



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 005 T2 2005.02.24**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 993 505 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 005.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP98/03667**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 936 359.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/058046**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **23.12.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.02.2005**

(51) Int Cl.7: **C11D 11/00**
B01J 2/16

(30) Unionspriorität:
9712580 16.06.1997 GB

(73) Patentinhaber:
Unilever N.V., Rotterdam, NL

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

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

(72) Erfinder:
AKKERMANS, Johannes Hendrikus Maria, NL-3133 AT Vlaardingen, NL; EDWARDS, Michael F., Wirral, Merseyside L63 3JW, GB; GROOT, Andreas Theodorus Johannes, NL-3133 AT Vlaardingen, NL; MONTANUS, Cornelis Paulus Maria, NL-3133 AT Vlaardingen, NL; VAN POMEREN, Roland Wilhelmus Johannes, NL-3133 AT Vlaardingen, NL; YUREGIR, Korkut Ahmet R., Merseyside L63 3JW, GB

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNG VON WASCHMITTELGRANULATEN**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung granulärer Waschmittelzusammensetzungen.

[0002] Bekanntlich werden Waschmittelpulver in der Technik seit langem durch Sprühtrocknung erhalten. Das Sprühtrocknungsverfahren ist jedoch sowohl kosten- als auch energieintensiv und demzufolge ist das resultierende Produkt teuer.

[0003] Seit kurzem besteht enormes Interesse an der Herstellung granulärer Waschmittelprodukte durch Verfahren, die hauptsächlich das Mischen einsetzen, ohne die Anwendung der Sprühtrocknung. Diese Mischtechniken können hohe Flexibilität bei der Herstellung der Pulver aus zahlreichen verschiedenen Zusammensetzungen aus einer einzelnen Anlage durch Nachdosieren verschiedener Komponenten nach einer anfänglichen Granulierstufe bieten.

[0004] Ein bekanntes Mischverfahren, das das Sprühtrocknen nicht einbezieht, setzt einen Mittelgeschwindigkeitsgranulator ein (ein übliches Beispiel, das umgangssprachlich oftmals ein „Pflugschar“ genannt wird), dem gegebenenfalls ein Hochgeschwindigkeitsmischer vorgelagert ist (ein übliches Beispiel, das aufgrund seines Recycling-Kühlsystems umgangssprachlich oftmals ein „Recycler“ genannt wird). Typische Beispiele solcher Verfahren werden in unseren europäischen Patentbeschreibungen EP-A-367 339, EP-A-390 251 und EP-A-420 317 beschrieben. Diese Mittelgeschwindigkeits- und Hochgeschwindigkeitsmischer üben relativ hohe Scherniveaus auf die zu verarbeitenden Materialien aus.

[0005] Ein alternativer Mischer ist ein Niedrigschermischer oder -gramalator, wobei ein besonderes Beispiels ein Granulator vom Gasfluidisierertyp ist. Bei diesem Gerät wird ein Gas (normalerweise Luft) durch einen Körper aus partikulären Feststoffen, auf den eine flüssige Komponente gesprüht wird, geblasen. Ein Gasfluidisiergranulator wird manchmal als ein „Fließbett“-Granulator oder -Mischer bezeichnet. Dies ist jedoch nicht ganz richtig, da solche Granulatoren mit einer Gasflußrate betrieben werden können, die so hoch ist, daß sich kein klassisches Fließbett bildet.

[0006] Obgleich Gasfluidisiergranulatoren eine gute Kontrolle der Schüttdichte ermöglichen, besteht noch immer der Bedarf nach höherer Flexibilität und, insbesondere nach der Herstellung von Pulvern mit geringerer Schüttdichte.

[0007] Verfahren, die die Gasfluidisiergranulierung einbeziehen, sind ziemlich unterschiedlich. Beispielsweise offenbart WO 96/04359 (Unilever) ein Verfahren, in dem Pulver mit geringer Schüttdichte durch das Kontaktieren eines Neutralisierungsmittels wie ein alkalischer Aufbaustoff und eines flüssigen Säurepräkursors aus einem anionischen oberflächenaktiven Mittel in einer Fluidisierungszone, um Waschmittelgranulate zu bilden, hergestellt werden.

[0008] Das ostdeutsche Patent Nr. 140 987 (VEB Waschmittelwerk) offenbart ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung granulärer Wasch- und Reinigungszusammensetzungen, worin flüssige nicht-ionische oberflächenaktive Mittel oder die Säurepräkursor aus anionischen oberflächenaktiven Mitteln auf ein fluidisiertes, pulverisiertes Aufbaumaterial gesprüht werden, insbesondere Natriumtripolyphosphat (STPP) mit einem hohen Phase-II-Gehalt, um ein Produkt mit einer Schüttdichte im Bereich von 530 bis 580 g/l zu erhalten.

[0009] Das Gasfluidisiergranuliergerät umfaßt grundsätzlich eine Kammer, in der ein Gasfluß, für gewöhnlich Luft, verwendet wird, um einen turbulenten Fluß der partikulären Feststoffe hervorzurufen, um eine „Wolke“ aus den Feststoffen zu bilden, und ein flüssiges Bindemittel wird auf oder in die Wolke gesprüht, um die einzelnen Teilchen miteinander in Kontakt zu bringen. Im Verlauf des Verfahrens werden einzelne Teilchen aus den festen Ausgangsmaterialien agglomerieren, aufgrund des flüssigen Bindemittels, wodurch Granulate gebildet werden.

[0010] Watano et al. (Chem. Pharm. Bull., 1995, Bd. 43 (Nr. 7), Teile I-IV, Seiten 1212-1230) beschreiben eine Reihe von Studien, die die Granulierungsmaßstabsvergrößerung in einem Fließbettgerät in Betracht ziehen. Die Wirkungen des Maßstabes auf verschiedene Granulateigenschaften einer pharmazeutischen Formulierung wurden für eine Vielzahl von Verfahrensfaktoren getestet, einschließlich Sprühbedingungen, Trocknungseffizienz, Luftflußgeschwindigkeit, Mischwerkrotationsgeschwindigkeit und Schaufelwinkel und Pulvereinspeisungsgewicht. Alle Studien bezogen sich auf ein bewegtes Fließbettssystem.

[0011] Schaefer & Worts (Arch. Pharm. Chemi. Sci., 1977, Aufl. 5, Seiten 51–60) beschreiben die Wirkungen des Sprühwinkels, der Düsenhöhe und der Ausgangsmaterialien auf die Granulatgröße und -verteilung.

[0012] Keine der derzeitigen Techniken lehrt, wie die Kontrolle der Verfahrensvariablen, und insbesondere das flüssige Sprühen und das Fluidisiergas, bezogen aufeinander in einem Gasfluidisiergranuliersystem die Eigenschaften eines Granulats beeinflusst.

[0013] Obgleich Gasfluidisiergranulatoren für die Granulierung von Waschmittelprodukten gut sind, ist es sehr schwierig Granulate über einen gewissen Bereich an gewünschten Schüttdichten herzustellen, die eine ideale Teilchengrößenverteilung und gute Fließeigenschaften aufweisen.

[0014] Nunmehr ist herausgefunden worden, daß dies durch die Kontrolle der Bewegung der fluidisierten Feststoffe erreicht werden kann, die eine Funktion der Flußrate von Gas, das verwendet wird, um ihre Fluidisierung zu erzeugen, bezogen auf die Auftragsmenge des flüssigen Bindemittels ist. Insbesondere basiert die vorliegende Erfindung auf der Erkenntnis, daß die zuvor genannten Ziele durch die Kontrolle des Verhältnisses des Produktes zu der überschüssigen Geschwindigkeit (U_e) des Fluidisiergases und der Teilchendichte (ρ_p), bezogen auf den Massefluß (\dot{q}_{mliq}) der Flüssigkeit, wie bei einer normierten Entfernung (D_0) der Flüssigkeitsverteilungs-(Sprühtropfenerzeugungs)-Vorrichtung bestimmt, erreicht werden können.

[0015] Um dieses Verhältnis als einfache positive Zahl auszudrücken, sind die Anmelder der Überzeugung gewesen, daß es bequemer sei, das zuvor genannte Verhältnis als die „Flußzahl“ (FN_m) zu bezeichnen, die als:

$$FN_m = \log_{10} \left[\frac{\rho_p U_e}{\dot{q}_{mliq}} \right]$$

ausgedrückt wird.

[0016] Gemäß der vorliegenden Erfindung müssen der Spraymassefluß (\dot{q}_{mliq}) bei D_0 und die überschüssige Geschwindigkeit (U_e) und die Teilchendichte (ρ_p) so eingestellt werden, daß FN_m für zumindest 30% des Verfahrens bei einem kritischen Wert von zumindest 3 liegt.

[0017] FN_m ist eine dimensionslose Zahl wie die Menge $\rho_p U_e / \dot{q}_{mliq}$ selbst. Alle Messungen, die bei der Berechnung dieser Zahl verwendet werden, sind in den folgenden Einheiten:

Masse:	kg
Geschwindigkeit:	ms^{-1}
Zeit:	s
Fläche:	m^2
Volumen:	m^3

[0018] Die Teilchendichte (ρ_p) kann wie folgt bestimmt werden:

[0019] Die partikulären Feststoffe werden in einen Trichter eingebracht, der 20 cm über einer rechteckigen Box mit einem inneren Volumen von 300 ml plaziert ist. Der Trichter ist mit einem horizontalen Metallschieber ausgestattet, damit der Trichter gefüllt werden kann, bevor die Feststoffe in die Box fallen können. Der Schieber wird dann angehoben und kann die Box bis über ihre Kapazität füllen (das heißt überfüllen). Die Oberfläche der Feststoffe in der Box wird durch vorsichtiges wegstreichen des Überschusses mit dem Metallschieber im rechten Winkel zu der Oberfläche der Feststoffe und zum Rand der Box, ohne das irgendeine Druckwirkung ausgeübt wird, geebnet. Dann werden die Feststoffe in der Box gewogen. Die abgewogene Masse wird durch das Innenvolumen der Box dividiert, um die Schüttdichte (BD) des Pulvers zu erhalten. Dann:

$$\rho_p = \frac{BD}{1 - \epsilon_{Bett}}$$

worin ϵ_{Bett} die Bettporosität ist (nicht die Teilchenporosität).

[0020] Der Wert von ϵ_{Bett} wird durch die Quecksilberporosimetrie bestimmt. Wie auch sonst in der Beschreibung genannt, ist die Quecksilberporosimetrie für die Bestimmung der Porosität kleiner Teilchen ungeeignet, aber sie ist für die Bestimmung einer Bettporosität geeignet. Die Verfahrensweise für die Bestimmung von ϵ_{Bett} durch die Quecksilbertechnik wird in verschiedenen Standardtexten beschrieben.

[0021] Der Flüssigmassefluß (\dot{q}_{mliq}) kann aus:

$$\dot{q}_{\text{mliq}} = \frac{Q_{\text{mliq}}}{A}$$

bestimmt werden, worin \dot{q}_{mliq} den Massefluß der Flüssigkeit (\dot{Q}_{mliq}) pro Einheitskontaktfläche (A), gemessen bei der normalen Düse-zu-Bett-Distanz D_0 , darstellt. Um D_0 zu bestimmen ist es zunächst notwendig, die Höhe (H_N) der Sprüh-„Düse“ über dem Boden der Fluidisierkammer zu messen und die Betthöhe (H_{Bett}) unter den Verfahrensbetriebsbedingungen zu bestimmen. Im Falle eines Fließbettgerätes an sich ist diese Höhe die Höhe der Düse über dem Boden der Verteilungsplatte, die die Fluidisierkammer und die Gasverteilungskammer trennt. Die Größe H_{Bett} ist ein Parameter, der durch die Feststoffe bestimmt wird. Selbstverständlich kann das Spray nicht durch eine Düse an sich hergestellt werden, aber für die betreffenden Zwecke wird der Ausdruck „Düse“ verwendet, um das Stück des Gerätes zu bezeichnen, aus dem die Spraytropfen schließlich ausströmen, bevor sie auf die Feststoffe treffen.

[0022] Wird die Flüssigkeit als ein Spray aus den diskreten Düsen aufgetragen, kann die Kontaktfläche (A) als der „Platzbedarf“ für jeden Sprühkegel bei der berechneten H_{Bett} , für jede Düse genommen werden. Wird ein gewöhnliches „Nebel“-Spray für die Befeuchtung der ganzen Fläche der Fluidisierkammer (bei H_{Bett}) verwendet, dann kann der gesamte Massefluß, der auf die ganze Fläche aufgetragen wird, bestimmt werden. Es sollte angemerkt werden, daß das Spray äußerst bevorzugt die Innenwände der Fluidisierkammer nicht signifikant befeuchtet, so daß nur ein wenig oder keine Flüssigkeit an der Innenseite dieser Wände herunter läuft.

[0023] Der Wert U_e , der für die Berechnung von FN_m ebenso notwendig ist, wird durch:

$$U_e = U_s - U_{mf}$$

angegeben.

[0024] Die „Anströmungsgeschwindigkeit“ (U_s) wird als die Gasgeschwindigkeit bei einer vorgegebenen Gaszufuhr rate gemessen, ohne die Feststoffe, die in der Fluidisierkammer vorhanden sind. Bevorzugt wird U_s an der Position in der Fluidisierkammer, die der Betthöhe (H_{Bett}) entspricht, bestimmt.

[0025] Die Gasgeschwindigkeit bei einer minimalen Fluidisierung wird als die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit (U_{mf}) gemessen, wie die Höhe des Bettes bei einer minimalen Fluidisierung (H_{mf}). Dies kann durch die Zugabe von Feststoffen in die Fluidisierkammer geschehen, die nicht notwendigerweise die des Granulators ist, wobei der Gasfluß anfänglich abgestellt wird. Dann wird der Gasfluß stufenweise erhöht, bis die Fluidisierung einsetzt. Dies ist die minimale Fluidisierung.

[0026] Es ist anzumerken, daß im tatsächlichen erfindungsgemäßen Verfahren der Grad an Turbulenz in der Wolke der fluidisierten Feststoffe so hoch sein wird, das sich kein erkennbares „Bett“ bilden wird. Dies beeinträchtigt jedoch nicht die Gültigkeit der Bestimmung einer Betthöhe (H_{Bett}) für die hohen Gasflußraten, die für eine solch turbulente Operation verwendet werden. In den Fällen, in denen ein erkennbares Bett erscheint, kann die H_{Bett} natürlich direkt gemessen werden. In allen anderen Fällen (in denen die Turbulenz die Bildung eines wahrnehmbaren Bettes inhibiert) kann die Betthöhe aus der herkömmlichen Gleichung:

$$H_{\text{Bett}} = H_{mf} \times \frac{1}{1 - \epsilon_{\text{Blase}}}$$

berechnet werden;

worin ϵ_{Blase} ein Ausdruck für die Volumenfraktion der Blasenbildung ist und gemäß der Standardtexte über Fließbetten bestimmt wird.

[0027] H_{Bett} kann jedoch, wenn sich kein erkennbares Bett gebildet hat, mit einer sehr guten Annäherung aus:

$$H_{\text{Bett}} = 1,67 \times H_{mf}$$

berechnet werden.

[0028] Dann ist $D_0 = H_N - H_{\text{Bett}}$, mit dem Vorbehalt, daß, wenn D_0 15 cm oder kleiner ist, dann D_0 als 15 cm für die Bestimmung der Kontaktfläche (A) genommen wird. Dies geschieht aus praktischen Gründen, da herausgefunden worden ist, daß die mittlere Penetration des Sprays für eine Düse, die unter oder in der Feststoffwol-

ke positioniert ist, etwa 15 cm beträgt.

[0029] Eine Düse, die in oder unter der Feststoffwolke positioniert ist, kann das Spray nicht notwendigerweise hoch oder runter schleudern, sondern könnte es ebenso in irgendeine andere Richtung schleudern. Die Kontaktfläche (A) ist die Fläche, die bei einer Distanz D_0 von der Düse gemessen wird. Die Düse wird aus dem Granulator entfernt und so ausgerichtet, daß sie bei einer Höhe D_0 über einer Ebene nach unten zeigt, wobei die befeuchtete Fläche (A) ungeachtet der Projektion im Verfahren selbst bestimmt wird. Die Kontaktfläche ist die durch das Spray in einer Ebene, die bei D_0 unter der Düse positioniert ist, befeuchtete Kontaktfläche. In vielen Fällen kann der Hauptanteil des Sprays jedoch über einer bestimmten Fläche mit einem Halbschatten konzentriert werden, in dem der Befeuchtungsgrad kleiner ist. Der Halbschatten wird ignoriert und die Fläche A wird als die Fläche bestimmt, in die 90% der Masse (oder des Volumens, wie geeignet: siehe unten) der Flüssigkeit fallen. Es ist in jedem Fall bevorzugt, die Düse so zu positionieren, daß die Spraytröpfchen (zumindest in der zuvor genannten 90%ig befeuchteten Fläche) im wesentlichen homogen verteilt sind.

[0030] Letztendlich erfordert das Verfahren der vorliegenden Erfindung, daß FN_m zumindest 3 für 30% des Verfahrens beträgt. Daher liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Bildung eines granulären Waschmittelproduktes, wobei das Verfahren das Kontaktieren in einem Gasfluidisiergranulator eines fluidisierten partikulären festen Materials mit einem Spray aus einem flüssigen Bindemittel umfaßt, so daß das Produkt hinsichtlich der Teilchendichte (ρ_p) und der überschüssigen Geschwindigkeit (U_e) des Fluidisiergases, bezogen auf den Massefluß des Sprays (\dot{q}_{mliq}), wenn diese bei der normierten Düse-zu-Bettdistanz (D_0) bestimmt werden, so eingestellt wird, daß die Floßzahl (FN_m), wie sie durch:

$$FN_m = \log_{10} \left[\frac{\rho_p U_e}{\dot{q}_{mliq}} \right]$$

bestimmt wird, bei einem kritischen Wert von zumindest 2 für zumindest 30% des Verfahrens liegt.

[0031] Im übrigen ist anzumerken, daß eine sehr gute Annäherung an FN_m erhalten werden kann, wenn die Bestimmung von ρ_p weggelassen wird, und der Volumenfluß (\dot{q}_{vliq}) anstelle des Masseflusses (\dot{q}_{mliq}) verwendet wird. Dann:

$$\dot{q}_{vliq} = \frac{Q_{mliq}}{\rho_{liq} A}$$

worin \dot{q}_{vliq} den Volumenfluß der Flüssigkeit pro Kontakteinheitsfläche (A) (bestimmt wie hierin zuvor beschrieben) darstellt, wobei der Volumenfluß der Flüssigkeit, der durch den Massefluß der Flüssigkeit (Q_{mliq}) vorgegeben ist, geteilt durch ρ_{liq} die Dichte des flüssigen Bindemittels (P_{liq}) ist. In diesem Fall gilt:

$$FN_v = \log_{10} \left[\frac{U_e}{\dot{q}_{vliq}} \right]$$

[0032] Der Gasfluidisiergranulator arbeitet normalerweise bei einer Anströmungsluftgeschwindigkeit (U_s) von etwa $0,1-1,2 \text{ ms}^{-1}$, entweder unter positivem oder negativem relativen Druck und mit einer Lufteinlaßtemperatur im Bereich von -10°C oder 5°C bis zu 80°C oder in einigen Fällen bis zu 200°C . Eine interne Betriebstemperatur von Umgebungstemperatur bis zu 60°C ist üblich. Bevorzugt beträgt U_s zumindest $0,45$ und stärker bevorzugt zumindest $0,5 \text{ ms}^{-1}$. Bevorzugt liegt U_s im Bereich von $0,8-1,2 \text{ ms}^{-1}$.

[0033] Bevorzugt beträgt der Massefluß des Sprays (\dot{q}_{mliq}) zumindest $0,1$ und stärker bevorzugt zumindest $0,15 \text{ kgs}^{-1}\text{m}^{-2}$. Bevorzugt liegt der Massefluß des Sprays im Bereich von $0,20-1,5 \text{ kgs}^{-1}\text{m}^{-2}$.

[0034] Ist das Verfahren ein diskontinuierliches Verfahren, dann muß FN_m zumindest 3 für zumindest 30% der Verfahrenszeit betragen. Ist das Verfahren ein kontinuierliches Verfahren muß FN_m zumindest 3 für zumindest 30% der Fläche des Bettes betragen, über die das Sprühen durchgeführt wird. Daher bezieht sich FN_m nicht nur auf irgendwelche Feststoffe, die am Anfang des Verfahrens in den Granulator getan werden, sondern ebenso auf Feststoffe, die mitten im Verfahren zugeben werden. Um FN_m mitten im Verfahren zu bestimmen, ist es daher notwendig, eine Probe der Feststoffe zu diesem Zeitpunkt oder bei einer Position zu entfernen (je nach dem, ob es ein diskontinuierliches oder ein kontinuierliches Verfahren ist) und die Bestimmung von U_{mf} , ρ_p und H_{Bett} in einer separaten Kammer durchzuführen. Das „Verfahren“ sollte in diesem Zusammenhang als die Zeit oder die Fläche des Verfahrens genommen werden, die nur stattfindet, während die Flüssigkeit ge-

sprüht wird, und schließt jeden Teil des Verfahrens aus, in dem nicht gesprüht wird.

[0035] Die partikulären Feststoffe auf der Basis, auf der FN_m bestimmt wird, könnten diskrete pulverisierte Teilchen aus einem oder mehreren Rohmaterialien sein, die am Anfang hinzu gegeben werden. Jedoch werden mitten in dem Verfahren die zur Bestimmung von FN_m verwendeten Feststoffe unvermeidbar zumindest teilweise granulär sein. Überdies kann sogar partikuläres Material, das am Anfang des Fluidisier-/Sprühverfahrens zugegeben wird, bereits zumindest teilweise granulär sein, wie hierin nachstehend ausführlich beschrieben.

[0036] Obgleich der kritische Wert FN_m bei zumindest 30% des Verfahrens gehalten werden muß, wird er bevorzugt für zumindest 50% oder 70%, stärker bevorzugt zumindest 75%, noch stärker bevorzugt zumindest 80%, noch stärker bevorzugt 85%, am stärksten bevorzugt 90% und insbesondere zumindest 95% des Verfahrens gehalten. Im idealsten Fall wird dieser kritische Wert für im wesentlichen das ganze Verfahren beibehalten.

[0037] Bei höheren FN_m -Werten werden Verarbeitungszeiten/Längen sehr lang und schließlich wird das Verfahren wirtschaftlich unrealisierbar, obwohl die Produkte, die so hergestellt wurden, wirklich gut sind. Daher sollte FN_m im Hinblick auf die Qualität so hoch wie möglich sein, aus wirtschaftlichen Gründen ist FN_m nicht höher als 6, stärker bevorzugt nicht höher als 5 und am stärksten bevorzugt nicht höher als 4,5.

[0038] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung umfaßt der Ausdruck „granuläres Waschmittelprodukt“ granuläre Endprodukte für den Verkauf, ebenso wie granuläre Komponenten oder Zusätze zur Bildung von Endprodukten, zum Beispiel durch Nachdosierung zu oder mit oder irgendeiner anderen Form der Beimischung mit weiteren Komponenten oder Zusätzen. Daher kann ein granuläres Waschmittelprodukt, wie hierin definiert, ein Waschmittelmateriale wie ein synthetisches oberflächenaktives Mittel und/oder Seife enthalten oder nicht. Die minimale Voraussetzung ist, daß es zumindest ein Material einer allgemeinen Art einer herkömmlichen Komponente aus granulären Waschmittelprodukten enthält, wie ein oberflächenaktives Mittel (einschließlich Seife), einen Aufbaustoff, eine Bleiche oder eine Bleichsystemkomponente, ein Enzym, einen Enzymstabilisator oder eine Komponente aus einem Enzym-stabilisierenden System, ein Mittel gegen die Wiederabscheidung von Schmutz, ein fluoreszierendes Mittel oder einen optischen Aufheller, ein Rostschutzmittel, ein schaumhemmendes Material, einen Duftstoff oder ein Färbemittel.

[0039] Wie hierin verwendet, bezieht sich der Ausdruck „Pulver“ auf Materialien, die im wesentlichen aus Körnchen aus einzelnen Materialien und Gemischen aus solchen Körnchen bestehen. Der Ausdruck „Granulat“ bezieht sich auf einen kleinen Teil aus agglomerierten Pulvermaterialien. Das Endprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht aus oder umfaßt eine(m)n hohen Prozentsatz an Granulaten. Es können jedoch gegebenenfalls zusätzliche granuläre und/oder Pulvermaterialien zu einem solchen Produkt nachdosiert werden.

[0040] Die festen Ausgangsmaterialien der vorliegenden Erfindung sind partikulär und können pulverisiert und/oder granulär sein.

[0041] Alle Verweise hierin auf den $d_{3,2}$ -Durchschnitt der festen Ausgangsmaterialien beziehen sich nur auf den durchschnittlichen $d_{3,2}$ -Durchmesser der Feststoffe unmittelbar bevor sie in das Gasfluidisiergranulierverfahren eingebracht werden. Beispielsweise wird hierin nachstehend beschrieben, wie der Gasfluidisiergranulator durch zumindest teilweise vorgranulierte Feststoffe aus einem Vormischer geladen werden kann. Es ist sehr wichtig anzumerken, daß das „feste Ausgangsmaterial“ so konstruiert sein sollte, daß es das gesamte Material aus dem Vormischer enthält, das in das Gasfluidisiergranulierverfahren eingebracht wird, jedoch nicht alle Feststoffe enthält, wie sie in den Vormischer und/oder bis zur Verarbeitung oder nach dem Ende der Verarbeitung in dem Gasfluidisiergranulator direkt in irgendeine andere Verarbeitungsstufe dosiert wurden. Zum Beispiel bilden ein Schichtbildungsmittel oder ein Fließverbesserer, die nach dem Granulierverfahren zugegeben werden, kein festes Ausgangsmaterial.

[0042] Ob das Gasfluidisiergranulierverfahren der Erfindung nun ein diskontinuierliches Verfahren oder ein kontinuierliches Verfahren ist, das feste Ausgangsmaterial kann zu jedem Zeitpunkt während der Zeit, in der das flüssige Bindemittel gesprüht wird, eingebracht werden. In der einfachsten Form des Verfahrens wird das feste Ausgangsmaterial zunächst in den Gasfluidisiergranulator eingebracht und dann mit dem flüssigen Bindemittel gesprüht. Es könnte jedoch etwas von dem festen Ausgangsmaterial am Anfang der Verarbeitung in das Gasfluidisiergerät eingebracht werden und der Rest zu einem späteren Zeitpunkt, entweder als eine oder mehrere diskrete Chargen oder kontinuierlich. Jedoch fallen alle derartige Feststoffe in die Definition „festes

Ausgangsmaterial".

[0043] Der $d_{3,2}$ -Durchmesser der festen Ausgangsmaterialien ist der, der durch eine herkömmliche Laserdiffraktionstechnik (zum Beispiel unter Verwendung eines Helos-Sympatec-Gerätes) erhalten wird.

[0044] Geeigneterweise weisen die festen Ausgangsmaterialien eine derartige Teilchengrößenverteilung auf, daß nicht mehr als 5 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von größer als 250 μm aufweisen. Ebenso bevorzugt weisen zumindest 30 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von unter 100 μm auf, stärker bevorzugt unter 75 μm . Die vorliegende Erfindung ist jedoch ebenso auf größere Fraktionen fester Ausgangsmaterialien anwendbar (d. h., > 5% mehr als 250 μm , gegebenenfalls ebenso < 30% unter 100 μm oder 75 μm) jedoch erhöht dies die Möglichkeit, daß in dem Endprodukt einige Kristalle aus nicht agglomerierten Ausgangsmaterialien gefunden werden könnten. Dies stellt für die Verwendung billigerer Rohmaterialien einen Kostenvorteil dar. In jedem Fall weist das feste Ausgangsmaterial eine durchschnittliche Teilchengröße unter 500 μm auf, um Waschmittelpulver bereitzustellen, die besonders wünschenswerte niedrige Schüttdichten aufweisen. Im Zusammenhang mit den festen Ausgangsmaterialien, bedeutet ein Verweis auf die durchschnittliche Teilchengröße den durchschnittlichen $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser.

[0045] Bevorzugt ist der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser des flüssigen Bindemittels nicht größer als das 10fache, bevorzugt nicht größer als das 5fache, stärker bevorzugt nicht größer als das 2fache und am stärksten bevorzugt nicht größer als der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser der Fraktion des gesamten festen Ausgangsmaterials, das einen $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser von 20 bis 200 μm aufweist, vorausgesetzt, daß, wenn mehr als 90 Gew.-% des festen Ausgangsmaterials einen durchschnittlichen $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser von weniger als 20 μm haben, dann der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser des gesamten festen Ausgangsmaterials mit 20 μm genommen werden sollte, und wenn mehr als 90 Gew.-% des festen Ausgangsmaterials einen durchschnittlichen $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser von mehr als 200 μm haben, dann der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser des gesamten festen Ausgangsmaterials mit 200 μm genommen werden sollte.

[0046] In der Praxis wird die Düse, die so ausgewählt wird, daß eine vorgegebene Tropfengröße erreicht wird, wenn sie nach den Instruktionen des Herstellers des Gasfluidisiergranulators verwendet wird, die Flüssigkeitsauftragungsrate vorbestimmen und den Benetzungsgrad in der befeuchteten Fläche (A) erhöhen. Daher beträgt vorzugsweise für zumindest 30% des Verfahrens:

(a) die überschüssige Gasgeschwindigkeit (U_g) 0,1 bis 1,0 ms^{-1} , bevorzugt 0,3 bis 0,9 ms^{-1} , stärker bevorzugt 0,4 bis 0,6 ms^{-1} ;

(b) der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser des flüssigen Bindemittels 20 μm bis 200 μm und

(c) der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser des flüssigen Bindemittels nicht mehr als das 10fache, bevorzugt nicht mehr als das 5fache, stärker bevorzugt nicht mehr als das 2fache und am stärksten bevorzugt nicht mehr als der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser der Fraktion des gesamten festen Ausgangsmaterials, das einen $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser von 20 bis 200 μm aufweist, vorausgesetzt, daß, wenn mehr als 90 Gew.-% des festen Ausgangsmaterials einen durchschnittlichen $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser von weniger als 20 μm haben, dann der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser des gesamten festen Ausgangsmaterials mit 20 μm genommen werden sollte, und wenn mehr als 90 Gew.-% des festen Ausgangsmaterials einen durchschnittlichen $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser von mehr als 200 μm haben, dann der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser des gesamten festen Ausgangsmaterials mit 200 μm genommen werden sollte.

[0047] Die Werte (a) bis (c) werden für zumindest 30% des Verfahrens gehalten, jedoch bevorzugt für jede der bevorzugten, stärker bevorzugten usw. Prozentangaben, die für den Erhalt des kritischen Wertes von FN_m spezifiziert wurden. Dem ähnlich sollten diese Prozentangaben so verstanden werden, daß sie sich auf die Prozentangaben der Kontaktzeit (für ein diskontinuierliches Verfahren) oder die Kontaktfläche (für ein kontinuierliches Verfahren) beziehen.

[0048] Der maximale durchschnittliche $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser beträgt vorzugsweise 200 μm , zum Beispiel 150 μm , stärker bevorzugt 120 μm , noch stärker bevorzugt 100 μm und am stärksten bevorzugt 80 μm . Auf der anderen Seite beträgt der minimale durchschnittliche $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser 20 μm , stärker bevorzugt 30 μm und am stärksten bevorzugt 40 μm . Es sollte angemerkt werden, daß bei der Spezifizierung irgendeines besonders bevorzugten Bereiches hierin kein besonderer maximaler durchschnittlicher $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser mit irgendeinem besonderen minimalen durchschnittlichen $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser in Verbindung gebracht wird. Daher würde ein bevorzugter Bereich beispielsweise durch 150 bis 20 μm , 150 bis 30 μm , 150 bis 40 μm , 120 bis 20 μm , 120 bis 30 μm ... und so weiter gebildet werden.

[0049] Der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser wird geeigneterweise beispielsweise unter Verwendung eines Laserphasen-Doppler-Anemometers oder eines Laserlicht-Streuungsgerätes gemessen (zum Beispiel wie von Malvern oder Sympatec geliefert), wie einem Fachmann allgemein bekannt sein wird. Der Gasfluidisiergranulator kann so angepaßt sein, daß er „Feinanteile“ recycelt, das heißt, pulverisiertes oder teilgranuliertes Material mit einer sehr kleinen Teilchengröße, so daß sie in den Einlaß des Gasfluidisiergerätes und/oder irgendeines Vormischers zurückkehren können. Solche recycelten Feinanteile können im übrigen zum Einlaß oder irgendein Stadium des Verfahrens rückgeführt werden, aber speziell in Richtung des letzteren Teils der Verarbeitung in dem Gasfluidisiergranulator, um als Fließverbesserer oder Schichtbildungsmittel zu agieren. Dies wird später hierin weiter erörtert.

[0050] Bevorzugt sind die feinen Teilchen aufgeschlammtes Material, zum Beispiel sind sie in der Luft vorhanden, die die Gasfluidisierkammer verläßt. Diese Feinanteile werden während des Betriebes eines kontinuierlichen Gasfluidisiergranulierverfahrens vorzugsweise recycelt, jedoch kann dies auch auf diskontinuierliche Weise geschehen. Sie können gegebenenfalls vor der Wiedereinführung gelagert werden.

[0051] Der Gasfluidisiergranulator kann gegebenenfalls einer von der Art sein, die mit einem Vibrationsbett geliefert werden, insbesondere für die Verwendung im kontinuierlichen Modus. Im Falle eines Vibrationsbettes wird die Höhe H_N als die Distanz der Düse über dem Boden der Verteilungsplatte gemessen, wenn die Verteilungsplatte nicht vibriert.

[0052] Die Gleichungen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere auf die Gasfluidisiergranulatoren anwendbar, die keinen rotierenden und/oder mechanischen Rührer aufweisen.

[0053] In einer bevorzugten Klasse des erfindungsgemäßen Verfahren umfaßt das flüssige Bindemittel einen Säurepräkursor aus einem anionischen oberflächenaktiven Mittel und die partikulären Fluidisierfeststoffe umfassen ein anorganisches alkalisches Material.

[0054] Solch ein Säurepräkursor kann zum Beispiel der Säurepräkursor eines anionischen oberflächenaktiven Mittels auf der Basis eines linearen Alkylbenzensulfonats (LAS) oder eines primären Alkylsulfats (PAS) oder irgendeiner anderen Art eines anionischen oberflächenaktiven Mittels sein.

[0055] Geeignete Materialien zur Verwendung als das anorganische alkalische Material umfassen Alkalimetallcarbonate und -bicarbonate, zum Beispiel Natriumsalze hiervon.

[0056] Das Neutralisierungsmittel ist äußerst bevorzugt bei einem Niveau vorhanden, das ausreicht, um die saure Komponente vollständig zu neutralisieren. Wenn gewünscht, kann ein stöchiometrischer Überschuß an Neutralisierungsmittel eingesetzt werden, um die vollständige Neutralisation sicherzustellen oder eine alternative Funktion bereitzustellen, zum Beispiel als ein Aufbaustoff, zum Beispiel wenn das Neutralisierungsmittel Natriumcarbonat umfaßt.

[0057] Das flüssige Bindemittel kann alternativ oder zusätzlich ein oder mehrere andere flüssige Materialien enthalten, wie flüssige, nicht-ionische oberflächenaktive Mittel und/oder organische Lösungsmittel. Die Gesamtmenge an Säurepräkursor wird normalerweise so hoch wie möglich sein, was von der Gegenwart irgendwelcher anderen Komponenten in der Flüssigkeit und von den anderen Betrachtungen, auf die nachstehend Bezug genommen wird, abhängt. Daher kann der Säurepräkursor zumindest 98 Gew.-% (zum Beispiel zumindest 95 Gew.-%) des flüssigen Bindemittels bilden, könnte jedoch zumindest 75 Gew.-%, zumindest 50% oder zumindest 25 Gew.-% des Bindemittels ausmachen. Er kann zum Beispiel sogar 5 Gew.-% oder weniger des Bindemittels bilden. Selbstverständlich kann der Säurepräkursor alles in allem je nach Bedarf weggelassen werden.

[0058] Liegt ein flüssiges, nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel in dem flüssigen Bindemittel zusammen mit einem Säurepräkursor eines anionischen oberflächenaktiven Mittels vor, dann wird das Gewichtsverhältnis aller Säurepräkursor zu den nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln normalerweise 20 : 1 bis 1 : 20 betragen. Dieses Verhältnis kann jedoch zum Beispiel 15 : 1 oder weniger (des anionischen Mittels), 10 : 1 oder weniger oder 5 : 1 oder weniger betragen. Auf der anderen Seite kann das nicht-ionische Mittel die Hauptkomponente sein, so daß das Verhältnis 1 : 5 oder mehr (des nicht-ionischen Mittels), 1 : 10 oder mehr oder 1 : 15 oder mehr beträgt. Die Verhältnisse im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 5 sind ebenso möglich.

[0059] Zur Herstellung von Granulaten, die ein anionisches oberflächenaktives Mittel enthalten, ist es manchmal wünschenswert, nicht das gesamte anionische Mittel durch Neutralisation eines Säurepräkursors einzu-

beziehen. Etwas davon kann gegebenenfalls in der Alkalimetallsalzform, die in dem flüssigen Bindemittel gelöst ist, oder auch als Teil der Feststoffe einbezogen werden. In diesem Fall beträgt die maximale Menge des anionischen Mittels, das in Salzform einbezogen wird (ausgedrückt als Gewichtprozent des gesamten anionischen oberflächenaktiven Mittels in Salzform in der Produktausbeute aus dem Gasfluidisiergranulator) vorzugsweise nicht mehr als 70%, stärker bevorzugt nicht mehr als 50% und am stärksten bevorzugt nicht mehr als 40%.

[0060] Soll wünschenswerterweise eine Seife in die Granulate einbezogen werden, kann dies durch die Einführung einer Fettsäure, entweder in Lösung in dem flüssigen Bindemittel oder als ein Teil der Feststoffe, erreicht werden. Die Feststoffe müssen dann in jedem Fall auch ein anorganisches alkalisches Neutralisationsmittel umfassen, daß mit der Fettsäure reagiert, um die Seife zu erzeugen.

[0061] Das flüssige Bindemittel wird oftmals vollständig oder im wesentlichen nicht-wässrig sein, das heißt, das vorhandene Wasser übersteigt 25 Gew.-% des flüssigen Bindemittels nicht, aber bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-%. Je nach Bedarf kann jedoch eine kontrollierte Menge an Wasser zugegeben werden, um die Neutralisation zu erleichtern. Normalerweise kann das Wasser in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-% des Waschmittelproduktes zugegeben werden. Das Wasser wird geeigneterweise vor oder zusammen oder abwechselnd mit der Zugabe des Säurepräkursors zugegeben.

[0062] Alternativ kann ein wässriges, flüssiges Bindemittel eingesetzt werden. Dies ist insbesondere für die Herstellung von Produkten geeignet, die Zusätze für die anschließende Beimischung mit anderen Komponenten sind, um ein fertig formuliertes Waschmittelprodukt zu bilden. Solche Zusätze werden für gewöhnlich, bis auf Komponenten, die aus dem flüssigen Bindemittel resultieren, hauptsächlich aus einer, oder einer kleinen Anzahl von Komponenten bestehen, die üblicherweise in Waschmittelzusammensetzungen zu finden sind, zum Beispiel ein oberflächenaktives Mittel oder ein Aufbaustoff wie Zeolith oder Natriumtripolyphosphat. Dies schließt jedoch die Verwendung von wässrigen, flüssigen Bindemitteln für die Granulierung von im wesentlichen fertig formulierten Produkten nicht aus. In jedem Fall umfassen typische wässrige, flüssige Bindemittel wässrige Lösungen aus Alkalimetallsilikaten, wasserlöslichen Acryl-/Maleinsäurepolymeren (zum Beispiel Sokalan™ CPS) und dergleichen.

[0063] In einer Weiterentwicklung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung kann ein festes Ausgangsmaterial mit einem ersten Teil des flüssigen Bindemittels kontaktiert und gemischt werden, zum Beispiel in einem Niedrig-, Mittel- oder Hochschermischer (d. h., einem Vormischer), um ein teilweise granuliertes Material zu bilden. Letzteres kann dann mit einem zweiten Teil des flüssigen Bindemittels in den Gasfluidisiergranulator gesprüht werden, um das granuliertes Waschmittelprodukt zu bilden.

[0064] In einem solchen Zweistufen-Granulierverfahren wird das ganze flüssige Bindemittel bevorzugt nur in den Teilgranuliertvormischer und die Fluidisierschritte dosiert. Möglicherweise könnte etwas davon während oder vor dem Teilgranuliertvormischen und/oder der Fluidisierung dosiert werden. Auch der Gehalt an dem flüssigen Bindemittel kann zwischen dieser ersten und zweiten Stufe variiert werden.

[0065] Das Ausmaß der Granulierung in dem Vormischer (d. h., Teilgranulierung) und die Menge der Granulierung in dem Gasfluidisiergranulator wird vorzugsweise gemäß der gewünschten Dichte des Endproduktes bestimmt. Bevorzugte Mengen des flüssigen Bindemittels, die in jeder der zwei Stufen zu dosieren sind, können so variiert werden:

- (i) Wenn eine geringere Pulverschüttdichte gewünscht wird, d. h., 350–650 g/l
 - (a) werden bevorzugt 5 bis 75 Gew.-% des gesamten flüssigen Bindemittels in den Vormischer gegeben; und
 - (b) werden die verbleibenden 95 bis 25 Gew.-% des gesamten flüssigen Bindemittels bevorzugt in den Gasfluidisiergranulator gegeben.
- (ii) Wenn eine höhere Pulverschüttdichte gewünscht wird, d. h., 550–1.300 g/l
 - (a) werden bevorzugt 75 bis 95 Gew.-% des gesamten flüssigen Bindemittels in den Vormischer gegeben; und
 - (b) werden die verbleibenden 25 bis 5 Gew.-% des gesamten flüssigen Bindemittels bevorzugt in den Gasfluidisiergranulator gegeben.

[0066] Wird für die Teilgranulierung anfänglich ein Vormischer verwendet, ist ein geeigneter Mischer für diesen Schritt eine Hochscher-Lodge® CB-Maschine oder ein Mittelschermischer wie eine Lodge® KM-Maschine. Andere geeignete Ausrüstung umfaßt die Drais® T160-Reihe, hergestellt von der Drais Werke GmbH, Deutschland; den Littleford-Mischer mit inneren Häckselschaufeln und den Miller-Turbinemischer mit

mehreren Schaufeln auf einer Rotationsachse. Ein Niedrig- oder Hochschermischer/Granulator weist eine Rührwirkung und/oder Schneidwirkung auf, die unabhängig voneinander arbeiten. Bevorzugte Arten für Niedrig- oder Hochschermischer/Granulatoren sind Mischer der Fukae® FS-G-Reihe; der Diosna® V-Reihe, von Dierks & Söhne, Deutschland; Pharma Matrix®, von T. K. Fielder Ltd., England. Andere Mischer, die als geeignet für die Verwendung in dem Verfahren der Erfindung angesehen werden, sind die Fuji® VG-C-Reihe, von Fuji Sangyo Co., Japan; der Roto®, von Zanchetta & Co. srl; Italien und der Schugi® Flexomix-Granulator.

[0067] Ein noch anderer Mischer, der für die Verwendung in einer Vorgranulierstufe geeignet ist, ist der Lodige (Markenname) FM-Reihe (Pflugschar-Mischer) Chargenmixer, von Morton Machine Co., Ltd, Schottland.

[0068] Gegebenenfalls kann ein „Schichtbildungsmittel“ oder ein „Fließverbesserer“ in einer geeigneten Stufe eingeführt werden. Dies geschieht, um die Körnigkeit des Produktes zu verbessern, zum Beispiel, indem verhindert wird, daß die Granulate aggregieren und/oder zusammenbacken. Das Schichtbildungsmittel/der Fließverbesserer liegen geeigneterweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-% des granulären Produktes vor und stärker bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%. Das Schichtbildungsmittel/der Fließverbesserer können in Form rückgewonnener Feinanteile vorliegen, gemäß dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung.

[0069] Geeignete Schichtbildungsmittel/Fließverbesserer (ob nun durch Rückführung eingeführt oder nicht) umfassen kristalline oder amorphe Alkalimetallsilikate, Alumosilikate, einschließlich Zeolithe, Dicamol, Calzit, Kieselgur, Siliciumdioxid, zum Beispiel ausgefälltes Siliciumdioxid, Chloride wie Natriumchlorid, Sulfate wie Magnesiumsulfat, Carbonate wie Calciumcarbonat und Phosphate wie Natriumtripolyphosphat. Gemische dieser Materialien können je nach Bedarf eingesetzt werden.

[0070] Im allgemeinen können zusätzliche Komponenten in das flüssige Bindemittel oder die Beimischung mit dem festen Neutralisierungsmittel in einer geeigneten Stufe des Verfahrens eingebracht werden. Feste Komponenten können jedoch in das granuläre Waschmittelprodukt nachdosiert werden.

[0071] Zusätzlich zu dem anionischen oberflächenaktiven Mittel, das gegebenenfalls durch einen Neutralisationsschritt hergestellt werden kann, können weitere anionische oberflächenaktive Mittel oder nicht-ionische oberflächenaktive Mittel wie oben genannt, ebenso kationische, zwitterionische, amphotere oder semipolare oberflächenaktive Mittel und Gemische hiervon zu einer geeigneten Zeit zugegeben werden. Im allgemeinen umfassen geeignete oberflächenaktive Mittel die, die allgemein in „Surface active agents and detergents“, Bd. I von Schwartz und Perry beschrieben werden. Wie oben erwähnt, kann ebenso Seife, die aus gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit beispielsweise durchschnittlichen C₁₀- bis C₁₈-Kohlenstoffatomen abstammen, vorhanden sein.

[0072] Sofern vorhanden, wird der Reinigungswirkstoff geeigneterweise in einem Niveau von 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% des fertigen granulären Waschmittelproduktes einbezogen.

[0073] Eine vollständige Waschmittelzusammensetzung enthält oftmals einen Aufbaustoff. Ein solcher Aufbaustoff kann wie gewünscht mit dem festen Material und/oder danach eingeführt werden. Der Aufbaustoff kann ebenso ein Neutralisierungsmittel bilden, zum Beispiel Natriumcarbonat, wobei in diesem Falle ausreichend Material für beide Funktionen eingesetzt werden wird.

[0074] Allgemein gesagt, beträgt die Gesamtmenge an Aufbaustoff in dem granulären Produkt geeigneterweise 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, stärker bevorzugt 15 bis 65 Gew.-%, insbesondere 15 bis 50 Gew.-%.

[0075] Anorganische Aufbaustoffe, die vorhanden sein können, umfassen Natriumcarbonat, wenn gewünscht in Verbindung mit einem Kristallisationskeim für Calciumcarbonat, wie in GB-A-1 437 950 beschrieben. Das Natriumcarbonat muß in einem Überschuß vorliegen, um den anionischen Säurepräkursor zu neutralisieren, wenn letzterer während dem Verfahren zugegeben wird.

[0076] Andere geeignete Aufbaustoffe umfassen kristalline und amorphe Alumosilikate, zum Beispiel Zeolithe, wie in GB-A-1 473 201 offenbart; amorphe Alumosilikate, wie in GB-A-1 473 202 offenbart und gemischte kristalline/amorphe Alumosilikate, wie in GB 1 470 250 offenbart, und Schichtsilikate, wie in EP-B-164 514 offenbart. Anorganische Phosphataufbaustoffe, zum Beispiel Natrium-, -orthophosphat, -pyrophosphat und triphosphat können ebenso vorhanden sein, aus Umweltgründen sind diese jedoch nicht länger bevorzugt.

[0077] Alumosilikate, ob nun als Schichtbildungsmittel verwendet und/oder in die Teilchenmasse eingeführt,

können geeigneterweise in einer Gesamtmenge von 10 bis 60 Gew.-% und bevorzugt in einer Menge von 15 bis 50 Gew.-% vorhanden sein. Das Zeolith, das in den meisten kommerziellen partikulären Waschmittelzusammensetzungen verwendet wird, ist Zeolith A. Vorteilhafterweise kann jedoch Maximum-Aluminium-Zeolith P (Zeolith MAP), das in EP-A-384 070 beschrieben und beansprucht wird, verwendet werden. Zeolith MAP ist ein Alkalimetallalumosilikat vom P-Typ mit einem Silicium-zu-Aluminiumverhältnis, das 1,33 nicht übersteigt, bevorzugt 1,15 nicht übersteigt und stärker bevorzugt 1,07 nicht übersteigt.

[0078] Organische Aufbaustoffe, die vorhanden sein können, umfassen Polycarboxylatpolymere wie Polyacrylate, Acryl-/Maleinsäure-Copolymere und Acrylphosphinate; monomere Polycarboxylate wie Citrate, Gluconate, Oxydisuccinate, Glycerolmono-, -di- und -trisuccinate, Carboxymethyloxysuccinate, Carboxymethyloxymalonate, Dipicolinate, Hydroxyethyliminodiacetate, Alkyl- und Alkenylmalonate und -succinate; und sulfonierete Fettsäuresalze. Ein Copolymer von Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat ist besonders bevorzugt, da es biologisch abbaubar ist und daher aus Umweltgründen wünschenswert. Diese Liste soll nicht ausschließlich sein.

[0079] Besonders bevorzugte organische Aufbaustoffe sind Citrate, die geeigneterweise in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, verwendet werden, und Acrylpolymere, genauer gesagt Acryl-/Maleinsäure-Copolymere, die geeigneterweise in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, verwendet werden. Citrate können für andere Zwecke auch bei niedrigeren Niveaus verwendet werden (zum Beispiel 0,1 bis 5 Gew.-%). Der Aufbaustoff ist vorzugsweise in Alkalimetallsalz-, insbesondere Natriumsalz-, -form vorhanden.

[0080] Geeigneterweise kann das Aufbaustoffsystem ebenso ein kristallines, Schichtsilikat, zum Beispiel SKS-6, von Hoechst, ein Zeolith, zum Beispiel Zeolith A und gegebenenfalls ein Alkalimetallzitat umfassen.

[0081] Die granuläre Zusammensetzung, die aus dem Verfahren der vorliegenden Erfindung resultiert, kann auch einen partikulären Füllstoff (oder irgendeine andere Komponente, die nicht an dem Waschverfahren teil hat) umfassen, die geeigneterweise ein anorganisches Salz, zum Beispiel Natriumsulfat und Natriumchlorid, umfaßt. Der Füllstoff kann in einem Niveau von 5 bis 70 Gew.-% des granulären Produktes vorliegen.

[0082] Die vorliegende Erfindung umfaßt ebenso ein granuläres Waschmittelprodukt, das aus dem Verfahren der Erfindung resultiert (vor einer Nachdosierung oder dergleichen). Das Produkt wird eine Schüttdichte aufweisen, die durch die Exaktheit des Verfahrens bestimmt wird. Wenn das Verfahren keinen Vormischer einbezieht, um eine Teilgranulierung zu erwirken, kann für gewöhnlich eine Endschüttdichte von 350 bis 750 g/l erwartet werden. Wie oben erwähnt, ermöglicht es die Verwendung eines Vormischers eine Endschüttdichte von 350 bis 650 g/l bzw. 550 bis 1.300 g/l, zu erhalten, was davon abhängt, ob Option (i) oder (ii) genutzt wird. Jedoch sind granuläre Waschmittelprodukte, die aus dem Verfahren der Erfindung resultieren, ebenso durch ihre Teilchengrößenbereiche gekennzeichnet. Bevorzugt weisen nicht mehr als 10 Gew.-% einen Durchmesser von > 1,4 mm auf, und stärker bevorzugt liegen nicht mehr als 5 Gew.-% der Granulate über diesem Limit. Ebenso bevorzugt ist, daß nicht mehr als 20 Gew.-% der Granulate einen Durchmesser von > 1 mm haben. Schließlich können die Granulate von den Granulaten, die durch andere Verfahren hergestellt wurden, per Quecksilberporosimetrie unterschieden werden. Die letztere Technik kann die Porosität der einzelnen nicht agglomerierten Teilchen nicht zuverlässig bestimmen, kann aber zur Charakterisierung der Granulate verwendet werden.

[0083] Eine fertig formulierte Waschmittelzusammensetzung, die gemäß der Erfindung hergestellt wurde, kann zum Beispiel den Reinigungswirkstoff und den Aufbaustoff und gegebenenfalls einen oder mehrere eines Fließverbesserers, eines Füllstoffes und Kleinstinhaltsstoffe wie Farbe, Duftstoff, fluoreszierende Mittel, Bleichen, Enzyme, umfassen.

[0084] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiele

[0085] Es wurde die folgende Formulierung hergestellt:

Natrium-LAS	24 Gew.-%
Natrium-Carbonat	32 Gew.-%
STPP	32 Gew.-%
Zeolith 4A	10 Gew.-%
Wasser	2 Gew.-%

[0086] In den Beispielen I bis IV wurde eine Düse, Spraying Systems SUE 25, die bei 5 bar Zerstäuberdruck arbeitet, verwendet, während in Beispiel V die gleiche Düse verwendet wurde, die bei 2,5 bar Zerstäuberdruck arbeitet. In diesen Beispielen wurde die Zugabemenge der Flüssigkeiten zu den Feststoffen zwischen 0,50 und 1,60 kgmin⁻¹ variiert, ebenso wie die Fluidisiergeschwindigkeit, die von 0,9 bis 1,1 ms⁻¹ variiert wurde.

[0087] In den Beispielen VI bis VIII wurde eine Düse, Spraying Systems VAU SUV 152, verwendet, wobei die Zugabemenge der Flüssigkeit zu den Feststoffen auf 2,0 kgmin⁻¹ eingestellt wurde. Die Düsenhöhe über der Verteilerplatte wurde zwischen 0,50 und 0,80 m unter diesen Arbeitsbedingungen variiert.

[0088] Die folgenden Werte für die Arbeitsbedingungen und Produkteigenschaften sind erhalten worden. Die FN_m-Zahl wurde unter Verwendung der oben angegebenen Beschreibung berechnet.

[0089] Beispiel VI ist ein Vergleichsbeispiel.

Beispiel		I	II	III	IV	V
Düsenhöhe	[cm]	47	47	47	47	47
Massefluß der Flüssigkeit	[kgmin ⁻¹]	0,50	1,00	1,28	1,60	0,81
Luftfluß	[ms ⁻¹]	1,1	1,1	1,1	1,1	0,9
Am Ende des Verfahrens:						
Bethöhe	[cm]	34	34	34	34	34
Düsenabstand	[cm]	15	15	15	15	15
befeuchtete Fläche	[cm ²]	329	329	329	329	329
U _{mf}	[ms ⁻¹]	0,07	0,09	0,16	0,17	0,18
ρ (Teil)	[kg ⁻³]	768	795	848	873	887
FN _m		3,49	3,20	3,09	3,00	3,19
Produktqualität:						
Schüttdichte	[g/l]	461	477	509	524	532
RRd*		522	599	793	808	818
Grobfraktion (> 1.400)	[Gew.-%]	0,2	0,5	9,6	13,7	7,4

Beispiel		VI	VII	VIII
Düsenhöhe	[cm]	50	70	80
Massefluß der Flüssigkeit	[kgmin ⁻¹]	2,00	2,00	2,00
Luftfluß	[ms ⁻¹]	0,8	0,8	0,8
Am Ende des Verfahrens:				
Bethöhe	[cm]	52	52	52
Düsenabstand	[cm]	15	18	28
befeuchtete Fläche	[cm ²]	407	586	1420
U _{mf}	[ms ⁻¹]	0,22	0,12	0,07
ρ (Teil)	[kg ⁻³]	1013	907	833
FN _m		2,86	3,04	3,41
Produktqualität:				
Schüttdichte	[g/l]	606	544	500
RRd*		865	644	513
Grobfraktion (> 1.400)	[Gew.-%]	28,6	11,5	2,1

[0090] * Der n-Wert der Rosin-Rammler-Verteilung wird durch die Anpassung der Teilchengrößenverteilung an eine n-Pulververteilung gemäß der folgenden Formel berechnet:

$$R = 100 * \text{Exp} \left\{ - \left(\frac{D}{D_r} \right)^n \right\}$$

worin R der kumulative Prozentsatz des Pulvers über einer bestimmten Größe D ist. D_r die durchschnittliche Granulatgröße ist (entsprechend RRd) und n das Maß der Teilchengrößenverteilung ist. D_r und n sind die Rosin Rammler Angaben für eine gemessene Teilchengrößenverteilung. Ein hoher n-Wert weist auf eine enge Teil-

chengrößenverteilung hin und niedrige Werte auf eine breite Teilchengrößenverteilung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines granulären Waschmittelproduktes, wobei das Verfahren das Kontaktieren in einem Gasfluidisiergranulator eines fluidisierten partikulären festen Materials mit einem Spray aus einem flüssigen Bindemittel umfaßt, so daß das Produkt hinsichtlich der Teilchendichte (ρ_p) und der überschüssigen Geschwindigkeit (U_e) des Fluidisiergases, bezogen auf den Massefluß des Sprays (q_{mliq}), wenn diese bei der normierten Düse-zu-Bettdistanz (D_0) bestimmt werden, so eingestellt wird, daß die Floßzahl (FN_m), wie sie durch:

$$FN_m = \log_{10} \left[\frac{\rho_p U_e}{q_{mliq}} \right]$$

bestimmt wird, bei einem kritischen Wert von zumindest 3 für zumindest 30% des Verfahrens liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Massefluß des Sprays (q_{mliq}) zumindest 0,1, stärker bevorzugt zumindest 0,15 beträgt und am stärksten bevorzugt im Bereich von 0,20 bis 1,5 $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$ liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die Anströmungsluftgeschwindigkeit (U_s) zumindest bei 0,45, stärker bevorzugt zumindest bei 0,5 und am stärksten bevorzugt im Bereich von 0,8–1,2 ms^{-1} liegt.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Verfahren ein diskontinuierliches Verfahren ist und der kritische Wert von FN_m für zumindest 30% der Kontaktzeit gehalten wird.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Verfahren ein kontinuierliches Verfahren ist und der kritische Wert von FN_m für zumindest 30% der Kontaktfläche gehalten wird.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der kritische Wert von FN_m für zumindest 50 oder 70%, bevorzugt zumindest 75%, stärker bevorzugt zumindest 80%, noch stärker bevorzugt zumindest 85%, am stärksten bevorzugt zumindest 90% und insbesondere zumindest 95% des Verfahrens gehalten wird.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der kritische Wert von FN_m nicht mehr als 6, bevorzugt nicht mehr als 5 und am stärksten bevorzugt nicht mehr als 4,5 beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser des flüssigen Bindemittels nicht größer als das 10fache, bevorzugt nicht größer als das 5fache, stärker bevorzugt nicht größer als das 2fache und am stärksten bevorzugt nicht größer als der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser der Fraktion des gesamten festen Ausgangsmaterials ist, das einen Teilchendurchmesser von 20 bis 200 μm aufweist, vorausgesetzt, daß, wenn mehr als 90 Gew.-% des festen Ausgangsmaterials einen durchschnittlichen $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser von weniger als 20 μm haben, dann der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser des gesamten festen Ausgangsmaterials mit 20 μm genommen werden sollte, und wenn mehr als 90 Gew.-% des festen Ausgangsmaterials einen durchschnittlichen $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser von mehr als 200 μm haben, dann der durchschnittliche $d_{3,2}$ -Teilchendurchmesser des gesamten festen Ausgangsmaterials mit 200 μm genommen werden sollte.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der minimale durchschnittliche $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser 20 μm , bevorzugt 30 μm , am stärksten bevorzugt 40 μm beträgt.

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der maximale durchschnittliche $d_{3,2}$ -Tropfendurchmesser 200 μm , bevorzugt 150 μm , bevorzugt 120 μm , stärker bevorzugt 100 μm und am stärksten bevorzugt 80 μm beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das flüssige Bindemittel einen Säurepräkursor aus einem anionischen oberflächenaktiven Mittel umfaßt und die partikulären Feststoffe ein anorganisches alkalisches Material umfassen.

12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei ein erster Teil des flüssigen Bindemittels mit einem partikulären festen Ausgangsmaterial in einem Vormischer vermischt wird, um ein teilweise granuliertes festes Material zu bilden, und dann ein zweiter Teil des flüssigen Bindemittels gesprüht wird, damit es mit dem

teilweise granulierten festen Material in dem Gasfluidisiergranulator in Kontakt kommt, um die vollständige Granulierung zu bewirken.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das granuläre Waschmittelprodukt eine Schüttdichte von 350 bis 650 g/l aufweist, wobei:

- (a) 5 bis 75 Gew.-% des gesamten flüssigen Bindemittels in den Vormischer gegeben werden; und
- (b) die verbleibenden 95 bis 25 Gew.-% des gesamten flüssigen Bindemittels in den Gasfluidisiergranulator gegeben werden.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das granuläre Waschmittelprodukt eine Schüttdichte von 550 bis 1.300 g/l aufweist, wobei:

- (a) 75 bis 95 Gew.-% des gesamten flüssigen Bindemittels in den Vormischer gegeben werden; und
- (b) die verbleibenden 25 bis 5 Gew.-% des gesamten flüssigen Bindemittels in den Gasfluidisiergranulator gegeben werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen