(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 036 158 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.03.2007 Patentblatt 2007/10

(21) Anmeldenummer: **98963490.2**

(22) Anmeldetag: **20.11.1998**

(51) Int Cl.:
C11D 17/06 *(2006.01)* ***C11D 3/37*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1998/007497

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1999/028433 (10.06.1999 Gazette 1999/23)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ROHSTOFF-COMPOUNDS MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF RAW MATERIAL COMPOUNDS WITH A HIGH BULK DENSITY

PROCEDE DE PRODUCTION DE MELANGES DE MATIERES PREMIERES DE MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ELEVEE

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

(30) Priorität: **02.12.1997 DE 19753310**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.09.2000 Patentblatt 2000/38

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

(72) Erfinder:
- **RÄHSE, Wilfried**
  D-40589 Düsseldorf (DE)
- **KÜHNE, Norbert**
  D-42781 Haan (DE)
- **SEITER, Wolfgang**
  D-41469 Neuss (DE)
- **PAATZ, Kathleen**
  D-40589 Düsseldorf (DE)
- **SCHNEPP-HENTRICH, Kathrin**
  D-40595 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 299 599
WO-A-92/02608
WO-A-96/27655
WO-A-96/34082
DE-A- 19 638 599

Bemerkungen:

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

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).

EP 1 036 158 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung granularer Rohstoff-Compounds aus dem Bereich der Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere der Textilwaschmittel, welche ein hohes Schüttgewicht und trotzdem eine gute, verbesserte Auflösbarkeit auch in kaltem Wasser aufweisen und welche frei von Staub- und Feinanteilen sind. Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittel, die derartige Rohstoff-Compounds enthalten.

[0002] Teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l gehören bereits seit geraumer Zeit zum Stand der Technik. In den letzten Jahren ging mit der Erhöhung des Schüttgewichts auch eine Konzentration der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe einher, so daß der Verbraucher nicht nur weniger Volumen, sondern auch weniger Masse pro Wasch- oder Reinigungsvorgang dosieren mußte. Die Erhöhung des Schüttgewichts und insbesondere noch einmal die höhere Konzentration der Mittel an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen wurde im allgemeinen erkauft durch eine aus der Sicht der Verbraucher subjektiv schlechtere, langsamere Lösegeschwindigkeit des angewendeten Mittels. Diese unerwünschte Löseverzögerung wird unter anderem dadurch ausgelöst, daß eine Reihe praxisüblicher anionischer und nichtionischer Tenside und vor allem entsprechender Tensidmischungen bei der Auflösung in Wasser zur Ausbildung von Gelphasen neigen. Derartige Vergelungen können bereits bei Tensidgehalten von 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, also bei durchaus in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Tensidmengen auftreten. Die Neigung zur Ausbildung von Gelen nimmt erfahrungsgemäß auch mit der immer kompakter werdenden Kornstruktur der Teilchen zu.

[0003] Die EP-B-0 486 592 beschreibt granulare beziehungsweise extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, die anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% und bis zu etwa 35 Gew.-% enthalten. Sie werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein festes, rieselfähiges Vorgemisch, welches ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel aus vorzugsweise wäßrigen Tensidpasten und/oder wäßrigen Polymerlösungen enthält, 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 und verrundet wird. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen Inhaltsstoffen, denen gegebenenfalls flüssige Inhaltsstoffe wie bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside zugemischt sind. Wie oben gesagt werden als Plastifizier- und/oder Gleitmittel in bevorzugten Ausführungsformen wäßrige Zubereitungen eingesetzt. Es kommen jedoch auch vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkeiten, gegebenenfalls wiederum in Abmischung mit Wasser, in Frage. Das Patent offenbart aber keine einzuhaltenden Verfahrensbedingungen für den Fall einer wasserfreien Extrusion. Die hergestellten Extrudate können entweder bereits als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder aber nachträglich mit anderen Granulaten oder Pulverkomponenten zu fertigen Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden. Durch die hohe Kompaktheit des Korns und die relativ hohen Tensidgehalte, aber auch durch die vom Verbraucher gewünschte Kugel- oder Perlenform, welche gegenüber herkömmlichen Granulaten eine wesentlich kleinere Oberfläche aufweist, kann es in Abhängigkeit von den gewählten Tensidkombinationen zu den obenerwähnten Schwierigkeiten kommen.

[0004] So wurde gefunden, daß das Löseverhalten von extrudierten Wasch- oder Reinigungsmitteln in hohem Maße davon abhängig ist, in welcher Form die Aniontenside in das zu extrudierende Vorgemisch eingebracht werden. Das Löseverhalten der Extrudate wird gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/04129 verbessert, wenn die Aniontenside nur über eine feste, pulverförmige oder granulare Zubereitungsform in das Vorgemisch eingebracht werden, wobei diese Zubereitungsformen mindestens zum Teil Aniontensidgehalte von mindestens 50 Gew.-% aufweisen.

[0005] Eine weitere Lösung der genannten Probleme kann gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 19 13 dadurch erreicht werden, daß in granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l mindestens zwei granulare Komponenten eingesetzt werden, von denen mindestens eine extrudiert ist, wobei die extrudierte Komponente in Mengen von 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, in dem Mittel enthalten ist und 0 bis weniger als 15 Gew.-%, bezogen auf die extrudierte Komponente, an Tensiden enthält, während mindestens eine weitere tensidhaltige Komponente vorhanden ist, durch die weitere Tenside in dem Mittel bereitgestellt werden. Wiederum werden wasserfreie oder nahezu wasserfreie Verfahren nicht beschrieben.

[0006] Das Problem der Vergelung und der nur langsamen Wiederauflösung der Mittel ist jedoch nicht auf die Fertigrezeptur der Wasch- oder Reinigungsmittel beschränkt; auch hochkonzentrierte Compounds, welche Schüttgewichte oberhalb 600 g/l aufweisen, besitzen häufig die Tendenz, sich in der wäßrigen Anwendungsflotte nicht schnell genug aufzulösen.

[0007] Zu diesen zählen auch Tensidgranulate gemäß WO-A-93/04162, wenn diese beispielsweise über 90 Gew.-% an Tensiden enthalten. Derartige Granulate sind aufgrund ihrer sonstigen positiven physikalischen Eigenschaften und aufgrund ihrer hohen Konzentration an - insbesondere anionischen - Tensiden in hohem Maße als Zumischkomponenten zu konzentrierten Wasch- oder Reinigungsmitteln geeignet; es wäre jedoch wünschenswert, wenn die Lösegeschwindigkeit derartiger Rohstoff-Compounds verbessert werden könnte.

[0008] Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-96/16149 (BASF) sind Polymer-Compounds bekannt, welche mindestens ein amphiphiles Polymer, insbesondere Polyester, und eine erhöhte mechanische Stabilität und Lagerstabilität (kein Verkleben) aufweisen. Sie enthalten 10-97 Gew.-% an Polymeren mit einer Erweichungstemperatur oberhalb von 35 °C und außerdem 3 bis 90 Gew.-% anorganische Feststoffe wie Zeolith, Silikat, Carbonat, Sulfat, welche Teilchengrößen von maximal 500 μm aufweisen. Polymer und anorganische Feststoffe werden beide getrennt voneinander auf eine Temperatur erwärmt, die oberhalb der Erweichungstemperatur liegt, und bei dieser Temperatur gemischt. Es entsteht insgesamt eine homogene Schmelze, welche beispielsweise durch Spritzen auf eine gekühlte Oberfläche granuliert oder die man durch Prillen in gekühlter Luft erstarren läßt. Gegebenenfalls werden die Compounds auf eine Teilchengröße zwischen 50 μm und 5 mm zerkleinert. Schüttgewichte und Lösegeschwindigkeiten dieser Compounds werden nicht offenbart.

[0009] In dem europäischen Patent EP-B-0 554 366 (P&G) werden Builderagglomerate beschrieben, welche (a) 50-75 Gew.-% wasserhaltiges Aluminosilikat und/oder wasserhaltiges oder wasserfreies kristallines schichtförmiges Natriumsilikat sowie (b) Polymere als Bindemittel, vorzugsweise in Kombination mit nichtionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis von mindestens 1:1 enthalten. Bevorzugte Polymere sind Polyethylenglykole mit einer mittleren Molekülmasse zwischen 1000 und 20000, insbesondere zwischen 3000 und 10000. Bei Raumtemperatur feste Polymere werden vor ihrer Verarbeitung aufgeschmolzen. Als nichtionische Tenside werden C_9-C_{16}-Alkohole mit 4-8 EO bevorzugt. Das Verfahren kann im Prinzip wasserfrei durchgeführt werden; offensichtlich sind dann aber hohe Mengen an nichtionischen bei Raumtemperatur flüssigen Tensiden erforderlich, um die Granulierfähigkeit der Mischung sicherzustellen. Gemäß dem einzigen Beispiel in dem Patent (Beispiel VIII), das wasserfrei durchgeführt wird und Wasser nur gebunden an Zeolith A enthält, beträgt der Niotensidgehalt 17 Gew.-%, bezogen auf das Compound. Die durchschnittliche Teilchengröße der Agglomerate, welche in einem Intensivmischer mit speziellem Energieeintrag hergestellt werden, liegt zwischen 200 und 800 μm. Angaben zum Schüttgewicht und zur Lösegeschwindigkeit der Agglomerate werden nicht gemacht.

[0010] Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-97/02339 sind staubfreie und abriebfeste Waschmittel bekannt, welche einen verdichteten Kern aufweisen, der mit einem feinteiligen Feststoff umhüllt ist. Dieser feinteilige Feststoff wird unter Zuhilfenahme eines nicht-wäßrigen Bindemittels mit dem Kern verklebt. Der Kern beinhaltet dabei eine Mischung aus üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln und kann von seiner Zusammensetzung her bereits allein als Waschmittel eingesetzt werden.

[0011] Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-97/10326 (P&G) sind Agglomerate bekannt, welche als Zwischenprodukte erhalten werden und die durch kontinuierliches Mischen einer Tensidpaste, enthaltend 30 bis 95 Gew.-% Tensid, 0,1 bis 50 Gew.-% eines nicht-wäßrigen Bindemittels und Rest Wasser, mit Feststoff in einem Hochgeschwindigkeitsmischer und anschließendes Granulieren und weiteres Verdichten in einem gemäßigten Mischer/Verdichter mit nachgeschalteter Trocknung erhalten werden. Dabei werden Schüttgewichte von oberhalb 650 g/l erreicht. Die fertigen Granulate können aus mehreren verschiedenen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln bestehen. Der Gehalt an Tensiden, welche durch die Paste eingebracht werden, beträgt maximal 55 Gew.-%, während die eingebrachten Feststoffe gemäß Beispielen nicht mehr als jeweils 35 Gew.-% ausmachen.

[0012] Die nicht vorveröffentlichte ältere deutsche Patentanmeldung DE 196 38 599 beschreibt die wasserfreie Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür, welche ein Schüttgewicht oberhalb von 600 g/l aufweisen und bereits eine verbesserte Lösegeschwindigkeit gegenüber solchen Mitteln aufweisen, welche durch Verarbeitung von Inhaltsstoffen, die in wäßriger Lösung vorliegen, erhalten werden oder welche freies, d.h. nicht in irgendeiner Form gebundenes Wasser enthalten. Als Gleitmittel mit Kleberfunktion wird mindestens ein Inhaltsstoff eingesetzt, welcher bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte aber desintegrierend wirkt. Es wird ausdrücklich auf die Offenbarung in dieser Anmeldung und in der zu dieser Anmeldung konkordanten internationalen Patentanmeldung sowie auf die in diesen Anmeldungen zitierten Dokumente zum Stand der Technik verwiesen. Unter einem behandelten Rohstoff wird ein relativ feinteiliger Rohstoff verstanden, der durch das beschriebene Verfahren in ein gröberes Teilchen überführt wird. Als Rohstoffe können insgesamt sehr feinteilige Qualitäten mit staubförmigen Anteilen verarbeitet werden. Explizite Angaben über Teilchengrößenverteilungen fehlen jedoch.

[0013] Die internationale Patentanmeldung WO-A-92/02608 offenbart wasserfrei extrudierte Bleichaktivatorgranulate, wobei als wasserfreie Bindemittelphase ein Gemisch aus anionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt wird; als besonders geeignete nichtionische Tenside werden übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte ethoxylierte C_{12}-C_{18}-Fettalkohole mit Ethoxylierungsgraden bis 10 eingesetzt, wobei solche auch schon bei Raumtemperatur oder bis 30 °C flüssige nichtionische Tenside mit 3 bis 5 EO oder 7 EO besonders bevorzugt sind. Weitere bei Temperaturen unterhalb 45 °C feste Bindemittel werden nicht offenbart.

[0014] Die internationale Patentanmeldung WO 96/34082 A2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung granularer Waschmittel mit einem Schüttgewicht größer 650 g/l, bei welchem ein flüssiger Binder in einem Pulverstrom in einem Hochgeschwindigkeitsmischer verteilt wird, wobei der Pulverstrom kristallinen Zeolith A mit einer Öl-Aufnahme-Kapazität

von wenigstens 40 ml/100 g umfaßt.

[0015] Die europäische Patentanmeldung EP 0 299 599 A1 offenbart Bleichaktivator-Körper, wie z.B. Extrudate, die 50-97,5 Gew.-% teilchenförmigen Bleichaktivator. 0,5 bis 40 Gew.-% einer teilchenförmigen, wasserlöslichen Zerfallshilfe sowie 2-45 Gew.-% eines Binders, wie z.B. Niotensid oder Polyethylenglycol, enthalten, wobei die Bestandteile gleichmäßig im Körper verteilt sind, und wobei der Bleichaktivator eine Mischung aus einem relativ oberflächenaktivem Bleichaktivator und einem relativ oberflächeninaktivem Bleichaktivator darstellt.

[0016] Die deutsche Offenlegungsschrift DE 43 32 373 A1 offenbart Detergensgemische, die bestimmte längerkettige und bestimmte kürzerkettige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sowie hydrophobe Strukturbrecher der Formel $R^4O(CH_2CH_2O))_nH$, in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 5 steht, umfassen, wobei die Detergensgemische wasserfrei sind und das Gewichtsverhältnis zwischen längerkettigen und kürzerkettigen Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten 90 : 10 bis 70 : 30 beträgt.

[0017] Das US-Patent 5,431,857 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Waschmitteln mit einem Schüttgewicht von 650 g/l, bei welchem in einen Mischer 1-50 Gew.-% lineares Alkylbenzolsulfonat als trockene Partikel, 1-50 Gew.-% C_{12-16}-Alkylsulfat als trockene Partikel, 20-50 Gew.-% Builder sowie 0,1 Gew.-%-35 Gew.-% eines Agglomerationshilfsmittel umfassend Polyethylenglykol , gegeben werden, wobei Alkylbenzolsulfonat und Alkylsulfat in getrennten Zuführströmen zugegeben werden. Die resultierenden Agglomerate werden anschließend getrocknet, um das Waschmittel zu erhalten.

[0018] Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, Rohstoffe in relativ grobkörniger Form - passend zum grobkörnigen Waschmittel - bereitzustellen, welche in wäßriger Flotte nicht nur schnell zerfallen, sondern sich auch schnell auflösen. Ebenso sollten Wasch- oder Reinigungsmittel in relativ grobkörniger Form hergestellt werden, welche diese Rohstoffe enthalten.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform Verfahren zur Herstellung eines Rohstoff-Compounds aus dem Wasch- und Reinigungsmittelbereich, gemäß Anspruch 1.

[0020] Der Schmelzpunkt ist diejenige Temperatur, bei der die flüssige und die feste Phase eines Stoffes bei etwa 1 bar Druck (bzw. genauer: bei 1,013 bar Druck) im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Am Schmelzpunkt geht somit ein Stoff vom geordneten festen in den ungeordneten flüssigen Zustand (Schmelzen) über. Für viele Substanzen, beispielsweise amorphe Stoffe, aber auch Polymere und Mischungen oder nicht 100 %ig reine Stoffe, wird ein breiteres Schmelzintervall gemessen. Der Erweichungspunkt ist dabei die Temperatur, bei der diese Stoffe aufgrund von partiell vorliegenden Schmelzen in sich zusammenzusinken beginnen; der Erweichungspunkt kann dabei wesentlich tiefer liegen als die Temperatur, bei der die gesamte Substanz vollständig den flüssigen Zustand erreicht hat.

[0021] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter den unter Verarbeitungsbedingungen vorliegenden Schmelzen auch partielle Schmelzen verstanden, wie sie am Erweichungspunkt und oberhalb davon vorliegen. Wesentlich für die Erfindung ist, daß das Bindemittel oder die Bindemittelmischung unter 45 °C in der geordneten festen Form vorliegt, unter den Verfahrensbedingungen aber zumindest erweicht und als partielle Schmelze vorliegt. Es ist nicht erforderlich, daß das gesamte Bindemittel oder die gesamte Bindemittelmischung als vollständige Schmelze vorliegt, was aber durchaus Vorteile haben kann.

[0022] Unter einem Compound wird normalerweise ein Granulat, Agglomerat oder zusammengefügtes Konglomerat verstanden, das aus mindestens zwei Bestandteilen besteht. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind diese beiden zwingend vorhandenen Bestandteile der Rohstoff an sich oder eine Rohstoffklasse und das nicht-wäßrige Bindemittel.

[0023] Die erfindungsgemäßen Compounds enthalten zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 65 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 70 Gew.-% entweder einen einzelnen Rohstoff oder mehrere Rohstoffe, die aber zu derselben Rohstoffklasse gehören. Zu den bevorzugten Rohstoffklassen zählen Aniontenside, vor allem die sulfat- und/oder sulfonathaltigen Aniontenside, Peroxybleichmittel, vorzugsweise anorganische Peroxybleichmittel, und Bleichaktivatoren, vorzugsweise organische Bleichaktivatoren. So können die Compounds beispielsweise Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate in Summe in den angegebenen Mindestmengen enthalten. Eine andere Kombination aus mehreren Rohstoffen einer Rohstoffklasse wäre beispielsweise der Gehalt der Compounds an Perboratmonohydrat und Perborattetrahydrat oder Perborat und Percarbonat. Die angegebenen Mindestmengen der Rohstoffe beziehen sich dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung - sofern nichts anderes angegeben wird - auf die wasserfreie Aktivsubstanz der Rohstoffe. Besonders vorteilhafte Rohstoff-Compounds weisen mindestens 80 Gew.-% des einzelnen Rohstoffes oder der Rohstoffe aus einer Rohstoffklasse auf.

[0024] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12}-C_{18}-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_{12}-C_{18}-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Von den sulfonathaltigen Aniontensiden sind jedoch die Alkylbenzolsulfonate bevorzugt.

[0025] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxoakohole und diejenigen Halbester 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_{12}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{15}-Alkylsulfate und C_{14}-C_{16}-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN(R) erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0026] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperboratmonohydrat und das Natriumperboratmonohydrat sowie das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Besonders bevorzugt sind jedoch anorganische Peroxybleichmittel, vor allem die bereits obengenannten Perborate und Percarbonate.

[0027] Zu den bevorzugten organischen Bleichaktivatoren zählen vor allem solche N-Acyl- bzw. O-Acylverbindungen, welche mit H_2O_2 organische Persäuren bilden, vorzugsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine wie N,N'-tetraacylierte Diamine, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureester wie p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonate, insbesondere Natriumisononanoyloxybenzolsulfonat, 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. 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).

[0028] Der Bleichaktivator kann im Rahmen dieser Erfindung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls vor der erfindungsgemäßen Compoundierung und Vergrößerung unter Einsatz von Hilfsmitteln, insbesondere Methylcellulosen und/oder Carboxymethylcellulosen, granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Derartige Rohstoffe sollten aber zu mindestens 90 Gew.-% aus dem Bleichaktivator bestehen. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter Waschbedingungen Peressigsäure bildet.

[0029] Da die Rohstoff-Compounds in modernen Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche heute zumeist Schüttgewichte von mindestens 600 g/l aufweisen, eingesetzt werden sollen, beträgt auch das Schüttgewicht der Rohstoff-Compounds mindestens 600 g/l, vorzugsweise aber mindestens 700 g/l und insbesondere mindestens 750 g/l. Auch Schüttgewichte von 800 g/l und darüber sind denkbar, ohne daß das Löseverhalten der Rohstoff-Compounds signifikant verschlechtert wird.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein nicht-wäßriges Bindemittel eingesetzt, das bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden.

[0031] Erfindungsgemäß einzusetzende Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole und 1,2-Polypropylenglykole. Optional einsetzbar sind modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C_3-C_5-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

[0032] Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

[0033] Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die

gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45 °C aufweisen muß.

[0034] Zu den optional einsetzbaren modifizierten Polyethylenglykolen gehören auch ein- oder mehrseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wobei die Endgruppen vorzugsweise C_1-C_{12}-Akylketten, die linear oder verzweigt sein können, darstellen. Insbesondere weisen die Endgruppen die Alkylketten zwischen C_1 und C_6, vor allem zwischen C_1 und C_4 auf, wobei auch Isopropyl- und Isobutyl- bzw. tert.-Butyl- durchaus mögliche Alternativen darstellen.

[0035] Einseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykolderivate können auch der Formel $C_x(EO)_y(PO)_z$ genügen, wobei C_x eine Alkylkette mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 20, y 50 bis 500 und z 0 bis 20 sein können. Für z=0 existieren Überschneidungen mit Verbindungen des vorangegangen Absatzes.

[0036] Aber auch EO-PO-Polymere (x gleich 0) können optional eingesetzt werden.

[0037] Ebenso eignen sich als optionale, zusätzliche Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

[0038] Als geeignete weitere optionale, zusätzliche Bindemittel haben sich Substanzen erwiesen, welche bereits an sich wasch- oder reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45 °C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C_{12}-C_{18}-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 100 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C_{12}-C_{18}-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Temperaturen bis zu 30 °C (1 bar) an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise - falls überhaupt - in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch 0 bis maximal 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside in den Rohstoff-Compounds enthalten sind. Wie bereits oben beschrieben, ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindeinittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside deshalb kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Bindemittels/der Trennwand im Endprodukt häufig nicht im gewünschten Umfang genügen. Ebenso ist es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind, da sie üblicherweise keine genügende Bindewirkung aufweisen. Aniontenside können aber Bestandteil des Rohstoff-Compounds an sich sein. C_{12}-C_{18}-Fettalkohole, C_{16}-C_{18}-Fettalkohole oder reiner C_{18}-Fettalkohol mit mehr als 50 EO, vorzugsweise mit etwa 80 EO, haben sich hingegen als hervorragend geeignete Bindemittel erwiesen, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln eingesetzt werden können.

[0039] Andere nichtionische Tenside, die als optionale, zusätzliche Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate, insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe unten). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C_{16}-C_{18}-Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO.

[0040] Eine weitere Substanzklasse, die als optionale, zusätzliche Bindemittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet ist, stellen ethoxylierte Fettsäuren mit 2 bis 100 EO dar, deren "Fettsäure"-Reste im Rahmen dieser Erfindung linear oder verzweigt sein können. Dabei sind vor allem derartige Ethoxylate bevorzugt, die eine eingeengte Homologenverteilung (NRE) und/oder einen Schmelzpunkt oberhalb von 50 °C aufweisen. Derartige Fettsäureethoxylate können in Kombination mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln eingesetzt werden, während die nicht-ethoxylierten Natrium- und Kaliumseifen weniger bevorzugt sind.

[0041] Ebenso sind aber auch Hydroxymischether, die gemäß der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-

0 754 667 (BASF) durch Ringöffnung von Epoxiden ungesättigter Fettsäureester erhalten werden können, als optionale, zusätzliche Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, den vorgenannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder den Fettsäureethoxylaten, geeignet.

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C_{12}-C_{18}-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

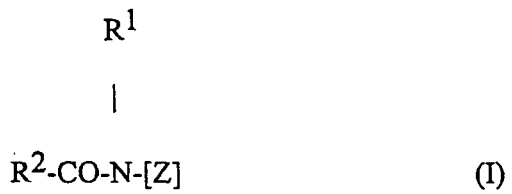
[0043] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche überwiegend auf C_{16}-C_{18}-Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, einem C_{12}-C_{18}-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

[0044] Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C_{12}-C_{18}-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 4000, basieren. Dabei sind Mischungen von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse um 4000 mit den genannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder mit C_{16}-C_{18}-Fettalkohol mit 20 EO im Gewichtsverhältnis 1:1 oder darüber besonders bevorzugt.

[0045] Andere Rohstoffe wie beispielsweise Trimethylolpropylene (Handelsprodukte der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) können optional in Bindemittelmischungen, insbesondere in Mischung mit Polyethylenglykolen, enthalten seins.

[0046] Außerdem können als weitere Bindemittel in Kombination mit den erfindungsgemäße Bindemitteln 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. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80 °C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140 °C aufweisen. Ebenfalls geeignet sind hochkonzentrierte Compounds mit Gehalten von mindestens 70 Gew.-% Alkylglykosiden, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Alkylglykosiden. Unter Einsatz hoher Scherkräfte kann die Schmelzagglomeration und insbesondere die Schmelzextrusion mit derartig hochkonzentrierten Compounds bereits bei Temperaturen durchgeführt werden, welche oberhalb des Erweichungspunkts, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur liegen. Insbesondere sind Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25:1 bis 1:5 unter besonderer Bevorzugung von 10:1 bis 2:1, zu nennen.

[0047] Ebenfalls als optionales, zusätzliches Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R^2COfür einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 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.



$$R^2\text{-}CO\text{-}N(R^1)\text{-}[Z] \qquad (I)$$

[0048] Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0049] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),

$$R^4\text{-}O\text{-}R^5$$
$$|$$
$$R^3\text{-}CO\text{-}N\text{-}[Z] \qquad (II)$$

[0050] in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_1-C_4-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxysubstituierten 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. Besonders bevorzugte Glucamide schmelzen bereits bei 95 bis 105 °C. Aber auch hier - wie bei den Alkylglykosiden - reichen im erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise Arbeitstemperaturen aus, welche oberhalb der Erweichungstemperatur, aber unterhalb der Schmelztemperatur liegen.

[0051] Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Rohstoff-Compound beträgt vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 15 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von Mengen im Bereich von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Im weiteren Verlauf der Beschreibung dieser Erfindung wird einfachheitshalber nur noch von einem oder dem Bindemittel die Rede sein. Dabei soll jedoch klargestellt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist.

[0052] Falls gewünscht können die Rohstoff-Compounds in untergeordneten Mengen weitere bei Temperaturen unter 30 °C (1 bar) feste Inhaltsstoffe enthalten. Hierbei ist es besonders wünschenswert, wenn als weitere Komponenten derartige ausgewählt werden, welche oben bereits zu den bevorzugten Rohstoffen und Rohstoffklassen genannt wurden. Beispielsweise könnte ein Bleichaktivatorgranulat, welches mehr als 60 Gew.-% TAED enthält, zusätzlich auch noch Aniontensid oder Aniontenside, beispielsweise Alkylsulfate und/oder Alkylbenzolsulfonate enthalten. Da es im Rahmen der Erfindung als vorteilhaft angesehen wird, eine möglichst hohe Konzentration nur eines Rohstoffes in dem Compound bereitzustellen, ist es bevorzugt, daß der zweite feste Rohstoff in Mengen bis zu maximal 30 Gew.-% in den Compounds enthalten ist. Neben dem ersten und gegebenenfalls auch dem zweiten festen Rohstoff können allerdings auch bereits vorgefertigte Compounds, beispielsweise Tensid-Compounds oder sprühgetrocknete Pulver, wie sie üblicherweise in Waschmitteln eingesetzt werden, zusätzlich zu dem eigentlichen Rohstoff eingesetzt werden. Die Anteile derartiger Compounds in dem erfindungsgemäßen Compound betragen aber vorzugsweise weniger als 25 Gew.-% und insbesondere weniger als 20 Gew.-%. Außerdem können noch weitere Bestandteile wie feinteilige Aluminosilikate, beispielsweise Zeolith A, X und/oder P, amorphe oder kristalline Silikate, Carbonate, gegebenenfalls auch Sulfate in untergeordneten Mengen, welche üblicherweise nicht oberhalb von 5 Gew.-%, bezogen auf das erfindungsgemäße Compound, liegen, enthalten sein. Vor allem die feinteiligen Aluminosilikate können dazu dienen, die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds abzupudem.

[0053] Bei Temperaturen unterhalb 30 °C (1 bar) flüssige Inhaltsstoffe sind - mit Ausnahme der bereits obengenannten maximal 10 Gew.-% nichtionischer Tenside - in den erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds nicht enthalten.

[0054] Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds im wesentlichen kein freies Wasser, also kein Wasser enthalten, daß nicht in irgendeiner chemischen oder physikalischen Form an die Feststoffe gebunden ist. Dies gelingt durch die im wesentlichen wasserfreie Herstellung der Rohstoff-Compounds (siehe unten), wodurch Wasser nur in den Mengen eingeschleppt wird, wie es in den eingesetzten festen Rohstoffen sozusagen als "Verunreinigung" enthalten ist.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält ein Rohstoff-Compound 55 bis 85 Gew.-% Bleichaktivator, 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 22 Gew.-% anionische Tenside wie Alkylbenzolsulfonate und/oder Alkylsulfate, gegebenenfalls in vorcompoundierter Form, 5 bis 12 Gew.-% eines nicht-wäßrigen Bindemittels, vorzugsweise Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse oberhalb von 3500, insbesondere um 4000, oder eines gequollenen Polymers.

[0056] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Rohstoff-Compound zusätzlich 1 bis 7,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines bei Temperaturen unterhalb 35 °C (1 bar) flüssigen nichtionischen Tensids, beispielsweise eines C_{12}-C_{18}-Fettalkohols mit 3 bis 7 EO.

[0057] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Rohstoff-Compound zusätzlich 0,5

bis 5 Gew.-% eines feinteiligen, insbesondere nicht wasserlöslichen Inhaltsstoffes, beispielsweise eines Aluminosilikats wie oben angegeben. Derartige Bestandteile dienen im allgemeinen als Puderungsmittel und können auch im Rahmen dieser Erfindung nachträglich auf das Rohstoff-Compound aufgebracht werden.

[0058] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Rohstoff-Compound 60 bis 85 Gew.-% einer oder mehrerer anorganischen Buildersubstanzen, 3 bis 10 Gew.-% eines erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittels sowie bis zu 20 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside. Insbesondere sind Builder-Compounds bevorzugt, welche 50 bis 65 Gew.-% Zeolith A, X, Y und/oder P sowie 15 bis 30 Gew.-% eines amorphen Alkalisilikats aufweisen.

[0059] Die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds weisen überraschend gute Löseeigenschaften auf. Als Test dient hierzu die Bestimmung des Rückstandsverhaltens (R-Test), wobei in einem 2-1-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) in 1 Liter Wasser eingestreut und 1,5 Minuten bei 30 °C gerührt werden. Der Versuch wird mit Wasser einer Härte von 16 °d durchgeführt. Anschließend wird die Waschlauge durch ein Sieb (80 μm) abgegossen. Das Becherglas wird mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgt eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe werden im Trockenschrank bei 40 °C ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20 % voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt. Dies war im Rahmen dieser Erfindung jedoch nicht erforderlich. Gemäß diesem Test weist kristallines Tetraacetylethylendiamin (TAED) beispielsweise einen Rückstand von etwa 60 % auf, granulares TAED, enthaltend zu etwa 95 Gew.-% TAED, zu 3,5 Gew.-% Carboxymethylcellulose und zu 1,5 Gew.-% Wasser, immerhin noch 54 %. Auch extrudiertes TAED, das beispielsweise bei der Firma Rettenmaier bezogen werden kann, liegt mit Rückstandswerten von etwa 30 % deutlich über dem für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln wünschenswerten Wert. Durch ein Vermahlen von TAED auf eine Teilchengrößenverteilung unterhalb 100 μm kann zwar das Rückstandsverhalten auf 22 % verbessert werden; im Rahmen dieser Erfindung sind aber Rohstoff-Compounds bevorzugt, welche im angegebenen R-Test Rückstandswerte von deutlich weniger als 20 % aufweisen. Insbesondere bevorzugt sind Compounds, welche Rückstandswerte von maximal 15 % aufweisen, wobei Werte von 12 % und weniger aus anwendungstechnischer Sicht besonders vorteilhaft sein können. Rückstandswerte unter 10 % werden üblicherweise dann erhalten, wenn der eingesetzte Rohstoff vor der Compoundierung auf Teilchengrößen kleiner als 500 μm, beispielsweise kleiner als 200 μm und unter Umständen sogar kleiner als 100 μm gemahlen wurde.

[0060] Weiterhin ist es bevorzugt, daß das Compound eine Teilchengrößenverteilung aufweist, die im Vergleich zu der Teilchengrößenverteilung des eingesetzten Rohstoffs deutlich zu gröberen Werten verschoben ist. So ist es besonders bevorzugt, daß der d90-Wert (Teilchengröße von mindestens 90 Gew.-% des betrachteten Stoffs) des Rohstoff-Compounds mindestens 200 μm größer ist als der d90-Wert des mindestens zu 50 Gew.-% eingesetzten Rohstoffes. Dies bedeutet, daß bei einem d90-Wert des Rohstoffes von maximal 400 μm der d90-Wert des Rohstoff-Compounds bei mindestens 600 μm liegt, bei einem d90-Wert des Rohstoffes von maximal 1 mm der d90-Wert des Rohstoff-Compounds aber bei mindestens 1,2 mm liegt. Insgesamt ist es aber bevorzugt, daß der d90-Wert des Rohstoff-Compounds nicht unter 400 μm liegt, selbst wenn der d90-Wert des Rohstoffes unterhalb von 150 μm liegen sollte, da die Rohstoff-Compounds erfindungsgemäß staubfrei sein sollen.

[0061] Das Zusammenfügen der Inhaltsstoffe der Rohstoff-Compounds unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung kann durch übliche Verfahren, in denen Verdichtungskräfte aufgewandt werden wie Granulieren, Kompaktieren, beispielsweise Walzenkompaktieren oder Extrudieren, oder Tablettieren, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen üblicher Sprengmittel, und Pelletieren erfolgen. Dabei können als vorgefertigte Compounds im Vorgemisch auch sprühgetrocknete Granulate eingesetzt werden, die Erfindung ist darauf jedoch keineswegs beschränkt. Vielmehr bietet sich das erfindungsgemäße Verfahren an, keine sprühgetrockneten Granulate einzusetzen, da auch sehr feinteilige Rohstoffe mit staubförmigen Anteilen problemlos erfindungsgemäß verarbeitet werden können, ohne vorher vorcompoundiert, beispielsweise sprühgetrocknet zu werden.

[0062] Der eigentliche Granulierungs-, Kompaktierungs-, Tablettierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsvorgang erfolgt erfindungsgemäß bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20 °C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, daß eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20 °C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es - insbesondere auch aus energetischen Gründen - besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, daß auch thermisch emp-

findliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Vorzugsweise liegt die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten, insbesondere beträgt sie maximal 3 Minuten.

[0063] Die im wesentlichen wasserfreie Verfahrensführung ermöglicht nicht nur, daß Peroxybleichmittel ohne Aktivitätsverluste verarbeitet werden können, es wird hierdurch auch ermöglicht, Peroxybleichmittel und Bleichaktivatoren gemeinsam zu verarbeiten, ohne gravierende Aktivitätsverluste befürchten zu müssen.

[0064] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Extrusion durchgeführt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 oder den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A-94/09111 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die im Rahmen der nun vorliegenden Erfindung mit Ausnahme der obengenannten nichtionischen Tenside jedoch nicht in flüssiger und insbesondere nicht in wäßriger, sondern in fester Form in das Vorgemisch eingebracht werden.

[0065] Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkomanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, erübrigt sich aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

[0066] Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse oder im Bextruder durchgeführt werden.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform, in der Schmelzen als Bindemittel eingesetzt werden, sieht die Erfindung nun vor, daß die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

[0068] Die niedrigen Verweilzeiten einhergehend mit der wasserfreien Verfahrensführung ermöglichen es, daß Peroxybleichmittel gegebenenfalls sogar gemeinsam mit Bleichaktivatoren auch bei höheren Temperaturen extrudiert werden können, ohne gravierende Aktivitätsverluste zu erleiden.

[0069] In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist das eingesetzte Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis 75 °C auf; Verfahrenstemperaturen, welche maximal 10 °C und insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt, haben sich dann als besonders günstig erwiesen.

[0070] Unter diesen Verfahrensbedingungen übt das Bindemittel zusätzlich zu den bisher genannten Wirkungsweisen auch noch die Funktion eines Gleitmittels aus und verhindert oder verringert zumindest das Entstehen von Anklebungen an Apparatewänden und Verdichtungswerkzeugen. Dies gilt nicht nur für die Verarbeitung im Extruder, sondern gleichermaßen auch für die Verarbeitung beispielsweise in kontinuierlich arbeitenden Mischem/Granulatoren oder Walzen.

[0071] Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 80 °C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 75 °C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, daß Austrittstemperaturen - vor allem im Extrusionsverfahren - von 40 bis 70 °C, beispielsweise bis 60 °C, besonders vorteilhaft sind.

[0072] Ebenso wie im Extrusionsverfahren ist es auch in den anderen Herstellungsverfahren bevorzugt, die entstandenen Primärgranulate/Kompaktate einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen, insbesondere einer Verrundung zuzuführen, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige (perlenförmige) Körner erhalten werden können.

[0073] Es ist das Wesen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Teilchengrößenverteilung des Vorgemisches wesentlich breiter angelegt ist als die des erfindungsgemäß hergestellten und erfindungsgemäßen Endprodukts. Dabei kann das Vorgemisch wesentlich größere Feinkornanteile, ja sogar Staubanteile, gegebenenfalls auch grobkörnigere Anteile enthalten, wobei es jedoch bevorzugt ist, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

[0074] Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei - d.h. mit Ausnahme von Wassergehalten ("Verunreinigungen") der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei - durchgeführt wird, ist nicht nur die Gefahr der Vergelung der tensidischen Rohstoffe bereits im Herstellungsprozeß minimiert bis ausgeschlossen, zusätzlich wird auch ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungschritt nicht nur Energie gespart wird, sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können.

[0075] Es hat sich herausgestellt, daß das Wiederauflöseverhalten von hergestellten Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds enthalten, im Gegensatz zu herkömmlich hergestellten Mitteln jetzt im wesentlichen nur noch von dem Löseverhalten der Einzelkomponenten abhängig ist; je mehr Komponenten enthalten sind, die relativ schnell löslich sind, desto schneller sind auch die fertigen Mittel löslich; je mehr relativ langsam lösliche Komponenten enthalten sind, desto langsamer lösen sich auch die Mittel. Unerwünschte Interaktionen während der Wiederauflösung wie Gelierungen etc. spielen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei Wasch- oder Reinigungsmitteln mit sehr hohen Dichten, beispielsweise oberhalb von 750 und 800 g/l, offensichtlich keine Rolle mehr. Die so hergestellten Mittel weisen damit eine verbesserte Lösegeschwindigkeit gegenüber derartigen Mitteln auf, welche zwar dieselbe Endzusammensetzung aufweisen, aber nicht die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds enthalten.

[0076] Dementsprechend ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das mindestens ein Rohstoff-Compound enthält, resultierend aus dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0077] Gegenstand der Erfindung ist aber auch ein teilchenförmiges Mittel insbesondere für die textile Vorwäsche, welches mindestens ein Rohstoff-Compound, vor allem mit mehr als 50 Gew.-% Peroxybleichmittel oder Bleichaktivator, enthält, resultierend aus dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Beispiele

Beispiele 1 bis 3:

Die Mittel M1 bis M3 wurden nach folgendem Verfahren hergestellt:

[0078] In einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus den festen Bestandteilen, einschließlich des Bindemittels, das in diesem Fall in fester Form zugegeben wurde, hergestellt. Danach wurde die Mischung noch 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Granulierkopf auf Temperaturen zwischen 50 und 65 °C, vorzugsweise auf 62 °C, vorgewärmt war. Die Zugabe der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside erfolgte in den Pulverstrom durch das Versprühen durch Düsen. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck zwischen 50 und 100 bar, vorzugsweise um 78 bar, durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,4 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde eine Minute in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer® verrundet und gegebenenfalls mit einem feinteiligen Pulver überzogen.

Das Schüttgewicht der hergestellten Extrudate lag oberhalb von 600 g/l.

[0079] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels M1 wurde ein homogenes Vorgemisch aus 65,6 Gew.-% eines auf kleiner als 100 µm vermahlenen TAED, 17,3 Gew.-% eines aniontensidhaltigen sprühgetrockneten Granulats (Zusammensetzung siehe unten), 10,1 Gew.-% Polyethylenglykol als Binder mit einer relativen Molekülmasse von 4000 hergestellt. In den Pulverstrom wurden 5 Gew.-% C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 EO eingesprüht. Das Vorgemisch wurde anschließend extrudiert und nachfolgend mit 2 Gew.-% feinteiligem Zeolith A abgepudert. Das Extrudat wies eine derartige Teilchengrößenverteilung auf, daß der d90-Wert oberhalb von 0,8 mm lag. Der R-Test (Beschreibung siehe oben) ergab einen Wert von 0,1%.

[0080] Das Granulat M2 wurde auf dieselbe Art wie M1 hergestellt. Seine Zusammensetzung betrug aber: 71,1 Gew.-% unvermahlenes TAED, 15 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 9,8 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000, 2,1 Gew.-% C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 EO und 2 Gew.-% Zeolith A. Das Schüttgewicht lag bei 640 g/l, der d90-Wert war wiederum signifikant größer als 0,8 mm. Der R-Wert betrugt 10%.

[0081] Das Granulat M3 war wie M2 zusammengesetzt und wurde wie M2 hergestellt mit der Ausnahme, daß auf Teilchengrößen kleiner als 100 µm vermahlenes TAED eingesetzt wurde. Das Schüttgewicht betrug 660 g/l; der d90-Wert lag ebenfalls signifikant oberhalb von 0,8 mm. Der R-Wert betrug jedoch nur noch 0,7%.

[0082] Zum Vergleich wurde der R-Wert von kristallinem TAED (d90-Wert bei 0,2 mm, Schüttgewicht 560 g/l) zu 60%, der eines TAED-Granulats (95 Gew.-% TAED, 3,5 Gew.-% Carboxymethylcellulose und 1,5 Gew.-% Wasser; d90-Wert bei 0,4 mm; Schüttgewicht 550 g/l) zu 54%, eines extrudierten TAED-Handelsprodukts von Rettenmaier (90 Gew.-% TAED; d90-Wert bei 0,8 mm; Schüttgewicht 580 g/l) von 30% und der von auf Teilchengrößen kleiner als 100 µm vermahlenem TAED zu 22% gemessen.

Zusammensetzung des sprühgetrockneten Granulats:

Sprühgetrocknetes Granulat:	26,30 Gew.-%	C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonat
	1,10 Gew.-%	Talgfettalkohol mit durchschnittlich 5 EO
	1,40 Gew.-%	C_{12}-C_{18}-Natriumfettsäureseife
	9,40 Gew.-%	Natriumcarbonat
	4,00 Gew.-%	Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und Maleinsäure
	39,50 Gew.-%	Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz
	2,80 Gew.-%	amorphes Natriumdisilikat
	13,60 Gew.-%	Wasser
	Rest	Salze aus Lösungen

Beispiel 4:

[0083] In einem 50 l-Mischer der Firma Lödige, ausgestattet mit Pflugscharschaufeln und einem Zerhacker, wurden 18 kg Natriumpercarbonat (Perkasil®, Handelsprodukt der Firma Eilenburger Chemiewerke; Schüttgewicht 650 g/l; R-Wert 1 bis 2%), welches eine Teilchengröße kleiner als 100 µm (d90-Wert 64 µm) aufwies, vorgelegt. Bei laufenden Mischwerkzeugen erfolgte die Zugabe von 600 g Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K39®). Anschließend wurden bei zugeschaltetem Zerhacker 600 g Cetylstearylalkohol mit 20 EO und 800 g Polyethylenglykol einer relativen Molekülmasse von 4000 zugegeben und etwa 2 Minuten nachgemischt. Die Mischung war rieselfähig und nicht klebrig.

[0084] Dieses Vorgemisch wurde dann einem gleichlaufenden Zweiwellenextruder mit einer Leistung von 10 kg/h zudosiert. Der Extruder war mittels Warmwasser auf 45 °C vortemperiert.

[0085] Im Extruder wurde das Gemisch auf etwa 55°C erhitzt und durch die entstandene Schmelze aus Fettalkoholethoxylat und Polyethylenglykol plastifiziert. Das derart plastifizierte Vorgemisch wurde in den Extruderkopf transportiert und durch die Düsenlöcher der dort eingebauten Düsenplatte unter Druck verstrangt. Am Austritt der Düsenplatte rotierte ein Messerpaar, das die austretenden Stränge auf ein Länge-Durchmesser-Verhältnis von etwa 1:1 abschnitt. Der Durchmesser betrug etwa 1mm.

[0086] Nach Abkühlung auf Raumtemperatur waren die zylindrischen bis kugelförmigen Teilchen gut rieselfähig, wiesen ein Schüttgewicht von 750 g/l und eine hervorragende Wasserlöslichkeit auf. Der R-Test ergab weniger als 1%, konnte also gegenüber dem Ausgangsprodukt Perkasil noch einmal gesteigert werden. Ein Abbau des Aktivsauerstoffs konnte nicht nachgewiesen werden.

Beispiel 5:

[0087] Es wurden 13,5 kg Texapon Z® (Natriumlaurylsulfat; d90-Wert 200 µm; Schüttgewicht 100 g/l; R-Wert 2%)

und 1,5 kg Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000 etwa 60 Sekunden vorgemischt und anschließend einem auf 45 bis 50 °C vorgeheizten Zweiwellenextruder mit einer Leistung von 8 kg/h zudosiert. Dort wurde das Vorgemisch homogenisiert, plastifiziert und mit Temperaturen von 50 bis 55 °C unter Druck der Düsenplatte zugeführt. Das verstrangte Produkt wurde von den rotierenden Messern auf ca. 1,4 mm lange Stränge zugeschnitten (Länge/Durchmesser-Verhältnis von etwa 1:1). Das Produkt wies ein Schüttgewicht von 620 bis 650 g/l auf und besaß einen R-Wert von weniger als 2 %.

Beispiel 6:

[0088] In einem mit Stollenschaufeln ausgerüsteten Mischer der Firma Lödige wurden 10 kg Zeolith A, 5 kg amorphes Natriumdisilikat, 1,5 kg eines Alkylbenzolsulfonat-Pulvers (Ufaryl DL 85®) vorgelegt und bei laufenden Mischwerkzeugen mit 0,75 kg Polyethylenglykol einer relativen Molekülmasse von 4000 und anschließend 1,5 kg eines C_{12}-C_{18}-Fettalkohols mit 7 EO versetzt und etwa 1 Minute nachgemischt.

[0089] Dieses Vorgemisch wurde wie in Beispiel 5 beschrieben extrudiert und anschließend in einem Verrunder (Marumerizer®) mit 1 Gew.-% Zeolith A abgepudert und verrundet.

[0090] Das so erhaltene Produkt wies ein Schüttgewicht von 773g/l und einen R-Wert von 0,4 % auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Rohstoff-Compounds aus dem Wasch- und Reinigungsmittelbereich, welches mindestens ein nicht-wäßriges Bindemittel enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches den festen Rohstoff oder die festen Rohstoffe aus einer Rohstoffklasse, der bzw. die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegt bzw. vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweist bzw. aufweisen, in Mengen von mindestens 50 Gew.-% enthält und das Vorgemisch unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß

   - das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
   - im Vorgemisch mindestens ein nicht- wäßriges Bindemittel, das kein Antiontensid ist und bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, wobei es der Gruppe

      • Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole angehört, wobei diese(s)

   Bindemittel in dem Compound in Mengen von 2 bis weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise bis weniger als 15 Gew.-% enthalten sind,
   sowie gegebenenfalls Aniontenside eingesetzt werden
   und ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt des Compounds an bei bis 30 °C (bei 1 bar) flüssigen nichtionischen Tensiden zwischen 0 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 5 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Bindemittel Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 2000 und 12000, insbesondere um 4000, enthalten sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein oder mehrere Rohstoffe aus den Rohstoffklassen der Peroxybleichmittel, vorzugsweise der anorganischen Peroxybleicbmittel, und organischen Bleichaktivatoren sowie der sulfat- bzw. sulfonathaltigen Aniontenside eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt des Compounds an einem einzelnen Rohstoff oder an einer Rohstoffklasse mindestens 65 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% und insbesondere mindestens 80 Gew.-% beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 60 bis 85 Gew.-% einer

oder mehrerer anorganischen Buildersubstanzen, 3 bis 10 Gew.-% des Bindemittels sowie bis zu 20 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 50 bis 65 Gew.-% Zeolith A, X, Y und/oder P sowie 15 bis 30 Gew.-% eines amorphen Alkalisilikats aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der zu mindestens 50 Gew.-% eingesetzte Rohstoff eine derartige Teilchengrößenvergrößerung erfährt, daß der d90-Wert des Rohstoff-Compounds im Vergleich zum d90-Wert des Rohstoffs um mindestens 200 μm erhöht wird.

9. Teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens ein Rohstoff-Compound resultierend aus einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Teilchenförmiges Mittel für die textile Vorwäsche, enthaltend mindestens ein Rohstoff-Compound, vorzugsweise mit mehr als 50 Gew.-% Peroxybleichmittel oder Bleichaktivator, resultierend aus einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

Claims

1. Process for the production of a raw material compound from the detergent and cleaner sector which comprises at least one nonaqueous binder, **characterized in that** firstly a solid premix is produced which comprises the solid raw material or the solid raw materials from a class of raw materials which is or are present as a solid at room temperature and a pressure of 1 bar and has or have a melting point or softening point not below 45°C, in amounts of at least 50% by weight and the premix is converted to a grain using compaction forces at temperatures of at least 45°C and, if appropriate, is then further processed or treated, with the provisos that

   - the premix is essentially anhydrous and
   - in the premix at least one nonaqueous binder, which is not an anionic surfactant and is in solid form at a pressure of 1 bar and temperatures below 45°C, but is in the form of a melt under the processing conditions, where this melt serves as a polyfunctional, water-soluble binder which, during the production of the composition, performs both the function of a lubricant and also an adhesive function for the solid raw materials, but disintegrates during redissolution of the composition in aqueous liquor, where it belongs to the group

     • polyethylene glycols, 1,2-polypropylene glycols where this/these

   binders are present in the compound in amounts of from 2 to less than 20% by weight, preferably up to less than 15% by weight,
   and, if appropriate, anionic surfactants are used and a bulk density of at least 600 g/l is established.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the content of non-ionic surfactants liquid at 30°C (at 1 bar) in the compound is between 0 and 10% by weight, preferably between 0 and 5% by weight.

3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the binders present are polyethylene glycols with a relative molecular mass between 2000 and 12 000, in particular around 4000.

4. Process according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** one or more raw materials from the raw material classes of peroxy bleaches, preferably inorganic peroxy bleaches, and organic bleach activators, and sulphate- or sulphonate-containing anionic surfactants are used.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the content of a single raw material or of a raw material class in the compound is at least 65% by weight, preferably at least 70% by weight and in particular at least 80% by weight.

6. Process according to one of Claims 1 to 3 or 5, **characterized in that** it comprises 60 to 85% by weight of one or more inorganic builder substances, 3 to 10% by weight of the binder, and up to 20% by weight of anionic and/or non-ionic surfactants.

7. Process according to Claim 6, **characterized in that** it has 50 to 65% by weight of zeolite A, X, Y and/or P, and 15 to 30% by weight of an amorphous alkali metal silicate.

8. Process according to one of Claims 1-7, **characterized in that** the raw material used to at least 50% by weight experiences a type of particle size enlargement such that the d90 value of the raw material compound compared to the d90 value of the raw material is increased by at least 200 μm.

9. Particulate detergent or cleaner comprising at least one raw material compound resulting from a process according to one of Claims 1 to 8.

10. Particulate composition for textile prewashing, comprising at least one raw material compound, preferably with more than 50% by weight of peroxy bleach or bleach activator, resulting from a process according to one of Claims 1 to 8.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'un composite de matières premières dans le domaine des agents de lavage et de nettoyage, qui contient au moins un liant non aqueux, **caractérisé en ce qu'**on prépare d'abord un prémélange solide qui contient la matière première solide ou les matières premières solides d'une classe de matières premières, qui est, respectivement sont présentes sous la forme d'une substance solide à la température ambiante et sous une pression de 1 bar et qui présente, respectivement présentent un point de fusion, respectivement un point de ramollissement qui n'est pas inférieur à 45 °C, dans des quantités d'au moins 50 % en poids, et on transforme le prémélange en un granulé en mettant en oeuvre des forces de densification à des températures d'au moins 45 °C, et on le soumet ensuite, le cas échéant, à un traitement ultérieur ou à une préparation, avec les mesures que

   - le prémélange est essentiellement anhydre et
   - dans le prémélange, est présent au moins un liant non aqueux, qui n'est pas un agent tensioactif anionique et qui est présent sous forme solide sous une pression de 1 bar et à des températures inférieures à 45 °C, mais qui est présent sous la forme d'une masse fondue dans les conditions de traitement, cette masse fondue faisant office de liant polyfonctionnel soluble dans l'eau, qui exerce, lors de la fabrication des agents, aussi bien la fonction d'un agent de glissement qu'une fonction d'adhésif pour les matières premières solides, tout en ayant par contre un effet de désagrégation lors de la redissolution de l'agent dans le bain aqueux,
   ledit ou lesdits liant(s) faisant partie du groupe des polyéthylèneglycols, des 1,2-polypropylèneglycols,
   ce ou ces liant(s) étant contenu(s) dans le composite dans des quantités de 2 à moins de 20 % en poids, de préférence jusqu'à concurrence de moins de 15 % en poids;
   et on met le cas échéant en oeuvre des agents tensioactifs anioniques
   - et on règle une masse volumique apparente d'au moins 600 g/l.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur du composite en agents tensioactifs non ioniques liquides jusqu'à une température de 30 °C (sous une pression de 1 bar) se situe entre 0 et 10 % en poids, de préférence entre 0 et 5 % en poids.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, sont contenus, à titre de liants, des polyéthylèneglycols possédant une masse moléculaire relative entre 2000 et 12.000, en particulier d'environ 4000.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**on met en oeuvre une ou plusieurs matières premières faisant partie des classes de matières premières des agents de blanchiment peroxydés, de préférence des agents de blanchiment peroxydés inorganiques, et des activateurs de blanchiment organiques, ainsi que des agents tensioactifs anioniques sulfatés, respectivement sulfonatés.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la teneur du composite en une matière première individuelle ou en une classe de matières premières s'élève à au moins 65 % en poids, de préférence à au moins 70 % en poids et en particulier à au moins 80 % en poids.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou 5, **caractérisé en ce qu'**il contient, à concurrence de 60 à 85 % en poids, une ou plusieurs substances inorganiques faisant office de builder, à concurrence de 3 à 10 % en poids, le liant, et jusqu'à concurrence de 20 % en poids, des agents tensioactifs anioniques et/ou non ioniques.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'**il présente de la zéolithe A, X, Y et/ou P à concurrence de 50 à 65 % en poids et un silicate alcalin amorphe à concurrence de 15 à 30 % en poids.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la matière première mise en oeuvre à concurrence d'au moins 50 % en poids subit un grossissement granulométrique de telle sorte que la valeur d90 du composite de matières premières manifeste une augmentation à concurrence d'au moins 200 μm par rapport à la valeur d90 du composite.

9. Agent de lavage ou de nettoyage particulaire, contenant au moins un composite de matières premières résultant d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Agent particulaire pour le prélavage des textiles, contenant au moins un composite de matières premières, de préférence comprenant des agents de blanchiment peroxydés ou des activateurs de blanchiment à concurrence de plus de 50 % en poids, résultant d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.