



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **251 044 A3**

4(51) C 11 D 11/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 11 D / 265 507 0

(22) 20.07.84

(45) 04.11.87

(71) VEB Fettchemie, Neefestraße 119/125, Karl-Marx-Stadt, 9010, DD

(72) Ueberschär, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; König, Günter, Dipl.-Ing.; Herrmann, Ingeborg; Neumann, Wolfgang; Koch, Walter; Sesselmann, Werner; Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Biering, Holger, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von granulierten Wasch- und Reinigungsmitteln

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von granulierten Wasch- und Reinigungsmitteln ermöglicht es, staubarme Produkte auf rationelle Weise nach dem Mischprinzip zu erhalten. Den in einem Mischaggregat vorgemischten festen Waschmittelbestandteilen werden die ebenfalls vorgemischten flüssigen Komponenten kontinuierlich zugemischt. Zur Fixierung des entstehenden Granulats wird ein Granulatstabilisator, bestehend aus einem wasseradsorbierenden Stoff, zugesetzt. Die gemäß der Erfindung hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel sind sowohl im industriellen Bereich wie auch im Haushalt anwendbar.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von granulierten Wasch- und Reinigungsmitteln nach dem Mischprinzip, **gekennzeichnet dadurch**, daß in die im Mischaggregat vorgemischten festen Komponenten eine Mischung flüssiger oder in Wasser gelöster oberflächenaktiver Substanzen und weiterer Waschmittelkomponenten kontinuierlich bei laufenden Mischwerkzeugen eingetragen wird, ein Nachmischen erfolgt und die Granulate durch Zugabe eines Granulatstabilisators fixiert werden, wobei folgende Mengenverhältnisse eingehalten werden (Angabe in Ma.-%)

Feststoffkomponenten	69 bis 85 %
Flüssigkomponentengemisch	12 bis 30 %
Granulatstabilisator	1 bis 3 %
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Feststoffkomponenten aus

Natriumsilikaten	8 bis 35 %
kondensierten Phosphaten	10 bis 42 %
Natriumcarbonat	15 bis 30 %
Natriumsulfat	5 bis 15 %
Carboxymethylcellulose	0,5 bis 3 %
Natriumperborat	0 bis 28 %
Natriumpercarbonat	0 bis 30 %
Bleichaktivator	0 bis 5 %

 bezogen auf die gesamte Mischung bestehen.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Flüssigkomponentengemisch aus anionischen und/oder nichtionischen waschaktiven Tensiden

waschaktiven Tensiden	5 bis 27 %
Emulgatoren	0 bis 3 %
Vergrauungsinhibitoren	0 bis 3 %
Parfüm	0 bis 0,7 %
Wasser	0 bis 10 %

 bezogen auf die gesamte Mischung besteht.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Granulatstabilisator aus einem wasseradsorbierenden Stoff mit einer Korngröße unter $50\text{ }\mu\text{m}$ besteht.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Mischaggregat ein nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitender Mischer angewendet wird.
6. Verfahren nach Punkt 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Granuliertvorgang unter Kühlung erfolgt und ein Temperaturanstieg über 323 K vermieden wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung sich nicht entmischender granulierter Wasch- und Reinigungsmittel.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Herstellung staubarmer Waschmittel in Form von Granulaten werden zahlreiche Verfahren beschrieben. So ist bekannt, daß Waschmittelgranulate entstehen, wenn man teilweise zerstäubte Waschmittelanteile mit Flüssigkomponenten vermischt oder den zu mischenden Waschmittelkomponenten spezielle Flüssigsysteme zudosiert. In der DE-OS 1922451 wird dargestellt, daß der Neigung zum Entmischen und Stäuben dadurch entgegengewirkt werden kann, daß das pulverförmige Waschmittel oder ein Teil desselben mit flüssigen Tensiden oder mit Wasser besprüht wird. Dadurch erfolgt eine gewisse Granulatbildung, die jedoch eine Entmischung und Staubbildung nicht vollständig verhindert. Nach der DE-OS 1767568 erfolgt die Herstellung eines Granulats durch Aufsprühen einer wäßrigen Suspension von Celluloseether und einem pulverisierten Waschmittelbestandteil, wie z. B. Enzymprodukt, auf ein wasserfreies oder teilweise hydratisiertes Alkalisalz in einem Luftwirbelmischer, auf einem Drehteller oder in einer Mischtrommel. Es entstehen grobkörnige stabile Granulate.

In der DE-OS 1958104 werden als weitere Bindemittel für die Granulierung anstelle des Celluloseethers Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohol, Bassorin oder Guar Gum genannt.

Die DE-OS 1958106 beinhaltet die Herstellung stabiler, großer rieselfähiger Granulate, in denen das im Waschmittel enthaltene Alkalisalz zu 93 bis 98 % hydratisiert ist.

Gemäß DE-OS 2020427 werden granuliert Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Natrium-nitrilotriacetat-mono- bzw. -dihydrat (NTA), die zur Herstellung nichtbackender Waschmittel dienen, gewonnen, wenn eine wäßrige Suspension von NTA auf das Phosphat aufgesprüht wird. Während des Aufsprühens werden die vorgelegten Anteile in ständiger Bewegung gehalten. Die Festigkeit der anfallenden Granulate kann erhöht werden, wenn man der wäßrigen Phase bis zu etwa 10 % eines Bindemittels (z. B. CMC, Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohol, Bassorin, Guar Gum) zufügt. Die Granulierung kann in einem Drehrohr, einer Dreh- bzw. Mischtrommel, auf einem Granulierteller oder nach dem Prinzip des Wirbelbettes durchgeführt werden.

Die DE-OS 2519655 erwähnt ein Granuliertverfahren, bei dem die pulverförmigen Builderbestandteile unter Zusatz von Wasser und nichtionischen Tensiden granuliert werden. Diese Granulate haben den Nachteil, daß das zugefügte Wasser nicht verdampft und bei nachfolgender Lagerung Nachkristallisationen erfolgen, die zu klumpigen Granulaten führen.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Granulieren mit einstellbarer Korngröße werden in der DE-OS 2505119 beschrieben, wonach durch Kombination von Zwangsmischer und Granuliertrommel unter Zwischenschaltung von Regel- und Dosiereinrichtungen ein Granuliertvorgang erreicht wird. Als Granuliertflüssigkeit wird Wasser verwendet.

In der DD-PS 137 193 werden Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Trocknen und/oder Granulieren von Schüttgut beschrieben, wobei quer zur Aufwirbelrichtung Gas durch das Schüttgut hindurchgeleitet wird. Dabei kann das Schüttgut bis zu einem Wassergehalt von 25 bis 80 % angefeuchtet werden. In den Ausführungsbeispielen werden Wasch- und Reinigungsmittel genannt.

In der DD-PS 140987 wird ein kontinuierliches Herstellungsverfahren für granuliert Wasch- und Reinigungsmittel in Wirbelschichtapparaten beschrieben, bei dem die pulverförmigen Gerüstsubstanzen in einem Chargenmischer vorgemischt, mit flüssiger waschaktiver Substanz besprüht und anschließend in einem Wirbelschichtapparat durch Aufsprühen von flüssigen waschaktiven Substanzen granuliert werden.

Die in den DE-OS 1767568, 1958104, 1958106, 2020427, 2505119 und 2519655 sowie in den DD-PS 137193 und 140987 dargestellten Granuliertverfahren erfordern einen hohen apparativen und teilweise hohen energetischen Aufwand und müssen in mehreren Arbeitsstufen realisiert werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, auf rationellere Weise granuliert Waschmittel nach dem Mischprinzip zu produzieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die Herstellung granulierter Wasch- und Reinigungsmittel nach dem Mischprinzip ohne hohen apparativen und energetischen Aufwand möglich ist, wenn den im Mischaggregat vorgemischten festen Bestandteilen (Builders) ebenfalls bereits gemischt vorliegende flüssige oder in Wasser gelöste oberflächenaktive Substanzen, in denen weitere Komponenten wie Vergrauungsinhibitoren und Parfüm enthalten sein können, bei laufendem Mischaggregat kontinuierlich zudosiert werden und im Anschluß an einen Nachmischvorgang und nach erfolgter Granulatbildung zur Fixierung des Granulats ein Granulatstabilisator zugegeben wird.

Erfindungsgemäß beträgt das Mengenverhältnis Feststoffmischung zu Flüssigphase 69 bis 85 Ma.-% zu 30 bis 12 Ma.-%. Der Granulatstabilisator wird in einer Menge von 1 bis 3 Ma.-% zugegeben.

Als Bestandteile der Feststoffmischung kommen übliche Waschmittelkomponenten in folgenden Anteilen an der gesamten Mischung zur Verwendung (Angaben in Ma.-%):

Natriumsilikate 8 bis 35 %, kondensierte Phosphate 10 bis 42 %, Natriumcarbonat 15 bis 30 %, Natriumsulfat 5 bis 15 %, Carboxymethylcellulose 0,5 bis 3 %, Natriumperborat 0 bis 28 %, Natriumpercarbonat 0 bis 30 %, Bleichaktivator 0 bis 5 %.

Der Hauptbestandteil des Flüssigkomponentengemisches sind anionische und/oder nichtionische waschaktive Tenside mit 5 bis 27 %. Weitere Bestandteile können sein Emulgatoren mit 0 bis 3 %, Vergrauungsinhibitoren mit 0 bis 3 %, Parfüm mit 0 bis 0,7 % und Wasser mit 0 bis 10 %.

Der Granulatstabilisator ist ein Stoff mit wasseradsorbierenden Eigenschaften, z. B. Siliciumdioxid, mit einer Korngröße unter 50 µm.

Der gesamte Prozeß des Mischens, Granulierens und Stabilisierens wird in einem nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitenden Mischer durchgeführt. Durch Kühlen des Mischaggregates während des Granuliertvorganges wird ein Temperaturanstieg über 323 K vermieden.

Die in der erfindungsgemäßen Weise hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelgranulate sind stabile Teilchen. Sie zeichnen sich durch gute Rieselfähigkeit sowie schnelle und vollständige Löslichkeit in Wasch- und Reinigungsbädern aus.

Ausführungsbeispiele

Mengenangaben in Ma.-%, bezogen auf die gesamte Mischung

1. Herstellung eines granulierten Waschmittels für den Haushalt

In einem Mischer, der nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitet, werden folgende Waschmittelrohstoffkomponenten vorgelegt:

24,0 % Pentanatriumtriphosphat
11,0 % Natriumpolymetaphosphat
15,0 % Natriumcarbonat calc.

- 21,0% Natriummetasilikat
- 10,5% Natriumsulfat
- 0,5% Carboxymethylcellulose
- 0,3% optischer Aufheller

Nach intensiver Durchmischung der Feststoffkomponenten werden 15,7% einer Flüssigkomposition, bestehend aus 9,0% eines nichtionischen Tensids und 6,4% eines Alkylarylsulfonats sowie 0,3% Parfümkomposition bei laufenden Mischwerkzeugen kontinuierlich eingetragen. Nach erfolgter Granulatbildung werden dem Waschmittelsystem 2,0% Granulatstabilisator in Form von Siliciumdioxid mit einer Korngröße unter $50\text{ }\mu\text{m}$ zugegeben. Das entstehende granuliert Produkt ist als nichtbleichendes Waschmittel für den Temperaturbereich 323 bis 353 K für alle Haushaltwäschesortimente geeignet und schnell und ohne Rückstände in der Waschflotte löslich.

2. Herstellung eines granulierten Industriewaschmittels

In einem Mischer, dessen Wirkprinzip auf dem Schleuder- und Wirbelverfahren beruht, werden folgende Feststoffkomponenten vorgelegt und innig vermischt:

- 27,0% Pentanatriumtriphosphat
- 3,0% Natriumdisilikat
- 18,0% Natriummetasilikat
- 15,0% Natriumcarbonat calc.
- 0,5% Carboxymethylcellulose
- 9,0% anorganische Perverbindungen in Form von Natriumperborat oder Natriumpercarbonat
- 5,0% Bleichaktivator
- 7,5% Natriumsulfat

Nach erfolgtem Durchmischen wird bei laufenden Mischaggregaten ein Flüssigkeitsgemisch, bestehend aus 8,0% Alkylpolyglykolether, 4,2% Alkylphenolpolyglykolether und 0,4% eines Parfüms, zudosiert.

Am Ende des Granulierprozesses werden 1,9% Granulatstabilisator in Form von Siliciumdioxid mit einer Korngröße unter $50\text{ }\mu\text{m}$ zudosiert. Es entsteht ein leistungsfähiges, für die automatischen Industriewaschmaschinen einwandfrei dosierbares, schnell lösliches Waschmittel mit qualitätsgerechtem Wasch- und Bleichvermögen.

3. Herstellung eines granulierten Reinigungsmittels für den Haushalt

In einem Mischer, der nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitet, werden folgende Rohstoffe vorgelegt:

- 18,5% Natriumpolymetaphosphat
- 15,4% Pentanatriumtriphosphat
- 27,0% Natriummetasilikat
- 15,0% Natriumcarbonat calc.
- 5,0% Natriumsulfat
- 1,6% Chloramin
- 0,5% Carboxymethylcellulose

Nach dem Durchmischen der Feststoffe wird in den laufenden Mischer der Flüssiganteil, bestehend aus 14,7% Alkylarylsulfonat (50%ig) und 0,3% Parfüm, zugesetzt. Nach erfolgter Granulatbildung werden 2% Granulatstabilisator in Form von Siliciumdioxid mit weniger als $50\text{ }\mu\text{m}$ Korngröße zugegeben.

Das entstandene granuliert alkalische Reinigungsmittel eignet sich zum Säubern von Wasch- und Toilettenbecken, Badewannen, Kacheln und Fliesen.

4. Herstellung eines granulierten Reinigungsmittels für die industrielle Reinigung

In einem nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitenden Mischer werden folgende Rohstoffe homogen vermischt:

- 27,0% Natriummetasilikat
- 24,0% Pentanatriumtriphosphat
- 17,0% Natriumcarbonat
- 1,0% Carboxymethylcellulose

Dem Gemisch wird der Flüssiganteil bestehend aus 17,0% Alkylarylsulfonat (50%ig), 6% Alkylsulfonat (30%ig), 0,5% Parfüm und 5,5% Wasser zugegeben und bis zur Granulatbildung weitergemischt. Nach Abschluß des Granulierprozesses werden dem Reinigungsmittel 2% Siliciumdioxid als Granulatstabilisator zugegeben.

Das stark alkalische Reinigungsmittel eignet sich zur Reinigung stark verschmutzter Berufsbekleidung mit hohem Anteil an Pigment- und Fettverschmutzungen.

5. Herstellung eines granulierten Waschmittels für den Haushalt

In einem nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitenden Mischer werden folgende Feststoffkomponenten innig vermischt:

- 10% Natriumdisilikat
- 30% Pentanatriumtriphosphat
- 16% Natriumcarbonat
- 2% Natriumsulfat
- 2% Carboxymethylcellulose
- 11% Natriumpercarbonat
- 5% Bleichaktivator

In den laufenden Mischer wird der Flüssiganteil, bestehend aus 13% Alkylpolyglykolether, 8% Alkylphenolpolyglykolether und 0,8% eines Parfüms, zugegeben. Nach erfolgter Granulatbildung werden 2,2% Granulatstabilisator in Form von Siliciumdioxid zugesetzt.

Mit dem entstehenden Waschmittel werden insbesondere hervorragende Wascheffekte auf Polyester/Baumwolltextilien im Temperaturbereich von 60°C erzielt.