

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85111651.7

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 D 11/02**

⑱ Anmeldetag: 14.09.85

③① Priorität: 22.09.84 DE 3434854

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.04.86 Patentblatt 86/18

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

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

⑦② Erfinder: **Balk, Manfred**
12 Rue Nouvelle Hermonville
Reims(FR)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung einer körnigen, freifliessenden Waschmittelkomponente.**

⑤⑦ Zur kontinuierlichen Herstellung von körnigen, freifliessenden Waschmitteln bzw. Waschmittelkomponenten, die ein Schüttgewicht von wenigstens 600 g/l aufweisen und 10 bis 28 Gew.% an alkoxylierten nichtionischen Tensiden enthalten, werden im kontinuierlichen Ansatzverfahren die nichtionischen Tenside (a) mit anorganischen Trägersalzen (b) und organischen Waschlfsstoffen (c) unter Zusatz von Wasser zu einem Brei homogenisiert, der eine Viskosität von 4 000 bis 20 000 mPas bei 85° bis 105° C aufweist. Der Brei wird unter Einhaltung möglichst kurzer Verweilzeiten bei einem Druck von 20 bis 45 bar mittels Düsen, die einen Öffnungs-Durchmesser von 2,5 bis 5 mm aufweisen, in einen Trockenturm versprüht. Das Verhältnis von Druck am Düseneingang zu Durchmesser der Düsenöffnung soll 4 bis 18 bar/mm betragen. Die Sprühprodukte enthalten 10 bis 28 Gew.% an (a), 40 bis 80 Gew.% an (b), 0,5 bis 10 Gew.% an (c), 10 bis 20 Gew.% Wasser und weniger als 0,5 Gew.% an anionischen Tensiden.

4000 Düsseldorf, den 6. Aug. 1985
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wa/Ku-sch

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

D 7170 EP

"Verfahren zur Herstellung einer körnigen, freifließenden
Waschmittelkomponente"

- 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 schwe-
ren Pulver neigen zum Zusammenbacken, weisen in der Regel
mangelhafte Lösungseigenschaften auf und sind in neuzeit-
lichen Waschmaschinen mit vorprogrammierten Taktzeiten
nicht brauchbar. Diese Mittel wurden daher inzwischen von
20 spezifisch leichten, mittels Heißsprühtrocknung herge-
stellten Pulvern mit poröser Kornstruktur abgelöst, die
zwar in der Regel schnelllöslich sind, andererseits ver-
hältnismäßig viel Verpackungs- und Transportvolumen bean-
spruchen.

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 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 Vergrauungs-
inhibitor 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, 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 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 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 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 mit einem Gehalt von über 20 Gew.-% an flüssigen bzw. niedrigschmelzenden nichtionischen Tensiden herzustellen. Außerdem besitzen die Produkte vergleichsweise ungünstige Lösungseigenschaften in kaltem Leitungswasser, so daß ungelöste Anteile in den Einspülkästen bzw. im Laugenbehälter 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 verfahrens-technische Probleme ergeben.

10

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

- Ein unter üblichen Bedingungen, d.h. mittels Druckzer-
15 stäubung von wäßrigen Aufschlämmungen durchgeführtes 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
25 zweistufige Arbeitsweise wegen der Notwendigkeit, große Pulvermengen zu dosieren, zu mischen bzw. zu granulieren sowie anschließend die gröberen Aggregate abzutrennen, einen erheblichen apparativen und zeitlichen Aufwand. Eine solche Arbeitsweise erfordert überdies die Herstellung verhältnismäßig fester, d.h. gegen Abrieb beständiger
30 Körner. Derartige Körner, die üblicherweise höhere Anteile an Natriumsilikat als Festigkeitsverbesserer enthalten, besitzen meist nur mäßige Löslichkeitseigenschaften insbesondere in kaltem Wasser und weisen vielfach nur ein begrenztes Aufnahmevermögen für flüssige bzw. klebrige
35 nichtionische Tenside auf.

...

Verfahren, derartige Schwerpulver mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden unmittelbar durch Sprühtrocknung herzustellen, sind nicht bekannt. Zum einen bestanden gegen das Sprühtrocknen von Pulvern mit hohem Tensidgehalt, insbesondere mit hohem Anteil an nichtionischen

5 Tensiden, wegen der Gefahr von Staubexplosionen bzw. wegen der zu erwartenden erheblichen Rauchbildung in der Abluft der Sprühanlagen große Bedenken. Deshalb wird in der einschlägigen Fach- und Patentliteratur davor gewarnt, derartige hochtensidhaltige Gemische in Heißsprühtürmen zu verarbeiten und stattdessen vorgeschlagen, höhere

10 Anteile an nichtionischem Tensid durch Sprühgranulierung den vorgefertigten Trägerkörnern zuzumischen. Zum anderen wurden die herkömmlichen Techniken zum Ansetzen und Weiterverarbeiten der wässrigen Konzentrate (Slurries) und die nachfolgende Heißsprühtrocknung ganz gezielt so entwickelt, daß poröse, lockere Pulver mit niedrigem

15 Schüttgewicht entstanden. Diese Techniken erschienen daher wenig geeignet, um damit kompakte, staubarme Pulver mit etwa doppelt so hohem Schüttgewicht zu produzieren.

Im wesentlichen kennt man zwei Verfahren zum Ansetzen und Weiterverarbeiten des Slurries. Bei halbkontinuierlicher Arbeitsweise werden

20 mindestens zwei im Wechseltakt betriebene Ansatzbehälter verwendet. Dabei ergeben sich notwendigerweise längere Standzeiten, während der es zu einer Hydratisierung des Tripolyphosphats und zu einer Viskositätserhöhung kommt. Das Versprühen derartiger viskoser Slurries

25 bei Drücken von 30 bis 70 bar mittels Düsen, deren Bohrung üblicherweise einen Durchmesser von 2,5 bis 4 mm aufweist, entstehen ausschließlich lockere Pulver, deren Schüttgewicht unterhalb 0,4 bis 0,45 g/ml liegt. Ein weiteres, aus "Soap & Cosmetical Specialities", August 1972, Seiten 27 - 30, 44 und 46

30 bekanntes Verfahren verwendet kontinuierlich arbeitende Dosierungs-, Misch- und Fördereinrichtungen. Die Einzelstoffe werden kontinuierlich gewogen bzw.

...

volumetrisch abgemessen, vorgemischt und in eine Homogenisierungs-
vorrichtung überführt. Nach Passieren eines Filters, in dem größere
Agglomerate entfernt bzw. zerquetscht werden, gelangt der Slurry
über eine zweite Homogenisierungsvorrichtung zur Hochdruckpumpe und
5 von dort mit einem Druck von 30 bis 70 bar zum Sprühturm. Diese
kontinuierliche Arbeitsweise vermeidet längere Standzeiten und starke
Viskositätszunahmen des Slurries, führt aber ebenfalls zu Pulvern,
deren Schüttgewicht 0,1 bis maximal 0,45 g/ml beträgt. Geringe An-
teile an waschaktiver Substanz, was gleichbedeutend mit einem hohen
10 Anteil an Buildersalzen ist, und hohe Drücke beim Versprühen begünsti-
gen ein höheres Schüttgewicht, jedoch liegt die Obergrenze, wie an-
gegeben, bei 0,4 bis 0,45 g/ml. Zur Herstellung kompakterer Schwer-
pulver muß daher das Sprühgut weiter aufbereitet und mit spezifisch
schweren Pulvern in speziell für diesen Zweck entwickelten Vorrich-
15 tungen vermischt werden. Dies bedeutet einen höheren Investitions- und
Arbeitsaufwand.

Gegenstand der Erfindung, durch welche die aufgezeigten Probleme
gelöst werden, ist ein Verfahren zur Herstellung einer körnigen, frei-
20 fließenden, in Wasser schnell löslichen Waschmittelkomponente mit
einem Schüttgewicht von mindestens 600 g/l und einer Korngröße von
0,1 bis 2 mm mit einem Gehalt an (a) alkoxylierten nichtionischen
Tensiden, (b) anorganischen Trägersubstanzen, (c) sonstigen organischen
Waschhilfsstoffen und (d) adsorptiv bzw. als Hydrat gebundenem Wasser,
25 dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Herstellung der Waschmittel-
komponente, enthaltend 10 bis 28 Gew.-% des Bestandteils (a), 40 bis
80 Gew.-% des Bestandteils (b), 0,5 bis 10 Gew.-% des Bestandteils
(c), 10 bis 20 Gew.-% des Bestandteils (d) und weniger als 0,5 Gew.-%
an anionischen Tensiden, einen wäßrigen Ansatz der Inhaltsstoffe, der
30 eine Viskosität von 5000 bis 20000 mPa.s und eine Temperatur von 85
bis 105 °C aufweist, kontinuierlich homogenisiert und ihn mittels Düsen
unter einem Druck von 20 bis 45 bar bei einem Durchmesser der

...

Düsenaustrittsöffnung von 2,5 bis 5 mm in einen Trockenturm versprüht, wobei das Verhältnis von Druck am Düseneingang zum Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung 4 bis 18 bar/mm beträgt.

- 5 Zur Herstellung der Mittel 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 Glykolethergruppen. Die Kohlenwasserstoffreste können gesättigt oder einfach ungesättigt, linear oder auch in 2-Stellung
- 10 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
- 15 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
- 20 vorteilhaft erwiesen, da die Neigung zur Rauchbildung in der Abluft (sog. Pluming) besonders gering und die Waschwirkung gegenüber mineralischen und fetthaltigen Anschmutzungen besonders ausgeprägt ist.
- 25 Beispiele hierfür sind Gemische aus
(a1) Talgalkohol mit 4 - 6 EO,
(a2) Talgalkohol mit 12 - 16 EO,
(a3) technischer Oleylalkohol (d.h. Gemische aus Oleyl- und Stearylalkohol) mit 6 bis 12 EO,
- 30 beispielsweise im Verhältnis (a1) : (a2) = 2 : 1 bis 1 : 4 bzw. (a1) : (a2) : (a3) wie 2 : 1 : 1 bis 2 : 1 : 4 bzw. 1 : 1 : 1 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 und anschließend 4 bis 20, vorzugsweise 4 bis 7 Mol

5 Ethylenoxid an den Alkohol angelagert wurden. Sie können insbesondere in den vorgenannten Gemischen die Komponenten (a 1) und (a 2) ganz oder teilweise ersetzen.

Als gut brauchbar haben sich auch ethoxylierte Alkylphenole mit 8 bis

10 12 C-Atomen in der Alkylkette und 4 bis 14 EO erwiesen. Besonders geeignet sind Gemische ethoxylierter Nonylphenole mit (a4) 5 bis 7 EO und (a5) 9 bis 12 EO im Verhältnis 2 : 1 bis 1 : 4.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind solche, die

15 eine ähnliche Verteilung der Ethylenglykol- bzw. Propylenglykolethergruppen aufweisen und sich von vicinalen Diolen, Fettaminen, Fettsäureamiden und Fettsäuren ableiten. Zu den ethoxylierten Fettsäureamiden zählen auch die Fettsäuremono- bzw. diethanolamide bzw. die ent-

20 sprechenden Fettsäurepropanolamide. Brauchbar sind auch die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylen-

25 diaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykolheinheiten.

Schließlich können auch nichtionische Tenside vom Typ der Amin-oxide zugegen sein. Auch Polyglykolethergruppen aufweisende Amin-oxide können mitverwendet werden. Die erfindungsgemäße Waschmittelkomponente enthält 10 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 25 Gew.-%
5 und insbesondere 15 bis 23 Gew.-% an ethoxylierten nichtionischen Tensiden.

Der Gehalt der Waschmittelkomponente an anionischen Tensiden, d.h. solchen vom Sulfonat- bzw. Sulfattyp, sowie Seife, soll weniger
10 als 0,5 %, vorzugsweise 0 % betragen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bereits geringe Mengen an derartigen Zusätzen, insbesondere geringste Zusätze an Seife, bei der Sprühtrocknung zu einem Aufblähen der Körner und damit zu einer Abnahme des erwünschten hohen Schüttgewichts sowie der Rieselfähigkeit führen.

15 Als anorganische Trägersubstanzen kommen in erster Linie Gerüststoffe in Frage, welche auch die Härtebildner des Wassers zu binden bzw. zu fällen vermögen. Hierzu zählen die Polymerphosphate, insbesondere Natriumtripolyphosphat sowie höherkondensierte Polymerphosphate, wie z.B. Natriumtetraphosphat. Die Polymerphosphate
20 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
25 der Sprühtrocknung durch geeignete Maßnahmen anzustreben. Das Natriumtripolyphosphat kommt vorzugsweise in wasserfreier Form oder als teilweise hydratisiertes Salz mit einem Kristallwassergehalt bis zu 2 Gew.-% zum Einsatz.

...

30

Als Trägersubstanzen eignen sich insbesondere auch die synthetischen gebundenes Wasser enthaltenden Natrium-alumosilikate vom Zeolith A-Typ. Sie können die Polymerphosphate ganz oder teilweise ersetzen, d.h. ihr Einsatz
5 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
10 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.

15 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,
20 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.

Weitere brauchbare Trägersubstanzen, die im Gemisch mit
25 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.-%. Der Anteil an Natriumtripolyphosphat (einschl. 5 der Hydrolyseprodukte beträgt) 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 An- 10 teilen 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 15 über den angegebenen Maximalgehalt von 20 Gew.-% hinaus erhöht werden, ohne daß sich daraus größere Nachteile für das Lösungsverhalten der Partikel ergeben. Das gleiche gilt in den Fällen, in denen der Anteil des Natriumalumosilikats über die angegebene Menge von 40 Gew.-% hinaus 20 erhöht wird. In diesen Fällen kann der Anteil an Zeolithen bis zu 65 Gew.-% betragen.

Obwohl der prozentuale Gehalt der Mittel an Polyphosphat im Bereich herkömmlicher Vollwaschmittel liegen kann, wird die Tendenz zur Phosphatreduktion bei der Erfindung 25 voll berücksichtigt. Zum einen werden die Mittel gemäß vorliegender Erfindung im Vergleich zu konventionellen, d.h. spezifisch leichten Waschpulvern in sehr viel geringerer Dosierung eingesetzt, zum anderen kann der Anteil an Phosphat zugunsten des Anteils an Alumosilikat 30 erheblich, d.h. bis auf beispielsweise 10 Gew.-% reduziert oder auch gänzlich eliminiert werden.

...

Das Verfahrensprodukt kann als sonstige organische Waschhilfsmittel zusätzlich sogenannte Co-BUILDER enthalten, die bereits in geringen Mengen die Wirkung der Polyphosphate und Natriumalumosilikate erheblich zu steigern vermögen.

- 5 Als Co-BUILDER eignen sich insbesondere Polyphosphonsäuren bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie z. B. Di-
- 10 ethylentriaminpenta-(methylenphosphonsäure). Weitere Co-BUILDER sind komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren. Hierzu zählen insbesondere Alkalisalze der Nitrilotrieessigsäure und Ethylendiaminotetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diethylentriaminopenta-
- 15 essigsäure sowie der 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
- 20 mindestens 350 in Form der wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure, Polyitaconsäure, Polymesaconsäure, Polybutentricarbonsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbon-
- 25 säuren 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 1 : 5 genannt. Unter geringen Mengen dieser Co-BUILDER
- 30 werden Mengenteile von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Waschmittelkomponente, verstanden.

...

Weitere organische Waschmittelbestandteile, die in der
sprühgetrockneten Pulverkomponente anwesend sein können,
sind Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller und Zu-
sätze, die das Viskositätsverhalten des Slurries regu-
lieren, zum Beispiel Alkalisalze oder Toluol-, Cumol-
oder Xylolsulfonsäure sowie gegebenenfalls als Ver-
dickungsmittel wirkende Polymere (z.B. vom Typ Carbopol).

Als Vergrauungsinhibitoren eignen sich insbesondere
Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, ferner wasser-
lösliche Polyester und Polyamide aus mehrwertigen Carbon-
säuren und Glykolen beziehungsweise Diaminen, die freie,
zur Salzbildung befähigte Carboxylgruppen, Betaingruppen
oder Sulfobetaingruppen aufweisen sowie kolloidal in
Wasser lösliche Polymere beziehungsweise Copolymere des
Vinylalkohols, Vinylpyrrolidons, Acrylamids und Acryl-
nitrils. Diese organischen Waschlösungsmittelzusätze können
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-
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)-
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 12 bis 18 Gew.-% auf,
worunter sowohl das adsorptiv gebundene Wasser als auch
das Hydratwasser zu verstehen ist.

...

- 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 mitzuberechnen. Grundsätzlich ist der Wassergehalt so zu bemessen, daß einwandfrei rieselförmige Produkte vorliegen. Vorzugsweise beträgt er 12 bis 18 Gew.-%.
- 10 Das Ansetzen und Verarbeiten des wäßrigen, zur Sprühtrocknung bestimmten Wirkstoffkonzentrates (Slurry) erfolgt kontinuierlich und unter Einhaltung möglichst kurzer Verweilzeiten. Geeignete Vorrichtungen, die sich zur kontinuierlichen Verarbeitung von Slurries eignen, sind bekannt und werden beispielsweise in der Zeitschrift
- 15 "Soap, Cosmetics, Chemical Specialities", August 1972, Seiten 27 bis 30, 44 und 46, insbesondere 28 - 30, unter der Bezeichnung "Dosex-Slurry-System" näher beschrieben. Sie bestehen aus automatisch arbeitenden Wiege- und Dosierungsvorrichtungen für die festen und flüssigen bzw. pastösen Rohstoffe sowie kontinuierlich arbeitenden
- 20 Mischern, Pumpen sowie Filtern zur Abtrennung von Grobanteilen. Der Zufluß der Rohstoffe zu der Mischvorrichtung und der Abfluß des homogenisierten Slurries zur Hochdruckpumpe und von dort zur Sprühvorrichtung wird automatisch gesteuert. Dadurch lassen sich kurze Verweilzeiten erzielen, und gleichzeitig wird der Tendenz zu Inhomogenitäten und Entmischungserscheinungen im Slurry entgegengewirkt.
- 25

In einer bevorzugten Arbeitsweise werden die abgewogenen bzw. dosierten flüssigen bis pastenförmigen Rohstoffe in einem Mischer, insbesondere in zwei oder drei hintereinandergeschalteten Mixern gemischt und homogenisiert.

30

Die flüssigen Bestandteile, insbesondere das zugesetzte Wasser, werden zweckmäßigerweise im vorgewärmten Zustand, d.h. mit einer Temperatur von wenigstens 60 °C eingesetzt. Hierzu zählen insbesondere

35 die aufgeschmolzenen nichtionischen Tenside, das als filterfeuchte Paste vorliegende Alumosilikat sowie die wäßrige Lösung des Natrium-

...

silikats (Wasserglas-Lösung). Es empfiehlt sich ferner, diese flüssigen Bestandteile und gegebenenfalls das zusätzliche Wasser vorzulegen und die wasserfreien Bestandteile, insbesondere das wasserfreie bzw. gegebenenfalls teilweise hydratisierte Tripolyphosphat, unter starkem
5 Rühren hinzuzugeben.

Um eine ausreichende Fließfähigkeit des Slurries sowie Sprühprodukte mit günstigen Pulvereigenschaften zu gewährleisten, wird die Viskosität des Slurries auf einen Bereich von 4000 bis maximal 20000 mPa·s, vorzugsweise 5000 bis 15000 mPa·s und Temperaturen oberhalb 85 °C bis
10 105 °C, beispielsweise auf 90 °C bis 102 °C, eingestellt. Das Erhitzen erfolgt zweckmäßigerweise durch Vorerhitzen der flüssigen Rohstoffe und/oder Einleiten von Wasserdampf, insbesondere von überhitztem Wasserdampf. Bei den angegebenen Temperaturen wird die Hydratation
15 des Tripolyphosphats im Slurry weitgehend unterbunden beziehungsweise soweit verzögert, daß kein unerwünschter Viskositätsanstieg innerhalb der Verarbeitungszeit eintritt. Durch diese gezielte Temperaturführung können sowohl schnell als auch nur mäßig hydratisierende Tripolyphosphatqualitäten verwendet werden. Das Flüssighalten und
20 das Homogenisieren des Slurries wird durch Anwendung starker Scherkräfte bei intensivem Durchmischen mittels einer schnell laufenden Rührvorrichtung unterstützt. Geeignet sind z.B. Turbinenrührer, die mit einer Tourenzahl von 300 bis 600 Touren pro Minute laufen. Die Anwendung starker Scherkräfte verhindert überdies die Ausbildung von
25 Strukturviskositäten. Im Falle von solchen Slurry-Ansätzen, die kein Natriumtripolyphosphat enthalten, wird durch Verwendung von viskositätsregulierenden Mitteln zusätzlich dafür gesorgt, daß die bevorzugten Viskositätsbereiche eingehalten werden.

30 Der wäßrige Ansatz enthält insgesamt 50 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 38 Gew.-% Wasser, worin auch das adsorptiv bzw. als Hydrat gebundene Wasser enthalten ist. Höhere Wassergehalte sind unzumutbar, da sie den Hydrolysegrad des Tripolyphosphats erhöhen, den Energieverbrauch steigern und zu einer Erniedrigung des Schüttgewichts führen. Geringere Gehalte können zu einer zu starken Viskositäts-
35 tätserhöhung des Slurries führen und machen daher besondere Maßnahmen, wie Erhöhung der Misch- und Förderleistung bzw. den Zusatz viskosi-

...

tätserniedrigender Mittel, wie Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat erforderlich.

5 Nach Verlassen der Mischvorrichtung, die aus einem einzelnen Mischer oder einer Kaskade von hintereinandergeschalteten zwei oder mehreren Mischern besteht, wird der homogenisierte Slurry zu einem Filter gepumpt. Zweckmäßigerweise wird ein dynamisches Filter verwendet, mittels dem weiche Agglomerate zerquetscht werden können. Der Slurry passiert dann eine weitere Homogenisierungsvorrichtung, beispielsweise
10 eine Homogenisierungspumpe und gelangt von dort zur Hochdruckpumpe, von der aus sie zu den Sprühdüsen gefördert wird.

Die mittlere Verweilzeit des Slurries nach dem Zusammenführen der Mischungsbestandteile bis zum Übergang in den Hochdruckteil soll
15 möglichst kurz gehalten werden und nicht mehr als 15 Minuten, vorzugsweise nicht mehr als 10 Minuten und insbesondere nicht mehr als 5 Minuten betragen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die nicht-
20 ionischen Tenside ganz oder teilweise, insbesondere zu 50 bis 90 %, in die zur Hochdruckpumpe führende Förderleitung eingespeist und mittels der erwähnten Homogenisierungspumpe in dem Slurry homogen verteilt. Hierdurch kann die Verweilzeit der nichtionischen Tenside auf maximal 3, insbesondere weniger als 1 Minuten verkürzt und einer un-
25 erwünschten Viskositätszunahme begegnet werden.

Für die Durchführung des Sprühtrocknungsverfahrens können konventionelle Anlagen verwendet werden, wie sie auch bereits zur Herstellung konventioneller gesprühter Waschmittel benutzt werden. Solche
30 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
35 unteren Teil des Turmes eingeführt und dem Produktstrom entgegengeführt, während bei der Gleichstromtrocknung die Zufuhr der Trockengase im Kopf des Trockenturmes erfolgt.

Der Druck am Düseneingang beträgt 20 bis 45 bar, vorzugsweise 30 bis 40 bar, der Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung 2,5 bis 5 mm, vorzugsweise 3,0 bis 4,0 mm und das Verhältnis von Druck zu Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung 4 - 18 bar/mm und vorzugsweise 7,5 - 13,5 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 Ausbildung mehr oder weniger unregelmäßig ausgebildeter Agglomerate mit unerwünschter Struktur, wodurch sich ein geringeres Schüttgewicht und schlechtere Rieseigenschaften ergeben. Ein zu starkes Absenken des Druckes kann zu mangelhafter Zerstäubungsleistung und zum Ansetzen von Krusten im Bereich der Düsenaustrittsöffnung und im Turm 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 einem Druck von ca. 35 bar bei einer Düsenöffnung von ca. 3 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, wodurch sich eine gewisse Drallwirkung ergibt. Die Eintrittstemperatur des Trockengases soll 250 °C nicht überschreiten und vorzugsweise 180 °C bis 240 °C, insbesondere 200 °C bis 240 °C, betragen.

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 hochethoxylierten Verbindungen eingesetzt, kommt es bei Einhaltung des Temperaturbereiches von 200 °C bis 240 °C nicht zu Störungen durch Rauchbildung.

...

Hinsichtlich der Eingangstemperatur des Trockengases in der Sprühtrocknungsanlage von 180 °C bis 240 °C, vorzugsweise von 200 °C bis 240 °C ist anzumerken, daß es sich dabei um Temperaturen des Gases im sogenannten Ringkanal
5 des Sprühturmes handelt. Die Temperatur des im unteren Turmbereich mit dem Pulver in Berührung kommenden Trockengases liegt üblicherweise 10 °C bis 30 °C niedriger.

Die Temperatur der Trockengase bei Verlassen des Trockenturmes betragen im allgemeinen 80 °C bis 95 °C. Der
10 obere Wert kann gewissen Schwankungen unterliegen, der u. a. von den Außentemperaturen abhängt. Er soll so gewählt werden, daß in den nachgeschalteten Entstaubungsanlagen der Taupunkt nicht unterschritten wird.

Das den Sprühturm verlassende Produkt weist im allgemeinen eine Temperatur von 65 °C bis 80 °C auf. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 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 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. Durch schnelles Abkühlen wird eine Diffusion des nichtionischen Tensids
25 an die Oberfläche der gesprühten Körner weitgehend verhindert. An die Oberfläche der Partikel diffundiertes nichtionisches Tensid kann deren Rieselfähigkeit sowie das Schüttgewicht herabsetzen. Sofern in der heißen Jahreszeit die Temperatur der Kühlluft nicht ausreicht,
30 das Produkt hinreichend schnell abzukühlen, ist ein nachträgliches Pudern empfehlenswert.

Zum Pudern eignen sich feinteilige, in Wasser lösliche oder dispergierbare Feststoffe bzw. Fluidisierungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Sprühprodukt. Hierdurch kann die Rieselfähigkeit noch weiter verbessert bzw. können witterungs-
5 bedingte nachteilige Einflüsse auf die Pulvereigenschaften vermieden werden. Als Überzugsmittel haben sich die feinteiligen synthetischen Zeolithe vom Typ NaA bzw. NaX besonders bewährt. Die positive Wirkung dieser Zeolithe beschränkt sich nicht nur auf die verbesserte Rieselfähigkeit, sondern steigert auch den Builder-
10 anteil und damit die Waschkraft des Produkts. Weiterhin eignet sich feinteilige Kieselsäure mit großer spezifischer Oberfläche, insbesondere pyrogene Kieselsäure (Aerosil[®]), als Fluidisierungsmittel. Der Anteil des Fluidisierungsmittels beträgt im Falle des Zeoliths vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, im Falle der feinteiligen Kieselsäure
15 vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das körnige Sprühprodukt.

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
20 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
25 in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, müssen zuvor entsprechend zerkleinert werden. Überzugsmittel dieser Art werden vorzugsweise in Anteilen von 1 bis 3 Gew.-% eingesetzt.

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 Rieselverhalten 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.

...

Das mittels Siebanalyse bestimmte Kornspektrum der Sprühprodukte ist vergleichsweise eng, d. h. mehr als 80 Gew.-%, meist sogar mehr als 85 Gew.-% der Körner liegen innerhalb eines Bereiches zwischen 0,2 und 0,8 mm Maschenweite. Bei einem konventionellen Sprühpulver 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 Turmpulvers bzw. ein nachträglicher Zusatz an staubbindenden Mitteln erübrigt.

Die erfindungsgemäße Waschmittelkomponente ist frei-fließend und übertrifft hinsichtlich ihrer Rieselfähigkeit die bekannten, spezifisch leichten, gesprühten Hohlkugelpulver. 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 über 60 %, vorzugsweise von 75 bis 95 % der eines trockenen Sandes mit bestimmter Kornspezifikation.

Überraschend ist, 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 Abgabe dieser klebenden Bestandteile neigen. Im Gegensatz zu solchen Pulvern mit gleich hohem Gehalt an nichtionischem Tensid, bei dem letzteres auf zuvor hergestellte saugfähige Sprühgranulate aufgebracht wurde, läßt sich auch das nichtionische Tensid nicht wieder teilweise durch Abpressen zwischen Filterpapier entfernen. Die erfindungsgemäßen Partikel führen daher auch nicht zu einem Fettigwerden bzw. "Durchschlagen" von üblichen, nicht beschichteten Kartonverpackungen.

...

- 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 Schütt-
- 5 volumen, das sich auch bei einem kurzzeitigen Rüttelprozeß 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
- 10 zieht nicht selten daraus den Schluß, er habe eine unvollständig 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
- 15 nichtionischem Tensid auf vorgesprühte Trägerkörner erhalten werden, weisen Volumenverluste von etwa 10 % auf. 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
- 20 unter 10 % und erreichen in günstigen Fällen einen Wert von 5 %. Die hohe Volumenkonstanz, verbunden mit der hervorragenden Rieselfähigkeit erleichtert insbesondere eine genaue und reproduzierbare Dosierung bei der Abfüllung sowie beim Gebrauch.
- 25 Im übrigen können alle apparativen und verfahrensmäßigen Hilfsmittel eingesetzt werden, die in der neuzeitlichen Sprühtrocknungstechnik üblich sind.

...

Das Verfahrensprodukt 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 650 bis 850 g/l, vorzugsweise 700 bis 800 g/l.

30

...

35

Zu den weiteren Pulverkomponenten die den sprühgetrockne-
ten Waschmitteln zugemischt werden können, zählen solche
Stoffe, die unter den Bedingungen der Sprühtrocknung in-
stabil sind oder ihre spezifische Wirkung ganz oder teil-
5 weise einbüßen oder die Eigenschaften des Sprühtrock-
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
10 *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Strepto-*
myces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Auch
Duftstoffe und Schaumdämpfungsmittel, wie Silicone oder
Paraffinkohlenwasserstoffe, werden zwecks Vermeidung von
Wirkungsverlusten in der Regel nachträglich der sprühge-
15 trockneten Pulverkomponente zugesetzt.

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

...

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 Tetraacetylglykoluril. 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-
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-
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 0,2 bis 8 Gew.-%, betragen. Hierfür geeignete Anion-
tenside sind z.B. Alkylbenzolsulfonate, beispielsweise n-Dodecylbenzolsulfonat, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, primäre oder sekundäre Alkylsulfate, -Sulfofettsäure-
ester sowie Sulfate von ethoxylierten bzw. propoxylierten höhermolekularen Alkoholen, monoalkylierte bzw. dialky-
lierte Sulfosuccinate, Schwefelsäureester von Fettsäure-
partialglyceriden und Fettsäureester der 1,2-Dihydroxy-
propansulfonsäure. Als zwitterionische Tenside eignen sich Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfonbetaine, z.B. das 3-(N,N-dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sul-
fonat und 2-hydroxypropan-1-sulfonat.

...

30

35

Von den genannten Tensiden sind die Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Fettalkoholsulfate, α -Sulfofettsäureester wegen ihrer schäumenhebenden 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 Glykoethergruppen 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

B e i s p i e l

Die zum Ansetzen des Slurries verwendete Vorrichtung bestand aus einer Kaskade von 3 hintereinandergeschalteten Mischbehältern mit jeweils $1,5 \text{ m}^3$ Fassungsvermögen. Behälter 1 und 2 waren mit Turbinen-
5 rührern (Drehzahl 480 U/min) ausgerüstet. Der 3. Behälter diente als Ausgleichsbehälter für den kontinuierlichen Betrieb. Das darin installierte Rührwerk rotierte mit 280 U/min. Um einer Entmischung des Slurries vorzubeugen, wurde im 3. Behälter ein maximaler Füll-
stand von $0,5 \text{ m}^3$ eingestellt. Die mittlere Verweilzeit in der
10 3-stufigen Mischvorrichtung lag unter 5 Minuten.

Im ersten Mischbehälter wurden im 30-Sekunden-Takt Slurryansätze vorgemischt, wobei jede Charge ein Gewicht von 123,2 kg aufwies. Es wurden jeweils zunächst die flüssigen, auf eine Temperatur von 70°C
15 erwärmten Bestandteile vorgelegt. Diese bestanden aus geschmolzenen nichtionischen Tensiden, dem wäßrigen, pumpfähigen Alumosilikat-Filterkuchen und einer Reihe von wäßrigen Wirkstofflösungen. Die Zugabe der Feststoffe erfolgte taktweise in kurzen Intervallen, wobei die Reihenfolge der Auflistung der Fest-
20 stoffe in Tabelle I entspricht. Durch Einleiten von Wasserdampf (6 bar) wurde der flüssige Ansatz auf 95°C erhitzt. Über eine Überlaufleitung wurde der Ansatz in den 2. Mischbehälter überführt, in dem unter weiterem Einleiten von Wasserdampf der Slurry homogenisiert wurde. Die jeweiligen Einsatzmengen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

...

	Bestandteil	Ansatz (kg)	Wasseranteil (kg)
	Talgfettalkohol + 14 EO	7,7	-
	Talgfettalkohol + 5 EO	6,7	-
	Oleyl-/Cetylalkohol + 8 EO	7,9	-
5	optischer Aufheller	1,9	1,7
	Celluloseether	1,0	0,3
	Na-EDTMP	2,1	1,4
	Alumosilikat (Suspension)	27,9	15,1
	Na-Silikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,3$)	23,1	15,0
10	Natronlauge	6,1	4,3
	Tripolyphosphat	38,8	3,9
	Summe	123,2	41,7
	zusätzliches Wasser (einschließlich kondensierter Dampf)	-	15,0
15			

Tabelle 1

Es bedeuten:

EO = Ethylenoxidgruppen;

Celluloseether = Gemisch aus 2 Teilen Natriumcarboxymethylcellulose
und 1 Teil Methylcellulose;

EDTMP = Ethylendiaminotetramethylenphosphonat.

Das Verhältnis von Natriumsilikat und Natronlauge entsprach einem
Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$. Das Tripolyphosphat war
prähydratisiert (1 % Wasser). Der jeweilige Ansatz enthielt
nach vollständiger Homogenisierung 96,5 kg wasserfreie Feststoffe
und 56,7 kg Wasser (Wassergehalt 41,0 Gew.-%).

...

Die dem 3. Mischbehälter zugeführte und diesem kontinuierlich entnommene Aufschlammung wies eine Viskosität von 11.500 mPa·s bei 95 °C auf. Sie wurde über ein dynamisches Sieb (Ballestra-Sieb[®]) geführt, um gegebenenfalls vorhandene weiche Agglomerate zu zerstören. Der Slurry wurde anschließend zu einem kontinuierlich arbeitenden Homogenisator gepumpt und nach Passieren einer Hochdruckpumpe unter einem Druck von 35 bar über eine Steigleitung den Zerstäubungsdüsen eines Sprühturms zugeführt. Die als Dralldüsen ausgebildeten Einstoffdüsen wiesen einen Öffnungsdurchmesser von 3 mm auf.

10 Das Verhältnis von Druck zu Düsenöffnung betrug 11,3 bar/mm. Der Durchsatz betrug 12 t/Stunde, bezogen auf sprühgetrocknetes Pulver.

Das von unten in den Sprühturm unter Drall eingeführte, durch Verbrennen von Erdgas erhitzte Trockengas (Durchsatz 60.000 m³/Stunde) wies eine im Ringkanal gemessene Eingangstemperatur von 220 °C und eine Ausgangstemperatur im Filter gemessen von 90 °C auf.

15 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 Ausschlag zwischen 0,02 und 0,08 Skalenteilen an.

Das Sprühprodukt war nach Verlassen des Sprühturms leicht klebend und wies eine Temperatur von 70 °C auf. Es wurde in einer pneumatischen Förderanlage in weniger als 1 Minute auf eine Temperatur von 26 °C

25 gekühlt. Es bestand aus nicht klebenden, gut rieselfähigen, im wesentlichen rundlichen Teilchen mit glatter Oberfläche und homogenem Querschnitt. Der Gehalt an Grobanteilen (1,6 mm - 3 mm) sowie an Staub lag unter 0,1 Gew.-%. Das Schüttgewicht der Körner betrug 750 g/l

30 und der Anteil des bei 130 °C (Trocknungstemperatur) entfernbaren Wassers betrug 13,1 Gew.-%. Eine Siebanalyse ergab folgende Kornverteilung (Gew.-%):

> 1,6 mm = 0 %, 1,6 - 0,8 mm = 3 %, 0,8 - 0,4 mm = 48 %,
0,4 - 0,2 mm = 48 %, 0,2 - 0,1 mm = 1 %, < 0,1 mm = 0 %.

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	85 %
	c) Hohlkugel-Pulver (handelsüblich)	60 - 70 %
	d) durch Sprühtrocknung hergestelltes, mit 20 % nichtionischem Tensid	86 %
30	nachbehandeltes Trägerkorn	

...

- 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 Tetraacetylen-diamin 10 vermischt, wobei die Korngröße der zugemischten Bestandteile im Bereich zwischen 0,1 und 1 mm lag. Das Schüttgewicht erhöht sich dadurch auf 760 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 Waschma- schinen 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

Beispiel 2

Für die kontinuierliche Herstellung des Slurries wurde die in
Beispiel 1 beschriebene Apparatur, bestehend aus 3 hintereinander
5 geschalteten Mischbehältern, verwendet. Über eine zusätzliche, mit
einer kontinuierlich arbeitenden Dosierungsvorrichtung versehenen
Zuführung konnten weitere Flüssigbestandteile, insbesondere flüssige
bzw. geschmolzene nichtionische Tenside, in das zur Hochdruckpumpe
führende Leitungssystem zwischen dynamischem Sieb und Homogenisator
10 eingespeist werden.

Als nichtionische Tensidkomponente (a) diente ein Gemisch aus Nonyl-
phenol + 6 EO und Nonylphenol + 10 EO im Gewichtsverhältnis 1 : 2.
Hiervon wurden 33 % in den letzten Mischbehälter und 67 % in das
15 zur Hochdruckpumpe führende Leitungssystem eingeleitet. Die Rezep-
tur entsprach der in Tabelle 1 mit der Abwandlung, daß der Anteil an
nichtionischem Tensid 12,3 kg betrug und die Differenz bis 123,2 kg
aus einer wäßrigen Natriumsulfat-Lösung (Wassergehalt 50 Gew.-%) be-
stand. Die mittlere Verweilzeit des Gesamtansatzes betrug weniger
20 als 5 Minuten, die des nichtionischen Tensids weniger als 1 Minute.
Die Viskosität des Ansatzes betrug am Ausgang des 3. Mischbehälters
10 800 mPa·s.

Die Sprühtrocknung erfolgte unter den in Beispiel 1 angegebenen Be-
25 dingungen auf einen bei 130 °C entfernbaren Wassergehalt von 13,5
Gew.-%. Das Sprühprodukt wies ein Schüttgewicht von 630 g/l auf. Nach
dem Bestäuben (Pudern) mit 2,5 Gew.-% an feinteiligem, kristallinem
Zeolith-NaA erhöhte sich das Schüttgewicht auf 680 g/l. 96,5 Gew.-%
des Produktes wiesen eine Korngröße von 0,2 bis 0,8 mm auf. Der An-
30 teil an Grobkorn (über 1,6 mm) und Staub (unter 0,1 mm) lag unter
0,5 Gew.-%. Die auf trockenen Sand bezogene Rieselfähigkeit betrug
87 %.

...

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer körnigen, freiflie-
ßenden, in Wasser schnell löslichen Waschmittelkom-
ponente mit einem Schüttgewicht von mindestens 600 g/l
und einer Korngröße von 0,1 bis 2 mm mit einem Gehalt
5 an (a) alkoxylierten nichtionischen Tensiden, (b) anor-
ganischen Trägersubstanzen, (c) sonstigen organischen
Waschhilfsstoffen und (d) adsorptiv bzw. als Hydrat
gebundenem Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man
zwecks Herstellung der Waschmittelkomponente, enthal-
10 tend 10 bis 28 Gew.-% des Bestandteils (a), 40 bis
80 Gew.-% des Bestandteils (b), 0,5 bis 10 Gew.-% des
Bestandteils (c), 10 bis 20 Gew.-% des Bestandteils
(d) und weniger als 0,5 Gew.-% an anionischen Tensiden,
einen wäßrigen Ansatz der Inhaltsstoffe, der eine Vis-
15 kosität von 4000 bis 20000 mPa.s bei einer Temperatur
von 85 bis 105 °C aufweist, kontinuierlich homogeni-
siert und ihn mittels Düsen unter einem Druck von 20
bis 45 bar bei einem Durchmesser der Düsenaustritts-
öffnung von 2,5 bis 5 mm in einen Trockenturm ver-
20 sprüht, wobei das Verhältnis von Druck am Düseneingang
zum Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung 4 bis 18
bar/mm beträgt.

...

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Gehalt des Mittels an (a) 12 bis 25 Gew.-%,
insbesondere 15 bis 23 Gew.-%, an (b) 45 bis 70
Gew.-%, an anionischen Tensiden 0 % und an adsorptiv
5 bzw. als Hydrat gebundenem Wasser 12 bis 18 Gew.-%
beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Gehalt an anorganischen Träger-
substanzen 45 bis 70 Gew.-% beträgt, wobei der An-
10 teil an Natriumtripolyphosphat 0 bis 60 Gew.-%, vor-
zugsweise 10 bis 50 Gew.-%, an Natriumsilikat (Zu-
sammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5$ bis $1 : 3,5$,
vorzugsweise $1 : 2$ bis $1 : 2,5$) 5 bis 20 Gew.-%, vor-
zugsweise 6 bis 15 Gew.-% und an wasserhaltigem Na-
15 triumalumosilikat vom Zeolith-A-Typ 0 bis 40 Gew.-%,
vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man eine Viskosität des wäßrigen An-
satzes von 5000 bis 15000 mPa.s bei einer Tempera-
20 tur von 90 bis 102 °C einstellt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man einen Wassergehalt des wäßrigen
Ansatzes von 50 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von
45 bis 38 Gew.-% einstellt.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man das Ansetzen und Homogenisieren
des wäßrigen Ansatzes in einer Kaskade von 2 oder
mehreren hintereinandergeschalteten Mischern durch-
geführt und eine mittlere Verweilzeit des Ansatzes
30 in den Mischern nicht mehr als 10 Minuten, insbe-
sondere nicht mehr als 5 Minuten einhält.

...

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Versprühen des wäßrigen Ansatzes unter einem Druck von 30 bis 40 bar mittels Düsen mit einem Durchmesser der Austrittsöffnung von
5 3,0 bis 4,0 mm erfolgt, wobei das Verhältnis von Druck zu Durchmesser der Austrittsöffnung 7,5 bis 13,5 bar/mm beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trockengase auf eine Eingangstemperatur im Sprühturm von 180 bis 240 °C einstellt
10 und die Trockengase im Gegenstrom zum versprühten Gut führt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das gesprühte Mittel innerhalb
15 von 2 Minuten auf Temperaturen unterhalb 35 °C abkühlt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Mittel mit einem feinteiligen Überzugs- bzw. Fluidisierungsmittel pudert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0179264

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 1651

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
P, A	EP-A-0 120 492 (HENKEL KGAA) * Ansprüche 1-3, 8, 12, 14, 17 *		C 11 D 11/02
A	GB-A-2 082 620 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) * Ansprüche 1-6 *		
D, A	DE-A-2 742 683 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) * Ansprüche 1, 10-12 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 11 D 11/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 10-12-1985	Prüfer SCHULTZE D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			