

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 936 267 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**18.08.1999 Patentblatt 1999/33**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/08**, C11D 1/66,  
C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: **99101997.7**

(22) Anmeldetag: **01.02.1999**

(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**

(30) Priorität: **09.02.1998 DE 19805025**

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

(72) Erfinder:  
• **Dolhaine, Hans, Dr.  
41352 Glehn (DE)**  
• **Jung, Dieter, Dr.  
40723 Hilden (DE)**

### (54) **Alkalimetallsilicat/Niotensid-Compound**

(57) Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Mischung die zumindest Alkalimetallsilicate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ , M = Natrium und/oder Kalium, im Bereich von 1,8 bis 4,0 und nichtionischen Tenside enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine wäßrige Lösung, welche die Alkalimetallsilicate enthält, zu einem Festprodukt trocknet,
- b) das im Teilschritt a) erhaltene Festprodukt pulverisiert, sofern es nicht bereits als Pulver vorliegt, und die Fraktion mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,6 mm isoliert, sofern das Pulver nicht bereits ausschließlich aus dieser Fraktion besteht, und
- c) auf das Pulver mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,6 mm die nichtionischen Tenside in einer solchen Menge aufbringt, daß das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside : dem in Teilschritt a) erhaltenen Festprodukt größer ist als 0,5. Verwendung der pulverförmigen Mischung in Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmitteln; Verfahren zur Herstellung derartiger Mittel durch Vermischen der pulverförmigen Mischung mit weiteren Komponenten.

**EP 0 936 267 A2**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel. Sie betrifft die Herstellung und die Verwendung fester, wasserlöslicher Alkalimetallsilicate, gegebenenfalls als compound mit weiteren Komponenten, die mit einer derartigen Menge nichtionischer Tenside beladen sind daß das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside zu als Träger dienendem Festprodukt größer ist als 0,5. Trotz dieser hohen Beladung mit den flüssigen oder wachsartigen nichtionischen Tensiden ist dieses Compound rieselfähig und kann daher als Komponente fester Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel verwendet werden. Das wasserlösliche Alkalimetallsilicat hat dabei eine Doppelfunktion: Es dient zum einen als Trägermaterial für das Aufsaugen der flüssigen bis wachsartigen nichtionischen Tenside. Zum zweiten hat es selbst Builder- und Korrosionsschutzeigenschaften und trägt somit zum Leistungsvermögen der Wasch- und Reinigungsmittel bei.

[0002] Nichtionische Tenside stellen eine wesentliche Komponente derzeitiger Wasch- und Reinigungsmittel dar. Bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln in fester Form, beispielsweise als Pulver, Granulate, Kompakte oder Extrudate, stellt sich das Problem, eine ausreichende Menge der flüssigen bis wachsartigen oder pastenförmigen nichtionischen Tenside in das Wasch- oder Reinigungsmittel einzubringen, ohne daß dieses seine Rieselfähigkeit verliert. Daher ist es erforderlich, die flüssigen, wachsartigen oder pastenförmigen nichtionischen Tenside auf ein geeignetes Trägermaterial aufzubringen. Hierfür verwendet man üblicherweise anorganische Trägermaterialien, die jedoch nur bis zu einer bestimmten Höchstgrenze mit den nichtionischen Tensiden beladen werden können, ohne klebrig zu werden. Setzt man als Trägermaterialien beispielsweise, wie im Stand der Technik bekannt, Natriumcarbonat oder Natriumsulfat ein, so lassen sich allenfalls Compounds herstellen, die bis zu 30 Gew.-% nichtionische Tenside enthalten. Bei Verwendung porenreicherer Trägermaterialien wie beispielsweise wasserunlöslicher Silicate und Alumosilicate wie insbesondere Zeolithe lassen sich Compounds erhalten, die bis zu 65 Gew.-% nichtionische Tenside enthalten. Die genannten Trägermaterialien haben jedoch den Nachteil, nicht wasserlöslich zu sein.

[0003] Die WO 97/28240 stellt eine Dispersion zur Verfügung, deren kontinuierliche Phase eine konzentrierte wäßrige Lösung eines Alkalimetallsilicats darstellt, in der Tröpfchen oder Teilchen der nichtionischen Tenside dispergiert sind. Diese Dispersion kann beispielsweise in Form eines dünnen Filmes getrocknet werden, den man anschließend zu einem Pulver zerbrechen kann. Man erhält hierdurch ein rieselfähiges Pulver aus Natriumsilicaten, in dessen Partikel Tröpfchen der nichtionischen Tenside eingeschlossen sind. Der Gehalt des Compounds an nichtionischen Tensiden kann dabei über 50 Gew.-% betragen, d. h. das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside zu Alkalimetallsilicaten kann größer als 1 sein.

[0004] Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein wasserlösliches Compound aus Alkalimetallsilicaten und nichtionischen Tensiden mit hohem Anteil an nichtionischen Tensiden zur Verfügung zu stellen, wobei die nichtionischen Tenside außen auf die als Träger dienenden Partikel aus Natriumsilicaten aufgebracht sind. Das Compound soll rieselfähig und als Bestandteil fester Wasch- und Reinigungsmittel verwendbar sein.

[0005] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Mischung die zumindest Alkalimetallsilicate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ , M = Natrium und/oder Kalium, im Bereich von 1,8 bis 4,0 und nichtionischen Tenside enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine wäßrige Lösung, welche die Alkalimetallsilicate enthält, zu einem Festprodukt trocknet,
- b) das im Teilschritt a) erhaltene Festprodukt pulverisiert, sofern es nicht bereits als Pulver vorliegt, und die Fraktion mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,6 mm isoliert, sofern das Pulver nicht bereits ausschließlich aus dieser Fraktion besteht, und
- c) auf das Pulver mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,6 mm die nichtionischen Tenside in einer solchen Menge aufbringt, daß das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside : dem in Teilschritt a) erhaltenen Festprodukt größer ist als 0,5.

[0006] Vorzugsweise setzt man hierfür solche Alkalimetallsilicate ein, bei denen das Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ , M = Natrium und/oder Kalium, im Bereich von etwa 2,0 bis etwa 3,4 liegt. Alkalimetallsilicate in den angegebenen Bereichen des Molverhältnisses haben Buildereigenschaften in Wasch- und Reinigungsmitteln, verbunden mit einer korrosionsschützenden Wirkung.

[0007] Aus ökonomischen Gründen setzt man vorzugsweise Alkalimetallsilicate ein, die als Alkalimetall nur Natrium enthalten. Kaliumsilicate sind teurer als Natriumsilicate, jedoch besser wasserlöslich. Legt man also auf eine besonders hohe Wasserlöslichkeit Wert, ist es empfehlenswert, das Natrium zumindest anteilig durch Kalium zu ersetzen.

[0008] Im Teilschritt a) kann die wäßrige Lösung, welche die Alkalimetallsilicate enthält, auf beliebige im Stand der Technik bekannte Weise zu einem Festprodukt getrocknet werden. Die Trocknung erfolgt dabei so weit, daß der erhaltene Festkörper noch einen Restwassergehalt, der durch Messen des Gewichtsverlusts bei 800 °C bestimmbar ist, im Bereich von etwa 3 bis etwa 25 Gew.-% enthält. Das Trocknen zu einem Festprodukt kann beispielsweise in einem Ofen, mit einem Kontakttrockner, in einer Wirbelschicht oder durch Sprühtrocknung erfolgen.

**[0009]** Das bevorzugte Trocknungsverfahren ist die Sprühtrocknung. Das Verfahren der Sprühtrocknung ist im Stand der Technik weit verbreitet. Beispielsweise wird es umfassend beschrieben in K. Masters: „Spray Drying Handbook“, 4. Auflage, George Godwin, London (1985). Auf die Trocknungsbedingungen für Natriumsilicatlösungen wird auf dessen Seiten 566 und 567 näher eingegangen. Weiterhin wird die Sprühtrocknung von Alkalimetallsilicatlösungen beispielsweise beschrieben in US-A-3 8398 192.

**[0010]** Dabei kann die wäßrige Lösung, welche die Alkalimetallsilicate enthält und die im Teilschritt a) zu einem Festprodukt getrocknet wird, weitere Inhaltsstoffe von Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln in einer solchen Menge gelöst und/oder dispergiert enthalten, daß der Anteil der Alkalimetallsilicate am Gesamtfeststoffgehalt der wäßrigen Lösung zwischen 99,9 und 50 Gew.-% liegt. Die weiteren Inhaltsstoffe von Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln

können dabei ausgewählt sein aus

anorganischen Salzen wie beispielsweise Natriumphosphaten, Natriumsulfat, Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat. Natriumcarbonat ist besonders bevorzugt,

Komplexbildnern wie beispielsweise Salze von Citronensäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Phosphonobutantricarbonsäure,

organischen Polymeren mit Buildereigenschaften wie beispielsweise Polymere und Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure,

anionischen Tensiden wie beispielsweise Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten. Vorzugsweise setzt man diese Tenside der wäßrigen Lösung in solchen Mengen zu, daß ihr Anteil am Gesamtfeststoffgehalt der Lösung nicht größer ist als 20 Gew.-%.

**[0011]** Im Teilschritt b) wird das im Teilschritt a) erhaltene Festprodukt pulverisiert, sofern es nicht bereits als Pulver vorliegt. Der Teilschritt der Pulverisierung kann also beispielsweise entfallen, wenn das Festprodukt durch Sprüh- oder Wirbelschichttrocknung erhalten wurde. Es liegt dann bereits in der erwünschten Pulverform vor. Ist die wäßrige Lösung im Teilschritt a) jedoch auf eine Weise zu einem Festprodukt getrocknet worden, daß dieses nicht in Pulverform anfällt, so muß es zu einem Pulver aufgemahlen werden. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn man eine Ofen- oder Kontakttrocknung einsetzt. Aus dem Pulver wird die Fraktion mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,6 mm isoliert, sofern die Herstellung des Pulvers nicht in einer Weise erfolgte, daß es zu mindestens 90 Gew.-% aus dieser Fraktion besteht. Beispielsweise ist es nach einer Sprüh- oder Wirbelschichttrocknung erforderlich, aus dem erhaltenen Pulver die genannte Fraktion zu isolieren. Dies erfolgt vorzugsweise durch Siebung, ist jedoch auch beispielsweise durch Windsichten möglich.

**[0012]** Im Teilschritt c) bringt man auf das Pulver mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,6 mm die nichtionischen Tenside in einer solchen Menge auf, daß das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside : dem in Teilschritt a) erhaltenen Festprodukt größer ist als 0,5. Vorzugsweise bringt man die nichtionischen Tenside in einer solchen Menge auf, daß das Gewichtsverhältnis größer ist als 0,8 und vorzugsweise größer ist als 1,0. Dabei können die nichtionischen Tenside bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse der nichtionischen Tenside, anionische Tenside oder sonstige Substanzen zugemischt enthalten, die sich gut in nichtionischen Tensiden lösen oder dispergieren lassen.

**[0013]** Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß insbesondere nach Sprühtrocknung das Aufnahmevermögen der Alkalimetallsilicate für flüssige, wachsartige oder pastenförmige nichtionische Tenside nicht wie erwartet mit steigender Teilchengröße der Alkalimetallsilicatpartikel abnimmt. Vielmehr hat es sich überraschenderweise gezeigt, daß die Natriumsilicatpartikel dann besonders viel nichtionische Tenside aufnehmen können, wenn die durch Siebanalyse bestimmte Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,6 mm liegt. Bei einer Partikelgröße im Bereich von etwa 0,4 mm wird ein maximales Aufnahmevermögen für nichtionische Tenside beobachtet, das zu größeren und kleineren Teilchengrößen abfällt.

**[0014]** Dieser Befund überrascht, da man üblicherweise annimmt, daß die nichtionischen Tenside die Partikel des Trägermaterials mit einer bestimmten Schichtdicke umhüllen. Da die spezifische Oberfläche des Trägermaterials jedoch mit kleinerer Teilchengröße zunimmt, würde man erwarten, daß das Trägermaterial eine um so größere Menge nichtionischer Tenside aufnehmen kann, je kleiner seine Teilchen sind und je größer damit seine spezifische Oberfläche ist. So ist es auf dem Gebiet der Waschmittel beispielsweise bekannt, daß der in kleineren Partikeln anfallende Zeolith P ein höheres Tensidaufnahmevermögen hat als der mit größerer Partikelgröße anfallende Zeolith A. Vergleichsversuche mit Trägermaterialien mit glatter Oberfläche wie beispielsweise Glaskugeln zeigen, daß diese Trägermaterialien ebenfalls das erwartete Verhalten aufweisen, um so mehr Niotenside aufnehmen zu können, je kleiner die Teilchegröße ist.

**[0015]** Die nichtionischen Tenside sind vorzugsweise ausgewählt aus

a) alkoxylierten Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen im Alkylrest mit 1 bis 25 Alkylendioxeinheiten,

b) Alkylglycosiden mit Alkylresten mit 8 bis 22 C-Atomen,

c) Alkylaminooxiden mit zumindest einem Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen,

d) Polyhydroxyfettsäureamiden von Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, die am N-Atom zumindest einen Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen und mit 3 bis 10 Hydroxylgruppen tragen,

e) Alkoxylierten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen in der Fettsäure mit 5 bis 25 Alkylendioxeinheiten,

- f) Alkoxylierten Fettsäureamiden mit 8 bis 22 C-Atomen in der Fettsäure mit 5 bis 25 Alkyleneinheiten  
 g) Alkoxylierten Fettaminen mit zumindest einer Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen mit 5 bis 25 Alkyleneinheiten.

5 **[0016]** Beispiele geeigneter nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und/oder ethoxylierte und propoxylierte aliphatische C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole. Hierzu zählen insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol, 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. Ebenso sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen  
 10 Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte  
 15 dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Die Alkoholethoxylate können eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

**[0017]** Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10.

**[0018]** 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.

**[0019]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),

30

R<sup>3</sup>

|

35

R<sup>2</sup>-CO-N-[Z]

(I)

in der R<sup>2</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>3</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

45 **[0020]** Weitere Beispiele geeigneter nichtionischer Tenside sind in der WO 97/28240 enthalten, die somit mit zum Gegenstand der vorliegenden Offenbarung gemacht wird.

**[0021]** Zum Aufbringen der nichtionischen Tenside im Teilschritt c) lassen sich die im Stand der Technik bekannt Misch- und Agglomerieraggregate einsetzen. Beispielsweise genannt seien langsam rotierende und vorzugsweise mit mischenden Einbauten versehene Trommeln, beispielsweise Pflugscharmischer der Firma Lödige. Weiterhin geeignet  
 50 sind beispielsweise Granulierteller, die sich um eine vorzugsweise zur Senkrechten geneigte Achse drehen. Weiterhin kann das Aufbringen der nichtionischen Tenside in einem durch einen Gasstrom fluidisierten Fließbett des Feststoffs erfolgen. Allen Verfahren ist gemeinsam, daß die nichtionischen Tenside oder eine Lösung hiervon auf den Feststoff aufgedüst werden, während sich dessen Partikel in Bewegung befinden.

**[0022]** Falls sich durch das Aufbringen von Lösungen nichtionischer Tenside auf den Festkörper im Teilschritt c) der Gesamtwassergehalt des im Teilschritt c) erhaltenen Compounds über die erwünschte Obergrenze erhöht, kann das im Teilschritt c) erhaltene Compound durch Erwärmen bis zum erwünschten Wassergehalt getrocknet werden.

**[0023]** In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung eines nach dem vorstehenden Verfahren hergestellten Produkts als Bestandteil von festen Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmitteln. Dabei können die Wasch-

, Waschhilfs- und Reinigungsmittel weitere, im Stand der Technik übliche Bestandteile enthalten, die nachstehend beispielhaft wiedergegeben sind:

**[0024]** Als Aniontenside, die in den oder zusammen mit den Alkalisilicat-Tensid-Compounds eingesetzt werden, kommen vor allem Tenside des Sulfonat- und/oder Sulfat-Typs in Betracht. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-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 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

**[0025]** Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbesther 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 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-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 Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkylsulfaten oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten und insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C<sub>16</sub> bis C<sub>22</sub> eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C<sub>16</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C<sub>18</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Oceno<sup>(R)</sup> (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.

**[0026]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-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.

**[0027]** 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.

**[0028]** Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die genannten Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs sowie gegebenenfalls deren alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte Derivate. Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobbernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobbernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobbernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegengter 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.

**[0029]** Zusätzlich zu den anionischen Tensiden können die Mittel auch Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, enthalten. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

**[0030]** Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

**[0031]** Neben den erfindungsgemäß hergestellten Alkalisilicat-Tensid-Compounds können die Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel auch noch weitere, zusätzliche Buildersubstanzen und Cobuilder enthalten. Beispielsweise können übliche Buildersubstanzen wie Phosphate, Zeolithe und kristalline Schichtsilicate in den Mitteln enthalten sein. Der eingesetzte, synthetische Zeolith ist vorzugsweise feinkristallin und enthält gebundenes Wasser. Geeignet sind bei-

spielsweise Zeolith A, jedoch auch Zeolith X und Zeolith P sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Ebenso ist es auch möglich, Zeolith-Suspensionen und Zeolith-Pulver einzusetzen. Geeignete Zeolith-Pulver 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. Zeolith kann in den Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmitteln in Mengen bis etwa 40 Gew.-% (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen) enthalten sein.

**[0032]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel jedoch 10 bis 16 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und 10 bis 30 Gew.-% eines erfindungsgemäß hergestellten Alkalisilicat-Compounds.

**[0033]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel jedoch 0 bis 5 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und 15 bis 40 Gew.-% eines erfindungsgemäß hergestellten Alkalisilicat-Compounds. Dabei ist es möglich, daß der Zeolith bei Anwendung eines Extrusionsverfahrens nicht nur coextrudiert wird, sondern daß der Zeolith teilweise oder ganz nachträglich, also nach dem Extrusionsschritt in das Wasch- oder Reinigungsmittel eingebracht wird. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasch- oder Reinigungsmittel, welche ein Extrudat enthalten, das im Inneren des Extrudatkorns frei von Zeolith ist.

**[0034]** Als Ersatzstoffe für den Zeolith können auch kristalline Schichtsilicate und/oder herkömmliche Phosphate eingesetzt werden. Dabei ist es jedoch bevorzugt, daß Phosphate nur in geringen Mengen, insbesondere bis maximal 10 Gew.-%, in den Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmitteln enthalten sind.

**[0035]** Als kristalline Schichtsilicate sind insbesondere kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, geeignet. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

**[0036]** Als Cobuilder können beispielsweise polymere Polycarboxylate eingesetzt werden. 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. Insbesondere bevorzugt sind auch Terpolymere, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze 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 Zuckerderivate enthalten.

**[0037]** Weitere brauchbare organische Cobuilder sind die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

**[0038]** Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird.

**[0039]** Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen auch die bekannten Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate zu nennen.

**[0040]** Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, 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 Polycarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0041]** Diese Cobuilder können in Mengen von beispielsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-% in den fertigen Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmitteln enthalten sein.

**[0042]** Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Tex-

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

**[0043]** Die Mittel können außerdem Bestandteile enthalten, welche die Löslichkeit insbesondere von schweren Granulaten weiter verbessern. Derartige Bestandteile und das Einbringen derartiger Bestandteile werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 und in der deutschen Patentanmeldung DE-A-42 03 031 beschrieben. Zu den bevorzugt eingesetzten Bestandteilen gehören insbesondere Fettalkohole mit 20 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO, aber auch Fettalkohole mit 14 EO sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000.

**[0044]** Weiterhin können die Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel Bleichmittel enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen hat das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat, Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird. Percarbonat ist als Bestandteil ebenfalls bevorzugt. Jedoch wird Percarbonat vorzugsweise nicht coextrudiert, sondern gegebenenfalls nachträglich zugemischt.

**[0045]** Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonate, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

**[0046]** Es kann 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 Silikon, 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.

**[0047]** Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *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 oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

**[0048]** Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan- 1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht.

**[0049]** Die Mittel können auch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallbora-

ten wie den Salzen der Orthoborsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), der Metaborsäure ( $\text{HBO}_2$ ) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

**[0050]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

**[0051]** 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 Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-2-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-2-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

**[0052]** Selbstverständlich können auch die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln enthaltenen Farb- und Duftstoffe enthalten sein.

**[0053]** Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittels, bei dem man eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte pulverförmige Mischung aus Alkalimetallsilicaten und nichtionischen Tensiden mit den restlichen Bestandteilen des Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittels vermischt. Beispiele für derartige restliche Bestandteile wurden vorstehend aufgeführt.

**[0054]** Das durch Vermischen der genannten Komponenten hergestellte Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittel kann durch weitere, im Stand der Technik bekannte, Maßnahmen wie beispielsweise Granulierung, Kompaktierung oder Extrusion in eine staubarme Form gebracht und/oder verdichtet werden. Auf diese Weise lassen sich Kompaktwaschmittel mit Schüttgewichten erhalten, die beispielsweise im Bereich von 500 bis 1000 g/l liegen.

**[0055]** Schließlich betrifft die Erfindung feste Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittel, die eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte pulverförmige Mischung aus Alkalimetallsilicaten und nichtionischen Tensiden enthalten. Der Anteil dieses Verfahrensprodukts an dem Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittel liegt im Mengenbereich zwischen etwa 5 und etwa 50 Gew.-%. Den Rest zu 100 Gew.-% bilden die vorstehend beispielsweise aufgezählten restlichen Bestandteile von Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmitteln.

#### Ausführungsbeispiele

##### Bestimmung des Niotensid-Aufnahmevermögens

**[0056]** Das Tensid-Aufnahmevermögen wurde analog der Norm DIN ISO 787 „Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe, Bestimmung der Ölzahl“ in der Fassung von 1983 bestimmt, wobei Lackleinöl durch nichtionisches Tensid ( $\text{C}_{12-18}$ -Fettalkohol x 7 mol Ethylenoxid) ersetzt wurde.

**[0057]** In der Norm wird darauf hingewiesen, daß die ermittelte Ölzahl vom Bearbeiter abhängt und Werte aus verschiedenen Laboratorien nicht unbedingt vergleichbar sind. In Ringversuchen differierten Absolutwerte bis zu 60 %, dennoch ist die Methode innerhalb eines Labors reproduzierbar.

**[0058]** Die Bestimmung geschieht wie folgt:

Die Probe wird auf eine Glasplatte (im Falle der Glaskugeln wird ein Uhrglas verwendet) gegeben und ausgewogen. Aus einer Pasteurpipette werden langsam 4 bis 5 Tropfen nichtionisches Tensid ( $\text{C}_{12-18}$ -Fettalkohol x 7 mol Ethylenoxid) zugegeben. Nach der Zugabe wird das Tensid mit einem Spachtel in die Probe eingearbeitet. Die Zugabe des Tensids wird entsprechend fortgesetzt, bis sich Zusammenballungen von Tensid und Probe ausbilden. Dann wird jeweils solange ein Tropfen Tensid zugegeben und gründlich mit dem Spatel verrieben, bis plötzlich eine weiche Paste entsteht. Die Paste soll ohne zu reißen oder zu krümeln auf der Platte haften. Durch erneute Wägung wird die Menge des aufgenommenen Tensids ermittelt.

**[0059]** Als Probe wurde ein Natriumsilicatpulver verwendet, das durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Lösung von Natriumsilicat mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2,4$  erhalten wurde. Durch Siebung des Pulvers wurden die unterschiedlichen Korngrößenfraktionen getrennt, deren Tensidaufnahmevermögen wie vorstehend bestimmt wurde. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

| Sprühgetrocknetes Na-Wasserglas, Molverhältnis 2,4 |                      |
|----------------------------------------------------|----------------------|
| Teilchengröße (µm)                                 | Tensidzahl (g/100 g) |
| 32-50                                              | 47,4 ± 1,7           |
| 50-63                                              | 46,4 ± 1,3           |
| 63-100                                             | 48,2 ± 1,1           |
| 100-200                                            | 60,6 ± 2,1           |
| 200-315                                            | 128,5 ± 4,7          |
| 315-500                                            | 172,9 ± 4,6          |
| 500-630                                            | 153,7 ± 2,9          |
| 630-100                                            | 72,5 ± 3,6           |

**[0060]** Im Vergleich hierzu wurde das Tensid-Aufnahmevermögen von Glaskugeln als Funktion des Teilchengrößenbereichs ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

| Vergleich: Glaskugeln |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Teilchengröße (µm)    | Tensidzahl (g/100 g) |
| 100-110               | 17,7 ± 0,8           |
| 170-180               | 15,2 ± 0,6           |
| 250-300               | 12,9 ± 0,7           |
| 450-500               | 8,8 ± 0,6            |
| 1000                  | 5,5 ± 0,3            |
| 1500-2000             | 2,5 ± 0,1            |

**[0061]** Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt, daß sich die Glaskugeln insofern erwartungsgemäß verhalten, als das Tensidaufnahme-Vermögen mit fallender Teilchengröße und damit mit zunehmender spezifischer Oberfläche zunimmt. Demgegenüber zeigt das sprühgetrocknete Wasserglaspulver ein bemerkenswertes Maximum des Tensidaufnahmevermögens im Teilchengrößenbereich zwischen etwa 200 und etwa 630 µm.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Mischung die zumindest Alkalimetallsilicate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ , M = Natrium und/oder Kalium, im Bereich von 1,8 bis 4,0 und nichtionischen Tenside enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine wäßrige Lösung, welche die Alkalimetallsilicate enthält, zu einem Festprodukt trocknet,
- b) das im Teilschritt a) erhaltene Festprodukt pulverisiert, sofern es nicht bereits als Pulver vorliegt, und die Fraktion mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,6 mm isoliert, sofern das Pulver nicht bereits ausschließlich aus dieser Fraktion besteht, und
- c) auf das Pulver mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 0,6 mm die nichtionischen Tenside in einer solchen Menge aufbringt, daß das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside : dem in Teilschritt a) erhaltenen Festprodukt größer ist als 0,5.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ , M = Natrium und/oder

Kalium, im Bereich von 2,0 bis 3,4 liegt.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung im Teilschritt a) durch Sprühtrocknung zu einem Festprodukt getrocknet wird.
- 5 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung im Teilschritt a) weitere Inhaltsstoffe von Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln in einer solchen Menge gelöst und/oder dispergiert enthält, daß der Anteil der Alkalimetallsilicate am Gesamtfeststoffgehalt der wäßrigen Lösung zwischen 99,9 und 50 Gew.-% liegt.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Inhaltsstoffe von Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln ausgewählt sind aus anorganischen Salzen, Komplexbildnern, organischen Polymeren mit Buildereigenschaften und anionischen Tensiden.
- 15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt c) die nichtionischen Tenside in einer solchen Menge aufbringt, daß das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside : dem in Teilschritt a) erhaltenen Festprodukt größer ist als 0,8.
- 20 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tenside ausgewählt sind aus
  - a) alkoxylierten Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen im Alkylrest mit 1 bis 25 Alkylendioxeinheiten,
  - b) Alkylglycosiden mit Alkylresten mit 8 bis 22 C-Atomen,
  - c) Alkylaminooxiden mit zumindest einem Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen,
  - 25 d) Polyhydroxyfettsäureamiden von Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, die am N-Atom zumindest einen Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen und mit 3 bis 10 Hydroxylgruppen tragen,
  - e) Alkoxylierten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen in der Fettsäure mit 5 bis 25 Alkylendioxeinheiten,
  - f) Alkoxylierten Fettsäureamiden mit 8 bis 22 C-Atomen in der Fettsäure mit 5 bis 25 Alkylendioxeinheiten
  - 30 g) Alkoxylierten Fettaminen mit zumindest einer Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen mit 5 bis 25 Alkylendioxeinheiten.
8. Verwendung eines nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Produkts als Bestandteil von festen Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmitteln.
- 35 9. Verfahren zur Herstellung eines Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 hergestelltes Produkt mit den restlichen Bestandteilen des Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittels vermischt.
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 hergestelltes Produkt mit den restlichen Bestandteilen des Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittels vermischt und die erhaltene Mischung durch Granulierung, Kompaktierung oder durch Extrusion in eine staubarme Form bringt und/oder verdichtet.
- 45 11. Festes Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittel, das ein nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 hergestelltes Produkt enthält.

50

55