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

(11) EP 1 167 509 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.10.2003 Patentblatt 2003/43

(51) Int Cl.[7]: **C11D 17/00**, C11D 1/14, C11D 1/37

(21) Anmeldenummer: **01114926.7**

(22) Anmeldetag: **20.06.2001**

(54) **Tensidgranulate mit verbesserter Auflösegeschwindigkeit**

Detergent granules with an improved dissolution rate

Granules d'agent tensio-actif a vitesse de decomposition amelioree

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

(30) Priorität: **29.06.2000 DE 10031619**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.2002 Patentblatt 2002/01

(73) Patentinhaber: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **Kischkel, Ditmar**
  40789 Monheim (DE)
- **Weuthen, Manfred, Dr.**
  40764 Langenfeld (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-99/05242
DE-A- 4 332 373
DE-A- 19 611 013
DE-A- 19 858 886
US-A- 6 017 873

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 1 167 509 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel und betrifft neue Tensidgranulate, die sich durch ein verbessertes Kaltwasserlösungsverhalten auszeichnen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung.

Stand der Technik

[0002] Zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln werden heutzutage bevorzugt Tenside in granularer, praktisch wasserfreier Form eingesetzt. Zur Herstellung solcher Anbietungsformen haben sich die unterschiedlichsten Verfahren als geeignet erwiesen. Gemeinsam ist den im Handel befindlichen Tensidgranulaten jedoch, dass sie über eine unzureichende Auflösegeschwindigkeit insbesondere in kaltem Wasser verfügen. Waschmitteltabletten, die auf Basis von anionischen oder nichtionischen Tensiden hergestellt werden, können aus diesem Grunde trotz Mitverwendung von erheblichen Mengen an Sprengmitteln nicht direkt in die Einspülkammer der Waschmaschine eingesetzt, sondern müssen der Waschflotte direkt zugesetzt werden. Anionische Tenside stellen wichtige Inhaltsstoffe für Wasch- und Reinigungsmittel dar. Für die Verwendung in pulverförmigen Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht oder in stückigen Waschitteln wie z. B. Waschmitteltabletten erfolgt der Einsatz von Alkylsulfaten - auch Fettalkoholsulfate (FAS) genannt - bevorzugt als Pulver oder Granulat. Diese FAS-Pulver oder Granulate werden üblicherweise durch Sprühtrocknung oder Trocknung in einer kontinuierlichen Wirbelschicht hergestellt. Insbesondere C16/18 Fettalkoholsulfatgranulate, welche durch Trocknung und Granulierung in einer kontinuierlichen Wirbelschicht hergestellt wurden zeigen bei niedrigen Temperaturen eine unzureichende Löslichkeit und Dispergierbarkeit. Es besteht die Gefahr, dass gerade bei farbiger Wäsche, die im Niedrigtemperaturbereich zu waschen ist, Spuren des Waschmittels zurückbleiben.

[0003] Die deutsche offenlegungschrift DE 19858 886 beschreibt die unzweichende Löslichkeit und Dispergierbarkeit von Granulierten C16/18 Fettalkoholsulfaten bei tiefen Temperaturen. Eine Verbesserung wurde durch Einsatz von 3 - 25% Olefinsulfonaten in einem Gesmich mit 75-97% Fettalkoholsulfaten erreicht.

[0004] Da die Lösung des Problems für den Kaltwaschprozess und für den Einsatz von Waschmittelkompaktaten von großer Bedeutung ist, bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, langkettige Alkylsulfatgranulate mit verbessertem Auflöse- und Dispergierverhalten bei niedrigen Temperaturen zur Verfügung zu stellen und durch den Einsatz dieser Granulate das Lösungsverhalten von Waschmittelkompaktaten zu verbessern.

Beschreibung der Erfindung

[0005] Gegenstand der Erfindung sind Tensidgranulate, bestehend aus

(a) 75 - 97 Gew. % eines Alkylsulfates,
(b) 3 - 25 Gew. % eines Alkenylsulfates,

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls Elektrolytsalzen zu 100 Gew. % ergänzen und ein Verfahren zur Herstellung dieser Tensidgranulate.
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidgranulate in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch bei niedrigen Temperaturen spontan in Wasser auflösen. Waschmittelfestkörper, die die erfindungsgemäßen Granulate enthalten, haben eine wesentlich kürzere Zerfallszeit und Auflösungsgeschwindigkeit. Bereits der Zusatz geringer Mengen von Alkenylsulfat führt zu einer deutlich besseren Lösungsgeschwindigkeit bei niedriger Temperatur (Temperaturen von 25°C ± 10°C).
Auch für Alkylsulfatgranulate, die in der kontinuierlichen Wirbelschicht hergestellt sind, ist dieses verbesserte Auflösungsverhalten zu beobachten. Ebenso führt das verbesserte Löseverhalten auch in sprengmittelhaltigen Waschmitteltabletten (auf Cellulose basierende Sprengmittelsysteme) zu einem verbesserten Zerfall des Presslings.

Alkylsulfate

[0007] Unter Alkylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden und die Tensidkomponente (a) bilden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer gesättigter Alkohole zu verstehen, die der Formel (I) folgen,

$$R^1O\text{-}SO_3X \qquad (I)$$

[0008] in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze, und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfatpulver oder - nadeln auf Basis von $C_{16/18}$-Talgfettalkoholen bzw. pflanzlichen Fettalkoholen vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

Alkenylsulfate

[0009] Unter Alkenylsulfaten, die auch häufig als Ocenolsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer ein- und mehrfach ungesättigter Alkohole zu verstehen, die der Formel (II) folgen,

$$R^2O\text{-}SO_3X \qquad (II)$$

in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Alkenylrest mit 12 bis 22, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Besonders bevorzugt sind Alkenylsulfate, die eine Jodzahl zwischen 5 und 60 , vorzugsweise 10 und 20 (Palmocenol) oder 50 - 55 HD-Ocenol aufweisen und vorzugsweise auf Basis von $C_{16/18}$-alkoholen.

Restfeuchte und Elektrolytsalze

[0010] In Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren, Trocknungsbedingungen und Lagerungsbedingungen befinden sich im erfindungsgemäßen Tensidgranulat Restfeuchten von 0,5 bis 7 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.% Restfeuchte.
Ebenso sind bedingt durch das Herstellungsverfahren freie Natronlauge, 0,2 bis 1,2 Gew. %, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 Gew. %, freie Fettalkohole 0,5 bis 6 Gew. %, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew. %, sowie unterschiedliche Mengen an Elektrolytsalzen, wie beispielsweise Natriumsulfat 0,2 bis 10 Gew. %, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew. % und/oder Natriumchlorid 0 bis 2 Gew. %, vorzugsweise 0 bis 0,5 Gew. %, im Tensidgranulat enthalten.

Herstellungsverfahren

[0011] Die Herstellung der Tensidgranulate erfolgt nach den üblichen bekannten Verfahren, zu denen die SKET - Granulierung, Sprühtrocknung und Vertropfung zählen.
Ebenso können die Granulate durch Kompaktierung hergestellt werden, die die Pressagglomeration, Extrusion, Walzenkompaktierung, Pelletierung und Tablettierung als Arbeitsvorgänge einschließt.

Wirbelschichtgranulierung

[0012] Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tensidgranulate besteht darin, die Mischungen einer Wirbelschichtgranulierung ("SKET"-Granulierung) zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich erfolgt. Dabei können die Mischungen aus Tensiden und Sprengmitteln sowohl in getrocknetem Zustand als auch als wäßrige Zubereitung eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, dass erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 90 und 350 °C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der Granulierung eine Startmasse, beispielsweise ein Tensidgranulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt.

Trocknen und Granulieren im Flashdryer

[0013] Die gleichzeitige Trocknung und Granulierung kann auch erfolgen in einem horizontal angeordneten Dünnschichtverdampfer bzw. -trockner mit rotierenden Einbauten, wie er z.B. von der Firma VRV unter der Bezeichnung "Flashdryer" oder der Firma VOMM unter der Bezeichnung "Turbodryer" vertrieben wird. Hierbei handelt es sich, vereinfacht dargestellt, um ein Rohr, das über mehre Zonen hinweg unterschiedlich temperiert werden kann. Über eine oder mehrere Wellen, die mit Blättern oder Flugscharen als rotierende Einbauten versehen sind, wird das pastöse Einsatzmaterial, das über eine Pumpe eindosiert wird, gegen die beheizte Wandung geschleudert, an der die Trocknung in einer dünnen Schicht von typischerweise 1 bis 10 mm Stärke erfolgt. Im Sinne der Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, an den Dünnschichtverdampfer einen Temperaturgradienten von 130 (Produkteinlaß) auf 20°C (Produktaustrag) anzulegen. Hierzu werden beispielsweise die beiden ersten Zonen des Verdampfers auf 120 bis 130°C geheizt und die letzte bis auf 20°C gekühlt. Der Dünnschichtverdampfer bzw. -trockner wird bei atmosphärischem Druck betrieben und im Gegenstrom mit Luft, vorzugsweise aber mit einem alkalisch eingestellten Gasstrom, z.B. Ammoniak (Durchsatz 50 bis 150 m^3/h) begast. Die Eintrittstenmperatur des Gases liegt in der Regel bei 20 bis 30, die Austrittstemperatur bei 90 bis 110°C. Die Durchsatzmenge der Tensidpasten ist natürlich von der Größe des Trockners abhängig, liegt beispielsweise bei 5 bis 25 kg/h. Es empfiehlt sich, die Pasten bei der Einspeisung auf 40 bis 60°C zu temperieren und ihnen zur Vermeidung von Hydrolyseprozessen 0,05 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf den Feststoffgehalt - an Alkalicarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat, zuzusetzen.

[0014] Ein weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, das wäßrige Tensid auf der heißen Kontaktfläche mit bereits getrocknetem Endprodukt zu vermischen. Hierzu wird ein Produktteilstrom von etwa 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% - bezogen auf den Massenfluß der eingesetzten Paste - am Austritt des Trockners entnommen und mit Hilfe einer Feststoffdosierschnecke in unmittelbarer Nähe des Pasteneintritts direkt in den Apparat rückdosiert. Durch diese Maßnahme gelingt es, die Klebrigkeit des wäßrigen Tensids zu vermindern und einen besseren Wandkontakt des Produktes auf der gesamten zur Verfügung stehenden Oberfläche herzustellen. Hierdurch wird der Produkttransport vergleichmäßigt und die Produkttrocknung intensiviert. Gleichzeitig kann durch die Zugabe des Endproduktes die Korngrößenverteilung des Granulats gezielt zu gröberen Produkten verschoben, d.h. der unerwünschte Feinstaubanteil signifikant reduziert werden. Mit dieser Maßnahme ist eine Durchsatzsteigerung bezogen auf analoge Prozeßbedingungen ohne Feststoffrückführung zu erreichen.

[0015] Nach der Trocknung hat es sich weiterhin als sehr vorteilhaft erwiesen, die noch etwa 50 bis 70°C heißen Granulate auf ein Förderband, vorzugsweise eine Schwingrinne oder dergleichen zu geben und dort rasch, d.h. innerhalb einer Verweilzeit von 20 bis 60 s, mit Umgebungsluft auf Temperaturen von etwa 30 bis 40°C abzukühlen. Zur weiteren Verbesserung der Beständigkeit gegenüber unerwünschter Wasseraufnahme kann man die Granulate besonders hygroskopischer Tenside auch anschließend durch Zugabe von 0,5 bis 2 Gew.-% Kieselsäure abpudern.

Weitere Verfahren

[0016] In einer weiteren Ausführungsform werden die Tensidgranulate mittels einer **Extrusion** hergestellt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent **EP 0486592 B1** oder den internationalen Patentanmeldungen **WO 93/02176** und **WO 94/09111** bzw. **WO 98/12299** beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, dass das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere. Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. Vorzugsweise wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. So gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei vorzugsweise im Bereich von etwa 1 : 1

bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so dass letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, dass in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkomanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, ist anschließend möglich, aber nicht zwingend erforderlich. Es kann gerade bevorzugt sein, nach dem Kompaktierungsschritt keine Trocknung mehr durchzuführen. Alternativ können Extrusionen/ Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse (Fa. Amandus Kahl) oder im Bextruder der Fa. Bepex durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet, dass die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

[0017] Eine weitere Methode zur Herstellung der Tensidgranulate, die **Granulierung** und **Kompaktierung** kann in der für Waschmittel bekannten Art und Weise erfolgen. Dabei ist es insbesondere möglich, die Granulate vor, während oder nach der Granulierung zu kompaktieren. Aus anwendungstechnischer Sicht hat es sich als sehr günstig erwiesen, wenn die eingesetzten Tensidgranulate eine Komgröße im Bereich von 0,01 bis 6, vorzugsweise 0,1 bis 5 mm aufweisen und insbesondere der Anteil, welcher nicht im Bereich von 0,1 bis 5 mm liegt, weniger als 25 Gew.-% ausmacht.

[0018] Die Tensidgranulate können mittels einer **Walzenkompaktierung** hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpen erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Waschmittelteilchen vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren veredelt, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können. Auch bei der Walzenkompaktierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Walzen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10 °C, insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen. Hierbei ist es weiter bevorzugt, dass die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der glatten oder mit Vertiefungen von definierter Form versehenen Walzen maximal 2 Minuten beträgt und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute liegt.

[0019] Das Tensidgranulate können auch mittels **Pelletierung** hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepreßt wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen.

[0020] Ein zur Durchführung des Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE 3816842 A1** beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen. Auch bei der Pelletierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Druckwalzen oder Preßrollen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10 °C, insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen.

[0021] Allen Verfahren ist gemeinsam, dass das Vorgemisch unter Druck verdichtet und plastifiziert wird und die

einzelnen Partikel unter Verringerung der Porosität aneinandergedrückt werden und aneinander haften. Bei allen Verfahren lassen sich die Werkzeuge dabei auf höhere Temperaturen aufheizen oder zur Abführung der durch Scherkräfte entstehenden Wärme kühlen.

[0022] Die **Vertropfung** ist ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten, bei dem man einen Strom einer wäßrigen Tensidzubereitung mit Hilfe einer Gießerplatte durch Vibration vertropft und den Tropfen ein gasförmiges Trockenmittel entgegenleitet, welches die Wasseranteile verdampft und die Granulate dabei trocknet.
Die Granulatherstellung durch Vertropfung mit Hilfe einer vibrierenden Gießerplatte ist bereits für die Verarbeitung von synthetischen Wachsen, Harzen sowie niedrigviskosen Polyestem bekannt. Entsprechende Bauteile werden beispielsweise von der Firma Rieter-Automatik unter Bezeichnung "Droppo Line" für den Einsatz in der Textiltechnik vertrieben. Es werden solche Gießerplatten bevorzugt, welche als Lochscheiben geformt sind, durch deren Öffnungen die Tropfen dann in den Sprühturm tropfen können. Die Leistung solcher Lochscheiben kann vorzugsweise im Bereich von 100 bis 800 kg/h liegen und beträgt insbesondere etwa 500 kg/h, der Durchmesser der Bohrungen liegt zwischen 0,5 (Durchmesser der Granulate im Mittel 0,8 mm) und 1,4 mm (Durchmesser der Granulate im Mittel 2,5 mm). Die Schwingungsfrequenz, die den wäßrigen Tensidzubereitungen aufgeprägt wird, liegt typischerweise im Bereich von 100 bis 1000 und vorzugsweise 500 bis 800 Hz. Es wird gegenüber den herkömmlichen Verfahren nur mit geringem Überdruck (typisch : 10 bis 100 mbar) gearbeitet. Die Trocknung innerhalb des Sprühturms kann mit Heißluft bzw. heißen Verbrennungsgasen bei Temperaturen beispielsweise im Bereich von 100 bis 150 °C im Gegenstrom erfolgen, wie dies im Stand der Technik hinreichend beschrieben wird. Die Granulate sind annähernd kugelförmig und weisen danach in Abhängigkeit der Öffnungen in der Lochplatte und der Frequenz durchschnittliche Durchmesser im Bereich von 1 bis 2,5 mm auf. Der Staubanteil, d.h. Partikel mit Teilchengrößen kleiner 0,5 mm ist dabei praktisch Null.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0023] Die erfindungsgemäßen Tensidgranulate enthalten

(a) 75 - 97 Gew. %, vorzugsweise 85 - 95 Gew.% eines Alkylsulfates,
(b) 3 - 25 Gew. %, vorzugsweise 5 - 15 Gew.% eines Alkenylsulfates

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls Elektrolytsalzen zu 100 Gew. % ergänzen
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der Tensidgranulate zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, in denen sie in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können. Die Mittel können dabei sowohl in Form von Pulvem, Granulaten, Extrudaten, Agglomeraten oder insbesondere Tabletten vorliegen und weitere typische Inhaltsstoffe beinhalten.
Vorzugsweise finden sie Verwendung zur Herstellung von Waschmittelfestkörpern, da gerade in Festkörperformulierungen die Auflösegeschwindigket eine kritische Größe darstellt.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0024] Die Waschmittelkompaktate können neben den genannten noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Builder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Waschkraftverstärker, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe enthalten.

[0025] Als feste Builder wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$, 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 Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate sind solche, in denen M in der allgemeinen Formel für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch γ-Natriumdisilicate $Na_2Si_2O_5\cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei β-Natriumdisilicat beispielsweise

nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Pulverwaschmittel enthalten als feste Builder vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate, wobei Mischungen von Zeolith und kristallinen Schichtsilicaten in einem beliebigen Verhältnis besonders vorteilhaft sein können. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Mittel 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten. Besonders bevorzugte Mittel enthalten bis 40 Gew.-% Zeolith und insbesondere bis 35 Gew.-% Zeolith, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche amorphe Silicate; vorzugsweise werden sie in Kombination mit Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilicaten eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind dabei Mittel, welche vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis (Modul) $Na_2O : SiO_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, enthalten. Der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilicaten beträgt dabei vorzugsweise bis 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. Auch Phosphate wie Tripolyphosphate, Pyrophosphate und Orthophosphate können in geringen Mengen in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Phosphate in den Mitteln bis 15 Gew.-%, jedoch insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. Außerdem können die Mittel auch zusätzlich Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs enthalten. Derartige Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 B**, **EP 0026529 A** und **DE 3526405 A** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln

$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_xAl_{4-x})O_{20}$	Montmorrilonit
$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_{6-z}Li_z)O_{20}$	Hectorit
$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_{6-z}\ Al_z)O_{20}$	Saponit

mit x = 0 bis 4, y = bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Femer können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkaliionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629, US 4,062,647, EP 0026529 A** und **EP 0028432 A** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bemsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Einsatz polymerer Polycarboxylate ist nicht zwingend erforderlich. Falls jedoch polymere Polycarboxylate eingesetzt werden, so sind Mittel bevorzugt, welche biologisch abbaubare Polymere, beispielsweise Terpolymere, die als Monomere Acrylsäure und Maleinsäure bzw. deren Salze sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Acrylsäure und 2-Alkylallylsulfonsäure bzw. deren Salze sowie Zuckerderivate enthalten. Insbesondere sind Terpolymere bevorzugt, die nach der Lehre der deutschen Patentanmeldungen **DE 4221381 A** und **DE 4300772 A** erhalten werden. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A** beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0026] Unter den als **Bleichmittel** dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei.

[0027] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können **Bleichaktivatoren** in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit Wasserstoffperoxid organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'tetraacylierte Diamine, femer Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

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. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen und den Phosphonaten können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure H_2B4O_7).

[0028] **Vergrauungsinhibitoren** haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel.

[0029] Die Mittel können als **optische Aufheller** Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilinö-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. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Als schmutzabweisenden Polymere (**"soil repellants**") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

[0030] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Hierfür eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18}-C_{24}-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silikon- oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine

granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Beispiele

[0031] Anwendungstechnische Prüfung. Eine Menge des Granulates, entsprechend jeweils 10 g Tensid, wurde unter ständigem Umrühren in 1 l Wasser (25 °C) gegeben. Die Lösung wurde nach 30 s (T1), 60 s (T2) und 180 s (T3) durch ein Sieb (Maschenweite: 0,2 mm) filtriert. Der Filterrückstand wurde kurz mit Aceton gewaschen, getrocknet und dann gewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Beispiel zur Löslichkeitsverbesserung des Rohstoffes (Angaben In Gew. %)						
Zusammensetzung						
$C_{16/18}$-Alkylsulfat	100	95	90	85	80	75
$C_{16/18}$-Alkenylsulfat*	0	5	10	15	20	25
Löslichkeit Handwaschtest (% Rückstand) bei 25° C	**50,6**	**32,4**	**32,2**	**28**	**22,3**	**12,4**

*) Ocenolsulfat (Basis HD Ocenol® 50/55)

[0032] Zur Bewertung weiterer anwendungstechnischer Eigenschaften wurden die erfindungsgemäßen Tensidgranulate in Waschmitteltabletten eingesetzt (Rezepturen R1 bis R3). Diese Waschmitteltabletten wurden mit zwei Beispielen herkömmlicher Waschmitteltabletten (V1 und V2) hinsichtlich ihrer Auflösungsgeschwindigkeit verglichen. Die Zubereitungen wurden zu Tabletten (Gewicht 40 g, konstante Bruchhärte) verpreßt, luftdicht verpackt und anschließend für 2 Wochen bei 40 °C gelagert. Die Zusammensetzung der Waschmitteltabletten ist Tabelle 2 zu entnehmen. Die Rezepturen 1, und 3 sind erfindungsgemäß, die Rezepturen V1 und V2 dienen zum Vergleich. Zur Beurteilung des Auflöseverhaltens wurden die Tabletten auf ein Drahtgestell gelegt, welches in Wasser (0 °d, 25 °C) stand. Die Tabletten waren dabei vollständig von Wasser umgeben. Gemessen wurde die Zerfallszeit vom Eintauchen bis zum vollständigen Zerfall. Die Zerfallszeiten sind ebenfalls aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Beispiel zur Löslichkeitsverbesserung einer Waschmitteltablette (Angaben in Gew. %)					
Zusammensetzung	**R1**	**R2**	**R3**	**V1**	**V2**
Erfindungsgemäßes Granulat*	15	10	15		
Kokosalkoholsulfat-Na**				15	15
$C_{12/14}$-Alkylpolyglucosid***		5			
$C_{12/18}$-Kokosfettalkohol + 7 EO	1	1	1	1	1
Natriumsilikat	2	2	2	2	2
Natriumpercarbonat	12	12	12	12	12
Sprengmittel Arbocel G350	15	15	15	15	15
Natriumtripolyphosphat			29		29
Zeolith A	25	25		25	25
Polycarboxylat****	4	4		4	
TAED	4	4	4	4	4
Entschäumer	5	5	5	5	5

*) Granulat enthaltend 95 Gew.% Aniontensid bestehend aus 75 Gew.% C16/18 gesättigtem Fettalkoholsulfat und 25 Gew.% Alkenylsulfat (Basis HD Ocenol® 50/55)

**) enthält 95 Gew.% Aniontensid (Sulfopon® 1218G)

***) enthält 50 Gew.% nicht ionisches Tensid (Glucopon® 50G)

****) Sokalan® CP 5

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Beispiel zur Löslichkeitsverbesserung einer Waschmitteltablette (Angaben in Gew. %)					
Zusammensetzung	**R1**	**R2**	**R3**	**V1**	**V2**
Natriumcarbonat	7	7	7	7	7
Wasser (Restfeuchte)	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Auflösegeschwindigkeit Zerfall [s]	**55**	**35**	**40**	**120**	**100**

Patentansprüche

1. Tensidgranulate, bestehend aus

(a) 75 - 97 Gew. % eines Alkylsulfates,
(b) 3 - 25 Gew. % eines Alkenylsulfates,

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls Elektrolytsalzen zu 100 Gew. % ergänzen.

2. Tensidgranulate nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente (a) Verbindungen der Formel

$$R^1O\text{-}SO_3X$$

in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, enthalten.

3. Tensidgranulate nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente (b) Verbindungen der Formel

$$R^2O\text{-}SO_3X$$

in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Alkenylrest mit 12 bis 22, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, enthalten.

4. Tensidgranulate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente (b) Alkenylsulfate mit Jodzahlen im Bereich 5 bis 60 enthalten.

5. Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man wässrige Pasten der Komponente (a) in Gegenwart der Komponente (b) einer Trochnung und gleichzeitigen Granulierung unterwirft.

6. Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Granulierung in einer Wirbelschicht durchführt.

7. Verwendung von Tensidgranulaten nach Anspruch 1 in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

8. Verwendung von Tensidgranulaten nach Anspruch 1 zur Herstellung von Waschmittelfestkörpern.

9. Verwendung von Tensidgranulaten nach Anspruch 1 zur Unterstützung des Tablettenzerfalls von Waschmitteltabletten.

Claims

1. Surfactant granules consisting of

   (a) 75 to 97% by weight of an alkyl sulfate,
   (b) 3 to 25% by weight of an alkenyl sulfate,

   with the proviso that the quantities add up to 100% by weight with water and optionally electrolyte salts.

2. Surfactant granules as claimed in claim 1, **characterized in that** they contain as component (a) compounds corresponding to the following formula:

$$R^1O\text{-}SO_3X \qquad (I)$$

   where R^1 is a linear or branched, aliphatic alkyl group containing 6 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms and X is an alkali metal and/or alkaline earth metal, ammonium, alkyl ammonium, alkanolammonium or glucammonium.

3. Surfactant granules as claimed in at least one of claims 1 and 2, **characterized in that** they contain as component (b) compounds corresponding to the following formula:

$$R^2O\text{-}SO_3X \qquad (II)$$

   in which R^2 is a linear or branched, mono- or polyunsaturated aliphatic alkenyl group containing 12 to 22 and preferably 16 to 18 carbon atoms and X is an alkali metal and/or alkaline earth metal, ammonium, alkyl ammonium, alkanolammonium or glucammonium.

4. Surfactant granules as claimed in at least one of claims 1 to 3, **characterized in that** they contain alkenyl sulfates with iodine values of 5 to 60 as component (b).

5. A process for the production of the surfactant granules claimed in claim 1, **characterized in that** water-containing pastes of component (a) are subjected to simultaneous drying and granulation in the presence of component (b).

6. A process for the production of surfactant granules as claimed in claim 5, **characterized in that** the granulation is carried out in a fluidized bed.

7. The use of the surfactant granules claimed in claim 1 in laundry detergents, dishwashing detergents and cleaning compositions.

8. The use of the surfactant granules claimed in claim 1 for the production of detergent compactates.

9. The use of the surfactant granules claimed in claim 1 for supporting the disintegration of detergent tablets.

Revendications

1. Granulés d'agent tensioactif qui consiste en :

   (a) de 75 à 97 % en poids d'un sulfate d'alkyle,
   (b) de 3 à 25 % en poids d'un sulfate d'alkényle avec la précision que les données en quantités se complètent à 100 % avec de l'eau et éventuellement des sels d'électrolytes.

2. Granulés d'agent tensioactif selon la revendication 1,
   caractérisés en ce qu'
   ils renferment comme composant a) des composants de formule :

$$R^1O\text{-}SO_3X$$

dans laquelle R^1 représente un reste aliphatique linéaire ou ramifié, ayant de 6 à 22, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone et X représente un métal alcalin et/ou alcalino-terreux, de l'ammonium, un alkylammonium, un alkanolammonium, ou un glucammonium.

3. Granulés d'agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisés en ce qu'** ils renferment comme composant b) des composants de formule:

$$R^2O\text{-}SO_3X$$

dans laquelle R^2 représente un reste alkényle linaire ou ramifié, un ou plusieurs fois non saturé, aliphatique, ayant de 12 à 22, de préférence de 16 à 18 atomes de carbone et X représente un métal alcalin et/ou alcalino-terreux, de l'ammonium, un alkylammonium, un alkanolammonium ou un glucammonium.

4. Granulés d'agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisés en ce qu'** ils renferment comme composant b) dès sulfates d'alkényle ayant des indices d'iode dans la zone de 5 à 60.

5. Procédé de production de granulés d'agent tensioactif selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'** une pâte aqueuse du composant a) est soumise en présence du composant b) à un séchage et à une granulation simultanée.

6. Procédé de production de granulés d'agent tensioactif selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'** on effectue la granulation dans une couche tourbillonnaire.

7. Utilisation des granulés d'agent tensioactif selon la revendication 1, dans des produits de lavage, de rinçage et de nettoyage.

8. Utilisation de granulés d'agent tensioactif selon la revendication 1, en vue de la production de solides pour produits de lavage.

9. Utilisation de granulés d'agent tensioactif selon la revendication 1, pour favoriser la désintégration des comprimés de produits de lavage.