

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 123 382 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

18.12.2002 Patentblatt 2002/51

(51) Int Cl.7: **C11D 17/06**, C11D 11/04

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP99/06920

(21) Anmeldenummer: **99969734.5**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/018872 (06.04.2000 Gazette 2000/14)

(22) Anmeldetag: **18.09.1999**

(54) **GRANULATIONSVERFAHREN**

GRANULATION METHOD

PROCEDE DE GRANULATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **29.09.1998 DE 19844523**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

16.08.2001 Patentblatt 2001/33

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:

• **LARSON, Bernd**

D-41812 Erkelenz (DE)

• **MARKIEFKA, Josef**

D-40595 Düsseldorf (DE)

• **RÄHSE, Wilfried**

D-40589 Düsseldorf (DE)

• **SCHULZE, Wieland**

D-40764 Langenfeld (DE)

• **SUNDER, Matthias**

D-40597 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 438 320

DE-A- 4 304 062

DE-A- 4 425 968

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no.
01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 241698
A (LION CORP), 16. September 1997 (1997-09-16)**

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 1 123 382 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren, das es gestattet, Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen ohne oder mit ver-

[0002] Granulare Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen werden zu einem Großteil durch Sprühtrocknung hergestellt. Bei der Sprühtrocknung werden die Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüststoffe usw. mit ca. 35 bis 50 Gew.-% Wasser zu einer wäßrigen Aufschlämmung, dem sogenannten Slurry, vermischt und in Sprühtürmen in einem Heißgasstrom zerstäubt, wobei sich die Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel ausbilden. Sowohl die Anlagen für dieses Verfahren als auch die Durchführung des Verfahrens sind kostenaufwendig, da der größte Teil des Slurry-Wassers verdampft werden muß, um Partikel mit Restwassergehalten um die 5 bis 10 Gew.-% zu erhalten. Zudem haben die durch Sprühtrocknung hergestellten Granulate zwar meist eine ausgezeichnete Löslichkeit, weisen aber nur geringe Schüttgewichte auf, was zu höheren Verpackungsvolumina sowie Transport- und Lagerkapazitäten führt. Auch die Fließfähigkeit sprühgetrockneter Granulate ist aufgrund ihrer unregelmäßigen Oberflächenstruktur nicht optimal, was sich auch auf ihr optisches Erscheinungsbild auswirkt. Sprühtrocknungsverfahren weisen eine weitere Reihe von Nachteilen auf, so daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln völlig ohne Sprühtrocknung durchzuführen oder zumindest möglichst geringe Anteile an Sprühtrocknungsprodukten im Fertigprodukt zu haben.

[0003] So beschreibt *W.Hermann de Groot, I. Adami, G.F. Moretti "The Manufacture of Modern Detergent Powders", Hermann de Groot Academic Publisher, Wassenaar, 1995, Seite 102 ff.* verschiedene Misch- und Granulierverfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese Verfahren haben die Gemeinsamkeit, daß vorgemischte Feststoffe unter Zusatz der flüssigen Inhaltsstoffe granuliert und gegebenenfalls nachgetrocknet werden.

[0004] Auch in der Patentliteratur existiert ein breiter Stand der Technik zur Non-Tower-Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Viele dieser Verfahren gehen von der Säureform der anionischen Tenside aus, da diese Tensidklasse mengenmäßig den größten Anteil an waschaktiven Substanzen darstellt und die Anionentenside im Verlauf ihrer Herstellung in Form der freien Säuren anfallen, die zu den entsprechenden Salzen neutralisiert werden müssen.

[0005] So beschreibt die europäische Patentanmeldung **EP-A-0 678 573** (Procter & Gamble) ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Tensidgranulate mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, in dem Anionentensidsäuren mit einem Überschuß an Neutralisationsmittel zu einer Paste mit mindestens 40 Gew.-% Tensid umgesetzt werden und diese Paste mit einem oder mehreren Pulver(n), von denen mindestens eines sprühgetrocknet sein muß und das anionisches Polymer und kationisches Tensid enthält, vermischt wird, wobei das entstehende Granulat optional getrocknet werden kann. Diese Schrift verringert zwar den Anteil sprühgetrockneter Granulate in den Wasch- und Reinigungsmitteln, vermeidet die Sprühtrocknung aber nicht gänzlich.

[0006] Die europäische Patentanmeldung **EP-A-0 438 320** (Unilever) offenbart ein batchweise ausgeführtes Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten mit Schüttgewichten oberhalb von 650 g/l. Hierbei wird eine Lösung eines alkalischen anorganischen Stoffes in Wasser unter eventuellem Zusatz anderer Feststoffe mit der Anionentensidsäure versetzt und in einem Hochgeschwindigkeitsmischer/Granulator mit einem flüssigen Binder granuliert. Neutralisation und Granulation erfolgen zwar in den gleichen Apparatur, aber in voneinander getrennten Verfahrensschritten, so daß das Verfahren nur chargenweise betrieben werden kann.

[0007] Aus der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 402 112** (Procter & Gamble) ist ein kontinuierliches Neutralisations-/Granulationsverfahren zur Herstellung von FAS- und/oder ABS-Granulaten aus der Säure bekannt, in dem die ABS-Säure mit mindestens 62%iger NaOH neutralisiert und dann unter Zusatz von Hilfsstoffen, zum Beispiel ethoxylierten Alkoholen oder Alkylphenolen oder eines oberhalb von 48,9°C schmelzenden Polyethylenglykols mit einer Molmasse zwischen 4000 und 50000 granuliert wird.

[0008] Die europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 508 543** (Procter & Gamble) nennt ein Verfahren, in dem eine Tensidsäure mit einem Überschuß an Alkali zu einer mindestens 40 Gew.-%igen Tensidpaste neutralisiert wird, die anschließend konditioniert und granuliert wird, wobei eine Direktkühlung mit Trockeneis oder flüssigem Stickstoff erfolgt.

[0009] Trockenneutralisationsverfahren, in denen Sulfonsäuren neutralisiert und granuliert werden, sind in der **EP 555 622** (Procter & Gamble) offenbart. Nach der Lehre dieser Schrift findet die Neutralisation der Anionentensidsäuren in einem Hochgeschwindigkeitsmischer durch einen Überschuß an feinteiligem Neutralisationsmittel mit einer mittleren Teilchengröße unter 5 µm statt.

[0010] Ein ähnliches Verfahren, das auch in einem Hochgeschwindigkeitsmischer durchgeführt wird und bei dem auf 2 bis 20 µm vermahlenes Natriumcarbonat als Neutralisationsmittel dient, wird in der **WO98/20104** (Procter & Gamble) beschrieben.

[0011] Tensidmischungen, die nachfolgend auf feste Absorbentien aufgesprüht werden und Waschmittelzusammensetzungen bzw. Komponenten hierfür liefern, werden auch in der **EP 265 203** (Unilever) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarten flüssigen Tensidmischungen enthalten Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren

oder Alkylschwefelsäuren in Mengen bis zu 80 Gew.-%, ethoxylierte Niotenside in Mengen bis zu 80 Gew.-% sowie maximal 10 Gew.-% Wasser.

[0012] Ähnliche Tensidmischungen werden auch in der älteren **EP 211 493** (Unilever) offenbart. Nach der Lehre dieser Schrift enthalten die aufzusprühenden Tensidmischungen zwischen 40 und 92 Gew.-% einer Tensidmischung sowie mehr als 8 bis maximal 60 Gew.-% Wasser. Die Tensidmischung besteht ihrerseits zu mindestens 50% aus polyalkoxylierten Niotensiden und ionischen Tensiden.

[0013] Ein Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Tensidmischung aus den drei Bestandteilen Aniontensid, Niotensid und Wasser wird in der **EP 507 402** (Unilever) beschrieben. Die hier offenbarten Tensidmischungen, die wenig Wasser enthalten sollen, werden durch Zusammenführen äquimolarer Mengen Neutralisationsmittel und Aniontensidsäure in Gegenwart von Niotensid hergestellt.

[0014] Die deutsche Offenlegungsschrift **DE-A- 42 32 874** (Henkel KGaA) offenbart ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Anionentensidgranulate durch Neutralisation von Anionentensiden in ihrer Säureform. Als Neutralisationsmittel werden allerdings nur feste, pulverförmige Stoffe offenbart. Die erhaltenen Granulate haben Tensidgehalte um 30 Gew.-% und Schüttgewichte von unter 550 g/l.

[0015] Die europäische Offenlegungsschrift **EP 642 576** (Henkel KGaA) beschreibt eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinander geschalteten Mischer/Granulatoren, wobei in einem ersten, niedertourigen Granulator 40-100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hochtourigen Granulator das Vorgranulat ggf. mit den restlichen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird.

[0016] Die deutsche Offenlegungsschrift **DE-A-43 04 062** offenbart ein Verfahren zur Herstellung von wasch- und reinigungsaktiven Tensidgranulaten, in dem ein Aniontensid in der Säureform und eine wässrige alkalische Lösung getrennt mit einem gasförmigen Medium (Luft) beaufschlagt werden. Nach der Zusammenführung und Neutralisation wird das Ausgangsprodukt auf eines oder mehrere anorganische Feststoffe gegeben, bevor die Granulierung in einem Mischer einsetzt. Die Herstellung sieht jedoch vor die Ausgangsstoffe durch eine Düse mit dem Trägergas zu versprühen.

[0017] In der europäischen Patentschrift **EP 772 674** (Henkel KGaA) wird ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten durch Sprühtrocknung beschrieben, bei dem Aniontensidsäure(n) und hochkonzentrierte alkalische Lösungen getrennt mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und in einer Mehrstoffdüse vermischt, neutralisiert und durch Versprühen in einen Heißgasstrom sprühgetrocknet werden. Die so erhaltenen feinteiligen Tensidpartikel werden anschließend in einem Mischer zu Granulaten mit Schüttgewichten oberhalb 400 g/l agglomeriert.

[0018] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, Wasch- und Reinigungsmittel ohne oder mit reduziertem Einsatz von Sprühtrocknungsschritten herzustellen. Das bereitzustellende Verfahren sollte dabei ebenfalls die direkte und wirtschaftlich attraktive Verarbeitung der Säureformen von Waschmittel-Rohstoffen ermöglichen, den Nachteil der energieaufwendigen Wasserverdampfung aber weitestgehend vermeiden. Lösungswege, die die beschriebenen Aufgabenfelder lösen, sind im vorstehend genannten Stand der Technik beschrieben. Dennoch weisen die genannten Verfahren eine Reihe von Nachteilen auf:

- Bei der Neutralisation mit NaOH wie sie im Stand der Technik beschrieben wird, entsteht eine erhebliche Wärmemenge, wobei Überhitzung zur unerwünschten Dunkelfärbung der Produkte führt;
- Eine direkte Kühlung mit Trockeneis oder flüssigem Stickstoff verursacht hohe Betriebskosten;
- Eine Kühlung durch indirekten Wärmeübergang erfordert eine langsame oder gar batchweise Reaktionsführung mit langen Verweilzeiten und großen Behältervolumina, was sich in hohen Investitionskosten niederschlägt;
- Bei indirekter Kühlung steigt die Viskosität der Neutralisationsmischung oft stark an, was einen Wasserzusatz und eine spätere Nachtroknung erforderlich macht;
- Hohe Konzentrationen an Aktivsubstanzen erhöhen in der Regel die Viskosität, wodurch die homogene Einarbeitung des Neutralisats bei nachfolgenden Agglomerationsschritten auf feste Träger erschwert wird;
- Beim Einsatz fester Neutralisations- und Agglomerationsmittel (beispielsweise Natriumcarbonat) verläuft die Neutralisationsreaktion verlangsamt und/oder zunächst unvollständig, so daß säureempfindliche Feststoffe wie Silikate oder Zeolithe im Feststoffbett nicht zugeben sein dürfen.

[0019] Die Vermeidung der vorstehend genannten Nachteile und die Bereitstellung eines Verfahrens, das eine rasche und vollständige Neutralisation von Aniontensidsäuren ohne die Gefahr der Überhitzung ermöglicht sowie eine besonders leichte Weiterverarbeitung zu tensidhaltigen Granulaten einschließt, waren weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung.

[0020] Die Lösung der Aufgabe gelingt in einem Misch- und Granulierprozeß, bei dem aufgeschäumte Aniontensidsäuren und Alkalilösungen zu einem Neutralisatschaum vereinigt werden, welcher als Granulierhilfsmittel dient. Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten, bei dem ein Aniontensid in seiner Säureform und eine hochkonzentrierte, wäßrige alkalische Komponente getrennt mit einem gasförmigen Medium be-

aufschlägt, danach zusammengeführt und neutralisiert werden, und sowohl das Aniontensid in seiner Säureform als auch die hochkonzentrierte, wäßrige alkalische Komponente durch das gasförmige Medium aufgeschäumt und die entstehenden sauren und alkalischen Schäume zu einem Neutralisatschaum zusammengeführt werden, welcher nachfolgend auf ein in einem Mischer vorgelegtes Feststoffbett gegeben wird.

[0021] Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "Schaum" kennzeichnet Gebilde aus gasgefüllten, kugel- oder polyederförmigen Zellen (Poren), welche durch flüssige, halbflüssige oder hochviskose Zellstege begrenzt werden.

[0022] Wenn die Volumenkonzentration des den Schaum bildenden Gases bei homodisperser Verteilung kleiner als 74% ist, so sind die Gasblasen wegen der oberflächenverkleinernden Wirkung der Grenzflächenspannung kugelförmig. Oberhalb der Grenze der dichtesten Kugelpackung werden die Blasen zu polyedrischen Lamellen deformiert, die von ca. 4-600 nm dünnen Häutchen begrenzt werden. Die Zellstege, verbunden über sogenannte Knotenpunkte, bilden ein zusammenhängendes Gerüst. Zwischen den Zellstegen spannen sich die Schaumlamellen (geschlossen-zelliger Schaum). Werden die Schaumlamellen zerstört oder fließen sie am Ende der Schaumbildung in die Zellstege zurück, erhält man einen offenzelligen Schaum. Schäume sind thermodynamisch instabil, da durch Verkleinerung der Oberfläche Oberflächenenergie gewonnen werden kann. Die Stabilität und damit die Existenz der erfindungsgemäßen Schäume ist somit davon abhängig, wie weit es gelingt, ihre Selbstzerstörung zu verhindern.

[0023] Zur Erzeugung der Schäume wird das gasförmige Medium in die genannten Flüssigkeiten eingeblasen, oder man erreicht die Aufschäumung durch heftiges Schlagen, Schütteln, Verspritzen oder Rühren der Flüssigkeit in der betreffenden Gasatmosphäre. Aufgrund der leichteren und besser kontrollier- und durchführbaren Aufschäumung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Schaumerzeugung durch das Einblasen des gasförmigen Mediums ("Begasung") gegenüber den anderen Varianten deutlich bevorzugt. Die Begasung erfolgt dabei je nach gewünschter Verfahrensvariante kontinuierlich oder diskontinuierlich über Lochplatten, Sinterscheiben, Siebeinsätze, Venturidüsen, Inline-Mischer, Homogenisatoren oder andere übliche Systeme.

[0024] Als gasförmiges Medium zum Aufschäumen können beliebige Gase oder Gasgemische eingesetzt werden. Beispiele für in der Technik eingesetzte Gase sind Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase und Edelgasgemische wie beispielsweise Helium, Neon, Argon und deren Mischungen, Kohlendioxid usw.. Aus Kostengründen wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise mit Luft als gasförmigem Medium durchgeführt. Wenn die aufzuschäumenden Komponenten oxidationsstabil sind, kann das gasförmige Medium auch ganz oder teilweise aus Ozon bestehen, wodurch oxidativ zerstörbare Verunreinigungen oder Verfärbungen in den aufzuschäumenden tensidhaltigen fließfähigen Komponenten beseitigt oder ein Keimbefall dieser Komponenten verhindert werden können.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet die voneinander unabhängigen Teilschritte der Erzeugung von Schäumen aus einem Aniontensid in seiner Säureform einerseits und aus einer hochkonzentrierten, wäßrigen alkalischen Komponente andererseits. Die beiden Schäume werden danach zu einem Neutralisatschaum vereinigt, welcher nachfolgend bei Zugabe auf ein in einem Mischer bewegtes Feststoffbett als Granulierhilfsmittel dient. Die Inhaltsstoffe der Zwischenprodukte der beiden ersten Teilschritte werden nachfolgend beschrieben.

[0026] Als Aniontenside in Säureform werden bevorzugt ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbester und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, eingesetzt. Um ausreichende oberflächenaktive Eigenschaften aufzuweisen, sollten die genannten Verbindungen dabei über länger-kettige Kohlenwasserstoffreste verfügen, also im Alkyl- oder Alkenylrest mindestens 6 C-Atome aufweisen. Üblicherweise liegen die C-Kettenverteilungen der Aniontenside im Bereich von 6 bis 40, vorzugsweise 8 bis 30 und insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatome.

[0027] Carbonsäuren, die in Form ihrer Alkalimetallsalze als Seifen in Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung finden, werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontensid in Säureform einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Spezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petrose-laidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure ((Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatrensäure (Linolensäure). Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettsäurespaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C₈, 6 Gew.-% C₁₀, 48 Gew.-% C₁₂, 18 Gew.-% C₁₄, 10 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 8 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈),

Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C₈, 5 Gew.-% C₁₀, 50 Gew.-% C₁₂, 15 Gew.-% C₁₄, 7 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 15 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C₁₄, 26 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 17 Gew.-% C₁₈, 44 Gew.-% C₁₈, 3 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 28 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 63 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 3 Gew.-% C₁₄, 5 Gew.-% C₁₆, 6 Gew.-% C₁₆, 1 Gew.-% C₁₇, 2 Gew.-% C₁₈, 70 Gew.-% C₁₈, 10 Gew.-% C₁₈, 0,5 Gew.-% C₁₈), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 2 Gew.-% C₁₄, 45 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 47 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 15 Gew.-% C₁₆, 5 Gew.-% C₁₈, 25 Gew.-% C₁₈, 45 Gew.-% C₁₈, 7 Gew.-% C₁₈).

[0028] Schwefelsäurehalbesten längerkettiger Alkohole sind ebenfalls Aniontenside in ihrer Säureform und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbar. Ihre Alkalimetall-, insbesondere Natriumsalze, die Fettalkoholsulfate, sind großtechnisch aus Fettalkoholen zugänglich, welche mit Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Schwefeltrioxid zu den betreffenden Alkylschwefelsäuren umgesetzt und nachfolgend neutralisiert werden. Die Fettalkohole werden dabei aus den betreffenden Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen durch Hochdruckhydrierung der Fettsäuremethylester gewonnen. Der mengenmäßig bedeutendste industrielle Prozeß zur Herstellung von Fettalkylschwefelsäuren ist die Sulfierung der Alkohole mit SO₃/Luft-Gemischen in speziellen Kaskaden-, Fallfilm- oder Röhrenbündelreaktoren.

[0029] Eine weitere Klasse von Aniontensidsäuren, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden kann, sind die Alkyletherschwefelsäuren, deren Salze, die Alkylethersulfate, sich im Vergleich zu den Alkylsulfaten durch eine höhere Wasserlöslichkeit und geringere Empfindlichkeit gegen Wasserhärte (Löslichkeit der Ca-Salze) auszeichnen. Alkyletherschwefelsäuren werden wie die Alkylschwefelsäuren aus Fettalkoholen synthetisiert, welche mit Ethylenoxid zu den betreffenden Fettalkoholethoxylaten umgesetzt werden. Anstelle von Ethylenoxid kann auch Propylenoxid eingesetzt werden. Die nachfolgende Sulfonierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid in Kurzzeit-Sulfierreaktoren liefert Ausbeuten über 98% an den betreffenden Alkyletherschwefelsäuren.

[0030] Auch Alkansulfonsäuren und Olefinsulfonsäuren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontenside in Säureform einsetzbar. Alkansulfonsäuren können die Sulfonsäuregruppe terminal gebunden (primäre Alkansulfonsäuren) oder entlang der C-Kette enthalten (sekundäre Alkansulfonsäuren), wobei lediglich die sekundären Alkansulfonsäuren kommerzielle Bedeutung besitzen. Diese werden durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation linearer Kohlenwasserstoffe hergestellt. Bei der Sulfochlorierung nach *Reed* werden n-Paraffine mit Schwefeldioxid und Chlor unter Bestrahlung mit UV-Licht zu den entsprechenden Sulfochloriden umgesetzt, die bei Hydrolyse mit Alkalien direkt die Alkansulfonate, bei Umsetzung mit Wasser die Alkansulfonsäuren, liefern. Da bei der Sulfochlorierung Di- und Polysulfochloride sowie Chlorkohlenwasserstoffe als Nebenprodukte der radikalischen Reaktion auftreten können, wird die Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 30% durchgeführt und danach abgebrochen.

[0031] Ein anderer Prozeß zur Herstellung von Alkansulfonsäuren ist die Sulfoxidation, bei der n-Paraffine unter Bestrahlung mit UV-Licht mit Schwefeldioxid und Sauerstoff umgesetzt werden. Bei dieser Radikalreaktion entstehen sukzessive Alkylsulfonylradikale, die mit Sauerstoff zu den Alkylpersulfonylradikalen weiter reagieren. Die Reaktion mit unumgesetztem Paraffin liefert ein Alkylradikal und die Alkylpersulfonsäure, welche in ein Alkylperoxysulfonylradikal und ein Hydroxylradikal zerfällt. Die Reaktion der beiden Radikale mit unumgesetztem Paraffin liefert die Alkylsulfonsäuren bzw. Wasser, welches mit Alkylpersulfonsäure und Schwefeldioxid zu Schwefelsäure reagiert. Um die Ausbeute an den beiden Endprodukten Alkylsulfonsäure und Schwefelsäure möglichst hoch zu halten und Nebenreaktionen zu unterdrücken, wird diese Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 1% durchgeführt und danach abgebrochen.

[0032] Olefinsulfonate werden technisch durch Reaktion von α -Olefinen mit Schwefeltrioxid hergestellt. Hierbei bilden sich intermediär Zwitterionen, welche sich zu sogenannten Sultonen cyclisieren. Unter geeigneten Bedingungen (alkalische oder saure Hydrolyse) reagieren diese Sultone zu Hydroxylalkansulfonsäuren bzw. Alkansulfonsäuren, welche beide ebenfalls als Aniontensidsäuren eingesetzt werden können.

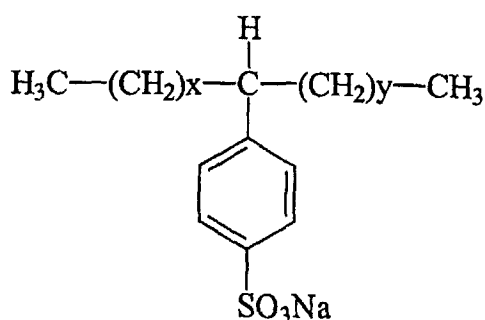
[0033] Alkylbenzolsulfonate als leistungsstarke anionische Tenside sind seit den dreißiger Jahren unseres Jahrhunderts bekannt. Damals wurden durch Monochlorierung von Kogasin-Fractionen und subsequente Friedel-Crafts-Alkylierung Alkylbenzole hergestellt, die mit Oleum sulfoniert und mit Natronlauge neutralisiert wurden. Anfang der fünfziger Jahre wurde zur Herstellung von Alkylbenzolsulfonaten Propylen zu verzweigtem α -Dodecylen tetramerisiert und das Produkt über eine Friedel-Crafts-Reaktion unter Verwendung von Aluminiumtrichlorid oder Fluorwasserstoff zum Tetrapropylenbenzol umgesetzt, das nachfolgend sulfoniert und neutralisiert wurde. Diese ökonomische Möglichkeit der Herstellung von Tetrapropylenbenzolsulfonaten (TPS) führte zum Durchbruch dieser Tensidklasse, die nachfolgend die Seifen als Haupttensid in Wasch- und Reinigungsmitteln verdrängte.

[0034] Aufgrund der mangelnden biologischen Abbaubarkeit von TPS bestand die Notwendigkeit, neue Alkylbenzolsulfonate darzustellen, die sich durch ein verbessertes ökologisches Verhalten auszeichnen. Diese Erfordernisse werden von linearen Alkylbenzolsulfonaten erfüllt, welche heute die fast ausschließlich hergestellten Alkylbenzolsulfonate sind und mit dem Kurzzeichen ABS belegt werden.

[0035] Lineare Alkylbenzolsulfonate werden aus linearen Alkylbenzolen hergestellt, welche wiederum aus linearen

Olefinen zugänglich sind. Hierzu werden großtechnisch Petroleumfraktionen mit Molekularsieben in die n-Paraffine der gewünschten Reinheit aufgetrennt und zu den n-Olefinen dehydriert, wobei sowohl α - als auch i-Olefine resultieren. Die entstandenen Olefine werden dann in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Benzol zu den Alkylbenzolen umgesetzt, wobei die Wahl des Friedel-Crafts-Katalysators einen Einfluß auf die Isomerenverteilung der entstehenden linearen Alkylbenzole hat: Bei Verwendung von Aluminiumtrichlorid liegt der Gehalt der 2-Phenyl-Isomere in der Mischung mit den 3-, 4-, 5- und anderen Isomeren bei ca. 30 Gew.-%, wird hingegen Fluorwasserstoff als Katalysator eingesetzt, läßt sich der Gehalt an 2-Phenyl-Isomer auf ca. 20 Gew.-% senken. Die Sulfonierung der linearen Alkylbenzole schließlich gelingt heute großtechnisch mit Oleum, Schwefelsäure oder gasförmigem Schwefeltrioxid, wobei letzteres die weitaus größte Bedeutung hat. Zur Sulfonierung werden spezielle Film- oder Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die als Produkt eine 97 Gew.-%ige Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) liefern, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontensidsäure einsetzbar ist.

[0036] Durch Wahl des Neutralisationsmittels lassen sich aus den ABSS die unterschiedlichsten Salze, d.h. Alkylbenzolsulfonate, gewinnen. Aus Gründen der Ökonomie ist es hierbei bevorzugt, die Alkalimetallsalze und unter diesen bevorzugt die Natriumsalze der ABSS herzustellen und einzusetzen. Diese lassen sich durch die allgemeine Formel I beschreiben:



(I),

in der die Summe aus x und y üblicherweise zwischen 5 und 13 liegt. Erfindungsgemäße Verfahren, in denen als Aniontensid in Säureform C_{8-16} -, vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonsäuren eingesetzt werden, sind bevorzugt. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin bevorzugt, C_{8-16} -, vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonsäuren einzusetzen, die sich von Alkylbenzolen ableiten, welche einen Tetralingehalt unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Alkylbenzol, aufweisen. Weiterhin bevorzugt ist es, Alkylbenzolsulfonsäuren zu verwenden, deren Alkylbenzole nach dem HF-Verfahren hergestellt wurden, so daß die eingesetzten C_{8-16} -, vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonsäuren einen Gehalt an 2-Phenyl-Isomer unter 22 Gew.-%, bezogen auf die Alkylbenzolsulfonsäure, aufweisen.

[0037] Die vorstehend genannten Aniontenside in ihrer Säureform können alleine oder in Mischung miteinander im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt und aufgeschäumt werden. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, daß dem Aniontensid in Säureform vor dem Aufschäumen weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der aufzuschäumenden Mischung, zugemischt werden.

[0038] Als saure Reaktionspartner eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben den "Tensidsäuren" auch die genannten Fettsäuren, Phosphonsäuren, Polymersäuren oder teilneutralisierte Polymersäuren sowie "Buildersäuren" und "Komplexbuildersäuren" (Einzelheiten später im Text) alleine sowie in beliebigen Mischungen. Als Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln; die der Aniontensidsäure vor dem Aufschäumen zugemischt werden können, bieten sich vor allem saure Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe an, also beispielsweise Phosphonsäuren, welche in neutralisierter Form (Phosphonate) als Inkrustationsinhibitoren Bestandteil vieler Wasch- und Reinigungsmittel sind. Auch der Einsatz von (teilneutralisierten) Polymersäuren wie beispielsweise Polyacrylsäuren, ist erfindungsgemäß möglich. Es ist aber auch möglich, säurestabile Inhaltsstoffe vor dem Aufschäumen mit der Aniontensidsäure zu vermischen. Hier bieten sich beispielsweise sogenannte Kleinkomponenten an, welche sonst in aufwendigen weiteren Schritten zugegeben werden müßten, also beispielsweise optische Aufheller, Farbstoffe usw., wobei im Einzelfall die Säurestabilität zu prüfen ist.

[0039] Bevorzugt werden dem Aniontensid in Säureform vor dem Aufschäumen nichtionische Tenside in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der aufzuschäumenden Mischung, zugemischt. Dieser Zusatz kann die physikalischen Eigenschaften des Aniontensidsäureschaums verbessern und eine spätere Einarbeitung nichtionischer Tenside in das Tensidgranulat

oder das gesamte Wasch- und Reinigungsmittel überflüssig machen. Die unterschiedlichen Vertreter aus der Gruppe der nichtionischen Tenside werden weiter unten beschrieben.

[0040] Als hochkonzentrierte, wäßrige alkalische Komponenten, die ebenfalls in einem unabhängigen Teilschritt aufgeschäumt wird, bieten sich konzentrierte Lösungen wasserlöslicher Alkalien in Wasser an. Prinzipiell sind hier die unterschiedlichsten Alkalien wie beispielsweise Alkanolamine und Metallhydroxide einsetzbar, aus praktischen und ökonomischen Gründen werden allerdings als wäßrige alkalische Komponente Alkalimetallhydroxidlösungen, vorzugsweise Natriumhydroxidlösungen mit Konzentrationen von mindestens 40 Gew.-% NaOH, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% NaOH und insbesondere mindestens 65 Gew.-% NaOH, jeweils bezogen auf die aufzuschäumende wäßrige alkalische Komponente, eingesetzt.

[0041] Hierbei kann die Konzentration der Lösung an Natriumhydroxid erhöht werden, wenn gleichzeitig die Temperatur der Lösung erhöht wird. Erfindungsgemäß ist dies problemlos möglich.

[0042] Auch der wäßrigen alkalischen Komponente können vor dem Aufschäumen weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zugemischt werden. In diesem Falle ist bevorzugt, daß diese weiteren Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 25 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der aufzuschäumenden Mischung, zugemischt werden. Durch den Zusatz weiterer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zu der aufzuschäumenden alkalischen Komponente kann deren Viskosität erhöht und der Viskosität der Aniontensidsäure angeglichen werden. Für die spätere Vermischung der beiden in den Teilschritten hergestellten Schäume ist es vorteilhaft, wenn die beiden aufzuschäumenden Flüssigkomponenten (Tensidsäure und Alkalikomponente) vor der Aufschäumung ähnliche, vorzugsweise sogar identische Viskositätswerte aufweisen. Die Messung der Viskositäten gelingt dabei in an sich bekannter Weise mit dem Ford-Auslaufbecher oder Spindelviskosimetern wie dem Brookfield-Viskosimeter. Die Viskosität der aufzuschäumenden alkalischen Komponente kann dabei mit handelsüblichen Viskositätsreglern eingestellt werden. Neben synthetischen Polymeren wie beispielsweise Polyacrylaten, Polyurethanen usw. bieten sich auch natürliche oder teilsynthetische Produkte wie beispielsweise Xanthane, Cellulosen und Cellulosederivate, Stärke und Stärkederivate usw. an. Diese auch Quell(ungs)mittel genannten, organischen hochmolekularen Stoffe, die Flüssigkeiten aufsaugen, dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen übergehen, stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkemmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

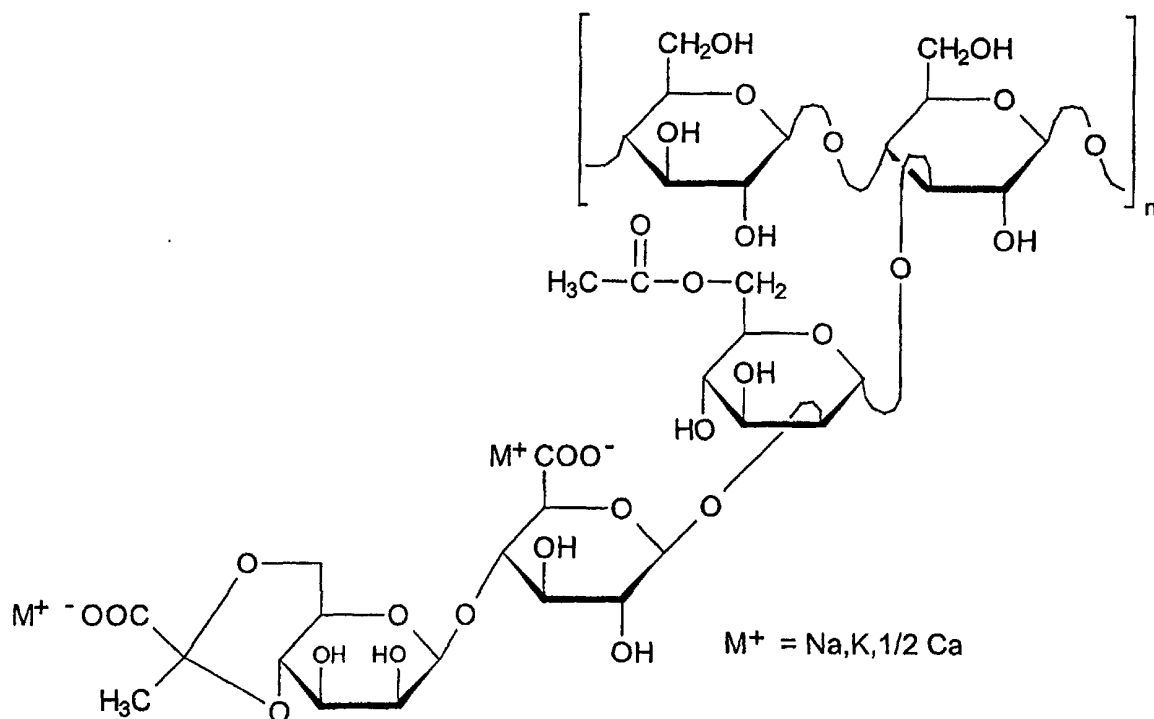
Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

[0043] Verdickungsmittel aus den genannten Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol®-820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohrn & Haas), Dapral®-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deuterol®-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β -D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicrylan®-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 und EMA®-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo®-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo®-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) erhältlich.

[0044] Ein bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt.

Xanthan läßt sich durch folgende Formel beschreiben:



Grundeinheit von Xanthan

[0045] Besonders bewährt hat sich als Viskositätsregler auch Carboxymethylcellulose (CMC), wodurch es beispielsweise auch gelingt, Natronlauge ohne weitere Zusätze ausreichend stabil aufzuschäumen.

[0046] Obwohl es prinzipiell möglich ist, die wäßrige alkalische Komponente ohne weitere Zusätze aufzuschäumen und diesen Schaum mit dem Anionensidsäureschaum zu einem Neutralisatschaum zu vereinigen, ist der Zusatz schaumstabilisierender Mittel zur wäßrigen Alkalilösung vor dem Aufschäumen bevorzugt. In bevorzugten Verfahren werden der wäßrigen alkalischen Komponente vor dem Aufschäumen Tenside, insbesondere anionische und/oder nichtionische Tenside, vorzugsweise ethoxylierte Alkohole und/oder Seifen, zugemischt.

[0047] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 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 Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0048] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung **JP 58/217598** beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-90/13533** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0049] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $\text{RO}(\text{G})_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, 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 Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

[0050] Die erfindungsgemäß hergestellten Tensidgranulate können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Granulate an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Tensidgranulate enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

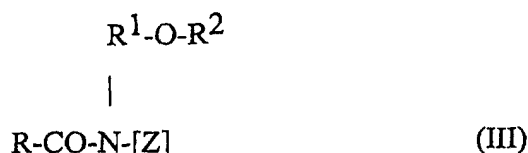
[0051] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0052] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0053] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0054] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0055] Da die alkalische Komponente zur Neutralisation der Aniontensidsäure dient, sich aber bezüglich der Molmasse erheblich von dieser unterscheidet, existieren beim Einsatz der jeweils reinen, d.h. nur die jeweilige Aktivsubstanz (Aniontensidäure bzw. Alkalikomponente) enthaltenden Schäume deutliche Unterschiede in den Schaummenen, so daß eine relativ große Menge an Aniontensidsäureschaum mit einer relativ geringen Menge an Alkalischäum vereinigt wird. Zwar ist durch das Aufschäumen beider Komponenten eine homogene, schnelle und vollständige Neutralisation ohne Gefahr der Überhitzung und Verfärbung möglich, doch kann man, um zu weiter optimierten Verfahrensergebnissen zu gelangen, die Mengen, d.h. Volumina, an Aniontensidsäure- und Alkalischäum einander anglei-

chen. Dies ist beispielsweise über die Menge an gasförmigem Medium möglich. So kann für das Aufschäumen der Alkalikomponente eine auf die Flüssigkeit bezogen größere Menge an gasförmigem Medium eingeschäumt werden, was zu einer Erhöhung des Schaumvolumens führt. Ein weiterer Weg ist die Inkorporation alkalistabiler Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe in die Lösung der alkalischen Komponente, wobei sich nichtionische Tenside besonders gut eignen, da sie zusätzlich schaumstabilisierend wirken. Werden auf diese Weise vor dem Aufschäumen - bezogen auf die aufzuschäumende Flüssigkeit - größere Mengen Niotenside zur Alkalikomponente gegeben, so gleichen sich die Schaumvolumina der beiden zu vereinigenden Schäume einander an, was zu optimierten Verfahrensergebnissen führt.

[0056] Unabhängig davon, ob die reine Aniontensidsäure, eine Mischung aus Aniontensidsäure und anderen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen, die reine wäßrige Alkalilösung oder eine beispielsweise niotensidhaltige wäßrige Alkalilösung aufgeschäumt werden, wird zur Schaumerzeugung aus dem Aniontensid in seiner Säureform und der hochkonzentrierten, wäßrigen alkalischen Komponente das gasförmige Medium jeweils in Mengen von mindestens 20 Vol.-%, bezogen auf die aufzuschäumende Flüssigkeitsmenge, eingesetzt.

[0057] Soll also beispielsweise ein Liter einer hochkonzentrierten ABS-Säure aufgeschäumt werden, werden vorzugsweise mindestens 200 ml gasförmiges Medium zum Aufschäumen verwendet. In bevorzugten Verfahren liegt die Menge an gasförmigem Medium deutlich über diesem Wert, so daß Verfahren bevorzugt sind, bei denen die zur Aufschäumung eingesetzte Gasmenge das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufzuschäumenden Flüssigkeitsmenge ausmacht. Wie weiter oben bereits erwähnt, wird als gasförmiges Medium hierbei vorzugsweise Luft eingesetzt. Es ist aber auch möglich, andere Gase oder Gasgemische zur Aufschäumung einzusetzen. Beispielsweise kann es bevorzugt sein, reinen Sauerstoff oder die zum Aufschäumen einzusetzende Luft über einen Ozonisator zu leiten, bevor das Gas zum Aufschäumen eingesetzt wird. Auf diese Weise kann man Gasgemische herstellen, die beispielsweise 0,1 bis 4 Gew.-% Ozon enthalten. Der Ozongehalt des Aufschäumgases führt dann zur oxidativen Zerstörung unerwünschter Bestandteile in den aufzuschäumenden Flüssigkeiten. Insbesondere bei teilweise verfärbten Aniontensidsäuren kann durch die Beimischung von Ozon eine deutliche Aufhellung erreicht werden.

[0058] Zur Aufschäumung des oben beispielhaft zitierten Liters ABS-Säure werden somit bevorzugt 1 bis 300 Liter, vorzugsweise 5 bis 200 Liter und insbesondere 10 bis 100 Liter Luft eingesetzt.

[0059] Die in den Teilschritten aufzuschäumenden Flüssigkeiten können vor dem Aufschäumen Raumtemperatur aufweisen, die Aufschäumung kann aber auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die aufzuschäumenden Flüssigkeitskomponenten vor der Aufschäumung Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise von 30 bis 90°C und insbesondere von 50 bis 75°C, aufweisen.

[0060] Die beiden in den Teilschritten hergestellten Schäume werden anschließend vereinigt. Hierbei bildet sich ein stabiler Neutralisatschaum unter teilweiser Freisetzung des zuvor eingeschlossenen Gases, wenn der Gasvolumenstrom sehr viel größer als der Flüssigkeitsstrom gewählt wird (kontinuierliche Verfahrensführung), Dieser Gasüberschuß unterstützt den Transport des Schaums, die Ableitung der entstehenden Reaktionswärme und den Austrag von überschüssigem Wasser, das aus Rohstoffen und der Neutralisationsreaktion stammt. Zu stark erhöhte Temperaturen führen dabei zu einer unerwünschten Braunfärbung des Neutralisatschaums, die es zu vermeiden gilt. In bevorzugten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens weist daher der Neutralisatschaum Temperaturen unterhalb von 115°C, vorzugsweise zwischen 50 und 95°C und insbesondere zwischen 70 und 90°C, auf.

[0061] Der entstehende Neutralisatschaum, der im nächsten Verfahrensschritt als Granulationshilfsmittel eingesetzt wird, läßt sich durch weitere physikalische Parameter charakterisieren. So ist es beispielsweise bevorzugt, daß der Neutralisatschaum eine Dichte von maximal 0,80 gcm⁻³, vorzugsweise von 0,10 bis 0,60 gcm⁻³ und insbesondere von 0,30 bis 0,55 gcm⁻³, aufweist. Es ist weiterhin bevorzugt, daß der Neutralisatschaum mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, aufweist. Die mittlere Porengröße errechnet sich dabei aus der Summe aller Porengrößen (Porendurchmesser), die durch die Anzahl der Poren dividiert wird und läßt sich beispielsweise durch photographische Methoden bestimmen.

[0062] Die genannten physikalischen Parameter der Temperatur, der Dichte und der mittleren Porengröße charakterisieren den Neutralisatschaum zum Zeitpunkt seines Entstehens. Vorzugsweise wird die Verfahrensführung allerdings so gewählt, daß der Neutralisatschaum die genannten Kriterien auch noch bei der Zugabe in den Mischer erfüllt.

[0063] Hierbei sind Verfahrensführungen möglich, bei denen der Schaum nur eines oder zwei der genannten Kriterien bei der Zugabe in den Mischer erfüllt, bevorzugt liegen aber sowohl die Temperatur, als auch die Dichte und die Porengröße in den genannten Bereichen, wenn der Schaum in den Mischer gelangt.

[0064] Der Neutralisatschaum wird nach seiner Entstehung auf ein in einem Mischer vorgelegtes Feststoffbett gegeben und dient dort als Granulationshilfsmittel. Diese Verfahrensstufe kann in den unterschiedlichsten Misch- und Granuliertvorrichtungen durchgeführt werden. In einer geeigneten Misch- und Granuliertvorrichtung, beispielsweise in entsprechenden Anlagen vom Typ eines Eirich-Mischers, eines Lödige-Mischers, beispielsweise eines Pflugscharmischers der Firma Lödige, oder eines Mischers der Firma Schugi, wird bei Umfangsgeschwindigkeiten der Mischorgane vorzugsweise zwischen 2 und 7 m/s (Pflugscharmischer) beziehungsweise 3 bis 50 m/s (Eirich, Schugi), insbesondere

zwischen 5 und 20 m/s ein Feststoffbett vorgelegt und nachfolgend unter Zusatz des Neutralisatschaums granuliert. Dabei kann gleichzeitig in an sich bekannter Weise eine vorbestimmte Korngröße des Granulats eingestellt werden. Der Granulations- und Mischprozeß benötigt nur einen sehr kurzen Zeitraum von beispielsweise etwa 0,5 bis 10 Minuten, insbesondere etwa 0,5 bis 5 Minuten (Eirich-Mischer, Lödige-Mischer) zur Homogenisierung des Gemisches unter Ausbildung des rieselfähigen Granulates. Im Schugi-Mischer hingegen reicht normalerweise eine Verweilzeit von 0,5 bis 10 Sekunden aus, um ein rieselfähiges Granulat zu erhalten. Für die Durchführung dieses Verfahrensschritts geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi® Flexomix, die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige® FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais®-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim).

[0065] Das im Mischer vorgelegte Feststoffbett kann dabei sämtliche in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Stoffe enthalten. Auf diese Weise können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren fertige Wasch- und Reinigungsmittel hergestellt werden. Üblicherweise werden aber bestimmte Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln nicht mit granuliert, um unerwünschte Reaktionen dieser Bestandteile untereinander unter der mechanischen Einwirkung der Granulierwerkzeuge zu vermeiden. Inhaltsstoffe, die dem entstehenden Tensidgranulat üblicherweise erst nachträglich, d.h. im Anschluß an eine Granulation zugemischt werden, sind beispielsweise Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Enzyme.

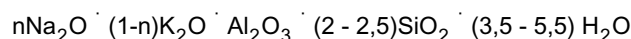
[0066] Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Tensidgranulate neben dem Tensid Stoffe enthalten, welche im späteren Wasch- und Reinigungsmittel als Aktivsubstanzen fungieren. In bevorzugten Verfahren enthält das im Mischer vorgelegte Feststoffbett daher einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Gerüststoffe, insbesondere der Alkalimetallcarbonate, -sulfate und -silikate, der Zeolithe und der Polymere.

[0067] Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. Im erfindungsgemäßen Verfahren können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe im Feststoffbett enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und - wenn keine ökologischen Bedenken gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate.

[0068] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

[0069] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 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 Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate 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 Silikatpartikel 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 Silikate, 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 Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0070] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumen-

verteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0071] 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.

[0072] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstan-den ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0073] Durch die Zugabe des Neutralisatschaums und unter der Einwirkung der Mischerwerkzeuge wird ein Tensid-granulat gebildet. Dabei sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen der Neutralisatschaum im Gewichts-verhältnis Schaum:Feststoff von 1:100 bis 9:1, vorzugsweise von 1:20 bis 10:1 und insbesondere von 1:10 bis 1:1, auf das im Mischer vorgelegte Feststoffbett gegeben wird. Bei den bevorzugten Mengen an Granulierhilfsmittel (Neu-tralisatschaum) werden optimale Granulationsergebnisse erzielt.

[0074] Das erfindungsgemäße Verfahren ist hinsichtlich der Auswahl der einzusetzenden Inhaltsstoffe und ihrer Kon-zentration über einen breiten Bereich variierbar. Dessenungeachtet ist es bevorzugt, wenn erfindungsgemäß Tensid-granulate hergestellt werden, die Tensidgehalte oberhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 15 Gew.-% und insbe-sondere oberhalb 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Granulat, und Schüttgewichte oberhalb 600 g/l, vorzugsweise oberhalb 700 g/l und insbesondere oberhalb 800 g/l, aufweisen.

[0075] Das erfindungsgemäße Granulationsverfahren kann so durchgeführt werden, daß Teilchen vorbestimmter Größenverteilung resultieren. Hierbei sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Tensidgranulate eine Teilchengrößenverteilung aufweisen, bei der mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbe-sondere mindestens 70 Gew.-% der Teilchen Größen im Bereich von 400 bis 1600 µm besitzen.

[0076] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Tensidgranulate können nachfolgend mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zum Fertigprodukt abgemischt werden. Diese Inhaltsstoffe können gegebenenfalls aber auch über das Feststoffbett oder über den Neutralisatschaum direkt in die Tensidgranulate inkor-poriert werden und werden nachfolgend beschrieben:

[0077] Neben den genannten Bestandteilen Tensid und Gerüststoffen sind insbesondere in Waschund Reinigungs-mitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antirededepositionsmittel, optischen Aufhel-ler, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren von Bedeutung.

[0078] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung.

[0079] Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxyperphosphate, Citratper-hydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazela-insäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy-α-Naphtoesäure und Magnesi-um-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Per-oxystearinsäure, ε-Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoper-oxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und aralipha-tische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperocysebacinsäure, Di-peroxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminoper-capronsäure) können eingesetzt werden.

[0080] Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanur-säure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0081] 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 Sub-stanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoyl-gruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile,

insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0082] 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. 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.

[0083] 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 eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

[0084] 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 Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxylgruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0085] 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.

[0086] 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, Phenoxyethylisobutyryl, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, 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 Methyl-cedrylketon, 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.

[0087] 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.

[0088] 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 wei-

teren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0089] 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

[0090] Der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Neutralisatschaum sowie sein Einsatz als Granulationshilfsmittel sind bislang im Stand der Technik nicht beschrieben. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Neutralisatschaum, erhältlich durch Vereinigen eines mit einem gasförmigen Medium aufgeschäumten Aniontensids in seiner Säureform und einer mit einem gasförmigen Medium aufgeschäumten, hochkonzentrierten, wäßrigen alkalischen Komponente, der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Schaum mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, aufweist.

[0091] Wie bereits bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens hervorgehoben, ist ein Neutralisatschaum bevorzugt, bei dem das gasförmige Medium mindestens 20 Vol.-%, bezogen auf die aufgeschäumte Flüssigkeitsmenge, ausmacht. Bei einem besonders bevorzugten Neutralisatschaum macht das gasförmige Medium das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufgeschäumten Flüssigkeitsmenge aus.

[0092] Bezüglich der Inhaltsstoffe der in separaten Teilschritten hergestellten Schäume wird ebenfalls auf die Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwiesen. Bevorzugte Neutralisatschäume werden durch Vereinigen eines Schaums aus einem Aniontensid in seiner Säureform, der gegebenenfalls weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthält und eines Schaums aus einer wäßrigen Alkalimetallhydroxid-, vorzugsweise Natriumhydroxidlösung, der gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere nichtionische Tenside, enthält, erhalten. Hierbei ist es bevorzugt, daß der Neutralisatschaum durch Vereinigen eines Aniontensidsäureschaums und eines nichtensidhaltigen Natronlaugeschaums erhalten wurde, wobei der Natronlaugeschaum 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere 25 bis 70 Gew.-% nichtionisches Tensid, jeweils bezogen auf das Gewicht des Natronlaugeschaums, enthielt. Ein weiterer bevorzugter Neutralisatschaum wird durch Vereinigen eines Schaums aus einem Aniontensid in seiner Säureform, der nichtionische Tenside in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Aniontensidsäureschaums, enthält und eines Schaums aus einer wäßrigen Alkalimetallhydroxid-, vorzugsweise Natriumhydroxidlösung, der gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere nichtionische Tenside, enthält, erhalten.

[0093] Der erfindungsgemäße Neutralisatschaum ist vorzugsweise hoch-tensidhaltig. Neutralisatschäume, die Tensidgehalte von 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaums, aufweisen, sind hierbei bevorzugt.

[0094] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Neutralisatschäume als Granulationsflüssigkeit bei der Herstellung von Tensidgranulaten. Bezüglich der Mengenverhältnisse zwischen Granulationshilfsmittel (Neutralisatschaum) und Feststoffbett, der einzusetzenden Mischer und der im Feststoffbett einsetzbaren Inhaltsstoffe sei hier auf die obenstehenden Ausführungen verwiesen.

Beispiele:

a) kontinuierliche Verfahrensverführung:

[0095] Durch zwei getrennte und mit Rückschlagventilen ausgerüstete Rohrabchnitte wurden jeweils folgende Massenströme eingespeist:

Flüssigkomponente I	103,7	kg/h	C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure
	10,6	kg/h	C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure
	4,2	kg/h	Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
Flüssigkomponente II	61,7	kg/h	C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO
	33,9	kg/h	Natronlauge, 50 %ig

[0096] Vor der Aufschäumung wies die Flüssigkomponente I eine Temperatur von 74°C und die Flüssigkomponente II eine Temperatur von 61°C auf. Die Massenströme wurden über Sinterscheiben mit je 8 m³/h Luft aufgeschäumt und die entstehenden Schäume in einem statischen Mischer zusammengeführt. Die vollständige Vermischung der beiden Schäume zum Neutralisatschaum erfolgte in einem dynamischen Mischer von 5 Litern Innenvolumen (Typ RM 3-30/65, Firma GTA, D-31699 Beckedorf), so daß die Verweilzeit im Sekundenbereich lag. Der entstandene stabile Neutrali-

EP 1 123 382 B1

satschaum wies am Ausgang des dynamischen Mischers die folgenden physikalischen Parameter auf:

Temperatur	80	°C
Dichte	0,45	gcm ⁻³
Porengröße	< 2	mm

[0097] Über eine 20-mm-Rohrleitung wurde der 80°C warme Neutralisatschaum in einen Pflugschärmmischer mit 2 Messerköpfen (Typ KM300-D, Gebrüder Lödige, Paderborn) eindosiert, wobei der Schaum im Bereich des ersten Messerkopfes auf das bewegte Feststoffbett auftraf.

[0098] Als Feststoffbett wurden folgende Massenströme verarbeitet:

288,6	kg/h	Zeolith A (Wessalith® P, Degussa)
256,2	kg/h	Natriumsulfat
169,6	kg/h	Natriumcarbonat
85,9	kg/h	Sokalan® CP 5, 50 %ig*

* Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (BASF) auf Träger (Natriumsulfat/Natriumcarbonat 1:1)

[0099] Das aus dem Mischer kontinuierlich ausgetragene Granulat weist folgende physikalische Parameter auf:

Schüttgewicht		840	g/l
Siebanalyse:	> 1,6 mm	3	Gew.-%
	> 1,2 mm	9	Gew.-%
	> 0,8 mm	26	Gew.-%
	> 0,4 mm	41	Gew.-%
	< 0,4 mm	22	Gew.-%
Farbe		reinweiß	

[0100] Zum Vergleich wurde das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Verfahren nichterfindungsgemäß dahingehend variiert, daß die Flüssigkeiten vor dem Vermischen nicht aufgeschäumt wurden (Wegfall der Luftspeisung). Bei diesem Vergleichsbeispiel stieg die Temperatur im dynamischen Mischer auf über 110°C und die Neutralisatpaste verfärbte sich braun. Die Einspeisung in den Mischer lieferte ein klebriges Granulat mit hohem Überkornanteil.

b) batchweise Verfahrensführung:

[0101] Mit Hilfe einer Glasritze wurden die auf 70°C erwärmten Flüssigkomponenten I und II, deren Zusammensetzung nachstehend angegeben ist (Angaben bezogen auf den gesamten Ansatz), mit Luft als gasförmigem Medium auf das jeweils doppelte Volumen aufgeschäumt.

Flüssigkomponente I	10,37	Gew.-%	C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure
	1,06	Gew.-%	C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure
	6,71	Gew.-%	C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO
	0,42	Gew.-%	Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
Flüssigkomponente II	2,53	Gew.-%	Natronlauge, 65 %ig

[0102] Die aufgeschäumten Flüssigkomponenten I und II wurden mit einem Laborrührer vermischt und der Neutralisatschaum erneut auf das doppelte Volumen aufgeschäumt. Anschließend wurde der Neutralisatschaum in einem 50L Lödige-Mischer mit Zerkacker auf das im Mischer vorgelegte Feststoffbett (Zusammensetzung: siehe unten) gegeben, wobei ein Ansatz von insgesamt 10 kg verarbeitet wurde.

[0103] Feststoffbett:

30,88	Gew.-%	Zeolith A (Wessalith® P, Degussa)
32,93	Gew.-%	Natriumsulfat
6,51	Gew.-%	Natriumcarbonat

EP 1 123 382 B1

(fortgesetzt)

8,59	Gew.-%	Sokalan® CP5, 50 %ig*
------	--------	-----------------------

* Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (BASF) auf Träger (Natriumsulfat/Natriumcarbonat 1:1)

[0104] Das aus dem Mischer ausgetragene Granulat weist folgende physikalische Parameter auf:

Schüttgewicht		835	g/l
Siebanalyse:	> 1,6 mm	13	Gew.-%
	> 0,8 mm	22	Gew.-%
	> 0,4 mm	33	Gew.-%
	> 0,2 mm	24	Gew.-%
	> 0,1 mm	7	Gew.-%
	< 0,1 mm	1	Gew.-%
Farbe		reinweiß	

[0105] Weitere Experimente im Produktionsmaßstab wurden mit Flüssigkomponenten der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung durchgeführt. Hierzu wurden die Flüssigkomponenten I und II jeweils bei einer Temperatur von 50°C in einen mit einem Rückschlagventil ausgerüsteten Rohrabchnitt eindosiert und über Sinterscheiben mit dem 50-fachen Volumen an Druckluft aufgeschäumt. Die entstehenden Schäume wurden in einem statischen Mischer zusammengeführt und in einen dynamischen Mischer homogen zu einem Neutralisatschaum [Dichte: 0,5 gcm⁻³, Porengröße < 1 mm, Temperatur: ca. 80°C (durch Neutralisationsreaktion)] vermischt.

[0106] Der Neutralisatschaum wurde in einen Pflugschärmischer mit 2 Messerköpfen (Typ KM300-D, Gebrüder Lödige, Paderborn) eindosiert, wobei der Schaum im Bereich des ersten Messerkopfes auf das bewegte Feststoffbett (Zusammensetzung siehe Tabelle 2) auftraf und die Mischerwerkzeuge mit Umfangsgeschwindigkeiten von 3 m/s bewegt wurden. Die kontinuierliche Granulation wurde mit einem Massenauswurf von 1 bis 1,4 t/h gefahren. Es entstanden wiederum reinweiße, rieselfähige Tensidgranulate, deren Zusammensetzung in Tabelle 3 angegeben ist und deren physikalische Eigenschaften in Tabelle 4 zusammengefaßt sind. Das Tensidgranulat E2 wurde einem 2-Schnecken-Extruder der Firma Lihotzky zugeleitet und unter einem Druck von 25 bar bei einer Temperatur von 54°C durch Lochdüsenplatten mit Lochdurchmessern von 1,8 mm extrudiert. Nach der Extrusion wurden die entstandenen Strrangabschnitte in einem handelsüblichen Rondiergerät verrundet, wobei als Abpuderungsmittel 3,5 Gew.-% Zeolith A eingesetzt wurden. Die Angaben in Tabelle 4 beziehen sich für das Beispiel E2 auf das Rohextrudat. Beispiel E2 zeigt auch, daß sich sogenannte Kleinkomponenten (hier: optischer Aufheller) gut über die Schäume in die Produkte einarbeiten lassen.

Tabelle 1:

Zusammensetzung der fließfähigen Tensidkomponenten [Gew.-%]					
	E1	E2	E3	E4	E5
<i>a) Flüssigkomponente I</i>					
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure	87,5	87,7	87,5	87,5	87,5
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure	9,0	4,8	9,0	9,0	9,0
Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	3,5	7,5	3,5	3,5	3,5
<i>b) Flüssigkomponente II</i>					
Natronlauge 50 %ig	33,5	47,0	33,5	99,5	-
Kalilauge, 50 %ig	-	-	-	-	41,5
Carboxymethylcellulose	-	-	-	0,5	-
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	66,5	25,8	66,5	-	58,5
Polyethylenglycol 400	-	25,8	-	-	-
optischer Aufheller	-	1,4	-	-	-

EP 1 123 382 B1

Tabelle 2:

Zusammensetzung des Feststoffbetts [Gew.-%]					
	E1	E2	E3	E4	E5
Zeolith A (Wessalith® P, Degussa)	34,5	5,1***	37,0	34,5	-
Zeolith X (Wessalith® XD, Degussa)	-	56,1	-	-	36,5
Natriumsulfat	32,8	-	28,0	33,0	44,0
Natriumcarbonat	21,5	-	23,5	29,0	8,5
Natriumcitrat	-	6,2	-	-	-
Polyethylenglycol 4000	-	3,1	-	-	-
Polymercompound *	11,2	17,1	11,5	3,5	11,0
Fettalkoholsulfat-Compound **	-	12,4	-	-	-

* Zusammensetzung:

50 Gew.-% Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (Sokalan® CP 5, BASF)
 36 Gew.-% Natriumcarbonat
 10 Gew.-% Natriumsulfat
 4 Gew.-% Salze, Wasser

** Zusammensetzung: 92 Gew.-% C₁₂₋₁₈-Fettalkoholsulfat

3 Gew.-% Natriumcarbonat

5 Gew.-% Salze, Wasser

*** nach Extrusion im Verrunder

Tabelle 3:

Zusammensetzung der Tensidgranulate [Gew.-%]					
	E1	E2	E3	E4	E5
Flüssigkomponente I (Tabelle 1 a)	11,85	18,55	11,85	23,17	11,85
Flüssigkomponente II (Tabelle 1 b)	10,10	12,27	10,10	6,65	11,47
=Neutralisatschaum (Tabelle 1)	21,95	30,82	21,95	29,82	23,32
Feststoffe (Tabelle 2)	78,05	69,18	78,05	70,18	76,68

Tabelle 4:

Physikalische Daten der Tensidgranulate					
	E1	E2	E3	E4	E5
Schüttgewicht [g/l]	850	750	916	828	980
Siebanalyse [Gew.-%]:					
> 1,6 mm	7	90	2	2	0
> 1,2 mm	13	9	4	4	1
> 0,8 mm	23	1	14	15	5
> 0,4 mm	26	-	52	27	26
< 0,4 mm	31	-	28	44	68
Farbe	reinweiß	strahlend weiß	reinweiß	reinweiß	reinweiß

Patentansprüche

- 5 **1. Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten**, wobei ein Aniontensid in seiner Säureform und eine hochkonzentrierte, wäßrige alkalische Komponente getrennt mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt, danach zusammengeführt und neutralisiert werden, **dadurch gekennzeichnet, daß** sowohl das Aniontensid in seiner Säureform als auch die hochkonzentrierte, wäßrige alkalische Komponente durch das gasförmige Medium aufgeschäumt und die entstehenden sauren und alkalischen Schäume zu einem Neutralisatschaum zusammengeführt werden, welcher nachfolgend auf ein in einem Mischer vorgelegtes Feststoffbett gegeben wird.
- 10 **2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß** als Aniontensid in Säureform ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbester und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, eingesetzt werden.
- 15 **3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß** als Aniontensid in Säureform C₈₋₁₆-, vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonsäuren eingesetzt werden.
- 20 **4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß** dem Aniontensid in Säureform vor dem Aufschäumen weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der aufzuschäumenden Mischung, zugemischt werden.
- 25 **5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß** dem Aniontensid in Säureform vor dem Aufschäumen nichtionische Tenside in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der aufzuschäumenden Mischung, zugemischt werden.
- 30 **6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß** als wäßrige alkalische Komponente Alkalimetallhydroxidlösungen, vorzugsweise Natriumhydroxid-Lösungen mit Konzentrationen von mindestens 40 Gew.-% NaOH, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% NaOH und insbesondere mindestens 65 Gew.-% NaOH, jeweils bezogen auf die aufzuschäumende wäßrige alkalische Komponente, eingesetzt werden.
- 35 **7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß** der wäßrigen alkalischen Komponente vor dem Aufschäumen weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 25 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der aufzuschäumenden Mischung, zugemischt werden.
- 40 **8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß** der wäßrigen alkalischen Komponente vor dem Aufschäumen Tenside, vorzugsweise anionische und/oder nichtionische Tenside, und insbesondere ethoxylierte Alkohole und/oder Seife, zugemischt werden.
- 45 **9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß** zur Schaumerzeugung aus dem Aniontensid in seiner Säureform und der hochkonzentrierten, wäßrigen alkalischen Komponente das gasförmige Medium jeweils in Mengen von mindestens 20 Vol.-%, bezogen auf die aufzuschäumende Flüssigkeitsmenge, eingesetzt wird.
- 50 **10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß** die zur Aufschäumung eingesetzte Gasmenge das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufzuschäumenden Flüssigkeitsmenge ausmacht.
- 55 **11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß** als gasförmiges Medium Luft eingesetzt wird.
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß** die aufzuschäumenden Flüssigkeitskomponenten vor der Aufschäumung Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise von 30 bis 90°C und insbesondere von 50 bis 75°C, aufweisen.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß** der Neutralisatschaum Temperaturen unterhalb von 115°C, vorzugsweise zwischen 50 und 95°C und insbesondere zwischen 65 und 90°C, auf-

weist.

- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Neutralisatschaum eine Dichte von maximal $0,80 \text{ gcm}^{-3}$, vorzugsweise von $0,10$ bis $0,6 \text{ gcm}^{-3}$ und insbesondere von $0,3$ bis $0,55 \text{ gcm}^{-3}$, aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Neutralisatschaum mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm , vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm , aufweist.
- 10 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Neutralisatschaum die genannten Kriterien bei Zugabe in den Mischer erfüllt.
- 15 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** das im Mischer vorgelegte Feststoffbett einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Gerüststoffe, insbesondere der Alkalimetallcarbonate, -sulfate und -silikate, der Zeolithe und der Polymere, enthält.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Neutralisatschaum im Gewichtsverhältnis Schaum:Feststoff von $1:100$ bis $9:1$, vorzugsweise von $1:30$ bis $2:1$ und insbesondere von $1:20$ bis $1:1$, auf das im Mischer vorgelegte Feststoffbett gegeben wird.
- 20 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tensidgranulate Tensidgehalte oberhalb 10 Gew.-% , vorzugsweise oberhalb 15 Gew.-% und insbesondere oberhalb 20 Gew.-% , jeweils bezogen auf das Granulat, und Schüttgewichte oberhalb 600 g/l , vorzugsweise oberhalb 700 g/l und insbesondere oberhalb 800 g/l , aufweisen.
- 25 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tensidgranulate eine Teilchengrößerverteilung aufweisen, bei der mindestens 50 Gew.-% , vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 70 Gew.-% der Teilchen Größen im Bereich von 400 bis $1600 \mu\text{m}$ besitzen.
- 30 21. **Neutralisatschaum**, erhältlich durch Vereinigen eines mit einem gasförmigen Medium aufgeschäumten Aniontensids in seiner Säureform und einer mit einem gasförmigen Medium aufgeschäumten, hochkonzentrierten, wäßrigen alkalischen Komponente, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schaum mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm , vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm , aufweist.
- 35 22. Neutralisatschaum nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gasförmige Medium mindestens 20 Vol.-% , bezogen auf die aufgeschäumte Flüssigkeitsmenge, ausmacht.
- 40 23. Neutralisatschaum nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gasförmige Medium das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufgeschäumten Flüssigkeitsmenge ausmacht.
- 45 24. Neutralisatschaum nach einem der Ansprüche 21 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** er durch Vereinigen eines Schaums aus einem Aniontensid in seiner Säureform, der gegebenenfalls weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthält und eines Schaums aus einer wäßrigen Alkalimetallhydroxid-, vorzugsweise Natriumhydroxidlösung, der gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere nichtionische Tenside, enthält, erhalten wurde.
- 50 25. Neutralisatschaum nach einem der Ansprüche 21 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** er durch Vereinigen eines Schaums aus einem Aniontensid in seiner Säureform, der nichtionische Tenside in Mengen von $0,1$ bis 10 Gew.-% , vorzugsweise von $0,5$ bis $7,5 \text{ Gew.-%}$ und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-% , jeweils bezogen auf das Gewicht des Aniontensidsäureschaums, enthält und eines Schaums aus einer wäßrigen Alkalimetallhydroxid-, vorzugsweise Natriumhydroxidlösung, der gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere nichtionische Tenside, enthält, erhalten wurde.
- 55 26. Neutralisatschaum nach einem der Ansprüche 21 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** er durch Vereinigen eines Aniontensidsäureschaums und eines nichtionischhaltigen Natronlaugeschaums erhalten wurde, wobei der Natronlaugeschaum 5 bis 80 Gew.-% , vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere 25 bis 70 Gew.-% nichtionisches Tensid, jeweils bezogen auf das Gewicht des Natronlaugeschaums, enthielt.

27. Neutralisatschaum nach einem der Ansprüche 21 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, daß** er Tensidgehalte von 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaums, aufweist.

28. **Verwendung** von Neutralisatschäumen nach einem der Ansprüche 21 bis 27, als Granulationsflüssigkeit bei der Herstellung von Tensidgranulaten.

Claims

1. A process for the production of surfactant granules in which an anionic surfactant in its add form and a highly concentrated aqueous alkaline component are separately exposed to a gaseous medium, subsequently combined and then neutralized, **characterized in that** both the anionic surfactant in its acid form and the highly concentrated aqueous alkaline component are foamed by the gaseous medium and the acidic and alkaline foams formed are combined to form a neutralizate foam which is subsequently applied to a bed of solids accommodated in a mixer.

2. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** one or more substances from the group of carboxylic acids, sulfuric acid semiesters and sulfonic acids, preferably from the group of fatty acids, fatty alkyl sulfuric acids and alkylaryl sulfonic acids, is/are used as the anionic surfactant in acid form.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** C₈₋₁₆, preferably C₉₋₁₃ alkyl benzenesulfonic acids are used as the anionic surfactant in acid form.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** other, preferably acidic, detergent ingredients in quantities of 0.1 to 40% by weight, preferably 1 to 15% by weight and more preferably 2 to 10% by weight, based on the weight of the mixture to be foamed, are added to the anionic surfactant in add form before foaming.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** nonionic surfactants in quantities of 0.1 to 40% by weight, preferably 1 to 15% by weight and more preferably 2 to 10% by weight, based on the weight of the mixture to be foamed, are added to the anionic surfactant in acid form before foaming.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** alkali metal hydroxide solutions, preferably sodium hydroxide solutions with concentrations of at least 40% by weight NaOH, preferably at least 50% by weight NaOH and more preferably at least 65% by weight NaOH, based on the aqueous alkaline component to be foamed, are used as the aqueous alkaline component.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** other detergent ingredients in quantities of 0.1 to 80% by weight, preferably 10 to 75% by weight and more preferably 25 to 70% by weight, based on the weight of the mixture to be foamed, are added to the aqueous alkaline component before foaming.

8. A process as claimed in claim 7, **characterized in that** surfactants, preferably anionic and/or nonionic surfactants, more particularly ethoxylated alcohols and/or soap, are added to the aqueous alkaline component before foaming.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that**, for generating foam from the anionic surfactant in its acid form and the highly concentrated aqueous alkaline component, the gaseous medium is used in quantities of at least 20% by volume, based on the quantity of liquid to be foamed.

10. A process as claimed in claim 9, **characterized in that** the volume of gas used for foaming makes up one to three hundred times, preferably five to two hundred times and more preferably ten to one hundred times the volume of liquid to be foamed.

11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, **characterized in that** air is used as the gaseous medium.

12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, **characterized in that** the liquid components to be foamed have temperatures before foaming of 20 to 100°C, preferably in the range from 30 to 90°C and more preferably in the range from 50 to 75°C.

13. A process as claimed in any of claims 1 to 12, **characterized in that** the neutralizate foam has temperatures below

115°C. preferably between 50 and 95°C and more preferably between 65 and 90°C.

- 5 14. A process as claimed in any of claims 1 to 13, **characterized in that** the neutralizate foam has a density of at most 0.80 gcm⁻³, preferably in the range from 0.10 to 0.6 gcm⁻³ and more preferably in the range from 0.3 to 0.55 gcm⁻³.
- 15 15. A process as claimed in any of claims 1 to 14, **characterized in that** the neutralizate foam has mean particle sizes below 10 mm, preferably below 5 mm and more preferably below 2 mm.
- 10 16. A process as claimed in any of claims 13 to 15, **characterized in that** the neutralizate foam satisfies the criteria mentioned at the time it is introduced into the mixer.
- 15 17. A process as claimed in any of claims 1 to 16, **characterized in that** the bed of solids initially introduced into the mixer contains one or more substances from the group of builders, more particularly alkali metal carbonates, sulfates and silicates, zeolites and polymers.
- 20 18. A process as claimed in any of claims 1 to 17, **characterized in that** the neutralizate foam is added to the bed of solids initially introduced into the mixer in a ratio by weight of foam to solids of 1:100 to 9:1, preferably 1:30 to 2:1 and more preferably 1:20 to 1:1.
- 25 19. A process as claimed in any of claims 1 to 18, **characterized in that** the surfactant granules have surfactant contents above 10% by weight, preferably above 15% by weight and more preferably above 20% by weight, based on the granules, and bulk densities above 600 g/l, preferably above 700 g/l and more preferably above 800 g/l.
- 30 20. A process as claimed in any of claims 1 to 19, **characterized in that** the surfactant granules have a particle size distribution where at least 50% by weight, preferably at least 60% by weight and more preferably at least 70% by weight of the particles are between 400 and 1600 µm in size.
- 35 21. A neutralizate foam obtainable by combining an anionic surfactant in its acid form foamed with a gaseous medium and a highly concentrated aqueous alkaline component foamed with a gaseous medium, **characterized in that** the foam has mean pore sizes below 10 mm, preferably below 5 mm and more preferably below 2 mm.
- 40 22. A neutralizate foam as claimed in claim 21, **characterized in that** the gaseous medium makes up at least 20% by volume, based on the foamed volume of liquid.
- 45 23. A neutralizate foam as claimed in claim 22, **characterized in that** the gaseous medium makes up from one to three hundred times, preferably five to two hundred times and more preferably ten to one hundred times the volume of foamed liquid.
- 50 24. A neutralizate foam as claimed in any of claims 21 to 23, **characterized in that** it is obtained by combining a foam of an anionic surfactant in its acid form, which optionally contains other, preferably acidic, detergent ingredients, and a foam of an aqueous alkali metal hydroxide, preferably sodium hydroxide, solution optionally containing other detergent ingredients, more particularly nonionic surfactants.
- 55 25. A neutralizate foam as claimed in any of claims 21 to 24, **characterized in that** it is obtained by combining a foam of an anionic surfactant in its acid form, which contains nonionic surfactants in quantities of 0.1 to 10% by weight, preferably 0.5 to 7.5% by weight and more preferably 1 to 5% by weight, based on the weight of the anionic surfactant foam, and a foam of an aqueous alkali metal hydroxide, preferably sodium hydroxide, solution optionally containing other detergent ingredients, more particularly nonionic surfactants.
26. A neutralizate foam as claimed in any of claims 21 to 25, **characterized in that** it is obtained by combining an anionic surfactant add foam and a sodium hydroxide foam containing nonionic surfactants, the sodium hydroxide foam containing 5 to 80% by weight, preferably 10 to 75% by weight and more preferably 25 to 70% by weight of nonionic surfactant, based on the weight of the sodium hydroxide foam.
27. A neutralizate foam as claimed in any of claims 21 to 26, **characterized in that** it has surfactant contents of 20 to 99% by weight, preferably 60 to 95% by weight and more preferably 70 to 90% by weight, based on the weight of

the foam.

28. The use of the neutralizate foams claimed in any of claims 21 to 27 as a granulation liquid in the production of surfactant granules.

Revendications

1. Procédé de préparation de granules ou produits granulés tensioactifs, dans lequel un tensioactif anionique sous sa forme acide et un composant alcalin aqueux très concentré sont traités séparément à l'aide d'un milieu gazeux, puis rassemblés et neutralisés, **caractérisé en ce que** aussi bien le tensioactif anionique sous sa forme acide que le composant alcalin aqueux très concentré sont rendus mousseux par le milieu gazeux et les mousses acides et alcalines qui en résultent sont combinées en une mousse de produit de neutralisation, laquelle est ensuite amenée sur un lit de matières solides déposé dans un mélangeur.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme tensioactif anionique sous forme acide une ou plusieurs substances du groupe des acides carboxyliques, des semiesters d'acide sulfurique et des acides sulfoniques, de préférence du groupe des acides gras, des acides alkylsulfuriques gras et des acides alkylaryl-sulfoniques.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme tensioactif anionique sous forme acide des acides alkylbenzènesulfoniques en C₈₋₁₆, de préférence en C₉₋₁₃.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** mélange au tensioactif anionique sous forme acide avant le moussage d'autres constituants de préférence acides d'agents de lavage et de détergents dans des quantités de 0,1 à 40% en poids, de préférence de 1 à 15% en poids et en particulier de 2 à 10% en poids, chaque fois sur base du poids du mélange à faire mousser.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** mélange au tensioactif anionique sous forme acide avant le moussage des tensioactifs non ioniques dans des quantités de 0,1 à 40% en poids, de préférence de 1 à 15% en poids et en particulier de 2 à 10% en poids, chaque fois sur base du poids du mélange à faire mousser.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme composant alcalin aqueux des solutions d'hydroxyde de métal alcalin, de préférence des solutions d'hydroxyde de sodium en concentrations d'au moins 40% en poids de NaOH, de préférence d'au moins 50% en poids de NaOH et en particulier d'au moins 65% en poids de NaOH, chaque fois sur base du composant alcalin aqueux à faire mousser.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on** mélange au composant alcalin aqueux avant le moussage d'autres constituants d'agents de lavage et de détergents dans des quantités de 0,1 à 80% en poids, de préférence de 10 à 75% en poids et en particulier de 25 à 70% en poids, chaque fois sur base du poids du mélange à faire mousser.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'on** mélange au composant alcalin aqueux avant le mélange des tensioactifs, de préférence des tensioactifs anioniques et/ou non ioniques, et en particulier des alcools éthyloxy-lés et/ou des savons.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que**, pour la production de mousse à partir du tensioactif anionique sous sa forme acide et du composant alcalin aqueux très concentré, on utilise le milieu gazeux chaque fois dans des quantités d'au moins 20% en volume, sur base de la quantité de liquide à faire mousser.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que**, pour le moussage, la quantité de gaz utilisée fait de un à trois cent fois, de préférence de cinq à deux cents fois et en particulier de dix à cent fois le volume de la quantité de liquide à faire mousser.
11. procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme milieu gazeux de l'air.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** les composants liquides à faire mousser

présentent, avant le moussage, des températures de 20 à 100°C, de préférence de 30 à 90°C et en particulier de 50 à 75°C.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la mousse de produit de neutralisation présente des températures inférieures à 115°C, de préférence entre 50 et 95°C et en particulier entre 65 et 90°C.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** la mousse de produit de neutralisation présente une densité (masse volumique) d'au maximum 0,80 gcm⁻³, de préférence de 0,10 à 0,6 gcm⁻³ et en particulier de 0,3 à 0,55 gcm⁻³.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** la mousse de produit de neutralisation présente des grosseurs moyennes de pores inférieures à 10 mm, de préférence inférieures à 5 mm et en particulier inférieures à 2 mm.

16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, **caractérisé en ce que** la mousse de produit de neutralisation remplit les critères cités lors de l'addition dans le mélangeur.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** le lit de matières solides déposé dans le mélangeur contient une ou plusieurs substances du groupe des adjuvants de lavage, en particulier des carbonates, des sulfates et des silicates de métal alcalin, des zéolithes et des polymères.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que** la mousse de produit de neutralisation est ajoutée dans un rapport pondéral mousse:matières solides de 1:100 à 9:1, de préférence de 1:30 à 2:1 et en particulier de 1:20 à 1:1 dans le lit de matières solides déposé dans le mélangeur.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** les granules tensioactifs présentent des teneurs en tensioactifs supérieures à 10% en poids, de préférence supérieures à 15% en poids et en particulier supérieures à 20% en poids, chaque fois sur base des granules, et présente des poids en vrac supérieurs à 600 g/l, de préférence supérieurs à 700 g/l et en particulier supérieurs à 800 g/l.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce que** les granules tensioactifs présentent une répartition de grosseur de particules où au moins 50% en poids, de préférence au moins 60% en poids et en particulier au moins 70% en poids des particules possèdent des grosseurs dans l'intervalle de 400 à 1 600 µm.

21. Mousse de produit de neutralisation qu'on obtient par combinaison d'un tensioactif anionique sous sa forme acide rendu mousseux avec un milieu gazeux et d'un composant alcalin aqueux très concentré rendu mousseux avec un milieu gazeux, **caractérisée en ce que** la mousse présente des grosseurs moyennes de pores inférieures à 10 mm, de préférence inférieures à 5 mm et en particulier inférieures à 2 mm.

22. Mousse de produit de neutralisation selon la revendication 21, **caractérisée en ce que** le milieu gazeux fait au moins 20% en volume, sur base de la quantité de liquide mousseux.

23. Mousse de produit de neutralisation selon la revendication 22, **caractérisé en ce que** le milieu gazeux fait de une à trois cents fois, de préférence cinq à deux cents fois et en particulier dix à cent fois le volume de la quantité de liquide mousseux.

24. Mousse de produit de neutralisation selon l'une des revendications 21 à 23, **caractérisée en ce qu'elle** est obtenue par combinaison d'une mousse constituée d'un tensioactif sous sa forme acide qui contient le cas échéant d'autres constituants de préférence acides d'agents de lavage et de détergents et d'une mousse constituée d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin, de préférence d'hydroxyde de sodium qui contient le cas échéant d'autres constituants d'agents de lavage et de détergents, en particulier des tensioactifs non ioniques.

25. Mousse de produit de neutralisation selon l'une des revendications 21 à 24, **caractérisée en ce qu'elle** est obtenue par combinaison d'une mousse constituée d'un tensioactif anionique sous sa forme acide, qui contient des tensioactifs non ioniques dans des quantités de 0,1 à 10% en poids, de préférence de 0,5 à 7,5% en poids et en particulier de 1 à 5% en poids, chaque fois sur base du poids de la mousse d'acide tensioactif anionique, et d'une mousse constituée d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin, de préférence d'hydroxyde de sodium qui contient le cas échéant d'autres substances d'agents de lavage et de détergents, en particulier des tensioactifs

non ioniques.

26. Mousse de produit de neutralisation selon l'une des revendications 21 à 25, **caractérisée en ce qu'elle** est obtenue par combinaison d'une mousse d'acide tensioactif anionique et d'une mousse de soude caustique contenant des tensioactif non ioniques, la mousse de soude caustique contenant 5 à 80% en poids, de préférence 10 à 75% en poids et en particulier 25 à 70% en poids de tensioactif non ionique, chaque fois sur base du poids de la mousse de soude caustique.

27. Mousse de produit de neutralisation selon l'une des revendications 21 à 26, **caractérisée en ce qu'elle** présente des teneurs en tensioactifs de 20 à 99% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids et en particulier de 70 à 90% en poids, chaque fois sur base du poids de la mousse.

28. Utilisation de mousses de produit de neutralisation selon l'une des revendications 21 à 27 comme liquide de granulation lors de la préparation de granules ou produits granulés tensioactifs.