

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 959 124 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**24.11.1999 Patentblatt 1999/47**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/12**, C11D 11/04

(21) Anmeldenummer: **99109605.8**

(22) Anmeldetag: **14.05.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **22.05.1998 DE 19822942**

(71) Anmelder: **Henkel KGaA  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Artiga Gonzàles, Rene-Andres, Dr.  
40589 Düsseldorf (DE)**  
• **Block, Christian, Dr.  
50733 Köln (DE)**  
• **Jebens, Heinke  
40589 Düsseldorf (DE)**  
• **Kruse, Hans-Friedrich  
41352 Korschenbroich (DE)**  
• **Lietzmann, Andreas  
40231 Düsseldorf (DE)**  
• **Semrau, Markus, Dr.  
24644 Timmaspe (DE)**

### (54) **Granulation von Aniontensidsäuren**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung zeolith- und aniontensidhaltiger Granulate, gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Vermischen von Zeolith und wäßriger Natronlauge in einem Mischer
- b) Granulation unter Zugabe von Aniontensidsäure(n)
- c) optionale Trocknung der in Schritt b) gebildeten Granulate,

wobei der Aniontensidgehalt der entstehenden Granulate auf Werte  $\geq 50$  Gew.-% eingestellt wird.

**EP 0 959 124 A1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung konzentrierter, rieselfähiger anionensidhaltiger Granulate mit Aktivsubstantzgehalten oberhalb 50 Gew.-% aus den entsprechenden Anionensidsäuren.

[0002] Obwohl die wirtschaftliche Synthese von hellfarbigen Anionentensiden heute gesicherter Stand des technischen Wissens ist, treten bei der Herstellung und der Verarbeitung solcher Tenside anwendungstechnische Probleme auf. So fallen die Anionenside im Verlaufe des Herstellungsverfahrens in ihrer Säureform an und müssen mit geeigneten Neutralisationsmitteln in ihre Alkali- oder Erdalkalimetallsalze überführt werden.

[0003] Dieser Neutralisationsschritt kann mit Lösungen von Alkalihydroxiden oder aber mit festen alkalischen Substanzen, insbesondere Natriumcarbonat, durchgeführt werden. Bei der Neutralisation mit wäßrigen Alkalien fallen die Tensidsalze in Form wäßriger Zubereitungsformen an, wobei Wassergehalte im Bereich von etwa 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 35 bis 60 Gew.-% einstellbar sind. Produkte dieser Art haben bei Raumtemperatur pastenförmige bis schneidfähige Beschaffenheit, wobei die Fließ- und Pumpfähigkeit solcher Pasten schon im Bereich von etwa 50 Gew.-% Aktivsubstantz eingeschränkt ist oder gar verlorengeht, so daß bei der Weiterverarbeitung solcher Pasten, insbesondere bei ihrer Einarbeitung in Feststoffmischungen, beispielsweise in feste Wasch- und Reinigungsmittel, beträchtliche Probleme entstehen. Es ist dementsprechend ein altes Bedürfnis, anionische Waschmitteltenside in trockener, insbesondere rieselfähiger Form zur Verfügung stellen zu können. Tatsächlich gelingt es auch, nach herkömmlicher Trocknungstechnik, zum Beispiel im Sprühturm, rieselfähige Anionensidpulver oder -Granulate zu bekommen. Hier zeigen sich jedoch gravierende Einschränkungen, da die erhaltenen Zubereitungen oft hygroskopisch sind, unter Wasseraufnahme aus der Luft bei der Lagerung verklumpen und auch im Waschmittel-Fertigprodukt zur Verklumpung neigen. Rieselfähige, nicht hygroskopische und verklumpende Anionensidgranulate können mit geeigneten Trägermaterialien, beispielsweise Zeolithen und/oder Silikaten und/oder Alkalicarbonaten oder durch Oberflächenbehandlung, beispielsweise mit feinteiligen Feststoffen, erhalten werden. Bei der Verwendung von Zeolithen als Trägermaterialien ergeben sich aber weitere anwendungstechnische Probleme, da Zeolithe säureempfindlich sind und sich unter Kieselsäurebildung zersetzen, wenn sie direkt mit der Anionensidsäure in Kontakt kommen. Üblicherweise erfolgt daher vor der Einarbeitung von Zeolith eine vollständige Neutralisation der Anionensidsäuren.

[0004] Die europäische Patentanmeldung **EP-A-0 678 573** (Procter & Gamble) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Tensidgranulate mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, in dem Anionentensidsäuren mit einem Überschuß an Neutralisationsmittel zu einer Paste mit mindestens 40 Gew.-% Tensid umgesetzt werden und diese Paste mit einem oder mehreren Pulver(n), von denen mindestens eines sprühgetrocknet sein muß und das anionisches Polymer und kationisches Tensid enthält, vermischt wird, wobei das entstehende Granulat optional getrocknet werden kann.

[0005] Die europäische Patentanmeldung **EP-A-0 438 320** (Unilever) offenbart ein batchweise ausgeführtes Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten mit Schüttgewichten oberhalb von 650 g/l. Hierbei wird eine Lösung eines alkalischen anorganischen Stoffes in Wasser unter eventuellem Zusatz anderer Feststoffe mit der Anionentensidsäure versetzt und in einem Hochgeschwindigkeitsmischer/Granulator mit einem flüssigen Binder granuliert. Neutralisation und Granulation erfolgen zwar in den gleichen Apparatur, aber in voneinander getrennten Verfahrensschritten, so daß das Verfahren nur chargenweise betrieben werden kann.

[0006] Die Verwendung eines festen Neutralisationsmittels zur Neutralisation von Anionenstensäuren wird auch in der **EP-A-0 555 622** (Procter & Gamble) beschrieben, wo dieses Mittel, vorzugsweise ein Carbonat, mit einer mittleren Teilchengröße von unter 5 µm im stöchiometrischen Überschuß in einem Hochgeschwindigkeitsmischer mit der Anionenstensäure versetzt und eventuell unter Zugabe anderer Zuschlagstoffe granuliert wird.

[0007] Aus der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 402 112** (Procter & Gamble) ist ein kontinuierliches Neutralisations-/Granulationsverfahren zur Herstellung von FAS- und/oder ABS-Granulaten aus der Säure bekannt, in dem die ABS-Säure mit mindestens 62%iger NaOH neutralisiert und dann unter Zusatz von Hilfsstoffen, zum Beispiel ethoxylierten Alkoholen oder Alkylphenolen oder eines oberhalb von 48,9°C schmelzenden Polyethylenglykols mit einer Molmasse zwischen 4000 und 50000 granuliert wird. Der Zusatz von Zeolith und/oder Natriumcarbonat wird in dieser Schrift nicht beschrieben.

[0008] Die europäische Patentanmeldung **EP-A-0 508 543** (Procter & Gamble) nennt ein Verfahren, in dem eine Tensidsäure mit einem Überschuß an Alkali zu einer mindestens 40 Gew.-%igen Tensidpaste neutralisiert wird, die anschließend konditioniert und granuliert wird. Ein kontinuierliches Verfahren, das die Zersetzung säurelabiler Inhaltsstoffe beim Einsatz von ABS-Säure vermeidet, wird hier nicht offenbart.

[0009] Die deutsche Offenlegungsschrift **DE-A- 42 32 874** (Henkel KGaA) offenbart ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Anionentensidgranulate durch Neutralisation von Anionentensiden in ihrer Säureform. Als Neutralisationsmittel werden allerdings nur feste, pulverförmige Stoffe offenbart. Die erhaltenen Granulate haben Tensidgehalte um 30 Gew.-% und Schüttgewichte von unter 550 g/l.

[0010] Alle beschriebenen Verfahren des Standes der Technik stellen sich nicht zur Aufgabe, in einem kontinuierlichen Verfahren Anionentensidsäuren in einer Apparatur unter Zusatz säurelabiler Granulationshilfsmittel und flüssiger beziehungsweise fester Neutralisationsmittel zu neutralisieren/granulieren. Es wurde nun gefunden, daß die Zerset-

zung säurelabiler Inhaltsstoffe, beispielsweise Zeolith, in einem Neutralisations/Granulationsprozeß durch geeignete Prozeßführung vermieden werden kann.

**[0011]** Die Aufgabe der Erfindung war es, ein einfaches und vergleichsweise kostengünstiges Verfahren zur Herstellung konzentrierter Aniontensidgranulate, ausgehend von der Säureform des Tensids und unter Zusatz von granulationsfördernden Feststoffen, beispielsweise Zeolith zu entwickeln, wobei die erhaltenen Granulate Aktivsubstanzgehalte von mindestens 50 Gew.-% aufweisen.

**[0012]** Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung zeolith- und aniontensidhaltiger Granulate, gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Vermischen von Zeolith und wäßriger Natronlauge in einem Mischer
- b) Granulation unter Zugabe von Aniontensäure(n)
- c) optionale Trocknung der in Schritt b) gebildeten Granulate, wobei der Aniontensidgehalt der entstehenden Granulate auf Werte  $\geq 50$  Gew.-% eingestellt wird.

**[0013]** Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird sichergestellt, daß genügend Alkalität vorhanden ist, um eine saure Zersetzung der Zeolithe zu vermeiden. Gegenüber einer veränderten Verfahrensweise, bei der die Aniontensäure erst neutralisiert und nachfolgend auf den Zeolith gegeben wird, weist das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil einer vereinfachten apparativen Ausstattung (nur ein Mischer erforderlich) und der bequemerer Verfahrensdurchführung auf, da einerseits Probleme, die üblicherweise bei der Neutralisation auftreten (saure Nester) vermieden werden und andererseits das Bewegen bzw. Umpumpen hochviskoser Aniontensidpasten entfällt. Gleichzeitig wird sichergestellt, daß die Neutralisationswärme durch die Wärmekapazität des vorgelegten Pulvers abgefangen wird. Lokale Überhitzung und Verfärbung des Aniontensids wird auf diese Weise drastisch reduziert bzw. völlig verhindert. Weiterhin wird durch die Neutralisation auf dem Pulver die eingebrachte Wassermenge reduziert, wodurch Granulate mit erhöhtem Aniontensidgehalt hergestellt werden können.

**[0014]** Als Zeolithe können im erfindungsgemäßen Verfahren sämtliche Vertreter dieser Substanzklasse eingesetzt werden. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith kann beispielsweise A und/oder P sein. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen.

**[0015]** Die in Schritt a) mit der Natronlauge zu vermischenden Zeolithe weisen die allgemeine Formel  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$  auf, in der M ein Kation der Wertigkeit n ist, x für Werte steht, die größer oder gleich 2 sind und y Werte zwischen 0 und 20 annehmen kann. Die Zeolithstrukturen bilden sich durch Verknüpfung von  $AlO_4$ -Tetraedern mit  $SiO_4$ -Tetraedern, wobei dieses Netzwerk von Kationen und Wassermolekülen besetzt ist. Die Kationen in diesen Strukturen sind relativ mobil und können in unterschiedlichen Graden durch andere Kationen ausgetauscht sein. Das interkristalline "zeolithische" Wasser kann je nach Zeolithtyp kontinuierlich und reversibel abgegeben werden, während bei einigen Zeolithtypen auch strukturelle Änderungen mit der Wasserabgabe bzw. -aufnahme einhergehen.

**[0016]** In den strukturellen Untereinheiten bilden die "primären Bindungseinheiten" ( $AlO_4$ -Tetraeder und  $SiO_4$ -Tetraeder) sogenannte "sekundäre Bindungseinheiten", die die Form ein- oder mehrfacher Ringe besitzen. So treten in verschiedenen Zeolithen beispielsweise 4-, 6- und 8-gliedrige Ringe auf (als S4R, S6R und S8R bezeichnet), andere Typen werden über vier- und sechsgliedrige Doppelringprismen verbunden (häufigste Typen: D4R als viereckiges bzw. D6R als sechseckiges Prisma). Diese "sekundären Untereinheiten" verbinden unterschiedliche Polyhedra, die mit griechischen Buchstaben bezeichnet werden.

**[0017]** Am verbreitetsten ist hierbei ein Vielflächner, der aus sechs Quadraten und acht gleichseitigen Sechsecken aufgebaut ist und der als "β" bezeichnet wird. Mit diesen Baueinheiten lassen sich mannigfaltige unterschiedliche Zeolithe realisieren. Bislang sind 34 natürliche Zeolith-Mineralien sowie ungefähr 100 synthetische Zeolithe bekannt.

**[0018]** Der bekannteste Zeolith, Zeolith 4 A, stellt eine kubische Zusammenstellung von β-Käfigen dar, die durch D4R-Untereinheiten verknüpft sind. Er gehört der Zeolith-Strukturgruppe 3 an und sein dreidimensionales Netzwerk weist Poren von 2,2 Å und 4,2 Å Größe auf, die Formeleinheit in der Elementarzelle läßt sich mit  $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO)_{12}] \cdot 27 H_2O$  beschreiben.

**[0019]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Zeolithe vom Faujasit-Typ. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechsring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

**[0020]** Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus β-Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft

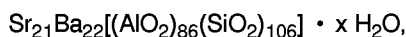
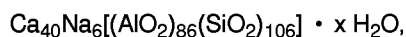
sind, wobei die  $\beta$ -Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüberhinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und läßt sich durch die Formel  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$  beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

[0021] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

[0022] Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß einsetzbar, wobei es vorteilhaft ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Zeoliths aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

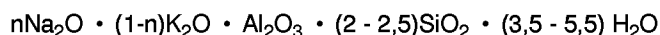
[0023] Die Aluminiumsilikate, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

[0024] Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:



in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

[0025] Kommerziell erhältlich und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann.

[0026] Auch Zeolithe vom Y-Typ sind kommerziell erhältlich und lassen sich beispielsweise durch die Formeln



in denen x für Zahlen zwischen 0 und 276 steht und die Porengrößen von 8,0 Å aufweisen, beschreiben.

[0027] Die Teilchengrößen der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ liegt dabei im Bereich von 0,1 bis zu 100 µm, vorzugsweise zwischen 0,5 und 50 µm und insbesondere zwischen 1 und 30 µm, jeweils mit Standard-Teilchengrößbestimmungsmethoden gemessen. Die Menge des Zeoliths, der in das erfindungsgemäße Verfahren eingebracht wird, beträgt üblicherweise 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf fertiges Granulat.

[0028] Die zur Neutralisation der ABSS zur Verwendung kommende Natronlauge kann beliebiger Konzentration sein, wobei höhere Konzentrationen wegen des dementsprechend niedrigeren Wassergehaltes und erniedrigter Wasserverdampfung bevorzugt sind. Insbesondere ist es im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn die eingesetzte Natronlauge mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% NaOH enthält.

[0029] Als Aniontensidsäuren kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung hauptsächlich Alkylbenzolsulfonsäuren (ABSS), Alkylsulfonsäuren oder Alkylschwefelsäuren in Betracht. Bezogen auf das entstehende Granulat, wird die Menge an Aniontensidsäure, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, so gewählt, daß das entstehende Granulat  $\geq 50$  Gew.-% Aniontensid(e) enthält. Üblicherweise beträgt die Menge an Aniontensidsäure, die in den Mischer eingetragen wird, 35 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 65 Gew.-% und insbesondere 50 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der im Mischer vorliegenden Stoffe.

**[0030]** Als ABSS kommen im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren, Olefinsulfonsäuren, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonsäuren sowie Disulfonsäuren, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem oder flüssigem Schwefeltrioxid erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonsäuren, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen durch Sulfochlorierung und Sulfoxidation und durch eine anschließende Hydrolyse bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Auch die Alkylschwefelsäuren, die beispielsweise durch Umsetzung von Fettalkoholen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewonnen werden, sind als Aniontensidsäure einsetzbar. Geeignete Alkylschwefelsäuren sind beispielsweise die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. An der Stelle von reiner ABSS kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch ein Gemisch aus ABSS und Niotensid verwendet werden, wobei der Gehalt an Niotensid im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, betragen kann.

**[0031]** Auch der Einsatz von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kettenlängen in Form ihrer Gemische und/oder der  $\alpha$ -Sulfofettsäuren gesättigter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren ist im erfindungsgemäßen Verfahren möglich. Mit besonderem Vorteil können auch Mischungen der genannten Fettsäuren und  $\alpha$ -Sulfofettsäuren mit weiteren Sulfonsäuren und Alkylschwefelsäuren, beispielsweise Alkylbenzolsulfonsäuren und Fettalkylschwefelsäuren, eingesetzt werden.

**[0032]** In bevorzugten Verfahrensvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Aniontensidsäure eine Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) eingesetzt.

**[0033]** Die Aniontensidsäuren können in ihrer Konzentration herstellungsbedingt variieren. Neben den Tensidsäuren enthalten die Verfahrensendprodukte der Sulfonierung, Sulfierung oder Sulfoxidation in der Regel Wasser und untergeordnete Mengen an Verunreinigungen wie Salzen, beispielsweise Natriumsulfat. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß die die Aniontensidsäure einen Aktivsubstanzgehalt von mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 75 Gew.-% und insbesondere von mindestens 85 Gew.-%, aufweist.

**[0034]** Wie oben bereits erwähnt, lassen sich die Aniontensidsäuren auch in Mischung mit anderen Stoffen, beispielsweise nichtionischen Tensiden, einsetzen. Es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, andere nichttensidische Bestandteile mit der Aniontensidsäure zu mischen und in das Verfahren einzubringen. Hier ist es insbesondere bevorzugt, wäßrige Lösungen von Polycarboxylaten einzusetzen.

**[0035]** In einer geeigneten Misch- und Granuliertvorrichtung, beispielsweise in entsprechenden Anlagen vom Typ eines Eirich-Mischers, eines Lödige-Mischers, beispielsweise eines Pflugscharmischers der Firma Lödige, oder eines Mischers der Firma Schugi, werden bei Umfangsgeschwindigkeiten der Mischorgane vorzugsweise zwischen 1 und 6 m/s (Pflugscharmischer) beziehungsweise 3 bis 50 m/s (Eirich, Schugi), insbesondere zwischen 5 und 20 m/s der Zeolith und die Natronlauge vorgelegt und nachfolgend unter Zusatz der Aniontensidsäure granuliert. Dabei kann gleichzeitig in an sich bekannter Weise eine vorbestimmte Korngröße des Granulats eingestellt werden. Der Neutralisations- und Mischprozeß benötigt nur einen sehr kurzen Zeitraum von beispielsweise etwa 0,5 bis 10 Minuten, insbesondere etwa 0,5 bis 5 Minuten (Eirich-Mischer, Lödige-Mischer) zur Homogenisierung des Gemisches unter Ausbildung des rieselfähigen Granulates. Im Schugi-Mischer hingegen reicht normalerweise eine Verweilzeit von 0,5 bis 10 Sekunden aus, um ein rieselfähiges Granulat zu erhalten. Die Mischungsverhältnisse der Komponenten und insbesondere die Anteile des vorgelegten Feststoffes sind dabei derart auf den über die ABSS und die NaOH eingetragenen Wasseranteil abzustimmen, daß ein rieselfähiges Granulat ausgebildet werden kann. Dabei ist üblicherweise umso mehr Feststoff erforderlich, je höher der Wasseranteil der ABSS und NaOH ist. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Granulat unmittelbar nach der Granulation in einer Wirbelschicht getrocknet und die Oberfläche mit geringen Mengen feinteiligen Zeoliths behandelt, da auf diese Weise Tensidgehalt und Schüttgewicht weiter erhöht werden können.

**[0036]** Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet vorteilhaft kontinuierlich, wobei Zeolith sowie NaOH über Dosiervorrichtungen in den Eingangsbereich des Mischers dosiert werden. Die Aniontensidsäure kann anschließend eingedüst werden, wobei die Verdüsung auch über eine Mehrstoffdüse erfolgen kann, wobei als weiterer Stoff Luft durch den Neutralisator/Mischer/Granulator geblasen wird, die die Neutralisationswärme zur Wasserverdampfung nutzbar macht. In einem Schugi-Mischer kann als Pulver der reine Zeolith dosiert werden. Nachfolgend wird unter Beachtung der Rotationsrichtung zuerst die Natronlauge eingedüst und anschließend unter Zusatz der Aniontensidsäure granuliert. Ein Lödige-Pflugscharmischer läßt sich kontinuierlich betreiben, indem der Mischer durch verstellbare Wehre in verschiedene Kammern aufgeteilt wird. In der ersten Kammer wird der Zeolith mit der Natronlauge beaufschlagt, in der zweiten Kammer wird unter Zusatz der Aniontensidsäure granuliert. In einer optional abteilbaren dritten Kammer kann das Granulat mit pulverförmigen Stoffen abgepulvert werden.

**[0037]** Es besteht aber weiterhin die Möglichkeit, das erfindungsgemäße Verfahren batchweise zu betreiben, indem man Zeolith und NaOH im Mischer vorlegt und vermischt und nachträglich unter Zusatz der Aniontensidsäure granu-

liert.

[0038] Die folgenden Anwendungsbeispiele, die das erfindungsgemäße Verfahren verdeutlichen und Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren zeigen, sind lediglich ausgewählte Beispiele, die nicht einschränkend verstanden werden sollen.

#### Beispiele:

[0039] In einem 50-Liter-Labormischer (Lödige Pflugschermischer) wurden 4,4 kg Zeolith X (Wessalith® XD, Degussa) vorgelegt und mit 1,26 kg 50 %-iger Natronlauge versetzt. Diese Mischung wurde 30 Sekunden vermischt, anschließend wurden 5,2 kg einer 97 %-igen C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäurelösung zugegeben und die Mischung granuliert. Nach dem Austragen aus dem Mischer wurden die erhaltenen Granulate einer Wirbelschichttrocknung unterworfen. Die durch diese erfindungsgemäße Vorgehensweise erhaltenen Granulate E1 wurden mit den Vergleichsbeispielen V1 und V2 verglichen. V1 wurde dabei hergestellt, indem man Natronlauge und Alkylbenzolsulfonsäure zeitgleich auf den Mischer vorgelegten Zeolith gab, bei der Herstellung von V2 wurde die Alkylbenzolsulfonsäure auf den vorgelegten Zeolith gegeben und erst danach die Natronlauge aufgedüst.

[0040] Vergleichsbeispiel V3 wurde durch Granulation einer 75 %-igen ABS-Paste (erhalten aus Alkylbenzolsulfonsäure und NaOH) mit Zeolith erhalten.

[0041] Die Bestimmung des Calcium-Komplexiervermögens erfolgte potentiometrisch mit einer Ca-sensitiven Elektrode der Firma Orion. Hierzu wurden zunächst in einem auf 30°C thermostatierten Glasgefäß 1 Liter Wasser von 30 °d (entsprechend 30 mg CaO/l) vorgelegt, diese Lösung mit Natronlauge auf pH 10 und mit Kaliumchlorid zur Simulation eines für ein Waschmittel üblichen Elektrolytgehalts auf eine 0,08 molare KCl-Lösung eingestellt. Je 1 g der Granulate E1, V1 und V2 wurden unter Rühren zu der jeweils vorbereiteten Lösung hinzugegeben. Die Abnahme der Ca-Härte wurde mittels eines Computers als Funktion der Zeit bestimmt und der Wert der Resthärte 10 Minuten nach der Zugabe der Substanz zur vorgelegten Lösung ausgewertet. Aus der Differenz zwischen Ausgangshärte und Resthärte ergab sich die gebundene Härte pro g Substanz.

[0042] Der Test auf Rückstände wurde mit einem Wäscheposten aus 4 schwarzen Turnanzügen aus texturierten Polyamid mit einem Gewicht von ca. 320g durchgeführt. Als Geräte wurden verwendet:

Waschflügel-Bottichwaschmaschine Typ Arcelik ohne Schleudergang  
Zentrifuge mit einer Geschwindigkeit von 1400 U/min  
Polyethylen-Schüsseln

[0043] In die Bottichwaschmaschine wurden 30 l Stadtwasser (16 °dH) eingelassen, anschließend wurden 80g Pulver durch Rühren aufgelöst. Der Wäscheposten wurde hinzugegeben und die Maschine auf 30°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde die Wäsche 10 Minuten durch Betätigen des Bewegers gewaschen, im Anschluß daran die Waschflotte abgelassen und dreimal gespült. Beim Spülen wurden jeweils 30 l Wasser zugelassen, 30 sec geschlagen und dann das vorhandene Spülwasser abgelassen. Nach dem Spülen wurde die Wäsche 15 sec geschleudert, in eine Polyethylenschüssel gelegt und über Nacht getrocknet.

[0044] Anschließend wurden die Rückstände auf den Textilien durch mindestens 5 Prüfer visuell beurteilt. Dabei wurden folgende Noten vergeben:

Note 1: einwandfrei, keine störenden Rückstände  
Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht besonders auffallende Rückstände  
Note 3: erkennbare, bei kritischer Betrachtung bereits störende Rückstände  
Note 4: deutlich erkennbare, störende Rückstände  
Note 5: störende, in Vielzahl auftretende, jedem Betrachter auffallende Rückstände  
Note 6: sehr große Mengen störender, gut sichtbarer Rückstände

[0045] Die Noten der einzelnen Prüfer wurden zu einem Mittelwert zusammengefaßt, wobei die Prüfer auch Zwischennoten vergeben können.

[0046] Die physikalischen Daten der Granulate zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

ABS-Granulate				
	E1	V1	V2	V3
C <sub>9-13</sub> Alkylbenzolsulfonat [Gew.-%]	54	54	54	45
Zeolith X [Gew.-%]	44,3	44,3	44,3	53,6
Salze, Unsulfuriertes [Gew.-%]	1,7	1,7	1,7	1,4
Rückstandsnote	3,1	3,9	4,8	2,9
Ca-Bindevermögen [mg/g]	73	72	64	n.B.

**[0047]** Aus den Rückstandsnoten und dem Ca-Bindevermögen läßt sich ersehen, daß sich der Zeolith bei erfindungsgemäßer Vorgehensweise nur in geringen Mengen zersetzt und sich die Granulate problemlos in Waschmittelformulierungen einsetzen lassen. Bei den Vergleichsbeispielen V1 und V2 wurde zwar ein Granulat mit über 50 Gew.-% Aktivsubstanz erhalten, die Rückstandswerte verbieten aber einen Einsatz der Produkte in Waschmitteln. Bei der Granulation von ABS-Pasten (V3) läßt sich zwar ein Produkt mit akzeptablen Rückstandswerten erhalten, der Aktivsubstanzgehalt liegt aber deutlich unter 50 Gew.-%.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung zeolith- und anionensidhaltiger Granulate, gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Vermischen von Zeolith und wäßriger Natronlauge in einem Mischer
- b) Granulation unter Zugabe von Anionensidsäure(n)
- c) optionale Trocknung der in Schritt b) gebildeten Granulate,

wobei der Anionensidgehalt der entstehenden Granulate auf Werte  $\geq 50$  Gew.-% eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Zeolith ein Zeolith vom Faujasit-Typ, vorzugsweise Zeolith X, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Natronlauge mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% NaOH enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Anionensidsäure eine Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionensidsäure einen Aktivsubstanzgehalt von mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 75 Gew.-% und insbesondere von mindestens 85 Gew.-%, aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulation unter Zugabe von Anionensidsäure und weiteren wäßrigen Lösungen, insbesondere Lösungen von Polycarboxylaten, erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Zeolith, bezogen auf das fertige Granulat, eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Anionensidsäure, die in den Mischer eingetragen wird, 35 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 65 Gew.-% und insbesondere 50 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der im Mischer vorliegenden Stoffe, beträgt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 9605

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB 2 046 291 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 12. November 1980 (1980-11-12) * Ansprüche; Beispiele *	1,2,4,7,8	C11D3/12 C11D11/04
A	---	3	
X	WO 95 02036 A (UNILEVER ) 19. Januar 1995 (1995-01-19) * Seite 10, Zeile 10 - Seite 11, Zeile 10; Ansprüche * * Beispiel 11 *	1,3-5,7,8	
D,A	EP 0 508 543 A (PROCTER & GAMBLE) 14. Oktober 1992 (1992-10-14) * Spalte 5, Zeile 45 - Zeile 56; Ansprüche; Beispiele *	1,3-8	
A	EP 0 623 593 A (SUED CHEMIE AG ;DALLI WERKE WAESCHE UND KOERPE (DE)) 9. November 1994 (1994-11-09) * Seite 6, Zeile 1 - Zeile 46; Ansprüche; Beispiel 2 *	1,5-8	
	-----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		16. September 1999	
		Prüfer	
		Grittern, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 9605

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2046291 A	12-11-1980	US 4415489 A	15-11-1983
		AT 387032 B	25-11-1988
		AT 75980 A	15-09-1983
		AU 537895 B	19-07-1984
		AU 5514280 A	21-08-1980
		BE 881748 A	30-05-1980
		CA 1139632 A	18-01-1983
		CH 647542 A	31-01-1985
		DE 3005243 A	23-10-1980
		DK 48580 A,B,	07-10-1980
		FR 2449123 A	12-09-1980
		GR 72479 A	11-11-1983
		IE 49511 B	16-10-1985
		IT 1146905 B	19-11-1986
		NL 8000973 A	08-10-1980
		NZ 192788 A	29-06-1982
		PH 17567 A	01-10-1984
		PT 70816 A	01-03-1980
		SE 440665 B	12-08-1985
		SE 8001078 A	07-10-1980
		ZA 8000525 A	26-08-1981
WO 9502036 A	19-01-1995	AU 7183994 A	06-02-1995
		CA 2164106 A	19-01-1995
		CZ 9600035 A	15-05-1996
		DE 69407186 D	15-01-1998
		DE 69407186 T	07-05-1998
		EP 0707632 A	24-04-1996
		ES 2111940 T	16-03-1998
		HU 74083 A,B	28-10-1996
		PL 312429 A	29-04-1996
		SK 1096 A	08-05-1996
		US 5490954 A	13-02-1996
EP 0508543 A	14-10-1992	AU 1870092 A	17-11-1992
		BR 9205890 A	27-09-1994
		CA 2108166 A,C	13-10-1992
		CN 1066881 A,B	09-12-1992
		CZ 9302137 A	19-10-1994
		DE 69221357 D	11-09-1997
		DE 69221357 T	12-03-1998
		EG 20046 A	31-08-1997
		ES 2104809 T	16-10-1997
		FI 934463 A	11-10-1993
		HU 66724 A	28-12-1994
		JP 6506719 T	28-07-1994

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 9605

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0508543 A		MX 9201721 A	01-10-1992
		NO 933641 A	13-12-1993
		PT 100371 A	30-07-1993
		SK 108493 A	07-12-1994
		TR 26814 A	09-08-1994
		WO 9218602 A	29-10-1992
		US 5451354 A	19-09-1995
-----			
EP 0623593 A	09-11-1994	DE 4314885 A	10-11-1994
-----			

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82