



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64396

C Patentti myönnetty 10 11 1983
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk. 7 Int.Cl. 3 C 11 D 11/00 // C 11 D 3/40

(21) Patentihakemus — Patentansökning 782509
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 17.08.78
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 17.08.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 23.02.79
(44) Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 29.07.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 22.08.77

Englanti-England(GB) 35090/77 Toteennäytetty-
Styrkt

- (71) Unilever N.V., Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Hollanti-
Holland(NL)
(72) Francois Delwel, Dordrecht, Michael David Key, Rotterdam, Hollanti-
Holland(NL), Raymond John Wilde, Wirral, Merseyside, Englanti-
England(GB)
(74) Leitzinger Oy
(54) Menetelmä, jolla valmistetaan saippua- tai detergenttijauheeseen
lisättäviä värillisiä pilkkuja - Förfarande, med vilket färgade
prickar för tillsättning i tvål- eller detergentpulver framställs

Tämän keksinnön kohteena on värillisten pilkkujen valmistami-
nen, joita pilkkuja lisätään saippua- ja detergenttijauheisiin,
erityisesti spray-kuivattuihin saippua ja detergenttijauhei-
siin.

Markkinointisyistä katsotaan yleisesti olevan toivottavaa
lisätä detergenttijauheisiin värillisiä pilkkuja. Lisäksi,
kun halutaan käyttää sinikirkastinta, kuten sinistä ftalo-
syaniiniväriä, kirkkauden lisäämiseksi, niin väri voidaan
lisätä tarkoituksenmukaisella tavalla sinisten pilkkujen
avulla.

Pilkkujen valmistaminen on ongelmallista. Niiden valmistusta on
yritetty monella eri tavalla, mutta mitkään näistä eivät ole
todella kaupallisesti lupaavia. Jos värilliset hämmenninliet-

teet päätetään spray-kuivata, saadaan tyydyttäviä pilkkuja, mutta värittömän spray-kuivatun perusjauheen valmistusta voi vakavasti häiritä se, että spray-kuivaustorni on puhdistettava jokaisen käsittelyn jälkeen. Tietyiltä osilta tyydyttäviä pilkkuja voidaan saada suihkuttamalla väriliuos rakeisen natriumtripolyfosfaatin päälle, mutta tämä vaatii runsaasti työtä, ja tuloksena saadaan eroavia pilkkuja. Tapa on kallis, koska fosfaatti on yksi kaikkein kalleimmista detergentti-jauheformulaation komponenteista. Samantapainen menetelmä on väriliuoksen suihkuttaminen spray-kuivatun perusjauheen päälle. Tällä tavoin saadaan kuitenkin tuotetta, jonka väri vaihtelee paljon. Osa hiukkasista on hyvin voimakkaan värisiä ja osan väri on vain hyvin heikko.

Nyttemmin on havaittu, että värillisiä pilkkuja voidaan valmistaa taloudellisesti ja tarkoituksenmukaisesti siten, että agglomeroidaan värillisen agglomerointiaineen kanssa spraykuivatun saippua- tai detergenttijauheen hienojakoiset hiukkaset, jotka on erotettu syklonierottimen avulla kaasuvirrasta.

Jokaisesta spray-kuivausprosessista saadaan kooltaan erilaisia hiukkasia. Hyvin pienet hiukkaset, joita kutsutaan hienoainekseksi, erotetaan tavallisesti syklonierottimilla kuivauskaasuvirrasta, joka tulee spray-kuivaustornista ja menee ilmakehään.

Syklonierottimet ovat tuttuja detergenttijauheen valmistuksen parissa työskenteleville. Periaatteessa ne muodostuvat ylösalaisin olevan kartion muotoisesta astiasta, jossa on tangentin suunnassa sijaitseva pölyä sisältävän kaasun sisääntuloaukko. Kaasun virtaus ohjataan spiraalimaiseksi ja kaasun mukana kulkeutunut pöly otetaan talteen ylösalaisin olvan kartion huipusta ja poistetaan. Kaasu virtaa ilmakehään poistoaukon läpi, joka tavallisesti on pääakselilla. Eri tyyppisiä ja valmisteisia sykloneita on kuvattu

yksityiskohtaisemmin John H Perry'n käsikirjana "Chemical Engineers' Handbook", 3. painos, julkaisija McGraw-Hill Book Company Inc, New York kappaleessa 20.

Tässä yhteydessä käytettynä tarkoittaa nimitys "syklonin hienoaines" spray-kuivattuja saippuaa tai detergenttiä sisältäviä hiukkasia, joiden keskimääräinen halkaisija on pienempi kuin 200 mikronia. Tavallisesti tämä hienoaines palautetaan uudelleen käsiteltäväksi hämmenninlietteeseen, mutta tässä keksinnössä ne voidaan agglomeroida millä tahansa menetelmällä, jolla voidaan valmistaa agglomeraatteja, joiden keskimääräinen halkaisija on 400 - 1500 mikronia. Eräitä agglomerointimenetelmiä, jotka olemme havainneet sopiviksi, ovat pannugranulointi, Eirich (rekisteröity tavaramerkki) pannun tapaisen laitteen käyttö, rumpusekoittimen käyttö, syklonin hienoaineksesta muodostuvan leijukerroksen käyttö tai Schugi (rekisteröity tavaramerkki) sekoittimen käyttö. Näissä tapauksissa käytetty agglomerointiaine on halutun värin vesiliuos tai -suspensio, joka sisältää tarvittaessa tai haluttaessa sideainetta, kuten natriumsilikaattia, ei-ionillista pinta-aktiivista ainetta, rasvahappoa tai selluloosajohdosta tai minkä tahansa näiden seosta.

Syklonin hienoaineksen kemiallinen koostumus ei ole kriittinen. Sen määrää ennemminkin ominaisuudet, joita vaaditaan pääprosessissa valmistetulta pesujauheelta, ja käytetty laite ja menetelmä eikä niinkään näkökohdat, jotka liittyvät syklonin hienoaineksesta valmistettujen pilkkujen kelpoisuuteen.

Pilkut voivat siten sisältää yhtä tai useampaa seuraavista komponenteista; anioniset pinta-aineet, ei-ionilliset pinta-aktiiviset aineet, orgaaniset ja epäorgaaniset pesuaineiden runkoaineet, eräät muut sivukomponentit ja kosteus. Tyypillisiä käyttökelpoisia anionisia pinta-aktiivisia aineita ovat alkyylisentseenisulfonaatit, primääriset ja sekundääriset alkyylisulfaattit, sekundääriset alkaanisulfonaatit, olefiinisulfonaatit ja saippuat. Sopivia ei-ionillisia pinta-aktiivisia aineita ovat primääristen ja sekundääristen alifaattisten alkoholien etoksylaattit ja propoksylaattit,

jotka sisältävät 8 - 25 hiiliatomia ja 3 - 30 moolia alkyleenioksidia alkoholimoolia kohti, rasva-alkanoliamidien etoksylaatit, kuten tali-monoetanoliamidi, joka on etoksyloitu 1 - 10 moolilla etyleenioksidia per mooli alkanoliamia, ja nk. "polaariset" ei-ionilliset pinta-aktiiviset aineet, alkyyliamiinioksidit ja kahtaisionilliset yhdisteet (esimerkiksi sulfobetainit).

Pesuaineiden runkoaineet, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisissa seoksissa, voivat olla mitä tahansa sekvesteroivia tai saostavia runkoaineita, joilla fosfaattirunkoaineet on ehdotettu korvattavaksi, tai ne voivat olla fosfaattisuoloja tai kaikkien näiden seoksia. Niiden määrä on yleensä 10 - 30 painoprosenttia, kun on kysymys fosfaattirunkoaineista, ja 10 - 35 painoprosenttia, kun on kysymys epäfosfaattimaisista runkoaineista.

Käyttökelpoisista pesuaineiden runkoaineista ovat esimerkkejä orto-, pyro- ja tripolyfosfaatit; aluminosilikaatit; karbonaatit, erityisesti natriumkarbonaatin ja kalsiumkarbonaatin yhdistelmä; polyfosfonaatit, kuten etaani-1-hydroksi-1,1-difosfonaatti; amiinikarboksylaatit, kuten nirtrilotriasetaatit ja etyleenidi-amiinitetra-asetaatit; eetterikarboksylaatit, kuten oksidiasetaatit, oksidisukkinaatit, karboksimeytyylioksisukkinaatit ja -malonaatit; sitraatit; mellitaatit; ja polymeeristen karboksyylinappon suolat, kuten polymaleaatit, polyitakonaatit ja polyakrylaatit. Nämä suolat sisältävät tavallisesti alkalimetalli- tai ammoniumkationeja, parhaiten natriumia.

Natriumorto- ja tripolyfosfaatin seokset ovat myös sopivia pesuaineiden runkoaineita, erityisesti seokset, joissa tripolyfosfaatin suhde ortofosfaattiin on 10:1 - 1:5, parhaiten 5:1 - 1:1, määrien ollessa 10 - 30 painoprosenttia.

Muita sivukomponentteja voi olla mukana tavanomaiset määrät. Näistä ovat esimerkkejä jauheiden valumista edistävät aineet, kuten hienojakoiset piidioksidit ja aluminosilikaatit, uudelleensaostumista estävät aineet, kuten natriumkarboksimetyyliselluloosa, kankaiden pehmenysaineet, kuten smektiitti- ja illiittityypiset savet, anti-ashing-aineet, tärkkelykset, lietteen stabilointiaineet, kuten kopolyetyleenimaleiinihappoanhydridi ja kopolyvinyyliimetyyli-eetterimaleiinihappoanhydridi, tavallisesti suolamuodossa, epäorgaa-

niset suolat, kuten natriumsilikaatit ja natriumsulfaatti ja fluoresointiaineet, joita jälkimmäisiä on tavallisesti mukana erittäin pieniä määriä.

Tarvittaessa tai haluttaessa pilkut voidaan käsitellä ilmalla, esimerkiksi fluisidoimalla ne leijukerroksessa. Sopiva leijukerros on Anhydro-kerros (rekisteröity tavaramerkki) ja sopivat käsittelyn olosuhteet ovat sellaiset, että ilman lämpötila on 60 - 80°C ja viipymä kerroksessa noin 2 - 4 minuuttia.

Keksintöä kuvataan lähemmin seuraavassa esimerkissä.

Esimerkki

Detergentin hämmenninliete spray-kuivattiin koostumukseltaan seuraavaksi.

	<u>Painoprosenttia</u>
C ₁₂₋₁₅ alkyyliaryylisulfonaatti	16,1
C ₁₂₋₁₅ rasva-alkoholietoksylaatti (7EO)	3,0
Natriumlauraatti	2,1
Natriumsulfaatti	12,0
Natriumtripolyfosfaatti	40,0
Natriumsilikaatti	10,0
Vesi ja sivuaineet	100:aan

Spray-kuivaustornin poistokaasut johdettiin tavalliseen tapaan kolmen syklonin sarjan läpi. Tämän jälkeen poistettiin sykloneihin kerääntynyt hienoaaines.

Hienoaaines agglomeroitiin käyttämällä Schugi Flexomix 150 (rekisteröity tavaramerkki) sekoitinta. Se muodostuu pystysuorasta sylinteristä, jonka pääakselilla on pyörivä akseli, jossa on eri kohdissa joukko veitsiteriä. Veitsiterien kulmaa voidaan säätää niin, että agglomeroidulle jauheelle saadaan haluttu viipymä. Esimerkiksi alempien veitsiterien kulma voidaan säätää ylöspäin viipymän lisäämiseksi ja tietyn takaisinsekoittumisen aikaansaamiseksi. Sekoittimeen voidaan syöttää nestettä keskusakselissa olevan syöttöputken kautta tai käyttämällä sylinterin seinämässä suuttimia.

Laitetta käytettäessä pyöritetään tietyllä nopeudella keskusakselia, jossa terät sijaitsevat, ja jauhe syötetään sekoittimeen käyttämällä syöttölaitetta, kuten ruuvisyötintä tai kuljetushihnaa. Kun jauhe putoaa pyörivien terien päälle, se alkaa kulkea kierukkamaista virtausrataa, jonka aikana se joutuu agglomeroivan nesteen suihkuun.

Syklonin hienoainekseen, jolla oli esitetty formulaatio, agglomeroinnin aikana käytetyt olosuhteet olivat:

Koe n:o	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Jauheen syöttönopeus (kg/h)	210	200	190
Nesteen syöttönopeus (kg/h)	42	36	50
Nesteen spray/aine (%)	20	18	26,3
Alkalisen silikaatin konsentraatio (%)	5	5	5
Värjäävä aine (%:a nesteestä)	0,24 ^a	1,0 ^b	0,4 ^c
Akselin nopeus, kierr./min.	2200	2200	2200
Veitsiterän kulma	+ 8°	+ 8°	+8°

Näin saadaan rakeita, joilla leijukerroskäsittelyn jälkeen on seuraavat ominaisuudet:

Seula-analyysi

d' (mμ)	675	906	951
n	2,64	1,54	2,31
Kosteuspitoisuus (%)	14,7	13,6	18,0
Irtotiheys (g/l)	421	435	443
Värjäävä aine (% pilkuista)	0,044	0,164	0,095

- (a) (Blue Pigmosol 3G
(Garmine G 13 - antaa violetin värin
- (b) (Blue Pigmosol 5G
(Luconil Yellow - antaa virhään värin
- (c) Monastral Fast Blue - antaa sinisen värin

Kaikissa edellä mainituissa kokeissa saatiin hyviä värillisiä pilkkuja. Ne kuivattiin johtamalla ne jatkuvatoimisesti 3 - 5 minuutin viipymällä leijukerroksen läpi, jossa ne käsiteltiin 11-malla 60°C:ssa.

Näitä pilkkuja voidaan lisätä kankaiden pesujauheisiin mikä tahansa

määrä, joka tarvitaan pilkkumaisen vaikutuksen aikaansaamiseen, tavallisesti korkeintaan noin 3 painoprosenttia, jossa määrässä ne ovat selvästi näkyviä eikä niillä ole taipumusta erota jauheesta.

Patenttivaatimukset

64396

1. Menetelmä, jolla valmistetaan saippua- tai detergenttijauheeseen lisättäviä värillisiä pilkkuja, t u n n e t t u siitä, että agglomeroidaan värillisen agglomeroointiaineen kanssa spraykuivatun saippua- tai detergenttijauheen hienojakoiset hiukkaset, jotka on erotettu syklonierottimen avulla kaasuvirrasta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hienojakoisten hiukkasten keskimääräinen halkaisija on korkeintaan 200 mikronia.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hienojakoiset hiukkaset agglomeroidaan värillisen agglomeroointiaineen vesiliuoksen tai -suspension kanssa, joka sisältää natriumsilikaattia, ei-ionillista pinta-aktiivista ainetta, rasvahappoa, selluloosajohdosta tai niiden seosta.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hienojakoiset hiukkaset agglomeroidaan sekoittimessa, joka muodostuu oleellisesti pystysuorasta sylinteristä, jonka sylinterin pääakselilla on pyörivä akseli, jossa on eri kohdissa joukko veitsiteriä.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestemäinen agglomeroointiaine suihkutetaan veitsiterien yli putoavien hienojakoisten hiukkasten päälle, jolloin nestettä on noin 15 - 30 paino-% hienojakoisten hiukkasten painosta.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hienojakoiset hiukkaset agglomeroidaan pannugranulaattorissa.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 4, 5 tai 6 mukainen menetelmä. t u n n e t t u siitä, että valmistetut pilkut käsitellään ilmalla fluidisoimalla leijukerroksessa.

Patentkrav

64396

1. Förfarande, med vilket färgade prickar för tillsättning i tvål- eller detergentpulver framställs, k ä n n e t e c k n a t därav, att med ett färgat agglomeringsmedel agglomeras finfördelade partiklar av spraytorkad tvål- eller detergentpulver, vilka partiklar separerats med hjälp av en cyklonseparator ur gasström.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de finfördelade partiklarnas diameter i medeltal är högst 200 mikroner.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att de finfördelade partiklarna agglomeras med en vattenlösning eller -suspension av ett färgat agglomeringsmedel, som innehåller natriumsilikat, non-joniskt ytaktivt ämne, fettsyra, cellulosaderivat eller deras blandning.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att de finfördelade partiklarna agglomeras i en blandare, som består av en i huvudsak lodrät cylinder, på vars cylindershuvudaxel finns en roterande axel med ett antal skärblad på olika punkter.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett flytande agglomeringsmedel sprutas på de finfördelade partiklarna som faller över skärbladen, varvid vätskans mängd är ca. 15 - 30 vikt-% av de finfördelade partiklarnas vikt.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att de finfördelade partiklarna agglomeras i en panngranulator.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 4, 5 eller 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att de framställda prickarna behandlas med luft genom fluidisering i en fluidiserad bädd.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 632 367 (C 11 D 3/40).

Patentijulkaisuja:-Patentskrifter: Kanada(CA) 577 478. USA(US) 2 889 283 (252-89).