

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89118962.3**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 1/72**

22 Anmeldetag: **12.10.89**

30 Priorität: **21.10.88 DE 3835918**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.90 Patentblatt 90/17

64 Benannte Vertragsstaaten:
ES GR

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: **Wilms, Elmar, Dr.**
Melanderstrasse 22
D-4057 Dormagen(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von tensidhaltigen Granulaten.**

57 Rieselfähige Granulate mit einem von 650 bis 1000 g/l Schüttgewicht, enthaltend nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglycoletherderivate sowie feinteilige, wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Feststoffe und Wasser werden in der Weise hergestellt, daß man in einer ersten Mischstufe (A) das nichtionische Tensid mit Wasser, das ggf. einen Teil, jedoch weniger als 50 Gew.-% der Gesamtmenge der wasserlöslichen bzw. wasserunlöslichen Feststoffe in gelöster bzw. dispergierter Form enthalten kann, bis zur Ausbildung einer viskosen Gelphase vermischt. Anschließend mischt man in einer zweiten Mischphase (B) die verbleibende Hauptmenge der wasserlöslichen bzw. wasserunlöslichen Feststoffe in fester, pulveriger Form hinzu und bearbeitet das Gemisch bis zur Ausbildung von Granulaten und erreichen ein Schüttgewicht-Maximum weiter. Das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid und Wasser in der Gelphase zu insgesamt anwesenden Feststoffen (berechnet als wasserfreie Substanz) beträgt 25 : 75 bis 65 : 35. Als wasserunlösliche Feststoffe eignen sich insbesondere Zeolithe und Bentonite.

EP 0 364 881 A2

Verfahren zur Herstellung von tensidhaltigen Granulaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, die ungeachtet ihres hohen Gehaltes an nichtionischen Tensiden und adsorbiertem Wasser gut rieselfähig sind, ein hohes Schüttgewicht und ein sehr homogenes Kornspektrum aufweisen. Die Granulate sind durch einen vergleichsweise einfachen Mischprozeß erhältlich und bedürfen keiner Nachtrocknung. Sie können unmittelbar als Wasch- oder Reinigungsmittel oder als zusätzliche Pulverkomponente in zusammengesetzten Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

Granulate mit einem Gehalt an Trägersubstanzen und daran adsorbierten flüssigen oder pastenförmigen nichtionischen Tensiden, sind bekannt. Zu ihrer Herstellung wurden Verfahren entwickelt, bei denen das flüssige bzw. geschmolzene nichtionische Tensid auf ein zuvor sprühgetrocknetes Pulver aufgesprüht oder mit einer pulverförmigen Trägersubstanz unter granulierenden Bedingungen vermischt wird. Als Trägersubstanz wurden lockere, insbesondere sprühgetrocknete, wasserlösliche Salze, wie Phosphate, Silikate, Borate bzw. Perborate oder in bestimmter Weise zuvor hergestellte Salzgemische, z. B. solche aus Natriumtriphosphat und Natriumsilikat oder aus Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat ebenso vorgeschlagen wie wasserunlösliche Verbindungen, z. B. Zeolithe, Bentonite und Siliciumdioxid (Aerosil) sowie Gemische der genannten Stoffe. Auch Gemische aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Trägermaterialien wurden verwendet. In DE 32 06 265 sind phosphatfreie Trägerkörner beschrieben, die aus 25 bzw. 52 % Natriumcarbonat bzw. -hydrogencarbonat, 10 bis 50 % Zeolith, 0 bis 18 % Natriumcarbonat und 1 bis 20 % Bentonit bzw. 0,05 bis 2 % Polyacrylat bestehen. Aus DE 34 44 960-A1 ist ein körniges Adsorptionsmittel bekannt, das hohe Anteile an flüssigen bis pastösen Waschmittelbestandteilen, insbesondere nichtionischen Tensiden aufzunehmen vermag und (auf wasserfreie Substanz bezogen) aus 60 bis 80 Gew.-% Zeolith, 0,1 bis 8 Gew.-% Natriumsilikat, 3 bis 15 Gew.-% an Homo- oder Copolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure, 8 bis 18 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden enthält und durch Sprühtrocknung erhältlich ist. Das EP 149 264 lehrt, daß man für den gleichen Zweck handelsübliche sprühgetrocknete Zeolithe und deren Gemische mit anorganischen Salzen, wie Natriumsulfat, verwenden kann, wobei die Korngröße und das Schüttgewicht dieser Sprühprodukte im üblichen Rahmen liegen.

Alle diese Verfahren sind vergleichsweise aufwendig, da zunächst ein wäßriger Slurry der Trägersubstanz hergestellt und dieser durch Sprühtrocknung, d. h. mit erheblichem Energieaufwand, in ein körniges, poröses Vorprodukt überführt werden muß. Auch die zweite Verfahrensstufe, nämlich das Besprühen der Trägerkörner mit dem nichtionischen Tensid, erfordert einen zusätzlichen apparativen und zeitlichen Aufwand, zumal das Eindiffundieren des nichtionischen Tensides mit Verzögerung erfolgt und Adsorbate mit hohem Anteil an nichtionischen Tensiden erst nach einer gewissen Behandlungs- und Ruhezeit hinreichend rieselfähig sind. Geht man hingegen von pulverförmigen Vorprodukten aus, beispielsweise von feinkristallinen Zeolithen oder kristallinen, wasserlöslichen Trägersalzen und behandelt diese mit flüssigen oder geschmolzenen nichtionischen Tensiden unter granulierenden Bedingungen, d. h. unter Verkleben und Verkitten der Pulverpartikel zu größeren Granulaten, so werden meist Granulate mit sehr ungleichem Kornspektrum und verminderten Rieseigenschaften erhalten. Außerdem ist das Aufnahmevermögen derartiger Granulate für nichtionische Tenside erheblich geringer als die von gesprühten Trägerkörnern.

Eine bekannte Eigenschaft nichtionischer Tenside (NT) vom Typ der Polyglykoetherderivate ist die Ausbildung hochviskoser Gele, wenn man sie mit Wasser etwa im Verhältnis NT : Wasser wie 5 : 1 bis 1 : 2 vermischt. Solche Gele entstehen z. B., wenn man nichtionische Tenside vor einer Sprühtrocknung in den Waschmittelslurry einarbeitet. Sie führen dort zu einem erheblichen Viskositätsanstieg und belasten somit den Sprühtrocknungsprozeß, da man zusätzlich Wasser zwecks Viskositätsverminderung zunächst zusetzen und dieses im anschließenden Trocknungsprozeß mit erhöhtem Aufwand wieder verdampfen muß. Die Gele entstehen auch beim Auflösen von Waschpasten, die hohe Anteile an nichtionischen Tensiden enthalten, in der Waschlauge. Je nach Zusammensetzung der Paste können sich dabei zähe Schleimbrocken bilden, die sich nur sehr langsam oder, falls sie zu Boden sinken, überhaupt nicht in der Waschlauge auflösen. Sie können sich auch auf der Oberfläche von Waschmittelpartikeln mit daran adsorbierten nicht-ionischen Tensiden ausbilden, beispielsweise auf den vorerwähnten Trägerkörnern, wenn man diese Trägerkörner bzw. deren Gemische mit anderen Waschmitteln in Wasser löst. Die Gele verschlechtern das Einspülverhalten der Mittel, d. h. es können erhebliche Mengen an Waschmittel in den Dosierkammern der Waschmaschinen ungelöst zurückbleiben. Die Neigung der nichtionischen Tenside zur Gelbildung gilt daher in Fachkreisen als unerwünscht und die Anstrengungen konzentrieren sich darauf, ihre Entstehung bei der Waschmittelproduktion ebenso wie bei der Anwendung möglichst zu verhindern.

Es war daher im hohen Maße überraschend, daß man die Entstehung solcher Gele mit Vorteil dazu

ausnutzen kann, Waschmittelgranulate mit einer Reihe hervorragender Eigenschaften in besonders einfacher Weise herzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen Granulaten mit hohem Schüttgewicht, enthaltend nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykoetherderivate, feinteilige, wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Feststoffe und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man (A) das nichtionische Tensid mit Wasser, das ggf. einen Teil, jedoch weniger als 50 Gew.-% der Gesamtmenge der wasserlöslichen bzw. wasserunlöslichen Feststoffe in gelöster bzw. dispergierter Form enthalten kann, bis zur Ausbildung einer viskosen Gelphase vermischt, worauf man (B) die verbleibende Hauptmenge der wasserlöslichen bzw. wasserunlöslichen Feststoffe in pulveriger Form hinzumischt und bis zur Ausbildung von Granulaten mechanisch bearbeitet, wobei das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid und Wasser in der Gelphase zu insgesamt anwesenden Feststoffen (berechnet als wasserfreie Substanz) 25 : 75 bis 65 : 35 beträgt.

Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid und Wasser in der Gelphase zu insgesamt anwesenden Feststoffen (berechnet als wasserfreie Substanz), 30 : 70 bis 60 : 40. Im allgemeinen werden 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% der insgesamt verwendeten Feststoffe als wäßrige Lösung und/oder wäßrige Dispersion bei der Bildung der Gelphase (A) eingesetzt und die verbleibende Hauptmenge als trockenes Pulver in der Granulierphase (B) hinzugemischt und granuliert.

Geeignete nichtionische Tenside (Bestandteil der Gelphase A) gemäß Erfindungsdefinition sind Alkoxylierungsprodukte mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im hydrophoben Rest und 3 bis 20 Glykoethergruppen. Hierzu zählen Ethoxylierungsprodukte von Alkoholen, vicinalen Diolen, Aminen, Thioalkoholen, Fettsäureamiden und Fettsäuren. Weiterhin sind Alkylphenolpolyglykoether mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und 3 bis 15 Ethylenglykoethergruppen brauchbar. Die genannten Ethoxylate können auch vom Propylenoxid abgeleitete Glykoethergruppen enthalten, beispielsweise als Block-Gruppen oder in statistischer Verteilung. Schließlich kommen auch Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die unter der Bezeichnung Pluronic handelsüblich sind, in Betracht.

Bevorzugt sind flüssige bis pastöse nichtionische Tenside, die von Alkoholen mit 12 bis 18° C-Atomen abgeleitet sind. Diese Alkohole können gesättigt oder olefinisch ungesättigt, linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein. Beispiele hierfür sind C₁₂₋₁₈-Cocosalkohol mit 3 bis 12 EO, C₁₆₋₁₈-Talgalkohol mit 4 bis 16 EO, Oleylalkohol mit 4 bis 12 EO sowie aus anderen nativen Fettalkoholgemischen erhältliche Ethoxylierungsprodukte entsprechender Ketten- und EO-Verteilung. Aus der Reihe der ethoxylierten Oxoalkohole sind beispielsweise solche der Zusammensetzung C₁₂₋₁₅ mit 3 bis 10 EO und C₁₄ - C₁₅ mit 5 bis 12 EO geeignet. Durch eine erhöhte Waschkraft sowohl gegenüber fettartigen und mineralischen Anschmutzungen zeichnen sich Gemische aus niedrig und hoch ethoxylierten Alkoholen aus, beispielsweise solche aus Talgalkohol mit 3 bis 6 EO und Talgalkohol mit 12 bis 16 EO oder C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol mit 3 bis 5 EO und C₁₂₋₁₄-Oxoalkohol mit 8 bis 12 EO. Weiterhin sind auch Ethoxylate geeignet, die EO-Gruppen und PO-Gruppen enthalten, z. B. C₁₂₋₁₈-Alkohole der Formel R-(PO)_a-(EO)_b bzw. R-(EO)_b-(PO)_c, worin a Zahlen von 1 bis 3, b solche von 3 bis 20 und c solche von 1 bis 10 (b größer als a bzw. c) bedeuten.

Als Feststoffe kommen bevorzugt wasserunlösliche Verbindungen so wie deren Gemische mit wasserlöslichen Salzen infrage. In einer weiteren bevorzugten Version bestehen wenigstens 50 Gew.-% der Feststoffe aus feinteiligen wasserunlöslichen Feststoffen.

Als feinteilige, wasserunlösliche Feststoffe (Bestandteil der Granulierphase B sowie fakultativ der Gelphase A) kommen Kieselsäure und Silikate, vorzugsweise Zeolithe und Schichtsilikate (Bentonite) sowie deren Gemische in Frage. Ihre Korngröße liegt vorzugsweise unter 100 µm, insbesondere unter 50 µm.

Geeignete Zeolithe sind solche vom Zeolith A-Typ. Brauchbar sind ferner Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaA in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 %, insbesondere unter 20 % liegt. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm. Ihre mittlere Teilchengröße (Volumenverteilung, Meßmethode: Coulter Counter) beträgt 1 bis 10 µm. Ihr Calciumbindungsvermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g.

Geeignete Schichtsilikate sind solche natürlichen und synthetischen Ursprungs, wie sie z. B. aus DE 23 34 899 B2, EP 26 529 A1 und DE 35 26 405 A1 bekannt sind. Ihre Verwendbarkeit als Trägermaterial ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt.

Geeignete wasserlösliche Salze, die bevorzugt zusammen mit den vorgenannten feinteiligen wasserunlöslichen Feststoffen verwendet werden können, sind in erster Linie Buildersalze, die polyanionische Gruppen enthalten bzw. eine Neigung zur Bildung assoziierter polyanionischer Gruppen besitzen, wie

Alkalimetallsilikate, insbesondere Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ bis $1 : 3,4$, vorzugsweise $1 : 2$ bis $1 : 3,3$, Alkalimetallphosphate bzw. -polyphosphate, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, Borate, wie Natriummetaborat bzw. Natriumtetraborat. Brauchbare Vertreter dieser Klasse sind ferner die Salze organischer Polysäuren bzw. polymerer Säuren, wie Natriumnitilotriacetat, Natriumcitrat, Natriumcarboxymethylcellulose, Natriumpolyacrylat sowie die Natriumsalze von Copolymeren der Acrylsäure und Maleinsäure. Derartige Salze bewirken im allgemeinen in wäßriger Lösung mit steigender Konzentration einen sehr starken Viskositätsanstieg. Sie werden vorzugsweise zusammen mit wasserunlöslichen Feststoffen eingesetzt. In diesem Fall kann ihr Anteil, auf insgesamt anwesende Feststoffe bezogen, bis zu 50 Gew.%, vorzugsweise bis zu 35 Gew.-% betragen.

Zusammen mit den wasserunlöslichen Feststoffen können auch solche wasserlöslichen Salze mitverwendet bzw. anstelle der vorgenannten polyanionischen Salze eingesetzt werden, die als stark polar charakterisiert werden können, im wesentlichen mono-anionisch bzw. dianionisch aufgebaut sind und die in wäßriger Lösung mit steigender Konzentration nur einen geringen Viskositätsanstieg bewirken. Typische Vertreter dieser Klasse sind Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumacetat, Natriumnitrat und Natriumchlorid sowie entsprechende Kaliumsalze. Ihr Anteil, auf insgesamt anwesende Feststoffe bezogen, kann jedoch höchstens 35 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 25 Gew.-% und insbesondere weniger als 20 Gew.-% betragen. Keinesfalls können sie alleiniger Bestandteil oder Hauptbestandteil der Feststoffkomponente sein bzw. in Abwesenheit eines wasserunlöslichen Feststoffes eingesetzt werden, da dies zu einer Zerstörung der Gelphase und zur Bildung schlammartiger bis klumpiger Gemische führt. Solche verflüssigten Gemische bzw. feuchten Klumpen lassen sich nicht mehr durch eine einfache mechanische Bearbeitung in Granulate überführen. Aus dem gleichen Grunde ist es vorteilhaft, diese Salze, sofern auf ihren Einsatz nicht verzichtet werden kann, bei der Herstellung der Granulate zuvor mit den pulvrigen, wasserunlöslichen Feststoffen zu vermischen oder sie gleichzeitig mit diesen Feststoffen oder auch als letzten Mischungsbestandteil nach Zugabe aller anderen Feststoffe der Gelphase zuzumischen.

Schließlich können der Gelphase als Feststoffe untergeordnete Mengen anionischer, zwitterionischer, ampholytischer oder kationischer Tenside zugemischt werden. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind Seifen, abgeleitet von gesättigten oder einfach ungesättigten C_{12-22} -Fettsäuren, Alkylbenzolsulfonate mit einer linearen C_9-13 -Alkylgruppe, Salze von Alpha-sulfofettsäuren, abgeleitet von gesättigten oder einfach ungesättigten C_{12-18} -Fettsäuren sowie deren Ester mit gesättigten C_{1-3} -Alkoholen, C_{12-18} -Alkylsulfonate, C_{12-18} -Olefin-sulfonate und C_{12-18} -Alkylsulfate bzw. Alkylethersulfate, wobei die genannten Tenside vorzugsweise als Na-Salze vorliegen. Der Anteil dieser Tenside, vorzugsweise Sulfonat-Tenside, kann bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% der Feststoffe betragen. Auf nichtionische, in der Gelphase befindliche Tenside bezogen soll das Gewichtsverhältnis nichtionisches Tensid zu anionisches Tensid 3 : 2 nicht unterschreiten und vorzugsweise unter 2 : 1 liegen. Höhere Anteile an Anionentensiden können die Ausbildung der Gelphase beeinträchtigen bzw. die Umwandlung der Gelphase in körnige, rieselfähige Granulate behindern.

Schließlich können noch weitere Feststoffe in die Gelphase (A) eingearbeitet oder in der Granulierphase (B) zugefügt werden, die in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise in geringer Menge enthalten sind, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Komplexbildner, Farbstoffe, Pigmente, Enzyme, Entschäumer und Duftstoffe. Ihr Anteil liegt im allgemeinen unter 1 Gew.-%, weshalb sie die Umwandlung der Gelphase in das Granulat nicht nachteilig beeinflussen.

Zweckmäßigerweise wird das nichtionische Tensid bei der Herstellung der Gelphase nicht ausschließlich mit Wasser vermischt, obwohl dies grundsätzlich möglich ist, sondern bevorzugt wird eine wäßrige Lösung bzw. Dispersion verwendet, die bereits einen Teil der insgesamt anzuwendenden Feststoffe bzw. Feststoffgemische enthält. Wird Zeolith als Feststoff verwendet, geht man bei der Herstellung der Gelphase vorzugsweise von einer stabilisierten wäßrigen Dispersion (master batch) aus, wie er z. B. in DE 25 27 388 beschrieben ist. Derartige Dispersionen, die als wasserfeuchte Filterkuchen bei der Zeolith-Synthese anfallen, enthalten üblicherweise 35 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-% Zeolith, berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz (d. h. bei Glühtemperatur entwässert), 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines Dispersionsstabilisators, insbesondere ein nichtionisches Tensid, sowie Wasser (Differenz bis 100 %). In gleicher Weise können anstelle der wäßrigen Zeolithdispersion oder gleichzeitig bzw. im Gemisch mit ihr wäßrige Lösungen von Alkalisilikaten, z. B. Wasserglas-Lösungen, wäßrige Lösungen anionischer Tenside oder auch Gemische solcher Lösungen zur Bildung der Gelphase verwendet werden.

Die Herstellung der Granulate kann in üblichen Misch- und Granuliertvorrichtungen durchgeführt werden, beispielsweise in zylindrischen, horizontal oder gegen die Horizontale geneigt angeordneten Mischern mit einer axialen, drehbaren Welle, an der Rühr- und Mischorgane angebracht sind. Man kann das nichtionische Tensid vorlegen und das Wasser bzw. ein wasserhaltiges Feststoffgemisch hinzufügen und bis zur Gelbildung mischen oder auch in umgekehrter Reihenfolge vorgehen. Unter weiterem Mischen wird dann zu

dem gebildeten Gel die trockene, pulverförmige Feststoffkomponente hinzugefügt und das Mischen solange fortgeführt, bis sich das gewünschte Granulat gebildet hat. Da das Gelieren der Geipphase (A) bis zum Erreichen der maximalen Viskosität vielfach einige Zeit, beispielsweise 10 bis 30 Sekunden, in Anspruch nimmt, läßt sich in vielen Fällen auch so arbeiten, daß man in dem Mischer die pulverförmige Feststoffkomponente vorlegt und die unmittelbar zuvor hergestellte, noch fließfähige Gelphase hinzufügt und das Mischen ebenfalls bis zur Ausbildung gut rieselfähiger Granulate fortsetzt. Die genannten Varianten lassen sich sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchführen. Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise ist es grundsätzlich möglich und bevorzugt, die Feststoffe komplett und nicht portionsweise über einen längeren Zeitraum verteilt hinzuzufügen, wodurch sich die Arbeitsweise vereinfacht.

Das Mischen und Granulieren kann bei Raumtemperatur, beispielsweise bei 15 bis 30 °C, durchgeführt werden. Ein Erwärmen oder Kühlen während der Verarbeitung ist nicht erforderlich.

Die Ausbildung der Granulate erfolgt spontan und bedarf außer des Rührens bzw. des Mischens keiner besonderen Maßnahmen. Die Zeit bis zur Ausbildung der gleichförmigen Granulate hängt in gewissem Umfange von der Gesamtmenge der Feststoffe, insbesondere jedoch von dem Anteil der zugefügten pulverförmigen Feststoffe ab und liegt bei Feststoffzusätzen von 35 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, bei 30 Sekunden bis 3 Minuten. Mit weiter steigendem Feststoffanteil nimmt die Granulierzeit exponentiell zu und nimmt bei Feststoffanteilen von 65 bis 75 Gew.-% 10 bis 15 Minuten in Anspruch. Im allgemeinen sind höhere Feststoffanteile als 75 Gew.-% nicht erforderlich und vielfach auch nicht zweckmäßig. Weiterhin ist es weder erforderlich noch vorteilhaft, das Mischen nach Ausbildung einheitlicher, rieselfähiger Granulate noch weiter fortzusetzen. Es zeigt sich nämlich, insbesondere bei Gemischen mit niedrigen Feststoffgehalten, daß die Ausbildung der Granulate hinsichtlich ihres Rieselverhaltens und ihrer Gleichförmigkeit ein Optimum durchläuft. Eine weitere mechanische Bearbeitung führt dann zu einer Erweichung der bereits ausgebildeten Körner und zu einem Verklumpen bzw. Ankleben an dem Mischerwerkzeugen, verbunden mit einer deutlichen Abnahme der Rieselfähigkeit und des Schüttgewichtes.

In der Praxis verfährt man zweckmäßigerweise so, daß man die Granulation solange fortsetzt, bis das Schüttgewicht des Granulates ein Maximum erreicht hat. Dieses Maximum ist auch durch eine optimale Kornstruktur und Rieselfähigkeit gekennzeichnet und läßt sich ggf. durch einen einfachen Vorversuch ermitteln. Dieser Zustand ist optisch leicht erkennbar, da die Granulate in dem Mischer besonders gleichförmig erscheinen und leicht rieseln und auch kein Material mehr an der Mischerwandung bzw. an den Mischwerkzeugen haftet. Gleichzeitig ist dieser Zustand durch einen minimalen Kraftbedarf für das Betreiben des Mixers gekennzeichnet und läßt sich auch auf diese Weise leicht bestimmen.

Im Bereich des Optimums lassen sich die Granulate rückstandsfrei aus dem Mischer entnehmen und aus der Ausflußöffnung ausräumen. Die Innenwand des entleerten Mixers und die Mischwerkzeuge sind danach in der Regel blank. Dieser Effekt ist im höchsten Maße überraschend, insbesondere wenn man sich das Anfangsstadium in Erinnerung ruft, bei dem das Gel als zähe, pastöse bzw. klumpige Masse an den Werkzeugen und der Mischerwelle klebt.

Die in der angegebenen Weise hergestellten Granulate sind trotz ihres hohen Gehaltes an flüssigen Bestandteilen, beispielsweise von mehr als 50 % an Wasser und flüssigen nichtionischen Tensiden, hervorragend rieselfähig und bedürfen im allgemeinen keiner Nachbehandlung oder Trocknung. Sofern ein niedrigerer Wassergehalt der Granulate wünschenswert ist, beispielsweise dann, wenn sie mit feuchtigkeitsempfindlichen Bestandteilen oder Pulvergemischen weitervermischt werden sollen, kann auch eine Trocknung angeschlossen werden. Diese Trocknung kann beispielsweise in einem Wirbelschichttrockner erfolgen. Eine Anwendung erhitzter Luft ist in diesem Falle nicht erforderlich. Weiterhin können die anfallenden oder auch die nachgetrockneten Granulate auch mit weiteren pulverförmigen Bestandteilen, wie feinteiliger Kieselsäure oder Pigmenten (auch farbigen) bestäubt bzw. beschichtet werden. Sie weisen Schüttgewichte von 600 bis 1 000 g/l, vorzugsweise von 650 bis 900 g/l auf und eignen sich hervorragend als Grundbestandteil bzw. zusätzliche Pulverkomponente in Waschmitteln vom Typ der sogenannten "Schwermulver". Diese Schwermulver erfreuen sich wachsenden Interesses, da sie bei gleicher Waschleistung im Vergleich zu herkömmlichen Sprühpulvern sehr viel weniger Verpackungsvolumen beanspruchen und Verpackungsmaterial einsparen. Ungeachtet ihrer hohen Dichte weisen die Granulate ein hervorragendes Lösungsvermögen in kaltem Leitungswasser auf und zeichnen sich durch ein gutes "Einspülverhalten" aus, d. h. sie bilden in automatischen Waschmaschinen keine Rückstände in den Einspülvorrichtungen.

Weitere Vorteile bietet das Verfahren dadurch, daß es gestattet, solche Stoffe schonend zu verarbeiten, die bei einer Sprühtrocknung ihre Wirkung verlierenden Hilfsstoffen zählen Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Schaumhhibitoren und Duftstoffe. Gemische aus Zeolith und Alkalisilikat, die bei der Sprühtrocknung unter Bildung grobteiliger und schlecht redispersierbarer Agglomerate reagieren, lassen sich ohne diese Nachteile gut gemeinsam verarbeiten. Auch der Einsatz von nichtionischen Tensiden mit niedrigem

Ethoxylierungsgrad, die auf Grund ihrer Wasserdampf-Flüchtigkeit zur Rauchbildung in der Abluft der Sprühtürme führen ("pluming"), ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren völlig unproblematisch.

5

Beispiele

In den folgenden Beispielen wurde sowohl ein Labormischer mit einem Fassungsvermögen von 2 Litern als auch ein Mischer (Bauart: Lödige) mit einem Fassungsvermögen von 135 Litern verwendet. Beide
10 Mischer bestanden aus einem zylindrischen, horizontal angeordneten Behälter mit axial angeordneter, mit Mischschaufeln ausgerüsteter Welle. Deren Rotationsgeschwindigkeit betrug bei dem Labormischer 300 Upm und bei dem Großmischer 120 Upm. Hinsichtlich der Funktionsweise, des Zeitaufwandes bei der Granulation und der Eigenschaften der Granulate gab es bei beiden Versuchsreihen keine wesentlichen Unterschiede. In den folgenden Beispielen steht "GT" für Gewichtsteile, "sec" für Sekunden.

- 15 1. Im Labormischer wurden 30 GT einer wäßrigen Zeolith-Dispersion, enthaltend 15 GT Zeolith (wasserfrei gerechnet), 0,5 GT ethoxylierten Talgalkohols (5 EO-Gruppen) als Dispersionsstabilisator und 14,5 GT Wasser mit 20 GT eines ethoxylierten C₁₂₋₁₈-Fettalkohols + 5 EO (Cocos-Talgalkohol 1 : 4) vermischt. Im Verlauf von 20 - 30 sec bildete sich eine Gelphase aus. Diesem Gel wurden unter ständigem weiteren Mischen 50 GT eines sprühgetrockneten Zeoliths (Wassergehalt 21 Gew.-%) zugesetzt. Nach
20 einer Mischzeit von ca. 20 sec setzte die spontane Granulatbildung ein. Der Anstieg des Schüttgewichts (in g/l) in Abhängigkeit von der Granulierzeit in sec nach Zusatz des trockenen Zeoliths verlief wie folgt:

sec	20	30	40	50	60	70	80	100
g/l	650	730	790	835	875	900	900	840

25

Nach 50 sec waren die Granulate bereits gut rieselfähig. Bis zu einer Mischzeit von 70 sec, d. h. bis
30 zum Erreichen des maximalen Schüttgewichtes, nahm die Rieselfähigkeit noch weiter zu. Nach längerem Mischen trat ein Erweichen und Verklumpen der Granulate ein, wobei gleichzeitig das Schüttgewicht wieder abnahm und der Energiebedarf des Mixers anstieg.

Die nach Mischzeiten von 60 sec erhaltenen Granulate wiesen das folgende, durch Siebanalyse bestimmte Kornspektrum auf. Angegeben sind die Anteile, die auf einem Sieb der angegebenen Maschenweite verbleiben bzw. bei "unter 0,1" durch das Sieb fallen.

35

mm	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	unter 0,1
Gew.-%	3	32	38	24	2	1

40

Der Klumptest (Belastung einer Pulveraufschüttung in einem zylindrischen Behälter mit einem Gewicht) ergab den Optimalwert 0. Der Mischer wies keine anhaftenden Rückstände auf und konnte ohne Zwischen-
45 reinigung erneut beschickt werden.

2. In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 10 GT des gleichen nichtionischen Tensids mit 40 GT der Zeolith-Dispersion unter Gelbildung vermischt. Anschließend wurden 50 GT feinpulvriger Bentonit zugemischt. Das nach 50 sec Granuliertdauer erhaltene Granulat wies ein Schüttgewicht von 660 g/l auf.

50

3. 20 GT eines mit 5 Mol EO umgesetzten Oleyl-Stearyl-Alkoholgemisches (Jodzahl = 50) wurden mit 30 GT der wäßrigen Zeolith-Dispersion unter Gelbildung vermischt. Das unter Zusatz von 50 GT sprühgetrockneten Zeoliths innerhalb von 50 sec hergestellte Granulat wies ein Schüttgewicht von 840 g/l auf.

55

4. 20 GT C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 3 EO wurden mit 30 GT wäßriger Zeolith-Dispersion zu einem Gel vermischt und anschließend mit 50 GT sprühgetrocknetem Zeolith versetzt. Das nach 50 sec Granulierzeit erhaltene Granulat wies ein Schüttgewicht von 820 g/l auf.

5. 18 GT des in Beispiel 1 verwendeten Fettalkohol-Ethoxylates und 27 GT Zeolith-Dispersion wurden zu einem Gel vermischt. Nach Zumischen von 45 GT sprühgetrocknetem Zeolith und 10 GT calcinierter

Soda und einer Granulationszeit von 60 sec wurde ein rieselfähiges Granulat mit einem Schüttgewicht von 800 g/l erhalten.

6. Ein durch Mischen von 20 GT des in Beispiel 1 verwendeten Fettalkohol-Ethoxylates, 20 GT wäßriger Zeolith-Dispersion und 10 GT einer Wasserglaslösung ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,3$, Wassergehalt 65,5 Gew.-%) erhaltenes Gel wurde unter Zusatz von 50 GT sprühtrocknetem Zeolith im Verlauf von 60 sec granuliert. Die gut rieselfähigen, in Wasser schnell und ohne Anzeichen einer Agglomerat-Bildung zerfallenden Granulate wiesen ein Schüttgewicht von 850 g/l auf.

7. Aus 12 GT des Fettalkoholethoxylates gemäß Beispiel 1 und 20 GT einer wäßrigen Tensidaufschlammung, enthaltend 31 Gew.-% eines Gemisches aus Alpha-Sulfofettsäuremethylester (Na-Salz) und Alphasulfofettsäure (Di-Na-Salz) aus gesättigtem C_{16-18} -Fettsäuren (Mischungsverhältnis Mono-Na-Salz zu Di-Na-Salz 4 : 1), wurde ein Gel hergestellt. Nach Zusatz von 68 GT sprühtrocknetem Zeolith und Granulation (50 sec) wurde ein rieselfähiges Granulat mit einem Schüttgewicht von 810 g/l erhalten.

8. Das Beispiel 1 wurde in einem Granulermischer (Lödlige-Mischer^(R)) mit einem Fassungsvermögen von 135 Litern in der Weise wiederholt, daß der Mischer zunächst mit dem sprühtrockneten Zeolith-Pulver gefüllt wurde. In einem weiteren Mischgefäß wurde das Fettalkoholethoxylat mit der wäßrigen Zeolith-Dispersion vorgemischt und das sich bildende Gel innerhalb 10 - 15 sec im noch fließfähigen Zustand in den Granulermischer überführt. Nach einer Misch- und Granulierzeit von 70 sec wurde ein homogenes, ausgezeichnet rieselfähiges Granulat mit einem Schüttgewicht von 900 g/l erhalten, das in seinen übrigen Korneigenschaften dem Granulat gemäß Beispiel 1 entsprach.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen Granulaten mit hohem Schüttgewicht, enthaltend nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykoetherderivate sowie feinteilige, wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Feststoffe und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man (A) das nichtionische Tensid mit Wasser, das ggf. einen Teil, jedoch weniger als 50 Gew.-% der Gesamtmenge der wasserlöslichen bzw. wasserunlöslichen Feststoffe in gelöster bzw. dispergierter Form enthalten kann, bis zur Ausbildung einer viskosen Gelphase vermischt, worauf man (B) die verbleibende Hauptmenge der wasserlöslichen bzw. wasserunlöslichen Feststoffe in fester, pulvriger Form hinzumischt und bis zur Ausbildung von Granulaten mechanisch bearbeitet, wobei das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid und Wasser in der Gelphase zu insgesamt anwesenden Feststoffen (berechnet als wasserfreie Substanz) 25 : 75 bis 65 : 35 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von nichtionischem Tensid und Wasser in der Gelphase (A) zu insgesamt anwesenden Feststoffen 30 : 70 bis 60 : 40 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% der insgesamt verwendeten Feststoffe bei der Bildung der Gelphase (A) einsetzt und die verbleibende Hauptmenge als trockenes Pulver in der Granulierphase (B) zumischt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserunlösliche Feststoffe mit einer Korngröße unter 100 μm , vorzugsweise unter 50 μm einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserunlöslichen Feststoff feinkristallinen Zeolith, Bentonit oder dessen Gemische einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Mischen der Gelphase mit dem pulverförmigen Feststoff maximal solange mischt, bis das Schüttgewicht des sich ausbildenden Granulates einen Maximalwert erreicht hat.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das nichtionische Tensid mit einer wäßrigen Dispersion von feinkristallinem Zeolith unter Ausbildung der Gelphase vermischt, wobei die wäßrige Dispersion 35 bis 55 Gew.-% Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, 0,5 bis 5 Gew.-% eines als Dispersionsstabilisator wirkenden nichtionischen Tensids und 64,5 bis 40 Gew.-% Wasser enthält.

8. Granulate, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

9. Granulate nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch ein Schüttgewicht von 600 bis 1000 g/l, vorzugsweise von 650 bis 900 g/l.

10. Granulares Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Granulate gemäß Anspruch 8 bis 9.