



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 11 D 1/72
C 11 D 3/02
C 11 D 11/00
C 11 D 17/06



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

633 580

⑳ Gesuchsnummer: 14775/77

㉔ Anmeldungsdatum: 02.12.1977

㉓ Priorität(en): 02.12.1976 US 747002

㉒ Patent erteilt: 15.12.1982

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1982

㉑ Inhaber:
Colgate-Palmolive Company, New York/NY
(US)

㉒ Erfinder:
Harold Eugene Wixon, New Brunswick/NJ (US)

㉑ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Frei-fliessende, körnige, hochleistungsfähige Waschmittel-Zusammensetzung.**

⑤⑦ Die freifliessende, körnige, hochleistungsfähige Waschmittelzusammensetzung enthält Teilchen aus einem Gemisch von nichtionischem Tensid, anorganischen Waschmittelgerüststoffsalzen und wasserunlöslichem Aluminosilikatzäolith und weist eine Schüttdichte von wenigstens 0,6 g/cm³ und eine Teilchengrösse mit einer Maschenzahl von 4 - 40 und Kernteilchen mit einer Maschenzahl im Bereich von 20 - 100 aus Alkalimetallcarbonat und Alkalimetallbicarbonat auf, wobei das Gewichtsverhältnis von Carbonat zu Bicarbonat innerhalb des Bereiches von 1 : 10 bis 10 : 1 liegt. Die Kernteilchen sind überzogen mit einem wasserlöslichen, ethoxylierten, nichtionischen Tensid, welches eine hydrophobe Gruppe hat, die 8 - 20 Kohlenstoffatome enthält, und welches bei Raumtemperatur flüssig oder pastenförmig ist, wobei der nichtionische Tensidüberzug weiter mit einem Kalziumionenaustauschenden, wasserunlöslichen Aluminosilikat überzogen ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus kristallinen, amorphen und gemischten kristallinen-amorphen Aluminiumsilikat-Zeolithen der Typen A, X und Y, worin das einwertige Kation Natrium oder Kalium ist, und wobei der äusserste Teilchendurchmesser von 0,005 bis 20 Mikron beträgt. Die Teilchen des Waschmittels sind Agglomerate, die 20 bis 40 Gew.-% gemischtes Carbonat und Bicarbonat, 10 - 30 Gew.-% nichtionisches Tensid und 40 - 60 Gew.-% Aluminosilikatzäolith enthalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Eine freifliessende, körnige, hochleistungsfähige Waschmittelzusammensetzung, enthaltend Teilchen aus einem Gemisch von nichtionischem Tensid, anorganischen Waschmittelgerüststoffsalzen und wasserunlöslichem Aluminosilikatzeolith, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte hochleistungsfähige Waschmittel eine Schüttdichte von wenigstens $0,6 \text{ g/cm}^3$ und eine Teilchengrösse mit einer Maschenzahl von 4–40 der US-Standard-Siebreihe hat und Kernteilchen mit einer Maschenzahl im Bereich von 20–100 der US-Standard-Siebreihe aus Alkalimetallcarbonat und Alkalimetallbicarbonat enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von genanntem Carbonat zu genanntem Bicarbonat innerhalb des Bereichs von 1:10 bis 10:1 liegt und die Kernteilchen überzogen sind mit einem wasserlöslichen, ethoxylierten, nichtionischen Tensid, welches eine hydrophobe Gruppe hat, die 8–20 Kohlenstoffatome enthält, und welches bei Raumtemperatur flüssig oder pastenförmig ist, wobei der nichtionische Tensidüberzug weiter mit einem Calcium-ionenaustauschenden, wasserunlöslichen Aluminosilikatteilchen überzogen ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus kristallinen, amorphen und gemischten kristallinen-amorphen Aluminosilikat-Zeolithen der Typen A, X und Y, worin das einwertige Kation Natrium oder Kalium ist, und wobei der äusserste Teilchendurchmesser der Zeolithteilchen von 0,005 bis 20 Mikron beträgt, und die Teilchen der Waschmittelzusammensetzung Agglomerate sind, die von 20 bis 40 Gew.-% an genanntem gemischtem Carbonat und Bicarbonat, von 10–30 Gew.-% an genanntem nichtionischem Tensid und von 40–60 Gew.-% an genanntem Aluminosilikat enthalten.

2. Ein körniges, hochleistungsfähiges Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es frei von anorganischen Phosphatgerüststoffsalzen ist.

3. Ein körniges, hochleistungsfähiges Waschmittel für Grob-, Weiss- und Buntwäsche nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Kondensat aus einem höheren Fettalkohol und Polyethylenoxid ist, wobei der höhere Fettalkohol von 10–18 Kohlenstoffatome enthält, und wobei von 3–15 Mole an Ethylenoxid pro Mol an höherem Fettalkohol vorliegen.

4. Ein körniges, hochleistungsfähiges Waschmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall im Carbonat und im Bicarbonat Natrium ist, das Gewichtsverhältnis von Natriumcarbonat zu Natriumbicarbonat innerhalb des Bereichs von 1:3 bis 1:1 ist, der Zeolith ein Typ A Zeolith mit einer äussersten Teilchengrösse innerhalb des Bereichs von 3–12 Mikron mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10–25 Gew.-% ist, das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkoholes mit 10–18 Kohlenstoffatomen und mit 6–12 Molen an Ethylenoxid pro Mol an Fettalkohol ist, und das Endprodukt im wesentlichen aus kugelförmigen Teilchen besteht.

5. Körniges Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Gemisch aus Natriumcarbonat und -bicarbonat Wegscheiders-Salz der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ vorhanden ist und das Gewichtsverhältnis von Na_2CO_3 zu NaHCO_3 darin 1:2 beträgt, dieses Gemisch in jedem Einzelteilchen vorhanden ist und diese Teilchen eine Schüttdichte von wenigstens $0,6 \text{ g/cm}^3$ haben, als Zeolith ein kristalliner Typ-A-Zeolith mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 17 bis 22 Gew.-% und als nicht-ionisches Tensid ein Kondensationsprodukt aus einem 12 bis 15 C-Atome aufweisenden Fettalkohol und 7 Molen Ethylenoxid je Mol Fettalkohol darin enthalten sind und die Verhältnismengen von kombiniertem Natriumcarbonat und -bicarbonat, Zeolith und nichtionischem Tensid 25 bis 35 Gew.-% bzw. 45 bis 55 Gew.-% bzw. 15 bis 25 Gew.-% ausmachen.

6. Körniges Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen nochmals überzogen sind mit einem nicht-ionischen Tensid, welches seinerseits einen Überzug aus Ionenaustauschereigenschaften aufweisenden Zeolithteilchen hat.

7. Körniges Wasch- und Reinigungsmittel nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen überzogen sind mit einem nicht-ionischen Tensid aus einem Kondensationsprodukt eines 12 bis 15 C-Atome aufweisenden Fettalkohols mit etwa 7 Molen Ethylenoxid je Mol Fettalkohol, das seinerseits einen Überzug aus einem körnigen kristallinen Typ-A-Zeolith mit einer äussersten Teilchengrösse im Bereich von 3 bis 12 Mikron und einem Feuchtigkeitsgehalt von 12 bis 22 Gew.-% besitzt, wobei die Überzüge gemäss Anspruch 6 aus nicht-ionischem Tensid und Zeolith nicht mehr als die Hälfte des Gewichtes an nicht-ionischem Tensid und Zeolith in dem Mittel ausmachen.

8. Verfahren zur Herstellung eines frei fließfähigen körnigen Wasch- und Reinigungsmittels für Grob-, Weiss- und Buntwäsche mit einer Schüttdichte von wenigstens $0,6 \text{ g/cm}^3$ gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch, enthaltend Teilchen von Alkalicarbonat und -bicarbonat in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 1:10 bis 10:1, mit einem in flüssiger Form vorliegenden nicht-ionischen Tensid vermischt, dieses daran absorbiert und auf diese Weise die Teilchen damit überzogen werden, die so überzogenen Teilchen mit Zeolithteilchen von ihrerseits Teilchengrössen im Bereich von 0,01 bis 20 Mikron vermischt und diese Zeolithteilchen an dem an der Oberfläche der überzogenen Teilchen befindlichen Tensid zum Anhaften gebracht und die Teilchen so freifliessend gemacht werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Gemisch aus Alkalicarbonat- und Alkalibicarbonatteilchen Wegscheiders-Salz der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ enthält, als Zeolith kristalline, amorphe oder gemischt kristallinamorphe Zeolithe vom Typ A, X und/oder Y verwendet und als nicht-ionisches Tensid ein flüssiges oder pastenförmiges Kondensationsprodukt aus einem 10 bis 18 C-Atome enthaltenden Fettalkohol und Polyethylenoxid mit 3 bis 15 Molen Ethylenoxid je Mol Fettalkohol eingesetzt werden, das nicht-ionische Tensid auf in Bewegung gehaltene Oberflächen des Gemisches, enthaltend Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, aufgesprüht und danach das Zeolithpulver beigemischt wird, die prozentualen Anteile an gemischtem Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, Zeolith und nicht-ionischem Tensid im Bereich von 20 bis 40 Gew.-% bzw. 40 bis 60 Gew.-% bzw. 10 bis 30 Gew.-% gewählt, die anteilmässigen Gewichtsmengen an Natriumcarbonat zu Natriumbicarbonat im Bereich von 1:3 bis 1:1 eingesetzt, das Gemisch aus Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat in Teilchengrössen im Bereich von 20 bis 100 Maschen der US-Standard-Siebreihe verwendet und das Endprodukt in Form von Teilchen einer Grösse im Bereich von 4 bis 40 Maschen der US-Standard-Siebreihe gewonnen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen des gemäss Anspruch 8 gewonnenen Mittels nochmals mit einem nicht-ionischen Tensid in flüssiger Form überzogen werden und auf das Tensid seinerseits ein Überzug aus Zeolithteilchen mit äusserstem Teilchendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 20 Mikron aufgebracht wird.

11. Verfahren nach Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass das gemäss Anspruch 9 hergestellte Produkt mit einem in flüssigem Zustand befindlichen nicht-ionischen Tensid, bei dem es sich um ein normalerweise flüssiges oder pastenförmiges Kondensationsprodukt aus einem Fettalkohol mit 10 bis 18 C-Atomen und Polyethylenoxid mit 3 bis 15 Molen Ethylenoxid je Mol Fettalkohol handelt, über-

zogen wird und dieses Tensid seinerseits einen Überzug aus kristallinen, amorphen und/oder gemischt kristallinamorphen Zeolithen vom Typ A, X und/oder Y erhält und die Gewichtsmengen an auf das gemäss Anspruch 9 hergestellte Mittel nachträglich aufgebrachtem nicht-ionischem Tensid und Zeolith nicht grösser als die Hälfte des Gehaltes an nicht-ionischem Tensid und Zeolith in dem gemäss Anspruch 9 hergestellten Mittel ist.

Die Erfindung bezieht sich auf eine freifliessende, körnige, hochleistungsfähige Waschmittelzusammensetzung, enthaltend Teilchen aus einem Gemisch von nicht-ionischem Tensid, anorganischen Waschmittelgerüststoffsalzen wasserunlöslichem Aluminiumsilikatzeolith, und auf ein Verfahren zu deren Herstellung.

Auf synthetischen organischen Tensiden und Gerüstsubstanzen aufgebaute Waschmittel für Grob-, Weiss- und Buntwäsche sind allgemein bekannt. Sie werden viel benutzt als Haushaltswaschmittel und für gewerbliche Zwecke als Reinigungsmittel für verschmutzte Kleidung und dergleichen. Obgleich Natriumtripolyphosphat eine der am besten wirksamen Gerüstsubstanzen in solchen Zusammensetzungen ist, besteht die Aufgabe, einen Ersatz dafür als Gerüstsubstanz zu finden, denn der Phosphatgehalt von Waschmittelzusammensetzungen ist inzwischen durch Gesetze und Vorschriften begrenzt worden, nachdem Umweltveränderungen festgestellt wurden, die man als Beweisanzeichen dafür angesehen hat, dass Phosphate zu der Eutrophierung von Gewässern im Inland beitragen, wenn man sie direkt oder indirekt in die Gewässer ableitet. U.a. hat man als Ersatz für Phosphate in jüngster Zeit Zeolithe ausprobiert, insbesondere Molekularsieb-Zeolithe, bei denen es sich um Natriumaluminosilikate mit hoher Austauschkapazität für Calciumionen handelt. Natriumcarbonat ist als Gerüstsubstanz für synthetische organische Waschmittel bekannt, und auch Natriumbicarbonat hat man schon in Waschmittelzusammensetzungen verwendet. Nichtionische Tenside werden in jüngster Zeit verstärkt als hauptsächliche waschaktive Substanz in Waschmittelprodukten eingesetzt, während man sie früher, wenn überhaupt, gewöhnlich als Zusätze neben anionischen organischen Tensiden benutzte.

Es ist bekannt, dass man Waschmittel mit hohen Schüttdichten herstellen kann, aber es handelt sich dabei häufig um unerwünscht feine Pulver, die «Staubwolken abgeben» und dadurch Niesen und Augenreizung verursachen können, wenn man sie anlässlich ihrer Verwendung aus einer Packung oder einem sonstigen Behältnis ausschüttet. Man hat zwar schon versucht, frei fließfähige und staubfreie, körnige Waschmittelzusammensetzungen herzustellen, die eine erhöhte Konzentration an aktiven Bestandteilen und höhere Schüttdichten haben, so dass man bei der Benutzung nur vergleichsweise geringere Mengen benötigt und die Waschmittelpackungen gegenüber den bisher bekannten Grössen verkleinert werden können, aber bisher ist noch keine mit der vorliegenden Erfindung vergleichbare Zusammensetzung bekannt geworden, die ein phosphatfreies, aber dennoch ausgezeichnete Waschkraft aufweisendes frei fließfähiges Produkt darstellt, das nicht zusammenbackt und mit derzeit üblichen Herstellungsmethoden in einfacher Weise gefertigt werden kann.

Die erfindungsgemässe freifliessende, körnige, hochleistungsfähige Waschmittelzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass das genannte hochleistungsfähige Waschmittel eine Schüttdichte von wenigstens 0,6 g/cm³ und eine Teilchengrösse mit einer Maschenzahl von 4–40 der US-

Standard-Siebreihe hat und Kernteilchen mit einer Maschenzahl im Bereich von 20–100 der US-Standard-Siebreihe aus Alkalimetallcarbonat und Alkalimetallbicarbonat enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von genanntem Carbonat zu genanntem Bicarbonat innerhalb des Bereichs von 1:10 bis 10:1 liegt und die Kernteilchen überzogen sind mit einem wasserlöslichen, ethoxylierten, nichtionischen Tensid, welches eine hydrophobe Gruppe hat, die 8–20 Kohlenstoffatome enthält, und welches bei Raumtemperatur flüssig oder pastenförmig ist, wobei der nichtionische Tensidüberzug weiter mit einem kalziumionenaustauschenden, wasserunlöslichen Aluminosilikateilchen überzogen ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus kristallinen, amorphen und gemischten kristallinen-amorphen Aluminiumsilikat-Zeolithen der Typen A, X und Y, worin das einwertige Kation Natrium oder Kalium ist, und wobei der äusserste Teilchendurchmesser der Zeolithteilchen von 0,005 bis 20 Mikron beträgt, und die Teilchen der Waschmittelzusammensetzung Agglomerate sind, die von 20 bis 40 Gew.-% an genanntem gemischtem Carbonat und Bicarbonat, von 10–30 Gew.-% an genanntem nichtionischem Tensid und von 40–60 Gew.-% an genanntem Aluminosilikat enthalten.

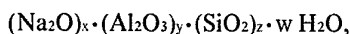
Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, worin normalerweise flüssiges oder pastenförmiges, nicht-ionisches Tensid in flüssigem Zustand an einem Gemisch aus Alkalicarbonat- und Alkalibicarbonatteilchen absorbiert wird und im Anschluss daran ein Überzug aus Feinteilchen eines Ionenaustauscher-Zeolithes aufgebracht wird. Das erfindungsgemässe Verfahren kann mittels zahlreicher Überzugsmethoden durchgeführt werden und ermöglicht die Fertigung von freifliessenden Produkten mit vergleichsweise höherem Gehalt an nicht-ionischem Tensid.

Die erfindungsgemässen Produkte sind hervorragende phosphatfreie, konzentrierte, körnige Wasch- und Reinigungsmittel für Grob-, Weiss- und Buntwäsche mit hohen Schüttdichten. Dadurch wird es möglich, für eine Wäsche durchschnittlichen Umfangs in einer automatischen Waschmaschine (die ein Fassungsvermögen von etwa 65 l hat und in einem Waschgang etwa 4 kg Waschgut an verschmutzter Kleidung verarbeitet) ein geringes Volumen an erfindungsgemässen Waschmittel, z.B. 50 bis 125 cm³, einzusetzen. Das hat weiter zur Folge, dass vergleichsweise wirksame Mengen an Waschmittelprodukt in kleineren Packungen benutzt werden können, wodurch der Bedarf an Lagerraum beim Handel, im Supermarkt und im Haushalt verringert wird. Natürlich ist es auch einfacher, kleinere Pakete zu handhaben und das Waschmittel daraus auszuschütten oder abzufüllen; es lässt sich bequemer arbeiten, und die Gefahr des Verschüttens wird geringer.

Man benützt im erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel kristalline, amorphe und/oder gemischt kristallin-amorphe natürliche oder synthetische Zeolithe, die ausreichend rasch und befriedigend effektiv den die Wasserhärten verursachenden Ionen, wie beispielsweise Calciumionen, im Waschwasser entgegenzuwirken vermögen. Vorzugsweise werden solche Materialien eingesetzt, die ausreichend rasch mit den Härte verursachenden Kationen, wie beispielsweise Calcium, Magnesium, Eisen oder dergleichen zu reagieren vermögen, um das Waschwasser weich zu machen, bevor solche Härtebildner-Ionen auf die anderen Komponenten der synthetischen organischen Waschmittelzusammensetzung unerwünscht einzuwirken vermögen. Die zweckmässig verwendbaren Zeolithe lassen sich durch hohe Ionenaustauscherkapazität für Calciumionen charakterisieren; sie liegt normalerweise bei etwa 200 bis 400 oder mehr mg Äquivalente Calciumcarbonathärte je g des Aluminosilikates, vorzugsweise bei 250 bis 350 mg Äquivalent/g, und die

Enthärtungsgeschwindigkeit sollte so hoch sein, dass in einer Minute eine Resthärte von 0,02 bis 0,05 mg CaCO_3/l , vorzugsweise 0,02 bis 0,03 mg/l erreicht wird, und in 10 Minuten sollte die Resthärte weniger als 0,01 mg/l betragen, alle Angaben auf Basis von wasserfreiem Zeolith bezogen.

Man kann grundsätzlich beliebige solcher Ionenaustauschereigenschaften aufweisenden Zeolithe benutzen, verwendet jedoch vorteilhaft fein zerkleinerte Teilchen von synthetischer Zeolith-Gerüstsubstanz, die folgende Formel hat:



worin x für 1 steht, y = 0,8 bis 1,2, vorzugsweise etwa 1, z = 1,5 bis 3,5, vorzugsweise 2 bis 3 oder etwa 2 bedeuten und w = 0 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 6 ist.

Die für die erfindungsgemässen Zwecke vorteilhaft benutzten löslichen kristallinen Aluminosilikate werden häufig durch ein Netzwerk aus im wesentlichen gleichförmig grossen Poren im Bereich von etwa 3 bis 10 Å, oft etwa 4 Å (normal) charakterisiert; diese Porengrössen sind ausgezeichnet durch die Struktureinheit des Zeolithkristalls bestimmt. Es können selbstverständlich mit Vorteil auch solche Zeolithe eingesetzt werden, die zwei oder mehr solche Netzwerke verschiedener Porengrössen haben, und ebenso können Gemische aus solchen kristallinen Materialien miteinander oder mit amorphen Materialien benutzt werden.

Es sollte sich vorzugsweise um ein einwertiges Kationenaustauschereigenschaften aufweisendes Zeolith handeln, d.h. ein Aluminosilikat mit einwertigem Kation, wie beispielsweise Natrium, Kalium, Lithium (wenn praktikabel) oder sonstigem Alkali, Ammonium oder Wasserstoff. Vorzugsweise ist das einwertige Kation des Zeolith-Molekularsiebs ein Alkali, speziell Natrium oder Kalium, und insbesondere Natrium; aber es lassen sich auch andere Arten brauchbar einsetzen.

Zu den für die erfindungsgemässen Zwecke als gute Ionenaustauscher wenigstens in einer anteilmässigen Menge verwendbaren kristallinen Arten von Zeolithen gehören Zeolithe der folgenden Kristallstrukturgruppen: A, X und Y. Man kann auch Gemische solcher Molekularsieb-Zeolithe verwenden, speziell dann, wenn ein Typ-A-Zeolith vorhanden ist. Die kristallinen Arten der Zeolithe sind dem Fachmann bestens bekannt und im einzelnen beispielsweise in der Abhandlung «Zeolithe Molecular Sieves» von Donald W. Breck, veröffentlicht 1974 von John Wiley & Sons, beschrieben. Beispiele für typische im Handel erhältliche Zeolithe der zuvor erwähnten Strukturart sind in Tabelle 9, 6 auf den Seiten 747 bis 749 der Breck-Abhandlung zusammengestellt. Diese Tabelle wird in der vorliegenden Beschreibung als bekannt vorausgesetzt.

Bevorzugt verwendet man für die Zwecke der Erfindung synthetische Zeolithe und vorteilhaft auch solche vom Typ A oder einer ähnlichen Struktur, wie sie insbesondere auf Seite 133 der zuvor erwähnten Abhandlung beschrieben sind. Man kann gute Ergebnisse bei Benutzung eines Typ 4A Molekularsieb-Zeoliths, dessen einwertiges Kation Natrium ist, und dessen Porengrösse etwa 4 Å beträgt, erzielen. Solche Zeolith-Molekularsiebe sind in der US-PS 2 882 243 beschrieben und dort als Zeolithe A bezeichnet.

Man kann die Molekularsieb-Zeolithe in entweder dehydratisierter oder calcinierter Form hergestellt einsetzen, so dass sie etwa 0 oder etwa 1,5 bis 3% Feuchtigkeit aufweisen, oder man verwendet sie in hydratisierter oder mit Wasser beladener Form, so dass sie zusätzliches gebundenes Wasser in einer Menge von etwa 4 bis etwa 36%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zeoliths, enthalten, je nach dem verwendeten Zeolithtyp. Für die erfindungsgemässen Zwecke ist die Wasser enthaltende hydratisierte Form der Molekularsieb-

zeolithe (vorzugsweise etwa 15 bis 70% hydralisiert) dann vorzuziehen, wenn kristallines Produkt eingesetzt wird. Die Herstellung solcher Kristalle ist dem Fachmann bekannt. So werden beispielsweise bei der Herstellung des zuvor erwähnten Zeolith A die hydratisierten Zeolithkristalle, die sich in dem Kristallisationsmedium bilden (beispielsweise wasserhaltiges amorphes Natriumaluminosilikatgel) verwendet, ohne dass man sie bei hoher Temperatur dehydratisiert (calcinert auf 3% oder weniger Wassergehalt), wie dies normalerweise bei der Fertigung solcher Kristalle für die Verwendung als Katalysatoren, z.B. Crackkatalysatoren, geschieht. Das kristalline Zeolith kann sowohl in vollständig hydratisierter als auch in teilweise hydratisierter Form durch Abfiltrieren der Kristalle aus dem Kristallisationsmedium und Trocknen an der Luft und bei Zimmertemperatur gewonnen werden, so dass der Wassergehalt in einem Bereich von etwa 5 bis 30% Feuchtigkeit, vorzugsweise etwa 10 bis 25%, wie etwa 17 bis 22%, liegt. Jedoch kann der Feuchtigkeitsgehalt des für die erfindungsgemässen Zwecke verwendeten Molekularsieb-Zeolithes, wie dies zuvor beschrieben ist, auch viel niedriger sein.

Die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eingesetzten Zeolithe sollten vorzugsweise praktisch frei von adsorbierten Gasen, wie beispielsweise Kohlendioxid, sein, denn Gas enthaltende Zeolithe neigen zum unerwünschten Schäumen, wenn Zeolith enthaltendes Waschmittel mit Wasser in Kontakt kommt; jedoch kann für manche Zwecke Schaumbildung toleriert werden, und manchmal ist sie eigens erwünscht.

Man verwendet das Zeolithmaterial in fein zerkleinertem Zustand mit äussersten Teilchendurchmessern bis zu 20 Mikron, nämlich von 0,005 bis 20 Mikron, vorzugsweise zwischen 0,01 bis 15 Mikron und speziell bevorzugt mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 8 Mikron, wie beispielsweise 3 bis 7 oder 12 Mikron, wenn es sich um kristallines Produkt handelt, und 0,01 bis 0,1 Mikron, z.B. 0,01 bis 0,05 Mikron, wenn es sich um amorphes Produkt handelt. Obwohl die äusserste Teilchengrösse sehr viel niedriger liegt, haben die Zeolithteilchen gewöhnlich Teilchengrössen im Bereich von 100 bis 400 Maschen, vorzugsweise 140 bis 325 Maschen (US-Standard-Siebreihe). Zeolithe mit kleineren Teilchengrössen sind häufig unerwünscht staubbildend, und solche mit grösseren Teilchengrössen haben keine ausreichende und zufriedenstellende Bedeckungskraft für die Carbonat-Bicarbonat-Grundteilchen.

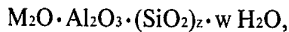
Kristalline synthetische Zeolithe sind zwar gebräuchlicher und besser bekannt, man kann statt dessen aber auch amorphe Zeolithe benutzen, und diese sind den kristallinen Materialien häufig in vielerlei bedeutsamen Eigenschaften überlegen, wie dies noch beschrieben wird. Man kann in gleicher Weise gemischt kristalline amorphe Materialien und Mischungen verschiedener Typen der beschriebenen Zeolithe benutzen. Die Teilchengrössen und Porenweiten der Materialien sind ähnlich den zuvor beschriebenen, wobei, wie gesagt, die angegebenen Bereiche geändert werden können, vorausgesetzt, dass das Material ausreichende Gerüstsubstanzfunktion hat und gefärbtes Wasch- und Reinigungsmittel, das damit in wässrigem Medium behandelt wird, nicht unerwünscht aufhellt.

Eine Anzahl geeigneter kristalliner Molekularsieb-Zeolithe wird im Belgischen Patent Nr. 828 753 und den publizierten Deutschen Patentbeschreibungen Nr. P 25 38 679.2, P 26 56 009.8 und P 26 56 251.6 beschrieben.

Verschiedene andere solcher Verbindungen werden im Britischen Patent Nr. 1 429 143 beschrieben. Weitere solcher nützlicher Molekularsiebzeolithe werden in den Beschreibungen der Britischen Patente Nr. 1 473 201, 1 473 571, 1 437 512 und 1 464 427 illustriert.

Die Herstellung von amorphen und gemischt amorphkristallinen Aluminosilikat-Ionenaustauscherzeolithen wird beschrieben in der Beschreibung des Britischen Patentes Nr. 1 470 250.

Ein bevorzugt für die erfindungsgemässen Zwecke einsatzfähiger Ionenaustauscherzeolith ist der in der BE-PS 835 351 beschriebene amorphe Zeolith der Formel:



worin z 2,0 bis 3,8 und w 2,5 bis 6 bedeuten, speziell wenn M für Natrium steht. Der Inhalt dieses Patentes lässt sich auch für die erfindungsgemässen Zwecke verwenden; zur Vermeidung von Längungen des Textes wird bezüglich solcher Materialien und Methoden zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung darauf Bezug genommen.

Als Gemisch aus Alkalicarbonat und Alkalibicarbonat wird zweckmässig eine solche Mischung benutzt, in der die beiden Komponentenarten in gleicher individueller Teilchenform oder Körnergestalt vorliegen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung haben diese Teilchen Grössen zwischen 20 bis 100 Maschen, vorzugsweise 30 bis 60 Maschen und insbesondere etwa 40 Maschen (US-Standard-Siebgrösse; das Wort «Maschen» wird vorliegend synonym mit «Nr.» benutzt). Man kann zwar auch grössere Teilchen verwenden, vorausgesetzt, dass das fertige Endprodukt dann in den oben angegebenen gewünschten Teilchenbereich anfällt. Manchmal muss man Vorsorge treffen, Agglomeration oder sonstiges Teilchenwachstum während der Absorption des nicht-ionischen Tensids oder an einer sonstigen Verfahrensstelle zu vermeiden, anderenfalls das Endprodukt in einer zu grossen Teilchengrösse anfallen könnte. Wenn man kleinere Teilchengrössen als die in dem angegebenen erwünschten Bereich verwendet, dann fällt das fertiggestellte Produkt manchmal statt in Form von einzelnen frei fliessfähigen Kügelchen als unerwünscht pastenförmiges Produkt an.

Die Alkalicarbonate und -bicarbonate (von denen die Natrium- oder Kaliumsalze bevorzugt sind), die insbesondere als Natriumsalze benutzt werden, setzt man bei der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung im wesentlichen wasserfrei ein; teilweise hydratisierte Gerüstsubstanzen dieser Art können jedoch auch toleriert werden. Im allgemeinen liegt der Feuchtigkeitsgehalt niedriger als 9%, vorzugsweise niedriger als 7%. Das prozentuale Verhältnis von Alkalicarbonat zu Alkalibicarbonat liegt im Bereich von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise im Bereich von 1:5 bis 1:1 und insbesondere zwischen 1:3 bis 1:1, wobei das Verhältnis 1:2 besonders bevorzugt ist. Das Gemisch wird zweckmässig so angesetzt, dass es einen wesentlichen Gehalt, z.B. 10 bis 100%, an Wegscheiders-Salz der Formel $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$, Rest Natriumbicarbonat, hat. Ein solches Produkt zeichnet sich durch hervorragende Sorptionskraft für das flüssige nicht-ionische Tensid aus und kann einfach und bequem in eine geeignete Grundlage für einen Puderüberzug aus Zeolith-Gerüstsubstanz gebracht werden. Eine mit Erfolg durchgeführte Methode für die Herstellung eines gemischten Carbonat-Bicarbonatproduktes ist in der US-PS 3 944 500 von Gancy und Mitarbeitern, auf die hier Bezug genommen wird, beschrieben. Ein gemischtes Carbonat-Bicarbonat der beschriebenen Art kann man unter der Handelsbezeichnung Snowlite von der Firma Allied Chemical Corporation erwerben. Die in dem Patent beschriebene Methode ist eine vorzugsweise Arbeitsweise; die gemischten Carbonat-Bicarbonat-Teilchen lassen sich auch nach anderen bekannten Techniken fertigen. Für die erfindungsgemässen Zwecke kann man auch anstelle der in den einzelnen Teilchen innig miteinander zusammengebrachten Carbonat- und Bicarbonatsubstanzen getrennte Chargen von

Carbonat und Bicarbonat, die zweckmässig die gleichen Korngrössen haben und in gleichen Verhältnismengen vorhanden sind, einsetzen, vorausgesetzt, die Sorptionskraft ist so ausreichend stark, dass eine zur Produktion des gewünschten Endproduktes genügend grosse Menge an nicht-ionischem Tensid davon aufgenommen werden kann. Man kann auch Carbonat- und Bicarbonat-Pulver höherer Feinheit verwenden, beispielsweise solche mit Teilchengrössen unterhalb 100 Maschen, wie beispielsweise 170 bis 270 Maschen, und diese entweder gesondert oder im Gemisch miteinander agglomerieren, wobei sorgfältig darauf geachtet werden muss, dass die Porosität des Produktes beibehalten wird, d.h. es darf nur eine minimale Menge an Bindemittel, wie beispielsweise Stärke oder ein anderes Agglomerierungsmittel, mit benutzt werden. Man kann zu solchen Produkten auch Wegscheiders-Salz zugeben.

Für die erfindungsgemässen Zwecke verwendbare nicht-ionische Tenside sind beispielsweise solche, wie sie ausführlich in McCutcheon's Detergents and Amulsifiers, 1973 Annual und in Surface Active Agents, Band II, von Schwartz, Perry und Berch (Interscience Publishers, 1958) beschrieben sind. Dieser Stand der Technik wird für die vorliegende Erfindung als bekannt unterstellt. Nicht-ionische Tenside dieser Art sind in der Regel bei Zimmertemperatur (20°C) pastenförmige oder wachsartige Feststoffe, die entweder so ausreichend wasserlöslich sind, dass sie sich in Wasser schnell auflösen, oder bei der Temperatur des Waschwassers, wenn diese oberhalb 40°C liegt, rasch schmelzflüssig werden. Die für die erfindungsgemässen Zwecke benutzten nicht-ionischen Tenside sind normalerweise solche, die bei Zimmertemperatur flüssig oder pastenförmig sind, und vorzugsweise setzt man die üblicherweise pastenförmigen oder halbfesten Substanzen ein, weil bei deren Verwendung weniger die Neigung besteht, dass sich ein klebriges Produkt mit schlechten Fliesseigenschaften bildet, das bei der Lagerung zusammenbackempfindlich ist und zum Verfestigen neigt. Solche Produkte tendieren gewöhnlich auch weniger zum Feuchtwerden und geben ihre «Belegung» an die Zeolith ab. Dennoch benützt man auch flüssige nicht-ionische Tenside, und eingesetzte nicht-ionische Tenside werden zweckmässig so verflüssigt, dass sie sich bei vernünftigen Temperaturen, wie beispielsweise unterhalb 45, 50 oder 60°C versprühen lassen. Beispiel für typische brauchbare nicht-ionische Tenside sind Polyalkenoxyderivate, die gewöhnlich durch Kondensation von niederem Alkylenoxid (mit 2 bis 4 C-Atomen), z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid (mit einer ausreichenden Menge Ethylenoxid, um die Substanz wasserlöslich zu machen) mit einer eine hydrophobe Kohlenwasserstoffkette und ein oder mehr aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindung, wie beispielsweise höheren Alkylphenolen, höheren Fettsäuren, höheren Fettmercaptanen, höheren Fettaminen und höheren Fettpolyolen und Alkoholen, z.B. Fettalkoholen mit 8 bis 20 oder 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, die mit durchschnittlich etwa 3 bis 30, vorzugsweise 3 bis 15 oder 6 bis 12 niederen Alkylenoxideinheiten oxalkyliert sind, hergestellt worden sind. Bevorzugte nicht-ionische Tenside sind solche der Formel $RO(C_2H_4O)_nH$, worin R für einen Rest eines linearen gesättigten primären Alkohols (ein Alkyl) mit 10 oder 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und n eine ganze Zahl von 3 oder 6 bis 15 bedeutet. Beispiele für im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbare typische im Handel erhältliche nicht-ionische Tenside sind das Handelsprodukt Neodol 45-11, bei dem es sich um ein oxethyliertes Produkt (mit durchschnittlich etwa 11 Ethylenoxideinheiten) eines 14 bis 15 Kohlenstoffatome (im Durchschnitt) in der Kette enthaltenden Fettalkohols (hergestellt von Shell Chemical Company) handelt; «Neodol 25-7», bei dem es sich um einen 12

bis 15 C-Atome in der Kette enthaltenden Fettalkohol handelt, der mit durchschnittlich 7 Ethylenoxideinheiten oxethyliert ist; und «Alfonic 1618-65», wobei es sich um ein 16 bis 18 C-Atome enthaltendes Alkanol handelt, das mit durchschnittlich 10 bis 11 Ethylenoxideinheiten oxethyliert ist (Continental Oil Company). Weiterhin brauchbar sind die unter der Handelsbezeichnung «Igepals» von GAF Co., Inc. vertriebenen Produkte. Dazu gehören beispielsweise die polyoxethylierten (3 bis 30 Ethylenoxideinheiten aufweisenden) Mittelalkyl-(6 bis 10 C-Atome)-phenole, wie Igepals CA-630, CA-730 und CO-630. Weitere brauchbare Produkte sind unter der Handelsbezeichnung «Pluronic» (hergestellt von BASF-Wyandotte) erhältliche Produkte, wie beispielsweise Pluronic F-68 und F-127, bei denen es sich um Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit hydrophoben Basen handelt, die durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol üblicherweise mit Molekulargewichten im Bereich von 5000 bis 25 000 hergestellt worden sind. Weiterhin lassen sich die verschiedenen unter der Handelsbezeichnung «Tweens» (Produkte von ICI America) erhältlichen Produkte einsetzen, bei denen es sich um Polyoxyethylensorbitanester von höheren Fettsäuren (12 bis 18 C-Atomen) handelt, wie beispielsweise solchen, die löslich machende Mengen an Ethylenoxid enthalten. Zahlreiche sonstige nicht-ionische Tenside, wie sie beispielsweise in den zuvor erwähnten Referenzen beschrieben sind, können ebenfalls für die erfindungsgemässen Zwecke benutzt werden, wobei vorzugsweise der Anteil an vorhandenen nicht-ionischen Tensiden, die von höheren Fettalkoholpolyoxyethylethanolanen verschieden sind, gering ist und möglichst nicht mehr als 50%, vorzugsweise nicht mehr als 25% der insgesamt vorhandenen nicht-ionischen Tenside ausmacht. Wenn in der vorliegenden Beschreibung von «höher» gesprochen wird, beispielsweise von höheren Alkylverbindungen, höheren Fettsäureverbindungen und dergleichen, dann werden darunter solche verstanden, die 8 bis 20, vorzugsweise 10 oder 12 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten.

Zusätzlich zu der Alkalicarbonat-Alkalibicarbonat-Kombination als Gerüstsubstanz sind zahlreiche sonstige Gerüstsubstanzen vorhanden, vorzugsweise anorganische Buildersalze, wie Alkaliborate und Silikate. Es lassen sich beispielsweise aber auch organische Gerüstsubstanzen, wie beispielsweise Natriumzitat, Trinatriumnitilotriacetat, CMOS (Natriumcarboxymethylloxysuccinat), Natriumgluconat und Natrium-EDTA einsetzen. Jedoch sollte der Gesamtgehalt an solchen von Carbonat und Bicarbonat verschiedenen Gerüstsubstanzen im allgemeinen eine niedrige anteilige Menge des Gerüstsubstanzgehalts insgesamt ausmachen, vorzugsweise unterhalb 25% davon liegen und insbesondere weniger als 10 % davon betragen. In den erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmitteln können teilweise Natriumsalze, teilweise Kaliumsalze in beliebiger Kombination vorhanden sein, aber gewöhnlich gibt man einem Gemisch aus nur Natriumsalzen den Vorzug. Wenngleich der Erfindung als Hauptaufgabe die Fertigung eines phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmittels zugrunde liegt, das ausreichende Reinigungskraft für Grob-, Weiss- und Buntwäsche hat und über die sonstigen erwähnten gewünschten Eigenschaften verfügt, kann in Fällen, in denen ein gewisser Phosphatgehalt toleriert wird, ein Teil des Anteils an Gerüstsubstanz in Form von Pentanatriumtripolyphosphat oder einem sonstigen Alkalipolyphosphat vorhanden sein. In der Regel liegt der Anteil an solchen Phosphaten nicht über 25% und beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Gerüstsubstanz. Wenn man zusätzlich zu dem Gemisch aus Carbonat und Bicarbonat noch eine phosphatfreie Gerüstsubstanz mit zu verwenden wünscht, wird dazu vorteilhaft ein Alkalisilikat eingesetzt, wie beispielsweise

Natriumsilikat mit einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis im Bereich von 1:1,6 bis 1:3,0, vorzugsweises 1:2,0 bis 1:2,7, und insbesondere etwa 1:2,4. Solche Buildersubstanzen wirken als korrosionsverhinderndes Mittel.

5 Zwar ist ein nicht-ionisches, synthetisches, organisches Tensid eine wichtige Komponente in einem erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel, man kann sie jedoch teilweise durch ein anionisches organisches Tensid oder ein Gemisch solcher Tenside und in manchen Fällen auch durch
10 amphotere organische Tenside ersetzen oder solche zusätzlich mit verwenden. Aber die nicht-ionische Tensidverbindung(en) ist der Hauptanteil der vorhandenen Tenside, und gewöhnlich beträgt die anteilige Menge an anionischem Tensid und/oder amphoterem Tensid in dem Endprodukt
15 weniger als 10%. Am besten ist es, wenn nur nicht-ionisches Tensid vorhanden ist. Wenn anionisches Tensid und/oder amphoterem Tensid mitverarbeitet wird, ist es zweckmässig, dieses in Kombination mit dem nicht-ionischen Tensid auf die Oberflächen der Carbonat-Bicarbonat-Teilchen aufzu-
20 sprühen. Es ist manchmal auch möglich, dass man ausreichend pulverisiertes anionisches oder amphoterem Tensid mit dem Gemisch aus Carbonat und Bicarbonat vermenget, bevor man diesem das nicht-ionische Tensid zumischt. Darüber hinaus können in ähnlicher Weise, wie zuvor für die anioni-
25 schen und/oder amphoterem Tenside beschrieben, körnige Buildersalze oder sonstige Adjuvantien in die Zusammensetzung eingearbeitet werden. In manchen Fällen, beispielsweise wenn relativ geringe Mengen mitbenutzt werden, kann man solche Buildersalze in wässrigen Lösungen oder Disper-
30 sionen auf das Zeolithpulver aufbringen, bevor man dieses zum Überziehen der Basisteilchen einsetzt. Der Zeolith wird dann üblicherweise dehydratisiert und die Substanz zu Einzelteilchen umgebildet. Jedoch ist es normalerweise vorteilhaft, ein Vorabvermischen von irgendwelchen sonstigen
35 Komponenten mit Zeolith zu vermeiden, bevor man dieses auf die Kombination aus Gerüstsubstanz und nicht-ionischem Tensid aufbringt. Es können noch vergleichsweise geringe Mengen an Adjuvantien, wie Parfüms, optische Auf-
40 heller und Farbstoffe nachträglich aufgebracht werden; aber es ist im allgemeinen vorteilhafter, die Adjuvantien in das Carbonat-Bicarbonat-Gemisch (vorausgesetzt, dass sie damit nicht reagieren bzw. davon nicht unerwünscht beeinträchtigt werden) einzuarbeiten oder mit dem nicht-ionischen Tensid einzubringen.

Brauchbare anionische Tenside sind beispielsweise die Sulfate und Sulfonate mit lipophilen Molekülanteilen, beispielsweise solche mit aus 8 bis 20 oder 10 bis 18 Kohlenstoff-
50 atomen bestehender Kohlenstoffkette. Dazu gehören beispielsweise die linearen höheren Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate, Fettsäureseifen, höhere Fettalkoholsulfate, höherer Fettsäuremonoglyceridsulfate, sulfatisierte Kondensationsprodukte aus Ethylenoxid (3 bis 30 Mole je Mol) und höherem Fettalkohol, höhere Fettsäure-
55 ester von Isethionsäure und andere bekannte anionische Tenside, wie sie beispielsweise auch in den zuvor als Referenzen angezogenen Veröffentlichungen erwähnt sind. Die meisten dieser Substanzen liegen unter Normalbedingungen in fester Form, beispielsweise als Alkalisalze, z. B. Natrium Salz, vor
60 und lassen sich mit üblichen Gerüstsubstanzen sprühtrocknen. Zur Fertigung solcher Vorprodukte kann man sich beliebiger bekannter Agglomeriertechniken, Zerkleinerungsmethoden, Anhäufelungsverfahren oder andere Arbeitsweisen bedienen, um diese Vorprodukte in den Carbonat-Bicarbonat-Teilchen ähnlicher Teilchengrösse zu fertigen.
65 Einige Beispiele für geeignete anionische Tenside sind das Natrium Salz von linearer Tridecylbenzolsulfonsäure, das Natrium-Cocomonoglyceridsulfat, das Natriumlaurylsulfat

und Natriumparaffin sowie Olefinsulfonate mit je durchschnittlich etwa 16 C-Atomen.

Man kann zwar auch amphotere Substanzen, wie beispielsweise das Natriumsalz der unter den Bezeichnungen Miranol C₂M und Deriphat 151 im Handel erhältlichen Produkte in erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmitteln anstelle der Gesamtmenge oder einer Teilmenge, beispielsweise bis zu 50%, an mitverwendetem anionischem Tensid einsetzen, aber gewöhnlich ist amphoter Tensid nicht vorhanden. Ähnlich wie die anionischen Tenside kann man die amphoteren Tenside zusammen mit einer Gerüstsubstanz, beispielsweise Tripolyphosphat, sprühtrocknen oder sonstwie als Vorprodukt ausbilden, oder man kann diese Tenside dispergiert in dem flüssigen nicht-ionischen Tensid oder in geeigneter Weise mit für die Herstellung der erfindungsgemässen Wasch- oder Reinigungsmittel benötigten sonstigen pulverförmigen Substanzen vermischt einarbeiten.

Es können verschiedene Adjuvantien, sowohl solche funktioneller Art als auch ästhetischer Wirkung, in erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmitteln mit eingesetzt werden, wie beispielsweise Bleichmittel, z. B. Natriumperborat, Färbemittel, wie beispielsweise Pigmente und Farbstoffe, optische Aufheller, beispielsweise Stilben-Aufheller, Schaumstabilisierungsmittel, z. B. Alkanolamide, wie Laurin, Myristin, Diethanolamid, Enzyme, beispielsweise Proteasen, hautschützende Mittel und Konditionierungsmittel, wie beispielsweise wasserlösliche Proteine mit niedrigem Molekulargewicht, die man durch Hydrolyse von proteinhaltigen Materialien, wie Tierhaar, Häuten, Gelatine und Kollagen erhalten hat, schaumzerstörende Mittel, wie Silikone, Bakterizide, z. B. Hexachlorophen, und Parfüms. Im allgemeinen werden solche Adjuvantien und sonstige zusätzliche Gerüstsubstanzen in einer speziellen dafür je nach der Natur des Adjuvants und dessen physikalischen Zustand am besten geeigneten Stufe des Herstellungsverfahrens den anderen Komponenten zugemischt. Dabei ist es besonders wünschenswert, den Zusatz so vorzunehmen, dass dadurch die Adjuvantien oder die anderen Komponenten des Produktes stabilisiert werden und/oder die Absorptionsfähigkeit des Carbonat-Bicarbonat-Gemisches für das nicht-ionische Tensid gesteigert wird.

Verschiedene sonstige für die erfindungsgemässen Zwecke brauchbare Tenside und Adjuvantien sind in der am 17. August 1976 von Bao-Ding Cheng eingereichten US-Patentanmeldung 751 124 mit dem Titel «Readily Disintegrable Agglomerates of Insoluble Detergent Builders and Detergent Compositions Containing Them» beschrieben, worauf hier verwiesen wird.

Die anteilmässigen Mengen an Carbonat-Bicarbonat-Teilchen, Zeolith und nicht-ionischem Tensid in dem erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel sollten so gewählt sein, dass die gewünschten frei fließfähigen Waschmittelteilchen mit ausreichend hoher Schüttdichte bei der Fertigung mittels des erfindungsgemässen Verfahrens resultieren. Die Mengenanteile sind 20 bis 40% Alkalicarbonat- und Alkalibicarbonatgemisch, 40 bis 60% Zeolith und 10 bis 30% nicht-ionisches Tensid, und besonders zweckmässige Bereiche sind 25 bis 35% bzw. 45 bis 55% bzw. 15 bis 25%. Die Schüttdichte erfindungsgemässer Wasch- und Reinigungsmittel beträgt wenigstens 0,6 g/cm³; sie liegt vorzugsweise im Bereich von 0,75 bis 0,95 g/cm³ und insbesondere im Bereich von 0,8 bis 0,9 g/cm³. Die Teilchengrösse erfindungsgemässer Wasch- und Reinigungsmittel liegt im Bereich von 4 bis 40 Maschen (US-Standard-Siebreihe) und beträgt zweckmässig 4 bis 12 Maschen und insbesondere etwa 6 bis 8 Maschen. Die Teilchengrösse des Carbonat-Bicarbonat-Ausgangsmaterials vor dessen Behandlung liegt im Bereich von

etwa 20 bis 100 Maschen (US-Standard-Siebreihe), bevorzugt bei 30 bis 60 Maschen und insbesondere bei etwa 40 Maschen. Man kann, wie zuvor erwähnt, auch feinere Carbonat- und Bicarbonatpulver zunächst einsetzen und diese zu den angegebenen Teilchengrössen agglomerieren. Generell besteht das Material mit Teilchen des angegebenen Grössenbereichs aus einem Gemisch von Anteilen mit verschiedenen Teilchengrössen innerhalb dieses Bereichs (dies ist allgemein so bei den verschiedenen in Form von Einzelteilchen vorliegenden, in dieser Beschreibung erwähnten Materialien); es handelt sich nicht um Substanzen mit nur einer einzigen Teilchengrösse.

Bei der Fertigung des Ausgangsteilchengemisches aus Carbonat und Bicarbonat kann man sich der in der US-PS 3 944 500 beschriebenen Arbeitsweise bedienen und vorzugsweise die dort erwähnten unter der Handelsbezeichnung «Snowlite» von der Firma Allied Chemical Corporation erhältlichen Substanzen verwenden. Eine typische Analyse für Snowlite I ist 35% Na₂CO₃, 58,5% NaHCO₃ und 6,5% H₂O, und ein weiteres Produkt dieser Art, Snowlite II, besteht entsprechend aus 30,0, 66,5 und 3,5%. Diese Produkte ergaben die folgenden Siebanalysen (Prozentgehalte auf den Sieben Nr. 10, 40, 60 und 100); 0,2, 67,6, 96,9, 99,0 bzw. 0,7, 60,7, 90,7 und 97,0 und hatten Schüttdichten (g/cm³) von 0,51 bzw. 0,48 (engerüttelt) und 0,42 bzw. 0,38 (lose). Die Neigung zum Zerfallen bzw. Zerbröckeln ist bei Snowlite I besonders niedrig (2,5% gemäss der Allied Chemical Corporation-Prüfung Na 17-35), und dieses Produkt verwendet man bevorzugt. In manchen Fällen können noch weitere Komponenten des Endproduktes in das Gemisch aus Bicarbonat und Wegscheiders-Salz der Formel Na₂CO₃ · 3NaHCO₃ eingearbeitet und zusammen mit diesem nach der in der Patentschrift beschriebenen Methode weiter verarbeitet werden, vorausgesetzt, dass sie stabil bleiben und die Herstellung des Carbonat-Bicarbonat-Produktmaterials nicht unerwünscht beeinflussen bzw. damit nicht reagieren. Normalerweise ist in dem Carbonat-Bicarbonat-Teilchengemisch ein Anteil von wenigstens 60%, vorzugsweise 70% und insbesondere 70 bis 85% oder mehr an Carbonat und Bicarbonat vorhanden, sofern solche anderen Adjuvantien, beispielsweise 10 bis 20% Natriumsilikat und/oder 0,1 bis 5% optischer Aufheller, manchmal auch noch 5 bis 15% Wasser anwesend sind.

Erfindungsgemässe, bevorzugte frei fließfähige, phosphatfreie, körnige Wasch- und Reinigungsmittel für Grob-, Weiss- und Buntwäsche mit hoher Schüttdichte lassen sich nach dem erfindungsgemässen Verfahren in einfacher Weise dadurch herstellen, dass die zuvor beschriebenen Natriumcarbonat-Natriumbicarbonat-Teilchen mit einem in flüssiger Form eingesetzten nicht-ionischen Tensid vermischt werden. Das Tensid dringt in die Carbonat-Bicarbonat-Teilchen ein, ein Teil jedoch verbleibt auf der Teilchenoberfläche, so dass daran anschliessend zugemischtes Zeolith anzuhaften vermag. Das nicht-ionische Tensid, das normalerweise flüssig oder pastenförmig ist und das man vorzugsweise pastenförmig oder halbfest einsetzt, wird vorteilhaft auf die in Bewegung gehaltenen Oberflächen der Carbonat-Bicarbonat-Teilchen aufgesprüht, und danach wird dann das Zeolithpulver beigemischt. Die Materialien werden in solchen anteilmässigen Mengen miteinander eingesetzt, wie sie in dem herzustellenden Produkt der zuvor beschriebenen Zusammensetzung gewünscht werden.

Der anfängliche Sprühvorgang oder das sonstige Vermischen von nicht-ionischem Tensid mit den Carbonat-Bicarbonat-Teilchen wird gewöhnlich mit den Teilchen bei Zimmertemperatur (20 bis 25°C) vorgenommen; die Temperatur kann jedoch grundsätzlich im Bereich zwischen 10 bis 40 oder 50°C variieren. Für das Versprühen oder Zumischen

benötigt man eine Zeitspanne von nur 1 bis 5 Minuten, und nach dem vollständigen Aufsprühen kann man noch 0 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 5 Minuten, weiter vermischen. Das Fettalkohol-Polyethylenoxid-Kondensationsprodukt, das man auf die Oberfläche der in Bewegung befindlichen Teilchen aufsprüht, wird meist auf höhere Temperatur erwärmt, so dass es flüssig ist und sich beim Aufsprühen auf die in Bewegung befindlichen Oberflächen oder bei sonstigem Aufbringen darauf gut darüber verteilen kann und so die Absorption der Flüssigkeit in den porösen Teilchen erleichtert wird. Es kann während der anfänglichen Mischstufe eine gewisse Agglomeration der Teilchen stattfinden. Dies ist anscheinend auf die Adhäsion oder Cohäsion zwischen einem Teil des vorhandenen feinpulvrigen Teilchenmaterials, auf dessen Oberflächen sich «überschüssige» Mengen an flüssigem nicht-ionischem Tensid befinden, zurückzuführen. Während solcher Agglomeration nimmt die Teilchengröße der Einzelteilchen auf annähernd die Größe im Grössenbereich für die Teilchen des Endproduktes zu, obgleich auch durch die nachfolgende Adhäsion von Zeolithteilchen die Teilchengröße noch etwas weiter ansteigt. Zweckmässig wird das Vermischen und Aufsprühen des nicht-ionischen Tensids auf die in Bewegung befindlichen Teilchen in einer Drehtrommel oder einem in einem geringen Winkel, wie beispielsweise 5 bis 15° geneigten Rohr, bewirkt. Es kann mit irgendeiner beliebigen geeigneten Umdrehungsgeschwindigkeit, beispielsweise 5 bis 50 U/Min., gearbeitet werden. Das nicht-ionische Tensid wird gewöhnlich in Form von feinen Tensidtröpfchen, beispielsweise solchen mit einem Durchmesser im Bereich von 40 bis 200 Mikron, vorzugsweise 50 bis 100 Mikron aufgesprüht. Man kann auch mit sonstigen geeigneten Sprühtropfengrössen arbeiten, und in einigen Fällen kann man das nicht-ionische Tensid mit dem Carbonat-Bicarbonat-Teilchengemisch noch weiter vermengen, nachdem man es auf dessen in Bewegung befindliche Oberflächen aufgetropft oder aufgegossen hat. Dabei setzt man zweckmässig Hochleistungsmischgeräte, wie beispielsweise einen Lodige-Mischer ein, der mit vergleichsweise niedriger Geschwindigkeit arbeitet, oder man verwendet einen Zwillingstrommelmischer oder ein ähnliches Mischgerät, um durch Zugabe von grösseren Tropfen oder Flüssigkeitsstrahl von nicht-ionischem Tensid verursachte zu starke Agglomeration der Teilchen zu verhindern. Wie zuvor bereits gesagt, kann man, obwohl dies nicht die bevorzugte Arbeitsweise ist, aufsaugfähige Carbonat-Bicarbonat-Teilchen auch auf andere Weise als hier erläutert in Form von stärker eckigen Teilchen fertigen, aber es ist, damit die Teilchen gute Fließfähigkeit haben, vorteilhafter, dass sie etwas abgerundet vorliegen.

Nachdem die Sorption des nicht-ionischen Tensids erfolgt und das Zeolithpulver als Überzug auf der Oberfläche der Carbonat-Bicarbonat-Teilchen, die einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 20%, vorzugsweise 5 bis 15 (einschliesslich Hydratwasser) haben können, zum Anhaften gebracht worden ist, liegt das Produkt verpackungsfertig vor. Wie zuvor erwähnt, können verschiedene Adjuvantien in das Produkt eingearbeitet werden, und man kann sie dazu geeigneten Komponenten begeben oder in einer dafür geeigneten Arbeitsstufe während des Herstellungsverfahrens der frei fließfähigen Körner zusetzen oder begeben, nachdem der Herstellungsvorgang im wesentlichen beendet ist. Der Gesamtgehalt an Adjuvantien, ausschliesslich Wasser, beträgt selten mehr als 20% des Produktes und liegt im allgemeinen unterhalb 10%. Wenn man allerdings ein Perboratbleichmittel benutzt, so kann dessen prozentualer Anteil soweit gesteigert werden, dass für den Bleichvorgang wirksame Mengen vorhanden sind, und diese können bis zu 30% des Produktes ausmachen. Üblicherweise werden dann die

Zusatzmengen der anderen wesentlichen Komponenten proportional entsprechend niedriger. Man kann das Perborat dem Carbonat-Bicarbonat-Gemisch zumischen, oder man kann es in einer späteren Verfahrensstufe dem mit dem nicht-ionischen Tensid behandelten Gemisch begeben oder dem Fertigprodukt zufügen. Farbgebende Mittel, Parfüms oder sonstige Adjuvantien können mit den verschiedenen Komponenten und Gemischen während der Herstellung oder auch nach Beendigung des Fertigstellungsvorgangs beigemischt werden.

Die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel haben bedeutende Vorteile, verglichen mit phosphathaltigen und niedrig phosphathaltigen Waschmitteln für Grob-, Weiss- und Buntwäsche. Sie haben sehr gute Waschkraft für viele Arten von bei üblicher Haushaltswäsche auftretenden Verschmutzungen, und sie entsprechen den gesetzlichen und administrativen Vorschriften, die die Verwendung von Phosphaten in Wasch- und Reinigungsmitteln untersagen. Man kann dementsprechend ein erfindungsgemässes Wasch- und Reinigungsmittel der angegebenen Formulierung weltweit einsetzen, und es sind nicht mehr mehrere verschiedene Formulierungen und die Beachtung bestimmter Einschränkungen bei der Versendung von Waschmittelzusammensetzungen in verschiedene Gebiete erforderlich. Die hervorragende Waschkraft wird durch einen ausreichenden Gehalt an organischem Tensid und das Gemisch an Carbonat-Bicarbonat- und Zeolithgerüstbildnern erreicht. Man sollte an sich erwarten, dass infolge der vergleichsweise hohen Konzentration an nicht-ionischen Tensiden, die als solche üblicherweise flüssig oder pastenförmig sind, das Produkt «träge» bzw. schlecht fließfähig sein und bei der Lagerung zum Verbacken neigen sollte; aber es wird, wie überraschend gefunden wurde, stattdessen ein frei fließfähiges nicht backendes Produkt erhalten, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass man das nicht-ionische Tensid in flüssiger Form mit den Carbonat-Bicarbonat-Teilchen vermischt und ein Eindringen in das Innere dieser Grundteilchen ermöglicht und dann anschliessend auf das an der Oberfläche verbliebene nicht-ionische Tensid einen Überzug aus dem feinteiligen Zeolithpulver aufbringt. Das Gemisch aus Carbonat und Bicarbonat in den Grundteilchen bringt die Gerüstfunktion im erfindungsgemässen Waschmittel und stellt gleichzeitig die gewünschte Grundlage für die Sorption des nicht-ionischen Tensids. Durch die Anwesenheit des Bicarbonats wird der normalerweise sehr hohe pH-Wert, der vorliegen würde, wenn man Carbonat allein benutzen würde, niedriger, dadurch wird das Produkt besser gebrauchssicher. Dadurch wird weiterhin die Sorptionsfähigkeit der Zusammensetzung für die Sorption von nicht-ionischem Tensid verbessert. Das Zeolithpulver auf der Oberfläche der Teilchen dient neben seiner Wirkung der Verhinderung von Klebrigkeit oder schlechter Fließfähigkeit des nicht-ionischen Tensids auch als Schutz für das Innere des Produktes gegen Einwirkung von äusserer Feuchtigkeit unter Umgebungsbedingungen mit hoher Luftfeuchtigkeit. Man kann demzufolge erfindungsgemässe Waschmittelzusammensetzungen vermarkten, ohne dass es des Einsatzes von mit speziellen Wachsüberzügen als Sperrschicht versehenen Kartons bedarf. Infolge seiner Affinität für Feuchtigkeit vermag das Zeolithmaterial die Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufzunehmen, bevor diese in das Innere der Teilchen eindringen kann, wo sie das Bicarbonat oder Carbonat möglicherweise beeinträchtigt oder wo sie, da feuchte alkalische Bedingungen dadurch entstehen, möglicherweise auf einige andere Produktbestandteile, wie Adjuvantien, schädigenden Einfluss hat. Das auf der Aussenfläche der Teilchen aufsitzende Ionenaustauscherzeolithmaterial, mit dem sich rasch und wirksam Calciumionen aus dem Waschwasser entfernen lassen, wirkt dahingehend, dass

möglicherweise schädliche Calciumionen (und sonstige die Wasserhärte bewirkenden Ionen) entfernt werden, bevor sie mit irgendeiner anderen Waschmittelkomponente, wie beispielsweise einem Adjuvans, in Reaktion treten können. Darüber hinaus verbleibt das Zeolithmaterial, da es innig an das nicht-ionische Tensid gebunden ist, durch die nicht-ionogene Substanz während der ersten Kontaktperiode mit dem Waschwasser in Suspension. Üblicherweise nehmen die Teilchen dabei eine gegenüber ihrer ursprünglichen Teilchengrösse erheblich grössere Teilchengrösse an, was dazu führt, dass sie im Waschgut eingeschlossen verbleiben, und dies darf nicht sein, weil dadurch die Tendenz ausgebildet wird, dass dunkel gefärbte Wäsche helle Flecken bekommen kann, wenn sich das Material darauf absetzt. So trägt das nicht-ionische Tensid mit dazu bei, die Zeolithteilchen in Suspension zu halten, bis sie auseinanderfallen zu Teilchen kleinerer Grösse, die sich auf dem Waschgut nicht absetzen. Die vergleichsweise grosse Teilchengrösse des Produktes und des Ausgangsmaterials ist etwas unüblich, aber man kommt damit zu frei fliessfähigen Teilchen, die sich noch rasch auflösen und die eine hohe Schüttdichte haben. Infolge der vergleichsweise grossen Teilchengrössen des Carbonat-Bicarbonat-Gemisches ist die Absorption von nicht-ionischem Tensid und gleichzeitig die gewünschte Überzugswirkung besser, es findet keine unerwünschte Pastenbildung statt, und die Teilchenoberflächen enthalten eine so ausreichende Menge an nicht-ionischem Tensidmaterial, dass der gewünschte Überzug aus Zeolithpulver daran zu haften vermag und gehalten werden kann.

In den folgenden Beispielen, in denen einige Ausführungsformen erfindungsgemässer Wasch- und Reinigungsmittel illustriert sind, ohne dass jedoch die Erfindung dadurch begrenzt werden soll, bedeuten, sofern nichts anderes gesagt ist, alle Teile Gewichtsteile und alle Temperaturwerte Temperaturen in °C.

Beispiel 1

	%
Gemisch aus Natriumcarbonat-Natriumbicarbonat-Gerüstsubstanzteilchen (Snowlite I, Gewichtsverhältnis von Na_2CO_3 zu NaHCO_3 etwa 1:2, Teilchengrössen im Bereich von 20 bis 100 Maschen, US-Standard-Siebreihe)	30
Neodol 25-7 (nicht-ionogenes Tensid, Kondensationsprodukt aus C_{12-15} -Fettalkohol mit durchschnittlich 7 Molen Ethylenoxid, hergestellt von Shell Chemical Company)	20
Kristalliner Zeolith vom Typ 4A mit hoher Ionenaustauscherkapazität (Zeolite CH-252-91-1, in Teilchengrössen im Bereich von 170 bis 270 Maschen (US-Standard-Siebreihe) mit äusserster Teilchengrösse im Bereich von 3 bis 7 Mikron, mit durchschnittlich etwa 5,2 Mikron, hergestellt von J.M. Huber Corp.)	50

Die körnigen Carbonat-Bicarbonat-Gerüstsubstanzteilchen wurden bei Zimmertemperatur (25°C) eingefüllt in eine schräggestellte Trommel mit 8° Inklination, die mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von etwa 40 U/Min. gefahren wurde, und während einer Zeitspanne von 5 Minuten wurde das nicht-ionische Tensid auf die in Bewegung befindlichen Flächen der Teilchen aufgesprüht. Danach wurde noch wei-

tere 5 Minuten in der Trommel gemischt, und anschliessend wurde während weiterer 5 Minuten das Zeolithpulver mit dem Material vermischt. Das Aufsprühen des nicht-ionischen Tensids erfolgte in Form von Tröpfchen, die weitgehend einen Durchmesser im Bereich von 50 bis 100 Mikron hatten, und während des Sprühvorgangs und im Anschluss an das Vermischen stieg die Teilchengrösse des im Mischer vorhandenen Materials leicht an, und die vorhandenen Feinanteile agglomerierten zu Teilchen einer Grösse im Bereich von 20 bis 100 Maschen (US-Standard-Siebreihe). Die Zeolithzugabe wurde während eines Zeitraums von etwa 5 Minuten durchgeführt (Zeitspannen von 1 bis 10 Minuten sind typisch), und danach lag das soweit gefertigte, noch im Zwischenzustand befindliche Produkt in Teilchengrössen von etwa 4 bis 40 Maschen vor, die lose geschüttet eine Schüttdichte von etwa 0,8 g/cm³ hatten. Das so hergestellte Wasch- und Reinigungsmittel war aussergewöhnlich gut freifliessend. Das Produkt wurde abgepackt und gelagert, und es wurde gefunden, dass bei der Lagerung keine nennenswerten Verbackungen und Verklumpungen entstanden. Wenn nach üblicher Lagerzeit unter aktuellen Lagerbedingungen die Packung geöffnet wurde, liess sich das Waschmittel einwandfrei ausschütten, und die Schüttdichte betrug noch immer etwa 0,8 g/cm³.

Bei der Durchführung von Waschversuchen oder praktischen Reinigungstests wurde gefunden, dass die Waschmittelzusammensetzung nicht staubte, frei fliessfähig war, nicht zum Verbacken neigte und eine für gewerbliche Anwendungszwecke geeignete Waschkraft besass, die sich mit derjenigen von Tripolyphosphat als Gerüstsubstanz enthaltenden Produkten mit vergleichbaren aktiven Bestandteilen gut vergleichen liess. Das Zeolithmaterial setzte sich nicht nennenswert auf farbiger Wäsche ab und bleichte dunkel gefärbte Wäsche nicht aus, und das Carbonat hatte infolge der Anwesenheit des Bicarbonats und des dadurch in dem Waschwasser resultierenden pH-Wertes von etwa 9,8 keine schädigende Einwirkung auf das Waschgut.

Es wurde eine Vergleichsuntersuchung durchgeführt, und dabei wurden Pulver aus feinteiligem Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat mit Teilchengrössen im Bereich von 170 bis 270 Maschen eingesetzt und zu einem Material mit einer Teilchengrösse im Bereich von 4 bis 40 agglomeriert. Dazu wurde mit 5 Gew.% einer 20%igen Maisstärkepaste (wässrig) behandelt, und diese wurde während einer Zeitspanne von etwa 3 Minuten auf in der gleichen wie zuvor beschriebenen Mischtrommel in Bewegung gehaltene Teilchen aufgesprüht, wobei die Trommel langsam mit einer Geschwindigkeit von beispielsweise 10 U/Min. bewegt wurde. Das resultierende Produkt war ein sehr gut brauchbares Waschmittel, das, wenn man es in der gleichen Konzentration wie im vorherigen Beispiel (¼ Messbecher oder etwa 45 g je 65 l Waschwasserfüllung) verwendete, zum Waschen einer Waschmaschinenfüllung von etwa 4 kg an verschmutzten Kleidungsstücken ausreichte, das jedoch nicht, wie das zuvor beschriebene Waschmittel, frei fliessfähig war. Wenn man als Ausgangsgerüstsalz ausschliesslich Natriumbicarbonat mit dem Zeolith zusammen benutzt, hat das Produkt eine nicht so gute Waschkraft, wie sie das zuvor beschriebene Produkt zeigte, und wenn das Carbonat allein benutzt wird, hat das Produkt einen gegenüber dem gewünschten Alkaligehalt höheren Alkaligehalt, und es ist nicht frei fliessfähig. Jedoch kann man die Carbonat enthaltende Zusammensetzung als Waschmittel bei solchen Anwendungszwecken nützlich verwenden, bei den höhere pH-Werte toleriert werden können, dennoch ist dieses Produkt für den Einzelhandel aufgrund seiner vergleichsweise schlechten Fliesseigenschaften und dem hohen pH-Wert weniger interessant und annehmbar als die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsprodukte.

Beispiel 2

	%
Snowlite I	20
Britesil wasserhaltige Silikatteilchen (18% Wasser, Na ₂ O:SiO ₂ -Verhältnis von 1:2, hergestellt von Philadelphia Quartz Company)	10
Neodol 25-7	15
Typ-4A-Zeolith (Zeolite CH-252-91-1, hergestellt von J.M. Huber Corp.)	55

Die Snowlite-Teilchen wurden bei Zimmertemperatur in die, wie in Beispiel 1 beschrieben, schräggestellte Trommel, die mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 12 U/Min. lief, eingefüllt. Das wasserhaltige Silikat, das etwa die gleiche Teilchengrösse hatte, wurde während einer Zeitspanne von 2 Minuten unter ständigem Mischen dem Trommelinhalt zugegeben, und dann wurde noch weitere 3 Minuten gemischt und so das Silikat mit den Carbonat-Bicarbonat-Teilchen gleichförmig vermengt. Anschliessend wurde während weiterer 5 Minuten bei einer Temperatur von etwa 40°C, im Gegensatz zu dem Arbeiten bei 30°C wie in Beispiel 1, das nicht-ionische Tensid auf die in Bewegung befindlichen Oberflächen der Teilchen aufgesprüht. Danach wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, weitergearbeitet. Das resultierende Produkt war ein ausgezeichnetes konzentriertes, phosphatfreies Wasch- und Reinigungsmittel für Grob-, Weiss- und Buntwäsche, das in einer Konzentration von 0,1 bis 0,2% im Waschwasser zum Waschen von Schmutzwäsche gut geeignet war (im allgemeinen verwendet man in Waschmaschinen, die von oben gefüllt werden, 0,15%). Das Produkt hatte eine Schüttdichte von etwa 0,7 bis 0,8 g/cm³ und war nach normaler Lagerung frei fliessfähig. Der Zusatz an wasserhaltigem Silikat trug dazu bei, die Gerüstwirkung des Waschmittels zu erhöhen und verbesserte auch die korrosionsverhindernde Aktivität, verglichen mit dem Produkt gemäss Beispiel 1, wenngleich auch dieses Produkt in dieser Hinsicht befriedigte.

Beispiel 3

	%
Snowlite I	30
Neodol 25-7	20
Neodol 25-3S (Natriumpolyethoxyfettalkoholsulfat (C ₁₂₋₁₅ -Alkohol und 3 Mole Ethylenoxid je Mol), 60% an aktivem Bestandteil, 25% H ₂ O und 15% C ₂ H ₅ OH, hergestellt von Shell Chemical Company)	4
Typ 4A-Zeolith (Zeolite CH-252-91-1, hergestellt von J.M. Huber Corp.)	46

Es wurde, wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben, gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, dass das Neodol 25-3S mit dem Neodol 25-7 vermischt und beide gemeinsam auf die Snowlite-Teilchen aufgesprüht wurden. Das resultierende Produkt war ein ausgezeichnetes, frei fliessfähiges, nicht klebriges und bei der Lagerung nicht klumpendes Wasch- und Reinigungsmittel für Grob-, Weiss- und Buntwäsche mit der gewünschten hohen Schüttdichte (0,6 bis 0,8 g/cm³). Da

dieses Produkt zusätzlich noch einen Gehalt an anionischem Tensid hatte, war es als Waschmittel noch ein wenig besser als das Produkt gemäss Beispiel 1.

In Abänderung des zuvor beschriebenen Versuches wurden 0,5% eines optischen Aufhellers (Tinopal 5BM) anstelle eines gleichen Prozentgehaltes Neodol 25-3S verwendet und mit dem Snowlite vermischt, bevor das Neodol 25-7 und Neodol 25-3S darauf aufgebracht wurden. Durch das nicht-ionische Tensid, das in kleinerer Teilchengrösse, ähnlich derjenigen des Zeolithes, vorlag, wurde der optische Aufheller fest an den Snowlite-Teilchen gehalten und durch das nicht-ionische Tensid, das anionische Tensid und das Zeolithmaterial vor dem unmittelbaren Kontakt mit dem Waschgut geschützt, und dadurch wurde jegliche Beeinträchtigung und konzentrierte Ablage von optischem Aufheller auf dem Waschgut verhindert.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird eine weitere Modifikation erfindungsgemässer Wasch- und Reinigungsmittel und des Verfahrens zu deren Herstellung erläutert, dergemäss unter Verwendung einer stufenweisen Überzugstechnik zusätzliche Mengen an nicht-ionischem Tensid in das Produkt eingearbeitet werden. Wie in den Beispielen 1 bis 3 zuvor beschrieben, wurde flüssiges, nicht-ionisches Tensid in einer so ausreichenden Menge aufgegeben, dass es in das Innere der Snowlite oder der sonstigen Grundteilchen eindringen konnte und dass noch ein ausreichender Überschuss verblieb, mit dem die Oberflächen der Teilchen so benetzt wurden, dass das nachträglich aufgebrachte Zeolithpulver an den Oberflächen anhaftete. Wenn man, was in einigen Fällen wünschenswert ist, eine höhere Menge an nicht-ionischem Tensid in dem Produkt wünscht, wodurch eine stärker konzentrierte Waschmittelzusammensetzung gewonnen wird, und wenn man dann gemäss den in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Verfahren arbeitet, so kann es geschehen, dass überschüssige Flüssigkeit zur Bildung eines Agglomerates oder einer Paste führt bzw. diese Bildung begünstigt. Dieses unerwünschte Ergebnis lässt sich vermeiden und zusätzliches nicht-ionisches Tensid in befriedigender Weise so in das Produkt einarbeiten, dass dieses noch frei fliessfähig ist und hohe Schüttdichte behält, wenn man, wie nachstehend in diesem Beispiel beschrieben, arbeitet. Bei dieser Arbeitsweise kann man auch die Teilchengrösse wünschenswert erhöhen.

Zunächst wurde, wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, gearbeitet, jedoch wurde eine zusätzliche Menge von 5 Teilen nicht-ionischem Tensid auf je 100 Teile des gemäss diesen Beispielen resultierenden Produktes aufgesprüht, und zusätzliche 10 Teile Zeolithmaterial wurden dann mit dem Produkt vermischt und hafteten an dem Überzug aus nicht-ionischem Tensid daran an (dabei wurde das Versprühen und Vermischen, wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, vorgenommen). Die Teilchengrösse stieg um etwa 5% (Durchmesser) an, aber das Produkt hatte noch immer die gleiche Schüttdichte wie zuvor angegeben und war auch noch frei fliessfähig und nicht klumpend. In weiteren Versuchen liessen sich nochmals zusätzlich 5 Teile an nicht-ionischem Tensid auf das in dem Zweistufenverfahren erhaltene Produkt aufsprühen und weitere 10 Teile an Zeolithmaterial darauf aufstäuben, wobei (mit den gleichen Aufsprüh- und Mischmethoden) ähnlich gute Ergebnisse erhalten wurden.

Bei der Durchführung der beschriebenen stufenweisen Anreicherung und Überzugsbildung werden gewöhnlich auf die Snowlite-Teilchen oder die sonstigen Basisteilchen keine zusätzlichen Überzüge aufgesprüht, jedoch kann man auch dies tun, wenn es vorteilhaft ist. Es ist möglich, sechs Überzugsbehandlungen vorzunehmen, jedoch werden bevorzugt nur drei solcher Vorgänge, wie sie in dem «weiteren Experi-

ment» hier beschrieben sind, ausgeführt. Auch hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Gesamtmenge an nicht-ionischem Tensid und Zeolith in den nachfolgend vorgenommenen Überzugsbehandlungen auf diejenige Menge zu beschränken, die in der ersten Behandlung aufgebracht worden ist, und zweckmässig ist es, die Hälfte der in der ersten Behandlung aufgetragenen Menge dabei zu verwenden, wo bei die prozentualen Anteile an nicht-ionischem Tensid und Zeolith innerhalb des zuvor angegebenen prozentualen Anteilbereiches liegen sollten.

Beispiel 5

Es wurde, wie in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben, gearbeitet, jedoch wurde anstelle von Snowlite I Snowlite II, anstelle des Zeolithtyps 4A kristalline Zeolithe der Typen X und Y mit gleicher Teilchengrösse und amorphe Zeolithe verwendet, und anstelle des Neodol 25-7 wurden Neodole 23-6,5 und 45-11 sowie Alfonic 1618-65 und 1412-60 eingesetzt. Es wurden Waschmittelzusammensetzungen erhalten, die frei fließfähig waren und eine vergleichbar hohe Schüttdichte aufwiesen. Beim Herstellungsverfahren wurde als einziger Unterschied die Temperatur des nicht-ionischen Tensids so ausreichend hoch gehalten, dass dieses in flüssigem Zustand vorlag, wenn es auf die Oberfläche der Basisteilchen aufgesprüht wurde. Zusätzlich wurden die anteilmässigen Mengen der verschiedenen Komponenten zu $\pm 10\%$ und $\pm 30\%$ modifiziert, wobei jedoch die Mengenverhältnisse innerhalb der zuvor genannten Bereiche gehalten wurden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das nicht-ionische Tensid in einer solchen anteilmässigen Menge eingesetzt wird, dass ein Teil davon nicht absorbiert an der Oberfläche der Basisteilchen in Form eines haftfähigen Überzugs verbleibt, damit die Zeolithteilchen festgehalten werden können. Wenn das nicht-ionische Tensid bei der Temperatur, die das Tensid beim Aufbringen des Zeolithmaterials aufweist, fest ist, muss dafür gesorgt werden, dass die Temperatur hoch genug eingestellt wird, so dass die Zeolithteilchen daran und an den Basisteilchen zu haften vermögen.

Die besonders hervorragenden Ergebnisse, die gemäss den zuvor beschriebenen Beispielen bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens für die Herstellung der Waschmittelzusammensetzungen erzielt wurden, konnten nicht erwartet werden. Zwar hat man schon versucht, Gemische aus Natriumcarbonat und -bicarbonat (wobei jedes Teilchen aus einem solchen Gemisch besteht), wie sie in der US-PS 3 944 500 beschrieben sind, als Absorbentien für nicht-ionische Tenside einzusetzen, aber daraus konnte der Fachmann keine Lehre und keinen Hinweis entnehmen, dass sich Produkte ähnlich den erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hoher Schüttdichte herstellen lassen, wenn man dieses Gemisch als Kernteilchen verwendet. Die als Wegscheiders-Salz bezeichneten Carbonat-Bicarbonat-Materialien, die häufig auch Sesquicarbonat enthalten, sind als Produkte mit niedriger Schüttdichte (im Bereich von etwa

0,4 bis 0,5 g/cm³) beschrieben. Demgegenüber ist die Schüttdichtenangabe von 0,6 g/cm³ (eingerüttelt) für die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel ein hoher Wert, und gewöhnlich haben die erfindungsgemäss hergestellten Produkte sogar noch höhere Schüttdichten, meist liegen diese bei etwa 0,7 g/cm³ oder höher. Es ist aus dem Stand der Technik nicht bekannt, dass Zeolithteilchen vorhanden sein und diese an den Basisteilchen gehalten sein können, und aus der Literatur geht ebenfalls nicht hervor, dass man zum Anhaften eines Überzugs auf den Basisteilchen flüssiges, nicht-ionisches Tensid verwenden kann, trotzdem solche Teilchen eine hohe Sorptionsfähigkeit für Flüssigkeit haben. Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens lässt sich ein frei fließfähiges Produkt, das keine flüssigen Komponenten ausscheidet, in der gewünschten, vergleichsweise grossen Teilchengrösse fertigen, das sogar noch einen höheren Gehalt an nicht-ionischem Tensid aufweist, als ihn die Basisteilchen normalerweise zu halten vermögen. Während des Aufbringens des nicht-ionischen Tensids auf die Kernteilchen, die einen grossen Teil des nicht-ionischen Tensids absorbieren, wird durch «überschüssiges» nicht-ionisches Tensid ein Überzug auf der Oberfläche der Teilchen ausgebildet, der von fettiger oder wachsartiger Beschaffenheit und Aussehen ist, aber die Teilchen haften nicht nennenswert aneinander, vielmehr halten sie die nachträglich aufgetragenen kleineren Zeolithteilchen fest. Vor der Zugabe des Zeoliths ist das Gemisch nicht pastenförmig, es ähnelt vielmehr feuchtem Sand, wobei jedes Teilchen an dem anderen nicht haftend oder leicht lösbar haftend anliegt. Die hergestellten Endprodukte sind frei fließfähig, obwohl sie 10 bis 100% an nadelförmigem Wegscheiders Salz in dem Basismaterial enthalten, und dies ist teilweise darauf zurückzuführen, dass die Teilchen durch den Überzug aus feinem zerkleinertem Zeolith abgerundet werden oder kugelförmige Teilchen entstehen. Darüber hinaus sind die verschiedenen Komponenten in dem kugelförmigen Produkt besonders funktionell zueinander angeordnet, und die von den Basisteilchen, wenn als solche Carbonat-Bicarbonat vorhanden ist, ausgeübte Pufferwirkung unterstützt den Waschvorgang (der pH-Wert einer 0,1%igen wässrigen Lösung der Snowlite liegt bei etwa 9,8).

Weiterhin ist es bedeutsam, dass das Fertigprodukt in der angegebenen relativ grossen Teilchengrösse vorliegt; aber wenn, wie in den obigen Beispielen, die Bedingungen geändert werden (wenn man beispielsweise kleinere Basisteilchen einsetzt), so dass das Produkt in Form von kleineren Teilchen, z.B. solchen in der Grössenordnung von 8 bis 100 Maschen (US-Standard-Siebreihe) gewonnen wird, dann erhält man höhere Schüttdichten als sie für Waschmittelzusammensetzungen üblich sind, und die erfindungsgemäss hergestellten Produkte sind zur Anwendung für viele verschiedene Wasch- und Reinigungsvorgänge brauchbar auch dann, wenn sie nicht die besonders hohe Fließfähigkeit und die extrem guten Eigenschaften der speziell bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung aufweisen.