tn = 設定した粒度範囲でのアニオン界面活性剤以外の粉体原料濃度 (%)、 Ave = 全粒度範囲のアニオン界面活性剤以外の粉体原料の平均濃度 (%) を示す。]

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 いずれかに記載の製造法により得られる、粒状アニオン界面活性剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、衣料用洗剤、台所用洗剤、歯磨き用発泡剤、シャンプー用粉体、重合用乳化剤、セメント発泡剤等に好適に使用しうる、粒子物性の良好な粒状アニオン界面活性剤の簡便な製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、粒状アニオン界面活性剤を製造するには、液状又はペースト状のアニオン界面活性剤を出発原料として、水分を除去することにより、乾燥及び造粒を行なって製造されている。例えば、従来の粒状アニオン界面活性剤の製造法としては、粘度を考慮して、水分含有量 60 ～ 70 重量%の低濃度スラリーを噴霧乾燥させる方法（特許文献 1、特許文献

10

20

30

40

50

2)、アルキル硫酸塩のスラリーの粘度の極小値を利用して固形分濃度60～80重量%の高濃度スラリーを噴霧乾燥させる方法(特許文献3)等の噴霧乾燥法による方法がある。しかしながら、例えば、特許文献1及び2に開示されている製造法は、噴霧乾燥工程を有するため、大規模な乾燥装置と多大な乾燥エネルギーを要するという欠点がある。また特許文献3の方法に関しても、高濃度スラリーを使用するため、多大なエネルギーは必要ではないが、大規模な乾燥装置が必要である。

【0003】

特許文献4には、水分含有量20～35重量%の高濃度洗剤ペースト原料を、真空薄膜乾燥機を用いて乾燥させる方法が開示されているが、この方法は高密度洗剤用ペースト原料の連続乾燥方法であり、アニオン界面活性剤自体を粒子化するための方法については、

10

【0004】

特許文献5には、真空下にある円筒状ケーシングの内部に高密度洗剤用ペースト原料を供給し、回転可能な板状羽根の先端で高密度洗剤用ペースト原料の薄膜を内壁面に形成させると共に、速やかに乾燥させて板状羽根によって掻きとり、フレーク状の乾燥物を得る方法が開示されているが、この薄膜乾燥機中では真空度が低いために高温で処理しているため、原料が分解するおそれがある。またフレーク状の乾燥物しか得られないため、フレークを押出造粒法等によって後処理する必要がある。

【0005】

特許文献6及び7には、フラッシュ法又はフラッシュ乾燥機によりペーストを乾燥と同時に顆粒化させる方法が開示されているが、造粒機内の圧力が高く、乾燥温度が高いために、熱劣化し易いアニオン界面活性剤には適用することができず、また造粒物に関しても粉化したり、粒度分布がブロードになったり、攪拌軸への負担が大きくなって且つ所望の粒径が得られず、更に後工程により押出機等を用いて所望の粒径にすることが必要になるといった欠点がある。

20

【0006】

また特許文献8には、アルキル硫酸の造粒物の製造法が開示されているが、アニオン界面活性剤の粉体は得られるものの後工程において押出造粒方法等の手段によるしか外観の良好な粒子が得られていない。

【0007】

30

このような特許文献1～8記載の方法の問題点を改善するための方法として、特許文献9には、攪拌翼及び解砕翼を有する造粒機内で、減圧下に粉体原料にアニオン界面活性剤ペーストを添加しつつ、乾燥と同時に造粒を行い、80～99.5重量%のアニオン界面活性剤を含有する粒状物を得る粒状アニオン界面活性剤の製造方法が開示されている。しかしながら、この方法で得られる粒状アニオン界面活性剤は、芒硝等のアニオン界面活性剤以外の粉体原料が均一に分布しておらず、全粒度組成が均一な粒状アニオン界面活性剤を得ることはできなかった。

【特許文献1】特開昭55-69698号公報

【特許文献2】特開昭53-39037号公報

【特許文献3】特開昭54-106428号公報

40

【特許文献4】特開平2-222498号公報

【特許文献5】特開平5-331496号公報

【特許文献6】米国特許第5646107号明細書

【特許文献7】特表2002-508783号公報

【特許文献8】国際公開第95/01959号パンフレット

【特許文献9】特開2005-68413号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、最適な粒径範囲にあり、更に全粒度組成が均一である粒状アニオン界

50

面活性剤の製造法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、次の工程1及び2を有する、アニオン界面活性剤含有量が80～99.5重量%の粒状アニオン界面活性剤の製造法、また、工程1と工程2の間に、更に下記粉化工程を有する、上記粒状アニオン界面活性剤の製造法、及びこれらの製造法により得られる粒状アニオン界面活性剤を提供する。

工程1：アニオン界面活性剤に対して、1～50重量%の該アニオン界面活性剤以外の粉体原料と、該アニオン界面活性剤とを、水分4～15重量%の条件下に混合する工程

工程2：工程1で得られた混合物に、減圧下でアニオン界面活性剤ペーストを添加しつつ、乾燥と同時に造粒を行う工程

粉化工程：工程1で得られた混合物を、温度が50℃を越えない範囲まで攪拌下で昇温して粉化する工程

【発明の効果】

【0010】

本発明の製造法によれば、アニオン界面活性剤以外の粉体原料を均一に配合でき、粒度分布によらずに粒度組成が均一で、アニオン界面活性剤含有量が高い粒状アニオン界面活性剤を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

[アニオン界面活性剤及びアニオン界面活性剤ペースト]

本発明に用いられるアニオン界面活性剤としては、特に限定されないが、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、 α -オレフィン硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル塩等が挙げられる。これらの中では、アルキル硫酸塩及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩が好ましい。塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩等が挙げられる。これらの塩の中では、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩やカリウム塩、及びそれら塩の混合物も好ましい。

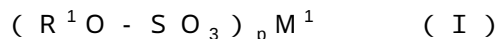
【0012】

アルキル硫酸塩及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩は、いずれも、例えば、高級アルコール、又は高級アルコールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加して得られる付加物を、硫酸化し、さらに中和することにより得られる。なお、硫酸化反応時には、10重量%以下、好ましくは5重量%以下の範囲内で未反応物が存在していても良い。

【0013】

アルキル硫酸塩としては、例えば、式(I)で表されるアルキル硫酸塩等が挙げられる。

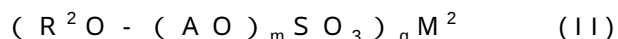
【0014】



(式中、 R^1 は炭素数8～24、好ましくは8～18の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、 M^1 はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アルカノール置換若しくは無置換のアンモニウム基等の陽イオン、 p は M^1 の価数であって1又は2を示す。)

またポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩としては、例えば、式(II)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。

【0015】



(式中、 R^2 は炭素数8～24の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、 A は炭素数2～4のアルキレン基を示し、 m 個の A は同一であっても異なっても良い。 m はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0.05～20の数である。 M^2 はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アルカノール置換若しくは無置換のアンモニウム基

10

20

30

40

50

等の陽イオン、 q は M^2 の価数であって1又は2を示す。)

式(II)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩のアルキレンオキシサイドの平均付加モル数 m は、優れた粒状物性を得る観点及び粒状でのケーキング性を抑制させる観点から、0.05～2.0が好ましく、0.1～1.0がさらに好ましく、0.2～0.8が特に好ましい。また R^2 は、粉末化した際のケーキング性や粒子の溶解性の観点から、炭素数8～20、更に8～18、特に10～18のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、アルキル基が更に好ましい。 AO は、炭素数2～3、特に2のオキシアルキレン基が好ましい。 M^2 は、 Na 、 K 等のアルカリ金属原子、 Ca 、 Mg 等のアルカリ土類金属原子、又はアルカノール置換もしくは無機置換のアモニウム基が好ましく、更にアルカリ金属原子、特に Na が好ましい。 q は1又は2が好ましく、1が更に好ましい。

【0016】

式(II)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩のうち、特に好ましいものとして、式(III)で表される化合物が挙げられる。

【0017】



(式中、 R^3 は炭素数8～20、好ましくは10～18の直鎖アルキル基、 n はアルキレンオキシサイドの平均付加モル数を示す0.05～2の数である。 A 、 q 及び M^2 は前記の意味を示す。)

式(II)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩は、また、アルキレンオキシサイドの付加分布に特に制限はなく、ブロード及びナロー分布等の既知の方法で得られる付加分布で良い。

【0018】

本発明のアニオン界面活性剤は、洗浄性能とケーキング性の両方を満足させる観点から、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩と、アルキレンオキシサイドが付加していないアルキル硫酸塩とを一定比率で含有する混合物であることが好ましい。アルキル硫酸塩の含有量は、アニオン界面活性剤中30～95重量%が好ましく、50～90重量%が更に好ましい。またポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩の含有量は、アニオン界面活性剤中5～70重量%が好ましく、10～50重量%がより好ましい。

【0019】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤ペーストは、例えば、下記に示す(1)～(3)の方法で調製することができる。

(1)炭素数8～24、好ましくは8～20のアルコール(以下高級アルコールという)にアルキレンオキシサイドを平均付加モル数0.05～2.0、好ましくは0.05～2となるように付加した高級アルコールのアルキレンオキシサイド付加物を、硫酸化し、中和する方法。

(2)高級アルコールと高級アルコールのアルキレンオキシサイド付加物を、混合物のアルキレンオキシサイド平均付加モル数が0.05～2.0、好ましくは0.05～2になるように混合した後、硫酸化し、中和する方法。

(3)高級アルコール及び高級アルコールのアルキレンオキシサイド付加物を予め別々に硫酸化し、中和したものを、混合物のアルキレンオキシサイド平均付加モル数が0.05～2.0、好ましくは0.05～2になるように混合する方法。

【0020】

硫酸化及び中和は、既知の方法で行なうことができる。硫酸化に用いる硫酸化剤としては、三酸化硫黄又はクロルスルホン酸が好ましい。三酸化硫黄ガスを使用する際は、通常、不活性ガス、好ましくは乾燥空気又は窒素で希釈して、三酸化硫黄ガス濃度として1～8体積%、好ましくは1.5～5体積%の気体混合物として使用する。中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。

【0021】

尚、本発明のアニオン界面活性剤ペーストに含有される未反応分は、純度の低下、粉体のケーキング性を悪化させる要因となるため、好ましくないが、5重量%以下なら許容で

10

20

30

40

50

き、より好ましくは2重量%以下である。ここで、未反応分とは、硫酸化されなかったアルコール、アルコキシレート、更には反応から副生した微量のヒドロカーボン、ワックスを含む。

【0022】

本発明のアニオン界面活性剤ペーストの有効成分含量は、流動性や、乾燥時のエネルギー負荷を減らす観点から、60～80重量%が好ましい。

【0023】

また、アニオン界面活性剤ペーストは、水溶性無機塩を含有しても良い。水溶性無機塩の代表例としては、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム（芒硝）、炭酸ナトリウム等が挙げられる。これらの水溶性無機塩は、そのままの状態でも添加してもよいが、反応によって副生させても良い。例えば、アニオン界面活性剤ペーストに色相改善の目的でNaClO（次亜塩素酸ナトリウム）を添加した場合には、NaCl（塩化ナトリウム）が副生する。用途が限定されるが、このように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、塩化ナトリウムを無機塩として副生させることもできる。

10

【0024】

〔工程1〕

本発明における工程1は、アニオン界面活性剤に対して、1～50重量%の該アニオン界面活性剤以外の粉体原料と、該アニオン界面活性剤とを、水分4～15重量%の条件下に混合する工程である。

20

【0025】

工程1で用いるアニオン界面活性剤としては、アニオン界面活性剤の粉体、アニオン界面活性剤ペーストが挙げられ、アニオン界面活性剤ペーストの配合割合を変えて、上記分量になるように制御することが好ましい。また、本発明の工程2で得られた粒状物の一部を、工程1のアニオン界面活性剤として用いることもできる。更に、粒状物を粉砕して用いても良い。

【0026】

工程1で用いられるアニオン界面活性剤以外の粉体原料としては、水溶性無機塩及び非水溶性無機塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するものが好ましい。

【0027】

水溶性無機塩としては、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム（芒硝）、炭酸ナトリウム等が挙げられる。非水溶性無機塩としては、例えば、ケイ酸塩、炭酸塩等のアルカリ剤、クエン酸塩、ゼオライト等の2価金属イオン捕捉剤等が挙げられる。

30

【0028】

粉体原料の粒径は、乾燥速度と最終造粒物の粒度制御、ハンドリング性の観点から、500μm以下が好ましく、300μm以下がより好ましく、200μm以下が更に好ましい。また、作業におけるハンドリング性、低発塵性の観点から、100μm以上であることが好ましい。

【0029】

尚、粉体原料を製造するための粉砕機としては、特に限定はされないが、アトマイザー、コーミル、ピンミル、パルベライザー、フィッツミル、ネビュラサイザー等が挙げられる。中でも、できるだけ微細かつ均一に粉砕できるものが好ましい。

40

【0030】

工程1において、アニオン界面活性剤以外の粉体原料の割合は、粉体原料を含有しないものと組成的に優位差を発現させる観点から、アニオン界面活性剤に対して1重量%以上であり、3重量%以上が好ましく、5重量%以上がより好ましい。また界面活性剤を用いずに混合物の水分を15重量%以下に調整する観点から、50重量%以下であり、40重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましく、20重量%以下が更に好ましく、10重量%以下が更に好ましい。

【0031】

工程1において、アニオン界面活性剤以外の粉体原料とアニオン界面活性剤とを混合す

50

る際の水分量は、粒度組成が均一な粒状アニオン界面活性剤を得る観点から、4重量%以上であり、5重量%以上が好ましく、6重量%以上が更に好ましい。また、ゲル化せずに粒状のアニオン界面活性剤を得る観点から、15重量%以下であり、13重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。

【0032】

工程1において用いられる混合装置は特に限定されず、工程2で用いる攪拌翼及び解砕翼を有する造粒機を、工程1でも用いることができる。また、工程1における温度は、75以下が好ましい。工程1における圧力は、常圧(101.3kPa)で処理することができるが、操作品温を低くして、ペースト及び造粒物の分解を抑制する観点から、0.67~40kPaが好ましく、更に真空ポンプへの負担や造粒機の気密性の観点から、2.7~40kPaが好ましく、特に4.0~8.0kPaが好ましい。

10

【0033】

[粉化工程]

本発明においては、粗粒を低減し、粒度をシャープにする観点から、工程1と工程2の間に、工程1で得られた混合物を、温度が50を越えない範囲まで攪拌下で昇温して粉化する工程を有することが好ましい。

【0034】

[工程2]

本発明における工程2は、工程1又は粉化工程で得られた混合物に、減圧下でアニオン界面活性剤ペーストを添加しつつ、乾燥と同時に造粒を行う工程である。ここで、アニオン界面活性剤ペーストに含有されるアニオン界面活性剤は、工程1で用いたアニオン界面活性剤とは、同一の化合物または同一の構成成分であっても、異なるものであっても良いが、生産性の点で、同一の界面活性剤を用いることが望ましい。

20

【0035】

工程2における造粒は、攪拌翼及び解砕翼を有する造粒機内で行うことが好ましい。また、粒状物の温度が、好ましくは35~75、更に好ましくは40~75、特に好ましくは45~70の範囲内で、乾燥中の温度変化が±5以内、更に好ましくは±2以内、特に好ましくは±1以内となるように制御しながら乾燥と同時に造粒を行うことが好ましい。このように温度変化や粒状アニオン界面活性剤の粒径を制御する方法としては、(1)アニオン界面活性剤ペーストの添加量及び添加速度、(2)造粒機内の圧力、(3)造粒機内のジャケット温度、(4)造粒機内への空気及び又は不活性ガスの導入、(5)造粒機の羽根のフルード数等を適切に調整する方法が挙げられる。以下、各方法について詳述する。

30

【0036】

(1)アニオン界面活性剤ペーストの添加量及び添加速度

アニオン界面活性剤ペーストの添加量及び添加速度は、粒状物の温度が上記範囲内になるように制御することが好ましい。アニオン界面活性剤ペーストの添加量は、アニオン界面活性剤ペーストと工程1又は粉化工程で得られた混合物の重量比が、1/10~10/1、更に4/4~7/1となる割合が好ましい。また、添加速度に関しては、ペーストを滴下し始めてから操作温度に達するまでの時間が長いと造粒物が得にくく、又、滴下速度が速すぎると粗粒化する場合があります、安定運転しずらくなってしまうことがある。この為、操作温度に達するまでの時間とペースト添加時間との比は、1/50~1/3が好ましい。

40

【0037】

(2)造粒機内の圧力

造粒機内の圧力は、操作品温を低くして、ペースト及び造粒物の分解を抑制する観点から、0.67~40kPaが好ましく、更に真空ポンプへの負担や造粒機の気密性の観点から、2.7~40kPaが好ましく、特に4.0~8.0kPaが好ましい。

【0038】

(3)造粒機内のジャケット温度

50

造粒機の加熱源としては、温水ジャケット、電気トレーシング等が挙げられるが、温水ジャケットが好ましく、またジャケット温度は、115以下が好ましく、更に好ましくは100以下、更に熱に敏感な原料にも適用させる観点から、90以下が特に好ましい。

【0039】

(4) 造粒機内への空気及び又は不活性ガスの導入

本発明においては、アニオン界面活性剤ペーストの添加中に、乾燥をより効果的に実施させるために造粒機へ空気及び/又は不活性ガスを導入しても良い。導入量は、好ましくは2~30L/min、より好ましくは3~10L/minである。

【0040】

(5) 造粒機の羽根のフルード数

本発明においては、圧密化の促進や、付着層を十分に形成させて粒度分布を狭くする観点から、以下の式で定義される造粒機の羽根のフルード数が1~5であることが好ましく、更に好ましくは1.5~4である。

【0041】

$$Fr = V / [(R \times g)^{0.5}]$$

(式中、Frはフルード数を、Vは攪拌翼の先端の周速[m/sec]を、Rは攪拌翼の回転半径[m]を、gは重力加速度[m/sec.²]を示す。)

工程2で使用される造粒機は、攪拌翼と解砕翼が装備され、攪拌翼が回転する際に攪拌翼と壁面との間にクリアランスを形成するものが好ましい。平均クリアランスは1~30mmが好ましく、更に好ましくは3~10mmである。平均クリアランスが1mm以上では付着層の圧密度が適度で、造粒機が過動力とならない。また平均クリアランスが30mm以下であると圧密化の効率がよく、粒度分布がブロードとならず、生産性が良好である。

【0042】

本発明に好ましく用いられる造粒機としては、例えば、バッチ式のものとしてヘンシェルミキサー[三井三池化工機(株)製]、ハイスピードミキサー[深江パウテック(株)製]、パーチカルグラニュレーター[(株)パウレック製]、レディゲミキサー[松坂技研(株)製]、プロシェアミキサー[太平洋機工(株)製]等が挙げられ、特に好ましくは、レディゲミキサー[松坂技研(株)製]、ハイスピードミキサー[深江パウテック(株)製]、プロシェアミキサー[太平洋機工(株)製]である。連続式のものとして連続式レディゲミキサー(中速ミキサー:滞留時間が比較的長い)や、高速ミキサーとして(滞留時間が比較的短い)CBリサイクラー(Loedige製)、タービュライザー(ホソカワミクロン(株)製)、シュギミキサー((株)パウレック製)、フロージェットミキサー((株)粉研製)等の造粒機を真空下で乾燥できる仕様にしたものが挙げられる。

【0043】

本発明に用いる造粒機は、内部の温度(品温)を調節するためのジャケットを具備するものや、ガス吹き込み操作を行なうためのノズルを具備するものが好適である。このようなより好ましい造粒機的具体例としては、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報、特許第3165700号公報記載のものが挙げられる。

【0044】

本発明において、攪拌翼及び解砕翼を有する造粒機を用いると、アニオン界面活性剤ペーストを造粒して造粒機の壁に付着させても、造粒機の過動力(過負荷)、造粒性の低下(粗粒の発生)等が起こることなく高密度を有する造粒物を製造することができるので好ましい。

【0045】

工程2においては、乾燥と同時に造粒を行なうため、ガスを吹き込みつつ行なう方が好ましい。これは、水分を蒸発させ、かつ得られる粒状物を、ガスを用いて冷却させることにより粒状物が大きな塊となるのを抑制するためである。かかるガスとしては、窒素ガス、空気等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

また、工程 2 においては、アニオン界面活性剤ペーストを添加終了後、微粉が残っている場合があるため、実質的に解砕翼を回転させずに、攪拌翼のみ回転させる工程を有することが、微粉の取込みを行なう観点から好ましい。

【 0 0 4 7 】

また、本発明の製造法によって得られた粒状アニオン界面活性剤は、必要に応じて、例えばケーキング性をさらに向上させるために、A 型、P 型、X 型、Y 型ゼオライト等の結晶性アルミノ珪酸塩や芒硝等の無機粉体やアルキル硫酸塩粉体によって粒子表面を被覆するために、これらを添加しても良い。

【 0 0 4 8 】

10

また、本発明の製造法によって得られた粒状アニオン界面活性剤は、造粒物自体の美観向上のために、既知の顔料又は染料等の着色剤により着色しても良い。着色方法としては、特に限定されないが、例えば、特開平 2 - 2 5 8 8 7 2 号公報記載の色素又は顔料を含む水溶液を粒状アニオン界面活性剤表面にスプレーして着色する方法や、特開平 1 1 - 1 5 8 4 9 3 号公報記載の染料あるいは顔料をペースト中に適量配合して粒状アニオン界面活性剤に着色する方法等を使用しても良い。使用される着色剤は特に限定されないが、溶解もしくは分散性が高いものが好ましく、例えば、べんがら、群青、リオノールグリーン、赤 2 2 6 号、赤 4 0 5 号、青 1 号等が好ましい。

【 0 0 4 9 】

[粒状アニオン界面活性剤]

20

本発明の方法により得られる粒状アニオン界面活性剤は、アニオン界面活性剤自体の機能を有効に発揮させる観点から、アニオン界面活性剤含有量が 8 0 ~ 9 9 . 5 重量%であり、9 0 ~ 9 9 . 0 重量%が好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明の方法により得られる粒状アニオン界面活性剤を粒度別に分級した時の、下記式 (IV) で表されるアニオン界面活性剤以外の粉体原料含有量の標準偏差 σ は、1 . 5 0 以下であることが好ましく、1 . 0 以下がより好ましく、0 . 5 以下が更に好ましい。

【 0 0 5 1 】

【 数 2 】

30

$$\sigma = \sqrt{[(t1 - Ave)^2 + (t2 - Ave)^2 + \dots + (tn - Ave)^2] / n} \quad (IV)$$

【 0 0 5 2 】

[式中、 σ = アニオン界面活性剤以外の粉体原料含有量の標準偏差、 tn = 設定した粒度範囲でのアニオン界面活性剤以外の粉体原料濃度 (%)、 Ave = 全粒度範囲のアニオン界面活性剤以外の粉体原料の平均濃度 (%) を示す。]

本発明の粒状アニオン界面活性剤は、必要により、その他の添加剤を含有することができる。その他の添加剤としては、例えば、珪酸塩、炭酸塩等のアルカリ剤、クエン酸塩、ゼオライト等の 2 価金属イオン捕捉剤、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等の再汚染防止剤、その他、ケーキング防止剤、酸化防止剤等が挙げられる。かかるその他の添加剤は、本発明の目的が阻害されない範囲で用いることができる。

40

【 0 0 5 3 】

本発明の粒状アニオン性界面活性剤は、水や未反応アルコール等を含有しても良い。本発明の粒状アニオン界面活性剤の好ましい組成は、アルキル硫酸塩 6 0 ~ 8 0 重量%、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩 1 8 ~ 3 8 重量%、水 0 . 5 ~ 2 . 5 重量%、アルコール 0 . 5 ~ 2 . 0 重量%、無機塩 1 . 0 ~ 2 . 0 重量%である。

【 0 0 5 4 】

本発明の粒状アニオン界面活性剤の物性としては、以下のものが好ましい。

【 0 0 5 5 】

50

(a) 平均粒径は、 $500 \sim 2000 \mu\text{m}$ が好ましく、更に $1000 \sim 1500 \mu\text{m}$ が好ましい。尚、本発明における平均粒径は、JIS Z 8801の標準ふるいを用いて5分間振動させた後の篩目のサイズによる重量分率から測定される。

【0056】

(b) 嵩密度は、 $300 \sim 1000 \text{ kg/m}^3$ が好ましく、更に $600 \sim 800 \text{ kg/m}^3$ が好ましい。本発明における嵩密度は、JIS K 3362で規定された方法で求められる値である。

【0057】

(c) 粒状物の水分は、 $0.3 \sim 2.5$ 重量%が好ましく、ケーキング性の観点から $0.3 \sim 2.0$ 重量%が更に好ましく、ダスト量を低減させる観点から $1.0 \sim 2.0$ 重量%が特に好ましい。粒状物の水分の測定法は、特に限定されず、加熱減量法、蒸留法、カールフィッシャー法(JIS K 0068)等の方法で測定されるが、本明細書中の水分量は、カールフィッシャー法(JIS K 0068)で測定した値である。

10

【0058】

(d) 1重量%の水溶液のpH値は、 $7.5 \sim 11.5$ が好ましく、更に好ましくは $8.0 \sim 10.0$ である。本発明におけるpH値は、1重量%濃度になるように水(25)に粒状物を溶解させた水溶液を作製し、その水溶液のpHを測定することによって求めることができる。

【0059】

(e) 流動性は、10秒以下が好ましく、更に8秒以下が好ましい。本発明における流動性は、JIS K 3362に規定の嵩密度測定用ホッパーから100mLの粒状物が流出するのに要する時間である。

20

【0060】

(f) ケーキング性試験によるふるい通過率は、85%以上が好ましく、更に90%以上が好ましく、95%以上が特に好ましい。本発明のケーキング性の測定法は、粒状アニオン界面活性剤を、 $0.04 \times 70 \times 100 \text{ mm}$ のチャック付きビニール袋に70g封入し、その上から 1000 kg/m^2 の荷重を均等にかけ、保存温度50で30日保存した後、 $2000 \mu\text{m}$ のふるい上に静置させて、10回打った後の $2000 \mu\text{m}$ の篩目の通過率で造粒物のケーキング性の評価を行なうものである。

【0061】

30

(g) 球形度は、 0.85 以上が好ましく、更に 0.90 以上が好ましく、特に 0.95 以上が好ましい。本発明の球形度は、好ましくは画像解析により測定される。具体的な測定方法は、特に限定されないが、例えば特開2003-130785号公報記載の方法等が挙げられる。この方法は、押出粒子を平坦面上で重なることなく分散させて撮像し、得られた画像データより画像処理で抽出した各粒子画像データについて、球形度等を測定する方法である。本発明の粒子の球形度は、この方法を用いて測定しており、測定値の安定性の観点から少なくとも4000個以上の粒子を測定している。

【0062】

(h) 色相は、Klett値で1~20が好ましく、1~15が更に好ましい。Klett値は、粒状アニオン界面活性剤を10重量%の濃度に溶解させ、その溶解液を吸光計を使用することによって、10mmセル、420nmの波長を用いて測定する。

40

【実施例】

【0063】

例中の%は、特記しない限り重量%である。

【0064】

合成例1

内径16mmφ、長さ5mの薄膜流下型反応器内に、2.0体積%の三酸化硫黄ガスと共に、アルキル基の炭素数12~16でその分布が $C_{12}/C_{14}/C_{16} = 67\%/28\%/5\%$ である高級アルコール(分子量199)を、60で連続的に投下し反応させた。高級アルコールに対する三酸化硫黄ガスの反応モル比が1.01となるように流量を調節した。

50

得られた硫酸化物を 32.2% 水酸化ナトリウム水溶液で中和し、75% リン酸（緩衝剤）を添加した後、32.1% 水酸化ナトリウム水溶液で $pH = 10$ に微調整した。得られたアルキル硫酸ナトリウム塩ペースト（以下ペースト 1 という）の有効成分は 75.1% であった。

【0065】

実施例 1

容量 65 L の真空乾燥機[深江パウテック（株）製、FMD-65J 型]にアルキル硫酸ナトリウム塩の粉体[EMAL 10P-HD：花王（株）製、平均粒径 0.03 mm] 4.3 kg と硫酸ナトリウム[四国化成（株）製芒硝、平均粒径 0.03 mm] 0.67 kg を添加した。次にジャケット温度 65℃、機内圧力 5.3 kPa、攪拌翼回転数 200 rpm、解砕翼回転数 2000 rpm の条件で、40℃ に加温したペースト 1 を 1000 kg/h $\cdot$ m³ で 6.5 kg 添加した。その時の混合物水分は 7.2% であった。その時のアニオン界面活性剤に対する芒硝の比率は 6.8% であった。その後、品温 45 $\pm$ 3℃ になるようにペースト 1 を総計 20.3 kg まで添加し、乾燥と造粒を同時に行った。初めに加えた 4.3 kg の粉体も含め、得られたアルキル硫酸ナトリウム粉粒体の重量は 20.3 kg であった。

10

【0066】

得られた造粒物の平均粒径は 1.2 mm、水分 1.9%、重量頻度（2.0 mm 以上）39.6%、重量頻度（0.125 mm 以下）13.4% であった。また前記式（IV）で表される粉体の粒度別芒硝濃度の標準偏差 σ は 0.38 であった。

20

【0067】

実施例 2

容量 65 L の真空乾燥機[深江パウテック（株）製、FMD-65J 型]にアルキル硫酸ナトリウム塩の粉体[EMAL 10P-HD：花王（株）製、平均粒径 0.03 mm] 4.3 kg と硫酸ナトリウム[四国化成（株）製芒硝、平均粒径 0.03 mm] 0.67 kg を添加した。次にジャケット温度 65℃、機内圧力 5.3 kPa、攪拌翼回転数 200 rpm、解砕翼回転数 2000 rpm の条件で、40℃ に加温したペースト 1 を 923 kg/h $\cdot$ m³ で 5.0 kg 添加した。その時の混合物水分は 7.8% であった。その時のアニオン界面活性剤に対する芒硝の比率は 7.7% であった。その後、品温 50 $\pm$ 3℃ になるようにペースト 1 を総計 20.1 kg まで添加し、乾燥と造粒を同時に行った。初めに加えた 4.3 kg の粉体も含め、得られたアルキル硫酸ナトリウム塩粉粒体の重量は 19.6 kg であった。

30

【0068】

得られた造粒物の平均粒径は 0.2 mm、水分 2.0%、重量頻度（2.0 mm 以上）7.3%、重量頻度（0.125 mm 以下）33.6% であった。また前記式（IV）で表される粉体の粒度別芒硝濃度の標準偏差 σ は 0.48 であった。

【0069】

実施例 3

容量 65 L の真空乾燥機[深江パウテック（株）製、FMD-65J 型]にアルキル硫酸ナトリウム塩の粉体[EMAL 10P-HD：花王（株）製、平均粒径 0.03 mm] 4.3 kg と硫酸ナトリウム[四国化成（株）製芒硝、平均粒径 0.03 mm] 0.67 kg を添加した。次にジャケット温度 65℃、機内圧力 5.3 kPa、攪拌翼回転数 200 rpm、解砕翼回転数 2000 rpm の条件で、40℃ に加温したペースト 1 を 1649 kg/h $\cdot$ m³ で 5.4 kg 添加した。その時の混合物水分は 9.6% であった。その時のアニオン界面活性剤に対する芒硝の比率は 7.4% であった。その後、ペースト 1 の供給のみを停止し攪拌を再開し、品温が 50℃ に達した時点からペースト 1 の供給を再開し、品温 45 $\pm$ 3℃ になるようにペースト 1 を総計 20.2 kg まで添加し、乾燥と造粒を同時に行った。初めに加えた 4.3 kg の粉体も含め、得られたアルキル硫酸ナトリウム塩粉粒体の重量は 20.3 kg であった。

40

【0070】

50

得られた造粒物の平均粒径は1.2 mm、水分2.7%、重量頻度(2.0 mm以上)15.3%、重量頻度(0.125 mm以下)1.3%であった。また前記式(IV)で表される粉体の粒度別芒硝濃度の標準偏差 σ は0.68であった。

【0071】

実施例4

容量2500 Lの真空乾燥機[深江パウテック(株)製、FMD-1200JE型]にアルキル硫酸ナトリウム塩の粉体[EMAL 10P-HD:花王(株)製、平均粒径0.03 mm]130 kgと硫酸ナトリウム[四国化成(株)製芒硝、平均粒径0.11 mm]20.5 kgを添加した。次にジャケット温度65℃、機内圧力4.0 kPa、攪拌翼回転数70 rpm、解砕翼回転数1800 rpmの条件で、40℃に加温したペースト1を360 kg/h $\cdot$ m³で175 kg添加した。その時の混合物水分は5.9%であった。その時のアニオン界面活性剤に対する芒硝の比率は7.3%であった。その後、ペースト1の供給のみを停止し攪拌を再開し、品温が43.5℃に達した時点からペースト1の供給を再開し、品温44 $\pm$ 3℃になるように乾燥と造粒を同時に行った。初めに加えた130 kgの粉体も含め、得られたアルキル硫酸ナトリウム塩粉粒体の重量は677 kgであった。

10

【0072】

得られた造粒物の平均粒径は0.3 mm、水分は1.1%、重量頻度(2.0 mm以上)0.3%、重量頻度(0.125 mm以下)5.1%であった。また前記式(IV)で表される粉体の粒度別芒硝濃度の標準偏差 σ は1.27であった。

20

【0073】

比較例1

容量2500 Lの真空乾燥機[深江パウテック(株)製、FMD-1200JE型]にアルキル硫酸ナトリウム塩の粉体[EMAL 10P-HD:花王(株)製、平均粒径0.03 mm]160 kgと硫酸ナトリウム[四国化成(株)製芒硝、平均粒径0.11 mm]20 kgを添加した。次にジャケット温度65℃、機内圧力4.0 kPa、攪拌翼回転数70 rpm、解砕翼回転数1800 rpmの条件で、40℃に加温したペースト1を品温44 $\pm$ 3℃になるように添加し、乾燥と造粒を同時に行った。初めに加えた160 kgの粉体も含め、得られたアルキル硫酸ナトリウム塩粉粒体の重量は600 kgであった。

30

【0074】

得られた造粒物の平均粒径は0.5 mm、水分は0.9%であった。また前記式(IV)で表される粉体の粒度別芒硝濃度の標準偏差 σ は8.05であった。

【0075】

比較例2

容量65 Lの真空乾燥機[深江パウテック(株)製、FMD-65J型]にアルキル硫酸ナトリウム塩の粉体[EMAL 10P-HD:花王(株)製、平均粒径0.03 mm]4.3 kgと硫酸ナトリウム[四国化成(株)製芒硝、平均粒径0.03 mm]0.67 kgを添加した。次にジャケット温度65℃、機内圧力4.0 kPa、攪拌翼回転数200 rpm、解砕翼回転数2000 rpmの条件で、40℃に加温したペースト1を品温45 $\pm$ 3℃になるように添加し、乾燥と造粒を同時に行った。初めに加えた4.3 kgの粉体も含め、得られたアルキル硫酸ナトリウム塩粉粒体の重量は19 kgであった。

40

【0076】

得られた造粒物の平均粒径は0.4 mm、水分は2.9%であった。また前記式(IV)で表される粉体の粒度別芒硝濃度の標準偏差 σ は3.25であった。

【0077】

比較例3

容量65 Lの真空乾燥機[深江パウテック(株)製、FMD-65J型]にアルキル硫酸ナトリウム塩の粉体[EMAL 10P-HD:花王(株)製、平均粒径0.03 mm]4.3 kgと硫酸ナトリウム[四国化成(株)製芒硝、平均粒径0.11 mm]0.67 kgを添加した。次にジャケット温度65℃、機内圧力5.3 kPa、攪拌翼回転数200 r

50

p m、解砕翼回転数 2 0 0 0 r p m の条件で、4 0 に加温したペースト 1 を 7 3 6 k g / h r ・ m³ で 5 . 1 k g 添加した。その時の混合物水分は 3 . 3 % であった。その時のアニオン界面活性剤に対する芒硝の比率は 7 . 6 % であった。その後、ペースト 1 の供給のみを停止し攪拌を再開し、品温が 3 7 . 6 に達した時点での水分は 1 . 9 % であり、また前記式 (IV) で表される粉体の粒度別芒硝濃度の標準偏差 σ は 6 . 7 5 であった。

【 0 0 7 8 】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の製造条件及び得られた粒状アニオン界面活性剤の物性をまとめて表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

【表 1】

			実施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
工 程 1	乾燥機・乾燥条件								
	容量	L	65	65	65	2500	2500	65	65
	ジャケット温度	°C	65	65	65	65	65	65	65
	添加芒硝								
	粒径	mm	0.03	0.03	0.03	0.11	0.11	0.03	0.11
	仕込量	kg	0.67	0.67	0.67	20.5	20	0.67	0.67
	ベースアニオン界面活性剤粉体								
	粒径	mm	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	仕込量	kg	4.3	4.3	4.3	130	160	4.3	4.3
	添加ペースト								
	添加ペースト量	kg	6.5	5.0	5.4	175	—	—	5.1
	有効分	%	75.1	75.1	75.1	75.1	—	—	75.1
	有効分量	kg	4.9	3.8	4.1	131.4	—	—	3.8
	混合物								
粉 化 工 程	芒硝／AS*	%	6.8	7.7	7.4	7.3	11.1	13.5	7.6
	混合物水分	%	7.2	7.8	9.6	5.9	0	0	3.3
	粉化温度	°C	—	—	50	43.5	—	—	37.6
	粉末水分	%	—	—	3.1	2.2	—	—	1.9
工 程 2	粉末粒径	mm	—	—	0.4	0.3	—	—	—
	乾燥条件								
	機内粉体温度(表示)	°C	45.2	50.7	45.3	44	44	45.1	42.4
	機内圧力	kPa	5.3	5.3	5.3	4.0	4.0	4.0	5.3
	乾燥結果								
	総添加ペースト量	kg	20.3	20.1	20.2	699	700	20.2	—
	総乾燥時間	min	41	52	52.5	172	212	51	—
	製品アニオン界面活性剤造粒物								モチ化時
	有効分	%	94.1	93.6	93.3	95.5	95.8	93.1	—
	造粒物水分	%	1.9	2.0	2.7	1.1	0.9	2.9	—
	造粒物平均粒径	mm	1.2	0.2	1.2	0.3	0.5	0.4	—
	出来高(拔出量)	kg	20.3	19.6	20.3	677	600	19	—
	粒度別芒硝濃度	%	2.7-4.0	3.0-4.4	2.5-5.0	1.8-5.9	0.7-18.4	2.9-14.4	7.0-29.0
	製品芒硝濃度	%	3.3	3.7	3.3	2.7	2.6	3.3	—
	未反応分	%	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	—
	標準偏差σ(STDEVP)		0.38	0.48	0.68	1.27	8.05	3.25	6.75

*: アニオン界面活性剤に対する芒硝の重量比率(%)

フロントページの続き

(72)発明者 松元 樹

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

(72)発明者 藤岡 徳

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

F ターム(参考) 4H003 AB27 BA10 CA20 DA01 DA02 DA17 EA12 ED02