

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 17/06

C11D 11/00 C11D 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98814373.9

[43] 公开日 2001 年 12 月 19 日

[11] 公开号 CN 1327477A

[22] 申请日 1998.12.22 [21] 申请号 98814373.9

[86] 国际申请 PCT/US98/27230 1998.12.22

[87] 国际公布 WO00/37605 英 2000.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.22

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 M·坎达萨米 Y·纳卡穆拉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 邵红

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

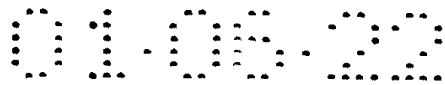
[54] 发明名称 通过附聚作用制造低堆积密度洗涤剂组合物的方法

[57] 摘要

提供一种直接从洗涤剂原料成分制造低堆积密度(低于大约 600g/L)洗涤剂组合物的方法。该方法包括在混合器中使洗涤剂粘合剂、有机酸源和碳酸盐源发生附聚,得到洗涤剂附聚体的步骤,其中在颗粒中有机酸源和碳酸盐源发生反应产生如二氧化碳的气体,还包括干燥洗涤剂附聚体使之形成洗涤剂组合物的步骤。此方法无须使用传统的喷雾干燥塔,因此对于能够用本方法制造的各种洗涤剂组合物来说,此方法是更有效、更经济 and 更灵活的。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种制备低堆积密度洗涤剂组合物的方法，该方法包括如下步骤：

5 (a) 使一种粘合剂、一种有机酸源和一种碳酸盐源在混合器中附聚，得到洗涤剂附聚体，其中在附聚体中有机酸源和碳酸盐源发生反应并产生气体；

(b) 干燥洗涤剂附聚体，使得形成堆积密度低于大约 600g/L 的洗涤剂组合物。

10 2. 如权利要求 1 的方法，其中洗涤剂组合物的堆积密度为大约 350g/L ~ 大约 500g/L。

3. 如权利要求 1 的方法，其中的酸源选自酸和酸的水合的或无水的盐，并且是选自柠檬酸、苹果酸、马来酸、富马酸、天门冬氨酸、戊二酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸或己二酸、3-cheto 戊二酸、柠革酸和它们混合物的单羧酸或多元羧酸。

15 4. 如权利要求 1 的方法，其中的碳酸盐源是平均颗粒度为大约 4 μm 或更大的碳酸盐和/或碳酸氢盐。

5. 如权利要求 1 的方法，其中的混合器具有大约 5 ~ 大约 30 秒的停留时间和大约 5m/s ~ 大约 10m/s 的顶尖速度，且其中在混合器中单位质量的能耗为大约 0.15kj/kg ~ 大约 4.20kj/kg。

20 6. 如权利要求 1 的方法，其中的粘合剂是粘度为大约 5,000 ~ 大约 100,000cps 的膏状洗涤表面活性剂。

7. 如权利要求 1 的方法，其中的混合器是高速混合器，而且其中此方法在附聚步骤之后和干燥步骤之前，进一步包括一个在中速混合器中混合洗涤剂附聚体的步骤，以使洗涤剂附聚体进一步进行附聚。

25 8. 如权利要求 1 的方法，其中的洗涤剂粘合剂和碳酸盐源在向混合器中加入有机酸源之前先进行预混。

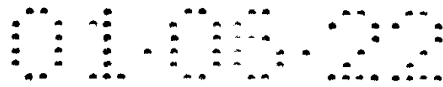
9. 制备低堆积密度洗涤剂组合物的方法，该方法包括如下步骤：

30 (a) 使一种洗涤剂粘合剂、一种有机酸源和一种碳酸盐源在高速混合器中附聚，得到洗涤剂附聚体，其中在附聚体中有机酸源和碳酸盐源发生反应并产生气体；

(b) 在中速混合器中混合所述洗涤剂附聚体，使此洗涤剂附聚体进一步发生附聚；以及

(c) 干燥洗涤剂附聚体，使得形成堆积密度低于大约 600g/L 的洗涤剂组合物。

10. 按照权利要求 1 或 9 的方法制造的低堆积密度洗涤剂组合物。



说明书

通过附聚作用制造低堆积密度洗涤剂组合物的方法

技术领域

5 本发明一般涉及一种低堆积密度洗涤剂组合物的制造方法。更具体说，本发明涉及这样一种方法，在该方法中，通过在混合器中加入粘合剂比如表面活性剂膏状物来制造低堆积密度的洗涤剂附聚体。本方法制造出自由流动的、低堆积密度的洗涤剂组合物，它可以作为通常的非浓缩洗涤剂组合物出售，或者用作“浓缩型”洗涤剂的低剂量
10 掺合成分。

发明背景

最近在洗涤剂工业中引起很大的兴趣的是一种具有低剂量体积的“浓缩型”洗衣用洗涤剂。为了使这种所谓低剂量洗涤剂容易制造，许多人试图制造高堆积密度的洗涤剂，比如密度为 600g/L 或更高。
15 当前低剂量洗涤剂的需求量特别大，因为它们节省资源而且能够以小包装出售，对消费者来说更为方便。然而，现代洗涤剂产品需要“浓缩”的程度仍然是令人不安的。实际上许多消费者，特别是在发展中国家的消费者在其各自的洗涤操作中继续喜欢高的剂量水平。因此，在制造现代洗涤剂组合物的领域中就有一种需要，使最终组合物的最后
20 的堆积密度具有灵活性。

一般说来，能够用来制造颗粒或粉末洗涤剂的方法主要有两种。第一种方法涉及到在一个喷雾干燥塔里将洗涤剂的水浆液进行喷雾干燥，制造成高孔隙率的洗涤剂颗粒。第二种方法中，将各种洗涤剂组合物进行干混，然后用粘合剂如非离子或阴离子的表面活性剂进行
25 附聚。在两种方法中，控制得到的颗粒洗涤剂堆积密度的最重要的因素是各种原料的堆积密度、孔隙率、表面积和形状，以及它们各自的化学组成。然而这些参数只能在有限的范围内变化。因此，达到实际堆积密度上的灵活性只能通过导致较低颗粒洗涤剂密度的附加的步骤。

30 在本领域中曾有许多尝试提供增大颗粒或粉末洗涤剂堆积密度的方法。曾经特别试图通过塔后处理使喷雾干燥的颗粒致密化。比如，一种尝试涉及到一种间歇的方法，其中将含有三磷酸钠和硫酸钠

的喷雾干燥的或造粒的粉末洗涤剂在 Marumerizer® 中被致密化并制成球形。这种设备包括一个基本水平的、粗糙的可转动平台，此平台位于一个基本垂直的具有光滑侧壁的圆柱体内并在其底部。然而这个方法在本质上是间歇方法，因此不大适合大规模制造粉末洗涤剂。最近还有一些尝试是想提供一种连续的方法，增大“塔后”或者喷雾干燥过的颗粒洗涤剂的堆积密度。这些方法一般需要一个将颗粒粉化或者研磨的第一设备和通过附聚来增大粉末化颗粒的堆积密度的第二设备。虽然这些方法通过处理或者使“塔后”或喷雾干燥的颗粒致密化实现了需要的堆积密度的增加，但它们没有提供一种具有灵活性的设备，可以提供较低堆积密度的颗粒。

再有，前面所叙述的所有方法主要是涉及使喷雾干燥的颗粒致密化，或者说是用另外的方法进行加工。现在，在制造颗粒洗涤剂时进行喷雾干燥的材料相对数量和种类都是有限的。比如，在得到的洗涤剂组合物中很难达到高含量的表面活性剂，而这是以更有效的方式使洗涤剂更容易制造的一个特征。因此就希望有一种方法，能够没有通常喷雾干燥技术所提出的限制来制造洗涤剂组合物。

为此，本领域充付着许多使洗涤剂组合物进行附聚的方法。比如曾试图通过在混合器中混合沸石和/或层状硅酸盐形成自由流动的附聚体的方法来使助洗剂附聚。虽然这样的尝试建议可以用他们的方法制造洗涤剂附聚体，但他们没有提供出一种机理，根据这种机理可以把呈膏状表面活性剂或其酸性前体、液体和干材料的洗涤剂原料有效地附聚成脆性的、自由流动的洗涤剂附聚体，这种附聚体的密度要比高密度（大约 600g/L）更低一些。

因此，本领域就需要有一种方法，能够从原料洗涤剂成分直接制造呈附聚体形式的低堆积密度洗涤剂组合物。对这样的方法，还需要它以更有效、更灵活和更经济的方式促进大规模制造低剂量水平以及高剂量水平的洗涤剂。现有技术都没有提供出本发明的优点和好处。

背景技术

下面的参考材料涉及到使喷雾干燥颗粒致密化：Dugan 等人的 US-4,118,333 (Colgate)、Appel 等人的 US-5,133,924 (Lever)、Bortolotti 等人的 US-5,160,657 (Lever)、Johnson 等人的 BP-1,517,713 (Unilever) 和 Curtis 的欧洲专利申请 451,894。下面的参

考材料涉及到通过附聚制造洗涤剂：Beerse 等人的 US-5,108,646 (Procter & Gamble)、Capeci 等人的 US-5,366,652 (Procter & Gamble)、Capeci 等人的 US-5,486,303 (Procter & Gamble)、Capeci 等人的 US-5,489,392 (Procter & Gamble)、Holingsworth 等人的欧洲专利申请 351,937 (Unilever) 和 Swatling 等人的 US-5,205,958。下面的参考材料涉及到膏状表面活性剂：Aouad 等人的 W093/18123 (Procter & Gamble)、Aouad 等人的 W092/18602 (Procter & Gamble)、Aouad 等人的 EP 508,543 (Procter & Gamble)、Mueller 等人的 US-5,152,932、Strauss 等人的 US-5,080,848 (Procter & Gamble)、Ofosu-Asante 等人的 US-5,066,425 (Procter & Gamble)、Jolicoeur 等人的 US-5,045,238 (Procter & Gamble)、France 等人的 US-5,665,691 (Procter & Gamble) 和 Van Zorn 等人的 EP504,986 (Shell)。

15 发明概述

本发明提供一种从原料成分直接制造附聚的低堆积密度（低于大约 600g/L）的洗涤剂组合物的方法。此方法包括附聚和干燥的步骤，前者是在一个混合器中将洗涤剂粘合剂、有机酸源和碳酸盐源进行附聚，得到洗涤剂附聚体，其中在附聚时有机酸源和碳酸盐源的反应产生气体，比如二氧化碳气体，后者是将洗涤剂附聚体干燥形成洗涤剂组合物。此方法无须使用传统的喷雾干燥塔，因此对于能够在本方法中制造的不同洗涤剂组合物来说就更有效、更经济和更灵活。

在阅读了本公开内容和所附的权利要求书之后，对于本领域的专业人员来说，本发明的这些和其它一些特征、方面和优点都将是不言而喻的。

25 发明详述

本发明提供一种从原料成分直接制造附聚的低堆积密度（低于大约 600g/L）的洗涤剂组合物的方法。此方法不使用传统的喷雾干燥塔，因此对于能够在本方法中制造的不同洗涤剂组合物来说就更有效、更经济和更灵活。再有，本方法对环境的考虑是更负责的，它无须使用喷雾干燥塔，而此塔的操作是需要较多能量的而且如果操作不当会向大气中排放出颗粒和有机挥发物。

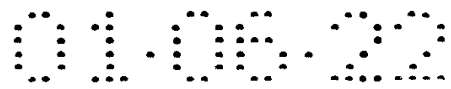
在本文中使用的术语“附聚体”指的是通过使颗粒洗涤剂进行附聚形成的粒子，或一般具有的平均颗粒度小于所形成的附聚体的粒子。除非另有说明，在本文中使用的所有百分比都是“重量百分比”，在这里所引用的文献都合并进来作为参考材料。在本文中所叙述的所有粘度都是在 70℃ 的温度下和在大约 $10 \sim 50\text{s}^{-1}$ ，优选在 25s^{-1} 的剪切力下测量的。

按照本发明的一个方面，提供一种制造低堆积密度洗涤剂组合物的方法。此方法包括附聚和干燥的步骤，前者是在一个混合器中将洗涤剂粘合剂、有机酸源和碳酸盐源进行附聚，得到洗涤剂附聚体，其中在附聚时有机酸源和碳酸盐源的反应产生气体，比如二氧化碳气体，后者是将洗涤剂附聚体干燥形成洗涤剂组合物。还提供的是用本文中叙述的本方法实施方案中任何一个所制备的低堆积密度洗涤剂产物。一般说来，与低剂量洗涤剂相反，本方法用来制造正常剂量的洗涤剂，从而，可以将得到的洗涤剂附聚体用作洗涤剂或洗涤剂添加剂。应该理解，在此处叙述的本方法根据所需的应用不同可以是连续的或者是间歇的。

方法

在本方法的第一步，将洗涤剂原料加入到一个混合器中用于附聚。为了达到小于大约 600g/L 的所需堆积密度，附聚步骤在一个混合器中进行，此时在混合器中发生洗涤剂原料的附聚。此混合器优选是一个高速的或低速的混合器。如果需要，可以任选地使用第二混合器进行进一步的附聚，这个混合器可以是低速的、中速的或高速的混合器。如在后面要详细叙述的，加入的洗涤剂原料的种类和组成可以变化。在高速混合器（如 Lödige Recycler CB, Schugi 或其它类似的设备）中洗涤剂原料的平均停留时间优选为大约 0.1~45s，而在低速或中速混合器（如 Lödige Recycler KM “Ploughshare” 或其它类似的设备）中洗涤剂原料的平均停留时间优选为大约 0.5~15min。

洗涤剂原料优选包括（1）一种洗涤剂粘合剂，比如高粘度膏状表面活性剂、非离子表面活性剂和其它粘性粘合剂如聚乙二醇，（2）一种有机酸源，和（3）一种碳酸盐源，下面将要更充分地叙述它们的各组分。有机酸源和碳酸盐源在颗粒内反应并产生气体，比如二氧



化碳，如此就在颗粒内形成了空隙。这当然导致具有比较低堆积密度的更多孔的附聚体。在混合器内的平均停留时间优选为大约 5 ~ 大约 30s，该混合器的顶尖速度 (tip speed) 为大约 5m/s ~ 大约 10m/s，混合器中单位质量的能耗为大约 0.15kj/kg ~ 大约 4.20kj/kg，更优选的是，平均停留时间为大约 10 ~ 大约 15s，该混合器的顶尖速度为大约 6m/s ~ 大约 8m/s，混合器中单位质量的能耗为大约 0.15kj/kg ~ 大约 2.5kj/kg，而最优选的是，平均停留时间优选为大约 10 ~ 大约 15s，该混合器的顶尖速度为大约 6.5m/s ~ 大约 7.5m/s，混合器中单位质量的能耗为大约 0.15kj/kg ~ 大约 1.30kj/kg。产生的附聚体的堆积密度优选为大约 350g/L ~ 大约 500g/L。

优选先将洗涤剂粘合剂和碳酸盐源预混合，并将预混合物在混合器中加入到有机酸源中。有机酸源与碳酸盐源的摩尔比优选为大约 1:1 ~ 大约 1:8，更优选为大约 1:1 ~ 大约 1:4。

干燥可以是一个任选的步骤，为的是进一步降低附聚体的堆积密度。在这方面，在已知的任何一种干燥设备中使用的干燥温度将优选为大约 50℃ ~ 大约 300℃，更优选为大约 80℃ ~ 大约 250℃，甚至更加优选为大约 100℃ ~ 大约 250℃。

此加热或干燥步骤增强了附聚体的自由流动性，使得到的附聚体产生了“绒毛状”或“蓬松的”物理特性，在实际上降低了附聚体的堆积密度。为此，从混合器 (或任选的中速混合器) 出来的洗涤剂附聚体优选含有至少大约 3wt%，更优选至少大约 5wt%，最优选大约 5% ~ 大约 15wt% 的水分。本方法还任选包括在混合器中喷水的步骤，以保证在洗涤剂附聚体中包含上述的水量。虽然不准备受理论的约束，但应当认为在本方法的附聚过程中，包在附聚体中的水分在受到介电加热时，立即或迅速蒸发，引起附聚体在干燥器里“膨化”为绒毛状的、轻的低堆积密度附聚体颗粒。

由本方法制造的洗涤剂附聚体优选含有大约 12% ~ 大约 55% 的，更优选含有大约 35% ~ 大约 55% 的，最优选含有大约 45% ~ 大约 55% 的表面活性剂。按照本发明方法得到的洗涤剂附聚体的颗粒间和颗粒内孔隙率为大约 5% ~ 大约 60%，更优选为大约 35% ~ 大约 50%。

此外，致密化附聚体的一个属性是相对颗粒度。本发明方法提供

的洗涤剂附聚体一般具有的中值颗粒度为大约 $250\mu\text{m}$ ~ 大约 $2000\mu\text{m}$ ，更优选为大约 $600\mu\text{m}$ ~ 大约 $850\mu\text{m}$ 。可以使用任选的中速混合器来得到上述的中值颗粒度。正如在本文中使用的，“中值颗粒度”指的是单个的附聚体，而不是单个的颗粒或洗涤剂粒子。前面提到的孔隙率和颗粒度结合在一起就导致了堆积密度值小于 600g/L 的附聚体。这样的特征在制造具有不同剂量水平的洗衣洗涤剂以及其它颗粒状组合物，比如洗碗组合物时是特别有用的。

任选的工艺步骤

在本方法的一个任选步骤中，从混合器或中速混合器（如果使用的话）中出来的洗涤剂附聚体通过在一个流化床冷却器和/或干燥器，或者在本领域已知的类似设备中进行附加的冷却或干燥而进一步进行调制。另一个任选的步骤涉及到在本方法的一个或几个如下位置上加入涂布剂，以改善流动性和/或尽可能降低洗涤剂组合物的过度附聚作用：（1）可以在流化床冷却器后直接加入涂布剂；（2）可以在流化床干燥器和流化床冷却器之间加入涂布剂；（3）可以在流化床干燥器和任选的中速混合器之间加入涂布剂，和/或（4）可以在任选的中速混合器和流化床干燥器之间直接加入涂布剂。涂布剂优选选自硅铝酸盐、硅酸盐、碳酸盐以及它们的混合物。涂布剂不仅增加了得到的洗涤剂组合物消费者所希望的自由流动性，使得在使用时很容易铲起洗涤剂，而且特别是直接加入到中速混合器中时，其还能够通过防止或尽可能减少过度的附聚而控制附聚作用。正如本领域的专业人员所知道的，过度附聚会导致最终洗涤剂产品的很不希望的流动性能和美观性能。

本方法可以任选包括在混合器或干燥器中，或者同时在两者中喷入另外的粘合剂的步骤。加入粘合剂的目的是通过给洗涤组分提供“粘结”或“粘合”来增强附聚作用。此粘合剂优选选自水、硅酸盐、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、聚乙二醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸酯、柠檬酸和它们的混合物。其它适当的粘合剂材料包括在 Beerse 等人的 US-5,108,646 (Procter & Gamble 公司) 中所叙述的那些，此专利的公开在此引作参考。

本发明方法所考虑的其它任选步骤包括在筛分设备中筛掉颗粒度过小（“细微”）和/或过大（“过度”）的洗涤剂附聚体，可以

使用各种形式的设备，包括但不限于为所需最终洗涤剂产品的颗粒度所选择的传统筛子。尺寸过小的附聚体可以返回混合器和/或尺寸过大的附聚体可以通过研磨或类似的方法将其尺寸做到所需的程度。其它任意的步骤包括用前面讨论的设备让附聚体再经受一次干燥而对洗涤剂附聚体进行调节。

本发明方法的另一个任意的步骤是通过各种方法，包括喷入和/或混合其它常用的洗涤剂成分使得到的洗涤剂附聚体进行精制。比如说精制的步骤包括在成品附聚体上喷上香精、增白剂和酶，以提供更完整的洗涤剂组合物。这些技术和成分在本领域中都是已知的。

10 洗涤剂粘合剂

在本方法中使用的洗涤剂粘合剂优选呈粘性含水膏状物的形式，虽然本发明也考虑了其它的形式。这种所谓的粘性粘合剂的粘度为大约 200cps ~ 大约 100,000cps，更优选为大约 10,000cps ~ 大约 80,000 cps，并含有至少 10wt%的水，更一般是含有至少大约 30wt%的水。粘度是在 70℃和大约 10 ~ 100sec⁻¹的剪切速率下测定的。再有，如果使用洗涤剂粘合剂的话，它优选包含在前面所规定量的如下面所叙述的洁净表面活性剂，而其余是水和其它的传统洗涤剂成分。

膏状洗涤表面活性剂可以用作洗涤剂粘合剂。一般说来，此表面活性剂选自阴离子、非离子、两性离子、两性和阳离子表面活性剂以及它们互相相容的混合物。在 1972 年 5 月 23 日授权给 Norris 的 US-3,664,961 和 1975 年 12 月 30 日授权给 Laughlin 等人的 US-3,919,678 都叙述了在本文中可以使用的洗涤表面活性剂，这两篇专利在此都引做参考。有用的阳离子表面活性剂还包括 1980 年 9 月 16 日授权给 Cockrell 的 US-4,222,905 和 1980 年 12 月 16 日授权给 Murphy 的 US-4,239,659 中所叙述的，这两篇专利在此都引做参考。在表面活性剂中优选阴离子的、阳离子的、两性离子的和非离子的，最优选的是阴离子的。

可以使用的优选阴离子表面活性剂的非限定性例子包括 C₁₁ ~ C₁₈ 烷基苯磺酸盐 (LAS)、直链的、支链的和无规的 C₁₀ ~ C₂₀ 烷基硫酸盐 (AS)、通式为 CH₃(CH₂)_x(CHOSO₃^{-M+})CH₃ 和 CH₃(CH₂)_y(CHOSO₃^{-M+})CH₂CH₃ 的 C₁₀ ~ C₁₈ 仲 (2, 3) 烷基硫酸盐 (其中 x 和 (y+1) 是至少为大约 7 的整数，优选至少为大约 9, M 是水溶性阳离子，特别是钠)、不饱

和的硫酸酯，如油基硫酸盐和 $C_{10} \sim C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸酯盐 (AE_xS ，特别是 1~5 个 EO 的乙氧基化硫酸盐)。

在本发明中使用的其它表面活性剂的例子包括 $C_{10} \sim C_{18}$ 烷基烷氧基羧酸酯 (特别是 1~5 个 EO 的乙氧基化羧酸酯)、 $C_{10} \sim C_{18}$ 甘油醚、
5 $C_{10} \sim C_{18}$ 烷基聚苷和它们相应的硫酸化聚苷以及 $C_{12} \sim C_{18}$ 的 α -磺化脂肪酸酯。如果需要，在总的组成里还可以包括传统的非离子和两性表面活性剂，如 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基乙氧基化物 (AE)，包括所谓窄峰烷基乙氧基化物和 $C_6 \sim C_{12}$ 烷基酚烷氧基化物 (特别是乙氧基化物和乙氧基/丙氧基的混合物)、 $C_{12} \sim C_{18}$ 甜菜碱和磺基甜菜碱 (磺基甜菜碱)、
10 $C_{10} \sim C_{18}$ 胺氧化物等。

也可以使用 $C_{10} \sim C_{18}$ N-烷基多羟基脂肪酸酰胺。典型的例子包括 $C_{12} \sim C_{18}$ 的 N-甲基葡萄糖酰胺。见 WO 9, 206, 154。其它糖衍生的表面活性剂包括 N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺，如 $C_{10} \sim C_{18}N$ -(3-甲氧基丙基)葡萄糖酰胺。N-丙基到 N-己基的 $C_{10} \sim C_{18}$ 葡萄糖酰胺可以用来降低起
15 泡性。也可以使用传统的 $C_{10} \sim C_{20}$ 皂类。如果希望得到高起泡性，可以使用支链的 $C_{10} \sim C_{16}$ 皂类。特别可以使用阴离子和非离子表面活性剂的混合物。在标准的教科书中列举了其它传统的有用表面活性剂。

除了膏状洗涤剂表面活性剂以外，可以使用其它粘性粘合剂，如聚乙二醇、硅酸钠等。

20 有机酸源

此酸源优选是基本无水的或不吸湿的，而且酸优选是水溶性的。酸源优选是被过分干燥的。适当的酸源组分包括单羧酸或多元羧酸的酸或盐的形式。这样优选的酸包括选自柠檬酸、苹果酸、马来酸、富
25 马酸、天门冬氨酸、戊二酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸或己二酸、3-cheto-戊二酸、柠葎 (citramalic) 酸和它们的混合物。特别优选柠檬酸、马来酸或苹果酸。

酸源还优选提供平均颗粒度为大约 $10 \mu m$ ~ 大约 $1180 \mu m$ ，更优选大约 $70 \mu m$ ~ 大约 $710 \mu m$ 的酸组分，这是通过在串联 Tyler 筛上过筛酸源试样而计算出来的。

30 碳酸盐源

碳酸盐源优选是碳酸盐和/或碳酸氢盐，特别是碳酸盐/碳酸氢盐。优选碳酸盐的例子是碱金属和碱土金属的碳酸盐，包括钠或钾的

碳酸盐、碳酸氢盐或倍半碳酸盐，以及它们与超细碳酸钙的任何混合物，比如在 1973 年 11 月 15 日公布的德国专利申请 2,321,001 中所公开的。碱金属的过碳酸盐也是适当的碳酸盐源，它们可以与一种或几种其它碳酸盐源一起存在。

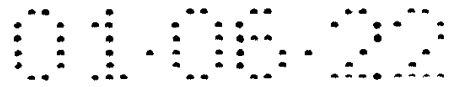
- 5 碳酸盐和碳酸氢盐优选具有无定形的结构。碳酸盐和/或碳酸氢盐可以被涂布。优选的碳酸盐和碳酸氢盐的平均颗粒度为大约 $4\mu\text{m}$ 或更大，优选是大约 $10\mu\text{m}$ 或更大，更优选是大约 $15\mu\text{m}$ ~ 大约 $100\mu\text{m}$ 。

洗涤剂辅助成分

- 10 在本方法中可以包括洗涤辅助成分，它们包括漂白剂、漂白活性剂、增泡剂、抑泡剂、抗光泽剂和防腐剂、污垢悬浮剂、污垢释放剂、杀菌剂、pH 值调节剂、螯合剂、绿土、酶、酶稳定剂和香精。见 1976 年 2 月 3 日授予 Baskerville, Jr 等人的 US-3,936,537，它在此引做参考。

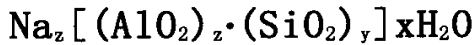
- 15 当使用表面活性剂的液体酸前体时，可以使用碱性无机盐，以在附聚步骤中提供中和剂。其它洗涤辅助成分包括硅铝酸盐助洗剂，可以提到的是硅铝酸盐离子交换材料和碳酸钠。在这里用作助洗剂的硅铝酸盐离子交换材料既具有高的钙离子交换能力，又具有高的交换速度。不想受到理论的限制，应当认为，这样高的钙离子交换速度和交
20 换能力是与几个由硅铝酸盐离子交换材料的制造方法得出的相关因素有关的。在这方面，在这里使用的硅铝酸盐离子交换材料优选是按照 Corkill 等人的 US-4,605,509 (Procter & Gamble 公司) 制造的，此专利的公开内容在此引做参考。

- 25 硅铝酸盐离子交换材料优选是“钠形式”的，因为此硅铝酸盐的钾形式和氢形式都不显示出如钠形式所提供的高离子交换速度和能力。另外，此硅铝酸盐离子交换材料优选是处于过干燥的形式，以便于制造如本文中所述的絮状洗涤剂附聚体。在这里使用的硅铝酸盐离子交换材料优选具有可以使其有效地作为助洗剂的颗粒度直径。在这里使用的术语“颗粒度直径”表示对给定的硅铝酸盐离子交换材料，
30 用传统的分析技术，如显微镜测定和扫描电子显微镜 (SEM) 所测定的平均颗粒度直径。硅铝酸盐优选的颗粒度直径为大约 $0.1\mu\text{m}$ ~ 大约 $10\mu\text{m}$ ，更优选为大约 $0.5\mu\text{m}$ ~ 大约 $9\mu\text{m}$ 。此颗粒度直径最优选

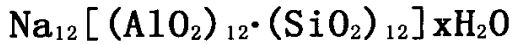


为大约 $1\mu\text{m}$ ~ 大约 $8\mu\text{m}$ 。

硅铝酸盐离子交换材料优选具有如下通式：



其中 z 和 y 是至少为 6 的整数， z 与 y 之比是大约 1 ~ 大约 5，而 x 是大约 10 ~ 大约 264。此硅铝酸盐更优选具有如下的通式：



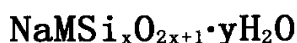
其中 x 是大约 20 ~ 大约 30，优选是大约 27。这些优选的硅铝酸盐都是商品，它们的名称是 Zeolite A、Zeolite B、Zeolite P、Zeolite MAP 和 Zeolite X。另外在这里适用的天然或合成的硅铝酸盐离子交换材料如 Krummel 等人的 US-3, 985, 669 所述，此专利的公开在此引做参考。

本文使用的硅铝酸盐的再一个特性是其离子交换能力，以无水为基础计算至少为大约 200 毫克当量的碳酸钙硬度/g，优选为大约 300 ~ 352 毫克当量的碳酸钙硬度/g。此外，此硅铝酸盐离子交换材料还有一个特征就是其钙离子交换速度，它至少为大约 2grain Ca^{++} /加仑/分/克/加仑，更优选为大约 2 ~ 6 grain Ca^{++} /加仑/分/克/加仑。

其它的助洗剂一般可以选自各种水溶性的碱金属、铵或取代铵的磷酸盐、多磷酸盐、膦酸盐、多膦酸盐、碳酸盐、硼酸盐、多羟基磺酸盐、多醋酸盐、羧酸盐和多元羧酸盐。优选上面的碱金属盐，特别是钠盐。在这里优选使用的是磷酸盐、碳酸盐、 C_{10} ~ C_{18} 脂肪酸、多元羧酸盐和它们的混合物。更优选的是三聚磷酸钠、焦磷酸四钠、柠檬酸钠、酒石酸单琥珀酸钠和酒石酸二琥珀酸钠以及它们的混合物（见下面）。

与无定形的硅酸钠相比，晶体层状硅酸钠表现出明显增大的钙离子和镁离子交换能力。此外，层状硅酸钠对镁离子的交换更优于钙离子，这是保证从洗涤水中基本除去所有“硬度”所必需的特征。然而这些晶体层状硅酸钠一般比无定形的硅酸钠以及其它助洗剂更昂贵。因此，为了提供在经济上可行的洗衣用洗涤剂，必须明智地确定使用的晶体层状硅酸钠的含量。

适合于在这里使用的晶体层状硅酸钠优选具有如下通式：



其中 M 是钠或氢， x 是大约 1.9 ~ 大约 4， y 是大约 0 ~ 大约 20。此晶

体层状硅酸钠更优选具有如下通式：



其中 M 是钠或氢，y 是大约 0 ~ 大约 20。在前面被引做参考的 Corkill 等人的 US-4, 605, 509 中讨论了这些和其它晶体层状硅酸钠。

5 无机磷酸盐助洗剂的特定例子是钠和钾的三聚磷酸盐、焦磷酸盐、聚合度为大约 6 ~ 21 的聚合偏磷酸盐，以及正磷酸盐。聚磷酸盐的例子是亚乙基二膦酸的钠盐和钾盐，乙烷-羟基-1, 1-二膦酸的钠盐和钾盐以及 1, 1, 2-乙烷三膦酸的钠盐和钾盐。在 US-3, 159, 581、3, 213, 030、3, 422, 021、3, 422, 137、3, 400, 176 和 3, 400, 148 中公开了其它含磷助洗剂组分，所有这些专利都在此引做参考。

10 非磷无机助洗剂是四硼酸盐十水合物和分子中 SiO_2 与碱金属氧化物的重量比是大约 0.5 ~ 大约 4.0，优选大约 1.0 ~ 大约 2.4 的硅酸盐。在这里可以使用的水溶性非磷有机助洗剂包括各种碱金属、铵和取代铵的聚醋酸盐、羧酸盐、多元羧酸盐和多羟基磺酸盐。聚醋酸盐和多元羧酸盐助洗剂的例子是亚乙基二胺四乙酸、腈基三乙酸、氧二琥珀酸、苯六甲酸、苯多羧酸和柠檬酸的钠、钾、锂、铵和取代铵盐。

20 聚合的多元羧酸盐助洗剂是在 1967 年 3 月 7 日授予 Diehl 的 US-3, 308, 067 中提出的，此专利的公开在此引做参考。这样的物质包括脂肪族羧酸如马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、马头酸、柠康酸和亚甲基丙二酸均聚物和共聚物的水溶性盐。这些物质中的某些可用作在后面叙述的水溶性阴离子聚合物，但只是在与非皂类阴离子表面活性剂的致密混合物当中。

25 在这里使用的其它合适多元羧酸盐是 1979 年 3 月 13 日授予 Crutchfield 等人的 US-4, 144, 226 和 1979 年 3 月 27 日授予 Crutchfield 等人的 US-4, 246, 495 中叙述的聚缩醛羧酸酯，这两个专利都在此引做参考。可以通过在聚合条件下将二羟基乙酸酯和聚合引发剂放在一起制备这些聚缩醛羧酸酯。然后将得到的聚缩醛羧酸酯附加上化学稳定的端基，以使此聚缩醛羧酸酯稳定，不会在碱溶液中的迅速解聚，转化为相应的盐，并加入到洗涤剂组合物中。特别优选的多元羧酸盐助洗剂是醚羧酸盐助洗剂组合物，该组合物含有在 30 1987 年 5 月 5 日授予 Bush 等人的 US-4, 663, 071 中叙述的酒石酸单

琥珀酸盐和酒石酸二琥珀酸盐，此专利都在此引做参考。

在 1983 年 11 月 1 日授予 Chung 等人的 US-4, 412, 934 和 1984 年 11 月 20 日授予 Hartman 的 US-4, 483, 781 中叙述了漂白剂和漂白活性剂，这两个专利都在此引做参考。在 Bush 等人的 US-4, 663, 071 中从 17 栏 54 行到 18 栏 68 行中还叙述了螯合剂，此专利在此引做参
5 考。泡沫改性剂也是任选的成分，在 1976 年 1 月 20 日授予 Bartoletta 等人的 US-3, 933, 672 和在 1979 年 1 月 23 日授予 Gault 等人的 US-4, 136, 045 中叙述了泡沫改性剂，二者都在此引做参考。

在 1988 年 8 月 9 日授予 Tucker 等人的 US-4, 762, 645 的第 6 栏
10 第 3 行到第 7 栏第 24 行叙述了在这里使用的适当的绿土，此专利在此引做参考。在 Baskerville 的专利中的第 13 栏第 54 行到第 16 栏第 16 行和 1987 年 5 月 5 日授予 Bush 等人的 US-4, 663, 071 列举了在这里使用的适当的附加的助洗剂，此两个专利都在此引做参考。

为了使本发明更容易理解，参考了如下的实施例，它们都仅用来
15 说明本发明，而不对本发明的范围构成限制。

实施例 I ~ II

这些实施例说明本发明的一种实施方案。使用实验室用的 tilt-a-pin 混合器 (Processall 公司的商品) 以间歇的模式专门制备低堆积密度的洗涤剂组合物。此混合器先加入干粉 (也就是碳酸
20 钠，中值颗粒度 5 ~ 40 μm，通过 Air Classifier Mill 制得)、轻堆积密度的三聚磷酸钠 (下面称作 STPP，由 FMC 公司供应)、硫酸钠 (中值颗粒度 5 ~ 40 μm，通过 Air Classifier Mill 制得)、碳酸氢钠 (中值颗粒度 5 ~ 40 μm，通过 Air Classifier Mill 制得)、颗粒柠檬酸单水合物 (中值颗粒度大约 400 ~ 600 μm，由日本 Wako
25 化学公司供应) 和中值颗粒度小于 150 μm 的尺寸过小的精制附聚体，模拟在连续化大规模模式实施本发明时让这种尺寸过小的颗粒循环的情况。中性表面活性剂膏状椰子脂肪醇硫酸盐 (CFAS) 预先与在 Air Classifier Mill 中研磨到 5 ~ 40 μm 的碳酸氢钠混合，加入到混合器中的粉末的顶部。

30

表 1

附聚体的组分 (g)	I	II
CFAS 膏 (70%活性物)	228	228

与膏预混的细碳酸氢钠	28	—
细碳酸钠	178	178
STPP	185	185
细碳酸氢钠	50	—
细硫酸钠		106
回收的细附聚体 (<150 μ m)	250	250
柠檬酸单水合物	28	—

混合器条件:

预混时间 (sec)	2	2
膏状物加入时间 (sec)	8 ~ 10	8 ~ 10
后混合时间 (sec)	6 ~ 8	1 ~ 2
混合物转速 (rpm)	400	1200
混合器夹套温度 (℃)	21	21
混合器辊间隙 (mm)	5.5	5.5

中值颗粒度 (μ m)	425	325 ~ 400
堆积密度 (g/L)	470	650 ~ 700

正如在表 1 所看到的, 在实施例 I 中制造的附聚体在按照本发明的方法加入柠檬酸和碳酸氢钠后的密度意外地低。

此外, 在实施例 I 的显微照片上可以观察到中空的空间。它们在过大尺寸的附聚体 (大于 1180 μ m) 中是突出的。这是因为柠檬酸单水合物的起始颗粒度比较大。适当减小柠檬酸单水合物的颗粒度就能够使尺寸小于 1180 μ m。进一步的分析显示出 27.7% 的柠檬酸钠的尺寸过大 (大于 1180 μ m), 而 2.3% 的柠檬酸钠尺寸过小 (1180 μ m 左右), 这支持了对附聚体的显微观察。

经过对本发明的详细叙述, 本领域的专业人员将明确, 可以进行各种改变而不偏离本发明的范围, 而且本发明不限于在本说明书中所叙述的内容。