



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 312972

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 11 D 11/00, 1/66, 1/72, 1/68

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19980140	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1996.09.06, PCT/EP96/03912
(22) Inng. dag	1998.01.13	(85) Videreføringssdag	1998.01.13
(24) Løpedag	1996.09.06	(30) Prioritet	1995.09.15, DE, 19534371
(41) Alm. tilgj.	1998.01.13		
(45) Meddelt dato	2002.07.22		

(71) Patenthaver	Henkel KGaA, Henkelstrasse 67, Düsseldorf-holthausen, DE
(72) Oppfinner	Thomas Lüder, Langenfeld, DE Konstantinos Scholinakis, Monheim, DE Hermann Hensen, Haan, DE Werner Seipel, Hilden, DE Mirella Rottmann, Düsseldorf, DE
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av vann- og støvfritt sukkertensid-granulat**

(56) Anførte publikasjoner US 5536431, EP A2 572957

(57) Sammendrag

En fremgangsmåte for fremstilling av vann- og støvfri sukkertensid-granulat med høy rislevekt gjennomføres ved at vandige pastaer av

- alkyl- og/eller alkenyloligoglucosuder og/eller
- fettsyre-N-alkylpolyhydroksyalkylamider

med et faststoffinnhold på minst 20 % , samtidig tørkes og bringes i stykkform i en horisontalt anordnet tynnsjikt-fordamper med roterende innmat til et restvann-innhold under 2 vekt-%, hvorved det i tynnsjiktfordamperen legges på temperaturgradienter fra produktinnløpet til produktutløpet, og der den begasses med luft i motstrøm.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for samtidig tørking og granulering av vandige sukkertensidpastaer under anvendelse av en tynnsjiktsfordamper.

Sukkertensider som alkyloligoglucozider eller fettsyre-N-alkylglucamider utmerker seg ved utmerkede detergentegenskaper og høy økotoksikologisk godtagbarhet. Av disse grunner har denne type ikke-ioniske tensider fått stadig større betydning. Til nu har de som regel vært anvendt i flytende formuleringer som oppvaskmidler eller hårshampoer, imidlertid foreligger det nu også et behov i markedet for faste, vannfrie former som for eksempel kan innarbeides i pulvervaskemidler eller syndétseper.

Tørkingen av flytende tensid-preparat skjer i stor teknisk målestokk som regel ved konvensjonell spray-tørking der den vandige tensid-pasta sprayes fra hodet av et tårn i form av fine dråper og der det mot disse føres varme tørkegasser. Denne teknologi kan imidlertid ikke uten videre anvendes på tensidpastaer da de for tørkingen nødvendige temperaturer ligger over karamelliserings- det vil si spaltingstemperaturen for sukkertensidene. Kort sagt: ved konvensjonell tørking av sukkertensidpastaer oppnås det forkullede produkter og i tillegg kommer det til en avsetning på tårnveggene som nødvendiggjør komplisert rengjøring med høy frekvens.

Tidligere har man forsøkt å omgå dette problem. Fra DE-A1 41 02 745 (Henkel) er det for eksempel kjent en fremgangsmåte der fettalkoholer tilsettes i en mengde på 1 til 5 vekt-% alkylglucosider og så underkaster det hele en konvensjonell spraytørking. Denne prosess kan imidlertid nu kun gjennomføres i nærvær av en stor mengde uorganiske salter. I DE-A1 41 39 551 (Henkel) foreslås det å spraye pastaer av alkylsulfater og alkylglucosider som dog maksimalt kan inneholde 50 vekt-% sukkertensid, i nærvær av blandinger av soda og zeolitter. Herved oppnår man dog kun compounds som oppviser en for lav tensid-konsentrasjon og en utilstrekkelig rislepekt. WO 95/14519 (Henkel) beskriver at sukkertensidpastaer underkastes en tørking med overhetet vandamp, noe som imidlertid teknisk sett er meget komplisert.

USA 5 536 431 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av detergentgranuler der fremgangsmåten omfatter (a) å tilveiebringe en tørkeapparat med roterende innmat; (b) innføring av vannholdige alkyl- eller alkenyloligoglukosid, (c) innføring av detergentkomponenter valgt blant anioniske surfaktanter, ikke-ioniske surfaktanter, detergentbygger og blandinger derav, og (d) samtidig tørking og granulering av det vannholdige alkyl- eller alkenyl oligoglukosid og detergentkomponentene.

Til slutt beskriver EP 0 572 957 en fremgangsmåte for fremstilling av en pulverformig, anionisk surfaktant ved å benytte en fordampner med en varmeoverføringsvegg og en roterende innmat der den anioniske surfaktant tilmates i form av en vandig slurry med en konsentrasjon på rundt 60-80 vekt-%, der det dannes en film av den anioniske surfaktant på den indre overflate av varmeveksleren ved rotasjon av innmaten og skraping av filmen fra den indre vegg av varmeveksleren og pulverisering under kontinuerlig konsentrering og tørking av den vandige oppslemming.

Det eksisterer således fremdeles ingen pålitelig metode som tillater fremstilling av kvalitativt høyverdig og praktisk talt vannfritt sukkertensid-pulver henholdsvis -granulat og som derved kan gjennomføres uten medianvendelse under tørkingen. Et ytterligere problem ligger i at fremgangsmåtene ifølge den kjente teknikk ikke fører til de særlig foretrukne tunge pulvere med rislevekter med 500 g/l med et samtidig sterkt redusert støvinnhold. Nettopp disse to parametre er dog av meget stor betydning av økonomiske, anvendelsestekniske og sikkerhetstekniske grunner.

I henhold til dette var foreliggende oppfinnelses komplekse oppgave å overføre vandige sukkertensidpastaer, på teknisk sett enklest mulig måte og uten medianvendelse av uorganiske eller organiske bærere, til praktisk talt vann- og støvfritt granulat og som samtidig utmerker seg ved en akseptabel farvekvalitet, en høy rislevekt, en god risleevne, en tilfredsstillende lagringsstabilitet og, sammenlignet med den kjente teknikks produkter, i det minste sammenlignbare anvendelsestekniske egenskaper.

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er i henhold til dette en fremgangsmåte for fremstilling av vann- og støvfritt, det vil si med et prosentinnhold av partikler mindre enn 200 μm i diameter på under 5 vekt-%, sukkertensid-granulat med en høy massedensitet på 550 til 650 g/l og en midlere partikkelstørrelse på 2,0 til 2,8 mm, der vandige pastaer av

- a) alkyl- og/eller alkenyloligoglucosuder og/eller
- b) fettsyre-N-alkylpolyhydroksyalkylamider

med et faststoffinnhold på minst 20 vekt-% tørkes i en horisontalt anordnet tynnsjiktfordampner med roterende innmat til et restvann-innhold under 2 vekt-% og samtidig omdannes til partikkelform idet en temperaturgradient legges på tynnsjiktsfordampneren fra produktinnløpet til produktutløpet, og luft føres gjennom i motstrøm.

Overraskende er det funnet at en horisontalt anordnet tynnsjikt-fordamper på ideell måte er egnet til å overføre vandige sukkertensid-pastaer til tørre, lyse, risledyktige og ikke-klebende granulater uten at det skjer noen produktmisfarging eller sammenbaking på veggene. Disse produkter oppviser en høy massedensitet i området 550 til 650 g/l og en
 5 midlere korndiameter på 2,0 til 2,8 mm, noe som fører til en reduksjon av uønsket vannopptak og sammenbaking av partiklene. På denne måte gies det også en høy lagringsstabilitet. Samtidig er de støvfrie, det vil si at andelen av partikler med en diameter under 200 µm ligger under 5 vekt-%. Denne erkjennelse er desto mere overraskende da konstruksjonsdelen ifølge den kjente teknikk riktignok i prinsippet er kjent for tørking
 10 av aniontensid-pastaer men da derved det resulterende pulver dog ikke tilfredsstillende de nevnte krav hverken i henblikk av rislevert, støv- eller restvann-innhold.

Alkyl- og alkenyloligoglucosider er kjente, ikke-ioniske tensider i henhold til formel (I)



der R^1 betyr en alkyl- og/eller alkenylrest med 4 til 22 karbonatomer, G betyr en sukkerrest med 5 eller 6 karbonatomer og p står for tall fra 1 til 10. De kan oppnås i henhold til kjente metoder innen den preparative, organiske kjemi. Representativt for
 20 den omfangsrike litteratur skal det her henvises til EP-A1-0 301 298 og WO 90/03977.

Alkyl- og/eller alkenyl oligoglucosidene kan avledes fra aldoser henholdsvis ketoser med 5 eller 6 karbonatomer, fortrinnsvis glucose. De foretrukne alkyl- og/eller alkenyl oligoglucosider er derved alkyl- og/eller alkenyl oligoglucosider. Index-tallet p i den
 25 generelle formel (I) gir oligomeriseringsgraden, DP-graden, det vil si fordelingen av mono- og polyglucosider, og utgjør et tall mellom 1 og 10. Mens p i en gitt forbindelse alltid må være et helt tall og her fremfor alt kan ha verdiene p = 1-6, er verdien p for et bestemt alkyloligoglucosid en analytisk fastlagt, beregnet størrelse som for det meste er et bruddent tall. Fortrinnsvis anvendes alkyl- og/eller alkenyloligoglucosider med en
 30 midlere oligomeriseringsgrad p på 1,1 til 3,0. Fra anvendelsesteknisk synspunkt foretrekkes det slike alkyl- og/eller alkenyloligoglucosider der oligomeriseringsgraden er mindre enn 1,7 og særlig ligger mellom 1,2 og 1,4.

Alkyl- henholdsvis alkenylresten R^1 kan avledes fra primære alkoholer med 4 til 11 og
 35 fortrinnsvis 8 til 10 karbonatomer. Typiske eksempler er butanol samt capron-, capryl-, caprin- og undecylalkohol samt deres tekniske blandinger slik de for eksempel oppnås ved hydrering av tekniske fettsyremetylestere eller under hydrering av aldehyder fra

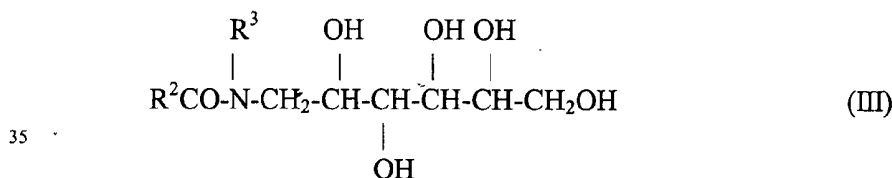
Roelen's oksosyntese. Foretrukket er alkyloligoglucosider med kjedelengden C₈₋₁₀ (DP = 1 til 3) som opptrer som forløp ved destillativ separering av teknisk C_{8.18}-kokosfettalkohol og som kan være forurenset med en andel på under 6 vekt-% C₁₂-alkohol samt alkyloligoglucosider på basis av teknisk C_{9/11}-oksoalkoholer (DP = 1 til 3). Alkyl-
 5 henholdsvis alkenylresten R₁ kan videre avledes fra primære alkoholer med 12 til 22 og fortrinnsvis 12 til 14 karbonatomer. Typiske eksempler er lauryl-, myristyl-, cetyl-, palmoleyl-, stearyl-, isostearyl-, oleyl-, elaidyl-, petrocelinyl-, arakyl-, gadoleyl-, behenyl-, erucyl-, brassidyl-alkoholer samt deres tekniske blandinger som oppnås som beskrevet ovenfor. Foretrukket er alkyloligoglucosider på basis av herdet C₁₂₋₁₄-kokos-
 10 alkohol med en DP på 1 til 3.

Fettsyre-N-alkylpolyhydroksyalkylamider er ikke-ioniske tensider med formel (II)



der R²CO er en alifatisk acylrest med 6 til 22 karbonatomer, R³ betyr hydrogen, en alkyl- eller hydroksyalkylrest med 1 til 4 karbonatomer og [Z] er en lineær eller
 20 forgrenet polyhydroksyalkylrest med 3 til 12 karbonatomer og 3 til 10 hydroksylgrupper.

Når det gjelder fettsyre-N-alkylpolyhydroksyalkylamider dreier det seg om kjente stoffer som vanligvis kan oppnås ved reduktiv aminering av et reduserende sukker med ammoniak, et alkylamin eller et alkanolamin og etterfølgende acylering med en fettsyre,
 25 en fettsyrealkylester eller et fettsyreklorid. Når det gjelder fremgangsmåter for deres fremstilling skal det henvises til US 1.985.424, US 2.016.962 og US 2.703.798 samt til WO 92/06984. En oversikt når det gjelder dette tema skal det henvises til H. Kelkenberg i "Tens.Surf.Det. 25, 8 (1988). Fortrinnsvis stammer fettsyre-N-alkylpolyhydroksyamidene fra reduserende sukker med 5 eller 6 karbonatomer, særlig fra glucose. De
 30 foretrukne fettsyre-N-alkylpolyhydroksyalkylamider utgjør derfor fettsyre-N-alkylglucamider som kan illustreres ved formel (III).



Fortrinnsvis anvendes det som fettsyre-N-alkylpolyhydroksyalkylamider glucamider med formel (III) der R^3 er hydrogen eller en alkylgruppe og R^2CO er acylresten av capron-, capryl-, caprin-, laurin-, myristin-, palmitin-, palmolein-, stearin-, isostearin-,
5 olje-, elaidin-, petroselin-, linol-, linolen-, arakin-, gadolein-, behen- eller erucasyre henholdsvis deres tekniske blandinger. Spesielt foretrukket er fettsyre-N-alkylglucamider med formel (III) som oppnås ved reduktiv aminering av glucose med metylamin og derpå følgende acylering med laurinsyre eller C_{12-13} -kokosfettsyre henholdsvis fra et
10 tilsvarende derivat. Videre kan polyhydroksyalkylamidene også avledes fra maltose og palatinose.

Den samtidige tørking og granulering skjer i en horisontalt anordnet tynnslukfordamper med roterende innmat, slik disse for eksempel markedsføres av firma VRV under betegnelsen "Flash Dryer". Noe forenklet dreier det seg her om et rør som over
15 flere soner kan være forskjellig temperert. Via én eller flere akser som er utstyrt med blad eller skjær som roterende innmat, blir den pastøse masse som doseres inn via en pumpe, slynget mot den oppvarmede vegg der tørkingen skjer i tynne sjikt som karakteristisk har en tykkelse på 1 til 10 mm. Innenfor rammen av oppfinnelsen har det vist seg fordelaktig å legge på temperaturgradienter på $170^{\circ}C$ ved produktinnløpet til
20 $20^{\circ}C$ på produktutløpet, på tynnslukfordamperen. Herved kan for eksempel de to første soner i fordamperen oppvarmes til $160^{\circ}C$ og den siste avkjøles til $20^{\circ}C$. Høyere tørketemperaturer har ikke vist seg fordelaktig med henblikk på den termiske labilitet for de innførte stoffer. Tynnslukfordamperen drives ved atmosfærisk trykk og i motstrøm med luft (gjennomløp 50 til $150 m^3/t$). Innløpstemperaturen for gassene ligger som regel ved
25 20 til $30^{\circ}C$, utløpstemperaturen ved 90 til $110^{\circ}C$.

De vandige sukkertensid-pastaer som kommer i betraktning som materiale, kan ha et faststoffinnhold i området 20 og fortrinnsvis 25 til 75 vekt-%, karakteristisk ligger det ved 30 til 50 vekt-%. Gjennomløpsmengden er naturligvis avhengig av tørkerens
30 størrelse men ligger karakteristisk ved 5 til $15 kg/t$. Det anbefales å temperere pastaen ved innmatning til 40 til $60^{\circ}C$.

Efter tørking har det videre vist seg meget fordelaktig å mate det ennu 50 til 70°C varme granulat til et transportbånd, fortrinnsvis en svingaksel, og der gjennomføre en hurtig avkjøling, det vil si i løpet av en oppholdstid på 20 til 60 sekunder, ved hjelp av omgivelsesluft, til temperaturer rundt 30 til 40°C. For ytterligere forbedring av
5 bestandigheten mot uønsket vannopptak kan man pudre granulatet ved tilsetning av 0,5 til 2 vekt-% kiselsyre.

De ifølge oppfinnelsens fremgangsmåte oppnådde granulater kan derefter blandes med ytterligere komponenter i form av pulverformige, overflateaktive midler som for
10 eksempel tårnpulvere for vaskemidler. Videre er det uten problemer mulig å innarbeide pulvere i vandige preparater. Det viser seg således at det ikke kan observeres i de anvendelsestekniske egenskaper ved anvendelse av pulvere i forhold til vandige utgangspastaer. Granulatene kan også anvendes i syndet-sepe-resepturer sammen med fettsyrer, fettsyresalter, stivelse, polyglucoler og lignende, uten problemer.

15

Oppfinnelsen skal illustreres ved de følgende eksempler.

Eksempel 1

Fremstilling av granulatet skjedde i en flash-dryer fra firma VRV S.p.A., Milano, Italia.
20 Det var her en horisontalt anordnet tynnsjiktfordamper med lengde 1100 mm og indre diameter 155 mm, med 4 akser og 22 blad hvis avstand til veggen utgjorde 2 mm. Tørkeren hadde 3 separate oppvarmings- henholdsvis avkjølingssoner og en varmevekslingsflate på til sammen 0,44 m². Driften skjedde ved normaltrykk. Via en svingpumpe ble 1 til 50°C temperert vandig pasta av et kokosalkyloligoglucosid (Plantaren®
25 APG 1200, faststoffinnhold ca. 50 %) pumpet inn i tynnsjiktfordamperen i en mengde av 11,5 kg/t og der varmesonene 1 og 2 var innstilt til 160°C og avkjølingssonen 3 var innstilt til 20°C. Rotorhastigheten var 24 m/sek.. Flashtørkeren ble begasset med ca. 110 m³/t luft hvis utløpstemperatur var ca. 65°C. Det fortørkede og ennu ca. 60°C varme granulat ble matet til en svingrenne med lengde ca. 1 mm, behandlet med romluft og
30 avkjølt til rundt 40°C i løpet av 30 sekunder. Derefter ble det hele pudret med ca. 1 vekt-% kiselsyre (Sipernat® 50 S). Man oppnådd et tørt, rent hvitt og etter lengre tids lagring i luft fremdeles risledyktig og ikke-klumpende granulat som etter innarbeiding i

shampo-resepturer ikke viste noen forskjeller til et pastøst sammenligningsprodukt.

Karakteristiske data for granulatet er gjengitt i tabell 1:

Tabell 1Karakteristiske data for flash-dryer granulatet

Parameter	Granulat
Kornstørrelsesfordeling [vekt-%]	
< 1,0 mm	1,2
1,0 mm	47,8
2,5 mm	16,5
3,2 mm	16,5
4,0 mm	11,3
5,0 mm	4,7
6,2	2,3
Restvanninnhold (i henhold til Fischer) [vekt-%]	1,0
Rislevekt [g/l]	590

5 Eksempel 2

Eksempel 1 ble gjentatt men istedetfor glucosidet ble det anvendt kokosfettsyre-N-metylglucamid. Temperaturen i de to oppvarmingssoner i flashtørkeren ble hevet til 170°C. Det ble også her oppnådd et rent hvitt og risledyktig, ikke-klumpende granulat som oppviste en risledensitet på 600 g/l og et restvann-innholdt på 0,8 vekt-%.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av vann- og støvfritt, det vil si med et prosentinnhold av
 5 partikler mindre enn 200 µm i diameter på under 5 vekt-%, sukkertensid-granulat med
 en høy massedensitet på 550 til 650 g/l og en midlere partikkelstørrelse på 2,0 til
 2,8 mm, k a r a k t e r i s e r t v e d at vannholdige pastaer av

- a) alkyl- og/eller alkenyloligoglucosuder og/eller
- b) fettsyre-N-alkylpolyhydroksyalkylamider

10

med et faststoffinnhold på minst 20 vekt-% tørkes i en horisontalt anordnet tynnsjikt-
 fordampner med roterende innmat til et restvann-innhold under 2 vekt-% og samtidig,
 omdannes til partikkelform idet en temperaturgradient legges på tynnsjiktsfordampneren
 fra produktinnløpet til produktutløpet, og luft føres gjennom i motstrøm.

15

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
 man anvender alkyl- og alkenyloligoglucosider med formel (I)



20

der R^1 er en alkyl- og/eller alkenylrest med 4 til 22 karbonatomer, G er en sukkerrest
 med 5 eller 6 karbonatomer og p er et tall fra 1 til 10.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d
 at man anvender fettsyre-N-alkylpolyhydroksyalkylamider med formel (II)

30



der R^2CO er en alifatisk acylrest med 6 til 22 karbonatomer, R^3 er hydrogen, en alkyl-
 eller hydroksyalkylrest med 1 til 4 karbonatomer og [Z] er en rett eller forgrenet
 polyhydroksyalkylrest med 3 til 12 karbonatomer og 3 til 10 hydroksylgrupper.

4.

Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man fra produktinnløpet til -utløpet legger på temperaturgradienter fra 170
5 til 20°C.

5.

Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det ennå varme granulat, etter utløp fra tynnsjiktfordamperen, avkjøles
10 videre i en svingrenne ved hjelp av omgivelsestemperatur.

6.

Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t
v e d at granulatet pudres med kieselsyre etter avkjøling.

15