

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 344 629 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.12.93** 51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/12, C11D 3/37, C11D 17/00**
- 21 Anmeldenummer: **89109494.8**
- 22 Anmeldetag: **26.05.89**

Verbunden mit 89906072.7/0424403
(europäische
Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer)
durch Entscheidung vom 03.07.91.

54 **Körniges Adsorptionsmittel mit verbessertem Einspülverhalten.**

30 Priorität: **03.06.88 DE 3818829**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.89 Patentblatt 89/49

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
08.12.93 Patentblatt 93/49

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

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 050 894
EP-A- 0 184 794
EP-A- 0 289 767
DE-A- 3 316 513
US-A- 4 683 073

73 Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf(DE)

72 Erfinder: **Wilms, Elmar, Dr.**
Melanderstrasse 22
D-4047 Dormagen 5(DE)
Erfinder: **Pioch, Lothar**
Nosthoffenstrasse 40
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Vogt, Günther, Dr.**
Brücknerstrasse 13
D-4154 Tönisvorst 2(DE)

EP 0 344 629 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein körniges Adsorptionsmittel mit hohem Aufnahmevermögen für flüssige bis pastöse Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, insbesondere flüssige bzw. bei Erwärmen schmelzende nichtionische Tenside, das sich vorzüglich für den Einsatz in phosphatfreien bzw. phosphatarmen Wasch- und Reinigungsmitteln eignet. Es besitzt ein wesentlich verbessertes Einspülverhalten, d.h. es bildet keine ungelösten Rückstände in den Einspülvorrichtungen von Waschautomaten und verbessert darüber hinaus das Einspülverhalten von Waschmittelgemischen in derartigen Vorrichtungen.

Nichtionische Tenside besitzen bekanntlich ein sehr hohes Reinigungsvermögen, was sie insbesondere zur Verwendung in Kaltwaschmitteln bzw. 60 °C-Waschmitteln geeignet macht. Ihr Anteil läßt sich bei der allgemein üblichen Waschmittelherstellung mittels Sprühtrocknung jedoch nicht wesentlich über 8 bis 10 Gewichtsprozent hinaus steigern, da es sonst zu einer übermäßigen Rauchbildung in der Abluft der Sprühtürme sowie mangelhaften Rieseigenschaften des Sprühpulvers kommt. Es wurden daher Verfahren entwickelt, bei denen das flüssige bzw. geschmolzene nichtionische Tensid auf das zuvor sprühgetrocknete Pulver aufgemischt bzw. auf eine Trägersubstanz aufgesprüht wird. Als Trägersubstanz wurden lockere, insbesondere sprühgetrocknete Phosphate, Borate bzw. Perborat, Natriumalumosilikat (Zeolith), Siliciumdioxid (Aerosil®) oder in bestimmter Weise zuvor hergestellte Salzgemische, z.B. solche aus Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat vorgeschlagen, jedoch weisen alle bekannten Mittel gewisse Nachteile auf. Phosphate sind wegen ihrer eutrophierenden Eigenschaften vielfach unerwünscht. Borate bzw. Perborate besitzen ein nur beschränktes Aufnahmevermögen für flüssige Stoffe, was auch für feinpulvrige Zeolithe gilt, während spezielle Adsorptionsmittel, wie Kieselgur und Aerosil® als inerte Bestandteile keinen Beitrag zur Waschwirkung liefern.

Die EP-A-50 894 beschreibt wasserenthärtende Mittel, die Zeolith, ein Agglomerierungsmittel wie Polyethylenglykol, organische Salze und im wesentlichen ungesättigte Fettsäureseife enthalten. Ein Gehalt an (co-)polymeren Acrylsäuren bzw. Acrylaten wird weder beschrieben noch nahegelegt. Die Verwendung derartiger Mittel als Adsorptionsmittel ist nicht bekannt.

Saugfähige Trägerkörner, die aus mehreren Bestandteilen bestehen und zumeist durch Sprühtrocknung hergestellt werden, sind z.B. aus US-A-3 849 327, US-A-3 886 098 und US-A-3 383 027 sowie US-A-4 269 722 (DE-A-27 42 683) bekannt. Diese insbesondere zur Adsorption von nichtionischen Tensiden entwickelten Trägerkörner enthalten jedoch erhebliche Mengen an Phosphaten, was ihre Einsatzmöglichkeiten einschränkt. Phosphatfreie Trägerkörner sind aus DE-A-32 06 265 bekannt. Sie bestehen aus 25 bis 52 % Natriumcarbonat bzw. -hydrogencarbonat, 10 bis 50 % Zeolith, 0 bis 18 % Natriumcarbonat und 1 bis 20 % Bentonit bzw. 0,05 bis 2 % Polyacrylat. Der hohe Anteil an Carbonat begünstigt jedoch eine Ausbildung von Calciumcarbonat in hartem Wasser und damit die Bildung von Inkrustationen auf der Textilfaser bzw. den Heizelementen in der Waschmaschine. Außerdem ist das Aufnahmevermögen der vorstehend zitierten Trägerkörner begrenzt. Bei Anteilen von mehr als 25 Gew.-% aufgemischten flüssigen bzw. klebrigen nichtionischen Tensiden nimmt die Rieselfähigkeit der Produkte erheblich ab und ist oberhalb 30 Gewichtsprozent unbefriedigend.

Aus EP-A-184 794 (US-A-4 707 290) ist ein körniges Adsorptionsmittel bekannt, das hohe Anteile an flüssigen bis pastösen Waschmittelbestandteilen, insbesondere nichtionischen Tensiden aufzunehmen vermag und (auf wasserfreie Substanz bezogen) aus 60 bis 80 Gew.-% Zeolith, 0,1 bis 8 Gew.-% Natriumsilikat, 3 bis 15 Gew.-% an Homo- oder Copolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure, 8 bis 18 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden enthält und durch Sprühtrocknung erhältlich ist. In der Praxis hat sich gezeigt, daß in Waschmaschinen mit ungünstig konstruierten Einspülvorrichtungen sich die Produkte im Verlauf der Einspülphase nicht vollständig lösen und Rückstände hinterlassen. Dieses verschlechterte Einspülverhalten zeigen nicht nur die betreffenden Partikel selbst, vielmehr können sie auch einen Einfluß auf die Löslichkeit bzw. das Einspülverhalten der übrigen pulverförmigen Waschmittelkomponenten ausüben. Das hat zur Folge, daß ein an sich gut einspülbares Pulvergemisch insgesamt schlecht einspülbar wird, wenn es zusätzlich eine derartige Pulverkomponente im Gemisch enthält.

Die EP-A-289 767, am 09.11.88 veröffentlicht, beschreibt körnige Adsorptionsmittel, die 60 bis 80 Gew.-% Zeolith, 0,1 bis 8 Gew.-% Natriumsilikat, 3 bis 15 Gew.-% eines Gemisches zweier verschiedener Acrylsäurepolymerisate mit unterschiedlicher Viskositätszahl, 8 bis 18 Gew.-% bei einer Trocknungstemperatur von 145 °C entfernbares Wasser sowie gegebenenfalls Niotenside enthalten. Ein Gehalt an Seife wird nicht offenbart.

Es bestand die Aufgabe, ein körniges Adsorptionsmittel zu entwickeln, das die aufgeführten Nachteile vermeidet, ein hohes Adsorptionsvermögen aufweist und ein verbessertes Einspülverhalten besitzt. Gegenstand der Erfindung ist demnach ein körniges Adsorptionsmittel mit hohem Aufnahmevermögen für flüssige

bis pastöse Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile und verbessertem Einspülverhalten, bestehend im wesentlichen aus

(a) 45 bis 75 Gew.-% (als wasserfreie Substanz gerechnet) eines zum Kationenaustausch befähigten, feinkristallinen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikats vom Typ des Zeoliths NaA sowie dessen Gemischen mit Zeolith NaX,

(b) 1 bis 6 Gew.-% Seife, abgeleitet von im wesentlichen gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen in Form der Natrium- und/oder Kaliumseife,

(c) 1 bis 12 Gew.-% einer homo- oder copolymeren Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure sowie deren wasserlöslichen Salze, berechnet als Natriumsalz,

(d) 0 bis 25 Gew.-% Natriumsulfat,

(e) 0 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen, Polyglykolethergruppen aufweisenden Tensids,

(f) 10 bis 24 Gew.-% Wasser,

wobei das Adsorptionsmittel eine mittlere Korngröße von 0,2 bis 1,2 mm aufweist und der Anteil mit einer Korngröße von weniger als 0,05 mm weniger als 1 Gewichtsprozent und der Anteil mit einer Korngröße von mehr als 2 mm nicht mehr als 5 Gew.-% und das Schüttgewicht 350 bis 680 g/l beträgt.

Der Bestandteil (a), der in Anteilen von 45 bis 75, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% und insbesondere 55 bis 68 Gew.-% anwesend ist, besteht aus synthetischem, gebundenes Wasser enthaltendem Natriumalumosilikat, vorzugsweise vom Zeolith A-Typ. Brauchbar sind ferner Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 %, insbesondere unter 20 %, liegt. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm. Ihre mittlere Teilchengröße (Volumenverteilung, Meßmethode: Coulter Counter) liegt im Bereich von 1 bis 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE-A-24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Die Zeolithe können von ihrer Herstellung her noch überschüssiges Alkali enthalten.

Der Bestandteil (b) besteht aus einer wasserlöslichen Seife, bevorzugt einer Natriumseife, die sich von im wesentlichen gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 24, vorzugsweise 14 bis 22 C-Atomen, sowie deren Gemischen mit Ölsäure ableitet, wobei der Anteil der gesättigten Fettsäuren mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% betragen soll. Beispiele sind Seifen aus Cocos-, Talg- und gehärteten Rübölfettsäuren gehärteten Fischölfettsäuren sowie deren Gemische. Ihr Anteil beträgt 1,0 bis 6, vorzugsweise 1,5 bis 5 und insbesondere 2 bis 4 Gew.-%.

Der Bestandteil (c) besteht aus einer homopolymeren und/oder copolymeren Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure bzw. deren wasserlöslichen Salze, z.B. Natrium- oder Kaliumsalz, wobei die Natriumsalze bevorzugt sind. Geeignete Homopolymere sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure. Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure bzw. Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, 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 70 Molprozent, vorzugsweise weniger als 50 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B1 näher charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 45 bis 85 Gewichtsprozent Acrylsäure und 55 bis 15 Gew.-% Maleinsäure anwesend sind.

Das Molekulargewicht der Homo- bzw. Copolymeren beträgt im allgemeinen 2 000 bis 150 000, vorzugsweise 5 000 bis 100 000. Ihr Anteil an dem Adsorptionsmittel beträgt 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 5 Gew.-%, berechnet als Natriumsalz. Mit steigendem Anteil an Polysäure bzw. deren Salzen nimmt die Beständigkeit der Körner gegen Abrieb zu. Bei einem Anteil ab 1,5 Gew.-% wird bereits eine für viele Fälle hinreichende Abriebfestigkeit erzielt. Optimale Abriebeigenschaften weisen Gemische mit 2 bis 5 Gew.-% an Natriumsalz der Polysäure auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Gewichtsverhältnis von Seife (b) zu Polymersäure-Na-Salz (c) im Bereich von 2,5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere im Bereich 1,5 : 1 bis 1 : 4 liegt. Diese Bereiche zeichnen sich durch gute Einspülergebnisse aus. Stärkere Abweichungen, insbesondere höhere Seifengehalte auf Kosten des Polymersäure-Anteils, führen zu ungünstigeren Werten.

Das Natriumsulfat (Bestandteil d) liegt, als wasserfreie Substanz gerechnet, in Anteilen von 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 22 und insbesondere von 3 bis 20 Gew.-% vor. Das Natriumsulfat kann in vielen Fällen zu einer erheblichen Verbesserung der Kornstruktur und des Einspülverhaltens der Mittel beitragen und erhöht gleichzeitig deren Schüttgewicht, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, Verpackung- und Transportvolumen einzusparen.

Als fakultativen Bestandteil (e) kann das Adsorptionsmittel nichtionische Tenside in Anteilen bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 4 Gew.-%, und insbesondere 0,3 bis 3 Gew.-% enthalten. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Ethoxylierungsprodukte von linearen oder methylverzweigten (Oxo-Rest) Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Ethylenglykolethergruppen. Brauchbar sind ferner Ethoxylierungsprodukte von vicinalen Diolen, Aminen, Thioalkoholen und Fettsäureamiden, die hinsichtlich der Anzahl der C-Atome im hydrophoben Rest und der Glykolethergruppen den beschriebenen Fettalkoholethoxylaten entsprechen. Weiterhin sind Alkylphenolpolyglykolether mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und 3 bis 10 Ethylenglykolethergruppen brauchbar. Schließlich kommen auch Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die unter der Bezeichnung Pluronic handelsüblich sind, in Betracht. Die nichtionischen Tenside können dann anwesend sein, wenn bei der Herstellung der körnigen Adsorptionsmittel von wäßrigen Zeolith-Dispersionen ausgegangen wird, in denen diese Tenside als Dispersionsstabilisatoren fungieren. In einzelnen Fällen können die nichtionischen Tenside auch ganz oder teilweise durch andere Dispersionsstabilisatoren ersetzt sein, wie sie in DE-A-25 27 388 (US-A-4 072 622) beschrieben sind.

10 bis 24 Gew.-% des Adsorptionsmittels entfällt auf Wasser, das in gebundener Form und als Feuchtigkeit vorliegt, wobei die Hauptmenge an den Zeolith gebunden ist. Ein Anteil des Wassers, der etwa 8 bis 18 Gew.-% (bezogen auf das Mittel) beträgt, ist bei einer Trocknungstemperatur von 145 °C entfernbar. Ein weiterer Anteil, der je nach Zeolith-Anteil zwischen 4 und 8 Gew.-% beträgt, wird bei Glühtemperatur (800 °C) frei und entspricht dem in das Kristallgitter des Zeoliths eingelagerten Wasser.

Die mittlere Korngröße des Adsorptionsmittels beträgt 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil der Körner unterhalb 0,05 mm weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% und oberhalb 2 mm nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Körner eine Größe von 0,1 bis 1,2 mm auf, wobei der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,05 mm vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-%, der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,2 um weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-% und der Anteil der Körner zwischen 1,2 und 2 mm nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Das Schüttgewicht des Adsorptionsmittels beträgt 350 bis 680 g/l, vorzugsweise 400 bis 650 g/l. Das Mittel besteht im wesentlichen aus abgerundeten Körnern, die ein sehr gutes Rieserverhalten aufweisen. Dieses sehr gute Rieserverhalten ist auch dann noch gegeben, wenn die Körner mit großen Anteilen an flüssigen bzw. halbflüssigen Waschmittelbestandteilen, insbesondere an nichtionischen Tensiden, imprägniert sind. Der Anteil dieser adsorbierten Bestandteile kann 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Adsorbat betragen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen körnigen Adsorptionsmittels. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen wäßrigen Ansatz, enthaltend die Bestandteile (a) bis (c) sowie gegebenenfalls die Bestandteile (d), (e) und zusätzliches Alkalihydroxid, mit insgesamt 40 bis 55 Gew.-% an wasserfrei gerechneten Inhaltsstoffen mittels Düsen in einen Fallraum versprüht und mittels Trocknungsgasen, die eine Eingangstemperatur von 150 bis 280 °C und eine Austrittstemperatur von 50 bis 120 °C aufweisen, auf einen bei 145 °C entfernbaren Feuchtigkeitsgehalt von 8 bis 18 Gew.-% trocknet.

Der wäßrige Ansatz kann durch Mischen der trockenen oder wasserhaltigen Bestandteile unter Zusatz des für eine Verflüssigung erforderlichen Wassers hergestellt werden. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder Granulat oder auch als wasserhaltiger Filterkuchen bzw. als wäßrige Dispersion eingesetzt werden. Sofern sprühgetrocknete Zeolithgranulate als Ausgangsmaterial verwendet werden, können diese bereits Polymere und/oder das Natriumsulfat bzw. einen Anteil davon enthalten. Anstelle der Seife bzw. der Salze der polymeren Carbonsäuren können auch die entsprechenden freien Säuren eingearbeitet und das zur Salzbildung erforderliche Alkali gesondert zugesetzt werden. Ein Zusatz von Alkalihydroxid, insbesondere NaOH, ist außerdem empfehlenswert, um die wäßrige Zeolith-Suspension bzw. den Slurry alkalisch, d. h. auf einen pH-Wert von wenigstens 8 einzustellen und einen hinreichenden Alkaliüberschuß bereitzustellen, damit während der Sprühtrocknung der pH-Wert nicht auf weniger als 8 absinkt. Eine solche pH-Wert-Erniedrigung, die zu einem Aktivitätsverlust des Zeoliths führen würde, kann durch CO₂ im Trockengas bewirkt werden. Der Zusatz von NaOH, der eine ausreichende Alkalireserve sicherstellt, kann beispielsweise bis zu 3 Gew.-% betragen. Im allgemeinen kommt man mit 0,2 bis 1 Gew.-% aus.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt des wäßrigen Ansatzes an wasserfreien Inhaltsstoffen 43 bis 50 Gew.-%. Seine Temperatur beträgt zweckmäßigerweise 50 bis 100 °C und seine Viskosität 2 000 bis 20 000 mPa·s, meist von 8 000 bis 14 000 mPa·s. Der Zerstäubungsdruck liegt meist bei 20 bis 120 bar, vorzugsweise 30 bis 80 bar. Das Trocknungsgas, das im allgemeinen durch Verbrennen von Heizgas oder Heizöl erhalten wird, wird vorzugsweise im Gegenstrom geführt. Bei Verwendung sogenannter Trockentürme, in welche der wäßrige Ansatz im oberen Teil über mehrere Hochdruckdüsen eingesprüht wird, beträgt

die Eingangstemperatur, gemessen im Ringkanal (d. h. unmittelbar vor Eintritt in den unteren Teil des Turmes) 150 bis 280 °C, vorzugsweise 170 bis 250 °C. Das den Turm verlassende, mit Feuchtigkeit beladene Abgas weist üblicherweise eine Temperatur von 50 bis 130 °C, vorzugsweise 55 bis 115 °C auf.

5 Sofern das Adsorptionsmittel mit nichtionischen Tensiden imprägniert werden soll, können diese sowohl auf das noch warme als auch auf das bereits abgekühlte bzw. nach dem Abkühlen wieder erwärmte Sprühprodukt aufgesprüht werden. Ein Erwärmen des nichtionischen Tensids auf Temperaturen zwischen 35 und 60 °C, vorzugsweise 40 bis 50 °C, beschleunigt den Adsorptionsvorgang. Die Abriebfestigkeit und Formkonstanz der Körner ist bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse bzw. Herstellungsbedingungen so hoch, daß auch die frisch zubereiteten, insbesondere aber die abgekühlten und gegebenenfalls
10 wieder erwärmten, ausgereiften Körner unter den üblichen Sprühmischbedingungen mit den flüssigen Zusatzstoffen behandelt, gemischt und gefördert werden können, ohne daß es zur Bildung von Feinanteilen oder größeren Agglomeraten kommt.

Nach dem Aufbringen des flüssigen Zusatzstoffes können die Körner gegebenenfalls noch mit feinteiligen Pulvern bestäubt bzw. oberflächlich beschichtet werden. Hierdurch kann die Rieselfähigkeit noch weiter
15 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 z. B. feinpulvrige Zeolithe, Kieselsäureaerogel (Aerosil^(R)), farblose oder farbige Pigmente, wie Titandioxid sowie andere, bereits zum Pudern von Körnern
20 bzw. Waschmittelteilchen vorgeschlagene Pulvermaterialien, wie feinpulvrige Natriumtripolyphosphat, Natriumsulfat, Magnesiumsilikat und Carboxylmethylcellulose. Bei den erfindungsgemäßen Produkten ist eine solche Behandlung im allgemeinen nicht erforderlich, zumal die Einspülbarkeit dadurch nicht verbessert wird.

Die zu adsorbierenden Zusatzstoffe können aus bekannten nichtionischen Tensiden bestehen, wie sie
25 üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden. Weitere geeignete Zusatzstoffe sind organische Lösungsmittel, mit denen das Reinigungsvermögen von Wasch- und Reinigungsmitteln insbesondere gegenüber fettigen Verschmutzungen verbessert wird und die auf diese Weise einem körnigen Reinigungsmittel problemlos einverleibt werden können. Aber auch empfindliche Stoffe, wie Enzyme, Biocide, Duftstoffe, Bleichaktivatoren, Avivagemittel, optische Aufheller sowie anionische oder kationische
30 Tenside können nach vorherigem Lösen bzw. Dispergieren in organischen Lösungsmitteln bzw. den flüssigen oder geschmolzenen nichtionischen Tensiden den Adsorptionsmitteln zugemischt werden. Diese Stoffe dringen zusammen mit dem Lösungs- bzw. Dispergiermittel in das poröse Korn ein und sind auf diese Weise gegen Wechselwirkungen mit anderen Pulverbestandteilen geschützt.

Bevorzugte Waschmittelbestandteile, die an dem Adsorptionsmittel gebunden sind und mit diesem
35 zusammen als rieselfähiges Gemisch vorliegen, sind flüssige bis pastöse nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykolether, abgeleitet von Alkoholen mit 10 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Diese Alkohole können gesättigt oder olefinisch ungesättigt, linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein. Ihre Umsetzungsprodukte mit Ethylenoxid (EO) bzw. Propylenoxid (PO) sind wasserlöslich bzw. in Wasser dispergierbare Gemische von Verbindungen mit unterschiedlichem Alkoxylierungsgrad. Die Zahl
40 der EO- bzw. PO-Gruppen entspricht bei technischen Alkoxylenen dem statistischen Mittelwert.

Beispiele für geeignete ethoxylierte Fettalkohole sind C₁₂₋₁₈-Cocosalkohole mit 3 bis 12 EO, C₁₆₋₁₈-Talgalkohol mit 4 bis 16 EO, Oleylalkohol mit 4 bis 12 EO sowie aus anderen nativen Fettalkoholgemischen erhältliche Ethoxylierungsprodukte entsprechender Ketten- und EO-Verteilung. Aus der Reihe der ethoxylierten Oxoalkohole sind beispielsweise solche der Zusammensetzung C₁₂₋₁₅ + 5 bis 10 EO und C₁₄-C₁₅
45 + 6 bis 12 EO geeignet. Durch eine erhöhte Waschkraft sowohl gegenüber fettartigen und mineralischen Verschmutzungen zeichnen sich Gemische aus niedrig und hoch ethoxylierten Alkoholen aus, beispielsweise solche aus Talgalkohol + 3 bis 6 EO und Talgalkohol + 12 bis 16 EO oder C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol + 3 bis 5 EO und C₁₂₋₁₄-Oxoalkohol + 8 bis 12 EO. Besonders günstige Einspüleigenschaften haben Mittel, in denen die adsorbierten nichtionischen Tenside sowohl lange hydrophobe Reste als auch höhere Ethoxylierungsgrade aufweisen.
50

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß sich die Löslichkeitseigenschaften und das Einspülverhalten der mit nichtionischen Tensiden imprägnierten Adsorptionsmittel noch weiter steigern läßt, wenn die nichtionischen Tenside zusätzlich eine in Wasser schwer oder nicht lösliche, wohl aber dispergierbare, polare, hydrophobe Reste aufweisende Verbindung enthalten. Beispiele hierfür sind freie, seifenbildende
55 Fettsäuren. Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie Partialglyceride und Fettsäureglykolester, Fettsäureamide, Fettsäurepartialamide von Alkylendiaminen und Hydroxyalkyl-alkylendiaminen, Fettamine, quartäre Ammoniumbasen bzw. deren Salze, Fettalkohole sowie schwerlösliche anionische Tenside, wie die Di-salze von Alphasulfofettsäuren. Auch Gemische derartiger schwer löslicher bzw. unlöslicher Verbindungen kön-

nen eingesetzt werden. Die Anzahl der C-Atome soll in den hydrophoben Resten mindestens 10, üblicherweise 12 bis 18 betragen. Die Mengenverhältnisse von nichtionischem Tensid zu schwer löslicher Zusatzverbindung beträgt 99 : 1 bis 70 : 30. Wesentlich für den Erfolg ist, daß nichtionisches Tensid und Zusatzstoff zuvor miteinander vermischt werden. Ein aufeinanderfolgendes Aufbringen der Einzelstoffe auf das Adsorptionsmittel führt nicht zu einer Verbesserung des Löslichkeits- und Einspülverhaltens.

Bevorzugte Beispiele dieser Gruppe sind Cocos-, Talg- und Rübölfettsäuren, die auch gehärtet sein können, Gemische aus Talgfettsäurepartialglycerid und dem Talgfettsäurepartialamid des Hydroxyethyl-ethylendiamins, Di-talgalkyl-dimethyl-ammonium-chlorid und das Di-natriumsalz von Alphasulfofettsäuren, abgeleitet von gehärteten C₁₂₋₁₈-Fettsäuren.

Die mit den nichtionischen Tensiden bzw. mit den Gemischen aus nichtionischem Tensid und Zusatzstoff imprägnierten körnigen Adsorptionsmittel können mit weiteren pulverförmigen bis körnigen Waschmitteln bzw. Waschmittelkomponenten, wie sie beispielweise durch Sprühtrocknung oder Granulation erhältlich sind, oder auch mit Bleichmitteln bzw. mit bleichmittelhaltigen Waschmitteln bekannter Zusammensetzung in jedem beliebigen Verhältnis vermischt werden. Hierbei ist ihre gute Rieselfähigkeit sowie ihre hohe Kornstabilität von großem Vorteil, da eine unerwünschte Bildung von Abrieb und Staub vermieden wird. Die Pulvergemische sind ihrerseits lagerbeständig und neigen nicht zum Verklumpen oder Ausschwitzen des nichtionischen Tensids. Bei der Anwendung sind sie im Vergleich zu bekannten Mitteln besonders gut einspülbar.

Beispiele 1 bis 4

In einem mit Rührvorrichtung ausgerüsteten Ansatzbehälter wurden die folgenden Bestandteile und Zusatz von Wasser zu einem Slurry vermischt (GT = Gewichtsteile)

- a) 67,3 GT Zeolith NaA (wasserfrei gerechnet) enthaltend
- 0,4 GT freies NaOH
- b) 4,0 GT Acrylsäure-Maleinsäure Copolymer (Na-Salz)
- c) 2,5 GT Na-Seife (C₁₂₋₁₈-Cocos-Talgseife 1:1)
- d) 4,5 GT Natriumsulfat
- e) 2,1 GT ethoxylierter Talg-Fettalkohol mit 5 EO

Der verwendete Zeolith hatte ein Calciumbindevermögen von 165 mg CaO/g und eine mittlere Partikelgröße von 3 µm, wobei keine Anteile über 20 µm vorlagen. Eingesetzt wurde er als wäßrige Dispersion, enthaltend 48 Gew.-% wasserfreien Zeolith, 1,5 Gew.-% der Komponente (e) und 53,1 Gew.-% Wasser. Als Polycarbonsäure wurde ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure mit einem Molekulargewicht von 70 000 (Sokalan[®]) in Form des Natriumsalzes zum Einsatz gebracht.

Die eine Temperatur von 85 °C und eine Viskosität von 10 200 mPa•s aufweisende Aufschlammung wurde mit einem Druck von 40 AT in einem Turm versprüht, in dem Verbrennungsgase mit einer Temperatur von 226 °C (gemessen im Ringkanal) dem Sprühprodukt entgegengeführt wurden. Die Austrittstemperatur des Trockengases betrug 60 °C. Das den Sprühturm verlassende körnige Adsorptionsmittel enthielt

- f) 19,2 GT Wasser

Das durch Siebanalyse ermittelte Kornspektrum ergab die folgende Gewichtsverteilung:

mm	über 1,6	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1	unter 0,1
Gew.-%	0	2	39	52	7	0

Das Litergewicht betrug 563 g/l.

Die Körner wurden in einer Sprühmischapparatur, bestehend aus einem horizontal angeordneten, mit Misch- und Förderorganen und Sprühdüsen ausgerüsteten zylindrischen Trommel (LÖDIGE-Mischer) mit auf ca. 50 °C erwärmten nichtionischen Tensiden bzw. Tensidgemischen besprüht. Die Temperatur des Adsorptionsmittels betrug 20 °C. Die Tensidschmelze bestand aus (bezogen auf das Endgewicht des imprägnierten Granulats):

- 1) 18,0 Gew.-% Talgalkohol + 5 EO
- 2) 15,5 Gew.-% 1 : 4 - Gemisch aus Cocosalkohol + 3 EO und Talgalkohol + 5EO
- 3) 15,2 Gew.-% Ethoxylat gemäß (2) und 0,3 Gew.-% hydrierte Talgfettsäure
- 4) 15,2 Gew.-% Ethoxylat gemäß (2) und 0,3 Gew.-% eines 1:1 Gemisches aus

EP 0 344 629 B1

Talgfettsäurepartialglycerid und Talgfettsäureamid des Hydroxylethyl-ethylendiamins.

Die Schüttgewichte der Produkte erhöhten sich durch die Imprägnierung auf Werte zwischen 650 bis 700 g/l. Zum Vergleich wurden (V1) ein körniger, sprühgetrockneter Zeolith NaA sowie (V2) ein gemäß DE-A-34 44 960 hergestelltes seifenfreies Trägermaterial verwendet und in gleicher Weise verarbeitet.

5 Zur Bestimmung des Rieselverhaltens wurde 1 Liter des Pulvers in einem an seiner Auslauföffnung verschlossenen Trichter mit folgenden Abmessungen gefüllt.

Durchmesser der oberen Öffnung	150 mm
Durchmesser der unteren Öffnung	10 mm
Höhe des konischen Trichterbereiches	230 mm
Höhe des konischen Trichterbereiches	230 mm
Höhe des unten angesetzten zylindrischen Bereichs	20 mm
Neigungswinkel des konischen Bereiches	73 °

15 Als Vergleichssubstanz wurde trockener Seesand mit folgendem Kornspektrum gewählt.

mm	über 1,5	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1
Gew.-%	0,2	11,9	54,7	30,1	3,1

Die Auslaufzeit des trockenen Sandes nach Freigabe der Ausflußöffnung wurde mit 100 % angesetzt. Die Rieselfähigkeit der erfindungsgemäßen Produkte ist in %, bezogen auf diesen 100 %-Wert, angegeben. Werte über 75 % gelten als sehr gut.

25 In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Einspülverhalten untersucht, wobei Bedingungen simuliert wurden, die einer unter kritischen Bedingungen betriebenen Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine entsprechen. In die Versuchsvorrichtung (ZANUSSI-Einspülrinne) wurden jeweils 100 g Produkt eingegeben und nach einer Ruhezeit von 1 Minute wurden innerhalb von 90 sec. 10 Liter Leitungswasser eingespeist. Nach Einspülen von 10 Liter wurden die verbleibenden Rückstände in nassem Zustand zurückgewogen und 30 % des Gewichtes als Wasser rechnerisch abgezogen. Für das Einspülverhalten wurden folgende Bewertungen vergeben:

- A = vollständiges Einspülen (die Zahl gibt die benötigten Liter Wasser an),
- B = Rückstand weniger als 10 g (die Zahl gibt die Rückstandsmenge in g an),
- C = mehr als 10 g Rückstand (mit Angabe des Rückstandes in g).

35 A- und B-Werte sind für die Praxis sehr gut bis befriedigend. C-Werte bezeichnen ein unzureichendes Einspülverhalten.

Das Adsorptionsmittel wies eine Einspülnote von A 5 auf. Zusätzlich wurden 2 Versuchsreihen durchgeführt und zwar mit dem imprägnierten Adsorptionsmittel ohne Zusatz eines Waschmittels sowie eines Gemisches aus 25 Teilen des imprägnierten Adsorptionsmittels und 75 Teilen eines Waschmittels, bestehend aus 50 Teilen Turmsprühpulver, 20 Teilen Natrium-Perborat und 5 Teilen an weiteren granularen Bestandteilen, enthaltend Entschäumer, Enzyme, Duftstoffe und Bleichaktivatoren (Bezeichnung "mit W").

Das Turmsprühpulver wies die folgende Zusammensetzung auf (in Gew.-%):

- 17,6 % n-Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz)
- 2,5 % Talgseife (Na-Salz)
- 4,0 % Talgalkohol + 14 EO
- 20,5 % Zeolith NaA (wasserfrei gerechnet)
- 15,0 % Soda
- 5,0 % Copolymerisat (b)
- 0,5 % Na-Hydroxyethan-diphosphonat
- 3,0 % Natriumsilikat 1 : 3,3
- 1,6 % Carboxymethylcellulose
- 18,0 % Natriumsulfat
- 12,3 % Wasser

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

EP 0 344 629 B1

Beispiel	Rieselfähigkeit	Einspülverhalten	
		ohne W	mit W
1	82	B 2	A 8
2	81	B 1	A 6
3	80	A 5	A 5
4	80	A 6	A 4
V1	58	C 48	C 11
V2	80	C 48	C 40

Beispiel 5

In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise wurde ein körniges Granulat folgender Zusammensetzung hergestellt (in Gew.%):

- (a) 60,0 % Zeolith (wasserfrei gerechnet) enthaltend 0,35 % freies NaOH
- (b) 5,2 % Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (Na-Salz)
- (c) 2,0 % Na-Talgseife
- (d) 13,2 % Natriumsulfat
- (e) 1,85 % Talgfettalkohol + 5EO
- (f) 17,4 % Wasser

Das Litergewicht betrug 590 g/l. Die Siebanalyse ergab folgende Kornverteilung:

mm	über 1,6	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1	unter 0,1
Gew.-%	0	3	41	50	6	-

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 84 GT des Adsorptionsmittels in einer Sprühmisch-Apparatur mit 16 GT eines geschmolzenen Tensidgemisches gemäß Beispiel 2 imprägniert. Das Schüttgewicht des Produktes betrug 710 g/l, das Rieselverhalten 80 % und der Einspültest A8. Ein Gemisch aus 20 GT dieses Granulates, 80 GT des in Beispiel 1 - 4 eingesetzten sprühgetrockneten Waschmittels, 15 GT an Natriumperborat und 5 GT sonstigen granularen Bestandteilen ergab unter den gleichen Versuchsbedingungen den Einspül-Testwert A6.

Beispiel 6

Ein nach den Angaben von Beispiel 1 hergestelltes granulares Adsorptionsmittel wies die folgende Zusammensetzung auf (in Gew.%):

- (a) 60,0 % Zeolith, alkalisiert mit 0,8 % NaOH
- (b) 3,0 % Talg-Cocoseife 1:1 (Na-Salz)
- (c) 2,2 % Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (Na-Salz)
- (d) 15,2 % Na-Sulfat
- (e) 1,8 % Talalkohol + 5EO
- (f) 17,0 % Wasser

Nach Absieben von Fein- und Grobanteilen wies das Produkt ein Schüttgewicht von 580 g/l bei folgender Kornverteilung auf:

mm	über 1,6	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1	unter 0,1
Gew.-%	0	8	38	50	4	0

82 Gew.% des Granulates wurden mit 18 Gew.-% eines C₁₃₋₁₅-Oxoalkoholes + 5EO imprägniert. Das Einspülverhalten des behandelten Produktes wurde mit Note B5 bewertet. Das Gemisch aus 30 GT des Produktes mit 60 GT sprühgetrocknetem Waschlupfer und 10 GT Perborat-Monohydrat hatte die Einspülno-

te B1.

Beispiel 7

5 Es wurde ein wäßriger Slurry unter Verwendung eines sprühgetrockneten Zeolith-Granulates zubereitet. Dieses Granulat bestand aus einem Gemisch von Zeolith (mit einem bei Glühtemperatur entfernbaren Wassergehalt von 20 Gew.-%) sowie aus wasserfreiem Natriumsulfat. Dem Slurry wurde weiterhin Na-Polyacrylat (MG 32 000), Cocos-Talgseife und Natriumhydroxyd zugemischt. Der Wassergehalt des Slurry betrug 52,5 Gew.-% (einschließlich des an den Zeolith gebundenen Wassers). Der eine Temperatur von 88
 10 °C aufweisende Slurry wurde im Sprühturm nach dem Gegenstromverfahren sprühgetrocknet, wobei die Trockengase eine Eingangstemperatur von 130 °C und eine Ausgangstemperatur von 67 °C aufwiesen. Das Granulat wies die folgende Zusammensetzung auf (in Gew.-%):
 59,0 % Zeolith (wasserfrei)
 0,6 % NaOH
 15 2,4 % Seife
 2,5 % Na-Polyacrylat
 18,0 % Natriumsulfat
 17,5 % Wasser
 Korngröße 1,2 bis 0,1 mm, mittlere Korngröße 0,3 g/l, Schüttgewicht 600 g/l. Nach dem Imprägnieren mit
 20 16 Gew.-% (bezogen auf Imprägnat) mit einem Fettalkoholethoxylat-Gemisch gemäß Beispiel 2 resultierte eine Einspülnote von B2 und nach dem Vermischen mit einem Waschpulver gemäß Beispiel 6 eine Einspülnote von A8.

Patentansprüche

- 25
1. Körniges Adsorptionsmittel mit hohem Aufnahmevermögen für flüssige bis pastöse Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile und verbessertem Einspülverhalten, bestehend im wesentlichen aus
 - (a) 45 bis 75 Gew.-% (als wasserfreie Substanz gerechnet) eines zum Kationenaustausch befähigten, feinkristallinen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikats vom Typ des Zeoliths NaA sowie dessen Gemischen mit Zeolith NaX,
 - 30 (b) 1 bis 6 Gew.-% einer Seife, abgeleitet von im wesentlichen gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen in Form der Natrium- und/oder Kaliumseife, sowie deren Gemischen mit Ölsäure, wobei der Anteil der gesättigten Fettsäuren mindestens 50 Gew.-% beträgt,
 - (c) 1 bis 12 Gew.-% einer homo- oder copolymeren Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure sowie deren wasserlöslichen Salze, berechnet als Natriumsalz,
 - 35 (d) 0 bis 25 Gew.-% Natriumsulfat,
 - (e) 0 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen, Polyglykolethergruppen aufweisenden Tensids,
 - (f) 10 bis 24 Gew.-% Wasser,
 wobei das Adsorptionsmittel eine mittlere Korngröße von 0,2 bis 1,2 mm aufweist und der Anteil mit einer Korngröße von weniger als 0,05 mm weniger als 1 Gew.-% und der Anteil mit einer Korngröße von mehr als 2 mm nicht mehr als 5 Gew.-% und das Schüttgewicht 350 bis 680 g/l beträgt.
 - 40
 2. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend 50 bis 70 Gew.-%, insbesondere 55 bis 68 Gew.-% der Komponente (a).
 - 45
 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend 1,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 2 bis 4 Gew.-% der Komponente (b).
 - 50
 4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 enthaltend 1,5 bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-% der Komponente (c).
 - 55
 5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend 0,5 bis 22 Gew.-%, insbesondere 3 bis 20 Gew.-% der Komponente (d).
 6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 0 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-% der Komponente (e).

7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Körner eine Größe von 0,1 bis 1,2 mm aufweisen, wobei der Anteil der Körner von 0,1 bis 0,05 mm nicht mehr als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% und der von 1,2 bis 2 mm nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

5

8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin der Anteil der Komponente (b) aus der Natriumseife von C₁₄₋₂₂-Fettsäuren besteht, die zu mindestens 75 Gew.-% gesättigt sind.

10

9. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin die Komponente (c) aus Polyacrylsäure oder deren Copolymeren mit Maleinsäure besteht.

10. Adsorptionsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das fertige Behandlungsprodukt, mindestens eines nichtionischen Tensids imprägniert ist.

15

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Tensid mit einer in Wasser nicht oder schwerlöslichen, hydrophobe Reste enthaltenden Verbindung vermischt ist.

20

12. Verfahren zur Herstellung eines körnigen Adsorptionsmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen wäßrigen Ansatz der Bestandteile (a) bis (c) sowie gegebenenfalls (d) und (e), der 40 bis 55 Gew.-% wasserfreie Inhaltsstoffe enthält, mittels Düsen in einen Fallraum versprüht und mittels Trocknungsgasen, die eine Eingangstemperatur von 150 bis 280 °C und eine Austrittstemperatur von 50 bis 120 °C aufweisen, auf einen bei 145 °C entfernbaren Feuchtigkeitsgehalt von 8 bis 18 Gew.-% trocknet.

25

13. Verfahren zur Herstellung eines mit nichtionischen Tensiden imprägnierten Adsorptionsmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das sprühgetrocknete Adsorptionsmittel mit dem flüssigen bzw. geschmolzenen nichtionischen Tensid bzw. Tensidgemisch vermischt.

30

14. Pulverförmiges bis körniges, phosphatfreies bis phosphatarmses Waschmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an dem imprägnierten Adsorptionsmittel gemäß Anspruch 10 oder 11.

Claims

35

1. A granular adsorbent having a high adsorption capacity for liquid to pasty components of detergents and cleaning preparations and improved flushing behavior, consisting essentially of

40

(a) 45 to 75% by weight (expressed as anhydrous substance) of a cation-exchanging, finely crystalline, synthetic sodium aluminosilicate containing bound water of the zeolite NaA type and mixtures thereof with zeolite NaX,

(b) 1 to 6% by weight soap derived from substantially saturated C₁₂₋₂₄ fatty acids in the form of the sodium and/or potassium soap and mixtures thereof with oleic acid, the saturated fatty acids making up at least 50% by weight,

45

(c) 1 to 12% by weight of a homopolymeric or copolymeric acrylic acid, methacrylic acid and/or maleic acid and water-soluble salts thereof, expressed as sodium salt,

(d) 0 to 25% by weight sodium sulfate,

(e) 0 to 5% by weight of a nonionic surfactant containing polyglycol ether groups,

(f) 10 to 24% by weight water,

50

the adsorbent having an average particle size of 0.2 to 1.2 mm, the fraction with a particle size of less than 0.05 mm being less than 1% by weight, the fraction with a particle size of more than 2 mm being no more than 5% by weight and the apparent density being in the range from 350 to 680 g/l.

2. An adsorbent as claimed in claim 1 containing 50 to 70% by weight and more particularly 55 to 68% by weight of component (a).

55

3. An adsorbent as claimed in claim 1 or 2 containing 1.5 to 5% by weight and more particularly 2 to 4% by weight of component (b).

4. An adsorbent as claimed in one or more of claims 1 to 3 containing 1.5 to 8% by weight and more particularly 2 to 5% by weight of component (c).
5. An adsorbent as claimed in one or more of claims 1 to 4 containing 0.5 to 22% by weight and more particularly 3 to 20% by weight of component (d).
6. An adsorbent as claimed in one or more of claims 1 to 5 containing 0 to 4% by weight and preferably 0.3 to 3% by weight of component (e).
7. An adsorbent as claimed in one or more of claims 1 to 6, in which at least 80% by weight and more particularly at least 90% by weight of the particles are between 0.1 and 1.2 mm in size, the fraction of particles between 0.1 and 0.05 mm in size being no more than 3% by weight and, in particular, less than 1% by weight and the fraction of particles larger than 1.2 to 2 mm in size being no more than 10% by weight and, more particularly, no more than 5% by weight.
8. An adsorbent as claimed in one or more of claims 1 to 7, in which component (b) consists of the sodium soap of C₁₄₋₂₂ fatty acids of which at least 75% by weight are saturated.
9. An adsorbent as claimed in one or more of claims 1 to 8, in which component (c) consists of polyacrylic acid or copolymers thereof with maleic acid.
10. An adsorbent as claimed in one or more of claims 1 to 9, characterized in that it is impregnated with 10 to 35% by weight, based on the final treated product, of at least one nonionic surfactant.
11. A detergent as claimed in claim 10, characterized in that the nonionic surfactant is mixed with a compound containing hydrophobic residues which is insoluble or only poorly soluble in water.
12. A process for the production of the granular adsorbent claimed in one or more of claims 1 to 9, characterized in that an aqueous slurry of components (a) to (c) and, optionally, (d) and (e), which contains 40 to 55% by weight anhydrous ingredients, is sprayed by means of nozzles into a tower and dried to a moisture content removable at 145 °C of 8 to 18% by weight by means of drying gases which have an entry temperature of 150 to 280 °C and an exit temperature of 50 to 120 °C.
13. A process for the production of the adsorbent impregnated with nonionic surfactants claimed in one or more of claims 1 to 12, characterized in that the spray-dried adsorbent is mixed with the liquid or molten nonionic surfactant or surfactant mixture.
14. A powder-form to granular, phosphate-free to low-phosphate detergent, characterized by a content of the impregnated adsorbent claimed in claim 10 or 11.

Revendications

1. Agent d'adsorption granuleux ayant une capacité élevée d'adsorption pour les constituants d'agent de lavage et de nettoyage liquides a pâteux et un comportement au lavage amélioré, constitué essentiellement de :
 - a) 45 à 75 % en poids (calculé comme substance anhydre) d'un aluminosilicate de sodium contenant de l'eau liée, synthétique, finement cristallisé, apte à l'échange de cations, du type de la zéolite NaA ainsi que de ses mélanges avec la zéolite NaX,
 - b) 1 à 6 % en poids d'un savon dérivé d'acides gras saturés pour l'essentiel ayant de 12 à 24 atomes de C sous forme de savons de sodium et/ou de potassium ainsi que de leurs mélanges avec l'acide oléique dans lesquels la quantité des acides gras saturés s'élève au moins à 50 % en poids,
 - c) 1 à 12 % en poids d'un homo- ou d'un copolymère d'acide acrylique, d'acide méthacrylique et/ou d'acide maléique ainsi que de leurs sels solubles dans l'eau, calculé sous forme de sel de sodium,
 - d) 0 à 25 % en poids de sulfate de sodium,
 - e) 0 à 5 % en poids d'un agent tensio-actif possédant des groupes d'éther de polyglycol non ioniques,
 - f) 10 à 24 % d'eau en poids,
 dans lequel l'agent d'adsorption possède une taille moyenne de grains de 0,2 à 1,2 mm et la quantité

EP 0 344 629 B1

ayant une taille de grains de moins de 0,05 mm est plus faible que 1 % en poids et la quantité ayant une taille de grains de plus de 2 mm n'est pas supérieure à 5 % en poids et la densité apparente s'élève de 350 à 680 g/l.

- 5 **2.** Agent selon la revendication 1 contenant de 50 à 70 % en poids, en particulier de 55 à 68 % en poids du composant a).
- 3.** Agent selon la revendication 1 ou 2, contenant de 1,5 à 5 % en poids, en particulier de 2 à 4 % en poids du composant b).
- 10 **4.** Agent selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3 contenant de 1,5 à 8 % en poids, en particulier de 2 à 5 % en poids du composant c).
- 5.** Agent selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4 contenant de 0,5 à 22 % en poids - en particulier de 3 à 20 % en poids du composant d).
- 15 **6.** Agent selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5 contenant de 0 à 4 % en poids, de préférence de 0,3 à 3 % en poids du composant e).
- 20 **7.** Agent selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6 dans lequel au moins 80 % en poids, en particulier au moins 90 % en poids des grains possèdent une taille allant de 0,1 à 1,2 mm, dans lequel la quantité des grains allant de 0,1 à 0,05 mm s'élève à pas plus que 3 % en poids, en particulier à moins de 1 % en poids, et celle de 1,2 à 2 mm s'élève à pas plus de 10 % en poids, en particulier à pas plus de 5 % en poids.
- 25 **8.** Agent selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7 dans lequel la quantité de composant b) se compose de savon de sodium d'acides gras en C₁₄-C₂₂, qui sont saturés jusqu'à au moins 75 % en poids.
- 30 **9.** Agent selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8 dans lequel le composant c) est formé d'acide polyacrylique ou de ses copolymères avec l'acide maléique.
- 10.** Agent d'adsorption selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est imprégné avec de 10 à 35 % en poids rapporté au produit de traitement terminé, au moins d'un agent tensio-actif non ionique.
- 35 **11.** Agent selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est mélangé à un composé qui contient des restes hydrophobes, insoluble ou difficilement soluble dans l'eau.
- 40 **12.** Procédé d'obtention d'un agent d'adsorption granuleux selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on pulvérise un lot aqueux des constituants a) à c) ainsi que le cas échéant d) et e) qui renferme 40 à 55 % en poids de substances de contenu anhydres, à l'aide de buses dans un espace de précipitation et que l'on sèche à l'aide de gaz de séchage qui possèdent une température d'admission de 150 à 280 °C et une température de sortie de 50 à 120 °C, jusqu'à une teneur d'humidité de 8 à 18 % en poids que l'on peut chasser à 145 °C.
- 45 **13.** Procédé d'obtention d'un agent d'adsorption imprégné avec des agents tensio-actifs non ioniques, selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on mélange l'agent d'adsorption séché par atomisation avec l'agent tensio-actif ou le mélange d'agents tensio-actifs non ioniques, liquides ou fondus.
- 50 **14.** Agent de lavage pulvérulent à granuleux, dépourvu de phosphates à pauvre en phosphates, caractérisé par une teneur en agent d'adsorption imprégné conformément à la revendication 10 ou la revendication 11.

55