

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88103981.2**

51 Int. Cl.4: **C11D 17/00**

22 Anmeldetag: **14.03.88**

30 Priorität: **23.03.87 DE 3709488**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.88 Patentblatt 88/39

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

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

72 Erfinder: **Ploch, Lothar**
Nosthoffenstrasse 40
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Jung, Dieter Dr.**
Am Eichelkamp 199
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.**
Am Acker 20
D-5600 Wuppertal(DE)
Erfinder: **Wilms, Elmar Dr.**
Melanderstrasse 22
D-4047 Dormagen 5(DE)

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

57 Zur Herstellung körniger, rieselfähiger Reinigungsmittel aus Natriummetasilikat, Pentanatriumtriphosphat oder Zeolith NaA oder einem Triphosphat-Zeolith-Gemisch werden mindestens 2 der Komponenten zunächst agglomeriert und als körniges Voragglomerat mit den übrigen in Pulverform vorliegenden Komponenten vermischt und mittels Walzen kompaktiert, wobei man den Grenzdruck, bei dem keine weitere Verdichtung mehr auftritt, nicht wesentlich überschreitet. Das Kompaktat wird anschließend auf die gewünschte Korngröße zerkleinert.

EP 0 283 885 A2

"Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen alkalischen Reinigungsmitteln durch kompaktierende Granulation"

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 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 ausreichende 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 insbesondere 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 granuliertete 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.

Gegenstand der älteren Anmeldung DE 36 24 336 (D 7298) ist ein Verfahren zur Herstellung von körnigen, rieselfähigen alkalischen Reinigungsmitteln auf Basis von Natriummetasilikat in inniger Abmischung mit Pentanatriumtriphosphat und/oder feinkristallinem Zeolith-NaA als verstärkend wirkenden Gerüststoffen sowie gewünschtenfalls weiteren Hilfsstoffen für eine verbesserte Granulier-oder Reinigungswirkung mittels eines Mischverfahrens, wobei das Verfahren dieses Hauptpatentes dadurch gekennzeichnet ist, 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. Bevorzugt werden dabei im Walzenspalt die Grenzdrucke nicht wesentlich überschritten, von denen ab eine weitere Verdichtung nicht mehr auftritt. Insbesondere wird das zu granulierende Mischgut unter Preßdruck im Spalt eines Walzenpaares zweier mit etwa gleicher

Umfangsgeschwindigkeit gegensinnig laufender Walzen zu einem plattenförmigen Preßgut umgewandelt, das anschließend zur gewünschten Kornform zerkleinert wird. Mit diesem Verfahren gelingt es, in einfacher Weise stark alkalische Stoffgemische der hier betroffenen Art in Form gut rieselfähiger und von Staubanteilen freien Produkten herzustellen, die sich bei ihrem Einsatz durch ihre hohe spezifische Dichte und ihr gutes Einspülverhalten in üblichen Geschirrspülmaschinen auszeichnen. Gleichzeitig sind die gewonnenen, rieselfähigen Produkte lagerstabil und neigen insbesondere nicht zu Verbackungen auch bei längerer Lagerung.

Die weitere Ausgestaltung dieser Lehre im Rahmen der vorliegenden Erfindung betrifft eine nochmalige Vereinfachung des Verfahrens in solchen Fällen, in denen insbesondere feinpulvrige Mischungskomponenten zur Herstellung des Gesamtkompaktats mitverwendet werden sollen, deren homogene Einarbeitung in das Stoffgemisch und nachfolgende Verarbeitung im Walzenspalt zum Kompaktat Schwierigkeiten bereiten kann.

Es hat sich gezeigt, daß beispielsweise der als Phosphataustauschstoff eingesetzte Zeolith NaA dann unerwünschte verfahrenstechnische Schwierigkeiten bereiten kann, wenn er in Form eines sprühgetrockneten feinen Pulvers eingesetzt werden soll, wie es heute für die Herstellung von Zeolith NaA enthaltenden Waschmitteln auf dem Markt ist. Der Einsatz eines solchen im allgemeinen sprühgetrockneten Zeolith-Materials kann wegen seiner schlechten Rieseigenschaften und der sehr feinen Pulverstruktur speziell in großtechnischen Anlagen deswegen problematisch sein, weil sich hieraus beispielsweise Dosierprobleme, die Verstopfung von Pulverwegen oder die Absaugung von Feinanteilen über die Anlagenentstaubung als Fehlerquellen ergeben können. Darüber hinaus können auch sehr schlecht rieselnde, zur Bildung von Anklebungen neigende Pulver Schwierigkeiten bereiten. Sie werden gelegentlich nur unzureichend von den Walzen eingezogen, so daß eine Zwangsbeschickung der Walzen über eine Schnecke oder ein ähnliches Aggregat erforderlich ist. Die Zwangsbeschickung kann aber gerade bei Rezepturen, die zum Beispiel wasserhaltige Metasilikate oder andere bei relativ niedrigen Temperaturen aufschmelzbare oder plastifizierbare Komponenten enthalten, unerwünscht sein, da dann durch die im allgemeinen festzustellende Temperaturerhöhung im Verdichtungsbereich der Stopfschnecke die Gefahr einer teilweisen Plastifizierung des zu kompaktierenden Materials besteht, die zu Verklebungen im Bereich der Schnecke und an den Walzen führen kann. Damit ist häufig eine weitere Steigerung der Temperatur durch vermehrte Reibung verbunden, die zum Beispiel zur Schädigung organischer Komponenten oder zu unerwünschter Freisetzung von Kristallwasser führen kann.

Solche verfahrenstechnischen Nachteile können im Sinne der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung dadurch erheblich vermindert werden, daß im Rohstoffgemisch höhere Anteile bereits gekörnter gut rieselfähiger Komponenten vorgelegt werden.

Die Erfindung betrifft ein 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, bei dem man die Ausgangskomponenten des Stoffgemisches miteinander vermischt, dieses Stoffgemisch im Walzenspalt unter erhöhten Drucken kompaktiert und das angefallene Kompaktat zur gewünschten Korngröße zerkleinert, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei der zu kompaktierenden Mischungskomponenten in einer vorgeschalteten Verfahrenstufe miteinander agglomeriert und als körniges Voragglomerat in die Kompaktierung des Stoffgemisches im Walzenspalt eingegeben werden.

In eine solche Herstellung körniger Voragglomerate werden erfindungsgemäß insbesondere die feinpulvrigen Mischungsbestandteile einbezogen, die hier gegebenenfalls auch unter Mitverwendung von Wasser mit weiteren Mischungskomponenten zum körnigen Voragglomerat aufgearbeitet werden. In der Regel besitzen die Voragglomerate niedrigere Feststoffdichten als die Endprodukte des Kompaktierungsverfahrens nach der Verdichtung im Walzenspalt. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß bei der Herstellung der Voragglomerate auf die Einstellung bestimmter Feststoffdichten nicht geachtet werden muß, sondern daß die erwünschte Einstellung hoher Feststoffdichten auf Werte von vorzugsweise oberhalb 1,8 g/cm³ in der anschließenden Stufe der Kompaktierung im Walzenspalt erfolgt.

Jedes geeignete einfache Agglomerationsverfahren ist für die Herstellung solcher Voragglomerate aus feinteiligen Mischungsbestandteilen geeignet. In der Praxis werden die im jeweiligen Anwendungsfall günstigen Verfahrenstypen gewählt. Eine besonders einfache Methode kann im Einzelfall in einem Sprühtrocknungsverfahren gesehen werden, bei dem das Voragglomerat als rieselfähiges Turmpulver aus Feinstpulvern in Abmischung mit Lösungen und/oder Suspensionen anderer Mischungskomponenten in Wasser gewonnen wird.

So können beispielsweise als Mischungskomponenten für die Kompaktierung im Sinne der Lehre des Hauptpatents gut rieselfähige, bereits Kornstruktur aufweisende Turmvorprodukte hergestellt werden, die

neben Zeolith NaA weitere feinteilige Komponenten, zum Beispiel STP und/oder Soda enthalten können. Selbstverständlich kann auch STP und/oder Soda alleine in einer solchen Form der Voragglomeration unterworfen werden. Es empfiehlt sich dabei insbesondere aus Kostengründen weitere Hilfsstoffe zum Beispiel reinigungsverstärkende Komponenten, wie Nitrilotriessigsäure (NTA) und/oder polymere Carbonsäuren bzw. deren Natriumsalze (zum Beispiel das als Handelsprodukt "Sokalan CP 5" bekannte Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure) über den Turm miteinzuarbeiten, da auf diese Weise diese Hilfsstoffe anstelle pulverförmiger Ware in Form der deutlich billigeren entsprechenden Lösungen eingesetzt werden können und gleichzeitig noch in dieser Form die geschilderten Verfahrensvorteile für das Gesamtverfahren bedingen. Es hat sich darüber hinaus gezeigt, daß solche Hilfskomponenten ihrerseits wesentlich zur Kornbildung bei der Sprühtrocknung beitragen können.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind insbesondere Schwierigkeiten dann leicht zu vermeiden, wenn vollständig phosphatfreie Rezepturen als Kompaktat hoher Dichte hergestellt werden sollen, die den Einsatz größerer Mengen an feinstpulvrigem Zeolith erfordern. Es hat sich gezeigt, daß durch Auswahl und Anpassung der Komponenten im Schritt der Voragglomeration in allen Fällen die kompaktierende Granulation im Sinne der Lehre des Hauptpatents zu im Kornbild und in anwendungstechnischen Eigenschaften akzeptablen Produkten führt.

Die Lehre der Erfindung schließt ein Vorgehen ein, bei dem alle Komponenten des Mischproduktes zu einem oder mehreren Voragglomeraten verarbeitet, diese dann soweit erforderlich miteinander vermischt und im Walzenspalt kompaktiert werden. Hierzu wird 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.

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 Schwerkrafftüllung oder mittels einer geeigneten Einrichtung, zum Beispiel 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 10 bis 30 kN pro cm Walzenlänge gearbeitet, wobei besonders bevorzugt der Bereich von etwa 15 bis 25 kN pro cm Walzenlänge sein kann.

Die dabei eingestellten Fettstoffdichten 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 zur 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 kugelähnlichen 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.

5 Dementsprechend werden der Preßdruck im Walzenspalt und die Verweildauer des Materials in dem Bereich des Preßdrucks so hoch eingestellt, daß ein gut ausgebildetes hartes Schülpenband mit hoher Dichte erzeugt wird. Dabei werden Schüttgewichte des letztlich gewonnenen rieselfähigen Gutes angestrebt, die oberhalb 900 g/l liegen. Die jeweils anzuwendende optimale Preßkraft ist rezepturabhängig.

Der Wert der einzustellenden Preßkraft wird je nach Rezeptur zusätzlich durch die in den Schülpen 10 zulässige Höchsttemperatur begrenzt, oberhalb der z.B. Kristallwasser freigesetzt wird, organische Komponenten geschädigt werden oder die Eigenschaften und Struktur des eingesetzten Zeoliths durch Wechselwirkung mit den umgebenden Rezepturbestandteilen verändert wird. Für z.B. Natriumsilikathydrat ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, K5) und/oder Zeolith enthaltende Rezepturtypen liegt eine solche Temperaturgrenze bei ca. 45 bis 50 °C. Bevorzugt werden Temperaturen von unter 40 °C eingehalten.

15 Das platten-beziehungsweise bandförmige Preßgut wird anschließend einem Zerkleinerungsverfahren unterworfen und dabei gekörntes Gut der gewünschten Korngröße und Kornverteilung gewonnen. Die Zerkleinerung des platten-beziehungsweise bandförmigen Gutes kann in einer Mühle erfolgen. Zweckmäßigerweise wird das zerkleinerte Material anschließend einem Sichtungsprozeß zugeführt. Zu grobes Material wird abgetrennt und in die Zerkleinerungsvorrichtung zurückgeführt, während zu feines 20 Material dem Ansatz des zu kompaktierenden Mischgutes beigegeben und erneut der Kompaktierung im Walzenspalt zugeführt wird.

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 25 0,2 bis 2 mm. Es wird bevorzugt, platten-beziehungsweise 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 Kompaktates im Bereich von etwa 4 bis über 10 mm können besonders bevorzugt sein.

Die Rahmenrezepturen für die Komponenten der fertigen Kompaktate entsprechen im wesentlichen den 30 Angaben in der älteren Anmeldung DE 36 24 336, wenn sich auch durch die erfindungsgemäße Lehre der Einarbeitung von getrennt hergestellten Voragglomeraten hier nochmals größere Spielräume ergeben. Der Metasilikatanteil liegt im allgemeinen in Mengen von etwa 20 bis 75 Gewichtsprozent und vorzugsweise in Mengen von etwa 35 bis 65 Gewichtsprozent des Gesamtgemisches. Das Metasilikat kann dabei als wasserfreies Produkt und/oder in Form hydratisierter Phasen mit bestimmt vorgegebenen und/oder wech- 35 selnden Mengen an Hydratwassergehalt Verwendung finden. Geeignete Hydratwasser enthaltende Metasilikatphasen sind bekanntlich entsprechende Produkte mit 5 beziehungsweise 9 Kristallwasser, wobei besondere Bedeutung dem entsprechenden Metasilikat mit 5 Kristallwasser zukommt. Die Kombination von wasserfreiem Natrium-Metasilikat (KO) und kristallwasserhaltigem Natrium-Metasilikat, insbesondere entsprechendem Produkt mit 5 Kristallwasser (K5) kann bevorzugt verwendet werden.

40 Neben den Hauptkomponenten mit Reinigungswirkung können sonstige Hilfsmittel mitverwendet werden, beispielsweise löslichkeitsverbessernde Substanzen, Schauminhibitoren (z.B. Paraffine), Tenside, insbesondere schaumarme nichtionische Tenside, Chlorträger (z. B. Trichlorisocyanursäure), Reinigungsverstärker, Farbstoffe und dergleichen.

Kompaktate mit guter Reinigungswirkung enthalten die einzelnen Wirkstoffe beziehungsweise Wirkstoff- 45 gruppen etwa in folgenden Bereichen: 20 bis 75 Gewichtsprozent Na-Metasilikat, 20 bis 50 Gewichtsprozent STP und/oder Zeolith NaA, nicht mehr als 20 Gewichtsprozent Soda, nicht mehr als 10 Gewichtsprozent Na-Wasserglas, nicht mehr als 15 Gewichtsprozent sonstige Zusatzstoffe bei etwa 8 bis 25 Gewichtsprozent Gesamtwasser.

In einer weiteren Ausführungsform wandelt die Erfindung die Lehre des Hauptpatentes und die Lehre 50 der vorliegenden Zusatzanmeldung dahingehend ab, daß bei der Herstellung der rieselfähigen alkalischen Reinigungsmittel durch kompaktierende Granulation auf die Mitverwendung von STP und Zeolith NaA ganz verzichtet wird. Entsprechende Rezepturen enthalten dann als reinigende Wirkstoffe im wesentlichen Metasilikate, die in Abmischung mit reinigungsverstärkenden Hilfsstoffen und gewünschtenfalls - wie im Hauptpatent beschrieben - weiterhin zusammen mit Soda und/oder Wasserglas sowie sonstigen Zusatzstof- 55 fen von dem Hauptpatent beschriebenen Art vorliegen können. Als reinigungsverstärkender Hilfsstoff eignen sich die in heutigen Textilwaschmitteln üblichen Natriumsalze polymerer Carbonsäuren, beispielsweise von homopolymerer Acrylsäure (Abkürzung AA-Na-Salz) mit einem Molekulargewicht (MG) von 2 000 bis 1 500 000 oder von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure im Verhältnis 4 : 1 bis 1 : 1 mit einem MG von

30 000 bis 150 000, beispielsweise das Handelsprodukt "Sokalan CP 5", und/oder das Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure (NTA). Diese Klasse der reinigenden Hilfsstoffe, die neben und/oder anstelle von STP und/oder Zeolith NaA in den Reinigungsmittelmischungen der Erfindung eingesetzt werden können, zählen zu den sogenannten Cobuildern aus textilen Waschmittelzusammensetzungen. Sie zeichnet sich u.a. durch die Fähigkeit aus, Wasserhärte komplex zu binden.

Im Falle phosphatfreier bzw. phosphatarmer Mittel kann die Zusammensetzung der Vorgranulate, die mittels eines Turmsprühverfahrens hergestellt werden können, wie folgt lauten (wobei wenigstens einer der Stoffe (b) bis (e) ganz oder teilweise anwesend sein soll):

- (a) Sasil 20 - 75 %
- (b) STP 0 - 40 %
- (c) AA/MA-Na-Salz 0 - 30 %
- (d) Soda 0 - 30 %
- (e) NTA 0 - 15 %
- (f) H₂O 10 - 23 %

Zusätzlich können geringe Anteile an Suspensionsstabilisatoren anwesend sein, die bei der Herstellung wäßriger, stabiler Zeolith-Suspensionen (Masterbatch) verwendet werden, z. B. geringe Anteile an Fettalkoholethoxylaten sowie Neutralsalze, wie Natriumsulfat. Diese Begleitstoffe werden als "Kleinstkomponenten" bezeichnet.

Beispiele

Beispiel 1

Über einen Sprühturm wurde ein Zeolith NaA-haltiges Turmvorprodukt folgender Zusammensetzung hergestellt:

STP	37 %
Zeolith-NaA	43,55 %
Wasser	19,45 %

Dem Walzenpaar eines Kompaktors (Firma Bepex, Typ MS 150) wurden 1 t/h eines Gemisches bestehend aus

Na ₂ SiO ₃ , wasserfrei (K0)	17 %
Na ₂ SiO ₃ + 5H ₂ O (K5)	40 %
STP	2,5%

Turmvorprodukt 40,5 %

über eine Stopfschnecke zugeführt. Die Preßkraft der Walzen wurde im Bereich 25 bis 50 kN/cm so eingestellt, daß die Temperatur der austretenden ca. 4 bis 8 mm starken Schülpen zwischen 30 und 35 °C lag. Die Schülpen wurden mit einer Hammerkorbmühle zerkleinert. Das anfallende Produkt wurde gesiebt. Grobkorn wurde erneut der Mühle zugeführt. Die Feianteile wurden mit den frischen Rohstoffen in die Kompaktierung zurückgeführt. Der Gutkornanteil war mit 20 bis 25 min Einspülzeit in einer handelsüblichen Haushalts-Geschirrspülmaschine (Miele G 503 S) gut einspülbar.

Beispiel 2

Am Sprühturm wurde ein Konzentrat bestehend aus

Zeolith NaA	71 %
AA/MA-Na-Salz	8 %
Wasser	20 %

(Rest Kleinkomponenten)

hergestellt.

24 Teile des Vorproduktes wurden aufgemischt mit 27,3 Teilen KO, 27,3 Teilen K5, 16,3 Teilen STP und 1 Teil Paraffin. Das Gemisch wurde anschließend bei 16 kN/cm spezifischer Preßkraft verpreßt und dann zerkleinert und gesiebt. Das Produkt mit einem Kornspektrum von 0,2 bis 1,6 mm zeigte gute anwendungstechnische Eigenschaften. Als AA/MA wurde das Handelsprodukt "Sokalan CP5" eingesetzt (Molekulargewicht 70 000).

Beispiel 3

31,8 Teile eines sprühgetrockneten Vorproduktes der Zusammensetzung

Zeolith NaA 65,5 %

AA/MA-Na 15,4 %

H₂O 18,5 %

(Rest Kleinkomponenten)

wurden mit 16,2 Teilen KO und 50 Teilen K5 aufgemischt und dann mit einer spezifischen Preßkraft von 16 kN/cm zu Schülpen verpreßt. Durch anschließende Zerkleinerung und Absiebung auf 0,2 bis 1,6 mm sowie Aufbereitung von 98 % des Walzengranulates mit 1 % Paraffinöl und 1 % Trichlorisocyanursäure (Abkürzung TICA) wurde ein Produkt mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften erhalten.

Beispiel 4

Ein Vorgemisch bestehend aus 43,6 Teilen K5, 20,5 Teilen KO, 15,0 Teilen STP, 10,0 Teilen Soda calc. 10,9 Teilen AA/MA-Na-Pulver (92 %ig) wurde über eine Walzenpresse bei einer spezifischen Preßkraft von 16 kN/cm kompaktiert und anschließend zerkleinert. Der ausgesiebte Gutkornanteil (0,2 - 1,6 mm) zeigte nach Aufbereitung mit 1 % TICA (Chlorträger) ein Schüttgewicht von 967 g/l. Das Material war in Einspülzeit und Rückstandverhalten akzeptabel.

Beispiel 5

Ein Vorgemisch, bestehend aus 53 Teilen K5, 15 Teilen KO, 9,5 Teilen Soda calc., 21,5 Teilen AA/MA-Na-Pulver (92 %ig) wird wie in Beispiel 1 beschrieben, verarbeitet. Das Fertigprodukt mit einem Schüttgewicht von 904 g/l zeigt gute Einspülbarkeit und günstiges Rückstandsverhalten.

Beispiele 6 bis 10

In der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung sind die Zusammensetzungen weiterer erfindungsgemäß hergestellter Reinigungsmittel angegeben. Dabei wird in Tabelle 1 die Zusammensetzung der Reinigungsmittel als Ganzes beschrieben, wobei jeweils die eine Mischungskomponente als "Vorprodukt" bezeichnet ist.

Die Zusammensetzung dieser "Vorprodukte" ist in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeschlüsselt. Diese Vorprodukte sind dabei durch Verarbeitung über den Turm im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre hergestellt worden. FA-EO-PO ist ein C_{8,12}-Fettalkohol, umgesetzt mit 10 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid. Blausprenkel ist eine 1:1-Mischung aus STP und KO, angefärbt mit einem blauen Farbstoff (Ultramarin). Das AA-Na-Salz wies ein MG von 1 250 000 auf.

T a b e l l e 1

5	Beispiele					
	Zusammensetzung					
10	(Gew.-%)	6	7	8	9	10
	Vorprodukt	31,8	24,0	40,4	38,8	38,8
	K5	50,0	27,3	27,3	36,2	36,2
15	KO	16,2	27,3	27,3	24,0	24,0
	Soda	-	-	-	-	-
	STP-S	-	16,4	-	-	-
20	Sokalan CP5	-	-	-	-	-
	Paraffin	1,0	1,0	1,0	-	-
	FA-EO-PO	-	-	-	1,0	1,0
	TICA	1,0	1,0	1,0	-	-
25	Blausprenkel	-	3,0	3,0	-	-
	Litergewicht	905	973	959	882	924
30						

T a b e l l e 2

35	Vorprodukte zu					
	Beispielen					
	Zusammensetzung					
40	(Gew.-%)	6	7	8	9	10
	SASIL	65,5	71,0	40,0	25,9	39,2
45	AA/MA-Na-Salz	15,4	8,0	-	26,2	26,2
	Soda	-	-	-	23,3	10,0
	Trilon A	-	-	-	13,0	13,0
50	AA-Na-Salz	0,15	0,15	0,10	0,05	0,10
	Natronlauge	0,45	0,45	0,20	0,15	0,25
	Wasser	18,5	20,4	19,7	11,4	11,25
55	STP	-	-	40,0	-	-

Die Reinigungsleistung der erfindungsgemäß hergestellten Walzenkompaktate gemäß Beispielen 6 bis 10 wird bestimmt an Testanschmutzungen gemäß Th. Altenschöpfer, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Heft 23 und 24 (1972), Seiten 3 bis 12.

Die Reinigungsleistungen, bestimmt in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (Miele GS 540), mit Universalprogramm bei 55 °C und einer Wasserhärte von 16 °d (160 mg CaO/Liter), sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

T a b e l l e 3

Beispiel	6	7	8	9	10
Anschmutzung					
Tee	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Milch	8,8	8,8	8,5	9,5	9,7
Hackfleisch	6,0	6,5	6,2	7,3	7,5
Pudding	6,7	7,2	7,3	8,0	8,3
Stärke	5,0	5,5	5,3	4,5	4,0
Haferflocken	5,0	5,0	4,8	4,8	5,0
Gesamtdurchschnitt	6,9	7,2	7,0	7,4	7,4

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von körnigen rieselfähigen alkalischen Reinigungsmitteln auf Basis von Natriummetasilikat in inniger Abmischung mit Pentanatriumtriphosphat und/oder feinkristallinem Zeolith-NaA als verstärkend wirkenden Gerüststoffen sowie gewünschtenfalls weiteren Hilfsstoffen mittels eines Mischverfahrens, bei dem man die Ausgangskomponenten des Stoffgemisches miteinander vermischt, dieses Stoffgemisch im Walzenspalt unter erhöhten Drucken kompaktiert und das angefallene Kompaktat zur gewünschten Korngröße zerkleinert, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei der zu kompaktierenden Mischungskomponenten in einer vorgeschalteten Verfahrensstufe miteinander agglomeriert und als körniges Voragglomerat in die Kompaktierung des Stoffgemisches im Walzenspalt eingegeben werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Voragglomerate mit niedrigeren Feststoffdichten als denen des fertigen Kompaktates hergestellt und in die Kompaktierung eingegeben werden.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß feinpulvrige Mischungsbestandteile in die Voragglomeration einbezogen werden und hier gegebenenfalls unter Mitverwendung von Wasser mit weiteren Mischungskomponenten zum körnigen Agglomerat aufgearbeitet werden.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß rieselförmige Voragglomerate mittels einer Sprühtrocknung hergestellt und dann in die Kompaktierung gegeben werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als feinpulvrige Mischungskomponenten Zeolith NaA, STP und/oder Soda gewünschtenfalls zusammen mit reinigungsverstärkend wirkenden Hilfsstoffen der Voragglomeration unterzogen werden.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Kompaktierung im Walzenspalt mit einer spezifischen Preßkraft im Bereich von etwa 10 bis 30 kN/cm Walzenlänge - bevorzugt im Bereich von etwa 15 bis 25 kN/cm Walzenlänge - arbeitet.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6, 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.

10 8. Verfahren nach Ansprüchen 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das vorgemischte 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.

9. Verfahren nach Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ausgangsgemisch 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.

15 10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man im Fertigprodukt ein Kornspektrum von etwa 0,2 bis 2 mm einstellt.

20

25

30

35

40

45

50

55