

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 745 119 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.12.1999 Patentblatt 1999/49

(51) Int Cl.⁶: **C11D 11/02**, C11D 17/06,
C11D 3/20

(21) Anmeldenummer: **95909694.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/00465

(22) Anmeldetag: **09.02.1995**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/22596 (24.08.1995 Gazette 1995/36)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SPRÜHGETROCKNETEN GRANULATEN

PROCESS OF PREPARING SPRAY-DRIED GRANULATES

PROCEDE DE PREPARATION DE GRANULES SECHEES PAR PULVERISATION

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

(30) Priorität: **18.02.1994 DE 4405125**
14.03.1994 DE 4408502

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.1996 Patentblatt 1996/49

(73) Patentinhaber: **Henkel-Ecolab GmbH & Co. OHG**
40554 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **WILMS, Elmar**
D-41541 Dormagen (DE)

- **MERZ, Thomas**
D-40723 Hilden (DE)
- **DE JONG, Chris**
NL-3432 Nieuwegein (NL)

(74) Vertreter: **Wacker, Manfred, Dr. et al**
Henkel KGaA,
TTP / Patentabteilung
40191 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 270 240 **EP-A- 0 337 523**
WO-A-89/12087 **WO-A-94/00544**

EP 0 745 119 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

[0001] Die Erfindung betrifft ein Sprühtrocknungsverfahren, durch das schwere Granulate hergestellt werden können, die sich als Wasch- oder Reinigungsmittel oder zum Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln eignen.

[0002] In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 120 492 werden spezielle sprühgetrocknete Granulate beschrieben, welche Schüttgewichte von mindestens 550 g/l bis zu 800 g/l ohne Nachbehandlung der Granulate erreichen, wobei unter Nachbehandlung das Besprühen der porösen Granulate mit beispielsweise nichtionischen Tensiden oder das Abpudern mit feinteiligen Pulvern, beispielsweise Zeolith-Pulvern, verstanden wird. Diese Granulate enthalten ethoxylierte Alkohole mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 3 bis 20 Ethylenoxidgruppen. Um ein derartig hohes Schüttgewicht zu erreichen, ist es essentiell, daß der Gehalt an Aniontensiden in diesen Granulaten weniger als 1 Gew.-% und der Gehalt an Seife weniger als 0,2 Gew.-% beträgt, da bereits geringe Mengen an derartigen Zusätzen bei der Sprühtrocknung zu einem Aufblähen der Granulate und damit zu einer Abnahme des erwünschten hohen Schüttgewichts sowie der Rieselfähigkeit führen. Die Granulate werden durch ein Verfahren hergestellt, bei dem ein Slurry mit einem Gehalt von 55 bis 35 Gew.-% Wasser (einschließlich des adsorptiv bzw. als Hydrat gebundenen Wassers) versprüht wird. Jedoch ist es bevorzugt, daß der Wassergehalt nicht unterhalb 42 Gew.-% liegt, da niedrigere Gehalte zu einer starken Viskositätserhöhung des Slurries führen und den Zusatz viskositätserniedrigender Mittel wie Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat erforderlich machen. Slurryviskositäten bis maximal 15000 mPas unter Betriebsbedingungen werden als akzeptabel angesehen.

[0003] Eine Aufgabe der Erfindung bestand darin, den Sprühtrocknungsprozeß energetisch günstiger zu gestalten oder eine Leistungssteigerung der Sprühtürme und damit eine Kapazitätssteigerung der vorhandenen Anlagen bei gleichbleibendem Energiebedarf zu erzielen. Dazu sollte es möglich sein, höherkonzentrierte Slurries zu versprühen. Diese Slurries durften jedoch nicht so hohe Viskositäten aufweisen, daß ein Versprühen nicht mehr möglich war. Außerdem sollte auf Zusätze wie Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat als übliche Mittel zur Viskositätserniedrigung verzichtet werden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, daß Granulate bereitgestellt werden sollten, welche anionische Tenside in Mengen von mindestens 1 Gew.-% sowie gegebenenfalls zusätzlich Seifen in Mengen von mindestens 0,2 Gew.-% enthalten und ein für sprühgetrocknete Produkte ohne Nachbehandlung durch mechanische und/oder chemische Bearbeitung erhöhtes Schüttgewicht aufweisen.

[0004] Es wurde nun gefunden, daß konzentriertere Slurries in herkömmlichen Sprühtürmen versprüht werden können, wenn sie bestimmte zusätzliche Stoffe ent-

halten, die aber bereits bekannte Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind und dort insbesondere als Cobuilder eingesetzt werden.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von sprühgetrockneten Granulaten, welche insbesondere für Wasch- oder Reinigungsmittel oder als Komponente hierfür eingesetzt werden können, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Sprühtrocknung ein Slurry eingesetzt wird, der weniger als 40 Gew.-% Wasser, dafür aber anionische Tenside in Mengen von mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, sowie Zuckersäuren bzw. Salze von Zuckersäuren enthält und eine Viskosität von maximal 15000 mPas (unter Betriebsbedingungen) aufweist.

[0006] Bevorzugt hergestellte Granulate weisen dabei ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l, vorzugsweise von 650 bis 1000 g/l und insbesondere von mindestens 700 g/l auf. Wenn im Rahmen dieser Erfindung von sprühgetrockneten Granulaten mit hohen Schüttgewichten, insbesondere mit Schüttgewichten von mindestens 700 g/l, gesprochen wird, so werden diese Granulate ausschließlich durch einen Sprühtrocknungsprozeß hergestellt. Nachbehandlungen wie Imprägnierungen mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise Niotensiden, Abpuderungen mit feinteiligen Pulvern oder Einsatz der Granulate in gegebenenfalls weiter verdichtend wirkenden Misch- und/oder Granulations- bzw. Extrusionsverfahren werden dabei nicht ausgeschlossen, sind jedoch nicht erfindungswesentlich. Die Angaben zu den Schüttgewichten beziehen sich somit immer auf die durch Sprühtrocknung erhaltenen Basisgranulate.

[0007] Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Granulate an Aniontensiden wie üblichen Alkylbenzolsulfonaten und/oder Alkyl(ether)sulfaten beträgt vorzugsweise 1,5 bis 10 Gew.-%. Zusätzlich können die Granulate auch noch Seifen in Mengen von mindestens 0,2 Gew.-% enthalten. Bevorzugte Granulate enthalten dabei zusätzlich etwa 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere bis 10 Gew.-% an Fettsäureseifen bzw. natürlichen Fettsäureseifengemischen.

[0008] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Die biologisch gut abbaubaren Alkansulfonate werden aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit an-

schließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen. Die Sulfonatgruppe ist dabei über die gesamte Kohlenstoffkette statistisch verteilt, wobei die sekundären Alkansulfonate überwiegen. Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0009] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{16} - C_{18} -Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C_{16} - C_{18} -Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C_{12} - C_{14} -Fettalkylsulfaten oder C_{12} - C_{18} -Fettalkylsulfaten mit C_{16} - C_{18} -Fettalkylsulfaten und insbesondere C_{12} - C_{16} -Fettalkylsulfaten mit C_{16} - C_{18} -Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C_{16} bis C_{22} eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfurierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18} bestehenden sulfurierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol^(R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7 - C_{21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9 - C_{11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12} - C_{18} -Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0010] Als Seifen eignen sich insbesondere gesättig-

te Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} - C_{24} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

[0011] Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0012] Als Zuckersäuren bzw. Salze von Zuckersäuren enthalten die Mittel vorzugsweise Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jedes Kohlenstoffatom, welches keine Carboxylgruppe oder Ketogruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweist, und/oder Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und Salzen. Dabei bilden Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze, welche eine Ketogruppe pro Molekül aufweisen, vorzugsweise Lactone. Bevorzugte Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze sind solche, die 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und an jedem Kohlenstoffatom, das keine Carboxylgruppe oder Ketogruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweisen. Insbesondere sind dabei Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. und Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 4 Kohlenstoffatomen und 3 Hydroxy-Gruppen, mit 5 Kohlenstoffatomen und 4 Hydroxygruppen und mit 6 Kohlenstoffatomen und 4 oder 5 Hydroxy-Gruppen bevorzugt. Besonders vorteilhafte Eigenschaften weisen Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 6 Kohlenstoffatomen und 5 Hydroxy-Gruppen, wie D-Gluconsäure (auch Maltonsäure oder Dextronsäure genannt) bzw. deren Salze, und Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 6 Kohlenstoffatomen, einer Ketogruppe und 4 Hydroxy-Gruppen, wie L-Ascorbinsäure, die als Lacton vorliegt, und L-Ascorbinsäuresalze auf. Dabei können auch Mischungen der Säuren und/oder der Salze eingesetzt werden, letztere vorzugsweise in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze. Weiterhin bevorzugt sind jedoch auch Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze, welche 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und an jedem Kohlenstoffatom, das keine Carboxylgruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweisen. Insbesondere sind dabei also Polyhydroxydicarbonsäuren und Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 Kohlenstoffatomen und 2 Hydroxy-Gruppen, wie Weinsäure und Weinsäuresalze, und mit 6 Kohlenstoffatomen und 4 Hydroxy-Gruppen,

wie Galactarsäure (auch Mucinsäure oder Schleimsäure genannt) und Galactarsäuresalze sowie Glucarsäure (auch Saccharinsäure genannt) und Glucarsäuresalze, bevorzugt. Dabei können auch Mischungen der Säuren, der Monosalze und/oder der Disalze eingesetzt werden. Die Salze werden vorzugsweise als Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt. Zu den besonders vorteilhaften Polyhydroxydicarbonsäuresalzen gehören daher die Mononatriumsalze und Dinatriumsalze sowie die Monokalium- und Dikaliumsalze der Weinsäure, der Galactarsäure und der D-Glucarsäure.

[0013] Der Gehalt der sprühgetrockneten Granulate an Zuckersäuren und vorzugsweise an den Salzen der Zuckersäuren beträgt dabei vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden dabei sprühgetrocknete Granulate hergestellt, welche 1 bis 10 Gew.-% und vorteilhafterweise 2 bis 5 Gew.-% Gluconsäure, Gluconat oder Mischungen aus diesen enthalten.

[0014] Die erfindungsgemäß hergestellten Granulate können noch weitere Inhaltsstoffe enthalten, die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln, die entweder im Haushalt oder im gewerblichen Bereich eingesetzt werden können, verwendet werden. Neben den anionischen Tensiden können die Granulate auch nichtionische Tenside enthalten. Ihr Gehalt beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 25 Gew.-%. In Granulaten, welche mehr als 10 Gew.-% an Aniontensiden und Seifen enthalten, beträgt der Gehalt an nichtionischen vorteilhafterweise bis 20 Gew.-%. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise flüssige ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 24 C-Atomen, insbesondere 8 bis 18 C-Atomen, und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen bevorzugt, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Weitere bevorzugte Niotenside sind dabei insbesondere Talgfettalkohole mit bis zu 80 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 11 EO, 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Aufgrund des bekannten Pluming-Problems bei der Sprühtrocknung von ethoxylierten Alkoholen, welches durch die Wasser-

dampflichkeit von nicht-umgesetzten Alkohol und niedrigethoxylierten Alkoholen hervorgerufen wird, enthalten die bevorzugt eingesetzten ethoxylierten Fettalkohole mindestens durchschnittlich 5 EO-Gruppen im Molekül. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen aus demselben Grund auch eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Insbesondere bevorzugt werden Talgfettalkohole oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 5 bis 25 EO, vorzugsweise Mischungen aus Alkoholen mit 5 EO und/oder 7 EO und 25 EO oder Mischungen aus Alkoholen mit 5 EO und 14 EO.

[0015] Geeignete alkoxylierte Alkohole können auch propoxyliert oder sowohl ethoxyliert als auch propoxyliert sein. Im Rahmen dieser Erfindung sind jedoch die nur ethoxylierten Alkohole aufgrund der besseren resultierenden Produkteigenschaften bevorzugt. Der Gehalt der Granulate an ethoxylierten Alkoholen, insbesondere an Talgfettalkoholen mit 5 bis 25 EO, beträgt insbesondere 10 bis 15 Gew.-%.

[0016] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0017] Bevorzugt hergestellte Granulate enthalten dabei vorzugsweise noch anorganische oder anorganische und organische Buildersubstanzen. Zu den anorganischen Buildersubstanzen zählen dabei in erster Linie Phosphate, insbesondere die bekannten Triphosphate und Zeolith.

[0018] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX, Zeolith P sowie Mischungen aus NaA, NaX und gegebenenfalls P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver, vorteilhafterweise aber auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0019] Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für den Zeolith sind Schichtsilikate natürlichen und synthe-

tischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite.

[0020] Der Gehalt der sprühgetrockneten Granulate an Phosphaten und/oder Zeolith beträgt dabei vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 25 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, wobei geringere Mengen zwischen 20 und 25 Gew.-% insbesondere dann vorteilhaft sein können, wenn Phosphate und Zeolithe eingesetzt werden.

[0021] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen, die zusätzlich zu den Zuckersäuren bzw. deren Salzen eingesetzt werden können, sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Mischungen aus diesen. Dabei ist zu beachten, daß diese üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Polycarboxylate, insbesondere Citronensäure bzw. Citrat, weder die gewünschte Viskositätsniedrigung des zu versprühenden Slurries noch die gewünschte Schüttgewichtserhöhung der sprühgetrockneten Granulate bewirkt.

[0022] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Terpolymere, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate gemäß DE-A-4300 772 oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate gemäß DE-C-42 21 381 enthalten.

[0023] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und

mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0024] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Granulate sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Granulate an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%, wenn die Granulate im Haushalt verwendet werden sollen, und kann im gewerblichen Bereich auf vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 45 Gew.-% ansteigen. Der Gehalt der Granulate an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%, wobei in zeolithhaltigen Granulaten Silikatmengen von maximal 3 Gew.-% bevorzugt sind.

[0025] Nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 19 578.4 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

[0026] Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, die in den Granulaten enthalten sein können, zählen Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

[0027] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen.

[0028] Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

[0029] Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Oxidasen und Peroxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0030] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

[0031] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Es wurde gefunden, daß einheitlich weiße Granulate erhalten werden, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis

10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux^(R) (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die sprühgetrockneten Granulate jedoch ohne Bleichmittel, Bleichaktivator und Enzyme sowie gegebenenfalls ohne Schauminhibitor hergestellt. Diese an sich üblichen Inhaltsstoffe von Haushaltswaschmitteln können vorzugsweise nachträglich entweder als Rohstoff oder in einer vorkonfektionierten Verarbeitungsform (Compound) mit den sprühgetrockneten Granulaten vermischt werden.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die sprühgetrockneten Granulate als Basisgranulate zur Herstellung von Waschmitteln für den gewerblichen Bereich eingesetzt. Sie können dabei beispielsweise mit alkalischen Stoffen wie Metasilikat vermischt werden.

[0034] Der Anteil des sprühgetrockneten Granulats in Waschmitteln für den Haushalt oder für den gewerblichen Bereich beträgt dabei vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% und insbesondere 50 bis 85 Gew.-%.

[0035] Die Herstellung der Granulate erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren über die Sprühtrocknung eines Slurries, der weniger als 40 Gew.-% Wasser, dafür aber anionische Tenside in Mengen von mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, sowie Zuckersäuren bzw. Salze von Zuckersäuren enthält, wobei die Viskosität des Slurries unter den Betriebsbedingungen nicht oberhalb 15000 mPas liegen soll, um ein sicheres Verarbeiten des Slurries im Turm zu ermöglichen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich und daher auch bevorzugt, den Wassergehalt des Slurries weiter zu senken. So sind Wassergehalte von maximal 35 Gew.-% bevorzugt. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden dabei solche Slurries bevorzugt eingesetzt, die unter den Betriebsbedingungen eine Viskosität unterhalb 12000 mPas und insbesondere unterhalb 10000 mPas aufweisen. Derartige Slurries werden erhalten, wenn sie erfindungsgemäß Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. deren Salze, Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. deren Salze oder Mischungen aus diesen Mono- und/oder Di-Verbindungen wie oben angegeben in den angegebenen Mengen enthalten. Dabei ist jedoch der Einsatz der Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. der Polyhydroxymonocarbonsäuresalze und insbesondere der Einsatz von Gluconsäure und vorteilhafterweise von Gluconat bevorzugt. Die Zuckersäuren und insbesondere die Salze der Zuckersäuren können in fester Form oder in Form einer wäßrigen Lösung, beispielsweise in Form einer 60 bis 80 Gew.-%igen wäßrigen Lösung in den Slurry eingearbeitet werden. Der sprühzutrocknende Slurry enthält vorteilhafterweise 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% Gluconsäure, Gluconat oder Mischungen aus diesen, jeweils bezogen auf die sprühgetrockneten Granulate.

[0036] Die Schüttgewichte der so hergestellten Granulate können in einem breiten Rahmen variieren. Der Fachmann weiß, welche Parameteränderungen im Sprühtrocknungsprozeß zu leichteren und welche zu schwereren Granulaten führen. So können beispielsweise Granulate mit einem Schüttgewicht auch unterhalb von 550 g/l hergestellt werden. Bevorzugt ist es jedoch, daß in diesem Sprühtrocknungsverfahren Schüttgewichte von mindestens 550 g/l, vorzugsweise von mindestens 600 g/l und insbesondere von 650 bis 1000 g/l eingestellt werden, wobei diese Schüttgewichte ohne weiteres in herkömmlichen Sprühtürmen erreicht werden können.

[0037] Dieses Verfahren löst dabei nicht nur die Aufgaben, einmal die Leistungen und Kapazitäten der Sprühtürme bei gleichbleibendem Energiebedarf zu erhöhen (es sind Leistungssteigerungen von 20 % und darüber möglich) und zum anderen die Verarbeitbarkeit hochkonzentrierter Slurries sicherzustellen (Aufkonzentration gegenüber dem Stand der Technik um 10 % und mehr möglich), sondern im Falle der Sprühtrocknung von Tripolyphosphat-haltigen Granulaten wird auch ein höherer Phosphaterhaltungsgrad erreicht. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß Slurries, die ohne Polycarboxylatgehalt nicht versprüht werden können, da es zu Phasentrennungen kommt, und bei denen auch der Zusatz von Citrat keine Ausbildung einer homogenen Phase bewirkt, durch den Zusatz der Zuckersäuren bzw. von deren Salzen nun homogen werden und sich somit versprühen lassen.

Beispiele:

Beispiele M1/1:

[0038] Es wurde ein Granulat M1/1 der unten angegebenen Zusammensetzung mittels Sprühtrocknung hergestellt:

Talgfettalkohol mit 5 EO 6 Gew.-%
 Talgfettalkohol mit 14 EO 6 Gew.-%
 Alkylbenzolsulfonat 6 Gew.-%
 Natriumcarbonat 37 Gew.-%
 Natriumtripolyphosphat 30 Gew.-%
 Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 1:3,0) 4 Gew.-%
 Carboxymethylcellulose (CMC) und Methylcellulose (MC) 0,9 Gew.-%
 Optischer Aufheller 0,2 Gew.-%
 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) 0,3 Gew.-%
 Wasser und Salz aus Lösungen Rest zu 100 Gew.-%

[0039] Die Konzentration des versprühten Slurries betrug 75,7 Gew.-%, die Viskosität unter Betriebsbedingungen 7400 mPas. Das erzielte Schüttgewicht betrug 600 g/l.

Beispiel M1/2:

[0040] Das Beispiel M1/1 wurde wiederholt, wobei die Betriebsbedingungen des Sprühturms gleich blieben und 2 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat in fester Form (100 Gew.-%ig) im Austausch gegen Natriumcarbonat eingesetzt wurden. Die Slurry-Konzentration wurde auf 76,2 Gew.-% erhöht, die Viskosität sank auf 5000 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate M1/2 betrug 647 g/l.

Beispiel M1/3:

[0041] Das Beispiel M1/2 wurde bei einer Slurry-Konzentration von 79,7 Gew.-% wiederholt. Die Viskosität des Slurries lag unterhalb 10000 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate M1/3 betrug 730 g/l.

Beispiel M2:

[0042] In analoger Weise zu den Beispielen M1/1 bis M1/3 wurde ein Slurry versprüht, welcher 8,5 Gew.-% C_{12} - C_{18} -Fettsäureseife und 2,2 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, jeweils bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, enthielt, wobei der Anteil an nichtionischen Tensiden auf 7 Gew.-% gesenkt worden war. Die Viskosität eines 60 Gew.-%igen Slurries lag oberhalb 20000 mPas. Es fand eine Phasentrennung statt, so daß die Viskositätsmessungen fraglich erschienen. Durch die Zugabe von 2 Gew.-% Natriumcitrat, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, das im Austausch gegen Natriumcarbonat eingesetzt wurde, konnte keine Aufhebung der Phasentrennung erwirkt werden.

[0043] Wurden statt Natriumcitrat Natriumgluconat in derselben Weise wie oben angegeben zugegeben, so sank die Viskosität des Slurries auf 6500 mPas. Es lag ein phasenstabiler Slurry vor, der versprüht werden konnte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von sprühgetrockneten Granulaten, welche insbesondere für Wasch- oder Reinigungsmittel oder als Komponente hierfür eingesetzt werden können, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Sprühtrocknung ein Slurry eingesetzt wird, der weniger als 40 Gew.-% Wasser, dafür aber anionische Tenside in Mengen von mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, sowie Zuckersäuren bzw. Salze von Zuckersäuren enthält und eine Viskosität von maximal 15000 mPas (unter Betriebsbedingungen) aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

net, daß ein Slurry eingesetzt wird, welcher Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 3 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen und/oder Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und Salzen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Slurry eingesetzt wird, welcher 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die sprühgetrockneten Granulate, Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält, wobei jedes Kohlenstoffatom, welches keine Carboxylgruppe oder Ketogruppe trägt, eine Hydroxygruppe aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Slurry eingesetzt wird, welcher 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% Gluconsäure, Gluconat oder Mischungen aus diesen, jeweils bezogen auf die sprühgetrockneten Granulate, enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l und vorzugsweise von 650 bis 1000 g/l eingestellt wird.

Claims

1. A process for the production of spray-dried granules which may be used in particular for detergents or as a detergent component, characterized in that a slurry which contains less than 40% by weight of water but at least 1% by weight, based on the spray-dried granules, of anionic surfactants and also sugar acids or salts thereof and which has a viscosity of at most 15,000 mPas (under operating conditions) is used for spray drying.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that a slurry containing polyhydroxymonocarboxylic acids or polyhydroxymonocarboxylic acid salts containing 4 to 6 carbon atoms and at least 3 hydroxy groups per molecule or mixtures of these acids and/or salts and/or polyhydroxydicarboxylic acids or polyhydroxydicarboxylic acid salts containing 4 to 6 carbon atoms and at least 2 hydroxy groups per molecule or mixtures of these acids and salts is used.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that a slurry containing 0.2 to 20% by weight, based on the spray-dried granules, of polyhydroxymonocarboxylic acids or polyhydroxymonocarboxylic acid salts containing 4 to 6 carbon atoms, each carbon atom without a carboxyl group or keto group containing a hydroxy group, is used.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that a slurry containing 0.5 to 15% by weight, preferably 1 to 10% by weight and more preferably 2 to 5% by weight of gluconic acid, gluconate or mixtures thereof, based on the spray-dried granules, is used.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that a bulk density of at least 600 g/l and preferably in the range from 650 to 1,000 g/l is adjusted.

Revendications

1. Procédé de production de granulés séchés par pulvérisation, que l'on peut utiliser en particulier pour les détergents et produits de nettoyage ou comme composants de tels produits, caractérisé en ce que dans le séchage par pulvérisation on utilise une bouillie qui contient moins de 40 % en poids d'eau, mais pour cela des agents tensioactifs anioniques à des quantités d'au moins 1 % en poids, par rapport au granulé séché par pulvérisation, ainsi que des acides sacchariques ou selon les cas des sels d'acides sacchariques, et qui présentent une viscosité d'au maximum 15 000 mPa.s (dans les conditions de fonctionnement).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une bouillie qui contient des acides polyhydroxy monocarboxyliques ou selon les cas des sels d'acides polyhydroxy monocarboxyliques avec de 4 à 6 atomes de carbone et au moins 3 groupe hydroxy par molécule ou des mélanges de ces acides et/ou sels et/ou des acides polyhydroxy dicarboxyliques ou selon les cas les sels d'acides polyhydroxydicarboxyliques avec de 4 à 6 atomes de carbone et au moins deux groupes hydroxy par molécule ou des mélanges de ces acides et sels.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise une bouillie qui contient de 0,2 à 20 % en poids, par rapport aux granulés séchés par pulvérisation, d'acides polyhydroxy monocarboxyliques ou selon les cas de sels d'acides polyhydroxy monocarboxyliques avec de 4 à 6 atomes de carbone,

où chaque atome de carbone qui ne porte pas de groupe carboxyle ou de groupe céto présente un groupe hydroxy.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'
on utilise une bouillie qui contient de 0,5 à 15 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids, et en particulier de 2 à 5 % en poids d'acide gluconique, de gluconate ou de mélange de ces corps, toujours par rapport aux granulés séchés par pulvérisation. 5 10
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'
on règle une densité apparente d'au moins 600 g/l et de préférence de 650 à 1000 g/l. 15

20

25

30

35

40

45

50

55