

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 919 614 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.10.2003 Patentblatt 2003/40

(51) Int Cl.7: **C11D 17/06**, C11D 11/00
// C11D3/12, C11D1/72,
C11D3/37

(21) Anmeldenummer: **98121796.1**

(22) Anmeldetag: **17.11.1998**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln mit hoher Schüttdichte**

Process for making high density detergent compositions

Procédé de production des compositions détergentes à haute densité

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **26.11.1997 DE 19752388**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.06.1999 Patentblatt 1999/22

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Artiga Gonzalez, Rene-Andres Dipl.-Chem.
40589 Düsseldorf (DE)**
• **Bauer, Volker Dipl.-Chem.
39307 Genthin (DE)**

- **Böcker, Monika Dipl.Chem.
42798 Leichlingen (DE)**
- **Jebens, Heinke
40589 Düsseldorf (DE)**
- **Schambil, Fred Dr. Dipl.-Chem.
40789 Monheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 327 963 WO-A-95/26394
DE-A- 4 211 699

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 919 614 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel mit hoher Schüttdichte, in dem mit einer ersten Verfahrensstufe pulverförmige Ausgangsstoffe vorgelegt und gegebenenfalls mit flüssigen Bestandteilen vermischt werden und das erhaltene Gemisch in einer weiteren Verfahrensstufe bei einer definierten Froude-Zahl verdichtet und gleichzeitig verrundet wird.

[0002] Auf dem Gebiet der Pulverwaschmittel wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, um die Schüttdichte dieser Mittel zu erhöhen. Durch diese Entwicklungen wurde auch die äußere Form der Pulver verändert, da die Kugel- bzw. Perlenform als Kornmorphologie eine besonders hohe Schüttdichte ermöglicht. Kugel- bzw. perlenförmige Waschmittel können durch Extrusion oder Rollgranulierung erhalten werden. Die Kugel- bzw. Perlenform weist dabei nicht nur ästhetische Vorteile gegenüber den herkömmlichen Mischprodukten auf, vielmehr kann durch diese Art der Kornmorphologie, insbesondere in Kombination mit dem Herstellungsverfahren der Extrusion ein hohes Schüttdgewicht einhergeht mit einem relativ homogenen Kornspektrum und nahezu vollständiger Staubfreiheit erreicht werden.

[0003] Im europäischen Patent 486 592 wird ein Verfahren zur Herstellung von verdichteten Granulaten, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, offenbart, in dem ein homogenes Vorgemisch aus festen, üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels unter Druck über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird. Nach diesem Verfahren werden Extrudate erhalten.

[0004] Die Herstellung von verdichteten Waschmittelteilchen mittels Granulierung wird in der internationalen Patentanmeldung WO 94/13779 beschrieben. Gemäß dieser Druckschrift können granuliert Wasch- und Reinigungsmittel oder Komponenten dafür erhalten werden, die eine bestimmte Morphologie mit nahezu kugelförmiger (makroskopisch) und glatter (mikroskopisch) Oberfläche sowie einer nahezu monodispersen inneren Struktur und einen beliebigen, da vorher bestimmbaren, Durchmesser aufweisen. In einer ersten Verfahrensstufe des beschriebenen Verfahrens werden die vorgelegten pulverförmigen Ausgangsstoffe mit flüssigen Bestandteilen vermischt, die Mischung wird in einer zweiten Verfahrensstufe durch den Eintrag von Energie verdichtet und anschließend werden die entstehenden Granulate verdichtend gegeneinander gerollt, wodurch sie eine glatte Oberfläche und eine nahezu monodisperse innere Struktur erhalten. Durch Zugabe eines feinteiligen Pulvers wird diese Aufbaurollgranulation gestoppt, sobald die Granulate die vorgegebene Teilchengröße erreicht haben.

[0005] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/26394 ist ein Verfahren zur Herstellung von Waschpulverteilchen mit hoher Schüttdichte bekannt, in dem Waschpulverteilchen mit einer Schüttdichte von 500 bis 1000 g/l in einem Mischer unter Aufbringung von Scherkräften durch Kontakt der Teilchen untereinander gemischt werden. Der verwendete Mischer weist einen rotierenden Behälter auf. Die Waschpulverteilchen werden unter Einwirkung von durch den Kontakt der Teilchen untereinander bedingten Scherkräften 5 bis 120 Minuten in dem Mischbehälter bei einer Froude-Zahl von 0,2 bis 0,7 und einer auf das Volumen bezogenen Füllrate von 15 bis 50 % gemischt. Die Froude-Zahl berechnet sich nach: $Fr = V^2/(R \cdot g)$, wobei Fr für die Froude-Zahl, V für die Umlaufgeschwindigkeit (m/s) des maximalen Außenumfanges des Mixers mit rotierenden Behälter, R für den Radius (m) des maximalen Außenumfanges des Mixers mit rotierendem Behälter, ausgehend vom Mittelpunkt der Rotation, und g für die Schwerkraftbeschleunigung (m/s²) steht.

[0006] Im Europäischen Patent 0 469 016 wird ein Verfahren zum Herstellen von Pulvermischprodukten in einem Mischer mit mit Mischwerkzeugen und zylindrischer Wandung offenbart, worin mindestens eines der pulverförmigen Ausgangsprodukte mit mindestens einer Flüssigkeit vermischt wird, indem die Flüssigkeit auf das im Mischer rotierende pulverförmige Ausgangsprodukt im Wesentlichen tangential und in Drehrichtung aufgesprüht wird. Der Mischer wird bei einer Froude-Zahl zwischen 1 und 10 betrieben, so daß das pulverförmige Ausgangsprodukt sich in Form einer Wolke im gesamten Innenraum des Mixers befindet und die Flüssigkeit in den vom pulverförmigen Mischgut erfüllten Raum gesprüht wird.

[0007] Die deutsche Offenlegungsschrift DE 42 11 699 A1 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung des Schüttdgewichts sprühgetrockneter Waschmittel, bei dem das sprühgetrocknete Material in einem Mischaggregat gleichzeitig oder nacheinander mit einem flüssigen nichtionischen Tensid und einer wäßrigen Lösung eines Alkalisilikats besprüht wird. Der optimale Froude-Zahl-Bereich liegt dabei zwischen 250 und 500. Das resultierende Material ist bei Verlassen des Mischaggregates frei rieselfähig und weist ein erhöhtes Schüttdgewicht auf.

[0008] Die europäische Patentanmeldung EP 0 327 963 A2 schildert ein Verfahren zur Erhöhung der Dichte sprühgetrockneter Waschmittel ohne Anwendung flüssiger Granulierungsmittel, bei dem das Pulver kontinuierlich in eine zylindrische, leicht geneigte Mischtrommel eingeführt wird, in welcher axial eine Welle mit radial angeordneten Schlagwerkzeugen rotiert. Dabei soll die optimale Froude-Zahl 150 bis 800 betragen.

[0009] Die aus dem Stand der Technik bekannten kugelförmigen Waschmittel mit hoher Schüttdichte, insbesondere die Extrudate und Granulate, haben jedoch den Nachteil, daß sie aufgrund ihrer hohen Verdichtung nicht immer ein

zufriedenstellendes Löseverhalten zeigen, häufig neigen sie bei geringen Wassermengen zu Vergelung.

[0010] Auf der anderen Seite zeigen die durch übliche Herstellungsverfahren erhaltenen pulverförmigen Waschmittel, die durch herkömmliche Sprühtrocknung und ggf. anschließende Granulation erhalten werden, ein wesentlich niedrigeres Schüttgewicht und einen höheren Staubanteil. Der höhere Staubanteil kann nur durch aufwendiges Sieben des Endproduktes vermieden werden. Eine Kombination der Herstellungsverfahren wie Sprühtrocknung und anschließende Verdichtung, die ebenfalls bekannt ist, ergibt zwar relativ gut lösliche Produkte, die nicht direkt zur Vergelung bei der Wiederauflösung der wäßrigen Flotte neigen, sie weisen aber ein relativ breites Kornspektrum mit signifikanten Grob- und Feinkornanteilen auf.

[0011] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln oder Compounds hierfür zur Verfügung zu stellen, das in Kornmorphologie, Breite des Kornspektrums und Schüttgewicht den mittels Extrusion erhaltenen Pulvern ähnelt, aber ein verbessertes Löseverhalten und gegenüber den herkömmlich erhaltenen Produkten höhere Schüttgewichte, aber ein vergleichbares bis besseres Löseverhalten aufweisen soll.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und Reinigungsmittels mit hoher Schüttdichte, in dem in einer ersten Verfahrensstufe pulverförmige Ausgangsstoffe vorgelegt und gegebenenfalls mit flüssigen Bestandteilen vermischt werden und das erhaltene Gemisch in einer zweiten Verfahrensstufe bei einer Froude-Zahl von 20 bis 80 verdichtet und gleichzeitig verrundet wird, wobei die Froude-Zahl durch die Beziehung

$$\frac{w^2 \cdot r}{g}$$

gegeben ist (W = Winkelgeschwindigkeit, r = Länge der Werkzeuge ab Mittelachse, g = Erdbeschleunigung).

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, granulare bzw. kugelförmige Wasch- und Reinigungsmittelteilchen herzustellen, die gegenüber den herkömmlichen durch Rollgranulation etc. hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel ein erhöhtes Schüttgewicht aufweisen, das dem Schüttgewicht von Granulaten nahekommt, aber, nicht wie Extrudate, die Probleme bei der Löslichkeit zeigen. Die erhaltenen Wasch- und Reinigungsmittelteilchen zeichnen sich durch eine bestimmte Morphologie der Oberfläche aus. Makroskopisch gesehen erreichen die Teilchen nahezu eine Kugelform, während sie mikroskopisch gesehen eine gewisse Porosität aufweisen, durch die die gute Löslichkeit der Teilchen bedingt wird. Durch die zweite Verfahrensstufe werden nicht, wie in anderen Herstellungsverfahren, homogene Teilchen erhalten. Vielmehr bleiben die ursprünglich eingesetzten Teilchen in ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen konstant. Es erfolgt eine gleichmäßige Verteilung der Komponenten im Gemisch, es wird aber keine homogene Masse erhalten.

[0014] Die pulverförmigen Ausgangsstoffe können Einzelsubstanzen oder Compounds sein. In einer möglichen Ausführungsform werden Compounds unterschiedlicher Zusammensetzung, die beispielsweise aus der Sprühtrocknung oder auch aus anderen Herstellungsverfahren stammen können, in einer ersten Verfahrensstufe miteinander vermischt. In der zweiten Verfahrensstufe werden ggf. noch weitere empfindliche Substanzen bzw. Compounds, die empfindliche Substanzen enthalten, zugegeben und das Gesamtgemisch wird erfindungsgemäß bei einer Froude-Zahl von 20 bis 80 verdichtet. Makroskopisch gesehen werden Teilchen mit einheitlicher Teilchengröße und äußerer Gestalt erhalten, die jedoch eine unterschiedliche Zusammensetzung haben können. Eine derartige Verfahrensführung ermöglicht es, die Rezepturen von Wasch- und Reinigungsmitteln in Compounds aufzuspalten und anschließend in einem gemeinsamen Verfahrensschritt zu perlieren.

[0015] In der ersten Verfahrensstufe werden pulverförmige Ausgangsstoffe vorgelegt und miteinander vermischt. Bevorzugte pulverförmige Ausgangsstoffe sind dabei Aniontenside, Zeolith, Silikat, Soda und insbesondere Peroxy-Bleichmittel, wie Perborat.

[0016] Es können auch granulare Vorprodukte, beispielsweise sprühgetrocknete oder granuliert Tensidcompounds eingesetzt werden. Vorzugsweise werden auch Schauminhibitoren, die an eine granulare Trägersubstanz gebunden sind, mit den anderen pulverförmigen Ausgangsstoffen in der ersten Verfahrensstufe vermischt.

[0017] In der zweiten Verfahrensstufe können auch temperaturempfindliche Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten, wie z.B. Bleichmittel und Enzyme in Compoundform zugesetzt werden. In der zweiten Verfahrensstufe werden die einzelnen Bestandteile, nämlich das Gemisch aus der ersten Verfahrensstufe sowie weitere zugesetzte Komponenten verdichtet und gleichzeitig verrundet. Durch diesen Vorgang erhalten die temperaturempfindlichen Komponenten die gleichen morphologische Struktur wie die temperaturunempfindlichen Komponenten. Das Gesamterscheinungsbild des erfindungsgemäß hergestellten Mittels ist einheitlich, obwohl die einzelnen Teilchen unterschiedliche Inhaltsstoffe aufweisen.

[0018] Als Mischer können im Erfindungsgemäßen Verfahren beliebige Mischer eingesetzt werden, die eine Froude-Zahl zwischen 20 und 80 erzielen. Als Beispiele können der Eirich-Mischer®, Marumerizer® und Spheronizer® genannt

werden.

[0019] Das Schüttgewicht der erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht liegt im allg. zwischen etwa 600 und 1.200 g/l. Besonders bevorzugt liegt das Schüttgewicht zwischen 700 und 950 g/l. Der Durchmesser der erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelteilchen ist beliebig, wobei das Maximum der Teilchengrößenverteilung unter 2 mm liegen sollte. Ein Optimum in Hinblick auf die Löslichkeit der Teilchen und die Optik des Endproduktes wird bei einer Teilchengrößenverteilung zwischen 0,8 und 1,4 erhalten.

[0020] Die Verarbeitbarkeit der in der ersten Verfahrensstufe hergestellten Teilchen lässt sich dadurch verbessern, indem den pulverförmigen Ausgangsstoffen ein Plastifizierungsmittel zugesetzt wird. Als Plastifizierungsmittel kommen insbesondere höher siedende, gegebenenfalls flüssige nichtionische Tenside, polyfunktionelle Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen in Betracht. Plastifizierungsmittel können in einer Menge von 3 bis 19 Gew.-% eingesetzt werden.

[0021] Um die Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelteilchen noch weiter zu verbessern, hat es sich als geeignet erwiesen, in der zweiten Verfahrensstufe Mittel zur Oberflächenmodifizierung zuzusetzen. Als Mittel zur Oberflächenmodifizierung kommen beispielsweise feinteilige Zeolithpulver, z. B. Zeolith A und Zeolith X, Magnesiumsilikat, Kieselsäuren, pulverförmige Silikonentschäumer in Betracht. Die Mittel zur Oberflächenmodifizierung können in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das hergestellte Mittel, enthalten sein.

[0022] Die erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel enthalten in ihrer Gesamtzusammensetzung vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside. Aus anwendungstechnischer Sicht sind Wasch- und Reinigungsmittel, die 15 bis 35 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside enthalten, besonders bevorzugt.

[0023] 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. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

[0024] Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure 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, wie sei weiter unten noch beschrieben werden, darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0025] Weiterhin geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylster der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0026] Als weitere geeignete Aniontenside können Tenside vom Sulfat-Typ genannt werden, wie die Alk(en)ylsulfate, wobei 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 Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt sind. 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.

[0027] Ferner kommen als weitere anionische Tenside insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von bis 8 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. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} - C_{24} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

[0028] 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.

[0029] Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht beträgt vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Ihr Gehalt kann jedoch auch über 20 Gew.-% hinausgehen und beispielsweise bis 25 Gew.-% betragen. Bevorzugte Aniontenside sind Fettalkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Sulfosuccinate sowie Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus Fettalk(en)ylsulfaten und Sulfosuccinaten oder Fettalkylsulfaten und Fettalk(en)ylbenzolsulfonaten, insbesondere in Kombination mit Seife.

[0030] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12} - C_{14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9 - C_{11} -Alkohole mit 7 EO, C_{13} - C_{15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12} - C_{18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12} - C_{14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12} - C_{18} -Alkohol mit 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).

[0031] Der Gehalt der ethoxylierten C_{12} - C_{18} -Fettalkohole in den fertigen Mitteln beträgt vorteilhafterweise mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 8 bis 15 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei die flüssigen nichtionischen Tenside in Mischung mit niederen Polyalkylenglykolen, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, und/oder die hochethoxylierten Fettalkoholen mit mehr als 12 EO, insbesondere 20 bis 80 EO, eingesetzt. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Bevorzugte niedere Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, die eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12000, insbesondere zwischen 200 und 4000, beispielsweise bis 2000, aufweisen. Das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid zu niederem Polyalkylenglykol und/oder hochethoxyliertem Fettalkohol in diesen Mischungen beträgt dabei vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 2, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1,5 und liegt in einigen Fällen vorteilhafterweise bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, beispielsweise 1 : 1.

[0032] 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.

[0033] 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 C_{12} - C_{18} -Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO.

[0034] 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.

[0035] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[\text{Z}]$ 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.

[0036] 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 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$ oder Phenylreste bevorzugt sind, und $[\text{Z}]$ für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. $[\text{Z}]$ 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.

[0037] Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel an freien, das heißt nicht - gebundenem Wasser - liegt in dem für Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht bekannten Rahmen, er kann beispielsweise bis 20 Gew.-% betragen. Bevorzugte Granulate enthalten jedoch nicht mehr als 10 Gew.-% an freien, nicht gebundenem Wasser.

[0038] Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich beispielsweise Phosphate, vorzugsweise Triphosphate, aber auch Orthophosphate und Pyrophosphate, sowie Zeolith und kristalline Schichtsilikate.

[0039] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P werden Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) und Zeolith A besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühtrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0040] Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x} \cdot 1 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 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 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0041] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0042] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Po-

lymethacrylsäure, 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. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 6 Gew.-%.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

[0046] 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 persaurer 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.

[0047] 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.

[0048] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0049] Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpenta-methylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

[0050] 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.

[0051] Beispiele für Bleichaktivatoren sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindun-

gen, vorzugsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine wie N,N'-tetraacylierte Diamine, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureester wie p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonate, insbesondere Natriumisonanoyloxybenzolsulfonat, und der p-(Alkenoyloxy)benzolsulfonate, ferner Caprolactam-Derivate, Carbonsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden, und acetyliertes Pentaerythrit. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

[0052] 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. 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 Lipasehaltige 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.

[0053] Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Beispiele

[0054] Ein Gemisch aus den in der Tabelle 1 dargestellten Komponenten wurde in einem Pflugscharmischer (Lödige) vermischt. und anschließend in einem Spheronizer bei einer Froude-Zahl von 50 zu Kugeln verrundet.

Tabelle 1

Komponente	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Cpd ¹ A	10,41	10,41		
Cpd ¹ B	31,73	31,73		
Cpd ¹ C	24,20			
Cpd ¹ D		24,20		
Cpd ¹ E			30,00	
Cpd ¹ F			33,98	
TAED-DTPMPA	28	28	6,32	
C _{12/18} -Fettalkylsulfat			6,00	
C _{12/18} -Fettalkohol x 7 EO			4,20	
Zeolith A/ pyrogene Kieselsäure (1:1)	1,45	1,45		

¹ Compound, die Inhaltsstoffe sind in Tabelle 2 aufgeführt

EP 0 919 614 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Komponente	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Vergrauungsinhibitor ²	1,00	1,00		
Enzym ³	1,56	1,56	1,73	
Na-Percarbonat	17,88	17,88		
Na-Perborat-Monohydrat			13,40	
Silikonentschäumer	3,49	3,49	3,00	
Parfüm			0,37	

² Repel-O-Tex®, Handelsprodukt der Fa.

³ Triozym® A, Handelsprodukt der Anmelderin

[0055] Die eingesetzten Compounds wurden durch übliche Sprühtrocknungsverfahren hergestellt und enthielten die in Tabelle 2 wiedergegebenen Komponenten:

Tabelle 2

	Compound A [Gew.-%]	Compound B [Gew.-%]	Compound C [Gew.-%]	Compound D [Gew.-%]
C ₁₂ -C ₁₈ - Alkylbenzolsulfonat				80,00
C ₁₂ -C ₁₈ - Fettsäureestersulfonat			60,00	
C _{12/18} -Fettalkohol x 7 EO	1,49	8,00		
Zeolith A				
Acrylsäure/Maleinsäure -Copolymer, Na-Salz (39% Aktivsubstanz)				
Natriumcarbonat	23,00			
optischer Aufheller	1,94			
Turpinal 4 NL	4,60			
Talgalkohol x 5 EO	6,77			
Zeolith (Sasil)				
Sokalan CP 5	49,53			
Seife	7,86			
Wasserglas		73,60		
C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholsulfat			15,00	
NaOH				
Natriumsulfat			20,00	6,00
sonstige Salze			4,00	12,00
Wasser	4,81	18,40	1,00	2,00

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Compound E [Gew.-%]	Compound F [Gew.-%]
C ₁₂ -C ₁₈ - Alkylbenzolsulfonat	23,36	
C ₁₂ -C ₁₈ - Fettsäurealkylester		
C _{12/18} -Fettalkohol x 7 EO		
Zeolith A	45,15	
Acrylsäure/Maleinsäure -Copolymer, Na-Salz (39% Aktivsubstanz)		10,6
Natriumcarbonat	2,70	25,5
optischer Aufheller		0,6
Turpinal 4 NL		
Talgalkohol x 5 EO		1,05
Zeolith (Sasil)		38,8
Sokalan CP 5	1,23	
Seife	2,9	2,9
Wasserglas		5,1
C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholsulfat		
NaOH	0,5	0,25
Natriumsulfat	10,44	1,7
sonstige Salze	0,75	1,1
Wasser	12,9	12,35

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und Reinigungsmittels mit hoher Schüttdichte, in dem in einer ersten Verfahrensstufe pulverförmige Ausgangsstoffe vorgelegt und gegebenenfalls mit flüssigen Bestandteilen vermischt werden und das erhaltene Gemisch gegebenenfalls unter Zugabe weiterer empfindlicher Substanzen bzw. Compounds in einer weiteren Verfahrensstufe bei einer Froude-Zahl von 20 bis 80 zum Endprodukt verdichtet und gleichzeitig verrundet wird, wobei die Froude-Zahl durch die Beziehung

$$\frac{w^2 \cdot r}{g}$$

gegeben ist (W = Winkelgeschwindigkeit, r = Länge der Werkzeuge ab Mittelachse, g = Erdbeschleunigung).

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel ein Schüttgewicht zwischen etwa 600 und 1.200 g/l, insbesondere 700 und 950 g/l, aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Teilchen eine solche Teilchengröße haben, daß das Maximum der Teilchengrößenverteilung unter 2 mm, insbesondere zwischen 0,8 und 1,4 liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der ersten Verfahrensstufe Plastifizierungsmittel zugesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Plastifizierungsmittel flüssige nichtionische Tenside, polyfunktionelle Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem in der ersten Verfahrensstufe erhaltenen Gemisch in der zweiten Verfahrensstufe Mittel zur Oberflächenmodifizierung zugemischt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Mittel zur Oberflächenmodifizierung feinteilige Zeolithpulver, z.B. Zeolith A und Zeolith X, Magnesiumsilikat, Kieselsäuren und pulverförmige Silikonentschäumer eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die hergestellten Mittel in ihrer Gesamtzusammensetzung mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise insbesondere 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside enthalten.

Claims

1. A process for the preparation of a washing and cleaning composition with high bulk density in which, in a first process step, pulverulent starting materials are initially introduced and optionally mixed with liquid constituents and the resulting mixture, optionally with the addition of further sensitive substances or compounds, is compressed and simultaneously rounded in a further process stage at a Froude number of from 20 to 80 to give the end product, where the Froude number is given by the relationship

$$\frac{w^2 r}{g}$$

(W = angular velocity, r = length of the tools from the middle, axis, g = gravitational acceleration).

2. Process according to claim 1, **characterized in that** the composition has a bulk density between about 600 and 1 200 g/l, in particular 700 and 950 g/l.
3. Process according to claim 1 or 2, **characterized in that** the particles have a particle size such that the maximum of the particle size distribution below 2 mm, in particular between 0.8 and 1.4.
4. Process according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the plasticizing auxiliaries are added in the first process stage.
5. Process according to claim 4, characterized in that the plasticizing auxiliaries used are liquid nonionic surfactants, polyfunctional alcohols, polyalkoxylates which are flowable at room temperature or moderately increased temperatures.

6. Process according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** surface-modification agents are mixed in the second process stage with the mixture obtained in the first process stage.
7. Process according to claim 6, **characterized in that** the surface-modification agents used are finely divided zeolite powder, e.g. zeolite A and zeolite X, magnesium silicate, silicas and pulverulent silicone defoamers.
8. Process according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** the compositions prepared comprise, in their total composition, at least 10% by weight, preferably in particular 10 to 45% by weight and in particular 15 to 35% by weight, of anionic and/or nonionic surfactants.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un agent de lavage et de nettoyage de densité en vrac élevée, dans lequel, dans une première étape, on introduit les produits de départ pulvérulents et éventuellement, on les mélange avec des constituants liquides, puis on fait épaissir le mélange obtenu et en même temps, arrondir les particules qui le composent, par addition d'autres substances ou de compositions sensibles au cours d'une étape supplémentaire, avec un indice de Froude de 20 à 80 de façon à obtenir le produit final, l'indice de Froude étant défini par la relation

$$\frac{w^2 \cdot r}{g}$$

(w = la vitesse angulaire, r = la longueur de l'outil jusqu'à l'axe central, g = l'accélération de la pesanteur).

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent présente une densité en vrac comprise entre environ 600 et 1200 g/l, en particulier entre 700 et 950 g/l.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les particules présentent une dimension telle que le maximum de la distribution de la taille des particules soit inférieure à 2 mm, en particulier comprise entre 0,8 et 1,4.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** dans la première étape, on introduit un adjuvant émoullant.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** comme adjuvant émoullant, on utilise des tensioactifs non ioniques liquides, des alcools polyfonctionnels, des polyalcoylates fluides à la température ambiante ou à une température modérément élevée.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**au mélange obtenu dans la première étape, on ajoute au cours de la deuxième étape un agent destiné à modifier la surface.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** comme agent destiné à modifier la surface, on utilise une poudre de zéolithe finement divisée, par exemple la zéolithe A et la zéolithe X, du silicate de magnésium, de l'acide silicique ou un agent anti-mousse à base de silicone pulvérulent.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'agent préparé contient, dans sa composition totale, au moins 10 % en poids, de préférence en particulier de 10 à 45 % en poids et en particulier de 15 à 35 % en poids de tensioactifs anioniques et/ou non ioniques.