

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 753 568 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
15.01.1997 Patentblatt 1997/03

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/12**, C11D 3/10

(21) Anmeldenummer: 96109246.7

(22) Anmeldetag: 10.06.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 11.07.1995 DE 19525197

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Schimmel, Günther, Dr.  
50374 Erftstadt-Gymnich (DE)
- Tapper, Alexander, Dr.  
41239 Mönchengladbach (DE)
- Thewes, Volker  
40789 Monheim (DE)

### (54) Granularer Waschmittelbuilder

(57) Die Erfindung betrifft einen granularen Waschmittelbuilder in Form eines Cogranulates aus einem Gemisch von Natriumhydrogencarbonat und kristallinen Schichtsilikaten der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) der granulare Waschmittelbuilder 5 bis 50 Gew.% kristallines Schichtsilikat und 50 bis 95 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat enthält;
- b) einen pH-Wert von  $\leq 10$  in 1%-iger Lösung in destilliertem Wasser aufweist;
- c) ein Calciumbindevermögen von  $\geq 150$  mg Ca/g (30° dH) und ein Magnesiumbindevermögen von  $\geq 4$  mg Mg/g (3° dH) aufweist und
- d) ein Schüttgewicht von  $\geq 850$  g/l aufweist.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines solchen granularen Waschmittelbuilders sowie seine Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln.

**EP 0 753 568 A2**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen granularen Waschmittelbuilder in Form eines Cogrulates aus einem Gemisch von Natriumhydrogencarbonat und kristallinen Schichtsilikaten der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

Aus ökologischen Gründen werden in Wasch- und Reinigungsmitteln auf Phosphaten basierende Builder, insbesondere Alkalitriphosphosphate wie etwa Natriumtripolyphosphat, durch neue Buildersysteme verdrängt, die in der Regel aus einem synthetischen, kristallinen Alumosilikat (beispielsweise Zeolith A), einer Alkaliquelle (beispielsweise Soda) sowie mindestens einem Cobuilder bestehen. Als Cobuilder werden einzeln oder in Kombination miteinander oder auch in Kombination mit anderen Substanzen üblicherweise Nitrotriessigsäure oder deren Salze, Phosphonate und auch Polycarboxylate, insbesondere solche auf Basis von Acryl- und/oder Maleinsäure, verwendet.

Nachteilig ist bei den genannten Cobuildern ihre negative ökologische Beurteilung. So sind die heute vielfach eingesetzten Polycarboxylate biologisch nicht abbaubar.

Aus diesem Grunde sind im Stand der Technik mehrfach Versuche unternommen worden, zu einem überwiegend anorganischen Buildersystem zu gelangen.

Aus der EP-0 425 428 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten mit Schichtstruktur bekannt, bei welchem amorphes Natriumsilikat mit einem Wassergehalt von 15 bis 23 Gew.-% in einem Drehrohrofen bei Temperaturen von 500 bis 850° C calciniert wird, das Calcinat nach Brechen und Mahlen einem Walzerkompaktierer zugeführt und dann die erhaltenen Schulpen nach Vorzerkleinern und Absieben zu einem Granulat mit einem Schüttgewicht von 700 bis 1000 g/l verarbeitet werden.

Die DE-A-43 30 868 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von verdichteten, körnigen Natriumsilikaten, bei dem man das Natriumsilikat mit einem mittleren Korndurchmesser von  $< 500 \mu\text{m}$  zunächst mit einem seine Härte erhöhenden Material vermischt, bevor man es durch Kompaktieren, Zerkleinern und Absieben in ein Preßgranulat mit Korngrößen von 0,1 bis 5 mm überführt.

Die EP-A-0 164 514 beschreibt die Verwendung von kristallinen Natriumsilikaten zur Enthärtung von Wasser, welches Calcium- und/oder Magnesiumionen enthält.

Aus der EP-A-0 563 631 sind in Wasser leicht zerfallende Cogrulate mit hoher Schüttdichte aus Alumosilikaten und kristallinen Natriumsilikaten mit Schichtstruktur, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung bekannt.

Nachteilig ist bei allen alumosilikathaltigen Waschmittelformulierungen die Wasserunlöslichkeit der Alumosilikate, welche unter anderem eine erhöhte Klärschlammbelastung verursacht. Es ist weiterhin nachteilig, daß sich während der Verarbeitung von Alumosilikaten oder im Laufe ihrer Anwendung größere Agglomerate bilden können, so daß der Einsatz von Cobuildern nötig ist, um die Alumosilikate in eine Suspension feiner Primärteilchen zu zerteilen, da Agglomerate von Alumosilikaten - speziell von Zeolith A - von sich aus keine Zerfallstendenz in die Primärteilchen aufweisen.

Die im vorgenannten Stand der Technik beschriebenen Granulate weisen eine prinzipiell zufriedenstellende Enthärtung von Wasser auf, wobei es vorteilhaft wäre, eine weiter erhöhte wasserenthärtende Wirkung realisieren zu können, damit anionische Tenside ihre Wirksamkeit stärker entfalten können.

Waschmittelformulierungen, wie sie etwa in der PCT/WO 92/18594 beschrieben sind, weisen in 1%-iger Lösung in destilliertem Wasser bei 20 °C einen pH-Wert von 10 bis 11 auf. Waschmittelbuilderformulierungen, die u.a. als Alkaliquelle Natriumcarbonat (Soda) enthalten, weisen von sich aus einen Eigen-pH-Wert von  $> 10$  auf. Alkalireduzierte Waschmittel dagegen benötigen andere Builder oder Builderkombinationen, in denen es wünschenswert wäre, wenn die Builderformulierungen einen Eigen-pH-Wert im Bereich von  $\leq 10$  aufweisen. Ein niedriger pH-Wert trägt erheblich zur Schonung von empfindlichen Geweben während des Waschvorgangs bei.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Substanzen auf anorganischer Basis anzugeben, welche bei hoher Schüttdichte in Wasser leicht in die Primärteilchen zerfallen, deren Eigen-pH-Wert im Bereich  $\leq 10$  liegen, welche eine erhöhte wasserenthärtende Wirkung aufweisen, und die durch ihre Wasserlöslichkeit die Klärschlammbelastung reduzieren.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein granularer Waschmittelbuilder in Form eines Cogrulates aus einem Gemisch von Natriumhydrogencarbonat und kristallinen Schichtsilikaten der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) der granulare Waschmittelbuilder 5 bis 50 Gew.% kristallines Schichtsilikat und 50 bis 95 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat enthält;
- b) einen pH-Wert von  $\leq 10$  in 1%-iger Lösung in destilliertem Wasser aufweist;
- c) ein Calciumbindevermögen von  $\geq 150 \text{ mg Ca/g}$  (30° dH) und ein Magnesiumbindevermögen von  $\geq 4 \text{ mg Mg/g}$  (3° dH) aufweist und
- d) ein Schüttgewicht von  $\geq 850 \text{ g/l}$  aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Cogranulate ein stark erhöhtes Calcium- und Magnesiumbindevermögen in Form eines Synergismus aufweisen (Abb. 1 und 2). Der Synergismus zeigt sich darin, daß die gefundenen Werte für das Calcium- und Magnesiumbindevermögen von den berechneten Calcium- und Magnesiumbindevermögen der Mischungslinie abweichen. Theoretisch mußte erwartet werden, daß die Calcium- und Magnesiumbindevermögen der Cogranulate im günstigsten Fall der nachfolgenden Berechnungsformel (Berechnung der Mischungslinie) gehorchen (SKS-6 steht für Schichtsilikat):

$$x \text{ BV} = x \text{ BV (SKS-6}^{\text{®}}\text{-Granulat 100\%)} * w(\text{SKS-6}^{\text{®}}) + x \text{ BV (NaHCO}_3\text{-Granulat 100\%)} * w(\text{NaHCO}_3)$$

10  $x =$  Ca oder Mg  
 $w =$  Massenanteil im Cogranulat

Bevorzugt weist der granulare Waschmittelbuilder ein Schüttgewicht von  $\geq 900$  g/l auf.

15 Der Grad der Abreaktion zwischen kristallinem Schichtsilikat und Natriumhydrogencarbonat beträgt bevorzugt zwischen 5 und 60%.

Die Natriumsilikate im erfindungsgemäßen granularen Waschmittelbuilder weisen bevorzugt ein  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von (1,9 bis 2,1): 1 auf.

20 Die vorliegende Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines granularen Waschmittelbuilders in Form eines Cogranulates aus einem Gemisch von Natriumhydrogencarbonat und kristallinen Schichtsilikaten der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} * y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Natriumhydrogencarbonat und Natriumsilikat in Pulverform miteinander vermischt; daß man das Gemisch einer Zone zuführt, in welcher es zwischen zwei sich zueinander im entgegengesetzten Sinn drehenden Walzen unter Druck zu einem Festkörper (Schulpen) kompaktiert wird; daß man den Festkörper zerkleinert; und daß man schließlich die gewünschten Korngrößen vom Über- und

25 Unterkorn abtrennt.

Bevorzugt entspricht bei dem vorgenannten Verfahren der Druck der Walzen einer Linienpreßkraft  $> 20$  kN/cm bei 200 mm Walzendurchmesser.

Die Schulpen weisen bevorzugt eine Temperatur von  $\leq 70$  °C auf.

30 Die in den Cogranulaten gemäß der Erfindung enthaltenen kristallinen Natriumdisilikate mit Schichtstruktur ( $\delta$ -Natriumdisilikat ist als ein Handelsprodukt der Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland, unter der Bezeichnung SKS-6<sup>®</sup> im Handel erhältlich) sind langsam wasserlöslich, wodurch eine Schlammablagerung der Kläranlagen erreicht wird.

Da die Sprengwirkung der in den Cogranulaten gemäß der Erfindung enthaltenen kristallinen Natriumdisilikate beträchtlich ist, genügen im Cogranulat bereits kleine Mengen SKS-6<sup>®</sup>, damit die Cogranulate in Wasser leicht in die Primärteilchen zerfallen und Agglomerate bzw. Kompaktate suspendiert werden.

35 Aufgrund der Wasserlöslichkeit der in den erfindungsgemäßen Cogranulaten enthaltenen kristallinen Natriumsilikate kann in der Wasch- bzw. Reinigungsmittelformulierung die Komponente Soda gegebenenfalls ganz entfallen, da die kristallinen Natriumdisilikate ein Alkalilieferant sind.

Bei der Kompaktierung wird beobachtet, daß ein Temperaturunterschied zwischen der Temperatur der Ausgangspulvermischung und der Schulpentemperatur von mind. 25° C besteht. Diese Temperaturerhöhung läßt sich dadurch erklären, daß durch eine teilweise stattfindende Abreaktion zwischen den Granulierkomponenten Wärme frei wird. Über die Bestimmung des weiter hinten beschriebenen Erhaltungsgrades kann geschlossen werden, daß dieser Abreaktionsgrad bei der Verwendung von SKS-6 und Natriumhydrogencarbonat zwischen 5 bis 60 % liegt.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung des erfindungsgemäßen granularen Waschmittelbuilders in Wasch- und Reinigungsmitteln.

45 Bevorzugt enthalten die vorgenannten Wasch- und Reinigungsmittel 3 bis 60 Gew.-% des granularen Waschmittelbuilders.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können zusätzlich noch andere Waschmittelbuilder und andere Waschmittelhilfsstoffe enthalten.

50 Bei den anderen Waschmittelbuildern handelt es sich bevorzugt um Natriumtripolyphosphat, Zeolith A, Zeolith P, amorphe Silikate, Wasserglas und/oder Alkalimetallcarbonate.

Bei den anderen Waschmittelinhaltsstoffen handelt es sich bevorzugt um Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Enzyme, Polycarboxylate und/oder carboxylhaltige Cobuilder.

Die Analysendaten der erfindungsgemäßen Cogranulate wurden anhand der folgenden Prüfmethode ermittelt.

55 Mittlerer Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ )

Die Teilchengrößenverteilung wird anhand einer 50 Gramm-Probe durch Siebanalyse (verwendeter Apparat: RETSCH VIBRATONIC) ermittelt und daraus der mittlere Teilchendurchmesser über eine graphische Auswertung bestimmt.

Zerfallskinetik

Die zu untersuchenden Granulate werden in der Probenvorbereitung über ein Sieb (710 µm) abgeseibt. Mit dem Unterkorn wird die Zerfallskinetik in Wasser (18° dH) zeitabhängig mit einem MICROTRAC Series 9200 (Fa. Leeds & Nothrup GmbH) bestimmt.

Schüttdichte

Zur Bestimmung der Schüttdichte wird ein Gerät eingesetzt, das den Anforderungen nach DIN 53466 entspricht. Es wird die Masse in Gramm ermittelt, die das Volumen von einem Milliliter unter festgelegten Bedingungen einnimmt. Das Verfahren ist anwendbar auf frei fließende Pulver, sowie Substanzen die in Granulatform vorliegen. Nach folgender Formel wird dann die Schüttdichte berechnet:

$$\text{Schüttdichte} = (m_p - m_0) / V$$

wobei folgende Abkürzungen gelten:

- $m_0$  = Masse des leeren Meßbechers in Gramm
- $m_p$  = Masse des mit Produkt gefüllten Meßbechers in Gramm
- $V$  = Volumen des Meßbechers in Milliliter

pH-Wert

Die Messung des pH-Wertes erfolgt in 1%-iger Lösung in destilliertem Wasser bei 20° C mit einem digitalen pH-Meter CG 840 der Firma SCHOTT.

Erhaltungsgrad

Im Verlauf der Kompaktierung kann es zwischen den Granulierkomponenten zu einer mehr oder weniger ausgeprägten chemischen Reaktion kommen. Der Erhaltungsgrad gibt Aufschluß darüber, wieviel Prozent der Ausgangskomponenten in nicht abreagierter Form nebeneinander vorliegen. Es wird die Temperaturerhöhung bestimmt, die durch die ablaufende Neutralisation freiwerdende Wärmemenge und der entsprechenden Lösungswärme erreicht wird, wenn in 100 Gramm destillierten Wasser 25 Gramm der zu messenden Cogranulatprobe hinzugegeben werden. Bezogen wird der Erhaltungsgrad auf die Temperaturerhöhung des Nullwertes, die erreicht wird, wenn statt des Cogranulats nur eine entsprechende physikalische Mischung der Ausgangskomponenten bei der Bestimmung eingesetzt wird. Der Erhaltungsgrad wird wie folgt berechnet:

$$\text{Erhaltungsgrad [\%]} = \frac{\text{Temperaturdifferenz des Cogranulats} * 100\%}{\text{Temperaturdifferenz des Nullwertes}}$$

Calciumbindevermögen

15 Gramm bzw. 30 Gramm einer Calciumlösung (131,17 g CaCl<sub>2</sub> \*2H<sub>2</sub>O werden in destillierten Wasser gelöst und auf 5000 ml aufgefüllt) werden mit destilliertem Wasser auf 999 Gramm aufgefüllt. Es resultiert eine Lösung mit 15° bzw. 30° dH. Die Lösung wird in einem Wasserbadthermostat (Fa. ERWEKA) unter Rühren auf 20° C gehalten und mit 1 Gramm der zu messenden Cogranulatprobe versetzt. Mit einem automatischen Titrator (Fa. SCHOTT) wird die Lösung 10 Minuten bei 20° C unter intensivem Rühren konstant auf pH= 10 gehalten. Anschließend wird die Probe über einen Faltenfilter (Ederol 12) abfiltriert. Enthält die zu untersuchende Probe Carbonat, muß daß Filtrat aufgrund möglicher Nachfällungen mit HCl stark sauer gestellt werden (pH < 2,5), damit das überschüssige Carbonat in Form von CO<sub>2</sub> durch Rühren aus dem Filtrat entfernt werden kann. Anschließend wird das im Filtrat verbliebene Calcium komplexometrisch bestimmt. Durch Differenzbildung mit dem ursprünglichen Calcium-Gehalt wurde das Calciumbindevermögen, allgemein als KBV-Wert bezeichnet, berechnet.

Magnesiumbindevermögen

50 Gramm einer Magnesiumlösung (10,88 g MgCl<sub>2</sub> \*6H<sub>2</sub>O werden in destillierten Wasser gelöst und auf 5000 ml aufgefüllt) werden mit destilliertem Wasser auf 999 Gramm aufgefüllt. Es resultiert eine Lösung mit 3° dH. Die Lösung wird in einem Wasserbadthermostat (Fa. ERWEKA) unter Rühren

auf 20° C gehalten und mit 1 Gramm der zu messenden Cogranulatprobe versetzt. Mit einem automatischen Titrator (Fa. SCHOTT) wird die Lösung 10 Minuten bei 20° C unter intensivem Rühren konstant auf pH= 10 gehalten. Anschließend wird die Probe über einen Faltenfilter (Ederol 12) abfiltriert. Enthält die zu untersuchende Probe Carbonat, muß daβ Filtrat aufgrund möglicher Nachfällungen mit HCl stark sauer gestellt werden (pH < 2,5), damit das überschüssige Carbonat in Form von CO<sub>2</sub> durch Rühren aus dem Filtrat entfernt werden kann. Anschließend wird das im Filtrat verbliebene Magnesium komplexometrisch bestimmt. Durch Differenzbildung mit dem ursprünglichen Magnesium-Gehalt wurde das Magnesiumbindevermögen berechnet.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

90 kg Natriumhydrogencarbonat wurden auf einem Kompaktor (Fa. Bepex GmbH) mit einem Walzendurchmesser von 200 mm bei einer Linienpreßkraft von 20 bis 30 kN/cm verpreßt und anschließend zu einem Granulat mit d<sub>50</sub>= 775 µm aufgemahlen.

Das Granulat wurde auf die Kornverteilung, die Zerfallskinetik, das Schüttgewicht, den pH-Wert sowie auf das Calcium- und Magnesiumbindevermögen untersucht.

Die Kompaktierdaten sind in Tabelle 1, die ermittelten Untersuchungsergebnisse in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

90 kg überwiegend aus δ-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestehendes Natriumdisilikat (= SKS-6®) wurde analog Beispiel 1 verpreßt und zu einem Granulat mit d<sub>50</sub>= 782 µm aufgemahlen. Das Granulat wurde wie in Beispiel 1 angegeben untersucht. Die Kompaktierdaten sind in Tabelle 1, die ermittelten Untersuchungsergebnisse in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 3 (gemäß der Erfindung)

45 kg Natriumhydrogencarbonat und 45 kg SKS-6® wurden in einem EIRICH-Mischer vorgemischt. Die Vormischung wurde analog Beispiel 1 verpreßt und zu einem Granulat mit d<sub>50</sub> = 783 µm aufgemahlen. Das Granulat wurde wie in Beispiel 1 angegeben untersucht. Zusätzlich wurde noch der Erhaltungsgrad bestimmt.

Die Kompaktierdaten sind in Tabelle 1, die ermittelten Untersuchungsergebnisse in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 4 (gemäß der Erfindung)

63 kg Natriumhydrogencarbonat und 27 kg SKS-6® wurden in einem EIRICH-Mischer vorgemischt. Die Vormischung wurde analog Beispiel 1 verpreßt und zu einem Granulat mit d<sub>50</sub> = 703 µm aufgemahlen. Das Granulat wurde wie in Beispiel 3 angegeben untersucht.

Die Kompaktierdaten sind in Tabelle 1, die ermittelten Untersuchungsergebnisse in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 5 (gemäß der Erfindung)

81 kg Natriumhydrogencarbonat und 9 kg SKS-6® wurden in einem EIRICH-Mischer vorgemischt. Die Vormischung wurde analog Beispiel 1 verpreßt und zu einem Granulat mit d<sub>50</sub> = 739 µm aufgemahlen. Das Granulat wurde wie in Beispiel 3 angegeben untersucht.

Die Kompaktierdaten sind in Tabelle 1, die ermittelten Untersuchungsergebnisse in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1

Kompaktierdaten SKS-6® / NaHCO <sub>3</sub> - Cogranulate				
Beispiel	Kompaktor Druck [kN/cm]	Drehzahl Hammermühle [Upm]	Ausgangstemperatur [° C]	Schulpentemperatur [° C]
1	25	700	22	39
2	30	700	22	45
3	24	700	22	52
4	24	700	22	50
5	24	700	22	49

Tabelle 2

Analysendaten SKS-6® / NaHCO <sub>3</sub> - Cogranulate					
Beispiel	1	2	3	4	5
Erhaltungsgrad [%]	-----	-----	90,4	69	50,6
CaBV (1g/l) 30° dH	204,2	80,2	190,4	204	204,1
CaBV (1g/l) 15° dH	98,7	64,6	92,9	97,4	98,4
MgBV (1g/l) 3° dH	0	11,6	10,9	8,7	6,5
pH-Wert	8,2	12,5	9,9	9,5	8,5
Kornspektrum					
[%] > 1180 µm	3,4	5,5	2,9	2,2	2,4
[%] > 710 µm	54,1	52,6	55,8	47	49,8
[%] > 425 µm	28,5	24,8	27,4	30,7	29,9
[%] > 212 µm	11,4	11,4	10,4	15	14,3
[%] > 150 µm	0,5	0,3	0,5	0,9	0,9
[%] > 53 µm	1,6	1,7	1,8	3,2	2,4
[%] < 53 µm	0,5	3,7	1,2	1	0,3
Schüttdichte [g/l]	1010	845	910	940	983
Zerfallskinetik					
d <sub>50</sub> [µm] nach 1 min	0	10,5	10,2	11,3	11
d <sub>50</sub> [µm] nach 2 min	0	9,6	9,5	10,2	10
d <sub>50</sub> [µm] nach 4 min	0	9,2	8,7	9,1	8,8
d <sub>50</sub> [µm] nach 6 min	0	8,9	8,2	8,4	8,1
d <sub>50</sub> [µm] nach 8 min	0	8,7	7,9	8	7,7
d <sub>50</sub> [µm] nach 10 min	0	8,6	7,7	7,6	7,3

Abb. 1: Calciumbindevermögen

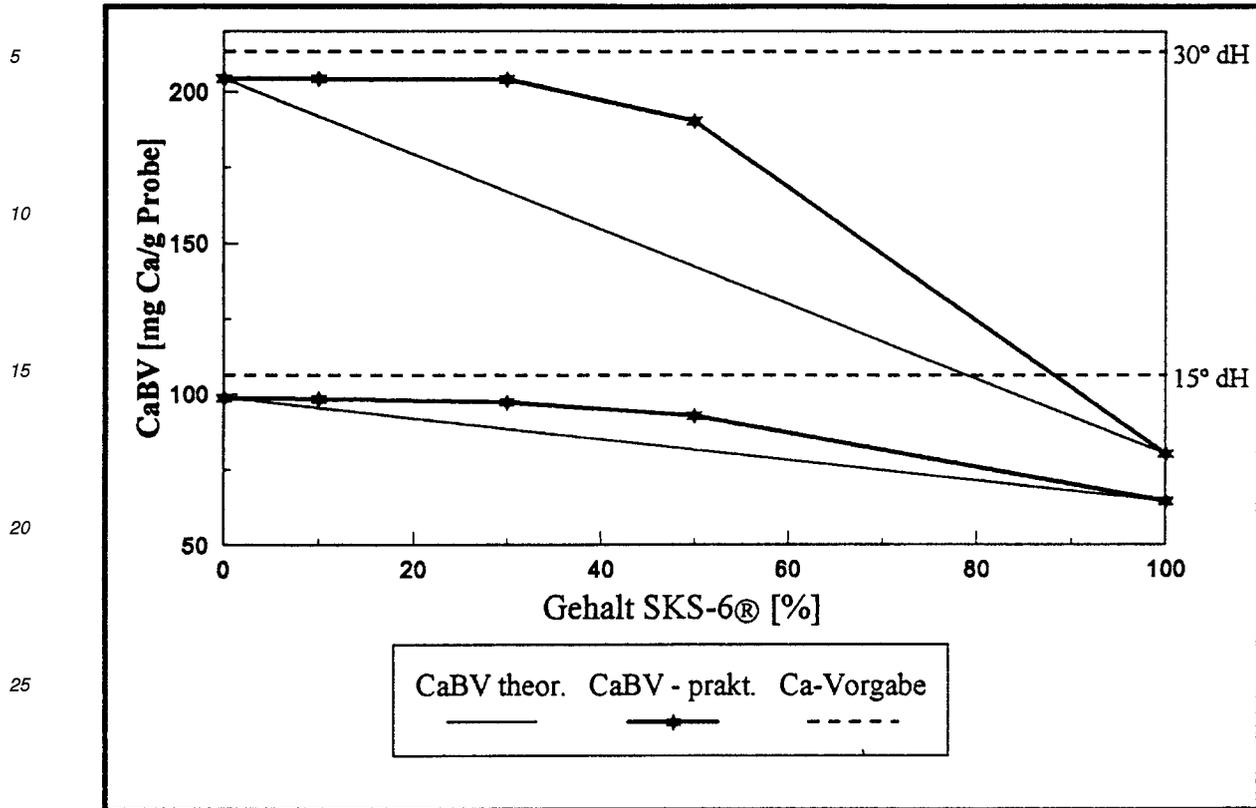
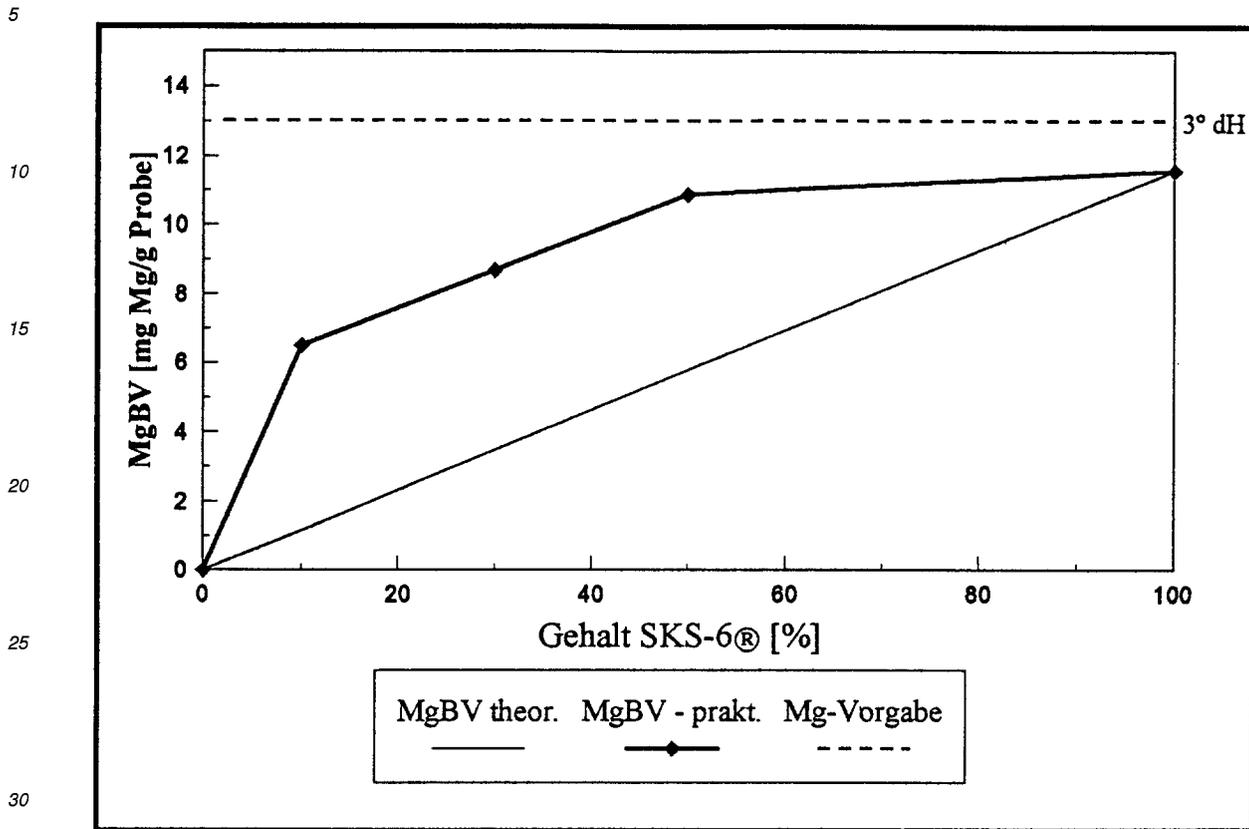


Abb. 2: Magnesiumbindevermögen



35

### Patentansprüche

- 40
1. Granularer Waschmittelbuilder in Form eines Cogranelates aus einem Gemisch von Natriumhydrogencarbonat und kristallinen Schichtsilikaten der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, dadurch gekennzeichnet, daß
    - a) der granulare Waschmittelbuilder 5 bis 50 Gew.% kristallines Schichtsilikat und 50 bis 95 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat enthält;
    - b) einen pH-Wert von  $\leq 10$  in 1%-iger Lösung in destilliertem Wasser aufweist;
    - 45 c) ein Calciumbindevermögen von  $\geq 150$  mg Ca/g (30° dH) und ein Magnesiumbindevermögen von  $\geq 4$  mg Mg/g (3° dH) aufweist und
    - d) ein Schüttgewicht von  $\geq 850$  g/l aufweist.
  2. Granularer Waschmittelbuilder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Schüttgewicht von  $\geq 900$  g/l aufweist.
  3. Granularer Waschmittelbuilder nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Abreaktion zwischen kristallinem Schichtsilikat und Natriumhydrogencarbonat zwischen 5 und 60 % beträgt.
  - 55 4. Granularer Waschmittelbuilder nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kristalline Natriumsilikat ein  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von (1,9 bis 2,1) : 1 aufweist.
  5. Verfahren zur Herstellung eines granularen Waschmittelbuilders in Form eines Cogranelates aus einem Gemisch von Natriumhydrogencarbonat und kristallinen Schichtsilikaten der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,

## EP 0 753 568 A2

wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Natriumhydrogencarbonat und Natriumsilikat in Pulverform miteinander vermischt; daß man das Gemisch einer Zone zuführt, in welcher es zwischen zwei sich zueinander im entgegengesetzten Sinn drehenden Walzen unter Druck zu einem Festkörper (Schulpen) kompaktiert wird; daß man den Festkörper zerkleinert und daß man schließlich die gewünschten Korngrößen vom Über- und Unterkorn abtrennt.

5  
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck der Walzen einer Linienpreßkraft  $> 20$  kN/cm bei 200 mm Walzendurchmesser entspricht.

10  
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schulpen eine Temperatur von  $\leq 70$  °C aufweisen.

15  
8. Verwendung des granularen Waschmittelbuilders gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 5 bis 7 in Wasch- und Reinigungsmitteln.

9. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend 3 bis 60 Gew.-% des granularen Waschmittelbuilders der Ansprüche 1 bis 4 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 5 bis 7.

20  
10. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, das es zusätzlich andere Waschmittelbuilder und andere Waschmittelhilfsstoffe enthält.

25  
11. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den anderen Waschmittelbuildern um Natriumtripolyphosphat, Zeolith A, Zeolith P, amorphe Silikate, Wasserglas und/oder Alkalimetallcarbonate handelt.

30  
12. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den anderen Waschmittelinhaltsstoffen um Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Enzyme, Polycarboxylate und/oder carboxylhaltige Cobuilder handelt.