



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 253 323 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **24.04.91**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 17/06, C11D 3/08,
C11D 3/06, C11D 3/12**

(21) Anmeldenummer: **87109974.3**

(22) Anmeldetag: **10.07.87**

(54) **Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen alkalischen Reinigungsmitteln durch kompaktierende Granulation.**

(30) Priorität: **18.07.86 DE 3624336**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.01.88 Patentblatt 88/03

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
24.04.91 Patentblatt 91/17

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

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 035 184
DE-A- 2 412 836**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)**

(72) Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.
Am Acker 20
W-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: Witthaus, Martin, Dr.
Burgmüllerstrasse 7
W-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: Altenschöpfer, Theodor, Dr.
Einsteinstrasse 3
W-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: Jeschke, Peter, Dr.
Macherscheiderstrasse 137
W-4040 Neuss 1(DE)**

EP 0 253 323 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Wesentlicher Bestandteil handelsüblicher Reiniger für den Einsatz in maschinellen Reinigungsprozessen - beispielsweise in den bekannten, im Haushalt eingesetzten Geschirrspülmaschinen - sind bis heute im allgemeinen Natriummetasilikat in Abmischung mit Natriumtripolyphosphat (auch als Pentanatriumtriphosphat und im folgenden mit STP bezeichnet). Als weitere Komponenten werden insbesondere Soda und Wasserglas sowie weitere Komponenten zur Verstärkung der Granulier- und/oder Reinigungswirkung eingesetzt. Die Stoffgemische liegen als rieselfähige Agglomerate vor, wobei eine Reihe von Anforderungen an die Produkteigenschaften gestellt werden.

Die Stoffgemische sind im allgemeinen stark alkalisch und damit atemwegreizend. Dementsprechend ist das Auftreten von Staubanteilen im Produkt, wie es beim Einsatz pulverförmiger Rohstoffe zu erwarten wäre, unbedingt zu vermeiden. Weiterhin neigen Produkte dieser Art mit hohen Feinanteilen im Einspülkästchen der Geschirrspülmaschine bei Wasserzutritt zum Verklumpen, so daß eine ausreichend kurze Einspülzeit nicht mehr gewährleistet ist.

Neben Einspülbarkeit und Staubfreiheit sind weitere wichtige Beurteilungskriterien das Schüttgewicht und die Lagerstabilität der Reiniger. Das Schüttgewicht sollte oberhalb von 900 g/l liegen, um eine problemlose Einfüllung der für den Reinigungsgang erforderlichen Produktmenge in das Einspülkästchen zu ermöglichen. Da die rieselfähigen Agglomerate wasserhaltig sind, muß bei der Verarbeitung der Rezeptur sichergestellt werden, daß das Wasser weitgehend kristallin gebunden bleibt, um einem Verbacken der Granulate bei Lagerung vorzubeugen.

Marktübliche Reiniger werden heute nach zwei Verfahrensvarianten hergestellt, nämlich entweder durch Mischgranulation oder durch Aufmischung gekörnter staubfreier Rohstoffe.

Die Mischgranulation in Gegenwart von Wasser weist eine Reihe von Erschwernissen auf, die eine sorgfältige Steuerung des Verfahrens erforderlich machen. Bei der wasserfeuchten Granulation konkurrieren verschiedene Komponenten des Stoffgemisches (insbesondere STP, wasserfreies Metasilikat und Soda) um die Bindung des vorhandenen freien Wassers. Die thermodynamisch stabilste Zusammensetzung wird unter Umständen bei nicht konstanten Rohstoffeigenschaften oder nicht exakt eingehaltenen Verfahrensbedingungen erst bei Lagerung der Produkte erreicht. Die hierzu erforderliche Wanderung des Wassers ist im allgemeinen von einer Verklumpung des Produktes begleitet.

Auch die Rezepturflexibilität des Mischgranulierverfahrens ist relativ gering, und zwar insbeson-

dere in einer ganz bestimmten Richtung: Der Ersatz größerer Anteile des STP durch den aus Gründen des Umweltschutzes erwünschten feinkristallinen Zeolith NaA macht Schwierigkeiten. Es werden hier insbesondere häufig zu leichte Produkte mit nicht zufriedenstellenden Einspüleigenschaften erhalten. Bei der Mischgranulation in entsprechenden Vorrichtungen mit hohem Energieeintrag, beispielsweise im bekannten Lödige-Mischer, treten Anklebungen an den Mischerwänden auf, die eine regelmäßige Reinigung des Mixers erforderlich machen. Der Einsatz von Soda und Wasserglas als Granulierhilfsmittel ist erforderlich, ohne daß diese Komponenten einen wesentlichen Beitrag zur Wirksamkeit der Reinigerrezeptur leisten.

Die Herstellung von Mischprodukten nach den Angaben des Standes der Technik vermeidet zwar zum Teil die zuvor aufgeführten Nachteile der Mischgranulation, es ist aber bis heute erforderlich, vorgranulierte und damit sehr teure Rohstoffe einzusetzen, um letztlich staubfreie Mischprodukte herzustellen.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, unter Verwendung kostengünstiger Rohstoffe bei gleichzeitiger Verminderung der Nachteile der wasserfeuchten Mischgranulation eine granulierten Reinigerrezeptur mit guter Rieselfähigkeit, guter Einspülbarkeit und guter Lagerstabilität herzustellen. Neben der Verarbeitbarkeit bisher üblicher Rezepturen für Mittel der hier angegebenen Art will die Erfindung auch die Verwendung von feinkristallinem Zeolith NaA neben oder anstelle von STP sowie die Mitverwendung weiterer Komponenten - z. B. von Reinigungsverstärkern - ermöglichen.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung wurde durch den Einsatz einer bevorzugt kontinuierlich geführten Verdichtung eines pulverförmigen Vorgemisches der gewünschten Bestandteile im Walzenspalt eines Paares zweier gegenseitig laufender Preßwalzen mit anschließender Zerkleinerung des dabei anfallenden plattenförmigen verdichteten Gutes gefunden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von körnigen, rieselfähigen alkalischen Reinigungsmitteln auf Basis von Natriummetasilikat in inniger Abmischung mit STP und/oder feinkristallinem Zeolith NaA als verstärkend wirkenden Gerüststoffen sowie gewünschtenfalls weiteren Hilfsstoffen für eine verbesserte Granulier- und/oder Reinigungswirkung mittels eines Mischverfahrens, wobei das Kennzeichen des neuen Verfahrens darin liegt, daß man die Ausgangskomponenten des Stoffgemisches in Pulverform miteinander vermischt, dieses Stoffgemisch im Walzenspalt unter erhöhten Drucken kompaktiert und das angefallene Kompaktat zur gewünschten Korngröße zerkleinert.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform körnige, insbesondere freifließende alkalische Reinigungsmittel der genannten Art, die durch das hier beschriebene Verfahren hergestellt worden sind.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird insbesondere das zu granulierende Gut unter Preßdruck durch den Spalt eines Paares zweier mit etwa gleicher Umfangsgeschwindigkeit gegensinnig laufender Walzen geführt und dabei zu einem plattenförmigen Preßgut verdichtet. Dieses platten- bzw. bandförmige Preßgut, das auch als "Schülpenband" bezeichnet wird, wird anschließend einem Zerkleinerungsverfahren unterworfen und dabei gekörntes Gut der gewünschten Korngröße und Kornverteilung gewonnen. Die Zerkleinerung des platten- bzw. bandförmigen Gutes kann in einer Mühle erfolgen. Zweckmäßigerweise wird das zerkleinerte Material anschließend einem Siebungsprozeß zugeführt. Zu grobes Material wird abgetrennt und in die Zerkleinerungsvorrichtung rückgeführt, während zu feines Material dem Ansatz des pulverförmigen Mischgutes beigegeben und erneut der Kompaktierung im Walzenspalt zugeführt wird.

Die Walzenverpressung kann dabei ohne oder mit einer Vorverdichtung des vorgemischten pulverförmigen Gutes erfolgen. Das Walzenpaar kann dabei in jeder beliebigen Raumrichtung, insbesondere also vertikal oder horizontal zueinander angeordnet sein. Das pulverförmige Gut wird dann entweder durch Schwerkraftfüllung oder mittels einer geeigneten Einrichtung, z. B. mittels einer Stopfschnecke dem Walzenspalt zugeführt.

Der Preßdruck im Walzenspalt und die Verweildauer des Materials in dem Bereich des Preßdruckes sind so hoch einzustellen, daß ein gut ausgebildetes hartes Schülpenband mit hoher Dichte erzeugt wird. Der hohe Verdichtungsgrad ist dabei anzustreben, um die gewünschten Schüttgewichte des letztlich gewonnenen rieselfähigen Gutes einzustellen, die oberhalb von 900 g/l liegen sollen. Auch die Abriebsstabilität der Granulate wird durch den Verdichtungsgrad beeinflusst, hohe Verdichtungsgrade führen zu abriebsstabilen Granulaten, die wiederum erwünscht sind. Dabei muß allerdings beachtet werden, daß zu hohe Preßdrucke die Verfahrenssicherheit beeinträchtigen, da bei ihrem Einsatz das Material auf den Walzen plastifiziert wird und zu Anklebungen führt. Dieser unerwünschte Effekt tritt dann auf, wenn eine Erhöhung des Preßdruckes keine weitere Verdichtung des Materials mehr bewirkt und die jetzt zusätzlich eingetragene Preßkraft vorwiegend die Erwärmung und Plastifizierung des Materials - beispielsweise durch partielles Aufschmelzen wasserhaltiger Bestandteile, insbesondere wasserhaltigen Metasilikats - verursacht.

Die jeweils anzuwendende optimale Preßkraft ist dabei rezepturabhängig. Üblicherweise wird erfindungsgemäß im Walzenspalt mit einer spezifischen Preßkraft im Bereich von etwa 15 bis 30 kN/cm Walzenlänge gearbeitet, wobei besonders bevorzugt der Bereich von etwa 20 bis 25 kN/cm Walzenlänge sein kann.

Die dabei eingestellten Feststoffdichten im Kompaktat liegen bevorzugt bei wenigstens etwa 1,7 g/cm³. Besonders geeignet sind entsprechende Feststoffdichten von wenigstens etwa 1,8 bis über 2 g/cm³. Auch hier ist der jeweils einzustellende optimale Dichtewert in gewissem Maße rezepturabhängig.

Entgegen den Erwartungen wird die Einspülbarkeit der Granulate - bestimmt als die Einspülzeit einer vorgegebenen Materialmenge in einer Testapparatur - durch höhere Preßdrucke und damit durch höhere Feststoffdichten begünstigt und nicht etwa verschlechtert. Offenbar neigen Schüttungen aus härteren Partikeln weniger zum Verklumpen und bilden auch während des Einspülvorganges weniger Feinanteile, so daß hier ein ungehinderter Wasserdurchfluß durch die Schüttung begünstigt wird.

Neben der Einstellung optimaler Preßdrucke im Walzenspalt ist zur Erreichung der erwünschten hohen Schüttgewichte der schließlich granulierten rieselfähigen Reinigungsmittel die Einstellung der Dicke des platten- bzw. bandförmigen Kompaktates von Bedeutung. Ist die gewählte Schülpendicke deutlich kleiner als die gewünschte Kornobergrenze des herzustellenden granulierten Produktes, so werden bei der Zerkleinerung des zunächst anfallenden plattenförmigen Kompaktats plättchenförmige Partikel erhalten, die zu Schüttungen mit hohem Leerraumvolumen und daher vergleichsweise geringem Schüttgewicht führen. Bei höheren Kompaktatdicken werden in der anschließenden Zerkleinerung dagegen Partikel erhalten, deren Abmessungen sich dem an sich gewünschten Verhältnis von 1 : 1 : 1 annähern können. Eine solche Kornform führt zu dichteren Schüttungen, deren Leerraumvolumen maximal etwa 50 % beträgt. Zwar ist dieser Wert im Vergleich zu Schüttungen aus kugelförmigen Teilchen noch immer relativ hoch - dort liegen übliche entsprechende Werte bei etwa 35 bis 45 % - jedoch kann ein etwas höheres Leerraumvolumen im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns auch Vorteile mit sich bringen. Hierdurch wird nämlich offenbar der Einspülvorgang begünstigt im Sinne eines ungehinderten Wasserflusses durch die Schüttung.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren nach der Zerkleinerung des Schülpenbandes anfallende Splittergranulat kann allerdings in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung auch noch weiter verformt werden. Hier wird das primär anfallende

Splittergranulat einem oberflächlichen Abrieb von Ecken und Kanten unterworfen und damit insbesondere auch das Schüttgewicht des gekörnten Gutes nochmals erhöht bzw. das Leerraumvolumen entsprechend verringert. Zum Zwecke einer solchen Nachbehandlung kann beispielsweise das primär anfallende Splittergranulat auf rotierenden Scheiben gerollt werden, die auf ihrer Oberseite eine Riffelung aufweisen. Falls erforderlich wird anschließend ein unerwünschter Feinanteil nochmal abgetrennt und wiederum der Kompaktierung im Walzenspalt zugeführt.

Die im fertigen rieselfähigen Agglomerat angestrebte Kornobergrenze liegt im Bereich von etwa 1,6 bis 2 mm, während andererseits Feinanteile unterhalb etwa 0,2 mm unerwünscht sind. Die bevorzugten rieselfähigen Agglomerate zeigen dementsprechend ein breites Korngrößenspektrum im Bereich von etwa 0,2 bis 2 mm. Das Leerraumvolumen soll in der bevorzugten Ausführungsform nicht wesentlich mehr als etwa 50 % ausmachen, kann aber unter 50 % liegen. Wegen der zuvor angegebenen Abhängigkeit insbesondere des Leerraumvolumens von der Dicke des in der Kompaktierungsstufe hergestellten Vorprodukts wird es bevorzugt, platten- bzw. bandförmige Kompaktate mit einer Schichtdicke von wenigstens etwa 1,5 mm nach dem Walzenspalt herzustellen. Bevorzugt beträgt die Schichtdicke hier wenigstens etwa 2 mm. Schichtdicken des Kompaktats im Bereich von etwa 4 bis 8 mm und insbesondere im Bereich von etwa 5 bis 6 mm können besonders bevorzugt sein.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Reinigergemische enthalten als wesentliche Komponenten Natriummetasilikat in inniger Abmischung mit dem gerüstbildenden STP und/oder Zeolith NaA. Das Stoffgemisch weist einen gewissen Wassergehalt auf, der überwiegend oder ausschließlich in Form von Hydrat- bzw. Kristallwasser vorliegen kann. Zusätzlich können in Abmischung damit Hilfsstoffe von der Art Soda und/oder Wasserglas bzw. reinigungsverstärkende Hilfsstoffe zugegen sein.

Als Rahmenrezepturen sind die folgenden Angaben zu sehen:

Metasilikat liegt im allgemeinen in Mengen von 20 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 35 bis 65 Gew.-% des Gesamtgemisches vor. Besonders geeignet können Metasilikatsmengen im Bereich von etwa 40 bis 60 Gew.-% sein. Das Metasilikat kann dabei im pulverförmigen Einsatzmaterial als wasserfreies Produkt und/oder in Form hydratisierter Phasen mit bestimmt vorgegebenen und/oder wechselnden Mengen an Hydratwassergehalten Verwendung finden. Geeignete Hydratwasser enthaltende Metasilikatphasen sind bekanntlich entsprechende Produkte mit 5 bzw. 9 Kristallwasser,

wobei besondere Bedeutung dem entsprechenden Metasilikat mit 5 Kristallwassern zukommt. Wasserfreies Metasilikat (KO) und Kristallwasserhaltiges Metasilikat, insbesondere entsprechendes Produkt mit 5 Kristallwasser (K5) kann in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung im Einsatzmaterial in Mischungsverhältnissen von 5 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere in Mischungsverhältnissen von 3 : 1 bis 1 : 3 verwendet werden.

In inniger Abmischung mit dem Metasilikat liegen als Gerüstsubstanzen STP und/oder Zeolith NaA vor. Die Menge dieser Gerüstsubstanzen (wasserfrei) liegt üblicherweise im Bereich von etwa 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 25 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch. STP kann dabei ausschließlich - d. h. in Abwesenheit von Zeolith NaA - Verwendung finden, es ist aber auch möglich, den STP-Anteil in beliebigen Mischungsverhältnissen durch Einsatz von feinkristallinem Zeolith-NaA - insbesondere entsprechendes Material von Waschmittelqualität - zu ersetzen, wobei in einer Ausführungsform der Erfindung der vollständige Ersatz von STP durch Zeolith NaA vorgesehen ist.

Der Wassergehalt des fertigen Granulates beträgt im allgemeinen 8 bis 25 Gew.-% und liegt insbesondere im Bereich von etwa 10 bis 20 Gew.-%. Das Gesamtwasser kann dabei von vorneherein im Rahmen der Vormischung als gebundenes Wasser zugeführt werden, möglich ist aber auch die Zugabe von wäßriger Phase zum pulverförmigen Ausgangsgemisch bzw. zu einzelnen Komponenten dieses Ausgangsgemisches zur Einstellung der insgesamt erwünschten Endwassergehalte im Produkt.

Insbesondere als Agglomerierhilfsmittel und/oder als zusätzliche Alkalisierungsmittel können Soda und/oder Wasserglas mitverwendet werden. Die Sodamenge beträgt im allgemeinen nicht mehr als 20 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamt Mischung. Die Menge an mitverwendetem Wasserglas macht in der Regel nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-% aus. In Betracht kommt hier insbesondere die Verwendung von Wasserglas N mit einem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1 : 3,35 bzw. Wasserglas A mit einem entsprechenden Verhältnis von 1 : 2.

Als sonstige Hilfsmittel, die insbesondere zum Zwecke der Reinigungsverstärkung mitverwendet werden können, sind beispielsweise zu nennen Löslichkeitsverbessernde Substanzen wie Natriumacetat oder Natriumcitrat, Schauminhibitoren, z. B. die aus der Wasch- bzw. Reinigungsmittelchemie bekannten Paraffinschaumbremsen, Tenside mit Wasch- bzw. Reinigungsaktivität, Chlorträger wie Trichlorisocyanursäure, Reinigungsverstärker, z. B. n-Octanol Komponenten mit Komplexbindungsfä-

higkeit wie Phosphonobutantricarbonsäure und dergleichen. Die Summe aller dieser zusätzlichen Hilfsstoffe macht in der Regel nicht mehr als etwa 10 Gew.-% und bevorzugt nicht mehr als 7 Gew.-% aus. Empfindliche Substanzen, beispielsweise die erwähnten Chlorträger können in einer bevorzugten Ausführungsform allerdings auch dem Fertigprodukt erst nach der Kompaktierung und anschließenden zerkleinernden Körnung zugesetzt werden.

Der STP-Anteil der Rezeptur kann als STP-Prähydrat mit unterschiedlichen Wassergehalten oder als nichthydratisiertes STP eingesetzt werden. Überraschenderweise zeigen Produkte, bei denen nichthydratisiertes STP eingesetzt wurde im Vergleich zu Granulaten auf Basis von STP-Prähydraten bei vergleichbaren Gesamt-Wassergehalten der Rezeptur bessere Einspülbarkeit. Bisher marktübliche Reiniger enthalten STP als Teilhydrat oder als Hexahydrat.

Wird STP teilweise oder vollständig durch Zeolith NaA ersetzt, wird in einer Ausführungsform dieses feinkristalline Material als Bestandteil eines STP-Prähydrates zugegeben, das durch Hydratation von STP mit einer Zeolith NaA enthaltenden wäßrigen Suspension erhalten worden ist. Feinkristalliner Zeolith NaA kann aber auch als solcher bzw. als sprühgetrocknetes Material Verwendung finden.

Vergleichsweise höhere Gehalte an Zeolith NaA können die Einspülbarkeit des erfindungsgemäßen Agglomerats beeinträchtigen. Hier kann dann aber wieder das Einspülverhalten durch die Verwendung wasserhaltiger Metasilikate verbessert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist damit der vorbekannten wasserfeuchten Granulierung überlegen, in der wasserhaltige Metasilikate nicht ohne weiteres einsetzbar sind. Auf die angegebene Weise können auch bei hohen Gehalten an Zeolith NaA Produkte mit zufriedenstellenden Einspüleienschaften erhalten werden.

Im Zusammenhang mit den hier geschilderten Möglichkeiten der Einflußnahme auf die verbesserte Einspülbarkeit ist die eingangs genannte Maßnahme zu sehen, durch Anwendung der höheren Preßdrucke im erfindungsgemäß erwünschten Rahmen die Einspülbarkeit zu fördern. Insgesamt gelingt es durch diese große Breite an Arbeits- und Variationsmöglichkeiten Reinigungsmittel der hier betroffenen Art herzustellen, die sich durch eine optimale Kombination von Parametern in allen erwünschten Produktbeschaffenheiten auszeichnen. Gleichzeitig ist dabei die einfache und sichere Herstellung derart optimaler Produkte durch das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet und leicht zugänglich. Insgesamt wird damit eine substantielle Verbesserung im Vergleich mit den bisher gegebenen technischen Möglichkeiten erreicht.

Beispiele

1. Ein Vorgemisch bestehend aus 47,5 % STP-Hydrat (17 % H₂O), 30,1 % KO und 22,4 % K₅ wurde bei einer spezifischen Preßkraft von 16 kN/cm auf einer Walzenpresse des Typs WP 50 N/75 (Herst. Fa. Alexanderwerk/Remscheid) bei einer Walzendrehzahl von 16 Upm (Walzendurchmesser 15 cm) zu Schülpen von ca. 1 mm Stärke verpreßt. Die Dichte der Schülpen wurde zu 1,81 g/cm³ ermittelt. Nach Zerkleinerung zu einem Granulat mit einem mittleren Korndurchmesser von 1,2 mm (Kornspektrum auf 0,2 bis 1,6 mm abgesiebt) wurde ein Produkt mit einem Schüttgewicht von 880 g/l erhalten, das in einer Einspültestapparatur, in der die Verhältnisse in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (HGSM) simuliert werden, in ca. 7,5 Min. einspülbar war (45 g Produkt werden in einem mit einem Gitter verschlossenen Einspülkästchen einer HGSM vorgelegt und bei in 10 Min. von 15 °C auf 53 °C steigender Temperatur mit ca. 230 ml/Min. H₂O besprüht). Eine Wiederholung des Versuchs bei einer spezifischen Preßkraft von 6,4 kN/cm führte zu Schülpen mit einer Dichte von 1,48 g/cm³. Das entsprechend zerkleinerte und abgesiebte Produkt hatte ein Schüttgewicht von 840 g/l und wurde in 10,5 Min. eingespült.

2. Ein Vorgemisch bestehend aus 47,5 % eines STP-Hydrates, das 10 % Zeolith NaA (H₂O-frei berechnet) und 13,8 % H₂O enthält, 30,1 % KO und 22,4 % K₅ wurde bei einer spezifischen Preßkraft von 16 kN/cm kompaktiert. Nach Zerkleinerung der Schülpen und Absiebung auf das Kornspektrum 0,2 bis 1,6 mm wurde ein Produkt mit einem Schüttgewicht von 910 g/l erhalten, das in der Testapparatur in 6,9 Min. einspülbar war.

3. Ein Vorgemisch aus 17,5 % H₂O-freiem STP, 46,4 % K₅, 18,1 % KO und 18 % sprühgetrocknetem Zeolith NaA 20 % H₂O wurde bei 16 kN/cm spezifischem Preßdruck kompaktiert und dann zerkleinert. Das abgesiebte Produkt (0,2 bis 1,6 mm) mit einem Schüttgewicht von 920 g/l wurde mit 1 % Trichlorisocyanursäure aufgemischt und mit 45 g im Dosierkästchen einer handelsüblichen HGSM (Miele G 503 S) eingesetzt. Das Produkt war nach ca. 19 Min. eingespült. Rückstände in der Maschine wurden nicht festgestellt.

4. Ein Vorgemisch aus 33,7 % K₅, 26,3 % KO, 22,2 % Zeolith NaA (80 % Trockensubstanz, 20 % H₂O) und 17,8 % H₂O-freiem STP wurde bei 16 kN/cm kompaktiert und dann zerkleinert. Das Splittergranulat mit dem Kornspektrum 0,2 bis 1,6 mm hatte ein Schüttgewicht von 950 g/l. Eine Nachbehandlung des Materials in einem

Marumerizer ® Gerät zur Sphäronisierung für 5, 10 bzw. 20 S führte nach Absiebung der zusätzlich gebildeten Feinanteile < 0,2 mm zu Schüttgewichten von 988 g/l, 996 g/l bzw. 1004 g/l.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von körnigen, rieselfähigen alkalischen Reinigungsmitteln auf Basis von Natriummetasilikat in inniger Abmischung mit Pentanatriumtriphosphat (STP) und/oder feinkristallinem Zeolith-NaA als verstärkend wirkenden Gerüststoffen sowie gewünschtenfalls weiteren Hilfsstoffen für eine verbesserte Granulier- und/oder Reinigungswirkung mittels eines Mischverfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangskomponenten des Stoffgemisches in Pulverform miteinander vermischt, dieses Stoffgemisch im Walzenspalt unter erhöhten Drucken kompaktiert und das angefallene Kompaktat zur gewünschten Korngröße zerkleinert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Walzenspalt die Grenzdrucke nicht wesentlich überschreitet, von denen ab eine weitere Verdichtung nicht mehr auftritt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im Walzenspalt mit einer spezifischen Preßkraft im Bereich von etwa 15 bis 30 kN/cm Walzenlänge bevorzugt im Bereich von etwa 20 bis 25 kN/cm Walzenlänge - arbeitet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu granulierende Gut unter Preßdruck im Spalt eines Walzenpaares zweier mit etwa gleicher Umfangsgeschwindigkeit gegensinnig laufender Walzen zu einem plattenförmigen Preßgut umwandelt, das anschließend zur gewünschten Kornform verkleinert wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das vorge-mischte Gut auf Schichtdicken von wenigstens etwa 1,5 mm nach dem Walzenspalt kompaktiert, wobei bevorzugt Schichtdicken des Kompaktates von wenigstens 2 mm und insbesondere solche im Bereich von etwa 4 bis 8 mm eingestellt werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aus-

gangsgemisch im Walzenspalt zu Kompaktaten mit Feststoffdichten von wenigstens etwa 1,7 g/cm³, vorzugsweise im Bereich von etwa 1,8 bis über 2 g/cm³ verdichtet.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach der Körnung - vorzugsweise durch Zerkleinerung in einer Mühle - anfallende Gut sichtet, zu grobes Gut in die Körnung und zu feines Gut in die Kompaktierung zurückführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man im Fertigprodukt ein Kornspektrum von etwa 0,2 bis 2 mm einstellt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Körnung primär anfallende Splittergranulat einem oberflächlichen Abrieb von Ecken und Kanten unterwirft und damit insbesondere auch das Schüttgewicht des gekörnten Gutes nochmals erhöht.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungsverhältnisse innerhalb der folgenden Bereiche einstellt:
20 bis 75 Gew.-% Metasilikat
20 bis 50 Gew.-% STP und/oder Zeolith NaA
nicht mehr als 20 Gew.-% Soda
nicht mehr als 10 Gew.-% Wasserglas
nicht mehr als 10 Gew.-% sonstige Zusatzstoffe bei
8 bis 25 Gew.-% Gesamtwasser.;
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungsverhältnisse innerhalb der folgenden Bereiche einstellt:
35 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Metasilikat, das wenigstens anteilsweise als hydratisiertes Metasilikat eingesetzt wird
25 bis 40 Gew.-% STP und/oder Zeolith NaA (als wasserfreie Substanz berechnet)
nicht mehr als 10 Gew.-% Soda
nicht mehr als 7 Gew.-% Wasserglas
nicht mehr als 7 Gew.-% sonstige Bestandteile bei
etwa 10 bis 20 Gew.-% Gesamtwasser.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung der Einspülbarekeit im pulverförmigen Ansatz nicht-hydratisiertes STP und im Fall der Verwendung größerer Mengen an Zeolith NaA dieses zusammen mit wasserhaltigem Metasili-

kat einsetzt, wobei auch durch Anwendung höherer Preßdrucke im angegebenen Bereich die Einspülbarkeit gefördert werden kann.

13. Rieselfähige alkalische Reinigungsmittel insbesondere für den Einsatz in Geschirrspülmaschinen auf Basis von wasserhaltigen Agglomeraten des Natriummetasilikates in inniger Abmischung mit STP und/oder feinkristallinem Zeolith NaA als verstärkend wirkenden Gerüststoffen, hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 12.

Claims

1. A process for the production of granular, free-flowing alkaline detergents based on sodium metasilicate in intimate admixture with pentasodium triphosphate (STP) and/or finely crystalline zeolite NaA as enhancing builders and, if desired, other auxiliaries for an enhanced granulating and/or detergent effect by means of a mixing process, characterized in that the starting components of the mixture are mixed with one another in powder form, the resulting mixture is compacted under high pressures in the roll gap and the compactate obtained is size-reduced to the desired grain size.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the pressure limits beyond which no further compaction is obtained are not significantly exceeded in the roll gap.
3. A process as claimed in claims 1 and 2, characterized in that a specific pressure of from about 15 to 30 kN/cm roll length and preferably of from about 20 to 25 kN/cm roll length is applied in the roll gap.
4. A process as claimed in claims 1 to 3, characterized in that the material to be granulated is converted under pressure in the roll gap of a pair of rolls rotating in opposite directions at substantially the same peripheral speed into a sheet-form compactate which is then size-reduced to the desired grain size.
5. A process as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the premix is compacted to sheet thicknesses of at least about 1.5 mm after the roll gap, preferably to sheet thicknesses of at least 2 mm and more preferably to sheet thicknesses of from about 4 to 8 mm.
6. A process as claimed in claims 1 to 5, characterized in that the starting mixture is compacted in the roll gap to compactates having solids densities of at least about 1.7 g/cm³ and preferably of from about 1.8 to more than 2 g/cm³.
7. A process as claimed in claims 1 to 6, characterized in that the material accumulating after granulation (preferably by size reduction in a mill) is graded, overly coarse material is returned to the granulation stage and overly fine material to the compaction stage.
8. A process as claimed in claims 1 to 7, characterized in that a grain spectrum of from about 0.2 to 2 mm is adjusted in the end product.
9. A process as claimed in claims 1 to 8, characterized in that the splinter granules initially accumulating during granulation is subjected to a surface abrasion of corners and edges so that, in particular, the powder density of the granulated material is also further increased.
10. A process as claimed in claims 1 to 9, characterized in that mixing ratios within the following limits are adjusted:
20 to 75% by weight metasilicate
20 to 50% by weight STP and/or zeolite NaA
no more than 20% by weight soda
no more than 10% by weight waterglass
no more than 10% by weight other additives for
8 to 25% by weight total water.
11. A process as claimed in claims 1 to 10, characterized in that mixing ratios within the following limits are adjusted:
35 to 65% preferably 40 to 60% by weight metasilicate used at least partly as hydrated metasilicate
25 to 40% by weight STP and/or zeolite NaA (anhydrous)
no more than 10% by weight soda
no more than 7% by weight waterglass
no more than 7% by weight other constituents for
approx. 10 to 20% by weight total water.
12. A process as claimed in claims 1 to 11, characterized in that, to improve dispensability, non-hydrated STP is used in the powder-form mixture and, where zeolite NaA is used in relatively large quantities, it is accompanied by aqueous metasilicate, dispensability also being improvable by application of relatively high pressures within the range indicated.

13. Free-flowing alkaline detergents, more especially for use in dishwashing machines, based on aqueous agglomerates of sodium metasilicate in intimate admixture with STP and/or finely crystalline zeolite NaA as enhancing builders and produced by the process claimed in claims 1 to 12.

Revendications

1. Procédé d'obtention de détergents alcalins, s'écoulant librement, granuleux, à base de métasilicate de sodium, en mélange continu avec du triphosphate pentasodique (STP) et/ou de la zéolite NaA cristallisée finement, comme substances de squelette agissant comme agent de renforcement, ainsi que - si désiré - d'autres substances qui ont une action améliorée sur la granulation et/ou sur le nettoyage à l'aide d'un procédé mixte, caractérisé en ce que l'on mélange les uns avec les autres, les matières premières du mélange de substances sous forme de poudres, que l'on compacte ce mélange de substances dans l'intervalle de cylindres sous des pressions élevées et que l'on broie le produit compacté qui s'est formé, dans la taille de grains désirée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ne dépasse pas sensiblement dans l'intervalle des cylindres, la pression limite à partir de laquelle un compactage supplémentaire n'est plus possible.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on travaille dans l'intervalle des cylindres avec une force spécifique de pressage dans la zone d'environ 15 à 30 KN/cm de longueur de cylindre, de préférence dans la zone d'environ 20 à 25 KN/cm de longueur de cylindre.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on transforme le produit à granuler en un produit en forme de plaque sous pression de pressage dans l'intervalle d'une paire de cylindres de deux cylindres qui tournent en sens inverse avec environ la même vitesse circulaire, produit qui ensuite est broyé à la forme de grain désirée.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on compacte le produit prémélangé en une couche d'épaisseur d'environ 1,5 mm après l'intervalle des cylindres, en préférant toutefois des épaisseurs de couche du produit compacté d'au moins 2 mm et en

particulier ceux-ci sont ajustés dans la zone de 4 à 8 mm.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on compacte le mélange de départ dans l'intervalle des cylindres en produits avec des densités de solide d'au moins environ 1,7 g/cm³, de préférence dans la zone d'environ 1,8 à plus de 2 g/cm³.
7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on tamise le produit fabriqué après la granulation - de préférence par broyage dans un moulin - et on le convertit en produit grossier dans la granulation et en un produit fin dans le compactage.
8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on ajuste dans le produit fini un spectre de grains d'environ 0,2 à 2 mm.
9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on soumet le produit granuleux en éclats qui se produit, en premier lieu lors de la granulation, à une usure superficielle des angles et des arêtes et ainsi on augmente en particulier aussi la densité apparente du produit granulé encore une fois.
10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on ajuste les rapports du mélange à l'intérieur des limites suivantes:
20 à 75 % en poids de métasilicate,
20 à 50 % en poids de STP et/ou de zéolite NaA,
moins de 20 % en poids de soude,
moins de 10 % en poids de verre soluble,
moins de 10 % en poids de produits additionnels quelconques pour 8 à 25 % en poids d'eau totale.
11. Procédé selon les revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on ajuste les rapports du mélange à l'intérieur des limites suivantes:
35 à 65 % en poids, de préférence de 40 à 60 % en poids de métasilicate qui est mis en oeuvre au moins par portions sous forme de métasilicate hydraté,
25 à 40 % en poids de STP et/ou de zéolite NaA (calculé comme substance anhydre),
moins de 10 % en poids de soude,
moins de 7 % en poids de verre soluble,
moins de 7 % en poids de constituants divers pour environ 10 à 20 % en poids d'eau totale.
12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce que améliorer l'admissibilité dans l'ajout pulvérulent de STP non hydraté et

au cas où on emploierait des quantités plus importantes de zéolite NaA, on met en jeu celui-ci ensemble avec du métasilicate hydraté, également par utilisation de pression de pressage plus élevées, dans une zone spécifiée, l'admissibilité pouvant être favorisée.

13. Des produits détergents, alcalins, aptes à l'écoulement, en particulier pour la mise en jeu dans les machines à laver la vaisselle, à base de produits agglomérés de métasilicate de sodium en mélange intime avec STP et/ou de la zéolite NaA finement cristallisée comme substances de squelette agissant comme renforteur, obtenus selon le procédé des revendications 1 à 12.

20

25

30

35

40

45

50

55