



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 425 804 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90117749.3**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 3/12, C11D 3/37**

22 Anmeldetag: **14.09.90**

30 Priorität: **02.11.89 DE 3936405**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**08.05.91 Patentblatt 91/19**

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

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Henkelstrasse 67**  
**W-4000 Düsseldorf 13(DE)**

72 Erfinder: **Pioch, Lothar**  
**Nosthoffenstrasse 40**  
**W-4000 Düsseldorf(DE)**  
Erfinder: **Seiter, Wolfgang, Dr.**  
**Lorbeerweg 7**  
**W-4040 Neuss 1(DE)**  
Erfinder: **Wiche, Adolf**  
**Sophienstrasse 3**  
**W-4000 Düsseldorf 13(DE)**

54 **Körniges, nichtionische Tenside enthaltendes Additiv für Wasch- und Reinigungsmittel mit verbessertem Einspülverhalten.**

57 Die Erfindung betrifft ein granulares Additiv für körnige Wasch- und Reinigungsmittel, bestehend aus einem granularen Adsorptionsmittel (I) und daran adsorbierten nichtionischen Tensiden (II) aus der Klasse der Polyglykoletherderivate, wobei die Komponente (I) die folgende, auf wasserfreie Substanz bezogene Zusammensetzung aufweist: (a) 50 bis 75 Gew.-% feinkristalliner Zeolith, (b) 2 bis 10 Gew.-% eines Schichtsilikates und (c) 2,5 bis 10 Gew.-% des Natriumsalzes einer (co-)polymeren Carbonsäure. Der Rest besteht bis zu 10 Gew.-% aus Natriumsulfat sowie aus Wasser und Minderbestandteilen. Das Gewichtsverhältnis von Adsorptionsmittel (I) zu nichtionischem Tensid (II) beträgt 2 : 1 bis 20 : 1. Die Mittel weisen ein verbessertes Einspülverhalten in Haushalts-Waschmaschinen auf.

**EP 0 425 804 A2**

**KÖRNI GES, NICHTIONISCHE TENSIDE ENTHALTENDES ADDITIV FÜR WASCH-UND REINIGUNGSMITTEL  
MIT VERBESSERTEM EINSPÜLVERHALTEN**

Die Erfindung betrifft ein körniges Waschmitteladditiv, bestehend aus einem Adsorptionsmittel mit hohem Adsorptionsvermögen und daran adsorbierten flüssigen bzw. bei Erwärmen schmelzenden nichtionischen Tensiden. Das Additiv eignet sich für den Einsatz in phosphatfreien bzw. phosphatarmen Wasch- und Reinigungsmitteln, die nach dem Vermischen mit dem Additiv ein sehr gutes Einspülverhalten besitzen, d.h. sie bilden keine ungelösten Rückstände in den Einspülvorrichtungen von Waschautomaten.

Nichtionische Tenside besitzen bekanntlich ein sehr hohes Reinigungsvermögen, was sie insbesondere zur Verwendung in Kaltwaschmitteln bzw. 60 °C-Waschmitteln geeignet macht. Ihr Anteil läßt sich bei der allgemein üblichen Waschmittelherstellung mittels Sprühtrocknung jedoch nicht wesentlich über 8 bis 10 Gewichtsprozent hinaus steigern, da es sonst zu einer übermäßigen Rauchbildung in der Abluft der Sprühtürme sowie mangelhaften Rieseigenschaften des Sprühpulvers kommt. Es wurden daher Verfahren entwickelt, bei denen das flüssige bzw. geschmolzene nichtionische Tensid auf das zuvor sprühgetrocknete Pulver aufgemischt bzw. auf eine Trägersubstanz aufgesprüht wird. Als Trägersubstanz wurden lockere, insbesondere sprühgetrocknete Phosphate, Borate bzw. Perborat, Natriumalumosilikat (Zeolith), Siliciumdioxid (Aerosil) oder in bestimmter Weise zuvor hergestellte Salzgemische, z. B. solche aus Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat vorgeschlagen, jedoch weisen alle bekannten Mittel gewisse Nachteile auf. Phosphate sind wegen ihrer eutrophierenden Eigenschaften vielfach unerwünscht. Borate bzw. Perborate besitzen ein nur beschränktes Aufnahmevermögen für flüssige Stoffe, was auch für feinpulvrige Zeolithe gilt, während spezielle Adsorptionsmittel, wie Kieselgur und Aerosil als inerte Bestandteile keinen Beitrag zur Waschwirkung liefern.

Saugfähige Trägerkörner, die aus mehreren Bestandteilen bestehen und zumeist durch Sprühtrocknung hergestellt werden, sind z. B. aus US 3 849 327, US 3 886 098 und US 3 838 027 sowie US 4 269 722 (DE 27 42 683) bekannt. Diese insbesondere zur Adsorption von nichtionischen Tensiden entwickelten Trägerkörner enthalten jedoch erhebliche Mengen an Phosphaten, was ihre Einsatzmöglichkeiten einschränkt. Phosphatfreie Trägerkörner sind aus DE 32 06 265 bekannt. Sie bestehen aus 25 bis 52 % Natriumcarbonat bzw. -hydrogencarbonat, 10 bis 50 % Zeolith, 0 bis 18 % Natriumsilikat und 1 bis 20 % Bentonit bzw. 0,05 bis 2 % Polyacrylat. Der hohe Anteil an Carbonat begünstigt jedoch eine Ausbildung von Calciumcarbonat in hartem Wasser und damit die Bildung von Inkrustationen auf der Textilfaser bzw. den Heizelementen in der Waschmaschine. Außerdem ist das Aufnahmevermögen der vorstehend zitierten Trägerkörner begrenzt. Bei Anteilen von mehr als 25 Gew.-% an aufgemischtem flüssigen bzw. klebrigen nichtionischen Tensiden nimmt die Rieselfähigkeit der Produkte erheblich ab und ist oberhalb 30 Gewichtsprozent unbefriedigend.

Aus DE 34 44 960-A1 ist ein körniges Adsorptionsmittel bekannt, das hohe Anteile an flüssigen bis pastösen Waschmittelbestandteilen, insbesondere nichtionischen Tensiden aufzunehmen vermag und (auf wasserfreie Substanz bezogen) 60 bis 80 Gew.-% Zeolith, 0,1 bis 8 Gew.-% Natriumsilikat, 3 bis 15 Gew.-% an Homo- oder Copolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure, 8 bis 18 Gew.-% Wasser sowie gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden enthält und durch Sprühtrocknung erhältlich ist. In der Praxis hat sich gezeigt, daß in Waschmaschinen mit ungünstig konstruierten Einspülvorrichtungen sich die Produkte im Verlauf der Einspülphase nicht vollständig lösen und Rückstände hinterlassen. Dieses verschlechterte Einspülverhalten zeigen nicht nur die betreffenden Partikel selbst, vielmehr üben sie auch einen ungünstigen Einfluß auf das Einspülverhalten der übrigen pulverförmigen Waschmittelkomponenten aus. Das hat zur Folge, daß ein an sich gut einspülbares Pulvergemisch insgesamt schlecht einspülbar wird, wenn es zusätzlich eine derartige Pulverkomponente im Gemisch enthält.

Es bestand daher die Aufgabe, ein körniges, von Phosphaten und Carbonaten im wesentlichen freies Waschmitteladditiv zu entwickeln, das die aufgeführten Nachteile vermeidet und Einspülverhalten von Pulvergemischen verbessert. Gegenstand der Erfindung ist demnach ein körniges, nichtionische Tenside enthaltendes Additiv für Wasch- und Reinigungsmittel mit verbessertem Einspülverhalten, bestehend aus einem granularen Adsorptionsmittel (I) und daran adsorbierten nichtionischen Tensiden (II), wobei (I) die folgende, auf wasserfreie Substanz bezogene Zusammensetzung aufweist:

- (a) 50 bis 75 Gew.-% feinkristalliner Zeolith,
- (b) 2 bis 10 Gew.-% eines Schichtsilikates,
- (c) 3 bis 15 Gew.-% des Natriumsalzes einer (co-)polymeren Carbonsäure,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat,
- (e) 0 bis 3 Gew.-% eines organischen Tensides,

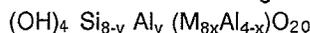
(f) Rest Wasser und Minderbestandteile, mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis von Adsorptionsmittel (I) zu nichtionischem Tensid (II) 2 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Das Adsorptionsmittel (I) weist eine mittlere Korngröße von 0,2 bis 1,2 mm auf, wobei der Anteil mit einer Korngröße von weniger als 0,05 mm nicht mehr als 2 Gewichtsprozent und der Anteil mit einer Korngröße von mehr als 2 mm nicht mehr als 5 Gew.-% und das Schüttgewicht des Waschmitteladditivs 500 bis 750 g/l beträgt.

Als "phosphatfrei" wird ein Mittel verstanden, das weniger als 0,1 % anorganisch gebundenen Phosphor enthält.

Der Bestandteil (a), der in Anteilen von 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 72 Gew.-% anwesend ist, besteht aus synthetischem, gebundenes Wasser enthaltendem Natriumalumosilikat, vorzugsweise vom Zeolith A-Typ. Brauchbar ist ferner Zeolith NaX sowie dessen Gemische mit Zeolith NaA, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 %, insbesondere unter 20 % liegt. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g.

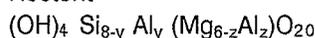
Geeignete Schichtsilicate (Bestandteil b), die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



Montmorillonit



Hectorit



Saponit

mit  $x = 0$  bis 4,  $y = 0$  bis 2,  $z = 0$  bis 6.

Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß vorstehenden Formeln geringe Mengen Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali- und Erdalkali-Ionen, insbesondere  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{++}$  enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellungszustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Die Teilchengröße liegt im Bereich von 0,05 bis 25 µm, meist unter 10 µm. Brauchbare Schichtsilikate sind beispielsweise aus US 3,966,629, US 4,062,647 (DE 23 34 899-B2), EP 26 529 A1 und EP 28 432 A1 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Der Gehalt des Adsorptionsmittels (I) an Schichtsilikaten beträgt 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%.

Der Bestandteil (c) besteht aus einer homopolymeren und/oder copolymeren Carbonsäure in Form des Natriumsalzes. Geeignete Homopolymere sind Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure. Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B1 beschrieben sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 45 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 55 bis 15 Gew.-% Maleinsäure anwesend sind. Das Molekulargewicht der Homo- bzw. Copolymeren beträgt im allgemeinen 1 000 bis 150 000, vorzugsweise 1 500 bis 100 000. Ihr Anteil an dem Mittel beträgt 2,5 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%.

Fakultativer Bestandteil (d) ist Natriumsulfat, dessen Anteil, berechnet auf wasserfreies Salz, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 8 Gew.-% beträgt. Das Natriumsulfat, berechnet als wasserfreies Salz, kann in einigen Fällen sowohl die Granulateigenschaften als auch das Einspülverhalten verbessern. Ferner erhöht es das Schüttgewicht des Produktes, was vielfach erwünscht ist.

Als fakultativen Bestandteil (e) kann das Adsorptionsmittel (I) von der Herstellung her in geringer Menge oberflächenaktive Verbindungen enthalten, welche bei der Herstellung und Verarbeitung der synthetischen Zeolithe zugesetzt werden können, um die Stabilität der wäßrigen Zeolith-Dispersionen (master batch) zu erhöhen. Derartige Zusätze, die mit dem Zeolith in die Mittel eingebracht werden, sind in DE 25 27 388-B2 beschrieben. Es kann sich dabei um nichtionische, Polyglykoethergruppen aufweisende Tenside, beispielsweise primäre, mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid umgesetzte Alkohole mit 12 bis 18 C-Atomen handeln. Der über derartige Zeolith-Dispersionen in das Mittel eingebrachte Anteil an Stabilisatoren kann beispielsweise 0,5 bis 3 Gew.-% betragen. Dieser Anteil wird, soweit er aus nichtionischem Tensid besteht, in der Gesamtbilanz dem Bestandteil (II) zugerechnet.

Der Wassergehalt des Adsorptionsmittels (I) hängt von den Trocknungsbedingungen ab. Der bei einer

Trocknungstemperatur von 145 °C entfernbare Wassergehalt beträgt etwa 8 bis 18 Gew.-%, meist 10 bis 16 Gew.-%. Weitere vom Zeolith bzw. Schichtsilikat gebundene Anteile an Wasser, die bei höheren Temperaturen frei werden, sind in diesem Betrag nicht enthalten. Bezieht man diese durch Calcinieren des Zeoliths bzw. Schichtsilikats bei Temperaturen von 800 °C bestimmbar Teile ein, so beträgt der Wassergehalt der Mittel insgesamt 12 bis 25 Gew.-%.

Die mittlere Korngröße des Adsorptionsmittels (I) beträgt üblicherweise 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil der Körner unterhalb 0,1 mm nicht mehr als 3 Gew.-% und oberhalb 1,8 mm bis 2,4 mm nicht mehr als 20 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Körner eine Größe von 0,2 bis 2,0 mm auf, wobei der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,05 mm nicht mehr als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% und der Anteil der Körner zwischen 1,6 bis 2,4 mm nicht mehr als 15 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt. Größere Anteile an Feinkorn führen in der Regel zu einer Verschlechterung des Einspülverhaltens und sollten daher vermieden werden. Größere Anteile an Grobkorn bedingen ein geringeres Schüttgewicht und lassen das Produkt visuell uneinheitlich erscheinen, sind im übrigen aber nicht nachteilig.

Das Schüttgewicht des Adsorptionsmittels (I) beträgt bei Anwesenheit von Natriumsulfat 400 bis 700 g/l, meist 450 bis 650 g/l und bei Abwesenheit von Natriumsulfat 400 bis 650 g/l, meist 450 bis 600 g/l. Das Mittel besteht im wesentlichen aus abgerundeten Körnern, die ein sehr gutes Rieselverhalten aufweisen. Dieses sehr gute Rieselverhalten ist auch dann noch vorhanden, nachdem die Körner mit großen Anteilen an flüssigen bzw. halbflüssigen oder festen nichtionischen Tensiden (II) imprägniert sind. Der Anteil dieser adsorbierten Bestandteile kann 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Adsorbat, betragen.

Die Herstellung des Adsorptionsmittels (I) erfolgt vorzugsweise durch Sprühtrocknen eines wäßrigen, flüssigen bis pastenförmigen Ansatzes (Slurry) mittels erhitzter Gase (Verbrennungsgase) in üblichen Trockentürmen. Da die als Trockengas vielfach verwendete Verbrennungsluft vergleichsweise hohe Anteile an Kohlendioxid enthält, kann es vorteilhaft sein, wenn man dem Slurry vor dem Versprühen geringe Mengen an Natriumhydroxid zusetzt, um einer pH-Erniedrigung durch einen entsprechenden Alkaliüberschuß zu begegnen. Die empfohlenen Anteile an NaOH liegen meist zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Zu den Minderbestandteilen, die den Mitteln bei der Herstellung außerdem zugesetzt werden können, zählen Farbstoffe bzw. Farbpigmente, mit denen die Eigenfarbe einzelner Wirkstoffe, insbesondere des Schichtsilikates, überdeckt werden kann.

Die an dem Adsorptionsmittel (I) gebundenen flüssigen bis pastösen nichtionischen Tenside (II) aus der Klasse der Polyglykolether leiten sich vorzugsweise von Alkoholen mit 10 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen ab. Diese Alkohole können gesättigt oder olefinisch ungesättigt, linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein. Ihre Umsetzungsprodukte mit Ethylenoxid (EO) bzw. Propylenoxid (PO) sind wasserlöslich bzw. in Wasser dispergierbare Gemische von Verbindungen mit unterschiedlichem Alkoxylierungsgrad. Die Zahl der EO- bzw. PO-Gruppen entspricht bei technischen Alkoxylenen dem statistischen Mittelwert und liegt im allgemeinen bei 2 bis 25.

Beispiele für geeignete ethoxylierte Fettalkohole sind C<sub>12-18</sub>-Cocosalkohole mit 3 bis 12 EO, C<sub>16-18</sub>-Talgalkohol mit 4 bis 16 EO, Oleylalkohol mit 4 bis 12 EO sowie aus anderen nativen Fettalkoholgemischen erhältliche Ethoxylierungsprodukte entsprechender Ketten- und EO-Verteilung. Aus der Reihe der ethoxylierten Oxoalkohole sind beispielsweise solche der Zusammensetzung C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohol + 3 bis 5 EO und C<sub>12-14</sub>-Oxoalkohol + 8 bis 12 EO. Besonders günstige Einspüleigenschaften haben Mittel, in denen die adsorbierten nichtionischen Tenside sowohl lange hydrophobe Reste als auch höhere Ethoxylierungsgrade aufweisen.

Weitere nichtionische Tenside, die an dem Adsorptionsmittel gebunden sein können, sind ethoxylierte Alkylamine, ethoxylierte Fettsäureethanolamide und ethoxylierte Fettsäureethanolamide und ethoxylierte vicinale Dirole, welche die gleiche Anzahl an C-Atomen und die gleiche Anzahl an EO-Gruppen im Glykoletherrest enthalten können wie die vorgenannten Alkoholethoxylate. Bevorzugte Verbindungen sind ethoxylierte C<sub>12-18</sub>-Fettamine, ethoxylierte C<sub>12-18</sub>-1,2-Diole mit 1 bis 5 EO-Gruppen, die als Waschkraftverstärker wirken und allein oder im Gemisch mit Alkoholethoxylenen an dem Adsorptionsmittel (I) gebunden sein können.

Zusammen mit den nichtionischen Tensiden (II) können auch weitere Waschmittelbestandteile an dem Adsorptionsmittel gebunden sein. Hierzu zählen empfindliche Stoffe, wie Enzyme, Biocide, Duftstoffe, Bleichaktivatoren, Avivagemittel, optische Aufheller sowie anionische oder kationische Tenside. Sie können nach vorherigem Lösen bzw. Dispergieren in Wasser bzw. organischen Lösungsmitteln bzw. den flüssigen oder geschmolzenen nichtionischen Tensiden den Adsorptionsmitteln zugemischt werden. Diese Stoffe dringen zusammen mit dem Lösungs- bzw. Dispergiermittel in das poröse Korn ein und sind auf diese Weise gegen Wechselwirkungen mit anderen Pulverbestandteilen geschützt.

Das Imprägnieren des Adsorptionsmittels (I) mit den nichtionischen Tensiden bzw. sonstigen zu adsorbierenden Bestandteilen kann in an sich bekannter Weise durch Besprühen der in Bewegung gehaltenen Körner mit den flüssigen bzw. geschmolzenen nichtionischen Tensiden oder tensidhaltigen Gemischen erfolgen. Hierzu eignen sich übliche Sprühmischvorrichtungen und Granuliertrommeln. Der Adsorptionsvorgang verläuft bei Verwendung der Adsorptionsmittel (I) vergleichsweise schnell und vollständig, so daß in einem Arbeitsgang ohne Nachbehandlung oder Ruhezeit rieselfähige Adsorbate (Additive) entstehen. Der Imprägnierungsprozeß führt gleichzeitig zu einer Erhöhung des Schüttgewichtes auf Werte um 500 bis 800 g/l in Abhängigkeit von der Art und Menge der Ausgangsstoffe.

Die mit den nichtionischen Tensiden bzw. mit den Gemischen aus nichtionischem Tensid und Zusatzstoff imprägnierten körnigen Additive werden üblicherweise mit weiteren pulverförmigen bis körnigen Waschmitteln bzw. Waschmittelkomponenten, wie sie beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Granulation erhältlich sind, in jedem beliebigen Verhältnis vermischt. Hierbei ist ihre gute Rieselfähigkeit sowie ihre hohe Kornstabilität von großem Vorteil, da eine unerwünschte Bildung von Abrieb und Staub vermieden wird. Die Pulvergemische sind ihrerseits lagerbeständig und neigen nicht zum Verklumpen oder Ausschwitzen des nichtionischen Tensids. Bei der Anwendung sind sie im Vergleich zu bekannten Gemischen sehr gut einspülbar, was insbesondere deshalb überrascht, da das erfindungsgemäße Additiv selbst nur ein mäßig gutes bis mangelhaftes Einspülverhalten aufweist. Es war daher nicht zu erwarten, daß das erfindungsgemäße Additiv das Einspülverhalten üblicher Wasch- und Reinigungsmittel nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern in vielen Fällen sogar verbessert und deren Einsatz in Waschautomaten überhaupt erst möglich macht.

Der Anteil an Additiv in derartigen Wasch- und Reinigungsmitteln beträgt üblicherweise 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Gemisch. Diese mit dem Additiv zu vermischenden Wasch- und Reinigungsmittel können in üblicher Weise, d.h. durch Sprühtrocknung oder Granulation, hergestellt sein und übliche Waschmittelkomponenten, wie Tenside, Buildersubstanzen, Sequestrierungsmittel, Neutralsalze, Polymere, optische Aufheller usw. sowie weitere granulare Mischungskomponenten enthalten, wie Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Entschäumer und Duftstoffträger. Das Vermischen der Pulverkomponenten kann in üblichen Mischvorrichtungen kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen und bereitet wegen der günstigen Korneigenschaften der erfindungsgemäßen Additive keine Probleme.

30

### Beispiele

1. In einem mit Rührvorrichtung ausgerüsteten Ansatzbehälter wurden die folgenden Bestandteile mit oder unter Zusatz von Wasser zu einem Slurry vermischt (GT = Gewichtsteile)

- a) 66,5 GT Zeolith NaA,
- b) 3,0 GT Schichtsilikat,
- c) 4,0 GT copolymeres Salz,
- d) 4,4 GT Natriumsulfat,
- e) 2,1 GT Talgfettalkohol, 5fach ethoxyliert,
- f1) 0,45 GT Natriumhydroxid.

Der verwendete Zeolith hatte ein Calciumbindevermögen von 165 mg CaO/g und eine mittlere Partikelgröße von 3 µm, wobei keine Anteile über 20 µm vorlagen. Eingesetzt wurde er als wäßrige Dispersion, enthaltend 48 Gew.-% wasserfreien Zeolith, 1,5 Gew.-% der Komponente (e) und 50,5 Gew.-% Wasser. Als Schichtsilikat wurde das Produkt Laundrosil<sup>(R)</sup> DG-A (mit Sodalösung behandelt) verwendet. Als Polycarbonsäure wurde ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure mit einem Molekulargewicht von 70 000 (Sokalan<sup>(R)</sup>) in Form des Natriumsalzes zum Einsatz gebracht. Das Natriumhydroxid kam als 50 %ige Natronlauge zum Einsatz.

Die eine Temperatur von 70 °C und eine Viskosität von 10 400 mPa\*s aufweisende Aufschlammung wurde mit einem Druck von 40 bar in einem Turm versprüht, in dem Verbrennungsgase mit einer Temperatur von 185 °C (gemessen im Ringkanal) dem Sprühprodukt entgegengeführt wurden. Die Austrittstemperatur des Trockengases betrug 58 °C. Das den Sprühturm verlassende körnige Adsorptionsmittel enthält

- f2) 19,55 GT Wasser.

Das durch Siebanalyse ermittelte Kornspektrum ergab die folgende Gewichtsverteilung:

EP 0 425 804 A2

mm	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1	unter 0,1
Gew.-%	0	7	60	30	3

5

Das Litergewicht betrug 490 g/l.

Die Körner wurden in einer Sprühmischapparatur, bestehend aus einem horizontal angeordneten, mit Misch- und Förderorganen und Sprühdüsen ausgerüsteten zylindrischen Trommel (LÖDIGE-Mischer) mit auf ca. 45 °C erwärmten nichtionischen Tensiden bzw. Tensidgemischen besprüht. Die Temperatur des Adsorptionsmittel betrug 20 °C, die der Tensidschmelze 50 °C. Die Tensidschmelze bestand aus (bezogen auf das Endgewicht des imprägnierten Granulats):

- G1) 18,0 Gew.-% Talgalkohol + 5 EO
- G2) 18,4 Gew.-% 1 : 4 - Gemisch aus Cocosalkohol + 3 EO und Talgalkohol + 5 EO
- G3) 15,2 Gew.-% Ethoxylat gemäß (II) und 0,3 Gew.-% eines 1:1 Gemisches aus Talgfettsäurepartialglycerid und Talgfettsäureamid des Hydroxylethyl-ethylendiamins (Textilweichmacher).

Zum Vergleich wurden (V1) ein körniger, sprühgetrockneter Zeolith NaA sowie (V2) ein gemäß DE 34 44 960 hergestelltes Trägermaterial (frei von Schichtsilikat) verwendet und in gleicher Weise verarbeitet.

In einer Versuchsreihe wurde das Einspülverhalten untersucht, wobei Bedingungen simuliert wurden, die einer unter kritischen Bedingungen betriebenen Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine entsprechen. In die Versuchsvorrichtung (ZANUSSI-Einspülrinne) wurden jeweils 100 g Produkt eingegeben und nach einer Ruhezeit von 1 Minute wurden innerhalb von 90 sec. 10 Liter Leitungswasser eingespeist. Nach Einspülen von 10 Liter wurden die verbleibenden Rückstände im nassen Zustand zurückgewogen und 30 % des Gewichtes als Wasser rechnerisch abgezogen. Für das Einspülverhalten wurden folgende Bewertungen vergeben:

- A = vollständiges Einspülen (die Zahl gibt die benötigten Liter Wasser an),
- B = Rückstand weniger als 10 g (die Zahl gibt die Rückstandsmenge in g an),
- C = mehr als 10 g Rückstand (mit Angabe des Rückstandes in g). A- und B-Werte sind für die Praxis sehr gut bis befriedigend. C-Werte bezeichnen ein unzureichendes Einspülverhalten.

Das Additiv war sehr gut rieselfähig und wies vor dem Imprägniervorgang eine Einspülnote von B 1 auf. Zusätzlich wurden 2 Versuchsreihen durchgeführt und zwar mit dem Additiv nach der Imprägnierung, jedoch ohne Zusatz eines Waschmittels und nach Vermischen von 25 Teilen des imprägnierten Additivs mit 50 Teilen Turmsprühpulver und 25 Teilen Perborat (Bezeichnung "mit Waschmittel").

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

35

Beispiel	Einspülverhalten		
	vor Imprägnierung	nach Imprägnierung	mit Waschmittel
G1	B1	C 21	A 8
G2	B1	C 15	A 6
G3	B1	C 12	A 4
V1	A5	C 48	C 11
V2	B2	C 48	C 40

40

45

2. In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise wurde durch Ansetzen eines wäßrigen Slurries und Sprühtrocknen ein Adsorptionsmittel folgender Zusammensetzung hergestellt (Anteil in Gew.-%):

- a) 69,8 % Zeolith NaA,
- b) 3,0 % Schichtsilikat,
- c) 4,0 % copolymeres Salz
- e) 2,2 % Talgalkohol, 5fach ethoxyliert,
- f1) 0,45 % NaOH (im Ansatz)
- f2) 20,55 % Wasser.

55

Bei einer Slurry-Konzentration von 58 Gew.-% betrug der Zerstäubungsdruck im Düsenbereich 40 bar. Das im Gegenstrom geführte Heizgas wies eine Temperatur von 223 °C im Ringkanal und von 60 °C im

Bereich der Düsenenebene auf. Die Einspülbarkeit wurde mit Note B 10 ermittelt. Das Litergewicht betrug 530 g/l bei folgender Kornverteilung:

5

mm	2,4 bis 1,6	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1	unter 0,1
Gew.-%	0	2	42	46	10	0

10

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 80,9 Gewichtsteile des Adsorptionsmittels mit 19,1 Gewichtsteilen des Tensidgemisches B2 behandelt. Das tensidhaltige, gut rieselfähige Granulat (Additiv) wies ein Schüttgewicht von 685 g/l und eine Einspülnote von C 39 auf. Eine trockene Aufmischung aus (in Gew.-%):

15

45,5 % Turmsprühpulver,  
26,0 % Natriumperborat,  
0,5 % Enzymgranulat,  
2,1 % Bleichaktivator-Granulat,  
2,1 % Schauminhibitor-Granulat,  
0,2 % Parfümöl,

20

23,6 % Additiv gemäß Beispiel 2  
ergab eine Einspültestnote von A3.

### Ansprüche

25

1. Körniges, nichtionische Tenside enthaltendes Additiv für körnige Wasch- und Reinigungsmittel mit verbessertem Einspülverhalten, bestehend aus einem granularen Adsorptionsmittel (I) und daran adsorbierten nichtionischen Tensiden (II), wobei die Komponente (I) die folgende auf wasserfreie Substanz bezogene Zusammensetzung aufweist:

30

- (a) 50 bis 75 Gew.-% feinkristalliner Zeolith,
- (b) 2 bis 10 Gew.-% eines Schichtsilikates,
- (c) 2,5 bis 10 Gew.-% des Natriumsalzes einer (co-)polymeren Carbonsäure,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat,
- (e) 0 bis 3 Gew.-% eines organischen Tensides,
- (f) Rest Wasser und Minderbestandteile,

35

mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis von Adsorptionsmittel (I) zu nichtionischem Tensid (II) 2 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

40

2. Mittel nach Anspruch 1, worin die Komponente (I) eine mittlere Korngröße von 0,2 bis 20 mm aufweist, wobei der Anteil mit einer Korngröße von weniger als 0,05 mm als 2 Gewichtsprozent und der Anteil mit einer Korngröße von mehr als 2 mm nicht mehr als 5 Gew.-% und das Schüttgewicht des Waschmitteladditivs 500 bis 750 g/l beträgt.

45

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, worin (a), bezogen auf die Komponente (I), aus 60 bis 72 Gew.-%, berechnet als wasserfreie Substanz, an Zeolith vom Typ NaA besteht.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin (b) bezogen auf die Komponente (I) in Anteilen von 3 bis 7 Gew.-% vorliegt und aus Montmorillonit, Hectorit oder Saponit besteht.

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin (c), bezogen auf die Komponente (I), aus 3 bis 8 Gew.-% eines Natriumsalzes einer Polyacrylsäure bzw. eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren besteht.

50

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin der Anteil von (d), bezogen auf die Komponente (I), 0 bis 8 Gew.-% beträgt.

7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin das nichtionische Tensid (II) sich von Fettalkohole und Oxoalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen ableitet und 2 bis 25 Glykoethergruppen aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Suspension der in der Komponente (I) enthaltenen Inhaltsstoffe sprühtrocknet und das erhaltene Granulat mit nichtionischen Tensiden (II) imprägniert.

55

9. Verwendung eines Mittels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Mischungsbestandteil in granularen Wasch- und Reinigungsmitteln.

10. Verwendung nach Anspruch 9 in Anteilen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das fertige Gemisch als Mischungsbestandteil in granularen Wasch- und Reinigungsmitteln.