

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 918 087 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.05.1999 Patentblatt 1999/21

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/10**, C11D 7/12,
C11D 3/20, C11D 3/33,
C11D 7/26, C11D 17/06,
C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: 98121451.3

(22) Anmeldetag: 11.11.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY 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:
• **Lietzmann, Andreas
40231 Düsseldorf (DE)**
• **Schnepf-Hentrich, Kathrin, Dr.
40595 Düsseldorf (DE)**

(30) Priorität: 20.11.1997 DE 19751398

(54) Verfahren zur Herstellung eines Cobuilder-haltigen Additivs

(57) Es sollten Cobuilder-haltige Additive hergestellt werden, die für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln geeignet sind und welche als wesentliche Bestandteile Bicarbonate und organische Polycarbonsäuren enthalten. Dies konnte dadurch erreicht werden, daß eine Mischung, enthaltend zu mindestens 60 Gew.-% Bicarbonat und organische Polycarbonsäuren, die aber kein freies Wasser enthält, walzenkompaktiert wird.

EP 0 918 087 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Cobuilder-haltigen Additivs, welches insbesondere in verdichteten Wasch- oder Reinigungsmitteln, beispielsweise in extrudierten Mitteln, Granulaten oder Tabletten eingesetzt werden kann.

[0002] Der Stand der Technik kennt bereits mehrere Additive für Wasch- oder Reinigungsmittel, welche als Komponenten u.a. auch Alkalimetallcarbonate bzw. Alkalimetallbicarbonate und organische Säuren wie Citronensäure enthalten.

[0003] Beispielsweise wird in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 737 738 (Cleantabs) eine Percarbonat-haltige Tablette beschrieben, welche zusätzlich 5 bis 35 Gew.-% Citronensäure und gegebenenfalls auch bis zu 25 Gew.-% Bicarbonat und bis zu 8 Gew.-% Polyethylenglykole enthalten kann.

[0004] Die deutsche Patentanmeldung DE-A-42 03 169 (BASF) beschreibt ein Bleichaktivatorgranulat, enthaltend Benzoxazinon-Derivate und 2 bis 70 Gew.-% weitere übliche Bestandteile, zu denen beispielsweise Tenside, aber auch Polymere, Polysaccharide, Polyalkylenglykole, neutrale, alkalisch oder sauer wirkende Salze von anorganischen Säuren sowie organische Carbonsäuren gezählt werden.

[0005] Die japanische Patentanmeldung JP-A-02/255800 (Kao) offenbart ebenfalls Bleichaktivatorgranulate mit Gehalten an Bleichaktivator von 10 bis 85 Gew.-%. Als weitere Inhaltsstoffe werden Niotenside, Polyethylenglykol, Citronensäure und Bicarbonat genannt.

[0006] Aus der japanischen Patentanmeldung JP-A-58/213714 (Kao) sind wasch- oder reinigungsaktive Tabletten, auch Badreiniger, bekannt, welche Bicarbonat, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 2000 und 10000 sowie Polycarbonsäuren enthalten. Dabei wird zunächst das Bicarbonat mit dem Polyethylenglykol vermischt, bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C aufgeschmolzen, anschließend abgekühlt, pulverisiert, mit der Polycarbonsäure, insbesondere Citronensäure, vermischt, und anschließend verpreßt.

[0007] Die deutsche Patentanmeldung DE-A-38 25 317 (Lab. Hausmann) hingegen beschreibt Pulver oder Tabletten, welche als Kontaktlinsenreiniger verwendet werden und die neben Wasserstoffperoxid und Mangan-EDTA vor allem Alkalimetallbicarbonat, Citronensäure und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 6000 enthalten.

[0008] Die Walzenkompaktierung von Wasch- oder Reinigungsmitteln oder einzelner Komponenten von Wasch- oder Reinigungsmitteln ist gesicherter Stand des technischen Wissens. Bereits aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 253 323 ist bekannt, daß Gerüststoffe wie Zeolith und/oder Phosphat durch Walzenkompaktierung in Granulate mit hohem Schüttgewicht und sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften überführt werden können. In diesem druckschriftlichen Stand der Technik werden ausführlich Bedingungen geschildert, unter denen eine Walzenkompaktierung üblicherweise durchgeführt wird. Dabei wird ausgeführt, daß der Preßdruck im Walzenspalt und die Verweildauer des Materials in dem Bereich des Preßdrucks so einzustellen sind, daß ein gut ausgebildetes Schülpenband mit hoher Dichte erzeugt wird. Der hohe Verdichtungsgrad ist dabei nicht nur im Hinblick auf moderne Wasch- oder Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, sondern auch hinsichtlich einer erhöhten Abriebstabilität der Granulate erwünscht. Dabei muß allerdings beachtet werden, daß zu hohe Preßdrucke die Verfahrenssicherheit beeinträchtigen, da bei ihrem Einsatz das Material auf den Walzen plastifiziert wird und zu Anklebungen führen kann. Dieser unerwünschte Effekt tritt dann auf, wenn eine Erhöhung des Preßdrucks keine weitere Verdichtung des Materials mehr bewirkt und die jetzt zusätzlich eingetragene Preßkraft überwiegend die Erwärmung und Plastifizierung des Materials beispielsweise durch partielles Aufschmelzen wasserhaltiger Bestandteile verursacht. Dies ist auch der Grund dafür, daß Walzenkompaktierungen üblicherweise bei nicht zusätzlich extern erhöhten Temperaturen, sondern bei Umgebungstemperatur/Raumtemperatur durchgeführt werden.

[0009] Die nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 197 04 229.5 beschreibt die Verwendung eines pulverförmigen bis granularen Additivs für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln zur Wasserenthärtung der Wasch- oder Reinigungsflotte und gleichzeitigen Förderung der Schaumbildung in der Flotte, wobei das Additiv Bicarbonat und organische Polycarbonsäuren und einen in Wasser löslichen Binder enthält, der unter den Verarbeitungsbedingungen als Schmelze vorliegt. Dabei beträgt der Gehalt der Additive an Bicarbonat, organischen Polycarbonsäuren und Binder mindestens 60 Gew.-%, während das Additiv Tenside in Mengen von 0 bis unterhalb 5 Gew.-% enthalten kann. Derartige Additive weisen ein ausgezeichnetes Löseverhalten in Wasser auf und tragen somit zur Verbesserung des Einspülverhaltens, aber auch des Löseverhaltens von Wasch- oder Reinigungsmitteln für den maschinellen Gebrauch bei. Hergestellt werden diese Additive in einem Mischer, der für eine Schmelzgranulierung oder ein Coatingverfahren mit einer Schmelze geeignet ist, oder durch Granulierung in einer Wirbelschicht. Das hier beschriebene Granulierverfahren weist einige Nachteile auf beispielsweise liegt die zweckmäßigerweise einsetzbare Menge an Binder in einem relativ engen Rezepturfenster. Werden zu geringe Mengen eingesetzt, kann keine vollständige Granulierung erreicht werden; bei zu hohen Anteilen des Bindemittels wird durch die Wärmekapazität der Schmelze zuviel Energie in das System eingetragen, so daß eine Pastenbildung erfolgt. Während der Granulation wird außerdem relativ viel Grobkorn in Mengen um 30 Gew.-% gebildet. Normalerweise kann Grobkorn vermahlen werden; da das Additiv aber durch das schmelzfähige Bindemittel bei Energieeintrag schnell klebrig werden kann, besteht die Gefahr eines techni-

schen Ausfalls der Mühle.

[0010] Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, ein alternatives Verfahren zur Herstellung eines Cobuilder-haltigen Additivs bereitzustellen, welches Bicarbonat und ein oder mehrere organische Polycarbonsäuren enthält. Die obengenannten bei der Herstellung auftretenden Nachteile sollten dabei vermieden werden.

5 **[0011]** Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen bis granularen Additivs für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei eine Mischung, welche zu mindestens 60 Gew.-% Bicarbonat und eine oder mehrere organische Polycarbonsäuren, aber kein freies Wasser enthält, einer Walzenkompaktierung unterworfen wird.

10 **[0012]** Überraschenderweise hat sich die nach üblichen Methoden durchgeführte Walzenkompaktierung als das Verfahren herausgestellt, daß die gestellten Aufgaben am besten löst. So wird in der Walzenkompaktierung wesentlich weniger Mischenergie in das System eingebracht, weshalb die Rezepturfreiheitsgrade erhöht werden. Grobkornanteile werden ebenfalls nicht gebildet, da die im Walzenkompaktor entstehende Schülpe üblicherweise direkt in einem Brecher vermahlen wird. Bei diesem Mahlschritt kann die obere Korngröße durch die Wahl eines entsprechenden Siebes direkt eingestellt werden. Außerdem ist es nicht erforderlich, daß während des Verarbeitungsvorganges eine Schmelze
15 vorliegt. Bindemittel können zwar und sind vorzugsweise in der zu kompaktierenden Mischung enthalten, müssen aber unter den Verarbeitungsbedingungen nicht mehr in eine Schmelze überführbar sein. Da deshalb bei tieferen Temperaturen, beispielsweise bei Raumtemperatur bis Temperaturen von maximal 40 °C gearbeitet und damit Wärmeenergie eingespart werden kann, ist das erfindungsgemäße Verfahren zudem auch kostengünstiger.

20 **[0013]** Als Bicarbonat können sowohl Natriumbicarbonat als auch Kaliumbicarbonat in dem Additiv enthalten sein, wobei jedoch Natriumbicarbonat bevorzugt ist. Der Gehalt der Additive an Bicarbonat beträgt vorzugsweise mehr als 25 Gew.-% und liegt in besonders vorteilhaften Ausführungsformen oberhalb von 30 Gew.-%.

25 **[0014]** Als organische Polycarbonsäuren können diejenigen eingesetzt werden, die bzw. deren Salze üblicherweise als organische Builder oder Cobuilder in Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sind. Hierzu zählen beispielsweise Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Als bevorzugt sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen, insbesondere aber Citronensäure und gegebenenfalls Mischungen von Citronensäure mit anderen Polycarbonsäuren zu nennen. Prinzipiell fallen auch (co-)polymere Polycarbonsäure wie Polyacrylsäure, Polymaleinsäure oder Copolymere aus Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls Vinylacetat unter
30 diese Definition. Der Einsatz dieser (co-)polymeren Polycarbonsäuren ist jedoch aus heutiger Sicht eindeutig weniger bevorzugt.

35 **[0015]** Die organischen Polycarbonsäuren sind in den Additiven vorzugsweise in Mengen von 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 50 Gew.-% enthalten. Während es aufgrund der in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 197 04 229.5 beschriebenen durchgeführten Schmelzgranulation bevorzugt war, Bicarbonat im Überschuß gegenüber der organischen Polycarbonsäure, insbesondere gegenüber Citronensäure, einzusetzen, spielt das Verhältnis dieser beiden wesentlichen Bestandteile in dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Rolle. Die Rezepturvariabilität ist somit größer geworden. In besonders bevorzugten Verfahren wird jetzt sogar die Polycarbonsäure, insbesondere die Citronensäure, im Überschuß gegenüber Bicarbonat eingesetzt.

40 **[0016]** Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß der Gehalt der zu kompaktierenden Mischung an Bicarbonat und organischen Polycarbonsäuren oberhalb von 65 Gew.-% liegt.

45 **[0017]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugte Cobuilder-haltige Additive enthalten somit mehr als 30 Gew.-% und bis 45 Gew.-% Bicarbonat, insbesondere Natriumbicarbonat, sowie vorteilhafterweise 35 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise bis 50 Gew.-% wasserfreie organische Polycarbonsäure, insbesondere wasserfreie Citronensäure oder eine gecoatete wasserfreie Citronensäure, insbesondere eine mit Glucosesirup gecoatete wasserfreie Citronensäure.

50 **[0018]** Ein weiterer wesentlicher Verfahrensparameter besteht darin, daß das Verfahren im wesentlichen wasserfrei durchgeführt wird. Freies Wasser, also Wasser, das nicht in irgendeiner Form an einen Feststoff gebunden ist und daher „in flüssiger Form“ vorliegt, soll in der zu kompaktierenden Mischung gar nicht enthalten sein. Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bestandteile sind entweder sowohl bei Raumtemperatur als auch unter den Verfahrensbedingungen Feststoffe und sondern unter den Verfahrensbedingungen vor allem auch kein Wasser ab, oder sie sind bei Raumtemperatur oder unter den Verfahrensbedingungen nicht-wäßrige Flüssigkeiten.

55 **[0019]** In der zu kompaktierenden Mischung können auch ein oder mehrere Bindemittel enthalten sein. Diese Bindemittel stellen aber im Gegensatz zu der Lehre der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 197 04 229.5 keine wesentlichen Bestandteile der zu kompaktierenden Mischung dar. Es handelt sich dabei vorzugsweise um bei Temperaturen unter 30 °C und einem Druck von 1 bar feste und wasserlösliche Bindemittel, die in einer bevorzugten Ausführungsform in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% eingesetzt werden. Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifi-

zierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃-C₅-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylol-propan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

[0020] Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

[0021] Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen bis zu 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings werden bei Raumtemperatur und 1 bar als Feststoffe vorliegenden Polyethylenglykole bevorzugt, da bei einem Einsatz von bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen flüssige Einsatzstoffe insgesamt dazu führen können, daß die hergestellten Additive klebrig werden und nicht mehr rieselfähig sind.

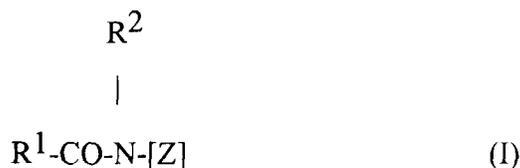
[0022] Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

[0023] Als weitere geeignete Bindemittel haben sich auch Rohstoffe mit wasch- oder reinigungsaktiven Eigenschaften erwiesen, also beispielsweise nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur oder Temperaturen bis 40 °C bei einem Druck von 1 bar entweder flüssig oder fest vorliegen. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C₁₂-C₁₈-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 2 bis 80 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Insbesondere übliche Fettalkohole oder methylverzweigte Alkohole mit im wesentlichen 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 2 bis 14 EO werden vorzugsweise in der zu kompaktierenden Mischung eingesetzt. Aber auch hier gilt wie bei den obengenannten flüssigen Polyethylenglykolen, daß eine zu hohe Menge an Flüssigbestandteilen zu klebrigen Additiven führen kann, die nicht mehr rieselfähig sind. Daher ist es bevorzugt, bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis 40 °C und bei einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside nur dann einzusetzen, wenn weitere Feststoffe vorhanden sind, welche über eine entsprechende Saugkraft verfügen. Zu diesen saugfähigen Substanzen gehören beispielsweise (Tripoly-)Phosphate, Zeolithe, Kieselsäuren oder Sulfate, nicht jedoch die erfindungsgemäß im Verfahren eingesetzten Bicarbonate, Citronensäure oder festen Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen von 4000 oder darüber.

[0024] Ebenso können selbstverständlich auch alle übrigen Bindemittel eingesetzt werden, die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 197 04 229.5 beschrieben werden.

[0025] An dieser Stelle genannt werden sollen noch die 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, welche allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können.

[0026] Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² 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.



[0027] Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0028] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_1 - C_4 -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.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Gehalt an bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis 40 °C und bei einem Druck von 1 bar festem Bindemittel bzw. festen Bindemitteln in der zu kompaktierenden Mischung wie bereits gesagt 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%. Bevorzugt eingesetzte Bindemittel sind Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse oberhalb von 2000, vor allem mit einer relativen Molekülmasse von 4000 oder von 6000.

[0030] Als weitere Bestandteile in der zu kompaktierenden Mischung können weitere anorganische Builder eingesetzt werden, welche üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sind. Zu diesen zählen beispielsweise Aluminosilikate wie die Zeolithe vom Typ A, X, Y und/oder P. Vorzugsweise werden aber wasserlösliche anorganische Builder eingesetzt. Zu diesen zählen insbesondere die herkömmliche Phosphate wie Orthophosphat, Pyrophosphat und insbesondere Tripolyphosphat, aber auch Alkalimetallcarbonate und amorphe und/oder kristalline schichtförmige Silikate. In einzelnen Ausführungsformen kann es bevorzugt sein, Tripolyphosphate in der zu kompaktierenden Mischung einzusetzen. Der Gehalt der zu kompaktierenden Mischung bzw. auch der hergestellten Cobuilder-haltigen Additive an diesen zusätzlichen anorganischen Buildern kann bis 35 Gew.-% betragen.

[0031] Weitere Bestandteile der zu kompaktierenden Mischung bzw. des erfindungsgemäß hergestellten Additivs können übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln sein, vorzugsweise Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren, sowie Farb- und oder Duftstoffe.

[0032] 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 Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhendiarnin (TAED), acylierte Triazin-Derivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (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-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene

Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (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-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0033] Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln, insbesondere Methylcellulosen und/oder Carboxymethylcellulosen, 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 wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter Waschbedingungen Peressigsäure bildet.

[0034] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP-A-0 446 982 und EP-A-0 453 003 bekannten Sulfonylamine 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-A-195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 20 411 bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 272 030 beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/bder die in der europäischen Patentschrift EP-A-0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 458 397, EP-A-0 458 398, EP-A-0 549 271, EP-A-0 549 272, EP-A-0 544 490 und EP-A-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-A-95/27775 bekannt.

[0035] Bleichaktivatoren und/bder Bleichkatalysatoren werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere bis maximal 30 Gew.-% eingesetzt, da durch die Bleichaktivatoren und Katalysatoren das Löseverhalten der Additive negativ beeinflusst wird.

[0036] Aus obigem Grund werden in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung Mischungen zu Cobuilder-haltigen Additiven walzenkompaktiert, in denen nur geringe oder gar keine Mengen an Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren enthalten sind. Diese erfindungsgemäß hergestellten Additive bestehen dabei vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Bicarbonat und organischer Polycarbonsäure. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Mischung walzenkompaktiert, welche zu 80 bis 100 Gew.-% aus Bicarbonat, organischer Polycarbonsäure und einem oder mehreren Bindemitteln oder aus Bicarbonat, organischer Polycarbonsäure und Tripolyphosphat besteht.

[0037] Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht dabei vor, daß die erfindungsgemäß hergestellten Additive bzw. die zu kompaktierenden Mischungen feste Farbstoffe in Mengen unterhalb 1 Gew.-% aufweisen. Duftstoffe hingegen werden nur dann in den zu kompaktierenden Mischungen eingesetzt, wenn saugfähige Bestandteile enthalten sind. Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Additive an Duftstoffen kann 2 bis maximal etwa 10 Gew.-%, insbesondere aber 3 bis 5 Gew.-% betragen.

[0038] Das Schüttgewicht der erfindungsgemäß hergestellten Cobuilder-haltigen Additive liegt üblicherweise zwischen 600 und 1000 g/l.

[0039] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels oder einer Komponente hierfür beansprucht, welches bzw. welche 3 bis 10 Gew.-% der oben beschriebenen erfindungsgemäß hergestellten Additive enthält bzw. enthalten. Derartige Mittel eignen sich insbesondere als Handwaschmittel für Textilien, als schäumende Allzweckreiniger oder Badreiniger sowie als Maschinenwaschmittel für Feinwäsche, Wolle und dergleichen. Diese Additive werden bei der Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise nachträglich zugemischt. In einer weiteren Ausführungsform sieht die Erfindung allerdings vor, daß das Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. die Komponente hierfür durch Tablettierung hergestellt wird, wobei die erfindungsgemäß hergestellten Cobuilder-haltigen Additive in der zu tablettierenden Vormischung eingesetzt werden.

[0040] Die erfindungsgemäß hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel können übliche Inhaltsstoffe wie anionische, nichtionische, kationische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside in üblichen Mengen, vorzugsweise zwi-

schen 5 und 40 Gew.-%, anorganische wasserlösliche Buildersubstanzen, beispielsweise Phosphate, kristalline Schichtsilikate, amorphe Silikate und/oder Alkalicarbonat, aber auch anorganische wasserunlösliche Buildersubstanzen, beispielsweise Zeolith A, X, Y und/oder P, weitere organische Buildersubstanzen, insbesondere (co-)polymere Salze der Acrylsäure und/oder der Maleinsäure, Bleichmittel, vorzugsweise Perborat und/oder Percarbonat, Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren wie oben beschrieben, Vergrauungsinhibitoren, Phosphonate, Farbstoffübertragungsinhibitoren und/oder Inhaltsstoffe, welche das Wiederaufziehen des Schmutzes verhindern, Enzyme, insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und/oder (Per-)oxidasen, Schauminhibitoren sowie gegebenenfalls neutrale Salze wie Alkalimetallsulfate enthalten, wobei diese Aufzählung nicht als abschließend anzusehen ist.

Beispiele

[0041] Es wurden die Additive A, B und C der unten angegebenen Zusammensetzungen hergestellt. Dabei wurden die Feststoffe in einem Mischer, beispielsweise der Firma Lödige, miteinander vermischt und die gegebenenfalls vorhandenen Flüssigkeiten in üblicher Weise zugegeben. Das Bindemittel Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000 wurde in fester Form zugesetzt. Die zu kompaktierende Mischung wurde dann einer Walzenkompaktierung (Walzenstuhl der Firma Alexanderwerke) mit anschließender Brechung und Siebung der verstrangten Schülpen unterzogen. Die abgesiebten Feinanteile mit Teilchengrößen unterhalb von 0,4 mm wurden abgesiebt und einer erneuten Walzenkompaktierung unterzogen. Die Grobanteile mit Teilchengrößen oberhalb von 1,6 mm (die obere Korngrenze kann durch einen entsprechenden Siebeinsatz am Brecher eingestellt werden) lagen in den erfindungsgemäß hergestellten Additiven A, B, und C jeweils unter 5 Gew.-%!

Zusammensetzung in Gew.-%:			
	A	B	C
Natriumhydrogencarbonat	39,0	39,0	32,0
Citronensäure (wasserfrei)	46,0	-----	38,0
Citronensäure (wasserfrei, mit Glucose-)sirup gecoatet)	-----	46,0	-----
Polyethylenglykol (relative Molekülmasse 4000)	15,0	15,0	-----
Natriumtripolyphosphat	-----	-----	30,0
Schüttgewicht in g/l	830	790	740

[0042] Zum Vergleich wurden die Rezepturen A, B und C auch dem in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 197 04 229.5 beschriebenen Verfahren unterworfen. Während die Rezepturen A und B Grobkornanteile (Teilchengrößen > 1,6 mm) oberhalb von 30 Gew.-% ergaben, war die Rezeptur C aufgrund des fehlenden Schmelzbindemittels nicht herstellbar.

[0043] Erfindungsgemäß herstellbar mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l und Grobkornanteilen wiederum unter 5 Gew.-% waren auch Additive der Zusammensetzung 40 Gew.-% wasserfreie Citronensäure, gecoatet mit Glucosesirup, 30 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, 25 Gew.-% Tripolyphosphat oder Zeolith und 5 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO oder einer Lösung von Duftstoff in C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen bis granularen Additivs für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, enthaltend Bicarbonat und ein oder mehrere organische Polycarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung, enthaltend zu mindestens 60 Gew.-% Bicarbonat und organische Polycarbonsäuren, die aber kein freies Wasser enthält, walzenkompaktiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung walzenkompaktiert wird, welche mehr als 30 Gew.-% Bicarbonat und 20 bis 50 Gew.-% Polycarbonsäure enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der zu kompaktierenden Mischung ein oder mehrere bei Temperaturen unter 30 °C und einem Druck von 1 bar feste und wasserlösliche Bindemittel, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% eingesetzt wird bzw. werden.

EP 0 918 087 A1

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als feste und wasserlösliche Bindemittel Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse bis 12000, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse von 4000 oder von 6000, eingesetzt werden.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der zu kompaktierenden Mischung weitere anorganische Builder, vorzugsweise wasserlösliche Builder, und/oder saugfähige Substanzen wie Kieselsäuren und Sulfate eingesetzt werden.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Inhaltsstoffe/Bindemittel bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis 40 °C und bei einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside und/oder Duftstoffe eingesetzt werden.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der zu kompaktierenden Mischung feste Farbstoffe in Mengen von weniger als 1 Gew.-% eingesetzt werden.
8. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels oder einer Komponente hierfür, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Mittel ein Cobuilder-haltiges Additiv gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in Mengen von 3 bis 10 Gew.-% eingesetzt wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel tablettiert wird.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 1451

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P, X	EP 0 872 544 A (PROCTER & GAMBLE) 21. Oktober 1998 * Ansprüche 1,4-6,8,9,11-19 * * Beispiele * * Seite 4, Zeile 24 - Seite 6, Zeile 53 * ---	1-5,8	C11D3/10 C11D7/12 C11D3/20 C11D3/33 C11D7/26 C11D17/06 C11D11/00
X	US 3 607 759 A (BARTH JORDAN B) 11. Mai 1971 * Ansprüche 1,3,5,6,8 * * Beispiel 1 * * Spalte 2, Zeile 43 - Zeile 73 * ---	1,2	
A		6,7,9	
X	US 4 259 203 A (LORQUET ROBERT) 31. März 1981 * Ansprüche 1-3,6,9-12 * * Beispiele 2,6-8 * * Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 26 * ---	1,8	
D, X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9047 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 90-352920 XP002093070 & JP 02 255800 A (KAO CORP) , 16. Oktober 1990 * Zusammenfassung * ---	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C11D
A		4,6	
A	WO 92 18594 A (PROCTER & GAMBLE) 29. Oktober 1992 * Ansprüche 1,4,5,11,12,14,15,20 * * Beispiel 2 * * Seite 6, Absatz 3 * ---	1-9	
D, A, P	DE 197 04 229 A (HENKEL KGAA) 13. August 1998 * das ganze Dokument * -----	1-9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	11. Februar 1999	Neys, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P/94C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 1451

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-02-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0872544 A	21-10-1998	AU 6514898 A	11-11-1998
		AU 6514998 A	11-11-1998
		AU 6515198 A	11-11-1998
		WO 9846714 A	22-10-1998
		WO 9846715 A	22-10-1998
		WO 9846716 A	22-10-1998
US 3607759 A	11-05-1971	CA 921830 A	27-02-1973
		GB 1292482 A	11-10-1972
		ZA 7002302 A	24-11-1971
US 4259203 A	31-03-1981	FR 2424298 A	23-11-1979
		EP 0004997 A	31-10-1979
		JP 54141839 A	05-11-1979
WO 9218594 A	29-10-1992	AU 666316 B	08-02-1996
		AU 2183992 A	17-11-1992
		BR 9205925 A	05-07-1994
		CA 2108906 A,C	24-10-1992
		CN 1067069 A,B	16-12-1992
		EP 0581895 A	09-02-1994
		FI 934677 A	22-10-1993
		JP 6507197 T	11-08-1994
		MX 9201885 A	01-01-1993
		NO 933800 A	21-12-1993
		NZ 242425 A	26-07-1995
		PT 100420 A	31-08-1993
		SK 114193 A	06-04-1994
		US 5540855 A	30-07-1996
DE 19704229 A	13-08-1998	WO 9835011 A	13-08-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82