

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **87108161.8**

Int. Cl.³: **C 11 D 3/08**
C 11 D 3/12

Anmeldetag: **05.06.87**

Priorität: **13.06.86 DE 3620009**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.87 Patentblatt 87/51

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.**
Am Acker 20
D-5600 Wuppertal 1(DE)

Erfinder: **Kruse, Hans**
Am Hallenbad 44
D-4052 Korschenbroich(DE)

Erfinder: **Diekötter, Friedrich-Wilhelm, Dr.**
Drosselweg 21
D-4018 Langenfeld(DE)

Erfinder: **Altenschöpfer, Theodor, Dr.**
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**
Macherscheider Strasse 137
D-4040 Neuss 1(DE)

54 **Körnig agglomerierte Natriummetasilikat enthaltende Reinigungsmittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

57 Rieselfähige, Natriummetasilikat und Zeolith-NaA enthaltende Granulate werden in der Weise hergestellt, daß man im wesentlichen wasserfreies, feinkörniges Natriummetasilikat mit einer wäßrigen, fließfähigen Suspension des feinkristallinen Zeoliths befeuchtet und unter intensiver Vermischung granuliert und, soweit erforderlich, das Produkt zwecks Entfernung der Oberflächenfeuchte nachtrocknet oder mit trockenem feinkristallinem Zeolith pudert.

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7564 EP

"Körnig agglomerierte Natriummetasilikat enthaltende Reinigungsmittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung"

Wesentlicher Bestandteil sogenannter maschineller Reinigungsmittel, die in maschinell vorgenommenen Reinigungsprozessen - beispielsweise in den bekannten im Haushalt eingesetzten Geschirrspülmaschinen - zum Einsatz kommen, ist Natriummetasilikat. Dieses enthält in wasserfreier Form normalerweise Staubanteile, die wegen ihrer hohen Alkalität die Atemwege angreifen. Eine Absiebung der Staubanteile kann dieses Problem nur vorübergehend lösen, da bei der Lagerung sich durch Verwittern erneut Staubanteile bilden. Außerdem wird durch Feinanteile des Metasilikats das Einspülverhalten des Reinigungsmittels negativ beeinflusst.

Die heute in der Praxis gebräuchlichen maschinellen Reinigungsmittel enthalten das Natriummetasilikat in inniger Abmischung mit verstärkend wirkenden weiteren Komponenten, wobei bis heute dem Pentanatriumtriphosphat (STP) wesentliche Bedeutung zukommt. Beide Bestandteile werden zur Zeit zusammen mit Soda, Wasserglas und Wasser bei der Herstellung handelsüblicher Produkte zu einem im wesentlichen staubfreien zureichend schweren Reiniger agglomeriert. Eine hinreichende Dichte - bestimmt als Schüttgewicht - des Materials ergibt sich als Notwendigkeit wegen der vorgegebenen Größe der in die Reinigungs-

apparaturen eingebauten Dosierkästchen.

Im Rahmen des Gewässerschutzes ist heute der teilweise oder vollständige Ersatz von STP durch andere Gerüststoffbestandteile dringend erwünscht und auf dem Gebiet der Textilwaschmittel insbesondere durch den Einsatz synthetischen feinkristallinen Natriumalumosilikats von der Art des Zeolith-NaA ja auch bewerkstelligt. Trotz zahlreicher Versuche ist jedoch bis heute ein entsprechender Austausch in maschinellen Reinigungsmitteln der hier betroffenen Art nicht gelungen. Die gegenüber den Textilwaschmitteln andersartigen Voraussetzungen für die Herstellung und den Einsatz der maschinellen Reinigungsmittel macht die einfache Übertragung der Erkenntnisse aus dem Gebiet der Textilwaschmittel auf den hier betroffenen Problembereich unmöglich.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, die dargestellten Schwierigkeiten zu überwinden. Sie will damit stark alkalische körnig agglomerierte Reinigungsmittel auf Basis von innigen Mischungen aus Natriummetasilikat in Abmischung mit verstärkend wirkenden Gerüststoffen zur Verfügung stellen, wobei jedoch jetzt der teilweise oder vollständige Verzicht auf STP als Mischungskomponente ermöglicht wird.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabenstellung geht von der Feststellung aus, daß durch die Einhaltung der im folgenden geschilderten Maßnahmen die Herstellung von geeigneten körnig agglomerierten fließfähigen Reinigungsmitteln möglich ist, die als wesentliche Komponenten

Natriummetasilikat in inniger Abmischung mit synthetischem feinkristallinem Natriumalumosilikat von der Art des Zeolith-NaA enthalten. Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform das Verfahren zur Herstellung solcher maschineller Reinigungsmittel in Agglomerat-Form. Die Erfindung betrifft in weiteren Ausführungsformen die neuen fließfähigen körnig agglomerierten Reinigungsmittel, bzw. entsprechende STP-freie Komponenten, die auch als Zuschlagstoff zu ansich bekannten Reinigungsmitteln der hier betroffenen Art Verwendung finden können, sowie ihre Anwendung in der maschinellen Reinigung, beispielsweise im Rahmen von Geschirrspülmitteln.

In der ersten geschilderten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Herstellungsverfahren der geschilderten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, daß feinteiliges Natriummetasilikat mit einer fließfähigen feinkristallinen Zeolith-NaA in Suspension enthaltenden wäßrigen Phase befeuchtet und das Gemisch unter intensiver Vermischung agglomeriert wird, woraufhin gewünschtenfalls das Agglomerat einer Trocknung wenigstens zur Beseitigung der Oberflächenfeuchte unterworfen wird.

Entscheidungswesentlich ist damit für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren, daß der Eintrag wenigstens eines Anteiles des Zeoliths NaA in Form einer wäßrigen Suspension erfolgt, die zum Befeuchten des wasserfreien oder im wesentlichen wasserfreien Natriummetasilikats dient. In dieser Ausgestaltung des Verfahrens wird die Befeuchtung des vorgelegten Trockengutes - und damit

dessen Konditionierung für die nachfolgende Agglomeration - mit der Einmischung wenigstens eines Anteils des Zeolith-NaA verbunden. Es hat sich gezeigt, daß auf diese Weise die Herstellung von körnigen Agglomeraten der hier gewünschten Struktur erstmalig wirklich möglich wird. Dabei kann - je nach dem insgesamt gewünschten Gehalt der Stoffmischung an Zeolith-NaA - der Eintrag des feinkristallinen zeolithischen Materials ausschließlich in dieser Form erfolgen, es können aber damit zusätzliche Maßnahmen verbunden werden, die insbesondere eine substantielle Erhöhung des Zeolith-Anteils im Mischungsprodukt ermöglichen. Hier gilt das folgende:

In einer ersten Variation wird als zu agglomerierendes Trockengut bereits eine Mischung aus Natriummetasilikat und fließfähigem feinteiligen Zeolith-NaA im Trockenzustand vorgelegt und dieses Gemisch dann mit der wässrigen Suspension des Zeolith-NaA in dem Ausmaß befeuchtet, wie es für die nachfolgende Agglomeration erforderlich ist. Neben oder anstelle dieser Maßnahme kann der folgende Schritt zur Erhöhung des Zeolith-Anteils im Mischungsprodukt eingesetzt werden:

Die bei der Agglomeration primär anfallenden körnigen Produkte bedürfen gegebenenfalls einer nachfolgenden Behandlung wenigstens zur Absenkung der Oberflächenfeuchte, um ein unerwünschtes Zusammenklumpen zu vermeiden und damit die Rieselfähigkeit des Produktes zu erhalten. Eine Möglichkeit zur Trocknung der Kornoberfläche liegt im nachträglichen Auftrag von trockenem Zeolith-NaA-Pulver beispielsweise dergestalt, daß in das Mischsystem nach

der Agglomerat-Ausbildung ein zusätzlicher Anteil an Zeolith-NaA in trockener Pulverform eingetragen und kurz nachgemischt wird.

Für die Praxis im allgemeinen wichtiger ist allerdings, neben oder anstelle einer solchen Trocknungsbehandlung die erwünschte Absenkung wenigstens der Oberflächenfeuchte des primär gebildeten Agglomerates durch Behandlung des Gutes in einem Luftstrom, z.B. im Wirbelbett vorzunehmen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Befeuchtung des Trockengutes eingesetzte wäßrige Zeolith-NaA-Suspension ist bevorzugt ein entsprechender Filterkuchen aus der Herstellung des synthetischen Zeoliths, der etwa 30 bis 60 Gewichtsprozent und vorzugsweise etwa 40 bis 55 Gewichtsprozent Feststoffanteil aufweist. Es ist bekannt, daß Filterkuchen dieser Art thixotrope Eigenschaften besitzen, d. h. in Ruhestellung fest erscheinen, gleichzeitig aber fließfähig bzw. pumpfähig sind. Hiervon macht auch das erfindungsgemäße Verfahren Gebrauch.

Filterkuchen der hier beschriebenen Art sind üblicherweise zur Stabilisierung der Suspension mit geringen Mengen an Tensiden versetzt. Für das erfindungsgemäße Verfahren kann davon Gebrauch gemacht werden, allerdings wird es bevorzugt ein durch diesen Tensidgehalt mögliches schäumendes Gesamtgemisch auszuschließen. Dementsprechend wird bei tensidstabilisierten Filterkuchen mit entsprechenden Komponenten gearbeitet, die sich durch nur geringes Schäumen auszeichnen. Dem Tensidfachmann sind zahlreiche solcher Komponenten bekannt. Statt dessen kann zur Stabilisierung des Filterkuchens aber auch Material herangezogen werden, das nicht unmittelbar den Tensiden zuzurechnen ist. Insbesondere kommen hier in Betracht quellfähige Schichtsilikate insbesondere aus der Gruppe der Smectit-Tone wie Mont-

morillonit, Hectorit und/oder Saponit, Wasserglas, Polymersubstanzen auf Basis von Polycarbonsäuren - etwa das Handelsprodukt "Carbopol" oder Polysaccharide wie das Handelsprodukt "Kelzan". Diese Stabilisierungsmittel für den Zeolith-Filterkuchen werden üblicherweise lediglich in begrenzten Mengen mitverwendet. Auch die Mitverwendung von Salzen, z.B. Na_2SO_4 kann stabilisierend wirken.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich damit insbesondere drei Modifikationen unterscheiden, deren Elemente auch miteinander verbunden werden können:

Vorgelegtes trockenes Natriummetasilikat - hier kommt insbesondere ungesiebttes feinteiliges Rohprodukt aus der Herstellung beispielsweise durch Synthese im Sinterverfahren oder durch hydrothermale Verfahren in Betracht - wird mit einem Zeolith-Filterkuchen der angegebenen Feststoffkonzentration in solchen Mengen angefeuchtet, daß die anschließende Aufarbeitung des Mischgutes zu einem Agglomerat möglich wird. Die jeweils eingesetzten Feuchtigkeitsmengen sind vom Einsatzgut abhängig und für den Fachmann in wenigen Vorversuchen zu ermitteln. Bei zu geringer Feuchtigkeitsmenge agglomeriert das Mischgut in der Vermischungsstufe nicht oder nur beschränkt zu einem staubigen Produkt, bei zu großen Feuchtigkeitsmengen geht beim nachfolgenden Mischgranulieren das Produkt unmittelbar in einen stark klebrigen und u.U. sogar teigartigen Zustand über. Der zwischen diesen Produktzuständen liegende Feuchtigkeitsbereich ist - in an sich bekannter Weise - für die Agglomeration geeignet. In dieser Ausführungsform läßt sich im allgemeinen der Zeolith-NaA in Mengen bis zu etwa 10 Gewichtsprozent in das Mischgut eintragen.

Häufig oder sogar überwiegend wird allerdings ein höherer Gehalt des Mischgutes an Zeolith-NaA gewünscht. Hier bieten

sich dann die beiden folgenden Wege an, die auch miteinander verbunden werden können:

Das Natriummetasilikat wird zusammen mit trockenem Zeolith-NaA vorgelegt, bevorzugt im Trockenzustand miteinander vermischt und anschließend mit dem Zeolith-Filterkuchen befeuchtet. Sogenannter trockener Zeolith-NaA enthält dabei bekanntlich durchaus noch einen beträchtlichen Feuchtigkeitsgehalt, der jedoch im Kristallinneren gebunden ist und dementsprechend das Material als trocken erscheinen läßt. Als Zeolith-NaA-Trockenmaterial kann insbesondere sprühgetrocknetes Gut eingesetzt werden, das üblicherweise einen Feststoffanteil von circa 80 % aufweist.

Neben oder anstelle dieser Maßnahme zur Anreicherung des Zeolith-Gehaltes in Mischprodukt kann die bereits erwähnte Verfahrensmaßnahme eingesetzt werden, im Anschluß an die Agglomeration auf die noch feuchte Agglomerat-Oberfläche Zeolith-Trockenpulver aufzubringen und dort anzuheften. Die Verbindung dieser zuletzt genannten Maßnahme mit der zuerst geschilderten Methode, Natriummetasilikat mit dem Zeolith-Filterkuchen zu befeuchten, schafft die Möglichkeit, den Zeolith-Gehalt im Mischprodukt bis auf etwa 20 Gewichtsprozent anzuheben. Werden darüber hinausgehende Zeolithgehalte im Mischprodukt gefordert, dann empfiehlt sich der Einsatz eines Trockengemisches aus Natriummetasilikat und trockenem Zeolith-NaA gegebenenfalls in Verbindung mit dem anschließenden Abpudern der Feuchtagglomerate mittels trockenem Zeolith-Pulver.

Durch diese mehrfachen Variationsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, breite Mischungsbereiche im Verhältnis von Zeolith-NaA zu Natriummetasilikat einzu-

stellen. So können körnige Agglomerate mit entsprechenden Mischungsverhältnissen im Bereich von 0,1 : 10 bis 8 : 1 (Zeolith/Natriummetasilikat) erhalten werden. Bevorzugt sind dabei Mischungsverhältnisse im Bereich von 1 : 10 bis 4 : 1 und insbesondere solche im Bereich von etwa 1 : 3 bis 2 : 1. Für den praktischen Einsatz hat sich insbesondere ein Material als geeignet erwiesen, in dem etwa 1 Gewichtsteil des Zeolith-NaA auf etwa 1,3 Gewichtsteile Natriummetasilikat vorliegen. In allen diesen Zahlenangaben beziehen sich die Gewichtsteile auf die wasserfreien Materialien, wie sie beispielsweise durch Bestimmung des Glühverlustes festgestellt werden können.

Der Agglomerationsvorgang wird in Mischern durchgeführt, die bevorzugt mit bewegten Werkzeugen ausgerüstet sind und dabei insbesondere einen hohen Energieeintrag ermöglichen. Es kann dabei in geeigneten Vorrichtungen diskontinuierlich oder auch kontinuierlich gearbeitet werden. Geeignet sind beispielsweise die bekannten Löffel-Pflugschar-Mischer oder andere vergleichbare Geräte.

Die Menge der jeweils eingesetzten Flüssigphase ist vom Fachmann für den jeweiligen Fall durch einfache Vorversuche leicht feststellbar wie bereits angegeben worden ist. Als Anhaltspunkt können dabei auch die folgenden Angaben herangezogen werden: Ein bevorzugter Wassergehalt beim Agglomerieren liegt etwa im Bereich von 20 bis 30 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 22 bis 26 Gewichtsprozent für den Fall der Herstellung von Stoffmischungen, die Zeolith-NaA und Natriummetasilikat dem Gewichtsverhältnis von etwa 1 zu 1,3 enthalten. Die Zahlenwerte zum Wassergehalt betreffen dabei das Gesamtwasser und

schließen damit den im Zeolith-NaA gebundenen Wasseranteil ein.

Zur Herstellung von lagerstabilen frei fließenden Agglomeraten insbesondere bei den bevorzugten Produkten mit hohen Zeolithanteilen ist es in der Regel erforderlich, das primär angefallene Gut nachzutrocknen, wobei im hier zahlenmäßig dargestellten Fall beispielsweise die Einstellung eines Wasser-Restgehalts (Gesamtwasser) von etwa 15 bis 18 Gew.-%, im allgemeinen jedoch von 10 bis 20 Gew.-% zweckmäßig sein kann. Die beiden wichtigsten Methoden zur Senkung des Anteils der Restfeuchte sind die bereits geschilderte Behandlung in einem Trockenluftstrom beispielsweise im Wirbelbett und/oder das nachträgliche Abpudern der primär angefallenen Agglomerat-Teilchen mit trockenem Zeolith-NaA-Pulver.

Durch eine weitere Verfahrensmaßnahme kann Einfluß auf die Tendenz des Agglomerates zum Verklumpen und letztlich damit auf die Rieselfähigkeit des Fertigproduktes genommen werden. Wichtig ist hier die Wahl der Temperatur des Agglomerationsvorganges. Erfindungsgemäß wird die Agglomeration insbesondere im Temperaturbereich von etwa 30 bis 75 °C und vorzugsweise im Bereich von etwa 45 bis 75 °C durchgeführt. Ein besonders geeigneter Temperaturbereich für diese Agglomerationsbehandlung liegt bei etwa 50 bis etwa 65 °C. Die Tendenz zur Klumpenbildung tritt um so stärker in Erscheinung, je tiefer die Mischtemperatur innerhalb dieses Bereiches gewählt ist. Eine solche Tendenz zur Klumpenbildung kann zwar durchaus erwünscht sein - wenn nämlich ein besonders feststoffreiches Einarbeiten von trockenem Zeolith-Pulver gewünscht wird - andererseits kann durch das Arbeiten in dem besonders bevorzugten Temperaturbereich von etwa 50 - 65 °C die Handhabung des Gutes im großtechnischen Verfahren erleichtert sein.

Die Nachtrocknung beispielsweise im Wirbelbett und/oder das Abpudern der primär angefallenen Agglomerate begünstigt

häufig auch das Schüttgewicht des Verfahrensproduktes. Durch diese Maßnahmen wird die Ausbildung des Agglomerates in Form von Einzelkörnern gefördert. Hierdurch wird das Schüttgewicht des Gutes nach oben gedrückt. In weniger bevorzugten Fällen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Ausbildung von traubenförmigen Zusammenbackungen der Agglomeratkörner festzustellen, die im allgemeinen zu einem Material niedrigeren Schüttgewichtes führen. Bevorzugte Schüttgewichte liegen im Bereich von etwa 750 bis 1 200 g/l und insbesondere im Bereich von etwa 950 bis 1 200 g/l.

Die zur Agglomeratbildung benötigte Mischzeit liegt im Bereich von wenigen Minuten, üblicherweise im Bereich von etwa 1 bis 4 Minuten. Die Erhöhung der Viskosität des zur Befeuchtung eingesetzten Zeolithfilterkuchens führt im allgemeinen zu einer Verlängerung der Mischdauer. Auch eine weitere Maßnahme, die in den Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns fällt, kann eine Heraufsetzung dieser Nachmischzeit bedingen. Hierbei wird zusätzlich zu der Befeuchtung des Gutes mit Filterkuchen - zweckmäßig in einem nachfolgenden Verfahrensschritt - noch ein zusätzlicher Wasserbetrag ohne gleichzeitige Zugabe von suspendiertem Zeolith-NaA in das Mischgut eingegeben.

Die Ausbildung des Agglomerates ist sehr leicht feststellbar. Bei Erreichen des Agglomeratzustandes steigt die Leistungsaufnahme der Mischvorrichtung an. In dieser Weise kann der Verlauf des Agglomerationsprozesses an Hand der Leistungsaufnahme der Mischermotoren verfolgt und damit das Mischverfahren zum richtigen Zeitpunkt abgebrochen werden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die körnig agglomerierten fließfähigen alkalischen Reinigungsmittel der hier geschilderten Art, die als wesentliche Mischungskomponenten Natriummetasilikat und Zeolith-NaA enthalten. Der Zeolith-NaA ist insbesondere Material in Waschmittelqualität. Stoffgemische der erfindungsgemäßen Art enthalten üblicherweise etwa 30 bis 85 Gewichtsprozent Natriummetasilikat und 5 bis 50 Gewichtsprozent Zeolith-NaA. Der Rest des Stoffgemisches besteht aus Feuchte und gegebenenfalls Zuschlagstoffen, wobei als brauchbare Zuschlagstoffe die im Zusammenhang mit dem Herstellungs-Verfahren beschriebenen Stoffe zu nennen sind. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel etwa 40 - 50 Gewichtsprozent Natriummetasilikat auf etwa 30 - 40 Gewichtsprozent Zeolith-NaA.

Diese Stoffgemische sind unmittelbar als Reiniger oder als Zumischkomponente für Reiniger einzusetzen. Sind sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in seinen bevorzugten Ausführungsformen hergestellt, so sind die Agglomerate lagerstabil und klumpen nicht zusammen. Das Produkt ist weitgehend staubfrei. Bei Lagerung tritt keine Verwitterung und damit keine Bildung von Feinanteilen ein. Das Produkt entspricht hinsichtlich seiner Löse- und Einspüleigenschaften den anwendungstechnischen Anforderungen. Die Litergewichte liegen zwischen etwa 750 und 1 200 g.

Die Einspüleigenschaften der Agglomerate sind insbesondere von der Korngrößenverteilung abhängig. In der bevorzugten Ausführungsform ist das Material im wesentlichen frei von Anteilen $< 0,4$ mm, wobei sich die Korngrößenverteilung insbesondere im Bereich von etwa 0,4 bis 2 mm erstreckt. Gute Einspüleigenschaften besitzen Agglomerate mit einem mitt-

leren Teilchendurchmesser von etwa 0,9 bis 1,3 mm (DIN 66 145) und einem engen Kornspektrum (Steigung der RRSB-Geraden $n = 1$ bis 2,5 nach DIN 66 145). Soweit bei der Herstellung der Agglomerate gewisse Anteile an Grobkorn anfallen, werden diese abgetrennt, zerkleinert und dem Produkt beigemischt. Die ebenfalls abgetrennten staubförmigen bzw. feinkörnigen Anteile werden in den Granulierprozeß zurückgeführt.

Die erfindungsgemäßen Mischagglomerate sind als Reiniger in der maschinellen Reinigung unter vollständigem Ersatz des bisher mitverwendeten STP verwendbar. Erfindungsgemäße Mischagglomerate sind allerdings auch in jedem beliebigen Verhältnis zum Teilersatz des Tripolyphosphats durch Zeolith-NaA geeignet. Für einen solchen teilweisen Ersatz bieten sich insbesondere die folgenden Möglichkeiten an:

Vermischung eines erfindungsgemäßen Mischagglomerates in jedem gewünschten Verhältnis mit herkömmlichem STP enthaltenden alkalischen Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung oder Vermischung erfindungsgemäßer Mischagglomerate in jedem gewünschten Verhältnis mit agglomeriertem STP/Prähydrat. In Betracht kommen hier beispielsweise STP/Prähydrate mit einem Wassergehalt von etwa 5 bis 22 Gew.-%, bevorzugt solche mit einem Wassergehalt von 6 bis 8 % bzw. 15 bis 20 Gew.-%.

Möglich ist beispielsweise die Abmischung mit herkömmlichen Reinigern in Kornform, die etwa 35 Gew.-% STP, etwa 45 Gew.-% wasserfreies Metasilikat, geringe Mengen Soda, Halogenträger, gegebenenfalls weitere Mischungskomponenten in untergeordneter Menge und zum Rest Wasser enthalten. Die konventionellen Reiniger-Komponenten können dabei beispielsweise bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu 60 Gew.-% der Gesamt Mischung ausmachen, aber auch in nur untergeordneten Mengen vorliegen.

In den Rahmen der Erfindung fällt aber auch die Abmischung der hier beschriebenen Mischagglomerate mit anderen, insbesondere körnigen Reinigungskomponenten wie sie in Reinigungsmittelgemischen der hier betroffenen Art bekannt und/oder gewünscht sind. Insbesondere eignet sich beispielsweise die Abmischung der erfindungsgemäß hergestellten Mischagglomerate mit in einem getrennten Verfahrensgang hergestellten staubfreien Natriummetasilikatagglomeraten gemäß der Lehre der parallelen Patentanmeldung P (D 7171).

BeispieleBeispiel 1

In einem mit 85 °C heißem Wasser vorgewärmten Lödige Pflugscharmischer vom Typ FKM 600 D wurden 100 kg wasserfreies Metasilikat und 50 kg ca. 20 % Wasser enthaltender, sprühgetrockneter Zeolith-NaA vorgelegt und bis zum Erreichen einer Gemischtemperatur von 51 °C vermischt. Nun wurden bei laufenden Mischwerkzeugen (Pflugscharen und Zerkacker) innerhalb von 45 Sekunden 82 kg eines zuvor mit 0,1 % Carbopol® stabilisierten 45 %igen 25 °C warmen Zeolith NaA-Filterkuchens zugegeben. Nach einer weiteren Mischzeit von 1,5 Minuten kam es zur Bildung eines Agglomerates der gewünschten Korngröße, worauf die Charge aus dem Mischer abgelassen wurde. Das feuchte 60 °C heiße Produkt wurde in einer Wirbelschicht mit 60 °C heißer Luft nachbehandelt. Das Agglomerat hatte noch einen Restwassergehalt von 16 %. Es war 980 g/l schwer und gut lagerfähig. Es war in einer Haushalt-Geschirrspülmaschine (HGSM) vom Typ Miele G 503 S innerhalb von 30 Minuten einspülbar.

Beispiel 2

In einem unbeheizten Lödige Pflugscharmischer vom Typ FM 130 D wurden bei laufenden Mischwerkzeugen (Pflugscharen und Zerkacker) auf 18 kg wasserfreies Metasilikat in 30 Sekunden 4,8 kg eines 45 %igen mit 0,1 % Carbopol® stabilisierten Zeolith-NaA-Filterkuchens zugegeben. Nach einer Nachmischzeit von 1,25 Minuten kam es zur Agglomeratbildung. Das erhaltene 37 °C warme Agglomerat wurde aus dem Mischer abgelassen. Es war ohne weitere Nachbehandlung gut schüttelfähig. Das Litergewicht betrug 1 125 g,

die Einspülzeit in einer Miele HGSM vom Typ G 503 S lag bei 10 Minuten.

Beispiel 3

In einem unbeheizten Lödige Pflugscharmischer vom Typ FM 130 D wurden bei laufenden Mischwerkzeugen (Pflugscharen und Zernhacker) auf 20 kg wasserfreies Metasilikat in 30 Sekunden 10 kg eines mit 0,1 % Carbopol[®] stabilisierten 45 Zigen Zeolith-NaA-Filterkuchens zugegeben. Nach weiteren 30 Sekunden Mischzeit entstand ein grobes Agglomerat. Unter dieses wurde zunächst mit zusätzlich laufendem Zernhacker 3 kg sprühgetrocknetes Sasil gemischt. Anschließend erfolgte eine weitere Zumischung von 0,5 kg sprühgetrocknetem Zeolith-NaA allein mit den Pflugscharen des Mixers. Es wurde ein sehr kompaktes lagerstabiles Agglomerat mit einem Literaturgewicht von 1 090 g erhalten. Die Einspülzeit des Produktes in eine Miele HGSM Typ G 503 S betrug ca. 10 Minuten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von körnig agglomerierten und fließfähigen alkalischen Reinigungsmitteln auf Basis von Natriummetasilikat in inniger Abmischung mit verstärkend wirkenden Gerüststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß feinteiliges Natriummetasilikat mit einer fließfähigen, feinkristallinen Zeolith-NaA in Suspension enthaltenden wäßrigen Phase befeuchtet und das Gemisch unter intensiver Vermischung agglomeriert wird, woraufhin gewünschtenfalls das Agglomerat einer Trocknung wenigstens zur Beseitigung der Oberflächenfeuchte unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die an die Agglomeration anschließende Trocknungsbehandlung in einem Luftstrom, z.B. im Wirbelbett, und/oder durch Aufbringen von trockenem pulverförmigem Zeolith-NaA erfolgt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen wasserfreies Natriummetasilikat zusammen mit einer gegen das Absinken der Feststoffpartikel gut stabilisierten Zeolith-NaA-Suspension verarbeitet wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein ungesiebttes feinteiliges Natriummetasilikat-Rohprodukt aus der Herstellung nach dem Sinterverfahren bzw. der hydrothermalen Herstellung und bevorzugt ein Zeolith-NaA in Waschmittelqualität eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß trocken fließfähiges Zeolith-NaA-Pulver zusätzlich im Trockengemisch zusammen mit Natriummetasilikat vorgelegt und/oder zu einer an die Agglomeration anschließenden Abpuderung des körnigen Agglomerates mitverwendet wird.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungsverhältnisse von Zeolith-NaA zu Natriummetasilikat - jeweils in Gewichtsteilen - im Bereich von 0,1 : 10 bis 8 : 1, vorzugsweise im Bereich von 1 : 3 bis 2 : 1 und insbesondere im Mengenverhältnis von etwa 1 : 1,3 eingestellt werden.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zum Befeuchten des zu agglomerierenden Gutes ein wasserhaltiger Zeolith-NaA-Filterkuchen mit Feststoffgehalten von 30 - 60 Gewichtsprozent und insbesondere von 40 - 55 Gewichtsprozent eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Filterkuchen eingesetzt wird, der entweder frei von Tensidzusatz ist oder mit nicht stark schäumenden Komponenten stabilisiert ist.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomeration im Temperaturbereich von etwa 30 bis 75 °C, vorzugsweise im Bereich von etwa 45 bis etwa 65 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomeration in Mischern mit bewegten Werkzeugen erfolgt, die insbesondere den Eintrag hoher Energiebeträge in das zu agglomerierende Gut ermöglichen.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Agglomerate mit Schüttgewichten von etwa 750 - 1 200 g/l, vorzugsweise im Bereich von etwa 950 - 1 200 g/l hergestellt werden.
12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliche stabilisierende und/oder die körnige Produktstruktur begünstigende Mischungskomponenten in die Agglomeration mit einbezogen werden.
13. Körnig agglomerierte fließfähige alkalische Reinigungsmittel auf Basis von Natriummetasilikat in inniger Abmischung mit verstärkend wirkenden Gerüststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 bis 85 Gewichtsprozent Natriummetasilikat zusammen mit 5 bis 50 Gewichtsprozent feinkristallinem Zeolith-NaA in Waschmittelqualität und zum Rest Feuchte sowie gewünschtenfalls die Reinigungswirkung verstärkende Zuschlagstoffe enthalten.
14. Reinigungsmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie 40 - 50 Gewichtsprozent Natriummetasilikat zusammen mit 30 bis 40 Gewichtsprozent Zeolith-NaA enthalten.
15. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen staubfrei (Kornanteile $< 0,4$ mm) sind und insbesondere einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,9 bis 1,3 mm (DIN 66 145) bei einem engen Kornspektrum (Steigung der RRSB-Geraden $n = 2$ bis 2,5 nach DIN 66 145) aufweisen.

16. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt worden sind.
17. Verwendung der körnigen Agglomerate nach Ansprüchen 13 bis 16 in maschinellen Reinigungsmitteln, insbesondere für die Geschirr-Reinigung, gewünschtenfalls in Abmischung mit Konventionellen Reinigern bzw. Reiniger-Komponenten.