(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 0 972 822 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.02.2007 Patentblatt 2007/08

(51) Int Cl.:
C11D 3/08 *(2006.01)* ***C11D 3/12*** *(2006.01)*
C11D 1/12 *(2006.01)* ***C11D 11/00*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **99112435.5**

(22) Anmeldetag: **30.06.1999**

(54) **Granulares Tensidcompound**

Granular tenside compound

Compose granuléde tenside

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

(30) Priorität: **08.07.1998 DE 19830590**
08.06.1999 DE 19925930

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.2000 Patentblatt 2000/03

(73) Patentinhaber: **Clariant Produkte (Deutschland) 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)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-92/18594
WO-A-95/29978
US-A- 4 664 839

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 972 822 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

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 $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, 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 ($Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$), 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 Sprühtröpfchen 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. Dieses Tensidcompound enthält 20 bis 95 Gew.-% Natriumsilikat und 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines linearen Alkylbenzolsulfonats und weist einen mittleren Teilchendurchmesser > 50 µm und einen ff_c-Wert ≥ 7 auf, wobei der ffc-Wert gleich dem Quotienten von Verfestigungsspannung Sigma-1 durch die Schüttgutfestigkeit Sigma-c ist und wird hergestellt, indem man ein feinteiliges kristallines Natriumdisilikat mit einem Teilchendurchmesser d90 ≤ 150 µm mit mindestens einem linearen Alkylbenzolsulfonat vermischt.

[0011] Bevorzugt weist das erfindungsgemäße granulare Tensidcompound einen mittleren Teilchendurchmesser ≥ 150 µm auf.

[0012] Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße granulare Tensidcompound einen mittleren Teilchendurchmesser ≥ 300 µm 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 $d_{90} \leq 150$ µm mit mindestens einem linearen Alkylbenzolsulfonat vermischt.

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

[0017] Besonders bevorzugr weist das feinteilige kristalline Natriumdisilikat einen Teilchendurchmesser von $d_{90} \leq 50$ µm 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 Mengen-

angangaben 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.

[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.

[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.

[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), Telschig-Mischer (Typ WPA6), Zig-Zag-Mischer der Fa. Niro.

[0025] Die zunächst entstehende wasserhaltige Produktmischung wird in einem geeigeten Trockner getrocknet. Erfindungsgemäße Trockner können sein: Fließbetttrockner der Fa. Hosokawa Schugi (Typen: Schugi Fluid-Bed, Vometec Fließbett-Trockner), Wirbelbetttrockner der Fa. Waldner bzw. der Fa. Glatt, Turbo-Flugschichttrockner der Fa. Waldner, Spin-flash-Trockner der Fa. Anhydro sowie Trommeltrockner.

[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.

[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 Fließbetttrockner sind: Lufteintrittstemperatur 120-180 °C, Produkttemperatur ca. 60 °C.

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

[0030] Nimmt man einen gleichen Gehalt an linearem Alkylbenzolsulfonat im Tensidcompound als gegeben an, so zeigein erfindungsgemäße granulare Tensidcompounds, hergestellt aus feinteiligem Natriumdisilikat mit einem d_{90}-Wert unter 150 μm, bevorzugt unter 100 μm und besonders bevorzugt unter 50 μm überraschenderweise sehr viel bessere Fließfähigekeiten als Tensidcompounds mit gröberem Silikat-Ausgangsmaterial. Solche Tensidcompounds aus feinteiligem kristallinem Natriumdisilkat 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.

[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.

[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 Tensidompounds aus feinteiligem kristallinen Natriumsilikat ist die bessere Fließfähigkeit des resultierenden Tensidcompounds und die Möglichkeit zum Verzicht auf die energie- und kostenaufwendige Sprühturmtechnologie.

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

Bestimmung der Kornverteilung durch Siebanalyse

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

Fließfähigkeit

[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 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 das Material durch die Torsionsbewegung gerade schon geschert wird. Dies wird von D. Schulze in Chem.-Ing.-Techn. 67 (1995) 60-68 beschrieben. Der ff_c-Wert ist gleich dem Quotienten von Verfestigungsspannung $Sigma_l$ durch die Schüttgutfestigkeit $Sigma_c$.

[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)

[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 Lufteintrittstemperatur getrocknet, dann (als Granulat) über ein Sieb mit einer Machenweite von 1180 µm gesiebt und der geringe Überkornanteil verworfen.

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.

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

Waschversuche

[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) beigefügt. 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)

[0044] Auf ein elektrisches Schwingsieb (Typ TMA 3070 der Fa. Siemens) mit einem Metallsieb der Maschenweite 1000 um 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 µm
d_{90} =843 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} = 68µm
d_{90} = 321 µm

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

[0047] 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)

[0048] 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.-%).

[0049] 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 µm
d_{90} =766 µm

[0050] 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 µm
d_{90} = 245 µm

[0051] Der Siebrückstandstest ergab 86,9 % Rückstand.

[0052] 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)

[0053] 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 %.

[0054] 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

[0055] 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. Dann wurde noch einmal gesiebt. Die Unterkornfraktionen, insgesamt 9 kg, wurden vereinigt und hatten 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

[0056] Der Siebrückstandstest ergab 73,5 % Rückstand.
[0057] 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 6,8. Die weiteren Analysendaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4 (Erfindung)

[0058] 10 kg SKS-6 Pulver wurden analog Beispiel 3 gemahlen. Es hatte 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

[0059] 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

[0060] 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.
[0061] 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 hatte 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)

[0062] In einer Aeroplex-Fließbett-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 hatte 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

[0063] Das erhaltene Mahlprodukt (ca. 600 kg) ergab folgende Kornverteilung (Microtrac):

d_{50} = 5,5 μm
d_{90} = 12 μm

[0064] Das Mahlprodukt hatte folgende Phasenverteilung: alpha-Dinatriumdisilikat 10,6 %, beta-Dinatriumdisilikat 6,9 %, delta-Dinatrium-disilikat 80,3 %, amorpher Anteil 2,3 %.Der Siebrückstandstest ergab 21,1 % Rückstand.

[0065] 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 > 150 μm [%]	0,15	0,21	0,31	0,81	14,03
d50-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)

[0066] 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 entpricht 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)

[0067] 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)

[0068] 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)

[0069] 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
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

Eingesetzte Substanzen:

Zeolith A:	Wessalith P, Fa. Degussa
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 Interox

(fortgesetzt)

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
Seife:	Liga Grundseife HM11E
Entschäumer:	11 .Plv.ASP3, Fa. Wacker
Enzym I:	Termamyl 60T, Fa. Solvay Enzymes
Enzym II:	Savinase 6.0 TW, Fa. Solvay Enzymes
Optischer Aufheller I:	Tinopal CBS-X, Fa. Ciba
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
CMC:	Tylose 2000, Fa. Clariant
Sulfat:	Leichtsulfat, Fa. Solvay

Patentansprüche

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 ≥ 50 μm und einen ff_c-Wert ≥ 7 aufweist, wobei der ffc-Wert gleich dem Quotienten von Verfestigungsspannung Sigma-1 durch die Schüttgutfestigkeit Sigma-c ist, hergestellt **dadurch**, daß man ein feinteiliges kristallines Natriumdisilikat mit einem Teilchendurchmesser d90 ≤ 150 μm mit mindestens einem linearen Alkylbenzolsulfonat vermischt.

2. Granulares Tensidcompound nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen mittleren Teilchendurchmesser ≥ 150 μm aufweist.

3. Granulares Tensidcompound nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen mittleren Teilchendurchmesser ≥ 300 μm aufweist.

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.

6. Verfahren zur Herstellung eines granularen Tensidcompounds gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein feinteiliges kristallines Natriumdisilikat mit einem Teilchendurchmesser d_{90} ≤ 150 μm mit mindestens einem linearen Alkylbenzolsulfonat vermischt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das feinteilige kristalline Natriumdisilikat einen Teilchendurchmesser d_{90} ≤ 100 μm aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das feinteilige kristalline Natriumdisilikat einen Teilchendurchmesser d_{90} ≤50 μm aufweist.

9. Verwendung von granularen Tensidcompounds nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln einschließlich Geschirrspülmitteln.

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.

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.

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.

Claims

1. A granular surfactant compound comprising sodium silicate and other constituents, which comprises from 20 to 95% by weight of sodium silicate and from 5 to 80% by weight of at least one linear alkylbenzenesulfonate, and has a mean particle diameter of ≥ 50 μm and a ff_c value of ≥ 7, where the ff_c value is equal to the quotient of consolidation stress sigma-1 and the bulk material strength sigma-C, prepared by mixing a finely divided crystalline sodium disilicate having a particle diameter d90 of ≤ 150 μm with at least one linear alkylbenzenesulfonate.

2. The granular surfactant compound as claimed in claim 1, which has a mean particle diameter of ≥ 150 μm.

3. The granular surfactant compound as claimed in claim 1 or 2, which has a mean particle diameter of ≥ 300 μm.

4. The granular surfactant compound as claimed in one or more of claims 1 to 3, which comprises from 60 to 80% by weight of sodium silicate and from 20 to 40% by weight of at least one linear alkylbenzenesulfonate.

5. The granular surfactant compound as claimed in one or more of claims 1 to 4, which has a ff_c value of ≥ 10.

6. A process for the preparation of the granular surfactant compound as claimed in claim 1, which comprises mixing a finely divided crystalline sodium disilicate having a particle diameter d_{90} of ≤ 150 μm with at least one linear alkylbenzenesulfonate.

7. The process as claimed in claim 6, wherein the finely divided crystalline sodium disilicate has a particle diameter d_{90} of ≤ 100 μm.

8. The process as claimed in claim 6 or 7, wherein the finely divided crystalline sodium disilicate has a particle diameter d_{90} of ≤ 50 μm.

9. The use of granular surfactant compounds as claimed in one or more of claims 1 to 5 for the preparation of detergents and cleaners, including dishwashing detergents.

10. A detergent or cleaner which comprises from 1 to 80% by weight of the granular surfactant compound as claimed in one or more of claims 1 to 5.

11. A detergent or cleaner which comprises from 1 to 80% by weight of zeolite and from 1 to 80% by weight of the granular surfactant compound as claimed in one or more of claims 1 to 5.

12. A detergent or cleaner which comprises from 1 to 80% by weight of zeolite, from 1 to 80% by weight of crystalline sodium phyllosilicate and from 1 to 80% by weight of the granular surfactant compound as claimed in one or more of claims 1 to 5.

Revendications

1. Composé tensioactif granulaire de silicate de sodium et d'autres composants, **caractérisé en ce qu'**il contient de 20 à 95 % en poids de silicate de sodium et de 5 à 80 % en poids d'au moins un alkylbenzène sulfonate linéaire, **en ce qu'**il présente un diamètre particulaire moyen ≥ 50 μm et une valeur de capacité d'écoulement ff_c ≥ 7, la valeur ff_c correspondant au quotient de la contrainte de consolidation Sigma-1 par la résistance à la rupture Sigma-c, préparé par mélange d'un disilicate de sodium cristallin finement dispersé de diamètre particulaire d90 ≤ 150 μm avec au moins un alkylbenzène sulfonate linéaire.

2. Composé tensioactif granulaire selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**il présente un diamètre particulaire moyen ≥ 150 μm.

3. Composé tensioactif granulaire selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**il présente un diamètre particulaire moyen ≥ 300 μm.

4. Composé tensioactif granulaire selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**il contient de 60 à 80 % en poids de silicate de sodium et de 20 à 40 % en poids d'au moins un alkylbenzène sulfonate linéaire.

5. Composé tensioactif granulaire selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**il présente une valeur $ff_c \geq 10$.

6. Procédé de préparation d'un composé tensioactif granulaire selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on mélange un disilicate de sodium cristallin finement dispersé de diamètre particulaire $d_{90} \leq 150$ μm avec au moins un alkylbenzène sulfonate linéaire.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le disilicate de sodium cristallin finement dispersé présente un diamètre particulaire $d_{90} \leq 100$ μm.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce que** le disilicate de sodium cristallin finement dispersé présente un diamètre particulaire $d_{90} \leq 50$ μm.

9. Utilisation de composés tensioactifs granulaires selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 5 pour la préparation de produits de lavage et de nettoyage, y compris les liquides vaisselle.

10. Produit de lavage et de nettoyage, **caractérisé en ce qu'**il contient de 1 à 80 % en poids de composé tensioactif granulaire selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 5.

11. Produit de lavage et de nettoyage, **caractérisé en ce qu'**il contient de 1 à 80 % en poids de zéolithe et de 1 à 80 % en poids de composé tensioactif granulaire selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 5.

12. Produit de lavage et de nettoyage, **caractérisé en ce qu'**il contient de 1 à 80 % en poids de zéolithe, de 1 à 80 % en poids de silicate de sodium cristallin en couches et de 1 à 80 % en poids de composé tensioactif granulaire selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 5.