

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 337 330 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
15.05.1996 Patentblatt 1996/20

(51) Int Cl.⁶: **C11D 11/02**

(21) Anmeldenummer: **89106222.6**

(22) Anmeldetag: **08.04.1989**

(54) Verfahren zur Erhöhung der Dichte sprühgetrockneter, phosphatreduzierter Waschmittel

Process for increasing the density of spray-dried detergents with a reduced phosphate content

Procédé pour augmenter la densité des détergents séchés par pulvérisation et contenant peu de phosphate

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

(30) Priorität: **15.04.1988 DE 3812530**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.10.1989 Patentblatt 1989/42

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

(72) Erfinder:
• **Jacobs, Jochen, Dr.**
D-5600 Wuppertal 1 (DE)

- **Jahnke, Ulrich, Dr.**
D-4019 Monheim (DE)
- **Jung, Dieter, Dr.**
D-4010 Hilden (DE)
- **Löffelmann, Rudolf**
D-4018 Langenfeld (DE)
- **Adler, Wilfried, Dr.**
D-5657 Haan (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 120 492 **US-A- 3 360 865**
US-A- 4 006 110 **US-A- 4 320 105**

EP 0 337 330 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

Sprühgetrocknete Waschmittel üblicher Zusammensetzung weisen, je nach Zusammensetzung und Arbeitsweise, im allgemeinen Schüttgewichte von 250 bis 450 g/l (Gramm pro Liter) und nur in Ausnahmefällen von 480 g/l auf. In neuerer Zeit haben Pulver mit höheren Schüttgewichten, beispielsweise von 550 bis 750 g/l in zunehmendem Maße an Interesse gefunden, da sie weniger Verpackungsmaterial erfordern und somit eine Rohstoffersparnis sowie eine Abfallreduzierung ermöglichen.

Es sind darüberhinaus sprühgetrocknete Waschmittel mit Schüttgewichten zwischen 550 und 900 g/l und Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt, z. B. aus EP 120 492 (US 45 52 681) jedoch handelt es sich um spezielle, an nichtionischen Tensiden reiche Zusammensetzungen. Ein Zusatz an anionischen Tensiden, insbesondere Seifen, bewirkt eine starke Abnahme des Schüttgewichts auf Werte unter 500 g/l. Auch eine Aufbau-Granulation einzelner Waschmittelbestandteile unter Zusatz von Granulierflüssigkeiten, wie Wasser oder Alkalisilikat-Lösungen, begünstigt hohe Schüttgewichte. Die Granulierung mit Wasser erfordert aber in aller Regel die Anwesenheit größerer Anteile an Kristallwasser bindenden Salzen, meist von Phosphaten wie Tripolyphosphat oder von Soda. Dies bedeutet jedoch ebenfalls eine Einschränkung hinsichtlich der Rezepturfreiheit und erschwert die Herstellung P-freier oder P-armer Waschmittel. Auch das Aufsprühen von nichtionischen Tensiden auf sprühgetrocknete oder granuliert Pulver erhöht dessen Schüttgewicht, jedoch bleibt die Zunahme im allgemeinen gering. Sofern größere Anteile davon angewendet werden, besteht jedoch die Gefahr, daß die Granulate klebrig werden, sofern nicht speziell zusammengesetzte Basis-Pulver mit hoher Saugfähigkeit eingesetzt werden, was ebenfalls die Rezepturfreiheit einengt.

Die DE-A-25 48 639 lehrt ein Verfahren zur Schüttgewichtserhöhung von granulierten oder sprühgetrockneten Waschmitteln in einer Vorrichtung, die in der Fachwelt unter der Bezeichnung "Marumerizer" bekannt ist und normalerweise dafür verwendet wird, extrudierte Teilchen von unregelmäßiger Gestalt abzurunden. Dieses Gerät besteht aus einem senkrecht stehenden Zylinder mit glatten Seitenwänden und einem oberflächlich aufgerauten Drehteller, der im unteren Bereich des Zylinders rotiert. Die Vorrichtung ist in erster Linie für intermittierenden Betrieb bestimmt. Die größten verfügbaren Anlagen dieser Art mit einem Durchmesser des Drehtellers von ca. 1 m vermögen nur eine Charge von maximal 45 bis 50 kg Turmpulver aufzunehmen. Bei einer Verweilzeit von ca. 10 Minuten des Pulvers in der Vorrichtung gemäß Beispiel 3 der zitierten DE-A ist der Durchsatz, bezogen auf eine durchschnittliche Stundenleistung eines mittleren Sprühturmes von 5 bis 25 t (Tonnen) viel zu gering, bzw. es bedürfte einer sehr großen Zahl von ständig in Betrieb befindlichen "Marumerizern", um mit der Turmleistung Schritt halten zu können. Andererseits ist es unökonomisch, den Turm einschließlich dem aufwendigen Beheizungssystems nur intermittierend zu betreiben und damit an die geringe Leistung des Granulators anzupassen. Es ist auch nicht zweckmäßig, den Turm nur sporadisch für die Produktion des Vorgranulates zu verwenden, dieses zu bevorraten und den Turm in der Zwischenzeit anderweitig zu nutzen. Die DE-A-25 48 639 lehrt nämlich, daß das Vorgranulat bzw. Sprühpulver kurzfristig, d. h. innerhalb weniger Minuten, im "Marumerizer" weiter verarbeitet werden muß, um eine nennenswerte Pulververdichtung zu erzielen.

Es bestand daher die Aufgabe, die geschilderten Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren zu entwickeln, das kontinuierlich arbeitet, höhere Durchsatzmengen und kürzere Verweilzeiten erlaubt, eine größtmögliche Flexibilität hinsichtlich der Menge, der physikalischen Beschaffenheit und der Zusammensetzung der Sprühpulver sowie des Produktionszeitpunktes gewährleistet sowie einen geringeren Investitions- und Energieaufwand erfordert.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Aufgaben gelöst werden, ist ein Verfahren zur Erhöhung der Dichte einer sprühgetrockneten, phosphatreduzierten Waschmittelkomponente mit einem Gehalt an

- A) 4 bis 20 Gew.-% mindestens eines anionaktiven Tensids,
- B) 2 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,
- C) 20 bis 50 Gew.-% mindestens einer Buildersubstanz,
- D) 3 bis 25 Gew.-% Waschkalkalien,
- E) 0 bis 30 Gew.-% an sonstigen, der Heißsprühtrocknung zugänglichen Waschmittelbestandteilen,

dadurch gekennzeichnet, daß man das sprühgetrocknete, ein Schüttgewicht von wenigstens 350 g/Liter aufweisende Pulver kontinuierlich in eine zylindrische, horizontal angeordnete oder leicht gegen die Horizontale geneigte Mischtrommel mit glatter Innenwand einführt, in welcher axial eine Welle rotiert, die mit radial angeordneten Schlagwerkzeugen ausgestattet ist, deren Länge (gerechnet von der Mittelachse) 80 % bis 98 % des Innenradius der Trommel beträgt, und daß man die Rotationsgeschwindigkeit der Welle so reguliert, daß bei einer mittleren Verweilzeit des Pulvers in der Trommel von 10 bis 60 sec. und konstantem Pulverdurchsatz die Froude-Zahl zwischen 50 und 1 000 liegt, wobei man höchstens den halben Anteil des nichtionischen Tensids, höchstens jedoch 5 Gew.-% (auf das Mittel bezogen) in dem sprühgetrockneten Pulver einbringt und den übrigen Anteil des nichtionischen Tensids in flüssiger Form in den Mischer einführt.

Die Mittel enthalten als Komponente (A) 4 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% mindestens eines anionischen

Tensids aus der Klasse der Seifen, Sulfonate und Sulfate.

Geeignete Seifen leiten sich von natürlichen oder synthetischen, gesättigten oder einfach ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen ab. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C_{12-18} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise beträgt ihr Anteil 8 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Mittel.

Brauchbare Tenside vom Sulfonatyp sind lineare Alkylbenzolsulfonate (C_{9-13} -Alkyl) und Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxylalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation erhältlich sind, sowie alphasulfonierte hydrierte Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren und deren Methyl- oder Ethylester sowie deren Gemische.

Geeignete Tenside vom Sulfatyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d.h. aus Fettalkoholen, wie z.B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10-18} -Oxoalkoholen sowie die Schwefelsäureester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 3 Mol Ethylenoxid ethoxylierten primären Alkohole bzw. Alkylphenole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Sulfonatgruppen enthaltende Tenside sind bevorzugt und unter diesen wiederum die Alkylbenzolsulfonate, Alpha-Sulfofettsäureestersalze und die Alpha-Sulfofettsäureester-disalze. Die anionischen Tenside liegen üblicherweise in Form ihrer Natriumsalze vor. Ihr Anteil, bezogen auf das Mittel, beträgt vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside (Komponente B) sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Mol Ethylenoxid (EO) an 1 Mol einer Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole verwendbar. Geeignete nichtionische Tenside leiten sich von primären Alkoholen ab, z. B. Kokos- oder Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Oxoalkohol, oder von sekundären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Bevorzugt werden Kombinationen von wasserlöslichen nichtionischen Tensiden (Komponente B1) und wasserunlöslichen bzw. in Wasser dispergierbaren nichtionischen Tensiden (Komponente B2) eingesetzt. Zur Komponente B1 zählen solche mit 6 bis 15 EO und einem HLB-Wert von mehr als 11, zur Komponente B2 solche mit 2 bis 6 EO und einem HLB-Wert von 11 oder weniger. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Komponente B2 vollständig dem bereits sprühgetrockneten Pulver im Mischer zuzumischen. Die Komponente B1 kann sowohl ganz oder teilweise mitversprüht werden als auch gänzlich oder teilweise im Mischer zudosiert werden.

Die nichtionischen Tenside können auch Propylenglykolether-Gruppen (PO) aufweisen. Diese können endständig angeordnet oder statistisch mit den EO-Gruppen verteilt sein. Bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind solche vom Typ $R-(PO)_x-(EO)_y$, worin R für den hydrophoben Rest steht, x Zahlen von 0,5 bis 3 und y Zahlen von 3 bis 20 bedeuten.

Als nichtionische Tenside kommen gegebenenfalls auch Ethoxylate von Alkylphenolen, 1,2-Diolen, Fettsäuren und Fettsäureamiden sowie Blockpolymere aus Polypropylenglykol und Polyethylenglykol bzw. alkoxylierte Alkylen-diamine (Typ Pluronic und Tetronics) in Betracht. Weiterhin lassen sich die vorbeschriebenen nichtionischen Tenside vom EO-Typ teilweise durch Alkylpolyglycoside ersetzen. Geeignete Alkylpolyglycoside weisen beispielsweise einen C_{8-16} -Alkylrest und eine oligomeren Glycosidrest mit 1,5 bis 6 Glucosegruppen auf. Tenside vom Alkylglycosid-Typ sind vorzugsweise in dem sprühgetrockneten Pulver inkorporiert.

Der Gehalt der Mittel an nichtionischen Tensiden bzw. nichtionischen Tensidgemischen beträgt 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

Die Komponente (C) besteht aus feinkristallinen, synthetischen, wasserhaltigen Zeolithen vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 22 24 837) aufweisen. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 μm . Der Gehalt der Mittel an diesen Zeolithen beträgt 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%. Der Zeolith kann zum überwiegenden Teil oder auch vollständig in den Sprühansatz inkorporiert und mitversprüht werden. Vorteilhafter ist es, wenn ein Teil davon während des Mischprozesses in pulvriger Form zugesetzt wird. Dieser Anteil kann bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, betragen. Vorzugsweise beträgt er 1 bis 4 Gew.-%. Diese Arbeitsweise führt zu einer weiteren Erhöhung des Schüttgewichtes und verbessert gleichzeitig das Rieselverhalten des Mittels.

Der Zeolith wird vorzugsweise zusammen mit polyanionischen Co-Buildern verwendet. Hierzu zählen Verbindungen aus der Klasse der Polyphosphonsäuren sowie der homo- bzw. copolymeren Polycarbonsäuren, abgeleitet von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und olefinischen ungesättigten, copolymerisierbaren Verbindungen.

Als bevorzugte Phosphonsäuren bzw. phosphonsaure Salze werden 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylen-diamintetramethylenphosphonat (EDTMP) und Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat, meist in Form ihrer Natriumsalze sowie ihre Gemische eingesetzt. Die eingesetzten Mengen, als freie Säure berechnet, betragen üblicherweise

bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%.

Weitere geeignete Co-BUILDER sind Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Nitrilotriessigsäure, ferner Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen. Sie liegen im allgemeinen in Form der Natriumsalze vor. Ihr Anteil kann bis zu 2 Gew.-%, im Falle der Nitrilotriessigsäure bis 10 Gew.-% betragen.

Weitere brauchbare Co-BUILDER sind Homopolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure und Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether beziehungsweise Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 70 Molprozent, vorzugsweise weniger als 60 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure beziehungsweise Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B 1 charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 50 bis 90 Gewichtsprozent Acrylsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 60 bis 85 Gewichtsprozent Acrylsäure und 40 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen und die ein Molekulargewicht zwischen 30 000 und 120 000 aufweisen.

Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4 144 226 und 4 146 495 beschrieben sind und durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu den Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten bzw. Acroleineinheiten aufgebaut.

Der Anteil der (co-)polymeren Carbonsäuren bzw. ihrer Salze kann, auf Säure bezogen, bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% betragen.

Die genannten Co-BUILDER verhindern aufgrund ihrer komplexierenden und fällungsverzögernden Eigenschaften (sogen. Threshold-Effekt) die Ausbildung von Faserinkrustationen und verbessern die schmutzlösenden und schmutzdispergierenden Eigenschaften der Mittel.

Die Mittel sind vorzugsweise phosphatfrei. In den Fällen, in denen dies aus ökologischen Gründen unbedenklich bzw. zulässig ist, kann jedoch ein Teil des Zeoliths und ein Teil der Co-BUILDER auch durch Polyphosphate, insbesondere Natriumtripolyphosphat (Na-TPP) ersetzt werden. Der Gehalt an Na-TPP soll jedoch nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% und insbesondere 0 bis höchstens 5 Gew.-% betragen. Das Na-TPP kann über den Sprühansatz mitversprüht werden, wobei in der Regel eine partielle Hydrolyse zu Pyrophosphat und Orthophosphat eintritt. Es kann daher vorteilhaft sein, es in pulvriger Form zusammen mit dem gesprühten Pulver in den Mischer einzugeben und zusammen mit diesem zu verarbeitet werden.

Geeignete Waschalkalien (Komponente D) sind Alkalimetallsilicate, insbesondere Natriumsilicate der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ bis $1 : 3,5$, vorzugsweise $1 : 2$ bis $1 : 3,35$. Ihr Anteil in den Mitteln kann 0,5 bis 6 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-% betragen. Das Natriumsilikat verbessert die Kornstabilität und die Kornstruktur der pulverförmigen bzw. granularen Mittel und wirkt sich günstig auf das Einspül- und Lösungsverhalten der Mittel bei Eingabe in Waschautomaten aus. Außerdem wirkt es antikorrosiv und verbessert das Waschvermögen. Zwar ist bekannt, daß größere Anteile, d.h. solche von mehr als 2 bis 3 Gew.-% an Alkalisilikaten in zeolithhaltigen Waschmitteln zu einem Agglomerieren der Zeolithpartikel führen, die sich auf den Textilien absetzen und deren Aschewert erhöhen und das Aussehen beeinträchtigen können. Bei Anwesenheit von Co-BUILDERN, insbesondere (co-)polymeren Carbonsäuren wird dieser nachteilige Einfluß jedoch weitgehend aufgehoben, und der aus den genannten Gründen erwünschte Gehalt an Natriumsilikat kann ohne die genannten Nachteile angehoben werden.

Als weitere Waschalkalien (Komponente D) kommt ferner Natriumcarbonat in Frage, dessen Anteil bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 12 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% beträgt. Die Gesamtmenge an Natriumsilikat und Natriumcarbonat beträgt 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 7 bis 12 Gew.-%.

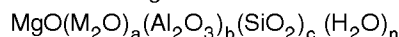
Zu den sonstigen Bestandteilen (Komponente E), deren Anteil 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% beträgt, zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze, wie Natriumsulfat und Wasser.

Als Bestandteil dieser Komponente (E) können die Mittel Vergrauungsinhibitoren enthalten, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Geeignet sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methylcarboxymethylcellulose. Geeignet sind ferner Gemische verschiedener Celluloseether, insbesondere Gemische aus Carboxymethylcellulose und Methylcellulose bzw. Methylhydroxyethylcellulose. Ihr Anteil beträgt vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%.

Geeignete optische Aufheller sind Alkalisalze der 4,4-Bis-(2''-anilino-4''-morpholino-1,3,4-triazinyl-6''-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe tragen. Weiterhin kommen Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in Frage, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis-(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls und 4-(4-Chlorstryryl-4'-(2-sul-

fostyryl)-diphenyls. Sie sind üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% anwesend.

Als textilweichmachende Zusätze eignen sich Schichtsilikate aus der Klasse der Bentonite und Smectite, z.B. solche gemäß DE 23 34 899 und EP 26 529. Geeignet sind ferner synthetische feinteilige Schichtsilikate mit smectit-ähnlicher Kristallphase und verringertem Quellvermögen der Formel



mit M = Natrium, gegebenenfalls zusammen mit Lithium mit der Maßgabe, daß das Molverhältnis Na/Li wenigstens 2 beträgt, $a = 0,05$ bis $0,4$, $b = 0$ bis $0,3$, $c = 1,2$ bis 2 und $n = 0,3$ bis 3 , wobei $(\text{H}_2\text{O})_n$ für das in der Kristallphase gebundene Wasser steht. Geeignet sind ferner synthetische Schichtsilikate, die nach Suspension in Wasser (16°dH , Raumtemperatur) ein Quellvermögen - bestimmt als Quotient des Sedimentvolumens (V_s)/Gesamtvolumen (V) nach vorheriger Behandlung mit überschüssiger Sodalösung, sorgfältigem Waschen und 20 Stunden nach Aufschlammung in 9 Gewichtsteilen Wasser/ein Gewichtsteil Schichtsilikat - von V_s/V kleiner als $0,6$, insbesondere kleiner als $0,4$ besitzen, sowie synthetische Schichtsilikate, die mischkristallin ausgebildet sind und dabei strukturbestimmende saponit- und/oder hectoritähnliche Kristallphasen aufweisen, welche in unregelmäßiger Anordnung mit kristallinem Alkalipoly-silikat durchsetzt sind. Derartige Schichtsilikate sind in DE 35 26 405 näher gekennzeichnet. Der Gehalt an Schichtsilikaten kann beispielsweise 5 bis 20 Gew.-% betragen.

Als weichmachende Zusätze eignen sich auch langkettige Fettsäurealkanamide bzw. -dialkanolamide sowie Umsetzungsprodukte von Fettsäuren oder Fettsäurediglyceriden mit 2-Hydroxyethyl-ethylendiamin sowie quartäre Ammoniumsalze, die 1 bis 2 Alkylketten mit 12 - 18 C-Atomen und 2 kurzkettige Alkylreste bzw. Hydroxyalkylreste, vorzugsweise Methylreste, enthalten. Diese weichmachenden Zusätze werden dem Pulver vorzugsweise zusammen mit den nichtionischen Tensiden im Mischer zugesetzt, beispielsweise in Anteilen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel.

Die Sprühtrocknung der zu verarbeitenden Pulver erfolgt in an sich bekannter Weise durch Versprühen eines Slurry unter hohem Druck mittels Düsen und Entgegenleiten heißer Verbrennungsgase in einem Trockenturm.

Das sprühgetrocknete, den Trockenturm verlassende Pulver (im folgenden kurz als "Turmpulver" bezeichnet) soll im Interesse einer gewünschten hohen Enddichte eine Anfangsdichte (Litergewicht) von wenigstens 350 g/l aufweisen. Vorzugsweise beträgt die Dichte des Turmpulvers mindestens 400 g/l. Spezifisch leichte Turmpulver, beispielsweise solche mit einem Gehalt an Zeolith, lassen sich stärker verdichten als solche, die bereits eine höhere Anfangsdichte aufweisen, jedoch erreichen sie insgesamt ein geringeres Endgewicht als relativ schwere Turmpulver.

Hinsichtlich der Korngröße bzw. des Kornspektrums des Turmpulvers bestehen keine besonderen Anforderungen. Vielmehr lassen sich nach dem Verfahren Pulver mit einem breiten wie mit engem Kornspektrum verarbeiten. Es ist auch nicht erforderlich, zuvor Grobanteile aus dem Turmpulver auszusieben, so wie dies bei konventionellen Pulvern erforderlich ist. Das Verfahren bewirkt vielmehr, daß grobe Anteile zerkleinert, lockere voluminöse Bestandteile verdichtet, unregelmäßig geformte abgerundet und Feinstanteile kompaktiert werden. Insgesamt bewirkt das Verfahren eine Verringerung der mittleren Korngröße.

Die den Turm verlassenden Pulver können sofort in der erfindungsgemäßen Weise verarbeitet werden. Die Temperatur des Pulvers ist an sich nicht kritisch, insbesondere dann nicht, wenn es gut durchgetrocknet ist, d.h. wenn sein Wassergehalt dem theoretischen Wasserverbindevermögen entspricht oder darunter liegt. Bei plastischen, insbesondere wasserreicheren Pulvern, sollte sie jedoch 50°C , vorzugsweise 40°C , nicht übersteigen, so wie sie sich im allgemeinen einstellt, wenn man das Pulver pneumatisch fördert. Das Pulver kann aber auch beliebig lange zwischen-gelagert werden, was aber im allgemeinen nur bei Produktionsunterbrechungen eine Rolle spielt. Vorteilhaft ist stets ein kontinuierlicher Materialfluß, wozu sich das erfindungsgemäße Verfahren auf Grund der kontinuierlichen Arbeitsweise besonders eignet.

Das Pulver soll rieselfähig sein und nicht kleben. Jedoch ist auch die Verarbeitung leicht klebender Pulver möglich, wenn man gleichzeitig wasserlösliche, Feuchtigkeit adsorbierende Salze oder ein feinteiliges Adsorptionsmaterial in den Mischer einführt. Geeignete Salze sind z.B. Natriumsulfat, Soda oder Phosphate bzw. Polyphosphate, die in Anteilen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% zugemischt werden können. Geeignete Adsorptionsmittel sind Zeolith und feinteilige Kieselsäure. Bevorzugt wird feinteiliger, d.h. eine Teilchengröße von maximal $10\text{ }\mu\text{m}$ aufweisender Zeolith NaA in Anteilen bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% zugesetzt.

Die für die Ausübung des Verfahrens verwendete Mischvorrichtung besteht aus einer länglichen Mischtrommel von im wesentlichen zylindrischer Gestalt, die horizontal oder mäßig absteigend gegen die Horizontale gelagert ist und mit mindestens einem Einfüllstutzen bzw. -trichter sowie einer Austragsöffnung ausgestattet ist. Im Inneren ist eine zentrale, drehbare Welle angeordnet, die mehrere radial ausgerichtete Schlagwerkzeuge trägt. Diese sollen beim Rotieren einen gewissen Abstand von der glatten Innenwand der Trommel aufweisen. Die Länge der Schlagwerkzeuge soll 80 % bis 98 %, vorzugsweise 85 % bis 95 % des Innenradius der Mischtrommel betragen.

Die Form der Schlagwerkzeuge kann beliebig sein, d.h. sie können gerade oder abgewinkelt, von einheitlichem Querschnitt oder an ihren Enden zugespitzt, abgerundet oder verbreitert sein. Ihr Querschnitt kann kreisförmig oder eckig mit abgerundeten Kanten sein. Auch können verschieden geformte Werkzeuge kombiniert werden. Bewährt

haben sich solche mit tropfen- bis keilförmigem Querschnitt, wobei eine flache, bzw. abgerundete Fläche in die Drehrichtung weist, da mit solchen Werkzeugen der Verdichtungseffekt gegenüber dem Zerkleinerungseffekt überwiegt. Die Werkzeuge können zwecks Vermeidung von Unwuchten diametral paarweise oder sternförmig an der Welle angebracht sein. Als vorteilhaft hat sich eine spiralförmige Anordnung erwiesen. Die Zahl der Werkzeuge ist nicht kritisch, jedoch empfiehlt es sich im Interesse eines hohen Wirkungsgrades sie im Abstand von 5 bis 25 cm anzuordnen. Weiterhin ist es vorteilhaft, sie drehbar auf der Welle zu montieren, wodurch man die Möglichkeit hat, die horizontale Förderung des Mischgutes dadurch zu beeinflussen, daß man eine ebene Seitenfläche der Werkzeuge unter einem schrägen Winkel in Richtung des Materialflusses einstellt. Die Gestalt der Werkzeuge braucht auch nicht einheitlich zu sein, vielmehr ist es möglich, Werkzeuge mit mehr verdichtender und mehr fördernder Wirkung im Wechsel anzuordnen.

Das Fördern des Mischgutes im Mischer kann auch durch zusätzliche Förderschaukeln bewerkstelligt bzw. beschleunigt werden. Diese Förderschaukeln können einzeln oder paarweise zwischen den Mischwerkzeugen angeordnet sein. Der Grad der Förderung kann durch den Anstellwinkel der Schaukeln reguliert werden.

Der Innenradius des Mixers beträgt, in Abhängigkeit vom gewünschten Durchsatz, zweckmäßigerweise 10 bis 60, vorzugsweise 15 bis 50 cm, seine Innenlänge 70 bis 400 cm, vorzugsweise 80 bis 300 cm und das Verhältnis von Innenlänge zu Innenradius 4 : 1 bis 15 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 10 : 1. Bei diesen Abmessungen beträgt die Zahl der Schlagwerkzeuge üblicherweise 10 bis 100, meist 20 bis 80. Die Innenwand des Zylinders soll blank sein, um ein unerwünschtes Ankleben des Pulvers zu vermeiden. Bei kleineren Abmessungen liegt die Umdrehungsgeschwindigkeit der Welle unter der Berücksichtigung der Froude-Zahl oberhalb 800 Upm (Umdrehungen pro Minute), meist zwischen 1 000 und 3 000 Upm. Bei größeren Mixern kann sie entsprechend reduziert werden.

Die Verweilzeit des Pulvers im Mischer richtet sich nach der Leistungsfähigkeit der Anlage und nach der Größe des angestrebten Effektes. Sie soll nicht weniger als 10 sec und nicht mehr als 60 sec betragen. Vorzugsweise liegt sie bei 20 bis 50 sec. Sie läßt sich durch die Neigung des Mixers, durch die Form und Anordnung der Schlag- und Förderwerkzeuge und in gewissem Maße auch durch die Menge des zugeführten und entnommenen Pulvers beeinflussen. So läßt sich durch eine Verkleinerung des Ausgangsquerschnittes ein gewisser Rückstau und damit eine Verlängerung der Verweilzeit in dem Mischer bewirken. Der Mischer soll so betrieben werden, daß nach der Anlaufzeit ein konstanter Pulverdurchsatz erfolgt, d.h. daß die Menge des zugeführten und des entnommenen Pulvers jederzeit gleichgroß und konstant ist.

Ein wesentliches Maß für den Betrieb des Mixers ist die Froude-Zahl, eine dimensionslose Zahl, die durch die Beziehung

$$\frac{w^2 \cdot r}{g}$$

gegeben ist (w = Winkelgeschwindigkeit, r = Länge der Werkzeuge ab Mittelachse, g = Erdbeschleunigung). Die Froude-Zahl soll 50 bis 1 200, vorzugsweise 100 bis 800 und insbesondere 250 bis 500 betragen.

Als Folge der mechanischen Bearbeitung kann sich das Pulver geringfügig erwärmen. Eine zusätzliche Kühlung ist jedoch im allgemeinen entbehrlich bzw. nur erforderlich, wenn das zugeführte Pulver bei erhöhter Temperatur zum Kleben neigt. Dieses Problem läßt sich jedoch vorteilhaft durch eine vorherige ausreichende Abkühlung des Turmpulvers, beispielsweise bei der pneumatischen Förderung, lösen.

Die Zuführung des nichtionischen Tensides in den Mischer erfolgt in den Bereich, in dem eine intensive mechanische Bearbeitung des Pulvers stattfindet. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Zuführungen in der Mischerwandung anzuordnen. Die sonst allgemeine übliche Anordnung kurzer Sprühdüsen in der hohlen Drehwelle macht bei niedrigen Rotationsgeschwindigkeiten den Einsatz von Sprühdüsen erforderlich, die mit Überdruck arbeiten bzw. nach dem Prinzip des Parfümzerstäubers mit Druckluft betrieben werden. Diese Arbeitsweise erfordert zusätzlich Aufwendungen für Druckpumpen bzw. Entstaubungsanlagen für die aus dem Mischer abgeführte Druckluft. Die Anordnung in der Mischerwandung erfordert keine vergleichbaren Investitionen. Das zugeführte nichtionische Tensid kann sich auf der Innenwandung ausbreiten und wird ständig von dem auf die Wandung auftreffenden Pulver aufgenommen, verteilt und adsorbiert. Sofern aufgrund konstruktiver Gegebenheiten das nichtionische Tensid über die hohe Drehwelle zugeführt werden muß, werden die an der Hohlwelle angeordneten Austrittsdüsen vorteilhaft soweit verlängert, daß sie bis in den Pulverstrom hineinragen. Aufgrund der erhöhten Fliehkräfte wird hierdurch eine druckluftfreie Förderung und Zerstäubung des nichtionischen Tensid ermöglicht, das dann von dem Pulverstrom verteilt und aufgenommen wird. Die Zahl der Zuführungen beträgt zweckmäßigerweise 1 bis 10, wobei sie bei einer Anordnung in der Zylinderwandung vorzugsweise seitlich im Bereich des aufsteigenden Pulverstromes angebracht sind. Bei mehreren hintereinander angeordneten Zuführungen sollte die letzte soweit vor der Auslaßöffnung installiert sein, daß das austretende nichtionische Tensid noch homogen verteilt wird.

Das nichtionische Tensid wird in flüssiger Form zugeführt. Höher-schmelzende Verbindungen werden zuvor aufgeschmolzen und bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes zugeführt. Auch das bewegte Pulver weist zweckmäßigerweise eine Mindesttemperatur auf, die im Bereich des Schmelzpunktes des nichtionischen Tensids bzw. dar-

über liegt. Dieser Temperaturbereich ist durch eine geeignete Produktführung im Anschluß an die Sprühtrocknung leicht einstellbar.

Das nichtionische Tensid kann insgesamt auf diese Weise in das Pulver eingebracht werden. Es ist auch möglich, einen Teil davon dem Sprühansatz zuzusetzen und nur den Rest über den Mischer einzugeben. Grundsätzlich sollen jedoch Tenside mit einem niedrigen Ethoxylierungsgrad (niedrigem HLB-Wert entsprechend Komponente B2) ausschließlich über den Mischer eingearbeitet werden. Der Anteil der über das Turmsprühpulver eingebracht wird, soll höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf nichtionisches Tensid, betragen. Zweckmäßigerweise werden 0,5 bis 6 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% des im Mittel enthaltenen nichtionischen Tensids über den Mischer eingebracht.

Werden die vorgenannten Bedingungen eingehalten, ist eine kontinuierliche, störungsfreie Verfahrensdurchführung mit hohen Durchsätzen möglich. Im Mischer läuft dabei ein Vorgang ab, der wie folgt beschrieben werden kann.

Das eingetragene Pulver wird von den rotierenden Schlagwerkzeugen mitgenommen und trifft auf die Mischereinwand, ohne an dieser jedoch haften zu bleiben, auch wenn dieser zwischenzeitlich mit einem dünnen Film von nichtionischen Tensiden belegt ist. Dieser Film wird ständig durch das lebhaft bewegte Pulver abgeführt und an diesem adsorbiert. Es bildet sich allenfalls kurzfristig ein dünner Pulverbelag, der sich jedoch ständig erneuert und immer wieder die blanke Innenfläche des Mixers zum Vorschein kommen läßt. Die Pulverpartikel beschreiben somit eine spiralförmige Bewegung vom Mischereingang zum Mischerausgang. Sofern das Pulver längere Zeit an der Innenwand haftet, so daß sich eine Pulverschicht ausbildet, die von den rotierenden Werkzeugen abgekratzt werden muß, ist das Pulver zu feucht bzw. zu klebrig oder auch zu warm bzw. die örtlich zudosierte Menge an nichtionischem Tensid ist zu hoch. Dieser nichtstationäre Zustand führt dazu, daß das Mischgut sich übermäßig erwärmt und der Mischer sich vollsetzt. Man kann der Entstehung solcher Beläge durch den beschriebenen Zusatz an Adsorptionsmitteln gegensteuern.

Die erhaltenen Produkte weisen gegenüber dem eingesetzten Turmpulver ein um 50 bis 200 g/l erhöhtes Schüttgewicht auf, sind ausgezeichnet rieselfähig und bedürfen keiner Nachbehandlung, insbesondere keiner Nach Trocknung und keines Absiebens vergrößerter oder klumpiger Agglomerate. Sie können daher unmittelbar nach dem Verlassen des Mixers, ggf. nach Zumischen weiterer Pulverbestandteile wie Bleichmittel (z.B. Natriumperborat als Monohydrat oder Tetrahydrat), Bleichaktivatoren (z.B. granuliertes Tetraacetythylendiamin), Enzymgranulate, Entschäumer (z.B. auf Trägermaterial aufgebrachte Silikon- oder Paraffin-Entschäumer), unmittelbar in die Versandbehälter abgefüllt werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, zwei oder mehrere getrennt hergestellte Turmpulver unterschiedlicher Zusammensetzung gemeinsam in dem Mischer zu behandeln oder nur eines davon zu verdichten und ein zweites nachträglich beizumischen.

Beispiele

Es wurde ein horizontal angeordneter Mischer verwendet, dessen zylindrischer Innenraum einen Radius von 15 cm und eine Innenlänge von 125 cm aufwies. Im Einlaufbereich (Länge 30 cm) waren an der Innenwelle mehrere Förderschaukeln spiralförmig angeordnet. In der anschließenden Mischstrecke zwischen Einlauf und Auslauf waren an der Innenwelle zunächst 5 zugespitzte, an ihren Enden abgewinkelte und anschließend 25 weitere Mischwerkzeuge spiralförmig angebracht, wobei letztere einen keilförmigen Querschnitt mit abgerundeten Ecken aufwiesen. Der Abstand der Werkzeuge zur Innenwand des Zylinders betrug 0,5 cm, woraus sich ein Verhältnis von Werkzeuglänge ab Mittelachse zur Innenwand des Mixers von 96,7 % des Innenradius ergab. Um die Förderwirkung zu unterstützen, waren zwischen den Mischwerkzeugen schräg gestellte Förderschaukeln (Gesamtzahl 10) in spiralförmiger Anordnung angebracht. In der Wandung des Mixers waren im 1. Drittel der Mischstrecke seitlich im Bereich des aufsteigenden Pulverstromes insgesamt 4 Zuführungen (Durchmesser ca. 10 mm) im gegenseitigen Abstand von 10 cm angeordnet, über welche das nichtionische Komponente (b) in den Mischer eingespeist wurde. Die Größe der Ausflußöffnung am Austrittsende des Mixers konnte mittels einer Klappe reguliert werden. In den folgenden Beispielen 1 bis 4 wurde diese Klappe so eingestellt, daß sich im kontinuierlichen Betrieb ein leichter Rückstau und damit ein gleichmäßiger Füllungsgrad im Mischer bildete. In den Beispielen 1 bis 4 betrug die Rotationsgeschwindigkeit ca. 1 500 Upm und die mittlere Verweilzeit betrug 20 bis 60 sec., im Durchschnitt 30 bis 40 sec. Der Mischer wurde mit sprühtrockneten Pulver beschickt, das nach Verlassen des Turmaustrags über eine pneumatische Förderanlage transportiert wurde und eine Temperatur von ca. 30 °C bzw. nach einer Zwischenlagerung von 20 bis 25 °C aufwies.

Die Zusammensetzung der Pulver, die Froude-Zahl und der Durchsatz in Tonnen pro Stunde (t/h) sowie das Littergewicht vor und nach der Behandlung sind der Tabelle I zu entnehmen.

In den Beispielen 1 bis 3 entfielen die Bestandteile a und d - k sowie das Wasser und der Hauptanteil des Natriumsulfats (Bestandteil l) auf das Turmsprühpulver. Das auf 45 °C erwärmte nichtionische Tensid (Bestandteil b) wurde mittels der seitlichen Zuführungen in den Mischer eingeführt. In den Beispielen 1 und 2 wurde in gleicher Weise ein Gemisch aus Bestandteil b und der Hauptmenge (2 Gew.-%) des Bestandteils c eingespeist. Der Rest des Bestandteils c (0,3 Gew.-%) war im Turmpulver enthalten. Der restliche Anteil des Natriumsulfats sowie die Minderbestandteile dienten als Granuliergrundlage und als Hüllsubstanzen für die unter o bis q aufgeführten Bestandteile. Diese wurden

zusammen mit dem Perborat (das mit dem Parfüm besprüht worden war) nachträglich dem behandelten Pulver zugemischt. Das dadurch erzielte Schüttgewicht des jeweiligen Fertiggemisches A ist ebenfalls angegeben (jeweils in g/Liter).

In einer weiteren Versuchsreihe wurden jeweils 2 % Zeolith aus der Turmpulver-Rezeptur eliminiert und statt dessen als Pulver während des Mischprozesses zugefügt. Es wurden Fertigprodukte B mit noch höherem Schüttgewicht erhalten.

Im Beispiel 4 wurden 43 Gewichtsteile Turmpulver, umfassend die Komponenten a, c, d, g, h, i, k sowie 52 % der Komponente e und 74 % der Komponente f mit 2 Gewichtsteilen der Komponente b im Mischer gemäß der in Beispiel 1 - 3 angegebenen Weise verarbeitet. Die übrigen Anteile der Komponenten e und f sowie Teile der Komponente l (Natriumsulfat, Wasser) lagen als sprühgetrocknetes Granulat vor, das mit dem Rest der Komponente b imprägniert war. Dieses Granulat (29 Gewichtsteile) wurde zusammen mit den Komponenten m bis r (28 Gewichtsteile), dem im Mischer behandelten Turmpulver (43 Gewichtsteile) nachträglich zugemischt. Es resultierte ein Pulvergemisch mit hervorragender Schüttfähigkeit, das keiner Nachbehandlung (Puderung) mit feinteiligem Zeolith bedurfte.

Die Abkürzungen bedeuten:

Na-ABS	Natriumdodecylbenzolsulfonat (C ₁₀₋₁₃)
FA + x EO	Fettalkohol + x Mol angelagertes Ethylenoxid
STP	Natrium-tripolyphosphat (wasserfrei)
AA-MA	Acrylsäure : Maleinsäure 3 : 1 (MG 70 000)
Phosphonat	Ethylendiamin-tetramethylenphosphonsäure-Na ₆ -Salz
NTA	Nitilotriessigsäure-Na ₃ -Salz
TAED	Tetraacetylenethyldiamin

Die Pulver erwiesen sich als gut schüttfähig, nicht staubend und lösten sich sowohl beim Einstreuen in Haushalts- waschmaschinen schnell, ohne Klumpenbildung und rückstandsfrei. Bei einem Rütteltest, mit dem eine mechanische Belastung beim Transport der Packungen simuliert wurde, trat keine Entmischung der Pulverkomponenten ein.

Zusammensetzung	1	2	3	4
a Na - ABS	7,0	6,9	7,0	7,0

	b	C ₁₂₋₁₄ -FA + 3 EO	2,5	4,1	4,25	4,3
5	c	C ₁₂₋₁₈ -FA + 7 EO	2,3	2,3	-	0,3
	d	Seife	0,5	0,5	0,8	0,8
10	e	Zeolith NaA	25,0	24,6	26,4	25,5
	f	AA-MA-Copolymer	4,0	3,9	4,0	4,0
	g	Phosphonat	0,6	0,6	0,2	0,2
15	h	NA ₂ CO ₃	7,0	6,9	14,3	9,3
	i	NA ₂ O · 3,3 SiO ₂	2,1	2,1	1,7	2,1
	j	Celluloseether	1,1	1,1	0,7	0,9
20	k	opt. Aufheller	0,1	0,1	0,2	0,2
	l	Na-Sulfat, Wasser und Minderbestandteile	Rest	Rest	Rest	Rest
25	m	NaBO ₃ · 4H ₂ O	-	-	15,0	25,0
	n	NaBO ₃ · H ₂ O	10,0	9,8	5,0	-
30	o	TAED	3,5	3,4	2,0	2,0
	p	Enzym	0,5	0,5	0,5	0,6
	q	Silikon	0,2	0,2	0,2	0,2
35	r	Parfüm	0,2	0,2	0,2	0,2
40	<u>Durchsatz (t/h)</u>		<u>1,5</u>	<u>1,5</u>	<u>1,0</u>	<u>1,6</u>
	<u>Froude-Zahl</u>		<u>365</u>	<u>360</u>	<u>385</u>	<u>350</u>
	<u>Schüttgewicht (g/l)</u>					
45	TP vor Verdichtung		590	588	528	420
	TP nach Verdichtung		630	633	631	510
	Fertiggemisch A		635	680	660	712
50	Fertiggemisch B		640	709	680	-

55 Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Dichte einer sprühgetrockneten phosphatreduzierten Waschmittelkomponente mit einem Gehalt an

- A) 4 bis 20 Gew.-% mindestens eines anionaktiven Tensids,
- B) 2 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,
- C) 20 bis 50 Gew.-% mindestens einer Buildersubstanz,
- D) 3 bis 25 Gew.-% Waschkalkalien,
- E) 0 bis 30 Gew.-% an sonstigen, der Heißsprühtrocknung zugänglichen Waschmittelbestandteilen,

dadurch gekennzeichnet, daß man das sprühgetrocknete, ein Schüttgewicht von wenigstens 350 g/l aufweisende Pulver kontinuierlich in eine zylindrische, horizontal angeordnete oder leicht gegen die Horizontale geneigte Misch-
trommel mit glatter Innenwand einführt, in welcher axial eine Welle rotiert, die mit radial angeordneten Schlag-
werkzeugen ausgestattet ist, deren Länge (gerechnet von der Mittelachse) 80% bis 98% des Innenradius der
Trommel beträgt, und daß man die Rotationsgeschwindigkeit der Welle so reguliert, daß bei einer mittleren Ver-
weilzeit des Pulvers in der Trommel von 10 bis 60 sec. und konstantem Pulverdurchsatz die Froude-Zahl

$$\frac{w^2 \cdot r}{g}$$

(w = Winkelgeschwindigkeit, r = Länge der Werkzeuge ab Mittelachse, g = Erdbeschleunigung) zwischen 50 und
1200 liegt; wobei man höchstens den halben Teil des nichtionischen Tensids, höchstens jedoch 5 Gew.-% (auf
das Mittel bezogen) in das sprühgetrocknete Produkt einbringt und den übrigen Anteil des nichtionischen Tensids
in flüssiger Form in den Mischer einführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der rotierenden Werkzeuge 85% bis 96%
des Innenradius der Trommel beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schüttgewicht des zugeführten
Turmpulvers mindestens 400 g/l beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweilzeit des Pulvers
20 bis 50 sec. beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Froude-Zahl 100 bis 800 beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination aus wasserlösliche
nichtionische Tenside mit einem HLB-Wert von mehr als 11 (B1) und wasserunlösliche bzw. in Wasser dispergier-
bare nichtionische Tenside mit einem HLB-Wert von 11 oder weniger (B2) in dem Verfahren eingesetzt wird, wobei
Komponente (B1) sowohl ganz oder teilweise mitversprüht als auch gänzlich oder teilweise im Mischer zudosiert
wird und Komponente (B2) vollständig dem bereits sprühgetrockneten Produkt im Mischer zugemischt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf
die nichtionischen Tenside, an nichtionischen Tensiden über das Turmsprühpulver eingebracht werden, wobei 0,5
bis 6 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% der im Mittel enthaltenen nichtionischen Tenside über den Mischer
eingebracht werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Pulvers 50 °C
nicht überschreitet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Pulver 0,5 bis 3 Gew.-%
an feinteiligem trockenen Zeolith zumischt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man mehrere Pulverk-
omponenten gleichzeitig verarbeitet.

Claims

1. A process for increasing the density of a spray-dried, phosphate-reduced detergent component containing
 - A) 4 to 20% by weight of at least one anionic surfactant,
 - B) 2 to 20% by weight of at least one nonionic surfactant,

- C) 20 to 50% by weight of at least one builder,
- D) 3 to 25% by weight of washing alkalis,
- E) 0 to 30% by weight of other detergent constituents which lend themselves to hot spray drying,

characterized in that the spray-dried powder, which has an apparent density of at least 350 g/litre, is continuously introduced into a cylindrical, horizontally arranged or slightly inclined (to the horizontal) mixing drum with a smooth inner wall in which a shaft is mounted for axial rotation, being equipped with radially arranged impact tools of which the length (from the central axis) is between 80% and 98% of the internal radius of the drum and in that the rotational speed of the shaft is regulated in such a way that, for a mean residence time of the powder in the drum of 10 to 60 seconds and a constant powder throughput, the Froude index

$$\frac{w^2 \cdot r}{g}$$

(w = angular speed, r = length of the tools from the central axis and g = earth's acceleration)

is from 50 to 1200, at most half the nonionic surfactant, but at most 5% by weight (based on the detergent) being introduced into the spray-dried product and the remainder of the nonionic surfactant being introduced in liquid form into the mixer.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the length of the rotating tools is between 85% and 96% of the internal radius of the drum.
3. A process as claimed in claims 1 and 2, characterized in that the apparent density of the tower powder is at least 400 g/l.
4. A process as claimed in claims 1 to 3, characterized in that the mean residence time of the powder is from 20 to 50 seconds.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the Froude index is from 100 to 800.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that a combination of water-soluble nonionic surfactants with an HLB value above 11 (B1) and water-soluble or water-dispersible nonionic surfactants with an HLB value of 11 or lower (B2) is used in the process, component (B1) being both completely or partly sprayed and completely or partly added in the mixer and component (B2) being completely added to the already spray-dried product in the mixer.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that at most 50% by weight, based on the nonionic surfactants, of nonionic surfactants are introduced through the tower powder, 0.5 to 6% by weight and, more particularly, 1 to 5% by weight of the nonionic surfactants present in the detergent being introduced through the mixer.
8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the temperature of the powder does not exceed 50°C.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that from 0.5 to 3% by weight of fine-particle dry zeolite is added to and mixed with the powder.
10. A process as claimed in any of the preceding claims, characterized in that several powder components are processed at the same time.

Revendications

1. Procédé pour augmenter la densité d'un composant de produit de lavage séché par pulvérisation, à teneur réduite en phosphate contenant :
 - A) de 4 à 20 % en poids au moins d'un agent tensioactif actif par l'anion,
 - B) de 2 à 20 % en poids au moins d'un agent tensioactif non ionique,
 - C) de 20 à 50 % en poids au moins d'un adjuvant,

D) de 3 à 25 % en poids d'alcalins de lavage,

E) de 0 à 30 % en poids d'autres constituants de produits de lavage accessibles au séchage par pulvérisation à chaud,

caractérisé en ce que l'on introduit la poudre séchée par pulvérisation, possédant une densité apparente d'au moins 350 g/litre, en continu dans un tambour de mélange cylindrique, disposé horizontalement ou légèrement incliné par rapport à l'horizontale, ayant une paroi intérieure lisse, dans lequel un arbre est rotatif axialement, qui est pourvu d'outils de percussion disposés radialement dont la longueur (calculée à partir de l'axe médian) s'élève de 80 à 98 % du rayon interne du tambour, et en ce que l'on règle la vitesse de rotation de l'axe de telle sorte que pour un temps de séjour moyen de la poudre dans le tambour de 10 à 60 secondes et pour un débit constant de poudre, le nombre de Froude

$$\frac{w^2 \cdot r}{g}$$

(w = vitesse angulaire, r = longueur de l'outil à partir de l'axe médian, g = accélération de la pesanteur) se situe entre 50 et 1200 ; tambour dans lequel on introduit au maximum la demi-partie de l'agent tensioactif non ionique, au maximum cependant 5 % en poids (rapporté au produit), dans le produit séché par pulvérisation et que l'on incorpore la quantité restante d'agent tensioactif non ionique sous forme liquide dans le mélangeur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la longueur des outils en rotation s'élève de 85 à 96 % du rayon interne du tambour.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la densité apparente de la poudre de tour amenée s'élève à au moins 400 g/l.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que le temps de séjour moyen de la poudre s'élève de 20 à 50 secondes.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 4, caractérisé en ce que le nombre de Froude s'élève de 100 à 800.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 et 5, caractérisé en ce qu'une combinaison d'agents tensioactifs non ioniques solubles dans l'eau ayant une valeur HLB de plus de 11 (B1) et d'agents tensioactifs non ioniques, insolubles dans l'eau ou dispersibles dans l'eau ayant une valeur HLB de 11 ou moins (B2) est mis en oeuvre dans le procédé dans lequel elle est co-pulvérisée aussi bien, totalement que partiellement, qu'elle est admise par dose totalement ou partiellement dans le mélangeur et le composant B2 est mélangé complètement au produit déjà séché par pulvérisation dans le mélangeur.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 et 6, caractérisé en ce qu'au maximum 50 % en poids, rapporté à l'agent tensioactif non ionique, en agents tensioactifs non ioniques est introduit par l'intermédiaire de la poudre de pulvérisation de la tour, dans lequel de 0,5 à 6 % en poids et en particulier de 1 à 5 % en poids des agents tensioactifs non ioniques contenus dans le produit sont introduits par l'intermédiaire du mélangeur.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la température de la poudre ne dépasse pas 50°C.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 et 8, caractérisé en ce que l'on ajoute par mélange de 0,5 à 3 % en poids de zéolite séchée finement dispersée à la poudre.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on traite simultanément plusieurs composants de la poudre.