

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 560 802 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
28.08.2002 Patentblatt 2002/35

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
10.05.1995 Patentblatt 1995/19

(21) Anmeldenummer: **91920221.8**

(22) Anmeldetag: **25.11.1991**

(51) Int Cl. 7: **C11D 3/12, C11D 3/37,**
C11D 17/06

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP91/02209

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 92/010559 (25.06.1992 Gazette 1992/14)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZEOLITH-GRANULATEN

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF GRANULAR ZEOLITES

PROCEDE DE FABRICATION DE GRANULATS DE ZEOLITE

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

(30) Priorität: **04.12.1990 DE 4038609**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.09.1993 Patentblatt 1993/38

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

(72) Erfinder:
• **PICHLER, Werner**
A-6250 Kundl (AT)
• **JACOBS, Jochen**
D-5600 Wuppertal 12 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 021 267 EP-A- 0 149 264
EP-A- 0 184 794 EP-A- 0 243 908
EP-A- 0 340 004 EP-A- 0 368 137
EP-A- 0 402 111 DE-A- 2 652 488
DE-A- 3 316 513 DE-A- 3 614 779
DE-A- 3 838 086

- **SEIFEN, OLE, FETTE, WACHSE Bd. 116, Nr. 15,**
26. September 1990, AUGSBURG, DE, Seiten
586-588; J. Kroon: "Moderne
Waschmittelproduktion durch Agglomeration"
- **DUDEN, Bedeutungswörterbuch, 2. Auflage,**
Mannheim/Wien/Zürich, Bibliographisches
Institut, 1985, S. 786-787
- **Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, S. 587**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zeolith-Granulaten mit hohem Schüttgewicht, die ein ausgeprägtes Adsorptionsvermögen für flüssige Wirkstoffe besitzen.

[0002] Aus der deutschen Patentanmeldung 33 16 513 (Benckiser) sind bereits Granulat bekannt, die durch Sprühgetrocknung von wässrigen Aufschlämmungen hergestellt wurden und feinpulvige Zeolithe und Salze von (co-)polymeren Carbonsäuren enthalten. Sie weisen ein Schüttgewicht von lediglich 560 bis 610 g/l auf. Granulat, die Zeolithe, Salze (co-)polymerer Carbonsäuren und zusätzlich geringe Mengen an Alkalimetallsilikaten enthalten und als Trägermaterial für flüssige Waschmittelbestandteile, insbesondere für nichtionische Tenside dienen, werden in der deutschen Patentanmeldung 34 44 960 beschrieben. Das Schüttgewicht dieser durch Sprühgetrocknung hergestellten Granulat beträgt maximal 700 g/l und liegt vorzugsweise zwischen 500 und 650 g/l.

[0003] Aus der europäischen Patentanmeldung 21 267 (PQ) sind Granulat mit einem Gehalt an Zeolithen und Alkalimetallsilikaten bekannt, die eine Teilchengröße zwischen 0,15 und 2 mm und ein Schüttgewicht von 300 bis 700 g/l aufweisen. Sie eignen sich ebenfalls zum Adsorbieren flüssiger Waschmittelbestandteile, insbesondere von nichtionischen Tensiden. Zu ihrer Herstellung wird ein trockenes Vorgemisch aus Zeolith und Alkalimetallsilikat (Mischungsverhältnis 1:1 bis 1:8) in einem Granulator mit Wasser besprüht und agglomeriert, worauf das überschüssige Wasser bis auf einen Restanteil von weniger als 5 Gew.-% durch Trocknung entfernt wird. Nachteilig ist vor allem der hohe Gehalt an stark alkalisch reagierenden Alkalimetallsilikaten, wodurch der Einsatz dieser Granulat in neutral bis schwach alkalisch reagierenden, für empfindliche Textilien geeigneten Waschmitteln stark einschränkt ist. Außerdem lassen sich nach den Lehren dieses Dokumentes keine Schüttgewichte von über 700 g/l erzielen. Die europäische Patentanmeldung 149 264 (Unilever) lehrt, daß man zur Adsorption flüssiger Waschmittelbestandteile, insbesondere von nichtionischen Tensiden handelsübliche sprühgetrocknete Zeolithe bzw. deren Gemische mit anorganischen Salzen, wie Natriumsulfat, verwenden kann. Das Schüttgewicht der relativ feinteiligen Sprühprodukte liegt im Bereich von 450 bis 600 g/l, wobei die Teilchen eine Größe zwischen 0,05 und 0,5 mm aufweisen.

[0004] Die deutsche Patentanmeldung 38 38 086 beschreibt die Herstellung von Granulaten aus Zeolith und den Natrium- oder Kalium-Salzen polymerer bzw. copolymerer Carbonsäuren, wobei die Agglomeration bzw. Granulierung unter Zusatz einer Granulierflüssigkeit erfolgt und das erhaltene Agglomerat bis zum Erreichen eines gut rieselfähigen Granulats mit einem Schüttgewicht von 750 bis 1 000 g/l getrocknet wird. Dabei geht man von einer homogenen pulvigen Mischung

aus Zeolith und dem Salz der (co-)polymeren Carbonsäuren aus und granuliert diese in einer weiteren Misch- und Granulationsstufe unter Zusatz von Wasser, das vorzugsweise auf das in Bewegung gehaltene Pulvergemisch aufgesprührt wird. Die Polycarboxylate werden in fester Form vorgelegt und nicht in gelöster Form als Bestandteil der Granulierflüssigkeit zugesetzt, da die Einsatzmenge der Granulierflüssigkeit einen kritischen Faktor darstellt und daher exakt dosierbar sein muß.

5 Zu hohe Mengen an Granulierflüssigkeit führen zu Granulaten mit einem breiten Kornspektrum und einem unerwünscht hohen Grobanteil (Teilchengröße oberhalb 2 mm Länge) sowie zu einem niedrigeren Schüttgewicht. 10 **[0005]** Es wurde nun gefunden, daß die Menge an Granulierflüssigkeit einen wesentlich geringeren kritischen Faktor darstellt, so daß die (co-)polymeren Carboxylate als gelöster Bestandteil der Granulierflüssigkeit eingesetzt werden können, wenn bestimmte Verfahrensschritte eingehalten werden.

15 **[0006]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten aus Zeolith und Natriumoder Kaliumsalzen polymerer bzw. copolymerer Carbonsäuren, wobei die Granulierung unter Vorlage von zeolith und anschließendem Zusatz einer Granulierflüssigkeit erfolgt und das erhaltene Granulat bis zum Erreichen eines gut rieselfähigen Granulats mit einem Schüttgewicht von 750 bis 1 000 g/l getrocknet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Granulierflüssigkeit eine Mischung aus Wasser, Tensiden und (co-)polymeren Carboxylaten verwendet wird, wobei der Gehalt an Tensiden in der Granulierflüssigkeit mindestens 10 Gew.-% beträgt. 20

25 **[0007]** Bei der Herstellung der Granulat geht man zweckmäßigerweise von sprühgetrocknetem, feinpulvrigem Zeolith, der im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% aufweist, aus. Geeignete Zeolithe sind solche vom Zeolith A-Typ. Brauchbar sind ferner Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßig 30 unter 30 % liegt. Bevorzugte Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm auf, bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm und liegen in Waschmittel-Qualität vor. Außer Zeolith-Pulver als solchem eignen sich auch 35 sprühgetrocknete Zeolith-Pulvermischungen (Produkte der Firma Degussa, Handelsname Wessalith), die geringe Mengen an Zusatzstoffen wie Natriumsulfat, Salzen der Nitritotriessigsäure, Natriumhydroxid, Carboxymethylcellulose, (co-)polymere Carboxylate oder 40 nichtionischen Tensiden enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des Zeoliths in Form einer 45 bis 55 Gew.-%igen wässrigen Suspension eingesetzt. Insbesondere werden 5 bis 30 Gew.-% an Zeolith, bezogen auf die Gesamtmenge Zeolith, als wässrige Suspension 50 und 95 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Zeolith, als Pulver vorgelegt. Dieser Wassergehalt des pulverförmigen Zeoliths werden in die Berechnung der Wasserbilanz 55

eingebracht; die in die Granulierstufe einzubringende Wassermenge kann um diese Anteile reduziert werden. Die eingesetzten Zeolith-Suspensionen enthalten zwar üblicherweise etwa 1,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, an Stabilisatoren, zu denen auch Niotenside, Aniontenside oder polymere Polycarboxylate gehören. Jedoch ist der Anteil dieser über die Suspension eingebrachten Wirkstoffe so gering, daß der erfindungsgemäße Effekt erst durch den Einsatz zusätzlicher Mengen an Tensiden und (co-)polymeren Carboxylaten erreicht wird. Die Granulate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, enthalten vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 92 Gew.-%, bezogen auf das getrocknete Granulat, an wasserhaltigem Zeolith.

[0008] Geeignete wasserlösliche Salze der in den Granulaten enthaltenen homopolymeren und/oder copolymeren Carbonsäuren, von denen die Natriumsalze bevorzugt werden, sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure, Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure oder Vinyltheren wie Vinylmethylether bzw. Vinylmethylether, ferner mit Vinylestern wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 50 Mol-%, vorzugsweise weniger als 30 Mol-%. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen. Insbesondere werden Copolymerisate bevorzugt, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Die relative Molekülmasse der homo- bzw. copolymeren Polycarboxylate beträgt im allgemeinen 2 000 bis 150 000, vorzugsweise 5 000 bis 100 000. Vorzugsweise werden die Polycarboxylate in Form 30 bis 50 Gew.-%iger, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%iger wäßriger Lösungen eingesetzt. Diesen Lösungen können zum Zwecke der Viskositäterniedrigung wasserlösliche, anorganische Salze, beispielsweise Natriumsulfat, in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Polycarboxylat, zugesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform werden die Polycarboxylate teilweise in pulveriger Form zusammen mit dem feinteiligen Zeolith vorgelegt. Dabei ist es bevorzugt, maximal 50 Gew.-% und insbesondere maximal 40 Gew.-% der polymeren Carboxylate in Pulverform einzusetzen. Die handelsüblichen Salze (co-)polymerer Carbonsäuren in pulveriger Form enthalten vielfach Feuchtigkeitsanteile von 5 bis 15 Gew.-%. Dieser Wasseranteil wird ebenfalls in die Berechnung der Wasserbilanz eingebracht. Rechnerisch ist der Anteil der Salze bei der Herstellung der Mittel bzw. bei der Zusammensetzung der fertigen Granulate auf wasserfreies Salz zu beziehen. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten die Salze der polymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren vorzugsweise in Mengen von 2 bis 12 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 4 bis 10

Gew.-%.

[0009] Die Granulierflüssigkeit enthält zumindest Wasser als flüssigen Bestandteil, zumindest polymere oder copolymeren Carboxylate als festen Bestandteil sowie anionische und/oder nichtionische Tenside. Vorzugsweise enthält die Granulierflüssigkeit als flüssigen Bestandteil eine Mischung aus Wasser und flüssigen nichtionischen Tensiden. Mit Vorteil besteht die Granulierflüssigkeit zu 5 bis 30 Gew.-% aus (co-)polymerem

5 Carboxylat, zu 10 bis 75 Gew.-% aus anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und zu 7 bis 70 Gew.-% aus Wasser. Insbesondere besteht die Granulierflüssigkeit zu 10 bis 25 Gew.-% aus (co-)polymerem Carboxylat, zu 10 bis 65 Gew.-% aus Niotensiden oder zu 10 bis 15 40 Gew.-% aus Aniontensiden und zu 10 bis 68 Gew.-% aus Wasser.

[0010] Als flüssige nichtionische Tenside werden vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Fettalkohole mit Bevorzugung der ethoxylierten Fettalkohole

20 eingesetzt, insbesondere Anlagerungsprodukte von 2 bis 7 Mol Ethylenoxid (EO) an lineare primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, oder an in 2-Stellung methylverzweigte primäre Alkohole (Oxoalkohole). Insbesondere werden C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 25 3 EO oder 4 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3, 5 oder 7 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 2, 3, 5 oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO eingesetzt. Bevorzugte ethoxylierte Fettalkohole sind weiterhin solche mit einer eingeengten Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, nre).

[0011] Die wasserlöslichen anionischen Tenside sind Alkalimetallsalze, Natrium- oder Kalium-Salze, aus der Klasse der Sulfonate und der Sulfate. Als Tenside vom

35 Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere C₁₂-Alkylbenzolsulfonat, und Sulfonate auf fettchemischer Basis wie die Ester von α -Sulfofettsäuren, wobei die Sulfogruppe in ihrer Salz-Form vorliegt (Monosalz), z. B. die α -sulfonierten

40 Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren in Betracht. Geeignet sind außerdem auch die biologisch gut abbaubaren Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse

45 bzw. Neutralisation gewonnen werden. Die Sulfonatgruppe ist über die gesamte Kohlenstoffkette statistisch verteilt, wobei die sekundären Alkansulfonate überwiegen. Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind beispielsweise die gegebenenfalls ethoxylierten Schwefelsäure-

50 monoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, sowie die Schwefelsäuremonoester se-

55 kundärer Alkohole dieser Kettenlänge, wobei die Schwefelsäuremonoester der primären Alkohole auf fettchemischer Basis bevorzugt sind. Die festen, wasserlöslichen Aniontenside können in Pulverform oder in

Pastenform in die flüssigen Bestandteile der Granulierflüssigkeit eingearbeitet werden.

[0012] Dabei wird im Falle des Einsatzes wäßriger Tensidpasten der Nasseranteil in die Berechnung der flüssigen Bestandteile eingebracht, bzw. die in die Granulierstufe eingebrachte Flüssigkeitsmenge kann um diesen Anteil reduziert werden.

[0013] Zur Herstellung der feuchten, nicht getrockneten Granulate wird zu 100 Gew.-Teilen Zeolith, berechnet als wasserfreie Substanz, oder zu einer homogenen Mischung aus Zeolith und gegebenenfalls in Pulverform vorgelegtem Salz der polymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren Granulierflüssigkeit in der Menge zugesetzt, daß vorzugsweise 15 bis 45 Gew.-Teile, insbesondere 18 bis 40 Gew.-Teile, bezogen auf das feuchte Granulat, an flüssigen Bestandteilen vorhanden sind. Dabei kann der Anteil an zugesetztem freiem, nicht als Kristallwasser, oder in vergleichbarer Form gebundnen Wasser in der Granulierflüssigkeit sehr gering und allein abhängig sein von der Menge und der Konzentration der eingesetzten polymeren bzw. copolymeren Carboxylat-Lösung. Vorzugsweise enthält die Granulierflüssigkeit jedoch mindestens 2 Gew.-Teile, beispielsweise 5 bis 35 Gew.-Teile und insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile, bezogen auf das feuchte Granulat, an freiem Wasser.

[0014] Die Granulierung kann in üblichen Misch- und Granulierzvorrichtungen diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignet sind z. B. Granulierzvorrichtungen, die aus einem horizontal angeordneten oder gegen die Horizontale geneigten, zylindrischen Behälter bestehen, in deren Längsachse eine mit Mischwerkzeugen und Förderschaufeln ausgerüstete Welle rotiert. Die Zuführung der Granulierflüssigkeit kann durch die in der Wandung oder an der hohen Welle angebrachte Sprühdüse erfolgen. Sofern kontinuierlich gearbeitet wird, können zwei hintereinander geschaltete Mischer verwendet werden, wobei im ersten Mischer die Herstellung des trockenen oder, falls eine wäßrige Zeolith-Suspension eingesetzt wird, feuchten Vorgemisches und im zweiten Mischer die Granulierung unter Zusatz der Tensid- und Polycarboxylat-haltigen Granulierflüssigkeit erfolgt. Ein kontinuierliches Arbeiten ist auch in einem Mischer möglich, wobei in einer ersten Mischstrecke entweder die Pulverströme und/oder die Pulverströme und die Zeolith-Suspension vereinigt und homogenisiert werden und das Gemisch nach dem Weitertransport in einer nachfolgenden Mischstrecke mit der Tensid- und Polycarboxylat-haltigen Granulierflüssigkeit behandelt und granuliert wird. Vorzugsweise wird die Granulierflüssigkeit mittels Düsen auf das in Bewegung gehaltene Gemisch aufgesprührt. Die Granulierung wird im allgemeinen bei normalen bis mäßig erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 40°C durchgeführt und erfordert im allgemeinen eine Zeit von 5 bis 15 Minuten.

[0015] Das Nachtrocknen kann durch Einleiten heißer Gase in einer dritten Mischstrecke, z. B. einer Wirbel-

schicht, oder auch nach dem Austragen der Granulate aus dem Mischer beispielsweise in einer Rüttelstrecke, einem Freifalltrockner oder auch in dünner Schicht auf einem Transportband erfolgen. Bevorzugt ist die Trocknung in einer Wirbelschicht, wobei die Temperatur des Granulats vorzugsweise zwischen 60 und 85°C und insbesondere zwischen 65 bis 80°C liegt. Dabei wird die Trocknung so weit durchgeführt, bis das in der Granulationsstufe zugesetzte Wasser bis auf einen Anteil von

5 weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das getrocknete Granulat, entfernt ist. Zusätzlich können bei der Trocknung noch weitere Wasseranteile, die ursprünglich mit dem Zeolith bzw. einem nicht wasserfrei eingesetzten (co-)polymeren Salz eingebracht wurden, entfernt werden. Derartige "übertrocknete" Granulate können anwendungstechnische Vorteile aufweisen, beispielsweise beim Zusatz zu Waschmitteln, die feuchtigkeitsempfindliche Wirkstoffe enthalten. Vorzugsweise sollte jedoch die 10 Entwässerung des Zeoliths nicht unter einen Wassergehalt von 18 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, getrieben werden, um eine Aktivitätsverminderung zu vermeiden. Zweckmäßigerweise liegt der Wassergehalt der Granulate in einem Bereich, bei dem das Wasserbindungsvermögen des Zeoliths weitgehend abgesättigt ist, d. h. bei dem der Zeolith einen Wassergehalt von insgesamt 19 bis 22 Gew.-% besitzt.

[0016] Die Granulate besitzen vorzugsweise ein Schüttgewicht von 780 bis 980 g/l, insbesondere von 30 800 bis 950 g/l. Aufgrund ihrer dichten Packung und ihres geringen Porenvolumens ist ihr Aufnahmevermögen für flüssige bzw. pastenförmige Waschmittelbestandteile, insbesondere nichtionische Tenside und Schauminhibitoren, beispielsweise Paraffinöl oder Silikonöl, gegenüber spezifisch leichteren Trägerkörnern etwas vermindert, beträgt jedoch immer noch 15 bis maximal 20 Gew.-% ohne nennenswerte Beeinträchtigung der Rieselfähigkeit der Granulate. Dieses angesichts der hohen Packungsdichte und des gegebenenfalls bereits enthaltenen Gehalts der Granulate an nichtionischen Tensiden immer noch überraschend hohe Adsorptionsvermögen reicht für die üblichen Anwendungsbiete, insbesondere für einen Einsatz als Mischungskomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln, vollkommen aus.

[0017] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Granulate zeichnen sich durch ein Kornspektrum aus, in dem der Feinanteil (Teilchendurchmesser kleiner 0,1 mm) im allgemeinen unter 10 % und 50 der Grobanteil (Teilchendurchmesser größer 2 mm) im allgemeinen bis 40 % beträgt. Vorzugsweise ist der Gehalt an Feinanteilen kleiner als 7 % und beträgt insbesondere 0 bis 5 %, während der Gehalt an Grobanteilen vorzugsweise 2 bis 32 % beträgt. Die Grob- und Feinanteile werden abgesiebt. Die Grobanteile werden gemahlen und dem Produkt zugemischt, während die Feinanteile bzw. der Staub in die Granulation zurückgeführt werden.

[0018] Überraschenderweise zerfallen die Granulate ungeachtet ihrer hohen Packungsdichte und ihres hohen Gehaltes an wasserunlöslichen Bestandteilen in kaltem Wasser schnell und vollständig und hinterlassen in den Einspülvorrichtungen von Waschautomaten keine Rückstände, d. h. sie besitzen ein sehr gutes Einspülvermögen. Diese vorteilhafte Eigenschaft macht sich auch nach dem Imprägnieren mit nichtionischen Tensiden sowie im Gemisch mit anderen pulverförmigen Waschmittelkomponenten bemerkbar.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Granulate 2 bis 25 Gew.-% an Tensiden und insbesondere 4 bis 20 Gew.-% an anionischen und/oder nichtionischen Tensiden. Besonders vorteilhafte Granulate enthalten 75 bis 90 Gew.-% Zeolith, der in Pulverform oder als eine Mischung aus 94 bis 73 Gew.-% Pulver und 6 bis 27 Gew.-%, jeweils bezogen auf Zeolith, einer wässrigen Suspension vorgelegt wurde, 2 bis 10 Gew.-% Natriumsalz eines Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure und 4 bis 20 Gew.-% flüssige Niontenside. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Granulate Zeolith wie oben, 3 bis 8 Gew.-% Natriumsalz eines Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure und 6 bis 11 Gew.-% Aniontenside, insbesondere Alkylbenzolsulfonat und Fettalkoholsulfat.

[0020] Die Granulate können mit flüssigen Waschmittelbestandteilen imprägniert werden, die auf anderen Wegen nicht oder nur unter Wirkungsverlust in übliche pulverförmige bzw. granulare Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden können. Hierzu zählen Schauminhibitoren, insbesondere Paraffinkohlenwasserstoffe, Silikone, Silikonharze und von langkettigen Fettsäuren abgeleitete Bis-Acyl-Alkyldiamine sowie deren Gemische. Weitere adsorbierbare Wirkstoffe sind Fettsäurealkyolamide und kationische Weichmacher, wie langkettige Fettreste aufweisende quartäre Ammoniumsalze, ferner fettlösende Lösungsmittel wie Terpene. Bevorzugt werden die Granulate jedoch als Trägerkörner für flüssige nichtionische Tenside und Schauminhibitoren eingesetzt. Als "flüssig" werden diejenigen Bestandteile angesehen, die bei Raumtemperatur oder bei der Bearbeitungstemperatur zwischen 25 ° C und etwa 80 ° C, vorzugsweise bis 75 ° C, in flüssiger Form vorliegen. Dabei kann es von Vorteil sein, Bestandteile, die beispielsweise bereits bei Raumtemperatur flüssig sind, aber eine unerwünscht hohe Viskosität aufweisen, vor der Imprägnierung der Trägerkörner zu erwärmen.

[0021] Geeignete nichtionische Tenside sind Alkoxylierungsprodukte mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im hydrophoben Rest und 3 bis 20 Glykolethergruppen. Hierzu zählen Ethoxylierungsprodukte von Alkoholen, vicinalen Diolen, Aminen, Thioalkoholen, Fettsäureamiden und Fettsäuren. Ebenso kommen auch Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die unter der Bezeichnung Pluronic (Firma BASF/Wyandotte) handelsüblich sind, in Betracht. Weiterhin können Alkylglykoside bzw. Alkylpolyglykoside sowie deren Gemische

mit den genannten Ethoxylierungsprodukten verwendet werden.

[0022] Bevorzugte nichtionische Tenside, die an dem Granulat adsorbiert sein können und mit diesen zusammen als rieselfähiges Gemisch vorliegen, leiten sich von Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen ab, die gesättigt oder olefinisch ungesättigt, linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein können. Ihre Umsetzungsprodukte mit Ethylenoxid (EO) bzw. Propylenoxid (PO) sind wasserlösliche bzw. in Wasser dispergierbare Gemische von Verbindungen mit unterschiedlichem Alkoxylierungsgrad, wobei die im folgenden angegebene Anzahl der EO- bzw. PO-Gruppen einem statistischen Mittelwert entspricht.

[0023] Beispiele für bevorzugte ethoxylierte Fettalkohole sind C₁₂-C₁₈-Kokosalkohole mit 3 bis 12 EO, C₁₆-C₁₈-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-C₁₅ mit 5 bis 10 EO und C₁₄-C₁₅ mit 6 bis 12 EO geeignet. Weiterhin sind Alkoxylate geeignet, die EO-Gruppen und PO-Gruppen enthalten, beispielsweise C₁₂-C₁₈-Alkohole der Formel R-(PO)_a-(EO)_b bzw. R-(EO)_b-(PO)_c, worin a Zahlen von 1 bis 3, b Zahlen von 5 bis 20 und c Zahlen von 1 bis 10 bedeuten, wobei b größer als c sein soll.

[0024] Das Aufbringen der flüssigen, gegebenenfalls erwärmten Zusatzstoffe, insbesondere das Aufbringen der nichtionischen Tenside und der Schauminhibitoren auf das Granulat kann durch Zumischen, vorzugsweise Aufsprühen erfolgen, wobei das Trägermaterial zweckmäßigerweise durch geeignete Mischvorrichtungen in Bewegung gehalten wird. Eine weitere Nachbehandlung des körnigen Adsorbates ist nicht erforderlich. Allerdings kann ein mehrstündigiges Ruhelassen des Produktes bei hohen Gehalten an aufgebrachtem flüssigen Material zweckmäßig sein, da dessen Diffusion in das Korninnere einige Zeit in Anspruch nimmt. Die Behandlung der Granulate mit den flüssigen Zusatzstoffen führt zu einem weiteren Anstieg des Schüttgewichtes, das bis auf Werte von über 1 000 g/l ansteigen kann.

[0025] Nach dem Aufbringen des flüssigen Zusatzstoffes können die Körner gegebenenfalls noch mit einem feinteiligen Pulver als Puderungsmittel bestäubt bzw. oberflächlich beschichtet werden. Hierdurch kann die bei hohen, 15 % übersteigenden Gehalten an nichtionischen Tensiden die Rieselfähigkeit der Granulate verbessert und das Schüttgewicht geringfügig erhöht werden. Geeignete Puderungsmittel weisen eine Korngröße von 0,001 bis höchstens 0,1 mm, vorzugsweise von weniger als 0,05 mm auf und können in Anteilen von 0,03 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das mit Zusatzstoff beladene Adsorptionsmittel, angewendet werden. In Frage kommen beispielsweise feinpulvrige Zeolithe, Kieselsäureaerogel (Aerosil^(R)), farblose oder farbige Pigmente, wie Titan-

dioxid. Im allgemeinen ist eine solche Nachbehandlung jedoch überflüssig, zumal durch sie die Lösungseigenschaften nicht verbessert werden.

[0026] Die Waschmittelladditive können mit dem körnigen bzw. pulverförmigen Waschmittel, beispielsweise einem Turmsprühpulver sowie dessen Gemischen mit weiteren Pulverkomponenten, wie Persalze, Enzymgranulate, Bleichaktivatoren bzw. Entschäumer enthaltenen Granulaten, in bekannter Weise vereinigt und vermischt werden. Das hohe Schüttgewicht und das günstige Einspülverhalten der erfindungsgemäßen Additive überträgt sich auf diese komplexen Gemische. In der Praxis enthalten die Waschmittel im allgemeinen 10 bis 40 Gew.-% des erfindungsgemäßen Additivs.

Beispiele

[0027] Die Granulierung erfolgte in einem Mischgranulator, bestehend aus einem horizontal angeordneten zylindrischen Mischer mit einer in der Mittelachse rotierenden, mit Mischorganen bestückten Drehwelle (Pflugscharmischer, Bauart Lödige) mit einem Fassungsvermögen von 130 l und einer daran angeschlossenen, mit einer Drehzahl von 1 200 bis 1 500 Umdrehungen/Minute betriebenen Messermühle. In dem Mischgranulator wurden die pulverförmigen Bestandteile sowie gegebenenfalls die wässrige Zeolith-Suspension vorgelegt und zu einem homogenen Gemisch verarbeitet. Nach dem Mischen, das ca. 10 Sekunden bis 1 Minute in Anspruch nahm, wurde mittels Düsen die Granulierflüssigkeit im Verlauf von 1 bis 5 Minuten eingesprührt und das Gemisch unter ständigem Mischen noch weitere 1 bis 3 Minuten granuliert. Das den Mischer verlassende Granulat wurde in einer Wirbelschicht mit heißen, strömenden Trockengasen (70°C) getrocknet. In allen Beispielen betrug der Feinanteil (Teilchendurchmesser kleiner 0,1 mm) weniger als 7 % und der Grobanteil (Teilchendurchmesser größer 2 mm) weniger als 32 %.

[0028] Das eingesetzte Zeolith-Pulver war feinkristalliner, sprühgetrockneter Zeolith vom Typ NaA, der 20 Gew.-% gebundenes Wasser enthielt. Die wässrige Zeolith-Suspension war 48 Gew.-%ig. Das Natriumsalz des verwendeten Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymers (Sokalan^(R)CP5 der Firma BASF/Deutschland) wies eine relative Molekülmasse von ca. 70 000 auf und wurde als 40 Gew.-%ige Lösung eingesetzt; die Mengenangaben beziehen sich auf wasserfreie Substanz.

Beispiel 1:

[0029] Es wurden 100 Gew.-Teile Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, mit 49,5 Gew.-Teilen einer Granulierflüssigkeit, bestehend aus 20 Gew.% Sokalan CP5, 14 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO und 66 Gew.-% H₂O, besprüht. Das nach der Trocknung erhaltene Granulat enthielt 88,1 Gew.-% wasserfreien Zeolith, der als Pulver vorgelegt worden war, 7 Gew.-% Sokalan CP5 und 4,9 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5

EO. Das Schüttgewicht betrug vor dem Sieben 810 g/l; der Grobanteil betrug 17,3 %.

Beispiel 2:

[0030] Es wurden 100 Gew.-Teile Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, mit 44,2 Gew.-Teilen einer Granulierflüssigkeit, bestehend aus 19,8 Gew.-% Sokalan CP5, 50,6 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO und 29,6 Gew.-% Wasser, besprüht. Das nach dem Trocknen erhaltene Granulat enthielt 80,1 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, der als Pulver vorgelegt worden war, 5,6 Gew.-% Sokalan CP5 und 14,3 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO. Das Schüttgewicht betrug vor dem Sieben 900 g/l; der Grobanteil betrug 5 %.

Beispiel 3:

[0031] Es wurden 100 Gew.-Teile Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, mit 42,5 Gew.-Teilen einer Granulierflüssigkeit, bestehend aus 13,3 Gew.-% Sokalan CP5, 62,1 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 24,6 Gew.-% Wasser besprüht. Das nach dem Trocknen erhaltene Granulat enthielt 79,6 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, der als Pulver vorgelegt worden war, 3,6 Gew.-% Sokalan CP5 und 16,8 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO. Das Schüttgewicht betrug vor dem Sieben 850 g/l; der Grobanteil betrug 13,9 %.

Beispiel 4:

[0032] Es wurden 100 Gew.-Teile Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, mit 39 Gew.-Teilen einer Granulierflüssigkeit, bestehend aus 8,9 Gew.-% Sokalan CP5, 73,3 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 17,8 Gew.-% Wasser, besprüht. Das nach dem Trocknen erhaltene Granulat enthielt 79,6 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, der als Pulver vorgelegt worden war, 2,2 Gew.-% Sokalan CP5 und 18,2 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO. Das Schüttgewicht betrug 870 g/l; der Grobanteil betrug 2,9 %.

Beispiel 5:

[0033] Es wurden 100 Gew.-Teile Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, mit 47,5 Gew.-Teilen einer Granulierflüssigkeit, bestehend aus 22,7 Gew.-% Sokalan CP5, 20,5 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat und 56,8 Gew.-% Wasser, besprüht. Das nach dem Trocknen erhaltene Granulat enthielt 85,9 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, der als Pulver vorgelegt worden war, 7,4 Gew.-% Sokalan CP5 und 6,7 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat. Das Schüttgewicht betrug vor dem Sieben 860 g/l; der Grobanteil betrug 30,2 %.

Beispiel 6:

[0034] Es wurden 100 Gew.-Teile Zeolith, bezogen

auf wasserfreie Substanz, mit 44 Gew.-Teilen einer Granulierflüssigkeit, bestehend aus 11,25 Gew.-% Sokalan CP5, 35,75 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat und 53 Gew.-% Wasser, besprüht. Das nach dem Trocknen erhaltene Granulat enthielt 85,8 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, der als Pulver vorgelegt worden war, 3,4 Gew.-% Sokalan CP5 und 10,8 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat. Das Schüttgewicht betrug 770 g/l; der Grobanteil betrug 29,8 %.

Beispiel 7:

[0035] Es wurden 100 Gew.-Teile Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, mit 46,4 Gew.-Teilen einer Granulierflüssigkeit, bestehend aus 20,25 Gew.-% Sokalan CP5, 48,7 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 31,05 Gew.-% Wasser, besprüht. Das nach dem Trocknen erhaltene Granulat enthielt 79,6 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, wobei 74,4 Gew.-% als Pulver und 5,2 Gew.-% als Suspension vorgelegt worden waren, 6 Gew.-% Sokalan CP5 und 14,4 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO. Das Schüttgewicht betrug vor dem Sieben 940 g/l; der Grobanteil betrug 31,1 %.

Beispiel 8:

[0036] Es wurden 100 Gew.-Teile Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, mit 42,0 Gew.-Teilen einer Granulierflüssigkeit, bestehend aus 29,5 Gew.-% Sokalan CP5, 22,9 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO und 47,6 Gew.-% Wasser, besprüht. Das nach dem Trocknen erhaltene Granulat enthielt 76,5 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, wobei 73,1 Gew.-% als Pulver und 13,4 Gew.-% als Suspension vorgelegt worden waren, 7,6 Gew.-% Sokalan CP5 und 5,9 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO. Das Schüttgewicht betrug vor dem Sieben 830 g/l; der Grobanteil betrug 17,5 %.

Beispiel 9:

[0037] Es wurden 100 Gew.-Teile Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, mit 41,0 Gew.-Teilen einer Granulierflüssigkeit, bestehend aus 19,5 Gew.-% Sokalan CP5, 31,3 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 49,2 Gew.-% Wasser, besprüht. Das nach dem Trocknen erhaltene Granulat enthielt 85,5 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, wobei 62,5 Gew.-% als Pulver und 23 Gew.-% als Suspension vorgelegt worden waren, 5,5 Gew.-% Sokalan CP5 und 8,8 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO. Das Schüttgewicht betrug vor dem Sieben 840 g/l; der Grobanteil betrug 24,5 %.

[0038] Die Wiederholung der Versuche 1 bis 9, bei der 40 % der Menge des eingesetzten Polymers in fester Form zusammen mit dem Zeolith vorgelegt wurden, führte zu analogen Ergebnissen. Der Anteil des Wassers in der Granulierflüssigkeit konnte entsprechend reduziert werden.

Beispiel 10:

[0039] Die Granulat aus den Versuchen 2, 8 und 9 wurden in einem Sprühmischer mit einem auf 40°C erwärmt, flüssigen, nichtionischen Tensid besprüht, bestehend aus einem mit 5 Mol EO umgesetzten Gemisch von Kokos- und Talgalkohol im Verhältnis 1:4. Nach einer Standzeit von einer Stunde wiesen die Adsorbate die folgenden Schüttgewichte auf:

10

Beispiel	Niotensid Gew.-%	Schüttgewicht g/l
2	15	910
8	15	880
9	15	930

[0040] Die mit dem nichtionischen Tensid behandelten Granulat waren gut rieselfähig und wiesen ein einwandfreies Einspülvermögen auf, und zwar sowohl als unverschnittenes Pulver wie auch vermischt mit einem pulverförmigen Haushaltswaschmittel im Verhältnis 1:4.

Patentansprüche

25

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten aus Zeolith und Natrium- oder Kalium-Salzen polymerer bzw. copolymerer Carbonsäuren, wobei die Granulierung unter Vorlage von Zeolith und anschließendem Zusatz einer Granulierflüssigkeit erfolgt und das erhaltene Granulat bis zum Erreichen eines gut rieselfähigen Granulates mit einem Schüttgewicht von 750 bis 1 000 g/l getrocknet wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Granulierflüssigkeit eine Mischung aus Wasser, Tensiden und (co-)polymeren Carboxylaten verwendet wird, wobei der Gehalt an Tensiden in der Granulierflüssigkeit mindestens 10 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Zeolith als Pulver mit einem Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% oder als Mischung aus 70 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Zeolith, Pulver und 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Zeolith, einer 45 bis 55 Gew.-%igen wässrigen Suspension eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Granulierflüssigkeit zu 5 bis 30 Gew.-% aus (co-)polymerem Carboxylat, zu 10 bis 75 Gew.-% aus anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und zu 7 bis 70 Gew.-% aus Wasser besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** zu 100 Gew.-Teilen Zeolith, berechnet als wasserfreie Substanz, oder

55

- zu einer homogenen Mischung aus Zeolith und gegebenenfalls in Pulverform vorgelegtem Salz der polymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren Granulierflüssigkeit in der Menge zugemischt wird, daß 15 bis 45, insbesondere 18 bis 40 Gew.-Teile, bezogen auf die feuchten Granulate, an flüssigen Bestandteilen vorhanden sind, wobei die Granulierflüssigkeit mindestens 2 Gew.-Teile und insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile, bezogen auf das feuchte Granulat, an freiem Wasser enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Granulierflüssigkeit mittels Düsen auf das in Bewegung gehaltene Gemisch aufgesprüht wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** getrocknete Granulate erhalten werden, die 70 bis 92 Gew.-% Zeolith, 2 bis 12 Gew.-% Natriumsalz polymerer bzw. copolymerer Carbonsäuren und 4 bis 20 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside enthalten und die ein Schüttgewicht von 780 bis 980 g/l aufweisen.
7. Mitte hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Adsorbat, mindestens eines flüssigen Waschmittelbestandteils, vorzugsweise mit einem flüssigen Niotensid oder einen Schauminhibitor, imprägniert ist.

Claims

1. A process for the production of granules of zeolite and sodium or potassium salts of polymeric or copolymeric carboxylic acids, the granulation process taking place with putting in zeolite first and addition of a granulation liquid and the granules obtained being dried to form free-flowing granules having an apparent density of 750 to 1,000 g/l, **characterized in that** a mixture of water, surfactants and (co)polymeric carboxylates is used as the granulation liquid, the content of surfactants in the granulation liquid being at least 10% by weight.
2. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** the zeolite is used in the form of a powder having a water content of 17-25 by weight or in the form of a mixture of 70 to 95% by weight, based on the total quantity of zeolite, powder and 5 to 30% by weight, based on the total quantity of zeolite, of a 45 to 55% by weight aqueous suspension.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** 5 to 30% by weight of the granulation liquid consists of (co)polymeric carboxylate, 10 to 75% by

weight of anionic and/or nonionic surfactants and 7 to 70% by weight of water.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** granulation liquid is added to 100 parts by weight zeolite, expressed as anhydrous substance, or to a homogeneous mixture of zeolite and, optionally, salt of the polymeric or copolymeric carboxylic acid initially introduced in powder form in such a quantity that 15 to 45 parts by weight, especially 18 to 40 parts by weight, based on the moist granules, of liquid constituents are present, the granulation liquid containing at least 2 parts by weight and, more particularly, 5 to 25 parts by weight, based on the moist granules, of free water.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** the granulation liquid is sprayed by means of nozzles onto the agitated mixture.
6. A process as claimed in claims 1 to 5, **characterized in that** dried granules which contain 70 to 92% by weight zeolite, 2 to 12% by weight of the sodium salt of polymeric or copolymeric carboxylic acids and 4 to 20% by weight liquid nonionic surfactants and which have an apparent density of 780 to 980 g/l are obtained.
7. Granules produced by any of the claims 1 to 6, **characterized in that** they are preferably impregnated with up to 20% by weight, based on the adsorbate, of at least one liquid detergent constituent, preferably a liquid nonionic surfactant or a foam inhibitor.

Revendications

1. Procédé de fabrication de granulats en zéolite et sels de sodium ou potassium d'acides carboxyliques polymères ou copolymères, dans lequel la granulation a lieu en ajoutant premièrement la zéolite et ensuite un liquide de granulation et le granulat obtenu est séché jusqu'à obtention d'un granulat capable d'un bon écoulement avec une densité apparente de 750 à 1000 g/l, **caractérisé en ce que** comme liquide de granulation on utilise un mélange d'eau, de tensioactifs et de carboxylates (co-)polymères, la teneur en tensioactifs dans le liquide de granulation se montant à au moins 10 % en poids.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la zéolite est mise en oeuvre comme une poudre avec une teneur en eau de 17 à 25 % en poids ou comme un mélange de 70 à 95 % en poids, par rapport à la quantité totale de zéolite, de poudre et de 5 à 30 % en poids, par rapport à la quantité totale de zéolite, d'une suspension aqueuse de 45 à 55 % en poids.

3. Procédé selon une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le liquide de granulation se compose pour 5 à 30 % en poids de carboxylate (co-)polymère, pour 10 à 75 % en poids de tensioactifs anioniques et/ou non ionique et pour 7 à 70 % en poids d'eau. 5

4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le liquide de granulation est mélangé à 100 parties en poids de zéolite, calculée 10 comme substance anhydre, ou à un mélange homogène de zéolite et éventuellement de sel préparé sous forme de poudre des acides carboxyliques polymères ou copolymères en quantité telle que 15 à 45, en particulier 18 à 40 parties en poids, rapportées aux granulats humides, de composants liquides sont présents, tandis que le liquide de granulation contient au moins 2 parties en poids et en particules 5 à 25 parties en poids, rapportées au granulat humide, d'eau libre. 15 20

5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le liquide de granulation est pulvérisé au moyen de buses sur le mélange maintenu en mouvement. 25

6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'on obtient** des granulats séchés, qui contiennent 70 à 92 % en poids de zéolite, 2 à 12 % en poids de sel de sodium d'acides carboxyliques polymères ou copolymères et 4 à 20 % en poids de tensioactifs anioniques et/ou non ioniques et qui ont une densité apparente de 780 à 980 g/l. 30

7. Agent produit selon une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il est imprégné** jusqu'à 20 % en poids, rapporté au produit adsorbé, avec au moins un composant liquide de détergent, de préférence avec un non tensioactif liquide ou un inhibiteur de mousse. 35 40

45

50

55