PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C11D 11/04, 11/00, 1/04, 1/22

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/40461

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1998 (17.09.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01173

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. März 1998 (03.03.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 10 152.6 12. März 1997 (12.03.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: LÜDER, Thomas [DE/DE]; Auguste–Picard–Weg 6, D–40764 Langenfeld (DE). SCHOLINAKIS, Konstantinos [GR/DE]; Leienstrasse 13, D–40789 Monheim (DE). GUTSCHE, Bernhard [DE/DE]; Kalstert 96, D–40724 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANIONIC SURFACTANT GRANULATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ANIONTENSIDGRANULATEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing anionic surfactant granulates by simultaneous neutralization of acid anionic surfactants with bases, drying and granulation in a horizontal thin–layer evaporator or dryer, characterized in that the acid anionic tensides and/or bases are used as aqueous preparations with a solids content in such a way that the overall amount of water in the installation does not at any time exceed 15 wt. %.

(57) Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Aniontensidgranulaten durch gleichzeitige Neutralisation von sauren Aniontensiden mit Basen, Trocknung und Granulierung in einem horizontalen Dünnschichtverdampfer bzw. –trockner, welches sich dadurch auszeichnet, daß man die sauren Aniontenside und/oder die Basen als wäßrige Zubereitungen mit einem solchen Feststoffgehalt einsetzt, daß die Gesamtwassermenge in der Anlage zu keiner Zeit 15 Gew.–% übersteigt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Aniontensidgranulaten

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Aniontensidgranulaten, bei dem man wäßrige Aniontensidpasten in ihrer sauren Form bei definiertem Feststoffgehalt einer gleichzeitigen Neutralisation, Trocknung und Granulierung in einem Dünnschichtverdampfer bzw. -trockner unterwirft.

Stand der Technik

Aniontenside werden üblicherweise in mehreren Verfahrensschritten hergestellt: auf die Sulfierung folgt die Neutralisation mit Laugen in wäßrigem Milieu, schließlich wird das Wasser in einem abschließenden Trocknungsvorgang wieder bis auf die gewünschte Menge entfernt. Die Herstellkosten werden dabei ganz wesentlich durch die Menge Wasser bestimmt, die schließlich aus dem Produkt entfernt werden muß. Es ist sofort klar, daß es ein Bestreben sein muß, diese Menge möglichst gering zu halten und den Schritt der Trocknung nach Möglichkeit ganz einzusparen.

Es wurden in der Vergangenheit daher eine Vielzahl von Anstrengungen unternommen, um solche Verfahren zur Verfügung zu stellen und die Verfahrensökonomie durch Verminderung der Energiekosten und Steigerung des Durchsatzes zu verbessern. Die Absenkung des Wassergehaltes in der Neutralisation führt infolge Gelbildung jedoch zu einem steilen Viskositätsanstieg der Produkte, der begleitet wird von Inhomogenitäten im Produkt aufgrund unzureichender Vermischung von saurem Aniontensid und Neutralisationsbase. Mit angepaßtem technischen Installationen lassen sich daher hochkonzentrierte Aniontensidpasten mit Restwassergehalten von mindestens 25 bis 30 Gew.-% gerade noch herstellen und trocknen.

Eine hiervon konzeptionell abweichend Vorgehensweise ist die Integration von Neutralisation und Trocknung in einem Verfahrensschritt. Aus der Deutschen Patentanmeldung **DE-A1 3741401** (Henkel) ist ein Verfahren bekannt, bei dem man wäßrige saure Aniontenside und wäßrige Neutralisationsbasen

mit einem Gasstrom beaufschlagt und dann durch Versprühen trocknet. Gegenstand der internationalen Patentanmeldung **WO 96/06917** (Unilever) ist ein Verfahren zur Herstellung von Aniontensidgranulaten, bei dem man wäßrige, saure Aniontenside in einem horizontal angeordneten Dünnschichtverdampfer bzw. -trockner mit wäßrigen Neutralisationsmitteln vermischt, so daß neutralisierte Zubereitungen mit einem Wassergehalt oberhalb von 20 Gew.-% entstehen und diese dann bei Temperaturen oberhalb von 130°C bis auf den gewünschten Wassergehalt von weniger als 20 Gew.-% abtrocknet und gleichzeitig granuliert. Der hohe Wassergehalt in der Neutralisation ist energetisch ungünstig und führt zudem zu einem vergleichsweise geringen Durchsatz. So ergibt sich bei Bilanzierung der dort beschriebenen Neutralisation von wäßrigem Alkylschwefelsäurehalbester mit 30 Gew.-%iger Natronlauge, daß dort zwischenzeitlich ein Produkt mit mindestens 25 Gew.-% Gesamtwassergehalt entsteht, welches dann entwässert wird.

Demgegenüber wird in der internationalen Patentanmeldung **WO 96/06916** (Unilever) ein Verfahren zur Trocknung von wäßrigen Aniontensidpasten in einem horizontalen Dünnschichtverdampfer vorgeschlagen, das bei leichtem Vakuum bis fast Normaldruck und Temperaturen oberhalb von 130°C arbeitet. Ein weiteres Merkmal dieses Verfahrens ist der Einsatz einer sehr hohen Umfanggeschwindigkeit der eingesetzten Rührorgane von mindestens 15 m/s, was einen direkten Wandkontakt praktisch ausschließt und zu hellfarbigen Produkten führt. Bei der Trocknung von wäßrigen Aniontensidpasten, insbesondere wäßrigen Pasten von Alkylsulfaten oder Alkylethersulfaten, besteht jedoch grundsätzlich die Gefahr unerwünschter Hydrolyse im Produkt. Schon kurzfristiges, punktuelles Absinken des pH-Wertes führt in Gegenwart von Wasser zur Rückspaltung, zur Bildung anorganischen Sulfats und zum Rückgang des Gehaltes an waschaktiver Substanz. Bei der Nacharbeitung der Lehre der WO 96/06916 hat die Anmelderin gefunden, daß sich über einen Zeitraum von mehreren Betriebsstunden ein hydrolysefreies Produkt nicht reproduzierbar herstellen läßt.

Demzufolge hat die Aufgabe der Erfindung darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von Aniontensidgranulaten durch gleichzeitige Neutralisation, Trocknung und Granulation zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aniontensidgranulaten durch gleichzeitige Neutralisation von sauren Aniontensiden mit Basen, Trocknung und Granulierung in einem Dünnschichtverdampfer bzw. -trockner, welches sich dadurch auszeichnet, daß man die sauren Aniontenside und/oder die Basen als wäßrige Zubereitungen mit einem solchen Feststoffgehalt einsetzt, daß die Gesamtwassermenge in der Anlage zu keiner Zeit 15 Gew.-% übersteigt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die gleichzeitige Neutralisation und Trocknung im Dünnschichttrockner auch dann mit ausgezeichneten Ergebnissen durchführen läßt, wenn man den Apparat unmittelbar mit wasserfreien oder hochkonzentriert-wäßrigen, sauren Aniontensiden und hochkonzentrierten wäßrigen Basen beschickt, so daß während des gesamten Prozesses, also Neutralisation, Trocknung und Granulation der Gesamtwassergehalt 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% nicht übersteigt. Gegenüber dem Verfahren der WO 96/06917 wurde die Gesamtwasserbilanz um bis zu 44 % reduziert und der Durchsatz um mehr als 60 % verbessert. Durch Teilrückführung von trockenem Produkt ist zudem eine weitere Steigerung des Durchsatzes möglich. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Neutralisation/Trocknung im Bereich von 120 bis 130°C durchgeführt, was zu farblich einwandfreien, besonders rieselfähig Granulaten führt.

Saure Aniontenside

Typische Beispiele für **anionische Tenside**, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden können, sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Alkyl(ether)phosphate sowie Sulfate von Ringöffnungsprodukten von Olefinepoxiden mit Wasser oder Alkoholen. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise **J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124** oder **J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217** verwiesen. Die Tenside liegen vor der Trocknung in ihrer sauren, d.h. nicht neutralisierten Form vor und können entweder als wäßrige Zubereitungen mit einem Feststoffgehalt im Bereich von 80 bis 99,9, vorzugsweise 85 bis 95 Gew.-% oder aber wasserfrei eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Carbonsäuren, Schwefelsäurehalbester von Alkoholen oder Alkoholethoxylaten sowie Alkylbenzol-sulfonsäuren eingesetzt, die nach der Neutralisation Seifen, Alkyl(ether)sulfate bzw. Alkylbenzol-sulfonate ergeben.

Carbonsäuren

Carbonsäuren, die nach Neutralisation Seifen ergeben und als Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren in Betracht kommen, folgen der Formel **(I)**,

R^1CO-OH **(I)**

in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure, Erucasäure, Guerbetsäuren sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Bevorzugt sind technische Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Alkyl- und/oder Alkenylschwefelsäurehalbester

Alkyl- und/oder Alkenylschwefelsäurehalbestern, aus denen nach Neutralisation Alkyl- und/oder Alkenylsulfate entstehen, stellen die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole dar, die der Formel **(II)** folgen,

R^2O-SO_3H **(II)**

in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele für Schwefelsäurehalbester, die Sinne der Erfindung als Rohstoffe eingesetzt werden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Weiterhin können auch Guerbetalkohole mit 16 bis 32 Kohlenstoffatomen als Rohstoffe dienen. Besonders bevorzugt sind Alkylschwefelsäurehalbester auf Basis von Laurylalkohol, Stearylalkohol sowie entsprechender Kokosfettalkohole.

Schwefelsäurehalbester von Alkyl- und/oder Alkenylethern

Unter den Schwefelsäurehalbestern von Alkyl- und/oder Alkenylethern sind saure Aniontenside zu verstehen, die großtechnisch durch SO_3- oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Oxoalkohol- bzw. Fettalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden und dann Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate ergeben. Im Sinne der Erfindung kommen als Ausgangsstoffe für die Trocknung Schwefelsäurehalbester in Betracht, die der Formel **(III)** folgen,

$$R^3O\text{-}(CH_2CH_2O)_mSO_3H \qquad \textbf{(III)}$$

in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 1 bis 10 steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Weiterhin können auch Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Guerbetalkohole mit 16 bis 32 Kohlenstoffatomen als Rohstoffe eingesetzt werden. Die Sulfatierungsprodukte können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Schwefelsäurehalbestern auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische $C_{12/14}$- bzw. $C_{12/18}$- Kokosfettalkoholfraktionen.

Alkylbenzolsulfonsäuren

Unter Alkylbenzolsulfonsäuren, die nach der Trocknung Alkylbenzolsulfonate ergeben, sind Sulfonierungsprodukte von Alkylbenzolen zu verstehen, die der Formel **(IV)** folgen,

$$R^4\text{-}Ph\text{-}SO_3H \qquad \textbf{(IV)}$$

in der R^4 für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und Ph für einen Phenylrest steht. Typische Beispiele für Alkylbenzolsulfonsäuren sind Dodecyl- und Tetradecylbenzolsulfonsäure.

Basen

Während man die sauren Aniontenside, sofern dies die Viskosität zuläßt, entweder wasserfrei oder nur mit geringen Menge Wasser versetzt, verwendet, werden die Neutralisationsmittel stets als hochkonzen-trierte wäßrige Zubereitungen verwendet. Hierunter sind Lösungen von Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden, -carbonaten und/oder -hydrogencarbonaten wie etwa Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Ammoniak zu verstehen, die einen nicht-wäßrigen Anteil von mindestens 35 aufweisen, der nach oben nur durch die maximale Löslichkeit begrenzt wird. Dementsprechend setzt man vorzugsweise etwa 50 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen von Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat ein.

Neutralisieren, Trocknen und Granulieren in der dünnen Schicht

Die gleichzeitige Neutralisation, Trocknung und Granulierung erfolgt in einem horizontal angeordneten Dünnschichtverdampfer mit rotierenden Einbauten, wie er z.B. von der Firma VRV unter der Bezeichnung „Flash Dryer" oder der Firma Vomm unter der Bezeichnung „Turbodryer" vertrieben wird. Hierbei handelt es sich, vereinfacht dargestellt, um ein Rohr, das über mehrere Zonen hinweg unterschiedlich temperiert werden kann. Über eine oder mehrere Wellen, die mit Blättern oder Flugscharen als rotierende Einbauten versehen sind, wird die Mischung aus saurem Aniontensid und Neutralisationsbase, die über eine Pumpe eindosiert wird, gegen die beheizte Wandung geschleudert, an der die Trocknung in einer dünnen Schicht von typischerweise 1 bis 10 mm Stärke erfolgt. In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens werden das saure Aniontensid und die Neutralisationsbasen getrennt eindosiert, so daß die Vermischung im Dünnschichtverdampfer bzw. -trockner eintritt. Im Sinne der Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, an den Dünnschichtapparat einen Temperaturgradienten von 120 bis 170, vorzugsweise 120 bis 130°C (Produkteinlaß) auf 20°C (Produktaustrag) anzulegen. Hierzu können beispielsweise die beiden ersten Zonen des Verdampfers auf 120 bis 170, vorzugsweise 120 bis 130°C geheizt und die letzte auf 20°C gekühlt werden. Höhere Trocknungstemperaturen sind zwar möglich, haben sich im Hinblick auf die thermische Labilität der Einsatzstoffe als nicht vorteilhaft erwiesen. Im Hinblick auf die zur Hydrolyse neigenden Schwefelsäurehalbester ist eine möglichst niedrige Betriebstemperatur erwünscht. Der Dünnschichtverdampfer wird bei atmosphärischem Druck betrieben und im Gegenstrom mit Luft (Durchsatz 50 bis 150 m^3/h) oder einem alkalisch eingestellten Gasstrom (z.B. Luft/Ammoniak = 1:1) begast. Die Eintrittstemperatur des Gases liegt in der Regel bei 20 bis 30, die Austrittstemperatur bei 90 bis 110°C.

Nach der Trocknung hat es sich weiterhin als sehr vorteilhaft erwiesen, die noch etwa 50 bis 70°C heißen Granulate auf ein Förderband, vorzugsweise eine Schwingrinne zu geben und dort rasch, d.h. innerhalb einer Verweilzeit von 20 bis 60 s, mit Umgebungsluft auf Temperaturen von etwa 30 bis 40°C

abzukühlen. Zur weiteren Verbesserung der Beständigkeit gegenüber unerwünschter Wasseraufnahme kann man die Granulate besonders hydrolyseempfindlicher Tenside, wie beispielsweise Alkylsulfate, auch anschließend durch Zugabe von 0,5 bis 2 Gew.-% Kieselsäure abpudern.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach der erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Granulaten können entweder im Apparat nach der Neutralisationszone oder anschließend mit weiteren Inhaltsstoffen von pulverförmigen oberflächenaktiven Mitteln, wie beispielsweise Turmpulvern für Waschmittel abgemischt werden. Es ist ferner problemlos möglich, die Pulver in wäßrige Zubereitungen einzuarbeiten. Tatsächlich werden bei Verwendung der Pulver gegenüber den wäßrigen Ausgangs-pasten keine Unterschiede in den anwendungstechnischen Eigenschaften beobachtet. Auch in Syndet-seifenrezepturen oder Zahnpasten lassen sich die Granulate beispielsweise zusammen mit Fettsäuren, Fettsäuresalzen, Stärke, Polyglycol und dergleichen ohne weiteres einarbeiten.

Beispiele

Beispiel 1

Die Herstellung der Granulate erfolgte in einem Flash Dryer der VRV S.p.A., Mailand/IT. Es handelte sich hierbei um einen horizontal angeordneten Dünnschichttrockner (Länge 1100 mm, Innendurchmesser : 155 mm) mit 4 Wellen und 22 Blättern, deren Abstand zur Wandung 2 mm betrug. Der Trockner besaß drei separate Heiz- bzw. Kühlzonen und eine Wärmeaustauscherfläche von insgesamt 0,44 m^2. Der Betrieb erfolgte bei Normaldruck. Über zwei Schwingpumpen wurden separat auf 50°C temperierte wasserfreie Dodecylbenzolsulfonsäure und 50 Gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung mit einem Durchsatz von 11,5 kg/h in den Dünnschichttgrockner gepumpt. Die für die vollständige Durchmischung der spontanen Reaktion erforderliche Mikromischung der Komponenten wurde innerhalb des Flash Dryers durch den schnelldrehenden Rotor (Umfangsgeschwindigkeit 25 m/s) gewährleistet. Die Heizzonen 1 und 2 des Flash Dryers wurden auf 170°C und die Kühlzone 3 auf 20°C eingestellt. Der Flash Dryer wurde mit Luft (ca. 110 m^3/h) begast; die Gasaustrittstemperatur betrug ca. 65°C. Das vorgetrocknete, noch etwa 60°C heiße Granulat wurde auf eine Schwingrinne (Länge 1 m) gegeben, mit Raumluft begast und innerhalb von 30 s auf etwa 40°C abgekühlt. Anschließend wurde es mit etwa 1 Gew.-% Kieselsäure (Sipernat® 50 S) abgepudert. Es wurde ein trockenes, rein-weißes, auch nach längerer Lagerung an der Luft rieselfähiges und nicht-klumpendes Granulat erhalten, das nach Einarbeitung in Waschmittelrezepturen keine Unterschiede zu einem durch Sprühtrocknung hergestellten Vergleichsprodukt zeigte. Die Kenndaten des Granulats sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde eine ölsäurehaltige Talgfettsäure (Edenor® PK 1805) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Kenndaten des Flash Dryer Granulats

Kenndaten	1	2
Waschaktivsubstanz [Gew.-%]	95,8	95,6
Unsulfiertes bzw. freie Fettsäure [Gew.-%]	1,4	1,4
Natriumhydroxid [Gew.-%]	1,0	0,9
Natriumsulfat [Gew.-%]	1,6	1,7
Wasser [Gew.-%]	0,2	0,4
Schüttdichte [g/l]	566	577
Kornspektrum [Gew.-%]		
< 0,1 mm	0	0
> 0,1 mm	0,1	0,1
> 0,2 mm	0,4	0,7
> 0,4 mm	8,9	9,1
> 0,8 mm	52,0	46,7
> 1,6 mm	37,5	42,1
> 3,2 mm	1,1	1,3

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aniontensidgranulaten durch gleichzeitige Neutralisation von sauren Aniontensiden mit Basen, Trocknung und Granulierung in einem horizontalen Dünnschichtverdampfer bzw. -trockner, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die sauren Aniontenside und/oder die Basen als wäßrige Zubereitungen mit einem solchen Feststoffgehalt einsetzt, daß die Gesamtwassermenge in der Anlage zu keiner Zeit 15 Gew.-% übersteigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man anionische Tenside in ihrer Säureform einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Carbonsäuren, Schwefelsäurehalbester von Alkoholen und/oder Alkoholethoxylaten sowie Alkylbenzolsulfonsäuren.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die sauren Aniontenside in wasserfreier Form einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Basen wäßrige Lösungen von Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden, -carbonaten und/oder -hydrogencarbonaten oder Ammoniak mit einem nicht-wäßrigen Anteil von mindestens 35 Gew.-% einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Schritt der Neutralisation und Trocknung bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 170°C durchführt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß man das Verfahren bei Atmosphärendruck durchführt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Verfahren im Gegenstrom mit Luft oder einen alkalisch eingestellten Gasstrom durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/01173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D11/04 C11D11/00 C11D1/04 C11D1/22

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 06917 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 7 March 1996 cited in the application see page 3, line 6 - line 20; claim 1; example 1	1-7
Y	EP 0 402 112 A (PROCTER & GAMBLE) 12 December 1990 see page 4, line 41 - page 5, line 23; example 1	1-7
Y	EP 0 345 090 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 6 December 1989 see column 3, line 46 - column 4, line 32; column 5, lines 43-57; example 1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 July 1998	14/07/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ainscow, J

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/01173

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9606917 A	07-03-1996	AU 3471795 A	22-03-1996
		CA 2196305 A	07-03-1996
		EP 0777720 A	11-06-1997
		PL 319016 A	21-07-1997
		US 5641741 A	24-06-1997
EP 0402112 A	12-12-1990	AU 643440 B	18-11-1993
		AU 5696590 A	13-12-1990
		CA 2017922 A	09-12-1990
		CN 1048408 A,B	09-01-1991
		DE 69028043 D	19-09-1996
		DE 69028043 T	06-03-1997
		EG 19507 A	29-06-1995
		ES 2090102 T	16-10-1996
		JP 3072600 A	27-03-1991
		MX 171874 B	22-11-1993
		PT 94312 A	08-02-1991
		TR 26363 A	15-03-1995
		US 5152932 A	06-10-1992
EP 0345090 A	06-12-1989	US 4919847 A	24-04-1990
		AU 623904 B	28-05-1992
		AU 3470789 A	07-12-1989
		CA 1324745 A	30-11-1993
		DK 273289 A	04-12-1989
		JP 2029500 A	31-01-1990
		MX 166128 B	21-12-1992
		NO 174213 B	20-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01173

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D11/04 C11D11/00 C11D1/04 C11D1/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 06917 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 7.März 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 6 - Zeile 20; Anspruch 1; Beispiel 1	1-7
Y	EP 0 402 112 A (PROCTER & GAMBLE) 12.Dezember 1990 siehe Seite 4, Zeile 41 - Seite 5, Zeile 23; Beispiel 1	1-7
Y	EP 0 345 090 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 6.Dezember 1989 siehe Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile 32; Spalte 5, Zeilen 43-57; Beispiel 1	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3.Juli 1998	14/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ainscow, J

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01173

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9606917 A	07-03-1996	AU	3471795 A	22-03-1996
		CA	2196305 A	07-03-1996
		EP	0777720 A	11-06-1997
		PL	319016 A	21-07-1997
		US	5641741 A	24-06-1997
EP 0402112 A	12-12-1990	AU	643440 B	18-11-1993
		AU	5696590 A	13-12-1990
		CA	2017922 A	09-12-1990
		CN	1048408 A,B	09-01-1991
		DE	69028043 D	19-09-1996
		DE	69028043 T	06-03-1997
		EG	19507 A	29-06-1995
		ES	2090102 T	16-10-1996
		JP	3072600 A	27-03-1991
		MX	171874 B	22-11-1993
		PT	94312 A	08-02-1991
		TR	26363 A	15-03-1995
		US	5152932 A	06-10-1992
EP 0345090 A	06-12-1989	US	4919847 A	24-04-1990
		AU	623904 B	28-05-1992
		AU	3470789 A	07-12-1989
		CA	1324745 A	30-11-1993
		DK	273289 A	04-12-1989
		JP	2029500 A	31-01-1990
		MX	166128 B	21-12-1992
		NO	174213 B	20-12-1993