

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 84103320.2

51 Int. Cl.³: **C 11 D 11/02**
C 11 D 1/72

22 Anmeldetag: 26.03.84

30 Priorität: 25.03.83 DE 3310906
13.10.83 US 541569
10.12.83 DE 3344698

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.10.84 Patentblatt 84/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

72 Erfinder: Koch, Otto, Dr.
Vogelwarte 15
D-5653 Leichlingen(DE)

72 Erfinder: Reuter, Herbert, Dr.
Gerresheimer Strasse 276
D-4010 Hilden(DE)

72 Erfinder: Seiter, Wolfgang, Dr.
Lobeerweg 7
D-4040 Neuss 21(DE)

54 **Körnige, freifließende Waschmittelkomponente und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

57 Das durch Sprühtrocknung hergestellte Produkt besitzt ein Schüttgewicht von 550 bis 800 g/l und besteht im wesentlichen aus nichtionischen Tensiden, anorganischen Träger-substanzen und üblichen Zusätzen. Die Form der sprühgetrockneten Teilchen ist überwiegend tropfenförmig bis stäbchenförmig. Der Anteil der nichtionischen Tenside im sprühgetrockneten Produkt liegt bei 15 bis 28 Gew.-%. Bei dem Sprühtrocknungsverfahren wird mit einem Druck von 16 bis 30 bar bei einem Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung von 3 bis 5,5 mm und mit Slurryviskositäten von 2000 bis 5000 mPa·s gearbeitet. Die Produkte sind phosphathaltig oder phosphatfrei und können direkt oder in Gemisch mit üblichen Zusätzen als Waschmittel-schwerpulver verwendet werden.



Abb. 1

4000 Düsseldorf, den 6. März 1984
Henkelstraße 67

0120492

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Dr. Wa/Dr. HH/Rk

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6695/6928 EP

"Körnige, freifließende Waschmittelkomponente und Verfahren zu ihrer Herstellung"

- 5 Waschmittel mit vergleichsweise hohem Schüttgewicht von mehr als 600 g/l haben in neuerer Zeit erhöhtes Interesse gewonnen, da sie bei gleichem Wirkstoffgehalt weniger Verpackungsvolumen erfordern und damit Einsparungen an Verpackungsrohstoffen ermöglichen. Im Prinzip sind Wasch-
- 10 pulver mit hoher Schüttdichte seit langem bekannt. Hierzu zählen z.B. Mittel mit hohem Soda- bzw. Silikatgehalt, wie sie früher z.B. durch einfaches Zusammenmischen der Einzelbestandteile oder durch Trocknen wäßriger Gemische auf Horden oder beheizten Walzen, Extrudieren oder Sprüh-
- 15 kristallisation erhalten wurden. Diese spezifisch schweren Pulver neigen zum Zusammenbacken, weisen in der Regel mangelhafte Lösungseigenschaften auf und sind in neuzeitlichen Waschmaschinen mit vorprogrammierten Taktzeiten nicht brauchbar. Diese Mittel wurden daher inzwischen von
- 20 spezifisch leichten, mittels Heißsprühtrocknung hergestellten Pulvern mit poröser Kornstruktur abgelöst, die zwar in der Regel schnelllöslich sind, andererseits verhältnismäßig viel Verpackungs- und Transportvolumen beanspruchen.

Es ist ferner bekannt, daß man das Schüttgewicht der-
artiger Sprühpulver erhöhen kann, wenn man sie anschlie-
ßend mit flüssigen oder geschmolzenen nichtionischen Ten-
siden besprüht. Man erhöht damit gleichzeitig wegen der
5 günstigen Wascheigenschaften der nichtionischen Tenside
die Waschkraft der Mittel und vermeidet das bei Heiß-
sprühtrocknung auftretende Problem der Rauchbildung in
der Abluft der Sprühtürme, die durch mitgeführtes nicht-
ionisches Material verursacht wird. Geht man z.B. nach
10 dem Verfahren der DE-AS 10 98 132 vor, bei dem das nicht-
ionische Tensid auf sprühgetrocknetes Polyphosphat aufge-
bracht wird, erhält man jedoch lediglich Schüttgewichte
von weniger als 550 g/l. Aus den US Patentschriften
3,838,072, 3,849,327 und 3,886,098 ist ein ähnliches Ver-
15 fahren bekannt, mit dem durch Sprühtrocknen eines
Slurries aus anorganischen Salzen wie Natriumsilikat,
Natriumsulfat und Natriumtriphosphat sowie Sulfonat-Ten-
siden und Seifen ein körniges poröses Trägermaterial her-
gestellt wird, das man anschließend in einem Mischer mit
20 einem nichtionischen Tensid besprüht. Auf diese Weise
können bis zu 20 Gew.-% an nichtionischen Tensiden nach-
träglich auf das sprühgetrocknete Trägermaterial aufge-
bracht werden. Um die Rieselfähigkeit zu verbessern, wird
ein Pulverzusatz von z.B. Talk, feinteiliger Kieselsäure
25 oder calciniertem Ton empfohlen. Auch ein Vergrauungsin-
hibitor in Pulverform, z.B. Carboxymethylcellulose, kann
nachträglich hinzugemischt werden. Die so erhaltenen, mit
nichtionischen Tensiden beladenen Pulver können ein
Schüttgewicht von über 500 g/l, beispielsweise 700 g/l
30 und eine Rieselfähigkeit von z.B. bis zu 76 % der von
trockenem Sand aufweisen. Die Größe dieser Pulverteilchen
liegt zwischen 3,3 mm bis 0,075 mm, insbesondere zwischen
0,83 und 0,15 mm. ...

Körnige Waschmittel mit einem Schüttgewicht von wenigstens 500 g/l, die aus im wesentlichen kugelförmigen Partikeln bestimmter Korngröße bestehen und ein Fließvermögen von 70 %, bezogen auf trockenen Sand, aufweisen,
5 sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 27 42 683 bekannt.

Diese in einer Kunststoffflasche abgefüllten Mittel weisen einen Gehalt von 30 bis 80 % an Gerüststoffen, 2
10 bis 40 % an Tensiden, die im wesentlichen nichtionisch sind, 0 bis 20 % an sonstigen Zusätzen, 0 bis 50 % an Füllstoffen und 3 bis 15 % an Feuchtigkeit auf. Zwar wird die Herstellung der so beschriebenen Produkte als beliebig bezeichnet, beispielsweise auch durch Sprühtrocknung
15 oder Granulation. Der einzige konkret angegebene und somit brauchbare Weg führt jedoch über ein zweistufiges und daher aufwendiges Herstellungsverfahren, bei dem man zunächst sogenannte "Basiskügelchen" (base beads) mit poröser Außenfläche und einem mehr oder weniger saugfähigen
20 Innengerüst durch Sprühtrocknung eines wäßrigen Slurries herstellt, die anschließend mit dem flüssigen bzw. geschmolzenen nichtionischen Tensid besprüht bzw. getränkt werden. Abgesehen von der Aufwendigkeit des Herstellungsverfahrens bereitet es Schwierigkeiten, klebfreie Körner
25 mit einem Gehalt von über 20 Gew.-% an flüssigen bzw. niedrignschmelzenden nichtionischen Tensiden herzustellen. Außerdem besitzen die Produkte vergleichsweise ungünstige Lösungseigenschaften in kaltem Leitungswasser, so daß ungelöste Anteile in den Einspülkästen bzw. im Laugenbe-
30 hälter von Trommelwaschmaschinen zurückbleiben können.

...

Aus der DE-AS 17 92 434 ist schließlich ein Verfahren zur Herstellung von körnigen Waschmitteln mit einem Gehalt von 2 bis 15 Gew.-% an anionischen und 5 bis 20 Gew.-% an nichtionischen Tensiden sowie 25 bis 60 Gew.-% Tripolyphosphat durch Sprühtrocknen eines Slurries bekannt. Das zum Ansetzen des Slurries verwendete Tripolyphosphat muß teilweise prähydratisiert werden. Diese partielle Prähydratisierung ist erforderlich, damit schüttfähige Pulver entstehen. Das Verfahren liefert lockere Pulver mit einem Schüttgewicht von weniger als 550 g/l und - sofern der Anteil an nichtionischem Tensid 15 Gew.-% wesentlich übersteigt - nur sehr mäßigen Rieseigenschaften. So erweist es sich als unmöglich, das Pulver in definierter Menge aus einer Packung oder Flasche in einen Meßbecher zu überführen, da es nicht gleichmäßig rieselt. Vielmehr kommt es aus der zum Ausschütten geneigten Packung auch bei vorsichtigem Rütteln nicht zum gleichmäßigen Ausfließen, sondern das Pulver staut sich oder es schießt in unkontrollierbarer Weise aus der Öffnung, wobei es nicht selten zum Überfließen des Meßbechers bzw. Verschütten größerer Pulvermengen kommt.

Es bestand somit die Aufgabe, unter Vermeiden der bekannten Nachteile eine körnige Waschmittelkomponente und daraus ein Waschmittel herzustellen, das

- a) ein hohes Schüttgewicht aufweist, so daß das Verpackungsvolumen wesentlich, d.h. ca. auf die Hälfte eines üblichen sprühgetrockneten Mittels erniedigt werden kann,
- b) einen wesentlich, ca. auf das Doppelte erhöhten Gehalt an waschaktiver Substanz aufweist, so daß der Verbraucher bei trotz geringer, beispielsweise auf die Hälfte erniedrigter Dosierung die gleiche Waschkraft einsetzt wie bei einem herkömmlichen Sprühpulver,

- c) trotz des sich daraus ergebenden hohen Gehaltes an nichtionischen Tensiden, die bekanntlich die Neigung eines Pulvers zum Kleben erhöhen, so gut rieselfähig ist, daß es sich wie eine Flüssigkeit ausschütten und durch
5 einfaches Vor- und Zurückneigen der Vorratspackung exakt in einen Maßbecher dosieren läßt,
d) möglichst in einstufiger Verfahrensweise hergestellt werden kann, ohne daß sich dabei besondere verfahrenstechnische Probleme ergeben.

10

Der Fachmann sah sich in diesem Falle vor die folgenden Probleme gestellt:

- Ein unter üblichen Bedingungen, d.h. mittels Druckzerstäubung von wäßrigen Aufschlämmungen durchgeführtes
15 Sprühtrocknungsverfahren erschien für die Lösung dieser Aufgabe wenig aussichtsreich, da diese Arbeitsweise in der Regel zu aufgeblähten, d.h. porösen Körnern mit dementsprechend niedrigen Schüttgewichten führt. Bei einem
20 nachträglichen Zumischen bzw. Tränken mit verflüssigten nichtionischen Tensiden hätten die Poren der Körner zwar mehr oder weniger gefüllt und das Schüttgewicht dementsprechend erhöht werden können, jedoch erfordert die
zweistufige Arbeitsweise wegen der Notwendigkeit, große
25 Pulvermengen zu dosieren, zu mischen bzw. zu granulieren sowie anschließend die gröberen Aggregate abzutrennen, einen erheblichen apparativen und zeitlichen Aufwand.

30

...

35

Außerdem bestanden gegen das Sprühtrocknen von Pulvern mit hohem Tensidgehalt, insbesondere mit hohem Anteil an nichtionischen Tensiden, wegen der Gefahr von Staubexplosionen bzw. wegen der zu erwartenden erheblichen Rauch-
5 bildung in der Abluft der Sprühanlagen größte Bedenken. Deshalb wird in der einschlägigen Fach- und Patentliteratur davor gewarnt, derartige hochtensidhaltige Gemische in Heißsprühtürmen zu verarbeiten und stattdessen vorge-
10 schlagen, höhere Anteile an nichtionischem Tensid durch Sprühgranulierung den vorgefertigten Trägerkörnern zuzumischen. Dieses Zumischen erfolgt üblicherweise in kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtungen, wobei das Trägerkorn einer intensiven mechanischen Bearbeitung unterworfen wird. Eine solche Ar-
15 beitsweise erfordert daher die Herstellung verhältnismäßig fester, d.h. gegen Abrieb beständiger Körner. Derartige Körner, die üblicherweise höhere Anteile an Natriumsilikat als Festigkeitsverbesserer enthalten, besitzen meist nur mäßige Löslichkeitseigenschaften insbesondere
20 in kaltem Wasser und weisen vielfach nur ein begrenztes Aufnahmevermögen für flüssige bzw. klebrige nichtionische Tenside auf.

Gegenstand der Erfindung, durch welche die aufgezeigten
25 Probleme gelöst werden, ist eine körnige, freifließende, in Wasser schnelllösliche Waschmittelkomponente mit einem Schüttgewicht von 550 bis 800 g/l, bestehend aus synthetischen, im wesentlichen nichtionischen Tensiden, anorganischen Trägersubstanzen, sonstigen organischen Wasch-
30 hilfsmitteln und adsorptiv bzw. als Hydrat gebundenem Wasser. Diese körnige Waschmittelkomponente ist dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Sprühtrocknung hergestellt

...

ist und zu mehr als 50 Gew.-% aus tropfenförmigen bis stäbchenförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,02 bis 1,5 mm, einer mittleren Länge von 0,1 bis 5 mm und einem Verhältnis von mittlerem Durchmesser zu mittlerer Länge von 1 : 1,2 bis 1 : 10 besteht. Diese körnige Waschmittelkomponente ist der wesentliche Bestandteil eines durch Hinzumischen weiterer Pulverkomponenten hergestellten freifließenden Waschmittels; die körnige Waschmittelkomponente nach obiger Definition kann aber auch der praktisch alleinige Bestandteil eines Waschmittels sein. Demnach ist die erfindungsgemäß körnige Waschmittelkomponente in Mengenanteilen von 15 bis 100 %, vorzugsweise von 50 bis 95 % in dem freifließenden Waschmittel enthalten.

Geeignete alkoxylierte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Alkohole mit 12 bis 24, vorzugsweise 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 16 Glykoethergruppen. Die Kohlenwasserstoffreste können gesättigt oder einfach ungesättigt, linear oder auch in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein und sich beispielsweise von natürlich vorkommenden bzw. hydrierten Fettresten und bzw. oder synthetischen Resten ableiten. Als besonders geeignet haben sich von Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol sowie deren Gemischen abgeleitete Ethoxylate erwiesen. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohole mit durchschnittlich 4 bis 8 Ethylenoxidgruppen (EO), Talgfettalkohol mit durchschnittlich 10 bis 18 EO und Oleylalkohol mit durchschnittlich 6 bis 12 EO sowie deren Gemische. Solche Gemische aus zwei und mehr

...

Tensiden mit unterschiedlichem EO-Gehalt, in denen der Anteil an höher ethoxylierten Alkoholen überwiegt, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da die Neigung zur Rauchbildung in der Abluft (sog. Pluming) besonders
5 gering und die Waschwirkung gegenüber mineralischen und fetthaltigen Anschmutzungen besonders ausgeprägt ist.

Beispiele hierfür sind Gemische aus

- (a) Talgalkohol mit 4 - 6 EO,
 - 10 (b) Talgalkohol mit 12 - 16 EO,
 - (c) technischer Oleylalkohol (d.h. Gemische aus Oleyl- und Stearylalkohol) mit 6 bis 12 EO,
- beispielsweise im Verhältnis $a : b = 2 : 1$ bis $1 : 4$ bzw. a zu b zu c wie $2 : 1 : 1$ bis $2 : 1 : 4$ bzw. $1 : 1 : 1$
15 bis $1 : 4 : 1$.

Als vorteilhaft im Sinne einer geringen Neigung zum "Pluming" haben sich auch alkoxylierte Alkohole erwiesen, bei deren Herstellung zunächst 1 bis 3 Mol Propylenoxid
20 und anschließend 4 bis 20, vorzugsweise 4 bis 7 Mol Ethylenoxid an den Alkohol angelagert wurden. Sie können insbesondere in den vorgenannten Gemischen die Komponenten (a) und (b) ganz oder teilweise ersetzen.

25 Weitere geeignete nichtionische Tenside sind solche, die eine ähnliche Verteilung der Ethylenglykol- bzw. Propylenglykolethergruppen aufweisen und sich von Alkylphenolen, Fettaminen, Fettsäureamiden und Fettsäuren ableiten. Zu den ethoxylierten Fettsäureamiden zählen auch
30 die Fettsäuremono- bzw. diethanolamide bzw. die entsprechenden Fettsäurepropanolamide. Brauchbar sind auch die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden

Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylen-
diaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit
1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die ge-
nannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propy-
5 lenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykolheinheiten.
Schließlich können auch nichtionische Tenside vom Typ der
Aminoxide zugegen sein. Auch Polyglykolethergruppen
aufweisende Aminoxide können mitverwendet werden. Die
erfindungsgemäße Waschmittelkomponente enthält 15 bis
10 28 Gew.-%, vorzugsweise 17 bis 25 Gew.-% und insbesondere
18 bis 23 Gew.-% an ethoxylierten nichtionischen Ten-
siden.

Der Gehalt der Waschmittelkomponente an synthetischen
15 anionischen Tensiden, d.h. solchen vom Sulfonat- bzw.
Sulfattyp, sollte weniger als 1 %, vorzugsweise weniger
als 0,5 %, insbesondere 0 % und der an Seife weniger als
0,2 %, vorzugsweise 0 % betragen. Zweckmäßigerweise
werden keine Aniontenside eingesetzt, da sich nämlich
20 überraschenderweise gezeigt hat, daß bereits geringe
Mengen an derartigen Zusätzen, insbesondere geringste
Zusätze an Seife, bei der Sprühtrocknung zu einem Auf-
blähen der Körner und damit zu einer Abnahme des er-
wünschten hohen Schüttgewichtes sowie der Rieselfähigkeit
25 führen.

Als anorganische Trägersubstanzen kommen in erster Linie
Gerüststoffe in Frage, welche auch die Härtebildner des
Wassers zu binden bzw. zu fällen vermögen. Hierzu zählen

30

...

35

die Polymerphosphate, insbesondere Natriumtripolyphosphat sowie höherkondensierte Polymerphosphate, wie z.B. Natriumtetraphosphat. Die Polymerphosphate können im Gemisch mit ihren Hydrolyseprodukten, d.h. Ortho- und Pyrophosphat, vorliegen, jedoch ist wegen des höheren Wasch- und Calciumbindevermögens der Polyphosphate eine möglichst geringe Hydrolyse des Polyphosphats beim Ansetzen des Slurries und während der Sprühtrocknung durch geeignete Maßnahmen anzustreben.

10

Als Trägersubstanzen eignen sich insbesondere auch die synthetischen gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate vom Zeolith A-Typ. Sie können die Polymerphosphate ganz oder teilweise ersetzen, d.h. ihr Einsatz ermöglicht auch die Herstellung phosphatfreier Mittel.

Die Zeolithe kommen in der üblichen hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz, d.h. sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 Mikron auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 Mikron. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 - 200 mg CaO/g. Brauchbar ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus NaA und NaX.

...

30

35

Ein wesentlicher Bestandteil der Trägersubstanz sind Alkalimetallsilikate, insbesondere Natriumsilikate der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5$ bis $3,5$, vorzugsweise $1 : 2$ bis $1 : 2,5$. Auch Gemische von Silikaten mit unterschiedlichem Alkaligehalt können verwendet werden, beispielsweise ein Gemisch aus $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ und $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,5 - 3,3$, wobei jedoch im Interesse eines hohen Schüttgewichtes der Anteil der Silikate mit höherem Na_2O -Gehalt zweckmäßigerweise überwiegen sollte.

10

Weitere brauchbare Trägersubstanzen, die im Gemisch mit den vorstehend genannten Verbindungen vorliegen können, sind Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Magnesiumsilikat. Auch Verbindungen mit hohem Adsorptionsvermögen, wie feinteilige Kieselsäure, Tone oder Bentonite können gegebenenfalls anwesend sein.

Der Anteil der anorganischen Trägersubstanz beträgt insgesamt 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie bzw. nichthydratisierte Bestandteile, vorzugsweise 45 bis 70 Gew.-%. In der erfindungsgemäßen Waschmittelkomponente beträgt der Anteil an Natriumtripolyphosphat (einschließlich der Hydrolyseprodukte) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%. Der Anteil der Alkalimetallsilikate liegt bei 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 15 Gew.-% und insbesondere 6,5 bis 12 Gew.-%. Das Natriumalumosilikat ist in Anteilen von 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% zugegen. Der Anteil an Natriumsilikat kann in solchen Trägersalzgemischen, die im wesentlichen aus Natriumtripolyphosphat

...

bzw. aus Zeolith sowie deren Gemischen bestehen, auch über den angegebenen Maximalgehalt von 20 Gew.-% hinaus erhöht werden, ohne daß sich daraus größere Nachteile für das Lösungsverhalten der Partikel ergeben. Das gleiche
5 gilt in den Fällen, in denen der Anteil des Natriumalumosilikats über die angegebene Menge von 40 Gew.-% hinaus erhöht wird. In diesen Fällen kann der Anteil an Zeolithen bis zu 65 Gew.-% betragen.

10 Obwohl der prozentuale Gehalt der Mittel an Polyphosphat im Bereich herkömmlicher Vollwaschmittel liegen kann, wird die Tendenz zur Phosphatreduktion bei der Erfindung voll berücksichtigt. Zum einen werden die Mittel gemäß vorliegender Erfindung im Vergleich zu konventionellen,
15 d.h. spezifisch leichten Waschpulvern in sehr viel geringerer Dosierung eingesetzt, zum anderen kann der Anteil an Phosphat zugunsten des Anteils an Alumosilikat erheblich, d.h. bis auf beispielsweise 10 Gew.-% reduziert oder auch gänzlich eliminiert werden.

20

Die erfindungsgemäße Waschmittelkomponente kann als sonstige organische Waschlifsmittel zusätzlich sogenannte Co-Builder enthalten, die bereits in geringen Mengen die Wirkung der Polyphosphate und Natriumalumosilikate erheblich zu steigern vermögen. Als Co-Builder
25 eignen sich insbesondere Polyphosphonsäuren bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie z.B. Diethylentriaminpenta-(methylenphosphonsäure). Weitere Co-Builder
30

...

35

sind komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren. Hierzu zählen insbesondere Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und Ethylendiaminotetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diethylentriaminopentaessigsäure sowie der
5 höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäure. Die genannten Polysäuren kommen vorzugsweise als Natriumsalze zum Einsatz.

Weiterhin eignen sich als Co-BUILDER die polymeren Carbonsäuren bzw. deren Salze mit einem Molekulargewicht von
10 mindestens 350 in Form der wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure, Polyitaconsäure, Polymesaconsäure, Polybutentricarbonsäure sowie
15 die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Vinylmethylether oder Furan. Als Beispiel sei das Copolymere aus Maleinsäure und Acrylsäure im Verhältnis 5 : 1 bis
20 1 : 5 genannt. Unter geringen Mengen dieser Co-BUILDER werden Mengenteile von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Waschmittelkomponente, verstanden.

25 Weitere organische Waschmittelbestandteile, die in der sprühgetrockneten Pulverkomponente anwesend sein können, sind Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller und Zusätze, die das Viskositätsverhalten des Slurries regulieren, zum Beispiel Alkalisalze oder Toluol-, Cumol-
30 oder Xylolsulfonsäure sowie gegebenenfalls als Verdickungsmittel wirkende Polymere (z.B. vom Typ Carbopol).

...

Als Vergrauungsinhibitoren eignen sich insbesondere Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, ferner wasserlösliche Polyester und Polyamide aus mehrwertigen Carbonsäuren und Glykolen beziehungsweise Diaminen, die freie, 5 zur Salzbildung befähigte Carboxylgruppen, Betaingruppen oder Sulfobetaingruppen aufweisen sowie kolloidal in Wasser lösliche Polymere beziehungsweise Copolymere des Vinylalkohols, Vinylpyrrolidons, Acrylamids und Acrylnitrils. Diese organischen Waschlilmittelzusätze können 10 in Mengenanteilen von 0,5 bis 10 Gew.-% vorliegen.

Geeignete optische Aufheller sind die Alkalisalze der 4,4-Bis(-2"-anilino-4"-morpholino-1,3,5-triazinyl-6"-amino)-stilben-2,2-disulfonsäure oder gleichartige aufge- 15 baute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine β -Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin kommen Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in Frage, z.B. die Alkalisalze des 4,4-Bis-(2-sulfostyryl)- 20 diphenyls, 4,4-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls und 4-(4-Chlorstyryl)-4-(2-sulfostyryl)-diphenyls.

Die Mittel weisen üblicherweise einen Wassergehalt von 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew.-% auf, 25 worunter sowohl das adsorptiv gebundene Wasser als auch das Hydratwasser zu verstehen ist.

...

30

35

Der Anteil des im hydratisierten Natriumalumosilikat gebundenen Wassers liegt bei etwa 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des hydratisierten Natriumalumosilikats; d.h. es ist der Hydratisierungsgrad, der sich im Gleichgewicht mit der Umgebung einstellt. Dieser Anteil ist in der Berechnung der Wassermenge mitzubberücksichtigen. Grundsätzlich ist der Wassergehalt so zu bemessen, daß einwandfrei rieselförmige Produkte vorliegen. Vorzugsweise beträgt er 10 bis 16 Gew.-%.

10

Die Kornstruktur der erfindungsgemäßen Pulverkomponente ist charakteristisch und unterscheidet sich darin erheblich von der Kornstruktur in bekannten bzw. handelsüblichen Waschmitteln. Die erfindungsgemäße Pulverkomponente besteht überwiegend, d.h. zu mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 60 Gew.-% und insbesondere zu 65 bis 100 Gew.-% aus tropfen- bis stäbchenförmigen Partikeln, die bei einem mittleren Durchmesser von 0,02 bis 1,5 mm, vorzugsweise von 0,05 bis 1 mm und einer mittleren Länge von 0,1 bis 5 mm, vorzugsweise von 0,3 bis 3 mm, ein Verhältnis von Durchmesser zu Länge von 1 : 1,2 bis 1 : 10, vorzugsweise von 1 : 1,4 bis 1 : 8 mit einem ausgeprägten Maximum bei 1 : 1,8 bis 1 : 5 aufweisen. Die Partikel sind kompakt, d.h. sie besitzen ein dichtes Gefüge, das nicht schwamm- bzw. schaumartig ist. Ihre Oberfläche ist geschlossen, d.h. nicht porös und erscheint in makroskopischer Betrachtung glatt. Unter dem Mikroskop ist eine Oberflächenstruktur erkennbar, die als narbig bis schlierenförmig bezeichnet werden kann und an erstarrte, nichtporöse Schlacken erinnert.

30

...

Die Abbildungen 1 bis 5 zeigen derartige charakteristische Partikel mit steigender Vergrößerung. Abbildung 5 zeigt die Stirnseite einer derartigen Partikel im Bereich einer Bruchstelle. Dieses Beispiel zeigt, daß sich die Oberflächenstruktur im Inneren der Partikel fortsetzen kann.

Die zum Vergleich beigefügten Abbildungen 6 und 7 eines herkömmlichen Sprühpulvers mit niedrigem Schüttgewicht lassen agglomerierte Partikel von unregelmäßiger, in erster Näherung kugelförmiger Gestalt und weitgehend glatter Oberfläche erkennen. Das Innere der Einzelpartikel ist, wie aus dem in Abbildung 7 dargestellten Querschnitt einer Partikel zu ersehen ist, aufgebläht und weist eine für derartige Sprühpulver charakteristische poröse Schwamm- bzw. Schaumstruktur auf. Derartige Pulverstrukturen sind nicht Gegenstand der Erfindung.

Der Parameter "zu mehr als 50 Gew.-%" bzw. "vorzugsweise 65 bis 100 Gew.-% an tropfen- bzw. stäbchenförmigen Partikeln" besagt, daß die Mittel im untergeordneten Maßstab auch noch aus anders geformten Partikeln aufgebaut sein können, d.h. daß zwei oder mehrere tropfen- bis stäbchenförmige Teilchen zu Agglomeraten unregelmäßiger Gestalten verkittet sind, oder bei der Herstellung geringe Anteile an angenähert kugelförmigen Teilchen entstehen oder daß längliche Partikel bei der Weiterverarbeitung bzw. beim Transport in kurze Bruchstücke zerbrechen.

...

30

35

Die erfindungsgemäße Waschmittelkomponente kann mit zusätzlichen Pulverprodukten, die durch übliche Methoden hergestellt worden sind und ein anderes Pulverspektrum aufweisen, vermischt werden. Dazu gehören beispielsweise

5 die körnigen Bleichmittel, die meist in Granulatform vorliegenden Bleichaktivatoren, Enzyme und schaumbeeinflussenden Mittel. Zu diesen Pulverprodukten gehören aber auch Waschmittelvorprodukte, sogenannte compounds, die aus anionischen Sulfonat- und/oder Sulfattensiden und

10 gegebenenfalls Seifen zusammen mit Trägerstoffen wie Natriumtriphosphat, Zeolith A und Wasserglas aufgebaut sind und durch übliche Sprühtrocknung oder Mischgranulation hergestellt werden. Auch textilweichmachende Granulate, die quartäre Ammoniumverbindungen als Wirkstoffe

15 zusammen mit löslichen oder unlöslichen Trägerstoffen und Dispersionsinhibitoren enthalten, oder die auf Basis Schichtsilikate und langkettigen tertiären Aminen aufgebaut sind, kommen als Zusätze in Betracht. Diese zusätzlichen Pulverprodukte sind aus anders gestalteten, bekannten Partikelformen aufgebaut, beispielsweise aus mehr

20 oder weniger kugelförmigen Beads, Prills oder Granulaten.

Sie sollen so beschaffen sein bzw. in solcher Menge eingesetzt werden, daß sie das Schüttgewicht bzw. die

25 Rieseigenschaften der Mittel nicht bzw. nicht wesentlich herabsetzen. Dieses Schüttgewicht beträgt 550 bis 800 g/l, vorzugsweise 600 bis 750 g/l und insbesondere 620 bis 720 g/l.

30

...

35

Obwohl die erfindungsgemäße Waschmittelkomponente aufgrund ihrer charakteristischen stäbchenförmigen Pulverstruktur sich nur bedingt für die Bestimmung der Korngrößenverteilung mittels Siebanalyse eignet, kann man
5 mittels dieser Methode das Kornspektrum bestimmen. Dabei zeigt sich, daß das Kornspektrum vergleichsweise eng ist, d.h. mehr als 70 Gew.-%, meist sogar 80 bis 90 Gew.-% der Pulver liegen innerhalb eines Bereiches zwischen 0,2 und 0,8 mm Maschenweite. Bei einem konventionellen Sprüh-
10 pulver mit niedrigem Schüttgewicht entfallen auf diesen Korngrößenbereich im allgemeinen nicht mehr als 50 bis 70 Gew.-%. Dementsprechend niedrig ist auch der Staubanteil der erfindungsgemäßen Pulverkomponente sowie der Anteil an Überkorn, so daß sich ein nachträgliches Sieben des
15 Turmpulvers bzw. ein nachträglicher Zusatz an staubbindenden Mitteln erübrigt.

Die erfindungsgemäße Waschmittelkomponente ist frei-
fließend und übertrifft hinsichtlich ihrer Rieselfähig-
20 keit die bekannten, spezifisch leichten, gesprühten Höhlkugelpulver. Man kann ihre Rieselfähigkeit mit der von trockenem Sand vergleichen, und zwar liegt die Rieselfähigkeit, die nach einem in den Beispielen angegebenen Test durchgeführt werden kann, in der Größenordnung von
25 über 60 %, vorzugsweise von 75 bis 95 % der eines trockenen Sandes mit bestimmter Kornspezifikation. Diese gute Rieselfähigkeit ist in hohem Maße überraschend, da man erwarten mußte, daß die Pulverpartikel mit zunehmender Entfernung von kugelförmigen Abmessungen ihre
30 Abrollfähigkeit einbüßen würden.

...

- Überraschend ist auch, daß trotz des hohen Gehaltes an nichtionischen, zum Kleben neigenden Tensiden und des Fehlens feinporiger, zur Aufnahme dieser Tenside befähigter Hohlräume die Partikel nicht zum Kleben bzw. zur
- 5 Abgabe dieser klebenden Bestandteile neigen. Im Gegensatz zu solchen Pulvern mit gleich hohem Gehalt an nicht-ionischem Tensid, bei dem letzteres auf zuvor hergestellte saugfähige Sprühgranulate aufgebracht wurde, läßt sich auch das nichtionische Tensid nicht wieder teilweise
- 10 durch Abpressen zwischen Filterpapier entfernen. Die erfindungsgemäßen Partikel führen daher auch nicht zu einem Fettigwerden bzw. "Durchschlagen" von üblichen, nicht beschichteten Kartonverpackungen.
- 15 Ein weiterer Aspekt bei der Beurteilung eines Waschpulvers ist die Verdichtbarkeit des Pulvers. Es ist unvermeidlich, daß bei der automatischen Abfüllung eines Waschpulvers dieses zunächst ein etwas größeres Schüttvolumen, das sich auch bei einem kurzzeitigen Rüttel-
- 20 prozeß nur wenig vermindert, einnimmt. Bei dem weiteren Transport der Packungen bis hin zum Verbraucher tritt dann allmählich eine Verdichtung ein. Der Verbraucher bemerkt diesen Volumenschwund beim Öffnen der Packung und zieht nicht selten daraus den Schluß, er habe eine un-
- 25 vollständig gefüllte Packung erhalten. Bei üblichen spezifisch leichten Hohlkugelpulvern beträgt dieser Volumenverlust 10 bis 15 %. Granulate mit überwiegend kugelförmigen Abmessungen, die z.B. durch Aufbringen von nichtionischem Tensid auf vorgesprühte Trägerkörner erhalten werden, weisen Volumenverluste von etwa 10 % auf.
- 30 Bei trockenem Sand liegt dieser Wert bei ca. 8 %. Die erfindungsgemäßen Mittel übertreffen selbst noch diese

...

Werte, d.h. hier liegen die Volumenabnahmen in der Regel unter 10 % und erreichen in günstigen Fällen einen Wert von 5 %. Die hohe Volumenkonstanz, verbunden mit der hervorragenden Rieselfähigkeit erleichtert insbesondere eine
5 genaue und reproduzierbare Dosierung bei der Abfüllung sowie beim Gebrauch.

In bestimmten Fällen, über die nachfolgend noch berichtet wird, kann es vorteilhaft sein, wenn die Körner einen
10 Überzug aus einem feinteiligen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Feststoff als Fluidisierungsmittel in einer Menge aufweisen, die 0,01 bis 3 Gew.-% des körnigen Sprühproduktes beträgt. Durch diesen Überzug kann die Rieselfähigkeit noch weiter verbessert bzw. können
15 witterungsbedingte nachteilige Einflüsse auf die Pulvereigenschaften vermieden werden. Als Überzugsmittel haben sich die feinteiligen synthetischen Zeolithe vom Typ NaA beziehungsweise NaX besonders bewährt. Die positive Wirkung dieser Zeolithe beschränkt sich nicht nur auf die
20 verbesserte Rieselfähigkeit, sondern steigert auch den Builderanteil und damit die Waschkraft des Produkts. Weiterhin eignet sich feinteilige Kieselsäure mit großer spezifischer Oberfläche, insbesondere pyrogene Kieselsäure (Aerosil®), als Fluidisierungsmittel. Der Anteil
25 des Fluidisierungsmittels beträgt im Falle des Zeoliths vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, im Falle der feinteiligen Kieselsäure vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das körnige Sprühprodukt.

30

...

35

Andere bekannte und bereits zum Pudern klebriger Waschmittelkörner vorgeschlagene Pulvermaterialien, wie feinteiliges Natriumtripolyphosphat, Natriumsulfat, Magnesiumsilikat, Talk, Bentonit und organische Polymere wie Carboxymethylcellulose und Harnstoffharze, sind ebenfalls brauchbar, sofern sie eine Korngröße von weniger als 0,1 mm, beispielsweise von 0,001 bis 0,08 mm aufweisen. Grobteiligere Pulverprovenienzen, wie sie üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, müssen zuvor entsprechend zerkleinert werden. Überzugsmittel dieser Art werden vorzugsweise in Anteilen von 1 bis 3 Gew.-% eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittelkomponente. Die Herstellung ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine insgesamt 55 bis 35 Gew.-% Wasser (einschließlich des adsorptiv bzw. als Hydrat gebundenen Wassers) enthaltende Aufschlammung der Bestandteile mittels Düsen unter einem am Düseneingang gemessenen Druck von 16 bis 30 bar bei einem Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung von 3 bis 5,5 mm in einen Trockenturm versprüht, wobei das Verhältnis von Druck am Düseneingang zum Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung 3 bis 9 bar/mm beträgt.

Für die Durchführung des Sprühtrocknungsverfahrens können konventionelle Anlagen verwendet werden, wie sie auch bereits zur Herstellung konventioneller gesprühter Waschmittel benutzt werden. Solche Anlagen bestehen üblicherweise aus Türmen von rundem Querschnitt, die im oberen Teil mit ringförmig angeordneten Sprühdüsen ausgestattet sind. Sie verfügen weiterhin über Zuführungsvorrichtungen für die Trockengase sowie Entstaubungsanlagen

...

für die Abluft. Bei der im allgemeinen bevorzugten Gegenstromtrocknung wird das Trockengas in den unteren Teil des Turmes eingeführt und dem Produktstrom entgegengeführt, während bei der Gleichstromtrocknung die Zufuhr
5 der Trockengase im Kopf des Trockenturmes erfolgt. Vorzugsweise beträgt der Druck am Düseneingang 18 bis 28 bar und insbesondere 19 bis 25 bar, der Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung 3,5 bis 5 mm und das Verhältnis von Druck zu Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung 4 bis
10 6 bar/mm und insbesondere 4,5 bis 5,5 bar/mm. Die Einhaltung dieser Parameter ist für die Korneigenschaften der Verfahrensprodukte maßgebend. Deutliche Überschreitungen dieser Grenzen nach beiden Richtungen führen, insbesondere bei Drucksteigerung bzw. Düsenverengung, zur Ausbil-
15 dung mehr oder weniger unregelmäßig bis kugelförmig ausgebildeter Agglomerate mit schaumartiger Struktur, wodurch sich ein geringeres Schüttgewicht und schlechtere Rieseigenschaften ergeben. Ein zu starkes Absenken des Druckes kann zu mangelhafter Zerstäubungsleistung und zum
20 Ansetzen von Krusten im Bereich der Düsenaustrittsöffnung führen. Weniger günstige Pulvereigenschaften werden auch bei Düsen mit zu großen, d.h. einen Durchmesser von 5 mm wesentlich überschreitenden Austrittsöffnungen erhalten. Als besonders günstig hat sich z.B. ein Arbeiten mit
25 einem Druck von 19 bis 25 bar bei einer Düsenöffnung von 3,5 bis 4,5 mm erwiesen. Zweckmäßigerweise verwendet man Düsen, die auf das zu versprühende Gut eine Drallwirkung ausüben.

...

Die Sprühtrocknungsanlage wird mit heißer Luft bzw. heißen Verbrennungsgasen betrieben, die vorzugsweise im Gegenstrom zum Sprühgut geführt werden. Zweckmäßigerweise wird das Trockengas tangential in den Turm eingeführt, 5 wodurch sich eine gewisse Drallwirkung ergibt. Die Eintrittstemperatur des Trockengases soll 250 °C nicht überschreiten und vorzugsweise 180 °C bis 240 °C, insbesondere 190 °C bis 220 °C, betragen.

10 Ein Betreiben mit heißeren Trockengasen erfordert den Einsatz überwiegend hochethoxylierter bzw. gemischtalkoxylierter Tenside, um eine Rauchbildung in der Abluft zu unterbinden. Werden die vorstehend als bevorzugt offenbarten Tensidmischungen aus niedrig und hochethoxy- 15 lierten Verbindungen eingesetzt, kommt es bei Einhaltung des Temperaturbereiches von 190 °C bis 220 °C nicht zu Störungen durch Rauchbildung, und die gemessenen Abgaswerte liegen weit unterhalb der gesetzlichen Höchstgrenze.

20

Hinsichtlich der Eingangstemperatur des Trockengases in der Sprühtrocknungsanlage von 180 °C bis 240 °C, vorzugsweise von 190 °C bis 220 °C ist anzumerken, daß es sich dabei um Temperaturen des Gases im sogenannten Ringkanal 25 des Sprühturmes handelt. Die Temperatur des aus diesem Ringkanal in die Sprühzone einströmenden und mit dem Pulver in Berührung kommenden Gases liegt üblicherweise 30 °C bis 40 °C niedriger.

...

30

35

Die Temperatur der Trockengase bei Verlassen des Trockenturmes betragen im allgemeinen $90^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ und liegen vorzugsweise im Bereich zwischen 80°C und 95°C . Der obere Wert kann gewissen Schwankungen unterliegen, der
5 u.a. von den Außentemperaturen abhängt. Er soll so gewählt werden, daß in den nachgeschalteten Entstaubungsanlagen der Taupunkt nicht unterschritten wird.

Der zu versprühende wäßrige Ansatz der Mittel enthält
10 vorzugsweise insgesamt 55 bis 42 Gew.-%, vorzugsweise 52 bis 44 Gew.-% und insbesondere 50 bis 46 Gew.-% Wasser, worin auch das adsorptiv bzw. als Hydrat gebundene Wasser enthalten ist. Höhere Wassergehalte sind unzweckmäßig, da sie den Hydrolysierungsgrad des Tripolyphosphats erhöhen,
15 den Energieverbrauch steigern und zu einer Erniedrigung des Schüttgewichtes führen. Geringere Gehalte können zu einer zu starken Viskositätserhöhung des Slurries führen und machen daher besondere Maßnahmen, wie Erhöhung der Misch- und Förderleistung bzw. den Zusatz viskositätser-
20 niedrigender Mittel, wie Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat erforderlich.

Obwohl die Reihenfolge beim Ansetzen des Slurries nicht kritisch ist, kann die Verarbeitung durch Einhalten bestimmter Verfahrensbedingungen erleichtert werden. Außer-
25 dem empfiehlt es sich, wegen des starken Viskositätsanstiegs im Slurryansatz die Misch- und Verweilzeiten möglichst kurz zu halten. Empfehlenswert ist es, zunächst die flüssigen Produkte, d.h. die geschmolzenen nicht-
30 ionischen Tenside und die bereits in wäßriger Lösung bzw.

...

Aufschlammung vorliegenden Bestandteile, z.B. das als filterfeuchte Paste vorliegende Alumosilikat und gegebenenfalls zusätzliches Wasser vorzulegen und die wasserfreien Bestandteile, insbesondere das wasserfreie bzw.

5 gegebenenfalls teilweise hydratisierte Tripolyphosphat unter starkem Rühren hinzugeben. Verwendet man wasserfreies, langsam hydratisierendes Natriumtripolyphosphat der Form II, wird ein starker Viskositätsanstieg und eine stärkere Hydrolyse zu niederen Phosphaten vermieden, je-

10 doch muß man unter Umständen eine etwas verringerte Rieselfähigkeit des Sprühproduktes in Kauf nehmen. Schneller hydratisierendes Tripolyphosphat, beispielsweise ein solches mit höheren Anteilen der Form I bzw. teilweise vorhydratisiertes Tripolyphosphat, führt zu höheren

15 Slurrieviskositäten. Es ist ein Vorteil des Verfahrens, daß ein Einsatz von prähydratisiertem Polyphosphat nicht erforderlich ist.

Zwecks Optimierung der Korneigenschaften geht man in

20 einer besonders bevorzugten Ausführungsform bei dem Ansetzen des Slurries von einem wasserfreien Natriumtripolyphosphat aus, das zu 30 bis 50 %, insbesondere zu 35 bis 45 % aus der Modifikation I besteht. Tripolyphosphat der Form I zeichnet sich bekanntlich durch eine erhöhte

25 Hydratationsgeschwindigkeit aus. Diese erhöhte Hydratationsgeschwindigkeit kann jedoch Probleme hinsichtlich der Verarbeitbarkeit des wäßrigen Ansatzes (Slurry) aufwerfen. Durch die Hydratation wird dem Slurry freies Wasser entzogen mit der Folge, daß die Viskosität stark

30 ansteigt. Eine überhöhte Slurry-Viskosität erschwert jedoch nicht nur die Verarbeitung, d.h. das Mischen, Fördern und Versprühen des Slurries, sondern führt auch zu niedrigeren Schüttgewichten beim fertigen Pulver.

...

Um eine ausreichende Fließfähigkeit des Slurries sowie
Sprühprodukte mit günstigen Pulvereigenschaften zu ge-
währleisten, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die
Viskosität des Slurries auf einen Bereich von 2000 bis
5 maximal 15 000 mPa.s, vorzugsweise von 5000 bis
12 000 mPa.s und insbesondere von 6000 bis 10 000 mPa.s
einzustellen. Diese Einstellung geschieht vorteilhaft in
der Weise, daß man den Slurry vor der Zugabe der Fest-
stoffe, insbesondere vor Zugabe des Tripolyphosphats auf
10 Temperaturen oberhalb 85 °C, beispielsweise auf 86 °C bis
102 °C erhitzt. Das Erhitzen erfolgt zweckmäßigerweise
durch Einleiten von Wasserdampf, insbesondere von über-
hitztem Wasserdampf. Bei den angegebenen Temperaturen
wird die Hydratation des Tripolyphosphats im Slurry
15 weitgehend unterbunden beziehungsweise soweit verzögert,
daß kein unerwünschter Viskositätsanstieg innerhalb der
Verarbeitungszeit eintritt. Das Flüssighalten des
Slurries kann darüber hinaus durch Anwendung starker
Scherkräfte, beispielsweise durch intensives Durchmischen
20 mittels eines Rührwerkes bzw. mittels Pumpvorrichtungen,
mit denen der Slurry im Kreislauf geführt wird, er-
leichtert werden. Die Anwendung starker Scherkräfte
verhindert die Ausbildung von Strukturviskositäten. Im
Falle von solchen Slurry-Ansätzen, die kein Natriumtri-
25 polyphosphat enthalten, wird durch Verwendung von vis-
kositätsregulierenden Mitteln dafür gesorgt, daß die
bevorzugten Viskositätsbereiche eingehalten werden.

...

30

35

Das den Sprühturm verlassende Produkt weist im allgemeinen eine Temperatur von 65 °C bis 80 °C auf. Es hat sich gezeigt, daß es unter ungünstigen Bedingungen, die bei einer kontinuierlichen, über einen längeren Zeitraum laufenden Produktion unvermeidbar sind, zu Schwankungen hinsichtlich bestimmter Produkteigenschaften, wie Schüttgewicht und Rieselfähigkeit der Körner, kommen kann. Von Einfluß können zum Beispiel jahreszeitliche Klimaschwankungen sein. Als ungünstig haben sich in diesem Zusammenhang hohe Lufttemperaturen bei der Weiterverarbeitung der Pulver, insbesondere in der Abkühlungsphase nach Verlassen des Sprühturmes erwiesen. Wird das den Trockenturm verlassende, noch warme Sprühgut über längere Zeit in Silos gelagert, kann es zu einer Wanderung der nichtionischen Tenside zur Oberfläche der Sprühkörner kommen mit der Folge, daß deren Rieselfähigkeit abnimmt, ohne daß es jedoch zu Zusammenbackungen kommt. Dieser Nachteil kam durch ein nachträgliches Pudern (Überziehen) der Körner - wie vorstehend beschrieben - behoben werden. Vorteilhaft ist es jedoch, wenn man das Produkt nach Verlassen des Sprühturmes unverzüglich, d.h. innerhalb weniger als 5 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 2 Minuten, auf Temperaturen unterhalb 35 °C, beispielsweise auf 20 °C bis 30 °C abkühlt. Dies kann beispielsweise in einer pneumatischen Förderanlage erfolgen, die mit hinreichend kalter, d.h. eine Temperatur von weniger als 30 °C aufweisender Luft betrieben wird. Sofern in der heißen Jahreszeit die Temperatur der Kühlluft nicht ausreicht, das Produkt hinreichend schnell abzukühlen, ist ein nachträgliches Pudern empfehlenswert.

...

Das Beschichten beziehungsweise Pudern der sprühgetrockneten Körner kann vor, nach oder zweckmäßigerweise zugleich mit dem Zumischen weiterer Pulverkomponenten erfolgen. Zu diesen Pulverkomponenten zählen Perverbindungen, Bleichaktivatoren (sogenannte Persäurevorläufer), Enzymgranulate, Schauminhibitoren bzw. Schaumaktivatoren und sogenannte Compounds, d.h. aus Trägersubstanzen und Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden, bzw. aus Trägersubstanzen und Textilweichmachern bestehenden Pulverprodukten. Bei gleichzeitigem Einbringen des feinteiligen Überzugs und weiterer Pulverkomponenten kann ein zusätzlicher Mischprozeß eingespart werden.

Wasserunlösliche Überzugsmittel, wie Zeolith und Kieselsäureaerogele, können auch vor Abschluß der Sprühtrocknung, d.h. durch Einblasen in den unteren Teil des Trockenturmes auf die bereits ausgebildeten Waschmittelkörner aufgebracht werden. Das Einbringen des Beschichtungsmittels in den Turm kann durch Zudosieren zur Trockenluft erfolgen.

Das Abpudern der sprühgetrockneten Körner führt unter anderem auch zu einer teilweisen Glättung der Kornoberfläche, so daß auch das Rieserverhalten solcher Körner, die bereits von sich aus über eine sehr gute Schütt- und Rieselfähigkeit verfügen, noch weiter verbessert wird. Auch kann dadurch das Schüttgewicht der Pulver geringfügig erhöht werden, da das Überzugsmaterial offenbar eine dichtere Packung der Körner ermöglicht.

30

...

35

Die Erfindung umfaßt somit auch ein Verfahren zum Nachbehandeln der körnigen, sprühgetrockneten Pulver in einer Mischvorrichtung mit 0,01 bis 3 Gew.-% eines feinteiligen Feststoffes gemäß vorstehender Definition.

5

Im übrigen können alle apparativen und verfahrensmäßigen Hilfsmittel eingesetzt werden, die in der neuzeitlichen Sprühtrocknungstechnik üblich sind.

- 10 Zu den weiteren Pulverkomponenten die den sprühgetrockneten Waschmitteln zugemischt werden können, zählen solche Stoffe, die unter den Bedingungen der Sprühtrocknung instabil sind oder ihre spezifische Wirkung ganz oder teilweise einbüßen oder die Eigenschaften des Sprühtrock-
- 15 nungs-Produktes nachteilig verändern würden. Beispiele hierfür sind Enzyme aus der Klasse der Protease, Lipasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Strepto-*
- 20 *myces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Auch Duftstoffe und Schaumdämpfungsmittel, wie Silicone oder Paraffinkohlenwasserstoffe, werden zwecks Vermeidung von Wirkungsverlusten in der Regel nachträglich der sprühgetrockneten Pulverkomponente zugesetzt.

25

- Als Bleichkomponente zum Zumischen kommen die üblicherweise in Wasch- und Bleichmittel verwendeten Perhydrate und Perverbindungen in Frage. Zu den Perhydraten zählen bevorzugt Natriumperborat, das als Tetrahydrat oder auch
- 30 als Monohydrat vorliegen kann, ferner die Perhydrate des

...

35

Natriumcarbonats (Natriumpercarbonat), des Natriumpyrophosphats (Perpyrophosphat), des Natriumsilikats (Per-silikat) sowie des Harnstoffes.

- 5 Diese Perhydrate können zusammen mit Bleichaktivatoren zum Einsatz kommen.

- Bevorzugt kommt Natriumperborat-tetrahydrat in Verbindung mit Bleichaktivatoren als Bleichkomponente in Frage. Zu
10 den Bleichaktivatoren zählen insbesondere N-Acylverbindungen. Beispiele für geeignete N-Acylverbindungen sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, wie Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetylethylendiamin sowie acylierte Glykolurile, wie Tetraacetyl-glykoluril. Weitere Beispiele
15 sind N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, N-Acylhydantoine, N-acylierte cyclische Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Imidazoline. Als O-Acylverbindungen kommen neben Carbonsäureanhydriden insbesondere acylierte Zucker, wie Glucosepentaacetat in
20 Frage. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Tetraacetyl-ethylendiamin und Glucosepentaacetat.

- Die Enzyme, schaumbeeinflussende Mittel und Bleichaktivatoren können zwecks Vermeidung von Wechselwirkungen mit
25 den übrigen Waschmittelbestandteilen während der Lagerung der pulverförmigen Gemische in bekannter Weise granuliert und/oder mit wasserlöslichen bzw. in Waschlaugen dispergierbaren Hüllsubstanzen überzogen sein. Als Granulierungsmittel können übliche zur Aufnahme von Hydratwasser
30 befähigte Salze dienen. Geeignete Hüllsubstanzen sind wasserlösliche Polymere, wie Polyethylenglykol, Celluloseether, Celluloseester, wasserlösliche Stärkeether und Stärkeester sowie nichtionische Tenside vom Typ der alkoxylierten Alkohole, Alkylphenole, Fettsäure und Fett-
35 säureamide.
- ...

Die erfindungsgemäß hergestellte Waschmittelkomponente ist nur wenig schaumaktiv und läßt sich problemlos in Waschautomaten einsetzen. In den Fällen, in denen ein starkes Schäumen der Waschmittel bei der Anwendung erwünscht ist, insbesondere beim Waschen empfindlicher Gewe-
5 bearten bzw. beim Waschen bei niedrigen Temperaturen, das vielfach von Hand durchgeführt wird, werden dem sprühgetrockneten Pulverprodukt nachträglich schaumaktive Tenside sowie Tensidgemische, vorzugsweise in Compound-
10 Form, zugesetzt. Hierzu zählen bekannte Aniontenside vom Sulfonat- und Sulfattyp sowie zwitterionische Tenside. Ein solcher Zusatz kann darüber hinaus zu einer weiteren Anhebung der Waschkraft führen. Ihr Zusatz kann bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Gemisch, vorzugsweise
15 0,2 bis 8 Gew.-%, betragen. Hierfür geeignete Aniontenside sind z.B. Alkylbenzolsulfonate, beispielsweise n-Dodecylbenzolsulfonat, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, primäre oder sekundäre Alkylsulfate, -Sulfofettsäure-
20 ester sowie Sulfate von ethoxylierten bzw. propoxylierten höhermolekularen Alkoholen, monoalkylierte bzw. dialkylierte Sulfosuccinate, Schwefelsäureester von Fettsäurepartialglyceriden und Fettsäureester der 1,2-Dihydroxypropansulfonsäure. Als zwitterionische Tenside eignen sich Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfonbetaine,
25 z.B. das 3-(N,N-dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sulfonat und 2-hydroxypropan-1-sulfonat.

...

30

35

Von den genannten Tensiden sind die Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Fettalkoholsulfate, α -Sulfofettsäureester wegen ihrer schaumanehebenden und gleichzeitig waschverstärkenden Wirkung als bevorzugt anzusehen. Sofern in erster Linie auf Schaumaktivierung Wert gelegt wird, empfiehlt sich die Mitverwendung von Sulfaten ethoxylierter, insbesondere 1 bis 3 Glykolethergruppen aufweisender Fettalkohole sowie von Alkylsulfobetaine.

10

Die anionischen Tenside bzw. deren Gemische liegen vorzugsweise in Form der Natrium- oder Kaliumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vor. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 20, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16, insbesondere 8 bis 14 Kohlenstoffatome.

Die zusätzlich fakultativ einzusetzenden anionischen und zwitterionischen Tenside kommen ebenfalls zweckmäßigerweise in granulierter Form zum Einsatz. Als Granulierungsmittel bzw. Trägersubstanzen werden übliche anorganische Salze, wie Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Phosphate und Zeolithe sowie deren Gemische eingesetzt.

30

...

35

Textilweichmachende Zusätze bestehen im allgemeinen aus Granulaten, die eine weichmachende quartäre Ammoniumverbindung (QAV), z.B. Distearyl dimethylammoniumchlorid, einen Träger und einen, die Dispersion in der Waschflotte

5 verzögernden Zusatz enthalten. Ein typisches derartiges Granulat besteht z.B. aus 86 Gew.-% QAV, 10 Gew.-% pyrogene Kieselsäure und 4 Gew.-% Siliconöl (mit pyrogener Kieselsäure) aktiviertes Polydimethylsiloxan; ein anderes Granulat hat die Zusammensetzung 30 Gew.-% QAV, 20 Gew.-%

10 Natriumtriphosphat, 20 Gew.-% Zeolith NaA, 15 Gew.-% Wasserglas, 2 Gew.-% Silikonöl und Rest Wasser.

Bei der Auswahl der Kornspezifikation bzw. bei der Granulierung und dem Umhüllen der Zusatzstoffe ist

15 anzustreben, daß das Schüttgewicht und die mittlere Korngröße der Partikel von den entsprechenden Parametern der erfindungsgemäßen Sprühtrocknungsprodukte nicht wesentlich abweicht bzw. daß die Partikel keine zu rauhe bzw. zu unregelmäßige Oberfläche aufweisen. Da die zu-

20 sätzlichen Pulverbestandteile jedoch im allgemeinen einen Anteil von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-% (bezogen auf fertiges Gemisch) nicht überschreiten, bleibt der Einfluß der Zuschläge auf die Pulvereigenschaften im allgemeinen gering.

25

...

30

35

Beispiel 1

Wie nachfolgend beschrieben, wurde ein Sprühprodukt fol-
5 gender Zusammensetzung (in Gew.-%) hergestellt.

- 7,0 % Talgalkohol + 14 EO (Ethylenoxidgruppen)
- 6,0 % Talgalkohol + 5 EO
- 9,5 % Oleyl-/Cetylalkohol (1 : 1 Gemisch) + 8 EO
- 10 38,0 % Natriumtripolyphosphat (25 % Form I)
- 12,5 % Zeolith NaA
- 9,0 % Natriumsilikat $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$
- 0,5 % Na-Carboxymethylcellulose
- 0,5 % Na-Nitrilotriacetat
- 15 0,2 % optischer Aufheller
- 0,5 % Natriumhydroxid
- 0,5 % Natriumsulfat
- 15,8 % Wasser (davon 13,8 % bei 130 °C flüchtig).

20 Hierzu wurde zunächst das Natriumhydroxid als 50 %ige
Natronlauge, die geschmolzenen Ethoxylate und das Natrium-
silikat in 36 %iger wässriger Lösung vorgelegt, anschlie-
ßend das als filterfeuchte Paste vorliegende Alumosilikat
(54 % Wasser) sowie die übrigen, überwiegend in wässriger
25 Lösung vorliegenden Bestandteile und zuletzt das wasser-
freie Phosphat zugemischt. Die einen Wassergehalt von
insgesamt 48,2 %, eine Temperatur von 90 °C und eine Vis-
kosität von 8500 mPa.s aufweisende Aufschlammung wurde

30

...

35

nach dem Homogenisieren unter einem am Düseneingang gemessenen Druck von 20 bar über Dralldüsen mit einer Austrittsöffnung von 4 mm in einem Sprühturm versprüht. Das im Gegenstrom unter Drall eingeführte Trockengas wies eine Eingangstemperatur von 220 °C und eine Ausgangstemperatur (am Filtereingang gemessen) von 90 °C auf. Die Staubexplosionsgrenze wurde bei einer Pulverkonzentration zwischen 30 und 200 g/m³ nicht erreicht, d.h. das Produkt ist in die Staubexplosionsklasse 0 einzuordnen. Das Rauchmeßgerät am Ausgang des Abluftfilters zeigt einen Aus-
schlag zwischen 0,02 und 0,08 Skalenteilen an (zulässiger Grenzwert 0,15 Skalenteile), d.h. eine kritische Rauchbildung wurde nicht erreicht.

Das Sprühprodukt wies nach Verlassen des Sprühturmes eine Temperatur von 70 °C auf und wurde in einer pneumatischen Förderanlage in weniger als 1 Minute auf eine Temperatur von 28 °C gekühlt. Es bestand zu über 75 Gew.-% aus länglichen, d.h. stäbchen- bis tröpfchenförmigen Teilchen mit einer durchschnittlichen Länge von 0,8 bis 3 mm und einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 0,6 mm bei einem durchschnittlichen Verhältnis von Durchmesser zu Länge von 1 : 1,5 bis 1 : 6. Der Rest bestand aus unregelmäßigen miteinander verkitteten stäbchenförmigen Teilchen und geringen Staubanteilen. Der Gehalt an Grobanteilen (1,6 - 3 mm) lag unter 1 Gew.-%. Das Schüttgewicht des Pulvers betrug 650 g/l.

Zur Bestimmung des Rieselverhaltens wurde 1 Liter des Pulvers in einem an seiner Auslauföffnung verschlossenen Trichter mit folgenden Abmessungen gefüllt.

5	Durchmesser der oberen Öffnung	150 mm
	Durchmesser der unteren Öffnung	10 mm
	Höhe des konischen Trichterbereiches	230 mm
	Höhe des unten angesetzten zylindrischen Bereichs	20 mm
10	Neigungswinkel des konischen Bereiches (gegen Horizontale)	73 °

Als Vergleichssubstanz wurde trockener Seesand mit folgendem Kornspektrum gewählt.

mm	über 1,5	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1
Gew.-%	0,2	11,9	54,7	30,1	3,1

20 Die Auslaufzeit des trockenen Sandes nach Freigabe der Ausflußöffnung wurde mit 100 % angesetzt. Es ergaben sich folgende Vergleichswerte (Mittelwerte aus 5 Versuchen):

	Versuchsmaterial	Rieselfähigkeit
25	a) Sand	100 %
	b) Versuchsprodukt	87 %
	c) Hohlkugel-Pulver (handelsüblich)	60 - 70 %
	d) durch Sprühtrocknung hergestelltes, mit 20 % nichtionischem Tensid	86 %
30	nachbehandeltes Trägerkorn	

...



0120492

Patentanmeldung D 6695/6928 EP - 37 -

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

- Zwecks Konfektionierung wurden 87,0 Gewichtsteile des Versuchsproduktes mit
- 10 Gewichtsteilen an pulverförmigem Natriumperborattetrahydrat, das mit 0,2 Gewichtsteilen Parfümöl besprüht
- 5 worden war,
- 0,5 Gewichtsteilen eines Enzym-Granulates, hergestellt durch Verprillen einer Enzym-Schmelze, und
- 2,3 Gewichtsteilen an granuliertem Tetraacetythylen-diamin
- 10 vermischt, wobei die Korngröße der zugemischten Bestandteile im Bereich zwischen 0,1 und 1 mm lag. Das Schüttgewicht erhöht sich dadurch auf 700 g/l. Die Rieselfähigkeit änderte sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht.
- 15 Das Gemisch erwies sich als hochwertiges, im Temperaturbereich zwischen 30 ° und 100 °C einsetzbares Waschmittel. Hinsichtlich der Einspülbarkeit und der Rückstandsbildung in den Eingabevorrichtungen vollautomatischer Waschmaschinen waren keine Unterschiede zwischen einem lockeren
- 20 Sprühpulver und dem Versuchsprodukt erkennbar. Die Lösungseigenschaften des unter (d) aufgeführten Vergleichsproduktes waren demgegenüber schlechter, wodurch es zu Rückstandsbildung in der Einspülvorrichtung und auf den Textilien kam.

25

...

30

35

Vergleichsversuche

- I) Der Düsendurchmesser der Sprühdüse wurde bei unver-
ändertem Druck (20 bar) auf 2 mm reduziert.
- 5 II) Der Druck wurde bei einem Durchmesser der Düse von
3 mm auf 40 bar erhöht.
- 10 III) Der Druck wurde bei einem Durchmesser der Düse von
4 mm auf 40 bar erhöht.
- IV) Der Druck wurde bei einem Durchmesser der Düse von
5 mm auf 15 bar abgesenkt.
- 15 V) Die Temperatur des Trocknungsgases wurde unter Beibe-
haltung eines Düsendurchmessers von 4 mm und einem
Druck von 20 bar auf der Eingangsseite auf 250 °C, am
Turmausgang auf 94 °C erhöht.
- 20 Bei Versuch I resultierte ein geblähtes, spezifisch
leichtes (unter 500 g/l) Sprühprodukt mit hohem Stauban-
teil und verschlechtertem Rieselverhalten. Auch bei Ver-
such II und III entstanden spezifisch leichte, geblähte
Pulver, wobei in Versuch III der Grobanteil stärker zu-
25 nahm. Zu Versuch IV konnte keine ausreichende Trocknung
erzielt werden, vielmehr entstanden ein feuchtes, klum-
piges und nicht brauchbares Produkt.
- 30 Im Versuch V zeigte das Rauchmeßgerät einen Skalenwert von
2 Skalenteilen an, womit der Rauchausstoß über der zu-
lässigen Grenze liegt.

...

Beispiel 2

Zur Herstellung eines Sprühproduktes folgender Zusammen-
5 setzung (in Gew.-%)

- 9,5 % Talgalkohol + 14 EO
- 5,0 % Talgalkohol + 5 EO
- 7,0 % Oleyl-/Cetylalkohol + 8 EO
- 10 35,0 % Natriumtripolyphosphat (35 % Form I)
- 14,5 % Zeolith NaA
- 8,8 % Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$)
- 0,5 % Na-Carboxymethylcellulose
- 0,5 % na-Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat
- 15 0,2 % optischer Aufheller
- 0,5 % NaOH
- 2,2 % Natriumsulfat
- 16,3 % Wasser (davon 14,1 % bei 130 °C flüchtig)

20

Die Bestandteile wurden, wie in Beispiel 1 angegeben, zu
einer Aufschlammung mit einem Wassergehalt von 46,5 % und
einer Viskosität von 9000 mPa.s vermischt, wobei der
Slurry vor Zugabe des Tripolyphosphats und des Zeoliths
25 durch Einleiten von Wasserdampf an eine Temperatur von
88,5 °C erhitzt wurde. Die Aufschlammung wurde bei einem
Druck von 22 bar über Dralldüsen mit einer Austritts-
öffnung von 4,1 mm in einen Sprühturm versprüht. Die im
Gegenstrom geführte Luft wies eine Eingangstemperatur
30 (gemessen vor Eintritt in den Ringkanal) von 218 °C und

...

35

eine Ausgangstemperatur von 89,5 °C auf. Die Rauchanzeige in der Abluft lag bei 0,02 bis 0,07 Skalenteilen, hinsichtlich der Pulverkonzentration im Trockenturm herrschten die gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1. Das den 5 Sprühturm verlassende Pulver wurde im Förderschacht mit strömender, 24 °C warmer Außenluft auf 30 °C abgekühlt.

Das Sprühprodukt bestand zu über 60 Gew.-% aus stäbchenförmigen Teilchen mit einer durchschnittlichen Länge von 10 0,7 bis 2,7 mm und einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 0,7 mm bei einem Abmessungsverhältnis von 1 : 1,6 bis 1 : 5 und einem Staubanteil von weniger als 1 Gew.-%. Das Schüttgewicht betrug 645 g/l und die Rieselfähigkeit 83 %.

15

In einem kontinuierlich betriebenen Mischer wurde das Sprühprodukt unter gleichzeitigem Zumischen von 10 Gew.-% Natriumperborat mit 1,4 Gew.-% an trockenem, feinkristallinem Alumosilikat (Zeolith NaA, Korngröße 0,5 bis 7 µm) 20 bestäubt. Nach dem Zumischen von 1 Gew.-% Enzymgranulat und 3 Gew.-% granuliertem Bleichaktivator (Tetraacetyl-ethylendiamin) stieg das Schüttgewicht auf 690 g/l bei einer Rieselfähigkeit von 88 %. Die Lösungseigenschaften in Wasser waren unverändert gut.

25

...

30

35

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle des dort ein-
5 gesetzten Natriumtripolyphosphats ein solches mit 40 %
Form I eingesetzt. Vor der Zugabe des Phosphats wurde der
Slurry auf eine Temperatur von 90 °C erhitzt und anschlie-
ßend im Kreislauf durch einen Homogenisator gepumpt. Die
Viskosität betrug 11 000 mPa.s bei einem Wassergehalt von
10 43 Gew.-%. Das Versprühen erfolgte bei einem Druck von
22 bar und einer Düsenöffnung von 4,0 mm. Die Temperatur
der im Gegenstrom geführten Trockenluft betrug 215 °C am
Turmeingang und 89 °C am Turmausgang. Die übrigen Ver-
fahrensparameter waren die gleichen wie in Beispiel 1.

15

Das Sprühprodukt entsprach hinsichtlich Korngröße und
Schüttgewicht dem Pulver gemäß Beispiel 1. Die Schütt-
fähigkeit betrug 86 % der von trockenem Sand. Eine Nachbe-
handlung mit 0,06 Gew.-% Kieselsäureaerogel (Aerosil)
20 verbesserte die Rieselfähigkeit auf 89 % der von trockenem
Sand und führte zu einer Erhöhung des Schüttgewichtes von
640 g/l auf 660 g/l.

Beispiel 4

25

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch infolge hoher
Außentemperaturen die Temperatur der in die Förderanlage
einströmenden Kühlluft 37 °C betrug. Aufgrund der ver-
zögerten Abkühlung des vom Sprühprozeß noch warmen Pulvers
30 kam es zu geringfügigen Ausschwitzungen an nichtionischem

...

Tensid auf der Oberfläche der Waschmittelkörner mit der Folge, daß die Rieselfähigkeit des Pulvers auf 81 % bei einem Schüttgewicht von 620 g/l abfiel. Durch eine Nachbehandlung mit 1 Gew.-% Zeolith NaA (Korngröße 1 bis 8 µm) 5 in einem kontinuierlich arbeitenden Mischer konnte die Rieselfähigkeit auf 86 % der von trockenem Sand und das Schüttgewicht auf 640 g/l angehoben werden.

In den obigen Beispielen wurde die Viskosität mit einem 10 Rotationsviskosimeter vom Typ Convimeter, der Fa. Brabender, Duisburg, Bundesrepublik Deutschland, gemessen.

Beispiel 5

15

In einem kontinuierlich betriebenen Mischer wurden 89 Gewichtsteile des Sprühprodukts von Beispiel 1 mit 1 Gewichtsteil Enzymgranulat und 10 Gewichtsteilen eines Tensid-Compounds vermischt. Das Tensid-Compound wurde 20 durch Sprühmischen hergestellt mit der folgenden Zusammensetzung:

24 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat-Natrium,

24 Gew.-% Kokosfettalkoholsulfat-Natrium,

15 Gew.-% Zeolith NaA,

25 15 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,

10 Gew.-% Wasserglas,

2 Gew.-% Natriumsulfat,

10 Gew.-% Wasser.

Schüttgewicht 350 g/l, Korngrößenverteilung im Bereich 30 0,1 mm bis 1,6 mm. Es wurde so ein stark schäumendes Waschmittel vom Schüttgewicht 620 g/l erhalten.

...

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5 1. Körnige, freifließende, in Wasser schnelllösliche Wasch-
mittelkomponente mit einem Schüttgewicht von 550 bis
800 g/l, bestehend aus synthetischen, im wesentlichen
nichtionischen Tensiden, anorganischen Trägersub-
stanzen, sonstigen organischen Waschlifsmitteln und
10 aus adsorptiv bzw. als Hydrat gebundenem Wasser,
dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Sprühtrocknung
hergestellt ist und zu mehr als 50 Gew.-% aus tropfen-
förmigen bis stäbchenförmigen Partikeln mit einem mitt-
leren Durchmesser von 0,02 bis 1,5 mm, einer mittleren
15 Länge von 0,1 bis 5 mm und einem Verhältnis von mitt-
lerem Durchmesser zu mittlerer Länge von 1 : 1,2 bis
1 : 10 besteht.
2. Erzeugnis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
20 dessen Gehalt an alkoxylierten nichtionischen Tensiden
15 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise 17 bis 25 Gew.-% und
insbesondere 18 bis 23 Gew.-%, der an anionischen Ten-
siden weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als
0,5 Gew.-% und der an Seife weniger als 0,2 Gew.-%,
25 vorzugsweise 0 % beträgt.

...

30

35

3. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als anorganische Trägersubstanz 0 bis 60 Gew.-% Natriumtripolyphosphat einschließlich seiner Hydrolyseprodukte, 5 bis 20 Gew.-% Alkalimetall-
5 silikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5 - 1 : 3,5$ und 0 bis 40 Gew.-% feinkristallines, gebundenes Wasser enthaltendes Natriumalumosilikat von Zeolith A-Typ enthält, wobei die angeführten Mengen auf
10 die wasserfreien Trägersubstanzen bezogen sind und der Gesamtgehalt an anorganischer Trägersubstanz 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 70 Gew.-% beträgt.
4. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als anorganische Trägersubstanz 10 bis 50 Gew.-% Natriumtripolyphosphat einschließlich seiner Hydrolyseprodukte, 6 bis 15 Gew.-% Natriumsilikat (der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2 - 1 : 2,5$) und 3 bis 30 Gew.-% Zeolith NaA enthält, wobei
20 die angeführten Mengen auf die wasserfreien Trägersubstanzen bezogen sind.
5. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an sonstigen organischen
25 Waschhilfsmitteln 0,5 bis 10 Gew.-% und der Anteil an adsorptiv bzw. als Hydrat gebundenem Wasser 8 bis 20 Gew.-% beträgt.

...

6. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es aus kompakten, nichtporösen Partikeln mit geschlossener Oberfläche besteht, wobei
5 65 bis 100 Gew.-% der Partikel einen mittleren Durchmesser von 0,05 bis 1 mm, eine mittlere Länge von 0,3 bis 3 mm und ein Verhältnis von mittlerem Durchmesser zu mittlerer Länge von 1 : 1,4 bis 1 : 8 aufweisen.
- 10 7. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Partikel eine narbige bis lamellenförmige Feinstruktur aufweist.
8. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
15 gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von 600 bis 750 g/l aufweist.
9. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Körner einen Überzug aus einem
20 feinteiligen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Feststoff als Fluidisierungsmittel in einer Menge aufweisen, der 0,01 bis 3 Gew.-% des körnigen Sprühproduktes beträgt.
- 25 10. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus 0,1 bis 2 Gew.-% Zeolith vom Typ NaA besteht.

...

11. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus 0,05 bis 0,5 Gew.-% an feinteiliger Kieselsäure besteht.

5

12. Verfahren zur Herstellung der Erzeugnisse nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine insgesamt 55 bis 35 Gew.-% Wasser enthaltende Aufschlammung der Bestandteile mittels Düsen, unter einem Druck von 16 bis 30 bar bei einem Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung von 3 bis 5,5 mm in einen Trockenturm versprüht, wobei das Verhältnis von Druck am Düseneingang zum Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung 3 bis 9 bar/mm beträgt.

15

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man Düsen verwendet, die auf das zu versprühende Gut eine Drallwirkung ausüben, wobei der Druck am Düseneingang 18 bis 28, insbesondere 19 bis 25 bar, der Düsendurchmesser der Düsenaustrittsöffnung 3,5 bis 5 mm, insbesondere 3,5 bis 4,5 mm und das Verhältnis von Druck am Düseneingang zum Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung 4 bis 6 bar/mm, insbesondere 4,5 bis 5,5 bar/mm beträgt.

25

...

30

35

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die im Gegenstrom zum Sprühgut geführten Trockengase eine Eingangstemperatur von 180 bis 240 °C, insbesondere von 190 bis 220 °C, und eine Austrittstemperatur von 90 ± 15 °C aufweisen.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Aufschlammung versprüht wird, deren Wassergehalt einschließlich des adsorptiv bzw. als Hydrat gebundenen Wassers 55 bis 42 Gew.-%, vorzugsweise 52 bis 44 Gew.-% beträgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Ansetzen der wäßrigen Aufschlammung von einem wasserfreien Natriumtripolyphosphat ausgeht, das zu 30 bis 50 %, vorzugsweise zu 35 bis 45 % aus der Modifikation I besteht.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Viskosität des wäßrigen Ansatzes auf 2000 bis 15 000 mPa.s, vorzugsweise von 5000 bis 12 000 mPa.s, und insbesondere 6000 bis 10 000 mPa.s einstellt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur des wäßrigen Ansatzes vor Zugabe des Tripolyphosphats auf über 85 °C, vorzugsweise auf 86 bis 102 °C, einstellt.

...

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch
gekennzeichnet, daß man das Sprühprodukt innerhalb von
5 Minuten, vorzugsweise innerhalb 2 Minuten, auf Tem-
5 peraturen unterhalb 35 °C, vorzugsweise 20 ° bis 30 °C
abkühlt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch
gekennzeichnet, daß man das Sprühprodukt in einer
10 Mischvorrichtung mit 0,01 bis 3 Gew.-% eines in Wasser
löslichen oder dispergierbaren feinteiligen Fest-
stoffes als Fluidisierungsmittel beschichtet.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet,
15 daß man das Sprühgut mit 0,1 bis 2 Gew.-% Zeolith vom
Typ NaA bzw. 0,05 bis 0,5 Gew.-% feinteiliger Kiesel-
säure beschichtet.

20

25

30

35



Abb. 1

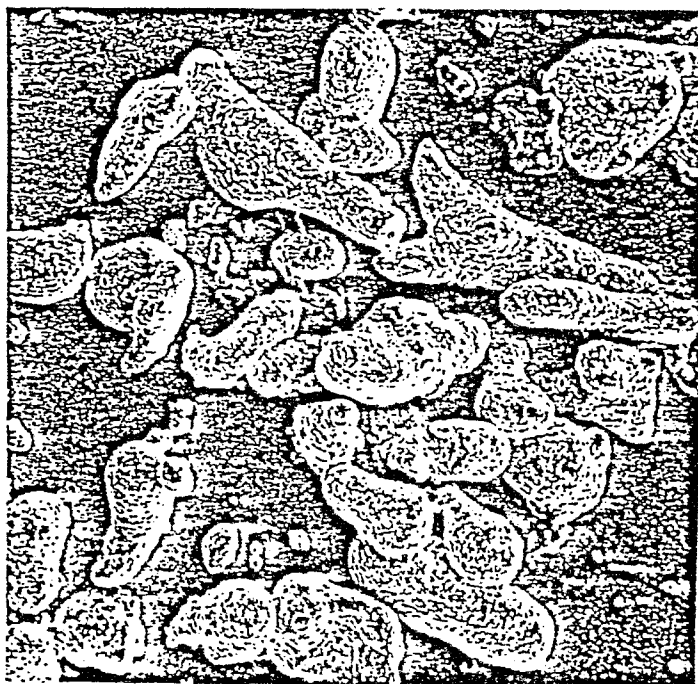


Abb. 2

2/4

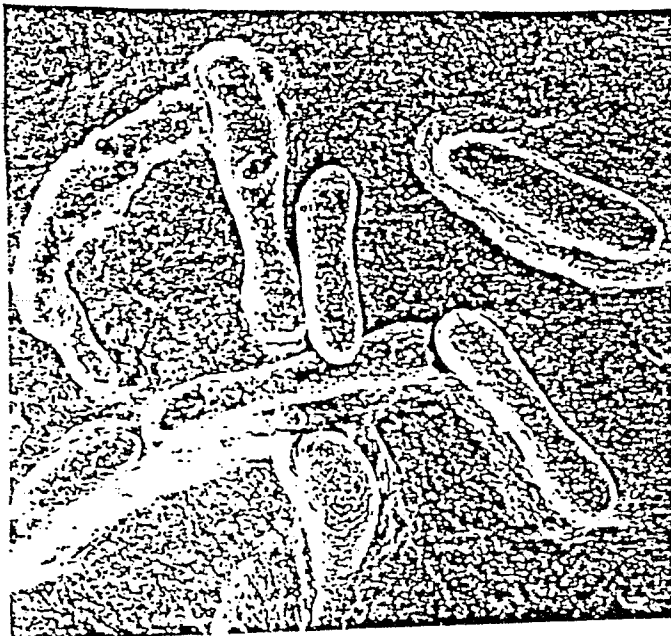


Abb. 3

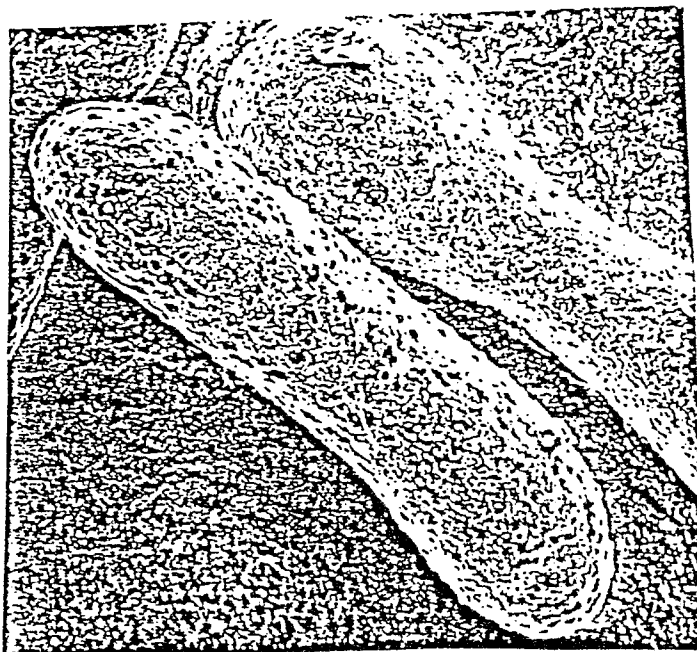


Abb. 4

0120492

Patentanmeldung D 6695/6928 EP

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

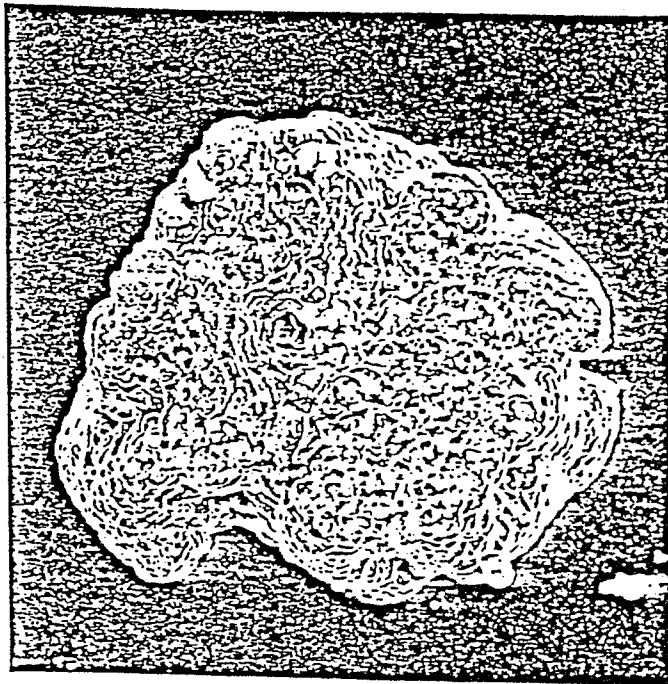


Abb. 5

6/6

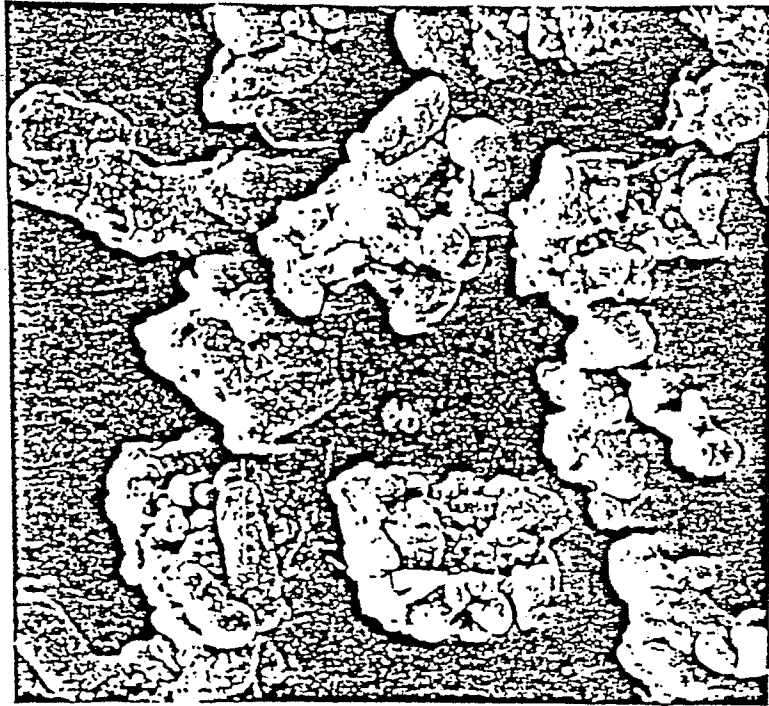


Abb. 6

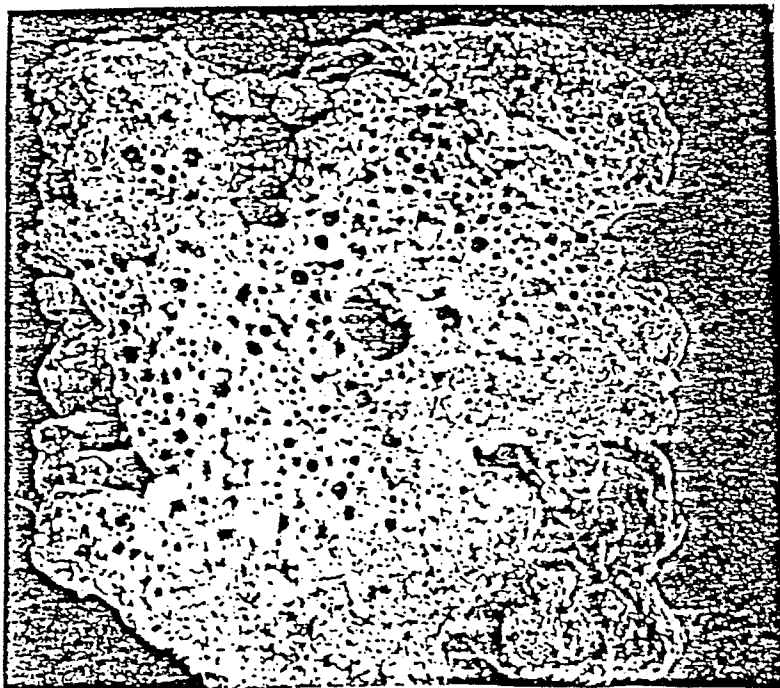


Abb. 7