

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 720 644 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**17.12.1997 Patentblatt 1997/51**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C11D 1/83, C11D 17/06**

(21) Anmeldenummer: **94928353.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP94/03077**

(22) Anmeldetag: **14.09.1994**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 95/08616 (30.03.1995 Gazette 1995/14)**

(54) **DETERGENSGEMISCHE UND WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT VERBESSERTEN LÖSEEIGENSCHAFTEN**

DETERGENT MIXTURES AND WASHING OR CLEANING AGENTS WITH IMPROVED SOLVENT PROPERTIES

MELANGES DETERGENTS ET PRODUITS DE LAVAGE OU DE NETTOYAGE A PROPRIETES AMELIOREES DE DISSOLUTION

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

(30) Priorität: **23.09.1993 DE 4332373**  
**03.02.1994 DE 4403323**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.07.1996 Patentblatt 1996/28**

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

(72) Erfinder:  
• **SCHMID, Karl**  
**D-40822 Mettmann (DE)**  
• **SYLDATH, Andreas**  
**D-40589 Düsseldorf (DE)**

- **KISCHKEL, Ditmar**  
**D-40789 Monheim (DE)**
- **KROHNEN, Thomas**  
**D-40599 Düsseldorf (DE)**
- **NEUSS, Michael**  
**D-40997 Köln (DE)**
- **PAWELCZYK, Hubert**  
**D-40229 Düsseldorf (DE)**
- **BÖCKER, Monika**  
**D-42799 Leichlingen (DE)**
- **WELLING, Herman-Josef**  
**D-41749 Viersen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 342 917**                    **EP-A- 0 544 492**  
**WO-A-92/14809**                **WO-A-93/15180**  
**DE-A- 4 242 185**

**EP 0 720 644 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 wasserfreie Detergensgemische, welche langkettige und kürzerkettige Alkylsulfate in ausgewählten Mischungsverhältnissen und hydrophobe Strukturbrecher enthalten, sowie die Verwendung dieser Gemische zur Herstellung von festen Waschmitteln.

Anionische Tenside, insbesondere Alkylsulfate bzw. Fettalkoholsulfate, stellen wichtige Bestandteile von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln dar. Im Gegensatz zu nichtionischen Tensiden, die ein inverses Löslichkeitsverhalten aufweisen und infolge von Wasserstoffbrückenbindungen in kaltem Wasser besser löslich sind als in warmem, verhalten sich anionische Tenside konventionell, d. h. ihre Löslichkeit nimmt bis zum Erreichen des Löslichkeitsproduktes mehr oder minder linear mit der Temperatur zu. Für technische Anwendungen - beispielsweise im Hinblick auf das Einspülvermögen während des Waschprozesses - besteht jedoch ein Bedürfnis nach anionischen Tensiden, die gerade auch in kaltem Wasser eine ausreichende Löslichkeit besitzen.

In der Vergangenheit hat es nicht an Ansätzen gefehlt, das Problem der mangelhaften Kaltwasserlöslichkeit von anionischen Tensiden, insbesondere von Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholsulfaten und  $\alpha$ -Methylestersulfonaten, zu verbessern. Dabei wurden im wesentlichen zwei Konzepte verfolgt, nämlich

- a) die Mitverwendung von Hydrotropen und
- b) die Oberflächenvergrößerung des Tensidkorns.

Zu den bekanntesten Hydrotropen gehören zweifellos die kurzkettigen Alkylarylsulfonate, wie beispielsweise Toluol-, Xylol oder Cumolsulfonat. Sie eignen sich beispielsweise als Lösungsvermittler für anionische und nichtionische Tenside bei der Herstellung von flüssigen Waschmitteln. Die verbesserte Löslichkeit ist wahrscheinlich auf eine vorteilhafte Mischmicellbildung zurückzuführen. In diesem Zusammenhang sei auf die Übersicht von H. Stache in Fette, Seifen, Anstrichmittel 71, 381 (1969) verwiesen.

Die Verbesserung der Kaltwasserlöslichkeit, insbesondere von Fettalkoholsulfaten, wird jedoch üblicherweise erreicht, indem man ihnen als Hydrotrope Tenside mit hohen HLB-Werten, beispielsweise hochethoxylierte Polyglykolether (Talgalkohol-40 EO-Addukt) oder ähnliche zusetzt. Die auf diesem Wege erzielbaren Auflösungsgeschwindigkeiten insbesondere bei Fettalkoholsulfaten sind jedoch für eine Vielzahl von technischen Anwendungen unbefriedigend.

Gemäß der Lehre der DE-A-41 24 701 (Henkel) werden feste Waschmittel mit hohem Schüttgewicht und verbesserter Löslichkeit erhalten, indem man Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden Polyethylenglykolether mit einem Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 12000, vorzugsweise 200 bis 600 zusetzt, und anschließend trocknet und/oder in feste Form bringt. Gemäß dem Ausführungsbeispiel 1 wird eine Waschmittelzubereitung, enthaltend  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkoholsulfat,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohol-5 EO und  $C_{16}$ - $C_{18}$ -Talgfettalkohol-5 EO-Addukt und - bezogen auf die Niotenside - nicht weniger als 45 Gew.-% Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von ca. 400 offenbart, die nach Homogenisierung extrudiert und zu Granulaten verarbeitet wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit der resultierenden festen Waschmittel ist jedoch noch immer nicht zufriedenstellend. Zudem ist die Anwesenheit der erforderlichen großen Mengen an Polymer nicht erwünscht.

Gemäß der EP-A-0 208 534 werden in allgemeiner Form sprühgetrocknete Waschmittelzusammensetzungen offenbart, die neben anionischen Tensiden nichtionische Tenside, Polyacrylate und Polyethylenglykolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 20000 enthalten. Die Lehre dieser Schrift geht dahin, daß man die Dispergierbarkeit von anionischen Tensiden verbessern kann, indem man ihnen Niotenside, Polyethylenglykolether (PEG) und Polyacrylate zusetzt. Im einzigen Ausführungsbeispiel wird eine Mischung, enthaltend Alkylbenzolsulfonat und Fettalkoholsulfat, beschrieben, der man ein  $C_{12}$ - $C_{13}$ -Oxoalkohol-6,5 EO-Addukt, Natriumpolyacrylat und Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von ca. 8000 zusetzt. Das Gewichtsverhältnis zwischen Niotensid und PEG beträgt 1 : 1.

Gegenstand der DE-A-21 24 526 sind Wasch- und Reinigungsmittelmischungen mit geregelterm Schaumverhalten. Gemäß Beispiel 6 werden Zusammensetzungen offenbart, die Talgalkoholsulfat, Alkylbenzolsulfonat sowie Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von ca. 20000 aufweisen.

Auf weitere Verfahrensentwicklungen, welche die Herstellung von festen anionischen Tensiden betreffen, sei an dieser Stelle nur am Rande verwiesen. So sind beispielsweise aus der Internationalen Patentanmeldung WO-A-92/09676 (Henkel) feste Waschmittel bekannt, die man erhält, indem man wäßrige Alkylsulfat-Pasten mit Soda und Zeolithen behandelt und anschließend extrudiert. Über die Auflösungsgeschwindigkeit der Feststoffe geht aus der Schrift nichts hervor.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate mit hoher Dichte bekannt, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch, welches ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel enthält, unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten werden. Zur Erläuterung

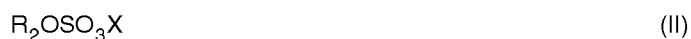
des weiteren Extrusionsverfahrens wird weiterhin ausdrücklich auf die internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A-94/09111 verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/ Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische und feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Vorzugsweise werden die Extrudate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner zugeführt. Dabei können die extrudierten Granulate, welche auch Peroxy-Bleichmittel, beispielsweise Perborat-Monohydrat, enthalten können, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150 °C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Rohextrudats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen. Im Anschluß daran können die Extrudate mit weiteren Bestandteilen von Wasch- oder Reinigungsmitteln vermischt werden.

Die Aufgabe der Erfindung hat nun darin bestanden, Alkylsulfate in einer solchen Anbietungsform zur Verfügung zu stellen, daß sie nach Vermischung mit weiteren Waschmittelinhaltsstoffen und mechanischer Verfestigung Wasch- oder Reinigungsmittel ergeben, die auch in kaltem Wasser leichtlöslich sind und deren Herstellung frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein Detergensgemisch, enthaltend a) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (I), in der R<sub>1</sub> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen



Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, b) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (II), in der R<sub>2</sub> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasser-



stoffrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und X wie oben bedeutet, wobei das Detergensgemisch im wesentlichen wasserfrei ist, die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 70 : 30 sowie c) hydrophobe Strukturbrücker der Formel (III), in der R<sub>4</sub> für einen linearen oder ver-



zweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 5 steht, enthält.

Im Rahmen dieser Erfindung bedeutet "im wesentlichen wasserfrei", daß die einzelnen festen Inhaltsstoffe zwar von ihrer Herstellung her noch Restmengen an Wasser enthalten können, jedoch kein Wasser bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Detergensgemisches zusätzlich zugesetzt wird und die Gesamtmenge an Wasser im Detergensgemisch auf Werte von weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise von nicht mehr als 5 Gew.-%, begrenzt sein soll.

Im Rahmen dieser Erfindung bedeutet "Detergensgemisch" immer eine Mischung aus den Bestandteilen (I), (II) und (III), solange nicht ausdrücklich definiert wird, daß ein weiterer Inhaltsstoff in diesem Gemisch vorhanden ist.

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische lassen sich mit weiteren pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffen vermischen und ergeben nach mechanischer Verfestigung, insbesondere Extrusion, feste Waschmittel, die eine deutlich verbesserte Auflösegeschwindigkeit aufweisen und Vorteile beim Einspülverhalten in der Waschmaschine zeigen.

Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß erst die Kombination verschiedener Merkmale, nämlich der Einsatz hydrophober Strukturbrecher und die Abmischung von Alkylsulfaten unterschiedlicher C-Kettenlänge eine synergistische Verbesserung des Auflöseverhaltens ergibt. Als weiteres kritisches Merkmal hat sich das Gewichtsverhältnis der unterschiedlichen Alkylsulfat-Typen untereinander erwiesen, da eine Verbesserung der Lösegeschwindigkeit nicht durch eine Verschlechterung der Wascheigenschaften erkauft werden sollte.

Die eingesetzten Alkylsulfate (oder synonym: Fettalkoholsulfate) werden üblicherweise durch Sulfatierung von Alkoholen mit gasförmigem Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure und nachfolgende Neutralisation mit Basen hergestellt. Vorzugsweise leiten sich diese Alkohole von Alkoholen aus nachwachsenden Rohstoffen ab. Es handelt sich hierbei also insbesondere um Fettalkohole, welche nur geradzahlige C-Kettenzahlen aufweisen. Falls jedoch auch Alkohole anderen Ursprungs eingesetzt werden, können auch Alkohole mit ungeraden C-Kettenzahlen auftreten. Für diesen Fall soll jedoch gelten, daß C<sub>15</sub>-Alkylsulfate nicht allein, sondern nur in Mischungen mit anderen Alkylsulfaten der Formel (I) und/oder der Formel (II) enthalten sein sollen. Sein Gehalt soll jedoch vorzugsweise 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der vorhandenen Alkylsulfate, nicht übersteigen. Das beschriebene Verhältnis der Komponenten a) und b) kann einmal dadurch erreicht werden, daß derartige Mischungen gezielt aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylsulfaten und C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten hergestellt werden. Es ist jedoch auch möglich, Mischungen einzusetzen, welche beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfate, also bereits die Komponenten a) und b) enthalten und das beschriebene Verhältnis von a) zu b) gegebenenfalls - wenn es nicht bereits in der Mischung vorliegt - durch Zugabe der entsprechenden kürzer- oder länger-kettigen Alkylsulfate einzustellen. Genauso ist es möglich, verschiedene Mischungen aus beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfat und C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alk(en)ylsulfat oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alk(en)ylsulfaten mit nur geringen Anteilen an kürzerkettigen C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylsulfaten herzustellen. Die Möglichkeiten zur Herstellung der entsprechenden Detergensgemische sind also mannigfaltig. Ebenso ist es möglich, daß die Detergensgemische weitere Alk(en)ylsulfate enthalten, deren C-Kettenzahl unterhalb von 12 oder oberhalb von 18 liegen. Auch hier sind je nach Ursprung der Alkoholquelle auch ungeradzahlige und verzweigte Alkylsulfate denkbar. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, daß die Alkohole linear und gesättigt sind und wie die Fettalkohole aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Aus anwendungstechnischer Sicht ist es jedoch bevorzugt, daß Alkylsulfate mit C-Kettenzahlen unterhalb von 12 nicht in Mengen oberhalb von 20 Gew.-%, vorzugsweise nicht in Mengen oberhalb von 10 Gew.-%, und Alk(en)ylsulfate mit C-Kettenzahlen oberhalb von 18 ebenfalls nicht in Mengen oberhalb von 20 Gew.-%, vorzugsweise nicht in Mengen oberhalb von 10 Gew.-% enthalten sind. Dabei beziehen sich die Mengenangaben auf die Summe der insgesamt vorhandenen Alk(en)ylsulfate. Besonders vorteilhaft sind dabei Alk(en)ylsulfat-Mischungen, welche maximal 5 Gew.-% an Alkylsulfaten mit C-Kettenzahlen unterhalb von 12 enthalten und vorzugsweise frei von diesen sind sowie maximal 5 Gew.-% an Alk(en)ylsulfaten mit C-Kettenzahlen oberhalb von 18 enthalten und insbesondere frei von diesen sind. Dabei beziehen sich die Mengenangaben wiederum auf die Summe der insgesamt vorhandenen Alk(en)ylsulfate.

Typische Beispiele für Alkylsulfate, die die Komponente a) ausmachen, sind Cetyl-sulfat, Stearyl-sulfat und Oleyl-sulfat sowie deren technische Mischungen auf Basis von C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Talgalkohol oder künstlichen Abmischungen vergleichbarer Kettenlänge. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die die Komponente b) ausmachen, sind Laurylsulfat und Myristylsulfat sowie deren technische Mischungen auf Basis C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Kokos- oder Palmkernalkohol oder künstlichen Abmischungen vergleichbarer Kettenlänge.

Bei den hydrophoben Strukturbrechern handelt es sich um Fettalkohole oder deren Addukte mit wenigen Molen Ethylenoxid. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Linolenylalkohol und deren technische Gemische sowie deren Addukte mit 1 bis 5 Mol Ethylenoxid. Die Alkoxylierungsprodukte können dabei sowohl eine konventionelle, als auch insbesondere eine eingegengte Homologenverteilung aufweisen.

Aus anwendungstechnischer Sicht sind hydrophobe Strukturbrecher der Formel (III) bevorzugt, in der R<sub>4</sub> für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Kokosfettalkohol bzw. dessen 2EO-Addukt. Die im wesentlichen wasserfreien Detergensgemische können die hydrophoben Strukturbrecher in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% - bezogen auf die Gemische - enthalten.

In einigen bevorzugten Ausführungsformen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn als hydrophober Strukturbrecher nicht ethoxylierter Fettalkohol mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird. Typische Beispiele hierfür sind wie oben angegeben Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol oder deren technische Gemische, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>- oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemische. Hierzu rechnen auch die unsulfierten Anteile aus

der Herstellung der Alk(en)ylsulfate gemäß a) und b). Dabei ist es bevorzugt, daß die Menge der unsulfurierten Anteile in der technisch hergestellten Alk(en)ylsulfat-Mischung, welche auBer den Alk(en)ylsulfaten und den unsulfurierten Anteilen üblicherweise noch weitere Bestandteile, insbesondere anorganische Salze, enthalten, 4,5 Gew.-% nicht übersteigt. Insbesondere soll der unsulfurierte Anteil weniger als 3 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die technisch hergestellte Alk(en)ylsulfat-Mischung, ausmachen.

Wie umfangreiche Untersuchungen der Anmelderin gezeigt haben, kann der in den Alkylsulfaten enthaltene unsulfurierte Anteil (US), d.h. der freie Fettalkohol, bei der Weiterverarbeitung zu festen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere bei den insbesondere bevorzugten Extrudaten, im Gegensatz zu dem zusätzlich eingesetzten Fettalkohol bewirken, daß bei konstantem Verhältnis zwischen den Komponenten a) und b) mit steigendem US-Anteil die Auflösengeschwindigkeit der Wasch- oder Reinigungsmittel wieder abnimmt. Dieser Effekt kann jedoch dadurch ausgeglichen werden, daß man den Anteil der kürzerkettigen Komponente b) innerhalb der angegebenen Grenzen anhebt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft daher wasserfreie Detergensgemische, die die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 80 : 20 enthalten und bei denen die unsulfurierten Anteile in den Komponenten a) und b) in Summe weniger als 2 Gew.-% - bezogen auf die Komponenten a) und b) - ausmachen.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform betrifft wasserfreie Detergensgemische, die die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 70 : 30 bis 75 : 25 enthalten und bei denen die unsulfurierten Anteile in den Komponenten a) und b) in Summe weniger als 4,5 Gew.-% - bezogen auf die Komponenten a) und b) - ausmachen.

Sofern weitere vorteilhafte Abmischungen nicht durch die im experimentellen Teil enthaltenen Beispiele illustriert werden, kann der Fachmann die Parameter "US-Gehalt" und Verhältnis a : b" auf der Grundlage der vorgelegten Lehre selbstständig variieren, ohne hierzu erfinderisch tätig werden zu müssen.

Auch gereinigte Alk(en)ylsulfatmischungen, die keine unsulfurierten Anteile mehr enthalten, können eingesetzt werden und können aus den genannten Gründen sogar insbesondere bevorzugt sein. Derartige gereinigte Alk(en)ylsulfatmischungen können beispielsweise durch eine Heißdampftrocknung erhalten werden. Die erfindungsgemäß verwendeten wasserfreien Detergensgemische enthalten die nicht-ethoxylierten Alkohole vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Detergensgemische. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, daß zusätzlich zu den gegebenenfalls bereits durch die technische Herstellung vorhandenen unsulfurierten Anteilen 1 bis 20 Gew.-%, vorteilhafterweise 2 bis 15 Gew.-% lineare Alkohole mit bis zu 16 Kohlenstoffatomen und insbesondere 2 bis 12 Gew.-% Fettalkohole mit 12 und/oder 14 Kohlenstoffatomen in den erfindungsgemäß verwendeten Detergensgemischen vorhanden sind. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Gehalt an C<sub>18</sub>-Alkohol nicht mehr als 2 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Detergensmischung. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Gehalt an Alkoholen mit einer C-Kettenzahl oberhalb von 15 nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Detergenmischung.

Zur Herstellung von leichtlöslichen Alkylsulfaten muß eine Strukturierung des Tensidkorns erfolgen, zu der eine Einarbeitung und homogene Verteilung des gegebenenfalls verfestigten Strukturbrechers erforderlich ist. Dies kann auf verschiedenen Wegen erfolgen.

Eine besonders einfache Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, die Alkylsulfate (Komponenten a und b) in Pulverform vorzulegen und mit der erforderlichen Menge des gegebenenfalls verfestigten Strukturbrechers innig zu vermischen. Für diesen Vorgang sind Bauteile wie beispielsweise Mischer der Firma Eirich oder Schaufelmischer der Firma Lödige oder insbesondere Sprühmischer der Firma Schugi von Vorteil, bei denen man das Aniontensid in der Mischkammer vorlegt und den hydrophoben Strukturbrecher gegebenenfalls gemeinsam mit einem polymeren Verfestigungsmittel besprüht. Ferner ist es möglich, die Trocknung der Aniontensidpasten und das Vermischen gleichzeitig in einem Wirbelschichttrockner durchzuführen. Es werden trockene, leichtlösliche Pulver erhalten, die im Anschluß mit weiteren üblichen, festen pulverförmigen Waschmittelzusatzstoffen, beispielsweise sprühgetrockneten Compounds beaufschlagt und beispielsweise zu Waschmittel-Extrudaten verarbeitet werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung wasserfreier Detergensgemische, bei dem man Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten der Formeln (I) und (II) mit den hydrophoben Strukturbrechern (III) trinkt.

Sofern die in Betracht kommenden Strukturbrecher unter Normalbedingungen flüssig sind, stellt sich die Frage, auf welchem Wege sichergestellt werden kann, daß der Strukturbrecher im Alkylsulfatkorn verbleibt, dieses dauerhaft strukturiert und nicht "ausblutet". Eine Vielzahl von Untersuchungen, die die Anmelderin hierzu durchgeführt hat, haben überraschenderweise gezeigt, daß das trockene Korn anionischer Tenside gegenüber den genannten flüssigen Strukturbrechern eine erstaunliche Aufsaugkraft besitzt. So lassen sich beispielsweise 5 bis 10, in Einzelfällen sogar bis zu 15 Gew.-% der flüssigen Strukturbrecher mit den anionischen Tensiden zu einem festen, leichtlöslichen Produkt verarbeiten, ohne daß der Strukturbrecher allmählich ausblutet und die Auflösengeschwindigkeit bei längerer Lagerung abnimmt.

Insbesondere dann, wenn den anionischen Tensiden jedoch größere Mengen (oberhalb 10 Gew.-%) der Strukturbrecher zugesetzt werden sollen, wurde gefunden, daß ein Ausbluten zuverlässig durch den Zusatz sogenannter po-

lymerer Verfestigungsmittel verhindert werden kann.

Für diesen Zweck kommen Polyethylenglykolether (PEG) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 12000 bis 100000 in Betracht. Typische Beispiele sind Polyethylenglykole mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 12000 bis 35000. Die wasserfreien Detergensgemische können die polymeren Verfestigungsmittel in Mengen von 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% - bezogen auf die hydrophoben Strukturbrecher - enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen im wesentlichen wasserfreien Detergensgemische zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln nach üblichen Methoden durch Vermischung mit weiteren pulverförmigen bis granularen Waschmittelinhaltsstoffen bzw. Compounds sowie vorzugsweise durch eine nachfolgende mechanische Verfestigung.

Als weitere Waschmittelzusatzstoffe kommen hierzu beispielsweise weitere Tenside und Buildersubstanzen wie Zeolithe, Phosphate, Polycarboxylate, Wasserglas, Soda, Natriumsulfat und dergleichen in Betracht. Falls gewünscht, kann die Komponente b) auch einem sprühgetrockneten Compound zugemischt und dieses Gemisch wiederum dem wasserfreien Gemisch der Komponenten a) und c) zugegeben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Alkylsulfate in Pulverform mit den gegebenenfalls verfestigten Strukturbrechern vermischt und die Mischung in einer Schneckenpresse homogenisiert und verfestigt. Die Extrusion erfolgt über eine Lochscheibe, so daß Preßstränge entstehen, die nach bekannten Verfahren zu Extrudaten oder Nadeln gewünschter Form und Abmessung mechanisch zerkleinert werden können. Extrudate dieser Form zeigen eine besonders hohe Auflösegeschwindigkeit und ein sehr gutes Einspülverhalten in der Waschmaschine.

Es wurde gefunden, daß die Verwendung bestimmter erfindungsgemäßer Detergensgemische der angegebenen Art bei der Herstellung von extrudierten Wasch- oder Reinigungsmitteln zu besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften der Extrudate führt.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung der genannten Detergensgemische zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei nun als hydrophober Strukturbrecher c) ein nicht-ethoxylierter Alkohol mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen (n gleich 0) eingesetzt wird und der Anteil an C<sub>18</sub>-Alkohol 3 Gew.-%, bezogen auf die Detergensemischung aus (I), (II) und (III), nicht überschreitet.

In einer weiteren und besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel beansprucht, welche im wesentlichen wasserfreie Detergensgemische beinhalten, die a) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (I), in der R<sub>1</sub> für einen linearen oder



verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium oder Glucammonium steht, b) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (II), in der R<sub>2</sub> für



einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und X wie oben bedeutet, und c) hydrophobe Strukturbrecher der Formel (III), in der R<sub>4</sub> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18



Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 5 steht, enthalten, mit der Maßgabe, daß sie die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 70 : 30 enthalten, wobei als hydrophober Strukturbrecher c) ein nicht-ethoxylierter Alkohol mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird und der Anteil an C<sub>18</sub>-Alkohol 3 Gew.-%, bezogen auf die Detergensemischung, nicht überschreitet.

Überraschenderweise zeigen die Detergensgemische, welche als hydrophoben Strukturbrecher nicht ethoxylierte Alkohole aufweisen, bei ihrer erfindungsgemäßen Verwendung zur Herstellung von wasch- oder reinigungsaktiven Extrudaten Vorteile gegenüber Detergensgemischen, welche als hydrophoben Strukturbrecher stattdessen ethoxylierte Alkohole, insbesondere niedrig ethoxylierte Alkohole wie einen C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkohol mit 3 E0 oder einen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit 5 E0 oder 7 E0 enthalten. Aufgrund der hohen Viskositäten und Fließgrenzen von Mischungen aus Alkylsulfaten der angegebenen Verteilung aus Komponente a) und Komponente b) mit kurzkettigen und nicht-ethoxylierten Fettalkoholen wie beispielsweise Laurylalkohol im Vergleich zu den entsprechenden Mischungen, welche als

hydrophoben Strukturbrecher niedrig ethoxylierte Fettalkohole enthalten, wäre der Fachmann davon ausgegangen, daß gerade bei der Verwendung von Mischungen mit nicht-ethoxylierten Fettalkoholen während des Extrusionsprozesses unter der Einwirkung hoher Drucke Extrudate gebildet werden, deren Oberfläche durch schwerlösliche Tensidgele verklebt ist und die darum ungünstige Löseeigenschaften und niedrige Lösegeschwindigkeiten zeigen. Um so  
 5 überraschender war es, daß die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Detergengemische zu Extrudaten führen, welche ein ausgesprochen gutes Löseverhalten aufweisen.

Als gegebenenfalls einsetzbare polymere Verfestigungsmittel kommen dabei insbesondere Polyethylenglykolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 12000 bis 100000 in Betracht. Die im wesentlichen wasserfreien  
 10 Mischungen aus den unterschiedlichen Alk(en)ylsulfaten, Fettalkoholen und polymeren Verfestigungsmitteln können die letzteren beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Mischung, enthalten.

Diese Detergengemische werden dann bei der Herstellung der extrudierten Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt, wobei sie als Komponente des festen und rieselfähigen Vorgemisches verwendet werden. Die extrudierten  
 15 Wasch- oder Reinigungsmittel sowie das spezielle Verfahren zu ihrer Herstellung sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung. Das Vorgemisch wird dann - wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 beschrieben - unter einem Druck von vorzugsweise mindestens 25 bar strangförmig verpreßt. Das Vorgemisch weist dabei eine derartige Konsistenz auf, daß der Strang direkt nach dem Austritt aus einer Lochform mittels einer Schneid-  
 20 devorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten werden kann. Die Extrudate können alle üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, einschließlich ethoxylierter Alkohole, insbesondere ethoxylierter Fettalkohole, die als Niotenside zusätzlich und separat zu den Detergengemischen eingesetzt werden. Zu diesen üblichen Inhaltsstoffen gehören neben den genannten Niotensiden in erster Linie weitere Tenside wie anionische, kationische, zwitterionische oder amphotere, aber auch weitere nichtionische Tenside.

Als anionische Tenside enthalten die fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. die Extrudate beispielsweise die  
 25 bekannten Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, sulfierte Fettsäureglycerinester und/oder  $\alpha$ -Sulfofettsäuremethylester beziehungsweise ihre entsprechenden Disalze. Es ist jedoch bevorzugt, daß die Extrudate nicht mehr als 15 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% an diesen zusätzlichen Aniontensiden enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind Extrudate, welche als Aniontenside nur die genannten Alk(en)ylsulfate, insbesondere Alkylsulfate, aufweisen. Allenfalls können die Extrudate zusätzlich noch Seifen in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder  
 30 Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Ungesättigte Fettsäureseifen, die sich beispielsweise von der Ölsäure ableiten, können ebenfalls vorhanden sein, allerdings soll ihr Anteil an den Seifen 50 Gew.-% nicht überschreiten.

Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen  
 35 Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Der Gehalt der Wasch- oder Reinigungsmittel einschließlich der Extrudate an anionischen Tensiden einschließlich der Alkylsulfate und der Seifen beträgt im allgemeinen zwischen 5 und 40 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre  
 40 Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohol mit  
 45 7 EO,  $C_{13}$ - $C_{15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt  
 50 werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die  
 55 Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IV),



in der  $\text{R}^5\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^6$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Der Anteil der nichtionischen Tenside in den Mitteln beträgt im allgemeinen 2 bis 25 Gew.-%.

In anion- und nichtionischen Detergengemischen ist es insbesondere für deren Einsatz in Extrudaten bevorzugt, daß das Gewichtsverhältnis Aniontensid:Nichtiontensid in etwa 15:1 bis 1:1 und insbesondere 10:1 bis 1:1,5 beträgt.

Als anorganische Buildersubstanzen können alle bisherigen üblicherweise eingesetzten Buildersubstanzen eingesetzt werden. Zu diesen zählen insbesondere Zeolithe, kristalline Schichtsilikate, ja sogar Phosphate, wenn ihr Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Ihr Gehalt kann üblicherweise 10 bis 60 Gew.-% betragen. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX und Zeolith P sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühtrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen,  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ -Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_2\text{O}_{2z+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, z eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für z, 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-O 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und z die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerische Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerische der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere bevorzugt sind auch Terpolymere, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (P 43 00 772.4) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate DE-A-42 21 381 enthalten.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten.



Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu etwa 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Dabei ist es in einer Ausführungsform der Erfindung bevorzugt, die Alkalisilikate mindestens teilweise in Form einer wäßrigen Lösung, beispielsweise in Form einer 10 bis 45 Gew.-%igen wäßrigen Wasserglaslösung, in das Verfahren einzubringen.

Nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 19 578.4 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxyphosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N, N'-tetra-acylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N, N, N', N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an  $\text{C}_{18}$ - $\text{C}_{24}$ -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) in Betracht.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose,

Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Die fertiggestellten Wasch- oder Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten aufgebaut sein, welche die obengenannten Inhaltsstoffe einschließlich der Detergengemische, die als Komponente des Vorgemisches mit extrudiert werden, aufweisen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Extrudate jedoch mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet. Dies kann so aussehen, daß die Wasch- oder Reinigungsmittel aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So werden vorzugsweise Bleichaktivatoren, beispielsweise N,N'-tetraacylierte Diamine wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, Enzyme enthaltende Enzymgranulate, insbesondere Protease und/oder Lipase und/oder Cellulase und/ oder Amylase, wobei Mischungen aus 2 oder 3 Enzymen besonders vorteilhaft sein können, und Parfüm nachträglich zugemischt. Die Extrudate können auch vor der Zumischung von Enzymen und der anderen Bestandteile mit weiteren feinteiligen Trockenpulvern aufbereitet werden. Beispiele hierfür sind Zeolith, Kieselsäuren und Salze von Fettsäuren, beispielsweise Calciumstearat, Bleichaktivator oder Mischungen aus Zeolith mit einem der anderen genannten Pulver. Es hat sich auch gezeigt, daß das Schaumverhalten für Waschmittel positiv beeinflusst werden kann, wenn der Schauminhibitor, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid, wenigstens teilweise nicht extrudiert, sondern nachträglich mit dem Extrudat vermischt wird. Dabei ist es auch möglich, daß die Oberfläche des erfindungsgemäßen Extrudats z.B. zunächst mit Zeolith oder einer zeolithhaltigen Mischung und anschließend mit einem Schauminhibitor belegt wird. Durch derartige Maßnahmen wird eine weitere Verbesserung des Einspülverhaltens der Extrudate ermöglicht. Das Schüttgewicht der erfindungsgemäß hergestellten Extrudate liegt vorzugsweise zwischen 600 und 1200 g/l, wobei Schüttgewichte zwischen 700 und 1000 g/l und insbesondere zwischen 750 und 950 g/l besonders bevorzugt sind.

**Beispiele**

**Beispiel 1:**

In einem Sprühmischer der Fa.Schugi wurden der hydrophobe Strukturbrecher (C<sub>12/14</sub>- Fettalkohol-2EO-Addukt) und gegebenenfalls das polymere Verfestigungsmittel (Polyethylenglykolether, M = 12000) auf eine entsprechende Menge sprühneutralisiertes Fettalkoholsulfat-Pulver (Komponenten a + b) aufgedüst. Die Mengenverhältnisse können Tab.1 entnommen werden. Die wasserfreien Detergengemische wurden mit weiteren üblichen Waschmittelinhaltsstoffen vermischt. Anschließend wurde die homogenisierte Mischung zunächst in einer Schneckenpresse und anschließend durch eine Lochscheibe (Durchmesser der Löcher 1,1 mm) extrudiert. Die resultierenden Stränge wurden danach zu einem körnigen Granulat verarbeitet. Die Zusammensetzung der Extrudate ist Tab.1 zu entnehmen.

Die Extrudate wurden einer Siebanalyse unterworfen, wobei 5 Fraktionen erhalten wurden:

F1	> 1,6 mm
F2	1,6 bis 1,4 mm
F3	1,4 bis 1,25 mm
F4	1,25 bis 1,0 mm
F5	< 1,0 mm
FG	Volles Spektrum

Die Mischungen R1 und R2 sind erfindungsgemäß, die Mischungen V1 bis V4 dienen dem Vergleich.

# EP 0 720 644 B1

Tab.1:

Extrudat-Zusammensetzungen / Prozentangaben als Gew.-%						
Komponenten	V1 %	V2 %	V3 %	V4 %	R1 %	R2 %
C <sub>16/18</sub> -FAS	18,0	20,2	15,5	18,0	15,5	15,5
C <sub>12/14</sub> -FAS	-	-	2,5	-	2,5	2,5
C <sub>12/14</sub> -FA2	-	-	-	2,2	2,2	2,2
PEG12000	-	-	-	-	-	0,1
C <sub>16/18</sub> -FA40	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Zeolith A (wasserfrei)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Natriumperborat	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Wasserglas	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Wasser und Salze						ad 100
<u>Legende:</u> C <sub>16/18</sub> -FAS : C <sub>16/18</sub> -Fettalkoholsulfat-Natriumsalz sprühgetrocknet ex Sulfofon <sup>(R)</sup> T-Pulver, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG. C <sub>12/14</sub> -FAS : C <sub>12/14</sub> -Fettalkoholsulfat-Natriumsalz sprühgetrocknet C <sub>12/14</sub> -FA2: C <sub>12/14</sub> -Fettalkohol-2EO-Addukt C <sub>16/18</sub> -FA40: C <sub>16/18</sub> -Fettalkohol-40EO-Addukt PEG12000 : Polyethylenglykolether (M = 12000)						

Zur Untersuchung der Löslichkeit wurden jeweils 32 g Extrudat in 4 l Wasser (30°C, 16°d) gelöst bzw. dispergiert. Nach 95 s wurden die Lösungen bzw. Dispersionen abfiltriert, der Rückstand getrocknet und ausgewogen. Die Ergebnisse sind in Tab.2 zusammengefaßt:

Tab.2:

Löslichkeitsversuche / Prozentangaben in Gew.-%						
Extrudat	Rückstand in den Fraktionen					
	F1 %	F2 %	F3 %	F4 %	F5 %	FG %
R1	29,3	24,1	13,5	8,1	0,3	16,4
R2	29,1	23,9	12,1	7,0	0,2	15,1
V1	57,1	55,0	49,3	42,0	14,8	55,4
V2	60,0	59,1	51,0	44,0	14,9	59,0
V3	45,0	39,1	39,1	30,5	10,0	31,9
V4	45,0	39,1	32,7	25,6	8,9	20,4

## **Beispiel 2:**

In einem kontinuierlich arbeitenden Mischer, der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein Vorgemisch der unten angegebenen Zusammensetzungen hergestellt und gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 extrudiert. Das fertige Extrudat wurde getrocknet, jedoch nicht weiter aufgearbeitet. Das Schüttgewicht der erfindungsgemäßen Extrudate sowie der Vergleichsextrudate lag zwischen 750 und 900 g/l. Die Zusammensetzungen der Extrudate können der folgenden Tabelle entnommen werden. Die genannten Abkürzungen bedeuten:

ABS C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalz,  
 FAS-M Mischung aus Sulfofon T<sup>(R)</sup> (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfat, pulverförmig; Handelsprodukt des Anmelders) und Texapon LS 35<sup>(R)</sup> (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkylsulfat, flüssig; Handelsprodukt des Anmelders) im Gewichtsverhältnis 80:20. Der Anteil an unsulfuriertem C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol aus dem Sulfofon T<sup>(R)</sup> betrug 1,45 Gew.-% und an C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkohol aus dem Texapon LS 35<sup>(R)</sup> betrug 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Mischung aus den beiden alkylsulfathaltigen Rohstoffen.  
 FA Laurylalkohol

## EP 0 720 644 B1

TA40	Talgfettalkohol mit 40 Ethylenoxidgruppen (E0)
Nio	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol mit 5 E0 und C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkohol 3 E0 im Gewichtsverhältnis 4:1
Seife	gesättigte C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettsäureseife, Natriumsalz
Zeolith	Zeolith, berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz
5 CP5	Sokalan CP5 <sup>(R)</sup> , Copolymeres der Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure; Handelsprodukt der BASF, Bundesrepublik Deutschland
Sil3,0	amorphes Natriumsilikat mit einem Gewichtsverhältnis Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> von 1:3,0
Soda	Natriumcarbonat
Per	Perboratmonohydrat
10 TAED	Tetraacetylenhydramin
SIK	Silikonöl
Enzym	Protease-Granulat

15 Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel diente eine 35 Gew.-%ige wäßrige Natriumsilikatlösung (1:3,0). In M1 wurde zunächst eine Mischung aus 9 Teilen FAS-M mit 1 Teil FA in einem Lödige-Mischer hergestellt. Diese wurde dann in das Vorgemisch eingearbeitet. Die fertigen Extrudate wurden getrocknet und mit TAED und dem Enzym abgemischt.

Tabelle 3:

Zusammensetzungen des erfindungsgemäßen Extrudats R3 und des Vergleichsextrudats V5 (in Gew.-%)		
	R3	V5
20	ABS	----
	FAS-M	18
25	FA	----
	Nio	2,2
30	Seife	1
	TA40	2,5
	Zeolith	28
	CP5	4
	Soda	5
	Sil3,0	2
35	Per	20
	TAED	6
	SIK	0,6
	Enzym	1,2
	Wasser und Salze aus Rohstoffen	Rest

### 40 Bestimmung des Einspülverhaltens in der Waschmaschine (Rückstand in g)

45 Zur Bestimmung des Einspülverhaltens der Extrudate wurden die Extrudate in Haushaltstrommelwaschmaschinen mit Einspülshublade bei einem Wasserdruck von 0,5 bar getestet. Testmaschinen waren Miele W918 und Quelle Privileg 1100. Es wurden in jeder Maschine 5 Bestimmungen durchgeführt. Aus den 10 Resultaten wurde dann der unten angegebene Mittelwert gebildet. Dazu wurden 80 g der Extrudate pro Waschvorgang in die Einspülkammer gegeben. Das Leitungswasser, mit dem die Extrudate in die jeweilige Maschine, welche mit 3,5 kg Trockenwäsche belegt war, eingespült wurde, besaß eine Wasserhärte von 16 °d. Nach beendeter Einspülung wurden die Waschmittelrückstände aus der Einspülshublade und der Einspülkammer getrennt mit einem Gummiwischer auf ein Uhrglas gegeben und ausgewogen. Von diesen feuchten Rückständen wurden 30 % Feuchtigkeit substrahiert. Die "Trockenrückstände" aus Schublade und Kammer wurden addiert und aus der Summe der Mittelwert gebildet, der in der Tabelle 4 für R3 und V5 angegeben ist.

### 55 Bestimmung des Rückstandsverhaltens im simulierten Handwaschtest (HW in %)

In einer Schüssel wurden 32 g des Mittels in 4 l Wasser (16 °d) bei einer Temperatur von 30 °C 15 Sekunden mit der Hand vorgelöst. Dann wurde ein Nicki-Pullover dreimal untergetaucht, gedrückt und um 90° gedreht. Nach einer Minute wurde der Pullover aus der Waschlauge genommen und ausgewrungen. Die Waschlauge wurde abdekantiert,

die Rückstände auf ein Sieb überführt und bei 40 °C getrocknet. Die Rückstände werden in % angegeben. Die Ergebnisse werden ebenfalls in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4:

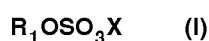
Einspül- und Rückstandsverhalten der Extrudate		
Extrudat	Einspülrückstand in g	Handwaschrückstand in %
R3	2,2	12,7
V5	17,9	21,1

Aus der Tabelle geht hervor, daß sowohl das Einspülverhalten als auch das Rückstandsverhalten der Extrudate im Handwaschtest bei dem erfindungsgemäßen Extrudat R3 signifikant besser ist als bei dem Vergleichsbeispiel V5.

## Patentansprüche

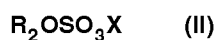
### 1. Detergensgemische, enthaltend

a) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (I),



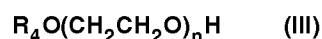
in der  $R_1$  für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht,

b) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (II),



in der  $R_2$  für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergensgemisch im wesentlichen wasserfrei ist, die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 70 : 30 sowie

c) hydrophobe Strukturbrecher der Formel (III),



in der  $R_4$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 5 steht, enthält.

2. Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 80 : 20 enthalten sind und die unsulfierten Anteile in den Komponenten a) und b) in Summe weniger als 4,5 Gew.-% - vorzugsweise weniger als 3 Gew.-% und insbesondere weniger als 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die technisch hergestellte Alk(en)ylsulfat-Mischung, ausmachen.

3. Detergensgemische nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als hydrophobe Strukturbrecher Stoffe der Formel (III) enthalten, in der  $R_4$  für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht.

4. Detergensgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die hydrophoben Strukturbrecher in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Gemische - enthalten.

## EP 0 720 644 B1

5. Detergensgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als polymere Verfestigungsmittel Polyethylenglykolether mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 12000 bis 100000 enthalten.
- 5 6. Detergensgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die polymeren Verfestigungsmittel in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die hydrophoben Strukturbrecher - enthalten.
7. Verfahren zur Herstellung von Detergensgemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten der Formeln (I) und (II) mit den hydrophoben Strukturbrechern (III) getränkt werden.
- 10 8. Verwendung von Detergensgemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln durch Vermischung mit weiteren pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffen und vorzugsweise nachfolgende mechanische Verfestigung.
- 15 9. Verwendung von Detergensgemischen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophober Strukturbrecher c) ein nicht-ethoxylierter Alkohol mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen verwendet wird und der Anteil an C<sub>18</sub>-Alkohol 3 Gew.-%, bezogen auf die Detergensmischung aus a), b) und c) nicht überschreitet.
- 20 10. Verwendung von Detergensgemischen gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß Detergensgemische verwendet werden, welche Alkylsulfate mit C-Kettenzahlen unterhalb von 12 nicht in Mengen oberhalb von 20 Gew.-% und vorzugsweise nicht in Mengen oberhalb von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der insgesamt vorhandenen Alk(en)ylsulfate, enthalten.
- 25 11. Verwendung von Detergensgemischen nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Detergensgemische verwendet werden, welche Alk(en)ylsulfate, vorzugsweise Alkylsulfate mit C-Kettenzahlen oberhalb von 18 nicht in Mengen oberhalb von 20 Gew.-% und vorzugsweise nicht in Mengen oberhalb von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der insgesamt vorhandenen Alk(en)ylsulfate, enthalten.
- 30 12. Verwendung von Detergensgemischen nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Detergensgemische verwendet werden, welche Alkylsulfat-Mischungen mit maximal 5 Gew.-% Alkylsulfaten mit C-Kettenzahlen unterhalb von 12 enthalten und vorzugsweise frei von diesen sind.
- 35 13. Verwendung von Detergensgemischen nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Detergensgemische verwendet werden, welche Alk(en)ylsulfat-Mischungen mit maximal 5 Gew.-% Alk(en)ylsulfaten mit C-Kettenzahlen oberhalb von 18 enthalten und vorzugsweise frei sind von diesen.
- 40 14. Verwendung von Detergensgemischen nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Detergensgemische verwendet werden, welche technisch hergestellte Alk(en)ylsulfat-Mischungen enthalten, die nicht mehr als 4,5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-% und insbesondere weniger als 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die technisch hergestellte Alk(en)ylsulfat-Mischung, an unsulfierten Anteilen enthalten.
- 45 15. Verwendung von Detergensgemischen nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Detergensgemische verwendet werden, welche nicht mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Detergensmischung, C<sub>18</sub>-Alkohole enthalten.
- 50 16. Verwendung von Detergensgemischen nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Detergensgemische verwendet werden, welche Alkohole mit C-Kettenzahlen oberhalb von 15 nicht in Mengen von mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht in Mengen von mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht in Mengen von mehr als 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Detergensmischung, aufweisen.
- 55 17. Verwendung von Detergensgemischen nach einem der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Detergensgemische verwendet werden, welche zusätzlich zu den gegebenenfalls bereits durch die technische Herstellung vorhandenen unsulfierten Anteilen 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Detergensmischung, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% lineare Alkohole mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen und insbesondere 2 bis 12 Gew.-% Fettalkohole mit 12 und/oder 14 Kohlenstoffatomen enthalten.
18. Extrudiertes Wasch- oder Reinigungsmittel, welche im wesentlichen wasserfreie Detergensgemische beinhalten, die a) Alkyl- und/ oder Alkenylsulfate der Formel (I), in der R<sub>1</sub> für einen linearen oder

## EP 0 720 644 B1



5 verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, b) Alkyl- und/ oder Alkenylsulfate der Formel (II), in der  $R_2$  für einen linearen



10 oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und X wie oben bedeutet, und c) hydrophobe Strukturbrecher der Formel (III), in der  $R_4$  für einen linearen oder



15 verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 5 steht, aufweist, mit der Maßgabe, daß sie die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 70:30 enthalten als hydrophober Strukturbrecher c) ein nicht-ethoxylierter Alkohol mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird und der Anteil an  $C_{18}$ -Alkohol 3 Gew.-%, bezogen auf die Detergengemischung, nicht überschreitet.

- 20  
25 **19.** Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate mit hoher Dichte, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch, welches ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel enthält, unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten werden, dadurch gekennzeichnet, daß Detergengemische, enthaltend a) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (I), in der  $R_1$



30 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, b) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (II), in der



35  
40  $R_2$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und X wie oben bedeutet, und c) hydrophobe Strukturbrecher der Formel (III), in der  $R_4$  für



45 einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für 0 steht, eingesetzt werden, mit den Maßgaben, daß das Detergengemisch im wesentlichen wasserfrei ist, die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 70:30 enthält und der Anteil an  $C_{18}$ -Alkohol 3 Gew.-%, bezogen auf die Detergengemischung, nicht überschreitet.

- 50 **20.** Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Extrudate mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden.

### Claims

- 55 **1.** Detergent mixtures containing

a) alkyl and/or alkenyl sulfates corresponding to formula (I):

## EP 0 720 644 B1



5 in which  $R_1$  is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical containing 16 to 18 carbon atoms and X is an alkali metal or alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium, b) alkyl and/or alkenyl sulfates corresponding to formula (I):



10 in which  $R_2$  is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical containing 12 to 14 carbon atoms and X is an alkali metal or alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium,

15 characterized in that the detergent mixture is substantially water-free and contains components a) and b) in a ratio by weight of 90:10 to 70:30 and c) hydrophobic structure breakers corresponding to formula (III):



20 in which  $R_4$  is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical containing 12 to 18 carbon atoms and n is 0 or a number of 1 to 5.

- 25 **2.** Detergent mixtures as claimed in claim 1, characterized in that components a) and b) are present in a ratio by weight of 90:10 to 80:20 and the total unsulfonated content of components a) and b) is less than 4.5% by weight, preferably less than 3% by weight and more preferably less than 2% by weight, based on the industrially produced alk(en)yl sulfate mixture.
- 30 **3.** Detergent mixtures as claimed in claim 1 or 2, characterized in that they contain compounds corresponding to formula (III), in which  $R_4$  is a linear alkyl radical containing 12 to 18 carbon atoms and n is 0 or a number of 1 to 3, as hydrophobic structure breakers.
- 35 **4.** Detergent mixtures as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that they contain the hydrophobic structure breakers in quantities of 1 to 50% by weight, based on the mixtures.
- 5.** Detergent mixtures as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that they contain polyethylene glycol ethers with an average molecular weight of 12,000 to 100,000 as polymeric compacting agents.
- 40 **6.** Detergent mixtures as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that they contain the polymeric compacting agents in quantities of 1 to 5% by weight, based on the hydrophobic structure breakers.
- 7.** A process for the production of the detergent mixtures claimed in any of claims 1 to 6, in which mixtures of alkyl and/or alkenyl sulfates corresponding to formulae (I) and (II) are impregnated with the hydrophobic structure breakers (formula III).
- 45 **8.** The use of the detergent mixtures claimed in any of claims 1 to 6 for the production of solid detergents or cleaning formulations by mixing with other powder-form ingredients of detergents or cleaning formulations and, preferably, subsequent mechanical compacting.
- 50 **9.** The use of detergent mixtures as claimed in claim 8, characterized in that a non-ethoxylated alcohol containing 12 to 18 carbon atoms is used as the hydrophobic structure breaker c) and the percentage content of  $C_{18}$  alcohol does not exceed 3% by weight, based on the detergent mixture of a), b) and c).
- 55 **10.** The use of detergent mixtures as claimed in claim 8 or 9, characterized in that the detergent mixtures used contain alkyl sulfates with less than 12 carbon atoms in quantities of not more than 20% by weight and preferably in quantities of not more than 10% by weight, based on the sum total of alk(en)yl sulfates present.



11. The use of detergent mixtures as claimed in any of claims 8 to 10, characterized in that the detergent mixtures used contain alk(en)yl sulfates, preferably alkyl sulfates, with more than 18 carbon atoms in quantities of no more than 20% by weight and preferably in quantities of no more than 10% by weight, based on the sum total of alk(en)yl sulfates present.

12. The use of detergent mixtures as claimed in any of claims 8 to 11, characterized in that the detergent mixtures used contain alkyl sulfate mixtures containing at most 5% by weight of alkyl sulfates with less than 12 carbon atoms, the alkyl sulfate mixtures preferably being free from such alkyl sulfates.

13. The use of detergent mixtures as claimed in any of claims 8 to 12, characterized in that the detergent mixtures used contain alk(en)yl sulfate mixtures containing at most 5% by weight of alk(en)yl sulfates with more than 18 carbon atoms, the alk(en)yl sulfate mixtures preferably being free from such alk(en)yl sulfates.

14. The use of detergent mixtures as claimed in any of claims 8 to 13, characterized in that the detergent mixtures used contain industrially produced alk(en)yl sulfate mixtures which contain no more than 4.5% by weight, preferably less than 3% by weight and more preferably less than 2% by weight, based on the industrially produced alk(en)yl sulfate mixture, of unsulfonated components.

15. The use of detergent mixtures as claimed in any of claims 8 to 14, characterized in that the detergent mixtures used contain no more than 2% by weight and preferably no more than 1.5% by weight, based on the detergent mixture, of C<sub>18</sub> alcohols.

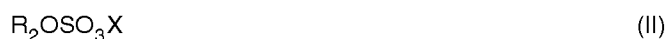
16. The use of detergent mixtures as claimed in any of claims 8 to 15, characterized in that the detergent mixtures used contain alcohols with more than 15 carbon atoms in quantities of no more than 10% by weight, preferably in quantities of no more than 5% by weight and, more preferably, in quantities of no more than 3% by weight, based on the detergent mixture.

17. The use of detergent mixtures as claimed in any of claims 8 to 16, characterized in that the detergent mixtures used contain 1 to 20% by weight, based on the detergent mixture, and preferably 2 to 15% by weight of linear alcohols containing up to 14 carbon atoms and, more particularly, 2 to 12% by weight of fatty alcohols containing 12 and/or 14 carbon atoms in addition to any unsulfonated components already present from the industrial production process.

18. An extruded detergent or cleaning formulation containing substantially water-free detergent mixtures which contain a) alkyl and/or alkenyl sulfates corresponding to formula (I):



in which R<sub>1</sub> is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical containing 16 to 18 carbon atoms and X is an alkali metal or alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium, b) alkyl and/or alkenyl sulfates corresponding to formula (II):



in which R<sub>2</sub> is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical containing 12 to 14 carbon atoms and X is as defined above, and c) hydrophobic structure breakers corresponding to formula (III):



in which R<sub>4</sub> is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical containing 12 to 18 carbon atoms and n is 0 or a number of 1 to 5, with the proviso that they contain components a) and b) in a ratio by weight of 90:10 to 70:30, the hydrophobic structure breaker c) being a non-ethoxylated alcohol containing 12 to 18 carbon atoms and the percentage content of C<sub>18</sub> alcohol not exceeding 3% by weight, based on the detergent mixture.

19. A process for the production of high-density washing- or cleaning-active extrudates in which a solid free-flowing compound containing a plasticizer and/or lubricant is extruded under pressure to form strands and, after leaving the multiple-bore extrusion die, the strands are cut to the predetermined granule size by means of a cutting unit, characterized in that detergent mixtures containing a) alkyl and/or alkenyl sulfates corresponding to formula (I):



in which  $R_1$  is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical containing 16 to 18 carbon atoms and X is an alkali metal or alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium, b) alkyl and/or alkenyl sulfates corresponding to formula (II):



in which  $R_2$  is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical containing 12 to 14 carbon atoms and X is as defined above, and c) hydrophobic structure breakers corresponding to formula (III):



in which  $R_4$  is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical containing 12 to 18 carbon atoms and n is 0, with the proviso that the detergent mixture is substantially water-free, components a) and b) are used in a ratio by weight of 90:10 to 70:30 and the percentage content of  $C_{18}$  alcohol is 3% by weight, based on the detergent mixture.

20. A process as claimed in claim 19, characterized in that the extrudates produced are blended with other ingredients of detergents or cleaning formulations.

## Revendications

1. Mélange de détergents renfermant :

a) des alkyl et/ou alkénylsulfates de formule



dans laquelle  $R_1$  représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant de 16 à 18 atomes de carbone et X représente un métal alcalin ou alcalinoterreux, un ammonium, un alkylammonium, un alkanolammonium ou un glucammonium,

b) des alkyl et/ou alkenylsulfates de formule (II),



dans laquelle  $R_2$  représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié, ayant de 12 à 14 atomes de carbone et X représente un métal alcalin ou alcalino-terreux, un ammonium, un alkylammonium, un alkanolammonium ou un glucammonium,

caractérisé en ce que

le mélange de détergents est essentiellement anhydre et renferme les composants a) et b) dans un rapport pondéral de 90:10 à 70:30 ainsi que,

c) un agent de rupture de la structure hydrophobe de formule (III)



## EP 0 720 644 B1

dans laquelle  $R_4$  représente un radical alkyl et/ou alkényle linéaire ou ramifié ayant de 12 à 18 atomes de carbone et n représente 0 ou des nombres allant de 1 à 5.

2. Mélange de détergents selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composants a) et b) sont contenus dans un rapport pondéral de 90:10 à 80:20, et que les fractions non sulfatées dans les composants a) et b) dans l'ensemble représentent moins de 4,5 % en poids, de préférence moins de 3 % en poids et en particulier moins de 2 % en poids, à chaque fois rapporté au mélange d'alk(en)ylsulfates produit industriellement.
3. Mélanges de détergents selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'ils renferment comme agent de rupture de la structure hydrophobe, des substances de formule (III) dans laquelle  $R_4$  représente un radical alkyle linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone et n représente 0 ou des nombres allant de 1 à 3.
4. Mélanges de détergents selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils renferment les agents de rupture de la structure hydrophobes en quantités allant de 1 à 50 % en poids, rapporté aux mélanges.
5. Mélanges de détergents selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils renferment comme agent de solidification polymère, un éther de polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen dans la zone de 12000 à 100.000.
6. Mélanges de détergents selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils renferment les agents de solidification polymères en quantités allant de 1 à 5 % en poids, rapporté aux agents de rupture de la structure hydrophobes.
7. Procédé de préparation de mélanges de détergents conformément à l'une des revendications 1 à 6, dans lequel des mélanges d'alkyl et/ou d'alkénylsulfates de formules (I) et (II) sont imprégnés d'agents de rupture de la structure (III) hydrophobes.
8. Utilisation des mélanges de détergents conformément à l'une des revendications 1 à 6, en vue de la fabrication d'agents de lavage ou de nettoyage par mélange avec des ingrédients supplémentaires pulvérulents de produits de lavage ou de nettoyage et de préférence solidification mécanique subséquente.
9. Utilisation de mélanges de détergents conformément à la revendication 8, caractérisée en ce que comme agent de rupture de la structure c) hydrophobe on utilise un alcool non éthoxylé ayant de 12 à 18 atomes de carbone et en ce que la quantité d'alcool en  $C_{18}$  ne dépasse pas 3 % en poids, rapporté au mélange de détergents à base de a), de b) et de c).
10. Utilisation des mélanges de détergents conformément aux revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que les mélanges de détergents sont utilisés qui renferment des alkylsulfates ayant des nombres d'atomes de carbone dans la chaîne en dessous de 12, en quantités qui ne sont pas en dessous de 20 % en poids, et de préférence en quantités qui ne sont pas au-dessus de 10 % en poids, à chaque fois rapporté à la somme des alk(en)ylsulfates présents au total.
11. Utilisation des mélanges de détergents selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise des mélanges de détergents qui renferment des alk(en)ylsulfates, de préférence des alkylsulfates ayant un nombre d'atomes de carbone dans la chaîne au-dessus de 18, en quantités qui ne sont pas au-dessus de 20 % en poids et de préférence en quantités qui ne sont pas au-dessus de 10% en poids, à chaque fois rapporté à la somme des alk(en)ylsulfates présents au total.

## EP 0 720 644 B1

12. Utilisation de mélanges de détergents selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisée en ce qu'  
on utilise des mélanges de détergents qui renferment des mélanges d'alkylsulfates avec une quantité maximale de 5 % en poids d'alkylsulfates avec des nombres d'atomes de carbone dans la chaîne en dessous de 12, et qui sont de préférence dépourvus de ceux-ci.
13. Utilisation de mélanges de détergents selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisée en ce qu'  
on utilise des mélanges de détergents qui renferment des mélanges d'alk(en)ylsulfates ayant au maximum 5 % en poids d'alk(en)ylsulfates avec des nombres d'atomes de carbone dans la chaîne au-dessus de 18 et de préférence qui sont dépourvus de ceux-ci.
14. Utilisation de mélanges de détergents selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisée en ce qu'  
on utilise des mélanges de détergents qui renferment des mélanges d'alk(en)ylsulfates produits industriellement qui ne renferment compte tenu des quantités des fractions non sulfatées pas plus de 4,5 % en poids, de préférence moins de 3 % en poids et en particulier moins de 2 % en poids, à chaque fois rapporté au mélange d'alk(en)ylsulfates produit industriellement.
15. Utilisation de mélanges de détergents selon l'une des revendications 8 à 14, caractérisée en ce qu'  
on utilise des mélanges de détergents qui ne renferment pas plus de 2 % en poids, de préférence pas plus de 1,5 % en poids, rapporté au mélange de détergents, d'alcools en C<sub>18</sub>.
16. Utilisation de mélanges de détergents selon l'une des revendications 8 à 15, caractérisée en ce qu'  
on utilise des mélanges de détergents qui possèdent des alcools ayant des nombres d'atomes de carbone au-dessus de 15 en quantités qui ne sont pas supérieures à 10 % en poids, de préférence en quantités qui ne sont pas supérieures à 5 % en poids, et en particulier qui ne sont pas supérieures à 3 % en poids, à chaque fois rapporté au mélange de détergents.
17. Utilisation de mélanges de détergents selon l'une des revendications 8 à 16, caractérisée en ce qu'  
on utilise des mélanges de détergents qui contiennent en supplément aux fractions non sulfatées déjà présentes le cas échéant à cause de fabrication industrielle, de 1 à 20 % en poids rapporté au mélange de détergents, de préférence de 2 à 15 % en poids d'alcools linéaires ayant jusqu'à 14 atomes de carbone et en particulier de 2 à 12 % en poids d'alcools gras ayant 12 et/ou 14 atomes de carbone.
18. Produits de lavage ou de nettoyage extrudé qui renferment des mélanges de détergents essentiellement anhydres, qui possède,

a) des alkyl et/ou alkénylsulfates de formule (I)



dans laquelle R<sub>1</sub> représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant de 16 à 18 atomes de carbone et X représente un métal alcalin ou alcalino-terreux, un ammonium, un alkylammonium, un alkanolammonium ou un glucammonium,

b) des alkyl et/ou alkenylsulfates de formule (II),



dans laquelle R<sub>2</sub> représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié, ayant de 12 à 14 atomes de carbone et X a la signification comme ci-dessus,

et c) des agents de rupture de la structure hydrophobes de formule (III)

## EP 0 720 644 B1



5 dans laquelle  $R_4$  représente un radical alkyl et/ou alkényle linéaire ou ramifié ayant de 12 à 18 atomes de carbone et  $n$  représente 0 ou des nombres allant de 1 à 5, avec la réserve qu'ils renferment les composants a) et b) dans un rapport pondéral de 90:10 à 70:30, qu'on met en oeuvre comme agent de rupture de la structure c) hydrophobe un alcool non éthoxylé ayant de 12 à 18 atomes de carbone, et que la fraction d'alcool en  $C_{18}$  rapporté au mélange de détergents, ne dépasse pas 3 % en poids.

10 **19.** Procédé de fabrication d'extrudats actifs pour le lavage ou le nettoyage ayant une densité élevée, dans lequel un pré-mélange solide et apte au ruissellement qui contient un agent de plastification et/ou de glissement, est comprimé sous pression, sous forme de filament et dans lequel le filament est découpé après sortie d'une forme perforée à l'aide d'un dispositif de coupe, à la dimension de granulé prédéterminée, caractérisé en ce qu'

15 on met en oeuvre des mélanges de détergents qui contiennent :

a) des alkyl et/ou alkénylsulfates de formule (I)



20 dans laquelle  $R_1$  représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant de 16 à 18 atomes de carbone et  $X$  représente un métal alcalin ou alcalino-terreux, un ammonium, un alkylammonium, un alkanolammonium ou un glucammonium,

25 b) des alkyl et/ou alkenylsulfates de formule (II),



30 dans laquelle  $R_2$  représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié, ayant de 12 à 14 atomes de carbone et  $X$  a les significations comme ci-dessus, et c) des agents de rupture de la structure hydrophobes de formule (III)



35 dans laquelle  $R_4$  représente un radical alkyl et/ou alkényle linéaire ou ramifié ayant de 12 à 18 atomes de carbone et  $n$  représente 0,

40 en ce que le mélange de détergents est essentiellement anhydre, en ce qu'il renferme les composants a) et b) dans un rapport pondéral de 90:10 à 70:30, et en ce que la fraction d'alcool en  $C_{18}$ , ne dépasse pas 3 % en poids, rapporté au mélange de détergents.

45 **20.** Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que les extrudats produits sont fabriqués avec d'autres ingrédients de produits de lavage ou de nettoyage.