

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 888 450 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:

15.01.2003 Patentblatt 2003/03

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

24.05.2000 Patentblatt 2000/21

(21) Anmeldenummer: **97933648.4**

(22) Anmeldetag: **02.07.1997**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/06**, C11D 3/395,
C11D 11/00

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP97/03468

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/001531 (15.01.1998 Gazette 1998/02)

(54) **WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELADDITIV SOWIE EIN VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

ADDITIVE FOR A WASHING OR CLEANING AGENT AND METHOD FOR PRODUCING SAID ADDITIVE

ADDITIF POUR PRODUITS DE LAVAGE OU DE NETTOYAGE, ET PROCEDE DE FABRICATION ASSOCIE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **08.07.1996 DE 19627427**

09.08.1996 DE 19632284

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

07.01.1999 Patentblatt 1999/01

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:

- **SCHNEPP-HENTRICH, Kathrin**
D-40595 Düsseldorf (DE)
- **WICHE, Adolf**
D-40597 Düsseldorf (DE)

• **SCHUMACHER, Eric**

D-40764 Langenfeld (DE)

• **MARKIEFKA, Josef**

D-40595 Düsseldorf (DE)

• **LARSON, Bernd**

D-41812 Erkelenz (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 266 863

EP-A- 0 342 043

EP-A- 0 373 743

EP-A- 0 639 638

EP-A- 0 639 639

EP-B- 0 342 985

WO-A-92/06162

WO-A-94/01526

WO-A-94/03568

WO-A-95/04124

WO-A-97/16519

DE-A- 19 521 365

US-A- 4 486 327

US-A- 4 590 237

US-A- 4 997 590

US-A- 5 334 324

US-A- 5 516 447

US-A- 5 516 449

EP 0 888 450 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Wasch- oder Reinigungsmitteladditiv, welches insbesondere übliche Zumischkomponenten von modernen Wasch- oder Reinigungsmitteln enthält, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und die durch Zumischung dieser Additive erhältlichen Wasch- oder Reinigungsmittel. Insbesondere werden unter "modernen Wasch- oder Reinigungsmitteln" solche verstanden, die Schüttgewichte von mindestens 500 g/l aufweisen.

[0002] Granulare Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 500 g/l gehören heute zum gesicherten Stand des technischen Wissens. Die im Markt erhältlichen Produkte bestehen üblicherweise aus mindestens einem Compound oder mehreren Compounds, aus einem Basisgranulat oder mehreren Basisgranulaten und weiteren Zumischkomponenten, die entweder wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit oder ihrer Wasserempfindlichkeit oder wegen unerwünschter Interaktionen mit anderen Inhaltsstoffen nicht im Herstellungsprozeß der Basisgranulate eingesetzt werden können. Hierbei handelt es sich insbesondere um feste Inhaltsstoffe wie Bleichaktivatoren, sogenannte Soil repellents, Schauminhibitoren, aber auch Enzyme. Auch Aniontenside, welche sich beispielsweise nicht dazu eignen, in höheren Mengen in einem Slurry bei der Sprühtrocknung eingesetzt zu werden, sind bereits als Compounds beschrieben worden, die nachträglich anderen Compounds oder Basisgranulaten zugemischt wurden. Diese Feststoffe können feinteilig bis granular vorliegen. Üblicherweise unterscheiden sie sich aber in ihrem Gewicht, ihrer Kornform und/oder in ihrer Teilchengrößenverteilung sowohl untereinander als auch gegenüber dem Basisgranulat oder den Basisgranulaten. So haben die einzeln zugemischten Komponenten in der Regel ein deutlich geringeres Schüttgewicht als das Basisgranulat oder die Basisgranulate sowie nicht nur unterschiedliche Korngrößen, sondern auch unterschiedliche Kornformen sowie andere Oberflächeneigenschaften als die Basisgranulate. Die zugemischten Komponenten führen aus diesem Grund im allgemeinen zu einer Verringerung des Schüttgewichts des fertigen Produkts, verglichen mit dem Schüttgewicht des Basisgranulats bzw. der Basisgranulate. Diese (und andere Eigenschaften) verursachen das bekannte Problem der Entmischung, so daß - insbesondere nach Transport und Lagerung - eine ungleichmäßige Verteilung der Inhaltsstoffe im fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel erhalten wird, die dem fertigen Produkt nicht nur ein nachteiliges, da optisch ungleichmäßiges Aussehen verleiht, sondern auch in der Anwendung zu Nachteilen führen kann, da nicht mehr sichergestellt ist, daß die Verteilung der einzelnen Komponenten im Mittel homogen ist. Aus einer inhomogenen Verteilung im Mittel würde aber auch eine inhomogene Verteilung dieser Inhaltsstoffe im einzelnen Paket resultieren, so daß der Verbraucher bei Benutzung desselben Pakets unterschiedliche Zusammensetzungen anwenden würde, aus denen signifikant verschiedene Waschergebnisse resultieren können.

[0003] Ein weiteres Problem besteht in der homogenen Verteilung der festen Kleinkomponenten, also von denjenigen Inhaltsstoffen, die den Basisgranulaten nur in Mengen von etwa 0,1 bis 4 Gew.-% zugesetzt werden. In der großtechnischen Herstellung ist gerade die Zumischung und die homogene Verteilung dieser Kleinkomponenten im Gemisch verständlicherweise mit einem relativ hohen Fehler behaftet.

[0004] Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, granulare Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten von mindestens 500 g/l bereitzustellen, welche die obengenannten Nachteile nicht aufweisen.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein granulares Additiv mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, das für den Einsatz in granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit Schüttgewichten von mindestens 500 g/l geeignet ist, wobei dieses Additiv ein oder mehrere Aniontenside und mindestens einen weiteren Bestandteil enthält, der bei der Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln üblicherweise nachträglich zugemischt wird, mit der Maßgabe, daß das Additiv 20 bis 60 Gew.-% Aniontensid(e) sowie mindestens einen Bestandteil ausgewählt aus Bleichaktivator, Bleichkatalysator und vorkonfektioniertem Schauminhibitor enthält, wobei der vorkonfektionierte Schauminhibitor bevorzugt ist.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines granularen Additivs enthaltend 20 bis 60 Gew.-% Aniontensid(e) mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, das für den Einsatz in granularen Wascho oder Reinigungsmitteln mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l geeignet ist, wobei ein in Zusammensetzung, Korngröße und Kornform einheitliches Additiv durch Granulieren, Kompaktieren oder Extrudieren hergestellt wird und zur Herstellung des Additivs ein oder mehrere Aniontensid(e) und mindestens ein weiterer Bestandteil eingesetzt werden, der bei der Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln üblicherweise nachträglich zugemischt wird, mit der Maßgabe, daß neben dem oder den Aniontensid(en) mindestens ein Bestandteil ausgewählt aus Bleichaktivator, Bleichkatalysator und vorkonfektioniertem Schauminhibitor eingesetzt wird, zwingend jedoch mindestens ein Bestandteil in vorkonfektionierte Form in das Verfahren eingebracht wird.

[0007] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein granulares Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, welches übliche Inhaltsstoffe einschließlich Aniontenside und Schauminhibitoren sowie gegebenenfalls Bleichmittel, Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren enthält, wobei das Mittel aus mindestens 2 granularen Compounds besteht und das eine Compound ein Additiv ist, welches Aniontensid(e) und mindestens einen weiteren Bestandteil enthält, welcher üblicherweise bei der Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln nachträglich zugemischt wird, mit der Maßgabe, daß das Additiv 20 bis 60 Gew.-% Aniontensid(e) sowie mindestens einen Bestandteil ausgewählt aus Bleichaktivator, Bleichkatalysator und vorkonfektioniertem Schauminhibitor enthält.

[0008] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das erfindungsgemäße Additiv mindestens einen weiteren üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln enthaltenen Bestandteil auf. Insbesondere sind dabei Additive bevorzugt, welche Aniontensid(e), vorkonfektionierten Schauminhibitor sowie Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator enthalten.

[0009] Das erfindungsgemäße Additiv ist vorzugsweise nicht auf eine bestimmte Korngröße, Kornform und bestimmte Oberflächeneigenschaften sowie auf ein bestimmtes Schüttgewicht beschränkt, sondern läßt sich so herstellen, daß es ein in Schüttgewicht, Korngröße und Kornform dem Basisgranulat oder den Basisgranulaten angepaßtes (Zumisch-) Granulat darstellt. Um auf jeden Fall eine Entmischung zu verhindern, ist es ratsam, zusätzlich auch das Rieserverhalten des Additivs im wesentlichen an das Rieserverhalten des Basisgranulats oder der Basisgranulate anzupassen. Ein üblicher Test zur Messung des Rieserverhaltens besteht darin, daß jeweils 1 Liter der zu messenden Probe in einen an seiner Auslaufrichtung zunächst verschlossenen Pulvertrichter gefüllt und dann die Auslaufzeit der Proben im Vergleich zu trockenem Seesand gemessen wird. Die Auslaufzeit des trockenen Seesands nach Freigabe der Auslauföffnung (13 Sekunden) wird auf 100 % gesetzt. Das Rieserverhalten der zu untersuchenden Proben wird in %, bezogen auf 100 % (gemessen an Seesand) angegeben. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Rieserverhalten - bestimmt nach dem vorbeschriebenen Test - des Additivs so eingestellt, daß sich dieses nicht mehr als 20 %-Punkte, vorzugsweise nicht mehr als 10 %-Punkte von dem Rieserverhalten des Basisgranulats bzw. der Summe der Basisgranulate unterscheidet.

[0010] Das erfindungsgemäße Additiv enthält zumindest Aniontenside, vorzugsweise Alkylsulfate (weitere Beschreibung möglicher Tenside siehe unten im allgemeinen Beschreibungsteil), sowie vorzugsweise als üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln enthaltenen Bestandteil Schauminhibitoren in vorkonfektionierter fester Form; weitere mögliche Bestandteile sind neben den bevorzugten Bleichaktivatoren bzw. Bleichkatalysatoren auch Peroxybleichmittel, aber beispielsweise auch Enzyme und sogenannte Soil repellents.

[0011] Als Aniontenside, die in dem erfindungsgemäßen Additiv eingesetzt werden, kommen insbesondere Alk(en)ylsulfate einschließlich der 2,3-Alkylsulfate sowie Alkylbenzolsulfonate in Betracht (genauere Beschreibung siehe unten). Auch sie werden vorzugsweise in vorkonfektionierter, insbesondere in granularer Form eingesetzt, wobei Aniontensidcompounds mit Aktivsubstanzgehalten oberhalb von 60 Gew.-% besonders bevorzugt sind. Beispiele hierfür sind Alkylsulfat-Compounds mit 70 bis 90 Gew.-% (gegebenenfalls auch darüber) Aktivsubstanz, welche als sonstige Bestandteile Natriumsulfat und/oder Natriumcarbonat, unsulfurierte Anteile und Wasser enthalten und insbesondere in der Wirbelschicht hergestellt wurden. Dabei sind C-Kettenschnitte mit mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mit mindestens 95 Gew.-% C₁₂-C₁₈ von besonderem Interesse, welche mehr als 50 Gew.-% C₁₆-C₁₈ und mindestens 20 Gew.-% kleiner als C₁₆ aufweisen. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Additive an Aniontensiden, insbesondere in vorkonfektionierter Form beträgt 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 30 Gew.-%.

[0012] Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-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. Erfindungsgemäß werden die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, in vorkonfektionierter und fester Form eingesetzt, wobei diese vorzugsweise an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden sind. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Additive an festen Schauminhibitor-Compounds beträgt vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

[0013] Das Gewichtsverhältnis Aniontenside zu vorkonfektioniertem Schauminhibitor kann in den erfindungsgemäßen Additiven in einem breiten Rahmen variieren. Dabei ist es auch möglich, daß das Gewichtsverhältnis Aniontenside zu vorkonfektioniertem Schauminhibitor kleiner als 1 ist. In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weisen die Additive jedoch Aniontenside und vorkonfektionierte Schauminhibitoren in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 bis maximal 1:1, vorzugsweise von 4:1 bis 1,5:1 und insbesondere von 3,5:1 bis 2:1 auf. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Additive 30 bis 70 Gew.-% eines hochkonzentrierten Aniontensid-Compounds und 10 bis 30 Gew.-%, vorteilhafterweise 12 bis 25 Gew.-% eines vorkonfektionierten Schauminhibitors aufweisen.

[0014] Anstelle der Schauminhibitoren oder in Kombination mit diesen können die erfindungsgemäßen Additive auch Bleichaktivatoren bzw. Bleichkatalysatoren enthalten.

[0015] 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 O-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenethyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isono-

nanoyloxybenzolsulfonat (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 DE19616 693 und DE19616 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), Pentaacetylfructose, 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-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-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. In dem erfindungsgemäßen Additiv beträgt der Gehalt an Bleichaktivator, vorzugsweise an vorkonfektioniertem Bleichaktivator vorteilhafterweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 20 Gew.-%.

[0016] 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 DE195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, 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-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Kobalt-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-, Kobalt- 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. Ihr Gehalt in den erfindungsgemäßen Additiven kann beispielsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, betragen.

[0017] Insbesondere ist es bevorzugt, den Bleichaktivator ebenfalls in vorkonfektionierter Form in das Verfahren zur Herstellung des Additivs einzubringen. So kann der Bleichaktivator in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln, insbesondere Methylcellulosen und/oder Carboxymethylcellulosen, vor seinem Einsatz granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 70 Gew.-%, insbesondere von 90 bis 99 Gew.-% Bleichaktivator. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Additiv einen Bleichaktivator, der unter Waschbedingungen Peressigsäure bildet.

[0018] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Gewichtsverhältnis (bezogen auf Aktivsubstanzgehalte) an Aniontensiden zu Bleichaktivatoren sowie gegebenenfalls Bleichkatalysatoren 0,5:1 bis 2:1 und insbesondere 0,9:1 bis 1,5:1. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Additiv 30 bis 60 Gew.-% eines hochkonzentrierten Aniontensid-Compounds und 25 bis 40 Gew.-% eines ebenfalls hochkonzentrierten Bleichaktivator-Compounds.

[0019] Zu den weiteren möglichen Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Compounds zählen in erster Linie Soil repellents, aber auch Fließmittel, bekannte Substanzen, welche zur Löslichkeitsverbesserung beitragen, Farb- und Duftstoffe, gegebenenfalls auch Enzyme sowie Teile des Buildersystems, welche üblicherweise in Mengen bis zu maximal 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu maximal 8 Gew.-% und insbesondere in Mengen unterhalb von 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt werden.

[0020] Als sogenannte Soil repellents können Komponenten enthalten sein, 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, ge-

waschen 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 Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Additive derartige Soil repellents (gegebenenfalls in vorkonfektionierter Form), welche üblicherweise im fertigen Mittel in Mengen von 0,2 bis weniger als 5 Gew.-% eingesetzt werden, in Mengen von 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 2 bis 6 Gew.-%.

[0021] Als Fließmittel können zur Verbesserung des Rieserverhaltens je nach Erfordernis insbesondere die bekannten Kieselsäuren, Kieselsäure-Derivate, aber auch Aluminosilikate wie Zeolith A, X und/oder P eingesetzt werden. Vorzugsweise beträgt ihr Gehalt in den Additiven nicht mehr als 3 Gew.-%.

[0022] Als weitere Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Additive kommen vor allem organische Buildersubstanzen, insbesondere solche, welche nicht für die Sprühtrocknung geeignet sind, in Betracht. Vorteilhafterweise enthalten die Additive Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten 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 Trockenglucosesirupe 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 oder eine Aldehydfunktion 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 C6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0023] 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 DE-A-19 600 018.

[0024] Zusätzlich oder anstelle der genannten (Poly-)Saccharide können die Additive auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, enthalten. 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.-%.

[0025] 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.

[0026] 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 copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere 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.

[0027] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind; im letzteren Fall dienen sie als Granulierhilfsmittel (siehe unten).

[0028] 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.

[0029] Weitere bevorzugte Copolymere 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.

[0030] Der Gehalt an (co-)polymeren Polycarboxylaten in dem fertigen, gegebenenfalls getrockneten Additiv beträgt vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%. Falls gewünscht, kann der Gehalt an diesen organischen Cobuildern auch höher liegen. Mengen, die über diese 5 Gew.-% hinausgehen, werden aber vorteilhafterweise in fester Form und nicht über die Granulierflüssigkeit in das Additiv eingebracht. 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 DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0031] 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 Patentanmeldung 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.

[0032] Selbstverständlich können die Additive auch die beispielsweise in Form ihrer Natriumsalze ersetzbaren 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 enthalten. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0033] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0034] Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäßen Additive an organischen Buildersubstanzen 0,1 bis 15 Gew.-%.

[0035] Weitere Inhaltsstoffe sind vorzugsweise Phosphonate, die üblicherweise in fertigen Mitteln in Mengen von 0,1 bis normalerweise nicht mehr als 2,5 Gew.-% eingesetzt werden. Ihr Gehalt in den erfindungsgemäßen Additiven beträgt hingegen vorzugsweise mehr als 1 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 5 Gew.-%.

[0036] Falls gewünscht, können die Additive auch mit Farb- und Duftstoffen ausgerüstet werden, die dann jedoch üblicherweise in flüssiger Form aufgebracht werden.

[0037] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden.

[0038] Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* 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 bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0039] Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Falls Enzyme in den erfindungsgemäßen Additiven eingesetzt werden, beträgt der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 bis 20 Gew.-%.

[0040] Das Schüttgewicht der erfindungsgemäßen Additive liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen 550 und

1000 g/l. Insbesondere ist es bevorzugt, daß das Schüttgewicht des erfindungsgemäßen Additivs nicht mehr als ± 150 g/l, vorteilhafterweise nicht mehr als 100 g/l von dem Schüttgewicht des Basisgranulats oder der Basisgranulate abweicht.

[0041] Die Additive liegen üblicherweise in granularer Form vor. Die Teilchengrößenverteilung kann dabei - wie bei Granulaten üblich - ein breites Spektrum abdecken. Es hat sich jedoch gezeigt und dies ist ein besonderer Vorteil der Erfindung, daß die Teilchengrößenverteilung abhängig ist von der Art und der Menge der vorkonfektionierten Rohstoffe. Je gröber bereits die eingesetzten vorkonfektionierten Rohstoffe sind, desto mehr wird die Teilchengrößenverteilung in den höheren Bereich verschoben sein; der zumeist unerwünschte Feinkornanteil wird dementsprechend verringert. Auch das Spektrum der Teilchengrößenverteilung kann durch den Einsatz vorkonfektierter Inhaltsstoffe beeinflusst werden. Hierdurch kann nicht nur die Ästhetik des fertigen Mittels wesentlich verbessert werden; wenn das Spektrum der Teilchengröße der Additive dem Spektrum der Teilchengröße der Basisgranulate angepaßt wird, läßt sich dadurch auch die Entmischungstendenz im fertigen Mittel erheblich verringern.

[0042] Ein weiteres besonders bevorzugtes Ausführungsbeispiel besteht darin, daß die erfindungsgemäßen Additive zu höchstens 20 Flächen-%, insbesondere zu höchstens 10 Flächen-%, von der Kugelform abweichen, wobei die Abweichung mit der Methode der Schattenrißprojektion gemessen wird. Diese Meßmethode läßt sich beispielsweise mit dem "Teilchengrößenzählgerät 3" der Firma Zeiss durchführen. Die Abweichung von der Kugelform wird hier dadurch bestimmt, welcher prozentuale Anteil der Fläche außerhalb eines Kreises mit der gleichen Gesamtfläche wie das projizierte Bild des Granulates liegt.

[0043] In einer Ausführungsform der Erfindung enthält das Additiv Aniontensid(e), vorkonfektionierten Schauminhibitor und Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß außer den Schauminhibitoren auch die Aniontenside und Bleichaktivatoren bzw. Bleichkatalysatoren in vorkonfektierter, vorzugsweise granularer Form eingesetzt werden.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Additive dementsprechend Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator, Aniontenside, vorzugsweise Alk(en)ylsulfate einschließlich der 2,3-Alkylsulfate und/oder Alkylbenzolsulfonate (genauere Beschreibung siehe unten) sowie Schauminhibitoren, insbesondere jeweils in vorkonfektierter Form.

[0045] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Additiv alle üblicherweise in fester Form zu einem Basisgranulat oder mehreren Basisgranulaten zugemischten Komponenten, welche in Summe bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-% und insbesondere mindestens 10 Gew.-% des fertigen Wasch- oder Reinigungsmittels ausmachen.

[0046] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Additive Bleichaktivatoren sowie gegebenenfalls Bleichkatalysatoren, Aniontenside und Schauminhibitoren in Mengen von mindestens 50 Gew.-% (bezogen auf Aktivsubstanz). Insbesondere ist es bevorzugt, daß 70 bis 100 Gew.-% der erfindungsgemäßen Additive aus vorkonfektierter Formen dieser genannten Rohstoffe bestehen. Als "Füllmaterialien" können die weiteren üblicherweise zugemischten Bestandteile von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere soil repellents und Builder (einschließlich Alkalicarbonaten und Alkalisilikaten) sowie Enzyme, aber auch anorganische Salze wie Natriumsulfat dienen. Der Wassergehalt der Additive liegt vorzugsweise unter 10 Gew.-% und insbesondere unter 8 Gew.-%.

[0047] Dabei haben sich jedoch solche Ausführungsformen als besonders vorteilhaft erwiesen, welche keine Enzyme enthalten.

[0048] Unter Basisgranulaten werden derartige Compounds verstanden, die bereits für sich allein eingesetzt ein Waschmittel ausmachen und üblicherweise zumindest Tenside, Buildersubstanzen sowie gegebenenfalls Peroxybleichmittel enthalten. Diese Inhaltsstoffe müssen nicht in einem einzigen Basisgranulat enthalten sein, sondern können auch auf verschiedene Compounds verteilt vorliegen. Eine detaillierte Auflistung der vorzugsweise eingesetzten Inhaltsstoffe in den Basisgranulaten erfolgt später.

[0049] Vorzugsweise stellt man das erfindungsgemäße Additiv durch diskontinuierliches oder kontinuierliches Granulieren seiner Inhaltsstoffe her, wobei man letztere in einem Mischer/Granulator unter Zugabe einer geringen Menge an Granulierflüssigkeit zu einem gegebenenfalls feuchten Granulat verarbeitet, dieses - falls Kugelform bzw. Perlenform erwünscht sind - in einem Verrunder kompaktieren und verrunden kann und gegebenenfalls anschließend, insbesondere in einer Wirbelschicht, trocknet.

[0050] Als Mischer/Granulator können bekannte Apparate, zum Beispiel Granulatoren der Firma Gebrüder Lödige, Paderborn eingesetzt werden. Zum Kompaktieren und Verrunden geeignete Apparate sind ebenfalls bekannt. Ein Beispiel stellt der unter dem Namen "Marumerizer^(R)" bekannte Verrunder dar. Die Funktionsweise und der Aufbau dieses Apparats sind in der GB-PS 1 517 713 beschrieben. Auch bekannte Rondierteller bzw. Rondierscheiben können zum Verrunden verwendet werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung findet ein rotierender Wirbelschichtgranulator, wie er beispielsweise in Pietsch, "Size Enlargement by Agglomeration", John Wiley & Sons, 1990, S. 451 beschrieben wird, Anwendung.

[0051] Als Granulierhilfsmittel kann eine Vielzahl von Verbindungen eingesetzt werden. So können Verbindungen

aus der Klasse der wasserlöslichen Celluloseether, Stärke und Stärkeether verwendet werden. Bevorzugt ist hier Carboxymethylcellulose, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose. Als Granulierungsmittel können außerdem auch Zusatzstoffe wie oxidationsstabile Komplexbildner und Stabilisatoren für Perverbindungen und/oder weitere Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln zugemischt bzw. über die wässrige Granulierflüssigkeit eingebracht werden. Beispiele hierfür sind Salze von Polyphosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat und Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat, jeweils in Form des Natriumsalzes. Weitere bekannte und geeignete Zusätze in der Granulierflüssigkeit sind Talgalkoholsulfate und ethoxylierte Talgalkoholsulfate (mit bis zu 100 EO), Stärkephosphate, Seifen und bekannte Emulgierungsmittel.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Granulierungsmittel eine wässrige Lösung von (co-)polymeren Polycarboxylaten eingesetzt, wie sie bereits oben beschrieben wurden. Insbesondere haben sich Copolymere der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie biologisch abbaubare Polymere aus mehr als 2 Monomereinheiten als geeignet erwiesen.

[0053] Ebenso können auch wässrige Lösungen von insbesondere anorganischen Salzen, vorteilhafterweise wässrige Alkalisilikatlösungen, vorzugsweise Natriumsilikatlösungen, wobei Silikate mit einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von etwa 1:2 bis 1:3, insbesondere bis 1:2,6, eingesetzt werden. In der Tat haben sich wässrige Polymerlösungen der oben beschriebenen Art und wässrige Alkalisilikatlösungen als Granulierungsmittel besonders bewährt.

[0054] Vorteilhafterweise ist die Menge an wasserhaltigem Granulierungsmittel so bemessen, daß im Anschluß an die Granulierung keine Trocknung erforderlich ist. Wasserhaltige Granulierungsmittel werden in diesen Fällen insbesondere nicht in Mengen oberhalb 5 Gew.-% eingesetzt, wobei Mengen zwischen 0,1 und 2,5 Gew.-% besonders bevorzugt sind. Dabei sind die Mengenangaben bezogen auf die Gesamtmenge des gegebenenfalls feuchten und nicht getrockneten Granulats. Falls eine Trocknung nachgeschaltet wird, kann der Gehalt an wässriger Granulierflüssigkeit auch mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% zu granulierende Feststoffmischung, betragen. Es werden dann aber üblicherweise nicht mehr als 15 Gew.-% wässriger Granulierflüssigkeit eingesetzt, wobei Werte zwischen 8 und 12 Gew.-% besonders vorteilhaft sein können.

[0055] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Granulierung wasserfrei, also mit wasserfreien Granulierungsmitteln durchgeführt. Insbesondere geeignet sind die bei der Verarbeitungstemperatur flüssigen nichtionischen Tenside (detaillierte Auflistung siehe unten), vor allem ethoxylierte (Fett-)Alkohole mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 40 °C, aber auch Polyethylenglykole mit Molekulargewichten zwischen 200 und 100 000, wobei letztere vorteilhafterweise in Kombination mit Niotensiden oder in wässriger Lösung/Dispersion eingesetzt werden.

[0056] Zum Erreichen vorteilhafter Oberflächeneffekte, z. B. der Ausbildung einer besonders effektiven Sperrschicht gegen migrierendes Wasser und/oder einer Erhöhung des Weißgrades, können die oben genannten Zusatzstoffe, insbesondere eine wässrige Lösung eines Granulierungsmittels, oder andere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln beim Verrunden der feuchten Granulate gleichzeitig zugegeben, z. B. eingedüst werden. In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird aber in dieser Verfahrensstufe keine Flüssigkeit zugegeben. Die Oberfläche der Granulate kann außerdem mit feinteiligen bis staubförmigen Anteilen behandelt werden, wodurch das Rieselverhalten der Granulate weiter verbessert werden kann. Mittel für die Oberflächenbehandlung sind beispielsweise Aluminosilikate wie amorpher und/oder kristalliner Zeolith und/oder Calciumstearat und/oder Kieselsäuren.

[0057] Vorzugsweise siebt man - gegebenenfalls nach dem Trocknen - die Fein- und/oder Grobanteile ab und führt sie nach einem Zerkleinern der Grobanteile zur Granulierung zurück.

[0058] Durch das Vermischen von einem Basisgranulat oder mehreren Basisgranulaten gemäß obiger Definition mit dem erfindungsgemäßen Additiv wird ein Wasch- oder Reinigungsmittel erhalten, in dem die Zumischkomponenten gleichmäßig verteilt sind und gleichmäßig verteilt bleiben und das ein optisch gleichmäßiges Aussehen hat und außerdem auch ein erhöhtes Schüttgewicht aufweisen kann. Unter einem erhöhten Schüttgewicht wird hier verstanden, daß das Schüttgewicht des erfindungsgemäßen Mittels höher ist als das eines Mittels mit gleicher Zusammensetzung und gleichem(n) Basisgranulat(en), bei dem aber die Zumischkomponenten nicht in compoundierter Form zugegeben werden.

[0059] Die Basisgranulate enthalten insbesondere Tenside, vor allem Aniontenside, Niotenside, gegebenenfalls auch Kationtenside, Amphotenside und/oder zwitterionische Tenside, außerdem Buildersubstanzen, Peroxybleichmittel.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden 60 bis 90 Gew.-% eines Basisgranulats mit 10 bis 40 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Additivs aufbereitet, wobei es insbesondere bevorzugt ist, daß zu diesen beiden Komponenten nicht mehr als 10 Gew.-%, vorteilhafterweise weniger als 5 Gew.-% weitere Bestandteile, vor allem Enzyme, zugemischt werden. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei Ausführungsformen erwiesen, in denen die Basisgranulate in extrudierter Form vorliegen und ein Teil der Aniontenside gemäß der Lehre der deutschen Anmeldung DE-A-195 19 139 nun über die erfindungsgemäßen Additive zugemischt werden.

[0061] Es folgt nun eine Auflistung von Inhaltsstoffen der fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei diese Auflistung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

[0062] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt.

[0063] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

[0064] Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

[0065] Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0066] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit α -ständiger und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der α -sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen.

[0067] Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0068] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂-C₁₈-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten und insbesondere C₁₂-C₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol^(R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Eine bevorzugte Verwendung finden Gemische, in denen der Anteil der Alkylreste zu 15 bis 40 Gew.-% auf C₁₂, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C₁₄, zu 15 bis 25 Gew.-% auf C₁₆, zu 30 bis 60 Gew.-% auf C₁₈, und unter 1 Gew.-% auf C₁₀ verteilt sind.

[0069] Der Gehalt der Waschmittel an Alk(en)ylsulfaten insgesamt beträgt vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%.

[0070] Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN^(R) erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0071] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0072] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0073] Die anionischen Tenside 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.

[0074] 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 C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 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 (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0075] 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 Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0076] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, 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 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO.

[0077] 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.

[0078] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ 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. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0079] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen

linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0080] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

[0081] Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 195 03 061.3. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 195 13 391.9 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

[0082] Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und W095-A-/19955 beschrieben werden.

[0083] Als Buildersubstanzen, insbesondere anorganischer Natur, werden in den Basisgranulaten vorzugsweise Zeolithe und/oder Silikate, gegebenenfalls aber auch "und/oder" übliche Phosphate, vor allem Tripolyphosphate. Letztere führen vor allem schon in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, zu signifikanten Verbesserungen in der Waschleistung, wenn sie in Kombination mit Zeolith und/oder Silikaten eingesetzt werden.

[0084] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P werden Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) und Zeolith NaP (Handelsprodukt der Firma Degussa) 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 C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-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.

[0085] Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, 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 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 β- als auch δ-Natriumdisilikate Na₂Si₂O₅·yH₂O bevorzugt.

[0086] Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul Na₂O : SiO₂ 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 Röntgen reflexe 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 Sili-

kate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und überrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0087] Selbstverständlich können auch die bereits obengenannten organischen Buildersubstanzen - zumindest zum Teil - in den Basisgranulaten enthalten sein.

[0088] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0089] In Betracht kommende Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren wurden bereits oben ausführlich beschrieben.

[0090] 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 $Na_2O : SiO_2$ 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 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an normalem Natriumsilikat (Wasserglas) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

[0091] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes 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.

[0092] 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-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0093] Die Basisgranulate können nach jedem der bekannten Verfahren wie Sprühtrocknung, Granulierung, Kompaktierung (Walzenkompaktierung, Pelletierung, Extrusion) hergestellt werden. Ist ein sprühtrocknetes Basisgranulat vorhanden, dann wird dieses mit einem anderweitig hergestellten weiteren Basisgranulat, welches das Peroxybleichmittel enthält, vermischt. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel aber keine Basisgranulate, welche durch Sprühtrocknung hergestellt wurden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das Wasch- oder Reinigungsmittel aus einem Basisgranulat und einem zugemischten erfindungsgemäßen Additiv.

[0094] Zur Herstellung der Basisgranulate ist es auch möglich, die Granulierung in sogenannten Granulatoren durchzuführen, die aus Mischern mit in einem Gehäuse umlaufenden Mischwerkzeugen bestehen können, wobei jedoch auch andere technische Ausführungen von Granulatoren möglich und denkbar sind. Ein Verfahren dieser Art wird beispielsweise in der WO 93/23523 A1 beschrieben.

[0095] Schließlich können die Basisgranulate auch durch Extrusion eines Vorgemisches mit nachfolgender Formgebung hergestellt werden, wie es zum Beispiel in der WO-A-91/02047 näher ausgeführt ist.

[0096] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden daher nahezu kugelförmige Basisgranulate, insbesondere extrudierte Basisgranulate, mit nahezu kugelförmigen, verrundeten oder verrundend hergestellten Additiven zu einem schweren granularen Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten von vorzugsweise oberhalb 700 g/l vermischt.

Beispiele

[0097] Es wurden 2 Waschmittel mit derselben Zusammensetzung hergestellt, wobei in beiden Mitteln als Basisgranulat ein gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 486 592 hergestelltes Extrudat, enthaltend Anionenside,

geringe Mengen nichtionische Tenside, anorganische und organische Buildersubstanzen sowie Perboratmonohydrat, eingesetzt wurde.

[0098] Im (Vergleichs-)Beispiel 1 wurden zu 73,56 Gew.-% dieses Basisextrudats und 2 Gew.-% eines Enzymgranulats aus Protease, Lipase und Cellulase folgende Komponenten in der Aufbereitung zugemischt:

- a) 10,6 Gew.-% Granulat aus 75 Gew.-% der Natriumsalze von Kokosfettalkoholsulfat und Talgfettalkoholsulfat im Gewichtsverhältnis 1:1, 17 Gew.-% Natriumsulfat, 3 Gew.-% Natriumcarbonat, Rest unsulfurierte Anteile und Wasser; hergestellt durch Granulierung und gleichzeitige Trocknung in der Wirbelschicht,
- b) 7,82 Gew.-% Bleichaktivator-Granulat (TAED) verrundet,
- c) 4,26 Gew.-% Schauminhibitor-Granulat auf Basis Silikonöl und Paraffinöl,
- d) 0,63 Gew.-% Sokalan CP5® (Copolymeres der Firma BASF) und
- e) 1,13 Gew.-% Repelotex® SRP 4 (Handelsprodukt der Firma Rhöne-Poulenc).

[0099] Das (Vergleichs-)Mittel 1 wies ein Schüttgewicht von etwa 750 g/l auf. Die Siebanalyse (Siebe 0,8 mm und 0,4 mm) ergab, daß 74 Gew.-% auf dem Sieb 0,8 mm und 26 Gew.-% auf dem Sieb 0,4 mm lagen. Im eingesetzten Basisextrudat betrug die Fraktion auf dem 0,4 mm-Sieb nur 10 Gew.-%; durch die Aufmischung wurden diese feineren Anteile also mehr als verdoppelt!

[0100] Im erfindungsgemäßen Beispiel 2 wurde aus den zugemischten Bestandteilen a) bis e) in einem Mischer/Granulator ein Additiv hergestellt, wobei das Polymer nicht als Feststoff, sondern als Granulierflüssigkeit in Form einer 30 Gew.-%ige Lösung des Sokalan CP5® eingesetzt wurde. Das Additiv wurde anschließend getrocknet und wies nach dem Trocknen folgende Bestandteile und Eigenschaften auf:

- a) 43,41 Gew.-% Granulat aus 75 Gew.-% der Natriumsalze von Kokosfettalkoholsulfat und Talgfettalkoholsulfat im Gewichtsverhältnis 1:1, 17 Gew.-% Natriumsulfat, 3 Gew.-% Natriumcarbonat, Rest unsulfurierte Anteile und Wasser; hergestellt durch Granulierung und gleichzeitige Trocknung in der Wirbelschicht,
- b) 32 Gew.-% Bleichaktivator-Granulat (TAED), verrundet,
- c) 17,34 Gew.-% Schauminhibitor-Granulat auf Basis Silikonöl und Paraffinöl,
- d) 2,6 Gew.-% Sokalan CP5® (Copolymeres der Firma BASF) und
- e) 4,65 Gew.-% Repelotex® SRP 4 (Handelsprodukt der Firma Rhöne-Poulenc)

[0101] Wie im Vergleichsbeispiel 1 wurde nun das Additiv mit dem Basisgranulat vermischt.

[0102] Das erfindungsgemäße Mittel 2 wies nur eine vernachlässigbar geringe Erniedrigung des Schüttgewichts auf 740 g/l bis etwa 750 g/l auf. Die Siebanalyse (Siebe 0,8 mm und 0,4 mm) ergab, daß 85 Gew.-% auf dem Sieb 0,8 mm und lediglich 15 Gew.-% auf dem Sieb 0,4 mm lagen. Im eingesetzten Basisextrudat betrug die Fraktion auf dem 0,4 mm-Sieb wiederum 10 Gew.-%; durch die Granulierung wurden also die feineren Anteile gegenüber Mittel 1 vermindert, die Ästhetik des Produkts dementsprechend erheblich verbessert. Das erfindungsgemäße Mittel 2 wies außerdem einen höheren Weißgrad auf (gemessen nach Berger und nach Ganz) als das (Vergleichs-)Mittel 1. Überraschenderweise besaß das erfindungsgemäße Mittel 2 auch eine verbesserte Lösegeschwindigkeit nach 1,5 Minuten im Vergleich mit der Lösegeschwindigkeit des (Vergleichs-)Mittels 1.

[0103] Das erfindungsgemäße Mittel 2 zeigte außerdem eine wesentlich geringere Entmischung als das (Vergleichs-)Mittel 1. Dies wurde wie folgt untersucht: Jeweils 3 abgefüllte 1,5 kg-Pakete wurden mit Meßlöffeln geleert, wobei jede Probe 100 g betrug. Von den jeweils 15 Proben eines Pakets wurde jede dritte Probe auf Anionensidagehalt (AT), Perboratmonohydratgehalt (PBMH) und Bleichaktivatorgehalt (TAED) hin analysiert. Die erhaltenen Werte (angegeben jeweils in Gew.-%) zeigen eindeutig, daß durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Additivs eine wesentlich bessere Homogenität im Paket erreicht werden konnte.

	(Vergleichs-)Mittel 1			Mittel 2		
	AT	PBMH	TAED	AT	PBMH	TAED
Mittelwert der Pakete	14,5-15,2	10,0-11,7	7,1-7,8	14,5-15,1	10,4-11,2	7,1-7,6
minimaler Wert	11,4	7,3	5,4	14,1	10,1	6,8
maximaler Wert	16,9	13,0	8,9	15,9	10,8	8,0

Patentansprüche

- Granulares Additiv mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l für den Einsatz in granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit Schüttgewichten von mindestens 500 g/l, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder meh-

rere Aniontenside und mindestens einen weiteren Bestandteil enthält, der bei der Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln üblicherweise nachträglich zugemischt wird, mit der Maßgabe, daß das Additiv 20 bis 60 Gew.-% Aniontensid(e) sowie mindestens einen Bestandteil ausgewählt aus Bleichaktivator, Bleichkatalysator und vorkonfektioniertem Schauminhibitor enthält.

2. Additiv nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Aniontensid(e) und vorkonfektionierten Schauminhibitor sowie vorzugsweise zusätzlich Bleichaktivator enthält.
3. Additiv nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein in Schüttgewicht, Korngröße und Kornform dem Basisgranulat oder den Basisgranulaten angepaßtes (Zumisch-)Granulat darstellt.
4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sowohl den Schauminhibitor als auch die Aniontenside und die in der bevorzugten Ausführungsform ebenfalls vorhandenen Bleichaktivatoren in vorkonfektionierte Form enthält.
5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zu 70 bis 100 Gew.-% aus vorkonfektionierten Formen der Bestandteile Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator, Aniontenside und Schauminhibitoren besteht.
6. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein Schüttgewicht aufweist, welches nicht mehr als ± 150 g/l, vorteilhafterweise nicht mehr als ± 100 g/l abweicht von dem Schüttgewicht des Basisgranulats oder der Basisgranulate abweicht.
7. Additiv nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zu höchstens 20 Flächen%, insbesondere zu höchstens 10 Flächen-%, von der Kugelform abweicht.
8. Granulares Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, welches übliche Inhaltsstoffe einschließlich Aniontenside und Schauminhibitoren sowie gegebenenfalls Bleichmittel, Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel aus mindestens 2 granularen Compounds besteht, wobei das eine Compound ein Additiv ist enthaltend 20 bis 60 Gew.-% Aniontensid(e), und mindestens einen Bestandteil der bei der Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln üblicherweise nachträglich zugemischt wird, mit der Maßgabe, daß das Additiv neben dem oder den Aniontensid(en) mindestens einen Bestandteil ausgewählt aus Bleichaktivator, Bleichkatalysator und vorkonfektioniertem Schauminhibitor enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es keine sprühgetrockneten Basisgranulate enthält.
10. Mittel nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** 60 bis 90 Gew.-% eines Basisgranulats mit 10 bis 40 Gew.-% eines Additivs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 aufbereitet ist, wobei vorzugsweise zu diesen beiden Komponenten nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% weitere Bestandteile, vor allem Enzyme, zugemischt worden sind.
11. Verfahren zur Herstellung eines granularen Additivs mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l enthaltend 20 bis 60 Gew.-% Aniontensid(e) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, das für den Einsatz in granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l geeignet ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein in Zusammensetzung, Korngröße und Kornform einheitliches Additiv durch Granulieren, Kompaktieren oder Extrudieren hergestellt wird und zur Herstellung des Additivs ein oder mehrere Aniontensid(e) und mindestens ein weiterer Bestandteil eingesetzt werden, der bei der Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln üblicherweise nachträglich zugemischt wird, mit der Maßgabe, daß neben dem oder den Aniontensid(en) mindestens ein Bestandteil ausgewählt aus Bleichaktivator, Bleichkatalysator und vorkonfektioniertem Schauminhibitor eingesetzt wird, zwingend jedoch mindestens ein Bestandteil in vorkonfektionierte Form in das Verfahren eingebracht wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Additiv durch diskontinuierliches oder kontinuierliches Granulieren seiner Inhaltsstoffe hergestellt wird, wobei man letztere in einem Mischer/Granulator unter Zugabe einer geringen Menge an Granulierflüssigkeit zu einem gegebenenfalls feuchten Granulat verarbeitet, dieses - falls Kugelform bzw. Perlenform erwünscht sind - in einem Verrunder kompaktieren und verrunden kann und gegebenenfalls anschließend, insbesondere in einer Wirbelschicht, trocknet.
13. Verfahren zur Herstellung eines granularen Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10,

dadurch gekennzeichnet, daß nahezu kugelförmige Basisgranulate, insbesondere extrudierte Basisgranulate, mit nahezu kugelförmigen, verrundeten oder verrundend hergestellten Additiven zu einem schweren granularen Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten von vorzugsweise oberhalb 700 g/l vermischt werden.

5

Claims

1. A granular additive with a bulk density of at least 500 g/l for use in granular detergents or cleaners with bulk densities of at least 500 g/l, **characterized in that** it contains one or more anionic surfactants and at least one other ingredient which is normally added in a subsequent step in the production of detergents or cleaners, with the proviso that, the additive contains 20 to 60% by weight of anionic surfactant(s) and at least one ingredient selected from bleach activator, bleach catalyst and precompounded foam inhibitor.
2. An additive as claimed in claim 1, **characterized in that** it contains anionic surfactant(s) and precompounded foam inhibitor and preferably bleach activator.
3. An additive as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** it is in the form of granules (granular additive) adapted to the basic granules in their bulk density, granule size and granule shape.
4. An additive as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** it contains both the foam inhibitor and the anionic surfactants and the bleach activators also present in the preferred embodiment in precompounded form.
5. An additive as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** 70 to 100% by weight of the additive consists of precompounded forms of the ingredients bleach activator and/or bleach catalyst, anionic surfactants and foam inhibitors.
6. An additive as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** it has a bulk density which differs by no more than ∇ 150 g/l and advantageously by no more than ∇ 100 g/l from the bulk density of the basic granules.
7. An additive as claimed in claim 6, **characterized in that** at most 20% and, more particularly, at most 10% of its surface area is non-spherical.
8. A granular detergent or cleaner with a bulk density of at least 500 g/l which contains typical ingredients, including anionic surfactants and foam inhibitors and optionally bleaching agents, bleach activators and/or bleach catalysts, **characterized in that** the detergent/cleaner consists of at least two granular compounds, one compound being an additive which contains 20 to 60% by weight of anionic surfactant(s) and at least one ingredient which is normally added in a subsequent step in the production of detergents or cleaners, with the proviso that, besides the anionic surfactant (s), the additive contains at least one ingredient selected from bleach activator, bleach catalyst and precompounded foam inhibitor.
9. A detergent/cleaner as claimed in claim 8, **characterized in that** it does not contain any spray-dried basic granules.
10. A detergent/cleaner as claimed in claim 8 or 9, **characterized in that** 60 to 90% by weight of basic granules are blended with 10 to 40% by weight of the additive claimed in any of claims 1 to 7, preferably no more than 10% by weight and, in particular, no more than 5% by weight of other ingredients, above all enzymes, having been added to these two components.
11. A process for the production of the granular additive with a bulk density of at least 500 g/l which contains 20 to 60% by weight of anionic surfactant(s) claimed in any of claims 1 to 7 which is suitable for use in granular detergents with a bulk density of at least 500 g/l, **characterized in that** an additive of uniform composition, granule size and granule shape is produced by granulation, compacting or extrusion and **in that** the additive is produced using one or more anionic surfactant(s) and at least one another ingredient which is normally added in a subsequent step in the production of detergents or cleaners, with the proviso that at least one ingredient selected from bleach activator, bleach catalyst and precompounded foam inhibitor is used in addition to the anionic surfactant(s), at least one ingredient having to be introduced into the process in precompounded form.
12. A process as claimed in claim 11, **characterized in that** the additive is produced by discontinuous or continuous granulation of its ingredients, these ingredients being processed in a mixer/granulator in the presence of a small

quantity of granulation liquid to form optionally moist granules which, if spheres or beads are required, may be compacted and spheronized in a spheronizer and then optionally dried, more particularly in a fluidized bed.

13. A process for the production of the granular detergent or cleaner claimed in any of claims 8 to 10, **characterized in that** substantially spherical basic granules, more particularly extruded basic granules, are blended with substantially spherical, spheronized additives to form a heavy granular detergent or cleaner with bulk densities of preferably above 700 g/l.

Revendications

1. Additif granulaire présentant une densité en vrac d'au moins 500 g/l pour utilisation dans des produits de lavage ou de nettoyage granulaires présentant une densité en vrac d'au moins 500 g/l, **caractérisé en ce qu'il** renferme un ou plusieurs surfactifs anioniques et au moins un autre constituant, qui est additionné d'ordinaire par mélangeage postérieurement lors de la fabrication de produits de lavage ou de nettoyage, à condition que l'additif renferme 20 à 60% en poids de surfactifs anioniques et au moins un constituant sélectionné parmi un activateur de blanchiment, un catalyseur de blanchiment et un inhibiteur de mousse préconfectionné.

2. Additif selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** renferme le ou les surfactifs anioniques et un inhibiteur de mousse préconfectionné, ainsi que de préférence un activateur de blanchiment en plus.

3. Additif selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** constitue un produit de granulation pour adjonction par mélangeage, dont la densité en vrac, la grosseur et la forme des grains sont adaptées au granulé ou aux granulés de base.

4. Additif selon une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** renferme tant l'inhibiteur de mousse que les surfactifs anioniques et les activateurs de blanchiment présents dans la forme de réalisation préférée sous forme préconfectionnée.

5. Additif selon une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** est constitué à raison de 70 à 100 % en poids de formes préconfectionnées des constituants activateur de blanchiment et/ou catalyseur de blanchiment, surfactifs anioniques et inhibiteurs de mousse.

6. Additif selon une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** présente une densité en vrac, qui ne s'écarte pas de ± 150 g/l, avantageusement de ± 100 g/l, de celle du granulé ou des granulés de base.

7. Additif selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'il** ne s'écarte de la forme sphérique que de 20 % de la surface au maximum, en particulier de 10 % de la surface au maximum.

8. Produit de lavage ou de nettoyage granulaire présentant une densité en vrac d'au moins 500 g/l, qui renferme des constituants usuels, y compris des surfactifs anioniques et des inhibiteurs de mousse, ainsi que, le cas échéant, des agents de blanchiment, des activateurs de blanchiment et/ou des catalyseurs de blanchiment, **caractérisé en ce que** le produit étant constitué d'au moins 2 compounds granulaires, un des compounds étant un additif, qui renferme 20 à 60% en poids de surfactifs anioniques et au moins un autre constituant, qui est ajouté d'ordinaire par mélangeage postérieurement lors de la fabrication de produits de lavage ou de nettoyage, à condition que l'additif renferme outre le ou les surfactifs anioniques, au moins un constituant sélectionné parmi un activateur de blanchiment, un catalyseur de blanchiment et un inhibiteur de mousse préconfectionné.

9. Produit selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'il** ne renferme pas de granulés de base séchés par pulvérisation.

10. Produit selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce que** 60 à 90 % en poids d'un granulé de base sont préparés avec 10 à 40 % en poids d'un additif selon une des revendications 1 à 7, auquel cas il est préférable que ces deux composants n'aient pas été additionnés de plus de 10 % en poids, avantageusement de plus de 5 % en poids d'autres constituants, surtout des enzymes.

11. Procédé de production d'un additif granulaire, qui renferme 20 à 60% en poids de surfactifs anioniques présentant une densité en vrac d'au moins 500 g/l selon une des revendications 1 à 7, qui est approprié à l'utilisation dans

des produits de lavage ou de nettoyage granulaires présentant une densité en vrac d'au moins 500 g/l, **caractérisé en ce qu'un** additif uniforme en matière de composition, de grosseur et de forme de grain est produit par granulation, compactage ou extrusion, et un ou plusieurs surfactifs anioniques et au moins un autre constituant, qui est additionné d'ordinaire par mélangeage postérieurement lors de la fabrication de produit de lavage et de nettoyage, sont mis en oeuvre pour la production de l'additif, à condition qu'outre le ou les surfactifs anioniques, au moins un constituant sélectionné parmi un activateur de blanchiment, un catalyseur de blanchiment et un inhibiteur de mousse préconfectionné soit mis en oeuvre, au moins un constituant sous forme préconfectionnée devant impérativement être incorporé dans le procédé.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** l'additif est produit par granulation discontinue ou continue de ses constituants, en transformant ces damiers en un granulé, éventuellement humide, dans un mélangeur/granulateur, sous adjonction d'une faible proportion de liquide de granulation, on peut compacter et arrondir ledit granulé dans un arrondisseur, au cas où on souhaite une forme sphérique ou perlée, et on le sèche éventuellement à la suite, en particulier dans un lit fluidisé.

13. Procédé de production d'un produit de lavage ou de nettoyage granulaire selon une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** l'on mélange des granulés de base quasiment sphériques, en particulier des granulés de base extrudés, avec des additifs quasiment sphériques, arrondis ou fabriqués en les arrondissant, en un produit de lavage ou de nettoyage granulaire lourd présentant une densité en vrac de préférence supérieure à 700 g/l.