

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 758 372 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

01.07.1998 Patentblatt 1998/27

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/08**, C11D 11/00

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/01543

(21) Anmeldenummer: **95918597.6**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/29978 (09.11.1995 Gazette 1995/48)

(22) Anmeldetag: **24.04.1995**

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SILIKATISCHER BUILDERGRANULATE MIT ERHÖHTEM SCHÜTTGEWICHT

PROCESS FOR PRODUCING SILICATE-LIKE BUILDER GRANULATES OF HIGH BULK DENSITY

PROCEDE DE PRODUCTION DE GRANULES D'ADJUVANTS SEMBLABLES A DES SILICATES DE DENSITE APPARENTE ELEVEE

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

(30) Priorität: **02.05.1994 DE 4415362**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.1997 Patentblatt 1997/08

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **KRUSE, Hans-Friedrich**
D-41352 Korschenbroich (DE)
• **KOTTWITZ, Beatrix**
D-40593 Düsseldorf (DE)

- **BAUER, Volker**
D-40589 Düsseldorf (DE)
- **SCHRECK, Berthold**
D-40476 Düsseldorf (DE)
- **POETHKOW, Jörg**
D-40229 Düsseldorf (DE)
- **BREUER, Wolfgang**
D-41352 Korschenbroich (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 638 154 **US-A- 3 868 227**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 7913 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 79-24982B & JP,A,54 024 299 (NIPPON CHEM IND KK) , 23.Februar 1979**

EP 0 758 372 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

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung silikatischer bzw. silikathaltiger Buildergranulate mit Schüttgewichten von mindestens 600 g/l, welche verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen, sowie Wasch- oder Reinigungsmittel, welche derartige Granulate enthalten.

In neuerer Zeit werden rein silikatische Systeme, wie die kristallinen schichtförmigen Disilikate - oder Kombinationen solcher Komponenten mit anderen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln für den Einsatz als Builder oder Co-Builder beschrieben. Zu verweisen ist auch auf Kombinationen aus Natriumcarbonaten und Natriumsilikaten wie in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 488 868 und EP-A-0 561 656 offenbart.

Aus den US-Patentschriften US 3,912,649, US 3,956,467, US 3,838,193 und US 3,879,527 sind amorphe Natriumsilikatverbindungen als Buildersubstanzen bekannt, welche durch Sprühtrocknung wäßriger Wasserglaslösungen, wodurch leichte Silikate erhalten werden, anschließendes Mahlen und nachfolgendes Kompaktieren und Abrunden unter zusätzlichem Wasserentzug des Mahlgutes hergestellt werden, vgl. hierzu beispielsweise die Figur 3 der US 3,912,649. Der Wassergehalt der zum Einsatz kommenden Produkte liegt bei ca. 18 bis 20 Gew.-% bei Schüttdichten deutlich oberhalb 500 g/l.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 444 415 sind amorphe wasserarme Natriumdisilikate mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gew.-% bekannt. Bevorzugt soll das amorphe Natriumdisilikat 0,5 bis 2 Gew.-% Wasser enthalten. Die Herstellung dieser hochentwässerten amorphen Disilikate erfolgt in einem Mehrstufenverfahren, das zunächst die Herstellung eines pulverförmigen amorphen Natriumsilikats mit einem Wassergehalt von 15 bis 23 Gew.-% vorsieht. Dieses Material wird in einem Drehrohrofen mit Rauchgas bei Temperaturen von 250 bis 500 °C im Gegenstrom behandelt. Das aus dem Drehrohrofen austretende amorphe Natriumsilikat wird mit Hilfe eines mechanischen Brechers auf Korngrößen von 0,1 bis 12 mm zerkleinert und anschließend mit einer Mühle auf Korngrößen von 2 bis 400 µm zermahlen.

Das europäische Patent EP-B-0 374 017 beschreibt übliche wasserhaltige Silikate in granularer Form mit hoher Dichte, die 1 bis 10 Gew.-% Cellulosederivate enthalten, wodurch die Auflösegeschwindigkeit der verdichteten Granulate verbessert wird. Aussagen über das Sekundärwaschvermögen und insbesondere über die Inkrustationsinhibierung werden in diesem Dokument nicht getroffen.

Gemäß der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 542 131 kann ein kristallwasserhaltiges Natriumsilikat dadurch hergestellt werden, daß eine 40 bis 60 Gew.-%ige wäßrige Lösung des Natriumsilikats in einem mit Schlagwerkzeugen ausgerüsteten Turbotrockner mit Heißluft behandelt wird. Das trocknende Produkt durchschreitet dabei einen pseudoplastischen Zustand mit einem freien Wassergehalt von 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Masse, der zur Ausbildung eines Produktes in Granulatform ausgenutzt wird. Die Auftrocknung dieser Granulate wird unter Arbeitsbedingungen durchgeführt, die eine Versprödung der Granulataußenhülle und ein damit verbundenes Zerknacken der Granulatstruktur ausschließt. Auf diese Weise wird es - unter Vermeidung des sogenannten "Popcorn-Effekts" - möglich, wasserlösliche Natriumsilikate mit spezifischen Gewichten im Bereich zwischen 0,5 und 1,2 herzustellen, die sich durch vollständige Löslichkeit in Wasser bei Umgebungstemperatur auszeichnen.

Die ältere europäische Patentanmeldung EP-A-0 738 237 (Prioritätsdatum: 03.01.94; Anmeldedatum: 27.12.94; Veröffentlichungsdatum: 23.10.96) beschreibt Natriumsilikate des Modulbereichs (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) von 1,3 bis 4 in der Form eines feinteiligen Feststoffes in Scherbenstruktur, wobei diese Silikate röntgenamorph sind und absolute Wassergehalte von maximal 15 Gew.-% (überrocknete Silikate) sowie Schüttgewichte unterhalb 500 g/l aufweisen. Dabei zeichnen sich diese röntgenamorphen Silikate insbesondere durch das Vorliegen mikrokristalliner Feststoffbereiche aus, welche über die Elektronenbeugung, nicht aber über die Röntgenbeugung festgestellt werden können. Aufgrund ihrer Scherbenstruktur weisen diese Silikate eine sehr hohe spezifische BET-Oberfläche auf. Die Teilchengrößen liegen vorzugsweise in einem Bereich von 10 bis 200 µm. Besonders vorteilhaft aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Silikate, welche ein Schüttgewicht unterhalb 400 g/l und insbesondere im Bereich von 100 bis 350 g/l aufweisen.

Die Walzenkompaktierung von Wasch- oder Reinigungsmitteln oder einzelner Komponenten von Wasch- oder Reinigungsmitteln ist gesicherter Stand des technischen Wissens. Bereits aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 253 323 ist bekannt, daß Gerüststoffe wie Zeolith und/oder Phosphat durch Walzenkompaktierung in Granulate mit hohem Schüttgewicht und sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften überführt werden können. In diesem druckschriftlichen Stand der Technik werden ausführlich die Bedingungen geschildert, unter denen eine Walzenkompaktierung üblicherweise durchgeführt wird. Dabei wird ausgeführt, daß der Preßdruck im Walzenspalt und die Verweildauer des Materials in dem Bereich des Preßdrucks so einzustellen sind, daß ein gut ausgebildetes Schülpenband mit hoher Dichte erzeugt wird. Der hohe Verdichtungsgrad ist dabei nicht nur im Hinblick auf moderne Wasch- oder Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, sondern auch hinsichtlich einer erhöhten Abriebstabilität der Granulate erwünscht. Dabei muß allerdings beachtet werden, daß zu hohe Preßdrucke die Verfahrenssicherheit beeinträchtigen, da bei ihrem Einsatz das Material auf den Walzen plastifiziert wird und zu Anklebungen führen kann. Dieser unerwünschte Effekt tritt dann auf, wenn eine Erhöhung des Preßdrucks keine weitere Verdichtung des Materials mehr

bewirkt und die jetzt zusätzlich eingetragene Preßkraft überwiegend die Erwärmung und Plastifizierung des Materials - beispielsweise durch partielles Aufschmelzen wasserhaltiger Bestandteile - verursacht. Dies ist auch der Grund dafür, daß Walzenkompaktierungen üblicherweise bei nicht zusätzlich extern erhöhten Temperaturen, sondern bei der Umgebungstemperatur durchgeführt werden.

Es bestand die Aufgabe, silikatische bzw. silikathaltige Builder für den Einsatz in modernen Wasch- oder Reinigungsmitteln herzustellen, die trotz ihrer Verdichtung noch sehr gute Sekundärwaschleistungen insbesondere auf dem Gebiet der Inkrustationsinhibierung aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung silikatischer bzw. silikathaltiger Buildergranulate durch Verdichten leichter Silikate mit Schüttgewichten von unterhalb 500 g/l, wobei Natriumsilikate des Modulbereichs (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) von 1,3 bis 4 eingesetzt werden, welche in der Form eines feinteiligen Feststoffes in Scherbenstruktur vorliegen, röntgenamorph sind und absolute Wassergehalte von maximal 15 Gew.-% aufweisen, und durch das Verdichten Schüttgewichte von mindestens 600 g/l eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Granulate resultieren durch Kompaktierung, wobei alle bekannten Methoden zur Kompaktierung zur Verfügung stehen. Insbesondere bevorzugt ist jedoch die Walzenkompaktierung von Silikaten mit vorzugsweise Modulen zwischen 1,5 und 3,3, insbesondere zwischen 1,7 und 3,0, beispielsweise um 2,0, gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 44 00 024.3. Dabei ist es möglich, daß die Verdichtung teilweise oder ganz durch eine Walzenkompaktierung erfolgt. Die leichten Ausgangssilikate werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einem Turbotrockner/Granulator hergestellt. Dabei sind insbesondere solche Silikate bevorzugt, welche durch einen einmaligen oder einen mehrfachen, wiederholten Trocknungsschritt auf Wassergehalte von 0 bis maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 15 und insbesondere von 6 bis 13 Gew.-% getrocknet wurden und insbesondere Schüttgewichte unterhalb 400 g/l aufweisen. Je nach Einstellung der Schaufelstellung und dem Luftdurchsatz durch den Turbotrockner lassen sich Schüttgewichte zwischen 40 g/l und ca. 400 g/l erhalten, d.h. speziell bei hohen Litergewichten arbeitet der Turbotrockner nicht nur als Trockner, sondern auch als Mühle. Um das Verdichtungsverhältnis gering zu halten, sind höhere Litergewichte des zu kompaktierenden Ausgangsmaterials zu bevorzugen. Eine Erhöhung der Litergewichte von sehr leichten Produkten kann außer im Turbotrockner beispielsweise auch in einer nachgeschalteten Mühle oder anderen Zwischenkompaktierstufen erfolgen.

So ist es möglich und durchaus bevorzugt, leichte Silikate mit Schüttgewichten von 40 bis 150 g/l in einer Mühle bis auf ein Schüttgewicht von 350 bis 400 g/l zu zerkleinern und gleichzeitig vorzuverdichten. Sowohl zerkleinerte als auch nicht zerkleinerte übertrocknete Silikate lassen sich zur Kompaktierung einsetzen, wobei zerkleinerte Silikate aufgrund des geringen Verdichtungsverhältnisses Vorteile bei der Verarbeitung zum Kompaktat haben.

Das Schüttgewicht der erfindungsgemäß kompaktierten Granulate beträgt dann vorzugsweise sogar 700 g/l bis 1100 g/l und insbesondere sogar 800 bis 1000 g/l. Dabei wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Schüttgewicht der kompaktierten Silikate eingestellt, das vorzugsweise mindestens doppelt und insbesondere mindestens dreimal so hoch ist wie das Schüttgewicht der leichten Ausgangssilikate. Der Wassergehalt der kompaktierten Silikate beträgt 0 bis maximal 15 Gew.-%. Bevorzugte Wassergehalte liegen jedoch wie bei den leichten Ausgangssilikaten bei 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere bei 6 bis 13 Gew.-%.

Überraschenderweise zeigen diese kompaktierten Silikate nicht nur ein gleich gutes, sondern sogar noch ein verbessertes Vermögen zur Inkrustationsinhibierung als die relativ leichten Ausgangssilikate, obwohl die Oberfläche der kompaktierten Granulate geringer ist als die der Ausgangssilikate, welche in Scherbenstruktur vorlagen. Durch die Kompaktierung wird also die "Information" der Inkrustationsinhibierung, die den leichten und feinteiligen Silikaten in Scherbenstruktur zu eigen war, nicht nur nicht zerstört, sondern übertragen und vorzugsweise sogar noch verstärkt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Buildergranulate können vollständig aus den gegebenenfalls wasserhaltigen kompaktierten Silikaten bestehen, sie können jedoch auch weitere Komponenten, insbesondere solche, die als übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln bekannt sind, enthalten. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht dabei vor, daß silikatische bzw. silikathaltige Buildergranulate hergestellt werden, wobei gegebenenfalls wasserhaltige Silikate zu 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise zu 30 bis 100 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 45 Gew.-% eingesetzt werden. Dabei ist es unerheblich, ob bereits die silikatischen Ausgangsstoffe, welche gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 44 00 024.3 hergestellt und anschließend kompaktiert werden, diese zusätzlichen Komponenten bereits enthalten oder ob zunächst Mischungen der einzelnen Komponenten und der relativ leichten Ausgangssilikate hergestellt und kompaktiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei Mischungen von Silikaten und Carbonaten im Gewichtsverhältnis 9:1 bis 1:9 eingesetzt.

Als weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln kommen insbesondere anionische und nicht-ionische Tenside, aber auch weitere anorganische und organische Buildersubstanzen, sowie Bleichmittel und Bleichaktivatoren, anorganische Salze, Enzyme und Enzymstabilisatoren und Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und Farbübertragungsinhibitoren in Betracht.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise die bekannten $\text{C}_9\text{-C}_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate und Alkansulfonate in Betracht. Geeignet sind auch Ester von α -Sulfofettsäuren bzw. die Disalze der α -Sulfofett-

säuren. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alkylsulfate eignen sich insbesondere die Schwefelsäuremonoester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, und der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. an Oleylalkohol, enthalten können.

Zusätzlich zu den anionischen Tensiden kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte 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.

Die anionischen Tenside 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.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 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, 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. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

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.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-KokosalkylN,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Als zusätzliche Buildersubstanzen können beispielsweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith eingesetzt werden. Geeignet ist dabei in erster Linie Zeolith NaA, aber auch Zeolith P sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate 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 und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäß hergestellten Granulate aber maximal 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Zeolith, röntgenamorphen und kristallinen schichtförmigen Silikaten, an Zeolith und kristallinen schichtförmigen Silikaten.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, 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, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

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. Insbesondere bevorzugt sind auch Terpolymere, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (DE 43 00 772) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate (DE 42 21 381) enthalten.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 oder der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 30 393.0 beschrieben wird.

Zusätzlich können in dem Verfahren auch Komponenten eingesetzt werden, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und insbesondere Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxylgruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierte Derivate von diesen.

In dem Verfahren können außerdem auch Bestandteile eingesetzt werden, welche die Löslichkeit der kompaktierten und an sich gut löslichen Granulate noch weiter verbessern. Derartige Bestandteile werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 und der deutschen Patentanmeldung DE 42 03 031 beschrieben. Zu den bevorzugt eingesetzten Bestandteilen gehören insbesondere Fettalkohole mit 10 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO, sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der erfindungsgemäß hergestellten Granulate sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, übliche amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen. 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.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können -falls gewünscht- auch Bleichaktivatoren in die Granulate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alka-

noxyloxy)benzolsulfonat ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Granulaten übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-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 Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten jedoch nicht nicht erfindungsgemäß hergestellten silikathaltigen Granulate diese Schauminhibitoren, sondern gegebenenfalls sind sie bereits in den Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, in denen die erfindungsgemäßen Granulate bevorzugt eingesetzt werden.

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 Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht.

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 obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Granulate 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-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden jedoch schwere silikatische oder silikathaltige Buildergranulate hergestellt, welche ein Schüttgewicht von mindestens 850 g/l aufweisen. Insbesondere handelt es sich hierbei um Buildergranulate, welche aus 100 Gew.-% gegebenenfalls wasserhaltigen Silikaten mit einem Modul von 1,7 bis 3,0, wobei Wassergehalte von 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 6 bis 13 Gew.-% bevorzugt sind, bestehen.

Die Einstellung der Schüttgewichte kann durch einen oder mehrere Verdichtungsschritte erfolgen, wobei - wie oben angegeben - ein erster Verdichtungsschritt auch durch eine Zerkleinerung erfolgen kann. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, daß Schüttgewichte von 800 g/l und darüber, ausgehend von Silikaten in Scherbenstruktur mit Schüttgewichten unterhalb 200 g/l, durch 2 oder 3 Verdichtungsschritte eingestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die relativ leichten Ausgangssilikate ohne eine vorherige Vorverdichtung direkt einer Walzenverpressung zugeführt. Das Walzenpaar kann dabei in jeder beliebigen

Raumrichtung, insbesondere also vertikal oder horizontal zueinander angeordnet sein. Die zu kompaktierende Mischung oder das alleinige relativ leichte Silikatausgangsmaterial wird dann entweder durch Schwerkraftfüllung oder mittels einer geeigneten Einrichtung, beispielsweise einer Stopfschnecke, dem Walzenspalt zugeführt. Das zu kompaktierende Gut wird dann unter Preßkraft durch den Spalt eines Paares zweier mit etwa gleicher Umlaufgeschwindigkeit gegensinnig laufender Walzen geführt und dabei zu einem plattenförmigen bzw. bandförmigen Preßgut, das auch als Schülpenband bezeichnet wird, verdichtet. Die Preßkraft liegt im allgemeinen dabei zwischen 7 und 30 kN/cm Walzenlänge und insbesondere zwischen 10 und 25 kN/cm Walzenlänge. Dabei können die erfindungsgemäß eingesetzten silikatischen Ausgangsmaterialien bzw. die silikathaltigen Ausgangsmaterialien oder Mischungen, insbesondere bei Wassergehalten der Silikate von mindestens 6 Gew.-%, bezogen auf die Silikate, in trockener Form walzenkompaktiert werden. Lediglich bei hydratwasserfreien Silikaten kann gegebenenfalls - in Abhängigkeit von der Natur der weiteren Rohstoffe - eine geringe Menge an Wasser hinzugegeben werden. Bevorzugt ist jedoch die Durchführung der Walzenkompaktierung ohne Zusatz von Wasser.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß durchgeführte Walzenkompaktierung nicht nur problemlos bei höheren Temperaturen durchgeführt werden kann, sondern daß durch diese erhöhte Temperatur insbesondere dann eine Verbesserung des Löseverhaltens der walzenkompaktierten Buildergranulate erreicht wird, wenn diese neben amorphen oder röntgenamorphen Silikaten auch kristalline schichtförmige Silikate enthalten. Dabei kommen Walzentemperaturen von 35 bis 120 °C in Betracht, wobei Temperaturen von 40 und 100 °C und insbesondere zwischen 45 bis 90 °C besonders bevorzugt sind.

Das Schülpenband wird anschließend einem Zerkleinerungsverfahren unterworfen. Diese Zerkleinerung oder Mahlung kann dabei beispielsweise in einer Mühle erfolgen. Dabei entstehen sogenannte Splittergranulate, die auch feiner gemahlen werden können. Zweckmäßigerweise wird das zerkleinerte Material anschließend einem Sichtungsprozess zugeführt, wobei grobes Material abgetrennt und in die Zerkleinerungsvorrichtung rückgeführt wird, während zu feines Material mit weiteren Ausgangsstoffen erneut der Kompaktierung im Walzenspalt zugeführt wird. Vorzugsweise wird dabei das Schülpenband durch übliche Mahlung in Granulate mit einem Kornspektrum von 0,05 mm bis etwa 2 mm, vorzugsweise mit einem Kornspektrum, das zu mindestens 70 Gew.-% aus Granulaten mit einem Teilchendurchmesser zwischen 0,1 und 1,6 mm besteht, eingestellt, während Feinkornanteile mit Korndurchmessern unterhalb 0,05 mm in die Kompaktierung rückgeführt und Grobanteile mit Granulatdurchmessern oberhalb 2 mm in die Mahlung zurückgeführt werden. Falls gewünscht bzw. erforderlich, können auch die walzenkompaktierten Granulate insgesamt einem oder mehreren weiteren Verdichtungsschritten, die nicht ausschließlich in einer erneuten Walzenkompaktierung bestehen müssen, sondern auch durch andere bekannte Kompaktierungsmaßnahmen durchgeführt werden können, zugeführt werden. Bevorzugt ist dabei jedoch, daß auch weitere Kompaktierungsschritte mittels einer Walze durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten silikathaltigen Buildergranulate, welche vorzugsweise bis zu 90 Gew.-% weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln aufweisen, können bereits als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß hergestellten silikatischen bzw. silikathaltigen Buildergranulate können jedoch auch als Zumischkomponente zu allen modernen Wasch- oder Reinigungsmitteln dienen. Diese Mittel sind ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung. Hierbei sind insbesondere solche granularen Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, welche Schüttgewichte von mindestens 600 g/l, vorzugsweise von mindestens 700 g/l und insbesondere von mindestens 750 g/l aufweisen. Die Mittel enthalten vorzugsweise biologisch abbaubare Tenside, beispielsweise Fettalkylsulfate und/oder ethoxylierte Fettalkohole und/oder Seifen und/oder Alkylpolyglykoside, und gegebenenfalls als Cobuilder biologisch abbaubare Polymere. Diese Mittel können nach jedem der bekannten Herstellverfahren einschließlich der Extrusion, Granulierung und der Mischtechnik hergestellt worden sein.

Beispiel

Eine 50 Gew.-%ige wäßrige Natriumsilikatlösung mit einem Gewichtsverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2,0 wurde in einem Turbotrockner/Granulator der Firma Vomm, Italien, bei einer Wandtemperatur von 170 °C mit Heißluft von 220 °C in zwei Stufen getrocknet. Das silikatische Produkt der ersten Trocknungsstufe wies einen Restwassergehalt von 17 Gew.-% und ein Schüttgewicht von 850 g/l auf, nach dem Durchlaufen der zweiten Trocknungsstufe wurde ein Restwassergehalt von 9 Gew.-% bei einem Schüttgewicht von 130 g/l erreicht. Das Silikat lag in röntgenamorpher Form vor und besaß die in der älteren deutschen Patentanmeldung P 44 00 024.3 beschriebenen typische Scherbenstruktur. Die Kompaktierung des Silikats erfolgte bei einer Preßkraft von 17 kN/cm in drei Stufen. Die entstandenen Schülpen wurden jeweils durch ein 2-mm-Sieb zerkleinert. Das Schüttgewicht des Silikats lag bei 900 g/l.

Die anwendungstechnische Untersuchung zur Inkrustationsinhibierung des leichten Ausgangssilikats (130 g/l) und des erfindungsgemäßen Silikats (900 g/l) wurde in einer Testapparatur durchgeführt, welche aus einem Edelstahlbehälter mit einem Fassungsvermögen von 10 l bestand, der mit einem Heizstab, wie er in Trommelwaschmaschinen verwendet wird, beheizt wurde. In jedem Cyclus wurden 10 l Silikatlösung, welche 16,7 g des jeweiligen Silikats enthielt, in diesem Behälter mit einem Propellerrührer umgewälzt und innerhalb einer halben Stunde auf 90 °C aufgeheizt sowie

eine weitere halbe Stunde bei 90 °C gehalten (Zeit-Temperatur-Verlauf entsprach somit einem üblichen Kochwaschprogramm). Anschließend wurde die heiße Silikatlösung abgelassen und der Behälter kurz mit 5 l kaltem Wasser gespült, bevor mit dem nächsten Cycus begonnen wurde. Nach dem 5. Cycus wurde der Heizstab aus dem Behälter entnommen und zur Ablösung der Niederschläge zunächst in wäßriger Citronensäure auf 80 °C aufgeheizt. Die Ablösung der Niederschläge wurde dann nach Alkalisieren der Lösung mittels Natriumhydroxid und Zusatz von Nitrilotriessigsäure-Natriumsalz innerhalb von 30 Minuten vervollständigt. Der Gehalt an CaO in der Lösung wurde direkt mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OC) bestimmt. Dabei wurde die flüssige Probe in einem durch Hochfrequenz ionisierten Gas verdampft und angeregt. Zur Herstellung der Silikatlösung und zum Spülen der Behälter wurde Leitungswasser verwendet, das durch den Zusatz von Calcium- und Magnesiumchlorid auf einen Gehalt von 30 °d bei einem Verhältnis von Calcium : Magnesium von 5 : 1 eingestellt worden war.

Die Calciumablagerungen am Heizstab betrugen für das leichte Ausgangssilikat 322 mg CaO und für das erfindungsgemäße Silikat 56 mg CaO.

Zum Vergleich:

Portil^(R)A (sprühgetrocknetes Natriumwasserglas des Moduls 2 und Glühverlust (800 °C) ca. 18 %; Handelsprodukt des Anmelders, Deutschland) ergab bei diesem Test Calciumablagerungen am Heizstab von 280 mg CaO. SKS-6^(R) (kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat; Handelsprodukt der Hoechst AG, Deutschland) erwirkte unter diesen Bedingungen immerhin 92 mg CaO.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung schwerer silikatischer bzw. silikathaltiger Buildergranulate durch Verdichten leichter Silikate mit Schüttgewichten von unterhalb 500 g/l, wobei Natriumsilikate des Modulbereichs (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) von 1,3 bis 4 eingesetzt werden, welche in der Form eines feinteiligen Feststoffes in Scherbenstruktur vorliegen, röntgenamorph sind und absolute Wassergehalte von maximal 15 Gew.-% aufweisen, und durch das Verdichten Schüttgewichte von mindestens 600 g/l eingestellt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Schüttgewichte mit Werten um 700 bis 1100 g/l, vorzugsweise um 800 bis 1000 g/l eingestellt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung teilweise oder ganz durch eine Walzenkompaktierung erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Zerkleinerung und gleichzeitige Vorverdichtung erfolgt, bevor eine Walzenkompaktierung durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangssilikate feinteilige Feststoffe in Scherbenstruktur mit Schüttgewichten unterhalb 400 g/l eingesetzt werden, wobei der Wassergehalt sowohl der Ausgangssilikate als auch der kompaktierten Silikate 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 13 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls wasserhaltige Silikate zu 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise zu 30 bis 100 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das kompaktierte Granulat, eingesetzt werden, wobei als weitere Komponenten insbesondere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln in Betracht kommen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schüttgewicht der kompaktierten Granulate eingestellt wird, daß mindestens doppelt, vorzugsweise mindestens dreimal so hoch ist wie das Schüttgewicht der Ausgangssilikate.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß schwere silikatische Buildergranulate hergestellt werden, welche ein Schüttgewicht von mindestens 850 g/l aufweisen und aus 100 Gew.-% gegebenenfalls wasserhaltigen Silikaten mit einem Modul von 1,7 bis 3,0 bestehen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Schüttgewichte von 800 g/l und darüber, ausgehend von Silikaten in Scherbenstruktur mit Schüttgewichten unterhalb von 200 g/l, durch 2 oder 3

Verdichtungsschritte eingestellt werden.

- 5 10. Verfahren nach Anspruch 3 sowie einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Walzenkompaktierung bei erhöhten Temperaturen von 35 bis 120 °C, vorzugsweise von 40 bis 100 °C und insbesondere zwischen 45 und 90 °C erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 3 sowie einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Walzenkompaktierung ohne Zusatz von Wasser durchgeführt wird.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 3 sowie einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Walzenkompaktierung erhaltene Schülpenband einem Zerkleinerungsverfahren, vorzugsweise einer Mühle, zugeführt wird.
- 15 13. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend silikatische bzw. silikathaltige Buildergranulate hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

Claims

- 20 1. A process for the production of heavy silicate-based or silicate-containing builder granules by compaction of light silicates with apparent densities below 500 g/l, sodium silicates with a modulus (molar ratio of SiO_2 to Na_2O) of 1.3 to 4, which are present in the form of a fine-particle solid of flake structure, are X-ray-amorphous and have absolute water contents of at most 15% by weight, being used and apparent densities of at least 600 g/l being established by the compaction process.
- 25 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that apparent densities of 700 to 1100 g/l and preferably 800 to 1000 g/l are established.
- 30 3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that compaction is carried out partly or completely by roll compaction.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that size reduction and, at the same time, precompaction are carried out before roll compaction.
- 35 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that fine-particle solids of flake structure with apparent densities below 400 g/l are used as the starting silicates, the water content of both the starting silicates and the compacted silicates being 3 to 15% by weight and preferably 6 to 13% by weight.
- 40 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that 10 to 100% by weight, preferably 30 to 100% by weight and more preferably at least 45% by weight, based on the compacted granules, of optionally water-containing silicates are used, typical ingredients of detergents or cleaning formulations in particular being used as further components.
- 45 7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the compacted granules are adjusted to an apparent density at least twice and preferably three times as high as the apparent density of the starting silicates.
8. A process as claimed in any of claims 1 to 5 or 7, characterized in that heavy silicate-containing builder granules which have an apparent density of at least 850 g/l and which consist of 100% by weight of optionally water-containing silicates with a modulus of 1.7 to 3.0 are produced.
- 50 9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that apparent densities of 800 g/l or higher are established in two or three compaction steps starting from silicates of flake structure with apparent densities below 200 g/l.
- 55 10. A process as claimed in claim 3 and any of claims 4 to 9, characterized in that the roll compaction is carried out at elevated temperatures of 35 to 120°C, preferably 40 to 100°C and, more preferably, 45 to 90°C.
11. A process as claimed in claim 3 and in any of claims 4 to 10, characterized in that the roll compaction is carried

out in the absence of added water.

12. A process as claimed in claim 3 and in any of claims 4 to 11, characterized in that the sheet-form compactate obtained by roll compaction is size-reduced, preferably in a mill.

13. Detergents or cleaning compositions containing the silicate-based or silicate-containing builder granules produced by the process claimed in claim 3 and in any of claims 1 to 12.

Revendications

1. Procédé de fabrication de granulés adjuvants silicatés ou contenant du silicate lourd par densification de silicates légers ayant des densités apparentes inférieures à 500 g/litre, dans lequel on utilise des silicates de sodium d'un intervalle de module (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de 1,3 à 4, qui se présentent sous la forme d'un solide fin ayant une structure de petits morceaux, sont amorphes vis-à-vis des rayons X et présentent des teneurs en eau absolues de 15 % en poids au maximum, et que l'on règle par la densification à des densités apparentes d'au moins 600 g/litre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérise en ce qu' on règle des densités apparentes ayant des valeurs voisines de 700 à 1100 g/litre, de préférence voisines de 800 à 1000 g/litre.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la densification s'effectue partiellement ou entièrement par compactage au cylindre.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu' on procède tout d'abord à un concassage avec simultanément une prédensification avant de réaliser un compactage au cylindre.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu' on utilise comme silicates de départ des solides fins ayant une structure de petits morceaux avec des densités apparentes libres inférieures à 400 g/litre, la teneur en eau ainsi aussi bien des silicates de départ que des silicates compactés s'élevant à 3 à 15 % en poids, de préférence de 6 à 13 % en poids.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu' on utilise des silicates contenant éventuellement de l'eau à raison de 10 à 100 % en poids, de préférence à 30 à 100 % en poids, et en particulier à au moins 45 % en poids, toujours par rapport au granulat compacté, et où l'on ne doit envisager comme autre composant en particulier les constituants habituels des produits de lavage ou de nettoyage.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu' on règle une densité apparente des granulés compactés qui est au moins double, de préférence au moins triple de la densité apparente des silicates de départ.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 ou 7, caractérisé en ce qu' on fabrique des granulés d'adjuvants silicatés lourds qui présentent une densité apparente d'au moins 850 g/litre et se composent de 100 % en poids de silicates contenant éventuellement de l'eau avec un module de 1,7 à 3,0.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu' on règle des densités apparentes de 800 g/litre et plus, en partant de silicates ayant une structure de petits morceaux avec des densités apparentes inférieures à 200 g/litre, par deux ou trois étapes de densification.

EP 0 758 372 B1

10. Procédé selon la revendication 3, ainsi que l'une des revendications 4 à 9, caractérisé en ce qu'
on procède au compactage au cylindre à des températures élevées de 35 à 120°C, de préférence de 40 à 100°C
et en particulier comprises entre 45 et 90°C.

5

11. Procédé selon la revendication 3 ainsi que l'une des revendications 4 à 10, caractérisé en ce qu'
on procède au compactage au cylindre sans addition d'eau.

10 12. Procédé selon la revendication 3 ainsi que selon l'une des revendications 4 à 11, caractérisé en ce qu'
on introduit le ruban de gales de fonte obtenu par un compactage au cylindre dans un procédé de concassage,
de préférence dans un broyeur.

15 13. Produit de lavage ou de nettoyage contenant des granulés d'adjuvants silicatés ou contenant des silicates fabriqués selon l'une des revendications 1 à 12.

20

25

30

35

40

45

50

55