

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 106 678 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.06.2001 Patentblatt 2001/24

(51) Int Cl.7: **C11D 17/06**, C11D 1/66,
C11D 3/37, C11D 11/02

(21) Anmeldenummer: **00126126.2**

(22) Anmeldetag: **30.11.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **11.12.1999 DE 19959915**

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

(72) Erfinder:
• **Rähse, Wilfried, Dr.**
40589 Düsseldorf (DE)
• **Assmann, Georg, Dr.**
41363 Jüchen (DE)

(54) **Niotensidgranulate durch Prillen**

(57) Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Granulate, die einen hohen Gehalt an flüssigen nichtionischen Tensiden, insbesondere über 20 Gew.-%, aufweisen, jedoch im wesentlichen ohne wasserunlösliches Trägermaterial auskommen und sich gut zur Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel

eignen, zur Verfügung zu stellen. Es wurde gefunden, daß Granulate bei Raumtemperatur flüssiger nichtionischer Tenside, die als Trägermaterial eine erstarrte Polymerschmelze enthalten, und weniger als 10 Gew.-% anorganischen Träger enthalten, diese Anforderungen erfüllen.

EP 1 106 678 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Granulate enthaltend nichtionische Tenside, sowie ein Herstellverfahren für derartige Granulate und Wasch- und/oder Reinigungsmittel, die solche Granulate enthalten.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittel enthalten zur Erhöhung ihrer Wasch- und Reinigungsleistung, insbesondere gegenüber Staub/Hautfett-Anschmutzungen, nichtionische Tenside. Die meisten nichtionischen Tenside sind jedoch bei Raumtemperatur flüssig, was ihre Einarbeitbarkeit in pulverförmige Mittel erschwert.

[0003] In pulverförmigen Mitteln werden die flüssigen nichtionischen Tenside meistens in Form von sogenannten Compounds eingesetzt, die in der Regel über Naßgranulation mit Zeolith oder einem anderen festen Waschmittelbinder sowie Granulierflüssigkeit hergestellt werden. Dabei werden die nichtionischen Tenside auf den Zeolith aufgebracht. Häufig verwendete Zeolithe sind Zeolith A, X und P. Eine Begrenzung des Anteils an nichtionischem Tensid im Compound bildet das Aufnahmevermögen des Zeoliths, bei zu hohen Gehalten sind die hergestellten Teilchen nicht mehrfließfähig. Diese Produkte sind daher zur Verarbeitung zu und zum direkten Einsatz in pulverförmigen Produkten nicht geeignet.

[0004] Ein weiterer Nachteil von nichtionischen Tensiden ist ihre Neigung zur Gelbildung. Zur Vermeidung der Gelbildung und zur Erhöhung der Löslichkeit sind aus dem Stand der Technik einige Verfahren zur Herstellung von festen Reinigungsmittelteilchen, die nichtionische Tenside enthalten, bekannt.

[0005] In der DE-A-41 24 701 wird ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln offenbart, worin feste und flüssige Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und ggf. Trocknung vermischt werden. Als feste Bestandteile werden Anionentenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside eingesetzt. Zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung werden die flüssigen Niotenside mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1 vermischt. Als Strukturbrecher werden Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und /oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol; Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen eingesetzt.

[0006] Zur Beseitigung der beschriebenen Probleme wird im europäischen Patent 0 715 648 B1 vorgeschlagen, eine Gerüststoffkomponente einzusetzen, die ein kristallines Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, und ein Imprägniermittel enthält. Die Builderkomponente enthält mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf die imprägnierte Builderkomponente, kristalline Schichtsilikate in granularer Form mit Schüttgewichten oberhalb 650 g/l. Das Imprägniermittel ist vorzugsweise ausgewählt aus ethoxylierten nichtionischen Tensiden, Mischungen aus nichtionischen und anionischen Tensiden, pastenförmigen wäßrigen nichtionischen Tensiden und/oder anionischen Tensiden, Silikonöle und Paraffinöle.

[0007] In der europäischen Patentanmeldung 0 799 884 wird ein Gemisch aus ethoxylierten nichtionischen Tensiden und Alkylpolyglykosiden beschrieben, das zur Herstellung von Tensidgranulaten auf ein Trägermaterial aufgebracht wird. Als Trägermaterialien werden Zeolith A, Zeolith P und NaCO_3 genannt.

[0008] In der WO 97/03165 wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkylpolyglykosidgranulaten beschrieben. Die Alk(en)ylpolyglykoside und/oder Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide werden in Gegenwart von Zeolithen und/oder Wassergläsern granuliert. In einer möglichen Ausführungsform wird ein Gemisch aus Alkylpolyglykosiden und ethoxylierten Fettalkoholen eingesetzt.

[0009] Die aus dem Stand der Technik bekannten Mittel haben den Nachteil, daß hier üblicherweise wasserunlösliche Träger benötigt werden und die niotensid-haltigen Granulate keine zu hohen Gehalte dieser Tenside aufweisen können, ohne ihre Fließfähigkeit und ihre Verarbeitbarkeit zu verlieren. Häufig sind derartige Granulate, die flüssiges nichtionisches Tenside in einer Menge von ca. 23 Gew.-% nur schlecht fließfähig und ab einer Menge von 25 Gew.-% kaum noch bzw. nicht mehr zu Granulaten bzw. Compounds verarbeitbar. Auf der anderen Seite ist es bekannt, daß stark verdichtete Mittel mit hohem Schüttgewicht, die sehr hohe Gehalte an flüssigen nichtionischen Tensiden aufweisen, beim Einsatz als Waschmittel vergelen, d.h. nur schlecht löslich sind.

[0010] Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, alternative Teilchen zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Verfügung zu stellen, die einen hohen Gehalt an flüssigen nichtionischen Tensiden, insbesondere über 20 Gew.-%, aufweisen, jedoch im wesentlichen ohne wasserunlösliches Trägermaterial auskommen und sich gut zur Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel eignen.

[0011] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Granulate bei Raumtemperatur flüssiger nichtionischer Tenside, die als Trägermaterial eine erstarrte Polymerschmelze enthalten, diese Anforderungen erfüllen.

[0012] Ein erster Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Granulate bei Raumtemperatur flüssiger nichtionischer Tenside, die als Trägermaterial eine erstarrte Polymerschmelze enthalten, und weniger als 10 Gew.-% anorganischen Träger enthalten.

[0013] Diese Granulate sind gut verarbeitbar und weisen bei Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere auch in solche mit hohem Schüttgewicht, die bekannten Löslichkeitsprobleme nicht auf.

[0014] Bevorzugte Granulate bestehen zu mehr als 20 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 40 Gew.-% aus bei Raumtemperatur flüssigen nichtionischen Tensiden. Dabei werden die bei Raumtemperatur flüssigen nichtionischen Tenside ausgewählt aus den üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Niotensiden.

[0015] Insbesondere sind hier die alkoxylierten C₈-C₁₈-Alkohole zu nennen. Vorzugsweise werden ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0016] Darüber hinaus bzw. in Mischung mit diesen alkoxylierten C₈-C₁₈-Alkoholen können auch Alkylpolyglykoside eingesetzt werden. Diese Verbindungen weisen die allgemeine Formel RO(G)_x auf, in der R einen primären geradketigen 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.

[0017] Als weitere geeignete nichtionische Tenside auch alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte C₈-C₁₈-Fettsäurealkylester, N-Fettalkyl-Aminoxide, Polyhydroxyfettsäureamide oder deren Gemische eingesetzt werden.

[0018] Bevorzugte nichtionische Tenside sind dementsprechend ausgewählt aus der Gruppe, die alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte C₈-C₁₈-Alkohole, Alkylpolyglykoside, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte C₈-C₁₈-Fettsäurealkylester, N-Fettalkyl-Aminoxide, Polyhydroxyfettsäureamide oder deren Gemische umfaßt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz der alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierten C₈-C₁₈-Alkohole.

[0019] Dabei enthalten die Granulate als polymeres Trägermaterial vorzugsweise ein Polymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die thermoplastische Polymere, Polyalkylenoxide, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur, natürliche und synthetische Fette, langkettige Fettsäuren, langkettige Fettalkohole, Paraffine und langkettige bei Raumtemperatur feste Niotenside umfaßt, wobei bevorzugte Polymere insbesondere Polyalkylenoxide sind, von denen wiederum Polyethylenglycole mit einer Molmasse aus dem Bereich 400 bis 10000 g/mol bevorzugt sind.

[0020] Erfindungsgemäß bevorzugte Granulate eignen sich zur Einarbeitung in feste Waschmittel mit hohen Schüttgewichten. Für solche Granulate ist es erwünscht, daß sie sowohl in ihrem Schüttgewicht als auch in ihrer Teilchengrößenverteilung den übrigen Bestandteilen des Mittels ähneln. Dementsprechend ist es bevorzugt, wenn die Teilchengrößenverteilung eng ist und die Granulate ein Schüttgewicht zwischen 400 und 1000g/l, vorzugsweise zwischen 550 und 850 g/l, aufweisen.

[0021] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Granulate so aufgebaut, daß sie einen flüssigen Kern aus nichtionischen Tensiden aufweisen, der von einer Hülle aus erstarrter Polymerschmelze umgeben ist. Granulate mit diesem Aufbau erscheinen nach außen als reine Polymergranulate mit den entsprechenden Vorteilen hinsichtlich Lager- und Rieselfähigkeit. Beim Auflösen in Wasser setzen sie dann die enthaltenen nichtionischen Tenside frei.

[0022] Herstellen lassen sich diese Granulate nach verschiedenen Methoden. Es hat sich allerdings gezeigt, daß es vorteilhaft ist, wenn das Herstellverfahren ein Prillen der Schmelzen beinhaltet.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten nichtionischer Tenside, wobei zur Granulation flüssiger nichtionischer Tenside Polymerschmelzen eingesetzt werden, die im Gasstrom gepirllt werden.

[0024] Unter Prillen wird dabei ein Vorgang verstanden, bei dem eine Schmelze versprüht wird und die so gebildeten Tropfen erstarren.

[0025] Als Polymere können beliebige organische Verbindungen eingesetzt werden, die einen Schmelzpunkt (Erweichungspunkt) unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur und der Zersetzungstemperatur der nichtionischen Tenside aufweisen und die sich in Form ihrer Schmelze verarbeiten lassen. Beispiele sind thermoplastische Polymere, Polyethylenglycole, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur, natürliche und synthetische Fette, langkettige Fettsäuren, langkettige Fettalkohole, Paraffine und langkettige Niotenside. Diese Verbindungen können dabei als einzelne Substanzen oder als Gemisch granuliert werden. Langkettig im Sinne dieser Erfindung sind solche

Verbindungen, die aufgrund des Alkylrestes einen Erweichungspunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise sogar oberhalb 25°C aufweisen.

[0026] Es ist auch möglich, der Schmelze feste Bestandteile in einer Menge bis zu 10 % bezogen auf das Gewicht der Schmelze, zuzumischen. Diese festen Bestandteile können ausgewählt sein aus organischen und anorganischen Stoffen, die vorzugsweise entsprechend dem Einsatzzweck der hergestellten Granulate ausgewählt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden feste Teilchen als "Kristallisationskeime" in der Wirbelschicht vorgelegt. Bei diesen festen Bestandteilen, oder festen Teilchen handelt es sich üblicherweise um solche Stoffe, die eine Trägerfunktion wahrnehmen. Dabei ist es, wenn die Granulate in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden sollen, insbesondere bevorzugt, wenn die festen Bestandteile aus feinteiligen Trägerstoffen, die gleichzeitig eine Builderwirkung in der Waschflotte aufweisen, ausgewählt sind.

[0027] Zu den geeigneten anorganischen Trägerkomponenten sind dabei insbesondere Aluminosilicate, Alkalisulfate und -carbonate zu zählen. Erfindungsgemäß auch bevorzugt ist der gemeinsame Einsatz verschiedener anorganischer Träger, insbesondere die Kombination von Aluminosilicat und Soda als Träger, wobei das Gewichtsverhältnis von Aluminosilicat zu Soda aus dem Bereich 1:5 bis 5:1, besonders bevorzugt aus dem Bereich 1:2 bis 2:1, gewählt wird.

[0028] Unter den Aluminosilicaten wiederum werden bevorzugt kristalline Aluminosilicate - die Zeolithe - eingesetzt. Als Träger bevorzugte Zeolithe sind dabei die Zeolithe A, P, X, Y und Mischungen davon. Der Einsatz von Zeolith A als Träger ist dabei aus zahlreichen Publikationen bekannt. Zeolith P und die Zeolithe vom Faujasit-Typ besitzen jedoch ein im Vergleich zu Zeolith A erhöhtes Ölabsorptionsvermögen und können daher in Granulaten bevorzugt sein. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch der in der europäischen Patentanmeldung EP-A-816 291 beschriebene Zeolith A-LSX, der einem Co-Kristallit aus Zeolith X und Zeolith A entspricht und in seiner wasserfreien Form die Formel $(M_{2/n}O + M'_{2/n}O) \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2$ besitzt, wobei M und M' Alkali- oder Erdalkalimetalle sein können und z eine Zahl zwischen 2,1 und 2,6 ist. Kommerziell erhältlich ist dieses Produkt unter dem Markennamen VEGOBOND AX von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. Wird Zeolith P eingesetzt, so kann es bevorzugt sein, einen Zeolith MAP, wie er in dem Europäischen Patent EP-B-380 070 beschrieben ist, einzusetzen. Die Teilchengrößen der erfindungsgemäß eingesetzten Zeolithe liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis zu 100 µm, vorzugsweise zwischen 0,5 und 50 µm und insbesondere zwischen 1 und 30 µm, jeweils mit Standard-Teilchengrößbestimmungsmethoden gemessen.

[0029] Als Träger geeignete organische Builderkomponenten sind insbesondere Polycarboxylate. Hier sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen, zu nennen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, 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, insbesondere Trinatriumcitrat.

[0030] Darüber hinaus sind auch polymere Polycarboxylate als organische Trägermaterialien geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein. Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, 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 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0031] Dabei können in besonders vorteilhaften Ausführungsformen auch Mischungen aus organischen und anorganischen Trägern eingesetzt werden. Unabhängig davon, ob Mischungen verschiedener Träger, oder nur eine Trägerkomponente verwendet werden, liegt der Trägergehalt in den Granulaten unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 5 Gew.-%.

[0032] Unabhängig von der genauen Zusammensetzung der Schmelze kann das Prillen in verschiedenen Apparaturen erfolgen. Beispielsweise kann das Prillen in einem üblichen Prillturm erfolgen, was im Sinne der vorliegenden

Erfindung weniger bevorzugt ist.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Schmelze über eine oder mehrere Düsen in eine Wirbelschicht eingebracht. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die einzelnen Komponenten über die verschiedenen Kanäle einer Mehrstoffdüse eingebracht werden. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, wenn die flüssigen nichtionischen Tenside über den Innenkanal und die Polymerschmelze über den Außenkanal der Düse versprüht werden. Beim Zerreißen des Düsenstrahls umhüllt die Polymerschmelze bei diesem Verfahren die Flüssigkeit und die so gebildete polymere Außenfläche erstarrt besonders schnell.

[0034] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Wirbelschichtkammer ist üblicherweise rund, wobei die Apparatur zylinderförmig sein kann, d.h. einen in der Höhe konstanten Durchmesser haben kann. Bevorzugt sind solche Wirbelschichtkammern, bei denen die Wirbelzone konisch, nach oben erweitert ausgelegt ist und erst die daran anschließende Beruhigungszone nach einem konischen Übergangsstück zylinderförmig ist. Das Verfahren kann unabhängig von der Form der Wirbelschichtapparatur batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden, im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jedoch die kontinuierliche Verfahrensführung bevorzugt.

[0035] Eine für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignete Ausführungsform einer Wirbelschichtapparatur ist ein Jet-Priller® (Fa. GMF Gouda). Diese Anlagen erlauben entweder die Vorkühlung von zum Prillen eingesetzter Umgebungsluft und in einer bevorzugten Ausführungsform die Kreislaufführung von als Prozeßgas verwendetem Stickstoff, der über einen Tank an flüssigem Stickstoff gespeist wird.

[0036] Sollen in dem Verfahren zusätzliche Trägerkomponenten, sowie gegebenenfalls weitere Feststoffe eingesetzt werden, so werden diese entweder pneumatisch über Blasleitungen eingestaubt, wobei die Zugabe entweder vor der Verdüsung der Schmelze oder gleichzeitig mit dieser erfolgt, oder als Gemisch mit der Schmelze zugegeben, wobei die Mischung dieser Bestandteile entweder vor der Verdüsung oder unmittelbar in der Düse erfolgt. Dabei kann die Anordnung der Düse beziehungsweise der Düsen und die Sprühhichtung beliebig sein, solange eine im wesentlichen gleichmäßige Verteilung der flüssigen Komponenten in der Wirbelschicht erreicht wird. In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform werden feste Bestandteile vor der Verdüsung mit der Schmelze gemischt und anschließend durch eine Düse in die Wirbelschicht eingeblasen.

[0037] Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von mindestens 0,15 m. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser von 0,4 und 5 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m besitzen. Es sind jedoch auch Wirbelschicht-Apparate geeignet, die eine Bodenplatte mit einem größeren Durchmesser als 5 m aufweisen. Als Bodenplatte kann eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte (Handelsprodukt der Fa. Hein & Lehmann, Bundesrepublik Deutschland), ein Drahtgewebe oder ein Kombinationsboden aus einer Lochbodenplatte mit einem Gitternetz, wie in der deutschen Patentanmeldung DE-A-197 50 424 beschrieben, eingesetzt werden. Insbesondere ein Conidurboden kann dabei die Drallwirkung der zusätzlichen Luftzufuhr unterstützen.

[0038] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Wirbelluftgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,2 und 5,5 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt erfindungsgemäß über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann beispielsweise mit einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, dass nur Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich die von unten einströmende Luft aus der unbeheizten Sichterluft und eventuell der beheizten Bodenluft zusammen.

[0039] Die Bodenlufttemperatur liegt in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 10 und 35°C, insbesondere bevorzugt zwischen 10 und 25°C, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Bodenlufttemperatur mindestens 5°C unterhalb der Erweichungstemperatur der organischen Substanz liegt. Im Sinne einer schnellen Verfahrensführung kann es dabei bevorzugt sein, wenn die Bodenlufttemperatur sogar mehr als 10°C, vorzugsweise sogar mehr als 15°C unterhalb der Erweichungstemperatur liegt, da derartig niedrige Temperaturen die Erstarrung der Substanzen beschleunigen. Die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte gemessen, liegt vorzugsweise ebenfalls deutlich unter der Erweichungstemperatur der organischen Substanzen. Vorzugsweise liegt die Wirbellufttemperatur mehr als 10°C unter der Erweichungstemperatur, insbesondere sogar mehr als 15°C unter der Erweichungstemperatur der organischen Substanz. Während der Granulation erwärmt sich die Wirbelluft durch Aufnahme der bei der Erstarrung freiwerdenden Schmelzwärme. Vorzugsweise liegt jedoch auch die Luftaustrittstemperatur unterhalb der Erweichungstemperatur der granulierten organischen Substanzen. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn die Luftaustrittstemperatur noch mindestens 5°C unterhalb der Erweichungstemperatur liegt.

[0040] Wird Stickstoff als Prozeßgas (Bodenluft) eingesetzt, so kann die Bodenlufttemperatur wesentlich niedriger liegen. Denkbar sind dann Prozeßgastemperaturen von -196°C bis 35°C, wobei jedoch Temperaturen unter 0°C weniger bevorzugt sind, da ansonsten Probleme mit der Kondensation von Feuchtigkeit auftreten können.

[0041] Die Schüttgewichte der resultierenden Granulate hängen stark von den Granulationsbedingungen und den zugesetzten Trägerstoffen ab. Übliche Schüttgewichte liegen im Bereich 400 bis 1000 g/l, wobei insbesondere Schüttgewichte im Bereich 550 bis 850 g/l für den Einsatz der Granulate in Wasch- oder Reinigungsmitteln bevorzugt sein

können.

[0042] Erfolgt der Austrag aus der Wirbelschicht, wie in der EP-B-0 603 207 beschrieben, gegen einen Sichterluftstrom, so werden durch diese Klassierung staubfreie Granulate erhalten., d.h. die Granulate enthalten vorzugsweise keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm, vorzugsweise auch keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 100 µm. Erfindungsgemäß bevorzugte Granulate haben einen d_{50} -Wert zwischen 0,4 und 2,5 mm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform - bei feinen, engen Korngrößenverteilungen - wird der Kornanteil, der größer 1,6 mm ist, zurückgeführt. Dieser Grobkornanteil kann entweder nach Mahlen der Wirbelschicht als feste Komponente zugesetzt werden oder er wird erneut geschmolzen und in die Wirbelschicht eingesprüht.

[0043] Die erhaltenen Granulate können, um Ihre Verarbeitbarkeit und Dosierbarkeit noch weiter zu verbessern, mit einer Ölabsorptionskomponente abgedudert werden. Durch diesen Abpuderungsschritt mit einer feinteiligen Komponente werden die Flüssigkeiten an der Granulatoberfläche abgebunden, so daß das Granulat bei Lagerung nicht verklumpen kann. Die Ölabsorptionskomponente sollte eine Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g, geeigneter mindestens 50g/100g, vorzugsweise mindestens 80g/100g, besonders bevorzugt mindestens 120g/100g und insbesondere mindestens 140g/100g aufweisen.

[0044] Die Ölabsorptionskapazität ist dabei eine physikalische Eigenschaft eines Stoffes, die sich nach genormten Methoden bestimmen läßt. So existieren beispielsweise die britischen Standardmethoden BS1795 und BS3483:Part B7:1982, die beide auf die Norm ISO 787/5 verweisen. Bei den Testmethoden wird eine ausgewogene Probe des betreffenden Stoffes auf einen Teller aufgebracht und tropfenweise mit raffiniertem Leinsamenöl (Dichte: 0,93 gcm⁻³) aus einer Bürette versetzt. Nach jeder Zugabe wird das Pulver mit dem Öl unter Verwendung eines Spatels intensiv vermischt, wobei die Zugabe von Öl fortgesetzt wird, bis eine Paste von geschmeidiger Konsistenz erreicht ist. Diese Paste sollte fließen bzw. verlaufen, ohne zu krümeln. Die Ölabsorptionskapazität ist nun die Menge des zugetropften Öls, bezogen auf 100g Absorptionsmittel und wird in ml/100g oder g/100g angegeben, wobei Umrechnungen über die Dichte des Leinsamenöls problemlos möglich sind.

[0045] Die Ölabsorptionskomponente besitzt vorzugsweise eine möglichst kleine mittlere Teilchengröße, da mit sinkender Teilchengröße die aktive Oberfläche steigt. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten dabei eine Komponente mit einer Ölabsorptionskapazität von mindestens 20g/100g, die eine mittlere Teilchengröße von unter 50 µm, vorzugsweise unter 20 µm und insbesondere unter 10 µm aufweist.

[0046] Als Ölabsorptionskomponente eignen sich eine Vielzahl von Stoffen. Es existiert eine große Anzahl sowohl anorganischer als auch organischer Substanzen, die eine genügend große Ölabsorptionskapazität aufweisen. Beispielshaft seien hier feinteilige Stoffe, die durch Fällung gewonnen werden genannt. Als Substanzen finden beispielsweise Silikate, Aluminosilikate, Calciumsilikate, Magnesiumsilikate und Calciumcarbonat Verwendung. Aber auch Kieselgur (Diatomeenerde) und feinteilige Cellulosefasern bzw. Derivate hiervon sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar.

[0047] Insbesondere bevorzugt ist es, wenn als Bepuderungsmittel Zeolith, besonders bevorzugt Zeolith A, X oder P, in die Wirbelschicht eingebracht wird. Diese Bepuderungsmittel vermindern bei der Granulation die Klebrigkeit der feuchten Granulatkörner zusätzlich und fördern somit die Verwirbelung und die Kühlung bzw. Prillung zum gewünschten Produkt. Die Teilchengröße des Bepuderungsmittels liegt dabei vorzugsweise unter 10 µm und die so erhaltenen Granulate enthalten dann zwischen 1 und 4 Gew.-% des Bepuderungsmittels. Für die Herstellung von Granulaten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann diese Variante vorteilhaft sein, sie ist zur Ausführung der Erfindung jedoch nicht zwingend erforderlich.

[0048] Die erfindungsgemäß erhaltenen Granulate können direkt verarbeitet oder in den Handel gebracht werden. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz derartiger Granulate in Wasch- oder Reinigungsmitteln.

[0049] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Wasch- oder Reinigungsmittel, die erfindungsgemäße Granulate bzw. erfindungsgemäß hergestellte Granulate enthalten.

[0050] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe oder sonstige Formkörper vorliegen können, können außer den erfindungsgemäßen Granulaten im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Bevorzugte Mittel im Sinne der Erfindung sind granulare Mittel, insbesondere solche, die durch Mischen verschiedener Granulate von Wasch- und/oder Reinigungsmittelkomponenten entstehen.

[0051] Als wesentliche Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Waschmittel können in erster Linie anionische, nichtionische, kationische, amphotere und/oder zwitterionische Tenside genannt werden.

[0052] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Ester-

sulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α -sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

[0053] 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.

[0054] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern 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 C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0055] Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Sie werden in Wasch- und Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens normalerweise nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0056] Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfo-succinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfo-succinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfo-succinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfo-succinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter 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.

[0057] Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

[0058] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, beispielsweise in Mengen von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0059] Die anionischen Tenside, einschließlich der 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. Anionische Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 35 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% enthalten.

[0060] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen natürlichen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf

(narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0061] Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0062] Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 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:



[0063] Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_1 - C_4 -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Aikoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0064] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0065] 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. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, wenn die nichtionischen Tenside in Form der erfindungsgemäßen Granulate eingesetzt werden. es kann jedoch auch bevorzugt sein, wenn nur ein teil oder nur bestimmte nichtionische Tenside über die erfindungsgemäßen Granulate in das Mittel eingebracht werden.

[0066] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen sol-

che Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig "dimere", sondern auch entsprechend "trimere" Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide.

[0067] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten üblicherweise ein Buildersystem, das aus mindestens einem organischen und/oder anorganischen Builder besteht.

[0068] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, 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.

[0069] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0070] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0071] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0072] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0073] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, 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 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0074] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0075] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0076] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0077] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0078] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminocarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Deri-

vate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben CobuilderEigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0079] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0080] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0081] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0082] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0083] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

[0084] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0085] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0086] Ein bevorzugt eingesetzter anorganischer Builder ist feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith, vorzugsweise Zeolith A, X und/oder P. Geeignet sind jedoch auch Mischungen aus A, X und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP (z.B. Doucil A24; Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Von besonderem Interesse ist auch ein kokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 10 bis 22 Gew.-%, insbesondere 15 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0087] Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für den Zeolith sind Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Auch kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl

von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, eignen sich zur Substitution von Zeolithen oder Phosphaten. 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 β - als auch δ -Natriumdisilicate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$

bevorzugt.

[0088] Zu den bevorzugten Builder-Substanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung oder durch Überrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundingierte amorphe Silicate und überrocknete röntgenamorphe Silicate.

[0089] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

[0090] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben Natriumperboratmonohydrat bzw. -tetrahydrat und Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthalimidopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt 0 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0091] Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0092] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe.

[0093] Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0094] 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* und *Streptomyces griseus* 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 Cellulase-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 ein-

gebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

[0095] Zusätzlich können auch Komponenten eingesetzt werden, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). 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 wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0096] Die Wasch- und Reinigungsmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0097] Farb- und Duftstoffe werden Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutytrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Üblicherweise liegt der Gehalt von Wasch- und Reinigungsmitteln an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

[0098] Die Duftstoffe können direkt in die Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0099] Um den ästhetischen Eindruck von Wasch- und Reinigungsmitteln zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0100] Das Schüttgewicht der vorteilhafterweise granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise mindestens etwa 600 g/l, insbesondere 650 bis 1100 g/l. Es können jedoch durchaus auch Mittel hergestellt werden, welche ein niedrigeres Schüttgewicht aufweisen. Insbesondere kann es bevorzugt sein, die Mittel aus granularen Einzelkomponenten, in einer Art Baukastensystem, zusammenzustellen.

[0101] Die vorliegende Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0102] Eine Schmelze aus 40 Gew.-% C12-18-Fettalkohol-ethoxylat (EO = 7) (Dehydol LT7®; Fa. Cognis) und Polyethylenglycol (Beispiel 1: Molmasse 6000g/mol; Beispiel 2: Molmasse 12000 g/mol) wurde bei 60°C durch eine Düse (Durchmesser 0,5 mm) getropft. Die Tropfen kühlten in einem kalten Stickstoffstrom (T = -196°C) ab. Es wurden jeweils kugelförmige Granulate erhalten, die rieselfähig sind.

Patentansprüche

- 5 1. Granulate bei Raumtemperatur flüssiger nichtionischer Tenside, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate als Trägermaterial eine erstarrte Polymerschmelze enthalten und weniger als 10 Gew.-% anorganischen Träger enthalten.
- 10 2. Granulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate zu mehr als 40 Gew.-% aus bei Raumtemperatur flüssigen nichtionischen Tensiden bestehen, wobei die bei Raumtemperatur flüssigen nichtionischen Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe, die alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte C₈-C₁₈-Alkohole, Alkylpolyglykoside, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte C₈-C₁₈-Fettsäurealkylester, N-Fettalkyl-Aminoxide, Polyhydroxyfettsäureamide oder deren Gemische umfaßt.
- 15 3. Granulate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate als polymeres Trägermaterial ein Polymer enthalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die thermoplastische Polymere, Polyalkylenoxide, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur, natürliche und synthetische Fette, langkettige Fettsäuren, langkettige Fettalkohole, Paraffine und langkettige bei Raumtemperatur feste Niotenside umfaßt, wobei bevorzugte Polymere insbesondere Polyalkylenoxide sind, von denen wiederum Polyethylenglycole mit einer Molmasse aus dem Bereich 400 bis 10000 g/mol bevorzugt sind.
- 20 4. Granulate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate ein Schüttgewicht zwischen 400 und 1000g/l, vorzugsweise zwischen 550 und 850 g/l, aufweisen.
- 25 5. Granulate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen flüssigen Kern aus nichtionischen Tensiden aufweisen, der von einer Hülle aus erstarrter Polymerschmelze umgeben ist.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung von Granulaten nichtionischer Tenside, wobei zur Granulation flüssiger nichtionischer Tenside Polymerschmelzen eingesetzt werden, die im Gasstrom geprüllt werden.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze über eine oder mehrere Düsen in eine Wirbelschicht eingebracht wird, wobei die einzelnen Komponenten vorzugsweise über die verschiedenen Kanäle einer Mehrstoffdüse eingebracht werden, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die flüssigen nichtionischen Tenside über den Innenkanal und die Polymerschmelze über den Außenkanal der Düse versprüht werden.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe, die thermoplastische Polymere, Polyalkylenoxide, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur, natürliche und synthetische Fette, langkettige Fettsäuren; langkettige Fettalkohole, Paraffine und langkettige bei Raumtemperatur feste Niotenside umfaßt, wobei bevorzugte Polymere insbesondere Polyalkylenoxide sind, von denen wiederum Polyethylenglycole mit einer Molmasse aus dem Bereich 400 bis 10000 g/mol bevorzugt sind.
- 45 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze feste Bestandteile in einer Menge bis zu 10 %, bezogen auf das Gewicht der Schmelze, enthält und die festen Bestandteile ausgewählt sind aus feinteiligen Trägerstoffen, die gleichzeitig eine Builderwirkung in einer Waschflotte besitzen.
- 50 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung batchweise oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, durchgeführt wird.
- 55 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirbelluftgeschwindigkeit zwischen 1 und 8 m/s, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5,5 m/s liegt und die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte gemessen, deutlich unter der Erweichungstemperatur der Polymere, vorzugsweise mehr als 10°C unter der Erweichungstemperatur, insbesondere sogar mehr als 15°C unter der Erweichungstemperatur der Polymere liegt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Bodenlufttemperatur vorzugsweise zwischen 10 und 35°C liegt, insbesondere bevorzugt zwischen 10 und 25°C, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Bodenlufttemperatur mindestens 5°C, vorzugsweise mehr als 10°C, insbesondere sogar mehr als 15°C unterhalb der Erweichungstemperatur der Polymere liegt und die Luftaustrittstemperatur unterhalb der Erweichungstemperatur der Polymere, insbesondere mindestens 5°C unterhalb der Erweichungstemperatur

liegt.

5 **13.** Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Granulat ein Schüttgewicht zwischen 400 und 1000g/l, vorzugsweise zwischen 550 und 850 g/l, aufweist und das erhaltene Granulat keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm, vorzugsweise unterhalb 100 µm, aufweist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Granulate abgepudert werden.

10 **15.** Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend Granulate nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bzw. Granulate, die nach einem der Ansprüche 6 bis 14 hergestellt wurden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55