

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

①⑰ Anmeldenummer: **86117410.0**

①⑮ Int. Cl.⁴: **C11D 3/12**, C11D 1/83 ,
C11D 3/37 , C11D 11/02

①⑱ Anmeldetag: **15.12.86**

①⑳ Priorität: 23.12.85 DE 3545947 ④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.07.87 Patentblatt 87/28 ①②④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL	①⑦ Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien Postfach 1100 Henkelstrasse 67 D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE) ①⑦② Erfinder: Selter, Wolfgang, Dr. Lorbeerweg 7 D-4040 Neuss 21(DE) Erfinder: Koch, Otto, Dr. Vogelwarte 15 D-5653 Leichlingen(DE)
---	---

①⑤④ **Phosphatreduziertes, granulares Waschmittel.**

①⑤⑦ Ein phosphatreduziertes, körniges, gut rieselfähiges Waschmittel enthält (a) 5 bis 40 % nichtionische Tenside, (b) 3 bis 20 % anionische Tenside, (c) 20 bis 50 % Zeolith, (d) 0,5 bis 5 % homopolymere oder copolymere Carbonsäuren bzw. deren Alkalimetallsalze, (e) 0 bis weniger als 20 % Natriumtripolyphosphat sowie (f) 10 bis 72,5 % Waschmittelbestandteile, die unter den Bedingungen der Sprühtrocknung beständig sind, mit der Maßgabe, daß das Mittel aus einem Gemisch von zwei Pulverkomponenten (A) und (B) im Verhältnis 1 : 5 bis 3 : 1 besteht und wobei die Komponente (A) 50 bis 100 % des Bestandteils (a), 80 bis 100 % des Bestandteils (c) und 30 bis 100 % des Bestandteils (d) enthält. Die Pulverkomponente (A) soll frei von Alkalimetallsilikaten sein und besteht aus einem sprühtrocknetem Granulat mit daran adsorbiertem nichtionischen Tensid.

EP 0 228 011 A2

"Phosphatreduziertes, granulares Waschmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphatreduziertes, aus mehreren granularen Pulverkomponenten zusammengesetztes Waschmittel, das als wesentliche Bestandteile feinkristalline Zeolithe, nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykoletherderivate, ferner anionische Tenside und homopolymere bzw. copolymere Carbonsäuren sowie ggf. Natriumtripolyphosphat und Natriumsilikat in einer bestimmten Pulververteilung enthält. Als phosphatreduziert wird ein Waschmittel verstanden, das weniger als 5 Gew.-% P in Form von Phosphaten enthält.

Feinteilige Zeolithe vom Typ NaA und NaX sind wiederholt als Phosphatsubstitute vorgeschlagen worden. Die synthetischen Zeolithe kommen meist in einer für die Weiterverarbeitung besonders zweckmäßigen Form als filterfeuchte, ca. 50 % Wasser enthaltende, stabilisierte Suspension zur Verarbeitung. Aus energetischen Gründen und im Interesse eines hohen Ausnutzungsgrades der Heißsprühtürme ist man jedoch daran interessiert, den Wassergehalt des zu versprühenden Ansatzes möglichst niedrig zu halten. Derartige Sprühansätze enthalten üblicherweise 30 bis höchstens 45 Gewichtsprozent Wasser, wovon nach der Sprühtrocknung noch zwischen 8 und 15 Gewichtsprozent im Produkt verbleiben. Der Zusatz der wasserhaltigen Zeolith-Dispersionen sowie weiterer versprühbarer, häufig wasserhaltiger Waschmittelbestandteile kann zu einer unerwünschten Erhöhung des Wassergehaltes im Slurry und damit zu einem vermehrten Energiebedarf bzw. einem Kapazitätsverlust bei den Sprühanlagen führen. Setzt man den Zeolith dem Slurry als vorgetrocknetes Pulver zu und reduziert damit den Wassergehalt im Sprühansatz, kann es zur Bildung von Zeolithagglomeraten kommen, die sich bei der Waschbehandlung auf den Textilien ablagern. Diese Probleme können insbesondere dann auftreten, wenn die Mittel wasserlösliche Silikate wie Natriumwasserglas enthalten.

Zusätzliche Probleme entstehen bei der Sprühtrocknung phosphatreduzierter Waschmittel. Bekanntlich wird ein gewisser Prozentsatz des in den Slurry eingearbeiteten Triphosphats im Verlauf der Sprühtrocknung zu Ortho- bzw. Pyrophosphat hydrolysiert. Dieser hydrolysierten Phosphate begünstigen die Inkrustation der gewaschenen Textilien. Nun hat sich gezeigt, daß mit abnehmendem Phosphatgehalt sich der Anteil der unerwünschten Ortho- und Pyrophosphate zuungunsten des erwünschten Triphosphats verschiebt, so daß gerade in phosphatarmen Mitteln der Anteil der inkrustationsfördernden niederen Phosphate besonders hoch ist. Eine Herausnahme des Phosphats aus dem Sprühprozess und ein nachträgliches Zumischen zum fertigen Pulver schafft aber neue Probleme, insbesondere wenn auch der Zeolith nicht den Weg über die Sprühtrocknung nimmt. Es verbleiben dann im Slurry zu geringe Anteile an anorganischer Trägersubstanz, bezogen auf den Anteil an organischen Waschmittelbestandteilen. Es wächst die Gefahr von Staubexplosionen im heißen Sprühturm, und die Bildung nichtklebender bzw. abriebfester Sprühkörner wird erschwert.

Ein weiteres Problem ergibt sich durch die Mitverwendung nichtionischer Tenside. Diese Verbindungen, die sich durch ein sehr hohes Reinigungsvermögen auszeichnen, erhöhen beim Einarbeiten in den Slurry bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aniontensiden in unerwünschter Weise dessen Viskosität. Außerdem verursachen sie eine Aerosolbildung in der Turmabluft (in der Technik mit "pluming" bezeichnet). In der DE-22 04 842-A 1 wurde vorgeschlagen, die nichtionischen Tenside auf ein Trägerpulver aufzubringen, das unter anderem Bentonit sowie als besonders wirksames Bindemittel mikrofeines Siliciumdioxid enthält. Dieses Vorgemisch kann anschließend einem sprühgetrockneten Waschmittelpulver zugemischt werden. Siliciumdioxid ist jedoch ein waschinaktiver Bestandteil, das heißt er verursacht lediglich zusätzliche Kosten und trägt nicht zur Waschleistung bei. Die Herstellung des Vorgemisches erfolgt in der Weise, daß man die pulverförmigen Trägerstoffe mit Hilfe des flüssigen oder geschmolzenen nichtionischen Tensids granuliert. Die Herstellung einheitlicher Granulate mit definiertem Kornspektrum und Schüttgewicht stößt bei diesem Verfahren auf erhebliche Schwierigkeiten. Mischungen dieser Granulate mit spezifisch leichten Sprühtrocknungspulvern besitzen daher ebenfalls ein mehr oder weniger uneinheitliches Kornspektrum und neigen zu Entmischungserscheinungen.

Die DE-25 07 926-B 2 vermittelt die Lehre, als Trägermaterial für die nichtionischen Tenside feinkristalline Alumosilikate zu verwenden, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung die Zeolithe vom Typ NaA beziehungsweise NaX umfassen. Auch in diesem Falle wird von einem pulverförmigen Zeolith ausgegangen. Eine Lehre des Inhalts, daß man zur Herstellung dieses Vorgemisches von einem vorgefertigten Granulat bestimmter Kornspezifikation und - wie nachfolgend angegeben - bestimmten Zusatzstoffen und Mengenverhältnissen ausgehen muß, um eine spätere Entmischung zu vermeiden und optimale Wascheigenschaften zu erzielen, war auch dieser Literaturstelle nicht zu entnehmen.

Aus der DE 27 53 680 A2 ist ein aus drei pulverförmigen oder granularen Pulverkomponenten zusammengesetztes Waschmittel bekannt. Die erste Pulverkomponente besteht aus einem sprühtrockneten Pulver und enthält anionische und/oder nichtionische Tenside, Gerüstsalze einschließlich Phosphate, Zeolithe, Alkalimetallsilikate und -carbonate. Die zweite Komponente besteht aus Gerüstsalzen, die als Trägermaterial dienen, und daran adsorbierten Silikon-Entschäumern. Die dritte Komponente besteht aus einem Granulat, das aus Perborat oder einer anderen Peroxyverbindungen bzw. einem oder mehreren Gerüstsubstanzen, vorzugsweise Phosphaten, unter Verwendung nichtionischer Tenside als Bindemittel hergestellt wird. Die Aufnahmefähigkeit von Perborat für nichtionische Tenside ist jedoch sehr begrenzt, was jedoch im vorliegenden Falle unkritisch ist, da die dritte Pulverkomponente im wesentlichen nur die Aufgabe übernimmt, die Benetzungseigenschaften und -damit verbunden -das Einspülverhalten des Pulvergemisches in Waschmaschinen zu verbessern. Hierzu reichen jedoch verhältnismäßig geringe Anteile an nichtionischem Tensid bzw. an der 3. Pulverkomponente aus. Der Gedanke, ein vorgefertigtes, phosphatfreies Trägergranulat zu verwenden, das aufgrund seiner speziellen Zusammensetzung und Herstellungsweise hohe Anteile an nichtionischen Tensiden aufzunehmen vermag, ist dieser Veröffentlichung fremd. Außerdem enthält die zitierte Anmeldung keine Lehre des Inhalts wie die ggf. zu verwendenden Alumosilikate, Polycarboxylate und Tenside auf die einzelnen Pulverkomponenten zu verteilen sind, um mit phosphatreduzierten Mitteln ein optimales Waschvermögen zu erzielen.

Mit der vorliegenden Erfindung sollen folgende Probleme gelöst beziehungsweise einer Lösung nähergebracht werden.

1. Schaffung eines phosphatreduzierten Waschmittels, das hinsichtlich seiner Schmutzentfernung - (Primärwaschvermögen) und seiner Inkrustationsverhütung (Sekundärwaschvermögen) mit einem konventionellen phosphatreichen Waschmittel vergleichbar ist.
2. Vermeidung einer verstärkten Hydrolyse des Triphosphats, sofern dieses vorhanden ist, bei der Sprühtrocknung sowie eines zu hohen Anteils an organischer Substanz im Sprühansatz.
3. Entlastung der Sprühtürme bzw. Vermeidung eines überhöhten Energiebedarfs.
4. Vermeidung der Entstehung von Zeolith-Agglomeraten.
5. Verwendung eines abriebfesten, aber leicht in Wasser dispergierbaren Trägermaterials, das zur Aufnahme hoher Anteile an nichtionischen Tensiden beziehungsweise zur Erhöhung des Zeolith-Anteils im fertigen Waschmittel geeignet ist, und Überführung in ein Vorgemisch, das sich aufgrund seines Kornspektrums zum Vermischen mit einem sprühtrockneten Pulver eignet.
6. Beeinflussung des Litergewichtes des fertigen Mittels durch entsprechende Einstellung des Vorgemisches mit dem Ziel, durch Erhöhung des Litergewichts den Verpackungsbedarf zu vermindern.
7. Verbesserung der Pulvereigenschaften hinsichtlich Kornfestigkeit und Staubbildung, Vermeidung eines Entmischens, Erzielung einer hohen Rieselfähigkeit sowohl unmittelbar nach Herstellung als auch nach mehrmonatiger Lagerung und Erzielung günstiger Zerfalls- und Lösungseigenschaften bei Einbringen in die Waschlauge beziehungsweise beim Einspülen mit kaltem Leitungswasser in die Waschmaschine.
8. Eignung der Mehr-Komponenten-Gemische für die Aufnahme weiterer Pulverkomponenten, beispielsweise solche, die Bleichmittel, Persäurevorläufer, Enzyme und Schaumdepressoren enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist ein weniger als 5 % P in Form von Phosphaten enthaltendes Waschmittel, bestehend aus einem Gemisch von mindestens zwei granularen Pulverkomponenten (A) und (B), worin die Komponente (A) feinkristalline synthetische Zeolithe vom Typ NaA und gegebenenfalls NaX sowie nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykoletherderivate enthält und die Komponente (B) aus einem sprühtrockneten, phosphathaltigen Waschmittel besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der beiden Komponenten insgesamt die folgenden Bestandteile enthält:

- (a) 4 bis 40 Gewichtsprozent an nichtionischen Tensiden,
- (b) 3 bis 20 Gewichtsprozent an anionischen Tensiden, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) und (b) 3 : 1 bis 1 : 2 beträgt,
- (c) 15 bis 50 Gewichtsprozent an feinkristallinem Zeolith,
- (d) 0,5 bis 5 Gewichtsprozent (berechnet als freie Säure) an homopolymeren oder copolymeren Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 120 000 beziehungsweise deren Na- oder K-Salze,
- (e) 0 bis weniger als 20 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,
- (f) 10 bis 72,5 Gewichtsprozent an sonstigen, unter den Bedingungen der Sprühtrocknung beständigen Waschmittelbestandteilen, mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten - (A) : (B) = 1 : 5 bis 3 : 1 beträgt und in der Pulverkomponente (A) 50 bis 100 % des Bestandteils (a), 80 bis 100 % des Bestandteils (c) und 50 bis 100 % des Bestandteils (d) und in der Pulverkomponente (B) 80 bis 100 % des Bestandteils (b) und 100 % des Bestandteils (e) enthalten sind.

Als Ausgangsmaterial für die Pulverkomponente (A) dient ein granulares Adsorptionsmittel folgender Zusammensetzung:

A 1) 20 bis 30 Gewichtsteile feinkristalliner, synthetischer, gebundenes Wasser enthaltender Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX,

5 A 2) 0,5 bis 7,5 Gewichtsteile (berechnet auf Säureform) homo-oder copolymere Carbonsäure vom Molekulargewicht 1000 bis 120 000 in Form des Na-oder K-Salzes,

A 3) 3 bis 6 Gewichtsteile bei einer Trocknungstemperatur von 145 °C, entfernbares Wasser,

A 4) 0 bis 10 Gewichtsteile Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder deren Gemische,

A 5) 0 bis 2 Gewichtsteile eines nichtionischen Tensids aus der Klasse der Polyglykoetherderivate,

10 A 6) 0 bis 10 Gewichtsteile Natriumnitilotriacetat.

Das granulare Adsorptionsmittel weist eine mittlere Korngröße von 0,4 bis 0,8 mm auf, wobei der Anteil mit einer Korngröße von weniger als 0,1 mm sowie mit einer Korngröße von mehr als 1,6 mm jeweils nicht mehr als 1 Gewichtsprozent beträgt. Das Schüttgewicht liegt zwischen 400 und 700 g/l, vorzugsweise 450 bis 650 g/l.

15 Der Bestandteil (A 1) besteht aus synthetischem, gebundenes Wasser enthaltendem Natriumalumosilikat, vorzugsweise vom Zeolith A-Typ. Brauchbar sind ferner Gemische aus Zeolith NaX und einem Überschuß an Zeolith NaA. Die geeigneten Zeolithe besitzen ein Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird und das im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g liegt. Sie kommen als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspensionen zum Einsatz.

20 Der Bestandteil (A 2) besteht aus einer homopolymeren und/oder copolymeren Carbonsäure beziehungsweise deren Natrium-oder Kaliumsalz, wobei die Natriumsalze bevorzugt sind. Geeignete Homopolymere sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure. Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure beziehungsweise Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether beziehungsweise Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, 25 wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 70 Molprozent, vorzugsweise weniger als 60 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure beziehungsweise Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B 1 charakterisiert sind. 30 Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gewichtsprozent Acrylsäure beziehungsweise Methacrylsäure und 60 bis 10 Gewichtsprozent Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 50 bis 85 Gewichtsprozent Acrylsäure und 50 bis 15 Gewichtsprozent Maleinsäure vorliegen.

Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4 144 35 226 und 4 146 495 beschrieben sind und durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu den Natrium-oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäure-Einheiten und Vinylalkohol-Einheiten beziehungsweise Acrolein-Einheiten aufgebaut.

40 Das Molekulargewicht der Homo-beziehungsweise Copolymeren beträgt im allgemeinen 1 000 bis 120 000, vorzugsweise 1 500 bis 100 000. Ihr Anteil an dem Adsorptionsmittel beträgt 0,5 bis 7,5 Gewichtsteile und vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsteile. Mit steigendem Anteil an Polysäure beziehungsweise deren Salzen nimmt die Beständigkeit der Körner gegen Abrieb zu. Optimale Abriebeigenschaften weisen Gemische mit 2 bis 3 Gewichtsteile Polysäure beziehungsweise deren Salzen auf (jeweils bezogen auf das vorstehend beschriebene Granulat).

45 Der bei einer Trocknungstemperatur von 145 °C entfernbare Feuchtigkeitsgehalt beträgt 3 bis 6 Gewichtsteile, vorzugsweise 3,5 bis 5 Gewichtsteile. Weitere vom Zeolith gebundene Anteile an Wasser, die bei höheren Temperaturen frei werden, sind in diesem Betrag nicht enthalten.

Der fakultative Bestandteil (A 4), der vorzugsweise aus Natriumsulfat besteht, wirkt als Stabilisator in 50 wasserhaltigen Zeolith-Dispersionen und kann in gewissem Maße das Auflösungsvermögen der Granulate in kaltem Wasser verbessern. Anteile von 0,2 bis 5 Gewichtsteilen haben sich hierfür als zweckmäßig erwiesen.

Als weiteren fakultativen Bestandteil (A 5) kann das Adsorptionsmittel nichtionische Tenside in Anteilen bis zu 2 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gewichtsteilen, enthalten. Geeignete nichtionische 55 Tenside sind insbesondere Ethoxylierungsprodukte von linearen oder methylverzweigten (Oxo-Rest) Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 6 Ethylenglykoethergruppen. Brauchbar sind ferner Ethoxylierungsprodukte von vicinalen Diolen, Aminen, Thioalkoholen und Fettsäureamiden, die hinsichtlich der Anzahl der C-Atome im hydrophoben Rest und der Glykoethergrup-

pen den beschriebenen Fettalkoholethoxylaten entsprechen. Weiterhin sind Alkylphenolpolyglykolether mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 10 Ethylenglykolethergruppen brauchbar. Schließlich kommen auch Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die unter der Bezeichnung Pluronic® handelsüblich sind, in Betracht. Die nichtionischen Tenside sind üblicherweise dann anwesend, wenn bei der Herstellung der körnigen Adsorptionsmittel von wäßrigen Zeolith-Dispersionen ausgegangen wird, in denen die Tenside als Dispersionsstabilisatoren fungieren. In einzelnen Fällen können die nichtionischen Tenside auch ganz oder teilweise durch andere Dispersionsstabilisatoren ersetzt sein, wie sie in DE 25 27 388 beschrieben sind. Weiterhin kann der Bestandteil (A) zwecks Verbesserung des Weißgrades optische Aufheller enthalten. Der Anteil der Aufheller im Bestandteil (B) kann dann dementsprechend vermindert werden.

Ein weiterer fakultativer Bestandteil der Komponente (A) ist Natriumnitilotriacetat (NTA), das in Anteilen bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gewichtsteilen darin vorliegen kann. Es ist bekannt, daß NTA vielfach die Hygroskopizität von Waschpulver erhöht. Es wurde überraschend festgestellt, daß sich dieser Nachteil vermeiden läßt, wenn man das NTA gänzlich oder überwiegend der Komponente (A) einverleibt.

Im übrigen soll die Komponente (A) frei von Alkalimetallsilikaten, insbesondere von Natriumsilikat sein, da diese in Wechselwirkung mit dem Zeolith dessen Dispergierbarkeit in der Waschlauge verschlechtern.

Die Herstellung des granularen Adsorptionsmittels erfolgt durch Sprühtrocknung eines wäßrigen, im allgemeinen 50 bis 65 Gew.-% Wasser enthaltenden Ansatzes der Inhaltsstoffe mittels Düsen in einen Fallraum, in dem im Gegenstrom oder Gleichstrom Trocknungsgase eingeleitet werden, die eine Eingangstemperatur von 150 bis 280 °C und eine Austrittstemperatur von 50 bis 120 °C aufweisen. Die getrockneten Körner sollen einen bei 145 °C entfernbaren Feuchtigkeitsgehalt von 8 bis 18 Gewichtsteilen aufweisen.

Vorzugsweise beträgt der Wassergehalt des wäßrigen Ansatzes 55 bis 62 Gew.-%. Seine Temperatur beträgt zweckmäßigerweise 50 bis 100 °C und seine Viskosität 5 000 bis 20 000 mPa.s. Der Zerstäubungsdruck liegt meist bei 20 bis 120 bar, vorzugsweise 30 bis 80 bar. Das Trocknungsgas, das im allgemeinen durch Verbrennen von Heizgas oder Heizöl erhalten wird, wird vorzugsweise im Gegenstrom geführt. Bei Verwendung sogenannter Trockentürme, in welche der wäßrige Ansatz im oberen Teil über mehrere Hochdruckdüsen eingesprüht wird, beträgt die Eingangstemperatur, gemessen im Ringkanal (d. h. unmittelbar vor Eintritt in den unteren Teil des Turmes) 150 bis 280 °C, vorzugsweise 180 bis 250 °C und insbesondere 190 bis 230 °C. Das den Turm verlassende, mit Feuchtigkeit beladene Abgas weist üblicherweise eine Temperatur von 50 bis 120 °C, vorzugsweise 55 bis 105 °C auf.

Das granulare Adsorptionsmittel besteht im wesentlichen aus abgerundeten Körnern, die ein sehr gutes Rieserverhalten aufweisen. Dieses sehr gute Rieserverhalten ist auch dann noch gegeben, wenn die Körner mit großen Anteilen, die bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Adsorbat, betragen können, an nichtionischen Tensiden imprägniert sind. Hinsichtlich dieser Eigenschaften ist es den bisher bekannt gewordenen, für Wasch- und Reinigungsmittel als brauchbar vorgeschlagenen Trägermaterialien überlegen.

Das granulare Adsorptionsmittel wird anschließend mit nichtionischen Tensiden imprägniert. Diese können sowohl auf das noch warme als auch auf das bereits abgekühlte bzw. nach dem Abkühlen wieder erwärmte Sprühprodukt aufgesprüht werden. Die Abriebfestigkeit und Formkonstanz der Körner ist bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse bzw. Herstellungsbedingungen so hoch, daß auch die frisch zubereiteten, insbesondere aber die abgekühlten und gegebenenfalls wieder erwärmten, ausgereiften Körner unter den üblichen Sprühmischbedingungen mit den flüssigen Zusatzstoffen behandelt, gemischt und gefördert werden können, ohne daß es zur Bildung von Feinanteilen oder gröberen Agglomeraten kommt.

Die auf das granulare Adsorptionsmittel aufgetragenen nichtionischen Tenside können vom gleichen Typ sein, wie die vorstehend genannten zur Stabilisierung der Zeolith-Dispersion verwendeten. Bevorzugte nichtionische Tenside leiten sich von primären Fettalkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs ab, die gesättigt, einfach ungesättigt, linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein können und 10 bis 18 C-Atome aufweisen. Geeignete Fettalkohole sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol und deren Gemische, wie sie beispielsweise im Kokosfettalkohol oder Talgfettalkohol vorliegen. Die durchschnittliche Anzahl an Glykolethergruppen beträgt 3 bis 16. Brauchbar sind insbesondere Gemische, die Anteile mit geringerem und höherem Ethoxylierungsgrad enthalten, beispielsweise solche mit einem Ethoxylierungsgrad von 4 bis 6 und einem Ethoxylierungsgrad von 9 bis 14, wobei das Mischungsverhältnis im allgemeinen 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind ethoxylierte Alkylphenole, die 7 bis 12 C-Atome, vorzugsweise 8 bis 10 C-Atome in der Alkylgruppe und 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 12 Ethylenglykoethergruppen aufweisen. Sie können auch im Gemisch mit den vorstehend genannten ethoxylierten Fettalkoholen vorliegen.

- 5 Das granulare Adsorptionsmittel eignet sich auch zur Aufnahme von Aminogruppen bzw. Amidgruppen enthaltender oberflächenaktiver Verbindungen, die gegebenenfalls ethoxyliert sein können und in Wasser nicht oder nur wenig löslich, jedoch dispergierbar sind. Sie besitzen häufig eine die Primärwaschkraft verstärkende Wirkung bzw. zeichnen sich durch ein hohes Fettauswaschvermögen aus. Beispiele für derartige Verbindungen, die ebenfalls den nichtionischen Tensiden zugerechnet werden, sind
- 10 Fettsäureamide, die sich vom Ethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin und Isopropanolamin sowie von alkylierten Diaminen ableiten. Beispiele für derartige Diamine sind N,N-Dimethylethylendiamin, N,N-Dimethylpropylendiamin, N-Methyl-N-ethyl-ethylendiamin, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin, N,N'-Dimethylpropylendiamin, N-Methyl-N'-ethyl-propylendiamin sowie Gemische derartiger alkylierter Alkylendiamine. Die in den Amiden enthaltenen Fettsäurereste leiten sich von gesättigten oder einfach ungesättigten Fettsäuren mit 10
- 15 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen ab, wobei solche Fettsäuren besonders bevorzugt sind, deren Acylreste zu mehr als 50 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 65 Gew.-% aus solchen mit 12 bis 14 C-Atomen bestehen. Geeignet sind insbesondere aus Cocosfettsäuren gewonnene Gemische, von denen die Fraktion mit 10 und weniger C-Atomen weitgehend abgetrennt wurde.

- Weitere nichtionische Mittel, die dieser Klasse zugerechnet werden, sind ethoxylierte N-Alkylamine, die
- 20 durchschnittlich 1 bis 3 Ethylenglykoethergruppen und Alkylgruppen mit 10 bis 18, insbesondere 12 bis 14 C-Atomen enthalten, wie sie beispielsweise in Kokosalkyl- oder Oxo-Resten enthalten sind.

- Durch die Imprägnierung des granularen Adsorptionsmittels wird die Korngrößenverteilung nicht wesentlich beeinflusst. Eventuell vorhandene geringe Feinstkornanteile (Korngröße unter 0,1 mm) werden jedoch im allgemeinen gebunden und mit den übrigen Körnern verkittet, so daß ihr Anteil nach Null tendiert.
- 25 Das Schüttgewicht erhöht sich jedoch mit der Menge des aufgetragenen nichtionischen Tensids. Eine weitere Erhöhung des Schüttgewichtes kann durch eine abschließende Puderung des Adsorbats bewirkt werden. Geeignete Puderungsmittel weisen eine Korngröße von 0,001 bis höchstens 0,1 mm, vorzugsweise von weniger als 0,05 mm auf und können in Anteilen von 0,03 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das beladene Adsorptionsmittel angewendet werden. In Frage kommen z. B.
- 30 feinpulvrige Zeolithe, Kieselsäureaerogel (Aerosil®), farblose oder farbige Pigmente, wie Titandioxid sowie andere, bereits zum Pudern von Körnern bzw. Waschmittelteilchen vorgeschlagene Pulvermaterialien, wie feinpulvriges Natriumtripolyphosphat, Natriumsulfat, Magnesiumsilikat und Carboxymethylcellulose. Durch die Puderung wird die Rieselfähigkeit noch weiter verbessert und eine noch dichtere Packung der Granulatteilchen ermöglicht. Je nach Wahl des granularen Adsorptionsmittels, des Anteils an nichtionischen
- 35 Tensiden und der Nachbehandlung kann die Pulverkomponente (A) ein Schüttgewicht zwischen 450 und 800 g/l eingestellt werden. Durch Variation des Mengenverhältnisses zwischen der Pulverkomponente (A) und der sprühtrockneten Pulverkomponente (B) kann das Schüttgewicht des erfindungsgemäßen Gemisches innerhalb weiter Grenzen gezielt eingestellt werden.

- Ausgehend von der vorstehenden Zusammensetzung des granularen Adsorptionsmittels und des
- 40 Anteils an adsorbiertem nichtionischem Tensid weist die Pulverkomponente (A) die folgende Zusammensetzung auf:

- 40 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 70 Gew.-% Zeolith,
- 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% (berechnet als freie Säure) (co-)polymere Carbonsäure als Na- oder K-Salz,
- 45 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 18 Gew.-% bei 145 °C entfernbare Wasser,
- 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat bzw. Natriumcarbonat,
- 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% an nichtionischem Tensid,
- 0 bis 10 Gew.-% an Natriumnitilotriacetat,
- 0 bis 5 Gew.-% an feinteiligem Puderungsmittel,
- 50 0 bis 1 Gew.-% optischer Aufheller.

- Die granulare Pulverkomponente (B) enthält anionische Tenside (Bestandteil b). Diese enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest und eine wasserlöslich machende Sulfonat- oder Sulfatgruppe. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich um einen linearen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen
- 55 oder um einen alkylaromatischen Rest mit 8 bis 14, vorzugsweise 10 bis 12 aliphatischen C-Atomen.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen bevorzugt lineare Alkylbenzolsulfonate (C_{9-13} -Alkyl) in Betracht, ferner alpha-Olefinsulfonate, die bekanntlich aus Gemischen von Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten bestehen und aus Monoolefinen mit endständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhältlich sind. Weiter eignen sich Alkansulfonate, die aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Ester von alpha-Sulfofettsäuren, z. B. die alpha-Sulfonsäuren aus hydrierten Methyl- oder Äthylestern der Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester primärer Alkohole (z. B. aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder Oleylalkohol) und diejenigen sekundärer Alkohole. Weiterhin eignen sich sulfatierte Umsetzungsprodukte von 1 bis 3 Mol Äthylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen.

Als anionische Tenside können auch Seifen verwendet werden. Als solche kommen insbesondere die Natriumsalze von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, wie Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure sowie der Ölsäure und deren Gemische infrage. Geeignete Gemische sind z. B. aus Talg, Kokosfett oder Palmkernfettsäuren gewonnene Seifen. Bei Mitverwendung von Seife ist zu berücksichtigen, daß sie das Aufblähen der versprühten Partikel im Sprühtrum verstärken. Dies hat zur Folge, daß seifenreiche Sprühtrocknungs-Ansätze zu besonders lockeren und daher spezifisch leichten Pulvern führen.

Nichtionische Tenside, die hinsichtlich ihrer Konstitution den in der Komponente (A) vorliegenden Ethoxylaten entsprechen, können ebenfalls mitverwendet werden. Vorzugsweise werden jedoch nur solche nichtionische Tenside in der Komponente (B) mitverarbeitet, die einen Ethoxylierungsgrad von mindestens 5 aufweisen bzw. deren hydrophober Rest wenigstens 16 C-Atome aufweist bzw. die durch beide Merkmale gekennzeichnet sind. Derartige nichtionische Tenside neigen nicht oder nur in sehr geringem Maße zum "Plumming". Durch einen Zusatz von nichtionischen Tensiden zum Sprühansatz läßt sich das Litergewicht des Sprühpulvers (B) erhöhen, d. h. diese Tenside haben die entgegengesetzte Wirkung wie Seife. Im gleichen Sinne wirkt ein Zusatz von Paraffinen bzw. Silikonölen. Man hat auf diese Weise die Möglichkeit, das Litergewicht dieser Komponente (B) in gewissen Grenzen zu variieren, beispielsweise in einem Bereich zwischen 300 und 550 g/l, insbesondere 320 bis 500 g/l. Andererseits sollte der Anteil der nichtionischen Tenside im Ansatz (B) nicht zu hoch gewählt werden, da dies -wie bereits erwähnt- zu einer Viskositätszunahme im Slurry und einer verschlechterten Rieselfähigkeit des Sprühpulvers führt. Eine Pulverkomponente (B), die nur geringe oder keine Anteile an nichtionischem Tensid, beispielsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (B) enthält, wird daher bevorzugt.

Die Pulverkomponente (B) kann ferner polymere Carbonsäuren (Bestandteile d) des zuvor beschriebenen Typs enthalten (vgl. Bestandteil A3 des granularen Adsorptionsmittels). Dieser Zusatz kann die Kornfestigkeit des Sprühproduktes verbessern. Es ist jedoch vorteilhaft, wenn dieser Bestandteil vollständig oder weitgehend in der Pulverkomponente (A) enthalten ist, da in dieser Komponente die kornverfestigende Eigenschaft besonders ausgeprägt und für die Verarbeitbarkeit relevant ist.

Als fakultativen Bestandteil (e) kann die Pulverkomponente (B) Natriumtripolyphosphat enthalten. Sein Anteil in der Komponente B ist so zu bemessen, daß das zusammengesetzte Waschmittel davon weniger als 20 Gew.-% (= weniger als 4,5 % P) enthält. Vorzugsweise beträgt der Gehalt des gesamten Mittels 0 bis 18,5 Gew.-%, insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. In der Komponente (B) kann sein Anteil je nach Mischungsverhältnis 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% betragen. Diese Zahlen beziehen sich jeweils auf wasserfreies Phosphat. Im Falle der Mitverwendung von Tripolyphosphat hat sich gezeigt, daß durch die relativ hohe Anreicherung des Tripolyphosphats in der Komponente (B) die Verluste durch Hydrolyse zu unerwünschten Ortho- und Pyrophosphat vergleichsweise gering sind.

Die unter dem Bestandteil (f) zusammengefaßten, unter den Bedingungen der Sprühtrocknung beständigen bzw. ihre Aktivität nicht verlierenden Waschmittelhilfsstoffe umfassen Waschalkalien, Sequestrierungsmittel, Perboratstabilisatoren, Neutralsalze, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller und Mittel, welche die Slurryviskosität erniedrigen bzw. das Schüttgewicht des Sprühproduktes beeinflussen.

Bevorzugtes Waschalkali ist Natriumsilikat der Zusammensetzung $Na_2O : SiO_2 = 1 : 1$ bis $1 : 3,5$, vorzugsweise $1 : 2$ bis $1 : 3,3$ und insbesondere $1 : 2,2$ bis $1 : 3$. Die vorstehenden Mengenangaben beziehen sich rechnerisch auf ein Natriumsilikat der Zusammensetzung $1 : 2,5$. Ein weiteres geeignetes Waschalkali ist Natriumcarbonat. Gegebenenfalls können auch Natriumbicarbonat und Natriumborat anwesend sein. Natriumsilikat erhöht das Waschvermögen, wirkt antikorrosiv und verbessert im besonderen Maße die Kornfestigkeit des Sprühproduktes, ohne jedoch dessen Lösungsvermögen zu beeinträchtigen, zumal die Komponente (B) im wesentlichen frei von Zeolith ist. Sofern die Anwesenheit größerer, d. h. 2 bis

3 % übersteigender Anteile an Natriumsilikat in dem erfindungsgemäßen Mittel angestrebt wird, soll die Komponente (B) frei von Zeolith sein. In der Komponente (B) vorliegendes Natriumcarbonat verbessert die Lagerbeständigkeit des granularen Waschmittelgemisches, insbesondere bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Da andererseits hohe Gehalte der Mittel an Natriumcarbonat, z. B. solche oberhalb 15 bis 20 Gew.-%, insbesondere dann, wenn größere Anteile der Komponente (A) zugesetzt werden, die Inkrustation der gewaschenen Textilien fördern, ist es zweckmäßig, diesen fakultativen Bestandteil möglichst vollständig, d. h. zu 75 bis 100 %, in die Pulverkomponente (B) zu inkorporieren.

Zur Gruppe (f) zählen ferner die meist in vergleichsweise geringer Menge anwesenden, als sogenannte Co-Builder, Stabilisatoren, Fällungsverhüter (Threshold-Substanzen) wirkenden Sequestrierungsmittel aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren. Zu den Aminopolycarbonsäuren zählen Nitritotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie z. B. Diethylentriamin-tetra(methylenphosphonsäure). Die vorgenannten Polycarbonsäuren bzw. Polyphosphonsäuren kommen üblicherweise in Form der Natrium- bzw. Kaliumsalze zur Anwendung.

Geeignete Vergrauungsverhüter sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Geeignet sind ferner Gemische verschiedener Celluloseether, insbesondere Gemische aus Carboxymethylcellulose und Methylcellulose.

Geeignete optische Aufheller sind Alkalisalze der 4,4-Bis-(2"-anilino-4"-morpholino-1,3,5-triazinyl-6"-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-gruppe andere Aminogruppen enthaltende Substituenten, z. B. eine Diethanolaminogruppe tragen. Weiterhin kommen Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in Frage, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis-(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls und 4-(4-Chlorstyryl-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls.

Als weiterer Bestandteil der Pulverkomponente (B) kommen Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat in Anteilen von 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% sowie textilweichmachende Schichtsilikate bzw. Smectit-Tone in Anteilen von 0 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% in Betracht. Weitere Waschhilfsmittel sind Zusätze, welche die Pulverstruktur verbessern, z. B. Alkalisalze oder Toluol-, Cumol- oder Xylolsulfonsäure.

Die Pulverkomponente (B) weist demnach bevorzugt die folgende Zusammensetzung auf:

- 0 bis 5 Gew.-%, nichtionisches Tensid,
- 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-% Sulfonat-oder Sulfat-Tensid,
- 0 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Seife,
- 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,
- 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-% (berechnet als freie Säure) (co-)polymere Carbonsäure sowie deren Natrium-oder Kaliumsalze,
- 0 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Natriumsilikat,
- 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% Natriumcarbonat,
- 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% (berechnet als Säure) Sequestrierungsmittel aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Aminopolyphosphonsäuren sowie deren Natrium-oder Kaliumsalze,
- 0,5 bis 3 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren,
- 0 bis 1 Gew.-% optische Aufheller
- 0 bis 20 Gew.-% Neutralsalze wie Natriumsulfat, Pulververbesserer und Schichtsilikate,
- 8 bis 20 Gew.-% adsorptiv gebundenes Wasser.

Die Sprühtrocknung der Komponente (B) kann unter Bedingungen erfolgen, wie sie vorstehend bei der Herstellung des granularen Adsorptionsmittels beschrieben sind.

Außer den granularen Pulverkomponenten (A) und (B) können die Mittel weitere Pulverkomponenten als Mischungsbestandteil enthalten. Diese weiteren Pulverkomponenten enthalten Stoffe, welche unter den Bedingungen der Sprühtrocknung unbeständig sind oder ihre spezifische Wirkung ganz oder teilweise einbüßen. Bei diesen Wirkstoffen handelt es sich z. B. um Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren und Duftstoffe.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Vorzugsweise liegen sie ebenfalls als Granulate mit vergleichbarem Kornspektrum vor, um einer Entmischung vorzubeugen.

Als Bleichkomponente kommen die üblicherweise in Wasch- und Bleichmitteln verwendeten Perhydrate und Perverbindungen in Frage. Zu den Perhydraten zählen bevorzugt Natriumperborat, das als Tetrahydrat oder auch als Monohydrat vorliegen kann, ferner die Perhydrate des Natriumcarbonats - (Natriumpercarbonat), des Natriumpyrophosphats (Perpyrophosphat), des Natriumsilikats (Persilikat) sowie des Harnstoffes. Bevorzugt wird Natriumperborat-tetrahydrat bzw. -monohydrat mitverwendet.

Eine weitere fakultative Pulverkomponente stellen die Bleichaktivatoren dar. Zu den Bleichaktivatoren zählen insbesondere N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen. Beispiele für geeignete N-Acylverbindungen sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, wie Tetraacetylmethyldiamin, Tetraacetylethylendiamin und deren höhere Homologen, sowie acylierte Glykolorile, wie Tetraacetylglykoloril. Weitere Beispiele sind Na-Cyanamid, N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, N-Acylhydantoine, N-acylierte cyclische Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Imidazoline. Als O-Acylverbindungen kommen neben Carbonsäureanhydriden, wie Phthalsäureanhydrid und Estern, wie Na-(iso)-nonanoyl-phenolsulfonat, insbesondere acylierte Zucker, wie Glucosepentaacetat in Frage. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Tetraacetylethylendiamin und Glucosepentaacetat. Auch die Bleichaktivatoren können zwecks Vermeidung von Wechselwirkungen mit den Perverbindungen granuliert und mit Hüllsubstanzen überzogen sein. Da Schaum-inhibitoren (mit Ausnahme hochmolekularer fettsaurer Seifen) beim Einarbeiten in den Waschmittelslurry häufig ihre Wirkung ganz oder teilweise einbüßen, werden sie zweckmäßigerweise ebenfalls als gesonderte Pulverkomponente dem Waschmittel zugemischt. Geeignete Schaum-inhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwax und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch Gemische verschiedener Schaum-inhibitoren, z. B. aus Silikonen und Paraffinen sind brauchbar. Vorzugsweise sind die Schaum-inhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden und weisen in dieser Form ein Kornspektrum auf, das dem der Komponenten (A) und (B) entspricht.

Sofern Duftstoffe mitverwendet werden, könne sie auf eine der Pulverkomponenten aufgebracht sein. Ebenso können eine oder mehrere der Pulverkomponenten angefärbt bzw. mit Pigmenten beschichtet sein, beispielsweise um Eigenfärbungen von Wirkstoffen zu überdecken bzw. dem Pulvergemisch ein farbig gesprenkeltes Aussehen zu verleihen.

Die mittlere Korngröße bzw. der Anteil der einzelnen Siebfractionen der granularen Pulverkomponenten (A) und (B) sollen nicht mehr als 50 % voneinander abweichen. Auch der Gehalt an staubförmigen Anteilen (Siebgröße unter 0,1 mm) sowie an Grobkorn (Siebgröße über 1,6 mm) sowie jeweils nicht mehr als 1 Gew.-% betragen. Es hat sich gezeigt, daß bei Einhaltung dieser Bedingungen ein Entmischen der beiden Pulverkomponenten, beispielsweise beim Transport, auch dann nicht zu befürchten ist, wenn das Littergewicht der beiden Komponenten erheblich differiert. Zweckmäßigerweise setzt man auch den weiteren Pulverbestandteil in einer granularen Form ein, die hinsichtlich ihres Kornspektrums nicht wesentlich, d. h. nicht mehr als 50 % von dem der Komponenten (A) bzw. (B) abweicht.

Das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten (A) und (B) liegt im Bereich von 1 : 5 bis 3 : 1, vorzugsweise von 1 : 4 bis 2 : 1 und soll so gewählt werden, daß sich das Verteilungsverhältnis der Bestandteile (a), (c) und (d) im Rahmen der Erfindungsdefinition bewegt. Der Anteil der fakultativen Pulverkomponenten kann innerhalb größerer Grenzen schwanken. Im fertigen Gemisch beträgt der Anteil der Perverbindung (vorzugsweise Perborat) 5 bis 30, vorzugsweise 7 bis 25 Gew.-%. Bleichaktivatoren können in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% anwesend sein. Beide Zusätze kommen, wie bereits dargelegt, vorzugsweise in granulierter Form zum Einsatz. Da sie für eine Überführung in stabile Granulate im allgemeinen nur verhältnismäßig geringe Mengen an Granulierhilfsmittel (meist weniger als 10 %, bezogen auf Wirkstoff) benötigen, entspricht ihr Anteil weitgehend dem tatsächlichen Wirkstoffgehalt. Enzyme und Schaum-inhibitoren kommen üblicherweise in Anteilen von jeweils 0,01 bis höchstens 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Wirkstoff, zum Einsatz. In den Enzyme bzw. Schaum-inhibitoren enthaltenden Wirkstoffgranulaten überwiegt der Anteil an Trägersubstanz, Verschnittmittel und Umhüllungsstoffe jedoch bei weitem und liegt vielfach über 90 %. Dementsprechend beträgt der Anteil dieser granularen Pulverbestandteile an der Gesamtmischung im allgemeinen jeweils 0,3 bis 5 Gew.-%.

Das Dosieren und anschließende Vermischen der Komponenten (A) und (B) und der zusätzlichen Pulverkomponente kann in einzelnen Etappen oder auch gleichzeitig erfolgen. Man arbeitet zweckmäßigerweise kontinuierlich, wobei sich automatisch arbeitende Bandwaagen in Kombination mit Freifallmischern besonders bewährt haben. Zusätzliche mechanisch betriebene Mischvorrichtungen sind im allgemeinen nicht erforderlich. Sofern sie eingesetzt werden, empfiehlt sich eine schonende Behandlung des Pulvergemisches, um eine Zerstörung der Hohlkugelstruktur des Sprühpulvers und eine unerwünschte Erhöhung des Feinkorn- und Staubanteils zu vermeiden.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohes Waschvermögen, insbesondere durch eine ausgezeichnete Reinigungskraft gegenüber hartnäckigen fettartigen Anschmutzungen aus. Trotz ihres vergleichsweise hohen Gehaltes an flüssigen nichtionischen Tensiden sind sie hervorragend schütt- und rieselfähig und neigen nicht zum Durchfetten von Kartonageverpackungen.

5

Beispiele

Nach den Angaben der Patentanmeldung P 33 44 960 (D 7180) wurde durch Sprühtrocknung ein
10 rieselfähiges Granulat folgender Zusammensetzung hergestellt (GT = Gewichtsteile):

47,8	GT	Zeolith NaA (bezogen auf wasserfreier Substanz)
5,2	GT	Copolymerisat (Natriumsalz)
1,6	GT	ethoxylierter Talgalkohol (Teil der Komponente a1)
2,0	GT	Natriumsulfat
13,7	GT	Wasser, davon 7,4 GT bei 145 °C entfernbare
70,3	GT	

25

Der verwendete Zeolith wies eine Partikelgröße von 1 bis 8 Mikron auf, wobei der Anteil über 8 Mikron 6 Gew.-% betrug. Anteile über 20 Mikron lagen nicht vor. Als Polycarbonsäure wurde ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure (Molverhältnis 7 : 3) mit einem mittleren Molekulargewicht von 70 000 in Form des Natriumsalzes zum Einsatz gebracht. Als ethoxylierter Fettalkohol wurde ein mit 5 Mol Ethylenoxid -
30 (EO) umgesetzter Talgalkohol (30 % Cetylalkohol, 70 % Stearylalkohol) verwendet.

Das durch Siebanalyse ermittelte Kornspektrum ergab die folgende Gewichtsverteilung:

35	mm	über	bis	bis	bis	bis	unter
		1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	0,1
40	Gew.-%	0	3	33	51	12	1,0

Das Litergewicht betrug 550 g/l.

70,3 Gewichtsteile des Granulates wurden in einem Sprühmischapparat, bestehend aus einer gegen die Horizontale geneigten, mit Mischorganen und Sprühdüsen ausgerüsteten zylindrischen Trommel (LÖDIGE-Mischer) mit 29,7 Gewichtsteilen eines geschmolzenen nichtionischen Tensidgemisches besprüht. Die Temperatur des Granulats betrug 20 °C, die der Tensidschmelze 50 °C. Das Tensidgemisch bestand aus 16,7 GT C₁₆-C₁₈-Alkohol mit 5 EO und 13 GT gesättigtem C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO. Nach dem Abkühlen wurde ein nichtklebendes, körniges Produkt mit ausgezeichneter Rieselfähigkeit erhalten. Das Schüttgewicht betrug 650 g/l, das Kornspektrum war praktisch unverändert, lediglich der Anteil mit unter 0,1 mm betrug 0 %.

27 Gew.-% des mit dem nichtionischen Tensid imprägnierten Granulats (Pulverkomponente A) wurden mit 44,2 Gew.-% eines sprühgetrockneten Pulvers (Pulverkomponente B) vermischt. Das Sprühpulver (B) enthielt nichtionisches Tensid, Natriumdodecylbenzolsulfonat (Na-DBS), Natriumtalgseife, Natrium-Ethylendiamintetra-methylenphosphonat (EDTMP), Celluloseether (CMC), Natriumsilikat (Na₂O : SiO₂ = 1 :
55

3,3) sowie die weiteren in Tabelle 1 aufgeführten Bestandteile. An weiteren Pulverbestandteilen wurden granuliert Enzyme sowie Natriumperborat, auf das zuvor ein Silikonentschäumer sowie Parfümöl aufgesprüht worden waren, zugemischt. Diese pulverförmigen bzw. granularen Bestandteile werden unter dem Begriff "Pulverkomponente C" zusammengefaßt, deren Anteil insgesamt 27 Gew.-% beträgt.

5 Die Zusammensetzung des Mittels sowie weiterer, in gleicher Weise hergestellter Mittel ist in Tabelle 1 aufgeführt (in Gew.-%).

In den Beispielen 3, 4 und 5 war die Pulverkomponente (A) nach dem Aufbringen des nichtionischen Tensids zusätzlich mit 3 Gew.-% (bezogen auf diese Komponente) mit Zeolith NaA-Pulver gepudert worden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Tabelle 1

Komp.		1	2	3	4	5
10	A					
	C ₁₆₋₁₈ -Alkohol + 5 EO	3,9	4,3	4,3	3,5	3,5
	C ₁₂₋₁₄ -Alkohol + 3 EO	0,9	1,1	0,9	1,0	1,6
15	Zeolith	14,1	24,3	18,4	16,3	16,0
	Copolymerisat	3,6	4,0	2,0	4,0	4,2
	Natrium-NTA	-	-	3,2	-	-
	Natriumsulfat	0,5	-	0,3	0,5	2,0
20	Wasser	4,0	6,8	4,8	4,9	4,5
	B					
	C ₁₆₋₁₈ -Alkohol + 5 EO	0,4	-	-	1,1	-
25	Na-DBS	7,0	6,0	7,5	7,0	7,5
	Seife	1,5	1,5	1,0	1,5	1,5
	Zeolith NaA	10,9	-	-	-	-
30	Natriumtripolyphosphat	-	-	-	-	16,0
	Copolymerisat	0,4	-	-	-	-
	Natriumsilikat (1:2,5)	-	3,7	3,0	2,0	3,0
	Soda	7,1	10,0	7,0	8,0	5,0
35	EDTMP	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Natriumsulfat	11,0	7,4	5,1	12,6	10,3
	Schichtsilikat	-	-	14,0	12,4	-
40	Wasser	5,7	3,0	7,5	6,1	4,0
	C					
	Enzymgranulat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
45	Natriumperborat	25,0	20,0	15,0	18,0	15,0
	TAED-Granulat	-	2,0	2,0	2,1	2,0
	Entschäumergranulat	3,1	3,0	3,1	3,1	3,0
	Parfüm	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
50						
	g/l A	650,0	630,0	670,0	710,0	730,0
	g/l B	340,0	330,0	330,0	530,0	440,0
55	g/l Gemisch	500,0	480,0	490,0	630,0	580,0

Ansprüche

- 5 1. Phosphatreduziertes, granulares Waschmittel, das weniger als 5 % P in Form von Phosphaten enthält, bestehend aus einem Gemisch von mindestens zwei granularen Pulverkomponenten (A) und (B), worin die Komponente (A) feinkristalline synthetische Zeolithe vom Typ NaA und gegebenenfalls NaX sowie nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykoletherderivate enthält und die Komponente (B) aus einem sprühgetrockneten, phosphathaltigen Waschmittel besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der beiden Komponenten insgesamt die folgenden Bestandteile enthält:
 - 10 (a) 4 bis 40 Gewichtsprozent an nichtionischen Tensiden,
 - (b) 3 bis 20 Gewichtsprozent an anionischen Tensiden, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) und (b) 3 : 1 bis 1 : 2 beträgt,
 - (c) 15 bis 50 Gewichtsprozent an feinkristallinem Zeolith,
 - 15 (d) 0,5 bis 5 Gewichtsprozent (berechnet als freie Säure) an homopolymeren oder copolymeren Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 120 000 beziehungsweise deren Na-oder K-Salze,
 - (e) 0 bis weniger als 20 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,
 - (f) 10 bis 72,5 Gewichtsprozent an sonstigen, unter den Bedingungen der Sprühtrocknung beständigen Waschmittelbestandteilen,
 - 20 mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten (A) : (B) = 1 : 5 bis 3 : 1 beträgt und in der Pulverkomponente (A) 50 bis 100 % des Bestandteils (a), 80 bis 100 % des Bestandteils (c) und 50 bis 100 % des Bestandteils (d) und in der Pulverkomponente (B) 80 bis 100 % des Bestandteils (b) und 100 % des Bestandteils (e) enthalten sind.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) folgende Zusammensetzung aufweist:
 - 25 40 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 70 Gew.-% Zeolith,
 - 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%, berechnet als Säure, (co-)polymere Carbonsäure als Na-oder K-Salz,
 - 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 18 Gew.-% bei 145 °C entfernbare Wasser,
 - 30 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat bzw. Natriumcarbonat,
 - 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% an nichtionischem Tensid,
 - 0 bis 10 Gew.-% Natriumnitrilotriacetat,
 - 0 bis 5 Gew.-% an feinteiligem Puderungsmittel,
 - 0 bis 1 Gew.-% optischer Aufheller.
- 35 3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Schüttgewicht von 550 bis 750 g/l aufweist.
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) die folgende Zusammensetzung aufweist:
 - 0 bis 5 Gew.-%, nichtionisches Tensid,
 - 40 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-% Sulfonat-oder Sulfat-Tensid,
 - 0 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Seife,
 - 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,
 - 0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Zeolith,
 - 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-%, berechnet als Säure, (co-)polymere Carbonsäure in Form des Na-oder K-Salzes,
 - 45 0 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Natrium silikat,
 - 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% Natriumcarbonat,
 - 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% Sequestrierungsmittel aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Aminopolymersäuren,
 - 50 0,5 bis 3 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren,
 - 0 bis 1 Gew.-% optische Aufheller
 - 0 bis 20 Gew.-% Neutralsalze wie Natriumsulfat, Pulververbesserer und Schichtsilikate,
 - 8 bis 20 Gew.-% adsorptiv gebundenes Wasser.
5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Tensid aus ethoxylierten Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 6 Ethylenglykolethergruppen besteht.
6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverkomponente A frei von Alkalimetallsilikaten ist.

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Pulverkomponenten mit einem Gehalt an Enzymen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und Schauminhibitoren enthält.

8. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Herstellung der Komponente (A) einen wäßrigen Ansatz, enthaltend die Bestandteile (c), (d) und ggf. (e) oder einen Teil derselben sprühtrocknet, das sprühgetrocknete Granulat mit nichtionischen Tensiden - (Bestandteil a) imprägniert, worauf man die erhaltene Pulverkomponente (A) mit der sprühgetrockneten Pulverkomponente (B), welche die übrigen Bestandteile enthält, vermischt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pulverkomponente (A) nach dem Imprägnieren mit 0,1 bis 5 Gew.-% Zeolith pudert.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55