

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 663 005 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.12.1999 Patentblatt 1999/48

(51) Int Cl.6: **C11D 11/04, C11D 17/06**

(21) Anmeldenummer: **93920800.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/02567

(22) Anmeldetag: **22.09.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/07990 (14.04.1994 Gazette 1994/09)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TENSIDGRANULATEN

PROCESS FOR PRODUCING GRANULATED SURFACTANTS

PROCEDE DE FABRICATION DE GRANULES TENSIOACTIFS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **30.09.1992 DE 4232874**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.07.1995 Patentblatt 1995/29

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **BAUER, Volker**
D-40591 Düsseldorf (DE)

- **KISCHKEL, Ditmar**
D-40789 Monheim (DE)
- **SYLDATH, Andreas**
D-40589 Düsseldorf (DE)
- **PETERS, Joachim**
D-39307 Genthin (DE)
- **KRAEPLIN, Peter**
D-39307 Genthin (DE)
- **JACOBS, Jochen**
D-42349 Wuppertal (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 352 135 EP-A- 0 353 976
FR-A- 2 124 284 FR-A- 2 571 368
GB-A- 2 209 172 US-A- 4 734 224

EP 0 663 005 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überführung von Aniontensiden in ihrer Säureform in wasch- und reinigungsaktive Aniontensidgranulate.

[0002] Die wirtschaftliche Synthese von hellfarbigen Tensidpulvern, insbesondere von Aniontensiden auf der Basis von Fettalkylsulfaten (FAS) und Alkylbenzolsulfonaten (ABS), ist heute gesicherter Stand des technischen Wissens. Die entsprechenden Tensidsalze fallen dabei in wäßrigen Zubereitungsformen an, wobei Wassergehalte im Bereich von etwa 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere von etwa 35 bis 60 Gew.-% einstellbar sind. Produkte dieser Art haben bei Raumtemperatur eine pastenförmige bis schneidfähige Beschaffenheit, wobei die Fließ- und Pumpfähigkeit solcher Pasten bei Raumtemperatur schon im Bereich von etwa 50 Gew.-% Aktivsubstanz eingeschränkt ist oder verlorengelht, so daß bei der Weiterverarbeitung solcher Pasten, insbesondere bei ihrer Einarbeitung in Feststoffmischungen, beispielsweise in feste Wasch- und Reinigungsmittel, beträchtliche Probleme entstehen. Es ist dementsprechend ein altes Bedürfnis, Waschmitteltenside in trockener, insbesondere rieselfähiger Form zur Verfügung zu stellen. Tatsächlich gelingt es auch, durch die konventionelle Trocknungstechnik, insbesondere im Sprühturm, rieselfähige Tensidpulver, beispielsweise rieselfähige FAS-Pulver, zu gewinnen. Hier zeigen sich jedoch gravierende Einschränkungen, die insbesondere die Wirtschaftlichkeit des großtechnischen Einsatzes der so gewonnenen Pulver, insbesondere solcher FAS-Pulver in Frage stellen. Über den Turm getrocknetes FAS-Pulver beispielsweise zeigt ein sehr geringes Schüttgewicht, so daß bei der Verpackung und dem Vertrieb dieser Pulver unrentable Verhältnisse auftreten oder diese Pulver durch Granulation zu schwereren Granulaten kompaktiert werden müssen. Aber auch schon bei der Herstellung der Turmpulver können sicherheitstechnische Bedenken eine derart stark einschränkende Fahrweise der Turmtrocknung erforderlich machen, daß hier praktische Schwierigkeiten auftreten. So lassen sicherheitstechnische Untersuchungen an Turmpulver auf Basis FAS mit 20 Gew.-% oder höheren Gehalten an Aktivsubstanz erkennen, daß die Zerstäubungstechnik derartiger Formulierungen nur sehr eingeschränkt möglich ist und beispielsweise Turmeintrittstemperaturen unterhalb 200 °C erfordert. Ein weiterer Nachteil der Sprühtrocknungstechnik besteht darin, daß im Turm Anbackungen auftreten können, die zu braunen Verfärbungen des Pulvers führen.

[0003] Vergleichbare oder andere Schwierigkeiten treten bei der Umwandlung wäßriger, insbesondere pastenförmiger Zubereitungsformen zahlreicher anderer wasch- und reinigungsaktiver Tensidverbindungen zu lagerbeständigen Feststoffen auf. Als weitere Beispiele für anionaktive fettchemische Tensidverbindungen sind die bekannten Sulfofettsäuremethylester (Fettsäuremethylestersulfonate, MES) zu nennen, die durch α -Sul-

fonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit überwiegend 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen, insbesondere den entsprechenden Alkalisalzen, hergestellt werden. Durch die Esterspaltung entstehen aus ihnen die entsprechenden Sulfofettsäuren bzw. ihre Disalze, denen ebenso wie Mischungen aus Disalzen und Sulfofettsäuremethylester-Monosalzen wichtige wasch- und reinigungstechnische Eigenschaften zukommen. Aber auch in anderen Tensidklassen treten vergleichbare Probleme beim Versuch der Trockendarstellung der entsprechenden tensidischen Rohstoffe auf. Verwiesen sei hier auf wasch- und reinigungsaktive Alkylglykosidverbindungen. Zur Gewinnung hellfarbiger Reaktionsprodukte ist bei ihrer Synthese in der Regel eine abschließende Bleiche, beispielsweise mit wäßrigem Wasserstoffperoxid erforderlich, so daß auch hier die heutige Technologie zur wäßrigen Pastenform führt. Solche wäßrigen Alkylglykosid-Pasten (APG-Pasten) sind beispielsweise durch Hydrolyse oder mikrobielle Verunreinigungen stärker gefährdet als entsprechende Trockenprodukte. Auch hier bereitet eine einfache Trocknung nach bisher üblichen Technologien beträchtliche Schwierigkeiten. Schließlich kann aber auch schon die Trocknung einer wäßrigen Paste der Alkalisalze waschaktiver Seifen und/oder von ABS-Pasten beträchtliche Probleme mit sich bringen.

[0004] Eine Alternative zur Sprühtrocknung tensidischer Pasten stellt die Granulierung dar. So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 403 148 ein Verfahren zur Herstellung von FAS-Granulaten, die in kaltem Wasser dispergierbar sind. Dabei wird eine hochkonzentrierte wäßrige FAS-Paste, die weniger als 14 Gew.-% Wasser und weniger als 20 Gew.-% weitere Zusätze enthält, bei Temperaturen zwischen 10 und 45 °C solange mechanisch bearbeitet, bis Granulate entstehen. Auf diese Weise werden zwar FAS-Granulate erhalten, die bereits bei Waschttemperaturen zwischen 4 und 30 °C dispergiert werden; die einzuhaltende Verfahrenstemperatur und der relativ geringe maximale Wassergehalt der Tensidpaste stellen jedoch kritische Verfahrensparameter dar. Außerdem ist nicht offenbart, welche Schüttgewichte die nach diesem Verfahren hergestellten Granulate aufweisen.

[0005] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 402 112 ist ein Verfahren zur Herstellung von FAS- und/oder ABS-Granulaten bekannt, wobei die Neutralisierung der Aniontenside in Säureform zu einer Paste mit maximal 12 Gew.-% Wasser unter Zugabe von Hilfsstoffen wie Polyethylenglykolen, ethoxylierten Alkoholen oder Alkylphenolen, welche einen Schmelzpunkt oberhalb 48 °C aufweisen, und die Granulierung in einem schnellaufenden Mischer erfolgen. Wiederum stellt die einzuhaltende Wassermenge einen kritischen Verfahrensparameter dar. Außerdem ist nicht offenbart, welche Schüttgewichte die nach diesem Verfahren erhaltenen Tensidgranulate aufweisen.

[0006] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 402 111 ist ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate mit einem Schüttgewicht zwischen 500 und 1200 g/l bekannt, wobei eine Tensid-Zubereitungsform, die als Flüssigkomponente Wasser enthält und zusätzlich organische Polymere und Buildersubstanzen enthalten kann, mit einem feinteiligen Feststoff versetzt und in einem Hochgeschwindigkeitsmischer granuliert wird. Auch hier stellt der Wassergehalt der Tensidpaste einen kritischen Verfahrensparameter dar. Wenn der Wassergehalt der Tensidpaste zu hoch ist, wird der Feststoff dispergiert, so daß er nicht mehr als Desagglomerierungsmittel wirken kann. Überschreitet der Feststoffgehalt andererseits einen bestimmten Wert, so besitzt die Masse nicht die für die Granulation notwendige Konsistenz.

[0007] Die europäische Patentanmeldung 353 976 offenbart ein wasserfreies Herstellungsverfahren für Tensidgranulate, wobei Aniontenside in ihrer Säureform auf granularen oder pulverförmigen Trägern wie Phosphat, Carbonat, Bicarbonat oder Silikat adsorbiert und anschließend in einer Wirbelschicht agglomeriert werden.

[0008] Die Patentanmeldung GB 2 209 172 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten, bei denen ein Buildergranulat, vorzugsweise Natriumcarbonat, in einer Wirbelschicht vorgelegt wird, auf das eine konzentrierte wäßrige Lösung eines Tensids aufgesprüht wird. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Neutralisation der Säureform der Aniontenside mit dieser Agglomeration verbunden. Es sind weder die Wassergehalte der Produkte, noch deren Schüttgewichte oder die Temperaturen bei der Prozeßführung offenbart.

[0009] Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung konzentrierter Tensidgranulate bereitzustellen, bei dem der Gehalt an einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, insbesondere an Wasser, keinen kritischen Verfahrensparameter darstellt.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Aniontensidgranulate durch Neutralisation von Aniontensiden in ihrer Säureform, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Phase der Aniontenside in ihrer Säureform gleichzeitig mit und zusätzlich zu einer Flüssigkomponente, die unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt und eine wäßrige Zeolith-Suspension enthält mit einem pulverförmigen Neutralisationsmittel in einer Wirbelschicht batchweise oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, neutralisiert, dabei gleichzeitig granuliert und die entstehenden Granulate gewünschtenfalls gleichzeitig getrocknet werden.

[0011] Als Aniontenside in ihrer Säureform eignet sich entweder ein anionisches Tensid in seiner Säureform oder ein Tensidgemisch aus der Gruppe der anionischen Tenside in ihrer Säureform, vorzugsweise in Kombination mit anionischen, nichtionischen, amphote-

ren und/oder kationischen Tensiden. Bevorzugte Aniontenside in ihrer Säureform sind C₈-C₂₂-Alkylsulfonsäuren, C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäuren, meist Dodecylbenzolsulfonsäure genannt, und α-Sulfofettsäuremethylester in ihrer Säureform. Besonders bevorzugte Alkylsulfonsäuren sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z. B. aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonsäuren), die durch α-Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 10 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül, zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie die durch die Ester-spaltung erhältlichen α-Sulfofettsäuren (Disäuren) eingesetzt. Auch der Einsatz von Mischungen der Mono-Säuren und Di-Säuren mit weiteren Aniontensiden in ihrer Säureform, beispielsweise mit Alkylbenzolsulfonsäuren und/oder Fettalkylsulfonsäuren, ist bevorzugt.

[0012] Geeignet sind auch Alkansulfonsäuren, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation erhältlich sind.

[0013] Der Gehalt der fertigen Granulate an neutralisierten Aniontensiden beträgt im allgemeinen 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-%.

[0014] Als pulverförmiges Neutralisationsmittel werden vorzugsweise pulverisiertes Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat eingesetzt, wobei der Einsatz der Natriumsalze und Kaliumsalze, insbesondere Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, bevorzugt ist. Vorteilhafterweise wird das Neutralisationsmittel mindestens in stöchiometrischen Mengen, beispielsweise in Molverhältnissen Neutralisationsmittel zu Aniontensid in Säureform von 0,5:1 bis 120:1, vorzugsweise von mindestens 10:1 und insbesondere jedoch von 20:1 bis 110:1 eingesetzt. Falls noch weitere Feststoffe eingesetzt werden, können auch Molverhältnisse der Neutralisationsmittel zu Aniontensid in Säureform von 0,5:1 bis 10:1 und insbesondere von 1:1 bis 5:1 bevorzugt sein. Es ist sogar möglich, das Neutralisationsmittel in unterstöchiometrischer Menge einzusetzen. Dies kann sogar verfahrenstechnisch von Vorteil sein. Die nicht-neutralisierten Anteile der flüssigen Aniontenside in ihrer Säureform bleiben dann in der Wirbelschicht flüssig, agglomerieren selber nicht, können jedoch als Bindemittel bei der Granulierung einen wertvollen Hilfsstoff darstellen und werden bei dem Austritt aus der Wirbelschicht fest.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Aniontenside in ihrer Säureform in

Kombination mit anionischen, nichtionischen, amphoteren und/oder kationischen Tensiden eingesetzt. Insbesondere sind dabei als Aniontenside die bereits beschriebenen Alkylbenzolsulfonate, Fettalkylsulfate und α -Sulfofettsäuremethylester bevorzugt. So ist es insbesondere bevorzugt, Mischungen aus Talgfettsulfonsäuren und/oder Alkylbenzolsulfonsäuren in Kombination mit Talgfettalkylsulfat und/oder Alkylbenzolsulfonat bzw. α -Sulfofettsäureester in ihrer Säureform in Kombination mit α -Sulfofettsäureester-Monosalzen und/oder Alkylbenzolsulfonaten in das Verfahren einzubringen. Weitere geeignete Aniontenside sind beispielsweise Alkylsulfonate und die Salze der Sulfobernsteinsäure oder Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten oder ethylenisch ungesättigten Fettsäuren zu nennen. Geeignet sind hierbei insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind dabei solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

[0016] Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumsalze sowie als wasserlösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di-, oder Triethanolamin, eingesetzt werden.

[0017] Bevorzugte nichtionische Tenside leiten sich von flüssigen ethoxylierten, insbesondere primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen bevorzugt, wie z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, nre) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_9 - C_{11} -Oxoalkohol mit 7 EO, C_{13} - C_{15} -Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und insbesondere C_{12} - C_{14} -Alkohol mit 3 EO oder 4 EO, C_{12} - C_{18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12} - C_{14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12} - C_{18} -Alkohol mit 5 EO. Weiterhin können als nichtionische Tenside Alkylglykoside der allgemeinen Formel $R-O-(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist.

[0018] Zusätzlich zu der flüssigen Phase der Aniontenside in ihrer Säureform wird mindestens eine weitere Flüssigkomponente, die unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 70 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, gleichzeitig eingetragen. Dabei ist es bevorzugt, daß eine dieser zusätzlichen Flüssigkomponenten anionische und/oder nichtionische Tenside, insbesondere jedoch anionische Tenside, die als wasserhaltige Paste vorliegen, enthält. Dabei sind Aniontensid-Pasten in Form von etwa 30 bis 60 Gew.-%igen wäßrigen Zubereitungen, in denen die Aniontenside bei ihrer nicht erfindungsgemäßen Herstellung durch Neutralisation der entsprechenden Säuren anfallen, besonders bevorzugt.

[0019] Der Gehalt der fertigen Granulate an zusätzlich eingesetzten Tensiden, insbesondere an Aniontensiden, die in wäßriger, pastöser Form oder als Pulver in das Verfahren eingebracht werden, beträgt vorzugsweise 10 bis etwa 99,5 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% und vorteilhafterweise 40 bis 70 Gew.-%, so daß die fertigen Granulate insgesamt vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% und vorteilhafterweise 40 bis 70 Gew.-% an Tensiden, insbesondere an Aniontensiden enthalten.

[0020] Die Flüssigkomponente bzw. die Flüssigkomponenten enthalten noch weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. So sind wäßrige Zeolith-Suspensionen enthalten. Bevorzugt sind dabei beispielsweise wäßrige Suspensionen aus Zeolith NaA sowie aus Mischungen aus NaA und NaX. Die Suspension kann dabei geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen. Weiter ist es beispielsweise bevorzugt, daß eine Flüssigkomponente Silikate, beispielsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, oder amorphe Alkalisilikate mit einem molaren Verhältnis $M_2O:SiO_2$ von 1:1 bis 1:4, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,3, enthält.

[0021] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine nicht-tensidische Flüssigkomponente in das Verfahren eingebracht, welche Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält und vorzugsweise unter Normaldruck unterhalb 250 °C, vorteilhafterweise unterhalb 200 °C und insbesondere zwischen 60 und 180 °C siedet. Als gegebenenfalls vorhandener organischer Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente werden vorzugsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sekundär- und tertiär-Butanol, Pentanol, Ethylen-glykol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Mischungen aus diesen eingesetzt. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, als anorganischen Bestandteil Wasser, vorzugsweise zusammen mit Ethanol, 1,2-Propandiol oder Glycerin einzusetzen.

[0022] Zusätzlich zu dem pulverförmigen Neutralisationsmittel können weitere Feststoffe, die vorzugsweise übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind, in das Verfahren eingebracht werden. Dabei sind insbesondere die bereits oben erwähnten kristallinen Schichtsilikate, Schichtsilikate wie Smectit oder Bentonit, amorphe Silikate und vor allem Zeolith, insbesondere Zeolith NaA, zu nennen. Der Zeolith kann dabei auch als sprühgetrocknetes Pulver zum Einsatz kommen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Der Gehalt der fertigen Granulate an Zeolith und/oder Schichtsilikaten und/oder amorphen Silikaten beträgt vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-% und insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, jeweils berechnet als wasserhaltige Substanz.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden in das Verfahren Bleichmittel, Chlorbleichmittel, vorzugsweise jedoch Peroxybleichmittel, eingebracht. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Peroxophthalate, Dipiperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, in einer der Flüssigkomponenten Wasserstoffperoxid als Bleichmittel einzusetzen. Der Gehalt der fertigen Granulate an Peroxybleichmitteln, insbesondere an Wasserstoffperoxid, beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

[0024] Falls erwünscht, können auch Bleichaktivatoren in die Granulate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Granulate an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 5 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

[0025] Als weitere flüssige, pastöse oder feste Bestandteile können Zusatzstoffe, beispielsweise neutrale Salze, insbesondere Alkalisulfate, Salze von Polycarbonsäuren, insbesondere Salze der Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure oder Mischungen aus diesen, Farbstoffe, Schauminhibitoren und/oder die Löslichkeit verbessernde Bestandteile in das Verfahren eingebracht werden.

[0026] Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner,

gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure bzw. Bistearylethylendiamid. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Der Gehalt der Tensid-Zubereitungsform an Schauminhibitoren beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%.

[0027] Zu den Bestandteilen, welche die Löslichkeit verbessern, gehören flüssige, pastöse und feste Verbindungen. Vorzugsweise werden als die Löslichkeit verbessernde Bestandteile Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 20 000 und hochethoxylierte Fettalkohole mit 14 bis 80 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, insbesondere C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 60 Ethylenoxidgruppen, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO oder 40 EO eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 besonders bevorzugt. Diese Polyethylenglykole werden vorteilhafterweise als Bestandteil einer der zusätzlichen Flüssigkomponenten eingesetzt. Es können jedoch auch feste Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse größer oder gleich 2000, insbesondere zwischen 4000 und 20000, eingesetzt werden. Der Gehalt der fertigen Granulate an diesen die Löslichkeit der fertigen Granulate verbessernden Bestandteilen beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 7 Gew.-%.

[0028] Die Aniontenside in ihrer Säureform werden gleichzeitig neutralisiert, granuliert und die entstehenden Granulate getrocknet. Dabei wird unter "Trocknung" das teilweise oder vollständige Entfernen der nicht-tensidischen Flüssigkomponenten verstanden. Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt dabei den Vorteil, daß die bei der Neutralisation entstehende Wärme gleichzeitig zur Trocknung der entstehenden Granulate ausgenutzt werden kann. Falls gewünscht, können Restwerte an freiem, das heißt nicht-gebundenem Wasser und/oder mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen vorhanden sein, solange die fertigen Granulate rieselfähig und nicht klebend sind. Vorzugsweise wird jedoch ein Gehalt an freiem Wasser von 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Granulate, nicht überschritten.

[0029] Die Herstellung der Granulate erfolgt erfindungsgemäß in einer batchweise oder kontinuierlich laufenden Wirbelschicht. Es ist insbesondere bevorzugt, das Verfahren kontinuierlich in der Wirbelschicht durchzuführen. Dabei können die flüssigen Aniontenside in ihrer Säureform bzw. die verschiedenen Flüssigkomponenten gleichzeitig oder nacheinander über eine, beispielsweise über eine Düse mit mehreren Öffnungen, oder über mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Die Düse bzw. die Düsen und die Sprührichtung der zu versprühenden Produkte können

beliebig angeordnet sein. Die festen Träger, welche das Neutralisationsmittel und gegebenenfalls weitere Feststoffe darstellen, können über eine oder mehrere Leitungen gleichzeitig (kontinuierliches Verfahren) oder nacheinander (batch-Verfahren), vorzugsweise pneumatisch über Blasleitungen, eingestäubt werden, wobei das Neutralisationsmittel im batch-Verfahren als erster Feststoff eingestäubt wird.

[0030] Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von mindestens 0,4 m. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4 und 5 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m, besitzen. Es sind jedoch auch Wirbelschicht-Apparate geeignet, die eine Bodenplatte mit einem größeren Durchmesser als 5 m aufweisen. Als Bodenplatte wird vorzugsweise eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte (Handelsprodukt der Firma Hein & Lehmann, Bundesrepublik Deutschland) eingesetzt. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Wirbelluftgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,5 und 5,5 m/s, beispielsweise bis 3,5 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorteilhafterweise über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei vorzugsweise zwischen 80 und 400 °C, insbesondere zwischen 90 und 350 °C. Besonders vorteilhaft sind dabei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C. Die Wirbel luft kühlt sich im allgemeinen durch Wärmeverluste und gegebenenfalls durch die Verdampfungswärme der Bestandteile der nicht-tensidischen Flüssigkomponente ab. Dieser Wärmeverlust kann jedoch zumindest teilweise - wie oben angegeben - durch die Neutralisationswärme ausgeglichen werden. Dabei ist es sogar möglich, daß die Luftaustrittstemperatur die Temperatur der Wirbel luft ca. 5 cm oberhalb der Bodenplatte übersteigt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Temperatur der Wirbel luft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte 60 bis 120 °C, vorzugsweise 65 bis 100 °C und insbesondere 70 bis 90 °C. Die Luftaustrittstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 60 und 120 °C, insbesondere unterhalb 100 °C und mit besonderem Vorteil zwischen 70 und 90 °C. Bei dem bevorzugt durchgeführten Verfahren in der Wirbelschicht ist es notwendig, daß zu Beginn des Verfahrens eine Startmasse vorhanden ist, die als anfänglicher Träger für die eingesprühten Aniontenside in ihrer Säureform dient. Als Startmasse eignen sich vor allem Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere solche,

die auch als Feststoffe in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können und die eine Korngrößenverteilung aufweisen, welche in etwa der Korngrößenverteilung der fertigen Granulate entspricht. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, als Startmasse Tensidgranulate einzusetzen, die bereits bei einem vorangegangenen Verfahrensablauf erhalten wurden.

[0031] In der Wirbelschicht verdampfen die Bestandteile der nicht-tensidischen Flüssigkomponente teilweise oder vollständig. Es entstehen angetrocknete bis getrocknete Keime, die mit weiteren Mengen eingebrachter Aniontenside in ihrer Säureform und gegebenenfalls zusätzlich eingebrachten Aniontensid-Pasten umhüllt, gegebenenfalls mit Neutralisationsmittel neutralisiert, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden.

[0032] Eine besonders wichtige Ausführungsform sieht dabei vor, daß die Aniontenside in ihrer Säureform unter Zumischung eines anorganischen und gegebenenfalls eines organischen Feststoffes, von denen mindestens einer neutralisierende Eigenschaften aufweist, granuliert und die entstehenden Granulate - falls erforderlich - gleichzeitig getrocknet werden. Geeignete organische Feststoffe sind beispielsweise Tenside bzw. Tensid-Gemische, die durch Granulierung, durch Sprühtrocknung oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden und zur Erhöhung der Tensidkonzentration im fertigen Granulat nach einer Vermahlung recycliciert werden.

[0033] Insbesondere ist der Einsatz von sprühgetrockneten und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulaten bevorzugt. Mit Vorteil können als Feststoffe auch hochethoxylierte Fettalkohole mit beispielsweise 20 bis 80 EO, vorzugsweise 20 bis 60 EO und insbesondere Talgfettalkohol mit 30 oder 40 EO, eingesetzt werden.

[0034] Vorzugsweise werden die Feststoffe als feinteilige Materialien eingesetzt, die entweder bereits in diesem Zustand direkt herstellbar, käuflich erwerblich oder durch übliche Zerkleinerungsmethoden, beispielsweise durch das Mahlen mit üblichen Mühlen, in diesen feinteiligen Zustand überführt werden. Bevorzugte Feststoffe besitzen beispielsweise nicht mehr als 5 Gew-% an Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm und vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm. Insbesondere sind Feststoffe bevorzugt, die zu mindestens 90 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb von 1,0 mm, insbesondere unterhalb von 0,6 mm. Besonders bevorzugt sind Feststoffe, die zu mindestens 40 % aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 0,1 mm bestehen. Beispiele hierfür sind Alkalicarbonate mit mehr als 90 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner oder gleich 0,5 mm und Zeolith NaA-Pulver in Waschmittelqualität, welcher zu mindestens 90 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 0,03 mm enthält.

[0035] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

hergestellten Tensidgranulate weisen einen Gehalt von 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 80 Gew.-% und mit besonderem Vorteil zwischen 40 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, an Tensiden auf. Reine Tensidgranulate werden erhalten, wenn als Neutralisationsmittel Natriumcarbonat in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wurde, die Neutralisation 100%ig abgelaufen ist, die nicht-tensidische Flüssigkomponente der gegebenenfalls eingesetzten Aniontensid-Paste vollständig verdampft und das Granulat somit vollständig getrocknet wird und der gegebenenfalls zugesetzte Feststoff aus einem reinen Tensidmaterial besteht. In diesem Fall werden vorzugsweise Tensidgranulate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden und nun als Feststoff in dem erfindungsgemäßen Verfahren dienen, gegebenenfalls auf die gewünschte Korngrößenverteilung zerkleinert und recycliert. Der Gehalt der Granulate an Tensiden ist dabei auf jeden der gewünschten Werte einstellbar. Bevorzugte Granulate enthalten außer den Tensiden 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumcarbonat.

[0036] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren granularen Wasch- und Reinigungsmittel enthalten 30 bis 80 Gew.-% Tenside, 20 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate, Smectit, Bentonit oder Mischungen aus Zeolith, kristallinen Schichtsilikaten und/oder Smectit und/oder Bentonit und/oder amorphen Silikaten, und 0,5 bis 10 Gew.-% Peroxybleichmittel sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. Insbesondere sind granulare Wasch- und Reinigungsmittel bevorzugt, die zusätzlich 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumcarbonat enthalten.

[0037] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulate oder granularen Wasch- und Reinigungsmittel weisen im allgemeinen ein Schüttgewicht von 350 bis 1000 g/l, vorzugsweise zwischen 450 und 850 g/l und insbesondere zwischen 500 und 800 g/l auf und sind staubfrei, d.h. sie enthalten insbesondere keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm. Ansonsten entspricht die Korngrößenverteilung der Granulate der üblichen Korngrößenverteilung eines schweren Wasch- und Reinigungsmittels des Standes der Technik. Insbesondere besitzen die Granulate eine Korngrößenverteilung, bei der maximal 5 Gew.-%, mit besonderem Vorteil maximal 3 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser unterhalb 0,1 mm, insbesondere unterhalb 0,2 mm aufweisen. Die Korngrößenverteilung ist dabei durch die Düsenpositionierung in der Wirbelschichtanlage beeinflussbar. Die Granulate zeichnen sich durch ihre Hellfarbigkeit und durch ihre Rieselfähigkeit aus. Dabei ist eine weitere Maßnahme zur Verhinderung des Verklebens der erfindungsgemäß hergestellten Granulate nicht erforderlich. Falls gewünscht, kann jedoch ein Verfahrensschritt nachgeschaltet werden, wobei die Granulate zwecks weiterer Erhöhung

des Schüttgewichts in bekannter Weise mit feinteiligen Materialien, beispielsweise mit Zeolith NaA, Soda, Kieselsäuren oder Calciumstearat abgepulvert werden. Diese Abpulverung kann beispielsweise während eines Verrundungsschrittes durchgeführt werden. Bevorzugte Granulate besitzen jedoch schon eine derart regelmäßige, insbesondere angenähert kugelförmige Struktur, daß ein Verrundungsschritt in der Regel nicht notwendig und daher auch nicht bevorzugt ist.

[0038] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Granulate ein verbessertes Löseverhalten auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Verwendung von Alkalicarbonat als Neutralisationsmittel bei der Neutralisationsreaktion Kohlendioxid entsteht, das während des Granulier- und Trocknungsvorgangs entweicht, wodurch unter Umständen Granulate mit ausgeprägter Porenstruktur erhalten werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Aniontensidgranulate durch Neutralisation von Aniontensiden in ihrer Säureform, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Phase der Aniontenside in ihrer Säureform gleichzeitig mit und zusätzlich zu einer Flüssigkomponente, die unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt und eine wäßrige Zeolith-Suspension enthält mit einem pulverförmigen Neutralisationsmittel in einer Wirbelschicht batchweise oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, neutralisiert, dabei gleichzeitig granuliert und die entstehenden Granulate gewünschtenfalls gleichzeitig getrocknet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Paste ein anionisches Tensid in seiner Säureform oder ein Tensidgemisch aus der Gruppe der anionischen Tenside in ihrer Säureform, vorzugsweise C₃-C₂₂-Alkylsulfonsäuren, insbesondere Fettalkylsulfonsäuren, C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäuren und Sulfofettsäuremethylester in ihrer Säureform, in Kombination mit anionischen, nichtionischen, amphoteren und/oder kationischen Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden und/oder flüssigen ethoxylierten Fettalkoholen mit 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als pulverförmiges Neutralisationsmittel pulverisiertes Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat eingesetzt wird, wobei der Einsatz der Natriumsalze und Kaliumsalze, insbesondere Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, bevorzugt ist und das Neutralisationsmittel mindestens in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wird.

trischen Mengen, beispielsweise in Molverhältnissen Neutralisationsmittel zu Anionensid in Säureform von 0,5:1 bis 120:1, vorzugsweise von mindestens 10:1 und insbesondere von 20:1 bis 110:1, in Gegenwart weiterer Feststoffe vorzugsweise von 0,5:1 bis 10:1 und insbesondere von 1:1 bis 5:1, eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlich zu den Anionensiden in Säureform eingebrachte Flüssigkomponente anionische und/oder nichtionische Tenside, vorzugsweise anionische Tenside, die als wasserhaltige Paste vorliegen, enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere pulverförmige Träger Feststoffe, die vorzugsweise übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind, insbesondere Alkalisulfate, kristalline und amorphe Alkalisilikate und Schichtsilikate sowie Zeolith und Salze von Polycarbonsäuren, in das Verfahren eingebracht werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine nicht-tensidische Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält und vorzugsweise unter Normaldruck unterhalb 250 °C, vorteilhafterweise unterhalb 200 °C und insbesondere zwischen 60 und 180 °C siedet, in das Verfahren eingebracht wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bleichmittel, vorzugsweise ein Peroxybleichmittel, beispielsweise Perborat oder Percarbonat, und insbesondere Wasserstoffperoxid sowie gegebenenfalls ein Bleichaktivator in das Verfahren eingebracht wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß flüssige, pastöse oder feste Bestandteile, welche die Löslichkeit verbessern, in das Verfahren eingebracht werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisationswärme zur Trocknung ausgenutzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionenside in ihrer Säureform und weitere Komponenten gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht wird bzw. werden, während die festen Träger, welche das Neutralisationsmittel und gegebenenfalls weitere Feststoffe darstellen, über eine oder mehrere Leitungen gleichzeitig oder nacheinander vorzugsweise

pneumatisch eingestäubt werden, wobei das Neutralisationsmittel als erster Feststoff eingestäubt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirbelluftgeschwindigkeit zwischen 1 und 8 m/s, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5,5 m/s, die Bodenlufttemperatur zwischen 80 und 400 °C, vorzugsweise zwischen 90 und 350 °C, insbesondere zwischen 200 und 300 °C die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte zwischen 60 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 65 und 100 °C und insbesondere zwischen 70 und 90 °C, und die Luftaustrittstemperatur zwischen 60 und 120 °C, vorzugsweise unterhalb 100 °C und insbesondere zwischen 70 und 90 °C liegt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht über eine Größenklassierung erfolgt.

25 Claims

1. A process for the production of washing and cleaning-active anionic surfactant granules by neutralization of anionic surfactants in their acid form, characterized in that the liquid phase of the anionic surfactants in their acid form is neutralized in batches or continuously, preferably continuously, in a fluidized bed with a powder-form neutralizing agent at the same time as and in addition to a liquid component, which is present as a liquid or paste under normal pressure at temperatures of 20 to 70°C and which contains an aqueous zeolite suspension, and at the same time is granulated and, if desired, the granules formed are simultaneously dried.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that an anionic surfactant in its acid form or a surfactant mixture from the group of anionic surfactants in their acid form, preferably C₈₋₂₂ alkyl sulfonic acids, more especially fatty alkyl sulfonic acids, C₉₋₁₃ alkyl benzene sulfonic acids and sulfofatty acid methyl esters in their acid form, is used in the paste in combination with anionic, nonionic, amphoteric and/or cationic surfactants, more especially anionic surfactants and/or liquid ethoxylated fatty alcohols containing 2 to 8 ethylene oxide groups per mol alcohol.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that powdered alkali metal hydroxide or alkali metal carbonate is used as the powder-form neutralizing agent, the use of the sodium salts and potassium salts, more especially sodium carbonate

and potassium carbonate, being preferred and the neutralizing agent being used in at least stoichiometric quantities, for example in molar ratios of neutralizing agent to anionic surfactant in the acid form of 0.1:1 to 120:1, preferably at least 10:1 and more preferably 20:1 to 110:1 and - in the presence of other solids - preferably 0.5:1 to 10:1 and more preferably 1:1 to 5:1.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the liquid component introduced in addition to the anionic surfactants in the acid form contains anionic and/or nonionic surfactants, preferably anionic surfactants, present in the form of a water-containing paste. 10
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that solids which are preferably typical ingredients of detergents, more especially alkali metal sulfates, crystalline and amorphous alkali metal silicates and layer silicates and zeolite and salts of polycarboxylic acids are introduced into the process as further powder-form carriers. 20
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that a non-surface-active liquid component which contains organic and/or inorganic constituents and which preferably boils below 250°C under normal pressure, advantageously below 200°C and more particularly between 60 and 180°C is introduced into the process. 25
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that a bleaching agent, preferably a peroxy bleaching agent, for example perborate or percarbonate, and more especially hydrogen peroxide and optionally a bleach activator are introduced into the process. 35
8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that liquid, paste-form or solid constituents which improve solubility are introduced into the process. 40
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that the heat of neutralization is used for drying. 45
10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that the anionic surfactants in their acid form and other components are simultaneously or successively introduced into the fluidized bed through one or more nozzles while the solid carriers representing the neutralizing agent and optionally other solids are simultaneously or successively introduced, preferably pneumatically, through one or more pipes, the neutralizing agent being introduced as the first solid. 50

11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that the fluidizing air flow rate is between 1 and 8 m/s and preferably between 1.5 and 5.5 m/s, the air temperature at the base plate is between 80 and 400°C, preferably between 90 and 350°C and more preferably between 200 and 300°C, the temperature of the fluidizing air about 5 cm above the base plate is between 60 and 120°C, preferably between 65 and 100°C and more preferably between 70 and 90°C and the air exit temperature is between 60 and 120°C, preferably below 100°C and more preferably between 70 and 90°C. 5
12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that the granules are discharged from the fluidized bed via a grading stage. 15

Revendications

1. Procédé de production de granulés tensioactifs anioniques dotés d'un pouvoir lavant et nettoyant, par neutralisation de surfactifs anioniques sous leur forme acide, caractérisé en ce que la phase liquide des tensioactifs anioniques sous leur forme acide est présentée en même temps que et en plus d'un composant liquide, qui est présent sous forme liquide à pâteuse à la pression normale et à des températures comprises entre 20 et 70 °C et qui renferme une suspension aqueuse de zéolithe, et est neutralisée avec un neutralisant en poudre dans un lit fluidisé, de manière discontinue ou continue, de préférence continue, en étant simultanément granulée, les granulés obtenus étant séchés simultanément si on le souhaite. 20
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre dans la pâte, un surfactif anionique sous sa forme acide ou un mélange de tensioactifs appartenant au groupe des surfactifs anioniques sous leur forme acide, de préférence des acides alkyl(en C₈-C₂₂)sulfoniques, en particulier des acides alkylsulfoniques gras, des acides alkyl(en C₉-C₁₃)benzènesulfoniques et des esters méthyliques d'acides gras sulfoniques sous leur forme acide, en association avec des tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et/ou cationiques, en particulier des surfactifs anioniques et/ou des alcools gras éthoxylés liquides comportant 2 à 8 groupes d'oxyde d'éthylène par mol d'alcool. 35
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme neutralisant pulvérulent, de l'hydroxyde ou du carbonate de métal alcalin pulvérisé, l'utilisation de sels de sodium et de potassium, en particulier de carbonate de sodium et de potassium étant préférée, et le neutralisant étant mis en oeuvre au moins en quantités 40

stoechiométriques, par exemple en rapports molaire entre le neutralisant et le surfactif anionique sous forme acide de 0,5:1 à 120:1, de préférence d'au moins 10:1 et en particulier, de 20:1 à 110:1, en présence d'autres matières solides, de préférence de 0,5:1 à 10:1 et en particulier, de 1:1 à 5:1

4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composant liquide introduit en plus des surfactifs anioniques sous forme acide, renferme des tensioactifs anioniques et/ou non ioniques, de préférence des tensioactifs anioniques, qui sont présents comme pâte aqueuse.
5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on introduit dans le procédé comme autres supports pulvérulents, des matières solides, qui sont de préférence des ingrédients usuels de produits de lavage et de nettoyage, en particulier des sulfates de métaux alcalins, des silicates de métaux alcalins cristallins et amorphes, des silicates lamellaires, tels que la zéolithe et des sels d'acides polycarboxyliques.
6. Procédé selon une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'on introduit dans le procédé un composant liquide non tensioactif, qui renferme des constituants de nature organiques et/ou inorganique, et dont le point d'ébullition se situe de préférence sous pression normale en deçà de 250 °C, de préférence en deçà de 200 °C et en particulier, entre 60 et 180 °C.
7. Procédé selon une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'on introduit dans le procédé un agent de blanchiment, de préférence un agent de blanchiment peroxydique, par exemple du perborate ou du percarbonate et en particulier de l'eau oxygénée, ainsi qu'éventuellement un activateur de blanchiment.
8. Procédé selon une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'on introduit dans le procédé des constituants liquides, pâteux ou solides, qui améliorent la solubilité.
9. Procédé selon une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que l'on utilise la chaleur de neutralisation pour le séchage.
10. Procédé selon une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que les surfactifs anioniques sous leur forme acide et les autres composants sont introduits simultanément ou successivement dans le lit fluidisé via une ou plusieurs buses, tandis que les supports solides, que représentent le neutralisant et éventuellement d'autres matières solides, peuvent être saupoudrés via une ou plusieurs canali-

sations, simultanément ou successivement, de préférence par voie pneumatique, le neutralisant étant saupoudré comme première matière solide.

- 5 11. Procédé selon une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la vitesse de l'air turbulent est comprise entre 1 et 8 m/s, de préférence entre 1,5 et 5,5 m/s, la température de l'air du fond est comprise entre 80 et 400 °C, de préférence entre 90 et 350 °C, en particulier entre 200 et 300 °C, la température de l'air turbulent à environ 5 cm au-dessus de la plaque de fond atteint 60 à 120 °C, de préférence 65 à 100 °C et en particulier 70 à 90 °C, et la température de sortie de l'air est comprise entre 60 et 120 °C, de préférence inférieure à 100 °C et en particulier, comprise entre 70 et 90 °C.
- 10
- 15
- 20 12. Procédé selon une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le déchargement des granulés du lit fluidisé se déroule via un criblage.