

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 374 652**
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89122762.1**

51

Int. Cl.⁵: **C11D 17/06, C11D 13/00,**
C11D 11/00

22

Anmeldetag: **09.12.89**

30

Priorität: **17.12.88 DE 3842540**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.90 Patentblatt 90/26

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL

71

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72

Erfinder: **Kruse, Hans**
Am Hallenbad 44
D-4052 Koschenbroich(DE)
Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.**
Am Acker 20
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: **Jahnke, Ulrich, Dr.**
Robert-Koch-Strasse 5
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Jung, Dieter, Dr.**
Am Eichelkamp 199
D-4010 Hilden(DE)

54

Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Seifenkonzentrate.

57

Ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Seifenkonzentrate besteht im wesentlichen darin, daß man eine flüssige oder verflüssigte Fettsäure und eine konzentrierte wäßrige Alkalihydroxidlösung gleichzeitig auf eine in einem Mischer bewegte, freifließende Trägerkomponente in einer solchen Menge aufdüst, daß ein in wäßriger Lösung im wesentlichen neutral reagierendes Pulver mit einem Gehalt an 5 - 55 Gew.-%, bevorzugt 20 - 40 Gew.-% Alkaliseifen und einem Wassergehalt von 5 - 10 Gew.-% H₂O erhalten wird und dieses durch Heißlufttrocknung auf einen Wassergehalt von 2 - 4 Gew.-% H₂O trocknet.

EP 0 374 652 A2

Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Seifenkonzentrate

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger, Seife enthaltender Konzentrate, die sich als Zumischkomponente zu seifenfreien, sprühgetrockneten Waschmitteln zur Herstellung pulverförmiger, seifenhaltiger Feinwaschmittel eignen, die in wäßriger Lösung neutral oder wenig alkalisch reagieren.

Feinwaschmittel für Wolle und empfindliche Textilien und für die Anwendung im Handwaschbecken sollen in wäßriger Lösung neutral oder nur sehr wenig alkalisch wirken. Alkaliseifen von Fettsäuren mit 12 - 18 C-Atomen sind wertvolle Waschstoffe - insbesondere in Kombination mit synthetischen Tensiden und mit wirksamen Buildersalzen. Bei der Herstellung seifenhaltiger Pulverwaschmittel durch Sprühtrocknung neutral eingestellter, seifenhaltiger Waschmittelslurries, die also kein freies Alkali enthalten, kommt es aber zu unangenehmer Geruchsbelästigung, die durch freie Fettsäure in den Brüden des Sprühtrocknungsprozesses hervorgerufen wird. Man kann diesem Problem dadurch begegnen, daß man einem sprühgetrockneten seifenfreien "Turmpulver" nachträglich Seifenpulver zumischt, etwa wie dies in der DE-OS-19 16 861 und in der DE-OS-25 45 190 vorgeschlagen wurde. Auch bei der Herstellung solcher üblicher Seifenpulver durch Sprühtrocknung wäßriger Seifenslurries ist das Problem der Geruchsbelästigung nicht ganz auszuschließen. Vor allem aber sind solche durch Sprühtrocknung hergestellten Seifenpulver schwer auflösbar, da sie bei Zutritt von Wasser Gelklümpchen bilden, die sich nur langsam auflösen.

Es bestand also die Aufgabe, ein pulverförmiges Waschmittel herzustellen und diesem Seife in einer Weise zuzusetzen, die nicht zu den beschriebenen Übelständen führt. Diese Aufgabe wurde durch ein erfindungsgemäßes hergestelltes pulverförmiges Seifenkonzentrat gelöst, das sich problemlos mit einem seifenfreien, sprühgetrockneten Waschmittel zu einem seifenhaltigen Feinwaschmittel mischen läßt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Seifenkonzentrate, die im wesentlichen aus Alkaliseifen und einem anorganischen Trägermaterial bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine flüssige Fettsäure, bevorzugt eine über den Schmelzpunkt erwärmte, gesättigte Fettsäure oder Fettsäuremischung mit 12 - 18 C-Atomen und eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natrium- oder Kaliumhydroxid gleichzeitig in einer Menge und in einem solchen Mengenverhältnis auf eine pulverförmige, freifließende Trägerkomponente, die in einem Mischer bewegt wird, in feinverteilter Form aufbringt, daß ein in

wäßriger Lösung neutral oder schwach alkalisch reagierendes Pulver mit einem Gehalt von 5 bis 55 Gew.-% bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-% Natrium- oder Kalium-Seifen und einem Wassergehalt von 5 bis 10 Gew.-% H₂O erhalten wird, und dieses durch Heißlufttrocknung in einem Wirbelbett auf einen Wassergehalt von 2 bis 4 Gew.-% trocknet.

Als flüssige Fettsäuren können lineare und verzweigte Fettsäuren mit 12 - 18 C-Atomen verwendet werden. Bevorzugt werden lineare Fettsäuregemische, wie sie durch Spaltung natürlicher Fette und Öle und Hydrierung der ungesättigten Anteile erhalten werden. Besonders geeignet sind gesättigte Fettsäurefraktionen mit 12 - 18 C-Atomen, wie sie aus Kokosöl, Palmkernöl oder Babassuöl zugänglich sind.

Gleichzeitig mit der Fettsäure und der Alkalihydroxidlösung können auch noch synthetische Waschrohstoffe, z.B. nichtionogene oder anionische Tenside auf die Trägerkomponente aufgebracht werden. Diese sollten jedoch nur in untergeordneten Mengen von bis zu maximal 10 Gew.-% des Seifenkonzentrats angewendet werden. So können z.B. wasserfreie nichtionogene Tenside, z.B. Anlagerungsprodukte von 5 - 50 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole oder Fettsäuren mit 10 - 20 C-Atomen oder an Alkylphenole mit 8 - 15 C-Atomen in der Alkylgruppe entweder mit der Fettsäure vermischt oder separat aufgedüst werden. Auch anionische Tenside können in wäßriger Lösung separat oder in der Natriumhydroxid-Lösung gelöst aufgedüst werden. Das Anionentensid kann auch in der Säureform mit der Fettsäure gemischt und mit dieser gemeinsam aufgedüst werden. In diesem Falle muß die zur Neutralisation erforderliche Menge an Alkalihydroxid entsprechend erhöht werden. Als Anionentenside eignen sich vor allem Alkyl (C₁₀ - C₁₅)-benzolsulfonate, Alkyl (C₁₂ - C₁₈)-sulfate, α -Olefin-sulfonate, Alkansulfonate und α -sulfofettsäureester-Salze mit jeweils 12 - 18 C-Atomen.

Als konzentrierte wäßrige Lösung von Alkalihydroxid wird bevorzugt eine Lösung von 20 bis 60 Gew.-% Natriumhydroxid in Wasser eingesetzt. Die Konzentration der Natriumhydroxid-Lösung sollte so gewählt werden, daß in dem nicht getrockneten Seifenkonzentrat ein Wassergehalt von 5 bis 10 Gew.-% vorliegt. Das Natriumhydroxid kann teilweise oder vollständig durch Kaliumhydroxid ersetzt werden, wobei darauf zu achten ist, daß die Rieselfähigkeit des Seifenkonzentrats erhalten bleibt.

Als pulverförmige, freifließende Trägerkomponente eignet sich pulverförmiges, wasserfreies Natriumsulfat oder eine Mischung aus wenigstens 70 Gew.-% Natriumsulfat und bis zu 30 Gew.-% anderer pulverförmiger anorganischer Waschmittelkom-

ponenten, wie z.B. Soda, Natriumtriphosphat, Natriumsilikat, Natriumaluminiumsilikat oder Kieselsäuren.

Zur Herstellung eines neutralen Seifenkonzentrats wird die Fettsäure in einer der eingesetzten Alkalihydroxid-Lösung äquivalenten Menge eingesetzt. Wenn als Trägerkomponenten basische Salze mitverwendet werden, z.B. Soda oder Natriumtriphosphat, so ist zur Herstellung eines neutralen Seifenkonzentrats die Anwendung einer der eingesetzten Alkalihydroxid-Lösung und zusätzlich der freien Alkalität der Trägerkomponente äquivalenten Menge der Fettsäure erforderlich. Bevorzugt wird als Trägerkomponente jedoch ausschließlich Natriumsulfat eingesetzt. Hierfür ist ein spezifisch leichtes, durch Sprühtrocknung aus einer Lösung gewonnenes Natriumsulfat-Pulver mit einer Schüttdichte von weniger als 600 g/l ganz besonders gut geeignet.

Das Mengenverhältnis von aufgebrachtter Fettsäure zu Trägermaterial wird im allgemeinen so gewählt, daß im nicht getrockneten Konzentrat ein Gehalt von 5 bis 55 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-% an Alkaliseifen vorliegt.

Das Aufbringen der flüssigen Fettsäure und der Alkalihydroxid-Lösung auf das anorganische Trägermaterial erfolgt erfindungsgemäß so, daß beide flüssigen Komponenten in feinstverteilter Form auf die freifließende, in einem Mischer bewegte Trägerkomponente aufgedüst werden. Hierzu eignen sich z.B. sogenannte Dreistoffdüsen, in welchen in der Düse oder am Düsenaustritt die zwei flüssigen Komponenten und die Sprühluft zusammengeführt werden, wobei eine feinteilige Vermischung und Versprühung der flüssigen Komponenten erfolgt. Geeignet sind auch sogenannte Zweistoffdüsen, in welchen jeweils eine der flüssigen Komponenten am Düsenaustritt konzentrisch mit der Sprühluft zusammengeführt und versprüht wird.

Die Verseifung, d.h. die Neutralisation der Fettsäure durch das Alkalihydroxid, erfolgt bei der Vermischung, d.h. beim Zusammentreffen der feinteilig vernebelten Komponenten und nach dem Aufbringen auf dem Trägermaterial. Zur gleichmäßigen Aufbringung der flüssigen Komponenten auf das Trägermaterial muß dieses in einem Mischer bewegt werden. Hierfür eignen sich alle zum Mischen von pulverförmigen oder teilchenförmigen Komponenten geeigneten Mischaggregate. Es eignen sich sowohl Mischer mit rotierenden Mischbehältern, z.B. Durchlauf-Trommelmischer oder mit rotierenden Mischwerkzeugen, z.B. Pflugschaufelmischer, Leitschaufelmischer, Paddelmischer, Planetenmischer als auch pneumatische Mischgeräte, z.B. Fließbettmischgeräte oder Sprühmischgeräte.

Das Aufbringen der Fettsäure und der Alkalihydroxidlösung auf das Trägermaterial kann sowohl im Chargen-Betrieb als auch in kontinuierlicher Ar-

beitsweise durchgeführt werden. Das bei diesem Prozess erhaltene Produkt ist ein freifließendes Pulver, welches gegebenenfalls durch weiteres Mischen in der Pulverstruktur vereinheitlicht werden kann. Die noch enthaltene Feuchtigkeit von ca. 5 bis 10 Gew.-% H₂O könnte bei Lagerung des Pulvers zu Verklebungen und Agglomeratbildungen führen. Daher schließt das erfindungsgemäße Verfahren als letzten Schritt eine Trocknung mit Heißluft ein, die bevorzugt in einem Wirbelbett durchgeführt wird und bei welcher der Wassergehalt des Seifenkonzentrats auf etwa 2 bis 4 Gew.-% H₂O gesenkt wird. Das Wirbelbett wird dabei bevorzugt mit einer auf ca. 100 °C erhitzten Wirbelluft beschickt.

Wenn nach der Trocknung in dem Seifenkonzentrat Konglomerate mit erhöhtem Durchmesser, z.B. von mehr als 1 bis 2 mm Durchmesser enthalten sind, können diese abgeseibt, auf einem Walzenstuhl zerrieben und wieder dem Seifenkonzentrat zugeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen pulverförmigen Seifenkonzentrate enthalten weder freie Fettsäure noch freies Alkali in nennenswerten Mengen. Sie sind leicht in Wasser auflösbar und ergeben Seifenlösungen mit nur geringer Alkalität. Sie sind staubarm und eignen sich hervorragend zur Verwendung als seifenhaltige Zuzusammischkomponente zu seifenfreien, sprühgetrockneten Waschmitteln zur Herstellung pulverförmiger, seifenhaltiger Feinwaschmittel, die in wäßriger Lösung neutral oder nur schwach alkalisch reagieren und ein gutes Einspülverhalten aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten pulverförmigen Seifenkonzentrate als Komponente zur Herstellung neutraler oder nur schwach alkalischer Waschmittelpulver, wobei das Seifenkonzentrat in einer Menge von 5 - 40 Gew.-% mit einem sprühgetrockneten oder granulierten seifenfreien Waschmittel und üblichen Aufbereitungskomponenten wie z.B. Perboraten, Enzymen, Farb- und Duftstoffen gemischt wird.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne ihn darauf zu beschränken:

Beispiele

Beispiel 1

In einem 130 l-LÖDIGE-Pflugschärmischer wurden 15 kg Na₂SO₄-L (Schüttdichte 350g/l), bei 20 °C vorgelegt. Der seitlich am Dom befindliche Stutzen wurde mit einem Filtersack versehen.

Nachdem der Mischer angelaufen war, wurden durch eine SCHLICK-Dreistoffdüse des Typs O4-S41, die von oben durch den im Mischerdeckel befindlichen Dom in den Mischer gerichtet wurde, 6,43 kg Kokosfettsäure C₁₂ - C₁₈ (EDENOR K12 - 18, Säurezahl 259,5 Temperatur 55 °C) und 2,38 kg einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in Wasser (Temperatur 25 °C) innerhalb von 5,3 Minuten (bei einem Flüssigkeitsdurchsatz an der Düse von ca. 100 kg pro Stunde) in den Mischer verdüst. Säure und Lauge wurden gleichzeitig in der angegebenen Menge durch zwei Dosierpumpen aus den Vorratsbehältern zur Düse gefördert. Nach 15 Sekunden Nachmischzeit wurde der Ansatz (bei einer Produkttemperatur von 30 °C) in einen Lagerbehälter abgelassen. Der Wassergehalt betrug 5,2 Gew.-% H₂O. In Portionen zu je 5 kg wurde das Produkt dann in einen GLATT-Wirbelschicht-Trockner (Typ WSG5) gegeben und mit auf 110 °C erhitzter Wirbelluft auf eine Produkttemperatur von 80 °C aufgeheizt und getrocknet, bis der Wassergehalt des Pulvers bei 3,5 Gew.-% H₂O lag. Durch ein Sieb wurden die Konglomerate mit einem Durchmesser über 1,6 mm abgetrennt. Die abgetrennten Grobanteile (ca. 5 Gew.-%) wurden auf einem Walzenstuhl zerrieben und auf das Sieb zurückgeführt. Die Schüttdichte des fertigen Produktes betrug 530 g/l.

Beispiel 2

Als Träger wurde ein Gemisch aus 75 Gew.-% eines schweren wasserfreien Na₂SO₄ (Schüttdichte 1 400 g/l) und 25 Gew.-% Na₂SO₄-L (Schüttdichte 350 g/l) eingesetzt. Zur Vermeidung von Anbackungen wurde der LÖDIGE-Mischer gekühlt (Kühlwassertemperatur 10 °C) und ohne Zerhacker gearbeitet. Im übrigen wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet. Die Schüttdichte des fertigen Produktes betrug 760 g/l, der Wassergehalt 3,2 Gew.-% H₂O.

Beispiel 3

In einem kontinuierlich betriebenen, gekühlten LÖDIGE-Pflugscharmischer vom Typ KM 150 D2 MZ wurden Na₂SO₄-L (Schüttdichte 350 g/l) in einer Durchsatzmenge von 170 kg pro Stunde über eine SCHLICK-Dreistoffdüse des Typs O4-S41 mit Kokosfettsäure C₁₂ - C₁₈ (EDENOR K 12 - 18, Säurezahl 255, Temperatur 55 °C, Durchsatz 74 kg pro Stunde) und 49,3 Gew.-%iger wässriger Natriumhydroxid-Lösung (Temperatur 25 °C, Durchsatz 26 kg pro Stunde) bedüst. Die Düse wurde dabei auf den, in der Durchlaufrichtung gesehen, laufenden ersten Zerhacker gerichtet. Der zweite Zerhacker wurde nicht betrieben. Die Pro-

dukttemperatur im Mischer betrug ca. 50 °C.

Das aus dem LÖDIGE-Mischer austretende Granulat wurde in einen SCHUGI-Mischer (Typ Flexomix 160) homogenisiert und danach in einer ESCHER-WYSS-Wirbelrinne mit einer auf 100 °C aufgeheizten Wirbelluft getrocknet. Schließlich wurden die Konglomerate mit mehr als 1,6 mm Durchmesser abgeseibt, auf einem Walzenstuhl zerrieben und auf das Sieb zurückgeführt. Die Schüttdichte des fertigen Produktes betrug 495 g/l, der Wassergehalt 3,4 Gew.-% H₂O.

Beispiel 4

In einem SCHUGI-Mischer, Typ Flexomix 160, wurde bei einer Drehzahl der Mischerwelle von 2500 UpM und leicht saugender Messereinstellung Na₂SO₄-L, (Schüttdichte 350 g/l), in einer Durchsatzmenge von 420 Kg pro Stunde und über eine Zweistoffdüse parallel zur Mischerwand eine 50%ige, wässrige Natriumhydroxid-Lösung mit einem Durchsatz von 60 kg pro Stunde und über eine zweite Zweistoffdüse, die im Abstand von 5 cm hinter der Laugen-Düse (in Drehrichtung der Mischerwelle gesehen) ebenfalls parallel zur Mischerwand angeordnet war Kokosfettsäure C₁₂ - C₁₈ (EDENOR K 12 -18, Säurezahl 256) mit einem Durchsatz von 180 kg pro Stunde eingedüst.

Das aus dem Mischer ausgetragene Produkt wurde sofort in eine HAAG-Wirbelrinne überführt und dort mit einer auf 100 °C erhitzten Wirbelluft getrocknet, bis der Wassergehalt bei ca. 3,0 Gew.-% lag. Das Schüttgewicht des fertigen Produktes betrug 460 g/l.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Seifenkonzentrate, die im wesentlichen aus Alkali-seifen und einem anorganischen Trägermaterial bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine flüssige Fettsäure, bevorzugt eine über den Schmelzpunkt erwärmte gesättigte Fettsäure oder Fettsäuremischung mit 12 -18 C-Atomen und eine konzentrierte wässrige Lösung von Alkalihydroxid gleichzeitig in einer Menge und einem solchen Mengenverhältnis auf eine pulverförmige, freifließende Trägerkomponente, die in einem Mischer bewegt wird, in feinverteilter Form aufbringt, daß ein in wässriger Lösung im wesentlichen neutral reagierendes Pulver mit einem Gehalt von 5 bis 55 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-% Alkali-seifen und einem Wassergehalt von 5 bis 10 Gew.-% H₂O erhalten wird und dieses durch Heißluft-trocknung in einem Wirbelbett auf einen Wassergehalt von 2 bis 4 Gew.-% H₂O trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalihydroxid Natriumhydroxid verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerkomponente aus pulverförmigem, wasserfreiem Natriumsulfat, bevorzugt solchem mit einer Schüttdichte von weniger als 600 g/l oder einer Mischung aus wenigstens 70 Gew.-% Natriumsulfat und bis zu 30 Gew.-% anderer pulverförmiger anorganischer Waschmittelkomponenten besteht.

4. Verwendung pulverförmiger Seifenkonzentrate, die hergestellt sind nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 3, zur Herstellung neutraler oder schwach alkalischer Waschmittelpulver, dadurch gekennzeichnet, daß die Seifenkonzentrate in einer Menge von 5 - 40 Gew.-% mit einem sprühgetrockneten oder granulierten, seifenfreien Waschmittel und üblichen Aufbereitungskomponenten gemischt werden.

25

30

35

40

45

50

55

5