

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 972 822 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.01.2000 Patentblatt 2000/03

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 3/08**, C11D 3/12,
C11D 1/12, C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: **99112435.5**

(22) Anmeldetag: **30.06.1999**

(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: **08.07.1998 DE 19830590**
08.06.1999 DE 19925930

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Bauer, Harald, Dr.**
50170 Kerpen (DE)
• **Holz, Josef**
50374 Erftstadt (DE)
• **Schimmel, Günther, Dr.**
50374 Erftstadt (DE)

(54) **Granulares Tensidcompound**

(57) Die Erfindung betrifft ein granulares Tensidcompound aus Natriumsilikat und weiteren Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß es

20 bis 95 Gew.-% Natriumsilikat und
5 bis 80 Gew.-% lineare Alkylbenzolsulfonate

enthält, einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 50 \mu\text{m}$
einen ff_C -Wert ≥ 7 aufweist.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung dieses granularen Tensidcompounds und seine Verwendung.

Die Erfindung betrifft schließlich auch Wasch- und Reinigungsmittel, die ein solches granularen Tensidcompound, insbesondere gegebenenfalls neben anderen Inhalts-, Wirk- und Hilfsstoffen, enthalten.

EP 0 972 822 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein granulares Tensidcompound aus Natriumsilikat und weiteren Bestandteilen, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

[0002] Kristalline schichtförmige Natriumsilikate (Schichtsilikate), insbesondere solche der 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, haben sich als geeignete Ersatzstoffe für die Gerüststoffe Phosphat und Zeolith, vorwiegend in Wasch- und Reinigungsmitteln, erwiesen.

[0003] Die Verwendung der vorgenannten kristallinen Schichtsilikate zur Enthärtung von Wasser wird beispielsweise in der 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.

[0004] Bevorzugte Einsatzstoffe sind sowohl beta- als auch delta-Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), wobei beta-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren der PCT/WO 91/08171 erhalten werden kann.

[0005] Ein kommerziell erhältliches kristallines Natriumdisilikat, welches der oben genannten Formel entspricht, ist beispielsweise das SKS-6 der Clariant GmbH. Dieses Produkt setzt sich aus den verschiedenen polymorphen Phasen des Natriumdisilikates zusammen und besteht somit aus alpha-Dinatriumdisilikat, beta-Dinatriumdisilikat und delta-Dinatriumdisilikat. Bevorzugt ist ein möglichst hoher Gehalt an delta-Dinatriumdisilikat. Als kommerzielles Produkt können auch Anteile an nichtkristallisiertem Natriumsilikat enthalten sein.

[0006] Üblicherweise werden die vorgenannten Natriumdisilikate zusammen mit Tensiden in den verschiedensten Bereichen eingesetzt. Hierzu gehören auch die bekannten anionischen linearen Alkylbenzolsulfonate (auch als LAS bezeichnet).

[0007] Die vorgenannten bekannten anionischen linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) werden im allgemeinen in flüssiger wasserhaltiger Form im Waschmittelherstellprozess in einem Sprühtrocknungsprozess zusammen mit anderen Waschmittelinhaltsstoffen wie Soda, Wasserglas etc. in eine pulverförmige trockene Form gebracht. Das Material besitzt in der Regel eine geringe Schüttdichte, da die Sprühtropfchen sich im Sprühturm infolge der Wasserverdampfung ausdehnen und Hohlkugeln bilden. Diese Produktform macht die Herstellung von Compact-Waschmitteln schwierig und dem resultierenden Pulver fehlt es auch an einer guten Fließfähigkeit, was den Transport im Waschmittelherstellprozess erschwert.

[0008] Der Sprühtrocknungsprozess ist überdies energieaufwendig, da alle Komponenten zu in einen wässrigen Slurry in Wasser gelöst werden müssen und dieses Wasser energieaufwendig im Sprühturm verdampft werden muß. Die erforderliche Schüttdichte kann meist nur durch einen weiteren zusätzlichen Agglomerierungsschritt erreicht werden.

[0009] Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Tensidcompounds zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Fließfähigkeit aufweisen. Es ist ebenfalls Aufgabe der Erfindung, lineare Alkylbenzolsulfonate von der flüssigen Form in eine feste, granulare gut fließfähige Form zu überführen.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein granulares Tensidcompound aus Natriumsilikat und weiteren Bestandteilen der eingangs genannten Art, dadurch gekennzeichnet, daß es

20 bis 95 Gew.-% Natriumsilikat und

5 bis 80 Gew.-% mindestens eines linearen Alkylbenzolsulfonats

enthält, einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 50 \mu\text{m}$ und einen ff_C -Wert ≥ 7 aufweist.

[0011] Bevorzugt weist das erfindungsgemäße granulare Tensidcompound einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 150 \mu\text{m}$ auf.

[0012] Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße granulare Tensidcompound einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 300 \mu\text{m}$ auf.

[0013] Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße granulare Tensidcompound 60 bis 80 Gew.-% Natriumsilikat und 20 bis 40 Gew.-% mindestens eines linearen Alkylbenzolsulfonats.

[0014] Bevorzugt weist das erfindungsgemäße granulare Tensidcompound einen ff_C -Wert ≥ 10 auf.

[0015] Die vorgenannte Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines granularen Tensidcompounds aus Natriumsilikaten und weiteren Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein feinteiliges kristallines Natriumdisilikat mit einem Teilchendurchmesser $d_{90} \leq 150 \mu\text{m}$ mit mindestens einem linearen Alkylbenzolsulfonat vermischt.

[0016] Bevorzugt weist das feinteilige kristalline Natriumdisilikat einen Teilchendurchmesser von $d_{90} \leq 100 \mu\text{m}$ auf.

[0017] Besonders bevorzugt weist das feinteilige kristalline Natriumdisilikat einen Teilchendurchmesser von $d_{90} \leq 50 \mu\text{m}$ auf.

[0018] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen granularen Tensidcompounds zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln einschließlich Geschirrspülmitteln.

[0019] Die Erfindung betrifft ebenfalls Wasch- und Reinigungsmittel, die ein erfindungsgemäßes granularen Tensidcompounds, insbesondere neben anderen Inhalts-, Wirk- und Hilfsstoffen, enthalten. Bei den nachfolgenden Mengenangaben gilt daher, daß diese gegebenenfalls - auch wenn nicht immer ausdrücklich erwähnt - durch die üblichen Inhalts-, Wirk- und Hilfsstoffe für Wasch- und Reinigungsmittel auf die Summe von 100 Gew.-% zu bringen sind.

5 **[0020]** Bevorzugt enthalten solche Wasch- und Reinigungsmittel 1 bis 80 Gew.-% des erfindungsgemäßen granularen Tensidcompounds.

[0021] Bevorzugt enthalten solche Wasch- und Reinigungsmittel 1 bis 80 Gew.-% Zeolith und 1 bis 80 Gew.-% des erfindungsgemäßen granularen Tensidcompounds.

10 **[0022]** Bevorzugt enthalten solche Wasch- und Reinigungsmittel 1 bis 80 Gew.-% Zeolith, 1 bis 80 Gew.-% kristallines Natriumschichtsilikat und 1 bis 80 Gew.-% des erfindungsgemäßen granularen Tensidcompounds.

[0023] Bei dem vorgenannten Verfahren läßt sich kommerzielles kristallines Natriumdisilikat SKS-6 ebenso wie das eingesetzte feinteilige kristalline Natriumdisilikat in geeigneten Mischern mit LAS-Lösung zu einem Tensidcompound verarbeiten.

15 **[0024]** Geeignete Mischer können sein: Pflugscharmischertypen der Fa. Lödige, Ringspaltmischertypen der Fa. Lödige, (z.B. Typ CB30), Flexomix-Mischertypen der Fa. Schugi, Ringspaltmischer Typ HEC der Fa. Niro, Ringschichtmischer (z.B. Typ K-TTE4) der Fa. Drais/Mannheim, Eirich-Mischer (z.B. Typ R02), Teischig-Mischer (Typ WPA6), Zig-Zag-Mischer der Fa. Niro.

20 **[0025]** Die zunächst entstehende wasserhaltige Produktmischung wird in einem geeigneten Trockner getrocknet. Erfindungsgemäße Trockner können sein: Fließbettrockner der Fa. Hosokawa Schugi (Typen: Schugi Fluid-Bed, Vometec Fließbett-Trockner), Wirbelbettrockner der Fa. Waldner bzw. der Fa. Glatt, Turbo-Flugschichtrockner der Fa. Waldner, Spin-flash-Trockner der Fa. Anhydro sowie Trommelrockner.

[0026] Bevorzugt sollte der Trockner durch eine geeignete Bewegung des Materials die Agglomerierung zu einem granularen Material unterstützen. Die Agglomerierung in diesem Stadium durchzuführen führt zu einheitlicheren Produkten, als das fortgesetzte Mischen im Mischer.

25 **[0027]** Auch dann erhält man eine Agglomerierung. Jedoch ist die Körnung weniger einheitlich und es treten starke Verklebungen und Verbackungen auf.

[0028] Bevorzugte Betriebsbedingungen im Fließbettrockner sind: Lufteintrittstemperatur 120-180 °C, Produkttemperatur ca. 60 °C.

30 **[0029]** Wie zuvor beschrieben, wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die vorgenannten Tensidcompounds je nach Art des eingesetzten Silikates in ihrer Fließfähigkeit stark unterscheiden.

[0030] Nimmt man einen gleichen Gehalt an linearem Alkylbenzolsulfonat im Tensidcompound als gegeben an, so zeigen erfindungsgemäße granulare Tensidcompounds, hergestellt aus feinteiligem Natriumdisilikat mit einem d_{90} -Wert unter 150µm, bevorzugt unter 100µm und besonders bevorzugt unter 50µm überraschenderweise sehr viel bessere Fließfähigkeiten als Tensidcompounds mit größerem Silikat-Ausgangsmaterial. Solche Tensidcompounds aus feinteiligem kristallinem Natriumdisilikat und linearem Alkylbenzolsulfonat sind somit wesentlich vorteilhafter für den Waschmittelherstellprozess als Tensidcompounds, die mit grobteiligem Natriumdisilikat hergestellt werden.

[0031] Ist andererseits ein gewisses Fließverhalten vorgegeben, so kann mit feinteiligem kristallinem Natriumdisilikat eine wesentlich größere Menge an linearem Alkylbenzolsulfonat in die granulare, gut fließfähige Form gebracht werden als mit grobteiligem kristallinem Natriumdisilikat.

40 **[0032]** Die erfindungsgemäßen Tensidcompounds sind in in der ganzen Bandbreite der heute gängigen Pulverwaschmittel einsetzbar. Bevorzugt bringt man den Schichtsilikatanteil und besonders bevorzugt den LAS-Anteil in der Formulierung über die erfindungsgemäßen Tensidcompounds ein.

45 **[0033]** Die Beispiele 6 bis 9 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Tensidcompounds (hergestellt mit feinteiligem kristallinem Natriumsilikat) in Waschmittelformulierungen vorteilhaft einsetzbar sind und hinsichtlich der für den Waschmittelbuilder wichtigen Hauptkenngröße "anorganische Inkrustierungen" Tensidcompounds aus grobteiligem kristallinem Natriumsilikat gleichwertig sind.

[0034] Der wesentliche Vorteil von Tensidcompounds aus feinteiligem kristallinen Natriumsilikat ist die bessere Fließfähigkeit des resultierenden Tensidcompounds und die Möglichkeit zum Verzicht auf die energie- und kostenaufwendige Sprühturmtechnologie.

50 **[0035]** Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen granularen Tensidcompounds wurde anhand folgender Meßmethoden bestimmt.

Bestimmung der Kornverteilung durch Siebanalyse

55 **[0036]** In eine Siebmaschine der Fa. Retsch werden die Einsätze mit gewünschten Sieben eingesetzt. Dabei nimmt die Maschenweite der Siebe von oben nach unten ab. 50 g des zu untersuchenden Pulvers werden auf das weiteste Sieb aufgegeben. Durch die Schwingbewegung der Siebmaschine wird das Pulvermaterial durch die verschiedenen Siebe befördert. Die Rückstände auf den Sieben werden ausgewogen und rechnerisch auf die Materialeinwaage bezo-

gen. Aus den Werten können d_{50} - und d_{90} -Werte berechnet werden.

Fließfähigkeit

5 **[0037]** Die Fähigkeit von Pulvern und Granulaten frei beweglich, rieselfähig zu sein bezeichnet der Fachmann als Fließfähigkeit. Dies ist eine sehr wichtige Kenngröße, denn sie ist ein Maß wie gut das Material handhabbar, d.h. transportierbar, in Gebinden lagerfähig und vor allem den Gebinden wieder entnehmbar ist. Für die Herstellung moderner Waschmittel in Pulver- oder Granulatform müssen bereits die Rohstoffe eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften aufweisen. Sowohl das Waschmittel selbst (entspricht der Summe aller Inhaltstoffe) als auch die Zwischenstufen bei der
10 Herstellung müssen eine ausreichend hohe Fließfähigkeit besitzen, um eine gute Handhabung bei der Waschmittelherstellung und auf dem Weg zum und beim Verbraucher zu sichern. Unter guter Handhabung versteht man zum Beispiel den einfachen Transport des Materials bei der Herstellung (rieselfähig), das Unterbleiben von Verklumpungen und Anbackungen bei der Herstellung und schließlich auch in der Endverpackung.

[0038] Die Fließfähigkeit von Schüttgütern kann mit Hilfe des ff_c -Wertes charakterisiert werden. Die Messung der Fließeigenschaften wird in einem Ringschergerät durchgeführt. Dazu wird eine Materialprobe in der zylindrischen Ringmesskammer unter Einwirkung einer Spannung und gleichzeitiger Drehung des Kammerbodens gegen den Kammerdeckel verfestigt. Zur besseren Kraftübertragung sind an Kammerboden und -deckel Mitnehmerbleche angebracht. Dann wird die Spannung bestimmt, bei der das Material durch die Torsionsbewegung gerade schon gesichert wird. Dies wird von D. Schulze in Chem.-Ing.-Techn. 67 (1995) 60-68 beschrieben. Der ff_c -Wert ist gleich dem Quotienten
15 von Verfestigungsspannung $\Sigma\sigma_1$ durch die Schüttgutfestigkeit $\Sigma\sigma_c$.

20 **[0039]** Hiernach markieren ff_c -Werte von 2 bis 4 kohäsive Schüttgüter, Werte von 4 bis 10 leicht fließende und Werte über 10 frei fließende Produkte.

Herstellung von Compounds aus feinteiligem kristallinem Natriumdisilikat und linearem Alkylbenzolsulfonat (LAS)

25 **[0040]** In einem Mischer des Typs M 20MK der Fa. Lödige werden 1750 g SKS-6 Pulver vorgelegt. Unter kontinuierlichem Mischen werden als lineares Alkylbenzolsulfonat 1000g Marlon A 375 (Fa. Hüls) zügig zugetropft. Es wird 1/2 min nachgemischt. Das Produkt wird in einem Labortrockner der Fa. Retsch 25min bei 100°C Luft Eintrittstemperatur getrocknet, dann (als Granulat) über ein Sieb mit einer Maschenweite von 1180 μ m gesiebt und der geringe Überkornanteil verworfen.
30

Herstellung der Testwaschmittel

[0041] Die optischen. Aufheller werden in einem Viertel der Nonionic-Menge angerührt und im Haushalts-Multimixer (Fa. Braun) mit der Hälfte der Sodamenge gemischt. Im Pflugscharmischer der Fa. Lödige wird der Rest Soda und die Gesamtmengen Zeolith und Polymer 15 Minuten bei 300 U/Min. gemischt. Dann wird die Hälfte des restlichen Nonionic in 5 Minuten aufgesprüht. Dann wird das SKS-6 zugegeben und 10 Minuten gemischt. Dann wird die restliche zweite Hälfte Nonionic in weiteren 5 Minuten aufgesprüht. Schließlich werden Anionic, Seife, Antischaum, Phosphonat und Opt. Aufheller zugegeben und 10 Minuten bei 300 U/Min. nachgemischt. Im Taumelmischer wird die Mischung aus dem Lödigemischer unter geringer Scherbelastung mit Perborat, TAED und Enzymen versetzt und 15 Minuten vermischt.
40

[0042] Es ist selbstverständlich auch möglich, die Reihenfolge der Zusammengabe der Substanzen zu ändern.

Waschversuche

45 **[0043]** In einer haushaltsüblichen Waschmaschine (Typ: Novotronic 927 WPS, Fa. Miele) werden bei 60°C und einer Wasserhärte von 18°dH spezielle Testgewebe mit diesem Testwaschmittel bei einer Dosierung von 65g/Waschgang wiederholt (15 mal) gewaschen. Den Testgeweben, dies sind insbesondere ein Baumwollfrottee- (Fa. Vossen), jeweils ein Baumwolldoppelripp-, Polyester/Baumwolle-Mischgewebe (Typ 20A) und Standardbaumwollgewebe (Typ 10A) der Fa. Wäschereiforschung Krefeld Testgewebe GmbH und ein Standardbaumwollgewebe der Eidgenössischen Materialprüfanstalt St. Gallen, Schweiz, wird weiterer Wäscheballast (3,75 kg) beigegefügt. Nach 15 Wäschen wird von jedem der Gewebe eine Probe genommen und diese in einem Muffelofen bei einer Temperatur 1000 °C und einer Zeitdauer von 24 Stunden verascht.

Beispiel 1 (Vergleich)

55 **[0044]** Auf ein elektrisches Schwingsieb (Typ TMA 3070 der Fa. Siemens) mit einem Metallsieb der Maschenweite 1000 μ m werden portionsweise 10 kg kommerziell erhältliches SKS-6 (Clariant GmbH, Frankfurt) aufgegeben. Das Ausgangsmaterial hat nach dieser Siebanalyse folgende Kornverteilung:

>1000 µm: 5,5 %
 > 500 µm: 19,8 %
 > 300 µm: 27,9 %
 > 150 µm: 42,2 %
 > 75 µm: 63,2 %
 $d_{50} = 122 \text{ µm}$
 $d_{90} = 843 \text{ µm}$

[0045] Als Unterkorn wurden ca. 9 kg SKS-6 Pulver mit folgender Kornverteilung (Siebanalyse) erhalten:

>1000 µm: 0,2 %
 > 850 µm: 0,4 %
 > 710 µm: 2,15 %
 > 500 µm: 6,9 %
 > 300 µm: 13,7 %
 > 150 µm: 26,9 %
 $d_{50} = 68 \text{ µm}$
 $d_{90} = 321 \text{ µm}$

[0046] Der Siebrückstandstest ergab 91,3 % Rückstand.

Nach der allgemeinen Vorschrift "Herstellung von Compounds aus feinteiligem kristallinem Natriumdisilikat" wurde dieses grobteilige Produkt mit Marion A 375 zu einem Tensidcompound verarbeitet. Das Ausgangsmaterial hatte einen ffc-Wert von 10,0, das Tensidcompound von 6,1. Das Tensidcompound ist also schlechter fließfähig als das Ausgangsmaterial. Die weiteren Analysendaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2 (Vergleich)

[0047] SKS-6 Pulver wurde wie in Beispiel 1 gesiebt. Das Ausgangsmaterial hatte folgende Phasenverteilung: alpha-Dinatriumdisilikat 5,6 %, beta-Dinatriumdisilikat 2,3 %, delta-Dinatriumdisilikat 90,4 %, amorpher Anteil 1,4 % (Gew.-%).

Es hatte nach Siebanalyse folgende Kornverteilung:

>1000 µm: 3,4 %
 > 500 µm: 17,5 %
 > 300 µm: 26,6 %
 > 150 µm: 44,6 %
 > 75 µm: 65,9 %
 $d_{50} = 131 \text{ µm}$
 $d_{90} = 766 \text{ µm}$

[0048] Als Unterkorn wurden ca. 8 kg SKS-6 Pulver mit folgender Kornverteilung (Siebanalyse) erhalten.

>500 µm: 0,1 %
 >300 µm: 9,1 %
 >150 µm: 29,8 %
 >100 µm: 51,7 %
 $d_{50} = 81 \text{ µm}$
 $d_{90} = 245 \text{ µm}$

[0049] Der Siebrückstandstest ergab 86,9 % Rückstand.

Nach der allgemeinen Vorschrift "Herstellung von Compounds aus feinteiligem kristallinem Natriumdisilikat" wurde dieses grobteilige Produkt mit Marlon A 375 zu einem Tensidcompound verarbeitet. Das Tensidcompound hatte einen ffc-Wert von 5,6. Die weiteren Analysendaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3 (Vergleich)

[0050] SKS-6 Pulver wurde wie in Beispiel 1 gesiebt. Das Ausgangsmaterial hatte folgende Phasenverteilung: alpha-Dinatriumdisilikat 10,8 %, beta-Dinatriumdisilikat 4,4 %, delta-Dinatriumdisilikat 79,4 %, amorpher Anteil 5,4 %.

Es hatte nach Siebanalyse folgende Kornverteilung:

>1000 μm : 4,4 %
 > 500 μm : 18,3 %
 > 300 μm : 26,9 %
 > 150 μm : 43,6 %
 > 75 μm : 64,4 %
 d_{50} =127 μm
 d_{90} =799 μm

[0051] Das Überkorn wurde in einer Kugelmühle 3 h mit einer Kugelmühle U 280A0 der Fa. Welte gemahlen, die innen metallausgekleidet ist und deren Trommel sich mit ca. 50 U/min dreht. Als Mahlkörper werden 44kg Porzellankugeln mit Durchmessern von 1,8, 2,9, 3,5 und 5cm eingesetzt. Darm wurde noch einmal gesiebt. Die Unterkornfraktionen, insgesamt 9 kg, wurden vereinigt und hauen folgende Kornverteilung (Siebanalyse):

>150 μm : 13,8 %
 >75 μm : 44,3 %
 >63 μm : 54,3 %
 >53 μm : 67,1 %
 d_{50} = 72 μm
 d_{90} = 157 μm

[0052] Der Siebrückstandstest ergab 73,5 % Rückstand. Nach der allgemeinen Vorschrift "Herstellung von Compounds aus feinteiligem kristallinem Natriumdisilikat" wurde dieses grobteilige Produkt mit Marlon A 375 zu einem Tensidcompound verarbeitet. Das Tensidcompound haue einen ffc-Wert von 6,8. Die weiteren Analysendaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4 (Erfindung)

[0053] 10 kg SKS-6 Pulver wurden analog Beispiel 3 gemahlen. Es haue nach Siebanalyse folgende Kornverteilung:

>1000 μm : 3,9 %
 > 500 μm : 19,5 %
 > 300 μm : 28,8 %
 > 150 μm : 47,1 %
 > 75 μm : 68,6 %
 d_{50} =140 μm
 d_{90} =805 μm

[0054] Das erhaltene Mahlprodukt (ca. 10 kg) besitzt folgende Kornverteilung (Microtrac):

>53 μm : 0,5 μm
 >33 μm : 10 μm
 >20 μm : 30,6 μm
 d_{50} = 11,9 μm
 d_{90} = 33,9 μm

[0055] Das Mahlprodukt hatte folgende Phasenverteilung: alpha-Dinatriumdisilikat 22,0 %, beta-Dinatriumdisilikat 12,1 %, delta-Dinatrium-disilikat 65,3 %, amorpher Anteil 0,6 %. Der Siebrückstandstest ergab 20,3 % Rückstand.

Nach der allgemeinen Vorschrift "Herstellung von Compounds aus feinteiligem kristallinem Natriumdisilikat" wurde dieses feinteilige Produkt mit Marion A 375 zu einem Tensidcompound verarbeitet. Das Ausgangsmaterial haue einen ffc-Wert von 5,6, das Tensidcompound von 10,0. Das Tensidcompound ist also besser fließfähig als das Ausgangsmaterial. Die weiteren Analysendaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 5 (Erfindung)

[0056] In einer Aeroplex-Fließbeu-Gegenstrahlmühle der Fa. Hosokawa-Alpine AG (Typ AFG-200) wurde bei einem Materialeintrag von 6-10 kg/h und einer Sichterscheibendrehzahl von 6000 U/min SKS-6 gemahlen. Es haue nach

Siebanalyse folgende Kornverteilung:

>1000 µm: 5,8 %
 > 500 µm: 20,0 %
 > 300 µm: 28,3 %
 > 150 µm: 45,5 %
 > 75 µm: 68,6 %
 d_{50} = 135 µm
 d_{90} = 852 µm

[0057] Das erhaltene Mahlprodukt (ca. 600 kg) ergab folgende Kornverteilung (Microtrac):

d_{50} = 5,5 µm
 d_{90} = 12 µm

[0058] Das Mahlprodukt hatte folgende Phasenverteilung: alpha-Dinatriumdisilikat 10,6 %, beta-Dinatriumdisilikat 6,9 %, delta-Dinatriumdisilikat 80,3 %, amorpher Anteil 2,3 %. Der Siebrückstandstest ergab 21,1 % Rückstand.

Nach der allgemeinen Vorschrift "Herstellung von Compounds aus feinteiligem kristallinem Natriumdisilikat" wurde dieses feinteilige Produkt mit Marlon A 375 zu einem Tensidcompound verarbeitet. Das Tensidcompound hatte einen ffc-Wert von 12,3. Die weiteren Analysendaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Merkmale der Tensidcompounds					
	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5
Gehalt Silikat	66,7	66,4	66,5	65,9	62,7
Gehalt LAS	32,9	33,3	32,6	33,7	36,5
Trockenverlust [%]	0,40	0,29	0,88	0,41	0,83
Glühverlust [%]	27,37	27,56	27,60	28,04	30,75
Kornanteil > 1180 µm [%]	0,71	0,35	0,21	0,68	0,00
Kornanteil > 1000 µm [%]	8,62	2,40	3,39	12,38	0,74
Kornanteil > 710 µm [%]	45,84	18,04	23,69	39,14	12,30
Kornanteil > 425 µm [%]	88,02	66,15	74,19	68,39	42,90
Kornanteil > 212 µm [%]	99,25	98,19	99,12	96,16	80,28
Kornanteil > 150 µm [%]	99,85	99,79	99,69	99,19	85,97
Kornanteil > 75 µm [%]	0,15	0,21	0,31	0,81	14,03
d_{50} -Wert [µm]	681,9	520,7	561,5	604,2	384,5
Fließfähigkeit [ffc]	6,1	5,6	6,8	10,0	12,3
Fließfähigkeit des Ausgangsmaterials [ffc]	10,0	-	-	5,6	-
LAS = lineares Alkylbenzolsulfonat					

Beispiel 6 (Erfindung)

[0059] Entsprechend der allgemeinen Vorschrift "Herstellung der Testwaschmittel" wurde ein Test-Compact-Vollwaschmittel mit 27,4 Gew.-% Tensidcompound aus Beispiel 5 und 13,8 Gew.-% kommerziell käuflichem SKS-6 Pulver (das entspricht 31 Gew.-% an Silikat und 10 Gew.-% an linearem Alkylbenzolsulfonat) hergestellt. In Modellwaschversuchen entsprechend der allgemeinen Vorschrift "Waschversuche" wurde die Bildung von anorganischen Inkrustierungen untersucht. Der Mittelwert der Asche-Werte aller fünf Gewebe beträgt 1,7 %.

Beispiel 7 (Erfindung)

[0060] Entsprechend der allgemeinen Vorschrift "Herstellung der Testwaschmittel" wurde ein Test-Compact-Colorwaschmittel mit 20,8 Gew.-% Tensidcompound aus Beispiel 4 und 21,3 Gew.-% kommerziell käuflichem SKS-6 Pulver (das entspricht 35 Gew.-% an Silikat und 7 Gew.-% an linearem Alkylbenzolsulfonat) hergestellt. In Modellwaschversuchen entsprechend der allgemeinen Vorschrift "Waschversuche" wurde die Bildung von anorganischen Inkrustierungen untersucht. Der Mittelwert der Asche-Werte aller fünf Gewebe beträgt 1,9 %.

Beispiel 8 (Erfindung)

[0061] Entsprechend der allgemeinen Vorschrift "Herstellung der Testwaschmittel" wurde ein Test-Compact-Vollwaschmittel mit 27,4 Gew.-% Tensidcompound aus Beispiel 5 und 3,1 Gew.-% kommerziell käuflichem SKS-6 Pulver hergestellt (das entspricht 20,3 Gew.-% an Silikat und 10 Gew.-% an linearem Alkylbenzolsulfonat). In Modellwaschversuchen entsprechend der allgemeinen Vorschrift "Waschversuche" wurde die Bildung von anorganischen Inkrustierungen untersucht. Der Mittelwert der Asche-Werte aller fünf Gewebe betrug 1,9 %.

Beispiel 9 (Vergleich)

[0062] Entsprechend der allgemeinen Vorschrift "Herstellung der Testwaschmittel" wurde ein Test-Compact-Vollwaschmittel mit 30,4 Gew.-% Tensidcompound aus Beispiel 1 hergestellt (das entspricht 20,3 Gew.-% an Silikat und 10 Gew.-% an linearem Alkylbenzolsulfonat). In Modellwaschversuchen entsprechend der allgemeinen Vorschrift "Waschversuche" wurde die Bildung von anorganischen Inkrustierungen untersucht. Der Mittelwert der Asche-Werte aller fünf Gewebe beträgt 2,2 %.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Testwaschmittel					
	Bsp.6	Bsp.7	Bsp.8	Bsp.9	
Zeolith A	0	0	10,7	10,7	
SKS-6	13,8	21,3	3,1	0	
Compound	27,4	20,8	27,4	30,4	
Polymer	5	5	5	5	
Soda	15,8	0	15,8	15,8	
Bicarbonat	0	15	0	0	
Percarbonat	18	0	0	0	
Perboratmonohydrat	0	0	18	18	
Perborattetrahydrat	0	0	0	0	
TAED	5	0	5	5	
Lineares Alkylbenzolsulfonat	0	0	0	0	
Nonionics	8	10	8	8	
Seife	2	1,5	2	2	
Entschäumer	1	0,5	1	1	
Enzym I	1,5	1	1,5	1,5	
Enzym II	1,5	1	1,5	1,5	
Opt. Aufheller I	0,25	0	0,25	0,25	
Opt. Aufheller II	0,25	0	0,25	0,25	
Phosphonat	0,5	0	0,5	0,5	
Natriumcitrat	0	2	0	0	

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Zusammensetzung der Testwaschmittel				
	Bsp.6	Bsp.7	Bsp.8	Bsp.9
Polyvinylpyrrolidon	0	1	0	0
Soil release Polymer	0	1	0	0
CMC	0	1	0	0
Sulfat	Rest	Rest	Rest	Rest
Dosierung [g/Wäsche]	65	65	65	65
Asche [%]	1,7	1,9	1,9	2,2

15 Eingesetzte Substanzen:

[0063]

Zeolith A:	Wessalith P, Fa. Degussa
20 SKS-6:	Schichtsilikat SKS-6 Pulver, Fa. Clariant
Polymer:	Sokalan CP5, Fa. BASF
Soda:	Schwersoda, Fa. Matthes&Weber
Bicarbonat:	Fa. Solvay
Percarbonat:	Oxyper C, Fa. Solvay Interlox
25 Perboratmonohydrat:	Fa. Degussa
Perborat tetrahydrat:	Fa. Degussa
TAED:	TAED 4049, Fa. Clariant
Lineares Alkylbenzolsulfonat:	Marlon A 375, Fa. Hüls
Nonionics:	Genapol OAA 080, Fa. Clariant
30 Seife:	Liga Grundseife HM11E
Entschäumer:	11.Plv.ASP3, Fa. Wacker
Enzym I:	Termamyl 601, Fa. Solvay Enzymes
Enzym II:	Savinase 6.0 TW, Fa. Solvay Enzymes
Optischer Aufheller I:	Tinopal CBS-X, Fa. Ciba
35 Optischer Aufheller II:	Tinopal DMS-X, Fa. Ciba
Phosphonat:	Dequest 2041, Fa. Monsanto
Natriumcitrat:	Fa. Fluka
Polyvinylpyrrolidon:	Sokalan HP50, Fa. BASF
Soil release Polymer:	SRC 1, Fa. Clariant
40 CMC:	Tylose 2000, Fa. Clariant
Sulfat:	Leichtsulfat, Fa. Solvay

Patentansprüche

- 45 1. Granulares Tensidcompound aus Natriumsilikat und weiteren Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 95 Gew.-% Natriumsilikat und 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines linearen Alkylbenzolsulfonats enthält, einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 50 \mu\text{m}$ und einen ff_C -Wert ≥ 7 aufweist.
2. Granulares Tensidcompound nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 150 \mu\text{m}$ aufweist.
3. Granulares Tensidcompound nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 300 \mu\text{m}$ aufweist.
- 55 4. Granulares Tensidcompound nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 60 bis 80 Gew.-% Natriumsilikat und 20 bis 40 Gew.-% mindestens eines linearen Alkylbenzolsulfonats enthält.
5. Granulares Tensidcompound nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es

einen ff_C -Wert ≥ 10 aufweist.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines granularen Tensidcompounds aus Natriumsilikaten und weiteren Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein feinteiliges kristallines Natriumdisilikat mit einem Teilchendurchmesser $d_{90} \leq 150 \mu\text{m}$ mit mindestens einem linearen Alkylbenzolsulfonat vermischt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige kristalline Natriumdisilikat einen Teilchendurchmesser $d_{90} \leq 100 \mu\text{m}$ aufweist.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige kristalline Natriumdisilikat einen Teilchendurchmesser $d_{90} \leq 50 \mu\text{m}$ aufweist.
- 15 9. Verwendung von granularen Tensidcompounds nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln einschließlich Geschirrspülmitteln.
- 20 10. Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 80 Gew.-% des granularen Tensidcompounds nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
- 25 11. Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 80 Gew.-% Zeolith und 1 bis 80 Gew.-% des granularen Tensidcompounds nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
- 30 12. Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 80 Gew.-% Zeolith, 1 bis 80 Gew.-% kristallines Natriumschichtsilikat und 1 bis 80 Gew.-% des granularen Tensidcompounds nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 99112435.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
A	WO 92/18594 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 29. Oktober 1992, Ansprüche 1-3,9. --	1-12	C11D3/08 C11D3/12 C11D1/12 C11D11/00
A	WO 95/29978 A (HENKEL KGAA) 09. November 1995, Seite 6, Absatz 3, Anspruch 1. --	1	
A	US 4664839 A (RIECK, H.-P.) 12. Mai 1987, Spalte 3, Zeile 62 - Spalte 4, Zeile 12. ----	1-4, 6-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 29-09-1999	Prüfer SEIRAFI
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 99112435.5**

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 EPIDOS-INPADOC-Datei am 6.10.1999
Diese Angaben dienen zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO A1	9218594	29-10-1992	AU A1	21839792	17-11-1992
			AU B2	666316	08-02-1994
			BR A	9205925	05-07-1994
			CA AA	2108906	24-10-1992
			CA C	2108906	23-06-1998
			CN A	1067069	16-12-1992
			CN B	1037453	18-02-1998
			EP A1	581895	09-02-1994
			EP A4	581895	26-04-1995
			FI A	934677	22-10-1993
			FI A0	934677	22-10-1993
			GB A0	9108639	12-06-1991
			HU A0	9303013	28-03-1994
			JP T2	6507197	11-09-1994
			MX A1	9201885	02-03-1993
			NO A0	933800	22-10-1993
			NO A	933800	21-12-1993
			NZ A	242425	28-07-1995
			PT A	100420	31-08-1993
			PT B	100420	30-06-1999
WO A1	9529978	09-11-1995	SK A3	1141793	06-04-1994
			US A	5540855	30-07-1996
			AT E	167894	15-07-1998
			AU A1	24479795	29-11-1995
			CN A	1145633	19-03-1997
			DE A1	4415362	09-11-1995
			DE C0	59502692	06-08-1998
			EP A1	758372	19-02-1997
			EP B1	758372	01-07-1998
			ES T3	2118600	16-09-1998
US A	4664839	12-05-1987	HU A0	9603015	28-01-1997
			HU A2	77828	28-08-1998
			JP T2	9512574	16-12-1997
			US A	5807529	15-09-1998
			DE A1	3413571	24-10-1985
			DE C0	3571023	20-07-1989
			EP A1	164514	18-12-1983
			EP B1	164514	14-06-1989
US A	4664839	12-05-1987	HK A	857793	27-08-1993
			JP A2	60227895	13-11-1985
			JP B4	1041116	04-09-1989
			PT A	80259	01-05-1985
			PT B	80259	30-09-1987
			US A	4820439	11-04-1989

Bezüglich näherer Einzelheiten zu diesem Anhang siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamtes, Nr. 12/82.