

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 853 118 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
15.07.1998 Patentblatt 1998/29

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 11/04**, C11D 11/00,  
C11D 3/08

(21) Anmeldenummer: 97122477.9

(22) Anmeldetag: 19.12.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder:  
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Beaujean, Hans-Josef, Dr.  
41539 Dormagen (DE)**  
• **Holderbaum, Thomas, Dr.  
40789 Monheim (DE)**

(30) Priorität: 13.01.1997 DE 19700775

(54) **Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate sowie aniontensidhaltige Wasch- und Reinigungsmittel, die diese Granulate in Mengen von mehr als 10 Gew.-% ihres Gewichts enthalten. Das Verfahren zur Herstellung der wasch- und reinigungsaktiven Tensidgranulate durch Granulierung einer aniontensidhaltigen Mischung, die durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium in einem Mischer hergestellt wird, wobei in dem Mischer ein Feststoff oder ein Feststoffmischung vorgelegt und die aniontensidhaltige Mischung zu diesem Feststoff oder der Feststoffmischung zugegeben wird, setzt in der im Mischer vorgelegten Feststoffmischung 0,5 bis 30 Gew.-% des Gewichts des entstehenden Granulats an einem oder mehreren feinteiligen, mit 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Silikats, beaufschlagten Silikaten ein, die vor der Beaufschlagung mit Tensid absolute Teilchengrößen unterhalb 100 µm aufweisen.

**EP 0 853 118 A1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate sowie aniontensidhaltige Wasch- und Reinigungsmittel, die diese Granulate enthalten..

Bei der Herstellung synthetischer Aniontenside werden diese oft in ihrer Säureform erhalten, die dann durch Neutralisation in die waschaktiven Salze überführt werden. Eine wäßrige Neutralisation hat dabei den Nachteil, daß die Mischungen entweder erst getrocknet werden müssen, bevor sie in feste Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden können, oder aber, daß die fertigen Wasch- und Reinigungsmittel zur Herstellung oder zum Aufrechterhalten der Rieselfähigkeit und Lagerstabilität getrocknet werden müssen. Eine Neutralisation mit festen Neutralisationsmitteln, beispielsweise Natriumcarbonat, führt häufig zu starker Wärmeentwicklung, die zu einer Verfärbung der Tenside oder zu einer Erweichung der Reaktionsmischung und damit zu Verbackungen und Verklebungen führen kann.

Zahlreiche Verfahrensvarianten sind entwickelt worden, um diese Nachteile zu vermeiden. So beschreibt die deutsche Patentanmeldung DE 22 03 552 (Colgate-Palmolive) ein Verfahren, bei dem die Aniontensäure zu einem Überschuß eines gepulverten Neutralisationsmittels gegeben wird und bei der anschließenden Granulierung in einem Mischer ein Gas durch die Mischung geblasen wird, das zumindest einen Teil des durch die Neutrlisation gebildeten Wassers aus der Reaktionszone transportiert.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 352 135 (Droguet) schlägt hingegen ein Verfahren vor, bei dem die Aniontenside in ihrer Säurform in einem Mischer mit einem alkalischen Feststoff, der im Überschuß vorliegt, neutralisiert werden, wobei der alkalische Feststoff in dem Mischer vorgelegt und das Aniontensid in Säureform langsam zugegeben wird. Während der Neutralisationsreaktion soll die Temperatur 55°C nicht überschreiten, was gegebenenfalls durch Kühlung des Reaktormantels erreicht werden muß.

Die internationale Patentanmeldung WO93/23520 (Henkel) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate durch Granulierung einer bis mindestens 20°C fließ- und pumpfähigen aniontensidhaltigen Mischung, die durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium in einem Mischer hergestellt wird, wobei in dem Mischer ein Feststoff oder ein Feststoffmischung vorgelegt und die aniontensidhaltige Mischung zu diesem Feststoff oder der Feststoffmischung zugegeben wird. In diesem Verfahren können zur Neutralisation sämtliche gängigen Neutralisationsmittel, unabhängig von ihrem Aggregatzustand eingesetzt werden.

Unabhängig vom Herstellungsverfahren ist es ein ständiges Bedürfnis, Waschmittelzusammensetzungen zu erhalten, die sich einerseits durch ein hohes Schüttgewicht, andererseits aber durch eine gute Löslichkeit auszeichnen. Die nach den vorstehend genannten Verfahren liefern Granulate, die diese Forderung nicht immer voll erfüllen.

Der Einsatz von Natriumsilikaten als teilchenförmige, wasserlösliche anorganische Alkalikomponente ist im Stand der Technik zur Verhinderung der Korrosion an den Metallteilen von Waschmaschinen und dem schnellen Entfernen schwermetallhaltiger Spuren aus dem Wasser und den Verschmutzungen, die sonst die Bleichmittel destabilisieren würden, lange bekannt. EP 639 639 (Procter & Gamble) beispielsweise offenbart den Einsatz eines speziellen Percarbonats, das die Einarbeitung von Silikaten einer Teilchengröße unterhalb von 425 µm in granulare Wasch- und Reinigungsmittel erlaubt.

Es wurde nun gefunden, daß der Einsatz von feinstgemahlene und mit Tensid beaufschlagten Silikaten mit Teilchengrößen deutlich unter 100 µm im Granulationsschritt bei der Herstellung von aniontensidhaltigen Waschmitteln zu Formulierungen führt, die sich durch eine herausragende Kaltwasserlöslichkeit, Einspülbarkeit und Reinigungswirkung, insbesondere für Fettverschmutzungen, auszeichnen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate durch Granulierung einer aniontensidhaltigen Mischung, die durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium in einem Mischer hergestellt wird, wobei in dem Mischer ein Feststoff oder ein Feststoffmischung vorgelegt und die aniontensidhaltige Mischung zu diesem Feststoff oder der Feststoffmischung zugegeben wird, dadurch gekennzeichnet, daß die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung 0,5 bis 30 Gew.-% des Gewichts des entstehenden Granulats an einem oder mehreren feinteiligen, mit 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Silikats, beaufschlagten Silikaten enthält, die vor der Beaufschlagung mit Tensid absolute Teilchengrößen unterhalb 100 µm aufweisen.

Zur Ausführung des Granulationsschrittes im erfindungsgemäßen Verfahren sind die für Granulationszwecke üblichen Mischer einsetzbar. Geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich<sup>®</sup>-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), die Fukae<sup>®</sup> FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige<sup>®</sup> FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais<sup>®</sup>-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim). Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Mischer und Arbeitsbedingungen gewählt, die eine Einstellung der Granulierung auf die Erreichung von Schüttgewichten oberhalb

von 750 g/l gestatten.

Die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung enthält 0,5 bis 30 Gew.-% des Gewichts des entstehenden Granulats an einem oder mehreren feinteiligen, mit Tensid beaufschlagten Silikaten. Die erfindungsgemäß eingesetzten feinteiligen Silikate können dabei sowohl kristallin als auch amorph sein, wobei amorphe Silikate bevorzugt sind. Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2,3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 (Hoechst) beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x 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, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 (Henkel) beschrieben ist.

Einsetzbar sind vor allem amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 (Henkel) beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikaten Die Silikat-Compounds können dabei beispielsweise auch andere Gerüststoffsubstanzen in Mengen unter 10 Gew.-%, bezogen auf das Compound,

enthalten. Vorteilhaft eingesetzt werden Silikat/Soda/Niotensid-Compounds.

Die erfindungsgemäß im Granulationsschritt eingesetzten mit Tensid(en) beaufschlagten Silikate weisen vor der Beaufschlagung mit Tensid(en) eine absolute Teilchengröße von unter  $100 \mu\text{m}$  auf, wobei Silikate mit einer Teilchengröße unterhalb  $50 \mu\text{m}$  bevorzugt sind. Absolute Teilchengröße bedeutet hierbei, daß der Siebrückstand auf einem Sieb der angegebenen Maschenweite unter 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesiebten Gutes, beträgt. Insbesondere bevorzugt sind Silikate, deren  $d_{90}$ -Wert unter  $50 \mu\text{m}$  liegt, während sich der  $d_{50}$ -Wert unterhalb  $25 \mu\text{m}$  befindet. Die  $d_{xy}$ -Werte geben an, wieviel Prozent des gegebenen Silikats unter der angegebenen Korngröße liegen. Bevorzugt, aber nicht zwingend erforderlich, ist ein Schüttgewicht der eingesetzten Silikate oberhalb von 800 g/l.

Die Beaufschlagung des Silikats mit Tensid erfolgt in Mengen zwischen 3 und 30, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.-% Tensid, bezogen auf das Gewicht des Silikats. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das feinteilige Silikat nur mit 10 bis 12 Gew.-% seines Gewichts an Tensiden beaufschlagt, wobei ein Beaufschlagung mit 10 bis 12 Gew.-% seines Eigengewichts an Niotensid wiederum bevorzugt ist.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasch- und reinigungsaktiven Tensidgranulate besitzen einen Tensidgehalt oberhalb von 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Granulats. Das in das erfindungsgemäße Verfahren eingebrachte Tensid kann je nach eingesetzter Menge an Silikat und Tensid ganz oder teilweise auf das feinteilige Silikat aufgegeben sein. Hierbei soll das Silikat mit 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Tensid, bezogen auf das Gewicht des Silikats, beaufschlagt sein. Zusätzliche Mengen an Tensid können mit den anderen Bestandteilen des Granulats eingearbeitet werden, wobei die Tenside sowohl über die anionensidhaltige Mischung als auch über die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung in das Verfahren eingebracht werden können.

Zur Beaufschlagung der Silikate geeignete Tenside sind insbesondere Niotenside wie ethoxylierte Alkohole mit Kettenlängen zwischen 10 und 18 Kohlenstoffatomen und Ethoxylierungsgraden von 4 bis 26 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol. In Kombination mit diesen oder auch ohne sie einsetzbare Niotenside können aber auch ausgewählt sein aus der Gruppe der Alkylglykoside, alkoxylierten Fettsäurealkylester, Aminoxide, Fettsäurealkanolamine, Polyhydroxyfettsäureamide und weiterer nichtionischer oberflächenaktiver Verbindungen. Auch anionische, kationische oder amphotere Tenside oder Mischungen aus diesen mit oder ohne Niotensid können auf das Silikat aufgegeben werden. Bevorzugt wird das Silikat mit einer Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden beaufschlagt, wobei Alkylbenzolsulfonat/Niotensid-Gemische besonders bevorzugt sind.

In das Verfahren eingebrachte Tenside stammen - unabhängig davon, ob sie zur Beaufschlagung des Nio- tensids dienen, oder über die anionensidhaltige Mischung oder das im Mischer vorgelegte Feststoffge- misch in das Verfahren gelangen- aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren Tenside, wobei anionische und nichtionische Ten- side sowie Mischungen aus diesen bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise sol- che vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemis- che aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>- Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbin- dung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltri- oxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ - sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palm- kern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionenside sind sulfierte Fett- säureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Vereste- rung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fett- säureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprin- säure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stea- rinsäure oder Behensäure.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwe- felsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate wer- den die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole bei- spielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lau- ryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10-20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Ketten- länge, welche einen synthetischen, auf petrochemi- scher Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fett- chemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Inter- esse sind C<sub>16-18</sub>-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vor- teil sein, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Anionensiden und insbesonde- re mit solchen Anionensiden, die einen niedrigeren

Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Wasch- temperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, ein- zusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vor- zugsweise C<sub>12-18</sub>-Fettalkylsulfate bzw. Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Fettalkylsulfaten oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16-18</sub>-Fettalkylsulfaten und insbesondere C<sub>12-16</sub>- Fettalkylsulfaten mit C<sub>16-18</sub>-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylket- tenlänge von vorzugsweise C<sub>16</sub> bis C<sub>22</sub> eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C<sub>16</sub> bestehenden sulfierten Fettalko- holen und ungesättigten, überwiegend aus C<sub>18</sub> beste- henden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssi- gen Fettalkoholmischungen des Typs HD-OcenoI® (Handelsprodukt der Firma Henkel) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfa- ten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Weiterhin sind 2,3-Alkylsulfate, die bei- spielsweise durch Anlagerung von Schwefelsäure an  $\alpha$ - Olefine hergestellt werden können, geeignet.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder ver- zweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfo- succinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sul- fobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalko- holen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>- Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbe- sondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wie- derum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homolo- genverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vor- zugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen ins- besondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus

natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der 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 Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre 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<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-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 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)<sub>x</sub> 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 Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrie-

ben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

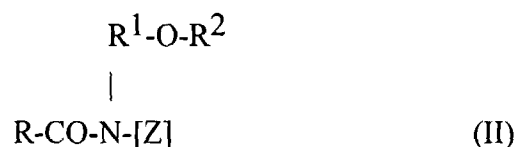
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> 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. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glu-

cose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Neben den erfindungsgemäß eingesetzten Silikaten können auch andere Builder- und Co-buildersubstanzen in den Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere Zeolithe, Citrate und polymere Polycarboxylate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>(R)</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes 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 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (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.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt wer-

den. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzyinkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trokenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen

Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

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 copolymeren Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren 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.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen 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. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 196 00 018.1.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung P 195 40 086.0 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentaumeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal,

Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Die Gerüststoffsubstanzen werden dem erfindungsgemäßen Verfahren dabei vorzugsweise über die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung zugeführt. Hierbei ist es insbesondere bevorzugt, daß die Feststoffmischung mehr als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, eines oder mehrerer Gerüststoffe enthält. Ein Gehalt der Feststoffmischung von zusätzlich mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, eines Polycarboxylats, ist besonders bevorzugt.

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 wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose 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 Polyethylenglykolyterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01222 können Alkalicarbonat auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder durch deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei möglich, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonat durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Schauminhibitoren, Salze der Citronensäure, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten. Diese Stoffe können sowohl über die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung als auch über die anionensidhaltige Mischung in das Verfahren eingebracht werden. Bevorzugt ist das Einbringen der Stoffe in das Verfahren über die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumper-

borattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Peroxy-Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n-bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfluktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf

gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Die in das Verfahren eingebrachten Bleichmittel können sowohl in den anionensidhaltigen Mischungen als auch in dem im Mischer vorgelegten Feststoffgemisch enthalten sein. Das Einbringen über die Feststoffmischung ist hierbei besonders bevorzugt, wobei die Feststoffmischung 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, an Peroxy-Bleichmittel enthält. Ein zusätzlicher Gehalt der Feststoffmischung von mindestens 0,5 Gew.-%, wiederum bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, eines Persäure-Bleichmittelvorläufers, ist hierbei besonders bevorzugt. Die eingesetzten Bleichmittel können

vorteilhafterweise mit einem Hüllmaterial beschichtet sein, wobei sämtliche gängigen Hüllmaterialien und Beschichtungsverfahren angewendet werden können. Ein Einsatz von Natriumpercarbonat als alleiniges Bleichmittel ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt.

Die wasch- und reinigungsaktiven Tensidgranulate, die durch das Verfahren hergestellt werden, enthalten vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% Tensid(e), 0,5 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer, feinteiliger, mit 3 bis 30, vorzugsweise mit 5 bis 20 Gew.-% Tensid, bezogen auf das Gewicht des Silikats, beaufschlagter Silikate sowie 1 bis 40 Gew.-% Peroxy-Bleichmittel, wobei sich die Mengenangaben, sofern nicht anders angegeben, auf das Mittel insgesamt beziehen. Das Schüttgewicht der Granulate liegt in bekannter Weise in Abhängigkeit des eingesetzten Mischers und Granulators und der Betriebsbedingungen des Mischers und Granulators im allgemeinen zwischen 600 und 1300 g/l, vorzugsweise zwischen 700 und 1100 g/l, wobei Werte oberhalb von 750 g/l besonders bevorzugt sind. Je nach Menge und Art der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten zusätzlichen Wirk- und Hilfsstoffe ist das wasch- und reinigungsaktive Tensidgranulat bereits per se als Wasch- und Reinigungsmittel verwendbar. Bevorzugt ist allerdings die Herstellung eines Tensidgranulats nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und die abschließende Konfektionierung zu einem Wasch- oder Reinigungsmittel durch Abmischung mit weiteren Hilfs- und Wirkstoffen. Hierbei ist die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte wasch- und reinigungsaktive Tensidgranulat in Mengen von mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das fertig konfektionierte Mittel, enthalten und Schüttgewichte oberhalb von 750 g/l aufweisen, bevorzugt.

### Beispiel

Durch Sprühtrocknung wurde ein feinteiliger Silikatträger aus 5 Gew.-% Natriumcarbonat, 76 Gew.-% Wasserglas und 19 Gew.-% Wasser hergestellt, der in einer Stiftmühle auf die Teilchengrößenverteilung  $d_{50}=23 \mu\text{m}$  und  $d_{90}=48 \mu\text{m}$  zerkleinert wurde. Dieser Träger wurde mit 10 Gew.-% seines Gewichts an Niotensid ( $C_{12-18}$ -Alkohol mit 7 EO) beaufschlagt. In einen Lödige-Mischer wurden die übrigen anionischen und nichtionischen Tenside, Builder und Zusatzstoffe gegeben und bei laufendem Mischwerk das mit Niotensid beaufschlagte Silikat zugegeben. Auf diese Weise erhielt man das erfindungsgemäße Mittel E1 der Zusammensetzung [Gew.-%] mit einem Schüttgewicht von 812 g/l

Seife	0,72
Na-Dodecylbenzolsulfonat	7,16
$C_8$ - $C_{18}$ -FAS	11,04
Talgalkohol 5 EO	0,17
$C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohol 7 EO	3,15

Natriumcarbonat	1,72
Zeolith A	18,72
Wasserglas	11,41
Sokalan CP5®	4,12
5 Tylose	0,24
opt. Aufheller	0,18
Phosphonat	0,49
NaOH, 50%	0,18
Natriumpercarbonat	18,40
10 TAED	7,00
Salze	1,55
Enzym	1,56
Parfüm	0,36
Schauminhibitor	3,64
15 Repelotex®	0,50
Wasser	Rest

**Sokalan CP5®** ist ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer der Firma BASF

**Repelotex®** ist ein Terephthalsäure-Ethylenglycol-Polyethylenglycolester der Firma Rhône-Poulenc.

Bei Einspültests in handelsüblichen Einspürrinnen und bei Löseversuchen im Handwaschtest wies das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Mittel deutlich bessere Ergebnisse auf als handelsübliche Universalwaschmittel ähnlicher Zusammensetzung, welche amorphe Silikate nicht in der erfindungsgemäßen Form enthielten.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate durch Granulierung einer anionensidhaltigen Mischung, die durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Anionenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium in einem Mischer hergestellt wird, wobei in dem Mischer ein Feststoff oder ein Feststoffmischung vorgelegt und die anionensidhaltige Mischung zu diesem Feststoff oder der Feststoffmischung zugegeben wird, dadurch gekennzeichnet, daß die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung 0,5 bis 30 Gew.-% des Gewichts des entstehenden Granulats an einem oder mehreren feinteiligen, mit 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Silikats, beaufschlagten Silikaten enthält, die vor der Beaufschlagung mit Tensid absolute Teilchengrößen unterhalb  $100 \mu\text{m}$  aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung auf die Erreichung von Schüttgewichten oberhalb 750 g/l eingestellt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Silikateilchen vor der Beaufschlagung mit Tensid einen  $d_{90}$ -Wert unterhalb von 50  $\mu\text{m}$  aufweisen und der  $d_{50}$ -Wert unter 25  $\mu\text{m}$  liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikat ein amorphes Silikat eingesetzt wird. 5
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikat ein Natriumsilikat verwendet wird, das ein molares  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1:2 bis 1:2,6 aufweist. 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Silikateilchen mit 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 12 Gew.-% Tensid, bezogen auf das Gewicht des Silikats, beaufschlagt wurden. 15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Silikateilchen mit 10 bis 12 Gew.-% eines Niotensides, bezogen auf das Gewicht des Silikats, beaufschlagt wurden. 20
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffmischung zusätzlich 1 bis 40 Gew.-% eines Peroxy-Bleichmittels, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, enthält. 25
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens 0,5 Gew.-% eines Persäure-Bleichmittelvorläufers, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, in der Feststoffmischung enthalten sind. 30
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als alleiniges Bleichmittel Natriumpercarbonat eingesetzt wird. 40
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung mehr als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, eines Gerüststoffs enthält. 45
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung zusätzlich mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, eines Polycarboxylats enthält. 50
13. Wasch- und reinigungsaktives Tensidgranulat, erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht oberhalb von 750 g/l aufweist. 55

14. Wasch- und reinigungsaktives Tensidgranulat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 5 Gew.-% Tensid(e), 0,5 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer, feinteiliger, mit 3 bis 30, vorzugsweise mit 5 bis 20 Gew.-% Tensid, bezogen auf das Gewicht des Silikats, beaufschlagter Silikate sowie 1 bis 40 Gew.-% Peroxy-Bleichmittel enthält, wobei sich die Mengenangaben, sofern nicht anders angegeben, auf das Mittel insgesamt beziehen.

15. Aniontensidhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend mehr als 10 Gew.-% eines wasch- und reinigungsaktiven Tensidgranulats nach Anspruch 13.

16. Aniontensidhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Schüttgewicht mehr als 750 g/l beträgt.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 12 2477

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 43 29 394 A (HENKEL KGAA) * Seite 2, Zeile 53 - Seite 4, Zeile 35 * ---	1,2,11, 13,15,16	C11D11/04 C11D11/00 C11D3/08
X	DE 44 46 363 A (HENKEL KGAA) * Seite 3, Zeile 8 - Seite 8, Zeile 16 *	13-16	
A	---	1,2,4-12	
X	DE 195 01 269 A (HENKEL KGAA) * Seite 3, Zeile 5 - Seite 8, Zeile 3 *	13-16	
A	---	1,2,4-12	
X	WO 93 04153 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY ) * Seite 3, Zeile 15 - Seite 11, Zeile 25 * * Seite 15, Zeile 24 - Seite 18, Zeile 15 *	13-16	
A	---	1,4-7,11	
P,X	DE 195 41 755 A (HENKEL KGAA) * Seite 3, Zeile 9 - Seite 7, Zeile 52 *	13-16	
P,X	DE 195 29 908 A (HENKEL KGAA) * Seite 2, Zeile 61 - Seite 8, Zeile 23 *	13-16	
P,A	---	1,2,4-12	
A	US 5 259 994 A (R. G. WELCH ET AL) * Spalte 2, Zeile 21 - Spalte 6, Zeile 18 *	1,11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>27.April 1998</b>	Prüfer <b>Doolan, G</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)